

STRESZCZENIE



Perowskitowe ogniwa słoneczne (*perovskite solar cells* – PSC) są najbardziej obiecującymi, nowymi układami fotowoltaicznymi o niskich kosztach produkcji, które osiągały w 2021 roku certyfikowaną wydajność przekraczającą 25 %. Co czyni je bardzo dobrą alternatywą do powszechnie stosowanych na dachach ogniw krzemowych.

Niniejsza rozprawa doktorska jest oparta na serii siedmiu oryginalnych publikacji naukowych skupionych na dynamice transportu ładunków w ogniwach PSC, które opublikowane zostały w następujących czasopismach: ACS Chemistry of Materials, ACS Applied Materials and Interfaces, Chemistry-A European Journal, The Journal of Physical Chemistry C, RSC Advances, Physical Chemistry Chemical Physics i Synthetic Metals.

W ramach prowadzonych badań, stworzone zostało zaplecze chemiczne do wytwarzania ogniw perowskitowych na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, co przyczyniło się do zsyntetyzowania w 2021 roku ogniw o wydajności sięgającej 18 %.

Tematyka przedkładanej rozprawy doktorskiej łączy badania materiału perowskitowego o różnej złożoności, od najprostszej formy MAPbI_3 , poprzez $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$, aż do mieszanki $\text{FA}_{0.76}\text{MA}_{0.16}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.81}\text{Br}_{0.19})_3$ (gdzie, MA – metyloamina, FA – formamidyna). Oprócz składu perowskitu, przeanalizowane zostały różne warunki syntezy. Roztwór prekursorów był modyfikowany poprzez użycie różnego stosunku molowego $\text{MAI}:\text{PbI}_2$, a także różnego stosunku *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) do dimetylosulfotleneku (DMSO). Co więcej, zmieniane były warunki, w których odbywa się synteza, np. ogniwa były wytwarzane w warunkach panujących w laboratorium (w obecności wilgoci i tlenu) oraz wewnątrz suchej komory rękawicowej. Ponadto, analizowane były ogniwa o różnych konfiguracjach, tj. normalne z warstwą mezoporowatą oraz o odwróconej konfiguracji planarne. Scharakteryzowane oraz porównane ze sobą zostały różne materiały transportujące dziury i elektrony, np. 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N'*-di(4-metoksyfenylo) amino)-9,9'-spirobifluoren (spiro-OMeTAD), 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N'*-di(4-metoksyfenylo)amino)-spiro-(fluoreno-9,9'-ksanten) (X60), poli(3,4-etylenodioksytiofen:siarczan(VI) polistyrenu) (PEDOT:PSS), TiO_2 o różnej jakości, ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo-C61-masłowego (PCBM), 2,7-bis(difenylofosforylo)-9,9'-spirobifluoren (SPPO16) oraz imid kwasu *N,N'*-dipentylo-3,4,9,10-perylenowego (PenPTC). Powyższe modyfikacje pozwoliły na badania transportu ładunków w materiałach perowskitowych z różnymi zmianami oraz w obecności materiałów selektywnie transportujących ładunki o różnej jakości lub strukturze chemicznej. Niezależnie od zmian chemicznych, wprowadzone zostały również zmiany fizyczne w PSC poprzez przyłożenie napięcia lub oświetlenie dodatkowym światłem (1Sun) w trakcie eksperymentów. Doświadczenia czasowo-rozdzielczej spektroskopii laserowej były przeprowadzane w pełnych ogniwach PSC (w ostatniej publikacji także ze złotymi elektrodami)

lub niekiedy dla pomiarów kontrolnych, w niepełnych ogniwach (z pominięciem jednej warstwy lub kilku warstw).

Badania były oparte głównie na technikach czasowo-rozdzielczych, tj. femtosekundowej absorpcji przejściowej, czasowo-rozdzielczej emisji w zakresie od pikosekund do nanosekund oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, umożliwiających obserwowanie procesów w skali czasów od femtosekund od sekund. W celu uzyskania poprawnych informacji dotyczących działania ogniów perowskitowych, została zaproponowana metodologia badań przy użyciu wyżej wymienionych technik. Co więcej, w niniejszej rozprawie doktorskiej został zaprezentowany szczegółowy opis sygnałów absorpcji przejściowej w materiale perowskitowym oraz ich dogłębna analiza.

Głównymi celami prezentowanej rozprawy było: zbadanie dynamiki transportu elektronów oraz dziur w różnych mieszkach perowskitowych; zbadanie wpływu warunków, w których są przygotowane warstwy, na działanie ogniów słonecznych; zbadanie wpływu różnych materiałów selektywnie transportujących dziury lub elektrony na transport ładunku w ogniwie (włączając te w normalnej jak i odwróconej konfiguracji) oraz korelacja parametrów makroskopowych ogniwa PSC z dynamiką ultraszybkich procesów.

Badania materiału perowskitowego pokazały, że warstwy o najlepszej jakości dają najlepsze parametry fotowoltaiczne oraz najszybszy zanik wzbudzonych ładunków poprzez najszybszy transport ładunków na złączach. Dla przykładu, ogniwo z mezoporowatą warstwą TiO_2 o grubości ~ 200 nm (i nanocząstkach 30 nm) wykazujące najlepszą wydajność $\sim 18\%$ oraz względny fotoprąd $\sim 100\%$ (wszystkie zaabsorbowane fotony konwertowane są na elektrony w warunkach zwarcia ogniwa) wykazywały szybsze wstrzykiwanie elektronów od ogniów z grubszą warstwą, zbudowaną z mniejszych nanocząstek o wydajności około 11% (względny prąd $\sim 70\%$) oraz o gorszej jednorodności (grubość ~ 350 nm, $18 - 20$ nm nanocząstki). Elektrony w najbardziej powszechnym materiale w odwróconych ogniwach PSC – PCBM są ekstrahowane szybciej (stała czasowa pierwszego rzędu zaniku ładunków $k_1 = 0.61 \text{ ns}^{-1}$) niż w ogniwach z jego alternatywami: PenPTC ($k_1 = 0.44 \text{ ns}^{-1}$) lub SPPO13 ($k_1 = 0.33 \text{ ns}^{-1}$). Jednakże, niekiedy pożądanemu szybszemu wstrzykiwaniu ładunków może towarzyszyć niechciana rekombinacja ładunków. Badania nad materiałami selektywnie transportującymi ładunki ujawniły, że w ogniwach z X60 ekstrakcja dziur jak i rekombinacja na złączu są szybsze niż w najbardziej powszechnym materiale w normalnej konfiguracji PSC – spiro-OMeTAD.

Asymetria w transporcie ładunków na złączach z materiałami transportującymi elektrony i dziury została zaobserwowana poprzez selektywne sondowane odpowiedniego złącza. Fotoindukowane spektralne i kinetyczne zmiany zostały zaobserwowane dla perowskitu blisko złącza TiO_2 /perowskit. Przyłożenie napięcia bliskiego napięciu obwodu otwartego powoduje spowolnienie wstrzykiwania ładunków w ogniwie.

Zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej badania przyczyniły się do zrozumienia transportu ładunków w perowskitowych ogniwach słonecznych oraz mogą pomóc w zrozumieniu i dalszym rozwoju nieemisyjnych źródeł energii elektrycznej.