

Streszczenie pracy doktorskiej

Tytuł pracy w j. angielskim: *Magnetic field effects in dye-sensitized and organic solar cells*

Tytuł pracy w j. polskim: *Efekty magnetyczne w barwnikowych i organicznych ogniwach słonecznych*

Autor: *mgr inż. Maciej Klein*

Promotor: *dr hab. inż. Waldemar Stampor, prof. nadzw. PG*

Generacja fotoprądu w ogniwach fotowoltaicznych (PV) zachodzi poprzez sekwencję następujących procesów: absorpcję światła, wzbudzenie stanów elektronowych, separację nośników ładunku i ich gromadzenie przez odpowiednie elektrody. W barwnikowych i organicznych ogniwach słonecznych (DSSC i OSC, odpowiednio) stany wzbudzenia elektronowego są stanami silnie związanymi, a ich dysocjacja przebiega zazwyczaj przez etap pośredni par związanych elektron-dziura ($e-h$). Podstawowymi procesami wpływającymi na wydajność tych urządzeń są dysocjacja stanów wzbudzenia elektronowego oraz rekombinacja nośników ładunku. Znajomość stanów elektronowych biorących udział w ww. procesach jest kluczowa dla dalszej poprawy wydajności współczesnych ogniw PV. Ponadto, mnogość różnych stanów wzbudzenia elektronowego, o charakterze neutralnym (molekularne stany ekscytonowe) lub jonowym (swobodne nośniki ładunku lub pary elektron-dziura) oraz ich wzajemne interakcje wpływają na relacje pomiędzy odpowiednimi procesami elektronowymi. Przy użyciu zewnętrznego pola magnetycznego można modulować udział stanów elektronowych obdarzonych trwałym momentem magnetycznym i w ten sposób wpływać na generowany w ogniwie fotoprąd. W związku z tym wykorzystanie efektów magnetycznych jako narzędzia, w którym fotoprąd jest modulowany przez zewnętrzne pole magnetyczne (technika MFE), daje wyjątkowe możliwości odkrycia mechanizmów leżących u podstaw działania wydajnych ogniw słonecznych.

Celem niniejszej pracy jest poznanie procesów elektronowych ograniczających działanie wydajnych ogniw słonecznych ze szczególnym uwzględnieniem roli stanów elektronowych obdarzonych momentem magnetycznym. Przeprowadzone w ramach rozprawy prace badawcze można podzielić na dwie części. Pierwsza część związana jest z barwnikowymi ogniwami słonecznymi bazującymi na cząsteczkach organicznych (skwaryna) oraz kompleksach rutenu, druga natomiast odnosi się do organicznych ogniw słonecznych o strukturze jedno-złączowej (z warstwą aktywną skwaryny) oraz posiadających heterozłącze objętościowe typu donor elektronu:akceptor elektronu (skwaryna:fulleren). Wykorzystując technikę MFE zaproponowany został szczegółowy mechanizm generacji fotoprądu w badanych układach fotowoltaicznych.

Proces przepływu ładunku w barwnikowych ogniwach słonecznych opiera się na szeregu reakcji chemicznych i zjawisk fizycznych, zachodzących na styku poszczególnych elementów ogniwa: półprzewodnik tlenkowy/barwnik/elektrolit/katalizator. Stałe szybkości tych procesów oraz właściwości wykorzystanych materiałów mają bardzo duży wpływ na ostateczne parametry ogniwa. Szybki transfer elektronu ze wzbudzonego stanu *MLCT* (metal-

to-ligand charge transfer) barwnika do pasma przewodnictwa TiO_2 może nastąpić zarówno ze stanu singletowego 1MLCT , jak i ze stanu trypletowego 3MLCT . Związane jest to z obecnością ciężkiego jonu metalu w molekule barwnika, co prowadzi do wydajnego przejścia międzysystemowego ($\sim 10^{-12}$ s). W efekcie następuje dysocjacja stanów $MLCT$ na granicy barwnik:półprzewodnik i powstają singletowe $^1(e-h)$ oraz trypletowe $^3(e-h)$ pary elektron-dziura, gdzie elektron znajduje się w pasmie przewodnictwa TiO_2 , a dziurę stanowi utleniona molekula barwnika. Wykazano, że wielkość efektu magnetycznego obserwowanego na fotoprądzie w ogniwach DSSC może być kontrolowana poprzez zmianę promienia pary elektron-dziura (czyli odległości pomiędzy elektronem a dziurą związanymi siłami kulombowskimi) oraz czasu jej koherencji spinowej. Wielkości te mogą być z kolei modyfikowane eksperymentalnie poprzez zmianę struktury fotoanody (nanocząstki lub nanorurki TiO_2) oraz poprzez zmianę struktury elektronowej barwnika (wykorzystanie kompleksu rutenu N719, dwurdzeniowego kompleksu rutenu B1 lub całkowicie organicznego barwnika skwarynowego SQ2). Zaobserwowane w ogniwach barwnikowych efekty magnetyczne przypisano magnetomodulacji oddziaływań nadsubtelnych w parach elektron-dziura ($e-h$) zgodnie z mechanizmem Δg , w którym rozfazowanie precesji dipoli magnetycznych jest związane z różnicą czynników Landego dla elektronu i dziury tworzących parę ($e-h$).

Analiza wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na fotoprąd w ogniwach organicznych z warstwą aktywną zawierającą skwarynę, przeprowadzona w szerokim zakresie pól magnetycznych (od mT aż do kilku T) oraz w różnych temperaturach (200-290 K), wykazała, że w zależności od ilości materiału akceptorowego (pochodna fullereny, PC_{60}BM) w warstwie aktywnej ogniwa, proces generacji fotoprądu jest ograniczony przez dysocjację/rekombinację par elektron-dziura lub stanów z przeniesieniem ładunku (CT). W słabym zewnętrznym polu magnetycznym zmiana fotoprądu związana jest z magnetomodulacją oddziaływań nadsubtelnych wywołaną różnym lokalnym polem magnetycznym, w otoczeniu elektronu i dziury tworzących parę związaną ($e-h$), pochodzącym od jąder (głównie protonów). W silnym polu magnetycznym natomiast, zmiana fotoprądu przypisana została mechanizmowi Δg . Zależność obserwowanych efektów magnetycznych od temperatury w ogniwach organicznych wskazała, że proces hoppingu nośników ładunku w ośrodku nieuporządkowanym odgrywa kluczową rolę w analizie mechanizmów odpowiedzialnych za wydajnie działanie tych urządzeń.

Zgodnie z wynikami prezentowanej rozprawy, analiza efektów magnetycznych obserwowanych na fotoprądzie stanowi idealne narzędzie do optymalizacji istniejących oraz projektowania nowych układów fotowoltaicznych wykorzystujących materiały organiczne.