

Abstrakt

Uwzględniając wzrastające społeczne zapotrzebowanie na energię oraz skalę skutków globalnego ocieplenia, istnieje potrzeba wspierania i rozwoju energetyki odnawialnej, w tym m.in. fotowoltaiki. W minionej dekadzie hybrydowe organiczno-nieorganiczne materiały perowskitowe bazujące na halogenkach metali budzą szerokie zainteresowanie w obszarze nowej generacji ogniw fotowoltaicznych. Tego typu materiały posiadają wyjątkowe właściwości zarówno optyczne, jak i elektryczne, co czyni je doskonałą klasą materiałów o szerokim potencjalnym spektrum zastosowań optoelektronicznych. Ponadto substraty stosowane w procesie wytwarzania perowskitów halogenkowych są łatwo dostępne, relatywnie tanie, i w efekcie wspomniane materiały stają się idealnymi kandydatami do wykorzystania w procesie konwersji fotoelektrycznej w nowej generacji ogniwach fotowoltaicznych. Dlatego, od ponad dekady obserwuje się niezwykle dynamiczny rozwój badań nad perowskitowymi ogniwami słonecznymi (ang. perovskite solar cells, PSCs), czego skutkiem jest m.in. imponująca sprawność ogniw fotowoltaicznych i ich ogromny potencjał komercjalizacyjny. Niemniej jednak, wiele wyzwań musi zostać pokonanych przed ewentualnym wdrożeniem tej technologii do użytku powszechnego.

Obecnie priorytetowe zagadnienia związane z rozwojem perowskitowych ogniw fotowoltaicznych obejmują między innymi (i) opracowanie przyjaznych dla środowiska procedur syntezy materiałów perowskitowych, (ii) udoskonalenie istniejących już procedur w celu wytwarzania wydajniejszych materiałów perowskitowych i odpowiednich filmów jako komponentów ogniw fotowoltaicznych, (iii) pełniejsze zrozumienie korelacji pomiędzy składem chemicznym a właściwościami elektronowymi materiałów perowskitowych, (iv) poszukiwanie nowych, efektywnych materiałów półprzewodnikowych do wytwarzania wydajnych warstw transportujących elektrony (ETL) oraz (v) pasywacja powierzchni i przestrzeni międzyfazowych pomiędzy warstwami aktywnymi w celu poprawy stabilności i efektywności ogniw perowskitowych. Problematyka badawcza prezentowanej rozprawy doktorskiej dotyczy wyżej wymienionych interdyscyplinarnych aspektów i łączy badania prowadzone na styku obszarów, takich jak chemia i nauka o materiałach oraz wytwarzanie urządzeń fotowoltaicznych.

Jedno z rozwijanych zagadnień badawczych koncentrowało się na zastosowaniu prostej i wydajnej bezrozpuszczalnikowej metody mechanochemicznej do wytwarzania dwuwymiarowych materiałów perowskitowych typu Ruddlesden-Popper o wzorze ogólnym $A_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$. Zbadano trzy różne potencjalne kationy rozdzielające A: kation n- butyloamoniowy (BA), 2- fenyloetyloamoniowy (PEA) i 2H-piryrido[1,2-a]pirymidyno-1,3,4,6,7,8-heksahydrojodkowy

(cyklicznej guanidyny, c-Gua), a otrzymane materiały scharakteryzowano z zastosowaniem technik analitycznych takich, jak: proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia absorpcyjna UV-Vis oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w ciele stałym. Badania wykazały pomyślne powstawanie czystych fazowo struktur warstwowych w przypadku $n = 1, 2, 3$ dla kationu BA, $n = 1$ dla kationu PEA oraz występowanie faz mieszanych w przypadku $n = 2, 3$ dla kationu PEA. Natomiast kationy c-Gua prowadziły do powstawania struktur nieperowskitowych. Jednocześnie wykazano, że szerokość przerwy energetycznej dwuwymiarowych materiałów perowskitowych otrzymanych przy użyciu BA oraz PEA zmniejszała się wraz ze wzrostem wartości n .

Kolejne zadanie obejmowało otrzymanie wysokiej jakości monokryształów perowskitów jednokationowych (MAPbI_3) oraz dwukationowych ($\text{Gua}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$), a także badanie wpływu dużego kationu guanidyniowego (Gua) na dynamikę transportu jonów w monokrystalicznej kompozycji perowskitu $\text{Gua}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Monokryształy otrzymano techniką odwróconej krystalizacji temperaturowej (ITC), a ich podstawową charakterystykę określono na podstawie danych XRD, spektroskopii UV-Vis oraz spektroskopii NMR w fazie ciekłej. Przeprowadzone przez współpracowników badanie EIS ujawniło, że kryształy MAPbI_3 wykazują stosunkowo niską gęstość stanów pułpkowych, a ich widmo impedancyjne wynikało z pojemności jonowej i rezystancji związanej z przewodnością. Wprowadzenie do trójwymiarowej struktury perowskitu rozbudowanego przestrzennie kationu guanidyniowego skutkuje powiększeniem parametrów sieci, co zaburza oddziaływania atomowe w sieci perowskitu. Badanie EIS potwierdziło, że energia aktywacji migracji jodku wewnątrz kryształu $\text{Gua}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ zmniejsza się w wyniku rozszerzania sieci po wbudowaniu kationu Gua w strukturę 3D perowskitu, co dodatkowo zwiększa efekt histerezy w porównaniu do monokrystalicznego odpowiednika MAPbI_3 . Wyniki dostarczają fundamentalnego zrozumienia histerezy prądowej, która jest powszechnie obserwowana w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych opartych na kationie Gua, oraz ogólnego protokołu do dogłębnej charakterystyki pojedynczych kryształów perowskitowych.

Kolejna część badań skupiała się na wytwarzaniu i charakterystyce wysokowydajnych mezoskopowych perowskitowych ogniw fotowoltaicznych (PCS) opartych na układzie dwukationowego perowskitu 3D zawierającego kation Cs i formamidynowy (FA) w pozycji A. Cienkie warstwy $\text{Cs}_{0.20}\text{FA}_{0.80}\text{PbI}_3$ zostały osadzone przy użyciu nowo opracowanej, jednoetapowej metody mokrej, w której jako źródło kationu Cs zastosowano CsCl zamiast powszechnie stosowanego w tym celu CsI. Obrazy SEM i AFM ujawniły, że uzyskany materiał 3D o składzie $\text{Cs}_{0.20}\text{FA}_{0.80}\text{PbI}_3$ tworzy wysoce jednorodną i płaską warstwę perowskitu z dużymi ziarnami

o wielkości zbliżonej do mikrometra. Cienkie filmy zostały następnie wykorzystane do otrzymania mezoskopowych PSC o strukturze $\text{FTO/c-TiO}_2/\text{Cs}_{0.20}\text{FA}_{0.80}\text{PbI}_3/\text{spiro-OmeTAD}/\text{Au}$. Charakterystyka prądowo-napięciowa wykazała wysoką wydajność (PCE) tych ogniw wynoszącą 20.6% dla rekordowego PSC, przy stabilnej wydajności wynoszącej 19.85%. Następnie warstwa perowskitowa została poddana pasywacji przy użyciu dwóch związków organicznych, tj. amantadyny (ADA) i jodku guanidyny (GuaI), w celu zmniejszenia defektów. Pasywacja z GuaI wykazała niewielką poprawę napięcia obwodu otwartego (Voc) urządzeń, sugerując wygaszanie niepromienistej rekombinacji nośników ładunku.

W ostatniej części niniejszej rozprawy przedstawiono innowacyjne badania z wykorzystaniem unikalnych kropek kwantowych ZnO stabilizowanych krótkołańcuchowymi jonami obojnaczymi (tj. betainą) do fabrykacji warstwy transportującej elektrony (ETL) w planarnych PSCs. W przypadku zastosowania kropek kwantowych ZnO jako warstwy ETL w ogniwach fotowoltaicznych o architekturze $\text{FTO/ZnO}/(\text{FAPbI}_3)_{0.97}(\text{MAPbBr}_3)_{0.03}/\text{EAI}/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ otrzymano ogniwo o najlepszej PCE na poziomie 16,7%. Następnie, jako zastosowano halogenki amonu (tj. NH_4F , NH_4Cl i NH_4Br) jako czynniki pasywacyjne na granicy międzyfazowej ZnO/perowskit. W konsekwencji poprawie uległo dopasowanie poziomów energetycznych dla układu ZnO/perowskit z jednoczesnym zminimalizowaniem rekombinacji bezpromienistych. Największą poprawę zaobserwowano we współczynniku wypełnienia (FF) ogniw, który wzrósł z 71,5% do 80,3% (dla ogniwa pasywowanego z użyciem NH_4F) licząc względem ogniwa referencyjnego. Najlepiej działające ogniwo fotowoltaiczne pasywowane NH_4F wykazało rekordowe PCE na poziomie 21,9%, co oznacza znaczny wzrost PCE o 31% w porównaniu z ogniwem referencyjnym. Ponadto, ogniwo pasywowane NH_4F wykazało stabilność pracy do 250 godzin ciągłego oświetlenia przy oświetleniu równoważnym 1 wartości intensywności promieniowania słonecznego, zachowując 78% początkowej wartości PCE.

Podsumowując, wyniki badań prezentowane w rozprawie doktorskiej dotyczą wielu wątków bogatej chemii perowskitów, dając wgląd zarówno w rozwój metod syntezy jak i wiedzę na temat nieodłącznych właściwości strukturalnych i optoelektronicznych otrzymanych materiałów. Ponadto, zaprezentowano oryginalne badania nad fabrykacją wysokowydajnych ogniw perowskitowych opartych o mezoporowatą architekturę i perowskity dwukationowe, a także wykorzystujących architekturę planarną z zastosowaniem wysoce innowacyjnych kropek kwantowych ZnO jako warstwy przewodzącej elektrony. Otrzymane wyniki przyczyniają się do dalszego rozwoju tego bardzo obiecującego i wartościowego działu chemii materiałowej.