



MAGYAR AGRÁR- ÉS ÉLETTUDOMÁNYI EGYETEM

Napelem polimerek sávszerkezete és fizikai tulajdonságai

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Nikolényi István Róbert

DOI: 10.54598/001650

Gödöllő

2021

**A doktori iskola**

**megnevezése:** Műszaki Tudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Agrárműszaki tudományok

**vezetője:** Prof. Dr. Farkas István, DSc  
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem  
Műszaki Intézet

**Témavezető:** Dr. habil. Mészáros Csaba, PhD  
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem  
Matematika és Természettudományi Alapok Intézet

.....  
a témavezető jóváhagyása

.....  
az iskolavezető jóváhagyása

## TARTALOMJEGYZÉK

JELÖLÉSJEGYZÉK.....	4
1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK.....	5
1.1. A választott téma időszerűsége.....	5
1.2. Célkitűzések.....	5
2. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	7
2.1. A vizsgált napelemes polimerek.....	7
2.2. A Hubbard modell és a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszere...8	
2.3. Polimerek sáv szerkezetének számítása a Hubbard-modellben.....	10
3. EREDMÉNYEK.....	12
3.1. Polifenilén-vinilén származékok sáv szerkezete állandó, külső mágneses mezőben.....	12
3.2. A legfontosabb napelemes polifenilén-vinilén származékok sáv szerkezete állandó, külső mágneses mezőben.....	13
3.2.1. Polifenilén-vinilén származékok alapállapota külső mágneses mező esetén.....	14
3.2.2. Az alapállapot elektronszerkezetének megadása.....	15
3.3. Poliofén-fullerén típusú napelemek maximális hatásfokára adott becslések.....	16
3.4. Poliofén oxidációja a spin-pálya csatolás figyelembevételével.....	17
4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	20
5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	23
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	24
7. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ KIEMELT PUBLIKÁCIÓK.....	25

## JELÖLÉSJEGYZÉK

$\hat{c}_{\vec{l}+\vec{r}_n,\sigma}^\dagger; \hat{c}_{\vec{l}+\vec{r}_n,\sigma}$	az $\vec{l} + \vec{r}_n$ pontban ( $i$ -dik cella $\vec{r}_n$ pontjában) $\sigma$ spinvetületű elektront keltő/ eltüntető operátor	[-]
$\hat{c}_{n,\vec{k};\sigma}^\dagger; \hat{c}_{n,\vec{k};\sigma}; \vec{k}; k$	$\hat{c}_{\vec{l}+\vec{r}_n,\sigma}^\dagger$ ill. $\hat{c}_{\vec{l}+\vec{r}_n,\sigma}$ operátor Fourier transzformáltjának komponenseill. a hullámszámvektor és nagysága	[-; 1/m]
$E_g$	alapállapot energiája	[eV]
$\epsilon_n; t; t'; \tau; q; \widetilde{\epsilon}_n$	a csomóponti potenciál értéke az $\vec{l} + \vec{r}_n$ pontban ill. a megfelelő csomópontok közötti hopping mátrixelem értéke, a politiofén ötszögek közötti hopping tag valamint az egységcellára jutó energia; végül $(\epsilon_n - q)$	[eV]
$\eta_{max}$	maximális hatásfok	[W]
$\Phi; \Phi_0; \mathbf{B}$	mágneses fluxus, ill. fluxuskvantum ill. mágneses indukció	[Wb;Wb;T]
$\hat{H}; \hat{H}_0; \hat{H}_U$	a teljes Hamilton operátor ill. annak kinetikus valamint kölcsönhatási része	[eV]
$HOMO; LUMO$	legfelső betöltött ill. legalsó, még be nem töltött sáv energiája	[eV]
$N(E)$	AM 1.5 beeső szoláris fotonfluxus tapasztalati, mért energiafüggése	[-]
$ \Psi_g\rangle;  0\rangle$	az alapállapot hullámfüggvénye, a Fok-féle vákuum	[-]

# 1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

## 1.1. A választott téma időszerűsége, jelentősége

A Napból érkező sugárzási energia villamos energiává való átalakítása természetes, alapvető, egyben napjainkban - a megnövekedett energiaigénynek a megújuló energiatípusokkal való minél nagyobb arányú biztosítása, valamint az atomerőművekkel kapcsolatos szemléletváltozás miatt is - sürgető mérnöki feladat is. A hazai lehetőségeket jól jellemzi az a 2017-ben újból megjelentetett számítás, amely szerint a beépíthető napelem potenciál (486 TWh 10% hatásfokkal számítva) a 2017-es évi energiafogyasztás (45,05 TWh) közel 11-szerese.

A napelemek legfontosabb jellemzője a hatásfok, ugyanakkor közgazdasági, technológiai és installációs szempontok alapján is a napelemeket három generációra oszthatjuk fel. Pl. a kereskedelmi forgalomban leginkább használatos szilícium napelemekkel (1. generációs napelemek) elérhető maximális hatásfok közel 27%, ugyanakkor egyenetlen felületekre nehezen telepíthetőek, ezért az ugyan jóval kisebb hatásfokú (max. 13%) ám flexibilis, környezetbarát és olcsóbb technológiájú polimer alapú (szerves) napelemek (3. generációs) kutatása és fejlesztése - amelyek pl. hátizsákra, sátor tetőre, emberi testre telepíthetőek - nagy jövő előtt állnak, mind elméleti, mind kísérleti téren napjaink élvonalbeli kutatómunkái között vannak. Doktori munkám ezen polimeranyagok elméleti vizsgálataira vonatkozik.

## 1.2. Célkitűzések

Doktori munkám célja a napelempolimerek alapjellegű, a hatásfokjavítás szempontjából meghatározó, többirányú elméleti vizsgálata, amely vizsgálatokkal ezen anyagok eddig még kevésbé tanulmányozott tulajdonságai deríthetők fel és amely eredményekre egy jövőbeni kutatómunka alapozódhat. Ezek a vizsgálatok a gyakorlati („engineering”) kutatások számára jelenthetnek majd iránymutatást. A választott polimereket az ún. Hubbard modell keretében külső mágneses mező jelenlétében is tanulmányozom: a sávszerkezet és az alapállapot meghatározásával ill. levezetésével. A külső mágneses mezőt több ok miatt is választottam: egyrészt a szerves napelemek hatásfoka- ellentétben a szilícium alapúakéval-növelhető külső mágneses mező jelenlétével, valamint belső fotovillamos folyamatok elkülönített módon tanulmányozhatóak, másrészt később részletesebben megindokolt módon szimmetria elvű vizsgálatokkal kapcsolható össze.

További lényeges célom megmutatni, hogy a Hubbard modell, bár az elméleti fizikában a mágnesség jelenségének mélyebb megértéséhez jött létre és elsősorban mélyebb elméleti eredmények elérésére alkalmazzák, közvetlenül is használható polimer alapú napelemek hatásfokának becslésére. Ez utóbbit, legjobb tudomásom szerint még nem vizsgálták.

A doktori munka vizsgált területei:

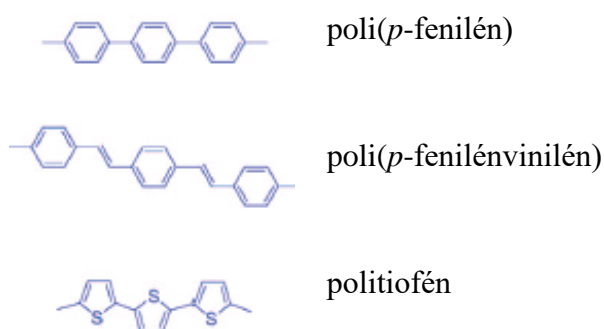
- Napelem polimerek sávszerkezetének és alapállapotának vizsgálata külső, állandó mágneses mezőben,
- Politiófen-fullerén alapú szerves napelemek javíthatóságának vizsgálata a maximális hatásfokra adott becslések alapján,
- A spin-pálya csatolás effektusának fenomenológikus vizsgálata a politiófen oxidációjának esetében (konkrét alapállapot levezetése).

## 2. ANYAG ÉS MÓDSZER

Értekezésemnek ebben a fejezetében a kutatómunkám központjában álló napelemes polimer anyagokat és a tanulmányozásukhoz felhasznált matematikai módszereket ismertetem.

### 2.1. A vizsgált napelemes polimerek

Ebben a pontban, elsőként az általam tanulmányozott és hivatkozott napelempolimer típusokat mutatom be vizsgálati módszereim szempontjából. Ezt először (aromás) vázszerkezetük megadásával kezdem (1. ábra):

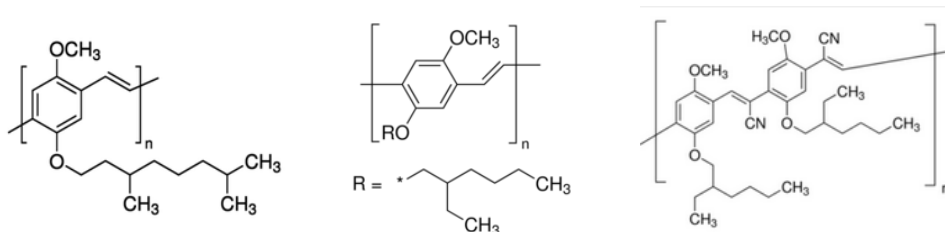


1. ábra A tanulmányozott polimertípusok aromás vázszerkezete (Cheng és társai, 2009)

Dolgozatomban olyan rendszereket tekintettem, amelyeknél a vázszerkezethez különböző oldalcsoportok kapcsolódnak. Ezek a leggyakoribb napelemes alkalmazásokban a következőképpen jelennek meg, amelyeket a 3.2- 3.5.ábrák mutatnak (Sigma Aldrich képeivel):

*A poli(p-fenilénvinilén) származékok:*

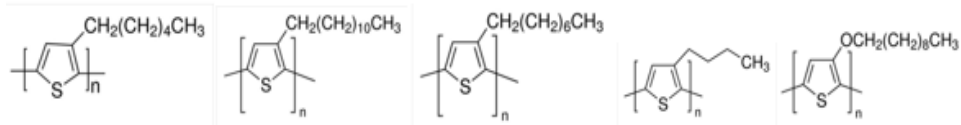
MDMO PPV (poli [2-metoxi-5- (3', 7'-dimetil-oktiloxi) -1,4-fenilén-vinilén]:



2. ábra MDMO PPV((poli [2-metoxi-5- (3', 7'-dimetil-oktiloxi) -1,4-fenilén-vinilén]:-,MEH PPV (Poli [2-metoxi-5- (2-etilhexiloxi) -1,4-fenilén-vinilén]

és CN PPV (Poli [5- (2-ethylhexiloxi) -2-metoxi-ciano-tereftalilidén])  
szerkezeti ábrája

*P3AT (poli(3-alkiltiofén)) származékok néhány tagja:*



3. ábra A P3AT polimercsalád néhány tagjának szerkezeti képlete.

Sorrendben: P3HT(poli(3-hexiltiofén-2,5- diyl)); P3DDT((poli(3-dodeciltiofén-2,5- diyl), P3OT(poli(3-oxiltiofén-2,5- diyl); P3BT ((poli(3-butiltiofén-2,5- diyl); Poly(3-deciloxtiofén -2,5-,diyl).

A különböző oldalcsoportoknak (pl. alkil, ciano csoportok) a vázszerkezethez történő, mérnöki szempontú szintetizálása (side group engineering) alapvetően változtathatja meg a „tisza” polimer kémiai és fizikai tulajdonságait pl. vezetőképesség, oldhatóság, regioregularitás, LUMO és HOMO energiaszintek, kibocsájtott fény frekvenciája, termoelektromos tulajdonságok. Doktori munkámban az oldalcsoportokat a felhasznált Hubbard modell csomóponti potenciál paraméterével veszem figyelembe.

## 2.2. A Hubbard modell és a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszere

A dolgozat a napelem polimerek tulajdonságait kvantummechanikai eszközökkel, matematikailag vizsgálja. A vizsgálathoz a Hubbard modellt használom, amely a legegyszerűbb olyan modell, amely a vizsgált rendszer leírásánál figyelembe veszi az elektronok közötti kölcsönhatást is. A számítások központi eleme a rendszer Hamilton operátora, amelyet ún. másodkvantált formában írunk fel és alakja:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_U,$$

ahol  $\hat{H}_0$  a teljes  $\hat{H}$  Hamilton operator kinetikus része egyelektron közelítésben,  $\hat{H}_U$  pedig a taszító és árnyékolt Coulomb kölcsönhatás. Esetünkben  $\hat{H}_0$  is két részből áll: az elektronnak a csomópontok közötti “ugrásának” (alagutazásának) energiájából (ún. hopping tagok  $t$  paraméterrel) ill. a csomópontokon tartózkodás energiáiból (  $\epsilon$  csomóponti potenciál paraméterekkel). A címben megjelölt módszert a tanulmányozott polimer alapállapot hullámfüggvényének a levezetésére használtam fel. A módszer azon alapszik, hogy az alapállapotra felírható Schrödinger egyenlet átírható a

$$\hat{H} = (\hat{H} - E_g \hat{1}) + E_g \hat{1} = \hat{P} + E_g \hat{1},$$

alakba, ahol  $E_g$  az alapállapot energiája. Ezután a feladat a



$$\hat{P}|\psi_g\rangle = 0$$

egyenlet megoldására redukálódik és amelyben  $\psi_g$  az alapállapot hullámfüggvénye lesz. A módszer nagy előnye abban áll, hogy teljesen általános, semmilyen dimenzionális megszorítást nem igényel a Hamilton operátortól. A módszerrel pontos (egzakt, nem perturbáció számítással közelített) eredményeket kaphatunk ún. nemintegrálható rendszerekről (pl. polimerek alapállapota). Ez utóbbi azt jelenti, hogy a rendszer szabadsági fokainak száma nagyságrendekkel nagyobb, mint a mozgásállandók száma.

A továbbiakban a módszer lépéseit mutatom be általánosan.

*A módszer fő lépései:*

1. A rendszer Hamilton operátorának felírása másodkvantált formában ( $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}$  ún. keltő-és eltűntető operátorok szorzatainak lineáris kombinációival). A Hamilton operátor paraméterei:  $t_{ij}$ ;  $\epsilon_l$  és  $U_n$  ún. hopping, csomóponti potenciál és kölcsönhatási energia paraméterek, az utóbbi pozitív értékekkel:

$$\hat{H} = \hat{H}(t_{ij}; \epsilon_l; U_n).$$

2. A Hamilton operátor átírása pozitív szemidefinit alakra:  $\hat{H} = \hat{P} + E_g \hat{1}$  formában, ahol  $\hat{P}$  pozitív szemidefinit operátor,  $E_g$  az alapállapot energiája. A  $\hat{P}$  operátort vagy  $\hat{A}^\dagger \hat{A}$  vagy  $\hat{A} \hat{A}^\dagger$  alakú operátorszorzatok összegeivel fejezzük ki. Az első esetben elegendő csupán a kinetikus részt átírni, a kölcsönhatási rész ugyanis eleve pozitív szemidefinit. Az  $\hat{A}$  operátorokat  $\hat{A}_{i\sigma} = (a_1 \hat{c}_{i1,\sigma} + a_2 \hat{c}_{i2,\sigma} + \dots)$  alakú, az  $(i_1; i_2; \dots)$  csomópontokon ható ún. blokkoperátor formában keressük. Ezáltal a  $\hat{H} = \hat{P} + E_g \hat{1}$  Hamilton operátort új paraméterekkel írtuk át:

$$\hat{H} = \hat{H}(a_1; a_2; \dots; b_1; b_2; \dots; \dots; E_g).$$

3. Mivel a két Hamilton operátornak rigorózan egyenlőnek kell lennie, az új paraméterek a kiindulásiaknak valamilyen függvényei lesznek:

$$a_i = f_i(t_{ij}; \epsilon_l; U_n),$$

$$b_j = g_j(t_{ij}; \epsilon_l; U_n),$$

(...),

$$E_g = h(t_{ij}; \epsilon_l; U_n).$$

Ezeket a függvénykapcsolatokat *fedési egyenleteknek* nevezzük. Ezek az egyenletek a kiindulási paramétertartománynak csak bizonyos szeletein oldhatók meg.

4. Az alapállapot hullámfüggvény levezetése. Ezt a polimer bizonyos rácspontjain elektront keltő operátorok lineáris kombinációjaként majd ezek egységcellánkénti szorzataiként keressük:

$$\prod_{\sigma_j} \prod_j \hat{X}_j^\dagger |0\rangle = \prod_{\sigma_j} \prod_j (x_1 c_{jm1,\sigma_j}^\dagger + x_2 c_{jm2,\sigma_j}^\dagger + \dots x_k c_{jmk,\sigma_j}^\dagger) |0\rangle$$

ahol  $|0\rangle$  a vákuum állapotot, azaz a teljesen üres rácsot jelenti,  $\sigma_j = \uparrow, \downarrow$  pedig az egyes spinállásokat.

5. Az alapállapot egyértelműségének igazolása. (Ezen a ponton a dolgozatban a szakirodalomra utalok).

### 2.3. Polimerek sávszerkezetének számítása a Hubbard-modellben

A polimerek sávszerkezetét úgy kapjuk, hogy a Hamilton operátor  $\hat{H}_0$  kinetikus részében a keltő és eltüntető operátorokat Fourier transzformáljuk az alábbi képlet szerint:  $\hat{c}_{i+r_n,\sigma} = \frac{1}{N_C} \sum_{\mathbf{k}=1}^{N_C} e^{-i\mathbf{k}(i+r_n)} \hat{c}_{n,\mathbf{k},\sigma}$ .

Az előbb vizsgált Hamilton operátor ezáltal a következő alakú lesz:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}=1}^{N_C} (\hat{c}_{m,\mathbf{k},\sigma}^\dagger \dots \hat{c}_{1,\mathbf{k},\sigma}^\dagger) \tilde{M} \begin{pmatrix} \hat{c}_{m,\mathbf{k},\sigma} \\ \vdots \\ \hat{c}_{1,\mathbf{k},\sigma} \end{pmatrix},$$

ahol  $m$  az egységcellában lévő csomópontok száma,  $N_C$  az egységcellák száma. A  $\mathbf{k}$  hullámszámvektor a lánc tengelyének irányába mutat és lehetséges hosszértékei egy egységcellán belül:  $|\mathbf{k}| = \frac{2m\pi}{aN_C}$ ;  $m = 0; 1; 2; \dots; N_C - 1$ ; továbbá  $|\mathbf{a}| = a$  az ún. rácsállandó.

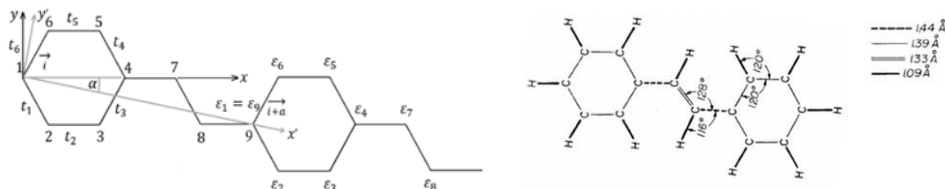
A nemkölcönható rész sávszerkezetét az  $\tilde{M}$  mátrix  $\mathbf{k}$ -tól függő sajátértékei (grafikonja) adja.

### 3. EREDMÉNYEK

#### 3.1. Polifenilén-vinilén származékok sávszerkezete állandó, külső mágneses mezőben

A vizsgálat célja: előállhat-e a PPV származékok esetén is a sávszerkezet teljesen egyenessé válása külső mágneses mező hatására? Ezt a jelenséget polifenilén láncokra a szakirodalom korábban már megjósolta (Anyag és Módszer)

A polifenilén-vinilén (PPV) származékok általánosan tekintett Hamilton operátorát a Hubbard modellben másodkvantált alakban a 4.ábra jelöléseivel és geometriai adataival felírva, majd a nemkölcönhatási (kinetikus) részt Fourier transzformálva a sávszerkezetre a következő eredményeket kaptam:



4. ábra A PPV-származékok Hubbard modellje és geometriai adatai

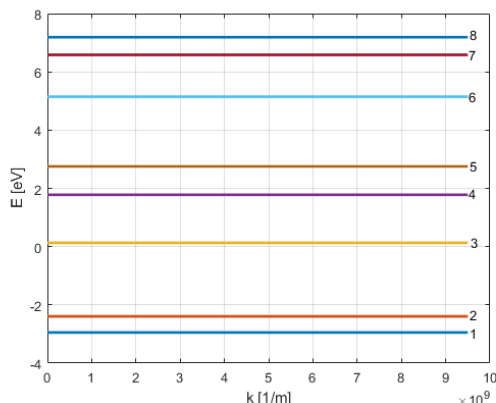
A sávszerkezet valamennyi sávjának egyidejű egyenessé válása a

$t_2 = t_5$ ;  $t_1 t_3 = t_4 t_6$  és ugyanakkor  $\epsilon_5 = (\epsilon_2$  vagy  $\epsilon_3)$  és ennek megfelelően  $\epsilon_6 = (\epsilon_3$  vagy  $\epsilon_2)$  esetén (F) a fenilén hatszög által közrefogott

$$\Phi = \left( \frac{2l + 1}{2} \right) \Phi_0, (l \in \mathbf{Z})$$

mágneses fluxusok esetén megvalósul ( $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ ;  $h$ : Planck állandó,  $e$  az elektron töltése) az eredmény megegyezik a “csak” hatszögek összekapcsolódásából álló polifenilén láncokra kapott eredményeivel (Trencsényi és társai, 2011), *függetlenül* tehát a hatszögeket összekötő hosszabb és speciális helyzetű *vinilén lánc jelenlététől*.

Ezt konkrét példával illusztráltam:



5. ábra Teljesen lapos sávszerkezetű PPV származék a megadott feltételek szerint:  $t_1=t_2=t_3=t_4=t_5=t_6=2.4\text{eV}$ ,  $t_7=t_9=2.2\text{eV}$ ,  $t_8 = 2.6\text{eV}$ ,  $\varepsilon_1= \varepsilon_4=0.5t_1$ ;  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3= \varepsilon_5= \varepsilon_6= \varepsilon_7= \varepsilon_8=1.1t_1$

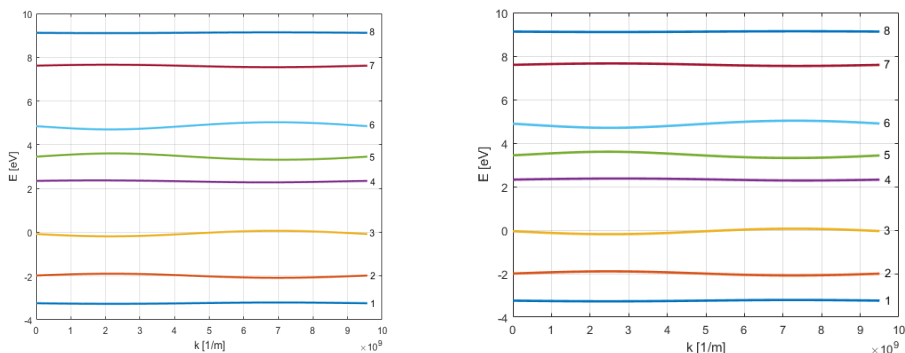
A teljesen lapos sávszerkezet kialakulásához szükséges legkisebb mágneses indukció értéke:

$$l = 0 \text{ esetén: } B = 4,1085 \cdot 10^4 T.$$

ami a technológia számára még elérhetetlenül nagy érték. Ez elsősorban a hatszög néhány angströmnyi oldalméreteinek és ebből fakadóan a szabályosnak tekintett hatszög ugyancsak néhány Angström négyzet területéből adódik. Ahhoz, hogy az effektust kihasználhassuk a bezárt terület 104 –szeres növelésére lenne szükség. A nagyteljesítményű lézerek ( $\geq 10^{21} \frac{W}{cm^2}$ ) megjelenése azonban lehetővé teszi akár  $MT$  erősségű mágneses mezők laboratóriumi előállítását!

### 3.2. A legfontosabb napelemes polifenilén-vinilén származékok sávszerkezete állandó, külső mágneses mezőben

A kutatómunka szempontjából alapvetően fontos az a megállapítás, hogy a napelemes alkalmazásokban leggyakrabban előforduló *MEH-PPV* és *MDMO-PPV* esetében a teljes laposodás nem mehet végbe, azaz minimális diszperzió valamelyik sávban mindig jelen lesz, mivel szerkezeti okok miatt az  $\varepsilon_5$  és  $\varepsilon_6$ -ra kirótt feltétel nem tud teljesülni. Ezen állítást a 6. ábra szerint egy, az (F) feltételt nem teljesítő Hubbard paraméterek használatával. Ezt két sáv esetén, a legalsó (1.) és a középső (5.) sávnál vizsgáltuk, vajon van-e olyan  $\mathbf{B}$  mágneses indukcióérték, amelynél végbemegy a vizsgált sáv teljesen egyenessé válása. A választott paraméterek:  $t_1=t_2=t_3=t_4=t_5=t_6=2.4 \text{ eV}$ ,  $t_7=t_9=2.2 \text{ eV}$ ,  $t_8 = 2.6 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon_1= \varepsilon_4= \varepsilon_7= \varepsilon_8=1.2 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon_2=4.8 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon_3= \varepsilon_6=2.64 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon_5=7.2 \text{ eV}$ .

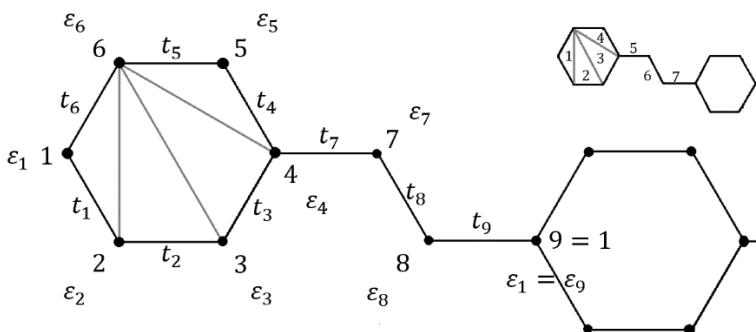


6. ábra Illusztratív példa a teljesen laposság szerkezet hiányára a legelső és az 5. sávra vonatkozóan

A “leglaposabb” eset a legelső sávnál  $B=2,8798 \cdot 10^5$  T-nál jön létre, a sáv szélesség ekkor: 0,061 eV. Az 5. sáv esetében a minimális diszperzió a  $B=6,98 \cdot 10^5$  T -nál jön létre, a sáv szélesség ekkor: 0,2865 eV. Ezen felül megadtuk a legkisebb eltérést adó  $B$  értéket és az ún. hibafüggvényt is, amely a teljesen egyenes sávtól, mint 0-adfokú polinomtól való eltérést “méri”, valamint ennek periodicitását is. A hibafüggvény periódusa  $\Delta B=9,9 \cdot 10^5$  T (A számítógépes megközelítés alapjai Tóth János munkája.)

### 3.2.1. Polifenilén-vinilén származékok alapállapota külső mágneses mező esetén

A Hamilton operátor pozitív szemidefinit alakra való átírását az Anyag és Módszer fejezetben már említett ún. blokkoperátorok bevezetésével az egyes blokkok csomópontjain ható eltüntető operátorok, mint téroperátorok lineáris kombinációval végeztem el a 7. ábra szerint. *Lényeges kiemelni, hogy csak a  $\hat{H}_0$  kinetikus részt kellett átírnunk, a  $\hat{H}_Y$  kölcsönhatási rész már eleve pozitív szemidefinit operator! Az átírás  $\hat{A}^\dagger \hat{A}$  alakban történt.*



7. ábra A választott blokkoperátorok szerkezete

A fedési egyenletek (Anyag és Módszer) megoldhatóságának feltételei közül a legfontosabb következmény, hogy az általunk alkalmazott felbontás esetén csupán  $B$  diszkrét értékeinél kaphatunk megoldást, amely a hatszöggyűrűn áthatoló mágneses fluxus megfelelő értékeivel kapcsolatos.

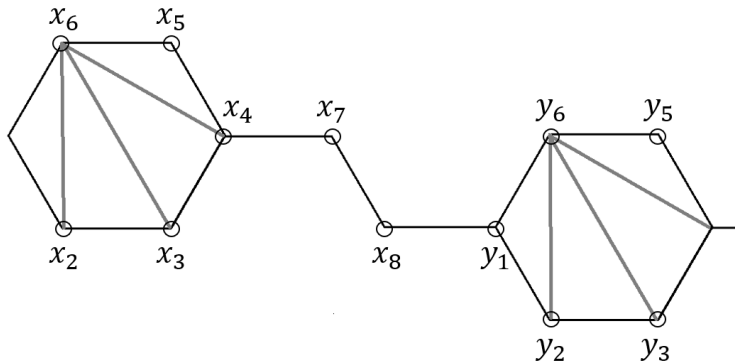
- a)  $B = 0$  esetén  $\Phi = 0$  következik és  $C$  pozitivitása páratlan számú negatív  $t_k$  esetén valósul meg.
- b) Ugyanakkor  $\Phi = \left(\frac{2l + 1}{2}\right) \Phi_0$ ; ( $l$  tetszőleges egész szám) esetében páros számú  $t_k$ -nak kell negatívnak lennie. Ez az eset nem létezik  $B = 0$ -nál.

Az általunk kapott lehetséges  $\Phi$  fluxusértékek és a hozzájuk tartozó  $B$  mágneses indukci nagyságok halmaza tartalmazza a szakirodalom által a polifenilén polimerekre kapott  $\Phi$  és  $B$  értékeket ( $k = 2l + 1$ ) (Trencsényi és társai, 2011).

A fedési egyenletek következményeként implicit összefüggést kaptam az egységcellára vonatkoztatott  $q$  energiára, továbbá megmaradt egy kényszerösszefüggés a kiindulási paraméterek között, aminek teljesülnie kell már kezdetben a módszer alkalmazhatóságához..

### 3.2.2. Az alapállapot elektronszerkezetének megoldása

Az Anyag és Módszer részben leírt eljárást követve új  $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$  operátorokat vezettem be a 8.ábra szerint. Ezen új  $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$  operátoroknak teljesíteniük kell a  $\{\hat{A}_{i,\sigma,j}, \hat{X}_{i,\sigma}^\dagger\} = 0$  relációkat valamennyi  $i, \sigma$  és  $j$  indexértékre.



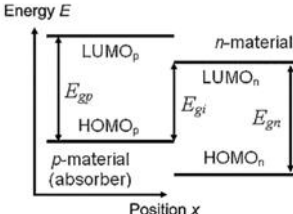
8. ábra Az  $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$  operátornak megfelelő csomópontok és együtthatók

A levezetett alapállapot telített ferromágneses, minden egységcellához egy elektront rendel (legalsó sáv félig töltött). Az alapállapot elektronspinvetületinek korreláltságát a  $\hat{H}_J$  kölcsönhatási tag kényszerítette ki, amely a spinfüggetlen, csomópontokra árnyékolt Coulomb taszítást írja le.

Bár a *kapott ferromágnesség* külső mágneses mező jelenlétében állt elő a lehetséges  $B$  értékeknél, az *eredete* mégis más, *mint amit a gyakorlati életben pl. a lágyvas mágneses mezőbe helyezésekor tapasztalunk*. A mi esetünkben a polimernek nincsenek mágneses atomjai vagy egyéb részletei amivel a külső mágneses mező közvetlenül kölcsönhatna, pl.a spineken való Zeeman-kölcsönhatást kizártuk vizsgálatainkból. A külső mágneses mező az elektronugrások (alagutazás) hopping energiatagját változtatja valósból komplex értékűvé a Peierls-faktorok révén. *Mivel a ferromágnesség a legalsó sáv laposodása mellett valósult meg, összefüggőségi feltételt kielégítő megoldásunk ún. Mielke-Tasaki formában valósult meg.*

### 3.3. Politiofén-fullerén típusú napelemek maximális hatásfokára adott becslések

A vizsgálat célja a Hubbard modellnek konkrét napelemes rendszerre történő alkalmazása a címben megjelölt típusú napelemek maximális hatásfokának becslésére a 9. ábra képlete és jelölései alapján. Azt vizsgáltam, hogyan változik a politiofén: fullerén napelem maximális hatásfoka a modell egy kiválasztott paraméterének, az alkil oldalcsoportokhoz társítható  $E_3$  csomóponti potenciál függvényében.

$$\eta_{max} = \frac{E_{g,i} \int_{E_{g,absorber}}^{\infty} N(E) dE}{\int_0^{\infty} EN(E) dE}$$


9. ábra A hatásfokbecslés képlete és értelmezése

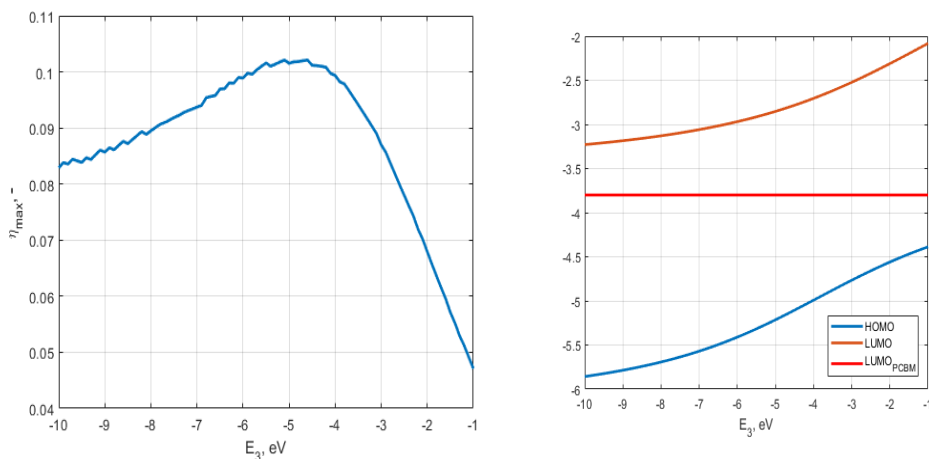
Az általunk választott szakirodalmi adatok:

$HOMO_p = -4,7$  eV,  $LUMO_p = -2,7$  eV,  $HOMO_n = -6,2$  eV,  $LUMO_n = -3,8$  eV értékeket választjuk (P3HT: PCBM bázisú napelem)

A kiindulási P3HT irodalmi Hubbard adatai (1. táblázat,  $E_{gp} = 2,2$  eV-ra vonatkozik):

$E_1$	$E_2$	$E_5$	$t$	$t'$	$t''$	$\tau$
-1	0	-3,8	-3,5	-2,5	-2,8	-3,2

A  $\tau$ -paramétert az általunk választott  $E_{gp} = 2$  eV-hoz igazítottuk ( $\tau' = -3,5$  eV,  $E_{offset} = -3,972$  eV). A számítás eredményei a 10. ábrán láthatók:



10. ábra A maximális hatások (bal oldali ábra) valamint a vizsgált polimercsalád HOMO és LUMO szintjei (jobb oldali ábra) változása az  $E_3$  csomópointi potenciál függvényében. P3HT az  $E_3 = -3,97$  eV értéknél van

A kapott baloldali grafikonról leolvasható, hogy a maximális hatások optimuma kb.  $E_3 = -4,6$  eV értéknél található, ami a hexilcsoportnál kissé erősebb akceptor funkciójú oldalcsoport szintetizálását jelentené. Ugyanakkor a P3HT-re adódó kb. 10% max. hatások egészen  $E_3 = -6$  eV-ig lényegében ugyanakkorának vehető, azaz a P3HT a maximálisan elérhető hatások szempontjából az  $E_3$  csomópointi potenciál vonatkozásában lényegében az optimum ponton van. Ebben a tartományban a gyakorlatilag kedvező hatásfokot nem az energiaszintek, hanem egyéb, pl. morfológiai tulajdonságok dönthetik el.

A további vizsgálatoknál figyelembe kell venni, hogy az energiaszintek, amikor a donor és akceptor anyagokat napelemmé egyesítjük, eltolódhatnak egy felületi dipólus megjelenésére visszavezethető ún. vákuumszinteltolódás következtében, amit a további modellezéseknél ezt figyelembe kell venni.

### 3.4. Politiofén oxidációja a spin-pálya csatolás figyelembevételével

A spin-pálya csatolás effektusának megnövelése polier alapú napelemek esetén növelheti a hatásfokot. Ez pl. nehézfém atomoknak (pl. Pt) a polimervázba való beültetése révén valósulhat meg. A spin-pálya csatolás effektust fenomenológikus módon vizsgáltam a 11. ábra szerint: Hamilton operátorban az  $\vec{l} + \vec{r}_4$  és  $\vec{l} + \vec{a} = \vec{l}$  (Born-Kármán feltétel) csomópontok között a





## 4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

### *1. Polifenilén-vinilén származékok sáv szerkezete állandó, külső mágneses mező jelenléte esetén*

A szakirodalmi előzmények alapján modellt állítottam fel polifenilén-vinilén (PPV) származékok általános matematikai vizsgálatához külső, állandó mágneses mező jelenléte esetére. Ezek a származékok a polimervázhoz kapcsolódó oldalsó csoportokban különböznek egymástól. A modell paramétereit tetszőlegesen megmutattam, hogy ezen PPV polimerszármazékok esetén is, a hopping és csomóponti potenciálok modellparamétereire vonatkozó:

$$t_2 = t_5; t_1 t_3 = t_4 t_6 \text{ és } \epsilon_5 = \epsilon_2; \epsilon_3 \text{ és ennek megfelelően } \epsilon_6 = \epsilon_3; \epsilon_2$$

esetén létrejöhet a sáv szerkezet valamennyi sávjának egyidejű egyenessé válása (teljesen lapos sáv szerkezet), hasonlóan a már korábban polifenilén láncolatú polimerekre megjósolt esetekhez hasonlóan. Meghatároztam a teljesen lapossá válás feltételeit a paraméterekre vonatkozóan. Megadtam a teljes kilaposodáshoz tartozó mágneses indukciók értékeinek halmazát, megmutattam, hogy ez a halmaz megegyezik a polifenilén láncokra kapott indukció értékek halmazával. Igazoltam, hogy a teljes kilaposodásra a hosszabb vinilénlánc nincsen hatással, csak a hatszög fenilényűrűn átmenő fluxus a meghatározó. Ugyanakkor részletesen megmutattam a vinilénlánc hatását a sáv szerkezetre.

### *2. A napelemes alkalmazások legfontosabb polifenilén-vinilén származékainak sáv szerkezete állandó külső mágneses mező jelenléte esetén*

Megmutattam, hogy a legfontosabb napelemes polimerek, MEH-PPV, MDMO-PPV esetén a teljesen diszperziómentes sáv szerkezet nem következhet be. Illusztratív ellenpéldán, ahol a valamennyi sáv egyidejű egyenessé válásának feltételei nem állnak fenn, számítógépes szimuláció segítségével igazoltam két sáv esetében, hogy bár a mágneses mező a sávokat laposítja, mindig marad diszperzió. Konkrét példával a paraméterek:

$$t_1=t_2=t_3=t_4=t_5=t_6=2.4 \text{ eV},$$

$$t_7=t_9=2.2, t_8=2.6; \epsilon_1= \epsilon_4= \epsilon_7= \epsilon_8=1.2; \epsilon_2=4.8; \epsilon_3= \epsilon_6=2.64, \epsilon_5=7.2 \text{ [eV]}$$

választása esetén a legalsó sáv az egyenest  $B=2,8798 \cdot 10^5$  T-nál közelíti meg legjobban 0,061 eV sáv szélességgel. Az (alulról számított) 5. sávra vonatkozóan az egyenestől való legkisebb eltérés  $B=6,98 \cdot 10^5$  T-nál jön létre, a sáv szélesség ekkor: 0,2865 eV.. Meghatároztam a sáv szerkezet periódusát. Az említett konkrét esetben ez:  $\Delta B=9.9 \cdot 10^5$  T.

3. Polifenilén-vinilén származékok alapállapota állandó, külső mágneses mező jelenléte esetén

A pozitív szemidefinit operátorok módszerével az összefüggőségi feltételt kielégítő, telített ferromágneses alapállapotú hullámfüggvényt vezettem le a vizsgált PPV származékokra. A rendszer cellánként 1 db delokalizált  $\pi$ -elektront tartalmazott (a legalsó sáv félig betöltött). Megadtam a módszer alkalmazhatóságának feltételeit. Ezek:  $\tilde{\epsilon}_5; A; B; C; K; H; G > 0$ ; valós számok, ahol

$$A = \frac{\tilde{\epsilon}_3 \tilde{\epsilon}_2 - t_2^2}{C t_2^2 + \tilde{\epsilon}_3}; B = \frac{C t_2^2 + \tilde{\epsilon}_3}{C \tilde{\epsilon}_2 + 1}; C = -\frac{(t_6^*)(t_3^*) \tilde{\epsilon}_5}{(t_1')(t_2')(t_4')(t_5)'};$$

$$K = \tilde{\epsilon}_1 - \frac{t_1^2}{A}; H = \tilde{\epsilon}_8 - \frac{t_9^2}{K}; G = \tilde{\epsilon}_7 - \frac{t_8^2}{H}$$

Ezek közül az egyik legfontosabb, hogy a kezdő paraméterek között marad egy kényszerfeltétel:

$$\frac{t_6^2}{t_1^2} A + \frac{t_6^2}{t_1^2 t_2^2} A^2 B + \frac{t_4^2 t_5^2}{t_3^2 \tilde{\epsilon}_5^2} ABC + \frac{t_5^2}{\tilde{\epsilon}_5} = \tilde{\epsilon}_6.$$

Megmutattam, hogy a módszer, az általam alkalmazott felbontás mellett csak diszkrét mágneses indukció értékek esetén lehetséges, ezen értékek halmazát meghatároztam. A hatszögláncon átmenő fluxus nagyságára vonatkozóan:

$$\Phi = \frac{k}{2} \Phi_0$$

Ez a halmaz tartalmazza a poliofenilén láncokra korábban publikált mágneses indukció értékek halmazát:  $\Phi = \left( (2l+1)/2 \right) \Phi_0$ ; , ám annál bővebb. Ezen előbbi részhalmaz esetén, mivel a teljes sávszerkezet egyenessé válik és teljesül az összefüggőségi feltétel, a ferromágneses alapállapot Mielke-Tasaki értelemben valósult meg.

Megadtam az alapállapot  $qN_C$  energiájának általános, implicit alakját:  $q$ -t a

$$\frac{t_3^2}{ABC} + \frac{t_4^2}{\tilde{\epsilon}_5} + \frac{t_7^2}{G} = \tilde{\epsilon}_4$$

egyenletből kell kifejezni. Megmutattam, hogy a ferromágnességet az elektronok közötti spinfüggetlen Coulomb kölcsönhatás okozta, a rendszer nem tartalmazott mágneses atomokat vagy más mágneses részleteket, amelyekkel a külső mágnes mező közvetlenül kölcsönhatott volna.

Módszeremet általánosítottam olyan polimerekre, amelyekben a szomszédos széngyűrűket a vinilénláncnál hosszabb lánc (több váltakozó egyszeres, ill. kétszere kötés) kapcsolja össze.

#### *4. Politiofén-fullerén típusú napelemek maximális hatásfokára adott becslések*

Politiofén származékok PCBM akceptorú napelemjeinek maximális hatásfokát határoztam meg a politiofén Hubbard modelljében az alkil oldalcsoportok kapcsolódási szénatomjához tartozó  $E_3$  csomóponti potenciál modellparaméterének függvényében. Az irodalomból választott P3HT:PCBM adatokból és a P3HT irodalmi Hubbard paramétereiből kiindulva a maximális hatásfokra lokális maximummal rendelkező függvényt kaptam. Megállapítottam, hogy a P3HT a modellparaméter szerint az optimum közelében helyezkedik el, ezáltal a modellparaméter változásával járó molekulakonstrukciós eljárások csak kevéssel növelik az elérhető maximális hatásfokot. Megmutattam, hogy a leírt politiofén-származékok HOMO, LUMO energiaszintjeinek változási jellege hasonlóságot mutat bizonyos, a P3HT-től alkil oldalcsoportban különböző egyes poli(3-alkiltiofének) méréssel meghatározott értékeinek változási jellegével, ezért a modellparaméter azonosítható különböző, szintetizált oldalcsoportok hatásával. Rámutattam más azonosíthatósági lehetőségekre. Felvettem az eredmények számítógép szimulációs finomításának lehetőségét a donor és akceptor anyagok vákuumszintjei eltolódásának a szakirodalomban javasolt.

#### *5. Politiofén oxidációja a spin-pálya csatolás figyelembevételével*

A politiofén oxidációjára, mint konkrét esetre vezettem le alapállapotú hullámfüggvényt a pozitív szemidefinit operátorok módszerével a jellemző irodalmi adatokra támaszkodva a Hubbard modell szerint a spin-pálya csatolás hatásának figyelembevételével. Két megoldást adtam, amelyek a spin-pálya csatolás mértékében nagyságrendben különbözött. A rendszer elektron koncentrációja magas, a legfelső sáv félig töltött esetére vonatkozik. Bizonyos paraméterek adódtak a felbontási és a pozitív szemidefinit alakra átírás módszere miatt. Irodalmi adatokkal támasztottam alá a konkrét értékek nagyságrendbeli helyességét.

Az adott példákkal igazoltam, hogy a pozitív szemidefinit operátorok módszere konkrét napelemes vizsgálatokra a kevert spinű hopping tagok  $10^{-4}$  eV ill. 0,1 eV energiája szerinti nagyságrendben alkalmazható.

## 5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Doktori munkám során a PPV származékok alacsonykoncentráció alapállapotára vezettem le hullámfüggvényt. Javaslom ennek felhasználásával következtetéseket levonni az alapállapot vezetési tulajdonságaira vonatkozóan az ún. hosszútávú hopping mátrixelem (két olyan csomópont között, amelyek különböző cellában vannak, de ugyanaz a relatív pozíciójuk) alapállapotú várható értékének kiszámításával.

Az alapállapot birtokában javaslom a PPV származékok abszorpciós együtthatójának egzakt értelmezését a Hubbard modell keretében a szakirodalom alapján figyelembe véve az alacsonykoncentrációs állapotot.

A PPV származékok vizsgálatát a Pozitív Szemidefinit Operátorok (PSZO) módszerével végeztem. Javaslom a módszer kiterjesztése lehetőségeinek vizsgálatát ún. kopolimerek esetére.

A kvázi- egydimenziósság lényegéhez tartozik, hogy az egyes láncok között is történhet elektron alagutazás (ugrás, hopping). Javaslom az alapállapot levezetésének vizsgálatát erre a kétdimenzióssá váló rendszerre a Hamilton operátorban láncok közötti hopping tagok felvételével összehasonlítva a PSZO módszerével már publikált kétdimenziós erősen korrelált rendszereken történt vizsgálatokkal. Javaslom a sávszerkezet kétdimenziós kiterjesztett vizsgálatát is. Polimer alapú napelemek hatásfokát a külső mágneses mező növelheti. Ezek a lehetőségek háttérben az ún. Zeemann effektus (felhasadás) áll, amikor is a külső mágneses mező közvetlenül gyakorol hatást az elektronok spinjein. Javaslom a PSZO módszer kiterjesztését a Zeeman effektus figyelembevételére (ún. Zeemann tagok felvételével a Hamilton operátorba).

Dolgozatomban a polimer alapú napelemek elérhető maximális hatásfokára adok becsléseket az irodalomban megadott energiaszintek alapján, koncentrátorok nélkül a Hubbard modell keretén belül. Javaslom az eredmények finomítását a vákuumeltolódás effektusának figyelembevételével az irodalomban javasolt modell alapján. Javaslom a módszer kiterjesztését az ún. teljesen polimer napelemekre (mind a donor mind pedig az akceptor anyag is polimer, különösen, ha ugyanannak a polimernek a származékai).

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám napelempolimerek mágneses mezőbeni tulajdonságaival, polimer alapú napelemek hatásfokának becslésével, valamint a spin-pálya csatolás effektusnak az egzakt alapállapothoz vezető módszer megoldhatóságán való hatásának fenomenológikus vizsgálatával foglalkozik. Az első témakörnél a polifenilén-vinilén (PPV) származékokra vezettem le egzakt, telített ferromágneses alapállapotot állandó, külső mágneses mező jelenléte esetén. Ezt a ferromágnességet a spinfüggetlen Coulomb taszítás hozta létre, a polimer nem tartalmazott mágneses atomokat ill. egyéb mágneses részleteket, amelyekkel a külső mágneses mező közvetlenül kölcsönhatott volna. A mágneses mező a modell hopping paraméterét transzformálta komplex számmá, spinvetületeken való közvetlen hatástól eltekintettem. Az általam választott polimerfelbontásból adódó pozitív szemidefinit alakra (PSZO módszer) történő átírhatóság csak diszkrét mágneses indukcióértékek mellett volt lehetséges. Más fontos számítási eredmények a PPV származékok sávszerkezetének vizsgálatából származtak. Megállapítottam, hogy valamennyi energiasáv egyszerre válhat diszperziómentessé, ekkor az energia független a hullámszámvektortól bizonyos paraméterfeltételek és a mágneses mező indukciójának meghatározott értékeinél, amelyek megegyeznek az alapállapot előállításánál előbb említett mágneses indukcióértékekkel. Ez azt jelenti, hogy ezekben az esetekben a ferromágnesség ún. Mielke-Tasaki értelemben valósul meg. A legkisebb mágneses indukcióérték igen magas, a jelenlegi technológia számára még elérhetetlen. A sávszerkezet feltételei miatt a legfontosabb napelemes PPV származékok esetében (MEH-PPV, MDMO-PPV) a teljes kilaposodás nem állhat fenn.

A második témakörben a poli3-hexiltiofén (P3HT) irodalmi paramétereiből kiindulva a politiofén/ fullerén alapú napelemek elérhető maximális hatásfokát vizsgáltam az irodalomban közölt hatásfokképlet alapján a modell egy kiszemelt (az alkilcsoportozathoz társítható) paramétere alapján. A dolgozatban végül konkrét irodalmi értékek mellett alapállapotot vezettem le a politiofén oxidációjára, ill. vizsgáltam a PSZO módszer alkalmazhatóságát a spin-pálya csatolást modellező energiagombok felvételével.

## 7. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ KIEMELT PUBLIKÁCIÓK

### *Lektorált cikk világnyelven*

1. **Nikolényi I. R.**, Tóth J. (2021): Magnetic field study of poly (p-phenylenevinylene) derivatives, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 517, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167281> (IF: 2,717)
2. Mészáros Cs., **Nikolényi I. R.**, Bálint Á. (2020): Symmetry analysis of some basic structural properties of incommensurately modulated crystals by projective representations of unimodular groups, *Physica Status Solidi B-Basic Research* Vol. 257, No. 3, Paper 1900403, p. 7. (IF: 1,481 2019/2020)
3. **Nikolényi I. R.**, Mészáros Cs. (2018): Symmetry-based study of quasi-one-dimensional systems relevant to solar cell applications. *Hungarian Agricultural Engineering*, Vol 33., pp. 43-47. ISSN 0864-7410

### *Lektorált cikk magyar nyelven*

4. **Nikolényi, I.R.**, Tóth J., Farkas I. (2020): Politiofén-fullerén alapú szerves napelemek maximális hatásfokának vizsgálata, *Energiagazdálkodás* Vol. 61, No. 3, pp. 2-7.
5. **Nikolényi I. R.**, Tóth J., Farkas I. (2020): A mágneses mező hatása polikristályos napelemek hatásfokára, *Energiagazdálkodás*, Vol. 61, No. 4, pp. 30-36.