

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Kazimieras Petrauskas

CEZIO ĮTAKA ORGANINIŲ-NEORGANINIŲ PEROVSKITŲ SAULĖS ELEMENTŲ
OPTINĖMS IR FOTOELEKTRINĖMS SAVYBĖMS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas
Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Kazimieras Petrauskas

Darbo vadovas

dr. Steponas Ašmontas

Instituto atstovas

prof. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2020

TURINYS

ANOTACIJA	3
ĮVADAS.....	4
LITERATŪROS APŽVALGA	6
Perovskitų struktūra, jos įtaka optinėms sluoksnių savybėms	6
Tipinės celės struktūra, energetiniai lygmenys	6
Pagrindiniai parametrai saulės celių elektrinių savybių charakterizavimui	7
Tandeminės celės	8
TYRIMO METODIKA.....	10
Bandinių gamyba.....	10
Voltamperinių charakteristikų matavimas	11
Fotoluminescencijos spektrų matavimas.....	12
Optinio pralaidumo spektrų matavimas	12
REZULTATAI.....	14
Medžiagų proporcijų perovskitiniame tirpale optimizavimas.....	14
Fotoelektrinių parametų nustatymas bei fotoaktyvių sluoksnių formavimo metodikos optimizavimas	14
TiO ₂ bei Mg _{0.2} Zn _{0.8} O elektronų pernašos sluoksnių tyrimas	18
CsI koncentracijos įtaka saulės elementų parametrams	19
Detalesnė CsI kiekio įtakos analizė.....	23
Rezultatų aptarimas	26
IŠVADOS.....	28
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	29
SUMMARY	31

ANOTACIJA

Organinių-neorganinių perovskitų technologijos vystymas per pastarąjį dešimtmetį susilaukė daug susidomėjimo dėl jų gerų fotogeneracijos savybių bei gamybinių procesų pigumo. Šiame darbe tiriamas cezio kiekio poveikis fotoaktyviems perovskitiniams sluoksniams bei jų pagrindu pagamintiems saulės elementams. Siekiama gero pritaikomumo tandeminių celių su kristaliniu siliciu formavimui. Perovskitinių sluoksnių kokybei nustatyti atliekami darinių optinio pralaidumo matavimai, tiriamos sluoksnių liuminescencijos savybės, o pagrindiniai fotoelektriniai parametrai nustatomi iš suformuotų (FTO/TiO₂/Perovskitas/Spiro-MeOTAD/Au) saulės celių voltamperinių charakteristikų. Tyrime taip analizuojama bei aptariama TiO₂ bei MgZnO elektronų pernašos sluoksnių įtaka perovskitinių darinių liuminescencijai. Darbe buvo detalai išanalizuota cezio įtaka formuojamoms perovskitinėms saulės celėms, optimizuota jų gamybos metodika bei pasiektos didelės generuojamos srovės tankio ir elementų efektyvumo vertės.

ĮVADAS

Atsinaujinančius energijos šaltinius išnaudojančių technologijų plėtrą šiais laikais lemia spartus energijos sąnaudų didėjimas, jį lydintis iškastinio kuro išteklių mažėjimas bei ekologinių problemų aktualumas. Viena perspektyviausių sričių, sprendžiant šias problemas yra saulės energijos konversija į elektros energiją. Šiuo metu didžioji dalis komercinių saulės elementų yra gaminami silicio pagrindu, tačiau jų gamybos kaina yra ganėtinai didelė. Norint gerinti saulės elementų atsiperkamumą reikalinga vystyti pigesnes ir efektyvesnes fotoaktyvių medžiagų technologijas.

Per pastarąjį dešimtmetį buvo stebimas didelis susidomėjimas saulės elementais pagamintais perovskitinių sluoksnių pagrindu. Šių medžiagų perspektyvumas pasireiškia gera absorbcija regimajame spektre, kas leidžia fotoaktyvius sluoksnius daryti labai plonus naudojant nesudėtingą bei pigią gamybos technologiją. Taip pat šių medžiagų draustinis energijų tarpas, o tuo pačiu ir sugertis, gali būti keičiamas pasirenkant skirtingas chemines sudedamųjų dalių kompozicijas. Pirmieji 2009 metais publikuoti perovskitinių celių našumo rezultatai siekė 3.7%, o šiuo metu našumas jau pakilęs net iki 25.2%. Tokie rezultatai yra artimi bei palyginami su kitomis technologijomis gamintų saulės elementų rekordinėmis efektyvumo vertėmis, tokiomis kaip silicio (26.1%), CIGS (23.4%) ar GaAs (29.1%). [1-2]. Tačiau egzistuoja stabilumo bei ilgaamžiškumo problemos, kurios neleidžia perovskitiniams saulės elementams būti komercializuotiems ir reikalauja papildomų technologinių sprendimų vystymo. Vienas sprendimo būdų – maišytų jonų perovskitai su ceziu. Pastebėta, jog tokie sluoksniai susiformuoja termiškai stabilesni, turi mažiau šalutinių fazių bei pasižymi daug lėtesne degradacija [3].

Kitas metodas saulės celių našumo didinimui yra dviejų (ar daugiau) fotoaktyvių sluoksnių pagrindu gaminamos struktūros. Tokia dvisluoksnė celė 2020m. pasiekė 29.1% efektyvumo rekordinę vertę [2]. Tandeminiuose saulės elementuose sluoksniai optimizuoti, jog atskiros krentančio saulės šviesos spektro dalys būtų panaudojamos tik efektyviausiai juos sugeriančių sluoksnių, o praėjusi šviesa keliautų į kitam spektro ruožui jautrią dalį. Šis sprendimas leidžia efektyviai panaudoti platesnę spektro sritį, taip padidindamas bendrą našumą. Tačiau tokiai celei labai svarbu suderinti visų aktyvių sluoksnių optinius parametrus - kvantinio našumo spektrų maksimumai turi nepersikloti, o pirmieji sluoksniai privalo turėti kuo didesnę optinį pralaidumą kitų spektrinių ruožų bangos ilgiams.

Atliekant ankstesnius tyrimus nustatyta, jog perovskitinės struktūros su CsI turi dideles optinio skaidrumo vertes infraraudonoje srityje, todėl yra tinkamas kandidatas tandeminių celių su siliciu gamyboje. Šiame darbe daugiausia dėmesio skiriama tolimesniam perovskitinių sluoksnių bei celių gamybos metodikos vystymui optimizuojant CsI kiekį.

Šio darbo tikslas yra suformuoti efektyvias perovskitines saulės celes su CsI, ištirti jų fotoelektrinius ir optinius parametrus bei nustatyti optimalų CsI kiekį naudojamai perovskito formavimo metodikai. Siekiama, jog perovskitinių sluoksnių optinės savybės būtų gerai suderinamos bei tinkamos tandeminiams saulės elementais, sudarytiems apjungiant fotoaktyvius perovskito bei monokristalinio silicio sluoksnius.

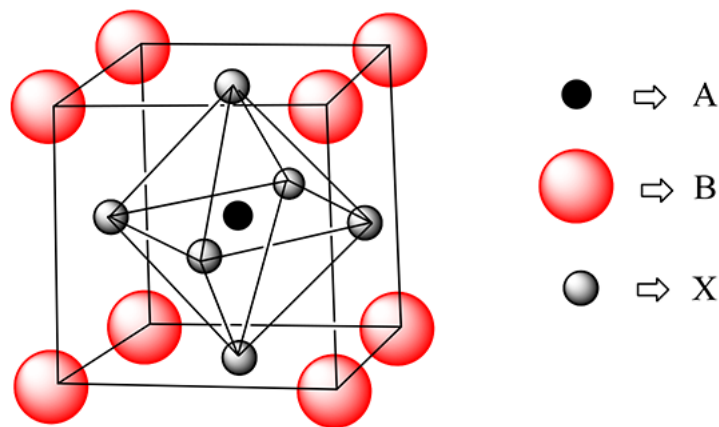
Darbo užduotys:

- Ištirti perovskitinių saulės celių su CsI fotoelektrines savybes.
- Ištirti perovskitinių sluoksnių su CsI optinius parametrus.
- Ištirti titano oksido bei magnio cinko oksido elektronų pernašos sluoksnių įtaką nusodintų perovskitinių sluoksnių optinės savybėms.
- Nustatyti optimalų CsI kiekį perovskitų formavimo metodikai.

LITERATŪROS APŽVALGA

Perovskitų struktūra, jos įtaka optinėms sluoksnių savybėms

Įprastai fotovoltiniuose taikymuose naudojami perovskitai sudaro ABX_3 simetrišką kubinę kristalinę struktūrą, kur A – organinis katijonas, B – metalo katijonas, X_3 – halogenidų anijonai (1 pav.). Organiniai-neorganiniai perovskitai, naudojami fotovoltiniuose taikymuose, yra tiesiatarpė puslaidininkinė medžiaga bei pasižymi būdinga aštria optinės sugerties pradžios linija. [4]



1 pav. Tipinė perovskinės kristalinės gardelės struktūra. [5]

Mainant sudėtinius struktūros elementus arba jų proporcijas, dėl skirtingų medžiagų atominių radiusų, ši gardelė gali keisti savo formą bei tapti nebesimetriška. Toks procesas keičia ir pačios struktūros savybes, o tai atsispindi ir draustinių juostų tarpo dydyje bei optiniame pralaidume. Ši savybė yra viena svarbiausių perovskitiniams dariniams, jų įvairialypei kompozicinei inžinerijai bei plačiam pritaikomumui įvairiuose fotovoltinių technologijų srityse. Metilamonio švino jodido struktūroje keičiant jodido jonus į bromido, didėja ir draustinio energijų tarpo dydis. Mainant šiuos halogenidų jonus į chlorido, jis pasiekia dar didesnę vertę. Tokie pokyčiai stebimi mainant ir kitas medžiagas kaip Pb į Sn. [6-10] Platus medžiagų pasirinkimas taip pat leidžia rasti naujų struktūrinių kompozicijų sprendžiant stabilumo bei ilgaamžiškumo problemas, dėl kurių perovskitai dar nėra pritaikyti plačiai komercinei rinkai.

Tipinės celės struktūra, energetiniai lygmenys

Optinėms ir krūvio pernašos savybėms perovskitiniuose dariniuose apibūdinti svarbiausios yra viršutinė užpildyta molekulinė orbitalė – HOMO (angl. *Highest occupied molecular orbital*) ir žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė – LUMO lygmuo (angl. *Lowest unoccupied molecular*

orbital). Šie molekuliniai lygmenys atitinka įprastų puslaidininkių valentinės juostos viršų ir laidumo juostos apačią [11]. Apšviestas perovskitinis sluoksnis sugeneruoja eksitonus, kurie toliau gali būti suardomi bei paverčiami į elektrovarą generuojančius krūvininkus. Krūvio atskyrimo našumui didinti naudojami papildomi transportiniai sluoksniai. Elektronui energetiškai naudingiau sklusti į elektronų transportinį sluoksnį (ETL – angl. *Electron Transmitting Layer*), tuo tarpu skylė ta pačia kryptimi sklusti negali ir yra blokuojama šioje medžiagoje jai esančio potencinio barjero. Atvirkštinis procesas pasireiškia skylių transportiniam elektrodo sluoksnyje (HTL – angl. *Hole Transmitting Layer*). Tik parinkus tinkamas sandūrų medžiagas, įvertinus ominių kontaktus bei sluoksnių energetinius lygmenis bus užtikrinamas efektyvus fotogeneruotų krūvininkų ištraukimas į išorinę grandinę.

Pagrindiniai parametrai saulės celių elektrinių savybių charakterizavimui

Daugelį pagrindinių kokybinių parametru, apibūdinančių saulės elemento veikimą nusako jo voltamperinė charakteristika. Voc (angl. *Open Circuit*) yra atviros grandinės įtampa, kuriai esant saulės elemente srovė netekės, tačiau atsiras maksimalus potencialų skirtumas tarp saulės elemento elektrodų indukuotas tik generuojamų krūvininkų. Isc (angl. *Short Circuit*) yra trumpo jungimo srovė, kuomet tarp kontaktų yra 0 voltų įtampa ir šiame taške bus stebimas maksimalus saulės elemento generuojamų krūvininkų srovės tankis. Tačiau dėl šių charakteristikų lenktumo, Isc ir Voc sandauga neatitiks realios maksimalios galios. Tam įvedami kiti parametrai kaip Vmp ir Imp (angl. mp - *Max Power*). Tai įtampa bei srovė atitinkančios maksimalios galios tašką voltamperinėje charakteristikoje [12].

$$P_{max} = I_{mp} * V_{mp} \quad (1)$$

Pagrindinis dydis, nusakantis saulės elemento kokybę, yra jo efektyvumas. Šis parametras gali būti apibūdinamas kaip išeinančios iš elemento maksimalios elektrinės galios Pmax ir įeinančios galios Pin, šiuo atveju apšvietos, dalmuo. Paprasčiausia išraiška:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2)$$

Kitas santykinis dydis, palyginantis maksimalią galią su užtrumpintos grandinės srove bei atviros grandinės įtampa yra užpildos faktorius (FF angl. *Fill Factor*). Šiuo parametru galima įvertinti voltamperinės charakteristikos užlinkimą, kitaip tariant - neidealumą. Užpildos faktoriaus vertė

kokybiškuose elementuose artėja link $FF = 1$, tačiau realiu atveju šis koeficientas niekada jo nesieks dėl atsirandančių nuostolių elemento viduje.

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (3)$$

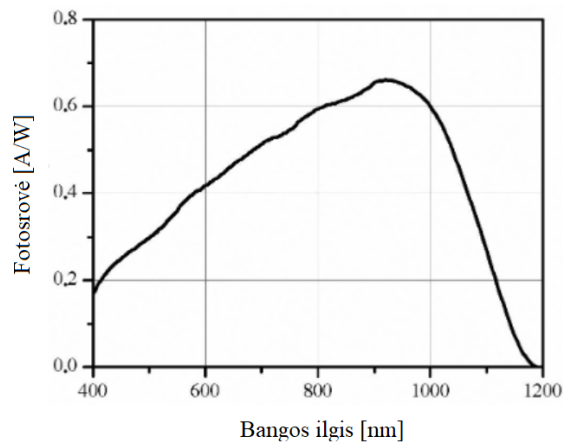
Iš šių parametrų taip pat galime gauti naudingumo koeficientą:

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (4)$$

Saulės elementų veikimui reikalingi mažos varžos ominiai elektrodai. Generuojamos galios dalis yra prarandama dėl atsirandančių varžų atskiruose elemento sluoksniuose pro juos judant krūvininkams. Šios varžos yra priskiriamos prie medžiagoms būdingų fizikinių savybių ir daugiausia įtakos turi užpildos koeficiento bei maksimalios galios taško mažinimui. Esant labai didelėms varžos vertėms tai taip pat gali paveikti ir trumpos grandinės jungimo srovės tankį. Kita atsirandančių varžų rūšis yra būdinga gamybiniais defektams ir suformuotų sluoksnių neidealumui. Šis faktorius yra atsakingas už atviros grandinės įtampos kritimą. Taip pat yra galimas žemesnės varžos sričių susidarymas, per kurias elemente sugeneruota srovė galės pratekėti, taip mažindama V_{oc} [12].

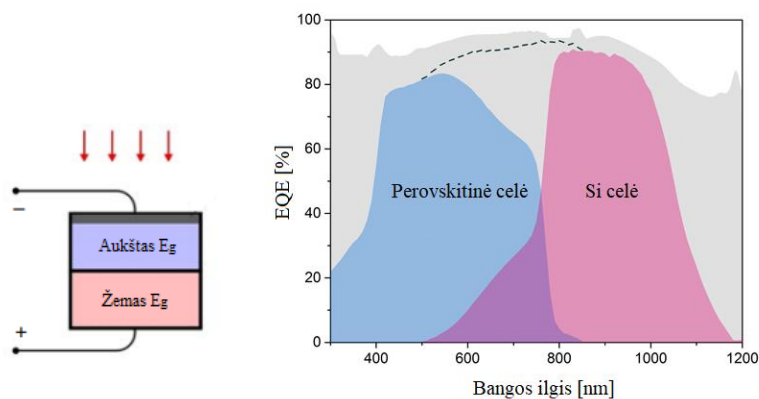
Tandeminės celės

Vien silicio pagrindu pagamintų rekordinių saulės elementų efektyvumo vertės šio metu siekia 26.7% ir artėja prie vienasluoksnio elemento teorinės Shockley-Queisser ~33.5% našumo ribos [2,13]. Šias vertes riboja tai, jog saulės elementuose efektyviausiai panaudojami kritę fotonai su energija lygia medžiagos draustinių energijų tarpo dydžiui. Aukštesnės energijos fotonai taip pat sukuria elektronų-skylių poras tačiau tuomet krūvininkai turi perteklinės energijos, kuri yra prarandama termalizuojantis [14]. Tipinė generuojamos fotosrovės priklausomybė nuo apšvietos bangos ilgio silicio p-n sandūroje pavaizduota paveikslėlyje 2. Fotonų energijai didėjant matomas staigus srovės augimas. Srovės pikinės vertės taškas atitinka šios struktūros draustinių energijų tarpą. Krintančių fotonų energijai augant toliau, stebimas lėtas srovės mažėjimas, kuris yra sąlygotas sužadintų krūvininkų energijos praradimu gardelėje bei krūvininkų rekombinacija prie paviršiaus.



2 pav. – silicio pn sandūros fotosrovės priklausomybės nuo krintančios bangos ilgio. [14]

Didžioji dalis energijos saulės elementuose prarandama būtent dėl nesugeriamų mažesnės nei draustinio tarpo dydžio fotonų energijos bei dėl didesnių energijų sužadavimo atidavimo gardelei. Šie praradimai gali būti sumažinti naudojant tandeminius saulės elementus sudarytus iš kelių fotoaktyvių sluoksnių, su skirtingomis E_g vertėmis, tad efektyviau sugeriančius platesnę krintančio spektro dalį. Dvisluoksnių celių teorinė efektyvumo riba siekia 42% [15].



3 pav. (a) - Supaprastinta tandeminio saulės elemento struktūros schema. (b) - Dvisluosknio saulės elemento atskirų fotoaktyvių sluoksnių kvantinio našumo spektras. [16]

Tandeminės celės struktūrai svarbu, jog pirmasis fotoaktyvus sluoksnis, į kurį krenta saulės šviesa, turėtų aukštesnę E_g vertę, o ilgesnių bangų spektrui būtų kuo labiau optiškai pralaidus (3a pav.) Bendrą tandeminės celės idėją gerai atspindi 3b paveikslėlyje pateiktas perovskitinės/silicio dvisluosknės saulės celės kvantinio našumo grafikas atskiriems sluoksniams [16]. Jiems veikiant drauge išauga suminis struktūros kvantinis našumas bei yra praplečiamas efektyvios sugerties spektras.

TYRIMO METODIKA

Bandinių gamyba

Bandinių padėklams ruošti naudojamas fluoru legiruoto alavo oksidu (FTO) dengtas stiklas (*TEC 10 FTO glass 3.2mm, Ossila*). Stikliuko krašte esančio FTO dalis yra nuėdinama naudojant cinko miltelius bei druskos rūgšį (HCl). Toliau stiklai plaunami ultragarsinėje vonelėje, šarminiame 2% koncentracijos Helmanex tirpale 20 min. Bandiniai kelis kartus perskalaujami dejonizuotu vandeniu dėl galimų tirpalo likučių. Toliau plaunami ultragarsinėje vonelėje be valiklio 20 min. bei izopropilo alkoholyje (IPA) 20 min. Nupurkšti azotu nusausinti stiklai valomi deguonies plazma 10 min.

Kompaktinio TiO₂ sluoksniai formuojami pirolizės metodu, purškiant 1:9 tūrinės proporcijos titano izopropoksido (Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate), *Sigma Aldrich*) bei etanolio tirpalą, kaip nešančias dujas naudojant azotą. Procedūros metu bandiniai buvo įkaitinami iki 470°C. Temperatūra palaikoma dar 30 min. po sluoksnio dengimo. Prieš sekantį žingsnį bandiniai atvėsinami iki kambario temperatūros.

Porėto TiO₂ sluoksniai formuojami programuojamu centrifugavimo staleliu (*spin-coater*). Ant bandinio užnešamas paruoštas titano pastos (18NR-T, *Greatcell solar*) bei etanolio 1:6 masės proporcijos tirpalas. Dengimui naudojama 20-ies sekundžių trukmės programa su 4000 apskukų per minutę bei 1000 apskukų per sekunde pagreičiu. Bandiniai atkaitinami 470°C temperatūroje 30 min. Kambario temperatūrą pasiekę stikliukai yra dar sykį valomi deguonies plazma (10 min.), švariam paviršiui užtikrinti, bei patalpinami į azoto atmosferą su mažesne nei 0.5 ppm H₂O bei O₂ dalelių aplinka.

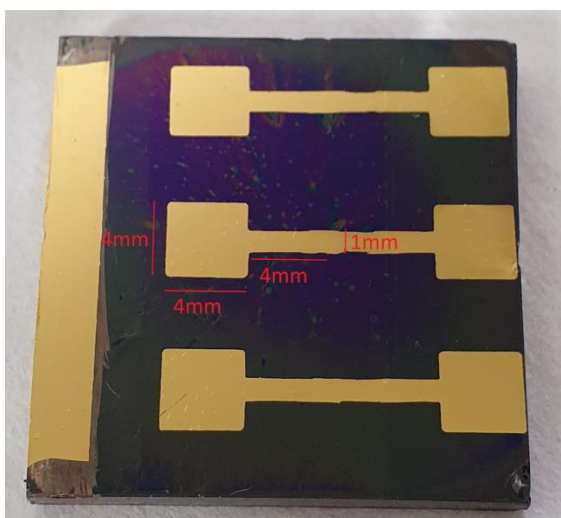
Perovskitiniams sluoksniams formuoti naudojamos medžiagos – formamidinio jodidas (FAI, *Greatcell solar*), metilamonio jodidas (MAI, *Greatcell solar*), metilamonio bromidas (MABr, *Greatcell solar*), švino jodidas (PbI₂, *Sigma Aldrich*), švino bromidas (PbBr₂, *Sigma Aldrich*). Medžiagos tirpinamos skirtingomis koncentracijomis pagal pasirinktą metodą 1:4 tūrinės proporcijos dimetilformamido (DMF) : dimetilsulfoksido (DMSO) tirpaluose. Taip pat naudojamas 1.5 M cezio jodido (CsI, *Abr*) bei DMSO tirpalas, kurį pridedant pasiekama norima perovskito kompozicija pagal [17] pateiktą formulę. Gaunamas galutinis vieno žingsnio metodo perovskitinis tirpalas.

Sluoksniams gaminti naudojamas centrifugavimo stalelis. Ant bandinio lašinama 150 μl paruošto tirpalo. Paleidžiama dviejų pakopų sukimosi programa. Pirma pakopa yra 10-ies sekundžių trukmės su 1000 apskukų per minutę, 200 apskukų per sekunde pagreičiu. Antroji pakopa – 30 s. trukmės, 4000-6000 aps./ min. su 1000 aps./s pagreičiu. 30-imitą proceso sekundę ant besisukančio bandinio yra užliejama 150 μl chlorobenzono (CB), kuris atlieka antitirpiklio funkciją. Toliau bandiniai atkaitinami 100 °C temperatūroje 60 min. bei atvėsinami iki kambario temperatūros.

Perovskitiniai sluoksniai liejami su 3 min. pauzėmis, įjungiant vakuumą centrifugavimo prietaiso viduje po kiekvieno bandinio. Taip yra pašalinama bent dalis susikaupusių nenusėdusių medžiagų garų, kurios gali neigiamai paveikti perovskitinio sluoksnio formavimąsi.

Elektronus blokuojančio sluoksnio formavimui naudojamas Spiro-MeOTAD (*Sigma Aldrich*) tipralas, su Li-TFSI (*Sigma Aldrich*) bei TBP (*Sigma Aldrich*), paruoštas pagal [17] metodiką. Bandiniai centrifuguojami 20-ies sekundžių trukmės programa su 4000 apsukų per minutę bei 1000 apsukų per sekunde pagreičiu.

Viršutinis aukso elektrodas užnešamas terminio garinimo būdu. Pagaminti bandiniai turi po 3 aktyvias zonas su 20mm^2 plotu.



4 Pav. Saulės elementas po visų dengimo žingsnių.

Voltamperinių charakteristikų matavimas

Voltamperinė charakteristika matuojama elementą apšviečiant AM 1.5 spektro lempa (*Newport model 67005*). Elementas yra įstatomas į stovėlį esantį priešais lempą fiksuotu atstumu ties kuriuo gaunamas 100 W/m^2 apšvietos galios tankis. Prie stovelio prijungiamas srovės matuoklis su integruotu įtampos šaltiniu (*Keithley 2602A*), registruojantis įtampą bei srovės dydžius elemente tyrimo metu.

Fotoluminescencijos spektrų matavimas

Fotoluminescencijos spektrai matuojami bandiniams be viršutinių skylių pernašos bei aukso elektrodų sluoksnių. Matavimai atliekami kambario temperatūroje, 600-900 nm spektriniame ruože naudojant standartinę, pilnai automatizuotą sistemą. Liuminiscencijos žadinimui bandinyje naudojamas argono jonų 514 nm lazeris, 0,8 nm/mm spektrinę dispersiją turintis monochromatorius (*FHR-1000*), bei signalo aptikimui - šaldomas GaAs fotodetektorius (*H7421-50*). Fotoluminescencijos gesimo charakteristikų matavimams žadinimui naudojamas impulsinis 532 nm bangos ilgio, 10 kHz pasikartojimo dažnio, 400 ps impulso trukmės lazeris.

Optinio pralaidumo spektrų matavimas

Optinio pralaidumo matavimai atlikti 340 – 1100 nm bangų ilgių ruože. Tam naudojamas plataus spektro šviesos šaltinis (*Avantes AvaLight-DH-S-BAL*), spektrometras (*Avantes AvaSpec-ULS2048XL-EVO*), šviesolaidžiai, matavimo stendas su bandinių laikikliu bei programinė įranga (*Ava Soft 8.9*). 5 pav. pavaizduota matavimų blokinė schema.

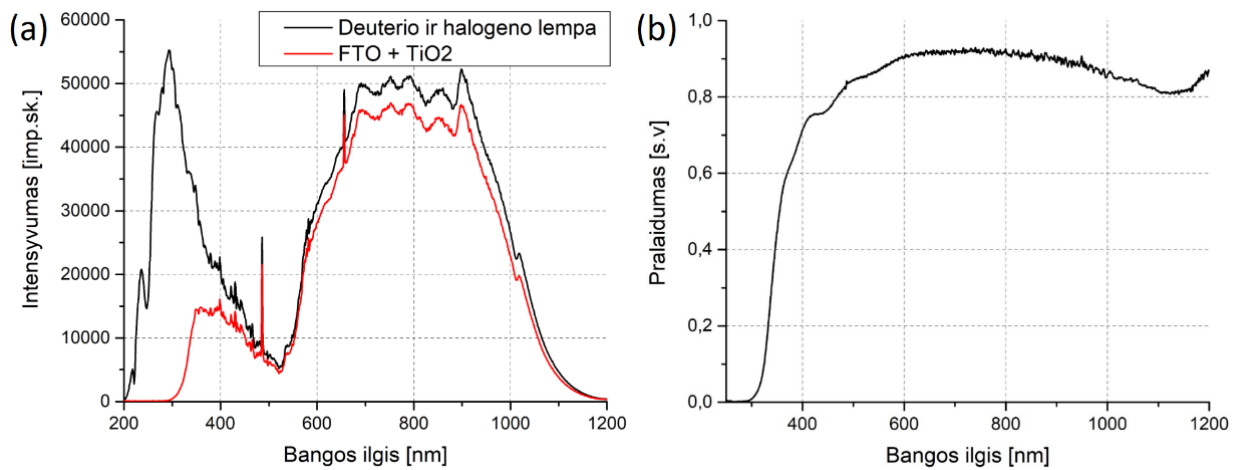
Matavimai atlikti naudojant 50 ms integravimo trukmę bei 500 ciklų vidurkį. Esant didesnėms integravimo trukmėms detektorius įsistina pasiekęs 60 tūkstančių impulsų skaičių.



5 pav. Optinio pralaidumo matavimo blokinė schema. (1 – Šviesos šaltinis, 2 – šviesolaidžiai, 3 – tiriamas bandinys, 4 – spektrometras, 5 – kompiuteris su programine įranga.

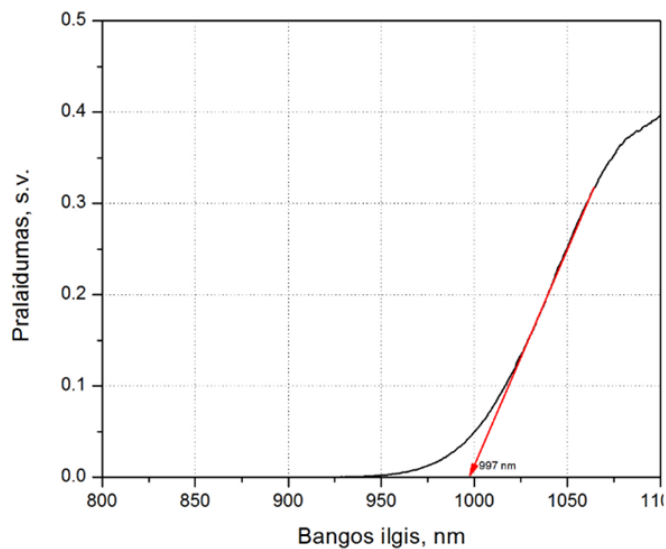
Išmatuotas šviesos šaltinio spektras lyginamas su gautomis bandinio spektro vertėmis. Taikyta metodika pralaidumo vertėms nustatyti pavaizduota 6 pav. Turimas deuterio ir halogeno lempos spektras laikomas atskaitiniu (pav. 6a). Iš jo padalinama FTO su TiO_2 sluoksniais išmatuota pralaidumo vertė. Gaunamas bandinio pralaidumo spektras (pav. 6b). Matuojant perovskitinius bandinius FTO su TiO_2 spektras laikomas atskaitiniu.

Šiame darbe nėra įskaitomi Frenelio atspindžiai dėl sudėtingos bei sunkiai nuspėjamos lūžio rodiklio kitimo nuo bangos ilgio tendencijos perovskitiniuose dariniuose.



6 pav. (a) – Naudojamo šviesos šaltinio spektras bei FTO su TiO₂ sluoksniais pralaidumo spektras, (b) – santykinis FTO su TiO₂ sluoksniais pralaidumo spektras.

Optinio pralaidumo verčių lyginimui pasirenkamas konkretus bangos ilgis, kuris nustatomas pagal n tipo monokristalinio silicio plokštelės tiesioginės sugerties pradžios ribą. Ši vertė nustatyta išmatavus silicio pralaidumo spektrą. Atidėjus liestinę tiesinėje šios kreivės srityje gaunama 997 nm vertė. Išmatuota n tipo monokristalinio silicio optinio pralaidumo kreivė pateikta 7 pav.



7 pav. Išmatuota n tipo monokristalinio silicio optinio pralaidumo kreivė.

Pagal esamą tiesioginį bangos ilgio bei fotono energijos sąryšį, šį rezultatą nesunku konvertuoti į medžiagai būdingą optinės sugerties juostų tarpo dydį.

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 [eV \cdot nm]}{\lambda} \quad (5)$$

REZULTATAI

Medžiagų proporcijų perovskitiniame tirpale optimizavimas

Pirminiuose tyrimuose formuoti metilamonio švino jodido perovskitiniai sluoksniai optimalioms medžiagų proporcijoms nustatyti. Sluoksniams nusodinti gaminamas tirpalas susidėjo iš skirtingų koncentracijų švino jodido ir metilamonio jodido medžiagų. Tiriant šių sluoksnių optines savybes nustatyta, jog didžiausiomis optinio pralaidumo vertėmis ilgųjų bangų ruože bei ilgesnėmis liuminescencijos gesimo trukmėmis pasižymėjo perovskitai su vienodomis PbI_2 ir MAI medžiagų proporcijomis, taip pasiekiant geresnę susiformavusio darinio vientisumą. Taip pat buvo parodyta, jog struktūros su CsI pasižymi geresnėmis optinėmis savybėmis [18].

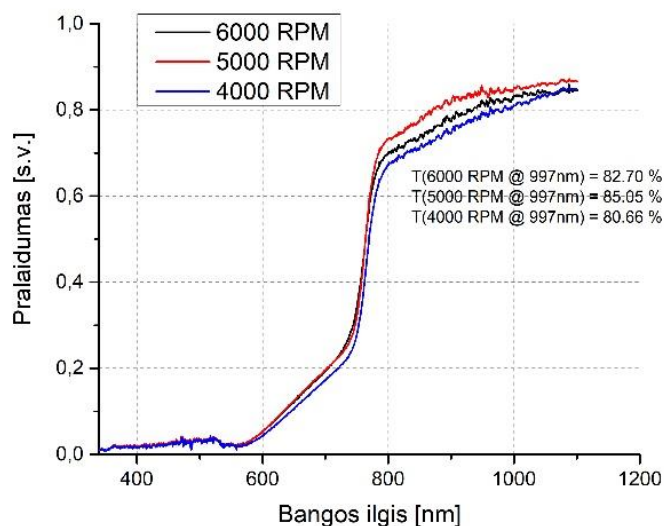
Fotoelektrinių parametrų nustatymas bei fotoaktyvių sluoksnių formavimo metodikos optimizavimas

Pirmiausiai šiame darbe buvo įvertinami saulės elementų fotoelektriniai bei optinio pralaidumo parametrai, kurių perovskitiniai sluoksniai gaminami pagal ankstesniuose tyrimuose naudotą tirpalo paruošimo metodiką su CsI. Norint padidinti bandinių sugertį buvo eksperimentuojama su perovskitinio sluoksnio storio priklausomybe nuo dengimo programos parametrų. Kintant perovskito storiui turėtų būti stebima ir bendro bandinių optinio laidumo priklausomybė. Elementai gaminami pagal 1 lentelėje pateiktą medžiagų santykį.

1 lentelė. Perovskitinio tirpalo gamybos metodas.

m, mg				V, μl		
PbI ₂	PbBr ₂	MABr	FAI	DMSO	DMF	1.5M CsI:DMSO
412	60	18.2	140	162.5	650	50 (5%)

Iš išmatuoto sluoksnių optinio laidumo spektrų matomos aiškiai išreikštos būdingos medžiagai tiesioginės sugerties linijos (ties ~ 725 nm), tačiau pastebima ir antroji sugerties komponentė (riba ties ~ 563 nm), kuri galėtų indikuoti apie susidariusią pašalinę fazę.



8 Pav. Perovskitinių sluoksnių optinio laidumo spektrų vidurkių kreivės, esant skirtingiems tirpalo centrifugavimo greičiams dengimo metu

Ši fazė gali ne tik įnešti papildomų defektų perovskitiniame darinyje, tačiau taip pat nepageidaujamai mažina regimojo spektro sugerties vertes. Turint grynesnę medžiagą, bei šią bangos ilgių dalį sugeriant efektyviau būtų galima tikėtis ir daugiau sugeneruotų krūvininkų porų fotoaktyviame sluoksnyje, tad ir didesnių elemento našumo verčių.

Lyginant laidumo ruožo verčių vidurkius ties 997 nm matomi keletą procentų nesutapimai. Didžiausios vertės užfiksuotos esant programai su 5000 apsisukimų per minutę greičiu.

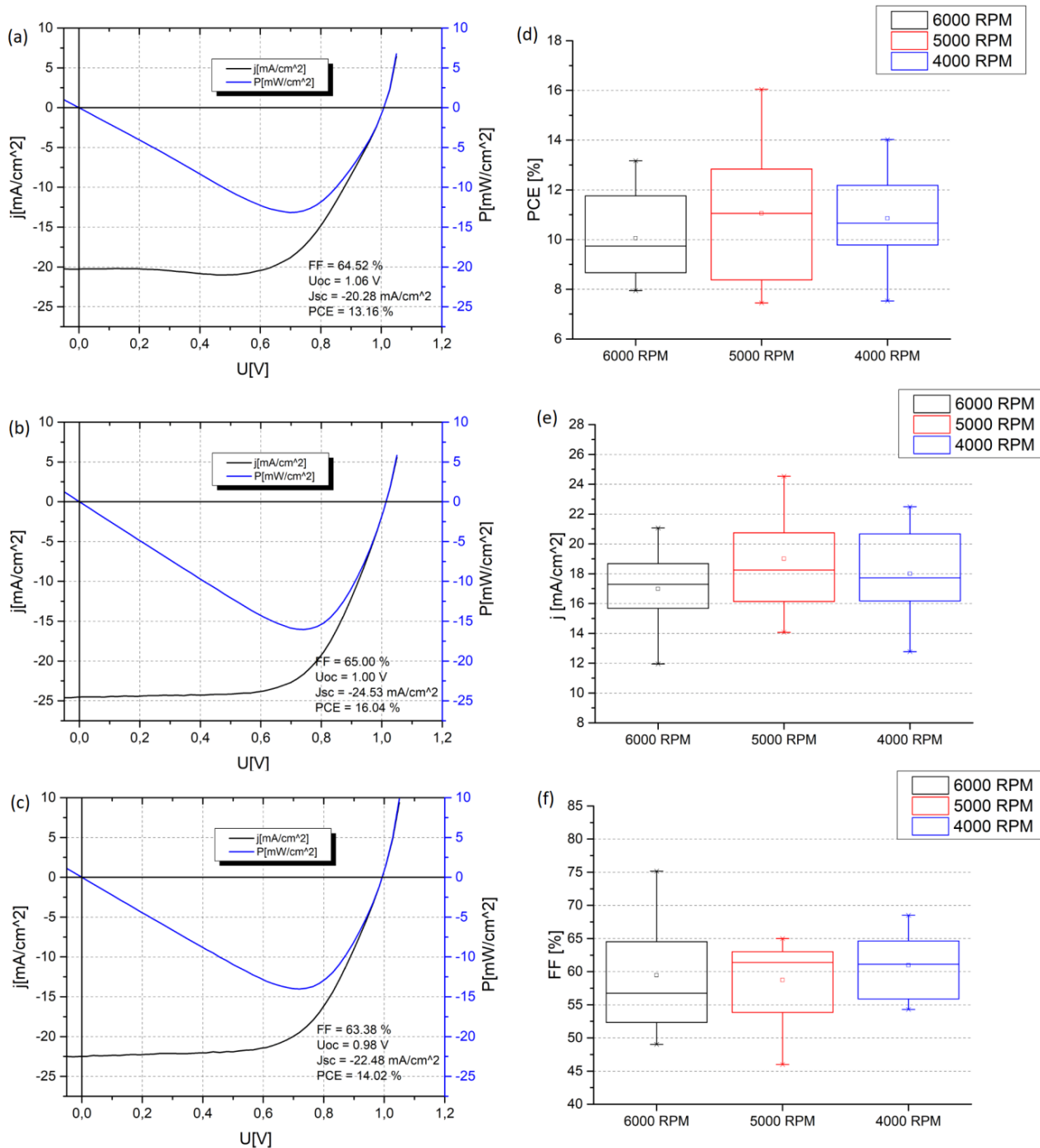
Išmatuotos geriausių šiuo metodu suformuotų saulės elementų aktyvių zonų voltamperinės charakteristikos pateikiamos 9 (a-c) pav. Didžiausia efektyvumo vertė (16.04%) gaunama elemente formuotame 5000 aps./min. programa. 6000 aps./min. gautas didžiausias efektyvumas – 13.16%, 4000 aps./min. – 14.02%.

2 lentelė. Išmatuotų elementų pagrindinių fotoelektrinių parametrų vidutinės vertės.

	Aps./min.		
	6000	5000	4000
Voc, V	1,01	0,98	0,99
Jsc, mA/cm²	-16,98	-19,00	-17,99
FF, %	59,44	58,73	60,94
Umax, V	0,69	0,68	0,69
Jmax, mA/cm²	-14,74	-16,16	-15,80
Pmax, mW/cm²	-10,05	-11,05	-10,85
PCE, %	10,05	11,05	10,85

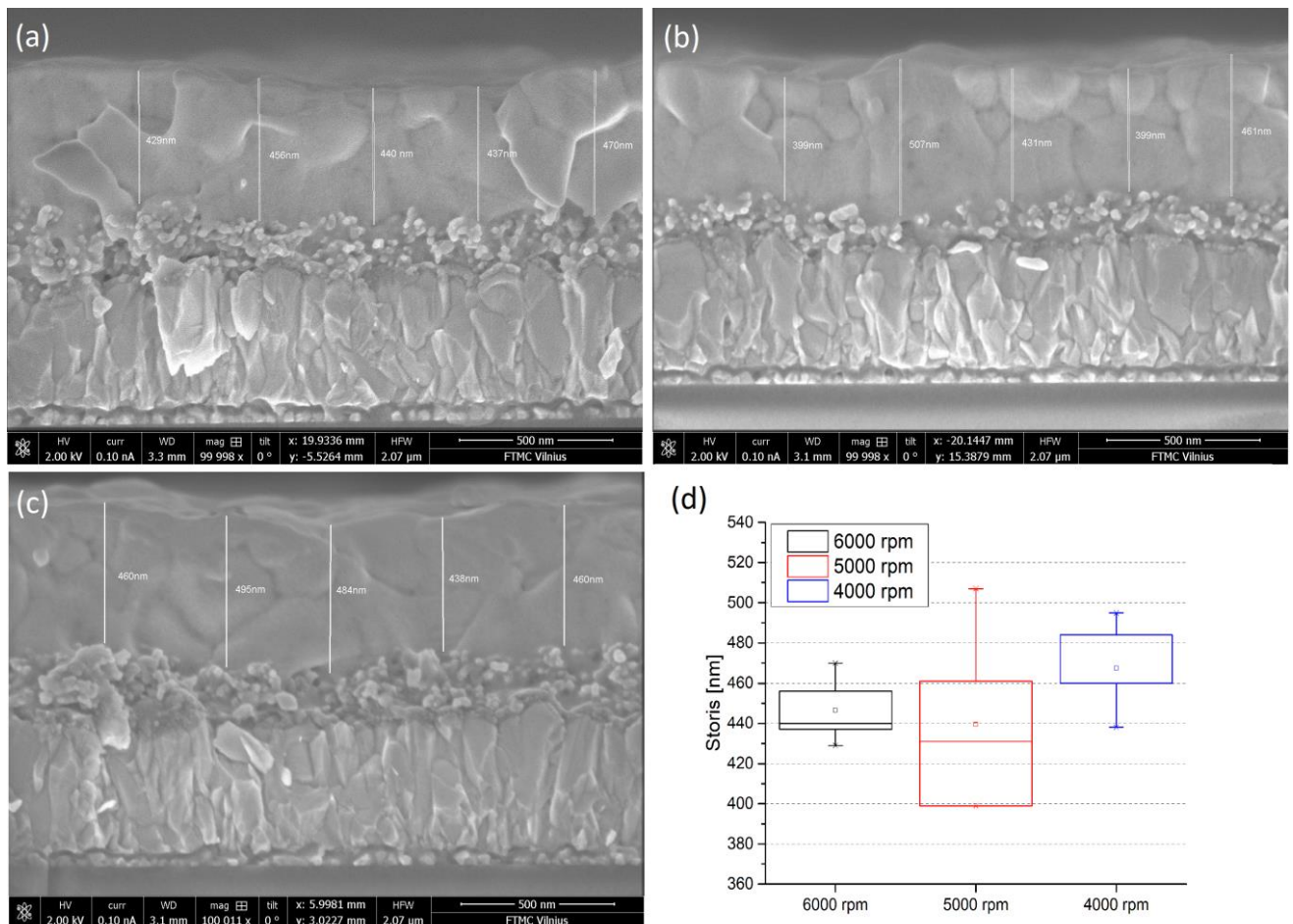
Statistiniai efektyvumo, FF bei Jsc pasiskirstymai pateikiami 9 (d-f) pav. Nors bendras verčių išsibarstymas didelis visais atvejais, lyginat šių rodiklių medianų vertes pastebima tendencija, kur didžiausiomis dažniausiai pasikartojančiomis vertėmis visų parametrų atveju yra elementai formuoti 5000 aps./min. metodu.

Kadangi visi kiti šio darbo atlikimo metu vertinami bei žinomi faktoriai yra eliminuojami, elementų gautų su 5000 aps./min. programa privalumus galima grįsti nebent susidarančiomis palankiomis sąlygomis perovskitinio prekursoriaus pasiskirstyme ant bandinio paviršiaus dengimo metu.



9 pav. (a-c) geriausių elementų voltamperinės charakteristikos, esant skirtingiems perovskitinio sluoksnio dengimo greičiams ((a) – 6000 aps./min., (b) – 5000 aps./min., (c) – 4000 aps./min.). Išmatuotų elementų fotoelektrinių parametrų pasiskirstymas, kur (d) – našumas, (e) – generuojamos srovės tankis, (f) – užpildos faktorius.

Vidutiniai perovskitų sluoksnių storiai nustatyti iš SEM nuotraukų (10 a-c pav.) ir yra 400-500 nm ribose. Statistinis storio pasiskirstymas pateiktas 12d pav. Matoma, jog naudoti skirtingi centrifugavimo greičiai sluoksnių storiams žymios įtakos neturėjo.



10 pav. Struktūrų SEM nuotraukos bei statistinis perovskitinių sluoksnių storis pasiskirstymas.

TiO₂ bei Mg_{0.2}Zn_{0.8}O elektronų pernašos sluoksnių tyrimas

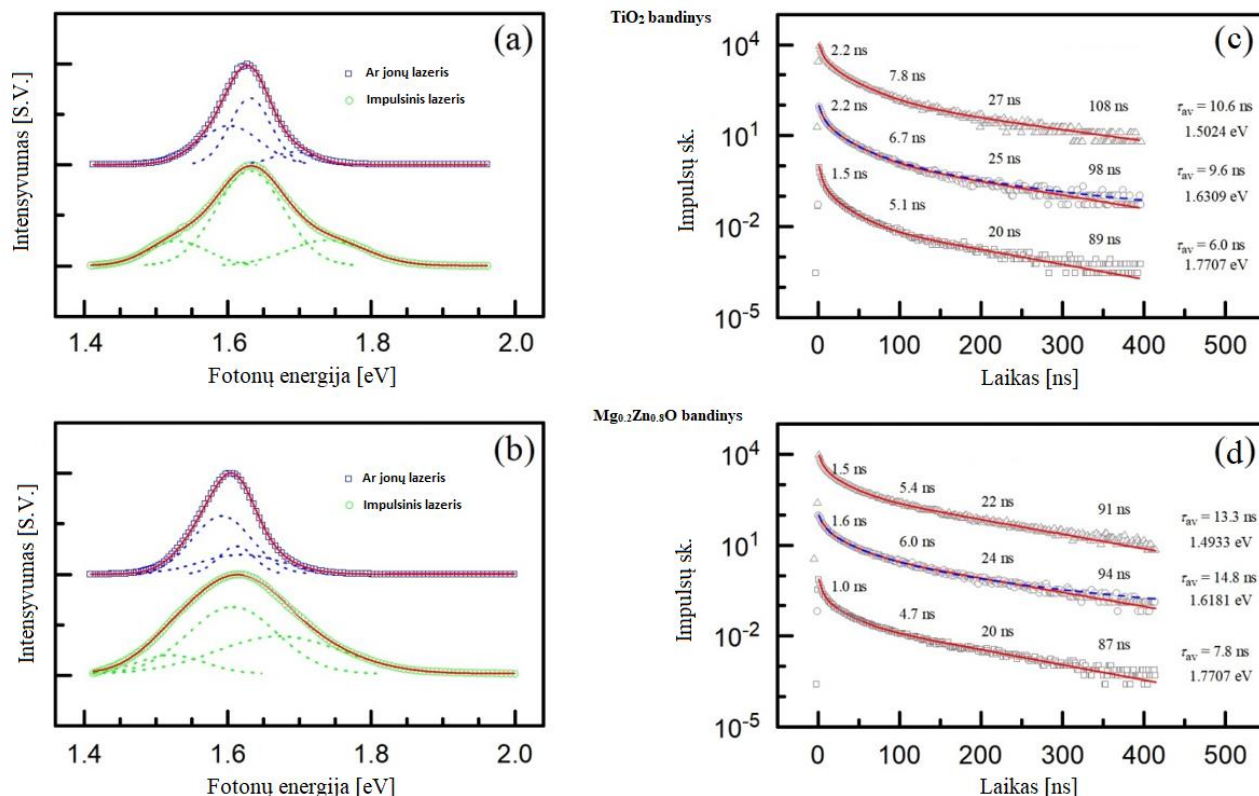
Šiame darbe tiriami perovskitiniai sluoksniai bei jų nusodinimo metodika taip pat buvo panaudota titano oksido bei cinko magnio oksido elektronų pernašos sluoksnių tyrimuose. Jie daugiausiai grindžiami perovskitų darinių, dengtų ant minėtų transportinių sluoksnių, liuminescencijos spektrų bei jos gesimo trukmių analize. Žadinant nuolatinės bei impulsinės veikos lazeriais išmatuoti bandinių PL spektrai pateikiami 11 pav. Analizė parodė, jog eksperimentiniai rezultatai gali būti aproksimuojami bei gerai aprašomi 3 gauso kreivių suma ($R^2 > 0.998$). Šias kreives galėtų paaiškinti perovskite susiformavusios skirtingos kristalinės fazės, atsiradę pašaliniai dariniai arba besiskirianti emisija iš kristalitų tūrio ir ribos.

Liuminescencijos gesimo trukmės buvo matuojamos ties smailių centrais kiekvienai iš šių gausinių kreivių. Eksperimentiniai rezultatai parodė, jog perovskitiniai dariniai, dengti ant MgZnO sluoksnių, pasižymėjo geresnėmis optinėmis savybėmis bei vidutiniškai ilgesnėmis liuminescencijos gesimo trukmėmis nei TiO₂ sluoksnių atveju. Tačiau gautas gesimo kreivės profilis

yra labai kompleksiškas ir gali būti aprašomas tik keturių eksponentinių funkcijų (6) arba dviejų hiperbolinių funkcijų (7) aproksimacija [19].

$$I_{PL}(t) = \sum A_i e^{-t/\tau_i} \quad (6)$$

$$I_{PL}(t) = \sum_i \alpha_i \frac{I_{PL}(t_0)}{\left(1 + \frac{c_i t}{\tau_i}\right)^{1/c_i}} \quad (7)$$



11 pav. TiO₂ bei MgZnO bandinių liuminescencijos matavimų rezultatai. (a,b) – normuoti liuminescencijos spektrai (raudonos kreivės – aproksimacijos modelis, punktyrinės linijos – modelį aprašančios gausinės kreivės); (c,d) – liuminescencijos gesimo kinetikos, išmatuotos ties gausinių kreivių pikais (raudonos kreivės – keturių eksponenčių sumos aproksimacijos modelis; punktyrinė mėlyna linija – dviejų hiperbolinių funkcijų aproksimacijos modelis).

Išmatuotos su šiais elektronų pernašos sluoksniais pagamintų saulės elementų fotoelektrinės savybės parodė, jog celė su MgZnO sluoksniu veikia blogiau. Šios celės FF vertė buvo 40%, o elementui su TiO₂ sluoksniu FF vertė siekė 56%.

CsI koncentracijos įtaka saulės elementų parametrams

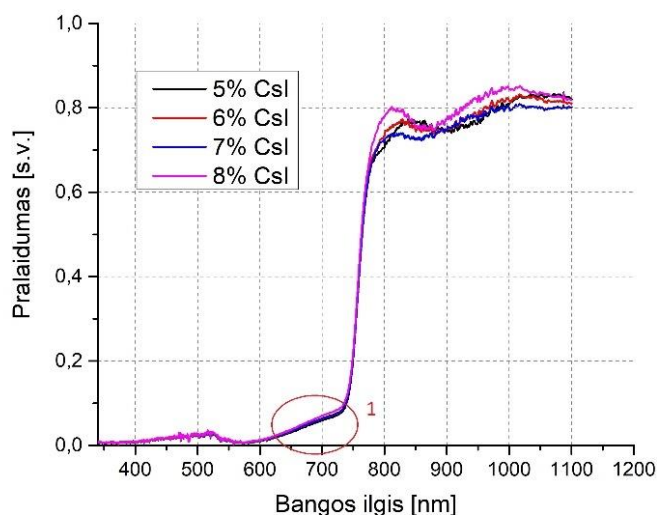
Tolimesniam eksperimentui perskaičiuojamos ruošiamo mišinio koncentracijos, siekiant pagerinti sluoksnių homogeniškumą bei taip padidinti optinio pralaidumo regimajame bangų ilgių

diapazone vertės. Taip turėtų būti pasiekama geresnė krūvininkų generaciją bei užtikrinamos didesnės ištraukiamos srovės tankio vertės. Pagal anksčiau gautus rezultatus, perovskitinio sluoksnio dengimo antroje centrifugavimo žingsnio pakopoje naudojamas 5000 aps./min. greitis. Celėms gaminti naudojami tirpalai pagal 3 lentelę.

3 Lentelė. Perovskitinių tirpalų gamybos metodas.

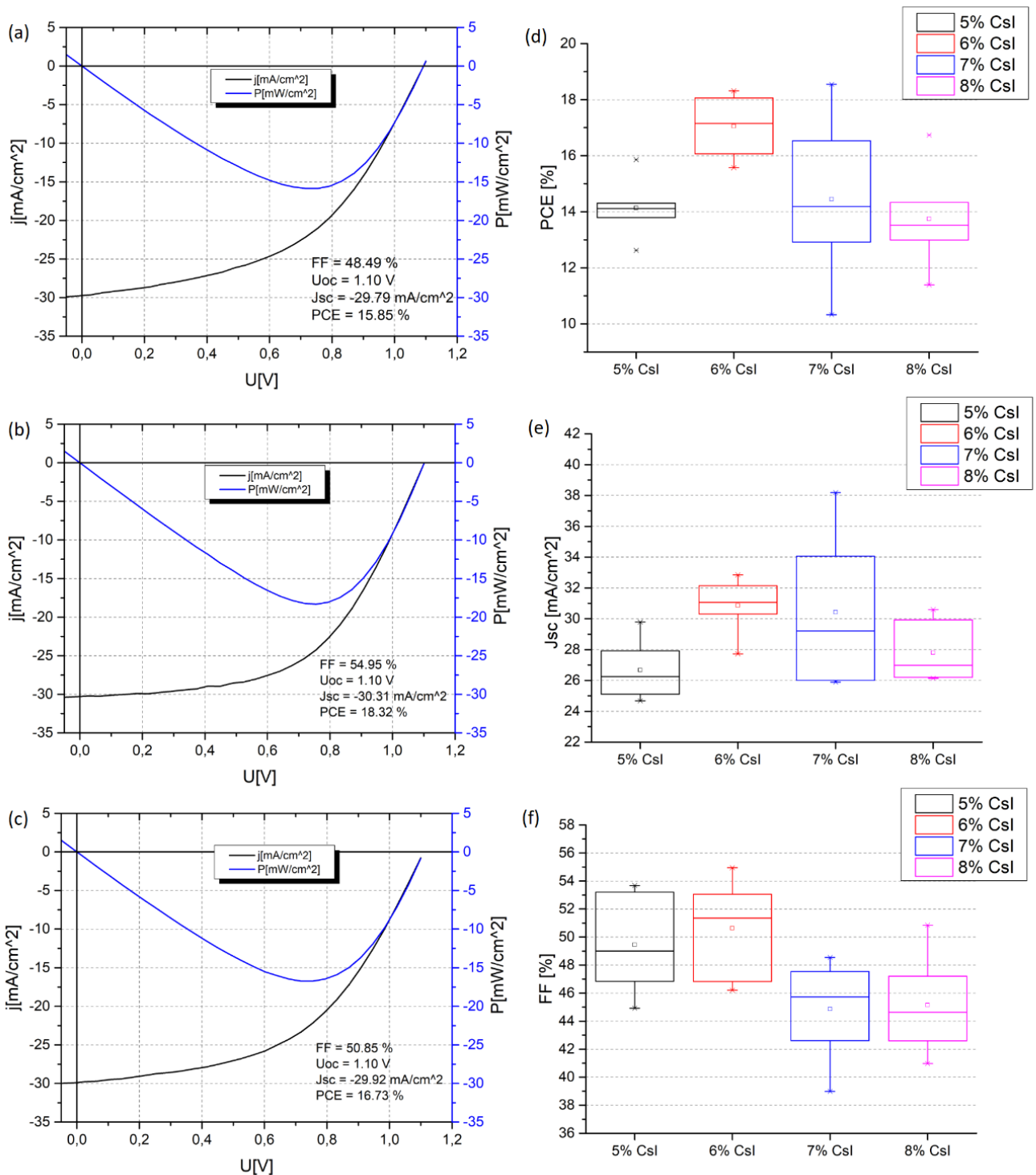
Nr.	m, mg				V, μ l		
	PbI2	PbBr2	MABr	FAI	DMSO	DMF	1.5M CsI:DMSO
1	624	90	27.5	211	162.5	650	50 (5%)
2							60 (6%)
3							70 (7%)
4							80 (8%)

Išmatuotame optinio pralaidumo grafike (12 pav.) atvaizduotos elementų su skirtingais CsI tirpalo kiekiais vidurkiai. Srityje, pažymėtoje 1, kaip ir tikėtasi, stebimas papildomas pralaidumo sumažėjimas, kuris galėjo būti sąlygotas tolygiau susiformavusios perovskitinės struktūros bei šalutinių fazių kiekio sumažėjimo. Infraraudonoje laidumo srityje stebimi pralaidumo kitimai atsiranda dėl skirtingų CsI kiekių, tačiau aiški tendencija nėra pastebima. Perovskito tiesioginės sugerties pradžia pasislenka į ilgesnių bangų pusę ir yra ties 738 nm. Ties silicio tiesioginės sugerties spektro pradžios riba pralaidumas išlieka 80-85 % ribose.



12 Pav. Perovskitinių sluoksnių, su skirtingu CsI tirpalo kiekiu, optinio pralaidumo spektrų vidurkiai.

Išmatuotos elementų fotoelektrinių parametrų vertės bei geriausių elementų voltamperinės charakteristikos pateikiamos 13 pav.



13 pav. (a-c) geriausių elementų voltamperinės charakteristikos su skirtingu CsI tirpalo kiekiu perovskitiniuose sluoksniuose. ((a) – 5%., (b) – 6%., (c) – 8%). Išmatuotų elementų fotoelektrinių parametrų pasiskirstymas, kur (d) – našumas, (e) – generuojamos srovės tankis, (f) – užpildos faktorius.

Visose celėse pasiekti dideli generuojamos srovės tankiai, kurių net ir mažiausios gautos vertės pranoksta prieš tai gamintus elementus ir yra ~ 25 - 38 mA/cm² ribose. Vidutiniškai, elementai su 5% bei 8% CsI srovės generavo mažiausiai. Elementų su 7% CsI verčių išsibarstymas labai didelis, kas gali indikuoti atsirandančias ribines sąlygas perovskito formavime kintant CsI priedui, nes didinant

ši kiekį toliau vertės bei verčių išplitimas pradeda mažėti. Nepaisant to, šiame elemente pasiektas didžiausias 38 mA/cm^2 generuojamos srovės tankis. Elementų su 6% CsI vertės atsikartoja geriausiai ir turi didžiausią vidutinę J_{sc} vertę lyginant su visomis kitomis celėmis.

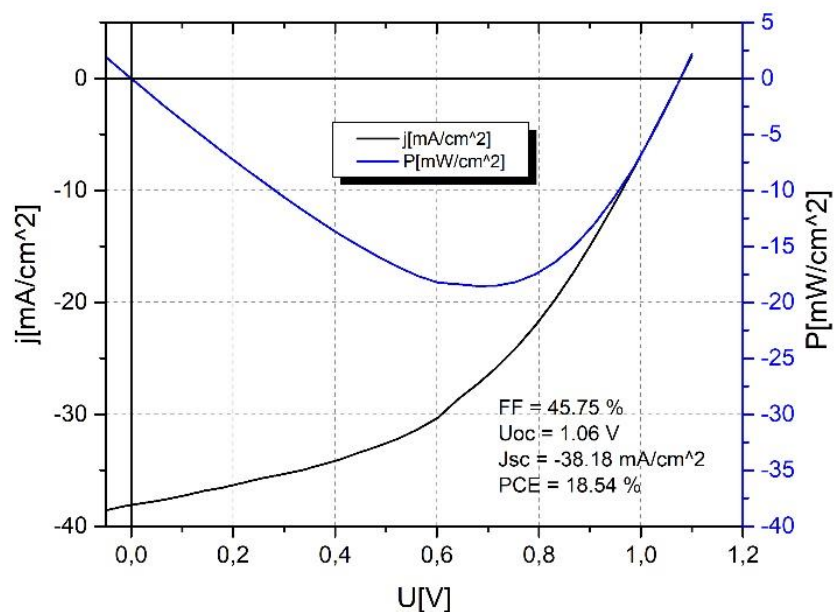
4 lentelė. Išmatuotų elementų pagrindinių fotoelektrinių parametrų vidutinės vertės.

	Tūrio dalis (1.5M CsI:DMSO)			
	5%	6%	7%	8%
Voc, V	1,07	1,09	1,06	1,09
Jsc, mA/cm²	-26,67	-30,86	-30,42	-27,80
FF, %	49,44	50,62	46,34	45,15
Umax, V	0,73	0,71	0,71	0,67
Jmax, mA/cm²	-19,42	-24,01	-22,02	-20,44
Pmax, mW/cm²	-14,13	-17,05	-15,61	-13,75
PCE, %	14,13	17,05	15,61	13,75

Didžiausios vidutinės pasiekto efektyvumo vertės stebimos elementuose su 6% CsI ir turi vos kelių procentų verčių nuokrypius nuo vidutinės. Geriausio elemento efektyvumas - 18.32 %. Ši vertė yra labai artima efektyviausiam elementui su 7% CsI priedo, kurio vertė 18.54%, tačiau išsibarstymas yra itin didelis ir panašios vertės pasikartojimas nestebimas. Šiame kontekste elementai su 5% bei 8% CsI savo vertėmis nublanksta - nors ir rezultatų išplitimas nėra didelis, vidutinės vertės gaunamos mažesnės.

FF vertės auga didinant CsI kiekį nuo 5% iki 6% ir pradeda mažėti ties 7% ir toliau. Kadangi FF vertės indikuoja apie esančius nuostolių mechanizmus, galima teigti, jog esant 6% CsI tirpalo saulės celėse nuostoliai yra mažiausi.

Nors pasiektos Voc ir Jsc yra didelės, šių elementų efektyvumą riboja sąlyginai žemos FF vertės visais atvejais. Tačiau laikome, jog eksperimentas pavyko, nes gauti sluoksniai pasižymėjo didesnėmis Jsc bei bendromis efektyvumo vertėmis.



14 pav. Efektyviausio gauto elemento, su 7% CsI kiekiu perovskitiniame sluoksnyje, voltamperinė bei generuojamos maksimalios galios charakteristikos.

Detalesnė CsI kiekio įtakos analizė

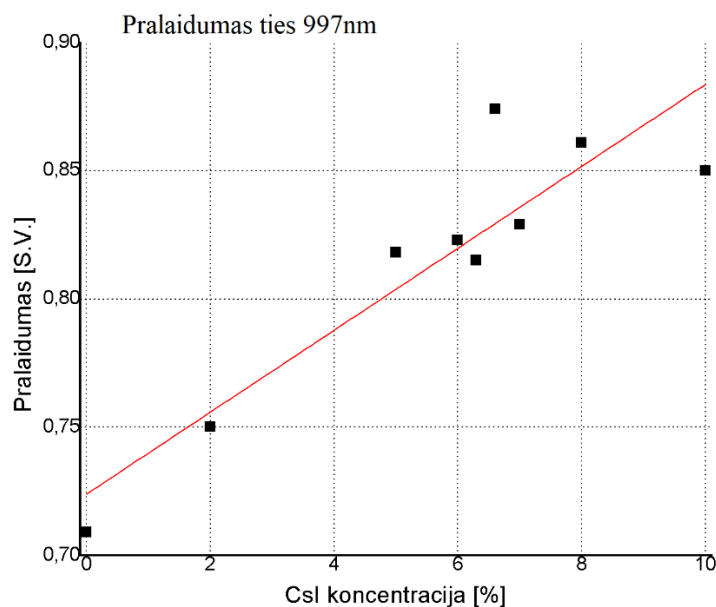
CsI priedo kiekio įtaka perovskitiniams sluoksniams toliau tiriama suformuotų struktūrų optinio pralaidumo bei liuminescencijos spektrų matavimais. Sluoksniams formuoti naudojami įvairios CsI koncentracijos (5 lentelė) 0.3 ml tūrio tirpalai, pagal ankstesnę gamybos metodiką.

5 lentelė. Perovskitinių tirpalų gamybos metodas.

Nr.	1.5M CsI:DMSO tūrio dalis, %
1	0
2	2
3	5
4	6
5	6.6
6	7
7	8
8	10

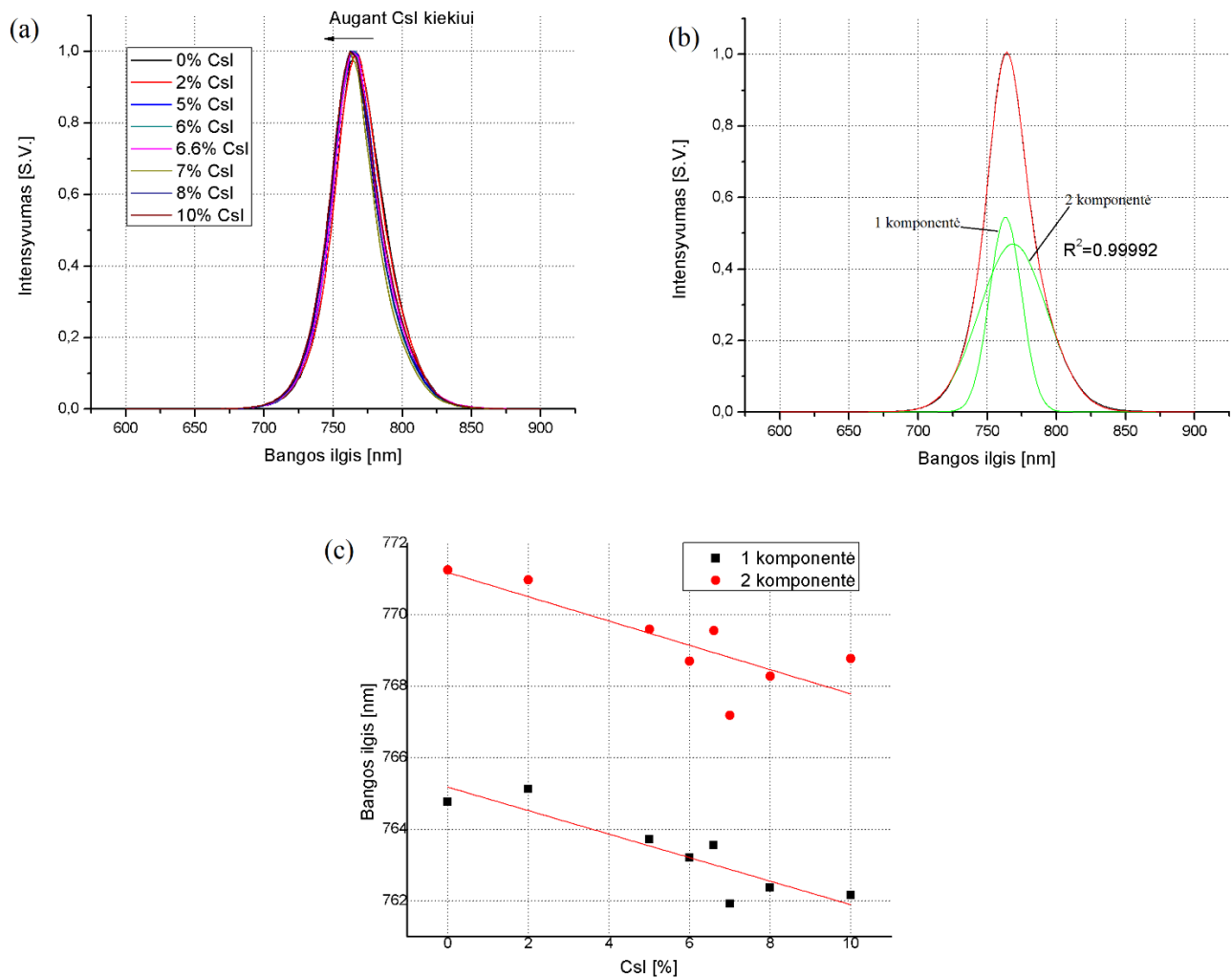
Iš eksperimentinių optinio pralaidumo spektrų įvertintas jo kitimas ilgųjų bangų ruože (15 pav.). Pastebima, jog didėjant CsI kiekiui perovskite IR pralaidumo vertės taip pat auga. Kitimas

yra spartus esant mažiems CsI kiekiams, tačiau prie didesnių koncentracijų vertės nusistovi ties 82-86% ir sutampa su ankstesnio eksperimento rezultatais.



15 pav. Išmatuotos perovskitinio sluoksnio optinio pralaidumo vertės ties 997 nm.

Normuoti liuminescencijos spektrai pavaizduoti 16a pav. Matoma, jog visais atvejais spektro profilis yra panašus. Šios kreivės gali būti gerai aprašomos dviejų gausinių pasiskirstymu suma ($R^2 > 0.999$ visais atvejais). Bandinio spektro su 6% CsI aproksimacija gausinėmis kreivėmis demonstracijos tikslais pateikiama 16b pav.



16 pav. (a) – išmatuoti perovskitinių sluoksnių liuminescencijos spektrai; (b) – liuminescencijos spektro apytikslavimas dviejų gausinių pasiskirstymų suma modelis; (c) – pikinių verčių poslinkio priklausomybė nuo CsI kiekio.

Spektruose stebima pikinės vertės poslinkio priklausomybė nuo CsI į trumpesnių bangų pusę atvaizduota 16c pav. Bendumoje, matomas tolygus poslinkis su atsirandančiu nestabilumu, kai CsI vertė bandinyje yra riboje tarp 6-7%, kas galėtų reikšti atsirandančias ribines sąlygas perovskitinio darinio formavimuisi, kaip matyta ir iš fotoelektrinių matavimų.

Rezultatų aptarimas

Pirmojo eksperimento bandiniuose stebimos nepageidaujamos optinio laidumo vertės ties 530-730 nm ruožu yra atsiradusios dėl susiformavusių šalutinių fazių. Bandymas paveikti perovskitinio sluoksnio storį keičiant dengimo procedūros centrifugavimo parametrus numatomo rezultato neatnešė. Storio prasme - visi sluoksniai gaunami be ryškių pokyčių ir yra 400-500 nm ribose, o IR srityje esantis pralaidumo kitimas gali būti paaiškinamas nebent susiklosčiusiomis palankiomis sąlygomis perovskitinio prekursoriaus pasiskirstyme ant bandinio paviršiaus dengimo metu. Bandiniai dengti 5000 aps./min. sąlygomis pasižymėjo geriausiomis, dažniausiai atsikartojančiomis fotoelektrinių parametrų vertėmis, kur efektyvumas 11.05% (didžiausias = 16.04%), $V_{oc} = 0.98$ V, $J_{sc} = 19$ mA/cm² ir $FF = 58.73\%$. TiO₂ bei Mg_{0.2}Zn_{0.8}O elektronų pernašos sluoksnių tyrime nustatyta, jog formuotų perovskitinių darinių liuminescencijos intensyvumo spektrai gali būti aprašomi 3 gausinių kreivių suma. Liuminescencijos kinetikų gesimo trukmės yra ilgesnės bei spindulinė rekombinacija mažesnė perovskitų, suformuotų ant MgZnO dengtų padėklų. MgZnO indentifikuojama kaip potenciali medžiaga elektronų pernašos sluoksnių taikymui, tačiau reikalauja išsamesnių fotoelektrinių tyrimų.

Naujai suformuotuose elementuose, su skirtingomis CsI koncentracijomis bei padidintais medžiagų kiekiais pastebima ryškiai išreikšta tiesioginės absorbcijos linja bei sugerties padidėjimas regimojoje srityje, reiškiantis geresnį perovskitinio sluoksnio susiformavimą bei šalutinių fazių kiekio sumažėjimą. Taip pat matomas nedidelis tiesioginės sugerties poslinkis į ilgesnių bangų pusę, indikuojantis apie pokyčius perovskitinės struktūros viduje. Su šiais sluoksniais suformuotų saulės elementų vidutinės J_{sc} vertės ženkliai pranoko ankstesnes, o elemente su 6% CsI pasiekta vidutinė vertė yra net 30.86 mA/cm². Efektyviausias elementas gautas naudojant 7% CsI tirpalą (38.18 mA/cm²), tačiau į šį rezultatą reiktų žiūrėti kritiškai, nes 7% CsI priedo elementai pasižymi labai dideliu verčių išsibarstymu, kas galėtų reikšti atsirandančias ribines sąlygas perovskito formavime kintant CsI priedui. Dalis išmatuotų aktyvių zonų turi parametrus palyginamus su efektyviais elementais turinčiais 6% CsI bei dalis su sumažėjusio efektyvumo 8% CsI.

Gautos FF vertės sąlyginai mažos, tačiau jas sugebėjus padidinti šie perovskitiniai sluoksniai bei jų pagrindu suformuoti saulės elementų efektyvumai pretenduotų siekti rekordines vertes. Pavyzdžiui, turint $J_{sc} = 30.86$ mA/cm², bei $V_{oc} = 1.09$ V (6% CsI vidutinių verčių atvejis), bei pasiekus $FF = 75\%$ gaunamas efektyvumas būtų net 25.31 % (2019m. rekordinė vertė 25.2). Šių perovskitinių sluoksnių liuminescencijos spektrų tyrimai atskleidė, jog patobulintos metodikos dariniams aprašyti užtenka 2 gausinių kreivių sumos, o tai indikuoja kokybiškesnio sluoksnio suformavimą.

Norint suformuoti našius perovskitinius sluoksnius su didele sugertimi regimajame spektre, turinčius didelį optinį laidumą IR spektro spinduliuotei bei tinkamus tandeminių perovskitas/silicis celių kūrimui, įvertinus šio tyrimo rezultatus galima teigti, jog pagal darbe naudotą metodiką formuojamiems perovskitiniams saulės elementams reikalinga CsI:DMSO tirpalo tūrinė proporcija yra $6\% \leq x < 7\%$ ribose. Tolimesniuose tyrimuose būtų naudinga ištirti bei optimizuoti kitų prekursoriaus medžiagų bendrą koncentraciją perovskitiniame tirpale bei įvertinti ir optimizuoti ominių kontaktų dydį tarp fotoaktyvaus bei krūvio pernašos sluoksnių užpildos koeficiento bei bendro našumo didinimui.

IŠVADOS

- Patvirtinta, jog cezio jodidas teigiamai veikia perovskitinių darinių formavimąsi bei pagerina jų optines ir fotoelektrines savybes.
- Pagaminti perovskitų saulės elementai turi didžiausias vidutines konversijos efektyvumo vertes, kai CsI kiekis yra 6%. Geriausio saulės elemento konversijos efektyvumas siekė 18.32 %, atviros grandinės įtampos vertė - 1.09 V, o trumpo jungimo srovė buvo 30.86 mA/cm². Nustatyta, jog perovskitiniams sluoksniams formuoti optimalus CsI kiekis yra $6\% \leq x < 7\%$ ribose.
- Ant MgZnO užauginto perovskitinio sluoksnio optinės savybės yra geresnės nei užauginto ant TiO₂. Tačiau gautos fotoelektrinės saulės elemento su MgZnO savybės buvo blogesnės. Šios celės FF buvo tik 40%, tuo tarpu elementui su TiO₂ sluoksniu vertė siekė 56%.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 17, 6050-6051
2. *NREL efficiency chart*. [interaktyvus] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>
3. Saliba, M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* 9, 1989–1997 (2016).
4. Y. Kanemitsu. *Luminescence spectroscopy of lead-halide perovskites: materials properties and applications photovoltaic devices*, *J. Mater. Chem. C*, 2017,5, 3427-3437, DOI: 10.1039/c7tc00669a
5. S. Demic, A. N. Ozcivan, M. Can, C. Ozbek, M. Karakaya, *Recent progresses in perovskite solar cells*, Intech, 2017, DOI: 10.5772/65019
6. Kulkarni, S. A., Baikie, T., Boix, P. P., Yantara, N., Mathews, N., & Mhaisalkar, S. (2014). *Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process*. *J. Mater. Chem. A*, 2(24), 9221–9225. doi:10.1039/c4ta00435c
7. Qaid, S. M. H., Al Sobaie, M. S., Majeed Khan, M. A., Bedja, I. M., Alharbi, F. H., Nazeeruddin, M. K., & Aldwayyan, A. S. (2016). *Band-gap tuning of lead halide perovskite using a single step spin-coating deposition process*. *Materials Letters*, 164, 498–501. doi:10.1016/j.matlet.2015.10.135
8. Jang, D. M., Park, K., Kim, D. H., Park, J., Shojaei, F., Kang, H. S., ... Song, J. K. (2015). *Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning*. *Nano Letters*, 15(8), 5191–5199. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01430
9. McMeekin, D. P., Sadoughi, G., Rehman, W., Eperon, G. E., Saliba, M., Horantner, M. T., ... Snaith, H. J. (2016). *A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells*. *Science*, 351(6269), 151–155. doi:10.1126/science.aad5845
10. Hao, F., Stoumpos, C. C., Chang, R. P. H., & Kanatzidis, M. G. (2014). *Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells*. *Journal of the American Chemical Society*, 136(22), 8094–8099. doi:10.1021/ja5033259
11. Saulius Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*, Vilniaus universitetas 2008. 14-17, 34-37p.
12. Kazimieras Petrauskas, *Veiksniai ribojantys invertuoto perovskitinio saulės elemento efektyvumą*, Vilnius 2018.
13. Miller, O. D., Yablonovitch, E., & Kurtz, S. R. (2012). *Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley–Queisser Limit*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2(3), 303–311. doi:10.1109/jphotov.2012.2198434
14. S. Ašmontas, J. Gradauskas, A. Sužiedėlis, A. Šilėnas, E. Širmulis, V. Švedas, V. Vaičiškauskas, V. Vaičiūnas, O. Žalys, V. Kostylyov, *Photovoltage formation across Si p-n junction exposed to laser radiation*, *Materials Science-Poland*, 36(2), 2018, pp. 337-340
15. Li, Z., Yang, M., Park, J.-S., Wei, S.-H., Berry, J. J., & Zhu, K. (2015). *Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys*. *Chemistry of Materials*, 28(1), 284–292. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04107
16. Shen, H., Omelchenko, S. T., Jacobs, D. A., Yalamanchili, S., Wan, Y., Yan, D., ... Catchpole, K. R. (2018). *In situ recombination junction between p-Si and TiO2 enables high-efficiency monolithic perovskite/Si tandem cells*. *Science Advances*, 4(12), eaau9711. doi:10.1126/sciadv.aau9711
17. Domanski, K., Alharbi, E. A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., & Tress, W. (2018). *Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells*. *Nature Energy*, 3(1), 61–67. doi:10.1038/s41560-017-0060-5

17. Ghobadi, N. (2013). Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *International Nano Letters*, 3(1). doi:10.1186/2228-5326-3-2
18. Kazimieras Petrauskas, *Organinių-neorganinių perovskitinių sluoksnių auginimas ir jų optinių savybių tyrimas tandeminiams saulės elementams*, Vilnius, 2019.
19. A. Čerškus, S. Ašmontas, K. Petrauskas, A. Sužiedėlis, J. Gradauskas, A. S. Opanasyuk, B. Vengalis (2020). *Photoluminescence properties of hybrid perovskites in solar cells with TiO₂ and Mg_{0.2}Zn_{0.8}O electron transport layers*. (Accepted. To be published) *Lithuanian Journal of Physics* Nr. 3

SUMMARY

Kazimieras Petrauskas

INFLUENCE OF CESIUM ON OPTICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITE SOLAR CELLS

Perovskite solar cell (PSC) technology has been rapidly advancing over the past decade due to its good properties for charge generation and cheap reproduction value. The main goal of this master thesis is to investigate the impact of cesium on photoactive perovskite layers and to derive with efficient solutions and production sequence for highly effective solar cells that could be used in tandem with crystalline silicon photoactive layers. Due to initial imperfections of perovskite layers, alternative perovskite precursor solution manufacturing methods were explored for the formation of (FTO/TiO₂/PEROVSKITE/Spiro-MeOTAD/Au) solar cell structures. Optical transmission measurements were used to evaluate the formation of perovskite layers by observing the changes in characteristic direct absorption slopes. Layer thickness was determined by taking SEM photographs and V_{ACh} measurements were used to determine the main photoelectric parameters. In addition, perovskite film photoluminescence differences were studied with perovskites being formed on TiO₂ and Mg_{0.2}Zn_{0.8}O electron transport layers. PSCs fabricated by using an improved method of a perovskite formation generated average current densities of 30.86 mA/cm², V_{oc} = 1,09 V, FF = 46.34%, PCE of 17.05%. Photoluminescence spectrum analysis showed that these layers can be described by the sum of 2 gaussian curves with high accuracy of the model R²>0,999. While the J_{sc} is of very high value, further research of ohmic contact resistance between the charge transport layers is required to improve the FF values, which ultimately reduce the overall efficiency of these cells.

We conclude that:

- Cesium iodide has a positive effect on the formation of perovskite layers and improves their optical and photoelectric properties.
- Highest average conversion efficiency values were reached for PSCs fabricated with 6% CsI content in precursor solution. The conversion efficiency of the best solar cell was 18.32%, open circuit voltage - 1.09 V, and the short-circuit current was 30.86 mA/cm². The optimal amount of CsI for the formation of perovskite layers was found to be in the range of 6% ≤ x <7%.
- The optical properties of the perovskite layer grown on MgZnO were better than of those grown on TiO₂. However, the obtained photoelectric properties of a PSC with MgZnO layer were worse.