

Streszczenie pracy doktorskiej

Tytuł pracy w j. angielskim: *Photovoltaic phenomena in devices with perfluorozincphthalocyanine layer*

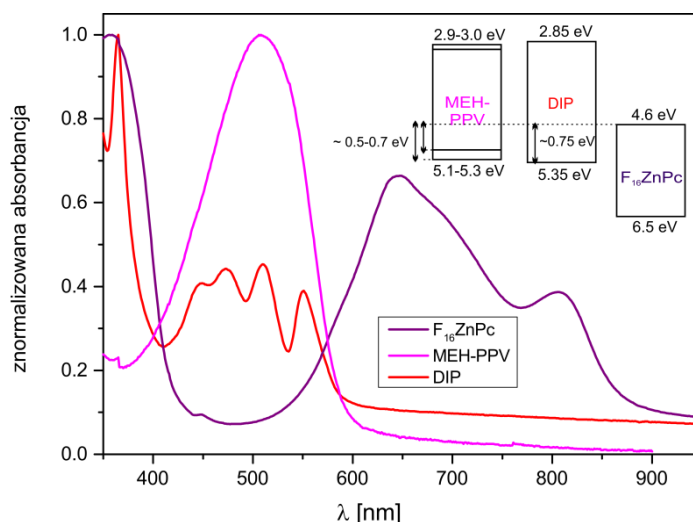
Tytuł pracy w j. polskim: *Zjawiska fotowoltaiczne w układach zawierających warstwę perfluoroftalocyjaniny cynku*

Autor: *mgr inż. Justyna Szostak*

Promotor: *prof. dr hab. Jan Godlewski*

Promotor pomocniczy: *dr inż. Ryszard Signerski*

Perfluoroftalocyjanina cynku ($F_{16}ZnPc$) jest materiałem wykazującym bardzo silną absorpcję światła w szerokim zakresie widma. Na skutek podstawienia atomu wodoru atomem fluoru w cząsteczce $ZnPc$ poziomy energetyczne molekuly obniżają się o ok 1,6 eV, powodując zmianę charakteru tego związku z donorowego na akceptorowy oraz zwiększenie stabilności chemicznej tego związku w powietrzu [1-4]. Własności te sprawiają, że $F_{16}ZnPc$ może być dobrym materiałem aktywnym dla zastosowań w organicznych ogniwach fotowoltaicznych. Z tego względu, jak również z uwagi na fakt, że istnieją jedynie nieliczne doniesienia literaturowe dotyczące zjawiska fotowoltaicznego w układach zawierających perfluoroftalocyjaninę cynku [5-8], efekt ten stał się przedmiotem badań prezentowanych w przedłożonej pracy.



Rys.1 Budowa chemiczna, położenie poziomów energetycznych oraz widmo absorpcji materiałów aktywnych.

Celem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej było określenie własności fotowoltaicznych planarnych układów jednowarstwowych oraz dwuwarstwowych struktur donor

/akceptor elektronów (D/A) zawierających warstwę $F_{16}ZnPc$. W przypadku układów dwuwarstwowych wybrane zostały dwa materiały donorowe: MEH-PPV (poly[2-metoksy-5-(2-etylhksyloksy-p-fenylewinylen)]) i DIP (diindeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylen), w przypadku których przesunięcie poziomów energetycznych względem molekuly $F_{16}ZnPc$ powinno prowadzić do wydajnej dysocjacji ekscytonów na złączu D/A. Materiały te zostały wytypowane także ze względu na ich komplementarne względem perfluoroftalocyjaniny cynku widmo absorpcji, pozwalające na wykorzystanie promieniowania elektromagnetycznego praktycznie w całym zakresie widzialnym. Dzięki takiemu doborowi materiałów możliwe było przebadanie efektu fotowoltaicznego zachodzącego w układach polimer/ $F_{16}ZnPc$ oraz półprzewodnik małowcząsteczkowy/ $F_{16}ZnPc$. Struktura chemiczna, położenie poziomów energetycznych i widmo absorpcji materiałów aktywnych wchodzących w skład badanych układów przedstawia Rys.1.

Badane układy zostały wyposażone w anodę z tlenku indowo-cynowego (ITO) bądź jodku miedzi (CuI) i srebrną katodę (Ag) oraz warstwy buforowe wykonane z tlenku molibdenu (MoO_3) i batokuproiny (BCP). Elektrody i warstwy buforowe zostały wybrane tak, by zapewnić wydajny transport swobodnych nośników ładunku.

W ramach badań wytworzone zostały następujące planarne struktury jedno- i dwuwarstwowe: ITO/ $F_{16}ZnPc$ /Ag, ITO/ $F_{16}ZnPc$ /BCP/Ag, CuI/ $F_{16}ZnPc$ /BCP/Ag, ITO/MEH-PPV/ $F_{16}ZnPc$ /Ag, ITO/MEH-PPV/ $F_{16}ZnPc$ /BCP/Ag, ITO/ MoO_3 /MEH-PPV/ $F_{16}ZnPc$ /Ag, ITO/ MoO_3 /MEH-PPV/ $F_{16}ZnPc$ /BCP/Ag, ITO/ MoO_3 /DIP/ $F_{16}ZnPc$ /BCP/Ag oraz CuI/DIP/ $F_{16}ZnPc$ /BCP/Ag. Warstwy materiałów nierozpuszczalnych naniesione zostały metodą próżniowego naparowania, natomiast cienkie warstwy polimerowe nałożone zostały metodą spin coatingu. W celu określenia własności fotoelektrycznych wytworzonych układów i sprawdzenia możliwości zastosowania badanego związku w organicznych układach fotowoltaicznych zmierzone zostały charakterystyki spektralne i natężeniowe prądu zwarcia oraz napięcia obwodu otwartego, a także charakterystyki prądowo-napięciowe oświetlonych i nieoświetlonych struktur. Wszystkie pomiary przeprowadzono w powietrzu bez dodatkowego zabezpieczenia struktur przed działaniem szkodliwych czynników zewnętrznych. Analiza otrzymanych charakterystyk pozwoliła na lokalizację złącz aktywnych oraz określenie mechanizmów generacji i rekombinacji nośników ładunku w badanych układach, a także wpływu warstw buforowych na parametry ogniwa. Wyznaczona została nieznana dotąd długość drogi dyfuzji ekscytonów w warstwie perfluoroftalocyjaniny cynku o wartości porównywalnej z wartościami literaturowymi długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach innych ftalocyjanin.

Kolejnym celem przedłożonej pracy było stworzenie modelu teoretycznego wyjaśniającego przebieg zjawiska fotowoltaicznego w jedno- i dwuwarstwowych układach organicznych, pozwalającego na odpowiedni dobór materiałów i optymalizację struktury ogniwa. W oparciu o równania dryf-dyfuzja swobodnych nośników ładunku i przy zastosowaniu przybliżenia stałego pola otrzymane zostały równania opisujące charakterystyki prądowo-napięciowe oświetlonych i nieoświetlonych jedno- oraz dwuwarstwowych organicznych planarnych struktur fotowoltaicznych.

Porównanie otrzymanych równań z równaniami wynikającymi z modelu Shockley'a pozwoliło na określenie wpływu własności materiałów użytych do budowy ogniwa, takich jak praca wyjścia elektrod, grubość materiałów aktywnych i ich stałe dielektryczne czy ruchliwość swobodnych nośników ładunku w warstwach, na pracę ogniwa. Wyznaczone zostały gęstość prądu zwarcia, napięcie obwodu otwartego, współczynnik idealności diody oraz opór szeregowy i równoległy ogniwa. Ponadto, porównanie modeli pozwoliło, między innymi, na wytłumaczenie spadku oporu równoległego ogniw organicznych obserwowanego na skutek oświetlenia próbki. Stworzone modele zostały wykorzystane do analizy doświadczalnych charakterystyk prądowo-napięciowych.

Największe wydajności konwersji energii otrzymane zostały dla układów jednowarstwowych wyposażonych w elektrodę z jodku miedzi. Względnie wysokie współczynniki wypełnienia charakterystyki i napięcia obwodu otwartego otrzymane dla badanych układów bez ich wcześniejszej optymalizacji świadczą o możliwości wykorzystania perfluoroftalocyjaniny cynku w organicznych ogniwach fotowoltaicznych.

- [1] M. Schubert, C. Yin, M. Castellani, S. Bange, T.L. Tam, A. Sellinger, H.-H. Hörhold, T. Kietzke, D. Neher. Heterojunction topology versus fill factor correlations in novel hybrid small-molecular/polymeric solar cells. *J. Chem. Phys.*, 130, 2009.
- [2] B. Lüssem, M. Riede, and K. Leo. Doping of organic semiconductors. *Phys. Status Solidi A*, 210:9–43, 2013.
- [3] Z. Bao, A.J. Lovinger, and J. Brown. New air-stable n-channel organic thin film transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:207–208, 1998.
- [4] J. L. Yang, S. Schumann, and T. S. Jones. Morphology and structure transitions of copper hexadeca-fluorophthalocyanine F16CuPc thin films. *J. Phys. Chem. C*, 114:1057-1063, 2010.
- [5] D. Wróbel. Organic photovoltaic solar cells: spectroscopic and photoelectric properties of photoactive dyes. *C. R. Chimie*, 6:417-429, 2003.
- [6] R. Signerski, G. Jarosz, and B. Koscielska. Photovoltaic effect in hybrid heterojunction formed from cadmium telluride and zinc perfluorophthalocyanine layers. *J. Non-Cryst. Solids*, 356:2053-2055, 2010.
- [7] T. Zhang, J. Huang, F. He, L. Chen, G. Niu, J. Pan, and Q. Song. The effect of built-in field on the interface exciton recombination and dissociation in n-n type organic solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 112:73-77, 2013.
- [8] Q. L. Song, H. B. Yang, Y. Gan, Ch. Gong, and Ch. Ming Li. Evidence of harvesting electricity by exciton recombination in an n-n type solar cell. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:4554-4555, 2010.