

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Gabrielė Kavaliauskaitė

**KRŪVININKŲ TRANSPORTO SAVYBIŲ TYRIMAI BEŠVINIUOSE ALAVO JODIDO
PEROVSKITUOSE**

MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ BAIGIAMASIS DARBAS

Fotonikos ir nanotechnologijų studijų programa

Studentas

Gabrielė Kavaliauskaitė

Leista ginti

2022-05-19

Darbo vadovas

dr. Marius Franckevičius

Konsultantas

prof., habil. dr. Vidmantas Gulbinas

Instituto atstovas

prof. dr. Ramūnas Aleksiejūnas

Vilnius 2022

TURINYS

ĮVADAS	3
1. Literatūros apžvalga	4
1.1 Švino perovskitų savybės	4
1.2 Alavo perovskitų savybės ir jų saulės elementai	6
1.3 Alavo perovskitų degradacijos mechanizmai ir defektai	9
1.4 Alavo perovskitų stabilizacijos būdai	11
1.5 Tyrimo metodai	13
1.5.1 Rentgeno spindulių difrakcinės analizės tyrimas	13
1.5.2 Sugerties spektrų ir stabilumo tyrimai	13
1.5.3 Fotoluminescencijos ir laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodo tyrimai .	14
1.5.4 Elektrooptinės skleidžiančiosios kameros tyrimai	15
1.5.5 Ultrasparčiosios sugerties žadinimo-zondavimo spektroskopijos tyrimai	16
1.6 Naudoti reagentai	17
1.7 Tirpalų gaminimas	17
1.8 Plėvelių formavimas	18
2. Darbo rezultatai ir jų analizė	19
2.1 Alavo perovskito plėvelės optinių ir struktūrinių savybių tyrimai	19
2.2 Krūvio transporto tyrimai	21
2.2.1 $FAPb_xSn_{1-x}I_3$ plėvelių krūvininkų savybių tyrimai	21
2.2.2 $FASnI_3$ perovskito su krūvio pernašos sluoksniais tyrimas	26
IŠVADOS	30
LITERATŪROS SĄRAŠAS	31
SANTRAUKA	36
SUMMARY	37
PRIEDAS	38

IVADAS

Metaloorganiniai švino pagrindo perovskitai šiuo metu yra viena iš labiausiai tiriamų puslaidininkų grupių dėl jų itin patrauklių optoelektrinių savybių – ilgų krūvio nešėjų difuzijos ilgių, didelių sugerties koeficientų, aukštos defektų tolerancijos ir keičiamo draustinių energijų juostos pločio (E_g) [1–5]. Be patrauklių vidinių savybių, šių metaloorganinių perovskitų gamyba yra itin pigi ir lengva, kadangi jie gali būti gaminami žemų temperatūrų dengimo metodais, pavyzdžiui sukamuoju dengimu [6]. Miyasaka ir kt. pirmieji pritaikė švino perovskitus fotovoltaikos srityje 2009 metais, o jų sukurtas prietaisas tuomet pasiekė 3,8 % galios konversijos efektyvumą (GKE) [7]. Šiuo metu, praėjus daugiau nei dešimtmečiui tyrimų, sertifikuotas perovskitų saulės elementų efektyvumas pasiekė 25,7 % vertę [8]. Nepaisant itin gerų rezultatų, šie švino pagrindo perovskitai turi itin didelį trūkumą – jie yra toksiški aplinkai, žmonėms bei gyvūnams, kas ateityje galėtų stabdyti saulės elementų technologijos komercializaciją [9]. Todėl pastaraisiais metais skirtas itin didelis dėmesys bešvinių perovskitų tyrimams, kuomet toksiškas švinas perovskituose yra keičiamas kitu, mažiau toksišku metalu. Vienas geriausių kandidatų keitimui yra alavas, kadangi jis pasižymi itin panašiomis švinui optoelektrinėmis savybėmis – pavyzdžiui, alavo perovskitų optinis draustinių energijų juostos plotis yra 1,2 – 1,4 eV ribose [9], o tuo tarpu metilamonio švino jodido (MAPbI_3) – 1,55 eV [10]. Visgi alavo perovskitai šiuo metu taip pat negali būti komercializuoti dėl prasto stabilumo ore ir prastų saulės elementų galios konversijos efektyvumų, kuriuos nulemia alavo plėvelėse vykstantys fundamentiniai procesai. Šiuo metu alavo perovskitų krūvininkų transporto aspektai yra iki galo neišaiškinti ir reikalauja platesnių tyrimų, o fotogeneruotų krūvininkų pernašos proceso fundamentinis išaiškinimas ateityje galėtų padėti sukurti naujas technologijas perovskitų stabilizavimui.

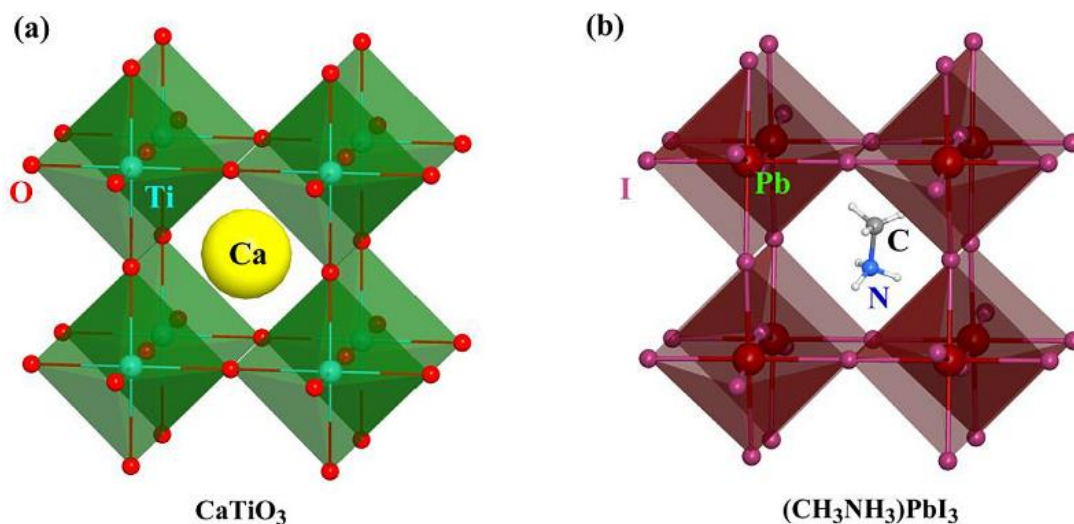
Šio magistrantūros studijų baigiamojo darbo tikslas yra suformuoti kokybiškas formamidinio alavo jodido perovskitų plėveles ir ištirti jų krūvininkų pernašos procesų dinamikas. Tyrimų metu buvo iškelti tokie uždaviniai:

- 1) Rasti metodą, kuris leistų pagaminti kokybiškas FASnI_3 perovskitų plėveles, kuriose alavas būtų +2 oksidacinės būsenos.
- 2) Ištirti šių suformuotų perovskitų plėvelių optines ir struktūrines savybes bei įvertinti plėvelių stabilumą aplinkos sąlygose.
- 3) Ištirti FASnI_3 plėvelių krūvininkų pernašą, ją lyginant su $\text{FAPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ perovskitais.
- 4) Ištirti krūvininkų transporto savybes FASnI_3 perovskituose su elektronų ir skylių pernašos sluoksniais.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Švino perovskitų savybės

Bendra trijų dimensijų (3D) perovskitų formulė gali būti užrašoma ABX_3 pavidalu, kur A ir B yra skirtingo dydžio metalų katijonai, o X – anijonas, kuris su B jonu sudaro $[BX_6]^{4-}$ oktaedrus, taip kurių yra įsiterpę A katijonai [11]. Tokios struktūros perovskitai pirmą kartą buvo atrasti Prūsijos mineralogo Gustav Rose 1839 metais, neorganinio $CaTiO_3$ mineralo pavidalu (1 a) pav.). Nuo to laiko buvo atrasta daugiau kitų neorganinių metalų oksidų perovskito junginių, tokių kaip $BaTiO_3$, $BiFeO_3$ ir kt., taigi laikui bėgant bendrą perovskitų formulę imta užrašyti kaip ABO_3 . Oksidų perovskitai pasižymi feroelektrinėmis, pjezoelektrinėmis ir dielektrinėmis savybėmis, tačiau jie nerodo įprastiems puslaidininkiams būdingų savybių ir todėl negali būti pritaikyti optoelektronikos srityje. 1893 m. Wells ir kt. susintetino naujus cezio (Cs) švino halogenidų pagrindo perovskitus $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) [12], o vėliau, dvidešimto amžiaus viduryje, D. Weber pakeitė naudojamus neorganinius cezio katijonus organiniais metilamonio (MA) katijonais, taip sukuriant šiuolaikinius, optoelektronikos srityje itin plačiai pritaikomus metaloorganinius 3D $MAPbI_3$ perovskitus. Ideali struktūros švino jodido perovskitai turi kubinę kristalinę gardelę, kurioje yra išdėstomas nenutrūkstamas švino jodido $[PbI_6]^{4-}$ oktaedrų tinklas, tarp kurių yra įsiterpę organiniai arba neorganiniai katijonai, dažniausiai metilamonio, formamidinio (FA) arba cezio (1 b) pav.) [11, 13].



1 pav. a) Neorganinio perovskito struktūra; b) Metaloorganinio $MAPbI_3$ perovskito struktūra. Adaptuota pagal [11].

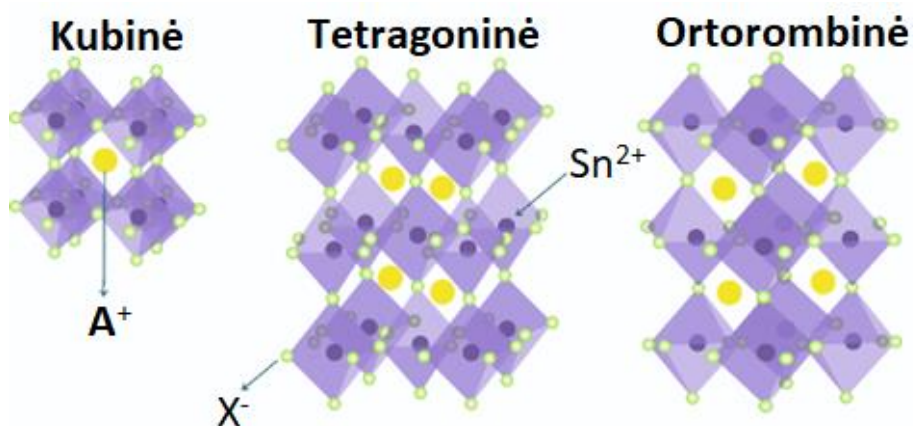
Be 3D fazės, metaloorganiniai švino perovskitai, priklausomai nuo naudojamų reagentų molinio santykio, gali formuoti ir kitokias struktūras – nulinės dimensijos (0D) taškine

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vienos dimensijos (1D) vielos $\text{CH}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ ir dviejų dimensijų (2D) sluoksniuotą $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3\text{PbX}_4$ ($n \leq 2$) [14]. Visgi šiuo metu optoelektronikos srityje geriausius rezultatus rodo unikalios savybes turintys trijų dimensijų perovskitai. Pavyzdžiui, jų kristalizacijos aktyvacijos energijos vertės (56,6-97,3 kJ/mol) yra mažesnės nei amorfinio silicio (280-470 kJ) [15]; ilgą krūvininkų difuzijos kelią, kuris siekia šimtus nanometrų, užtikrina mažas defektų kiekis [16] ir dėl šios priežasties perovskitų fotovoltiniuose prietaisuose sumažėja krūvininkų rekombinacija ir pagerėja jų surinkimo į kontaktus efektyvumas [15]; jie turi žemą eksitonų ryšio energiją (9-80 meV), dėl kurios sumažinamas energijos praradimas ir padidinama atviros grandinės įtampa (V_{oc}) saulės elementuose [15]. Taip pat švino perovskitai pasižymi itin geromis optinėmis savybėmis - jie turi didelį sugerties koeficientą (apie 10^5 cm^{-1}) ir keičiamą draustinių energijų juostos plotį [16]. Šios savybės gali būti modifikuojamos keičiant A, B ar X jonus, ar keičiant jų tarpusavio molinius santykius. Pavyzdžiui, MAPbI_3 draustinių energijų juostos plotis yra lygus 1,55 eV, o MAPbBr_3 - 2,31 eV [10]. Visgi švino perovskitai turi ir trūkumų – puslaidininkius veikiant išoriniais veiksniais (vandeniu, deguonimi, aukšta temperatūra ar šviesa) įvyksta greita struktūrinė degradacija [17]. Švino perovskito sąveika su aplinkos faktoriais paskatina chemines reakcijas, sukeldamos fazės pokyčius ir toliau sekančią struktūrinę degradaciją, o tokie puslaidininkiai yra nebetinkami naudoti optoelektronikos srityje [18].

Be greitos degradacijos, švino perovskitai turi kitą itin didelę problemą – tai jų toksiškumas. Švinas gali suformuoti ryšius su tiolio ir fosfatinėmis grupėmis fermentuose, baltymuose ir ląstelių membranose, dėl ko žmonėms yra sukeliama širdies ir kraujagyslių ligos, kenkiama kepenų, inkstų, smegenų ir centrinės nervų sistemos veiklai [19]. 2011 metais Europos sąjunga nustatė maksimaliai leistiną švino koncentraciją elektroniniuose prietaisuose – iki 0,1 % jų masės [20]. Visgi aukščiausius GKE turintys perovskitų saulės elementai turi daugiau nei 10 % švino savo masėje [21], kas ateityje stabdys šios technologijos komercializavimą. Toksiškumo problemos sprendimui buvo pradėta kurti bešvinius perovskitus, kuriuose pilnai arba dalinai švinas keičiamas kitu metalu, tačiau tam pasirinktas metalas turi turėti panašias išorinio sluoksnio elektronų konfigūracijas. Geriausi kandidatai tam yra alavas Sn^{2+} , germanis Ge^{2+} , bismutas Bi^{3+} arba stibis Sb^{3+} [22–26]. Visgi šiuo metu plačiausiai tiriama alternatyva toksiško švino keitimui perovskituose yra alavas, kuris kyla iš tos pačios IVA grupės periodinėje elementų lentelėje. Nors alavas nėra netoksiškas (jo toksiškumas iki šiol nėra pilnai ištirtas), alavo perovskitų galutinis degradacijos produktas vandenyje ar ore yra netirpus SnO_2 , kuris nėra toksiškas aplinkai [27].

1.2 Alavo perovskitų savybės ir jų saulės elementai

Alavo perovskitai, ASnX_3 (kur $A = \text{MA}$, FA arba Cs katijonai, $X =$ halogeno anijonas), pasižymi puikiais optoelektrinėmis savybėmis, kaip aukštas krūvininkų judris, stipri šviesos sugertis ir tiesioginiai draustinių energijų juostos pločiai 1,2 – 1,4 eV ribose, kurios yra artimos optimaliausiam saulės elementų $E_g = 1,33$ eV, būtent dėl ko alavo perovskitai būtų itin tinkami naudoti saulės elementuose ir kituose optoelektronikos prietaisuose [28]. Alavo perovskitai pirmą kartą buvo panaudoti kaip laidūs kanalai plonasluoksniuose lauko efekto tranzistoriuose (*angl.* field effect transistor) prieš daugiau nei 20 metų [29, 30]. 2012 m. alavo perovskitai buvo pirmą kartą panaudoti kaip šviesą sugeriantys sluoksniai saulės elementuose, išgaunant 0,9 % galios konversijos efektyvumą [31]. Po dviejų metų Noel ir kt., bei Hao ir kt. beveik tuo pačiu metu paskelbė pasiekę 6 % GKE alavo perovskitų saulės elementuose [22, 23], kas po to sukėlė itin didelį susidomėjimą šiais perovskitais. Šiuo metu alavo perovskitų saulės elementai perkopė 14 % GKE ribą [32].



2 pav. Alavo perovskitų ASnX_3 galimos kristalinės struktūros: kubinė, tetragoninė ir ortorombinė.
Adaptuota pagal [33].

Ideali alavo perovskitų kristalinė struktūra yra kubinės formos, bet šie perovskitai gali turėti ir žemesnės simetrijos formas – tetragoninę arba ortorombinę. Kubinėje struktūroje A katijonas per vandenilinius ryšius sąveikauja su neorganiniais alavo halogenidų oktaedrais $[\text{SnX}_6]^{4-}$, formuojančiais trijų dimensijų tinklą. Kitos gardelių formos susidaro pakitus temperatūrai, neorganinių oktaedrų pasisukimo kampui ar poslinkiui, taip pat A katijono dydžiui [33].

a) MASnX_3 savybės

MASnI_3 ir $\text{MASnI}_x\text{Br}_{3-x}$ buvo pirmieji aktyvūs sluoksniai, panaudoti alavo saulės elementuose. MASnI_3 kristalinė sistema yra kubinės formos kambario temperatūroje, bet žemesnėse

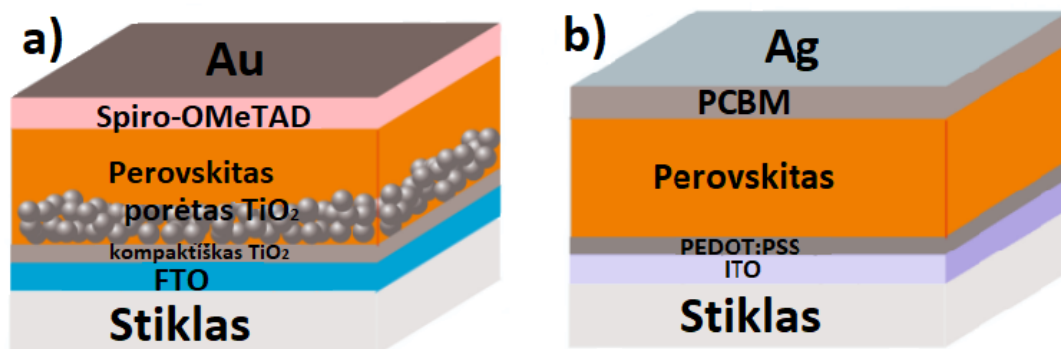
temperatūrose (~ 2 °C) gali pereiti iš α -fazės į tetragoninę β -fazę arba į ortorombinę γ -fazę ties -163 °C [34, 35]. Metilamonio alavo jodido perovskitų optinis draustinių energijų juostos tarpas yra $1,25 - 1,3$ eV ribose, todėl šviesos sugertis tęsiasi net iki artimųjų infraraudonųjų spindulių regiono, dėl ko šis perovskitas būtų idealus tiek vienos jungties, tiek tandeminiams saulės elementams [36]. E_g dydis taip pat gali būti valdomas keičiant halogenidų jonus. Pavyzdžiui, Hao ir kt. pakeitė $\text{MASnI}_x\text{Br}_{3-x}$ E_g iš $1,3$ eV iki $2,15$ eV didinant bromo kiekį kompozicijoje [23]. Taip pat metilamonio alavo perovskitų elektrinės savybės varijuoja priklausomai nuo jų paruošimo būdo. Didelės krūvininkų koncentracijos (10^{17} - 10^{19} cm^{-3}) dažniausiai randamos polikristalinėse plėvelėse, o tuo tarpu monokristaluose – 10^{11} cm^{-3} [37].

b) FASnX_3 savybės

Dažniausiai literatūroje sutinkamas alavo perovskitas - FASnI_3 , turi kubinę arba ortorombinę kristalinę struktūrą kambario temperatūroje, o pastaroji ir yra plačiausiai aptinkama literatūros šaltiniuose. Vienas didžiausių šio perovskito privalumų - jis turi vieną stabilią fazę iki 200 °C temperatūros [38]. Jo E_g yra $\sim 1,4$ eV ir gali būti pakeičiamas iki idealios vertės ($1,33$ eV) naudojant FA ir MA organinių katijonų kompoziciją ($\text{FA}_{0,75}\text{MA}_{0,25}\text{SnI}_3$) arba iki didesnio $E_g = 2,4$ eV jodą pakeitus bromu ir gaunant FASnBr_3 junginį [39, 40]. Lyginant su MASnI_3 , FASnI_3 rodo geresnius saulės elementų GKE ir atsikartojamumą: pavyzdžiui, Shi ir kt. atlikę tankio funkcinės teorijos skaičiavimus pastebėjo, kad alavo vakansijos FASnI_3 junginyje turi didesnę formavimosi energiją nei MASnI_3 junginyje [41].

c) CsSnX_3 savybės

Visgi FA ir MA katijonai yra organiniai ir dėl to yra linkę garuoti, todėl vietoje jų kaip alternatyva geresniam terminiam stabilumui buvo pradėtas naudoti cezis. CsSnX_3 turi keturis polimorfus: kambario temperatūroje vienos dimensijos (1D) dvigubos grandinės struktūrą su geltonos spalvos (Y) ir juodos ortorombinės (B- γ) fazių, kurios egzistuoja nepriklausomai viena kitos. Y fazė gali būti konvertuojama į juodą kubinę fazę (B- α), pakaitinus perovskitą iki 152 °C temperatūros, arba į juodą tetragoninę fazę (B- β) kai B- α fazė yra atvėsinama iki 78 °C [42]. CsSnI_3 ortorombinė perovskito fazė turi tiesioginį $E_g = 1,27$ eV, o pakeitus jodą bromu, draustinių energijų juostos tarpas padidėja iki $1,75$ eV [43]. CsSnI_3 pirmiausia buvo panaudotas kaip skylių transporto sluoksnis dažais jautrintuose saulės elementuose dėl smarkių p-tipo charakteristikų, t.y. itin aukšto ~ 585 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ skylių judrio [44]. Šiuo metu saulės elementuose dėl geresnio CsSnI_3 stabilumo įkorporuojami Sn(II) priedai arba perovskitas legiruojamas Ge^{2+} [45].



3 pav. a) Įprasta ir b) invertuota saulės elementų struktūra. Adaptuota pagal [33].

Alavo perovskitai dėl savo puikių optoelektrinių savybių ateityje galėtų būti plačiai pritaikomi komerciniuose saulės elementuose. Dėl šios priežasties šiuo metu laboratorijose vyksta prietaisų prototipų kūrimas. Alavo perovskitai turi du saulės elementų struktūros tipus – įprastą ir invertuotą. Dažniausiai literatūroje sutinkamas įprastos struktūros elementas pavaizduotas 3 a) pav. Šiuo atveju naudojamas ant stiklo padėklo padengtas skaidrus fluoru legiruoto alavo oksido (FTO) katodas, ant kurio pirolizės būdu suformuotas kompaktiškas elektronų pernašos TiO_2 sluoksnis, po jo sekant porėtam TiO_2 , perovskito bei skylių pernašos Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluoreno) sluoksniams, kurie padengti sukamojo dengimo būdu. Galiausiai ant elementų terminio vakuuminio garinimo būdu yra užgarinami aukso (Au) kontaktai. Ant kompaktiško titano sluoksnio liejamas porėtas titano sluoksnis yra ne tik antrasis elektronų transporto sluoksnis, bet ir palengvina perovskito sluoksnio absorbciją – porėtas titanas padeda geriau pasidengti perovskitui, turinčiam prastesnę morfologiją, taip pat padeda toleruoti trumpus krūvininkų difuzijos ilgius taip išvengiant fotovoltinio įrenginio trumposios jungimo srovės [46]. Be to, naudojami FTO padėklai turi gerą pralaidumą infraraudonųjų spindulių srityje, todėl galėtų padėti gauti didesnę krūvio tankį bangos ilgiuose, ilgesniuose nei 800 nm [28]. Naudojant šią saulės elementų struktūrą ir FASnI_3 perovskitą šiuo metu yra išgaunami galios konversijos efektyvumai iki 2,1 % vertės [47].

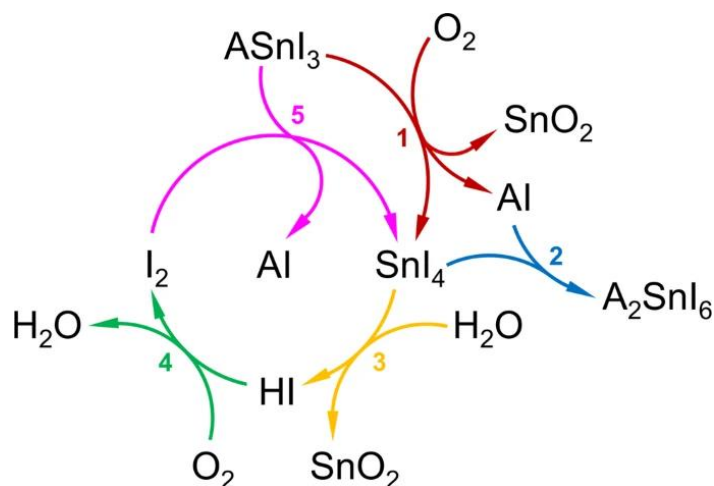
Tuo tarpu invertuotoje struktūroje (3 b) pav.) krūvio pernašos sluoksniai yra sukeičiami vietomis. Tam naudojamas ant stiklo padėklo padengtas indžiu legiruoto alavo oksido (ITO) sluoksnis, ant kurio sukamojo dengimo būdu dengiami skylių pernašos sluoksnis PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiofenas) – poli(stireno sulfonatas)), perovskito aktyvus sluoksnis ir elektronų pernašos sluoksnis PCBM ([6,6]-fenil- C_{61} -butano rūgšties metil- esteris). Galiausiai garinami sidabro (Ag) arba aliuminio kontaktai. Vienas didžiausių šios struktūros privalumų yra TiO_2 sluoksnio atsisakymas – invertuotos struktūros atveju visų sluoksnių sintezei yra naudojamos tik žemos temperatūros, dėl ko ateityje komercializacija galėtų būti lengvesnė [33]. Būtent šios struktūros FASnI_3 saulės elementai gali pasiekti GKE iki 8,9 % [48], o saulės elementuose pakeitus elektronų

pernašos sluoksnį ir kaip aktyvų sluoksnį naudojant hibridinį 2D/3D FASnI₃ mišinį su PEABr (PEA = fenilamonis) pasiektas rekordinis GKE = 14,63 %. Šis rezultatas buvo gautas naudojant tokią sluoksnių kompoziciją: ITO/PEDOT:PSS/alavo perovskitas/indeno-C60 bisaduktas (ICBA)/batokuprainas (BCP)/Ag [49].

Be saulės elementų, alavo perovskitai gali būti panaudojami ir kituose prietaisuose, pavyzdžiui, sensoriuose. NO₂ dujos buvo sėkmingai aptiktos su Ag/MASnI₃/SnO₂ sensoriumi, o detekcijos limitas buvo itin mažas – 55 dpm (dalys per milijardą - 10⁻⁹) [50]. Tuo tarpu FASnI₃/SnO₂/Pt sistema aptinka formaldehido dujas su 65 dpm detekcijos limitu [51]. Taip pat CsSnX₃ ir MASnI₃ perovskitai dėl savo infraraudonosios srities sugerties gali būti pritaikomi šviesą emituojančiuose dioduose ir lazeriuose [52, 53].

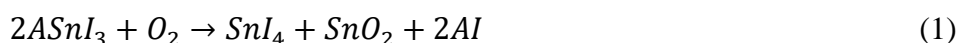
1.3 Alavo perovskitų degradacijos mechanizmai ir defektai

Visgi šie perovskitai turi itin didelę problemą – tai alavo stabilumas ore. Šio metalo katijonas Sn²⁺ ore itin greit oksiduoja iki Sn⁴⁺ būsenos. Oksiduotų perovskitų plėvelės įprastai rodo itin trumpą krūvininkų gyvavimo laiką ir aukštą nespindulinės krūvininkų rekombinacijos spartą, kas nulemia prastas optoelektrines savybes ir tokie oksiduoti perovskitai negali būti panaudojami prietaisuose, kaip saulės elementuose [54]. 2021 metais Lanzetta ir kt. išsiaiškino, kad alavo perovskitų degradacija galimai vyksta cikliniu mechanizmu ir aprašė kiekviename etape vykstančius procesus:



4 pav. Galimas alavo jodido perovskitų ciklinis degradacijos mechanizmas, esant įprastoms kambario sąlygoms. Adaptuota pagal [55].

Pirmiausia, alavo jodido perovskito (ASnI₃, A – organinis MA arba FA katijonas) dekompozicija yra paskatinama deguonies. ASnI₃ reaguojant su O₂ vyksta oksidacijos reakcija, kuomet alavas iš +2 oksidacinio laipsnio tampa +4, taip susiformuojant reaktyvią SnI₄ rūšį:



Laikui bėgant, degradacijos produktai iš (1) lygties akumuliuojasi perovskito plėvelėje, tai užtrunka apie 30 - 60 min. Tuomet sukeliama reakcija tarp SnI_4 ir AI, suformuojant itin daug vakansijų turintį Sn^{+4} dvigubą perovskitą:



Visgi (1) reakcijos degradacijos produktas SnI_4 gali reaguoti ir su drėgme, esančia ore, suformuojant optoelektriškai neaktyvų alavo oksidą ir vandenilio jodidą:



Taip pat svarbu paminėti, kad susiformavęs HI gali dalyvauti tolesnėse reakcijose esant kambario sąlygoms dėl savo didelio reakingumo. Pavyzdžiui, reakcija su deguonimi įvyksta greičiau nei per 10 min:



Išsiskyręs jodas toliau degraduoja $ASnI_3$ perovskitą, vėl formuojantis SnI_4 ir iš naujo vykstant cikliniam mechanizmui (4 pav.):



Taigi alavo jodido perovskito plėvelės degraduoja ore esantis deguonis ir vėliau reakcijų metu susiformavęs I_2 – abu reagentai skatina perovskito cheminę dekompoziciją, taip sukeliant jo oksidaciją iš Sn^{2+} iki Sn^{4+} būsenos [55].

Alavo perovskitų degradaciją taip pat lemia ir jo struktūriniai defektai. Dažniausiai perovskito gardelėje sutinkami defektai yra taškiniai, įskaitant vakansijas, įterptinius atomus ir pakaitinius atomus [56]. Šie defektai sukuria papildomas būsenas draustinių energijų juostoje, kurios veikia kaip nespindulinės rekombinacijos kanalai. Įprastai perovskitų metalų jono valentinio sluoksnio ns^2 elektronai daro didelę įtaką jo optoelektrinėms savybėms [57]. Labai aktyvūs $5s^2$ Sn^{2+} elektronai dalyvauja alavo oksidacijos reakcijose ir tuo pačiu padeda suformuoti jo vakansijas kristalinėje gardelėje, taip sukuriant krūvininkų gaudykles arti valentinės juostos [58]. Taigi didelis alavo vakansijų tankis sukuria p-tipo priemaišinį laidumą medžiagoje ir trumpina krūvininkų difuzijos ilgį [22]. Be to, alavo Sn^{2+} katijonai sąveikaudami su kitomis medžiagomis palieka nekoordinuotus jodo

jonus, kurie sukuria gilius defektų lygmenis draustinių energijų juostoje ir taip sukelia nespindulinę krūvininkų rekombinaciją, dėl ko fotogeneruoti krūvininkai yra prarandami [59].

Taip pat perovskito plėvelės paviršiuje esantys defektai daro didelę įtaką jo optoelektrinėms savybėms. Įprastai tirpalų metodais pagamintos perovskitų plėvelės yra polikristalinės, o jų greitas kristalizacijos procesas generuoja plėvelės paviršiuje netolygumus – įtrūkimus ir angas (*angl.* pinholes). Šie plėvelės defektai paskatina krūvio nešėjų rekombinaciją ir daro neigiamą įtaką fotovoltinėms alavo saulės elementų savybėms, o tuo tarpu tarpkristalitinėse srityse krūvio nešėjai galimai patenka į defektų būsenas, kas sumažina krūvininkų judrį ir sukelia jų rekombinaciją [60].

1.4 Alavo perovskitų stabilizacijos būdai

Alavo perovskitų degradacijos mechanizmų ir defektų fizikos tyrimai padėjo sukurti strategijas, kaip galima būtų stabilizuoti šiuos perovskitus. Stabilumo gerinimo metodai yra skirstomi į dvi kategorijas: išorinius ir vidinius būdus. Išoriniai stabilizavimo būdai, pavyzdžiui, inkapsuliavimas, sumažina aplinkos faktorių poveikį perovskitui dėl ant jo sudaromos išorinės plėvelės ar stiklo apsaugos, o vidiniai stabilizavimo būdai, tokie kaip hidrofobinių organinių katijonų naudojimas, sumažina aplinkos sąlygų (ypač – drėgmės) įtaką degradacijai. Kitas, šiuo metu itin naudojamas būdas, yra Sn^{4+} rūšių pašalinimas iš prekursoriaus tirpalo.

a) Hidrofobinių organinių katijonų naudojimas stabilizacijai

Dideli organiniai katijonai dėl savo ilgų grandinių yra hidrofobiniai ir dėl šios savybės jie stabdo vandens įsiskverbimą ir tolesnę degradaciją perovskito struktūroje [61]. Be to, dėl itin didelės organinių katijonų įvairovės yra išgaunamas perovskitų struktūrinis lankstumas ir skirtingos savybės, nes kiekvienas organinis katijonas turi skirtingas kvantinių šulinių ir elektronines struktūras, bei optoelektronines savybes [62]. Pavyzdžiui, Ke ir kiti panaudojo etilenamonio (en) organinius katijonus FASnI_3 perovskituose, sukuriant hibridinį (en) FASnI_3 perovskitą. Šio perovskito pagrindu pagamintas saulės elementas rodė 7,14 % GKE, o neinkapsuliuotas prietaisas ore išlaikė 50% savo pradinio efektyvumo vertės 60 min., kuomet įprastas FASnI_3 saulės elementas degradavo pilnai per 20 min. [63]. Joka ir kiti į FASnI_3 perovskito struktūrą įterpė etilendiamonio dihidrido (EDA_2) katijonus ir nustatė, kad šie katijonai gali efektyviai sumažinti kristalo augimo spartą, kas nulėmė tankią ir tolygią perovskito plėvelių morfologiją. Iš Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos tyrimo rezultatų buvo nustatyta, jog šis organinis katijonas stabdo Sn^{2+} oksidaciją bei pasyvuoja plėvelės paviršių. Kuomet buvo pridėta 1% EDA_2 į alavo perovskitus, jų saulės elementų GKE pagerėjo nuo 4% iki 7,4%. Be to, inkapsuliuoto prietaiso efektyvumas padidėjo iki 8,9 % po 1462

valandų, kas nusako, kad EDAI_2 gali lėtai pasyvuoti paviršinius defektus ir atpalaiduoti kristalo įtempius, kas būtent ir nulėmė GKE augimą laike [64]. Visgi didelių organinių katijonų perovskitai turi didesnes draustinių energijų juostos pločio vertes (apie 2,5 eV [65], tuo tarpu 3D FASnI_3 perovskitų ~1,4 eV), dėl ko šių puslaidininkių saulės elementai turi mažesnę galios konversijos efektyvumą, tačiau jie randa pritaikymą šviesą emituojančiuose dioduose, fotodetektoriuose ir kitose srityse [66].

b) SnX_2 priedų naudojimas stabilizacijai

SnX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ar SCN) priedai pastaruoju metu buvo pradėti naudoti kaip Sn^{2+} kompensatoriai, taip stabdant šio katijono oksidacinius procesus, sumažinant alavo vakansijų skaičių, pagerinant perovskitų plėvelių morfologiją ir jų fotovoltinius saulės elementų rodiklius [67]. Iš visų halogenidų, fluoras yra plačiausiai naudojamas: pavyzdžiui, į FASnI_3 mišinį pridėjus 20 mol% SnF_2 ir ištyrus bandinį rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos tyrimu, jame buvo nustatyti tik Sn^{2+} jonai be Sn^{4+} kas indikuoja, jog bandinyje alavo oksidacija yra stabdoma. Be to, tokia perovskite trumpo jungimo srovės tankis padidėjo nuo 2,14 mAcm^{-2} iki 12,4 mAcm^{-2} , kas yra itin teigiamas rezultatas [47].

Šiame magistrantūros studijų baigiamajame darbe yra tiriami formamidinio alavo jodido perovskitai siekiant išsiaiškinti jų krūvininkų transporto savybes. Ši FASnI_3 perovskito struktūra pasirinkta dėl geresnio terminio stabilumo nei metilamonio alavo perovskituose [68], bei labiau saulės elementams tinkamo draustinių energijų juostos pločio, nei perovskituose su bromo jonais [39]. Kaip minėta anksčiau, FASnI_3 perovskitai turi itin tinkamas fotovoltiniams prietaisams savybes, tačiau jų komercializacija nėra galima dėl prasto stabilumo, didelio defektų tankio ir iki šiol gaunamų prastų galios konversijos efektyvumų [69]. Nors pastarąjį dešimtmetį nemažas dėmesys buvo skirtas šių perovskitų fundamentinių procesų išaiškinimui, tačiau iki šiol daug krūvininkų transporto aspektų yra iki galo neišaiškinti ir reikalauja platesnių tyrimų [60], o fotogeneruotų krūvininkų pernašos proceso fundamentinis išaiškinimas ateityje galėtų padėti sukurti naujas technologijas perovskitų stabilizavimui. Be to, svarbu atsižvelgti ir į kitus saulės elemento sluoksnius, ypač krūvio pernašos sluoksnius, kadangi jie daro įtaką krūvininkų transportui. Tarp aktyviojo sluoksnio ir krūvio transporto sluoksnių atsiranda papildomi nespindulinės rekombinacijos kanalai, kurie pakeičia Fermi lygio padėti draustinių energijų juostoje, mažina atviros grandinės įtampą ir galios konversijos efektyvumą. Todėl norint optimizuoti perovskitų prietaisus būtina suprasti ir po to išmokti valdyti nespindulinės rekombinacijos procesus vykstančius tarp sluoksnių [70]. Dėl šių priežasčių šiame darbe buvo pasirinkta tirti FASnI_3 plėveles jas lyginant su $\text{FAPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) plėvelėmis, taip

pat įvertinti kokią įtaką krūvininkų transporto savybėms daro ant formamidinio alavo jodido perovskito padengti Spiro-OMeTAD, TiO₂, PEDOT:PSS ir PCBM krūvio pernašos sluoksniai.

1.5 Tyrimo metodai

1.5.1 Rentgeno spindulių difrakcinės analizės tyrimas

Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) analizės metodu tiriamos periodinį išsidėstymą turinčios kristalinės medžiagos. Tyrimo metu Rentgeno spinduliais yra veikiamas kristalinės medžiagos paviršius - spinduliai yra sklaidomi paviršiaus plokštumų ir vėliau nuo bandinio atsispindėję Rentgeno spinduliai interferuoja vieni su kitais ir detektorius nuskaito konstruktyviai interferavusius spindulius, kurie, priklausomai nuo kristalinių plokštumų tarpusavio atstumų bei spindulių atspindžio kampų, nukeliauja skirtingą optinį kelią iki detektoriaus. Šį procesą aprašo Bragg'o lygtis (6):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

kur $n = 1, 2, \dots$, λ – bangos ilgis, o $2d \sin \theta$ yra optinių kelių skirtumas. Šio tyrimo rezultatas yra difraktograma. Grafike atvaizduojama Rentgeno spindulių intensyvumo priklausomybė nuo kampo tarp kritusio ir difragavusio spindulių [71].

Rentgeno spindulių difraktogramos registruotos SmartLab (Rigaku) difraktometru, 9 kW Cu anodu. Fazės identifikavimui naudota PDXL (Rigaku) programa. Matavimus atliko dr. Vidas Pakštas.

1.5.2 Sugerties spektrų ir stabilumo tyrimai

Metaloorganiniai perovskitai dažniausiai sugeria šviesą plačioje ultravioletinėje ir regimojo spektro dalyse, kas būtent nulėmė jų pritaikymą optoelektronikos srityje. Kadangi sugerties spektrų forma ir maksimumų padėtys priklauso nuo kiekvieno perovskito cheminės sudėties, šis tyrimas yra tinkamas būdas įvertinti ar / kokia perovskito struktūra susidaro.

Šviesos sugerties procesą medžiagoje aprašo Bugerio-Lamberto-Bero dėsnis:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl} \quad (7)$$

čia I – praėjusios šviesos intensyvumas, I_0 – kritusios šviesos intensyvumas, ε – sugeriančių molekulių molinis ekstinkcijos koeficientas, c - jų molinė koncentracija tiriamoje medžiagoje, o l –

medžiagos, pro kurią eina šviesa, ilgis. Sugerties tyrimui naudojamame spektrofotometre iš šviesos šaltinio išėjusi šviesa monochromatoriuje yra suskaidoma į spektrines dedamąsias, tuomet patenka į bandinį ir po to detektorius registruoja praėjusios šviesos intensyvumą. Užregistravus intensyvumą su bandiniu ir be jo, pagal (7) formulę apskaičiuojama bandinio sugertis. Keičiant dispersinio elemento konfigūraciją (pvz., sukant prizmę arba gardelę), galima išmatuoti visą sugerties spektrą [72].

Perovskitų sugerties spektrai registruoti sugerties spektrometru „JASCO V-670“ srityje 300 - 900 nm. Stabilumo tyrimo metu tarp sugerties spektrų matavimų perovskitų plėvelės buvo laikomos kambario temperatūros ir apšvietimo sąlygomis.

1.5.3 Fotoluminescencijos ir laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodo tyrimai

Krūvininkų – skylių ir elektronų, gyvavimo trukmė turi didelę įtaką optoelektroninių prietaisų savybėms - pavyzdžiui, ilgiau gyvuojantys krūvio nešėjai turi didesnę tikimybę pasiekti elektrodus saulės elementuose. Krūvininkai gali rekombinuoti spinduliniu būdu, dėl ko fotoluminescencijos spektroskopija ir jos gesimo kinetikų matavimas yra vienas pagrindinių įrankių matuojant krūvininkų gyvavimo trukmes, kurios padeda suprasti ir tyrinėti perovskituose vykstančius rekombinacijos procesus ir krūvininkų ištraukimą į atitinkamus transporto sluoksnius [73].

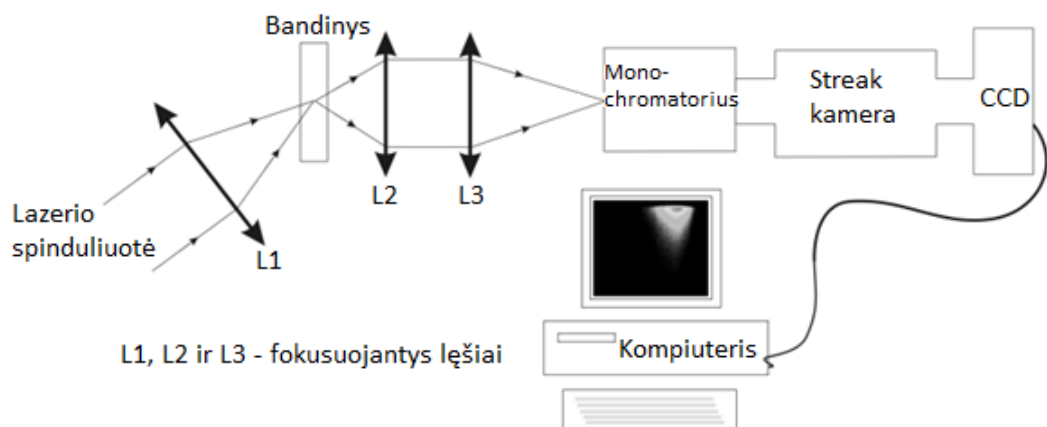
Fotoluminescencijos (FL) gesimo kinetikos yra registruojamos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo (*angl.* Time-Correlated Single-Photon Counting, LKPFS) metodu. Tyrimo metu molekulė sužadinama lazerio impulsu ir po tam tikro laiko tarpo Δt ji išspinduliuoja fotoną. Sužadinus šią molekulę daugeliu impulsų ir išmatavus Δt daugelį kartų, gautos vertės pasiskirsto pagal tikimybę, kad ši molekulė išspinduliuoja fotoną tam tikru laiko momentu (dažniausiai 1 fotonas per 100 impulsų). Registruojamos spinduliuotės intensyvumas turėtų sudaryti ne daugiau nei 5 % žadinančios spinduliuotės intensyvumo. Taigi užregistuojama tam tikrų relaksacijos trukmių pasikartojimo histograma, iš kurios rekonstruojama fluorescencijos gesimo kinetika – sudaroma laiko skirtumo ir aptiktų fotonų skaičiaus priklausomybė [74].

Fotoluminescencija ir gesimo kinetikos registruotos „Edinburg Instruments FL920“ spektrofotometru. Perovskitų plėvelės buvo žadintos 470 nm bangos ilgio, 72 ps trukmės „Edinburg Instruments“ lazeriu, kurio žadinimo intensyvumas 10 nJ/cm^2 . Fotoluminescencija registruota – 490 – 900 nm bangos ilgių srityje, o jos gesimo kinetikos matuotos 20 ir 50 ns trukmės languose.

1.5.4 Elektrooptinės skleidžiančiosios kameros tyrimai

Elektrooptinė skleidžiančioji kamera (*Streak* kamera) yra fluorescencijos tyrimo prietaisas, vienu metu suteikiantis informaciją apie fluorescencijos intensyvumą ir jos gyvavimo trukmes esant tam tikriems bangos ilgiams, būtent dėl ko tyrimas yra itin tinkamas perovskitų krūvio pernašos dinamikos nagrinėjimui.

Šiame darbe bandinių fotoluminescencija elektrooptine skleidžiančiąja kamera buvo matuota naudojant 5 pav. schemą. Tyrimo metu sužadinto bandinio fluorescencijos spinduliai dėka kvarco lęšių patenka į kameros fotokatodą, iš kurio išlaisvinami fotoelektronai. Jų skaičius yra proporcingas atėjusios šviesos intensyvumui. Fotoelektronai yra greitunami elektrinio lauko iki elektronų srauto atlenkimo sistemos, į kurią yra paduodami aukštos įtampos impulsai. Skirtingu laiko momentu išlaisvinti fotoelektronai sistemoje atlenkiami skirtingais kampais. Kuomet fotoelektronai pasiekia liuminaforą (ekraną), jie tampa fotonais ir sukuria trumpą šviesos blyksnį, todėl liuminafore matoma šviesi juostelė, kurios šviesumo pasiskirstymas atitinka tiriamo šviesos srauto laikinį pasiskirstymą. Gautą fluorescenciją vėliau registruoja CCD (*angl.* charge coupled device) kamera, o duomenys yra analizuojami specialios programos kompiuteryje [75].

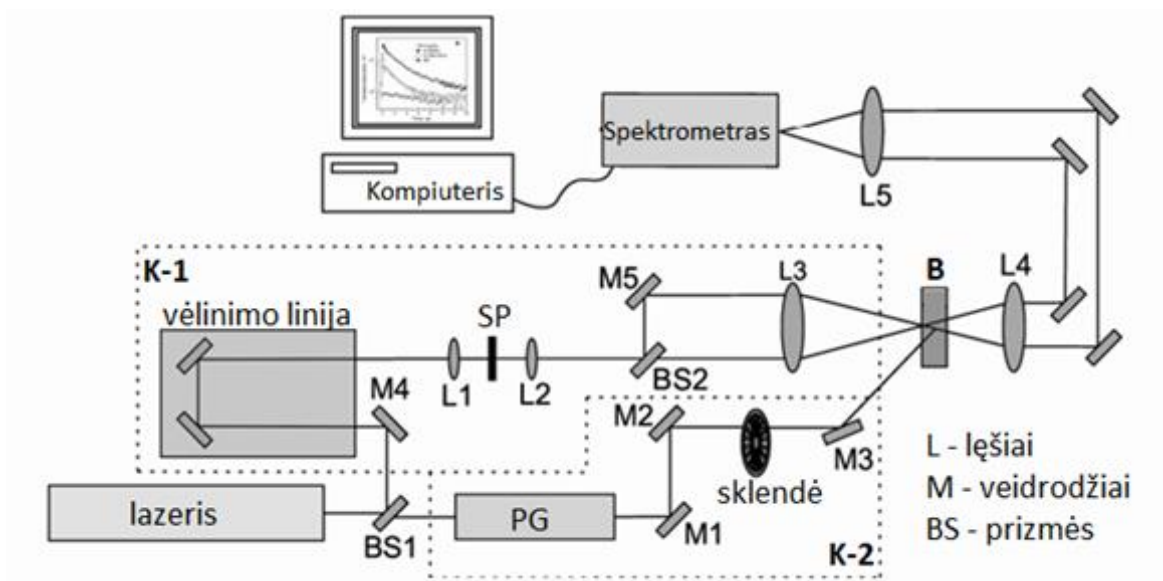


5 pav. Bandinio fotoluminescencijos gyvavimo trukmės matavimo, naudojant elektrooptinę skleidžiančiąją (Streak) kamerą, principinė schema. Adaptuota pagal [75].

Fotoluminescencijos kinetikų registravimui naudota elektrooptinė skleidžiančioji kamera Hamamatsu C5680, o bandinio žadinimui naudotas femtosekundinis Yb:KGW osciliatorius (Light Conversion Ltd.) kartu su antros harmonikos generatoriumi (HIRO, Light Conversion Ltd.) generuojantis 80 fs trukmės, 515 nm bangos ilgio impulsus. Lazerio šviesos pluoštas buvo sufokusuotas į ~100 μm dydžio tašką, o žadinančio spindulio energija siekė apie 10 nJ/cm^2 .

1.5.5 Ultrasparčiosios sugerties žadinimo-zondavimo spektroskopijos tyrimai

Ultrasparčioji sugerties žadinimo-zondavimo spektroskopija yra vienas iš plačiausiai naudojamų kinetinių spektroskopijų metodų perovskitų elektroninių būsenų užpildos pokyčių tyrimams, priešingai nei fotoluminescencijos tyrimai, kurie suteikia informacijos tik apie spindulinius perėjimus [76]. Tyrimo metu perovskito plėvelė yra sužadinama vienu ultratrumpu lazerio impulsu (žadinimo procesas), o kitas impulsas, atėjęs po tam tikro laiko tarpo nuo pirmojo, matuoja, kaip dėl pirmojo impulso pasikeitė bandinio sugertis (zondavimo procesas). Keičiant antrojo impulso vėlinimą, palyginus su pirmuoju, gaunama sugerties spektro laikinė dinamika [77].



6 pav. Žadinimo-zondavimo spektroskopijos tyrimo metodo principinė schema. Adaptuota pagal [75].

Femtosekundinių impulsų lazerio spindulys yra padalinamas į dvi dalis: žadinantį (K-2) ir zonduojantį (K-1) kanalus. Žadinančiame kanale naudojamas spinduliavimo dažnio keitiklis – parametrinis generatorius (PG), keičiantis žadinančios spinduliuotės bangos ilgį. Ši intensyvi spinduliuotė nukreipiama į bandinį (B), kuriame sukeliama sugerties pokyčiai. Siekiant išmatuoti ne pačią bandinio sugertį, o tik žadinančio impulso indukuotą jos pokytį, žadinantis impulsas periodiškai uždengiamas prieš bandinį esančia sklende ir matuojamas zonduojančiojo impulso intensyvumo skirtumas, uždengus ir atidengus žadinantį impulsą. Zonduojančio impulso šviesa prieš patekdamą į bandinį pereina per vėlinimo liniją, kuri keičia zonduojančio impulso vėlinimą žadinančiojo atžvilgiu. Toliau lazerio šviesa fokusuojama į safyro plokštelę (SP), kurioje dėl intensyvių optinių netiesiškumų šviesos impulso spektras išplinta beveik per visą matomą ir artimą infraraudonąją spektro sritį. Plataus spektro, bet palyginti mažo intensyvumo zonduojanti šviesa pusiau skaidria plokštele dalijama į dvi lygias dalis, kurios fokusuojamos į bandinį, viena kartu su

žadinančiu impulsu, kita šiek tiek šalia. Vėliau abu spinduliai fokusuojami į spektrometrą, kur yra išmatuojami jų pagrindinės ir sužadintosios būsenos sugerties spektrai [78].

Tyrimams naudotas femtosekundinis Yb:KGW Pharos 10-600-PP lazeris (Light Conversion), kuris generuoja 250 fs trukmės, 200 kHz pasikartojimo dažnio impulsus ties 1032 nm bangos ilgiu ir optinis parametrinis stiprintuvas Orpheus PO15F2L (Light Conversion), generuojantis 520 nm bangos ilgio žadinimo impulsus su 4,762 kHz pasikartojimo dažniu. Zondavimo spindulio kontinuumo generavimui naudotas safyro kristalas. Spindulių detekcijai naudotas Andor – Shamrock SR – 500i – B1 – R spektrometras (Andor Technology) kartu su Andor-Newton DU970 CCD kamera (Andor Technologies, 1600 × 200 pikselių). Matavimus atliko dr. Vidmantas Jašinskas.

1.6 Naudoti reagentai

SnI₂ (>97 %, TCI Chemicals), FAI (>99 %, Sigma-Aldrich), SnF₂ (99 %, Sigma Aldrich), N,N-dimetilsulfoksidas (<0,003 % H₂O, Merck), PbI₂ (99,99 %, TCI chemicals), chlorbenzenas (99,8 %, Sigma-Aldrich), tert-butilpiridinas (96 %, Sigma-Aldrich), bis(trifluormetano)sulfonimido ličio druska (99,95 %, Sigma-Aldrich), acetonitrilas (99,9 %, Acros), tris(2-(1H-pirazol-1-yl)-4-tert-butilpiridino) kobaltatas (III) (98 %, Sigma-Aldrich), titano diizopropoksido bis(acetilacetonatas) (75 % izopropanolyje, Sigma-Aldrich), acetilacetonas (>99 %, Sigma-Aldrich), TiO₂ nanodalelės (30NRT, Dyesol), etanolis (>99,8 %, Sigma-Aldrich), PCBM (>99 %, Ossila), PEDOT:PSS (AI 4083, Ossila), acetonas, izopropanolis, dejonizuotas vanduo.

1.7 Tirpalų gaminimas

Inertinių dujų kameroje (*angl.* glove-box) buvo pagaminti FAPb_xSn_{1-x}I₃ (0 ≤ x ≤ 1) perovskitų tirpalai, kuomet N,N-dimetilsulfoksido tirpiklyje ištirpinti alavo jodidas, alavo fluoridas (naudojamas kaip priedas stabilizacijai, 10 mol%), formamidinio jodidas ir/arba švino jodidas. Tirpalų koncentracijos – 0,8 mol/l. Vėliau ant elektrinės plytelės šie tirpalai kaitinti 70 °C temperatūroje ~2 val, po to nufiltruoti per 1 μm storio porų filtrą.

Spiro-OMeTAD tirpalas gamintas ištirpinant 74 mg Spiro-OMeTAD miltelių 1 ml chlorbenzeno ir papildomai į šį tirpalą įpilant 28,8 μl tert-butilpiridino, 17,5 μl bis(trifluormetano)sulfonimido ličio druskos LiTFSI (koncentracija - 520 mg/ml acetonitrilo) ir 29 μl tris(2-(1H-pirazol-1-yl)-4-tert-butilpiridino) kobaltato (III) FK-209 (koncentracija – 300 mg/ml acetonitrilo). Titano kompaktiško sluoksnio pirolizei naudotas tirpalas iš 0,3 ml titano diizopropoksido bis(acetilacetonato), 0,2 ml acetilacetonu ir 4,5 ml etanolio. Porėto titano tirpalui

buvo naudotas etanolis ir TiO₂ nanodalelės, santykiu 1:3,5. PCBM tirpalo koncentracija 10 mg/ml chlorbenzeno. PEDOT:PSS tirpalas neskiestas.

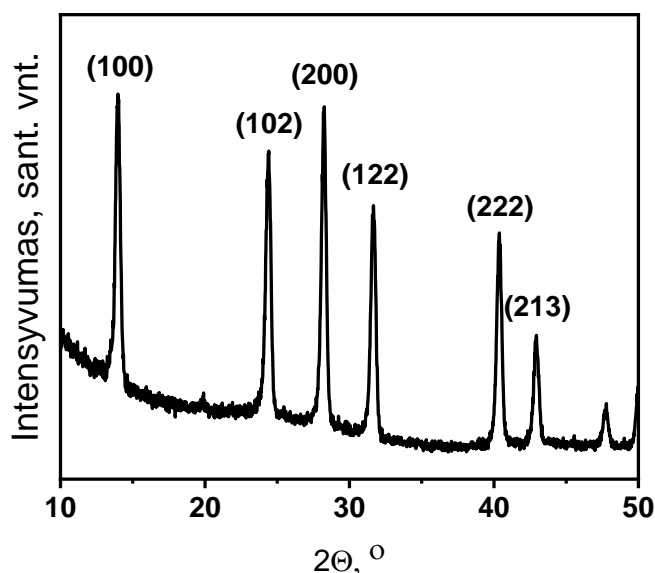
1.8 Plėvelių formavimas

Stiklo, FTO ir ITO padėklai plauti 2 % Hellmanex tirpalu, vandeniu, acetonu ir izopropanoliu bei džiovinti pučiant azotą. Inertinių dujų kameroje švarūs stiklo padėklai buvo padengti alavo ir švino perovskitų tirpalais sukamojo dengimo būdu, padėklą išsukant 4000 aps./min. greičiu 30 s. Likus 5 s iki dengimo pabaigos, ant plėvelės užlašinama 200 μl chlorbenzeno antitirpiklio geresnei kristalizacijai. Pasibaigus dengimui, plėvelės ant kaitinimo plytelės kaitintos 70 °C arba 150 °C (žemesnėje, kuomet alavo koncentracija didesnė bandinyje ir atvirkščiai) temperatūroje 10 min. Krūvio transporto tyrimams dėl prasto stabilumo ore plėvelės buvo inkapsuliuojamos termoplastiniu polimeru ir stiklu. Krūvio pernašos sluoksnių tyrimui FASnI₃ plėvelė buvo atvėsinta iki kambario temperatūros ir ant jos sukamojo dengimo būdu inertinių dujų kameroje padengiami Spiro-OMeTAD arba PCBM sluoksniai 5000 aps./min. greičiu 20 s. Titano oksido atveju buvo naudoti FTO padėklai, ant jų kambario sąlygose pirolizės būdu užpurškiant kompaktišką TiO₂ sluoksnį ir po to kaitinant 465 °C temperatūroje 30 min. Plėvelės atvėsinus iki kambario temperatūros, sukamojo dengimo būdu buvo padengtas porėto titano oksido sluoksnis (4000 aps./min., 20 s.). Gautos plėvelės buvo kaitintos 500 °C temperatūroje 1 val. Atvėsusios plėvelės buvo perneštos į inertinių dujų kamerą formamidinio alavo jodido perovskito sluoksnio padengimui anksčiau aprašytu metodu. PEDOT:PSS atveju buvo naudoti ITO padėklai, ant jų medžiagos sluoksnis buvo padengtas kambario sąlygose sukamojo dengimo būdu (4000 aps./min., 20 s.). Po to gautos plėvelės buvo kaitintos 150 °C temperatūroje 30 min. Atvėsusios plėvelės buvo perneštos į inertinių dujų kamerą ir padengtos formamidinio alavo jodido perovskito sluoksniu anksčiau aprašytu metodu.

2. DARBO REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

2.1 Alavo perovskito plėvelės optinių ir struktūrinių savybių tyrimai

Alavo perovskito FASnI_3 plėvelės kristalinės savybės buvo tirtos Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu, rezultatai pateikti 7 pav. Tyrimo metu išryškėjo smailės ties 14° , $24,4^\circ$, $28,2^\circ$, $31,7^\circ$, $40,4^\circ$ ir $42,9^\circ$ kampais, kurios nusako kristalo augimą (100), (102), (200), (122), (222) ir (213) kryptimis. Nustatyta, kad FASnI_3 plėvelė turi ortorombinę kristalo sistemą, su $\text{Amm}2$ erdvine grupe, t.y. perovskitas yra juodos spalvos α -fazės [79]. Toks rezultatas yra itin pageidaujamas, kadangi tai patvirtina, kad pavyko susintetinti aukštos kokybės alavo pagrindo perovskitą, kuris nėra oksidavęsis iki Sn^{4+} , kadangi šiuo atveju atsirastų papildomos smailės ties $12,5^\circ$ ir $14,4^\circ$ kampais rentgeno spindulių difraktogramoje, kurios nusakytų FA_2SnI_6 susiformavimą, t.y. Sn^{4+} fazę [55].



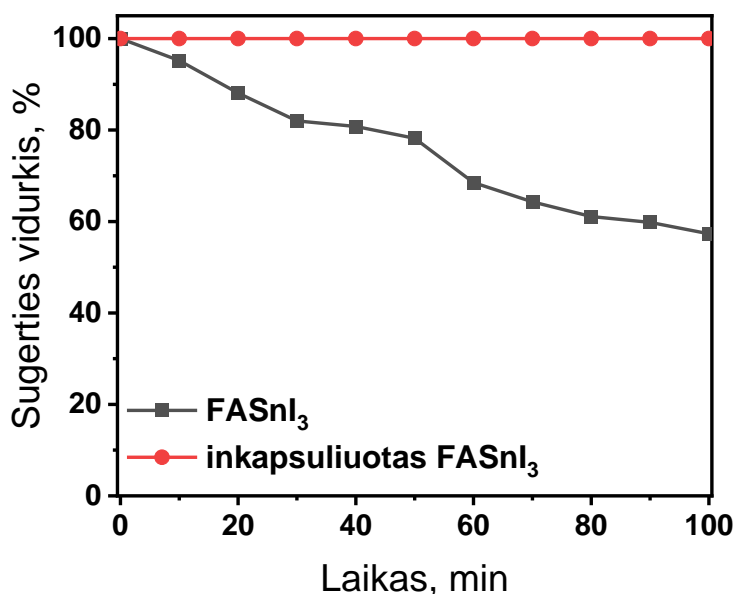
7 pav. FASnI_3 perovskito plėvelės rentgeno spindulių difraktograma.

Alavo perovskito plėvelės optinių savybių nustatymui buvo išmatuotos jos sugertis ir fotoluminescencija, kurių spektrai yra pateikti 9 pav. Galima pastebėti, jog FASnI_3 perovskito sugertis padengia itin platų bangos ilgių spektro ruožą: ji prasideda artimųjų infraraudonųjų bangų srityje ir stiprėja einant link trumpųjų bangų, kas patvirtina šio perovskito puikias optines savybes. Tuo tarpu fotoluminescencijos (FL) rezultatai atskleidžia, jog FASnI_3 perovskito plėvelės FL smailės maksimumas yra ties 820 nm bangos ilgiu. Šie rezultatai patvirtina alavo perovskito struktūros susiformavimą.

Iš sugerties duomenų galima spręsti ir apie plėvelės degradaciją. Paveikus alavo perovskitus vandeniu ir deguonimi iš atmosferos, jų kristalinė struktūra yra suardoma. Vienas iš degradacijos

produktų yra SnI_4 (Sn^{4+}), o jo sugerties smailės maksimumas yra stebimas ties ~ 360 nm bangos ilgiu [55]. Šiame darbe gamintų alavo perovskitų bandinių sugerties spektruose ši smailė nebuvo stebima, todėl galima teigti, jog buvo susintetintos aukštos kokybės plėvelės, kas patvirtina ir Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo rezultatus.

Siekiant ištirti alavo perovskito struktūrinį stabilumą aplinkos sąlygose, FASnI_3 plėvelė buvo laikoma 100 minučių aplinkos sąlygose. Skirtingais laiko intervalais buvo tirta šios plėvelės sugertis. Iš sugerties spektrų pakitimų laikui bėgant galima pamatyti perovskitų struktūros degradaciją dėl jiems būdingų smailių maksimumo ar sugerties kraštų verčių mažėjimo ir galiausiai visiško išnykimo. Spektro srityje 700 - 800 nm sugerties vertės buvo suvidurkintos, aukščiausia vertė (ties 0 min.) buvo prilyginta 100 %, o kitos vertės buvo procentaliai apskaičiuotos. Sugerties vidurkio priklausomybė nuo laiko yra pavaizduota 8 pav.



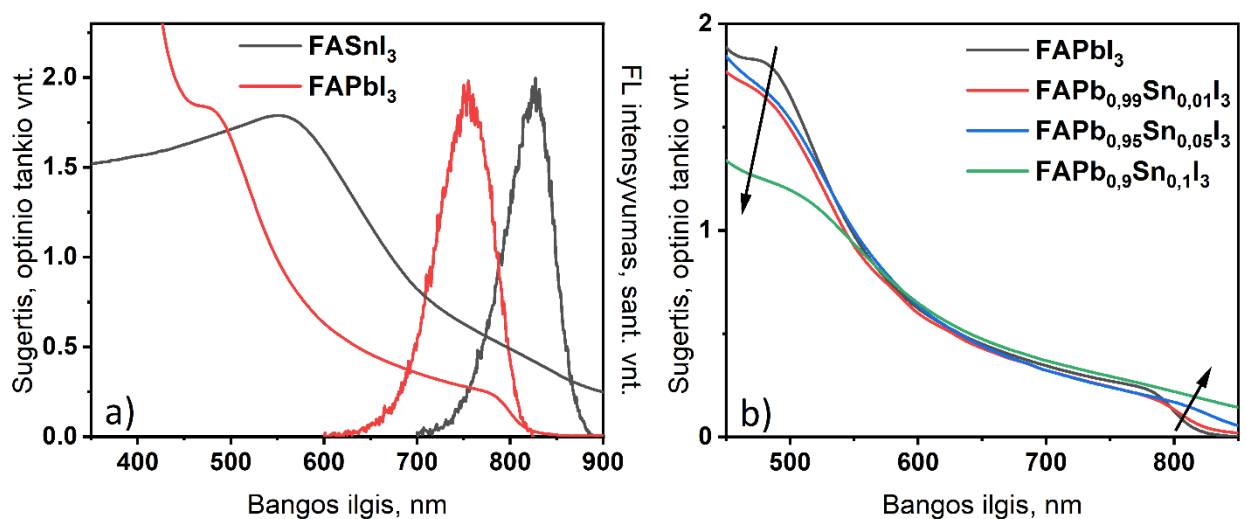
8 pav. FASnI_3 ir inkapsuliuoto FASnI_3 perovskitų plėvelių sugerties vidurkio priklausomybės nuo plėvelių gyvavimo laiko kambario sąlygose.

Iš šio grafiko galima pastebėti, kad FASnI_3 plėvelė ore degraduoja itin sparčiai – daugiau nei 90 % pradinės sugerties vertės nukrenta per ~ 15 min. Tuo tarpu literatūros šaltiniuose > 90 % sugerties vidurkio vertės nukrenta greičiau nei per 5 min [55]. Šį kritimą sukelia Sn^{2+} jono oksidacija iki Sn^{4+} jono, o degradavusio bandinio savybės keičiasi, todėl buvo nuspręsta tolimesniuose tyrimuose inkapsuliuoti alavo perovskitų plėveles termoplastiniu polimeru ir papildomu stiklo sluoksniu, kadangi atliktas sugerties vidurkio kitimas laike (8 pav. raudona linija) parodė, kad tokios plėvelės pilnai išlaiko savo savybes 100 min. aplinkos sąlygose.

2.2 Krūvio transporto tyrimai

2.2.1 FAPb_xSn_{1-x}I₃ plėvelių krūvininkų savybių tyrimai

Defektų susidarymo mechanizmai ir poveikis fiziniams procesams, lemiantis prastus bešvinių alavo perovskitų veikimo parametrus, vis dar yra menkai ištirti. Taip pat labai mažai žinoma apie galimus mechanizmus, galinčius sutrikdyti krūvininkų pernašą bešvinių perovskitų įrenginiuose jų veikimo metu, pavyzdžiui, krūvininkų gaudymą gaudyklėse, jų rekombinaciją, injekciją bei ištraukimą į kontaktus. Krūvininkų rekombinacija yra vienas iš veiksnių lemiančių perovskitinių prietaisų įskaitant saulės elementus, šviesą emituojančius diodus bei kt. našumą, todėl krūvininkų rekombinacijos mechanizmų supratimas yra itin svarbus siekiant tobulinti medžiagų kokybę ir jų pagrindu kuriamų prietaisų našumus. Siekiant išsiaiškinti defektų formavimosi mechanizmus bešviniuose alavo perovskituose ir priežastis, kurios lemia prastus saulės elementų našumus, buvo pasirinkta analizuoti alavo perovskito plėveles, jas lyginant su plėvelėmis, kuriose atliktas dalinis arba pilnas alavo pakeitimas švinu. Pirma, buvo išmatuoti FAPbI₃ plėvelių sugerties ir fotoluminescencijos spektrai, kurie yra pateikti 9 a) pav. kartu su FASnI₃ spektrais.

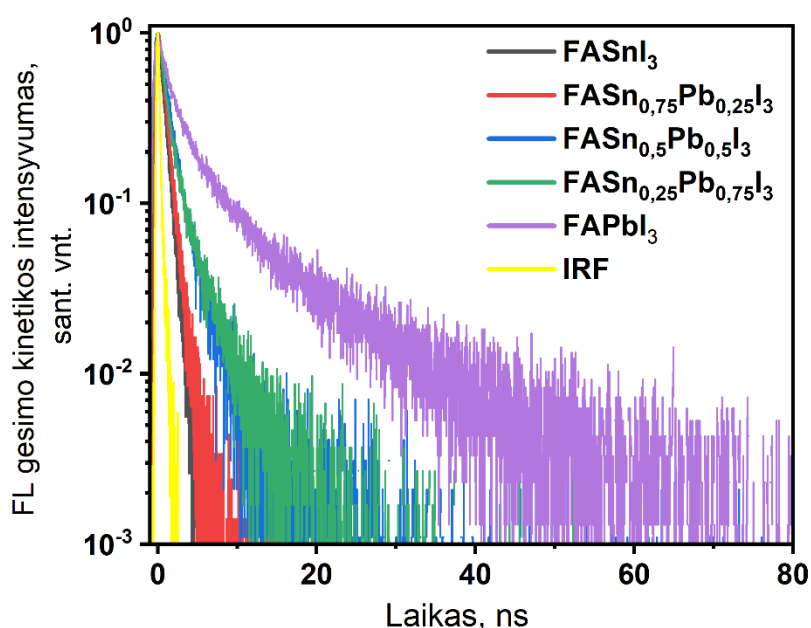


9 pav. a) FASnI₃ ir FAPbI₃ plėvelių sugerties ir fotoluminescencijos spektrai, b) FAPb_xSn_{1-x}I₃ (x = 1, 0,99, 0,95 ir 0,9) plėvelių sugerties spektrai.

Galima pastebėti, jog FAPbI₃ perovskitas pradeda sugerti šviesą nuo 850 nm bangos ilgio, tuo tarpu FASnI₃ perovskitas šviesą sugeria ir ties 900 nm bangos ilgiu – taigi pastarasis sugeria šviesą ilgesniame bangų ilgių diapazone, be to srityje 500 – 900 nm jo sugertis yra stipresnė. Kaip jau buvo minėta, alavo perovskito fotoluminescencijos smailės maksimumas stebimas ties 820 nm bangos ilgiu, tuo tarpu švino perovskito – ties 750 nm. FAPbI₃ plėvelėje taip pat buvo atliktas ir dalinis švino

pakeitimas alavu, kuomet pastarojo koncentracija bandinyje buvo itin maža: 1 %, 5 % ir 10 %. Ištyrus šių bandinių sugertį (9 b) pav.) galima pastebėti, kad didėjant alavo koncentracijai bandinyje, jo sugertis > 800 nm bangų ilgiuose stiprėja, o < 500 nm bangos ilgiuose silpnėja – taigi net maži alavo kiekiai švino perovskituose daro didelę įtaką jų optinėms savybėms.

Sekantiems, krūvininkų gyvavimo trukmės, tyrimams buvo pasirinkta naudoti didesnių dalinio pakeitimo koncentracijų plėveles $FAPb_xSn_{1-x}I_3$ ($x = 0, 0,75, 0,5, 0,25$ ir 1). Bandiniai tirti fotoluminescencijos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu, o gauti rezultatai yra pavaizduoti 10 pav. Šalia šių spektrų yra pateikiama ir instrumentinė atsako funkcija (*angl.* Instrument Response Function, IRF).



10 pav. $FASnI_3$, $FAPb_{0,25}Sn_{0,75}I_3$, $FAPb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$, $FAPb_{0,75}Sn_{0,25}I_3$ ir $FAPbI_3$ perovskitų plėvelių fotoluminescencijos gesimo kinetikos išmatuotos ties 750 nm bangos ilgiu.

Gauti spektrai buvo aproksimuoti biekspontentine funkcija y:

$$y = y_0 + B_1 e^{-\frac{x}{\tau_1}} + B_2 e^{-\frac{x}{\tau_2}} \quad (8)$$

Čia y_0 – konstanta, B – amplitudė, τ – išmatuota gyvavimo trukmė, ns. Šioje lygtyje τ_1 yra greitoji komponentė, kuri nusako plėvelės paviršiaus charakteristikas ir bimolekulinę rekombinaciją, o τ_2 yra lėtoji komponentė, kuri nusako plėvelės tūrio charakteristikas – šiose gesimo trukmėse krūvininkų koncentracija ir bimolekulinės rekombinacijos greitis sumažėja, o krūvininkų (dažniausiai – elektronų) pagavimas į defektų lygmenis pradeda dominuoti [70].

Naudojantis (9) lygtimi buvo apskaičiuotos fotoluminescencijos kinetikų vidutinės gyvavimo trukmės $\langle \tau \rangle$ (1 lentelė):

$$\langle \tau \rangle = \frac{B_1 \cdot \tau_1^2 + B_2 \cdot \tau_2^2}{B_1 \cdot \tau_1 + B_2 \cdot \tau_2} \quad (9)$$

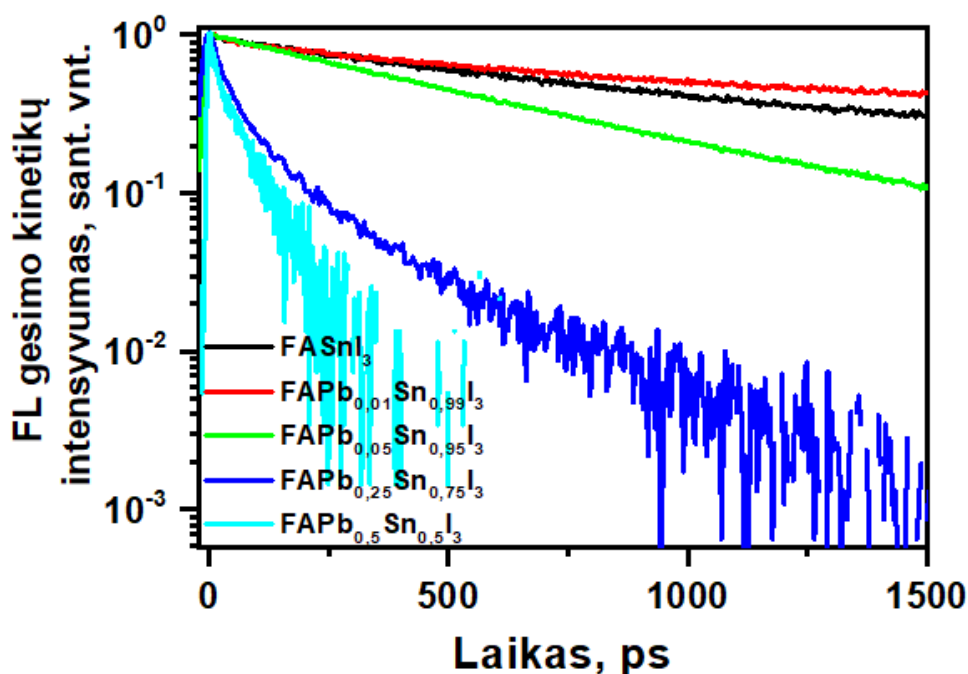
1 lentelė. Perovskitų plėvelių apskaičiuotos krūvininkų vidutinės gyvavimo trukmės.

Bandinys	$\langle \tau \rangle$, ns
FAPbI ₃	7,59
FAPb _{0,75} Sn _{0,25} I ₃	1,95
FAPb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	1,76
FAPb _{0,25} Sn _{0,75} I ₃	0,95
FASnI ₃	0,75

Rezultatai atskleidžia, kad švino perovskito plėvelė turi ilgiausią gyvavimo trukmę, o pakeitus šviną alavu gyvavimo trukmės pradeda sparčiai trumpėti: FAPb_{0,75}Sn_{0,25}I₃ bandinyje 3,9 kartus, FAPb_{0,5}Sn_{0,5}I₃ – 4,3 kartus, FAPb_{0,25}Sn_{0,75}I₃ – 8 kartus, o FASnI₃ bandinyje sutrumpėja net 10 kartų. Gyvavimo trukmės sutrumpėjimą galimai nulemia plėvelėse esantis didelis defektų tankis. Šiuose, fotoluminescencijos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo, tyrimo rezultatuose stebime spindulinės rekombinacijos procesus. Dėl itin trumpų alavo perovskito plėvelių krūvininkų gyvavimo trukmių galima būtų spręsti, jog dauguma fotogeneruotų elektronų patenka į defektinius lygmenis. Panašūs rezultatai gauti ir kituose perovskituose, kuomet fotoluminescencijos gyvavimo trukmės spartos mažėjimą lemia didėjanti defektų koncentracija [80], o tai leidžia manyti, kad FASnI₃ perovskite dominuoja nespindulinės rekombinacijos procesai sukelti defektinių lygmenų. Iš to galima spręsti, kad net ir nedidelę dalį švino pakeitus alavu, suformuojama perovskito gardelė turinti didesnę netvarką, o tai lemia didesnę pagautų krūvininkų koncentraciją.

Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu atliekami matavimai yra ribotos laikinės skyros, be to, vienu metu fluorescencijos kinetikas registruoti galime tik ties vienu bangos ilgiu. Tuo tarpu elektrooptinė skleidžiančioji kamera leidžia matuoti fotoluminescencijos gyvavimo trukmes su laikine skyra siekiančia iki 3 pikosekundžių bei vienu metu matuoti fotoluminescencijos dinamiką ties skirtingais bangų ilgiais. Kadangi laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu išmatuotos alavo plėvelių fotoluminescencijos gyvavimo trukmės yra artimos instrumentinei atsako funkcijai, perovskitų plėvelės papildomai buvo tiriamos elektrooptine skleidžiančiąja kamera. Šiam tyrimui buvo pasirinkta nagrinėti gryną FASnI₃, gryną FAPbI₃ ir dalinai pakeistas FAPb_xSn_{1-x}I₃ plėveles, kurių koncentracijos $x = 0,01, 0,05, 0,25, 0,5$, bei $0,75, 0,95$ ir $0,99$. Itin mažų švino (0,01

ir 0,05) ir alavo (0,95 ir 0,99) koncentracijų plėvelės šiems tyrimams buvo pasirinktos siekiant geriau suprasti kokią įtaką krūvininkų gyvavimui daro vieno ar kito metalo priemaišos, nes pagal anksčiau aptartus rezultatus matoma, jog didesnis dalinis švino pakeitimas alavu stipriai trumpina krūvininkų gyvavimo trukmes. Šio tyrimo metu buvo galima stebėti dvi atskiras fotoluminescencijos juostas ties 750 nm ir 900 nm bangos ilgiais. Dėl šios priežasties fotoluminescencijos gesimo kinetikos buvo matuotos ties abiem bangos ilgiais stebint, kokią įtaką joms daro dalinis metalų pakeitimas. Rezultatai atskleidė, kad kinetika ties 900 nm bangos ilgiu trumpėja, kuomet plėvelėje didėja švino koncentracija ($x \geq 0,05$) ir priešingai – kinetika ties 750 nm bangos ilgiu trumpėja, kuomet alavo koncentracija didėja. Visgi tyrimo metu pastarųjų kinetikų gražiai išmatuoti nepavyko dėl krūvio kaupimosi dėka ilgai gyvuojančių fotoluminescencijų, todėl šiame darbe pateikiama tik gesimo kinetika išmatuota ties 900 nm bangos ilgiu (11 pav.).

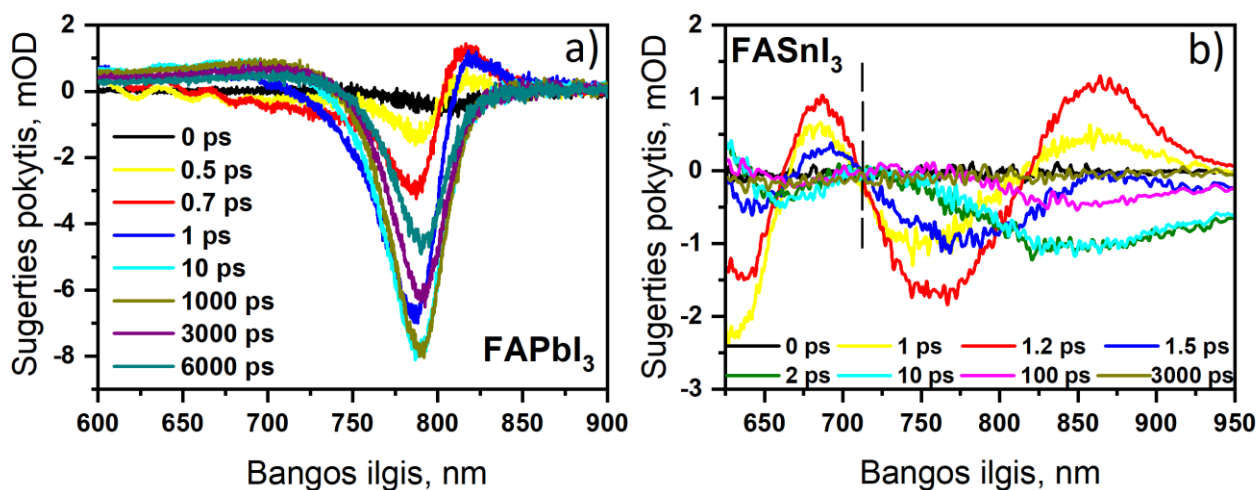


11 pav. Elektrooptine skleidžiančioji kamera išmatuotos $FAPb_xSn_{1-x}I_3$ ($x = 0, 0,01, 0,05, 0,25$ ir $0,5$) plėvelių fotoluminescencijos gesimo kinetikos, matuotos ties 900 nm bangos ilgiu.

Taigi tyrimo rezultatai atskleidžia, jog ties 750 nm bangos ilgiu esanti fotoluminescencijos smailė susidaro dėka $FAPbI_3$ perovskito, o antroji, esanti ties 900 nm bangos ilgiu - dėl $FASnI_3$, kas sutampa ir su anksčiau aptartais duomenimis (9 a) pav). Be to, iš 11 pav. grafiko galima pastebėti, jog perovskituose keičiant alavą į šviną itin mažais kiekiais (1 %), gesimo kinetika pailgėja – galimai dėl šio pakeitimo plėvelės savybės pagerėja ir dėl to krūvininkų rekombinaciniai procesai sulėtėja. Tuo tarpu padidinus švino kiekį bandinyje iki 5 % ($FAPb_{0,05}Sn_{0,95}I_3$), jo krūvininkų gyvavimo laikas sutrumpėja ir kinetikos itin smarkiai sulėtėja, kuomet švino koncentracija bandinyje pasiekia 25 %.

Taigi galima daryti išvadą, jog dalinio pakeitimo perovskitų plėvelėse formuojasi dvi atskiros fazės – viena švino, kita alavo, darančios skirtingą įtaką krūvininkų rekombinacijos procesams.

Krūvininkų transporto bei tuo pačiu energijos pernašos kelius galima stebėti žadinimo-zondavimo tyrimo metu. Jo rezultatas – skirtuminės sugerties spektrai, iš kurių būtent galima gauti informaciją apie puslaidininkių elektroninių lygmenų užpildymą. Šiuo tyrimu buvo pasirinkta tirti grynas švino (FAPbI₃) ir alavo (FASnI₃) plėvelės. Gauti skirtuminės sugerties spektrai yra pateikti 12 pav.



12 pav. a) FAPbI₃ ir b) FASnI₃ plėvelės skirtuminės sugerties priklausomybės nuo bangos ilgio grafikas. OD – optinis tankis.

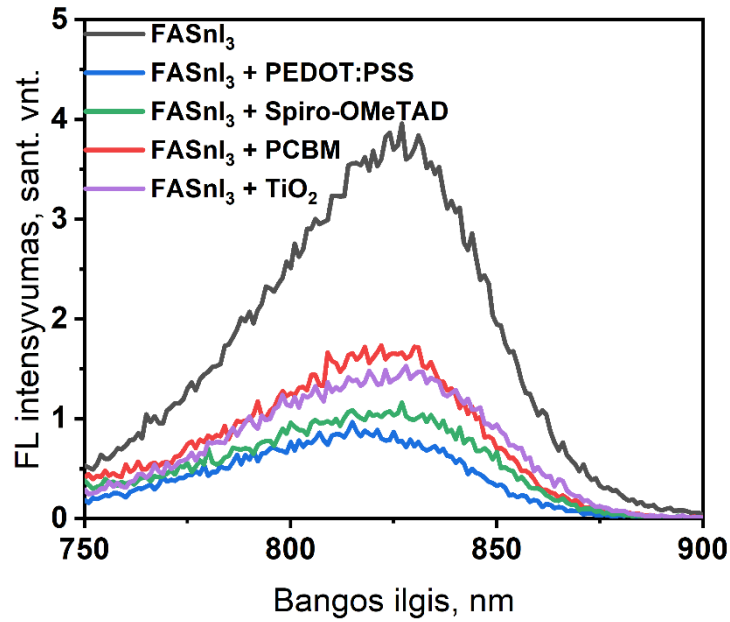
12 paveikslėlyje pavaizduoti FAPbI₃ ir FASnI₃ perovskitų skirtuminės sugerties spektrai buvo išmatuoti esant skirtingiems laikams po sužadavimo. Akivaizdu, kad abiejų medžiagų skirtuminės sugerties spektrų formos ir padėtys yra skirtingos. FAPbI₃ demonstruoja labai panašias tendencijas kaip ir dauguma kitų švino pagrindu suformuotų perovskitų [81, 82]. Skirtuminės sugerties spektruose ties 780 nm stebimas pagrindinės būsenos išblyškimas, kurį daugelis autorių priskiria lygmenų užpildymui, tuo tarpu trumpabangėje spektro srityje dominuoja ilgai gyvuojanti indukuotos sugerties juosta – ji atsiranda dėl lūžio rodiklio pokyčio laisvųjų krūvininkų injekcijos metu [83]. Verta atkreipti dėmesį, kad šviesa indukuotas pagrindinės būsenos išblyškimas yra susijęs su laisvųjų krūvininkų koncentracija. Dėl šios priežasties, fiksuodami sugerties juostų pokyčių laike, galime charakterizuoti krūvininkų rekombinacijos trukmę kuri siekia keliasdešimt nanosekundžių. Be to, ilgabangėje spektro srityje stebima labai trumpai gyvuojanti indukuotos sugerties kuri vėliau pereina į pagrindinės būsenos išblyškimą.

Tuo tarpu bešvinio FASnI₃ perovskito skirtuminės sugerties spektruose stebimos visiškai kitokios tendencijos. Iš karto po sužadavimo matome dvi indukuotos sugerties juostas ties 680 nm ir 870 nm, bei dvi neigiamas juostas dėl pagrindinės būsenos išblyškimo atsirandančias ties 640 nm ir

760 nm. Analizuodami stacionarios fotoluminescencijos spektrą (9 a pav.) matome išryškėjusias dvi juostas: vieną ties 650 nm ir kitą ties 820 nm bangos ilgiais. Atsižvelgiant į tai, kad perovskitų fotoluminescencijos spektruose dominuoja dvi išreikštos juostos, jas galėtume priskirti skirtingų fazių kristalitam, turintiems skirtingus dydžius ir formas, o tai patvirtina ir rentgeno spindulių difrakcijos matavimai (7 pav.). Atidžiau pažvelgus į XRD spektrus galime matyti, kad FASnI_3 perovskite visų smailių intensyvumai yra beveik vienodo intensyvumo. Kaip rodo skaičiavimai [37], homogeniška FASnI_3 kristale (102), (122) ir (222) juostų intensyvumai yra kone dvigubai mažesni, todėl esant vienodam juostų intensyvumui galima teigti, kad dominuoja dvi skirtingas orientacijas turinčios kristalinės fazės, kurios taip pat gali pasižymėti skirtingomis savybėmis. Atsižvelgus į tai, kad FASnI_3 perovskite dominuoja skirtingą orientaciją turinčios kristalinės fazės, mes galime skirtuminės sugerties spektrus išskaidyti į dvi sritis: 1) nuo 625 iki 720 nm; 2) nuo 720 iki 950 nm, o kiekviena iš jų nusako procesus vykstančius skirtingos fazės kristalituose. Iš skirtuminės sugerties spektrų matome, kad skirtingos perovskitų fazės turi kiek skirtingą, tačiau itin greitą pagrindinės būsenos išblyškimo ir indukuotos sugerties procesų relaksaciją. Po to, ties 2 ps laiku, kiekviename domene atsiranda po vieną ilgiau gyvuojančią juostą ties tais pačiais, fotoluminescencijos tyrimų metu stebėtais, bangos ilgiais. Dėl šios priežasties jas galima būtų priskirti stimuliuotos emisijos procesams, tačiau tam dar reikia išsamesnių tyrimų. Taigi, FASnI_3 perovskite esančios skirtingos orientacijos kristalinių fazės daro skirtingą įtaką krūvininkų pernašos procesams.

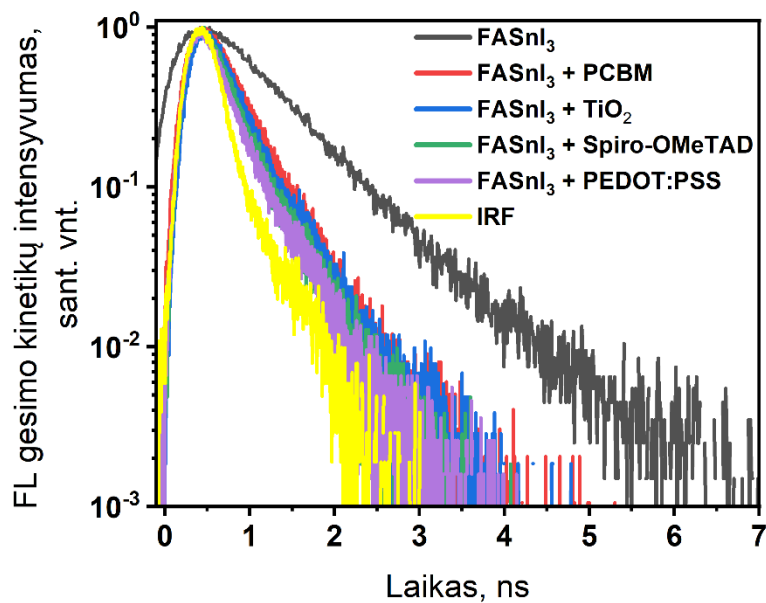
2.2.2 FASnI_3 perovskito su krūvio pernašos sluoksniais tyrimas

Ateityje, išspręsdus FASnI_3 stabilumo ir krūvio pernašos problemas, šie perovskitai dėl savo optoelektrinių savybių galėtų būti pritaikomi saulės elementuose. Pastaruosiuose krūvio transportui didelę įtaką daro ne tik pats aktyvusis puslaidininkio sluoksnis, bet ir šalia esantys elektronų bei skylių pernašos sluoksniai, į kuriuos atitinkami krūvininkai yra ištraukiami. Dėl šios priežasties yra svarbu išsiaiškinti ir kokią įtaką šie sluoksniai daro krūvininkų pernašai. Taigi šiam tikslui buvo pagamintos FASnI_3 perovskito plėvelės, ant kurių buvo dengiami dažniausiai saulės elementuose naudojami krūvio pernašos sluoksniai: Spiro-OMeTAD ir PEDOT:PSS – skylių, bei TiO_2 ir PCBM – elektronų. Bandiniai buvo išmatuoti fotoluminescencijos spektrofotometru, o gauti rezultatai pavaizduoti 13 pav.



13 pav. FASnI₃ ir FASnI₃ su krūvio pernašos sluoksniais plėvelių fotoluminescencijos spektrai.

FASnI₃ plėvelės fotoluminescencijos spektre stebima didelio intensyvumo smailė ties 820 nm bangos ilgiu. Tuo tarpu plėvelių su krūvio pernašos sluoksniais fotoluminescencija yra mažesnio intensyvumo, kas parodo efektyvų krūvininkų ištraukimą į atitinkamus sluoksnius [84]. Šiuo atveju stebima, jog TiO₂ sluoksniai efektyviau ištraukia elektronus nei PCBM sluoksnis, tačiau kartu su titano oksidu saulės elementuose naudojamas Spiro-OMeTAD skylių pernašos sluoksnis yra mažiau efektyvus nei invertuotoje saulės elementų struktūroje naudojamas PEDOT:PSS.



14 pav. FASnI₃ ir FASnI₃ su krūvio pernašos sluoksniais plėvelių fotoluminescencijos gesimo kinetikų spektrai.

Krūvininkų gyvavimo trukmės nustatymui plėvelės buvo tirtos fotoluminescencijos laike koreliuotu pavienių fotonų skaičiavimo metodu. Gauti spektrai pateikti 14 pav., o pagal (9) lygtį apskaičiuotos vidutinės gyvavimo trukmės pateiktos 2 lentelėje.

Kadangi krūvininkų pernaša vyksta tarp sluoksnių, jos efektyvumui įvertinti apskaičiuojami krūvio ištraukimo efektyvumai, kurie yra pateikti 2 lentelėje. Tam pirmiausia yra įvertinamas krūvio pernešimo laikas pagal (10) lygtį:

$$\frac{1}{\langle \tau_{FASnI-pern.sluksnis} \rangle} = \frac{1}{\langle \tau_{FASnI} \rangle} + \frac{1}{\langle \tau_{KP} \rangle} \quad (10)$$

čia $\langle \tau_{FASnI-pern.sluksnis} \rangle$ – perovskito su krūvio pernašos sluoksniu fotoluminescencijos gesimo vidutinė gyvavimo trukmė, $\langle \tau_{FASnI} \rangle$ – FASnI₃ perovskito fotoluminescencijos gesimo vidutinė gyvavimo trukmė, τ_{KP} – krūvio transporto trukmė pernašos sluoksnyje [85]. Tuomet pagal (11) lygtį yra apskaičiuojamas krūvio ištraukimo efektyvumas KIE:

$$KIE = \frac{\langle \tau_{FASnI-pern.sluksnis} \rangle}{\langle \tau_{KP} \rangle} \quad (11)$$

2 lentelė. Perovskitų su krūvio pernašos sluoksniais vidutinės fotoluminescencijos gyvavimo trukmės ir krūvio ištraukimo efektyvumai.

Bandinys	$\langle \tau \rangle$, ns	KIE, %
FASnI ₃	0,86	-
FASnI ₃ + Spiro-OMeTAD	0,11	87,3
FASnI ₃ + TiO ₂	0,16	81,2
FASnI ₃ + PEDOT:PSS	0,09	90,0
FASnI ₃ + PCBM	0,20	76,6

Rezultatai atskleidžia, kad FASnI₃ plėvelės krūvininkų gyvavimo trukmė yra ilgiausia – 7,59 ns. Tuo tarpu šalia alavo perovskito plėvelės esantis krūvio transporto sluoksniu kinetiku gyvavimo laikus sutrumpina – Spiro-OMeTAD 69 kartus, TiO₂ sluoksniai 47 kartus, PEDOT:PSS 84 kartus ir PCBM 38 kartus. Kinetiku gyvavimo laikų sutrumpėjimas yra teigiamas rezultatas, kadangi tai parodo efektyvų krūvininkų ištraukimą iš aktyviojo puslaidininkio sluoksnio. Kinetiku vidutinių gyvavimo trukmių ir krūvio ištraukimo efektyvumų (2 lentelė) rezultatai atskleidžia, jog šiuo atveju iš perovskito sluoksnio efektyviausiai skylės ištraukia PEDOT:PSS sluoksniu, o elektronus – TiO₂

sluoksniai, kas taip pat patvirtina fotoluminescencijos tyrimų metu gautus rezultatus. Galima manyti, kad pastarieji sluoksniai ištraukia daugiau krūvininkų dėl labiau suderintų energetinių lygmenų ir dėka to sumažėjusių energetinių barjerų krūvininkų pernašai. Be to, efektyvesnė krūvio pernaša tarp sluoksnių galėtų nusakyti ir rekombinacijos centrų kiekio sumažėjimą, dėl ko galima būtų tikėtis efektyvesnio krūvio surinkimo saulės elementuose [84].

IŠVADOS

1. Tyrimų metu buvo pagamintos bešvinės FASnI_3 perovskitų plėvelės. Rentgeno spindulių difrakcijos, sugerties ir fotoluminescencijos tyrimų metodais buvo nustatyta, jog buvo pagamintos aukštos kokybės plėvelės, kuriose alavas nėra oksidavęsis iki Sn^{4+} katijono. Tačiau stabilumo tyrimų metu įvertinta, kad formamidinio alavo jodido perovskitas 90 % savo pradinės sugerties vertės išlaiko tik ~15 min, taigi šiame perovskite vykstantys degradacijos procesai yra itin spartūs.
2. Įvykdžius alavo dalinį pakeitimą švinu, iš fotoluminescencijos gesimo kinetikų buvo pastebėta, kad kuo didesnis alavo procentas bandiniuose, tuo krūvininkų rekombinacijos procesai yra spartesni, galimai dėl didesnio kiekio defektų ir struktūrinės netvarkos. Be to, alavas ir švinas perovskituose formuoja skirtingas fazes, dėl ko krūvininkų transporto savybės itin skiriasi, priklausomai nuo vieno ar kito metalo kiekio bandiniuose.
3. FASnI_3 skirtuminės sugerties spektrai atskleidė, jog bandinyje susiformavo skirtingos orientacijos kristalitai (domenai), kuriems būdinga savita krūvio pernašos dinamika. Skirtinguose domenuose stebimi skirtingos trukmės relaksacijos procesai.
4. Fotoluminescencijos ir jos gesimo kinetikų tyrimai atskleidė, jog iš FASnI_3 perovskito krūvininkai yra efektyviausiai injektuojami į PEDOT:PSS skylių pernašos sluoksnį ir į TiO_2 elektronų pernašos sluoksnį.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science* 342 (2013), p. 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>.
- [2] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* 499 (2013), p. 316–319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- [3] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T.C. Sum, Y.M. Lam, The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014), p. 399–407. <https://doi.org/10.1039/c3ee43161d>.
- [4] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P.A. Dowben, O.F. Mohammed, E.H. Sargent, O.M. Bakr, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* 347 (2015), p. 519–522. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2725>.
- [5] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* 517 (2015), p. 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.
- [6] M. Hariadi, I. Dzikri, R. W. Purnamaningsih, N. R. Poespawati, Fabrication of low cost perovskite solar cell under ambient conditions using only spin coating deposition method. *E3S Web Conf.* 67 (2018), p. 1–5. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186701022>.
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), p. 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- [8] NREL Best Research-Cell Efficiencies, (2022). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (žiūrėta Gegužės 19 d., 2022 m.).
- [9] K. Wang, Z. Liang, X. Wang, X. Cui, Lead Replacement in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskites. *Adv. Electron. Mater.* 1 (2015), p. 1–8. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500089>.
- [10] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. Il Seok, Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* 13 (2013), p. 1764–1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- [11] J. R. Wei-Jian Xu, Svitlana Kopyl, Andrei Kholkin, Hybrid organic-inorganic perovskites: Polar properties and applications. *Coord. Chem. Rev.* 387 (2019), p. 398–414. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.012>.
- [12] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* 119 (2019), p. 3036–3103. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>.
- [13] D. Weber, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb (II)-System mitkubischer Perowskitstruktur. *Z Naturforsch C 33b.* 1445 (1978), p. 1443–1445. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>.
- [14] Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang, T. Bin Song, C.C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang, Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today* 10 (2015), p. 355–396. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.
- [15] G. Y. Lili Gao, Organic-Inorganic Halide Perovskites: From Crystallization of Polycrystalline Films to Solar Cell Applications. *Sol. RRL* 4 (2020). <https://doi.org/10.1002/solr.201900200>
- [16] B. Chen, P. N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, J. Huang, Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019), p. 3842–3867. <https://doi.org/10.1039/c8cs00853a>.
- [17] S. Zhang, Z. Liu, W. Zhang, Z. Jiang, W. Chen, R. Chen, Y. Huang, Z. Yang, Y. Zhang, L. Han, W. Chen, Perovskite Solar Cells: Barrier Designs in Perovskite Solar Cells for Long-Term Stability, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.202070148>.
- [18] S. P. Dunfield, L. Bliss, F. Zhang, J. M. Luther, K. Zhu, M. F. A. M. van Hest, M. O. Reese, J. J. Berry, From Defects to Degradation: A Mechanistic Understanding of Degradation in Perovskite Solar Cell Devices and Modules. *Adv. Energy Mater.* 2 (2020), p. 1–35. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904054>.
- [19] R. Kour, S. Arya, S. Verma, J. Gupta, P. Bandhoria, V. Bharti, R. Datt, V. Gupta, Potential Substitutes for Replacement of Lead in Perovskite Solar Cells: A Review. *Glob. Challenges.* 3 (2019). <https://doi.org/10.1002/gch2.201900050>.
- [20] European standards. https://ec.europa.eu/growth/single-market/european-standards_lt (žiūrėta 2022 m. vasario 18 d.).

- [21] A. Abate, Perovskite Solar Cells Go Lead Free. *Joule*. 1 (2017), p. 659–664. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.007>.
- [22] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, H. J. Snaith, Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014), p. 3061–3068. <https://doi.org/10.1039/c4ee01076k>.
- [23] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat. Photonics*. 8 (2014), p. 489–494. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>.
- [24] C. C. Stoumpos, L. Frazer, D. J. Clark, Y. S. Kim, S. H. Rhim, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, J. I. Jang, M. G. Kanatzidis, Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: Active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015), p. 6804–6819. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01025>.
- [25] B. W. Park, B. Philippe, X. Zhang, H. Rensmo, G. Boschloo, E. M. J. Johansson, Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. *Adv. Mater.* 27 (2015), p. 6806–6813. <https://doi.org/10.1002/adma.201501978>.
- [26] J. C. Hebig, I. Kühn, J. Flohre, T. Kirchartz, Optoelectronic Properties of (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ Thin Films for Photovoltaic Applications. *ACS Energy Lett.* 1 (2016), p. 309–314. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.6b00170>.
- [27] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, B. Conings, Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nat. Mater.* 15 (2016), p. 247–251. <https://doi.org/10.1038/nmat4572>.
- [28] J. Cao, F. Yan, Recent progress in tin-based perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 14 (2021), p. 1286–1325. <https://doi.org/10.1039/d0ee04007j>.
- [29] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science* 286 (1999), p. 945–947. <https://doi.org/10.1126/science.286.5441.945>.
- [30] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, L. L. Kosbar, Structurally tailored organic-inorganic perovskites: Optical properties and solution-processed channel materials for thin-film transistors. *Chem. Mater.* 13 (2001), p. 3728–3740. <https://doi.org/10.1021/cm010105g>.
- [31] Z. Chen, J. J. Wang, Y. Ren, C. Yu, K. Shum, Schottky solar cells based on CsSnI₃ thin-films. *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4748888>.
- [32] B. Bin Yu, Z. Chen, Y. Zhu, Y. Wang, B. Han, G. Chen, X. Zhang, Z. Du, Z. He, Heterogeneous 2D/3D Tin-Halides Perovskite Solar Cells with Certified Conversion Efficiency Breaking 14%. *Adv. Mater.* 33 (2021), p. 1–10. <https://doi.org/10.1002/adma.202102055>.
- [33] M. Dawson, C. Ribeiro, M. R. Morelli, A Review of Three-Dimensional Tin Halide Perovskites as Solar Cell Materials. *Mater. Res.* 25 (2022). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0441>.
- [34] Y. Takahashi, R. Obara, Z.Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura, Charge-transport in tin-iodide perovskite CH₃NH₃SnI₃: Origin of high conductivity. *Dalt. Trans.* 40 (2011), p. 5563–5568. <https://doi.org/10.1039/c0dt01601b>.
- [35] Y. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Inabe, Hall mobility in tin iodide perovskite CH₃NH₃SnI₃: Evidence for a doped semiconductor. *J. Solid State Chem.* 205 (2013), p. 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.008>.
- [36] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, C. Silva, Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C*. 3 (2015), p. 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [37] Y. Dang, Y. Zhou, X. Liu, D. Ju, S. Xia, H. Xia, X. Tao, Formation of Hybrid Perovskite Tin Iodide Single Crystals by Top-Seeded Solution Growth. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016), p. 3447–3450. <https://doi.org/10.1002/anie.201511792>.
- [38] L. Liang, P. Gao, Lead-Free Hybrid Perovskite Absorbers for Viable Application: Can We Eat the Cake and Have It too?. *Adv. Sci.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/advs.201700331>.
- [39] W. Ke, C. C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis, “Unleaded” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201803230>.
- [40] Z. Zhao, F. Gu, Y. Li, W. Sun, S. Ye, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12%. *Adv. Sci.* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/advs.201700204>.
- [41] T. Shi, H.S. Zhang, W. Meng, Q. Teng, M. Liu, X. Yang, Y. Yan, H.L. Yip, Y.J. Zhao, Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites. *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017), p. 15124–

15129. <https://doi.org/10.1039/c7ta02662e>.
- [42] I. Chung, J. H. Song, J. Im, J. Androulakis, C. D. Malliakas, H. Li, A. J. Freeman, J. T. Kenney, M. G. Kanatzidis, CsSnI₃: Semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012), p. 8579–8587. <https://doi.org/10.1021/ja301539s>.
- [43] D. Sabba, H. K. Mulmudi, R. R. Prabhakar, T. Krishnamoorthy, T. Baikie, P. P. Boix, S. Mhaisalkar, N. Mathews, Impact of anionic Br- substitution on open circuit voltage in lead free perovskite (CsSnI₃-xBrx) solar cells. *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015), p. 1763–1767. <https://doi.org/10.1021/jp5126624>.
- [44] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature* 485 (2012), p. 486–489. <https://doi.org/10.1038/nature11067>.
- [45] K. P. Marshalla, R. I. Waltona, and R. A. Hattona, Tin Perovskite / Fullerene Planar Layer Photovoltaics: Improving the Efficiency and Stability of Lead-Free Devices. *J. Mater. Chem. A.* (2015). <https://doi.org/10.1039/C5TA02950C>.This.
- [46] T. Yokoyama, D. H. Cao, C. C. Stoumpos, T. Bin Song, Y. Sato, S. Aramaki, M. G. Kanatzidis, Overcoming Short-Circuit in Lead-Free CH₃NH₃SnI₃ Perovskite Solar Cells via Kinetically Controlled Gas-Solid Reaction Film Fabrication Process. *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), p. 776–782. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00118>.
- [47] T. M. Koh, T. Krishnamoorthy, N. Yantara, C. Shi, W. L. Leong, P. P. Boix, A. C. Grimsdale, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews, Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015), p. 14996–15000. <https://doi.org/10.1039/c5ta00190k>.
- [48] L. He, H. Gu, X. Liu, P. Li, Y. Dang, C. Liang, L. K. Ono, Y. Qi, X. Tao, Efficient Anti-solvent-free Spin-Coated and Printed Sn-Perovskite Solar Cells with Crystal-Based Precursor Solutions. *Matter.* 2 (2020), p. 167–180. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.10.006>.
- [49] X. Jiang, H. Li, Q. Zhou, Q. Wei, M. Wei, L. Jiang, Z. Wang, Z. Peng, F. Wang, Z. Zang, K. Xu, Y. Hou, S. Teale, W. Zhou, R. Si, X. Gao, E.H. Sargent, Z. Ning, One-Step Synthesis of SnI₂·(DMSO)_x Adducts for High-Performance Tin Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021), p. 10970–10976. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03032>.
- [50] Y. Chen, X. Zhang, Z. Liu, Z. Zeng, H. Zhao, X. Wang, J. Xu, Light enhanced room temperature resistive NO₂ sensor based on a gold-loaded organic–inorganic hybrid perovskite incorporating tin dioxide. *Microchim. Acta.* 186 (2019), p. 2–11. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3155-1>.
- [51] X. Zhang, Y. Sun, Y. Fan, Z. Liu, Z. Zeng, H. Zhao, X. Wang, J. Xu, Effects of organotin halide perovskite and Pt nanoparticles in SnO₂-based sensing materials on the detection of formaldehyde. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019), p. 20624–20637. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02428-0>.
- [52] M. L. Lai, T. Y. S. Tay, A. Sadhanala, S. E. Dutton, G. Li, R. H. Friend, Z. K. Tan, Tunable Near-Infrared Luminescence in Tin Halide Perovskite Devices. *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), p. 2653–2658. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01047>.
- [53] G. Xing, M. H. Kumar, W. K. Chong, X. Liu, Y. Cai, H. Ding, M. Asta, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, N. Mathews, T. C. Sum, Solution-Processed Tin-Based Perovskite for Near-Infrared Lasing. *Adv. Mater.* 28 (2016), p. 8191–8196. <https://doi.org/10.1002/adma.201601418>.
- [54] F. Giordano, A. Abate, J. P. Correa Baena, M. Saliba, T. Matsui, S.H. Im, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Graetzel, Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat. Commun.* 7 (2016), p. 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms10379>.
- [55] L. Lanzetta, T. Webb, N. Zibouche, X. Liang, D. Ding, G. Min, R. J. E. Westbrook, B. Gaggio, T. J. Macdonald, M. S. Islam, S. A. Haque, Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide. *Nat. Commun.* 12 (2021), p. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22864-z>.
- [56] J. M. Ball, A. Petrozza, Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells. *Nat. Energy.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.149>.
- [57] G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013), p. 4213–4216. <https://doi.org/10.1021/jz4023865>.
- [58] A. B. Wong, Y. Bekenstein, J. Kang, C. S. Kley, D. Kim, N. A. Gibson, D. Zhang, Y. Yu, S. R. Leone, L. W. Wang, A. P. Alivisatos, P. Yang, Strongly Quantum Confined Colloidal Cesium Tin Iodide Perovskite Nanoplates: Lessons for Reducing Defect Density and Improving Stability. *Nano Lett.* 18 (2018), p. 2060–2066. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00077>.
- [59] B. Chen, P. N. Rudd, S. Yang, Y. Yuan, J. Huang, Imperfections and their passivation in halide

- perovskite solar cells. *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019), p. 3842–3867. <https://doi.org/10.1039/c8cs00853a>.
- [60] R. Jasiūnas, R. Gegevičius, M. Franckevičius, V. Jašinskas, V. Gulbinas, Energy Barriers Restrict Charge Carrier Motion in MAPI Perovskite Films. *Adv. Opt. Mater.* 8 (2020), p. 1–8. <https://doi.org/10.1002/adom.202000036>.
- [61] L. Etgar, The merit of perovskite's dimensionality; Can this replace the 3D halide perovskite?. *Energy Environ. Sci.* 11 (2018), p. 234–242. <https://doi.org/10.1039/c7ee03397d>.
- [62] L. Mao, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019), p. 1171–1190. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851>.
- [63] W. Ke, C. C. Stoumpos, M. Zhu, L. Mao, I. Spanopoulos, J. Liu, O. Y. Kontsevoi, M. Chen, D. Sarma, Y. Zhang, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite $\{en\}FASnI_3$. *Sci. Adv.* 3 (2017), p. 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701293>.
- [64] E. Jocar, C. H. Chien, A. Fathi, M. Rameez, Y. H. Chang, E. W. G. Diau, Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 11 (2018), p. 2353–2362. <https://doi.org/10.1039/c8ee00956b>.
- [65] M. S. Abbas, S. Hussain, J. Zhang, B. Wang, C. Yang, Z. Wang, Z. Wei, R. Ahmad, Orientationally engineered 2D/3D perovskite for high efficiency solar cells. *Sustain. Energy Fuels.* 4 (2019), p. 324–330. <https://doi.org/10.1039/c9se00817a>.
- [66] B. Philippe, B. W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E. M. J. Johansson, H. Rensmo, Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures-A photoelectron spectroscopy investigation. *Chem. Mater.* 27 (2015), p. 1720–1731. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00348>.
- [67] R. L. Milot, M. T. Klug, C. L. Davies, Z. Wang, H. Kraus, H. J. Snaith, M. B. Johnston, L. M. Herz, The Effects of Doping Density and Temperature on the Optoelectronic Properties of Formamidinium Tin Triiodide Thin Films. *Adv. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201804506>.
- [68] T. Liu, Y. Zhou, Z. Li, L. Zhang, M. G. Ju, D. Luo, Y. Yang, M. Yang, D. H. Kim, W. Yang, N. P. Padture, M. C. Beard, X. C. Zeng, K. Zhu, Q. Gong, R. Zhu, Stable Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells via In Situ Grain Encapsulation. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), p. 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800232>.
- [69] S. J. Lee, S. S. Shin, Y. C. Kim, D. Kim, T. K. Ahn, J. H. Noh, J. Seo, S. Il Seok, Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells through SnF₂-Pyrazine Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016), p. 3974–3977. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00142>.
- [70] R. Jasiūnas, R. Gegevičius, M. Franckevičius, N. Phung, A. Abate, V. Gulbinas, Suppression of Electron Trapping in MAPbI₃ Perovskite by Sr²⁺ Doping. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 14 (2020), p. 3–7. <https://doi.org/10.1002/pssr.202000307>.
- [71] X-ray diffraction. <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/> (žiūrėta 2021 m. gruodžio 10 d.)
- [72] M. Vengris, Eksperimentinės biofizikos metodai: paskaitų konspektas, (2004). http://web.vu.lt/ff/m.vengris/images/exp_bio_met_visas.pdf.
- [73] P. An, S. Thomson, Measuring Charge Carrier Lifetime in Halide Perovskite Using Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy. *Edinburgh Instruments* 23 (2018). https://www.edinst.com/wp-content/uploads/2018/02/AN40_Perovskites_For-Web.pdf.
- [74] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer Science+Business Media, New York (2006).
- [75] M. Franckevičius, Excited-State Dynamics of Ppi and Pamam Dendrimers Functionalized With Photochromic Terminal Groups, disertacija (2011).
- [76] D. Litvinas, R. Aleksiejūnas, P. Ščajev, P. Baronas, V. Soriūtė, C. Qin, T. Fujihara, T. Matsushima, C. Adachi, S. Juršėnas, Energy transfer in (PEA)₂FAn-1PbnBr_{3n+1}quasi-2D perovskites. *J. Mater. Chem. C.* 9 (2021), p. 4782–4791. <https://doi.org/10.1039/d1tc00422k>.
- [77] M. Vengris, Kinetinė spektroskopija: paskaitų konspektas, (2008).
- [78] V. Gulbinas, Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija, TEV, Vilnius (2008).
- [79] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* 52 (2013), p. 9019–9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- [80] Dane, W. deQuilettes, Sarah M. Vorpahl, Samuel D. Stranks, Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Sci. Express* 348 (2015), p. 683–686. <https://doi.org/10.1126/science.aaa5333>.

- [81] M. I. Dar, M. Franckevičius, N. Arora, K. Redeckas, M. Vengris, V. Gulbinas, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, High photovoltage in perovskite solar cells: New physical insights from the ultrafast transient absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 683 (2017), p. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.046>.
- [82] Y. C. Hsiao, T. Wu, M. Li, Q. Liu, W. Qin, B. Hu, Fundamental physics behind high-efficiency organo-metal halide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015), p. 15372–15385. <https://doi.org/10.1039/c5ta01376c>.
- [83] Fu, J., Xu, Q., Han, G. *et al.*, Hot carrier cooling mechanisms in halide perovskites. *Nat Commun* 8, 1300 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01360-3>.
- [84] C. Lu, W. Zhang, Z. Jiang, Y. Zhang, C. Ni, CuI/ Spiro-OMeTAD Double-Layer Hole Transport Layer to Improve Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells. *Coatings* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/coatings11080978>.
- [85] M. S. Kang, S. Do Sung, I. T. Choi, H. Kim, M. Hong, J. Kim, W. I. Lee, H. K. Kim, Novel Carbazole-Based Hole-Transporting Materials with Star-Shaped Chemical Structures for Perovskite-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015), p. 22213–22217. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04662>.

SANTRAUKA

KRŪVININKŲ TRANSPORTO SAVYBIŲ TYRIMAI BEŠVINIUOSE ALAVO JODIDO PEROVSKITUOSE

Gabrielė Kavaliauskaitė

Metaloorganiniai švino pagrindo perovskitai šiuo metu yra viena iš labiausiai tiriamų puslaidininkų grupių dėl jų itin patrauklių optoelektrinių savybių – ilgų krūvio nešėjų difuzijos ilgių, didelių sugerties koeficientų, aukštos defektų tolerancijos ir keičiamo draustinių energijų juostos pločio (E_g) [1–5] bei dėl itin lengvos gamybos sukamuoju dengimu [6]. Miyasaka ir kt. pirmieji pritaikė švino perovskitus fotovoltaikos srityje dar 2009 metais, o jų sukurtas prietaisas tuomet pasiekė 3,8 % galios konversijos efektyvumą [7]. Šiuo metu sertifikuotas perovskitų saulės elementų efektyvumas pasiekė 25,7 % vertę [8]. Nepaisant itin gerų rezultatų, šie švino pagrindo perovskitai turi itin didelį trūkumą – jie yra toksiški žmonėms, todėl pastaraisiais metais skirtas itin didelis dėmesys bešvinių alavo perovskitų tyrimams, kurie pasižymi itin panašiomis švinui optoelektrinėmis savybėmis ir dėl to yra pritaikomi fotovoltaikos srityje [9]. Visgi alavo perovskitai šiuo metu nėra komercializuoti dėl prastų saulės elementų galios konversijos efektyvumų, kuriuos nulemia alavo plėvelėse vykstantys fundamentiniai prastos krūvininkų pernašos procesai, kurie nėra iki galo išaiškinti ir reikalauja platesnių tyrimų.

Šio darbo tikslas yra ištirti formamidinio alavo jodido plėvelėse vykstančius krūvininkų transporto procesus. Tam inertinių dujų kameroje sukamojo dengimo būdu buvo suformuotos $FAPb_xSn_{1-x}I_3$ ($0 \leq x \leq 1$) plėvelės ir $FASnI_3$ plėvelės su krūvio pernašos sluoksniais. Tyrimų metu buvo nustatyta, kad dalinio pakeitimo bandiniuose, kurie turi didesnę kiekį alavo, krūvininkų rekombinacijos procesai yra spartesni dėl susidariusio didesnio defektų tankio ir struktūrinės netvarkos. Be to, alavas ir švinas perovskituose formuoja skirtingas fazes, dėl ko krūvininkų transporto savybės itin skiriasi, priklausomai nuo vieno ar kito metalo kiekio bandiniuose. Tuo tarpu grynuose $FASnI_3$ perovskituose galimai formuojasi skirtingos orientacijos kristalitai, kuriems būdinga skirtinga krūvio pernašos dinamika – skirtingos sugerties spektruose buvo stebėta, jog skirtinguose domenuose vyksta skirtingos trukmės relaksacijos procesai, taigi struktūrinė netvarka galimai nulemia trumpos krūvininkų gyvavimo trukmės. $FASnI_3$ plėvelių su krūvininkų pernašos sluoksniais tyrimai atskleidė, jog iš perovskito krūvininkai yra efektyviausiai injektuojami į PEDOT:PSS skylių pernašos sluoksnį ir į TiO_2 elektronų pernašos sluoksnį, o efektyvesnė injekcija lemia didesnius galios konversijos efektyvumus saulės elementuose.

SUMMARY

Charge Transport Properties of Lead-Free Tin Iodide Perovskites

Gabrielė Kavaliauskaitė

In recent years, lead halide perovskites have attracted attention as one of the most promising materials for optoelectronics due to long charge carrier diffusion length, high absorption coefficient, high defect tolerance, tunable bandgap (E_g) and low cost spin-coating deposition technique [1–6]. In 2009, Miyasaka's et al. lead perovskite solar cell delivered 3.8 % power conversion efficiency [7], and now, due to rapid development of this technology, efficiency reached 25.7 % value [8]. However, the degradation products of lead-based perovskites can be toxic to the environment and humans, which impedes the commercialization of this technology [9]. Therefore, less toxic lead-free perovskite light absorbers have attracted much attention recently, for example tin halide perovskites which show excellent optoelectronic properties. However, the Sn-based perovskite devices has not exhibited the same rapid development as lead devices, mainly due to facile oxidation process of Sn^{2+} to Sn^{4+} and poor power conversion efficiencies, which are defined by fundamental processes happening in the perovskite film. Today many aspects of charge carrier transport are still poorly understood and demand a more in-depth investigation. Thus, for future tin perovskite device stabilization and commercialization it is crucial to fully understand properties of photogenerated carrier transport.

The main task of this work is to study charge carrier transport dynamics of formamidinium lead iodide perovskites. For this purpose, $\text{FAPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) films and FASnI_3 films with different charge transport layers were produced by spin-coating technique in the inert gas chamber. Research results reveal that in samples with a higher concentration of tin, charge carrier recombination processes are faster due to higher defect density and structural disorder. In addition, tin and lead in partly substituted perovskites form different phases, which also lead to different properties of the charge carrier transport. Also, pure FASnI_3 may form two phases with different grain orientation, which affect charge transport differently – in the pump-probe experiment we observed different duration charge relaxation processes in both domains, thus structural disorder may lead to the short charge carrier lifetime. Studies of FASnI_3 films with different charge transport layers revealed that charge carriers from perovskite material are most efficiently injected into the PEDOT:PSS hole transfer layer and into the TiO_2 electron transfer layer. More efficient injection leads to the higher power conversion efficiencies in solar cells.

Magistrantūros studijų metu parengti ir išspausdinti moksliniai straipsniai:

1. Liu, Cheng; Yang, Yi; Rakstys, Kasparas; Mahata, Arup; Franckevičius, Marius; Mosconi, Edoardo; Skackauskaite, Raminta; Ding, Bin; Brooks, Keith G.; Usiobo, Onovbaramwen Jennifer; Audinot, Jean-Nicolas; Kanda, Hiroyuki; Driukas, Simonas; **Kavaliauskaitė, Gabrielė**; Gulbinas, Vidmantas; Dessimoz, Marc; Getautis, Vytautas; De Angelis, Filippo; Ding, Yong; Dai, Songyuan; Dyson, Paul J.; Nazeeruddin, Mohammad Khaja. Tuning structural isomers of phenylenediammonium to afford efficient and stable perovskite solar cells and modules. *Nat. Commun.* 12, 6394 (2021), p. 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26754-2>.
2. **Kavaliauskaitė, Gabrielė**; Kuksėnaitė, Gintarė; Gegevičius, Rokas; Pakštas, Vidas; Selskis, Algirdas; Strazdienė, Viktorija; Padarauskas, Audrius; Orentas, Edvinas; Gulbinas, Vidmantas; Franckevičius, Marius. S-methylthiuronium improves the photostability of methylammonium lead iodide perovskites. *ACS Appl. Energy Mater.* 4, 7 (2021), p. 6466-6473. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00443>.