

Vilniaus universiteto
Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Paulius Laurikėnas
KRŪVININKŲ DINAMIKOS METALORGANINIUOSE PEROVSKITUOSE
TYRIMAI NESTACIONARIŲ FOTOSROVIŲ METODU

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Fotonika ir nanotechnologijos studijų
programa

Studentas

Paulius Laurikėnas

Darbo vadovas

prof. Vidmantas Gulbinas

Instituto/Centro
direktorius/atstovas

dr. Arūnas Kadys

Vilnius, 2023

Turinys

Paveikslų sąrašas	3
Įvadas.....	5
1. Literatūros apžvalga	6
1.1. Perovskitai ir jų struktūra	6
1.2. Krūvininkų judėjimas perovskite	10
1.3. Perovskitų krūvininkų dinamikos charakterizavimo metodai	12
2. Medžiagos ir tyrimo metodika	17
2.1. Perovskitinio bandinio gamyba	17
2.2. Nestacionarių fotosrovių kinetikų matavimai	18
2.3. Nestacionarių fotosrovių kinetikų modeliavimas	19
3. Rezultatai.....	22
3.1. Išmatuotų fotosrovių kinetikų rezultatai.....	22
3.2. Išmatuotų fotosrovių kinetikų modeliavimo rezultatai.....	26
3.3. Krūvininkų judėjimas polikristaliniuose MAPI perovskituose	32
Išvados	35
Santrauka	36
Literatūros sąrašas	37

Paveikslų sąrašas

1 Pav. a) ABX_3 Perovskito struktūros ir BX_6 oktaedrų iliustravimas, b) Perovskito fazių priklausomybė nuo temperatūros. Iliustracija a) panaudota iš [1], o iliustracija b) adaptuota pagal [22].	6
2 Pav. a) ABX_3 perovskito struktūros defektų tipai, b) parazitinės rekombinacijos atvejis perovskito paviršiuje ir grūdelių ribose. Paveikslas adaptuotas pagal [28].	7
3 Pav. MAPI perovskito defektų susiformavimo energijos ir jų pozicija energijos lygmenyse. Iliustracija adaptuota pagal [29].	8
4 Pav. Grūdelių ribų vaidmuo krūvininkų pernašoje, kai a) kadmio telūro ir polikristalinio silicio saulės elementas, b) perovskito saulės elementas. Čia GR – grūdelių ribos. Iliustracija adaptuota pagal [13].	9
5 Pav. Krūvininkų rekombinacijos mechanizmai, kai vyksta a) pagavimas gaudyklėmis b) krūvininkų bimolekulinė rekombinacija, c) Auger rekombinacija. Iliustracija adaptuota pagal [39].	10
6 Pav. Fotokrūvininkų judėjimo procesai, esant skirtingiems sužadavimo intensyvumams. Iliustracija adaptuota pagal [42].	11
7 Pav. a) CELIV matavimo principas. 1 ir 2 simbolizuoja tiesiškai didėjančios įtampos impulsus, o $j(t)$ grafike rodo, kaip priklauso fotosrovės signalas nuo laiko, esant įtampos kitimui. B) Išmatuoto CELIV metodu MAPI krūvininkų tankio priklausomybė nuo laiko, esant skirtingiems vėlinimo laikams tarp impulsų. a) iliustracija panaudota iš [46], o b) iliustracija adaptuota pagal [47].	13
8 Pav. a) TOF matavimo metodikos principas, b) $MAPbI_3/PCBM$ matavimo krūvininkų (elektronų) srovės tankio priklausomybė nuo laiko. Iliustracija a) adaptuota pagal [49], b) grafikas adaptuotas pagal [44].	14
9 Pav. $MAPbBr_3$ perovskito voltamperinių charakteristikų tyrimas SCLC metodu. Skirtingomis įtampos vertėmis, vyrauja skirtingi darbo režimai. Čia GUR – gaudyklių užpildytas režimas (angl. <i>Trap-filled regime</i>). Grafikas adaptuotas pagal [11].	15
10 Pav. a) $MAPbI_3$ perovskito sluoksnio, užnešto ant platinos elektrodų, bandinys, b) 1 – platinos „šukų“ tipo elektrodai be perovskito, 2 – Pt elektrodai su MAPI perovskito sluoksniu. Iliustracija a) Panaudota iš [52].	17
11 Pav. a) Lazerio impulso intensyvumo priklausomybė nuo optinių filtrų skaičiaus, b) Funkcinio generatoriaus periodiškai kuriamas elektrinis impulsas.	18
12 Pav. Supaprastinta MAPI bandinio fotosrovės atsako matavimo schema.	19
13 Pav. Modeliavimo pradinių parametrų įkėlimas „MatLab“ programoje.	20
14 Pav. Modeliavimo rezultatų grafinis atvaizdavimas „MatLab“ programoje.	21
15 Pav. Fotosrovės matavimo metodika, paremta lazerio sužadimu L ir prijungta įtampa U prie bandinio.	22
16 Pav. MAPI perovskito fotosrovių logaritminės priklausomybės nuo skirtingo sužadavimo intensyvumo, esant a) 0.8M bandiniu ir b) 1.2M bandiniui	23
17 Pav. MAPI perovskito fotosrovių logaritminės priklausomybės nuo skirtingos prijungtos įtampos vertės, esant a) 0.8M bandiniui, b) 1.2M bandiniui.	24
18 Pav. Fotosrovės matavimo metodika, paremta lazerio sužadimu L ir po laiko t_{del} prijungta įtampa U prie bandinio.	24
19 Pav. MAPI perovskito fotosrovių priklausomybės nuo skirtingų vėlinimo laiko verčių, esant a) 0.8M, b) 1.2M bandiniams.	26

20 Pav. 0.8M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo prijungtos įtampos vertės, kai a) 0.05V, b) 0.5V, c) 5V. Sumodeliuotų krūvininkų koncentracijos kitimo priklausomybės nuo laiko, kai d) 0.05V, e) 0.5V, f) 5V.	27
21 Pav. 1.2M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo prijungtos įtampos vertės, kai a) 0.05V, b) 0.5V, c) 5V. Sumodeliuotų krūvininkų koncentracijos kitimo priklausomybė nuo laiko, kai d) 0.05V, e) 0.5V, f) 5V.	28
22 Pav. Krūvininkų judrio verčių priklausomybė nuo prijungtos įtampos, esant a) 0.8M, b) 1.2M bandiniams.	29
23 Pav. 0.8M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo skirtingų vėlinimo laikų. Atliktas modeliavimas atitinka raudoną kreivę paveiksliuke.	30
24 Pav. 1.2M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo skirtingų vėlinimo laikų. Atliktas modeliavimas atitinka raudoną kreivę paveiksliuke.	31
25 Pav. Krūvininkų judrio kitimo koeficiento priklausomybė nuo uždelsimo laiko, esant skirtingiems MAPI bandiniams.	32
26 Pav. Aprašytas krūvininkų pernašos ir grūdelių ribų barjerų įtakos modelis MAPI polikristaliniame perovskite.	33

Įvadas

Perovskitai vis daugiau susilaukia didžiulio tyrėjų susidomėjimo dėl savo ypatingų savybių, tokių kaip aukštas absorbcijos koeficientas [1], galimybė keisti draustinės juostos plotą [2], dėl ilgų difuzijos nuotolių [3], o šių medžiagų gamyba sąlyginai pigi ir vyksta žemoje temperatūroje (~150° C). Šios minėtos savybės padaro šiuos puslaidininkius konkurencingus su šių dienų plačiai naudojamais III-V grupės puslaidininkiais optoelektronikos srityje, tokiose kaip fotovoltiniai saulės elementai ir šviestukai. Silicio saulės elementams artėjant prie teorinės ir praktinės efektyvumo vertės [4], vis plačiau tyrinėjamos silicio ir metalorganinių perovskitų (toliau – MOP) kombinacijos, vadinamomis tandemiais saulės elementais, kurie sugeria platesnį skleidžiamą saulės elektromagnetinių bangų spektrą [5,6,7]. Naujausi rekordai viršija 30% efektyvumo ribą [8,9], kas demonstruoja šių fotovoltinių elementų potencialą šioje srityje. Kita vertus, šios medžiagos, suformuotos sąlyginai pigiomis gamybos technologijomis, dominuoja polikristalinės struktūros, kieno savybės gali priklausyti nuo sintezės ir kristalo susiformavimo sąlygų. MOP dėl netvarkingos kristalinės struktūros, linkę pasižymėti žemesniais krūvininkų pernašos parametrais dėl didesnio krūvininkų defekto tankio, kurių krūvininkų tankis (10^{16} cm^{-3}) [10] 7 eilėmis didesnis nei monokristalinių perovskitų (10^9 cm^{-3}) [11]. Šių defektų pagrindinė susiformavimo vieta yra laikoma grūdelių ribose, kurios daugiausiai įtakos daro polikristalinėse medžiagose, esant sąlyginai mažų dimensių kristalitams [12]. Kiek kitaip nei klasikinių polikristalinių puslaidininkų, (pavyzdžiui, silicio) atveju, perovskituose grūdelių ribų įtaką krūvininkų judėjimui gali būti ne tik neigiama, susijusi su elektronų ir skylių padidėjusia rekombinacijos sparta [13]. Kristalitų ribos gali taip pat sukurti potencialų barjerus, kurie pagerintų krūvininkų surinkimą, efektyviai atskirdami elektronų ir skylių poras [14,15,16]. Pastarosios prielaidos buvo tiriamos įvairiais charakterizavimo metodais, tokiais, kaip fotoluminescencijos mikroskopija, laikinė absorbcijos mikroskopija (angl. *Transient absorption microscopy*) [17,18] ar įvairiais fotosrovės matavimo metodais [14], kurie aprašė krūvininkų elgseną kristalituose ir jų ribose, kur jie buvo veikiami sukurtų barjerų. Visgi, nėra vieningos nuomonės iš mokslininkų dėl grūdelių ribų ir jos daromos teigiamos ar neigiamos įtakos. Esant poreikiui naudoti polikristalinės kilmės MOP optoelektronikos įrenginiuose, būtina nuodugniau ištirti krūvininkų pernašą perovskituose ir grūdelių ribų barjerų įtaką parametrams.

Todėl šio **darbo tikslas**: ištirti krūvininkų dinamikas MAPI perovskituose nestacionariais fotosrovių metodais. Tikslui pasiekti buvo iškelti **darbo uždaviniai**:

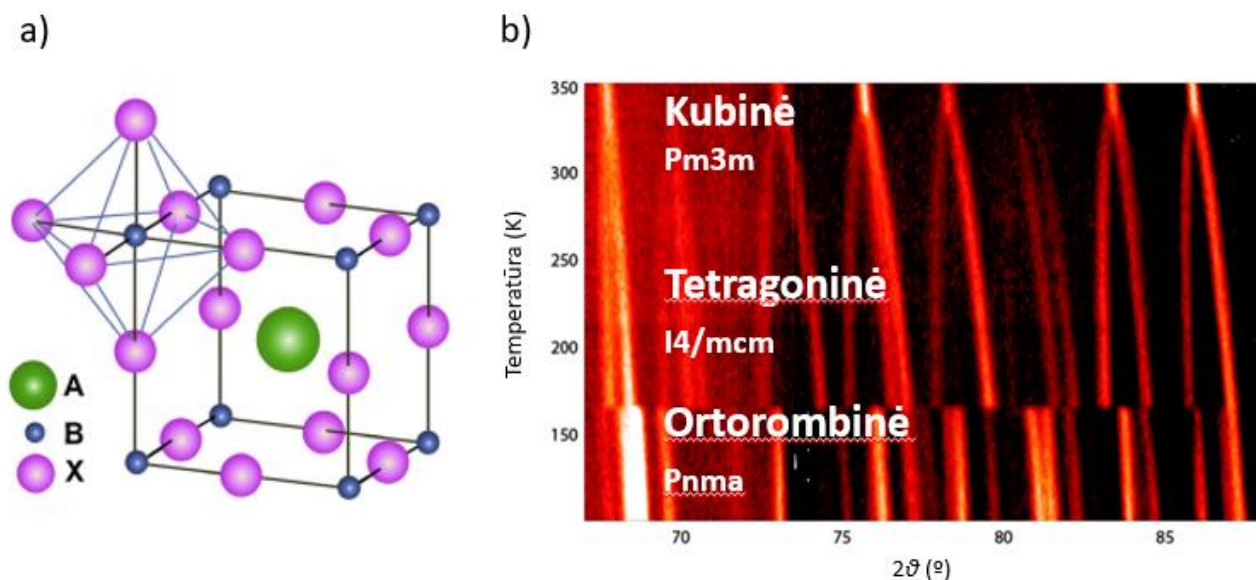
- Išmatuoti MAPI perovskito bandinio fotosrovių kinetikas bei panaudoti uždelsto surinkimo lauko metodą.
- Sumodeliuoti ir charakterizuoti išmatuotas fotosrovių kinetikas.
- Aprašyti modelį, įvertinantį grūdelių ribų įtaką krūvininkų judėjimui MAPI perovskituose.

1. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje bus aprašyta perovskitų struktūra ir savybės. Bus apžvelgti defektų tipai ir jų veikiami krūvininkų pernašos ypatumai. Taip pat, bus aptarti krūvininkų pernašos charakterizavimo metodai, kurie adaptuoti pagal minėtos medžiagos ypatybes.

1.1. Perovskitai ir jų struktūra

Perovskitai – puslaidininkė kristalinė medžiaga, pasižyminti kalcio titanato CaTiO_3 kristaline gardele [19]. Šių puslaidininkinių trijų dimensijų (3D) kristalinei struktūrai aprašyti naudojama ABX_3 cheminė formulė, kurią sudaro: A^+ – monovalentinis katijonas, B^{2+} – divalentinis katijonas ir X^- – trivalentinis anijonas [20]. Perovskitai gali būti tiek organinės, neorganinės bei mišrios (metaloorganinius) kilmės. Metalorganiniuose perovskituose, A yra organinis elementas (pavyzdžiui, metilamonis CH_3NH_3^+), B – metalas (alavas Sn^{2+} arba švinas Pb^{2+}), o X – halogenidas (chloras Cl^- , jodas I^- arba bromas Br^-) [21]. Šio puslaidininkio kristalinę struktūrą sudaro sujungtų kampų BX_6 oktaderų ir 12 viršūnių kuboktaedro tuštumas užpildančių A katijonų sistema (1 pav.) [19].



1 Pav. a) ABX_3 Perovskito struktūros ir BX_6 oktaedrų iliustravimas, b) Perovskito fazių priklausomybė nuo temperatūros. Iliustracija a) panaudota iš [1], o iliustracija b) adaptuota pagal [22].

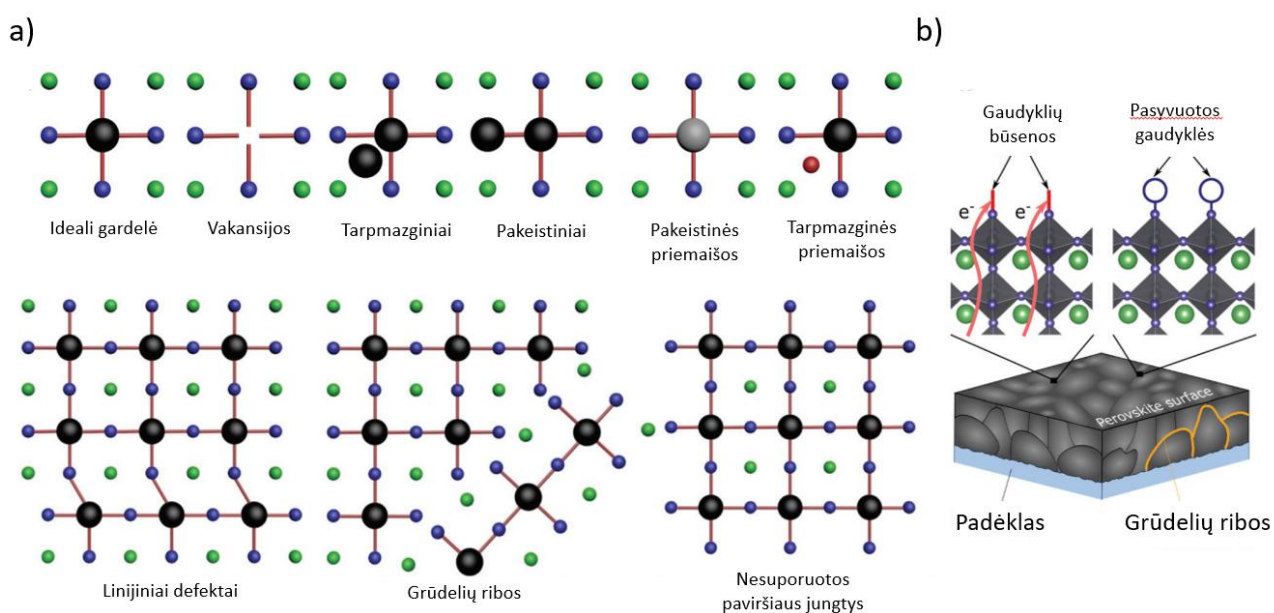
Stabilios gardelės susidarymo sąlyga aprašyta empiriniu Goldšmito tolerancijos koeficientu t [23]:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

čia r_A , r_B ir r_X – atitinkamai A, B ir X elementų joniniai spinduliai. Stabiliai struktūrai užtikrinti, Goldšmito koeficientas turi būti tarp 0.8 ir 1. Pastaroji riba labiausiai apriboja organinių elementų parinkimą, kurie pasižymi didesniu spinduliu nei likę komponentai, kas paaiškina platesnį metilamonio CH_3NH_3^+ , formamidinio $\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2^+$ naudojimą [24]. Metilamonio švino jodido

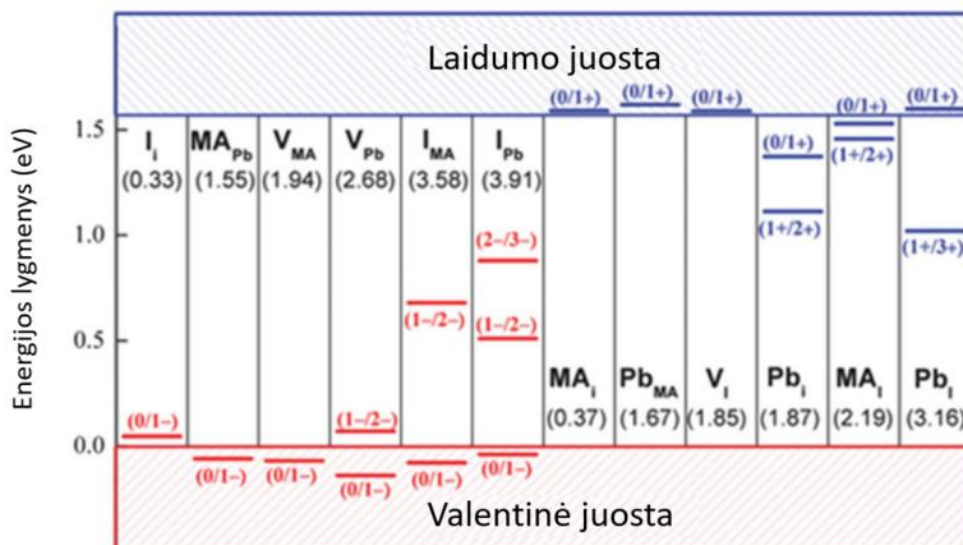
MAPI perovskitas gali egzistuoti tiek ortorombinės (<165 K), tiek tetragonalinės (165-327 K) ir kubinės (> 327 K) kristalinės gardelės fazėje, priklausomai nuo temperatūros (1 pav. b) [22]. Dėl skirtingų atomų spindulių, perovskito kristalinė gardelė yra minkšta ir lengvai deformuojasi, pasižymi silpnais joniniais, vandenilniais bei van der Valso ryšiais [6, 9], kas paskatina jonų delokalizaciją ir judėjimą pačiame puslaidininkyje [26]. Šio reiškinio egzistavimas sukelia voltamperinės charakteristikos matavimuose histerezę [27] ir daro žalą sluoksnių kokybei, kas sumažina kvantinį našumą perovskitų saulės elementuose bei gali turėti įtakos ir modifikuoti krūvininkų injekciją bei rekombinaciją šviestukuose [21]. Jonų judėjimas MOP aprašomas Arenijaus lygtimi, kuri nusakomas aktyvacijos energijos vertėmis, o jų sužadimas įvyksta esant išoriniam elektriniam laukui, šviesos šaltiniui ar puslaidininkio šilumą keliantiems reiškiniams [21].

Dėl sąlyginai pigios, paprastos ir plačiai paplitusios sintezės metodikos, paremta sukamuoju dengimu (angl. *spin coating*), plačiausiai paplitę polikristalinės struktūros perovskitai. Minėtos struktūros ypatumai susiję su didesniu defektų paplitimu, kurie gali būti tiek vidiniai, tiek išoriniai (2 pav.) [12].



2 Pav. a) ABX_3 perovskito struktūros defektų tipai, b) parazitinės rekombinacijos atvejis perovskito paviršiuje ir grūdelių ribose. Paveikslas adaptuotas pagal [28].

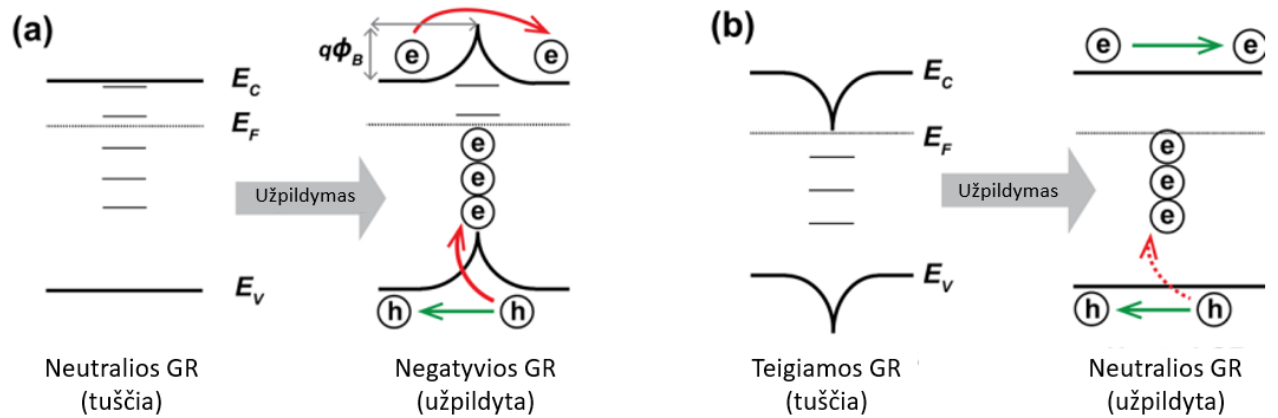
Vidiniai defektai arba dar vadinami taškiniais defektais, susidaro iš taškinių defektų, tokių kaip vakansijų, tarpmazginių ir pakeistinių, pakeistinių priemaišų ir tarpmazginių priemaišų (2 pav, a). Šių defektų žymėjimas vadinamas Kriogerio-Vinko žymėjimu, kuris yra M_s , kur M – defekto tipas, o s – gardelės vieta [28]. Pavyzdžiui, pakeistinio švino defektas žymimas Pb_I , kur I žymi jodą. Metilamonio švino jodido (toliau – MAPI) defektų susiformavimo energijos pavaizduotos 3 paveiksluke.



3 Pav. MAPI perovskito defektų susiformavimo energijos ir jų pozicija energijos lygmenyse. Iliustracija adaptuota pagal [29].

Defektai, kurių energijų lygmenys šalia laidumo juostos krašto minimumo arba valentinės juostos krašto maksimumo, vadinami paviršiaus gaudyklėmis, daugiausiai darančios įtakos krūvininkų judėjimui, sugaunamos į sukurtą energetinį lygmenį ir išlaisvindamos atgal į laidumo juostą [28]. Giluminės gaudyklės, esančios draustinės juostos viduryje, inicijuoja sugautų krūvininkų rekombinacijos procesą nespinduliniu būdu [30].

Išoriniai defektai susidaro iš paviršiaus defektų bei grūdelių ribų [31]. Dėl kristalinės gardelės neatitikimo, polikristaliniame puslaidininkyje gaudyklių dydis gali būti 7 eilėmis didesnis (10^{17} cm^{-1}) negu monokristaliniame perovskite (10^{10} cm^{-1}), remiantis teoriniais skaičiavimais [12]. Grūdelių ribos, kurios polikristalinės kilmės perovskituose susidaro iš daugybės anizotropiškai užaugusių mažų submikroninio dydžio kristalitų, yra vienas iš rekombinacijos centrų susidarymo vietų, kur krūvininkai linkę greičiau relaksuoti nespinduliniu būdu nei pačiame kristalite [12,28,32]. Kita vertus, atlikti laidžiosios atominės jėgų mikroskopijos matavimai parodė, jog grūdelių ribos gali turėti ir teigiamų savybių, kurios gebėtų atskirti efektyviau krūvininkus [33]. Viename iš tyrimų [13], buvo pademonstruotas grūdelių ribų modelis klasikiniams neorganiniams puslaidininkiams, tokiems kaip polikristaliniui siliciui ir kadmio telūriui (4 pav. a), kur ribose suformuojami potencialų barjerai ir gaudyklės mažina krūvininkų pernašą ir padidina nespindulinę rekombinaciją. Perovskitų saulės elementų atveju (4 pav. b), teigiamos jodo vakansijos I_V užpildo esančias gaudyklės, kas padaro jas neutralaus krūvio, kas sumažina šių defekto susiformavimo vietų įtaką elektronų ir skylių judėjimui.



4 Pav. Grūdelių ribų vaidmuo krūvininkų pernašoje, kai a) kadmio telūro ir polikristalinio silicio saulės elementas, b) perovskito saulės elementas. Čia GR – grūdelių ribos. Iliustracija adaptuota pagal [13].

Teigiamas kristalitų ribų poveikis perovskituose susijęs su efektyvesniu krūvininkų surinkimu ir mažesne nespinduline rekombinacija [13,28]. Taip pat, šviesos sužadinimo atveju, skirtingų krūvių jonai linkę persiskirstyti perovskito struktūroje pagal indukuoto elektrinio lauko kryptį, taip iškreipdami energijos juostas palankesniai krūvininkų surinkimui [34]. Apibendrinus atliktus įvairius tyrimus, kristalitų ribų dvejopa prigimtis yra paaiškinama pasirinktų skirtingų gamybos metodikomis, kurios gali lemti kristalitų dydį, jų orientaciją, defektų tankį ir kitas savybes, susijusias su kristaline gardele [16]. Kitų išorinių defektų, vadinamų paviršiaus defektais, prigimtis susijusi su dideliu tankiu laisvų tabaluojančių jungčių (angl. *dangling bonds*), dislokacijomis ar įvairiomis cheminėmis priemaišomis, kurios atsakingos už giluminių gaudyklių susiformavimą ir jonų migracijos kanalus [35]. Didžioji dalis giluminių gaudyklių, kurios yra atsakingos už krūvininkų rekombinaciją nespinduliniu būdu, susiformuoja puslaidininkio paviršiuje, kur jų tankis net dvejomis eilėmis (10^{17} cm^{-3}) didesnis nei pačioje medžiagoje (10^{15} cm^{-1}) [36]. Atliktais teoriniais skaičiavimais [37], buvo nustatyta, jog paviršiuje susiformavę pakeistiniai švino defektai Pb_I (arba I_{Pb}) sukuria papildomas kovalentines jungtis, kurios gali prisijungti pašalinius atomus, taip sukurdamos gilumines gaudykles perovskito energiniame lygmenyje. Dėl jonų savybės judėti taškinais defektais, kurių susiformavimo energija mažiausia, perovskitų paviršius yra taip pat vienas iš pagrindinių jonų judėjimo kanalų dėl didesnio taškinių defektų tankio [35].

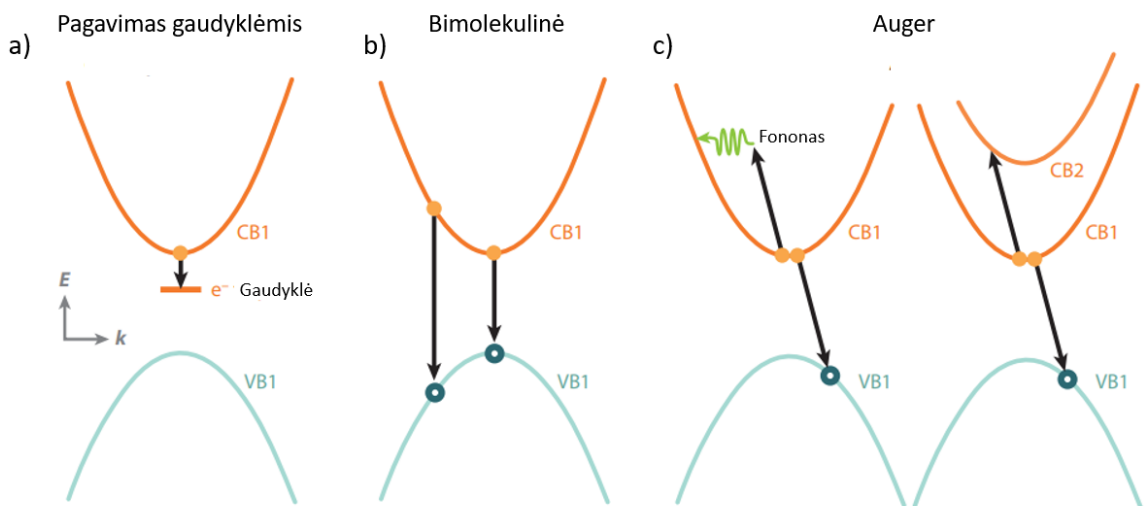
Apibendrinus, perovskitai, turintys unikalią kristalinę gardele, pasižymi įvairių rūšių defektais, kurie gali daryti tiek teigiamą, tiek neigiamą įtaką medžiagos savybių atžvilgiu. Sekančiame skyrelyje bus plačiau aptariama, kaip šioje struktūroje funkcionuoja krūvininkai ir kokiomis savybėmis jie pasižymi.

1.2. Krūvininkų judėjimas perovskite

Metalorganiai perovskitai pasižymi žema eksitonine sąveika, kuri mažesnė nei šiluminė aktyvacijos energija ($k_B T < 25 \text{ meV}$), kur pakanka kambario temperatūros atskirti elektronus ir skylės į pavienius krūvininkus [38], kai medžiaga yra sužadinama. Dėl polikristaliniams perovskitams būdingo didžiulio defektų tankio, fotonų srauto sužadintų krūvininkų koncentracijai apibūdinti, aprašoma išraiška [39]:

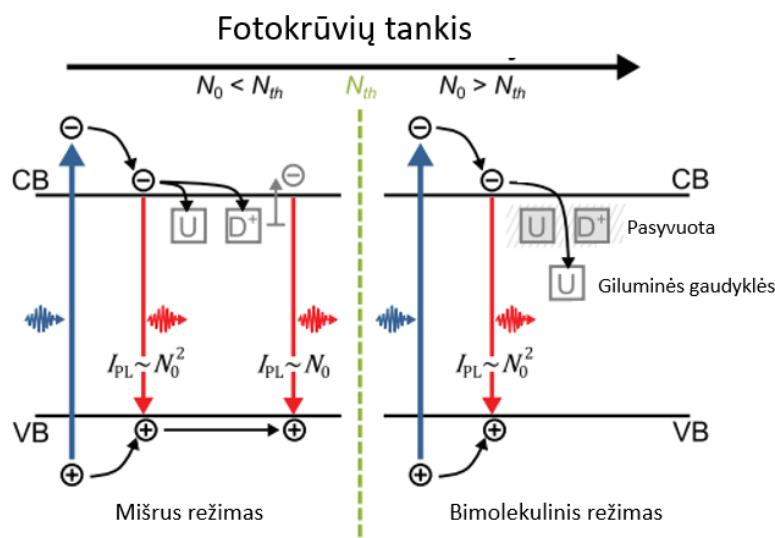
$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n - k_2 n^2 - k_3 n^3 \quad (2)$$

Kur n – krūvininkų tankis, t – laikas. Krūvininkų kitimui perovskite, k_1 apibūdina pirmo laipsnio gaudyklių paveiktų krūvininkų rekombinaciją, k_2 – bimolekulinę krūvininkų rekombinaciją, o k_3 – trijų narių Auger rekombinaciją. Monorekombinacija k_1 dominuoja, esant žemiems intensyvumams, kur krūvininkai pagaunami ir išlaisvinami seklių gaudyklių perovskito medžiagoje [40]. Šios rekombinacijos tipas labiausiai priklauso nuo defektų tankio bandinyje. Esant aukštiems intensyvumams ($>10^{15} \text{ cm}^{-3}$), vyksta bimolekulinė rekombinacija k_2 , kur elektronai ir skylės relaksuoja spinduliniu būdu [41]. Taip pat, esant dideliame intensyvumui, medžiagoje atsiranda Auger rekombinacija, kur spindulinės relaksacijos metu, krūvininkų pora perduoda energiją ir impulsą elektronui, kuris kyla aukščiau energijos lygmenimis arba skylėi, kuri nustumama giliau į valentinę juostą [41]. Šių lygčių rekombinacijų mechanizmai pateikti 5 paveiksluke.



5 Pav. Krūvininkų rekombinacijos mechanizmai, kai vyksta a) pagavimas gaudyklėmis b) krūvininkų bimolekulinė rekombinacija, c) Auger rekombinacija. Iliustracija adaptuota pagal [39].

Vienas iš pasiūlytų modelių metalorganiniams perovskitams, kur rekombinacijos koeficientai k_1 ir k_2 kinta nuo sužadavimo intensyvumo, pateiktas 6 paveiksliuke, kur esant žemam sąlyginai fotokrūvininkų tankiui, dominuoja mišrusis režimas, kur krūvininkų kitimas priklauso labiau nuo sėkliųjų gaudyklių nei nuo bimolekulinės rekombinacijos [42]. Stiprėjant sužadavimui, dominuoja didesnis sukurtų fotokrūvininkų skaičius nei sėkliųjų gaudyklių, kur šie defektai yra pasyvuojami krūvininkų, ko pasėkoje, dominuoja bimolekulinė relaksacija [40].



6 Pav. Fotokrūvininkų judėjimo procesai, esant skirtingiems sužadavimo intensyvumams. Iliustracija adaptuota pagal [42].

Vyraujantis defektų tankis perovskite paveikia ne tik rekombinacijos procesus bet ir krūvininkų judrį, kuris yra kompleksinis dydis, aprašantis elektrono ir skylės judėjimą kristalite ir tarp jo ribų [16]. Dėl perovskito medžiagos kompozicijos, kuri susidaro iš organinių ir neorganinių medžiagų, perovskito krūvininkų pernašos mechanizmas priskiriamas tiek juostiniam laidumui, būdingam neorganiniams junginiams, tiek šuoliavimo, būdingo mažo judrio medžiagoms. Viename iš tyrimų [43], buvo nustatyta krūvininkų judrio priklausomybė nuo temperatūros, kuri lygi $\mu \propto T^{-(1.8 \pm 0.1)}$, esant MAPI tetragonalinės gardelės fazėje (170-295 K), kur judris mažėjo dėl sklaidos mechanizmų, tokių kaip optiniai fononai. Ši krūvininkų parametru priklausomybė nuo temperatūros būdinga ir klasikiniams neorganiniams puslaidininkiams. Kita vertus, keičiantis perovskito gardelės fazėms, galimas ir krūvininkų pernašos mechanizmo pasikeitimas į šuoliavimo, kur MAPI saulės elemento temperatūrai pasikeitus nuo 310 K (tetragoninės) iki 330 K (kubinė), skylių judris sumažėjo, o elektronų – padidėjo, kas pagerino MAPI saulės elemento elektrines savybes [44]. Dėl kompleksinės perovskito struktūros, verčių charakterizavimas tampa iššūkiu, kur skirtingi matavimo metodai gali pateikti skirtingas parametru vertes, priklausomai nuo sintezės ir matavimo metodo. MAPbI₃ perovskito judrio vertės svyruoja nuo 10⁻² iki 10³ cm²/(V·s) [16], kas rodo, jog svarbu teisingai interpretuoti

išmatuotą vertę, žinant matavimo sąlygas. Kitame skyrelyje bus aptarti pagrindiniai matavimo metodai, kurie naudojami perovskitų su elektrodais parametų matavimui.

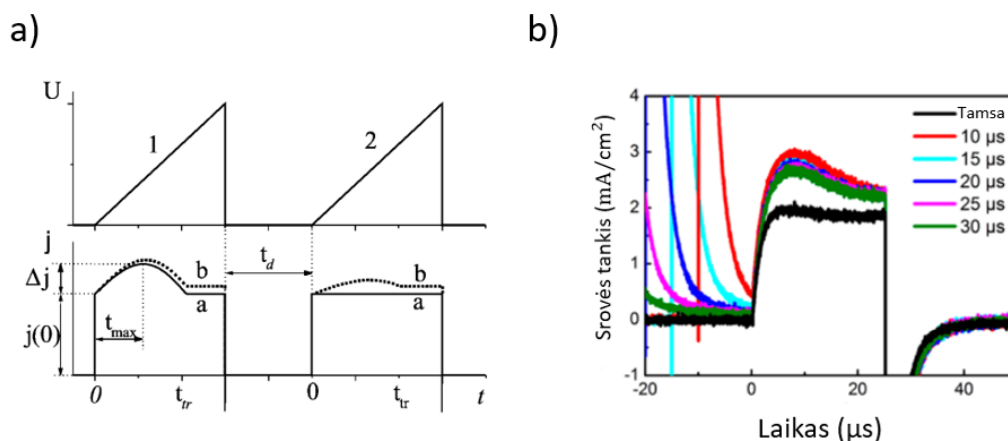
1.3. Perovskitų krūvininkų dinamikos charakterizavimo metodai

Dėl unikalių savybių bei ypatybių, perovskitų charakterizavimui naudojamos įvairios eksperimentinės technikos, suteikiančios įžvalgų apie krūvininkų pernašos parametrus. Šiam tikslui, metodikos yra klasifikuojamos į perovskitus, kurie neturi elektrodų ir perovskitus, turinčius kontaktus. Į pirmą kategoriją įeina laikinė absorbcijos (Toliau – TA) spektroskopija, laike apribotos fotoluminescencijos spektroskopija (angl. *Time-resolved photoluminescence spectroscopy*, toliau – TRPL), laike apribotos terahertzų absorbcijos spektroskopija (Toliau – TRTS), laike apribotos mikrobangų laidumo matavimo metodu (Toliau – TRMC) ir kt [17]. Dauguma šių metodų paremti fotofizikiniais procesais, tokiais kaip fotonų absorbavimas, elektronų termalizacija į žemesnius energijos lygmenis, jų dreifas, pagavimas į gaudykles ir likę žingsniai, kurie gali padėti identifikuoti krūvininkų pernašos parametrus [18]. Kitai kategorijai priklauso tokie metodai kaip krūvių ištraukimas tiesinių įtampos didinimo metodu (angl. *Charge extraction by linearly increasing coltage*, toliau – CELIV), lėkio trukmės (angl. *Time-of-flight*, toliau – TOF) metodu, erdvinių krūvių apribotos srovės metodika ir kt. [17]. Tolimesniame poskyryje bus plačiau aptarti pastarieji metodai dėl didesnio aktualumo šiam darbui.

CELIV metodika gali būti panaudota ištirti krūvininkų judrį bei kitus (dielektrinė konstanta, lūžio rodiklis) perovskitų medžiagoje [45]. Šiam tyrimui užtenka turėti funkcinį generatorių, oscilografą ir norimą ištirti bandinį [46]. Du trikampės formos, tiesiškai didėjančios įtampos impulsai yra prijungiami prie bandinio, kur yra stebimas krūvininkų ištraukimas (7 pav. a). Keičiant t_{del} tarp šių impulsų, galime stebėti ištraukiamų ir pusiausvyrinių krūvininkų kitimą ir atsistatymą [46]. Šis metodas gali tirti tiek tamsines sroves, tiek fotogeneruotas su papildomu sužadavimo šviesos srautu, krentančiu į bandinį. Krūvininkų judrio vertė yra apskaičiuojama (3) formule [47]:

$$\mu = \frac{2d^2}{3 \frac{\Delta U}{\Delta t} t_{max}^2} \quad (3)$$

čia μ – krūvininkų judris, d – aktyvaus ploto storis medžiagoje, $\frac{\Delta U}{\Delta t}$ – trikampės įtampos didėjimo vertė, t_{max} – laikas, kada srovės signalas buvo didžiausias. Viename iš tyrimų [47], išmatavus MAPI perovskitus CELIV metodu ir keičiant vėlinimo trukmes tarp elektros impulsų, buvo gautos fotosrovių kreivės (7 pav. b), iš kurių buvo nustatyta, jog krūvininkų judris perovskite, be PCBM skylių pernašos sluoksnio, siekė $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, o su sluoksniu - $7.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$.



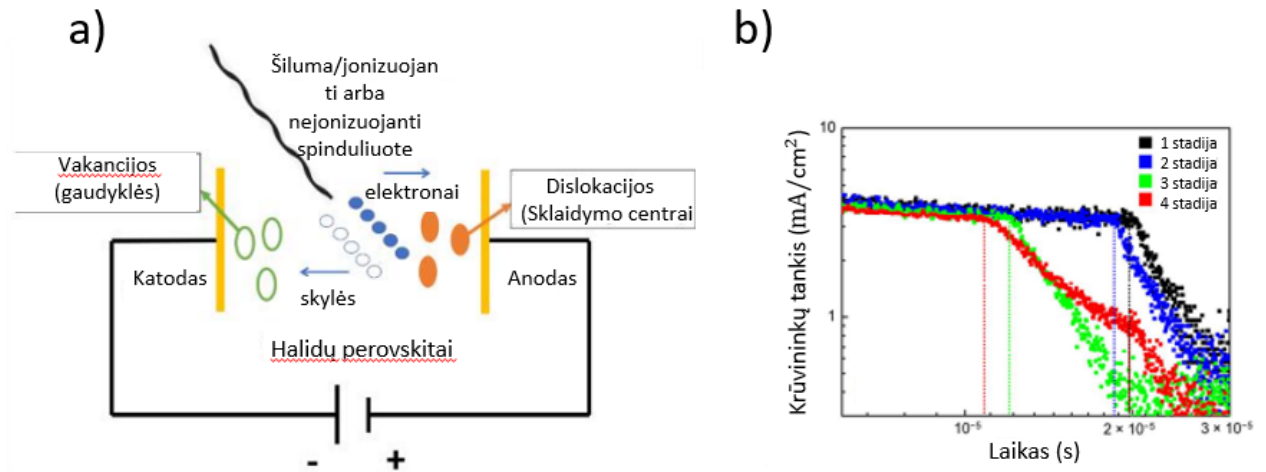
7 Pav. a) CELIV matavimo principas. 1 ir 2 simbolizuoja tiesiškai didėjančios įtampos impulsus, o $j(t)$ grafike rodo, kaip priklauso fotosrovės signalas nuo laiko, esant įtampos kitimui. B) Išmatuoto CELIV metodu MAPI krūvininkų tankio priklausomybė nuo laiko, esant skirtingiems vėlinimo laikams tarp impulsų. a) iliustracija panaudota iš [46], o b) iliustracija adaptuota pagal [47].

Nepaisant bandymų išmatuoti atskirų pavienių krūvininkų judrių vertes, naudojant papildomus pernašos sluoksnius struktūroje [3, 7], šiame metode išmatuojamas bendras krūvininko judrio parametras. Norint išmatuoti elektrono ir skylės pavienes vertes, naudojamas lėkio trukmės metodas.

TOF metode naudojamos skirtingo poliarumo įtampos vertės, kurios padeda nustatyti elektrono ir skylės judrių vertes tame pačiame bandinyje bei galima įvertinti ir įvairių gaudyklių lygius. Fotonų srauto sužadinti krūvininkai, kai $U \neq 0$ V, medžiagos paviršiuje juda link atitinkamų, kur fiksuojamas lėkio trukmė t_{tr} , krūvių paketui nukeliavus per bandinio atstumą d iki atitinkamo poliarumo kontakto [49]. Vienas keliamų matuojamam bandinio storiui, kuris turi tiekti 500 nm arba daugiau, kas užtikrintų krūvininkų paketo dreifavimą bandiniu link kontaktų (8 pav. a) [17]. Šis metodas tinka tiek monokristaliniams, tiek polikristalinės struktūros medžiagoms [17,49]. Krūvininkų judris gali būti apskaičiuojamas, naudojantis 4 išraiška.

$$\mu = \frac{d^2}{V * t_{tr}} \quad (4)$$

Naudojant šį charakterizavimo metodą perovskito judrio verčių nustatymui, monokristalinio perovskito MAPI su skylių pernašos sluoksniu PCBM elektronų judrio vertės svyravo nuo $5.14 \cdot 10^{-5}$ iki $9.38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, o skylių - nuo $4.62 \cdot 10^{-5}$ iki $8.65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [44]. Šių verčių variacijos kinta dėl jonų judėjimo perovskite, kai bandinys yra veikiamas pastovaus šviesos šaltinio [44]. Pastarojo veiksnys taip pat užpildo sekliąsias gaudykles fotokrūvininkais, kas sumažina aktyvių gaudyklių tankį medžiagoje.



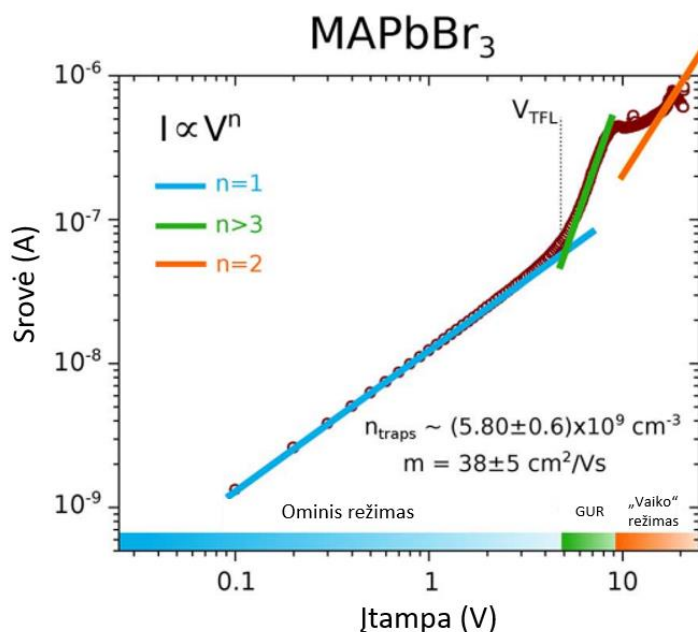
8 Pav. a) TOF matavimo metodikos principas, b) MAPbI₃/PCBM matavimo krūvininkų (elektronų) srovės tankio priklausomybė nuo laiko. Iliustracija a) adaptuota pagal [49], b) grafikas adaptuotas pagal [44].

SCLC laikoma viena paprasčiausių metodikų, lyginant su ankščiau aptartomis. Paprasčiausi krūvininkų pernašos parametrai gali būti nustatyti iš tamsoje matuotų srovės tankio – įtampos grafikų [17]. Šio matavimo atveju, puslaidininkio tarp dviejų ominių kontaktų matuojama srovės tankio logaritminė priklausomybė nuo keliamos prijungtos įtampos, kol yra pasiekama $J \approx U^2$ [50]. Yra išskiriami trys darbo režimai: 1) tiesinė omo dėsnio priklausomybė, padedanti charakterizuoti elektrinį laidumą σ esant žemai įtampai, 2) gaidyklių užpildymo režimas, kur nustatoma gaidyklių koncentracija bandinyje, kai įtampa vidutinė, 3) Gaidyklių nebuvimo režimas, kai nustatoma krūvininkų judrio vertė, esant aukštai įtampai [17]. Pagal Moto-Gurnei dėsnį, srovės tankis šioje metodika kinta pagal 5) išraišką [51]:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_r \epsilon_0 \frac{V^3}{L^3} \quad (5)$$

čia J – srovės tankis, ϵ_r – perovskito dielektrinė konstanta, ϵ – vakuomo dielektrinė konstanta, L – medžiagos storis, V – prijungta įtampa.

9 paveiksluke parodytas MAPbBr₃ perovskito matavimas SCLC metodikos panaudojimas gaidyklių tankiui ir krūvininkų judriui nustatyti [11]. Šiuo metodu, buvo apskaičiuotos vertės: $n_{\text{gaidyklių}} = 5.8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 38 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.



9 Pav. MAPbBr₃ perovskito voltamperinių charakteristikų tyrimas SCLC metodu. Skirtingomis įtampomis, vyrauja skirtingi darbo režimai. Čia GUR – gaudyklių užpildytas režimas (angl. *Trap-filled regime*). Grafikas adaptuotas pagal [11].

Apibendrinus, buvo pristatyti naudojami metodai, skirti charakterizuoti metalorganinius perovskitus, turinčius elektrodus. Šių metodų bendra informacija pristatyta 1 lentelėje. Kaip matoma, įvairios krūvininkų vertės yra nustatomos, priklausomai nuo perovskito medžiagos kompozicijos ir matavimo metodo.

1 lent. Apibendrintos matavimo metodikos metalorganiniams perovskitams. Lentelė adaptuota pagal [17].

Matavimo Metodas	Sužadimo pulso trukmė (s)	Matavimo langas (s)	Krūvininkų tankis, 1/cm ³	Atsakas	Bandinio reikalavimai ir privalumai	Pagrindiniai apribojimai
CELIV	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁶	10 ¹⁵ -10 ¹⁷	μ _{out}	Abu elektrodai (kontaktai), du injekciją blokuojantys sluoksniai, derantys su saulės cele	Nėra atskiriami tarpusavio krūvininkų parametrai
TOF	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁶	10 ¹⁴ -10 ¹⁵	μ _{out}	Abu elektrodai (kontaktai), du injekciją blokuojantys sluoksniai, elektronų ir skylių judrio matavimas tame pačiame įrenginyje	Storesnių bandinių (>500 nm) negalima išmatuoti tamsoje
SCLC			10 ¹⁰ -10 ¹⁶	μ _{out} , σ, n _{trap}	Abu elektrodai (kontaktai), elektronų ir skylių judrio matavimas skirtinguose įrenginiuose	Žema vidinė krūvininkų koncentracija (<10 ¹⁴ cm ⁻³)

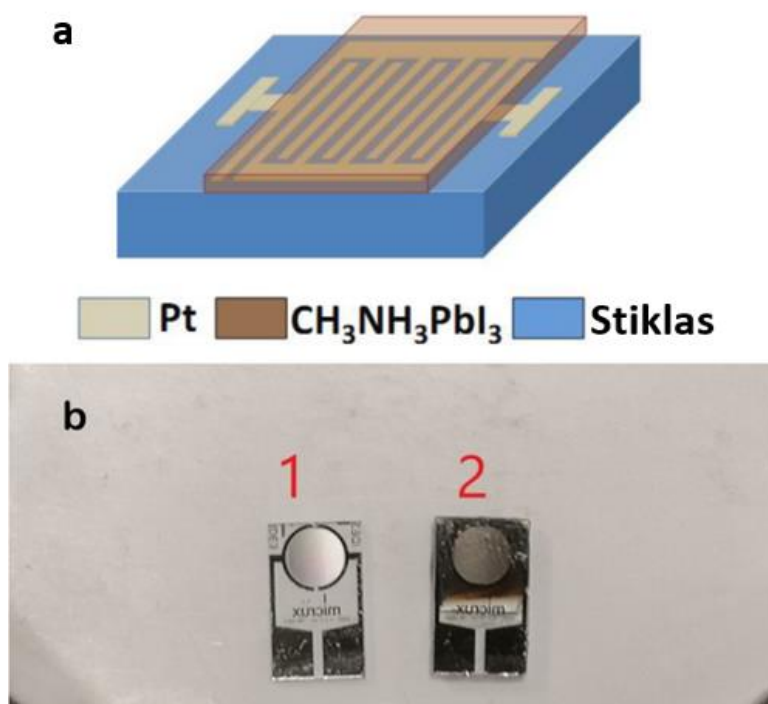
Šiame skyriuje buvo aprašytas perovskitų kristalinė struktūra ir joje esantys defektai. Buvo parodyta, jog išoriniai defektai gali veikti perovskito medžiagą kiek kitaip nei klasikinių puslaidininkių atveju. Taip pat, dėl perovskito struktūros, krūvininkų pernašos parametrai yra kompleksiški, kas apsunkina jų charakterizavimą. Buvo pristatyti matavimo metodai, kurie buvo skirti matuoti perovskitus su elektrodais, kuriais buvo galima charakterizuoti tokias vertes kaip krūvininkų tankis, krūvininkų judris, defektų tankis ir taip toliau. Kitame skyrelyje, bus pristatyta šio tyrimo metodika, kas aprašys tiriamų bandinių gamybą, matavimo ir modeliavimo principus.

2. Medžiagos ir tyrimo metodika

Šiame skyrelyje aptarta bandinio gamybos metodika ir parametrai. Aprašyta matavimo įranga bei schema. Apibūdintas modeliavimo programinis paketas bei naudojamos lygtys, skirtos aprašyti perovskituose sukurtas fotosroves ir krūvininkų koncentracijos kitimą.

2.1. Perovskitinio bandinio gamyba

Šiame darbe buvo pagaminti du MAPbI_3 (toliau – MAPI) bandiniai, kur buvo laikomas švino jodido (PbI_2) kiekis pastovus, o metilamonio jodido (MAI) kiekis kito. Perovskito gamyba ir nusodinimas buvo atliekami pagal literatūroje aprašytus metodus [52]. Sluoksniai buvo padengti ant šukų tipo platinos kontaktų (*ED-IDE3-Pl, Micrux Technologies*), naudojant 1 žingsio sukamojo padengimo (angl. *spin coating*) metodiką. Ruošiant MAPI bandinius, buvo sumaišyti 1:0.8 ir 1:1.2 moliniu santykiu švino jodido ir metilamonio jodido reagentai dimetilsulfoksido tirpiklyje. Toliau bandiniai vadinami atitinkamai 0.8M ir 1.2M. Sumaišytų tirpalų sukamasis procesas buvo atliktas, naudojant dviejų žingsnių programą: pirmojo žingsnio metu, sūkių skaičius per minutę (toliau – rpm) siekė 1000 rpm, ir antro žingsnio metu, sukimo greitis buvo 6000 rpm. Po nusodinimo proceso, bandinys buvo kaitinamas 100°C temperatūroje 10 minučių. Po gamybos procesų, perovskito sluoksnis bandinyje buvo inkapsuluotas termoplastiniais kljais ir uždengtas stiklu. Šio bandinio struktūros iliustracija pateikta 10 paveikslėlyje, o parametrai – 2 lentelėje.



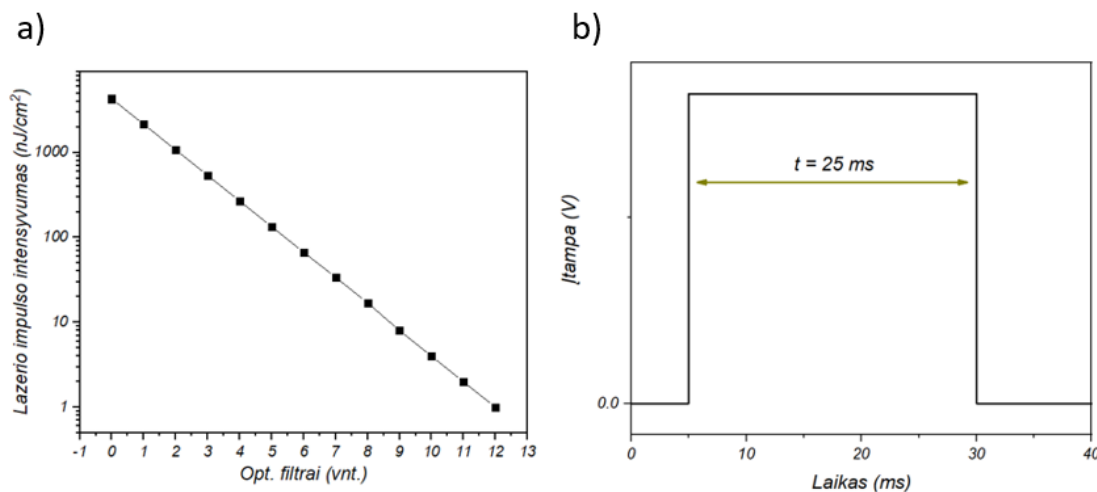
10 Pav. a) MAPbI_3 perovskito sluoksnio, užnešto ant platinos elektrodų, bandinys, b) 1 – platinos „šukų“ tipo elektrodai be perovskito, 2 – Pt elektrodai su MAPI perovskito sluoksniu. Iliustracija a) Panaudota iš [52].

2 lentelė. Bandinio parametrai.

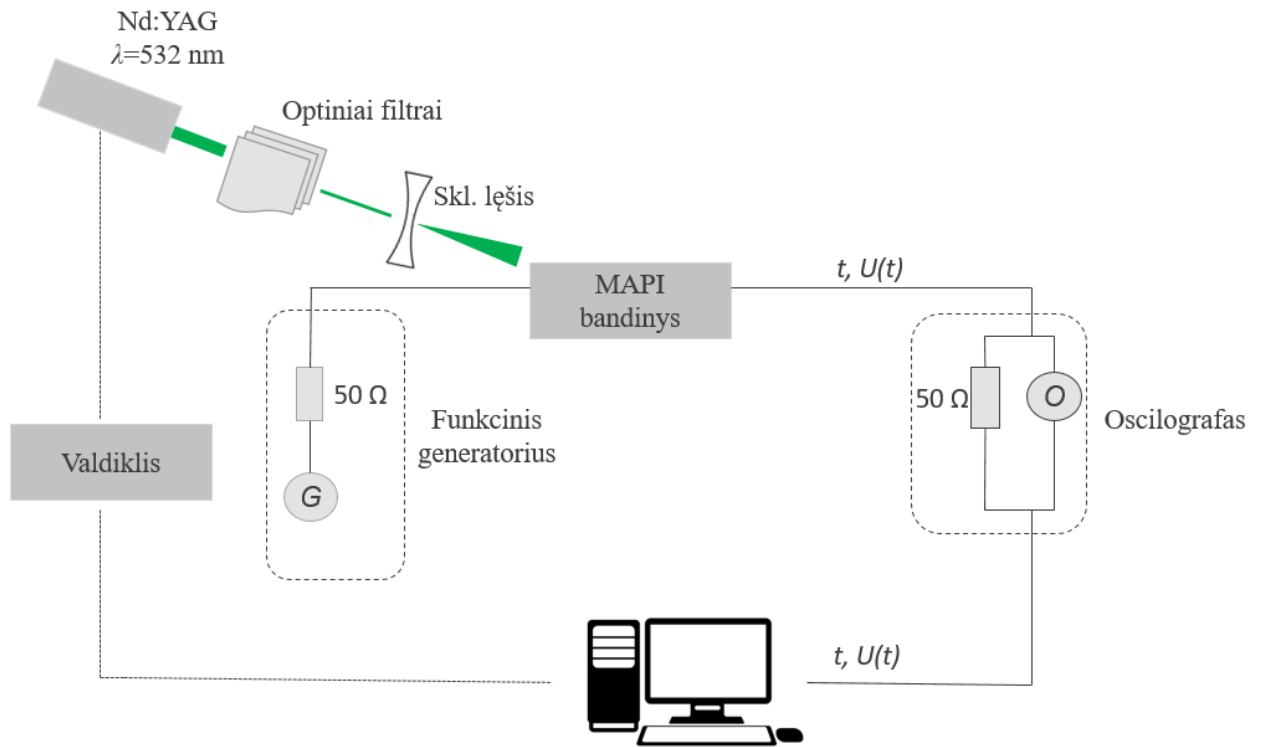
Aktyvus plotas, mm	Kontaktų storis, nm	Kontaktų plotis, μm	Atstumas tarp elektrodų, μm	Padengtas MAPI sluoksnio storis, nm
9.6	150	5	5	400

2.2. Nestacionarių fotosrovių kinetikų matavimai

Pagaminus bandinius, buvo matuojamos fotosrovių kinetikos, keičiant sužadavimo intensyvumus ir prijungtos įtampos vertes. Perovskito sluoksnis buvo sužadamas nanosekundinių impulsų Nd:YAG lazeriu (*NL200 series, Ekspla*), kurio bangos ilgis $\lambda = 532 \text{ nm}$, o dažnis $f = 10 \text{ Hz}$. Šviesos pluoštas buvo paskirstytas po visą bandinio plotą skleidžiamuoju lęšiu, o šviesos intensyvumas buvo slopinamas, naudojant optinius filtrus, kur intensyvumo rėžiai siekė nuo 1 nJ/cm^2 iki 4300 nJ/cm^2 . Kiekvienas filtras intensyvumą sumažindavo 2 kartais, kas parodyta 11 paveiksluke a) grafike. Kartu su lazerio sužadimu, buvo naudojamas funkcinis generatorius (*Tektronix AFG3101*), kuris periodiškai kartu su lazerio impulsais generavo 25 ms trukmės elektrinius impulsus (11 pav. b), kurie kūrė elektrinį lauką bandinyje. Lazerio sukurti fotoelektriniai signalai buvo registruojami oscilografu (*Agilent Technologies DS05054A*), kurio įvesties kanalo varža lygi 50Ω , ir toliau duomenys apdorojimui buvo siunčiami į kompiuterį. Viso supaprastinto matavimo stendo schema ir matavimų eiga pateikta 12 paveiksluke.



11 Pav. a) Lazerio impulso intensyvumo priklausomybė nuo optinių filtrų skaičiaus, b) Funkcinio generatoriaus periodiškai kuriamas elektrinis impulsas.



12 Pav. Supaprastina MAPI bandinio fotosrovės atsako matavimo schema.

2.3. Nestacionarių fotosrovių kinetikų modeliavimas

Fotosrovių kinetikos buvo modeliuojamos programiniu paketu „MatLab“, kurioje buvo aprašytos su fotosrovės ir krūvininkų koncentracijos kitimais susijusios lygtys:

$$j(t) = en(t)\mu_{ef}(t)F \quad (6)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{j(t)}{de} - k(t)n - \gamma(t)n^2 \quad (7)$$

$$\mu_{ef}(t) = \mu_0 \cdot t^{-\alpha} \quad (8)$$

$$k(t) = k_0 \cdot t^{-\beta} \quad (9)$$

čia $j(t)$ – fotosrovės tankis, e – elektrono krūvis, lygus $1.6 \cdot 10^{-19}$, n – krūvininkų koncentracija, μ_{ef} – efektyvusis krūvininkų judris, F – elektrinio lauko stipris, d – atstumas tarp elektrodų, $k(t)$ – tiesinis monorekombinacijos koeficientas, $\gamma(t)$ – bimolekulinės rekombinacijos koeficientas. Pastarasis narys šiame tyime buvo lygus 0 dėl pasirinkto žemo sužadavimo intensyvumo, kuris mažina bimolekulinės rekombinacijos spartą bandinyje. Fotosrovės lygties (3) krūvininkų koncentracijos narys n gali kisti dėl elektronų ir skylių ištraukimo iš bandinio, pagavimo į paviršiaus ir/ar gilumines gaudykles. Taip pat, krūvininkų judris μ_{ef} gali kisti dėl krūvininkų pagavimo į seklias paviršiaus gaudykles, o elektrinio lauko stipris F , esant aukštoms srovės vertėms, gali sumažėti bandinyje dėl įtampos kritimo oscilografo kanaluose esančių varžų ir dėl generatoriaus vidinių 50 omų.

Aprašius ankstesnėje pastraipoje nurodytas fotosrovės ir krūvininkų koncentracijos kitimo išraiškas „MatLab“ programos pakete, toliau buvo apibrėžti skaičiavimuose naudojami įvesties parametrai, kurie pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. „MatLab“ modeliavimo įvesties parametrai.

Eilės nr.	Parametras	Matavimo vienetai
1.	U	V
2.	S	cm ²
3.	d	cm
4.	e	C
5.	E	V/cm
6.	d/dt	s
7.	n_0	cm ⁻³
8.	k_0	s.v.
9.	α	s.v.
10.	β	s.v.
11.	μ_0	cm ² /(V·s)

Modeliavimo procesas susidarė iš šių žingsnių:

1. Įvesties „txt“ formato apdorotų failų, kuriuos sudarė laiko ir fotosrovės signalo duomenys, nuskaitymas programoje, priskyrimas dviejų matmenų masyvo konstantai ir pradinių parametru aprašymas.

```

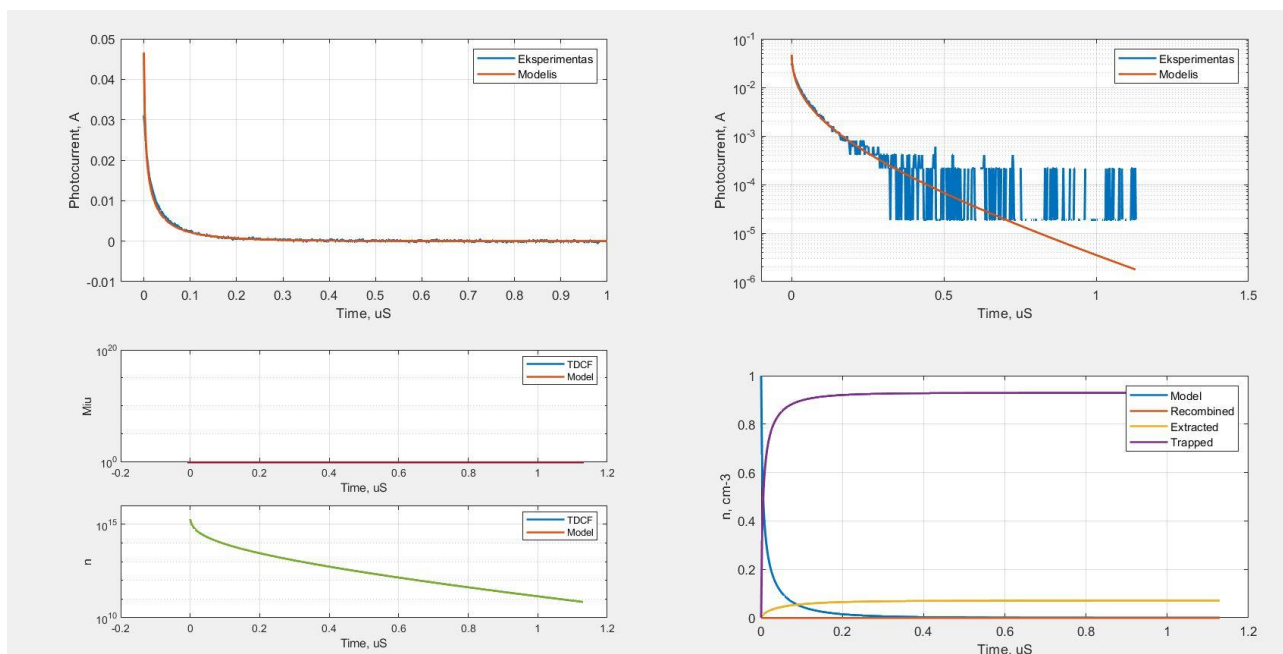
1 %%      MODEL      %
2 %%
3 %      I(t) = n(t) * Miu(t) * E(t) * e * s
4 %      n(t) = n(t-1) - I(t-1)*dt / s*d*e - gama(t-1)*n(t-1)^2*dt - k*n(t-1)*dt
5 %      Miu(t) = Miu1 * t ^-alpha
6 %      k(t) = k1 * t ^-beta
7
8 %%      Measurement Const %
9 %%
10 exp = importdata("Book1_IV.txt"); % Pradiniai duomenys (time vs photocurrent)
11 U0 = 1; % V, pradinis laukas
12 s = 9.6e-2; % cm2, bandinio plotas
13 d = 5e-4; % cm, atstumas tarp elektrodu, bandinio storis
14 e = 1.6e-19; % C, krūvis
15 ddt = exp(2,1)*1e-6; % s, laikine konst
16 E = (U0-(exp(:,2)))/d; % El laukas, V/cm
17 L = length (exp); % Duomenų dydis
18 ats = zeros (100, 100);
19
20 %%      MODEL Const %
21 %%
22
23 n0 = 1.9e15; % krūvininkų koncentracija (1/cm3)
24 k0 = 5.2e7; % mono rekombinacijos daugiklis
25
26 tau = 0.002; % laikine konst
27 alpha = 0.0; % judrio mažėjimo koeficientas
28 miu0mod = 8.219e-1; % judrio pradinė vertė
29 beta = 0.7; % rekombinacijos daugiklio mažėjimo sparta
30
31 gama = 0e-9; % birekombinacijos koeficientas
32

```

13 Pav. Modeliavimo pradinių parametru įkėlimas „MatLab“ programoje.

2. Verčių $j(t)$, $n(t)$, $k(t)$, $\mu_{ef}(t)$ modeliavimas laiko režiuose nuo $t_I = 0$ μ s iki tam tikros vertės t_i , kur i - apdoroto failo duomenų ilgis.

3. Sumodeliuotų duomenų grafinis atvaizdavimas (14 Pav.) ir apskaičiuotų reikšmių išsaugojimas „.txt.“ formatu.



14 Pav. Modeliavimo rezultatų grafinis atvaizdavimas „MatLab“ programoje.

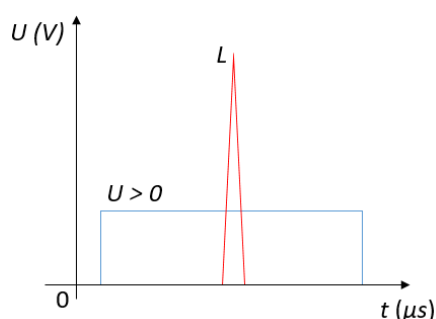
Apibendrinus, buvo aprašytos metodikos, kuriomis naudojantis, buvo pagaminti MAPI perovskitų bandiniai. Apibūdinta matavimo metodika, kuria buvo išmatuotos fotosrovių kinetikos medžiagose, o rezultatai buvo panaudoti modeliavimui ir parametų charakterizavimui. Kitame skyrelyje apžvelgiami rezultatai, kuriuose išmatuotos ir sumodeliuotos vertės buvo aptartos ir palygintos.

3. Rezultatai

Šiame skyrelyje pateikti MAPI perovskito nestacionariųjų fotosrovių metodikų matavimo rezultatai. Aptartos krūvininkų gesimo priklausomybės nuo keičiamo fotonų srauto intensyvumo ir skirtingo stiprumo elektrinio lauko. Pasiūlytas perovskitų krūvininkų pernašos modelis, aprašantis ir grudelių ribų įtaką fotosrovei.

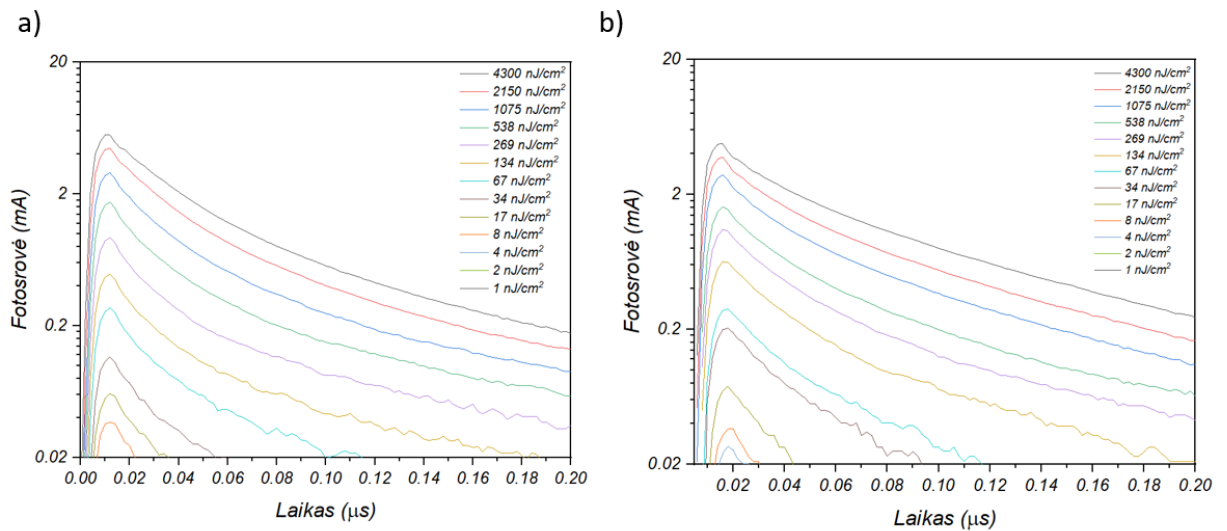
3.1. Išmatuotų fotosrovių kinetikų rezultatai

Šiame darbe buvo išmatuotos skirtingais metodais skirtingų kompozicijų (0.8M ir 1.2M) MAPI perovskitų bandinių fotosrovės. Pirmajame iš metodų, pavaizduotame 15 paveiksliuke, prie bandinio kontaktų buvo prijungtas elektrinis laukas, kurio metu perovskitas buvo sužadintas 532nm bangos ilgio lazerio impulsu, kurio sukurtų krūvininkų fotosrovės gesimas buvo registruojamas.



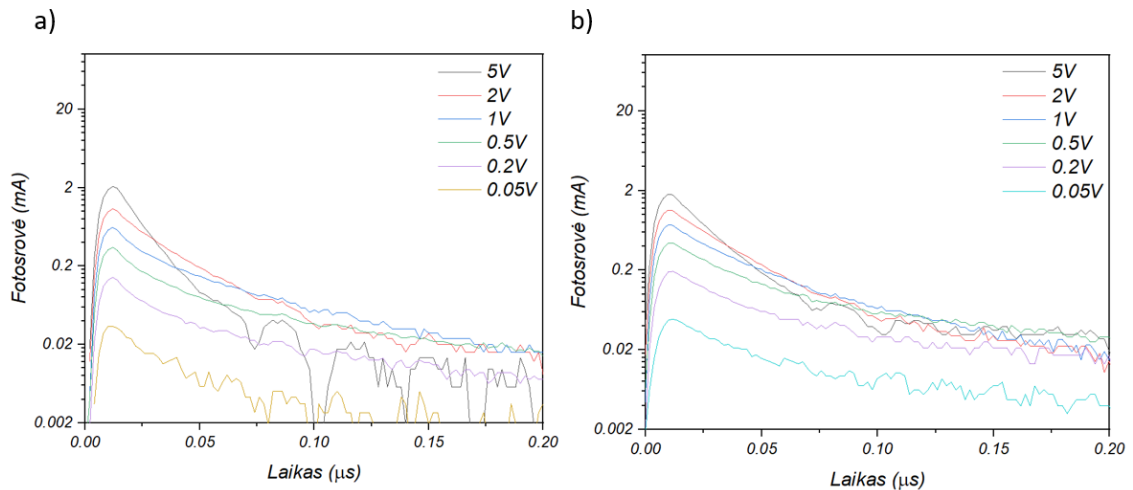
15 Pav. Fotosrovės matavimo metodika, paremta lazerio sužadinimu L ir prijungta įtampa U prie bandinio.

16 paveiksliuke a) ir b) grafikuose pavaizduota 0.8M ir 1.2M MAPI bandinių fotosrovių priklausomybės nuo sužadinimo šviesos impulsų intensyvumo, kai prijungta įtampa lygi 0.5V. Fotosrovės, sukurtos prie aukštesnių intensyvumų, linkusios lėčiau gesti dėl sumažėjusios įtampos, krintančios ant bandinio. Ši techninė problema tampa neaktuali, esant lazerio intensyvumui neviršijančiam 67 nJ/cm^2 , todėl tolimesniuose tyrimuose buvo naudojami tokie intensyvumai. Palyginus skirtingų MAPI bandinių fotosrovių kinetikas, vyrauja neženkliai didesnės srovės reikšmės 0.8M bandinyje, esant skirtingų dydžių sužadinimo vertėms, kas parodo, jog fotosrovė priklauso nuo perovskito kompozicijos.



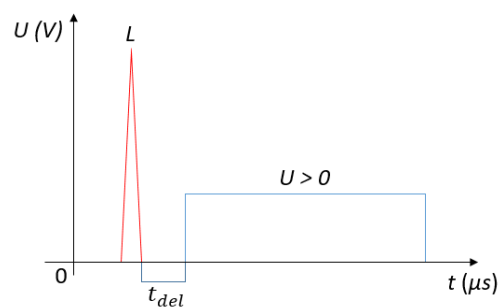
16 Pav. MAPI perovskito fotosrovių logaritminės priklausomybės nuo skirtingo sužadinimo intensyvumo, esant a) 0.8M bandiniu ir b) 1.2M bandiniui

17 paveiksluko a) ir b) grafikuose pavaizduotos 0.8M ir 1.2M MAPI perovskitinių bandinių fotosrovių priklausomybės nuo skirtingų prijungtos įtampos verčių, kai sužadinimo šviesos intensyvumas 67 nJ/cm^2 . Pastaroji vertė yra optimalus intensyvumas, kai įtampos sumažėjimas yra nestebimas ir generuoja pakankamo stiprumo signalą matavimams. Kai didėja prijungtos įtampos vertė, remiantis (3) lygtimi, stebimas stipresnis fotosrovės signalas, tačiau jis greičiau mažėja, kas susiję su didesniu ištrauktų krūvių skaičiumi, pavyzdžiui, nuo $U = 2\text{V}$ ir aukščiau. Analogiškai, esant žemesnėms įtampoms, krūvininkų ištraukimas mažesnis, kur didesnė dalis elektronų ir skylių porų rekombinuoja. Dalis ištraukiamų krūvininkų patenka į seklias gaudykles, kas mažina krūvininkų judrio parametą bei fotosrovės galutinę vertę. Kaip ir 16 paveiksluko grafikuose, 0.8M bandinio sukurtos fotosrovės, prie skirtingo dydžio prijungtų įtampų, neženkliai didesnės nei 1.2M perovskito atveju, kas rodo efektyvesnę krūvininkų ištraukimą, vyraujant tam tikrai perovskito struktūrai. Apibendrinus, remiantis fotosrovės lygtimi (2), krūvininkų koncentraciją ir ištraukimą galime varijuoti, keičiant sužadinimo šviesos intensyvumą ir prijungtos įtampos dydį atitinkamai.



17 Pav. MAPI perovskito fotosrovių logaritminės priklausomybės nuo skirtingos prijungtos įtampos vertės, esant a) 0.8M bandiniui, b) 1.2M bandiniui.

TDCF tyrimai. Siekiant išsiaiškinti plačiau apie judrių krūvininkų tankio mažėjimo bandinyje procesus, buvo išmatuotos fotosrovių kreivės, pasinaudojus uždelsto lauko (angl. *time delayed collection field*, toliau – TDCF) metodu. Šio metodo matavimo principas pavaizduotas 18 paveikslėlyje. Iš pradžių, bandinys yra sužadinas tam tikro intensyvumo šviesos impulsu, ko pasėkoje, yra sukuriama pradinė krūvininkų koncentracija n_0 . Po tam tikro laiko t_{del} yra įjungiamas elektrinis laukas F , kuris ištraukia likusius judrius krūvininkus iš bandinio. Šio metodo dėka, galime stebėti realiu laiku krūvininkų koncentracijos ir krūvininkų judrio sandaugos kitimą, iki prijungiant įtampą, t.y. kai prijungtos įtampos vertė lygi 0V.



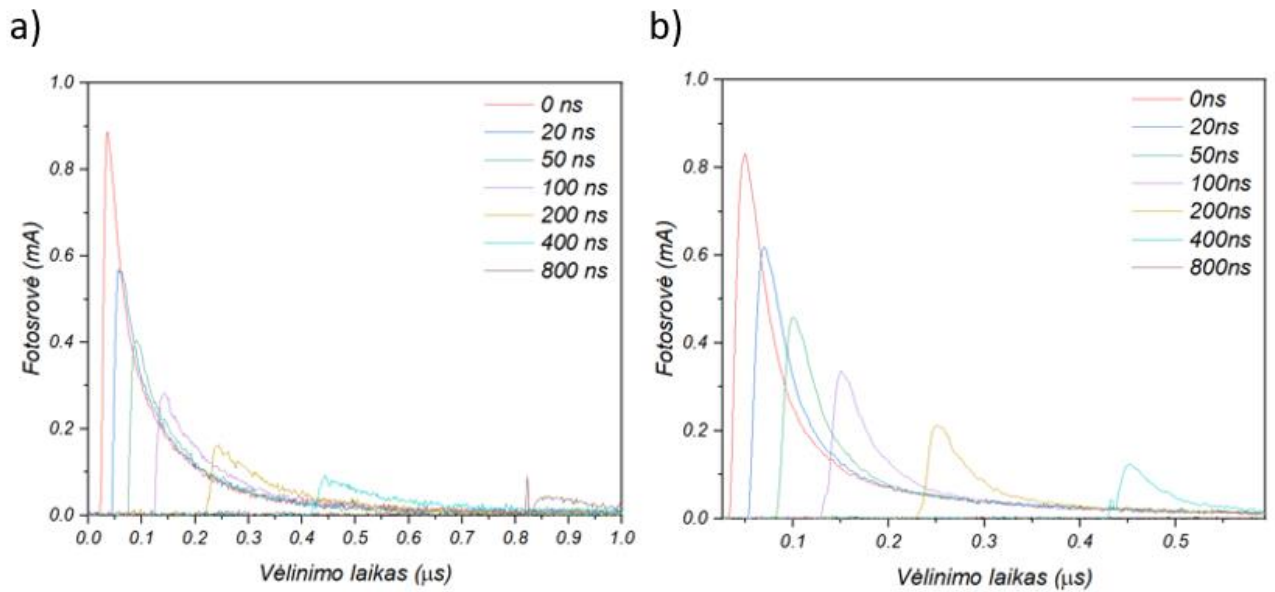
18 Pav. Fotosrovės matavimo metodika, paremta lazerio sužadinimu L ir po laiko t_{del} prijungta įtampa U prie bandinio.

TDCF fotosrovių matavimui buvo atlikti esant sužadinsimo intensyvumui $L = 67 \text{ nJ/cm}^2$ ir prijungtai įtampai $U = 0.5\text{V}$. Pastaroji įtampos vertė laikoma optimalia, ties kuria vyksta nežymus krūvininkų ištraukimas. 19 paveiksluke a) ir b) grafikuose yra atvaizduoti 0.8M ir 1.2M MAPI perovskito bandinių fotosrovių gesimai prie skirtingų vėlinimo laikų, kas reprezentuoja trukmę tarp krūvininkų sužadinsimo ir elektrinio lauko, įjungiamo bandinyje. Kiekvienos fotosrovės smailė (skirtingais vėlinimo laikais) atitinka krūvininkų koncentracijos ir judrio sandaugos vertę bandinyje iš kart

įjungus elektrinį lauką. Idealiu atveju, sandaugų vertės, kai $t_{del} \neq 0ns$, turėtų sutapti su pradine etaloninės $t_{del} = 0ns$ fotosrovės kreivės vertėmis laiko momentu $t = t_{del}$, kas rodytų vienodą judrių krūvininkų tankio mažėjimą bandinyje iki elektrinio lauko įjungimo. 0.8M MAPI perovskito atveju (19 pav. a), vėlinant įjungti elektrinį lauką, matoma, jog beveik visais atvejais, prie skirtingų vėlinimo laikų, krūvininkų ištraukimo kinetikos sutampa. Tą galima pastebėti lyginant fotosrovės kitimą įjungus elektrinį lauką, kur matoma, jog tiek trumpesnio, tiek ilgesnio vėlinimo kreivės pasižymi ta pačia gesimo tendencija. Lyginant smailių sandaugos vertes, matoma, jog didžiausias pokytis yra tarp 0ns ir 20ns, kas siekia iki 1.5 karto, o didėjant vėlinimo laikui, šis pokytis mažėja. Krūvininkų koncentracijos ir judrio sandaugos skirtumai tarp kreivių gali būti paaiškinami kaip sukurtų fotokrūvininkų pagavimo į gaudyklės reiškinys, kuomet nėra įjungto elektrinio lauko. Kiek kitaip fotosrovių dinamikos kinta 1.2M MAPI perovskito bandinyje (19 pav. b), kur, priešingai nei 0.8M atveju, prie skirtingų vėlinimo laikų, kreivės linkusios staigiau gesti. Taip pat, ilgėjant trukmei tarp krūvininkų sužadavimo ir įjungiamo elektrinio lauko, fotosrovių smailės linkusios labiau nesutapti su etaloninės 0ns kreivės vertėmis tuo laiko momentu.

Šie matomi nesutapimai, lyginant tarp 0.8M ir 1.2M perovskito bandinių, susiję su elektrinio lauko sąlygotu judrio kitimu. Kristalitų ribos sukuria vadinamus barjerus, dėl kurių sumažėja krūvininkų judris, ko pasekoje, pablogėja krūvininkų ištraukimas ir matomas fotosrovės signalo spartesnis gesimas. Sukurti barjerai gali skirtingai veikti krūvininkų pernašą, priklausomai nuo grūdelinės perovskito struktūros. Remiantis pastaraisiais rezultatais ir jų pagrindimais, galime teigti, jog skirtingi bandiniai, su skirtingų MAI ir PbI_2 molių kiekiu, turi skirtingą kristalitų ir jų ribų kompoziciją, kuri tiesiogiai turi įtakos krūvininkų judriui. Šis paaiškinimas apie elektrinio lauko sąlygotą krūvininkų judrio kitimą, susijusį su barjerų egzistavimu, randamas ir literatūroje [14,15].

Aprašius fizikinius procesus, vykstančius skirtingų medžiagų santykių (0.8M ir 1.2M) MAPI perovskitų bandiniuose, sekančiame skyrelyje šios kreivės buvo charakterizuotos skaitiškai, o iškeltos hipotezės, apie krūvininkų judėjimą ir grūdelių ribų įtaką, modelis plačiau aprašytas paskutiniame poskyryje.



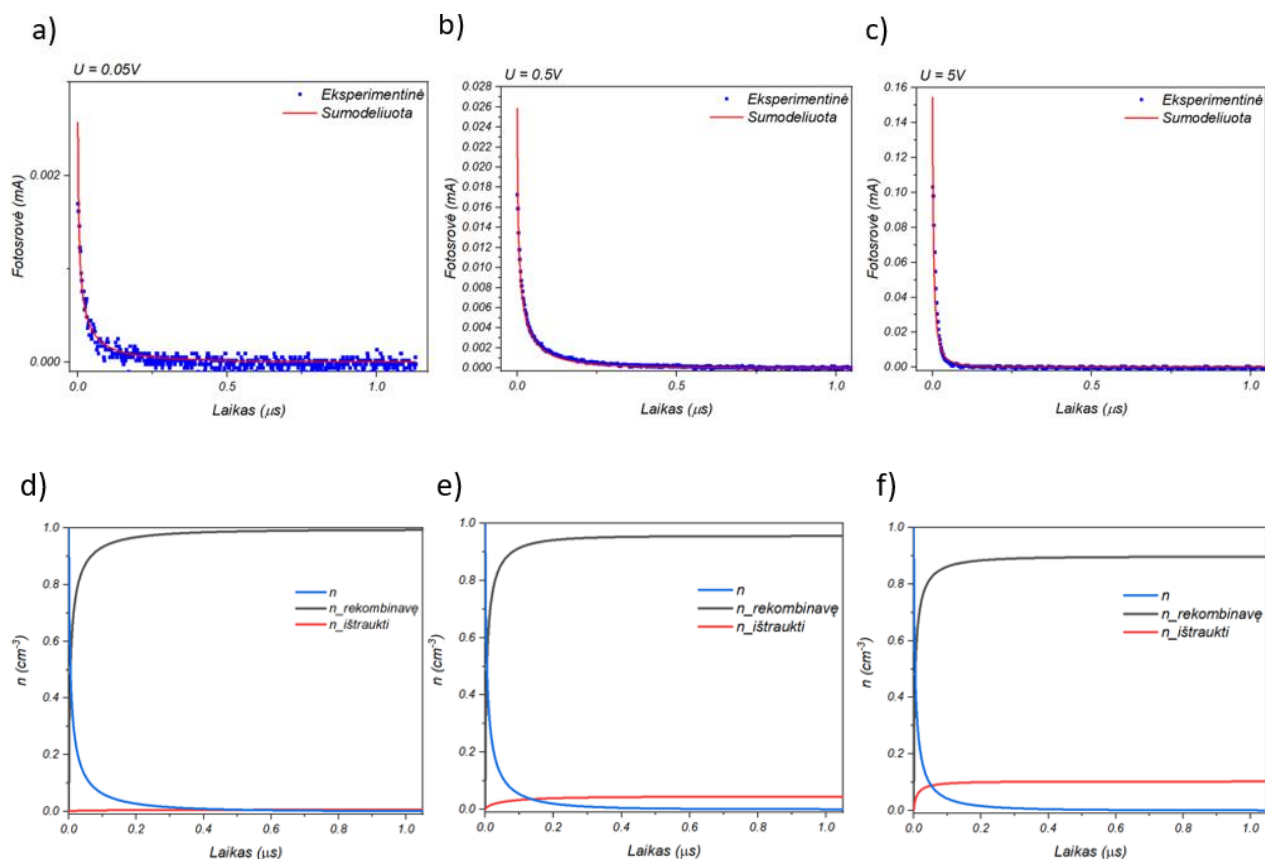
19 Pav. MAPI perovskito fotosrovių priklausomybės nuo skirtingų vėlinimo laiko verčių, esant a) 0.8M, b) 1.2M bandiniams.

3.2. Išmatuotų fotosrovių kinetikų modeliavimo rezultatai

Remiantis gautais rezultatais ir iškeltomis hipotezėmis ankstesniame skyrelyje, šiame skyriuje, išmatuotos MAPI perovskitinio bandinio fotosrovių kreivės buvo sumodeliuotos, naudojantis programine įranga „MatLab“. 4 lentelėje pateikti parametrai, gauti sumodeliavus 0.8M fotosrovių lygtis, o 20 paveiksliuke pateiktos sumodeliuotos fotosrovės ir krūvininkų koncentracijos kitimo priklausomybės prie 0.05V, 0.5V ir 5V prijungtos įtampos, kai sužadavimo intensyvumas 63 nJ/cm^2 . 0.8M atveju, vertės n_0 , k_0 ir β išlieka pastovios prie skirtingų matavimo sąlygų, kas paaiškinama vienodu sukuriamų krūvininkų kiekiu ir jų kiekybiškai vienoda rekombinacija, nepriklausomai nuo įtampos. Elektrinis laukas, šiuo atveju, daugiausiai įtakos turi krūvininkų ištraukimui, kas atsispindi judrio parametruose, kur nuo $U = 1V$ ir toliau, krūvininkų judrio pradinė vertė krenta beveik 2 kartus, o jos kitimo spartą apibūdinantis parametras α padidėja nuo 0 iki 0.7. Šis judrio sumažėjimas paaiškina staigų fotosrovės signalo kritimą per pirmas nanosekundes prie $U = 5V$ prijungtos įtampos. Krūvininkų koncentracijos kitimas iliustruotas 20 paveiksliuko d, e ir f grafikuose, kur esant 0.05V elektriniam laukui beveik visi krūvininkai rekombinuoja. Esant stipresniam laukui, elektronų ir skylių skaičius ištraukiamas vis didesnis. tačiau net prie didžiausios įtampos, iš bandinio yra ištraukiama tik 10% krūvininkų (20 pav. f), kas susiję su polikristaline perovskito struktūra.

4 lentelė. 0.8M MAPI perovskito bandinio modeliavimo parametrai.

U, V	0.05	0.2	0.5	1	2	5
n_0, cm^{-3}	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$
k_0	$5.20 \cdot 10^7$	$5.20 \cdot 10^7$	$5.20 \cdot 10^7$	$5.20 \cdot 10^7$	$5.20 \cdot 10^7$	$5.20 \cdot 10^7$
$\mu_0, \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$9.10 \cdot 10^{-1}$	$9.50 \cdot 10^{-1}$	$9.10 \cdot 10^{-1}$	$8.20 \cdot 10^{-1}$	$7.00 \cdot 10^{-1}$	$5.40 \cdot 10^{-1}$
β	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
α	0	0	0	0	0.1	0.7



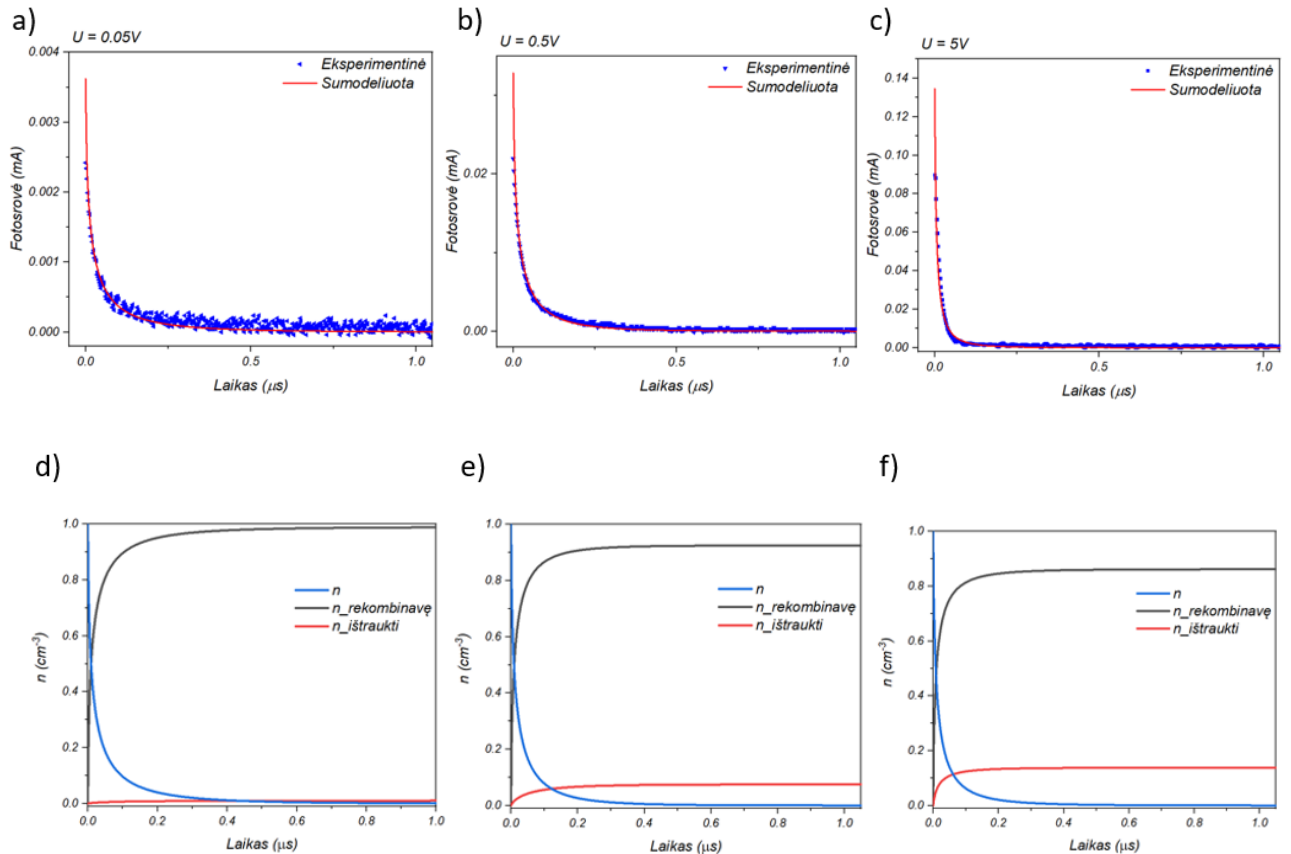
20 Pav. 0.8M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo laiko, kai prijungtos įtampos vertė lygi a) 0.05V, b) 0.5V, c) 5V. Sumodeliuotų krūvininkų koncentracijos kitimo priklausomybės nuo laiko, kai prijungtos įtampos vertė lygi d) 0.05V, e) 0.5V, f) 5V.

Taip pat, buvo sumodeliuoti ir 1.2M MAPI perovskito bandinio fotosrovių parametrai (5 lent.), naudojant tas pačias matavimo sąlygas, kurios buvo naudotos kitos medžiagų kompozicijos bandinyje. Sumodeliuoti fotosrovių ir ir krūvininkų koncentracijos kitimo priklausomybės nuo įtampos grafikai pateiktos 21 paveiksluke. Analogiškai kaip 0.8M MAPI bandinio atveju, n_0 , k_0 ir β parametrai išliko pastovūs, nepriklausomai nuo elektrinio lauko stiprumo. Taip pat, matomas su krūvininkų judriu susijusių parametru, μ_0 ir α , kitimas, kur pradinė krūvininkų judrio vertė pradėjo kisti nuo $U = 0.2V$ ir sumažėjo ~ 2.8 karto prie $U = 5V$ prijungtos įtampos, o šio parametro kitimo

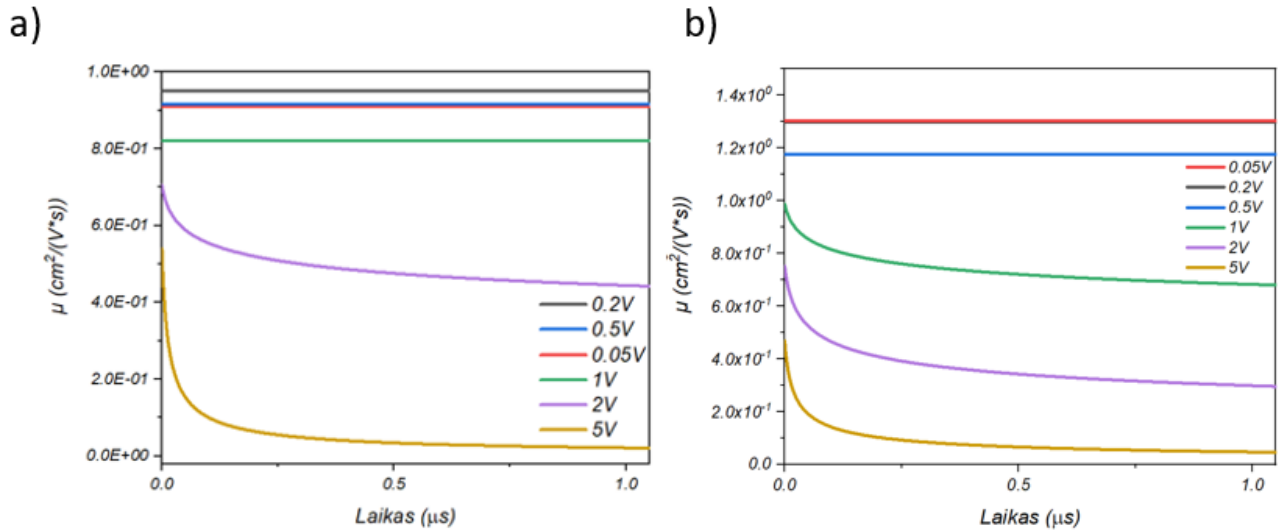
sparta paaugo iki 0.5. MAPI bandiniai 0.8M ir 1.2M pademonstravo sutampančias tendencijas, susijusias su n_0 , k_0 ir β parametru, esant aukštomis įtampoms. Palyginus 0.8M ir 1.2M MAPI judrio parametrus prie skirtingų ištraukimo įtampų (22 pav.), didesniai MAI medžiagos kiekiui bandinyje (1.2M) judrio pradinė vertė μ_0 krinta nuo $U = 0.5V$, o α koeficientas pradeda augti nuo $U = 1V$, kur 0.8M atveju, šių minėtų parametru kitimas palyginamai mažesnis. Pastarieji kitimai parodo sukurtų barjerų skirtingą įtaką krūvininkų pernašai.

5 lentelė. 1.2M MAPI perovskito bandinio modeliavimo parametrai.

U, V	0.05	0.2	0.5	1	2	5
n_0, cm^{-3}	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$	$1.90 \cdot 10^{15}$
k_0	$4.20 \cdot 10^7$	$4.20 \cdot 10^7$	$4.20 \cdot 10^7$	$4.20 \cdot 10^7$	$4.20 \cdot 10^7$	$4.20 \cdot 10^7$
$\mu_0, \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$13 \cdot 10^{-1}$	$13 \cdot 10^{-1}$	$11.7 \cdot 10^{-1}$	$9.8 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-1}$	$4.69 \cdot 10^{-1}$
β	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
α	0	0	0	0.08	0.2	0.5



21 Pav. 1.2M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo laiko, kai prijungtos įtampos vertė lygi a) 0.05V, b) 0.5V, c) 5V. Sumodeliuotų krūvininkų koncentracijos kitimo priklausomybė nuo laiko, kai prijungtos įtampos vertė lygi d) 0.05V, e) 0.5V, f) 5V.

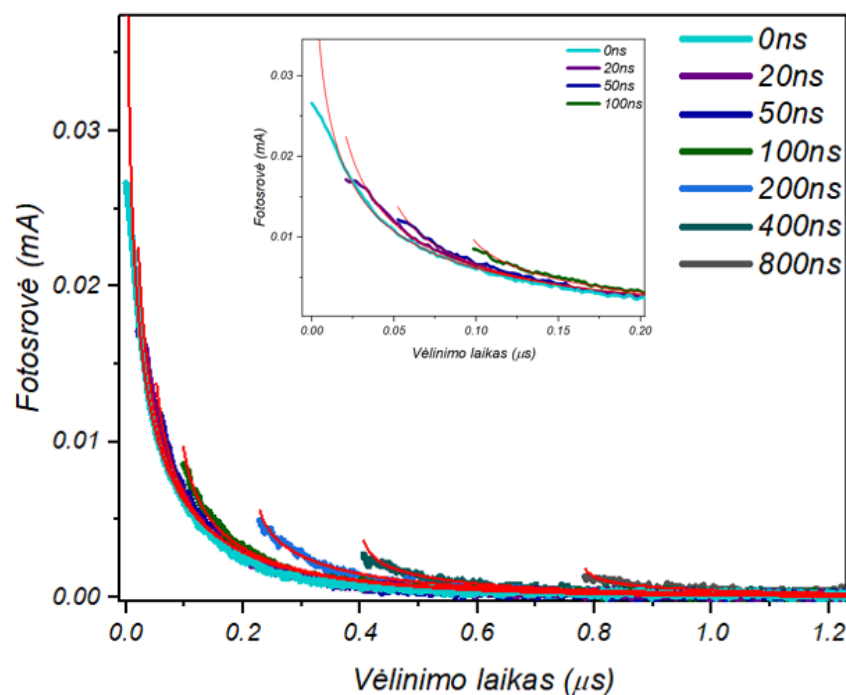


22 Pav. Krūvininkų judrio verčių priklausomybė nuo prijungtos įtampos, esant a) 0.8M, b) 1.2M bandiniams. Charakterizavus (2) ir (3) lygčių dedamosiomis krūvininkų dinamikas skirtinguose MAPI perovskituose prie įvairaus elektrinio lauko stiprumo, toliau buvo sumodeliuotos TDCF fotosrovių kreivės prie skirtingų elektrinio lauko įjungimo laikų, kai prijungta įtampa $U = 0.5V$, o lazerio sužadavimo intensyvumas $L = 63 \text{ nJ/cm}^2$. 6 lentelėje pateikti 0.8M bandinio modeliavimo parametrai, o 23 paveiksliuke – sumodeliuotos kreivės.

Kaip ir minėta ankstesniame poskyryje, etalonine fotosrovės kreive laikoma ta, kuri sukurama vienodu krūvininkų sužadavimo ir prijungiamos įtampos laiko momentu, t.y., kai $t_{del} = 0 \text{ ns}$. TDCF metode, idealiu atveju, kiekviena fotosrovės smailė, kuri išmatuota, prijungus elektrinį lauką po $t_{del} > 0 \text{ ns}$ laiko nuo bandinio sužadavimo, turi sutapti su etaloninės fotosrovės kreivės verte laiko momentu $t = t_{del}$. Sukurtų krūvininkų koncentracija bandinyje mažėja dėl rekombinacijos laikui bėgant, kai $U = 0 \text{ V}$, kas turi įtakos fotosrovės signalo dydžiui. Lyginant sumodeliuotas fotosrovės kreives su etalonine, didžiausias krūvininkų koncentracijos kritimas fiksuojamas per pirmas 20 ns, kai nėra įjungto elektrinio lauko (lyginant tarp $t_{del} = 0 \text{ ns}$ ir $t_{del} = 20 \text{ ns}$), kur šių verčių santykis skiriasi $n(t_{del} = 0 \text{ ns})/n(t_{del} = 20 \text{ ns}) \approx 2.7$ karto. Krūvininkų judrio mažėjimo koeficientas α , ilgėjant laiko tarpui t_{del} tarp bandinio sužadavimo ir įtampos prijungimo, linkęs didėti, kur didžiausia šio parametro vertė lygi 0.28, kai $t_{del} = 800 \text{ ns}$. Krūvininkų judrio pradinė vertė μ_0 ir rekombinacijos parametrai k ir β išlieka pastovūs, esant skirtingiems laiko tarpams tarp bandinio sužadavimo ir prijungiamos įtampos, kas rodo tolygų krūvininkų rekombinacijos procesą.

6 lentelė. 0.8M MAPI perovskito bandinio TDCF fotosrovių modeliavimo parametrai

t_{del}, ns	0	20	50	100	200	400	800
n_0, cm^{-3}	$4.5 \cdot 10^{15}$	$1.65 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	$0.7 \cdot 10^{15}$	$0.4 \cdot 10^{15}$	$0.26 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^{15}$
k_0	$4.2 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$
$\mu_0, cm^2/(V \cdot s)$	$9.17 \cdot 10^{-1}$	$9.17 \cdot 10^{-1}$	$9.17 \cdot 10^{-1}$	$9.17 \cdot 10^{-1}$	$9.17 \cdot 10^{-1}$	$9.17 \cdot 10^{-1}$	$9.17 \cdot 10^{-1}$
β	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
α	0	0.08	0.12	0.17	0.21	0.26	0.28

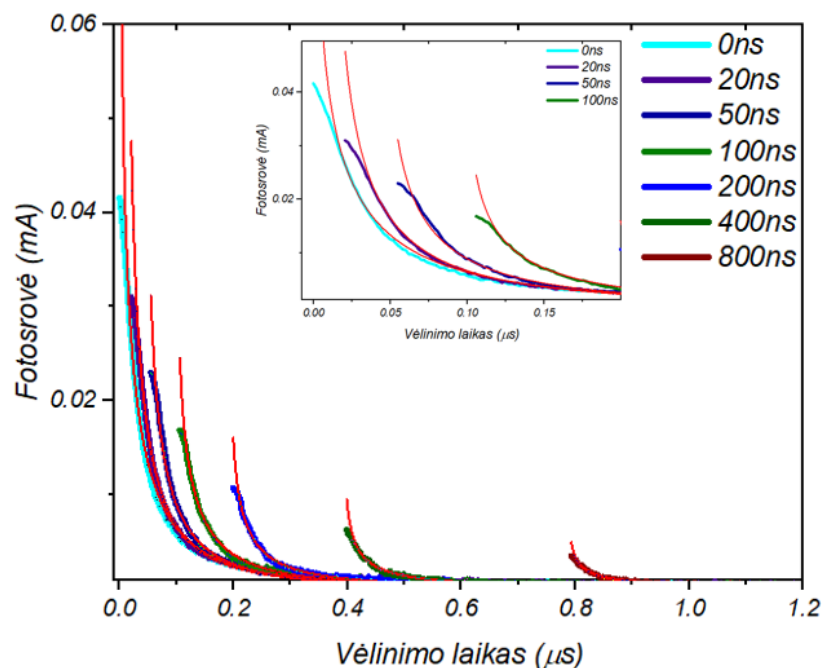


23 Pav. 0.8M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo skirtingų vėlinimo laikų. Atliktas modeliavimas atitinka raudoną kreivę paveiksliuke.

7 lentelėje pateikti 1.2M MAPI bandinio sumodeliuoti fotosrovių kreivių parametrai prie tokių pačių matavimo sąlygų (24 pav.), kurios buvo aprašytos 0.8M perovskito atveju. Kaip ir pastarojo modeliavimo atveju (6 lent.), k , μ_0 ir β parametrai išlieka pastovūs prie visų fotosrovių skirtingais įtampos prijungimo laikais t_{del} , o n_0 ir α koeficientai kinta. Besikeičiančių parametru ženklu pokytis matomas pačioje pradžioje po bandinio sužadavimo, įjungus elektrinį lauką po 20ns, kur krūvininkų koncentracija sumažėja ~ 2.3 karto, o judrio parametro mažėjimo sparta padidėja beveik 4 kartus, t.y., nuo 0.08 iki 0.3.

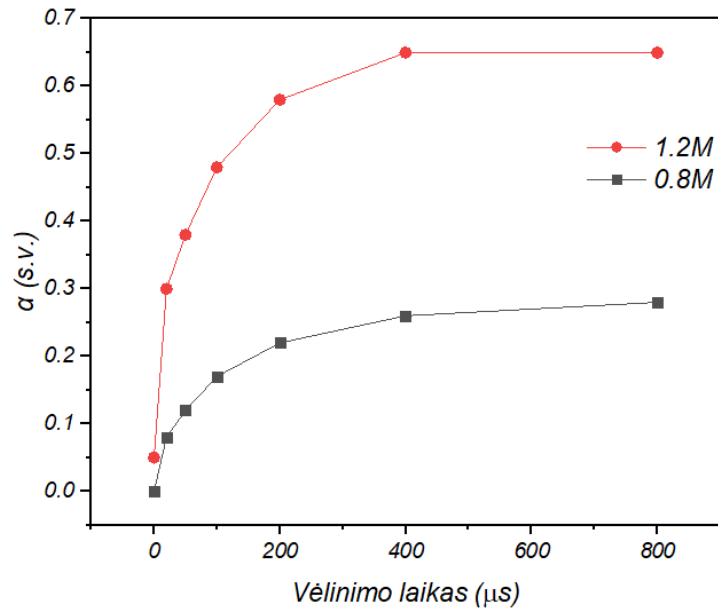
7 lentelė. 1.2M MAPI perovskito bandinio TDCF fotosrovių modeliavimo parametrai.

t_{del} , ns	0	20	50	100	200	400	800
n_0 , cm^{-3}	$6.5 \cdot 10^{15}$	$2.8 \cdot 10^{15}$	$1.8 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^{15}$	$9 \cdot 10^{15}$	$5.3 \cdot 10^{15}$	$2.7 \cdot 10^{15}$
k_0	$4.9 \cdot 10^7$	$4.9 \cdot 10^7$	$4.9 \cdot 10^7$	$4.9 \cdot 10^7$	$4.9 \cdot 10^7$	$4.9 \cdot 10^7$	$4.9 \cdot 10^7$
μ_0 , $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$11.8 \cdot 10^{-1}$	$11.8 \cdot 10^{-1}$	$11.8 \cdot 10^{-1}$	$11.8 \cdot 10^{-1}$	$11.8 \cdot 10^{-1}$	$11.8 \cdot 10^{-1}$	$11.8 \cdot 10^{-1}$
β	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
α	0.08	0.3	0.38	0.48	0.58	0.65	0.65



24 Pav. 1.2M MAPI perovskito sumodeliuotos fotosrovių priklausomybės nuo skirtingų vėlinimo laikų. Atliktas modeliavimas atitinka raudoną kreivę paveiksliuke.

Vertinant sumodeliuotų skirtingų MAPI bandinių fotosroves, išmatuotas TDCF matavimo metodu, matoma bendra krūvininkų judrio parametrų kritimo tendencija. Judrio mažėjimo spartos parametrų α nuo vėlinimo laiko t_{del} priklausomybės atvaizduotos grafiškai 25 paveikslyje, kur esant didesniai MAI kiekiui perovskite (1.2M), α koeficientas 3 kartais didesnis, palyginus su 0.8M bandinio parametro vertėmis. Pastarojo minėto koeficiento įtaka matoma skirtingų fotosrovių grafikuose, kur prie 0.8M atveju, matomas lėtesnis krūvininkų judėjimo gesimas laikinėje skyroje (19 pav. a), o 1.2M bandinyje – staigus fotosrovės signalo kritimas (19 pav. b). Aprašyti modeliavimo skaitiniai rezultatai patvirtina ankstesniame poskyryje minėtą prielaidą dėl grūdelių ribų ir jų sukuriamų barjerų, dėl kurių sumažėja krūvininkų judris bei elektronų ir skylių ištraukimas. Šio reiškinio požymiai matomi sumodeliuotų fotosrovių priklausomybėse nuo skirtingo dydžio prijungtų įtampos verčių, kur pradinis judrio koeficientas linkęs mažėti, o α – augti, kai didėja elektrinio lauko stiprumas, kas pastebima tiek 0.8M (4 lent.), tiek 1.2M (5 lent.) atveju.

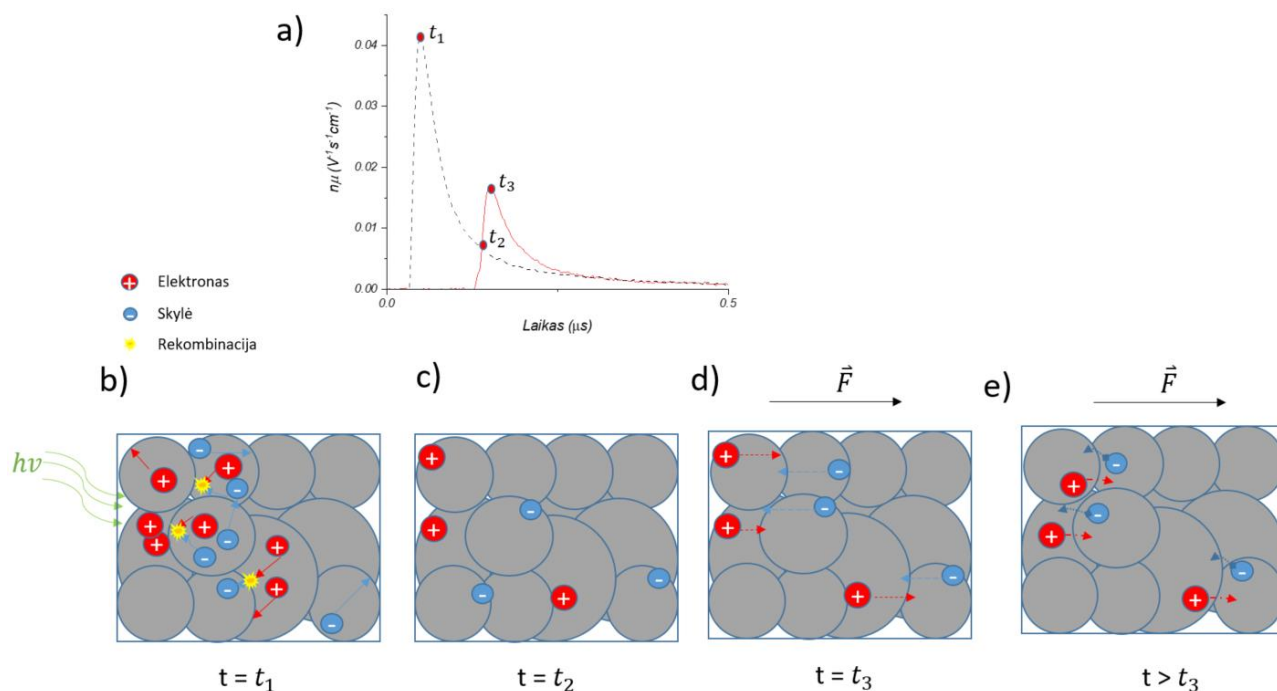


25 Pav. Krūvininkų judrio kitimo koeficiento priklausomybė nuo uždelsimo laiko, esant skirtingiems MAPI bandiniams.

Šie skirtingi fotosrovių matavimo metodai ir atliktų modeliavimų gautos vertės suteikė įžvalgų apie polikristaliniuose perovskituose vykstantį krūvininkų judėjimą ir esančius veiksnius, kurie turi įtakos krūvių ištraukimui. Taip pat, nustatyti dydžiai, ryškiausiai apibūdinantys potencialų barjerų įtaką. Sukurti barjerai sulaiko elektronus ir skyles, kurie yra atsakingi už matomą skirtumą tarp etaloninės $t_{del} = 0\text{ns}$ fotosrovės ir kitų fotosrovių, sukurtų vėlinant elektrinio lauko įjungimą bandinyje. Šio skyriaus rezultatai ir prielaidos buvo panaudotos aprašant perovskite vykstančius procesus, susijusius su krūvininkų judėjimu, apie ką bus aprašyta sekančiame skyriuje.

3.3. Krūvininkų judėjimas polikristaliniuose MAPI perovskituose

Šiame skyrelyje, remiantis ankstesnių poskyrių prielaidomis ir charakterizuotomis vertėmis, buvo aprašytas krūvininkų dinamikos modelis polikristaliniame MAPI perovskite. Šiam paaiškinimui buvo panaudotos pavyzdinės TDCF metodo fotosrovių kreivės ir jų smailių skirtumai (26 pav. a), ryškiausiai iliustruojantys grūdelių ribų įtaką krūvininkų pernašai.



26 Pav. Aprašytas krūvininkų pernašos ir grūdelių ribų barjerų įtakos modelis MAPI polikristaliniame perovskite.

Kai bandinys yra sužadinas tam tikro intensyvumo šviesos impulsu laiko momentu $t = t_1$ (26 pav., a), perovskite yra sukuriamos elektronų ir skylių poros įvairiose kristalito vietose (26 pav. b). Nesant elektrinio lauko, krūvininkai linkę judėti chaotiškai, kur tam tikras jų skaičius rekombinuoja, o dalis jų, esantys skirtinguose kristalituose, juda, kol pasiekia kristalitų ribas (26 pav. c). Šiuos procesus, laiko intervalais tarp t_1 ir t_2 , aprašo lygčių sistema (10), kuri paremta aprašytomis metodikos skyriuje išraiškomis:

$$\begin{cases} j(t = t_1 - t_2) = en(t)\mu(t) \\ \frac{dn}{dt} = -k(t)n_0 \\ \mu(t) = const \\ k(t) = k_0 \cdot t^{-\beta} \end{cases} \quad (10)$$

kur fotosrovės signalo gesimas j priklauso nuo krūvininkų koncentracijos n , kurios mažėjimą aprašo monorekombinacijos koeficientas k . Krūvininkų judris μ lieka pastovus dėl elektrinio lauko nebuvimo. Prijungus įtampą prie bandinio laiko momentu $t = t_3$ (26 pav. d), nesurekombinavę krūvininkai pradeda judėti link atitinkamo poliarumo kontaktų, ko pasėkoje, dalis krūvininkų yra ištraukiami, o kita dalis sustabdoma grūdelių ribų. Šie krūvininkai sulaikomi domenų ribų ($t > t_3$), papildomai turi įveikti sukurtus barjerus, kurie sumažina krūvininkų judrį, ko pasėkoje, sumažėja ištrauktų krūvininkų skaičius ir fotosrovės signalas sparčiai mažėja. Šį krūvininkų pernašos procesą, kai $U \neq 0V$, aprašo (11) lygčių sistema:

$$\begin{cases} j(t = t \geq t_3) = en(t)\mu(t)F \\ \frac{dn}{dt} = -k(t)n_0 - \frac{j(t)}{de} \\ \mu(t) = \mu_0 \cdot t^{-\alpha} \\ k(t) = k_0 \cdot t^{-\beta} \end{cases} \quad (11)$$

kur krūvininkų koncentracijos dn/dt nykimas bandinyje aprašomas rekombinacijos parametrais k bei papildomu ištrauktų elektronų ir skylių porų skaičiumi $dj(t)/de$. Atsiradus elektriniam laukui, krūvininkų judris μ mažėja dėl grūdelių ribų sukurtų barjerų įtakos krūvininkų pernašai. Šį mažėjimą charakterizuoja parametras α . Rekombinacijos sparta $k(t)$ išlieka pastovi visais laiko momentais. Skirtumas tarp $j(t=t_2)$ ir $j(t=t_3)$ fotosrovių verčių (26 pav. a), kuris taip pat matomas 1.2M MAPI perovskito bandinyje, parodo ryškiausiai barjerų egzistavimą ir jų paveiktą judrį, kur greitas kinetikos gesimas rodo elektronų ir skylių judėjimo apribojimą perovskito domenų ribose. Kiek mažiau išreikšta grūdelių ribų įtaka matoma 0.8M bandinyje, kur krūvininkų smailės neženkliai skiriasi nuo etaloninės fotosrovės $t_{del} = 0$ ns laiko momentu, o judrio kritimas sąlyginai mažesnis ir skirtingos fotosrovių kreivės atitinka bendrą mažėjimo tendenciją. Šią prielaidą pavirtina 25 paveiksliuke gautos sumodeliuotos α verčių priklausomybės nuo skirtingų vėlinimo laikų, kas rodo, jog skirtingos kilmės polikristalinio perovskito grūdelių ribos nevienodai paveikia krūvininkų pernašą. Svarbu pabrėžti, kad krūvininkai, susidūrę su potencialų barjeriais iki laiko momento $t = t_3$, nerekombinuoja, kas parodo esminį polikristalinių perovskitų skirtumą tarp klasikinių neorganinių puslaidininkių, tokiu kaip silicio.

Literatūroje [14], kur buvo tiriamas krūvininkų judėjimas MAPI perovskituose, buvo panaudotos TDCF matavimo metodikos prie 100K temperatūros, kur bandinys buvo veikiamas skirtingo ženklo elektriniu lauku. Šio tyrimo rezultatai parodė ne tik fotosrovių smailių skirtumus tarp kreivių ir judrio kritimą skirtingais vėlinimo laikais, lyginant su etalonine $t_{del} = 0$ ns fotosrovės kreive, bet ir prijungus skirtingo ženklo įtampą, buvo stebimas elektrono ir skylių migravimas perovskito domenais nuo vienu grūdelio ribų prie kitų. Šie matavimų rezultatai pagrindžia barjerų egzistavimą bei jų įtaką krūvininkų pernašai MAPI perovskituose.

Šio darbo aprašytas tyrimas parodė, kokią įtaką parametrams ir krūvininkų pernašai gali turėti grūdelių ribos polikristaliniuose MOP. Rezultatai tarp skirtingo PbI_2 ir MAI santykio perovskito bandinių (0.8M ir 1.2M) rodo barjerų priklausomybę nuo medžiagos kristalinės kompozicijos, kas atsispindi charakterizuotuose judrio parametruose. Šios išvalgos itin svarbios, norint toliau vystyti optoelektronikos prietaisus polikristalinių perovskitų medžiagų pagrindu ir teisingai interpretuoti elektronų ir skylių dreifą.

Išvados

- 1.** Fotosrovių kinetikų tyrimai įprastiniu ir TDCF metodais suteikia naudingos informacijos apie fotoindukuotų elektroninių vyksmų dinamiką.
- 2.** Trumpais impulsais sugeneruotų krūvininkų rekombinacijos, pagavimo gaudyklėmis ir judėjimo MAPI perovskituose aprašymui netinka stacionarūs parametrai. Dėl netvarios medžiagos sandaros krūvininkų pagavimo spartos, judrio vertės laikui bėgant mažėja.
- 3.** Išmatavus skirtingus MAPI bandinius nestacionariais fotosrovių metodais, nustatyta, kad polikristaliniuose perovskituose judrių krūvininkų pernašai turi įtakos grūdelių ribų sukuriami potencialų barjerai, kurie gali skirtis, esant skirtingam perovskitą sudarančių medžiagų santykiui.
- 4.** Sumodeliavus išmatuotas MAPI bandinių fotosrovių kreives, buvo nustatytas elektrinio lauko sąlygotas judrio kritimas dėl potencialų barjerų. Sumodeliuotos fotosrovės, gautos iš vėlinamo įtampos prijungimo matavimo metodo, skaitiškai įvertino krūvininkų judrio kritimą, kuris buvo 3 kartus didesnis bandinyje, turinčiame didesnę metilamonio jodido kiekį perovskite.
- 5.** Aprašytas krūvininkų dinamikos polikristaliniuose MAPI perovskituose modelis, iliustruojantis ir pagrindžiantis lygtimis vykstančius procesus, susijusius su elektronų ir skylių porų pernaša ir grūdelių ribų poveikiu krūviams.

STUDIES OF CHARGE DYNAMICS IN METAL-ORGANIC PEROVSKITE USING
METHODS OF NON-STATIONAR PHOTOCURRENT.

Santrauka

The purpose of thesis work is to investigate charge carrier dynamics in polycrystalline MAPbI₃ perovskites using nonstationary photocurrent methods.

Perovskites have attracted great attention in scientific community due to long diffusion lengths, high absorption coefficient, tunable band gap and their synthesis is relative cheap. These properties make these materials, especially metalorganic perovskites, competitive to existing III-V semiconductors, such as silicon or gallium nitride, in optoelectronic device area like solar cells or LEDs. Due to polycrystalline structure, perovskites tend to have high trap densities on surface or in grain boundaries which highly affect carrier dynamics in devices. The latter mentioned location of defects have dual properties which can trap carriers or effectively separate electron and hole pairs.

For this research, a solution of methylamonium iodide (MAI) and lead iodide (PbI₂) have been deposited on platinum electrodes by spin coating method. Two samples with different ratios of reagents have been produced. Photocurrent kinetics of the samples have been measured by exciting with Nd:YAG nanosecond pulsed laser and inducing electrical field by function generator where signal has been registered with oscilloscope. Laser wavelength was $\lambda = 532$ nm, 10 Hz frequency and duration of periodical electrical pulses was 25 ms. Photocurrent dependence on various voltage and laser intensity values have been measured where intensity has been varied from 1 nJ/cm² to 4300 nJ/cm². Electrical field strength has been varied from 0.05V to 5V (increasing every voltage value by double). Measured photocurrent kinetics have been numerically modeled to derive parameters such as photocurrent density j , charge density n , carrier mobility μ and trapping coefficient k .

Photocurrent dependency on laser intensity of different MAPI samples with constant voltage value have indicated photocurrent dependency on material composition. Similar dependency between photocurrent and perovskite composition have been derived from photocurrent measurements with different voltage while laser intensity value was constant. Time-delayed collection field method measured photocurrent with delayed application of voltage which showed reduced charge mobility which affected charge extraction. Reduction of mobility values was caused by grain boundaries which created potential barriers which restricts carrier movement between grains when electrical field is applied. Numerical modelling have showed reduced mobility values which is 3 times less for sample with bigger MAI quantity in perovskite composition. Model of charge carrier dynamics in polycrystalline MAPI perovskites has been proposed which explained underlying mechanisms of electron and holes movement under electrical field in the presence of potential barriers.

Literatūros sąrašas

1. PARK, N. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. In *Biochemical Pharmacology* 2015. Vol. 18, no. 2, p. 65–72.
2. ONLINE, V.A. et al. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process. In *Journals of Materials Chemistry A* 2014. p. 9221–9225.
3. WANG, Z. et al. Over 1 μm electron-hole diffusion lengths in CsPbI₂Br for high efficient solar cells. In *Journal of Power Sources* 2020. Vol. 454, no. 227913.
4. ANDREANI, L.C. et al. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. In *Advances in Physics: X* 2019. Vol. 4, no. 1.
5. KIM, S. et al. Over 30 % efficiency bifacial 4 - terminal perovskite - heterojunction silicon tandem solar cells with spectral albedo. In *Scientific Reports* 2021. p. 1–10. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-94848-4>>.
6. WANG, Z. et al. Perovskite — a Perfect Top Cell for Tandem Devices to Break the S – Q Limit. In *Advanced Science* 2019. Vol. 6, no. 1801704.
7. LEHR, J. et al. Article Energy Yield Advantages of Three-Terminal Perovskite-Silicon Tandem Photovoltaics Energy Yield Advantages of Three-Terminal Perovskite-Silicon Tandem Photovoltaics. In *Joule* 2020. Vol. 4, no. 11, p. 2387–2403. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.08.021>>.
8. NORMAN, W. Saudi researchers set new 33.2% efficiency record for perovskite tandem PV cell. In 2023. Prieiga per internetą: <<https://www.pv-tech.org/saudi-researchers-set-new-33-2-efficiency-record-for-perovskite-tandem-pv-cell/>>.
9. NORMAN, W. HZB reaches 32.5% perovskite/silicon tandem cell efficiency, reclaiming world record. In 2022. Prieiga per internetą: <<https://www.pv-tech.org/hzb-reaches-32-5-perovskite-silicon-tandem-cell-efficiency-reclaiming-world-record/>>.
10. NOEL, N.K. et al. Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites. In *ACS Nano* 2014. Vol. 8, no. 10, p. 9815–9821.
11. SHI, D. et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. In *Science* 2015. Vol. 347, no. 6221, p. 519–522. .
12. LEI, Y. et al. Origin, Influence, and Countermeasures of Defects in Perovskite Solar Cells. In *Nano Micro small* 2021.
13. SHERKAR, T.S. et al. Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions. In 2017. .
14. JASIŪNAS, R. et al. Energy Barriers Restrict Charge Carrier Motion in MAPI Perovskite Films. In *Advanced Optical Materials* 2020. Vol. 8, no. 16, p. 1–8.
15. JASIŪNAS, R. et al. Dead Ends Limit Charge Carrier Extraction from All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. In *Advanced Electronic Materials* 2018. Vol. 1800144, p. 1–7. .
16. GEGEVIČIUS, R. et al. The Role of Grain Boundaries in Charge Carrier Dynamics in Polycrystalline Metal Halide Perovskites. In *European Journal of Inorganic Chemistry* 2021. Vol. 2021, no. 35, p. 1–10.
17. PENG, J. et al. Insights into charge carrier dynamics in organo-metal halide perovskites: from neat films to solar cells. In *Royal Society of Chemistry* 2017. Vol. 46, no. 19, p. 5714–5729.
18. BABBE, F. - SUTTER-FELLA, C.M. Optical Absorption-Based In Situ Characterization of Halide Perovskites. In *Advanced Energy Materials* 2020. Vol. 10, no. 26, p. 1–17.
19. MITZI, D.B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials. In KENNETH D. KARLISud. *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 48* 1999. ISBN 0-471-32623-2.
20. SAPAROV, B. - MITZI, D.B. Organic – Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. In *Chemical Reviews* 2016. Vol. 116, no. 7, p. 4558–4596. .
21. LI, N. et al. Ion Migration in Perovskite Light-Emitting Diodes: Mechanism, Characterizations, and Material and Device Engineering. In *Advanced Materials* 2022. Vol. 34, no. 2108102, p. 1–25.
22. ONODO-YAMAMURO, N. et al. p-T Phase Relations of CH₃NH₃PbX (X = Cl, Br, I) Crystals.

- In *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1992. Vol. 53, no. 2, p. 277–281.
23. GOLDSCHMIDT, V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. In *Naturwissenschaften* 1926. Vol. 14, p. 477–485.
 24. KIESLICH, G. et al. Solid-state principles applied to organic – inorganic perovskites : new tricks for an old dog. In *Chemical Science* 2014. Vol. 5, p. 4712–4715.
 25. WANG, Y. et al. Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors. In *Science* 2019. Vol. 691, no. August, p. 687–691.
 26. ZHAO, Y. et al. Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications. In *Light: Science & Applications* 2016. Vol. 6, no. 5, p. e16243-8.
 27. VAYNZOF, Y. et al. Effect of Ion Migration-Induced Electrode Degradation on the Operational Stability of Perovskite Solar Cells. In *ACS Omega* 2018. Vol. 3, no. 8, p. 10042–10047.
 28. JIN, H. et al. It's a trap ! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites. In *Materials Horizons* 2020. p. 397–410.
 29. YIN, W. et al. Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. In 2014. Vol. 26, no. 27, p. 4653–4658.
 30. ZHANG, X. et al. First-Principles Simulation of Carrier Recombination Mechanisms in Halide Perovskites. In *Advanced Energy Materials* 2019. Vol. 1902830, p. 1–20.
 31. POLS, M. et al. What Happens at Surfaces and Grain Boundaries of Halide Perovskites : Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations. In *Applied materials and interfaces* 2022. Vol. 14.
 32. CHEN, Q. et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. In *Nano Letters* 2014. Vol. 14, no. 7, p. 4158–4163.
 33. LI, J. et al. Microscopic Investigation of Grain Boundaries in Organolead Halide Perovskite Solar Cells. In *Applied Materials and Interfaces* 2015. Vol. 7, no. 51, p. 28518–28523.
 34. YUN, J.S. et al. Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells. In *Advanced Energy Materials* 2016. Vol. 6, no. 13, p. 1–8.
 35. MEGGIOLARO, D. et al. Formation of Surface Defects Dominates Ion Migration in Lead-Halide Perovskites. In *ACS Energy Letters* 2019. Vol. 4, no. 3, p. 779–785.
 36. WU, B. et al. Discerning the Surface and Bulk Recombination Kinetics of Organic – Inorganic Halide Perovskite Single Crystals. In *Advanced Energy Materials* 2016. Vol. 6, no. 14, p. 1–9.
 37. TAUFIQUE, M.F.N. et al. Impact of iodine antisite (IPb) defects on the electronic properties of the (110) CH₃NH₃PbI₃ surface. In *The Journal of Chemical Physics* 2018. Vol. 149, no. 16, p. 164704.
 38. BARANOWSKI, M. - PLOCHOCKA, P. Excitons in Metal-Halide Perovskites. In *Advanced Energy Materials* 2020. Vol. 10, no. 1903659.
 39. HERZ, L.M. Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites. In *Annual Review of Physical Chemistry* 2016. Vol. 67, no. 1, p. 65–89.
 40. TRIMPL, M.J. et al. 2020.
 41. JOHNSTON, M.B. - HERZ, L.M. Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies. In *Accounts of Chemical Research* 2016. Vol. 49, no. 1, p. 146–154.
 42. BLANCON, J. et al. The Effects of Electronic Impurities and Electron – Hole Recombination Dynamics on Large-Grain Organic – Inorganic Perovskite Photovoltaic Efficiencies. In *Advanced Functional Materials* 2016. Vol. 26, no. 24, p. 4283–4292.
 43. CIESIELSKI, R. et al. Temperature-Dependent Ambipolar Charge Carrier Mobility in Large-Crystal Hybrid Halide Perovskite Thin Films. In *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019. Vol. 11, no. 23, p. 20838–20844.
 44. PENG, J. et al. Light and Thermally Induced Evolutional Charge Transport in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. In *ACS Applied Polymer Materials* 2016. Vol. 1, no. 5, p. 1000–1006. .
 45. TSAI, H. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. In *Nature Publishing Group* 2016. Vol. 536, no. 7616, p. 312–316.
 46. JUŠKA, G. et al. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in

- Microcrystalline Silicon. In *Physical Review Letters* 2000. Vol. 84, no. 21, p. 4946--4949. .
47. CHEN, Y. et al. Efficient and Balanced Charge Transport Revealed in Planar Perovskite Solar Cells. In *ACS Applied Materials and Interfaces* 2015. Vol. 7, no. 8, p. 4471–4475.
48. AUKŠTUOLIS, A. et al. Measurement of charge carrier mobility in perovskite nanowire films by photo-CELIV method. In *PROCEEDINGS OF THE ROMANIAN ACADEMY* 2017. Vol. 18, no. 1, p. 34–41.
49. ZHANG, Z. - SAPAROV, B. Charge Carrier Mobility of Halide Perovskite Single Crystals for Ionizing Radiation Detection. In *Applied Physics Express* 2021. Vol. 119, no. 3.
50. FISHER, W.R. et al. The Validity Window of Space-Charge-Limited Current Measurements of Metal Halide Perovskite Devices. In *Materials Science* 2022. p. 1–32.
51. LAMPERT, M.A. - SCHILLING, R.B. Chapter 1. Current Injection in Solids: The Regional Approximation Method. In *Semiconductors and Semimetals* 1970. p. 1–96. ISBN 9780127521060.
52. FRANCKEVICIUS, M. et al. High-Speed , Sensitive Planar Perovskite Photodetector Based on Interdigitated Pt and Au Electrodes. In *application and materials science* 2018. Vol. 215, no. 7, p. 1700822.