

Morfologia i struktura geometryczna agregatów molekularnych pod względem zastosowań w ogniwach słonecznych

Morphology and geometry structure of molecular clusters relevant for dye sensitized solar cells applications

Lukasz Zając

Streszczenie

Barwnikowe ogniwa słoneczne (Dye sensitized solar cells - DSSC) są intensywnie badane ze względu na ich niski koszt oraz łatwość produkcji w stosunku do konkurencyjnych technologii. Za udoskonalaniem DSSC stoi zrozumienie oraz wyjaśnienie oddziaływań pomiędzy poszczególnymi komponentami urządzenia. Najważniejszym elementem ogniwa słonecznego jest warstwa dwutlenku tytanu, na której zaadsorbowane są molekuly odpowiedzialne za absorpcję światła słonecznego. Sposób adsorpcji pojedynczych molekul i ich samoorganizacja ma kluczowy wpływ na iniekcję elektronu do pasma przewodnictwa dwutlenku tytanu, determinując tym samym końcową efektywność urządzenia. Zadaniem, które zostało postawione podczas przygotowania pracy doktorskiej było zbadanie przy użyciu skaningowej mikroskopii tunelowej morfologii struktur molekularnych tworzących się podczas nanoszenia molekul organicznych z rodziny porfiryn i ftalocyjanin na powierzchniach rutyłu $\text{TiO}_2(110)$ oraz $\text{TiO}_2(011)$ -2x1. Głównym celem jest przeanalizowanie wpływu obecności grupy COOH na adsorpcję i rodzaj tworzonych nanostruktur oraz określenie wpływu atomu metalu w strukturze molekularnej na morfologię wysp molekularnych.

Eksperyment przeprowadzony na powierzchni (110) dostarcza informacji o kotwiczącej roli grupy karboksylowej. Przy niskim pokryciu, tylko molekuly COOH-ZnTPP mogły zostać zobrazowane przy pomocy STM. Molekuly adsorbują na powierzchni płasko, dzieląc się na mobilne dyfundujące wzdłuż rzędów rekonstrukcji i stabilne, które są wycentrowane nad rzędem tytanu w orientacji krzyża. W przypadku molekul ZnTPP nie zaobserwowano stabilnych molekul, dlatego też możemy przypisać grupie karboksylowej rolę w stabilizacji pojedynczych molekul. Na poziomie monowarstwy obydwa rodzaje porfiryn organizują się w stabilne wyspy,

których rombowa komórki elementarne nieznacznie różnią się wymiarami.

Wpływ grupy karboksylowej jest również widoczny na powierzchni dwutlenku tytanu (011)-(2x1). Przy niskim stopniu pokrycia, obydwa rodzaje porfiryn pozostają na powierzchni płaskie, jednak molekuly COOH-ZnTPP cechują się zdecydowanie większą stabilnością. Duży wpływ grupy karboksylowej ujawnia się przy większych pokryciach. Molekuly COOH-ZnTPP zaczynają tworzyć jednowymiarowe struktury wzdłuż rzędów rekonstrukcji.

Eksperymenty na układach heteroorganicznych wykazały, że buforowa warstwa ZnTPP zapewnia dobre warunki dla dalszego wzrostu warstw ftalocyjanin. Pomiaru STM wykazują, że wygrzanie molekuł CuPc prowadzi do powstania dobrze zorganizowanych wysp, w których ftalocyjaniny przyjmują orientację pionową względem powierzchni.

Abstract

The adsorption of organic molecules on semiconductors is a promising approach for the development of nanoscale devices. Physical and chemical properties of molecular assemblies depend on the geometric structure of the adsorbed molecules. One of the most interesting families of molecules are metalloporphyrins, which have been proven to be promising candidates for light harvesting building blocks in photovoltaic cells.

The PhD dissertation is focused on the the adsorption of dye molecules on titania surfaces. The studies were carried out on the molecules which can be used in dye sensitized solar cells (DSSC). The main aim is to examine the ability to create the molecular nanostructures, such as self-organizing layers and one-dimensional structure by organic molecules from the family of porphyrins and pthalocyanines on rutile TiO₂(110) and TiO₂(011)-(2x1) surfaces. The experiment was performed in an ultrahigh vacuum system by using the scanning tunneling microscopy. The main goal is to analyze the influence of the presence of the COOH groups on the adsorption and to determine the effect of the metal atom in the molecular structure on the morphology of the molecular islands.

The studies indicate that at submonolayer coverage only carboxyl (COOH) substituted Zn-porphyrins could be imaged on the TiO₂(110) surface using room temperature STM. These molecules adsorb in a planar configuration and could be divided into two groups: immobilized, centered over Ti rows in a tilted cross geometry and mobile, which are moving along surface rows. The lack of any stable not substituted molecules indicates that the COOH group plays a crucial role in the single molecule immobilization. At a monolayer coverage both species form stable islands with planar oriented molecules and rhomboid unit cells characterized by slightly different dimensions.

Adsorption of a Zn-porphyrin functionalized with a carboxylic anchoring (COOH-ZnTPP) was studied on the titania (011)-2×1 surface and compared with the adsorption of the molecules lacking such a group (ZnTPP). It was found that at low coverage for both types of molecules only a part of them is stabilized in flat geometry; however, for the COOH-ZnTPP such species are more abundant and stable. At higher coverage: ZnTPP remain flat, while COOH-ZnTPP form linear structures stabilized by π - π interaction in which the molecular boards are no longer parallel to the surface.

The application of ZnTPP molecules to form a wetting layer on the TiO₂(011) surface provides good support for further growth of CuPc overlayers. Room temperature STM measurements demonstrated that annealing of the system after CuPc molecule deposition leads to the formation of ordered islands built from upright CuPc molecules.

[recenzja - Prof. R. Czajka](#)

[recenzja - Prof. W. Olejniczak](#)