

Streszczenie

W obecnych czasach obserwowany jest znaczący postęp w dziedzinie molekularnej i hybrydowej elektroniki, a zwłaszcza fotowoltaiki. Jedną z głównych przyczyn sprawiającą, że struktury oparte na materiałach organicznych są stosowane w ogniwach słonecznych są ich właściwości elastyczne, a także bardzo niski koszt produkcji. Jednakże ich wydajność i stabilność są znacznie gorsze niż w przypadku materiałów nieorganicznych, co sprawia, że nadal są mniej popularne. Dlatego też materiały hybrydowe składające się z części organicznej i nieorganicznej przyciągają ostatnimi czasy wiele uwagi. Podobnie do materiałów organicznych mogą być one elastyczne, jak również ich koszt produkcji jest niski. Jedną z najpopularniejszych struktur hybrydowych są perowskitowe ogniwa słoneczne, które zwróciły uwagę ze względu na znaczący wzrost wydajności w krótkim okresie czasu. Jednak zanim nastąpi ich komercjalizacja należy rozwiązać problemy związane z przewodnością jonową, długotrwałą stabilnością, a także z toksycznością. Dlatego też szczegółowe zbadanie fizyki ogniw słonecznych bazujących na materiałach organicznych i perowskitowych ma fundamentalne znaczenie. Celem tej pracy jest zrozumienie, które mechanizmy wpływają na właściwości elektryczne obu typów ogniw słonecznych. W tym przypadku techniki numeryczne i eksperymentalne zostały wykorzystane do dokładnego określenia i zrozumienia zjawisk elektrycznych zachodzących zarówno w organicznych, jak i perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych.

Rola ekscytonów jest większa dla struktur organicznych, ponieważ fotogeneracja nośników ładunku zachodzi w wyniku dysocjacji ekscytonów na swobodne elektrony i dziury. Dlatego też procesy ekscytonowe są dominujące podczas działania organicznych ogniw słonecznych i wyraźnie wpływają na właściwości fotoelektryczne takich urządzeń. Z tego powodu, w poniższej pracy omawiany jest wpływ oddziaływania ekscytonów z elektronami i dziurami na parametry fotowoltaiczne, a także na dynamikę funkcjonowania ogniwa. Pokazano również rolę niejednorodnego profilu generacji i zjawisk międzyfazowych, aby lepiej zrozumieć mechanizm anihilacji ekscytonów. W pracy pokazano, że ten proces ekscytonowy ma kluczowe znaczenie dla działania organicznych ogniw słonecznych. Udowodniono również, że anihilacja ekscytonów w widoczny sposób wpływa na wszystkie parametry fotowoltaiczne, zwłaszcza gdy jest symulowana z uwzględnieniem interfejsów.

Przedstawiono wyniki badań wpływu ekscytonów w perowskitowym ogniwie słonecznym znajdującym się w dwóch fazach krystalograficznych związanych z różnymi temperaturami (80 K i 295 K). Procesy ekscytonowe zostały przebadane za pomocą równania Saha i symu-

lacji numerycznych, które pozwoliły na wyodrębnienie dominacji swobodnych nośników ładunku lub ekscytonów. Dzięki temu, potwierdzono dominację ekscytonów w fazie rombowej, zaś proces tworzenia się ekscytonów można zaobserwować głównie w przypadku ogniwa działającego w obwodzie otwartym. Zbadany został również udział jonów w całkowitej przewodności materiału perowskitowego z użyciem zmodyfikowanej techniki polaryzacji stałonapięciowej Hebb–Wagner’a. Wyniki badań pokazały, że przewodnictwo jonowe dominuje w fazie tetragonalnej występującej w temperaturze pokojowej. Wyznaczona energia aktywacji jonów w materiale perowskitowym równa jest 0.87 ± 0.02 eV, co jest w dużej zgodności z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi. Wysoki udział przewodnictwa jonowego w temperaturze pokojowej może być przyczyną zaobserwowanego efektu histerezy w perowskitowych ogniwach słonecznych, która jest nadal bardzo ważnym problemem w badanych materiałach.

Aby uzyskać najwyższą wydajność ogniw słonecznych bazujących na halogenkowym materiale perowskitowym, kluczowe jest rozpoznanie dominujących mechanizmów ograniczających działanie tych ogniw. Dlatego też, dalsze badania skupiły się na rekombinacji międzyfazowej zachodzącej pomiędzy warstwą transportującą dziury (HTL), a materiałem perowskitowym w ogniwach ze strukturą p–i–n. Wyniki eksperymentu pokazały, że użyty materiał Cu:NiO_x jako HTL drastycznie zmniejsza wartość prądu zwarcia i napięcie obwodu otwartego. Stwierdzono jednak, że dodanie cienkiej warstwy PTAA poprawia jakość badanych ogniw słonecznych, a w konsekwencji wydajność wzrasta o 2%. W poniższej pracy wyjaśniono, że obserwowane straty są związane z tzw. ”martwą warstwą”, w której zachodzi bardzo wysoka rekombinacja powierzchniowa. Wykonano serię szczegółowych analiz wykorzystujących symulacje numeryczne, które pozwoliły odtworzyć wyniki eksperymentalne. Otrzymane wyniki mogą być przydatne do dalszej poprawy jakości perowskitowych ogniw słonecznych.

Ostatnie badania nad poprawą stabilności wykazały, że perowskitowe ogniwa słoneczne z mieszanym podwójnym kationem mają znacznie lepszą stabilność strukturalną. Jednocześnie właściwości elektryczne nie są zmniejszone, a więc zachowana jest wysoka wydajność. Jednak zastosowanie podwójnego kationu w perowskicie rodzi pytanie jaki związek powinien być użyty do wprowadzenia jonów bromkowych. W poniższej pracy zbadano trzy źródła bromku w warstwie absorpcyjnej perowskitu, używając bromku ołowiu (PbBr₂), bromku formamidyny (FABr) i bromku cezu (CsBr). Wyniki eksperymentalne wykazały lepszą wydajność dla ogniw z użyciem FABr i CsBr w porównaniu z regularnie stosowanym PbBr₂. Efekt ten wyjaśniono właściwościami koloidów występującej w dyspersyjnych roztworach perowskitu, które wpływają na ilość defektów w czasie krystalizacji warstwy absorbującej. Dzięki symulacjom numerycznym stwierdzono, że obserwowane zjawiska bezpośrednio wpływają na szybkość rekombinacji przez stany pułapkowe. Uzyskane wyniki pozwalają lepiej zrozumieć fizykę procesu krystalizacji, która ma kluczowe znaczenie dla dalszego ulepszenia perowskitowych ogniw słonecznych.