

**WYDZIAŁ CHEMICZNY**  
**KATEDRA APARATURY I MASZYNOZNAWSTWA CHEMICZNEGO**



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

„Analiza możliwości oszacowania wpływu właściwości  
półprzewodników organicznych i ich mieszanin  
na parametry objętościowych ogniw fotowoltaicznych”

**mgr inż. Michał MODZELEWSKI**

Promotor: prof. dr hab. Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA



Gdańsk 2014

**Pragnę serdecznie podziękować**

*Profesor Ewie Klugmann-Radziemskiej*  
za stworzenie możliwości realizacji niniejszej  
dysertacji doktorskiej oraz za wyrozumiałość  
i cierpliwość do autora niniejszej pracy.

Składam również podziękowania dla:

*Profesora Dmitri Yu. Paraschuka*  
z Laboratorium Fotofizyki Materiałów  
Organicznych, Uniwersytetu Państwowego  
im. M. Łomonosowa w Moskwie, Rosja,

*Profesora Ullricha Scherf*  
z Wydziału Chemii i Biologii, Bergische  
Universität Wuppertal, RFN,

oraz dla

*Doktora Jörga Rappich*  
z Institut für Silizium-Photovoltaik,  
Helmholtz Zentrum Berlin GmbH, RFN.

**SPIS TREŚCI**

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ .....	3
ABSTRACT .....	4
WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW .....	5
1. WPROWADZENIE .....	7
2. RODZAJE ARCHITEKTUR OPV .....	9
3. ZŁĄCZA ZDYSPERGOWANE W OBJĘTOŚCI.....	14
4. OGÓLNA TEORIA ZŁĄCZ 3D TYPU BHJ .....	21
5. TEZY, CEL I ZAŁOŻENIA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ .....	27
6. METODYKA POMIARÓW .....	28
7. PRZEBIEG BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH .....	29
8. WŁAŚCIWOŚCI ZASTOSOWANYCH MATERIAŁÓW .....	34
8.1. ANTRACEN (ANT) .....	35
8.2. FENANTREN (PA).....	36
8.3. FENOTIAZYNA (PH) .....	37
8.4. PENTACEN (PEN) .....	38
8.5. PIREN (PY).....	39
8.6. PCPDTBT (PEHCP-2T-BT) .....	40
8.7. PFO-DBT (PDOF-2T-BT) .....	42
8.8. PB-DBT (PBDD-2T-BT) .....	44
8.9. KUMARYNA 30 (C30) .....	45
8.10. O-CHLORANIL (O-CH) .....	46
9. REPLIKACJA STRUKTURY ENERGETYCZNEJ P3HT:PC <sub>61</sub> BM.....	48
10. WIDMA ABSORPCJI MIESZANIN D:A.....	57
11. ODPOWIEDŹ PRĄDOWO-NAPIĘCIOWA CIENKICH WARSTW PV .....	67
12. WNIOSKI.....	75
13. PODSUMOWANIE .....	78
BIBLIOGRAFIA .....	80
DOROBEK NAUKOWY I OSIĄGNIĘCIA DOKTORANTA.....	86

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

W celu sformułowania współzależności między elektrochemicznymi i widmowymi właściwościami donorowo-akceptorowych mieszanin półprzewodników organicznych, a parametrami elektrycznymi cienkich warstw fotowoltaicznych, osadzonych z roztworów metodą powlekania obrotowego, wyselekcjonowano 10 organicznych związków o właściwościach fotoabsorpcyjnych, pochodzących z następujących grup: kopolimerów półprzewodnikowych, barwników oraz policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Zarejestrowano charakterystyki cyklowoltametryczne oraz widmowe wszystkich materiałów bazowych w roztworach rozpuszczalników organicznych. Pomiarów wszystkich wielkości fizycznych, przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane w ujednoliconych warunkach pomiarowych, w celu zachowania niezbędnej możliwości względnego porównywania wyników pomiarowych. Na podstawie wyznaczonych geometrycznie potencjałów utleniania, wyznaczono teoretyczne położenie poziomów HOMO wszystkich związków. W celu obliczenia położenia poziomów HOMO, zastosowano ujednoliconą formułę empiryczną, znormalizowaną względem potencjału utleniania ferrocenu, użytego jako wskaźnik elektrochemiczny. Na podstawie przebiegów krzywych absorbancji wszystkich materiałów wyznaczono metodą geometryczną długofalową granicę absorpcji widmowej i na jej podstawie wyznaczono wartości międzypasmowej szerokości pasm energii zabronionych oraz położenie poziomu LUMO każdego materiału. Zunifikowany zestaw poziomów energetycznych wszystkich związków został następnie odniesiony do położenia granicznych orbitali molekularnych najbardziej wydajnego energetycznie złącza objętościowego, stanowiącego równocześnie układ o charakterze wzorcowym, względem którego replikowano położenia orbitali molekularnych ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. Dwuskładnikowe mieszaniny na bazie związków bazowych zostały skonstruowane w ten sposób, aby poziom D:HOMO elektrono-donora był dopasowany energetycznie do pracy wyjścia anody, poziom A:LUMO elektrono-akceptora do pracy wyjścia katody. Przyjęto kryterium dopasowania poziomów D:HOMO i A:LUMO tak, aby fotoindukowane napięcie osiągało teoretycznie wartości większe od zera. Związki zostały rozpuszczone w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, a otrzymane mieszaniny D-A zostały zaprojektowane według wspomnianego schematu energetycznego. Przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne mieszanin w celu oszacowania intensywności procesu przenoszenia maksimów absorpcji widmowej związków bazowych do mieszaniny. Otrzymane mieszaniny zostały następnie osadzone na podkłady ITO, metodą powlekania obrotowego. Osadzone warstwy zostały wyposażone w katody aluminiowe w procesie naparowania próżniowego. Metodą zmiennej rezystancji obciążenia, zarejestrowano charakterystyki odpowiedzi prądowo-napięciowej cienkich warstw fotowoltaicznych w standardowych warunkach testowania (STC). Sformułowano uogólnione zależności nowej teorii formowania organicznych heterozłączy objętościowych.

**ABSTRACT**

In order to create a mutual interdependences between electrochemical/spectral properties of donor-acceptor blends of organic semiconductors and electrical parameters of thin photovoltaic layers formed from mixtures by means of spin-coating techniques, a set of 10 organic compounds, which possess photoactive features was selected. The set embraced both semiconducting copolymers, dyes and polycyclic aromatic hydrocarbons as well. Cyclic voltammetry and spectral curves of dissolved pristine materials were collected under unified conditions. Unification of conditions was the most crucial factor, which provided the comparability of results. On the basis of CV curves, the oxidation potentials of pure materials were determined. The HOMO positions were calculated in accordance with unified empirical formula, which takes into account the reference oxidation potential of electrochemical indicator i.e. ferrocene. The curves of absorbance versus wavelength were used for geometrical determination of onset absorption. The energy band gap as well as position of LUMO of materials were calculated, subsequently. An unified set of energy schemes of all materials were applied to energy diagram of the most effective bulk heterojunction with interpenetrating network i.e. ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. The position of D:HOMO was adjusted to the work function of ITO anode and A:LUMO to the work function of aluminum cathode. In order to provide a positive values of open-circuit voltage, the D:HOMO and A:LUMO of designed junctions were penetrated each other. Created D-A mixtures were dissolved in appropriate organic solvents and spectrophotometric curves were registered afterwards. Spectral curves of blends were for evaluation of the intensity of peak value transposition process from pristine materials into mixtures. Achieved blends were then deposited onto ITO substrates via spin-coating process. Samples were equipped with aluminum cathode via thermal evaporation. Current-voltage characteristics of thin layers were registered under standard test conditions. The general theory of bulk's formation was formulated.

## WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW

$e$	wartość elementarnego ładunku elektrycznego
$E_{1/2\text{ferrocen}}$	potencjał utleniania ferrocenu wyznaczony geometrycznie [eV]
$E_{\text{A:HOMO}}$	energia orbitalu HOMO materiału elektrono-akceptora [eV]
$E_{\text{A:LUMO}}$	energia orbitalu LUMO materiału elektrono-akceptora [eV]
$E_b$	energia wiązania związanych nośników ładunku [eV]
$E_{\text{D:HOMO}}$	energia orbitalu HOMO materiału elektrono-donora [eV]
$E_{\text{D:LUMO}}$	energia orbitalu LUMO materiału elektrono-donora [eV]
$E_g$	szerokość przerwy energii zabronionej materiału [eV]
$E_{\text{ox}}$	potencjał utleniania materiału [eV]
$I_{\text{sc}}$	prąd zwarcia OPV w warunkach STC [mA]
$J_{\text{sc}}$	gęstość prądu zwarcia OPV w warunkach STC [mA/cm <sup>2</sup> ]
$L_{\text{dyf}}$	długość drogi dyfuzji ekscytonu [nm]
$m_{\text{A}}$	masa materiału elektrono-akceptora w mieszaninie D:A [g]
$m_{\text{D}}$	masa materiału elektrono-donora w mieszaninie D:A [g]
$T_r$	temperatura rozpuszczalnika [°C]
$V_{\text{oc}}$	napięcie otwartego obwodu OPV w warunkach STC [V]
$W_{\text{out}}$	praca wyjścia katody [eV]

### Symbole greckie:

$\alpha_{\text{abs}}$	współczynnik absorpcji widmowej materiału chromofora [cm <sup>-1</sup> ]
$\eta_{\text{abs}}$	współczynnik efektywności absorpcji promieniowania [-]
$\eta_{\text{dys}}$	współczynnik efektywności dysocjacji ekscytonów [-]
$\eta_{\text{el}}$	współczynnik efektywności generacji prądu elektrycznego [-]
$\eta_{\text{I}}$	całkowity współczynnik efektywności konwersji mocy [-]
$\eta_{\text{tr}}$	współczynnik efektywności transportu nośników w złączu [-]
$\lambda_{\text{max}}$	długość fali promieniowania dla maksimum absorpcji [nm]
$\lambda_{\text{onset}}$	długość fali promieniowania długofalowej granicy absorpcji [nm]
$\mu_e$	ruchliwość ujemnych nośników ładunku w złączu [cm <sup>2</sup> /Vs]

**Skróty:**

	fizyczna granica między warstwami ogniwa fotowoltaicznego
3D	objętościowy ( <i>ang.</i> Three-dimensional)
A, AK	materiał elektrono-akceptora w mieszaninie i złączu typu BHJ
A:HOMO	poziom HOMO materiału elektrono-akceptora
Al.	aluminium, aluminiowy (tu: materiał katody z glinu)
A:LUMO	poziom LUMO materiału elektrono-akceptora
BHJ	złącze D:A zdyspergowane w objętości ( <i>ang.</i> Bulk Heterojunction)
CV	cyklowoltametryczny ( <i>ang.</i> Cyclic Voltammetry)
D	materiał elektrono-donora w mieszaninie i złączu typu BHJ
D:A	mieszanina donorowo-akceptorowa
D:HOMO	poziom HOMO materiału elektrono-donora
D:LUMO	poziom LUMO materiału elektrono-donora
$e^-h^+$	para nośników ładunku elektron-dziura (eksycyon)
EQE	zewnątrzna wydajność kwantowa ( <i>ang.</i> External Quantum Efficiency)
FF	współczynnik wypełnienia charakterystyki I-V ( <i>ang.</i> Fill Factor)
ITO	tlenek indowo-cynowy ( <i>ang.</i> Indium Tin Oxide)
I-V	prądowo-napięciowy
K	katoda (tu: aluminium)
M	mediator dodatnich nośników ładunku (tu: PEDOT:PSS)
NIR	zakres widmowy bliskiej podczerwieni ( <i>ang.</i> Near Infrared)
OPV	organiczne ogniwa fotowoltaiczne ( <i>ang.</i> Organic Photovoltaics)
PCBM	referencyjny materiał o dziurowym charakterze przewodnictwa
P3HT	referencyjny elektrono-donorowy polimer półprzewodnikowy
PEDOT:PSS	materiał mediatora przewodzącego dziury przewodnictwa
PCE	wydajność konwersji mocy ( <i>ang.</i> Power Conversion Efficiency)
STC	standardowe warunki testowania ( <i>ang.</i> Standard Test Conditions)
typ $n$	półprzewodnik przewodzący elektrony fotoprzewodnictwa
typ $p$	półprzewodnik przewodzący dziury fotoprzewodnictwa
Vis	zakres widmowy promieniowania widzialnego ( <i>ang.</i> Visible)
VLBG	bardzo mała szerokość pasma $E_g$ ( <i>ang.</i> Very Low Band Gap)

## 1. WPROWADZENIE

W czasach rosnącego zapotrzebowania na użyteczną energię elektryczną, międzynarodowa społeczność naukowa podejmuje liczne starania, mające na celu stworzenie nowych generatorów prądu, wykorzystujących odnawialne nośniki energii - głównie fotony promieniowania słonecznego. Celem naczelnym środowiska naukowego jest wdrożenie nowych technologii, umożliwiających wykorzystanie nowych materiałów do masowej tj. ekonomicznie uzasadnionej produkcji innowacyjnych fotowoltaicznych generatorów energii elektrycznej. Jakkolwiek modułarne ogniwa fotowoltaiczne tzw. moduły, zbudowane z krzemu krystalicznego i amorficznego - stanowiące 95% wszystkich komercyjnych i przenośnych instalacji na świecie [1] - są dostępne na międzynarodowym rynku od końca lat siedemdziesiątych [2], to obecnie możliwość ich stosowania jest całkowicie uzależniona od niepewnego i często nieczytelnego systemu państwowych dopłat [3]. Dostępne na rynku od początku lat sześćdziesiątych ogniwa fotowoltaiczne z arsenku galu (GaAs), charakteryzujące się najwyższym współczynnikiem sprawności konwersji energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną, nie są stosowane komercyjnie ze względu na znaczne koszty ich produkcji [4].

W chwili obecnej finansowanie badań, mających na celu zwiększanie wartości współczynników sprawności konwersji energii fotowoltaicznych materiałów nieorganicznych wydaje się być ekonomicznie nieuzasadnione. Mimo osiągnięcia teoretycznego progu wydajności energetycznych w nieorganicznych strukturach hybrydowych - opisywanego przez optymalizację Shockleya-Queissera [5] - nie udało się znacząco zredukować kosztów produkcji nieorganicznych urządzeń fotowoltaicznych. Na szeroką skalę możliwości komercyjnego stosowania nieorganicznych urządzeń fotowoltaicznych są obecnie całkowicie zależne od cen materiałów metalurgicznych oraz istnienia narodowych systemów wsparcia, co udowodniło całkowite załamanie systemu fotowoltaicznych subsydiów państwowych w Republice Czeskiej w 2010 roku.

Doktryna ograniczania kosztów produkcji nieorganicznych urządzeń fotowoltaicznych, realizowana poprzez redukcję grubości nieorganicznych warstw absorpcyjnych nie odniosła jak dotąd komercyjnego sukcesu. Mimo, że proces produkcji cienkowarstwowych nieorganicznych urządzeń m.in. z krzemu amorficznego i tellurku kadmu (CdTe) jest mniej kosztowny niż urządzeń z krzemu krystalicznego, to podlegają one efektowi Staeblera-Wrońskiego, który ogranicza ich parametry użytkowe [6].



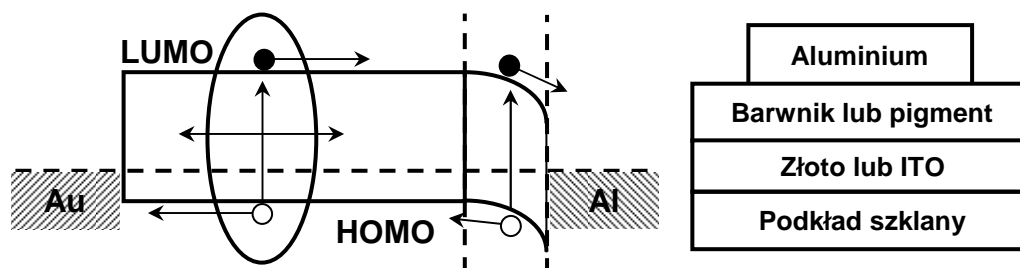
Niedoskonałości i ograniczenia technologii nieorganicznej były powodem rozpoczęcia badań nad fotowoltaicznymi urządzeniami organicznymi, zbudowanymi z materiałów posiadających wiązania zdelokalizowane. Od czasu odkrycia metody niskotemperaturowego formowania mieszanin polimerów półprzewodnikowych, obserwuje się rosnące zainteresowanie tą metodą wytwarzania organicznych baterii słonecznych [7-8]. Przewaga fotowoltaicznych materiałów organicznych nad urządzeniami nieorganicznymi wynika przede wszystkim z możliwości zdecydowanej redukcji kosztów ich produkcji, wyższych wartości współczynników absorpcji promieniowania oraz termoplastyczności, umożliwiającej ich osadzanie na elastycznych podłożach. Spośród wszystkich typów topologii architektonicznych fotowoltaicznych urządzeń organicznych, duże nadzieje związane są z badaniami nad nowymi donorowo-akceptorowymi (D:A) mieszaninami organicznymi, zbudowanymi z materiałów posiadających grupy funkcyjne, które uczulają je na promieniowanie długofalowe oraz zapewniają ich dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, co pozwala na osadzanie ich na warstwach tlenków fotoprzewodzących nowymi metodami realizowanymi w warunkach normalnych - w celu uzyskania cienkich organicznych warstw fotowoltaicznych [9].

Wobec zasygnalizowanej sytuacji we współczesnym przemyśle fotowoltaicznym, od początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku wiele ośrodków naukowych na świecie podjęło starania, mające na celu stworzenie nowego typu ogniw fotowoltaicznych, charakteryzujących się innowacyjną strukturą architektoniczną i zbudowanych na bazie nowych typów fotoabsorpcyjnych materiałów organicznych. W początkowej fazie badań nad organicznymi urządzeniami fotowoltaicznymi materiały te obejmowały pigmenty, barwniki oraz polimery, posiadające wiązania  $\pi$ -sprężone. Pigmenty tworzą zawiesiny w roztworach rozpuszczalników organicznych oraz dają się łatwo osadzać metodami epitaksjalnymi, ze względu na ich stabilność termiczną [10]. Barwniki i polimery półprzewodnikowe znakomicie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, lecz są niestabilne termicznie, przez co nie mogą być osadzane na podłożach anodowych metodami naparowania próżniowego [11-12]. Ta osobliwa właściwość barwników i polimerów skoniugowanych stała się podstawą do wynalezienia rewolucyjnej metody wytwarzania organicznych baterii słonecznych nowej generacji (OPV).

## 2. RODZAJE ARCHITEKTUR OPV

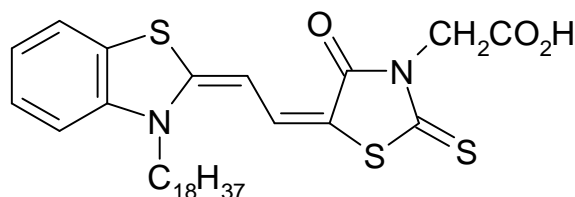
Pierwszymi topologiami architektonicznymi organicznych złącz fotowoltaicznych były planarne struktury jednowarstwowe [13] i dwuwarstwowe [14]. Wydajność energetyczna tych struktur była jednak ograniczona przez charakter ich fizycznej budowy. Konsekwencją tego był brak możliwości zwiększania wewnętrznego współczynnika wydajności rozdziału związanych par nośników elektron-dziura ( $e^-h^+$ ), tzw. ekscytonów, fotoindukowanych w wyniku procesu absorpcji padającego na złącze promieniowania elektromagnetycznego [10]. Ekscytony w organicznych strukturach planarnych cechowały się znaczną wartością siły przyciągania kulombowskiego i w przypadku architektury dwuwarstwowej dysocjowały (separowały się) jedynie na interfejsie między warstwami utworzonymi ze związków o różnym charakterze przewodnictwa. Konsekwencją tego faktu były nieznaczne wartości prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ) i niskie wartości współczynnika konwersji mocy promieniowania odsłonecznego na energię elektryczną (PCE).

Pierwszymi planarnymi, organicznymi ogniwami fotowoltaicznymi, skonstruowanymi w architekturze jednowarstwowej i charakteryzującymi się znacznymi współczynnikami PCE, były ogniwa molekularne, zbudowane w układzie: Anoda|Chromofor|Katoda. Była to struktura replikowana z fotowoltaiki nieorganicznej, tj. układów Metal|Izolator|Metal (dla stanów samoistnych) i złącz Schottky'ego (dla stanów domieszkowanych) [10]. Rolę chromoforów pełniły w niej związki o małej masie cząsteczkowej tj. organiczne pigmenty, o dziurowym charakterze przewodnictwa – osadzone epitaksjalną metodą naparowania próżniowego. Dysocjacja nośników ładunku w ogniwach fotowoltaicznych, zbudowanych z pojedynczych warstw organicznych, nie następowała na centrach dysocjacji, lecz pod wpływem różnic wartości potencjałów elektrochemicznych elektrod, które generowały silne wewnętrzne pole elektryczne o wartości rzędu  $10^6$  V/cm<sup>2</sup> [15]. Umożliwiało to teoretycznie pokonanie sił oddziaływania elektrostatycznego między związanymi stanami ekscytonowymi i w konsekwencji separację ładunków składowych. Zwiększenie wartości natężenia wewnętrznego pola elektrycznego powodowało obniżanie bariery potencjału na granicy Chromofor|Katoda i transmisję elektronów do zewnętrznego obwodu obciążenia. Dysocjacja ekscytonów następowała w obszarze zubożonym przy katodzie - głównie aluminiowej - gdzie pasma energetyczne nachylały się (**Rys. 1.**).



**Rys. 1.** Schemat modelu pasm energetycznych w jednowarstwowym, planarnym homozłączu fotowoltaicznym z zaznaczonym nachyleniem pasma w obszarze przykatodowym (z lewej) oraz schemat przekroju poprzecznego przez złącze (z prawej).

Najbardziej wydajne dotychczas jednowarstwowe, molekularne, organiczne ogniwo fotowoltaiczne zostało zaprezentowane w pracy [13]. Warstwę fotoabsorpcyjną stanowi w nim barwnik organiczny tj. merocyjanina, formujący ciekłą strukturę amorficzną o właściwościach elektrono-donorowych, czyli przewodzących dziury (typ *p*) w tzw. układzie kanapkowym (*ang.* sandwich-type device): Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|Merocyjanina|Ag (**Rys. 2.**)



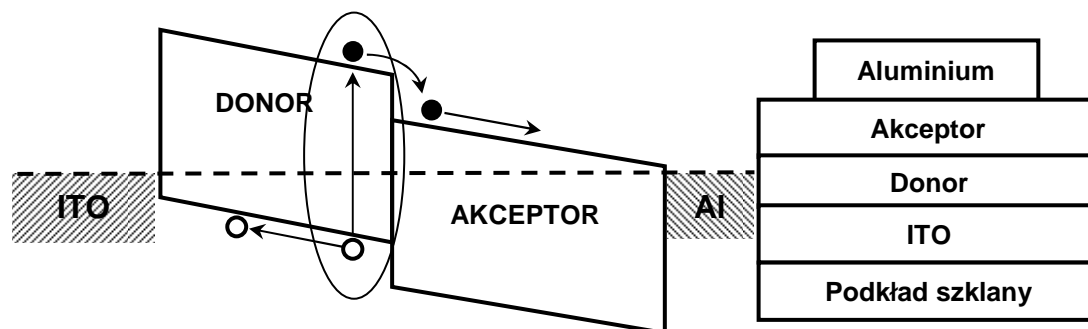
**Rys. 2.** Struktura chemiczna organicznego barwnika: merocyjaniny, stosowanego do budowy jednowarstwowych organicznych ogniw fotowoltaicznych.

Warstwę merocyjaniny o różnych grubościach osadzono pod ciśnieniem 10<sup>-7</sup> Tr na podkładzie szklanym metodą sublimacji termicznej w temperaturze 250°C z szybkością 1 nm/s. Przeprowadzono pomiary parametrów fizycznych urządzenia zbudowanego z warstwy merocyjaniny o grubości 20 nm. Charakteryzacji dokonano w warunkach promieniowania ciągłego o natężeniu 780 W/m<sup>2</sup> i o wartości masy optycznej AM1. Otrzymano następujące wartości wielkości użytkowych: napięcie otwartego obwodu  $V_{oc} = 1,2$  V, gęstość prądu zwarcia  $J_{sc} = 1,8$  mA/cm<sup>2</sup>, współczynnik wypełnienia charakterystyki prądowo-napięciowej  $FF = 0,25$ . Maksymalną wartość fotoprądu otrzymano przy wymuszaniu sygnałem o długości fali  $\lambda = 550$  nm. Wartość sprawności procesu konwersji mocy promieniowania słonecznego na elektryczną wynosiła 0,7%. Publikacja [13] stanowiła „kamień milowy” w rozwoju współczesnej fotowoltaiki organicznej, jako że postawiono w niej po raz pierwszy hipotezę, że absorpcja promieniowania

elektromagnetycznego przez materiał organiczny nie prowadzi do powstania swobodnych nośników ładunku lecz wspomnianej już pary elektron-dziura, związanej oddziaływaniem elektrostatycznym. Przeprowadzone badania były przełomowe, gdyż udowodniły zależność wydajności procesu dysocjacji ekscytonów i w konsekwencji wartości zewnętrznej wydajności kwantowej EQE od natężenia wbudowanego pola elektrycznego generowanego przez elektrody. Stwierdzono, że niska wydajność procesu dysocjacji ekscytonów oraz niska wartość ich średniej długości drogi dyfuzji rzędu 6 nm wpływa na niesatysfakcjonujące parametry elektryczne cienich warstw fotowoltaicznych. Co więcej, udowodniono, że tworząca się w wyniku epitaksjalnego napyłania elektrody aluminiowej, warstwa tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) umiejscowiona pomiędzy warstwą organiczną a materiałem elektrody, tworzy styk omowy i zwiększa wartość EQE na skutek redukcji wysokości bariery potencjału między warstwą wstrzykującą fotogenerowane elektrony (barwnik) a elektrodą o niskiej wartości potencjału jonizacji.

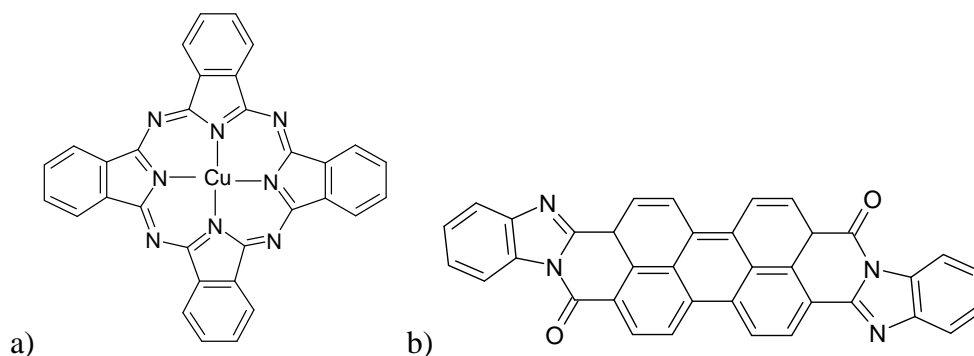
Praca [13] ugruntowała wiedzę na temat jednowarstwowych, organicznych ogniw fotowoltaicznych i określiła bariery w rozwoju organicznych układów jednowarstwowych tj. konieczność stosowania wewnętrznego pola elektrycznego do separacji związanych nośników ładunku oraz zależność EQE od natężenia tego pola. Molekularne urządzenia jednowarstwowe stanowią dziś wyłącznie topologię metrologiczną do charakteryzacji pojedynczych warstw, gdyż nie udało się zredukować szkodliwego procesu rekombinacji związanych i zdysocjowanych nośników ładunku. Przeszkodą była mała wartość długości drogi dyfuzji ekscytonów, uniemożliwiająca osiągnięcie przez nośniki ładunku obszaru zubożonego, wysoka wartość rezystancji szeregowej materiału, zależność elektrycznych parametrów użytkowych urządzenia od wartości natężenia pola elektrycznego i intensywny proces rekombinacji bimolekularnej. Najpoważniejszą wadą struktur jednowarstwowych był brak możliwości dysocjacji ekscytonów w obszarze chromofora. Ponieważ proces rozpadu związanych ładunków następował w nich jedynie na interfejsie merocyjanina|Al., należało stworzyć strukturę, pozbawioną tego ograniczenia.

Intensywny rozwój współczesnej fotowoltaiki organicznej rozpoczął się w 1986 roku wraz z opublikowaniem przez C. W. Tanga pracy [14]. Innowacyjność rozwiązania zaproponowanego przez Tanga polegała na zastosowaniu zupełnie nowej koncepcji topologicznej tj. planarnego heterozłącza w układzie złożonym z dwóch warstw materiałów termostabilnych o małej masie cząsteczkowej (**Rys. 3**).



**Rys. 3.** Model pasmowy planarnego dwuwarstwowego heterozłącza organicznego z zaznaczonym skokiem potencjału między warstwami składowymi (z lewej) oraz przekrój poprzeczny przez fizycznie skonstruowane urządzenie fotowoltaiczne (z prawej).

Warstwę elektrono-donorową w przedmiotowym złączu stanowił pigmentu (typ *p*) tj. ftalocyjanina miedziowa (CuPc), zaś warstwę elektrono-akceptorową stanowił barwnik (typ *n*) tj. pochodna tetrakarboksyliku perylenu (TKKPer) w układzie: Ag|TKKPer|CuPc|ITO (**Rys. 4.**).



**Rys. 4.** a) Ftalocyjanina miedziowa (CuPc) jako donor elektronów, b) pochodna TKKPer tj. Tetrakarboksyliku perylenu jako akceptora elektronów z planarnego układu Tanga (wg [14]).

Warstwy CuPc o grubości 30 nm oraz TKKPer o grubości 50 nm zostały osadzone metodą naparowania próżniowego w dwóch niezależnych procesach epitaksjalnych w temperaturach odpowiednio 500°C i 600°C. Separacja nośników ładunku ze związanych stanów ekscytonowych po raz pierwszy w historii zachodziła na skoku potencjału planarnego złącza donor|akceptor. Badania parametrów użytkowych układu przeprowadzono w warunkach oświetlenia światłem słonecznym, o widmie ciągłym AM2 i przy natężeniu promieniowania o wartości 750 W/m<sup>2</sup>. Uzyskano wartość napięcia otwartego obwodu  $V_{oc} = 0,45$  V, gęstość prądu zwarcia  $J_{sc} = 2,3$  mA/cm<sup>2</sup>, współczynnik wypełnienia charakterystyki prądowo-napięciowej  $FF = 0,65$ . Maksimum odpowiedzi spektralnej  $SR_{max}$  uzyskano przy wymuszaniu sygnałem o długości fali  $\lambda = 620$  nm.

Wartość sprawności procesu konwersji energii promieniowania słonecznego na elektryczną wynosiła 0,9% i przewyższyła pod tym względem dotychczas badane organiczne ogniwa PV.

Struktura zaproponowana przez Tanga była pierwszym „wydajnym” dwuwarstwowym organicznym układem fotowoltaicznym. Znaczenie pracy Tanga polegało na innowacyjnym jak na tamte czasy rozumieniu natury dysocjacji fotogenerowanych związanych nośników ładunku. W konstruowanych do czasu opublikowania tej pracy, organicznych strukturach jednowarstwowym, separacja fotogenerowanych ekscytonów wymuszana była przez pole elektryczne generowane przez układ elektrod, charakteryzujących się znacznymi różnicami potencjałów jonizacji na kontaktach materiał organiczny|elektroda. W planarnych złączach wytworzonych między dwiema warstwami tj. elektrono-donora i elektrono-akceptora, dysocjacja ekscytonów zachodzi jedynie na skoku potencjału między donorem i akceptorem tj. na planarnym interfejsie D|A. Tang jako pierwszy skonstruował układ, w którym separacja ekscytonów następowała na interfejsie między warstwami składowymi, tj. w tym przypadku na granicy ftalocyjaniny i perylenu. Rozseparowane ładunki transportowane były przez monomolekularną warstwę materiału, tj. swobodne elektrony przez warstwę typu *n* a swobodne dziury przez warstwę typu *p*. Idea planarnych złącz Tanga nie rozwiązała problemu wysokiej wartości rezystancji szeregowej warstw, niskiej ruchliwości nośników ładunku i poprzez zastosowanie nieodpowiednich materiałów nie przesunęła widma absorpcji w kierunku promieniowania podczerwonego.

Urządzenia dwuwarstwowe były intensywnie badane do czasu stwierdzenia, że nowe heterozłącza molekularne nie wykazują tendencji do wzrostu wartości EQE, gdyż nie udało się zintensyfikować procesu separacji nośników ładunku w związanych stanach ekscytonowych na granicy warstw. Znaczącym ograniczeniem w rozwoju takich struktur były również energochłonne procesy nakładania warstw, porównywalne z energochłonnością produkcji ogniw nieorganicznych w tamtym okresie. Planarne złącza molekularne nie wykazują w chwili obecnej potencjału modernizacyjnego. Na przestrzeni lat nie udało się poprawić ich wydajności, elektrycznych parametrów użytkowych, zaś wysokie koszty związane z procesem osadzania warstw energochłonnymi technologiami, takimi jak sublimacja termiczna, doprowadziły do konieczności znalezienia bardziej dogodnych rozwiązań.

### 3. ZŁĄCZA ZDYSPERGOWANE W OBJĘTOŚCI

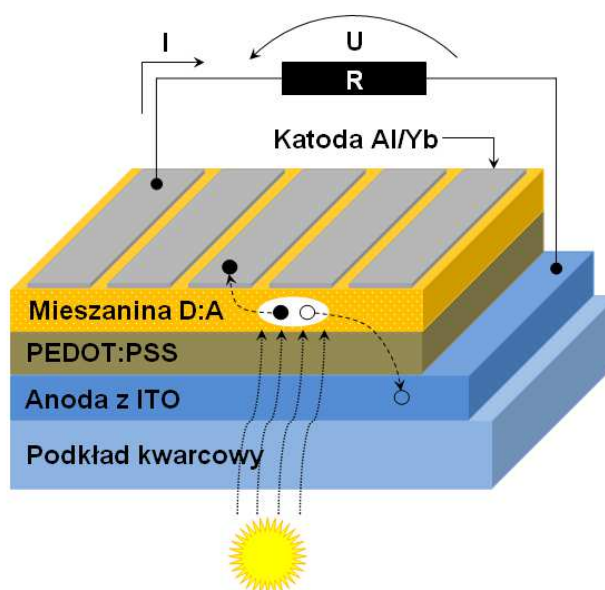
Struktura złączy planarnych nie pozwalała na rozwiązanie szeregu fundamentalnych problemów o charakterze fizycznym. Rozwiązaniem, które umożliwia wyeliminowanie zdecydowanej większości ograniczeń, nałożonych przez strukturę złączy planarnych jest rewolucyjna idea organicznego ogniwa fotowoltaicznego ze złączem donorowo-akceptorowym typu D:A, zdyspergowanym w objętości mieszaniny, zbudowanej z dwu materiałów, o odmiennym charakterze fotoprzewodnictwa i wytworzonego metodą powlekania obrotowego, realizowaną w warunkach normalnych (*ang.* Bulk Heterojunction with interpenetrating network, BHJ) [16-17]. Metoda ta jest znakomicie zaadaptowana do wytwarzania baterii słonecznych na bazie polimerów półprzewodnikowych i barwników organicznych. Od czasu odkrycia fotoabsorbujących materiałów, rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych oraz niskotemperaturowej metody osadzania ich cienkich warstw metodami niewymagającymi wysokich wartości temperatury, wysokiej próżni i procesów epitaksjalnych, obserwuje się rosnące zainteresowanie możliwościami ich zastosowania do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych na elastycznych podłożach, diod elektroluminescencyjnych o dużych obszarach świecenia, tranzystorów polowych, laserów i innych urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych.

Idea złącza typu BHJ, zdyspergowanego w objętości, polega na stworzeniu stabilnej fazowo mieszaniny dwóch związków o różnych powinowactwach elektronowych, rozpuszczonych w korzystnie jednym rozpuszczalniku organicznym. Cienkie warstwy o właściwościach fotowoltaicznych uzyskuje się poprzez powleczenie mieszaniny D:A pod wpływem działania siły odśrodkowej na podkład kwarcowy z naniesioną nań warstwą fotoprzewodzącego tlenku o wysokim potencjale jonizacji [18]. Powleczenie obrotowe to proces, który ma na celu uformowanie stałych cienkich warstw o jednolitej morfologii, w trakcie którego odparowywany jest rozpuszczalnik organiczny [19].

Naczelną zaletą architektury objętościowych złączy do zastosowań fotowoltaicznych na bazie związków organicznych, jest możliwość osadzania dużych powierzchni fotoaktywnych metodami obrotowymi w urządzeniach zwanych powlekaaczami obrotowymi (*ang.* spin-coaters) w warunkach standardowego ciśnienia i temperatury (1 bar, 25°C). Teoretycznie warunkiem koniecznym i wystarczającym dla zastosowania potencjalnych związków bazowych jest ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych lub wodzie i scharakteryzowany charakter przewodnictwa. Co więcej,



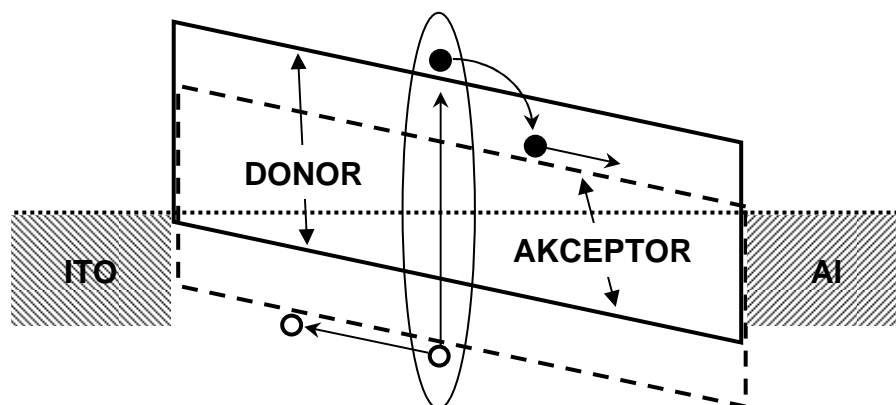
organiczne ogniwa fotowoltaiczne zbudowane w architekturze objętościowej charakteryzują się wydajnym procesem dyfuzji ekscytonów w materiale w związku z istnieniem molekularnej separacji faz, co umożliwia efektywny połowy rozdział związanych nośników ładunku w zakresach długości mniejszych niż długość drogi dyfuzji związanej pary, co znacząco redukuje straty związane z rekombinacją bezpromienistą [20]. Struktura warstwowo-przestrzenna złącza BHJ została przedstawiona na **Rys. 5**.



**Rys. 5.** Warstwowo-przestrzenna struktura złącza BHJ, którego fotoaktywną warstwę aktywną stanowi mieszanina molekularna dwóch związków organicznych typu D:A.

Najważniejszą zaletą fotowoltaicznego złącza D:A zdyspergowanego w objętości matrycy (3D) dwóch związków organicznych - czyli układu: elektrono-donor (typ  $p$ ) i elektrono-akceptor (typ  $n$ ) - jest fakt tworzenia molekularnej separacji faz w fazie stałej [21]. Osadzenie mieszaniny metodą obrotową na podkład anodowy kreuje - po odparowaniu rozpuszczalnika - układ odizolowanych i przenikających się sieci ścieżek perkolacji, charakteryzujących się zwiększoną konduktancją elektryczną [22]. Model pasmowy struktury objętościowej jest pozornie identyczny z modelem pasmowym struktury planarnej dwuwarstwowej [23]. W rzeczywistości jednak w strukturze 3D poziomy HOMO, tj. najwyżej obsadzony poziom molekularny w paśmie walencyjnym (*ang.* Highest Occupied Molecular Orbital) i LUMO, tj. najniżej nieobsadzony poziom molekularny w paśmie przewodnictwa (*ang.* Lowest Unoccupied Molecular Orbital) przenikają się wzajemnie [24-25] (**Rys. 6.**).





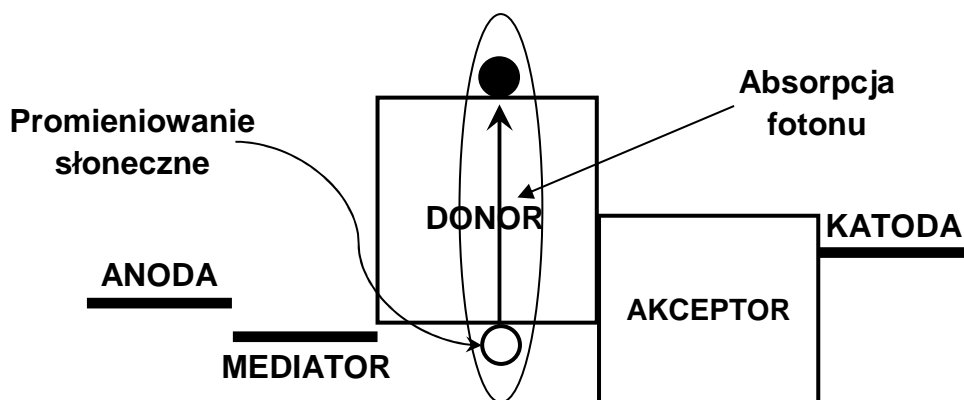
**Rys. 6.** Model położenia pasm energetycznych w objętościowym heterozłączeniu organicznym z charakterystycznymi przenikającymi się pasmami walencyjnymi i przewodnictwa materiału elektrono-donorowego i elektrono-akceptorowego.

W celu zintensyfikowania procesu transmisji nośników ładunku do odpowiednich elektrod, poziomy energetyczne elektrod muszą być dopasowane do odpowiednich poziomów energetycznych pasm tj. katoda, czyli elektroda elektrono-akceptorowa do poziomu LUMO elektrono-akceptora, zaś anoda, czyli elektroda dziuro-akceptorowa do poziomu HOMO elektrono-donora [26]. W samoistnych mieszaninach makromolekuł organicznych, tworzących dwuskładnikowe złącza przestrzenne, nie zachodzi proces zginania pasm energetycznych w pobliżu elektrod, gdyż nośniki ładunku są transportowane monomolekularnie przez materiały spowinowaczone i różnica potencjałów jonizacji elektrod nie jest jedynym czynnikiem wymuszającym proces dysocjacji jak to miało miejsce w układach jednowarstwowych [25].

Proces dysocjacji ekscytonów w strukturach typu BHJ jest spowodowany faktem istnienia różnic między wartościami potencjałów jonizacji i powinowactw elektronowych materiałów stanowiących granicę interfejsu D:A. Jeżeli wartość potencjału jonizacji stanu w paśmie LUMO elektrono-donora jest mniejsza niż wartość powinowactwa elektronowego elektrono-akceptora, powiększona o wartość elektrostatycznej energii wiązania, to - po absorpcji fotonu promieniowania elektromagnetycznego w złączeniu oraz dyfuzji elektronu - następuje efektywny transfer elektronu z poziomu LUMO elektrono-donora do poziomu LUMO elektrono-akceptora [27]. Objętościowe heterozłączenia typu 3D nie są obciążone klasycznymi ograniczeniami, charakterystycznymi dla struktur dwuwarstwowych. Długości średniej drogi dyfuzji ekscytonów w układach BHJ są

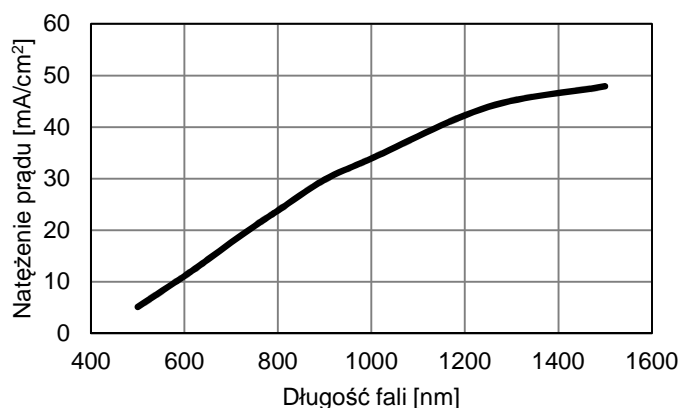
znaczne i większość ekscytonów osiągnie skok potencjału, zanim ulegnie procesowi rekombinacji bezpromienistej oraz pułapowania na centrach aktywnych [28].

Idea fotowoltaicznego złącza objętościowego z siecią wzajemnie przenikających się ścieżek perkolacji stanowi niekonwencjonalne i rewolucyjne podejście do zagadnienia zwiększenia powierzchni interfejsu D/A i średniej długości drogi dyfuzji. W konsekwencji takiego toku rozumowania dyspersja molekuł elektrono-donora i elektrono-akceptora zachodzi w granicach długości drogi dyfuzji. Takie podejście implikuje zwiększenie efektywnej powierzchni rozdziału ekscytonów na sposób objętościowy i możliwość osiągania przez nie centrów dysocjacji w skali czasowej, uniemożliwiającej ich rekombinację. W przypadku dwuwarstwowych struktur planarnych, każda elektroda była w kontakcie omowym tylko z materiałem, którego większościowe nośniki ładunku transportowała do obwodu obciążenia. W strukturach zdyspergowanych konieczne jest jednak wymuszenie separacji fazowej materiałów tworzących mieszaninę w fazie stałej oraz wykreowanie ścieżek przewodzenia, efektywnie separujących zdysocjowane nośniki ładunku i ostatecznie przetransportowanie ich odpowiednich elektrod [29]. Według kwantowo-mechanicznej teorii pasmowej ciała stałego, pierwszym etapem procesu fotogeneracji prądu elektrycznego w organicznych złączach BHJ, wytworzonych na granicy D:A jest absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez chromofor półprzewodnikowy [30]. Absorpcja polega na wzbudzeniu elektronu kwantem energii promieniowania elektromagnetycznego z najwyżej położonego i obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO) w paśmie walencyjnym elektrono-donora, charakteryzującego się niskim potencjałem jonizacji do najniżej położonego i nieobsadzonego orbitalu molekularnego (LUMO) w jego paśmie przewodnictwa [31] (Rys. 7.).



**Rys. 7.** Schematyczne przedstawienie procesu absorpcji kwantu energii promieniowania elektromagnetycznego z zaznaczoną parą związanych nośników (ekscytonów).

Bezwzględna różnica między wartością energii HOMO i LUMO fotoabsorbera, stanowi wartość jednego z najważniejszych parametrów, charakteryzujących półprzewodnikowe chromofory organiczne tj. szerokości molekularnego pasma energii zabronionych ( $E_g$ ) [32]. Wartość ta określa granicę zakresu absorpcji widmowej promieniowania elektromagnetycznego. Z komercyjnego punktu widzenia wartość ta - jeśli jest wyrażona w elektronowoltach - powinna być jak najmniejsza. Im mniejsza wartość  $E_g$ , tym bardziej długofalowe promieniowanie elektromagnetyczne jest absorbowane przez chromofor, powodując znaczny wzrost wartości fotoindukowanego przez złącze prądu [23] (**Rys. 8.**). Z drugiej jednak strony, zbyt mała wartość szerokości przerwy energii zabronionych danego materiału elektrono-donorowego powoduje, iż utrudnione staje się dopasowanie do niego odpowiedniego elektrono-akceptora. Ponadto, bardzo mała wartość szerokości  $E_g$  - mimo, iż jest ona odpowiedzialna za znaczne wartości generowanego prądu zwarcia  $I_{sc}$  - powoduje generację małej wartości napięcia otwartego obwodu  $V_{oc}$ . Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest konieczność uwzględnienia wszystkich czynników kształtujących teoretyczne wartości parametrów elektrycznych cienkich warstw fotowoltaicznych. Optymalizacja właściwości pasmowych mieszanin D:A jest zatem niezbędna w celu uzyskania satysfakcjonujących wartości  $I_{sc}$  oraz  $V_{oc}$ .



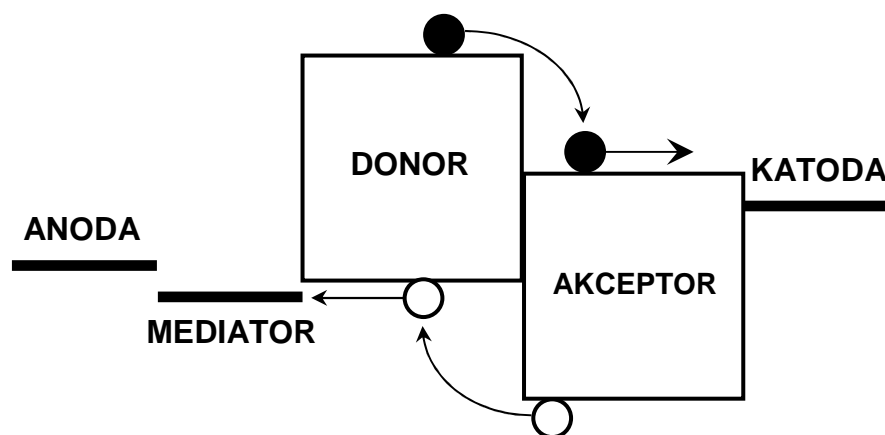
**Rys. 8.** Teoretyczny przebieg wartości natężenia fotogenerowanego przez organiczne ogniwo fotowoltaiczne typu BHJ prądu w funkcji zakresu spektralnego (nm), w którym zachodzi efektywna absorpcja promieniowania elektromagnetycznego (na podstawie danych z [23]).

Większość chromoforów z wiązaniami sprzężonymi charakteryzuje się wartościami  $E_g$  z zakresu 2,0-6,0 eV. Dla porównania krzem krystaliczny charakteryzuje się wartością  $E_g = 1,12$  eV. Proces absorpcji promieniowania elektromagnetycznego zachodzi z teoretyczną wydajnością o wartości ( $\eta_{abs}$ ), określającej stosunek między ilością fotonów

zaabsorbowanych przez chromofor i ilością fotonów padających w danych warunkach spektralnych. Ilościowo jest on charakteryzowany za pomocą współczynnika absorpcji ( $\alpha_{\text{abs}}$ ), opisującego względną dynamikę zmian wartości gęstości mocy promieniowania elektromagnetycznego przy przechodzeniu przez warstwę chromoforu. Istotną zaletą cienkich warstw chromoforów półprzewodnikowych jest wydajna absorpcja promieniowania elektromagnetycznego, osiągająca w pewnych zakresach spektralnych wartości współczynnika  $\alpha_{\text{abs}}$  rzędu  $16 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [33].

W odróżnieniu od nieorganicznych ogniw fotowoltaicznych, gdzie absorpcja fotonu powoduje generację pary swobodnych nośników ładunku: elektronu ( $e^-$ ) i dziury ( $h^+$ ) - o znikomej wartości energii wiązania ( $E_b$ ) rzędu 0,025 eV - w organicznych ogniwach fotowoltaicznych absorpcja fotonów prowadzi do powstania stanu ekscytonowego, charakteryzującego się energią wiązania w zakresie od 0,1 eV do 1,0 eV [33]. Jest to spowodowane niską wartością stałej dielektrycznej półprzewodników organicznych.

Wygenerowane ekscytony dyfundują następnie do obszarów, gdzie następuje proces ich dysocjacji tj. rozpadu na swobodne nośniki ładunku (**Rys. 9.**).



**Rys. 9.** Schemat dyfuzji i transferu nośników ładunku elektrycznego w kierunku elektrod zbierających fotogenerowane nośniki.

Proces dysocjacji ekscytonów charakteryzowany jest wydajnością dysocjacji ( $\eta_{\text{dys}}$ ), określającą stosunek zdysocjowanych ekscytonów do ilości ekscytonów powstałych w wyniku absorpcji promieniowania. Część ekscytonów nie osiąga centrów dysocjacji, głównie z powodu niskiej wartości ruchliwości nośników ładunku, niskiej wartości długości ich drogi dyfuzji ( $L_{\text{dyf}}$ ) i ulega bimolekularnej anihilacji tj. szkodliwemu procesowi rekombinacji nośników ładunku. Udowodniono, że średnia droga dyfuzji

eksycyonów w półprzewodnikach organicznych może osiągnąć 100 nm [10,34]. Ruchliwości ujemnych nośników ładunku elektrycznego są w materiałach organicznych niższe ( $\mu_e \approx 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [35] niż w przypadku nieorganicznych materiałów krystalicznych ( $\mu_e \approx 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [36].

Ostatnim etapem w procesie generacji nośników ładunku w złączu BHJ jest transport zdysocjowanych tj. rozseparowanych i niezwiązanych siłami Coulomba nośników ładunku elektrycznego, do odpowiednich elektrod zbierających: elektronów do katody czyli elektrody, charakteryzującej się niską wartością pracy wyjścia ( $W_{\text{out}}$ ), umożliwiającej efektywne zbieranie ujemnych nośników ładunku (np. Al, Mg, Ca), zaś dziur do anody czyli elektrody, umożliwiającej zbieranie dodatnich nośników ładunku (tlenek indowocynowy, ITO). Proces transportu swobodnych nośników ładunku elektrycznego z materiału organicznego do elektrod, charakteryzowany jest wydajnością transmisji nośników ( $\eta_{\text{tr}}$ ).

Wydajność procesu konwersji mocy strumienia fotonów promieniowania elektromagnetycznego na natężenie stałego prądu elektrycznego ( $\eta_{\text{I}}$ ) zależy od efektywności multiplikatywnej tj.  $\eta_{\text{I}} = \eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{dys}} \cdot \eta_{\text{el}}$ . Obok właściwości fotoabsorpcyjnych związków oraz ruchliwości fotogenerowanych nośników ładunku elektrycznego, istotne jest zagadnienie adhezji (przylegania) elektrod do materiałów fotoabsorpcyjnych. Ma to istotne znaczenie z uwagi na fakt, iż tylko nośniki ładunku elektrycznego transferowane przez omowy, czyli nieprostujący interfejs: materiał organiczny|elektroda, stanowią wkład do wartości użytecznego natężenia prądu elektrycznego, generowanego przez złącze [37].

#### 4. OGÓLNA TEORIA KONSTRUKCYJNA ZŁĄCZ TYPU BHJ

Konstruowanie organicznych mieszanin typu D:A do zastosowań fotowoltaicznych rządzi się pewnymi niepodważalnymi zasadami. Procedura konstrukcyjna w literaturze przedmiotu wymaga spełnienia tzw. kryteriów dopasowania.

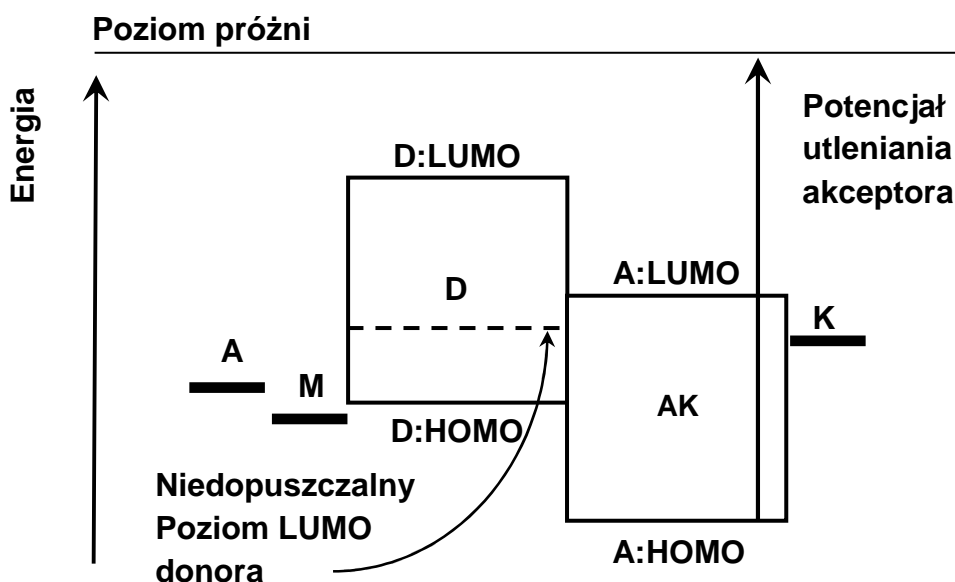
**Po pierwsze**, materiały z których planowane jest stworzenie mieszaniny powinny charakteryzować się długofalową granicą absorpcji i najkorzystniej posiadać maksymalną wartość współczynnika absorpcji w zakresie promieniowania podczerwonego (NIR) z uwagi na fakt, iż natężenie strumienia fotonów w tym zakresie widma słonecznego jest największe. Warunek ten jest o tyle istotny, iż materiał organiczny absorbujący najefektywniej promieniowanie podczerwone symuluje krzemowe ogniwa fotowoltaiczne, posiadające maksimum absorpcji przy długości fali 950 nm [38]. Obecnie wiele ośrodków naukowych na świecie podejmuje liczne starania, mające na celu syntezę nowych organicznych materiałów do zastosowań fotowoltaicznych, w tym kopolimerów  $\pi$ -skoniugowanych, posiadających szeroki zakres absorpcji w zakresie od widzialnej części widma do podczerwieni, co zapewnia dopasowanie charakterystyki absorpcyjnej związku do charakterystyki emisyjnej promieniowania słonecznego [39-40]. Zaletą tak zsyntezowanego materiału są znaczne wartości napięcia otwartego obwodu ( $V_{oc}$ ) i prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ) warstwy osadzonej z roztworu tego materiału. Konsekwencją długofalowej granicy absorpcji materiału jest korzystnie nieznaczna wartość szerokości pasma energii zabronionych ( $E_g$ ), będącej różnicą pomiędzy wartością energii najwyżej obsadzonego poziomu molekularnego w paśmie walencyjnym ( $E_{HOMO}$ ) i wartością energii najniżej położonego i nieobsadzonego poziomu molekularnego w paśmie przewodnictwa ( $E_{LUMO}$ ), co przedstawia następujący wzór, zaadaptowany dla materiału elektrono-donorowego [41]:

$$E_g = |E_{D:HOMO} - E_{D:LUMO}| \quad (1)$$

**Po drugie**, położenie orbitali molekularnych HOMO i LUMO związków jest zdeterminowane przez rodzaj zastosowanych elektrod. Struktura konstruowanego złącza jest uzależniona od potencjału jonizacji anody (ITO) oraz pracy wyjścia katody aluminiowej. Teoria konstrukcji dwuskładnikowych złącz BHJ zakłada dopasowanie energetyczne poziomu HOMO materiału, będącego donorem elektronów do potencjału jonizacji anody ITO. Z drugiej strony położenie poziomu LUMO materiału będącego biorcą elektronów musi być dopasowane do pracy wyjścia katody aluminiowej [42].

**Po trzecie**, położenie poziomu LUMO elektrono-donora, względem jego poziomu HOMO wyznacza intensywność procesu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Jeżeli poziom HOMO donora jest dopasowany do potencjału anody, wówczas im bliżej poziomu próżni zlokalizowany jest jego poziom LUMO, tym trudniej wygenerować ekscyton. Wysoko położony poziom LUMO donora generuje znaczną wartość szerokości pasma energii zabronionych, w związku z tym fotony z węższego zakresu widmowego padającego promieniowania bierze udział w generacji związanych par elektron-dziura [43].

**Po czwarte**, za nisko zlokalizowany poziom LUMO elektrono-donora, względem poziomu LUMO elektrono-akceptora powoduje, iż w złączu nie jest wygenerowany wystarczający potencjał dyfuzyjny, wymuszający rozdział związanych par elektron-dziura. Ponieważ energia poziomu LUMO materiału elektrono-akceptora jest „spowinowacona” z pracą wyjścia katody, zatem pojawia się poważne ograniczenie natury konstrukcyjnej. Polega ono na tym, iż poziom LUMO elektrono-donora z jednej strony powinien być położony możliwie blisko poziomu HOMO elektrono-donora, zaś z drugiej strony możliwie blisko poziomu energetycznego próżni, tj. 0 eV. Położenie poziomu LUMO materiału elektrono-donorowego poniżej niż położenia poziomu LUMO materiału przewodzącego dziury przewodnictwa spowoduje brak potencjału dyfuzyjnego (**Rys. 10.**).



**Rys. 10.** Położenie pasm energetycznych w złączu o charakterze objętościowym, skonstruowanym zgodnie z kryteriami dopasowania z zaznaczonym niedopuszczalnym położeniem LUMO donora.



**Po piąte**, „niskie” położenie poziomu HOMO materiału elektrono-akceptorowego spełnia tę samą rolę co „wysokie” położenie poziomu LUMO materiału transportującego dziury. Ponieważ pod wpływem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego następuje generacja ekscytonu, zatem konieczne jest stworzenie tzw. złącza „symetrycznego pionowo”. Wynika to z faktu konieczności wygenerowania wewnętrznego potencjału, rozdzielającego związane pary. Ponieważ skok potencjału pomiędzy energią poziomów LUMO elektrono-donora i LUMO elektrono-akceptora wymusza dryf elektronowy w stronę katody, zatem równocześnie wymuszony powinien być dryf dziur w kierunku anody. Potencjał, wygenerowany w wyniku różnicy wartości prac wyjścia anody i katody jest dalece niewystarczający do separacji ekscytonów. Nisko leżący poziom HOMO elektrono-akceptora jest zatem czynnikiem sprzyjającym transportowi dziur w kierunku anody [44].

**Po szóste**, zastosowane materiały powinny charakteryzować się możliwie największą wartością ruchliwości nośników ładunku tj. elektronów lub dziur. W strukturach objętościowych zbudowanych w szczególności z polimerów półprzewodnikowych i pochodnych fenylovo-fullerenowych estrów metylowych kwasu masłowego, polimery pełnią rolę mediatora dziur przewodnictwa, zaś fullereny rolę mediatora elektronów przewodnictwa. Ogólna zasada mówi jednak, iż nie jest konieczne charakteryzowanie materiałów pod względem charakteru przewodnictwa w celu stworzenia złącza, gdyż każdy elektrono-donor może być elektrono-akceptorem w układzie z jeszcze silniejszym elektrono-donorem. Tak sformułowana zasada niekoniecznie jest prawdziwa, gdy odniesiemy ją do elektrono-akceptora. Nie każdy elektrono-akceptor może być elektrono-donorem dla silniejszego elektrono-akceptora, gdyż dwa materiały silnie elektroujemne zastosowane w złączu spowodują niedobór elektronów przewodnictwa. Fakt ten wiąże się bezpośrednio z położeniem orbitali molekularnych. Nisko zlokalizowany poziom HOMO materiału implikuje znaczne wartości potencjałów utleniania ( $E_{ox}$ ). Im większa wartość potencjału utleniania materiału, tym niżej osadzony jest jego poziom HOMO. Jest to jedna z najbardziej fundamentalnych zależności wykorzystanych w niniejszej pracy. Proces utleniania - punktu widzenia fotowoltaiki - w złączu BHJ jest procesem związanym z fotowzbudaniem elektrono-donora i dyfuzją swobodnego elektronu w kierunku katody. Utlenieniu w złączu D:A ulega materiał donora elektronów. Nieobciążone zewnętrzną rezystancją złącze D:A, generuje pod wpływem absorpcji promieniowania napięcie otwartego obwodu ( $V_{oc}$ ). Jest to stan, w którym materiał elektrono-donora jest teoretycznie



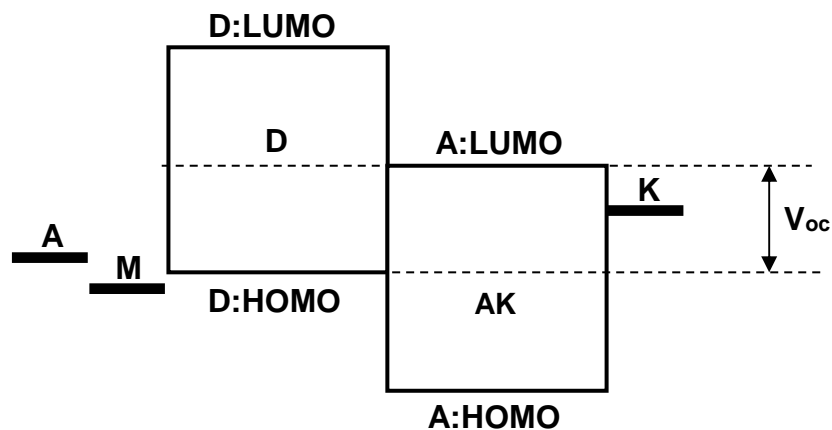
całkowicie utleniony. Zwiększanie wartości potencjału utleniania materiału powoduje, że położenie jego poziomu HOMO dąży do minus nieskończoności (jest położony coraz niżej). Im niżej położony jest poziom HOMO materiału tym szerszy zakres promieniowania elektromagnetycznego jest niezbędny do zainicjowania procesu absorpcji, tj. do przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego elektrono-donora do jego pasma przewodnictwa.

**Po siódme**, wspomniana zasada wzajemności między elektrono-donorem i elektrono-akceptorem implikuje ważny skutek. Stosowane powszechnie w roli elektrono-akceptorów w złączach BHJ rozpuszczalne fullereny, charakteryzują się znakomitą wartością ruchliwości dziur przewodnictwa. Ich największą wadą jest jednak znikomy wkład w generację fotoindukowanego prądu elektrycznego. Fullereny bowiem nie są materiałami posiadającymi dobre własności fotoabsorpcyjne, a w układach polimer:fulleren pełnią one tylko rolę transporterów ładunków dodatnich. Z tego względu posiadają nisko położony poziom HOMO, przez co ich potencjał utleniający jest znaczny. Skutkiem tak rozumianej zasady wzajemności między donorem i akceptorem jest następująca zasada: materiały organiczne o nisko zlokalizowanych poziomach HOMO są półprzewodnikami o dziurowym charakterze przewodnictwa (typ *p*), zaś materiały o wyżej zlokalizowanych poziomach HOMO to półprzewodniki przewodzące elektronowo (typ *n*).

**Po ósme**, każdy półprzewodnikowy materiał organiczny może funkcjonować zarówno jako elektrono-donor jak i elektrono-akceptor. Charakter jego przewodnictwa można jednak ustalić tylko względem innego półprzewodnika zachowując nienaruszalne zasady dopasowania energetycznego materiałów względem elektrod. W ten sposób materiał o niskim HOMO nie może być zastosowany jako elektrono-donor, zaś jako elektrono-akceptor może być on zastosowany tylko wówczas, gdy posiada nisko zlokalizowany poziom LUMO, dopasowany do pracy wyjścia katody.

**Po dziewiąte**, wzajemne położenie poziomów HOMO elektrono-donora i LUMO elektrono-akceptora, tj. bezwzględna wartość energii między energią  $E_{D:HOMO}$  i  $E_{A:LUMO}$  determinuje wg. teorii dopasowania pasmowego maksymalną wartość napięcia otwartego obwodu cienkiej warstwy, osadzonej z mieszaniny D:A [44] (**Rys. 11.**):

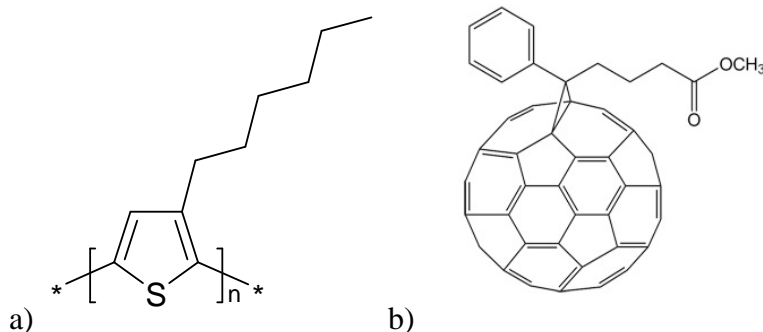
$$V_{oc} = \frac{1}{e} [E_{D:HOMO} - E_{A:LUMO}] - 0,3 \text{ V} \quad (2)$$



**Rys. 11.** Ilustracja graficzna genezy napięcia otwartego obwodu ( $V_{oc}$ ) w złączach typu BHJ.

**Po dziesiąte**, kryteria konstrukcyjne złącz BHJ wymuszają dobrą rozpuszczalność organicznych półprzewodników w rozpuszczalnikach organicznych. Idealnym - choć na chwilę obecną nierealnym - rozwiązaniem byłaby możliwość rozpuszczania ich w wodzie. Im lepiej dany półprzewodnik organiczny rozpuszcza się w rozpuszczalnikach, tym większe prawdopodobieństwo otrzymania w fazie stałej warstw posiadających strukturę amorficzną z ukształtowanymi ścieżkami perkolacji. W odróżnieniu od krzemowych krystalicznych ogniw fotowoltaicznych - krystaliczność objętościowej struktury BHJ w fazie stałej jest szkodliwa, gdyż nie wykazuje tendencji do formowania ścieżek perkolacji.

**Po jedenaste**, wszystkie przedstawione powyżej kryteria są spełnione w przypadku najpoprawniej skonstruowanego energetycznie złącza ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. Złącze to składa się z mieszaniny polimeru półprzewodnikowego Poli(3-heksylo-tiofenu) (P3HT), pełniącego rolę elektrono-donorowego chromoforu oraz fenylovo-fullerenowego estru metyloвого kwasu masłowego (PC<sub>61</sub>BM) [45-46] (**Rys. 12.**).



**Rys. 12.** Struktura chemiczna: a) polimeru półprzewodnikowego P3HT, b) rozpuszczalnej pochodnej fullereny C<sub>61</sub> (opracowano na podstawie [42]).

Złącze to jest zoptymalizowane pod względem energetycznym. Położenie poziomu HOMO elektrono-donorowego polimeru typu D jest dopasowane do potencjału jonizacji anody ITO, zaś poziom LUMO materiału PC<sub>61</sub>BM do pracy wyjścia elektrody aluminiowej. Poziom LUMO polimeru jest zlokalizowany na tyle wysoko, by zapewnić potencjał rozdzielania ekscytonów i na tyle nisko, by zapewnić szeroki zakres absorpcji padającego promieniowania. Poziom HOMO elektrono-akceptora osadzony jest z kolei na tyle nisko, by uniemożliwić fotoutlenianie materiału PC<sub>61</sub>BM. Nisko położony poziom HOMO akceptora oraz znaczna różnica między położeniem poziomów LUMO obu związków zapewnia efektywny proces dyfuzji fotoindukowanych nośników ładunku w kierunku odpowiednich elektrod [47]. Struktura ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>:BM|Al została w niniejszej pracy przeniesiona do nowo zaprojektowanych układów złączowych. Wzorcem do replikacji były położenia poziomów molekularnych związków (HOMO, LUMO). P3HT jako donor elektronów posiada energię orbitali HOMO/LUMO o wartości: -4,76 eV/-2,74 eV. Energia poziomów HOMO/LUMO dla PC<sub>61</sub>BM to odpowiednio -5,93 eV/-3,91 eV [48].

## 5. TEZY, CEL I ZAŁOŻENIA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

W wyniku przeprowadzonej analizy dotychczasowego stanu wiedzy w obszarze wzajemnych współzależności fizycznych, istniejących w objętościowych ogniwach fotowoltaicznych, zbudowanych z półprzewodników organicznych i wytworzonych metodą powlekania obrotowego, zwrócono uwagę na fakt braku zależności ilościowych określających wpływ, jaki wywierają właściwości fizyczne mieszanin donorowo-akceptorowych (D:A) na parametry elektryczne cienkich warstw, otrzymanych poprzez osadzenie mieszanin na podkłady ITO, w wyniku procesu powlekania obrotowego. W związku z powyższym, wysunięto następujące tezy, sformułowane w oparciu o teorię pasmową :

1. Położenie pasm energetycznych HOMO i LUMO materiału elektrono-donorowego i elektrono-akceptorowego wpływa na wartość napięcia, generowanego przez złącze.
2. Elektrochemiczny potencjał utleniania organicznych półprzewodników wpływa na wartość fotogenerowanego napięcia otwartego obwodu cienkich warstw.
3. Maksymalne wartości absorpcji widmowej roztworów materiału elektrodonorowego i elektrono-akceptorowego są przenoszone na charakterystyki absorpcyjne mieszanin, wytworzonych na bazie tych materiałów.
4. Replikacja struktury energetycznej złącza na bazie P3HT:PC<sub>61</sub>BM zapewnia nowym strukturom złączowym wydajność energetyczną.

Celem pracy doktorskiej jest sformułowanie jednoznacznych zależności między parametrami mieszaniny D:A a parametrami cienkich warstw fotowoltaicznych. Cel zostanie osiągnięty na poziomie makroskopowym bez wnikania w strukturę morfologiczną otrzymanych warstw. Wytworzone i opisane w niniejszej pracy warstwy są z założenia amorficzne w swojej strukturze. Założenie to opiera się na wybranym sposobie osadzania warstw z gorących mieszanin, który zapewnia właściwą penetrację molekuł materiału typu D w materiale typu A.

## 6. METODYKA POMIARÓW

Wyselekcjonowano zestaw 10 organicznych materiałów półprzewodnikowych, rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych (również w podwyższonej temperaturze rozpuszczalnika). Przeprowadzono pomiary woltametrii cyklicznej (CV) w układzie trójelektrodowym, gdzie rolę elektrody pracującej i przeciw elektrody pełniła platyna, zaś elektroda odniesienia wykonana była z platynowej blaszki. Próbki polaryzowano z szybkością 50 mV/s za pomocą potencjostatu-galwanostatu PGStat10 (Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska) oraz Gamry Reference600 (Laboratorium Fotofizyki Materiałów Organicznych, Wydział Fizyki, Państwowy Uniwersytet im. Łomonosowa, Moskwa). Pomiary elektrochemiczne wszystkich związków zostały przeprowadzone w jednolitych warunkach. Materiały zostały rozpuszczone w acetonitrylu ( $10^{-3}$  M). Elektrolitem pomocniczym był 0,1 M TEABF<sub>4</sub> w acetonitrylu. Próbki polaryzowano w zakresie potencjałów od -2.0 V do 2.0 V. Na podstawie krzywych CV wyznaczono potencjały utleniania związków. Na ich podstawie wyznaczono położenie poziomów HOMO w oparciu o wzór empiryczny. Mieszaniny półprzewodnikowe zostały utworzone w oparciu o kryterium dopasowania energetycznego oraz kryterium rozpuszczalności we wspólnym rozpuszczalniku. Ciepłe roztwory mieszanin D:A zostały zbadane pod kątem lokalizacji maksimum absorpcji widmowej w zakresie UV-NIR za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 19 w Instytucie Fotowoltaiki Krzemowej w Helmholtz Zentrum Berlin GmbH.

Cienkie warstwy zostały osadzone na podkładach kwarcowych o wymiarach 20 mm × 20 mm z naparowaną nań uprzednio warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO) o rezystancji powierzchniowej mniejszej od 10 Ω/sq, za pomocą powlekania obrotowego WS-650-23NPP firmy Laurell z prędkością kątową 700 obr./min. Podkłady ITO zostały zakupione w AWAT Sp. z o.o. Katody aluminiowe zostały naparowane epitaksjalnie za pomocą selektywnej maski miedzianej w napyłarce próżniowej TESLA UZ-800. Charakterystyki odpowiedzi prądowo-napięciowej wytworzonych organicznych warstw fotowoltaicznych zostały zebrane za pomocą układu elektronicznego do charakteryzacji warstw półprzewodnikowych KEITHLEY 4200-SCS, metodą zmiennej rezystancji obciążenia w standardowych warunkach testowania.

## 7. PRZEBIEG BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

Badania eksperymentalne zostały zrealizowane poprzez proces wytworzenia objętościowego, zdyspergowanego ogniwa fotowoltaicznego w postaci cienkiej warstwy fotowoltaicznej i jej charakteryzacji elektrycznej. Wzorcem strukturalnym była struktura na bazie polimeru z wiązaniami skoniugowanymi: Poli(3-heksylofenu) o elektronorowym (typ *p*) charakterze półprzewodnictwa i fenylovo-fullerenowego (C<sub>61</sub>) estru metylowego kwasu masłowego (PC<sub>61</sub>BM), rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych i charakteryzującego się wysokim powinowactwem elektronowym. Proces wytwarzania i charakteryzacji złącz został opisany w pracy [49] i jej odnośnikach literaturowych. Przedstawiona procedura wytwarzania złącza dotyczy struktury: ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al.

**Proces przygotowania roztworów molekularnych.** Pierwszym krokiem w procesie wytwarzania mieszaniny jest przygotowanie roztworów elektro-donorowych polimerów i elektrono-akceptorowych fullerenów. W tym celu przygotowano niezbędne ilości pustych pojemników szklanych o pojemności 2 ml z izolatorami i nakrętkami oraz niezbędne ilości związków chemicznych przedstawionych powyżej. Wszystkie związki chemiczne używane w technologii chemicznej fotowoltaiki organicznej należy przechowywać w lodówce w temperaturze nie wyższej niż 7°C. W celu ustalenia masy związków organicznych należy najpierw dokonać zważenia pustej butelki bez nakrętki, następnie wytarować wagę i za pomocą szpadelka laboratoryjnego umieścić odpowiednią ilość obu związków w buteleczce po czym zważyć ponownie same związki. Należy pamiętać o każdorazowym dokładnym oczyszczeniu końcówki szpadelka przed każdą czynnością umieszczenia związków w buteleczce. W przypadku wystąpienia efektu elektrostatycznego na plastikowej butelce z P3HT przy nabieraniu związku, należy dokonać odprowadzenia elektrostatycznych ładunków jednoimiennych dotknięciem szpadelkiem drugiej ręki. P3HT i inne półprzewodniki organiczne są związkami kosztownymi, dlatego nieumiejętne dozowanie tego związku naraża uczelnię na znaczne straty. Sprawdzonej praktyką laboratoryjną, stosowaną po umieszczeniu we wspólnej buteleczce wybranych związków bazowych jest staranne opisanie zawartości każdej butelki cienkim markerem permanentnym lub naklejką. Informacja na butelce powinna zawierać:

- a) nazwę obu składników mieszaniny molekularnej (tu: P3HT:PCBM);

- b) wzajemne zależności masowe czyli stosunek masowy jednego składnika względem drugiego (tu: 20 mg + 20 mg tj. stosunek 1:1);
- c) nazwę rozpuszczalnika (tu: dichlorobenzen, DCB);
- d) koncentrację i objętość roztworu rozpuszczalnika według publikacji lub zamierzeń badawczych (20 ml);
- e) datę sporządzenia mieszaniny (np. 14.05.2014r.);
- f) kolejny numer próbki (np. 138).

Po zakończonym procesie dozowania związków bazowych konieczne jest przygotowanie rozpuszczalnika. Na podstawie wybranej publikacji, należy odmierzyć za pomocą pipety elektronicznej odpowiednią objętość chlorobenzenu tj. 20 ml i zaaplikować ją do butelki ze stałą mieszaniną dwu związków bazowych tj. P3HT i PCBM. Ponieważ proces nanoszenia organicznych warstw fotowoltaicznych wymaga kontroli morfologii na poziomie molekularnym, konieczne jest dokładne wymieszanie związków bazowych z rozpuszczalnikiem. Po zaaplikowaniu odpowiedniej ilości rozpuszczalnika należy w butelce zainstalować odpowiednie mieszadło magnetyczne. Butelkę z rozpuszczonymi w rozpuszczalniku związkami bazowymi i mieszadłem magnetycznym zakręcamy i w celu uniknięcia wpływu tlenu i wilgoci oraz owijamy szczelnie folią parafinową. Butelkę ustawiamy na zainstalowanym wewnątrz komory rękawicowej urządzeniu mieszającym tj. płycie metalowej z wirującym pod spodem polem magnetycznym i przeprowadzamy proces mieszania roztworu ze związkami bazowymi w temperaturze 75°C z prędkością obrotową 4 przez nie mniej niż 12 godzin.

**Proces czyszczenia podłoża z elektrodą ITO.** Po zakończonym procesie przygotowania roztworów, w trakcie ich mieszania przez pół doby, należy rozpocząć proces czyszczenia podłoża kwarcowego z warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO). Podłoża takie są dostępne komercyjnie i w tym konkretnym przypadku mają wymiary 20 mm × 20 mm × 1,1 mm. Warstwę ITO na podkładach kwarcowych zostały powleczone w architekturze horyzontalnej, wycelowanej w osi około 70% jednej z powierzchni substratu kwarcowego. Dłońmi przyodzianymi w czyste rękawiczki laboratoryjne, należy dobrać podkłady z pojemnika przechowującego i przy zachowaniu ostrożności, wypłukać je z dwóch stron pieczołowicie silnym strumieniem wody destylowanej. Należy następnie dokonać rozpoznania strony podkładu na którą została naniesiona warstwa ITO. W naczyniu zawierającym roztwór substancji powierzchniowo czynnych takich jak

proszek do prania, należy zainstalować horyzontalnie 1 lub 2 podkład/y ITO, rozdzielone pałeczką szklaną tak, aby warstwa ITO nie kontaktowała się ze szkłem naczynia i pałeczki. Średnica naczynia powinna być nieznacznie większa od długości boku podkładu ITO. Należy zwrócić szczególną uwagę no to, aby cała powierzchnia podkładu była równomiernie zainstalowana w roztworze surfaktantu. Naczynie z podkładem należy następnie zasklepić pokrywką, umieścić w myjce ultradźwiękowej i przeprowadzić proces mycia ultradźwiękowego przez 10 minut w temperaturze czynnika łaźni tj. 70°C.

Po zakończonym procesie mycia ultradźwiękowego należy dobrać podłoże/a za pomocą pęsety i wypłukać je silnym strumieniem wody destylowanej. Po zakończonym procesie mycia strumieniem wody destylowanej należy powtórzyć proces mycia ultradźwiękowego przez 10 minut w temperaturze 70°C, zastępując roztwór substancji powierzchniowo czynnej, czystym izopropanolem (propan-2-ol). Po zakończonym procesie mycia ultradźwiękowego w izopropanolu przeprowadzamy proces mycia podłoża sodą oczyszczoną. Umieszczamy następnie podłoża w naczynkach z wodą destylowaną i przeprowadzamy ostatni proces mycia ultradźwiękowego w czasie 10 minut w temperaturze 70°C. Po ostatnim procesie mycia ultradźwiękowego następuje ponownie mycie sodą oczyszczoną, płukanie wodą destylowaną i suszenie suszarką strumieniową STEINEL HL 2010e. Przygotowanie podkładów kończy się wraz z ich umieszczeniem pod lampą emitującą promieniowanie UV na okres 15 minut.

**Proces nanoszenia organicznych warstw półprzewodnikowych.** Po etapie przygotowania tj. wymieszania roztworów molekularnych oraz czyszczenia podkładów z ITO następuje etap naniesienia warstw. W tym celu na warstwę ITO należy nanieść warstwę poli(3,4-etylenodioksy-tiofenu) (PEDOT), domieszkowanego polistyrenem kwasu sulfonowego, PSS, zmniejszając potencjał jonizacji tj. zwiększając powinowactwo elektronowe anody. Jest to rozwiązanie stosowane standardowo. Warstwę PEDOT:PSS nanosi się z roztworu na warstwę ITO za pomocą standardowej strzykawki o pojemności 2 ml zaopatrzonej w filtr Phenex o średnicy poru nie większej od 0,2 μm. Do strzykawki bez filtra nabieramy 2 ml roztworu PEDOT:PSS po czym nakładamy odpowiedni filtr. Przygotowany wcześniej podkład szklany z ITO lokalizujemy na generatorze próżni powlekacza obrotowego, zainstalowanego w dygestorium. Dokonujemy równomiernego powleczenia roztworu PEDOT:PSS na całej powierzchni strony na której osadzona została warstwa ITO. W tym celu наносimy ze strzykawki zaopatrzonej w filtr 5-6 kropel (250-

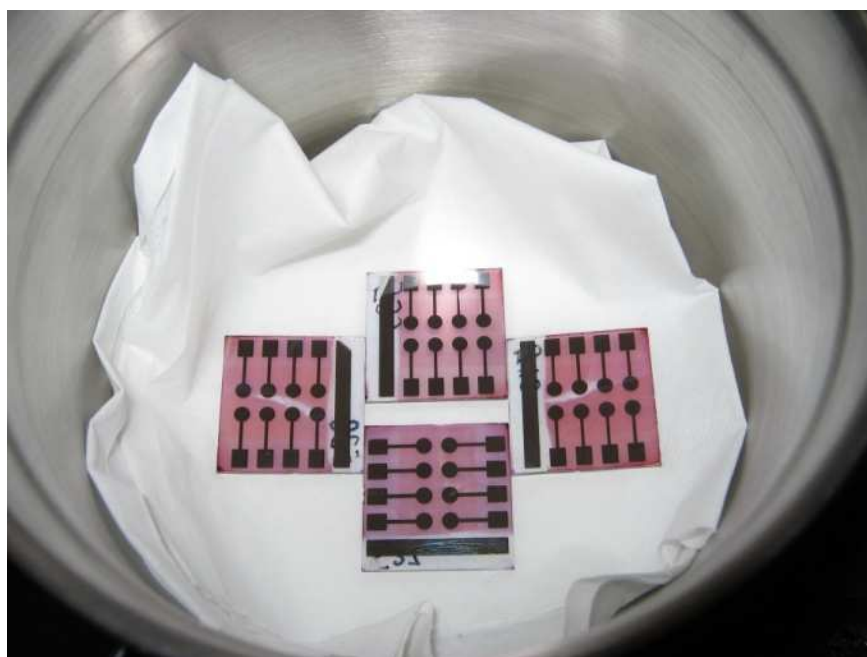


300  $\mu$ l) roztworu PEDOT:PSS na całą powierzchnię substratu. Gdy cała powierzchnia jest już zajęta roztworem dokonujemy nastawy parametrów powlekania obrotowego WS-650 firmy Laurel. Wirowanie roztworu PEDOT:PSS i powlekanie cienkiej warstwy tego związku winno być prowadzone z prędkością obrotową 3000 obr./min przez 120 sekund w dygestorium zaopatrzone w system odprowadzania oparów. Po zaaplikowaniu nastawy włączamy powlekaniec obrotowy. Po zakończeniu powlekania warstwy PEDOT:PSS konieczne jest wyżarzenie (*ang.* annealing) otrzymanej warstwy w celu odparowania pozostałości rozpuszczalnika. W tym celu umieszczamy podkład na rozgrzanej do temperatury 140°C płycie grzejnej mieszadła magnetycznego i wyżarzamy przez 15 minut. Po zakończonym procesie nanosimy za pomocą pipety na podkład ITO równomiernie roztwór polimeru półprzewodnikowego i wirujemy pod dygestorium przez 120 sekund z prędkością obrotową 1000 obr./min. Proces nanoszenia warstw kończy się zawsze usunięciem z 20% powierzchni podkładu warstwy PEDOT:PSS:P3HT:PCBM za pomocą wacika nasączonego toluenem. Usunięciu ulega obszar zlokalizowany prostopadle do paska ITO. Procedurę tę przeprowadza się w celu naniesienia metalicznej elektrody.

**Proces nanoszenia elektrody metalicznej.** W całej procedurze wytwarzania ogniw fotowoltaicznych na bazie supramolekularnych związków organicznych, proces nanoszenia elektrod metalicznych jest najbardziej energochłonny i wymaga najbardziej zaawansowanej aparatury. Nanoszenie metalicznych elektrod jest realizowane w układzie napyłarki Maxtek, gdzie glin jest doprowadzany do stanu gazowego i osadzany selektywnie za pomocą metalowej matrycy na nałożonych uprzednio warstwach fotowoltaicznych. W celu naniesienia 100 nm warstwy Ca/Al należy poddać procesowy gazowania 25-30 mg Ca/Al. Proces napyłania rozpoczyna się od wyselekcjonowania wspomnianej masy Ca/Al. Ponieważ proces napyłania prowadzony jest w wysokiej próżni zatem konieczne jest staranne wyczyszczenie komory napyłania. Czyszczenia komory dokonuje się odkurzaczem przenośnym. Medium grzejącym jest pasek wolframu. Jeżeli uległ on zniszczeniu np. pęknięciu to należy wymienić go na nowy i wyżarzyć prądem 42 A pod ciśnieniem nie większym niż  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Aby uniemożliwić osadzanie się CaAl na górnej wewnętrznej ściance kołpaka, tuż nad metalową matrycą umieszcza się szkło kwarcowe (**Rys. 13.**). Napylenie katody metalowej kończy proces wytwarzania organicznej baterii słonecznej (**Rys. 14.**).



**Rys. 13.** Komora ewaporacyjna napyłarki próżniowej z widoczną maską selektywną do osadzania katody z fazy gazowej na podkładach z ITO.



**Rys. 14.** Przygotowane ogniwa fotowoltaiczne zrealizowane w ramach przygotowań do pomiarów elektrycznych.

## 8. WŁAŚCIWOŚCI ZASTOSOWANYCH MATERIAŁÓW

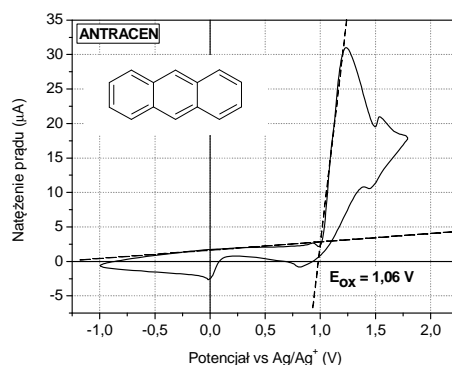
Najbardziej charakterystyczną cechą półprzewodników organicznych jest fakt występowania w ich strukturze elektronowej zdelokalizowanych elektronów w łańcuchach i pierścieniach organicznych. Proces absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-Vis i przewodzenia fotoindukowanych nośników ładunku przez półprzewodniki organiczne wynika z hybrydyzacji  $sp^2$  atomów węgla, tworzących strukturę związków. Elektrony orbitalu  $p_z$  hybrydyzowanych atomów węgla formują wiązanie  $\pi$  z elektronami orbitalu  $p_z$  sąsiednich atomów węgla, co prowadzi do procesu tworzenia alternatywnych wiązań pojedynczych i podwójnych o różnych długościach w łańcuchu lub pierścieniu, zwanego dimeryzacją lub zniekształceniem Peierlsa. Skutkiem dimeryzacji jest zjawisko sprzężenia elektronowego  $\pi-\pi^*$  i delokalizacja elektronów  $\pi$ , powodująca możliwość silnej polaryzacji materiału półprzewodnikowego pod wpływem wewnętrznego pola elektrycznego.

Stosowane do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych makromolekularne syntetyczne absorbery, charakteryzujące się płaskim systemem zdelokalizowanych elektronów, efektywnie absorbują promieniowanie elektromagnetyczne i przewodzą nośniki ładunku. Półprzewodniki te w stanie samoistnym charakteryzują się dwoma stanami podstawowymi tj. aromatycznym i chinonowym. Z punktu widzenia możliwości stosowania tych materiałów jako absorberów promieniowania w wydajnych organicznych ogniwach fotowoltaicznych, najważniejszym czynnikiem jest wzrost chinonowej struktury pierścienia, czyli wytworzenia się dłuższych wiązań pojedynczych i krótszych wiązań podwójnych. Jak udowodniono w [21] indukuje to proces zmniejszania się wartości międzypasmowej szerokości energii zabronionych ( $E_g$ ) i w konsekwencji przesuwania widma absorpcji w kierunku promieniowania długofalowego.

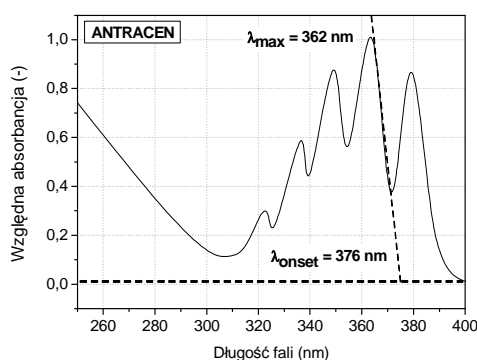
W celu wyznaczenia zależności między właściwościami roztworów donorowo-akceptorowych i parametrami elektrycznymi cienkich warstw, osadzonych przez rozwirowanie mieszanin, wyselekcjonowano zestaw 10 związków organicznych, stosowanych do budowy organicznych baterii słonecznych. Za ich zastosowaniem przemawiał fakt ich znakomitych właściwości fotowoltaicznych, potwierdzonych. Wszystkie związki zostały zakupione w Sigma-Aldrich.

## 8.1. ANTRACEN (ANT)

Pierwszym zastosowanym związkiem chemicznym był **antracen**, należący do grupy policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PWA). Zbudowany z trzech skondensowanych liniowo cząsteczek benzenu, antracen jest bogaty w elektrony zdelokalizowane. Przeprowadzone na podstawie zebranych przez autora krzywych CV związków obliczenia wykazały położenie jego orbitali molekularnych na  $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}} = -5,46 \text{ eV}/-2,17 \text{ eV}$  (**Rys. 15.**). Wartość szerokości jego przerwy energetycznej wynosi zatem 3,29 eV. Przeprowadzone pomiary spektrofotometryczne wykazały, iż maksimum absorpcji widmowej antracenu przypada na długość fali 362 nm, co czyni go absorberem fioletowego zakresu widma emisyjnego promieniowania słonecznego (**Rys. 16.**). Antracen jest rozpuszczalny w podwyższonej temperaturze m.in. w n-metylo-2-pirolidonie, etanolu i cyklohexanie. Ze względu na właściwości jest on chętnie stosowany w elektronice organicznej [50-51].



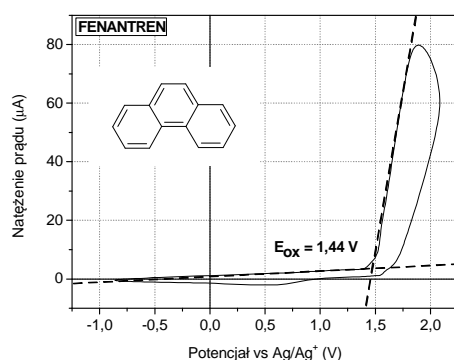
**Rys. 15.** Charakterystyka cyklowoltametryczna antracenu. Potencjał utleniania wyznacza punkt przecięcia dwóch stycznych do krzywej.



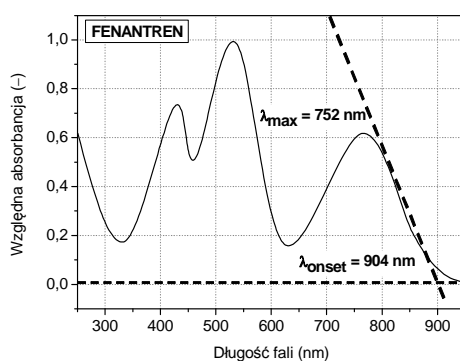
**Rys. 16.** Charakterystyka absorpcyjna antracenu z zaznaczonym maksimum absorpcji i długością fali zbocza absorpcyjnego, dla którego wyznaczono granicę absorpcji widmowej.

## 8.2. FENANTREN (PA)

Kolejnym związkiem użytym w badaniach był **fenantren** z grupy PWA, zbudowany z trzech połączonych pod kątem cząsteczek benzenu. Pod względem optycznym różni się znacznie od antracenu, gdyż wyznaczona długofalowa granica jego absorpcji jest zlokalizowana w bliskiej podczerwieni dla długości fali ponad 904 nm (**Rys. 18**). Przeprowadzone pomiary CV wykazały, iż posiada on głęboko zlokalizowane poziomy HOMO oraz LUMO, odpowiednio: -4,47 eV, -5,84 eV oraz niewielką wartość szerokości pasma energii zabronionych (1,37 eV) (**Rys. 17**). Podobnie jak inne związki z grupy PWA, w rozpuszczalnikach organicznych rozpuszcza się w podwyższonej temperaturze. Jego najlepsze rozpuszczalniki to: disiarczek węgla, tetrahydrofuran oraz etanol [52-53].



**Rys. 17.** Charakterystyka cyklowoltametryczna fenantrenu. Potencjał utleniania wyznacza punkt przecięcia dwóch stycznych do krzywej.



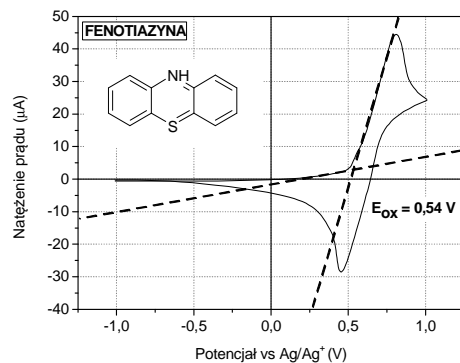
**Rys. 18.** Charakterystyka absorpcyjna fenantrenu z zaznaczonym maksimum absorpcji i długością fali zbocza absorpcyjnego, dla którego wyznaczono granicę absorpcji widmowej.

### 8.3. FENOTIAZYNA (PH)

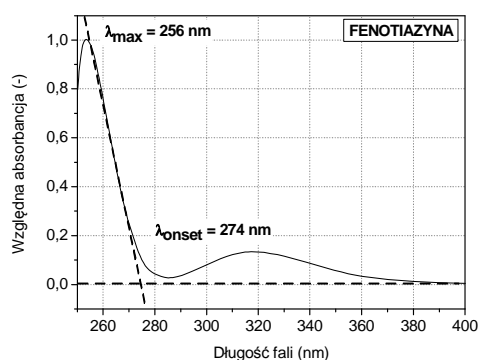
Użycie **fenotiazyny** w serii eksperymentów podyktowane było jej znakomitą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak chloroform, tetrahydrofuran, eter dietylowy i naftowy oraz aceton. Zarejestrowany przebieg charakterystyki elektrochemicznej fenotiazyny wykazał istnienie bardzo wyraźnej odwracalnej pary redox, przez co związek ten może pełnić rolę wskaźnika elektrochemicznego, przez podobieństwo kształtu krzywej CV do ferrocenu (**Rys. 19.**). Odwracalność procesu utleniania-redukcji fenotiazyny ma ogromne znaczenie praktyczne, gdyż umożliwia wydajny proces generacji fotoindukowanych ładunków. Pod wpływem absorpcji promieniowania słonecznego, elektrony walencyjne są przenoszone do pasma przewodnictwa, co z elektrochemicznego punktu widzenia jest tożsame z fotoutlenieniem. Ponieważ każdy proces utlenienia ma odpowiednik redukcyjny, zatem generacja ładunków elektrycznych może zachodzić nawet w pojedynczej warstwie, utworzonej z fenotiazyny.

Wadą fenotiazyny jest wysoko położony orbital pasma przewodnictwa (-0,42 eV), który razem z nisko położonym orbitalem pasma walencyjnego (-4,94 eV), generuje znaczną wartość szerokości pasma energii zabronionych (4,52 eV). Wyznaczona eksperymentalnie charakterystyka absorpcyjna fenotiazyny udowodniła, iż jest ona zdolna absorbować promieniowanie w zakresie do co najwyżej bliskiego fioletu (280 nm) (**Rys. 20.**).

Fenotiazyna posiada w strukturze siarkę, która jest bardziej elektroujemna niż azot, przez co związek charakteryzuje się zdefiniowanym powinowactwem elektronowym i w konsekwencji materiał jest teoretycznie dobrym elektrono-biorcą. Z drugiej jednak strony położenie poziomu HOMO fenotiazyny jest znakomicie dopasowane do potencjału tlenu indowo-cynowego (-4,7 eV), przez co w niniejszej rozprawie jest ona użyta w charakterze elektrono-donora. We współczesnych materiałach funkcjonalnych, stosowanych do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych, występuje ponadto w kopolimerach półprzewodnikowych [**54-55**].



**Rys. 19.** Charakterystyka cyklowoltametryczna fenotiazyny. Potencjał utleniania wyznacza punkt przecięcia dwóch stychnych do krzywej.



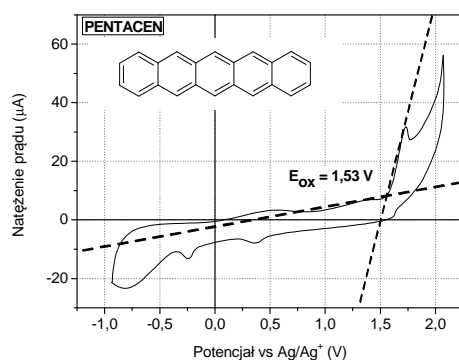
**Rys. 20.** Charakterystyka absorpcyjna fenantrenu z zaznaczonym maksimum absorpcji i długością fali zbrocza absorpcyjnego, dla którego wyznaczono granicę absorpcji widmowej.

#### 8.4. PENTACEN (PEN)

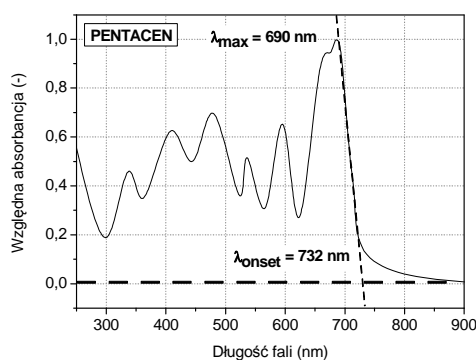
Wśród wszystkich zastosowanych w pracy PWA, **pentacen** zasługuje na szczególne wyróżnienie. Jest on jednym z najważniejszych i najznamienszych materiałów, stosowanych we współczesnej fotowoltaice organicznej. Zbudowany z pięciu liniowych pierścieni benzenu, wykazuje bardzo dobre wartości współczynnika absorpcji promieniowania słonecznego, długofalowej granicy absorpcji (> 700 nm) oraz ruchliwości fotoindukowanych dziur przewodnictwa ( $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [56]. Niestety jego wadą jest słaba rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszcza się dobrze w 1,2,4-Trichlorobenzenu w temperaturze  $150^\circ\text{C}$ , zaś umiarkowanie w chloroformie w temperaturze pokojowej. Fakt słabej rozpuszczalności powoduje, że dla potrzeb fotowoltaicznych jest zazwyczaj osadzany epitaksjalnie. Niestety, słaba elektrojemność pentacenu koliduje z położeniem jego orbitalu LUMO ( $-4,24 \text{ eV}$ ), który jest idealnie dopasowany do pracy wyjścia elektrody aluminiowej ( $-4,2 \text{ eV}$ ). Konsekwencją tego faktu



jest pewien dualizm, polegający na tym, że związek ten jest znakomitym elektronodorem, ale jego poziom LUMO jest dopasowany do aluminiowej katody, zbierającej fotogenerowane elektrony przewodnictwa. Bardzo nisko położony poziom HOMO (-5,93 eV), generuje szerokość energii zabronionych na optymalnym poziomie: 1,75 eV. W niniejszej pracy, gorące mieszaniny pentacenu, zostały użyte do budowy złącz objętościowych, wytworzonych metodą *spin-coating*. Obecnie trwają prace nad syntezą funkcjonalnych, rozpuszczalnych pochodnych pentacenu [56-57]. Krzywa CV i krzywa absorpcji widmowej pentacenu została przedstawiona odpowiednio na **Rys. 21.** i **Rys. 22.**



**Rys. 21.** Charakterystyka cyklowoltametryczna pentacenu.



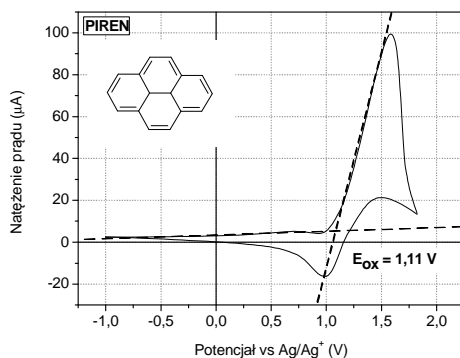
**Rys. 22.** Charakterystyka absorpcyjna pentacenu z zaznaczonym maksimum absorpcji i długością fali zbrocza absorpcyjnego, dla którego wyznaczono granicę absorpcji widmowej.

### 8.5. PIREN (PY)

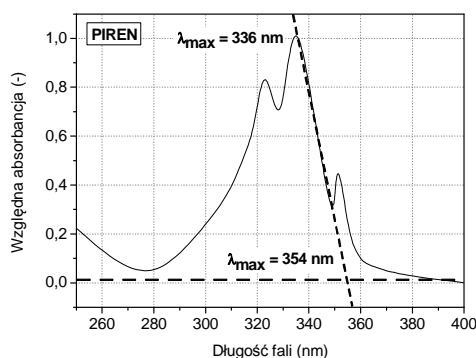
Za zastosowaniem **pirenu** przemawiał fakt, iż związek ten jest - jak inne prezentowane tu materiały - rozpuszczalny w etanolu, poza tym w bromobenzenie i cykloheksanonie. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych (**Rys. 23.**), wykazano, iż niewątpliwą zaletą tego przedstawiciela PWA, jest fakt dopasowania jego poziomu HOMO (-5,51 eV) do energii PEDOT:PSS (-5,2 eV) oraz anody ITO (-4,7 eV). Piren posiada



wysoko położony poziom LUMO (-2,01 eV), przez co długofalowa granica absorpcji widmowej tego związku nie przekracza 350 nm (**Rys. 24**). Odległość między pasmem walencyjnym a przewodnictwa pirenu jest charakterystyczna dla średniej jakości półprzewodników organicznych [58].



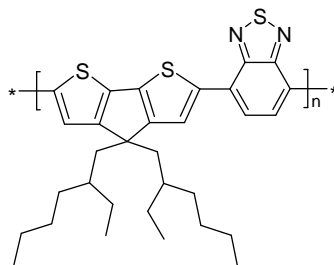
**Rys. 23.** Charakterystyka cyklowoltametryczna pirenu.



**Rys. 24.** Charakterystyka absorpcyjna pirenu.

## 8.6. PCPDTBT (PEHCP-2T-BT)

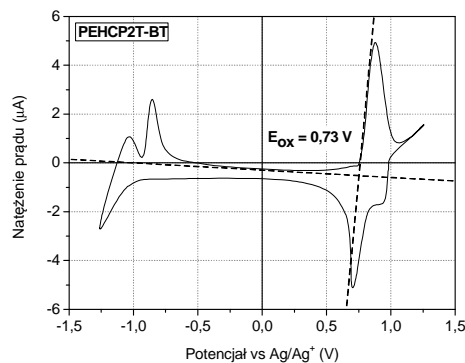
Kolejny związek użyty w szeregu eksperymentów należy do grupy kopolimerów półprzewodnikowych. Zbudowany jest z dwóch merów regioregularnego tiofenu połączonego cyklopentanem do którego wprowadzono etyloheksylową grupę funkcyjną odpowiedzialną za rozpuszczalność oraz meru benzotiadiazolu. Uproszczona nazwa przedmiotowego kopolimeru to **Poli[etyloheksylo-cyclopenta-ditiofeno-benzotiadiazol]**. W literaturze naukowej występuje pod pełną nazwą Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta [2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)], w skrócie PCPDTBT [59-60]. Budowę meru PEHCP2T-BT przedstawiono na **Rys. 25**.



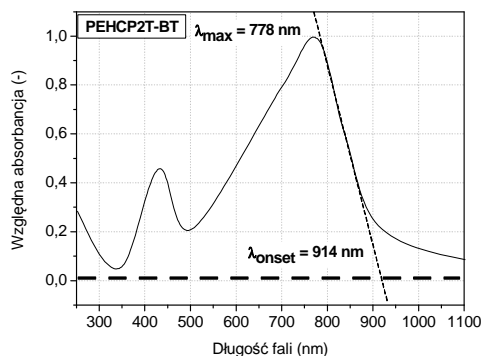
**Rys. 25.** Wzór strukturalny PEHCP2T-BT.

Kopolimery półprzewodnikowe są szczytowym osiągnięciem nowoczesnej fotowoltaiki organicznej, gdyż posiadają maksima absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni oraz są znakomicie rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych w temperaturze normalnej. Czyni je to znakomitym substratem do wytwarzania baterii słonecznych, wytworzonych metodą powlekania obrotowego. Przeprowadzone pomiary spektrofotometryczne PEHCP-2T-BT wykazały, iż kopolimer ten posiada maksimum absorpcji w zakresie przejścia promieniowania czerwonego do podczerwonego (**Rys. 27.**). Jego długofalowa granica absorpcji osiąga zakres wykraczający poza 900 nm, zaś charakter przewodnictwa jest zdecydowanie dziurowy. Z tego powodu jest często używany do budowy wydajnych energetycznie organicznych złącz fotowoltaicznych typu BHJ, w którym rolę elektrono-akceptora pełnią rozpuszczalne pochodne fenylovo-fullerenowych estrów metylowych kwasu masłowego (grupa PC<sub>x</sub>BM) [44,61].

Ponieważ celem niniejszej pracy jest wyznaczenie zależności między właściwościami mieszanin typu D:A, zbudowanymi z organicznych absorberów półprzewodnikowych i parametrami cienkich warstw, materiały z grupy PC<sub>x</sub>BM nie zostały zastosowane świadomie. PEHCP-2T-BT jako elektrono-donorowy chromofor o dziurowym charakterze przewodnictwa ma znakomicie dopasowany poziom energii HOMO (-5,13 eV) do potencjału jonizacji elektrody ITO (-4,7 eV). Wyznaczona metodami eksperymentalno-obliczeniowymi wartość szerokości pasma energii zabronionych wynosi 1,35 eV, przez co materiał ten klasyfikuje się w grupie półprzewodników organicznych typu VLBG, charakteryzujących się wąskim pasmem  $E_g$  (*ang.* Very Low Band Gap) (**Rys. 26.**).



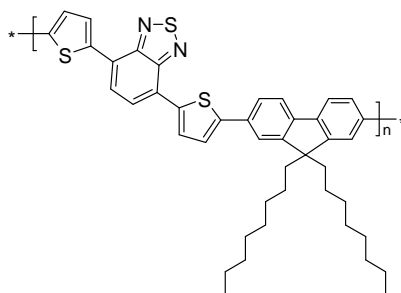
Rys. 26. Charakterystyka cyklowoltametryczna PEHCP-2T-BT.



Rys. 27. Charakterystyka absorpcyjna PEHCP-2T-BT.

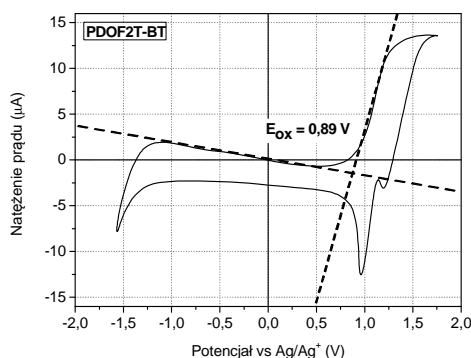
## 8.7. PFO-DBT (PDOF-2T-BT)

Kolejnym kopolimerem półprzewodnikowym zastosowanym w zestawie pomiarów jest **Poli[dioktylo-fluoreno-ditienyleno-benzotiadiazol]** znany w literaturze naukowej jako Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole], w skrócie PFO-DBT. Zbudowany jest on z dwóch merów regioregularnego tiofenu rozseparowanego merem benzotiadiazolu połączonych z merem fluorenu (cyklopentadibenzen) podstawiony dwudecyłowymi łańcuchami bocznymi zainstalowanymi w pozycji 9,9 do fluorenu [62] (Rys. 28.).

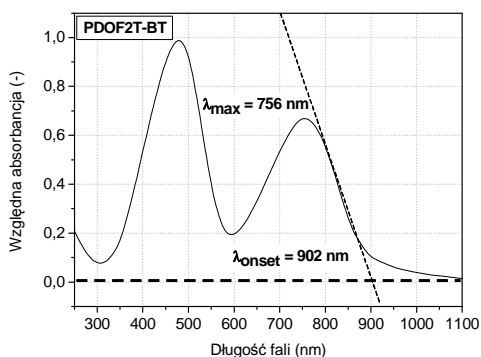


Rys. 28. Wzór strukturalny PDOF-2T-BT.

Ze względu na dobre właściwości fluorescencyjne PDOF-2T-BT jest chętnie stosowany do budowy organicznych diod elektroluminescencyjnych. Wyznaczona eksperymentalnie za pomocą potencjosttu-galwanostatu wartość szerokości energii zabronionych kształtuje się na poziomie 1,37 eV (**Rys. 29.**). Wątpliwości czytelnika może wzbudzić fakt tak nieznacznej wartości  $E_g$ , mimo, iż w strukturze kopolimeru obecny jest mer fluorenu. Fluoren w strukturze kopolimerów skoniugowanych jest często niesłusznie uważany za mer zmniejszający odległość międzypasmową HOMO-LUMO. Przeprowadzone przez autora niniejszej pracy wcześniejsze badania nad poli(indenofluorenem) (PIF) wykazały jego tendencję do znacznego zmniejszania szerokości  $E_g$  [63]. Naczelnym ograniczeniem właściwości fizycznych tego typu związków jest w istocie nisko zlokalizowany poziom LUMO, co wymaga dopasowania go do elektrono-akceptora, posiadającego położenie poziomu LUMO w zakresie między położeniem poziomu LUMO kopolimeru oraz pracą wyjścia elektrody zbierającej elektrony fotoprzewodnictwa. Zebrane charakterystyki absorpcyjne PDOF-2T-BT wykazały, iż posiada on dwa silnie zdefiniowane maksima absorpcji tj. 477 nm i 756 nm (**Rys. 30.**).



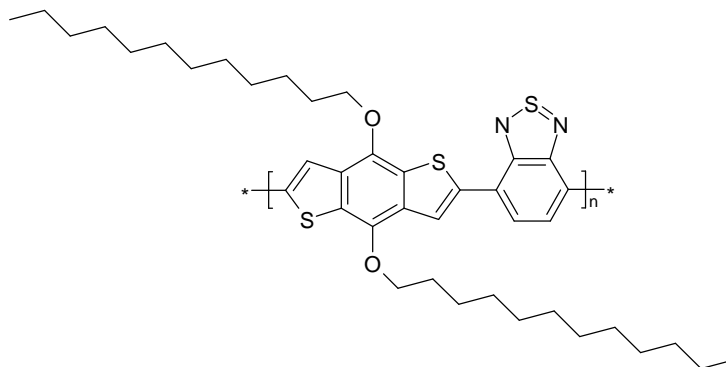
**Rys. 29.** Charakterystyka cyklowoltametryczna PDOF-2T-BT.



**Rys. 30.** Charakterystyka absorpcyjna PDOF-2T-BT.

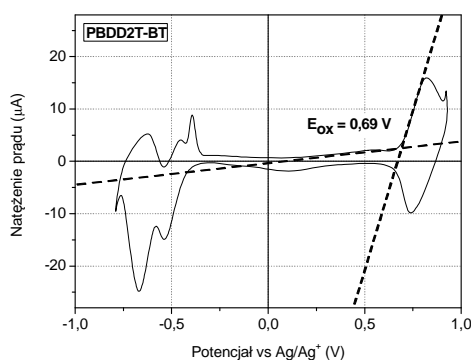
### 8.8. PB-DBT (PBDD-2T-BT)

Trzecim zastosowanym w badaniach kopolimerem półprzewodnikowym jest **Poli[benzo-dodekano-ditiofeno-benzotiadiazol]**. Zbudowany jest z merów Benzo[1,2-b:4,5-b']dityofenu i benzotiadiazolu oraz podstawiony grupą dwudodekanową (PB-DBT), wprowadzającą rozpuszczalność [64] (**Rys. 31.**). Kopolimer PBDD-2T-BT został zsyntezowany i udostępniony przez Prof. Ullricha Scherf z Uniwersytetu w Wuppertalu, RFN. Kopolimer ten jest dobrze rozpuszczalny w tetrahydrofuranie oraz etanolu.

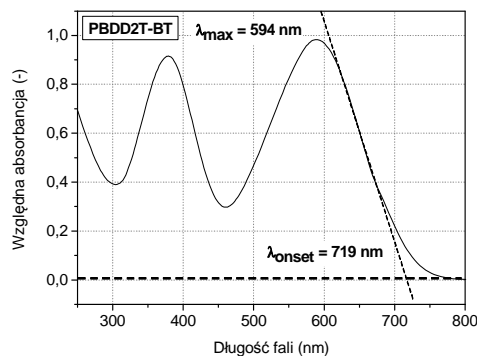


**Rys. 31.** Struktura chemiczna kopolimeru PBDD-2T-BT.

Przeprowadzone na podstawie zarejestrowanej charakterystyki CV obliczenia zwracają uwagę na fakt, zmniejszonej względem uprzednio opisanych kopolimerów, wartości szerokości energii zabronionych (1,72 eV) (**Rys. 32.**). Poziom HOMO PBDD2T-BT jest znakomicie dopasowany do potencjału anody ITO, zaś wyżej leżący poziom LUMO pozwala na zastosowanie szerszej gamy materiałów o charakterze elektronoprzewodzącym.



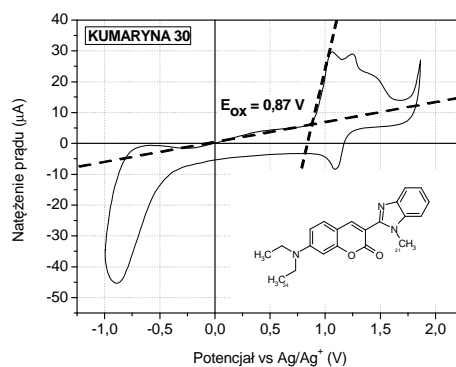
**Rys. 32.** Charakterystyka cyklowoltametryczna PBDD-2T-BT.



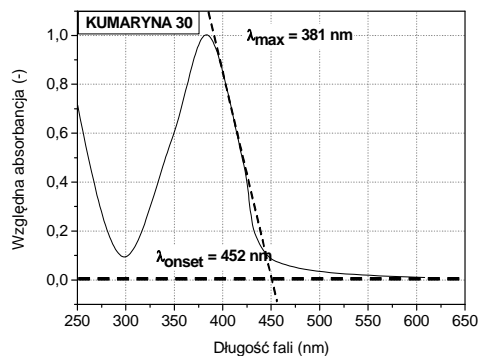
Rys. 33. Charakterystyka absorpcyjna PBDD-2T-BT.

## 8.9. KUMARYNA 30 (C30)

Wśród zastosowanych związków występuje fluorescencyjny barwnik tj. **kumaryna 30**. Badania własne wykazały, aktywność absorpcyjną tego związku w zakresie promieniowania niebieskiego. Długofalowa granica absorpcji przekracza 450 nm (Rys. 35.). Wyznaczone eksperymentalnie położenia orbitali HOMO/LUMO na poziomie -5,27 eV/-2,53 eV, generują umiarkowaną wartość szerokości międzypasma 2,74 eV (Rys. 34.). Kumaryna 30 jest modelowym związkiem, mogącym pełnić rolę zarówno elektrondonora jak i elektrono-akceptora, zgodnie z zasadą, że dany elektrondonor może być elektrono-akceptorem dla jeszcze silniejszego elektrondonora. Ma to związek z niewielkim powinowactwem elektronowym i relatywnie niewielkimi ruchliwościami elektronów w warstwach z niej utworzonych ( $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs) [65]. Kumaryna 30 jest znakomicie rozpuszczalna w metanolu, etanolu, glikolu etylenowym oraz acetonitrylu. Dotychczas nie była stosowana w złączach objętościowych, mimo, iż posiada obiecujące własności [66].



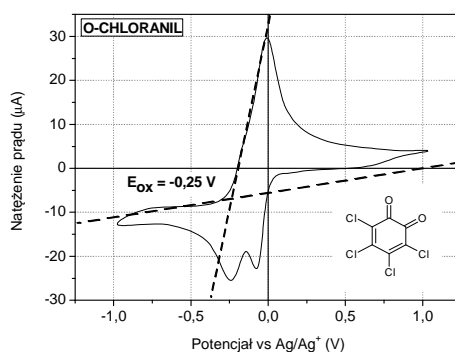
Rys. 34. Charakterystyka cyklowoltametryczna kumaryny 30.



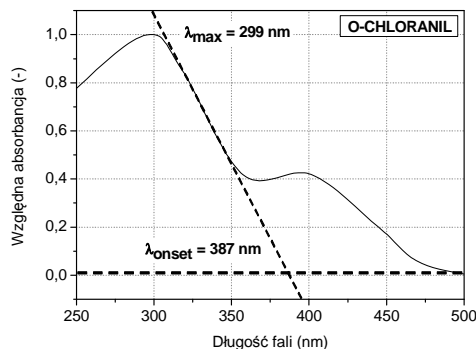
Rys. 35. Charakterystyka absorpcyjna kumaryny 30.

### 8.10. O-CHLORANIL (O-CH)

Ostatnim badanym związkiem był **o-chloranil**, zwany także **3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-benzochinonem**. Jest to płaska molekula, należąca do obszernej grupy chinonów, którą stanowi benzen, podstawiony w pozycję 3,4,5,6 - atomami chloru, i w pozycję 1,2 - atomami tlenu. Jako utleniacz pełni zdefiniowaną rolę w procesie transportu fotogenerowanych ładunków elektrycznych, w zależności od charakteru przewodnictwa związku z którym tworzy złącze objętościowe. O-chloranil jest używany jako mediator w syntezach organicznych i co ważne jako barwnik, znakomicie rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, szczególnie w metanolu i etanolu. Dotychczas nie był stosowany do budowy organicznych ogniw fotowoltaicznych ze zdyspergowanym w objętości złączem ze względu na znaczną wartość szerokości pasma energii zabronionych (3,2 eV) i mało dopasowanego - względem elektrod - położenia orbitali molekularnych. Pomimo długofalowej granicy absorpcji optycznej nie przekraczającej 330 nm, jego rozpuszczalność i znakomita amorficzność w fazie stałej, zadecydowały o wprowadzeniu go do zestawu materiałów badawczych [67]. Zarejestrowane charakterystyki CV i absorpcji widmowej przedstawiono odpowiednio na Rys. 36. i Rys. 37.



Rys. 36. Charakterystyka cyklowoltametryczna o-chloranilu.



Rys. 37. Charakterystyka absorpcyjna o-chloranilu.

W rozdziale niniejszym dokonano charakteryzacji elektrochemicznej i widmowej materiałów, posiadających właściwości fotowoltaiczne, które zostaną zastosowane do budowy objętościowych ogniw fotowoltaicznych typu BHJ (Tabela 1.).

Tabela 1. Zestawienie parametrów elektrochemicznych i widmowych wybranych związków.

	ANT	PA	PH	PEN	PY	PEHCP- 2T-BT	PDOF- 2T-BT	PBDD- 2T-BT	C30	OCH
$E_{ox}$ (V)	1,06	1,44	0,54	1,53	1,11	0,73	0,89	0,69	0,87	-0,25
$\lambda_{max}$ (nm)	362	752	256	690	336	778	756	594	381	299
$\lambda_{onset}$ (nm)	376	904	274	732	354	914	902	719	452	387
$E_g$ (eV)	3,29	1,37	4,52	1,69	3,50	1,35	1,37	1,72	2,74	3,20

Potencjały utleniania wyznaczono w celu scharakteryzowania związków pod kątem ich elektroujemności oraz wyznaczenia położenia orbitali molekularnych HOMO. Pomiar spektrofotometryczny został przeprowadzony w celu wyznaczenia zakresów efektywnej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego oraz wyznaczenia położenia orbitali molekularnych LUMO. Zebrane dane stanowią bazę do konstrukcji nowych schematów dopasowania energetycznego złącz BHJ i replikacji struktury P3HT:PC<sub>61</sub>BM.



## 9. REPLIKACJA STRUKTURY ENERGETYCZNEJ P3HT:PC<sub>61</sub>BM

Celem niniejszej pracy jest eksperymentalne utworzenie zestawu zależności między parametrami mieszanin donorowo-akceptorowych, replikowanych z pasmowej struktury energetycznej złącza ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al., a parametrami elektrycznymi cienkich warstw powstałych z ich osadzenia na podkłady anodowe. W związku z tym, wyznaczone wartości potencjału utleniania materiałów ( $E_{ox}$ ), długości fali dla której występuje maksymalny współczynnik ich absorpcji ( $\lambda_{max}$ ) oraz wartości długofalowej granicy absorpcji ( $\lambda_{onset}$ ) stanowią podstawę do wyznaczenia położenia poziomów energetycznych HOMO i LUMO. Energia orbitali HOMO ( $E_{HOMO}$ ) związków została wyznaczona w oparciu o wartość ich potencjału utleniania ( $E_{ox}$ ) i skorygowana o wartość połowy odległości między przecinającymi się stycznymi dla dwu procesów redox ferrocenu ( $E_{1/2ferrocen}$ ) - użytego jako wskaźnik elektrochemiczny - po zastosowaniu następującego znormalizowanego wzoru empirycznego [27,44]:

$$E_{HOMO} = - \left[ \left( E_{ox} - E_{1/2ferrocen} \right) + 4.8 \right] \text{ eV} \quad (3)$$

Położenie stanu HOMO posłużyło do obliczenia położenia poziomu energetycznego LUMO związków, w oparciu o następujący wzór:

$$E_{LUMO} = [E_{HOMO} + E_g] \text{ eV} \quad (4)$$

Otrzymane wyniki przedstawiono w **Tabeli 2**.

**Tabela 2.** Energia orbitali molekularnych HOMO i LUMO zastosowanych materiałów.

	ANT	PA	PH	PEN	PY	PEHCP- 2T-BT	PDOF- 2T-BT	PBDD- 2T-BT	C30	OCH
- $E_{HOMO}$ (eV)	5,46	5,84	4,94	5,93	5,51	5,13	5,29	5,09	5,27	4,15
- $E_{LUMO}$ (eV)	2,17	4,47	0,42	4,24	2,01	3,78	3,92	3,37	2,53	0,95

Otrzymany zestaw zależności  $E_{HOMO}/E_{LUMO}$  umożliwił utworzenie schematów pasm energetycznych wszystkich związków. Na **Rys. 38**. przedstawiono położenie pasma HOMO materiałów względem pracy wyjścia katody. Z otrzymanych zależności wynika jednoznacznie bezwzględny podział na materiały o elektronowym i dziurowym charakterze przewodnictwa. Abstrahując od położenia poziomów LUMO, najbardziej

elektroujemnym materiałem z zestawu badanego jest pentacen, z uwagi na nisko osadzony poziom HOMO (-5,93 eV), generujący największą wartość potencjału utleniania tj. 1,53 V. Gdy jednak uwzględnimy położenie jego poziomu LUMO okazuje się, że jest on dopasowany do pracy wyjścia katody aluminiowej i w związku z tym pentacen - na podstawie otrzymanych pomiarów - jest materiałem elektrono-akceptorowym. Należy zwrócić w tym miejscu szczególną uwagę na fakt, iż pomiary cyklowoltametryczne wszystkich materiałów zostały przeprowadzone intencjonalnie w zunifikowanych warunkach. Celem takiej procedury eksperymentalnej było stworzenie możliwości wzajemnego porównywania wyników pomiarowych.

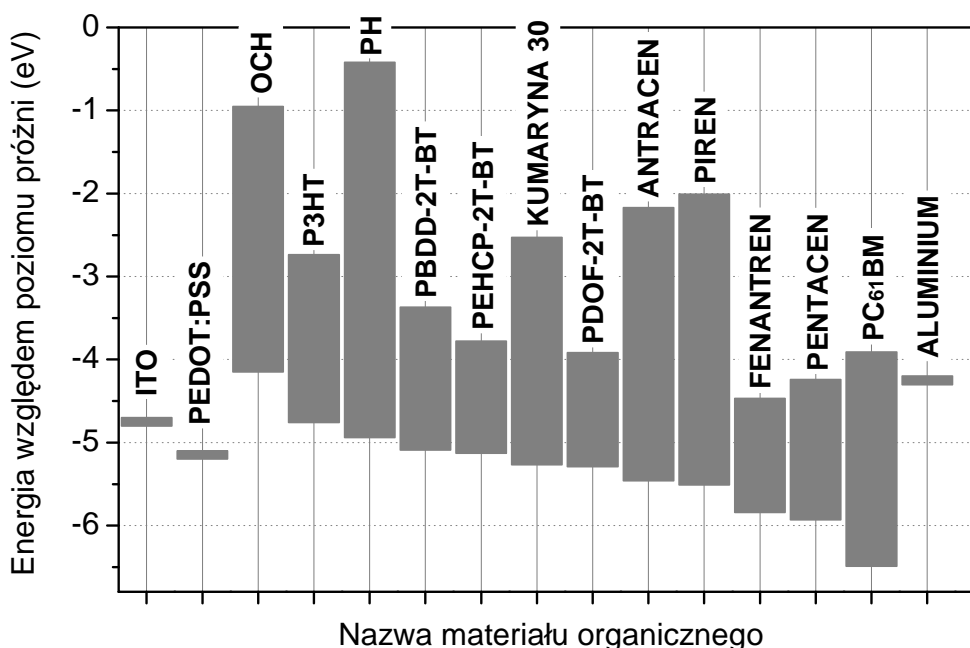
Selektywna zmiana warunków prowadzenia eksperymentów elektrochemicznych i/lub metodyki wyznaczenia położenia orbitali molekularnych materiałów, doprowadziłaby do uzyskania odmiennych wyników, które nie dałyby się bezpośrednio porównać. Gdyby hipotetycznie przeprowadzić pomiary CV i absorpcyjne pentacenu w innym rozpuszczalniku wówczas można by wyciągnąć wniosek, iż materiał ten może być użyty jako elektrono-donor w mieszaninach BHJ razem z PC<sub>61</sub>BM [68]. Zgodnie z **Rys. 38.**, materiałami mogącymi pełnić rolę akceptorów elektronów są zdecydowanie wspomniane już pentacen, fenantren, piren i antracen. Im wyżej położony poziom HOMO materiału tym mniejsza jego elektroujemność. Bardzo nisko zlokalizowany poziom HOMO daje gwarancję silnej elektroujemności materiału w strukturze zdyspergowanej.

Zastosowane kopolimery półprzewodnikowe, tj. PBDD-2T-BT, PEHCP-2T-BT i PDOF-2T-BT teoretycznie mogłyby pełnić rolę akceptorów w złączach, lecz ich HOMO jest już w zbyt istotnym stopniu spowinowacone z potencjałem jonizacji anody. Przedstawione na **Rys. 38.** uszeregowanie poziomów HOMO materiałów umożliwia ich podział ze względu na charakter przewodnictwa. Materiały zlokalizowane blisko aluminium - począwszy od pentacenu - są elektrono-akceptorami, zaś materiały zlokalizowane blisko ITO wykazują teoretycznie właściwości elektrono-donorowe.

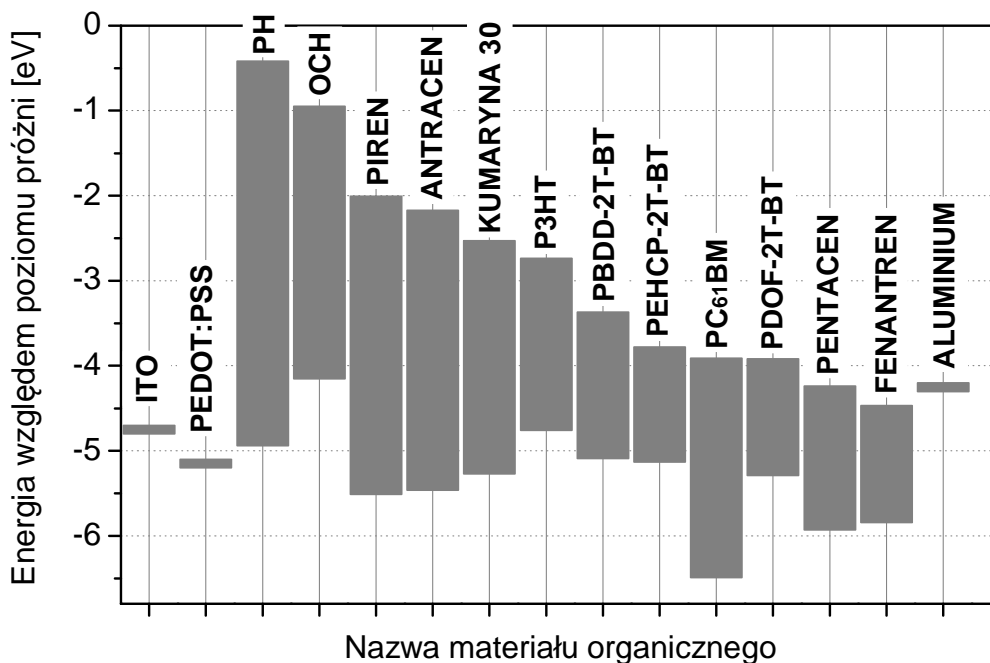
Na **Rys. 39.** przedstawiono uszeregowanie energii pasma LUMO materiałów względem pracy wyjścia katody. Pentacen i fenantren posiadają lokalizację poziomu LUMO najbardziej odpowiednią do transportowania fotoelektronów przewodnictwa do katody. Kopolimery PDOF-2T-BT oraz PEHCP-2T-BT posiadają z jednej strony energię poziomu LUMO dopasowaną  $W_{out}$  do katody, zaś z drugiej strony energię poziomu HOMO

dopasowaną do anody. W takim przypadku pełnią one rolę absorbera przewodzącego ładunki dodatnie, czyli w złączach typu BHJ są użyte jako elektrono-donory. Materiały zlokalizowane w sąsiedztwie ITO nie mogą pełnić roli materiału elektrono-biorcy w złączu. Fenotiazyna (PH), leżąca z lewej strony schematu jest najmniej odpowiednim materiałem elektrono-akceptorowym, co wynika z wysoko zlokalizowanego - względem pracy wyjścia katody - poziomu HOMO i co ważne, z wysoko zlokalizowanego poziomu LUMO, generującego znaczną wartość szerokości przerwy energetycznej.

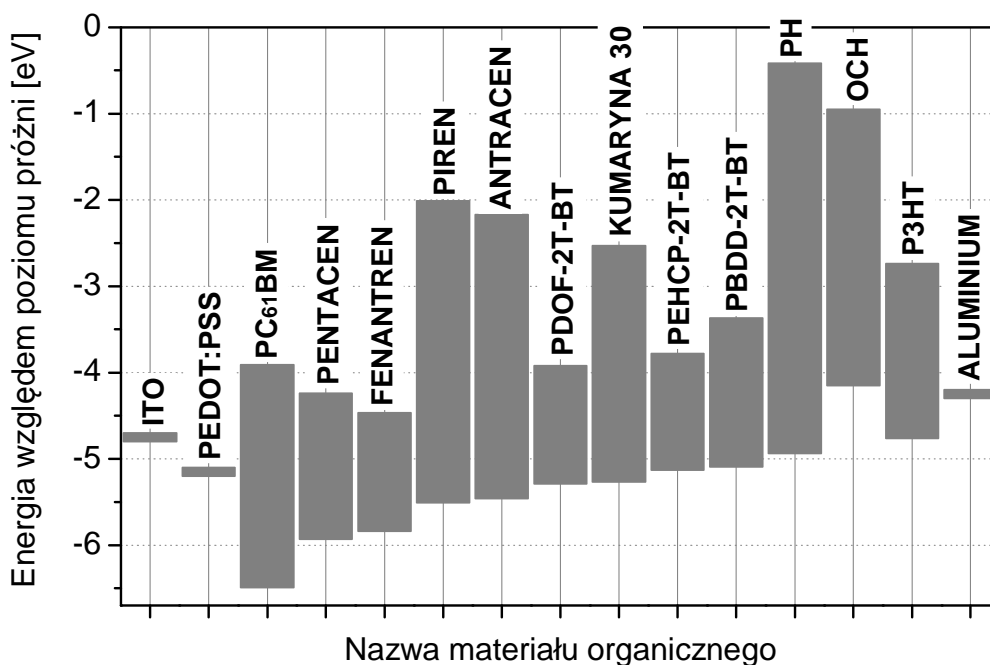
Na **Rys. 40.** wartości energii pasma HOMO materiałów uszeregowano względem dopasowania do potencjału anody. Istotną informacją zawartą na poniższym schemacie zestawów pasm energetycznych jest jego wyraźna antysymetria względem uszeregowania poziomów HOMO związków dla malejącego potencjału utleniania. Leżący z lewej strony schematu PC<sub>61</sub>BM oraz leżący z prawej jego strony P3HT, nie jest dopasowany odpowiednio, ani do ITO z lewej strony, ani do aluminium z prawej strony.



**Rys. 38.** Uszeregowanie poziomów HOMO związków względem malejącego potencjału utleniania.



Rys. 39. Uszeregowanie poziomów LUMO pasm energetycznych badanych związków względem pracy wyjścia katody.



Rys. 40. Uszeregowanie poziomów LUMO pasm energetycznych badanych związków względem potencjału anody.

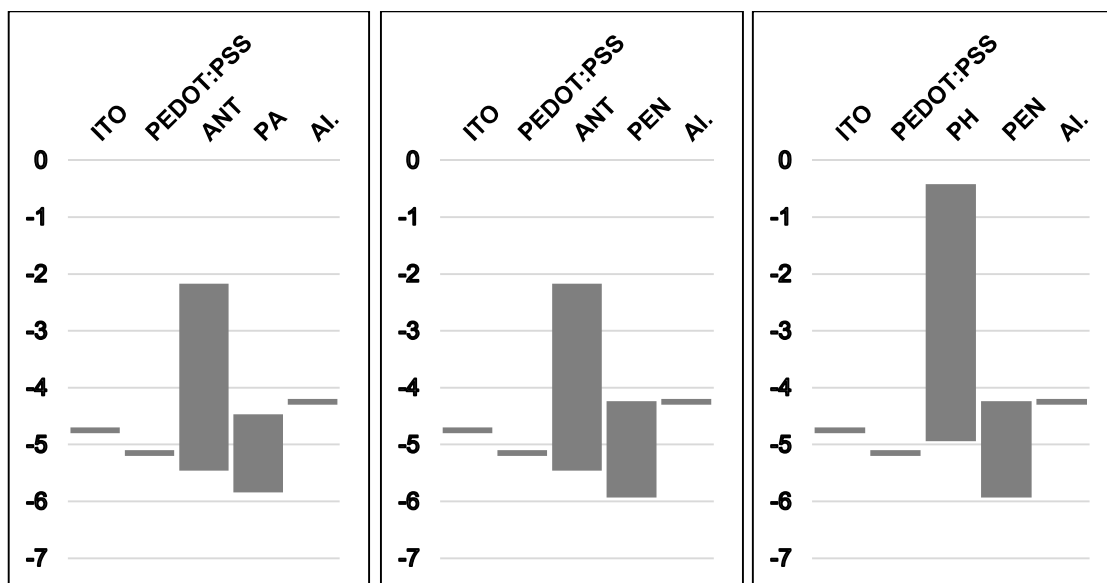
Wyznaczone położenia poziomów energetycznych HOMO i LUMO materiałów, posłużyły do konstrukcji nowych heterozłączy objętościowych. Wzorcem konstrukcyjnym jest struktura ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. Z punktu widzenia jej modelu pasmowego, układ ten jest znakomicie dopasowany energetycznie. Absorpcja promieniowania słonecznego zachodzi na P3HT. Elektron walencyjny jest przenoszony z poziomu walencyjnego HOMO polimeru P3HT, zlokalizowanego na -4,76 eV do poziomu przewodnictwa LUMO P3HT (-2,74 eV). Związana para elektron-dziura jest rozdzielana przez wewnętrzny potencjał dyfuzyjny, wytworzony przez zestaw elektrod ITO/Al. i transportowana siecią odseparowanych ścieżek perkolacji. Elektron z poziomu LUMO P3HT migruje do poziomu LUMO PCBM, będącego silnym elektrono-akceptorem. Dziura przewodnictwa z kolei, utworzona na poziomie HOMO materiału P3HT, migruje przez PEDOT:PSS do anody, której wartość pracy wyjścia jest na tyle duża, że „przejmuje” dziurę fotoprzewodnictwa. PEDOT:PSS, pełni rolę mediatora w procesie migracji dziur między obszarem aktywnym a anodą, a jego rola polega na przejmowaniu i następnie transportowaniu dziur w kierunku anody ITO.

Równocześnie z drugiej strony złącza elektron przewodnictwa osiąga silnie elektroujemną katodę aluminiową i proces generacji prądu elektrycznego jest teoretycznie zakończony. Gdy złącze jest oświetlone promieniowaniem z zakresu UV-NIR to podłączenie do jego zacisków urządzenia elektrycznego o mocy dopasowanej do mocy złącza, spowoduje zasilanie go w energię elektryczną. Napięcie otwartego obwodu, generowanego przez złącze, tj. maksymalna jałowa różnica potencjałów przezeń wytworzonych jest determinowana przez odległość między poziomem HOMO donora a LUMO akceptora. W wydajnych złączach przyjmuje wartość ok. 1 V, co jest również konsekwencją położenia poziomów prac wyjścia elektrod. Wartość prądu elektrycznego, generowanego przez złącze jest zależna od szerokości pasma energii zabronionych tj. odległości między poziomami HOMO i LUMO elektrono-donora. Ponieważ PC<sub>61</sub>BM absorbuje słabo w zakresie widzialnym - pełni jednoznacznie rolę medium transportującego elektrony - zatem rolę chromofora w układzie wzorcowym pełni P3HT.

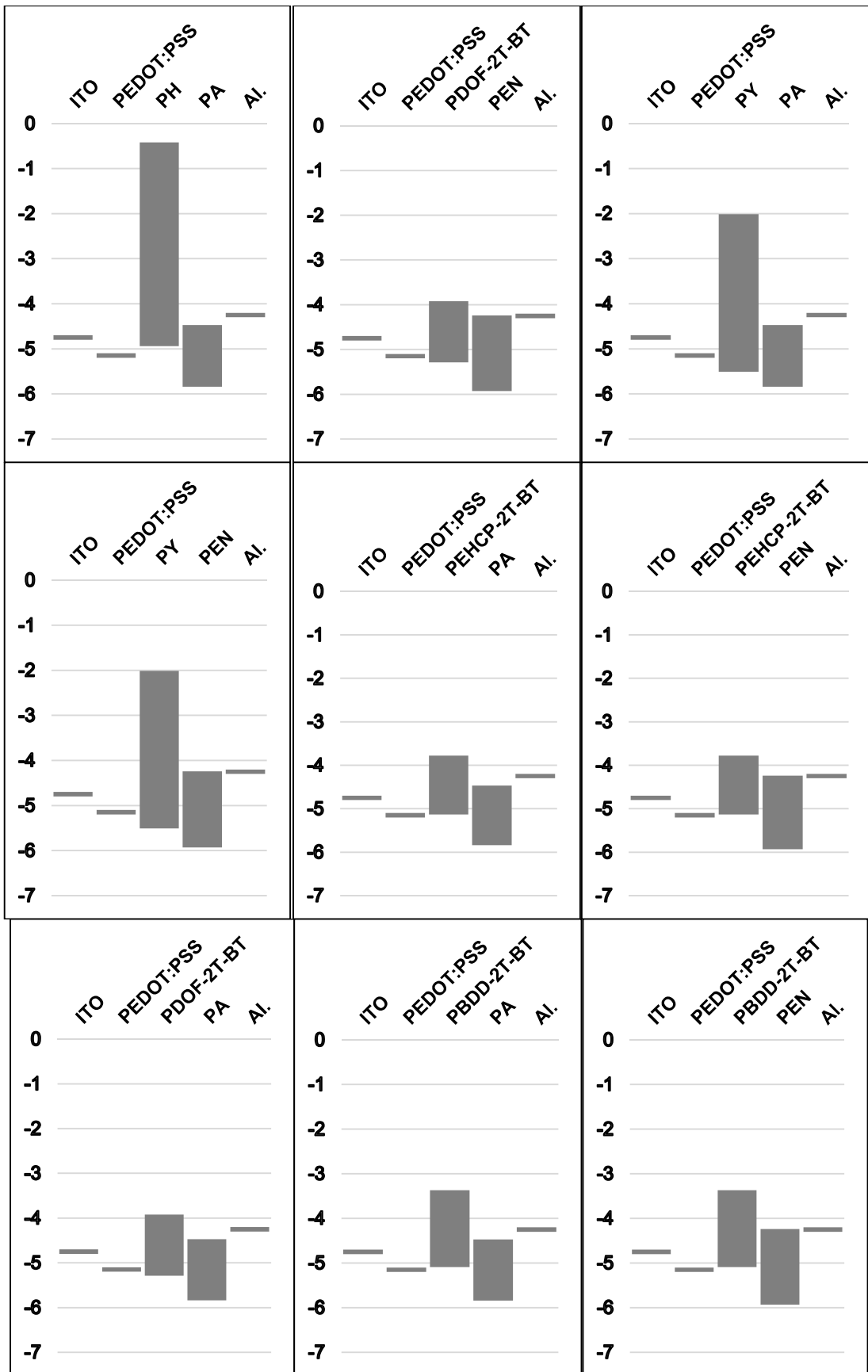
Im węższa jest przerwa energetyczna, tym szerszy strumień fotonów bierze udział w absorpcji promieniowania. W omawianym przypadku wzięto pod uwagę wszystkie kryteria konstrukcyjne złącz typu BHJ. Wszystkie związki z zestawu bazowego są teoretycznie chromoforami, tj. w odróżnieniu od PC<sub>61</sub>BM, absorpcja promieniowania

zachodzić będzie w nowo skonstruowanym złączu zarówno na elektrono-donorze, jak i na elektrono-akceptorze.

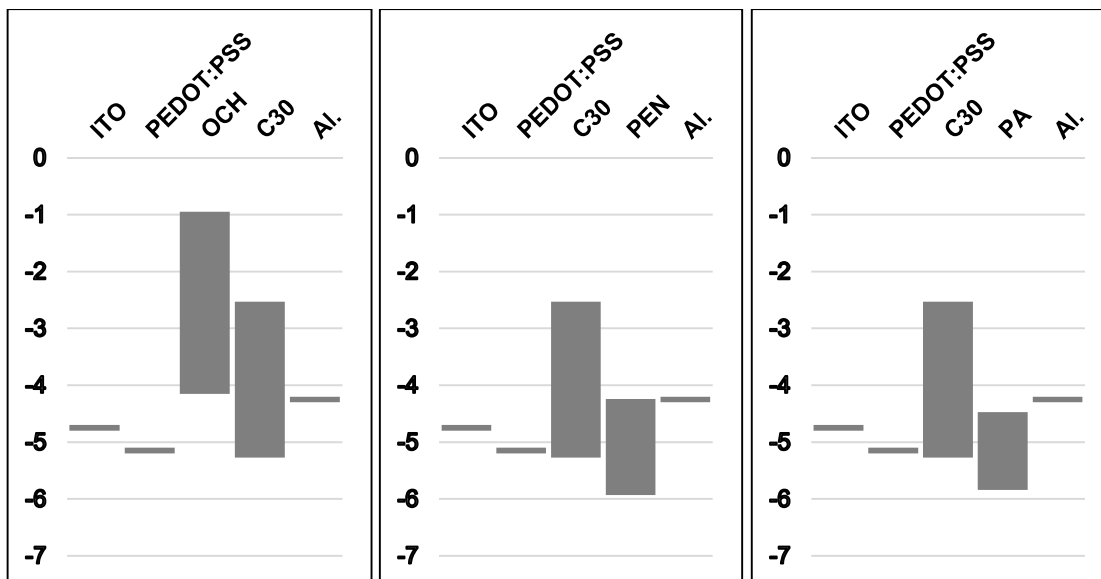
Na serii schematów poniżej (**Rys. 41.**) przedstawiono kompleksowe zestawienie 15 modeli pasmowych wszystkich związków, z których powstanie warstwa fotowoltaiczna w układzie zrealizowanym według metody porównawczej. Struktura pasmowa każdego z 10 związków została zestawiona ze strukturą pasmową dziewięciu związków według ogólnej zasady „każdy związek z każdym związkiem”. Dopasowania pasm energetycznych dokonano względem wspomnianego już układu ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. Zaprezentowano układy złączowe, spełniające kryteria konstrukcyjne złącz objętościowych. Związek główny jest zawsze z lewej strony. Traktowany jest jako elektrono-donor z racji nisko położonego poziomu LUMO. PEDOT:PSS może być traktowany jako absorber pomocniczy, choć jego wkład w generację natężenia wyjściowego prądu elektrycznego jest nieistotny [69]. Roztwory poszczególnych związków zostały połączone w jednym roztworze tak, aby nie zachodziła szkodliwa reakcja chemiczna, zmieniająca skład mieszaniny.



**Rys. 41.** Schematy pasm energetycznych złącz typu BHJ, zaprojektowanych na podstawie struktury ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. (część pierwsza).



Rys. 41. Schematy pasm energetycznych złącz typu BHJ, zaprojektowanych na podstawie struktury ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. (część druga).



Rys. 41. Schematy pasm energetycznych złącz typu BHJ, zaprojektowanych na podstawie struktury ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. (część trzecia).

W Tabeli 3. przedstawiono usystematyzowane położenia poziomów HOMO i LUMO nowo zaprojektowanych mieszanin D:A wraz z przewidywanymi wartościami napięcia otwartego obwodu ( $V_{oc}$ ), które teoretycznie - według teorii dopasowania energetycznego pasm - winny być osiągnięte przez cienką warstwę utworzoną przez osadzenie obrotowe mieszanin. Wartości  $V_{oc}$  oszacowane są z następującej zależności:

$$V_{oc} = \frac{1}{e} |E_{D:HOMO} - E_{A:LUMO}|, \quad (5)$$

gdzie:

$E_{D:HOMO}$  - wartość energii poziomu energetycznego HOMO elektrono-donora;

$E_{A:LUMO}$  - wartość energii poziomu energetycznego LUMO elektrono-akceptora.

Tabela zawiera oszacowanie wartości prądu zwarcia cienkich warstw, który będzie teoretycznie generowany pod wpływem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. W tabeli zawarto ponadto masę substratów użytych do stworzenia mieszaniny ( $m_D$ ,  $m_A$ ), nazwę rozpuszczalnika zastosowanego do rozpuszczenia obu składników mieszaniny oraz temperaturę roztworu, osadzanego na podkładach ( $T_r$ ). Wszystkie mieszaniny mają pojemność 4 ml, tj. masa  $m_D$  elektrono-donora oraz masa  $m_A$  elektrono-akceptora została rozpuszczona odpowiednio w objętości 2 ml i 2 ml rozpuszczalnika. Wzajemny udział masowy między materiałami składowymi mieszaniny jest równowagowy lub prawie równowagowy.



**Tabela 3.** Zestawienie parametrów znamionowych utworzonych złącz typu BHJ (Legenda: E - Etanol; 3ChB - 1,2,4-Trichlorobenzen; ●●● - szacowane duże natężenie prądu, jak w przypadku struktury referencyjnej PEHCP-2T-BT:PA; ○○○ - nieznaczne natężenie prądu, szacowane względem struktury PEHCP-2T-BT:PA.)

Mieszanina	ANT: PA	ANT: PEN	PH: PEN	PH: PA	PDOF- 2T-BT: PEN	PY: PA	PY: PEN	PEH CP-2T- BT:PA
-D:E <sub>HOMO</sub> (eV)	5,46	5,46	4,94	4,94	5,29	5,51	5,51	5,13
-D:E <sub>LUMO</sub> (eV)	2,17	2,17	0,42	0,42	3,92	2,01	2,01	3,78
-A:E <sub>HOMO</sub> (eV)	5,84	5,93	5,93	5,84	5,93	5,84	5,93	5,84
-A:E <sub>LUMO</sub> (eV)	4,47	4,24	4,24	4,47	4,24	4,47	4,24	4,47
~V <sub>oc</sub> (V)	0,99	1,22	0,70	0,47	1,05	1,04	1,27	0,66
~I <sub>sc</sub> (mA)	●●○	●●○	○○○	○○○	●●●	●●○	●●○	●●●
m <sub>D</sub> (g)	0,1	0,1	0,15	0,15	0,01	0,1	0,1	0,01
m <sub>A</sub> (g)	0,1	0,02	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02	0,1
Rozpuszczalnik	E	3ChB	3ChB	E	E	E	3ChB	E
T <sub>r</sub> (°C)	36	150	150	36	36	36	150	36

Mieszanina	PEH CP-2T- BT:PEN	PDOF- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PEN	OCH: C30	C30: PEN	C30: PA
-D:E <sub>HOMO</sub> (eV)	5,13	5,29	5,09	5,09	4,15	5,27	5,27
-D:E <sub>LUMO</sub> (eV)	3,78	3,92	4,47	4,47	0,95	2,53	2,53
-A:E <sub>HOMO</sub> (eV)	5,93	5,84	5,84	5,93	5,27	5,93	5,84
-A:E <sub>LUMO</sub> (eV)	4,24	4,47	4,47	4,24	2,53	4,24	4,47
~V <sub>oc</sub> (V)	0,89	0,82	0,62	0,85	1,62	1,03	0,80
~I <sub>sc</sub> (mA)	●●●	●●●	●●○	●●○	○○○	●○○	●●●
m <sub>D</sub> (g)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,15	0,01	0,01
m <sub>A</sub> (g)	0,02	0,1	0,1	0,02	0,01	0,02	0,1
Rozpuszczalnik	E	E	E	E	3ChB	3ChB	E
T <sub>r</sub> (°C)	36	36	36	36	150	150	36

W niniejszym rozdziale przeprowadzono proces replikacji położeń pasm energetycznych złącza wzorcowego na nowe struktury typu BHJ oraz dokonano dopasowania poziomów HOMO i LUMO badanych materiałów według teorii dopasowania energetycznego.

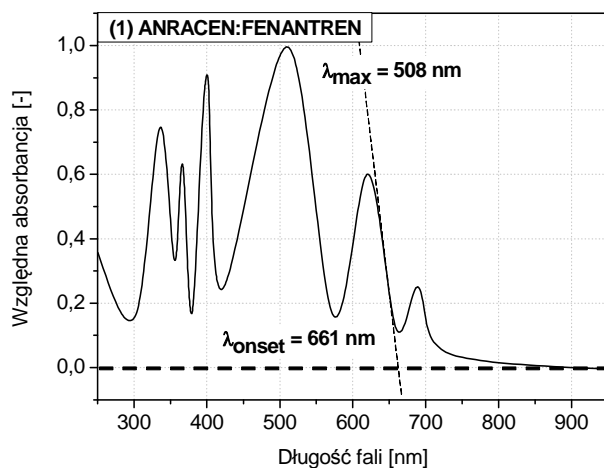
## 10. WIDMA ABSORPCJI MIESZANIN D:A

Jedną z fundamentalnych kwestii w zakresie tworzenia organicznych złącz BHJ jest odpowiedź na pytanie: czy widma absorpcyjne mieszanin typu D:A są pochodną widm absorpcyjnych roztworów materiałów typu D i A, będących związkami chromoforowymi, absorbującymi promieniowanie elektromagnetyczne. Aby odpowiedzieć na to kluczowe pytanie, przeprowadzono szereg pomiarów spektrofotometrycznych mieszanin D:A. Mieszaniny utworzono według schematów struktur pasmowych przedstawionych na **Rys. 41.** oraz stosunków masowych i wybranych rozpuszczalników, co przedstawiono w **Tabeli 3.** W celu analizy otrzymanych danych mieszaniny zostały ponumerowane zgodnie z kolejnością ich występowania na **Rys. 41.** Aby zobrazować proces przenoszenia maksimum absorpcji widmowej z roztworów pojedynczych materiałów do roztworów mieszanin, właściwości spektralne związków zostały przytoczone w **Tabeli 4.**

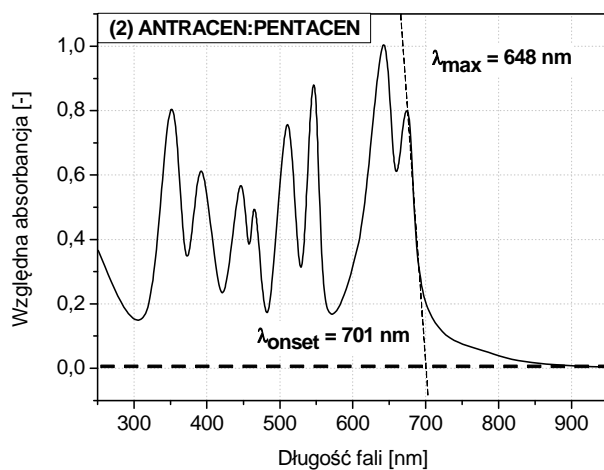
**Tabela 4.** Charakterystyczne długości fali widm absorpcyjnych użytych materiałów.

	ANT	PA	PH	PEN	PY	PEHCP- 2T-BT	PDOF- 2T-BT	PBDD- 2T-BT	C30	OCH
$\lambda_{\max}$ (nm)	362	752	256	690	336	778	756	594	381	299
$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	376	904	274	732	354	914	902	719	452	387

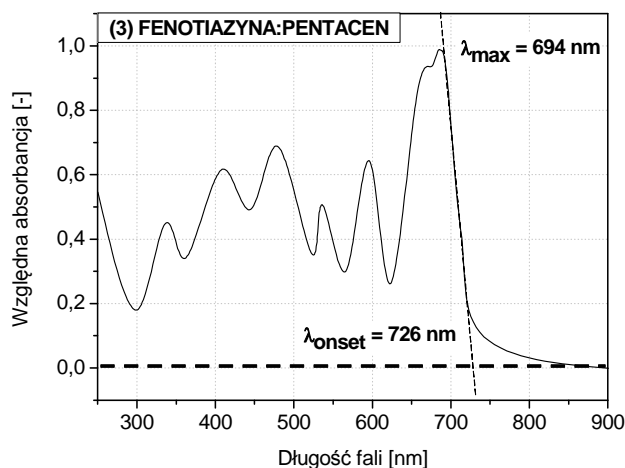
Rejestrację przebiegów krzywych absorpcji zaprojektowanych roztworów mieszanin donorowo-akceptorowych przeprowadzono w zakresie promieniowania UV-NIR. Badania spektrofotometryczne mieszanin zrealizowano przy zastosowaniu rozpuszczalników, z których będą osadzone cienkie warstwy fotowoltaiczne. Do pomiarów zastosowano spektrofotometr Perkin Elmer Lambda 19. Charakterystyki absorpcyjne 15 roztworów, w których rozpuszczono materiały wyspecyfikowane na **Rys. 41.** przedstawiono na **Rys. 42. - Rys. 56.**



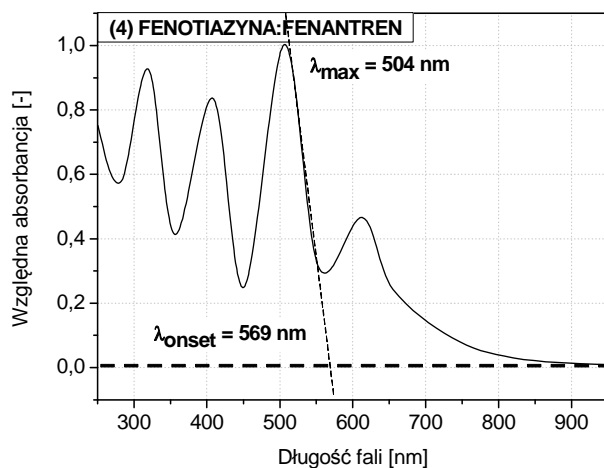
Rys. 42. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu antracenu i fenantrenu.



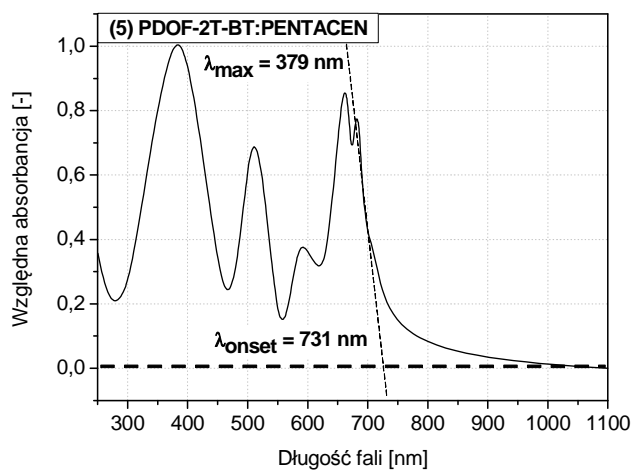
Rys. 43. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu antracenu i pentacenu.



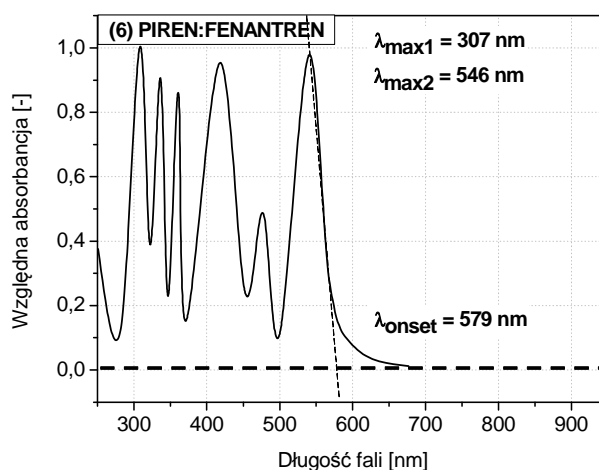
Rys. 44. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu fenotiazyny i pentacenu.



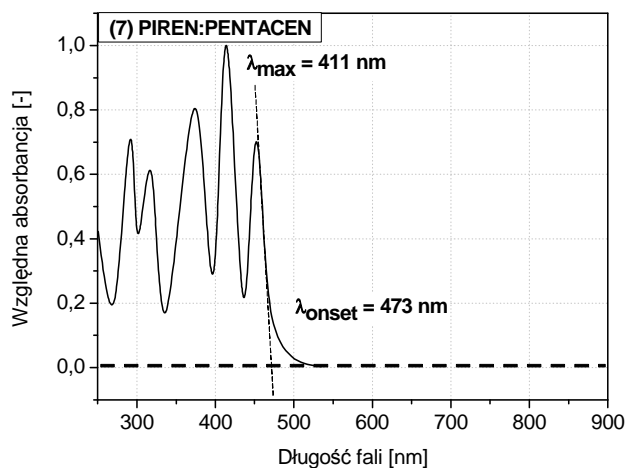
Rys. 45. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu fenotiazyny i fenantrenu.



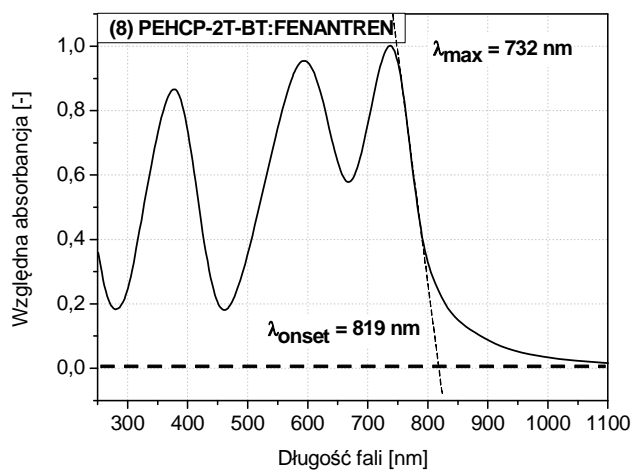
Rys. 46. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu PDOF-2T-BT i pentacenu.



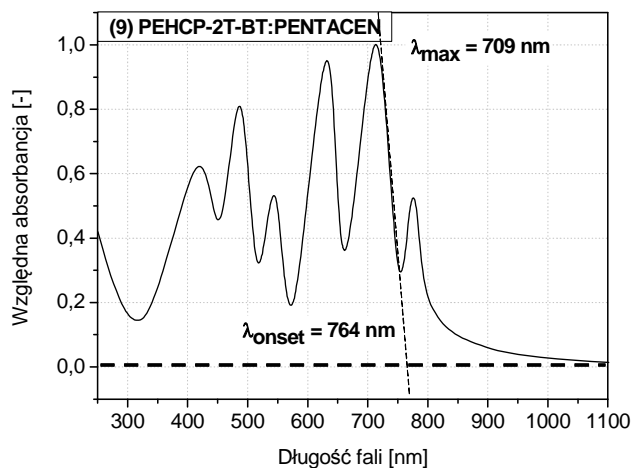
Rys. 47. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu pirenu i fenantrenu.



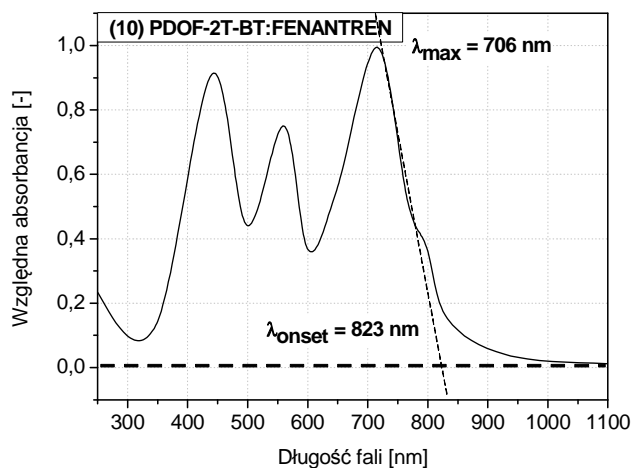
Rys. 48. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu pirenu i pentacenu.



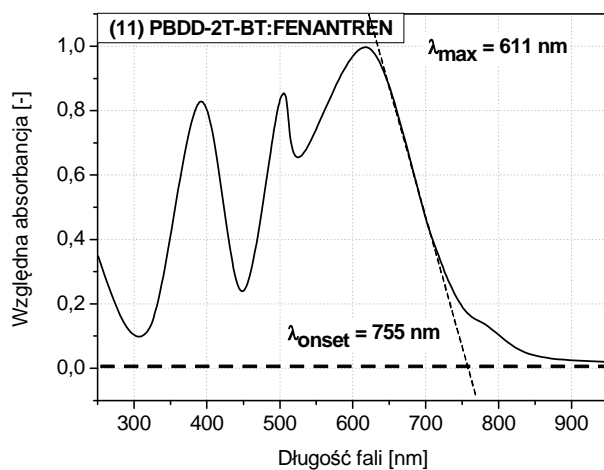
Rys. 49. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu PEHCP-2T-BT i fenantrenu.



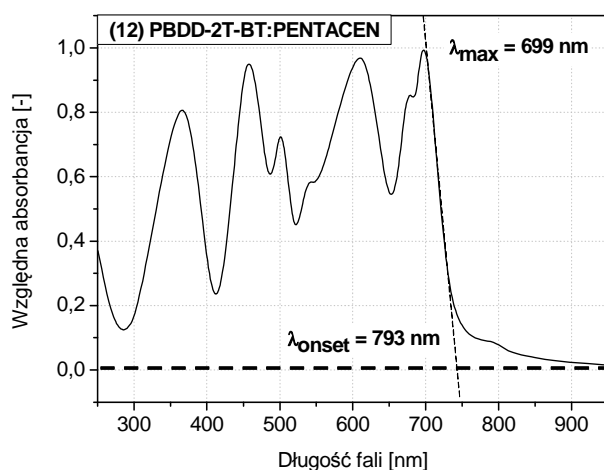
Rys. 50. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu PEHCP-2T-BT i pentacenu.



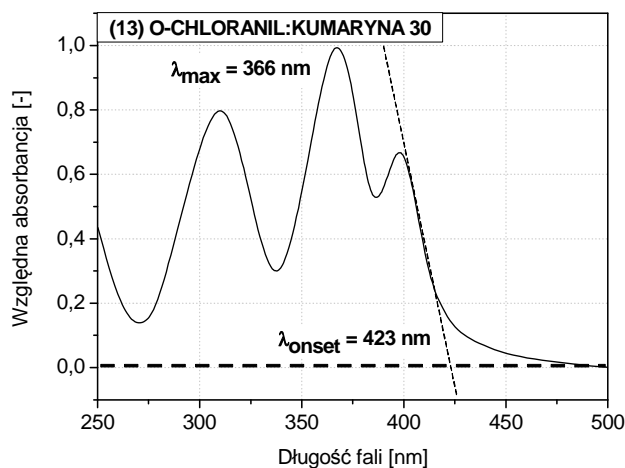
Rys. 51. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu PDOF-2T-BT i fenantrenu.



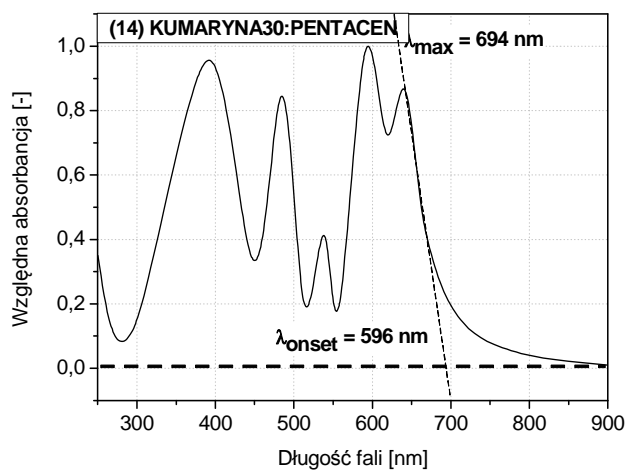
Rys. 52. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu PBDD-2T-BT i fenantrenu.



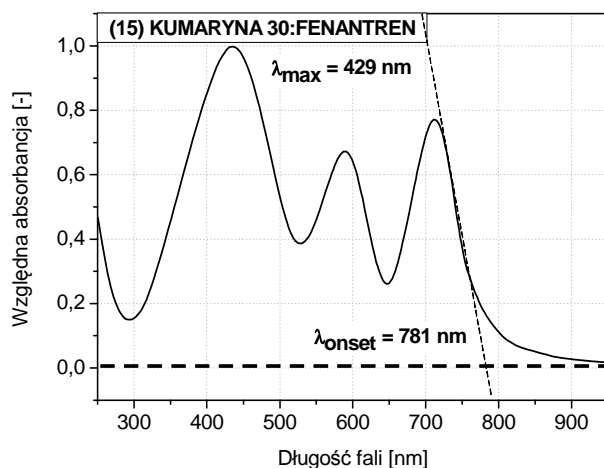
Rys. 53. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu PBDD-2T-BT i pentacenu.



Rys. 54. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu o-chloranilu i kumaryny 30.



Rys. 55. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu kumaryny 30 i pentacenu.



Rys. 56. Charakterystyka absorpcyjna mieszaniny typu D:A roztworu kumaryny 30 i fenantrenu.

Usystematyzowane dane spektrofotometryczne, zebrane w rozdziale 10, dotyczące własności absorpcyjnych mieszanin przedstawiono w **Tabeli 5**.

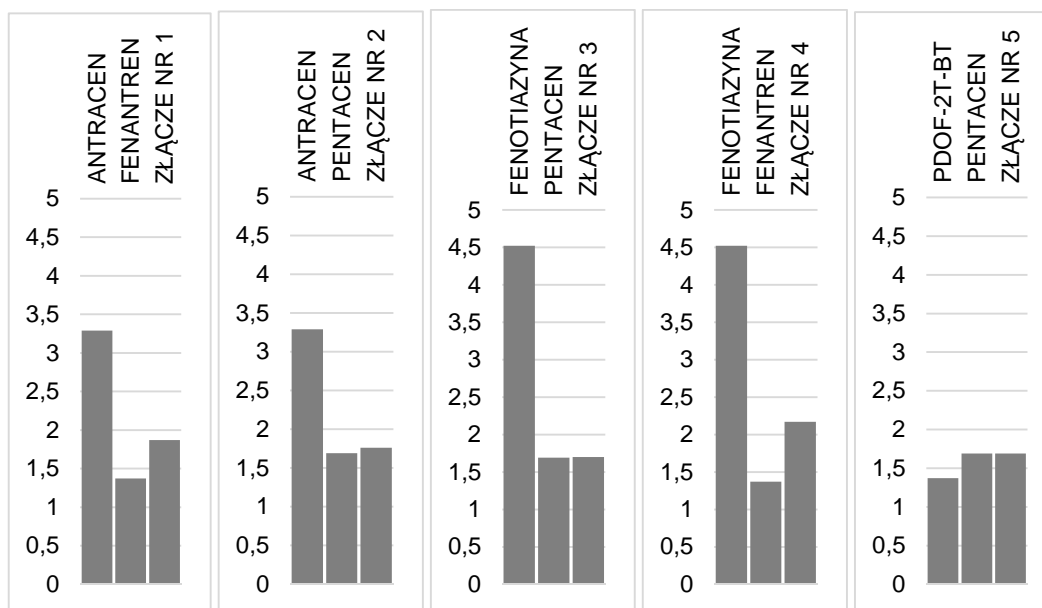
**Tabela 5.** Parametry absorpcyjne mieszanin donorowo-akceptorowych.

Mieszanina	ANT: PA	ANT: PEN	PH: PEN	PH: PA	PDOF- 2T-BT: PEN	PY: PA	PY: PEN	PEH- CP-2T- BT:PA
$\lambda_{\max}$ (nm)	508	648	694	504	379	546	411	732
$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	661	701	726	569	731	579	473	819
$E_g$ (eV)	1,87	1,76	1,70	2,17	1,71	2,14	2,62	1,51

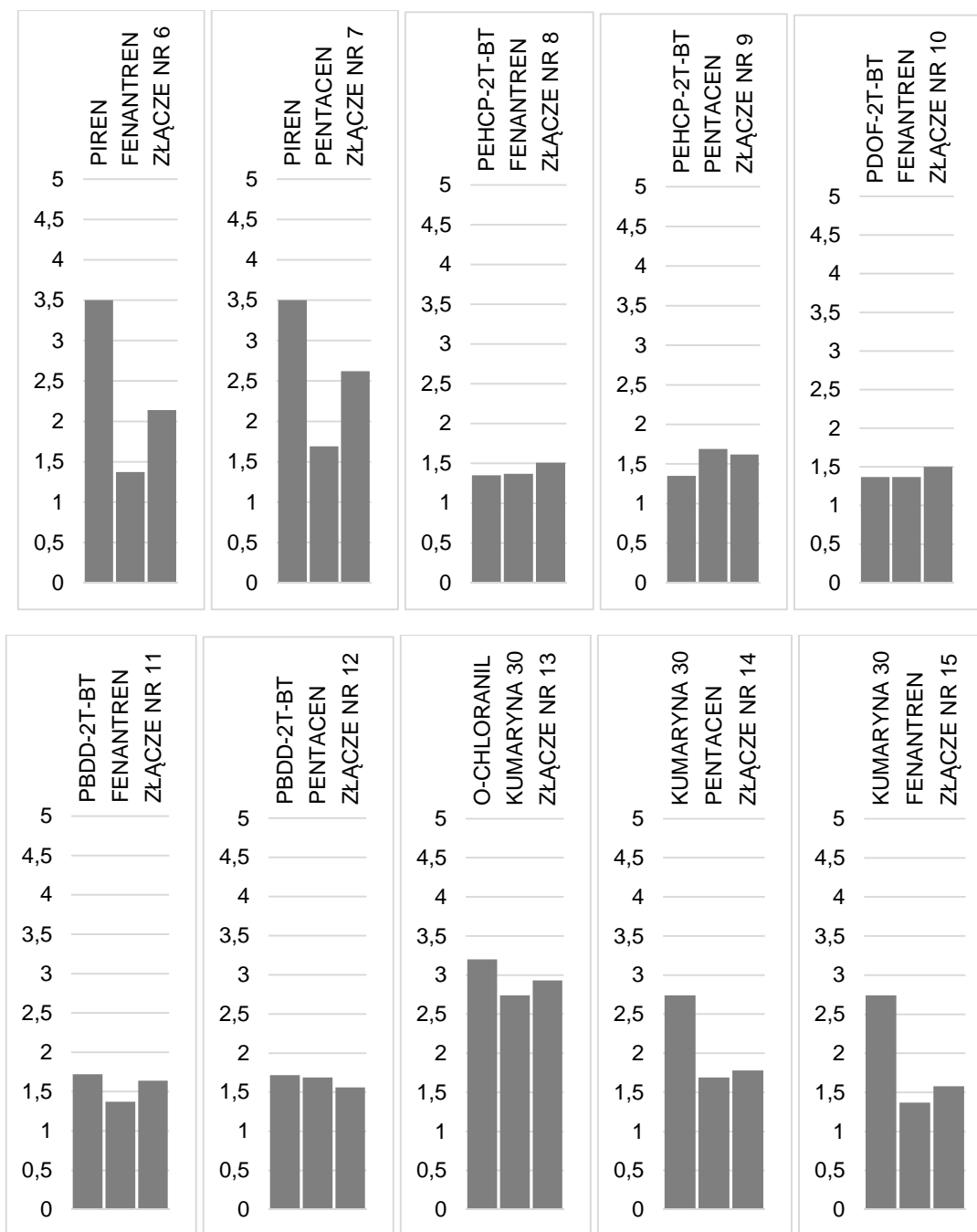
  

Mieszanina	PEH CP-2T- BT:PEN	PDOF- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PEN	OCH: C30	C30: PEN	C30: PA
$\lambda_{\max}$ (nm)	709	706	611	699	366	594	429
$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	764	823	755	793	423	696	781
$E_g$ (eV)	1,62	1,50	1,64	1,56	2,93	1,78	1,58

W wyniku przeprowadzonych pomiarów absorpcji widmowej wyznaczono długofalową granicę absorpcji otrzymanych mieszanin ( $\lambda_{\text{onset}}$ ). Na jej podstawie wyznaczono międzypasmowe szerokości energii zabronionych ( $E_g$ ). Wyznaczone wartości  $E_g$  odniesiono do odpowiednich wartości izolowanych materiałów, z których dokonano uformowania mieszaniny. Poniższe zestawienie przedstawiono w odniesieniu do znormalizowanej wartości szerokości przerwy energetycznej fenotiazyny (**Rys. 57.**).

**Rys. 57.** Zestawienie porównawcze szerokości pasma energii zabronionych (wyrażonych w eV) dla skonstruowanych mieszanin D:A tworzących złącza typu BHJ (Część pierwsza).





**Rys. 57.** Zestawienie porównawcze szerokości pasma energii zabronionych (wyrażonych w eV) dla skonstruowanych mieszanin D:A tworzących złącza typu BHJ (Część druga).

Widma absorpcyjne mieszanin wykazują wyraźną tendencję do przesunięcia wartości  $\lambda_{\max}$  w kierunku promieniowania krótkofalowego, względem maksimum absorpcji materiału elektrono-donora oraz w kierunku promieniowania długofalowego z punktu widzenia elektrono-akceptora. Długofalowa granica absorpcji mieszanin w większości przypadków zlokalizowana jest pomiędzy granicą długofalową materiałów tworzących mieszaninę. Fakt, iż obie widmowe wartości charakterystyczne,  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\text{onset}}$  dla mieszanin

obu związków mieszczą się w zakresie ograniczonym przez wartości charakterystyczne dla mieszanin izolowanych związków udowodniana postulowaną przez autora tezę istnienia tzw. teorii przenoszenia maksimum absorpcji z roztworów chromoforów izolowanych do roztworów mieszanin donorowo-akceptorowych. Przebiegi krzywych absorbancji mieszanin, potwierdzają jeszcze jeden istotny fakt, a mianowicie, że żaden ze składników poprawnie zaprojektowanej mieszaniny nie pogarsza właściwości fotoaktywnych składnika drugiego, lecz co najwyżej przesuwa maksimum absorpcji  $n$ -tego rzędu w obu kierunkach charakterystyki absorpcyjnej. Ogólną regułą odkrytą w toku badań eksperymentalnych w niniejszej pracy jest fakt przesuwania wartości  $\lambda_{\max}$  mieszaniny, względem  $\lambda_{\max}$  roztworów bazowych w taki sposób, iż długość promieniowania dla którego dany związek izolowany osiąga maksimum absorpcji jest w mieszaninie transponowana w kierunku promieniowania długofalowego - w przypadku materiałów posiadających maksimum zlokalizowane bliżej zakresu UV oraz w kierunku promieniowania krótkofalowego - w przypadku materiałów posiadających maksimum absorpcyjne, zlokalizowane bliżej zakresu NIR widma emisji promieniowania słonecznego.

Zestawienie wartości przerwy energetycznej materiałów izolowanych i tworzących mieszaninę D:A, przedstawione na **Rys. 57.**, wykazało istnienie zaskakującej właściwości. Wartość szerokości  $E_g$  mieszanin wyznaczona na podstawie krzywych absorpcji widmowej jest albo niemal identyczna z wartościami  $E_g$  pojedynczych związków lub mieści się pomiędzy wartości  $E_g$  tychże związków. W przypadkach mieszanin: antracen:fenantren, fenotiazyna:fenantren, piren:fenantren, piren:pentacen, PBDD-2T-BT:fenantren, o-chloranil:kumaryna 30, kumaryna 30:pentacen oraz kumaryna 30:fenantren szerokości  $E_g$  są zlokalizowane pomiędzy wartościami szerokości  $E_g$  substratów, użytych do ich budowy. Jest to zaskakujące, szczególnie z powodu teoretycznego zwiększenia zakresu absorpcji w mieszaninach zawierających fenotiazynę. Ponieważ, wśród wszystkich zastosowanych materiałów charakteryzuje się ona największą wartością  $E_g$ , udowodniono występowanie zjawiska braku jej wpływu dielektrycznego na zakres w którym absorbują mieszaniny skonstruowane na jej bazie.

W przypadku mieszanin: PDOF-2T-BT:pentacen, PEHCP-2T-BT:fenantren, PEHCP-2T-BT:pentacen, PDOF-2T-BT:fenantren, PBDD-2T-BT:fenantren oraz PBDD-2T-BT:pentacen obserwuje się idealne przeniesienie szerokości  $E_g$  z materiałów izolowanych

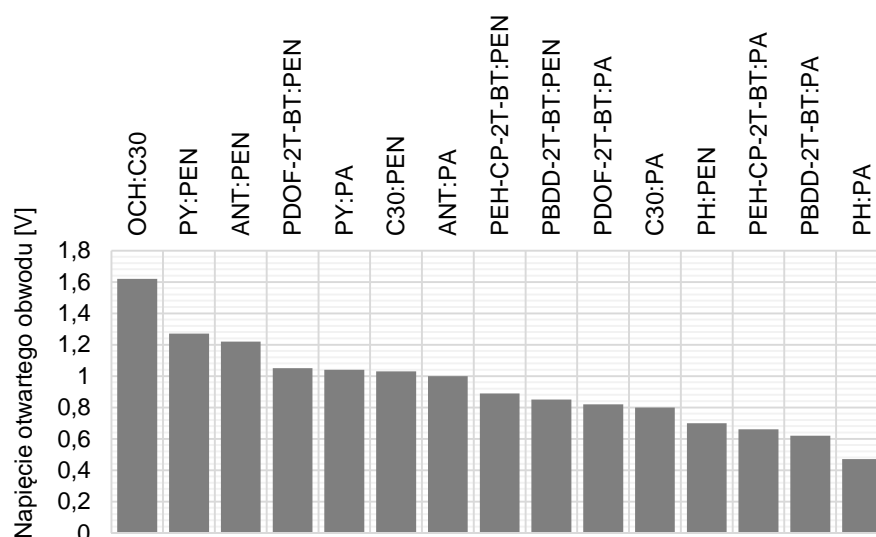
do mieszanin. Taki stan rzeczy jest związany z faktem występowania we wspomnianych mieszaninach kopolimerów półprzewodnikowych. Z drugiej jednak strony, powielenie wartości  $E_g$  w tym przypadku jest pochodną zastosowania dwu materiałów o niemal identycznych wartościach  $E_g$ .

Na podstawie badań i analiz przeprowadzonych w Rozdziale 10, sformułowano ogólne prawo przenoszenia maksimów absorpcji roztworów izolowanych materiałów typu D i typu A na maksima absorpcji roztworów mieszanin D:A. Mówi ono, że **wyjściowa charakterystyka absorpcji mieszanin D:A podlega zasadzie superpozycji względem charakterystyk absorpcji roztworów materiałów typu D i typu A**. Z prawem tym związana jest autorska reguła, którą dla badanego zestawu materiałów można sformułować następująco: **szerokości przerwy energetycznej mieszanin materiałów typu D:A są pochodną szerokości przerwy energetycznej roztworów materiałów typu D i typu A**. Regułę tę można sformułować w szczególności następująco: **zastosowanie do budowy mieszaniny typu D:A materiałów typu D i typu A, posiadających znacząco różne wartości  $E_g$ , generuje dla mieszaniny wartość  $E_g$ , zlokalizowaną pomiędzy wartościami  $E_g$  materiałów użytych do budowy mieszaniny**. Reguła ta jednak nie ma zastosowania w przypadku, gdy którykolwiek ze składników mieszaniny jest kopolimerem półprzewodnikowym. Dla mieszanin zawierających kopolimery, zasadę powyższą można sformułować następująco: **zastosowanie do budowy mieszanin D:A materiałów posiadających bardzo zbliżone wartości szerokości przerwy energetycznej, w tym kopolimerów skoniugowanych generuje wartość  $E_g$  tożsamą z wartością  $E_g$  materiałów zastosowanych do wytworzenia mieszaniny**.

Sformułowane powyżej prawa, dotyczące wzajemnych zależności między zakresem efektywnej absorpcji materiałów i ich mieszanin są kluczowe z punktu widzenia właściwości absorpcyjnych cienkich warstw osadzonych z mieszanin D:A. Prawa te stanowią autorski wkład w rozwój teorii modelowania mieszanin organicznych typu D:A, stanowiących substrat do produkcji wydajnych organicznych ogniw fotowoltaicznych.

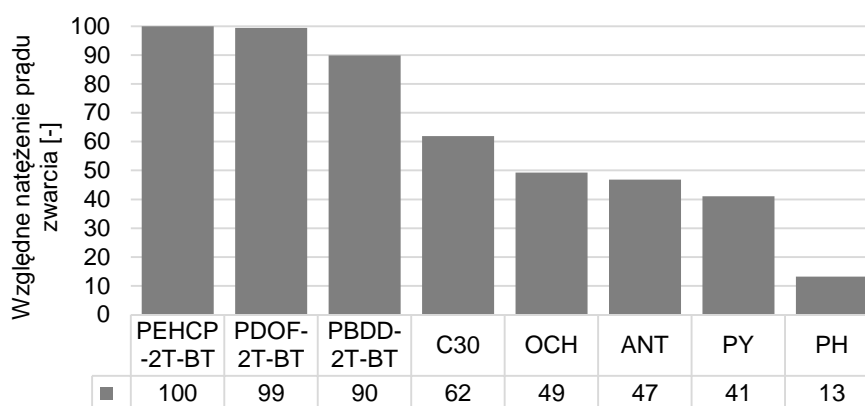
## 11. ODPOWIEDŹ PRĄDOWO-NAPIĘCIOWA CIENKICH WARSTW PV

Na podstawie analiz teoretycznych można względnie oszacować własności elektryczne cienkich warstw, tworzących złącze. Wartości potencjałów utleniania i długofalowej granicy absorpcji materiałów bazowych służyły do wyznaczenia położenia ich poziomów HOMO i LUMO. Skonstruowane następnie modele pasmowe nowych heterozłączy BHJ, względem struktury wzorcowej, charakteryzują zatem kinetykę procesów elektronowodniowych w mieszaninie w fazie stałej. W związku z tym wartość szerokości przerwy energetycznej mieszaniny - wyznaczonej w oparciu o krzywą absorpcji - jest parametrem pomocniczym, gdyż nie dostarcza informacji o rzeczywistym położeniu poziomów energetycznych. Teoretycznie największą wartością napięcia otwartego obwodu ( $V_{oc}$ ) powinny charakteryzować się warstwy uformowane z mieszanin, powstałych ze związków, dla których wartość różnicy poziomów D:HOMO i A:LUMO osiąga największą wartość. W rzeczywistości nie jest istotne czy do oszacowania  $V_{oc}$  zastosujemy wzór (2) czy wzór (5), bowiem obie te formuły różnią się jedynie współczynnikiem 0,3 V, uwzględniającym wszystkie wewnętrzne czynniki pomniejszające wartość fotonapięcia. W istocie wartości  $V_{oc}$  oszacowane według wzoru (2) i wzoru (5) są do siebie proporcjonalne. Na **Rys. 58** zaprezentowano w szeregu malejącym wartość teoretyczną fotoindukowanego napięcia obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ) dla wszystkich skonstruowanych heterozłączy typu BHJ.



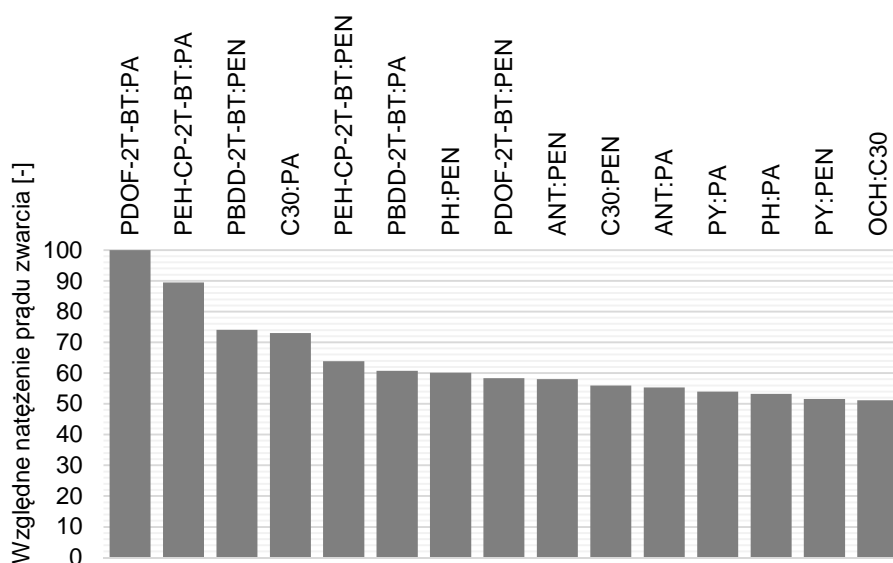
**Rys. 58.** Teoretyczna wartość napięcia obwodu otwartego zaprojektowanych złączy BHJ.

Szerokości pasm energii zabronionych mieszanin - jako wypadkowe szerokości pasm materiałów składowych - każą przypuszczać, iż maksymalny prąd zwarcia ( $I_{sc}$ ), będzie generowany przez warstwę zbudowaną z mieszaniny posiadającej najmniejszą wartość  $E_g$ . Z drugiej jednak strony, największy wkład do generacji wszystkich składowych natężenia prądu elektrycznego ma materiał zlokalizowany zawsze z lewej strony schematu energetycznego, tuż za warstwą ITO|PEDOT:PSS. Ponieważ elektrono-akceptor - zlokalizowany z prawej strony struktury pasmowej - posiada znaczny potencjał utleniania, zatem nie należy się spodziewać jego wkładu do generacji użytecznego prądu elektrycznego. Wśród wszystkich użytych związków jedynie fenantren i pentacen nie zostały zastosowane w roli elektrono-donora. Na **Rys. 59**, uszeregowano wartości spodziewanych natężeń prądu zwarcia złącz, względem szerokości pasma energetycznego elektrono-donora PEHCP-2T-BT. Wartość szerokości  $E_g$  dla mieszaniny odniesiono do jednostki referencyjnej (100%), a następnie dokonano proporcjonalnego uszeregowania względnej teoretycznej wartości  $I_{sc}$ .



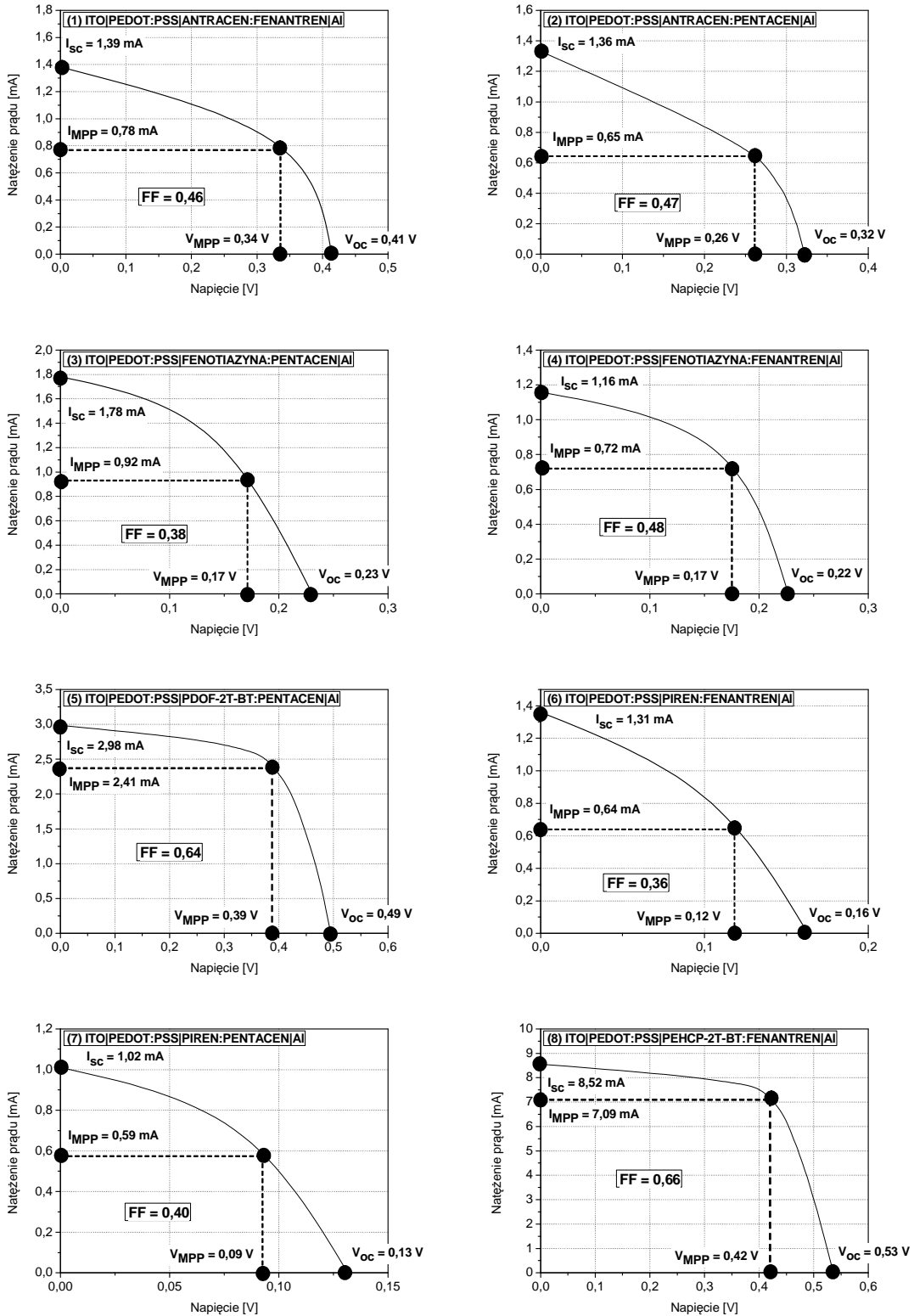
**Rys. 59.** Szacunkowe wartości prądu zwarcia złącz, względem wartości  $E_g$  PEHCP-2T-BT.

Na **Rys. 60**, zaprezentowano uszeregowanie wartości spodziewanych natężeń prądu zwarcia złącz BHJ w fazie stałej cienkiej warstwy względem szerokości pasma energetycznego, wyznaczonego spektrofotometrycznie dla mieszanin D:A. Szacowana względna wartość prądu zwarcia warstw została wyznaczona w oparciu o wartość  $E_g$  mieszaniny D:A w ten sposób, iż charakteryzująca się maksymalną teoretyczną wartością  $I_{sc}$  mieszanina PDOF-2T-BT:PA została oznaczona jako wzorzec 100%. Teoretycznie najmniejszą wartością prądu zwarcia powinna się charakteryzować warstwa OCH:C30. Prąd zwarcia OCH:C30 stanowi w teorii połowę wartości prądu zwarcia PDOF-2T-BT:PA.



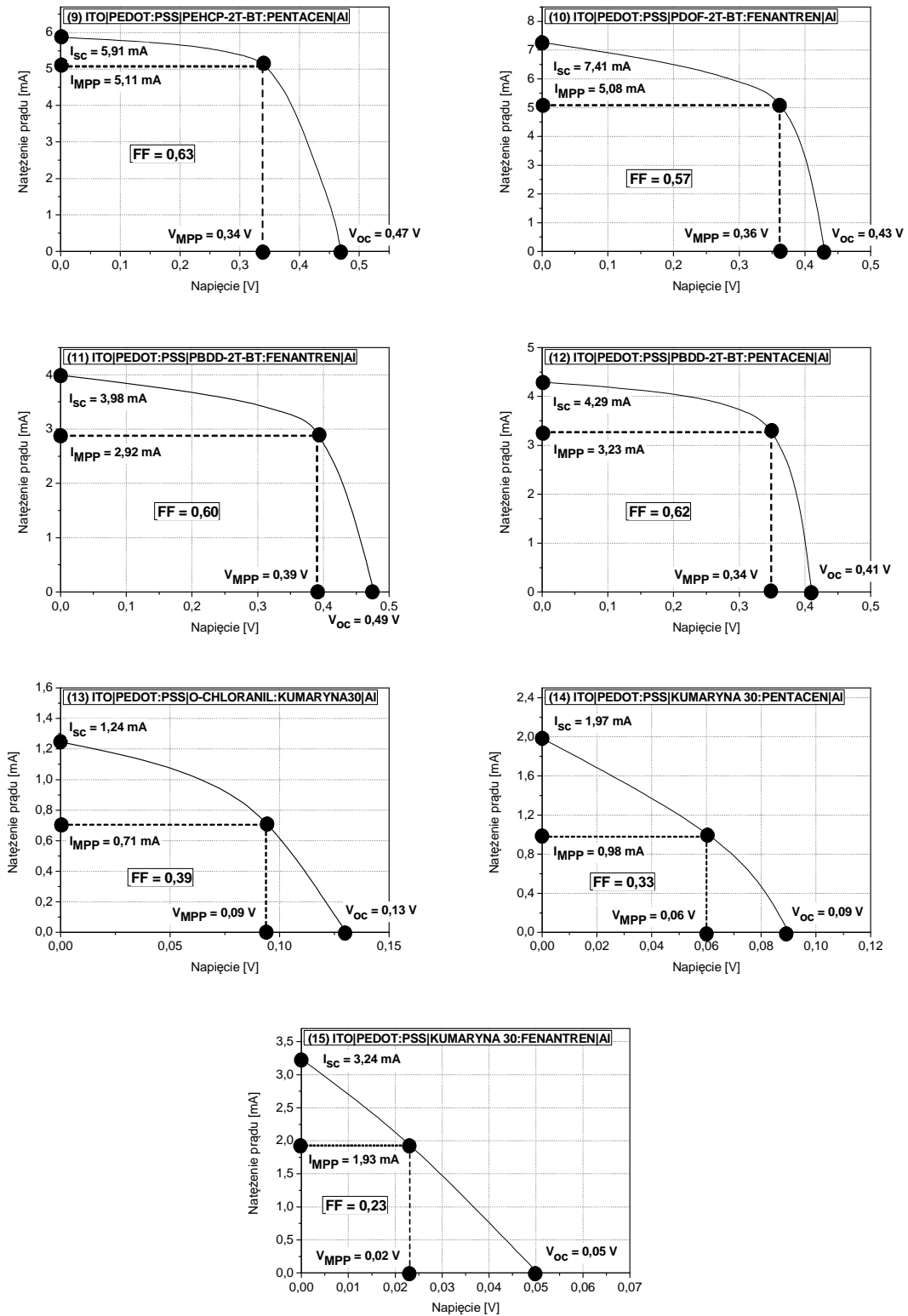
**Rys. 60.** Szacunkowe wartości prądu zwarcia złącz względem  $I_{sc}$  PDOF-2T-BT:PA.

Wielkości napięcia otwartego obwodu ( $V_{oc}$ ) oraz prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ) cienkich warstw są wartościami granicznymi charakterystyki prądowo-napięciowej. Charakterystyka taka opisuje w rzeczywistości przebieg zmian mocy elektrycznej ogniwa fotowoltaicznego w funkcji generowanego napięcia. Jak już wyjaśniono, czynnikiem wpływającym na wartość  $V_{oc}$  jest różnica energii poziomów D:HOMO i A:LUMO, zaś czynnikiem wpływającym na wartość  $I_{sc}$  jest szerokość wartości przerwy energetycznej. O ile jednak fotogenerowane napięcie ma charakter różnicy potencjałów utleniania i jonizacji, to wartość  $I_{sc}$  jest dodatkowo uzależniona od morfologii struktury złączowej oraz adhezji warstwy fotoaktywnej do elektrod. Elektryczność, powstała w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, pozostawiają w strukturze sieci krystalicznej dodatnie ładunki elektryczne. Dryf elektronów i dziur w kierunku odpowiednich elektrod zależy silnie od stopnia uformowania ścieżek konduktancji. Konsekwencją tego zjawiska jest fakt, iż najlepszymi przewodnikami w strukturach typu BHJ są amorficzne warstwy, pozbawione centrów agregacji oraz centrów pułapkowania. Im bardziej krystaliczna jest warstwa organiczna, tworząca heterozłącze BHJ, tym bardziej zaburzony jest proces migracji nośników ładunku do elektrod. Według oszacowania morfologicznego, najwydajniejszym procesem transportu ładunków będą się charakteryzowały warstwy na bazie kopolimerów półprzewodnikowych. W celu potwierdzenia postawionych w pracy tez zarejestrowano charakterystyki prądowo-napięciowe cienkich warstw, osadzonych z mieszanin. Przebiegi charakterystyk I-V przedstawiono na szeregu schematów na **Rys. 61**.



Rys. 61. Zarejestrowane charakterystyki prądowo-napięciowe cienkich warstw osadzonych z zaprojektowanych mieszanin typu D:A (część pierwsza).





Rys. 61. Zarejestrowane charakterystyki prądowo-napięciowe cienkich warstw osadzonych z zaprojektowanych mieszanin typu D:A (część druga).

Wartości parametrów znamionowych cienkich warstw, tj. napięcie otwartego obwodu ( $V_{oc}$ ) oraz natężenie prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ) zestawiono w **Tabeli 6**.

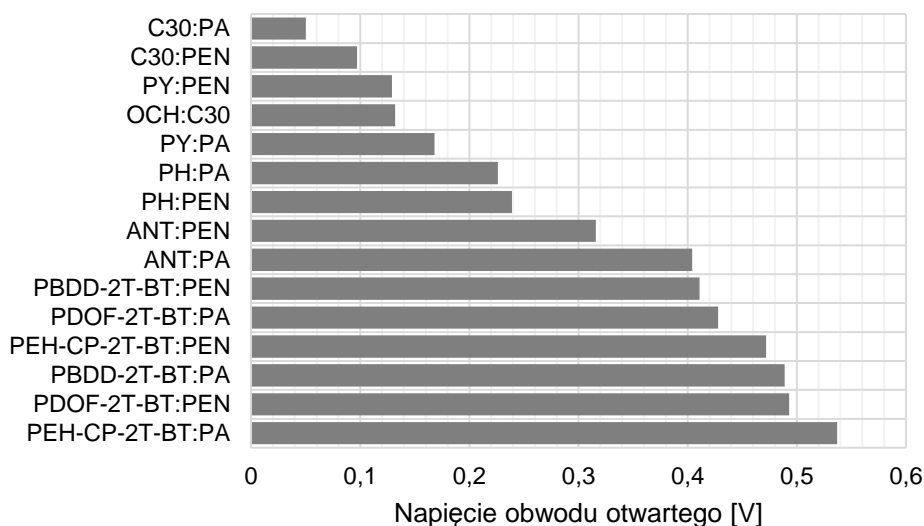
**Tabela 6.** Zestawienie elektrycznych parametrów znamionowych otrzymanych cienkich warstw.

Mieszanina	ANT: PA	ANT: PEN	PH: PEN	PH: PA	PDOF- 2T-BT: PEN	PY: PA	PY: PEN	PEH- CP-2T- BT:PA
Numer warstwy	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{oc}$ (nm)	0,41	0,32	0,23	0,22	0,49	0,16	0,13	0,53
$I_{sc}$ (mA)	1,39	1,36	1,78	1,16	2,98	1,31	1,02	8,52

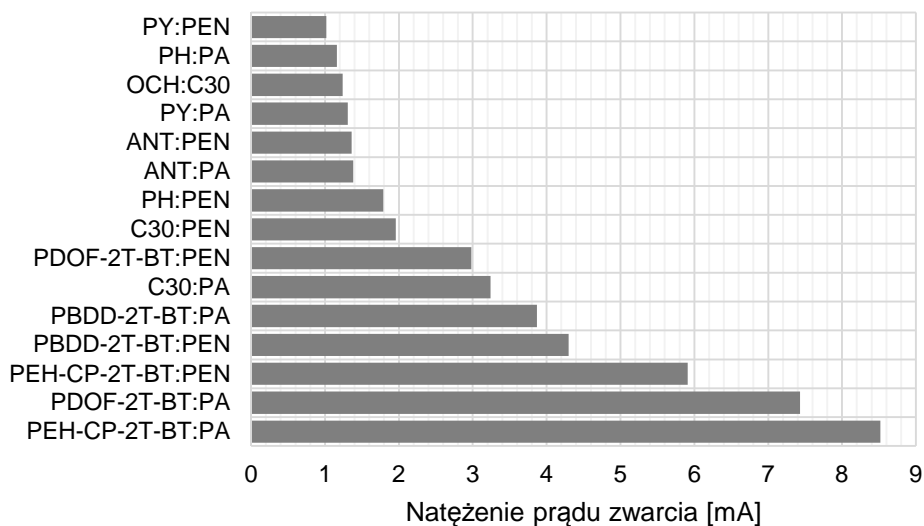
Mieszanina	PEH-CP- 2T- BT:PEN	PDOF- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PEN	OCH: C30	C30: PEN	C30: PA
Numer warstwy	9	10	11	12	13	14	15
$V_{oc}$ (nm)	0,47	0,43	0,49	0,41	0,13	0,09	0,05
$I_{sc}$ (mA)	5,91	7,41	3,98	4,29	1,24	1,97	3,24

Zestawienie porównawcze wartości napięć otwartego obwodu  $V_{oc}$  otrzymanych cienkich warstw fotowoltaicznych w szeregu malejącym przedstawiono na **Rys. 62**.



**Rys. 62.** Porównanie wartości napięcia obwodu otwartego otrzymanych ogniw fotowoltaicznych.

Na **Rys. 63**. Zaprezentowano wartości fotogenerowanych natężeń prądów zwarcia  $I_{sc}$  otrzymanych ogniw fotowoltaicznych.



**Rys. 63.** Wartości natężenia prądu zwarcia otrzymanych ogniw fotowoltaicznych.

Otrzymane charakterystyki prądowo-napięciowe organicznych ogniw fotowoltaicznych unaocniły wpływ bardzo ważnego zjawiska, występującego w złączach zdyspergowanych w objętości. Najwyższe wartości prądów zwarcia  $I_{sc}$ , napięć biegu jałowego  $V_{oc}$  i współczynników wypełnienia charakterystyki prądowo-napięciowej w analizowanych urządzeniach występują w strukturach zawierających kopolimery półprzewodnikowe. Kształt charakterystyk I-V ogniw zbudowanych z kopolimerów jest podobny do kształtu charakterystyki I-V ogniw fotowoltaicznych z krzemu krystalicznego. Oznacza to, że struktury zawierające kopolimery są nie tylko poprawnie dopasowane energetycznie lecz co ważne, charakteryzują się dobrymi właściwościami morfologicznymi, co skutkuje wysoką wartością ruchliwości nośników ładunków w warstwie. Otrzymane charakterystyki - przez swe podobieństwo do charakterystyk złącz krzemowych - udowadniają, iż charakter procesu generacji prądu elektrycznego przez cienkie warstwy organiczne jest podobny do zjawisk zachodzących w ogniwach krzemowych. Różnica polega jednak na tym, iż w warstwach organicznych dryf elektronów w kierunku katody i dziur w kierunku anody jest teoretycznie wywołany faktem występowania znacznej różnicy między wartością potencjału jonizacji elektrono-donora i powinowactwem elektronowym elektrono-akceptora. Jeżeli różnica tych dwu wielkości jest większa od energii wiązania

eksycyonów, wówczas zachodzi efekt fotowoltaiczny. Kształt charakterystyk ogniwo posiadających w strukturze kopolimery wskazuje jednak na występowanie znacznej rezystancji szeregowej i niskiej rezystancji bocznikującej, co wyraża się liniowym spadkiem fotoindukowanego prądu, począwszy od wartości  $I_{sc}$  względem  $V_{oc}$ . Mimo, iż otrzymanie nowych wydajnych, organicznych ogniwo fotowoltaicznych typu BHJ nie było celem tej pracy, to wszystkie nowo zaprojektowane urządzenia na bazie kopolimerów w niniejszej pracy są znakomitym podłożem do dalszych prac nad rozwojem wydajnych organicznych baterii słonecznych.

Charakterystyki I-V warstw zbudowanych z innych niż kopolimery materiałów wykazują charakterystyczne wady struktur obarczonych problemem niedoskonałej morfologii. Charakterystyki ogniwo zbudowanych z policyklicznych węglowodorów aromatycznych i barwników wskazują na występowanie w ich strukturze wewnętrznej, czynników ograniczających wydajny proces transportu ładunków do elektrod. Najbardziej skrajnym przykładem ogniwo niewydajnego jest przypadek warstwy zbudowanej z kumaryny 30 i fenantrenu. Charakterystyka I-V tej struktury jest płaska, co oznacza, że warstwa ta jest w istocie izolatorem elektrycznym. Należy pamiętać, że generacja, nawet znacznych wartości  $V_{oc}$  i  $I_{sc}$  przez warstwę fotowoltaiczną nie gwarantuje, że będzie ona zdolna zasilać nawet urządzenia elektrycznego o małej mocy. Ponieważ bezwzględnym wzorcem jest kształt charakterystyki I-V ogniwo z krzemu krystalicznego, zatem charakterystyka płaska wyklucza daną warstwę z grupy organicznych ogniwo fotowoltaicznych.

## 12. WNIOSKI

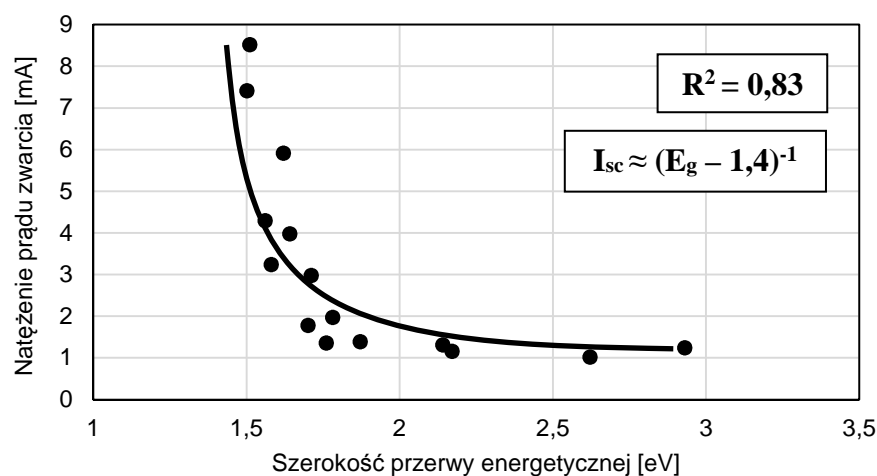
Wyznaczona eksperymentalnie wartość szerokości przerwy energetycznej  $E_g$  mieszanin D:A wykazuje wyraźną współzależność z wartością prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ), generowanego przez warstwę powstałą z osadzenia obrotowego mieszaniny (Tabela 7., Rys. 64.).

**Tabela 7.** Szerokość przerwy energetycznej mieszaniny D:A i natężenie prądu zwarcia warstwy osadzonej z mieszaniny.

Mieszanina	ANT: PA	ANT: PEN	PH: PEN	PH: PA	PDOF- 2T-BT: PEN	PY: PA	PY: PEN	PEH- CP-2T- BT:PA
$E_g$ (eV)	1,87	1,76	1,70	2,17	1,71	2,14	2,62	1,51
$I_{sc}$ (mA)	1,39	1,36	1,78	1,16	2,98	1,31	1,02	8,52

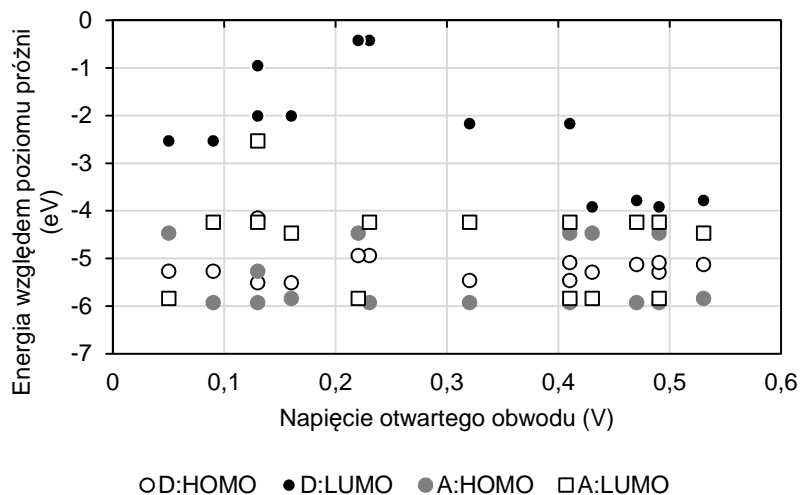
  

Mieszanina	PEH-CP- 2T- BT:PEN	PDOF- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PA	PBDD- 2T- BT:PEN	OCH: C30	C30: PEN	C30: PA
$E_g$ (eV)	1,62	1,50	1,64	1,56	2,93	1,78	1,58
$I_{sc}$ (mA)	5,91	7,41	3,98	4,29	1,24	1,97	3,24



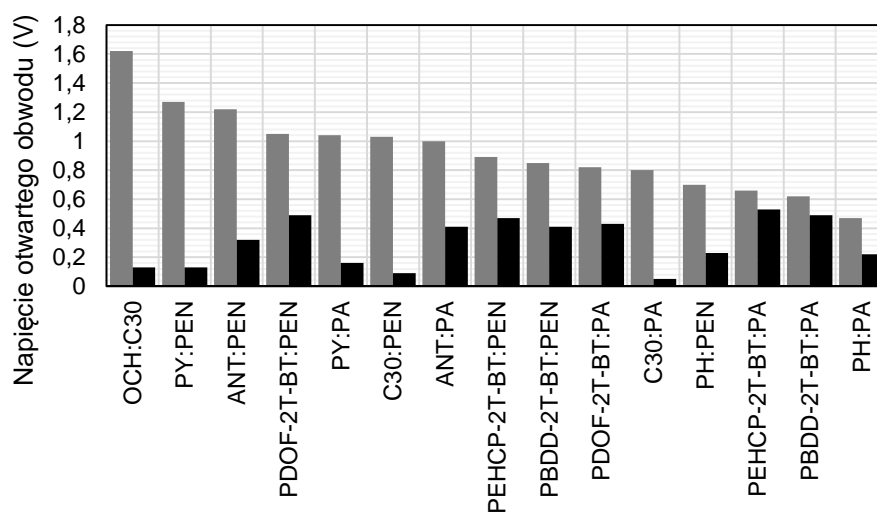
**Rys. 64.** Zależność między szerokością przerwy energii zabronionych dla zestawu 15 mieszanin D:A i wartością prądu zwarcia cienkich warstw wytworzonych przez osadzenie mieszanin wraz z krzywą aproksymacyjną w kształcie hiperboli.

Wyznaczone eksperymentalnie położenia poziomów HOMO i LUMO materiałów elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych w mieszaninach nie wpływają na wartość napięcia otwartego obwodu generowanego przez cienkie warstwy fotowoltaiczne (Rys. 65.)



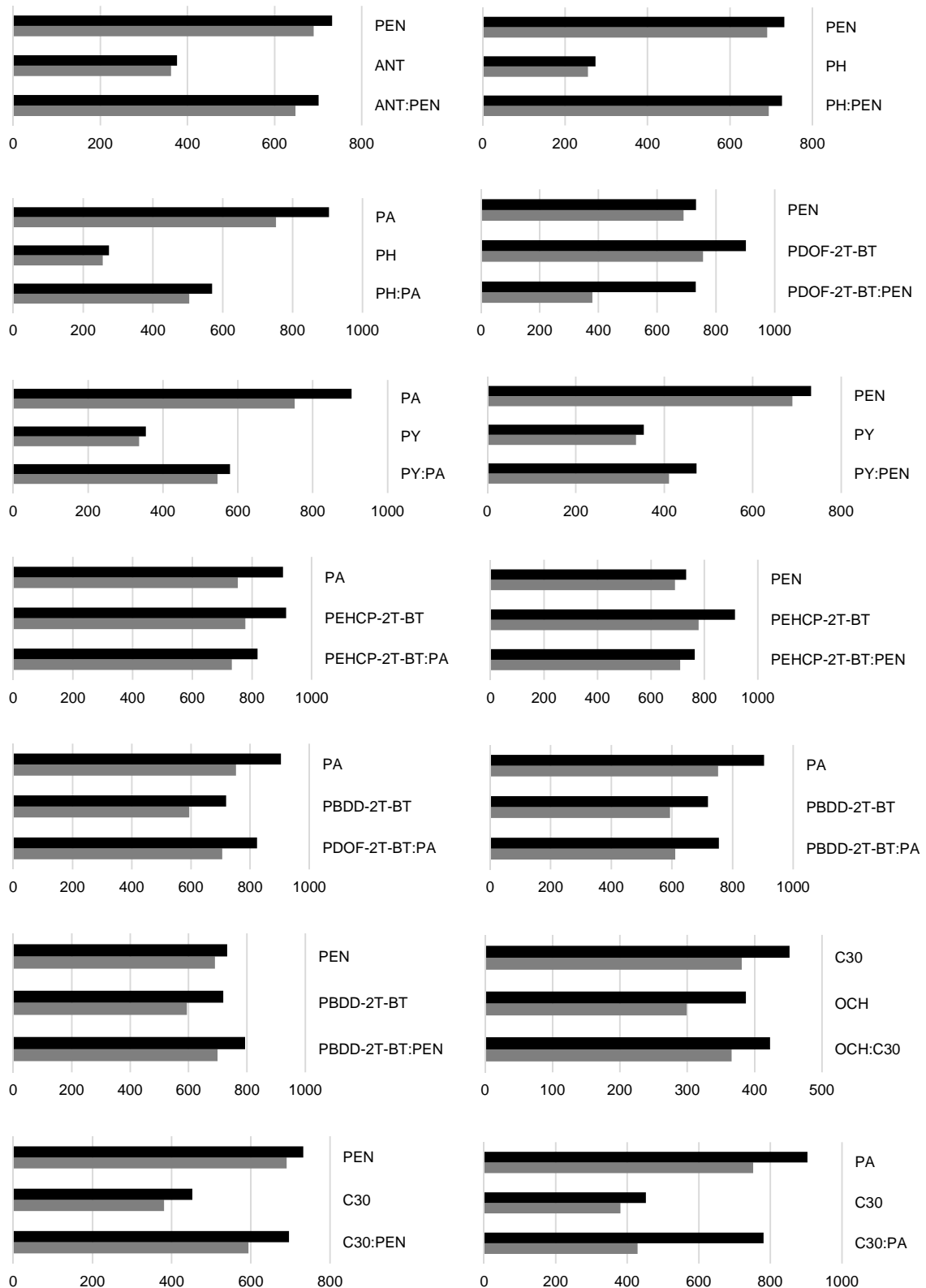
**Rys. 65.** Ilustracja braku zależności między wartościami energii orbitali HOMO i LUMO elektrono-donora i elektrono-akceptora i wartością prądu zwarcia, generowanego przez warstwy fotowoltaiczne.

Wyznaczone eksperymentalnie wartości napięcia obwodu otwartego warstw fotowoltaicznych ( $V_{oc}$ ) nie są zbieżne z wartościami, które przewiduje teoria pasmowa zdyspergowanych złącz fotowoltaicznych w oparciu o wzór (2) i wzór (5) (**Rys. 66.**).



**Rys. 66.** Zależność między teoretyczną wartością fotogenerowanego napięcia otwartego obwodu cienkich warstw fotowoltaicznych (kolor szary) i wyznaczoną eksperymentalnie rzeczywistą wartością tego napięcia dla zestawu 15 mieszanin D:A.

Wykazano zjawisko przenoszenia maksimum absorpcji z charakterystyk widmowych izolowanych mieszanin materiałów typu D i typu A do charakterystyk widmowych mieszanin D:A (**Rys. 67.**).



**Rys. 67.** Porównanie lokalizacji maksimum absorpcyjnego (kolor szary) i długofalowej granicy absorpcji (kolor czarny) dla mieszanin izolowanych związków typu D i typu A i mieszanina D:A.

Przedstawiona analiza wykazała, iż zasady rządzące teorią formowania organicznych heterozłącz objętościowych nie są w ogólności zbieżne z teorią pasmową złącz BHJ. W toku prac eksperymentalnych udało się wytworzyć nowe i wydajne organiczne ogniwa fotowoltaiczne. Efekt taki osiągnięto poprzez zastosowanie się do rygorystycznych zasad rządzących teorią formowania złącz. Mimo, iż replikacja poziomów energetycznych zapewnia otrzymanie warstw o znakomitych właściwościach, to nie pozwala na przewidywanie konkretnych wartości cienkich warstw posiadających w swej objętości zdyspergowane ścieżki przewodzące perkolacyjnie.

### 13. PODSUMOWANIE

W przedstawionej pracy doktorskiej wysunięto hipotezę, iż położenie poziomów energetycznych materiałów elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych, tworzących złącze wpływa bezpośrednio na parametry elektryczne warstw fotowoltaicznych. W istocie, dopasowanie energetyczne D:A nowych heterozłącz typu BHJ względem układu wzorcowego, jest zrealizowane poprawnie, czego ewidentnym dowodem są wydajne ogniwa fotowoltaiczne, zaprojektowane i zbudowane w toku prac badawczych.

Postulowane założenia, sformułowane w oparciu o teorię pasmową ciała stałego potwierdziły się tylko w przypadku oszacowania prądu zwarcia, generowanego przez ogniwa. Wykazano brak współzależności między właściwościami mieszanin materiałów izolowanych, mieszanin D:A i parametrami cienkich warstw. Udowodniono fakt możliwości powielania struktury energetycznej ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al, w celu uzyskania ogniw fotowoltaicznych, charakteryzujących się krzywą odpowiedzi prądowo-napięciowej, kształtem analogiczną do krzywej I-V ogniw fotowoltaicznych z krzemu krystalicznego. Dopasowanie energetyczne względem wzorca pozwoliło na wytworzenie ogniw o dobrych elektrycznych parametrach jakościowych. W pracy udowodniono brak teoretycznej możliwości szacowania parametrów elektrycznych warstw, gdyż nie wykazano zależności między właściwościami substratów i otrzymanych ogniw. Sformułowano ogólną teorię przenoszenia maksimów absorpcyjnych z charakterystyk dwu materiałów fotoaktywnych do charakterystyki mieszaniny D:A. Stwierdzono, iż aby otrzymać szeroki zakres absorpcji warstw, należy w roli komponentów zastosować materiały o uzupełniającym się zakresie absorpcji widmowej.



Przeprowadzona analiza pozwala na sformułowanie następujących ogólnych wniosków:

- 1. Teoria pasmowa ciała stałego nie pozwala w ogólności na oszacowanie właściwości elektrycznych organicznych warstw fotowoltaicznych, wytworzonych z mieszanin D:A w architekturze typu BHJ.**
- 2. Replikacja dopasowania poziomów pasm energetycznych materiałów względem struktury wydajnej energetycznie zapewnia otrzymanie warstw fotowoltaicznych, charakteryzujących się znacznymi wartościami prądu zwarcia i napięcia otwartego obwodu.**
- 3. Rozpuszczalność materiału fotoaktywnego jest warunkiem koniecznym do zapewnienia wydajnego procesu transportu nośników ładunku w złączu.**

Przedstawiona rozprawa doktorska jest oryginalnym autorskim wkładem w rozwój teorii organicznych złącz objętościowych typu BHJ. Podjęte w pracy próby oszacowania parametrów elektrycznych cienkich warstw fotowoltaicznych - na podstawie właściwości mieszanin donorowo-akceptorowych - są kluczowe ze względu na konieczność stworzenia ogólnej teorii formowania złącz BHJ. Teoria taka umożliwiałaby przewidywanie właściwości organicznych ogniw fotowoltaicznych, co implikowałoby brak konieczności fizycznej budowy złącza. Ogólny model budowy i działania złącza BHJ byłby niezmiernie atrakcyjnym narzędziem w środowisku naukowym związanym z fotowoltaiką organiczną. Pomimo, iż w niniejszej pracy udowodniono brak jednoznacznych współzależności między parametrami wejściowymi mieszanin D:A i wyjściowymi ogniw fotowoltaicznych, to badania nad tym zagadnieniem będą przez autora kontynuowane.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] G.K. Singh, Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review, *ENERGY* 53 (2013) 1-13.
- [2] S. Xiao, S. Xu, High-Efficiency Silicon Solar Cells-Materials and Devices Physics, *CRITICAL REVIEWS IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCES* 39 (2014) 277-317.
- [3] K. Cory, T. Couture, C. Kreycik, Feed-in Tariff Policy: Design, Implementation, and RPS Policy Interactions; National Renewable Energy Laboratory, Technical Report NREL/TP-6A2-45549 (2009).
- [4] J. S. Blakemore; Gallium Arsenide; AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, ISBN 0-88318-525-3 (1987).
- [5] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 32 (1961) 510-518.
- [6] A. Kolodziej, Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys, *OPTO-ELECTRONICS REVIEW* 12 (1) (2004) 21-32.
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Polymer photovoltaic cells - enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *SCIENCE* 270 (5243) (1995) 1789-1791.
- [8] D.B. Mitzi, L.L. Kosbar, C.E. Murray, High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating, *NATURE* 428 (6980) (2004) 299-303.
- [9] W.L. Ma, C.Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 15 (2005) 1617-1622.
- [10] D. Wöhrle, D. Meissner, Organic Solar Cells; *ADVANCED MATERIALS* 3 (1991) 129-38.
- [11] T. J. Savenije, Organic Solar Cells - Chapter 8. Exciton solar cells; Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology; 8.1-8.16 (2008).
- [12] H. Hoppe, N. S. Sariciftci; Organic solar cells: An overview; *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH* 19 (7) (2004) 1924-45.
- [13] A.K. Gosh, T. Feng, Merocyanine organic solar cells, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 49 (1978) 5982-5986.

- [14] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 48 (2) (1986).
- [15] M. Tao, Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond, *THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY INTERFACE*, Winter 2008.
- [16] X.N. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen, Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells, *NANO LETTERS* 5 (4) (2005) 579-583.
- [17] D.A. Chen, A. Nakahara, D.G. Wei, D. Nordlund, T.P. Russell, P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology, *NANO LETTERS* 11 (2) (2011) 561-567.
- [18] M. Balestrieri, D. Pysch, J.-P. Becker, M. Hermle, W. Warta, S.W. Glunz; Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells; *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 95 (8) (2011) 2390-2399.
- [19] Spin coating - Basic Lab; Technische Fakultat Der Christian Albrechts Universitat Zu Kiel (2010).
- [20] L. Liu, G. Li; Investigation of recombination loss in organic solar cells by simulating intensity-dependent current-voltage measurements, *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 95 (9) (2011) 2557-2563.
- [21] J.L. Bredas, A.J. Heeger, F. Wudl, Towards organic polymers with very small intrinsic band gaps, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 85 (8) (1986) 4673-4678.
- [22] J.R. Gavarrri, L. Tortet, J. Musso; Transport properties and percolation in two-phase composites; *SOLID STATE IONICS* 117 (1-2) (1999) 75-85.
- [23] E. Bundgaard, F.C. Krebs, Low band gap polymers for organic photovoltaics, *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 91 (2007) 954-985.
- [24] G. Dennler, M. C. Scharber, C.J. Brabec, Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *ADVANCED MATERIALS* 21 (2009) 1323-1338.
- [25] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *JOURNAL OF MATERIAL RESEARCH* 19 (7) (2004) 1924-1945.
- [26] B.-G. Kim, X. Ma, C. Chen, Y. Ie, E.W. Coir, H. Hashemi, Y. Aso, P.F. Green, J. Kieffer, J. Kim, Energy Level Modulation of HOMO, LUMO, and Band-Gap in

- Conjugated Polymers for Organic Photovoltaic Applications, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 23 (4) (2013) 439-445.
- [27] A. Shafiee, M.M. Salleh, M. Yahaya, Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through Voltametry, *SAINS MALAYSIANA* 40 (2) (2011) 173–176.
- [28] D.R. Kozub, K. Vakhshouri, S.V. Kesava, C. Wang, A. Hexemer, E.D. Gomez, Direct measurements of exciton diffusion length limitations on organic solar cell performance, *CHEMICAL COMMUNICATIONS* 48 (47) (2012) 5859-5861.
- [29] B. Walker, A.B. Tomayo, X.D. Dang, P. Zalar, J.H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.Q. Nguyen, Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 19 (19) (2009) 3063-3069.
- [30] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *NATURE MATERIALS* 4 (2005) 864-868.
- [31] H. Hoppe, N. Arnold, N.S. Sariciftci, D. Meissner, Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells, *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 80 (1) (2003) 105-113.
- [32] J.-H. Kim, H.U. Kim, Y.S. Byun, D.H. Hwang, Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Fabricated Using Low-Band-Gap Semiconducting Polymers, *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY* 14 (8) (2014) 5926-5931.
- [33] B.R. Saunders, M.L. Turner, Nanoparticle-polymer photovoltaic cells, *ADVANCES COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 138 (2008) 1-23.
- [34] G.A. Chamberlain, Organic solar cells: A review, *SOLAR CELLS* 8 (1983) 47-83.
- [35] A. Kumar, H-H. Liao, Y. Yang, Hole mobility in optimized organic photovoltaic blend films obtained using extraction current transients, *ORGANIC ELECTRONICS* 10 (8) (2009) 1615-1620.
- [36] M. Benosman, A. Zerga, B. Benyoucef, Hierarchical Classification of the Photovoltaic Materials by Data Analysis Method, *RENEWABLE ENERGY REVIEW* 5 (2002) 23-32.
- [37] P.W.M. Blom, V.D. Mihailetschi, L.J.A. Koster, D.E. Markov, Device physics of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, *ADVANCED MATERIALS* 19 (12) (2007) 1551-1566.

- [38] A. Bahrami, S. Mohammadnejad, S. Soleimaninezhad, Photovoltaic cells technology: principles and recent developments, *OPTICAL AND QUANTUM ELECTRONICS* 45 (2) (2013) 161-197.
- [39] A. Mishra, P. Bauerle, Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* 51 (2012) 2020-2067.
- [40] Y. Li, Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption, *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH* 45 (5) (2012) 723–733.
- [41] M.Y. Jo, S.J. Park, T. Park, Y.S. Won, J.H. Kim, Relationship between HOMO energy level and open circuit voltage of polymer, *ORGANIC ELECTRONICS* 13 (2012) 2185-2191.
- [42] J.Y. Oh, T.I. Lee, W.S. Jang, S.S. Chae, J.H. Park, H.W. Lee, J.M. Myoung, K.M. Song, Role of a [6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester homologue buffer layer for bulk-heterojunction solar cells, *APPLIED SURFACE SCIENCE* 283 (2013) 33-37.
- [43] K. Colladet, S. Fourier, T.J. Cleij, L. Lutsen, J. Gelan, D. Vanderzande, Low band gap donor - acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications, *MACROMOLECULES* 40 (2007) 65-72.
- [44] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells: Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *ADVANCED MATERIALS* 18 (2006) 789-794.
- [45] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research, *ADVANCED MATERIALS* 23 (31) 3597-3602.
- [46] D.A. Chen, A. Nakahara, D.G. Wei, D. Nordlund, T.P. Russell: P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology, *NANO LETTERS* 11 (2) (2011) 561-567.
- [47] I.W. Hwang, D. Moses, A.J. Heeger, Photoinduced carrier generation in P3HT/PCBM bulk heterojunction materials, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* 112 (11) (2008) 4350-4354.
- [48] M. Al-Ibrahim, H.K. Roth, H.K. U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Sensfuss, Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene, *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 85 (1) (2005) 13-20.

- [49] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88 (2006) 093511-1 do 3.
- [50] K. Ghosh, T. Sen, Anthracene coupled adenine for the selective sensing of copper ions, *BEILSTEIN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* 6 (44) (2010) 1-8.
- [51] S. Aazou, A. Ibral, M. White, S. Matthew S, Organic bulk heterojunction solar cells based on P3HT and anthracene-containing PPE-PPV: fabrication, characterization and modeling, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* 15 (5-6) (2013) 395-404.
- [52] R. Mondal, H.A. Becerril, E. Verploegen, D. Kim, J.E. Norton, S. Ko, N. Miyaki, S. Lee, M.F. Toney, J.L. Bredas, M.D. McGehee, Z. Bao, Thiophene-rich fused-aromatic thienopyrazine acceptor for donor-acceptor low band-gap polymers for OTFT and polymer solar cell applications, *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY* 20 (2010) 5823-5834.
- [53] M.Y. Jo, H. Jun, L.G. Lim, E. Gyeong, Photovoltaic properties of low band gap polymer based on phenanthrene and diketopyrrolopyrrole, *SYNTHETIC METALS* 176 (2013) 41-46.
- [54] T. Manju, N. Manoj, A.M. Braun, E. Oliveros, Self-sensitized photooxidation of N-methyl phenothiazine: acidity control of the competition between electron and energy transfer mechanisms, *PHOTOCHEMICAL AND PHOTOBIOLOGICAL SCIENCES* 11 (2012) 1744-1755.
- [55] W. Tang, T. Kietzke, P. Vemulamada, Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of novel conjugated copolymers derived from phenothiazines, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY* 45 (22) (2007) 5266-5276.
- [56] J.H. Schon, C. Kloc, B. Batlogg, Efficient photovoltaic energy conversion in pentacene-based heterojunctions, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 77 (16) (2000) 2473-2475.
- [57] M.T. Lloyd, A.C. Mayer, A.S. Tayi, Photovoltaic cells from a soluble pentacene derivative, *ORGANIC ELECTRONICS* 7 (5) (2006) 243-248.
- [58] J.H. Kim, S. Lee, I.N. Kang, Photovoltaic devices using semiconducting polymers containing head-to-tail-structured bithiophene, pyrene, and benzothiadiazole

- derivatives, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY* 50 (16) (2012) 3415-3424.
- [59] M. Morana, Mauro, M. Wegscheider, A. Bonanni, N. Kopidakis, S. Shaheen, M. Scharber, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, Bipolar charge transport in PCPDTBT-PCBM bulk-heterojunctions for photovoltaic applications. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 18 (12) (2008) 1757-1766.
- [60] F.C. Jamieson, T. Agostinelli, H. Azimi, J. Nelson, J.R. Durrant, Field-Independent Charge Photogeneration in PCPDTBT/PC70BM Solar Cells, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS* 1 (23) (2010) 3306-3310.
- [61] Y. Lin, Y. Lia, X. Zhan, Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics, *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS* 41 (2012) 4245–4272.
- [62] Q.M. Zhou, Q. Hou, L.P. Zheng, X.Y. Deng, G. Yu, Y. Cao, Fluorene-based low band-gap copolymers for high performance photovoltaic devices, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 84 (10) (2004) 1653-1655.
- [63] M. Modzelewski, E. Klugmann-Radziemska, Spatially dispersed organic solar cells based on semiconducting polymers with a low band gap, *PRZEMYSŁ CHEMICZNY* 92 (5) (2013) 688-692.
- [64] J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, *MACROMOLECULES* 41 (2008) 6012-6018.
- [65] M.P. Poudel, A.A. Kolomenskii, H.A. Schuessler, Two-photon fluorescence of Coumarin 30 excited by optimally shaped pulses, *APPLIED OPTICS* 49 (16) (2010) 3075-3081.
- [66] S. Senthilkumar, S. Nath, H. Pal, Photophysical properties of coumarin-30 dye in aprotic and protic solvents of varying polarities, *PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY* 80 (2004) 104-11.
- [67] I.O. Bondareva, Yu A. Sayapin, V.N. Komissarov, New 2-(benzothiazol-2-yl)-1,3-tropolones derived from 3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone, *RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN* 60 (7) (2011) 1384-1386.
- [68] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 85 (2004) 5427-9.



- [69] X. Crispin, F.L.E. Jakobsson, A. Crispin, P.C.M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W.R. Salaneck, M. Berggren, The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT- PSS) plastic electrodes, CHEMISTRY OF MATERIALS 18 (18) (2006) 4354-4360.

## DOROBEK NAUKOWY I OSIĄGNIĘCIA DOKTORANTA

1. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, "Calculation of the operating temperature of encapsulated silicon solar cells using an open-circuit voltage" APPLIED THERMAL ENGINEERING (zaakceptowane do druku).
2. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, "Replication of molecular orbitals of P3HT/PCBM into new donor-acceptor bulk heterojunctions based on organic semiconductors" MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING (zaakceptowane do druku).
3. **M. Modzelewski**, A. Nowak, J. Rappich, E. Klugmann-Radziemska, "The impact of electrochemical and spectral properties of donor-acceptor blends on electrical performance of thin photovoltaic films spin-coated from mixtures" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS (w trakcie recenzji).
4. D. Yu. Paraschuk, **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, "Simple experimental model of bulk heterojunction efficiency" ORGANIC ELECTRONICS (w trakcie recenzji).
5. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, "Redukcja strat mocy w sieciowych systemach fotowoltaicznych za pomocą hybrydowych kolektorów PVT" PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY 89 (9) (2013) 290-294.
6. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, "Organiczne baterie słoneczne ze zdyspergowanym złączem na bazie polimerów półprzewodnikowych o wąskiej przerwie energetycznej" PRZEMYSŁ CHEMICZNY 92 (5) (2013) 688-692.
7. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, "W energię elektryczną tanie zasilanie oraz z krzemem pożegnanie!", Złoty medal w konkursie VIII Targów Techniki



- Przemysłowej, Nauki i Innowacji Technicon Innowacje 2012, Październik 2012, Gdańsk.
8. E. Klugmann-Radziemska, K. Januszewicz, **M. Modzelewski**, “Sposób i układ do utylizacji odpadów gumowych i tworzyw sztucznych”, zgłoszenie patentowe, Numer zgłoszenia w Urzędzie Patentowym RP: P.399572, Gdańsk 2012.
  9. E. Klugmann-Radziemska, **M. Modzelewski**, R. Matysko, J. Kiciński, K. Bogucka, “Układ i sposób do poligeneracyjnego zasilania w media energetyczne budynków zwłaszcza mieszkalnych”, zgłoszenie patentowe, Numer zgłoszenia w Urzędzie Patentowym RP: P.397672, Gdańsk 2011.
  10. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, “Temperatura powierzchni obciążonego modułu fotowoltaicznego w warunkach geograficznych Polski północnej na podstawie wielomiesięcznego monitoringu”, praca w ramach projektu nr RX-03/38/2011 Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku pt. “Optymalizacja procesu wymiany ciepła w urządzeniach hybrydowych fotowoltaiczno-termicznych (PVT) cieczowych oszklonych i nieoszklonych”.
  11. E. Klugmann-Radziemska, **M. Modzelewski**, “Calculation of silicon cell temperature of loaded photovoltaic modules based on thermal coefficients for different weather conditions of northern Poland”, 14<sup>th</sup> International Conference on Heat Transfer and Renewable Sources of Energy HTRSE-2012, str. 95-102, ISBN 978-83-7663-121-9.
  12. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, “Performance of thermally balanced photovoltaic module”, 14th International Conference on Heat Transfer and Renewable Sources of Energy, HTRSE-2012, s. 103-110, ISBN 978-83-7663-121-9.
  13. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, “Photovoltaic bulk heterojunctions with interpenetrating network based on semiconducting polymers” ELEKTRONIKA - KONSTRUKCJE, TECHNOLOGIE, ZASTOSOWANIA 6 (2012) 11-16, ISSN 0033-2089.
  14. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, “Photovoltaic bulk heterojunctions with interpenetrating network based on semiconducting polymers”, European Summer School of Photovoltaics, Kraków 4-7.07.2012 r.

15. **M. Modzelewski**, E. Klugmann-Radziemska, “Dekadowy fotodetektor promieniowania słonecznego na bazie związków molekularnych i polimerów półprzewodnikowych”, Srebrny medal w konkursie VII Targów Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji Technicon Innowacje 2011, Październik 2011, Gdańsk.
16. E. Klugmann-Radziemska, **M. Modzelewski**, “Metody realizacji pomiarów składowych natężenia promieniowania słonecznego dla monitoringu naukowego w różnych zakresach widmowych na potrzeby zastosowań fotowoltaicznych”, Materiały II Krajowej Konferencji Fotowoltaiki, str. 212-226, Krynica-Zdrój, 12-15 Maj 2011.
17. E. Klugmann-Radziemska, **M. Modzelewski**, “Metody realizacji pomiarów składowych natężenia promieniowania słonecznego dla monitoringu naukowego w różnych zakresach widmowych na potrzeby zastosowań fotowoltaicznych” ELEKTRONIKA - KONSTRUKCJE, TECHNOLOGIE, ZASTOSOWANIA 4 (2011) str. 11-16, ISSN 0033-2089.
18. E. Klugmann-Radziemska, **M. Modzelewski**, “Ocena jakości ogniw fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu na podstawie wyznaczonych empirycznie, różnymi metodami pomiarowymi, wartości rezystancji szeregowej w funkcji temperatury” ELEKTRONIKA - KONSTRUKCJE, TECHNOLOGIE, ZASTOSOWANIA 4 (2011), str. 38-41, ISSN 0033-2089.
19. E. Klugmann-Radziemska, **M. Modzelewski**, “Ocena jakości ogniw fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu na podstawie wyznaczonych empirycznie, różnymi metodami pomiarowymi, wartości rezystancji szeregowej w funkcji temperatury”, Materiały II Krajowej Konferencji Fotowoltaiki, str. 25-33, Krynica-Zdrój, 12-15 Maj 2011.
20. **M. Modzelewski**, K. Januszewicz, M. Melaniuk, “Organic and photoactive materials for solar radiation exergy measurements”, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers “Advances in Chemical and Mechanical Engineering”, conference papers, Vol. 1/2, pp. 98-103, red. C. Fijało. - Faculty of Mechanical Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, ISBN 978-83-88579-67-7, Gdańsk, 5th-7th May 2011.

21. M. Melaniuk, K. Januszewicz, **M. Modzelewski**, “Pilot-scale plant for material recycling of whole waste tyres”, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers “Advances in Chemical and Mechanical Engineering”, conference papers, Vol. 2/2, pp.77-81, red. C. Fijało. - Faculty of Mechanical Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, ISBN 978-83-88579-62-2, Gdańsk, 5th-7th May 2011.
22. M. Melaniuk, K. Januszewicz, **M. Modzelewski**, “Law regulations in Poland related to biofuels”, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers “Advances in Chemical and Mechanical Engineering”, conference papers, Vol. 2/2, pp.82-87, red. C. Fijało. - Faculty of Mechanical Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, ISBN 978-83-88579-62-2, Gdańsk, 5th-7th May 2011.
23. A. Glińska-Olszówka, W. Lenart, M. Lenartowicz, **M. Modzelewski**, “Notatnik Przyrodniczy - Pomoc dydaktyczna dla nauczycieli szkół podstawowych i wychowawców przedszkolnych”, red. R. Kęder, M. Hyska, D. Chmiel, Fundacja Na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju, 116 str., ISBN 978-83-931653-1-5 (2010) 24 cm + 3 dyski optyczne (CD-ROM, 2 DVD).
24. Odbycie stażu naukowego w Institut für Silizium-Photovoltaik, Helmholtz Zentrum w Berlinie, RFN w okresie III-VI 2014 r. w ramach projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09).
25. Odbycie stażu naukowego w Laboratorium Fotofizyki Materiałów Organicznych, Moskiewskiego Uniwersytetu im. M. W. Łomonosowa w Moskwie, Rosja w okresie XI-XII 2011 r. w ramach projektu „Pomorska Platforma Innowacyjnej Współpracy Akademicko - Przemysłowej INNOPOMERANIA”.

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

W celu sformułowania współzależności między elektrochemicznymi i widmowymi właściwościami donorowo-akceptorowych mieszanin półprzewodników organicznych, a parametrami elektrycznymi cienkich warstw fotowoltaicznych, osadzonych z roztworów metodą powlekania obrotowego, wyselekcjonowano 10 organicznych związków o właściwościach fotoabsorpcyjnych, pochodzących z następujących grup: kopolimerów półprzewodnikowych, barwników oraz policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Zarejestrowano charakterystyki cyklowoltametryczne oraz widmowe wszystkich materiałów bazowych w roztworach rozpuszczalników organicznych. Pomiary wszystkich wielkości fizycznych w niniejszej pracy zostały wykonane intencjonalnie w ujednoczonych warunkach pomiarowych, w celu zachowania niezbędnej konieczności względnego porównywania wyników pomiarowych. Na podstawie wyznaczonych geometrycznie potencjałów utleniania, wyznaczono teoretyczne położenie poziomów HOMO wszystkich związków. W celu obliczenia położenia poziomów HOMO, zastosowano ujednoczoną formułę empiryczną, znormalizowaną względem potencjału utleniania ferrocenu, użytego jako wskaźnik elektrochemiczny. Na podstawie przebiegów krzywych absorpcji wszystkich materiałów wyznaczono metodą geometryczną długofalową granicę absorpcji widmowej i na jej podstawie wyznaczono wartości międzypasmowej szerokości pasm energii zabronionych oraz położenie poziomu LUMO każdego materiału. Zunifikowany zestaw poziomów energetycznych wszystkich związków został następnie odniesiony do położenia granicznych orbitali molekularnych najbardziej wydajnego energetycznie złącza objętościowego, stanowiącego równocześnie układ o charakterze wzorcowym, względem którego replikowano położenia orbitali molekularnych ITO|PEDOT:PSS|P3HT:PC<sub>61</sub>BM|Al. Dwuskładnikowe mieszaniny na bazie związków bazowych zostały skonstruowane w ten sposób, aby poziom D:HOMO elektrono-donora był dopasowany energetycznie do pracy wyjścia anody, poziom A:LUMO elektrono-akceptora do pracy wyjścia katody. Przyjęto kryterium dopasowania poziomów D:HOMO i A:LUMO, tak aby fotoindukowane napięcie osiągało teoretycznie wartości większe od zera. Związki zostały rozpuszczone w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, a otrzymane mieszaniny D-A zostały zaprojektowane według wspomnianego schematu energetycznego. Przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne mieszanin w celu oszacowania intensywności procesu przenoszenia maksimum absorpcji widmowej związków bazowych do mieszaniny. Otrzymane mieszaniny zostały następnie osadzone na podkłady ITO, metodą powlekania obrotowego. Osadzone warstwy zostały wyposażone w katody aluminiowe w procesie naparowania próżniowego. Metodą zmiennej rezystancji obciążenia, zarejestrowano charakterystyki odpowiedzi prądowo-napięciowej cienkich warstw fotowoltaicznych w standardowych warunkach testowania (STC). Sformułowano uogólnione zależności nowej teorii formowania organicznych heterozłączy objętościowych.

Gdańsk, dnia 30.06.2014 r.

**mgr inż. Michał MODZELEWSKI**

Imię i nazwisko autora rozprawy doktorskiej

**prof. dr hab. Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA**

Imię i nazwisko promotora rozprawy doktorskiej

**Wydział Chemiczny**

Nazwa Wydziału

**Katedra Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego**

Nazwa Katedry

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że:

Jako autor rozprawy doktorskiej (dokumentów towarzyszących oraz streszczeń rozprawy)

pt.: **Analiza możliwości oszacowania wpływu właściwości półprzewodników organicznych i ich mieszanin na parametry objętościowych ogniw fotowoltaicznych.**

1. Udzielam Politechnice Gdańskiej w stosunku do niniejszego utworu (dokumentów towarzyszących, streszczeń) licencji niewyłącznej, nieodpłatnej, na umieszczenie w bazie Wirtualnej Biblioteki Sieci Semantycznej (WBSS) oraz upoważniam Politechnikę Gdańską do jego zwielokrotniania i udostępniania w formie elektronicznej w zakresie koniecznym dla weryfikacji autorstwa pracy i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.
2. Udzielam Bibliotece Głównej Politechniki Gdańskiej, administrującej WBSS, licencji niewyłącznej, nieodpłatnej, nieograniczonej czasowo do korzystania z rozprawy (dokumentów towarzyszących, streszczeń) w celach archiwizacyjnych i bibliotecznych na następujących polach eksploatacji:
  - a). zwielokrotniania utworu techniką cyfrową i optyczną dla celów eksploatacyjnych oraz dodania podpisu cyfrowego sygnującego prawa autorskie;
  - b). umieszczenia utworu w bazie WBSS i udostępniania go w sieci komputerowej Politechniki Gdańskiej w celach badawczych lub poznawczych (art. 28, pkt. 3, Ustawa o prawie autorskim i prawach pokrewnych) z zabezpieczeniem możliwości: edycji, kopiowania tekstu i (lub) obrazów oraz drukowania.
3. **Udzielam\***/ ~~Nie udzielam\*~~ Bibliotece Głównej Politechniki Gdańskiej, administrującej WBSS, licencji niewyłącznej, nieodpłatnej, nieograniczonej czasowo do korzystania z rozprawy (dokumentów towarzyszących, streszczeń) w celu udostępniania go w Internecie z zabezpieczeniem następujących możliwości:
  - a) edycji;
  - b) kopiowania tekstu i / lub obrazów;
  - c) drukowania;
4. Autor oświadcza, że utwór jest wynikiem jego twórczości i przejmuje na siebie wszelkie ewentualne roszczenia osób trzecich z tego tytułu.
5. Autor oświadcza, że jego prawa autorskie do przedmiotowego utworu nie są ograniczone w zakresie objętym niniejszą licencją.

\*) niepotrzebne skreślić

.....  
(podpis licencjodawcy)

Opis rozprawy – dla wersji elektronicznej

Imię i nazwisko autora rozprawy	mgr inż. Michał MODZELEWSKI
Imię i nazwisko promotora rozprawy	prof. dr hab. Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA
Wydział	Chemiczny
Instytut/Katedra/Zakład	Katedra Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego
Data obrony	7 październik 2014 r.
Tytuł rozprawy	Analiza możliwości oszacowania wpływu właściwości półprzewodników organicznych i ich mieszanin na parametry objętościowych ogniw fotowoltaicznych
Język rozprawy	polski
Słowa kluczowe	organiczne ogniwa fotowoltaiczne, złącza zdyspergowane
Streszczenie rozprawy w jęz. polskim (max. 1400 znaków)	Wyselekcjonowano 10 organicznych związków o właściwościach fotoabsorpcyjnych. Zarejestrowano charakterystyki cyklowoltametryczne oraz widmowe wszystkich materiałów bazowych w roztworach rozpuszczalników organicznych. Na podstawie wyznaczonych geometrycznie potencjałów utleniania, wyznaczono teoretyczne położenie poziomów HOMO wszystkich związków. Na podstawie przebiegów krzywych absorpcji wszystkich materiałów wyznaczono metodą geometryczną długofalową granicę absorpcji widmowej i na jej podstawie wyznaczono wartości międzypasmowej szerokości pasm energii zabronionych oraz położenie poziomu LUMO każdego materiału. Zunifikowany zestaw poziomów energetycznych został następnie odniesiony do położenia granicznych orbitali molekularnych złącza ITO PEDOT:PSS P3HT:PC <sub>61</sub> BM Al. Związki zostały rozpuszczone w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, a otrzymane mieszaniny D-A zostały zaprojektowane według wspomnianego schematu energetycznego. Przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne mieszanin w celu oszacowania intensywności procesu przenoszenia maksimum absorpcji widmowej związków bazowych do mieszaniny. Otrzymane mieszaniny zostały następnie osadzone na podkłady ITO, metodą powlekania obrotowego. Metodą zmiennej rezystancji obciążenia, zarejestrowano charakterystyki odpowiedzi prądowo-napięciowej cienkich warstw fotowoltaicznych w standardowych warunkach testowania.
Tytuł i streszczenie rozprawy w jęz. angielskim (max. 1400 znaków)	A set of 10 organic compounds, which possess photoactive features was selected. Cyclic voltammetry and spectral curves of dissolved pristine materials were collected under unified conditions. On the basis of CV curves, the oxidation potentials of pure materials were determined. The HOMO positions were calculated in accordance with unified empirical formula, which takes into account the reference oxidation potential of electrochemical indicator i.e. ferrocene. The curves of absorbance versus wavelength were used for geometrical determination of onset absorption. The energy band gap as well as position of LUMO of materials were calculated, subsequently. An unified set of energy schemes of all materials were applied to energy diagram of ITO PEDOT:PSS P3HT:PC <sub>61</sub> BM Al. The position of D:HOMO was adjusted to the work function of ITO anode and A:LUMO to the work function of aluminum cathode. In order to provide a positive values of open-circuit voltage, the D:HOMO and A:LUMO of designed junctions were penetrated each other. Created D-A mixtures were dissolved in appropriate organic solvents and spectrophotometric curves were registered afterwards. Spectral curves of blends were for evaluation of the intensity of peak value transposition process from pristine materials into mixtures. Current-voltage characteristics of thin layers were registered under standard test conditions. The general theory of bulk's formation was formulated.

