

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Simonas Driukas

ORGANINIAI SKYLIŲ TRANSPORTO MONOSLUOKSNIAI PEROVSKITINIAMS SAULĖS
ELEMENTAMS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Fotonikos ir nanotechnologijų studijų programa

Studentas

Simonas Driukas

Leista ginti

2023-05- 26

Darbo vadovas

dr. Marius Franckevičius

Instituto direktorius

dr. Arūnas Kadys

Vilnius 2023

TURINYS

ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1 Perovskitų savybės.....	5
1.1.1 Perovskitinių medžiagų struktūra.....	5
1.1.2. Perovskitų optinės ir elektrinės savybės.....	6
1.2. Perovskitiniai saulės elementai	7
1.2.1. Perovskitinio saulės elemento architektūra	7
1.2.2. Perovskitinių saulės elementų gamybos technologijos	8
1.3. Defektai ir stabilumas perovskitinėse plėvelėse	9
1.4. Savaimė besiformuojantys organiniai monosluoksniai	10
1.4.1 Monosluoksnius formuojančių molekulių struktūra	10
1.4.2 Monosluoksniu įtaka perovskitiniam sluoksniui.....	12
1.4.3 Skylių pernašos sluoksnių pakeitimas organiniais monosluoksniais	14
2. TYRIMO METODAI IR NAUDOTOS MEDŽIAGOS	16
2.1 Molekulės pasirinkimas monosluoksniu formavimui.....	16
2.2 Perovskito prekursorių ir plėvelių ruošimas	16
2.3 Perovskitinių saulės elementų gamyba	17
2.4 Elektronų pluošto mikroskopija.....	17
2.5 Rentgeno spindulių difrakcija	18
2.4 Voltamperinių charakteristikų matavimai.....	18
2.5 Fotoluminescencijos gesimo kinetikų matavimai.....	19
2.6 Nestacionarios fotosrovės matavimo metodas.....	20
3. EKSPERIMENTO REZULTATAI IR ANALIZĖ.....	21
3.1 Perovskito kristalizacija ir morfologija.....	21
3.2 Voltamperinės charakteristikos.....	23

3.3 Fotoluminescencijas gesimo kinetikos	24
3.4 Nestacionarios fotosrovēs kinetikos	29
IŠVADOS.....	31
SUMMARY.....	32
LITERATŪRA	35
PRIEDAS.....	41

ĮVADAS

Vis didėjant visuomenės susirūpinimui dėl iškastinio kuro naudojimo keliamos taršos ir poveikio globaliniam atšilimui, mažiau taršių – atsinaujinančių energijos šaltinių poreikis stipriai išaugo. Didelio susidomėjimo sulaukė ir saulės energetika.

Iki šiol, saulės energijos gavimui plačiausiai naudojami silicio tipo fotovoltiniai elementai. Šių elementų gamyba reikalauja brangaus ir sudėtingo technologinio apdirbimo todėl aktyviai ieškoma alternatyvų. Pastaruoju metu, saulės energetikos vystymo srityje, didelio susidomėjimo sulaukė AMX_3 cheminę struktūrą turintys perovskitai, kur A – organinis/neorganinis katijonas, M – metalo katijonas, X – halogenas arba oksidas.¹ Perovskitiniai saulės moduliai gali būti pusiau skaidrūs ir lankstūs, kas atveria kur kas daugiau jų montavimo galimybių. Kiti šių medžiagų privalumai yra jų paprastas technologinis gamybinis procesas ir geros jų optoelektroninės savybės, tokios kaip: didelis krūvininkų difuzijos nuotolis, stipri šviesos sugertis, lengvai keičiamas draustinės juostos tarpas ir kitos.^{1,2} Dėl šių savybių perovskitai sukėlė didelį susidomėjimą šių medžiagų pritaikymui saulės elementuose, šviestukuose, fotodetektoriuose ar net lazeriuose.^{1,3,4}

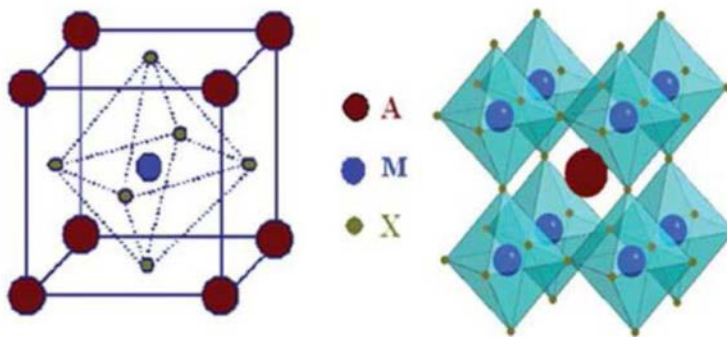
Kol kas geriausiomis savybėmis pasižymi švino jodido tipo perovskitinės medžiagos, kurių pagrindu pagamintų saulės elementų efektyvumas šiuo metu viršija 25%.⁵ Tačiau norint pritaikyti perovskitus komerciniuose saulės elementuose, dar reikia išspręsti keletą problemų. Viena iš jų yra tinkamų krūvio pernašos sluoksnių parinkimas. Geriausi dabartiniai skylių transporto sluoksniai (STS) reikalauja legiravimo papildomais jonais, kurie mažina viso perovskitinio saulės elemento (PSE) stabilumą arba yra nesuderinami su komercine didelio aktyvaus ploto saulės modulių gamyba. Neseniai, konvencinių STS pakeitimui buvo pritaikyti savaimė besiformuojantys monosluoksniai (SBM). Toks pakeitimas leido pasiekti rekordinius PSE efektyvumus su itin lengva STS sinteze be dopavimo.^{6,7} Nors pavienės molekulės, naudojamos SBM, yra sintetamos su elektroninėmis savybėmis, tinkančiomis efektyviam skylių ištraukimui, nėra iki galo aišku kaip šios savybės pakinta molekulėms grupuojantis į monosluoksnį ir koks yra tikrasis skylių pernašos mechanizmas juose. Siekiant sukurti geriausiai veikiančius skylių pernašos SBM svarbu išsiaiškinti jų įtaką PSE veikimui bei fundamentines krūvio transporto savybes šiuose monosluoksniuose. Šio darbo tikslas yra ištirti pasirinktų, SBM formuojančių molekulių - [2-(3,6-dimetoksi-9*H*-karbazol-9-il)etil]fosforo rūgšties (MeO-2PACz) ir [2-(9*H*-karbazol-9-il)etil]fosforo rūgšties (2PACz) skylių transporto savybes bei įtaką perovskitinių saulės elementų efektyvumui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Perovskitų savybės

1.1.1 Perovskitinių medžiagų struktūra

Perovskitinių medžiagų klasė 1839 metais buvo atrasta Gustavo Rose. Jis Uralo kalnuose rastą kalcio titano oksidą CaTiO_3 , identifiko kaip naują unikalią struktūrą turintį mineralą. Šis mineralas ir kartu, visa panašia struktūra pasižyminčių medžiagų klasė, buvo pavadinta perovskitais, rusų mineralogo Levo Perovski garbei.⁸ Pagrindinė atskiriamoji perovskitų savybė yra AMX_3 cheminė struktūra, kur A – organinis/neorganinis katijonas, M – metalo katijonas ir X – oksidas arba halogenas.¹ Ideali perovskito gardelė yra kubinė, sudaryta iš didesnio A katijono apsupto X anijonais, kurie savaime sudaro kampais besiliečiančius MX_6 oktaedrus (žr. 1 pav.).



1 pav. Ideali AMX_3 perovskito gardelė. Panaudota iš [11] turint karališkosios chemijos bendrijos leidimą (The Royal society of chemistry).

Tačiau, skirtingai nei cheminė struktūra, galimos perovskitų kristalinės gardelės gali stipriai skirtis priklausomai nuo perovskitą sudarančių medžiagų. Pavyzdžiui, anksčiau minėtas CaTiO_3 turi ne kubinę, bet ortorombinę kristalinę struktūrą. Perovskito gardelės tipą, idealios kubinės struktūros atžvilgiu, nusako Goldšmito tolerancijos faktorius t , kuris priklauso nuo perovskitą sudarančių medžiagų joninio spindulio⁹:

$$t = \frac{R_A - R_X}{\sqrt{2}(R_M + R_X)} \quad (1)$$

Čia R_A – A katijono spindulys, R_M – M katijono spindulys ir R_X – X anijono spindulys.

Kai tolerancijos faktorius t yra lygus 1, perovskito gardelė yra kubinė, tačiau daugelio perovskitų tolerancijos faktorius yra mažesnis ($\sim 0,75 < t < 1$ dažniausiai naudojamiems halogenidų perovskitams). Tokiu atveju kubinė kristalinė struktūra yra deformuota ir gali būti ortorombinė, stačiakampė ar

romboedrinė.¹⁰ Tačiau perovskitams būdingos ir mažesnių dimensijų gardelės. Kai A srities katijono joninis spindulys yra pakankamai didelis, jis nebetelpa tarp aštuonių kaimyninių oktaedrų ir perovskitas kristalizuojasi dvi-dimensinėje fazėje. Tokiu atveju perovskitą sudaro pasikartojantys (dažniausiai organiniai) A srities sluoksniai, atskiriantys neorganinius metalo halogenus. Cheminė dvi-dimensinių perovskitų formulė bendrai nusakoma $A_2'A_{n-1}M_nX_{3n+1}$, kur A' – didelio spindulio organinis katijonas, A – mažesnio spindulio katijonas, o n – metalo halogenų oktaedrų skaičius tarp A' katijono sluoksnių.¹¹ Besikartojantys organiniai ir neorganiniai sluoksniai kartu sudaro kvantinę super-gardelę, todėl šio tipo perovskitai pasižymi unikaliomis savybėmis, kurios kinta priklausomai nuo skaičiaus n .

1.1.2. Perovskitų optinės ir elektrinės savybės

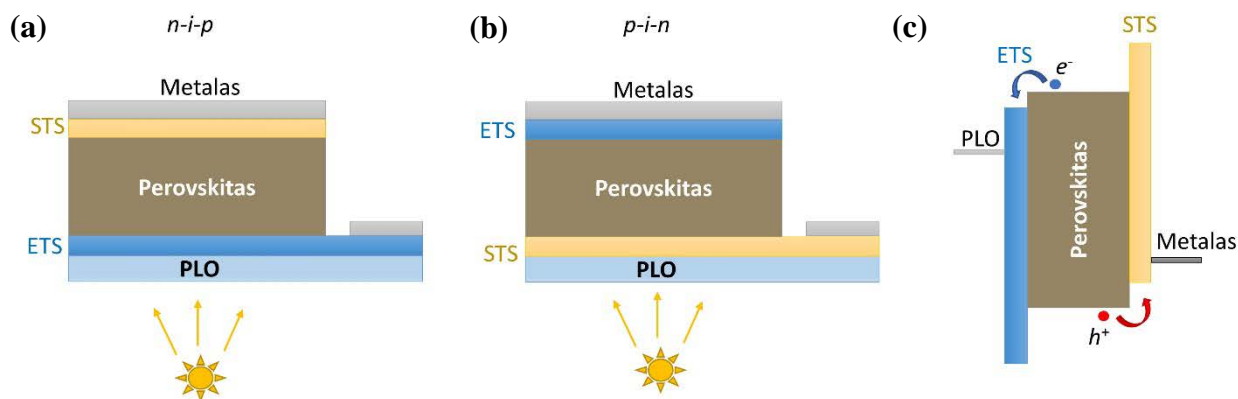
Viena svarbiausių elektrinių puslaidininkų savybių optoelektronikos technologijose yra draustinio tarpo plotis (DPT). Šiuo aspektu perovskitus lyginant su konvenciniais puslaidininkiais, šie išsiskiria savo universalumu ir ypač lengvais DTP keitimo metodais. Metalo halogenų perovskituose valentinės juostos maksimumas formuojasi jungiantis halogenų p orbitalėms ir metalo s orbitalėms todėl DTP gali būti lengvai keičiamas keičiant halogenų sudėtį.² Didžiausiomis DTP vertėmis pasižymi chloridų perovskitai, mažesnėmis bromidai ir galiausiai jodidai.² A srities katijono keitimas įtakoja DTP dėl metalo-halogeno ryšio kampo ir ilgio pokyčio, tačiau toks struktūrinis pakitimas turi didelę įtaką ir kitoms perovskito savybėms.⁴ Taikant šiuos struktūrinės inžinerijos metodus galima formuoti neorganinius ir hibridinius halogenų perovskitus kurių DTP yra tiesioginis ir svyruoja nuo 1,3 iki 3,5 eV.^{2,12} Šios energijos aprėpia visą regimosios šviesos spektrą (1,8 – 3,1 eV), todėl šios medžiagos gali būti taikomos vienos sandūros ar tandeminiuose saulės elementuose, apšvietimo sistemose. Iš krūvininkų dinamikos pusės, perovskitai pasižymi išskirtinėmis savybėmis. Hibridiniai, trimačiai halidų perovskitai turi santykinai mažas eksitonų ryšio energijas 10-84 meV, kurių vertės gali būti prilyginamos kambario temperatūrai – 26 meV.¹³ Ši savybė itin praverčia saulės elementuose, kuriuose šviesa sugeneruotų krūvininkų porą, būtina atskirti prieš jiems rekombinuojant. Kadangi eksitonų ryšio energijos yra prilyginamos kambario temperatūrai, sugeneruoti krūvininkai gali būti laikomi laisvaisiais ir nudifunduoti į skirtingas puses, todėl stipriai sumažėja jų rekombinacijos tikimybė. Kita naudinga švino halogenidų perovskitų savybė yra ambipolinė difuzija, kurią lemia sąlyginai panašios elektronų ir skylių efektinės masės. Pavyzdžiui, plačiai tyrinėjamame, metilamonio švino jodido ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskitui suvidurkinus įvairiais skaičiavimo metodais gautas efektines mases, gautos vertės yra $0,18m_0$ skylėms ir $0,164m_0$ elektronams, kur m_0 yra laisvojo elektrono masė.¹⁴ Dėl šios savybės šie perovskitai gali būti laikomi kaip savitieji puslaidininkiai $p-i-n$ heterosandūrose. Bene svarbiausias krūvio transporto

parametras puslaidininkų taikymui saulės elementuose yra krūvininkų difuzijos ilgis. Kadangi perovskitiniai saulės elementai veikia be prijungto išorinio elektrinio lauko ir pagrinde yra ne tūrinės heterosandūros tipo, efektyviam krūvininkų ištraukimui reikalingi dideli difuzijos nuotoliai. Mažos eksitonų ryšio energijos bei ilgos krūvininkų gyvavimo trukmės lemia itin didelius difuzijos nuotolius, kurie viršija 1 μm , tuo tarpu aktyviojo perovskito polikristalinio sluoksnio storis saulės elementuose yra šimtai nanometrų.^{2,4} Galima sakyti, jog hibridiniai švino halogenų perovskitai pasižymi geriausiomis organinių puslaidininkų savybėmis tokiomis kaip medžiagų universalumas ir itin paprasti sintezės metodai, kartu išlaikant neorganiniams puslaidininkiams būdingas mažas eksitonų ryšio energijas ir sąlyginai gerą krūvio pernašą.

1.2. Perovskitiniai saulės elementai

1.2.1. Perovskitinio saulės elemento architektūra

Esminė bet kurio saulės elemento dalis – saulės šviesą sugeriantis sluoksnis. Sugėrus fotoną, jo energija gali būti perduota elektronams, esantiems puslaidininkinio kristalo valentinėje juostoje, sužadinant juos į laidumo juostą. Atitinkamai valentinėje juostoje atsiranda elektrono vakansija – skylė, vyksta elektronų ir skylių kvazi-Fermi lygmenų išsiskyrimas, kurio dydis nulemia saulės elemento generuojamą atviros grandinės įtampą. Efektyviam elektronų ir skylių ištraukimui į kontaktus, naudojami papildomi krūvio transporto/blokavimo sluoksniai, tarp kurių aktyvusis, sugeriantis, sluoksnis ir yra įterpiamas. Yra du pagrindiniai saulės elementų tipai: standartiniai *n-i-p* tipo ir invertuoti *p-i-n* tipo. Pagrindinis skirtumas tarp standartinių ir invertuotų saulės elementų yra vietomis sukeisti skylių ir elektronų transporto sluoksniai (STS ir ETS), t.y. *n-i-p* elementuose perovskitas yra formuojamas ant elektronų transporto sluoksnio, o *p-i-n* elementuose ant skylių transporto sluoksnio. *n-i-p* tipo elementuose apatinis ETS gali būti formuojamas iš koloidinio tirpalo (dažniausiai TiO_2), sudarant porėtą paviršiaus struktūrą. Ant tokio sluoksnio formuojamas perovskitas gali įsiskverbti į sluoksnio vidų sudarant kvazi-tūrinę heterosandarą su geresne elektronų pernaša, tuo tarpu *p-i-n* elementai dažniausiai formuojami su plokštuminėmis heterosandūromis. Efektyviam šviesos patekimui į aktyvųjį sluoksnį užtikrinti, priklausomai nuo saulės elemento tipo, vienas iš kontaktų ir transporto sluoksnių turi turėti kuo didesnę pralaidumą reikiamame spektro ruože.



2 pav. (a-b) Perovskitinio saulės elemento struktūros tipai. **(c)** Perovskitinio saulės elemento energetinė diagrama. PLO – permatomas laidus oksido sluoksnis.

Neorganiniuose saulės elementuose pernašos sluoksniai yra tiesiog skirtingo legiravimo aktyviojo sluoksnio puslaidininkiai ar kiti neorganinių puslaidininkių sluoksniai. Tuo tarpu perovskitiniuose saulės elementuose -krūvininkų pernašos medžiagų pasirinkimas yra kur kas platesnis, tai gali būti oksidai, amorfiniai organiniai sluoksniai, monosluoksniai ir kitos medžiagos. Visas saulės elemento „sumuštinis“ yra formuojamas ant skaidraus padėklo (kvarco arba SiO_2), kuris yra padengtas permatomu ir laidžiu fluoru legiruoto alavo oksido (FTO) arba indžio alavo oksido (ITO) sluoksniu krūvininkų ištraukimui į kontaktus. Suformavus visus sluoksnius, ant viršaus yra užgarinami metaliniai, dažniausiai aukso arba sidabro, kontaktai.

1.2.2. Perovskitinių saulės elementų gamybos technologijos

Perovskitų kristalizacijos energijos svyruoja nuo 56,6 iki 97,3 kJ/mol todėl perovskitų sintezei reikalingos sąlyginai mažos 70-250 °C temperatūros.¹⁵ Palyginimui, aukštos kokybės neorganinių puslaidininkių gamybos procesams reikalingos temperatūros gali viršyti ir 800 °C. Tokios didelės temperatūros bei reikalingas ultra-aukštas vakuumas gamybos metu reikalauja itin sudėtingos ir brangios infrastruktūros, dėl to tokių neorganinių puslaidininkių prietaisų ir tyrimų kainos stipriai išauga. Tuo tarpu perovskitų sintezę kur kas palengvina mažos temperatūros ir galimybė formuoti šias medžiagas iš tirpalų. Laboratorijoje dažniausiai polikristalinių perovskitinių plėvelių sintezei naudojamas metodas yra sukamojo dengimo (angl. „*Spin-coating*“). Šio metodo esmė yra ant pritvirtinto padėklo paviršiaus užlieti norimo tirpalo ir greito sukimo metu pašalinti tirpalo perteklių ir išgarinti tirpiklį. Nors šis metodas yra

itin patogus mažo aktyvaus ploto perovskitinių saulės elementų gamybai laboratorijoje, pašalinant tirpalo perteklių yra švaistoma daug resursų, todėl komercinėje rinkoje šis metodas netinka. Didelio aktyvaus ploto ($> 1 \text{ cm}^2$) perovskitinių saulės elementų gamybai taip pat gali būti naudojami komerciškai patrauklūs terminio garinimo, spausdinimo (angl. „*Inkjet printing*“), užpurškimo ar užtepimo (angl. „*Blade coating*“) metodai. Visų šiomis technologijomis pagamintų perovskitinių saulės elementų efektyvumas viršijo 18%, o didelio ploto modulių efektyvumai, priklausomai nuo gamybos technologijos, svyruoja nuo 15-18%.¹⁶⁻²⁰ Taip pat, PSE gamybai gali būti pritaikomas ir itin paprastas, greitas ir pigus ridenimo (angl. „*Roll-to-roll*“) metodas, tačiau tokiu būdu pagamintų didelio ploto PSE efektyvumas kol kas siekia ~11%.¹⁹ Kita patraukli perovskitinių sluoksnių savybė yra galimybė juos auginti ant lanksčių plastikinių padėklų, gaminant lanksčius saulės elementus. Lanksčių PSE efektyvumas šiuo metu siekia 19%, o lanksčių modulių 11,7%.²¹

1.3. Defektai ir stabilumas perovskitinėse plėvelėse

Žemose temperatūrose formuojant plėveles iš tirpalo yra neišvengiamai susiduriama su dideliu taškinių ir stambesnių defektų skaičiumi. Dažniausiai pasitaikantys defektai hibridiniuose švino halogenidų perovskituose su 1.1 skyrelyje minėta APbX_3 struktūra yra vakansijos V_{Pb} , V_{X} , V_{A} , įterptiniai atomai Pb_i , X_i , A_i , pakaitiniai atomai Pb_X , Pb_A , X_A , X_{Pb} , A_{Pb} , A_X . Tačiau šio tipo perovskituose giliai draustiniame tarpe esančias gaudykles sudaro tik aukštas formavimosi energijas turintys defektai kaip X_{Pb} , X_A , Pb_X , Pb_i , V_X , Pb_A , todėl jų koncentracija perovskito tūryje yra kur kas mažesnė.²²⁻²⁴ Bėgant laikui, buvo atrastos įvairios šių defektų pasyvavimo metodikos, dažniausiai susijusios su skirtingu pasyvuojančių priemaišų įterpimu į perovskito prekursorių. Formuojantis perovskitui šios priemaišos gali sudaryti ryšius su nesukoordinuotais atomais, užpildyti vakansijas ar stabilizuoti gardelę, taip dar labiau sumažinant defektų skaičių ir pagerinant PSE efektyvumą.^{22,25}

Be tūrinių defektų, didelę įtaką PSE efektyvumui ir stabilumui daro polikristalinės perovskitinės plėvelės paviršius. Dėl staigiai nutrauktos kristalinės struktūros paviršiuje esantys atomai nesudaro visų reikiamų ryšių ir perovskito paviršiuje susidaro didelis skaičius gilių gaudyklių ir nespindulinės rekombinacijos centrų. Tokie paviršiniai defektai ne tik stipriai mažina PSE efektyvumą, bet ir skatina pačio perovskito degradaciją. Vienas pagrindinių veiksnių sukeliantis perovskito degradaciją yra atmosferoje esantis deguonis, kuris per paviršiuje esančias halogenų vakansijas gali adsorbuotis į gardelę ir sutraukti gardelės ryšius.²⁶ Tačiau perovskito degradaciją lemia ne tik išorinė atmosfera, didelį dėmesį reikia skirti ir pernašos sluoksnių sandarai, kadangi šie sluoksniai gali stipriai įtakoti perovskito paviršiaus struktūrą bei viso saulės elemento stabilumą.

Perovskito viršutinio paviršiaus pasyvavimui neseniai buvo pritaikyta paviršiaus pasyvavimo organinėmis amonio druskomis metodika, pvz. feniletilamoniu, difeniletilamoniu ar benzilaminu.^{25,27,28} Padengus perovskito paviršių plonu šių organinių molekulių sluoksniu, per amonio grupę gali būti sudaromi vandeniliniai ryšiai su jodo jonais ir koordinaciniai ryšiai su įterptiniais Pb^{+2} atomais, taip stabilizuojant gardelę ir sumažinant paviršinių defektų skaičių.²⁵ Tačiau apatinio perovskitinio sluoksniu paviršiaus kokybė vis dar kelia iššūkių, kadangi visos perovskitinės plėvelės kristalizacijos kokybę nulemia substrato paviršius, ant kurio vyksta nukleacija. Taigi apatinis pernašos sluoksniu turi turėti ne tik reikiamas puslaidininkines ir optines savybes, bet ir tinkamą paviršių ant kurio augantis perovskitas turėtų kuo mažiau defektų.

1.4. Savaimė besiformuojantys organiniai monosluoksniai

Naujų skylių pernašos sluoksnių PSE paiešką apsunkina didelis sąrašas reikalavimų. Kaip buvo minėta ankstesniuose skyreliuose, transportinės medžiagos turi turėti tinkamą energetinę struktūrą, būti permatomos, lengvai formuojamos į sluoksnius ir sudaryti tinkamą paviršių aukštos kristalinės kokybės perovskito augimui. Medžiaga, puikiai atitinkanti visus šiuos reikalavimus yra SBM, ja galima ne tik modifikuoti jau žinomų STS paviršiaus savybes, bet ir visiškai juos pakeisti.

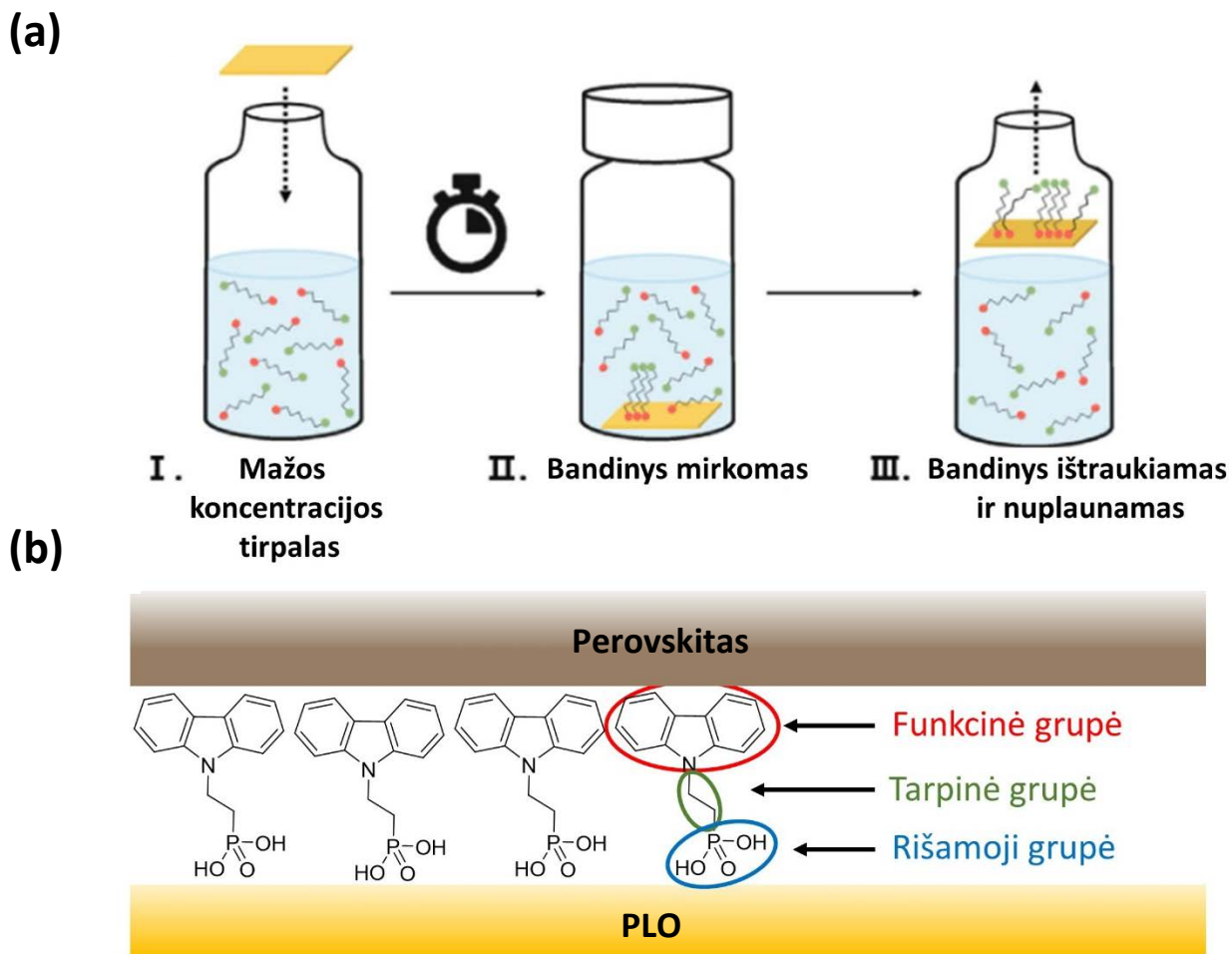
1.4.1 Monosluoksnius formuojančių molekulių struktūra

Savaimė besiformuojančius organinius monosluoksnius lemia termodinamiškai palankus procesas, kurio metu yra sudaromi stiprūs paviršiaus-molekulės ryšiai ir kaimyninių molekulių jungiamieji ryšiai. Tipiškai molekulių susigrupavimas yra vertikalus arba sudaro tam tikrą kampą paviršiaus atžvilgiu. Tokio tipo molekulės turi tris pagrindines struktūrines dalis: rišamoji grupė, tarpinė grupė ir funkcinė (galvinė) grupė.

1. Rišamoji grupė (angl. „*Anchoring group*“): ši molekulės dalis yra atsakinga už molekulės prisirišimą prie paviršiaus. Egzistuoja įvairios cheminės grupės, kurios cheminės sintezės metodais gali būti prikabinamos prie molekulių paviršiaus, ryšių sudarymui. PSE taikymuose, kur dažniausiai naudojami oksidų paviršiai (ITO, FTO, TiO_2). Dažniausios rišančiosios grupės yra karboksi, fosforo arba boro rūgštys. Rišančiosios grupės pasirinkimas gali stipriai paveikti monosluoksniu struktūrines ir elektronines savybes, tokias kaip molekulės pasvirimo kampą paviršiaus atžvilgiu, kontakto varžą, energetinį tarpą tarp Fermi ir molekulinio lygmenų.²⁹ Visos šios savybės yra svarbios norint suformuoti tinkamus ir efektyvius krūvininkų pernašos sluoksnius PSE.

2. Tarpinė grupė (angl. „*Spacer group*“) sudaro molekulės struktūrinį pagrindą ir sujungia terminalinę ir rišamąją grupes. Ši grupė svarbi elektriškai izoliuojant vieną kontaktą nuo kito ir yra atsakinga už lateralinį molekulių grupavimąsi formuojantis monosluoksniui. Kaip ir rišamosios grupės atveju, šios grupės pasirinkimas stipriai nulemia galutinę monosluoksnio struktūrą. Elektroninės tarpinės grupės savybės nulems ir krūvininkų pernašos procesus monosluoksnyje.^{29,30} Pavyzdžiui, krūvininkų pernaša konjuguotose grupėse bus kur kas geresnė negu nekonjuguotose molekulėse.

3. Funkcinė grupė (angl. „*Terminal group*“) nulemia monosluoksnio paviršiaus savybes. Skirtingos funkcinės grupės gali nulemti viršutinio sluoksnio augimo kokybę, todėl monosluoksniai su tam tikromis funkcinėmis grupėmis gali būti naudojami kaip tarpiniai sluoksniai geros kristalizacijos plėvelių auginimui. Kita vertus, ši molekulės dalis nulems ir elektronines sluoksnio savybes, kaip darbinę funkciją, HOMO lygmenį.^{7,29,31} Tinkamų energetinių savybių pasirinkimas yra ypač svarbus taikant monosluoksnius, kaip krūvio pernašos medžiagas, PSE.



3 pav. a) SBM sintezės procesas, **b)** SBM molekulės išsidėstymas ir struktūra. Adaptuota pagal [29]. Autorinės teisės (2023) Advanced Energy Materials.

1.4.2 Monosluoksnių įtaka perovskitiniams sluoksniui

1.4.2.1 Perovskito kristalinė morfologija

Puslaidininkinių kristalinių plėvelių optoelektroninės savybės stipriai priklauso nuo plėvelės kristalinės morfologijos. Kristalitų dydis, paviršiaus kokybė, kristalo augimas tam tikros plokštumos atžvilgiu, gali nulemti plėvelės sugertį, defektų tankį, krūvininkų transporto ir disociacijos savybes ir difuzijos nuotolį.^{29,32,33} Auginant perovskitines plėveles saulės elementams yra svarbu suformuoti tinkamą plėvelės storį, kuris užtikrintų pakankamą šviesos sugertį, bet nepakenktų krūvininkų ištraukimui. Plėvelės storį iš dalies lemia kristalitų dydis, kuris taip pat turėtų būti pakankamai didelis, kadangi jų kraštuose defektų koncentracija yra kur kas didesnė.³⁴ Kristalinės plėvelės augimas prasideda nuo perovskito nukleacijos ant substrato paviršiaus ir vykstant interdifuzijai, plėvelės kaitinimo ir

džiovinimo metu, šie pradiniai taškai pradeda augti - formuojasi kristalitai. Kuo didesnis tarpas tarp pradinių nukleacijos centrų – tuo didesni kristalitai gali užaugti, tačiau šis procesas yra ribojamas perovskito sėklų difuzijos greičio. Buvo pastebėta, jog formuojant perovskitines plėveles ant įvairių organinių sluoksnių ir monosluoksnių su skirtingomis drėkinimo savybėmis, buvo gautos skirtingo kristalitų dydžio perovskitinės plėvelės.³⁵ Buvo parodyta, jog plėvelių su dideliais kristalitais augimą paskatino nedrėkinantis monosluoksniu paviršius bei sumažėjusi paviršiaus-tirpalo stabdomoji jėga, vykstant interdifuzijai.³⁵ Monosluoksniu paviršius gali paveikti ir kristalitų formą. Zuo ir kiti pastebėjo, jog užauginus perovskitinės plėveles ant TiO₂, kristalitai įgavo statmeną, cilindro tipo formą, o štai ant organinio monosluoksniu, kristalitai buvo kur kas plokštesni.³⁶

1.4.2.2 Sandūros defektų pasyvacija

Kaip minėta 1.3 skyrelyje, polikristalinių plėvelių paviršiai yra didžiausią defektų tankį turinčios sritys, kuriose gausu nesukoordinuotų metalo, bei halogenų atomų.³⁷ Šie ir kiti paviršiniai defektai lemia padidėjusią nespindulinę krūvininkų rekombinaciją heterosandūrose, krūvio sancaupų susidarymą, histerizę ir stipriai pablogina PSE stabilumą.^{37,38} Formuojant hibridinius švino-halogenidų perovskitus ant organinių monosluoksnių su tam tikromis išorinėmis grupėmis, šie nesurišti atomai gali būti efektyviai pasyvuojami. Pavyzdžiui, molekulės su halogenų uodegomis terminalinėje grupėje gali sudaryti ryšius su paviršiuje esančiais nesukoordinuotais Pb⁺² atomais, taip sumažinant nespindulinę krūvininkų rekombinaciją ir pagerinant saulės elemento efektyvumą.^{39,40} Panašiu principu gali veikti ir amonio išorinės šakos, kurių išoriniai nesuporuoti elektronai gali pasyvuoti paviršinius Pb⁺² atomus.⁴¹ Kartu su Pb⁺² pasyvacija, amonio grupė monosluoksniu paviršiuje gali sudaryti ir vandenilinius ryšius, kurie efektyviai pasyvuoja paviršinius I jonus.⁴²

1.4.2.3 Darbinė funkcija ir krūvio pernaša

Nepaisant reikšmingos įtakos perovskito morfologijai, organiniai monosluoksniai gali būti efektyviai panaudojami apatinio sluoksniu darbinės funkcijos variacijai.^{29,42} Darbinės funkcijos pokytis gali atsirasti dėl monosluoksniu terminalinės grupės sudaromų dipolių heterosandūroje.^{29,30,42} Darbinės funkcijos varijavimo savybė yra itin naudinga naudojant monosluoksnius, kaip tarpinius sluoksnius, siekiant užtikrinti energetinių juostų suderinamumą ir minimalią nuosekliają varžą tarp skirtingų puslaidininkių saulės elementuose. Taip pat buvo pastebėta, jog įterpiant papildomą SBM tarp krūvio transporto ir perovskito sluoksnių fotoluminescencijos gesinimas (angl. „*photoluminescence quenching*“) buvo kur kas ryškesnis.^{43,44}

Stipriau ir greičiau gesinama fotoluminescencija heterosandūroje gali atsirasti dėl efektyviau ištraukiamų krūvininkų ir dėl to sumažėjusios spindulinės rekombinacijos.

1.4.3 Skylių pernašos sluoksnių pakeitimas savaime besiformuojančiais monosluoksniais

Nors didžioji dalis tyrimų iki šiol buvo orientuota į SBM panaudojimą tarpiniuose sluoksniuose, buvo nagrinėtos ir visiško pernašos sluoksnio pakeitimo monosluoksniu galimybės. Iki šiol dažniausiai STS buvo naudojami organiniai puslaidininkiai tokie kaip: 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluorenas (Spiro-MeOTAD) *n-i-p* architektūroje, poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas (PTAA), poli(3,4-etilenedioksitiofen) polistireno sulfonatas (PEDTO:PSS) ar neorganinis NiO_x *p-i-n* saulės celėse. Naudojant šiuos STS buvo pasiekti PSE efektyvumai viršijantys 20%, tačiau kiekvienas jų turi tam tikrų trūkumų.^{45,46} Norint pasiekti gerus efektyvumus su organiniais STS reikalingas jų legiravimas jonais, siekiant padidinti skylių ar elektronų laidumą ir suderinti Fermi lygmenį.⁴⁷ Nors šis metodas ir padeda pasiekti geresnius efektyvumus, priemaišiniai jonai gali migruoti į perovskito sluoksnį sukeldami jo degradaciją ir neigiamai paveikiant viso PSE stabilumą.⁴⁷ Tuo tarpu perovskito formavimas ant NiO_x skatina defektų formavimąsi sandūroje.⁴⁶ Šių STS pakeitimas SBM potencialiai turi keletą privalumų. Visų pirma, gali būti išnaudojamos visos 4.2 skyrelyje minėtos monosluoksnių savybės ir išvengiama papildomo legiravimo jonais. Antra, šių monosluoksnių gamyba yra itin paprasta, pigi ir lengvai pritaikoma komercinių, didelio aktyvaus ploto, perovskitinių saulės modulių gamybai. Trečia, naudojant monosluoksnius, pernašos sluoksnio storis yra sumažinamas iki molekulinio atstumo, kas lemia itin efektyvų medžiagos panaudojimą, plonesnį viso saulės elemento storį ir padidėjusį efektyvumą. M. Stolterfohtas ir jo komanda pastebėjo, jog mažinant (PTAA) tirpalo koncentraciją ir, atitinkamai, šio skylių transporto sluoksnio storį invertuotuose PSE, užpildos faktoriaus (*FF*) vertė pakito nuo 65% esant 6 mg/ml iki ~82% su 0,5 mg/ml.⁴⁸ Tačiau sluoksnio plonumą ribojantis faktorius buvo atviros grandinės įtampos (*V_{oc}*) kritimas, dėl nehomogeniškai padengto pernašos sluoksnio. *FF* padidėjimą lėmė sumažėjęs skylių tranzito per PTAA laikas, dėl kurio nespindulinė rekombinacija taip pat buvo sumažinta. Pakeitus konvencinį pernašos sluoksnį SBM, būtų galima gauti itin aukštos kokybės, homogeniškai padengtą ir itin ploną STS. Neseniai A. Megomedov, bendradarbiaujant tyrėjų grupėms iš FTMC ir KTU, sėkmingai pakeitė PTAA skylių pernašos sluoksnį karbazolo pagrindo SBM ir gavo 17,8% efektyvumo PSE su 80% *FF* vertėmis.³¹ Karbazolo grupė yra plačiai taikoma organinėje elektronikoje ir pasižymi puikiomis skylių pernašos savybėmis.^{49,50} Vėliau, taikant panašius karbazolo pagrindo monosluoksnius, buvo gauti ir rekordiniai 21% efektyvumo saulės elementai, kurių našumas viršijo konvencinius invertuotus PSE su PTAA pernašos sluoksniu.^{6,7} Padidėjusio efektyvumo priešastis buvo stipriai sumažėjusi nespindulinė rekombinacija SBM/perovskito sandūroje ir gerai suderinti energetiniai lygmenys.⁷ Galiausiai, tie patys

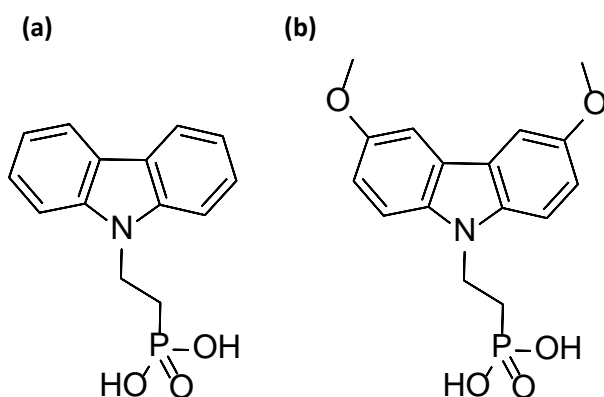
SBM buvo pritaikyti ir gaminant monolitinius tandeminius perovskito/silicio tipo saulės elementus. A. Al-Ashouri, bendradarbiaujant mokslininkų grupei iš KTU, sugebėjo pagaminti rekordinius >29% našumo tandeminius saulės elementus su pagerinta skylių pernaša, panaudojant SBM sluoksnį.⁶

Visi šie atradimai simbolizuoja didelį SBM panaudojimo potencialą pakeičiant įprastus STS. Tačiau tikslus krūvio pernašos mechanizmas ir jo priklausomybė nuo molekulių struktūros šiuose monosluoksniuose iki šiol nėra žinomi. Nors pamatuotos molekulių HOMO ir LUMO orbitalių energijos bei darbinės funkcijos turėtų atitikti efektyvaus STS reikalavimus, nėra iki galo aišku, kaip šie parametrai pakinta iš pavienių molekulių suformuojant monosluoksnį puslaidininkinėje heterosandūroje. Kita vertus, itin plonas monomolekulinis sluoksnis galėtų pasižymėti ir tunelinėmis pernašos savybėmis. Siekiant sukurti geriausiai veikiančius skylių pernašos SBM, svarbu išsiaiškinti fundamentines krūvio transporto savybes šiuose monosluoksniuose. Šių savybių tyrimas ir yra pagrindinė šio darbo užduotis.

2. TYRIMO METODAI IR NAUDOTOS MEDŽIAGOS

2.1 Molekulės pasirinkimas monosluoksniu formavimui

Monosluoksnių formavimui ir krūvio transporto tyrimams buvo pasirinktos dvi molekulės: [2-(3,6-dimetoksi-9*H*-karbazol-9-il)etil]fosforo rūgštis (MeO-2PACz) ir [2-(9*H*-karbazol-9-il)etil]fosforo rūgštis (2PACz). Šių molekulių HOMO ir LUMO lygmenys puikiai dera su šiame darbe naudoto Cs_{0.05}(FA_{0.77}MA_{0.23})_{0.95}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})₃ perovskito valentiniu ir laidumo lygmeniu, kurie yra ties -5,65 ir -4 eV, todėl šios molekulė turėtų puikiai tikti elektronų blokavimui ir skylių ištraukimui. Šios molekulės taip pat buvo panaudotos minėtuose [6] ir [7] šaltiniuose gaminant itin didelio efektyvumo invertuotus PSE.



4 pav. Monosluoksnius formuojančių molekulių struktūra: **a)** 2PACz ir **b)** MeO-2PACz

1 lentelė. Monosluoksnius formuojančių molekulių HOMO ir LUMO lygmenys

Molekulė	HOMO, eV	LUMO, eV
2PACz	5,19	2,06
MeO-2PACz	5,69	2,22

2.2 Perovskito prekursorių ir plėvelių ruošimas

Perovskitinės plėvelės buvo liejamos iš prekursoriaus tirpalo. Tirpalai buvo ruošiami inertinėje azoto kameroje, siekiant išvengti tirpalo užteršimo ore esančiu vandeniu, deguonimi. Formamidinio jodidas (1,1 M), metilamonio bromidas (0,2 M), PbI₂ (1,1 M) ir PbBr₂ (0,2 M) atitinkamomis koncentracijomis buvo ištirpinti dimetilformamido (DMF) ir dimetilsulfoksido (DMSO) 4:1 santykio mišinyje. Tada į tirpalą buvo papildomai įpilta 5% tūrio dalies 1,5 M CsI DMSO tirpalo gaunant norimą Cs_{0.05}(FA_{0.77}MA_{0.23})_{0.95}Pb(I_{0.77}Br_{0.23})₃ kompoziciją. Polikristalinė perovskito plėvelė buvo formuojama sukamojo dengimo būdu, sukant 4000 apm greičiu 35 s. Praėjus 25 s ant paviršiaus buvo užlašinta 200 μl chlorbenzeno. Užliejus perovskito prekursorių, bandiniai buvo kaitinami 100 °C temperatūroje 45 min. Plėvelės buvo liejamos ir kaitinamos inertinėje kameroje, kurioje vandens ir deguonies koncentracijos

buvo mažesnės nei 10 ppm. Pernašos sluoksnių palyginimui, pirmiausia STS ir perovskitas buvo suformuoti ant kvarco stikliukų, PEDOT:PSS skylių transporto polimero bei MeO-2PACz ir 2PACz suformuotų monosluoksnių, neformuojant viršutinio kontakto. PEDOT:PSS sluoksnis buvo liejamas ant ITO taip pat sukimo-dengimo būdu, o monosluoksnis buvo formuojamas mirkant substratą 1mM etanolio MeO-2PACz ir 2PACz tirpale nuo 12 iki 16 val. po to nuplaunant molekulių perteklių etanoliu bei chlorbenzenu.

Prieš užnešant pradinį sluoksnį visi stikliukai buvo nuplauti 2% Hellmanex tirpalu, dejonizuotu vandeniu, acetonu bei izopropanoliu. Prieš pat liejimą stikliukai buvo patalpinami į deguonies plazmos kamerą 15 min., galimai užsilikusių organinių dalelių pašalinimui.

2.3 Perovskitinių saulės elementų gamyba

PSE buvo gaminami invertuotoje architektūroje, pradžioje suformuojant skylių transporto sluoksnį ant specialiai išsėdintų „Ossila“ ($25 \Omega/\text{cm}^2$) ITO stikliukų. Skylių transporto savybių palyginimui buvo pagaminti trijų tipų PSE su skirtingais STS: kontrolinis elementas su konvenciniu PEDOT:PSS sluoksniu ir MeO-2PACz bei 2PACz monosluoksniais (dėl paprastumo šie bandiniai toliau bus vadinami tiesiog PEDOT:PSS, MeO-2PACz ir 2PACz). STS ir perovskitas buvo formuojami 2.1 skyrelyje aprašytomis metodikomis. Kaip ETL buvo pasirinktas fenil-C61-sviesto rūgšties metil esteris (PCBM), kuris buvo ištirpintas chlorbenzene (20 mg/ml) ir užlietas sukimo-dengimo būdu ant perovskito sluoksnio. Tokia pačia metodika ant viršaus buvo užlietas plonas, tarpinis batokuproino (BCP) sluoksnis. Toliau ant viršaus terminio garinimo būdu buvo užgarintas ~100 nm storio Ag sluoksnis. Sluoksnis buvo garinamas naudojant specialią kaukę, kurios pagalba ant vieno stikliuko buvo suformuoti 8 atskiri 4 mm^2 dydžio aktyvūs plotai.

2.4 Elektronų pluošto mikroskopija

Mikroskopijos metodas naudojamas sub-mikroninių darinių morfologijos tyrimui. Tradicinio optinio mikroskopo rezoliucija yra ribojama šviesos bangos ilgio ir geriausiu atveju gali siekti šimtus nanometrų. Pakeitus šviesos pluoštą elektronais, kurių bangos ilgis yra pikometrų eilės, teoriškai galima pasiekti ir tos pačios eilės skyrą. Skenuojančiame elektronų mikroskope (SEM) bandinys yra skenuojamas didelės energijos elektronų (1-30 keV) pluoštu, kuris generuojamas termoelektrine emisija, o kontroliuojamas ir fokusuojamas elektromagnetiniais lęšiais. Elektronų pluoštui sąveikaujant su bandinio medžiaga pluoštas yra sklaidomas ir vyksta antrinių elektronų generacija. Fiksuojant išsklaidytų ir antrinių elektronų erdvinį pasiskirstymą galima atkurti bandinio morfologiją su itin gera skyra.

Naudojant šį mikroskopijos metodą plonų polikristalinių plėvelių morfologiniams tyrimams galima itin tiksliai įvertinti jų storį, kristalitų dydį, padėklo padengimo homogeniškumą. Morfologijai tirti buvo naudojamas Helios NanoLab 650 skenuojantis elektronų mikroskopas. Matavimus atliko A. Selskis, medžiagų struktūrinės analizės skyrius, FTMC.

2.5 Rentgeno spindulių difrakcija

Šis matavimas naudojamas medžiagų kristaliniai struktūrai tirti. Metodo esmė – Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) dėl medžiagoje esančių kristalinių plokštumų. Tam tikru kampu θ į kristalinę plokštumą krentantys Rentgeno spinduliai indukuoja gardelėje esančių elektronų oscilacijas, kurios generuoja tokio pat bangos ilgio spinduliuotę, kuri gali interferuoti su pradine spinduliuote. Šią interferenciją bendrai nusako Bragg'o difrakcijos dėsnis:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Kur n bet koks sveikas skaičius, λ – krintančios spinduliuotės bangos ilgis, d – atstumas tarp kristalinių plokštumų. Kadangi šiam dėsniai galioja sąlyga $\lambda < 2d$, o atstumai tarp kristalinių plokštumų yra angstromų eilės, todėl difrakcijai parenkama būtent Rentgeno spinduliuotė. Keičiant θ , interferencijos sąlyga yra išpildoma vis kitokioms kristalinėms plokštumoms, kurių kiekviena prisideda prie difragavusio spindulio intensyvumo todėl prie tam tikrų θ kampų spektre atsiranda smailūs difrakciniai maksimumai. Užfiksavus bandinio XRD spektrą pakankamai plačiame 2θ ruože, lyginant gautus rezultatus su duomenų bazėse ir literatūroje esančiais žinomų medžiagų XRD spektrais galima nustatyti bandinio kristalinę struktūrą. Analizuojant pačių difrakcijos smailių formą galima gauti informacijos ir apie kristalo kokybę: smailesni difrakcijos maksimumai simbolizuoja geresnę kristalizaciją, o didesnis intensyvumas – didesnį bandinio storį ar tam tikros medžiagos bandinyje kiekį.

Perovskitų dangų struktūra buvo iširta naudojant rentgeno spindulių difraktometrą SmartLab (Rigaku) su 9kW besisukančio Cu anodo rentgeno spindulių vamzdžiu bei plonų plėvelių tyrimams suderinta rentgeno spindulių, slystančių (0.50 kampų) bandinio paviršiumi (GIXRD) optika. Matavimus atliko V. Pakštas, medžiagų struktūrinės analizės skyrius, FTMC.

2.4 Voltamperinių charakteristikų matavimai

Visi svarbiausi saulės elementų parametrai gali būti nustatomi matuojant voltamperines charakteristikas esant AM 1.5 spektro, 100 mW/cm² galios tankio apšvietimui. Iš šių charakteristikų nustatoma trumpo jungimo srovės tankis J_{sc} , atviros grandinės įtampa V_{oc} , bei užpildos faktorius FF ,

kurie leidžia įvertinti elemento našumą. Kiekvieno iš šių parametrų vertės gali būti susietos su skirtingais saulės elemento veikimo metu pasireškančiais efektais. Trumpo jungimo srovę nusako saulės elemento aktyviosios terpės gebėjimas efektyviai sugerti šviesą, todėl saulės elementas turi pasižymėti stipriai sugertimi ir tinkamu draustinės juostos tarpu. Atviros grandinės įtampą lemia draustinės juostos tarpas ir kvazi-Fermi lygmenų išsiskyrimas. Užpildos faktorius yra išreiškiamas kaip:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Čia I_{mp} – maksimalios galios srovė, V_{mp} – maksimalios galios įtampa.

Realiuose saulės elementuose šie parametrai yra stipriai įtakojami defektų, energetinių barjerų heterosandūrose, blogos krūvio pernašos ir kitų veiksnių, kurie atsiranda gaminant ir veikiant saulės elementams, todėl voltamperinių charakteristikų matavimas yra pirmas žingsnis identifikuojant saulės elementų veikimą. Matuojant voltamperines charakteristikas tamsoje taip pat galima gauti informacijos apie saulės elemento diodines savybes, kai nėra išoriškai sugeneruotų krūvininkų tankio. Apšvietimui buvo naudojama gyvsidabrio lempa su bandinio vietoje sufokusuotu 100 mW/cm² galios tankiu. Srovės matavimui buvo naudojamas itin jautrus „Keithley Instruments 6487“ pikoampermetras. (3)

2.5 Fotoluminescencijos gesimo kinetikų matavimai

Vienas iš būdų tyrinėti perovskitų krūvio transporto savybes yra fluorescencinė spektroskopija. Matuojant perovskitų fluorescencijos spektrų kinetikas galima gauti informacijos apie krūvininkų gyvavimo trukmes, jų rekombinacijos procesus, kurie daro didelę įtaką saulės elementų ir kitų optoelektroninių prietaisų veikimui. Pridėjus išorinį elektrinį lauką galima gauti informacijos ir apie krūvininkų dreifo sukeltus efektus, pavyzdžiui jų ištraukimą iš sekliųjų gaudyklių ar transportą esant barjerui.

Fluorescencijos spektrų ir jų kinetikų matavimui buvo naudojama fotoelektronų kamera (angl. „Streak camera“). Dėl galimybės greitai išmatuoti norimą spektrą tuo pačiu metu matuojant jo laikinę dedamąją, šis matavimo prietaisas turi didelį pranašumą lyginant su kitais fluorescencijos matavimo metodais dėl didelės laikinės skyros siekiančios iki 3 ps.

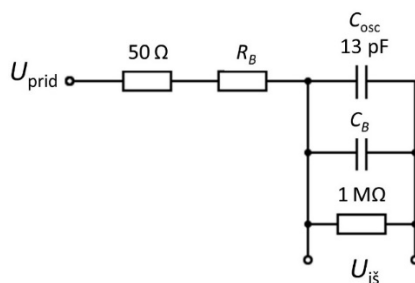
Lazeriu sužadinus bandinį, sugeneruoti fluorescenciniai fotonai paraboliniu veidrodžiu nukreipiami į detektoriaus difrakcinę gardelę, kuria gaunama spinduliuotės energinio spektro informacija horizontalioje ašyje. Toliau sklindanti spinduliuotė keliauja į fotokatodą, kur ji yra paverčiama tam tikru skaičiumi elektronų, kuris priklauso nuo spinduliuotės intensyvumo. Šie fotoelektronai yra pagreitinami ir jų trajektorija, kintančio stiprio elektriniu lauku yra išlenkiama vertikaloje ašyje. Dėl vis didėjančio elektrinio lauko stiprio, vėliausiai atlėkusių elektronų trajektorija yra labiausiai iškreipiama ir gaunamas

spektro laikinis kitimas. Taip vienu metu užregistruojamas fluorescencijos spektras bei jo kitimas laike. Fluorescencinis spektras gaunamas bandinį žadinant 1030 nm bangos ilgio „*Light Conversion PHAROS*“ lazeriu, netiesiniu kristalu generuojant jo antros, trečios ar ketvirtos eilės harmonikas, gaunant 515 nm, 343 nm, 257 nm bangos ilgius pagal poreikį. Šiame darbe žadinimo bangos ilgis buvo pasirinktas 515 nm. Lazerio pasikartojimo dažnis buvo 22 kHz, o impulsų trukmė ~80 fs.

2.6 Nestacionarios fotosrovės matavimo metodas

Saulės elemento generuojamų fotosrovių gesimo kinetikų matavimai taip pat yra efektyvus būdas tirti sužadintų krūvininkų ištraukimą į krūvio pernašos sluoksnius. Šio matavimo metodika panaši į 2.5 skyrelyje aprašytą fluorescencijos spektroskopiją, tačiau vietoje fotodetektoriaus prie bandinio prijungiami kontaktai per kuriuos vidiniu ar išoriniu elektriniu lauku yra ištraukiami krūvininkai. Gautą saulės elemento generuojamą fotosrovę atvaizdavus oscilografe galima matyti laikinę srovės kritimo po sužadavimo priklausomybę. Šiame darbe matuotų perovskitinių saulės elementų elektrinė talpa buvo pakankamai didelė ir lėmė prastą laikinę fotosrovės rezoliuciją dėl RC ribojamo bandinio įsikrovimo per 50Ω generatoriaus ir oscilografo įėjimo varžas. Siekiant to išvengti matavimai buvo atlikti integruojančiame režime, fiksuojant saulės elemento talpos įsikrovimą, nustatčius 1MΩ oscilografo įėjimo varžą. Tokiu atveju matuojamojo signalo kilimas vaizduoja integruojamą fotosrovę ir atitinkamai ištrauktą krūvį: $Q_{i\text{str}} = \int_0^t I(t') dt'$

Integruotų fotosrovių matavimai buvo atliekami su „*Agilent Technologies DS05054A*“ oscilografu naudojant 1 MΩ įėjimo varžą ir „*Tektronix AFG 3101*“ funkcinį generatorių. Žadinimui buvo naudojamas „*EKSPLA NL200*“ lazeris, pasirinkus 515 nm bangos ilgį ir 2,5 kHz dažnį. Pulso trukmė buvo ~5 ns. Siekiant sumažinti perovskito fotodegradaciją lazerio intensyvumas buvo sumažintas filtrais.



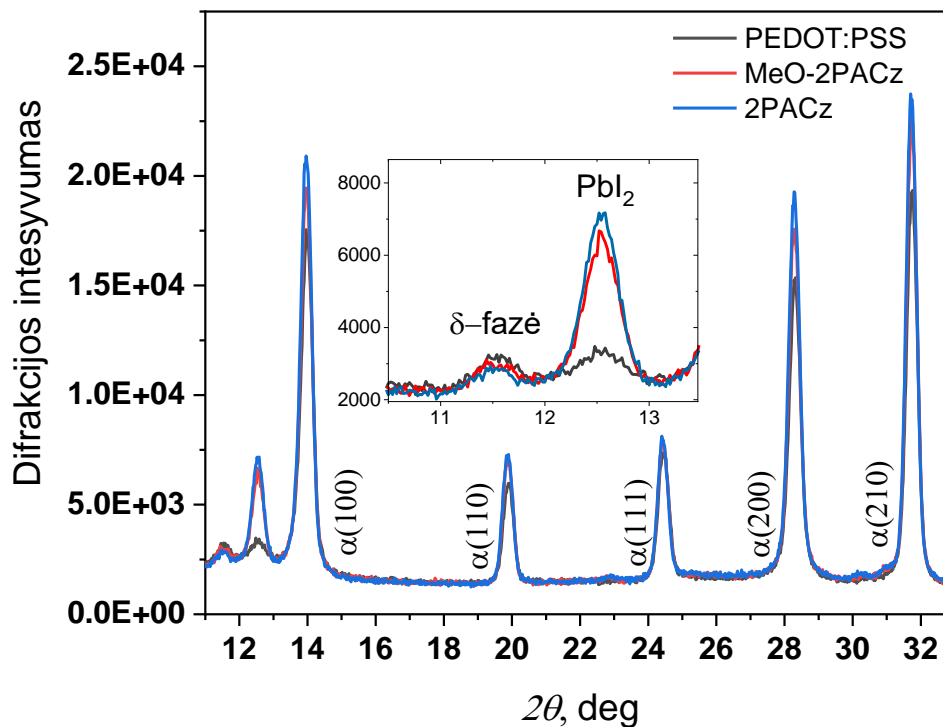
5 pav. Nestacionarios fotosrovės matavimo elektrinė grandinė.

R_B - Bandinio varža, C_{osc} - oscilografo talpa, C_B - bandinio talpa.

3. EKSPERIMENTO REZULTATAI IR ANALIZĖ

3.1 Perovskito kristalizacija ir morfologija

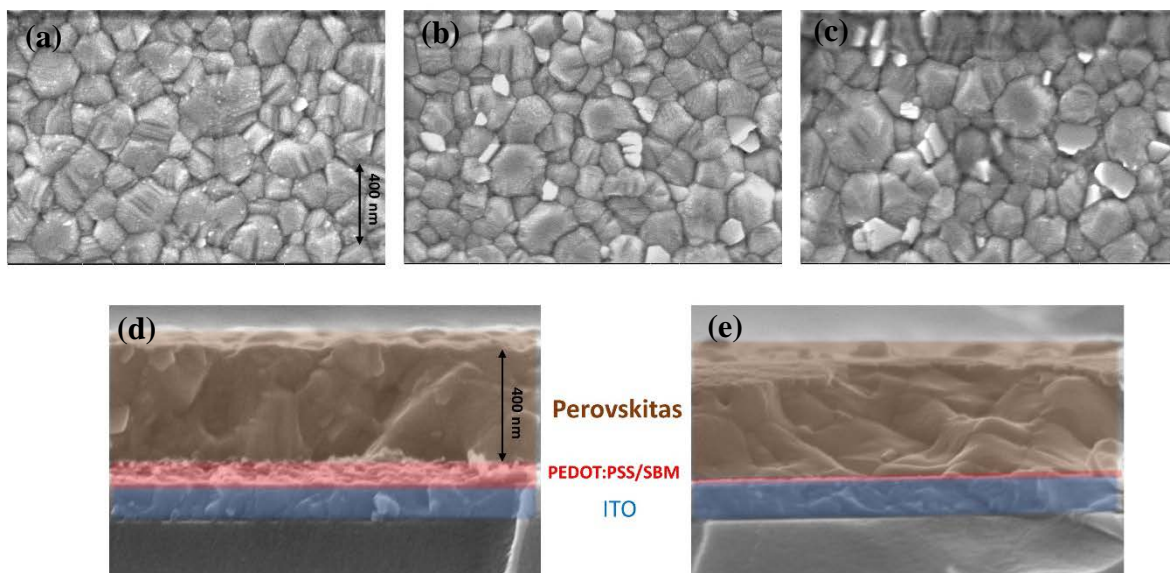
Prieš tiriant krūvio pernašos procesus su skirtingais STS verta išsiaiškinti kaip šie sluoksniai invertuotuose PSE įtakoja tūrinę perovskito kristalinę kokybę ir morfologiją. Kaip minėta 1.4.2 skyrelyje, apatinis sluoksnis gali stipriai paveikti perovskito kristalizaciją ir tuo pačiu saulės elemento veikimą. Perovskito kristalizacijos kokybei nustatyti buvo pamatuoti Rentgeno spindulių difrakcijos spektrai suformavus perovskito sluoksnį ant skirtingų STS. Šie spektrai pateikti **6 pav.**



6 pav. Perovskitinių plėvelių suformuotų ant skirtingų STS Rentgeno spindulių difrakcijos spektrai.

Difrakcinių smailių analizė buvo atliekama remiantis [6] ir [27] šaltiniais. Intensyviausios XRD smailės atspindi kubinę perovskito α fazę skirtingose kristalografinėse plokštumose. Pagrindinis XRD spektrų skirtumas tarp perovskito ant monosluoksnių ir ant PEDOT:PSS buvo smailių intensyvumas. Pagrindinių perovskito kristalinių plokščių intensyvumai ant PEDOT:PSS buvo mažesni, tačiau smailių pločiai nesiskyrė, taigi apatinio sluoksnio įtaka kristalizacijos kokybei buvo minimali. Didesnis pokytis buvo matomas 11° - 13° 2θ ruože. Čia aiškiai išsiskyrė $12,5^{\circ}$ smailė, kuri priklauso PbI_2 ir buvo intensyvesnė bandiniuose su SBM. Daugeliu atveju švino druskos susidarymas siejamas su perovskito

degradacija ar nesusiformavusiu perovskitu, tačiau tuo pačiu ruošiant perovskito prekursorius yra padaromas šios druskos perteklius, kadangi žinoma jog švinas paviršiuje gali pasyvuoti defektus.²⁵ Nežymus skirtumas matomas ir $11,5^\circ$ smailėje, kuri priklauso optiškai neaktyviai perovskito δ fazei. Čia skirtingai negu kitose smailėse intensyvumas didžiausias plėvelėje ant PEDOT:PSS. Tačiau didesnių skirtumų kristalinėje struktūroje nebuvo nustatyta.



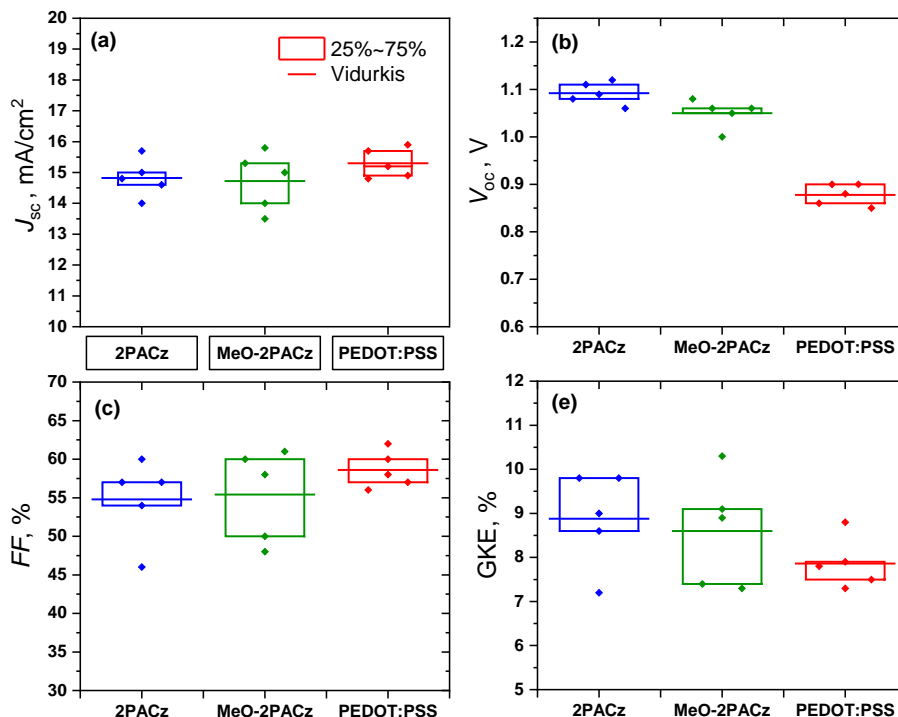
7 pav. (a-c) Perovskito, suformuoto ant **a)** PEDOT:PSS, **b)** MeO-PACz ir **c)** PACz paviršiaus skenuojančio elektronų mikroskopo nuotraukos, **(d,e)** skersinės perovskito suformuoto ant **d)** PEDOT:PSS ir **e)** MeO-PACz sluoksnių nuotraukos.

*Raudonai pažymėta linija **(e)** nuotraukoje yra indikacinė ir nesusijusi su monosluoksniu storium.

Perovskito morfologijai tirti buvo naudojamas SEM mikroskopas. Perovskito plėvelės ant skirtingų STS paviršiaus ir skersinio pjūvio nuotraukos pavazduotos atitinkamai **7 (d-e) pav.** Iš skersinio pjūvio nuotraukų galima įvertinti atskirus bandinį sudarančius sluoksnius. Visgi jokių ryškių skirtumų tarp skirtingų bandinių nebuvo pastebėta, perovskito plėvelės storis visuose bandiniuose buvo ~ 400 nm. Atitinkamai, iš perovskito paviršiaus nuotraukų matosi jog kristalitų dydis ir morfologija tarp skirtingų bandinių irgi buvo panašūs - kristalitų dydžiai svyravo nuo ~ 100 nm iki ~ 400 nm visuose bandiniuose.

3.2 Voltamperinės charakteristikos

Buvo išmatuotos visų saulės elementų, su skirtingais STS, voltamperinės charakteristikos bandinius apšvietus $100\text{mW}/\text{cm}^2$ saulės simulatoriumi. Gautų I-V charakteristikų parametru pasiskirstymai pavaizduoti **8 pav.** Lyginant šiuos bandinius tarpusavyje, visi skirtumai gali būti siejami su skirtingų STS įtaka taip susidarant bendrą pirminį vaizdą apie Perovskito/STS sandūros įtaka PSE efektyvumui.



8 pav. Perovskitinių saulės elementų voltamperinių charakteristikų parametrai: (a) Uždaros grandinės srovė, (b) atviros grandinės įtampa, (c) Užpildos faktorius ir (d) galios konversijos efektyvumas.

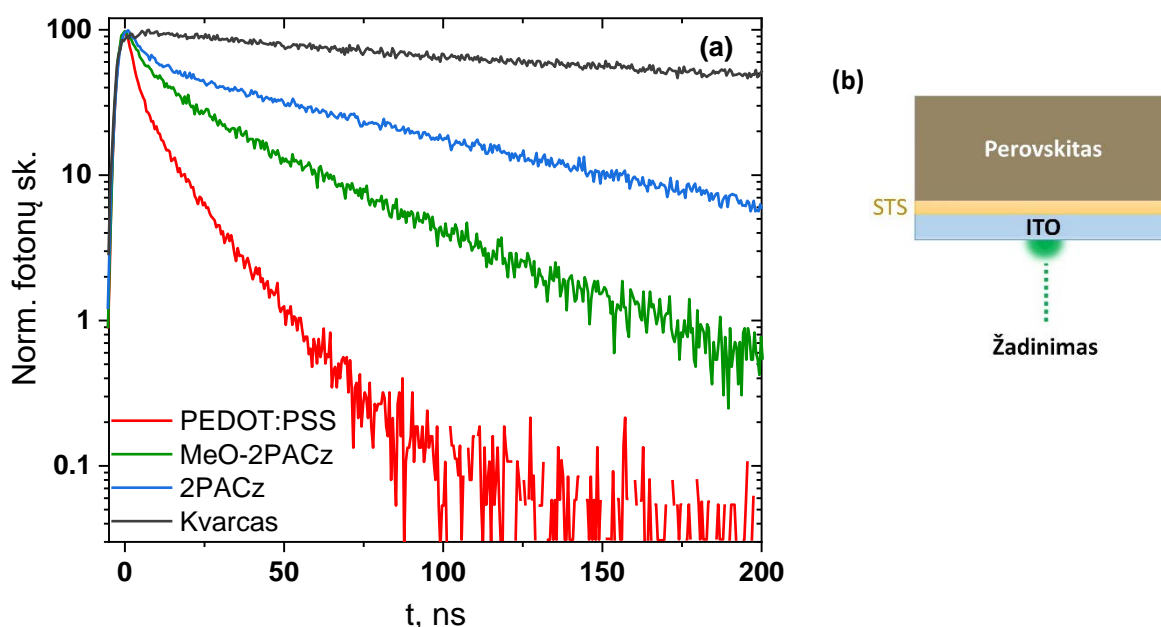
Nežymūs skirtumai matomi lyginant PSE uždaros grandinės sroves ir užpildos faktorius, abejais atvejais bandiniai su PEDOT:PSS pasižymėjo didžiausiomis vertėmis. Tačiau ryškiausi skirtumai matomi atviros grandinės įtampose, čia PSE su monosluoksniais pasižymėjo ryškiai didesnėmis įtampomis. Atviros grandinės įtampa stipriai priklauso nuo pernašos sluoksnių energetinių lygmenų suderinimo. Šiuo atveju naudojamas PEDOT:PSS nebuvo papildomai legiruojamas, dėl to saulės elemento generuojama įtampa galėjo būti mažesnė. Kitas galimas aiškinimas – defektų koncentracija sandūroje. Kuo didesnis defektų tankis, tuo daugiau fotogeneruotų krūvininkų prarandama dėl nespindulinės rekombinacijos. Sumažėjęs krūvininkų tankis lemia mažesnę kvazi-Fermi lygmenų išsiskyrimą ir atitinkamai mažesnę atviros grandinės įtampą. Tarpusavyje lyginant bandinius su monosluoksniais, matosi jog bandinys su 2PACz turėjo didesnes V_{oc} vertes.

Šį skirtumą galima lėmė šių molekulių dipoliniai momentai - 2,0D ir 0,2D 2PACz ir MeO-2PACz molekulėms atitinkamai.⁶ Didesnis dipolinis momentas gali lemti ITO darbinės funkcijos sandūroje sumažėjimą, dėl ko padidėja V_{oc} .

3.3 Fotoluminescencijos gesimo kinetikos

Krūvininkų dinamikos procesams esant skirtingoms STS medžiagoms tyrinėti buvo atliktas fotoluminescencijos gesimo kinetikų matavimas. Šiam tikslui buvo paruošti keturi bandiniai. Trys iš jų buvo su skirtingais skylių pernašos sluoksniais ant ITO padengto kvarcinio padėklo: vienas su PEDOT:PSS organiniu polimeru, o kiti du su ant ITO užaugintais MeO-2PACz ir 2PACz monosluoksniais. Perovskito plėvelė buvo formuojama ant STS. Ketvirtas bandinys buvo perovskito plėvelė ant kvarco.

Lazeriu žadinant perovskitą iš STS sluoksnio pusės buvo tikimasi pamatyti fotoluminescencijos gesinimo skirtumus esant skirtingiems STS dėl skirtingo skylių ištraukimo efektyvumo puslaidininkinėje sandūroje. Kadangi perovskito sugerties koeficientas lazerio bangos ilgiui (515 nm) yra pakankamai didelis, sugeneruotų krūvininkų koncentracija turėtų būti gana arti perovskito ir STS sandūros, tokiu atveju nemaža dalis skylių difuziškai ar veikiant sandūros elektriniam laukui būtų ištraukiamos į STS sluoksnį. Gesimo kinetikos taip pat buvo matuojamos esant skirtingiems žadinimo intensyvumams siekiant nustatyti perovskito legiravimo dydį. (1P pav.). Išmatuotos fotoluminescencijos gesimo kinetikos su 53 nJ/cm^2 žadinimo intensyvumu pavaizduotos **9 pav.**



9 pav. (a) Perovskitinių plėvelių ant skirtingų STS FL gesimo kinetikos, (b) bandinio struktūra.

Pirmiausia buvo nustatyta jog FL intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo intensyvumo nepriklausomai nuo STS yra kvadratinė (P2 pav.). Tai reiškia, jog suformuotas perovskitas visais atvejais buvo savitasis puslaidininkis, kurio legiravimo laipsnis buvo mažas.

Tačiau visų bandinių FL gesimo kinetikos buvo skirtingos. Bandiniuose su STS kinetikos buvo sudarytos iš ryškiai išsiskiriančių dviejų komponentių: greita komponentė pradžioje ir kur kas lėtesnė dalis pradanti dominuoti praėjus maždaug 30 ns. Vienintelis bandinys, kuriame nebuvo matomas panašus dvikomponentis gesimas buvo perovskitas ant kvarco. Šiame bandinyje dominavo ilgas, vienksoponentis gesimas, nors prie didesnių intensyvumų buvo pastebimas antrosios - greitesnės komponentės atsiradimas (žr. 1P pav.).

Suformavus perovskitą ant kvarco, kuris yra izoliatorius, krūvininkų pernaša FL gesimui neturi įtakos, todėl ir pats gesimas yra lėtesnis negu bandiniuose su STS. Tokiu atveju galima daryti prielaidą, jog bandiniuose su STS matoma greitoji komponentė yra susijusi su skylių pernaša iš perovskito sluoksnio. Tuo tarpu lėtoji komponentė galėtų būti siejama su sužadintų krūvininkų difuzija ir rekombinacija toliau nuo STS/perovskito sandūros dėl perovskito tūryje esančių defektų ir bimolekulinės rekombinacijos. Lėtosios komponentės greitėjimas esant didesniems žadinimo intensyvumams (žr. P1 pav.) gali būti priskiriamas bimolekulinei rekombinacijai, kuri kvadratiškai priklauso nuo krūvininkų tankio todėl išryškėja tik esant didesniam žadinimo intensyvumui.

Tolesniam skylių pernašos savybių tyrimui buvo pamatuotos FL gesimo kinetikos perovskitiniuose saulės elementuose. Šiuo atveju perovskito sluoksnyje dėl puslaidininkinės struktūros turėtų susidaryti vidinis elektrinis laukas. Lazerių sugeneruoti krūvininkai jo veikiami turėtų dreifuoti link atitinkamų kontaktų, todėl vietoj difuzijos nulemtu lėto FL gesimo ankstesniame matavime, turėtų matytis greitesnis vidinio lauko ir krūvininkų atskyrimo sąlygotas gesimas. Taip pat buvo prijungta papildoma išorinė įtampa siekiant ištirti gesinimo priklausomybę nuo perovskite esančio elektrinio lauko.

Gautos gesimo kinetikos buvo aproksimuojamos dvieksoponentine gesimo funkcija:

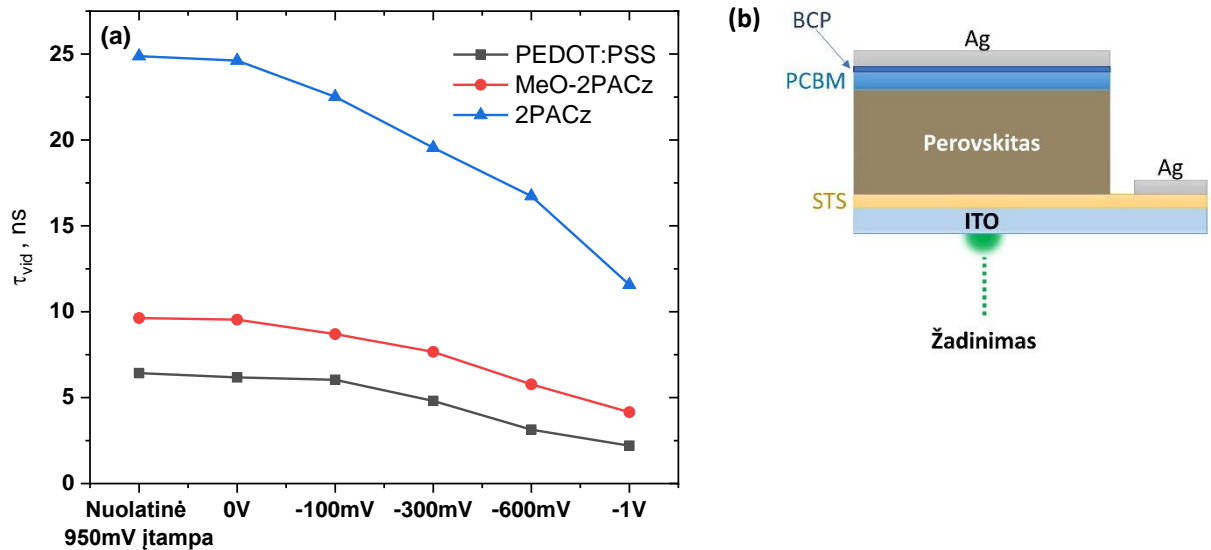
$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (4)$$

Čia τ – laikinės konstantos, A – amplitudės - gesimo kinetikų santykiniai indėliai.

Gauti Modeliavimo parametrai surašyti priede 1P lentelėje. Iš gautų parametru buvo skaičiuojamos vidutinės gyvavimo trukmės τ_{vid} siekiant aiškiau pavaizduoti sudėtingą gesimo kinetikų elgseną:

$$\tau_{vid} = \frac{\tau_1 A_1 + \tau_2 A_2}{A_1 + A_2} \quad (5)$$

τ_{vid} priklausomybės nuo pridėto išorinio elektrinio lauko pavaizduotos **10 pav.**



10 pav. (a) FL gesimo kinetikos perovskitiniuose saulės elementuose, prijungus skirtingą išorinę įtampą, **(b)** perovskitinio saulės elemento struktūra.

Visi trys bandiniai pasižymi stipriu FL gesinimu pridėdant įtampą užtvarine kryptimi. Tai reiškia jog FL gesimo kinetikos bent iš dalies yra nulemtos krūvininkų ištraukimo į transportinius sluoksnius. Skirtumai tarp bandinių išliko panašūs kaip ir matuojant bandinius ankstesnėje struktūroje – bandinyje su PEDOT:PSS τ_{vid} buvo trumpiausia, o su 2PACz kur kas ilgesnė.

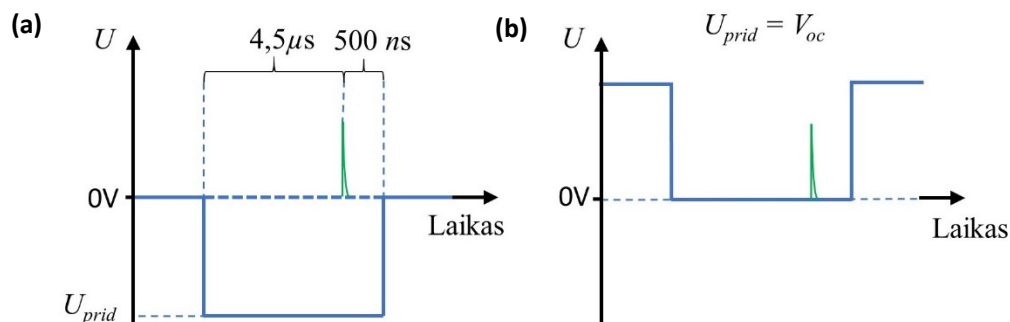
2 lentelėje parodyti vid. gyvavimo laikai ankstesnės struktūros (9 (b) pav.) bandiniuose ir pilnos

struktūros PSE neprijungus išorinės įtampos. Matosi, jog visuose PSE τ_{vid} buvo mažesnė, tačiau bandinyje su PEDOT:PSS šis pokytis buvo minimalus, kai tuo tarpu bandiniuose su monosluoksniais τ_{vid} sumažėjo ~2 kartus. To ir buvo galima tikėtis dėl anksčiau minėto vidinio lauko indukuoto krūvininkų dreifo link kontaktų, tačiau remiantis τ_{vid} pokyčiu perėjus prie pilnos PSE struktūros galima teigti, jog PSE su monosluoksniais vidinis laukas yra stipresnis negu su PEDOT:PSS. Išorinės įtampos įtaka gesimui buvo panaši – visuose bandiniuose τ_{vid} veikiant 1V užtvarine kryptimi buvo maždaug du kartus mažesnė negu be įtampos. Tačiau neaiškumų kyla nagrinėjant FL gesimą prijungus įtampą tiesiogine kryptimi ir be jokio išorinio lauko. Elektrinis laukas veikiantis tiesiogine kryptimi turėtų kompensuoti

2 lentelė. Vid. FL gyvavimo laikai skirtingose bandinių struktūrose

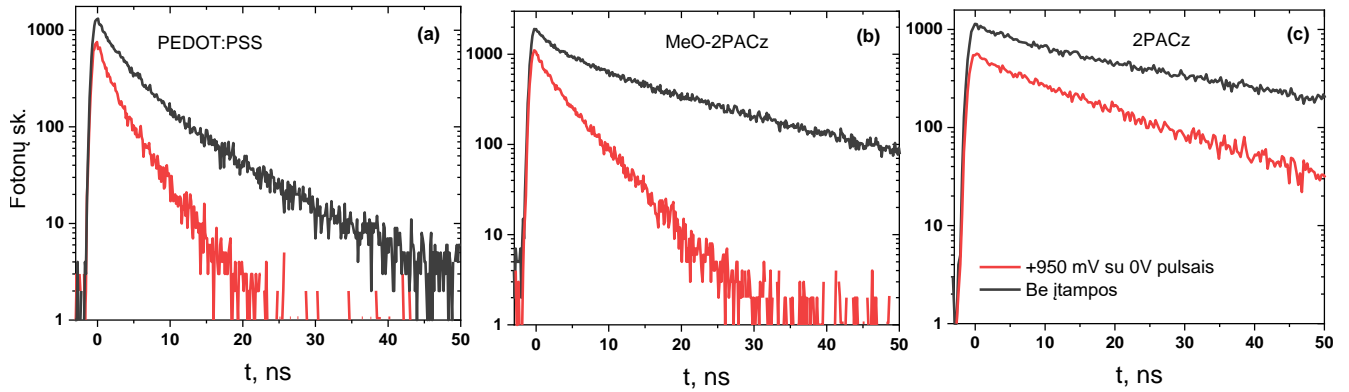
	Plėvelė ant STS	Saulės elementas
	$\tau_{vid}, (U_{prid} = 0V)$	
PEDOT	6.26 ns	6.18 ns
MeO – 2PACz	21.1 ns	9.54 ns
2PACz	44.1 ns	24.62 ns
Kvarcas	1.68 μ s	-

perovskito sluoksnyje susidariusį vidinį lauką, dėl to sužadinti krūvininkai perovskito sluoksnyje judėtų tik difuziškai ir jų ištraukimo sparta, ir atitinkamai FL gesinimas būtų kur kas mažesni. Tačiau τ_{vid} skirtumas šiais atvejais buvo minimalus nepriklausomai nuo bandinio. Tokį neatitikimą galima būtų aiškinti PSE vidinio lauko ekranavimu dėl perovskito sluoksnyje esančių judančių jonų, kurių stipri įtaka vidiniam laukui stebima žadinant perovskito sluoksnį trumpais lazerio impulsais.



11 pav. Išorinės įtampos impulsų laikinė schema **a)** tiriant krūvininkų ištraukimą, **b)** tiriant jonų ekranavimo įtaką vidiniam laukui.

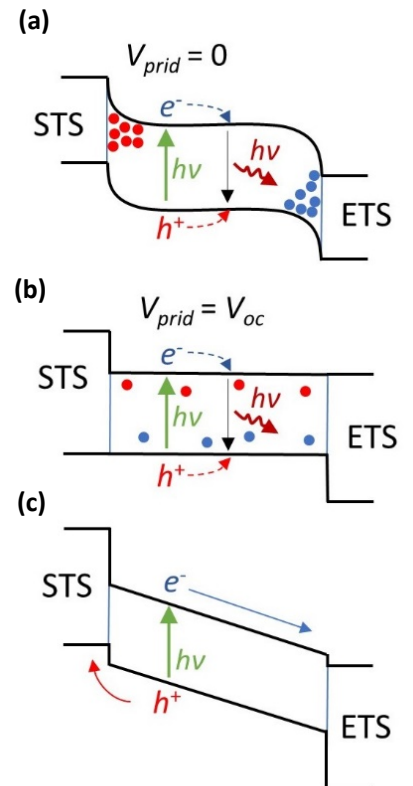
Perovskitinėse medžiagose tam tikrų jonų (ypač I^-) formavimosi energijos yra mažos, o judriai pakankamai dideli, jog perovskito sluoksnyje veikiant silpnam elektriniam laukui jie galėtų judėti.⁵¹ Šis procesas galėtų pasireikšti ir veikiant PSE vidiniam laukui, kuris indukuotų jonų migraciją link atitinkamo pernašos sluoksnio. Susidariusios jonų sancaupos išsidėstytų taip, jog perovskito tūryje vidinis elektrinis laukas būtų dalinai kompensuojamas. Siekiant patvirtinti šią hipotezę buvo pasirinkta kitokia įtampos impulso prijungimo metodika: generatoriaus paduodamas fonas buvo nustatytas ties 950 mV ir matavimo metu impulsyškai išjungiamas (žr. 11 (b) pav.). Ilgam prijungtas elektrinis laukas tiesiogine kryptimi turėtų kompensuoti vidinį lauką, o jonai išsidėstyti tolygiai visame perovskito sluoksnyje. Trumpam išjungus šį lauką kol pamatuojama FL gesimo kinetika, jonai neturėtų spėti išsidėstyti atitinkamai pagal vidinį lauką ir jį kompensuoti, todėl kinetika būtų nugesinama kur kas greičiau. Šia metodika pamatuotos FL gesimo kinetikos pavaizduotos **12 pav.**



12 pav. Perovskitinių saulės elementų su (a) PEDOT:PSS, (b) MeO-2PACz ir (c) 2PACz skylių transporto sluoksniais FL gesimo kinetikos be prijungto išorinio el. lauko ir su 11 pav. (b) pavaizduota įtampos prijungimo metodika.

Visuose bandiniuose matosi, jog naudojantis 11 (b) pav. lauko prijungimo metodika kinetika yra stipriai gesinama palyginus su matavimu be pridėtos įtampos. Šie rezultatai patvirtina išvadą jog vidinis elektrinis laukas šiuose perovskitiniuose saulės elementuose yra stipriai ekranuojamas. Energijos lygmenų schema vaizduojanti vidinio lauko ekranavimą pateikta **13 pav.** Pirmame paveikslėlyje vaizduojama situacija kai vidinio elektrinio lauko veikiami jonai susikaupia ties atitinkamomis sandūromis. Toks jonų išsidėstymas ekranuoja vidinį lauką perovskito tūryje ir stipriai jį sumažina – FL gesimo kinetikos ilgėja. Antru atveju (13 (b) pav.), veikiant išoriniai įtampai teigiama kryptimi vidinis laukas yra pilnai kompensuojamas ir jonai perovskito sluoksnyje išsidėsto tolygiai. Trumpam išjungus išorinį kompensuojamąjį lauką susidaro situacija pavaizduota 13 (c) paveikslėlyje, kai jonai nespėja per impulso trukmę išsidėstyti pagal vidinį lauką. Krūvininkai yra efektyviai atskiriami ir ištraukiami į kontaktus, atitinkamai greitėja ir FL gesimas.

Tačiau netgi eliminavus jonų ekranavimo įtaką vidiniam laukui, bandiniuose matosi tos pačios tendencijos. PSE su 2PACz

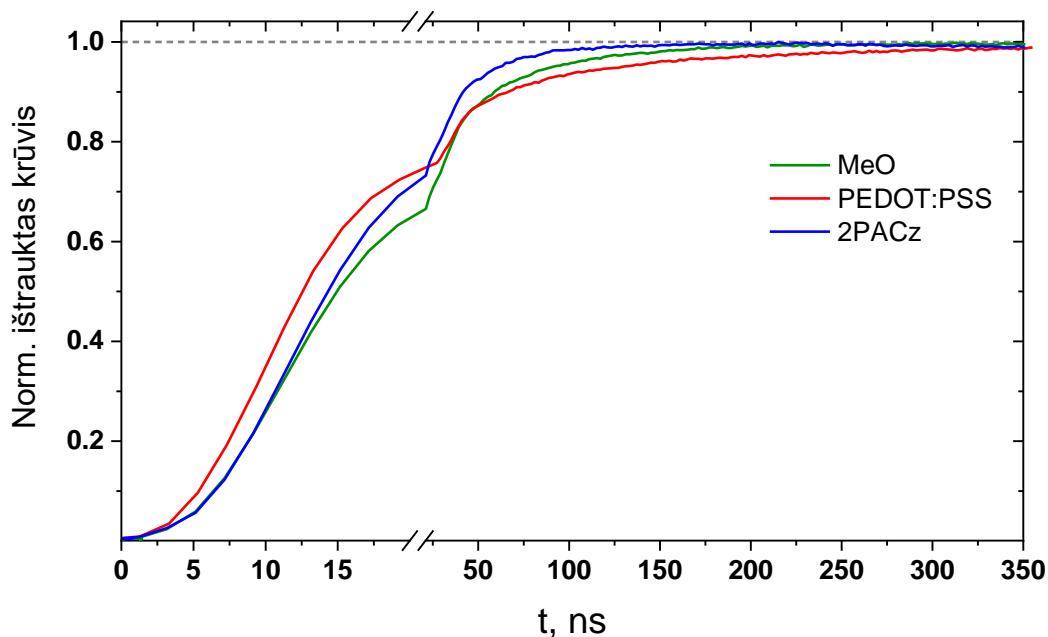


13 Pav. Schematinė PSE energetinė struktūra a) jonams ekranuojant vidinį lauką b) kompensavus vidinį lauką ir c) veikiant tik vidiniam laukui.

monosluoksniu pasižymi kur kas ilgesne FL gesimo kinetika negu kiti bandiniai, nors elementų efektyvumas ir generuojamos uždaros grandinės srovės yra panašios. Tai galėtų reikšti jog FL gesimą įtakoją du konkuruojantys procesai – SHR rekombinacija ir krūvininkų ištraukimas. Pastarasis procesas galėtų būti kur kas lėtesnis, bet pakankamas geram PSE veikimui. Tai paaiškintu kodėl 2PACz bandinyje net ir esant lėtai FL gesimo kinetikai, šis PSE efektyvumu nenusileidžia kitiems bandiniams. Kita vertus, lėtas FL gesimas galėtų būti susijęs ir su mažesniu defektų skaičiumi, kas iš dalies paaiškintu šio bandinio didesnes V_{oc} vertes. Tačiau matuojant tik FL gesimo kinetikas kokybiškai atskirti šiuos procesus nėra įmanoma, kadangi jų poveikis naudojant šią matavimo metodiką toks pats – greitesnis FL gesimas. Tam buvo atliktas dar vienas kinetinis matavimas – nestacionarios fotosrovės kinetikos.

3.4 Nestacionarios fotosrovės kinetikos

Matavimai buvo atlikti naudojantis 6 pav. pavaizduota elektrine grandine. Tokiu atveju oscilografe fiksuojama dėl lazerio sužadavimo bandinyje atsirandanti fotoįtampa, tiesiogiai susijusi su ištrauktu krūvių ir matomas laikinis bandinio talpos įsikrovimas per oscilografo $1M\Omega$ jėjimo varžą. Bandiniui pilnai įsikrovus fotoįtampa įsisotina, kadangi visas fotogeneruotas krūvis yra ištraukas į kontaktus. Integruotos krūvio ištraukimo kinetikos pavaizduotos **14 pav.**



14 pav. Integruotos nestacionarios fotosrovės kinetikos PSE su skirtingais STS.

Šiuo atveju, skirtingai nei kinetiniuose FL matavimuose greičiausiu krūvio ištraukimu pasižymėjo bandinys su 2PACz monosluoksniu. Matosi jog visas sugeneruotas krūvis yra ištraukiamas

per ~150 ns. Bandiniuose su PEDOT:PSS ir MeO-2PACz STS ištraukimas buvo lėtesnis ir užtruko ~350 ir ~200 ns atitinkamai. Kaip ir FL gesimo atveju galima išskirti dvi dinamikos komponentes. Pradiniu laiko momentu matosi jog bandinys su PEDOT:PSS pasižymi greičiausiu krūvio ištraukimu, tačiau po 50 ns kinetika tampa kur kas lėtesnė. Panaši dinamika matoma ir bandiniuose su monosluoksniais tačiau antroji komponentė šiuo atveju yra greitesnė. Greitas pradinis krūvio ištraukimas PEDOT:PSS bandinyje dera su greičiausiai nugesinama FL, taigi galima teigti jog skylių ištraukimo sparta PSE su monosluoksniais yra mažesnė negu naudojant standartinį laidų polimerą PEDOT:PSS. Šiuose monosluoksnuose tarpinė grupė yra sudaryta iš alkanų grandinės, kuri pasižymi izoliacinėmis savybėmis, todėl skylėms galimai susidaro energetinis barjeras ir skylių pernaša yra tunelinės prigimties. Tai yra visai kitas pernašos procesas negu PEDOT:PSS atveju taigi sparta irgi turėtų stipriai skirtis. Tačiau **14 pav.** matosi jog, lėtoji dalis pasižymi priešinga priklausomybe nuo bandinio negu FL gesimo atveju. Lėtas krūvio ištraukimas pasireiškiantis praėjus ~50 ns nuo sužadavimo galėtų būti siejamas su STS/perovskito sandūroje esančiomis sekliomis gaudyklėmis. Skylių ištraukimas iš gaudyklių dėl reikiamos papildomos energijos yra kur kas lėtesnis procesas, tačiau jų skaičius palyginti su sužadintų krūvininkų skaičiumi yra mažesnis, todėl šis procesas pasireiškia tik vėlesniais laikais kai dauguma krūvininkų jau yra ištraukti. Taigi matome jog dėl mažesnio sandūros defektų skaičiaus, PSE su monosluoksniais visas krūvis yra ištraukiamas greičiau negu su PEDOT:PSS, nepaisant lėtesnės skylių ištraukimo spartos. Lyginant monosluoksnius tarpusavyje matosi, jog antroji komponentė 2PACz bandinyje yra ryškiai greitesnė, o FL gesimas atitinkamai buvo lėtesnis. Taigi galima teigti jog suformavus perovskitą ant 2PACz monosluoksnio sandūros defektų skaičius yra mažesnis negu ant MeO-2PACz ar PEDOT:PSS sluoksnių.

IŠVADOS

1. Skylių transportinių sluoksnių paviršiai neįtakoja suformuotų perovskitų kristalizacijos ir paviršiaus morfologijos, todėl visi nagrinėjamų procesų skirtumai yra nulemti krūvininkų judėjimo ties sandūromis ir taškinių defektų jose.
2. Tirtuose perovskitiniuose saulės elementuose vidinis laukas yra dalinai ekranuojamas judančių jonų, kurie veikiami vidinio lauko susikaupia perovskito kraštuose.
3. Skylių ištraukimo sparta per tirtus monosluoksnius yra lėtesnė negu PEDOT:PSS atveju tačiau pakankama geram saulės elemento veikimui.
4. Perovskitas suformuotas ant 2PACz monosluoksniu pasižymi mažesniu sandūros defektų skaičiumi negu suformuotas ant MeO-2PACz monosluoksniu ar PEDOT:PSS.

SUMMARY

Simonas Driukas

ORGANIC HOLE TRANSPORT MONOLAYERS FOR PEROVSKITE SOLAR CELLS

The main objective of this work was to understand how organic hole-transporting monolayers MeO-2PACz and 2PACz affect the performance and charge carrier motion of inverted perovskite solar cells compared to the commonly used conductive polymer PEDOT:PSS. Because the perovskite in this device structure is formed on top of the monolayers or PEDOT:PSS, substantial structural and morphological changes may occur during material processing. Based on SEM and XRD measurements, it was found that the changes in crystal structure or morphology were minimal for all samples.

Subsequently, the current voltage characteristics of complete perovskite solar cells with the above mentioned hole transport materials (HTMs) were measured. Significant differences were observed in the V_{oc} values of the different PSCs, with the monolayers performing better than PEDOT:PSS. In addition, 2PACz performed slightly better than its counterpart MeO-2PACz. The differences in V_{oc} values were attributed to better energy alignment and lower surface defect concentration.

The PL decay kinetics of perovskite films deposited on different HTMs and quartz substrate were measured to evaluate hole extraction from perovskite to HTMs. All samples with HTMs showed a fast initial PL decay component, which was attributed to hole extraction and/or surface defects. To separate these two processes, PL decay kinetics of complete PSCs were measured with the addition of external voltage for carrier extraction. PSCs with monolayers showed faster PL quenching compared to simple thin films, which was attributed to charge extraction by internal electric field. The PL decays behaved similarly with increasing reverse bias voltage, showing faster PL quenching, but the PL lifetimes were longest for the 2PACz sample regardless of the applied voltage, followed by MeO-2PACz and finally PEDOT:PSS. In addition, considerable internal field screening was observed by applying a forward voltage and measuring the PL decay at 0 V pulses. Integrated transient photocurrent measurements were also performed to reveal carrier extraction dynamics. Two dynamic components were identified – an initial fast extraction and a subsequent slower one. Combined with the PL decay data, the fast component was attributed to direct charge extraction and slower – to carrier extraction from shallow traps.

In conclusion, it was determined that the HTMs did not affect the crystallinity and morphology of the perovskite layer. Concerning the performance of the different HTMs, it was found that monolayers have a slower hole extraction rate than PEDOT: PSS, but lead to a better interface quality, especially in the case of 2PACz.

SANTRAUKA

Simonas Driukas

ORGANINIAI SKYLIŲ TRANSPORTO MONOSLUOKSNIAI PEROVSKITINIAMS SAULĖS ELEMENTAMS

Pagrindinis šio darbo tikslas buvo suprasti kokią įtaką organiniai MeO-2PACz ir 2PACz skylių pernašos monosluoksniai daro perovskitinių saulės elementų (PSE) veikimui ir palyginti juos su dažnai naudojamu PEDOT:PSS laidžiu polimeru.

Šiame darbe buvo tiriami PSE, kuriuose perovskitas liejamas ant skylių transporto sluoksnio (STS), todėl pirmiausia buvo ištirta šių sluoksnių įtaka perovskito kristalizacijai. Tačiau atlikus SEM ir XRD matavimus reikšmingų pokyčių tarp skirtingų STS bandinių nebuvo nustatyta.

Toliau buvo pagaminti tryjų rūšių PSE su minėtais STS ir išmatuotos jų voltamperinės charakteristikos. Bandiniai su monosluoksniais pasižymėjo didesnėmis atviros grandinės įtampomis negu su PEDOT:PSS. Taip pat įtampos su 2PACz buvo didesnės negu su MeO-2PACz.

Siekiant įvertinti skylių pernašos savybes, buvo pamatuotos perovskitinių plėvelių suformuotų ant skirtingų STS ir kvarco fotoluminescencijos (FL) gesimo kinetikos. Visi bandiniai su STS pasižymėjo greitesniu pradiniu FL gesimu, kuris buvo priskirtas skylių ištraukimui į STS ir/arba greitu gesimu dėl gaudyklių. Siekiant atskirti šiuos du procesus buvo pamatuotos FL gesimo kinetikos PSE prijungiant išorinį elektrinį lauką. PSE su monosluoksniais pasižymėjo greitesniu FL gesimu negu perovskitinėse plėvelėse, kas buvo priskirta FL gesinimui dėl vidinio PSE lauko. Visuose bandiniuose prijungus įtampą užtvarine kryptimi buvo matomas panašus FL gesimo greitėjimas, tačiau FL kinetikos vis tiek buvo ilgiausios 2PACz bandinyje ir trumpiausios su PEDOT:PSS nepriklausomai nuo prijungtos įtampos. Taip pat, prijungus įtampą teigiama kryptimi ir matuojant FL kinetikas ties trumpais įtampos išjungimo impulsais buvo matomas stiprus vidinio lauko ekranavimas perovskito sluoksnyje dėl judančių jonų. Siekiant detaliau išsiaiškinti krūvio ištraukimo procesus buvo pamatuotos integruotos nestacionarios fotosrovės kinetikos. Jose buvo matomos dvi komponentės - greitoji ir lėtoji. Analizuojant šiuos duomenis su FL gesimo kinetikomis šios dvi komponentės buvo priskirtos tiesioginiam greitam krūvio ištraukimui ir lėtesniam krūvininkų ištraukimui iš sėkliųjų defektų.

Apibendrinant, buvo nustatyta jog STS nedaro įtakos perovskito kristalizacijai ir morfologijai. Tiriant skylių pernašos savybes buvo nustatyta jog 2PACz ir MeO-2PACz pasižymi lėtesnė skylių pernašos sparta negu PEDOT:PSS, tačiau su jais sandūros defektų skaičius yra mažesnis, ypač su 2PACz.

LITERATŪRA

- (1) Kazim, S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Ahmad, S. Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (11), 2812–2824. <https://doi.org/10.1002/anie.201308719>.
- (2) Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. v. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chemical Reviews*. American Chemical Society November 9, 2016, pp 12956–13008. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136>.
- (3) Arya, S.; Mahajan, P.; Gupta, R.; Srivastava, R.; Tailor, N. kumar; Satapathi, S.; Sumathi, R. R.; Datt, R.; Gupta, V. A Comprehensive Review on Synthesis and Applications of Single Crystal Perovskite Halides. *Progress in Solid State Chemistry*. Elsevier Ltd December 1, 2020, p 100286. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100286>.
- (4) Chouhan, L.; Ghimire, S.; Subrahmanyam, C.; Miyasaka, T.; Biju, V. Synthesis, Optoelectronic Properties and Applications of Halide Perovskites. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry May 21, 2020, pp 2869–2885. <https://doi.org/10.1039/c9cs00848a>.
- (5) *Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed 2022-06-07).
- (6) Al-Ashouri, A.; Köhnen, E.; Li, B.; Magomedov, A.; Hempel, H.; Caprioglio, P.; Márquez, J. A.; Vilches, A. B. M.; Kasparavicius, E.; Smith, J. A.; Phung, N.; Menzel, D.; Grischek, M.; Kegelmann, L.; Skroblin, D.; Gollwitzer, C.; Malinauskas, T.; Jošt, M.; Matič, G.; Rech, B.; Schlatmann, R.; Topič, M.; Korte, L.; Abate, A.; Stannowski, B.; Neher, D.; Stolterfoht, M.; Unold, T.; Getautis, V.; Albrecht, S. Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with >29% Efficiency by Enhanced Hole Extraction. *Science (1979)* **2020**, *370* (6522), 1300–1309. <https://doi.org/10.1126/science.abd4016>.
- (7) Al-Ashouri, A.; Magomedov, A.; Roß, M.; Jošt, M.; Talaikis, M.; Chistiakova, G.; Bertram, T.; Márquez, J. A.; Köhnen, E.; Kasparavičius, E.; Levenco, S.; Gil-Escrig, L.; Hages, C. J.; Schlatmann, R.; Rech, B.; Malinauskas, T.; Unold, T.; Kaufmann, C. A.; Korte, L.; Niaura, G.; Getautis, V.; Albrecht, S. Conformal Monolayer Contacts with Lossless Interfaces for Perovskite Single Junction and Monolithic Tandem Solar Cells. *Energy Environ Sci* **2019**, *12* (11), 3356–3369. <https://doi.org/10.1039/c9ee02268f>.
- (8) *Perovskite Mineral Data*. <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml#.YEIDwZtc7cs> (accessed 2022-05-15).

- (9) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (21), 477–485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- (10) Rao, C. N. R. Perovskites. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*; Elsevier, 2003; pp 707–714. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227410-5/00554-8>.
- (11) Cheng, Z.; Lin, J. Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites: Structure, Optical Properties, Film Preparation, Patterning and Templating Engineering. *CrystEngComm* **2010**, *12* (10), 2646–2662. <https://doi.org/10.1039/c001929a>.
- (12) Ricciardulli, A. G.; Yang, S.; Smet, J. H.; Saliba, M. Emerging Perovskite Monolayers. *Nature Materials*. Nature Research October 1, 2021, pp 1325–1336. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01029-9>.
- (13) Zheng, K.; Zhu, Q.; Abdellah, M.; Messing, M. E.; Zhang, W.; Generalov, A.; Niu, Y.; Ribaud, L.; Canton, S. E.; Pullerits, T. Exciton Binding Energy and the Nature of Emissive States in Organometal Halide Perovskites. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6* (15), 2969–2975. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01252>.
- (14) Filip, M. R.; Verdi, C.; Giustino, F. GW Band Structures and Carrier Effective Masses of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Hypothetical Perovskites of the Type APbI_3 : A = NH_4 , PH_4 , AsH_4 , and SbH_4 . *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (45), 25209–25219. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07891>.
- (15) Gao, L.; Yang, G. Organic-Inorganic Halide Perovskites: From Crystallization of Polycrystalline Films to Solar Cell Applications. *Solar RRL* **2020**, *4* (2), 1900200. <https://doi.org/10.1002/solr.201900200>.
- (16) Li, J.; Wang, H.; Chin, X. Y.; Dewi, H. A.; Vergeer, K.; Goh, T. W.; Lim, J. W. M.; Lew, J. H.; Loh, K. P.; Soci, C.; Sum, T. C.; Bolink, H. J.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S.; Bruno, A. Highly Efficient Thermally Co-Evaporated Perovskite Solar Cells and Mini-Modules. *Joule* **2020**, *4* (5), 1035–1053. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.005>.
- (17) Eggers, H.; Schackmar, F.; Abzieher, T.; Sun, Q.; Lemmer, U.; Vaynzof, Y.; Richards, B. S.; Hernandez-Sosa, G.; Paetzold, U. W. Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains. *Adv Energy Mater* **2020**, *10* (6), 1903184. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903184>.
- (18) Bishop, J. E.; Smith, J. A.; Lidzey, D. G. Development of Spray-Coated Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12* (43), 48237–48245. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14540>.

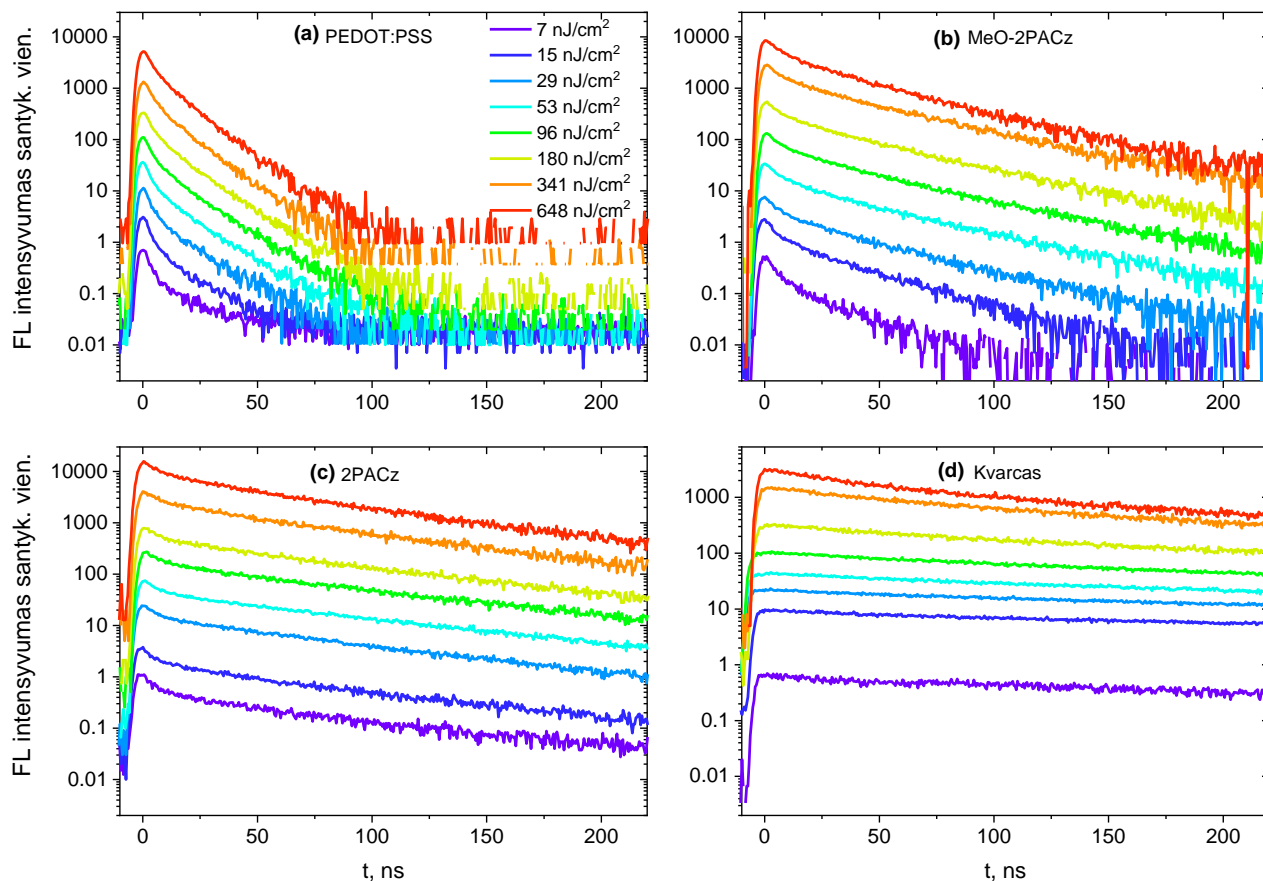
- (19) Zhao, Y.; Ma, F.; Gao, F.; Yin, Z.; Zhang, X.; You, J. Research Progress in Large-Area Perovskite Solar Cells. *Photonics Res* **2020**, *8* (7), A1. <https://doi.org/10.1364/prj.392996>.
- (20) Bi, Z.; Rodríguez-Martínez, X.; Aranda, C.; Pascual-San-José, E.; Goñi, A. R.; Campoy-Quiles, M.; Xu, X.; Guerrero, A. Defect Tolerant Perovskite Solar Cells from Blade Coated Non-Toxic Solvents. *J Mater Chem A Mater* **2018**, *6* (39), 19085–19093. <https://doi.org/10.1039/c8ta06771f>.
- (21) Jung, H. S.; Han, G. S.; Park, N. G.; Ko, M. J. Flexible Perovskite Solar Cells. *Joule*. Cell Press August 21, 2019, pp 1850–1880. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.023>.
- (22) Gao, F.; Zhao, Y.; Zhang, X.; You, J. Recent Progresses on Defect Passivation toward Efficient Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater* **2020**, *10* (13), 1902650. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902650>.
- (23) Taheri, S.; Ahmadkhan kordbacheh, A.; Minbashi, M.; Hajjiah, A. Effect of Defects on High Efficient Perovskite Solar Cells. *Opt Mater (Amst)* **2021**, *111*, 110601. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110601>.
- (24) Yin, W. J.; Shi, T.; Yan, Y. Unusual Defect Physics in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell Absorber. *Appl Phys Lett* **2014**, *104* (6), 063903. <https://doi.org/10.1063/1.4864778>.
- (25) Chen, B.; Rudd, P. N.; Yang, S.; Yuan, Y.; Huang, J. Imperfections and Their Passivation in Halide Perovskite Solar Cells. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry July 21, 2019, pp 3842–3867. <https://doi.org/10.1039/c8cs00853a>.
- (26) Aristidou, N.; Eames, C.; Sanchez-Molina, I.; Bu, X.; Kosco, J.; Saiful Islam, M.; Haque, S. A. Fast Oxygen Diffusion and Iodide Defects Mediate Oxygen-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells. *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms15218>.
- (27) Liu, C.; Yang, Y.; Rakstys, K.; Mahata, A.; Franckevicius, M.; Mosconi, E.; Skackauskaite, R.; Ding, B.; Brooks, K. G.; Usiobo, O. J.; Audinot, J. N.; Kanda, H.; Driukas, S.; Kavaliauskaite, G.; Gulbinas, V.; Dessimoz, M.; Getautis, V.; De Angelis, F.; Ding, Y.; Dai, S.; Dyson, P. J.; Nazeeruddin, M. K. Tuning Structural Isomers of Phenylendiammonium to Afford Efficient and Stable Perovskite Solar Cells and Modules. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26754-2>.
- (28) Hu, Y.; Schlipf, J.; Wussler, M.; Petrus, M. L.; Jaegermann, W.; Bein, T.; Müller-Buschbaum, P.; Docampo, P. Hybrid Perovskite/Perovskite Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano* **2016**, *10* (6), 5999–6007. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01535>.

- (29) Kim, S. Y.; Cho, S. J.; Byeon, E.; He, X.; Yoon, H. J. Self-Assembled Monolayers as Interface Engineering Nanomaterials in Perovskite Solar Cells. **2020**. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002606>.
- (30) Casalini, S.; Bortolotti, C. A.; Leonardi, F.; Biscarini, F. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry January 1, 2017, pp 40–71. <https://doi.org/10.1039/c6cs00509h>.
- (31) Magomedov, A.; Al-Ashouri, A.; Kasparavičius, E.; Strazdaite, S.; Niaura, G.; Jošt, M.; Malinauskas, T.; Albrecht, S.; Getautis, V. Self-Assembled Hole Transporting Monolayer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater* **2018**, *8* (32), 1801892. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801892>.
- (32) Eperon, G. E.; Burlakov, V. M.; Docampo, P.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv Funct Mater* **2014**, *24* (1), 151–157. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302090>.
- (33) Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron-and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science (1979)* **2013**, *342* (6156), 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>.
- (34) Wu, G.; Cai, M.; Cao, Y.; Li, Z.; Zhang, Z.; Yang, W.; Chen, X.; Ren, D.; Mo, Y.; Yang, M.; Liu, X.; Dai, S. Enlarging Grain Sizes for Efficient Perovskite Solar Cells by Methylamine Chloride Assisted Recrystallization. **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.05.026>.
- (35) Bi, C.; Wang, Q.; Shao, Y.; Yuan, Y.; Xiao, Z.; Huang, J. Non-Wetting Surface-Driven High-Aspect-Ratio Crystalline Grain Growth for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms8747>.
- (36) Zuo, L.; Gu, Z.; Ye, T.; Fu, W.; Wu, G.; Li, H.; Chen, H. Enhanced Photovoltaic Performance of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells through Interfacial Engineering Using Self-Assembling Monolayer. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (7), 2674–2679. <https://doi.org/10.1021/ja512518r>.
- (37) Dunfield, S. P.; Bliss, L.; Zhang, F.; Luther, J. M.; Zhu, K.; Hest, M. F. A. M.; Reese, M. O.; Berry, J. J. From Defects to Degradation: A Mechanistic Understanding of Degradation in Perovskite Solar Cell Devices and Modules. *Adv Energy Mater* **2020**, *10* (26), 1904054. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904054>.
- (38) Uratani, H.; Yamashita, K. Charge Carrier Trapping at Surface Defects of Perovskite Solar Cell Absorbers: A First-Principles Study. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (4), 742–746. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00055>.

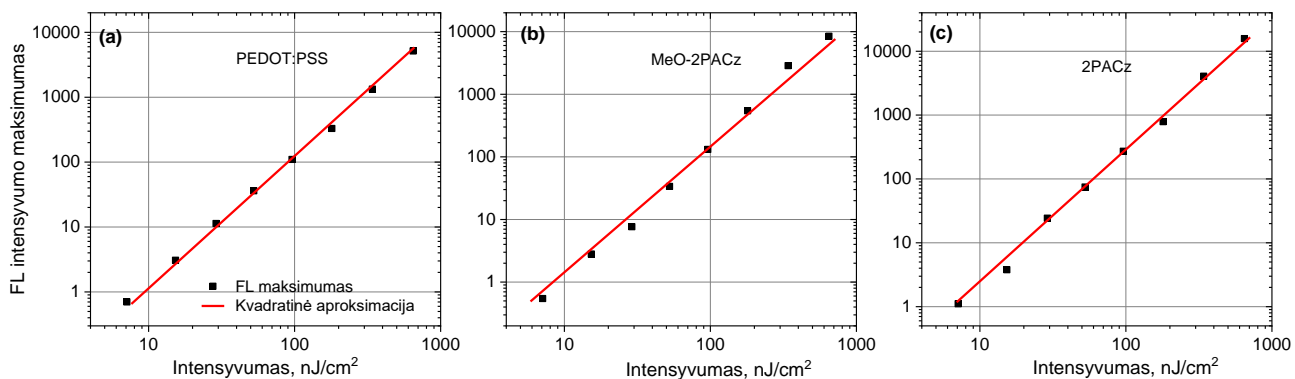
- (39) Wang, Q.; Chueh, C. C.; Zhao, T.; Cheng, J.; Eslamian, M.; Choy, W. C. H.; Jen, A. K. Y. Effects of Self-Assembled Monolayer Modification of Nickel Oxide Nanoparticles Layer on the Performance and Application of Inverted Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* **2017**, *10* (19), 3794–3803. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701262>.
- (40) Zhu, T.; Su, J.; Labat, F.; Ciofini, I.; Pauporté, T. Interfacial Engineering through Chloride-Functionalized Self-Assembled Monolayers for High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12* (1), 744–752. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18034>.
- (41) Tang, L.; Qiu, J.; Wei, Q.; Gu, H.; Du, B.; Du, H.; Hui, W.; Xia, Y.; Chen, Y.; Huang, W. Enhanced Performance of Perovskite Light-Emitting Diodes via Diamine Interface Modification. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11* (32), 29132–29138. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11866>.
- (42) Yang, G.; Wang, C.; Lei, H.; Zheng, X.; Qin, P.; Xiong, L.; Zhao, X.; Yan, Y.; Fang, G. Interface Engineering in Planar Perovskite Solar Cells: Energy Level Alignment, Perovskite Morphology Control and High Performance Achievement. *J Mater Chem A Mater* **2017**, *5* (4), 1658–1666. <https://doi.org/10.1039/c6ta08783c>.
- (43) Shih, Y.-C.; Lan, Y.-B.; Li, C.-S.; Hsieh, H.-C.; Wang, L.; Wu, C.-I.; Lin, K.-F. Amino-Acid-Induced Preferential Orientation of Perovskite Crystals for Enhancing Interfacial Charge Transfer and Photovoltaic Performance. *Small* **2017**, *13* (22), 1604305. <https://doi.org/10.1002/sml.201604305>.
- (44) Azmi, R.; Hadmojo, W. T.; Sinaga, S.; Lee, C.-L.; Yoon, S. C.; Jung, I. H.; Jang, S.-Y. High-Efficiency Low-Temperature ZnO Based Perovskite Solar Cells Based on Highly Polar, Nonwetting Self-Assembled Molecular Layers. *Adv Energy Mater* **2018**, *8* (5), 1701683. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701683>.
- (45) Liu, F.; Li, Q.; Li, Z. Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Asian J Org Chem* **2018**, *7* (11), 2182–2200. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800398>.
- (46) di Girolamo, D.; di Giacomo, F.; Matteocci, F.; Marrani, A. G.; Dini, D.; Abate, A.; di Girolamo, D. Progress, Highlights and Perspectives on NiO in Perovskite Photovoltaics. *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry August 14, 2020, pp 7746–7759. <https://doi.org/10.1039/d0sc02859b>.
- (47) Calió, L.; Kazim, S.; Grätzel, M.; Ahmad, S. Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (47), 14522–14545. <https://doi.org/10.1002/anie.201601757>.
- (48) Stolterfoht, M.; Wolff, C. M.; Amir, Y.; Paulke, A.; Perdígón-Toro, L.; Caprioglio, P.; Neher, D. Approaching the Fill Factor Shockley-Queisser Limit in Stable, Dopant-Free Triple Cation

- Perovskite Solar Cells. *Energy Environ Sci* **2017**, *10* (6), 1530–1539. <https://doi.org/10.1039/c7ee00899f>.
- (49) Romero, D. B.; Schaer, M.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A.; Zuppiroli, L. The Role of Carbazole in Organic Light-Emitting Devices. *Synth Met* **1996**, *80* (3), 271–277. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80213-X](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80213-X).
- (50) Xu, B.; Sheibani, E.; Liu, P.; Zhang, J.; Tian, H.; Vlachopoulos, N.; Boschloo, G.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Carbazole-Based Hole-Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* **2014**, *26* (38), 6629–6634. <https://doi.org/10.1002/adma.201402415>.
- (51) Driukas, S.; Rutkauskas, D.; Franckevičius, M.; Chmeliov, J.; Gulbinas, V. Photoluminescence Dynamics of MAPI Perovskite Films Induced by Lateral Electric Field. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2022**, *16* (12), 2200293. <https://doi.org/10.1002/PSSR.202200293>.

PRIEDAS



1P pav. Perovskitinių plėvelių išlietų ant (a) PEDOT:PSS, (b) MeO-2PACz, (c) 2PACz ir (d) kvarco FL gesimo kinetikos esant skirtingiems žadinimo intensyvumams.



2P pav. FL intensyvumo maksimumo priklausomybė nuo žadinimo intensyvumo. Duomenys iš 1P pav. gesimo kinetikų.

1P lentelė. FL gesimo kintikų modeliavimo rezultatai.

Bandinys	U_{prid} , mV	A_1	τ_1 , ns	A_2	τ_2 , ns	τ_{vid} , ns
PEDOT:PSS	-1000	484	1.74	39	7.94	2.20
	-600	817	2.40	266	5.38	3.13
	-300	1148	3.70	287	9.24	4.81
	-100	1092	3.94	506	10.57	6.04
	0	1400	4.00	1001	9.23	6.18
	950	1423	4.11	1087	9.47	6.43
MeO-2PACz	-1000	363	1.82	338	6.68	4.16
	-600	533	2.40	481	9.51	5.78
	-300	653	3.35	527	13.00	7.66
	-100	712	3.26	638	14.77	8.70
	0	684	3.23	665	16.04	9.54
	950	755	3.05	686	15.49	8.98
2PACz	-1000	273	5.91	332	16.22	11.57
	-600	337	7.89	411	23.98	16.73
	-300	331	6.52	542	27.51	19.55
	-100	319	7.48	561	31.06	22.51
	0	348	8.06	661	33.34	24.62
	950	361	5.39	781	33.87	24.88