

Sylvia GRANKOWSKA-CIECHANOWICZ
Agnieszka IWAN
Agnieszka WOŁOŚ
Krzysztof P. KORONA
Maria KAMIŃSKA

BADANIE PROCESU TRANSFERU ŁADUNKU WZBUDZANEGO ŚWIATŁEM W ORGANICZNYCH OGNIWACH SŁONECZNYCH ZA POMOCĄ CZASOWO ROZDZIELCZEJ FOTOLUMINESCENCJI I POBUDZANEGO ŚWIATŁEM ELEKTRONOWEGO REZONANSU SPINOWEGO

STRESZCZENIE *Organiczne ogniwa słoneczne są jednym z obiecujących sposobów przetwarzania energii słonecznej w elektryczną. Procesem mającym decydujący wpływ na ich działanie, jest transfer ładunku wzbudzany światłem. Techniki pomiarowe, które znalazły zastosowanie do bezpośredniej detekcji tego procesu, to czasowo rozdzielcza fotoluminescencja (TRPL – ang. time-resolved photoluminescence) i pobudzany światłem elektronowy rezonans spinowy (LESR – ang. light-induced electron spin resonance). Efektywny transfer ładunku, przy pomocy TRPL, rejestrowany jest jako wygaszanie luminescencji w wyniku przestrzennego rozseparowania ładunków przeciwnego znaku, a za pomocą LESR jako dwie linie pochodzące od dodatniego polaronu po stronie donora i ujemnego polarnu po stronie akceptora. W niniejszej pracy omówione zostaną wymienione techniki pomiarowe oraz ich zastosowanie do detekcji efektywnego transferu ładunku w organicznych ogniwach słonecznych.*

Słowa kluczowe: *transfer ładunku, organiczne ogniwa słoneczne, czasowo rozdzielcza fotoluminescencja, pobudzany światłem elektronowy rezonans spinowy*

mgr inż. Sylwia GRANKOWSKA-CIECHANOWICZ, dr Agnieszka WOŁOŚ
dr hab. Krzysztof P. KORONA, prof. dr hab. Maria KAMIŃSKA
email: [grankowska; krzysztof.korona; maria.kaminska]@fuw.edu.pl; wolos@ifpan.edu.pl

Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

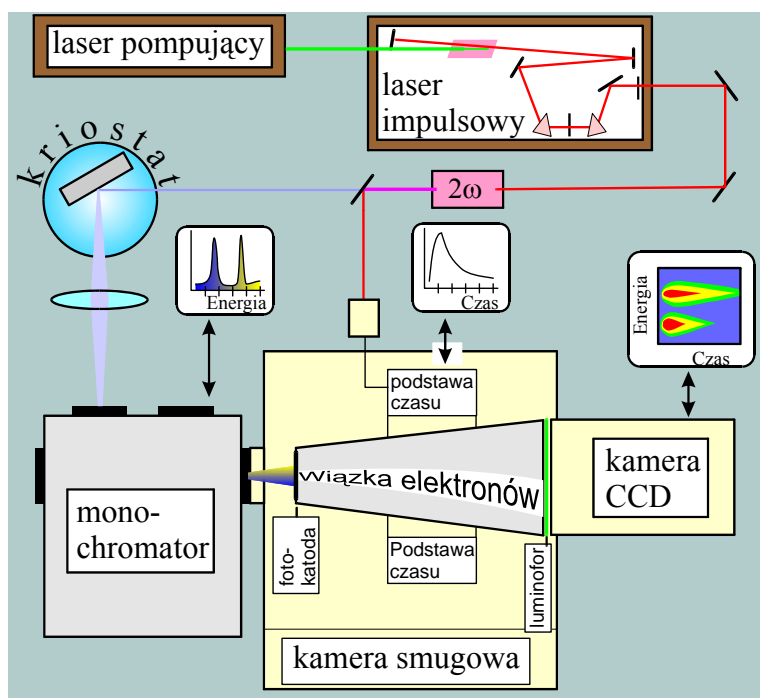
dr hab. Agnieszka IWAN, prof. IEl
e-mail: a.iwan@iel.wroc.pl

Instytut Elektrotechniki
Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

1. WSTĘP

Podstawą działania ogniw słonecznych jest transfer ładunków wzbudzonych światłem do elektrod ogniwa. W przypadku materiału ze złączem objętościowym, rozdzielanie i przekaz ładunku odbywają się pomiędzy cząsteczkami polimeru a cząsteczkami akceptora. Niniejsza praca traktuje o badaniach procesu transferu przy pomocy luminescencji i technik mikrofalowych.

Zaletą czasowo-rozdzielczych pomiarów fotoluminescencji (TRPL – ang. *time-resolved photoluminescence*) jest możliwość jednoczesnego otrzymania informacji o trzech parametrach: energii, natężeniu i czasie emisji światła. Ideę pomiaru TRPL przedstawia rysunek 1. Ważnym elementem układu jest kamera smugowa, która pozwala na pomiar intensywności światła w funkcji czasu, zamieniając profil czasowy emisji światła na jej profil przestrzenny. Widmo TRPL pozwala śledzić czasowy zanik luminescencji samego polimeru bądź mieszaniny polimeru z drugim składnikiem warstwy aktywnej ogniwa (np. pochodnymi fulerenów lub nanokryształami związków półprzewodnikowych).



Rys. 1. Schemat układu do TRPL z zastosowaniem kamery smugowej

Elektronowy rezonans spinowy (ESR – ang. *electron spin resonance*) został odkryty w 1944 roku przez rosyjskiego fizyka jądrowego J.K. Zawojskiego, który podczas swoich badań na Uniwersytecie w Kazaniu zaobserwował po raz pierwszy rezonansową absorpcję oscylującego pola w solach paramagnetycznych. Próbkami paramagnetycznymi są układy z nieskompensowanym spinem, takie jak rodniki organiczne, jony metali przejściowych czy będący przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy układ elektron-dziura. Spinowy moment magnetyczny pojedynczego elektronu, znajdujący się w zewnętrznym polu magnetycznym, ze względu na jego przestrzenne kwantowanie, może przyjmować tylko dwie orientacje względem tego pola: równoległą lub antyrównoległą. Powoduje to rozszczepienie poziomów energie-

tycznych elektronów o odpowiedniej konfiguracji spinu. Jeśli na taką próbkę padnie promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości pasującej do powstałej różnicy energii, nastąpi jego rezonansowa absorpcja. Detekcję sygnału ESR można prowadzić w dwóch konfiguracjach: mierząc zmiany częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego przy stałej wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego, bądź, co jest częściej praktykowane, mierząc zmianę indukcji pola przy stałej częstotliwości. Widmo ESR, dzięki zastosowaniu technik modulacyjnych, rejestrowane jest w postaci pierwszej pochodnej krzywej absorpcji względem pola magnetycznego. Zabieg ten pozwala na zwiększenie rozdzielczości i stosunku sygnału do szumów.

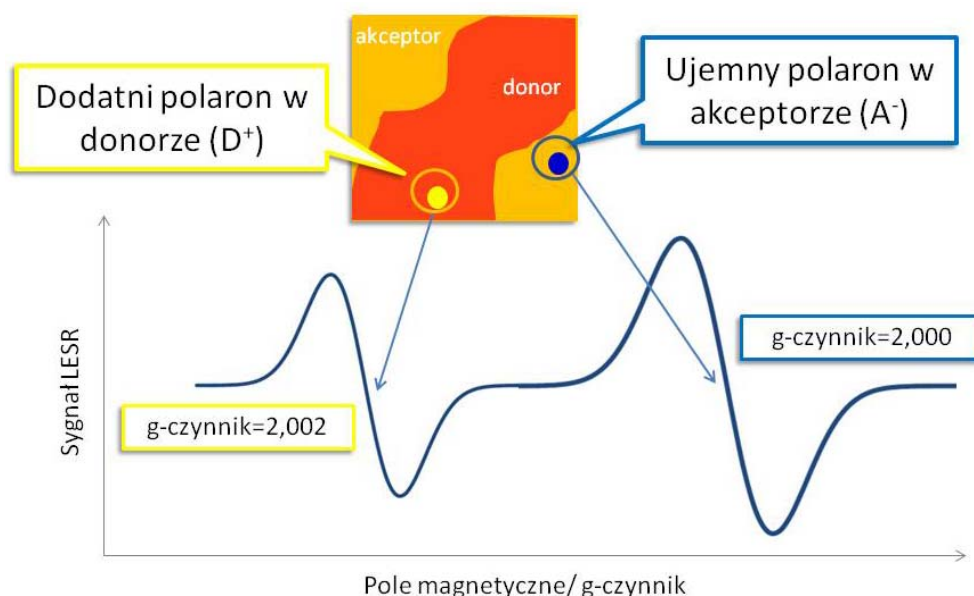
Pobudzany światłem elektronowy rezonans spinowy (LESR – ang. *light-induced electron spin resonance*) to połączenie ESR z podświetlaniem próbki znajdującej się we wnętrzu spektrometru za pomocą zewnętrznego źródła światła. W zależności od zastosowanego emitera, pomiar może być prowadzony przy różnych długościach fali promieniowania elektromagnetycznego.

2. ZASTOSOWANIE TRPL I (L)ESR DO DETEKЦИИ TRANSFERU ŁADUNKU W ORGANICZNYCH OGNIWACH SŁONECZNYCH

Głównym elementem organicznych ogniw słonecznych jest warstwa aktywna, składająca się z dwóch materiałów pełniących rolę donora i akceptora elektronów. Donorami najczęściej są polimery przewodzące (np. poli(3-heksylofien – P3HT). Rolę akceptorów pełnią pochodne fulerenów (np. ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo- C_{61} -masłowego – PCBM). W wyniku absorpcji fotonów w materiale donorowym powstają ekscytony, czyli związane siłami kulombowskimi pary elektron-dziura. Następnie, na styku materiału donorowego z akceptorowym, ekscytony dysocjują na wolne nośniki ładunków: elektrony, które przechodzą do części akceptorowej i dziury, które pozostają w materiale donorowym. Proces ten nazywa się transferem ładunku wzbudzonym światłem i ma on decydujący wpływ na działanie organicznych ogniw słonecznych [1-6].

Jeśli badany jest sam materiał donorowy, powstałe w nim ekscytony powracają do stanu podstawowego poprzez „oddanie” zaabsorbowanej energii na procesy oscylacyjno-rotacyjne materiału lub wyemitowanie światła, które rejestrowane jest przez układ spektrometrii fotoluminescencyjnej. W momencie, kiedy do materiału donorowego zostanie dodany silny akceptor i nastąpi efektywny transfer ładunku, rekombinacja par elektron-dziura zachodzi w znacznie niższym stopniu. W TRPL zjawisko to rejestrowane jest jako wygaszanie luminescencji, której intensywność może zmniejszyć się o rzędy wielkości w stosunku do luminescencji samych materiałów donorowych [2].

Powstające w trakcie efektywnego transferu ładunku wolne nośniki ładunków: dziury i elektrony, tworzą ze swoim otoczeniem odpowiednio: dodatnie i ujemne polarony, których detekcja jest możliwa dzięki LESR, czyli ESR połączonemu z ciągłym podświetlaniem próbki. W widmie LESR widoczne są wtedy dwie linie: od dodatniego polaronu o g-czynniku $2,002 \pm 0,001$ i ujemnego polaronu o g-czynniku $2,000 \pm 0,001$ [3-6]. Modelowe widmo LESR przedstawione jest na rysunku 2.



Rys. 2. Modelowe widmo LESR dla mieszaniny materiału donorowego z akceptorowym

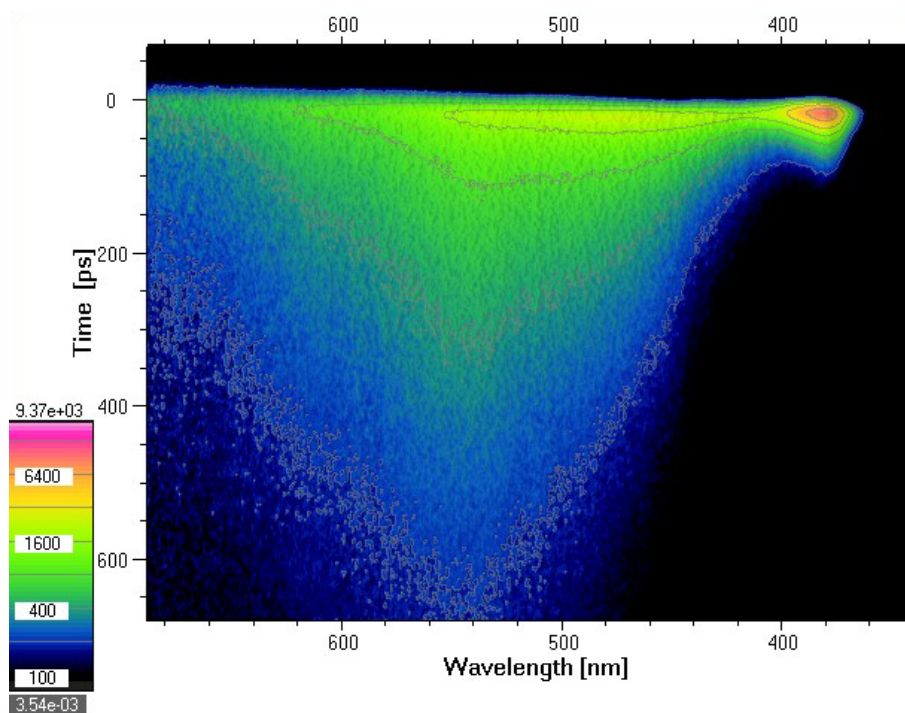
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

TRPL została zmierzona za pomocą spektrometru o rozdzielczości 0,05 nm połączonego z kamerą smugową Hamamatsu C5680 o rozdzielczości 2,5 ps. Próbkę były pobudzane laserem impulsowym o długości fali 300 nm.

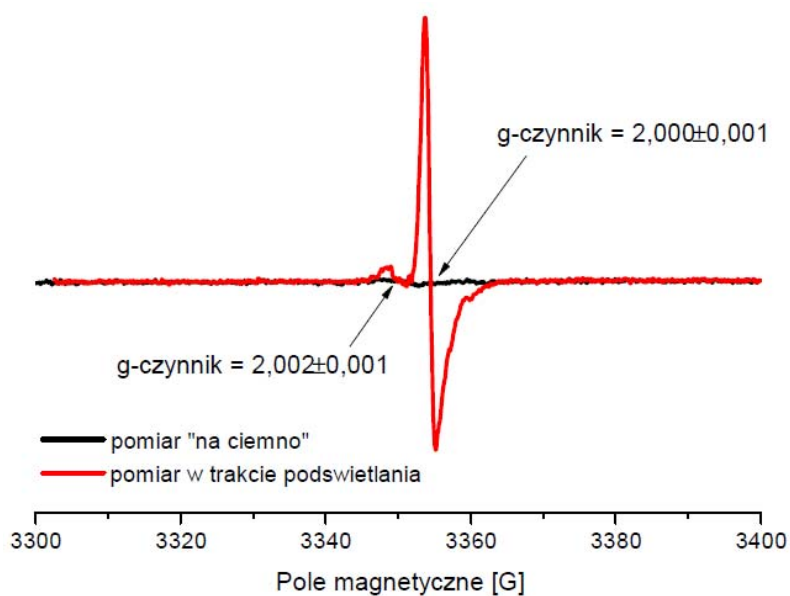
Rysunek 3 przedstawia czasowo rozdzieloną fotoluminescencję dla mieszaniny polimeru z grupy azometin i nanokryształów tlenku cynku. Polimer pełni rolę donora elektronów, tlenek cynku rolę akceptora. Luminescencja polimeru, o maksimum przy ok. 500 nm, wykazuje silne natężenie i długie czasy życia od 30 do 300 ps. Podobne wartości otrzymuje się dla czystych polimerów, co świadczy o braku wydajnego transferu ładunku pomiędzy polimerem a nanokryształami tlenku cynku.

Pomiary (L)ESR zostały wykonane na spektrometrze Bruker ELEXSYS E580 o częstotliwości mikrofal 9,5 GHz (odpowiadającej indukcji pola magnetycznego równej 0,33 T dla sygnału o czynniku $g = 2,0$), wyposażonym w kriostat przepływowy pozwalający na pomiary w temperaturze ok. 2 K. Próbkę były podświetlane bezpośrednio we wnęce spektrometru za pomocą lampy halogenowej DH-2000 firmy OceanOptics.

Przykładowe widma (L)ESR dla mieszaniny polimeru – P3HT i pochodnej fulerenu – PCBM przedstawione są na rysunku 4. Pomiar „na ciemno” nie daje mierzalnego sygnału, zaś po podświetleniu próbki widać dwie nakładające się na siebie linie rezonansowe. Pierwsza o g -czynniku $2,002 \pm 0,001$ pochodzi od dodatnich polaronów w P3HT, druga o g -czynniku $2,000 \pm 0,001$ od ujemnych polaronów w PCBM. Pojawienie się linii od polaronów w widmie LESR jest dowodem na efektywny transfer ładunków i ich separację.



Rys. 3. Czasowo rozdzielona fotoluminescencja dla mieszaniny polimeru z grupy azometin z nanokryształami tlenku cynku



Rys. 4. Widmo (L)ESR dla mieszaniny P3HT i PCBM

Podziękowania

This work was supported by the Foundation for Polish Science International PhD Projects Programme co-financed by the EU European Regional Development Fund & The National Centre for Research and Development project No. PBS1/A5/27/2012.

LITERATURA

1. Deibel C., Dyakonov V.: Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. Reports on Progress in Physics, 73, 096401, 2010.
2. Cook S., Katoh R., Furube A.: Ultrafast Studies of Charge Generation in PCBM:P3HT Blend Films following Excitation of the Fullerene PCBM. The Journal of Physical Chemistry C, 113, 2547-2552, 2009.
3. Shames A.I., Bounioux C., Katz E.A., Yerushalmi-Rozen R., Zussman E.: Light-induced electron paramagnetic resonance evidence of charge transfer in electrospun fibers containing conjugated polymer/fullerene and conjugated polymer/fullerene/carbon nanotube blends. Applied Physics Letters, 100, 113303, 2012.
4. Krinichnyi V.I., Yudanov E.I.: Light-Induced EPR study of charge transfer in P3HT/PC₇₁BM bulk heterojunctions. The Journal of Physical Chemistry C, 116, 9189-9195, 2012.
5. Carati C., Bonoldi L.: Density of trap states in organic photovoltaic materials from LESR studies of carrier recombination kinetics. Physical Review B, 84, 245205, 2011.
6. Poluektov O.G., Filippone S., Martín N., Sperlich A., Deibel C., Dyakonov V.: Spin Signatures of Photogenerated Radical Anions in Polymer-[70]Fullerene Bulk Heterojunctions: High Frequency Pulsed EPR Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, 114, 14426-14429, 2010.

Rękopis dostarczono dnia 12.03.2014 r.

DETECTION OF PHOTO-INDUCED CHARGE TRANSFER IN ORGANIC SOLAR CELLS BY TIME-RESOLVED PHOTOLUMINESCENCE AND LIGHT-INDUCED ELECTRON SPIN RESEONANCE

Sylwia GRANKOWSKA-CIECHANOWICZ, Agnieszka IWAN,
Agnieszka WOŁOS, Krzysztof P. KORONA, Maria KAMINSKA

ABSTRACT *The organic solar cells are considered as promising way to convert solar energy into electricity. A crucial step in their operations is a photo-induced charge transfer (CT). Techniques, which directly detect this phenomenon, are Time-Resolved Photoluminescence (TRPL) and Light-induced Electron Spin Resonance (LESR). Effective photo-induced CT results in electrons and holes separation and creation of positive and negative polarons. First process is registered by TRPL as luminescence quenching, second by LESR as two lines, one from positive, and another from negative polarons. In this article, both techniques will be described as well their application in effective CT detection.*

Keywords: *charge transfer, organic solar cells, TRPL, (L)ESR*



Mgr inż. Sylwia GRANKOWSKA-CIECHANOWICZ

uzyskała tytuł magistra inżyniera technologii chemicznej na Politechnice Warszawskiej w 2011 r. W tym samym roku ukończyła również międzynarodowy program studiów magisterskich Materials for Energy Storage and Conversion – MESC, prowadzony przez pięć europejskich uniwersytetów: Université de Picardie Jules Verne w Amiens, Aix-Marseille Université, Université Paul Sabatier w Tuluzie, Politechnikę Warszawską oraz Universidad de Córdoba. Obecnie jest doktorantką Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w ramach projektu Międzynarodowych Studiów Doktoranckich. Prowadzone przez nią prace związane z tematyką organicznych ogniw słonecznych realizowane są w ramach grantu z NCBiR PBS1/A5/27/2012, którego jednostką koordynującą jest wrocławski oddział Instytutu Elektrotechniki.

Dr Agnieszka IWAN w 1998 roku ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, uzyskując tytuł magistra chemii. W 2004 roku na Politechnice Śląskiej w Gliwicach uzyskała stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Temat realizowany w ramach pracy doktorskiej pt. *Badania nad syntezą i właściwościami poliketanili* został wytypowany przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji do prezentacji na Forum Polskiej Nauki i Technologii *Dni Nauki Polskiej we Francji* w Paryżu (2003). W 2006 roku otrzymała roczne stypendium naukowe Centre National De La Recherche Scientifique (CNRS). W latach 2006-2007 jako stypendystka prowadziła badania w CEA-CNRS w Grenoble we Francji. Tematyka badań dotyczyła dendrymerów o właściwościach ciekłokrystalicznych.



Od 1999 do 2009 roku pracowała w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze na stanowisku adiunkta. W marcu 2009 roku rozpoczęła pracę w Instytucie Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu w Pracowni Nowych Technologii na stanowisku adiunkta.

Jest autorką i współautorką 66 publikacji (w tym 50 w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej), pięciu rozdziałów w książkach anglojęzycznych oraz 71 prezentacji na konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych.

Jest recenzentem publikacji naukowych publikowanych przez wydawnictwo American Chemical Society (ACS) i Elsevier. W latach 2006-2011 opracowała recenzję 34 prac. Była również recenzentem trzech projektów Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (POIG).

Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego i Ekspertem Zewnętrznym ds. Analiz Delphi Narodowego Programu Foresight Polska 2020.

Była głównym wykonawcą lub kierownikiem siedmiu projektów naukowych, a obecnie jest kierownikiem trzech projektów naukowych.

Jest redaktorem głównym książki pt. *Liquid crystalline organic compounds and polymers as materials XXI century: From synthesis to applications* (wydawca Research Signpost).

Zainteresowania A. Iwan skupiają się wokół związków o właściwościach ciekłokrystalicznych, polimerowych ogniw słonecznych i materiałów dla zastosowań w optoelektronice.

