

Niektóre teoretyczne aspekty projektowania organicznych ogniw fotowoltaicznych

Marek Pilch

*Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
dr hab. Jerzego Jacka Wojtkiewicza*

Katedra Metod Matematycznych Fizyki
Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

8 października 2021

*Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi,
Doktorowi Habilitowanemu Jerzemu Jackowi Wojtkiewiczowi,
za ocean cierpliwości i wyrozumiałości wykazanej w czasie naszej współpracy.*

STRESZCZENIE

W dysertacji przedstawione zostały rezultaty badań dotyczących różnych aspektów działania organicznych ogniw fotowoltaicznych. Można je podzielić na trzy grupy. Pierwsza, to badanie ograniczeń architektury BHJ. Druga, to obliczenia DFT dla cząsteczek syntetyzowanych w ramach projektów POF i TechMatStrateg, a stanowiących warstwę aktywną ogniw organicznych. Wreszcie, trzecia grupa to obliczenia DFT dla nanorurek pod kątem możliwości ich zastosowań w ogniwach organicznych.

W ramach pierwszej grupy problemów, badano perspektywy poprawienia wydajności ogniw budowanych w architekturze BHJ (Bulk Heterojunction; warstwa aktywna ogniwa jest tworzona przez rozmieszczone w losowy sposób nanoziarna donora i akceptora). Wydajność ta jest daleka od teoretycznego maksimum. Wysłunięto przypuszczenie, że można ją znacząco poprawić, budując ogniwa w tzw. architekturze szczotkowej. Aby ten problem zbadać dokładniej, opracowano model ogniw organicznych budowanych w architekturze BHJ. Pomaga on lepiej zrozumieć skalę ograniczeń wydajności tej architektury. Badania przedstawione w rozprawie prowadzą do wniosku, że chaotyczne wymieszanie materiału donora i akceptora elektronów nie prowadzi do znaczących strat wydajności i że w związku z tym budowanie ogniw o bardziej uporządkowanych strukturach nie przyniesie pożądanego wzrostu ich wydajności. Przyczyn niezadowolającej wydajności ogniw organicznych należy zatem poszukiwać gdzie indziej.

W ramach drugiej grupy problemów, opisane zostały obliczenia DFT dla związków chemicznych mogących potencjalnie posłużyć do budowy ogniw organicznych. Były one prowadzone w ramach projektów badawczych POF oraz TechMatStrateg. Pod kątem przydatności jako donory elektronów testowane były związki polimerowe z grupy poliazometin. Z kolei jako potencjalne akceptory elektronów rozważane były niektóre pochodne fullerenów. Badania zaprezentowane w pracy prowadzone były w formie obliczeń kwantowomechanicznych, z wykorzystaniem dostępnego oprogramowania, wykorzystywanego w chemii kwantowej (Gaussian 09).

Trzecia grupa badań prezentuje rozwinięcie pomysłu wykorzystania nanorurek węglowych do budowy ogniw organicznych w architekturze warstwowej. Koncepcja ta bazuje na opisanych w literaturze obserwacjach sugerujących wyjątkowo długą drogę dyfuzji ekscytonów w nanorurkach węglowych (rzędu 200 nm). Problemem może być jednak widmo absorpcji nanorurek, które dla różnych ich typów składa się zwykle z wąskich pasm, nie pokrywających w należyty sposób zakresu światła widzialnego. Zbadano więc teoretycznie możliwość skomponowania takiej mieszaniny różnych typów nanorurek węglowych, by ich sumaryczne widmo absorpcji pokryło cały zakres światła widzialnego. Te badania również polegały na prowadzeniu obliczeń teoretycznych z wykorzystaniem oprogramowania dedykowanego chemii kwantowej.

ABSTRACT

Dissertation presents results of the research touching various aspects of organic photocells work. There are three major kinds of this explorations. First one focuses on BHJ architecture constraints. The second one embraces DFT computations for molecules of compounds obtained within POF and TechMatStrateg projects as the builders of the active layer in the organic solar cells. Finally, the third kind of explorations is formed by DFT computations carried out for the carbon nanotubes with the aim of identifying possibilities of nanotubes applications in the organic solar cells.

Within the first group of problems, possibilities of improvement of the organic cells efficiency built in BHJ architecture (Bulk Heterojunction: the active layer consists of the randomly deployed nanoseeds of donor and acceptor) was investigated. That efficiency is far from the theoretical maximum. The suggestion that efficiency could be improved by making the cells in so called brush architecture was put forward. In order to investigate that a computer model of organic solar cells in the BHJ architecture was made. That model gives better understanding of the scale of the efficiency constraints in the BHJ architecture, as the consequence of the lack of arrangement in the active layer structure. They leads to the conclusion that the chaotic mixing of the donor and the acceptor materials does not cause the significant efficiency loss and for that reason an effort to obtain more organised structure will not bring wanted efficiency increase. The reason of unsatisfying organic solar cells efficiency must be seek elsewhere.

Within the second group of problems the DFT calculations for the chemical compounds which potentially could be used to the organic solar cells processing were described. Calculations were lead within POF and TechMatStrateg research programs. For usefulness as the electrons donors the polymers from the poliazomethines family were tested. On the other hand, as the potential electrons acceptors some fullerenes derivatives were considered. Research was lead with the accessible software, deployed in quantum chemistry (Gaussian 09).

The third group of research is an amplification of idea to use the carbon nanotubes in the organic solar cells processing in the layer architecture. That concept is based on described in literature observations suggestive the exceptionally long exciton's diffusion way in the carbon nanotubes (order of 200 nm). Some problem could be here the carbon nanotubes absorption spectrum, which for various kinds of them consists usually of narrow bands, not covering the visible light scope. Theoretical possibility for composing the various kinds of carbon nanotubes mix with aggregated spectrum covering whole the visible light scope were examined then. Also that research had form of the theoretical computations with the quantum chemistry dedicated software.

Spis treści

1	Wstęp	7
1.1	Fotowoltaika jako jeden ze sposobów zaspokojenia popytu na energię elektryczną	7
1.2	Rys historyczny, niektóre nurty rozwojowe	13
1.3	Budowa i działanie organicznych ogniw fotowoltaicznych	16
1.4	Zarys pracy	22
2	Badanie ograniczeń architektury BHJ	24
2.1	Charakterystyka architektury BHJ	24
2.2	Model dwuwymiarowy	27
2.2.1	Założenia	27
2.2.2	Algorytm	32
2.2.3	Wyniki	35
2.3	Model trójwymiarowy	37
2.3.1	Założenia	38
2.3.2	Algorytm	39
2.3.3	Wyniki	42
2.4	Wnioski	45
3	Poszukiwanie nowych związków przydatnych jako donor lub akceptor	48
3.1	Poziomy HOMO i LUMO - znaczenie szerokości przerwy energetycznej w generowaniu energii elektrycznej ze światła	48
3.2	Poliazometyny	50
3.2.1	Charakterystyka prowadzonych obliczeń	52
3.2.2	Wyniki	54
3.2.3	Wnioski	59
3.3	Fullereny	62
3.3.1	Opis metodyki badań przyjętej dla fullerenów	62
3.3.2	Wyniki	64
3.3.3	Wnioski	68
4	Nanorurki węglowe w fotowoltaice organicznej	70
4.1	Typy nanorurek węglowych	71
4.2	Metodologia	76
4.3	Wyniki	78
4.4	Wnioski	83

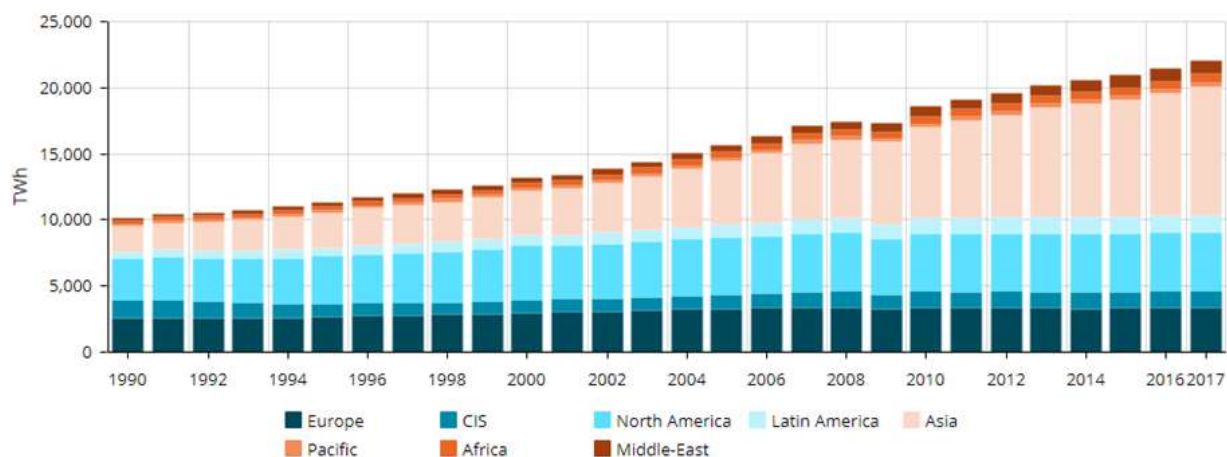
5	Appendix 1: Możliwości zaspokojenia krajowego popytu na energię elektryczną za pomocą ogniw fotowoltaicznych	85
6	Appendix 2: Pełne wyniki uzyskane dzięki dwuwymiarowemu modelowi BHJ	86
7	Appendix 3: Szczegóły symulacji trójwymiarowej	91
8	Appendix 4: Uzyskane widma optyczne nanorurek węglowych	100
9	Appendix 5: Ogniwa perowskitowe i barwnikowe	114
9.1	Ogniwa perowskitowe	114
9.2	Ogniwa barwnikowe	116
10	Appendix 6: Teoretyczne podstawy obliczeń kwantowomechanicznych	117

1 Wstęp

1.1 Fotowoltaika jako jeden ze sposobów zaspokojenia popytu na energię elektryczną

Ociera się o truizm obserwacja, że zapotrzebowanie ludności Ziemi na energię stale rośnie (rys. 1). Przyczyną jest nie tylko przyrost naturalny, ale także powszechne pragnienie zapewnienia sobie jak najwyższej stopy życiowej. Obecnie zdecydowana większość energii na świecie pozyskiwana jest poprzez spalanie paliw kopalnych. Z tego około 40% powstaje w wyniku spalania węgla oraz ropy naftowej (rys. 2). Około 25% pochodzi ze spalania gazu ziemnego. Sprawia to, że produkcja energii, zarówno elektrycznej jak i cieplnej, wiąże się z emisją olbrzymich ilości gazów cieplarnianych, w szczególności dwutlenku węgla. Zgodnie z raportem Global Carbon Budget za rok 2019, emisja dwutlenku węgla z tytułu spalania paliw kopalnych wyniosła w 2019 roku $36,8 \pm 2 \text{ Gt}$, co stanowiło w przybliżeniu 70% całkowitej emisji tego gazu powodowanej działalnością człowieka. Jak się szacuje, całkowita emisja CO_2 będąca skutkiem aktywności ludzkiej jest około stukrotnie większa od średniej rocznej emisji ze wszystkich ziemskich wulkanów ([35]). Człowiek przyczynia się zatem do zwiększenia stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze ziemskiej. Upatruje się w tym głównej przyczyny globalnego ocieplenia, związanego z nasileniem efektu cieplarnianego.

Efektom cieplarnianym nazywamy pochłanianie przez niektóre składniki atmosfery energii cieplnej emitowanej z powierzchni Ziemi. Emisja tej energii ma postać promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości mieszczącej się w zakresie podczerwieni. Promieniowanie jest częściowo pochłaniane przez ziemską atmosferę, a częściowo ulatuje w przestrzeń kosmiczną. Pochłonięta przez gazy atmosferyczne energia jest znów emitowana w formie promieniowania, we wszystkich kierunkach, a więc po części w kierunku powierzchni Ziemi, a po części w przestrzeń kosmiczną. Ziemia znów częściowo odbija to promieniowanie, a częściowo je pochłania, po czym ponownie wypromieniowuje. Mamy więc do czynienia ze skomplikowanym procesem wymiany energii poprzez emisję promieniowania podczerwonego, który finalnie prowadzi do ustalenia się pewnego stanu równowagi.



Rysunek 1: Zapotrzebowanie na energię elektryczną na świecie [28]

Szczególną rolę w tym procesie przypisuje się dwutlenkowi węgla. Wykazuje on większą niż inne gazy atmosferyczne zdolność absorpcji promieniowania o długościach fali bliskich maksimum promieniowania cieplnego Ziemi, dlatego stężenie dwutlenku węgla ma bardzo duże znaczenie dla panującego na naszej planecie klimatu. Zmiana stężenia CO_2 może spowodować, że ustali się nowy stan równowagi termicznej między powierzchnią Ziemi i atmosferą. Rozkład temperatury ma z kolei wpływ na wiele innych czynników klimatotwórczych.

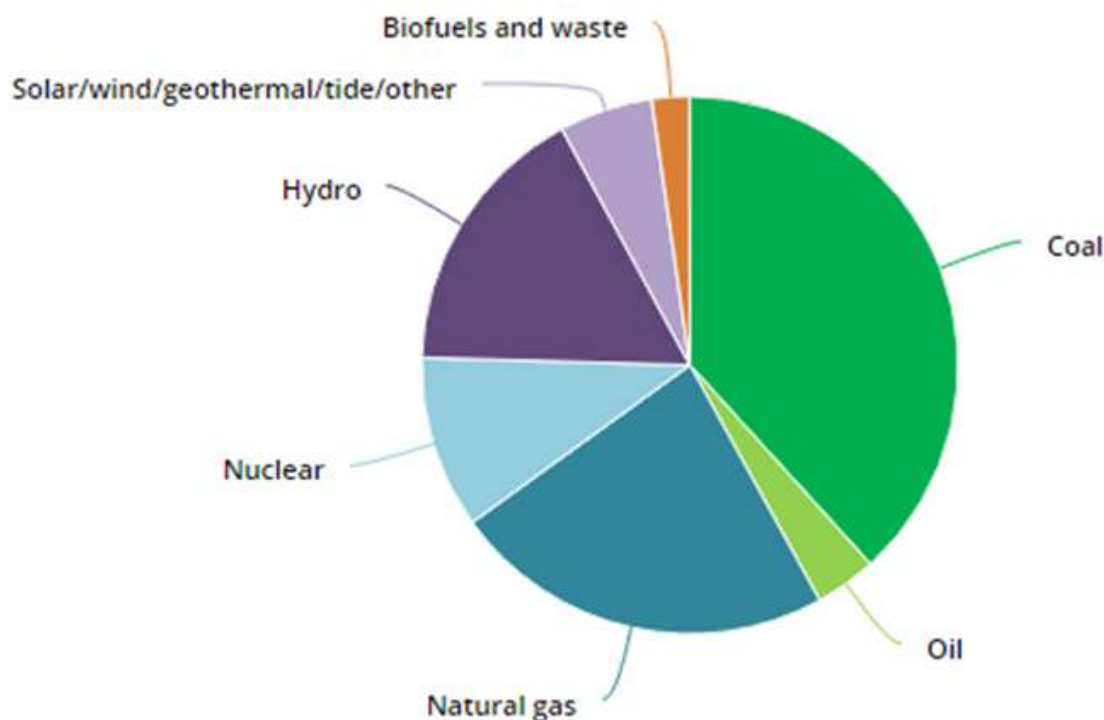
Spalanie paliw kopalnych powoduje zwiększenie ilości dwutlenku węgla w atmosferze, co wiąże się z podnoszeniem się średniej temperatury powietrza. Ma to różnorodne skutki. Zwiększa się tempo topnienia pokrywy śnieżnej oraz lodowców. Wzrasta temperatura oceanów, ulegają zmianie prądy morskie i ruchy powietrza. Pociąga to za sobą zmiany w ilości opadów na różnych terenach; w pewnych miejscach mogą występować ulewne deszcze i powodzie, w innych postępuje pustoszenie. Przez to zmniejsza się areał terenów rolnych. Na wielu obszarach zwiększa się średnia temperatura. Jeżeli dzieje się to w obszarach zwrotnikowych lub równikowych, to zmiana średniej temperatury np. z 40 do 45 stopni Celsjusza stwarza groźbę, iż obszary te będą niemożliwe do zamieszkania. Szybkość tych zmian znacznie się zwiększyła w ostatnich kilkudziesięciu latach. Do zbyt radykalnych zmian temperatur i ilości opadów wiele gatunków roślin i zwierząt nie będzie w stanie się przystosować. W konsekwencji, oprócz trudności z wyżywieniem ludzi, można się spodziewać zubożenia bioróżnorodności Ziemi.

Należy zaznaczyć, że wzrost stężenia dwutlenku węgla w atmosferze pociąga za sobą inne zjawiska, nie tylko efekt cieplarniany. CO_2 dobrze rozpuszcza się w wodzie, w związku z czym prowadzi do zmiany odczynu pH oceanów. Ma to trudne obecnie do przewidzenia konsekwencje dla morskiej flory i fauny.

Narastający niepokój związany ze zmianami klimatycznymi powoduje, że coraz większe

nadzieje wiąże się z alternatywnymi, nie związanymi z emisją CO_2 , źródłami energii.

World gross electricity production, by source, 2016



Rysunek 2: Produkcja energii elektrycznej wg źródeł [29]

Wśród źródeł alternatywnych szczególną pozycję zajmuje promieniowanie słoneczne. Wykorzystuje się je zarówno do ogrzewania pomieszczeń lub wody użytkowej, jak i do produkcji energii elektrycznej. Energię elektryczną można wytwarzać z wykorzystaniem promieniowania słonecznego na różne sposoby, np. poprzez skupianie promieni świetlnych w soczewkach, a następnie wykorzystanie skupionej wiązki do zamiany wody ciekłej na parę, która z kolei napędza turbiny. Buduje się również elektrownie—jak elektrownia Maricopa Solar o mocy 1,5 MW w Peorii (Arizona, USA) (rys. 3)—wykorzystujące skupioną wiązkę świetlną do napędzania silnika cieplnego (silnik Stirlinga), który następnie generuje energię elektryczną. Ta technologia wykazuje wysoką, sięgającą około 33%, wydajność konwersji energii słonecznej na prąd elektryczny. Jednak w długim okresie czasu silniki zużywają się i korzystniejsze finansowo może być wytwarzanie prądu elektrycznego za pomocą ogniw fotowoltaicznych. Z tych względów fotowoltaika uważana jest za bardzo obiecujący nurt rozwojowy.



Rysunek 3: Elektrownia Maricopa Solar, Peoria—Arizona, USA [30]

Do powierzchni Ziemi dociera gigantyczna—z punktu widzenia potrzeb człowieka—ilość energii słonecznej (rys. 4). Przekracza ona *kilka tysięcy razy* obecne światowe zapotrzebowanie na energię.

Zilustrujmy potencjalne możliwości fotowoltaiki nieco inaczej. W przypadku Polski, przyjmując średnie nasłonecznienie na jej terenie na poziomie $1100 \text{ kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{rok})$ ([34]), moglibyśmy całkowite roczne zapotrzebowanie na energię elektryczną zaspokoić pokrywając ogniwami o wydajności 8% powierzchnię $1895,5 \text{ km}^2$, a więc zaledwie 0,6% powierzchni Kraju (Patrz Appendix 1). Powyższe oszacowanie to powierzchnia netto, całkowita powierzchnia byłaby 2-3 razy większa, jednak nadal jest to bardzo niewielki ułamek powierzchni Polski. Tym bardziej, że można na ten cel wykorzystywać nieużytki i tereny nieatrakcyjne turystycznie.

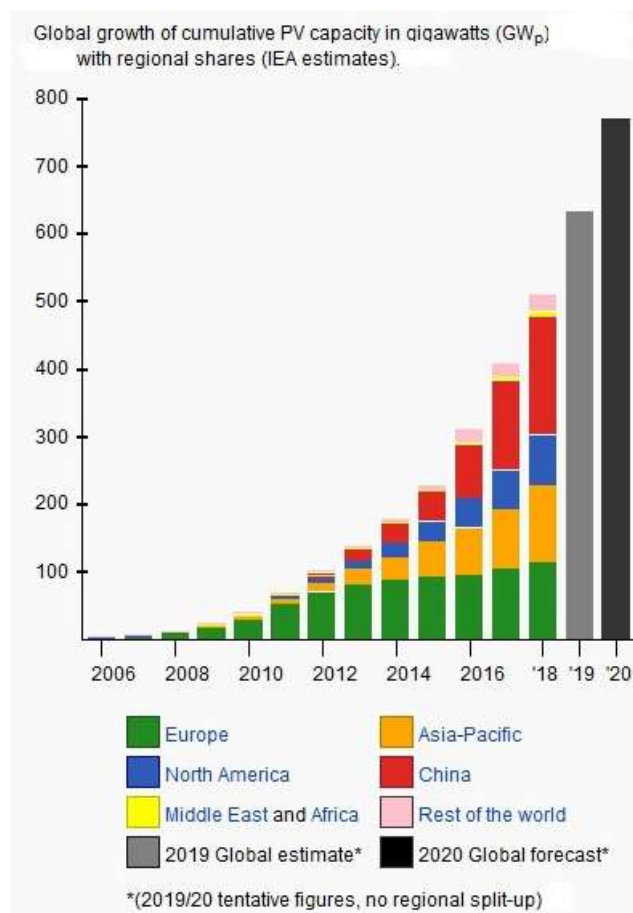


Rysunek 4: Teoretycznie dostępna energia ze źródeł odnawialnych oraz światowe zapotrzebowanie; stan na rok 2004 [31]

Wykorzystujemy jednak tylko znikomy ułamek tej energii. Podstawowa przyczyna ma charakter ekonomiczny: Przyjmując cenę paneli na poziomie $100 \text{ \$}/\text{m}^2$, koszt 2000 km^2 paneli fotowoltaicznych to 200 mld \$. Kluczowym czynnikiem wzrostu produkcji energii elektrycznej ze Słońca jest więc zmniejszenie kosztów wytwarzania paneli słonecznych.

Kolejną przyczyną niewielkiego wciąż udziału fotowoltaiki w produkcji energii elektrycznej są znaczne dobowe wahania nasłonecznienia, które skutkowałyby dużymi skokami energii dostarczanej do sieci przesyłowych (produkcja energii jedynie w dzień, całkowity jej brak w nocy). Podobny problem dotyczy także farm wiatrowych. Można próbować go rozwiązać poprzez opracowanie nowych metod magazynowania energii, bądź też poprzez stabilizowanie mocy w sieci przesyłowej za pomocą bardziej przewidywalnych i sterowalnych źródeł (n.p. elektrowni jądrowych). Z drugiej strony wykorzystanie energii słonecznej do produkcji elektryczności ogranicza w praktyce niezbyt wysoka wydajność ogniw, która przekłada się na relatywnie długi czas zwrotu z inwestycji. Jest to specyficzny problem fotowoltaiki, który sprawia, że inwestycje w sektor solarny wciąż są umiarkowanie konkurencyjne względem pozyskiwania energii ze źródeł konwencjonalnych.

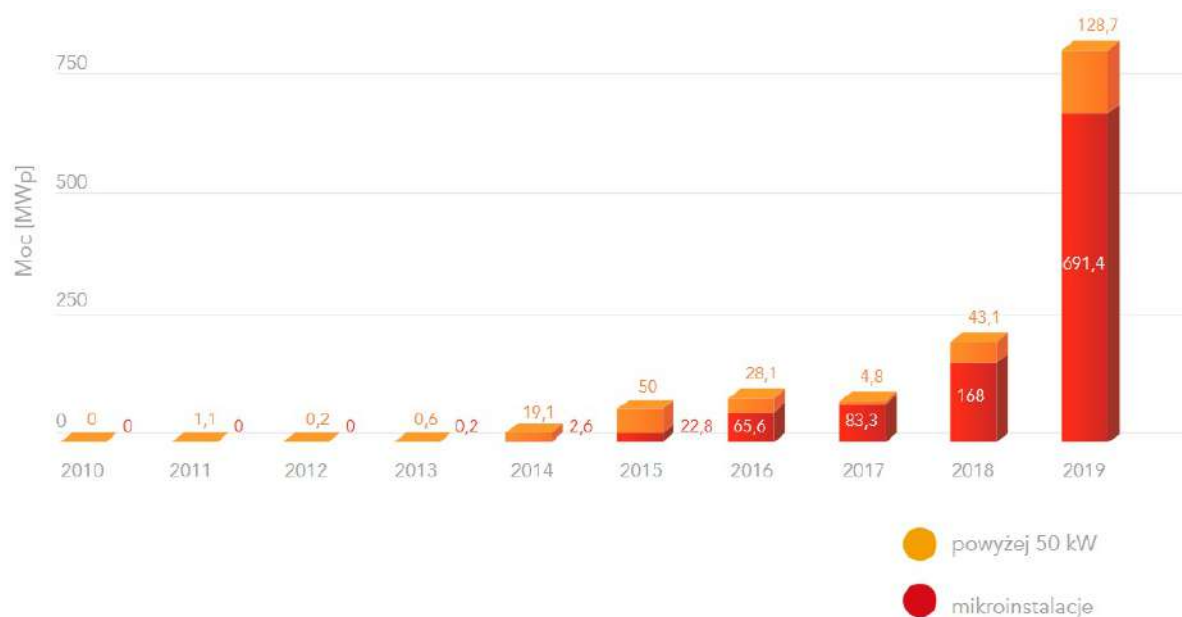
Mimo tych wszystkich przeszkód, fotowoltaika na świecie aktywnie się rozwija (rys. 5). Dotyczy to zarówno wielkich farm fotowoltaicznych, jak i małych instalacji domowych. Dzieje się tak głównie dzięki ciągłemu spadkowi cen paneli fotowoltaicznych oraz rosnącej świadomości znaczenia ochrony środowiska.



Rysunek 5: Rozwój fotowoltaiki na świecie [39]

Znaczną (i coraz większą) część globalnego zapotrzebowania na energię elektryczną generują kraje o dużym nasłonecznieniu, jak Indie, Chiny czy Indonezja, w których panują znakomite warunki do rozwoju fotowoltaiki. Obecnie funkcjonują już elektrownie solarne o mocy rzędu gigawatów, np. elektrownia Pavagada w Indiach: 2,05 GW ([35]).

Trend rozwojowy będzie się bez wątpienia utrzymywał przez najbliższe lata. Istotne znaczenie ma tutaj polityka energetyczna poszczególnych krajów, kształtowana w oparciu o rozmaite przesłanki, niekoniecznie z zakresu szeroko rozumianej ekologii. Przykładowo, w Polsce stosunkowo niewielkie dotacje do domowych instalacji fotowoltaicznych spowodowały gwałtowny wzrost zainstalowanej mocy (rys. 6).



Rysunek 6: Moc instalacji PV montowanych w Polsce w poszczególnych latach [40]

1.2 Rys historyczny, niektóre nurty rozwojowe

Historia fotowoltaiki sięga roku 1839, kiedy to Alexandre Edmond Becquerel zaobserwował generowanie siły elektromotorycznej w oświetlanym układzie dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie ([33]). Prowadząc eksperymenty z elektrolitami i metalowymi elektrodami, Becquerel zauważył, że przewodność układu zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia oświetlenia.

Po przeszło stu latach eksperymentów i badań nad tym zjawiskiem udało się zbudować ogniwa o wydajności rzędu kilku procent. Pierwsze monokrystaliczne ogniwo krzemowe powstało w 1941 roku. W 1951 roku w Bell's Laboratory udało się zbudować ogniwo o wydajności 4,5%. Umieszczony na orbicie okołoziemskiej w 1958 roku satelita Vanguard 1 został wyposażony w ogniwa organiczne o wydajności sięgającej 6%. W tym samym roku Hoffman Electronics stworzyło ogniwo o wydajności 9%. Ta sama firma w 1960 r. zbudowała ogniwo o wydajności na poziomie 14%, zaś barierę 20% wydajności udało się pokonać w 1985 roku.

Ogniwa bazujące na krystalicznym krzemie określane są dziś jako ogniwa I generacji. Są to trwałe ogniwa o wydajności przekraczającej w chwili obecnej 20%. Nie są jednak pozbawione wad, z powodu których wciąż trwają badania nad alternatywnymi kierunkami rozwoju fotowoltaiki. Tak zwana II generacja ogniw fotowoltaicznych obejmuje ogniwa cienkowarstwowe, budowane z krzemu amorficznego lub innych substancji nieorganicznych. Są relatywnie tańsze od ogniw I generacji, a przy tym elastyczne, co rokuje nadzieje na szeroki wachlarz ich zastosowań. Równolegle toczą się prace nad trzecią generacją ogniw fotowoltaicznych, w tym ogniw organicznych, barwnikowych i perowskitowych. W zastosowaniach komercyjnych wciąż

jednak dominują ogniwa I generacji, budowane na bazie krystalicznego krzemu. Ich sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną nie przekracza 30 procent, to jednak wystarcza do zastosowań komercyjnych. Łącząc takie ogniwa w baterie uzyskuje się moce o realnym znaczeniu praktycznym.

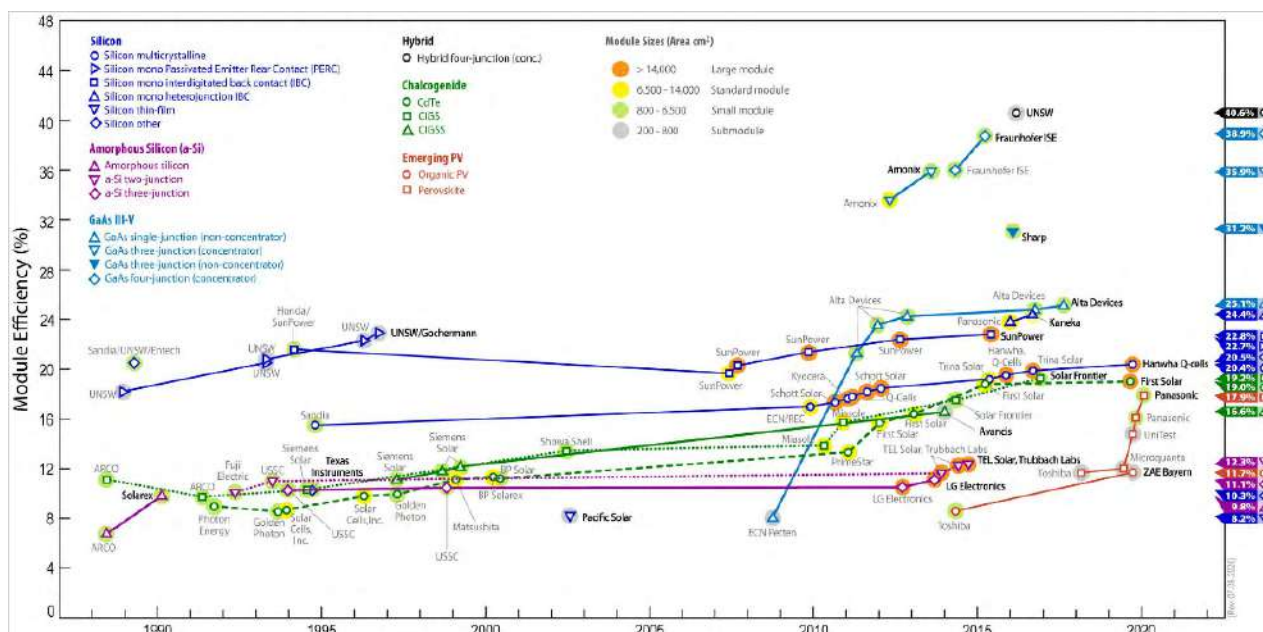
Pierwsze doniesienia o zaobserwowaniu efektu fotoelektrycznego w domieszkowanych halogenkami związkach organicznych pochodzą z 1954 roku, ale początkowo nie udawało się stworzyć stabilnie pracujących ogniw. W 1958 roku Kearns i Calvin zbudowali fotoogniwo składające się z pojedynczej warstwy ftalocyjaniny obłożonej dwiema metalicznymi elektrodami. Wydajność tego prostego układu była bardzo niska, na poziomie 0,1% ([21]).

Ogniwo o około 30 lat późniejsze, również wykorzystujące ftalocyjaniny, miało wydajność ponad 1% (1986, Tang [16]). Od tego mniej więcej czasu datuje się bardzo intensywny rozwój fotowoltaiki organicznej.

Ogniwo Tanga było zbudowane w tak zwanej architekturze warstwowej. Ten nurt badawczy przyniósł wzrost wydajności ogniw do ponad 4%. Kolejnym punktem zwrotnym było zaproponowanie przez Heegera i in. budowy ogniw w tzw. architekturze Bulk HeteroJunction (BHJ). Koncepcja ta pojawiła się w połowie lat 90. i zaowocowała w kilkuletniej perspektywie wzrostem wydajności ogniw organicznych do 11%, a ostatnio nawet więcej.

Badania w ostatnich latach są wielotorowe, a liczba publikacji na ten temat w chwili obecnej to kilkaset prac rocznie. Do tego należy bez wątpienia doliczyć niewidoczny publikacyjnie nurt badań przemysłowych. Wskutek tych wysiłków, wydajność ogniw organicznych stopniowo rośnie, osiągając w chwili obecnej 15% [7]. Prace na tym polu są też doceniane przez międzynarodową społeczność naukową. W roku 2000 jednym z trzech laureatów Nagrody Nobla z chemii został Alan Heeger—współtwórca najpopularniejszej obecnie w ogniwach organicznych idei tzw. architektury BHJ¹.

¹Nagroda została przyznana za badania nad polimerami przewodzącymi, ale prowadziły one A. Heegera w naturalny sposób do rozważania akcji fotowoltaicznej w takich polimerach.



Rysunek 7: Wydajność różnych rodzajów ogniw słonecznych w warunkach laboratoryjnych [32]

Nie bez znaczenia z punktu widzenia ekonomii oraz ekologii jest proces wytwarzania ogniw fotowoltaicznych. Najpowszechniej stosowane w praktyce ogniwa krzemowe są stosunkowo drogie; o ile krzem jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków (25 % skorupy ziemskiej), to do zastosowań w fotowoltaice musi on być bardzo czysty i koszt oczyszczania znacząco zawyża cenę ogniw. Krystalizacja krzemu jest czasochłonna, a końcowe ogniwo ma formę dużego, sztywnego prostokąta, przez co zajmuje teren i rzutuje na estetykę zasilanych w energię budynków. Ponadto, technologia i ilość energii zużytej przy ich produkcji nie pozostaje bez wpływu na środowisko naturalne.

Pewną nadzieję na wyeliminowanie wspomnianych wad ogniw fotowoltaicznych dają ogniwa organiczne, czyli fotoogniwa wyprodukowane w oparciu o organiczne związki chemiczne. Najpopularniejsze obecnie składniki takich ogniw to pochodne fulerenów oraz polimery zawierające sprzężone wiązania podwójne. Można mieć nadzieję, że w przypadku wielkoskalowej produkcji przemysłowej ich koszt będzie niższy niż tradycyjnych ogniw krystalicznych, co mogłoby wynikać m.in. z niskotemperaturowego procesu wytwarzania. Ogniwa te mogłyby też być lekkie i elastyczne, co dawałoby możliwość ich nanoszenia na rozmaite powierzchnie użytkowe, np. na karoserię pojazdów, kadłuby statków czy samolotów. Mogłyby też być wytwarzane w prosty i szybki sposób poprzez drukowanie na urządzeniach przypominających drukarki laserowe.

Wszystko to sprawia, że fotowoltaika organiczna jest bardzo obiecującym kierunkiem ewolucji metod pozyskiwania energii ze Słońca. Istnieje jednak zasadnicza niedogodność: ich wydajność jest w chwili obecnej o około połowę niższa, niż ogniw krzemowych. Rekord wydajności

ogniów organicznych (w warunkach laboratoryjnych) to obecnie kilkanaście procent (rys. 7).

Oprócz ogniów bazujących na półprzewodnikach organicznych istnieją jeszcze dwa inne rodzaje ogniów słonecznych budowanych z zastosowaniem związków organicznych. Są to tzw. ogniwa perowskitowe oraz ogniwa barwnikowe (*dye-sensitized solar cells*).

Ogniwa barwnikowe pod względem technologicznym borykają się z podobnymi wyzwaniami jak ogniwa organiczne, spośród których najpoważniejszym jest rekombinacja nośników ładunku, zarówno w obrębie jednego ekscytanu, jak i pomiędzy różnymi ekscytanami. W przypadku ogniów barwnikowych dochodzi dodatkowo problem stabilności barwnika w czasie pracy ogniwa i być może inne zagadnienia, które sprawiają, że od kilku już lat nie udaje się osiągnąć wydajności pozwalającej na wdrożenie komercyjne.

Również w ogniwach perowskitowych problemem jest ich skłonność do szybkiej degradacji podczas pracy w realnych warunkach. Niniejsza praca koncentruje się na ogniwach organicznych, lecz pewne podstawowe informacje na temat ogniów barwnikowych i perowskitowych umieszczone zostały w Appendixie 5.

1.3 Budowa i działanie organicznych ogniów fotowoltaicznych

Fotowoltaika organiczna bazuje na materiałach zwanych półprzewodnikami organicznymi. Są to substancje organiczne, w których elektrony w stanie podstawowym nie posiadają wystarczającej swobody, by brać udział w przewodzeniu prądu elektrycznego, ale mogą ulegać wzbudzeniu, na skutek którego przechodzą na wyższy orbital, zyskując jednocześnie możliwość przemieszczania się. Przyczyną wzbudzenia elektronu może być pochłonięcie kwantu promieniowania o odpowiedniej energii. Na skutek licznych aktów wzbudzenia elektronów, materiał nabiera cech przewodnika prądu elektrycznego.

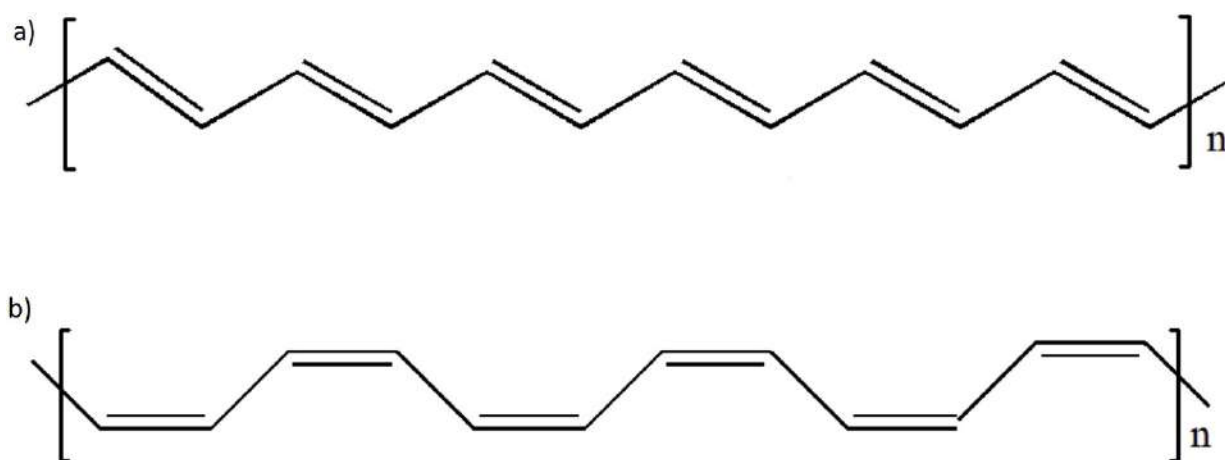
Przewodniki organiczne wykazują zatem cechy analogiczne jak typowe półprzewodniki występujące wśród substancji nieorganicznych, co tłumaczy ich nazwę. Orbital obsadzony elektronami o najwyższej energii odpowiada pasmu walencyjnemu w przewodnikach nieorganicznych, a orbital, na którym elektrony mogą brać udział w przewodzeniu—pasmo przewodnictwa. Zakres energii między tymi orbitalami stanowi odpowiednik pasma wzbronionego.

Wśród przewodników organicznych znajdują się zarówno substancje drobnocząsteczkowe, jak również związki o charakterze oligomerowym czy polimerowym. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne mają zwykle budowę warstwową, a półprzewodniki organiczne wypełniają ich najważniejszą część, zwaną warstwą aktywną, w której inicjowany jest proces wytwarzania energii elektrycznej.

Własności półprzewodników organicznych tłumaczy się występowaniem zdelokalizowanych wiązań pomiędzy atomami węgla wchodzącymi w skład ich cząsteczek. Atom węgla w stanie

podstawowym posiada sześć elektronów w następującej konfiguracji: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Ma zatem zaledwie dwa niesparowane elektrony walencyjne i na pierwszy rzut oka wydawałoby się, że węgiel powinien być dwuwartościowy. Wiadomo jednak, że w związkach węgiel ma zwykle wartościowość równą cztery. Tłumaczy się to tym, że orbitale drugiej powłoki w atomach węgla ulegają hybrydyzacji, tzn. tworzą się kombinacje liniowe orbitali $2s$ oraz $2p$. Okazuje się to być korzystniejsze energetycznie. Ilościowe wyniki zapewnia tu dopiero dostatecznie dokładne rozwiązanie równania Schroedingera.

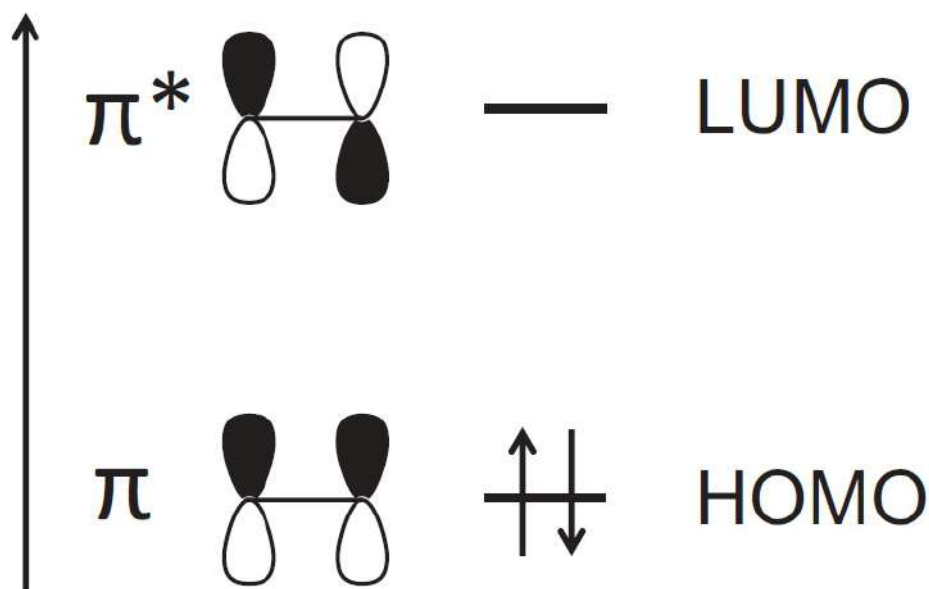
Orbitale czterech elektronów walencyjnych z drugiej powłoki mogą ulegać hybrydyzacji typu sp , sp^2 lub sp^3 , zależnie od liczby i rodzaju atomów otaczających dany atom węgla. Rodzaj hybrydyzacji, jakiej ulegają orbitale walencyjne rzutuje na charakter wiązań tworzonych przez ten atom węgla. Hybrydyzacja sp^3 obejmuje wszystkie orbitale walencyjne, jednak hybrydyzacja sp dotyczy jedynie orbitali $2s$ i $2p_x$, zaś hybrydyzacja sp^2 orbitali $2s$, $2p_x$ oraz $2p_y$. Orbitale, które uległy hybrydyzacji, tworzą wiązanie σ , a pozostałe orbitale nakładają się na siebie tworząc wiązanie π . Orbitale cząsteczkowe π są zdelokalizowane, co oznacza, że elektrony je obsadzające mogą przemieszczać się w obrębie molekuł. Polimery, stosowane w ogniwach organicznych, posiadają *sprzężone* wiązania podwójne. Znaczy to, że co drugie wiązanie jest pojedyncze, a co drugie podwójne (rys. 8).



Rysunek 8: Poliacetylen: a) trans b) cis

To właśnie zwiększona swoboda ruchu elektronów w ramach orbitali π jest przyczyną przewodzenia w półprzewodnikach organicznych. Jednak aby elektron mógł się poruszać rzeczywiście swobodnie w ramach cząsteczki, a nawet pomiędzy cząsteczkami, musi otrzymać dodatkową energię, pochodzącą np. z pochłoniętego fotonu. Dodatkowa energia przenosi elektron z orbitalu wiążącego π na dotąd nieobsadzony orbital antywiązący π^* . Sam orbital π

nazywany jest Highest Occupied Molecular Level (HOMO), natomiast π^* określa się jako Lowest Unoccupied Molecular Level (LUMO) (rys. 9). Te nazwy podkreślają, że π to orbital o najwyższej energii spośród tych orbitali, które są zajęte przez jakieś elektrony. Z kolei π^* to orbital o najniższej energii spośród orbitali, których w stanie podstawowym nie zajmują żadne elektrony. Różnica energii między nimi nazywana jest przerwą energetyczną.



Rysunek 9: Schematyczne przedstawienie orbitali HOMO oraz LUMO przewodników organicznych [21]

Wielkość przerwy energetycznej determinuje zakres widma światła, które będzie powodowało przeskakiwanie elektronów pomiędzy tymi orbitalami i tym samym decyduje o przydatności danego związku chemicznego dla fotowoltaiki. Fotony, które mogą powodować przejście elektronów $\pi \rightarrow \pi^*$ muszą mieć energię równą bądź większą niż przerwa energetyczna; w przypadku, gdy foton niesie energię większą niż przerwa, jej nadmiar przełoży się na wzrost temperatury. Przerwa energetyczna większa niż 3 eV sprawi, że maksimum absorpcji wypadnie w obszarze nadfioletu, natomiast absorpcja w obszarze światła widzialnego będzie niewielka. Najkorzystniej jest, jeśli przerwa energetyczna kształtuje się na poziomie pomiędzy 1,4 eV a 3 eV.

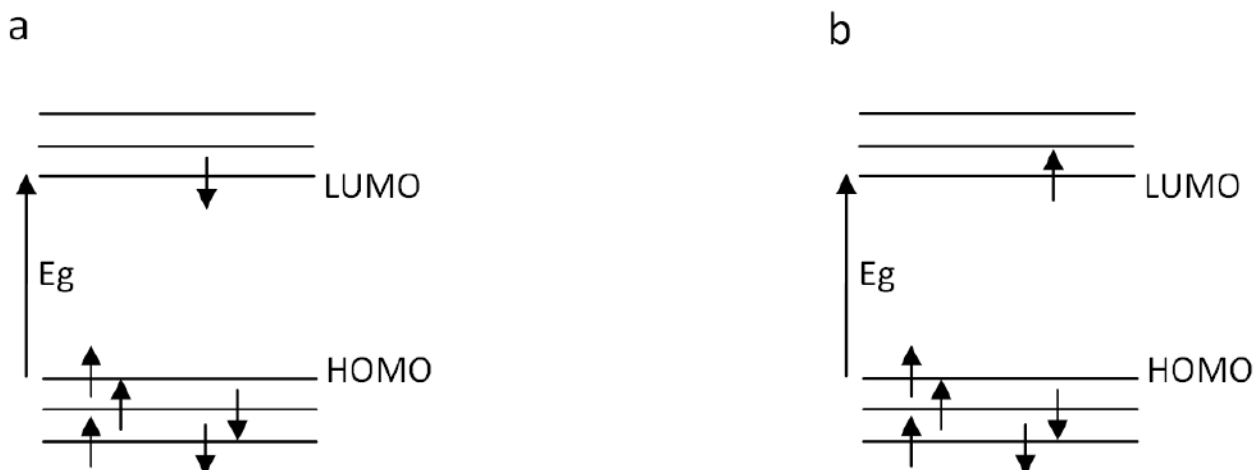
Na skutek oddziaływania fotonów o energii nie mniejszej niż przerwa energetyczna z materiałem tworzącym ogniwo, niektóre fotony zostają pochłonięte, natomiast elektrony znajdujące się na orbitalu HOMO ulegają wzbudzeniu do poziomu energetycznego właściwego dla LUMO. Przejście elektronu z poziomu HOMO na LUMO oznacza, że powstaje ekscyton (dokładniej: ekscyton Frenkla), czyli stan związany elektronu i dziury, utrzymujący się dzięki przyciąganiu elektrostatycznemu.

Ekscytony Frenkla charakteryzują się silnym oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy elektronem i dziurą, z czym wiąże się relatywnie niewielka odległość między tymi nośnikami ładunku. Odróżnia je to od ekscytonów Wanniera-Motta, w których z powodu wysokiej wartości stałej dielektrycznej oddziaływanie kulombowskie jest ekranowane przez elektrony walencyjne. Ładunki tworzące ekscyton Wanniera-Motta mogą być oddalone od siebie znacznie bardziej niż w przypadku ekscytonów Frenkla.

Przyciąganie pary ładunków w ramach ekscytonu jest na tyle silne, że do rozseparowania elektronu i dziury konieczna jest energia rzędu 0,1–1 eV, a więc znacznie przekraczająca energię termiczną w warunkach normalnej pracy ogniwa. Tak wysoka energia wiązania nośników ładunku w ekscytonach wynika z ogólnie niskiej stałej dielektrycznej substancji organicznych. Przyczynia się do tego również niezbyt silne oddziaływanie międzycząsteczkowe, bazujące na siłach van der Waalsa.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że energia wiązania ładunków w ekscytonie nie jest równa przerwie energetycznej. Jest tak dlatego, że energia zyskana przez elektron podczas wzbudzenia jest zmniejszana przez oddziaływanie elektrostatyczne z dziurą pozostałą po tym elektronie. Co więcej, różnica między przerwą energetyczną i energią wiązania jest różna dla poszczególnych ekscytonów. Wynika to przede wszystkim z faktu, że przyciąganie elektrostatyczne wiążące oba nośniki ładunku zależy od wzajemnej odległości między nimi. Jeśli elektron oraz dziura znajdują się relatywnie blisko siebie, w obrębie tej samej cząsteczki oraz meru, to oddziaływanie kulombowskie jest znacząco większe, niż gdy znajdują się w różnych merach czy nawet cząsteczkach. Ładunki w ekscytonie oddziałują jednak nie tylko elektrostatycznie. Należy jeszcze uwzględnić zachodzące między nimi oddziaływanie wymiany, którego efekt energetyczny jest przeciwny niż oddziaływania Coulomba i na tyle silny, że może—choć nie musi—całkowicie skompensować różnicę pomiędzy przerwą energetyczną i energią wiązania nośników ładunku. Bywa i tak, że energia oddziaływania wymiany jest na tyle duża, że ostatecznie energia ekscytonu jest nawet większa od przerwy energetycznej.

Z oddziaływaniem wymiany wiąże się dodatkowy, subtelniejszy efekt dotyczący spinu wzbudzonego elektronu. Samo wzbudzenie do wyższego stanu energetycznego nie zmienia spinu elektronu, zatem wzbudzony elektron oraz pozostająca na poziomie HOMO dziura mają spiny zgodne (spin dziury rozumiemy jako spin elektronu przed wzbudzeniem). Taki stan ekscytonu nazywany jest singletowym. Jednak w niektórych ekscytonach może wystąpić sytuacja, w której nośniki mają spiny przeciwne. Takie stany nazywamy trypletowymi. Mogą one wystąpić, gdy ekscyton tworzy się nie w drodze wzbudzenia elektronu, lecz niejako wtórnie, z dwóch nośników ładunku pochodzących z różnych ekscytonów, które wcześniej się rozpadły. Istotny jest fakt, że oddziaływanie wymiany ma wyższą energię w przypadku stanów singletowych, niż trypletowych (rys. 10).



Rysunek 10: Różnica między stanami singletowymi (a) oraz trypletowymi (b). 'Eg' oznacza przerwę energetyczną.

Aby ekscyton uległ rozpadowi na swobodne nośniki ładunku, elektron i dziurę, należy znaleźć sposób na obniżenie wartości energii ich związania. W przeciwnym razie ekscyton ulegnie rekombinacji, tj. elektron wróci do swojego stanu podstawowego, anihilując dziurę, bez jakiegokolwiek wkładu do fotoprądu. Problem ten rozwiązuje zastosowanie w ogniwie dwóch substancji organicznych o różnych poziomach LUMO oraz HOMO. Substancje te dobiera się tak, że jedna z nich ma poziom LUMO wyższy od poziomu LUMO drugiej spośród tych substancji i jednocześnie taka sama relacja zachodzi między ich poziomami HOMO. Ekscyton powstaje w cząsteczce jednej z tych substancji, po czym dyfunduje do granicy z drugą substancją. Tam jeden z nośników ładunku w ramach ekscytonu przenika do drugiego ośrodka. Choć na tym etapie oba nośniki są jeszcze związane siłą Coulomba, to jednak różnica ich energii zmalała i teraz możliwy już jest rozpad tej pary na swobodny elektron oraz dziurę.

Wzajemne położenie poziomów HOMO oraz LUMO obu substancji wchodzących w skład ogniw decyduje o tym, że jedna z nich staje się donorem elektronów (czyli będzie oddawała elektrony wzbudzone w wyniku oddziaływania ze światłem), zaś druga zostaje ich akceptorem (czyli będzie przyjmować elektrony oddawane przez donora). Donorem elektronów będzie ten związek, który ma wyższe wartości poziomów HOMO oraz LUMO. Wtedy bowiem przekazanie przez ekscyton wzbudzony w tym związku elektronu do drugiej substancji jest korzystne energetycznie. Z kolei przekazanie przez ten ekscyton dziury do akceptora elektronów nie będzie możliwe, bo byłoby niekorzystne energetycznie: oznaczałoby to faktycznie przejście elektronu w przeciwnym kierunku, tj. z poziomu HOMO akceptora elektronów na poziom HOMO donora elektronów. W przypadku ekscytonu wzbudzonego w akceptorze elektronów może nastąpić przekazanie dziury do donora elektronów, ale nie jest możliwe przekazanie elektronu.

Do wzbudzenia ekscytonu w cząsteczkach akceptora dochodzi znacznie rzadziej z uwagi na słabe z reguły dopasowanie widma absorpcji akceptorów do widma promieniowania słonecznego. Pochłonięcie fotonu i związane z nim wzbudzenie elektronu w donorze następuje ze stosunkowo dużym prawdopodobieństwem, gdyż współczynnik absorpcji tych substancji jest na ogół wysoki, rzędu 10^5 cm^{-1} ([20]). W konsekwencji, możliwe jest budowanie cienkich ogniw, gdyż warstwa aktywna o grubości od 50 do 200 nm jest w stanie pochłoniąć dużą część padającego promieniowania.

Zgodnie z powyższym, na granicy donora z akceptorem dochodzi do przekazania elektronu do akceptora, zaś dziura pozostaje w donorze. Tym sposobem obniżona zostaje energia wiązania elektronu z dziurą w ramach ekscytonu i prawdopodobieństwo rekombinacji znacznie się zmniejsza. Na tym etapie wciąż jednak elektron i dziura tworzą jeden ekscyton. Dopiero dostarczenie dodatkowej energii—na skutek ruchów termicznych czy też pochodzącej od zewnętrznego pola elektrycznego—pozwalającej na ostateczne przewyciężenie siły Coulomba może uwolnić nośniki ładunku. Rozseparowane w ten sposób ładunki wędrują do odpowiedniej dla siebie elektrody, co prowadzi do wytworzenia napięcia między elektrodami.

Parametrem o kluczowym znaczeniu dla sposobu budowania ogniw organicznych jest średnia droga dyfuzji ekscytonu, tj. średnia odległość, jaką pokonuje ekscyton w czasie swojego istnienia. Jeśli droga ta jest mniejsza niż minimalny dystans, jaki ekscyton musi pokonać by dotrzeć do powierzchni styku donor-akceptor, to będzie on miał znikome szanse, aby rozpaść się na poszczególne nośniki ładunku i tym sposobem wnieść swój wkład do powstającego prądu. Ponieważ średnia droga swobodna ekscytonu jest rzędu 10 nm ([20]), ogniwa muszą być konstruowane w taki sposób, by możliwie duże obszary warstwy aktywnej znajdowały się w odległości mniejszej niż 10 nm od granicy donor-akceptor. Najbardziej do tego odpowiednia, przy dzisiejszych możliwościach technologicznych, jest architektura BHJ.

Kolejnym obok ogniw organicznych i barwnikowych rodzajem ogniw fotowoltaicznych trzeciej generacji są ogniwa perowskitowe. Ich budowa i zasada działania są już jednak znacząco inne i nie będą tutaj omawiane. Podstawowe informacje na temat ogniw perowskitowych znajdują się w Appendixie 2.

1.4 Zarys pracy

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy wpisują się w podejmowane na szeroką skalę wysiłki służące rozwojowi fotowoltaiki organicznej. Starania te mają na celu wypracowanie przyjaznej środowisku, taniej technologii pozwalającej otrzymywać wydajne ogniwa o stabilnej w czasie charakterystyce pracy w realnych warunkach. Aby te cele osiągnąć, podejmowane są różnorodne badania. Niektóre z nich to:

- badania morfologiczne, które dawałyby lepszy wgląd w strukturę ogniw (wielkość ziaren blendy BHJ, ich kształt oraz ostrość granic między nimi—badane głównie metodami mikroskopii elektronowej);
- badania nad rozpuszczalnością oraz krystalizowaniem mieszanin roztworów, mające kluczowe znaczenie dla tworzenia wydajnych heterozłączy w ramach architektury BHJ;
- badania nad elementami warstwy aktywnej: donorami i akceptorami, tak by mogły one wychwycić jak największą część promieniowania słonecznego. Obejmują one zarówno prace doświadczalne (spektroskopia UV/VIS), jak i obliczenia teoretyczne poziomów HOMO i LUMO oraz energii i amplitud przejść optycznych;
- badania nad blokerami dziur i elektronów;
- badania nad przezroczystymi elektrodami;
- identyfikacja słabych stron stosowanych obecnie technologii i propozycje nowe, pozbawione tych mankamentów.

Są to główne, ale nie jedyne kierunki poszukiwań. Niniejsza praca podejmuje niektóre wątki spośród wyżej wymienionych. Prezentowane są tu kolejno:

1. **Badanie ograniczeń architektury BHJ** (rozdz. 2). Wydajność obecnie budowanych ogniw organicznych jest znacznie niższa od teoretycznej górnej granicy wynikającej z modelu Shockleya-Queissera [42], [43]. Zgodnie z tym modelem, wydajność ogniw jednozłączowych powinna sięgać 30%, podczas gdy aktualny rekord wydajności to dwa razy mniej. Jedną z możliwych przyczyn mniejszej wydajności może być czynnik ‘geometryczny’, tzn. straty wydajnościowe w architekturze BHJ związane nieodłącznie z niedoskonałościami struktury warstwy aktywnej w porównaniu do idealnej architektury ‘grzebieniowej’ bądź ‘szczotkowej’. Nie udało się znaleźć w literaturze konkretnych danych na ten temat. Aby to sprawdzić, wraz z promotorem zaproponowaliśmy prosty model, pozwalający na analizę tych strat. Rozdział 2 poświęcony jest analizie symulacji komputerowych, prowadzonych w ramach tego modelu w wersji dwu- i trójwymiarowej

oraz płynącym stąd wnioskowi. Wyniki tych badań zamieszczono w pracy [18] oraz [3] i [4].

2. Obliczenia DFT dla poliazometin i fullerenów (rozdz. 3).

- W ramach projektu nr PBS1/A5/27/201 (POF) Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, były prowadzone badania nad potencjalnie obiecującymi polimerami — poliazometinami, mogącymi służyć jako donory w ogniwach. W ramach tego projektu, wykonaliśmy z promotorem obliczenia DFT poziomów energetycznych poliazometin oraz badaliśmy korelacje pomiędzy wartościami poziomów HOMO i LUMO poliazometin a wydajnością ogniw. W rozdziale 3 są opisane wyniki tych badań, wraz z porównaniem z danymi doświadczalnymi, uzyskanymi w zespołach w Warszawie i Wrocławiu. Wyniki tych prac opublikowane zostały w pracy [1].
- W ramach projektu TechMatStrateg 2 Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, prowadzone są prace nad kolejnymi kandydatami na donory i akceptory, jak również elektrodami i blokerami elektronów i dziur. M.in. zsyntetyzowano wiele fullerenów, z których większość trzeba było odrzucić (przede wszystkim ze względu na słabą rozpuszczalność). Dla czterech spośród nich, które przeszły test rozpuszczalności, prowadzono badania bardziej wszechstronne, m.in. zbudowano ogniwa z ich udziałem. W rozdz. 3.2 przedstawiono wyniki obliczeń struktury elektronowej dla tych czterech fullerenów oraz wynikających z tych obliczeń wstępnych wniosków dotyczących interpretacji wyników doświadczalnych.

3. Obliczenia DFT dla nanorurek węglowych (rozdz. 4). Wnioskiem z badań prezentowanych w rozdz. 2 jest sugestia, że w ramach architektury BHJ nieuniknione są duże straty. Niezależnie, jest to też kwestia obserwacji empirycznej: wydajność ogniw jednozłączowych według modelu Shockleya-Queissera powinna sięgać 30%, podczas gdy aktualny rekord na tym polu jest dwukrotnie niższy. Przypuszczamy, że uniknięcie tych strat możliwe byłoby w przypadku architektury warstwowej — pod warunkiem znalezienia materiałów o długiej drodze swobodnej ekscytonów. Kandydatem na takie materiały są *nanorurki węglowe*, w których droga swobodna ekscytonu jest długa (10–20 razy większa, niż w materiałach stosowanych w ogniwach BHJ). Jednakże warunkiem koniecznym zastosowania nanorurek w ogniwach słonecznych jest absorpcja w zakresie widzialnym (i podczerwieni). W rozdziale 4 prezentowane są wyniki obliczeń dla energii przejść optycznych w nanorurkach, jak również wartości energii poziomów HOMO i LUMO nanorurek. Wstępne wyniki tych obliczeń zostały opublikowane w pracy [19], a w przygotowaniu jest kolejna praca, zawierająca wyniki obliczeń znacznie rozszerzonych.

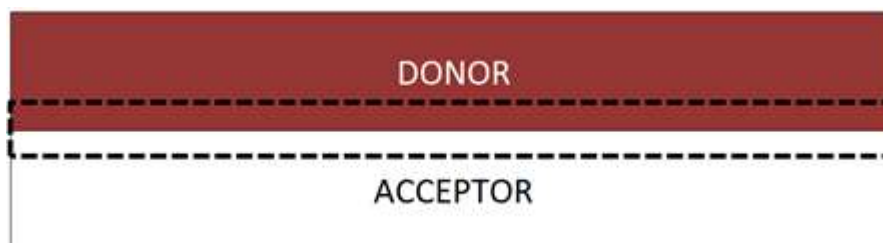
2 Badanie ograniczeń architektury BHJ

2.1 Charakterystyka architektury BHJ

Kamieniem węgielnym fotowoltaiki organicznej było zaobserwowanie różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami przyłożonymi do eksponowanego na promieniowanie świetlne, fotoaktywnego materiału organicznego. Materiał ten był jednorodny z chemicznego punktu widzenia, tzn. składał się z jednej tylko substancji. W ten sposób zbudowali swoje ogniwo Kearns i Calvin w 1958 roku. Wydajność takich najprostszych komórek kształtowała się na poziomie 0,1% [44].

Szybko okazało się, że rezultat ten można poprawić, jeśli w ogniwie wystąpią dwie substancje fotoaktywne o różnej elektroujemności [15]. Mechanizm działania jest w tym przypadku następujący: na styku tych dwóch substancji, ekscytony wytworzone po zaabsorbowaniu fotonów rozpadają się na samodzielne nośniki ładunku, elektron i dziurę, przy czym elektron trafia do substancji o wyższej elektroujemności (akceptor elektronów), a dziura do substancji o niższej elektroujemności (donor elektronów). Rozseparowane w ten sposób nośniki rzadziej rekombinują i mogą zostać odprowadzone do odpowiednich elektrod.

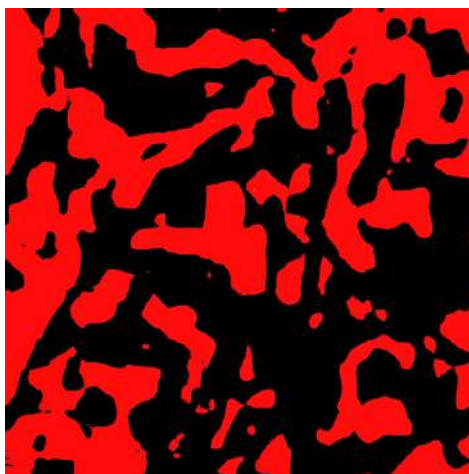
Najprostszą realizacją tej koncepcji jest tzw. architektura warstwowa (rys. 11). Warstwa donora przylega z jednej strony do anody, a z drugiej do warstwy akceptora [21]. Do akceptora przyłożona jest też katoda. Jeśli ekscyton podaży we właściwym kierunku, ma realną szansę na dotarcie do powierzchni kontaktu donora z akceptorem. Kluczową sprawą dla wydajności ogniwa jest stosunek długości drogi swobodnej ekscytonu oraz grubości warstwy aktywnej. Niestety, droga swobodna ekscytonu rzadko przekracza 10 nm, a warstwa aktywna musi mieć grubość rzędu 100 nm. Powoduje to, że większość ekscytonów powstaje w zbyt dużej odległości od granicy donor-akceptor, przez co zanikają nie rozpadając się na samodzielne nośniki ładunku. Architektura warstwowa pozwoliła zwiększyć wydajność ogniw organicznych początkowo do około 1%, a później do ok. 5%. To wciąż zbyt mało, by myśleć o zastosowaniach komercyjnych.



Rysunek 11: Ogniwo zbudowane w architekturze warstwowej

Nowa koncepcja pojawiła się w roku 1995 [17]. Szybko zdobyła uznanie i do dziś stanowi

najpowszechniej stosowaną architekturę budowy ogniw organicznych. Dzięki niej udało się poprawić ich wydajność o kilkanaście punktów procentowych i aktualny rekord na tym polu wynosi około 15%. Architektura ta nazywana jest BHJ (*bulk heterojunction*). Polega na wymieszaniu donora z akceptorem, tak, że materiał blendy jest zbudowany z ziaren (kryształków lub zlepków kryształków) jednej i drugiej substancji, rozmieszczonych chaotycznie w całej jego objętości (rys. 12). Średni rozmiar ziaren jednego i drugiego wynosi kilkanaście nanometrów.



Rysunek 12: Schematyczna ilustracja warstwy aktywnej ogniw w architekturze BHJ

Warstwę aktywną BHJ wytwarza się poprzez rozpuszczenie donora oraz akceptora w odpowiednich rozpuszczalnikach, a następnie zmieszanie obu roztworów. Z tej mieszaniny tworzy się cienką warstwę, z której z kolei odparowane zostają rozpuszczalniki. W wyniku tego wyłaniają się odseparowane fazy donora i akceptora, zmieszane ze sobą w obrębie cienkiej, elastycznej membrany, stanowiącej materiał na aktywną warstwę ogniw. Często podlega on dodatkowo wygrzewaniu w temperaturze od kilkudziesięciu do kilkuset stopni (*thermal annealing*), bądź też jest poddawany działaniu rozgrzanych par rozpuszczalników (*solvent annealing*). Każdy z tych zabiegów może wpływać na strukturę oraz właściwości materiału, zarówno mechaniczne, jak i optyczne. Wygrzewanie warstwy aktywnej w oparach rozpuszczalników jest techniką mniej energochłonną od wygrzewania wysokotemperaturowego, a dodatkowo pozwala wytwarzać ogniwa na elastycznym podkładzie ([20]).

Jak pokazują eksperymenty, tak budowane ogniwa są wydajniejsze od ogniw w architekturze warstwowej. Wciąż jednak ich wydajność jest znacznie niższa od teoretycznej. Przyczyn tego stanu rzeczy może być wiele. O niektórych będzie mowa dalej. Jedna z nich ma charakter geometryczny: w tak wytworzonym materiale będą powstawały enklawy wypełnione materiałem donora, a otoczone akceptorem w taki sposób, że nie będą miały połączenia z anodą (rys. 15 i 16). Dziury powstające z ekscytonów w pobliżu powierzchni takiej enklawy nie będą

mogły odpływać do elektrody. Symetrycznie, można się spodziewać powstawania pozbawionych kontaktu z katodą enklaw akceptora otoczonych donorem.

Swego rodzaju enklawami są także zgrupowania kryształków donora, które mają kontakt wyłącznie z katodą oraz z materiałem akceptora i — symetrycznie — zgrupowania kryształków akceptora będące w kontakcie wyłącznie z anodą oraz z materiałem donora (rys. 12). Z nich również nie odpływa generowany ładunek, przez co nie dają one wkładu do fotoprądu. Co gorsza, zmniejszają efektywną powierzchnię elektrody, do której przylegają. Powodować to powinno dalszy spadek wydajności ogniwa.

Powierzchnia enklaw nie daje wkładu do produkcji energii elektrycznej. Z tego powodu nazywamy ją w tym rozdziale powierzchnią nieaktywną, w odróżnieniu od powierzchni aktywnej, którą stanowi ta część powierzchni kontaktu donora z akceptorem, z której zarówno elektrony jak i dziury powstałe z rozpadających się ekscytonów, mają możliwość odpływać do swoich elektrod (dziury do anody, zaś elektrony do katody).

W literaturze nie udało się odnaleźć ilościowej analizy problemu, tzn. oszacowania wpływu czynnika ‘geometrycznego’ na wydajność ogniwa. Wyrażmy w sposób bardziej ilościowy rozważany ‘czynn timer geometryczny’. Oznaczmy go Q i zdefiniujemy jako iloraz pola powierzchni aktywnego kontaktu donora z akceptorem A_{BHJ} oraz analogicznej powierzchni kontaktu tych frakcji w architekturze ‘szczotkowej’ B , którą przyjmujemy za idealną:

$$Q = \frac{A_{BHJ}}{B} \quad (1)$$

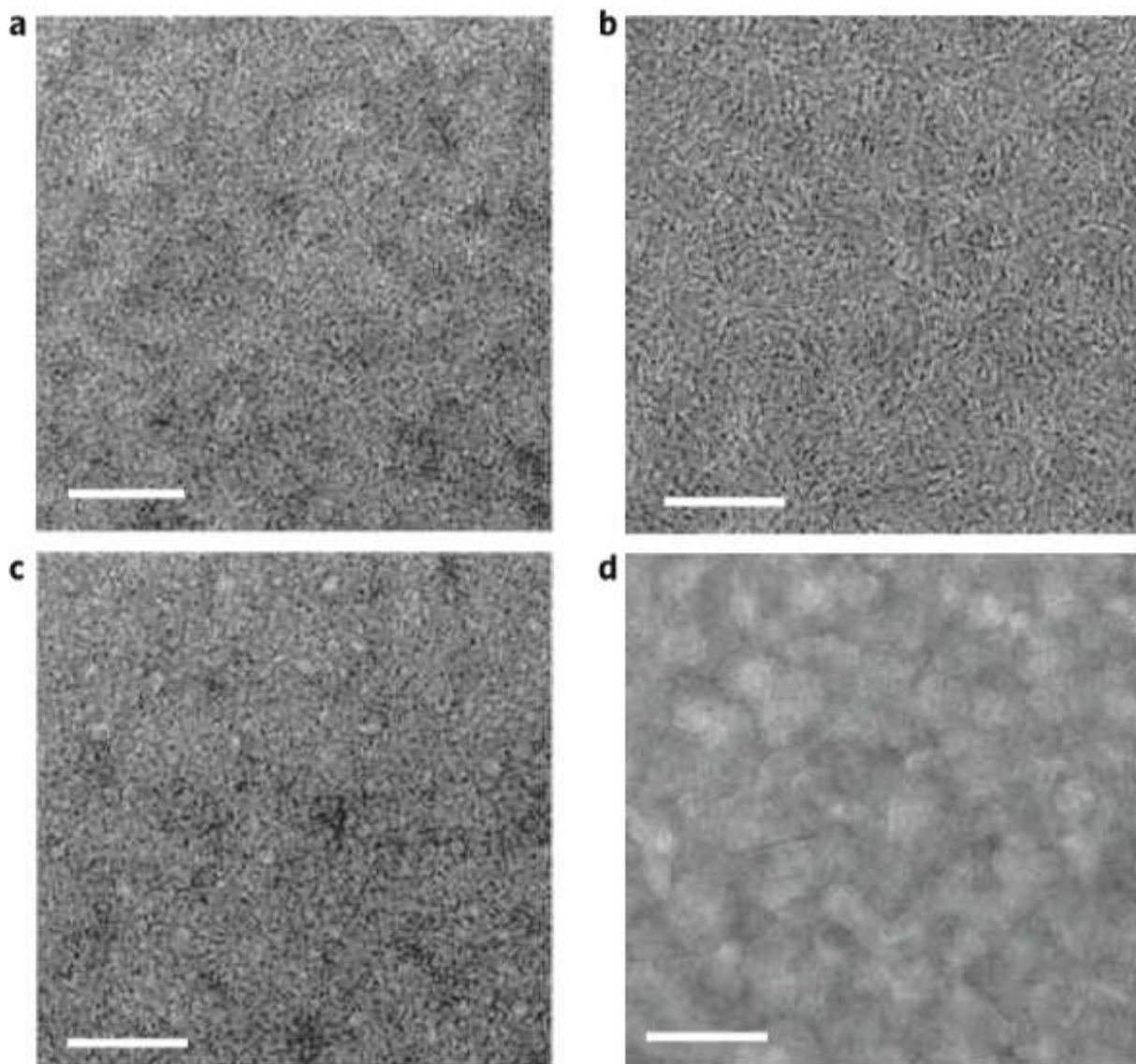
Niniejszy rozdział opisuje badania powyższego geometrycznego aspektu architektury BHJ. Analizowano tu dwa rodzaje modeli: dwuwymiarowy oraz trójwymiarowy. Rozpocniemy od dwuwymiarowego, ponieważ jest łatwiejszy do analizy. Ogólny schemat postępowania jest jednak wspólny w obu przypadkach: wykorzystano specjalnie napisany algorytm, który w oparciu o przyjęty model teoretyczny BHJ, dokonywał symulacji polegających na budowaniu w sposób losowy modelu warstwy aktywnej ogniwa o zadanych rozmiarach. Następnie algorytm obliczał wielkość aktywnej części powierzchni kontaktu donora i akceptora (w wariancie dwuwymiarowym obliczana była długość aktywnej części linii styku donora z akceptorem). Po wielokrotnym przeprowadzeniu tej symulacji można wyznaczyć średnią wartość aktywnej powierzchni (długości w wariancie dwuwymiarowym) styku donor-akceptor w ogniwie. Porównanie wyznaczonej średniej z analogiczną powierzchnią (długością w wariancie dwuwymiarowym) styku we fragmencie warstwy aktywnej o identycznych rozmiarach, lecz zbudowanej w architekturze grzebieniowej, pozwala porównać te dwie architektury.

2.2 Model dwuwymiarowy

Początkowo zbudowana została dwuwymiarowa wersja modelu. W tej wersji warstwę aktywną ogniwa reprezentuje dwuwymiarowa tablica identycznych komórek w kształcie kwadratów lub — w innym wariantcie — sześciokątów. Model ten miał za zadanie dostarczyć wskazówek dotyczących geometrycznego aspektu ograniczeń wydajnościowych architektury BHJ i stanowił wstęp do właściwego badania tego zagadnienia w ramach modelu trójwymiarowego.

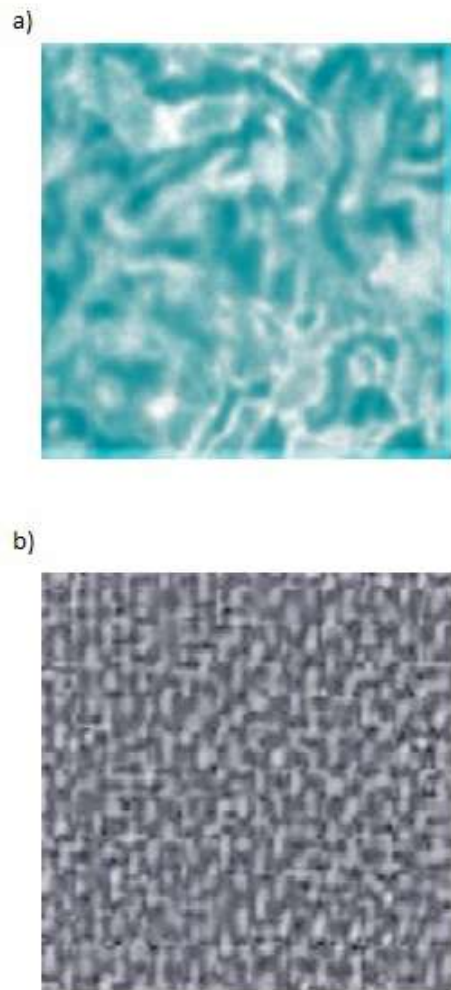
2.2.1 Założenia

Warstwie aktywnej ogniwa odpowiada dwuwymiarowa tablica komórek, z których każda przedstawia pojedyncze ziarno (kryształek) donora lub akseptora. Powstały dwie wersje tego modelu: w pierwszej komórki tablicy miały kształt kwadratów, zaś w drugiej sześciokątów. Miało to na celu sprawdzenie na ile charakterystyki ogniwa zależą od kształtu ziaren. W rzeczywistości — jak można wnosić ze zdjęć TEM — ziarna nie mają tak regularnych kształtów i rozmiarów. Tym niemniej, w niektórych przynajmniej przypadkach, są dość regularne i wydaje się rozsądnym przybliżanie ich kształtów przez kwadraty lub sześciokąty (rys. 13 a) i b)). Na podstawie dostępnych w literaturze zdjęć mikroskopowych blendy BHJ przyjęliśmy, że takie podejście jest akceptowalne przynajmniej w przypadku ogniwa, w których akseptorem są związki małowcząsteczkowe, zawierające do kilkuset atomów w cząsteczce. Takie substancje wykazują większą skłonność do krystalizowania niż polimery, których łańcuchy zawierają kilka bądź kilkanaście tysięcy atomów.



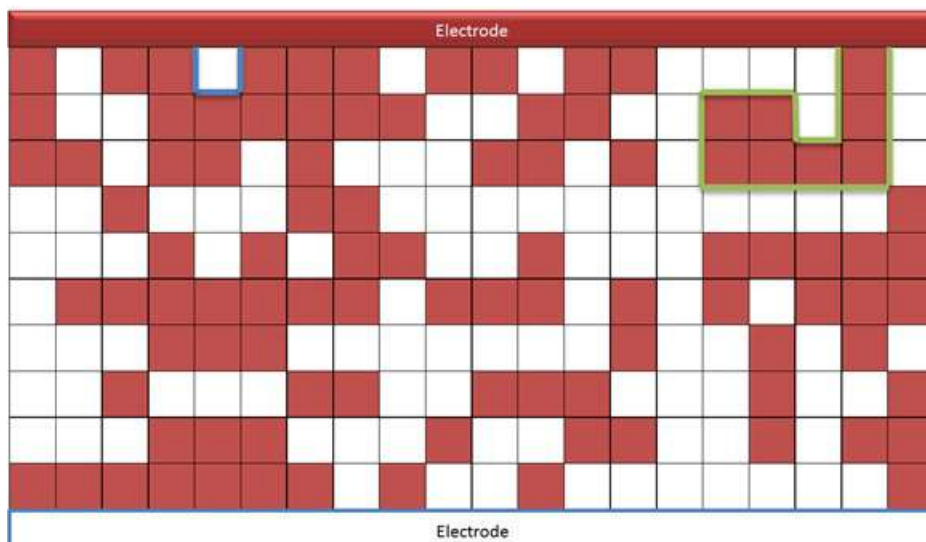
Rysunek 13: Obrazy w mikroskopii TEM blendy DRCN7T:PC₇₁BM: a) bez wygrzewania, b) z wygrzewaniem termicznym. Obrazy w mikroskopii TEM blendy DERHD7T:PC₇₁BM: c) bez wygrzewania, d) z wygrzewaniem termicznym. Paski: 200 nm ([6])

W przypadku ogniw, w których jako donor zastosowano polimery, może wystąpić pewne rozmycie i nieostrość granicy między ziarnami donora i akceptora (rys. 14). Również kształt ziaren może w tych ogniwach być nie dość regularny, by dostatecznie uzasadnić przyjęte w modelu podejście. Założenia o identycznych kształtach i rozmiarach ziaren donora oraz akceptora, a także o ostrej granicy pomiędzy nimi zostały przyjęte ze świadomością, że nie wszystkie ogniwa organiczne będą mogły być opisywane przez ten model.



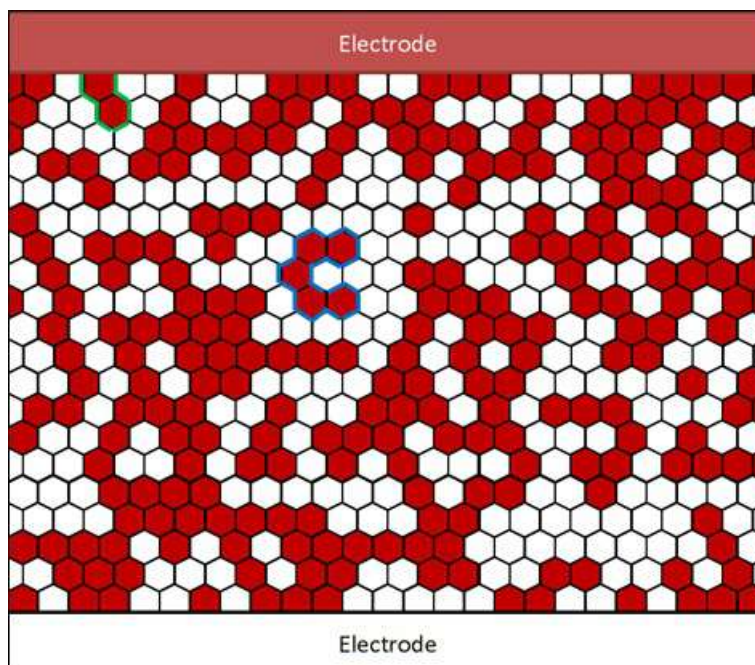
Rysunek 14: Ilustracje zbliżone do obrazów architektury BHJ uzyskiwanych w transmisyjnych mikroskopach elektronowych (TEM): a) przypadek rozmytych struktur donora i akceptora b) przypadek bardziej wyrazistych kryształków ([6])

O tym, czy dana komórka reprezentuje ziarno donora, czy akceptora, w sposób losowy rozstrzygał algorytm obsługujący model. Losowanie odbywało się z prawdopodobieństwem określonym przez jeden z parametrów algorytmu. Jeśli ten parametr (a więc i prawdopodobieństwo losowania) miał wartość $1/2$, to otrzymywaliśmy model ogniwa, w którym donor zmieszano z akceptorem w proporcji 1:1. Każda inna wartość parametru przekładała się na inną proporcję ilościową między donorem i akceptorem elektronów. Rozważane były proporcje 1:1, 2:3, 1:2 oraz 1:4. W ten sposób modelowane były sytuacje doświadczalne, w których stosunek ilości donora i akceptora zmieniał się w tym zakresie.



Rysunek 15: Sieć złożona z komórek w kształcie kwadratów.

Przyjęto, że długość boku pojedynczej komórki jest rzędu średniej drogi swobodnej eksytonu w ogniwie organicznym, a więc 10-20 nm. Rozpatrywano były tablice o różnych rozmiarach, mieszczących się między 10×30 a 20×100 komórek, co odpowiadało rozmiarom ogniwa (a dokładniej jego warstwy aktywnej) rzędu od 100 nm grubości i 300 nm szerokości do 200 nm grubości i 1000 nm szerokości.



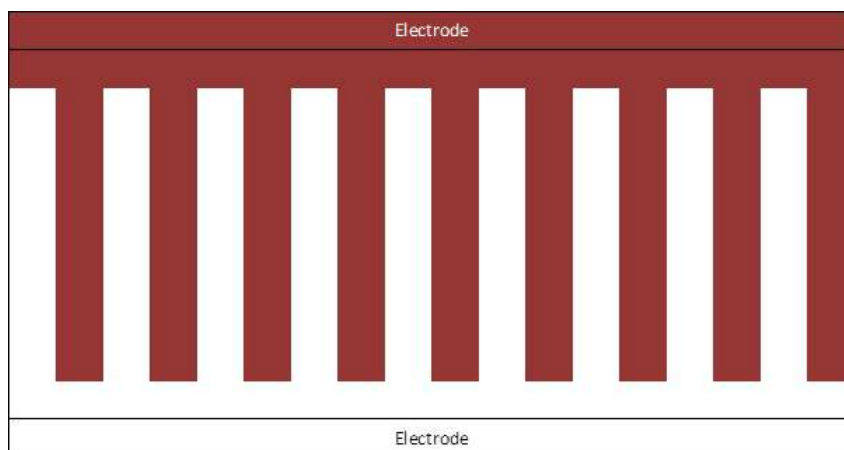
Rysunek 16: Sieć złożona z komórek w kształcie sześciokątów.

W przypadku sieci kwadratowej napotykamy dodatkowy problem: dwa kwadraty mogą mieć wspólną krawędź lub jedynie wierzchołek, podczas gdy dwa sześciokąty w sieci przy-

pominającej plaster miodu mogą mieć wspólną jedynie krawędź, nigdy zaś sam wierzchołek. Oznacza to, że w przypadku kwadratów może dojść do sytuacji, w której dwa białe kwadraty mając wspólny jedynie wierzchołek, sąsiadują z dwoma kwadratami czerwonymi, które również mają wspólny ten sam wierzchołek. Rozważania nad tego typu przypadkami zaowocowały dwoma wersjami modelu dwuwymiarowego opartego na sieci kwadratowej. W jednym wariancie przyjęto, że pomiędzy dwiema komórkami, które mają wspólny tylko wierzchołek, nie może następować przepływ ładunku, drugi natomiast przewidywał taką możliwość. W drugim wariancie algorytm powinien zatem rozstrzygać, czy w opisanym przypadku ładunki mogą przepływać pomiędzy białymi komórkami (i tym samym nie mogą przepływać pomiędzy komórkami czerwonymi), czy na odwrót. Rozstrzygnięcie to następuje w sposób losowy.

Geometryczny aspekt wydajności ogniów związany jest z powstawaniem enklaw donora otoczonych akceptorem i przez to pozbawionych kontaktu z anodą lub odwrotnie — z tworzeniem się enklaw akceptora otoczonych donorem, bez możliwości odprowadzenia ładunku do katody. W modelu przekłada się to na rozróżnienie pomiędzy aktywną i nieaktywną granicą między donorem i akceptorem. Granica pomiędzy daną komórką donora i sąsiadującą z nią komórką akceptora jest fragmentem granicy aktywnej, jeśli każda z tych komórek jest połączona z odpowiednią elektrodą za pomocą ścieżki tworzonej przez komórki tego samego koloru, co ona sama. Ścieżka taka daje możliwość odpływania do odpowiedniej elektrody ładunku powstającego z ekscytonów rozpadających się na rozważanym fragmencie granicy donora oraz akceptora. W przypadku przeciwnym wspólny fragment brzegu komórek odmiennych kolorów jest fragmentem nieaktywnej granicy donora i akceptora.

W modelu chodzi o porównanie sumarycznej długości aktywnej granicy donor-akceptor w tworzonych losowo symulacjach architektury BHJ z długością granicy donor-akceptor w architekturze, w której enklawy w ogóle nie występują. Jako tę referencyjną architekturę przyjęto dwuwymiarową wersję architektury grzebieniowej (rys. 17). Dzięki wysokiemu stopniowi uporządkowania komórek, w architekturze grzebieniowej cała linia kontaktu donor-akceptor jest granicą aktywną.



Rysunek 17: Dwuwymiarowa wersja architektury grzebieniowej

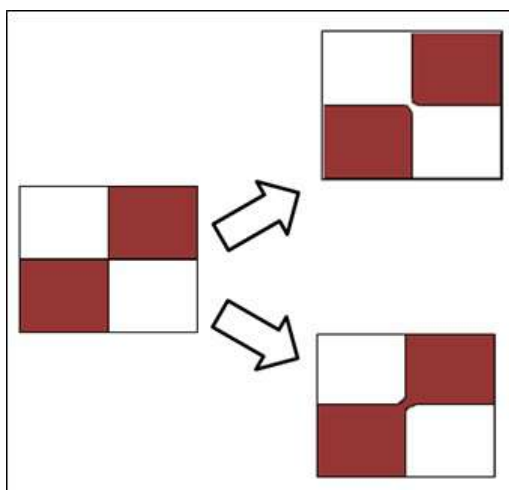
2.2.2 Algorytm

Przed uruchomieniem programu należy ustalić niektóre właściwości ogniwa, takie jak jego rozmiar czy proporcja pomiędzy ilością donora i akceptora elektronów. W wersji modelu posługującej się tablicą o komórkach kwadratowych trzeba dodatkowo zdecydować, czy ładunek może przepływać pomiędzy komórkami mającymi wspólny tylko jeden wierzchołek. Informacje te zapisywane są w postaci parametrów algorytmu. Dokładnie rzecz ujmując, parametrami algorytmu są:

- proporcja ilościowa pomiędzy donorem i akceptorem elektronów,
- szerokość tablicy,
- wysokość tablicy,
- możliwość/brak możliwości przepływania ładunku elektrycznego pomiędzy dwiema komórkami, jeśli mają one wspólny wyłącznie jeden wierzchołek.

Uruchomiony algorytm rozpoczyna pracę od zdefiniowania tablicy o rozmiarach określonych przez wartości parametrów opisujących jej wysokość oraz szerokość. Następnie, komórka po komórce, program ustala czy będzie ona symulować ziarno donora, czy akceptora elektronów. Przekłada się to na przypisanie każdej z komórek, z prawdopodobieństwem określonym przez jeden z parametrów, koloru białego lub czerwonego. Nie jest przy tym istotne który kolor przypisany zostanie donorowi, a który akceptorowi. Od tej pory możemy wręcz zapomnieć o pojęciach “donor” oraz “akceptor” i przyjąć, że badamy enklawy czerwone i białe, otoczone komórkami przeciwnego koloru. Nie będą dla nas bowiem istotne żadne właściwości fizyczne czy chemiczne, zarówno donora jak i akceptora.

Następnie — w wariancie, w którym warstwa aktywna interpretowana jest jako tablica komórek kwadratowych — jeśli odpowiedni parametr stanowi, że między komórkami o wspólnym wierzchołku może przepływać ładunek, algorytm ponownie przebiega kolejno wszystkie komórki tablicy. Podczas tego przebiegu poszukuje miejsc, gdzie dwa czerwone kwadraty mają wspólny wierzchołek, który jednocześnie jest wspólnym wierzchołkiem dwóch kwadratów białych, sąsiadujących z tymi czerwonymi. Po znalezieniu takiego miejsca w tablicy, algorytm natychmiast rozstrzyga, czy uznajemy że ten wierzchołek łączy kwadraty czerwone a rozdziela białe, czy odwrotnie (rys. 18). Rozstrzygnięcie następuje poprzez wylosowanie liczby z przedziału $(0, 1)$; jeśli liczba ta okaże się mniejsza niż $1/2$, to algorytm uznaje, że przepływ ładunku możliwy jest pomiędzy kwadratami białymi, a niemożliwy pomiędzy czerwonymi. W przeciwnym przypadku przyjmowane jest rozstrzygnięcie odwrotne.



Rysunek 18: W przypadku sieci kwadratowej należy rozstrzygnąć kwestię przepływu ładunku pomiędzy parami komórek o wspólnym wierzchołku; czy drożny jest przepływ od białej do białej, czy od czerwonej do czerwonej komórki.

Opisany wyżej mechanizm rozstrzygania czy mogą wystąpić przepływy ładunku elektrycznego pomiędzy komórkami jednakowego koloru, które mają wspólny tylko jeden wierzchołek, zaś otoczone są komórkami przeciwnego koloru, jest charakterystyczny dla wariantu, w którym ziarnom donora i akceptora przypisano kształt kwadratowy. Wariant, w którym zakłada się, że ziarna donora oraz akceptora mają kształt sześciokątny, nie wymaga w ogóle tego typu rozstrzygnięć. Wynika to z faktu, że w płaskiej mozaice złożonej z sześciokątów foremnych, dwa różne sześciokąty mogą być rozłączne lub mieć wspólną krawędź, natomiast nie może ich częścią wspólną być wyłącznie jeden wierzchołek. Stanowi to istotę różnicy pomiędzy tymi dwoma wariantami modelu. Pozostałe kroki algorytmu w obu wariantach właściwie się od siebie nie różnią.

Na tym etapie model blendy w architekturze BHJ jest już gotowy i możemy przystąpić do obliczania długości aktywnej granicy pomiędzy komórkami białymi i czerwonymi. Program zaczyna tę operację od zlokalizowania komórek czerwonych położonych bezpośrednio przy czerwonej elektrodzie oraz białych położonych bezpośrednio przy białej elektrodzie. Wyobraźmy sobie naszą dwubarwną macierz, symulującą warstwę aktywną ogniwa, w taki sposób, jak na rysunkach 15 i 16. W celu zlokalizowania komórek czerwonych przylegających do czerwonej elektrody program przebiega pierwszy wiersz tabeli i oznacza znalezione w nim komórki czerwone, wpisując w nie określony symbol; w zastosowanym do symulacji programie symbolem tym była litera T . Następnie, w celu znalezienia komórek białych przylegających do białej elektrody algorytm przebiega ostatni wiersz tabeli, oznaczając w nim w ten sam sposób wszystkie odnalezione tam komórki białe.

W dalszej kolejności algorytm wkracza w pętlę, wewnątrz której wyszukuje i oznacza literą T komórki czerwone sąsiadujące z komórkami czerwonymi oznaczonymi już wcześniej literą T oraz komórki białe sąsiadujące z białymi oznaczonymi wcześniej literą T . W wersji modelu bazującej na komórkach w kształcie kwadratów dodatkowo uwzględniane są wyniki rozstrzygnięć dotyczących możliwości przepływu ładunku pomiędzy komórkami mającymi wspólne jedynie wierzchołki. Oznacza to, że jeśli dwie komórki jednego koloru mają wspólny dokładnie jeden wierzchołek oraz algorytm uprzednio ustalił, że pomiędzy tymi komórkami możliwy jest przepływ ładunku elektrycznego, to jeśli jedna z tych komórek została oznaczona literą T , to druga również zostanie nią oznaczona.

Pętla kończy się, gdy któryś jej przebieg nie zmieni liczby komórek czerwonych ani białych oznaczonych podczas poprzednich przebiegów literą T . Wyjście algorytmu z pętli oznacza, że znalezione zostały wszystkie komórki czerwone, z których wygenerowany ładunek elektryczny może odpłynąć do elektrody czerwonej oraz wszystkie komórki białe, z których ładunek może odpłynąć do elektrody białej. Komórki, które w toku dotychczasowej pracy algorytmu nie zostały oznaczone literą T , należą do enklaw. Granicę aktywną pomiędzy frakcją białych i czerwonych komórek tworzą wspólne brzegi komórek białych oznaczonych literą T oraz czerwonych, również oznaczonych w ten sam sposób. Podkreślmy, że dany fragment brzegu pewnej białej komórki można zaliczyć do granicy aktywnej wtedy i tylko wtedy, gdy spełnione są dwa warunki:

- komórka ta musi być oznaczona literą T ,
- tenże fragment brzegu musi być wspólny z pewną komórką czerwoną, również oznaczoną literą T .

Ostatnim krokiem algorytmu jest obliczenie łącznej długości aktywnej linii styku komórek białych z komórkami czerwonymi.

Powyższe operacje wykonywane były w seriach po 100 przebiegów, po czym wyznaczane były podstawowe statystyki uzyskanej serii wyników. W szczególności, wyznaczana była średnia długość aktywnej granicy komórek białych i czerwonych w całej serii. Jak już wspomniano, w architekturze grzebieniowej cała linia kontaktu komórek białych z czerwonymi jest aktywną, gdyż nie występują tu enklawy. Łatwo więc, przy wymiarach ogniwa określonych na samym początku, wyznaczyć długość kontaktu komórek białych z czerwonymi. Można zatem wyznaczyć iloraz średniej długości granicy aktywnej uzyskanej w wyniku serii symulacji do długości analogicznej granicy w dwuwymiarowej wersji architektury grzebieniowej. Iloraz ten jest miarą wydajności architektury BHJ przy zadanych rozmiarach ogniwa.

2.2.3 Wyniki

Część rezultatów przeprowadzonych symulacji w przypadku sieci o komórkach w kształcie kwadratów i proporcji 1:1 prezentuje Tabela 1. Q – jak zostało powiedziane powyżej – zdefiniowano jako iloraz średniej długości aktywnej granicy komórek białych i czerwonych do długości analogicznej granicy w dwuwymiarowej wersji architektury grzebieniowej:

$$Q = \frac{A_{BHJ}}{B}$$

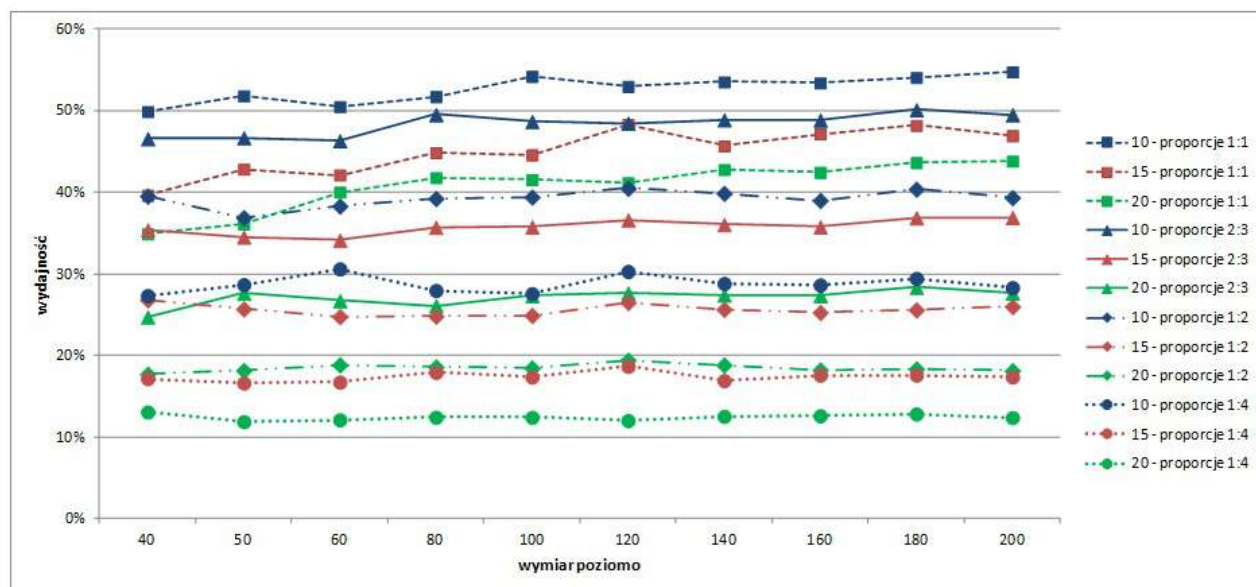
Kompletne zestawienie wyników można znaleźć w Appendixie 6.

Tabela 1. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$ i $V = 20$, $H_x = H_y$ są wymiarami w przekroju poziomym, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$H_x \times H_y \times V$	160x10	180x10	200x10	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	576	662	790	787	1000	1068
Max. bd. length	1035	1045	1167	1722	2301	2217
Av. bd. length A_{BHJ}	764,88	871,59	981,13	1282,25	1484,31	1656,75
Variance	8062,73	6524,77	9543,61	41235,16	53600,32	61780,05
Std. dev.	89,79	80,78	97,69	203,06	231,52	248,56
brush length B	1432	1612	1792	3022	3402	3782
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	53	54	55	42	44	44

Najważniejsze wyniki, zbiorczo dla wszystkich proporcji i wymiarów tablicy, prezentują dwa wykresy sporządzone oddzielnie dla modelu o sieci kwadratowej oraz sześciokątnej (rys. 19 i rys. 20). Jak widać, w przypadku sieci o komórkach kwadratowych iloraz Q przyjmował największe wartości dla dużych poziomych rozmiarów ogniwa. Wartość Q początkowo rośnie wraz ze stosunkiem H/V (H to poziomy wymiar tablicy, zaś V pionowy), a następnie stabilizuje się

na pewnym poziomie. Dla wartości H/V większej niż 5, wahania wartości Q nie przekraczają 3 punktów procentowych. Widać również, że największe wartości Q osiągane były dla cienkich ogniów; maksimum wyniosło 55% i uzyskane zostało dla tabeli o wymiarach 10 x 100 komórek.

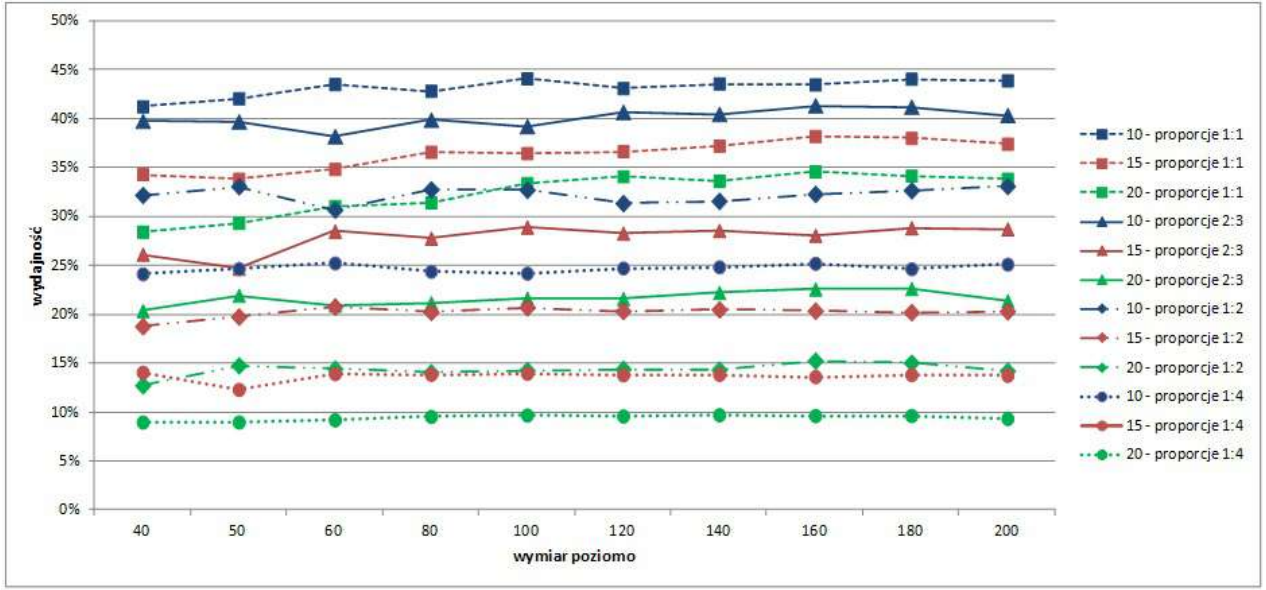


Rysunek 19: Wyniki uzyskane w modelu bazującym na sieci kwadratowej.

Na wykresie 1, ilustrującym rezultaty symulacji w modelu bazującym na sieci o komórkach w kształcie kwadratów, wszystkie linie będące wykresami Q jako funkcji poziomego wymiaru tabeli H mają podobny kształt: Q rośnie wraz z H , dążąc do pewnej granicznej wartości zależnej od wymiaru pionowego V .

Obserwujemy również, że Q maleje w miarę jak proporcje między donorem i akceptorem coraz bardziej odbiegają od 1. Dla proporcji 1:1 maksymalne Q wyniosło 55%, dla proporcji 2:3 50%, dla 1:2 już tylko 40%, zaś dla 1:4 zaledwie 31%.

W przypadku modelu opartego na sieci o komórkach sześciokątnych przebieg wykresów $Q(H)$ jest bardzo podobny jak dla modelu o sieci kwadratowej: wykres rośnie dążąc monotonicznie do pewnej wartości, charakterystycznej dla konkretnej proporcji zmieszania donora z akceptorem oraz dla danej grubości ogniwa. Generalnie jednak wartości Q są mniejsze niż w modelu bazującym na sieci kwadratowej. Dla grubości ogniwa równej dziesięciu komórkom maksymalne wartości Q wynosiły: dla proporcji 1:1 44% (przy 55% dla modelu o sieci kwadratowej), dla proporcji 2:3 41% (vs. 50% w drugiej wersji modelu), dla 1:2 33% (vs. 40%), a dla 1:4 25% (vs. 31%). Dla pozostałych grubości ogniów obserwujemy podobne relacje.



Rysunek 20: Wyniki uzyskane w modelu bazującym na sieci sześciokątnej.

Należy zauważyć, że podczas symulacji w dwóch wymiarach generowane konfiguracje komórek białych i czerwonych przeważnie charakteryzowały się istnieniem ścieżek perkolacyjnych pomiędzy obiema elektrodami. Innymi słowy, w większości przypadków elektrody połączone były ścieżkami komórek jednakowego koloru. Sugeruje to, że w ogniwach BHJ pojawia się możliwość przepływania elektronów bądź dziur pomiędzy obiema elektrodami. Uznać to należy za efekt niekorzystny z punktu widzenia wydajności ogniw. Wprowadza on konieczność stosowania blokad elektronów i dziur, które uniemożliwiłyby powstawanie tego typu zwarcia pomiędzy elektrodami. To z kolei podnosi koszt produkcji ogniw i zmniejsza ich wydajność energetyczną.

2.3 Model trójwymiarowy

Model dwuwymiarowy dostarczył pewnych intuicji i wydawało się, że trójwymiarowa wersja modelu tylko je potwierdzi. Zbudowany został nowy model, w ramach którego warstwa aktywna ogniwa jest traktowana jako trójwymiarowa macierz komórek o identycznych kształtach i rozmiarach. Ten trójwymiarowy model jest oczywiście znacznie bliższy rzeczywistości niż jego dwuwymiarowy poprzednik.

Podstawowym badanym obiektem był ‘czynn timer geometryczny’ Q , który w przypadku trójwymiarowym definiowany jest jako iloraz średniej powierzchni aktywnego kontaktu pomiędzy donorem a akceptorem A_{BHJ} oraz powierzchni kontaktu w architekturze ‘szczotkowej’ B :

$$Q = \frac{A_{BHJ}}{B}. \quad (2)$$

Podobnie jak w modelu dwuwymiarowym, rozważano dwie wersje, różniące się kształtem komórek: w jednej komórki miały kształt sześciątów, a w drugiej graniastosłupów foremnych o podstawie sześciokątnej. Motywacją dla wyboru takich akurat wariantów była znowu chęć sprawdzenia, na ile wartość czynnika geometrycznego zależy od kształtu komórki. Chodziło w szczególności o następujący aspekt: trójwymiarowa tablica o komórkach w kształcie sześciątów charakteryzuje się tym, że dwie różne jej komórki mogą mieć wspólną ścianę, wspólną krawędź lub wspólny jedynie wierzchołek. Tymczasem w drugiej wersji modelu komórki, będąc graniastosłupami foremnymi o podstawie sześciokąta, mogły mieć wspólną ścianę lub wspólny bok podstawy, nigdy natomiast nie miały wspólnego pojedynczego wierzchołka.

2.3.1 Założenia

Podstawowe założenie, leżące u podstaw modelu, dotyczy wewnętrznej budowy warstwy aktywnej ogniwa. Przyjęto, że warstwę tę można przedstawić jako zbiór komórek identycznych co do kształtu i rozmiarów. Komórki te przedstawiają kryształki donora bądź akceptora i sąsiadują ze sobą bez żadnego pośredniego bufora czy też fazy przejściowej. Identyczne założenie poczynione zostało przy tworzeniu modelu dwuwymiarowego i przedstawione tam uzasadnienie, polegające na analizie obrazów mikroskopowych, pozostaje aktualne również tutaj.

Każda komórka reprezentuje ziarno (kryształek) donora lub akceptora. Model przewiduje, że donor i akceptor mogą być zmieszane w różnych proporcjach ilościowych, niekoniecznie 1:1. W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki dotyczące zmieszania w proporcjach: 1:1, 2:3, 1:2 oraz 1:4.

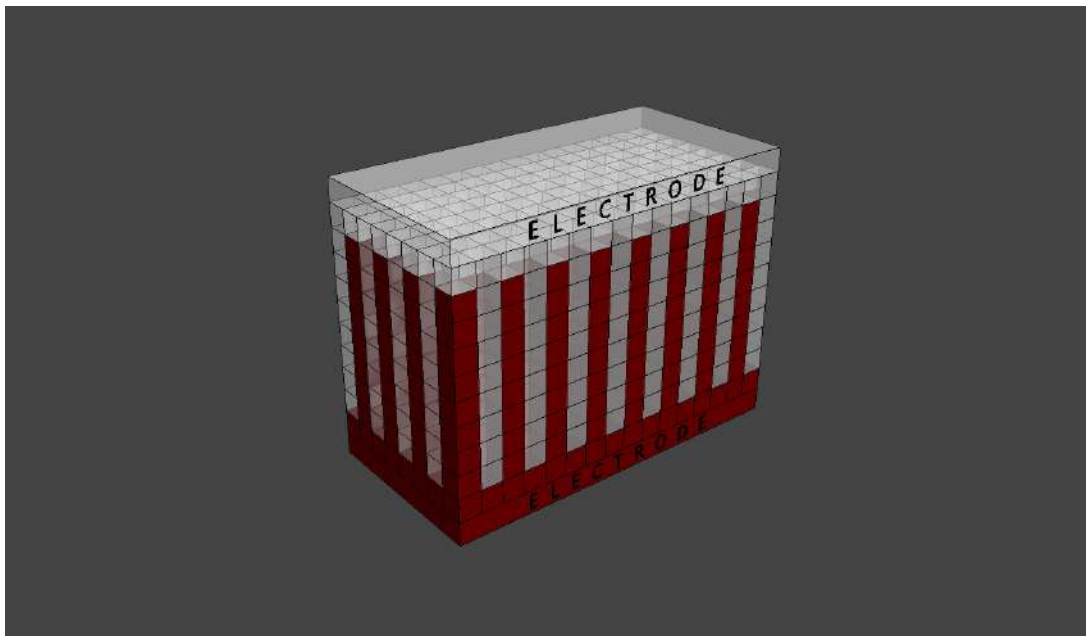
Długość boku każdej komórki jest w założeniu bliska średniej odległości, na jaką dyfundują ekscytyny (10 nm). Rozpatrywane były modele warstwy aktywnej w kształcie prostopadłościanów o różnych rozmiarach: od 10 x 30 x 30 do 20 x 320 x 320 ziaren. Najkrótszy wymiar był interpretowany jako grubość warstwy aktywnej ogniwa.

W trakcie symulacji każdej komórce trójwymiarowej tablicy mającej symulować warstwę aktywną ogniwa nadawany jest jeden z dwóch kolorów: biały lub czerwony. Tym samym wyznaczany jest podział na komórki oznaczające kryształki donora oraz akceptora. Model trójwymiarowy, podobnie jak dwuwymiarowy, służy badaniu wyłącznie geometrycznego aspektu architektury BHJ, a konkretnie skali, w jakiej tworzenie się enklaw wpływa na zmniejszenie pola aktywnej powierzchni kontaktu donora i akceptora w warstwie aktywnej ogniwa. Nie są tu więc istotne żadne chemiczne czy fizyczne własności substancji tworzących warstwę aktywną. Z tego powodu nie ma znaczenia który z kolorów — biały czy czerwony — odpowiada donorowi, a który akceptorowi. Nie jest również ważne która elektroda — biała czy czerwona — jest anodą, a która katodą.

W zbudowanym w ten sposób modelu ogniwa możliwe jest obliczenie pola powierzchni

aktywnej. Porównanie tego pola z polem powierzchni aktywnej w architekturze grzebieniowej (rys. 21) pozwala się zorientować, na ile istotny jest negatywny wpływ tworzenia się enklaw na wydajność ogniw. Architektura grzebieniowa odznacza się wyjątkowo wysokim poziomem uporządkowania komórek elementarnych: w tej architekturze enklawy nie występują i cała powierzchnia kontaktu donora z akceptorem jest powierzchnią aktywną.

Symulacje prowadzone były w seriach po sto, po czym wyznaczone zostały podstawowe statystyki, w tym wartość średnia pola powierzchni aktywnej granicy donor-akceptor. Wyznaczoną wartość średnią dzielono następnie przez pole powierzchni aktywnej w ogniwie o identycznych rozmiarach, lecz zbudowanym w architekturze grzebieniowej. Wyznaczony w ten sposób parametr Q pozwala porównać te dwa sposoby budowania ogniw organicznych.



Rysunek 21: Architektura grzebieniowa w wersji trójwymiarowej — model oparty na sieci o komórkach kubicznych

2.3.2 Algorytm

Algorytm rozpoczyna pracę od losowego rozstrzygnięcia które komórki w trójwymiarowej macierzy będą reprezentować kryształek donora, a które akceptora. Takie rozstrzygnięcie sprowadza się do jednorazowego wykonania przez program pętli, w której kolejno dla każdej komórki wylosowana zostaje liczba p z zakresu $(0, 1)$. W zależności od wylosowanej wartości aktualnie rozpatrywanej komórce przypisany zostaje jeden z dwóch możliwych stanów. W opisywanym modelu przyjęto, że stany te będą opisywane kolorami: białym lub czerwonym. Po zakończeniu pętli dysponujemy modelem warstwy aktywnej ogniw, traktowanej jak mieszanina ziaren (kryształków) donora i akceptora elektronów.

Wartość p z przedziału $(0, 1)$, pozwalająca określić jaki kolor należy w oparciu o wynik losowania nadać danej komórce, stanowi jeden z parametrów programu. Dobierając odpowiednio wartość tego parametru można otrzymać pożądaną proporcję ilościową między komórkami białymi i czerwonymi. Przykładowo, jeśli parametr ten będzie miał wartość 0,5, to należy się spodziewać wylosowania – średnio biorąc – tej samej liczby komórek białych co czerwonych. Zatem w takim przypadku otrzymamy model ogniwa, w którym donor i akceptor są ze sobą zmieszane w stosunku 1:1. Z kolei nadanie omawianemu parametrowi wartości 0,25 przełoży się na to, że komórek białych będzie trzykrotnie mniej niż czerwonych, a więc uzyskamy proporcję między donorem i akceptorem 1:3.

Zauważmy, że na tym etapie może dochodzić do szczególnych sytuacji. Mianowicie, jeśli dwie komórki jednakowego koloru (dla ustalenia uwagi przyjmijmy, że koloru czerwonego) mają wspólną krawędź, a otoczone są komórkami innego koloru (tj. białego), to zaznacza się dylemat: czy nośniki ładunku, powstające z rozpadających się ekscytonów, mogą przepływać pomiędzy komórkami czerwonymi? Jeśli uznamy, że mogą, to tym samym przyjmiemy, że komórki te są ze sobą połączone poprzez ich wspólną krawędź, a zatem komórki białe muszą być przez tę krawędź rozseparowane. Inaczej mówiąc, możliwość przepływania nośników ładunku pomiędzy komórkami czerwonymi przez ich wspólną krawędź wyklucza możliwość przepływania przez tę krawędź ładunku pomiędzy komórkami białymi i vice versa.

W przypadku modelu wykorzystującego macierz o komórkach sześciennych mogą dodatkowo wystąpić sytuacje, w których dwie komórki jednego koloru mają wspólny tylko jeden wierzchołek, natomiast otoczone są komórkami przeciwnego koloru. Pojawia się wtedy pytanie, czy poprzez ten pojedynczy, wspólny wierzchołek komórki te są ze sobą połączone. Tego typu sytuacje nie występują w modelu o komórkach będących graniastoslupami sześciokątnymi.

Dostrzegamy więc potrzebę dokonania w opisanych wyżej sytuacjach rozstrzygnięcia co do możliwości przemieszczania się ładunku między komórkami posiadającymi wspólną krawędź lub wierzchołek. Program realizuje to wykonując pojedynczy przebieg w pętli po wszystkich komórkach macierzy. W jego trakcie, analizując sąsiedztwo każdej kolejnej komórki, lokalizuje miejsca, w których zachodzi konieczność rozstrzygnięcia co do kierunku przepływu ładunków. Gdy zlokalizuje takie miejsce, natychmiast przystępuje do losowego rozstrzygnięcia, czy na wspólnej krawędzi bądź wierzchołku połączone są komórki białe, czy czerwone. W tym celu losuje liczbę z przedziału $(0, 1)$ i w zależności od tego, czy jest ona większa, czy mniejsza niż 0,5 (w przypadku wspólnej krawędzi) lub mniejsza niż 0,25 (w przypadku wspólnego wierzchołka), odpowiednio oznacza sąsiadujące ze sobą komórki. Oznaczenia komórek będą w ciągu dalszej pracy algorytmu stanowiły źródło informacji na temat istnienia połączeń między komórkami i związanych z tym możliwości przemieszczania się elektronów oraz dziur w kierunku odpowiednich elektrod.

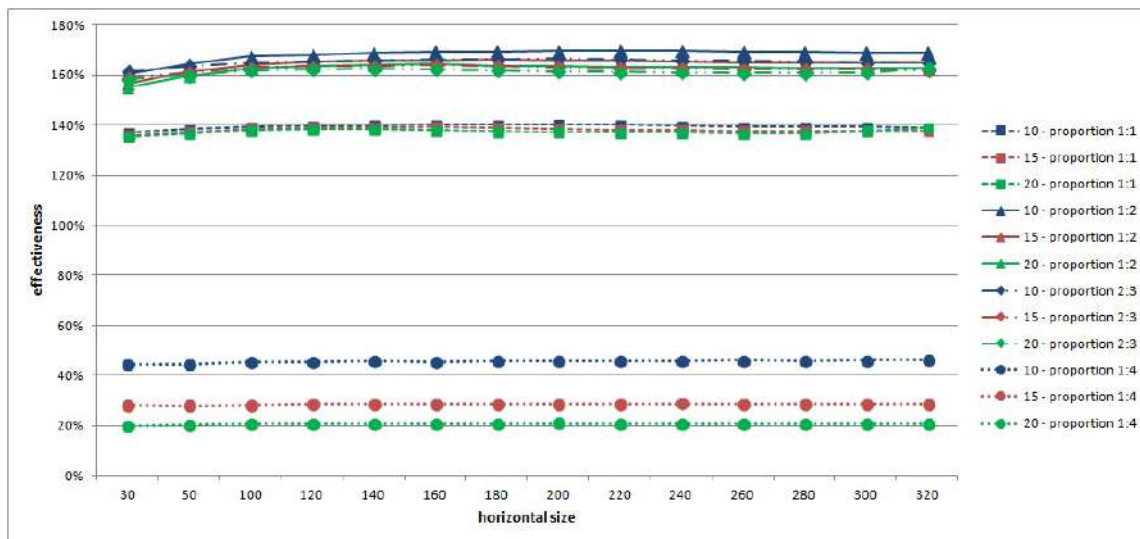
Po dokonaniu tych rozstrzygnięć algorytm przystępuje do lokalizowania enklaw komórek jednego koloru otoczonych komórkami koloru przeciwnego. Rozpoczyna się to od znalezienia komórek czerwonych leżących bezpośrednio przy czerwonej elektrodzie oraz białych leżących bezpośrednio przy białej elektrodzie. Komórki takie są oznaczane odpowiednim znacznikiem. Znacznikiem tym, podobnie jak w modelu dwuwymiarowym, była litera 'T'. Następnie, działając w pętli, algorytm wielokrotnie przebiega całą macierz, wyszukując komórki czerwone przyległe do czerwonych komórek oznaczonych wcześniej literą 'T' oraz komórki białe przyległe do białych komórek oznaczonych wcześniej literą 'T'. "Przyleganie" rozumiane jest tutaj jako posiadanie wspólnej ściany lub też posiadanie wspólnej krawędzi, ewentualnie wierzchołka, pod warunkiem, że w poprzednich krokach algorytm rozstrzygnął, że dana para komórek jest połączona poprzez tę krawędź czy wierzchołek. Zidentyfikowane na tych zasadach komórki są również oznaczane literą 'T'. Warunkiem przerwania pętli jest brak zmian liczebności komórek oznaczonych literą 'T'. W efekcie, wszystkie komórki białe, które połączone są z elektrodą białą poprzez ścieżkę utworzoną z białych komórek, pomiędzy którymi mogą przepływać nośniki ładunku, zostały oznaczone literą 'T'. Również wszystkie komórki czerwone posiadające połączenie z elektrodą czerwoną poprzez ścieżkę tworzoną przez połączone ze sobą komórki czerwone zostały oznaczone literą 'T'. Jednocześnie, żadna komórka należąca do jakiegokolwiek enklawy nie została oznaczona literą 'T'.

Ostatnim krokiem algorytmu jest obliczenie sumarycznego pola powierzchni kontaktu komórek białych z komórkami czerwonymi. Powierzchnia komórek należących do enklaw odizolowanych od odpowiedniej elektrody nie jest przy tym uwzględniana, zatem wyznaczane jest w ten sposób pole powierzchni aktywnej. W tym celu kolejny raz przebiegana jest cała macierz, komórka po komórce, i dla danej komórki sprawdzany jest kolor komórek sąsiednich. Jeśli dwie komórki mające wspólną ścianę mają odmienny kolor, a obie zostały we wcześniejszych krokach algorytmu oznaczone literą 'T', to pole ich wspólnej ściany dodawane jest do sumarycznego pola powierzchni aktywnej. W przeciwnym wypadku ściana ta nie jest wliczana do obliczanego pola.

Opisany powyżej przebieg pojedynczej symulacji wykonywany był w seriach liczących 100 powtórzeń. Z serii wyznaczone były statystyki, w tym średnia wartość pola powierzchni aktywnej kontaktu komórek białych i czerwonych. Następnie, średnia powierzchnia aktywna dzielona była przez powierzchnię aktywną w ogniwie o tych samych rozmiarach, lecz zbudowanym w architekturze grzebieniowej. Otrzymujemy w ten sposób wskaźnik informujący o skali wpływu powstających enklaw na wydajność ogniwa.

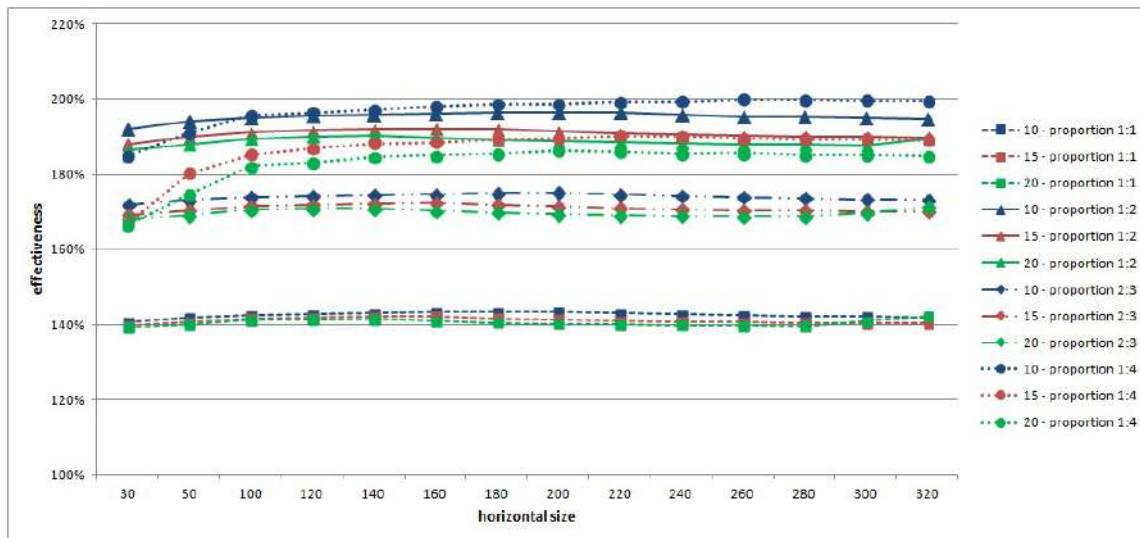
2.3.3 Wyniki

Uśredniona wartość pola powierzchni aktywnej części kontaktu donora z akceptorem, uzyskana w serii 100 symulacji i podzielona przez powierzchnię styku donora z akceptorem w architekturze grzebieniowej przedstawiona została na poniższych wykresach. Zaprezentowano na nich wyniki dotyczące wszystkich badanych proporcji i grubości warstwy aktywnej w zależności od jej wymiaru poziomego.



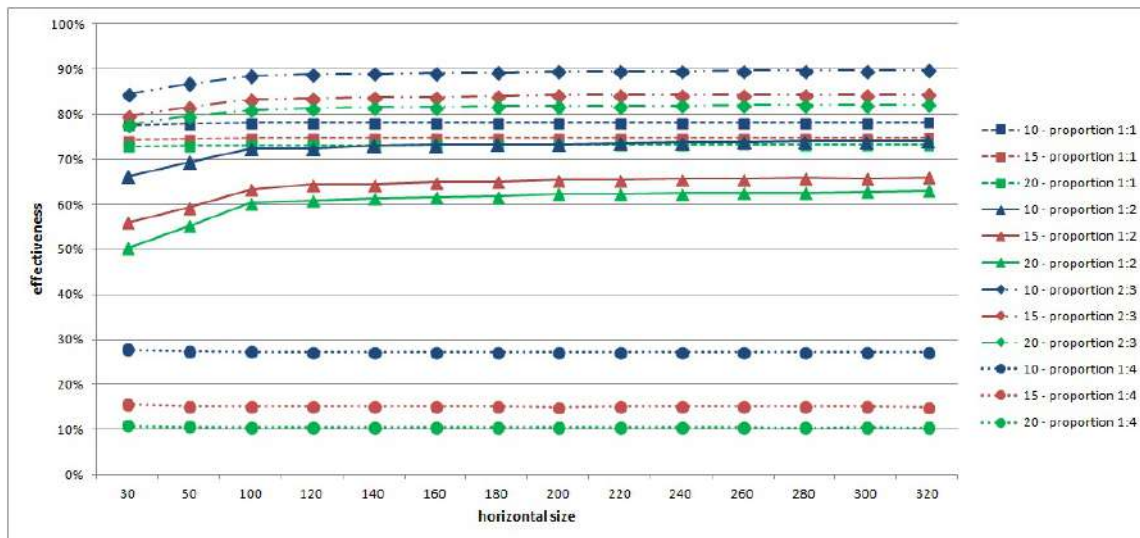
Rysunek 22: Wyniki uzyskane w modelu bazującym na graniastosłupach sześciokątnych, bez możliwości przepływania ładunków pomiędzy komórkami mającymi wspólną wyłącznie jedną krawędź.

W modelu, w którym kryształki donora i akceptora symulowane były jako graniastosłupy prawidłowe sześciokątne, architektura BHJ okazała się być bardzo wydajna w porównaniu z architekturą grzebieniową. W przypadku, w którym nie dopuszczono możliwości przepływania ładunków pomiędzy komórkami mającymi wspólną jedynie krawędź, dla proporcji 1:1 między donorem i akceptorem pole powierzchni aktywnej w architekturze BHJ kształtowało się na poziomie około 140% powierzchni aktywnej w architekturze grzebieniowej. Dla proporcji 1:2 iloraz ten był jeszcze wyższy i sięgał około 170%.



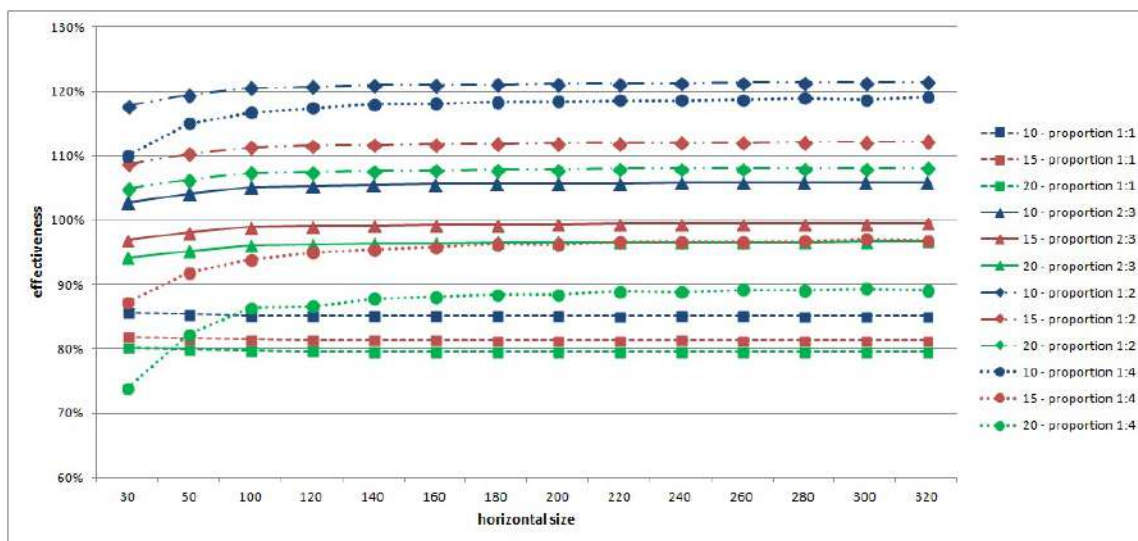
Rysunek 23: Wyniki uzyskane w modelu bazującym na graniastosłupach sześciokątnych z możliwością przepływu ładunków pomiędzy komórkami mającymi wspólną wyłącznie jedną krawędź.

Największą wartość ilorazu powierzchni aktywnej kontaktu donor-akceptor w BHJ do powierzchni aktywnej tego kontaktu w architekturze grzebieniowej uzyskana została w modelu bazującym na macierzy złożonej z graniastosłupów sześciokątnych z dopuszczoną możliwością przepływu ładunków pomiędzy komórkami, które mają wspólną jedynie krawędź. Dla proporcji zmieszania donora z akceptorem 1:4 wartość tego ilorazu, przy najcieńszym warstwie aktywnej, sięgnęła 200%. Należy jednak zauważyć, że dla proporcji 1:1 iloraz ten kształtował się na poziomie 140-145% - był to najniższy poziom spośród wszystkich rozpatrywanych proporcji.



Rysunek 24: Wyniki uzyskane w modelu bazującym na sześcianach bez możliwości przepływu ładunków pomiędzy komórkami mającymi wspólną wyłącznie jedną krawędź lub jeden wierzchołek.

W modelu bazującym na tablicy o komórkach sześciennych wartości ilorazu powierzchni aktywnej kontaktu donor-akceptor nie były tak duże, jak w wariantcie wykorzystującym tablicę graniastosłupów sześciokątnych. Przy dodatkowym założeniu, że pomiędzy sześcianami mającymi wspólną tylko jedną krawędź bądź jeden wierzchołek nie dochodzi do przepływu ładunku, wartość tego ilorazu wyniosła nie więcej niż 90%. Ta wartość została osiągnięta dla proporcji 2:3, przy grubości warstwy aktywnej ogniwa równej dziesięciu komórkom (ok. 100 nm). Wartości dla proporcji 1:1 kształtowały się pomiędzy 70 a 80%.



Rysunek 25: Wyniki uzyskane w modelu bazującym na sześciangach z możliwością przepływu ładunków pomiędzy komórkami mającymi wspólną wyłącznie jedną krawędź lub jeden wierzchołek.

Dopuszczenie możliwości przepływania nośników ładunku między komórkami poprzez wspólne krawędzie i wierzchołki skutkuje oczywiście zwiększeniem otrzymywanych wartości ilorazu powierzchni aktywnej w architekturach BHJ oraz grzebieniowej. W związku z tym iloraz ten w modelu opartym na macierzy o komórkach w kształcie sześciątów osiągał wartości często przekraczające 100%. W przypadku proporcji 1:4 i cienkiego ogniwa, o grubości rzędu dziesięciu komórek, wartość ilorazu nieznacznie przekroczyła 120%. Wartości dla proporcji 1:1 wynosiły od ok. 80% do ok. 86%.

Bardziej szczegółowe wyniki z symulacji umieszczono w Appendixie 3.

2.4 Wnioski

Podsumowując wyniki przeprowadzonych symulacji można stwierdzić, że powstawanie enklaw donora bądź akceptora odizolowanych od właściwych dla nich elektrod nie stanowi istotnego czynnika ograniczającego wydajność architektury BHJ. Powierzchnia obszarów, z których ładunki mają możliwość odpłynąć do elektrod jest albo zbliżona do analogicznej powierzchni w architekturze grzebieniowej, albo nawet istotnie ją przewyższa. Architektura grzebieniowa, jako mocno wyidealizowana pod względem uporządkowania cząsteczek donora i akceptora, stanowi trudny do zrealizowania w praktyce sposób budowania ogniw fotowoltaicznych. Rezultaty przeprowadzonych symulacji świadczą o tym, że nie warto podejmować wysiłków w tym kierunku. Wskazują raczej, że u podstaw pozostającej poniżej oczekiwań wydajności ogniw organicznych leżą przyczyny o naturze innej niż czysto geometryczna.

Opisywany w niniejszej pracy model zakłada, że granica donor-akceptor jest ostra, a ładunki po rozseparowaniu znajdują się po przeciwnych jej granicach, tj. dziury w donorze, a elektrony w akceptorze. W rzeczywistości, warstwy aktywne ogniw BHJ są przeważnie wytwarzane w drodze odparowania rozpuszczalników z mieszaniny dwóch roztworów, często później poddawane dodatkowo wygrzewaniu. Należy się spodziewać, że wskutek takiej technologii produkcji pomiędzy frakcją donora i akceptora elektronów powstaje pewna faza przejściowa, w której oba te materiały przenikają się wzajemnie.

Nieostrość granicy między donorem i akceptorem mogłoby w dwojaki sposób rzutować na wydajność ogniw organicznych:

- Brak możliwości kreacji ekscytonów w obrębie warstwy pośredniej między frakcjami

Przypuśćmy, że strefa rozmycia, w której donor i akceptor są wymieszane, sięga do wnętrza komórki elementarnej na głębokość odpowiadającą 5% długości jej boku. W przypadku komórki sześcienniej oznacza to, że strefa przejściowa pomiędzy donorem i akceptorem stanowi 19% objętości komórki. Jeśli zaś strefa ta wnika głębiej komórki na 10% długości boku, to stanowi ona już 46% objętości komórki. Należy więc przypuszczać, że występowanie strefy pośredniej między donorem i akceptorem, w której obie te fazy są wymieszane na poziomie molekularnym, wpływać może w istotny sposób na wydajność ogniw BHJ. Problem ten został dostrzeżony m.in. w pracy [53].

- Powierzchniowa rekombinacja ładunku

Powierzchnia kontaktu donor-akceptor jest w architekturze BHJ ogromna (w szczerzej zresztą również). Łatwo oszacować, że przy średnicy ziaren rzędu 10 nm pole tej powierzchni ma rząd $10^6\text{ cm}^2 = 100\text{ m}^2$ w 1 cm^3 warstwy aktywnej ogniwa. Po jednej stronie kontaktu donor-akceptor płynie prąd elektronowy, a po drugiej — dziurowy. Nieuchronna w tej sytuacji wydaje się rekombinacja powierzchniowa ładunku. Zjawisko to zostało już zauważone ([22]), ale próby odnalezienia ilościowego oszacowania jego skutków nie powiodły się.

Obecność warstwy pośredniej doczekała się wielu wzmianek (np. [20]), ale nie udało się znaleźć prób ilościowego ujęcia wpływu jej obecności na wydajność ogniwa. Powyższe proste oszacowania sugerują, iż jest ona znacząca. Można myśleć o zmniejszeniu negatywnego wpływu występowania warstwy pośredniej poprzez szukanie substancji, które miałyby tendencję do krystalizowania w czystej postaci. Powinny to więc być związki małowczątkowe. Ponadto, donor i akceptor powinny “nie lubić” krystalizować wspólnie — ich struktury chemiczne powinny być odmienne. Trudno powiedzieć na ile realna jest perspektywa znalezienia takich substancji.

Innym kierunkiem poszukiwań możliwości zwiększenia wydajności ogniw organicznych może być powrót do architektury warstwowej z zastosowaniem materiałów, w których średnia droga dyfuzji ekscytynu byłaby porównywalna z głębokością wnikania fotonów. Fotony z reguły wnikają w materiał ogniw na głębokość rzędu 100 nm, natomiast ekscytyny dyfundują średnio na odległość rzędu 10 nm. Znane są jednak substancje, w których droga dyfuzji ekscytynu jest znacznie większa, np. w antracenie wynosi ona około 100 nm ([20], rozdz. 2) . Niestety, antracen nie absorbuje w zakresie światła widzialnego. Innym tego typu materiałem są nanorurki, które z tego właśnie powodu stały się tematem osobnego rozdziału.

Uwaga aktualizująca. Trudno wyrokować, jaki będzie ciąg dalszy rozwoju ogniw organicznych – można jednak być pewnym, że ten kierunek nadal będzie intensywnie badany. Ostatnie półrocze przyniosło wiele prac, gdzie raportowano budowę ogniw o znacznie wyższych, niż przez ostatnie 5 lat wydajnościach. Obecny rekord wydajności to 18% [32]. Być może więc przyszło ścig ogniw organicznych jest architektura BHJ z udziałem innych, niż dotąd stosowane, molekuł. Ale – być może bardziej perspektywiczne byłyby inne idee, takie jak powrót do architektury warstwowej. Nie wykluczając żadnej z możliwości, w rozdziale o nanorurkach prowadzono rachunki pod kątem powrotu do architektury warstwowej.

3 Poszukiwanie nowych związków przydatnych jako donor lub akceptor

Dążąc do zwiększenia wydajności ogniw organicznych intensywnie poszukuje się nowych materiałów, które byłyby przydatne jako donor lub akceptor elektronów. Muszą one spełniać określone wymagania odnośnie poziomów LUMO oraz HOMO, gdyż od wzajemnego położenia tych poziomów w dwóch materiałach zależy, czy można je ze sobą zmieszać w celu otrzymania warstwy aktywnej. Z kolei przerwa energetyczna, tj. różnica energii poziomu LUMO i energii poziomu HOMO w danym materiale decyduje o zakresie widma światła słonecznego, które będzie inicjować generowanie fotoprądu.

Niniejszy rozdział przedstawia podstawy teoretyczne oraz wyniki obliczeń mających na celu ocenę przydatności niektórych związków chemicznych do budowy ogniw organicznych. Badanymi związkami były z jednej strony polimery z grupy *poliazometin* (PAZ) jako donory, a z drugiej strony pochodne fullerenów, rozważane jako akceptory elektronów w warstwie aktywnej ogniw organicznych.

Obliczenia prowadzone były z wykorzystaniem komercyjnego oprogramowania dedykowanego zagadnieniom chemii kwantowej (Gaussian 09). Dokonano także porównania wyników obliczeń teoretycznych z dostępnymi danymi eksperymentalnymi.

3.1 Poziomy HOMO i LUMO - znaczenie szerokości przerwy energetycznej w generowaniu energii elektrycznej ze światła

Zakres widma światła, które będzie absorbowane przez daną substancję, jest zdeterminowany strukturą jej pasm energetycznych. Różnica energii pomiędzy najniższym nieobsadzonym oraz najwyższym obsadzonym elektronami poziomem energetycznym, czyli przerwa energetyczna, określa częstotliwość absorbowanego promieniowania. Aby fotony padające na warstwę aktywną ogniwa mogły wzbudzić elektrony i doprowadzić do powstania ekscytonów, muszą nieść energię większą lub przynajmniej równą szerokości przerwy energetycznej. Gdy energia fotonu przekracza wartość przerwy energetycznej, wówczas jej nadmiar przekłada się na wzrost temperatury. Należy więc poszukiwać substancji o jak najmniejszej przerwie energetycznej, aby możliwie duże spektrum promieniowania słonecznego było pochłaniane, co przełoży się na dużą liczbę generowanych ekscytonów.

Dopasowanie szerokości przerwy energetycznej do widma światła słonecznego nie jest jeszcze warunkiem wystarczającym dla praktycznego funkcjonowania ogniwa. Powstające ekscytony muszą ulec rozpadowi na poszczególne nośniki ładunku. Tymczasem energia wiązania ładunków w ekscytonach w przypadku ogniw organicznych jest zbyt duża, by drgania ter-

miczne mogły prowadzić do ich separacji. Pewna liczba ekscytonów dyfunduje do granicy z elektrodami, ale przypadki skutecznej (tzn. bez towarzyszącej rekombinacji ładunków) dysocjacji zdarzają się tam zbyt rzadko, by możliwe było osiągnięcie znaczącej wydajności. Z tego powodu ogniwa budowane z pojedynczej warstwy jednego związku chemicznego, obłożonej elektrodami, nie osiągały wydajności większej niż 0,1% (vide ogniwo Kearnsa i Calvina zbudowane w 1958 r. ([21])).

W celu rozseparowania ładunków związanych w ekscytonie stosuje się pewien wybieg prowadzący do zmniejszenia energii wiązania tych ładunków. Polega on na zmieszaniu dwóch substancji o różnej wartości energii poziomów HOMO oraz LUMO. Jedna z tych substancji (ta o niższej wartości energii poziomu LUMO) pełni w tym układzie rolę akceptora elektronów. Gdy ekscyton dotrze do granicy między tymi dwiema substancjami, to przekazuje swój elektron do akceptora, gdyż jest to korzystne z energetycznego punktu widzenia. Dziura pozostaje w donorze elektronów. Tym sposobem energia wiązania elektronu i dziury, znajdujących się teraz w dwóch różnych substancjach, ulega obniżeniu. Rośnie więc prawdopodobieństwo oderwania ich od siebie wskutek ruchów termicznych.

Jak już zostało powiedziane, poziom LUMO donora odpowiada energii większej niż poziom LUMO akceptora. Z drugiej strony, aby dziura pozostająca w donorze odpłynęła do przeciwnej niż elektron elektrody, poziom HOMO akceptora musi leżeć poniżej poziomu HOMO donora. Wtedy elektrony zajmujące w akceptorze poziom HOMO natrafiają na granicy donora i akceptora na barierę potencjału. Dzięki temu dziura może dyfundować wyłącznie w obrębie donora, przy czym gradient pola elektrycznego spowodowanego zwiększoną koncentracją dziur w pobliżu złącza kieruje je ku elektrodzie. Stąd wynikają dwa warunki konieczne dla pracy ogniwa:

$$\begin{aligned}LUMO_D &> LUMO_A \\HOMO_D &> HOMO_A.\end{aligned}$$

gdzie $LUMO_D$, $LUMO_A$ oznaczają, odpowiednio, energię poziomu LUMO donora i akceptora, zaś $HOMO_D$, $HOMO_A$ oznaczają, odpowiednio, energię poziomu HOMO donora i akceptora.

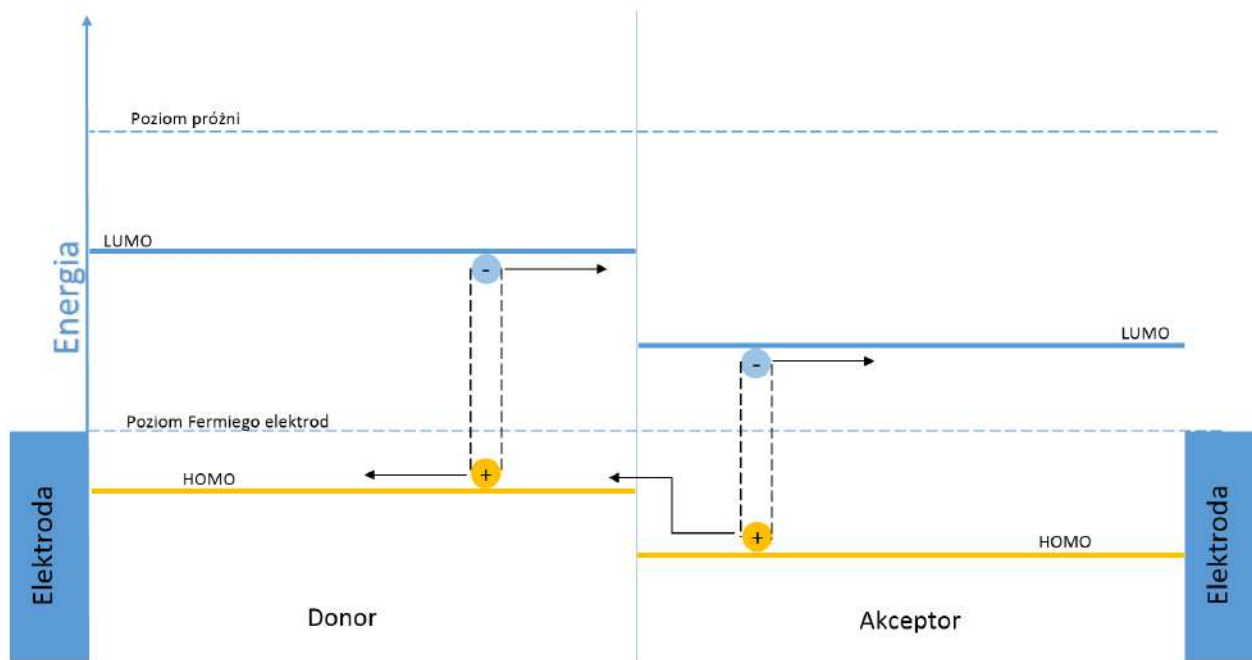
Pochodne fulerenów, stosowane w praktyce jako akceptory w ogniwach organicznych, mają z reguły przerwę energetyczną zbyt dużą, żeby efektywnie absorbować światło słoneczne. Dlatego ekscytony w ogniwie wystawionym na działanie promieni słonecznych powstają przede wszystkim w obrębie donora. Jego przerwa energetyczna powinna być jak najmniejsza. W szczególności, powinna być niższa od energii odpowiadającej fali świetlnej o długości około $0,5 \mu m = 500 nm = 5 \cdot 10^{-7} m$, bo tej właśnie długości fali odpowiada maksimum natężenia promieniowania słonecznego. Zauważmy, że wypada ono w zakresie światła widzialnego, które obejmuje część widma słonecznego o długościach fali od ok. 380 nm do ok. 750 nm.

Szerokość przerwy energetycznej determinuje także maksymalne napięcie, jakie ogniwo będzie w stanie wygenerować. Wynosi ono ([21])

$$U_{max} = (LUMO_A - HOMO_D - \Delta)/e,$$

gdzie Δ oznacza pewną stratę energii na złączu oraz elektrodach, zaś e - ładunek elementarny.

Wzajemne relacje pomiędzy poziomami energetycznymi w ogniwie organicznym schematycznie przedstawia rys. 26.



Rysunek 26: Schemat poziomów energetycznych w fotowoltaicznym ogniwie organicznym

3.2 Poliazometyny

Jako donory w ogniwach organicznych stosuje się różnego rodzaju związki, zarówno drobno-cząsteczkowe, jak i polimery. Jedną z grup polimerów, które nie zostały dokładnie przebadane pod kątem przydatności w charakterze donorów są poliazometyny, czyli związki polimerowe zawierające w swych cząsteczkach tzw. grupę iminową: $-HC=N-$. Mają one kilka zalet, spośród których wymienić należy stosunkowo tanią i przyjazną środowisku technologię ich otrzymywania oraz odporność na czynniki atmosferyczne.

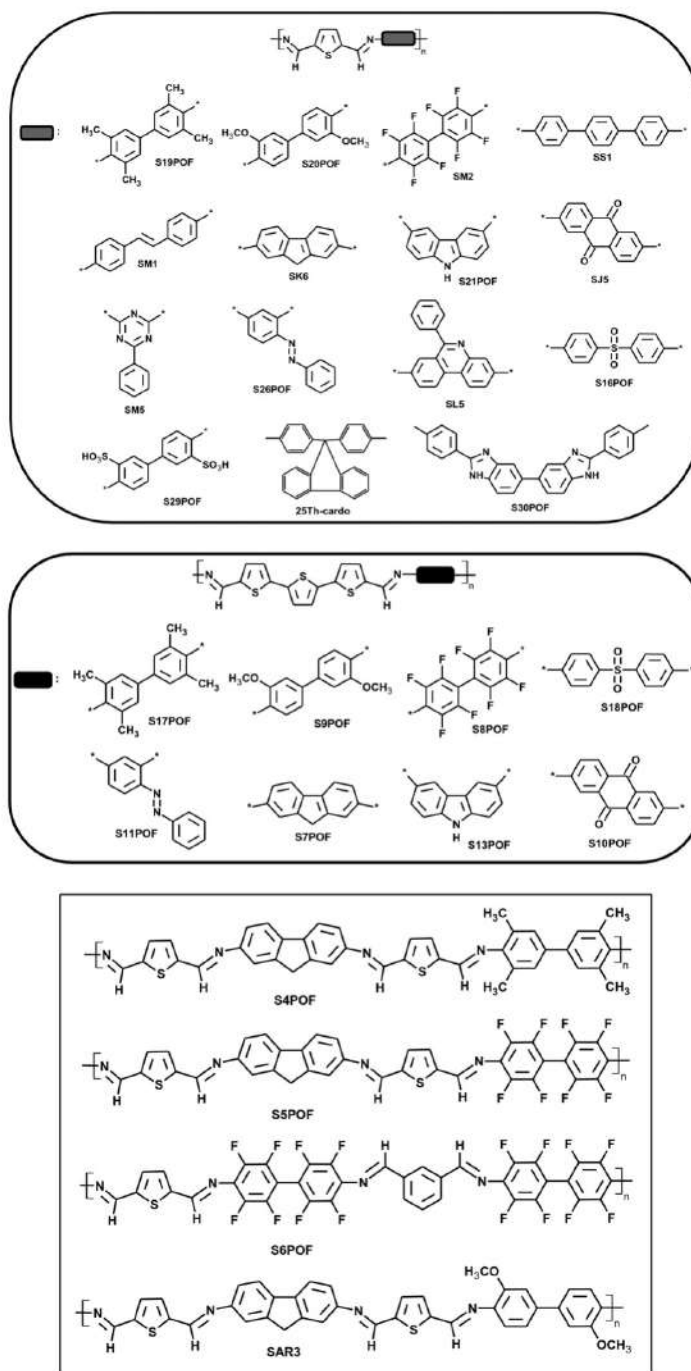
Próby zastosowania poliazometin w fotowoltaice datują się od końca ubiegłego wieku [45]. Autorzy badali pochodne polifuranu (PPAF) w architekturze Ag/PPAF/ITO, odnotowując wydajność (PCE — Power Conversion Efficiency) na poziomie 0.019%.

Kolejną pracą była [46], gdzie badano poliazometyny na bazie trójfenyloaminy, odnotowując wydajność 0.12%. W następnych latach A. Iwan ze współpracownikami z różnych in-

stytucji, głównie z Wrocławia, zsyntetyzowali i zbadali wiele poliazometin, budując też z ich użyciem ogniwa organiczne [47]–[50]. Niektóre z użytych poliazometin dawały rozsądną wydajność PCE, aż do 0.56% (z poliazometiną na bazie trójfenyloaminy), inne nie wykazywały aktywności fotowoltaicznej. Procesy zachodzącym w ogniwach badano w grupie warszawskiej przy użyciu różnorodnych technik (ESR—Electron Spin Resonance, Light-Induced ESR, TRPL—Time Resolved PhotoLuminescency i innych); [51], [52], [2].

Aby rzucić dodatkowe światło na wyniki doświadczalne, postanowiono przeprowadzić obliczenia kwantowomechaniczne. Wyznaczano głównie przerwy energetyczne związków oraz energie najniżej leżących przejść optycznych. Podstawowym problemem, który postanowiono przeanalizować, był fakt, iż ogniwa, zbudowane na bazie niektórych PAZ, miały istotną wydajność, a inne nie. Próbowano ten fakt skorelować z położeniami poziomów HOMO i LUMO tych poliazometin.

Prezentowane tu wyniki dotyczą analizy przerwy energetycznej wybranych dwudziestu ośmiu poliazometin. Ich wzory strukturalne przedstawione są na rys. 27.



Rysunek 27: Poliazometyny wyselekcjonowane do przebadania pod kątem przydatności w fotowoltaice ([1])

3.2.1 Charakterystyka prowadzonych obliczeń

W obliczeniach, których wyniki zostaną przedstawione, rachunki prowadzone były z wykorzystaniem programu Gaussian 09, znajdującego zastosowanie w szerokim spektrum zagadnień w chemii kwantowej. Obliczenia prowadzone były w bazie 6-31G(d), stanowiącej rozsądny

kompromis między precyzją wyników a złożonością obliczeniową. Zastosowano schemat DFT (Density Functional Theory) z funkcjonałem B3LYP, wykorzystując optymalizację geometryczną. Zarys teoretycznych podstaw zagadnień związanych z przeprowadzonymi obliczeniami został naszkicowany w Appendixie 6.

Znaczącą trudność pod względem złożoności obliczeniowej stanowią oddziaływania pomiędzy nośnikami ładunku. Skutkują one relaksacją naładowanych cząstek znajdujących się w pobliżu wzbudzanego elektronu. Wzbudzenie wpływa na położenia oraz funkcje falowe sąsiednich elektronów i protonów, zarówno w obrębie tej samej cząsteczki co wzbudzany elektron, jak również w cząsteczkach sąsiednich. Liczba interakcji zachodzących w ramach tego zjawiska jest tak duża, że absolutnie przekracza możliwości obliczeniowe dzisiejszego sprzętu komputerowego. Z konieczności zakładamy zatem, że energie poziomów HOMO oraz LUMO wystarczy wyznaczyć dla izolowanych cząsteczek danego polimeru. Przemawia za tym fakt, że poszczególne cząsteczki oddziałują ze sobą wzajemnie poprzez siły van der Waalsa, nie są to więc silne oddziaływania.

W przypadku polimerów napotykamy dodatkowy problem związany z koniecznością ustalenia liczby merów w cząsteczce. Oczywiście, większa liczba merów oznacza większe wyzwanie dla sprzętu komputerowego. Należy wobec tego ustalić, jaka długość łańcucha polimerowego będzie stanowiła rozsądny kompromis pomiędzy precyzją wyników a czasem trwania obliczeń czy też w ogóle możliwością ich przeprowadzenia. Na potrzeby obliczeń, których rezultaty prezentowane są w tym rozdziale przyjęto, że rezultaty uzyskane dla trimerów stanowią wystarczająco dobre przybliżenie wyników, jakie otrzymano by dla dłuższych cząsteczek, gdyby możliwości obliczeniowe komputerów na to pozwalały. Pozwalają w to wierzyć obliczenia testowe, przeprowadzone na wybranych poliofenach. Weryfikację tego założenia stanowi natomiast porównanie z danymi eksperymentalnymi, otrzymanymi dzięki badaniom próbek poliazometin z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS oraz woltamperometrii cyklicznej ([1]).

3.2.2 Wyniki

No	Code	Monomer				Dimer				Trimer			
		HOMO	LUMO	Eg	tddft	HOMO	LUMO	Eg	tddft	HOMO	LUMO	Eg	tddft
1	S19POF	-5,386	-2,264	3,122	2,768	-5,195	-2,398	2,797	2,374	-5,130	-2,445	2,685	2,259
2	S20POF	-5,347	-2,018	3,329	3,036	-5,104	-2,391	2,713	2,388	-5,028	-2,458	2,570	2,233
3	SM2	-6,328	-2,839	3,489	3,200	-6,180	-3,225	2,955	2,656	-6,156	-3,284	2,872	2,529
4	SS1	-5,531	-2,239	3,292	2,945	-5,344	-2,520	2,824	2,770	-5,300	-2,553	2,747	2,388
5	SM1	-5,307	-2,388	2,919	2,666	-5,124	-2,610	2,514	2,201	-5,067	-2,672	2,395	2,056
6	SK6	-5,432	-2,304	3,128	2,839	-5,187	-2,499	2,688	2,358	-5,101	-2,571	2,530	2,179
7	S21POF	-5,265	-2,149	3,116	2,832	-5,063	-2,266	2,797	2,450	-5,018	-2,314	2,704	2,331
8	SJ5	-6,204	-2,965	3,239	2,809	-6,133	-3,168	2,965	2,633	-6,129	-3,214	2,915	2,604
9	SM5	-6,488	-2,805	3,683	3,367	-6,416	-3,108	3,308	2,966	-6,357	-3,134	3,223	2,902
10	S26POF	-5,722	-2,632	3,090	2,806	-5,562	-2,775	2,787	2,416	-5,532	-2,818	2,714	2,377
11	SL5	-5,670	-2,437	3,233	2,904	-5,444	-2,656	2,788	2,467	-5,380	-2,709	2,671	2,377
12	S16POF	-6,275	-2,669	3,606	3,233	-6,210	-3,004	3,206	2,845	-6,201	-3,043	3,158	2,779
13	S29POF	-6,645	-3,232	3,413	3,100	-6,344	-3,574	2,770	2,388	-6,335	-3,590	2,745	2,367
14	25Th-cardo	-5,652	-2,284	3,368	3,019	-5,466	-2,383	3,083	2,725	-5,432	-2,375	3,057	2,671
15	S30POF	-5,218	-2,451	2,767	2,504	-5,194	-2,700	2,494	2,223	-5,182	-2,716	2,466	2,188
16	S17POF	-5,180	-2,555	2,625	2,352	-5,036	-2,621	2,415	2,087	-5,006	-2,643	2,363	2,022
17	S9POF	-5,238	-2,614	2,624	2,472	-5,124	-2,727	2,397	2,206	-5,062	-2,593	2,469	2,130
18	S8POF	-5,519	-2,934	2,585	2,411	-5,473	-3,157	2,316	2,117	-5,469	-3,187	2,282	2,074
19	S18POF	-5,495	-2,826	2,669	2,487	-5,491	-3,031	2,460	2,285	-5,504	-3,044	2,496	2,254
20	S11POF	-5,310	-2,752	2,558	2,330	-5,206	-2,906	2,300	1,985	-5,173	-2,950	2,223	1,888
21	S7POF	-5,148	-2,571	2,577	2,365	-4,998	-2,679	2,319	2,019	-4,962	-2,715	2,247	1,921
22	S13POF	-5,091	-2,491	2,600	2,498	-4,868	-2,510	2,358	2,237	-4,836	-2,551	2,285	2,172
23	S10POF	-5,465	-2,799	2,666	2,407	-5,441	-2,934	2,507	2,305	-5,438	-2,956	2,482	2,241
24	S4POF	-5,223	-2,515	2,708	2,347	-5,126	-2,572	2,554	2,168	-5,104	-2,591	2,513	2,121
25	S5POF	-5,449	-2,947	2,502	2,345	-5,429	-3,064	2,365	2,256	-5,426	-3,090	2,336	2,228
26	S6POF	-6,426	-2,962	3,464	3,063	-6,390	-3,350	3,030	2,672	-6,380	-3,334	3,046	2,655
27	TPA-3B	-5,137	-1,697	3,440	3,021	-5,066	-1,817	3,249	2,756	-5,042	-1,840	3,202	2,706
28	SAR3	-5,093	-2,409	2,684	2,367	-5,044	-2,580	2,464	2,251	-5,030	-2,606	2,424	2,206

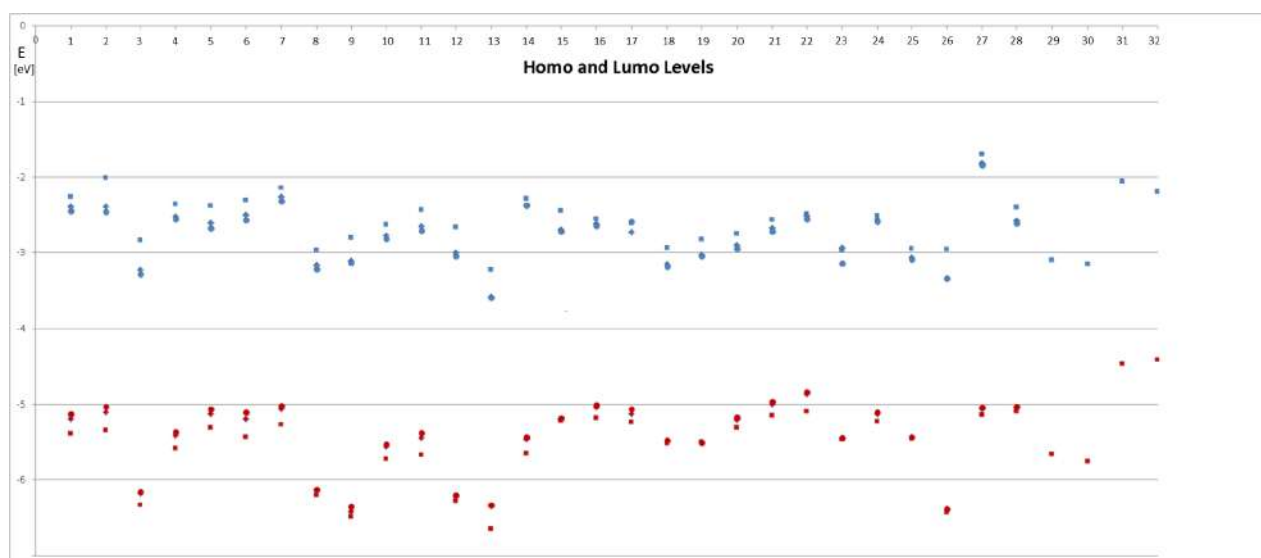
Rysunek 28: Teoretyczne wartości poziomów HOMO oraz LUMO [eV] dla oligomerów wybranych poliazometin. Związki wykazujące teoretycznie niską przydatność zostały zaznaczone kolorem czerwonym, zaś wysoką—niebieskim. Obliczenia przeprowadzono w bazie 6-31G(d). 'Eg' oznacza przerwę energetyczną, zaś 'tddft' energię najniższego wzbudzenia wyznaczoną metodą TDDFT.

Tabela na rys. 28 przedstawia rezultaty badania możliwości zastosowania wybranych poliazometin jako donorów elektronów w ogniwach organicznych. Kolorem czerwonym oznaczone zostały związki uznane za nieprzydatne z rozważanego punktu widzenia, a niebieskim—przydatne. Główne kryterium oceny przydatności stanowiła tu struktura poziomów energetycznych HOMO i LUMO, w tym szerokość przerwy energetycznej, a także dopasowanie

HOMO oraz LUMO do poziomów HOMO i LUMO pochodnych fullerenów, popularnych jako akceptory.

Wartości poziomów HOMO i LUMO poliazometin zmieniają się w dosyć dużych zakresach (rys. 29). Najniższa wartość HOMO wyniosła $-6,380\text{ eV}$ (S6POF), zaś najwyższa $-4,836\text{ eV}$ (S13POF). Najniższa wartość LUMO to $-3,590\text{ eV}$ (S29POF), a najwyższa $-1,840\text{ eV}$ (TPA-3B). Wyniki obliczeń wskazują, że można w dużym zakresie sterować wartościami poziomów HOMO i LUMO poprzez odpowiednie modyfikacje struktury chemicznej poliazometin.

Można ponadto zauważyć, że w przypadku wszystkich prezentowanych poliazometin przerwa energetyczna maleje w miarę jak rośnie liczba merów w cząsteczce danego oligomeru. Przy tym jednocześnie energia poziomu LUMO maleje, zaś energia poziomu HOMO rośnie. Wynika stąd możliwość regulowania szerokości przerwy energetycznej poprzez odpowiedni wybór długości cząsteczek oligomerów.



Rysunek 29: Wykres energii poziomów HOMO i LUMO (w eV) dla poliazometin (1–28), PCBM (29), $PC_{71}BM$ (30), 12-meru etylofenu (31) oraz 16-meru metylofenu (32). Kolor czerwony: HOMO, niebieski: LUMO. Dla poliazometin: monomery oznaczone są kwadratami, dimery kółkami, trimery diamentami

Wyniki te przedstawione zostały w pracy [1]. Zauważono tam, że zmiana przerwy energetycznej pomiędzy monomerem a dimerem jest istotna, rzędu $0,3\text{ eV}$, podczas gdy zmiana przerwy pomiędzy dimerem a trimerem jest z reguły znacznie mniejsza, rzędu $0,1\text{ eV}$. Dodatkowo, testy przeprowadzone na przykładzie politiofenów pozwalają przypuszczać, że szerokość przerwy energetycznej tylko nieznacznie zmienia się z długością cząsteczek i generalnie przerwa energetyczna polimerów jest zbliżona do przerwy energetycznej trimerów.

Przerwy energetyczne przebadanych poliazometin przyjmowały wartości od $2,2\text{ eV}$ (S29POF)

i 2,26 eV (S11POF) do 3,25 eV (S16POF). Niestety, takie wartości przerwy są nieco za duże, by pozwalały na efektywną absorpcję światła słonecznego. Długość fali odpowiadająca energii $E = 2,2 \text{ eV} = 3,5244 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ wynosi bowiem $\lambda = h \cdot c/E \approx 564 \text{ nm}$. Wartość ta wypada w przybliżeniu w połowie zakresu światła widzialnego, zatem badane poliazometyny nie pozwalają wykorzystać około połowy docierającego ze Słońca do Ziemi światła widzialnego.

Energia najniższego wzbudzenia optycznego, wyznaczona metodą TDDFT, była zawsze niższa niż przerwa energetyczna o około 0,2–0,4 eV.

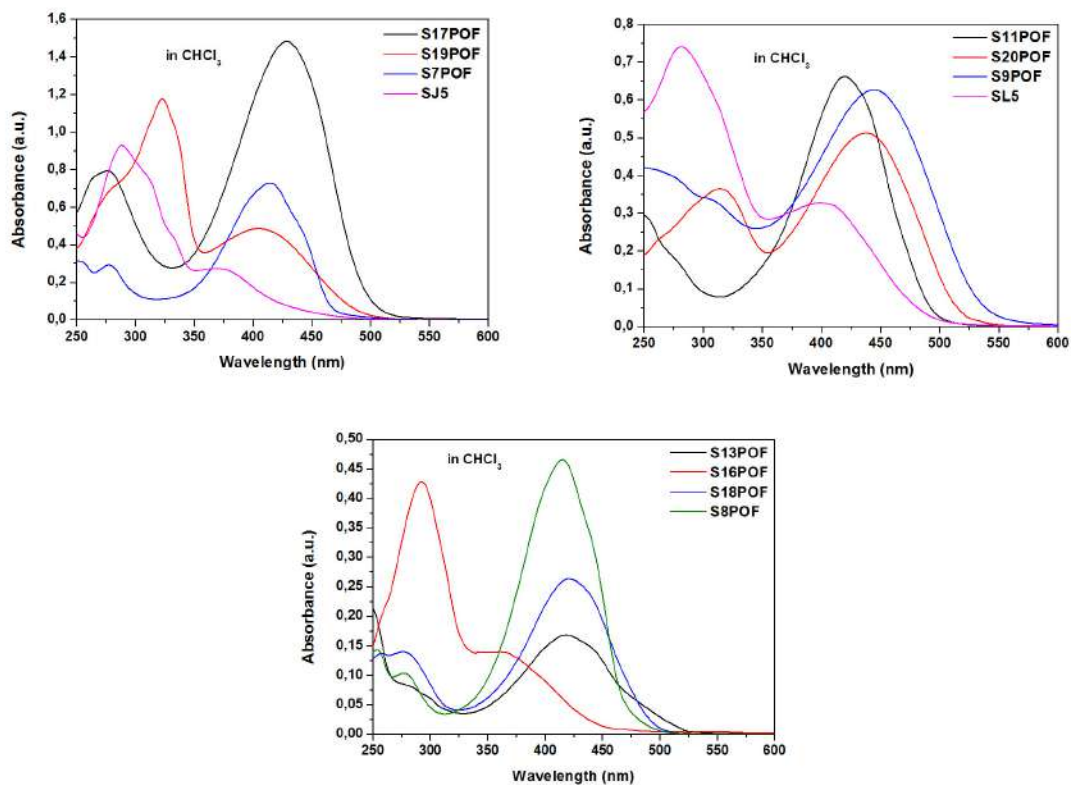
Oprócz poliazometin, przewidywanych jako potencjalne donory, zbadano także dwa fullereny, których pochodne są często wykorzystywanymi w fotowoltaice organicznej akceptorami: *PCBM* oraz *PC₇₁BM*. Wartości energii poziomów HOMO oraz LUMO wyniosły odpowiednio: $E_{HOMO} = -5,657 \text{ eV}$, $E_{LUMO} = -3,100 \text{ eV}$ dla *PCBM* i $E_{HOMO} = -5,756 \text{ eV}$, $E_{LUMO} = -3,154 \text{ eV}$ dla *PC₇₁BM*. Zatem wartości przerwy energetycznej to 2,557 eV dla *PCBM* i 2,602 eV dla *PC₇₁BM*. Tymczasem minimalne energie wzbudzenia wyznaczone metodą TDDFT wyniosły 1,924 eV w przypadku *PCBM* oraz 2,081 eV w przypadku *PC₇₁BM*.

W pracy [1] dla wybranych poliazometin dokonano porównania wyznaczonych wartości przerwy energetycznej z widmami uzyskanymi w wyniku zastosowania spektroskopii absorpcyjnej UV-VIS. W widmach wyraźnie zaznaczał się pik absorpcji, którego maksimum odpowiadało długości fali λ_{max} , wypadającej w przedziale 370–445 nm (odpowiada on energiom 2,79–3,35 eV). Przyjęto, że taki kształt widma jest wynikiem przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w grupie iminowej (rys. 30).

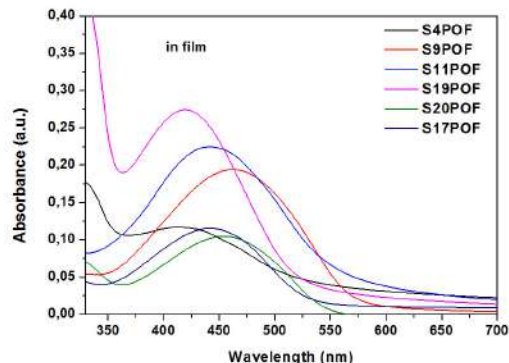
Zaobserwowane zostało także przesunięcie maksimum widma absorpcyjnego gdy porównać absorpcję w roztworze w chloroformie oraz absorpcję w cienkiej warstwie naniesionej na podłożu szklane. Przykładowe wartości tego przesunięcia dla wybranych poliazometin wyniosły: S9POF: $\lambda_{max} = 445 \text{ nm}$ vs 470 nm (2,79 eV vs 2,64 eV), S20POF: $\lambda_{max} = 438 \text{ nm}$ vs 457 nm (2,83 eV vs 2,71 eV), S11: $\lambda_{max} = 417 \text{ nm}$ vs 443 nm (2,97 eV vs 2,80 eV).

Podobnie spektrum absorpcyjne P3HT w roztworze w chloroformie zawierało dwa pasma w 451 nm oraz 600 nm (2,75 eV i 2,07 eV), podczas gdy pasma zaobserwowane w cienkiej warstwie obejmowały 548 nm oraz 605 nm (2,26 eV i 2,05 eV).

a)



b)

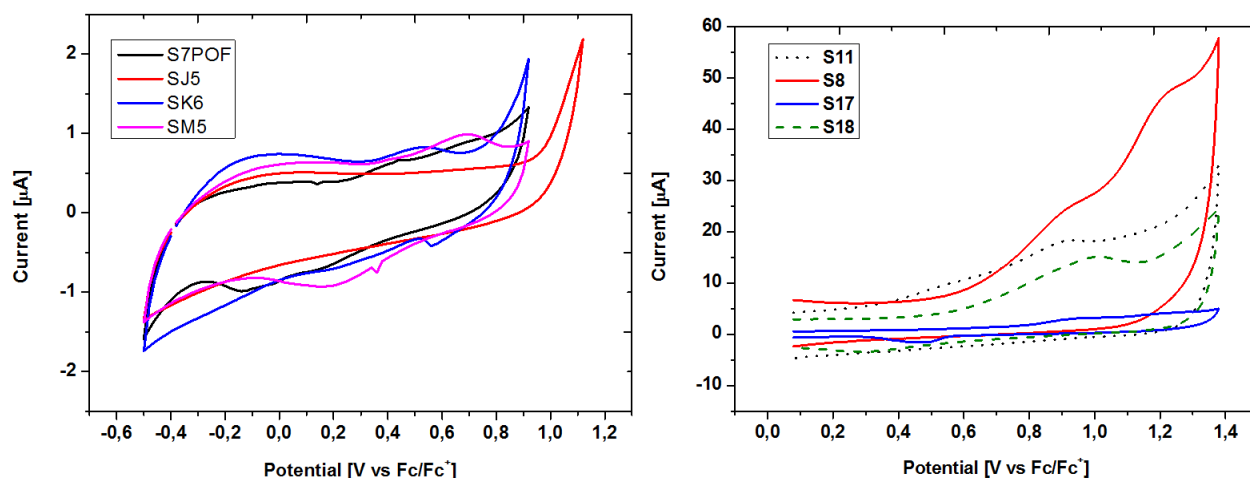


Rysunek 30: Spektrum absorpcji wybranych poliazometin: a) roztwory w chloroformie, b) cienkie warstwy

Na podstawie rezultatów pomiarów spektroskopowych również wyznaczono wartości przerwy energetycznej. W przypadku roztworów poliazometin w chloroformie możliwe było dopasowanie prostej do kształtu zbocza opadającego na wykresie widma absorpcji w funkcji długości fali. Wartość przerwy energetycznej wyznaczano wtedy jako energię odpowiadającą długości fali, dla której następuje przecięcie dopasowanej prostej z osią poziomą. W przypadku poliazometin nierozpuszczalnych w chloroformie, badaniu spektroskopowemu poddawana była cienka warstwa naniesiona na szkło. Absorbancja takiego widma w funkcji długości fali, zilu-

strowana na rysunku 30 (b), malała do zera wolniej niż w przypadku roztworów w chloroformie. Utrudniało to dopasowanie prostej, która w rozsądnej wartości długości fali przecinałaby oś poziomą. Przyjmowano zatem, że przerwa energetyczna odpowiada wartości energii, przy której zanika absorpcja.

Inną metodą eksperymentalną, która pozwoliła wyznaczyć poziomy HOMO oraz LUMO poliazometin była woltamperometria cykliczna (CV). Wartości HOMO oraz LUMO otrzymuje się w tej metodzie na podstawie potencjału jonizacyjnego i powinowactwa elektronowego. Woltamperogramy uzyskane dla wybranych poliazometin prezentuje rys. 31.



Rysunek 31: Woltamperogramy cykliczne uzyskane dla niektórych poliazometin.

Zestawienie wartości przerwy energetycznej wyznaczonej metodą rachunków teoretycznych, spektroskopii UV-VIS oraz CV znajduje się w tabeli na rys. 32. Uznano, że rezultaty obliczeń teoretycznych są konsystentne z wynikami doświadczalnymi. Należy jednak pamiętać, że woltamperometria cykliczna opiera się na analizie reakcji redox zachodzących na powierzchni elektrody pracującej, do której przykładany jest zmienny potencjał elektryczny. Są to procesy o zupełnie odmiennej naturze (dodawanie bądź usuwanie elektronu z cząsteczki) niż wzbudzenia optyczne, obserwowane w spektrometrze. Wskazana jest zatem pewna doza ostrożności przy porównywaniu wyników uzyskanych tymi dwiema metodami.

Wytworzenie warstwy aktywnej ogniów organicznych z poliazometin było utrudnione z powodu ich słabej rozpuszczalności w chloroformie, skutkującej nie dość dobrą strukturą warstwy aktywnej otrzymywanych ogniów. Dlatego też w cytowanych pracach [47] – [51] tylko niektóre z badanych poliazometin zostały wykorzystane do budowy ogniów, poddawanych następnie testom eksperymentalnym. Stąd w tabeli na rysunku 32 dane eksperymentalne widnieją jedynie w niektórych wierszach, odpowiadających poliazometinom o wystarczająco dobrej rozpuszczalności w chloroformie.

Code	Theoretical calculations for trimer [eV]				PCE [%]	Conductivity [S/cm]	CV [eV]		Eg ^{UV-VIS} CHCl ₃ [eV]	Eg ^{UV-VIS} film [eV]
	HOMO	LUMO	Eg	tddft			HOMO	LUMO		
S17POF	-5,006	-2,643	2,37	2,02	0,06	-	-5,78	-3,13	2,25	2,30
S19POF	-5,130	-2,445	2,69	2,26	0,03	$1,3 \times 10^{-10}$	-	-	2,34	2,23
S7POF	-4,962	-2,715	2,27	1,92	-	$2,7 \times 10^{-8}$	-5,04	-2,19	2,30	
SJ5	-6,129	-3,214	2,91	2,60	0,001	$4,9 \times 10^{-10}$	-5,75	-2,7	2,38	
S11POF	-5,173	-2,95	2,23	1,89	0,19	$3,2 \times 10^{-9}$	-5,74	-2,9	2,39	2,19
S20POF	-5,028	-2,458	2,57	2,23	0,19	$3,3 \times 10^{-10}$	-6,00	-3,43	2,21	2,25
S9POF	-5,062	-2,593	2,47	2,13	0,54	$2,6 \times 10^{-10}$	-5,46	-2,79	2,07	2,18
SL5	-5,380	-2,709	2,67	2,38	0,001	$2,6 \times 10^{-12}$	-	-	2,24	
S13POF	-4,836	-2,551	2,28	2,17	-	-	-	-	2,22	
S16POF	-6,201	-3,043	3,16	2,78	-	-	-	-	2,39	
S18POF	-5,504	-3,044	2,50	2,25	-	$2,1 \times 10^{-9}$	-5,79	-3,01	2,38	
S8POF	-5,469	-3,187	2,28	2,07	0,23	$4,7 \times 10^{-7}$	-5,99	-2,83	2,34	
SK6	-5,101	-2,571	2,53	2,18	0,31	$3,1 \times 10^{-9}$	-5,32	-2,86		2,31
SM5	-6,357	-3,134	3,22	2,90	0,001	-	-5,48	-		
25Th-cardo	-5,432	-2,375	3,06	2,67	0,002	-	-5,23	-2,12		2,44
TPA-3B	-5,042	-1,840	3,20	2,71	0,56	$2,8 \times 10^{-12}$	-5,62	-2,63		2,49
P3HT			1,94	1,77	3,3	$6,2 \times 10^{-8}$	-5,08	-3,26		1,82

Rysunek 32: Teoretycznie i eksperymentalnie wyznaczone wartości poziomów energii HOMO oraz LUMO dla wybranych poliazometin i P3HT. Poliazometiny, dla których zaobserwowano rozbieżność wyników zaznaczono kolorem czerwonym, zaś te, dla których wyniki są zbieżne kolorem niebieskim. Kolorem żółtym został zaznaczony P3HT, jako nie będący poliazometiną. Eg oznacza przerwę energetyczną, tddft—najniższą energię ekscytacji wyznaczoną metodą TDDFT.

3.2.3 Wnioski

Pierwszym z ogólnych wniosków z obliczeń DFT, sformułowanym również w pracy [1], było stwierdzenie, że przerwa energetyczna polimerów maleje, w miarę jak rośnie długość ich cząsteczek. Ponadto, energie poziomów HOMO i LUMO wykazują wyraźną zależność od struktury chemicznej poliazometin.

Dla celów dalszej analizy będziemy mówić, że poziomy HOMO i LUMO poliazometin są dobrze dopasowane do poziomów HOMO i LUMO akceptora, jeśli energie tych poziomów dla poliazometin przekraczają o co najmniej 0,5 eV analogiczne energie dla akceptora. Stosując to kryterium stwierdzamy, że spośród przebadanych poliazometin dobrze dopasowane do PCBM jako akceptora są: S9POF, S19POF, S20POF, SK6, S21POF, S13POF, a szczególnie

TPA-3B. Spośród nich S19POF, S9POF, SK6, S20POF oraz TPA-3B zostały użyte do sporządzenia ogniw fotowoltaicznych, które następnie poddano testom eksperymentalnym. Ogniwa sporządzone na bazie S9POF, SK6, S20POF i TPA-3B wyróżniały się wydajnością na tle pozostałych ogniw zbudowanych w oparciu o poliazometyny. Jednak porównując energie ich poziomów HOMO i LUMO z analogicznymi energiami dla P3HT można zauważyć, że P3HT ma najlepiej dopasowaną do fulerenu konfigurację poziomów energetycznych. Znalazło to potwierdzenie w wydajnościach testowanych ogniw: wszystkie ogniwa oparte na poliazometinach wykazały niższą wydajność niż ogniwo na bazie P3HT (patrz tabela na rysunku 32).

Okazało się, że niektóre poliazometyny nie spełniają kryterium dopasowania poziomów energetycznych, tzn. warunków $LUMO_D > LUMO_A$ oraz $HOMO_D > HOMO_A$. Były to: SM2, SM5, SJ5, S16POF, S29POF i S6POF. Można to wiązać z obecnością grup elektroujemnych: perfluorofenylenowej, chinonowej czy 1,3,5-triazynowej. Grupy te obniżają wartości energii zarówno poziomu HOMO, jak i LUMO. Należy się spodziewać, że ogniwa zbudowane z wykorzystaniem tych poliazometin nie będą się nadawały do praktycznych zastosowań. W istocie: ogniwa na bazie SM5 i SJ5, zbudowane w celu eksperymentalnego zweryfikowania przewidywań teoretycznych, wykazały bardzo niską wydajność. Obniżenie poziomów HOMO oraz LUMO spowodowane występowaniem wyżej wymienionych grup elektroujemnych, może być częściowo zrekompensowane przez obecność dużej liczby pierścieni tiofenowych (tendencję tę widać na przykładzie S8POF).

Analiza wydajności ogniw wykonanych z poliazometin, które były bliskie spełnienia kryterium dopasowania swoich poziomów energetycznych do analogicznych poziomów donora prowadzi do wniosku, że niekiedy dwa polimery o teoretycznie bardzo zbliżonych wartościach energii HOMO i LUMO mogą w praktyce tworzyć ogniwa znacznie różniące się wydajnością. Taka sytuacja ma miejsce na przykład dla pary poliazometin 25-Th cardo oraz S8POF; oba te związki cechuje słabe dopasowanie do poziomów PCBM, choć pierwszy z nich prezentuje się pod tym kątem nieco lepiej. Tymczasem ogniwo zbudowane na bazie 25-Th cardo wykazało wydajność wielokrotnie niższą niż ogniwo oparte na S8POF (0,0015% vs 0,23%). Można przypuszczać, że przyczyną tego jest znacznie lepsza przewodność S8POF, o dwa rzędy wielkości wyższa niż dla 25-Th cardo. Widać zatem, że dla tego typu polimerów nie można wyciągać daleko idących wniosków na temat wydajności ogniw w oparciu tylko i wyłącznie o analizę poziomów energetycznych. Faktyczna wydajność ogniw zależy od dodatkowych czynników, spośród których przewodność wydaje się być jednym z najistotniejszych.

Jak już wspomniano, o spektrum absorbowanego przez donor promieniowania decyduje szerokość jego przerwy energetycznej. Obliczenia teoretyczne pozwalają znaleźć takie monomery, które absorbują światło w zakresie obejmującym maksimum natężenia widma promieniowania słonecznego; polimery utworzone z takich cząsteczek roją największe nadzieje na

dobrej jakości materiał donorowy. Przerwa energetyczna takich substancji powinna mieć wartość 1,5–2 eV. Jej wyznaczenie jest możliwe w formalizmie TDDFT. Wykonane zostały także obliczenia mające na celu wyznaczenie minimalnej energii wzbudzenia ekscytonu. Pożądane byłoby również wyznaczenie energii oraz intensywności wszystkich przejść z zakresu UV-VIS, a następnie zrekonstruowanie spektrum na podstawie uzyskanych wyników. W pracy [1] nie chciano jednak rozwijać nadmiernej ilości wątków i poprzestano na obliczeniach TDDFT jedynie w odniesieniu do wyznaczenia optycznej przerwy energetycznej.

Kolejnym ważnym dla wydajności ogniw czynnikiem jest intensywność absorpcji promieniowania. Im wyższa absorpcja donora, tym wydajniejsze ogniwa można budować z jego wykorzystaniem. Absorbowanie fotonów skutkuje wzbudzeniem ekscytonów, które wędrują błędząc w obszarze donora, jednakże nie tracąc przy tym energii. Stworzenie modelu tłumaczącego sposób poruszania się ekscytonu w warstwie aktywnej ogniwa byłoby istotnym krokiem w kierunku zrozumienia funkcjonowania ogniw organicznych. Wskazane byłoby również wyznaczenie stałych materiałowych przydatnych w takim modelu.

Jeśli ekscyton dotrze do granicy donora i akceptora, następuje jego rozpad na dwa swobodne nośniki ładunku: elektron oraz dziurę. Nie oznacza to jeszcze, że ten ekscyton da wkład do produkcji energii elektrycznej. Powstałe po jego rozpadzie nośniki ładunku mogą bowiem zrekombinować bądź to między sobą (geminate recombination), bądź z ładunkami pochodzącymi z rozpadu innych ekscytonów (nongeminate recombination). Aby ładunek został skutecznie odprowadzony do elektrod, elektron powinien łatwo przechodzić z donora do akceptora. Korzystnie byłoby móc wyznaczyć amplitudę tunelowania wzbudzonego elektronu pomiędzy cząsteczką donora i cząsteczką akceptora.

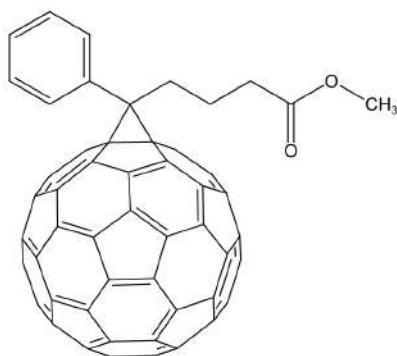
Opór elektryczny zarówno donora jak i akceptora powinien być możliwie mały. Aby przewidzieć wartość oporu elektrycznego, potrzebne jest rozpoznanie teoretycznych podstaw zjawisk związanych z transportem ładunków w tak specyficznych materiałach jak mieszaniny polimerowo-fulerenowe. Należałoby także wyznaczyć stałe materiałowe występujące w tym modelu.

Istnieją prace (np. [8], [9] i [10]) opisujące stany wzbudzone elektronu oraz ich amplitudy przejścia, lecz tylko w nielicznych pracach formalizm kwantowomechaniczny został zastosowany do pozostałych spośród wymienionych wyżej zagadnień (dyfuzja ekscytonu, tunelowanie elektronów pomiędzy donorem i akceptorem, rezystancja polimerów itp.).

Powyżej wymienione zostały problemy natury teoretycznej, które wydają się mieć szczególną wagę dla wydajności ogniw organicznych. Istnieją jednak jeszcze problemy natury technologicznej, takie jak np. udoskonalenie architektury BHJ, budowa lepszych elektrod czy rozwój technologii sprzężonych ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem wielu warstw o różnych wartościach przerwy energetycznej.

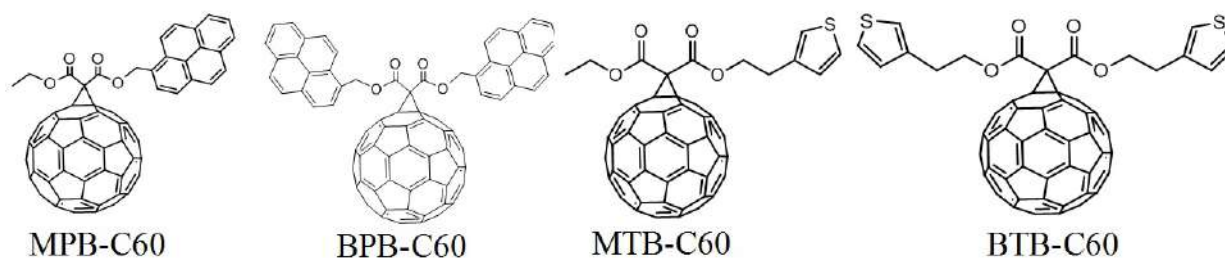
3.3 Fullereny

Jako akceptory w ogniwach organicznych stosuje się przeważnie pochodne fullerenów. Nie stosuje się samych fullerenów z powodu ich słabej rozpuszczalności w większości rozpuszczalników. Poddaje się je więc modyfikacjom chemicznym, by poprawić tę rozpuszczalność. Jedną z najczęściej stosowanych pochodnych fullerenu jest $PC_{60}BM$ (krócej: PCBM) — patrz rys. 33.



Rysunek 33: Przykład pochodnej fulerenu: [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester — jeden z najszerszej stosowanych akceptorów w ogniwach organicznych

W ramach projektu TechMatStrateg zsyntetyzowano około trzydziestu różnych pochodnych fullerenów. Większość z nich została w toku badań odrzucona z powodu nie wystarczającej rozpuszczalności. Do dalszych etapów badań zostały zakwalifikowane cztery związki, których cząsteczki zostały przedstawione na rys. 34.



Rysunek 34: Pochodne fullerenów wykazujące najlepsze (spośród przebadanych) właściwości z punktu widzenia ich stosowania jako akceptorów w ogniwach organicznych

3.3.1 Opis metodyki badań przyjętej dla fullerenów

Podobnie jak w badaniach opisanych w poprzednim rozdziale, posłużono się oprogramowaniem Gaussian w wersji 09. Obliczenia dla czterech nowych pochodnych fullerenów oraz dodatkowo

dla $PC_{60}BM$ bazowały na Density Functional Theory (DFT), z wykorzystaniem funkcjonału hybrydowego B3LYP i bazy 6-31G(d).

Obliczenia prowadzone były na modelach izolowanych molekuł badanych związków. W rzeczywistych związkach cząsteczki te tworzą amorficzne ciało stałe. Jednakże oddziaływania międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa) są na tyle słabe, że można przyjąć, iż nie zaburzają w istotny sposób poziomów energetycznych izolowanej cząsteczki. Takie założenie, jakkolwiek wydaje się być uzasadnionym, wymaga dodatkowych badań w celu jego potwierdzenia.

We wszystkich obliczeniach stosowana była optymalizacja geometryczna. Sprawdzaliśmy także, czy uzyskana po optymalizacji konfiguracja rzeczywiście odpowiadała minimum energii. Sprawdzenie to polegało na wyznaczeniu częstotliwości drgań cząsteczek. W przypadku każdej cząsteczki wszystkie przejścia miały częstotliwości dodatnie, co potwierdza, że optymalizacja geometryczna prowadziła do konfiguracji, będącej *minimum* energii potencjalnej.

Przeprowadziliśmy również obliczenia TDDFT, by otrzymać informacje na temat energii przejść optycznych i ich intensywności (siły oscylatora). Dla każdej cząsteczki wyznaczona została pewna liczba przejść do stanów wzbudzonych (od 108 do 144), co pozwoliło na zbadanie przejść optycznych o energiach sięgających 5 eV.

Za pomocą programu Gaussian 09 uzyskano także wykresy widm UV-VIS dla każdej z czterech omawianych pochodnych fullerenu C_{60} , a następnie dokonano ich porównania z widmami UV-VIS otrzymanymi na drodze eksperymentalnej. Doświadczalne widma absorpcji, zmierzone w projekcie TechMatStrateg, zamieszczone zostały na rys. 41. Uważamy, że eksperyment jest tu w niezłym stopniu zgodny z wynikami obliczeń. Widoczne są dla wszystkich fullerenów piki (dość łagodne, ale wyraźne) w okolicach 3.7 eV. Interpretujemy je jako odpowiadające liniom absorpcyjnym w czaszy fullerenowej, gdzie w obliczonych widmach widoczny jest szereg leżących blisko siebie linii w zakresie 3.9-4.1 eV. Ponadto w obliczonych widmach fullerenów MPB i BPB widoczne są wysokie linie przy ok. 3.6 eV. Interpretujemy je jako odpowiadające przejściom wewnątrz fragmentów pirenowych (przez porównanie z widmami UV-VIS pirenu). W eksperymencie piki te są widoczne jako dodatkowy niezbyt wyraźny ‘garb’ przy ok. 3.4 eV. (mamy tu wszędzie do czynienia z systematyczną różnicą ok. 0.3 eV pomiędzy położeniami linii absorpcyjnych z wyliczeń oraz z eksperymentu).

W widmach MTB oraz BTB nie obserwowano (ani w teorii ani w eksperymencie) pików absorpcji dla energii mniejszych od przejść w czaszy fullerenowej (3.6 eV dośw., 4 eV teor.). Wyjaśnieniem tego może być okoliczność, że tiofen zaczyna znacząco absorbować dopiero powyżej 5 eV.

W ramach wspomnianego programu TechMatStrateg nie tylko zsyntetyzowano badane związki, lecz także zbudowano z ich wykorzystaniem eksperymentalne ogniwa w architekturze BHJ. Jako donor elektronów w tych ogniwach wykorzystany został polimer P3HT. To właśnie

pomiary doświadczalne wydajności tych ogniw pozwoliły wyłonić cztery najlepsze spośród wszystkich przebadanych pochodnych fullerenów.

3.3.2 Wyniki

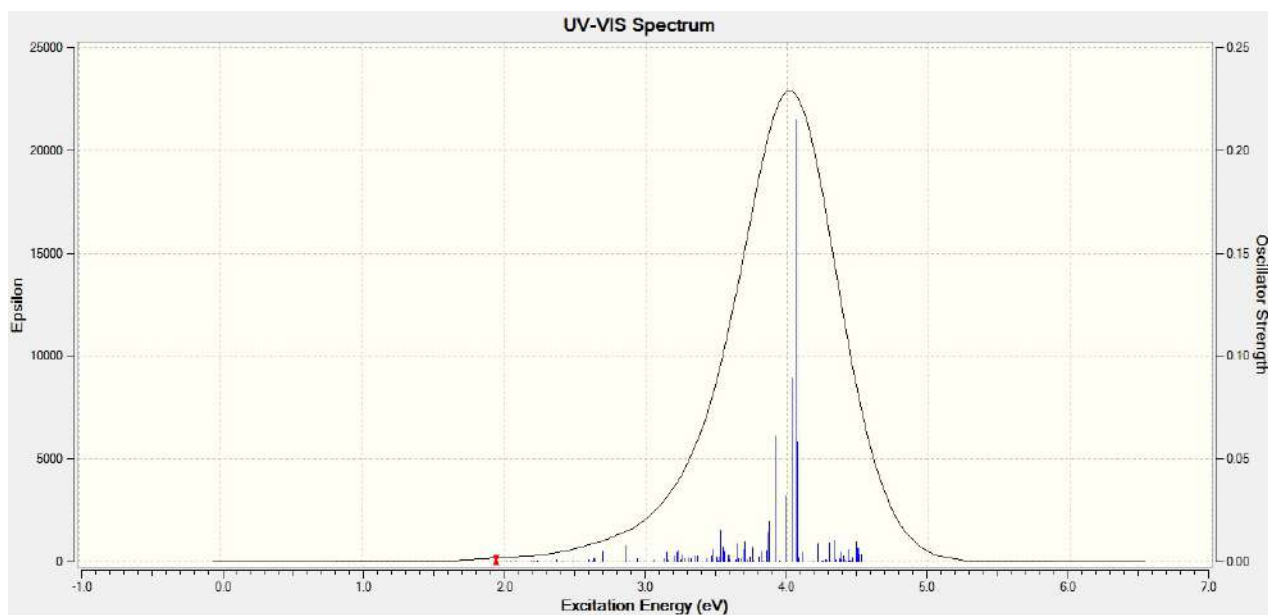
Dla zoptymalizowanych geometrycznie molekuł wyznaczone zostały jednoelektronowe poziomy energetyczne, w szczególności HOMO oraz LUMO. Rezultaty zaprezentowano w poniższej tabeli. Wyniki dla $PC_{60}BM$, $PC_{70}BM$ oraz P3EtT zamieszczone zostały dla porównania. P3EtT jest analogonem P3HT, przy czym optymalizacja w Gaussian 09 przebiega dla niego znacznie łatwiej, niż dla P3HT. Ten ostatni związek, z racji występowania w cząsteczce części hexylowej, poddawał się optymalizacji jedynie dla niewielkiej liczby pierścieni tiofenowych, podczas gdy P3EtT udało się zoptymalizować dla cząsteczki o 12 pierścieniach ([1]).

Tabela 2.

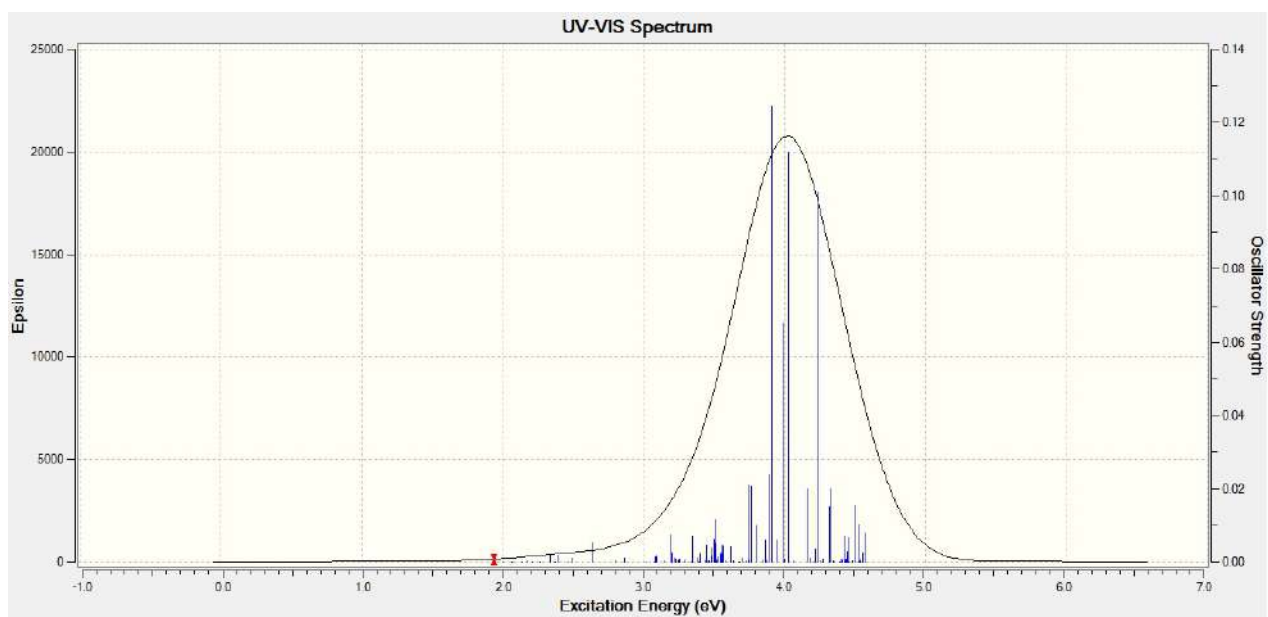
Fulleren	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ΔE [eV]	λ_{max} [nm]	f
MTB- C_{60}	-5,70	-3,12	2,58	305	0,2151
BTB- C_{60}	-5,78	-3,20	2,58	317	0,1244
MPB- C_{60}	-5,52	-3,11	2,41	344	0,1177
BPB- C_{60}	-5,46	-3,13	2,33	344	0,4005
$PC_{60}BM$	-5,88	-3,36	2,52	478	0,0054
$PC_{70}BM$	-5,75	-3,15	2,60	456	0,0747
P3EtT	-4,47	-2,06	2,41	-	-

Jak widać, modyfikacje chemiczne fullerenów skutkują istotnymi (choć nie drastycznymi) zmianami wartości energii poziomu HOMO, podczas gdy energia poziomu LUMO podlega mniejszym wahaniom.

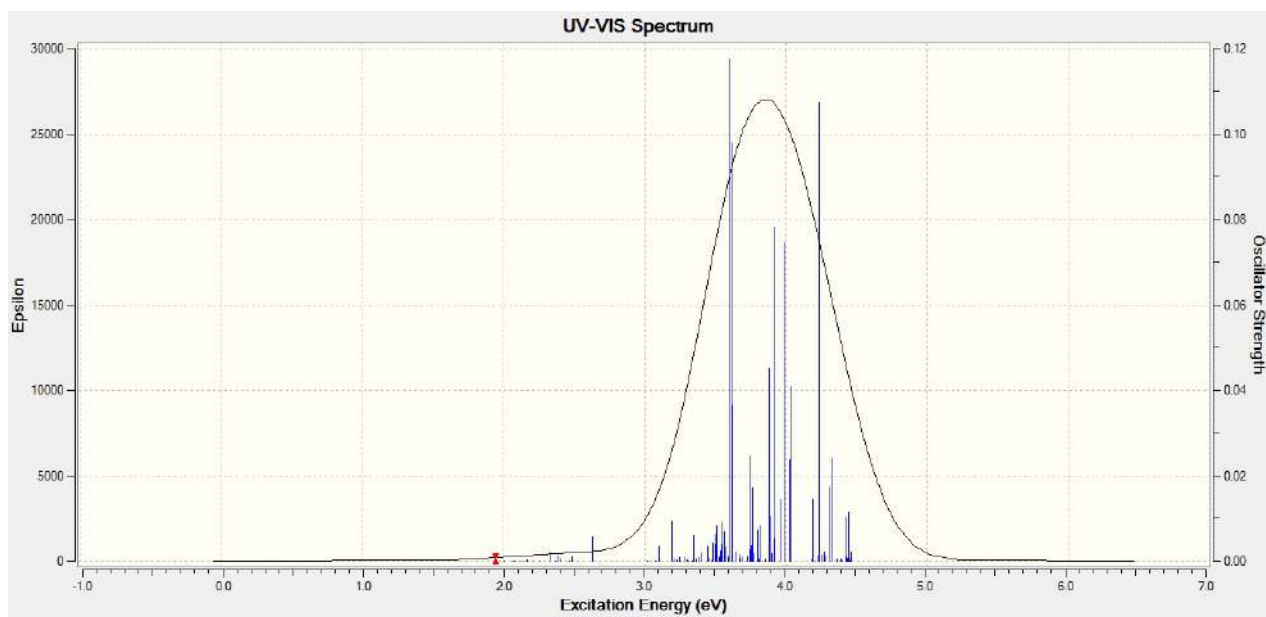
Poniżej przedstawiono zestawienie widm UV-VIS pochodzących z programu Gaussian oraz wyznaczonych doświadczalnie.



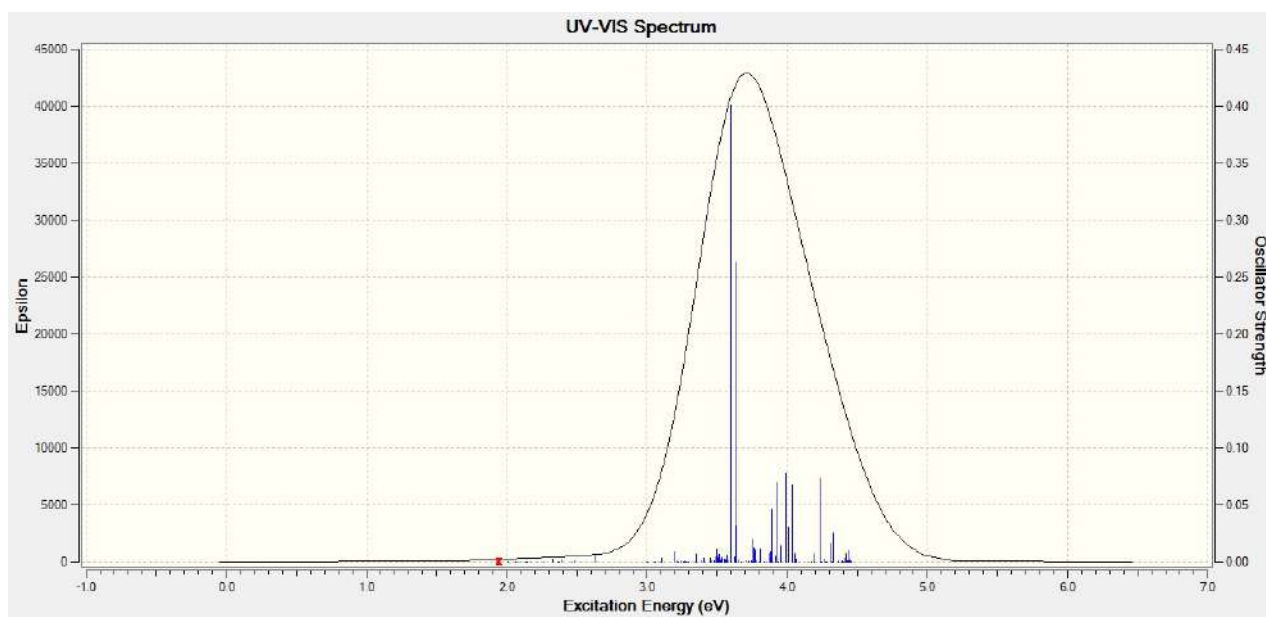
Rysunek 35: Teoretyczne widmo UV-VIS MTB- C_{60}



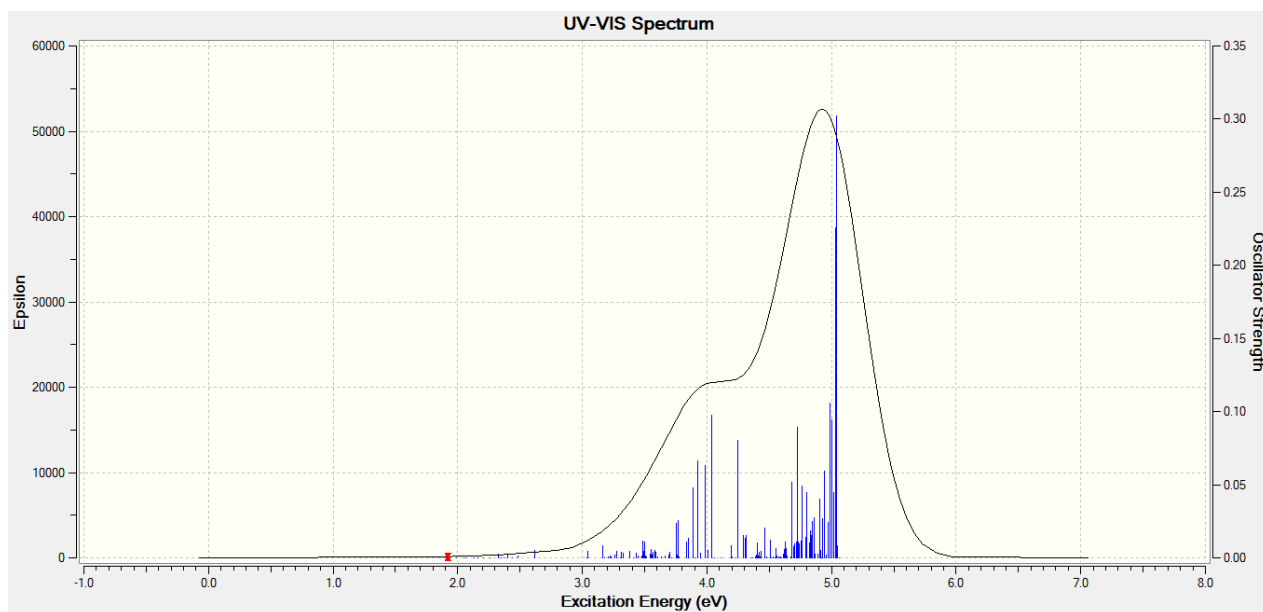
Rysunek 36: Teoretyczne widmo UV-VIS BTB- C_{60}



Rysunek 37: Teoretyczne widmo UV-VIS MPB-C₆₀

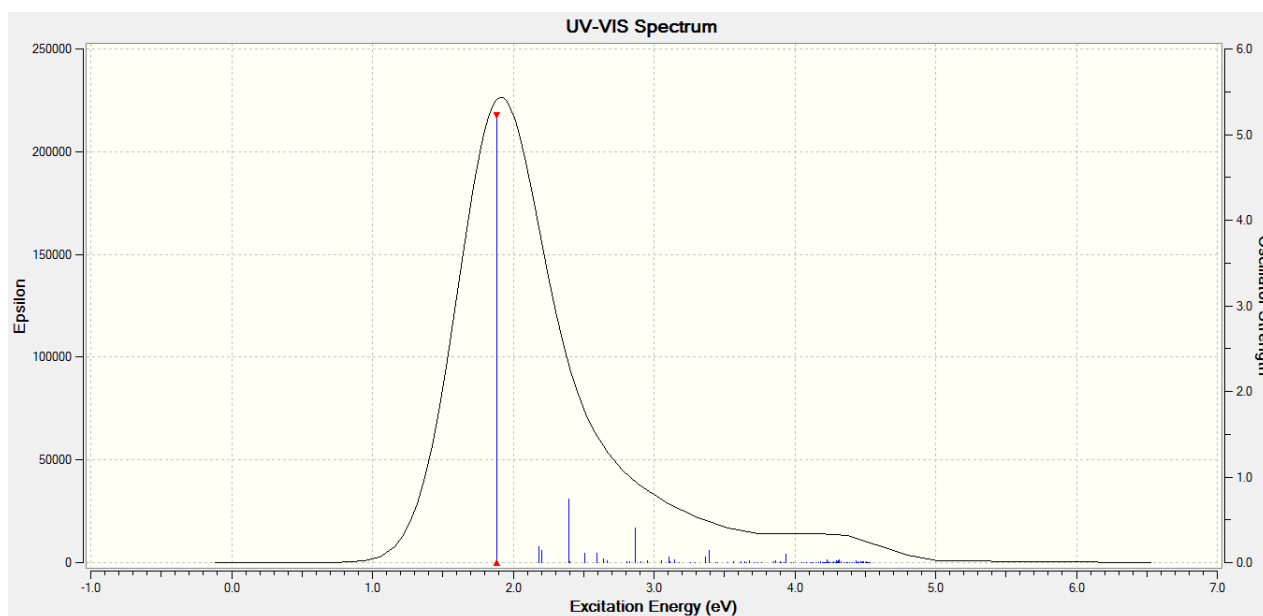


Rysunek 38: Teoretyczne widmo UV-VIS BPB-C₆₀

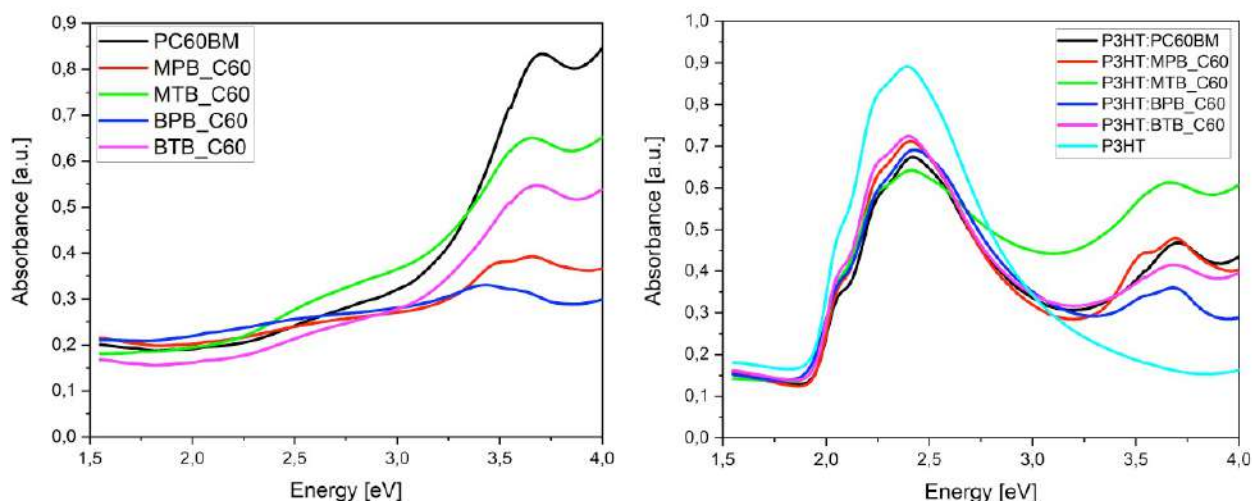


Rysunek 39: Teoretyczne widmo UV-VIS PCBM

Dla porównania, widmo P3MeT-16, metylowego analogonu P3HT (mniej wymagający obliczeniowo od P3HT), prezentuje się jak na rys. 40.



Rysunek 40: Teoretyczne widmo UV-VIS P3MeT-16



Rysunek 41: Widmo absorpcji pochodnych fullerenów uzyskane drogą eksperymentalną w ramach projektu TechMatStrateg. Rys. lewy: widma czystych fullerenów; rys. prawy: widmo P3HT oraz mieszanin fullerenów z P3HT.

3.3.3 Wnioski

Widma UV-VIS wszystkich fullerenów wykazują duże podobieństwo w zakresie widzialnym; nieco większe (ale nie drastycznie) różnice pojawiają się w bliskim nadfiolecie. Obliczenia teoretyczne i wyniki eksperymentu są tu w dość dobrej zgodności. Absorpcja w świetle widzialnym jest dość słaba, zwiększa się w zakresie krótkofalowym. Jedynie obliczenia teoretyczne dla MPB- C_{60} oraz BPB- C_{60} wskazują na istnienie wzbudzeń o istotnej sile oscylatora dla mniejszej energii fali (ok. 3,6 eV), zbliżonej do zakresu widzialnego. Maksima absorpcji, zarówno teoretyczne jak doświadczalne, dla wszystkich czterech związków wypada w obszarze bliskiego nadfioletu.

Widać, że modyfikacje chemiczne czterech badanych fullerenów mają jedynie ograniczony wpływ na ich widmo absorpcyjne. Pod względem optycznym, wszystkie one więc powinny się w podobnym stopniu nadawać do konstrukcji ogniw.

Jednak okazało się, że ogniwa, zbudowane z udziałem czterech badanych fullerenów, posiadają sprawności *znacznie niższe*, niż ogniwa budowane z udziałem PCBM. Konkretnie, wydajności ogniw, gdzie warstwą aktywną jest blenda fullerenu z P3HT, przytoczono w poniższej tabeli.

Tabela 3. Wydajności ogniów, w których warstwę aktywną stanowiła blenda fullerenu z P3HT

Fulleren	wydajność [%]
MTB- C_{60}	0.013
BTB- C_{60}	0.006
MPB- C_{60}	0.17
BPB- C_{60}	0.001
PC ₆₀ BM	2.29

Widać, że *wszystkie cztery* badane fullereny dawały w ogniwach wydajność ponad dwudziestokrotnie mniejszą, niż PCBM. Nasuwa się pytanie o przyczynę tego stanu rzeczy, skoro widma wszystkich czterech fullerenów oraz PCBM, jak również wartości energii poziomów HOMO i LUMO, są dość podobne. Najbardziej naturalną przyczyną wydają się być różnice w morfologii blendy, wynikające ze słabszej rozpuszczalności czterech fullerenów w porównaniu z PCBM. Jest to jednak wstępny ślad i nie dało się tego problemu na razie rozstrzygnąć bezpośrednimi dowodami, takimi jak zdjęcia mikroskopii TEM.

Wyniki tego podrozdziału pochodzą z pisanej aktualnie pracy [54].

4 Nanorurki węglowe w fotowoltaice organicznej

Badanie ograniczeń architektury BHJ, opisane w rozdziale pierwszym, wykazało, że przyczyn ograniczonej wydajności raczej nie należy upatrywać w geometrii warstwy aktywnej. Sugeruje to, że architektura BHJ posiada pewne immanentne, trudne do przezwyciężenia mankamenty. Dlatego poszukując sposobów na przełamanie stagnacji w rozwoju fotowoltaiki organicznej należy rozważyć inne metody budowania ogniw. Nowe możliwości mogłyby dać powrót do architektury warstwowej, jednak z wykorzystaniem materiałów, w których średnia długość dyfuzji ekscytynu byłaby porównywalna z drogą przebywaną przez fotony.

Standardowo fotony wnikają w materiał warstwy aktywnej na głębokość rzędu 100 nm ([20]), podczas gdy w większości substancji droga dyfuzji ekscytynu jest rzędu — przypomnijmy — 10 nm. Wśród nielicznych znanych wyjątków znajduje się bardzo szczególny materiał: nanorurki węglowe (*carbon nanotubes*, CNTs), w których ekscyton dyfunduje średnio na odległości sięgające 200 nm ([11], [12]). Wyjątkowo duża wartość średniej drogi dyfuzji ekscytynów w nanorurkach nasuwa prostą koncepcję zastosowania tego materiału w ogniwach fotowoltaicznych konstruowanych w architekturze warstwowej.

W literaturze można odnaleźć różnorakie pomysły na zastosowanie CNTs w ogniwach (np. ([23])). Wydaje się jednak, że temat zastosowania CNTs do ogniw budowanych w architekturze warstwowej został po raz pierwszy poruszony w pracy [19]. Zaproponowano tam także, by warstwa donora była zbudowana z CNTs, zaś warstwa akceptora, tradycyjnie, z pochodnych fullerenów.

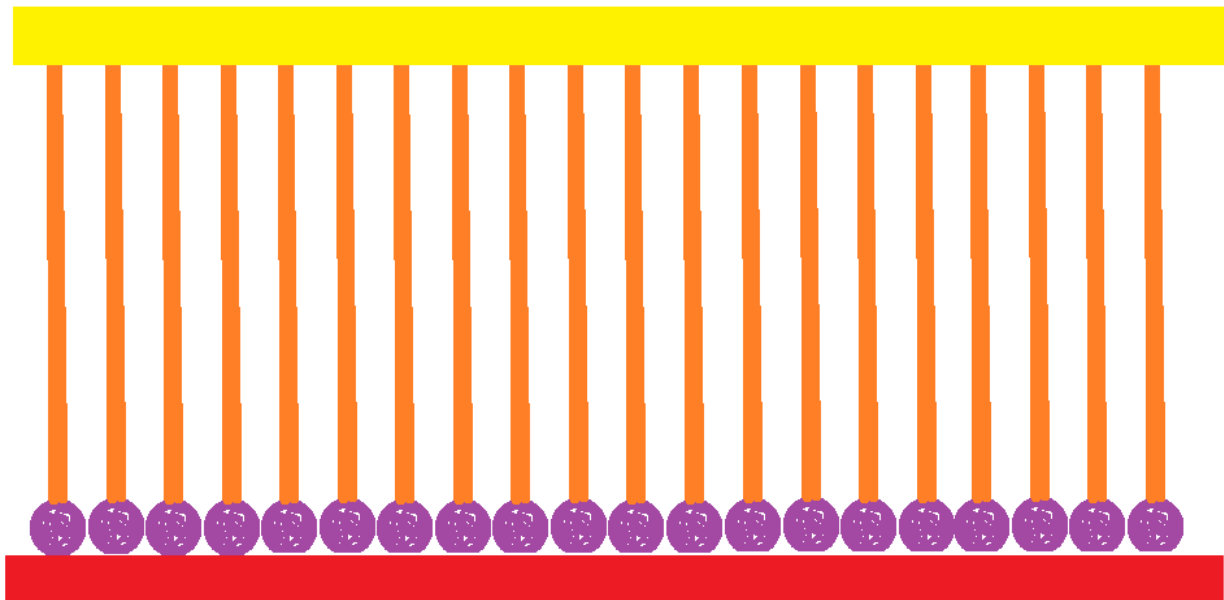
Uwaga. Aby w pełni wykorzystać okoliczność długiej drogi swobodnej ekscytynu w nanorurkach, warstwa aktywna powinna być złożona z uporządkowanych równolegle nanorurek (rys. 42).

Aby ogniwo miało niezłą wydajność, wchodzący w jego skład materiał donorowy powinien absorbować promieniowanie w możliwie dużej części zakresu światła widzialnego oraz w pewnym zakresie podczerwieni. Tymczasem widmo absorpcji CNTs z reguły składa się z ostrych pików o niewielkiej szerokości ([24]). Można mieć jednak nadzieję, że zastosowanie wielu rodzajów CNTs pozwoli pokryć ich sumarycznym widmem absorpcji pożądany zakres widma promieniowania słonecznego.

W niniejszym rozdziale przedstawione zostały rezultaty badania możliwości pokrycia widmem absorpcji mieszaniny różnych typów CNTs odpowiedniego z punktu widzenia fotowoltaiki zakresu widma promieniowania słonecznego. Zaprezentowano także wyniki obliczeń energii poziomów HOMO oraz LUMO, jak również amplitud przejść optycznych, przeprowadzonych dla wybranych typów CNTs. Pewne tego rodzaju wyniki były już publikowane ([13], [25]), jednak dotyczyły niewielkiej liczby typów CNTs. Inne z kolei publikacje (n.p. [24]) przedstawiają

jedynie cząstkowe informacje w tym zakresie.

Warto zauważyć, że przedstawione wyniki obliczeń teoretycznych wykazują wysoką zgodność z dostępnymi wynikami eksperymentalnymi.



Rysunek 42: Ilustracja budowy warstwy aktywnej ogniwa zbudowanego z wykorzystaniem nanorurek; wysoki stopień uporządkowania nanorurek w warstwie warunkuje wysoki stopień wykorzystania możliwości, jakie oferują nanorurki (przede wszystkim chodzi o długą drogę swobodną ekscytonów).

4.1 Typy nanorurek węglowych

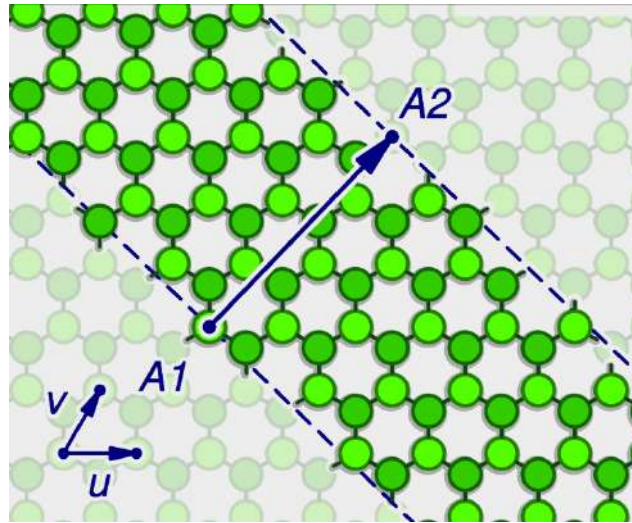
Zanim przedstawione zostaną uzyskane widma absorpcyjne, wyjaśnienia wymaga pojęcie typu nanorurki. Dzięki temu stanie się jasne, dlaczego różne nanorurki mogą wykazywać odmienne właściwości optyczne.

Ściany nanorurek węglowych są zbudowane z atomów węgla, tworzących sieć identyczną jak sieć grafenu, lecz zwiniętej w rurkę. Gdyby ścianę nanorurki rozciąć wzdłuż prostej równoległej do osi podłużnej, a następnie rozprostować na płaszczyźnie, to ujrzelibyśmy prostokątny wycinek sieci krystalicznej grafenu. Załóżmy, że w przypadku jakiejś nanorurki zostało to uczynione, przy czym rozcięcie dokonano wzdłuż prostej przechodzącej przez co najmniej jeden atom węgla. Po takiej hipotetycznej operacji otrzymujemy pas grafenu, na którego krawędziach brzegowych znajdują się połówki atomów węgla. Rozważmy dwie połówki pochodzące z rozcięcia tego samego atomu i oznaczmy je literami A oraz B .

Jak wiadomo, atomy w grafenie można podzielić na dwie podsieci, różniące się orienta-

cją wiązań, jakie łączą je z sąsiednimi atomami². Dla każdej z tych podsieci można wybrać dwuelementową bazę. Jeśli nasz pasek grafenu, pochodzący z rozciętej nanorurki, potraktujemy jak część nieskończonej sieci grafenowej, to wektor $\overrightarrow{AB}$, prostopadły do obu krawędzi bocznych paska, będzie łączył dwa atomy należące do jednej i tej samej podsieci. Można go zatem przedstawić jako kombinację wektorów bazy wybranej dla tej podsieci, a co za tym idzie, przypisać mu parę współrzędnych (m, n) , będących liczbami całkowitymi.

Jeśli weźmiemy teraz pod uwagę symetrię obrotową tej sieci, to zauważymy, że pasek grafenu identyczny jak ten, który otrzymaliśmy rozcinając i rozkładając na płaszczyźnie nanorurkę, możemy znaleźć w sieci grafenu na wiele sposobów. Wystarczy na przykład wybrać jeden z pierścieni węglowych wchodzących w skład naszego paska i rozważać obrót całego paska wokół środka wybranego pierścienia o wielokrotność kąta $\frac{\pi}{3}$; po każdym takim obrocie widzimy, że atomy z naszego paska i wiązania między nimi idealnie nakładają się na atomy i wiązania sieci grafenu. Wynika stąd, że zawsze można znaleźć takie położenie naszego paska, że współrzędne wektora $\overrightarrow{AB}$ będą wyrażone liczbami naturalnymi (przyjmujemy, że zero jest liczbą naturalną).



Rysunek 43: Ilustracja znaczenia pojęcia typu nanorurki na przykładzie nanorurki $(1, 3)$ ([41]).

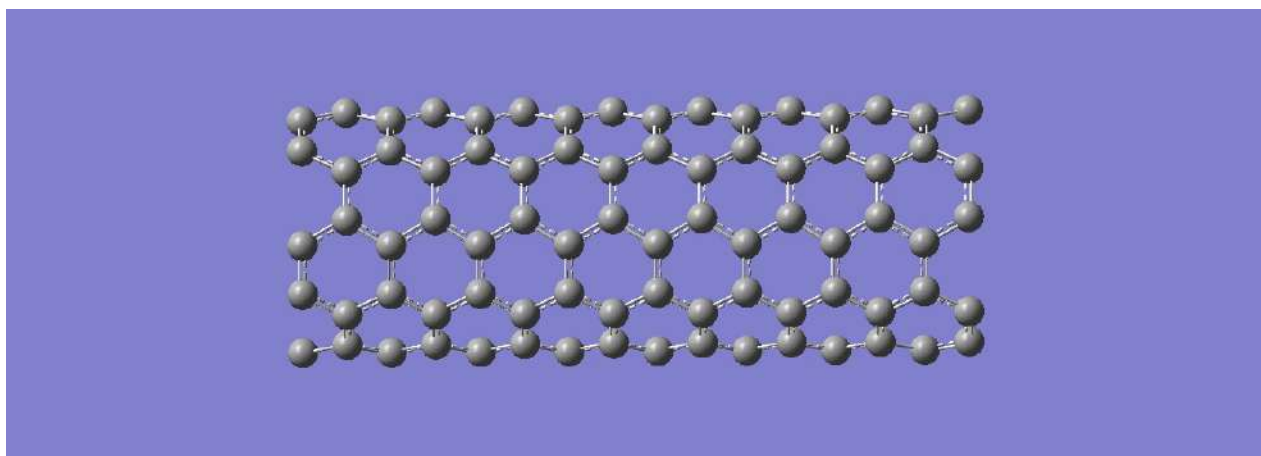
To właśnie ta para liczb naturalnych (m, n) , którą w opisany powyżej sposób można przypisać danej nanorurce, jest jej typem. Widzimy, że nanorurki o różnej długości obwodu są różnych typów. Widzimy też, że typ nanorurki determinuje sposób ułożenia atomów w jej ścianie. Jest teraz rzeczą zrozumiałą, że nanorurki różnych typów mogą wykazywać odmienne

²Sieć heksagonalna jest szczególnym przypadkiem tzw. *sieci dwudzielnej* (ang. bipartite). Jest to taka sieć, której węzły można podzielić na dwa zbiory. Nazwijmy je A oraz B. W sieci dwudzielnej dowolny węzeł typu A ma za sąsiadów węzły typu B i vice versa. Przykładami sieci dwudzielnych są sieci: kwadratowa i sześciokątna, nie jest natomiast dwudzielna sieć trójkątna.

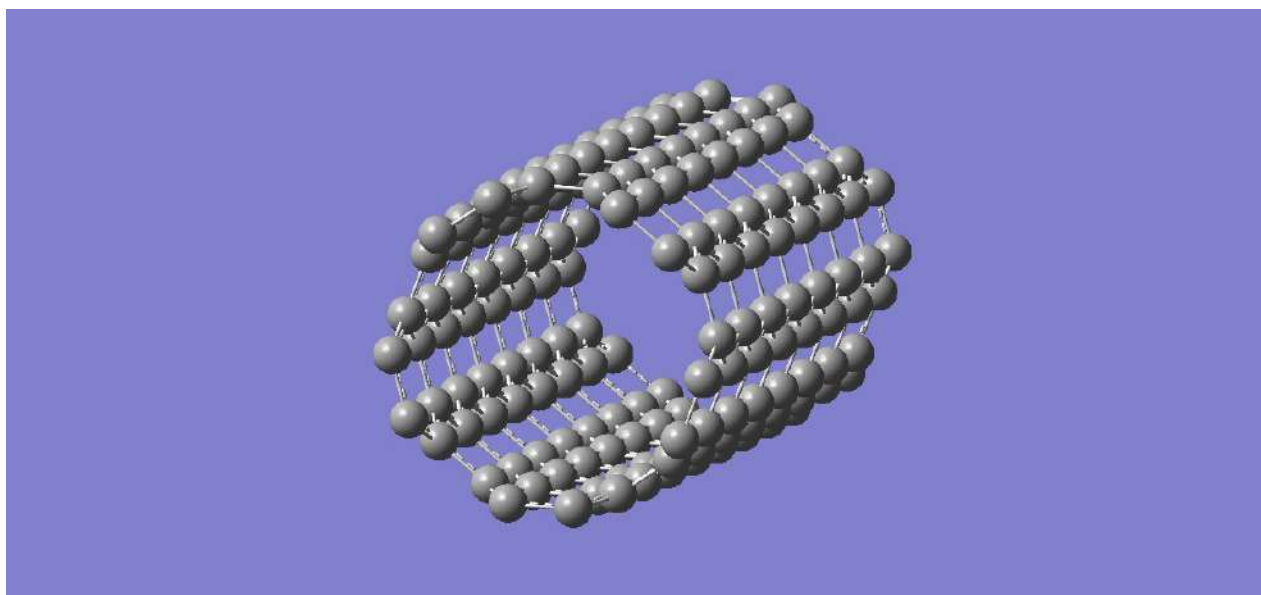
właściwości optyczne, a w szczególności mogą wykazywać odmienne widmo absorpcji. CNTs, dla których różnica $n - m$ jest podzielna przez trzy, są materiałem przewodzącym, zaś w przeciwnym przypadku, nanorurki tworzą substancję o właściwościach półprzewodnikowych [24], [25].

Nanorurki mające postać pojedynczego cylindra grafenowego, takie jak opisana powyżej, określa się jako jednościenne. Istnieją również nanorurki węglowe o dwóch i więcej ścianach; mają one postać wielu nanorurek jednościennych, umieszczonych kolejno jedna w drugiej, tak że ich osie podłużne zorientowane są w tym samym kierunku. Nanorurki jednościenne składające się na jedną nanorurkę wielościenną utrzymują się razem dzięki oddziaływaniom van der Waalsa. W niniejszym rozdziale będzie mowa o nanorurkach jednościennych różnych typów.

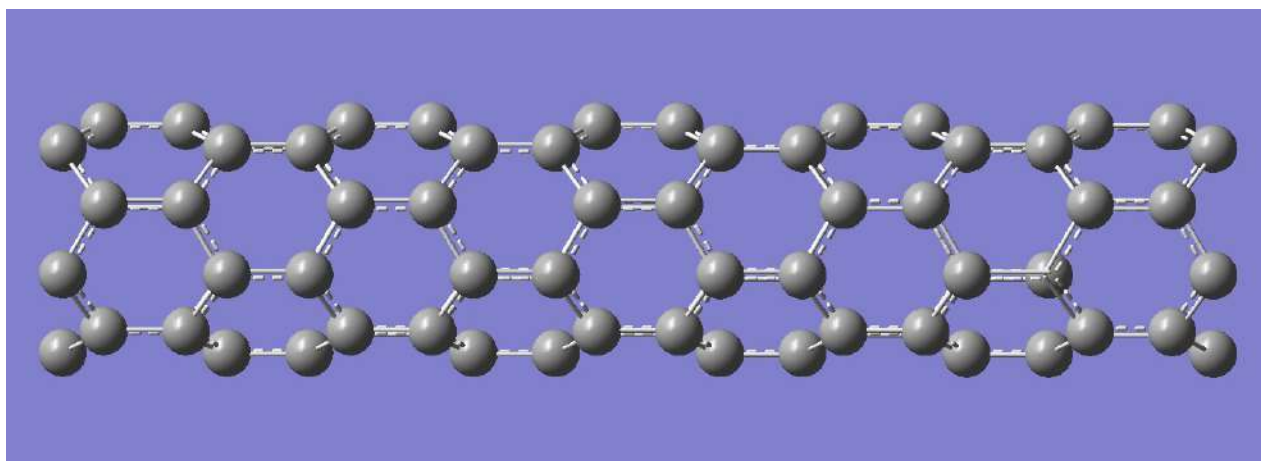
Struktura CNTs typu $(n, 0)$ jest nazywana zygzakowatą (*zigzag*), natomiast typu (n, n) fotelową (*armchair*). Mają one charakterystyczne kształty przekroju poprzecznego: w przypadku zygzakowatych CNTs przekrój ma brzegi ząbkowane, zaś w przypadku fotelowych brzegi mają formę regularnych "uskoków". Widoczne jest to na poniższych ilustracjach. Strukturę CNTs inną niż fotelowa i zygzakowata określa się jako chiralna (*chiral*).



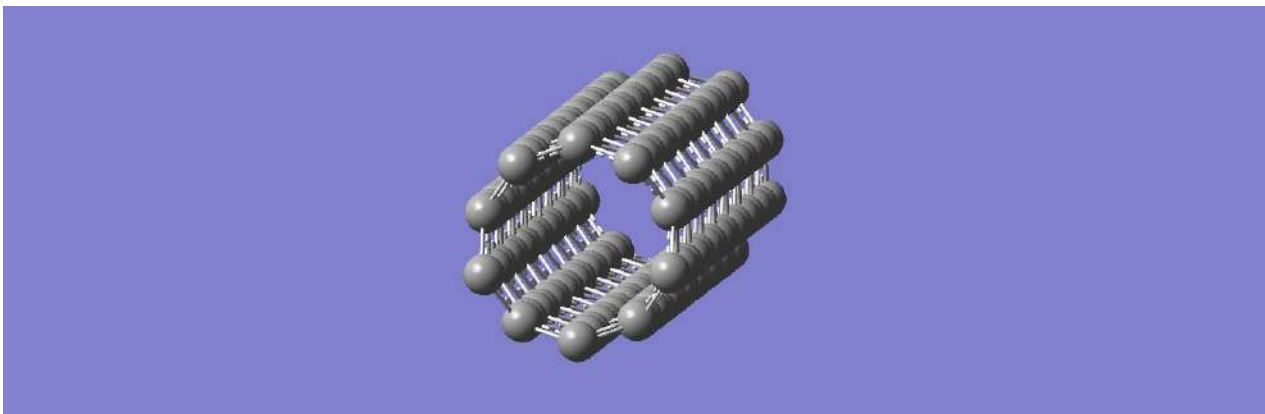
Rysunek 44: Przykład nanorurki typu fotelowego (*armchair*), w tym przypadku $(5, 5)$. Na końcach widoczny jest charakterystyczny dla tego typu CNTs kształt przekroju poprzecznego.



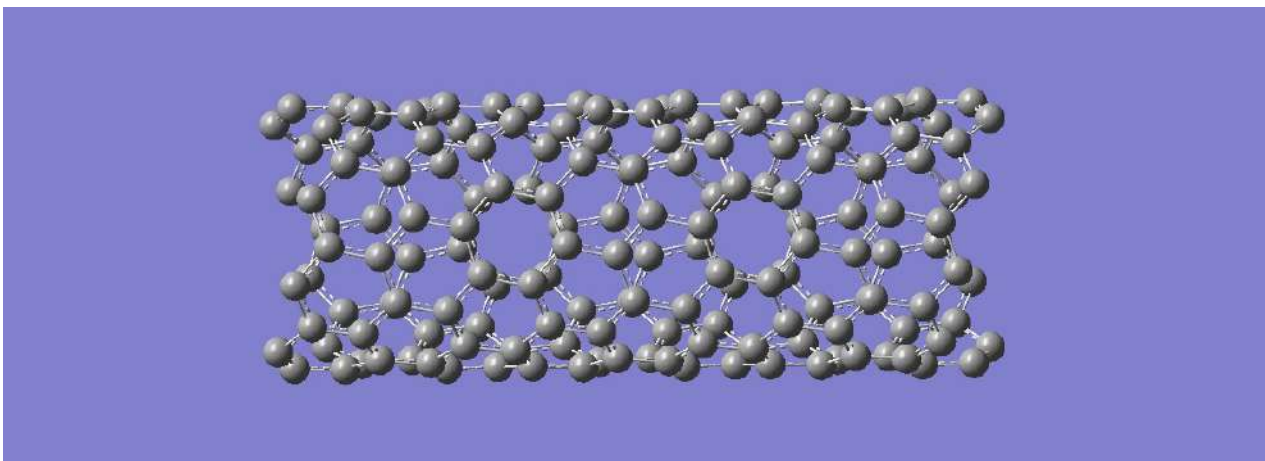
Rysunek 45: Nanorurka (5, 5) widziana z innej perspektywy.



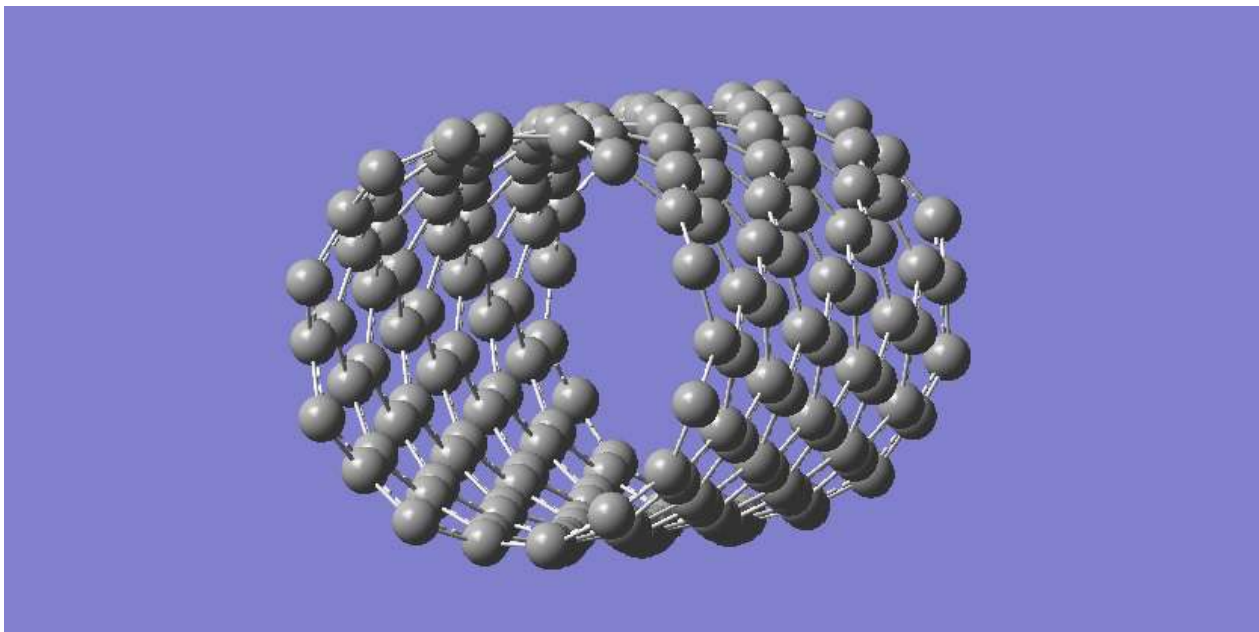
Rysunek 46: Przykład nanorurki typu zygzakowatego (*zigzag*), w tym przypadku (5, 0). Na końcach widoczny jest charakterystyczny dla tego typu CNTs kształt przekroju poprzecznego.



Rysunek 47: Nanorurka (5, 0) widziana z innej perspektywy.



Rysunek 48: Przykład nanorurki typu chiralnego (*chiral*), w tym przypadku (8, 2).



Rysunek 49: Nanorurka (8, 2) widziana z innej perspektywy.

CNTs mogą mieć średnicę rzędu od dziesiątych części nanometra do 100 nanometrów. Nanorurki jednościenne mają przy tym na ogół mniejsze średnice niż wielościenne; średnice tych pierwszych nie przekraczają kilku nanometrów. Jednocześnie długość CNTs może być rzędu nawet $10^5 \mu m$. Tak silne wydłużenie struktury nanorurek sprawia, że często traktuje się je jak obiekty jednowymiarowe.

4.2 Metodologia

U podstaw większości badań nad nanorurkami, opisanych w dostępnej literaturze, leży założenie o periodyczności ich struktury. Jest ono uzasadnione, gdyż CNTs są z reguły bardzo silnie wydłużone, tj. stosunek ich długości do średnicy przekroju poprzecznego jest duży. Stosowano ponadto rozmaite dodatkowe założenia, na przykład przybliżenie cząstek nieoddziałujących ([24]), formalizm DFT z zastosowaniem różnych funkcjonałów, funkcje Greena ([25]). Przeważnie jednak rachunki wykonywano z pominięciem optymalizacji geometrii, przyjmując wartości pewnych parametrów wynikające z eksperymentu. Tymczasem geometria układu jest czynnikiem mogącym mieć bardzo istotny wpływ na wartości poziomów energetycznych.

Obliczenia, których wyniki prezentowane są w tym rozdziale, charakteryzują się tym, że zawsze zakładana była skończona długość CNTs oraz zawsze dokonywano optymalizacji geometrii cząsteczki. Rachunki prowadzone były z wykorzystaniem programu Gaussian 09, szeroko stosowanego w chemii kwantowej. Dla każdej badanej cząsteczki optymalizowano jej geometrię oraz wyznaczano poziomy energetyczne elektronów, wśród nich HOMO oraz LUMO. Na

koniec, dla każdej cząsteczki wyznaczano długość fali i siłę oscylatora dla 100 przejść optycznych – na tyle pozwalały dostępne możliwości obliczeniowe. W niektórych przypadkach było w ten sposób możliwe wyznaczenie widma optycznego aż do granicy z nadfioletem. W innych, dostępny zakres widma objął jedynie podczerwień.

Ważnym aspektem obliczeń jest wybór schematu. Większość rachunków materiałowych jest prowadzona w formalizmie DFT. W tym schemacie mamy możliwość wyboru spośród wielu funkcjonałów gęstości, różniących się jakością założeń teoretycznych, złożonością obliczeniową, uniwersalnością itd. W prezentowanych tu rachunkach wykorzystano funkcjonał B3LYP, którego efektywność wykazana została w rachunkach dotyczących szerokiej gamy molekuł ([26]). Schemat DFT wraz z funkcjonałem B3LYP służyły zatem do zoptymalizowania geometrii badanych molekuł oraz wyznaczenia poziomów energetycznych, natomiast w celu zbadania przejść optycznych używano schematu TDDFT.

Kolejną kwestią, którą należało rozstrzygnąć, był wybór bazy dla obliczeń. Wiadomo, że od rozmiarów tej bazy zależy jakość wyników ([26]). Szukając rozsądnego kompromisu pomiędzy wysoką zbieżnością obliczeń i dążeniem do ograniczenia czasu ich trwania, wybrano bazę 6-31G(d).

Podjęcie bazujące na założeniu skończonej długości CNTs posiada swoje zalety, lecz ma także i wady. Do zalet należą:

- możliwość wykorzystania funkcjonałów hybrydowych – generalnie lepiej rozpracowana, (przynajmniej tak było w chwili wykonywania rachunków) niż w przypadku pakietów obliczeniowych dla ciała stałego;
- podobna sytuacja dotycząca obliczania amplitud przejść optycznych z zastosowaniem formalizmu TDDFT.
- rachunki dla skończonych układów stanowią także pierwszy krok do ekstrapolacji.

Co do tego ostatniego punktu, można mieć nadzieję, że wyznaczone wielkości ulegają nasyceniu w miarę wydłużania CNTs; zostało to sprawdzone na molekułach kilku wybranych rodzajów nanorurek.

Mówiąc o wadach, należy mieć na względzie, że:

- Ze względu na wydłużenie nanorurek, należy się spodziewać, że wyniki dla układów nieskończonych będą bardziej zbliżone do rzeczywistości, niż dla krótkich układów skończonych

W każdym jednak przypadku, w rozsądnym czasie jesteśmy w stanie obliczyć jedynie relatywnie małe układy — do około 200 atomów (w przypadku układów nieskończonych mówimy tu o ilości atomów w komórce elementarnej).

Ponieważ przyjęto, że rachunki będą prowadzone dla skończonych CNTs, nie zaś dla ich struktury periodycznej, należy zastanowić się jak powinny wyglądać krawędzie, na których znajdują się atomy węgla posiadające niewysyczone wiązania. Przyjęte zostało najprostsze rozwiązanie, polegające na wysyceniu tych wiązań atomami wodoru.

Dopowiedzenia wymaga jeszcze, jakimi kryteriami się kierowano, wybierając nanorurki do liczenia. Otóż stosowano jedno podstawowe kryterium – aby liczony układ był *jak największy*. Starano się też, aby liczone układy obejmowały przynajmniej jedną komórkę elementarną.

Zaczynano od najprostszych (nietrywialnych) nanorurek, tzn. (3,n). Jest ich cztery: (3,0), (3,1), (3,2) oraz (3,3). Pierwsza z nich, tzn. (3,0), posiada 12 atomów węgla w komórce elementarnej (mówimy o przypadku, gdyby budować nieskończoną nanorurkę). Największa nanorurka z tej serii, którą udało się policzyć, zawierała 13 węglowych komórek elementarnych, więc, sumarycznie, 156 atomów węgla. Druga, nanorurka (3,1), posiada 52 atomy w komórce elementarnej. Tu udało się policzyć układ złożony z trzech węglowych komórek elementarnych, zatem liczący znów 156 atomów węgla. Trzecia nanorurka, (3,2), liczy 76 atomów węgla w komórce elementarnej. Tu możliwości obliczeniowe pozwoliły obliczyć układ złożony z 2 komórek elementarnych, tzn. zawierający 152 atomy węgla. I wreszcie (3,3): komórka elementarna liczy 12 atomów węgla; udało się policzyć układ o 13 komórkach elementarnych, liczący 156 atomów węgla.

W podobny sposób, udało się policzyć wszystkie nanorurki serii (4,n), zawierające przynajmniej jedną komórkę elementarną.

Dla nanorurek z serii (5,n) okazało się, że nieosiągalne już były nanorurki (5,3) (196 atomów węgla w komórce elementarnej) i (5,4) (komórka licząca 244 atomy).

Dla nanorurek o większej średnicy zestaw nanorurek, możliwych do policzenia, był siłą rzeczy coraz mniejszy. W sumie jednak zebrano wyniki dla prawie 30 nanorurek.

4.3 Wyniki

Wyznaczone wartości przerwy energetycznej dla badanych nanorurek zamieszczono w poniższej tabeli.

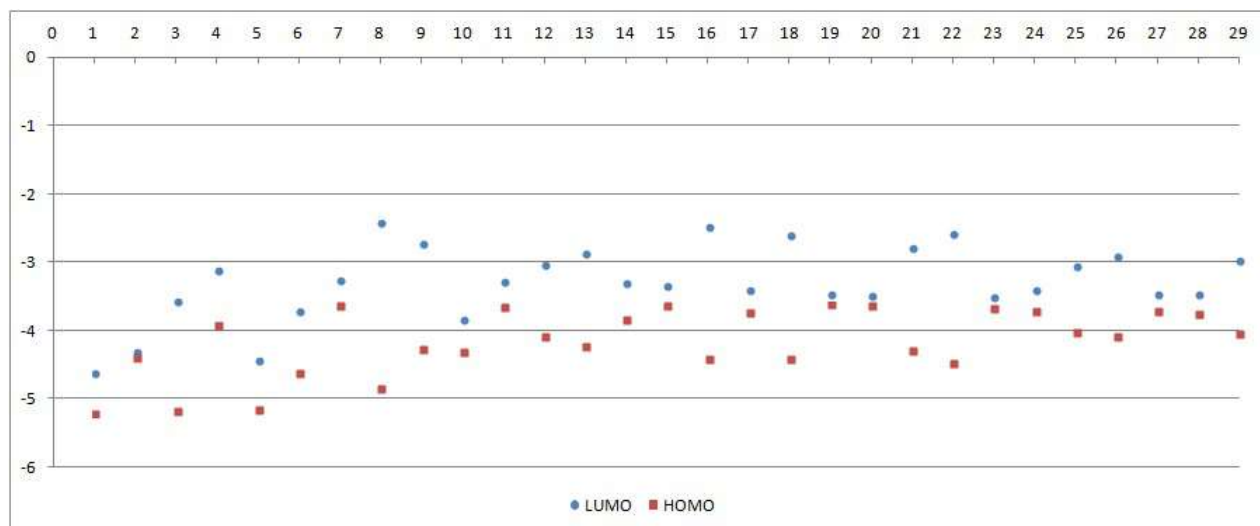
L.p.	CNT	Wzór sumaryczny	HOMO	LUMO	Przerwa energetyczna
1	3-0-13	C156H6	-5,214	-4,621	0,593
2	3-1-3	C156H8	-4,397	-4,313	0,084
3	3-2-2	C152H10	-5,172	-3,564	1,609
4	3-3-13	C156H12	-3,915	-3,102	0,813
5	4-0-10	C160H8	-5,148	-4,426	0,722
6	4-1-6	C168H10	-4,623	-3,707	0,916
7	4-2-2	C112H12	-3,639	-3,256	0,383
8	4-3-1	C148H14	-4,843	-2,422	2,421
9	4-4-7	C112H16	-4,263	-2,721	1,542
10	5-0-8	C160H10	-4,302	-3,826	0,476
11	5-1-1	C124H12	-3,659	-3,270	0,389
12	5-2-3	C156H14	-4,086	-3,037	1,049
13	5-5-7	C140H20	-4,223	-2,865	1,359
14	6-0-6	C144H12	-3,842	-3,290	0,552
15	6-2-1	C104H16	-3,624	-3,329	0,295
16	6-3-1	C84H18	-4,424	-2,484	1,940
17	6-4-1	C152H20	-3,725	-3,402	0,323
18	6-6-5	C120H24	-4,422	-2,596	1,826
19	7-0-5	C140H14	-3,621	-3,470	0,151
20	7-1-2	C152H16	-3,638	-3,493	0,145
21	7-4-1	C124H22	-4,285	-2,792	1,494
22	7-7-5	C140H28	-4,483	-2,583	1,900
23	8-0-4	C128H16	-3,679	-3,499	0,180
24	8-2-2	C112H20	-3,708	-3,391	0,318
25	8-4-1	C112H24	-4,017	-3,040	0,977
26	8-8-4	C128H32	-4,077	-2,899	1,178
27	9-0-3	C108H18	-3,710	-3,462	0,248
28	9-3-1	C156H24	-3,755	-3,465	0,290
29	9-9-4	C144H36	-4,042	-2,959	1,083

Rysunek 50: Wartości energii poziomów HOMO oraz LUMO (w eV) oraz wartości przerwy energetycznej uzyskane dla różnych rodzajów nanorurek. Ostatnia liczba w symbolu nanorurki (CNT) oznacza ilość komórek elementarnych w cząsteczce; np. 4-4-7 oznacza, że w cząsteczce nanorurki jest siedem komórek elementarnych.

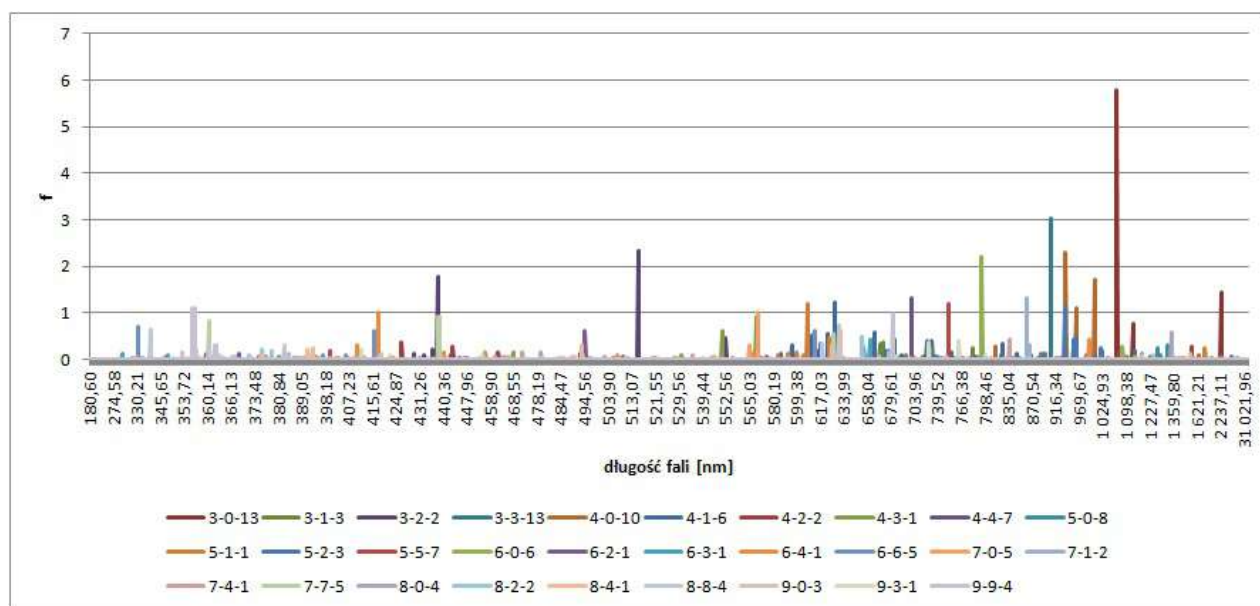
Badane CNTs wykazywały na ogół małą wartość przerwy energetycznej; jedynie nanorurki (3, 2), (4, 3), (6, 3), (6, 6) i (7, 7) mają przerwę energetyczną większą niż 1,5 eV. Dla pozostałych nanorurek, teoretycznie promieniowanie z całego zakresu światła widzialnego może inicjować proces powstawania fotoprądu.

Zastanawiające, że otrzymano istotne wartości przerwy energetycznej w przypadku nanorurek, dla których ta przerwa powinna wynosić zero. Są to m.in. nanorurki typu (3,0), (3,3), (4,1). Zgodnie z regułą, że nanorurki, dla których n-m jest podzielne przez 3, są nanorurkami metalicznymi, powinny one mieć zerową przerwę energetyczną. Jedno z możliwych wyjaśnień tego faktu może być takie, że przerwa dąży do zera wolno ze wzrostem rozmiaru układu. Potwierdzenie tego wymagałoby ekstrapolacji wyników dla długości dążącej do nieskończoności. Inne potencjalne wyjaśnienie polega na zakwestionowaniu reguły mówiącej, że metaliczne są te

nanorurki, dla których $n \cdot m$ jest podzielne przez 3. Udało się znaleźć jej wyprowadzenie jedynie dla modelu cząstek nieoddziałujących. Być może dla rzeczywistych układów, gdzie mamy do czynienia z oddziałującymi elektronami, powyższa reguła *nie obowiązuje*? Problem wydaje się interesujący i wart bliższego zbadania, np. przez porównanie z wynikami dla gęstości stanów dla układów nieskończonych, oraz przez ekstrapolację wyników dla układów skończonych.



Rysunek 51: Wartości energii HOMO oraz LUMO (eV) uzyskane dla różnych rodzajów nanorurek



Rysunek 52: Przejścia optyczne dla różnych rodzajów nanorurek w zależności od długości fali

Znalezionych zostało wiele przejść optycznych, których amplitudy zmieniały się w zakresie od 0 do niemal 6. Dla kilku cząsteczek (głównie dla tych, dla których udało się odnaleźć

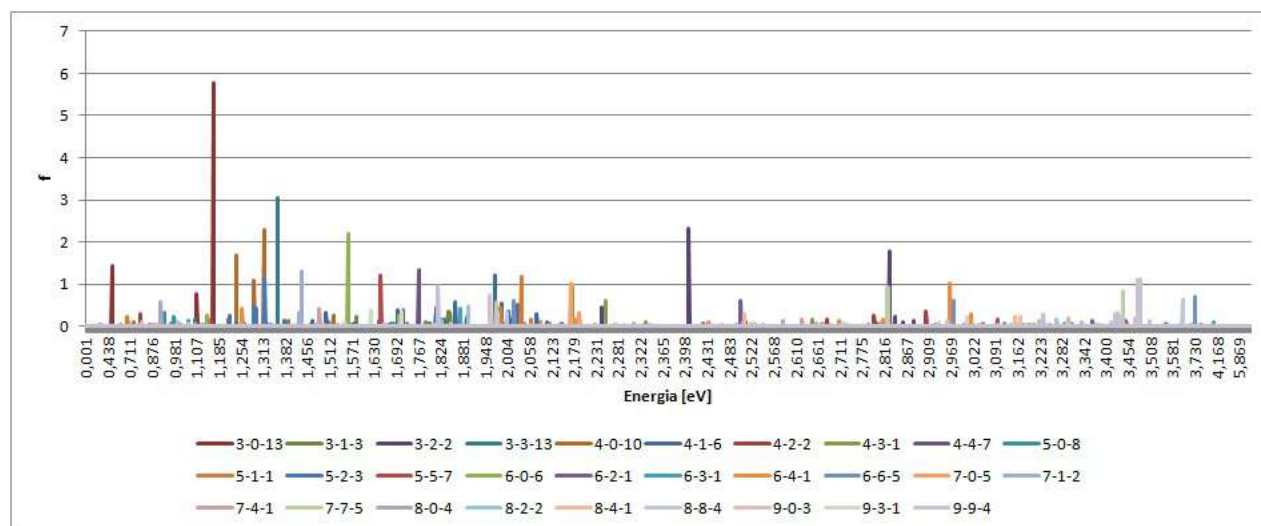
w literaturze dane eksperymentalne do porównania z wynikami rachunków teoretycznych) istotne wartości amplitud przejść zostały przedstawione w pracy [19]. Były to CNTs typów: (9, 1), (8, 3), (7, 5), (8, 0) i (6, 0). W celach porównawczych przedstawiono tam także wyniki obliczeń wykonanych w wariancie nieskończonych struktur periodycznych za pomocą pakietu SIESTA.

Tabela 4. Wartości energii poziomów HOMO oraz LUMO (w eV) oraz wartości przerwy energetycznej zaprezentowane w pracy [19].

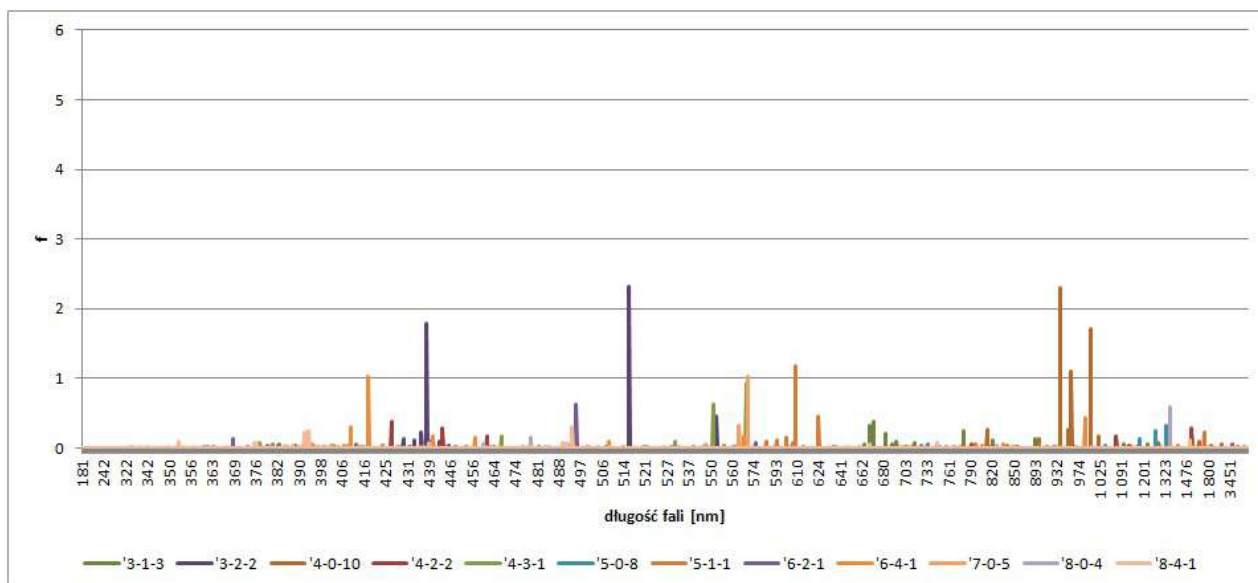
Rodzaj CNT	wzór	E^{HOMO}	E^{LUMO}	ΔE_{DFT}	ΔE_{TDFT}	f	ΔE^{SIESTA}	ΔE_{exp}
6-0	$C_{144}H_{12}$	-3,84	-3,29	0,55	1,14	0,269	0,33	—
7-5	$C_{120}H_{24}$	-4,22	-2,83	1,39	1,188	0,140	0,90	1,212
8-0	$C_{128}H_{16}$	-3,70	-3,48	0,22	1,64	0,205	0,57	1,60
8-3	$C_{110}H_{22}$	-4,06	-2,98	1,08	1,256	0,417	0,90	1,298
9-1	$C_{114}H_{20}$	-3,71	-3,46	0,25	1,266	0,494	0,87	1,355

W niniejszym rozdziale prezentujemy amplitudy przejść optycznych dla szerszej niż w pracy [19] grupy CNTs. Dla każdej molekuly z tej grupy wyznaczono 100 różnych amplitud przejść optycznych. Wyniki zilustrowano na zbiorczych wykresach, których oś pozioma przedstawia długość absorbowanej fali świetlnej bądź jej energię. Widma poszczególnych nanorurek przedstawione zostały natomiast w Appendixie 4.

Jak się okazuje, nanorurki najsilniej absorbują w zakresie podczerwieni, choć w świetle widzialnym również zaznacza się kilka przejść o sile bliskiej 1 lub nawet 2. Słabe przejścia (o sile od ok. 0,2 do ok. 0,35) występują licznie w zakresie długości fal od 380 nm do 480 nm.

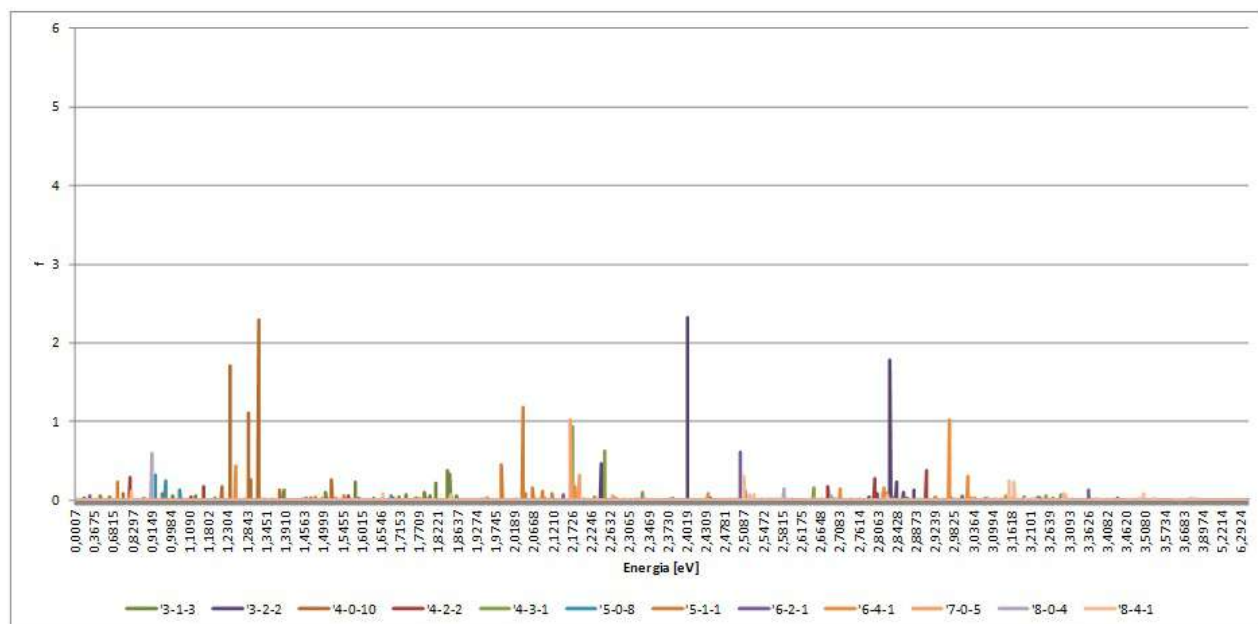


Rysunek 53: Przejścia optyczne w różnych rodzajach nanorurek w zależności od energii fali



Rysunek 54: Przejścia optyczne dla różnych rodzajów nanorurek niemetalicznych w zależności od długości fali

Jeśli jednak ze zilustrowanych powyżej widm wyeliminujemy widma nanorurek metalicznych, tj. nanorurek typu (n, m) , gdzie różnica $n - m$ jest podzielna przez 3, to okaże się, że zniknęły najsilniejsze przejścia, a w zakresie światła widzialnego występują tylko dwa przejścia o sile bliskiej 2.



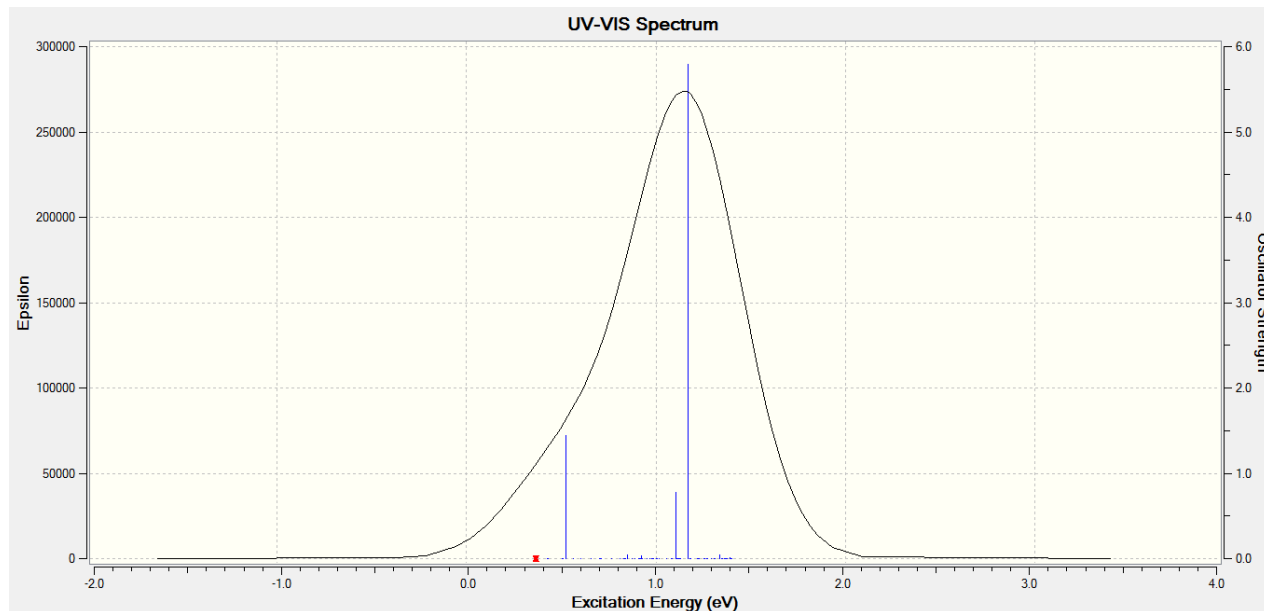
Rysunek 55: Przejścia optyczne dla różnych rodzajów nanorurek niemetalicznych w zależności od energii fali

4.4 Wnioski

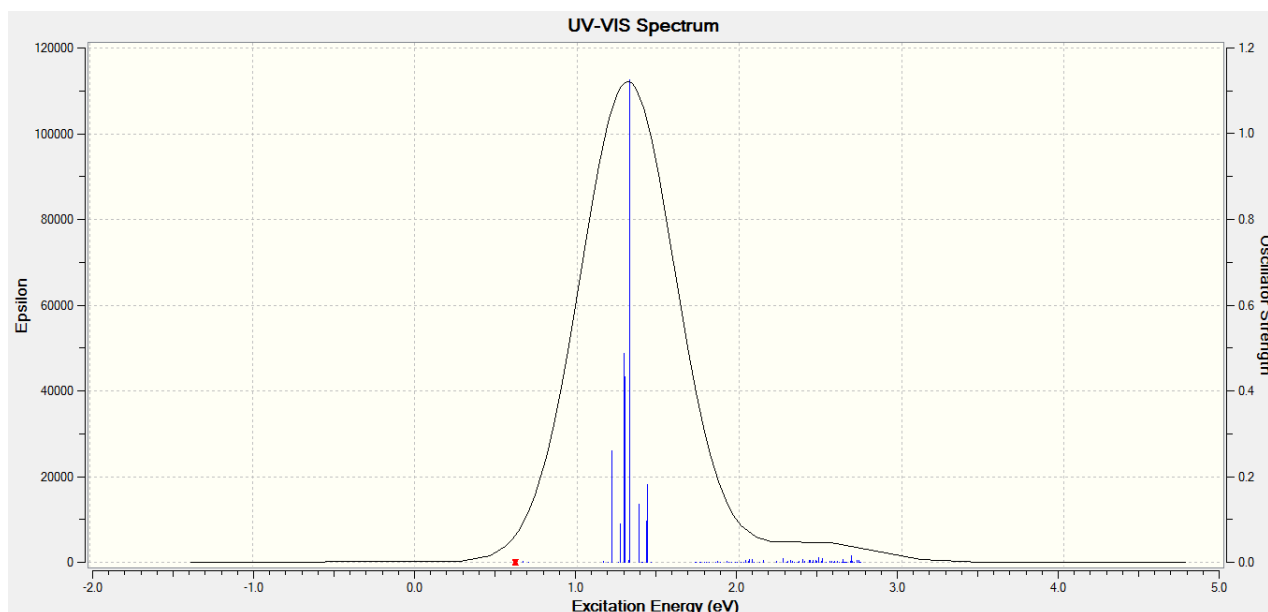
Na podstawie przedstawionych rezultatów można stwierdzić, że badane typy nanorurek absorbują światło głównie w podczerwieni. Niestety, nie dla wszystkich nanorurek udało się policzyć absorpcję w świetle widzialnym – przyczyną były ograniczenia sprzętowe, które nie pozwoliły osiągnąć do ilości wzbudzeń większej niż 144. Dla niektórych nanorurek ta ilość stanów wzbudzonych pokrywa zakres zarówno widzialny, jak i podczerwony. Dla innych jednak obejmuje tylko podczerwień.

Najsilniejszą absorpcję odnotowano dla nanorurek metalicznych. Niemetaliczne również absorbują, choć niezbyt silnie, światło widzialne oraz podczerwień, głównie w zakresach 380–1020 nm, wykazując skłonność do silniejszego pochłaniania promieniowania dla niektórych długości fal w tym przedziale.

Okoliczność, że nanorurki dobrze absorbują w podczerwieni, wydaje się być bardzo ważna. Większość dotychczasowych wysiłków w projektowaniu nowych ogniw skupia się na zakresie widzialnym. Jest to uzasadnione, ponieważ zakres widzialny zawiera ok. 55% energii słonecznej. Jednak podczerwień też jest obiecującym terenem eksploracyjnym – jest tam ok. 40% energii. Otrzymane wyniki wskazują, że nanorurki są bardzo perspektywnym kandydatem na składnik warstwy aktywnej absorbującej podczerwień.



Rysunek 56: Widmo przykładowej nanorurki metalicznej (3-0), ilustrujące skłonność do pochłaniania promieniowania podczerwonego



Rysunek 57: Widmo przykładowej nanorurki metalicznej (5-2), ilustrujące skłonność do pochłaniania promieniowania podczerwonego

Należy się spodziewać, że mieszanina nanorurek dostatecznie wielu typów będzie skutecznie pochłaniała światło widzialne; wskazuje na to czarna barwa takich substancji, uzyskiwanych w laboratoriach. Powyższe wyniki sugerują również skuteczność nanorurek w pochłanianiu podczerwieni. Niestety, rozważana w tej pracy liczba typów CNTs, limitowana możliwościami obliczeniowymi komputerów, nie pozwala jeszcze zaobserwować w pełni tych efektów.

5 Appendix 1: Możliwości zaspokojenia krajowego popytu na energię elektryczną za pomocą ogniw fotowoltaicznych

Rozpatrujemy tu problem: Załóżmy, że chcemy zaspokoić całe zapotrzebowanie energetyczne Polski poprzez energię elektryczną pochodzącą ze Słońca za pośrednictwem paneli fotowoltaicznych. Jak duży procent powierzchni Kraju zajmowałyby te panele?

Użyto następujących danych liczbowych:

- średnie nasłonecznienie (sumaryczna energia, jaka dociera do powierzchni poziomej w ciągu całego roku) na terenie Polski: 1100 kWh/m^2 [34],
- roczne krajowe zużycie energii elektrycznej w Polsce: $166,8 \text{ TWh}$ (stan za rok 2018 [14]),
- zakładana średnia wydajność ogniw fotowoltaicznych: 8%

Wskazane wyżej zapotrzebowanie na energię elektryczną w Polsce zostałoby zaspokojone, gdyby ogniwami fotowoltaicznymi o wydajności 8% pokryć powierzchnię o rozmiarach:

$$\frac{166,8 \text{ TWh}}{1100 \text{ kWh/m}^2 \cdot 8\%} = \frac{166,8}{88} \cdot 10^9 \text{ m}^2 = 1895,5 \text{ km}^2.$$

Stanowi to $\frac{1895,5 \text{ km}^2}{312000 \text{ km}^2} \approx 0,6\%$ powierzchni Polski.

Uwaga: Otrzymana wartość powierzchni to powierzchnia netto, tzn. zajmowana wyłącznie przez panele. Do tego należy doliczyć powierzchnię potrzebną na przerwy pomiędzy panelami, niezbędne na dojazd w celach konserwacji, powierzchnię zajmowaną przez ogrodzenia, budynki z infrastrukturą techniczną itp. Otrzymamy wówczas więcej niż 0.6% powierzchni. Szacując, że całkowita powierzchnia zajmowana przez panele wyniesie 1.5% powierzchni naszego Kraju, wciąż można uznać, że jest to niewiele.

Niestety, koszt budowy elektrowni solarnych o takiej powierzchni byłby na tę chwilę ogromny. Przyjmując, że aktualny koszt polikrystalicznych paneli krzemowych wynosi $100 \text{ \$/m}^2$, otrzymujemy cenę potrzebnych paneli:

$$100 \text{ \$/m}^2 \cdot 1895,5 \cdot 10^6 \text{ m}^2 = 189,55 \text{ mld \$}.$$

6 Appendix 2: Pełne wyniki uzyskane dzięki dwuwymiarowemu modelowi BHJ

Poniżej przedstawione zostały wyniki liczbowe symulacji prowadzonych w ramach badania ograniczeń wydajności architektury BHJ w dwóch wymiarach.

Tabela 1. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	88	117	153	232	318	405	496	576	662	790
Max. bd. length	270	329	389	569	676	817	861	1035	1045	1167
Av. bd. length A_{BHJ}	175,64	229,05	268,67	368,25	483,51	567,77	670,18	764,88	871,59	981,13
Variance	1455,87	2478,27	2676,00	3586,17	6964,35	6486,08	7901,28	8062,73	6524,77	9543,61
Std. dev.	38,16	49,78	51,73	59,88	83,45	80,54	88,89	89,79	80,78	97,69
brush length B	352	442	532	712	892	1072	1252	1432	1612	1792
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	50	52	51	52	54	53	54	53	54	55

Tabela 2. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	107	133	132	265	304	494	548	630	861	891
Max. bd. length	379	519	537	687	885	1139	1300	1433	1629	1719
Av. bd. length A_{BHJ}	216,74	294,22	348,27	496,61	618,31	805,65	889,28	1050,05	1208,33	1307,93
Variance	3918,90	6274,09	7828,85	8977,53	12739,73	17085,28	18157,29	25672,29	21857,48	31462,13
Std. dev.	62,60	79,21	88,48	94,75	112,87	130,71	134,75	160,23	147,84	177,38
brush length B	547	687	827	1107	1387	1667	1947	2227	2507	2787
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	40	43	42	45	45	48	46	47	48	47

Tabela 3. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	54	130	184	264	402	545	600	787	1000	1068
Max. bd. length	522	623	766	1074	1128	1417	1721	1722	2301	2217
Av. bd. length A_{BHJ}	258,95	336,51	449,01	627,67	782,03	930,86	1129,96	1282,25	1484,31	1656,75
Variance	7997,91	13220,58	15230,78	21904,22	22920,37	34778,71	39343,35	41235,16	53600,32	61780,05
Std. dev.	89,43	114,98	123,41	148,00	151,39	186,49	198,35	203,06	231,52	248,56
brush length B	742	932	1122	1502	1882	2262	2642	3022	3402	3782
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	35	36	40	42	42	41	43	42	44	44

Tabela 4. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	32	34	63	95	94	141	175	186	272	319
Max. bd. length	175	202	248	338	357	440	526	534	658	638
Av. bd. length A_{BHJ}	87,75	102,92	128,32	176,12	221,49	273,32	314,55	351,79	409,83	444,18
Variance	1152,09	1364,9	1628,56	2296,55	2948,56	3302,56	3824,86	3970,19	5668,79	4492,73
Std. dev.	33,94	36,94	40,36	47,92	54,3	57,47	61,85	63,01	75,29	67,03
brush length B	222	279	335	449	562	675	789	902	1015	1129
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	40	37	38	39	39	40	40	39	40	39

Tabela 5. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	35	43	47	84	128	153	205	214	253	256
Max. bd. length	266	198	270	301	423	444	520	580	616	735
Av. bd. length A_{BHJ}	94,41	113,56	131,68	176,58	222,08	284,07	321,03	361,79	412,22	465,7
Variance	1831,52	991,46	1903,15	2664,97	3270,44	4363,12	5043,71	6043,34	5264,07	7479,85
Std. dev.	42,8	31,49	43,63	51,62	57,19	66,05	71,02	77,74	72,55	86,49
brush length B	352	442	532	712	892	1072	1252	1432	1612	1792
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	27	26	25	25	25	26	26	25	26	26

Tabela 6. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	31	51	48	73	123	155	186	211	259	278
Max. bd. length	229	205	276	415	363	553	548	582	654	716
Av. bd. length A_{BHJ}	85,33	109,77	137,38	181,16	225,5	285,21	322,76	357,37	405,05	445,03
Variance	1037,19	1148,5	2444	2947,17	3037,24	4993,3	6250,87	5311,53	5885,46	6168,72
Std. dev.	32,21	33,89	49,44	54,29	55,11	70,66	79,06	72,88	76,72	78,54
brush length B	482	605	729	975	1222	1469	1715	1962	2209	2455
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	18	18	19	19	18	19	19	18	18	18

Tabela 7. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	28	67	55	128	182	222	268	320	402	461
Max. bd. length	258	280	333	537	519	635	651	795	861	927
Av. bd. length A_{BHJ}	127,64	160,62	191,73	274,37	337,79	404,24	476	544,08	628,57	690,32
Variance	1889,24	1814,7	2579,88	4397,29	4985,06	6884,55	7166	9357,85	11140,65	12695,41
Std. dev.	43,47	42,6	50,79	66,31	70,6	82,97	84,65	96,74	105,55	112,67
brush length B	274	344	414	554	694	834	974	1114	1254	1394
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	0,47	0,47	0,46	0,5	0,49	0,48	0,49	0,49	0,5	0,5

Tabela 8. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	44	72	82	122	197	265	316	385	411	481
Max. bd. length	315	404	416	543	657	892	898	987	1121	1254
Av. bd. length A_{BHJ}	152,13	186,38	221,95	310,75	389,63	479,76	551,5	625,97	726,62	808,71
Variance	3865,49	3951,15	4492,23	8163,52	8431,47	14824,12	12743,28	16867,77	18435,41	24142,92
Std. dev.	62,17	62,86	67,02	90,35	91,82	121,75	112,89	129,88	135,78	155,38
brush length B	430	540	650	870	1090	1310	1530	1750	1970	2190
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	35	35	34	36	36	37	36	36	37	37

Tabela 9. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	48	48	109	134	170	249	227	370	361	486
Max. bd. length	296	459	475	669	778	831	1013	1164	1386	1401
Av. bd. length A_{BHJ}	144,79	203,38	236,68	309,5	406,29	494,28	571,65	652,14	761,15	826,05
Variance	3250,17	7451,57	7262,95	9534,92	14015	16325,7	19613,74	20286	31148,8	27529,62
Std. dev.	57,01	86,32	85,22	97,65	118,38	127,77	140,05	142,43	176,49	165,92
brush length B	586	736	886	1186	1486	1786	2086	2386	2686	2986
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	25	28	27	26	27	28	27	27	28	28

Tabela 10. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	9	12	26	33	42	58	74	69	85	96
Max. bd. length	60	77	110	128	126	189	185	190	244	261
Av. bd. length A_{BHJ}	32,25	42,43	54,48	66,54	82,15	108,44	120,44	136,84	158,4	169,28
Variance	115,72	239,9	289,75	380,47	355,54	686,65	594,23	681,37	812,42	1022,89
Std. dev.	10,76	15,49	17,02	19,51	18,86	26,2	24,38	26,1	28,5	31,98
brush length B	118	148	178	238	298	358	418	478	538	598
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	27	29	31	28	28	30	29	29	29	28

Tabela 11. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	12	6	19	32	40	50	70	79	106	96
Max. bd. length	71	79	91	118	145	195	200	229	254	270
Av. bd. length A_{BHJ}	33,6	40,9	49,51	70,98	86,02	111,17	117,72	139,94	157,58	172,96
Variance	163,8	207,06	221,79	328,77	525,49	700,08	563,76	736,44	963,44	1011,61
Std. dev.	12,8	14,39	14,89	18,13	22,92	26,46	23,74	27,14	31,04	31,81
brush length B	196	246	296	396	496	596	696	796	896	996
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	17	17	17	18	17	19	17	18	18	17

Tabela 12. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	8	12	17	28	47	48	70	77	103	112
Max. bd. length	101	78	109	119	145	189	182	218	259	244
Av. bd. length A_{BHJ}	35,79	40,84	50,11	68,8	86,13	100,1	122,02	140,37	160,81	172,5
Variance	254,51	196,46	317,25	431,68	416,26	650,41	593,84	741,39	860,36	780,88
Std. dev.	15,95	14,02	17,81	20,78	20,4	25,5	24,37	27,23	29,33	27,94
brush length B	274	344	414	554	694	834	974	1114	1254	1394
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	13	12	12	12	12	12	13	13	13	12

Tabela 13. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	140	172	250	359	553	549	777	881	1005	1033
Max. bd. length	423	524	606	809	994	1114	1266	1500	1589	1764
Av. bd. length A_{BHJ}	280,11	357,07	443,26	581,78	748,77	878,02	1035,87	1181,37	1347,08	1491
Variance	4217,45	5068,83	6226,19	8044,05	9535,82	13947,62	14817,79	19970,34	17266,76	19686,02
Std. dev.	64,94	71,2	78,91	89,69	97,65	118,1	121,73	141,32	131,4	140,31
brush length B	680	850	1020	1360	1700	2040	2380	2720	3060	3400
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	41	42	43	43	44	43	44	43	44	44

Tabela 14. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	177	202	265	476	558	741	885	1208	1299	1285
Max. bd. length	590	690	802	1207	1520	1570	1837	2204	2332	2723
Av. bd. length A_{BHJ}	370,03	456,06	563,85	789,49	983,12	1185,93	1405,37	1648,43	1845,44	2018,42
Variance	9480,53	11834,48	12832,94	23588,82	33260,47	35871,58	41603,29	37377,82	41437,58	62701,42
Std. dev.	97,37	108,79	113,28	153,59	182,37	189,4	203,97	193,33	203,56	250,4
brush length B	1080	1350	1620	2160	2700	3240	3780	4320	4860	5400
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	34	34	35	37	36	37	37	38	38	37

Tabela 15. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	0	214	251	473	595	914	1017	1163	1473	1732
Max. bd. length	768	847	1085	1457	1785	2168	2491	2692	2956	3349
Av. bd. length A_{BHJ}	420,04	541,5	688,73	928,94	1233,96	1511,91	1740,13	2044,8	2272,46	2500,02
Variance	22702,46	19748,66	38757,37	40645,73	57632,99	60953,98	72390,09	82031,74	96779,02	124347,7
Std. dev.	150,67	140,53	196,87	201,61	240,07	246,89	269,05	286,41	311,09	352,63
brush length B	1480	1850	2220	2960	3700	4440	5180	5920	6660	7400
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	28	29	31	31	33	34	34	35	34	34

Tabela 16. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	42	74	80	109	174	219	254	333	404	434
Max. bd. length	311	338	379	454	513	660	686	830	938	1058
Av. bd. length A_{BHJ}	132,73	170,76	189,99	270,52	337,42	388,25	456,26	532,99	606,82	683,29
Variance	2765,73	3340,49	3576,7	3959,18	4305,44	6577,52	8247,35	9704,96	10885,42	14766,63
Std. dev.	52,59	57,8	59,81	62,92	65,62	81,1	90,81	98,51	104,33	121,52
brush length B	413	517	620	827	1033	1240	1447	1653	1860	2067
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	32	33	31	33	33	31	32	32	33	33

Tabela 17. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	34	59	86	132	178	256	215	302	375	416
Max. bd. length	275	386	420	494	708	682	726	777	905	998
Av. bd. length A_{BHJ}	127,39	167,57	211,49	274,85	351,22	413,98	486,75	552,75	617,21	688,8
Variance	2169,53	3123,24	4496,19	5468,76	7928,52	7924,59	9386,37	10209,5	14600,27	17234,85
Std. dev.	46,58	55,89	67,05	73,95	89,04	89,02	96,88	101,04	120,83	131,28
brush length B	680	850	1020	1360	1700	2040	2380	2720	3060	3400
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	19	20	21	20	21	20	20	20	20	20

Tabela 18. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	45	66	36	86	176	219	243	328	429	492
Max. bd. length	275	338	436	453	536	668	712	998	886	1065
Av. bd. length A_{BHJ}	120,19	174,31	204,3	265,5	337,02	408,22	473,73	576,09	639,2	671,01
Variance	1967,95	3955,89	4069,22	5238,96	6750,42	10204,17	7419,15	15210,33	13085,15	12989,89
Std. dev.	44,36	62,9	63,79	72,38	82,16	101,02	86,13	123,33	114,39	113,97
brush length B	947	1183	1420	1893	2367	2840	3313	3787	4260	4733
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	13	15	14	14	14	14	14	15	15	14

Tabela 19. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	82	102	139	211	243	445	403	566	631	741
Max. bd. length	350	411	472	634	813	896	998	1188	1327	1346
Av. bd. length A_{BHJ}	206,57	257,8	297,63	414,32	509,33	633,91	735,68	859,03	963,24	1047,95
Variance	3765,68	4402,95	5014,68	8304,32	12293,01	12372,67	12401,59	21291,75	18435,21	18620,31
Std. dev.	61,37	66,35	70,81	91,13	110,87	111,23	111,36	145,92	135,78	136,46
brush length B	520	650	780	1040	1300	1560	1820	2080	2340	2600
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	40	40	38	40	39	41	40	41	41	40

Tabela 20. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	85	92	149	215	308	412	371	501	656	683
Max. bd. length	456	461	687	746	979	1163	1264	1622	1722	1724
Av. bd. length A_{BHJ}	219,3	258,99	358,65	465,97	606,46	711,9	838,72	941,76	1088,47	1204,38
Variance	7074,96	8059,08	10650,03	12446,7	21414,43	23907,71	26349,52	39363,11	37768,55	37495,39
Std. dev.	84,11	89,77	103,2	111,56	146,34	154,62	162,33	198,4	194,34	193,64
brush length B	840	1050	1260	1680	2100	2520	2940	3360	3780	4200
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	26	25	28	28	29	28	29	28	29	29

Tabela 21. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	84	123	186	186	296	428	505	374	696	706
Max. bd. length	522	716	713	1028	950	1480	1482	1734	1775	2075
Av. bd. length A_{BHJ}	235,98	317,49	363,83	490,35	626,56	750,69	900,22	1046,05	1179,02	1237,94
Variance	8766	14944,76	13016,02	21461,32	23984,98	33877,41	48067,99	68235,87	56193,27	55033,61
Std. dev.	93,63	122,25	114,09	146,5	154,87	184,06	219,24	261,22	237,05	234,59
brush length B	1160	1450	1740	2320	2900	3480	4060	4640	5220	5800
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	20	22	21	21	22	22	22	23	23	21

Tabela 22. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$H_x \times V$	40x10	50x10	60x10	80x10	100x10	120x10	140x10	160x10	180x10	200x10
Min. bd. length	8	20	12	34	44	62	94	112	120	150
Max. bd. length	112	118	132	191	217	242	290	320	322	344
Av. bd. length A_{BHJ}	48,16	61,53	75,59	97,36	120,77	148,09	173,56	201,26	221,44	250,72
Variance	425,45	364,9	582,59	777,42	1165,27	1510,47	1515,4	1541,73	2077,46	2200,55
Std. dev.	20,63	19,1	24,14	27,88	34,14	38,86	38,93	39,26	45,58	46,91
brush length B	200	250	300	400	500	600	700	800	900	1000
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	24	25	25	24	24	25	25	25	25	25

Tabela 23. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$H_x \times V$	40x15	50x15	60x15	80x15	100x15	120x15	140x15	160x15	180x15	200x15
Min. bd. length	10	12	14	50	62	66	92	125	144	148
Max. bd. length	110	157	160	191	223	252	248	272	326	354
Av. bd. length A_{BHJ}	50,52	55,24	75	99,53	125,39	148,65	174,05	195,58	223,47	246,88
Variance	362,39	457,48	643,9	771,87	915,65	1590,8	1121,5	1434,27	1675,87	1786,91
Std. dev.	19,04	21,39	25,38	27,78	30,26	39,88	33,49	37,87	40,94	42,27
brush length B	360	450	540	720	900	1080	1260	1440	1620	1800
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	14	12	14	14	14	14	14	14	14	14

Tabela 24. Wyniki symulacji dla dwuwymiarowej sieci sześciokątnej; grubość warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$H_x \times V$	40x20	50x20	60x20	80x20	100x20	120x20	140x20	160x20	180x20	200x20
Min. bd. length	4	20	24	36	52	52	88	130	145	133
Max. bd. length	96	134	152	188	224	244	275	297	336	350
Av. bd. length A_{BHJ}	46,5	58,15	71,53	99	125,64	149,06	176,3	199,76	224,87	241,96
Variance	373,26	513,22	520,09	826,79	1213,49	1162,1	1550,94	1152,99	1235,67	1557,92
Std. dev.	19,32	22,65	22,81	28,75	34,84	34,09	39,38	33,96	35,15	39,47
brush length B	520	650	780	1040	1300	1560	1820	2080	2340	2600
$Q = A_{BHJ}/B$ [%]	9	9	9	10	10	10	10	10	10	9

7 Appendix 3: Szczegóły symulacji trójwymiarowej

Poniższe tabele zawierają pełny zestaw wyników badania ograniczeń wydajności architektury BHI w ramach modelu trójwymiarowego.

Tabela 1. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływu ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,84318	0,84424	0,84806	0,84886	0,84935	0,84782	0,84948	0,84914
Maximum Q	0,86950	0,86213	0,85651	0,85511	0,85271	0,85406	0,85218	0,85211
Average Q	0,85617	0,85395	0,85186	0,85183	0,85099	0,85139	0,85102	0,85103
Variance	0,00003	0,00001	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00544	0,00351	0,00176	0,00143	0,00079	0,001	0,00062	0,00067

Tabela 2. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływu ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,81016	0,80900	0,81142	0,81110	0,81186	0,81161	0,81226	0,81221
Maximum Q	0,82938	0,82201	0,81741	0,81701	0,81455	0,81529	0,81408	0,81410
Average Q	0,81878	0,81604	0,81442	0,81398	0,81336	0,81396	0,81317	0,81305
Variance	0,00001	0,00001	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00354	0,00251	0,00110	0,00112	0,00058	0,00077	0,00039	0,00041

Tabela 3. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływu ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,79575	0,79340	0,79419	0,79502	0,79504	0,79468	0,79474	0,79509
Maximum Q	0,81124	0,80534	0,79900	0,79895	0,79731	0,79788	0,79696	0,79646
Average Q	0,80194	0,79945	0,79732	0,79704	0,79634	0,79675	0,79592	0,79600
Variance	0,00001	0,00001	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00354	0,00251	0,00110	0,00112	0,00058	0,00077	0,00039	0,00041

Tabela 4. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływu ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,75553	0,76885	0,77652	0,77467	0,78006	0,77864	0,78028	0,78030
Maximum Q	0,79096	0,79067	0,78653	0,78534	0,78358	0,78368	0,78428	0,78334
Average Q	0,77465	0,77833	0,78066	0,78099	0,78149	0,78097	0,78178	0,78179
Variance	0,00005	0,00002	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00690	0,00423	0,00199	0,00177	0,00078	0,00110	0,00066	0,00064

Tabela 5. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływu ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,73044	0,73532	0,74343	0,74275	0,74556	0,74468	0,74672	0,74635
Maximum Q	0,75519	0,75476	0,75236	0,75022	0,74904	0,74988	0,74883	0,74885
Average Q	0,74296	0,74526	0,74689	0,74678	0,74744	0,74736	0,74777	0,74789
Variance	0,00003	0,00001	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00554	0,00358	0,00157	0,00153	0,00078	0,00094	0,00046	0,00057

Tabela 6. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,71760	0,71869	0,72864	0,72930	0,73100	0,72991	0,73079	0,73079
Maximum Q	0,74348	0,73637	0,73443	0,73435	0,73395	0,73362	0,73310	0,732848
Average Q	0,72861	0,72944	0,73148	0,73169	0,73226	0,73196	0,73232	0,73213
Variance	0,00002	0,00001	0,00001	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00492	0,00312	0,00133	0,00105	0,00049	0,00088	0,00056	0,00046

Tabela 7. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,37977	1,40597	1,42102	1,42438	1,42749	1,42717	1,42075	1,41627
Maximum Q	1,42583	1,43451	1,43134	1,43318	1,43477	1,43750	1,42469	1,42120
Average Q	1,40754	1,41989	1,42571	1,42894	1,43078	1,43284	1,42279	1,41914
Variance	0,00007	0,00003	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00859	0,00542	0,00218	0,00202	0,00140	0,00190	0,00093	0,00118

Tabela 8. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,38210	1,39656	1,40999	1,41367	1,40757	1,41812	1,40254	1,40123
Maximum Q	1,41575	1,41844	1,42165	1,42417	1,41232	1,42453	1,40640	1,40436
Average Q	1,39797	1,40660	1,41614	1,41861	1,40988	1,42172	1,40456	1,40263
Variance	0,00004	0,00002	0,00001	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00639	0,00403	0,00224	0,00205	0,00100	0,00152	0,00073	0,00072

Tabela 9. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,37882	1,39187	1,40751	1,41082	1,39841	1,40653	1,39429	1,42020
Maximum Q	1,40626	1,41023	1,41538	1,41866	1,40171	1,41209	1,39752	1,42290
Average Q	1,39310	1,40104	1,41164	1,41430	1,39986	1,40954	1,39621	1,42178
Variance	0,00003	0,00001	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00501	0,00358	0,00157	0,00159	0,00082	0,00105	0,00074	0,00060

Tabela 10. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,34279	1,36950	1,38927	1,39287	1,39937	1,39862	1,39183	1,38774
Maximum Q	1,39351	1,39795	1,40180	1,40398	1,40536	1,40770	1,39689	1,39272
Average Q	1,37043	1,38511	1,39513	1,39805	1,40220	1,40284	1,39400	1,39072
Variance	0,00010	0,00003	0,00001	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,01017	0,00540	0,00269	0,00220	0,00121	0,00177	0,00106	0,00101

Tabela 11. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,34045	1,36107	1,37969	1,38296	1,37943	1,38826	1,37441	1,37302
Maximum Q	1,37857	1,38190	1,39166	1,39352	1,38347	1,39583	1,37819	1,37651
Average Q	1,35975	1,37386	1,38549	1,38850	1,38162	1,39208	1,37650	1,37464
Variance	0,00006	0,00002	0,00001	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00792	0,00408	0,00250	0,00213	0,00105	0,00140	0,00090	0,00084

Tabela 12. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:1.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,33993	1,35590	1,37753	1,37891	1,36941	1,37683	1,36537	1,38905
Maximum Q	1,37436	1,37690	1,38703	1,38894	1,37354	1,38354	1,36934	1,39281
Average Q	1,35562	1,36801	1,38131	1,38392	1,37187	1,38082	1,36810	1,39135
Variance	0,00005	0,00001	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00687	0,00382	0,00183	0,00187	0,00087	0,00121	0,00099	0,00074

Tabela 13. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,14527	1,17017	1,19453	1,19808	1,20467	1,20385	1,20974	1,211
Maximum Q	1,21688	1,21322	1,22034	1,21759	1,21764	1,21837	1,21729	1,2172
Average Q	1,1773	1,1945	1,20605	1,20772	1,21178	1,21068	1,21386	1,21431
Variance	0,00021	0,00007	0,00002	0,00002	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,01462	0,00854	0,00482	0,00446	0,00201	0,00307	0,00156	0,00136

Tabela 14. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,05876	1,09068	1,10619	1,10997	1,11652	1,11367	1,11815	1,11867
Maximum Q	1,11379	1,11918	1,12127	1,12243	1,12325	1,12426	1,12339	1,12351
Average Q	1,08738	1,1029	1,11364	1,11607	1,11978	1,11812	1,12111	1,12156
Variance	0,00012	0,00003	0,00001	0,00001	0	0	0	0
Std. dev.	0,01104	0,00554	0,00302	0,00281	0,00153	0,00204	0,00123	0,00096

Tabela 15. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,02329	1,05069	1,06839	1,07075	1,07631	1,07402	1,07868	1,07948
Maximum Q	1,07606	1,07912	1,08064	1,08179	1,0817	1,08326	1,08221	1,08209
Average Q	1,04959	1,06297	1,07415	1,07572	1,0798	1,07779	1,08047	1,08089
Variance	0,0001	0,00003	0,00001	0,00001	0	0	0	0
Std. dev.	0,00993	0,00562	0,00268	0,0024	0,00098	0,0017	0,00081	0,00059

Tabela 16. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,45763	0,59335	0,66802	0,68567	0,71471	0,69687	0,72256	0,72051
Maximum Q	0,81505	0,79062	0,78136	0,77269	0,7632	0,76967	0,75639	0,7545
Average Q	0,66187	0,69358	0,72353	0,72304	0,73531	0,7323	0,73982	0,74122
Variance	0,00488	0,00168	0,00046	0,00035	0,00009	0,00018	0,00005	0,00005
Std. dev.	0,06983	0,04099	0,02151	0,01865	0,0095	0,01341	0,00703	0,00704

Tabela 17. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BJJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,25797	0,47144	0,57291	0,59026	0,63256	0,6153	0,63939	0,6489
Maximum Q	0,72209	0,72125	0,68534	0,68462	0,67856	0,67782	0,67349	0,67335
Average Q	0,5602	0,594	0,63356	0,64494	0,65496	0,64881	0,65942	0,66009
Variance	0,0066	0,00203	0,00045	0,00036	0,00008	0,00016	0,00005	0,00002
Std. dev.	0,08125	0,04511	0,02131	0,01898	0,00886	0,01258	0,00724	0,00499

Tabela 18. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BJJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,26563	0,40925	0,5454	0,57138	0,59953	0,58358	0,6108	0,6176
Maximum Q	0,72803	0,64428	0,63462	0,64849	0,64293	0,65316	0,64146	0,64195
Average Q	0,5037	0,55311	0,6021	0,60895	0,62281	0,6162	0,62628	0,62979
Variance	0,00723	0,0016	0,00032	0,00026	0,00007	0,00016	0,00004	0,00003
Std. dev.	0,08502	0,04001	0,01797	0,01603	0,00809	0,01275	0,00642	0,0055

Tabela 19. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BJJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,85663	1,9037	1,93076	1,94309	1,95676	1,95143	1,94633	1,94178
Maximum Q	1,97499	1,96824	1,96583	1,97086	1,9736	1,97216	1,95736	1,95045
Average Q	1,92067	1,94084	1,95076	1,95504	1,96478	1,96155	1,95183	1,9466
Variance	0,00055	0,00021	0,00004	0,00003	0,00001	0,00002	0	0
Std. dev.	0,02342	0,01462	0,00653	0,0054	0,00288	0,00399	0,00212	0,00188

Tabela 20. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BJJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,84684	1,86961	1,90474	1,90748	1,90409	1,91326	1,89706	1,89508
Maximum Q	1,92307	1,9271	1,92311	1,9262	1,91459	1,93083	1,90455	1,902
Average Q	1,88061	1,89887	1,91256	1,91628	1,90963	1,92166	1,90138	1,89854
Variance	0,00029	0,00011	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0	0
Std. dev.	0,01698	0,01044	0,00476	0,00392	0,00242	0,00332	0,00184	0,00147

Tabela 21. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BJJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,81874	1,85509	1,8834	1,88945	1,87935	1,89334	1,8746	1,89193
Maximum Q	1,90511	1,90354	1,9036	1,90952	1,88781	1,90627	1,88229	1,8965
Average Q	1,86341	1,87994	1,89554	1,89893	1,88451	1,89813	1,8785	1,8947
Variance	0,00019	0,00008	0,00002	0,00001	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,01392	0,00893	0,00394	0,00373	0,00173	0,00298	0,00142	0,0009

Tabela 22. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BJJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,40432	1,50911	1,63335	1,64626	1,679	1,6718	1,67737	1,67663
Maximum Q	1,74059	1,7282	1,70692	1,71774	1,71849	1,71639	1,7084	1,69812
Average Q	1,60696	1,64326	1,67465	1,68051	1,69963	1,69327	1,69274	1,68871
Variance	0,00333	0,00126	0,00028	0,00017	0,00006	0,00007	0,00004	0,00002
Std. dev.	0,0577	0,03545	0,01663	0,01292	0,00761	0,00859	0,00598	0,00442

Tabela 23. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,3772	1,5327	1,61431	1,62606	1,64709	1,6377	1,64205	1,64225
Maximum Q	1,66797	1,68338	1,66763	1,67502	1,6651	1,6744	1,65784	1,65407
Average Q	1,56572	1,61249	1,6415	1,65243	1,65609	1,65989	1,6507	1,64798
Variance	0,00247	0,00074	0,00014	0,00009	0,00001	0,00004	0,00001	0,00001
Std. dev.	0,04969	0,02718	0,01174	0,00973	0,00386	0,00664	0,0036	0,00261

Tabela 24. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:2.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,4323	1,54798	1,59401	1,60889	1,62321	1,6264	1,62059	1,62072
Maximum Q	1,6569	1,6632	1,66804	1,6576	1,6403	1,66108	1,63559	1,63496
Average Q	1,55072	1,59811	1,62884	1,63573	1,63325	1,64392	1,62958	1,62962
Variance	0,00193	0,00047	0,00017	0,00008	0,00002	0,00005	0,00001	0,00001
Std. dev.	0,04389	0,02174	0,01309	0,00895	0,004	0,00673	0,00313	0,0033

Tabela 25. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,00417	1,03163	1,04561	1,04894	1,05398	1,05136	1,05659	1,05735
Maximum Q	1,0523	1,05479	1,06084	1,05897	1,06005	1,05928	1,06098	1,06041
Average Q	1,02786	1,04195	1,05182	1,05382	1,05719	1,05585	1,0586	1,05884
Variance	0,00009	0,00003	0,00001	0,00001	0	0	0	0
Std. dev.	0,00968	0,00527	0,00283	0,00239	0,00115	0,00152	0,00096	0,0008

Tabela 26. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,95142	0,97087	0,98471	0,98705	0,99209	0,9893	0,99286	0,99374
Maximum Q	0,98629	0,9949	0,99415	0,99494	0,99643	0,996	0,99699	0,99704
Average Q	0,96933	0,98062	0,98967	0,99117	0,99413	0,99291	0,99531	0,99543
Variance	0,00004	0,00002	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00645	0,0044	0,00197	0,00174	0,00103	0,00126	0,00088	0,00078

Tabela 27. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,9276	0,94394	0,9579	0,9605	0,96419	0,96222	0,96519	0,96588
Maximum Q	0,9568	0,96146	0,96488	0,96686	0,96755	0,96698	0,96776	0,96793
Average Q	0,94137	0,95269	0,9614	0,96292	0,96598	0,96452	0,9666	0,96694
Variance	0,00004	0,00001	0	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,00617	0,00331	0,00146	0,00132	0,00071	0,00094	0,0006	0,00042

Tabela 28. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,78427	0,82399	0,86872	0,87751	0,88564	0,8819	0,89195	0,89261
Maximum Q	0,89184	0,92245	0,89664	0,90276	0,9025	0,89883	0,90135	0,90067
Average Q	0,84472	0,8678	0,88557	0,88889	0,89467	0,89106	0,89661	0,89684
Variance	0,00051	0,00024	0,00003	0,00003	0,00001	0,00002	0	0
Std. dev.	0,02267	0,01565	0,00586	0,0053	0,0032	0,00418	0,00201	0,00164

Tabela 29. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,74763	0,7903	0,82363	0,82291	0,83726	0,83192	0,84042	0,84095
Maximum Q	0,83265	0,84065	0,84425	0,84454	0,84611	0,84642	0,84772	0,8475
Average Q	0,79749	0,81684	0,83337	0,83572	0,84214	0,83925	0,84383	0,84417
Variance	0,00021	0,00009	0,00002	0,00002	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,01452	0,00965	0,00437	0,00395	0,00199	0,00233	0,00151	0,00143

Tabela 30. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,72798	0,77269	0,802	0,80551	0,8144	0,81017	0,81664	0,81905
Maximum Q	0,81636	0,81824	0,81851	0,82096	0,82342	0,82151	0,82317	0,82489
Average Q	0,77638	0,79622	0,80996	0,81276	0,81896	0,81611	0,8203	0,8214
Variance	0,00027	0,00007	0,00001	0,00001	0	0	0	0
Std. dev.	0,01656	0,0083	0,00333	0,0032	0,00186	0,00223	0,00141	0,00126

Tabela 31. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,67617	1,7105	1,72731	1,73191	1,74247	1,74171	1,7335	1,72884
Maximum Q	1,76309	1,76281	1,75088	1,75218	1,75065	1,75313	1,74008	1,73452
Average Q	1,71853	1,73175	1,73847	1,74241	1,74655	1,74706	1,73621	1,73181
Variance	0,00019	0,00009	0,00002	0,00001	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,0137	0,00952	0,00394	0,00378	0,00181	0,00231	0,00152	0,00134

Tabela 32. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,67094	1,68834	1,71068	1,71305	1,70657	1,7178	1,70034	1,6978
Maximum Q	1,72856	1,72163	1,72295	1,72634	1,71322	1,72943	1,70553	1,70298
Average Q	1,69314	1,70442	1,71585	1,71895	1,70995	1,72309	1,70287	1,70036
Variance	0,00015	0,00004	0,00001	0,00001	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,0121	0,00667	0,00296	0,00277	0,00159	0,0024	0,00126	0,0012

Tabela 33. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,65718	1,67703	1,69866	1,70388	1,68934	1,70109	1,6847	1,71077
Maximum Q	1,71035	1,70137	1,71635	1,71583	1,69525	1,70835	1,68974	1,7145
Average Q	1,68075	1,69128	1,70513	1,70802	1,69219	1,70411	1,68745	1,71296
Variance	0,0001	0,00003	0,00001	0	0	0	0	0
Std. dev.	0,01001	0,00514	0,00283	0,0022	0,00121	0,00175	0,00106	0,00087

Tabela 34. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,56329	1,60191	1,63213	1,64594	1,65794	1,65053	1,64954	1,64619
Maximum Q	1,66856	1,68447	1,66501	1,67015	1,66993	1,66979	1,65812	1,65327
Average Q	1,61398	1,63549	1,65106	1,65583	1,66443	1,66142	1,6542	1,64953
Variance	0,00043	0,00019	0,00003	0,00003	0,00001	0,00001	0	0
Std. dev.	0,02084	0,01364	0,00547	0,00508	0,00266	0,00375	0,00169	0,00173

Tabela 35. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,55628	1,59345	1,61982	1,62105	1,62275	1,63173	1,61903	1,61694
Maximum Q	1,62619	1,63637	1,64635	1,64463	1,6335	1,64576	1,62623	1,62463
Average Q	1,59039	1,61193	1,62993	1,6341	1,62875	1,63891	1,62262	1,62041
Variance	0,00026	0,00009	0,00002	0,00002	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,01614	0,00954	0,00458	0,0043	0,00215	0,00314	0,00183	0,00159

Tabela 36. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 2:3.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,53114	1,58368	1,60817	1,61571	1,60802	1,61641	1,60372	1,62353
Maximum Q	1,62977	1,61941	1,63004	1,63372	1,61603	1,62873	1,61072	1,6291
Average Q	1,58176	1,60012	1,61997	1,6231	1,61218	1,62247	1,60795	1,62676
Variance	0,00027	0,00006	0,00002	0,00001	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,01636	0,00786	0,00423	0,00341	0,00173	0,00243	0,00144	0,00148

Tabela 37. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,78983	0,94116	1,02786	1,08195	1,1422	1,11834	1,15376	1,15934
Maximum Q	1,46596	1,33187	1,24868	1,26114	1,23616	1,24217	1,21759	1,22915
Average Q	1,0998	1,15027	1,16726	1,17422	1,18634	1,18083	1,18958	1,1911
Variance	0,01726	0,00622	0,00155	0,00118	0,00027	0,00065	0,00018	0,00017
Std. dev.	0,13138	0,07886	0,03938	0,03439	0,01657	0,0254	0,01348	0,01289

Tabela 38. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,54497	0,7525	0,83397	0,85608	0,93535	0,89186	0,94149	0,94439
Maximum Q	1,13161	1,0606	1,00999	1,00712	1,00541	1,00124	0,99461	0,99515
Average Q	0,87191	0,9183	0,93865	0,95021	0,96638	0,95735	0,96707	0,96831
Variance	0,01408	0,00528	0,00133	0,00099	0,00018	0,00051	0,00014	0,0001
Std. dev.	0,11867	0,07267	0,03641	0,03143	0,01339	0,0226	0,01162	0,01018

Tabela 39. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,29183	0,61226	0,72638	0,8091	0,84278	0,8327	0,86431	0,86813
Maximum Q	1,0989	0,98799	0,93584	0,93018	0,93624	0,9294	0,91195	0,91723
Average Q	0,73866	0,82218	0,86396	0,86597	0,88967	0,88093	0,89079	0,89082
Variance	0,0246	0,00504	0,0015	0,0008	0,0002	0,00052	0,00012	0,00009
Std. dev.	0,15683	0,07096	0,03877	0,02826	0,01412	0,02272	0,01076	0,00942

Tabela 40. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,22293	0,22946	0,24841	0,25902	0,2624	0,26027	0,2635	0,26458
Maximum Q	0,35745	0,31726	0,29356	0,28933	0,27861	0,28699	0,27874	0,28008
Average Q	0,27771	0,27435	0,27297	0,27278	0,27187	0,27213	0,27113	0,27138
Variance	0,00079	0,00024	0,00008	0,00004	0,00001	0,00003	0,00001	0,00001
Std. dev.	0,02815	0,01561	0,00901	0,00624	0,00326	0,00567	0,00284	0,00268

Tabela 41. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,11918	0,12912	0,14224	0,14193	0,146	0,14607	0,14709	0,14836
Maximum Q	0,19775	0,17745	0,16622	0,16203	0,15597	0,15852	0,15591	0,15392
Average Q	0,15583	0,15328	0,15148	0,15109	0,15105	0,15132	0,15125	0,15087
Variance	0,00021	0,0001	0,00002	0,00001	0	0,00001	0	0
Std. dev.	0,01452	0,01009	0,00493	0,00374	0,00203	0,00291	0,00169	0,00133

Tabela 42. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci sześcienniej bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie i wierzchołki; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,08411	0,0903	0,09625	0,09874	0,10111	0,09964	0,10179	0,10197
Maximum Q	0,15647	0,12283	0,11101	0,11172	0,10826	0,10913	0,10671	0,10696
Average Q	0,10813	0,10659	0,10479	0,10475	0,10459	0,10455	0,10432	0,10435
Variance	0,00014	0,00004	0,00001	0,00001	0	0	0	0
Std. dev.	0,01177	0,00665	0,00321	0,00275	0,00148	0,00189	0,00106	0,00099

Tabela 43. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastoslupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,48427	1,62181	1,85552	1,88065	1,95046	1,92362	1,96326	1,96747
Maximum Q	2,10954	2,11104	2,04275	2,05501	2,03201	2,04923	2,03633	2,03068
Average Q	1,84754	1,91043	1,95682	1,96437	1,99296	1,9813	1,99695	1,9945
Variance	0,02046	0,00749	0,00148	0,00101	0,00021	0,00051	0,0002	0,00018
Std. dev.	0,14305	0,08655	0,03845	0,03174	0,01456	0,0226	0,01417	0,01339

Tabela 44. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastoslupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHJ wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,99987	1,59063	1,72087	1,78149	1,86035	1,81754	1,86468	1,87185
Maximum Q	1,95277	1,98081	1,95074	1,93956	1,93941	1,94179	1,92057	1,91023
Average Q	1,66811	1,80252	1,8519	1,86889	1,90161	1,88513	1,894	1,89103
Variance	0,02611	0,00675	0,00158	0,00088	0,00021	0,00053	0,00014	0,00007
Std. dev.	0,16159	0,08213	0,03976	0,02975	0,01458	0,02292	0,01164	0,0086

Tabela 45. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych z możliwością przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	1,31592	1,53283	1,72794	1,7691	1,82726	1,80602	1,82837	1,83066
Maximum Q	1,96723	1,90951	1,8958	1,89902	1,88795	1,89219	1,87604	1,86836
Average Q	1,66399	1,74596	1,82089	1,83177	1,86059	1,8503	1,85162	1,85004
Variance	0,0165	0,00505	0,00099	0,00068	0,00015	0,00033	0,00008	0,00005
Std. dev.	0,12846	0,07108	0,03142	0,02609	0,01217	0,01814	0,00868	0,00712

Tabela 46. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 10$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,30969	0,36556	0,41362	0,4177	0,43826	0,42837	0,44151	0,4493
Maximum Q	0,6288	0,53664	0,51239	0,50275	0,48643	0,50292	0,47469	0,48338
Average Q	0,44673	0,44607	0,45473	0,45628	0,46019	0,45575	0,46043	0,4614
Variance	0,00386	0,0014	0,00037	0,00023	0,00006	0,00014	0,00004	0,00004
Std. dev.	0,06212	0,03745	0,01935	0,01508	0,00773	0,01171	0,00622	0,00632

Tabela 47. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 15$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

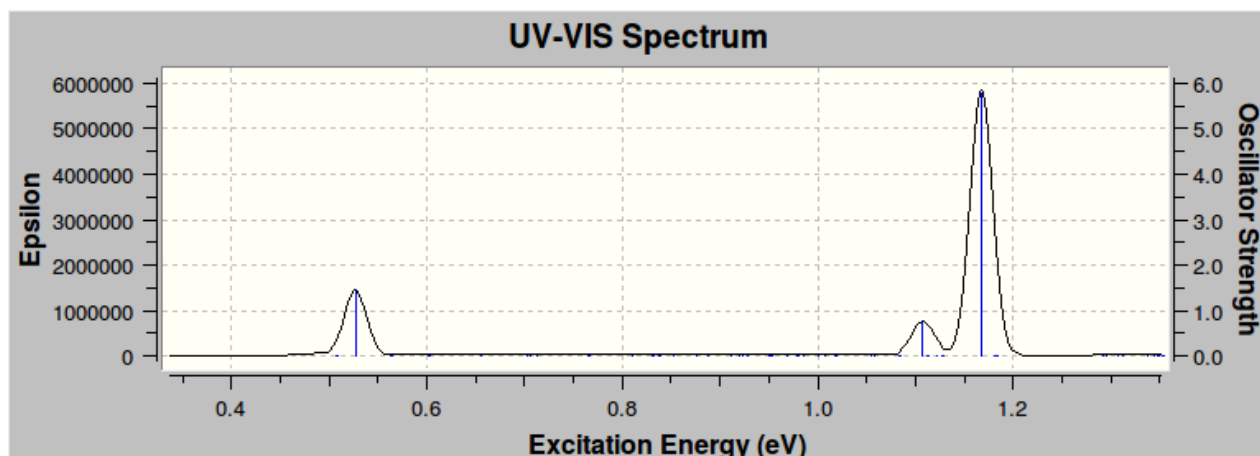
$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,19574	0,23785	0,25578	0,26299	0,2744	0,26701	0,27839	0,27858
Maximum Q	0,43079	0,33625	0,30965	0,31209	0,30114	0,30992	0,29582	0,29678
Average Q	0,28045	0,27986	0,28249	0,28513	0,28732	0,28756	0,28698	0,28719
Variance	0,00232	0,00054	0,00013	0,00011	0,00004	0,00006	0,00002	0,00001
Std. dev.	0,04812	0,02324	0,01142	0,0105	0,00619	0,00795	0,00409	0,0038

Tabela 48. Szczegółowe wyniki symulacji dla sieci złożonej z graniastosłupów prawidłowych sześciokątnych bez możliwości przepływania ładunku przez wspólne krawędzie; wymiar pionowy (grubość) warstwy aktywnej BHI wynosi $V = 20$, zaś $H_x = H_y$ są jej wymiarami poziomymi. Średnia jest brana z $N = 100$ symulacji. Proporcja między ilością donora i akceptora wynosi 1:4.

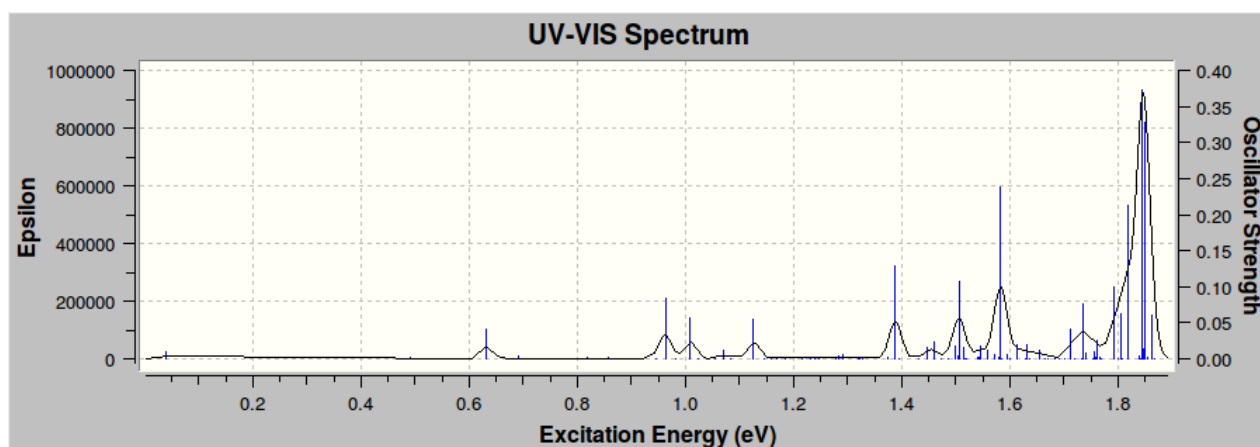
$V \times H_x \times H_y$	20x30x30	20x50x50	20x100x100	20x120x120	20x160x160	20x220x220	20x280x280	20x320x320
Minimum Q	0,12315	0,15821	0,18969	0,18457	0,19871	0,19185	0,20052	0,20146
Maximum Q	0,31815	0,24088	0,23269	0,22986	0,21632	0,22412	0,21923	0,21517
Average Q	0,19939	0,20219	0,20631	0,20798	0,20733	0,2077	0,20856	0,20857
Variance	0,00095	0,00036	0,0001	0,00006	0,00002	0,00005	0,00001	0,00001
Std. dev.	0,03088	0,01909	0,01022	0,00799	0,00392	0,00686	0,00324	0,00295

8 Appendix 4: Uzyskane widma optyczne nanorurek węglowych

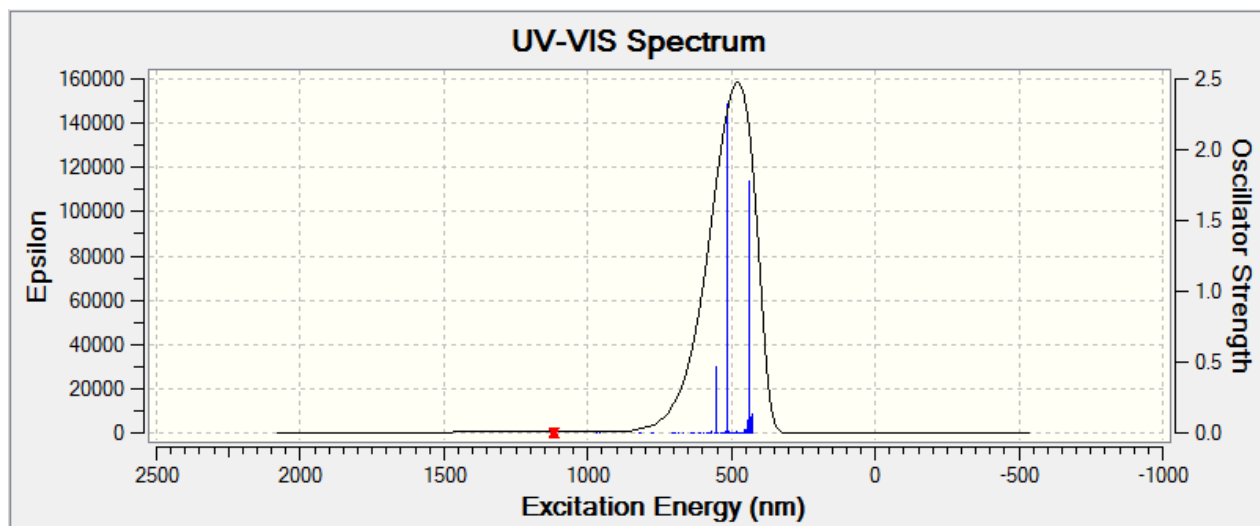
Na poniższych ilustracjach przedstawione zostały indywidualnie widma nanorurek występujących na zbiorczych wykresach widm z rozdziału 4.



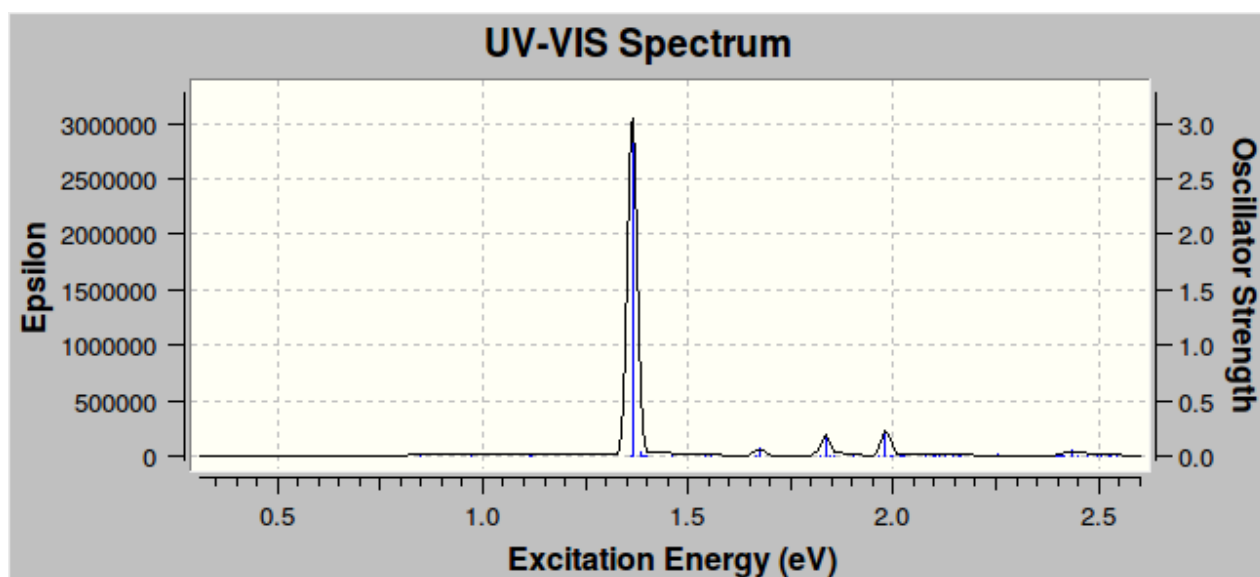
Rysunek 58: Widmo nanorurki typu 3-0



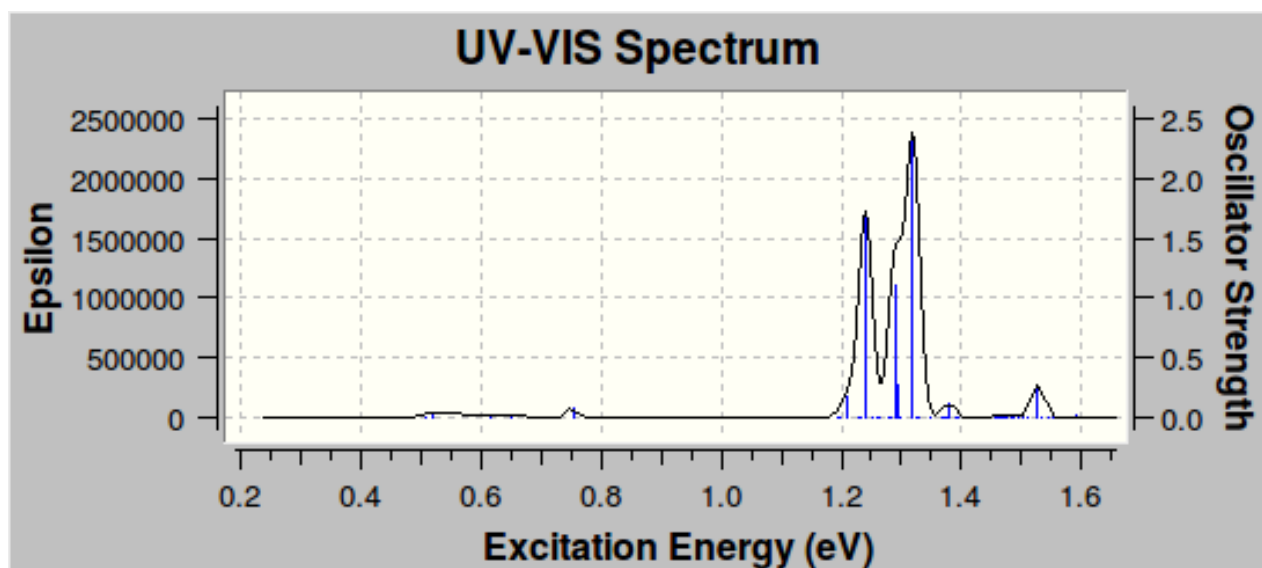
Rysunek 59: Widmo nanorurki typu 3-1



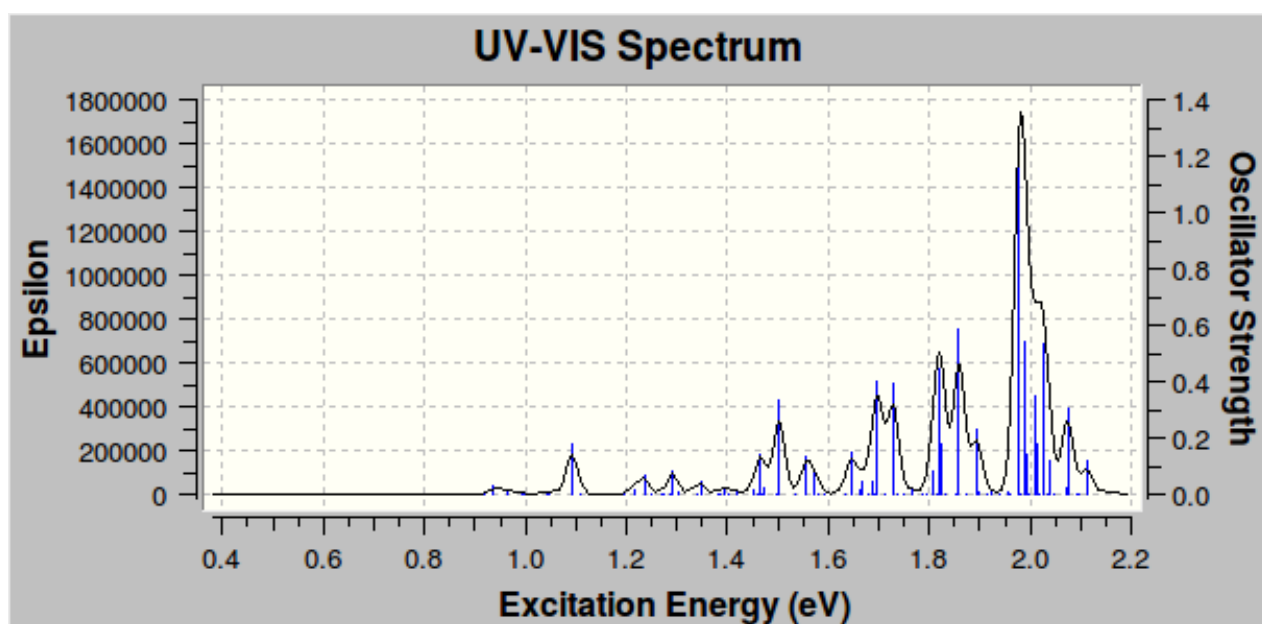
Rysunek 60: Widmo nanorurki typu 3-2



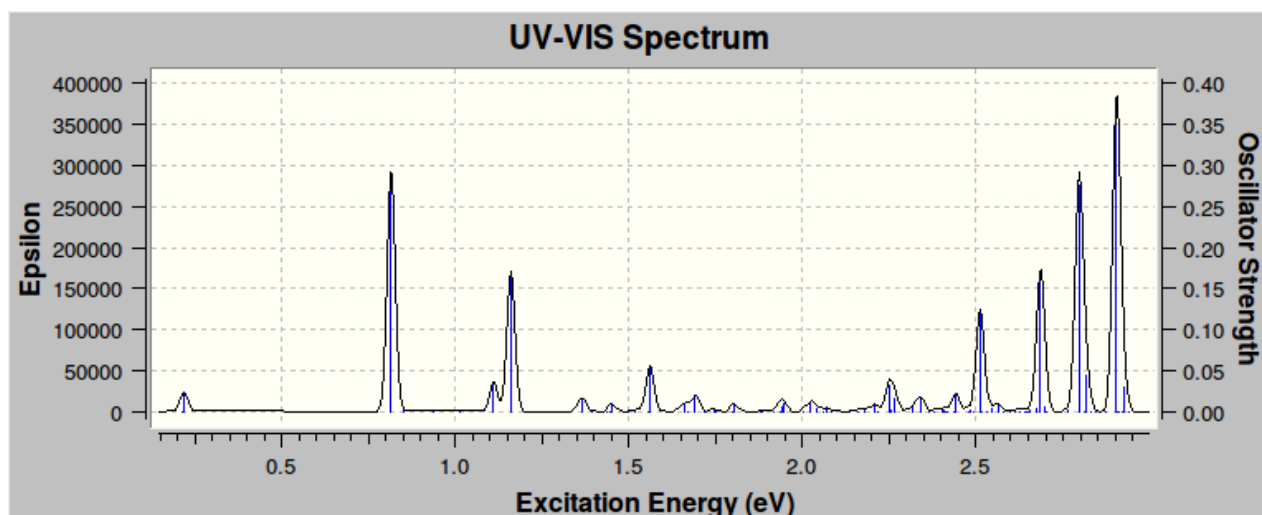
Rysunek 61: Widmo nanorurki typu 3-3



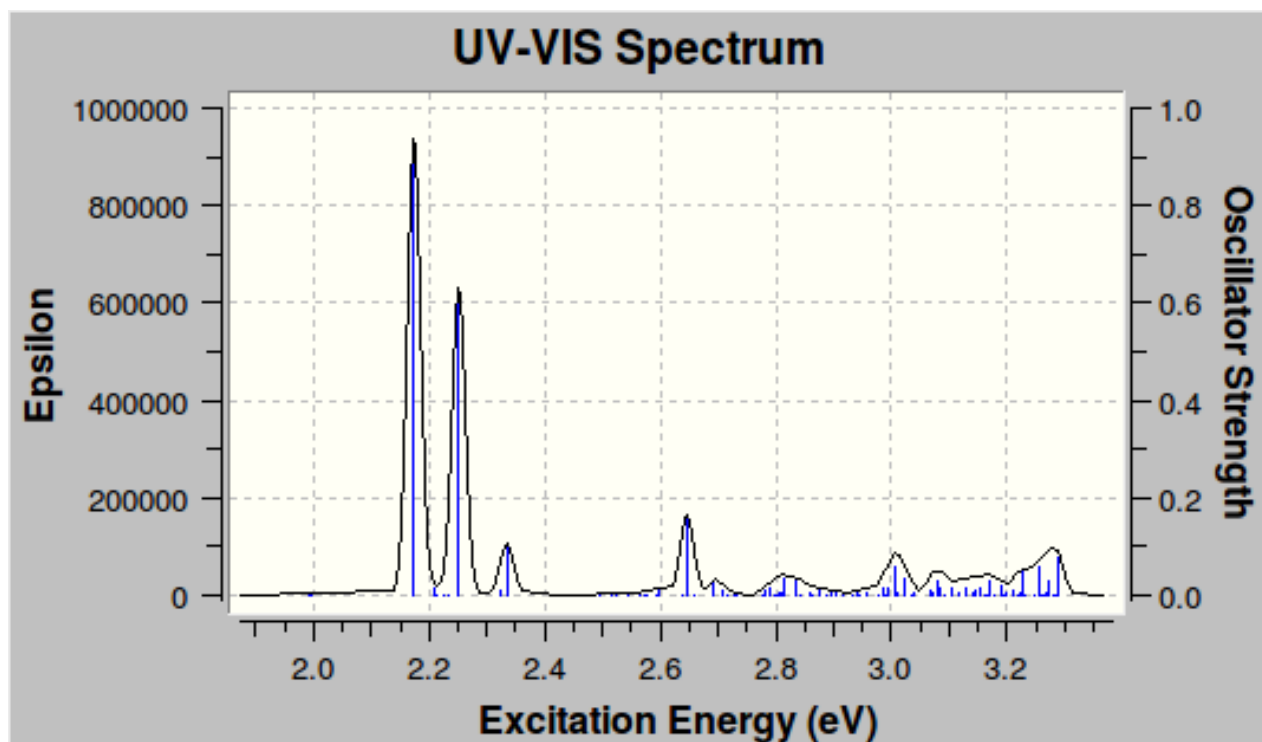
Rysunek 62: Widmo nanorurki typu 4-0



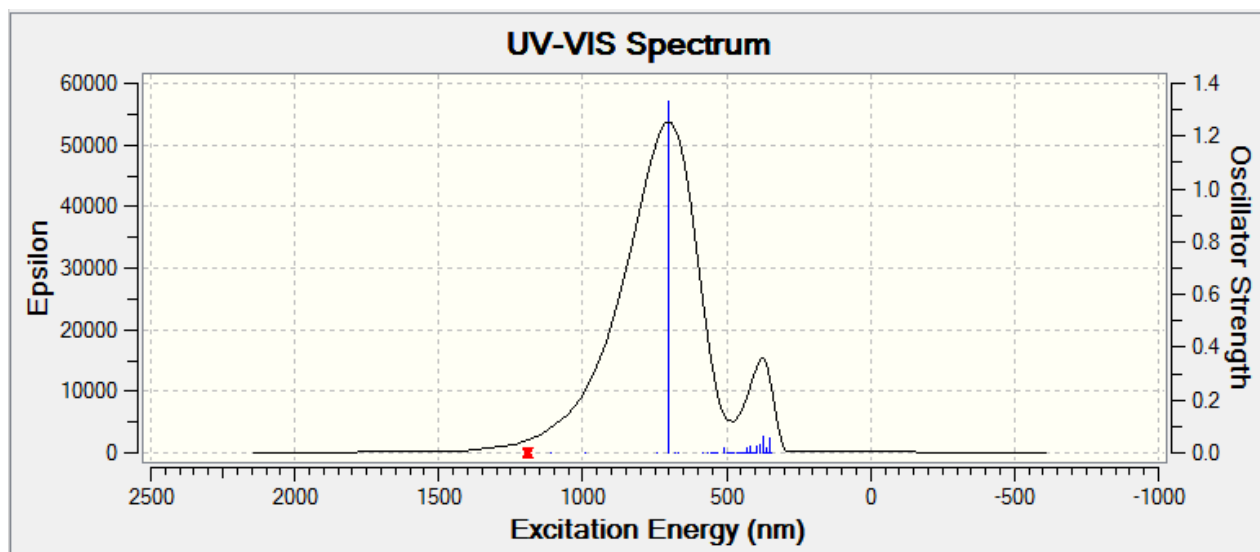
Rysunek 63: Widmo nanorurki typu 4-1



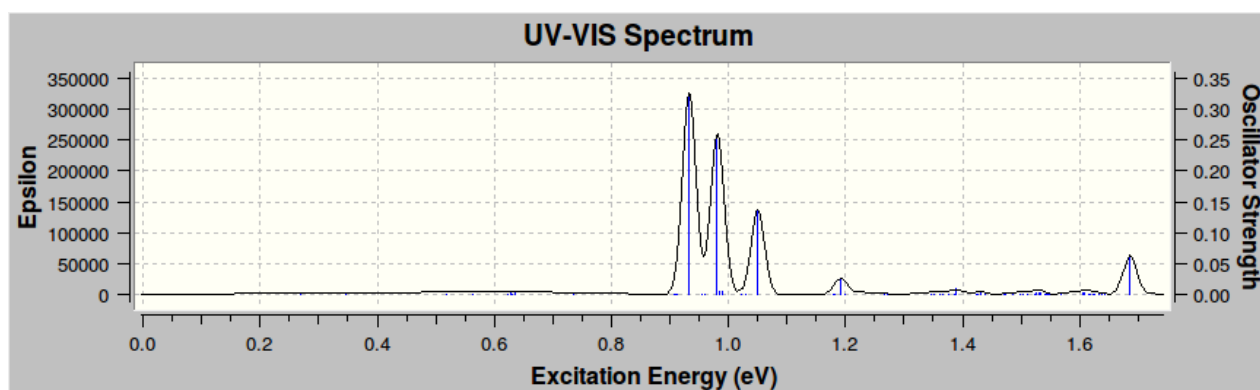
Rysunek 64: Widmo nanorurki typu 4-2



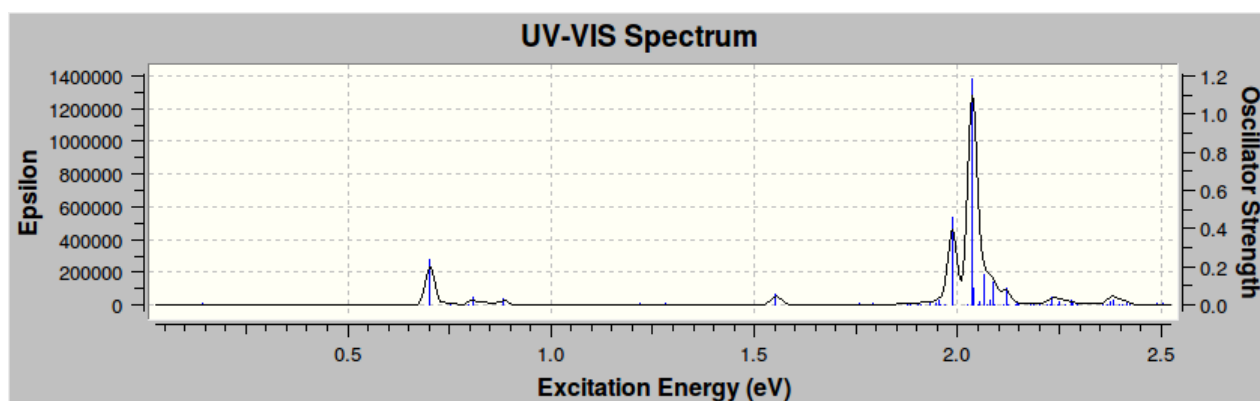
Rysunek 65: Widmo nanorurki typu 4-3



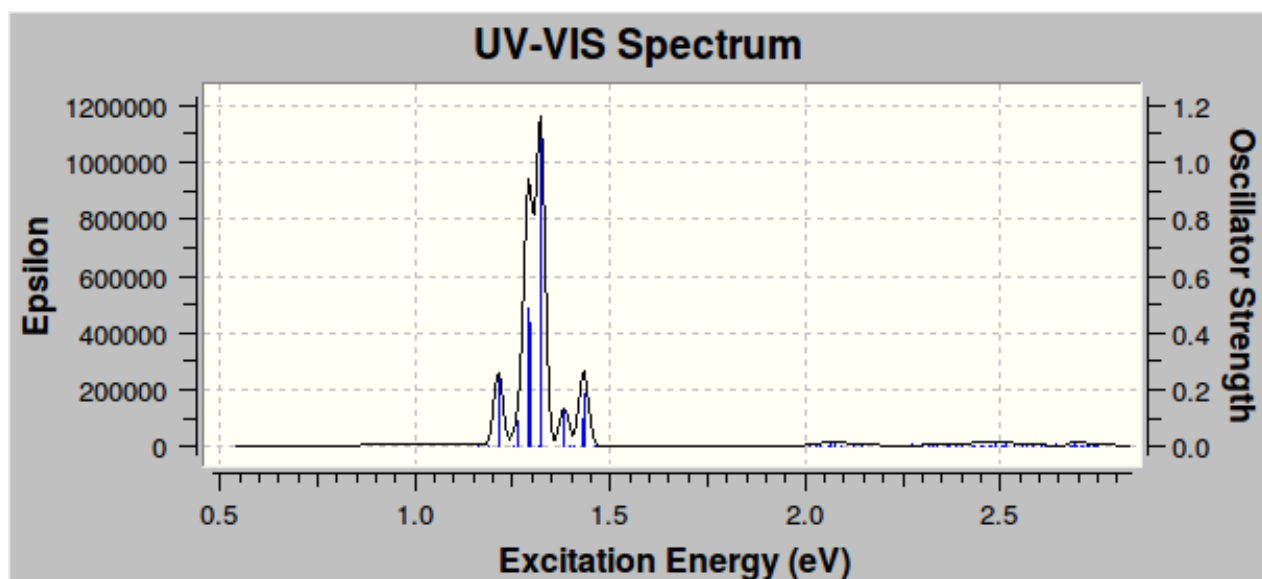
Rysunek 66: Widmo nanorurki typu 4-4



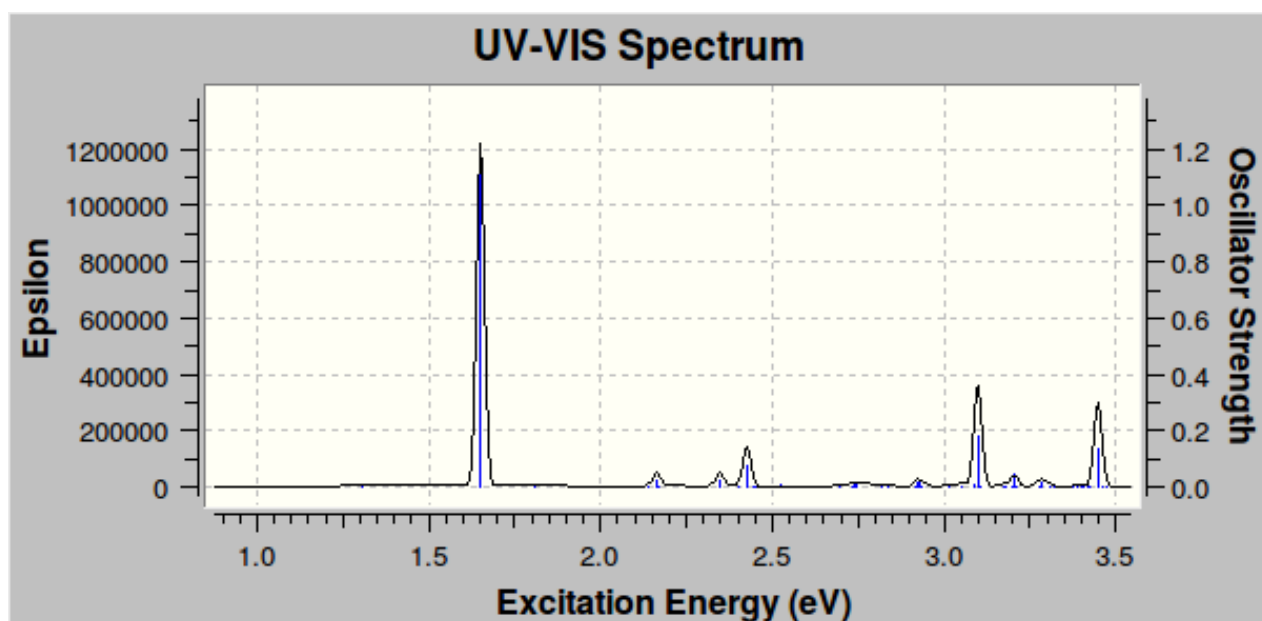
Rysunek 67: Widmo nanorurki typu 5-0



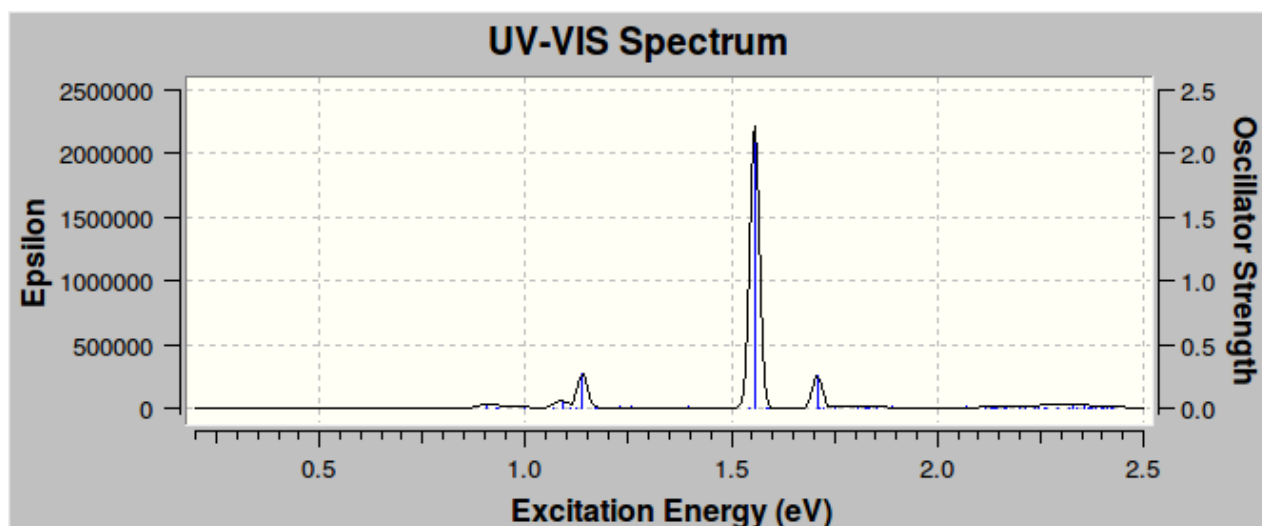
Rysunek 68: Widmo nanorurki typu 5-1



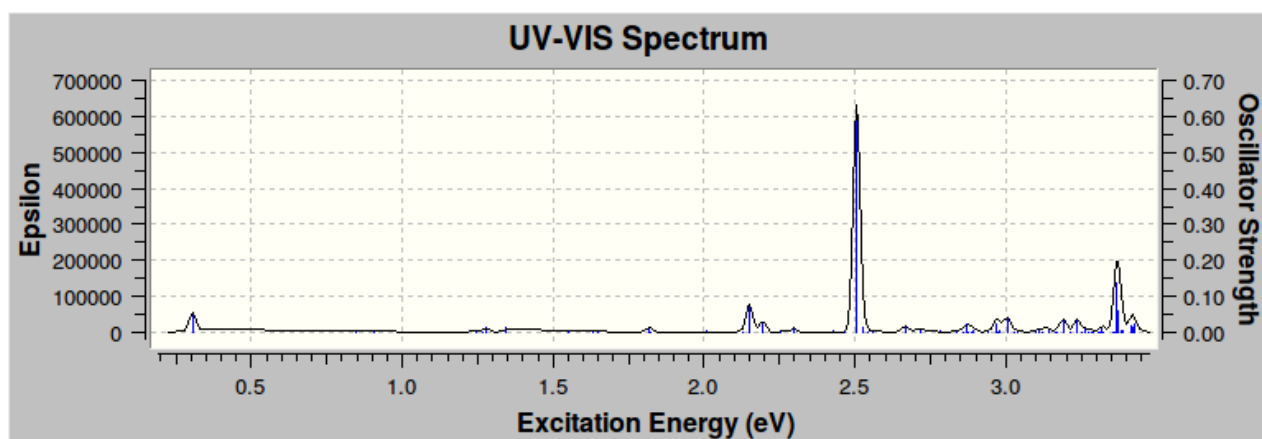
Rysunek 69: Widmo nanorurki typu 5-2



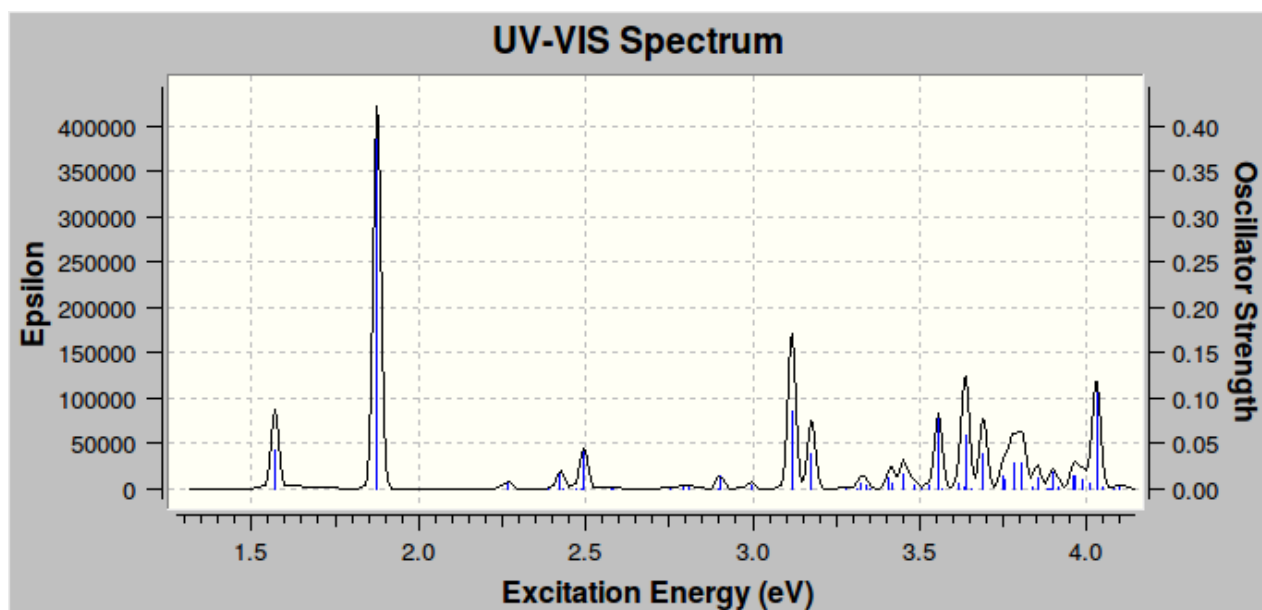
Rysunek 70: Widmo nanorurki typu 5-5



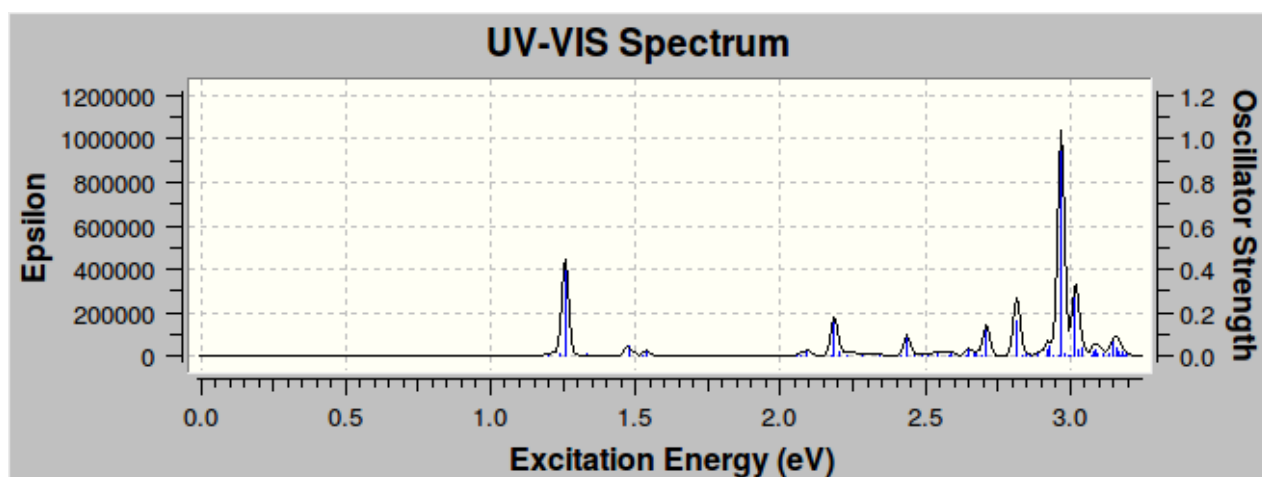
Rysunek 71: Widmo nanorurki typu 6-0



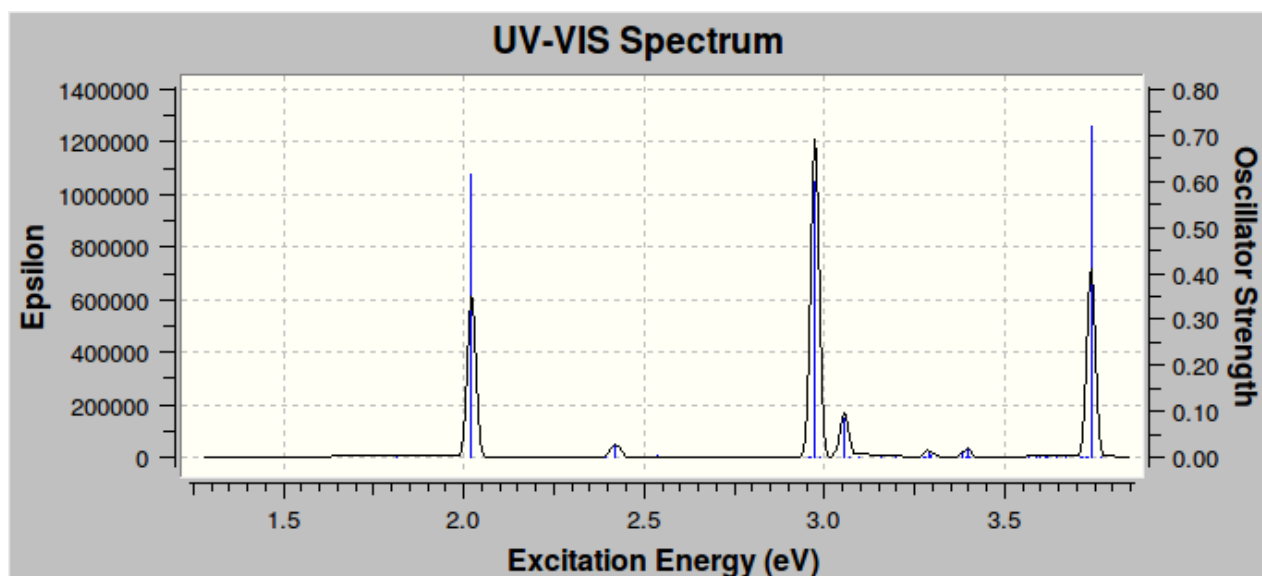
Rysunek 72: Widmo nanorurki typu 6-2



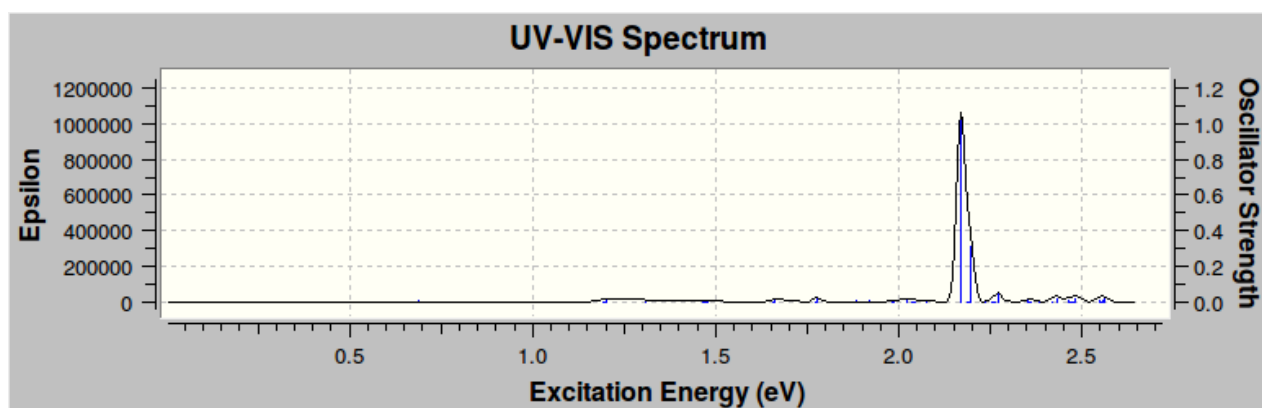
Rysunek 73: Widmo nanorurki typu 6-3



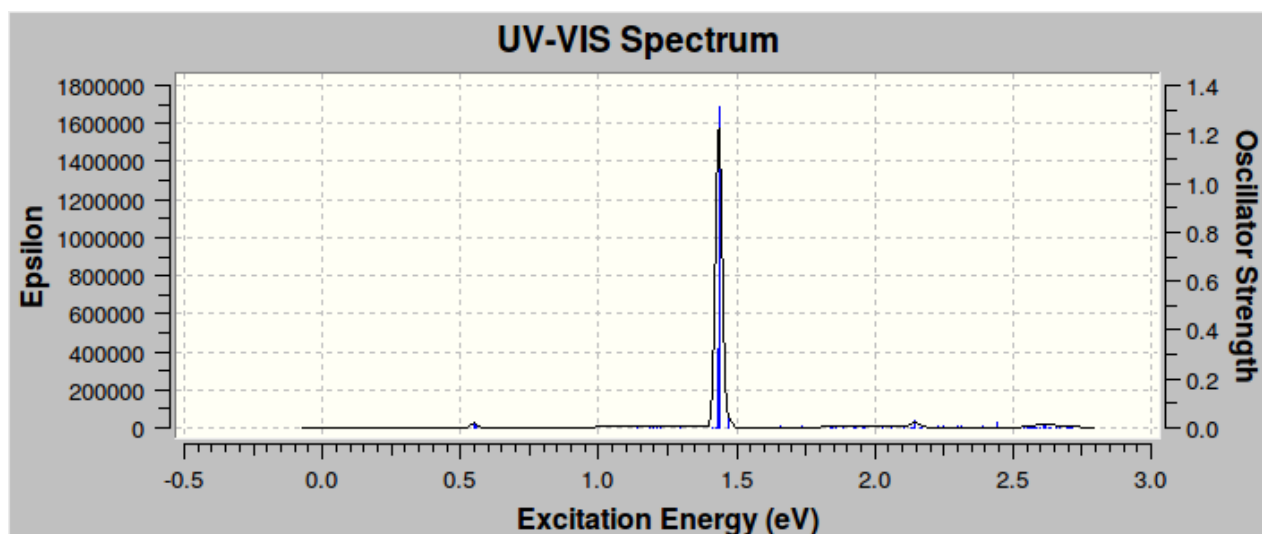
Rysunek 74: Widmo nanorurki typu 6-4



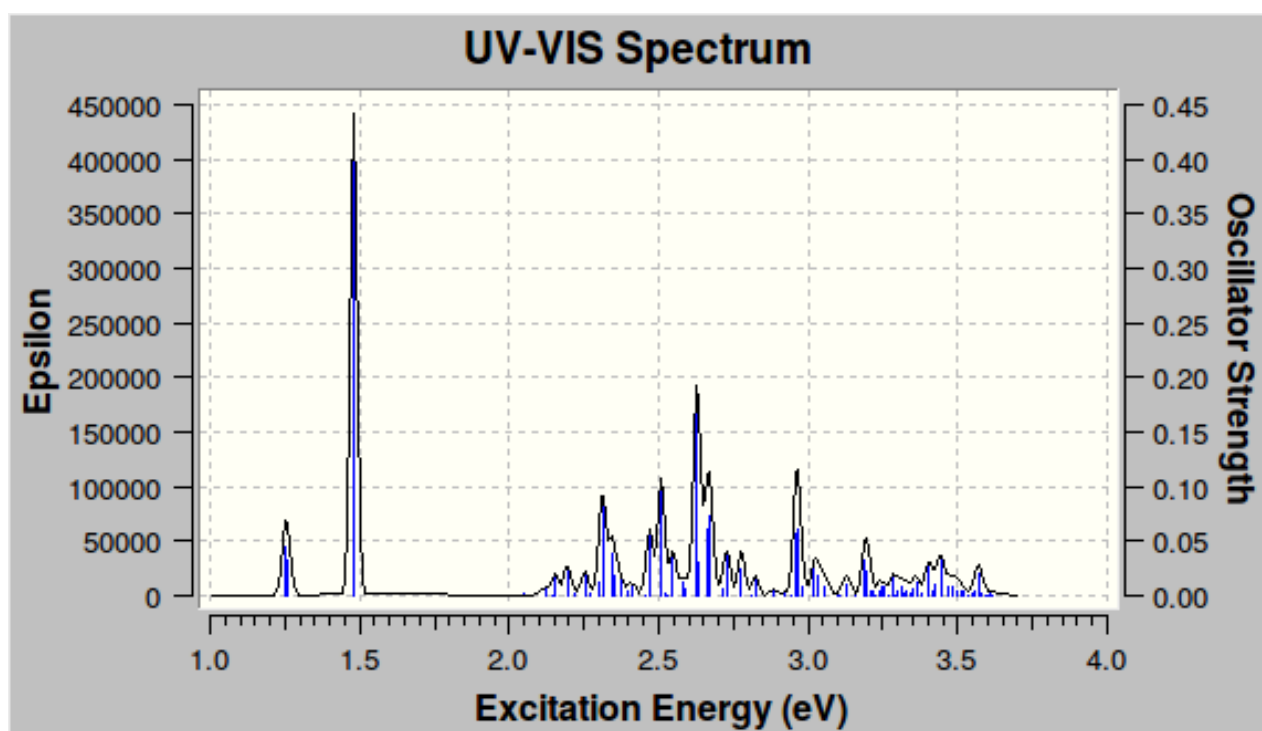
Rysunek 75: Widmo nanorurki typu 6-6



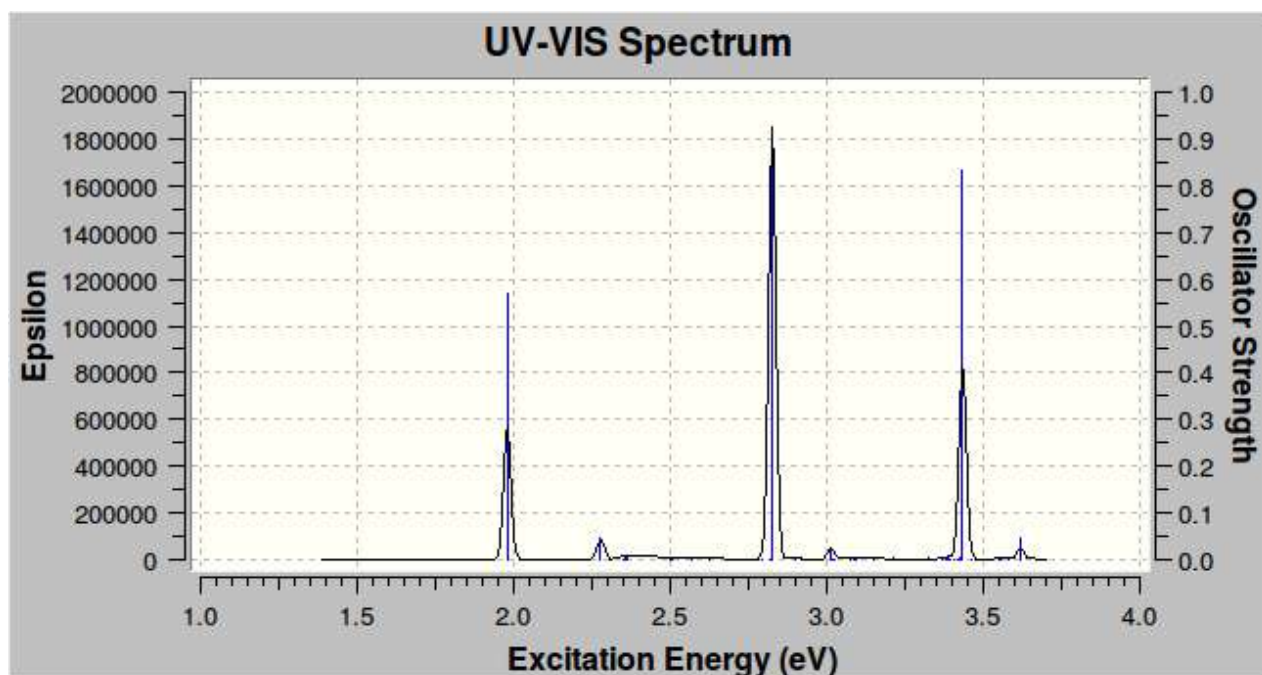
Rysunek 76: Widmo nanorurki typu 7-0



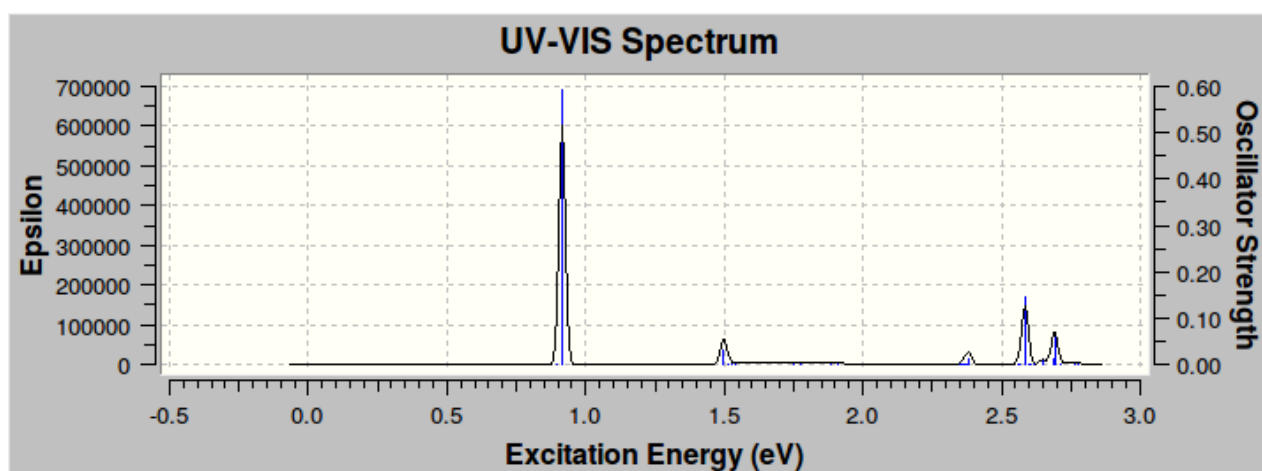
Rysunek 77: Widmo nanorurki typu 7-1



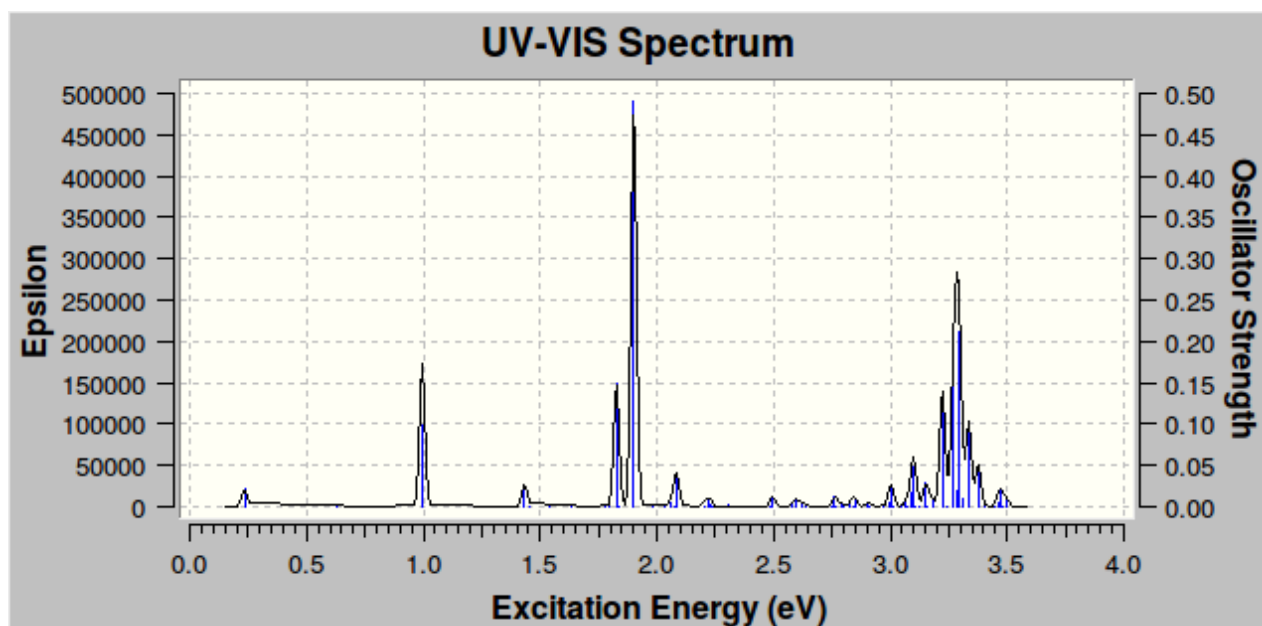
Rysunek 78: Widmo nanorurki typu 7-4



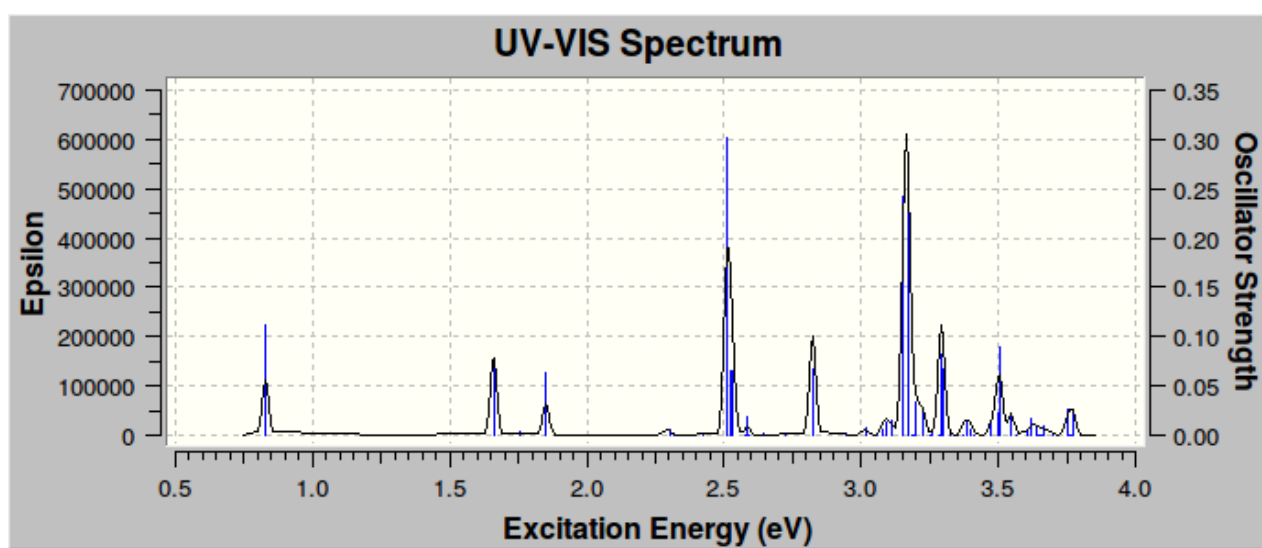
Rysunek 79: Widmo nanorurki typu 7-7



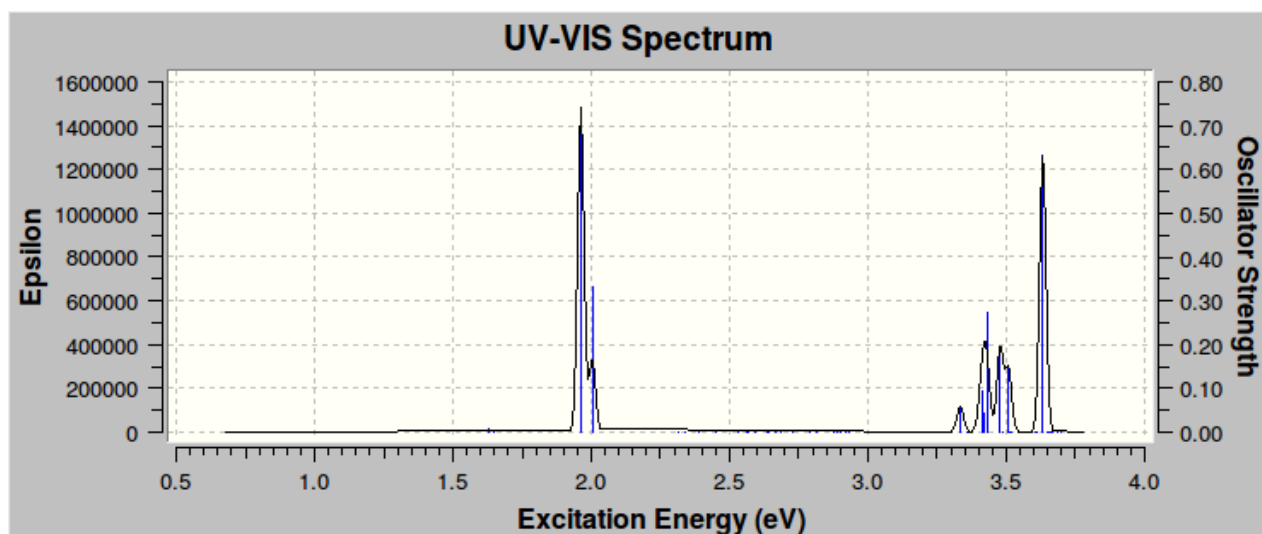
Rysunek 80: Widmo nanorurki typu 8-0



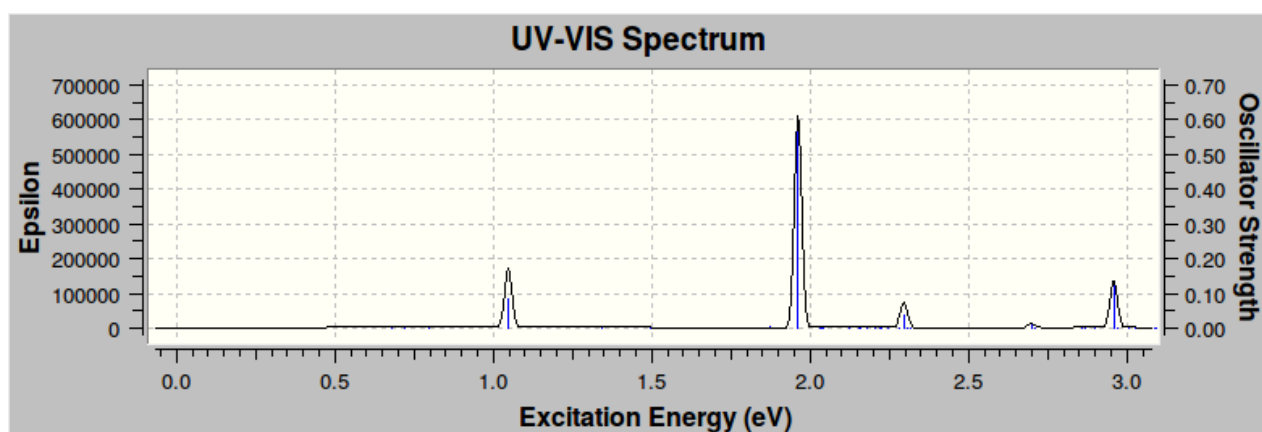
Rysunek 81: Widmo nanorurki typu 8-2



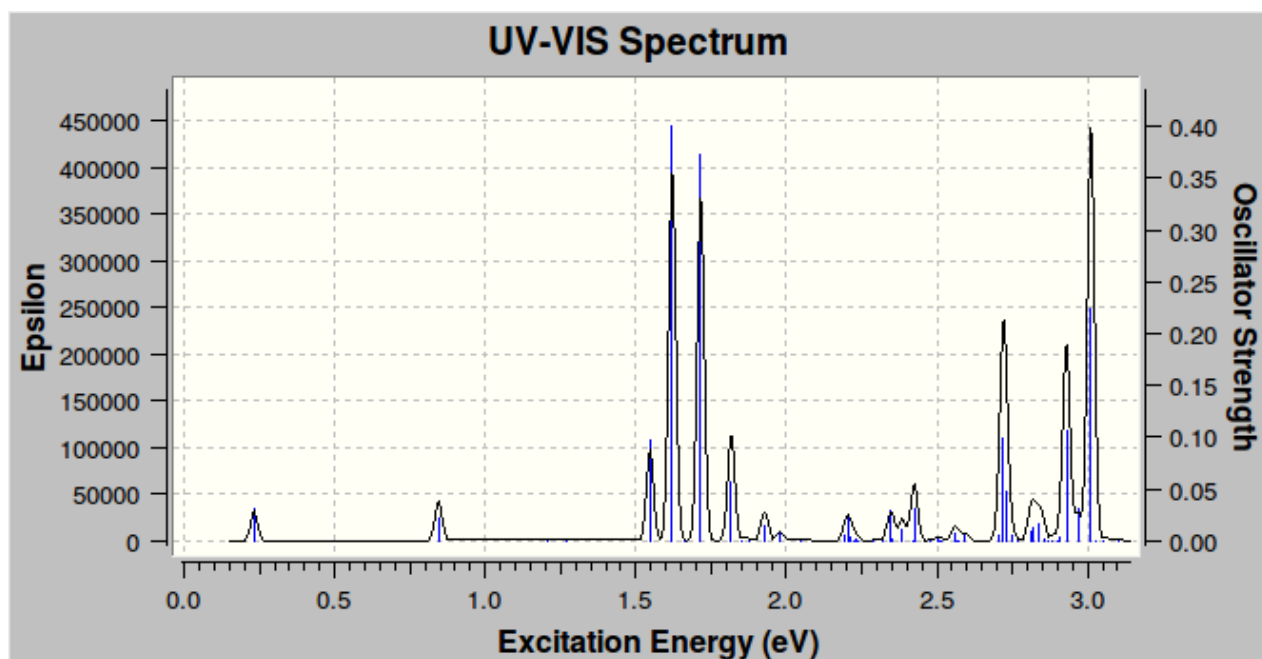
Rysunek 82: Widmo nanorurki typu 8-4



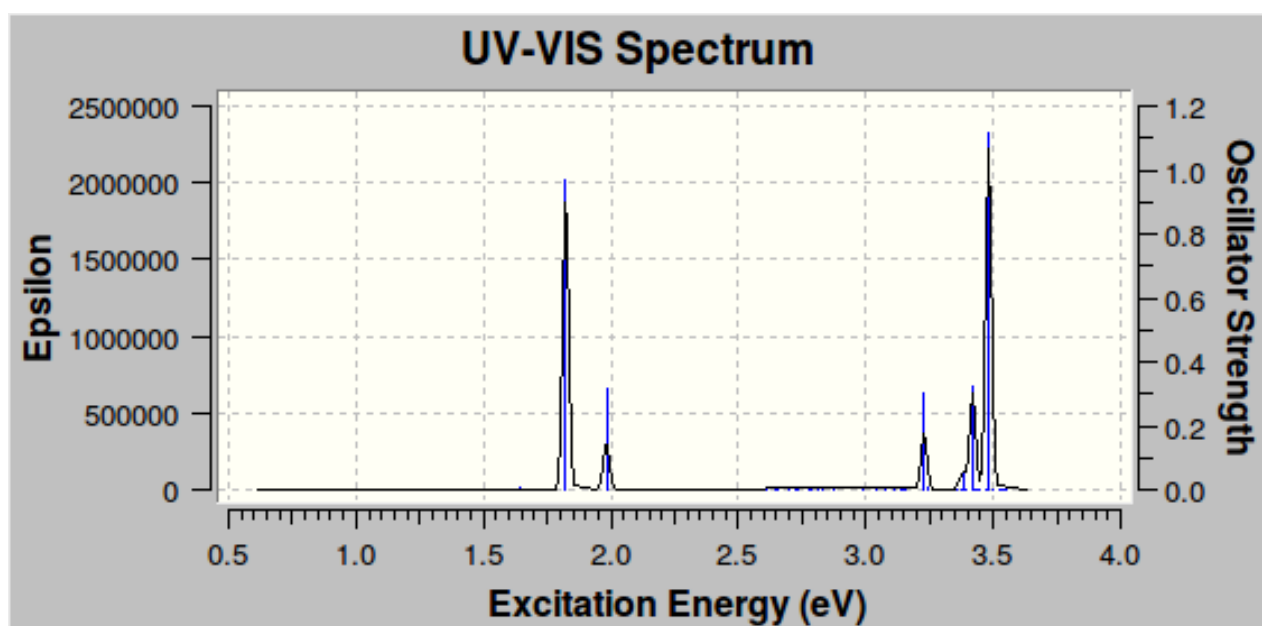
Rysunek 83: Widmo nanorurki typu 8-8



Rysunek 84: Widmo nanorurki typu 9-0



Rysunek 85: Widmo nanorurki typu 9-3



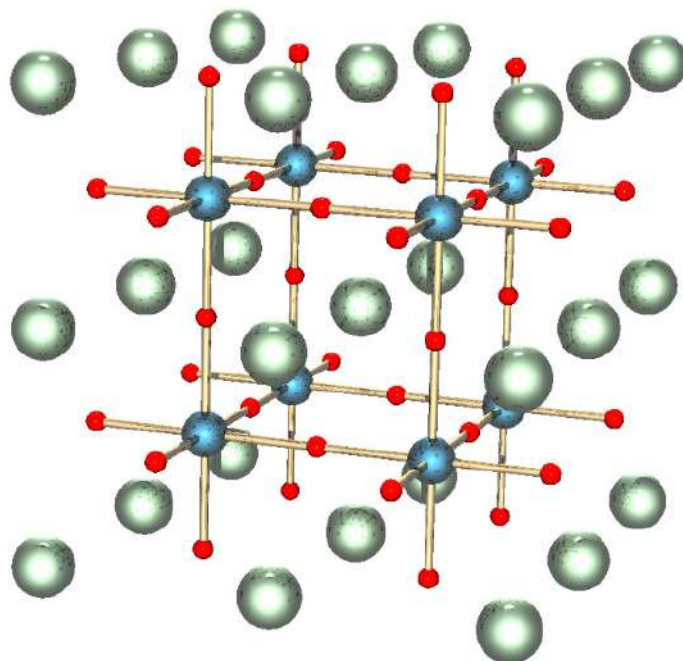
Rysunek 86: Widmo nanorurki typu 9-9

9 Appendix 5: Ogniwa perowskitowe i barwnikowe

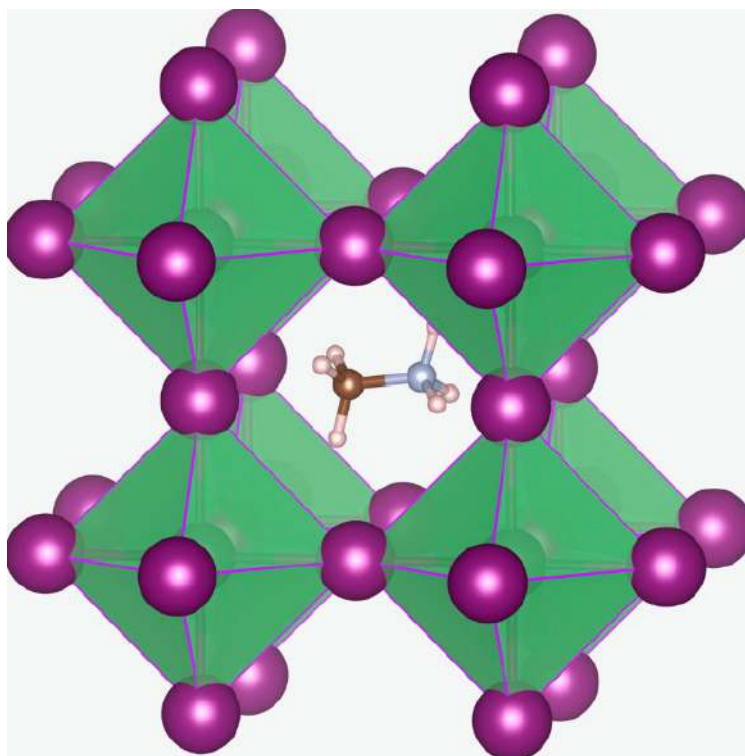
9.1 Ogniwa perowskitowe

Ogniwa perowskitowe wzbudziły duże zainteresowanie już w pierwszej dekadzie XXI wieku. Na skutek intensywnych badań ich wydajność wzrosła pomiędzy 2009 a 2019 r. z 3,8% do 25,2%, a ogniwa hybrydowe zbudowane na bazie perowskitów oraz krystalicznego krzemu wykazują jeszcze większą wydajność. Kolejną zaletą tych ogniw jest prosta i tania technologia produkcji. Czyni to ogniwa perowskitowe bardzo poważną konkurencją dla ogniw organicznych.

Perowskity to grupa minerałów krystalizujących w sposób taki, jak perowskit, czyli minerał zbudowany z tytanianu (IV) wapnia ($CaTiO_3$) (rys. 87 i 88). Zbudowane ze związków chemicznych o wzorze ogólnym ABX_3 , gdzie A oraz B oznaczają kationy, zaś X jest anionem. W fotowoltaice zastosowanie znalazły perowskity syntetyczne, takie jak halidki metyloamonianowo-ołowiane oraz halidki metyloamonianowo-cynowe, w których rolę A pełni organiczny kation $CH_3NH_3^+$, zaś rolę B ołów lub cyna (odpowiednio). X to w obu tych przypadkach anion halogenkowy (I^- , Cl^- lub Br^-).



Rysunek 87: Struktura krystaliczna perowskitu o wzorze ogólnym ABX_3 : kolorem zielonym oznaczono kationy A , niebieskim kationy B (znacznie większe od A), zaś czerwonym aniony X ([37]).



Rysunek 88: Struktura krystaliczna perowskitu $CH_3NH_3PbX_3$, gdzie X oznacza I^- , Br^- lub Cl^- . Kation $CH_3NH_3^+$ jest otoczony przez ośmiościany PbX_6 ([38])

Perowskity przejawiają właściwości bardzo pożądane z punktu widzenia fotowoltaiki. Przede wszystkim, ich widmo absorpcyjne obejmuje bardzo szeroki zakres częstotliwości, pokrywający właściwie cały zakres światła widzialnego. Charakteryzuje je przy tym wysoki współczynnik absorpcji.

Kolejną przewagę nad ogniwami organicznymi stanowi znacznie niższa w porównaniu z tymi ostatnimi energia wiązania nośników ładunku w ekscytonie, rzędu kilku meV, podczas gdy w ogniwach organicznych energia ta ma rząd 0,1 – 1 eV. Na skutek tego, ekscytony w perowskitach bardzo łatwo ulegają spontanicznej dysocjacji na poszczególne nośniki ładunku, zatem nie ma tu potrzeby stosować innych materiałów, pełniących rolę akceptora. Z uwagi na tę okoliczność oraz na wspomniany już wysoki współczynnik absorpcji perowskitów, istnieje możliwość wytwarzania bardzo cienkich ogniw, także poprzez drukowanie.

Istnieją dwa zasadnicze sposoby budowania ogniw perowskitowych: w architekturze konwencjonalnej oraz odwróconej. W konwencjonalnej ogniwo składa się z warstw substancji położonych w następującej kolejności: na bazie cienkiej elektrody metalicznej położona jest warstwa transportująca elektrony. Na niej z kolei znajduje się warstwa aktywna ogniwa, zbudowana z perowskitów. Następnie nakłada się warstwę transportującą dziury. Jako ostatnia, wyeksponowana bezpośrednio na światło, znajduje się przezroczysta elektroda. Gdy warstwę

transportującą dziury i warstwę transportującą elektrony zamienimy miejscami, to mamy do czynienia z architekturą odwróconą.

Istnienie tych dwóch koncepcji budowy ogniw pociąga za sobą pewne różnice w stosowanych materiałach. W przypadku architektury konwencjonalnej warstwę przewodzącą zarówno dziury, jak i elektrony standardowo wytwarza się z materiałów organicznych, np. warstwę transportującą dziury z $PC_{71}BM$, a transportującą elektrony z PEDOT:PSS. Tymczasem w architekturze odwróconej warstwa transportująca dziury wykonana jest zwykle z jakiegoś półprzewodnika organicznego, zaś transportująca elektrony z nieorganicznych tlenków, jak ZnO czy TiO_2 .

Średnia droga dyfuzji ekscytonu w perowskitach jest rzędu od 100 nm do $1\text{ }\mu\text{m}$, jest więc od dziesięciu do stu razy dłuższa niż w przypadku materiałów donorowych w ogniwach organicznych. Dyfundując w obrębie warstwy perowskitowej, ekscyton rozpada się na elektron i dziurę, które dzięki zastosowaniu warstw przewodzących elektrony oraz dziury są bardzo efektywnie przekazywane do odpowiednich elektrod. Rekombinacja nośników jest stosunkowo niewielka.

9.2 Ogniwa barwnikowe

W ogniwach barwnikowych materiałem fotoaktywnym jest barwnik organiczny; to w jego obszarze powstaje ekscyton, który następnie dyfunduje do granicy między barwnikiem i elektrodą. Elektroda zbudowana jest z przezroczystego, przewodzącego tlenku, n.p. FTO (*fluorine-doped tin oxide*), nałożonego na podłoże szklane. Aby zwiększyć prawdopodobieństwo, że ekscyton dotrze do granicy barwnika i tlenku, elektrodzie nadaje się porowatą strukturę, penetrowaną przez barwnik. Zwiększa to powierzchnię kontaktu między tymi substancjami i podnosi wydajność, która jest zbliżona do wydajności ogniw organicznych.

Porowata, transparentna elektroda, przesiąknięta barwnikiem, oddzielona jest od przeciwnej elektrody obszarem wypełnionym przez elektrolit. Druga elektroda nie jest już porowata i ma zwykle postać warstwy metalu lub węgla nałożonej na płytkę szklaną.

Zastosowany w ogniwie barwnik charakteryzuje się własnymi poziomami HOMO oraz LUMO. Energia poziomu LUMO musi być wyższa od energii pasma przewodzenia tlenku tworzącego porowatą elektrodę. Dzięki temu możliwe jest przekazanie elektronu przez wzbudzone w barwniku ekscytony do elektrody i rozseparowanie nośników ładunku, zupełnie analogicznie jak to ma miejsce w ogniwach organicznych na granicy donora i akceptora. Ubytek elektronów w barwniku jest kompensowany dzięki elektrolitowi i drugiej elektrodzie.

10 Appendix 6: Teoretyczne podstawy obliczeń kwantowo-mechanicznych

Rozwiązanie równania Schrodingera sformułowanego dla cząsteczki danego związku chemicznego pozwala poznać jego funkcję falową, a co za tym idzie — przynajmniej teoretycznie — wszystkie jego właściwości chemiczne i fizyczne. Jak wiadomo, dokładne rozwiązanie tego równania znane jest jedynie w przypadku dwóch szczególnych układów cząstek: atomu wodoru oraz jonu H_2^+ . Dla bardziej skomplikowanych układów potrafimy wyznaczyć co najwyżej rozwiązania przybliżone, uzyskane dzięki zastosowaniu rozmaitych założeń upraszczających wyjściowy problem.

Przykładem takiego upraszczającego założenia jest przybliżenie Borna-Oppenheimera, zgodnie z którym jądra atomów wchodzących w skład molekuly są znacznie cięższe od występujących w niej elektronów, w związku z czym można przyjąć, że jądra są właściwie nieruchome. Jednocześnie cząsteczkowa funkcja falowa jest iloczynem funkcji jądrowej oraz funkcji elektronowej. Jądrowa funkcja falowa zależy od położenia jąder atomowych, natomiast elektronowa od położenia elektronów oraz od pełniących w jej przypadku rolę parametrów położenia jąder. Z przybliżenia Borna-Oppenheimera korzysta m.in. metoda Hartree-Focka wyznaczania przybliżonego rozwiązania równania Schrodingera. Dążenie do zwiększenia dokładności tej metody zaowocowało jej licznymi modyfikacjami, pociągającymi za sobą niestety większą złożoność obliczeń.

Dla wyznaczenia przerwy energetycznej charakteryzującej dany związek, kluczowe jest wyznaczenie energii jego stanu podstawowego oraz pierwszego stanu wzbudzonego. Rozwiązanie równania Schrodingera wyłoniłoby wartości własne hamiltonianu, pozwalając tym samym na wyznaczenie przerwy energetycznej. Jednak w latach sześćdziesiątych XX wieku pojawiła się koncepcja, zgodnie z którą w przypadku stanu podstawowego pełne rozwiązywanie tego równania nie jest wcale konieczne. W celu wyznaczenia energii niezdegenerowanego stanu podstawowego układu (cząsteczek, jonów itp.) można — zamiast funkcji falowej — wykorzystać jego gęstość elektronową. Mówi o tym pierwsze twierdzenie Kohna-Hohenberga ([27]):

Jeśli układ oddziałujących ze sobą cząstek znajduje się w potencjale zewnętrznym V_{ext} , to gęstość stanu podstawowego tych cząstek określa ten potencjał z dokładnością do stałej.

Układ oddziałujących ze sobą elektronów, poruszających się w potencjale jąder atomowych V_{ext} , można opisać następującym hamiltonianem:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Jeśli zatem gęstość elektronowa stanu podstawowego determinuje (z dokładnością do stałej) potencjał V_{ext} , to determinuje cały hamiltonian. Oznacza to, że gęstość elektronowa stanu podstawowego determinuje funkcje falowe wszystkich stanów — również wzbudzonych — tego układu.

Inne twierdzenie sformułowane i udowodnione przez Kohna oraz Hohenberga mówi, że

Można zdefiniować funkcjonal energii $E[n]$, zależny od gęstości elektronowej $n(\mathbf{r})$, uniwersalny w tym sensie, że jego postać jest identyczna dla dowolnego potencjału $V_{ext}(\mathbf{r})$. Dla ustalonego potencjału $V_{ext}(\mathbf{r})$ globalne minimum wartości tego funkcjonału jest równe energii stanu podstawowego i osiągane jest ono dla gęstości równej gęstości elektronowej stanu podstawowego.

Oba twierdzenia Kohna-Hohenberga, wraz z płynącymi z nich wnioskami, stały się podstawą teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*).

Posługiwanie się gęstością elektronową w miejsce funkcji falowej niewątpliwie stanowi ogromne uproszczenie zagadnienia. Jednak w konkretnych zastosowaniach nawet wyznaczenie gęstości elektronowej jest wyzwaniem pod względem złożoności obliczeniowej. Mieszanina polimerów tworząca warstwę BHJ to układ o tak dużej liczbie cząstek, że próby uwzględnienia oddziaływań pomiędzy nimi z góry skazane byłyby na niepowodzenie; komputery oraz stosowane oprogramowanie nie byłyby w stanie dostarczyć interesujących nas wyników.

Oddziaływania pomiędzy nośnikami ładunku w obrębie danej cząsteczki skutkują zaburzeniami poziomów HOMO oraz LUMO. Skala oraz dokładny charakter tych zaburzeń są niemożliwe do przewidzenia z uwagi na liczbę cząstek biorących udział w oddziaływaniach oraz istotną w tym zjawisku rolę wzajemnych odległości pomiędzy nimi. W przypadku stanu podstawowego, wyjście z tej sytuacji zaproponowali Kohn oraz Sham. Ich koncepcja polegała na zastąpieniu wyjściowego problemu, dotyczącego układu cząstek oddziałujących ze sobą, nowym zagadnieniem, w którym cząsteczki nie oddziałują. Oddziaływanie cząstek zostało natomiast zastąpione pewnym zewnętrznym potencjałem, w polu którego te nie oddziałujące ze sobą cząstki się poruszają. Skutkiem tego, energia układu w stanie podstawowym, będąca funkcjonałem gęstości elektronowej, składa się z części odpowiadającej energii cząstek nieoddziałujących oraz z dodatkowego funkcjonału, zwanego energią korelacyjno-wymienną, mającego opisywać faktyczną energię związaną z korelacją oraz oddziaływaniem pomiędzy cząsteczkami ([55]).

Tym sposobem, przynajmniej w przypadku stanu podstawowego, udało się zawęzić pro-

blem do aproksymacji energii korelacyjno-wymiennej. Wypracowane zostały różne metody służące tej aproksymacji. Jedną z najpopularniejszych i cieszącą się największym uznaniem jest LDA (*Local Density Approximation*) oraz jej uogólnienie uwzględniające spin elektronów: LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Metody te bazują na założeniu, że funkcjonal korelacyjno-wymienny ma następującą prostą postać

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

W powyższym wzorze ϵ_{XC} jest energią korelacyjno-wymienną na jedną cząstkę dla gazu elektronowego o gęstości $\rho(\mathbf{r})$.

Na uwzględnienie lokalnych zmian gęstości pozwalają metody GGA (*Generalized-Gradient Approximations*).

Pośród metod aproksymacji energii korelacyjno-wymiennej znajdują się także tzw. metody hybrydowe, w których przybliżenie ma postać kombinacji liniowej energii wymiany, występującej w metodzie Hartree-Focka, oraz części pochodzącej z innego rodzaju metod, jak np. LDA czy GGA. Metody te znane są pod nazwą *ab initio*, gdyż bazują na rozwiązywaniu równania Schrodingera w oparciu wyłącznie o informacje na temat położenia jąder atomów wchodzących w skład cząsteczki oraz liczby towarzyszących im elektronów. Polegają więc na prawach mechaniki kwantowej, bez korzystania z dodatkowych danych empirycznych.

Metody hybrydowe są dokładniejsze od metody Hartree-Focka, gdyż uwzględniają korelację pomiędzy elektronami. Jednocześnie ich złożoność obliczeniowa jest porównywalna ze złożonością metody Hartree-Focka.

Bardzo popularna metoda hybrydowa korzysta z funkcjonału B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr). Jego konstrukcja jest następująca:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) + E_C^{LDA}$$

gdzie $a_0 = 0,2$, $a_X = 0,72$, zaś $a_C = 0,81$, funkcjonal E_X^{HF} wyraża się wzorem

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_1) \psi_i(r_2) dr_1 dr_2,$$

natomiast funkcjonały E_C^{LDA} i E_X^{LDA} to (odpowiednio) przybliżenie energii korelacyjnej oraz energii wymiany stosowane w metodzie LDA. E_C^{GGA} i E_X^{GGA} oznaczają z kolei analogiczne przybliżenia stosowane w metodzie GGA, a dokładniej są to funkcjonal korelacji Lee-Yanga-Parra i funkcjonal wymiany Beckego ([55]).

Uznaje się, że w szerokiej gamie problemów zastosowanie funkcjonału B3LYP daje wyniki najbardziej zbliżone z danymi eksperymentalnymi. Jednak wszystkie wymienione metody aproksymacji mają zastosowanie dla stanu podstawowego atomów i cząsteczek. Chcąc badać

stany wzbudzone należy sięgnąć po metody funkcjonału gęstości zależnego od czasu (TDDFT — *Time Dependent DFT*), stanowiące rozszerzenie DFT.

Posługiwanie się metodami hybrydowymi wymaga w szczególności posłużenia się metodą Hartree-Focka w celu znalezienia energii wymiany. Występująca tam funkcja falowa jest opisana za pomocą kombinacji liniowej orbitali atomowych. Orbitale atomowe stanowią zatem bazę rozwiązań równania Schroedingera i wybór tej bazy ma wpływ zarówno na precyzję uzyskanego przybliżenia, jak i na złożoność obliczeń. W narzędziach informatycznych wykorzystywanych do rozwiązywania zagadnień chemii kwantowej istnieje możliwość wybrania jednej spośród pewnej liczby baz orbitali atomowych. Najczęściej stosowane są bazy złożone z orbitali wywodzących się z funkcji Gaussa — tzw. bazy gaussowskie. Standardowo są one oznaczone symbolami zawierającymi literę ‘G’: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311G itd. Oprócz baz gaussowskich oferowanych jest wiele innych, jak choćby dunningowskie (np. cc-PVDZ) czy specjalne (np. baza IGLO).

Bazy mogą być rozszerzane poprzez dodawanie do nich funkcji polaryzacyjnych lub funkcji rozmytych. Jeśli np. dodana baza 6-31G zostanie powiększona o funkcję polaryzacyjną dla orbitalu d ciężkich atomów (tj. atomów pierwiastków leżących w układzie okresowym w okresach o numerze dwa lub wyższym), to oznaczana jest jako 6-31G(d). Z kolei baza 6-31G(d, p) to baza 6-31G rozszerzona o funkcję polaryzacyjną dla orbitalu d ciężkich atomów oraz o funkcję polaryzacyjną dla orbitalu p atomów wodoru.

Uwzględnienie w danej bazie funkcji rozmycia dla ciężkich atomów sygnalizuje się dopisując do jej symbolu pojedynczy znak ‘+’. Dodanie z kolei funkcji rozmytej dla atomów wodoru — dopisując ‘++’. Bazy takie stosuje się w układach, w których występują duże odległości pomiędzy elektronem i jądrem atomowym.

Literatura

- [1] Wojtkiewicz, J., Iwan, A., Pilch, M., Boharewicz, B., Wójcik, K., Tazbir, I., Kamińska, M.: Towards designing polymers for photovoltaic applications: a DFT and experimental study of polyazomethines with various chemical structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **181**, 208–217 (2017)
- [2] Grankowska Ciechanowicz, S., Korona, K. P., Wołoś, A., Drabińska, A., Iwan, A., Tazbir, I., Wojtkiewicz, J., Kamińska, M.: Toward Better Efficiency of Air-Stable Polyazomethine-Based Organic Solar Cells Using Time-Resolved Photoluminescence and Light-Induced Electron Spin Resonance as Verification Methods. *J Phys. Chem. C* **120**, 11415–11425 (2016)
- [3] Wojtkiewicz, J., Pilch, M.: Modelling of limitations of bulk heterojunction architecture in organic solar cells. *ArXiv:1709.01048*
- [4] Wojtkiewicz, J., Pilch, M.: Modelling of limitations of bulk heterojunction architecture in organic solar cells II: 3d model. *ArXiv:2009.08784v1*
- [5] Gunes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S.: Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007)
- [6] Qian Zhang, Bin Kan, Feng Liu, Guankui Long, Xiangjian Wan, Xiaoqing Chen, Yi Zuo, Wang Ni, et al.: Small-molecule solar cells with efficiency over 9%. *Nature Photonics* (9), 35–41, (2015)
- [7] Jun Yuan, Yunqiang Zhang, Liuyang Zhou, Guichuan Zhang, Hin-Lap Yip, Tsz-Ki Lau, Xinhui Lu, Can Zhu, Hongjian Peng, Paul A. Johnson, Mario Leclerc, Yong Cao, Jacek Ulanski, Yongfang Li, and Yingping Zou: Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* **3**, 1140–1151 (2019).
- [8] T. Korona, D. Rutkowska-Żbik, a theoretical study on elementary building blocks for organic solar cells: influence of a perturber molecule on electronic spectrum of PCBM, *Computational and Theoretical Chemistry* (2014)<http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.03.039>.
- [9] H. Sahu, A.N. Panda, Computational study on the effect of substituents on the structural and electronic properties of thiophene–pyrrole-based pi-conjugated oligomers, *Macromolecules* **46** (2013) 844–855.

- [10] C. Zhang, H. Chen, Y. Chen, Z. Wei, and Z. Pu: DFT study on methanofullerene derivative [6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester, *Acta Physico-Chimica Sinica* **24** (2008) 1353–1358
- [11] Moritsubo, S., Murai, T., Shimada, T., Murakami, Y., Chiashi, S., Maruyama, S., and Kato, Y. K.: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 247402 (2010)
- [12] Yoshikawa, K., Matsuda, K., and Kanemitsu, Y.: *J. Phys. Chem. C* **114**, 4353–4356 (2010).
- [13] Spataru, C. D., Ismail-Beigi, S., Benedict, L. X., and Louie, S. G.: *Appl. Phys. a* **78**, 1129–1136 (2004)
- [14] *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*, Warszawa 2019
- [15] Kearns, D., Tollin, R., and Calvin, G.M.J.: Electric properties of organic solids. II Effects of added electron acceptor on metal-free phthalocyanine. *Chem. Phys.* **32**, 1020–1025 (1960).
- [16] Tang, C. W.: *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986)
- [17] Yu, G. and Heeger, A. J.: Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995).
- [18] Wojtkiewicz, J., Pilch, M.: Modelling of Limitations of BHJ Architecture in organic solar cells. In: Wyrzykowski, R., Deelman, E., Dongarra, J., Karczewski, K.: 13th International Conference, PPAM 2019, Bialystok, Poland. Revised Selected Papers, Part II, 323–332 (2019)
- [19] Wojtkiewicz, J., Brzostowski, B., Pilch, M.: Electronic and Optical Properties of Carbon Nanotubes Directed to Their Applications in Solar Cells. In: Wyrzykowski, R., Deelman, E., Dongarra, J., Karczewski, K.: 13th International Conference, PPAM 2019, Bialystok, Poland. Revised Selected Papers, Part II, 341–349 (2019)
- [20] Rand, B. P., Richter, H. (eds.): *Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling*. 1st edn. CRC Press, Taylor & Francis Group (2014)
- [21] Huang, H., Huang, J. (eds): *Organic and Hybrid Solar Cells*. Springer, Heidelberg (2014)
- [22] J. N. Roy, D. N. Bose: *Photovoltaic Science and Technology*. Cambridge University Press (2018)

- [23] B. A. Baker, H. Zhang, T.-G. Cha, J. H. Choi: Carbon Nanotubes and Graphene for Photonic Applications, In: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 241–269 (2013)
- [24] Fox, M.: Optical Properties of Solids. Clarendon Press, Oxford 2010.
- [25] Spataru, C. D., Ismail-Beigi, S., Capaz, R. B., Louie, S. G.: Quasiparticle and Excitonic Effects in the Optical Response of Nanotubes and Nanoribbons. In: Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S.: Carbon Nanotubes. Springer Verlag, 2008, p. 195-228.
- [26] Pielak, L.: Ideas of Quantum chemistry, Elsevier 2019.
- [27] Martin, Richard, M.: Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods, Cambridge 2013.
- [28] Enerdata Homepage, <https://yearbook.enerdata.net/electricity/electricity-domestic-consumption-data.html>. Last accessed 4 Oct 2017
- [29] International Energy Agency Homepage, www.iea.org/statistics/electricity. Last accessed 4 Oct 2017
- [30] Mortenson Homepage, <https://www.mortenson.com/solar/projects/maricopa-solar>. Last accessed 13 Nov 2019
- [31] https://pl.wikipedia.org/wiki/Odnawialne_Źródła_energii Last accessed 13 Nov 2019
- [32] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/champion-module-efficiencies.20200708.pdf> Last accessed 16 Apr 2021
- [33] https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell Last accessed 16 Nov 2019
- [34] https://pl.wikipedia.org/wiki/Energetyka_słoneczna Last accessed 16 Nov 2019
- [35] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Wulkan#Klimat> Last accessed 05 Aug 2020
- [36] https://en.wikipedia.org/wiki/Pavagada_Solar_Park Last accessed 05 Aug 2020
- [37] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Perowskity> Last accessed 07 Aug 2021
- [38] https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_solar_cell Last accessed 07 Aug 2021
- [39] https://en.wikipedia.org/wiki/Growth_of_photovoltaics Last accessed 20 Aug 2020

- [40] https://www.cire.pl/pliki/1/2020/raport_pv_2019.pdf
- [41] https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube#Nanotube_types
- [42] W. Shockley and H. J. Queisser: J. Appl. Phys. 1961, **32** , 510.
- [43] Janssen, R. A. J. and Nelson, J.: Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics. Advanced Materials **25**, 1847 – 1858 (2013).
- [44] D. Kearns and M. Calvin: Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems. J. Chem. Phys. **29**, 950–951 (1958).
- [45] Sharma, G.D., Sandogaker, S.G., Roy, M.S., 1996. Thin Solid Films **278**, 129 – 134.
- [46] Hindson, J.C., Ulgut, B., Friend, R.H., Greenham, N.C., Norder, B., Kotlewski, A., Dingemans, T.J., 2010. J. Mater. Chem. **20**, 937 – 944.
- [47] Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Gorecki, L., Sikora, A., Mazurek, B., Pasciak, G., 2012. Synt. Metal. **162**, 143 – 153.
- [48] Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Sikora, A., Gorecki, L., Sek, D., High Perform. Polym. **25**, 832 – 842 (2013).
- [49] Iwan, A., Boharewicz, B., Parafiniuk, K., Tazbir, I., Gorecki, L., Sikora, A., Filapek, M., Schab-Balcerzak, E., Synth Metal. **195**, 341 – 349 (2014).
- [50] Iwan, A., Boharewicz, B., Tazbir, I., Sikora, A., Schab-Balcerzak, E., Grucela-Zajac, M., Skorka, Synth. Metal. **189**, 183 – 192 (2014).
- [51] Iwan, A., Schab-Balcerzak, E., Korona, K.P., Grankowska, S., Kamińska, M.: Synth. Metal. **185–186**, 17 – 24 (2013).
- [52] Iwan, A. , Boharewicz, B., Tazbir, I., Filapek, M., Korona, K. P., Wróbel, Stefaniuk, T., Ciesielski, A., Wojtkiewicz, J., Wronkowska, A., Wronkowski, J., Zboromirska-Wnukiewicz, B., Grankowska-Ciechanowicz, S., Kaminska, M., and Szoplik, T.: Electrochimica Acta **185**, 198 – 210 (2015).
- [53] M. P. Griffin, R. Gearba, K. J. Stevenson, D. A. Vanden Bout, and A. Dolocan: Revealing the Chemistry and Morphology of Buried Donor Acceptor Interfaces in Organic Photovoltaics. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 13, 2464 – 2773

- [54] M. Krajewski, P. Piotrowski, W. Mech, K. P. Korona, J. Wojtkiewicz, M. Pilch, A. Kaim, A. Drabińska, M. Kamińska: Studies on light-induced carriers and charge separation in blends of new C60 fullerenes derivatives and P3HT using light-induced Electron Spin Resonance and time-resolved photoluminescence – in search of acceptors for efficient polymer photovoltaics. Praca wysłana
- [55] Błażejowski, J., Bodalski, R. i in.: Wiadomości chemiczne. Czasopismo Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2000 (54), 1-2 (631–632)
- [56] Wojtkiewicz, J., Pilch, M.: Modelowanie ograniczeń architektury BHJ w ogniwach organicznych. Wyniki wstępne. : Elektronika, 2016, 10, 41–43