

## **Исследование структуры объемного гетероперехода в органических солнечных элементах с помощью комбинации ультрамикротомирования и атомно-силовой микроскопии**

А.М. Алексеев, А. Ал-Афееф, Г.Д. Хедли, С.С. Харинцев, А.Е. Ефимов, А.Т. Едрисов, Н.А. Дюжев, И.Д.В. Самуэль

A.M. Alekseev, A. Al-Afeef, G.J. Hedley, S.S. Kharintsev, A.E. Efimov, A.T. Yedrisov, N.A. Dyuzhev, I.D.W. Samuel

1 ЧУ «National Laboratory Astana», Назарбаев Университет, 010000 Астана, Казахстан

2 ЦКП «НМСТ и ЭКБ», НИУ Московский Институт Электронной Техники, 124498 Москва, Россия

3 Факультет Физики и Астрономии, Университет Глазго, G128QQ Глазго, Великобритания

4 Институт Физики, Казанский Федеральный Университет, Казань, Россия

5 Институт трансплантологии и искусственных органов им. Шумакова, Москва, Россия

6 Университет г. Сэнт-Эндрюс, Великобритания

### **Аннотация**

В данной работе описан и применен способ визуализации внутренней структуры фотоактивных слоев полимерных солнечных батарей методами сканирующей зондовой микроскопии, основанный на использовании ультрамикротомата для получения срезов фотоактивного слоя. Данный метод позволяет использовать преимущества атомно-силовой микроскопии при изучении структуры в объеме мягких образцов, такие как высокий контраст изображений и способность измерять различные свойства поверхности с нанометровым разрешением. Описанным методом исследованы образцы фотоактивного слоя полимерной солнечной батареи на основе смеси производной тиофена РТВ7 и производной фуллерена РС71ВМ. Обнаружены новые детали внутренней структуры данной смеси, позволяющие сделать дополнительные выводы о механизме влияния добавок дийодооктана на эффективность солнечных элементов.

### **Введение**

В последние годы в различных лабораториях мира разрабатываются и активно изучаются солнечные элементы на основе органических материалов. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка полимерных солнечных батарей, эффективность преобразования энергии которых превысила 10% [1-3]. Учитывая простоту и дешевизну производства таких батарей, достигнутые значения эффективности делают их использование экономически целесообразным. Дальнейшее увеличение эффективности полимерных солнечных элементов (ПСЭ) требует детального знания о морфологии фотоактивного слоя,

который в современных образцах ПСЭ представляет собой смесь органических донора и акцептора, формирующих объемный гетеропереход [4]. Структура объемного гетероперехода определяет ряд важнейших процессов в ПСЭ, таких как диффузия экситонов, их диссоциация и транспорт заряда к электродам.

Среди различных методов изучения наноструктуры фотоактивных слоев, одними из наиболее широко применяемых методов являются атомно-силовая микроскопия (АСМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [5-9]. Данные два метода дают комплементарную информацию о наноструктуре образца, т.к. АСМ является методом для изучения поверхности и ПЭМ дает информацию о проекции объемной структуры. Обычно для исследования структуры фотоактивного слоя методом АСМ, пленка наносится центрифугированием на стекло, покрытое оксидом индия-олова. При этом верхний электрод и транспортные слои не наносятся и зонд АСМ имеет доступ к поверхности фотоактивной пленки. Для измерений ПЭМ фотоактивный слой с такого образца переносится на стандартную решетку для ПЭМ измерений. Крайне важной задачей является получение информации о структуре пленки в плоскости перпендикулярной поверхности, т.е. между электродами. Такая задача является технически сложной и требует применения различных методов модификации поверхности с нанометровым пространственным разрешением. Для получения образцов с сечением фотоактивного слоя используются, как правило, либо микротомирование, либо вырезание ламели фокусированным ионным пучком (ФИП) [10]. Полученные образцы сечений ПСЭ в основном исследовались методами ПЭМ, обеспечивающими высокое пространственное разрешение (как правило, лучше 1 нм) и возможность химического анализа (например, энергетически фильтруемая просвечивающая электронная микроскопия (ЭФПЭМ)) [11]. Также распространено исследование сечения образца, полученного сколом в жидком азоте, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которая, как правило, не позволяет достигнуть необходимого разрешения. Результаты, полученные ПЭМ на органических образцах, отличаются плохим контрастом из-за низкого атомного номера элементов, входящих в состав материалов, помимо этого происходит быстрое разрушение образцов под действием электронного луча. В отличие от ПЭМ, СЭМ позволяет проводить измерения органических образцов практически без разрушения. Кроме того, использование различных режимов АСМ гарантирует получение хорошего контраста на гетерогенных органических образцах тем или иным способом. Таким образом, комбинируя микротомирование с СЭМ можно получать детальную информацию о структуре органических образцов в объеме, измеряя различные типы взаимодействия зонда АСМ с образцом, содержащем сечение фотоактивного слоя. В недавней работе [12] комбинация ультрамикротомирования и АСМ была использована для измерения распределения потенциала по сечению ПСЭ. В данной работе мы используем

подобный подход, но с использованием других, более высокоразрешающих методов АСМ. Нами исследовались образцы фотоактивной пленки на основе производной политиофена с общепринятой аббревиатурой РТВ7 (Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})) и акцептора на основе фуллерена PC71BM ([6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester) [13]. Именно для этой смеси с добавкой 3% дийодоктана (ДИО) было получено рекордное значение эффективности преобразования энергии однослойного ПСЭ равное 9.2% [14]. Данная смесь активно изучалась различными методами и в целом структура данного фотоактивного слоя достаточно хорошо изучена [15-19]. Однако остался ряд открытых вопросов, касающихся именно объемной конфигурации гетероперехода между электродами. В данной работе мы исследовали сечение слоев РТВ7:PC71BM с добавкой дийодоктана и без нее. Были получены новые данные о наноструктуре фотоактивных слоев на основе РТВ7 в объеме. В качестве комплементарного метода нами была использована сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с применением высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (ВКТД-СПЭМ). В ряде работ было показано, что применение данного метода на органических композитах позволяет заметно улучшить контраст при использовании ПЭМ [11,20-21]. Сравнение данных, полученных комбинацией ультрамикротомома и АСМ, с результатами ФИП-ПЭМ показывает отсутствие значительных повреждений и деформаций фотоактивного слоя, а также хорошую корреляцию результатов, полученных двумя методами. В то же время ПЭМ не в состоянии обнаружить некоторые детали структуры, четко видимые на СЗМ изображениях. Актуальность полученных результатов подтверждается недавними работами, в которых использовалась модификация РТВ7, позволяющая достигать еще больших значений эффективности преобразования энергии [3, 22].

## 1. Материалы и методы.

При изготовлении образцов для микротомирования использовались подложки полиэтилентерефталата (ПЭТ), на которую стандартными методами центрифугирования наносились дырочный транспортный слой poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (Clevios AI4083) и фотоактивный слой РТВ7:PC71BM. Раствор РТВ7:PC71BM в хлорбензоле был приготовлен в концентрации 25 мг/мл при весовом соотношении 1:1.5. Перед центрифугированием раствор перемешивался в течении 5 часов при температуре 50 ° С. Смесь наносилась в перчаточном боксе в атмосфере азота при скорости вращения 1000 об/мин в течении 1 минуты. При использовании раствора с 3 об. % дийодоктана образцы после нанесения пленки помещались в вакуум 10<sup>-5</sup> мбар для удаления остатков ДИО. Сверху полученный образец закрывался аморфным

фторполимером СУТОР (AGC Chemicals Europe) толщиной несколько микрон. Таким образом, получался образец, содержащий фотоактивный слой, пригодный для получения сечения методом микромирования (Рисунок 1а). Непосредственно перед микромированием образец также был залит эпоксидной смолой и с помощью стеклянного ножа предварительно сформирована пирамидальная заготовка. При микромировании в нормальных условиях толщина срезов была 200 нм. Отрезание слоев образца проводилось с помощью ультрамикротом Leica UC6 в нормальных условиях. Сечения образца, плавающие на поверхности кюветы ножа после среза, наносились на тонкое (толщиной 0.17 мм) предметное стекло (рисунок 1б). Таким образом, получались образцы, пригодные для исследования структуры гетероперехода в объеме методами оптической и зондовой микроскопии. Толщина среза проверялась путем измерения топографии поверхности вблизи края среза (рисунок 1в). Из рисунка 1в видно, что толщина хорошо согласуется с установками в программе микротом, хотя и есть некоторое отклонение в меньшую сторону, что может объясняться параметрами микромирования и механическими свойствами образца. В целом поверхность срезов является гладкой (шероховатость поверхности много меньше толщины среза). Выраженные темные линии на рисунке 1б являются складками, возникшими при переносе среза на стеклянную подложку. При сканировании поверхности АСМ выбирались области между складками.

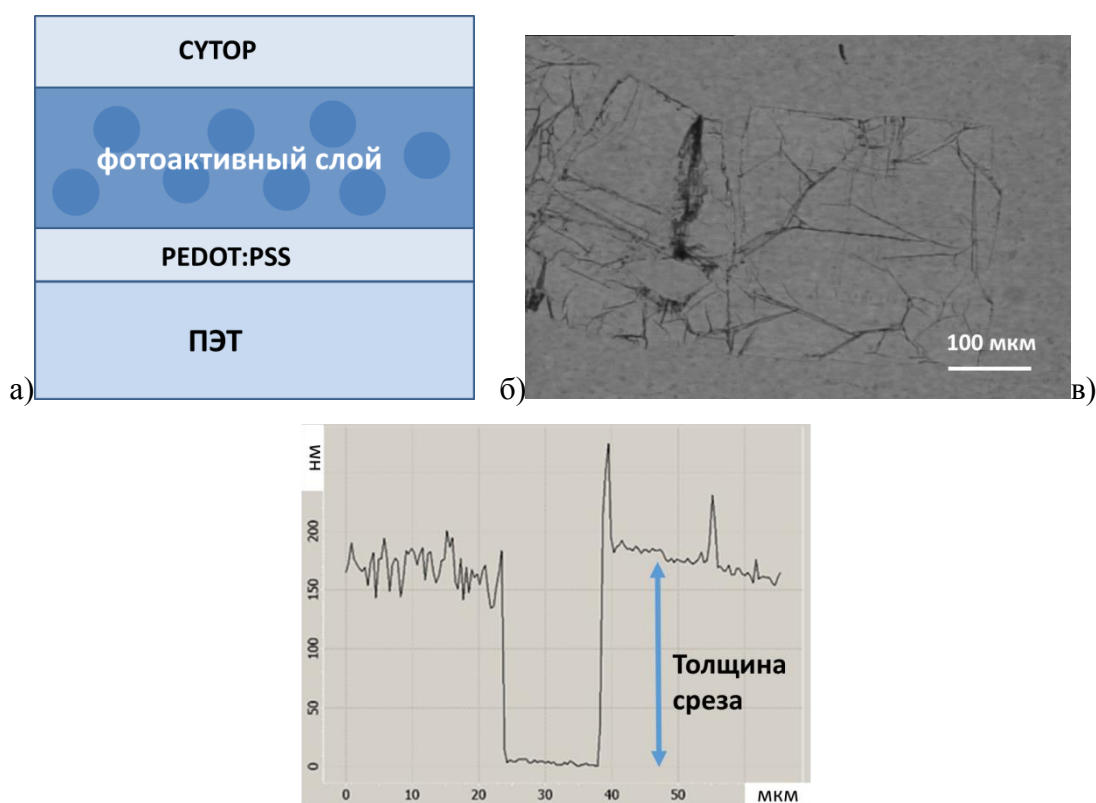


Рисунок 1 – а) схема образцов пригодных для микромирования. В таком виде

образец расположен в плоскости среза; б) оптические изображения срезов образца на стекле; в) Профиль среза на стекле, измеренный АСМ.

Были изготовлены образцы двух типов: с фотоактивными слоями РТВ7:РС71ВМ и РТВ7:РС71ВМ с добавкой 3% ДИО (в дальнейшем обозначенном как РТВ7:РС71ВМ:ДИО). При нанесении фотоактивного слоя на подложку ПЭТ использовался тонкий промежуточный центрифугированный подслой PEDOT:PSS для сохранения структуры фотоактивного слоя такой же как в стандартных образцах с подложкой стекло/оксид индия-олова.

Для исследований ПЭМ фотоактивные слои наносились на стандартную подложку стекло/оксид индия-олова, покрытую центрифугированным слоем PEDOT:PSS, как описано в [11]. Толщина пленки с ДИО, нанесенной на ПЭТ, была больше, чем при использовании стандартной подложки с оксидом индия-олова.

СЗМ измерения проводились на установке Интегра Аура (НТ-МДТ) с помощью зондов NSG01 и CSG10 (НТ-МДТ). Фазовый контраст измерялся в полуконтактном режиме, при котором доминируют силы отталкивания.

Для приготовления ламели с сечением фотоактивного слоя для исследования ПЭМ использовалась двулучевая система NovaNanolab 100, комбинирующая сканирующий электронный микроскоп и фокусированный ионный пучок (ФИП) (FEI). Ламель с размерами 10 мкм x 4 мкм x 80 нм вырезалась перпендикулярно поверхности образца и содержала все слои как показано на Рисунке 1а. Измерения ПЭМ проводились на микроскопах ARM (JEOL) и Теспаі Т20 (FEI).

Измерения спектров гигантского комбинационного рассеяния света, усиленного плазмонной наноантенной, (ГКР) проводились на установке ИНТЕГРА СПЕКТРА (НТ-МДТ). Для этой цели была использована инвертированная оптическая схема и СЗМ конфигурация с измерением боковых сил, использующая кварцевый резонатор с приклеенной золотой наноантенной. Оптическая наноантенна конусной формы была получена с помощью адаптивного электрохимического травления золотой проволоки в растворе соляной кислоты (37%) и этилового спирта (96%) в объемной пропорции 1:1 [23-24]. Для измерений использовался лазер с длиной волны 532 нм.

## **2. Измерение структуры солнечных батарей в объеме**

Приготовленные образцы, содержащие сечения фотоактивных слоев РТВ7:РС71ВМ и РТВ7:РС71ВМ:ДИО, нанесенные на стеклянную подложку, исследовались методами зондовой микроскопии с целью выявления структуры фотоактивного слоя в объеме. Ранее структура таких пленок исследовалась зондовой и электронной микроскопией, а также

рентгеновской дифрактометрией [11, 15-19], однако ряд вопросов об объемной структуре гетероперехода остался нерешенным. В частности, остается открытым вопрос о деталях структуры этих пленок в плоскости, перпендикулярной электродам, что подчеркивалось в недавней работе [11]. Данный вопрос является важным для понимания работы современных высокоэффективных органических солнечных батарей, т.к. структура между электродами непосредственно влияет на транспорт заряда. Для изучения данного вопроса были приготовлены образцы с сечениями фотоактивных слоев вышеописанным методом, основанным на микротомировании. Для изучения структуры РТВ7:РС71ВМ на сечении (Рисунок 1б) использовались следующие методы зондовой микроскопии: измерение топографии в полуконтактном режиме и метод фазового контраста. Как отмечалось выше, применение атомно-силовой микроскопии для изучения сечения фотоактивного слоя и пространственной организации гетероперехода имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами, в частности, электронной микроскопией, так как этот метод обеспечивает высокий контраст при достаточно высоком пространственном разрешении. Режим измерения фазы осциллирующего зонда позволяет определить распределение компонент в смеси, т.к. фаза зависит от различных свойств поверхности. Изменение фазы  $\varphi$  при контакте осциллирующего зонда с поверхностью связано с потерями энергии:  $\sin \varphi \sim E_{dis}$ , где  $E_{dis}$  – потери энергии зонда за период колебаний [25]. Таким образом, измеряемый фазовый контраст определяется свойствами поверхности, вызывающими потери энергии, например, адгезия, трение, вязкоэластичность и др. В целом невозможно однозначно интерпретировать источник контраста на фазовом изображении ввиду сложности и многообразия причин, вызывающих сдвиг фазы. Однако, данный метод является основным и общепринятым при исследовании полимерных образцов посредством сканирующих зондовых микроскопов и позволяет различать компоненты с различными свойствами в смесях с разрешением около 1 нм.

Результаты измерения структуры в сечении фотоактивного слоя для достаточно хорошо изученной смеси РТВ7:РС71ВМ (без добавок) в объеме показаны на рисунке 2, где хорошо виден фотоактивный слой, который на фазовых изображениях расположен между белыми пунктирными линиями. На рисунках 2а и 2б видны домены, преимущественно эллиптической формы, которые были ранее исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии [11]. С помощью метода сканирующей просвечивающей микроскопии с применением высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (ВКТД-СПЭМ) нами был измерен одиночный домен эллипсоидной формы на сечении пленки, полученной отрезанием тонкой ламели фокусированным ионным пучком (рисунок 3). Внутри эллипсоидного домена на рисунке 3 заметны неоднородности с нечеткими

очертаниями, из чего невозможно сделать однозначный вывод о структуре внутри домена. Контраст на фазовом изображении на Рисунке 2 гораздо более выраженный и позволяет исследовать внутреннюю структуру смеси. Хорошо просматривается структура внутри домена, которая говорит о том, что домен содержит и донор, и акцептор, которые распределены неоднородно. Как было установлено ранее домены преимущественно состоят из PC71BM [11,18-19], поэтому светлые прожилки в эллиптическом домене на правом рисунке 2б могут интерпретироваться как области, обогащенные полимером. В наших настройках режима измерений в полуконтактном режиме с доминированием сил отталкивания более светлые области означают более мягкий материал, т.е. полимер. Таким образом, структура домена представляет собой области размером несколько десятков нанометров, обогащенные фуллереном, разделенные областями со значительным содержанием полимера РТВ7. Ранее было показано неоднородное строение доменов с помощью плазменного травления пленки и последующего исследования ее внутренней структуры методом СЗМ [19]. Однако распределение неоднородностей по толщине домена, их форма и размер, показаны впервые.

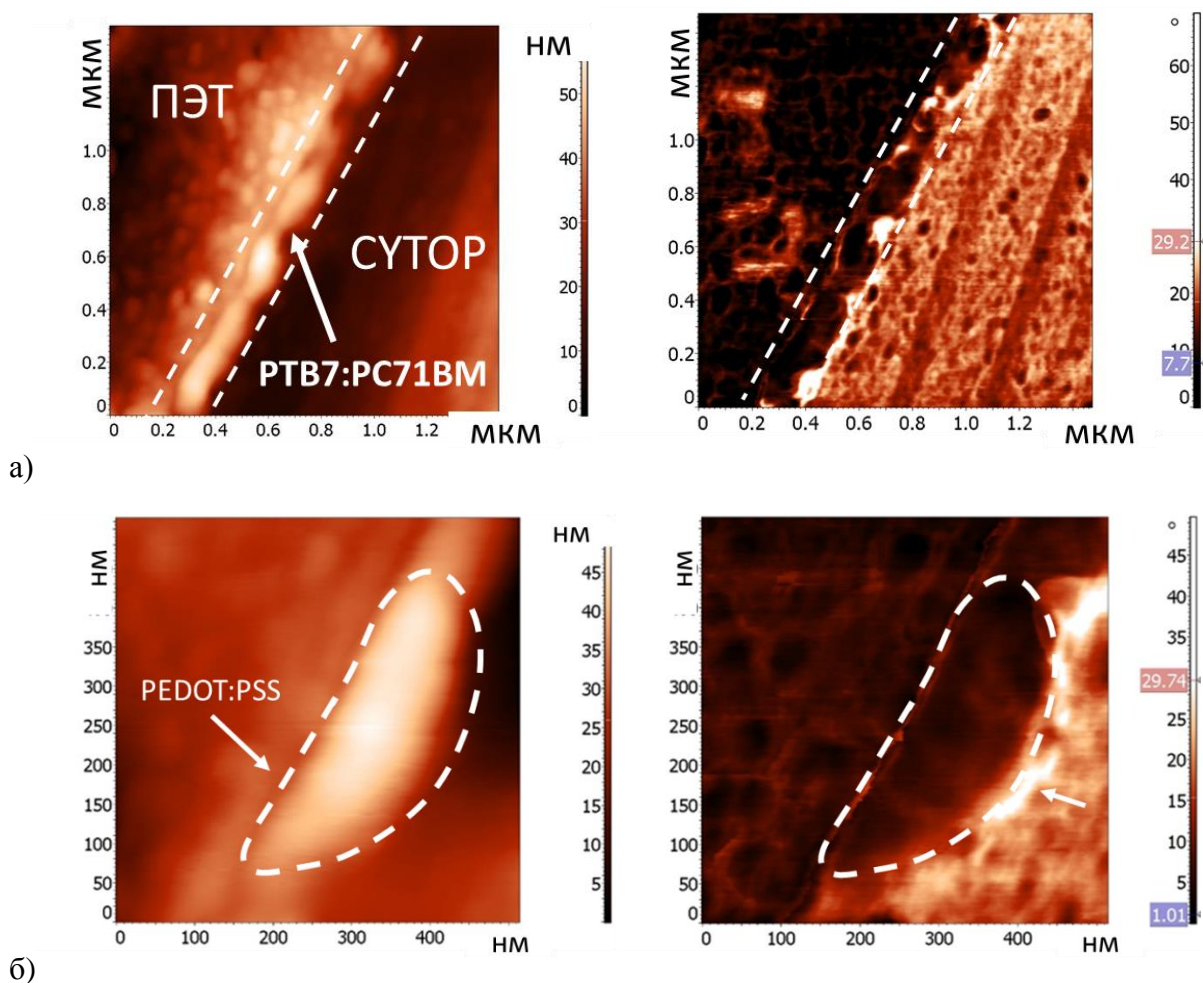


Рисунок 2 - Атомно-силовые изображения сечения РТВ7:PC71BM: топография (слева) и фазовый контраст (справа), соответствующие одной и той же области



Рисунок 3 - HAADF-СПЭМ изображение эллипсоидного домена в сечении фотоактивного слоя РТВ7:РС71ВМ.

Также на фазовом изображении 2б четко выделяется тонкий слой, обогащенный полимером, покрывающий эллипсоидный домен. Он выглядит как яркая область примыкающая к пунктирной линии справа и обозначен стрелкой. Таким образом, применение комбинации микротомирования и измерения сечения образца методами зондовой микроскопии дает ценные сведения о наноструктуре фотоактивного слоя, что подтверждается данными электронной микроскопии. Такой подход является комплементарным более стандартному методу измерения сечений с применением фокусированного ионного пучка и ПЭМ, и позволяет использовать преимущества зондовой микроскопии. Выявленные особенности строения домена позволяют, в частности, объяснить достаточно высокое значение эффективности преобразования энергии солнечных элементов на основе этой смеси (6.2% [13]). А именно, неоднородное строение домена повышает площадь объемного гетероперехода, что увеличивает количество экситонов, диссоциирующих с образованием свободных зарядов. Из рисунка 2б также следует возможность существования непрерывного пути для дырок в толще домена через прожилки полимера, что способствует транспорту дырок к электроду. В то же время, наличие тонкой пленки обогащенной полимером, покрывающей домены может уменьшать эффективность солнечного элемента за счет ограниченного транспорта электронов к электродам.

Второй образец, исследованный нами, содержит сечение фотоактивного слоя РТВ7:РС71ВМ:ДИО. Для изучения структуры использовались следующие методы зондовой микроскопии: измерение топографии в полуконтактном режиме, метод фазового контраста и метод ВКТД-СПЭМ. Обоснованием важности исследования данного образца является, в частности, предположение о разделении донора и акцептора в толщине фотоактивного слоя, при котором концентрация полимера возрастает вблизи поверхности центрифугированной смеси. Данное предположение основано на факте, что максимальная эффективность 9.2% достигается при использовании инвертированной архитектуры. Тогда



обогащение поверхности полимером может улучшить транспорт заряда к электродам, т.к. полимер РТВ7 обладает дырочной проводимостью.

Для доказательства того, что приготовленный нами образец содержит сечение интересующей нас пленки, был проведен анализ химического состава поверхности среза с помощью микроскопии гигантского комбинационного рассеяния, усиленного зондом АСМ [26-27]. В работах [23-24] было показано, что оптическое разрешение данного метода на полимерных образцах составляет 50-60 нм. Измеренный сигнал соответствует области спектра  $1515-1570\text{ см}^{-1}$ , в которой находятся спектральные максимумы обоих компонент смеси. ГКР результаты на сечении образца ясно выявили области, содержащие РТВ7 и РС71ВМ, что подтверждает наличие фотоактивной пленки в приготовленном образце (рисунок 4).

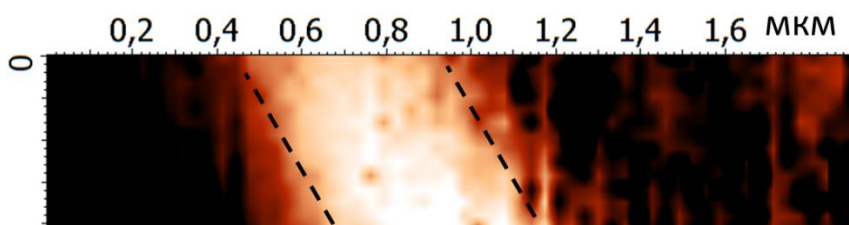


Рисунок 4. ГКР измерения на сечении образца. Примерные границы РТВ7:РСВМ:ДИО показаны пунктирными линиями.

На рисунке 5а показана топография поверхности среза фотоактивного слоя РТВ7:РСВМ:ДИО, измеренная в полуконтактном режиме сканирующим зондовым микроскопом. Фотоактивный слой расположен между двумя пунктирными белыми линиями. Некоторые вариации топографии на поверхности срезов могут быть объяснены в первую очередь дефектами ножа, а также неоднородными механическими свойствами срезаемой поверхности. Структура в виде полосок с периодом  $\sim 150\text{ нм}$ , расположенных перпендикулярно фотоактивному слою является результатом вибраций при срезе. На рисунках 5б и 5в показаны топография поверхности среза и фазовый контраст на одной и той же области фотоактивного слоя РТВ7:РСВМ:ДИО.

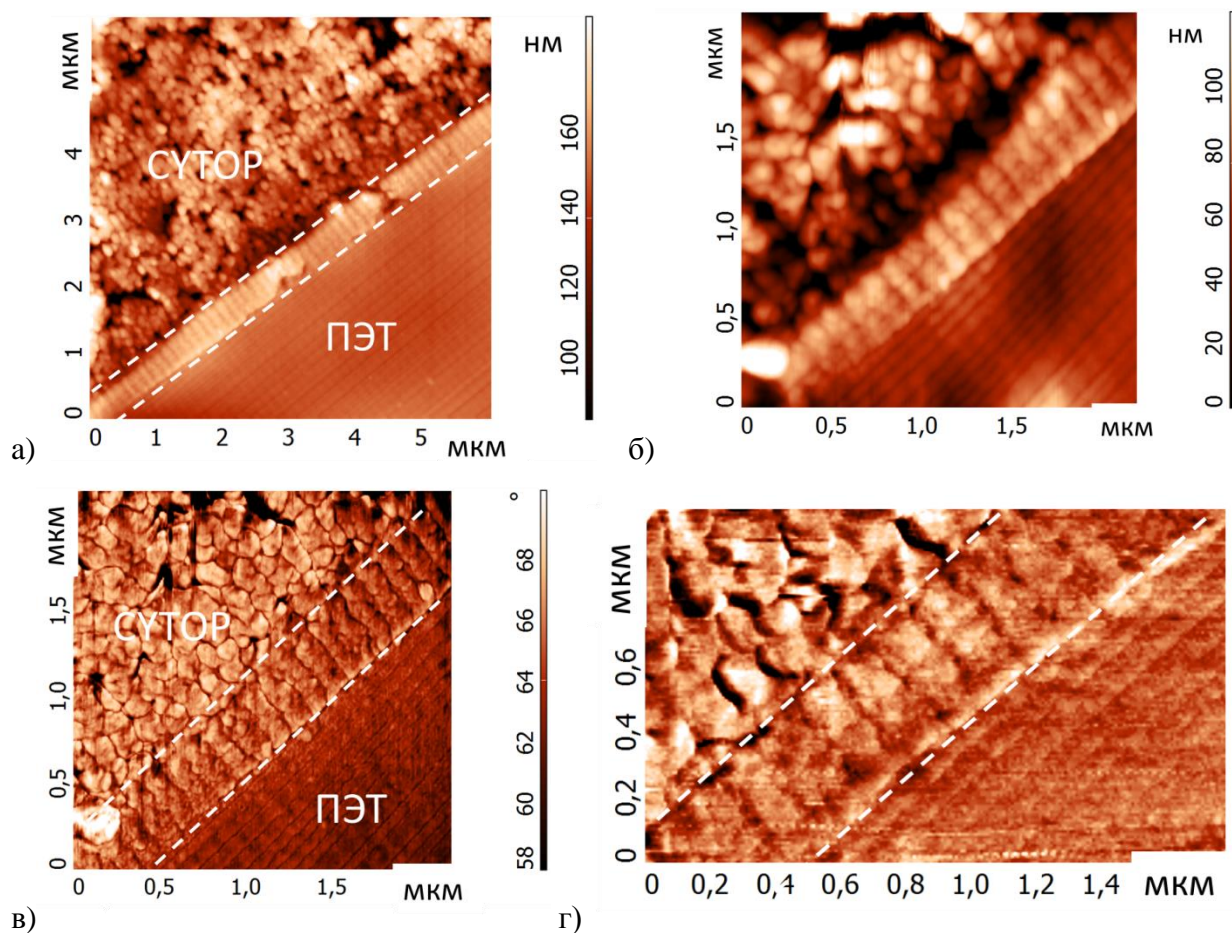


Рисунок 5 - Атомно-силовая микроскопия срезов РТВ7:РСВМ:ДИО: топография (а,б), фазовый контраст (в) и распределение сил трения (боковые изгибы балки) (г).

Фотоактивный слой расположен между пунктирными линиями.

Наиболее важным было определение степени однородности фотоактивного слоя в объеме РТВ7:РСВМ:ДИО. Из рисунка 5 следует, что свойства фотоактивного слоя, вызывающие изменения фазы колебаний зонда АСМ, однородны по толщине слоя. На фазовом контрасте видно только влияние топографии, никаких неоднородностей в объеме пленки не удалось обнаружить. В случае изменения концентрации полимера, фазовый контраст внутри фотоактивного слоя был бы неоднородным. Таким образом, результаты измерений АСМ показывают однородный состав пленки в объеме образца. Для подтверждения данного результата также применялась микроскопия сил трения, которая проводится в контактном режиме. При этом измеряются латеральные изгибы зонда, вызванные силами трения. Для контактных зондов, использованных в эксперименте, величина силы взаимодействия зонд-образец, оцененная по зависимости отклонения балки от  $z$  координаты сканера, была менее 10 нН. Такое низкое значение силы взаимодействия позволяет исследовать поверхность полимеров с минимальным разрушением в контактном режиме. На рисунке 5г показано распределение сил трения на сечении фотоактивного слоя

PTB7:PCBM:DIO. Из этих результатов снова следует, что распределение силы трения по толщине слоя однородно и, следовательно, донор и акцептор однородно перемешаны, по крайней мере, с точностью до разрешения метода, т.е. нескольких нанометров. Контраст на рисунке 5г повторяет черты, видимые на изображении поверхности (5б), нет никаких признаков разделения фаз и образования доменов. Рельеф поверхности оказывает влияние на фазу колебаний кантилевера и его боковые изгибы, однако наличие областей с разными свойствами проявлялось бы в виде контраста не коррелирующего с рельефом.

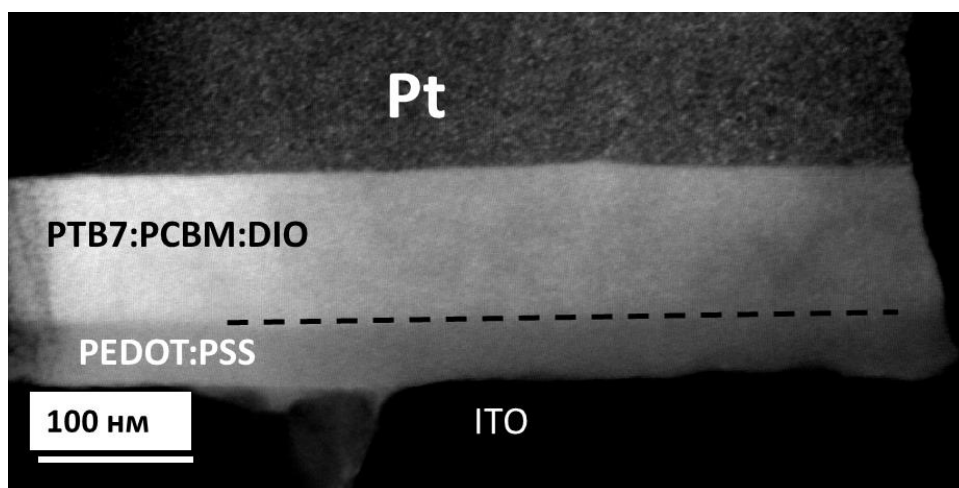


Рисунок 6 – ВКТД-СПЭМ изображение сечения образца PTB7:PCBM:DIO.

Для получения дополнительной информации о структуре пленки, образец с сечением PTB7:PCBM:DIO исследовался с помощью ВКТД-СПЭМ. Результаты и идентификация слоев, содержащих сечение образца, приведены на рисунке 6. Видно, что фотоактивный слой не содержит заметных неоднородностей в объеме пленки. Незначительные вариации контраста в фотоактивном слое не позволяют сделать вывод о разделении фаз и образовании агломератов в пленке. Этот результат согласуется с выводами, сделанными для данного образца в других работах. Таким образом, применение высокоразрешающих методов зондовой микроскопии и ВКТД-СПЭМ позволяет сделать вывод о высокой степени перемешивания компонент в пленке PTB7:PC71BM:DIO и отсутствии заметных неоднородностей в толщине пленки на нанометровой шкале. Этот вывод важен для понимания работы батарей на основе PTB7:PC71BM с добавкой 3% DIO, которые продемонстрировали рекордную до недавнего времени эффективность преобразования энергии однослойных ОСБ в 9.2 %.

Таким образом, ранее сделанное предположение о разделении полимера и фуллерена в объеме фотоактивного слоя PTB7:PC71BM:DIO, при котором происходит обогащение поверхности полимером, не подтверждается нашими результатами. Тот факт, что именно инвертированная конфигурация солнечной ячейки привела к максимальной эффективности

для рассмотренных донора и акцептора, требует дополнительных объяснений и исследований. Дальнейшее развитие данного метода исследований требует усовершенствование режимов микротомирования для получения более качественных срезов. В частности, представляется перспективным ультрамикротомирование при охлаждении жидким азотом.

### **Заключение**

В данной работе был описан и применен метод изучения внутренней структуры органических солнечных батарей на основе микротомирования и использования методов зондовой микроскопии. Примененный подход позволил выявить детали строения обогащенных фуллереном доменов в фотоактивном слое РТВ7:PCBM. Сравнение полученных результатов с данными ПЭМ позволяет сделать вывод о перспективности данного подхода для выявления деталей структуры и определения локальных свойств смесей органических материалов в объеме с нанометровым разрешением. Полученные различными методами зондовой микроскопии результаты для смеси РТВ7:PCBM:DIO позволили сделать вывод о высокой степени перемешивания компонент в объеме смеси и отсутствии фазовой сегрегации на нанометровой шкале.

### **Благодарности**

Работа выполнена при поддержке МОН Республики Казахстан (Программа НУ-Беркли 0115PK03029). Исследование С.С.Х. выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 15-42-02339. А. Ал-Афеев благодарен фонду Лорда Кельвина/Адама Смита Университета Глазго за финансовую поддержку. Авторы благодарны Д.А.МакЛарену и И. МакЛарену (Университет Глазго) за помощь в получении ВКТД-СПЭМ изображений.

### **Ссылки:**

1. Zhao, W., Qian, D., Zhang, S., Li, S., Inganäs, O., Gao, F. and Hou, J. (2016), Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability// *Adv. Mater.* – 2016.- Vol.28.- P. 4734–4739
2. Zhang S., Ye L., Hou J. Breaking the 10% Efficiency Barrier in Organic Photovoltaics: Morphology and Device Optimization of Well-Known PBDTTT Polymers// *Adv. Energy Mater.*-2016. - Vol. 6 -P1502529.
3. Wan, Q., Guo, X., Wang, Z., Li, W., Guo, B., Ma, W., Zhang, M. and Li, Y. (2016), *Adv. Funct. Mater.*, 26: 6635–6640.
4. Brabec C. J., Saricifci N. S. and Hummelen J. C. Plastic Solar Cells// *Adv. Funct. Mater.* - 2001. -Vol. 11. - P. 15–26
5. X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen, *NanoLett.*, 2005, 5, 579.
6. S.D. Oosterhout, M.M. Wienk, S.S. van Bavel, R. Thiedmann, L.J.A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt, R.A.J. Janssen, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 818.
7. Maarten J. M. Wirix, Paul H. H. Bomans, Marco M. R. M. Hendrix, Heiner Friedrich, Nico A. J. M. Sommerdijk, G. de With, *J. Mater. Chem. A*, 2015,3, 5031.

8. A. Alexeev, J. Loos, M.M. Koetse, *Ultramicroscopy*, 2006, 106, 191.
9. D.C. Coffey, O.G. Reid, D.B. Rodovsky, G.P. Bartholomew, D.S. Ginger, *Nano Lett.*, 2007, 7, 738.
10. J. Loos, J.K.J. van Duren, F. Morrissey, R.A.J. Janssen, *Polymer* 43 (2002) 7493–7496.
11. Alekseev A. Hedley G.J., Al-Afeef A., Ageev O.A. Samuel. Morphology and local electrical properties of ptb7:Pc711bm blends // *J. Mater Chem.A* - 2015. – Vol. 3. -P.8706–8714.
12. M. Scherer, R. Saive, D. Daume, M. Kröger, W. Kowalsky, *AIP Advances* 3, 092134 (2013);
13. Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai ST, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L. *Adv Mater.* 2010 22(20):E135–8.
14. He Z., Zhong C., Su S., Xu M., Wu H. and Cao Y. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure// *Nature Photonics*. -2012. -Vol.6 -P. 591–595
15. S.J. Lou, J.M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T.J. Marks, L.X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 20661.
16. M.R. Hammond, R.J. Kline, A.A. Herzing, L.J. Richter, D.S. Germack, H.-W. Ro, C.L. Soles, D.A. Fischer, T. Xu, L. Yu, M.F. Toney, D.M. DeLongchamp, *ACS Nano.*, 2011, 5, 8248.
17. B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, H. Ade, *Adv. Energy Mater.*, 2012, 3, 65.
18. Liu F., Zhao W., Tumbleston J. R., Wang C., Gu Y., Wang D., Briseno A. L., Ade H. and Russell T.P. Understanding the Morphology of PTB7:PCBM Blends in Organic Photovoltaics// *Adv. Energy Mater.* -2014. - Vol.4. - P. 1676-1685
19. Hedley, G. J. Ward, A. J. Alekseev, A. Howells, C. T. Martins, E. R. Serrano, L. A. Cooke, G. Ruseckas, A. Samuel, I. D. W. Determining the optimum morphology in high-performance polymerfullerene organic photovoltaic cells// *Nat. Commun.* -2013. -Vol.4. - P. 2867-2877.
20. J. Loos, E. Sourty, K. Lu, G. de With, S. van Bavel, *Macromolecules*, 2009, 42, 7.
21. E. Sourty, S. van Bavel, K. Lu, R. Guerra, G. Bar, J. Loos, *Microsc. Microanal.*, 2009, 15, 251.
22. He Z. et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. *Nature Photon.* - 2015. -Vol. 9. - P. 174–179.
23. S Kharintsev, A Alekseev, V Vasilchenko, A Kharitonov, M Salakhov, *Optical Materials Express* 5 (10), 2225-2230, 2015
24. S Kharintsev, A Alekseev, J Loos, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 171, 139-143, 2017.
25. Cleveland J. P., Anczykowski B., Schmid A. E., Elings V. B. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy// *Appl. Phys. Lett.* -1998. – Vol.72(20). – P.2613-2615.
26. Novotny L. and Hecht B., *Principles of Nano-Optics* //Cambridge University Press. – 2012.-P.545.
27. Verma P., Ichimura T., Yano T., Saito Y. and Kawata S. Nano-imaging through tip-enhanced Raman spectroscopy: Stepping beyond the classical limits//*Laser Photonics Rev.* - 2010. - Vol. 4. -P. 548–561.