

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ЕЛЕКТРОТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Милан М. Станојевић

Анализа и моделовање струјно-напонске
карактеристике органских соларних ћелија

докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING

Milan M. Stanojević

Analysis and modeling of current-voltage
characteristics of organic solar cells

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Подаци о ментору и члановима комисије

Ментор:

др Јована Гојановић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Електротехнички факултет

Чланови комисије:

др Петар Матавуљ, редовни професор
Универзитет у Београду – Електротехнички факултет

др Наташа Ђировић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Електротехнички факултет

др Катарина Цветановић, научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за хемију, технологију и металургију – Центар за
микроелектронске технологије

Датум одбране: _____.

Захвалница

Своју неизмерну захвалност дугујем:

- ментору проф. др Јовани Гојановић за све сугестије, савете и стрпљење током свих ових година рада почевши од мастер студија до завршетка писања докторске тезе.
- проф. др Петру Матавуљу на саветима, подршци и што ме је усмерио ка области органске оптоелектронике.
- проф. др. Сандри Живановић на подршци током истраживања и експерименталним подацима који су коришћени у истраживањима.
- Јовани Влаховић на сарадњи у току рада на анализи спектра фотострује.

Највећу захвалност дугујем мајци Весни, сестри Мирјани и тетци Живани на бризи, подршци и разумевању током целог мог школовања.

Наслов докторске дисертације: Анализа и моделовање струјно-напонске карактеристике органских соларних ћелија.

Сажетак:

Моделовање струјно-напонских (J - V) кривих органских соларних ћелија (ОСћ) је основни приступ код анализе експериментално реализованих ОСћ. Обзиром на немогућност добијања аналитичког израза из најчешће коришћеног дрефт-дифузионог модела (ДДМ) потребно је разлучити утицаје појединачних компоненти модела на облик J - V криве.

У овој тези детаљно су изложени различити модели генерације, транспорта и рекомбинације. Употребом ДДМ-а процењен је утицај појединачних компоненти на облик J - V криве осветљене и неосветљене ИТО/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al ОСћ. Увођењем погодних апроксимација добијен је аналитички израз за криву неосветљене ОСћ. Спектар фотострује такође је моделован помоћу ДДМ-а. Извршена је систематизација параметара двослојне (БЛ) и ОСћ са активном облашћу на бази смеше два материјала (БХЈ) у условима осветљавања и мрака. На крају је изложен модел кластера насумично орјентисаних донорско-акцепторских (Д/А) домена. Показало се да је вредност параметра који описује генерацију, транспорт и електрично поље значајнија од профила расподеле посматране вредности у активном слоју ОСћ. Моделовање спектра потврдило је да се генерација може представити константном вредношћу и да интерференциони ефекти нису изражени у посматраној ОСћ. Параметри покретљивости показали су зависност од дебљине што значи да је морфологија активног слоја јако битна. Систематизација БЛ и БХЈ ОСћ показала је да су доминантни физички процеси у оба типа направе исти. Моделом кластера објашњени су резултати моделовања БЛ и БХЈ ОСћ и добијена је веза између вредности за инверзне струје засићења ова два типа ћелија.

Кључне речи: органске соларне ћелије, дрефт-дифузиони модел, струјно-напонска крива, спектар фотострује.

Научна област: Електротехника и рачунарство

Ужа научна област: Физичка електроника – органска оптоелектроника

УДК: 621.3

Doctoral dissertation title: Analysis and modeling of current-voltage characteristics of organic solar cells

Abstract:

Modeling the voltage-current (J - V) curves of organic solar cells (OSC) is the basic approach in the analysis of experimentally realized OSCs. Considering that it is not possible to obtain an analytic expression from the most commonly used drift-diffusion model (DDM), it is necessary to distinguish the influence of individual components of the model on the shape of the J - V curve.

In this thesis, various models of generation, transport and recombination are presented in detail. Using DDM, the influence of individual components on the shape of the J - V curve of illuminated and non-illuminated ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al OSC was evaluated. By introducing suitable approximations, an analytical expression for the dark curve was obtained. The photocurrent spectrum was also modeled using DDM. The systematization of the parameters of double-layer (BL) and blended heterojunction (BHJ) OSC was carried out in light and dark conditions. Finally, a cluster of bilayer diodes model is presented. It was shown that the parameter values, that describes the generation, transport and electric field, are more significant than the distribution profile of the observed value in the active layer of OSC. Spectrum modeling confirmed that the generation can be represented by a constant value and that interference effects are not expressed in the observed OSC. Mobility parameters showed a dependence on thickness, which means that the morphology of the active layer is very important. The systematization of BL and BHJ OSCs showed that the dominant physical processes in both types of device are the same. The results of the BL and BHJ OSCs modeling were explained by the cluster model and the relationship between the values for the inverse saturation currents of these two types of cells was obtained.

Key words: organic solar cells, drift-diffusion model, voltage-current characteristics, photocurrent spectrum

Scientific field: Electrical engineering and computer science

Scientific subfield: Physical electronics – organic optoelectronics

UDC: 621.3

Садржај

Листа слика.....	vi
Листа табела.....	ix
Листа акронима.....	x
1 Увод.....	1
2 Једнодиодни модел примењен на РЗНТ:РСВМ соларне ћелије.....	7
2.1 Конјуговани полимери.....	7
2.2 Структура и принцип рада органских соларних ћелија.....	10
2.3 Преглед развоја органских соларних ћелија.....	13
2.4 Једнодиодни модел соларне ћелије.....	17
2.5 Идеални једнодиодни модел примењен на БЛ и БХЈ органске соларне ћелије.....	19
3 Битни процеси у органским соларним ћелијама.....	24
3.1 Фотогенерација.....	24
3.2 Транспорт.....	33
3.3 Рекомбинација.....	37
3.4 Контактне појаве.....	40
4 Моделовање ОСЋ.....	41
4.1 Дрифт-дифузиони модел.....	41
4.2 ДДМ који користи методу коначних разлика и Њутнову методу.....	47
4.3 Аналитички модел струјно-напонске криве ОСЋ.....	48
4.4 Инверзна струја сатурације када је доминантна рекомбинација носилаца преко центара захвата на Д/А споју.....	52
5 Моделовање J - V карактеристике РЗНТ:РСВМ соларних ћелија.....	54
5.1 Експеримент.....	54
5.2 Анализа дрифт-дифузионог модела органских соларних ћелија.....	57
5.3 Модел струје мрака.....	67
5.4 Објашњење J - V карактеристике моделом Нехерове групе.....	70
5.5 Анализа зависности спектра фотостује и струјно-напонске криве фотонапонских уређаја на бази РЗНТ:РСВМ-а од дебљине активне области.....	71
5.6 Модел мноштва Д/А спојева.....	82
6 Закључак.....	85
Додатак 1.....	88
Додатак 2.....	108
Додатак 3.....	109
Додатак 4.....	133
Литература.....	138
Биографија.....	146

Листа слика

Слика 1.1. Укупна потрошња електричне енергије по секторима исказана у $[10^{18}\text{J}]$ [1]	1
Слика 1.2. Производња електричне енергије помоћу фотонапонских панела подељена по регионима [1].....	2
Слика 1.3. Број објављених научних радова из области соларне енергије по годинама [4].	2
Слика 1.4. Пресек стања ефикасности различитих технологија соларних ћелија реализованих у лабораторијским условима [5].	4
Слика 2.1. Шематски приказ конјугованог полимерског ланца полиацетилена [38].	8
Слика 2.2. Илустрација утицаја наелектрисане честице у средини са малом вредношћу диелектричне константе.	8
Слика 2.3. Јаблонски дијаграм органског молекула [42].	9
Слика 2.4. Структура а) типичне БЛ ОСЋ, б) типичне БХЈ ОСЋ [18].	10
Слика 2.5. Процес дисоцијације ексцитона на Д/А споју [18].....	12
Слика 2.6. Стакло/ITO/CuPc(25nm)/PV(45nm)/Ag структура [8].	13
Слика 2.7. Хемијска структура органских молекула CuPc и PV [8].....	13
Слика 2.8. Структура БХЈ направе [11].....	14
Слика 2.9. Попречни пресек БХЈ направе са АО на бази РЗНТ:PCBM [65].....	14
Слика 2.10. (а) Смањење енергетског процепа у органским полимерима са донорским и акцепторским елементима у ланцу. (б) Хинонска форма полимера [68].....	15
Слика 2.11. Пример инвертоване ОСЋ [74].....	16
Слика 2.12. Сегмент J-V криве са обележеним карактеристичним тачкама [30].....	17
Слика 2.13. Идеални једнодиодни модел соларне ћелије [27].....	18
Слика 2.14. Шематски приказ једнодиодног Rp модела [27].....	19
Слика 2.15. Измерене J-V карактеристике [55] за а) осветљену (отворени кружићи) БЛ соларну ћелију фитовану помоћу идеалног једнодиодног модела (пуна црвена линија) и б) неосветљену (попуњени кружићи) БЛ соларну ћелију фитовану помоћу Шоклијево једначине (пуна плава линија).	20
Слика 2.16. Хистограм расподеле а) вредности фактора идеалности (вредности веће од 5 су изостављене), б) вредности инверзне струје засићења из табеле 2.2.	21
Слика 2.17. Измерене J-V карактеристике [49] за а) осветљену (отворени кружићи) БХЈ соларну ћелију фитовану помоћу идеалног једнодиодног модела (пуна црвена линија) и б) неосветљену (попуњени кружићи) БХЈ соларну ћелију фитовану помоћу Шоклијево једначине (пуна плава линија).	21
Слика 2.18. Хистограм расподеле а) вредности фактора идеалности (вредности веће од 5 су изостављене), б) вредности инверзне струје засићења из табеле 2.3.	23
Слика 3.1. Шематски приказ процеса у ОСЋ [88].	24
Слика 3.2. а) Мноштво молекула АВ који се спонтано раздвајају у јонске парове $(A:B)_p$. б) Тродимензиони приказ збира Кулоновог и спољњег електричног поља. в) Илустрација процеса раздвајања молекула на слободне јоне [89].	25
Слика 3.3. а) Радијациона генерација јонских парова $(A:B)_p$ и њихово распадање на слободне јоне услед дифузије. б) Тродимензиони приказ збира Кулоновог и спољашњег електричног поља. в) Илустрација процеса раздвајања молекула на слободне јоне услед радијационе генерације [89].....	27
Слика 3.4. а) Илустрација јонизације центара захвата услед спољашњег електричног поља. б) профил резултујућег потенцијала (плава пуна линија) који је збир спољашњег поља	

(нارانцаста испрекидана линија) и Кулоновог потенцијала (зелена испрекидана линија) в) 3D приказ резултујућег потенцијала [89].	28
Слика 3.5. Шематски опис физичке слике Брауновог модела. Светлосна побуда генерише ексцитон за пренос наелектрисања најближег суседа (НН). Овај ЦТ може или да се рекомбинује (k_{rec}) у основно стање или раздвоји (k_d) на слободна наелектрисања [89].	30
Слика 3.6. а) Однос ефикасности дисоцијације (η) дискретног и континуалног аналитичког модела у функцији константе решетке (тачке – величина узорка је 40\AA , иксеви – величина узорка је $5\tau_0$). б) Шематски опис физичке слике коју је разматрао Албрехт. в) Зависност η од τ_0 . Испрекидана линија је предвиђање 3D Онсагерове теорије. г) Ефекат параметра неуређености (σ) на ефикасност дисоцијације (η) [89].	32
Слика 3.7. Приказ АО БХЈ уређаја са белим квадратом који означава скалу од 10nm. Увећани сегмент представља шематски приказ дискретне природе молекулског интерфејса [89].	32
Слика 3.8. Типови рекомбинације у ОСћ [104].	37
Слика 4.1. Шематски приказ а) енергетских нивоа у ОСћ и б) упрошћени модел са примењеним напоном V_a примењен у ДДМ моделу [23].	41
Слика 4.2. Могући процеси у органском материјалу [88].	43
Слика 4.3. Илустрација експеримента са временски одложеном применом поља [116].	43
Слика 4.4. а) Гамелов и б) Њутнов метод [18].	46
Слика 5.1. Површина реализованих ОСћ и попречни пресек.	55
Слика 5.2. J-V крива добијена применом ДДМР (пуна црвена линија), почетно погађање (пуна зелена линија) и измерена J-V крива (плаве тачке), а) осветљене и б) неосветљене ИТО/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM/Al ОСћ дебљине АО од 130nm.	58
Слика 5.3. а) Профили генерације за дебљину АО од 130nm ($G_{TMM}=G_{BL}=G_{const.}=1.88*10^{-6}\text{nm}^{-3}\mu\text{s}^{-1}$) и б) J-V криве за константни (зелена), Бер Ламберов (плава) и ТММ (црвена) модел генерације.	59
Слика 5.4. а) Профили генерације за дебљину АО од 230nm ($G_{TMM}=G_{BL}=G_{const.}=1.29*10^{-6}\text{nm}^{-3}\mu\text{s}^{-1}$) и б) J-V криве за константни (зелена), Бер Ламберов (плава) и ТММ (црвена) модел генерације.	60
Слика 5.5. а) Профили генерације за дебљину АО од 300nm ($G_{TMM}=G_{BL}=G_{const.}=1.05*10^{-6}\text{nm}^{-3}\mu\text{s}^{-1}$) и б) J-V криве за константни (зелена), Бер Ламберов (плава) и ТММ (црвена) модел генерације.	60
Слика 5.6. J-V криве за 10 пута умањену (зелена), непромењену (плава) и 10 пута увећану (црвена) усредњену брзину генерације.	61
Слика 5.7. J-V крива добијена помоћу ДДМР (црвена линија) и Пол-Френкеловог модела покретљивости (љубичаста линија) (плаве тачке), а) осветљена и б) неосветљена ОСћ.	62
Слика 5.8. Профили а) електричног поља и б) покретљивости шупљина осветљене (црвена линија) и неосветљене (плава линија) ОСћ.	62
Слика 5.9. Зависност покретљивости шупљина од примењеног напона.	63
Слика 5.10. Фамилија J-V кривих за а) покретљивости електрона од $1*10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ до $4*10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, б) покретљивости шупљина од $0.5*10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ до $6*10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.	63
Слика 5.11. Поређење J-V карактеристике добијене помоћу ДДМР (плава линија) и компонената густине струје (црвена линија), а) дифузиона струја електрона, б) дифузиона струја шупљина, в) дрефтовска струја електрона и г) дрефтовска струја шупљина.	64
Слика 5.12. J-V криве за мономолекуларну (плава линија) и бимолекуларну (црвена линија) рекомбинацију за а) осветљену и б) неосветљену ОСћ.	64
Слика 5.13. Фамилија J-V кривих за промену фактора редуције од 0 до 2.01.	65
Слика 5.14. Профили електричног поља за примењене напоне поларизације у опсегу од -0.5V до 1V, са кораком од 0.1V.	65
Слика 5.15. J-V крива добијена применом ДДМР-а (црвена линија) и модела са константним електричним пољем (плава линија) а) осветљене и б) неосветљене ОСћ.	66

Слика 5.16. Разлика између профила константног (плава линија), нехомогеног (наранџаста линија) и усредњеног нехомогеног (црвена линија) електричног поља при примењеном напону од 1V.	66
Слика 5.17. J-V крива добијена помоћу ДДМР-а (црвена линија) и модела са усредњеним нехомогеним електричним пољем (плава линија) а) осветљене и б) неосветљене ОСћ.	66
Слика 5.18. J-V крива неосветљене ОСћ одређена модификованом Шоклијевог релацијом (црвена линија) и одређена почетним погађањем (зелена линија).	70
Слика 5.19. Коефицијент преламања n а) и коефицијент екстинкције k б) за танке филмове P3HT:PCBM-а дебљине 80, 90, 105, 130, 145, 160, 180 и 190nm. в) Максимуми k(λ) и седласте тачке кривих n(λ) у зависности од дебљине P3HT:PCBM филма; и г) Мерени и симулирани (Filmetrics) трансмисиони спектри за дебљине P3HT:PCBM филма од 80, 130 и 190nm.	74
Слика 5.20. а) Спектри апсорпције за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al уређаје са АО дебљине 80, 90, 130, 190, 230 и 300nm, б) оптички спектар снаге монохроматора и шема уређаја ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, и в) брзина фотогенерације носилаца наелектрисања за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al уређаје са дебљином АО 80, 90, 130, 190, 230 и 300nm [120].	76
Слика 5.21. Поређење измерених и симулираних (ТММ_ДДМ) спектра фотострује за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm, в) 130nm, г) 190nm, д) 230nm, њ) 300nm [120].	77
Слика 5.22. Поређење измерених и симулираних (ТММ_ДДМ) измерених и симулираних J-V кривих за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Одговарајуће измерене и симулиране (ТММ_ДДМ) J-V криве неосветљене направе дате су у инсетима од а) до в) [120].	78
Слика 5.23. Поређење измерених и симулираних (А_ДДМ) спектра фотострује за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Поређење измерених и симулираних J-V кривих направа истог типа дебљина АО од г) 80nm, д) 90nm и њ) 130nm. Одговарајуће измерене и симулиране (А_ДДМ) J-V криве неосветљене направе дате су у инсетима од г) до њ) [120].	79
Слика 5.24. Прерачунати $\theta(E)$ фитован Пол-Френкеловим изразом за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al уређаје дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Зависности од дебљине г) параметара a и C, д) параметра b, и њ) μ_{p0} и μ_n одређених методом најмање разлике квадрата између J-V кривих добијених мерењем и добијених фитовањем помоћу ПФА_ДДМ[120].	80
Слика 5.25. Поређење измерених и симулираних (ПФА_ДДМ) спектра фотострује за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Поређење измерених и симулираних J-V кривих направа истог типа дебљина АО од г) 80nm, д) 90nm и њ) 130nm. Одговарајуће измерене и симулиране (ПФА_ДДМ) J-V криве неосветљене направе дате су у инсетима од г) до њ) [120].	81
Слика 5.26. Шематски приказ АО а) БЛ и б) БХЈ ОСћ [85].	83

Листа табела

Табела 2.1. Поређење органских и неорганских полупроводника	10
Табела 2.2. Параметри структуре, фабрикации и идеалног једнодиодног модела за БЛ ОСЋ.	20
Табела 2.3. Параметри структуре, фабрикации и идеалног једнодиодног модела за БХЈ ОСЋ.	22
Табела 5.1. Параметри фабрикации слојева РЗНТ:РСВМ-а различитих дебљина.....	55
Табела 5.2. Средње вредности параметара за ОСЋ различитих дебљина АО [120].	56
Табела 5.3. Вредности параметара коришћене у прорачунима.	58
Табела 5.4. Поређење дебљине добијене профилометром са дебљинама процењеном помоћу FILMeasure софтвера.	74
Табела 5.5. Просечне вредности Пол-Френкелових параметара, покретљивост шупљина у одсуству електричног поља и покретљивост електрона [120].....	80
Табела 5.6. Поређење измерених и прорачунатих вредности за J_{sc} и J_0^L	84

Листа акронима

1D – једнодимензионални

3D – тродимензионални

A₁ДДМ – дрифт-дифузиони модел са константном брзином генерације носилаца

АО – активна област

Б84 – Браунова теорија из 1984. године

БЛ – двослојна (енг. *Bilayer*)

БХЈ – хетероспојна смеша (енг. *Blended Heterojunction*)

Br-2РАСz – (2-(3,6-Dibromo-9H-carbazol-9-yl)ethyl)phosphonic acid

BT – benzodiathiazole

ВТР-еС9 – 2,2'-[[12,13-Bis(2-butyloctyl)-12,13-dihydro-3,9-dinonylbisthieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-e:2',3'-g][2,1,3]benzothiadiazole-2,10-diyl]bis[methylidyne(5,6-chloro-3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile]

V_{oc} – напон отвореног кола

ГДМ – модел Гаусовског поремећаја (енг. *Gaussian Disorder Model*)

ДА – донорско-акцепторски спој

ДДМ – дрифт-дифузиони модел

ДДМР – референтни дрифт-дифузиони модел

DRP – diketopyrrolopyrrole

ЕГДМ – проширени модел Гаусовског поремећаја (енг. *Extended Gaussian Disorder Model*)

IT-4F – 3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene

ITIC – 3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene

ITO – индијум калај оксид (енг. *Indium Tin Oxide*)

IPCE – ефикасност конверзије упадног фотона у електрон (енг. *Incident Photon Converted to Electron*)

ICVA – indene C₆₀ bis-adduct

ICMA – indene C₆₀ mono-adduct

J-V – крива зависности густине струје од напона

J_{sc} – густина струје кратког споја

ЛУМО – најнижа незаузета молекулска орбитала (енг. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

МКР – метод коначних разлика

МЕН-PPV – poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]

MPP – тачка максималне снаге (енг. *Maximum Power Point*)

НН – најближи сусед (енг. *Nearest Neighbour*)

НРЕЛ – енг. *National Renewable Energy Laboratory*

О34 – Онсагерова теорија из 1934. године

О38 – Онсагерова теорија из 1938. године

ОСТ – органске соларне ћелије

ОС₁С₁₀ – PPV – poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-p-phenylenevinylene)

ПФА₁ДДМ – дрифт-дифузиони модел са Пол-Френкеловом зависношћу за интерну квантну ефикасност и константном брзином генерације носилаца

РЗНТ – poly(3-hexylthiophene)

PBDTPD – poly(benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophene-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)

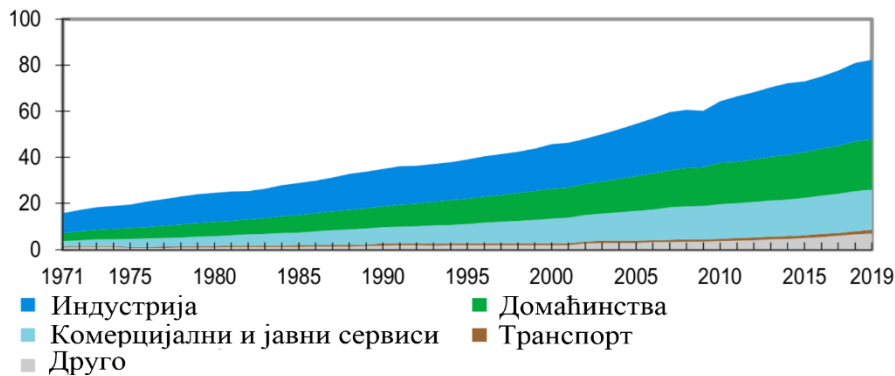
PBDTT-SeDPP – poly{2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophene-alt-2,5-bis(2-butyloctyl)-3,6bis(selenophene-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione}

PBDB-T-SF – poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexylthio)-4-fluorothiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]
PV – дериват тетракарбоксии перилена
PVDF – polyvinylidene difluoride
PDINO – 3,3'-(1,3,8,10-Tetraoxoanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisoquinoline-2,9(1H,3H,8H,10H)-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine oxide)
PDTP-DFBT – poly{5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran}-difluorobenzothiadiazole)
PEDOT – poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEOPT – poly(3-(4'-(1'',4''),7''-trioxaocetyl)phenyl)thiophene
PM6 – poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]
PNDIT-F3N – poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-5,5'-bis(2,2'-thiophene)-2,6-naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic-N,N'-di(2-ethylhexyl)imide]
PSS – polystyrene sulfonate
PTB7 – poly[(4,8-bis-(2-ethylhexyloxy)-benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophene)-2,6-diyl-alt-(4(2ethylhexyl)-3fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2-6-diyl]
PTB7-Th – poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-co-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate]
PTFE – polytetrafluoroethylene
PCBM – [6,6]-phenyl-C 61 -butyric acid methyl ester
PCDTBT – poly[N-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5'-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PCE – ефикасност соларне ћелије (енг. *Power Conversion Efficiency*)
РГЗ – зона редуковане генерације (енг. *Reduced generation zone*)
РПМ – окрета у минути (енг. *Revolutions per minute*)
ТА – температурно зависна мерења
ТММ – трансфер матрични модел
ТММ_ДМ – дрефт-дифузиони модел са трансфер матричним моделом
ТРД – thienopyrrolodione
ТТ – thienothiophene
УВ – ултраљубичасто зрачење
Ф38- Френкелова теорија из 1938. године
ФЕТ – транзистор са ефектом поља (енг. *Field-Effect Transistor*)
FF – фактор испуне (енг. *Fill Factor*)
ХОМО – највиша заузета молекулска орбитала (енг. *Highest Occupied Molecular Orbital*)
ЦДМ – модел корелисаног поремећаја (енг. *Correlated Disorder Model*)
ЦТ – транспорт наелектрисања (енг. *Charge Transfer*)
ЦЦЦЕ – ефикасност колекције наелектрисања (енг. *Charge carrier collection efficiency*)
CN-PPV – poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy-8,7'-dicyano-di-p-phenylene vinylene)
CuPc – copper phthalocyanine
Y6 – 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno [2,3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile

1 Увод

Брз технолошки развој последњих година довео је до велике потребе за електричном енергијом у сваком погледу живота и рада људи у савременом друштву. На слици 1.1 приказан је пораст потрошње електричне енергије по секторима у периоду од 1971. до 2019. године.

Укупна потрошња електричне енергије по секторима, 1971-2019 [ЕЈ]

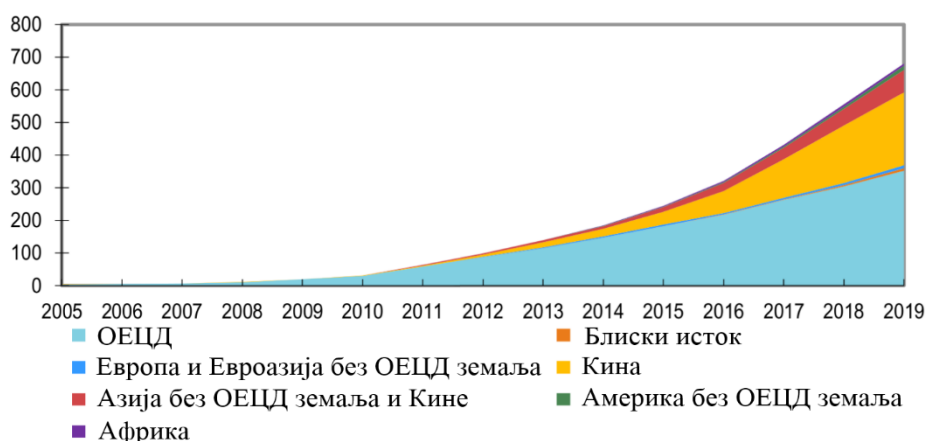


Слика 1.1. Укупна потрошња електричне енергије по секторима исказана у $[10^{18} \text{J}]$ [1]

Седамдесетих година двадесетог века укупна потрошња била је на нивоу од око 20ЕЈ што одговара $5.56 \cdot 10^{15} \text{Wh}$ док је 2019. године ова потрошња порасла четвороструко и достигла ниво од 80ЕЈ тј. $22.2 \cdot 10^{15} \text{Wh}$. Тренд раста приметан је у свим појединачним секторима. Такође, од 2000-те године уочава се пораст нагиба криве са слике 1.1 што представља убрзавање тренда раста потрошње електричне енергије.

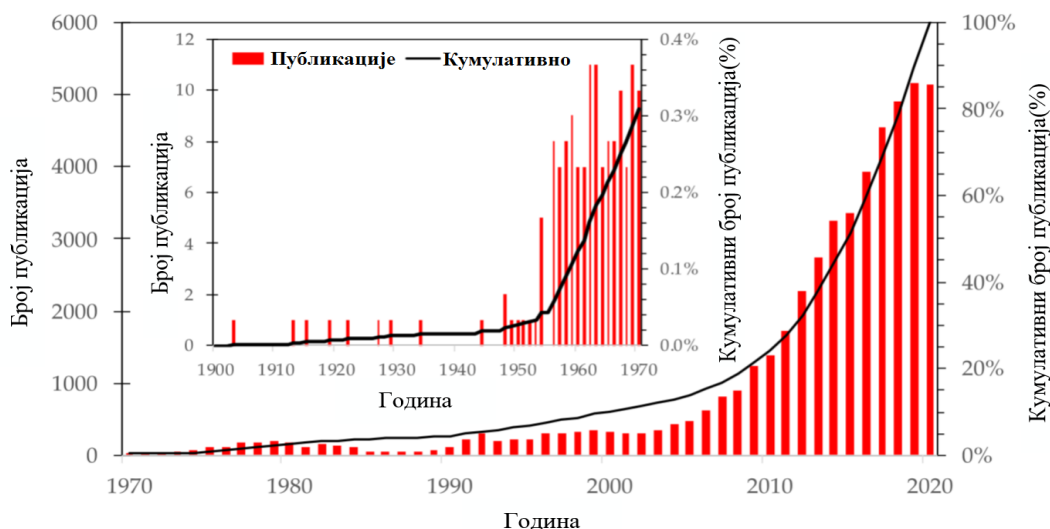
Обзиром на велике потребе природно је настало питање одговора на те потребе тј. на који начин обезбедити довољно електричне енергије у будућности. Тренутно се као извори електричне енергије користе извори попут угља, гаса, нафтних деривата и нуклеарне енергије. Ови извори поред ограничених залиха имају доста штетан утицај на животну средину или изазивају озбиљну забринутост од могућих акцидената као што је случај са нуклеарном енергијом. Решење ових проблема види се у коришћењу обновљивих извора енергије као што је енергија Сунчевог зрачења, енергија воде, енергија ветра, геотермална енергија итд. Од побројаних обновљивих извора највећу перспективу има енергија Сунчевог зрачења не само у погледу количине енергије која је на располагању него и у погледу једноставности претварања ове енергије у електричну енергију. Процењује се да до површине Земље допире око 239Wm^{-2} енергије сунчевог зрачења [2] па се за Сједињене Америчке Државе наводи да постоји потенцијал производње $400 \cdot 10^{21} \text{Wh}$ годишње [2] што значајно превазилази тренутни производни капацитет од $4 \cdot 10^{15} \text{Wh}$ [3]. Једноставност претварања соларне у електричну енергију огледа се у примени соларних ћелија које су знатно једноставније направе у поређењу са ветро-генераторима, турбинама у хидроелектранама или постројењима која користе геотермалну енергију. Разлог зашто добијање струје помоћу фотонапонских панела није још више распрострањено лежи у високој цени комерцијалних панела. Због овога су истраживања у области претварања енергије Сунчевог зрачења у електричну енергију посебно атрактивна већ дуги низ година. Актуелност ових истраживања може се сагледати са два аспекта, прво кроз пораст количине енергије која се добија из соларних ћелија, а други аспект је пораст броја објављених научних радова везаних за соларну енергију у претходном периоду.

Производња електричне енергије из соларних панела по регионима, 2005-2019 (TWh)



Слика 1.2. Производња електричне енергије помоћу фотонапонских панела подељена по регионима [1].

На слици 1.2 приказан је тренд повећања производње електричне енергије помоћу фотонапонских направа (соларне ћелије). Издвајају се три периода: први до 2010. током којег је приметан благ пораст у производњи, други од 2010. до 2016. са значајнијим порастом производње и период од 2016. па надаље који је обележен интензивним порастом производње електричне енергије помоћу соларних ћелија. Последњи период подудар се и са значајним повећањем у броју објављених радова на тему соларне енергије са слике 1.3.



Слика 1.3. Број објављених научних радова из области соларне енергије по годинама [4].

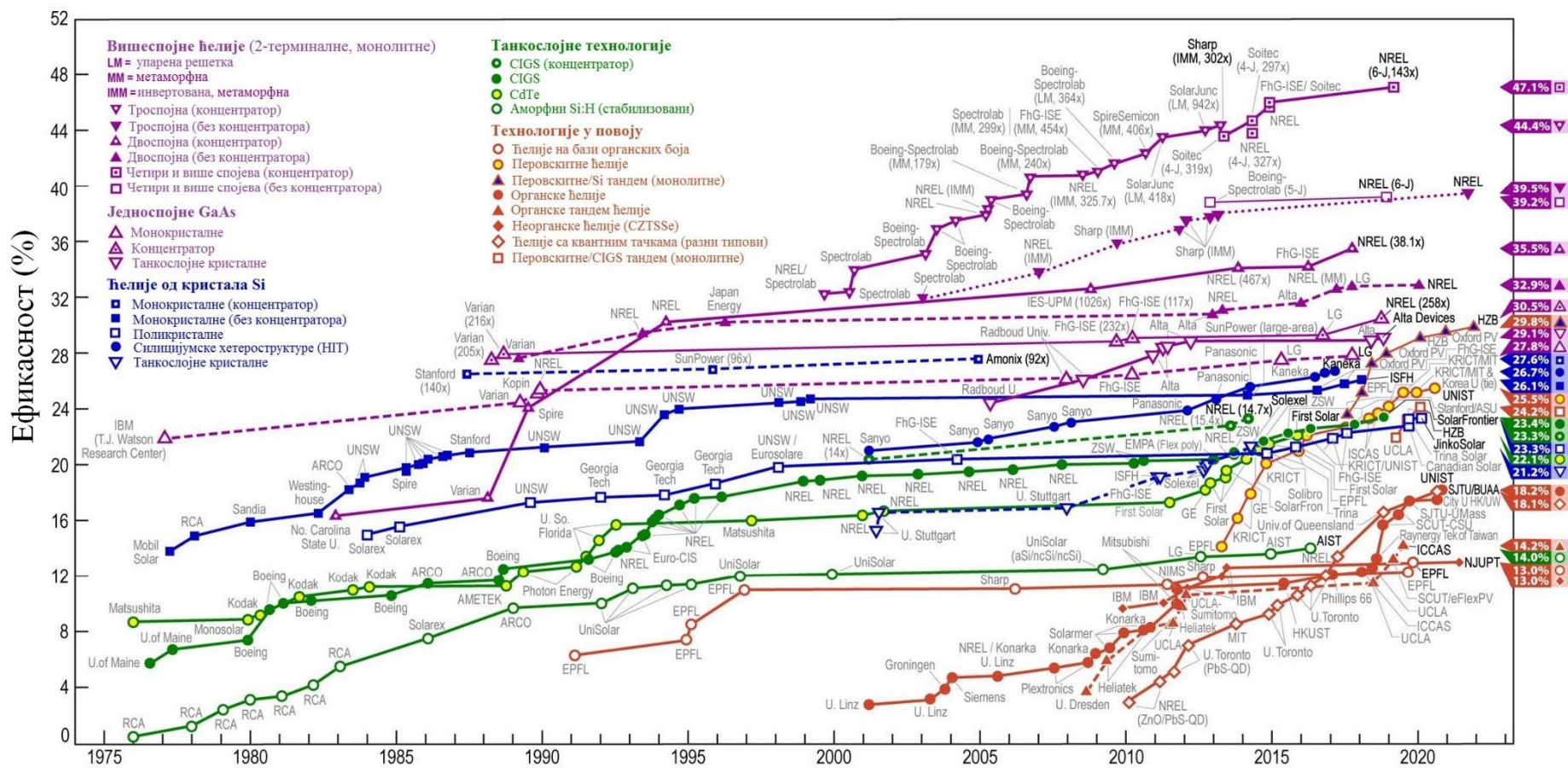
На слици 1.3 приказан је тренд броја објављених научних радова из области соларне енергије. Приметан је велики пораст броја радова у последњих 10 година, а посебно је интересантна чињеница да је 50% од укупног броја радова објављено у периоду од 2015. до 2020. године [4]. Ово показује велику заинтересованост за истраживања у области соларне енергије.

Соларна ћелија представља нараву која енергију Сунчевог зрачења претвара у електричну енергију помоћу фотонапонског ефекта. Познате су различите изведбе (технологије) оваквих

направа, а најраспрострањеније су оне на бази силицијума. Преглед доступних технологија са оствареним ефикасностима дат је на слици 1.4.

На слици 1.4 приказан је тренд развоја соларних ћелија добијених применом различитих технологија. Пресек достигнућа у вези соларних ћелија издаје НРЕЛ, светски призната институција која врши верификацију достигнућа у области обновљивих извора енергије, са седиштем у Сједињеним Америчким Државама. Тренутно, соларна ћелија која развија највећу ефикасност од 47.1% је вишеспојна ћелија која користи концентратор. Посебно су занимљиве соларне ћелије изведене помоћу технологија које су у повоју будући да постижу највећу брзину раста ефикасности и које су за кратко време развиле ефикасности једнаке класичним ћелијама на бази силицијума. Од ових технологија највеће ефикасности постижу перовскитне ћелије, а осим њих у ову групу спадају и ћелије на бази органских боја, органске соларне ћелије, соларне ћелије на бази квантних тачака и друге.

Иако нису у врху по постигнутим ефикасностима ОСЋ нуде одређене предности које их чине посебно интересантним за даље проучавање. Што се ОСЋ тиче уочава се, са слике 1.4, да су прве ћелије са значајнијом ефикасношћу настале око 2001. године. Основна предност ОСЋ у односу на остале технологије које су у повоју јесте ниска цена која потиче од ниске цене материјала који се користе за израду ових ћелија и једноставног производног процеса који се базира на техникама штампања које се широко употребљавају у индустрији. Додатна погодност је и могућност коришћења изобиља органских материјала при чему се стално синтетишу нови материјали са бољим особинама. Овакве соларне ћелије се производе на лаганим, савитљивим супстратима који, у поређењу са тренутно актуелним технологијама, имају бројне механичке предности и омогућавају додатна појефтињења при самој поставци панела. ОСЋ могу бити изведене тако да буду транспарентне што представља изузетно атрактивну могућност са становишта употребе [6]. Коришћење ових предности омогућило би покривање површина које до сада нису биле погодне за монтажу класичних соларних панела на бази силицијума. Соларне ћелије интегрисане у текстилним предметима, на крововима аутомобила и другим сличним предметима довеле би до бољег искоришћења огромног потенцијала соларне енергије и значајно допринеле решавању проблема у вези са ограниченошћу постојећих извора електричне енергије.



Слика 1.4. Пресек стања ефикасности различитих технологија соларних ћелија реализованих у лабораторијским условима [5].

Први значајнији резултат везан за ОСћ је БЛ структура представљена 1986. године [7], [8]. Ова структура је имала јако ниску ефикасност испод 1%, али је ипак представљала значајно унапређење у односу на претходне структуре са једним слојем. На овој структури дошао је до изражаја проблем ниске квантне ефикасности изазван малом дифузионом дужином носилаца у органским материјалима. Даљи развој базиран на уоченим недостацима БЛ структуре довео је до појаве структуре са АО направљеном од смеше два материјала (БХЈ). Код оваквих структура смеша два материјала доводи до стварања неуређене структуре која се одликује великом додирном површином два различита материјала чиме се превазилази проблем мале дифузионе дужине. Прва оваква структура са АО од композита МЕН-PPV-C₆₀ [9], из 1992. године, отворила је сасвим ново поглавље у истраживању ОСћ. Ово поглавље започето је прављењем првих БХЈ структура са полупроводним полимерима *p* и *n* типа [8] и до данашњег дана представља основ за прављење ефикасних ОСћ. Први резултати су објављени 1995. године [10][11]. Оба резултата су користила структуру CN-PPV:МЕН-PPV, а ефикасност је била испод 3% [7]. Следећа степеница у развоју био је почетак примене РЗНТ:PCBM структуре уз примену одгревања. Оваква структура популарност је стекла због особине формирања кристализованих сегмената при оптималним условима одгревања [12]. Даљи рад на усавршавању ОСћ довео је до примена разних уметнутих слојева попут Са и LiF-а. Сви ови напори имали су за циљ побољшање покретљивости носилаца наелектрисања при њиховом транспорту до електрода. Напори за остваривањем већих ефикасности довели су до напуштања РЗНТ:PCBM мешавине и стварања нових смеша најпре заменом једног од ова два материјала или коришћењем потпуно нових комбинација. Један од праваца у постизању веће ефикасности односио се на замену донорског материјала РЗНТ-а полимерима чији апсорпциони спектар више одговара спектру сунчевог зрачења. За ове намене, између осталих, коришћени су ВТ и ТТ полимери што је довело до ОСћ са ефикасностима од преко 10% [13]. За даље повећање ефикасности заслужна је замена PCBM-а другим материјалима попут полимера Y6 чиме је достигнута граница од 15% [14]. Најновија достигнућа укључују смешу од три полимера и достижу ефикасности преко 18% [15].

Будући да су се ефикасности које ОСћ постижу приближиле 20% главну препреку комерцијализацији више не представља толико ефикасност колико деградација при излагању атмосферским условима. Постоји више механизма деградације и они су углавном везани за нарушавање хемијске структуре услед УВ зрачења или оксидације.

Иако оптерећене проблемом деградације и релативно ниске ефикасности, што представља озбиљне изазове на путу комерцијализације ових ћелија, истраживања у области ОСћ имају доста простора за даља унапређења ове технологије. Проблеми са деградацијом и даље повећање ефикасности изискује доста рада на новим материјалима и конфигурацијама уређаја али за превазилажење ових проблема кључна су истраживања физичких процеса који се у оваквим ћелијама одигравају. Ови процеси и поред великог интересовања за ОСћ нису до краја објашњени обзиром на неуређеност која постоји у БХЈ ћелијама. Такође, због своје сложене молекуларне структуре сами полимери захтевају комплексне моделе што онемогућава потпуно сагледавање процеса који се одвијају у АО. Моделовање струјно-напонских кривих представља један од основних приступа за боље разумевање физичких процеса у ОСћ. Постоји неколико модела који се примењују и то су превасходно ДДМ, Шоклијев модел на различите начине прилагођен специфичностима ОСћ, модели формирања еквивалентног кола одређивањем параметара на основу *J-V* криве и Монте Карло симулације. ДДМ полази од Поасонове једначине преко које се добија расподела електричног поља и применом једначина континуитета за носиоце наелектрисања даје израз за зависност струје од напона [16][17]. Овај модел се веома често употребљава будући да се у оквиру њега могу убацивати различите зависности које осликавају

реалне физичке процесе који се дешавају у ОСЋ [16]-[24]. Мана ДДМ-а је што даје систем једначина из којег није могуће добити аналитичко решење већ се струјно-напонска зависност добија нумеричким решавањем. Шоклијев модел [25] развијен је за неорганске pn спојеве и настао је применом погодних апроксимација на ДДМ што је за резултат имало једноставан аналитички израз за зависност струје од напона. Обзиром да се физички процеси у органским материјалима разликују од процеса у неорганским модел се не може директно применити на ОСЋ. Један пример неслагања модела при примени на ОСЋ је да Шоклијев модел претпоставља бесконачну вредност проводности, што се може применити у случају неорганских направа, док то није случај код ОСЋ. У наведеном случају примена Шоклијевог модела на ОСЋ изискује модификације које узимају у обзир ефекте ограничене проводности у виду нежељеног нагомилавања наелектрисања у АО [26]. Фамилија модела заснована на одређивању параметара еквивалентног кола полази од $J-V$ криве, а као резултат даје параметре концентрисаних елемената еквивалентног кола [27]. Овакви модели значајани су са становишта практичне имплементације и повезивања ОСЋ са спољним електричним колом [28][29]. Међутим, применом неког од ових модела није могуће сагледати физичке процесе унутар саме ОСЋ. Монте Карло симулације служе проучавању утицаја наноструктуре АО на перформансе ОСЋ [17]. Мана овог приступа је заузимање велике количине рачунарских ресурса [17]. Разноврсност модела и приступа даје широк простор за даља унапређења и доприноси актуелности и атрактивности истраживања у области ОСЋ.

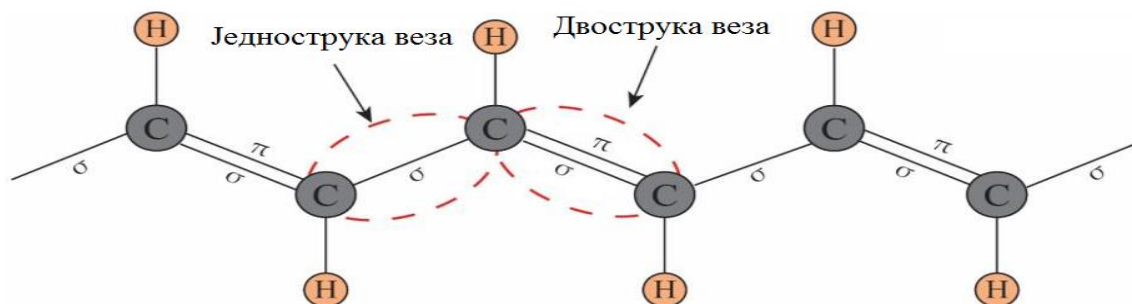
У другом поглављу ове дисертације биће представљена систематизација параметара идеалног једнодиодног модела струјно-напонских карактеристика ОСЋ са АО од РЗНТ и РСВМ, објављених у литератури. У обзир су узете направе БЛ и БХЈ конфигурације са $J-V$ кривама у осветљеном и неосветљеном случају. Статистичка обрада добијених резултата показује груписање параметара око истих вредности за оба типа ОСЋ. Различите вредности се добијају у зависности од тога да ли је присутно осветљавање или не. У следећем, трећем, поглављу представљени су битни процеси који се одвијају у БХЈ ОСЋ, а то су фотогенерација, транспорт, рекомбинација и контактне појаве. Сваки од процеса представљен је одговарајућим изразима који се могу имплементирати у ДДМ. Четврто поглавље резервисано је за: детаљан опис ДДМ-а, детаљан опис модификованог Шоклијевог модела изложеног у радовима Нехерове групе [26][30][31] и кратак преглед модела на бази еквивалентног кола. Пето поглавље подељено је на шест целина. У првој целини изложен је процес фабрикације и конфигурација експериментално реализоване БХЈ ОСЋ уз опис извршених оптичких и оптоелектронских мерења. У другој целини извршена је анализа утицаја различитих облика генерације, транспорта, рекомбинације и профила електричног поља на $J-V$ криву. Примена оправданих апроксимација на ДДМ ради добијања аналитичког израза за неосветљену ОСЋ реализована је у трећој целини. Објашњење разлике у вредностима параметара осветљене и неосветљене ОСЋ применом резултата Нехерове групе изложено је у четвртој целини. У петој целини дати су резултати анализе у радном режиму соларне ћелије и режиму фотодетектора који показују да је оправдано користити константан профил генерације носилаца у АО уместо компликованог ТММ-а и да дебљина АО има јако велики утицај на морфологију, а последично и на перформансе ОСЋ. Модел кластера Д/А спојева, који је представљен у трећој целини, уз добијене резултате нумеричких симулација успешно објашњава сличност параметера БЛ и БХЈ направе што је демонстрирано на $J-V$ кривама БЛ и БХЈ ОСЋ објављених у литератури. У закључку су сумирани добијени резултати, наведене су даље перспективе истраживања и развоја ОСЋ али и органских материјала уопште као и правци у даљем превазилажењу тренутних изазова на путу до комерцијализације ОСЋ.

2 Једнодиодни модел примењен на РЗНТ:РСВМ соларне ћелије

У оквиру овог поглавља најпре ћемо се упознати са конјугованим полимерима, њиховим открићем, начином провођења и електронском структуром ових материјала. Главне полупроводне особине конјугованих полимера (органских полупроводника) биће издвојене и упоређене са особинама класичних полупроводника што је од велике важности за разумевање разлика у принципу рада неорганских и органских соларних ћелија. Принцип рада ОСЋ, биће описан за две основне структуре ових направа БЛ и БХЈ. Основни проблеми на путу развоја ОСЋ, тренутна постигнућа и правци будућег развоја биће изложени кроз историјски преглед развоја ефикасности ОСЋ, од прве БЛ структуре из 1986. године до најновијих структура са ефикасношћу од 18%. Да бисмо у даљим разматрањима применили једнодиодни модел при описивању рада ОСЋ најпре ће овај модел бити изложен, а додатно ће бити дефинисани битни параметри који карактеришу квалитет и перформансе соларних ћелија. Једнодиодни модел биће примењен на ОСЋ базиране на РЗНТ и РСВМ материјалима у БЛ и БХЈ конфигурацији и искоришћен за симулацију J - V кривих. Велики број измерених J - V кривих на које ће модел бити примењен прикупљен је из литературе за ова два типа соларних ћелија. Екстраховани параметри једнодиодног модела добијени фитовањем (метода најмањег збира квадрата одступања) теоријских са експерименталним кривама су статистички обрађени. Изведени су битни закључци везани за основне физичке принципе рада ОСЋ.

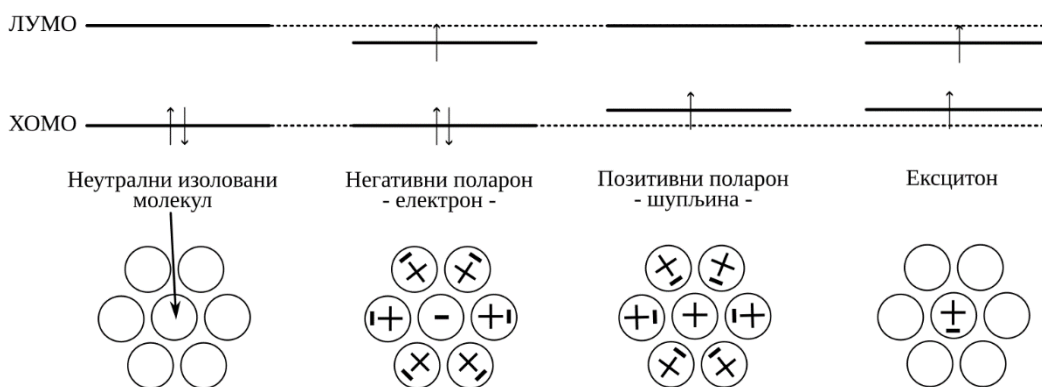
2.1 Конјуговани полимери

Полимери су велики молекули са структуром у виду ланаца у коме се понављају основне јединице (градивни елементи) међусобно спојени ковалентном везом [32][33]. Назив полимер потиче из 1832. године, а приписује се шведском хемичару Берзелијусу [33][34]. Опис структуре полимера дао је 1920-тих година немачки хемичар Стаудингер за шта је 1953. године добио Нобелову награду из хемије [33][34]. Међу органским материјалима најпре је уочена фотопроводност кристала антрацена 1906. године [7], а фотонапонски ефекат на истом материјалу пријављен је 1959. године [7][18][35]. За ОСЋ најзначајније је откриће незасићених органских полимера који проводе електричну струју. Ово откриће објављено је 1977. године где је демонстрирано допирање полиацетилена излагањем парама хлора, брома или јода након чега је измерена велика вредност проводности третираног узорка [36][37]. Због овог открића научници Ширакава (*Hideki Shirakawa*), Мекдиармид (*Alan MacDiarmid*) и Хигер (*Alan Heeger*) награђени су 2000. године Нобеловом наградом из хемије [37].



Слика 2.1. Шематски приказ конјугованог полимерског ланца полиацетилена [38].

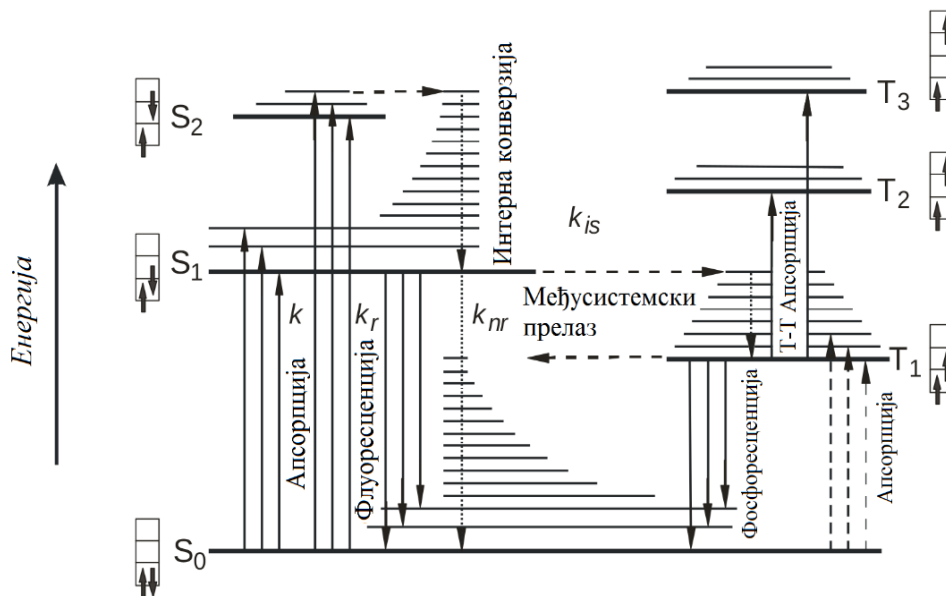
Проводни органски полимери, попут полиацетилена који је приказан на слици 2.1, у основи свог ланца садрже sp^2 хибридоване атоме угљеника што представља линеарну комбинацију [39] две p и једне s атомске орбитале. У случају sp^2 хибридованог атома угљеника у примеру са слике 2.1 три од четири валентна електрона граде јаке σ везе са суседним атомима, а четврти електрон остаје у p орбитали која гради слабу π везу тако што се преклапа са p орбиталама суседних атома. Овако преклопљене p орбитале стварају једнодимензиони правац дуж полимерског ланца. Обзиром да су електрони у p орбиталама слабије везани постоји делокализација дуж ланца која омогућава провођење електричне струје у том правцу [12]. Описани материјали понашају се као једнодимензиони метали. Међутим, код проводних полимера суседни атоми угљеника нису на истим удаљеностима већ се атоми групишу у системе од по два блиска атома који су на већем растојању од суседних идентичних система [40]. Овакав распоред угљеникових атома последица је Пајерлзове нестабилности. Пајерлзовим прелазом се отвара енергетски процеп и формирају се две зоне: π -зона (валентна зона) и π^* -зона (проводна зона) [40]. Валентна зона се назива и ХОМО, а проводна зона има назив ЛУМО.



Слика 2.2. Илустрација утицаја наелектрисане честице у средини са малом вредношћу диелектричне константе.

Молекули у органским полупроводницима су повезани између себе slabим Ван Дер Валсовим силама [41][42]. Овај тип везе обезбеђује слабије међумолекулско повезивање од, на пример, ковалентне везе која се јавља код неорганских кристала попут Si и Ge [42]. Слабија веза између молекула значи и другачије механичке и термодинамичке особине у поређењу са неорганским полупроводницима. Битна последица ове слабије везе је и слабија делокализација таласних функција између суседних молекула што се одражава на транспортне и оптичке особине

материјала [42]. Такође, конјуговани полимери имају много мању вредност диелектричне константе. Услед слабије делокализације формирају се Френкелови ексцитони као основне оптичке ексцитације које су конфиниране на једном молекулу и имају велику енергију везе у опсегу од 0.5 до 1eV (слика 2.2). Покретљивост слободних носилаца наелектрисања у оваквим материјалима је значајно мања од покретљивости у неорганским полупроводницима [42]. У конјугованим полимерима Френкелов ексцитон састављен је од шупљинског и електронског поларона где је поларон аутолокализовано стање наелектрисане честице и поремећаја структуре материјала које она изазива (слика 2.2). Због слабих међумолекуларних веза електронска структура органских полупроводника је одређена електронском структуром појединачног молекула. Приказ енергетских нивоа са илустрацијом могућих прелаза дат је на Јаблонски дијаграму на слици 2.3.



Слика 2.3. Јаблонски дијаграм органског молекула [42].

Са леве стране налазе се синглетна (спинско стање 0), а са десне триплетна (спинско стање 1) стања. Енергетски прелази приказани су линијама са стрелицама при чему испрекидане линије представљају индиректне, а пуне линије директне прелаза. Апсорпцијом фотона долази до прелаза носиоца наелектрисања са основног синглетног нивоа S₀ на први побуђени синглетни S₁ ниво. Типично време живота на S₁ нивоу је у опсегу од 1 до 10ns након чега долази до враћања на основно синглетно стање радијативним или нерадијативним прелазом. Постоји и мала вероватноћа међусистемског преласка са S₁ на триплетно стање T₁ чија времена живота су у милисекундном опсегу, а могу бити и краћа ако постоји присуство тешких атома попут Pt или Ir у молекулу [41][42]. Синглетна стања се радијативно рекомбинују флуоросценцијом, а триплетна фосфоресценцијом.

Разлике између органских и неорганских полупроводника приказане су у табели 2.1.

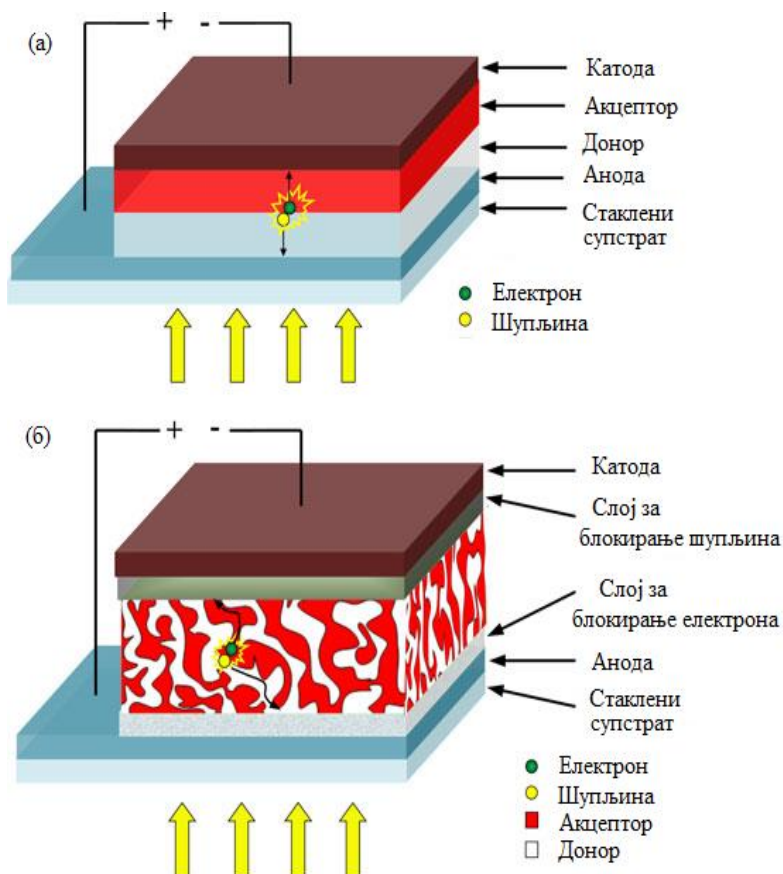
Процеси фотогенерације, транспорта и рекомбинације слободних носилаца наелектрисања биће детаљно описани у поглављу 3.

Табела 2.1. Поређење органских и неорганских полупроводника

	Органски полупроводници	Неоргански полупроводници
Зависност покретљивости од температуре	Расте са порастом температуре [12]	Опада са порастом температуре [12]
Покретљивост	мала ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [26]	велика ($\sim 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [43]
Побуђена стања	везана (ексцитон)	слободна
Диелектрична константа	3 [44]	11.7 [45]
Енергетски процеп	2.5 [42]	1.1 [46]
Тип везе између молекула	Ван дер Валсова	Ковалентна

2.2 Структура и принцип рада органских соларних ћелија

Органске соларне ћелије реализују се у две основне конфигурације. Прва је БЛ, а друга је БХЈ структура. Изглед типичне БЛ ОСЋ дат је на слици 2.4а, док је типична БХЈ ОСЋ приказана на слици 2.4б.

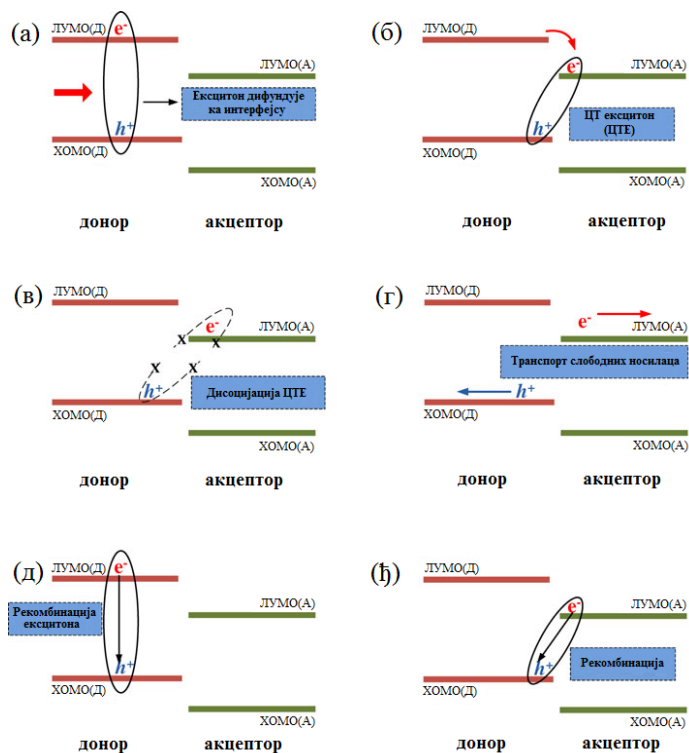


Основу БЛ ОСЋ чини супстрат са анодом. Ова два слоја морају бити транспарентна у опсегу таласних дужина који одговара делу спектра сунчевог зрачења који се апсорбује у АО. Супстрат је најчешће направљен од стакла, а анода од InSnO (ITO). АО састоји се од донорског и акцепторског танког филма. Донорски материјал наноси се на аноду, а на њега акцепторски слој. Преко овог слоја долази катода израђена од метала попут алуминијума или сребра.

Код БЛ ОСЋ постоје јасно издвојени слојеви донорског и акцепторског материјала тако да се након дисоцијације ексцитона новоформирани слободни носиоци наелектрисања до електрода крећу кроз чист материјал чиме су смањени губитци услед рекомбинације [18]. Међутим, БЛ конфигурација има проблем са ниском ефикасношћу јер мала дифузиона дужина ексцитона од 10nm омогућава дисоцијацију само оних ексцитона који настану непосредно уз границу Д/А споја [18].

Да би се превазишла ограничења БЛ ОСЋ примењено је решење са АО у виду смеше два материјала, отуда и назив БХЈ. Оваквом смешом елеминише се ниска ефикасност раздвајања ексцитона која је била главни недостатак БЛ конфигурације тако што се ствара мрежа међусобно испреплетаних домена материјала акцепторског и донорског типа. Као резултат се постиже интерна квантна ефикасност од готово 100% [18] тј. скоро сви генерисани ексцитони успеју да се разложе на слободне носиоце наелектрисања. Поређењем са БЛ направом са слике 2.4а уочава се сличност ових структура с тим да БХЈ структура поред другачије АО садржи и два додатна слоја. Ова два слоја су шупљински и електронски транспортни слој од којих се први налази између аноде и АО, а други између АО и катоде. Њихова улога је ефикаснија екстракција електрона и шупљина тако што шупљински транспортни слој поспешује транспорт шупљина, а блокира транспорт електрона. Електронски транспортни слој има обрнуту улогу. Као шупљински транспортни слој најчешће се користи PEDOT:PSS који представља мешавину два полимера PEDOT-а и PSS-а који се најчешће у ОСЋ наноси на ITO аноду као слој за транспорт шупљина [47]. Овакав слој поседује велику електричну проводљивост, добру оптичку транспарентност и добру стабилност у амбијенталним условима [47]. Такође, овај слој блокира транспорт електрона према аноди чиме се смањује струја мрака и повећава ефикасност направе [48]. Транспортни слој за електроне су најчешће LiF слој мале дебљине (~0.5nm [49]-[53]) или слој Ca (~30nm [54]-[62]).

БЛ и БХЈ ОСЋ свој рад заснивају на дисоцијацији ексцитона услед уграђеног потенцијала на Д/А споју [18]. Ексцитони су квазичестице које настају у процесу апсорпције фотона одговарајуће енергије када материјал има малу вредност диелектричне константе [18]. Ове квазичестице су у ствари систем електрона и шупљине који су везани електростатичком силом.

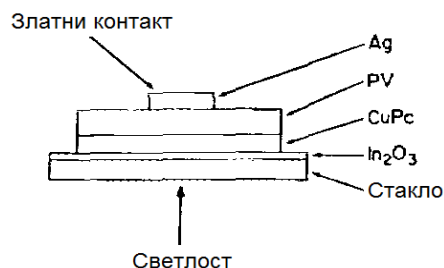


Слика 2.5. Процес дисоцијације ексцитона на Д/А споју [18].

На слици 2.5 дата је илустрација битних процеса дисоцијације ексцитона у ОСЋ. Након апсорпције упадне светлости, која се углавном одвија у донорском материјалу, долази до настанка ексцитона који дифузијом долазе до Д/А споја (2.5а) где започиње процес дисоцијације [44]. Ексцитон мора бити удаљен од Д/А споја највише за вредност дифузионе дужине како би уопште био у прилици да се разложи на електрон и шупљину. По пристизању ексцитона на Д/А спој електрон прелази на акцепторски материјал изузетно брзо, за свега неколико десетина фемтосекунди [44] стварајући ЦТ комплекс (енг. *Charge Transfer Complex*). ЦТ комплекс представља електрон у акцепторском и шупљину у донорском материјалу који су још увек повезани електростатичком силом сада мањег интензитета (2.5б). Дакле, енергија ЦТ ексцитона је нижа од енергије Френеловог ексцитона [44] па је електрону повољније да пређе на акцепторски молекул и тако формира ЦТ ексцитон [63]. ЦТ ексцитон се још назива и поларонски пар [44]. Поларонски пар може бити растављен уз помоћ спољњег електричног поља што је илустровано на слици 2.5(в). Након овога долази до транспорта електрона у акцепторском и шупљине у донорском материјалу до одговарајућих електрода 2.5г [44]. Носиоци који се на овом путу не рекомбинују и стигну до одговарајуће електроде доприносе фотоструји [44]. У процесу дисоцијације Френкеловог ексцитона могу се јавити и нежељени процеси попут рекомбинације ексцитона која се дешава када се он формира на растојању од Д/А споја које је веће од дифузионе дужине 2.5д. Други процес рекомбинације може се јавити на самом Д/А споју када се уместо раздвајања поларона формира триплетни ексцитон који се даље рекомбинује 2.5ђ [44]. Осим ова два механизма, могућа је и рекомбинација слободних носилаца при транспорту према електродама [18] при чему тај транспорт углавном представља скакутање (енг. *hopping*) [44].

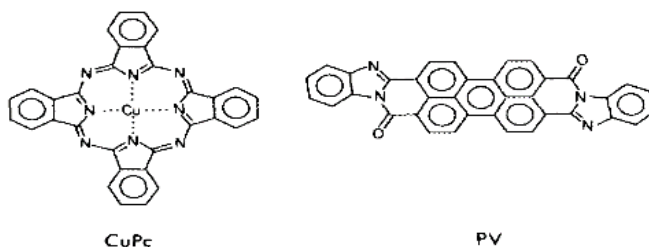
2.3 Преглед развоја органских соларних ћелија

Један од првих значајнијих резултата у области ОСЋ била је реализација БЛ структуре 1986. године [7][8].



Слика 2.6. *Стакло/ ITO / CuPc (25nm)/ PV (45nm)/ Ag структура [8].*

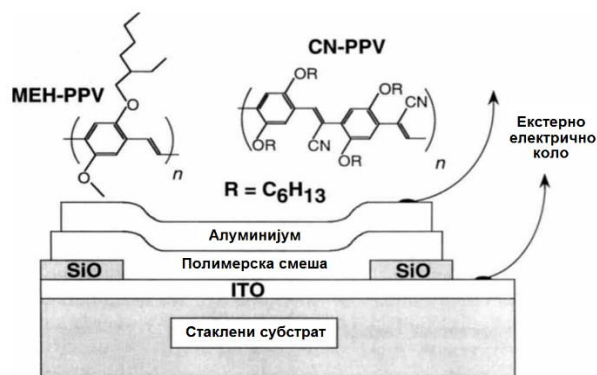
На слици 2.6. приказан је поперчни пресек БЛ направе коју је 1986. представио Ц. В. Танг [8]. Соларна ћелија направљена је на стакленом супстрату са ITO електродом. На супстрату су техником напаровања у вакууму нанесени органски слојеви CuPc дебљине 25nm и PV дебљине 45nm. Последњи слој је Ag електрода површине 0.1cm^2 што уједно представља и активну површину ОСЋ [8].



Слика 2.7. *Хемијска структура органских молекула CuPc и PV [8].*

На слици 2.7 приказане су хемијске структуре органских молекула CuPc и PV . Органски молекули CuPc понаша се као акцепторски [7][8][64], а PV као донорски материјал [7][64]. Оваква конфигурација и комбиновање материјала акцепторског и донорског типа омогућило је постизање ефикасности од 0.95%, што је у тренутку када је овај резултат објављен била једна од највећих ефикасности које су постигнуте међу ОСЋ [8]. Мана ОСЋ са слике 2.6, поред ниске ефикасности која је била недовољна за комерцијалну примену, је неопходност коришћења техника за депозицију органских материјала на супстрат у вакууму [7]. У оваквој структури до изражаја је дошла мала дифузиона дужина ексцитона у органским материјалима тј. кратко време живота синглетног ексцитона од око 10ns [42] што је за последицу имало мали број ексцитона који су могли да се раздвоје на споју.

Следећа направа која је донела даљи помак у ефикасности ОСЋ била је БХЈ структура. Прве овакве направе појавиле су се 1995. године у радовима Г. Јуа [10] и Ј. Ј. Халса [11]. Инспирација за овакву направу дошла је из истраживања фотоиндукованог трансфера електрона са проводног полимера на молекули C_{60} [9]. Главно унапређење у односу на БЛ ћелију је реализација АО у виду смеше два материјала од којих је први полупроводник акцепторског типа, а други донорског типа. Додатни бенифит овакве направе је било формирање АО помоћу једноставних поступака који не захтевају високотемпературне процесе депозиције слојева у вакууму.

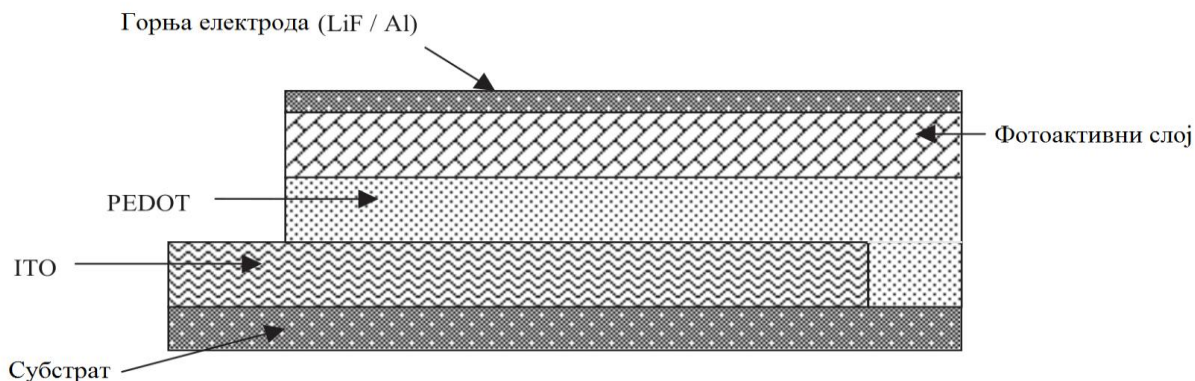


Слика 2.8. Структура БХЈ направе [11].

На слици 2.8 приказан је попречни пресек БХЈ направе из 1995. године [11]. Основу направе чини стакло са нанесеним проводним слојем који има улогу електроде (ITO). На основу стакло/ITO евапорацијом су нанесене баријере од силицијум монооксида (SiO) које ограничавају активну површину соларне ћелије [11]. Следећи слој је мешавина два полимера МЕН-PPV-а и CN-PPV-а и овај слој се назива АО јер се у њему одвија генерација ексцитона и раздвајање носилаца наелектрисања. АО је дебљине око 100nm и нанета је nanoшењем раствора на ротирајући супстрат (енг. *Spin-coating*) [11]. Након nanoшења АО вршено је одгревање у вакууму на 100°C у трајању од неколико сати [11]. Преко АО је техником евапорације у вакууму нанесена електрода од алуминијума [11].

На слици 2.8 такође су дате и хемијске структуре материјала МЕН-PPV и CN-PPV. Оба материјала су полупроводни полимери при чему је МЕН-PPV акцепторског типа, а CN-PPV донорског типа [10][11]. У смеши ова два материјала долази до формирања бројних Д/А спојева по читавој запремини АО чиме се превазилази проблем ефикасног раздвајања ексцитона што је био један од проблема БЛ направе.

Даље усавршавање БХЈ направа ишло је у правцу избора нових материјала и увођења нових слојева како би се пре свега поспешило транспорт генерисаних носилаца наелектрисања. Интересантне су направе на бази P3HT:PCBM попут оне објављене 2003. године која је постизала око 3.5% ефикасности [65].



Слика 2.9. Попречни пресек БХЈ направе са АО на бази P3HT:PCBM [65].

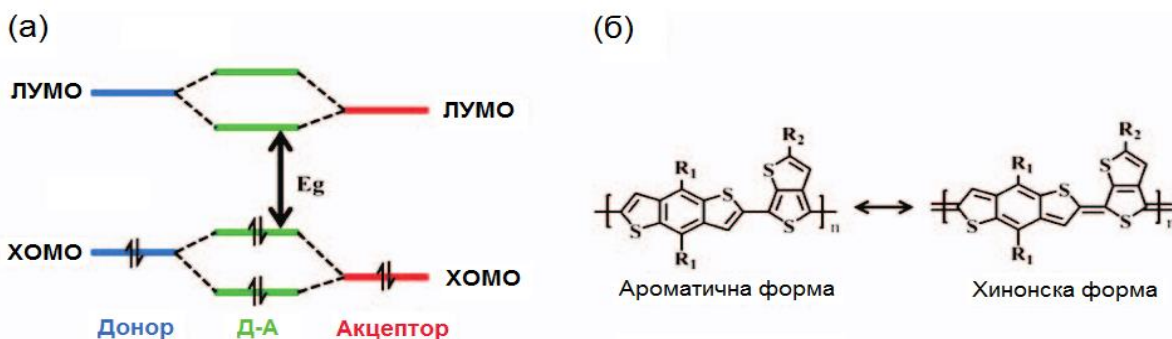
На слици 2.9 дат је попречни пресек БХЈ направе са АО од смеше РЗНТ:PCBM. Напредак у структури огледа се у додавању нових слојева у односу на структуру на слици 2.8 у виду LiF и PEDOT:PSS слојева.

Смеша РЗНТ:PCBM у улози АО ОСЋ представља једну од најчешће проучаваних структура [66]. Примењена мешавина РЗНТ:PCBM састоји се од донорског материјала РЗНТ који је по свом саставу полимер и акцепторског материјала PCBM који спада у класу фулерена. Основе за овакву структуру потичу из 1992. године када је пријављен ефекат фотоиндукованог прелаза побуђеног електрона са полимерског на фулеренски материјал [9][13]. У случају структуре са слике 2.9 примењено је одгревање ради кристализације полимерског материјала што значајно подиже покретљивост шупљина у материјалу [65]. У току одгревања примењен је и спољашњи напон ради орјентације полимерских ланаца у правцу примењеног електричног поља [65]. АО је формирана техником наношења раствора на ротирајући супстрат, а дебљина слоја је између 100nm и 120nm [65].

Још једно побољшање у структури ОСЋ, а које је примењено и на структуру са слике 2.9 је примена LiF слоја дебљине 0.6nm [65]. Улога овог слоја је побољшавање екстракције електрона услед смањене енергетске баријере између АО и Al електроде [67]. Примена LiF слоја потиче из 1997. године када је примењен у електролуминисцентним направама [67].

ОСЋ са АО на бази РЗНТ:PCBM углавном су постизале ефикасности између 3% и 4% [66] што је захтевало даља истраживања са новим комбинацијама материјала која су требала да превазиђу недостатке уочене у до тада реализованим направама. Основни недостатак РЗНТ-а је лоше поклапање апсорпционог спектра са спектром зрачења Сунчеве светлости што омогућава прикупљање тек 22.4% расположивих фотона [13]. Што се PCBM-а тиче, он је практично инертан у опсегу таласних дужина од интереса [13] што значи да не доприноси апсорпцији светлости.

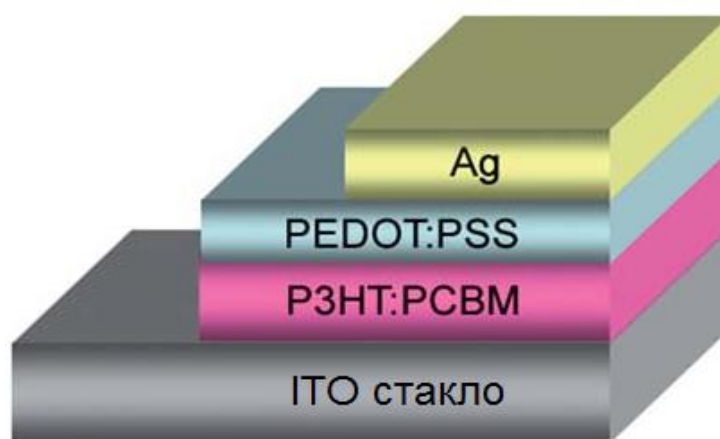
Замена за РЗНТ пронађена је у полимерима са малим енергетским процепом који се могу разврстати у четири групе: VT, TPD, DPP и TT [13]. Прве три групе органских полимера енергетски процеп смањују тако што у полимерском ланцу имају наизменичне акцепторске и донорске елементе [68]. Четврта група има хинонску форму која смањује енергетски процеп органских полимера [68].



Слика 2.10. (а) Смањење енергетског процепа у органским полимерима са донорским и акцепторским елементима у ланцу. (б) Хинонска форма полимера [68].

На слици 2.10 приказана су два начина за снижавање енергетског процепа конјугованих полимера. Први приступ, илустрован на слици 2.10а, подразумева да се у полимерском ланцу наизменично смењују донорски и акцепторски елементи међусобно спојени ковалентном везом [68][69]. На споју елемената различитог типа долази до интеракције ХОМО нивоа донора и акцептора што доводи до хибридизације и формирања две нове попуњене молекулске орбитале од којих је једна

нижа, а друга виша од почетних орбитала [68][69]. Сличан процес се одвија и код ЛУМО орбитала где се на сличан начин формира виша и нижа непопуњена орбитала [68][69]. Резултат оваквих прерасподела молекулских орбитала резултује вишим ХОМО и нижим ЛУМО нивоом што даје нижи енергетски процеп од процепача почетних материјала [69]. Називи ВТ, ТРД и DPP потичу од назива акцепторског елемента који се користи при формирању конјугованог полимера [68]. Други приступ, приказан на слици 2.10б, заснива се на чињеници да хинонска форма има нижу енергију од ароматичне јер π електрони могу прећи преко ковалентних веза [68]. Пример ОСћ из ВТ групе је структура $\text{Стакло/ITO/PEDOT:PSS(30nm)/PDTP-DFBT:PC}_{71}\text{BM(100nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)}$ из 2013. године која је имала ефикасност од 8% [68][70]. Ова направа као донорски материјал има полимер PDTP-DFBT ниског енергетског процепача од 1.38eV [68][70]. ОСћ на бази ТРД-а достигале су преко 8% ефикасности, попут $\text{Стакло/ITO/PBDTTPD:PC}_{71}\text{BM/Ca/Al}$ структуре која је имала ефикасност од 8.5% 2013. године [68][71]. У истом временском периоду реализована је и направа из DPP групе, $\text{Стакло/ITO/PEDOT:PSS/PBDTT-SeDPP:PC}_{71}\text{BM/Ca/Al}$, са ефикасношћу од 7.2% [68][72]. Применом донора из ТТ групе постигнута је ефикасност од 9.35% у инвертованој ОСћ $\text{ITO/ZnO/ZnO-C60/PTB7-Th:PC}_{71}\text{BM/MoO}_3/\text{Ag}$ [68][73]. Инвертована ОСћ је структура код које је катода направљена од оптички транспарентног материјала, најчешће је коришћен ИТО (слика 2.11) [73].



Слика 2.11. Пример инвертоване ОСћ [74].

Предности инвертоване структуре у односу на стандардну БХЈ ОСћ састоје се у томе да су отпорније на оксидацију јер користе метал са већим излазним радом и да им у прилог иде чињеница да је концентрација акцептора виша на споју ИТО/АО [74]. Структура са слике 2.11 нема електронски транспортни слој мада он може бити од калцијум карбоната (Cs_2CO_3), титанијум диоксида (TiO_2) или цинк оксида (ZnO) [74].

Замена за PCBM као акцепторски материјал најпре је потражена у материјалима попут PC_{70}BM , ICMA, ICBA и другим сродним материјалима на бази молекула C_{60} који су у комбинацији са P3HT давали ефикасности од 5.64% (P3HT:IC₇₀BA) и 5.26% (P3HT:ICBA) [13]. Осим примена фулеренских материјала који у својој основи имају атом C_{60} примењени су и такозвани не фулеренски ацептори попут ITIC [75] молекула који у смеси са PTB7-Th као донорским полимером постиже ефикасност од 6.8% [76].

Даљи напредак у развоју донорских и акцепторских материјала довео је до достизања ефикасности од 13.1% у 2017. години [46][77]. Направа која је постигла овакву ефикасност

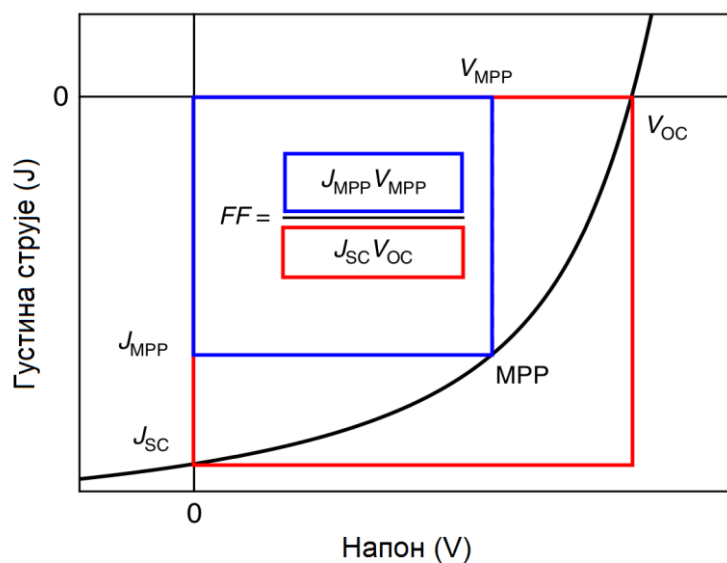
израђена је у инвертованој конфигурацији као ITO/ZnO/PBDB-T-SF:IT-4F/MoO₃/Al где је полимер PBDB-T-SF [78] донорски материјал, а IT-4F [79] акцепторски материјал. Постизање високе ефикасности доведено је у везу са увођењем атома флуора, који је најелектронегативнији у периодном систему елемената [46]. Почетни донорски материјал је PBDB-T и након флуоризације постаје PBDB-T-SF. Новонастали материјал има ниже вредности за ХОМО и ЛУМО ниво, али је вредност енергетског процепа очувана, такође апсорпциони спектар новонасталог једињења је померен навише [46]. У случају акцепторског материјала почетно једињење је ИПС, а након флуоризације настаје IT-4F код кога су снижени ХОМО и ЛУМО нивои и незнатно се мења апсорпциони спектар [46]. Од финално добијених материјала направљена је смеша за АО поменуте БХЈ ОСћ.

Акцепторски материјал Y6 пријављен је у 2019. години уз постигнуту ефикасност од 15.7% у комбинацији са донором PM6[14][77][80]. Дебљина АО овакве структуре је била 150nm, а конфигурација је ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/PDINO/Al [81][82].

Највиша ефикасност коју је до сада остварила ОСћ са једном АО прешла је границу од 18% [15]. Структура, Слакло/ITO/Br-2PACz(40nm)/PM6:PM6-Si30:ВТР-еС9(110nm)/PNDIT-F3N(5nm)/Ag [83][84], пријављена 2022. године овакву ефикасност постиже применом два концепта. Први концепт је трокомпонентна мешавина (енг. *ternary BHJ*) донорских и акцепторских материјала која је у случају ове направе у конфигурацији са два донорска и једним акцепторским органским материјалом [15]. Други концепт је насумична терполимеризација (енг. *random terpolymerization*) која подразумева увођење трећег мономера у главни низ донорског полимера [15]. АО направе представља трокомпонентна мешавина PM6:PM6-Si30:ВТР-еС9 где је полимер PM6-Si30 продукт насумичне терполимеризације. Полимери PM6 и PM6-Si30 су донори док је ВТР-еС9 акцептор.

2.4 Једнодиодни модел соларне ћелије

Струјно-напонска крива неосветљене соларне ћелије има облик експоненцијално растуће функције каква је у теорији *pn* споја описана у раду Шоклија из 1949. године [25]. Изглед *J-V* криве осветљене соларне ћелије са карактеристичним тачкама дат је на слици 2.12.



Слика 2.12. Сегмент *J-V* криве са обележеним карактеристичним тачкама [30].

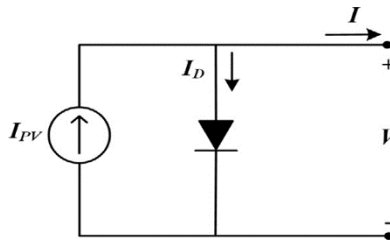
На слици 2.12 J_{SC} је густина струје кратког споја, односно вредност струје када напон има вредност 0, V_{OC} је напон отвореног кола који представља вредност напона када струја има вредност 0, MPP је тачка максималне снаге која се одређује као тачка за коју је производ струје и напона максималан, J_{MPP} је густина струје, а V_{MPP} напон у тачки максималне снаге [30].

Ефикасност соларне ћелије израчунава се као [49]:

$$PCE = \frac{FFV_{OC}J_{SC}}{P_{solar}} \quad (2.1)$$

Где је PCE ефикасност соларне ћелије и најчешће се изражава у процентима, FF је фактор испуне и израчунава се као $FF = J_{MPP}V_{MPP}/J_{SC}V_{OC}$ док P_{solar} представља снагу соларног зрачења које пада на соларну ћелију.

Модели еквивалентног кола садрже линеарне и нелинеарне компоненте електричног кола [27]. Најједноставнији од ових модела је идеални једнодиодни модел који соларну ћелију представља као електрично коло које се састоји од идеалне диоде паралелно повезане са идеалним струјним генератором. У оваквом моделу диода одређује облик криве, а струја идеалног струјног генератора представља фотострују односно одређује вертикално померање целе криве у зависности од вредности фотострује [27].



Слика 2.13. Идеални једнодиодни модел соларне ћелије [27].

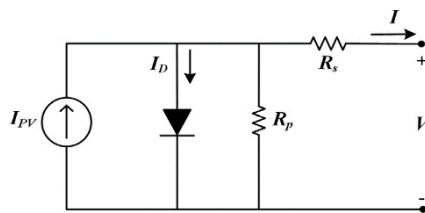
Шематски приказ идеалног једнодиодног модела дат је на слици 2.13. Вредност струје која се добија на излазу је [27]:

$$I = I_{PV} - I_0 \left[e^{\frac{qV}{n_{id}k_B T}} - 1 \right] \quad (2.2)$$

Где је I електрична струја на излазу из соларне ћелије, I_{PV} фотоструја, I_0 инверзна струја сатурације, q елементарно наелектрисање електрона, V напон примењен на електроде соларне ћелије, n_{id} фактор идеалности, k_B Болцманова константа и T је температура.

Релација (2.2) потиче из анализе pn споја коју је дао Шокли 1949. године и односи се на неорганске полупроводнике [25]. Такође, овај модел не узима у обзир паразитне ефекте попут отпорности слојева, контактних отпорности и струја цурења [27].

Модел који се најчешће користи од модела са еквивалентним колима јесте једнодиодни Rp модел [27]. Шематски приказ овог модела дат је на слици 2.14.



Слика 2.14. Шематски приказ једнодиодног R_p модела [27].

Од идеалног једнодиодног модела R_p модел се разликује по присуству два отпорника. Први отпорник, означен са R_s , у обзир узима отпорности слојева соларне ћелије, као и контактне отпорности на прелазима између слојева [27]. Ова отпорност се назива редна или серијска. Други отпорник, означен са R_p , представља паразитне струје цурења, а преко њега се може унети и утицај температуре на напон отвореног кола [27]. Ова отпорност се назива шант или паралелна отпорност. Вредност струје која се добија на излазу из електричног кола са слике 2.14 је:

$$I = I_{PV} - I_0 \left[e^{\frac{q(V+IR_s)}{n_{id}k_B T}} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (2.3)$$

Отпорности R_p и R_s утичу на нагибе струјно напонске криве у карактеристичним тачкама. Редна отпорност доминантан утицај има у тачки где је испуњен услов отвореног кола, док паралелна отпорност утиче на нагиб криве у тачки где је струја кратког споја [27]. Једначина (2.3) је трансцедентна што онемогућава добијање аналитичког решења већ за решавање треба користити нумеричке методе.

Одређивање вредности за отпорности R_p и R_s и за фактор идеалности n_{id} врши се нумеричким путем. Почетне вредности за отпорности добијају се посматрањем нагиба струјно напонске криве у одговарајућим карактеристичним тачкама. Вредност за R_p добија се као инверзна вредност нагиба струјно-напонске криве у тачки кратког споја, а R_s је одређена инверзним нагибом криве у тачки отвореног кола [27]. Фактор идеалности код неорганских соларних ћелија има вредности у опсегу од 1 до 2 [27], док се код ОСЋ јављају вредности веће од 2 [49].

2.5 Идеални једнодиодни модел примењен на БЛ и БХЈ органске соларне ћелије

У оквиру овог потпоглавља сумирани су и систематизовани експериментални резултати за $J-V$ карактеристике (осветљених и неосветљених ОСЋ) прикупљених из литературе. Експериментални резултати се односе на БЛ и БХЈ ОСЋ базиране на употреби РЗНТ као донорског и РСВМ као акцепторског материјала. Разматране су направе сличне структуре добијене при готово идентичним условима фабрикациије.

У табели 2.2 дати су битни параметри структуре и фабрикациије као и вредности РСЕ за БЛ ОСЋ. Такође, у табели 2.2 приказане су и вредности J_0 , J_L и n_{id} добијене применом методе најмањег збира квадрата одступања при фитовању $J-V$ кривих осветљених направа добијених помоћу идеалног једнодиодног модела на експерименталне резултате. Уколико је била доступна $J-V$ крива за неосветљену направу, моделована је Шоклијевом једначином.

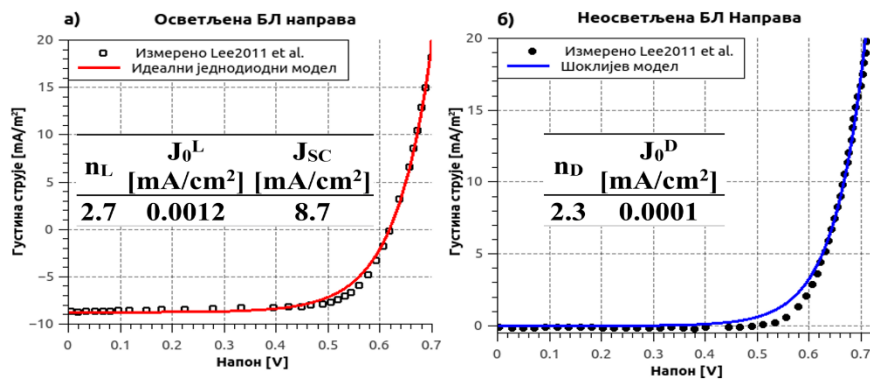
Табела 2.2. Параметри структуре, фабрикации и идеалног једнодиодног модела за БЛ ОСЋ.

Електронски транспортни слој	Дебљина РЗНТ [nm]	Дебљина РСВМ [nm]	Темп. одгревања [°C]	Трајање одгревања [min]	PCE [%]	J_0 [mA/cm ²]	n_{id}	J_L [mA/cm ²]	Реф.
LiF	40	30	150	20	2.81	0.005339	3.1	7.6	[50]
	80	20	150	20	2.4	0.0173	3.7	6.9	[51]
	/	/	/	/	/	0.009349	3.5	1.4	[52]
Ca	80	22	150	20	3.4	0.0002494	2.5	7.3	[54]
	50	20	150	20	3.80	0.001171	2.7	8.7	[55]
	50	20	150	20	3.80	0.000141	2.3	/	[55]

Сива боја означава неосветљену нараву.

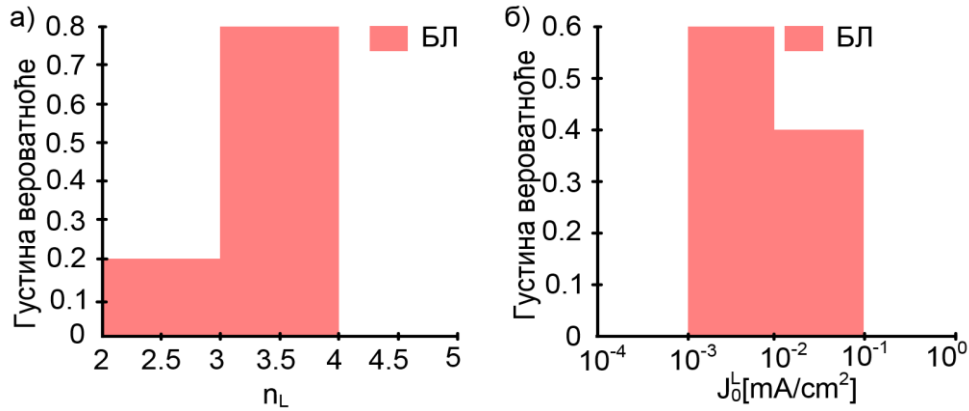
Све нараве као шупљински транспортни слој користе PEDOT:PSS.

За све разматране БЛ ОСЋ експерименталне J - V криве се јако добро моделују идеалним једнодиодним моделом што је илустровано сликом 2.15. Слика 2.15 односи се на нараву са највећом оствареном ефикасношћу међу наведеним наравима која је износила 3.8% [55].



Слика 2.15. Измерене J - V карактеристике [55] за а) осветљену (отворени кружићи) БЛ соларну ћелију фитовану помоћу идеалног једнодиодног модела (пуна црвена линија) и б) неосветљену (попуњени кружићи) БЛ соларну ћелију фитовану помоћу Шоклијеве једначине (пуна плава линија).

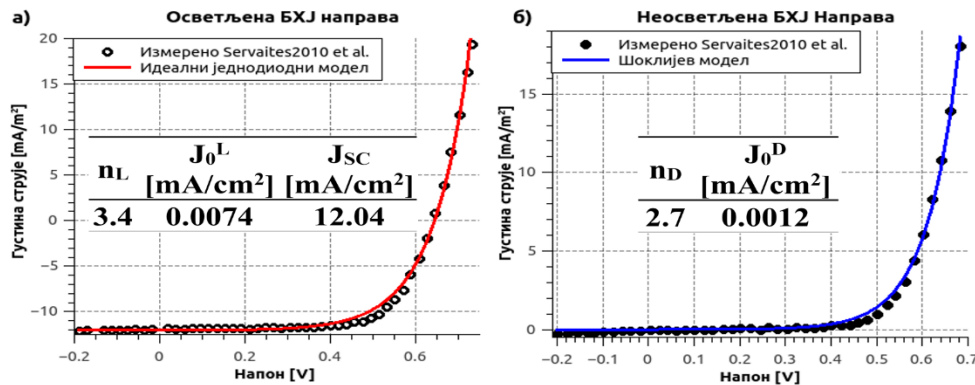
За случај осветљене нараве вредности фактора идеалности n_L и инверзне струје сатурације J_0^L статистички су обрађени и приказани хистограмима (слика 2.16). Са слике 2.16 види се да подаци за n_L приказани на хистограму за осветљене БЛ ОСЋ подлежу Гаусовој расподели са очекиваном вредношћу и стандардним одступањем 3.1 ± 0.5 . За J_0^L средња вредност износи 0.0067 mA/cm^2 , а 60% вредности лежи у опсегу од 10^{-3} mA/cm^2 до 10^{-2} mA/cm^2 . Битно је истаћи да су вредности n_L и J_0^L за различите БЛ ОСЋ веома упоредиве што указује на јединственост физичких процеса присутних у различитим наравима. Фактор идеалности n_L разликује се од фактора идеалности у случају неосветљене нараве (n_D). За једину анализирану неосветљену нараву $n_D=2.3$. Из приложених података види се да је n_L за око 1 већи од n_D . Инверзна струја сатурације једине анализирани неосветљене нараве је $J_0^D=1.4 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Вредности добијене у случају неосветљене нараве су за 1 ред величине мање од вредности добијених за осветљене нараве. Овај неочекиван резултат указује на различиту природу физичких процеса који се одигравају у осветљеној и неосветљеној ОСЋ [85].



Слика 2.16. Хистограм расподеле а) вредности фактора идеалности (вредности веће од 5 су изостављене), б) вредности инверзне струје засићења из табеле 2.2.

Табела 2.3 приказује битне параметре структуре и фабрикације као и вредности РСЕ за БХЈ ОСЋ. Вредности J_0 , J_L и n_{id} добијене применом методе најмањег збира квадрата одступања при фитовању $J-V$ кривих осветљених направа добијених помоћу идеалног једнодиодног модела на експерименталне резултате дате су такође у табели 2.3. Уколико је била доступна $J-V$ крива за неосветљену нараву, моделована је Шоклијевог једначином.

И у случају БХЈ ОСЋ експерименталне $J-V$ криве се јако добро моделују идеалним једнодиодним моделом што је илустровано сликом 2.17. Измерена $J-V$ карактеристика приказана на слици 2.17 одговара направи која има највећу ефикасност од 5.2%.



Слика 2.17. Измерене $J-V$ карактеристике [49] за а) осветљену (отворени кружићи) БХЈ соларну ћелију фитовану помоћу идеалног једнодиодног модела (пуна црвена линија) и б) неосветљену (попуњени кружићи) БХЈ соларну ћелију фитовану помоћу Шоклијевог једначине (пуна плава линија).

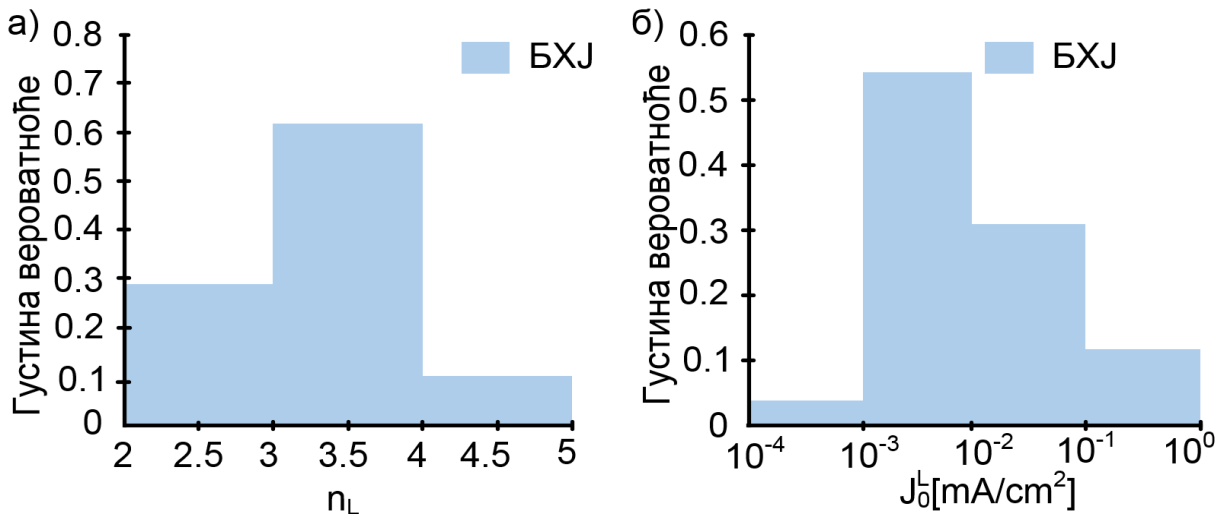
Извлачењем параметара овог модела добијају се вредности које су приказане на слици 2.18.

Табела 2.3. Параметри структуре, фабрикации и идеалног једнодиодног модела за БХЈ ОСЋ.

Електронски транспортни слој	Тип смеше	Дебљина смеше [nm]	Температура одгревања [°C]	Трајање одгревања [min]	РСЕ [%]	J_0 [mA/cm ²]	n_{id}	J_L [mA/cm ²]	Реф.	
LiF	1:1	210-230	120	10	5.2	0.007398	3.371	12.04	[49]	
	1:1	210-230	120	10	5.2	0.00122	2.743	/	[49]	
	1:0.6	1000rpm	150	10	3.75	0.006301	3.543	8.797	[50]	
	1:0.8	150	120	10	1.55	0.09404	5.395	5.328	[53]	
Ca	1:1	200	110	15	3.66	0.009624	3.387	9.868	[56]	
	3:2	200	110	15	3.22	0.2302	6.214	10.53	[56]	
	3:1	200	110	15	1.11	0.4756	9.518	4.947	[56]	
	2:3	200	110	15	2.50	0.01408	3.805	7.325	[56]	
	1:3	200	110	15	0.67	0.008741	3.994	2.791	[56]	
	1:1	100-200	≥100	Неколико минута	/	0.005757	2.897	8.3	[57]	
	1:1	100-200	≥100	Неколико минута	4	0.03068	4.014	11.65	[58]	
	15:12	/	110	10	3.57	0.009648	3.48	9.133	[59]	
	1:1	220	/	/	/	0.03296	3.996	11.54	[60]	
	1:1	220	/	/	/	0.002746	3.327	/	[60]	
	1:1	150	/	/	/	0.005174	2.996	9.636	[61]	
	1:1	150	/	/	/	0.01062	3.307	9.026	[61]	
	1:1	150	/	/	/	0.008626	3.2	8.837	[61]	
	1:1	150	/	/	/	0.008741	3.234	9.181	[61]	
	1:1	150	/	/	/	0.001408	2.842	5.921	[61]	
	1:1	150	/	/	/	0.004552	3.681	3.794	[61]	
	1:1	150	/	/	/	0.0002741	2.829	2.598	[61]	
	1:1	220-230	/	/	/	3.52	0.01957	3.705	9.843	[62]
	1:1	220-230	/	/	/	2.80	0.03882	4.307	8.292	[62]
	1:1	220-230	/	/	/	2.10	0.07639	5.254	6.543	[62]
	1:1	220-230	/	/	/	1.36	0.1101	6.043	4.588	[62]
	1:1	220-230	110	10	10	4.37	0.003882	2.912	10.61	[62]
	1:1	220-230	110	20	20	4.05	0.004061	2.906	10.3	[62]
1:1	220-230	110	30	30	3.98	0.00581	3.023	10.22	[62]	
/	1:1	100	120	10	4.3	0.0001804	2.45	/	[86]	
	/	100	140	5	2.53	0.0007536	2.331	/	[87]	

Сива боја означава неосветљену направу.

Све направе као шупљински транспортни слој користе PEDOT:PSS.



Слика 2.18. Хистограм расподеле а) вредности фактора идеалности (вредности веће од 5 су изостављене), б) вредности инверзне струје засићења из табеле 2.3.

Подаци за n_L и J_0^L из табеле 2.3 статистички су обрађени и одговарајући хистограми дати су на слици 2.18. Са слике 2.18 уочава се да подаци за n_L приказани хистограмом подлежу Гаусовој расподели са очекиваном вредношћу и стандардним одступањем 3.99 ± 1.5 . За J_0^L средња вредност износи 0.05 mA/cm^2 и 53.85% резултата лежи у опсегу од 10^{-3} mA/cm^2 до 10^{-2} mA/cm^2 .

Када су у питању неосветљене направе добија се 2.71 ± 0.4 за n_D и $0.0012 \pm 0.0011 \text{ mA/cm}^2$ за J_0^D . Из приложених података види се да је n_L за отприлике 1 већи од n_D . Такође, вредности за J_0^L су за 1 ред величине веће од вредности за J_0^D .

Из свега приложеног могу се извући следећи генерални закључци:

- За оба типа ОСЋ, БЛ и БХЈ важи да је $n_L \in [3,4]$ и $J_0^L \sim 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, а $n_D \in [2,3]$ и $J_0^D \sim 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ што имплицира да је иста физика заступљена у оба типа ОСЋ.
- Физички процеси у осветљеној ОСЋ се разликују у односу на направу у мраку.
- Постоји драстична разлика у односу на неорганске соларне ћелије у вредностима параметара идеалног једнодиодног модела што је последица различитих принципа рада ова два типа соларних ћелија.

3 Битни процеси у органским соларним ћелијама

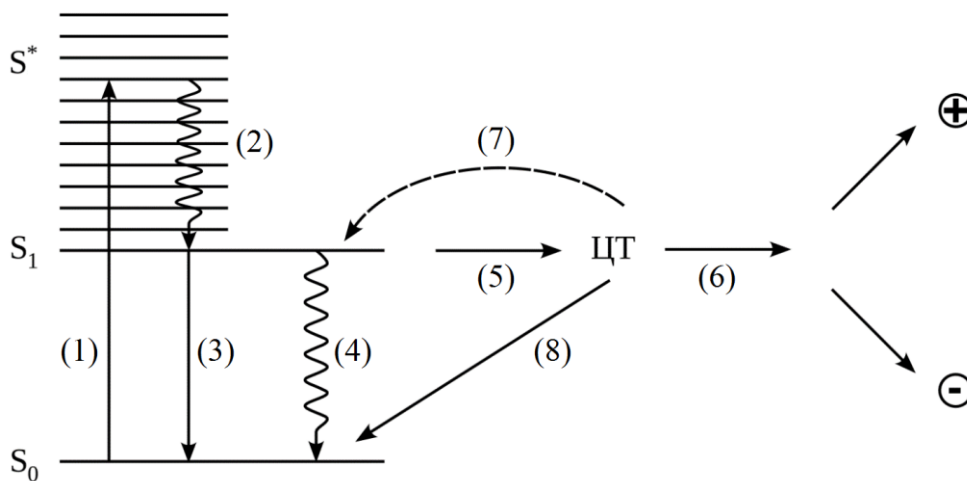
Рад сваке соларне ћелије, без обзира о којој технологији је реч, почива на четири основна процеса:

- фотогенерација;
- транспорт;
- рекомбинација;
- екстракција.

Познавање ових процеса неопходно је за описивање рада соларне ћелије. Код ОСЋ поменути процеси су и даље у фази истраживања и нису у потпуности расветљени. Ипак, у литератури се може наћи велики број теоријских и експерименталних резултата као и предложених модела који се баве овом тематиком који су систематизовани у оквиру овог поглавља.

3.1 Фотогенерација

Фотогенерација код ОСЋ представља процес који се дешава у више различитих фаза које су илустроване на слици 3.1. Апсорпција фотона доводи до формирања синглетног ексцитонског стања S^* (процес 1) које се релаксира (процес 2) у прво побуђено синглетно стање S_1 . Одатле су даље могуће три руте: нерадијативна релаксација на основни S_0 ниво (процес 3), радијативна релаксација која доприноси фотолуминисценцији (процес 4) и формирање ЦТ ексцитона (процес 5). Настало ЦТ стање може да дисосује на пар слободних наелектрисања (процес 6). Са друге стране оно може да се врати на S_1 (процес 7) или да нерадијативно пређе у S_0 (процес 8) [88].



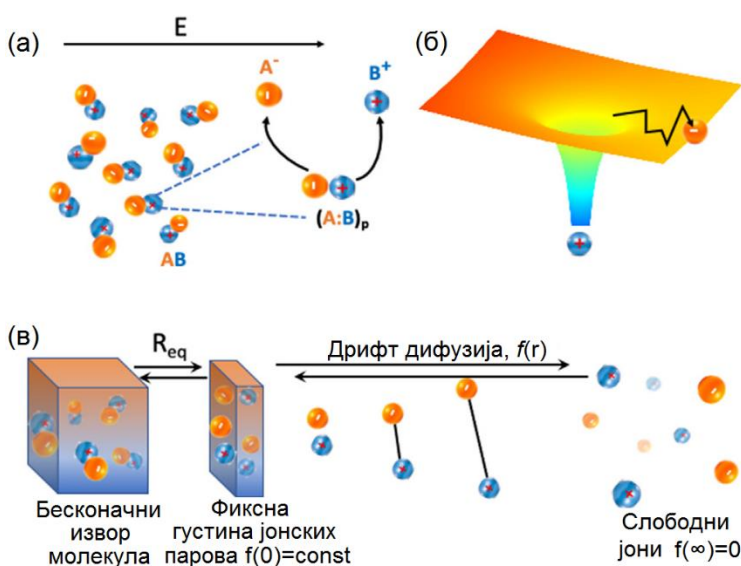
Слика 3.1. Шематски приказ процеса у ОСЋ [88].

У даљим разматрањима занимаће нас физика процеса 5 и 6 који синглетни ексцитон S_1 преводу у слободни пар наелектрисања. Природа ових процеса биће изложена у светлу три највише коришћене теорије:

- Онсагерове;
- Пол-Френкелове;
- Браунове.

Онсагерава теорија

Онсагерава теорија добила је име по норвешком научнику Ларсу Онсагеру, добитнику Нобелове награде за хемију. За описивање фотогенерације носилаца наелектрисања у органским материјалима битне су његове теорије дисоцијације јона у спољашњем електричном пољу које је објавио 1934. (О34) и 1938. (О38) године [89][90][91]. У првом раду из 1934. године јонски парови везани су Кулоновом силом и услед јаког спољашњег електричног поља долази до њиховог раздвајања. Овај рад претежно се бави утицајем спољашњег електричног поља на вероватноћу или брзину дисоцијације јонских парова као што је илустровано на слици 3.2. На слици 3.2а АВ означава молекулу у коме је заступљена јонска веза попут NaCl. Ови молекули се услед термичке енергије раздвајају у јонске парове (A:B)_p. Јони од којих је сачињен јонски пар крећу се дрефтом и дифузијом у укупном пољу које представља суму спољашњег електричног и интерног Кулоновог поља (слика 3.2б). Услед дрефта и дифузије долази до потпуног ослобађања јона (слика 3.2в) [89].



Слика 3.2. а) Мноштво молекула АВ који се спонтано раздвајају у јонске парове (A:B)_p. б) Тродимензиони приказ збира Кулоновог и спољњег електричног поља. в) Илустрација процеса раздвајања молекула на слободне јоне [89].

Теорија развијена у О34 је за висока поља. Онсагер ово образлаже чињеницом да при ниским електричним пољима неки други ефекти могу бити значајни. Код органских материјала неуређеност може бити један од таквих ефеката. Такође је важно напоменути да се О34 не бави са оптичком побудом, што је предмет О38 [89].

Као што је раније поменуто, полазећи од АВ молекула термички се генеришу (A:B)_p јонски парови. Да би било одређено колико парова се раставља на слободне јоне A⁺ и B⁻ пошло се од реакције (A:B)_p ⇌ A⁺ + B⁻. Проблем је решаван у 3D при чему су једине силе у систему интерно електрично поље (Кулонова привлачна сила) и примењено спољашње поље [89].

Горњи опис се може преточити у једначине:

$$\vec{E}_{tot} = -\vec{\nabla}\epsilon_{el} = E\hat{x} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}\hat{r} = E\hat{x} - \frac{k_B T}{q} \frac{r_c}{r^2}\hat{r} \quad (3.1)$$

$$\epsilon_{el}(r, \theta) = -Ercos(\theta) - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = -Ercos(\theta) - \frac{k_B T r_c}{q} \quad (3.2)$$

Овде је ϵ_{el} електрични потенцијал, E_{tot} укупно електрично поље, $E\hat{x}$ означава спољашње поље и $-\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$ је привлачно Кулоново поље. Вектор \hat{r} одређује растојање између јона, усмерен од позитивног према негативном јону, а θ је угао између вектора спољашњег поља $E\hat{x}$ и вектора \hat{r} . Величина r_c представља растојање на којем Кулонов потенцијал износи $\frac{k_B T}{q}$. Претпоставља се да парови (А:В)_p међусобно не интерагују што омогућава примену Болцманове статистике. Према овој слици јонски парови су класификовани према растојању r између јона, а њихова функција расподеле је $f(r; t)$. Да би одредио брзину дисоцијације (А:В)_p Онсагер је применио дрифт дифузиону једначину да израчуна вероватноћу да негативно наелектрисани јон превазиђе потенцијалну баријеру (слика 3.2б) [89].

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mu_{eff} \left\{ \nabla(\vec{E}_{tot}) - \frac{k_B T}{q} \nabla^2 f \right\} \quad (3.3)$$

μ_{eff} описује релативно кретање јона и представља збир појединачних покретљивости. Да би се решила једначина, потребно је дефинисати и граничне услове:

$$\begin{cases} (I) & f(r \rightarrow \infty, t) = 0 \\ (II) & e^{-\frac{r_c}{r}} f(r \rightarrow 0, t) = A_0 \end{cases} \quad (3.4)$$

Први гранични услов дефинише густину вероватноће $f(r \rightarrow \infty)$ и њиме се тврди да када се јони налазе на бесконачном растојању више нису везани тако да је број парова (А:В)_p једнак 0. Према другом граничном услову постоји минимално растојање r_{rec} такво да ако се јони налазе на мањем растојању од овога рекомбиноваће се у АВ. Самим тим је густина парова (А:В)_p константна при малим растојањима односно бесконачан извор (А:В)_p у $r=0$ фиксира њихову густину у $r=0^+$ [89].

Решавањем једначине (3.3) при граничним условима (3.4) добија се однос брзине дисоцијације r_d при дејству спољњег поља и брзине дисоцијације у одсуству поља [89]:

$$\frac{r_d(E)}{r_d(E=0)} = \frac{J_1(1iB)}{iB}; \quad B = \sqrt{\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B^2 T^2}} \quad (3.5)$$

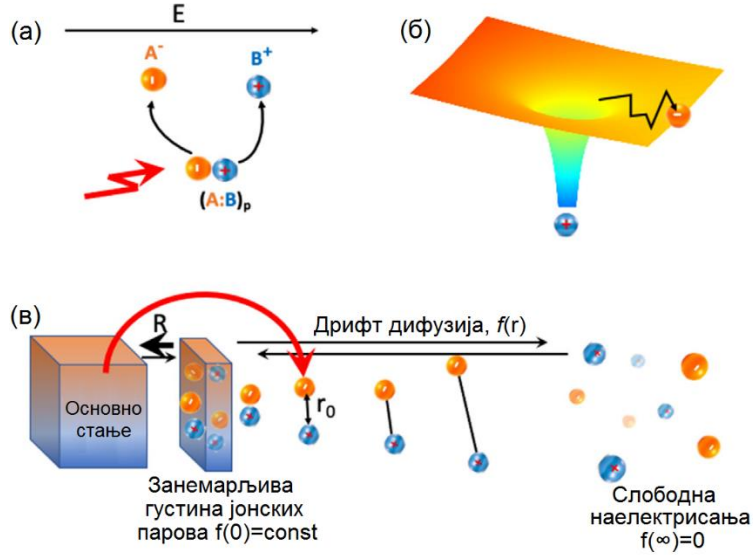
Овде је J_1 Беселова функција која се често апроксимира полиномном функцијом. Онсагер је користио функцију $J_1(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!(m+1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m+1}$ да би добио резултат:

$$\frac{r_d(E)}{r_d(E=0)} = 1 + \frac{1}{2}B^2 + O(B^4) = 1 + \frac{q^3 E}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B^2 T^2} + O\left(\left[\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B^2 T^2}\right]^2\right) \quad (3.6)$$

Применом овог модела својевремено је добијено добро поклапање експерименталних података са изложеним теоријским моделом [89].

Онсагеров модел О38

У Онсагеровој теорији из 1938., физичка слика изгледа слично као у О34, али се суштински веома разликује од ње. Основна разлика између О38 и О34 састоји се у томе што је у О38 додат екстерни извор јонизованих $(A:B)_p$ парова. Онсагер је разматрао радијациону јонизацију помоћу фотона који генеришу $(A:B)_p$ са иницијалним растојањем r_0 (слика 3.3). Јонизујући извор је узет као доминантан и претпостављено је да је равнотежна густина парова у координатном почетку занемарљива [89]. Интересантно је да јонизација у О38 може бити упоређена са ЦТ процесом код органских материјала.



Слика 3.3. а) Радијациона генерација јонских парова $(A:B)_p$ и њихово распадање на слободне јоне услед дифузије. б) Тродимензиони приказ збира Кулоновог и спољашњег електричног поља. в) Илустрација процеса раздвајања молекула на слободне јоне услед радијационе генерације [89].

Гранични услови који одговарају физичкој слици приказаној на слици 3.3 гласе:

$$\begin{cases} (I) & f(r \rightarrow \infty) = 0 \\ (II) & f(r \rightarrow 0) = 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

Динамика јонизованог $(A:B)_p$ пара након иницијалне јонизације и овде је описана дрифтом и дифузијом. Потенцијал је поново сума интерног Кулоновог потенцијала и спољашњег електричног поља. Уместо одређивања функције расподеле $f(r)$ Онсагер је у свом раду рачунао ефикасност дисоцијације η_d при граничним условима:

$$\begin{cases} (I) & \bar{\eta}_d(r \rightarrow \infty) = 1 \\ (II) & \bar{\eta}_d(r \rightarrow 0) = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Једначина која дефинише η_d до које је Онсагер дошао има облик:

$$\nabla \left(e^{-\frac{q\epsilon_{el}}{k_B T} \bar{\eta}_r(\vec{r})} \right) = 0 \quad (3.9)$$

Где ϵ_{el} има значење као у О34. Предложено решење једначине (3.9) је:

$$\bar{\eta}_{d,038}(r_0, \theta, E) = e^{-\frac{qEr_0}{2k_B T}(\cos\theta+1)} \int_{r_c/r_0}^{\infty} J_0 \left[\sqrt{-\frac{2qE}{k_B T}sr(1+\cos\theta)} \right] e^{-s} ds \quad (3.10)$$

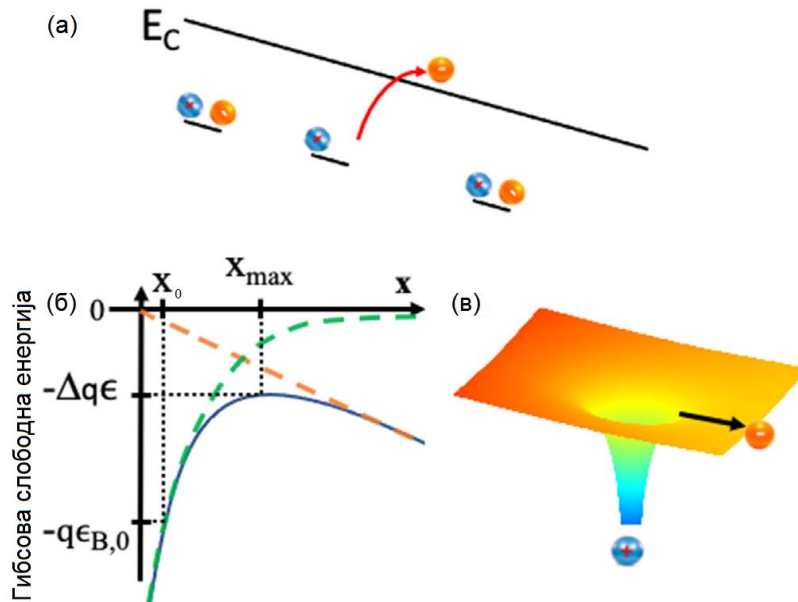
за које се може показати да је еквивалентно изразу:

$$\bar{\eta}_d(r) = 1 - e^{-\frac{qEr}{2k_B T}(\cos\theta+1)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \left(-\frac{qE}{2k_B T}\right)^m \times (1 + \cos\theta)^m r^m \left(1 - e^{-\frac{r_c}{r}} \sum_{n=0}^m \frac{r_c^n}{r^n n!}\right) \quad (3.11)$$

У једнакости (3.11) r_0 је замењено са r јер растојање r не мора бити иницијално већ произвољно растојање [89]. Величина η_d даје одговор на питање ако је јонизовани пар (A:B)_p избегао рекомбинацију и достигао растојање r које су његове шансе да буде растављен на слободне носиоце наелектрисања ако има бесконачно време на располагању [89].

Френкелов модел 1938 (Ф38)

У исто време када је Онсагер предложио своју теорију, Френкел је објавио модел утицаја спољашњег електричног поља на јонизацију и појаве пробоја у „изолаторима и електронским полупроводницима” (Ф38) [89][92]. Ова теорија је позната као Пол-Френкелов модел. Френкел је разматрао донорски центар захвата и извео утицај спољашњег електричног поља на ослобађање електрона и јонизовање донора (слика 3.4).



Слика 3.4. а) Илустрација јонизације центра захвата услед спољашњег електричног поља. б) профил резултујућег потенцијала (плава пуна линија) који је збир спољашњег поља (наранџаста испрекидана линија) и Кулоновог потенцијала (зелена испрекидана линија) в) 3D приказ резултујућег потенцијала [89].

Енергетски ниво центра захвата је узет као почетна потенцијална енергија електрон-донор пара ($-q\epsilon_{B,0}$). За дубоки центар захвата ово је еквивалентно избору иницијалног растојања r_0 . На слици 3.4б приказан је изглед потенцијала без присуства спољашњег поља (зелена испрекидана линија) као и када је спољашње поље присутно (плава, пуна линија). Електрон-донор пар се сматра растављеним када је растојање веће од x_{max} које одговара максимуму потенцијала. Максимум потенцијала одговара тачкама [89]:

$$\begin{cases} x_{max} = \sqrt{\frac{k_B T r_c}{q E}} = \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r E}} \\ q\Delta\epsilon = 2\sqrt{qk_B T E r_c} = \sqrt{\frac{q^3 E}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \end{cases} \quad (3.12)$$

Применом једначине (3.12) може се израчунати однос концентрације слободних наелектрисања када је спољашње поље присутно и концентрације у одсуству поља:

$$\frac{n_{free}(E)}{n_{free}(E=0)} = \frac{n_{trap} e^{\frac{\epsilon_{B,0}-\Delta\epsilon}{k_B T/q}}}{n_{trap} e^{-\frac{\epsilon_{B,0}}{k_B T/q}}} = e^{\frac{\Delta\epsilon}{k_B T/q}} \quad (3.13)$$

У следећем кораку однос концентрација наелектрисања изједначен је са односом одговарајућих проводности:

$$\frac{\sigma(E)}{\sigma(E=0)} = \frac{n_{free}(E)}{n_{free}(E=0)} \quad (3.14)$$

Физички сценарио је сличан као у О34 уз две битне разлике. Прва разлика је та да је Ф38 1D модел док је О34 3D модел. Друга разлика огледа се у томе што се у Ф38 дисоцијација одвија у једном скоку преко потенцијалног максимума док је у О34 овај процес из више корака који укључује дрифт и дифузију [89].

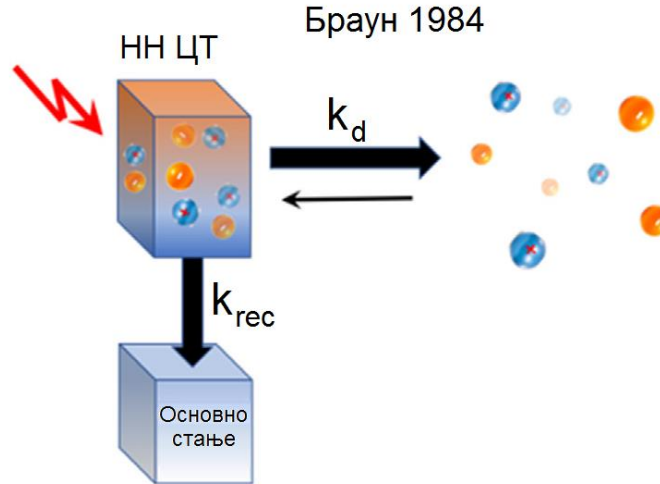
Браунов модел 1984 (Б84)

Чарлс Л. Браун је био један од пионира који је покушао да моделује дисоцијацију у органским материјалима који садрже доноре и акцепторе. Његов рад [93] (Б84) је такође познат као Онсагер–Браун модел. У свом раду, Браун се укратко осврнуо на претходне радове који су се односили на органске материјале. Претходни радови су се базирали на изменама О38, али Браун је одлучио да користи О34. Пошто се О34 бави другачијом физичком сликом, његова употреба може озбиљно да угрози валидност Брауновог рада [89].

Физичка слика коју разматра Б84 (слика 3.5а) је да светлостна побуда генерише ЦТ ексцитон преносом наелектрисања на најближег суседа (НН). Овај ЦТ ексцитон може се или рекомбиновати (k_{rec}) у основно стање или се раздвојити на слободна наелектрисања. Дакле, ефикасност дисоцијације (η_d) се може изразити као:

$$\eta_d = \frac{k_d}{k_d + k_{rec}} \quad (3.15)$$

Пошто је дефинисао $k_{rec}=1/\tau_{rec}$, главни изазов је био пронаћи израз за k_d . Браун је одлучио да искористи ОЗ4 и да користи Онсагерову брзину дисоцијације зависну од електричног поља описану једначинама (3.5) и (3.6).



Слика 3.5. Шематски опис физичке слике Брауновог модела. Светлосна побуда генерише ексцитон за пренос наелектрисања најближег суседа (НН). Овај ЦТ може или да се рекомбинује (k_{rec}) у основно стање или раздвоји (k_d) на слободна наелектрисања [89].

Како се ОЗ4 углавном бави зависношћу од поља, тј. $r_d(E)/r_d(E=0)$, следећи корак је био проналажење израза за $r_d(E=0)$. Посматрајући физичку слику ОЗ4 представљену на слици 3.2(в), можемо објаснити Брауново резоновање на следећи начин. Прво, слика одговара стационарном стању где је рекомбинација слободних носилаца наелектрисања уравнотежена са дисоцијацијом ЦТ стања. Друго, рекомбинација, будући да је ограничена транспортом, има брзину $R_L = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (\mu_n + \mu_p) n p$ (Ланжевендова рекомбинација). Треће, у равнотежи ($E=0$), густина наелектрисања у односу на густину ЦТ стања је одређена енергијом везе ЦТ стања [89],

$$\phi_B = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_B} \quad (3.16)$$

где је $q\phi_B$ енергија везивања. Горе наведене претпоставке доводе до

$$k_d(0) = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (\mu_n + \mu_p) A e^{-\frac{\phi_B}{k_B T/q}} \quad (3.17)$$

а коначни израз је:

$$k_d = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (\mu_n + \mu_p) A e^{-\frac{\phi_B}{k_B T/q}} \frac{r_{dO34}(E)}{r_{dO34}(E=0)} \quad (3.18)$$

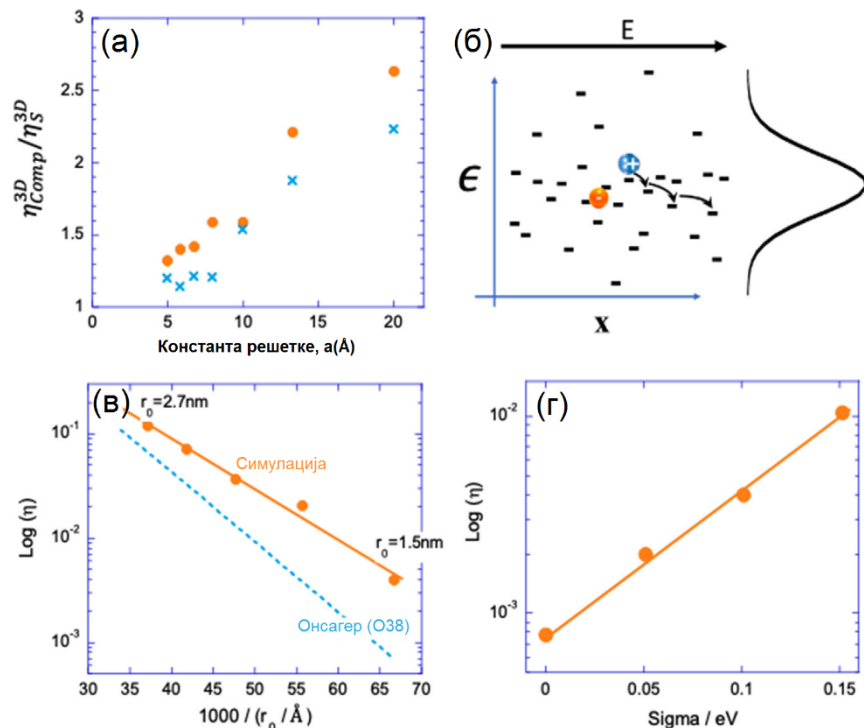
Једначина (3.18) се у великој мери користи у органској електроници због своје једноставности и чињенице да се чини да добро описује значајан део експерименталних података. Обзиром да Б84 коришћењем ОЗ4 решава физичку слику ОЗ8 модела ово чини да извођење није ни физички ни математички регуларно [89].

На пример, на слици 3.2(в) примећујемо да ЦТ стања на овој слици имају фиксну густину. Коришћење решења развијеног за фиксну густину за процену смањења те (фиксне) густине је, строго говорећи, погрешно. Алтернативно, Б84 може бити добра апроксимација само при ниској ефикасности дисоцијације. Заиста, Војчик и Тачија [89][94] упоређивали су Б84 са проширеним О38 моделом и утврдили да је Б84 добра апроксимација само при електричним пољима испод 10^5V/cm . Занимљиво, Онсагер је сугерисао да при ниским електричним пољима (испод 10^4V/cm), његов модел можда неће обухватити целокупну хемијско-физичку слику у вези са процесом дисоцијације [89].

Озбиљнији проблем је са модерним органским фотонапонским материјалима. Ефикасност дисоцијације премашила је 10% пре више од деценију и приближава се 100%, чиме теорија Б84 постаје упитна. Код данашњих материјала молекулски размак је 1nm, а до дисоцијације долази унутар 10nm, што захтева употребу дискретних модела [89].

Дискретни модели

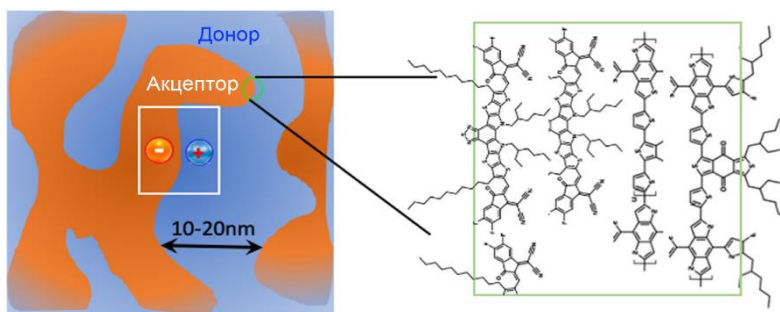
Иако је О38, са побољшањима, најбоља опција међу моделима које смо већ изложили, ниједан није узео у обзир анизотропне и неуређене средине. У низу радова почев од 1980. Баслер и сарадници [95]-[97] и Шер и Рацковски [98][99] аргументовали су да молекуларна природа органских полупроводника захтева дискретан приступ за описивање дисоцијације ексцитона [89]. У низу радова, Баслер и сарадници представили су разне аспекте физичке слике релевантне за молекуларне (органске) чврсте материјале. Први од аспеката који су разматрани је увођење дискретних кристалних домена и испитивање анизотропије [98], а касније је уведена и неуређеност електронских стања [100]. Кинетичке Монте-Карло симулације коришћене су за прорачуне. При симулацијама разматране су удаљености између кристалних елемената од 0.5nm до 2nm што је имплицирало да је процес ослобађања носилаца наелектрисања процес који се одвија из више корака. Из тог разлога Баслер је сматрао да Ф38 модел није адекватан за аморфне чврсте материјале. Што је почетно растојање између наелектрисања мање несавршеност Ф38 приступа више долази до изражаја [98]. Албрехт је анализирао неуређеност код конјугованих полимера [99]. Претпоставио је Гаусову расподелу дискретних енергетских стања (слика 3.7б). Релаксација енергије унутар Гаусове густине стања подразумева и транспорт у простору. На слици 3.7в приказано је поређење ефикасности дисоцијације према Онсагеровој 3D теорији и применом дискретног модела. Ефикасност дисоцијације је зависна од параметра неуређености σ што је приказано на слици 3.7г. Са слике се види да дисоцијација постаје све значајнија са порастом параметра неуређености [89].



Слика 3.6. а) Однос ефикасности дисоцијације (η) дискретног и континуалног аналитичког модела у функцији константе решетке (тачке – величина узорка је 40\AA , иксеви – величина узорка је $5r_0$). б) Шематски опис физичке слике коју је разматрао Албрехт. в) Зависност η од r_0 . Испрекидана линија је предвиђање 3D Онсагерове теорије. г) Ефекат параметра неуређености (σ) на ефикасност дисоцијације (η) [89].

Један од првих дискретних модела дисоцијације наелектрисаних честица предложили су Шер и Рацковски [95]. Нумерички прорачун омогућава избор различитих материјала, морфолошких карактеристика и прати енергетску еволуцију наелектрисаних честица у времену и простору. Модел је веома разноврстан и омогућава додавање центара захвата, неуређености, различитих геометрија итд. Прати се кретање једне наелектрисане честице док друга има фиксну позицију [89].

Претходно изложени модели баве се и добро описују ексцитонску дисоцијацију у чистом материјалу. Међутим, обзиром на појаву БХЈ ОСЋ, модели настали 2000-тих фокусирају се на Д/А спој (слика 3.7) [89].



Слика 3.7. Приказ АО БХЈ уређаја са белим квадратом који означава скалу од 10nm . Увећани сегмент представља шематски приказ дискретне природе молекулског интерфејса [89].

Димензије Д/А споја су 1-2nm (бели квадрат на слици 3.8) [89]. Како је величина сегмента једног материјала у смеси око 10-20nm (слика 3.7) ово за последицу има да су феномени на споју и они у сегментима чистог материјала уско повезани [89]. Дисоцијација ексцитона на Д/А споју не остварује се кроз један механизам већ је последица више различитих процеса.

Модел Аркипова [101] из 2003 године не ослања се ни на један од радова из 1900-тих година (О34, О38, Ф38 и Б84). Овај модел комбинује два запажања. Прво је да Кулонова привлачна сила формира потенцијалну јаму за наелектрисање које је локализовано на једном конјугованом сегменту. Друго је да постоји ЦТ ексцитон у основном стању на Д/А споју (интерфејсни дипол) и да он мења потенцијал у коме се налази наелектрисана честица у толикој мери да се дисоцијација ексцитона (ослобађање наелектрисања) ефикасно одвија и у одсуству екстерног електричног поља [89]. Више о овом моделу може се наћи у референцама [89] и [101].

Барановски је 2008. године објавио самосагласни дискретни модел за дисоцијацију ексцитона [102]. Овај модел је модерна допуњена верзија 1D О38 модела. Модел је даље проширен идејама из Аркиповљевог модела [101] чиме је настао Аркипов-Барановски модел [89][103] који представља самосагласни квантитативни модел ЦТ ексцитонске дисоцијације у присуству Кулонове потенцијалне јаме. Модел разматра случајеве дисоцијације локализованих (као у фулерену) и делокализованих (као на полимер:полимер споју) дипола.

Неопходно је поред разматрања “хладних” ексцитона (ексцитони у основном стању) узети у обзир и такозване “вруће” ексцитоне. Ако се ексцитон налази у вишем побуђеном стању он се сматра “врућим”. Ови ексцитони поседују вишак енергије који може да буде задобијен на различите начине. “Врући” ексцитони могу да дисосују пре него што се релаксирају у основно стање тј. вишак енергије може бити искоришћен за дисоцијацију.

Још једна величина коју не треба изгубити из вида при разматрању комплексних система који имају велики број степени слободе јесте ентропија. Енергија која је била посматрана у свим наведеним моделима је унутрашња енергија (U) која је само једна компонента Гибсове слободне енергије (G). Друга компонента је температура помножена са ентропијом (TS) тј. $G=U-TS$. Ипак, неки од модела укључују ефекте који су последица ентропије (Баслер и сарадници [95]-[97] и Шер и Рацковски [98][100]). Утицај ентропије детаљно је изложен у раду Лираза и Теслера [89].

3.2 Транспорт

Покретљивост носилаца наелектрисања је један од кључних параметара који одређује ефикасност органских електронских уређаја као што су диоде које емитују светлост, ОСЋ, и транзистори са ефектом поља [12]. Брзина дрифта носилаца под дејством електричног поља одређена је производом покретљивости и јачине електричног поља. Самим тим покретљивост је мера тога колико се брзо носиоци наелектрисања крећу у полупроводнику.

Неоргански полупроводници су високо уређени материјали са периодичном решетком код којих су наелектрисања делокализована. Дужина средњег слободног пута носилаца је велика у овим материјалима и ограничена расејањем носилаца наелектрисања на фононима [12]. Као резултат, покретљивост носилаца наелектрисања у неорганским полупроводницима опада са порастом температуре. Насупрот томе, транспорт носилаца наелектрисања у органским полупроводницима је термички активан тј. покретљивост расте са порастом температуре. Иако у проводним полимерима постоји делокализација наелектрисања она се остварује у једној димензији дуж полимерског ланца. Поред тога, конјугација ланца је испрекидана на многим местима услед торзије, нечистоћа, хемијских дефеката и прегиба [12]. Резултат је структура која се састоји од конјугованих полимерских сегмената различите дужине на којима су наелектрисања локализована и треба да 'прескачу' на друге конјуговане сегменте да би се кретала. Због тога, покретљивост у

органичким полупроводницима је неколико редова величине мања него у неорганичким полупроводницима [12]. Такође, локализована стања у органичком полупроводницима подлежу просторној и енергетској неуређености. Скокови носилаца наелектрисања на виша енергетска стања могу се реализовати уз помоћ фонона што доводи до јаке температурне зависности покретљивости. Резултујућа покретљивост која се мери помоћу, на пример, направа са једним типом носилаца, потиче од збира многих микроскопских скокова [12].

Мерењем времена прелета носилаца и мерењима струје ограничене просторним наелектрисањем у направама са једним типом носилаца закључено је да се покретљивост носилаца наелектрисања повећава са порастом електричног поља. Утврђено је да зависност покретљивости од електричног поља има облик продужене експоненцијалне (енг. *stretched exponential*) функције која је описана Пол-Френкеловом релацијом [12]. За зависност од температуре утврђено је да се понаша у складу са Аренијусовом зависношћу. Комбинација ове зависности са Пол-Френкеловом релацијом доводи до следеће емпиријске једначине за покретљивост носилаца наелектрисања:

$$\mu(T, E) = \mu_0^* e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} e^{\gamma \sqrt{E}} \quad (3.19)$$

где је μ_0^* покретљивост у одсуству електричног поља и при бесконачној вредности температуре ($\mu(E = 0, T \rightarrow \infty)$), Δ енергија активације, k_B Болцманова константа, T апсолутна температура, E електрично поље, а γ параметар активације поља. Једначина (3.19) користи се да опише транспорт наелектрисања у различитим молекуларно допираним полимерима, међутим, недостаје јој одговарајуће теоријско утемељење [12]. Порекло продужене експоненцијалне функције у Пол-Френкеловој теорији лежи у опису како се Кулонов потенцијал у околини наелектрисаног локализованог стања модификује у присуству електричног поља. Да би се објаснио транспорт наелектрисања у органичким полупроводницима тако да буде у складу са Пол-Френкеловом теоријом било би потребно да свако стање буде еквивалентно замци која је неутрална када је попуњена носиоцем наелектрисања, а наелектрисана након његовог ослобађања, што би довело до нереално велике густине замки [12].

Као што је горе наведено, не само у конјугованим полимерима већ и у већини органичких полупроводника наелектрисања су локализована због великог степена неуређености. Иако је наелектрисање делокализовано дуж одређеног конјугованог сегмента, ови сегменти су ограничене дужине. Отуда се кретање наелектрисања у материјалу одвија скоковима са једног сегмента на други [12]. Ова врста транспорта наелектрисања се назива скакутање (енг. *Hopping*) и представља фононски стимулисано тунеловање из једног транспортног стања у друго [12]. Апсорбовањем фонона, носилац наелектрисања може добити довољно енергије за скок. Последишно, покретљивост носиоца наелектрисања расте са порастом температуре. Многи модели скакутања засновани су на брзини скакутања коју су предложили Милер и Абрахамс [12]. У њиховом моделу брзина скакутања носилаца наелектрисања из стања i у незаузето стање j (W_{ij}), зависи од растојања у простору (R_{ij}) и енергетске разлике између стања ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_j - \varepsilon_i$) и рачуна се као [12]:

$$W_{ij} = \nu_0 e^{-2\alpha R_{ij}} \begin{cases} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}} & \Delta\varepsilon > 0 \\ 1 & \Delta\varepsilon \leq 0 \end{cases} \quad (3.20)$$

где је ν_0 фреквенција покушаја скока, α^{-1} је параметар ефективног преклапања, k_B је Болцманова константа, а T је апсолутна температура. Први експоненцијални члан са десне стране представља вероватноћу тунеловања, који указује на експоненцијално смањење брзине скакутања са повећањем растојања R_{ij} [12]. Други експоненцијални члан представља густину фонона. Уколико је незаузето стање мање енергије, онда овај члан има вредност 1, иначе је скок термички

активиран. У пионирском раду Баслера, модел транспорта наелектрисања за неуређене органске системе базиран је на скакутању у присуству просторне и енергетске неуређености [12]. Претпоставља се да брзина скакутања прати једначину (3.20). Да би се урачунало статистичко ширење ХОМО и ЛУМО нивоа услед неуређености претпостављена је њихова Гаусовска густина стања. Апроксимација Гаусовске густине стања, међутим, није произвољна. Поткрепљена је Гаусовским обликом оптичког спектра електронских прелаза [12]. Транспорт се у таквом систему не може прорачунати аналитички и због тога се користе Монте Карло симулације. Брзине прелаза између места скока (енг. *hopping site*) дате су Милер-Абрахамсовим моделом [12]. Надаље, претпостављено је да не само да енергетски нивои који одговарају местима скока, а то су ХОМО за транспорт шупљина и ЛУМО за транспорт електрона, испољавају Гаусовску расподелу енергије већ и удаљеност или оријентација између места скокова показују ширење односно одговарајућу расподелу. Предложена зависност покретљивости на основу ових претпоставки и Монте-Карло прорачуна је данас широко позната као модел Гаусовског поремећаја (ГДМ) [12]:

$$\mu_{GDM}(T, E) = \mu_0^* e^{-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2 + c_1(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}} \quad (3.21)$$

где је $\hat{\sigma} \equiv \frac{\sigma}{k_B T}$, у коме σ означава енергетску неуређеност, Σ је параметар који описује ван-дијагонални поремећај и C_1 је емпиријска константа која зависи од удаљености између места скакања. ГДМ показује $\ln(\mu) \sim 1/T^2$ зависност што је у супротности са једначином (3.19) [12]. Међутим, у температурном опсегу у којем се обично врше мерења тешко је експериментално уочити разлику између $1/T$ и $1/T^2$. У оквиру ГДМ, зависност покретљивости од електричног поља дата једначином (3.19) је репродукована само у ограниченом опсегу јачина електричног поља, док је у експериментима оваква зависност од електричног поља уочена у много ширем опсегу јачина поља [12].

Направљено је побољшање овог модела које узима у обзир просторну корелацију између енергија суседних стања. На пример, присуство дипола у органском полупроводнику утиче на расподелу енергија коју носилац наелектрисања “види”. Као резултат тога, енергија места скока није више потпуно насумична унутар Гаусове расподеле, већ је у корелацији са енергијама суседних стања. Ово је резултовало такозваним моделом корелисаног поремећаја (ЦДМ). У овом моделу, продужена експоненцијална зависност од поља је проширена на ниже вредности електричног поља [12]:

$$\mu_{CDM}(T, E) = \mu_0^* e^{-\left(\frac{3}{5}\hat{\sigma}\right)^2 + 0.78(\hat{\sigma}^{3/2} - 2)\sqrt{\frac{qaE}{\sigma}}} \quad (3.22)$$

где је q елементарно наелектрисање и a растојање између места скока.

Док је зависност покретљивости од електричног поља темељно истражена, много касније је уочено да на покретљивост утиче додатни фактор: концентрација носилаца наелектрисања. Ову зависност било је тешко одредити из диодних мерења, јер је код диода повећање електричног поља праћено истовременим повећањем концентрације носилаца наелектрисања. Кључ за раздвајање зависности покретљивости од концентрације и електричног поља био је у комбиновању диодног мерења и мерења транзистором са ефектом поља (ФЕТ) [12]. У ФЕТ-овима електрично поље између сорса и дрејна је много мање од оног у диодама, док је концентрација носилаца наелектрисања у проводном каналу знатно већа него што се обично постиже код диода [12]. Покретљивости измерене у ФЕТ-овима су неколико редова величине већа него оне измерене у диодама. Поред тога, генерално је примећена зависност покретљивости од напона на гејту. Пошто је концентрација носилаца наелектрисања у каналу контролисана напонам гејта, зависност покретљивости од гејт-напона може се објаснити зависношћу покретљивости од концентрације носилаца наелектрисања. Објашњење за овакву зависност је попуњавање дубоких стања. У

оквиру модела скакутања, транспорт наелектрисања се одиграва на “репу” функције густине стања у коме је мали број места доступан за скакање када је концентрација носилаца наелектрисања мала. Када се концентрација носилаца наелектрисања повећава, све више места постаје доступно за скакање, што се заузврат огледа у већој покретљивости [12].

Висенберг и Матерс су добили аналитички израз за зависност покретљивости од концентрације на основу скакања променљивог домета у експоненцијалној густини стања. Резултујућа зависност од концентрације има облик [12]:

$$\mu(p) = \frac{\sigma_0}{q} \left(\frac{(T_0/T)^4 \sin(\pi T/T_0)}{(2\alpha)^3 B_c} \right)^{T_0/T} p^{T_0/T-1} \quad (3.23)$$

где је σ_0 фактор за проводљивост, α^{-1} је параметар ефективног преклапања таласних функција између локализованих стања, B_c критични број за почетак перколације који је једнак 2.8 за 3D системе и T_0 карактеристична температура која описује опадање експоненцијалне функције густине расподеле. Узимајући у обзир покретљивост зависну од концентрације, може се показати да је разлика између покретљивости у диодама и ФЕТ-овима директан резултат разлике у типичним концентрацијама носилаца наелектрисања [12]. Штавише, показано је да је на собној температури зависност покретљивости од густине носилаца наелектрисања доминантна у односу на зависност покретљивости од електричног поља [12]. Доказивањем да покретљивост зависи и од електричног поља и од густине носилаца наелектрисања, такође је постало јасно и да покретљивост није у потпуности својство материјала, већ донекле зависи и од архитектуре уређаја и услова мерења [12].

Тек недавно, пун опис покретљивости који узима у обзир зависности и од поља и од концентрације носилаца наелектрисања дали су Пасвер и сарадници у облику проширеног модела Гаусовског поремећаја (ЕГДМ) [12]. У овом изразу зависности покретљивости од електричног поља и концентрације носилаца наелектрисања урачунате су у функције побољшања за поље и густину [12].

$$\begin{aligned} \mu_{EGDM}(T, p, E) &= \mu_0^* c_1 e^{-c_2 \hat{\sigma}^2} f(T, E) g(T, p) \\ f(T, E) &= e^{0.44(\hat{\sigma}^{3/2} - 2.2)} \left(\sqrt{1 + 0.8 \left(\frac{q a E}{\sigma} \right)^2} - 1 \right) \\ g(T, p) &= e^{\frac{1}{2}(\hat{\sigma}^2 - \sigma)(2 p a^3)^\delta} \\ \delta &= 2 \frac{\ln(\hat{\sigma}^2 - \sigma) - \ln(\ln(4))}{\hat{\sigma}^2} \end{aligned} \quad (3.24)$$

где је $c_1 = 1.8 \times 10^{-9}$ и $c_2 = 0.42$ [12]. Треба напоменути да модели покретљивости која описују зависност покретљивости од концентрације носилаца наелектрисања претпостављају другачији облик густине стања. Висенберг-Матерсова једначина је добијена за експоненцијалну густину стања, док је ЕГДМ заснован на Гаусовом облику густине стања [12]. Основна разлика између експоненцијалне густине стања и Гаусовог облика густине стања је, да док се у првом случају средња енергија носилаца наелектрисања који скачу релаксира на $-\infty$, у другом случају се релаксира на $-\sigma^2/k_B T$ [12]. Приликом промене примењеног напона само је мали део густине стања попуњен. Сходно томе, сегмент Гаусијана који се пуни током промене напона може се апроксимирати експоненцијалном функцијом. Међутим, може бити тачно и обрнуто. Постоји само неколико извештаја о експерименталним мерењима облика густине стања у органским

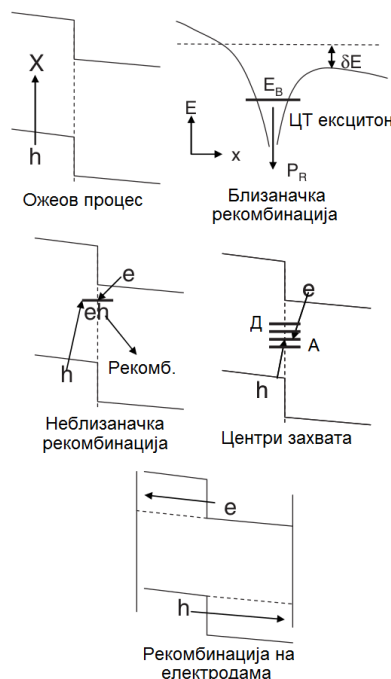
полупроводницима. Хулеа и сарадници су измерили комплексну густину стања у РРV-у која се састоји од Гаусовског језгра, и репа који садржи карактеристике и Гаусове као и експоненцијалне расподеле, док су Тал и сарадници нашли експоненцијални реп густине стања малог органског молекула α -NPD [12]. Коначно, рачунарским прорачунима предвиђено је да је реп густине стања РЗНТ експоненцијални, а не Гаусов. Различити модели покретљивости који се користе за описивање транспорта наелектрисања у органским полупроводницима јако зависе од претпостављеног облика густине стања. Стварни облик густине стања је стога главни извор непоузданости [12].

3.3 Рекомбинација

Бројни радови су написани на тему процеса унутар БХЈ ОСЋ, међутим постоји јако пуно неслагања у вези рекомбинације и механизма екстракције наелектрисања[104][105]. Рекомбинација је процес супротан генерацији у коме долази до ишчезавања парова електрон шупљина[106]. У ОСЋ, за разлику од неорганичних соларних ћелија, постоји већи број механизма рекомбинације као што су:

- а) Рекомбинација ексцитона пре него што дође до Д/А споја;
- б) Близаначка рекомбинација ЦТ ексцитона;
- в) Неблизаначка рекомбинација ЦТ ексцитона;
- г) Рекомбинација кроз центре захвата на Д/А споју;
- д) Рекомбинација на електродама.

Наведени рекомбинациони процеси графички су представљени на слици 3.8.



Слика 3.8. Типови рекомбинације у ОСЋ [104].

Кратко објашњење сваког од наведених процеса дато је у наставку текста.

- а) Рекомбинација ексцитона пре него што дође до Д/А споја. Френкелови ексцитони који се стварају у полимеру услед апсорпције фотона могу се рекомбиновати са шупљином помоћу Ожеовог процеса и на сличан начин ексцитони у РСВМ-у могу да се рекомбинују са електроном.

Ово су механизми бимолекуларне рекомбинације пошто брзина рекомбинације зависи од производа концентрације ексцитона и носилаца наелектрисања, при чему су обе концентрације пропорционалне брзини генерације [104].

б) Близаначка рекомбинација ЦТ ексцитона. Када Френкелов ексцитон доспе до Д/А споја, дели се на електрон у РСВМ и шупљину у полимеру, за које се претпоставља да формирају везани близаначки пар електрон-шупљина (ЦТ ексцитон). Унутрашње електрично поље унутар ћелије смањује баријеру за раздвајање електрона и шупљине и тако се колекција наелектрисања повећава са инверзном поларизацијом. Ово је механизам мономолекуларне рекомбинације и представља механизам који се најчешће примењује да би се објаснио одзив фотострује [104].

в) Неблизаначка рекомбинација ЦТ ексцитона. Ако се електрон и шупљина раздвоје на Д/А споју, постоји вероватноћа да се слободни електрон и слободна шупљина састану на споју и рекомбинују као ЦТ ексцитон, са носиоцима на супротним странама споја. Ово је бимолекуларни механизам. Разлика у кинетици рекомбинације настаје зато што близаначки пар потиче од једног почетног ексцитона, а неблизаначки пар настаје из два различита ексцитона [104].

г) Рекомбинација кроз центре захвата на Д/А споју. Овај механизам претпоставља да постоје стања дефеката или нечистоћа у енергетском процепу споја, а која су и физички на споју или близу њега и која могу да заробе електроне и шупљине чиме доводе до рекомбинације. Ова стања могу се налазити у уској енергетској зони или широко расподељена унутар процепа. Рекомбинација има мономолекуларну кинетику, уколико је густина стања центара захвата већа од густине носилаца наелектрисања [104].

д) Рекомбинација на електродама. Слободни носиоци могу да дифундују супротно од смера унутрашњег електричног поља због чега се могу рекомбиновати на металним контактима. За овај механизам је познато да је значајан када се носиоци стварају веома близу контаката и када је дужина дифузије већа од дужине дрефта [104]. Међутим, у ОСЋ носиоци се стварају у близини унутрашњег хетеро споја, а рекомбинација услед дифузије на Д/А споју је укључена у механизме б) и в) [104].

Неблизаначка рекомбинација ЦТ ексцитона се сматра доминантним процесом у проводним полимерима [12]. Овај тип рекомбинације је бимолекуларан и Ланжевеновог типа у недопираним материјалима. Ланжевенов коефицијент бимолекуларне рекомбинације дат је као [12]:

$$\gamma_L = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) \quad (3.25)$$

где су μ_n и μ_p покретљивости електрона и шупљина, респективно. Брзина бимолекуларне Ланжевинове рекомбинације онда износи:

$$R_L = \gamma_L (np - n_i^2) \quad (3.26)$$

где је $n(p)$ густина слободних електрона (шупљина) и n_i је сопствена густина носилаца. Ланжевенов тип рекомбинације је карактеристичан за материјале у којима је средња дужина слободног пута носилаца наелектрисања мања од критичног растојања $r_c = q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T$, где је q елементарно наелектрисање, ϵ_0 и ϵ_r пермитивност вакуума и диелектрична константа средине, респективно, а T је апсолутна температура, при којој је Кулонова енергија везе између електрона и шупљине једнака $k_B T$. Као што је наведено изнад транспорт наелектрисања у органским

полупроводницима има природу скакања, са типичним растојањем скакања од 1 nm до 2 nm, док r_c износи 18.5 nm при $T=300K$ за $\epsilon_r=3$ [12]. Дакле, испољавање Ланжевенове рекомбинације у органским полупроводницима се очекује. Заиста, на први поглед, како је и примећено у MDMO-PPV:PCBM соларним ћелијама, рекомбинација је еквивалентна не-близначкој рекомбинацији Ланжевеновог типа [12].

Међутим, у БХЈ соларној ћелији наелектрисања се могу рекомбиновати само на граници између донора и акцептора. Дакле, коефицијент рекомбинације γ не мора бити једнак израчунатом Ланжевеновом коефицијенту γ_L и често има вредност мању од њега. Ако се узме у обзир да се у соларној ћелији ствара једнака количина електрона (n) и шупљина (p) $p=n$ рекомбинација носилаца наелектрисања прати модификовани (редуковани) Ланжевенов модел према једначини [12]:

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma(n)n^2 = -\xi \frac{q(\mu_n + \mu_p)}{\epsilon_0 \epsilon_r} n^{\lambda+1} \quad (3.27)$$

у којој је γ коефицијент рекомбинације, n је концентрација носилаца наелектрисања, ξ је фактор редуције, q је елементарно наелектрисање, а $\lambda+1$ је укупан ред рекомбинације. Брзина рекомбинације γ разликује се од традиционалне Ланжевенове брзине на два начина. Прво, константа брзине није независна од густине носилаца наелектрисања. Укупан ред рекомбинације се повећава на $\lambda+1$, у поређењу са једноставним Ланжевеновим рекомбинационим механизмом између две честице [12]. Виши ред може имати два порекла. С једне стране Јушка [107] и сарадници су показали да када је транспорт наелектрисања ограничен на две димензије, ред процеса рекомбинације повећава се на 2.5. Међутим, друге студије су показале да ред не-близначке рекомбинације јако зависи од услова фабрикације и такође зависи од коришћених донорских полимера [12]. Поред тога, ред укупне рекомбинације расте са смањењем температуре што је показано температурно зависним (ТА) мерењима [12]. Ово се не може објаснити димензионалним транспортом наелектрисања. С друге стране, повећан ред рекомбинације може бити последица зависности покретљивости од концентрације носилаца наелектрисања. Заправо, Шатл [108] са сарадницима истражио је зависност не-близначке брзине рекомбинације и покретљивости од концентрације носилаца наелектрисања у соларним ћелијама и приметили су практично идентичну зависност у оба случаја, што указује да је заиста зависност покретљивости одговорна за зависност брзине рекомбинације од концентрације носилаца наелектрисања [12]. Заправо, на нижим температурама је израженија зависност покретљивости од концентрације носилаца наелектрисања што заузврат доводи до вишег реда рекомбинације, а то је у складу са ТА мерењима [12].

Друго одступање од класичне Ланжевенове рекомбинације је бездимензионални фактор редуције (ξ). Постојање ξ експериментално је потврђено [109]-[112] при чему су добијене вредности реда величине 10^{-3} у одгреваном и 10^{-2} у неогреваном [12] RR-P3HT:PCBM [109]. Смањење брзине рекомбинације је својство БХЈ структуре АО. Заправо, Ланжевенова теорија је развијена за рекомбинацију носилаца наелектрисања у хомогеној и изотропној средини. У БХЈ шупљине се налазе у донорској, а електрони у акцепторској фази и једино могу да се рекомбинују ако се сусретну на споју. Ово ефективно смањује вероватноћу њихове рекомбинације што се огледа у смањењу коефицијента рекомбинације. Фактор редуције ξ који се користи за модификовање Ланжевенове једначине је стога уско повезан са морфологијом мешавине и ефективном површином Д/А споја [12]. Одгревање изазива смањење брзине рекомбинације за ред величине што је објашњено већом раздвојеношћу фаза и смањеном међуфазном површином код одгреваних материјала [12]. Утицај спољашњих величина (електрично поље, температура, ...) на брзину рекомбинације углавном прати зависности транспорта наелектрисања од истих величина. Зависност покретљивости носилаца наелектрисања од електричног поља је слаба тако да се може

сматрати да је брзина рекомбинације независна од примењеног електричног поља. Међутим, то ипак није сасвим тако. Густина носилаца наелектрисања у соларној ћелији јако зависи од примењеног напона, а брзина рекомбинације се мења са променом концентрације носилаца наелектрисања у направи. Температурна зависност покретљивости носилаца наелектрисања може објаснити смањење коефицијента рекомбинације за два реда величине при промени температуре од собне до 80K [12].

3.4 Контактне појаве

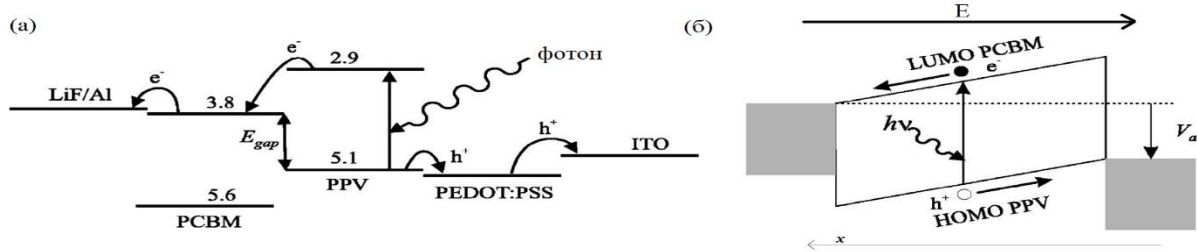
Контактне појаве су веома битне за рад ОСћ. Оне укључују површинску рекомбинацију, термијонску емисију и тунеловање носилаца наелектрисања које се одвијају на свим спојевима између слојева. Детаљан опис дат је у референци [113].

4 Моделовање ОСЋ

У овом поглављу биће представљен ДДМ ОСЋ и његово свођење на аналитичку форму. Овај модел је исти као у случају неорганских соларних ћелија уз коришћење специфичних релација које описују генерацију, транспорт и рекомбинацију носилаца наелектрисања у органским полупроводницима. ДДМ се решава нумеричким путем чиме се губи веза између појединачних процеса и $J-V$ криве. Увођењем одговарајућих претпоставки ДДМ се своди на аналитичку форму. Аналитички модел полази од Шоклијевих претпоставки узимајући у обзир различитости између неорганских и органских соларних ћелија.

4.1 Дрифт-дифузиони модел

У оквиру ДДМ, ОСЋ се посматра као метал-изолатор-метал структура [23]. АО представљена је као хомогени материјал за чији ХОМО ниво је усвојен ХОМО ниво донорског, а за ЛУМО ниво узима се ЛУМО ниво акцепторског материјала [23]. На слици 4.1а дат је, примера ради, енергетски дијаграм ИТО/PEDOT:PSS/PPV/LiF/Al ОСЋ. На слици су приказани и процеси апсорпције фотона, формирања и раздвајања носилаца наелектрисања као и њиховог транспорта. Упрошћена шема поларисане направе приказана је на слици 4.1б [23].



Слика 4.1. Шематски приказ а) енергетских нивоа у ОСЋ и б) упрошћени модел са примењеним напонем V_a примењен у ДДМ моделу [23].

Систем једначина ДДМ састоји се од Поасонове и једначина континуитета за електроне и шупљине. Ове једначине су [23]:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) = \frac{q}{\epsilon} [n(x) - p(x)] \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = G - R_n + \frac{1}{q} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = G - R_p - \frac{1}{q} \frac{\partial J_p(x)}{\partial x} \quad (4.3)$$

где је $\varphi(x)$ потенцијал електричног поља унутар ОСЋ, q елементарно наелектрисање, ϵ диелектрична константа, n концентрација електрона и p концентрација шупљина, J_n и J_p густине струје електрона и шупљина респективно, G брзина генерације, R_n и R_p брзине рекомбинације електрона и шупљина респективно. Домен решавања је АО у којој је x -оса дефинисана са смером од аноде ка катоди (слика 4.1б)). Густине струја J_n и J_p су дефинисане дрифт-дифузионим једначинама [23]:

$$J_n = -qn\mu_n \frac{\partial}{\partial x} \varphi + qD_n \frac{\partial}{\partial x} n \quad (4.4)$$

$$J_p = -qp\mu_p \frac{\partial}{\partial x} \varphi - qD_p \frac{\partial}{\partial x} p \quad (4.5)$$

где су μ_p и μ_n покретљивости шупљина и електрона, а D_p и D_n дифузиони коефицијенти за шупљине и електроне. Ове две величине повезане су Ајнштајновом релацијом [23]:

$$D_{n,p} = \mu_{n,p} V_t \quad (4.6)$$

где је V_t термални напон који се добија као $V_t = k_B T / q$, k_B је Болцманова константа, а T апсолутна температура. Заменом релација (4.4) и (4.5) у релације (4.2) и (4.3) добијају се једначине [18]:

$$-n(x)\mu_n \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\partial n}{\partial x} \mu_n \frac{\partial \varphi}{\partial x} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = -G + R_n \quad (4.7)$$

$$-p(x)\mu_p \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\partial p}{\partial x} \mu_p \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = G - R_p \quad (4.8)$$

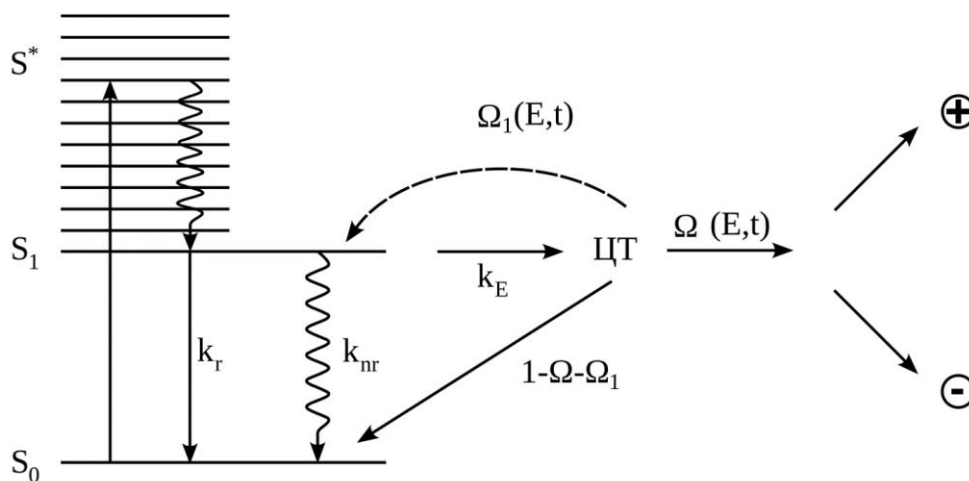
Да би систем једначина био потпун неопходно је одабрати моделе за генерацију, транспорт и рекомбинацију слободних носилаца наелектрисања. Профил генерације $G(x)$ може се срачунати помоћу:

- а) трансфер матричног модела (ТММ) – ако су у направи изражени интерференциони ефекти [18][113];
- б) Бер-Ламберовог закона – ако интерференција није значајна [114].

Ако је АО довољно танка и ако нису изражени интерференциони ефекти може се претпоставити константан профил генерације.

Претходно наведени начини за одређивање $G(x)$ не узимају у обзир интерну квантну ефикасност процеса фотогенерације односно подразумевају да је она једнака 1.

На овом месту треба се подсетити да се процес фотогенерације слободних носилаца наелектрисања одвија у два корака и да зависи од јачине примењеног електричног поља. Први корак је раздвајање фотогенерисаног синглетног ексцитона на ЦТ ексцитон док је други корак дисоцијација ЦТ ексцитона на слободне носиоце наелектрисања. Као последица интерна квантна ефикасност зависи од јачине примењеног електричног поља као код чистих материјала тако и код БХЈ структура. У актуелним моделима ОСЋ за БХЈ направе ова зависност се често занемарује [18][115]. Неретко се ова зависност урачунава користећи Б84 модел [16]. У наставку ћемо изложити користан модел З. Поповића [88] који се односи на чисте материјале (а може се проширити и на БХЈ структуре, видети поглавље 5.6). Модел се базира на слици 4.2 на којој су приказани сви процеси који су могући након апсорпције фотона у органском материјалу.



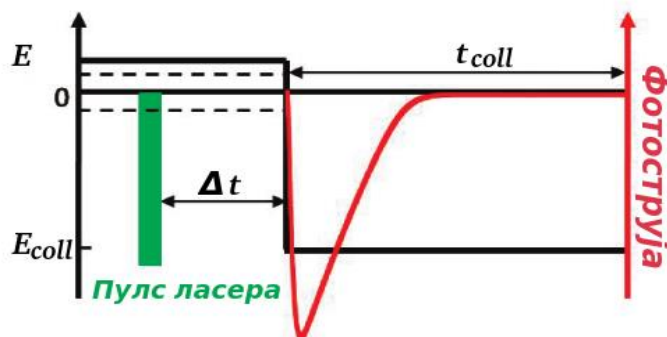
Слика 4.2. Могући процеси у органском материјалу [88].

Апсорпција фотона доводи до формирања синглетног ексцитонског стања S^* које се релаксира у прво побуђено синглетно стање S_1 . Одатле су даље могуће три руте: нерадијативна релаксација на основни ниво S_0 са брзином прелаза k_{nr} , радијативна релаксација која доприноси фотолуминисценцији описана брзином прелаза k_r и формирање ЦТ ексцитона описано брзином k_E зависном од електричног поља. Настало ЦТ стање може да дисосује на пар слободних наелектрисања са вероватноћом $\Omega(E,t)$. Са друге стране постоји вероватноћа $\Omega_1(E,t)$ да се ЦТ стање рекомбинује и врати на S_1 али и да нерадијативно пређе у S_0 за шта је вероватноћа $1 - \Omega(E,t) - \Omega_1(E,t)$ [89].

Квантна ефикасност фотогенерације слободних носилаца наелектрисања зависи од ефикасности формирања ЦТ ексцитона (η_{CT}) и ефикасности њихове дисоцијације на слободне електроне и шупљине (Ω). Први процес је брз и зависи само од тренутне вредности електричног поља док је други процес спор и зависи од предисторије електричног поља.

$$\eta(E, t) = \eta_{CT}(E)\Omega(E, t) \quad (4.9)$$

Експеримент са одложеном применом колекционог поља (енг. *Delayed-collection-field experiment*) може се графички описати сликом 4.3 где је E електрично поље у тренутку осветљавања узорка, E_{coll} је колекционо електрично поље примењено ради прикупљања генерисаних слободних носилаца наелектрисања, Δt је време између осветљавања и примене колекционог поља и t_{coll} је време прикупљања носилаца.



Слика 4.3. Илустрација експеримента са временски одложеном применом поља [116].

Квантна ефикасност η_{coll} мерена у експерименту са одложеном применом колекционог поља описаног у [88] износи:

$$\eta_{coll}(E, E_{coll}, \Delta t, t_{coll}) = \eta_{CT}(E) \Omega_{coll}(E, E_{coll}, \Delta t, t_{coll}) \quad (4.10)$$

Експеримент може бити спроведен тако да $\Delta t \approx 0$, а t_{coll} и E_{coll} довољно велики да доведу до засићења фотоодзива што омогућава да квантна ефикасност добије облик [88]:

$$\eta_{coll}(E) = \eta_{CT}(E) \Omega_{coll}(E) \quad (4.11)$$

Квантна ефикасност формирања ЦТ ексцитона добија се као однос брзина различитих процеса илустрованих на слици 4.2:

$$\eta_{CT}(E) = \frac{k_E}{k_E + k_r + k_{nr}} \quad (4.12)$$

Формирање ЦТ стања је процес тунеловања у коме носилац наелектрисања прелази са побуђеног на неки од суседних молекула [88]. У првој апроксимацији узима се да је зависност k_E од примењеног електричног поља експоненцијална [88]:

$$k_E(E, \cos\theta) = k_0 e^{\beta_\eta E \cos\theta} \quad (4.13)$$

где су k_0 и β_η параметри који зависе од температуре [88]. Сматра се да се тунеловање одвија под углом θ у односу на правац примењеног електричног поља E . Претпостављајући да се скокови који доводе до формирања ЦТ стања дешавају у различитим правцима, усредњавањем једначине (4.13) по свим могућим угловима у простору апроксимативно можемо одредити укупну вредност за брзину генерације k_E [88]:

$$k_E = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 k_0 e^{\beta_\eta E \cos\theta} d(\cos\theta) = \frac{k_0 \sinh(\beta_\eta E)}{\beta_\eta E} \quad (4.14)$$

Физичка слика према којој ЦТ стања која се формирају у правцу електричног поља доприносе стварању носилаца наелектрисања док се она стања која се формирају у супротном правцу рекомбинују је у складу са експериментом [88]. На основу ове представе добија се следећи израз за вероватноћу дисоцијације ЦТ стања:

$$\Omega_{coll}(E) = \frac{\frac{1}{2} \int_0^1 k(E, \cos\theta) d(\cos\theta)}{\frac{1}{2} \int_{-1}^1 k(E, \cos\theta) d(\cos\theta)} \quad (4.15)$$

Заменом (4.15) у (4.11) и користећи се изразима (4.12), (4.13) и (4.14) добија се [88]:

$$\eta_{coll}(E) = \frac{(e^{\beta_\eta E} - 1)/2\beta_\eta E}{\sinh(\beta_\eta E)/\beta_\eta E - A} \quad (4.16)$$

при чему је $A = (k_r + k_{nr})/k_0$.

У претходним разматрањима приликом рачунања вероватноће дисоцијације ЦТ стања узет је у обзир само геометријски фактор. Међутим, неће сви ЦТ ексцитони који су у правцу деловања E_{coll} бити успешно дисосовани већ и за то постоји нека вероватноћа. Због тога морамо увести ефикасност релативне дисоцијације η_{dis} . Ефикасност релативне дисоцијације дефинише се као однос броја генерисаних носилаца наелектрисања за дато електрично поље и максималног броја

генерисаних носилаца наелектрисања када је електрично поље колекције толико велико да долази до засићења фотоодзива [88]. Поређењем са експерименталним подацима, добро поклапање је остварено када је за η_{rdis} узета Пол-Френкелова зависност [88]:

$$\eta_{rdis}(E) = \frac{e^{\beta_1 E^{1/2}}}{C + e^{\beta_1 E^{1/2}}} \quad (4.17)$$

где је C константа материјала, а β_1 је дато изразом:

$$\beta_1 = \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon}} \quad (4.18)$$

Сада је могуће добити аналитички израз који описује ефикасност генерације слободних носилаца $\eta(E)$ мерену за уобичајене услове када је $E_{coll}=E$. Једноставним закључивањем долази се до [88]:

$$\eta(E) = \eta_{coll}(E)\eta_{rdis}(E) \quad (4.19)$$

Иако је транспорт слободних носилаца наелектрисања у органским материјалима сложен (видети поглавље 3.2), код ОСЋ уобичајено је да се покретљивости електрона и шупљина сматрају константним [18]. Ове константне вредности могу се добити мерењима или фитовањем струјно-напонских кривих. Сматра се да зависности покретљивости од електричног поља, температуре и концентрације носилаца нису изражене.

Као доминантни механизам рекомбинације у ОСЋ најчешће се узима неблизаначка рекомбинација ЦТ ексцитона (видети поглавље 3.3). Посебно је значајана и рекомбинација кроз центре захвата на Д/А споју. Трапови имају битну улогу у ОСЋ [117].

Да би могао да се реши систем једначина (4.1), (4.7) и (4.8) потребно је дефинисати граничне услове. Гранични услови представљају вредности n , p и φ на границама домена ($x=0$ – анода и $x=d$ - катода). Претпоставља се да су контакти омски [23]. Користећи Болцманову статистику добијају се следеће релације:

$$n(0) = N_C \quad (4.20)$$

$$p(0) = N_V e^{-\frac{E_{gap}}{V_t}} \quad (4.21)$$

$$n(d) = N_C e^{-\frac{E_{gap}}{V_t}} \quad (4.22)$$

$$p(d) = N_V \quad (4.23)$$

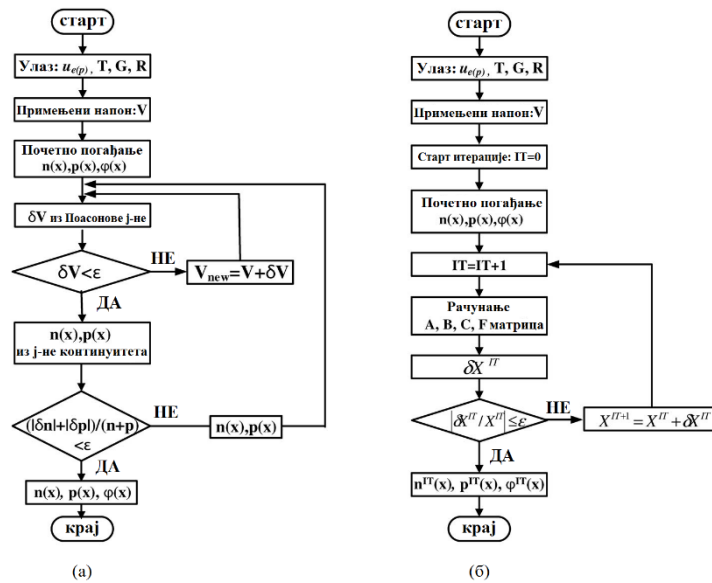
где је E_{gap} разлика између ХОМО нивоа донора и ЛУМО нивоа акцептора, а N_C и N_V ефективне густине стања електрона и шупљина респективно. Ово подразумева да су контакти у стању термодинамичке равнотеже, што није случај са остатком направе [23].

Гранични услов за електрични потенцијал је [23]:

$$\varphi(0) = 0 \quad (4.24)$$

$$\varphi(d) = V + V_{bi} \quad (4.25)$$

где је V напон примењен на контакте направе, а V_{bi} уграђени напон [114].
Даље решавање система једначина (4.1), (4.7) и (4.8) врши се применом Гамеловог или Њутновог метода.



Слика 4.4. а) Гамелов и б) Њутнов метод [18].

Поступак решавања је такав да након дискретизације φ и $n(p)$ методом коначних разлика (МКР) и методом Шарфетера и Гамела [118], добијени систем диференцијалних једначина решава се било Гамеловом методом (распрегнути метод, са слике 4.4.а) или Њутновом методом (спрегнути метод, са слике 4.4.б) [18]. Пре израчунавања потребни су улазни параметри као што су покретљивости електрона и шупљина, температура, брзина генерације, брзина рекомбинације и примењени напон. Следећи корак је почетно погађање за $n(x)$, $p(x)$ и $\varphi(x)$.

Када се примени Гамелов метод једначине се решавају секвенцијално. Полазећи од почетног погађања за $n(x)$, $p(x)$ и $\varphi(x)$ Поасонову једначину решава унутрашња Њутнова петља. Добија се нови потенцијал који се уврштава у једначине континуитета и добијају се нове концентрације електрона и шупљина. Нове концентрације се уврштавају у Поасонову једначину чиме почиње следећа итерација. Предност Гамеловог метода је у томе да сво време решавања система једначина матрица система има димензију $N \times N$, што је мање од оне у Њутновој методи ($3N \times 3N$). Међутим, успех Гамелове методе зависи од степена спреге између електричног потенцијала и концентрације носилаца и, понекад, конвергенција ове методе је веома спора [18].

Њутнов метод дозвољава промену свих променљивих ($n(x)$, $p(x)$ и $\varphi(x)$) током сваке итерације и сви ефекти спрегања између променљивих су узети у обзир, што овај метод чине стабилним, а време решавања практично независним од почетног погађања. На основу почетног погађања израчунавају се Њутнове итерационе матрице A , B , C и F из којих се даље добија матрица X^{IT+1} која је матрица новог решења. Затим се израчунава δX које је разлика новог и старог решења (X^{IT}). Трећи корак је поређење δX са X^{IT} ; ако је δX довољно мало, X^{IT+1} је решење. Међутим, ако је $|\delta X / X^{IT}| \geq \varepsilon$, где је ε мала вредност, итерација се поновља при чему је улазна величина X^{IT+1} . На овај начин поступак итерације се понавља док се конвергенција не постигне [18].

4.2 ДДМ који користи методу коначних разлика и Њутнову методу

На почетку ћемо извршити поделу простора $x \in [0, d]$ у којем се решава систем једначина (4.1), (4.7) и (4.8) на $N+1$ еквилистантну тачку. У случају ОСЋ овај простор представља АО (слика 4.1б), прва тачка је $i=1$ и одговара почетку АО $x=0$, а последња тачка је $i=N+1$ што одговара $x=d$. Како су тачке еквилистантне растојање између суседних тачака је $h=d(N+1)^{-1}$. МКР (централна формула) примењена на систем једначина ДДМ-а подразумева замену првог и другог извода у i -тој тачки изразима [114]:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h} \quad (4.26)$$

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_i = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} \quad (4.27)$$

Заменом извода величина $n(x)$, $p(x)$ и $\varphi(x)$ у једначинама ДДМ-а (4.1), (4.7) и (4.8) применом формула (4.26) и (4.27) уз примену граничних услова (4.20) – (4.25) (једначине (4.21) и (4.22) се уврштавањем бројних вредности сведе на $p(0) \approx 0$ и $n(d) \approx 0$ респективно) добија се систем диференцијалних алгебарских једначина [114]:

за $i=1$:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0 \\ n_1 - N_C &= 0 \\ p_1 &= 0 \end{aligned} \quad (4.28)$$

За $i \in [2, N]$:

$$\begin{aligned} \varphi_{i+1} - 2\varphi_i + \varphi_{i-1} - \frac{q}{\varepsilon} h^2 (n_i - p_i) &= 0 \\ \varphi_{i+1} - 2\varphi_i + \varphi_{i-1} - \frac{q}{\varepsilon} h^2 (n_i - p_i) &= 0 \\ -n_i(\varphi_{i+1} - 2\varphi_i + \varphi_{i-1}) - \frac{1}{4}(\varphi_{i+1} - \varphi_{i-1})(n_{i+1} - n_{i-1}) - V_t(n_{i+1} - 2n_i + n_{i-1}) + \\ &+ \frac{G_i h^2}{\mu_n} - \frac{R_{ni} h^2}{\mu_n} = 0 \\ -p_i(\varphi_{i+1} - 2\varphi_i + \varphi_{i-1}) - \frac{1}{4}(\varphi_{i+1} - \varphi_{i-1})(p_{i+1} - p_{i-1}) + V_t(p_{i+1} - 2p_i + p_{i-1}) - \\ &- \frac{G_i h^2}{\mu_p} + \frac{R_{pi} h^2}{\mu_p} = 0 \end{aligned} \quad (4.29)$$

за $i=N+1$:

$$\begin{aligned} \varphi_{N+1} - V - V_{bi} &= 0 \\ n_{N+1} &= 0 \\ p_{N+1} - N_V &= 0 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Овако добијени систем једначина може се представити као:

$$\begin{aligned}
f_1(\varphi_1, \dots, \varphi_{N+1}; n_1, \dots, n_{N+1}; p_1, \dots, p_{N+1}) &= 0 \\
f_2(\varphi_1, \dots, \varphi_{N+1}; n_1, \dots, n_{N+1}; p_1, \dots, p_{N+1}) &= 0 \\
&\vdots \\
f_{N+1}(\varphi_1, \dots, \varphi_{N+1}; n_1, \dots, n_{N+1}; p_1, \dots, p_{N+1}) &= 0
\end{aligned} \tag{4.31}$$

што се може записати у векторском облику као $\mathbf{F}(\mathbf{X})=0$ при чему су f_1, \dots, f_{N+1} компоненте вектора \mathbf{F} , а $\varphi_1, \dots, \varphi_{N+1}; n_1, \dots, n_{N+1}; p_1, \dots, p_{N+1}$ компоненте вектора \mathbf{X} . Решавање система $\mathbf{F}(\mathbf{X})=0$ изискује познавање почетног решења у виду вектора \mathbf{X}_{init} . Њутнов метод подразумева линеарни развој функције \mathbf{F} у околини почетног погађања \mathbf{X}_{init} као [114]:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) \approx \mathbf{F}(\mathbf{X}_{init}) + \mathbf{J}(\mathbf{X} - \mathbf{X}_{init}) \tag{4.32}$$

где је \mathbf{J} Јакобијан система.

$$\mathbf{J} = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_{N+1}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{N+1}} & \frac{\partial f_1}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial p_{N+1}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_{N+1}} & \frac{\partial f_2}{\partial n_1} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_{N+1}} & \frac{\partial f_2}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial p_{N+1}} \\ \vdots & & & & & & & & \\ \frac{\partial f_N}{\partial \varphi_1} & \dots & \frac{\partial f_N}{\partial \varphi_{N+1}} & \frac{\partial f_N}{\partial n_1} & \dots & \frac{\partial f_N}{\partial n_{N+1}} & \frac{\partial f_N}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial f_N}{\partial p_{N+1}} \\ \frac{\partial f_{N+1}}{\partial \varphi_1} & \dots & \frac{\partial f_{N+1}}{\partial \varphi_{N+1}} & \frac{\partial f_{N+1}}{\partial n_1} & \dots & \frac{\partial f_{N+1}}{\partial n_{N+1}} & \frac{\partial f_{N+1}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial f_{N+1}}{\partial p_{N+1}} \end{vmatrix} \tag{4.33}$$

На основу једначине (4.32) одређује се \mathbf{X} као [114]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}_{init} - (\mathbf{J}(\mathbf{X}_{init}))^{-1} \mathbf{F}(\mathbf{X}_{init}) \tag{4.34}$$

У наредној итерацији почетно решење \mathbf{X}_{init} се замењује новодобијеним \mathbf{X} . Услов за окончање итеративног поступка је да разлика између два узастопно добијена решења буде мања од неке унапред задате мале вредности [114]. По изласку из петље познате су расподеле потенцијала и концентрација електрона и шупљина на основу чега се одређују вредности за густине струје електрона (4.4) и шупљина (4.5) које у збиру дају укупну густину струје. На основу [119] струја у спољњем колу одређује се као:

$$J = \frac{1}{d} \int_0^d (J_n + J_p) dx \tag{4.35}$$

Модел изложен у овом подпоглављу биће коришћен као референтни модел у поглављу 5.

4.3 Аналитички модел струјно-напонске криве ОСЋ

Шоклијев модел описује физику pn споја класичних, неорганских полупроводника [25]. Њиме се струјно-напонска карактеристика pn споја одређује у аналитичкој форми [31]:

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{n_i d k_B T}} - 1 \right) - J_{gen} \tag{4.36}$$

где је J густина струје, V напон примењен на контакте направе, J_0 густина инверзне струје засићења, n_{id} фактор идеалности, k_B Болцманова константа, T температура, J_{gen} густина фотогенерисане струје. Фотогенерисана струја се може одредити као:

$$J_{gen} = q \int_0^d G(x) dx \quad (4.37)$$

$G(x)$ профил генерације, а d дебљина АО ОСЋ. Густина рекомбинационе струје дефинише се као:

$$J_{rec}(V) = J_0 e^{\frac{qV}{n_{id}k_B T}} \quad (4.38)$$

и она улази у састав једначине (4.36). Фактор идеалности зависи од механизма рекомбинације. Брзина рекомбинације зависи од концентрација електрона n и шупљина p , а ове концентрације зависе од положаја квази Фермијевих нивоа [31]. Квази Фермијев ниво који одговара електронима означен је са E_{FE} , а ниво који одговара шупљинама назива се E_{FH} [31]. Брзина рекомбинације за одређени рекомбинациони процес може се представити као [31]:

$$R = k_r (np)^{\beta/2} \quad (4.39)$$

где је k_r коефицијент рекомбинације, а β је ред рекомбинационог процеса. Користећи једначину (4.39) може се добити израз за густину рекомбинационе струје [31]:

$$J_{rec} = ek_r \int_0^d (np)^{\beta/2} dx = ek_r n_i^\beta \int_0^d \left(e^{\frac{E_{FE} - E_{FH}}{k_B T}} \right)^{\beta/2} dx \quad (4.40)$$

где је n_i сопствена густина носилаца наелектрисања и $J_0 = ek_r n_i^\beta d$ је густина струје генерисана у мраку [31].

У току извођења Шоклијеве једначине усваја се бесконачно велика вредност електричне проводности у АО [31]. За бесконачно велике вредности електричне проводности за електроне и шупљине квази Фермијеви нивои су константни у целој АО па је и њихова разлика константна. Уколико су електроде добро одабране, нивои E_{FE} и E_{FH} поклопиће се са Фермијевим нивоом катоде и аноде, респективно па ће бити [31]:

$$E_{FE}(x) - E_{FH}(x) = qV \quad (4.41)$$

Заменом релације (4.41) у (4.40) релацију добија се $J_{rec} = J_0 \exp[\beta qV(2k_B T)^{-1}]$. Поређењем са једначином (4.38) добија се да је фактор идеалности:

$$n_{id} = 2/\beta \quad (4.42)$$

За директну (бимолекуларну) рекомбинацију важи да је $R = k_{dir} np$ где је k_{dir} коефицијент директне рекомбинације и у том случају је коефицијент идеалности једнак 1. За Шокли-Рид-Хол (мономолекуларну) рекомбинацију $n_{id}=2$, а у случају Ожеове рекомбинације овај коефицијент износи 2/3.

Код ОСЋ J - V карактеристика се може моделовати Шоклијевом једначином (4.36) али добијене вредности за фактор идеалности и инверзну струју засићења имају нереалне вредности којима се не може придружити физичко тумачење.

Највећи проблем при примени Шоклијеве једначине на ОСЋ је у томе што претпоставка да АО има бесконачну проводност није задовољена. Приликом протицања струје кроз АО која код ОСЋ представља резистивну средину остварује се велика разлика између спољњег (примењеног) напона V и интерног напона V_{int} који одређује брзину рекомбинације. Када би у једначини (4.36) заменили V са V_{int} добили бисмо релацију која адекватно описује физику ОСЋ. Међутим, напон V_{int} се не може мерити и неопходно је наћи везу између V_{int} и V . Да би успоставили поменути везу уведене су две претпоставке: прва је да су градијенти квази Фермијевих нивоа константни у АО и друга да су поменути градијенти једнаки за електроне и шупљине [31]. Приликом овог извођења претпоставља се да у ОСЋ нема других губитака изузев директне рекомбинације електрона и шупљина. Градијент Фермијевог потенцијала повезан је са густином струје и електричном проводношћу електрона и шупљина на следећи начин:

$$\begin{aligned} gradE_{FE}(x) &= q \frac{J_n(x)}{\sigma_n(x)} = gradE_{FH}(x) = q \frac{J_p(x)}{\sigma_p(x)} = const. = \frac{q(V - V_{int})}{d} \\ &= \frac{qV_{tr}}{d} \end{aligned} \quad (4.43)$$

где су $\sigma_{n(p)} = q\mu_{n(p)}n(p)$ проводности за електроне и шупљине, $\mu_{n,p}$ покретљивости за електроне и шупљине, V_{tr} је пад напона потребан за транспорт носилаца наелектрисања кроз АО при чему важи $V_{tr} = JR_{tr}$ где је R_{tr} отпорност АО, а струја J има константну вредност кроз АО. Напон примењен на електроде ћелије може се изразити као [31]:

$$V = V_{int} + JR_{tr} = V_{int} + \frac{d}{\sigma_n + \sigma_p} J \quad (4.44)$$

Претпоставимо да су проводности за електроне и шупљине исте $\sigma_n = \sigma_p$ односно $e\mu_n = q\mu_p$ што следи из (4.43) када је $J_n = J_p$ (генерација и рекомбинација константне у уређају). Ако покретљивости при томе нису једнаке концентрације електрона и шупљина ће бити различите. У случају када је $\mu_n > \mu_p$ концентрације се могу изразити као:

$$\begin{aligned} n &= n - \Delta n \\ p &= n + \Delta n \end{aligned} \quad (4.45)$$

где је n средња вредност концентрације електрона и шупљина. Узимајући претходно у обзир добија се:

$$\Delta n = \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} n \quad (4.46)$$

Сада се укупна електрична проводност добија као:

$$\sigma = 2\sigma_n = 4qn \frac{\mu_n \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \quad (4.47)$$

Такође, производ концентрација може се представити као:

$$np = n^2 - \Delta n^2 = \left[1 - \left(\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \right)^2 \right] n^2 \quad (4.48)$$

Заменом n из релације (4.48) у (4.47) добија се:

$$\sigma = 2q\sqrt{np\mu_n\mu_p} = 2q\sqrt{np}\mu_{eff} \quad (4.49)$$

Конечно, проводност се може изразити као:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = 2q\mu_{eff}n_i e^{\frac{qV_{int}}{2k_B T}} \quad (4.50)$$

где је $\mu_{eff} = \sqrt{\mu_n\mu_p}$ ефективна покретљивост носилаца наелектрисања. Да би се добио аналитички израз за $J(V)$ прво се рачуна рекомбинациона струја:

$$J_{rec}(V_{int}) = qdk_r np = qdk_r n_i^2 e^{\frac{qV_{int}}{k_B T}} = J_0 e^{\frac{qV_{int}}{k_B T}} \quad (4.51)$$

Укупна вредност струје добија се сабирањем рекомбинационе и генерационе струје [31]:

$$J(V_{int}) = J_0 \left[e^{\frac{qV_{int}}{k_B T}} - 1 \right] - J_{gen} \quad (4.52)$$

Користећи једначине (4.52), (4.50) и заменом у (4.44) добија се:

$$V(V_{int}) = V_{int} + \frac{d}{2q\mu_{eff}n_i e^{\frac{qV_{int}}{2k_B T}}} J(V_{int}) \quad (4.53)$$

Овине се густина струје и напон примењен на контакте ОСЋ доводи у везу са интерним напоном који настаје услед нагомилавања наелектрисања у АО.

Систем једначина (4.52) и (4.53) може се упростити и свести на једну једначину применом погодних апроксимација. Најпре је потребно размотрити ситуацију када примењени напон има вредност напона отвореног кола тј. $V=V_{OC}$. У овом случају укупна густина струје која протиче кроз напору је једнака 0, а из једначине (4.53) добија се да је интерни напон такође једнак примењеном напону $V_{int}=V=V_{OC}$. Заменом ових вредности у једначину (4.52) добија се:

$$0 = J_0 \left[e^{\frac{qV_{OC}}{k_B T}} - 1 \right] - J_{gen} \rightarrow V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{gen} + J_0}{J_0} \right) \quad (4.54)$$

Узимајући у обзир да је при реалним условима [26] $J_{gen} \gg J_0$ и заменом у једначину (4.54) добија се $V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{gen}}{J_0} \right) \rightarrow J_0 = J_{gen} e^{-\frac{qV_{OC}}{k_B T}}$. Добијени израз може се заменити у једначину (4.52) и користећи чињеницу да је $J_{gen} \gg J_0$ имамо:

$$\begin{aligned} J(V_{int}) &= J_0 \left[e^{\frac{qV_{int}}{k_B T}} - 1 \right] - J_{gen} = J_0 e^{\frac{qV_{int}}{k_B T}} - J_0 - J_{gen} = J_{gen} e^{-\frac{qV_{OC}}{k_B T}} e^{\frac{qV_{int}}{k_B T}} - J_{gen} \\ J(V_{int}) &= J_{gen} \left[e^{\frac{q(V_{int}-V_{OC})}{k_B T}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.55)$$

Даље је [26]:

$$d \frac{J}{\sigma} = d \frac{J_{gen}}{\sigma_i} e^{-\frac{qV_{int}}{2k_B T}} \left[e^{\frac{qV_{int}}{k_B T}} e^{-\frac{qV_{OC}}{k_B T}} - 1 \right] \quad (4.56)$$

Једноставним аритметичким операцијама долази се до:

$$d \frac{J}{\sigma} = d \frac{J_{gen}}{\sigma_i} e^{-\frac{qV_{OC}}{2k_B T}} \left[e^{\frac{q(V_{int}-V_{OC})}{2k_B T}} - e^{-\frac{q(V_{int}-V_{OC})}{2k_B T}} \right] \quad (4.57)$$

одакле следи:

$$\frac{d}{\sigma} J(V_{int}) = \frac{d}{\sigma_i} J_{gen} e^{-\frac{qV_{OC}}{2k_B T}} 2 \sinh \left(\frac{q(V_{int} - V_{OC})}{2k_B T} \right) \quad (4.58)$$

где је $\sigma_i = 2qn_i \sqrt{\mu_n \mu_p}$ ефективна сопствена проводност. Једначина (4.58) може се упростити с обзиром да се већи део промене густине струје одвија у области око V_{OC} што се може закључити из (4.55) [26]. Користећи апроксимацију $\sinh(x) \rightarrow x$, $x < 1$ [26]:

$$2 \sinh \left(\frac{q(V_{int} - V_{OC})}{2k_B T} \right) \cong \frac{q(V_{int} - V_{OC})}{k_B T} \quad (4.59)$$

Помоћу ове трансформације могуће је из релације (4.53) добити зависност:

$$V = (1 + \alpha)V_{int} - \alpha V_{OC} \quad (4.60)$$

где је $\alpha = \frac{q}{k_B T} \frac{J_{gen} d}{\sigma_i} e^{-\frac{qV_{OC}}{2k_B T}}$. Коначно, применом (4.60) добија се модификована Шоклијева једначина која повезује густину струје са примењеним напоном [26]:

$$J = J_{gen} \left[e^{\frac{q}{k_B T(1+\alpha)}(V-V_{OC})} - 1 \right] \quad (4.61)$$

Параметар α може се изразити помоћу $\frac{J_0}{J_{gen}} = e^{-\frac{qV_{OC}}{k_B T}}$ и (4.37) уз $J_0 = qdk_{dir}n_i^2$ и $G = const.$:

$$\alpha^2 = \frac{qk_{dir}d^3J_{gen}}{4\mu_n\mu_p(k_B T)^2} = \frac{q^2k_{dir}Gd^4}{4\mu_n\mu_p(k_B T)^2} \quad (4.62)$$

4.4 Инверзна струја сатурације када је доминантна рекомбинација носилаца преко центара захвата на Д/А споју

У аналитичком моделу који је изложен у поглављу 4.3 претпостављено је да је једини механизам рекомбинације директна (зона-зона) рекомбинација. Као што је познато, овај процес је бимолекуларан и њему одговара фактор идеалности $n_{id}=1$. Међутим, у ОСТ су присутни и други типови рекомбинације (видети поглавље 3.3) међу којима рекомбинација кроз центре захвата на Д/А споју парира директној рекомбинацији [104].

Како су брзине генерације и рекомбинације носилаца наелектрисања повезане принципом детаљног баланса надметање између директне рекомбинације и рекомбинације кроз центре

захвата на Д/А споју може се сагледати поређењем релативних брзина генерације [104]. Брзина ексцитације шупљине зона-зона прелазом (апсорпцијом енергије која одговара енергетском процепу Д/А споја) пропорционална је $N_{VI}k_B T \exp(-E_{GI}/k_B T)$, где је N_{VI} густина стања на врху валентне зоне (ЛУМО ниво акцептора), а E_{GI} је енергија енергетског процепа Д/А споја (разлика ХОМО нивоа донора и ЛУМО нивоа акцептора). Са друге стране еквивалентна брзина ексцитације кроз центар захвата на средини енергетског процепа је сразмерна са $N_R k_B T \exp(-E_{GI}/2k_B T)$ где је N_R густина стања на трап нивоу. Да би други процес доминирао неопходно је да буде:

$$N_R k_B T \exp(-E_{GI}/2k_B T) > N_{VI} k_B T \exp(-E_{GI}/k_B T) \quad (4.63)$$

одакле се добија

$$N_R > N_{VI} \exp(-E_{GI}/2k_B T) \quad (4.64)$$

Узимајући вредности $E_{GI}=1.2\text{eV}$ и $N_{VI}\sim 10^{15}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ [104] следи да за $N_R > 10^4\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ доминирају прелази преко центара захвата на средини енергетског процепа. Ово је изузетно мала густина трап стања чак и за монокристални полупроводник тако да је прилично вероватно да је N_R у БХЈ органској мешавини веће од $10^4\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$. На основу претходног закључујемо да је рекомбинација преко центара захвата на Д/А споју доминантна. У том случају инверзна струја сатурације J_0 је једнака производу густине стања и брзине ексцитације [104]:

$$J_0 = AqN_R k_B T \omega_0 e^{-E/k_B T} \quad (4.65)$$

где је w_0 је префактор који описује ослобађање носилаца наелектрисања из везаног ексцитонског стања (енг. *attempt to escape prefactor*) [93][94][104], а E је енергија ексцитације и има вредност E_{GI}/n_{id} . Сматрамо да постоји расподела стања при чему је брзина ексцитације максимална за опсег енергија ширине $\sim k_B T$. A је фактор површине за БХЈ структуру тј. однос ефективне унутрашње и спољашње површине. Интерна површина Д/А домена је око 10х већа од спољашње површине направе. Међутим, како струја тече кроз центар домена ипак се добија $A\approx 1$ [104].

5 Моделовање J - V карактеристике P3HT:PCBM соларних ћелија

Поглавље је посвећено прорачунима J - V карактеристике ОСћ на бази P3HT:PCBM мешавине базираним на ДДМ-у. ДДМ захтева нумеричко решавање одговарајућег система једначина (видети поглавље 4.1). Међутим, аналитичка зависност $J(V)$ била би изузетно корисна за сагледавање утицаја различитих процеса који се одвијају у направи на перформансе ОСћ. Да би ДДМ могао да се реши аналитички неопходно је увести одговарајућа поједностављења. У оквиру овог поглавља разматране су могућности увођења различитих апроксимација ради поједностављења ДДМ-а и анализирана је њихова оправданост. Такође су анализирани појединачни утицаји генерације, транспорта, рекомбинације и профила електричног поља на J - V криву. Истраживањем рада ОСћ у фотодетекторском режиму као и у режиму рада соларне ћелије уочена је интересантна зависност J - V криве ОСћ од дебљине АО која је објашњена корелацијом морфологије и дебљине танких органских филмова. Спроведена је анализа спектра фотострује која указује на то да интерференциони ефекти у ОСћ нису значајни. Са друге стране уобичајено је да се у оквиру ДДМ-а АО сматра хомогеном [23] иако се она састоји од мноштва Д/А спојева. Разматрање БХЈ и БЛ ОСћ указало је на неопходност урачунавања постојања мноштва Д/А спојева и њихове насумичне просторне оријентације приликом одређивања J - V карактеристике ОСћ. У поглављу је представљен модел кластера Д/А спојева који успешно репродукује струју кратког споја и инверзну струју засићења разматраних БЛ и БХЈ ОСћ.

Све симулације базирание на ДДМ-у поређене су са експерименталним резултатима и на тај начин су верификоване. Већина експерименталних резултата коришћених у овом раду добијена је за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al направе које су реализоване у Техничком Универзитету у Луизијани, Институту за Микропроизводњу, Рустон, ЛА, САД (енг. Louisiana Tech University, Institute for Micromanufacturing, Ruston, LA, USA). Детаљи фабрикации направа и њихове карактеризације биће изложени у наставку. Поједини експериментални резултати преузети су из литературе.

5.1 Експеримент

Фабрикација ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al соларних ћелија

Направе ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al су реализоване на стакленом супстрату димензије 25x25x1.1mm прекривеним ITO слојем дебљине 200nm. Пре почетка nanoшења слојева супстрат је очишћен ацетоном, изопропанолом и испран дејонизованом водом. Да би се на супстрату дефинисала заједничка анода коришћен је стандардни процес фотолитографије уз коришћење позитивног фоторезиста Shipley PR 1813 и средства за развијање MF-319. Нагризање ITO слоја обављено је са 20% HCl загрејаним на 75°C у трајању од 2 минута. На аноду је нанесен слој слабо проводне смеше PEDOT:PSS која је претходно ултразвучно третирана и филтрирана кроз PVDF филтер чија је димензија пора 0.45µm. Дебљина слоја PEDOT:PSS износи 50nm и постиже се накапавањем смеше на ротирајући супстрат при брзини окретања од 4000PPM у трајању од 30s. Следећа је АО P3HT:PCBM која се, као и слој PEDOT:PSS, наноси техником накапавања смеше на ротирајући супстрат. Припрема смеше изводи се засебним мешањем P3HT-а и PCBM-а са растварачем хлоробензеном на температури од 50°C након чега су раствори остављени да се мешају током ноћи. Након сједињавања компонената у односу 1:1 смеша се филтрира помоћу PTFE филтера димензије пора од 0.45µm и наноси на супстрат. Коришћењем различитих концентрација раствора P3HT:PCBM у хлоробензену и применом различитих брзина ротирања

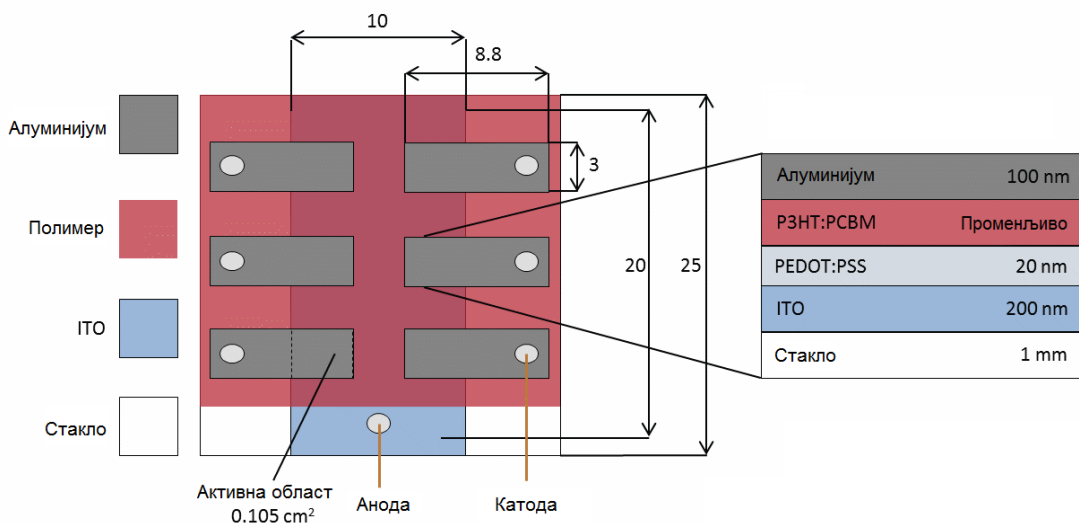
супстрата добијени су слојеви различитих дебљина (видети табелу 5.1). Последњи слој је Al катода која се наноси кроз маску термалном евапорацијом (*Denton*) у дебљини од 100nm брзином од 0.4 nm/s, при притиску од 10 μ Torr. На једном супстрату се применом маске реализује 6 ОСЂ што се може видети на слици 5.1. Финални корак је одгревање направе на температури од 150°C у трајању од 15min. Активна површина сваке од реализованих ОСЂ је 10.5mm². Реализација направе одвијала се у чистој соби класе 1000 при температури од 27°C и влажношћу ваздуха од 56%. Изглед површине једне ОСЂ и њен попречни пресек дати су на слици 5.1.

Табела 5.1. Параметри фабрикације слојева РЗНТ:РСВМ-а различитих дебљина

Концентрација РЗНТ:РСВМ	12mg/ml				18mg/ml	
Брзина ротирања супстрата (50s)	2000РПМ	1500РПМ	1000РПМ	600РПМ	1000РПМ	800РПМ
Дебљина (профилметар)	80nm	90nm	130nm	190nm	230nm	300nm

5.1.2 Фабрикација узорка за оптичка мерења

За потребе оптичких мерења припремљени су посебни узорци на супстрату од кварцног стакла димензије 1x1x1mm произвођача *Ted Pella*. Чишћење супстрата обављено је помоћу ацетона, изопропанола и испран је дејонизованом водом. Филмови РЗНТ:РСВМ-а на кварцном стаклу формирану су на исти начин и са истим параметрима као у ОСЂ направама (табела 5.1). Реализовани су и додатни узорци са дебљинама РЗНТ:РСВМ филма од 105nm, 145nm, 160nm и 180nm коришћењем смеше припремане помоћу растварача хлоробензена и са концентрацијом РЗНТ:РСВМ-а од 12mg/ml. Сваки од узорка осушен је на плочи загрејаној на 70°C у трајању од 5min пре обављања оптичких мерења.



Слика 5.1. Површина реализованих ОСЂ и попречни пресек.

Оптичка мерења

Оптичка мерења обухватала су мерења трансмитансе и рефлектансе узорак РЗНТ:РСВМ на супстрату од кварцног стакла помоћу анализатора танких филмова *Filmetrics F10-RT*. Процедура мерења укључује почетна мерења која служе за калибрацију оптичког система пре мерења узорка. Да би било могуће извршити мерење неопходно је да узорци буду оптички глатки и равни. На основу извршених мерења помоћу софтверског пакета *FILMeasure* одређује се дебљина танког слоја и спектри индекса преламања (n) и коефицијента екстинкције (k). Наменски модел на бази Бриц-Лоренцијановог модела “*PЗНТ:РСВМ Recipe*” развијен је у предузећу *Filmetrics Inc.* на основу неколико узорак РЗНТ:РСВМ на кварцном стаклу које је реализовала лабораторија Института за Микропроизводњу. Овај наменски модел коришћен је за прорачун дебљине и спектра n и k за сваки од припремљених узорак. Дебљине слоја РЗНТ:РСВМ на узорцима мерене су и помоћу профилометра *Velco* [120].

Оптоелектронска мерења

Оптоелектронска мерења подразумевају мерења J - V карактеристика направа у режиму рада соларне ћелије и спектра фотострује истих направа у фотодетекторском режиму. Соларне ћелије осветљаване су соларним симулатором *Spectra Physics* са густином оптичке снаге од 1000W/m^2 (што одговара спектру АМ 1.5), а мерење J - V кривих вршено је помоћу инструмента *Keithley 2400 SourceMeter*. Излазна оптичка снага соларног симулатора мерена је калибрисаном референтном соларном ћелијом *Oriel 91150V*. Осветљавање направа у фотодетекторском режиму рада вршена је монохроматором *Oriel Cornerstone 260* при чему су таласне дужине светлости биране у опсегу од 350nm до 750nm . Излазна оптичка снага монохроматора мерена је калибрисаном силицијумском фотодиодом *Newport 818-UV* инструмента *Newport 1936-R Power Meter*. Полимерски фотодетектор је у току испитивања био повезан на *Keithley 6487 Picoammeter* којим је задаван напон фотодетектора и мерена резултујућа струја [120].

Разматране органске фотонапонске направе са различитим дебљинама АО фабриковане су и тестиране у режиму фотодетектора и соларне ћелије. Направе које су показале најбоље перформансе (највећи РСЕ) у режиму рада соларне ћелије одабране су за анализу помоћу ДДМ-а. Средње вредности параметара за ОСЋ различитих дебљина АО дате су у табели 5.2.

Табела 5.2. Средње вредности параметара за ОСЋ различитих дебљина АО [120].

Дебљина [nm]	Концентрација раствора [mgml ⁻¹]/брзина ротирања [РПМ]	Напон отвореног кола [V]	Струја кратког споја [mAcm ⁻²]	Фактор испуне [%]	РСЕ [%]
80	12/2000	0.569±0.004	4.55±0.16	37.7±0.6	1.02±0.03
90	12/1500	0.579±0.005	3.82±0.42	37.4±1.6	0.82±0.12
130	12/1000	0.555±0.011	3.25±0.22	40.9±1.2	0.74±0.06
190	12/600	0.559±0.004	3.67±0.26	41.6±1.5	0.85±0.03
230	18/1000	0.559±0.002	3.06±0.08	38.4±1.4	0.66±0.02
300	18/800	0.556±0.006	3.92±0.13	43.3±1.4	0.94±0.05

5.2 Анализа дрефт-дифузионог модела органских соларних ћелија

Приликом анализе ДДМ-а као референтни модел (ДДМР) користи се ДДМ који добро репродукује J - V криву осветљене ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AI OCH са дебљином АО од 130nm (слика 5.2а). Овај модел подразумева нехомогено електрично поље у АО, профил генерације одређен помоћу ТММ-а, константне вредности покретљивости носилаца наелектрисања и бимолекуларну рекомбинацију Ланжевеновог типа. Анализа ДДМ-а спроведена је тако што су у ДДМР мењани:

- облици генерације;
- параметри транспорта;
- типови рекомбинације;
- профил електричног поља.

ДДМР се решава применом поступка који је описан у поглављу 4.2 и подразумева коришћење методе централних разлика и Њутнове методе. Да би било могуће почети решавање неопходно је дефинисати почетно решење. Ово решење се може добити свођењем ДДМ-а на аналитички решив систем једначина применом бројних апроксимација. На овај начин не добија се довољно добар резултат са становишта моделовања рада OCH али се он може искористити као почетно погађање за итеративни поступак. Одговарајући *Matlab* код за ДДМР дат је у Додатку 1.

Почетно погађање

За прорачун почетног погађања у ДДМ-у примењује се Бер-Ламберов профил генерације [21]:

$$G(x) = \frac{1}{k_f} \int \frac{\lambda}{hc} \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (5.1)$$

где је k_f корекциони фактор [21], λ таласна дужина упадне светлости, h Планкова константа, c брзина светлости у вакууму и α експериментално измерени коефицијент апсорпције. У прорачунима је коришћена функција:

$$G(x) = G_1 + G_0 e^{-\alpha_{sr}x} \quad (5.2)$$

која добро репродукује резултат интеграла (5.1). Параметри G_1 , G_0 и α_{sr} су фит параметри.

Покретљивости електрона и шупљина су сматране константним. За механизам рекомбинације узета је линеарна (мономолекуларна) рекомбинација:

$$R_{n,p}(x) = \frac{n, p(x)}{\tau_{n,p}} \quad (5.3)$$

где је $R_{n,p}$ брзина рекомбинације електрона и шупљина, n је концентрација електрона, p концентрација шупљина и $\tau_{n,p}$ времена живота носилаца наелектрисања.

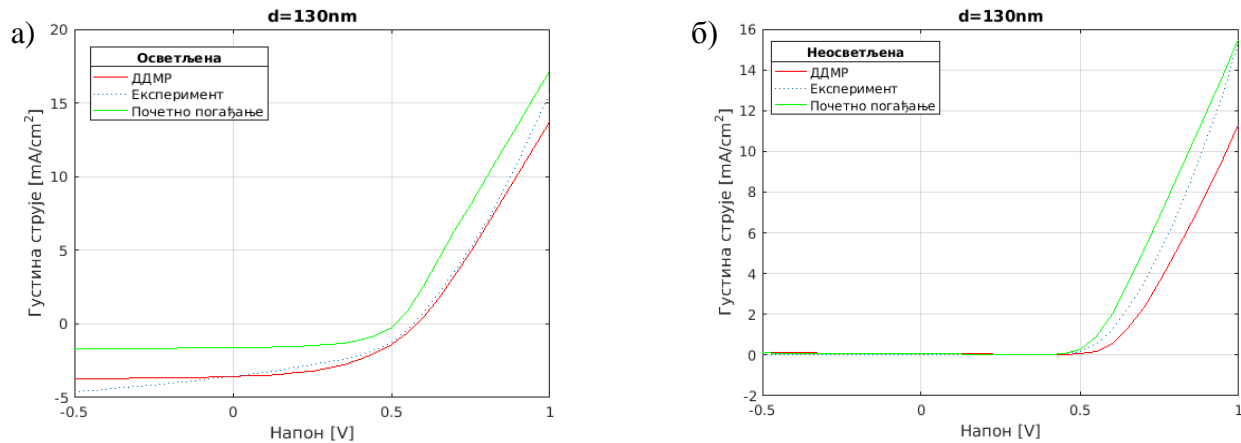
Електрично поље у АО је апроксимирано константном вредношћу:

$$E = \frac{V - V_{bi}}{d} \quad (5.4)$$

где је V примењени напон поларизације, V_{bi} уграђени напон и d дебљина АО. Профил потенцијала φ је самим тим:

$$\varphi(x) = Ex \quad (5.5)$$

На слици 5.2 приказано је почетно погађање и J - V карактеристика добијена помоћу ДДМР за случај осветљене и неосветљене ОСЋ. Вредности параметара коришћених у прорачунима дати су у табели 5.3. Програмски код који је коришћен за добијање кривих са слике 5.2 дат је у Додатку 1.



Слика 5.2. J - V крива добијена применом ДДМР (пуна црвена линија), почетно погађање (пуна зелена линија) и измерена J - V крива (плаве тачке), а) осветљене и б) неосветљене ITO/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM/Al ОСЋ дебљине АО од 130nm.

Табела 5.3. Вредности параметара коришћене у прорачунима.

Параметар	Опис	Вредност
ϵ_r	Диелектрична константа	3.4 [19]
T [K]	Температура	298.15 [19]
V_{bi} [V]	Уграђени напон	0.55 [19]
E_g [eV]	Величина енергетског процепа	1.05 [121]
μ_n [cm ² /Vs]	Покретљивост електрона	$2.5 \cdot 10^{-3}$ [19]
μ_p [cm ² /Vs]	Покретљивост шупљина	$3 \cdot 10^{-4}$ [19]
τ_n [μs]	Време живота електрона	100 [19]
τ_p [μs]	Време живота шупљина	10 [19]
N_c [cm ⁻³]	Ефективна густина стања за електроне у проводној зони	10^{15} [19]
N_v [cm ⁻³]	Ефективна густина стања за шупљине у валентној зони	10^{15} [19]
d [nm]	Дебљина АО	130 [19]
G_0 [nm ⁻³ μs ⁻¹]	Параметар добијен фитовањем	$1.13 \cdot 10^{-6}$
G_1 [nm ⁻³ μs ⁻¹]	Параметар добијен фитовањем	$2.04 \cdot 10^{-7}$
α_{sr} [cm ⁻¹]	Параметар добијен фитовањем	$3.13 \cdot 10^4$ [19]
k_f	Корекциони фактор генерације	2

J - V карактеристика добијена применом ДДМР доста добро репродукује експериментално добијену криву поготово у IV квадранту који је најбитнији за рад соларне ћелије. Овај модел не даје добро поклапање са експериментом у случају неосветљене ОСЋ што указује на то да

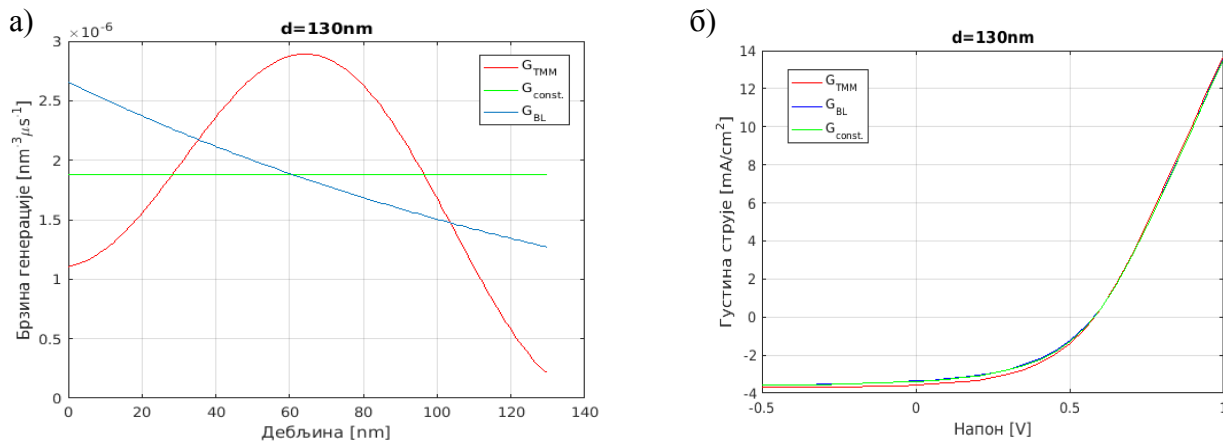
одабрани облици профила електричног поља, генерације, транспорта и/или рекомбинације не описују адекватно рад направе у мраку (о овоме ће детаљније бити речи у поглављу 5.3). Треба приметити да у овом случају почетно погађање показује боље слагање са експериментом. Овакав резултат указује на то да су физички процеси који одређују рад направе у осветљеном и неосветљеном случају различити.

Утицај различитих облика фотогенерације на струјно-напонску криву

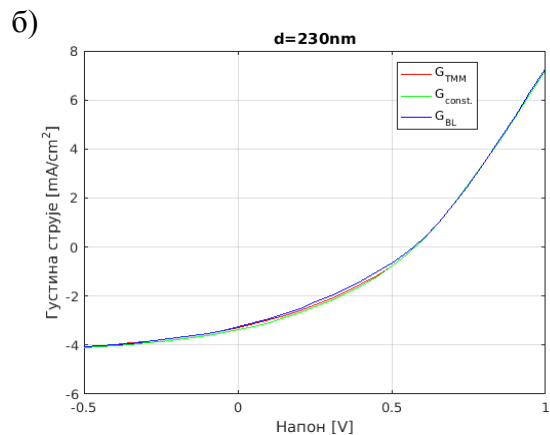
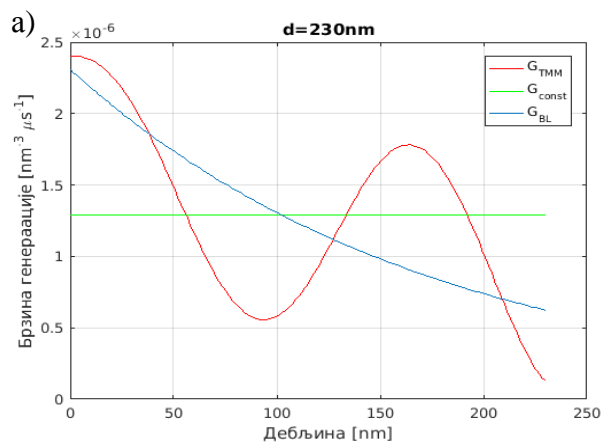
Анализа утицаја облика фотогенерације носилаца наелектрисања на J - V карактеристику ОСГ спроведена је у два корака. У првом кораку ДДМР је модификован тако што су примењени различити облици генерације. Разматрана су три профила генерације: константан профил генерације $G_{const}(x)$, Бер-Ламберов профил $G_{BL}(x)$ и профил генерације $G_{TMM}(x)$ добијен применом ТММ. У сва три случаја укупна количина фотогенерисаних носилаца наелектрисања (у јединици времена) у АО је иста, што је еквивалентно са тврђом:

$$\frac{1}{d} \int_0^d G(x) dx = const. \quad (5.6)$$

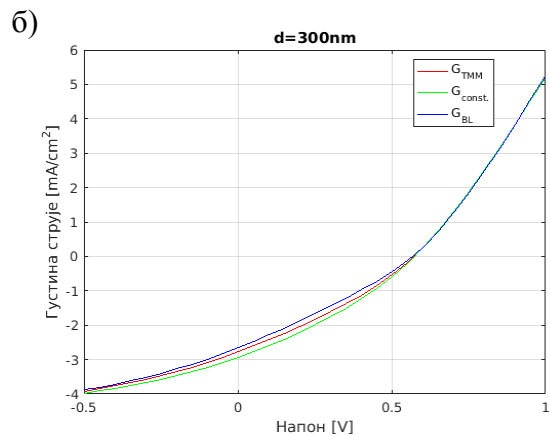
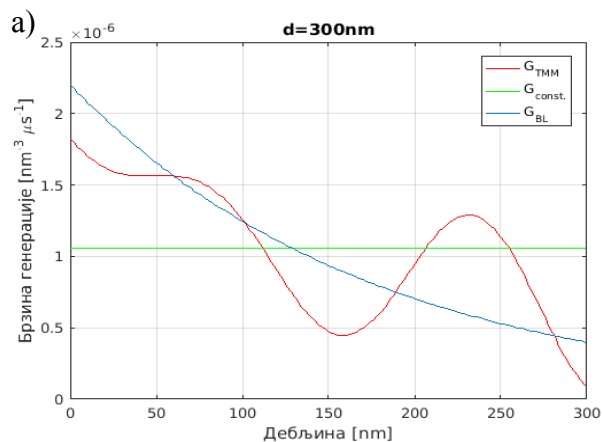
Утицај генерације разматран је за ОСГ са 8 различитих дебљина АО и то 80nm, 90nm, 130nm, 190nm, 230nm, 300nm, 330nm и 345nm. На сликама 5.3а, 5.4а и 5.5а приказани су одговарајући профили генерација за дебљине АО 130nm, 230nm и 300nm респективно. Криве са слике 5.3, 5.4, 5.5 добијене су користећи програмски код који је дат у Додатку 1. На свакој слици константан и Бер-Ламберов профил генерације прорачунати су тако да имају исту површину испод криве као и ТММ профил (једначина (5.6)). J - V криве које одговарају различитим профилима генерације за сваку изабрану дебљину АО приказане су на сликама 5.3б, 5.4б и 5.5б. Са слика 5.3б, 5.4б и 5.5б јасно се види да профил генерације нема значајан утицај на J - V карактеристику како за тање тако и за дебље направе.



Слика 5.3. а) Профили генерације за дебљину АО од 130nm ($G_{TMM}=G_{BL}=G_{const.}=1.88*10^{-6} \text{ nm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$) и б) J - V криве за константни (зелена), Бер Ламберов (плава) и ТММ (црвена) модел генерације.

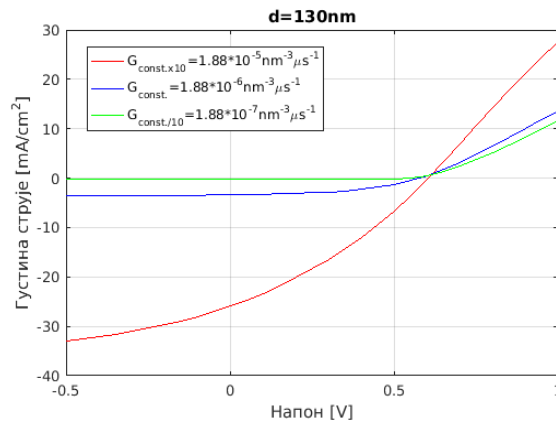


Слика 5.4. а) Профили генерације за дебљину АО од 230nm ($G_{TMM}=G_{BL}=G_{const.}=1.29 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$) и б) J - V криве за константни (зелена), Бер Ламберов (плава) и ТММ (црвена) модел генерације.



Слика 5.5. а) Профили генерације за дебљину АО од 300nm ($G_{TMM}=G_{BL}=G_{const.}=1.05 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$) и б) J - V криве за константни (зелена), Бер Ламберов (плава) и ТММ (црвена) модел генерације.

Други корак анализе односи се на утицај количине фотогенерисаних носилаца (у јединици времена) у АО на J - V криву ОСЋ. Пошто је показано да профил генерације није битан примењен је константан профил генерације у ДДМР. На слици 5.6 приказане су J - V криве за три вредности брзине генерације за ОСЋ са АО од 130nm. Криве су добијене употребом кода који је дат у Додатку 1.



Слика 5.6. J - V криве за 10 пута умањену (зелена), непромењену (плава) и 10 пута увећану (црвена) усредњену брзину генерације.

Као резултат се добија да се струја кратког споја јако мења са променом количине апсорбованих фотона док напон отвореног кола остаје приближно исти. Облик J - V криве јако зависи од количине апсорбованих фотона.

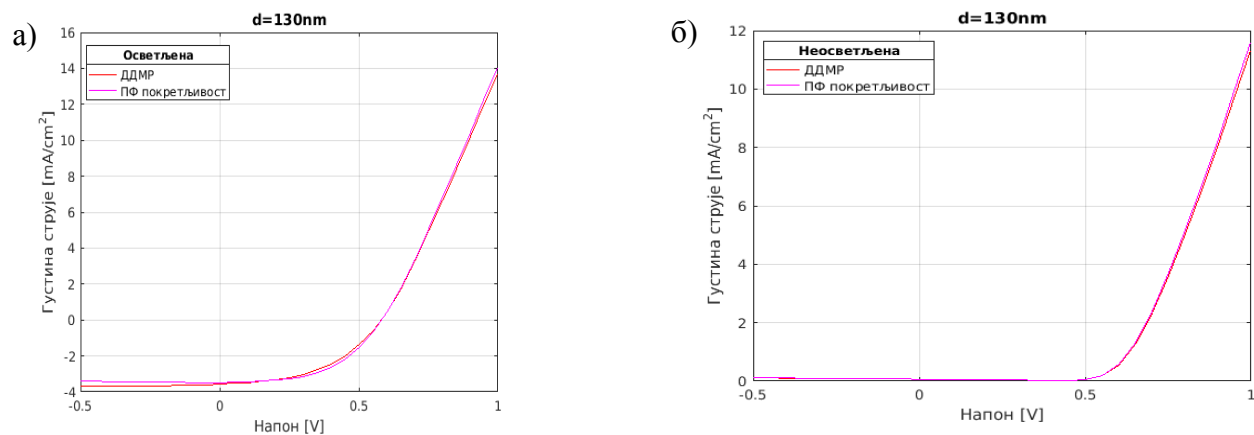
Утицај транспорта носилаца наелектрисања на струјно-напонску криву

Транспорт носилаца наелектрисања у ОСТ одвија се кроз дрефт и дифузију електрона и шупљина при чему је уобичајено да се μ_n и μ_p сматрају константним [16][18]. Међутим за проводне полимере карактеристична је Пол-Френкелова зависност покретљивости од електричног поља и Аренијусова зависност од температуре (видети једначину (3.19)). Сматрајући да је температура константна размотрићемо само утицај електричног поља на покретљивост шупљина дату изразом:

$$\mu_p = \mu_{p0} e^{\gamma \sqrt{E}} \quad (5.7)$$

где је за $\mu_{p0} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ и E представља електрично поље [122]. Покретљивост електрона се и даље сматра константном зато што се у ОСТ шупљине транспортују кроз проводни полимер, а електрони кроз одговарајући фулерен или неки други акцепторски материјал.

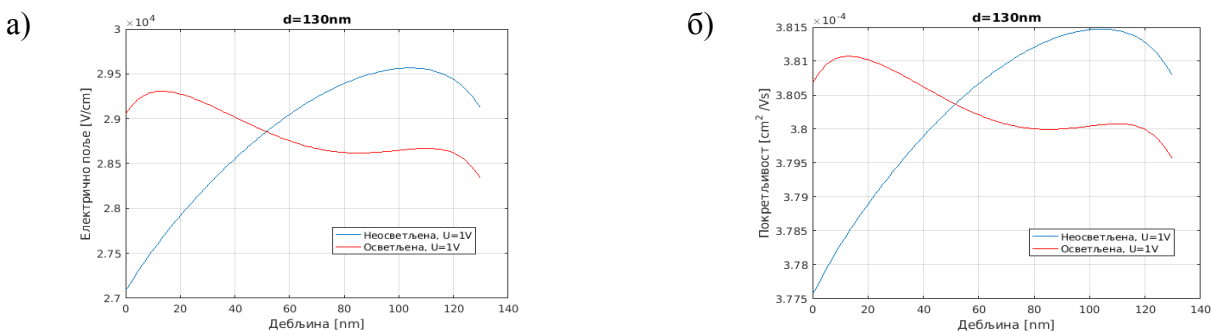
На слици 5.7 приказано је поређење J - V криве добијене помоћу ДДМР и J - V криве која се добија када се у ДДМР покретљивост шупљина замени изразом (5.7). У Додатку 1 дат је код којим су добијене криве са слике 5.7. Поређење је дато за случај осветљене (слика 5.7а) и неосветљене (слика 5.7б) направе.



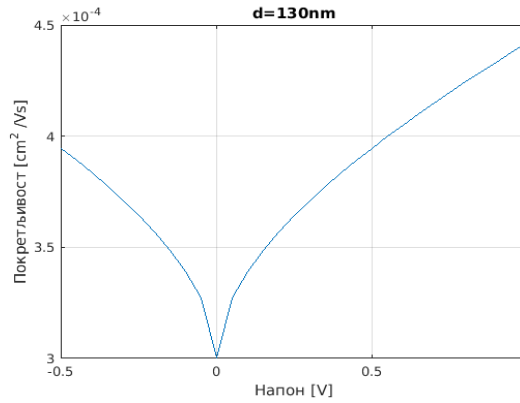
Слика 5.7. J-V крива добијена помоћу ДДМР (црвена линија) и Пол-Френкеловог модела покретљивости (љубичаста линија) (плаве тачке), а) осветљена и б) неосветљена ОСЋ.

На основу слике 5.7 можемо закључити да зависност покретљивости шупљина од електричног поља нема утицај на рад ОСЋ. Закључак је исти у случају осветљене и неосветљене направе. Прорачуната промена електричног поља унутар АО је мала што се може видети са слике 5.8а. Јачина поља се мења у опсегу од 2.83 до 2.91*10⁴Vcm⁻¹ када је направа осветљена и у опсегу од 2.71 до 2.91*10⁴Vcm⁻¹ за направу у мраку. Електрично поље је, дакле, скоро хомогено. Одговарајућа промена покретљивости шупљина (слика 5.8б) прати профил електричног поља и изузетно је мала (скоро занемарљива). Дакле, покретљивост шупљина се може сматрати константном дуж АО.

На слици 5.9 приказана је зависност покретљивости шупљина од примењеног напона.



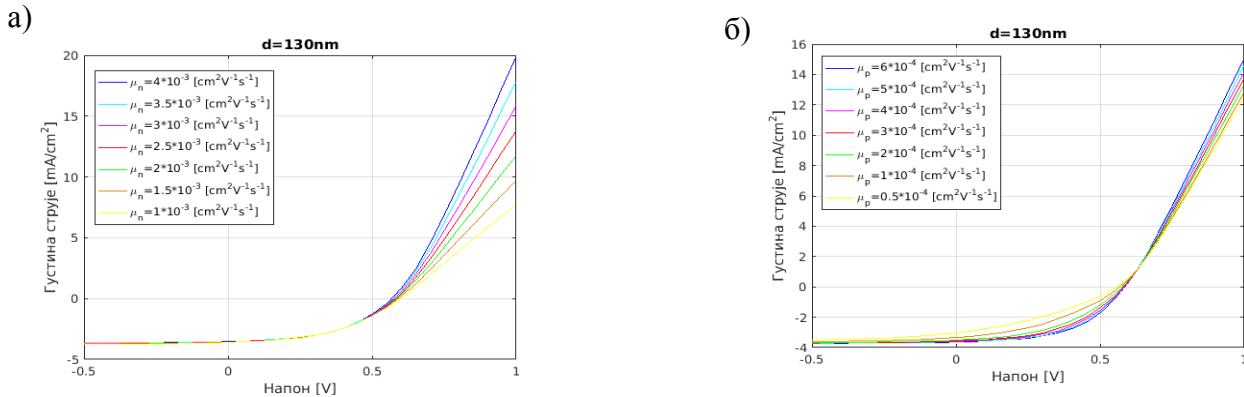
Слика 5.8. Профили а) електричног поља и б) покретљивости шупљина осветљене (црвена линија) и неосветљене (плава линија) ОСЋ.



Слика 5.9. Зависност покретљивости шупљина од примењеног напона.

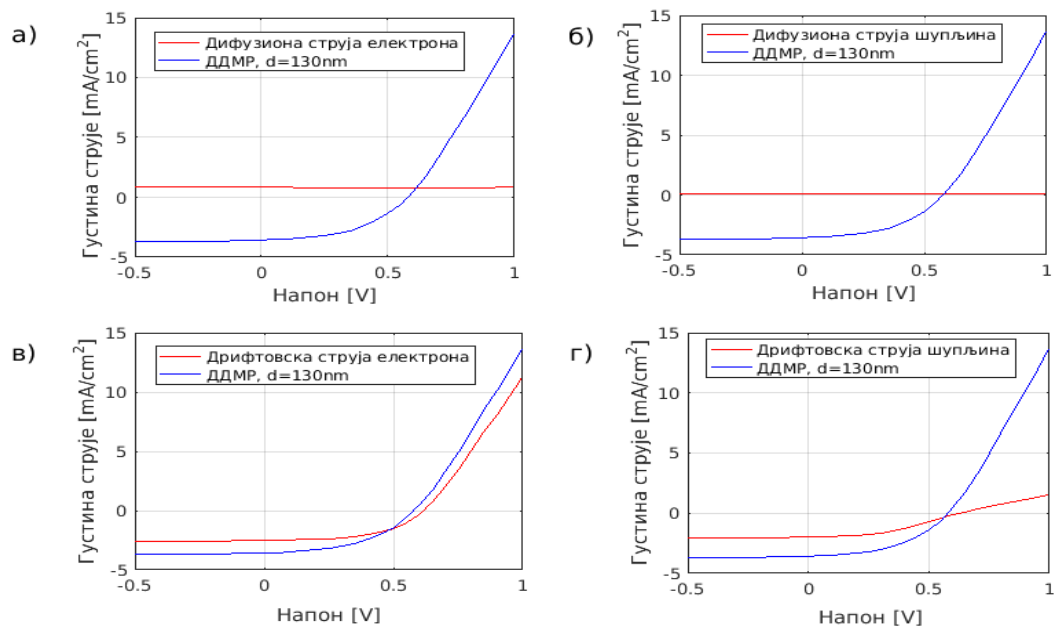
На основу слике 5.9 према којој се покретљивост шупљина мења у опсегу од $3 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ до $4.4 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ у одговарајућем опсегу напона можемо закључити да је промена покретљивости мала и самим тим нема битног утицаја на J - V криву. Криве 5.8 и 5.9 добијене су употребом кода који је наведен у Додатку 1.

Пошто Пол-Френкелова зависност покретљивости шупљина од електричног поља није значајна за рад направе у даљој анализи сматраћемо да су покретљивости електрона и шупљина константне. Најпре је у ДДМР варирана покретљивост електрона и показало се да она има утицаја на нагиб J - V криве у првом квадранту (слика 5.10а). Нагиб криве расте са порастом покретљивости електрона. Варирањем покретљивости шупљина уочено је да она утиче на изглед J - V криве у четвртном квадранту (слика 5.10б). Програмачки код у коме је варирана покретљивост и којим су генерисане J - V криве са слике 5.10 дат је у Додатку 1. Што је покретљивост шупљина већа то је фактор испуне већи и крива има израженији исправљачки карактер. Ни једна од покретљивости не утиче битно на струју кратког споја и напон отвореног кола.



Слика 5.10. Фамилија J - V кривих за а) покретљивости електрона од $1 \cdot 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ до $4 \cdot 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, б) покретљивости шупљина од $0.5 \cdot 10^4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ до $6 \cdot 10^4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

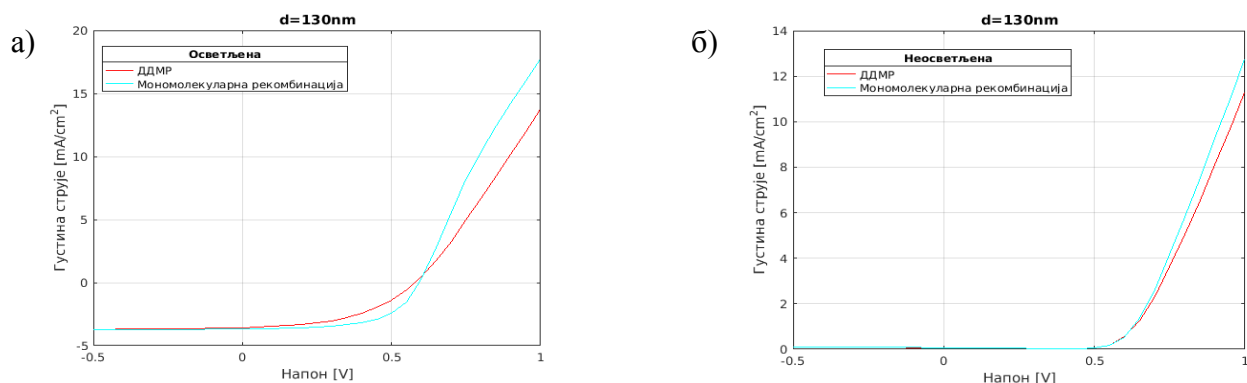
Струја ОСТ се састоји од четири компоненте: дрефтовске струје електрона, дифузионе струје електрона, дрефтовске струје шупљина и дифузионе струје шупљина. Интересантно је сагледати која компонента густине струје има доминантан утицај на изглед J - V карактеристике (слика 5.11, код дат у Додатку 1). Са слике 5.11 уочава се да је дифузија носилаца наелектрисања мање изражена од дрефта. Дрефтовска струја електрона у највећој мери одређује укупну фотострују с тим што и дрефтовска струја шупљина има значајан удео.



Слика 5.11. Поређење J - V карактеристике добијене помоћу ДДМР (плава линија) и компонента густине струје (црвена линија), а) дифузиона струја електрона, б) дифузиона струја шупљина, в) дрифтовска струја електрона и г) дрифтовска струја шупљина.

Утицај рекомбинације носилаца наелектрисања на струјно-напонску криву

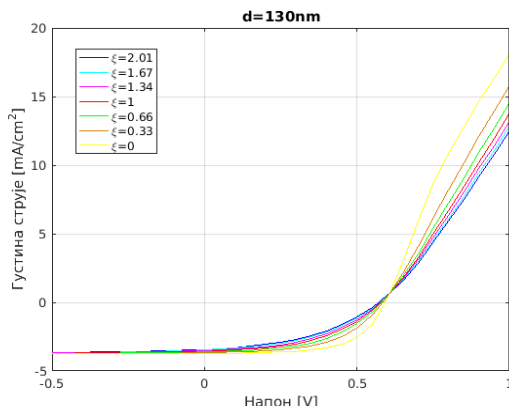
Најпре је разматран утицај различитих механизма рекомбинације на J - V карактеристику ОСЋ. На слици 5.12 упоређене су J - V криве прорачунате помоћу ДДМР (који подразумева Ланжевену бимолекуларну рекомбинацију) са J - V кривама добијеним када се ДДМР модификује тако што се примени директна мономолекуларна рекомбинација (5.3). Слика 5.12 приказује случај осветљене направе (слика 5.12а) и случај направе у мраку (слика 5.12б), криве су добијене коришћењем кода у Додатку 1.



Слика 5.12. J - V криве за мономолекуларну (плава линија) и бимолекуларну (црвена линија) рекомбинацију за а) осветљену и б) неосветљену ОСЋ.

Анализирана је и зависност J - V карактеристике од фактора редукције (ξ) брзине Ланжевенове рекомбинације који је дефинисан у (3.26). И овај фактор битно утиче на облик J - V криве (слика 5.13 и то и у првом и у четвртном квадранту. J - V карактеристика има већи фактор испуне при мањој

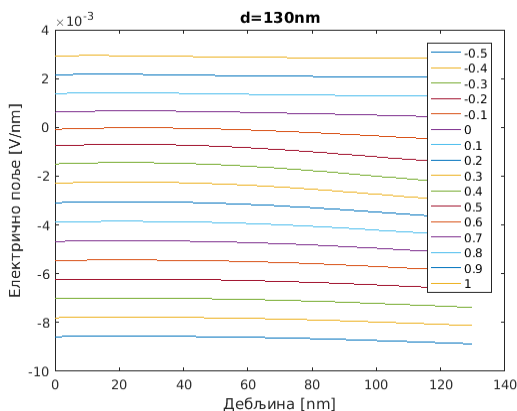
вредности ζ тј. што је брзина рекомбинације мања. Међутим, при јако ниским вредностима ζ може се уочити “S” деформација криве у првом квадранту.



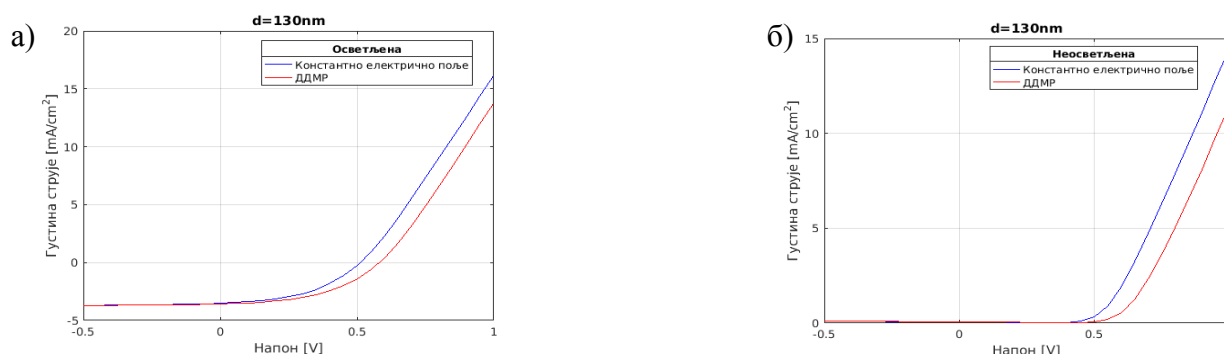
Слика 5.13. Фамилија J-V кривих за промену фактора редуkcије од 0 до 2.01.

Утицај јачине електричног поља на струјно-напонску криву

У општем случају електрично поље у АО ОСЋ је нехомогено и настаје услед нагомилавања носилаца наелектрисања. Профил електричног поља дефинисан је Поасоновом једначином (4.1). Профил електричног поља прорачунат помоћу ДДМР за примењен напон поларизације од 1V приказан је на слици 5.8а, а профили за примењене напоне поларизације у опсегу од -0.5V до 1V са кораком од 0.1V дати су на слици 5.14. Са слике 5.14 види се да је електрично поље у АО ОСЋ приближно константног профила односно да је скоро хомогено. Међутим, када се у ДДМР уместо Поасонове једначине уврсти релација (5.4) која дефинише хомогено поље добијају се резултати приказани на слици 5.15. Поређењем ДДМР са J-V кривом која се добија при константном електричном пољу (слика 5.15) уочава се значајна разлика што значи да претпоставка константног (хомогеног) електричног поља није оправдана. Са слике 5.15 уочљиво је да је напон отвореног кола знатно мањи када се сматра да је електрично поље константно.

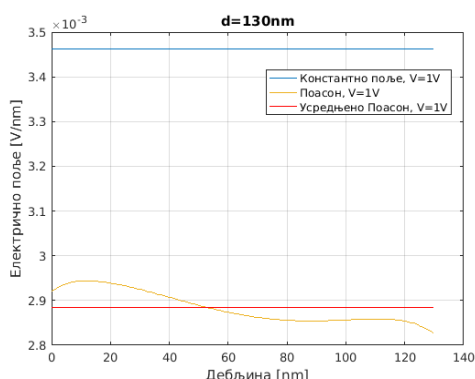


Слика 5.14. Профили електричног поља за примењене напоне поларизације у опсегу од -0.5V до 1V, са кораком од 0.1V.

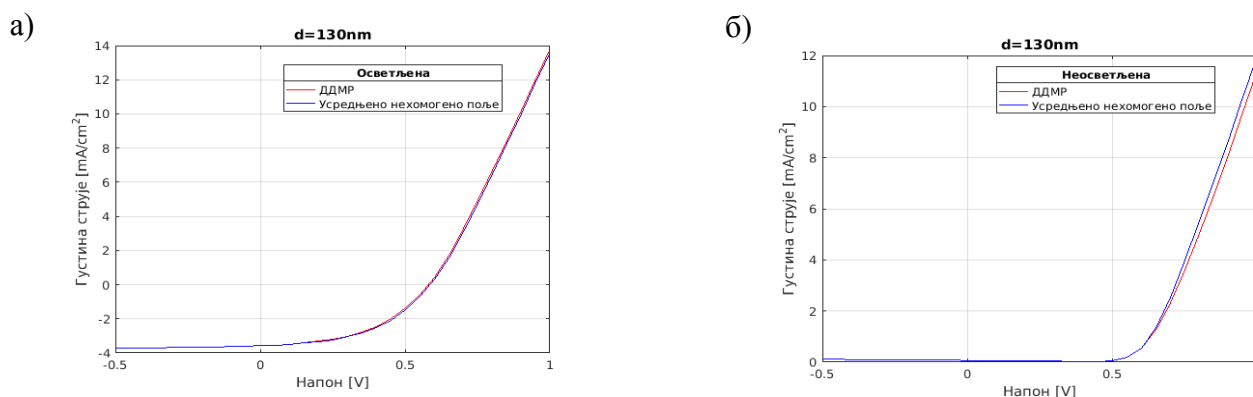


Слика 5.15. J - V крива добијена применом ДДМП-а (црвена линија) и модела са константним електричним пољем (плава линија) а) осветљене и б) неосветљене ОСТ.

Наиме, вредност електричног поља прорачуната помоћу релације (5.4) је битно већа од средње вредности поља прорачунатог помоћу ДДМП (слика 5.16, код дат у Додатку 1). Када се у ДДМП уместо електричног поља прорачунатог помоћу релације (5.4) уврсти константна вредност електричног поља која одговара средњој вредности поља добијеног помоћу ДДМП J - V криве при хомогеном и нехомогеном електричном пољу су скоро идентичне (слика 5.17).



Слика 5.16. Разлика између профила константног (плава линија), нехомогеног (наранџаста линија) и усредњеног нехомогеног (црвена линија) електричног поља при примењеном напону од 1V.



Слика 5.17. J - V крива добијена помоћу ДДМП-а (црвена линија) и модела са усредњеним нехомогеним електричним пољем (плава линија) а) осветљене и б) неосветљене ОСТ.

Можемо закључити да на изглед J - V криве не утиче профил поља већ његова средња вредност.

5.3 Модел струје мрака

Већ смо утврдили да ДДМР иако добро репродукује експериментално добијену J - V карактеристику осветљене ИТО/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM/Al ОСЋ са дебелином АО од 130nm (слика 5.2а) не даје тако добар резултат када је у питању струја мрака (слика 5.2б). Са слике 5.2б може се закључити да је рад направе у мраку боље описан почетним погађањем. Дефинисаћемо аналитички модел ДДМА који одговара моделу почетног погађања, (подразумева константно електрично поље дефинисано изразом (5.4) и мономолекуларну рекомбинацију дату релацијом (5.3) уз све остале претпоставке као у ДДМР).

Када се у ДДМА узме да је генерациони члан једнак 0 добијамо модел струје мрака. Овај модел има аналитичко решење. Полазећи од једначина (4.7) и (4.8), имајући у виду (5.3), (5.4), (5.5) добијамо:

$$D_n \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \mu_n \frac{\partial n(x)}{\partial x} E - \frac{n(x)}{\tau_n} = 0 \quad (5.8)$$

$$-D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p \frac{\partial p(x)}{\partial x} E + \frac{p(x)}{\tau_p} = 0 \quad (5.9)$$

Карактеристичне једначине које одговарају (5.8) и (5.9) су:

$$D_n r^2 - \mu_n E r - \frac{1}{\tau_n} = 0 \quad (5.10)$$

$$-D_p s^2 - \mu_p E s - \frac{1}{\tau_p} = 0 \quad (5.11)$$

а решења датих једначина имају облик:

$$r_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\frac{E}{V_t} \pm \sqrt{\left(-\frac{E}{V_t}\right)^2 + 4 \frac{1}{\tau_n V_t \mu_n}} \right] \quad (5.12)$$

$$s_{1,2} = \frac{1}{2} \left[-\frac{E}{V_t} \pm \sqrt{\left(\frac{E}{V_t}\right)^2 + 4 \frac{1}{\tau_p V_t \mu_p}} \right] \quad (5.13)$$

Ради прегледности уводимо смене:

$$\sigma = \frac{E}{V_t} \quad (5.14)$$

$$\mathcal{E}_n = \frac{1}{\tau_n V_t \mu_n} \quad (5.15)$$

$$\mathcal{E}_p = \frac{1}{\tau_p V_t \mu_p} \quad (5.16)$$

тако да (5.12) и (5.13) постају:

$$r_{1,2} = \frac{\sigma \pm \sqrt{\sigma^2 + 4\mathcal{E}_n}}{2} \quad (5.17)$$

$$s_{1,2} = \frac{-\sigma \pm \sqrt{\sigma^2 + 4E_n}}{2} \quad (5.18)$$

Сада се решења једначина (5.8) и (5.9) могу написати у облику:

$$n(x) = A_n e^{r_1 x} + B_n e^{r_2 x} \quad (5.19)$$

$$p(x) = A_p e^{s_1 x} + B_p e^{s_2 x} \quad (5.20)$$

Применом граничних услова:

$$n(x = 0) = N_C \quad (5.21)$$

$$n(x = d) = 0 \quad (5.22)$$

$$p(x = 0) = 0 \quad (5.23)$$

$$p(x = d) = N_V \quad (5.24)$$

добијају се вредности константи A_n , B_n , A_p и B_p :

$$A_n = \frac{n(d) - n(0)e^{r_2 d}}{e^{r_1 d} - e^{r_2 d}} \quad (5.25)$$

$$B_n = \frac{n(d) - n(0)e^{r_1 d}}{e^{r_2 d} - e^{r_1 d}} \quad (5.26)$$

$$A_p = \frac{p(d) - p(0)e^{s_2 d}}{e^{s_1 d} - e^{s_2 d}} \quad (5.27)$$

$$B_p = \frac{p(d) - p(0)e^{s_1 d}}{e^{s_2 d} - e^{s_1 d}} \quad (5.28)$$

Сада када су познате вредности за просторне зависности концентрације електрона и шупљина преко релација (5.19) и (5.20) заменом у једначине (4.4) и (4.5) добија се:

$$J_n(x) = qA_n e^{r_1 x} (-\mu_n E + D_n r_1) + qB_n e^{r_2 x} (-\mu_n E + D_n r_2) \quad (5.29)$$

$$J_p(x) = qA_p e^{s_1 x} (-\mu_p E - D_p s_1) + qB_p e^{s_2 x} (-\mu_p E - D_p s_2) \quad (5.30)$$

Укупна густина струје се рачуна као:

$$J = \frac{1}{d} \int_0^d (J_n(x) + J_p(x)) dx \quad (5.31)$$

одакле следи:

$$\begin{aligned}
J = & \frac{1}{d} q A_n (-\mu_n E + D_n r_1) \frac{1}{r_1} (e^{r_1 d} - 1) + \\
& + \frac{1}{d} q B_n (-\mu_n E + D_n r_2) \frac{1}{r_2} (e^{r_2 d} - 1) + \\
& + \frac{1}{d} (-q) A_p (\mu_p E + D_p s_1) \frac{1}{s_1} (e^{s_1 d} - 1) + \\
& + \frac{1}{d} (-q) B_p (\mu_p E + D_p s_2) \frac{1}{s_2} (e^{s_2 d} - 1)
\end{aligned} \tag{5.32}$$

Израз (5.32) представља J - V криву која је добијена као аналитичко решење ДДМА за неосветљену ОСЋ. Овај израз се може даље упростити занемаривањем чланова Ξ_n и Ξ_p што је оправдано јер се за вредности параметара из табеле 5.3 добија $4\Xi_{n,p} \ll \sigma^2$. Ова апроксимација у физичком смислу указује да је рекомбинација у направи занемарљива. Применом дате апроксимације добија се:

$$r_1 \approx \sigma, r_2 \approx 0, s_1 \approx 0, s_2 \approx -\sigma \tag{5.33}$$

Применом Лопиталовог правила на одговарајуће изразе:

$$\frac{1}{r_2} (e^{r_2 d} - 1) \approx d, \frac{1}{s_1} (e^{s_1 d} - 1) \approx d \tag{5.34}$$

и имајући у виду да је:

$$-\mu_n E + V_t \mu_n \sigma = 0, \mu_p E + V_t \mu_p (-\sigma) = 0 \tag{5.35}$$

за струју мрака ОСЋ добија се:

$$J = \frac{1}{d} q \frac{N_C e^{\sigma d}}{1 - e^{\sigma d}} (-\mu_n E) d + \frac{1}{d} q \frac{N_V}{1 - e^{-\sigma d}} (-\mu_p E) \tag{5.36}$$

Даљим сређивањем имамо:

$$J = qE (\mu_n N_C + \mu_p N_V) \frac{1}{1 - e^{-\sigma d} - e^{\sigma d} + 1} (e^{\sigma d} - 1) \tag{5.37}$$

односно:

$$J = q \frac{V - V_{bi}}{d} (\mu_n N_C + \mu_p N_V) \frac{1}{2 - 2 \cosh\left(\frac{V - V_{bi}}{V_t}\right)} \left(e^{\frac{V - V_{bi}}{V_t}} - 1 \right) \tag{5.38}$$

Једначина (5.38) има прекид у тачки $V \rightarrow V_{bi}$. Двоструком применом Лопиталовог правила може се добити вредност густине струје у овој тачки:

$$J(V_{bi}) = \frac{qV_t}{2d} (\mu_n N_C + \mu_p N_V) (-2) = -\frac{qV_t}{d} (\mu_n N_C + \mu_p N_V) \tag{5.39}$$

Релација (5.38) може се написати и у форми Шоклијевог једначине:

$$J = J_0(V) \left(e^{\frac{V-V_{bi}}{V_t}} - 1 \right) \quad (5.40)$$

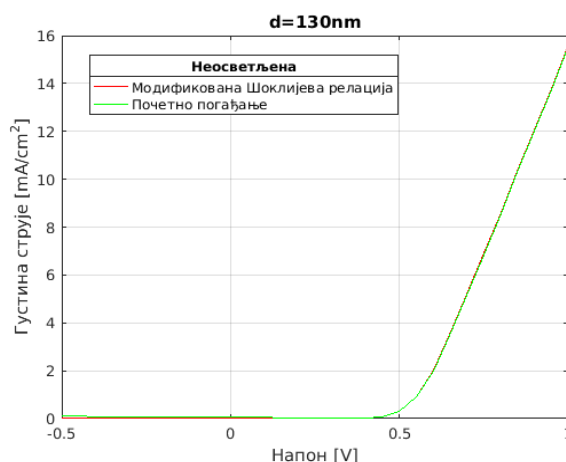
где је:

$$J_0(V) = q \frac{V - V_{bi}}{d} (\mu_n N_C + \mu_p N_V) \frac{1}{2 - 2 \cosh\left(\frac{V - V_{bi}}{V_t}\right)} \quad (5.41)$$

напонски зависна инверзна струја сатурације.

Дакле, рад ОСЋ у мраку се може описати Шоклијевом зависношћу уз то да инверзна струја сатурације зависи од примењеног напона на начин који је дат једначином (5.41).

Када се J - V крива прорачуна помоћу апроксимативног израза (5.38) допуњеног изразом (5.39) (модификована Шоклијева релација) и упореди са J - V кривом добијеном применом почетног погађања добија се одлично поклапање (слика 5.18). Програмски код за генерисање кривих са слике 5.18 дат је у Додатку 2.



Слика 5.18. J - V крива неосветљене ОСЋ одређена модификованом Шоклијевом релацијом (црвена линија) и одређена почетним погађањем (зелена линија).

У случају осветљене ОСЋ није могуће применити апроксимације у ДДМР које би биле оправдане, а које би довеле до решења у аналитичкој форми.

5.4 Објашњење J - V карактеристике моделом Нехерове групе

На овом месту нам је намера да J - V карактеристику осветљене ОСЋ представимо у аналитичком облику. Струјно-напонску карактеристику ОСЋ модификованим једнодиодним моделом описала је Нехерова група у својим радовима [26][31] (видети поглавље 4.3). Полазећи од модела до којег је дошла Нехерова група струја осветљене направе се може изразити као:

$$J(V) = J_0^L \left[e^{\frac{\beta q V}{2(1+\alpha_L)k_B T}} - 1 \right] - J_{SC} \quad (5.42)$$

где је β ред рекомбинације као што је већ дефинисано у поглављу 4.3, V је примењени напон поларизације, а α_L је бездимензиони параметар који урачунава пад напона у АО осветљене ОСЋ

који потиче од коначне проводности ове области (видети поглавље 4.3). Такође J_0^L је инверзна струја сатурације осветљене ОСЋ.

Треба напоменути да закључци поглавља 2 указују на то да се код ОСЋ параметри идеалног једнодиодног модела разликују у случају осветљене и неосветљене направе. На основу тога, следећи идеје Нехерове групе, за направу у мраку можемо написати:

$$J_{dark}(V) = J_0^D \left[e^{\frac{\beta qV}{2(1+\alpha_D)k_B T}} - 1 \right] \quad (5.43)$$

Фактори идеалности (n_L и n_D) разматрани у поглављу 2 могу се сада објаснити и описати помоћу параметра α и реда рекомбинације β :

$$n_L = \frac{2(1 + \alpha_L)}{\beta}, n_D = \frac{2(1 + \alpha_D)}{\beta} \quad (5.44)$$

Дакле, резултати представљени у поглављу 2 се у потпуности уклапају са описом рада ОСЋ до којег је дошла Нехерова група уз додатну тврдњу да постоји разлика између режима осветљене и неосветљене направе.

Овде указујемо на друго важно одступање физике унутар ОСЋ у односу на оригинални идеални једнодиодни модел (прво одступање се односи на коначну проводност АО коју је увела Нехерова група). Према идеалном једнодиодном моделу, носиоци наелектрисања се брзо уклањају из области осиромашења без рекомбинације. Код ОСЋ, транспорт фотогенерисаних носилаца је ограничен и они се могу рекомбиновати. Струја рекомбинације је, дакле, много већа у случају осветљене направе јер је концентрација носилаца наелектрисања знатно већа него код неосветљене. Ово је у складу са резултатом $J_0^L \gg J_0^D$ који је добијен из анализираних светлих и тамних J - V кривих у поглављу 2.

5.5 Анализа зависности спектра фотострује и струјно-напонске криве фотонапонских уређаја на бази РЗНТ:РСВМ-а од дебљине активне области

Зависност перформанси фотонапонских уређаја од дебљине АО једно је од нерешених проблема које крије одговоре на многа кључна питања везана за ове направе. Стога, велику пажњу треба посветити овој теми систематизацијом постојећих резултата истраживања као и новим експериментима уз теоријске приступе који могу довести до важних сазнања. У раду из 1998. године, узимајући у обзир двослојну РЕОРТ/ C_{60} органску фотодиоду, Роман и сарадници [123] предložили су да интерференционе појаве имају значајан утицај на ефикасност овог уређаја. Аутори су навели да на ефикасност конверзије упадног фотона у електрон (IPCE) снажно утиче амплитуда оптичког електричног поља на РЕОРТ/ C_{60} хетероспоју, која је, по њима, последица вишеструке интерференције у вишеслојној структури органског фотонапонског уређаја. Користећи ТММ они су израчунали квадрат оптичког електричног поља $|E|^2$ на РЕОРТ/ C_{60} хетероспоју за уређаје са различитим дебљинама РЕОРТ и C_{60} филмова. Одредили су однос израчуаног $|E|^2$ за два уређаја са различитим дебљинама РЕОРТ филма и упоредили га са измереним IPCE односом. Поступак је поновљен и за два уређаја са различитим дебљинама C_{60} филма. Слагање је био релативно добро. Закључили су да интерференција игра значајну улогу у органским фотонапонским уређајима и да су дебљине слојева пресудне за оптимизацију перформанси уређаја. У наредном истраживању исте групе [124] поново користећи ТММ, моделовани су спектри фотострује РЕОРТ/ C_{60} двослојних уређаја са различитим дебљинама слоја

C_{60} , али слагање са експерименталним подацима није било убедљиво што је захтевало додатна објашњења. Дисоцијација ексцитона на интерфејсу C_{60}/Al укључена је у моделовање како би се добило разумно поклапање моделованих података са експерименталним подацима. Године 2006. Сиеверс и сарадници користили су ТММ заједно са ДДМ-ом за предвиђање зависности струје кратког споја (I_{SC}) од дебљине АО у МЕН-PPV ОСћ [20][16]. Иако се експериментално добијена I_{SC} мењала осцилаторно са дебљином АО, измерени и израчунати подаци нису показали тачно подударане. Године 2007. Монестиер са сарадницима [125] користи сличан модел да репродукује зависност I_{SC} од дебљине АО РЗНТ:PCBM ОСћ. Зависност I_{SC} од дебљине АО поново је показала осцилаторни карактер, али симулације нису у потпуности испратиле промену. Године 2008. Моуле и сарадници [126] упоредили су екстерне квантне ефикасности израчунате помоћу ТММ-а у зависности од дебљине АО при различитим таласним дужинама упадне светлости са измереним вредностима за ОСћ на бази РЗНТ:PCBM. Уочене су две врсте одступања. Симулиране и измерене екстерне квантне ефикасности нису се поклапале ни по вредности ни по положају максимума. Даље је утврђено да је екстерна квантна ефикасност антикорелисана са интензитетом оптичког поља који је одређен са ТММ у близини PEDOT:PSS/РЗНТ:PCBM интерфејса, што је навело ауторе да претпоставе да се на овом споју формира зона редуковане генерације (РГЗ). Да би се добило боље поклапање експеримента и теорије предложен је полу-Гаусов облик РГЗ-а. Разматрани су различити механизми губитка у РГЗ-у (вертикално одвајање, бимолекуларна и близаначка рекомбинација, смањена дисоцијација ексцитона) и смањена дисоцијација ексцитона је усвојена као доминантна. РГЗ модел екстерне квантне ефикасности показао је боље слагање са експериментом, али поклапање и даље није било довољно добро, посебно за упадну светлост у опсегу таласних дужина од 500nm до 600nm. Након што је утврђено да се понашање ОСћ у зависности од дебљине АО не може објаснити искључиво оптичком интерференцијом, за многе процесе и физичке величине у ОСћ утврђена је зависност од дебљине АО. Године 2012. Кирцхартз и сарадници [127] указали су да просторно наелектрисање у дебљим органским фотонапонским уређајима формира регионе без електричног поља са ниском ефикасношћу колекције наелектрисања (ЦЦЦЕ), стога је закључено да је ЦЦЦЕ зависан од дебљине АО. Годину дана касније, Намконг и сарадници установили су да дебљина АО има значајан утицај на рекомбинационе процесе у ОСћ [128]. Тврдили су да се густина дефеката повећава са дебљином танког слоја PCDTBT:PCBM и да тај механизам рекомбинације пролази кроз промену од рекомбинације потпомогнуте стањима на једном трап нивоу за тање ОСћ до рекомбинације потпомогнуте спрегнутим трап стањима код дебљих ОСћ. У овом истраживању коришћене су и оптичке симулације засноване на ТММ-у. Године 2015. Парк и сарадници [129] истраживали су зависност интерне квантне ефикасности од дебљине АО у РТВ7:PC₇₁BM ОСћ. Израчунали су интерну квантну ефикасност тако што су екстерну квантну ефикасност поделили односом броја фотона апсорбованих у АО који одређује ТММ са бројем упадних фотона. Открили су да и интерна квантна ефикасност и ЦЦЦЕ у ОСћ зависе од дебљине АО. У 2019. Шарма и сарадници [130] су истраживали инвертовану ОСћ засновану на РТВ7:PC₇₀BM и поновили су закључак да дебљи уређаји показују смањени ЦЦЦЕ. Мерења $J-V$ карактеристике у мраку открила су велику густину дефеката код дебљих уређаја, док је анализа спектра импедансе указала на ограничења у транспорту носилаца наелектрисања у овим уређајима. Коначно, у 2020. години објављено је да покретљивост носилаца наелектрисања зависи од дебљине АО и висине инјекционе баријере у РЗНТ:PCBM ОСћ [131]. Немонотона промена покретљивости носилаца наелектрисања са дебљином АО примећена је на основу мерења $J-V$ кривих у мраку. Занимљиво је истаћи да је коефицијент апсорпције танких филмова органског материјала одређен применом Бер-Ламберовог закона такође зависан од дебљине [132][133]. Коефицијент апсорпције танких филмова МЕН-PPV-а на кварцном супстрату осцилаторно мења своју вредност са

променом дебљине филма [133]. Оваква зависност коефицијента апсорпције од дебљине објашњена је ефектима оптичке интерференције [132].

Још једна карактеристика која зависи од дебљине АО у БХЈ ОСЋ је оптимални однос компонената у мешавини. Показало се да однос који обезбеђује најбоље перформансе код РЗНТ:РСВМ и ОС₁С₁₀-PPV:РСВМ ОСЋ није статичан, већ у великој мери зависи од дебљине АО [134]. Осим односа компонената мешавине и оптимална величина домена значајно варира са променом дебљине АО [135].

Постоји још једна карактеристика која може бити кључна за потпуно разумевање понашања ОСЋ у зависности од дебљине АО. То је однос између дебљине АО и 3D морфологије код филмова нанесених на ротирајући супстрат са и без термичког одгревања. Добро је познато да танки филмови органских материјала различитих дебљина садрже морфолошке разлике које произилазе из чињенице да се не могу произвести под истим условима производње (концентрације растварача и/или брзине ротирања супстрата морају бити различите да би произвеле различите дебљине АО) [136]. Међутим, у литератури се наводи да ове разлике нису значајне као што може да се закључи из спектра апсорпције органског танког филма исте дебљине али произведеног из раствора различитих концентрација уз различите брзине ротирања супстрата [132]. Рад Бавела и сарадника [137] доноси веома занимљиве и значајне резултате. У свом истраживању, степен кристализације РЗНТ:РСВМ филмова дебљине 50nm, 100nm и 200nm испитиван је за филмове нанесене на ротирајући супстрат без и након примене термичког одгревања. Трансмисиони електронски микроскоп коришћен је за снимање 3D морфологије РЗНТ:РСВМ филмова, а степен кристализације одређен је мерењем дифракције електрона. Неочекивано, показало се да се степен кристализације РЗНТ немонотонно мења са дебљином филма у оба случаја. У случају филмова који нису прошли процес термичког одгревања варијација степена кристализације РЗНТ са дебљином није била изражена. Након термичког одгревања степен кристализације РЗНТ-а драматично се мења и разлике између филмова постају значајније. Најбољи степен кристализације постигнут је за дебљину РЗНТ:РСВМ филма од 100nm. Показало се и да расподела кристализованих РЗНТ домена (РЗНТ наножице) у одгреваном РЗНТ:РСВМ филму није уједначена и да јако зависи од дебљине филма. Резултати представљени у раду Бавела и сарадника [137] имплицирају да постоји јака корелација између степена (и облика) кристализације и дебљине органских танких филмова. Ова корелација доводи до немонотоне промене степена кристализације са дебљином филма и много је израженија код одгреваних узорака. Треба нагласити да је одгревање саставни део производње органских танких филмова. Чак и ако нису термички одгревани, у току фабрикации филмови се редовно загревају ради сушења [62].

Да бисмо правилно уочили и разоткрили суштински утицај дебљине АО у ОСЋ, морамо знати да ли оптичка интерференција игра важну улогу у овим уређајима. Ако оптичка интерференција нема значајан утицај на рад ОСЋ, онда су истраживања која је узимају у обзир погрешно протумачена.

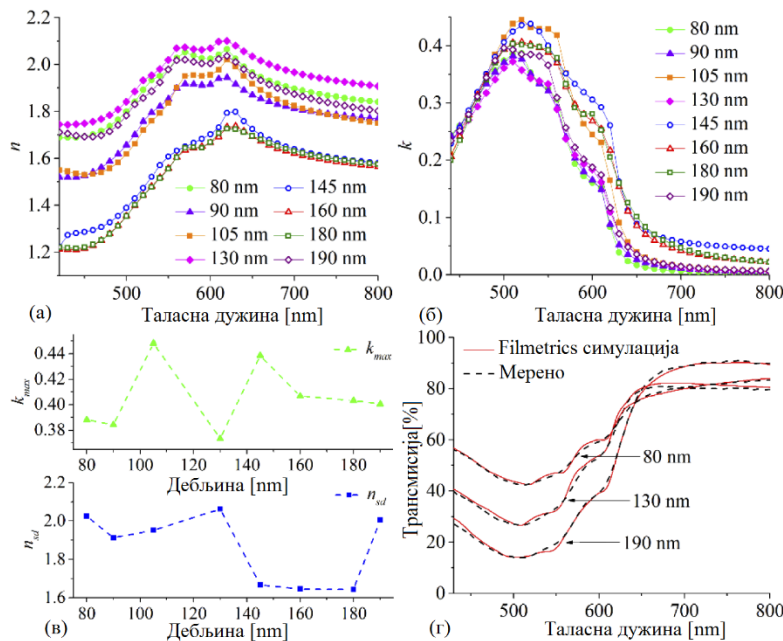
Зависност оптичких параметара танких РЗНТ:РСВМ филмова од дебљине

Оптичка мерења танких филмова РЗНТ:РСВМ-а извршена су за осам различитих дебљина (80nm, 90nm, 105nm, 130nm, 145nm, 160nm, 180nm и 190nm), као што је описано у поглављу 5.1. Сви танки филмови формиран су из истог раствора концентрације РЗНТ-а од 12mg/ml уз промену брзине ротирајућег супстрата. Одабран је овакав поступак јер узорци припремљени са различитим концентрацијама раствора могу испољити различито раздвајање микрофаза и, последично, можда неће имати исте вредности параметара n и k [138]. Дебљине од 80nm, 90nm, 130nm и 190nm су исте као дебљине АО у четири (од шест) разматраних фотонапонских уређаја, а преостале две дебљине (230nm и 300nm) нису могле бити реализоване из раствора исте концентрације РЗНТ-а од 12mg/ml. Танки филмови РЗНТ:РСВМ-а са дебљинама од 105nm, 145nm, 160nm и 180nm додати су да би се боље разумео ефекат дебљине АО на оптичке параметре коришћене смеше. За сваки

танки филм индекс преламања и коефицијент екстинкције екстраховани су из измереног спектра оптичке трансмисије помоћу *FILMeasure* софтвера који узима у обзир вишеструку интерференцију. Коришћени софтвер за одређивање $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ одлично је репродуковао спектре трансмисије што се може видети са слике 5.19. Такође, вредности дебљине филма одређене помоћу *FILMeasure* софтвера веома су блиске вредностима измереним профилометром. Поређење дебљина добијених помоћу профилометра и *FILMeasure* софтвера дато је у табели 5.4. Добијене вредности за параметре $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ за разматране РЗНТ:РСВМ филмове представљене су на сликама 5.19а и 5.19б, респективно. Иако су добијени резултати у складу са литературом [125][138]-[140], може се приметити из слика 5.19а и 5.19б да се $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ донекле мењају са дебљином филма. Како би боље уочили и карактерисали варијацију оптичких параметара $k(\lambda)$ и $n(\lambda)$ са вредношћу дебљине филма на слици 5.19в исцртане су максималне вредности k_{max} и тачке седла n_{sd} као функције дебљине филма. Немонотона зависност k_{max} и n_{sd} од дебљине може се уочити са слике 5.19в. Треба нагласити да се уочена варијација k_{max} и n_{sd} ни на који начин не спада у опсег случајне грешке мерења. Поновљена мерења за једну дебљину танког филма РЗНТ:РСВМ-а показала су стандардну девијацију од 0,004 за n и 0,002 за k .

Табела 5.4. Поређење дебљине добијене профилометром са дебљинама процењеном помоћу *FILMeasure* софтвера.

Профилометар [nm]	80	90	105	130	145	160	180	190
<i>FILMeasure</i> [nm]	75	89	122	131	148	165	175	188



Слика 5.19. Коефицијент преламања n а) и коефицијент екстинкције k б) за танке филмове РЗНТ:РСВМ-а дебљине 80, 90, 105, 130, 145, 160, 180 и 190 nm. в) Максимуми $k(\lambda)$ и седласте тачке кривих $n(\lambda)$ у зависности од дебљине РЗНТ:РСВМ филма; и г) Мерени и симулирани (*Filmetrics*) трансмисиони спектри за дебљине РЗНТ:РСВМ филма од 80, 130 и 190 nm.

Свеобухватна студија различитих метода за екстракцију оптичких константи за РЗНТ:РСВМ на основу спектроскопске елипсометрије и мерења трансмисије дата је у раду [138]. Процедуре фитовања засноване на различитим оптичким моделима (изотропни и анизотропни модели који

користе модел генерализованог осцилатора или модел који укључује Хуанг-Рис вибронску анVELOпу) примењени су на појединачне филмове или истовремено на више филмова различитих дебљина да би се добио јединствени скуп оптичких константи. Такође је моделована и хрпаваост површине. Међутим, изостављено је поређење дебљине филма добијено фитовањем са вредношћу добијеном неком од неоптичких метода (профилметар или скенирајућа електронска микроскопија). Такође, у раду [132] коришћена је спектроскопска елипсометрија са променљивим углом за одређивање јединственог скупа оптичких константи за МЕН-PPV филмове са дебљинама у опсегу од 18–178nm. Поново, све дебљине су изведене из мерења спектроскопском елипсометријом са променљивим углом и добијене вредности нису упоређиване са вредностима добијеним другим методама. Наравно, ако је дебљина филма параметар фитовања у поступку одређивања оптичких константи, онда за добијање тачног резултата мора постојати услов да дебљина добијена фитовањем мора бити приближно једнака стварној.

У овој тези је доста добро репродукован спектар трансмисије PЗНТ:PCBM танких филмова различитих дебљина при чему су фитовањем добијене реалне вредности дебљина. Добијене вредности за n и k варирају са дебљином филма на немонотони начин.

Анализа и моделовање електричних карактеристика PЗНТ:PCBM фотонапонских уређаја

Дрифт-дифузиони модели коришћени у симулацијама

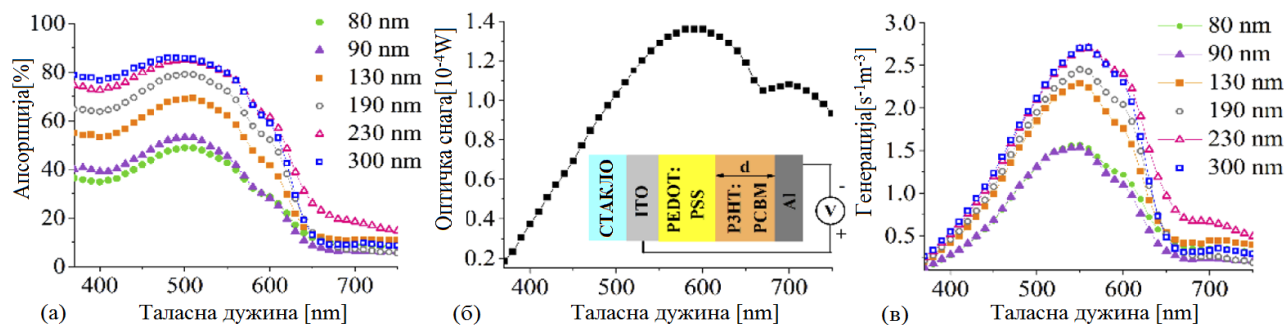
У истраживању које следи, ДДМ модели са три различита профила фотогенерације носилаца наелектрисања коришћени су за анализу експерименталних података и ради постизања добре репродукције свих спектра фотострује и J - V кривих.

Модел 1: ТММ_ДДМ Модел ТММ_ДДМ одговара моделу ДДМР уз претпоставку Пол-Франкелове зависности покретљивости шупљина од електричног поља [122]. Матлаб код који одговара овом моделу доступан је у Додатку 3.

Модел 2: А_ДДМ Овај модел искључује ефекте интерференције уз претпоставку да је брзина фотогенерације носилаца наелектрисања у АО органске фотонапонске направе константна. Профил брзине фотогенерације $G(\lambda)$ израчунат је на основу апсорпционог спектра $A(\lambda)$ измереног за сваки PЗНТ:PCBM филм као:

$$G(\lambda) = \frac{I_0(\lambda)A(\lambda)}{\frac{hc}{\lambda}d} \quad (5.45)$$

где је $I_0(\lambda)$ интензитет монохроматске светлости. На слици 5.20а и 5.20в приказани су $A(\lambda)$ и одговарајући $G(\lambda)$, за шест различитих дебљина PЗНТ:PCBM филмова. Спектар оптичке снаге монохроматора $I_0(\lambda)$ такође је приказан на слици 5.20б.



Слика 5.20. а) Спектри апсорпције за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al уређаје са АО дебљине 80, 90, 130, 190, 230 и 300nm, б) оптички спектар снаге монохроматора и шема уређаја ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, и в) брзина фотогенерације носилаца наелектрисања за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al уређаје са дебљином АО 80, 90, 130, 190, 230 и 300nm [120].

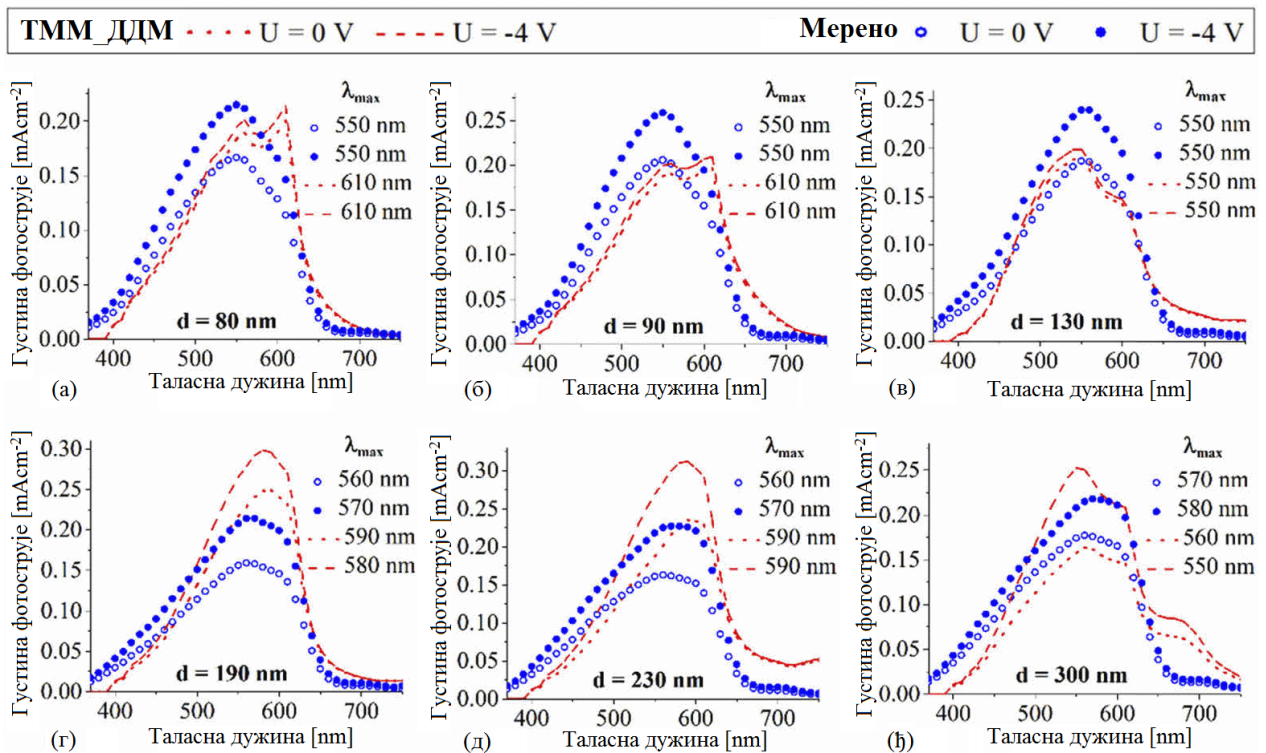
Модел 3: ПФА_ДДМ: Када се интерна квантна ефикасност зависна од електричног поља описана Пол-Френкеловим изразом [133]:

$$\eta_{PF}(E) = \frac{a}{C e^{-b\sqrt{E}} + 1} \quad (5.46)$$

где су a , b и C параметри материјала, уведе у А_ДДМ, модел се назива ПФА_ДДМ.

Спектар фотострује у режиму фотодетектора: разматрање оптичке интерференције

Опште је прихваћено да се органски фотонапонски уређаји понашају као оптички резонатори ниске финесе у којима оптичка интерференција игра важну улогу [141]. ТММ_ДДМ модел који се ослања на ову претпоставку искоришћен је за израчунавање спектра фотострује разматраних органских фотонапонских уређаја у режиму рада фотодетектора. У ТММ прорачунима коришћене су вредности $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ добијене помоћу *FILMeasure* софтвера за танке филмове P3HT:PCBM-а за шест различитих дебљина (80nm, 90nm, 130nm, 190nm, 230nm и 300nm). На слици 5.21 упоређени су спектри фотострује добијени мерењем и симулацијом помоћу ТММ_ДДМ-а за ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al уређај, под примењеним напоном од 0 и -4V, за шест различитих дебљина P3HT:PCBM филма. Код за решавање ТММ_ДДМ модела и добијање одговарајућих кривих дат је у Додатку 3.



Слика 5.21. Поређење измерених и симулираних (ТММ_ДДМ) спектра фотострује за ИТО/PEDOT:PSS/РЗНТ:РСВМ/А1 направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm, в) 130nm, г) 190nm, д) 230nm, њ) 300nm [120].

Прво се бавимо измереним спектром фотострује. Са слике 5.21 може се видети да органски фотонапонски уређаји дебљине АО од 80nm, 90nm и 130nm имају максимуме спектра фотострује на истој таласној дужини од 550nm јер је то максимум брзине фотогенерације $G(\lambda)$ са слике 5.20в. Измерени профил спектра фотострује прати профил $G(\lambda)$ што одговара симбатичком (енг. *Symbatic*) одзиву направе [142][143]. У дебљим уређајима уочљив је црвени померај спектра фотострује (слике 5.21г-5.21ђ) који настаје услед апсорпције фотона веће таласне дужине дубоко у АО али далеко од контакта са електродама. Ови фотони производе носиоце наелектрисања на које не утиче механизам губитка услед површинске рекомбинације и приметно доприносе фотоструји [142][143]. Пошто морају да прођу дуг пут да би били извучени у спољашње коло, допринос ових носиоца видљивији је под високим инверзним напонима него у случају нулте поларизације. Ово је управо оно што се може видети у експериментално добијеним спектрима фотострује (слика 5.21). Црвени померај је више изражен под напоном инверзне поларизације од -4V него под нултом поларизацијом.

Ако сада обратимо пажњу на спектре фотострује добијене помоћу ТММ_ДДМ приказане на слици 5.21, може се приметити да се слабо поклапају са измереним спектрима (положај и вредност максимума фотострује). Спектри фотострује израчунати ТММ_ДДМ моделом показују значајну промену у позицији максимума и облика спектралне криве са променом d која је типична за случај оптичке интерференције. Међутим, измерени спектри показују благи црвени померај са повећањем d , док облик спектралне криве остаје скоро исти. Може ли било који други процес који се одвија у органским фотонапонским уређајима, за који се у литератури наводи да зависи од дебљине АО [126]-[131], објаснити неслагање између теорије и експеримента приказаног на слици 5.21?

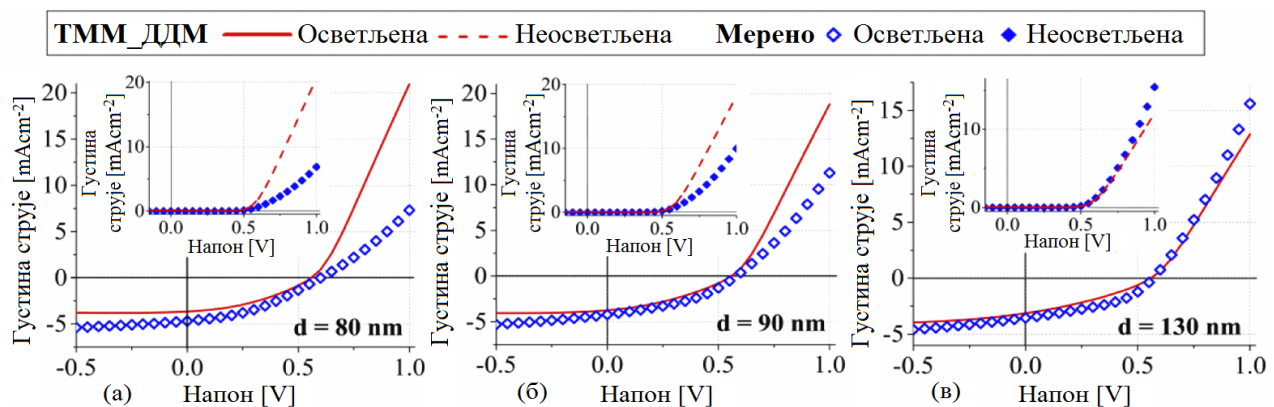
Предложено је да је фотоструја анти-корелисана са интензитетом оптичког поља у близини PEDOT:PSS/РЗНТ:РСВМ интерфејса прорачунатим помоћу ТММ-а. Ако је тако, разумно је

очекивати осцилацију у позицији максимума спектра фотострује са дебљином АО, што се не примећује у измереном спектру. Даље, предложена зависност од дебљине интерне квантне ефикасности, ЦЦЦЕ-а, брзине рекомбинације и покретљивости носилаца наелектрисања може имати утицај само на вредност максимума спектра фотострује, али не може изазвати спектрални помак неопходан за усклађивање прорачуна са експерименталним подацима. Важан закључак који следи из претходне дискусије је: ефекти оптичке интерференције нису изражени у испитиваним органским фотонапонским уређајима заснованим на РЗНТ:PCBM-у и стога нису одговорни за уочену зависност од дебљине.

Даља дискусија биће ограничена на ITO/PEDOT:PSS/РЗНТ:PCBM/Al уређаје са дебљином АО од 80nm, 90nm и 130nm како би се избегло моделовање црвеног помераја спектра фотострује присутно у уређајима са већом дебљином АО. За моделовање црвеног помака спектра фотострује површинска рекомбинација на PEDOT:PSS/РЗНТ:PCBM интерфејсу треба да буде узета у обзир.

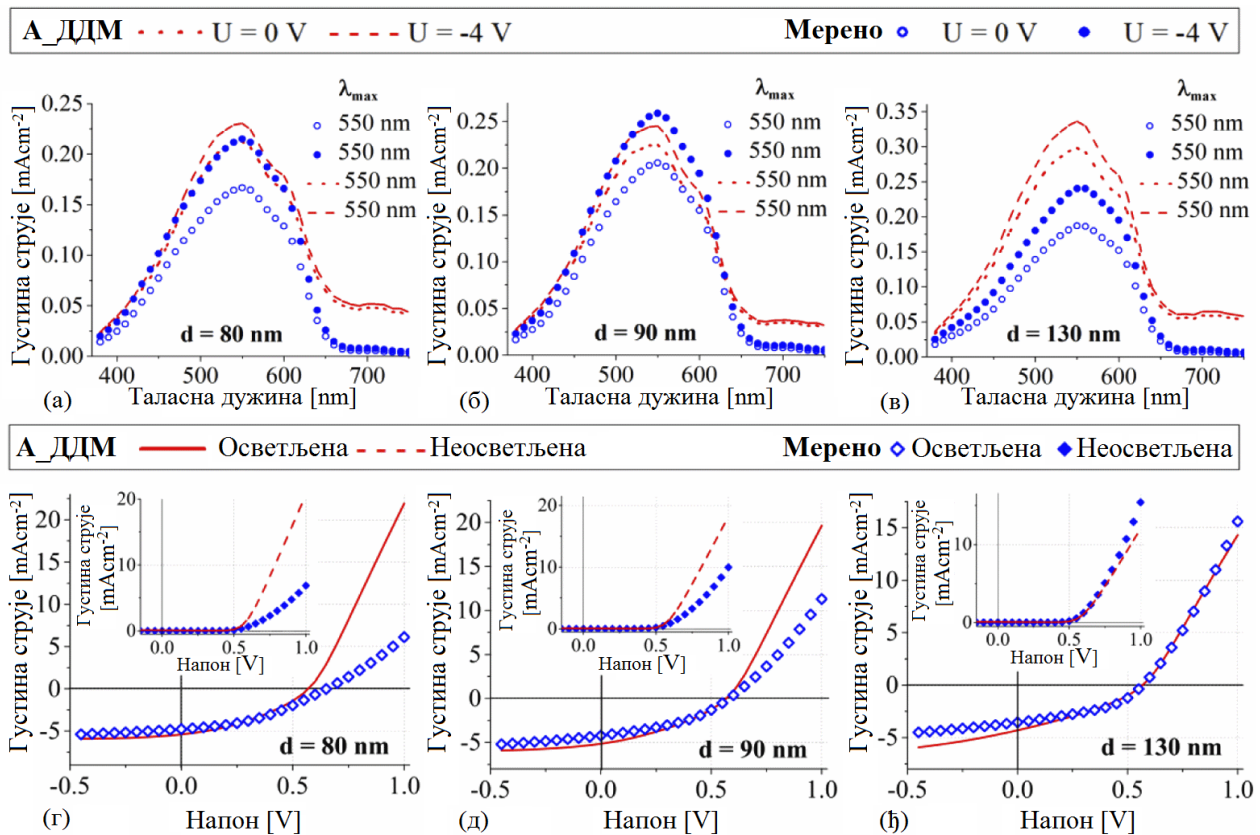
Свеобухватни модел органског фотонапонског уређаја

Поред прорачуна спектра фотострује спроведених за ITO/PEDOT:PSS/РЗНТ:PCBM/Al уређаје који раде у режиму фотодетектора осветљени монохроматском видљивим светлошћу, ТММ_ДДМ је коришћен и за симулацију $J-V$ карактеристика истих уређаја под светлошћу соларног симулатора у режиму рада соларне ћелије. Поређење $J-V$ кривих добијених мерењем са кривама добијеним помоћу ТММ_ДДМ-а за осветљене и неосветљене направе дато је на слици 5.22. Према овој слици, ТММ_ДДМ не успева да добро репродукује измерене $J-V$ карактеристике. Неслагање између теорије и експеримента израженије је код уређаја са мањом дебљином АО и углавном се односи на неслагања у измереним и теоријски предвиђеним нагибима $J-V$ кривих у првом квадранту.



Слика 5.22. Поређење измерених и симулираних (ТММ_ДДМ) измерених и симулираних $J-V$ кривих за ITO/PEDOT:PSS/РЗНТ:PCBM/Al направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Одговарајуће измерене и симулиране (ТММ_ДДМ) $J-V$ криве неосветљене направе дате су у инсетима од а) до в) [120].

Након што смо закључили да интерференција не игра значајну улогу у посматраним органским фотонапонским уређајима претпостављамо да је профил апсорпције у АО описан Бер-Ламберовим законом. Штавише, за разматране тање уређаје разумно је претпоставити константни профил апсорпције (независан од x -координате у АО) и, према томе, константан профил брзине фотогенерације. У том случају брзина фотогенерације изражена је једначином (5.45), а за моделовање спектра фотострује и $J-V$ кривих коришћен је модел А_ДДМ. На слици 5.23 приказани су резултати моделовања спектра фотострује и $J-V$ кривих направа различите дебљине АО помоћу А_ДДМ уз поређење са измереним кривама. Код за решавање А_ДДМ модела и добијање одговарајућих кривих дат је у Додатку 3.

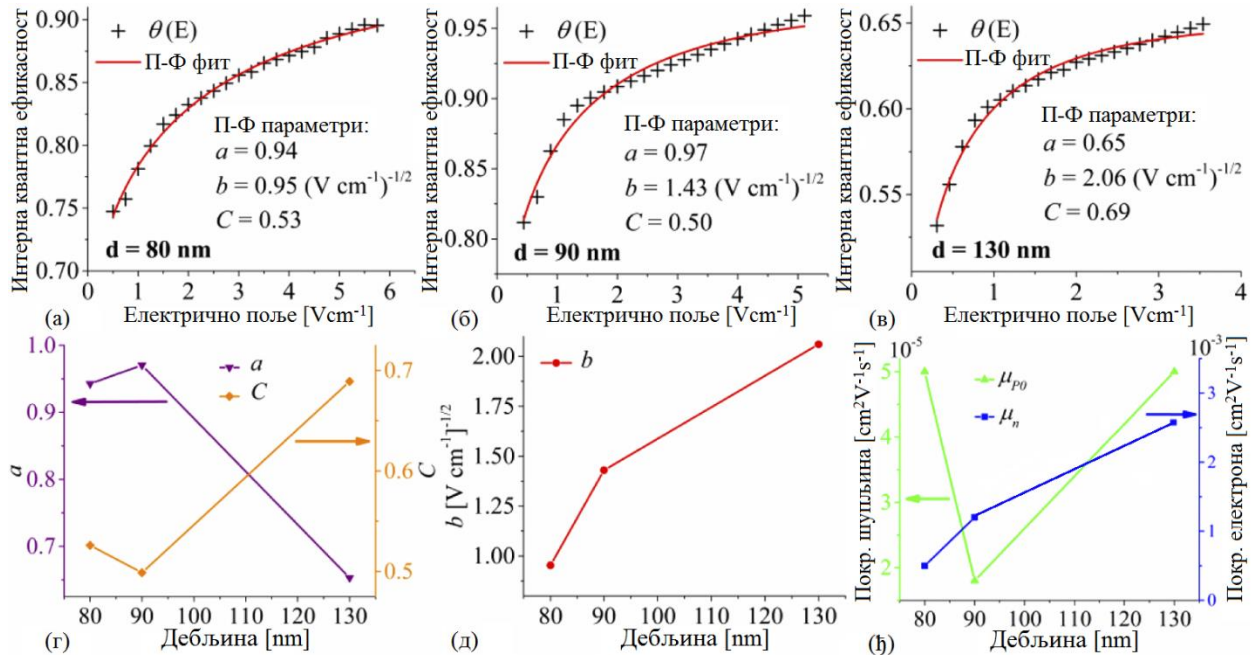


Слика 5.23. Поређење измерених и симулираних (A_{DDM}) спектра фотострује за $ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al$ направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Поређење измерених и симулираних $J-V$ кривих направа истог типа дебљина АО од г) 80nm, д) 90nm и ђ) 130nm. Одговарајуће измерене и симулиране (A_{DDM}) $J-V$ криве неосветљене направе дате су у инсетима од г) до ђ) [120].

Као што се може видети на слици 5.23а, експериментално добијене позиције максимума спектра фотострује добро су репродуковане помоћу A_{DDM} , али је одступање по интензитету и даље присутно. Применом A_{DDM} , слагање између израчунатих и измерених $J-V$ кривих осветљених направа побољшано је посебно у четвртном квадранту што се може закључити из слика 5.22 и 5.23г-5.23ђ. У првом квадранту и даље постоји значајно неслагање између измерених и прорачунатих $J-V$ кривих и у осветљеном и у неосветљеном случају.

Да би се измерени спектар фотострује $ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al$ уређаја који ради у фотодетекторском режиму у потпуности репродуковао теоријским моделом уводи се интерна квантна ефикасност $\theta(E)$ која зависи од електричног поља. Израчунавање $\theta(E)$ вршено је дељењем максималних интензитета спектра фотострује добијених мерењем и прорачуном на основу A_{DDM} -а за различите напоне поларизације у опсегу од 0V до -4V. Добијене вредности $\theta(E)$ за уређаје различитих дебљина АО у складу су са Пол-Френкеловим ефектом који је дат једначином (5.46) као што се може видети на слици 5.24а-5.24в. Добијени резултат потврђује ваљаност теоријског приступа примењеног у раду с обзиром да је познато да фотогенерација носилаца наелектрисања потпомогнута електричним пољем у органским танким филмовима заиста прати Пол-Френкелов ефекат [133], [144]. Треба нагласити да су параметри a , b и C имали различите вредности за уређаје различитих дебљина АО. Њихове зависности од дебљине приказане су на сликама 5.24г и 5.24д. Параметри a и C мењају се на немонотони начин са променом d , док се b повећава са порастом дебљине. Тренд промене $b(d)$ у складу је са [135]. Да би се проверили

добijени резултати, параметри a , b и C су израчунати на исти начин за шест узорака за сваку од дебљина АО, а добијене просечне вредности су представљене у табели 5.5. Средње вредности Пол-Френкелових параметара показују квалитативно исто понашање у зависности од дебљине као и параметри одабраних (са највећом ефикасношћу у режиму соларних ћелија) уређаја. Параметар a представља максимум вредност интерне квантне ефикасности која се може постићи у уређају одговарајуће дебљине АО.



Слика 5.24. Прерачунати $\theta(E)$ фитован Пол-Френкеловим изразом за ИТО/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM/Al уређаје дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Зависности од дебљине г) параметара a и C , д) параметра b , и њ) μ_{p0} и μ_n одређених методом најмање разлике квадрата између J - V кривих добијених мерењем и добијених фитовањем помоћу ПФА_ДДМ[120].

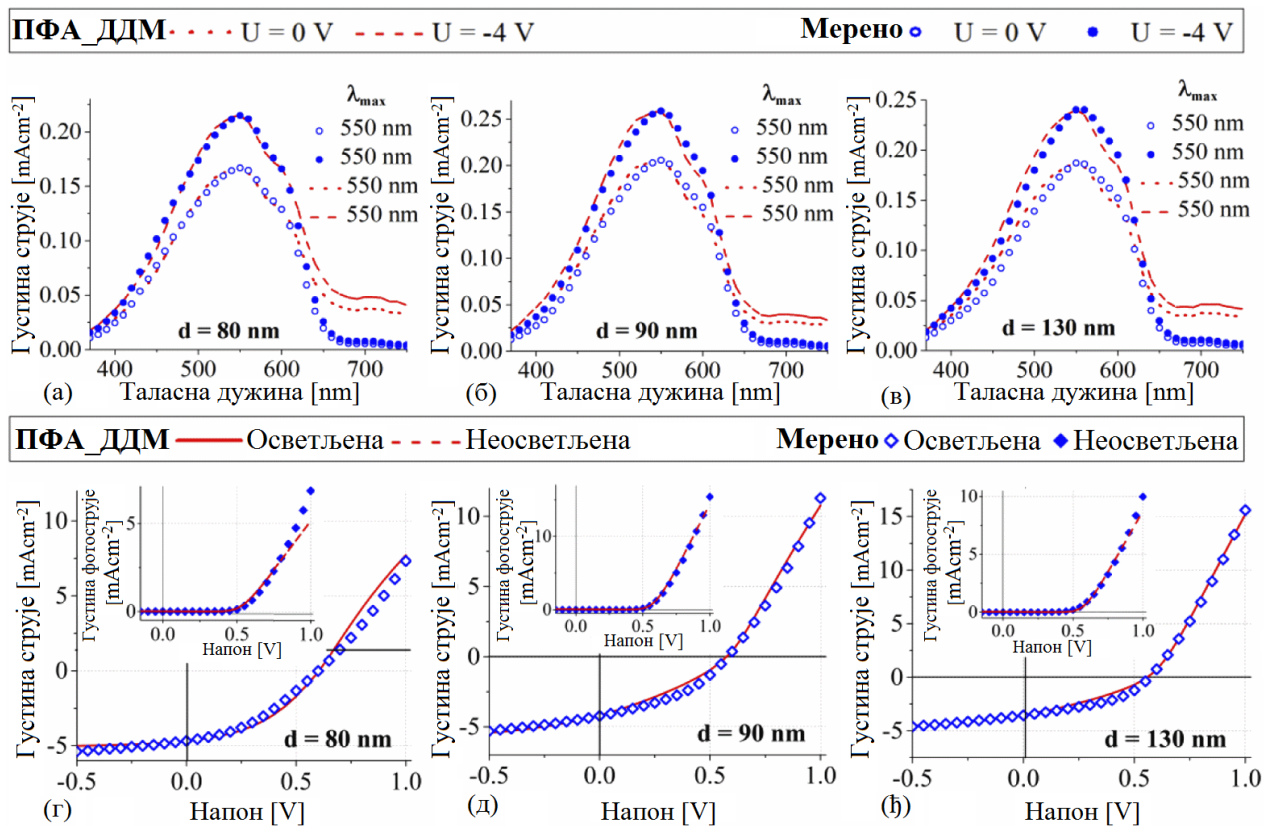
Табела 5.5. Просечне вредности Пол-Френкелових параметара, покретљивост шупљина у одсуству електричног поља и покретљивост електрона [120].

d [nm]	a	b [cm ^{1/2} V ^{-1/2}]	C	μ_{p0} 10 ⁻⁵ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ_n 10 ⁻³ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
80	0.97±0.04	1.03±0.12	0.64±0.12	3.4±1.6	0.46±0.07
90	0.98±0.02	1.18±0.25	0.44±0.08	1.2±0.6	1.05±0.17
130	0.59±0.06	2.40±0.38	1.00±0.32	5.6±1.9	2.47±0.33

Увођење $\theta(E)$ у А_ДДМ, односно примена ПФА_ДДМ довела је до скоро савршеног поклапања експерименталног и симулираног спектра фотострује, али одступање теоријске од измерене J - V карактеристике није решено. Анализом утицаја различитих параметара ПФА_ДДМ-а на израчунату J - V криву установљено је да покретљивост електрона μ_n управља нагибом J - V криве у првом квадранту и да покретљивост шупљина у одсуству електричног поља μ_{p0} директно утиче на густину струје кратког споја. Експериментално добијене J - V криве могу се репродуковати помоћу ПФА_ДДМ само ако је дозвољено да μ_n и μ_{p0} зависе од дебљине. Покретљивости μ_{p0} и μ_n у функцији d одређене методом најмање разлике квадрата између J - V кривих добијених мерењем и добијених фитовањем помоћу ПФА_ДДМ приказане су на слици 5.24ђ. Покретљивост електрона предвиђена прорачунима показала је растући тренд са растом дебљине АО што се слаже са

результатима објављеним у раду Фостера и сарадника за одгреване органске фотонапонске уређаје на бази РЗНТ:РСВМ дебљине АО око 100nm [145]. С друге стране, покретљивост шупљина у одсуству електричног поља, као што се може видети са слике 5.24ђ, прво се смањује са променом дебљине АО са 80nm на 90nm, а затим расте са повећањем d . У референци [145] покретљивост шупљина има опадајући карактер са порастом дебљине АО, али имајући у виду рад Бавела са сарадницима [137] који показује да се степен кристализације РЗНТ мења немонотно са дебљином РЗНТ:РСВМ филма, разумно је очекивати немонотну промену покретљивости шупљина. Из табеле 5.5 може се закључити да просечне μ_{p0} и μ_n показују квалитативно исту промену са d . Такође, стандардна одступања приказана у табели 5.5 указују да су резултати за узорке исте дебљине АО прихватљиво уједначени осим за μ_{p0} . Значајана стандардна одступања добијена за μ_{p0} директна су последица значајних одступања у J_{sc} што се види из табеле 5.2.

Када се сви параметри зависни од дебљине примене на ПФА_ДДМ, измерени и симулирани спектри фотострује и J - V карактеристике показују веома добро слагање, што се може видети на слици 5.25. Код за решавање ПФА_ДДМ модела и добијање одговарајућих кривих дат је у Додатку 3.



Слика 5.25. Поређење измерених и симулираних (ПФА_ДДМ) спектра фотострује за ITO/PEDOT:PSS/PZT:PCBM/AI направе дебљине АО од а) 80nm, б) 90nm и в) 130nm. Поређење измерених и симулираних J - V кривих направе истог типа дебљина АО од г) 80nm, д) 90nm и њ) 130nm. Одговарајуће измерене и симулиране (ПФА_ДДМ) J - V криве неосветљене направе дате су у инсетима од г) до њ) [120].

На овом месту може се извести још један важан закључак. Приказана оптичка карактеризација РЗНТ:РСВМ танких филмова различите дебљине и ДДМ анализа органских фотонапонских уређаја заснованих на РЗНТ:РСВМ са различитим дебљинама АО имплицира да се РЗНТ:РСВМ филмови различите дебљине понашају као да су направљени од различитих материјала које

карактеришу различите вредности параметара. Вредности параметара мењају се немонотонно са d . Сматрамо да су вредности оптичких и електричних параметара танких филмова РЗНТ:РСВМ-а различитих дебљина одређене у овом поглављу директно повезане са морфологијом сваког од танких филмова. Неопходно је снимити морфологију сваког танког филма и повезати је са одговарајућим вредностима параметара. Ово би требало да буде предмет даљих истраживања. Чини се да је морфологија филма у корелацији са дебљином филма. Ово је у складу са радом Бавела и сарадника у коме је показано да танки филмови органског материјала различитих дебљина АО, фабриковани и одгревани под истим условима, имају различите степене и облике кристализације [137]. Степен кристализације и расподела кристализованих домена мењају се са дебљином органског танког филма на немонотон начин [137]. Неразјашњену корелацију између морфологије и дебљине органског танког филма треба детаљно испитати у будућности.

5.6 Модел мноштва Д/А спојева

Д/А интерфејс је основни градивни блок за БХЈ и БЛ структуре. У БЛ ОСЋ постоји један Д/А интерфејс и он је нормалан у односу на смер електричног поља. У БХЈ структурама постоји мноштво Д/А домена који се налазе у целој АО и оријентација им је произвољна у односу на правац електричног поља. У овом поглављу предлажемо да насумична оријентација Д/А домена у БХЈ уређајима има значајан утицај на процесе фотогенерације и рекомбинације. Такође, сматрамо да се АО БХЈ не може узети у обзир као један полупроводнички материјал као што је сматрано у раду Костера и сарадника када је ДДМ примењен на ОСЋ [16].

У овом поглављу моделовани су процеси фотогенерације и рекомбинације на Д/А интерфејсима узимајући у обзир оријентацију Д/А спојева у односу на резултујуће електрично поље у АО БХЈ и БЛ ОСЋ.

Пошли смо од резултата објављених у литератури за БЛ ОСЋ са РСЕ који су упоредиви са вредностима које постижу БХЈ ОСЋ [51][146]-[150]. Изненађујуће је како БЛ структуре у којима је фотогенерација ефикасна само у области унутар дифузионе дужине ексцитона око Д/А интерфејса може имати РСЕ упоредив са БХЈ уређајима. За изабране БХЈ и БЛ ОСЋ вредности J_{sc} и J_0^L израчунате су узимајући у обзир оријентацију Д/А спојева у односу на резултујуће поље и упоређене су са измереним вредностима (табела 5.6). J_{sc} је одређена под претпоставком да су сви фотогенерисани носиоци наелектрисања екстраховани. Апсорпција светлости у АО моделована је Бер-Ламберовим законом.

У БЛ уређајима, процес фотогенерације носилаца наелектрисања описан је на следећи начин. Прво, претпостављено је да су синглетни ексцитони фотогенерисани у РЗНТ слоју са јединичном интерном квантном ефикасношћу. Друго, ефикасност формирања ЦТ ексцитона је $\eta_{РЗНТ}$ [88]:

$$\eta_{РЗНТ}(E) = \frac{(e^{\beta_{\eta}E} - 1)/2\beta_{\eta}E}{\sinh(\beta_{\eta}E)/\beta_{\eta}E + A} \quad (5.47)$$

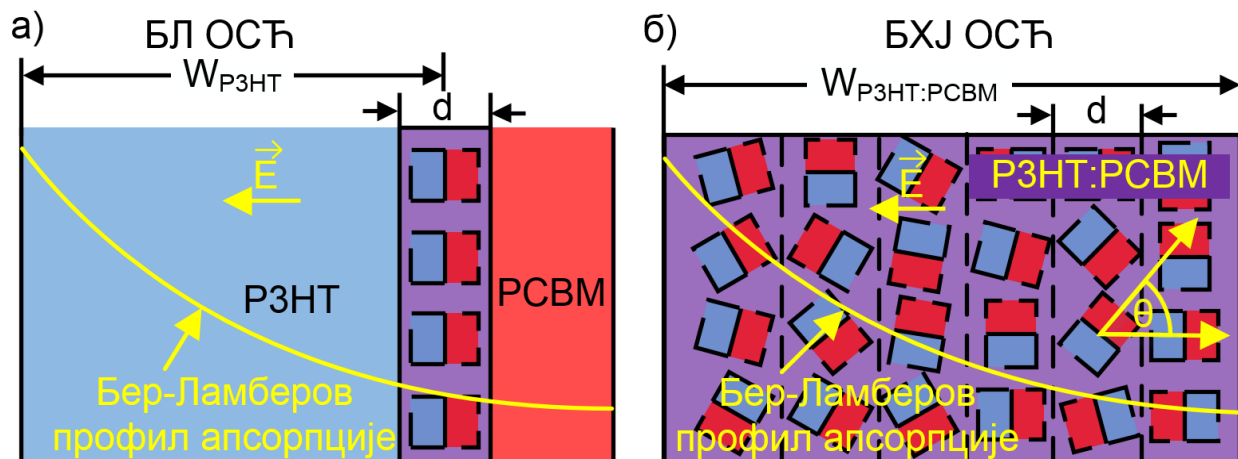
осим у области унутар дифузионе дужине d синглетног ексцитона од Д/А интерфејса где се претпоставља да ЦТ ексцитони настају са јединичном ефикасношћу. Величине у изразу (5.47) су: E јачина електричног поља, β_{η} и A параметри фитовања који описују дисоцијацију синглетних ексцитона на ЦТ ексцитоне под утицајем електричног поља. Треће, Пол-Френкелов израз $\eta_{СТ}=1/(C \cdot \exp(-b\sqrt{E})+1)$ [88][120][144], коришћен је за израчунавање ефикасности дисоцијације ЦТ ексцитона у слободне носиоце кроз цео РЗНТ слој.

Код БХЈ уређаја, обзиром да се фотогенерација скоро свих синглетних ексцитона дешава унутар њихове дифузионе дужине од Д/А интерфејса, узима се да су ефикасности настанка синглетних и

ЦТ эксцитона једнаке јединици. Ефикасност дисоцијације ЦТ эксцитона на слободна наелектрисања η_θ добијена је интеграцијом η_{CT} по углу θ који заклапа нормала на Д/А интерфејс са правцем електричног поља (као што је приказано на слици 5.26). На тај начин су урачунате произвољне оријентације Д/А домена. Интеграција је извршена на следећи начин:

$$\eta_\theta = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \frac{1}{C e^{-b\sqrt{E} \cos(i\theta)} + 1} \quad (5.48)$$

са $N=2000$ тачака и $\theta=2\pi/N$.



Слика 5.26. Шематски приказ АО а) БЛ и б) БХЈ ОСЋ [85].

На основу претходног, J_{sc} за БЛ и БХЈ уређаје израчунава се као:

$$J_{SC}^{BL} = q\eta_{P3HT}\eta_{CT} \int_0^{W_{P3HT}-d} \int_{350nm}^{750nm} \frac{\lambda}{hc} \alpha_{P3HT}(\lambda) I_{AM1.5}(\lambda) e^{-\alpha_{P3HT}(\lambda)x} d\lambda dx +$$

$$+ q\eta_{CT} \int_{W_{P3HT}-d}^{W_{P3HT}} \int_{350nm}^{750nm} \frac{\lambda}{hc} \alpha_{P3HT}(\lambda) I_{AM1.5}(\lambda) e^{-\alpha_{P3HT}(\lambda)x} d\lambda dx \quad (5.49)$$

$$J_{SC}^{BHJ} = q\eta_\theta \int_0^{W_{P3HT:PCBM}} \int_{350nm}^{750nm} \frac{\lambda}{hc} \alpha_{P3HT:PCBM}(\lambda) I_{AM1.5}(\lambda) e^{-\alpha_{P3HT:PCBM}(\lambda)x} d\lambda dx \quad (5.50)$$

где је W_{P3HT} је ширина РЗНТ слоја у БЛ соларној ћелији [54], α_{P3HT} је коефицијент апсорпције РЗНТ-а [151], $W_{P3HT:PCBM}$ је ширина АО БХЈ соларне ћелије [86] и $\alpha_{P3HT:PCBM}$ је коефицијент апсорпције РЗНТ:РСВМ-а [120]. У прорачунима је претпостављена дифузиона дужина од $d=20nm$. Вредности блиске измереним за J_{SC}^{BL} и J_{SC}^{BHJ} добијене су применом параметара $\beta_\eta=300nmV^{-1}$, $A=0.5$, $C=1$, $b=2.4cm^{1/2}V^{-1/2}$. Добијене вредности за J_{SC}^{BL} и J_{SC}^{BHJ} дате су у табели 5.6.

Следећи корак је одређивање J_0^L . Усвојено је да се носиоци наелектрисања доминантно рекомбинују кроз интерфејсне трапове на Д/А споју [104]. Густина рекомбинационе струје $J_0^L \exp(qU\beta/(2(1+\alpha_L)k_B T))$ [26] у БХЈ уређајима треба да укључује случајну оријентацију Д/А домена. Због тога се уводи ефикасност рекомбинације η_R :

$$\eta_R = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \frac{e^{\frac{\beta q U \cos(i\theta)}{2(1+\alpha_L)k_B T}}}{e^{\frac{\beta q U}{2(1+\alpha_L)k_B T}}} \quad (5.51)$$

Приближна подела РЗНТ/РСВМ интерфејса БЛ уређаја и АО БХЈ уређаја на елементарне Д/А домене приказана је на слици 5.26а и 5.26б, респективно. Број Д/А домена у БЛ соларној ћелији приближно је $W_{PЗНТ:PCBM}/d$ пута мањи него у БХЈ ОСЋ. Исто важи и за ефективну област рекомбинације. J_0^L за БЛ и БХЈ соларне ћелије израчунава се као [104]:

$$J_0^{BL} = qA_R \frac{d}{W_{PЗНТ:PCBM}} N_R k_B T \omega_0 e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (5.52)$$

$$J_0^{BHJ} = qA_R N_R k_B T \omega_0 \eta_R e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (5.53)$$

где је A_R фактор површине за БХЈ ОСЋ [104], N_R је густина интерфејсних стања по јединици површине Д/А интерфејса и по јединици енергије [eV] [104], ω_0 је префактор брзине јонизације, E_1 је релевантна енергија ексцитације за коју је најбоља процена E_{GI}/n_L где је $E_{GI} \approx 1.2\text{eV}$ [104]. Са A_R и ω_0 који имају исте вредности као у референци [104] и $N_R = 3.86 \cdot 10^9 \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$, постигнуто је веома добро слагање J_{0BL}^L и J_{0BHJ}^L са експерименталним вредностима (табела 5.6). Програмски код за добијање вредности J_{sc} и J_0^L дат је у Додатку 4.

Табела 5.6. Поређење измерених и прорачунатих вредности за J_{sc} и J_0^L .

	Измерено	Прорачунато
$J_{SC}^{BL} [\text{mAcm}^{-2}]$	7.2	6.8
$J_{SC}^{BHJ} [\text{mAcm}^{-2}]$	10.58	9.33
$J_{0BL}^L [\text{mAcm}^{-2}]$	0.009	0.009
$J_{0BHJ}^L [\text{mAcm}^{-2}]$	0.0076	0.0068

Груби прорачуни J_{sc} и J_0^L спроведени у овом одељку имали су за циљ да покажу да узимајући у обзир произвољну оријентацију Д/А домена у односу на правац електричног поља у БХЈ ОСЋ, може се објаснити упоредива ефикасност фотогенерације и вероватноће рекомбинације у БЛ и БХЈ ОСЋ. Дубља анализа генерације, дифузије и рекомбинације синглетних и ЦТ ексцитона [89] биће предмет будућих истраживања.

6 Закључак

Главни извори енергије данас у свету потичу од необновљивих фосилних горива попут гаса, угља и нафте. Негативни утицаји сагоревања оваквих горива као и процене о њиховом исцрпљењу у блиској будућности главни су мотиви за прелазак на обновљиве изворе енергије. Искоришћење Сунчеве енергије један је од најважнијих праваца ка смањењу завиности од фосилних горива због великог потенцијала и директне конверзије ове енергије у електричну помоћу соларних ћелија. Поред класичних технологија за израду соларних ћелија на бази неорганских полупроводника у повоју су и разне друге технологије од којих се издвајају ОСЋ. Предности ОСЋ огледају се у широкој палети органских материјала (ради се о јефтиним синтетичким материјалима) за израду оваквих направа, потенцијалу масовне, једноставне и јефтине производње на савитљивим супстратима (*roll-to-roll* процес) и могућности реализације провидних филмова. Главне препреке за комерцијализацију ОСЋ леже у њиховој ниској ефикасности и брзој деградацији када су изложене реалним условима употребе.

Истраживања која се баве повећањем ефикасности делују у два правца од којих први подразумева експериментални развој коришћењем нових материјала и структура ОСЋ, а други приступ подразумева теоријску анализу процеса који се одвијају у ОСЋ у циљу њихове оптимизације. Познато је више различитих механизма генерације, транспорта и рекомбинације који су присутни у ОСЋ али не и који од њих је доминантан.

У склопу експерименталног дела дисертације, на Техничком Универзитету у Луизијани, Институту за Микропроизводњу, Рустон, ЛА, САД (енг. *Louisiana Tech University, Institute for Micromanufacturing, Ruston, LA, USA*) реализоване су ИТО/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM/AI направе са различитим дебљинама PЗНТ:PCBM АО. У фотодетекторском режиму рада снимљени су спектри фотострује при различитим вредностима инверзног напона поларизације. Са друге стране, у режиму соларне ћелије снимљене су $J-V$ карактеристике ОСЋ у осветљеном и неосветљеном случају. Такође, извршено је мерење оптичких константи (индекса преламања и коефицијента екстинкције) за танке филмове PЗНТ:PCBM различитих дебљина на кварцном супстрату.

У раду је спроведена анализа утицаја различитих процеса на облик $J-V$ криве ОСЋ. Коришћен је ДДМР који укључује генерацију прорачунату помоћу ТММ-а, константну покретљивост носилаца наелектрисања, бимолекуларну рекомбинацију Ланжевеновог типа уз примену Дирихлеових граничних услова. Примењене нумеричке методе укључују методу коначних разлика за дискретизацију система једначина и Њутнову методу за решавање система диференцијалних једначина. ДДМР модел је изабран као референтан модел у анализи јер најбоље репродукује експерименталне резултате. У склопу анализе разматрани су различити облици генерације, транспорта, рекомбинације и електричног поља. У случају генерације посматрани су утицаји профила брзине генерације и укупне количине апсорбованих фотона у АО на $J-V$ криву. Коришћени су ТММ, Бер-Ламберов и константни профили генерације. Закључено је да профил брзине генерације не утиче на $J-V$ криву ОСЋ. Укупна количина апсорбованих фотона битно утиче на изглед $J-V$ карактеристике. Повећање броја апсорбованих фотона доводи до пораста вредности струје кратког споја. Испитивање утицаја транспорта спроведено је узимањем у обзир Пол-Френкеловог облика покретљивости шупљина као и варијацијом вредности покретљивости електрона и шупљина. Утврђено је да нема значајне разлике у изгледу $J-V$ криве ОСЋ када се користи сложенији Пол-Френкелов модел. Промена вредности покретљивости електрона утиче на нагиб $J-V$ криве у првом квадранту тако што се нагиб повећава са повећањем вредности

покретљивости. Промена вредности покретљивости шупљина доминантно утиче на фактор испуне тако што се он смањује са смањењем покретљивости. Са друге стране покретљивост шупљина одражава се у мањој мери и на струју кратког споја као и на нагиб J - V криве у првом квадранту. Утицај рекомбинације испитиван је применом мономолекуларне рекомбинације и променом фактора редукције бимолекуларне рекомбинације Ланжевеновог типа. Када је у ОС \ddot{H} присутна искључиво мономолекуларна рекомбинација соларна ћелија има већи фактор испуне него у случају бимолекуларне рекомбинације. Смањење фактора редукције доводи до исправљања J - V карактеристике. Анализом профила електричног поља добијеног помоћу ДДМР закључено је да је поље у АО ОС \ddot{H} хомогено, али да његова вредност одступа од вредности која би била очекивана на основу вредности уграђеног напона, примењеног напона поларизације и дебљине АО. Такође, засебно су прорачунате компоненте дрефтовске и дифузионе струје шупљина и електрона при чему је закључено да је доминантна дрефтивска струја електрона. Дрефтовска компонента струје шупљина је такође значајна док су обе компоненте дифузионе струје од мањег утицаја. Дифузија шупљина је у потпуности занемарљива.

Поређењем измерених J - V карактеристика ПТО/PEДОТ:PSS/PЗНТ:PCBM/AI ОС \ddot{H} у осветљеном и неосветљеном случају са теоријским предвиђањима закључено је да се физика рада ОС \ddot{H} разликује у ова два случаја. Најбоље поклапање са експериментом када је ОС \ddot{H} неосветљена даје ДДМ који подразумева константно електрично поље и мономолекуларни тип рекомбинације док је за осветљену ОС \ddot{H} J - V карактеристика најбоље репродукована помоћу ДДМР. ДДМ који на адекватан начин описује рад направе у мраку могуће је аналитички решити тако да је у раду изведен аналитички израз за струју мрака ОС \ddot{H} . Добијени израз има форму модификоване Шоклијеве једначине.

У даљим истраживањима анализиран је утицај дебљине АО ОС \ddot{H} на спектар фотострује и J - V карактеристику. Индекс преламања и коефицијент екстинкције танких филмова PЗНТ:PCBM-а за осам различитих дебљина експериментално су одређени из спектра трансмисије. Оптички параметри показали су значајне варијације са дебљином филма. Рад уређаја испитиван је у режимима рада фотодетектора и соларне ћелије, а моделован је помоћу ДДМ-а. Поређењем измереног спектра фотострује у фотодетекторском режиму рада са теоријски прорачунатим дошло се до закључка да интерференциони ефекти у направи нису значајни. Да би се у потпуности репродуковали измерени спектри фотострује као и J - V карактеристике измерене у режиму рада соларне ћелије за направе различитих дебљина било је неопходно применити Пол-Френкелову зависност интерне квантне ефикасности од електричног поља и пустити да параметри материјала зависе од дебљине. Истраживања недвосмислено указују да код танких PЗНТ:PCBM филмова постоји корелација између дебљине филма и његове морфологије. Зависност оптичких и електричних параметара танких PЗНТ:PCBM филмова од дебљине је немонотона.

Поред употребе ДДМ за моделовање J - V карактеристике ОС \ddot{H} коришћен је и идеални једнодиодни модел. Прикупљен је велики број J - V кривих за PЗНТ/PCBM базиране соларне ћелије БЛ и БХЈ типа из литературе. Одабрани су уређаји сличних структура, димензија и услова фабрикации. Применом идеалног једнодиодног модела на осветљене направе екстраховани су одговарајући параметри: фактор идеалности n_L и инверзна струја засићења J_0^L . На направе у мраку примењен је Шоклијев модел и такође су екстраховане вредности фактора идеалности n_D и инверзне струја засићења J_0^D . Након статистичке обраде добијених резултата утврђено је да се вредности параметара за осветљене и неосветљене направе разликују што је у складу са раније наведеним опажањима. Потврда оваквих закључака може се наћи и у литератури. На основу истраживања у оквиру ове дисертације утврђено је да $n_L \in [3, 4]$ и $J_0^L \in [0.1, 0.01] \text{ mA/cm}^2$ као и $n_D \in [2, 3]$ и

$J_0^D \in [0.01, 0.001] \text{mA/cm}^2$ за БХЈ и за БЛ уређаје. Другачије вредности фактора идеалности и инверзне струје засићења у односу на неорганске направе последица су коначне (знатно мање) проводности АО код ОСЋ.

У литератури се могу наћи подаци који указују на то да БЛ и БХЈ ОСЋ имају упоредиве ефикасности. Објашњење наведене појаве предложено у оквиру ове дисертације почива на претпоставци да се АО БХЈ ОСЋ не може сматрати хомогеном него је треба представити као мноштво произвољно орјентисаних Д/А спојева. Овакав приступ потврђен је веома добром сагласношћу прорачунате струје кратког споја J_{SC} и инверзне струје засићења осветљене направе J_0^L са експерименталним вредностима из литературе за оба типа ОСЋ. Струја кратког споја БЛ ОСЋ рачуната је узевши у обзир доприносе фотоносилаца насталих на јединственом Д/А споју и оних који су настали у донорском материјалу дисоцијацијом синглетних ексцитона под утицајем електричног поља. За J_{SC} БХЈ ОСЋ рачунат је допринос фотоносилаца генерисаних на мноштву произвољно орјентисаних Д/А домена по целој запремини АО. Приликом прорачуна J_0^L као доминантни механизам рекомбинације усвојена је рекомбинација преко центара захвата на Д/А споју. Такође, узета је у обзир и произвољна оријентација Д/А домена у односу на правац спољашњег електричног поља у прорачунима за БХЈ соларну ћелију.

У будућем раду могућа су додатна поједностављења која полазећи од ДДМ-а воде ка базичном феноменолошком моделу. Овај модел би био описан аналитичким изразом зависности струје од напона код осветљене ОСЋ. Поједностављење ДДМ било би остварено претпоставком да је поље у АО ОСЋ хомогено при чему треба пронаћи адекватан начин за одређивање вредности поља. Такође, производ концентрације електрона и концентрације шупљина не зависи од положаја Фермијевог нивоа, а фигурише у изразу за бимолекуларну рекомбинацију Ланжевеновог типа. Полазећи од ове чињенице рекомбинациони члан у ДДМ би могао да буде апроксимиран на одговарајући начин. Ради испитивања корелације између морфологије танког РЗНТ:РСВМ филма и његове дебљине неопходно је снимити морфологију помоћу скенирајућег електронског микроскопа и довести је у везу са одговарајућим вредностима електричних и оптичких параметара филма одређених помоћу ДДМ-а. У даљим истраживањима изузетно је важно пронаћи прави начин на који се произвољна орјентација Д/А домена у односу на спољашње електрично поље у БХЈ ОСЋ узима у обзир приликом ДДМ прорачуна.

Уз удружен теоријски и експерименталан научно-истраживачки рад верујем да ће ОСЋ врло брзо наћи пут ка комерцијализацији.

Додатак 1

Matlab код – ДДМР и модификације

У овом додатку дати су кодови коришћени у поглављу 5.2. Кодови који су исписани карактерима црне боје представљају ДДМР код који је основа за остале кодове. Остали кодови су представљени карактерима различитих боја:

- ДДМР неосветљени случај;
- Константан профил генерације;
- Бер-Ламберов профил генерације;
- Пол-Френкелова покретљивост шупљина;
- Дифузија електрона;
- Дифузија шупљина;
- Дрифт електрона;
- Дрифт шупљина;
- Мономолекуларна рекомбинација;
- Хомогено електрично поље.
- Усредњено хомогено електрично поље.

Главни код је DDMR_Light.m. Једна од компоненти је Parametri_d у који су смештене различите вредности параметара које су неопходне за даљи прорачун. Функција у којој је имплементиран ТММ је Opticki_model_d.m, а израчунавање густине струје врши се у функцији CurrD_Jelic.

Главни код

DDMR_Light.m

```
clc
clear
format long
% Referentni model DDMR u osvetljenom slucaju; TMO, nehomogeno el. polje,
% bimolekularna rekombinacija, konstantne vrednosti pokretljivosti
%load('AA.mat'); %Modifikovani konstantni profil

load('Jlight_T_i_d'); % Osvetljen slucaj
% load('Jdark_T_i_d'); % Za neosvetljen slucaj

%El_Profil=zeros(31,151);
debljina=[80, 90, 130, 190, 230, 300, 330, 345];

%gam=1.57*1e-4*sqrt(1e9); % Poole-Frankel-ova pokretljivost

for z=3:3
    d=debljina(z);

    for i=5:5
        T=278.15+(i-1)*5;

        Parametri_d
```

```
%gamma=gamma+1.5e6; % za faktor redukcije ksi=2.01; +1e6 za ksi=1.67; +0.5e6 za %ksi=1.34;+0  
za ksi=1;-0.5e6 za ksi=0.66;-1e6 za ksi=0.33;-1.49e6 za ksi=0;
```

```
% Pocetno pogadjanje (homogeno polje, monomolekularna rekombinacija)
```

```
x=0:h:d; % koordinata x, 151 tacka  
U=linspace(Vd,Vg,M); % napon, 31 tacka
```

```
V0=zeros(M,N+1); % pocetna matrica napona 31*151  
N0=zeros(M,N+1); % pocetna matrica koncentracije elektrona 31*151  
P0=zeros(M,N+1); % pocetna matrica koncentracije šupljina 31*151  
vF=zeros(M,N+1); % konacna matrica napona 31*151  
nF=zeros(M,N+1); % konacna matrica koncentracije elektrona 31*151  
pF=zeros(M,N+1); % konacna matrica koncentracije šupljina 31*151  
ProfilPolja=zeros(31,151);
```

```
% Fit funkcija za generaciju dobijena pomocu cfit-a i eksperimentalnih podataka
```

```
G1=[3.212e-07,9.14e-07,4.07e-07,4.015e-07,3.365e-07,3.408e-07,3.498e-07,2.367e-07]/kf; %  
Osvetljen slucaj
```

```
% G1=[0,0,0,0,0,0,0,0]/kf; % Za neosvetljen slucaj
```

```
G0=[1.711e-06,5.436e-06,2.261e-06,2.012e-06,1.696e-06,1.565e-06,1.429e-06,1.224e-06]/kf; %  
Osvetljen slucaj
```

```
% G0=[0,0,0,0,0,0,0,0]/kf; % Za neosvetljen slucaj
```

```
a=[0.002426,0.007496,0.003131,0.002921,0.002408,0.002324,0.002267,0.00174]; % Osvetljen slucaj
```

```
% a =[0,0,0,0,0,0,0,0]; % Za neosvetljen slucaj
```

```
GN0 = Opticki_model_d(x, d); %Kada radimo sa Opticki_model.m, interferencija uracunata
```

```
%G0=zeros(1,151); % Za neosvetljen slucaj
```

```
% GN0=Opticki_model_const_normirano(x,d); %Konstantni profil generacije
```

```
%GN0=Opticki_model_Beer_Lambert(x,d); %Ber-Lambert-ov profil generacije
```

```
G=GN0/kf;
```

```
for j=1:M
```

```
    Vprim=U(j)-Vbi;
```

```
    El_Polje=Vprim/d;
```

```
    %El_Polje=AA(j); % Ostalo isto kao za konstantno el. polje
```

```
    phi_n=El_Polje/Vt;
```

```
    del_n=1/tn/Mn/Vt;
```

```
    sig_n=G0(i)/Mn/Vt;
```

```
    phi_p=El_Polje/Vt;
```

```
    del_p=1/tp/Mp/Vt;
```

```
    sig_p=G0(i)/Mp/Vt;
```

```
    eta_n=G1(i)/Mn/Vt;
```

```
eta_p=G1(i)/Mp/Vt;
```

```
r1=(+phi_n+sqrt(phi_n^2+4*del_n))/2;
```

```
r2=(+phi_n-sqrt(phi_n^2+4*del_n))/2;
```

```
s1=(-phi_p+sqrt(phi_p^2+4*del_p))/2;
```

```
s2=(-phi_p-sqrt(phi_p^2+4*del_p))/2;
```

```
Con_n=eta_n/del_n;
```

```
Con_p=eta_p/del_p;
```

```
Cn=-sig_n/(a(i)^2+a(i)*phi_n-del_n);
```

```
An=(nd-n0*exp(r2*d)-Cn*(exp(-a(i)*d)-exp(r2*d))-Con_n*(1-exp(r2*d)))/(exp(r1*d)-exp(r2*d));
```

```
Bn=(nd-n0*exp(r1*d)-Cn*(exp(-a(i)*d)-exp(r1*d))-Con_n*(1-exp(r1*d)))/(exp(r2*d)-exp(r1*d));
```

```
Cp=-sig_p/(a(i)^2-a(i)*phi_p-del_p);
```

```
Ap=(pd-p0*exp(s2*d)-Cp*(exp(-a(i)*d)-exp(s2*d))-Con_p*(1-exp(s2*d)))/(exp(s1*d)-exp(s2*d));
```

```
Bp=(pd-p0*exp(s1*d)-Cp*(exp(-a(i)*d)-exp(s1*d))-Con_p*(1-exp(s1*d)))/(exp(s2*d)-exp(s1*d));
```

```
V0(j,:)=El_Polje*x;
```

```
for k=1:N+1
```

```
    if(k==1)
```

```
        N0(j,k)=n0;
```

```
        P0(j,k)=p0;
```

```
    end
```

```
    if(k>1 && k<N+1)
```

```
        N0(j,k)=An*exp(r1*x(k))+Bn*exp(r2*x(k))+Cn*exp(-a(i)*x(k))+Con_n;
```

```
        P0(j,k)=Ap*exp(s1*x(k))+Bp*exp(s2*x(k))+Cp*exp(-a(i)*x(k))+Con_p;
```

```
    end
```

```
    if(k==N+1)
```

```
        N0(j,k)=nd;
```

```
        P0(j,k)=pd;
```

```
    end
```

```
end
```

```
% Glavni proracun
```

```
epsilon=1e-12;
```

```
izlaz=20;
```

```
raz=1;
```

```
brojac=0;
```

```
vit=V0(j,:);
```

```
nit=N0(j,:);
```

```
pit=P0(j,:);
```

```
while(raz>epsilon && brojac<izlaz)
```

```
    Xit=[vit nit pit];
```

```
    %Xit=[nit pit];
```

```
    %Xit=[nit pit];
```

```

Polje=zeros(1,N+1);

for l=1:N+1
    if(l==1)
        Polje(l)=vit(l+1)/h-vit(l)/h;
        ProfilPolja(j,l)=Polje(l);
        %Poljee(j,l)=Polje(l);
        %MpPF(l)=Mp*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l))));
        %MpPFProfil(j,l)=MpPF(l);
        %Ms(l)=Mn+MpPF(l);
        %gamma(l)=q/eps*Ms(l);
    end
    if(l>1 && l<N+1)
        Polje(l)=vit(l+1)/2/h-vit(l-1)/2/h;
        ProfilPolja(j,l)=Polje(l);
        %Poljee(j,l)=Polje(l);
        %MpPF(l)=Mp*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l))));
        %MpPFProfil(j,l)=MpPF(l);
        %Ms(l)=Mn+MpPF(l);
        %gamma(l)=q/eps*Ms(l);
    end
    if(l==N+1)
        Polje(l)=vit(l)/h-vit(l-1)/h;
        ProfilPolja(j,l)=Polje(l);
        %Poljee(j,l)=Polje(l);
        %MpPF(l)=Mp*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l))));
        %MpPFProfil(j,l)=MpPF(l);
        %Ms(l)=Mn+MpPF(l);
        %gamma(l)=q/eps*Ms(l);
    end
    %El_Profil(j,l)=El_Polje; %Za iscertavanje profila elektricnog polja
end

Rekomb_n=gamma*nit.*pit;
Rekomb_p=gamma*nit.*pit;

% Jednacine sistema
V_vektor=zeros(1,N+1); % Poasonova j-na
N_vektor=zeros(1,N+1); % J-na kontinuiteta za elektrone
P_vektor=zeros(1,N+1); % J-na kontinuiteta za supljine

% Elementi Jakobijana
Jav=zeros(N+1,N+1); % Ja je izvod Poasonove jednacine po svim promenljivim
Jan=zeros(N+1,N+1);
Jap=zeros(N+1,N+1);

```



```

Jbv=zeros(N+1,N+1); % Jb je izvod elektronske j-ne kontinuiteta po svim promenljivim
Jbn=zeros(N+1,N+1);
Jbp=zeros(N+1,N+1);
Jcv=zeros(N+1,N+1); % Jc je izvod supljinske j-ne kontinuiteta po svim promenljivim
Jcn=zeros(N+1,N+1);
Jcp=zeros(N+1,N+1);

for m=1:N+1

    if(m==1)
        V_vektor(m)=vit(m)-0;
        N_vektor(m)=nit(m)-n0;
        P_vektor(m)=pit(m)-p0;

        Jav(m,m)=1;
        Jbn(m,m)=1;
        Jcp(m,m)=1;
    end

    if(m>1 && m<N+1)
        V_vektor(m)=vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1)-q/eps*h^2*(nit(m)-pit(m));
        N_vektor(m)=-nit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(nit(m+1)-
nit(m-1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-1))+G(m)*h^2/Mn-nit(m)*pit(m)*gamma/Mn*h^2;
        P_vektor(m)=-pit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(pit(m+1)-
pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-G(m)*h^2/Mp+pit(m)*nit(m)*gamma/Mp*h^2;

        % Poole-Frankel-ova zavisnost pokretljivosti supljina
        %N_vektor(m)=-nit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(nit(m+1)-nit(m-
1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-1))+G(m)*h^2/Mn-nit(m)*pit(m)*gamma(m)/Mn*h^2;
        %P_vektor(m)=-pit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(pit(m+1)-
pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-
G(m)*h^2/MpPF(m)+pit(m)*nit(m)*gamma(m)/MpPF(m)*h^2;

        % Monomolekularna rekombinacija
        %
        N_vektor(m)=-nit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(nit(m+1)-
nit(m-1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-1))+G(m)*h^2/Mn-nit(m)/tn/Mn*h^2;
        %
        P_vektor(m)=-pit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(pit(m+1)-
pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-G(m)*h^2/Mp+pit(m)/tp/Mp*h^2;

        % Konstantno elektricno polje (nema liniju V_vektor(m))
        %N_vektor(m)=-nit(m)*0-1/2*h*El_Polje*(nit(m+1)-nit(m-1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-
1))+G(m)*h^2/Mn-nit(m)*pit(m)*gamma/Mn*h^2;
        %P_vektor(m)=-pit(m)*0-1/2*h*El_Polje*(pit(m+1)-pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-
G(m)*h^2/Mp+pit(m)*nit(m)*gamma/Mp*h^2;

        % Konstantno elektricno polje (nema liniju V_vektor(m))
        %N_vektor(m)=-nit(m)*0-1/2*h*El_Polje*(nit(m+1)-nit(m-1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-
1))+G(m)*h^2/Mn-nit(m)*pit(m)*gamma/Mn*h^2;
        %P_vektor(m)=-pit(m)*0-1/2*h*El_Polje*(pit(m+1)-pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-
G(m)*h^2/Mp+pit(m)*nit(m)*gamma/Mp*h^2;

```

```

Jav(m,m-1)=1; % Brise se % Brise se
Jav(m,m)=-2; % Brise se % Brise se
Jav(m,m+1)=1; % Brise se % Brise se
Jan(m,m)=-q/eps*h^2; % Brise se % Brise se
Jap(m,m)=+q/eps*h^2; % Brise se % Brise se

Jbv(m,m-1)=-nit(m)+1/4*(nit(m+1)-nit(m-1)); % Brise se % Brise se
Jbv(m,m)=2*nit(m); % Brise se % Brise se
Jbv(m,m+1)=-nit(m)-1/4*(nit(m+1)-nit(m-1)); % Brise se % Brise se
Jbn(m,m-1)=1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))+Vt;
%Jbn(m,m-1)=1/2*h*El_Polje+Vt;
%Jbn(m,m-1)=1/2*h*El_Polje+Vt;

Jbn(m,m)=-((vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-2*Vt-pit(m))*gamma/Mn*h^2;
%Jbn(m,m)=-((vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-2*Vt-pit(m))*gamma(m)/Mn*h^2;
%Jbn(m,m)=-((vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-2*Vt-1/tn/Mn*h^2);
%Jbn(m,m)=-0-2*Vt-pit(m))*gamma/Mn*h^2;
%Jbn(m,m)=-0-2*Vt-pit(m))*gamma/Mn*h^2;
Jbn(m,m+1)=-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))+Vt;
%Jbn(m,m+1)=-1/2*h*El_Polje+Vt;
%Jbn(m,m+1)=-1/2*h*El_Polje+Vt;
Jbp(m,m)=-nit(m)*gamma/Mn*h^2;
%Jbp(m,m)=-nit(m)*gamma(m)/Mn*h^2;
%Jbp(m,m)=-1/tp/Mn*h^2;

Jcv(m,m-1)=-pit(m)+1/4*(pit(m+1)-pit(m-1)); % Brise se % Brise se
Jcv(m,m)=2*pit(m); % Brise se % Brise se
Jcv(m,m+1)=-pit(m)-1/4*(pit(m+1)-pit(m-1)); % Brise se % Brise se
Jcp(m,m-1)=1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))-Vt;
%Jcp(m,m-1)=1/2*h*El_Polje-Vt;
%Jcp(m,m-1)=1/2*h*El_Polje-Vt;

Jcp(m,m)=-((vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))+2*Vt+nit(m))*gamma/Mp*h^2;
%Jbp(m,m)=-nit(m)*gamma(m)/Mn*h^2;
%Jcp(m,m)=-((vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))+2*Vt+1/tp/Mp*h^2);
%Jcp(m,m)=-0+2*Vt+nit(m))*gamma/Mp*h^2;
%Jcp(m,m)=-0+2*Vt+nit(m))*gamma/Mp*h^2;
Jcp(m,m+1)=-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))-Vt;
%Jcp(m,m+1)=-1/2*h*El_Polje-Vt;
%Jcp(m,m+1)=-1/2*h*El_Polje-Vt;
Jcn(m,m)=+pit(m)*gamma/Mp*h^2;
%Jcn(m,m)=+pit(m)*gamma(m)/MpPF(m)*h^2;
%Jcn(m,m)=+1/tn/Mp*h^2;

```

```

end

if(m==N+1)
    V_vektor(m)=vit(m)-Vprim+0.075; %Brise se % Brise se
    N_vektor(m)=nit(m)-nd;
    P_vektor(m)=pit(m)-pd;

    Jav(m,m)=1; %Brise se % Brise se
    Jbn(m,m)=1;
    Jcp(m,m)=1;
end

end

Vektor=[V_vektor N_vektor P_vektor]; % Matrica sistema za tekuce pogadjanje
%Vektor=[N_vektor P_vektor];
%Vektor=[N_vektor P_vektor];

Ja=[Jav Jan Jap];
Jb=[Jbv Jbn Jbp];
Jc=[Jcv Jcn Jcp];
Jacobian=[Ja;Jb;Jc]; % Jakobijan sistema
%   Jb=[Jbn Jbp];
%   Jc=[Jcn Jcp];
%   Jacobian=[Jb;Jc]; % Jakobijan sistema
%   Jb=[Jbn Jbp];
%   Jc=[Jcn Jcp];
%   Jacobian=[Jb;Jc]; % Jakobijan sistema

Invers=inv(Jacobian);
raz_X=zeros(1,N+1);

% Njutnov metod, odredjivanje razlike tekuceg i prethodnog pogadjanja
for r=1:3*(N+1)
    temp=0;

    for o=1:3*(N+1)
        temp=temp+Vektor(o)*Invers(r,o);
    end
%   for r=1:2*(N+1)
%       temp=0;
%
%       for o=1:2*(N+1)
%           temp=temp+Vektor(o)*Invers(r,o);
%       end
%       raz_X(r)=temp;

```

```

%
%   end
%   for r=1:2*(N+1)
%       temp=0;
%
%       for o=1:2*(N+1)
%           temp=temp+Vektor(o)*Invers(r,o);
%       end
%       raz_X(r)=temp;
%
%   end

    raz_X(r)=temp;

end

Xnext=Xit-raz_X;
raz=max(abs(raz_X));

v_next=zeros(1,N+1); %Brise se % Brise se
n_next=zeros(1,N+1);
p_next=zeros(1,N+1);

for s=1:N+1
    v_next(s)=Xnext(s); %Brise se % Brise se
    n_next(s)=Xnext(s+N+1);
    p_next(s)=Xnext(s+2*(N+1));
end

if(raz>epsilon)
    vit=v_next; %Brise se % Brise se
    nit=n_next;
    pit=p_next;
end

    brojac=brojac+1;
end

vF(j,:)=v_next;
%vF(j,:)=V0(j,:);
%vF(j,:)=V0(j,:);
nF(j,:)=n_next;
pF(j,:)=p_next;
end

% Proracun fotostruje

I01=zeros(1,M);

```

```

If1=zeros(1,M);
for t=1:M
    [I01(t)]=CurrD_Jelic(V0(t,:),N0(t,:),P0(t,:),T,d);
    [If1(t)]=CurrD_Jelic(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d);
    % [If1(t)]=CurrD_Jelic1(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d,MpPF); %PF pokretljivost šupljina
    % [I01(t)]=CurrD_DifuzijaElektroni(V0(t,:),N0(t,:),P0(t,:),T,d); % Difuzija elektrona
    % [If1(t)]=CurrD_DifuzijaElektroni(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d);
    % [I01(t)]=CurrD_DifuzijaSupljina(V0(t,:),N0(t,:),P0(t,:),T,d); % Difuzija supljina
    % [If1(t)]=CurrD_DifuzijaSupljina(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d);
    % [I01(t)]=CurrD_DriftElektrona(V0(t,:),N0(t,:),P0(t,:),T,d); % Drift elektrona
    % [If1(t)]=CurrD_DriftElektrona(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d);
    % [I01(t)]=CurrD_DriftSupljina(V0(t,:),N0(t,:),P0(t,:),T,d); % Drift supljina
    % [If1(t)]=CurrD_DriftSupljina(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d);
end
% Crtanje grafika u zavisnosti od debljine
figure(z)
plot(U,-If1,'r',U,Jlight_T_i_d(2,((z-1)*31+1):(z*31)),':',U,-I01,'g') % Osvetljen slucaj.
% plot(U,-If1,'r',U,Jdark_T_i_d(2,((z-1)*31+1):(z*31)),':',U,-I01,'g') % Neosvetljen slucaj.
title('Strujno naponska karakteristika');
xlabel('Napon [V]');
ylabel('Gustina struje [mA/cm^2]');
legend('Simulacija','Eksperiment','Analiticko resenje');
grid on

%Isctavanje profila generacije
figure(z+8)% Brise se. % Brise se. % Brise se. % Brise se. % Brise se. Brise se. % Brise se. % Brise se
plot(x,G)% Brise se. % Brise se. % Brise se. % Brise se. % Brise se. Brise se. % Brise se. % Brise se

%Isctavanje profila elektricnog polja % Brise se. % Brise se. % Brise se. % Brise se. % Brise se. Brise
se.% Brise se.
figure(z+16)
for jj=1:31
plot(x,ProfilPolja(jj,:));
hold all
legend('-0.5','-0.45','-0.40','-0.35','-0.30','-0.25','-0.20','-0.15','-0.10','-
0.05','0','0.05','0.10','0.15','0.20','0.25','0.30','0.35','0.40','0.45','0.50','0.55','0.60','0.65','0.70','0.75','0.80','
0.85','0.90','0.95','1');
end
end
end

%MpPFU=Mp*1e-8*exp(0.89*gam*abs(sqrt(U/d))); %Zavisnost pokretljivosti od
%primenjenog napona
%figure (z+1)
%plot(U,MpPFU)

%figure (z+2) %Profil elektricnog polja za primenjeni napon od 1V

```

```
%plot(x,Polje)
```

```
%figure (z+3) %Profil pokretljivosti supljina za primenjeni napon od 1V
```

```
%plot(x,MpPF)
```

Помоћни кодови

Parametri_d.m

```
% OPSTI PARAMETRI
```

```
c=300000000000; % brzina svetlosti [nm/mikros]
```

```
hp=0.6626e-21; % Plankova konstanta [nm^2 kg/mikros]
```

```
q=1.602e-13; % naelektrisanje elektrona [A mikros]
```

```
eps0=8.8542e-15; % dielektricna permitivnost vazduha [A mikros^4/kg nm^3]
```

```
epsR=3.4; % relativna dielektrična permitivnost P3HT:ICBA smeše
```

```
eps=eps0*epsR;
```

```
kB=1.3806488e-17; % Bolcmanova konstanta [kg nm^2/K mikros^2]
```

```
%PARAMETRI NAPRAVE
```

```
Vbi=0.55; % ugradjeni napon, Jelic [V]
```

```
Mn=2.5e5; % pokretljivost elektrona, Jelic [A mikros^2/kg]
```

```
%Promena vrednosti pokretljivosti elektrona
```

```
%Mn=1e5;%Mn=1.5e5;%Mn=2e5;%Mn=2.5e5;%Mn=3e5;%Mn=3.5e5;%Mn=4e5;
```

```
tn=1e2; % vreme zivota elektrona [mikros], Jelic
```

```
tp=10;
```

```
Egap=q*1.3; % energetski procep [kg nm^2/mikros^2], dx.doi.org/10.1021/jp508195n (Paper) J. Phys. Chem. C 2014, 118, 27681?27689
```

```
Vt=kB*T/q; % termalni napon
```

```
Mp=3e4; %pokretljivost elektrona, Jelic [A mikros^2/kg]
```

```
%Promena vrednosti pokretljivosti supljina
```

```
%Mp=0.5e4;%Mp=1e4;%Mp=2e4;%Mp=3e4;%Mp=4e4;%Mp=5e4;%Mp=6e4;
```

```
Ms=Mn+Mp;
```

```
gamma=q/eps*Ms; % Langevin bimolecular recombination coefficient
```

```
Dn=Vt*Mn; % koeficijent difuzije elektrona, Ajnstajnova relacija
```

```
Dp=Vt*Mp; % koeficijent difuzije supljina, Ajnstajnova relacija
```

```
Ln=sqrt(Dn*tn); % difuziona duzina elektrona
```

```
Lp=sqrt(Dp*tp); % difuziona duzina supljina
```

```
%PARAMETRI PRORACUNA
```

```
N=150; % broj jednakih intervala na koje delimo domen x [0, d]
```

```
h=d/N; % korak delta x
```

```
Vd=-0.5; % donja granica opsega napona
```

```
Vg=1; % gornja granica opsega napona
```

```
M=31; % broj tacaka promene napona (korak je 0.05V kao kod merenja)
```

```
kf=2.0;
```



```

rte = zeros(m+1, length(l));
rtm = zeros(m+1, length(l));
tte = zeros(m+1, length(l));
ttm = zeros(m+1, length(l));
for i = 1:(m+1)
    rte(i, :) = (qte(i,:) - qte(i+1,:))/(qte(i,:) + qte(i+1,:));
    tte(i, :) = (2 * qte(i,:))/(qte(i,:) + qte(i+1,:));
    rtm(i, :) = (qtm(i+1,:) .* (qtm(i,:)).^2 - qtm(i,:) .* (qtm(i+1,:)).^2)/(qtm(i,:) .* (qtm(i+1,:)).^2 +
    qtm(i+1,:) .* (qtm(i,:)).^2);
    ttm(i, :) = (2 * qtm(i,:) .* qtm(i,:) .* qtm(i+1,:))/(qtm(i,:) .* (qtm(i+1,:)).^2 +
    qtm(i+1,:) .* (qtm(i,:)).^2);
    Ite((2 * i - 1), 1, :) = [1./tte(i, :)];
    Ite((2 * i - 1), 2, :) = [rte(i, :)/tte(i, :)];
    Ite(2 * i, 1, :) = [rte(i, :)/tte(i, :)];
    Ite(2 * i, 2, :) = [1./tte(i, :)];
    Itm((2 * i - 1), 1, :) = [1./ttm(i, :)];
    Itm((2 * i - 1), 2, :) = [rtm(i, :)/ttm(i, :)];
    Itm(2 * i, 1, :) = [rtm(i, :)/ttm(i, :)];
    Itm(2 * i, 2, :) = [1./ttm(i, :)];
end
% Podela x ose usmerene duz fotodetektora od staklenog supstrata ka sloju aluminijuma
dx = 1;
xn = sum(de) / dx;
E2_tm = zeros (xn + 1, length(l));
Qte = zeros (xn + 1, length(l));
% Racunanje funkcije Qj i koncentracije eksitona za TE polarizaciju
for p = 1:(xn + 1)

    x = p - 1;
    % Identifikovanje sloja
    if (x < de(2))
        i = 2;
        x0 = 0;
    elseif (x < (de(2) + de(3)))
        i = 3;
        x0 = de(2);
    elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4)))
        i = 4;
        x0 = de(3) + de(2);
    elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4) + de(5)))
        i = 5;
        x0 = de(3) + de(2) + de(4);
    else
        i = 6;
        x0 = de(3) + de(2) + de(4) + de(5);
    end
    % Racunanje transfer matrica
    for il = 1: length(l)

```

```

s1(1:2, :, il) = Lte(1:2, :, il);
if (i > 2)
    for j=1:(i-2)
        s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Ite((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Lte((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :, il);
    end
end
s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Ite((2 * (i - 1) - 1) : (2 * (i - 1)), :, il);
s2(1:2, :, il) = Lte((2 * (m+2) - 1) : 2 * (m + 2), :, il);
if (i < (m+1))
    for j=i:(m+1)
        s2(1:2, :, il) = s2(1:2, :, il) * Ite((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Lte((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :, il);
    end
end
s2(1:2, :, il) = s2(1:2, :, il) * Ite((2 * (m + 1) - 1) : (2 * (m + 1)), :, il);
s111(il) = s1(1, 1, il);
s112(il) = s1(1, 2, il);
s121(il) = s1(2, 1, il);
s122(il) = s1(2, 2, il);
s211(il) = s2(1, 1, il);
s212(il) = s2(1, 2, il);
s221(il) = s2(2, 1, il);
s222(il) = s2(2, 2, il);
end
% Racunanje koeficijenta refleksije i transmisije potrebnih za racunanje funkcije Qj
r1 = s121./s111;
t1 = 1./s111;
r2 = s221./s211;
t2 = 1./s211;
r = - s112./s111;
t = t1./(1 - r .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * ete(i, :) .* de(i)));
t2 = t .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * ete(i) .* de(i));
ro = abs(r2);
delta = angle(r2);
T = nte(i, :)./nte(1, :) .* (abs(t)).^2;
% Racunanje funkcije Qj (generacionog clana)
Qte(p, :) = 1/ (1.5 * hp * c) * 1 .* ate(i, :).* T.*I .* (exp(-ate(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-ate(i, :) .* (2 * de(i) - (x - x0)))) + 2 .* ro .* exp(-ate(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * nte(i, :) ./ 1 .* (de(i) - (x - x0)) + delta));
E2_te(p, :) = T.*I .* (exp(-ate(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-ate(i, :) .* (2 * de(i) - (x - x0)))) + 2 .* ro .* exp(-ate(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * nte(i, :) ./ 1 .* (de(i) - (x - x0)) + delta))./(0.5 * c * eps0 * nte(i, :));
Qteint(p) = trapz(l, Qte(p, :));
end

x = 0:dx:sum(de);

```

```

    %Racunanje funkcije Qj i koncentracije eksitona za TM polarizaciju
E2_tm = zeros (xn + 1, length(l));
Qtm = zeros (xn + 1, length(l));
for p = 1:(xn + 1)
    x = p - 1;
    % Identifikovanje sloja
    if (x < de(2))
        i = 2;
        x0 = 0;
    elseif (x < (de(2) + de(3)))
        i = 3;
        x0 = de(2);
    elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4)))
        i = 4;
        x0 = de(3) + de(2);
    elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4) + de(5)))
        i = 5;
        x0 = de(3) + de(2) + de(4);
    else
        i = 6;
        x0 = de(3) + de(2) + de(4) + de(5);
    end
    % Racunanje transfer matrica
    for il = 1: length(l)
        s1(1:2, :, il) = Ltm(1:2, :, il);
        if (i > 2)
            for j=1:(i-2)
                s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Itm((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Ltm((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :, il);
            end
        end
        s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Itm((2 * (i - 1) - 1) : (2 * (i - 1)), :, il);
        s2(1:2, :, il) = Ltm((2 * (m+2) - 1) : 2 * (m + 2), :, il);
        if (i < (m+1))
            for j=i:(m+1)
                s2(1:2, :, il) = s2(1:2, :, il) * Itm((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Ltm((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :, il);
            end
        end
        s2(1:2, :, il) = s2(1:2, :, il) * Itm(( 2 * (m + 1) - 1) : (2 * (m + 1)), :, il);
        s111(il) = s1(1, 1, il);
        s112(il) = s1(1, 2, il);
        s121(il) = s1(2, 1, il);
        s122(il) = s1(2, 2, il);
        s211(il) = s2(1, 1, il);
        s212(il) = s2(1, 2, il);
        s221(il) = s2(2, 1, il);
        s222(il) = s2(2, 2, il);
    end
    % Racunanje koeficijenata refleksije i transmisije potrebnih za racunanje funkcije Qj

```

```

r1 = s121./s111;
t1 = 1./s111;
r2 = s221./s211;
t2 = 1./s211;
r = - s112./s111;
t = t1./(1 - r .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * etm(i, :) .* de(i)));
t2 = t .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * etm(i) .* de(i));
ro = abs(r2);
delta = angle(r2);
T = ntm(i, :)/ntm(1, :) .* (abs(t)).^2;
% Racunanje funkcije Qj (generacionog clana)
Qtm(p, :) = 1 / (1.5 * hp * c) * 1 .* ate(i, :) .* T .* I .* (exp(-atm(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-atm(i, :) .*
(2 * de(i) - (x - x0)))) + 2 .* ro .* exp(-atm(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * ntm(i,:) ./ 1 .* (de(i) - (x - x0))
+ delta));
E2_tm(p, :) = T .* I .* (exp(-atm(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-atm(i, :) .* (2 * de(i) - (x - x0)))) +
2 .* ro .* exp(-atm(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * ntm(i,:) ./ 1 .* (de(i) - (x - x0)) + delta))./(0.5 * c *
eps0 * ntm(i,:));
Qtmint(p) = trapz(l, Qtm(p, :));
end

```

```

x = 0:dx:sum(de);

```

```

dn = de(2) + de(3) + de(4)+1;
gr = de(2) + de(3) + de(4) + de(5);
Qint = Qteint + Qtmint;
Q = Qteint(dn:gr)+Qtmint(dn:gr);
x5 = linspace(0,de(5),de(5)+1);
Qf = interp1(x5,[Q,Q(de(5))],iks);

```

Opticki_model_const_normirano.m

```

function [Qc]=Opticki_model_const_normirano(iks,de5)

```

```

x=iks;
d=de5;
G0 = Opticki_model_d(x, d);
Q=trapz(x,G0);
x1=linspace(1,1,151);
Const=Q/d; %*10 ili *0.1 za promenu kolicine apsorbovanih fotona
Qc = Const*x1;

```

Opticki_model_Beer_Lambert.m

```

function [Q_BLnor]=Opticki_model_Beer_Lambert(iks,de5)

```

```

x=iks;
d=de5;

G0_BL = 2.2e-6;
a_sr=5.69e-3;
G_BL=G0_BL*exp(-a_sr*x);

G0=Opticki_model_d(x, d);
Q=trapz(x,G0);

Q_BL=trapz(x,G_BL);

Q_BLnor=Q/Q_BL * G0_BL*exp(-a_sr*x) ;
=====

```

CurrD_Jelic.m

```

function [I] = CurrD_Jelic(V,n,p,T,d)
%function [I] = CurrD_Jelic1(V,n,p,T,d,MpPF)
%function [I] = CurrD_DifuzijaElektroni(V,n,p,T,d)
%function [I] = CurrD_DifuzijaSupljina(V,n,p,T,d)
%function [I] = CurrD_DriftElektrona(V,n,p,T,d)
%function [I] = CurrD_DriftSupljina(V,n,p,T,d)

% CURR Funkcija koja racuna struju za datu tacku napona.
% Ulazni parametri su potencijal i koncentracije naelektrisanja. Prvo se
% racunaju elektronska i supljinska gustina struje, a zatim se njihov zbir
% integrali po x koordinati i dobija se vrijednost struje za datu tacku
% napona.
Parametri_d
Jn=zeros(1,N+1);
Jp=zeros(1,N+1);
for i=1:N+1
    if(i==1)
        Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i))+q*Mn*Vt/h*(n(i+1)-n(i));
        Jp(i)=-q*p(i)*Mp/2/h*(V(i+1)-V(i))-q*Mp*Vt/h*(p(i+1)-p(i));
    end
    if(i>1 && i<N+1)
        Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i-1))+q*Mn*Vt/2/h*(n(i+1)-n(i-1));
        Jp(i)=-q*p(i)*Mp/2/h*(V(i+1)-V(i-1))-q*Mp*Vt/2/h*(p(i+1)-p(i-1));
    end
    if(i==N+1)
        Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i)-V(i-1))+q*Mn*Vt/h*(n(i)-n(i-1));
        Jp(i)=-q*p(i)*Mp/2/h*(V(i)-V(i-1))-q*Mp*Vt/h*(p(i)-p(i-1));
    end
end
% PF pokretljivost šupljina
%for i=1:N+1

```

```

%if(i==1)
    %Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i))+q*Mn*Vt/h*(n(i+1)-n(i));
    %Jp(i)=-q*p(i)*MpPF(i)/2/h*(V(i+1)-V(i))-q*MpPF(i)*Vt/h*(p(i+1)-p(i));
%end
%if(i>1 && i<N+1)
    %Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i-1))+q*Mn*Vt/2/h*(n(i+1)-n(i-1));
    %Jp(i)=-q*p(i)*MpPF(i)/2/h*(V(i+1)-V(i-1))-q*MpPF(i)*Vt/2/h*(p(i+1)-p(i-1));
%end
%if(i==N+1)
    %Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i)-V(i-1))+q*Mn*Vt/h*(n(i)-n(i-1));
    %Jp(i)=-q*p(i)*MpPF(i)/2/h*(V(i)-V(i-1))-q*MpPF(i)*Vt/h*(p(i)-p(i-1));
%end
%end
% Difuzija elektrona
%if(i==1)
%    Jn(i)=q*Mn*Vt/h*(n(i+1)-n(i));
% end
% if(i>1 && i<N+1)
%    Jn(i)=q*Mn*Vt/2/h*(n(i+1)-n(i-1));
% end
% if(i==N+1)
%    Jn(i)=q*Mn*Vt/h*(n(i)-n(i-1));
% end
% Difuzija supljina
% for i=1:N+1
%     if(i==1)
%         Jp(i)=-q*Mp*Vt/h*(p(i+1)-p(i));
%     end
%     if(i>1 && i<N+1)
%         Jp(i)=-q*Mp*Vt/2/h*(p(i+1)-p(i-1));
%     end
%     if(i==N+1)
%         Jp(i)=-q*Mp*Vt/h*(p(i)-p(i-1));
%     end
% end

% Drift elektrona
% for i=1:N+1
%     if(i==1)
%         Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i));
%     end
%     if(i>1 && i<N+1)
%         Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i-1));
%     end
%     if(i==N+1)
%         Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i)-V(i-1));
%     end
% end

% Drift supljina

```

```

% for i=1:N+1
%   if(i==1)
%       Jp(i)=-q*p(i)*Mp/2/h*(V(i+1)-V(i));
%   end
%   if(i>1 && i<N+1)
%       Jp(i)=-q*p(i)*Mp/2/h*(V(i+1)-V(i-1));
%   end
%   if(i==N+1)
%       Jp(i)=-q*p(i)*Mp/2/h*(V(i)-V(i-1));
%   end

end
J=Jn+Jp;

struja=0;
for i=1:N+1
    struja=struja+J(i)*h;
end
I=struja/d*1000*1e14;
end

```

Додатак 2

Matlab код – Аналитички израз за струју мрака ОСЋ

Аналитички израз за J-V криву неосветљене БХЈ ОСЋ прорачунат је помоћу кода Aproksimacija.m. Део кода Parametri_d исти је као у Додатку 1.

Aproksimacija.m

```
clc
clear
format long
% Kod za generisanje krive aproksimativnim izrazom za neosvetljenu napravu.
load('Jdark_T_i_d');

T=298.15; % pocetna temperatura
d=130; % Debljina uzorka

Parametri_d

U=linspace(Vd,Vg,M); % napon, 31 tacka
xa=(U-Vbi)/Vt;
J_aproks0=q*Vt*(Mn*Nc+Mp*Nv)/(2*d)/((cosh(xa)-1)./xa);
J_aproks=J_aproks0.*(exp((U-Vbi)/Vt)-1); % U tacki 22 tj, Vbi ima prekid
J_aproks(22)=q*Vt*(Mn*Nc+Mp*Nv)/(d); % Dvostruka primena Lopitalovog pravila daje 2 za
problematicni deo jednacine

figure(1)
plot(U,J_aproks(:)*1e17,'r', U, Jdark_T_i_d(2,((3-1)*31+1):(3*31)))% mA/cm^2
xlabel('Napon [V]');
ylabel('Gustina struje [mA/cm^2]');
grid on
```

Додатак 3

Matlab код – Утицај дебљине PЗНТ:PCBM филма на спектар фотострује и J-V карактеристику ITO/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM/Al направа

Код за моделовање спектра фотострује ITO/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM/Al направе која има дебљину АО од 80nm је TMM_DDM_PD_80.m (главни код - фотодетекторски режим рада). Приказани код односи се на модел TMM_ДДМ, а у коментарима одговарајуће боје дати су делови кода за А_ДДМ (црвена) и ПФА_ДДМ (љубичаста) чијим се укључивањем у код прелази на одговарајући модел. Компоненте кода дате у засебним фајловима су Parametri_d_Mpp.m, Opticki_model_d_lambda.m и CurrD_Jelic.m.

Код за моделовање J-V карактеристике БХЈ ОСЋ која има дебљину АО од 80nm је TMM_DDM_SC.m (главни код - режим рада соларне ћелије). Приказани код односи се на модел TMM_ДДМ, а у коментарима одговарајуће боје дати су делови кода за А_ДДМ (црвена) и ПФА_ДДМ (љубичаста) чијим се укључивањем у код прелази на одговарајући модел. Компоненте кода дате у засебним фајловима су Parametri_PF.m, Opticki_model_alpha_spektar.m и CurrD_Jelic1.m.

Главни код

TMM_DDM_PD_80.m

```
clc
clear;
close all;
format long

napon = [-4, -3, -2, -1, 0];
korak = 10;
tal = 370:korak:800;
d = 80;

for z = 5:5

    for i = 2:2
        T = 278.15 + (5-1)*5; %T=25C

        Parametri_d_Mpp

        L = numel(tal);

        % Pocetno pogadjanje (homogeno polje, monomolekularna rekombinacija)

        x = 0:h:d; % koordinata x, 151 tacaka
        U = napon; % napon, 5 tacaka

        V0 = zeros(L,N+1); % pocetna matrica napona 44*151
        N0 = zeros(L,N+1); % pocetna matrica koncentracije elektrona 44*151
```

```

P0 = zeros(L,N+1); % pocetna matrica koncentracije supljina 44*151
vF = zeros(L,N+1); % konacna matrica napona 44*151
nF = zeros(L,N+1); % konacna matrica koncentracije elektrona 44*151
pF = zeros(L,N+1); % konacna matrica koncentracije supljina 44*151

G1=zeros(1,44);
%Ga=zeros(1,44); %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
%G=zeros(151,44); %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM

Mp=zeros(1,151);
Ms=zeros(1,151);
gamma=zeros(1,151);

% Fit funkcija za generaciju dobijena pomocu cfit-a i eksperimentalnih podataka

G0 = Opticki_model_d_lambda(x, d);%Brise se i za A_DDM i PFA_DDM
G = G0/kf;%Brise se i za A_DDM i PFA_DDM

load('a80');
a = a80;

%load('G80'); %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
%G0 = G80.*tal/(hp*c); %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM

%load('Opticka_snaga') %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
%load('Abs_80') %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
%load('Abs_tal') %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
%Abs_80 = interp1(Abs_tal, Abs_80, 370:10:800); %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
%Povrs = 1.05e13; % nm2 %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM

for j = 1:numel(tal)

    %O = ones(151,1)'; %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
    %Ga(j) = Opticka_snaga(j)*Abs_80(j)*tal(j)*kf/(hp*c*Povrs*d); % Absorbanca %Vazi i za A_DDM
i PFA_DDM
    %G(:,j) = O*Ga(j)/100; % skaliranje Absorbance %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM

Vprim = napon(z)-Vbi;
El_Polje = Vprim/d;
Mpp = Mp0*exp(C*(abs(El_Polje)^(1/2)));

phi_n = El_Polje/Vt;
del_n = 1/tn/Mn/Vt;
sig_n = G0(j)/Mn/Vt;
phi_p = El_Polje/Vt;
del_p = 1/tp/Mpp/Vt;

```

```

sig_p = G0(j)/Mpp/Vt;

eta_n = G1(j)/Mn/Vt;
eta_p = G1(j)/Mpp/Vt;

r1 = (+phi_n+sqrt(phi_n^2+4*del_n))/2;
r2 = (+phi_n-sqrt(phi_n^2+4*del_n))/2;
s1 = (-phi_p+sqrt(phi_p^2+4*del_p))/2;
s2 = (-phi_p-sqrt(phi_p^2+4*del_p))/2;

Con_n = eta_n/del_n;
Con_p = eta_p/del_p;

Cn = -sig_n/(a(j)^2+a(j)*phi_n-del_n);
An = (nd-n0*exp(r2*d)-Cn*(exp(-a(j)*d)-exp(r2*d))-Con_n*(1-exp(r2*d)))/(exp(r1*d)-exp(r2*d));
Bn = (nd-n0*exp(r1*d)-Cn*(exp(-a(j)*d)-exp(r1*d))-Con_n*(1-exp(r1*d)))/(exp(r2*d)-exp(r1*d));

Cp = -sig_p/(a(j)^2-a(j)*phi_p-del_p);
Ap = (pd-p0*exp(s2*d)-Cp*(exp(-a(j)*d)-exp(s2*d))-Con_p*(1-exp(s2*d)))/(exp(s1*d)-exp(s2*d));
Bp = (pd-p0*exp(s1*d)-Cp*(exp(-a(j)*d)-exp(s1*d))-Con_p*(1-exp(s1*d)))/(exp(s2*d)-exp(s1*d));

V0(j,:) = El_Polje*x;

for k = 1:N+1
    if(k==1)
        N0(j,k) = n0;
        P0(j,k) = p0;
    end
    if(k>1 && k<N+1)
        N0(j,k) = An*exp(r1*x(k))+Bn*exp(r2*x(k))+Cn*exp(-a(j)*x(k))+Con_n;
        P0(j,k) = Ap*exp(s1*x(k))+Bp*exp(s2*x(k))+Cp*exp(-a(j)*x(k))+Con_p;
    end
    if(k==N+1)
        N0(j,k) = nd;
        P0(j,k) = pd;
    end
end

% Glavni proracun

epsilon = 1e-12;
izlaz = 20;
raz = 1;

```

```

brojac = 0;
vit = V0(j,:);
nit = N0(j,:);
pit = P0(j,:);

while(raz>epsilon && brojac<izlaz)
    Xit = [vit nit pit];
    Polje = zeros(1,N+1);
    for l = 1:N+1
        if(l==1)
            Polje(l) = vit(l+1)/h-vit(l)/h;
            Mp(l) = Mp0*exp(C*abs((Polje(l))^(1/2)));
            Ms(l) = Mn+Mp(l);
            gamma(l) = q/eps*Ms(l);
        end
        if(l>1 && l<N+1)
            Polje(l) = vit(l+1)/2/h-vit(l-1)/2/h;
            Mp(l) = Mp0*exp(C*abs((Polje(l))^(1/2)));
            Ms(l) = Mn+Mp(l);
            gamma(l) = q/eps*Ms(l);
        end
        if(l==N+1)
            Polje(l) = vit(l)/h-vit(l-1)/h;
            Mp(l) = Mp0*exp(C*abs((Polje(l))^(1/2)));
            Ms(l) = Mn+Mp(l);
            gamma(l) = q/eps*Ms(l);
        end
    end

ni = 0;

% Jednacinne sistema

V_vektor = zeros(1,N+1); % Poasonova j-na
N_vektor = zeros(1,N+1); % J-na kontinuiteta za elektrone
P_vektor = zeros(1,N+1); % J-na kontinuiteta za supljine

% Elementi Jakobijana

Jav = zeros(N+1,N+1); % Ja je izvod Poasonove jednacine po svim promenljivim
Jan = zeros(N+1,N+1);
Jap = zeros(N+1,N+1);
Jbv = zeros(N+1,N+1); % Jb je izvod elektronske j-ne kontinuiteta po svim promenljivim
Jbn = zeros(N+1,N+1);
Jbp = zeros(N+1,N+1);
Jcv = zeros(N+1,N+1); % Jc je izvod supljinske j-ne kontinuiteta po svim promenljivim
Jcn = zeros(N+1,N+1);
Jcp = zeros(N+1,N+1);

```

```

for m = 1:N+1
    if(m==1)
        V_vektor(m) = vit(m)-0;
        N_vektor(m) = nit(m)-n0;
        P_vektor(m) = pit(m)-p0;

        Jav(m,m) = 1;
        Jbn(m,m) = 1;
        Jcp(m,m) = 1;
    end
    if(m>1 && m<N+1)
        V_vektor(m) = vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1)-q/eps*h^2*(nit(m)-pit(m));
        N_vektor(m) = -nit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(nit(m+1)-
nit(m-1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-1))+G(m,j)*h^2/Mn-(nit(m)*pit(m)-
ni^2)*gamma(m)/Mn*h^2;
        P_vektor(m) = -pit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(pit(m+1)-
pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-G(m,j)*h^2/Mp(m)+(pit(m)*nit(m)-
ni^2)*gamma(m)/Mp(m)*h^2;

        Jav(m,m-1) = 1;
        Jav(m,m) = -2;
        Jav(m,m+1) = 1;
        Jan(m,m) = -q/eps*h^2;
        Jap(m,m) = +q/eps*h^2;

        Jbv(m,m-1) = -nit(m)+1/4*(nit(m+1)-nit(m-1));
        Jbv(m,m) = 2*nit(m);
        Jbv(m,m+1) = -nit(m)-1/4*(nit(m+1)-nit(m-1));
        Jbn(m,m-1) = 1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))+Vt;

        Jbn(m,m) = -(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-2*Vt-pit(m)*gamma(m)/Mn*h^2;
        Jbn(m,m+1) = -1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))+Vt;
        Jbp(m,m) = -nit(m)*gamma(m)/Mn*h^2;

        Jcv(m,m-1) = -pit(m)+1/4*(pit(m+1)-pit(m-1));
        Jcv(m,m) = 2*pit(m);
        Jcv(m,m+1) = -pit(m)-1/4*(pit(m+1)-pit(m-1));
        Jcp(m,m-1) = 1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))-Vt;

        Jcp(m,m) = -(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))+2*Vt+nit(m)*gamma(m)/Mp(m)*h^2;
        Jcp(m,m+1) = -1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))-Vt;
        Jcn(m,m) = +pit(m)*gamma(m)/Mp(m)*h^2;
    end
    if(m==N+1)
        V_vektor(m) = vit(m)-Vprim;
        N_vektor(m) = nit(m)-nd;
        P_vektor(m) = pit(m)-pd;
    end
end

```

```

        Jav(m,m) = 1;
        Jbn(m,m) = 1;
        Jcp(m,m) = 1;
    end
end

Vektor = [V_vektor N_vektor P_vektor]; % Matrica sistema za tekuće pogadjanje

Ja = [Jav Jan Jap];
Jb = [Jbv Jbn Jbp];
Jc = [Jcv Jcn Jcp];
Jacobian = [Ja;Jb;Jc]; % Jakobijan sistema
Invers = inv(Jacobian);
raz_X = zeros(1,N+1);

% Njutnov metod, odredjivanje razlike tekućeg i prethodnog pogadjanja

for r = 1:3*(N+1)
    temp = 0;
    for o = 1:3*(N+1)
        temp = temp+Vektor(o)*Invers(r,o);
    end
    raz_X(r) = temp;
end

Xnext = Xit-raz_X;
raz = max(abs(raz_X));

v_next = zeros(1,N+1);
n_next = zeros(1,N+1);
p_next = zeros(1,N+1);

for s = 1:N+1
    v_next(s) = Xnext(s);
    n_next(s) = Xnext(s+N+1);
    p_next(s) = Xnext(s+2*(N+1));
end

if (raz>epsilon)
    vit = v_next;
    nit = n_next;
    pit = p_next;
end

brojac = brojac+1;
end

```

```

vF(j,:) = v_next;
nF(j,:) = n_next;
pF(j,:) = p_next;
end

% Proracun fotostruje

I01 = zeros(1,numel(tal));
If1 = zeros(1,numel(tal));
If1s = zeros(5,numel(tal));
If1s_light = zeros(5,numel(tal));
%teta_801=zeros(1,5);

for t = 1:numel(tal)
    [I01(t)] = CurrD_Jelic(V0(t,:),N0(t,:),P0(t,:),T,d,Mp);
    [If1(t)] = CurrD_Jelic(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d,Mp);
end

If1s(z,:) = If1/kf; %Brise se za A_DDM i PFA_DDM
%If1s(z,:) = If1; %Vazi i za A_DDM i PFA_DDM
If1s_light(z,:) = (If1s(z,:) - min(If1s(z,:)));

load ('Cela_tabela_80');

% Crtanje spektra fotostruje

% teta_801(z) = max(Cela_tabela_80(z+1,2:end)*1000)/max(If1s_light(z,:));
figure(z)
plot(tal,If1s_light(z,:)); %Vazi i za A_DDM
%plot(tal,If1s_light(z,:)*teta_801(z))
title('Spektar fotostruje');
xlabel('Talasna duzina [nm]');
ylabel('Fotostruja [mA/cm^2]');
hold on
plot(Cela_tabela_80(1,2:end), (Cela_tabela_80(z+1,2:end))*1e3);
hold off
legend('Simulacija','Eksperiment');
grid on
end

end

```

Помоћни кодови

Parametri_d_Mpp.m

% Opsti parametri

c = 300000000000; *% brzina svetlosti [nm/mikros]*
hp = 0.6626e-21; *% Plankova konstanta [nm² kg/mikros]*
q = 1.602e-13; *% naelektrisanje elektrona [A mikros]*
eps0 = 8.8542e-15; *% dielektricna permitivnost vazduha [A mikros⁴/kg nm³]*
epsR = 3.4; *% relativna dielektricna permitivnost P3HT:ICBA smese*
eps = eps0*epsR;
kB = 1.3806488e-17; *% Bolcmanova konstanta [kg nm²/K mikros²]*

% Parametri naprave

Vbi = 0.6; *% fit*
Mn = 2.5e5; *% pokretljivost elektrona, Jelic [A mikros²/kg]*
tn = 1e2; *% vreme zivota elektrona [mikros], Jelic*
tp = 1e-1; *% vreme zivota supljina [mikros], Jelic*
Egap = q*1.3; *% energetski procep [kg nm²/mikros²], dx.doi.org/10.1021/jp508195n (Paper) J. Phys. Chem. C 2014, 118, 27681?27689*
Vt = kB*T/q; *% termalni napon*
Mp0 = 2.07e3;
C = 1.57*sqrt(10); *% sqrt(m/V)*
Dn = Vt*Mn; *% koeficijent difuzije elektrona, Ajnstajnova relacija*
Ln = sqrt(Dn*tn); *% difuziona duzina elektrona*

% Parametri proracuna

N = 150; *% broj jednakih intervala na koje delimo domen x [0, d]*
h = d/N; *% korak delta x*
Vd = -0.5; *% donja granica opsega napona*
Vg = 1; *% gornja granica opsega napona*
M = 5; *% broj tacaka promene napona (korak je 0.05V kao kod merenja)*
kf = 1; *% korekcionni faktor za Generaciju (postoji overestimacija iz dva razloga: Jelicev rad + DOI: 10.1063/1.2388854 (Paper) JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 114509 #2006#)*
Nc = 1e-6; *% variranje*
Nv = 1e-6; *% variranje*
n0 = Nc; *% n(0) koncentracija elektrona na pocetku aktivnog sloja*
nd = 10⁻¹⁵; *% n(d) koncentracija elektrona na kraju aktivnog sloja*
p0 = 10⁻¹⁵; *% p(0) koncentracija supljina na pocetku aktivnog sloja*
pd = Nv; *% p(d) koncentracija supljina na kraju aktivnog sloja*

Opticki_model_d_lambda.m

function [Qflambda]=Opticki_model_d_lambda(iks,de5)

% Definisiranje konstanti


```

Ite((2 * i - 1), 2, :) = [rte(i, :)./tte(i, :)];
Ite(2 * i, 1, :) = [rte(i, :)./tte(i, :)];
Ite(2 * i, 2, :) = [1./tte(i, :)];
Itm((2 * i - 1), 1, :) = [1./ttm(i, :)];
Itm((2 * i - 1), 2, :) = [rtm(i, :)./ttm(i, :)];
Itm(2 * i, 1, :) = [rtm(i, :)./ttm(i, :)];
Itm(2 * i, 2, :) = [1./ttm(i, :)];
end

```

% Podela x ose usmerene duz fotodetektora od staklenog supstrata ka sloju aluminijuma

```

dx = 1;
xn = sum(de) / dx;
E2_tm = zeros (xn + 1, length(l));
Qte = zeros (xn + 1, length(l));

```

% Racunanje funkcije Qj i koncentracije eksitona za TE polarizaciju

```

for p = 1:(xn + 1)
    x = p - 1;

```

% Identifikovanje sloja

```

if (x < de(2))
    i = 2;
    x0 = 0;
elseif (x < (de(2) + de(3)))
    i = 3;
    x0 = de(2);
elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4)))
    i = 4;
    x0 = de(3) + de(2);
elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4) + de(5)))
    i = 5;
    x0 = de(3) + de(2) + de(4);
else
    i = 6;
    x0 = de(3) + de(2) + de(4) + de(5);
end

```

% Racunanje transfer matrica

```

for il = 1: length(l)
    s1(1:2, :, il) = Lte(1:2, :, il);
    if (i > 2)
        for j = 1:(i-2)
            s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Ite((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Lte((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :, il);
        end
    end
    s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Ite((2 * (i - 1) - 1) : (2 * (i - 1)), :, il);
    s2(1:2, :, il) = Lte((2 * (m+2) - 1) : 2 * (m + 2), :, il);
    if (i < (m+1))

```

```

    for j = i:(m+1)
        s2(1:2,:,il) = s2(1:2,:,il) * Ite((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Lte((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :, il);
    end
end
s2(1:2,:,il) = s2(1:2,:,il) * Ite(( 2 * (m + 1) - 1) : (2 * (m + 1)), :, il);
s111(il) = s1(1, 1, il);
s112(il) = s1(1, 2, il);
s121(il) = s1(2, 1, il);
s122(il) = s1(2, 2, il);
s211(il) = s2(1, 1, il);
s212(il) = s2(1, 2, il);
s221(il) = s2(2, 1, il);
s222(il) = s2(2, 2, il);
end

```

% Racunanje koeficijenta refleksije i transmisije potrebnih za racunanje funkcije Qj

```

r1 = s121./s111;
t1 = 1./s111;
r2 = s221./s211;
t2 = 1./s211;
r = - s112./s111;
t = t1./(1 - r .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * ete(i, :) .* de(i)));
t2 = t .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * ete(i) .* de(i));
ro = abs(r2);
delta = angle(r2);
T = nte(i, :)./nte(1, :) .* (abs(t)).^2;

```

% Racunanje funkcije Qj (generacionog clana)

```

Qte(p, :) = 1 / (1.5 * hp * c) * 1 .* ate(i, :) .* T .* I .* (exp(-ate(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-ate(i, :) .*
(2 * de(i) - (x - x0)))) + 2 .* ro .* exp(-ate(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * nte(i,:) ./ 1 .* (de(i) - (x -
x0)) + delta));
E2_te(p, :) = T .* I .* (exp(-ate(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-ate(i, :) .* (2 * de(i) - (x - x0)))) +
2 .* ro .* exp(-ate(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * nte(i,:) ./ 1 .* (de(i) - (x - x0)) + delta))./(0.5 * c *
eps0 * nte(i,:));
Qteint(p) = trapz(l, Qte(p, :));
end

```

```

x = 0:dx:sum(de);

```

% Racunanje funkcije Qj i koncentracije eksitona za TM polarizaciju

```

E2_tm = zeros (xn + 1, length(l));
Qtm = zeros (xn + 1, length(l));

```

```

for p = 1:(xn + 1)
    x = p - 1;

```

% Identifikovanje sloja

```

if (x < de(2))

```

```

i = 2;
x0 = 0;
elseif (x < (de(2) + de(3)))
i = 3;
x0 = de(2);
elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4)))
i = 4;
x0 = de(3) + de(2);
elseif (x < (de(2) + de(3) + de(4) + de(5)))
i = 5;
x0 = de(3) + de(2) + de(4);
else
i = 6;
x0 = de(3) + de(2) + de(4) + de(5);
end

```

% Racunanje transfer matrica

```

for il = 1: length(l)
s1(1:2, :, il) = Ltm(1:2, :, il);
if (i > 2)
for j = 1:(i-2)
s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Itm((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Ltm((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :,
il);
end
end
s1(1:2, :, il) = s1(1:2, :, il) * Itm((2 * (i - 1) - 1) : (2 * (i - 1)), :, il);
s2(1:2, :, il) = Ltm((2 * (m+2) - 1) : 2 * (m + 2), :, il);
if (i < (m+1))
for j = i:(m+1)
s2(1:2, :, il) = s2(1:2, :, il) * Itm((2 * j - 1):(2 * j), :, il) * Ltm((2 * (j + 1) - 1) : (2 * (j + 1)), :,
il);
end
end
s2(1:2, :, il) = s2(1:2, :, il) * Itm((2 * (m + 1) - 1) : (2 * (m + 1)), :, il);
s111(il) = s1(1, 1, il);
s112(il) = s1(1, 2, il);
s121(il) = s1(2, 1, il);
s122(il) = s1(2, 2, il);
s211(il) = s2(1, 1, il);
s212(il) = s2(1, 2, il);
s221(il) = s2(2, 1, il);
s222(il) = s2(2, 2, il);
end

```

% Racunanje koeficijena refleksije i transmisije potrebnih za racunanje funkcije Qj

```

r1 = s121./s111;
t1 = 1./s111;
r2 = s221./s211;
t2 = 1./s211;
r = - s112./s111;

```

```

t = t1./(1 - r .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * etm(i, :) .* de(i)));
t2 = t .* r2 .* exp(2 * sqrt(-1) * etm(i) .* de(i));
ro = abs(r2);
delta = angle(r2);
T = ntm(i, :)/ntm(1, :) .* (abs(t)).^2;

% Racunanje funkcije Qj (generacionog clana)

Qtm(p, :) = 1/ (1.5 * hp * c) * 1 .* ate(i, :).* T.* I .* (exp(-atm(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-
atm(i, :) .* (2 * de(i) - (x - x0)))) + 2 .* ro .* exp(-atm(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * ntm(i,:) ./ 1 .*
(de(i) - (x - x0)) + delta));
E2_tm(p, :) = T.* I .* (exp(-atm(i, :) * (x - x0)) + ro.^2 .* (exp(-atm(i, :) .* (2 * de(i) - (x - x0)))) +
2 .* ro .* exp(-atm(i, :) * de(i)) .* cos(4 * 3.1415 * ntm(i,:) ./ 1 .* (de(i) - (x - x0)) + delta))./(0.5 * c
* eps0 * ntm(i,:));
Qtmint(p) = trapz(1, Qtm(p, :));
end

x = 0:dx:sum(de);

dn = de(2) + de(3) + de(4)+1;
gr = de(2) + de(3) + de(4) + de(5);
Qint = Qteint + Qtmint;
Q = Qteint(dn:gr)+Qtmint(dn:gr);
x5 = linspace(0,de(5),de(5)+1);
Qf = interp1(x5,[Q,Q(de(5))],iks);
Qlambda = Qte(dn:gr,:)+Qtm(dn:gr,:);

for il=1:length(1)
Qflambda(:,il) = interp1(x5',[Qlambda(:,il);Qlambda(de(5),il)],iks);
end

```

CurrD_Jelic.m

```

function [I] = CurrD_Jelic(V,n,p,T,d,Mp)
% CURR Funkcija racuna struju za datu tacku napona.
% Ulazni parametri su potencijal i koncentracije naelektrisanja. Prvo se
% racunaju elektronska i supljinska gustina struje, a zatim se njihov zbir
% integrali po x koordinati i dobija se vrednost struje za datu tacku
% napona.
Parametri_d_Mpp
Jn = zeros(1,N+1);
Jp = zeros(1,N+1);
for i = 1:N+1
if(i==1)
Jn(i) = -q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i))+q*Mn*Vt/h*(n(i+1)-n(i));
Jp(i) = -q*p(i)*Mp(i)/2/h*(V(i+1)-V(i))-q*Mp(i)*Vt/h*(p(i+1)-p(i));
end
if(i>1 && i<N+1)
Jn(i) = -q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i-1))+q*Mn*Vt/2/h*(n(i+1)-n(i-1));
Jp(i) = -q*p(i)*Mp(i)/2/h*(V(i+1)-V(i-1))-q*Mp(i)*Vt/2/h*(p(i+1)-p(i-1));
end
if(i==N+1)

```



```

    Jn(i) = -q*n(i)*Mn/2/h*(V(i)-V(i-1))+q*Mn*Vt/h*(n(i)-n(i-1));
    Jp(i) = -q*p(i)*Mp(i)/2/h*(V(i)-V(i-1))-q*Mp(i)*Vt/h*(p(i)-p(i-1));
end
end
J = Jn+Jp;
struja = 0;
for i = 1:N+1
    struja = struja+J(i)*h;
end
I = struja/d*1000*1e14;
end
=====

```

Главни код

TMM_DDM_SC_Light.m

```

clc
clear
format long
load('Jlight_T_i_d.mat'); % Izmerena I-V karakteristika za razlicite temperature za 4 razli?ite
debljine aktivne oblasti
load('Jdark_T_i_d.mat'); % Izmerena Dark I-V karakteristika za razlicite temperature za 4 razli?ite
debljine aktivne oblasti
%load('A');% Ucitavanje parametra A za Theta(E).
%load('b');% Ucitavanje parametra b za Theta(E).
%load('C');% Ucitavanje parametra C za Theta(E).

debljina=[80, 90, 130, 190, 230, 300, 330, 345]; %Ne koristi se za A_DDM i PFA_DDM
%debljina=[80, 90, 130, 190]; %Vazi i za PFA_DDM

for z=1:1
    d=debljina(z);

    for i=2:2
        T=278.15+(i-1)*5;

        Parametri_PF %Ne koristi se za PFA_DDM

        % switch d
        % case 80
            %Parametri_PF_80
        % case 90
            %Parametri_PF_90
        % case 130
            %Parametri_PF_130
        % case 190
            %Parametri_PF_190
    %end

    % Pocetno pogadjanje (homogeno polje, monomolekularna rekombinacija)

```

```

x=0:h:d; % koordinata x, 151 tacka
U=linspace(Vd,Vg,M); % napon, 31 tacka

V0=zeros(M,N+1); % pocetna matrica napona 31*151
N0=zeros(M,N+1); % pocetna matrica koncentracije elektrona 31*151
P0=zeros(M,N+1); % pocetna matrica koncentracije supljina 31*151
vF=zeros(M,N+1); % konacna matrica napona 31*151
nF=zeros(M,N+1); % konacna matrica koncentracije elektrona 31*151
pF=zeros(M,N+1); % konacna matrica koncentracije supljina 31*151

% Fit funkcija za generaciju dobijena pomocu cfita i eksperimentalnih podataka

G1=[3.212e-07,9.14e-07,4.07e-07,4.015e-07,3.365e-07,3.408e-07,3.498e-07,2.367e-07]/kf;
G0=[1.711e-06,5.436e-06,2.261e-06,2.012e-06,1.696e-06,1.565e-06,1.429e-06,1.224e-06]/kf;
a =[0.002426,0.007496,0.003131,0.002921,0.002408,0.002324,0.002267,0.00174];

GN0 = Opticki_model_d(x, d); %Ne koristi se za A_DDM i PFA_DDM
%GN0=Opticki_model_alpha_spektar(x,d); %Vazi i za PFA_DDM

G=GN0/kf;

for j=1:M
    Vprim=U(j)-Vbi;
    El_Polje=Vprim/d;

        C_PF=0.2;
        b_PF=0.015*sqrt(1e7);
        teta_PF(j)=(C_PF*exp(-b_PF*abs(sqrt(El_Polje))))+1).^-1;
        %teta(j)=A(z)*(C(z)*exp(-b(z)*abs(sqrt(El_Polje))))+1).^-1;% Theta od E.
eepolje(j)=El_Polje;

        gam=1.57*1e-4*sqrt(1e9); %Ne koristi se za PFA_DDM
        Mpp=2.07*1e3*exp(0.89*gam*abs(sqrt(El_Polje)));
mmp(j)=Mpp;

    phi_n=El_Polje/Vt;
    del_n=1/tn/Mn/Vt;
    sig_n=G0(i)/Mn/Vt;
    phi_p=El_Polje/Vt;
    del_p=1/tp/Mpp/Vt;
    sig_p=G0(i)/Mpp/Vt;

    eta_n=G1(i)/Mn/Vt;
    eta_p=G1(i)/Mpp/Vt;

    r1=(+phi_n+sqrt(phi_n^2+4*del_n))/2;
    r2=(+phi_n-sqrt(phi_n^2+4*del_n))/2;
    s1=(-phi_p+sqrt(phi_p^2+4*del_p))/2;
    s2=(-phi_p-sqrt(phi_p^2+4*del_p))/2;

    Con_n=eta_n/del_n;

```

```

Con_p=eta_p/del_p;

Cn=-sig_n/(a(i)^2+a(i)*phi_n-del_n);
An=(nd-n0*exp(r2*d)-Cn*(exp(-a(i)*d)-exp(r2*d))-Con_n*(1-exp(r2*d)))/(exp(r1*d)-exp(r2*d));
Bn=(nd-n0*exp(r1*d)-Cn*(exp(-a(i)*d)-exp(r1*d))-Con_n*(1-exp(r1*d)))/(exp(r2*d)-exp(r1*d));

Cp=-sig_p/(a(i)^2-a(i)*phi_p-del_p);
Ap=(pd-p0*exp(s2*d)-Cp*(exp(-a(i)*d)-exp(s2*d))-Con_p*(1-exp(s2*d)))/(exp(s1*d)-exp(s2*d));
Bp=(pd-p0*exp(s1*d)-Cp*(exp(-a(i)*d)-exp(s1*d))-Con_p*(1-exp(s1*d)))/(exp(s2*d)-exp(s1*d));

V0(j,:)=El_Polje*x;

for k=1:N+1
    if(k==1)
        N0(j,k)=n0;
        P0(j,k)=p0;
    end
    if(k>1 && k<N+1)
        N0(j,k)=An*exp(r1*x(k))+Bn*exp(r2*x(k))+Cn*exp(-a(i)*x(k))+Con_n;
        P0(j,k)=Ap*exp(s1*x(k))+Bp*exp(s2*x(k))+Cp*exp(-a(i)*x(k))+Con_p;
    end
    if(k==N+1)
        N0(j,k)=nd;
        P0(j,k)=pd;
    end
end

% Glavni proracun
epsilon=1e-12;
izlaz=20;
raz=1;
brojac=0;
vit=V0(j,:);
nit=N0(j,:);
pit=P0(j,:);

while(raz>epsilon && brojac<izlaz)
    Xit=[vit nit pit];
    Polje=zeros(1,N+1);

    for l=1:N+1
        if(l==1)
            Polje(l)=vit(l+1)/h-vit(l)/h;
            gam=1.57*1e-4*sqrt(1e9); %Ne koristi se u PFA_DDM
            Mp(l)=2.07*1e3*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l))));%Ne koristi se u PFA_DDM
            %Mp(l)=Mp0*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l))));
            Ms(l)=Mn+Mp(l);
            gamma(l)=q/eps*Ms(l);

```

```

end
if(l>1 && l<N+1)
    Polje(l)=vit(l+1)/2/h-vit(l-1)/2/h;
    gam=1.57*1e-4*sqrt(1e9); %Ne koristi se u PFA_DDM
    Mp(l)=2.07*1e3*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l)))); %Ne koristi se u PFA_DDM
    %Mp(l)=Mp0*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l))));
    Ms(l)=Mn+Mp(l);
    gamma(l)=q/eps*Ms(l);
end
if(l==N+1)
    Polje(l)=vit(l)/h-vit(l-1)/h;
    gam=1.57*1e-4*sqrt(1e9); %Ne koristi se u PFA_DDM
    Mp(l)=2.07*1e3*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l)))); %Ne koristi se u PFA_DDM
    %Mp(l)=Mp0*exp(0.89*gam*abs(sqrt(Polje(l))));
    Ms(l)=Mn+Mp(l);
    gamma(l)=q/eps*Ms(l);
end
end

% Jednacinne sistema
V_vektor=zeros(1,N+1); % Poasonova j-na
N_vektor=zeros(1,N+1); % J-na kontinuiteta za elektrone
P_vektor=zeros(1,N+1); % J-na kontinuiteta za supljine

% Elementi Jakobijana
Jav=zeros(N+1,N+1); % Ja je izvod Poasonove jednacine po svim promenljivim
Jan=zeros(N+1,N+1);
Jap=zeros(N+1,N+1);
Jbv=zeros(N+1,N+1); % Jb je izvod elektronske j-ne kontinuiteta po svim promenljivim
Jbn=zeros(N+1,N+1);
Jbp=zeros(N+1,N+1);
Jcv=zeros(N+1,N+1); % Jc je izvod supljinske j-ne kontinuiteta po svim promenljivim
Jcn=zeros(N+1,N+1);
Jcp=zeros(N+1,N+1);

for m=1:N+1

    if(m==1)
        V_vektor(m)=vit(m)-0;
        N_vektor(m)=nit(m)-n0;
        P_vektor(m)=pit(m)-p0;

        Jav(m,m)=1;
        Jbn(m,m)=1;
        Jcp(m,m)=1;
    end

    if(m>1 && m<N+1)

        V_vektor(m)=vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1)-q/eps*h^2*(nit(m)-pit(m));

```

```

        N_vektor(m)=-nit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(nit(m+1)-
nit(m-1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-1))+G(m)*h^2/Mn-
nit(m)*pit(m)*gamma(m)/Mn*h^2; %Ne koristi se u PFA_DDM
        %N_vektor(m)=-nit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(nit(m+1)-
nit(m-1))+Vt*(nit(m+1)-2*nit(m)+nit(m-1))+G(m)*teta(j)*h^2/Mn-
nit(m)*pit(m)*gamma(m)/Mn*h^2;
        P_vektor(m)=-pit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(pit(m+1)-
pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-
G(m)*h^2/Mp(l)+pit(m)*nit(m)*gamma(m)/Mp(m)*h^2; %Ne koristi se u PFA_DDM
        %P_vektor(m)=-pit(m)*(vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))*(pit(m+1)-
pit(m-1))-Vt*(pit(m+1)-2*pit(m)+pit(m-1))-
G(m)*teta(j)*h^2/Mp(l)+pit(m)*nit(m)*gamma(m)/Mp(m)*h^2;

        Jav(m,m-1)=1;
        Jav(m,m)=-2;
        Jav(m,m+1)=1;
        Jan(m,m)=-q/eps*h^2;
        Jap(m,m)=+q/eps*h^2;

        Jbv(m,m-1)=-nit(m)+1/4*(nit(m+1)-nit(m-1));
        Jbv(m,m)=2*nit(m);
        Jbv(m,m+1)=-nit(m)-1/4*(nit(m+1)-nit(m-1));
        Jbn(m,m-1)=1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))+Vt;

        Jbn(m,m)=-((vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))-2*Vt-pit(m)*gamma(m)/Mn*h^2);
        Jbn(m,m+1)=-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))+Vt;
        Jbp(m,m)=-nit(m)*gamma(m)/Mn*h^2;

        Jcv(m,m-1)=-pit(m)+1/4*(pit(m+1)-pit(m-1));
        Jcv(m,m)=2*pit(m);
        Jcv(m,m+1)=-pit(m)-1/4*(pit(m+1)-pit(m-1));
        Jcp(m,m-1)=1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))-Vt;

        Jcp(m,m)=-((vit(m+1)-2*vit(m)+vit(m-1))+2*Vt+nit(m)*gamma(m)/Mp(m)*h^2);
        Jcp(m,m+1)=-1/4*(vit(m+1)-vit(m-1))-Vt;
        Jcn(m,m)=+pit(m)*gamma(m)/Mp(m)*h^2;

end

if(m==N+1)
    V_vektor(m)=vit(m)-Vprim+0.075;
    N_vektor(m)=nit(m)-nd;
    P_vektor(m)=pit(m)-pd;

    Jav(m,m)=1;
    Jbn(m,m)=1;
    Jcp(m,m)=1;
end

end

```

```
Vektor=[V_vektor N_vektor P_vektor]; % Matrica sistema za tekuce pogadjanje
```

```
Ja=[Jav Jan Jap];
```

```
Jb=[Jbv Jbn Jbp];
```

```
Jc=[Jcv Jcn Jcp];
```

```
Jacobian=[Ja;Jb;Jc]; % Jakobijan sistema
```

```
Invers=inv(Jacobian);
```

```
raz_X=zeros(1,N+1);
```

```
% Njutnov metod, odredjivanje razlike tekuceg i prethodnog pogadjanja
```

```
for r=1:3*(N+1)
```

```
    temp=0;
```

```
    for o=1:3*(N+1)
```

```
        temp=temp+Vektor(o)*Invers(r,o);
```

```
    end
```

```
    raz_X(r)=temp;
```

```
end
```

```
Xnext=Xit-raz_X;
```

```
raz=max(abs(raz_X))
```

```
v_next=zeros(1,N+1);
```

```
n_next=zeros(1,N+1);
```

```
p_next=zeros(1,N+1);
```

```
for s=1:N+1
```

```
    v_next(s)=Xnext(s);
```

```
    n_next(s)=Xnext(s+N+1);
```

```
    p_next(s)=Xnext(s+2*(N+1));
```

```
end
```

```
if(raz>epsilon)
```

```
    vit=v_next;
```

```
    nit=n_next;
```

```
    pit=p_next;
```

```
end
```

```
brojac=brojac+1;
```

```
end
```

```
vF(j,:)=v_next;
```

```
nF(j,:)=n_next;
```

```
pF(j,:)=p_next;
```

```
end
```

```
% Proracun fotostruje
```

```
I01=zeros(1,M);
```

```
If1=zeros(1,M);
```

```

for t=1:M
    [I01(t)]=CurrD_Jelic1(V0(t,:),N0(t,:),P0(t,:),T,d,Mp);
    [If1(t)]=CurrD_Jelic1(vF(t,:),nF(t,:),pF(t,:),T,d,Mp);
end
% Crtanje grafika u zavisnosti od debljine
figure(z)
plot(U,-If1,'r',U,Jlight_T_i_d(i,((z-1)*31+1):(z*31)),':')
title('Strujno naponska karakteristika') ;
xlabel('Napon [V]');
ylabel('Gustina struje [mA/cm^2]');
legend('Simulacija','Eksperiment');
grid on

    end
end

```

Помоћни кодови

Parametri_PF.m, Parametri_PF_80.m, Parametri_PF_90.m, Parametri_PF_130.m,
Parametri_PF_190.m

% OPSTI PARAMETRI

```

c=300000000000; % brzina svetlosti [nm/mikros]
hp=0.6626e-21; % Plankova konstanta [nm^2 kg/mikros]
q=1.602e-13; % naelektrisanje elektrona [A mikros]
eps0=8.8542e-15; % dielektricna permitivnost vazduha [A mikros^4/kg nm^3]
epsR=3.4; % relativna dielektricna permitivnost P3HT:ICBA smese
eps=eps0*epsR;
kB=1.3806488e-17; % Bolcmanova konstanta [kg nm^2/K mikros^2]

```

%PARAMETRI NAPRAVE

```

Vbi=0.55; % ugradjeni napon, Jelic [V]
Mn=2.5e5; % pokretljivost elektrona, Jelic [A mikros^2/kg] %Ne koristi se za PFA_DDM

```

```

%Mp0=19.07*1e3; %Za Parametri_PF_80.m
%Mn=0.35e5;%transport %Za Parametri_PF_80.m

```

```

%Mp0=1.07e3; %Za Parametri_PF_90.m
%Mn=1.2e5;%transport %Za Parametri_PF_90.m

```

```

%Mp0=3.27e3; %Za Parametri_PF_130.m
%Mn=3.0e5;%transport %Za Parametri_PF_130.m

```

```

%Mp0=120.57*1e3; %Za Parametri_PF_190.m
%Mn=3.3e5;%transport %Za Parametri_PF_190.m

```

```

%gam=1.57*1e-4*sqrt(1e9);

```

$t_n=1e2$; % vreme zivota elektrona [mikros], Jelic
 $t_p=10$;
 $E_{gap}=q*1.3$; % energetski procep [kg nm²/mikros²], dx.doi.org/10.1021/jp508195n (Paper) J. Phys. Chem. C 2014, 118, 27681-27689
 $V_t=k_B*T/q$; % termalni napon

%PARAMETRI PRORACUNA

$N=150$; % broj jednakih intervala na koje delimo domen x [0, d]
 $h=d/N$; % korak delta x
 $V_d=-0.5$; % donja granica opsega napona
 $V_g=1$; % gornja granica opsega napona
 $M=31$; % broj tacaka promene napona (korak je 0.05V kao kod merenja)
 $k_f=1.5$; % korekcionni faktor za Generaciju (postoji overestimacija iz dva razloga: Jelicev rad + DOI: 10.1063/1.2388854 (Paper) JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 114509 #2006#)

%granicni uslovi:

$N_c=1e-6$; % effective electron density of states [nm⁻³]
 $N_v=1e-6$; % effective hole density of states [nm⁻³]

$n_0=N_c$; % $n(0)$ koncentracija elektrona na pocetku aktivnog sloja
 $n_d=10^{-15}$; % $n(d)$ koncentracija elektrona na kraju aktivnog sloja
 $p_0=10^{-15}$; % $p(0)$ koncentracija supljina na pocetku aktivnog sloja

$p_d=N_v$; % $p(d)$ koncentracija supljina na kraju aktivnog sloja

=====

Opticki_model_alpha_spektar.m

```
function [Qc]=Opticki_model_alpha_spektar(iks,de5)
load('G_alfa.mat')
x=iks;
d=de5;
switch d
  case 80
    Q=G(1,:);
  case 90
    Q=G(2,:);
  case 130
    Q=G(3,:);
  case 190
    Q=G(4,:);
end
```

Qc = Q;

=====

CurrD_Jelic1.m и CurrD_Jelic2.m


```

function [I] = CurrD_Jelic1(V,n,p,T,d,Mp) % Ne koristi se za PFA_DDM
%function [I] = CurrD_Jelic2(V,n,p,T,d,Mp)
% CURR Funkcija koja racuna struju za datu tacku napona.
% Ulazni parametri su potencijal i koncentracije naelektrisanja. Prvo se
% racunaju elektronska i supljinska gustina struje, a zatim se njihov zbir
% integriira po x koordinati i dobija se vrijednost struje za datu tacku
% napona.
Parametri_PF % Ne koristi se za PFA_DDM

%switch d
  %case 80
    %Parametri_PF_80
  %case 90
    %Parametri_PF_90
  %case 130
    %Parametri_PF_130
  %case 190
    %Parametri_PF_190
%end

Jn=zeros(1,N+1);
Jp=zeros(1,N+1);
for i=1:N+1
  if(i==1)
    Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i))+q*Mn*Vt/h*(n(i+1)-n(i));
    Jp(i)=-q*p(i)*Mp(i)/2/h*(V(i+1)-V(i))-q*Mp(i)*Vt/h*(p(i+1)-p(i));
  end
  if(i>1 && i<N+1)
    Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i+1)-V(i-1))+q*Mn*Vt/2/h*(n(i+1)-n(i-1));
    Jp(i)=-q*p(i)*Mp(i)/2/h*(V(i+1)-V(i-1))-q*Mp(i)*Vt/2/h*(p(i+1)-p(i-1));
  end
  if(i==N+1)
    Jn(i)=-q*n(i)*Mn/2/h*(V(i)-V(i-1))+q*Mn*Vt/h*(n(i)-n(i-1));
    Jp(i)=-q*p(i)*Mp(i)/2/h*(V(i)-V(i-1))-q*Mp(i)*Vt/h*(p(i)-p(i-1));
  end
end
J=Jn+Jp;
struja=0;
for i=1:N+1
  struja=struja+J(i)*h;
end
I=struja/d*1000*1e14;
end

```

Додатак 4

Matlab код – Модел кластера Д/А спојева

Прорачун струје кратког споја за БЛ направу извршен је у два корака. Прво се код `ArsorcijaVL.m` користи за прорачун апсорпције у области од 0 до 80nm (чист материјал) и множи се са резултатом добијеним кодом `KvEfDisocExcUZavisnostiOdE.m`. Затим се код `ArsorcijaVL.m` користи за опсег дебљина од 80 до 100nm (делови кода означени црвеном бојом) и односи се на област Д/А споја. Коначна вредност струје кратког споја за БЛ ОСЋ добија се сабирањем вредности које су добијене у претходна два корака. За прорачун струје кратког споја БХЈ ОСЋ користи се код `Arsorcija.m` којим се врши прорачун апсорпције у АО БХЈ ОСЋ и множи се резултатом кода `FitovanjeEksponencijalnih.m` којим је урачунат утицај насумично орјентисаних Д/А спојева у односу на правац простирања електричног поља.

Прорачун инверзне струје засићења БЛ ОСЋ вршен је помоћу кода `Calc5and6.m`. За БХЈ ОСЋ прорачун је извршен множењем резултата кода `Calc5and6.m` и `VLBNJKrug.m` који узима у обзир утицај насумичне орјентације Д/А спојева у односу на правац простирања електричног поља.

`ArsorcijaVL.m`

```
clc
clear
```

```
load('AM15_m.mat');% AM 1.5 spektar [w/m^2nm]
load('lambda_AM15.mat');% Talasne duzine za AM 1.5 spektar [nm]
```

```
load('alpha.mat');% Koeficijent apsorbcije izvucen iz rada Marinova2016 u jedinicama 1/cm!
load('lambda.mat');% Talasne duzine za koje je koeficijent apsorbcije izvucen iz rada Marinova2016
alpha=alpha*1e-7;%U 1/nm
```

```
c=3000000000000; % brzina svetlosti [nm/mikros]
hp=0.6626e-21; % Plankova konstanta [nm^2 kg/mikros]
q=1.602e-13; % naelektrisanje elektrona [A mikros]
```

```
BrTacaka=1000;% Broj tacaka za debljinu
d=100;% Debljina sloja P3HT u nm umanjena za difuzionu duzinu od 20nm
x=linspace(0,d,BrTacaka);% Tekuca debljina sloja
```

```
%d=80;% Debljina sloja P3HT u nm %Za apsorpciju u oblasti uz D/A oblast
%x=linspace(60,d,BrTacaka);% Tekuca debljina sloja %Za apsorpciju u oblasti uz D/A oblast
```

```
Alpha = interp1(lambda,alpha,lambda_AM15,'nearest','extrap');
K_x=zeros(BrTacaka, 2002);
K_l=zeros(BrTacaka,1);
```

```
for jj=1:BrTacaka %integracija po debljini
    for ii=1:2002 %integracija po talasnoj duzini
```

```
        K_x(jj,ii)=q*lambda_AM15(1,ii)/hp/c*Alpha(ii)*AM15_m(ii)*exp(-Alpha(ii)*x(jj));
```

```

end
K_l(jj)=trapz(lambda_AM15,K_x(jj,:));
end
K=trapz(x,K_l);

```

```

Jsc=K/10; %Posto je K [A/m^2] delimo sa 10 da bi dobili [mA/cm^2]
=====

```

```

KvEfDisocExcUZavisnostiOdE.m

```

```

clc
clear

```

```

load('U.mat');
U=U(1:22); %Smanjen opseg napona da clan -(U-Vbi) ne bude negativan.

```

```

Deb=100; %[nm]
E=-(U-0.55)/Deb;

```

```

beta=0.3*1000; %[nm/V]
A=0.5;

```

```

ni=((exp(beta*E)-1)/(2*beta*E))/(sinh(beta*E)/(beta*E)+A); % Kvantna efikasnost disocijacije
ekscitona u zavisnosti od E popovic1984
ni0=ni(11); % Vrednost u U=0 za proracun Jsc.
=====

```

```

Apsopcija.m

```

```

clc
clear

```

```

load('AM15_m.mat'); % AM 1.5 spektar [w/m^2nm]
load('lambda_AM15.mat'); % Talasne duzine za AM 1.5 spektar [nm]

```

```

load('lambdaBL.mat'); % lambda iz fajla 7-12-13 Optical Data.xlsx
load('A90BL_Ispravljen.mat'); % Apsorpcija iz fajla Модификовани7-12-13 Optical Data.xlsx

```

```

for kk=1:944

```

```

    A90BL_Ispravljen(kk)=A90BL_Ispravljen(kk)+A90BL_Ispravljen(kk)*0.15;

```

```

end

```

```

c=300000000000; % brzina svetlosti [nm/mikros]
hp=0.6626e-21; % Plankova konstanta [nm^2 kg/mikros]
q=1.602e-13; % naelektrisanje elektrona [A mikros]

```

```

alpha=A90BL_Ispravljen; % kada se koristi alfa iz fajla Модификовани7-12-13 Optical Data.xlsx

```

```
Alpha = interp1(lambda,alpha,lambda_AM15,'nearest','extrap');
Alpha=2.303*Alpha;%Kada se koristi apsorpcija iz eksel fajla Модификовани7-12-13 Optical
Data.xlsx
```

```
d=100;% Debljina sloja P3HT:PCBM u nm za rad Kadem2016
BrTacaka=1000;% Broj tacaka za debljinu
x=linspace(0,d,BrTacaka);% Tekuca debljina sloja
```

```
K_x=zeros(BrTacaka, 2002);
K_l=zeros(BrTacaka,1);
```

```
for jj=1:BrTacaka %integracija po debljini
    for ii=1:2002 %integracija po talasnoj duzini
```

```
        K_x(jj,ii)=q*lambda_AM15(1,ii)/hp/c*Alpha(ii)*AM15_m(ii)*exp(-Alpha(ii)*x(jj));
```

```
    end
```

```
        K_l(jj)=trapz(lambda_AM15,K_x(jj,:));
```

```
end
```

```
K=trapz(x,K_l);
```

```
qG=K/10/2;%Deli se sa 10 jer je K u [A/m^2] da bi se dobilo Jsc u [mA/cm^2];
    %Deli se sa 2 jer je kvantna efikasnost na osnovu malih DA
    %spojeva (suma PF zavisnosti) jednaka 0.5.
```

FitovanjeEksponencijalnih.m

```
close all
clc
format long
```

```
load('U.mat');
```

```
U=U(1:22); %Skracen opseg da ne bi bilo negativnih vrednosti za E.
Deb=100e-7; %[cm]
E=-(U-0.55)/Deb;
```

```
C=1;
b=2.4; %[(cm/V)^1/2]
```

```
d=2000;
f=0;
```

```
for ii=1:d
```

```
    f=f+1./(C*exp(-b*sqrt(E*cosd(90*ii/d)))+1);
```

```
end
```

$N=(2*f-1./(C*\exp(-b*\sqrt{E}))+1))/4/d;$

$n=N(11); \%Vrednost\ u\ ta;ci\ U=0.$

=====

Calc5and6.m

*% U ovom kodu najpre se proracunava N_R, a zatim i J0_BHJ.
% N_R se proracunava na osnovu poznatog J0_BL (Ayzner2009)*

close all

clear variables

clc

format long

$q=1.602e-13;$ *% naelektrisanje elektrona [A mikros]*

$kB=1.3806488e-17;$ *% Bolcmanova konstanta [kg nm²/K mikros²]*

$T=300;$ *%Temperatura [K]*

$d=20;$ *%Debljina gde se eksitoni razdvajaju [nm]*

$W_BL=100;$ *%Debljina P3HT:PCBM sloja u BHJ napravi [nm]*

$A_R=1;$ *%Neki odnos površina [nema jedinicu]*

$n=3.6375;$ *% Srednja vrednost (3.9(Ayzner2009)+3.375(Kadem2016))/2*

$w0=1e6;$ *%Prefaktor brzine jonizacije [mikros⁻¹]*

$J0_BL=0.009189;$ *% Izvuceno iz rada Ayzner2009*

$eta_R=0.1473;$ *% Iz koda BLBHJKrug*

%N_R je gustina stanja na DA spoju po jedinici površine i po elektron voltu [cm⁻² kg⁻¹ nm⁻² mikros²]

%n je stavljena usrednjena vrednost 3.6375

$N_R=J0_BL/(q*A_R*d/W_BL*kB*T*w0*1000*\exp(-1.2*1.602176634*1e-13/n/kB/T));$ *%*1000 zbog mA/cm², 3.9 je deljenje sa n za Ayzner2009 krivu*

$N_RueV=N_R*1.602e-19/1e-6;$ *%Ovo radimo da bi dobili u [cm⁻² eV⁻¹]*

$J0_BHJ=q*A_R*N_R*kB*T*w0*1000*eta_R*\exp(-1.2*1.602176634*1e-13/n/kB/T);$ *%*1000 zbog mA/cm², 3.375 je n za rad Kadem 2016, osvetljena kriva*

=====

BLBHJKrug.m

close all

clear variables

clc

format long

load('U.mat');

$U=U(11:23);$

$q=1.602e-13;$ *% naelektrisanje elektrona [A mikros]*

$kB=1.3806488e-17;$ *% Bolcmanova konstanta [kg nm²/K mikros²]*

$T=300;$ *%T[stepeni K]*

```
n=3.11;%I+alphaL
```

```
N=2000;
```

```
f=0;
```

```
for ii=1:N
```

```
f=f+exp(q*U*cosd(90*ii/N)/kB/T/n);
```

```
end
```

```
J_BHJ=(2*f-10*exp(q*U/kB/T/n))/4/N;
```

```
J_CONTROL=exp(q*U/kB/T/n);
```

```
eta_R=((J_BHJ(13)/J_CONTROL(13)));
```

Литература

- [1] IEA (2021), Key World Energy Statistics 2021, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>, приступљено 09.01.2022.
- [2] Ehsanul Kabir, Pawan Kumar, Sandeep Kumar, Adedeji A. Adelodun, Ki-Hyun Kim, Solar energy: Potential and future prospects, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 82, Part 1, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094>
- [3] <https://www.eia.gov/energyexplained/electricity/electricity-in-the-us-generation-capacity-and-sales.php> приступљено 31.01.2022.
- [4] Reyes Belmonte, Miguel.: Quo Vadis Solar Energy Research?. Applied Sciences. 11. 3015. (2021). 10.3390/app11073015.
- [5] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> приступљено 16.12.2021.
- [6] Muchuweni, E., Martincigh, B., Nyamori, V.: Organic solar cells: Current perspectives on graphene-based materials for electrodes, electron acceptors and interfacial layers. Int J Energy Res. 45, 6518– 6549 (2021). <https://doi.org/10.1002/er.6301>
- [7] Kim H., Nam S., Jeong J., Lee S., Seo J., Han H., Kim Y., Organic solar cells based on conjugated polymers : History and recent advances, Korean Journal of Chemical Engineering, 31, 1095 (2014), <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0154-8>
- [8] Tang C.: Two-layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986); 10.1063/1.96937
- [9] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene Science, 258, 1474 (1992). 10.1126/science.258.5087.1474
- [10] G. Yu, A. J. Heeger: Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, J. Appl. Phys. 78, 4510 (1995); doi: 10.1063/1.359792
- [11] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, Nature, 376, 498 (1995).
- [12] Laquai, F., Andrienko, D., Mauer, R. and Blom, P.W.M. (2015), Charge Carrier Transport and Photogeneration in P3HT:PCBM Photovoltaic Blends. Macromol. Rapid Commun., 36: 1001-1025. <https://doi.org/10.1002/marc.201500047>
- [13] Berger P. R., Kim M.: Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond, Journal of Renewable and Sustainable Energy 10, 013508 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5012992>
- [14] Kan, B., Kan, Y., Zuo, L., Shi, X., Gao, K.: Recent progress on all-small molecule organic solar cells using small-molecule nonfullerene acceptors, InfoMat., 3, 175–200 (2021), <https://doi.org/10.1002/inf2.12163>
- [15] Peng W., Peng Y. et al. : Over 18% ternary polymer solar cells enabled by a terpolymer as the third component, Nano Energy, 92, 106681, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106681>
- [16] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, "Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, " Phys. Rev. B, vol. 72, no. 8, p. 085205, Aug. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085205.
- [17] Ali R. Khalf, Jovana P. Gojanović, Nataša A. Ćirović, Petar S. Matavulj, Grant Ledet, Mark Hidalgo, Sandra Živanović: Temperature influence on the performance of P3HT:ICBA polymer solar cells, Proceedings of 65th National Conference on Electronics, Telecommunication, Computing, Automatic Control and Nuclear Engineering ETRAN (2021).
- [18] Guangyong Li, Liming Liu, Fanan Wei, Songtao Xia, Xiaoping Qian: Recent Progress in Modeling, Simulation, and Optimization of Polymer Solar Cells, IEEE Journal Of Photovoltaics, vol. 2, no. 3, (2012), 10.1109/JPHOTOV.2012.2193385
- [19] M. Stanojević, J. Gojanović, P. Matavulj, S. Živanović: Organic solar cell physics analyzed by Shockley diode equation, Optical and Quantum Electronics, 52:345 (2020), <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02459-6>

- [20] Sievers, D.W., Shrotriya, V., Yang, Y.: Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.* (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2388854>
- [21] Jelić, Ž., Petrović, J., Matavulj, P., Melancon, J., Sharma, A., Zellhofer, C., Živanović, S.: Modeling of the polymer solar cell with P3HT:PCBM active layer. *Phys. Scr.* (2014). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/T162/014035>
- [22] Hawks, S.A., Li, G., Yang, Y., Street, R.A.: Band tail recombination in polymer: fullerene organic solar cells. *J. Appl. Phys.* (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4892869>
- [23] Koster, L.J., Mihailetschi, V.D., Xie, H., Blom, P.W.: Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* (2005). <https://doi.org/10.1063/1.2130396>
- [24] Tress, W., Leo, K., Riede, M.: Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: a drift-diffusion simulation study. *Phys. Rev.* (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155201>
- [25] W. Shockley, *Bell System Tech. J.* 28, 435 (1949).
- [26] Neher, D., Kniepert, J., Elimelech, A., Koster, J.: A New Figure of Merit for Organic Solar Cells with Transport-limited Photocurrents. *Sci Rep* 6, 24861 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep24861>
- [27] Chin V. J., Salam Z., Ishaque K.: Cell modelling and model parameters estimation techniques for photovoltaic simulator application: A review. *Applied Energy* 154 500–519 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.035>
- [28] A. Hadj Arab, F. Chenlo, M. Benghanem: Loss-of-load probability of photovoltaic water pumping systems, *Solar Energy* 76, 713–723, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.01.006>
- [29] Q. Kou, S. A. Klein, W. A. Beckman: A Method For Estimating The Long-Term Performance Of Direct-Coupled PV Pumping Systems, *Solar Energy* Vol. 64, Nos 1–3, pp. 33–40, (1998). [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00049-8)
- [30] Bartesaghi, D., Pérez, I., Kniepert, J., Roland, S., Turbiez, M., Neher, D., Koster, L.: Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells. *Nat Commun* 6, 7083 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms8083>
- [31] Würfel, U., Neher, D., Spies, A., Albrecht, S.: Impact of charge transport on current–voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells. *Nat Commun* 6, 6951 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms7951>
- [32] Kulkarni, V., Butte, K., Rathod, S., *Natural Polymers- A comprehensive Review. International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences.* 3. 1597-1613. (2012).
- [33] Seth C. Rasmussen,: Revisiting the Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights, *Ambix*, 65:4, 356-372 (2018), DOI: 10.1080/00026980.2018.1512775
- [34] Dorel Feldman, *Polymer History, Designed Monomers and Polymers*, 11, 1–15 (2008), 10.1163/156855508X292383
- [35] H. Kallmann: Photovoltaic Effect in Organic Crystals, *J. Chem. Phys.* **30**, 585 (1959); <https://doi.org/10.1063/1.1729992>
- [36] Shirakawa, Hideki, Louis, Edwin J., MacDiarmid, Alan G., Chiang, Chwan K., Heeger, Alan J.: Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, 16, 578-580 (1977). <http://dx.doi.org/10.1039/C39770000578>
- [37] Twenty-five years of conducting polymers, *Chem. Commun.*, 1, 1-4 (2003). <http://dx.doi.org/10.1039/B210718J>
- [38] Le, T.-H.; Kim, Y.; Yoon, H. *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. Polymers*, 9, 150 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9040150>
- [39] Muller, P.: Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, No. 5, pp. 1077-1184, (1994). <https://doi.org/10.1351/pac199466051077>
- [40] Adam Pron, Patrice Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 135-190 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00043-0)

- [41] J. P. Gojanović, "Organic Semiconductors in Optical Communications," *2019 27th Telecommunications Forum (TELFOR)*, 2019, pp. 1-8, doi: 10.1109/TELFOR48224.2019.8971341.
- [42] Brütting, Wolfgang: Introduction to the Physics of Organic Semiconductors, 1-14, (2005). <https://doi.org/10.1002/3527606637.ch>
- [43] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A. Alberigi Quaranta: A review of some charge transport properties of silicon, *Solid-State Electronics*, 20, 77-89 (1977). [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(77\)90054-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(77)90054-5)
- [44] Carsten Deibel, Vladimir Dyakonov: Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells, *Rep. Prog. Phys.* 73 096401 (2010). <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/73/9/096401>
- [45] W. C. Dunlap, Jr., R. L. Watters: Direct Measurement of the Dielectric Constants of Silicon and Germanium, *Phys. Rev.* 92, 1396 (1953). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1396>
- [46] Wenchao Zhao, Sunsun Li, Huifeng Yao, Shaoqing Zhang, Yun Zhang, Bei Yang, Jianhui Hou: Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society* 139 (21), 7148-7151 (2017). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02677>
- [47] Zhongzhi Xie, Ruipeng Xu, Jingde Chen, Chi Li, Zhongmin Bao, Jiawei Zheng, Qi Sun, Yanqing Li, Jianxin Tang: The modified PEDOT:PSS as cathode interfacial layer for scalable organic solar cells, *Organic Electronics*, 71, 143-149 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.012>
- [48] Scott A. Mauger, Lilian Chang, Christopher W. Rochester, Adam J. Moulé: Directional dependence of electron blocking in PEDOT:PSS, *Organic Electronics* 13, 2747–2756 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.08.004>
- [49] Servaites, J.D., Yeganeh, S., Marks, T.J. and Ratner, M.A.: Efficiency Enhancement in Organic Photovoltaic Cells: Consequences of Optimizing Series Resistance. *Adv. Funct. Mater.*, 20: 97-104 (2010). <https://doi.org/10.1002/adfm.200901107>
- [50] Xie Lin, Jeesoo Seok, Soyeon Yoon, Taehee Kim, BongSoo Kim, Kyungkon Kim: Morphological investigation of P3HT/PCBM heterojunction and its effects on the performance of bilayer organic solar cells, *Synthetic Metals*, 196, 145–150 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.07.008>
- [51] Veronique S. Gevaerts, L. Jan Anton Koster, Martijn M. Wienk, René A. J. Janssen: Discriminating between Bilayer and Bulk Heterojunction Polymer: Fullerene Solar Cells Using the External Quantum Efficiency, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 3252–3255 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/am200755m>
- [52] Saive, R.: Investigation of the Potential Distribution within Organic Solar Cells by Scanning Kelvin Probe Microscopy. Doctoral Dissertation, University of Heidelberg, Germany (2014).
- [53] Oh, S., Heo, S., Yang, J., Kim, H.: Effects of ZnO Nanoparticles on P3HT:PCBM Organic Solar Cells with DMF-Modulated PEDOT:PSS Buffer Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 11530-11534 (2013). <https://doi.org/10.1021/am4046475>
- [54] Alexander L. Ayzner, Christopher J. Tassone, Sarah H. Tolbert, Benjamin J. Schwartz: Reappraising the Need for Bulk Heterojunctions in Polymer-Fullerene Photovoltaics: The Role of Carrier Transport in All-Solution-Processed P3HT/PCBM Bilayer Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 113, 20050–20060 (2009), [10.1021/jp9050897](https://doi.org/10.1021/jp9050897)
- [55] Kwan H. Lee, Paul E. Schwenn, Arthur R. G. Smith, Hamish Cavaye, Paul E. Shaw, Michael James, Karsten B. Krueger, Ian R. Gentle, Paul Meredith, Paul L. Burn: Morphology of All-Solution-Processed “Bilayer” Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, 23, 766–770 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201003545>
- [56] Chen, F., Ko, C., Wu, J., Chen, W.: Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 2426-2430 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.09.004>
- [57] MacKenzie, R., Kirchartz, T., Dibb, G., Nelson J.: Modeling Nongeminate Recombination in P3HT:PCBM Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 115, 9806-9813 (2011). <https://doi.org/10.1021/jp200234m>
- [58] Schilinsky, P., Waldauf, C., J. Brabec, C.: Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 16, 1669-1672 (2006). <https://doi.org/10.1002/adfm.200500581>

- [59] Chi, D., Qu, S., Wang, Z., Wang, J.: High efficiency P3HT:PCBM solar cells with an inserted PCBM layer. *J. Mater. Chem. C* 2, 4383–4387 (2014). <http://dx.doi.org/10.1039/C4TC00003J>
- [60] Lee, M., Wang, J., Horng, S., Meng, H.: Extraction of solar cell series resistance without presumed current–voltage functional form. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 578–582 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.11.026>
- [61] Li, G., Yao, Y., Yang, H., Shrotriya, V., Yang, G., Yang, Y.: “Solvent Annealing” Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.* 17, 1636–1644 (2007). <https://doi.org/10.1002/adfm.200600624>
- [62] 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. *Nature Materials* 4, 864–868 (2005). <https://doi.org/10.1038/nmat1500>
- [63] Deibel, C., Strobel, T. and Dyakonov, V.: Role of the Charge Transfer State in Organic Donor–Acceptor Solar Cells. *Adv. Mater.*, 22: 4097–4111 (2010). <https://doi.org/10.1002/adma.201000376>
- [64] Horowitz, G., Kouki, F., Spearman, P., Fichou, D., Nogues, C., Pan, X., Garnier, F., Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Adv. Mater.*, 8: 242–245 (1996). <https://doi.org/10.1002/adma.19960080312>
- [65] Padinger, F., Rittberger, R. and Sariciftci, N.: Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 13: 85–88 (2003). <https://doi.org/10.1002/adfm.200390011>
- [66] Minh Trung Dang, Lionel Hirsch, Guillaume Wantz: P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research, *Adv. Mater.*, 23, 3597–3602 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201100792>
- [67] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason: Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode, *Appl. Phys. Lett.* 70, 152 (1997). <http://dx.doi.org/10.1063/1.118344>
- [68] Hong-Jyun Jhuo, Po-Nan Yeh, Sih-Hao Liao, Yi-Lun Li, Yu-Shan Cheng, Show-An Chen: Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells, *J. Chin. Chem. Soc.*, 61, 115–126 (2014). <https://doi.org/10.1002/jccs.201300333>
- [69] Chunhui Duan, Fei Huang, Yong Cao: Recent development of push–pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures, *J. Mater. Chem.*, 22, 10416–10434 (2012). <https://doi.org/10.1039/C2JM30470H>
- [70] Letian Dou, Chun-Chao Chen, Ken Yoshimura, Kenichiro Ohya, Wei-Hsuan Chang, Jing Gao, Yongsheng Liu, Eric Richard, Yang Yang: Synthesis of 5H-Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran as an Electron-Rich Building Block for Donor–Acceptor Type Low-Bandgap Polymers, *Macromolecules*, 46 (9), 3384–3390 (2013). <https://doi.org/10.1021/ma400452j>
- [71] Clément Cabanetos, Abdulrahman El Labban, Jonathan A. Bartelt, Jessica D. Douglas, William R. Mateker, Jean M. J. Fréchet, Michael D. McGehee, Pierre M. Beaujuge: Linear Side Chains in Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene–Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Polymers Direct Self-Assembly and Solar Cell Performance, *Journal of the American Chemical Society* 135 (12), 4656–4659 (2013). <https://doi.org/10.1021/ja400365b>
- [72] Dou, L., Chang, W.-H., Gao, J., Chen, C.-C., You, J., Yang, Y.: A Selenium-Substituted Low-Bandgap Polymer with Versatile Photovoltaic Applications. *Adv. Mater.*, 25: 825–831 (2013). <https://doi.org/10.1002/adma.201203827>
- [73] Liao, S.-H., Jhuo, H.-J., Cheng, Y.-S. and Chen, S.-A.: Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance. *Adv. Mater.*, 25: 4766–4771 (2013). <https://doi.org/10.1002/adma.201301476>
- [74] Wang, J., Lu, C. Hsu, J., Lee, M., Hong, Y., Perng, T., Horng, S., Meng, H.: Efficient inverted organic solar cells without an electron selective layer, *J. Mater. Chem.*, 21, 5723 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0JM04269B>
- [75] <https://www.ossila.com/products/itic>, приступљено 13.11.2022.
- [76] Yuze Lin, Jiayu Wang, Zhi-Guo Zhang, Huitao Bai, Yongfang Li, Daoben Zhu, Xiaowei Zhan: An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.*, 27, 1170–1174 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201404317>

- [77] Tong, Y., Xiao, Z., Du, X. et al. Progress of the key materials for organic solar cells. *Sci. China Chem.* 63, 758–765 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11426-020-9726-0>
- [78] <https://www.ossila.com/products/pbdb-t-sf>, приступљено 13.11.2022.
- [79] <https://www.ossila.com/products/itic-2f>, приступљено 13.11.2022.
- [80] Jun Yuan, Yunqiang Zhang, Liuyang Zhou, Guichuan Zhang, Hin-Lap Yip, Tsz-Ki Lau, Xinhui Lu, Can Zhu, Hongjian Peng, Paul A. Johnson, Mario Leclerc, Yong Cao, Jacek Ulanski, Yongfang Li, Yingping Zou: Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core, *Joule* 3, 1140–1151 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>
- [81] <https://www.ossila.com/products/pbdb-t-2f>, приступљено 13.11.2022.
- [82] <https://www.ossila.com/products/pdino>, приступљено 13.11.2022.
- [83] <https://www.lumtec.com.tw/products-view.php?ID=8994>, приступљено 13.11.2022.
- [84] <https://www.ossila.com/products/btp-ec9>, приступљено 13.11.2022.
- [85] M. Stanojević, J. Gojanović, S. Živanović: A cluster of bilayer diodes model for bulk heterojunction organic solar cells, *Optical and Quantum Electronics*, 55, 508, (2023). <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04781-1>
- [86] Kadem, B., Hassan, A., Cranton, W.: Efficient P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells; effect of post deposition thermal treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27, 7038-7048 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4661-8>
- [87] Stubhan, T., Ameri, T., Salinas, M., Krantz, J., Machui, F., V. M., Brabec, C.: High shunt resistance in polymer solar cells comprising a MoO₃ hole extraction layer processed from nanoparticle suspension. *Appl. Phys. Lett.* 98, 253308 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3601921>
- [88] Popovic, Z.: A study of carrier generation in β -metal-free phthalocyanine. *Chemical Physics* 86, 311-321 (1984). [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)80019-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)80019-1)
- [89] Liraz, D., Tessler, N.: Charge dissociation in organic solar cells - from Onsager and Frenkel to modern models. *Chem. Phys. Rev.* 3, 031305 (2022); <https://doi.org/10.1063/5.0099986>
- [90] Onsager, L.: Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. *J. Chem. Phys.* 2, 599 (1934). <https://doi.org/10.1063/1.1749541>
- [91] Onsager, L.: Initial Recombination of Ions. *Phys. Rev.*, 54(8), 554-557 (1938). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.54.554>
- [92] J. Frenkel: On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors. *Phys. Rev.* 54(8), 647–648 (1938). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.647>
- [93] Braun, C.: Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production *J. Chem. Phys.* 80(9), 4157–4161 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.447243>
- [94] Wojcik, M., Tachiya, M.: Accuracies of the empirical theories of the escape probability based on Eigen model and Braun model compared with the exact extension of Onsager theory. *J. Chem. Phys.* 130(10), 104107 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3082005>
- [95] Scher, H., Rackovsky, S.: Theory of geminate recombination on a lattice. *J. Chem. Phys.* 81(4), 1994–2009 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.447822>
- [96] Rackovsky S., Scher, H.: Effect of lattice topology on geminate recombination. *Chem. Phys. Lett.* 117(3), 271–273 (1985). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80219-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)80219-0)
- [97] Rackovsky S., Scher, H.: Theory of geminate recombination on a lattice. IV. Results using large Coulomb radii on the simple cubic and square lattices *J. Chem. Phys.* 89(12), 7242–7252 (1988). <https://doi.org/10.1063/1.455304>
- [98] Ries, B., Schönherr, G., Bäessler, H., Silver, M.: Monte Carlo simulations of geminate-pair dissociation in discrete anisotropic lattices. *Philos. Mag. B* 48(1), 87–106(1983). <https://doi.org/10.1080/13642818308226434>
- [99] Albrecht, U., Bäessler, H.: Yield of geminate pair dissociation in an energetically random hopping system. *Chem. Phys. Lett.* 235(3), 389–393 (1995). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00121-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00121-J)
- [100] Ries, B., Schönherr, G., Bäessler, H., Silver, M.: Time-dependent geminate recombination in the presence of disorder in the energy of the hopping sites. *Philos. Mag. B* 49(3), 259–270 (1984). <https://doi.org/10.1080/13642817408246512>

- [101] Arkhipov, V., Heremans, P., Bäessler, H.: Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor?. *Appl. Phys. Lett.* 82(25), 4605–4607 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1586456>
- [102] Rubel, O., Baranovskii, S., Stolz, W., Gebhard, F.: Exact Solution for Hopping Dissociation of Geminate Electron-Hole Pairs in a Disordered Chain. *Phys. Rev. Lett.* 100(19), 196602 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.196602>
- [103] Baranovskii, S., Wiemer, M., Nenashev, A., Jansson, F., Gebhardt, F.: Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor. *J. Phys. Chem. Lett.* 3(9), 1214–1221 (2012). <https://doi.org/10.1021/jz300123k>
- [104] Street, R., Schoendorf, M., Roy, A., Lee, H.: Interface state recombination in organic solar cells. *Phys. Rev. B* 81, 205307 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205307>
- [105] Liu, A., Zhao, S., Rim, S., Wu, J., Könemann, M., Erk, P., Peumans, P.: Control of Electric Field Strength and Orientation at the Donor–Acceptor Interface in Organic Solar Cells. *Adv. Mater.*, 20, 1065–1070 (2008). <https://doi.org/10.1002/adma.200702554>
- [106] Радовановић, Ј., Милановић, В.: Физичка електроника чврстог тела. Универзитет у Београду, Електротехнички факултет, Београд (2010). ISBN 978-86-7255-044-2
- [107] Juška, G., Genevičius, K., Nekrašas, N., Sliaužys, G., Österbacka R.: Two dimensional Langevin recombination in regioregular pol(3-hexylthiophene). *Appl. Phys. Lett.* 95, 013303 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3141513>
- [108] Shuttle, C., Hamilton, R., Nelson, J., O’Regan, B., Durrant J.: Measurement of Charge-Density Dependence of Carrier Mobility in an Organic Semiconductor Blend. *Adv. Funct. Mater.*, 20, 698–702 (2010). <https://doi.org/10.1002/adfm.200901734>
- [109] Howard, I., Mauer, R., Meister, M., Laquai F.: Effect of Morphology on Ultrafast Free Carrier Generation in Polythiophene:Fullerene Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 14866–14876 (2010). <https://doi.org/10.1021/ja105260d>
- [110] Clarke, T., Jamieson, F., Durrant, J.: Transient Absorption Studies of Bimolecular Recombination Dynamics in Polythiophene/Fullerene Blend Films. *J. Phys. Chem. C*, 113, 20934–20941 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp909442s>
- [111] Koster, J., Kemerink, M., Wienk, M., Maturova, K., Janssen, R.: Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.*, 23, 1670–1674 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201004311>
- [112] Deibel, C., Wagenpfahl A.: Origin of reduced polaron recombination in organic semiconductor devices. *Physical Review B* 80, 075203 (2009). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.075203>
- [113] Кхалф, А.: Утицај површинских процеса на струјно-напонску карактеристику органских соларних ћелија, Универзитет у Београду, Електротехнички факултет, докторска дисертација, 2020.
- [114] Јелић, Ж.: Моделовање соларне ћелије са активним слојем на бази коњугованог полимера, Универзитет у Београду, Електротехнички факултет, мастер рад, 2013
- [115] Park, S., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K., Heeger, A.: Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photon* 3, 297–302 (2009). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.69>
- [116] Kniepert, J., Schubert, M., Blakesley, J., Neher, D.: Photogeneration and Recombination in P3HT/PCBM Solar Cells Probed by Time-Delayed Collection Field Experiments. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 7, 700–705 (2011.). <https://doi.org/10.1021/jz200155b>
- [117] Li, D., Song, L., Chen, Y., Huang, W.: Modeling Thin Film Solar Cells: From Organic to Perovskite. *Adv. Sci.*, 7, 1901397 (2020). <https://doi.org/10.1002/advs.201901397>
- [118] Scharfetter, D., Gummel, H.: Large-signal analysis of a silicon Read diode oscillator. *IEEE Trans. Electron Devices*, 6, 64–77, (1969). <https://doi.org/10.1109/T-ED.1969.16566>
- [119] Williams, K., Esman, R., Dagenais, M.: Nonlinearities in p-i-n Microwave Photodetectors. *Journal Of Lightwave Technology*, 14, 1, 84-96 (1996.). <https://doi.org/10.1109/50.476141>

- [120] Vlahović, J., Stanojević, M., Gojanović, J., Melancon, J., Sharma, A., Živanović, S.: Thickness dependent photocurrent spectra and current-voltage characteristics of P3HT:PCBM photovoltaic devices. *Opt. Express* 29, 8710-8724 (2021). <https://doi.org/10.1364/OE.418082>
- [121] Tzabari, L., Wang, J., Lee, Y., Hsu, J., Tessler, N.: *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (48), 27681-27689 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp508195n>
- [122] Giulianini, M., Waclawik, E., Bell, J., Motta, N.: Temperature and electric field dependent mobility in poly(3-hexylthiophene) diodes. *Journal of Applied Physics* 108, 014512 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3460111>
- [123] Roman, L., Mammo, W., Pettersson, L., Andersson, M., Inganäs, O.: “High Quantum Efficiency Polythiophene C60 photodiodes,” *Adv. Mater.* 10 (10), 774–777 (1998). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10%3C774::AID-ADMA774%3E3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10%3C774::AID-ADMA774%3E3.0.CO;2-J)
- [124] Pettersson, L., Roman, L., Inganäs, O.: “Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films,” *J. Appl. Phys.* 86(1), 487–496 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.370757>
- [125] Monestier, F., Simon, J., Torchio, P., Escoubas, L., Flory, F., Bailly, S., de Bettignies, R., Guillerez, S., Defranoux, C.: “Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91(5), 405–410 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.10.019>
- [126] Moulé, A., Meerholz, K.: “Intensity-dependent photocurrent generation at the anode in bulk-heterojunction solar cells,” *Appl. Phys. B* 92(2), 209–218 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00340-008-3081-8>
- [127] Kirchartz, T., Agostinelli, T., Campoy-Quiles, M., Gong, W., Nelson, J.: “Understanding the Thickness-Dependent Performance of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: The Influence of Mobility, Lifetime, and Space Charge,” *J. Phys. Chem. Lett.* 3(23), 3470–3475 (2012). <https://doi.org/10.1021/jz301639y>
- [128] Namkoong, G., Kong, J., Samson, M., Hwang, I., Lee, K.: “Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:PC71BM organic solar cells,” *Org. Electron.* 14(1), 74–79 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.10.025>
- [129] Park, H., An, J., Song, J., Lee, M., Ahn, H., Jahn, M., Im, C.: “Thickness dependent internal quantum efficiency of narrow band gap polymer based solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143, 242–249 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.002>
- [130] Sharma, N., Gupta, S., Negi, C.: “Influence of active layer thickness on photovoltaic performance of PTB7:PC70BM bulk heterojunction solar cell,” *Superlattices Microstruct.* 135, 106278 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106278>
- [131] Jhamba, L., Wamwangi, D., Chiguvare, Z.: Dependence of mobility and charge injection on active layer thickness of bulk heterojunction organic solar cells: PCBM:P3HT. *Opt Quant Electron* 52, 245 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02362-0>
- [132] Gaudin, O., Samuel, I., Amriou, S., Burn, P.: “Thickness dependent absorption spectra in conjugated polymers: Morphology or interference?” *Appl. Phys. Lett.* 96(5), 053305 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3294636>
- [133] Petrović, J., Matavulj, P., Pinto, Thapa, A., Živanović, S.: “Thickness dependent absorption and polaron photogeneration in poly-(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene),” *J. Appl. Phys.* 111(12), 124512 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4729770>
- [134] Moulé, A., Bonekamp, J., Meerholz, K.: “The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk heterojunction solar cells,” *J. Appl. Phys.* 100(9), 094503 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2360780>
- [135] Min Nam, Y., Huh, J., Ho Jo, W.: “Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk heterojunction organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94(6), 1118–1124 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.041>
- [136] Shi, Y., Liu, J., Yang, Y.: “Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency,” *J. Appl. Phys.* 87(9), 4254–4263 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.373062>

- [137] Bavel, S., Sourty, E., With, G., Frolic, K., Loos, J.: “Relation between Photoactive Layer Thickness, 3D Morphology, and Device Performance in P3HT/PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells,” *Macromolecules* 42(19), 7396–7403 (2009). <https://doi.org/10.1021/ma900817t>
- [138] Ng, A., Liu, X., To, C., Djurišić, A., Zapien, J., Chan, W.: “Annealing of P3HT:PCBM Blend Film—The Effect on Its Optical Properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5(10), 4247–4259 (2013). <https://doi.org/10.1021/am4004232>
- [139] Dennler, G., Scharber, M., Brabec, C., Tomiš, I., Hingerl, K., Fromherz, T.: “Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells,” *J. Appl. Phys.* 102(5), 054516 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2777724>
- [140] Lee, W., Chuang, S., Chen, H., Su, W., Lin, C.: “Exploiting optical properties of P3HT:PCBM films for organic solar cells with semitransparent anode,” *Thin Solid Films* 518(24), 7450–7454 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.021>
- [141] Armin, A., Velusamy, M., Wolfer, P., Zhang, Y., Burn, P., Meredith, P., Pivrikas, A.: “Quantum Efficiency of Organic Solar Cells: Electro-Optical Cavity Considerations,” *ACS Photonics* 1(3), 173–181 (2014). <https://doi.org/10.1021/ph400044k>
- [142] Harrison, M., Gruner, J., Spencer, G.: “Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes,” *Phys. Rev. B* 55(12), 7831–7849 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.7831>
- [143] Abeyweera, B., Alphenaar, B.: “Thickness dependent red shift of the photocurrent spectrum in bulk heterojunction solar cells,” *Appl. Phys. Lett.* 102(4), 041113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4789905>
- [144] Gulbinas, V., Zaushitsyn, Y., Sundström, V., Hertel, D., Bäessler, H., Yartsev, A.: Dynamics of the electric field-assisted charge carrier photogeneration in ladder-type poly(para-phenylene) at a low excitation intensity. *Physical review letters*, 89, 107401 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.107401>
- [145] Foster, S., Deledalle, F., Mitani, A., Kimura, T., Kim, K., Okachi, T., Kirchartz, T., Oguma, J., Miyake, K., Durrant, J., Doi, S., Nelson, J.: “Electron Collection as a Limit to Polymer:PCBM Solar Cell Efficiency: Effect of Blend Microstructure on Carrier Mobility and Device Performance in PTB7:PCBM,” *Adv. Energy Mater.* 4(14), 1400311–1400322 (2014). <https://doi.org/10.1002/aenm.201400311>
- [146] Lee, J. Jung, Y., Lee, D., Jang, J., Cho, S., Son, S., Jeong, J., Park, S.: Enhanced efficiency of bilayer polymer solar cells by the solvent treatment method. *Synthetic Metals* 199, 408-412 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.12.013>
- [147] Dong, S., Zhang, K., Xie, B., Xiao, J., Yip, H., Yan, H., Huang, F., Cao, Y.: High-Performance Large-Area Organic Solar Cells Enabled by Sequential Bilayer Processing via Nonhalogenated Solvents. *Adv. Energy Mater.*, 1802832 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201802832>
- [148] Kekuda, D., Huang, J., Ho, K., Chu, C.: Modulation of Donor-Acceptor Interface through Thermal Treatment for Efficient Bilayer Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 114, 2764-2768 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp910023d>
- [149] El-Aasser, M.: Performance optimization of bilayer organic photovoltaic cells. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 18, 618-627 (2016).
- [150] Park, S., Chandrabose, S., Price, M., Ryu, H., Lee, T., Shin, Y., Wu, Z., Lee, W., Chen, K., Dai, S., Zhu, J., Xue, P., Zhan, X., Woo, H., Kim, J., Hodgkiss, J.: Photophysical pathways in efficient bilayer organic solar cells: The importance of interlayer energy transfer. *Nano Energy* 84, 105924 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105924>
- [151] Marinova, N., Valero, S., Delgado, J.: Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 488, 373-389 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.021>

Биографија

Милан Станојевић рођен је 07.08.1993. године у Шапцу. Основну школу завршио је у Дебрцу, а средњу у Београду. Електротехнички факултет уписао је 2012. године. Дипломирао је на одсеку за Физичку електронику 2017. године на смеру за Наноелектронику, оптоелектронику и ласерску технику са просечном оценом 7,87. Дипломски рад на тему "Моделовање ИЦ сигнатуре авиона" одбранио је у септембру 2017. године са оценом 10. Мастер академске студије на Електротехничком факултету Универзитета у Београду, на Модулу за Наноелектронику и фотонику уписао је у октобру 2017. године. Положио је све испите са просечном оценом 10. Мастер рад на тему "Утицај серијске отпорности и отпорности шанта на температурску зависност органских соларних ћелија" одбранио је у септембру 2018. године са оценом 10. Докторске академске студије на Електротехничком факултету Универзитета у Београду, на Модулу за Наноелектронику и фотонику, уписао је у октобру 2018. године. Положио је све испите са просечном оценом 10. Од децембра 2018. до јануара 2020. године запослен је у предузећу Утва Авио Индустрија д.о.о., а од јануара 2020. године у Војнотехничком институту у Београду.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Милан Станојевић .
Број индекса 2018/5019 .

Изјављујем

Да је докторска дисертација под насловом

Анализа и моделовање струјно-напонске карактеристике органских соларних ћелија

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 04. 02. 2025.

Потпис аутора

Милан Станојевић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милан Станојевић
Број индекса 2018/5019
Студијски програм Електротехника и рачунарство, модул Наноелектроника и фотоника
Наслов рада Анализа и моделовање струјно-напонске карактеристике органских соларних
ћелија
Ментор проф. др. Јована Гојановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.
Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.
Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, 04.02.2025.

Потпис аутора

Милан Станојевић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Анализа и моделовање струјно-напонске карактеристике органских соларних ћелија

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 04.02.2025.

Потпис аутора

Mirza Anarjeha

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.