

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR
ÉS
ÁLTALÁNOS ORVOSTUDOMÁNYI KAR

Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézet



Festékérzékenyített napelem cellák előállítása és karakterizálása

Tudományos diákköri dolgozat

Készítette:

Tóth Tünde, fizika Bsc

Nyerki Emil, molekuláris bionika mérnök Bsc

Témavezetők:

Dr. Nagy László, egyetemi docens

Dr. Puskás László, ügyvezető, Avicor Kft.

Társtémavezető:

Szabó Tibor, PhD hallgató

2014.

Tartalom

Rövidítések jegyzéke.....	3
1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. A Nap és a napenergia.....	5
2.2. Félvezetők	6
2.3. Félvezető napelemek működési elve, paraméterei	7
2.4. Szilícium napelemek	8
2.5 Szerves napelemek	9
2.6 Festékképzékenyített napelemek.....	11
3. Célkitűzés	12
4. Anyagok és módszerek.....	13
4.1. Felhasznált anyagok	13
4.1.1 ITO	13
4.1.2. P3HT	13
4.1.3. PEDOT:PSS	13
4.2. Minta előállítás.....	13
4.3 Mérési eljárások	15
4.3.1. Ciklikus voltammetria	15
4.3.2. Áram-feszültség karakterisztika	16
4.3.3. Előfeszítés nélküli mérések	16
4.3.4. A mérések vezérlése, adatgyűjtés.....	16
5. Eredmények és értékelésük	17
5.1. Előfeszítés nélküli mérések	17
5.2. Áram-feszültség karakterisztika vizsgálata	20
6. Összegzés	23
7. Tovább lépés lehetőségei.....	23
8. Köszönetnyilvánítás	24
9. Irodalomjegyzék.....	25

Rövidítések jegyzéke

DSSC	dye sensitized solar cell (festékkérszenyített napelen cella)
HOMO	highest occupied molecular orbital (legmagasabb betöltött molekulapálya)
ITO	indium-ón-oxid
JL19	fotokémiai aktivitással bíró festék kódneve
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (legalacsonyabb be nem töltött molekulapálya)
MWCNT	multi-walled carbon nanotube (többsfalú szén nanocső)
NYÁK	nyomtatott áramkör
OPV	organic photovoltaic cell (szerves fotovoltaiikus cella)
OLED	organic light emitting diode (szerves fénykibocsátó dióda)
P3HT	Poli(3-hexiltiofén)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etiléndioxitiofén):Polisztirén-szulfonát
PIR102	fotokémiai aktivitással bíró festék kódneve

1. Bevezetés

Az SZTE Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézetében már hosszú ideje folynak kutatások fotoszintetikus reakciócentrum fehérjét tartalmazó nanokompozitokkal. Különböző biológiai anyagokat hozzá lehet kapcsolni nanoszerkezetekhez úgy, hogy mindkét összetevő előnyös tulajdonságait megőrizzük. Az így kapott anyagok, bio-nanokompozitok, az új generációs gyakorlati alkalmazásokban fontos szerepet játszhatnak, - pl. az optoelektronikában.

A tanszéken már sikeresen építettek kompozitba reakciócentrum fehérjét indium-ón-oxid (ITO) és többfalú szén nanocső (az angol szakirodalomban multi-walled carbon nanotube = MWCNT) felhasználásával, majd a kapott kompozit optikai és elektrokémiai tulajdonságait vizsgálták és értelmezték. [1]

Kutatásunk során fotovoltaikus cellákat készítettünk reakciócentrum fehérje, illetve szerves festékek felhasználásával, majd ezek tulajdonságait vizsgáltuk. A különböző minták előállítását és mérését egymással párhuzamosan, együtt végeztük.

Kétféle szerves festéket (JL19 és PIR102) használtunk fotovoltaikus cellákban érzékenyítőként. A szerves festékeket az Avicor Kft. állította elő festékérzékenyített napelemekben (az angol szakirodalomban dye-sensitized solar cell = DSSC) való felhasználás céljából. A két festék szerkezeti képletét még nem hozták nyilvánosságra, a dolgozatban is csak a kódnevük szerepelhet.

Dolgozatunk témája a JL19 és PIR102 kódnevű festékek felhasználásával készített fotovoltaikus cellák előállítása – melyekben az egyik elektród üveglapon lévő ITO, melyen egy PEDOT:PSS (Poli(3,4-etiléndioxitiófen):Polisztrén-szulfonát) réteg helyezkedik el, majd a következő rétegben található a P3HT-be (Poli(3-hexiltiófen)) integrált szerves festék, végül az ezüst elektród – és a cellák élettartamának, fotoáramának, illetve egyéb tulajdonságainak vizsgálata.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A Nap és a napenergia

A Föld meglévő energiakészletei korlátozottak, emiatt az emberiség növekvő energiaigényének fedezése érdekében egyre több kutatás irányul a megújuló energiaforrások minél szélesebb körű, minél hatékonyabb felhasználása felé. Ezek olyan energiaforrások, amelyek a természeti folyamatok során folyamatosan rendelkezésre állnak, vagy újratermelődnek (pl. napenergia, szélenergia, vízenergia, geotermikus energia, stb.).

Ezek közül a legígéretesebbnek a Naptól érkező energia felhasználása tűnik. A Nap egy forró gázgömb, mely két fő alkotóelemből áll, hidrogénből és héliumból. A magjában magfúziós folyamatok zajlanak, mely során a hidrogénatomok magjai egyesülnek héliummá. Az ennek során felszabaduló energia először a sugárzási zónába érkezik. A Napban az energia terjedésének elsősorban két típusa figyelhető meg, a sugárzás és a konvekció. Ebben a részben főleg a sugárzás valósul meg. A Nap felszínéhez közelebb eső része a konvektív zóna. Ebben a tartományban a hő az anyag áramlása révén jut el a felszínre, majd onnan sugárzódik ki a világűrbe. [2]

A napsugárzás mértéke a Föld felszínén rendkívül változatos a következő hatások miatt: légköri hatások, beleértve az abszorpciót és a szórást; lokális eltérések a légkörben, például felhők, légszennyezés, vízgőz mennyisége; földrajzi szélesség; illetve az évszak és a napszak. A fenti hatások többféleképpen befolyásolják a Földfelszínre érkező napsugárzás mértékét. A fenti jellemzők hatással vannak továbbá a beérkezett teljes energia mennyiségére, a fény spektrális összetételére és arra a szögre, amely alatt a fénysugár a felszínre esik. Mindezeknek köszönhetően egy adott helyen a napsugárzás mértéke jelentősen változhat. [3]

A Napenergia hasznosításának többféle módja van, az egyik napelemek segítségével történik. A napelem egy olyan elektronikus eszköz, mely a napfényt közvetlenül alakítja át villamos energiává. Ha fény esik a napelemre, az áramot és feszültséget is generál. Ehhez a folyamathoz először is kell egy olyan anyag, amelyben a fény elnyelésének hatására az elektronok magasabb energiaszintekre kerülnek. A fotovoltikus cellákban keletkezett elektromos tér kényszeríti rendezett mozgásra ezeket az elektronokat, vagyis elektromos áram jön létre. [3] Sokféle anyag, illetve eljárás segítségével valósítható meg ez a folyamat. A

gyakorlatban a félvezető anyagok a legelterjedtebbek a fotovoltaiikus energiaátalakításban a p-n átmenetüknek köszönhetően.

2.2. Félvezetők

Az elektronok energiája az atomokban nem lehet tetszőleges, csak jól meghatározott, diszkrét értékeket vehet fel. Ha atomokat egymáshoz közelítünk, az elektronok és a magok között fellépő kölcsönhatások miatt az egyes energiaszintek energiája megváltozik, a diszkrét szintek „felhasadnak” és átlapolásukból sávok alakulnak ki. Így létrejönnek olyan tartományok is, melyekben nincs megengedett energiaszint, ezek az úgynevezett tiltott sávok. Azokat a sávokat, amelyekben pedig sűrűn találhatók megengedett állapotok, megengedett sávoknak nevezzük. Ha a legfelső betöltött sáv, az úgynevezett vegyértéksáv, teljesen be van töltve, akkor általában félvezető vagy szigetelő tulajdonságú az anyag. [3-5]

Ha egy félvezetőben egy elektront magasabban fekvő, üres energiasávba gerjesztünk, akkor ez az elektron könnyen elmozdulhat, az anyag vezetőképessége megnő. Emiatt a gerjesztett állapotokhoz tartozó sávokat vezetési sávoknak nevezzük. A vegyértéksávban a hiányzó elektron helyére egy másik vegyértéksávbeli elektron mehet, ez az elektronhiány, melyet lyuknak nevezünk, vándorolhat. A vezetési sávban található elektronokat és a vegyértéksávban lévő lyukakat töltéshordozóknak nevezzük. [3-5]

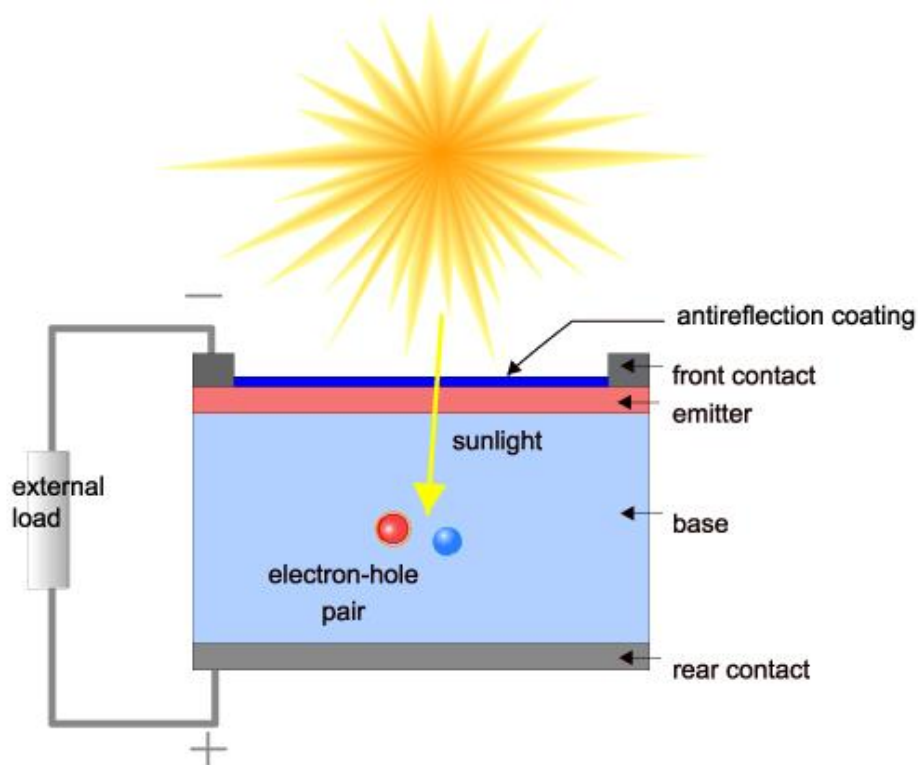
A félvezetők elektromos tulajdonságait nagymértékben meghatározzák a bennük megtalálható szennyeződések és adalékanyagok. Donor szennyezésről beszélünk akkor, ha az idegen atom gerjesztésével elektronok kerülnek a vezetési sávba. Ha az idegen atom a vegyértéksávból képes elektront befogni, akceptor típusú szennyezésnek nevezzük. Ha a kristályban van olyan tartomány, amelyben a donor atomok száma nagyobb, mint az akceptoroké, vagyis az elektromos vezetés főleg a vezetési sávban található elektronok mozgásával kapcsolatos, n-típusú vezetőnek nevezzük. Az akceptor többlettel rendelkező kristályt pedig p-típusú vezetőnek nevezzük. [3-5]

A félvezető eszközök működése a p- és n-tartományok kialakításában rejlik. Egyensúlyi állapotban az n-típusú tartományban az elektronok koncentrációja megegyezik a donor atomok koncentrációjával, a p-típusú tartományban pedig a lyukak koncentrációja az akceptor atomok koncentrációjával. Az átmenet közelében a két réteg koncentrációkülönbsége miatt az n-típusú részből elektronok diffundálnak át a p-típusúba, a p-típusúból pedig lyukak az n-

típusú tartományba. Így a p-n átmenetnél egy töltéshordozókban elszegényedett, nagy ellenállású réteg alakul ki, melynek egyik oldalán elektronokkal nem kompenzált donor ionok, a másik oldalán lyukak által nem kompenzált negatív akceptor ionok egy elektromos kettősréteget alkotnak.

2.3. Félvezető napelemek működési elve, paraméterei

A napelemekben az elektromos áram létrejöttében két folyamat játszik szerepet (1. ábra). Egy foton elnyelődésével egy elektron-lyuk pár keletkezik. Ehhez az szükséges, hogy a beeső foton energiája nagyobb legyen a tiltott sáv szélességénél. Ha a negatív és pozitív töltések a p-n átmenethez közel keletkeznek, nagy a valószínűsége annak, hogy ezek az elektronok és lyukak az átmenethez diffundáljanak, mielőtt még rekombinációval eltűnnének. A p-n átmenetben fellépő beépített tér átsodorja a kisebbségi töltéshordozókat az átmenet másik oldalára, így egy járulékos áramösszetevő lép fel. [3]



1. ábra

Egy napelem cella felépítése és működési elve

(forrás: <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure>)

A napelemek áram-feszültség görbéje a napelem dióda megvilágítás nélküli áram-feszültség görbéjének és a fény által generált áramának összege. [3]

A hatásfok a leggyakrabban használt paraméter a napelem cellák összehasonlításánál. A hatásfok definíciója a cella hasznos energiájának és az elnyelt napenergiának az aránya. A hatásfok függ a beeső napfény spektrumától, intenzitásától és a cella hőmérsékletétől is. Emiatt szabályozni kell azokat a körülményeket, amelyek mellett a hatásfokot mérjük. Így a hatásfok megadásához szükséges képlet az alábbi tényezőktől függ:

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}}$$

Ahol V_{OC} az üresjárási feszültség, I_{SC} a rövidzárási áram, FF a kitöltési tényező. [3]

A fotovoltaiikus átalakítás elméleti hatásfoka elérheti a 86,8%-ot. [7] Habár ennek a publikációnak a szerzője részletes számolásokat használ, nem tér ki az ezt a hatásfokot elérő eszköz kivitelezésére. Szilícium alapú napelemeknél ez a becslés reálisabb, nagyjából 29%. [8]

2.4. Szilícium napelemek

Jelenleg a szilícium napelemek uralják a piacot, köszönhetően a szilícium integrált áramköri piacon történő előtérbe kerülésének. Ez azért érdekes, mert a szilícium nem rendelkezik optimális paraméterekkel. A vezetési sávjának energiaszintje alacsony egy ideális napelem elkészítéséhez és az abszorpciós együtthatója is kicsi. [3] Azonban a szilícium bőséges mennyisége és a félvezető piacon betöltött jelentős szerepe miatt más anyagok nehezen tudnak versenybe szállni vele.

Laboratóriumi körülmények között előállíthatóak egykristályos szilícium napelemek, melyek hatásfoka elérheti a 25%-ot. Ezzel szemben a piacon kapható napelemek hatásfoka nagyjából 13-14%. [3] Az eltérés oka, hogy az egykristályos szilícium alapú napelemek előállítása jelenleg még nem gazdaságos, így nem használhatók a tömeggyártásban, ilyenkor olcsóbb előállítási technikákat kell alkalmazni.

Továbbra is kutatások folynak a napelemek hatásfokának növelése érdekében, azzal a céllal, hogy elérhetővé váljon legalább a 25-30%-os hatásfok. [3] A kereskedelmi forgalomban kapható napelemek hatásfokának növelésére irányuló kutatások pár év késéssel követik a laboratóriumban előállíthatóakét. Becslések szerint a piacon kapható napelemek hatásfoka is elérheti majd akár a 20%-ot is. [3]

2.5 Szerves napelemek

Annak az igénye, hogy kevésbé drága megújuló energiaforrások is megjelenjenek a piacon, új, kedvezőbb árú, de hatékony készülékek fejlesztésére ösztönöz. Annak ellenére, hogy a napelem cellákban főként szervesetlen anyagokat használnak, pl. szilícium, a fotovoltaiikus effektust szerves anyagokban is felfedezték.

A szerves napelemek egyik legnagyobb előnye, hogy előállítási költségük alacsony, akár nagy méretekben is. Hatásfokuk az utóbbi évtizedekben jelentősen nőtt, az első eszközöké még 0,001% volt 1975-ben [7], 1986-ban már 1% [8], 2006-ban elérte a több mint 5,5%-ot is [9-12], míg 2014-ben egyes cellák hatásfoka már a 8,4%-ot is eléri [13]. A hatásfokuk fejlődésének köszönhetően a szerves napelem cellák a közeljövőben a szervesetlen napelem cellák versenytársaivá is válhatnak.

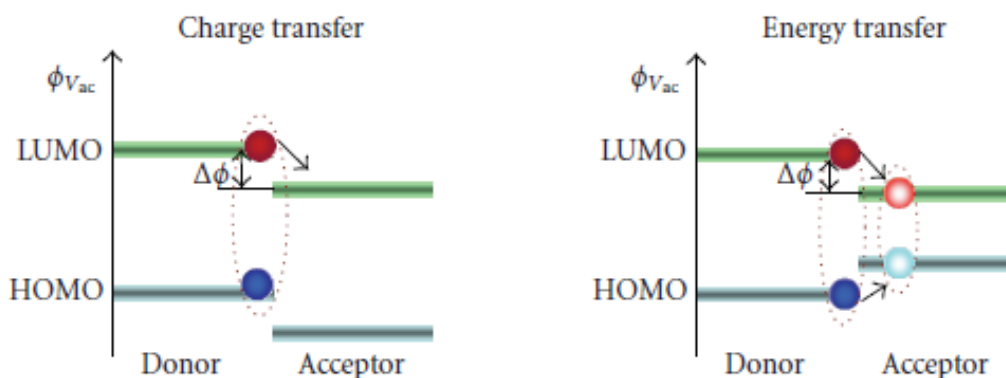
Különböző elgondolások jelentek meg a felépítésükkel kapcsolatban, melyek szerint az aktív réteg állhat kisebb molekulákból; konjugált polimerekből; ezek keverékéből, vagy akár szerves és szervesetlen anyagok keverékéből is. [14] Az aktív réteg elnevezés arra a rétegre utal, amelyben a beeső napsugárzás legnagyobb része elnyelődik, és ahol a töltések keletkeznek.

A szerves félvezetők több szempontból is különböznek a szervesetlen félvezetőktől. Először is a töltések mozgékonyasága a szerves félvezetőkben általában nagyságrendekkel kisebbnek adódott, mint a kristályos szilícium félvezetőkben. Például, a legnagyobb elektron mozgékonyaság szerves anyagokban általában $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ körüli érték, míg szilícium esetében ez nagyságrendekkel nagyobb, $1400 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ez a kis mozgékonyaság néhány száz nanométerre korlátozza az alkalmazható aktív szerves réteg vastagságát. [14]

Másrészt, a tiltott sáv szélessége szerves anyagokban nagyobb, mint például szilíciumban. Egy foton elnyelődésekor a szerves anyagban egy elektron kerül a legalsó betöltetlen energiaszintre (az angol szakirodalomban lowest unoccupied molecular orbital = LUMO), miközben egy lyuk marad a legfelső betöltött energiaszinten (highest occupied

molecular orbital = HOMO). Viszont az elektrosztatikus kölcsönhatások miatt ez az elektron-lyuk pár egymással kötött állapotban van. Ezzel szemben a szervesetlen félvezetőkben gerjesztés hatására szabad töltéshordozók keletkeznek. [14]

A minél nagyobb hatásfokra való törekvésben az a felismerés volt a legjelentősebb, mely szerint az elektron, illetve lyuk akceptor anyagok keverékével készült szerves napelem cellák teljesítménye sokkal nagyobb, mintha az egyes anyagokat külön rétegben vinnénk fel. Ha a cella a szerves anyagok keverékét tartalmazza, a polimer rétegben keletkezett töltéspárokból nagyobb valószínűséggel keletkeznek szabad töltések. Fénnyel való gerjesztés után az elektron átugorhat a donoratomok legalacsonyabb betöltetlen energiaszintjéről az akceptor atomok legalacsonyabb energiaszintjére, ha köztük a potenciálkülönbség $\Delta\phi$ (2. ábra). Ezt a folyamatot fényindukált töltésszállításnak nevezzük. A folyamat során csak akkor keletkezhetnek szabad töltések, ha a donoratomok legmagasabb betöltött energiaszintjei magasabban helyezkednek el, mint az akceptoratomoké. Ellenkező esetben a keletkező töltéspár energiavesztés mellett az alacsonyabb kötési energiájú állapotba megy át. [14]



2. ábra

Két különböző félvezető polimer (D=donor, A=akceptor) közötti felület megkönnyítheti a töltések szállítását a töltéspár kettéhasadásával, vagy a töltéspár energia felszabadulása mellett átkerülhet az akceptoratomok nivóira is

(forrás: T. Kiezik: Recent advances in organic solar cells)

A hatékony töltésszétválasztás érdekében a donor és akceptor anyagok távolságának nagyon kicsinek kell lennie. Az ideális távolságnak a töltéspár diffúziós hosszának tartományában kell lennie, ez néhány tíz nanométert jelent. Másrészt, az aktív réteg

vastagságának összemérhetőnek kell lennie a beeső fény hullámhosszával, amely szerves félvezetők esetében általában 80-200 nanométer. [14]

2.6 Festékérzékenyített napelemek

A Grätzel és O'Ragen által feltalált (1991) [15] festékérzékenyített napelem cellák az egyik legígéretesebbnek tűnő megújuló energiaforrást hasznosító eszközök. Nagy érdeklődés övezi ezeket az eszközöket, köszönhetően az alacsony előállítási költségének, kis súlyának és az egyszerű előállítási folyamatoknak. Grätzel és munkatársainak beszámolója alapján napjainkra a festékérzékenyített napelemek teljesítménye elérte a közel 13%-ot. [16] Ez azonban még mindig kisebb, mint a hagyományos szilícium napelemeké [17], emiatt számos kutatás irányul a cellák teljesítményének növelésére.

A festékérzékenyített napelem cellák általában félvezető anyagból, érzékenyítő festékből és elektrolitból állnak. [18] Felépítésükből adódóan nagyobb hatásfokú cellákat hatékonyabb érzékenyítő festékek fejlesztésével, illetve hozzáadásával hozhatunk létre.

Jelenleg elsősorban háromféle festéket használnak: ruténium festékeket, porfirin festékeket, illetve fémmentes szerves festékeket. A másik két típussal összehasonlítva, a legnagyobb figyelmet a D- π -A szerkezetű - vagyis a donort és az akceptort π -kötések kapcsolják össze – festékek a legnépszerűbbek. Ezek előállítási költsége a legkisebb, könnyen gyárthatóak, viszonylag nagy extinkciós együtthatóval rendelkeznek és környezetbarát anyagok. [18]

A szerves festékek használatának is vannak hátrányai; keskenyebb abszorpciós sávval rendelkeznek, illetve a töltések rekombinációja gyorsabban megy végbe bennük. Ezen tulajdonságok leküzdéséhez nagy figyelmet fordítanak az új érzékenyítők tervezésére és optimalizálására. [18]

A festékérzékenyített napelemeknél a teljesítményen kívül a másik legmeghatározóbb tulajdonság a stabilitás, illetve az élettartamuk. A stabilitás meghatározásánál azt kell vizsgálnunk, hogy az adott technológiával készült berendezés ellenáll-e a hosszútávú megvilágításnak és azoknak a körülményeknek, amelyekben a napelem cellák működnek, pl. az erős megvilágítás, a szélsőséges hőmérséklet, vagy a páratartalom. [19]

A szilícium napelemek élettartama körülbelül 20-40 év, garanciát általában 20-25 évre adnak. Annak érdekében, hogy a festékérzékenyített napelemek igazi versenytársai lehessenek

a szilíciumból készült napcelláknak, olyan érzékenyítő festékeket kell létrehozni, melyek ellenállnak 20-25 évig a folyamatos megvilágításnak, mielőtt elbomlanának. [19] Vagy, ha ez nem is teljesíthető, az előállítási költség és a hatékonyság összemérhető előnyöket jelentsen a rövidebb élettartammal szemben.

A festékek látszólagos élettartama a gyors elektron injektálás következménye. Ilyen gyors elektronátmenet eléréséhez az szükséges, hogy az érzékenyítő gerjesztett állapotainak energiaszintje magasabb legyen az akceptormolekulák energiaszintjeinél, de ez csak potenciálvesztesség árán jöhet létre. Ideális esetben az új generációs festékekben a gerjesztett állapotok energiaszintje alacsonyabb, ugyanakkor a gerjesztett állapot időtartama minél hosszabb, a hatékony töltésstabilizáció érdekében. [19]

A festékérzékenyített napelemek nagyon ígéretesnek tűnnek a napenergia hasznosítás területén. Számos kutatás irányul új, stabilabb érzékenyítő festékek tervezésére, festékérzékenyített napelemek élettartamának növelésére, melyeknek köszönhetően a közeljövőben akár a piacra is betörhetnek ezek a készülékek.

3. Célkitűzés

Munkánk során az volt a célunk, hogy fotovoltaikus cellákat hozzunk létre szerves festékek felhasználásával, majd ezek tulajdonságait jellemezzük.

Ennek értelmében célul tűztük ki az Avicor Kft által létrehozott JL19 és PIR102 festékek felhasználásával:

- fotovoltaikus cellák létrehozását,
- a cellák áramerősség – feszültség görbéinek meghatározását megvilágítás nélküli és megvilágítás melletti esetekben,
- a fotovoltaikus cellákon előfeszítés nélkül mért áramerősségek és feszültségek meghatározását a megvilágító fény be-, illetve kikapcsolásakor,
- az érzékenyítő festékeket tartalmazó cellák élettartamának, degradációjának meghatározását.

4. Anyagok és módszerek

4.1. Felhasznált anyagok

4.1.1 ITO

Indiumoxidból (In_3O_2) és ónoxidból (SnO_2) felépülő szilárd anyag, melyet széles körben alkalmaznak félvezető és elektronikai eszközökben, két előnyös tulajdonsága - az elektromos vezetőképessége, illetve az optikai átláthatósága - miatt. A látható tartományban átlátszó, emiatt elektródként használják, pl. folyadékkristályos kijelzőknél [20], szenzorokban [21], fotovoltaiikus vagy elektrokémiai cellákban [22, 23], fénykibocsátó diódákban [24, 25].

4.1.2. P3HT

Olyan polimer, mely elektron hozzáadásával vagy eltávolításával vezetővé tehető, legfontosabb tulajdonsága a vezetőképessége. Lánca felváltva egyes és kettős kötéseket tartalmaz delokalizált elektronpárokkal. Ha erről egy elektront eltávolítunk, a polimer vezetővé válik.

4.1.3. PEDOT:PSS

A PEDOT egy vezető polimer, melyet gyakran használnak lyukszállító rétegeként szerves fotovoltaiikus cellákban (OPV) és szerves fénykibocsátó diódákban (OLED). [26] Könnyen felvihető bármely anyag felületére, emiatt elektródok bevonataként is használják, hogy megóvják a lerakódásoktól. A PEDOT bevonatok a töltési és kisülési ciklusok alatt is nagy stabilitással rendelkeznek, illetve elektrokémiai úton közvetlenül felvihetőek vezető anyagok felületére (pl. platina, arany, ITO).

4.2. Minta előállítás

PEDOT: PSS réteg felvitele az ITO-ra

Az EDOT: PSS oldat elkészítéséhez 27 μl EDOT-ot és 1,727 g nátrium PSS-t rakunk egy lombikba, majd jelre töltjük MilliQ vízzel. Az ITO-ra elektrokémiai úton, ciklikus voltammetria segítségével visszük fel az EDOT: PSS-t. Az ITO mintákat acetonnal és etanollal letisztítjuk, majd az oldatot tartalmazó cellába tesszük vezető felükkel az ellenelektród felé. A referenciaelektród ezüst/ezüst-klorid. A cellában három elektród található: platina ellenelektród, ITO munkaelektród, ezüst/ezüst-klorid referenciaelektród. A

szkennelések (elektrokémiai ciklusok) számát úgy választjuk meg, hogy a rétegvastagság mindig 200-300 nm között legyen, ez kiszámolható. Erre azért van szükség, mert az EDOT: PSS rétegszerkezete a napok elteltével változik. A minta az elkészítése után egy éjszakát szárad a hidegszobában exikátorban, amiben folyadékmegkötő anyag van, hogy teljesen ki tudjon száradni.

A szerves festékkoldatok elkészítése és felvitele a PEDOT: PSS rétegre

A festékekből 0,1 mólos törzsoldatot készítünk acetonban. Ebből cseppentünk P3HT-be, előre kiszámolt mennyiséget. Ha van maszkolás a felületen, akkor 5 μ l elég cseppentésenként. A cseppentések után nagyjából fél óra szükséges a megfelelő megszáradáshoz. Általában 2-3 cseppentéssel megfelelő rétegvastagságot érhetünk el.

Ezüstelektród elkészítése

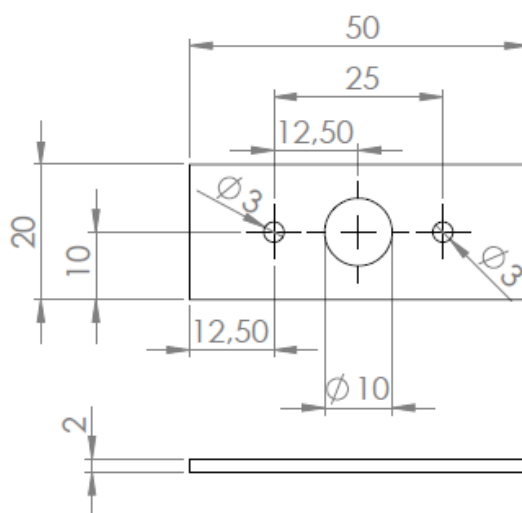
Az ezüst réteget ezüsttükör próba segítségével vittük fel üveglapra. 1 gramm nátrium-hidroxidhoz (NaOH), illetve 1 gramm ezüst-nitráthoz (AgNO_3) annyi MilliQ vizet adunk, hogy teljesen feloldódjanak. Ezután a két oldatot összeöntjük. Ekkor egy fekete színű csapadék, ezüst-oxid keletkezik az oldatban. Annyi ammónium-hidroxidot (NH_4OH) adunk ehhez az oldathoz, hogy a benne lévő csapadék teljesen feloldódjon. Ezután 4 gramm cukrot keverünk az oldathoz. Az előzőleg krómkénsavval megtisztított üveglapokat behelyezzük az oldatba. Melegvizes fürdőbe helyezve az oldatot pár perc alatt viszonylag egyenletes felületű fémes ezüst válik ki az üveglapokra.

Minták összeállítása

Az elkészült ezüst elektródra nano-ezüst festék segítségével egy kivezető rézdrótot ragasztottunk. Ahhoz, hogy a mintákat vizsgálhassuk, egy mintatartóra volt szükségünk. Ezt nyers, nyomtatott áramkörökhöz használatos (NYÁK) lemezből készítettük el. A lemezből 4 cm*2 cm-es darabokat vágtunk, mindegyik mintához két ilyen darabra volt szükségünk. Az egyik lemez közepére egy 1 cm átmérőjű lyukat fűrtünk, hogy ezen keresztül világíthassuk meg a vizsgálandó mintát. Ettől a lyuktól fél-fél centiméter távolságra az alsó és a felső

lemezdarabra is fűrtünk egy-egy lyukat, hogy ezen keresztül csavarok segítségével rögzíthessük a mintákat.

A két üveglap összefordítása után azokat a mintatartóba helyeztük és két anyacsavarral összecsavaroztuk. Ennél a műveletnél nagyon óvatosnak kell lenni, hiszen ha a csavarokat nem húzzuk meg eléggé, nem lesz jó a kontakt, viszont ha túlságosan erősen megszorítjuk őket, a minta megsérülhet, az üveglapok eltörhetnek. Az összecsavarozás után a kivezető rézdrótot a felső NYÁK lemezre forrasztottuk. A mintatartó vázlatát a 3. ábrán látható műszaki rajz mutatja.



3. ábra

A mintatartó műszaki rajza

4.3 Mérési eljárások

4.3.1. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria során két feszültségérték között lineárisan változtatjuk a munkaelektrod potenciálját, közben mérjük az áthaladó áramerősséget. Az ilyen rendszerek egy elektrolízis cellából, egy potenciosztárból, egy áram-feszültség átalakítóból és egy adatgyűjtő rendszerből állnak. A cellában három elektród található; munkaelektrod,

ellenelektrod, és referenciaelektrod. A munkaelektrod potenciálja az időben lineárisan változik, míg a referenciaelektrod potenciálja állandó marad. Az ellenelektroda vezeti az áramot a munkaelektrod felé. Az elektrolitoldat feladata, hogy ionokkal lássa el az elektrodokat az oxidáció vagy a redukció alatt.

Ezt az eljárást az EDOT: PSS réteg ITO-ra való felvitelénél használtuk.

4.3.2. Áram-feszültség karakterisztika

A feszültség-áram karakterisztika vizsgálata során azt néztünk, hogy mekkora áramot generál egy minta adott feszültség mellett. Az ehhez szükséges mérést egy Keithley 2400-as programozható multiméter segítségével végeztük. A multiméter negatív kivezetését az ITO-hoz, pozitív kivezetését pedig az ezüst elektrodhoz kötöttük. A mérés során a feszültséget -1 V és 1 V között léptettük egyenletesen. A mérést minden mintán elvégeztük megvilágítás nélkül, illetve megvilágítással is. A megvilágítás során egy 150 W teljesítményű, fehér fényű (Dolan Jenner A3000 Fiber Lite) lámpa fényét vezettük a mintára.

4.3.3. Előfeszítés nélküli mérések

Az előfeszítés nélküli mérések során is a Keithley 2400-as multimétert használtuk. Két különböző program segítségével végeztük el a mérést, az egyik programmal csak a feszültség, a másikkal csak az áramerősség mérhető. A mérés menete a következőképpen zajlott: a program elindításakor a mintát nem világítottuk meg. Pár másodperc után, mikor beállt egy konstans egyensúlyi feszültség, vagy áramerősség érték, a mért mintát megvilágítottuk. Ehhez szintén a 150 W teljesítményű lámpát használtuk. Miután a megvilágítás során mért feszültség, vagy áramerősség elért egy állandó értéket, illetve elérte maximumát, a megvilágítást lekapcsoltuk. Megvártuk a teljes relaxációt, vagyis azt, hogy a feszültség, vagy az áramerősség értéke visszaálljon a kezdeti nyugalmi szintre. Miután ez megtörtént, leállítottuk a mérési programot.

4.3.4. A mérések vezérlése, adatgyűjtés

A méréseket a Keithley 2400-as multiméterhez írt LabView programmal vezéreltük és az adatokat is ezzel a programmal gyűjtöttük. A programot Szabó Tibor (SZTE TTIK és

ÁOK, Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézet) és Csikós Sándor (SZTE MK Műszaki Intézet) írták.

5. Eredmények és értékelésük

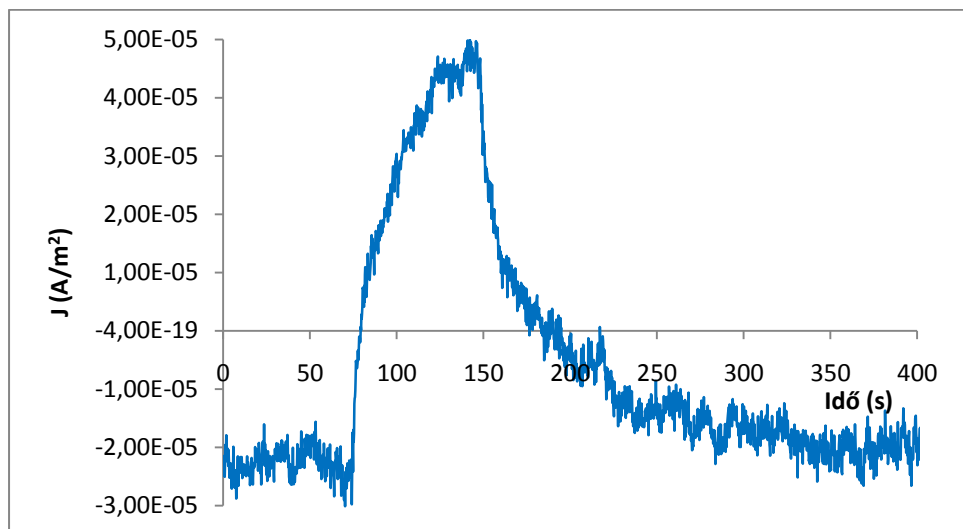
Két mintasorozatot készítettünk, mindegyikben két-két mintát, a JL19, illetve PIR102 festék felhasználásával. Az első mintasorozatot június 30-án, a második mintasorozatot július 4-én kezdtük el mérni. Sajnos az összeszerelés után mindkét sorozatból csak egy-egy minta volt működőképes, a másik kettőnél nem volt megfelelő a kontakt, vagy megsérülhettek az összeszerelés során. A mérések során referenciaként ITO-PEDOT:PSS-P3HT-ezüst felépítésű cellákat használtunk. Meg kell jegyeznünk, hogy a rétegszerkezet rendkívül sérülékeny, a legnagyobb odafigyelés mellett is könnyen megsérülhet. Ennek akár az áramkör megszakadása, vagy még inkább fémes (zárlat-) kontaktus is lehet a következménye, amelynek a mérés során egyértelmű jelei vannak.

Az alábbiakban a reprezentatív eredményeket mutatjuk be.

5.1. Előfeszítés nélküli mérések

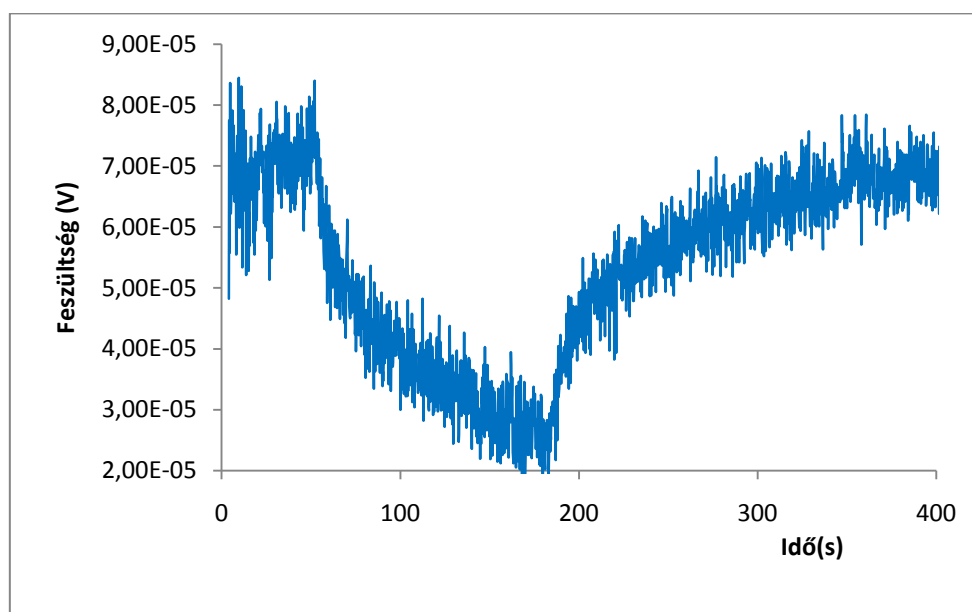
Az előfeszítés nélküli mérések során a minták által generált áramot, illetve feszültséget mértük anélkül, hogy rögzített feszültséget alkalmaztunk volna. A mérés elindításakor a mintákat nem világítottuk meg. Miután a mért feszültség, illetve áramerősség érték nagyjából konstans értékre állt be, a mintákat megvilágítottuk. Megvilágítás hatására a mért áramerősség érték hirtelen megugrott, elkezdett növekedni, ugyanakkor a feszültség értékek csökkenni kezdtek. Miután a megvilágítás hatására mért értékek állandó (telítési) értékekre álltak be, a megvilágítást lekapcsoltuk. A világítás lekapcsolásakor az áramerősség hirtelen elkezdett csökkenni, majd a kezdeti értékre állt vissza. A feszültségek hasonlóképpen változtak, a megvilágítás lekapcsolásával növekedni kezdtek, majd visszaálltak a kezdeti, nyugalmi értékre.

A mérési eredmények az alábbi 4-7. ábrákon láthatóak. A grafikonon jól láthatóak azok a törési pontok, ahol a mintát megvilágítottuk, illetve újra lekapcsoltuk a megvilágító fényt.



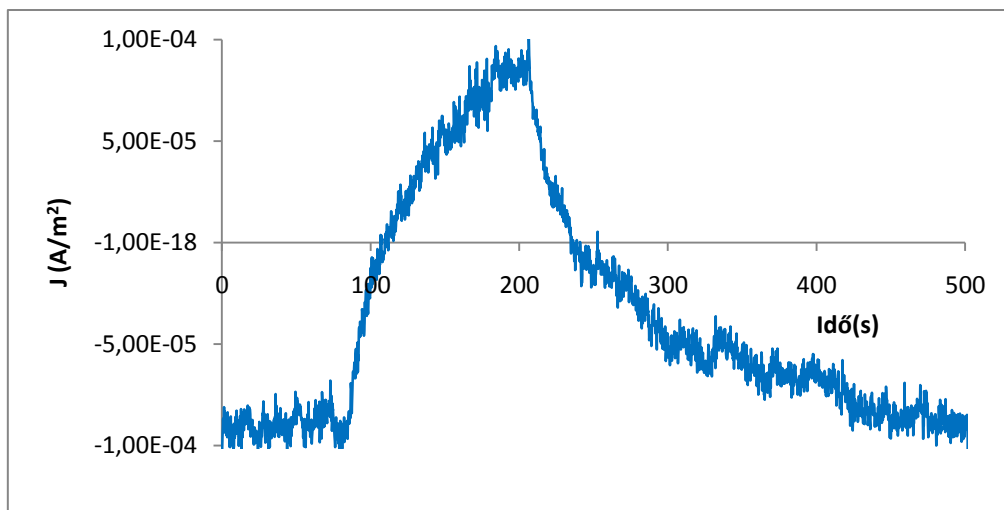
4. ábra

A JL19 kódnevű festéssel ellátott minta előfeszítés nélkül mért áramsűrűség értékei az idő függvényében



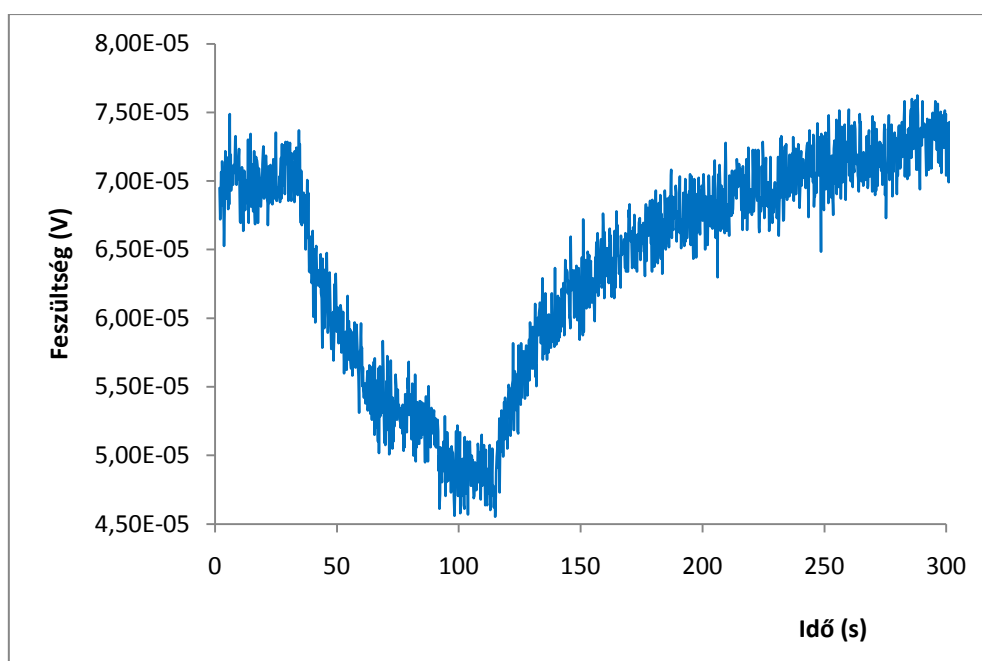
5. ábra

A JL19 kódnevű festéssel ellátott minta előfeszítés nélkül mért feszültség értékei az idő függvényében



6. ábra

A PIR102 kódnevű festéssel ellátott minta előfeszítés nélkül mért áramsűrűség értékei az idő függvényében



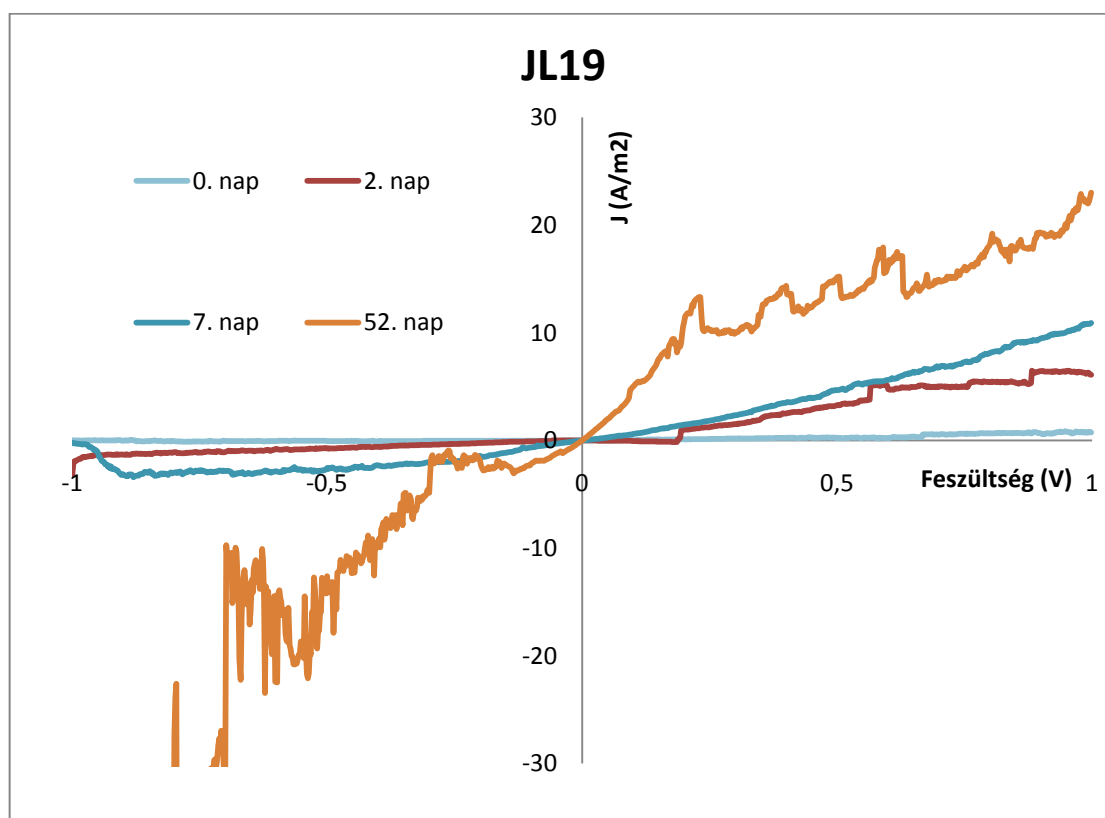
7. ábra

A PIR102 kódnevű festéssel ellátott minta előfeszítés nélkül mért feszültség értékei az idő függvényében

5.2. Áram-feszültség karakterisztika vizsgálata

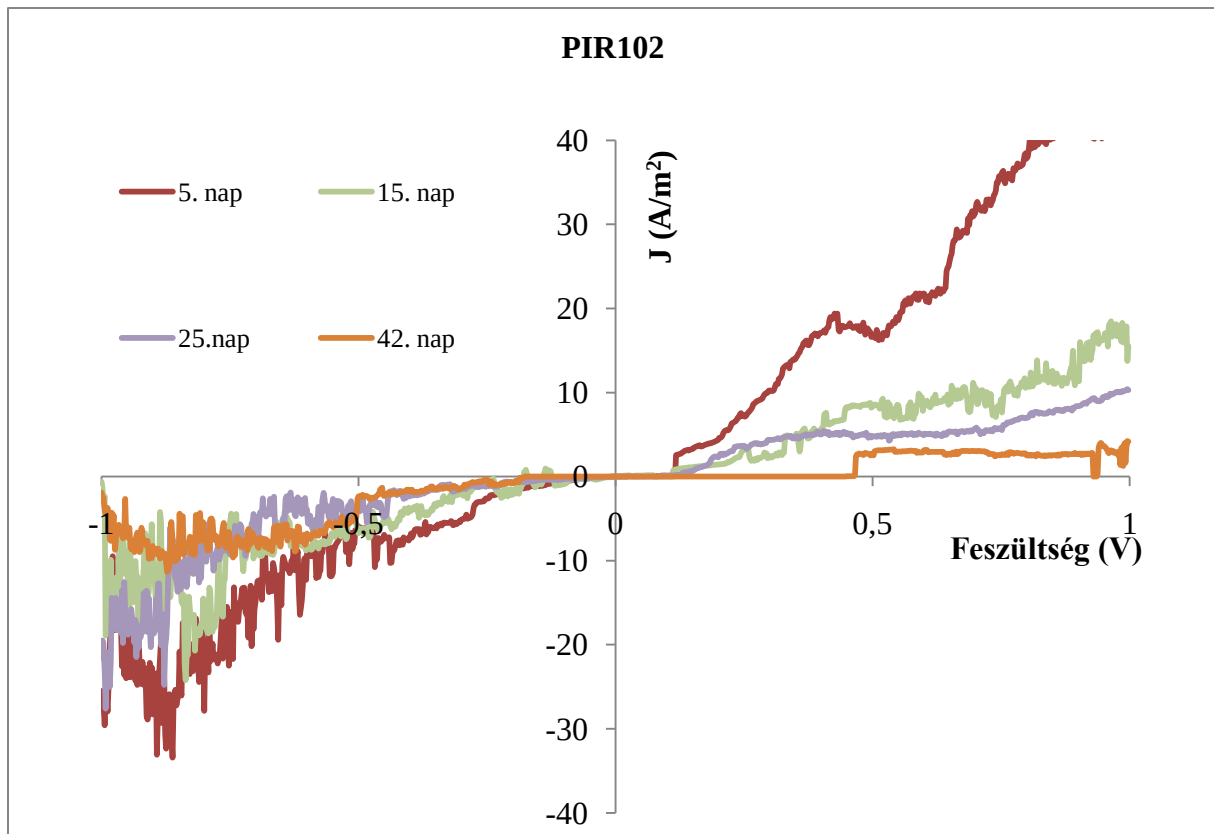
A napcellák áram-feszültség karakterisztikái a diódák karakterisztikájához hasonlóak. Nyitóirányú feszültség növelése esetén, ha a külső feszültség elér egy bizonyos nyitófeszültséget, megindul az elektronok áramlása.

Az áram-feszültség karakterisztikákat kezdetben naponta mértük, két-három hét eltelte után, kétnaponta. A mérés során a feszültséget -1 V-tól 1 V-ig egyenletesen léptettük, közben mértük a cellákon átfolyó áramot. Először a cellák megvilágítása nélkül végeztük el a mérést, majd a cellák megvilágításával is. Kiszámoltuk a minták felületét, a mért eredményeket normáltuk, így az adatainkat áramsűrűségben (A/m^2) adhattuk meg. Az eredmények értékelésénél a megvilágítás mellett mért értékekből kivontuk a megvilágítás nélkülieket, a különbséget ábráztuk. Ezek láthatóak a 8-9. ábrákon.



8. ábra

A JL19 kód névvel jelzett festéket tartalmazó minta megvilágítás mellett mért, illetve megvilágítás nélkül mért áramsűrűség értékeinek különbsége a feszültség függvényében.



9. ábra

A PIR102 kódnevvel jelzett festéket tartalmazó minta megvilágítás mellett mért, illetve megvilágítás nélkül mért áramsűrűség értékeinek különbsége a feszültség függvényében.

A JL19 felhasználásával készített mintánál (a reprezentatív karakterisztika a 8. ábrán látható) azt tapasztaltuk, hogy az első napokon szinte alig folyik áram a mintákon keresztül, majd az áram-feszültség görbék meredekebb felfutásúak lesznek, nagyobb áramerősség mérhető. Ez a jelenség elképzeléseink szerint a száradással lehet kapcsolatos. Elképzelhető, hogy a minták egy éjszaka alatt nem tudtak megfelelően kiszáradni, illetve a rétegszerkezet kialakulásához kellő inkubálási idő szükséges. Ezen a mintán még az 52. napon is mérhető volt fotoáram.

Hasonló jelenség figyelhető meg a PIR102 nevű érzékenyítő festékekkel készült minták (a reprezentatív karakterisztika a 9. ábrán látható) esetében is. Az első egy-két napban alig mérhető áram a mintán, majd ez hirtelen megváltozik, nagyobb áramok indukálódnak, majd körülbelül a második hét után csökkenés tapasztalható, a festék degradálódni kezd.

Az elkészített két mintasorozat vizsgálatai hasonló eredményre vezettek. A karakterisztikák jellegükben megegyeztek. Tapasztaltunk némi eltérést a mérhető áramsűrűség értékek maximumában, ennek oka valószínűleg a minták összeszerelése lehet. Az üveglapok mintatartóba való rögzítése nagyon kényes folyamat, ha nem húzzuk meg eléggé a rögzítő csavarokat, akkor a kontaktus nem lesz megfelelő, viszont ha túlhúzzuk őket, a minták megsérülhetnek.

Az egyes minták élettartama közt is találtunk különbséget. Az egyik mintasorozat esetében még az 52. napon is mérhető volt fotoáram, a másik mintasorozatnál a 42. nap környékére már elkezdtek degradálódni a minták. Az élettartam vizsgálatához, illetve pontosabb meghatározásához további minták elkészítésére és mérésére van szükség.

A karakterisztikák hasonlóságából arra következtethetünk, hogy ezek az eredmények reprodukálhatóak, bár a festékek és a felhasználásukkal készített cellák tulajdonságainak pontosabb megértéséhez további minták előállítására és vizsgálatára van szükség.

A referenciaként használt minták esetében (ITO-PEDOT: PSS-PH3T-ezüst) a megvilágítás mellett és megvilágítás nélkül mérhető áramerősségek különbsége annyira minimális volt, hogy ezeket az eredményeket nem szerepeltetjük a dolgozatban. Továbbá elmondható, hogy ezek a minták gyorsabban degradálódtak, mint a festéket tartalmazó minták.

6. Összegzés

Munkánk során festékérzékenyített napelemekhez tervezett kétféle érzékenyítő festékkel dolgoztunk. A festékek felhasználásával fotovoltaikus cellákat készítettünk, ezek tulajdonságait vizsgáltuk.

Az előfeszítés nélküli mérésekből megállapítható, hogy ezek a festékek tényleg alkalmasak fotovoltaikus cellákban való alkalmazásra, hiszen megvilágítás hatására a rajtuk mért feszültség és áramerősség értékek is jelentősen megváltoznak.

Mindkét festék esetében megvilágítás hatására nőtt a cellában generálódó áram erőssége a megvilágítás nélkül mért adatokhoz képest. Ezt a megvilágítás nélküli, illetve megvilágítás melletti áram-feszültség karakterisztikák különbségéből állapítottuk meg.

A megfigyelt áram-feszültség karakterisztika megvilágítás nélkül diódákra jellemző karakterisztikát mutat. Megvilágítás hatására, mikor a fotovoltaikus cella elkezd áramot generálni, ez a görbe eltolódik.

7. Tovább lépés lehetőségei

Az eredmények pontosabb megértéséhez, és tanulmányozásához több minta elkészítésére van szükség.

Bár a két mintasorozathoz kapott eredmények hasonlóak, nem voltak ugyanolyan érzékenyítő felhasználásával párhuzamosan készített minták, melyeket egyszerre vizsgálhattunk volna. Az ilyen minták többféle összekapcsolása (soros, párhuzamos) érdekes információkat adhatna a generálódó áramerősség változásáról és a festékek alkalmazhatóságáról festékérzékenyített napelemekben.

A fotoáramok növelésére is szeretnénk további kísérleteket végezni. Erre a célra alkalmas lehet a minták előbb említett összekapcsolása, továbbá érdekes lenne vizsgálni a megvilágított felület növelésének hatását a generálódó áramerősségekre.

A cellák aktív élettartamának vizsgálata is érdekes kérdés lehet. Az első mintasorozatban készült fotovoltaikus cellák fény indukált áramai több mint 50 napig mérhetőek voltak, a második mintasorozatban készült cellák fotoáramai pedig több mint 40 napig voltak mérhetőek. Ez az aktív élettartam önmagában is érdekes és fontos eredmény. Az érzékenyítő festék degradációja időtartamának vizsgálatához is újabb minták előállítására van szükség.

Az eddigi eredmények ígéretesnek tűnnek, ezek alapján érdemes további méréseket és vizsgálatokat folytatni a két érzékenyítő festékkel.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk megköszönni Dr. Puskás Lászlónak, az Avicor Kft. ügyvezetőjének, hogy hozzájárult ahhoz, hogy az érzékenyítő festékek vizsgálatáról és az azokkal végzett első mérések eredményeiről Tudományos diákköri dolgozatot írassunk.

Szeretnénk megköszönni Dr. Nagy Lászlónak, témavezetőnknek és Szabó Tibor társtémavezetőnknek (SZTE TTIK Orvosi Fizikai és Orvosi Informatikai Intézet) a munkánk elkészítéséhez nyújtott segítségét.

Köszönjük Csikós Sándornak (SZTE MK Műszaki Intézet) a mérőprogram fejlesztésben végzett munkáját.

Külön köszönet illeti a Biofizika Tanszék minden dolgozóját a kellemes légkörért, amelyben végezhattük munkánkat.

A munkát anyagilag a Swiss Contribution (SH/7/2/20) pályázat támogatta.

9. Irodalomjegyzék

- [1] T. Szabó, G. Bencsik, M. Magyar, Cs. Visy, Z. Gingl, K. Nagy, Gy. Váró, K. Hajdu, G. Kozák, L. Nagy – Photosynthetic reaction centers/ITO hybrid nanostructure, *Materials Science and Engineering C* 33, 769–773 (2013)
- [2] MCSE – A Nap belső szerkezete (Csillagászati Tudásbázis)
- [3] pveducation.org (weblap)
- [4] Hevesi Imre – Elektromosságtan (tankönyv)
- [5] Török Miklós – Elektronika (tankönyv)
- [6] Dr. Mizse János – Napelemek (segédlet a Napelemek laboratórium tárgyhoz – BME)
- [7] C. W. Tang and A. C. Albrecht - Photovoltaic effects of metal–chlorophyll-a–metal sandwich cells, *The Journal of Chemical Physics*. 62, 6 2139–2149. (1975)
- [8] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters* 48, 2 183–185. (1986)
- [9] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest - 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances, *Applied Physics Letters* 84, 16 3013–3015 (2004)
- [10] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest - Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions, *Applied Physics Letters* 85, 23 5757–5759 (2004)
- [11] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest - Mixed donoracceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance, *Journal of Applied Physics* 98, 12 124903 (2005)
- [12] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll - High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends, *Applied Physics Letters* 87, 8 083506 (2005)
- [13] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M. A. Empl and P. Heremans - 8,4% efficient fullerene-free organicsolar cells exploiting long-range exciton energy transfer, *Nature Communications* 5, 3406 (2014)

- [14] T. Kiezke – Recent advances in organic solar cells, *Advances in OptoElectronics* 40285 (2007)
- [15] H. G. Agrell, J. Lindgren, A. Hagfeldt – Degradation mechanisms in a dye-sensitized solar cell studied by UV-VIS and IR spectroscopy, *Solar Energy* 75 169–180. (2003)
- [16] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F.E. CurchodBasile, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. NazeeruddinMd, M. Grätzel, *Nat. Chem.* 6, 242-247 (2014)
- [17] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, E. Maruyama, *Photovolt. IEEE J.* 4, 96-99 (2014)
- [18] J. Z. Zhang, J. Zhang, H. B. Li, Y. Wu, H. L. Xu, M. Zhang, Y. Geng, Z. M. Su - Modulation on charge recombination and light harvesting toward high-performance benzothiadiazole-based sensitizers in dye-sensitized solar cells: A theoretical investigation, *Journal of Power Sources* 267, 300-308 (2014)
- [19] P. Docampo, S. Guldin, T. Leijtens, N. K. Noel, U. Steiner , and H. J. Snaith - Lessons Learned: From Dye-Sensitized Solar Cellsto All-Solid-State Hybrid Devices *Advanced Materials* 26 24, 4013–4030 (2014)
- [20] T.H. Chou, K.Y. Cheng, T.L. Chang, C.J. Ting, H.C. Hsu, C.J. Wu, J.H. Tsai, T.Y. Huang, *Microelectron. Eng.* 86, 628 (2009)
- [21] M. Nagasaka, K. Yosida, S. Takahashi, K. Sato, J. Anzai - Colorimetric response of fluorescein-modified multilayer thin films induced by electrolysis of water *Mat. Sci. Engineering, C* 31, 258-261 (2011)
- [22] C.D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz - Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing, *Nature* 421, 829-33 (2003)
- [23] G. Gozzi, D.L. Chinaglia, T.F. Schmidt, o.N. Oliveria Jr. - Charge injection in an LED with a hybrid composite as the emissive layer *Mat. Sci. Engineering, C* 31, 969-974 (2011)
- [24] G. Bencsik, Zs. Lukacs, Cs. Visy, - Photo-electrochemical sensor for dissolved oxygen, based on a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/iron oxalate hybrid electrode *Analyst* 135 375 (2010)

- [25] P.S. Toth, Cs. Janaky, Z. Hiezl, Cs. Visy, - Electrosynthesis and comparative studies on carboxyl-functionalized polythiophene derivatives *Electrochimica Acta* 56, 3447-3453 (2011)
- [26] S. Ouyang, Y. Xie, D. Zhu, X. Xu, D. Wang, T. Tan, H. H. Fong - Photolithographic patterning of PEDOT:PSS with a silver interlayer and its application in organic light emitting diodes, *Organic Electronics* 15, 1822–1827 (2014)