

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Lukas Jonušis  
JONŲ JUDĖJIMAS METILAMONIO ŠVINO JODIDO (MAPI) PEROVSKITUOSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų  
studijų programa

Studentas

Lukas Jonušis

Leista ginti

2021-05-20

Darbo vadovas

prof., habil. dr. Vidmantas Gulbinas

Instituto atstovas

doc. dr. Saulius Nargelas

Vilnius 2021

## Turinys

Akronimų sąrašas:.....	3
1. Įvadas .....	4
2. Teorinis įvadas .....	6
2.1. Perovskitai .....	6
2.2. Perovskitai fotovoltaikoje.....	9
2.3. Jonai ir kiti defektai perovskituose. Jų kuriamos defektinės būsenos. Jonų judėjimas perovskituose .....	10
2.4. Metodai jonų judėjimo perovskituose tyrimams.....	13
2.4.1. Plataus lauko fotoluminescencijos mikroskopija .....	14
2.4.2. Fotoluminescencijos spektrometrija.....	15
2.4.3. Rusenanciojo išlydžio optinės emisijos spektroskopija (GD-OES) .....	19
2.4.4. EFISH panaudojimas jonų judėjimo tyrimuose .....	20
2.5. Elektriniu lauku indukuota antra harmonika (EFISH) .....	21
3. Bandiniai.....	23
3.1. MAPI plėvelės.....	23
3.2. MAPI šviesos diodai (PeLED).....	24
4. Tyrimo metodai.....	25
4.1. Laike fokusuoto plataus lauko optinės mikroskopijos metodika .....	25
4.2. Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas (TCSPC, Edinburgh įranga) .....	26
4.3. Impulsinė elektroluminescencijos matavimo metodika .....	27
5. Eksperimentai .....	28
5.1. Jonų judėjimo tyrimas perovskitinėse plėvelėse .....	28
5.1.1. Eksperimento eiga .....	28
5.2. PeLED tyrimas .....	29
5.2.1. Eksperimento eiga .....	30
6. Rezultatai.....	32
6.1. Elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos eksperimentų rezultatai .....	32
6.2. PeLED tyrimų rezultatai .....	36
7. Išvados.....	49
8. Rekomendacijos .....	50
9. Bibliografija.....	51
Anotacija .....	61
Abstract .....	62

**Akronimų sąrašas:**

MAPI	Metilamonio švino jodidas ( <i>angl.</i> Methylammonium lead iodide)
GD-OES	Rusenančiojo išlydžio optinės emisijos spektroskopija ( <i>angl.</i> glow discharge optical emission spectroscopy)
EFISH	Elektriniu lauku indukuota antroji harmonika ( <i>angl.</i> Electric field induced second harmonic)
PeLED	Perovskitinis šviesos diodas ( <i>angl.</i> Perovskite light emitting diode)
TCSPC	Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas ( <i>angl.</i> Time-correlated single photon counting)
EQE	Išorinis kvantinis našumas ( <i>angl.</i> External quantum efficiency)
DCM	2-[2-izopropil-6-[2-(1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> - -pirido[3,2,1- <i>ij</i> ]chinolin-9-yl)piran-4-iliden]-malononitrilas
P3HT	Poli(3-heksiltiofenas)
SRH	Šoklio-Rydo-Holo rekombinacija ( <i>angl.</i> Shockley-Read-Hall Recombination)
PMMA	Polimetilmetakrilatas ( <i>angl.</i> Polymethacrylate)
DFT	Tankio funkcionalo teorija ( <i>angl.</i> Density-functional theory)
CCD	Krūvio sąsajos įtaisas ( <i>angl.</i> Charge-coupled device)
SEM	Skenuojantis elektroninis mikroskopas ( <i>angl.</i> Scanning electron microscope)
PMT	Fotodaugintuvas ( <i>angl.</i> Photomultiplier)
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
CFD	Diskriminatorius ( <i>angl.</i> Constant-fraction discriminator)
TAC	Laikinis-amplitudinis keitiklis ( <i>angl.</i> Time-to-amplitude converter)
AMP	Stiprintuvas ( <i>angl.</i> Amplifier)
ADC	Analoginis-skaitmeninis keitiklis ( <i>angl.</i> Analog-to-digital converter)
IMEC	Interuniversity Microelectronics Centre
EL	Elektroliuminescencija ( <i>angl.</i> Electroluminescence)
PL	Fotoluminescencija ( <i>angl.</i> Photoluminescence)
EA	Elektroabsorbicija ( <i>angl.</i> Electroabsorption)

## 1. Įvadas

Vienas svarbiausių šių laikų uždavinių yra naujų medžiagų paieška su geresnėmis, lengvai modifikuojamomis ir technologijose pritaikomomis savybėmis. Tokios medžiagos leidžia kurti naujas ir greitai vystyti jau esamas technologijas. Šių laikų pavyzdys – perovskitai, didelė kristalinių struktūrų šeima, kurios panaudojimas aprėpia sritis nuo paprastų piroelektrinių jutiklių iki neuromorfinės inžinerijos. Itin spartus perovskitų technologinis progresas stebimas fotovoltaikos srityje. Pirmosios perovskitinės saulės celės 2009 m. saulės energijos konversijos efektyvumas buvo 3,8% [1], per dešimt metų jis pasiekė 25,2% [2]. Perovskitų pažinimas prasidėjo nuo natūraliai gamtoje randamo  $\text{CaTiO}_3$ . 1839 m.  $\text{CaTiO}_3$  atrado mineralogas G.Rose Uralo kalnuose, Rusijoje, ir L.Perovskio garbei pavadino jį perovskitu [3]. Istoriskai medžiagų mokslo proveržio pradžia galima būtų laikyti 1912 metus, kai L.Brego ir W.Brego atrasta rentgeno spindulių difrakcija leido tiksliai pažvelgti į kristalų struktūrą, jiems už tai 1915 m. skirta Nobelio premija. Rentgeno spindulių difrakcijos pagalba 1945 m. [4] nustatyta perovskito kristalinė struktūra, kurios potencialas naujų savybių turinčių medžiagų gamybai vis dar nėra pilnai supastas. Viena pagrindinių problemų yra perovskitų degradacija, kuri lemia trumpalaikį prietaisų veikimą. Šiai problemai ir bendram perovskitų tobulinimui reikalingos fizikinės žinios apie jų struktūrą, veikimo principus prietaisuose, elektrines savybes ir t.t. Perovskitų degradacija mokslinėje literatūroje gana dažnai siejama su jų neatsparumu aplinkos poveikiui. Taip pat fotovoltaikoje svarbūs tokie efektai kaip srovės-įtampos histerizės kilpa, kuri siejasi su energijos konversijos efektyvumu ir stabilumu. Visos išvardintos problemos gali būti susijusios su jonų judėjimu perovskituose. Šiame darbe jonų judėjimas nagrinėtas atlikus eksperimentus su elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos plataus lauko optiniu mikroskopu. Įgytas žinias iš atlikto eksperimento ir literatūros apie jonų judėjimą perovskituose pavyko pritaikyti toliau darbe nagrinėjamuose perovskitiniuose šviestukuose. Perovskitiniai šviesos diodai (PeLED) yra daug žadanti technologija dėl tokių savybių kaip valdomo bangos ilgio, didelio paviršiaus ploto, lengvos ir pigios gamybos iš tirpalų, lankstumo [5–10]. Šių prietaisų išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) jau dabar siekia 20% [8–10], bet dėl esamų nestabilumo problemų negali būti plačiai pritaikyti. Neseniai buvo pastebėta, kad veikiant teigiama įtampa PeLED gali vykti EQE stiprinimas ir to priežastis priskirta perteklinių jodo jonų judėjimui [11]. Jonai užpildo vakansijas ir sumažina iterptinių jodo jonų koncentraciją, kurie veikia kaip gilios gaudyklės. Panašus efektyvumo stiprėjimas pastebėtas ir saulės celėms [12]. PeLED pastebėti grįžtami EQE pokyčiai, kurių priežastis priskirta judantiems jodo jonams. Taip pat nurodoma, kad kelių minučių laikotarpyje stebimas  $\text{MA}^+$  judėjimas [6]. O kituose šaltiniuose nurodoma, kad  $\text{MA}^+$  jonai gali judėti mikrometrinius atstumus per dešimtis sekundžių [13]. Taigi, vyrauja bendra nuomonė, kad jonų judėjimas yra pagrindinė priežastis atsakinga už dinaminčius pokyčius perovskitiniuose prietaisuose. Tačiau skelbiami laikotarpiai, pokyčių dydis ir priskyrimas konkreitiems jonams literatūroje labai

skirtingi, todėl aišku, kad jonų sukeltų pokyčių perovskituose fizika yra dar labai neaiški. Darbe detalai ištirti skirtinguose laiko tarpuose jonų sukelti grįžtami ir negrįžtami pokyčiai perovskitiniuose šviestukuose. Temperatūrinės priklausomybės atskleidė, kad skirtingų procesų skirtinguose laikotarpiuose aktyvacijos energijos sutampa. Tai leido sukurti esminius pokyčius paaiškinantį mechanizmą, kas buvo vienas pagrindinių šio darbo tikslų.

**Šio darbo tikslas** – išsiaiškinti kaip juda jonai MAPI plėvelėse su elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos plataus lauko optiniu mikroskopu ir sukurti teorinį modelį, kuris paaiškintų dėl poveikio įtampos vykstančią EL dinamiką MAPI PeLED.

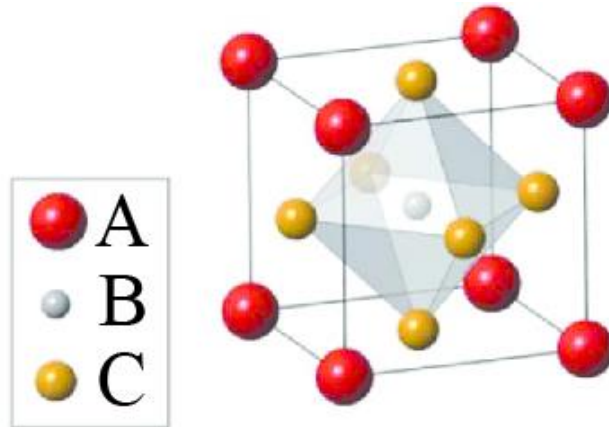
Uždaviniai:

1. Paruošti MAPI, DCM ir P3HT bandinius matavimams.
2. Ištirti lateralinį jonų judėjimą elektriniame lauke ir paties elektrinio lauko pasiskirstymą tarp „šukų“ elektrodų.
3. Ištirti PeLED savybes (EL, PL, talpa ir kt.), kurios padėtų suprasti vykstančius procesus.
4. Sukurti teorinį modelį, kuris paaiškintų EL pokyčius vykstančius PeLED.

## 2. Teorinis įvadas

### 2.1. Perovskitai

Tipinė perovskitų struktūra gali būti užrašyta  $ABC_3$  formule. A ir B – katijonai,  $C_3$  anijonas. A katijonai dažniausiai didesni ir labiau elektroteigiami nei B, o  $C_3$  anijonas dažniausiai deguonis  $O^{2-}$ , arba halogenų anijonai (F, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) [14]. Perovskitinių medžiagų struktūra pavaizduota 1 pav.



1 pav. [15] Tipinė perovskitinio kristalo struktūra.

Iš 1 paveikslėlio matyti, kad ideali perovskito struktūra yra kubinė. Perovskitų geometrijos ir savybių supratimui į šią struktūrą patogu žiūrėti taip, kad iš C medžiagų susidarytų oktaedrai, kurių viduje yra B katijonai, jungiasi vienas su kitu ties oktaedro viršūnėmis ir sudaro „narvą“ A katijonams. Keičiantis aplinkos sąlygoms, ar perovskito komponentams galimi oktaedrų pasisukimai (angl. octahedral tilting). Iš viso galimi oktaedrų pasisukimai trimatėje perovskitinės struktūros medžiagoje sudaro 15 simetrinių grupių [16]. Perovskitų struktūrinį stabilumą ir iškreipimus galima įvertinti Goldschmidto tolerancijos faktoriumi  $\tau$ :

$$\tau = \frac{r_A + r_C}{\sqrt{2}(r_B + r_C)} \quad (1)$$

Čia  $r_A$  – A katijono radiusas,  $r_B$  – B katijono radiusas,  $r_C$  – C anijono radiusas.

Jeigu  $\tau = 1$ , tai perovskitinė kristalo struktūra – ideali kubinė, jeigu  $\tau < 1$ , tai A yra mažas ir dėl mažos erdvės tarp  $BC_6$  oktaedrų užpildos struktūra tampa ortorombinė/romboedrinė, jeigu  $\tau > 1$ , tai A yra per didelis, kad tilptų į erdvę tarp  $BC_6$  oktaedrų [14] ir susidaro heksagoninė arba tetragoninė kristalinė gardelė. Į kristalo struktūros iškreipimus galima pažvelgti ir iš kvantmechaninės pusės. Esant skirtingiems perovskito struktūriniams komponentams, arba keičiantis aplinkos sąlygoms gali išsigimti pagrindinių energetinių būsenų lygmenys ir vykti spontaninis simetrijos pažeidimas, kuris sumažina bendrą energiją. Tai vadinama Jahn–Teller efektu ir labai dažnai pasitaiko oktaedrinėms struktūroms [17].

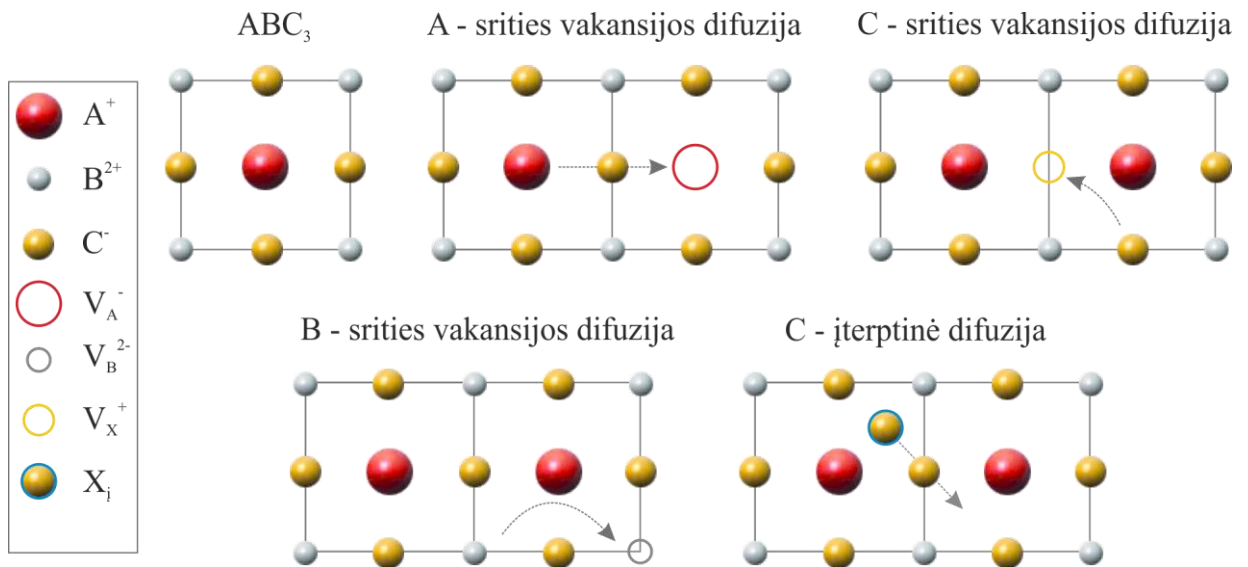
Kalbant apie metaloorganinius perovskitus (MOP), jų struktūrų valdymas neapsiriboja jau minėtais procesais. Panaudojus specifines organines molekules katijono A vietoje galima taip pakeisti gardelę, kad susidarytų dvidimensinės ir viendimensinės perovskitinės struktūros [18]. Jeigu MOP gaminamas su skirtingu elementų mišiniu C, arba B [19] srityje, tai įmanoma keisti perovskito draustinės juostos tarpą  $E_g$ . Jis priklauso nuo mišinyje esančių elementų koncentracijų santykio. Pavyzdžiui, dažnai saulės celių gamyboje naudojamame  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  dalį jodo jonų pakeitus bromu galimas nuoseklus  $E_g$  keitimas [20].

Kalbant apie elektrines perovskitų savybes, svarbu, kad MOP krūvio pernaša vyksta ne tik įprastu elektronų ir skylių laidumu, bet ir jonų judėjimu [21]. Jonų judėjimas gali vykti dėl difuzijos, kuri atsiranda dėl koncentracijos gradiento:

$$J_{\text{jonų}} = -D_{\text{jonų}} \frac{\partial C_{\text{jonų}}}{\partial x} \quad (2)$$

Čia  $J_{\text{jonų}}$  – jonų srautas,  $D_{\text{jonų}}$  – difuzijos koeficientas,  $C_{\text{jonų}}$  – jonų koncentracija.

Pavyzdžiui, kambario temperatūroje  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskito difuzijos koeficiento vertės yra tarp  $10^{-8}$  ir  $10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [22] ir gali stipriai priklausyti nuo medžiagos defektų. Įvairūs jonų judėjimo defektais mechanizmai pavaizduoti 2 pav.



**2 pav.** Jonų judėjimo defektais mechanizmai perovskituose. Paveikslėlyje pavaizduota tipinė  $\text{ABC}_3$  struktūros perovskito kristalinė gardelė, A ir B vakansijų sąlygota jonų difuzija ir C srityje įsiterpusių atomų ir vakansijos defektų sąlygota jonų difuzija.

Ilgai nebuvo aišku, ar jonai perovskituose apskritai gali judėti, bet per daugybę netiesioginių [23–29] ir tiesioginių [30, 31] stebėjimų dabar aišku, kad jonai judėti gali. Manoma, kad tam tikrais atvejais perovskitų joninis laidumas gali net dominuoti elektrinį [22]. Jonų difuzijai perovskituose

vykti reikalinga tam tikra aktyvacijos energija  $E_{akt.}$ . Ji figūruoja difuzijos išraiškoje, jeigu difuzijos koeficientas išreikštas pagal Arėnijaus lygtį:

$$D_{jonų} = D_0 e^{\left(\frac{-E_{akt.}}{k_B T}\right)} \quad (3)$$

Čia  $D_{jonų}$  – difuzijos koeficientas,  $D_0$  – nuo temperatūros nepriklausanti difuzijos konstanta,  $E_{akt.}$  – aktyvacijos energija,  $k_B$  – Boltzmano konstanta,  $T$  – absoliuti temperatūra.

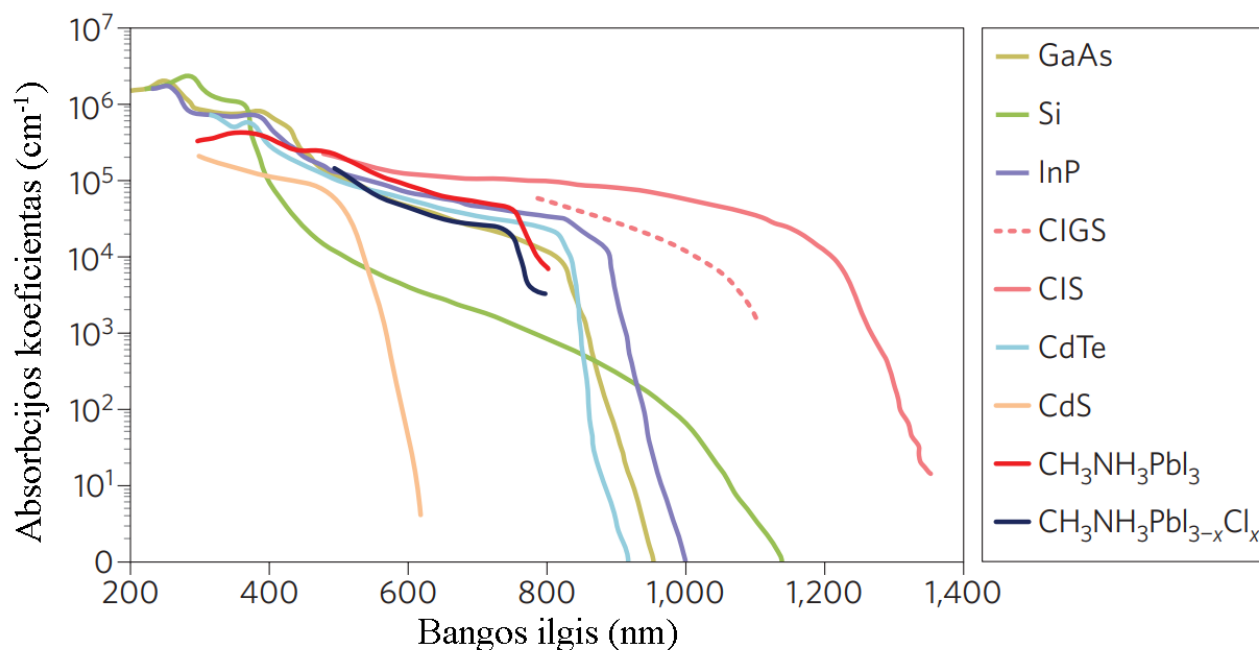
Halogenų turinčiuose perovskituose jonų judėjimas dažnai vyksta per vakansijas. C srityje esantys elementai, halogenai, kiekvienas ribojasi su 8 „kaimynais“, todėl atsiradus vakansijai jonams santykinai su kitomis elementų sritimis nesunku peršokti ir jų difuzijai vykti aktyvacijos energija  $E_{akt.}$  dažniausiai yra mažesnė už A ir B tos struktūros komponentų. Pavyzdžiui  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskitui jodo jonams aktyvacijos energija yra apie 0,6 eV,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  - 0,8 eV ir  $\text{Pb}^{2+}$  jonams apie 2,3 eV [32]. A srityje esantiems elementams palyginus su kitomis komponentėmis reikalinga aktyvacijos energija vykti difuzijai dažnai yra didžiausia [33]. Aktyvacijos energija skiriasi tūriniam kristalams ir kitų dimensijų struktūroms, pavyzdžiui, ploniems sluoksniuams. Plonuose sluoksniuose susidaro kristalitų ribos (angl. grain boundaries), tikėtina, kad šiose ribose gausu taškinių defektų, kurie grindžiami sparčios krūvininkų rekombinacijos ties kristalitų ribomis stebėjimais [34, 35]. Tokie paviršiniai defektai sumažina aktyvacijos energiją perovskitų jonų difuzijai. Pavyzdžiui,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  jodo jonams  $E_{akt.}$  esant tamsos sąlygomis sumažėja iki 0,27 eV, o apšvietus šviesos šaltiniu ekvivalenčiu saulės apšvietimui aktyvacijos energija sumažėja net iki 0,08 eV. Konkretus  $E_{akt.}$  sumažėjimas labai priklauso ir nuo kristalitų dydžio. Plėvelėse, kuriose yra ribojama paviršinė jonų migracija (saulės celėse, ar perovskitinėse plėvelėse su polimetilmetakrilato sluoksniu), kuo smulkesni kristalitai, tuo didesnis poveikis jonų migracijos aktyvacijos energijai ir atvirkščiai, todėl norint sumažinti jonų migraciją prietaisuose, reikia didinti kristalitus [36]. Įdomus pastebėjimas, kad jonai patys migruoja juos paveikus šviesa ir migracijos kryptis sutampa su šviesos gradientu, t.y. jonai nuo apšviestų paviršių juda į tamsesnius, tipškai į kristalo tūrį [25, 37]. Šviesos įtaka cheminiams ryšiams gali pakeisti jonines struktūras perovskite, kurios savo ruožtu keičia medžiagos savybes. Taip pat šiluminiai efektai gali generuoti papildomus defektus. Pavyzdžiui, halogenus turintys perovskitai turi itin mažą šiluminį laidumą, didelės energijos kvantus sugėrusioje medžiagoje gali susidaryti „karšti“ krūvininkai (angl. hot carriers), kurie bus lokalizuoti. Temperatūra priklauso trečiu laipsniu nuo lokalizacijos ( $T \propto r^{-3}$ ), tad atsižvelgus į tai ir, kad dėl temperatūrinio gradiento jonai irgi gali judėti, struktūriniai gardelės pokyčiai labai tikėtini [38]. Gardelės pokyčiai gali priklausyti nuo apšvietos tiesiogiai, pastebėta, kad apšvietus, gardelė gali plėstis [39].



## 2.2. Perovskitai fotovoltaikoje

Šiuolaikinės perovskitinės saulės celės priskiriamos trečios kartos saulės celėms. Tai ekonomiškai ir tuo pačiu efektyvi atsinaujinančios energijos technologija, kurios komercializavimui pagrindinės problemos yra perovskitų degradacija, stabilumas ir naudojamų medžiagų komponentų, tokių kaip švinas, toksiškumas.

Perovskitinės saulės celės turi privalumų lyginant jas su plačiai gaminamomis ir taikomomis silicio technologiniu pagrindu veikiančiomis saulės celėmis. Vienas iš jų yra jau anksčiau minėta galimybė lengvai keisti perovskito draudžiamosios energijos juostos tarpą keičiant halogenų jonų koncentracijų santykį. Taip pat perovskitai pasižymi dideliu absorbcijos koeficientu ( $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), kuris leidžia gaminti plonesnes saulės celes lyginant jas su silicio pagrindu gaminamomis saulės celėmis. Didelis perovskitų privalumas saulės celėms yra maža eksitonų ryšio energija (apie 20 – 40 meV [40]), kuri lemia didelę laisvų sužadintų krūvininkų koncentraciją perovskite esant kambario temperatūrai. Tai, kombinacijoje su ilgu krūvininkų difuzijos nuotoliu perovskituose (polikristaliniuose dariniuose apie 0,1-2  $\mu\text{m}$  [41, 42], monokristaluose net 175-380  $\mu\text{m}$  [43]), leidžia krūvininkams pasiekti transportinius saulės celės sluoksnius ir efektyviai atskirti krūvininkus. Absorbcijos koeficientų palyginimas su kitomis dažnai taikomomis medžiagomis saulės celių gamybai pateiktas 3 pav. Didelis sugerties koeficientas lemia pigesnius gamybos kaštus dėl mažiau sunaudojamos medžiagos, taip pat pagaminamos celės yra lengvesnės, kas gali būti svarbu dengiant saulės celėmis didelius paviršius, tokius kaip namų stogai. Perovskitinės saulės celės pigios ir dėl galimų pritaikyti pigių gamybos metodų, tokių kaip liejimas ant besisukančio padėklo, spausdinimas, purškimas, pamerkimas, garinimas.



3 pav. [44] Absorbcijos koeficientai skirtingoms saulės celėms naudojamoms medžiagoms.

### 2.3. Jonai ir kiti defektai perovskituose. Jų kuriamos defektinės būsenos. Jonų judėjimas perovskituose

Vienas iš pačių svarbiausių ir aktualiausių veiksnių perovskitinėms medžiagoms yra elektrinis laukas ir jo įtaka kristalo struktūrai bei jos ilgaamžiškumui. Pastebėta, kad prijungus įtampą, voltamperinėje charakteristikoje dažnai ryškiai stebėtina histerezės kilpa, kuri aiškinama lėtai judančiais jonais ir jų kuriama poliarizacija [45]. Perovskitų kristaluose dėl joninio judėjimo stebimi grįžtami ir negrįžtami fotoluminescencijos pokyčiai. Jonų daromos įtakos perovskitų savybių pokyčiams grįžtamumas stipriai priklauso nuo elektrinio lauko stiprio, aplinkos sąlygų, tokių kaip drėgmė ir temperatūra [46].

Norint teoriškai suprasti jonų judėjimą perovskituose ir jonų judėjimo daromą įtaką saulės celėms, galima pasitelkti įprastomis puslaidininkių žiniomis nagrinėjamus modelius. Šiuo atveju pasirinktas perovskito energijos juostų diagramų nagrinėjimas, kai įvertiname, kad jonai mažiau judrūs už elektronus, o nespindulinės rekombinacijos procesus tariame, kad sudaro Ožė rekombinacija ir rekombinacija defektais (Shockley-Read-Hall).

Tariame, kad perovskitas, kuris yra tarpe tarp elektronų ir skylių transportinių sluoksnių yra tamsoje (4 pav. a)). Žinome, kad saulės celėms naudojami ploni perovskitų sluoksniai (tipiškai apie 300 nm), todėl svarbu atsižvelgti į nuskurdintas sritis ties kontaktais, kurios gali siekti 100 nm [47]. Tai sudaro nemažą dalį viso tūrio, todėl nuskurdintos srities pokyčiai kintant apšvietai, ar kitiems išoriniams veiksniams gali labai pakeisti prietaiso savybes. Tamsoje jonai ir elektronai bei vakansijos ir skylės veikiami elektrinio lauko pasiskirsto ties kontaktais, kaip pavaizduota 4 a) paveikslėlyje. Apšvietimo įjungimo metu (4 pav. b)) elektronai ir skylės atitinkamai juda link vakansijų ir anijonų, kas yra priešinga prietaiso veikimui kryptis. Prijungus prietaisą prie grandinės šis procesas mažintų srovę palyginus ją su situacija kada jonai migracijos būdu pasiekia stabilias būsenas (4 pav. c)). Jonų judėjimas papildomai sulėtėja dėl elektronų ekranavimo mažinamos kulono sąveikos tarp jonų ir vakansijų (4 pav. b)). Kaip matyti, pilnas krūvių persiskirstymas į stabilias būsenas esant apšvietimui užtrunka. Tai turi įtakos prietaisų veikimui ir charakterizavimui.

Šiuo modeliu galima paaiškinti perovskitinių saulės celių efektyvumo nustatymui naudojamos voltamperinės charakteristikos histerezę. Jau minėta, kad nuskurdinta sritis mažėja didėjant tiesioginei įtampai, tai pasireiškia, kai yra matuojama saulės celės efektyvumui reikalinga voltamperinė charakteristika. Jeigu matavimas atliekamas greitai, tai dėl lėtų jonų ir prie jų susikaupusių juos ekranuojančių elektronų yra iškreipiamos energijos juostos, todėl srovė tampa mažesnė, nei lėtesnio matavimo atveju, kada energijos juostos turėtų laiko išsilyginti (4 pav. b) c)). Neutralioje perovskito srityje galima įvertinti nuo laiko priklausantį srovės tankį pagal 4 formulę:

$$J = qD_n \nabla(n - n_{ps}) - qD_p \nabla(p - p_{ps}) \approx qD_n \nabla n - qD_p \nabla p - q(D_n \nabla C^+ - qD_p \nabla C^-) \quad (4)$$

Čia  $J$  – srovės tankis,  $q$  – krūvis,  $D_n, D_p$  – difuzijos koeficientas atitinkamai elektronams ir skylėms,  $n, p$  – koncentracija atitinkamai elektronų ir skylių,  $n_{ps}, p_{ps}$  – pusiau surištų atitinkamai elektronų ir skylių koncentracija,  $C^+, C^-$  – atitinkamai teigiamų ir neigiamų jonų koncentracija.

Formulėje (4)  $n_{ps}$  ir  $p_{ps}$  apytiksliai prilyginti  $C^+$  ir  $C^-$ , nes pusiau surištų elektronų ir skylių kiekis priklauso nuo jonų ir vakansijų koncentracijų, o bendru atveju  $n_{ps} < C^+$  ir  $p_{ps} < C^-$ .

Iš šios išraiškos matyti, kad jeigu vyksta greitas voltamperinės charakteristikos matavimas nuo trumpo jungimo iki atviros grandinės, tai dėl nenusistovėjusių jonų išmatuojama mažesnė srovė, nei matuojant nuo atviros grandinės link trumpo jungimo. Šiuo atveju nuskurdintos srities plotis padidės ir gal net būtų tikimybė sumažinti jonų su elektronais srovės mažinimo įtaką. Tai pilnai paaiškina histerezę perovskitų voltamperinėje charakteristikoje.

Perovskituose žinomas fotoluminescencijos kitimas laike. Kartais intensyvumas padidėja, kartais pamažėja. Nemažai atlikta tyrimų teigiančių, kad fotoluminescencijos pokyčius lemia jonų judėjimas [25, 48–50]. Esmė slypi SRH ir Ožė nespindulinės rekombinacijos procesu priklausomybėje nuo elektronų persiskirstymo dėl jonų migracijos laike. Pradžiai patogų įsivertinti pagal krūvininkų koncentraciją spindulinės rekombinacijos spartą (5):

$$R_{sp} = \beta_{sp} np \quad (5)$$

Čia  $R_{sp}$  – spindulinės rekombinacijos sparta,  $\beta_{sp}$  – spindulinės rekombinacijos koeficientas.

Laikoma, kad  $\beta_{sp}$  yra pastovus. Prie pastovaus apšvietimo  $np$  yra konstanta. Kaip jau minėta, nespindulinės rekombinacijos sparta gali būti išreikšta kaip SRH ir Ožė rekombinacijos komponentų suma (6):

$$R_{nesp} = R_{SRH} + R_{Ožė} \quad (6)$$

Tam, kad būtų galima palyginti spindulinę su nespindulinėmis rekombinacijos spartomis, kiekviena komponentė išreiškiama su daugikliu  $np$  ir atitinkamu rekombinacijos koeficientu. Taigi, SRH galima išreikšti taip [51]:

$$R_{SRG} = \frac{np}{\tau_{s0}(n + n_t) + \tau_{e0}(p + p_t)} = \beta_{SRH} np \quad (7)$$

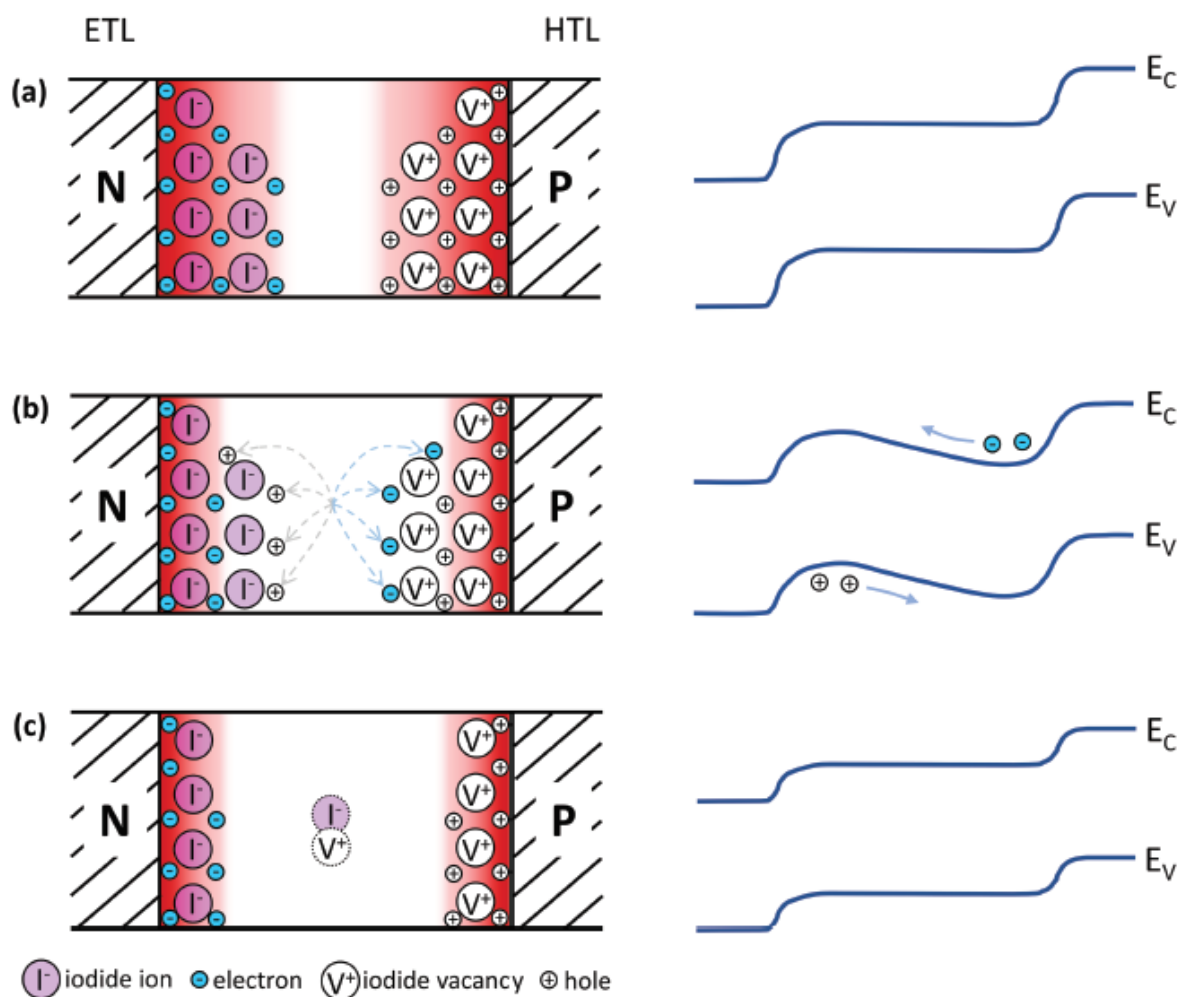
Čia  $\tau_{s0}, \tau_{e0}$  – gyvavimo trukmė atitinkamai skylėms ir elektronams,  $n_t, p_t$  – atitinkamai elektronų ir skylių tankis, kai kvazi-Fermi lygmuo sutampa su spąstų energijos lygmenimis.  $\beta_{SRH}$  – SRH rekombinacijos koeficientas.

Ožė rekombinaciją gali būti išreikšta taip [51]:

$$R_{Ožė} \cong C_{ess} np^2 + C_{ees} n^2 p = (C_{ess} p + C_{ees} n) np = \beta_{Ožė} np \quad (8)$$

Čia  $C_{ess}, C_{ees}$  – dviejų galimų trijų dalelių sąveikos koeficientai,  $\beta_{Ožė}$  – Ožė rekombinacijos koeficientas.

Kaip matyti iš 7 ir 8 formulių, atitinkami rekombinacijos koeficientai priklauso nuo elektronų ir skylių koncentracijų, priešingai, nei spinduliniu (5) atveju. Jonų migracija gali keisti elektronų ir skylių koncentracijas perovskite, kas tokiais atvejais kaip  $n \gg p$ , arba  $p \gg n$  lemtu stiprią Ožė rekombinaciją. Situacijoje, kai  $n \approx p$  dominuotų SRH rekombinacijos mechanizmas. Bendra tendencija tik įjungus apšvietimą yra mažėjanti Ožė ir didėjanti SRH rekombinacijos įtaka. Tai reiškia, kad nespindulinės rekombinacijos suma (6) gali mažėti, nekisti, arba didėti laikui bėgant, kas atitinkamai lemia fotoluminescencijos suintensyvėjimą, nekitimą ir silpnėjimą. Tiek Ožė, tiek SRH nespindulinės rekombinacijos įtaka gali būti skirtinga priklausomai nuo bandinio sudėties, struktūros, kokybės ir jo apšvietimo.



**4 pav.** [51] Krūvininkų išsidėstymas perovskituose (kairėje) ir atitinkamos energijos juostų diagramos (dešinėje) trims situacijoms: **a)** tamsoje, **b)** tik apšvietus perovskitą, **c)** apšvietus perovskitą ilgą laiką, kai spėja persiskirstyti jonai. Raudona spalva pažymėtas elektrinis laukas nuskurdintose srityse. Esant apšvietimui **b)** ir **c)** atveju nuskurdinta sritis suplonėja dėl fotonų generuojamų krūvininkų. Esant prijungtai tiesioginei įtampai, dėl punktyrinėmis linijomis pažymėtų elektronų ir skylių persiskirstymo ir lėtai persiskirstančių jonų **b)** paveikslėlyje išlinksta energijos juostos taip, kad sumažėja srovė iki kol jonai migruoja iki stabilių būsenų.

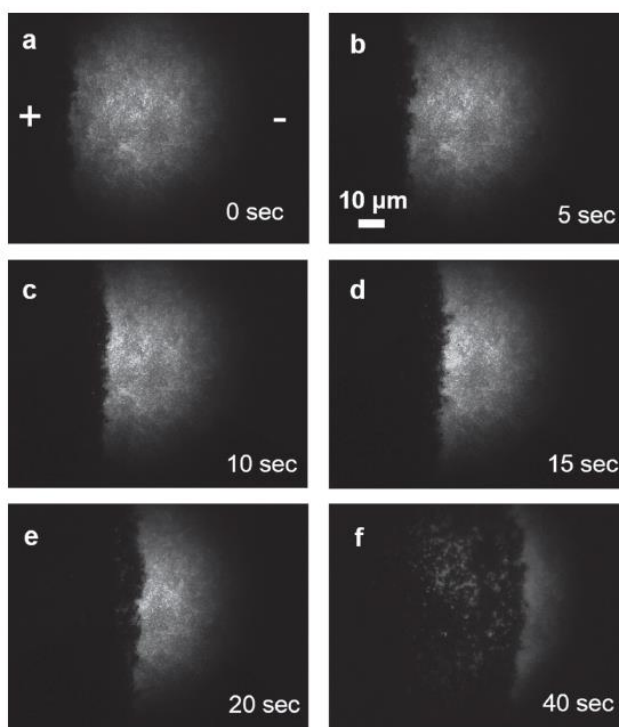
## 2.4. Metodai jonų judėjimo perovskituose tyrimams

Jonų judėjimo specifikai eksperimentiškai nagrinėti yra pasitelkiamos įvairios priemonės, tokios kaip atominės jėgos mikroskopija, transmisinė, skenuojanti elektroninė mikroskopija, optinė mikroskopija, rentgeno spindulių difrakcijos spektrometrija, elektrinės talpos, laidumo ir kitų elektrinių parametrų matavimai ir kiti metodai [36, 52–60] Šiam darbui atlikti pasitelkiami optiniai metodai, todėl toliau bus pateikti su jais susijusi teorija skirta jonų judėjimo tyrimams.

### 2.4.1. Plataus lauko fotoluminescencijos mikroskopija

Plataus lauko mikroskopai yra vieni pigesnių, greitai veikiančių ir nedidelių bandiniams žadinimo tankių reikalaujantys prietaisai [61]. Jų veikimo principas labai paprastas, šviesos šaltinis apšviečia bandinį, sužadina jame liuminescenciją, kuri surenkama objektyvo ir keliauja į stebėjimo įrenginį.

Šiuo metodu realiu laiku nagrinėtas jodo jonų judėjimas metilamonio švino jodido (MAPI) perovskituose [62]. Straipsnyje naudotos įrangos pagrindas buvo savadarbis konfokalinis mikroskopas pritaikytas plataus lauko ( $d = 60 \mu\text{m}$ ) fotoluminescencijos atvaizdų stebėjimui. Stebėtas laike kintantis fotoluminescencijos intensyvumas. Eksperimentui bandiniai buvo paruošti liejimo ant besisukančio padėklo technika. Kaip žinoma iš perovskitų teorijos aprašymo, MAPI labai jautrus drėgmės ir elektrinio lauko kombinacijos poveikiui, tad svarbu paminėti, kad bandinio paviršius buvo padengtas 200 nm storio PMMA ir pats bandinys prie objektyvo panardintas į alyvą, norint apsaugoti MAPI nuo drėgmės. Taip pat straipsnyje minima, kad stengiamasi išvengti kontakto ir su deguonimi, nes žinoma, kad ne tik drėgmė, bet ir deguonis gali daryti įtaką fotoluminescencijos intensyvumui [63, 64]. Elektriniams matavimams šiluminio garinimo būdu užgarinti auksiniai kontaktai (100 nm storis, 200  $\mu\text{m}$  tarp kontaktų). Bandiniai žadinami lazeriniais impulsais. Toliau, 5 paveikslėlyje, pateiktas vienas esminių straipsnyje nagrinėjamų matavimų, kuriame prijungtas pastovus  $10^5 \text{ V/m}$  elektrinis laukas. Pastebėta, kad pradiniu momentu ryškiose fotoluminescencijos vietose intensyvumas sumažėja dėl krūvininkų ištraukimo elektriniu lauku, kas sumažina fotogeneruotų krūvininkų populiaciją. Taip pat įdomu tai, kad susidaro labai intensyvus šviesos frontas ties teigiamu elektrodu, kuris laikui bėgant slenka link neigiamo elektrodo. Autoriai mano, kad didelis intensyvumas ties šviesos frontu gali indikuoti elektrocheminės reakcijos galimybę. Šį fronto judėjimą autoriai grindžia jodido jonų judėjimu ir jų akumuliacija ties teigiamu elektrodu, kas neprieštarauj nagrinėtai literatūrai ir teorijai. Pagal judantį fotoluminescencijos frontą straipsnio autoriai įvertina jonų judrį ir difuzijos koeficientą, jų gautos vertės  $v = (5 \pm 2) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{Vs}$  ir  $D = (1 \pm 4) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  beveik sutampa su kituose literatūros šaltiniuose [22, 65, 66] nurodytomis vertėmis. Verčių neatitikimus aiškina tuom, kad bandiniai galėjo būti skirtingo dydžio kristalitų ir su labai skirtingomis defektų koncentracijomis. Straipsnyje taip pat minima bandinio degradacija dėl elektrinio lauko ir pastebėta, kad pakeitus elektrinio lauko poliškumą, arba nustojus bandinį veikti elektriniu lauku stebimas dalinai grįžtamas procesas. Fluorescencijos atsistatymo reiškinys sutampa su jodido jonų difuzijos procesais aprašytais kituose straipsniuose [67, 68]. Autoriai daro išvadą, kad jonai veikiami elektrinio lauko juda kristalitų ribomis, kaupiasi jų aplinkoje ir sudaro palankias sąlygas vyksti nespindulinei rekombinacijai.



**5 pav.** [62] Perovskito plėvelės fotoluminescencijos atvaizdas skirtingu laiku, kai prie bandinio prijungtas  $10^5$  V/m elektrinis laukas. „+“ ir „-“ žymi elektrodų poliškumą. Žadinimo intensyvumas  $40 \text{ mW/cm}^2$ , atvaizdo integravimo trukmė 50 ms.

### 2.4.2. Fotoluminescencijos spektrometrija

Fotoluminescencijos spektrometrai yra itin plačiai taikomi moksliniuose tyrimuose. Turbūt akivaizdu, kad tiesioginis spektrų stebėjimas gali suteikti labai daug informacijos apie nagrinėjamas medžiagas. Spektrometrai gali veikti dviem principais. Arba į jų detektorius patenkanti šviesa yra difraguojama ir taip atskiriamos fotoluminescencinės jos komponentės, arba šviesa filtruojama filtrais. Realiu atveju idealiai atskirti šviesą sunku, todėl, jeigu leidžia geometrija, eksperimentuose šviesa itin dažnai iš bandinio surenkama 90 laipsnių kampų žadinimo šviesos krypties atžvilgiu. Tai leidžia gerokai pagerinti signalo-triukšmo santykį, nes į detektorius patenka mažiau nepageidaujamos šviesos ir išvengiama nepageidaujama jos interferencija.

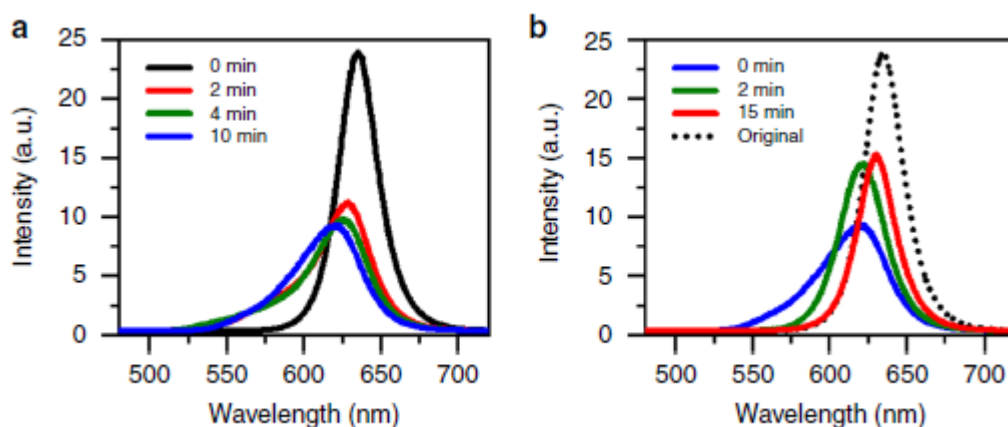
Apžvelginėjamoje literatūroje nagrinėti laikiniai fotoluminescencijos spektrų pokyčiai keičiant sudėtis (legiravimas) [69], apšvietimo [70, 71], elektrinio pluošto (kombinuota elektronų mikroskopija su fotoluminescencijos matavimais) [70] parametrus. Taip pat spektrų pagalba ištirtas jonų judėjimas ir jo įtaka perovskitinių šviestukų [57, 60] degradacijos mechanizmams. Kadangi šis metodas yra gerai žinomas ir plačiai taikomas, tai toliau pateiktos pagrindinės išvados iš su fotoluminescencijos spektrometrija nagrinėtų darbų.

Straipsnyje [69] mokslininkai teoriškai (tankio funkcionalo (angl. DFT) skaičiavimai) ir eksperimentiškai įmaišė katijonus ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) į Cs/MA/FA (MA – metilamonis, FA –

formamidinas) perovskitines plėvelės. Pademonstravo, kad šie katijonai gali užimti tarpines sritis perovskito gardelėje. Tankio funkcionalo skaičiavimai parodė, kad katijono padėties tikimybė A srityje (žr. 1 pav.) ir gardelės tarpinėje padėtyje priklauso nuo katijono dydžio. Taip pat skaičiavimai rodo, kad jonai esantys tarpinėse kristalo gardelės vietose pakelia migracijos energijos barjerą vietiniams halogenų jonų defektams. Eksperimentai parodė, kad į perovskitų sudėtį pridėjus tinkamo dydžio katijonų, tokių kaip  $K^+$ , pagerėja jų fotostabilumas, sumažėja išorinio elektrinio lauko poveikis ir sumažinama histerizė, kuri stebima voltamperinėje charakteristikoje.

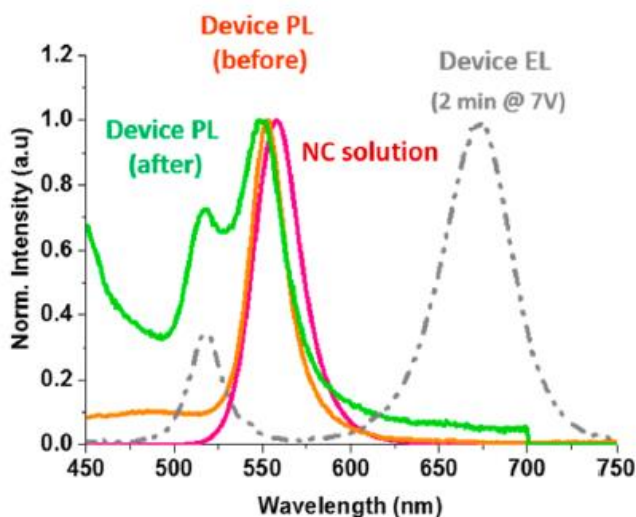
Fotoluminescencijos spektrų pagalba buvo ištirta jonų judėjimo sukeliama fazinė segregacija perovskitiniuose nanokristaluose [71]. Darbe tirtas fotoluminescencijos kitimas laike veikiant  $CsPbBr_{1,2}I_{1,8}$  nanokristalus pikosekundiniais lazeriniais impulsais. Spektrų matavimams panaudota CCD kamera su 1s integravimo laiku. Iš nanokristalų paruoštos maža ir didelio tankio plėvelės, todėl darbe ištirta kaip šviesa veikia tiek pavienius kristalus, tiek jų ansamblius. Straipsnyje teigiama, kad fazinės segregacijos efektas  $CsPbBr_{1,2}I_{1,8}$  nanokristaluose pasireiškia fotoluminescencijos piko poslinkiu į trumpesnių bangų pusę ir yra grįžtamas procesas tik tuo atveju, jeigu bandinys yra su pakankamu nanokristalų tankiu. Fotoluminescencijos atsistatymo procesą iliustruojantys matavimai pateikti 6 pav. Kadangi toks fotoluminescencijos piko poslinkis stebimas bandinį veikiant ir išoriniu elektriniu lauku, straipsnio autoriai mano, kad fazinė segregacija šviesos sužadavimo atveju vyksta dėl lokalaus elektrinio lauko, kuris susidaro dėl sugeneruotų krūvininkų kaupimosi nanokristalų paviršiuje. Lokalus elektrinis laukas sukelia įtempimus kristalinėje gardelėje ir lemia jodo jonų jungčių nykimą. Tada jodo jonai migruoja iš intensyvaus apšvietimo sričių, o izoliuotų nanokristalų atveju jodo jonai sublimuojasi. Tuo tarpu įprastuose halidų perovskituose stebimui fotoluminescencijos poslinkiui į ilgesnių bangų pusę [72] dėl bromo ir jodo jonų formuojamų domenų, straipsnio autoriai mano, kad turėtų galioti toks pats mechanizmas, o vienintelis skirtumas būtų sumažėjusi draudžiamosios juostos energija.





**6 pav.** [71] Šviesos indukuota fazinė segregacija tankioje CsPbBr<sub>1,2</sub>I<sub>1,8</sub> nanokristalų plėvelėje. **a)** Fotoluminescencijos intensyvumas nuo bangos ilgio, spalvomis išskirti matavimų laikai nuo eksperimento pradžios. Viso eksperimento metu bandinys veikiamas 30 W/cm<sup>2</sup> lazerinės spinduliuotės. Matavimų integravimo laikas 1 s. **b)** Matavimų tęsinys toje pačioje bandinio vietoje uždarius žadinimo šaltinį, kuris įjungiamas 1 s tik spektro matavimo metu. Palyginimui juodais taškais pavaizduotas pradinis fotoluminescencijos spektras.

Perovskitai gali būti pritaikyti šviestukų gamybai. Šviestukuose liuminescencijos spektrai leidžia tirti įdomius reiškinius. Keliuose literatūros šaltiniuose [57, 60] nagrinėti tiek fotoluminescencijos, tiek elektroluminescencijos spektrai ir jų panašumai bei skirtumai. Abiejuose straipsniuose kartojasi dalis reiškinių, tokie kaip liuminescencijos gesimas laikui bėgant, kai prie bandinio yra prijungta įtampa, šviesos spalvingumo pokyčiai ir perovskitinių sluoksnių degradacija (viename iš straipsnių dėl jonų judėjimo degradavo ir aliumininiai kontaktai [57]). Nors ir stebimi panašūs reiškiniai, jų pasireiškimas gana skirtingas, jau atsižvelgus vien į tai, kad šviestukų medžiagos skirtingos. Viename straipsnyje [57] nagrinėtas iš daugelio skirtingų sluoksnių pagamintas žalias MAPbBr<sub>3</sub> šviestukas, o kitame [60] straipsnyje nagrinėta visa serija skirtingų žalių-raudonų šviestukų. Abu literatūros šaltiniai teigia, kad dėl jonų judėjimo vyksta kristalo degradacija. Vienas įdomesnių rezultatų pateiktas [60] šaltinyje. Vienas iš šviestukų laikui bėgant iš turinčio vieną oranžinės spalvos spektrinę komponentę degradacijos metu išsiskyrė tarsi į du skirtingus šviestukus. Šį reiškinį autoriai grindžia jonų judėjimu ir jų persiskirstymu. Kadangi draustinės juostos tarpas gali būti keičiamas keičiant halogenų jonų koncentraciją, tai jonų judėjimas lemia CsPbBr<sub>3</sub> CsPbI<sub>3</sub> atsiskyrimą iš bendro jų mišinio, todėl spektre ir susidaro dvi komponentės (žr. 7 pav.).



**7 pav.** [60] Oranžinio šviestuko fotoluminescencijos spektras prieš įjungiant šviestuką (oranžinė linija), elektroluminescencijos spektras įjungus šviestuką (pilka punktyrinė), fotoluminescencija po 2 min veikimo (žalia linija), tirpalo šviestuko gaminimui fotoluminescencijos spektras (violetinė).

Pastebėta, kad kuo raudonesnis šviestukas, tuo stabiliau jis veikia, mažiau kinta spalvingumas, mažiau degradoja ir išlieka geresnis konversijos į šviesą efektyvumas. Autoriai daro išvadą, kad Br jonai judresni, o perovskitas stabilesnis, kai jo sudėtyje yra didesnė I jonų koncentracija. Straipsnyje, kuriame nagrinėjamas žalias iš daugelio sluoksnių sudarytas šviestukas, autoriai teigia, kad didėjantis kristalitių dydis daro neigiamą įtaką šviestuko parametrui. Pasak autorių, tai sudaro efektyvius nespindulinės rekombinacijos centrus [57]. Įdomu pastebėti, kad tai nesutampa su teorijos aprašymu pasiremtu literatūros šaltiniu, kuris teigė, kad didesnis kristalitių dydis turėtų mažinti nespindulinės rekombinacijos centrų tankį. [36].

Dar vienas modernus metodas panaudotas jonų judėjimui perovskituose tirti [70] yra fotoluminescencijos mikroskopijos ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos kombinacija, dar žinoma kaip koreliuota šviesos ir elektronų mikroskopija [73, 74]. Šio metodo veikimo principas yra skenuojantis elektronų mikroskopas, kur bandinio vietoje yra galimybė tuo pačiu metu rinkti šviesą fotoluminescencijos detektavimui. Sudaroma galimybė detaliai išanalizuoti tyrinėjamos struktūros geometriją skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM), o tarp SEM matavimų atlikti liuminescencijos detektavimą. Rezultatas toks, kad galima skirtingą informaciją teikiančius eksperimentus kombinuoti į vieną, o tai leidžia, pavyzdžiui, liuminescencijos procesus priskirti konkreitiems struktūriniaiems dariniams. Šis metodas reikalauja vakuumo bandinio aplinkoje, todėl nagrinėjant MAPI perovskitą [70] pastebėta, kad vakuumas paspartina plėvelės degeneraciją dėl padidintos tikimybės sublimuotis jodui. Straipsnio autoriai pastebėjo, kad MAPI plėvelių veikimas elektronų pluoštu greitai ir stipriai sumažina fotoluminescencijos intensyvumą. Tiriamame bandinyje

pastebėta, kad didesni kristalitai greičiau degradoja, bet ir greičiau atsistato, nei mažesni kristalitai. Šaltinyje minima, kad greičiausiai didesni kristalitai yra ne monokristalitai, o polikristalitai, kuriuose gausu defektų. Taip pat autoriai akcentuoja perovskitų jautrumą į aplinką bei atkreipia dėmesį, kad skirtingos matavimo metodikos gali daryti esminę įtaką eksperimentiniams rezultatams.

Yra atliktų tyrimų, kurie nagrinėja jonų judėjimą perovskituose su laikinės fotoluminescencijos matavimų (ns eilės laiko skalė) pagalba [75–77]. Laikinę skyrą leidžia matuoti tokie metodai kaip laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas (angl. TCSPC), ar Streak kamera. Skaitytoje literatūroje minimos labai panašios išvados į jau anksčiau minėtas. Laikinė skyra papildomai leidžia įvertinti rekombinacijos spartas, o straipsnių išvados dėl jonų daromos įtakos šviesos konversijos efektyvumui, sluoksnių degradacijai, ar histerezei voltamperinėje charakteristikoje sutampa su jau apžvelgtuose darbuose padarytomis išvadomis. Kadangi atliktam eksperimentui buvo naudojama TCSPC metodika, tai TCSPC veikimo principai pateikti 4.2 skyriuje.

### **2.4.3. Rusenančiojo išlydžio optinės emisijos spektroskopija (GD-OES)**

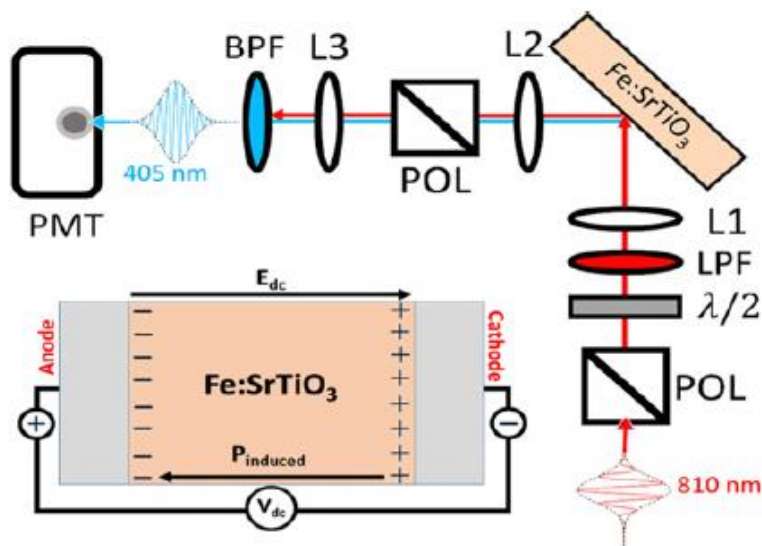
Šis metodas patogus tiksliam ir gana greitam sudedamųjų komponentų įvertinimui. Vienas iš metodo minusų, kuris aprašytas nagrinėjamoje literatūroje yra negalimas dėl metodo veikimo principo temperatūrinių priklausomybių tyrinėjimas [78]. Toliau trumpai aprašyta teorija, kaip veikia GD-OES. Rusenančiojo išlydžio plazma generuojama ties anodo kontaktu. Plazmos sudedamosios dalys, t.y. elektronai ir metastabilus argono jonai įgreitinami elektrinio lauko ir bombarduoja bandinio paviršių. Plazma paviršius ardo sluoksniais, o tuo pačiu sužadina ir atplėštus atomus. Sužadinti atomai išspinduliuoja šviesą, kuri yra surenkama detektoriaus. Iš šviesos analizės atkuriamas kiekvieno išardyto sluoksnio skleidžiamas liuminescencijos spektras. Gylio atkūrimas siekia nanometrų eilės rezoliuciją. Šiuolaikinės metodikos leidžia analizuoti laidininkų, puslaidininkų ir dielektrikų sudėtį.

Nagrinėtoje literatūroje [78] mokslininkai GD-OES metodą panaudojo norėdami įsitikinti dėl MAPI jodo jonų judėjimo. MAPI bandinio profiliai buvo matuojami GD-OES metodu kas 1 min. Po pradinio spektro matavimo prie bandinio prijungta 1,5 V įtampa vienai minutei, o paskui atjungta. Matavimuose po prijungto elektrinio lauko matosi profilio pasikeitimas, iš to padaryta išvada, kad MAPI plėvelėje jonai juda, o procesas grįžtamas. Autoriai taip pat paskaičiavo kambario temperatūroje jodo jonų judrį  $v = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{Vs}$  ir difuzijos koeficientą  $D = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

#### 2.4.4. EFISH panaudojimas jonų judėjimo tyrimuose

Elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos metodai yra pritaikyti įvairių medžiagų defektams, simetrijai, krūvininkų judėjimui, paviršiniams reiškiniams tirti ir yra nedestruktyvūs [79–84]. Nors perovskitų kristalų ir jų struktūrinių ypatybių tyrimų panaudojant antros harmonikos generaciją galima rasti dar 1996 metais [85], o gal ir ankščiau, kai perovskitai nebuvo tokie populiarūs kaip šiandien, tačiau literatūros ir atliktų darbų šia tema rasti sunku. Toliau bus apžvelgtas darbas, kuriame EFISH ir fotoluminescencijos metodais nagrinėjami pastovios įtampos indukuotos deguonies migracijos sukelti lokalūs struktūriniai Fe:SrTiO<sub>3</sub> elektrodų pokyčiai [86].

Tekste akcentuojamas kritinis elektrodų vaidmuo perovskitinėms struktūroms. Kaip ir iš daugelio jau nagrinėtų darbų išvadų ir matavimų žinome, kad krūvininkai gali kauptis elektrodų srityse ir tam tikrais atvejais net sukelti didelių nepageidaujamų ir negrįžtamų struktūrinių, cheminių pokyčių [57]. Darbe EFISH pagalba bandoma charakterizuoti jonų defektų ir įtempimų pasiskirstymus elektrodų sandūrose. Tam tikslui oksiduoti ir redukuoti bandiniai. Išmatuoti EFISHG intensyvumai nuo įtampos poliškumo ir pastebėta, kad intensyvumai nėra simetriški. Tai autoriai paaiškino susidariusiu Šotkio barjeru tarp platinos elektrodo ir Fe:SrTiO<sub>3</sub> sandūros. Elektrinės jutos  $\chi^{(3)}$  komponentų pokyčiai vyksta dėl Fe:Ti-O jungčių tempimosi ir Ti-O<sub>6</sub> oktaedrų deformacijos, kas vyksta dėl deguonies jonų ir vakansijų padėties pokyčių. Eksperimentui naudojo Ti:safyro impulsinį lazerinį šaltinį. Eksperimento schema pateikta 8 pav.



8 pav. [86] EFISH eksperimento schema atspindžio geometrijoje.

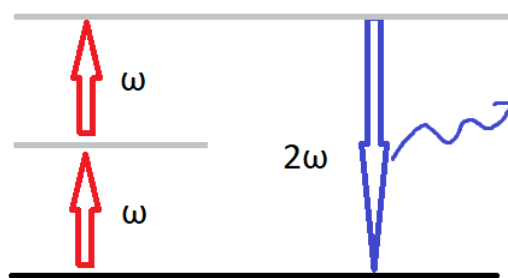
Čia PMT – fotodaugintuvas, BPF – lazerį blokuojantis filtras, LPF – blokuoja antrą harmoniką.

Svarbu pabrėžti, kad Pt elektrodų storis 10 nm, todėl EFISH metodas gali būti taikomas, nes šio konkretaus eksperimento atveju šviesa išsiskverbia apie 50 nm. Natūraliai Fe:SrTiO<sub>3</sub> gardelė simetriška kubinė, tai antra harmonika irgi turėtų nesigeneruoti, bet dėl paviršiaus, kas savaime yra defektas, kristalas yra tetragoninės simetrijos [87]. Iš matavimų autoriai daro išvadas, kad EFISHG

matavimai rodo elektrinio lauko indukuotą simetrijos pokytį, kuris didžiausias redukuoto Fe:SrTiO<sub>3</sub> kristalo katodo ir oksiduoto Fe:SrTiO<sub>3</sub> anodo aplinkoje. Ryški antros harmonikos intensyvumo antisimetrija paaiškinta Šotkio barjeru tarp Pt elektrodų ir kristalo. Redukuoto kristalo atveju didelė deguonies vakansijų koncentracija mažina Šotkio barjerą, kas pagerina joninį ir elektrinį krūvininkų laidumą ties sandūra ir priešingai, kai kristalas oksiduotas, Šotkio barjeras padidėja. Matomi dideli struktūriniai pokyčiai esant oksiduotam kristalui ties anodu, tuo tarpu gana maži ties katodu dėl didelio lauko nuskurdintoje srityje ir mažų deguonies vakansijų ir laisvų krūvininkų koncentracijų. Tiek EFISHG, tiek fotoluminescencijos matavimai parodo, kad katodai tiek redukuoto, tiek oksiduoto Fe:SrTiO<sub>3</sub> kristalo atveju struktūriškai skiriasi. Deguonies jonų įtaka ties katodu keičia lokaliai kristalinę gardelę, o esant elektriniam laukui dar ir elektriškai nuskurdiną paviršiu, t.y. valentinę juostą. Tuo tarpu ties anodu viskas atvirkščiai, matavimuose stebimas fotoluminescencijos suintensyvėjimas. Taip pat autoriai akcentuoja, kad elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos metodika yra ideali elektrinio lauko indukuotiems struktūriniais pokyčiams ties elektrodų sandūromis tirti.

## 2.5. Elektriniu lauku indukuota antra harmonika (EFISH)

Antros harmonikos generavimas yra netiesinis optikos procesas, kurio metu du fotonai sąveikauja netiesinėje anizotropinėje terpėje ir sudaro vieną dvigubai didesnės energijos fotoną. Šį procesą galima įsivaizduoti kaip dvifotonę sugertį į kvazilygmenį ir šviesos spinduliuotę iš jo (žr. 9 pav.).



**9 pav.** Fotonų sugertis į virtualius energijos lygmenis, antros harmonikos generacija.

Antra harmonika generuojasi vykstant netiesinei poliarizacijai, kuri pasireiškia necentrosimetrinėse medžiagose. Poliarizuotumas gali būti aprašytas taip:

$$P = \epsilon_0 \chi E. \quad (9)$$

Kai turime nenulinį antros eilės elektrinės jutos narį, poliarizuotumas lygus:

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2). \quad (10)$$

Esant osciliuojančiam elektriniam laukui:

$$E(t) = E_0(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}). \quad (11)$$

Poliarizuotumo dedamąją  $P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$  galima išreikšti taip:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 (e^{-2i\omega t} + 2 + e^{2i\omega t}). \quad (12)$$

Narys  $E_0^2 e^{-2i\omega t}$  parodo, kad esant antros eilės elektrinei jūtai gali susidaryti dvigubo dažnio bangos, kas ir yra vadinama antra harmonika. Generuojantis antrai harmonikai vyksta ir dar vienas reiškinys, dėl asimetrinio elektronų potencialo, vykstant elektrinio lauko svyravimams susidaro kvazi pastovaus lauko poliarizacija, kuri vadinama optiniu lyginimu ir (12) formulėje išreikšta kaip  $2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2$ .

Išoriniu elektriniu lauku galima paveikti medžiagą taip, kad joje generuotųsi antra harmonika, net kai medžiaga be išorinio elektrinio lauko yra centrosimetriška. Tai aprašo poliarizuotumo trečios eilės elektrinės jutos dedamoji  $\chi^{(3)}$ . Tokiu atveju antros harmonikos generaciją lemiantys poliarizuotumo nariai išreiškiami taip [88]:

$$P_i^{2\omega} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j^0 E_k^\omega E_l^\omega \quad (13)$$

Čia  $\chi_{ijk}^{(2)}$ ,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  – antros ir trečios eilės elektrinės jutos tenzoriai,  $E_j^\omega, E_k^\omega$  – elektrinis šviesos laukas,  $E_j^0$  – išorinis elektrinis laukas.

### 3. Bandiniai

Šiame darbe tirti bandiniai išskiriami į dvi dalis: MAPI plėveles ir MAPI šviestukus.

#### 3.1. MAPI plėvelės

Eksperimentiniams matavimams liejimo buvo paruošti metilamonio švino jodido perovskitiniai bandiniai. Toliau pateikiama gamybos proceso eiga.

Dimetilsulfokside maišant lygiomis molinėmis dalimis  $PbI_2$  su  $CH_3NH_3I$  sudaromas perovskito  $CH_3NH_3PbI_3$  tirpalas. Paruošiamos „Micrux Technologies” ED-IDE3-Pt šukos (10 pav.).



10 pav. Kairėje Micrux ED-IDE3-Pt šukos, dešinėje padidintas jų vaizdas.

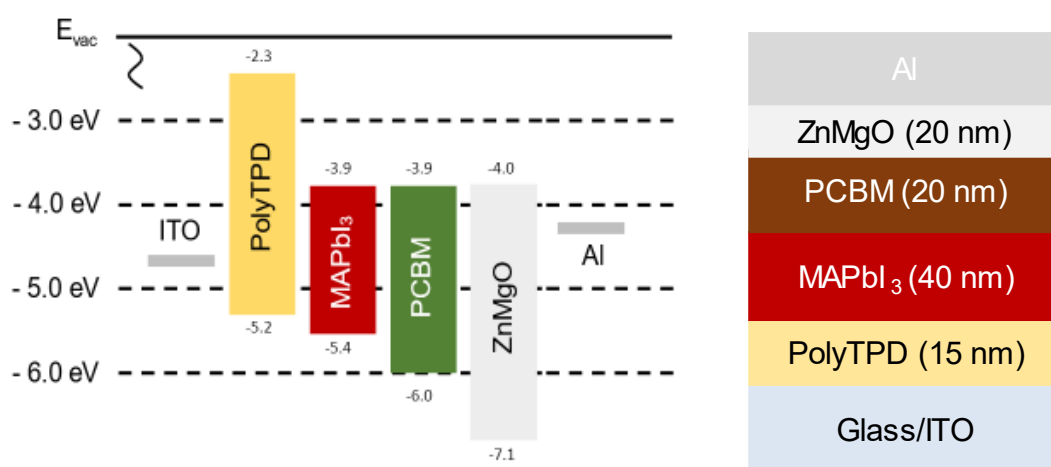
Jos yra su  $5 \mu m$  tarpais ir yra išvalomos acetonu, isopropanoliu bei plazminio valymo įrenginyje. Šukos reikalingos elektrinio lauko sudarymui perovskite. Jos padengiamos perovskitu liejimo ant besisukančio padėklo būdu - užlašinus perovskito tirpalą ant šukų padėklas sukamas 1000 apm (apsisukimai per minutę) greičiu su 200 apm/s pagreičiu 10 sekundžių, paskui 6000 apm greičiu su 2000 apm/s pagreičiu 30 sekundžių. Baigus liejimą bandiniai kaitinami  $100 \text{ }^\circ C$  temperatūroje 10 min. Paruošus bandinius buvo pamatuota jų varžą, norint įvertinti bandinio kokybę.

Papildomai liejimo ant besisukančio padėklo būdu ant šukų buvo paruošta 2-[2-izopropil-6-[2-(1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahidro-1*H*,5*H*-pirido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)piran-4-iliden]-malononitrilo (DCM) plėvelė, kuri ryškiai fluorescuoja ją sužadinus lazerine spinduliuote. Ji buvo skirta greitam mikroskopo fokusavimui atlikti. Taip pat reikėjo patikrinti elektrinio lauko vienalytiškumą tarp šukų elektrodų. Tam tikslui ant šukų buvo išlieta poli(3-heksiltiofeno) (P3HT) plėvelė.

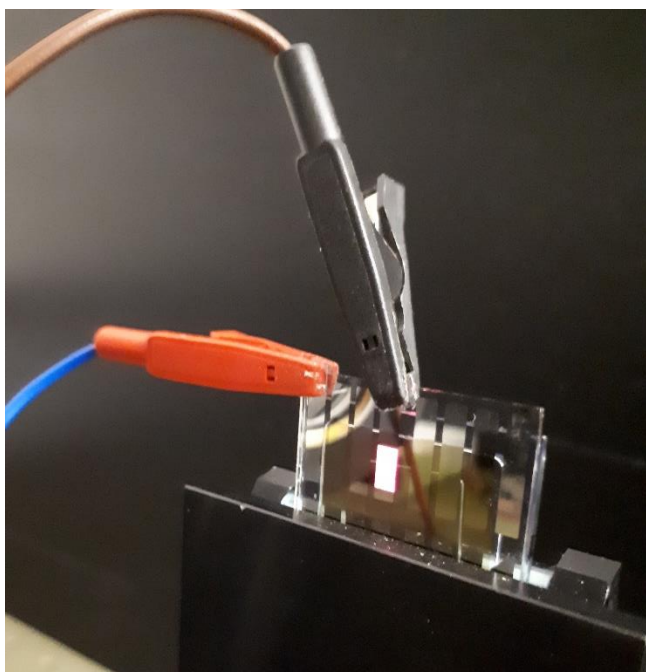
### 3.2. MAPI šviesos diodai (PeLED)

PeLED šviestukus pagamino IMEC. Toliau pateikta trumpa informacija apie bandinius.

Liejimo ant besisukančio padėklo būdu (4000 apm. 40 s) PolyTPD buvo užlietas ant ITO substratų, paskui bandiniai atkaitinti 20 min ties 150 C°. Sekantis žingsnis – 6 s O<sub>2</sub> plazmos poveikis, tam, kad pagerėtų paviršiaus drėkstumumas. Po to MAPbI<sub>3</sub> su 20 mol% pertekliumi benzilamonio jodido buvo nusodinta ant PolyTPD inertinėje N<sub>2</sub> aplinkoje. Tada užlietas PCBM ištirpintas chlorobenzene tirpalas (3000 apm.) ir ZnMgO nanodalelės etanolyje (4000 apm.) Bandiniai pabaigti terminiu 100 nm Al garinimu. Šviestuko plotas (aktyvus (12 pav.)) apie 0,125 cm<sup>2</sup> (2,5mm x 5mm). Prietaiso energijos lygmenų ir geometrinė struktūra pavaizduota 11 pav.



**11 pav.** Tirtų šviestukų energijos lygmenys ir geometrinė struktūra.



**12 pav.** Šviečiantis MAPI PeLED.

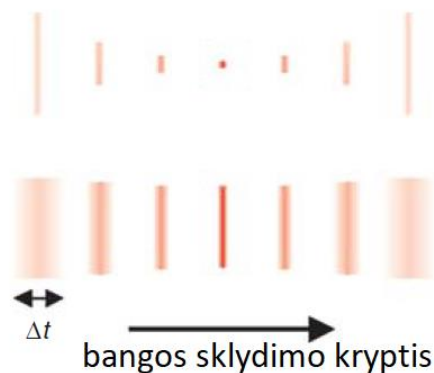


## 4. Tyrimo metodai

Šiame skyriuje pateiktos eksperimentuose panaudotos metodikos. Perovskitinių plėvelių ant metalinių šukų tyrimams pritaikyta elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos laike fokusuoto plataus lauko optinės mikroskopijos metodika, o PeLED tyrimams taikytos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo (TCSPC) ir impulsinė elektroluminescencijos matavimo metodika.

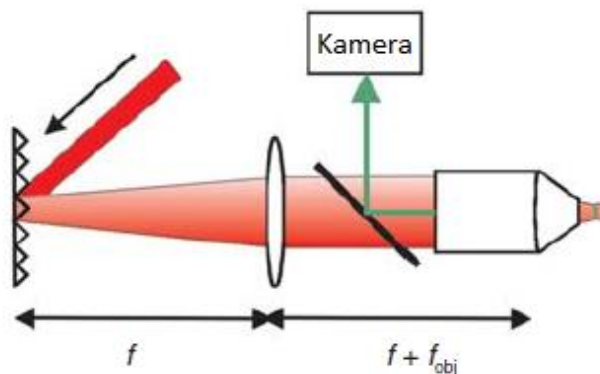
### 4.1. Laike fokusuoto plataus lauko optinės mikroskopijos metodika

Vienai eksperimentinei daliai buvo panaudota laike fokusuoto plataus lauko optinė mikroskopija. Vienas pagrindinių įprasto plataus lauko optinio mikroskopo trūkumų yra jo išilginė skyra, kurią riboja veikimo principas - viso stebimo bandinio tūrinė apšvieta. Tai neleidžia bandinyje išskirti struktūrinių sluoksnių. Tam buvo sukurti konfokaliniai skenuojantys mikroskopai. Pirmą konfokalinį mikroskopą 1961 m. sukūrė ir užpatentavo Marvinas Minskis [89]. Konfokalinis mikroskopas erdvinio šviesos fokusavimo į tašką dėka leidžia išgauti geresnės raiškos vaizdus, bet tam reikalingas skenavimas. Skenavimas užtrunka gerokai ilgiau, nei viso bandinio stebėjimas vienu metu. Tačiau yra būdas pagerinti plataus lauko optinį mikroskopą spindulių fokusavimu laike. Tai leidžia gauti palyginamos kokybės su konfokaline mikroskopija vaizdus be jokio skenavimo. Laikinis fokusavimas remiasi šviesos išfazavimu ir jos fazės suvedimu fokusavimo plokštumoje. Tokiu būdu įmanoma šviesą sufokusuoti dideliame paviršiaus plote ir ploname bandinio sluoksnyje. Šviesos pluoštų fokusavimo skirtumai tarp įprasto ir laikinio pateikti 13 paveikslėlyje.



**13 pav.** Įprastai ir laike fokusuotas šviesos pluoštas [90].

Laikinį fokusavimą galima realizuoti panaudojant gardeles šviesos dispersijai. Šviesos pluoštas yra sumažinamas didelio didinimo teleskopu. Ties objektyvo židinio plokštuma vyksta šviesos komponentų susifazavimas ir atkuriamas pradinis trumpalaikis impulsas. Principinė laike fokusuoto pluošto mikroskopo schema pateikta 14 pav.

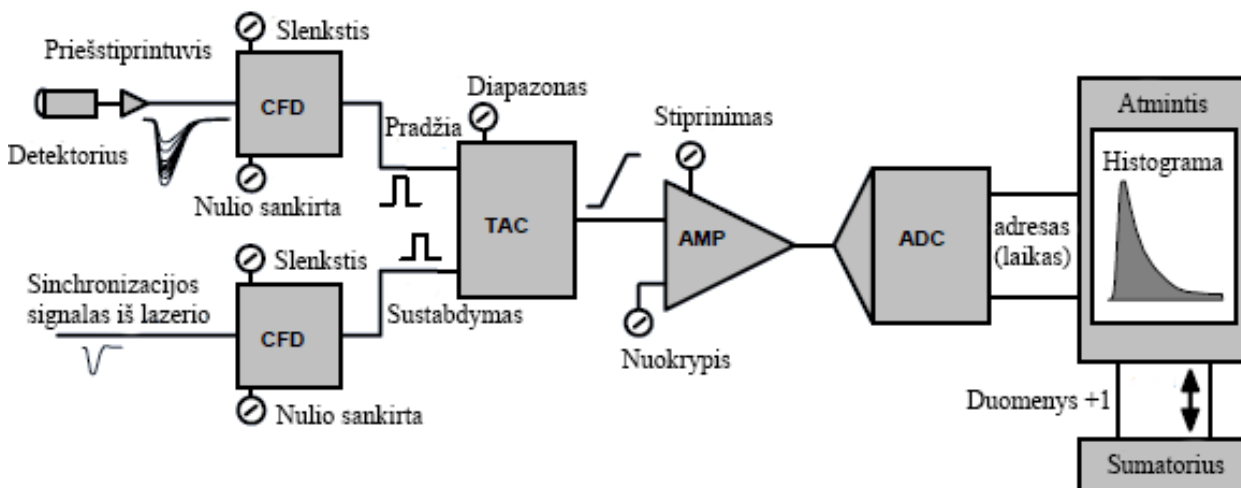


14 pav. Laike fokusuoto pluošto mikroskopo principinė schema [90].

Optiniu plataus lauko mikroskopu galima stebėti fluorescenciją, ar antros harmonikos generacija skirtinguose tyrinėjamų bandinių sluoksniuose. Tai leidžia stebėti ir suprasti tūrines medžiagų struktūras. Optinių plataus lauko mikroskopai leidžia „tiesiogiai“ stebėti nagrinėjamus darinius, todėl labai patogūs ir dažnai naudojami biologinių darinių [91], ar bet kokių kitų medžiagų dinaminių procesų tyrinėjimams.

#### 4.2. Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas (TCSPC, Edinburgų įranga)

Pavienių fotonų skaičiavimas yra ypač tikslus būdas įvertinti fotoluminescencijos kinetikai, nes dažniausiai naudojama itin maža bandinio žadinimo energija, todėl sistema išlieka tiesiška, o bandinys nėra pažeidžiamas. TCSPC struktūrinė iliustracija pateikta 15 pav.

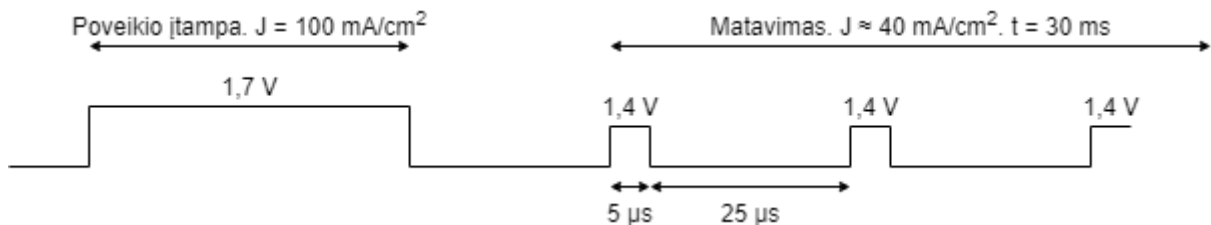


15 pav. [92] TCSPC architektūra ir veikimo principas. Čia CFD – diskriminatorius, TAC – laiko-amplitudės keitiklis, AMP – stiprintuvas, ADC – analoginio signalo į skaitmeninį keitiklis.

TCSPC veikimas pagrįstas lazerinio impulso žadinamos fotoluminescencijos ir lazerio elektrinio signalo, kuris signalizuoja apie lazerinio impulso pradžią, laiko skirtumu ir sinchronizavimu su TCSPC sistema. Jeigu lazerinis impulsas bandinyje sužadina elektronus ir įvykusi fotoluminescencija patenka į detektorius, tai TAC keitiklis pradeda tiesiškai kelti įtampą. Kai lazerinės sistemos elektrinis signalas pasiekia TAC, įtampos kilimas stabdomas. Toliau ši įtampa paverčiama į laiko tarpo (laiko skirtumas tarp elektrono rekombinacijos ir jo sužadinimo) atitikmenį ir ADC pagalba konvertuojama į kodą, kuris nusako nuorodą atmintyje. Tos nuorodos atmintyje pridamas vienetas. Po daugybės detektuotų fotoluminescencijos fotonų susidaro histograma, kuri ir yra laike išskirtos liuminescencijos atitikmuo.

### 4.3. Impulsinė elektroluminescencijos matavimo metodika

Norint nagrinėti laike kintančią elektroluminescenciją ir šviesos intensyvumą po tam tikro laiko tarpo po šviestuko išjungimo susiduriama su problema. Įjungus šviestuką daroma bandiniui įtaka, todėl norint ją sumažinti pasitelkiami trumpi ( $5 \mu\text{s}$ ) elektriniai impulsai. Skaitant literatūrą paaiškėjo, kad toks impulsinis perovskitų nagrinėjimo principas turi potencialo būti pritaikytas standartizuojant perovskitinių medžiagų eksperimentinius tyrimus, kurių rezultatai dažnai priklauso nuo matavimų eigos [93].

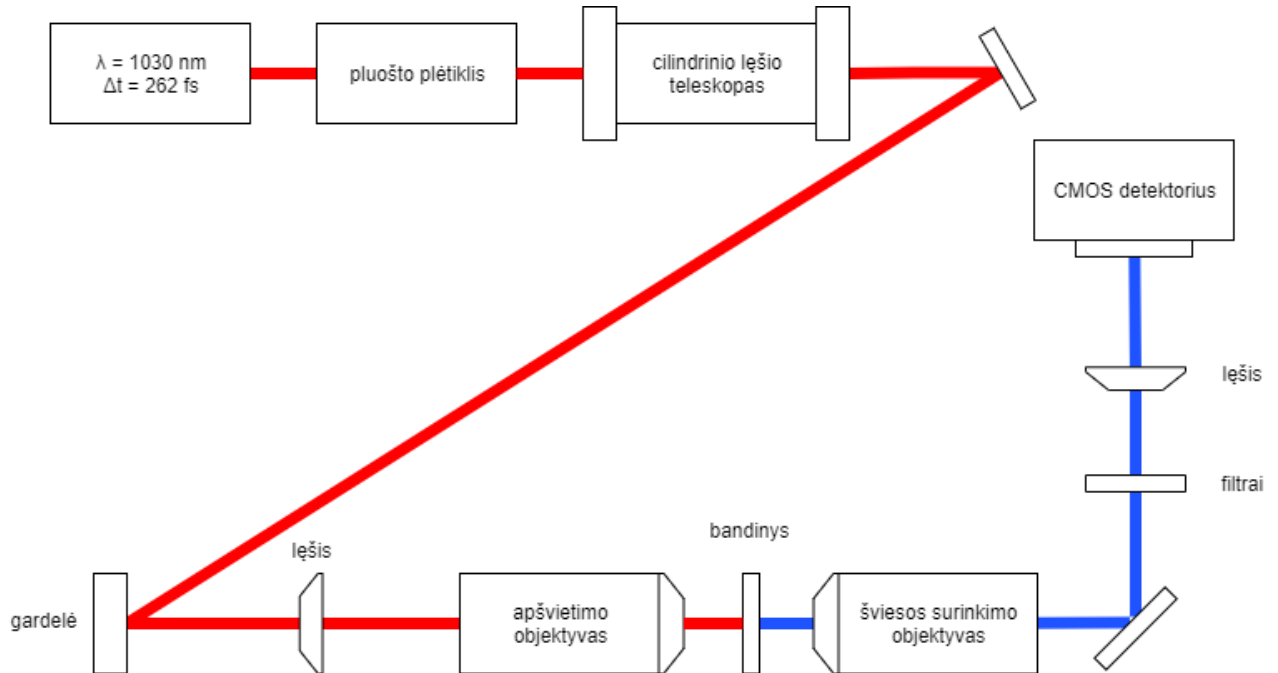


16 pav. Impulsinė LED matavimo metodika.

## 5. Eksperimentai

### 5.1. Jonų judėjimo tyrimas perovskitinėse plėvelėse

Eksperimentas atliktas laike fokusuotu plataus lauko optiniu mikroskopu. Mikroskopo valdymas ir matavimų eiga automatizuota LabView programa. Žadinimo bangos ilgis 1030 nm, impulso energija 3  $\mu$ J, impulsų trukmė 262 fs, impulsų pasikartojimo dažnis 0,1 MHz. Principinė eksperimento schema pateikta 17 pav.



17 pav. Principinė eksperimento schema.

#### 5.1.1. Eksperimento eiga

Atlikti MAPI bandinių 30 min trukmės eksperimentiniai matavimai, kurių metu stebint antros harmonikos generavimąsi pastebėti trumpalaikiai ir ilgalaikiai dinaminiai procesai, tokie kaip fotoluminescencijos ir antros harmonikos intensyvumo padidėjimas, sumažėjimas, bandinio degradacija. Procesų aiškinimuisi nuspręsta vykstančius reiškinius nuosekliai pradėti tirti nuo trumpalaikių (1-2 min) matavimų.

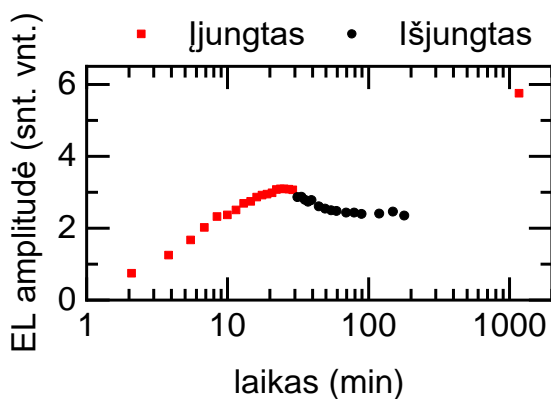
Atlikti 3 skirtingi matavimai kiekvienam nagrinėtam bandiniui:

1. Užfiksuotas šviesinis bandinio vaizdas.
2. Prijungiama prie bandinio šukų 5 V nuolatinė įtampa, apšviečiamas bandinys lazeriniais impulsais ir fiksuojama 60 vaizdų su 1 s eksozicijos integravimu.
3. Pakartojamas antras matavimas su apkeistu įtampos poliariškumu (-5 V).

Atlikus matavimus, pagal šviesinį vaizdą įvertinama šukų elektrodų ir tarpų tarp jų padėtis. Suvidurkinamas stebimame plote generuojamos antros harmonikos intensyvumas elektrodų aplinkoje.

## 5.2. PeLED tyrimas

Šiame skyriuje aprašyti eksperimentai prasidėjo kiek netikėtai pastebėjus gana neįprastą elektroliuminescencijos dinamiką. Įjungus šviestuką šviesos intensyvumas didėjo, po tam tikro laiko intensyvumas įsisotino ir pradėjo nežymiai mažėti. Išjungus šviestuką atlikti matavimai su trumpais elektriniais impulsais. Intensyvumas mažėjo, tačiau išjungus šviestuką ir palaukus keletą valandų, pastebėta, kad vėl įjungto LED intensyvumas išaugo dvigubai, lyginant jį su maksimumu prieš šviestuką išjungiant (18 Pav.).

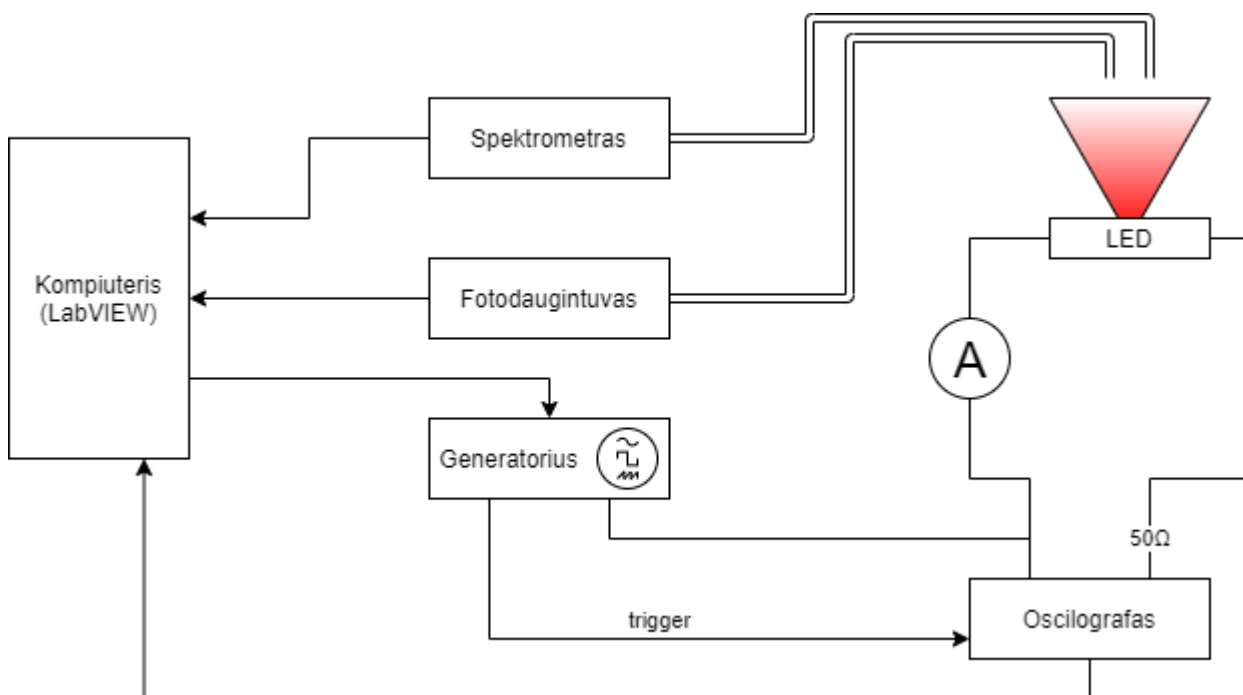


**18 pav.** Pirmieji matavimai, intensyvumo padvigubėjimas po PeLED relaksacijos.

Norint išsiaiškinti kaip laike kinta elektroliuminescencijos intensyvumas, buvo sukurta automatizuota impulsinė metodika (4.3). Jos pagalba atlikti EL matavimai, taip pat tirtas šviesos poveikis bandiniams ir elektrinės talpos pokyčiai. Papildomai išmatuota bandinių fluorescencija su „Edinburgh“ matavimo įranga (4.2).

Principinėje eksperimento schemoje (19 pav.) pavaizduoti eksperimentui reikalingi komponentai. Kompiuterinės programos LabView pagalba galima valdyti įtampos generatorių (įtampą, impulsų formą, trukmę, periodą), kuris maitina LED bandinį. Generatoriaus-LED elektros grandinėje esantis ampermetras reikalingas srovės, tekančios per bandinį, įvertinimui, tam kad galima būtų sukurti vienodas sąlygas skirtingiems bandiniams, kurių varža gali skirtis, ar esant tam pačiam bandiniui atlikti skirtingus eksperimentus su skirtingais įtampos šaltiniais. Eksperimento schemoje matyti, kad oscilografas matuoja generatoriaus įtampą ir srovę (įtampą ties  $50\Omega$ , kuri konvertuojama į srovę), šie duomenys siunčiami į kompiuterį. Šviečiančio LED šviesa surenkama šviesolaidžiais į spektrometrą ir fotodaugintuvą, kurių duomenys taip pat siunčiami į kompiuterį. Tokiu būdu

surenkama informacija vidurkinama pasirinktą matavimų skaičių ir išsaugoma. Vėliau išsaugota duomenų gausa analizuojama programiškai.



19 pav. Principinė eksperimento schema.

### 5.2.1. Eksperimento eiga

Didžioji dalis matavimų gali būti skirstomi į dvi dalis: elektroliuminescencijos ir fotoluminescencijos. Visiems atliktiems matavimams bandinių intensyvumo pokyčiams sukelti pasitelkiama nuolatinė įtampa, ties kuria susidarytų apie  $100 \text{ mA/cm}^2$  srovės tankis. Šią sąlyga atitinka apie  $1.7\text{V}$  įtampa, kuri darbe toliau bus vadinama „poveikio įtampa“ (angl. stressing). Taigi, eksperimentas prasideda bandinį veikiant poveikio įtampa. Poveikio įtampa automatiškai pertraukiama kas 5s, tam, kad galėtų būti atliktas matavimas su  $5 \mu\text{s}$  stačiakampio formos,  $30 \mu\text{s}$  periodo,  $30 \text{ ms}$  trunkančia impulsų vora (žr. 16 pav.). Stačiakampių impulsų amplitudė  $1,4\text{V}$ , srovės tankis apie  $40 \text{ mA}$ . Mažos amplitudės trumpi impulsai panaudojami siekiant išvengti matavimo įtakos bandiniui, ypač, kai LED yra išjungtas ( $U=0\text{V}$ ). Papildomai siekiant užtikrinti kuo mažesnę matavimų įtaką bandiniams, praretinamas matavimų skaičius intervaluose, kai šviestukas yra išjungtas. Toliau pakartotinai matuojamas bandinys veikiant jį poveikio įtampa ir išjungus. Po kelių valandų laikotarpio, kai spėja įvykti lėtai vykstantys procesai, LED matuojamas užtvarine kryptimi (prie bandinio prijungiama neigiama poveikio įtampa ( $-1,7\text{V}$ )). Vėl matuojama kas vyksta bandinio neveikiant įtampa ir pabaigai išmatuojami EL ir srovės pokyčiai veikiant bandinį plataus spektro šviesa. Tokio matavimo ciklo pavyzdys pateiktas 26 pav. Prieš atliekant elektroliuminescencijos matavimus buvo patikrintas šviesos poveikis poveikio įtampa nepaveiktų bandinių fluorescencijai.

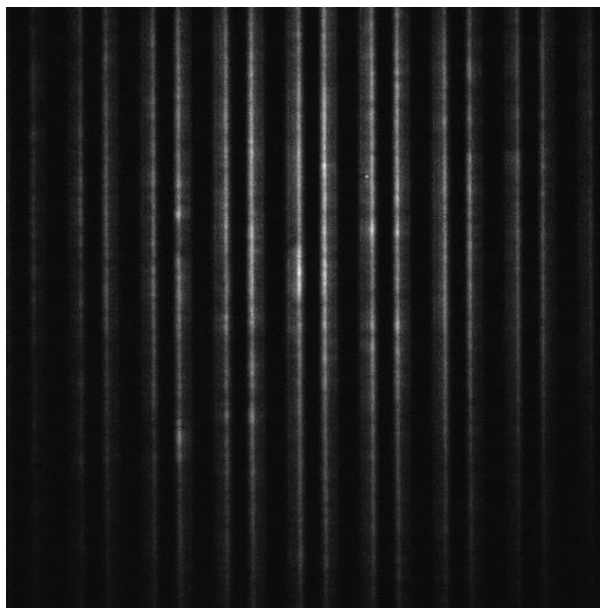
Papildomai išmatuotas ilgalaikis neigiamos įtampos poveikis bandiniams. Moduliavus stačiakampius matavimo impulsus mažos amplitudės sinusoidine dedamąja buvo tirti lokalūs srovės amplitudės pokyčiai bandant įvertinti elektrinės talpos pokyčius. Su „Edinburgh“ įranga panašiuose laiko intervaluose atlikti fluorescencijos matavimai bandinius veikiant poveikio įtampa, priešinga poveikio įtampa ir paliekant išjungtus. Tai atlikta norint išsiaiškinti vykstančius procesus, jų panašumus ir skirtumus tarp elektra ir šviesa žadinamų bandinių.

## 6. Rezultatai

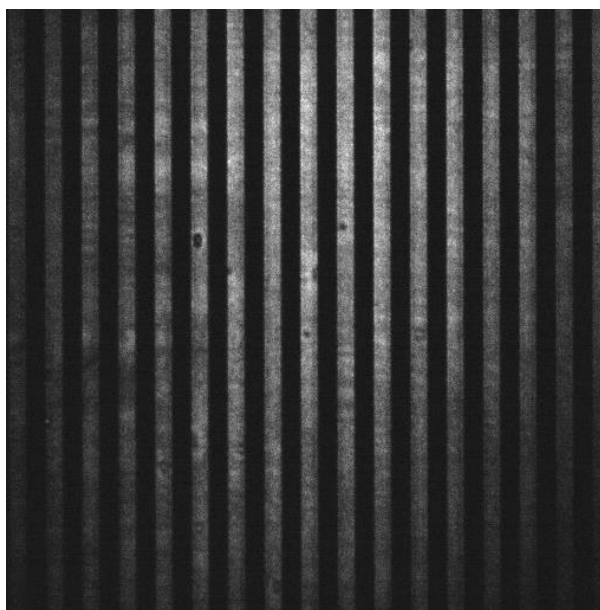
Šiame skyriuje išskirti rezultatai į 2 potemes. Pirmoji susijusi su MAPI plėvelėmis atliktais eksperimentais, o antroji su PeLED.

### 6.1. Elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos eksperimentų rezultatai

Paruošti bandiniai su P3HT ir atlikti antros harmonikos matavimai. Ilgalaikių (30 min) P3HT matavimo metu pastebėti struktūriniai pokyčiai, kai prie elektrodų prijungta 30 V įtampa (20 pav.), tačiau prie 20 V medžiaga stabili, o prie 10 V P3HT antros harmonikos vaizdas, kuris patvirtina simetrišką ir tolygų elektrinio lauko pasiskirstymą tarp šukų elektrodų, pateiktas 21 pav.



**20 pav.** P3HT antros harmonikos vaizdas, kai prie šukų prijungta 30 V įtampa.

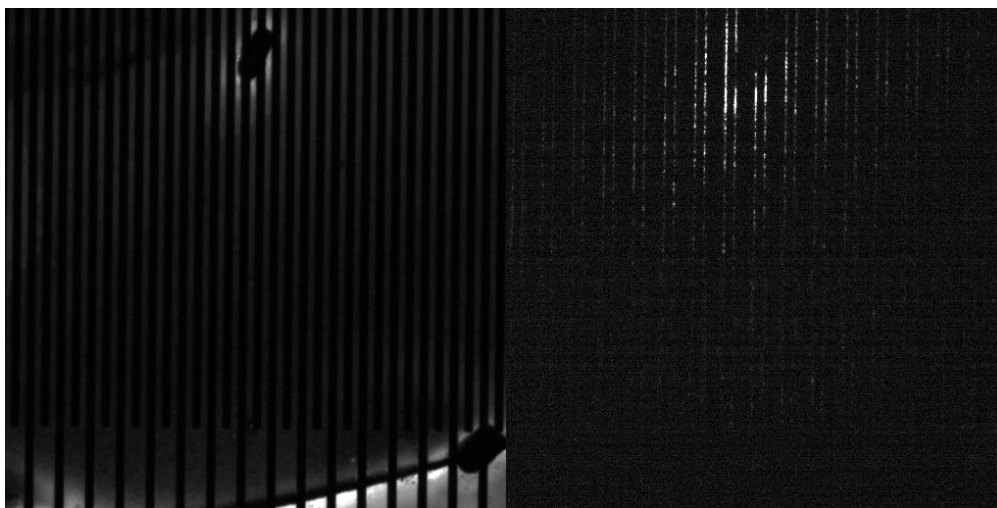


**21 pav.** P3HT antros harmonikos vaizdas, kai prie šukų prijungta 10 V įtampa.

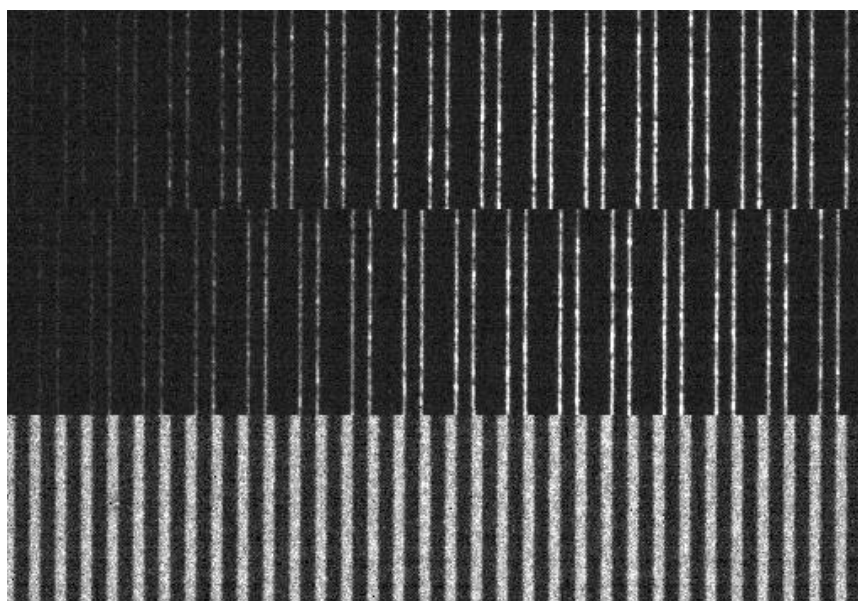


Iš 20 paveikslėlio matyti, kad esant stipriam elektriniui laukui, net gana stabilioje organinėje P3HT medžiagoje jonai juda prie elektrodų sudarydami intensyviuos ruožus prie vieno poliškumo elektrodų. Esant mažesniems elektriniams laukams 21 paveikslėlyje matosi simetriškas ir tolygus EFISH pasiskirstymas tarp elektrodų.

Matuojant MAPI bandinius pastebėta, kad antros harmonikos intensyvumas didžiausias prie vieno iš elektrodų, todėl buvo stebimas vaizdas šukų krašte (22 pav.), norint įvertinti prie kokio poliškumo įtampos didžiausia antros harmonikos generacija. Šviesinis ir antros harmonikos vaizdas prie skirtingo įtampos poliškumo pavaizduotas 23 pav. Atliekant matavimus pastebėta, jog kartais kas antro elektrodo aplinka skiriasi intensyvumo pasiskirstymas, todėl intensyvumo integravimas atliktas poromis kas antrą elektrodą. Matavimai, atlikti pagal 5.1.1. skyrelyje aprašyta eksperimento eigą, pateikti 24 paveikslėlyje.



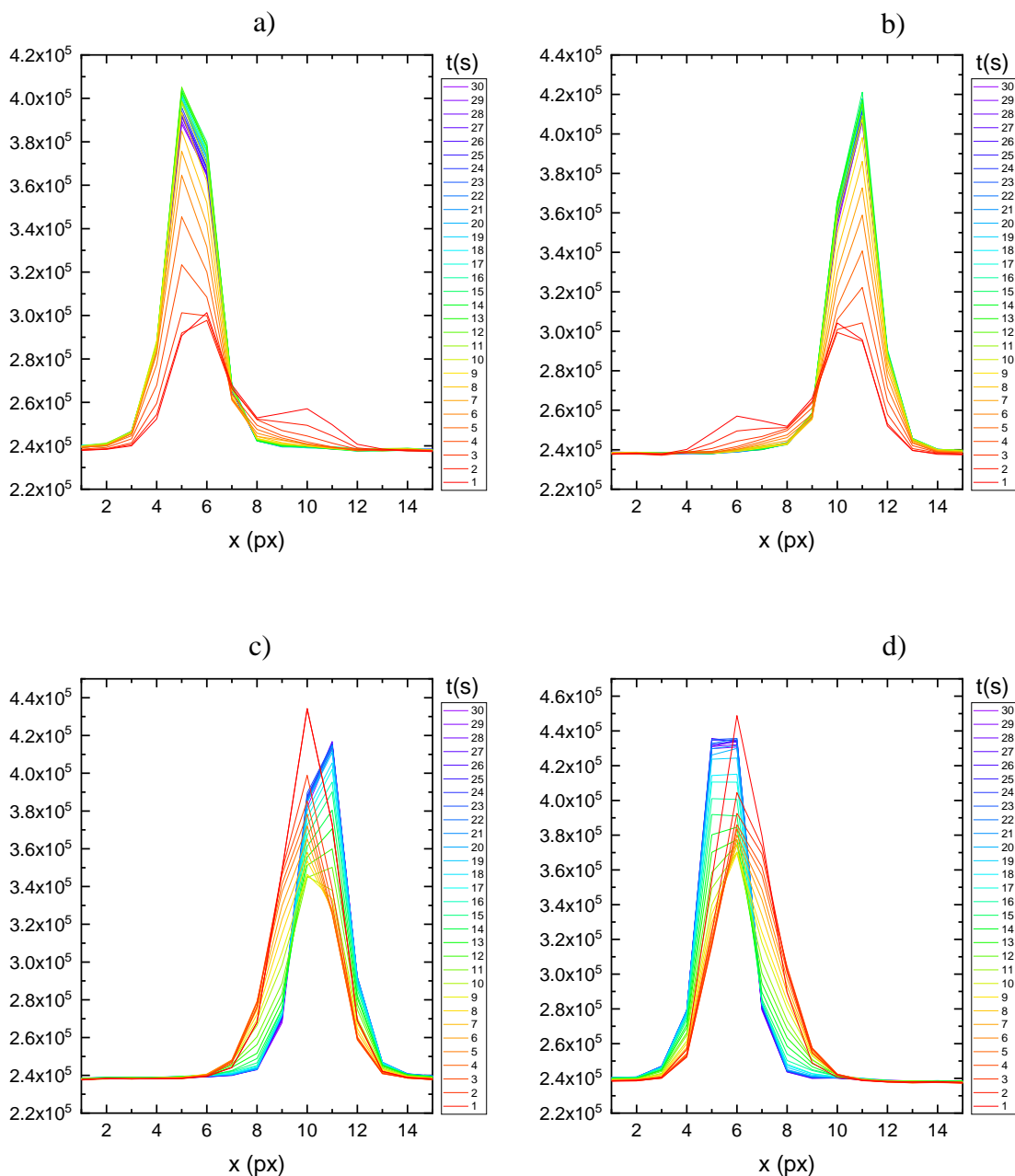
**22 pav.** Šviesinis (kairėje) ir antros harmonikos (dešinėje) vaizdas prie šukų krašto.



**23 pav.** Antros harmonikos, prie skirtingo įtampos poliškumo (viršutinis ir vidurinis) ir šviesinis (apatinis) vaizdas.

Šviesinį ir antros harmonikos vaizdus, kurie pavaizduoti 22 pav., uždėjus vieną ant kito ir palyginus galima pastebėti, kad intensyviausia generuojama antra harmonika yra prie teigiamos įtampos elektrodų. Stebint 24 pav. taip pat matyti, kad **a)** ir **b)**, 2 matavimo eigoje (5.1.1 skyrelis), vyksta antros harmonikos generavimo persiskirstymas tarpelektrodinėje terpėje, kuris trunka keletą sekundžių. Kadangi tikėtina, kad perovskituose jonai gali judėti, intensyvumo dinamiką galima aiškinti elektrinio lauko persiskirstymu dėl perovskite judančių jonų. Rezultatuose matyti, kad pradiniu laiko momentu intensyvumas prie teigiamos įtampos elektrodo laikui bėgant didėja, todėl galima įtarti, kad link jo juda centrosimetriją elektriniame lauke ardantys  $I^-$  jonai. Pakeičiant poliškumą antrosios harmonikos intensyvumas mažėja prie teigiamo elektrodo iki tam tikros ribos ir tada vėl padidėja. Dinaminiai procesai vyksta vos kelias sekundes, ar jos dalis, todėl neišeina jų detalai išnagrinėti. Todėl platesniam ir gilesniam fizikos supratimui, jonų dinamikos įvertinimui reikalingi papildomi matavimai prie skirtingų sąlygų. Darbe buvo planuoti įvairūs trumpalaikiai, ilgalaikiai matavimai panaudojus šukas su didesniu tarpu tarp elektrodų. Tai galbūt leistų išvelgti daugiau vykstančių procesų, nes padidėjus potencialiai judėjimo erdvei, jonų persiskirstymui tarp elektrodų reikėtų daugiau laiko. Taip pat iš matavimų būtų galima įvertinti tokius elektrinius parametrus kaip difuzijos koeficientas. Įdomi įdėja buvo panaudoti kintantį elektrinį lauką ir pažvelgti į antros harmonikos generacijos dinamikos priklausomybę nuo jo dažnio. Tikėtina, kad dėl kintančio elektrinio lauko pastovi ir kryptiška jonų migracija nevyktų, todėl intensyvumo kitimas laike turėtų būti visiškai skirtingas, nei su pastoviu elektriniu lauku. Taip pat būtų galima panaudoti asimetriškai laike kintantį elektrinį lauką, tokiu būtu „prilėtinant“ bandinyje vykstantį jonų judėjimą.

Apibendrinant eksperimentą galima teigti, kad sėkmingai pritaikyta elektriniu lauku indukuotos antros optinės harmonikos plataus lauko mikroskopijos metodika leido stebėti MAPI bandiniuose generuojamą antrą harmoniką. Iš EFISH intensyvumo pasiskirstymo nustatyta, kad MAPI plėvelėse ties teigiamu elektrodu juda ir kaupiasi jodo jonai, taip ekranuodami likusią erdvę tarp elektrodų.



**24 pav.** Antros harmonikos intensyvumo vidurkis elektrodų aplinkoje kintant laikui. Vidurkinta kas antro elektrodo aplinka, pradedant nuo pirmo **a)**, **c)** ir nuo antro **b)**, **d)** elektrodo. **a)**, **b)** 2 matavimas, **c)**, **d)**, 3 matavimas (žiūrėti 5.1.1 skyrelį). ( $1 \text{ px} \approx 0,64 \text{ } \mu\text{m}$ )

## 6.2. PeLED tyrimų rezultatai

Atlikti eksperimentų su impulsine matavimo metodika rezultatai buvo nagrinėjami ir lyginami su bandinių gamintojų iš IMEC (Interuniversity Microelectronics Centre) pateiktais eksperimentiniais duomenimis. IMEC išmatavo EL ir srovės priklausomybę nuo poveikio įtampos naudojant pastovią įtampą (ne impulsus). 25 paveikslėlyje pateiktas normalizuotas EL intensyvumas ir srovės augimo kinetikos prie skirtingos temperatūros veikiant bandinius 2V poveikio įtampa. Kiekvienas matavimas reikalauja naujo bandinio, nes nagrinėjami pradiniai poveikio įtampos sukelti procesai dar nepaveiktame bandinyje. Nors ir matavimai atliekami vis naujam bandiniui, duomenys tarp skirtingų matavimų gali būti palyginti, nes bandiniai pagaminti ant to paties substrato. IMEC matavimai atlikti prie 2V ir 2,5V poveikio įtampų. Pagrindinis skirtumas tarp 2V ir 2,5V poveikio įtampų yra apie 2-3 kartus spartesnė EL ir srovės dinamika veikiant bandinius aukštesne poveikio įtampa. Svarbu pabrėžti, kad bendra dinamikos forma nepaisant spartos išlieka nepakitusi. Kaip matyti iš 25 paveikslėlio, tik įjungus įtampą EL intensyvumas buvo itin silpnas, kambario temperatūroje didėjo ir įsisotino maždaug per keletą minučių, bet užtruko virš valandos prie 200 K. Panašūs EL pokyčių reiškiniai dėl poveikio įtampos PeLED yra minimi literatūroje [11, 60, 93–99]. Pridėjus prie bandinio įtampą elektros srovė išaugo apie 3-5 kartus. Srovės augimo greitis buvo gerokai greitesnis už EL pokyčius. Detaliau pažvelgti į pradinius srovės pokyčius galime 25 b) paveikslėlyje, kuriame pateiktos kinetikos kambario temperatūroje logaritminiame mastelyje. Srovė pirmąsias dešimtis milisekundžių buvo beveik pastovi ir tuo metu EL praktiškai nevyko. Svarbu pabrėžti, kad EL nebuvimo negalima paaiškinti remiantis bandinio talpa, nes pagal RC charakteristiką įsielektrinimo laikotarpis turėtų būti mikrosekundžių eilės, t.y. apie  $10^4$  kart greitesnis. Taigi, pradiniu momentu situaciją bandinyje būtų galima aiškinti dviem būdais: **a)** vienos rūšies krūvininkų injekcija, kurie dreifuojant link priešingo elektrodo sudaro srovę be EL, **b)** EL nėra dėl sparčios nespindulinės rekombinacijos. EL kartu su srove pradeda didėti nuo šimtų milisekundžių, bet EL išlieka silpna dešimtis sekundžių. Spartesnis EL augimas prasideda srovei jau beveik susistabilizavus, kas leidžia įtarti, kad vėlesnis EL augimo procesas nėra susijęs su krūvininkų injekcija. Panaudojus IMEC matavimų duomenis, aproksimuojame srovę kaip biekspontentinį augimą:

$$I(t) = I_0 + a_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + a_2[1 - \exp(-t/\tau_2)], \quad (14)$$

Iš aproksimacijos gauname, kad kambario temperatūros sąlygomis laiko konstantos yra lygios  $\tau_1 = 1,7$  ir  $\tau_2 = 25$  s. Taip pat pavyko aproksimuoti ir EL kinetikas panaudojant tas pačias laiko konstantas ir pakeitus  $a_1$  ir  $a_2$  koeficientų reikšmes bei pridėjus papildomą uždelstą laiką  $\Delta t$  lėtos eksponentės augimo dedamąja (25 pav. **b)**):

$$EL(t) = a'_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + a'_2[1 - \exp(-t/\tau_2)] + b[1 - \exp(-(t - \Delta t)/\tau_3)], \quad (15)$$

Formulėje (15) traktuojame, kad pridėta trečioji komponentė su koeficientu  $b$  yra lygi nuliui, kai  $t < \Delta t$ . Duomenis aproksimavę formule gauname koeficientus  $\Delta t = 25$ s ir  $\tau_3 = 97$ s. Šie

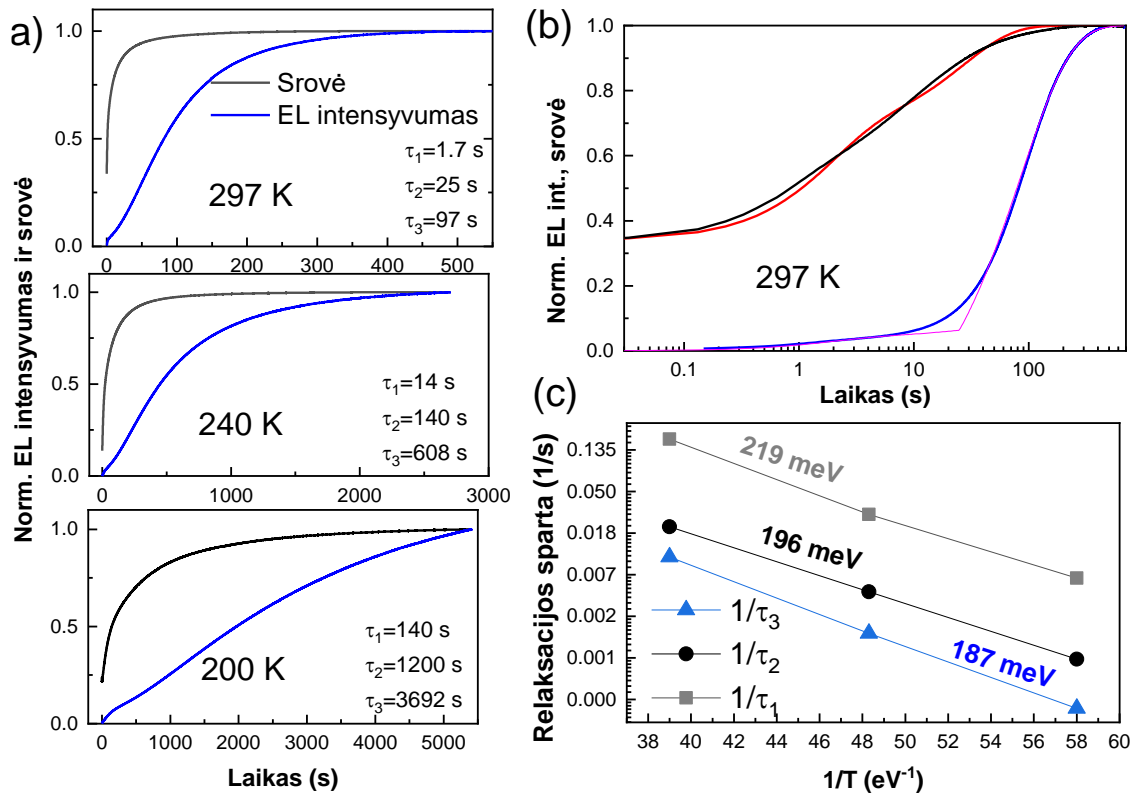
rezultatai parodo, kad pradinis EL intensyvumas (10 - 20s) yra proporcingas srovės augimui ir ryškūs EL pokyčiai pasireiškia po  $\Delta t = 25$ s. Analogiškos aproksimacijos atliktos matavimams prie kitų temperatūrų. Gauti koeficientai pavaizduoti 25 a) paveikslėlyje. Kai bandinys jau yra paveiktas poveikio įtampos, tai EL augimo sparta prie pakartotino įtampos prijungimo tampa žymiai spartesnė. EL išauga per kelias ar kelias dešimtis sekundžių ir priklauso nuo įtampos vertės, auga greičiau, kai įtampa/srovė didesnė.

Atsižvelgiant į pirmo eksperimento gautus rezultatus ir aptartą literatūrą, galima įtarti, kad stebimi reiškiniai yra sukelti jonų judėjimo. Atidėjus laiko konstantas iš EL ir srovės kinetikų prie skirtingos temperatūros (25 a) pav.) Arėnijaus koordinatinių sistemoje (žr. 25 c) pav.) galima įvertinti jonų, kurie atsakingi už skirtingus procesus, aktyvacijos energijas  $E_a^i$ :

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_a^i}{k_B T}\right), \quad (16)$$

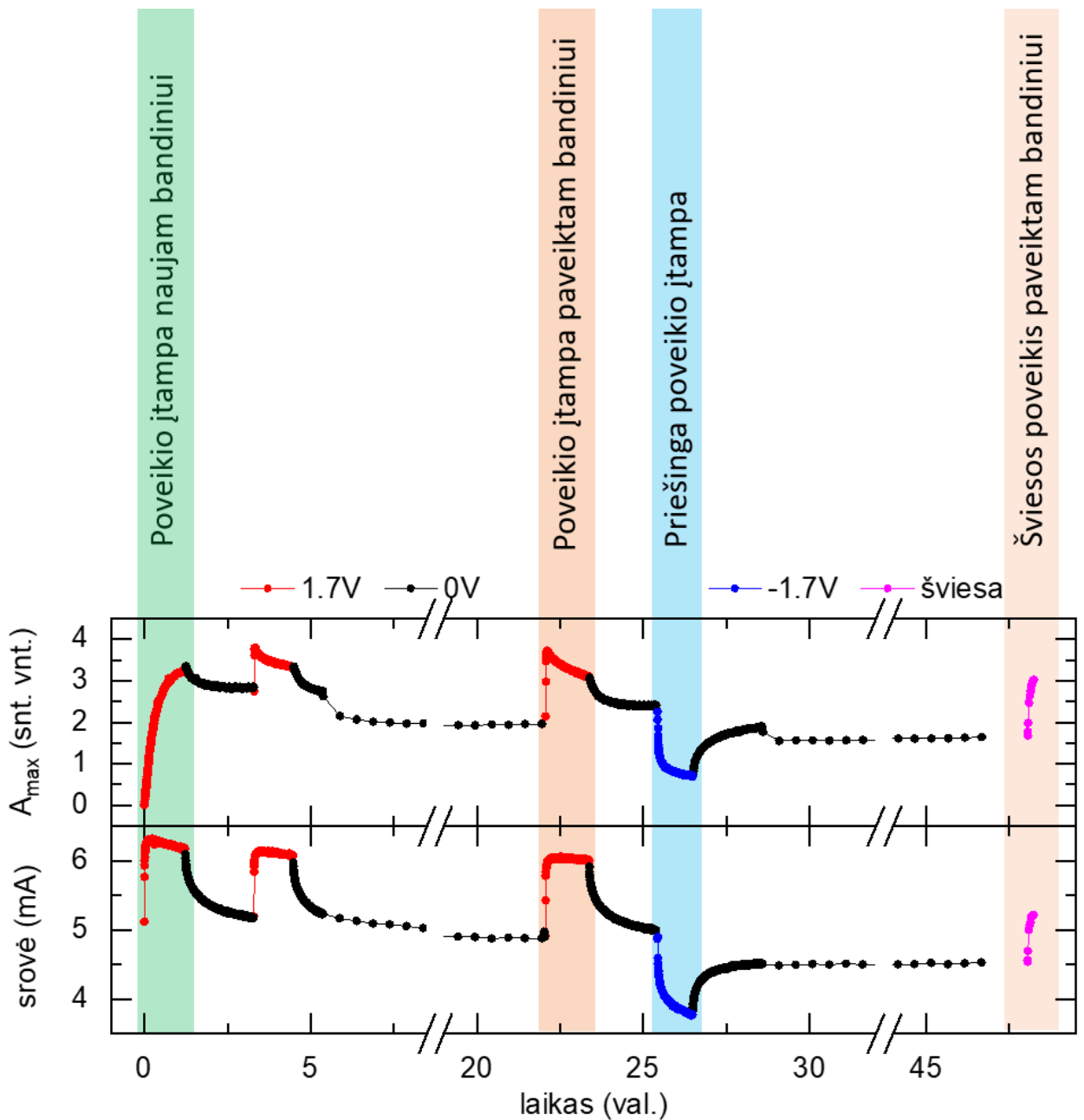
Čia -  $k_i = \tau_i^{-1}$ ,  $k_B$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – absoliuti temperatūra. Iš Arėnijaus grafiko gauname gana panašias aktyvacijos energijas (apie 170 meV) visiems trimis procesams. Tai galėtų reikšti, kad procesų fizikinė kilmė yra ta pati ir susijusi su vienodų jonų judėjimu.

Yra daug įvairių straipsnių apie jonų judėjimą perovskituose. Remiantis teorinėmis žiniomis jodo įsiterpę atomai ir vakansijos perovskito gardelėje turi žemiausią judėjimo aktyvacijos energiją, kuri publikacijose svyruoja ribose tarp 80 meV ir 800 meV, kartais ir daugiau [32, 100–102]. Atliktame eksperimente gautos panašios reikšmės stebint PL stiprėjimą, kai bandinai veikiami šviesa. PL pokyčiai veikiant išorine šviesa priskirti prie jodo įsiterpusių į gardelę atomų ir vakansijų anihiliacijos reiškinio [25, 103]. Panašios judėjimo aktyvacijos energijos literatūroje taip pat minimos ir Br<sup>-</sup> jonams [45, 104, 105]. MA<sup>+</sup> ir Pb<sup>+</sup> jonams aktyvacijos energija dažniausiai viršija 500 meV. Šie bruožai sutampa su įvairiose publikacijose akcentuojama jodo jonų/defektų svarba optoelektronikos prietaisams, atsižvelgiant į tai, kad esant išoriniam elektriniam laukui jonai gali laisvai judėti [32, 103, 106]. Remiantis vienu literatūros šaltiniu [104], neigiamai įkrautų įsiterpusių jodo jonų judėjimo trukmė yra apie dešimtys sekundžių. Kita vertus, pagal kitą šaltinį [107], teigiamo krūvio jodo jonų vakansijos turėtų būti labiausiai judrūs defektai. Eksperimente tirti bandiniai buvo paruošti esant didelėms jodido koncentracijoms, pradiniam tirpale - apie 20 mol% PEAI (fenilamonio jodido) perteklius. Tikėtina, kad tai galėtų lemti įsiterpusių jodo atomų kristalo tūryje, arba jodo jonų kristalinių defektų dominavimą [102, 107]. Nors ir negalima pilnai atmesti kitų jonų judėjimo ir jų įtakos, bet labiausiai tikėtina, kad būtent judrūs jodo jonai lemia eksperimentuose stebėtus reiškinus.



**25 pav.** EL ir srovės dinamika prie skirtingos temperatūros veikiant bandinį poveikio įtampa (2V) pirmą kartą. **a)** Normuotos EL (mėlynos linijos) ir srovės kinetikos prie trijų skirtingų temperatūrų (visi matuoti bandiniai nauji, bet pagaminti ant to paties substrato, kas užtikrina jų charakteristikų vienodumą mažų paklaidų ribose). **b)** EL ir srovės kinetikos kambario temperatūroje atidėtos logaritminėje laiko skalėje (atitinkamai mėlyna ir juoda linijos), raudona ir purpurinė atitinkamai vaizduoja duomenų aproksimaciją pagal (14) ir (15) formules. **c)** Arėnijaus kreivės greitos srovės augimo laiko konstantai  $\tau_1$  (pilka), lėtos srovės augimo laiko konstantai  $\tau_2$  ir lėtos EL augimo komponentės laiko konstantai  $\tau_3$  (mėlyna).

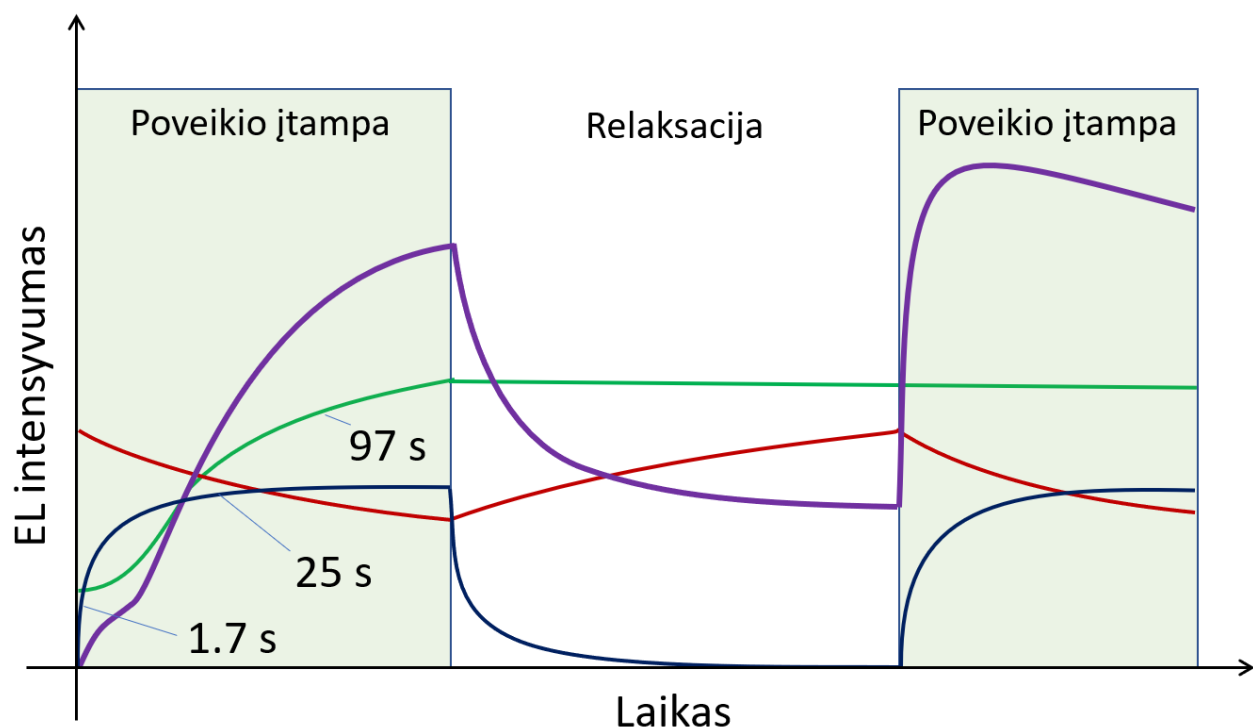
Taigi, kita eksperimentinių rezultatų dalis yra gauta šviestukus nagrinėjant impulsine matavimo metodika (4.3), kurių rezultatai pateikti 26 paveikslėlyje. Jame pavaizduotos naujo (dar įtampos nepaveikto) bandinio EL ir srovės kinetikos bandinį veikiant poveikio įtampa (raudoni taškai), neigiama poveikio įtampa (mėlyni taškai), stebint išjungus (juodi taškai) ir apšviečiant 1 saulės spinduliuote (purpuriniai taškai) skirtinguose laiko intervaluose.



**26 pav.** Poveikio įtampos sukeltų procesų stebėjimas 5  $\mu$ s žadinimo impulsais.  $A_{\max}$  - EL spektro amplitudė. Poveikio įtampa (raudoni taškai, bandinyje kuria apie 100 mA/cm<sup>2</sup> srovės tankį), relaksacija ties 0 V (juodi taškai), priešinga poveikio įtampa -1,7V (mėlyni taškai) ir šviesos poveikis jau paveiktam poveikio įtampa bandiniui (purpuriniai taškai).

26 paveikslėlyje matyti EL ir srovės kinetikos, kurios prasideda nuo naujo bandinio veikimo poveikio įtampa, tada pakartotinai PeLED paveikiamas po tam tikro relaksacijos intervalo, taip pat bandinys paveikiamas neigiama poveikio įtampa (mėlyni taškai) ir 1 saulės intensyvumo šviesa (purpuriniai taškai). Šiuos duomenis palyginus su IMEC stabilios įtampos matavimais pastebima, kad abiem atvejais pradinis EL intensyvumas labai mažas. Impulsinės metodikos matavimuose EL augimo sparta buvo apie 2-3 kartus lėtesnė. Taip akivaizdžiai yra dėl mažesnės poveikio įtampos

(1,7V impulsinė metodika, kai 2V IMEC nuolatinė įtampa). Srovės augimas taip pat buvo mažesnis dėl impulsinių matavimų poveikio. Po pirmo poveikio įtampos matavimų intervalo (raudoni taškai), prasidėjus relaksacijos intervalui (juodi taškai), EL ir srovė palaipsniui mažėjo. Srovės vertės relaksacijos intervale matavimo metu nukrito iki pradinės vertės, kai buvo pirmą kartą prijungta įtampa prie bandinio. Tuo tarpu EL intensyvumas sumažėjo santykinai nedaug, apie 20%. Taip pat pastebėta, kad EL intensyvumo ir srovės mažėjimo spartos relaksacijos intervalo pradžioje yra labai panašios ir greitesnės, nei EL augimas veikiant naują bandinį poveikio įtampa, bet lėtesnės už pradinės srovės kinetikas. Po relaksacijos intervalo (po 2,5h) antrą kartą ir trečią kartą (po 22h) veikiant šviestuką poveikio įtampa vyksta labai greitas EL intensyvumo augimas. Intensyvumas auga ne tik labai greitai, bet ir pasiekia žymiai didesnes vertes, nei kad po pirmo karto bandinį veikiant poveikio įtampa. Pastebėta, kad po staigaus intensyvumo šuolio, kai bandinys veikiamas ne pirmą kartą, EL intensyvumas po truputėlį mažėja, priešingai, nei kad stebimas augimas, kai bandinys veikiamas poveikio įtampa pirmą kartą.

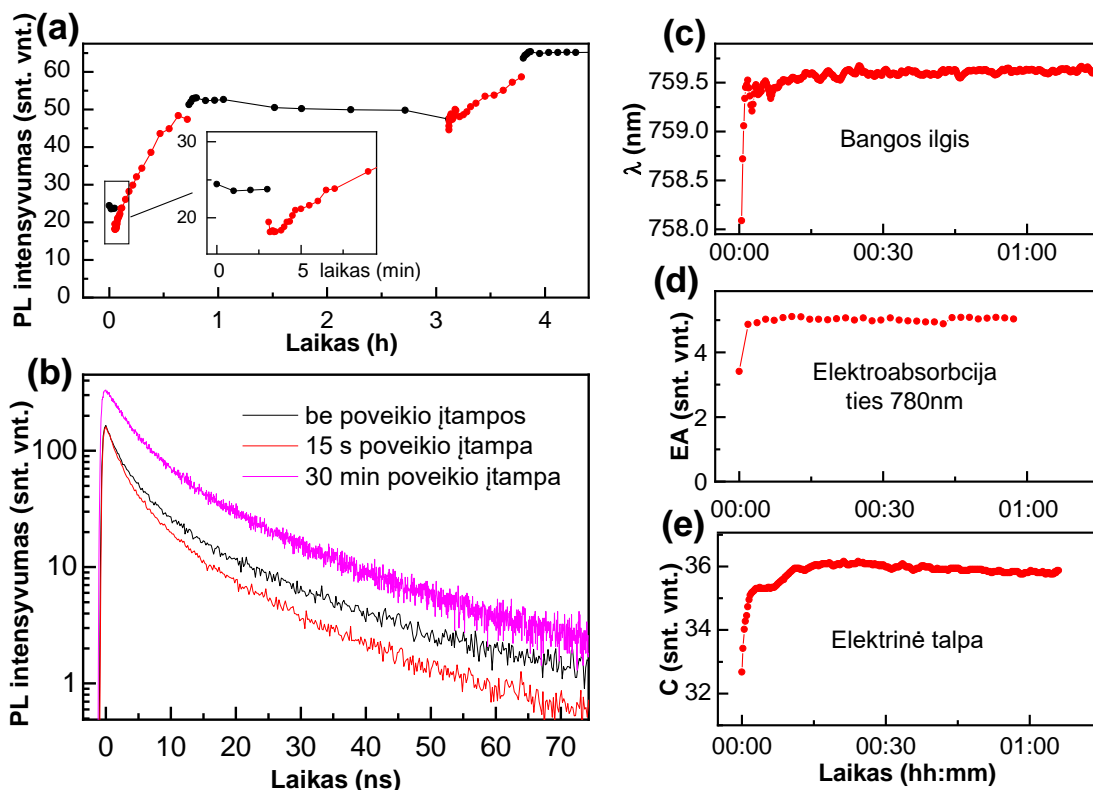


**27 pav.** Pagrindiniai poveikio įtampos sukeliami procesai. EL kitimas (violetinė linija), biekspontinis srovės augimas, kuris sukelia greitus, grįžtamus EL pokyčius (mėlyna linija), lėti negrįžtami EL augimo pokyčiai (žalia linija), grįžtamas EL slopimas (raudona linija). Skaičiai žymi skirtingų procesų laiko konstantų vertes, kurios gautos iš IMEC duomenų aproksimacijos pritaikius (14) ir (15) formules.



EL intensyvumas priklauso nuo trijų procesų: grįžtamo greito EL didėjimo, kuris stipriai koreliuoja su srovės augimo sparta ( $\tau_1, \tau_2$ ), lėto negrįžtamo EL didėjimo ( $\tau_3$ ) ir grįžtamo EL slopimo. Šis modelis paaiškina eksperimentiškai stebimus EL dinamikos skirtumus tarp lėto EL augimo pirmą kartą bandinį veikiant poveikio įtampa ir tarp pakartotinių bandinio veikimo poveikio įtampa situacijų, kai EL intensyvumas staiga išauga virš pirmo poveikio EL maksimalios vertės.

Kaip jau minėta eksperimento metodikoje (4.3) ir eigos aprašyme (5.2.1), norint išgauti daugiau informacijos apie vykstančius procesus, išmatuoti poveikio įtampos sukelti pokyčiai fotoluminescencijos intensyvumui, PL kinetikom, EL bangos ilgiui, elektrinei talpai ir elektroabsorbcijai. Gauti matavimų duomenys pateikti 28 paveikslėlyje, o po juo pateikta diskusija, duomenų analizė pagal poveikio įtampos sukeltus procesus pateiktus 27 pav.

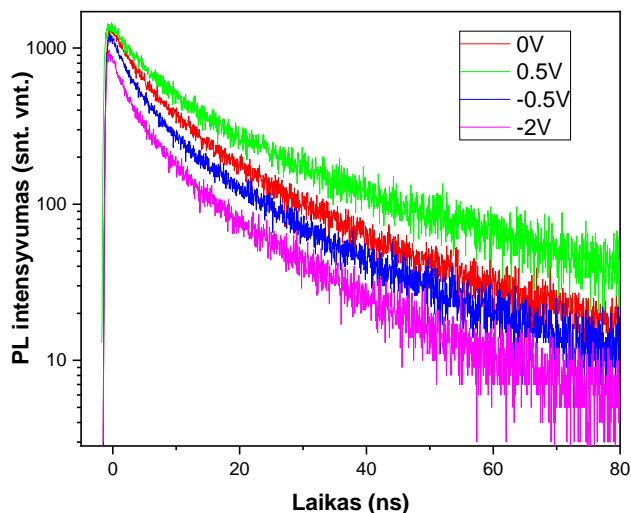


**28 pav.** Įvairių PeLED parametrų pokyčiai atsirandantys dėl poveikio įtampos. **a)** PL intensyvumo priklausomybė nuo laiko (poveikio įtampa - raudoni taškai. Relaksacija (0V) - juodi taškai). **b)** PL gesimo kinetikos bandinį veikia skirtingą poveikio įtampos laiką. **c)** Vidutinis bangos ilgis nuo laiko veikiant bandinį poveikio įtampa. **d)** Elektroabsorbcija ties 780nm. **e)** Elektrinės talpos pokyčiai veikiant bandinį poveikio įtampa.

**Greitas grįžtamas EL augimas.** 28 paveikslėlyje matyti fotoluminescencijos pokyčiai veikiant bandinį poveikio įtampa. PL matavimai buvo atlikti prie 0V įtampos skirtingais laiko intervalais. Iš išdidintos 28 a) paveikslėlio dalies grafiko galima pastebėti, kad pradėjus bandinį veikti poveikio

įtampa PL intensyvumas staigiai krenta dešimtims sekundžių, tai sutampa su staigiu srovės augimo laikotarpiu. Toliau, lėto proceso metu, PL išauga daugiau nei 2,5 karto. Nustojus bandinį veikti poveikio įtampa PL staiga išauga ir relaksacijos metu išlieka keletą valandų praktiškai nepakitusi. PL intensyvumas vėl didėja pakartotinai įjungus poveikio įtampą ir ją atjungus vėl pastebimas staigus mažas PL intensyvumo šuolis, kuris laikui bėgant praktiškai nekinta. Šie duomenys parodo, kad pradinis poveikio įtampos sukeltas poveikis yra grįžtamas PL intensyvumo sumažėjimas, o lėtai vykstantis PL intensyvumo didėjimas išlieka.

Paveikslėlyje 28 b) pavaizduotos PL slopimo kinetikos. Iš jų matyti, kad slopimo procesas panašus į biekspontentinį. Kinetikos buvo išmatuotos prie 0V įtampos po įjungtos poveikio įtampos laiko intervalų, kurie pavaizduoti paveikslėlio legendoje. Palyginus kinetikas prieš paveikiant bandinį ir po 15s paveikus poveikio įtampa, matyti, kad PL intensyvumas krenta dėl pagreitėjusio PL gesimo dešimties ns laiko skalėje. Taip pat buvo išmatuotos PL kinetikos nepaveiktam bandiniui prie teigiamos ir neigiamos įtampos, kurios nepasiekia EL slenksčio ribos. Šios kinetikos pateiktos 29 pav. Prijungta įtampa pagrinde keičia lėtąją kinetikos komponentę, dėl to galima teigti, kad dėl įtampos varijuojantis elektrinis laukas perovskito sluoksnyje keičia krūvininkų išsiurbimą. Tai galėtų paaiškinti trumpai įtampa paveikto bandinio greitesnį PL gesimą dėl galimos elektrinio lauko modifikacijos perovskito sluoksnyje. Šią prielaidą patvirtina elektroabsorbcijos (EA) matavimai (28 d) pav.), kurie rodo EA signalo stiprėjimą po 2 min poveikio įtampa paveikto bandinio. EA signalas yra proporcingas elektros lauko kvadratui, kas galėtų reikšti elektrinio lauko stiprio persiskirstymą perovskitinio sluoksnio storyje. Šią išvadą taip pat patvirtina elektrinės talpos matavimai, kurie rodo talpos didėjimą greitosios EL didėjimo dėl poveikio įtampos komponentės metu, kas indikuoja, kad elektrinis laukas koncentruojasi ploname perovskito sluoksnyje. Pradinė poveikio įtampos daroma įtaka taip pat keičia EL spektrą, stebimas mažas raudonas liuminescencijos bangos ilgio poslinkis (28 c) pav.). Pasak [108] šaltinio, emisijos bangos ilgio poslinkis susidaro dėl EL šviesos interferencijos sklindančios link permatomo elektrodo ir atsispindėjusio nuo metalinio elektrodo. Raudonas poslinkis indikuoja, kad rekombinacinė zona juda nuo elektronų transportinio sluoksnio. Taigi, tai yra dar vienas rodiklis, kuris parodo, kad greitoji poveikio įtampos fazė keičia krūvininkų pasiskirstymą perovskitiniame sluoksnyje. Apibendrinant galima teigti, kad greitoji ir grįžtamoji poveikio įtampos daromos įtakos fazė ne tik didina EL intensyvumą, srovę, bet dar padidina elektroabsorbciją, elektrinę talpą, sumažina PL intensyvumą ir paslenka EL bangos ilgį. Šių reiškinių visuma leidžia daryti išvadą, kad greitoji vykstančių reiškinių dėl poveikio įtampos dalis yra sukeliama jonų judėjimo, kas lemia elektrinio lauko persiskirstymą perovskitiniame bandinio sluoksnyje.



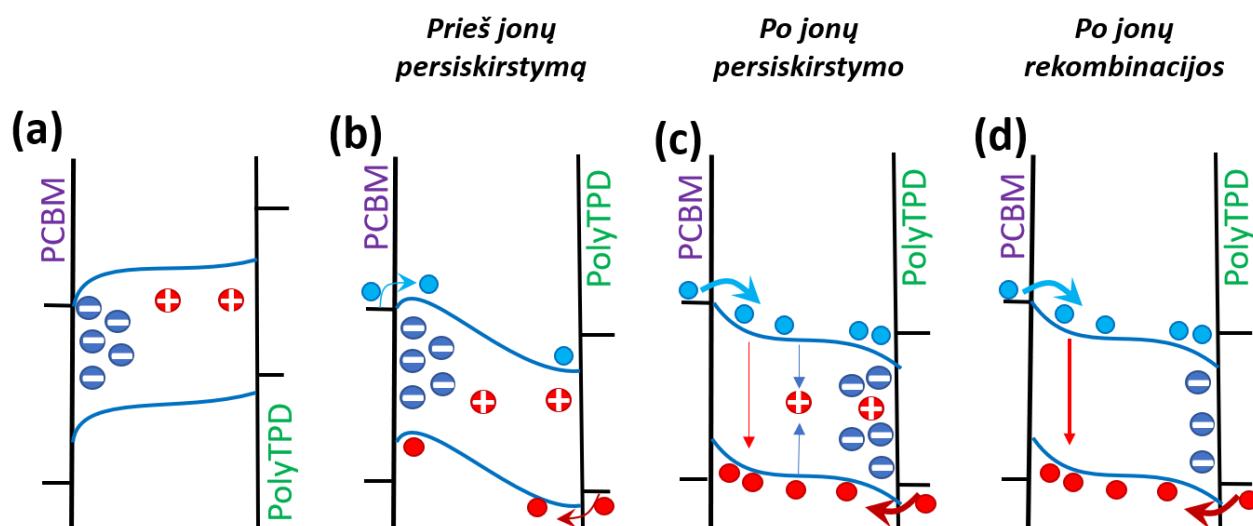
**29 pav.** Naujo bandinio PL kinetikos prie skirtingų maitinimo įtampų, prie kurių nepasiekiamas EL slenkstis.

Gauti eksperimentiniai duomenys taip pat leidžia nagrinėti elektrinio potencialo pasiskirstymą ir jo vykstančius pokyčius bandinyje, veikiant jį poveikio įtampa. Sukurtas modelis, kuris kokybiškai aiškina poveikio įtampos daromus pokyčius bandinyje. Modelio schema pateikta 30 pav. Ties 0V elektrodų skirtingi išlaisvinimo darbai sukuria vidinį elektrinį lauką perovskito sluoksnyje, E kryptis sutampa su užtvarine PeLED kryptimi. Susidaręs laukas pritraukia judrius neigiamus  $\Gamma$  jonus prie PCBM elektronų transportinio sluoksniu, o elektrinio lauko kompensavimas pasireiškia tolygiu krūvio pasiskirstymu likusioje perovskito dalyje. Susikaupęs krūvis dalinai arba pilnai ekranuoja elektrinį lauką centrinėje perovskito dalyje. Lauko ekranavimas turėtų būti nesimetrinis, kaip parodyta 30 a) pav. Pavaizduoto potencialo forma leidžia manyti, kad dėl plokštaus potencialo ties centre perovskito dalimi vyksta lėtas fotogeneruotų krūvininkų išsiurbimas, todėl naujam bandiniui stebimas santykinai silpnas PL gesinimas, kaip matyti iš 28 b) pav.

Pridėjus poveikio įtampa jonų pasiskirstymas nepasikeičia staiga, pradinis potencialo pasiskirstymas pridėjus poveikio įtampa pavaizduotas 30 b) paveikslėlyje. Ši potencialo forma sukuria papildomus barjerus krūvininkų injekcijai. Barjerai elektronams ir skylėms gali skirtis, todėl vienos rūšies krūvininkų injekcija gali būti pilnai blokuojama, kas gali lemti itin mažą elektroliuminescenciją.

0V

## Išorinė teigiama poveikio įtampa



**30 pav.** Schematinė potencialų reprezentacija ir jonų pasiskirstymas skirtingais bandinio veikimo poveikio įtampa etapais. **a)** Esant vidiniam elektriniam laukui (išorinė įtampa 0V),  $I^-$  jonai (mėlyni simboliai) renkasi ties PCBM, liekančios nejudrios vakansijos (raudoni simboliai) pasiskirsto per visą  $MAPI_3$  sluoksnį. **b)** Pradiniu poveikio įtampos metu įtampa sukuria elektrinio lauko potencialo barjerus elektronų ir skylių injekcijai ir sukuria silpną EL dėl erdvinio elektronų ir skylių išsiskyrimo. **c)**  $I^-$  persiskirstymas sumažina barjerus tiek elektronams, tiek skylėms ir sukelia jonų rekombinaciją. **d)** EL intensyvumas didėja, kai jonų rekombinacija eliminuoja didžiąją dalį vakansijų, kurios veikia kaip rekombinaciniai centrai.

Toliau veikiant poveikio įtampai jodo jonai pradeda judėti nuo elektronų transporto sluoksnio, dėl to sumažėja barjeras elektronų injekcijai ir galiausiai kaupiantis prie skylių transporto sluoksnio nyksta skylių potencialinis barjeras. Potencialas įgauna tokia formą, kaip pavaizduota 30 **c)** pav. Tai sudaro efektyvias sąlygas krūvininkų injekcijai, kas sąlygoja efektyvesnę EL. Toliau, jodo jonai yra maždaug toje pačioje erdvėje kaip ir vakansijos, todėl pradeda rekombinuoti. Jonų rekombinacija sumažina nespindulinės rekombinacijos centrų tankį, todėl vyksta EL ir PL intensyvumo augimas, šis etapas pavaizduotas 30 **d)** pav.

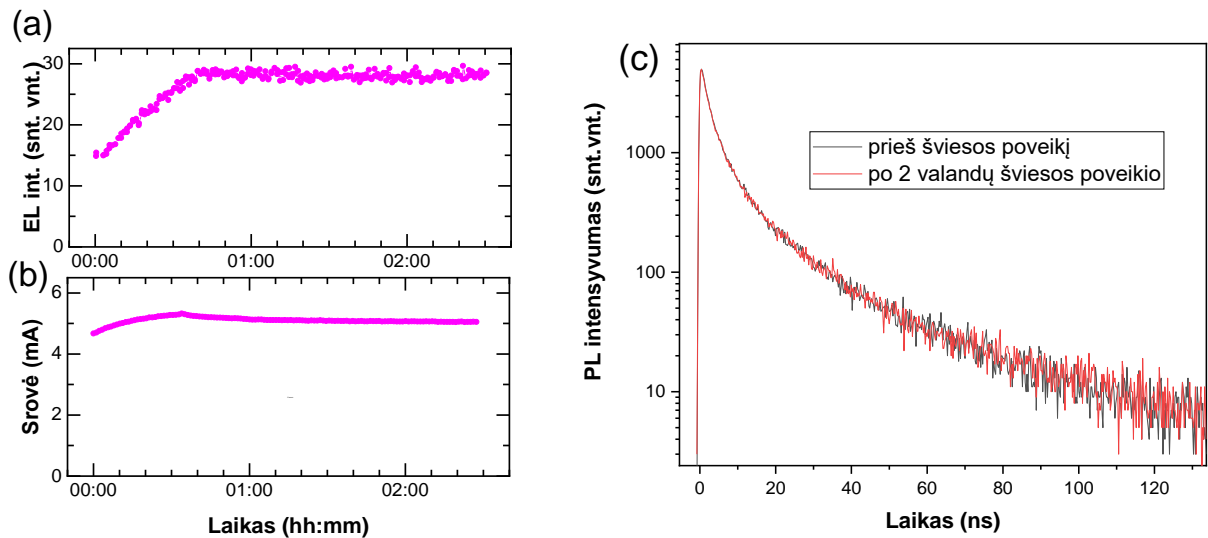
### Lėtas išliekantis EL augimas.

Kaip pavaizduota 25 **c)** paveikslėlyje, lėta (dešimtys minučių) poveikio įtampos fazė atitinka stiprų EL intensyvumo augimą, nors srovė tuo metu išlieka vienoda, lygmenyje, kurį srovė pasiekia greitosios fazės metu. Per šią lėtą fazę vyksta tiek EL, tiek PL, beveik trigubas stiprėjimas 28 **a)** pav. Iš 28 **b)** pav. matyti, kad PL stiprėjimas kyla iš sumažėjusios greitosios PL gesimo komponentės, kuri susijusi su krūvininkų patekimu į spąstus. Tuo tarpu lėtoji komponentė, kuri susijusi su krūvininkų išsiurbimu, išlieka beveik nepakitęs. Dėl šių priežasčių ši EL ir PL negrįžtamojo stiprėjimo fazė yra

tiesioginis spindulinės rekombinacijos efektyvumo didėjimo priežastis, kuri vyksta dėl sumažėjusios nerspindulinės rekombinacijos defektais (Shockley-Read-Hall). Kaip matyti iš matavimo duomenų (25 b) pav.), EL stiprėjimo fazė prasideda maždaug po 25s po poveikio įtampos įjungimo, pagal pateiktą modelį galima teigti, kad tai atitinka jodo jonų persiskirstymą. Ši lėta fazė, kaip jau minėta, yra charakterizuojama ta pačia aktyvacijos energija kaip ir greitoji fazė, kas patvirtina, kad procesai susiję su jodo jonų judėjimu. Panašus PL stiprėjimas MAPI perovskituose, kai jie yra veikiami išorinio šviesos šaltinio yra gana gerai žinomas reiškinys. Jis aiškinamas žadinimo indukuotų įterptinių jodo jonų ir vakansijų persiskirstymu ir rekombinacija [25, 103], kas pasireiškia kaip rekombinacijos centrai. Nagrinėjant PeLED prieš prijungiant poveikio įtampą, dėl vidinio elektrinio lauko jonai yra susikoncentravę siaurame sluoksnyje prie elektronų transportinio sluoksnio elektrodo, todėl jie negali rekombinuoti su vakansijomis, kurios pasiskirsčiusios po visą perovskito sluoksnį. Pridėjus poveikio įtampą, ši traukia jodo jonus nuo kontakto link tūrio, kuriame pasiskirsčiusios vakansijos susimaišo su jonais ir pradeda rekombinuoti. Taigi, 25 s laikotarpis atitinka jodo jonų persiskirstymo laiką, kada jonai pasiekia reikšmingos koncentracijos vakansijų sritis. Jodo defektų rekombinacija užtrunka apie 10 min kambario temperatūroje ir ilgiau žemesnėse temperatūrose. Defektų rekombinacijos sparta proporcinga greičiau judančių jonų difuzijos spartai, šiuo atveju  $I^-$ , todėl šio proceso ir jonų persiskirstymo procesai charakterizuojame ta pačia aktyvacijos energija. Jodo įterptinių atomų ir vakansijų rekombinacija visam laikui sumažina rekombinacinių centrų koncentraciją.

### **Kiti dinaminiai procesai**

**Šviesos poveikis.** Darbe taip pat buvo bandyta išsiaiškinti kokią įtaką EL ir PL intensyvumams turi šviesa. Bandiniai buvo veikiami 1 saulės spinduliuote, panašia į cituojamų šaltinių [25, 103]. Stebėtina, bet jokių ryškių pokyčių PL intensyvume ir jo kinetikose nebuvo pastebėta veikiant šviesa naujus, dar nepaveiktus poveikio įtampa, bandinius 31 c) pav. Šviesos poveikis pastebėtas stebint EL intensyvumo pokyčius. Šiuo atveju 20% išaugo srovė ir EL padvigubėjo (31 a), b)). Šis intensyvumas vis tiek yra apie 10 kartų mažesnis, nei šviesos poveikio sukulto EL intensyvumo didėjimo jau paveikto poveikio įtampa bandinio. Taigi, panašu, kad šviesos poveikis buvo panašus į greitąją poveikio įtampos fazę. Jau paveikto poveikio įtampa bandinio EL intensyvumo didėjimas dėl šviesos poveikio nors ir pasireiškė stipriau, bet vis tiek buvo stebimas kaip grįžtamas procesas.



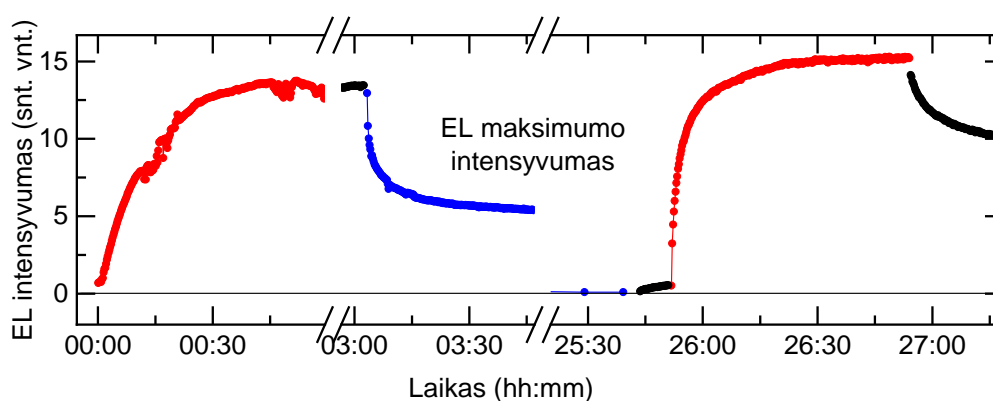
**31 pav.** Išorinio šviesos šaltinio poveikis naujam bandiniui. EL **a)** ir srovės **b)** kinetikos esant 1 saulės apšvietai. EL intensyvumo vienetai 26 pav. yra 100 kartų mažesni, todėl EL intensyvumas dėl šviesos veikiant įtampa nepaveiktą bandinį yra apie 10 kartų mažesnis, nei gautas veikiant jau paveiktą poveikio įtampą bandinį. **c)** PL kinetikos prieš ir po išorinio šviesos poveikio.

Šiame darbe anksčiau pateiktas modelis paaiškina ir neįprastą šviesos poveikį. Kaip matyti iš 30 **a)** paveikslėlio, jodo jonai ties 0V įtampa yra susikoncentravę prie elektronų transporto sluoksnio esančio elektrodo, taigi, jie negali rekombinuoti su vakansijomis, kurios pasiskirsčiusios likusioje perovskito dalyje. Dėl šios priežasties šviesos poveikis praktiškai nesukuria jokių arba labai silpnus negrįžtamus pokyčius. Šiuo atveju šviesos poveikis paveikia PeLED kitaip, panašiai kaip perovskitines saulės celės, kur jonų arba vakansijų persiskirstymas aiškinamas fotoindukuota įtampa, kuri kuria papildomą elektrinį lauką [109]. PeLED optinis žadinimas generuoja atviros grandinės įtampą kaip saulės celėse. To pasekmė – sumažintas vidinis elektrinis laukas, kas būtų panašu į pridėtą mažą teigiamą įtampą. Sumažintas vidinis elektrinis laukas sukelia jodo jonų persiskirstymą, kas lemia sumažintus arba visai eliminuotus barjerus krūvininkų injekcijai ir tai paaiškina padidėjusią srovę ir EL. Šie pokyčiai panašūs tiek naujam, tiek jau paveiktam poveikio įtampos bandiniui. Esminis skirtumas toks, kad poveikio įtampos paveikto bandinio EL intensyvumas dėl šviesos poveikio išauga gerokai daugiau dėl gerokai užslopintos nespindulinės rekombinacijos.

**Relaksacija po poveikio įtampos.** Poveikio įtampos išjungimas sukelia srovės ir EL intensyvumo mažėjimą. Tačiau, dėl negrįžtamos rekombinacijos tarp vakansijų ir įterptinių jonų, bandinys iki savo pradinės būsenos neatsistato. Negrįžtamas nespindulinių rekombinacinių centrų sumažėjimas patvirtinamas stabiliu PL intensyvumu, kuris matuojamas po poveikio įtampos išjungimo (28 pav.). Išjungus įtampą atsikuria vidinis elektrinis laukas, kuris traukia likusius jodo jonus atgal prie pradinės pozicijos. Likusių jonų koncentracija yra pakankama atkurti barjerus krūvininkų injekcijai. Neseniai, analizuojant FAPBI<sub>3</sub> PeLED histerezes, pateiktas panašus paaiškinimas, kad jodo defektų persiskirstymas sukelia grįžtamas srovės ir EL intensyvumo variacijas sekundžių laiko skalėje [110].

Neigiamos įtampos prijungimas prie relaksavusio bandinio sukėlė papildomą EL ir srovės mažėjimą (26 pav., mėlyni taškai). Stipresnis už vidinį, elektrinis laukas sukėlė stipresnę jonų akumuliaciją ir padidino barjerus krūvininkų injekcijai. Po neigiamos įtampos nutraukimo srovė ir EL intensyvumas po truputėlį grįžo prie relaksavusio bandinio verčių (26 pav.). Matavimų mažos teigiamos įtampos poveikis matavimuose pastebimas, todėl papildomai sumažinus matavimų dažnį išmatuotos mažesnio EL intensyvumo vertės.

Ilgas neigiamos įtampos poveikis lėtai mažino EL intensyvumą ir beveik pilnai užslopino po 25 valandų (32 pav.).



**32 pav.** EL intensyvumo pokyčiai nuo teigiamos ir neigiamos (ilgas poveikis) įtampos. Raudoni taškai – teigiamo poveikio įtampa, mėlyni taškai – neigiama poveikio įtampa, juodi taškai – 0V.

Pakartotinas teigiamos poveikio įtampos poveikis po ilgo poveikio neigiama įtampa gražino EL intensyvumo vertes prie didelių reikšmių, ekvivalenčių pakartotinai poveikio įtampa veikiamo bandinio. Svarbu pabrėžti, kad EL intensyvumas didėjo sparčiau, nei veikiant naują bandinį. Tačiau buvo pastebėta lėta EL augimo komponentė, bet ji potencialiai galėtų būti paaiškinta mažiau judrių jonų, tokių kaip MA<sup>+</sup>, ar Pb<sup>+</sup> akumuliaciją prie kontakto per ilgą neigiamos įtampos poveikio laikotarpį, šie jonai papildomai padidina barjerą krūvininkų injekcijai.

***Grįžtamas EL mažėjimas.*** Šis procesas mažiau pastebimas pirmą poveikio įtamos kartą dėl lėtesnio EL augimo, bet ryškus pakartotiniuose atvejuose. Gana ryškiai mažėjant EL, labai mažai keičiasi srovė, PL, EL bangos ilgis, elektroabsorbicija (pav. 26, 28). Šis procesas konkuruoja su EL augimu, todėl EL pasiekia lokalų maksimumą truputėlį greičiau, nei srovė. Panašūs EL slopimai buvo pastebėti [93] publikacijoje ir yra susiję su bandinio kaitimu. Panašu, kad šie mechanizmai vienas kitam neprieštarauja, bet kadangi šiame darbe nagrinėjamas jonų judėjimas, tai temperatūrinių procesų nenagrinėsime.



## 7. Išvados

1. P3HT ir perovskitinėse  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  plėvelėse generuojasi elektriniu lauku indukuota antroji optinė harmonika.
2. Elektriniu lauku indukuota antroji optinė harmonika P3HT bandinyje parodė, kad tarp šukų elektrodų susidarantis elektrinis laukas yra tolygus. Tai leido daryti prielaidą, kad ir MAPI bandiniuose tarp šukų elektrodų pradiniu laiko momentu susidaro tolygus laukas, o jo iškraipymus, kurie stebimi EFISHG matavimuose, lemia krūvio persiskirstymas.
3.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskitinėse plėvelėse elektriniu lauku indukuota antroji optinė harmonika efektyviausiai generuojasi prie teigiamą potencialą turinčių elektrodų, tai rodo kad greitai judantys neigiami jodo jonai susikaupę prie teigiamo elektrodo ir likusioje erdvėje tarp elektrodų ekranuoja elektrinį lauką.
4. Teorinis modelis ir plataus lauko elektriniu lauku indukuotos antros harmonikos mikroskopu atliktas eksperimentas patvirtinta mokslinėje literatūroje iškeltą hipotezę, kad veikiami šviesos arba/ir elektrinio lauko jonai perovskituose juda.
5. Jonų judėjimas MAPI šviestukuose lemia srovės ir dalinai elektroliuminescencijos (EL) dinamiką kelių ir kelių dešimčių sekundžių trukmių skalėje.
6. Pradiniu laiko momentu, kai bandinys naujas (nėra paveiktas poveikio įtampos), MAPI PeLED EL intensyvumas labai silpnas dėl mažos srovės ir nesubalansuotos krūvininkų injekcijos.
7. Vakansijų PeLED perovskito sluoksnyje persiskirstymas erdvėje pakeičia elektrinį potencialą, kuris keičia krūvininkų injekcijos barjerus, o rekombinavus su jodo jonais panaikina nespindulinius rekombinacijos centrus.
8. Papildomas MAPI PeLED EL intensyvumo augimas per maždaug 100 sekundžių siejamas su jodo jonų ir vakansijų rekombinacija mažinančia gaudyklių koncentracija.

## 8. Rekomendacijos

Plataus lauko EFISHG mikroskopijoje daugiau įžvalgų leistų pamatyti darbe minėta idėja – kintančio elektrinio lauko panaudojimas, kuris leistų pažvelgti į antros harmonikos generacijos dinamikos priklausomybę nuo jo dažnio. Tikėtina, kad dėl kintančio elektrinio lauko pastovi ir kryptiška jonų migracija nevyktų, todėl intensyvumo kitimas laike turėtų būti visiškai skirtingas, nei su pastoviu elektriniu lauku. Taip pat būtų galima panaudoti asimetriškai laike kintantį elektrinį lauką, tokiu būtu „prilėtinant“ bandinyje vykstantį jonų judėjimą.

Svarbu paminėti, kad atliekant matavimus, kurie skirti perovskitinių prietaisų ilgaamžiškumo įvertinimui, ypač svarbu atsižvelgti ir į apšvietą ir į elektrinį lauką, nes fotonai mažina jonų difuzijos aktyvacijos energiją ir spartina degradaciją.

Sukurtas MAPI PeLED EL dinamikos modelis remiasi prielaidomis, tokiomis kaip vieno krūvio pernaša, todėl tolimesni darbai galėtų bandyti patikrinti, ar jos teisingos. Tam gali būti gaminami bandiniai su vieno tipo krūvininkais (tik skylių/elektronų pernaša). Taip pat platesnį supratimą potencialiai suteiktų analogiškos analizės atlikimas su įvairiomis bandinių/perovskitų modifikacijomis.

## 9. Bibliografija

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, ir T. Miyasaka, „Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells“, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [2] NREL, „Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL“, *Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL*. 2019.
- [3] M. De Graef ir M. E. McHenry, *Structure of Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
- [4] H. D. Megaw, „Crystal structure of barium titanate [9]“, *Nature*. 1945, doi: 10.1038/155484b0.
- [5] Z. K. Tan *et al.*, „Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite“, *Nat. Nanotechnol.*, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.149.
- [6] J. Wang *et al.*, „Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes“, *Adv. Mater.*, 2015, doi: 10.1002/adma.201405217.
- [7] X. Zhao, J. D. A. Ng, R. H. Friend, ir Z. K. Tan, „Opportunities and Challenges in Perovskite Light-Emitting Devices“, *ACS Photonics*. 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b00745.
- [8] Y. Cao *et al.*, „Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures“, *Nature*, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0576-2.
- [9] W. Xu *et al.*, „Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes“, *Nat. Photonics*, 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0390-x.
- [10] T. Chiba *et al.*, „Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices“, *Nat. Photonics*, 2018, doi: 10.1038/s41566-018-0260-y.
- [11] L. Zhao *et al.*, „Electrical Stress Influences the Efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Light Emitting Devices“, *Adv. Mater.*, 2017, doi: 10.1002/adma.201605317.
- [12] J. Wu *et al.*, „Enhanced Perovskite Solar Cell Efficiency Via the Electric-Field-Induced Approach“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, doi:

- 10.1021/acsami.0c06305.
- [13] Y. Liu *et al.*, „Direct Observation of Photoinduced Ion Migration in Lead Halide Perovskites“, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, doi: 10.1002/adfm.202008777.
- [14] M. Petrović, V. Chellappan, ir S. Ramakrishna, „Perovskites: Solar cells & engineering applications - materials and device developments“, *Solar Energy*. 2015, doi: 10.1016/j.solener.2015.09.041.
- [15] S. Luo ir W. A. Daoud, „Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: Mechanisms and material design“, *J. Mater. Chem. A*, 2015, doi: 10.1039/c4ta04953e.
- [16] C. J. Howard ir H. T. Stokes, „Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites“, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 1998, doi: 10.1107/S0108768198004200.
- [17] P. W. Shriver, D. F.; Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3-asis leid. 1999.
- [18] D. B. Mitzi, „Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites“, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, doi: 10.1039/b007070j.
- [19] P. Kanhere, S. Chakraborty, C. J. Rupp, R. Ahuja, ir Z. Chen, „Substitution induced band structure shape tuning in hybrid perovskites (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>) for efficient solar cell applications“, *RSC Adv.*, 2015, doi: 10.1039/c5ra19778c.
- [20] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, ir S. Mhaisalkar, „Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process“, *J. Mater. Chem. A*, 2014, doi: 10.1039/c4ta00435c.
- [21] A. Walsh ir S. D. Stranks, „Taking Control of Ion Transport in Halide Perovskite Solar Cells“, *ACS Energy Lett.*, 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00764.
- [22] T. Y. Yang, G. Gregori, N. Pellet, M. Grätzel, ir J. Maier, „The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer“, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2015, doi: 10.1002/anie.201500014.
- [23] H. J. Snaith *et al.*, „Anomalous hysteresis in perovskite solar cells“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, doi: 10.1021/jz500113x.

- [24] Z. Xiao *et al.*, „Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices“, *Nat. Mater.*, 2015, doi: 10.1038/nmat4150.
- [25] D. W. DeQuilettes *et al.*, „Photo-induced halide redistribution in organic-inorganic perovskite films“, *Nat. Commun.*, 2016, doi: 10.1038/ncomms11683.
- [26] L. Y. Huang ir W. R. L. Lambrecht, „Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl<sub>3</sub>, CsSnBr<sub>3</sub>, and CsSnI<sub>3</sub>“, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.165203.
- [27] G. E. Eperon ir D. S. Ginger, „B-Site Metal Cation Exchange in Halide Perovskites“, *ACS Energy Lett.*, 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00290.
- [28] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent, ir M. V. Kovalenko, „Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I)“, *Nano Lett.*, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02404.
- [29] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, ir M. D. McGehee, „Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics“, *Chem. Sci.*, 2015, doi: 10.1039/c4sc03141e.
- [30] R. L. Narayan, M. V. S. Sarma, ir S. V. Suryanarayana, „Ionic conductivity of CsPbCl<sub>3</sub> and CsPbBr<sub>3</sub>“, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987, doi: 10.1007/BF01729441.
- [31] J. Mizusaki, K. Arai, ir K. Fueki, „Ionic conduction of the perovskite-type halides“, *Solid State Ionics*, 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90025-5.
- [32] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'Regan, A. Walsh, ir M. S. Islam, „Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells“, *Nat. Commun.*, 2015, doi: 10.1038/ncomms8497.
- [33] A. Walsh, C. R. A. Catlow, A. G. H. Smith, A. A. Sokol, ir S. M. Woodley, „Strontium migration assisted by oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub> from classical and quantum mechanical simulations“, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.220301.
- [34] D. W. DeQuilettes *et al.*, „Tracking Photoexcited Carriers in Hybrid Perovskite

- Semiconductors: Trap-Dominated Spatial Heterogeneity and Diffusion“, *ACS Nano*, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b06242.
- [35] O. G. Reid, M. Yang, N. Kopidakis, K. Zhu, ir G. Rumbles, „Grain-Size-Limited Mobility in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films“, *ACS Energy Lett.*, 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00288.
- [36] J. Xing, Q. Wang, Q. Dong, Y. Yuan, Y. Fang, ir J. Huang, „Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppression in single crystals“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, doi: 10.1039/c6cp06496e.
- [37] A. J. Barker *et al.*, „Defect-Assisted Photoinduced Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskite Thin Films“, *ACS Energy Lett.*, 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00282.
- [38] J. M. Frost, L. D. Whalley, ir A. Walsh, „Slow Cooling of Hot Polarons in Halide Perovskite Solar Cells“, *ACS Energy Lett.*, 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00862.
- [39] Y. Zhou *et al.*, „Giant photostriction in organic-inorganic lead halide perovskites“, *Nat. Commun.*, 2016, doi: 10.1038/ncomms11193.
- [40] F. Ruf *et al.*, „Temperature-dependent studies of exciton binding energy and phase-transition suppression in (Cs,FA,MA)Pb(I,Br)<sub>3</sub> perovskites“, *APL Mater.*, 2019, doi: 10.1063/1.5083792.
- [41] A. Sridharan, N. K. Noel, H. Hwang, S. Hafezian, B. P. Rand, ir S. Kéna-Cohen, „Time-resolved imaging of carrier transport in halide perovskite thin films and evidence for nondiffusive transport“, *Phys. Rev. Mater.*, t. 3, nr. 12, p. 125403, gruodž. 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.125403.
- [42] N. G. Park, M. Grätzel, ir T. Miyasaka, *Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics: From fundamentals to device architectures*. 2016.
- [43] F. Zhang, B. Yang, Y. Li, W. Deng, ir R. He, „Extra long electron-hole diffusion lengths in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-: XCl<sub>x</sub> perovskite single crystals“, *J. Mater. Chem. C*, 2017, doi: 10.1039/c7tc02802d.
- [44] M. A. Green, A. Ho-Baillie, ir H. J. Snaith, „The emergence of perovskite solar

- cells“, *Nature Photonics*. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.
- [45] S. Meloni *et al.*, „Ionic polarization-induced current-voltage hysteresis in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> perovskite solar cells“, *Nat. Commun.*, 2016, doi: 10.1038/ncomms10334.
- [46] T. Leijtens *et al.*, „Mapping electric field-induced switchable poling and structural degradation in hybrid lead halide perovskite thin films“, *Adv. Energy Mater.*, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500962.
- [47] S. Aharon, S. Gamliel, B. El Cohen, ir L. Etgar, „Depletion region effect of highly efficient hole conductor free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, doi: 10.1039/c4cp00460d.
- [48] S. Chen *et al.*, „Light Illumination Induced Photoluminescence Enhancement and Quenching in Lead Halide Perovskite“, *Sol. RRL*, 2017, doi: 10.1002/solr.201600001.
- [49] S. T. Birkhold *et al.*, „Interplay of Mobile Ions and Injected Carriers Creates Recombination Centers in Metal Halide Perovskites under Bias“, *ACS Energy Lett.*, 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.8b00505.
- [50] C. Li, A. Guerrero, S. Huettner, ir J. Bisquert, „Unravelling the role of vacancies in lead halide perovskite through electrical switching of photoluminescence“, *Nat. Commun.*, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07571-6.
- [51] D. Lan, „The physics of ion migration in perovskite solar cells: Insights into hysteresis, device performance, and characterization“, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, t. 28, nr. 6, p. 533–537, birž. 2020, doi: 10.1002/pip.3203.
- [52] M. Li *et al.*, „Ultrathin Nanosheets of Oxo-functionalized Graphene Inhibit the Ion Migration in Perovskite Solar Cells“, *Adv. Energy Mater.*, 2020, doi: 10.1002/aenm.201902653.
- [53] A. Mahapatra *et al.*, „Elucidation of the Role of Guanidinium Incorporation in Single Crystalline MAPbI<sub>3</sub> Perovskite on Ion Migration and Activation Energy“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, doi: 10.1039/d0cp01119c.
- [54] H. Choi *et al.*, „Visualizing the Role of Photoinduced Ion Migration on Photoluminescence in Halide Perovskite Grains“, *J. Mater. Chem. C*, 2020, doi:

- 10.1039/D0TC01441A.
- [55] B. Chen *et al.*, „Impact of Capacitive Effect and Ion Migration on the Hysteretic Behavior of Perovskite Solar Cells“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b02229.
- [56] M. H. Futscher *et al.*, „Quantification of ion migration in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells by transient capacitance measurements“, *Mater. Horizons*, 2019, doi: 10.1039/c9mh00445a.
- [57] H. Lee, D. Ko, ir C. Lee, „Direct Evidence of Ion-Migration-Induced Degradation of Ultrabright Perovskite Light-Emitting Diodes“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b22217.
- [58] P. Calado *et al.*, „Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis“, *Nat. Commun.*, 2016, doi: 10.1038/ncomms13831.
- [59] Y. Shao *et al.*, „Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films“, *Energy Environ. Sci.*, 2016, doi: 10.1039/c6ee00413j.
- [60] P. Vashishtha ir J. E. Halpert, „Field-Driven Ion Migration and Color Instability in Red-Emitting Mixed Halide Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes“, *Chem. Mater.*, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01609.
- [61] C. A. Combs ir H. Shroff, „Fluorescence microscopy: A concise guide to current imaging methods“, *Curr. Protoc. Neurosci.*, 2017, doi: 10.1002/cpns.29.
- [62] C. Li *et al.*, „Real-Time Observation of Iodide Ion Migration in Methylammonium Lead Halide Perovskites“, *Small*, 2017, doi: 10.1002/smll.201701711.
- [63] J. F. Galisteo-López, M. Anaya, M. E. Calvo, ir H. Míguez, „Environmental effects on the photophysics of organic-inorganic halide perovskites“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00785.
- [64] Y. Tian *et al.*, „Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: Light curing with oxygen can boost yield thousandfold“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, doi: 10.1039/c5cp04410c.
- [65] Y. Yuan *et al.*, „Electric-field-driven reversible conversion between



- methylammonium lead triiodide perovskites and lead iodide at elevated temperatures“, *Adv. Energy Mater.*, 2016, doi: 10.1002/aenm.201501803.
- [66] Y. Yuan *et al.*, „Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells“, *Adv. Energy Mater.*, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500615.
- [67] C. Li *et al.*, „Iodine Migration and its Effect on Hysteresis in Perovskite Solar Cells“, *Adv. Mater.*, 2016, doi: 10.1002/adma.201503832.
- [68] X. Deng *et al.*, „Electric field induced reversible and irreversible photoluminescence responses in methylammonium lead iodide perovskite“, *J. Mater. Chem. C*, 2016, doi: 10.1039/c6tc03206k.
- [69] J. Cao, S. X. Tao, P. A. Bobbert, C. P. Wong, ir N. Zhao, „Interstitial Occupancy by Extrinsic Alkali Cations in Perovskites and Its Impact on Ion Migration“, *Adv. Mater.*, 2018, doi: 10.1002/adma.201707350.
- [70] H. Yuan *et al.*, „Degradation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Structures through Light and Electron Beam Driven Ion Migration“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b02828.
- [71] H. Zhang *et al.*, „Phase segregation due to ion migration in all-inorganic mixed-halide perovskite nanocrystals“, *Nat. Commun.*, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09047-7.
- [72] D. Hong, J. Li, S. Wan, I. G. Scheblykin, ir Y. Tian, „Red-Shifted Photoluminescence from Crystal Edges Due to Carrier Redistribution and Reabsorption in Lead Triiodide Perovskites“, *J. Phys. Chem. C*, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b03647.
- [73] P. De Boer, J. P. Hoogenboom, ir B. N. G. Giepmans, „Correlated light and electron microscopy: Ultrastructure lights up!“, *Nature Methods*. 2015, doi: 10.1038/nmeth.3400.
- [74] A. V. Agronskaia *et al.*, „Integrated fluorescence and transmission electron microscopy“, *J. Struct. Biol.*, 2008, doi: 10.1016/j.jsb.2008.07.003.
- [75] Z. Li *et al.*, „Extrinsic ion migration in perovskite solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, 2017, doi: 10.1039/c7ee00358g.

- [76] Y. Kuang *et al.*, „Low-Temperature Plasma-Assisted Atomic-Layer-Deposited SnO<sub>2</sub> as an Electron Transport Layer in Planar Perovskite Solar Cells“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b09515.
- [77] S. Tan *et al.*, „Steric Impediment of Ion Migration Contributes to Improved Operational Stability of Perovskite Solar Cells“, *Adv. Mater.*, 2020, doi: 10.1002/adma.201906995.
- [78] H. Lee *et al.*, „Effect of Halide Ion Migration on the Electrical Properties of Methylammonium Lead Tri-Iodide Perovskite Solar Cells“, *J. Phys. Chem. C*, t. 123, nr. 29, p. 17728–17734, liep. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b04662.
- [79] R. Q. Zhao, K. J. Jin, H. Z. Guo, H. Bin Lu, ir G. Z. Yang, „A study on surface symmetry and interfacial enhancement of SrTiO<sub>3</sub> by second harmonic generation“, *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, 2013, doi: 10.1007/s11433-013-5349-1.
- [80] D. Paparo, A. Rubano, ir L. Marrucci, „Optical second-harmonic generation selection rules and resonances in buried oxide interfaces: the case of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>“, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2013, doi: 10.1364/josab.30.002452.
- [81] D. Ascienzo *et al.*, „Investigation of electric field-induced structural changes at Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> anode interfaces by second harmonic generation“, *Materials (Basel)*, 2016, doi: 10.3390/ma9110883.
- [82] D. Ascienzo, S. Greenbaum, T. J. M. Bayer, C. A. Randall, ir Y. H. Ren, „Probing electrocolored Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> bulks using optical second harmonic generation“, *Acta Mater.*, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.01.007.
- [83] A. Hermans *et al.*, „On the determination of  $I_{\ddagger}^2$  (2) in thin films: A comparison of one-beam second-harmonic generation measurement methodologies“, *Sci. Rep.*, 2017, doi: 10.1038/srep44581.
- [84] M. Iwamoto, T. Manaka, ir D. Taguchi, „Probing and modeling of carrier motion in organic devices by electric-field-induced optical second-harmonic generation“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, t. 53, nr. 10, p. 100101, spal. 2014, doi: 10.7567/JJAP.53.100101.
- [85] O. A. Aktsipetrov *et al.*, „Optical second-harmonic generation studies of thin

- lead-zirconate-titanate ferroelectric films“, *Ferroelectrics*, t. 186, nr. 1, p. 215–218, rugs. 1996, doi: 10.1080/00150199608218069.
- [86] D. Ascienzo *et al.*, „Local structural changes due to the electric field-induced migration of oxygen vacancies at Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> interfaces“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, doi: 10.1111/jace.16289.
- [87] N. Erdman, K. R. Poepelmeier, M. Asta, O. Warschkow, D. E. Ellis, ir L. D. Marks, „The structure and chemistry of the TiO<sub>2</sub>-rich surface of SrTiO<sub>3</sub> (001)“, *Nature*, 2002, doi: 10.1038/nature01010.
- [88] T. Manaka ir M. Iwamoto, „Optical second-harmonic generation measurement for probing organic device operation“, *Light: Science and Applications*. 2016, doi: 10.1038/lsa.2016.40.
- [89] M. Marvin, „ConfocalMinskyPatent-1961.pdf“, 1957.
- [90] D. Oron ir Y. Silberberg, „Temporal focusing microscopy“, *Cold Spring Harb. Protoc.*, 2015, doi: 10.1101/pdb.top085928.
- [91] H. Zhao, R. Cisek, A. Karunendiran, D. Tokarz, B. A. Stewart, ir V. Barzda, „Live imaging of contracting muscles with wide-field second harmonic generation microscopy using a high power laser“, *Biomed. Opt. Express*, 2019, doi: 10.1364/boe.10.005130.
- [92] W. Becker, „The bh TCSPC Handbook-7th ed“, *Scanning*, 2010.
- [93] K. Elkhoully, R. Gehlhaar, J. Genoe, P. Heremans, ir W. Qiu, „Perovskite Light Emitting Diode Characteristics: The Effects of Electroluminescence Transient and Hysteresis“, *Adv. Opt. Mater.*, 2020, doi: 10.1002/adom.202000941.
- [94] M. Yang *et al.*, „Reduced Efficiency Roll-Off and Enhanced Stability in Perovskite Light-Emitting Diodes with Multiple Quantum Wells“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b00600.
- [95] J. Li *et al.*, „Single-Layer Halide Perovskite Light-Emitting Diodes with Sub-Band Gap Turn-On Voltage and High Brightness“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01942.
- [96] S. Lee *et al.*, „Amine-Based Passivating Materials for Enhanced Optical Properties and Performance of Organic-Inorganic Perovskites in Light-Emitting

- Diodes“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b00372.
- [97] C. Qin, T. Matsushima, A. S. D. Sandanayaka, Y. Tsuchiya, ir C. Adachi, „Centrifugal-Coated Quasi-Two-Dimensional Perovskite CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> Films for Efficient and Stable Light-Emitting Diodes“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b02371.
- [98] Z. Xiao *et al.*, „Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites“, *Nat. Photonics*, 2017, doi: 10.1038/nphoton.2016.269.
- [99] L. Zhao, K. M. Lee, K. Roh, S. U. Z. Khan, ir B. P. Rand, „Improved Outcoupling Efficiency and Stability of Perovskite Light-Emitting Diodes using Thin Emitting Layers“, *Adv. Mater.*, 2019, doi: 10.1002/adma.201805836.
- [100] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, ir F. De Angelis, „Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation“, *Energy Environ. Sci.*, 2015, doi: 10.1039/c5ee01265a.
- [101] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, ir Y. Tateyama, „First-principles study of ion diffusion in perovskite solar cell sensitizers“, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b03615.
- [102] W. J. Yin, T. Shi, ir Y. Yan, „Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber“, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, doi: 10.1063/1.4864778.
- [103] E. Mosconi, D. Meggiolaro, H. J. Snaith, S. D. Stranks, ir F. De Angelis, „Light-induced annihilation of Frenkel defects in organo-lead halide perovskites“, *Energy Environ. Sci.*, 2016, doi: 10.1039/c6ee01504b.
- [104] F. So *et al.*, „Understanding the role of ion migration in the operation of perovskite light-emitting diodes by transient measurements“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c14269.
- [105] A. Oranskaia, J. Yin, O. M. Bakr, J. L. Brédas, ir O. F. Mohammed, „Halogen Migration in Hybrid Perovskites: The Organic Cation Matters“, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02522.
- [106] H. Jin *et al.*, „It’s a trap! on the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites“, *Materials Horizons*. 2020, doi: 10.1039/c9mh00500e.

- [107] A. Buin *et al.*, „Materials processing routes to trap-free halide perovskites“, *Nano Lett.*, 2014, doi: 10.1021/nl502612m.
- [108] H. Kim *et al.*, „Hybrid perovskite light emitting diodes under intense electrical excitation“, *Nat. Commun.*, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07383-8.
- [109] Y. Deng, Z. Xiao, ir J. Huang, „Light-induced self-poling effect on organometal trihalide perovskite solar cells for increased device efficiency and stability“, *Adv. Energy Mater.*, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500721.
- [110] H. Wang *et al.*, „Dynamic Redistribution of Mobile Ions in Perovskite Light-Emitting Diodes“, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, doi: 10.1002/adfm.202007596.

## **Anotacija**

Perovskitai yra medžiagos, pasižyminčios labai unikaliomis savybėmis, kurias galima pritaikyti daugelyje skirtingų sričių. Jie turi milžinišką optoelektronikos potencialą ir galėtų būti konkurencingai naudojami LED ir saulės elementų gamybai, jei būtų išspręstos jų stabilumo problemos. Šiame darbe pristatomas jonų migracijos tyrimas perovskito plėvelėse atliktas naudojant optinę EFISHG techniką, bei jonų persiskirstymo įtakos dinaminiam perovskito šviesos diodo (PeLED) veikimui analizė. Kinetiniai EFISHG tyrimai buvo atlikti naudojant plataus lauko optinį mikroskopą. Be to, buvo tiriami elektriniais impulsais kaupinami MAPbI<sub>3</sub> perovskito šviesos diodai. Naudotas tyrimo metodas leido iširti išorinių veiksnių įtaką: teigiamą ir neigiamą įtampą bei šviesos poveikį. Rezultatų analizė rodo, kad sudėtingą veikimo dinamiką laiko skalėse nuo sekundžių iki minučių ir valandų lemia vieno tipo judrių dalelių, greičiausiai jodo jonų, persiskirstymas, keičiantis, erdvinį elektrinio lauko pasiskirstymą, krūvininkų injekciją, bei nespindulinę rekombinaciją.

## **Abstract**

Perovskites are materials with very unique properties which can be applied to many different fields. They have enormous potential in optoelectronics and could be used competitively for LED and solar cell manufacturing if their stability problems were to be solved. This thesis presents investigation of ion migration in perovskite films addressed by means of the optical and EFISHG technique, as well as analysis of the influence of ion redistribution on dynamic performance of perovskite light emitting diode (PeLED). The time-resolved EFISHG investigations were performed by using wide field optical microscope. Furthermore, MAPbI<sub>3</sub> perovskite LEDs were investigated by pulsed electrical pumping which enabled to study the influence of external factors: positive and negative voltage and light soaking. Analysis of the results suggests that the complex operation dynamics on time scales from subseconds to minutes and hours is caused by redistribution of single type mobile species, most likely iodine ions, changing the carrier injection, spatial electric field and carrier density distributions and density of nonradiative recombination centres.