

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Gintarė Kuksėnaitė

S-METILTIOURONIO IR KALIO JODIDŲ ĮTAKA METILAMONIO ŠVINO JODIDO
PEROVSKITO OPTOELEKTRONINĖMS SAVYBĖMS IR STABILUMUI

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Gintarė Kuksėnaitė

Leista ginti

2019-05-24

Darbo vadovas

dr. Marius Franckevičius

Instituto/Centro direktorius/atstovas

prof. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2019

Turinys

Įvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga	4
1.1 Perovskitinė struktūra	4
1.2 Metalo-organiniai halidų perovskitai.....	5
1.3 Degradacijos procesai perovskituose.....	7
1.3.1 Drėgmė ir deguonis	7
1.3.2 Fotooksidacija.....	8
1.3.3 Vidinis elektrinis laukas	9
1.3.4 Temperatūros pokyčiai ir mechaninis įtempis.....	9
1.4 Metalo–organinių halidų perovskito apsaugojimas nuo fotodegradacijos	10
2. Tirti objektai	12
3. Tyrimo metodika	13
3.1 Bandinių ruošimas	13
3.2 Sugerties ir fluorescencijos spektrų registravimas. TCSPC metodas.....	14
3.3 Draustinės energijos tarpo E_g nustatymas	15
3.3 Rentgeno spindulių difrakcija ir skenuojančioji elektronų mikroskopija.....	15
3.4 Plėvelių degradacijos kinetikos	16
3.5 Saulės celės našumo tyrimas	16
3.6 Bandinių sendinimas	17
4. Eksperimento rezultatai	18
4.1 S-metiltiuronio įtaka metilamonio švino jodido optinėms savybėms	18
4.2 S-metilamonio ir kalio jodidų įtaka perovskitų kristališkumui	20
4.3 Degradacijos vyksmų plėvelėse tyrimas.....	22
4.4 Kalio ir s-metiltiuronio jodidų įtaka saulės celių optoelektroninėms savybėms	25
4.5 Degradacijos vyksmų saulės celėse tyrimas	27
Išvados	29
Literatūros sąrašas	30
Santrauka	36
Abstract.....	37
Priedas	38

Įvadas

Elektros energijos gamyba yra vienas iš didžiausių XXI amžiaus iššūkių mokslui ir pramonei. Augant energijos poreikiui, vis patrauklesni tampa integruojami į miestų architektūrą atsinaujinančios energijos šaltiniai. Saulės celės gali būti montuojamos ant pastato sienų, stogų ar net langų, todėl puikiai tinka energijos gamybai išnaudojant architektūrines erdves [1]. Perovskitų saulės celės (PSC) puikiai tiktų šioms reikmėms dėl išskirtinių perovskitų medžiagų savybių - aukšto sugerties koeficiento regimojoje spektro srityje, mažos eksitonų ryšio energijos, lengvai keičiamo draustinės energijos tarpo, defektų tolerancijos, aukšto krūvininkų judrio, gyvavimo trukmės ir difuzijos nuotolio [2, 3]. Perovskitų pagrindo fotovoltiniai prietaisai per trumpą laiką pasiekė itin didelį energijos konversijos našumą - net 24,2 % [4].

Nepaisant puikių metalo-organinių perovskitų savybių ir didelės pažangos didinant elementų našumą, jų praktinis panaudojimas vis dar nėra galimas dėl nepakankamo stabilumo. Pagrindiniai veiksniai lemiantys metalo-organinių perovskitų degradaciją yra: vanduo, deguonis, temperatūra ar ultravioletinė spinduliuotė [5] bei vidiniai faktoriai (elektros srovės poveikis, spontaniniai struktūros pokyčiai). Degradaciją galima stabdyti prietaiso enkapsuliacija, kelių organinių katijonų naudojimu [6] ar pasyvuojant perovskito paviršiaus tarpkristalines sritis [7]. Prastas perovskitų stabilumas yra pagrindinė priežastis, stabdanti perovskitų medžiagų komercializavimą. Vienas iš stabilizavimo būdų yra įvesti priemaišines medžiagas, kurios leistų suformuoti aplinkos poveikiui atsparią perovskito medžiagą.

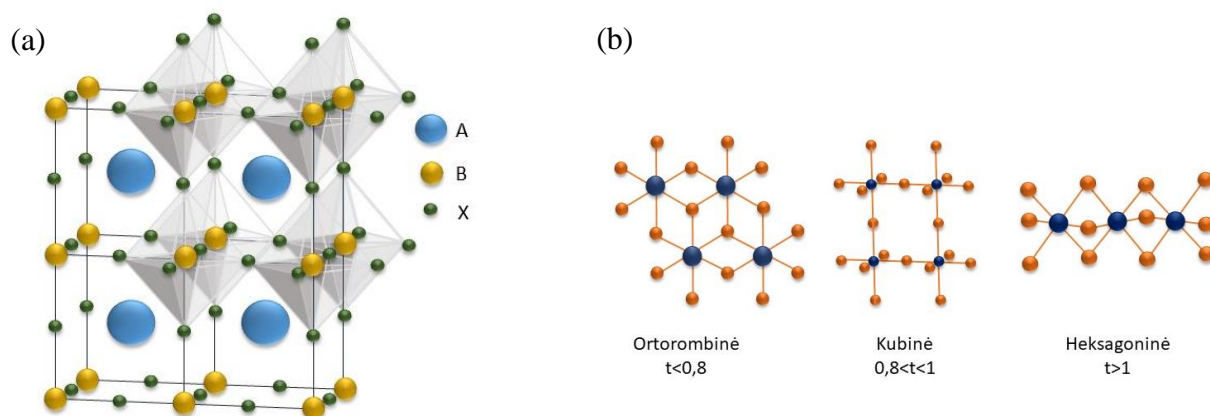
Pagrindinis šio darbo tikslas yra nustatyti kaip kalio ir s-metiltiouronio jodidų įterpimas į metilamonio švino jodido pagrindo perovskitą veikia perovskito optoelektronines savybes bei stabilumą. Siekiant nustatyti šias savybes buvo išsikelti šie uždaviniai:

- Suformuoti perovskito sluoksnius ant stiklo su skirtingais s-metiltiouronio ir metilamonio katijono moliniais santykiais.
- Pasirinktų koncentracijų tirpalus dopuoti kalio jodidu, suformuoti sluoksnius ant stiklo bei saulės celes, panaudojant pasirinktų molinių koncentracijų perovskitus kaip sugėriklio sluoksnį.
- Išmatuoti tiriamų medžiagų sugerties spektrus ir fluorescencijos gesimo kinetikų dinamiką fotooksidacijos, terminio veikimo ir apšvietos sąlygomis.
- Atlikti duomenų analizę ir nustatyti kaip kalio ir s-metiltiouronio katijonų įterpimas į metilamonio švino jodido perovskitą keičia jo optoelektroninės savybės bei nustatyti, ar s-metiltiouronio ir kalio jodidų įvedimas į perovskito sistemą apsaugo nuo fotooksidacijos, terminio veikimo, apšvietos.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Perovskitinė struktūra

Terminas „perovskitas“ kilo nuo rusų mineralogo Levo Perovskio pavardės, kurio garbei 1839 m. Rusijos Uralo kalnuose atrastam kalcio titanato (CaTiO_3) mineralui buvo suteiktas perovskito pavadinimas. Laikui bėgant, žodis „perovskitas“ įgavo naują prasmę, dabar šis pavadinimas apibūdina bet kokį kitą darinį su tokia pačia kristaline struktūra kaip CaTiO_3 , t.y., perovskitine struktūra.



1 pav. (a) Principinė ABX_3 perovskito struktūrą iliustruojanti schema. (b) Sąryšis tarp tolerancijos faktoriaus t ir perovskito gardelės kristališkumo. Skirtingos spalvos rutuliukai vaizduoja A^+ (mėlyni rutuliukai), B^{2+} ir X^- (geltoni rutuliukai) atomus ABX_3 sistemoje. Adaptuota pagal [8].

Bendroji grynų perovskitų medžiagų cheminė formulė yra ABX_3 . „A“ ir „B“ yra du skirtingo dydžio katijonai, o „X“ yra anijonas. Idealioji kubinės simetrijos struktūra egzistuoja, kai B katijonas yra 6-osios eilės koordinacijoje, apsuptas anijonų oktaedru (BX_6), o A katijonas užpildo oktaedro tuštumas (1a pav.).

Kubinės struktūros stabilumo užtikrinimui reikalinga išlaikyti tam tikrą santykį tarp jonų dydžių. Jeigu jonų santykinis dydis nepalankus kubinės simetrijos išlaikymui, bet koks mažiausias poveikis gali sukelti mažesnės simetrijos gardelių atsiradimą, kuriose „A“ ir „B“ katijonų koordinacinis skaičius yra žymiai sumažėjęs. Dauguma perovskitų fizikinių savybių itin priklauso nuo tokių deformacijų. Sumažėjusi perovskitinės medžiagos gardelės simetrija lemia pakitusias elektronines, magnetines ir dielektrines savybes, kurios yra svarbios daugelio perovskitų medžiagų taikymams. Pavyzdžiui, dėl katijono pakeitimo atsiradusi deformacija gali būti naudojama koreguojant perovskitų fizikines savybes [9].

Perovskitų stabilumui apibūdinti naudojamas bedimencinis dydis - tolerancijos faktorius, kuris nusako skirtumą tarp vidutinių pusiausvyrinių A-X ir B-X jungčių ilgių:

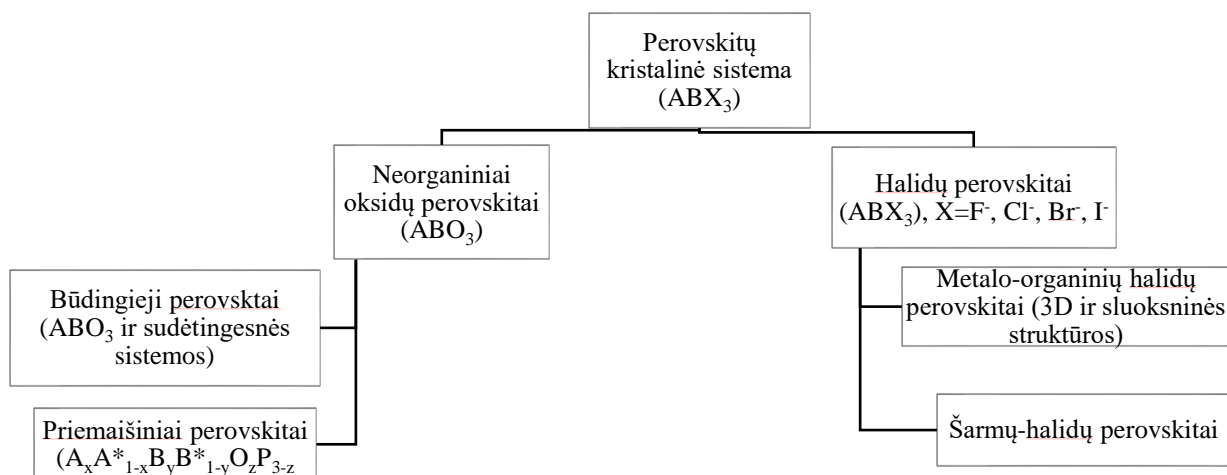
$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

Kur r_A , r_B , r_X atitinkami yra „A“, „B“, „X“ joniniai radiusai. Nors tolerancijos faktorius t buvo pradėtas naudoti apibūdinant oksidų perovskitus, jį galima taikyti ir hibridinių perovskitų stabilumui nusakyti. Organiniai-neorganiniai hibridiniai perovskitai formuoja kubinę gardelę, kai tolerancijos faktorius yra $0,8 < t < 1$, ortorombinę – $t < 0,8$ ir heksagininę gardelę, kai $t > 1$ (1b pav.) [8]. Yra žinoma, jog neorganinių oksidų perovskitų tolerancijos faktoriui viršijus $t = 1,2$ vertę, nesusidaro stabilus perovskitas [10]. Organinės molekulės joninio radiuso nustatymui naudojamas efektyvus joninis radiusas:

$$r_{ef} = r_{masės} + r_{jono} \quad (2)$$

Kur $r_{masės}$ yra atstumas tarp organinės molekulės masės centro ir tolimiausio atomo (ne vandenilio), o r_{jono} yra tolimiausio atomo joninis radiusas [11].

1.2 Metalo-organiniai halidų perovskitai



2 pav. Perovskitų šeimų grupės. Adaptuota pagal [12].

Perovskitų medžiagos yra skirstomos į šeimų grupes, priklausomai nuo gardelę sudarančių jonų (2 pav.). Viena iš labiausiai išnagrinėtų perovskitų grupių yra neorganinių oksidų perovskitai. Jie pasižymi fotoelektrinėmis [13], piroelektrinėmis, pjezoelektrinėmis [14], kolosalios magnetovaržos [15], superlaidumo [16] savybėmis, kurių lemia gardelių simetrija.

Metalo-organinių halidų perovskitai (dar vadinami hibridiniais perovskitais) pastaraisiais metais sulaukė didelio mokslininkų bendruomenės susidomėjimo. Pastarieji puikiai tinka saulės celių sugėrikliams, šviesą emituojantiems diodams [17], fotojutikliams [18]. Halidų perovskitai turi ABX_3 struktūrą, kur „A“ gali būti cezis (Cs), metilamonis (MA) ar formamidis (FA). „B“ – švinas (Pb) ar alavas (Sn), „X“ – chloras (Cl), bromas (Br) ar jodas (I). Keičiant gardelės jonus, galima keisti draustinės energijų juostas tarpą nuo 1,15 eV iki 3,06 eV. [19][20][21]

Metilamonio švino jodidas, $CH_3NH_3PbI_3$ (arba $MAPbI_3$) yra viena iš labiausiai ištirtų metalo-organinių halidų klasės medžiagų, todėl šią medžiagą galima laikyti etalonine. Žinant joninių radiusų vertes ($Pb^{2+} = 119$ pm, $I = 220$ pm, $CH_3NH_3^+ = 217$ pm) ir pasinaudojant (1) formule, $MAPbI_3$ tolerancijos faktorius yra $t = 0,9$. Tolerancijos faktorius nurodo, jog kambario temperatūroje $MAPbI_3$ turėtų formuoti tetragoninę struktūrą su PbI_6 -oktaedrinio karkasu ir metilamonio (MA) jonais, užpildančiais kuboedro tarpus. Tačiau, $MAPbI_3$ taip pat yra itin degraduoti linkusi medžiaga. $MAPbI_3$ gardelėje organinį katijoną pakeitus į didesnius katijonus (hidrazinį, formamidinį, azetidinį) mažinamas draustinis energijos tarpas ir gardelės fazės pokyčio temperatūra. Tačiau, kartu padidėja interkaliacijos energijos barjeras tarp švino jodido (PbI_2) sluoksnio per gardelės formavimąsi atkaitinimo (sluoksnio gamybos) metu. Be to, pasireiškia fazės pokytis iš kubinės į heksagoninę kambario temperatūroje – tokia medžiaga nebėra tinkama fotovoltiniams taikymams. [22]

Švinas yra toksiškas gyviems organizmams bei aplinkai. Pb^{2+} anijoną pakeitus į Sn^{2+} ar Ge^{2+} galimai bus išvengta žala aplinkai, tačiau, Sn^{2+} ir Ge^{2+} jonai yra linkę oksiduotis, o tai kenkia optoelektroninėms savybėms [23]. Šviną pakeitus į bismutą taip pat sumažėja žalos aplinkai galimybė, bet kartu suprastėja ir fotovoltinės savybės [24]. Kitaip nei CdTe saulės celės, kurios yra sudarytos iš nuodingų aplinkai Cd ir Te jonų, švinas puikiai tirpsta vandenyje, todėl pažeidus PSC atsiranda galimybė užteršti gruntinius vandenius.

$MAPbI_3$ anijoną pakeitus į bromą ar chlorą, padidėja draustinis energijos tarpas (atitinkamai 1,53 eV, 2,24 eV ir 2,97 eV) bei pasikeičia fazės virsmo į tetragoninę fazę temperatūra (atitinkamai 54 °C, -62 °C ir -119 °C). Dėl tokių savybių $MAPbBr_3$ ir $MAPbCl_3$ galėtų būti taikomi ir tendeminėms saulės celėms [25].

Maišant kelis skirtingo dydžio komponentus, perovskito gardelės sistema vis sudėtingėja. Pastebima, jog esant sudėtingai gardelei, lyginant su paprastu $MAPbI_3$, perovskito sluoksnio fotovoltinės savybės gerėja dėl palankių sąlygų susidaryti didesniems kristalitam bei mažesnėms grūdelių riboms, kurios turi įtakos nuosekliajai fotovoltinio elemento varžai [26], užpildos faktoriui ir histerizės mastui [27]. Pastarųjų metų PSC našumo rekordai pasiekiami pasitelkiant multikatijonų ir multianijonų gardeles [28].

1.3 Degradacijos procesai perovskituose

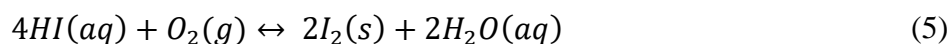
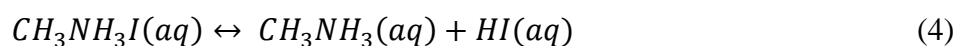
Nepaisant puikių perovskitų medžiagų optoelektroninių savybių, kol kas šio medžiagos negali būti komercializuotos dėl pasireiškiančios staigios degradacijos. Sluoksnio irimo reiškinys galima apibūdinti eile cheminių reakcijų. Kadangi skirtingos sudėties metalo-organinių perovskitų degradacijos lygtys yra panašios, irimo procesams apibūdinti naudojamas MAPbI₃. Norint pritaikyti lygtis kitiems halidų perovskitams, tereikia pakeisti lygtyje veikiančius narius į atitinkamus turimam perovskitui. Viena iš pagrindinių perovskitų degradaciją apibūdinančių reakcijų:



Teigiama kryptimi vyksta metilamonio švino jodido sintezė, o neigiama – jo irimas. Perovskitas degradoja, jeigu jo sudedamieji komponentai (PbI_2 , CH_3NH_3I) susijungia su kitomis medžiagomis arba, jeigu perovskitas yra veikiamas tam tikrų išorinių (drėgmė, deguonis, UV apšvietimas, temperatūra) ar vidinių (elektrinis laukas, mechaninis įtempis) veiksnių. Taip pat, degradacija gali vykti dėl sąveikos su skylių pernašos, elektronų ištrūkio ir elektrodų medžiagomis, bei dėl PSC prietaiso architektūros. [5]

1.3.1 Drėgmė ir deguonis

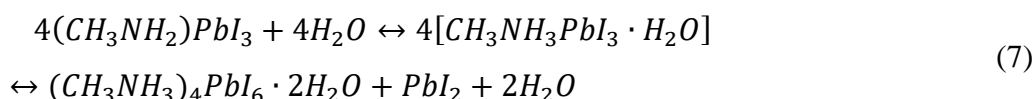
PSC degradacija drėgnoje aplinkoje yra vienas didžiausių PSC stabilumo iššūkių. Nestabilumo drėgmėje ištakos kyla iš higroskopinės amino druskų prigimties [29], vandenilinio ryšio tarp organinių–neorganinių gardelės dalių imlumo vandens molekulės poliškumui [30] ir dėl perovskito gardelės bendrosios sistemos energijos sumažėjimo sudarius kompleksą su vandeniu [31].



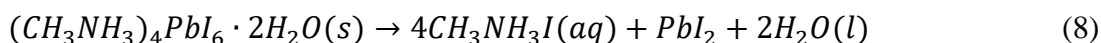
Reakcijos (4) yra grįžtama ir pusiausvyra, bet tik tol, kol reakcijos nariai, CH_3NH_3I , CH_3NH_3 ir HI , egzistuoja viename sluoksnyje. Jeigu HI prisijungia deguonį (5) arba dėl UV spinduliuotės dalyvauja fotocheminėje reakcijoje (6) – reakcija (4) nebegali būti pusiausvyra, reakcija vyksta tik į vieną pusę ir perovskitas degradoja.

Reakcijoje (5) susiformavęs vanduo gali atiduoti joną iš šalimai esančiai perovskito gardelei, taip degradavęs sluoksnis greitina degradacijos procesą. Norint išvengti šių procesų, prietaiso ruošimas turi vykti inertinių dujų atmosferoje. Degradacijos procesą rodo pasikeitusios fizikinės savybės: sluoksnio spalva pakinta iš tamsiai rudos į gelsvą.

A.M.A. Leguy et al. parodė, jog MAPbI₃ hidratacijos reakcija yra palaipsninė. Drėgnoje aplinkoje į perovskito gardelę pirmiausia įsiterpia viena vandens molekulė, o po kiek laiko į gardelę įsiterpia antra H₂O molekulė. Įsiterpimas į kristalinę gardelę lemia PbI₆ - oktaedro atskyrimą, taip skatinant gardelės irimą:



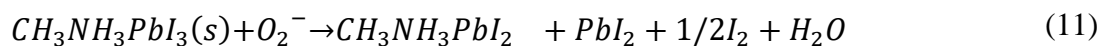
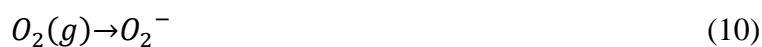
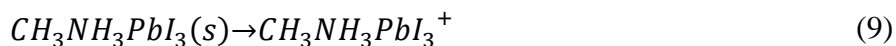
Reakcijos produktas vanduo gali ardyti šalimai esančias gardeles, taip ardant visą sluoksnį. Sistemoje esant vandens pertekliui, CH₃NH₃⁺ disocijuoja, ir struktūra degraduoja negrįžtamai.



Apsaugai nuo drėgmės ir oro galima naudoti enkapsuliaciją [32], drėgmės nepraleidžiančius sluoksnius prietaiso architektūroje, struktūrinių defektų mažinimą kontroliuojant nukleaciją [33][7][34][35] arba naudoti 2D-3D perovskitų struktūrą, kaip sugėriklio sluoksnį PSC prietaise (užkertant kelią degradavusio sluoksnio plitimui prietaise) [36][37].

1.3.2 Fotooksidacija

Deguonis nekenkia MAPbI₃ kol nėra apšviestas, nes pastarasis nesužadintoje būsenoje nesioksiduoja [38]. Pro enkapsuliacijos sluoksnį prasiskverbus deguoniui ir susiformavus superoksidui taip pat vyksta degradacija.



Perovskito sluoksnį paveikus ultravioletine spinduliuote ir sausu oru, perovskitas atiduoda elektroną molekuliniam deguoniui. Susiformavęs superdeguonis pirmiausia deprotonuoja aplinkinių perovskitų gardelių metilamonio katijonus. Katijono deprotonacija lemia PbI_2 formavimąsi bei vandens, kaip šalutinio produkto, atsiradimą. Tokiu atveju, vanduo gali sukelti (4) - (8) reakcijų vykimą. Vienas iš būdų stabdyti degradaciją dėl susidariusio superdeguonies yra pagerinti elektronų ištraukimą į elektronų pernašos sluoksnį, kol šie dar nesureagavo su deguonimi. [39]

1.3.3 Vidinis elektrinis laukas

PSC pasižymi aukštu joniniu laidumu ir žema Šotkio ir Frenkelio defektų formavimosi energija. Tarpvakancinė I^- , MA^+ ir FA^+ jonų migracija yra maždaug 0,1 ÷ 0,8 eV, o tai yra palyginama su joniniais laidininkais [40]. Jonų migracijai veikimo metu gali pasireikšti per gardelės defektus. Nepriklausomai nuo prietaiso architektūros ar perovskito sudėties, joniniai defektai migruoja ir grįžtamai akumuliuoja siaurame Debajaus sluoksnyje ties elektrodais. Priklausomai nuo darbo sąlygų, jonų akumuliacija dalinai ekranuoja vidinį elektrinį lauką ir sukuria naujus elektroninius pagavos centrus. Tai paveikia krūvio ištraukimo našumą ir prietaiso veikimą [41]. Jonų migracija lemia voltamperinės charakteristikos histereze ir struktūros degradaciją. Joninis laidumas taip pat gali padidėti apšvietos sąlygomis [42], bei sudaryti tinkamas sąlygas PbI_2 kristalitų formavimuisi prie sandūrų [43].

1.3.4 Temperatūros pokyčiai ir mechaninis įtempis

Darbo metu, saulės celė patiria išorės temperatūros svyravimus. Veikianti saulės celė turi išlaikyti nepakitusius optoelektroninius parametrus net jei aplinkos temperatūra yra 85 °C, o tai atitinka 93 meV. Ši vertė yra artima MAPbI_3 susiformavimo energijai (0,11-0,14 eV). Saulės celės darbo metu temperatūra gali pakilti virš 100 °C, prie tokios temperatūros MAPbI_3 gardelė pakinta iš tetragoninės į kubinę (arba pseudokubinę). Fazės pokytis iš tetragoninės į kubinę yra lėtas ir grįžtamas, bet vyksta saulės celių darbo režimo ruože, todėl potencialiai veikia prietaisų našumą [44]. Terminis stabilumas priklauso nuo gardelės tolerancijos faktoriaus. Parenkant mažesnius katijonus arba naudojant maišytus katijonus, padidinamas perovskito gardelės tolerancijos faktorius iki maksimalios vertės, kai dar gali susidaryti kubinė gardelė (iki $t \leq 1$), o kartu padidinama ir susiformavimo energija [45].

MAPbI_3 yra prastas šilumos laidininkas pavieniuose kristaluose ir polikristalinėje formoje. Fototerminė šviesa perovskito sluoksnyje negali greitai išsisklaidyti, o tai lemia sluoksnio

mechaninį įtempį. Mechaninis sluoksnio įtempis, atsiradęs dėl sluoksnių gardelių nesutapimo ar temperatūrinių gardelių pokyčių, lemia gardelės įsitemimą. Įsitempusiai perovskito gardelei energetiškai palankiau iš gardelės pašalinti švino jodido jonus, t.y., degraduoti perovskito sluoksnį [46, 47].

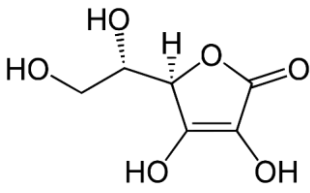
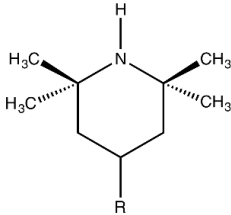
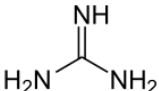
1.4 Metalo–organinių halidų perovskito apsaugojimas nuo fotodegradacijos

MAPbI₃ degradacija įprastomis atmosferos sąlygomis – kompleksinis reiškinys. Vienas labiausiai pastebimų degradacijos sukėlėjų – fotooksidacija. Yra du galimi keliai sumažinti fotooksidacijos įtaką – į gardelę įkomponuoti kelis katijonus, kurie užtikrina gardelės vakancijų sumažėjimą, arba naudoti sandūrų pasyvavimo sluoksnius, kurie gali stabdyti nepageidaujamų darinių migraciją į aktyvųjį sluoksnį.

Vienas iš būdų kovoti su fotooksidacija yra antioksidantų įkomponavimas į perovskito matricą. Antioksidantai pasižymi savybe prisijungti oksidacijos metu susidariusius laisvuosius radikalus, taip užkertant kelią anijonams sudaryti naujus darinius bei degradaciją skatinančius darinius su deguonimi. Xiaobao Xu et al. pademonstravo, jog perovskitų stabilizavimui galima pritaikyti maisto pramonėje plačiai vartojamą antioksidantą askorbo rūgštį, dar vadinamą vitaminu C (1 lentelė) [48]. Į perovskito MA_{0,5}FA_{0,5}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I₃ (metilamonio-formamidinio švino-alavo jodido) sistemą įvedus askorbo rūgštį, ši reaguoja su SnI₂, priešpriešiniai rūgšties anijonai veikia kaip konjuguota Lewis'o bazė ir formuoja aduktą kartu su SnI₂, kuris yra Lewis'o rūgštis. Negana to, tarpiniai askorbo rūgšties kompleksai gali užkirsti kelią Sn²⁺ oksidacijai užgesindami singletinį deguonį per C=C dvigubus ryšius. Jau oksiduotas produktas (hidro-askorbo rūgštis) pasyvuoja defektų, sukeltus pagavos centrus perovskito tarpkristalitinėse srityse.

Pramonėje plastikų ir polimerų stabilizavimui taikomi HALS (ang. *Hindered Amine Light Stabilizer*) dariniai, tinka stabilizuoti ir perovskitus. HALS junginiai nesugeria UV šviesos, bet nukenksmina perovskite dėl fotooksidacijos susiformavusius laisvuosius radikalus. [49]

1 lentelė. Metalo-organinių halidų perovskitų stabilizacijai naudotų antioksidantų medžiagų cheminės formulės ir kodiniai pavadinimai.

		
Askorbo rūgštis	HALS	Guanidinis

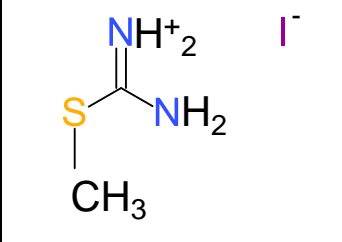
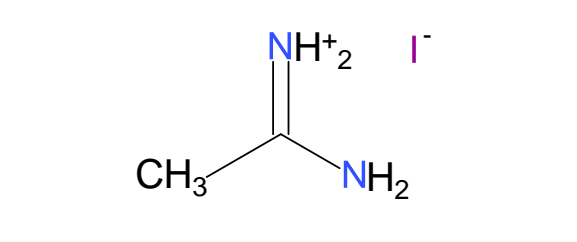
Skirtingų dydžių katijonų įvedimas į perovskito gardelę padeda užtikrinti sluoksnio stabilumą. A. D. Jodlowski et al. pademonstravo, jog, į MAPbI_3 gardelę įterpus didesnio nei MA joninio radiuso organinį katijoną guanidinį (CH_6N_3^+ arba Gua, kurio $r_{ef}=278$ pm) galima padidinti perovskito struktūros atsparumą fotooksidacijai. Gua katijono joninis radiusas lemia šiek tiek didesnę tolerancijos faktorių ($t = 1,03$) nei MAPbI_3 , todėl sumaišius su MAPbI_3 gaunamas mažo dimenciškumo perovskitas. Gua įsiterpia į MAPbI_3 gardelę, taip sudarydamas $\text{MA}_{1-x}\text{Gua}_x\text{PbI}_3$, kur efektyviausios savybės pasiekiamos kai $x = 0,25$. Vandenilinių ryšių formavimasis yra svarbus struktūros stabilizavimui, Gua įkomponavimas padidina jungčių su vandeniliu skaičių iš 2 iki 6 ir sumažina H-I jungties atstumą. O kristalo deformacija dėl didesnio katijono kompensuojama mažų MA^+ katijonų [6].

Kalio jonų panaudojimas perovskituose teigiamai veikia optoelektronines savybes bei prietaiso stabilumą. Bu et al. pademonstravo, jog kartu su pradiniu tirpalu įterpiant kalio jodidą (KI), susidaro $\text{K}_x\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,15})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$ sluoksnis su didesniais kristalmais (iki $1 \mu\text{m}$ grūdelių dydžio), kurie lėmė saulės celės histerizės išnykimą (dėl išaugusio krūvininkų transporto ir sumažėjusios pagavos centrų tankio perovskito tūryje ir sluoksnio paviršiuje) ir energijos konversijos efektyvumą virš 20 %. Elementas 1000 h laikomas be enkapsuliacijos atviroje atmosferoje nepakeitė energijos konversijos efektyvumo, lyginant su elementais, kurie neturėjo KI savo struktūroje [50]. Kalio jonų įterpimas teigiamai veikia ir PSC stabilumą ore - kalio jonai mažina pagavos centrų kiekį [51] bei sumažina PbX_6 oktaedro tūrį [52].

2. Tirti objektai

Darbo metu tirta ir analizuota s-metiltiuronio ir kalio jodidų įtaka matilamonio švino jodido perovskito optoelektroninėms savybėms ir stabilumui. S-metiltiuronio sulfato jodidą (arba TUI) sintetino Vilniaus Universiteto Chemijos ir Geomokslų fakulteto prof. Edvino Orento grupė. Kalio, švino ir metilamonio jodidai pirkti iš „Sigma-Aldrich“ kompanijos. Tirtų medžiagų cheminės struktūros pavaizduotos 2 lentelėje.

2 lentelė. Tirtų katijonų medžiagų cheminės formulės ir kodiniai pavadinimai.

		$K^+ I^-$
S-metiltiuronio jodidas, arba TUI	Metilamonio jodidas, arba MAI	Kalio jodidas, arba KI

S-metilamonio jodidas turi organinių perovskitų katijonams būdingas funkcinės grupes: metilo ir amonio grupes. Yra žinoma, jog, švino katijono joninis radiusas ($r_{pb^{2+}}$) yra 119 pm, o jodo anijono (r_{I^-}) 220 pm. Kadangi, TU katijono $r_{mass} = 223$ pm, o $r_{iono} = 150$ pm, pagal (2) formulę, $r_{TU} = 373$ pm. Pasinaudojus (1) lygtimi suskaičiuotas tolerancijos faktorius $t = 1,23$.

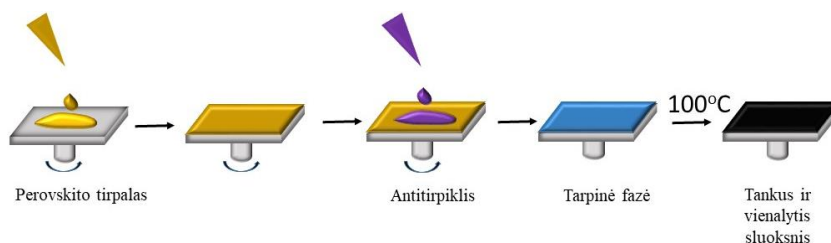
Kalio joninis radiusas yra 152 pm, pakeitus MA^+ katijoną į K^+ joną, suskaičiuotas tolerancijos faktorius $t = 0,77$.

3. Tyrimo metodika

3.1 Bandinių ruošimas

Atliekant tyrimus svarbu užtikrinti švarias bandinių gaminimo sąlygas. Todėl stikliniai padėkliukai buvo kruopščiai plaunami muilu, vandeniu, organiniu tirpikliu, išdžiovinamai azoto dujomis ir 10 min veikiami argono dujų plazmos.

Perovskitų sluoksnio nusodinimas galimas įvairia metodika: iš skystos fazės (vieno ir dviejų žingsnių metodai) [53] arba vakuuminiu garų nusodinimu [54, 55]. Nusodinimo iš skystos fazės metodika kol kas galima suformuoti našiausius ir stabiliausius perovskitų sluoksnius. Šiame darbe pasirinktas liejimo sukimo metu metodas dėl galimybės lengvai lieti perovskito sluoksnį su priemaišomis [56]. Azoto atmosferoje MAI ir PbI_2 bei TUI ir PbI_2 sumaišyti moliniu santykiu 1:1, esant 1,1 M molinei koncentracijai. Ruošiant bandinius su kalio jodidu, ruošti tokie patys tirpalai, tik prieš tai TUI ir KI sumaišomi atitinkamu moliniu santykiu (90% : 10%, 95% : 5%, 97,5 : 2.5% ir 99% : 1%). Medžiagos tirpintos dimetilformamido (arba DMF) ir dimetilsulfoksido (arba DMSO) tirpikliuose, kurių tūrinis santykis 4:1. Gauti tirpalai tirpinti 100 °C temperatūroje bei plakti, kad geriau išsimaišytų.



3 pav. Perovskito plėvelės formavimas liejant sukimo metu.

Plėvelės gaminto liejant sukimo metu (3 pav.). Kadangi perovskito tirpalui naudojamo tirpiklio garai lėtai garuoja iš liejimo prietaiso būgno ir gali pažeisti naujai formuojamų plėvelių kokybę, prieš kiekvieną seriją buvo keičiamas apsauginis būgno popierius. Plėvelėms formuoti ant stiklinio padėkliuko užlašinama 50 μL perovskito, sukama 10 s 2000 rpm/s ir 20 s 3000 rpm/s. Likus 10 s iki sukimo pabaigos užlašinama 250 μL antitirpiklio chlorbenzeno, kuris dalinai pakeičia perovskito tirpiklį, taip leidžiant pastarajam greičiau išdžiūti. Pasibaigus sukimui, sluoksnis greitai dedamas ant kaitinimo plytelės, įkaitintos iki 100 °C. Per kelias minutes susiformuoja perovskito kristalitiniai, sluoksnio spalva iš permatomos tampa tamsiai ruda.

Saulės celių formavimui naudota tokia pati perovskito tirpalo paruošimo metodika, bet vietoje stiklo padėkliukų, naudoti stiklo padėklai su jau užneštu FTO (fluoru legiruotu švino oksidu,

angl., *fluoride doped tin oxide*). Dalis FTO nuėsdinama Cu ir HCl terminės reakcijos metu. Pašalinus terminės reakcijos reagentų likučius, elektronų pernašos sluoksnis TiO₂ yra užpurškiamas esant 470 °C padėkliuko temperatūrai. Jam atšalus formuojamas porėto TiO₂ sluoksnis liejant sukimo metu ir atkaitinamas 400 °C temperatūroje. Vėliau, užnešamas perovskito sluoksnis bei skylių pernašos medžiaga Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene). Vakuuminio garinimo metu suformuojami aukso kontaktai. Aukso kontaktus garino dr. Viktorija Strazdienė.

Paruošta TU_yMA_{1-y}PbI₃ plėvelės, kur y yra 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,15, 0,1 ir 0. Taip pat paruošta (K_xTU_{1-x})_{0,3}MA_{0,7}PbI₃ ir (K_xTU_{1-x})_{0,15}MA_{0,85}PbI₃ plėvelės, kur x - molio dalis yra 0,01, 0,025, 0,05 ir 0,1.

Pagamintos saulės celės (K_{0,05}TU_{0,95})_yMA_{1-y}PbI₃, kur y molio dalis yra 0,15, 0,3 ir 0.

3.2 Sugerties ir fotoluminescencijos spektrų registravimas. TCSPC metodas.

Plėvelių sugerties spektrai registruoti sugerties spektrometru „JASCO V-670“. Fotoluminescencijos žadinimo signalas buvo parenkamas pagal sugerties spektro maksimumo vertę (apie 760 nm) ir registruotas „Edinburg Instruments FL920“. Fotoluminescencijos (FL) gesimo kinetikas fiksuotos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo (angl. Time-Correlated Single-Photon Counting arba TCSPC) metodu. Lazeriu leidžiami periodiniai žadinimo signalai, fotodetektoriumi registruojami bandinio išspinduliuoti fotonai bei laikas tarp sužadavimo ir išspinduliavimo. Fotoluminescencija yra atsiktinis vyksmas, todėl daug kartų pakartojus bandymą gaunama tam tikrų relaksacijos trukmių pasikartojimo histograma. Nustatomos tokios matavimo sąlygos, kad registruojamos spinduliuotės intensyvumas sudarytų 5% žadinančios spinduliuotės intensyvumo, kitaip į fotodetektorių gali patekti daugiau negu vienas fotonas ir matavimo rezultatai taptų iškraipyti [57]. Matavimai periodiškai tęsiami kol užregistruojama norima fotonų vertė ties tam tikra laiko verte (šiam darbe nuo 1000 iki 10 000 fotonų). Iš relaksacijos trukmių pasiskirstymo rekonstruojama gesimo kinetika. TCSPC metodo greitis priklauso nuo tiriamos sistemos relaksacijos greičio. Nanosekundžių trukmės matavimai atlikti spektrometru „Edinburg Instruments FL920“. Perovskitas žadinamas 470 nm bangos ilgio ir 50 ps trukmės impulsiniu. Duomenys apdorojami programa „Origin 2018“.

Išorinio elektrinio lauko įtaka PSC tirta pasinaudojant TCSPC metodika, „Edinburg Instruments FL 920“ spektrometru. Saulės celė prijungiama išorinio srovės šaltinio tiesiogine kryptimi (p elektrodas prie teigiamo srovės poliaus, n elektrodas – neigiamo srovės poliaus).

3.3 Draustinės energijos tarpo E_g nustatymas

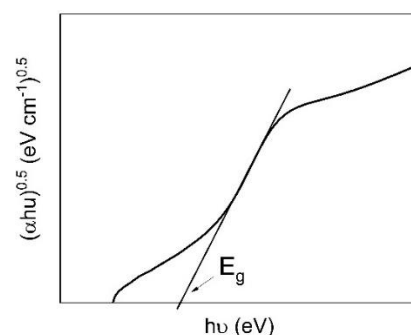
E_g nustatoma pritaikius Tauc'o atvaizdavimą sugerčiai. Kritusių fotonų energija:

$$\frac{1240}{\lambda} = hv \quad (12)$$

Kur λ yra kritusios bangos ilgis. Apskaičiuojamas sugerties koeficientas α , kurį padauginus iš hv bei pakėlus koeficientu n yra nubrėžiamas Tauc'o grafikas.

$$\left(\frac{ABS}{d} hv\right)^n = (\alpha hv)^n \quad (13)$$

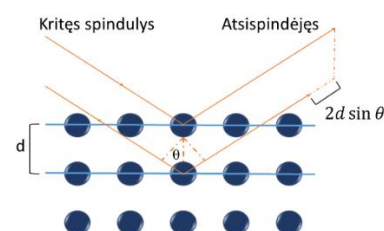
Kur ABS - sugerties optinio tankio vertė, d – aktyvaus sluoksnio storis. Brėžiama $(\alpha hv)^n$ priklausomybė nuo hv (Tauc'o grafikas). Šią ekstrapoliavus ir pratęsus iki absicijų ašies randama E_g vertė. Tauc'o grafiko pagalba galima nustatyti organinių ir neorganinių draustinių energijų tarpą E_g . Koeficientas n parenkamas atsižvelgus į tiriamos puslaidininkinės medžiagos draustinės energijos tipą. Tiesioginės draustinės energijų juostos puslaidininkiams taikymas $n = 0.5$, o netiesioginės - $n = 2$ [58]. Šiame darbe tyrinėjamos medžiagos (perovskitai) pasižymi tiesioginiu draustinės juostos tarpu [59].



4 pav. Tauc'o atvaizdavimas optinei sugerčiai.

3.3 Rentgeno spindulių difrakcija ir skenuojančioji elektronų mikroskopija

Rentgeno spindulių difrakcijos (angl. *X-Ray diffraction* arba XRD) metodas yra skirtas tirti kristališkas medžiagas. Kristališkose medžiagose vyrauja atomų, jonų ar molekulių periodinis išsidėstymas. Matavimo metu spinduliai gali difraguoti tik nuo tolimąją tvarką turinčios struktūros, todėl šia metodika tirti galima tik kristališką struktūrą turinčias medžiagas.



5 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos principinė schema.

Nuo bandinio atsispindėję Rentgeno spinduliai interferuoja vieni su kitais konstruktyviai arba destruktiviai. Detektorius nuskaityto konstruktyviai interferavusius spindulius (5 pav.). Mėlyni burbuliukai vaizduoja medžiagos daleles, kurios yra išsidėsčiusios periodiškai. Kritęs spindulys yra sklaidomas įvairių medžiagos plokštumų. Atsispindėję spinduliai nukeliauja

skirtingą optinį kelią iki detektoriaus. Nueitas optinis kelias priklauso nuo atstumo tarp kristalinių plokštumų ir atspindžio kampo. Šį vyksmą aprašo Bregg'o lygtis:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

Kur $n=1, 2, \dots$, o $2d \sin \theta$ yra optinių kelių skirtumas. Su XRD galima atlikti kokybės, kiekybės analizę, nustatyti vienetinės gardelės parametrus bei kristalitų dydį ir įtempį. [60]

Skenuojančioji elektronų mikroskopija (arba SEM) yra mikroskopijos metodas, kurio metu bandinio paviršiaus morfologija yra skenuojama fokusuotu didelės energijos elektronų spinduliu. Elektronų spindulys į bandinį prasiskverbti gali iki kelių mikronų gylio, priklausomai nuo elektronų spindulį greitinančios įtampos ir bandinio tankio. Sąveikos tarp bandinio ir krintančio spindulio metu, sukuriama antrinių elektronų, sklaidomų elektronų ir rentgeno spindulių signalai. Išanalizavus šiuos signalus, nustatoma bandinio paviršiaus topologiją ir sudėtis.

XRD ir SEM tyrimus padėjo atlikti Vidas Pakštas.

3.4 Plėvelių degradacijos kinetikos

Bandinių plėvelių degradacijos kinetikos tirtos fotooksidacijos sąlygomis. Bandiniai buvo apšviesti balto spektro šviestukais, kurių apšvietos galios tankis yra 1 saulė ($100\text{W}/\text{m}^2$). Plėvelės įmerkiamos į nepolinio tirpiklio tolueno tirpalą. Kadangi jodas yra nepolinė molekulė, švinas ir metilamonis – polinės, apšviečiant plėvelę į tolueno aplinką išsiskiria jodas. Fiksuojamas tolueno tirpalo sugerties spektro pokytis laike ties jodo sugerties juosta (maždaug 500 nm). Sugerties spektrų pokytis laike fiksuotas sugerties spektrometru spektrometru „Avantes“ kas 600 min. Duomenys apdoroti programa „OriginPro 8,5“.

3.5 Saulės celės našumo tyrimas

Nustatant saulės celės energijos konversijos našumą išmatuojama voltamperinė charakteristika, kai saulės celė yra apšviečiama $100\text{W}/\text{cm}^2$ (P_{in}) balta šviesa. Iš pastarosios nustatoma atviros grandinės įtampa (V_{OC}), užtrumpintos grandinės srovė (I_{SC}), užpildos faktorius (FF). Pasinaudojus sąryšiu randamas energijos konversijos našumas:

$$\eta = \frac{I_{sc}V_{oc}}{P_{in}} * FF \quad (15)$$

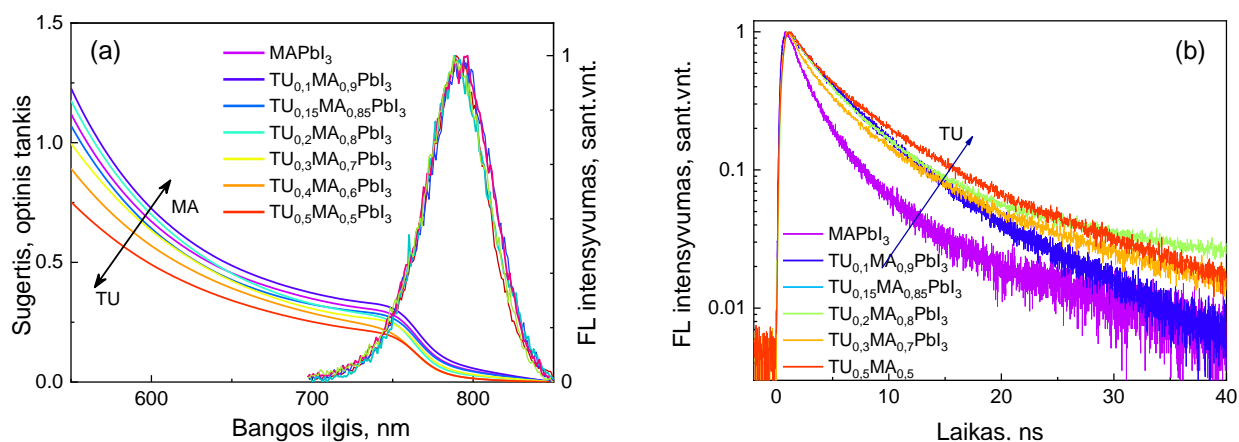
[61]

3.6 Bandinių sendinimas

Bandinių sendinti nuolat veikiant 100 W/cm² balta šviesa prie skirtingų aplinkos sąlygų: fotooksidacijos (deguonies atmosfera, 30°C), terminio veikimo (azoto atmosfera, 85 °C) bei apšvietos (azoto atmosfera, 30 °C).

4. Eksperimento rezultatai

4.1 S-metiltiuronio įtaka metilamonio švino jodido optinėms savybėms

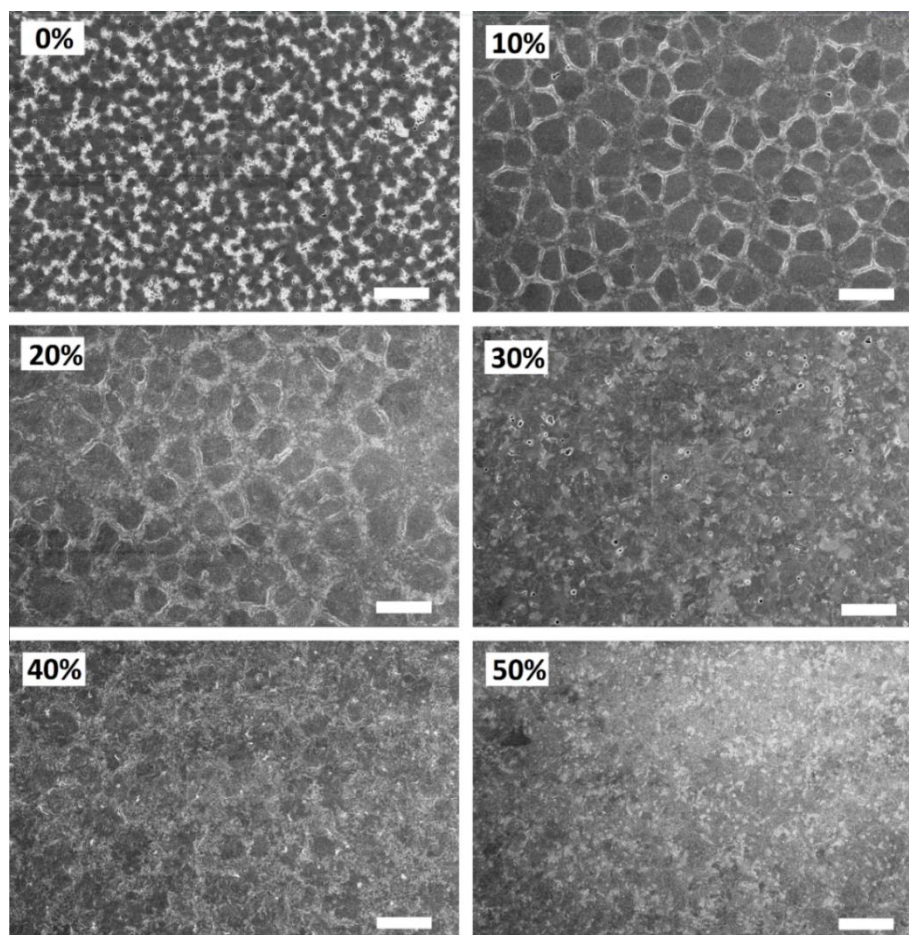


6 pav. Sugerties ir fotoluminescencijos (FL) spektrai perovskitų plėvelėms(a), FL gesimo kinetikų spektrai (b) keičiant TUI/MAI molinę dalį perovskito plėvelėse.

6a paveikslėlyje pavaizduota sugerties ir fotoluminescencijos spektrų priklausomybė nuo TUI/MAI molinės dalies perovskito MAPbI₃ sluoksniuose nusodintuose ant stiklo paviršiaus. Iš sugerties spektro krašto, pasinaudojant Tauc'o atvaizdavimu, nustatomi draustinių energijų tarpai E_g . Šiame darbe tirtų perovskitų draustinių energijų tarpas yra panašus visiems bandinams ir skiriasi šimtajai eV dalimi bei sutampa su ankščiau literatūroje nurodyta verte – 1,56 eV [62].

Gryno MAPbI₃ sugerties intensyvumas yra vienas didžiausių, o FL gesimo kinetika – viena iš greičiausių (6 pav.). Sugerties intensyvumas beveik nekinta, kai į perovskito gardelę įvedama iki 30 % TUI/MAI. Esant didesnei TUI/MAI molinei daliai nei 30 %, sugerties intensyvumas pradeda mažėti, nes TU⁺ katijonas yra per didelis, kad sudarytų perovskito gardelę be MA⁺.

6b paveikslėlyje pavaizduota FL gesimo kinetikų priklausomybė nuo TUI/MAI molinės dalies MAPbI₃. Didinant TUI dalį, fotoluminescencijos gesimo kinetika tampa lėtesnė. Kinetikos ilgėjimas rodo, jog sluoksnio kristalitai turi mažiau paviršinių ir tūrinių rekombinacijos centrų [63], lyginant su MAPbI₃ perovskito sluoksnio kristalitais. Apskaičiuotos FL gesimo trukmės toliau bus pateikiamos priede.

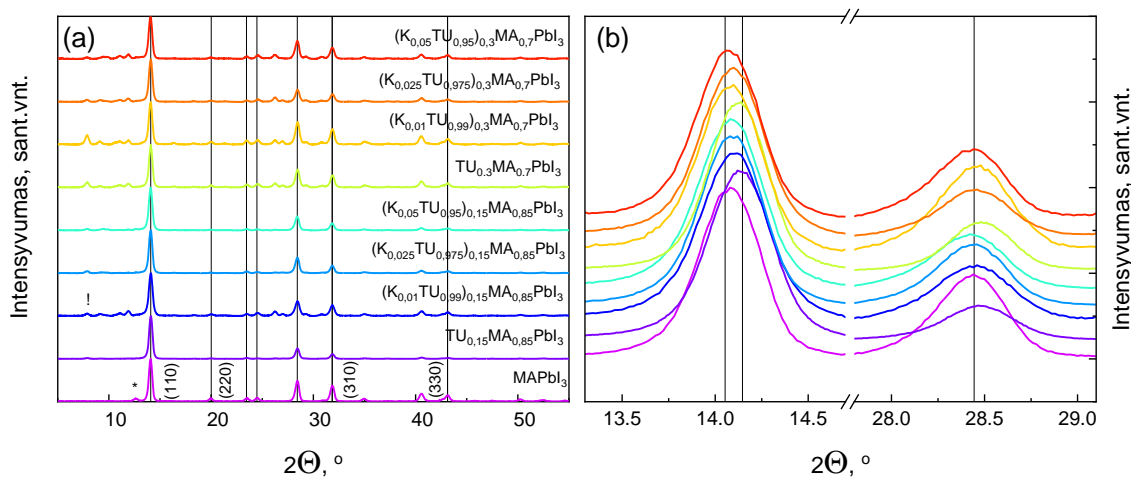


7 pav. Perovskito plėvelių SEM nuotraukos, keičiant TU⁺/MA⁺ molinę dalį pradiniam tirpale (0 % - MAPbI₃). Mastelis – 5 μm.

Skenuojančios elektronų mikroskopijos metodika gauti paviršiaus morfologijos vaizdai, keičiant TUI/MAI molinio santykio perovskite MAPbI₃, parodytos 7 paveiksle. Grynas MAPbI₃ sluoksnis yra defektuotas, jame matomos tuštos bei ryškios tarpkristalitinės sritys. Į struktūrą palaipsniui įvedant TUI, formuojasi vis didesni kristalitai (10 % - 20 %). Didinant TU⁺ dalį (> 20 %), tarpkristalitinės sritys visiškai užlyginamos, o tai lemia mažesnę paviršinių defektų kiekį, kuris sutampa su pailgėjusiomis FL gesimo kinetikomis (6b pav.).

Yra žinoma, jog kalio jonų įterpimas taip pat pagerina perovskito sluoksnio kristalizaciją. Siekiant dar labiau stabilizuoti perovskito sluoksnį, buvo pasirinkta tirti kompleksinę TUI ir KI įtaką perovskito stabilumui. Perovskitai, su pradinėmis tirpalų sudėtimis TU_{0,15}MA_{0,85}PbI₃ ir TU_{0,3}MA_{0,7}PbI₃ buvo pasirinkti dopuoti kalio jodidu.

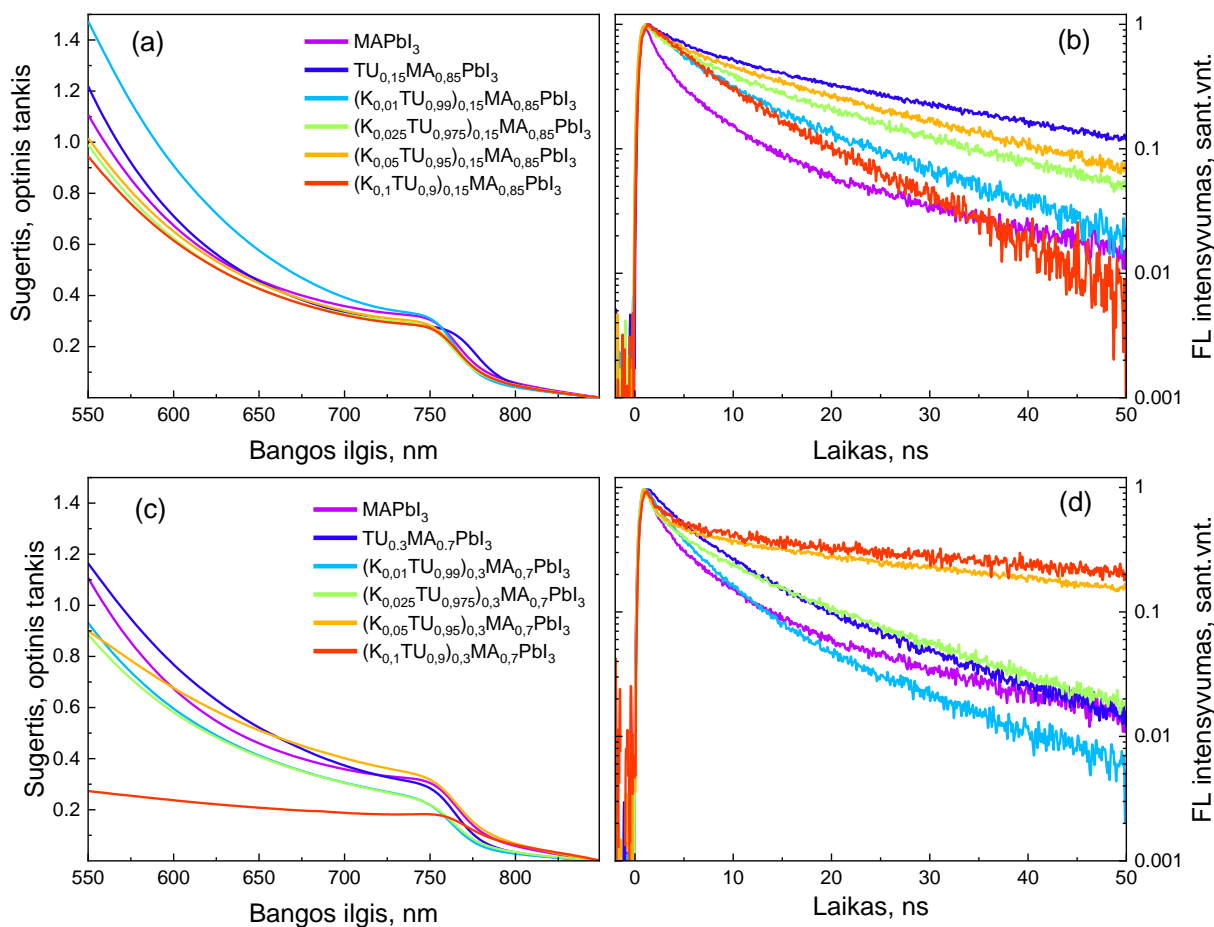
4.2 S-metilamonio ir kalio jodidų įtaka perovskitų kristališkumui



8 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos spektrų priklausomybė nuo $K^+/TU^+/MA^+$ jonų molinio santykio perovskite (a). Indeksas „!“ žymi su TUI susijusią smailę ties $7,85^\circ$. Indeksas „*“ žymi PbI_3 smailę ties $12,0^\circ$. Priartintos rentgeno spindulių difrakcijos smailės ties $2\theta = 14,05^\circ$ ir $28,4^\circ$ (b).

Siekiant nustatyti ar K^+ ir TU^+ jonai įsiterpia į $MAPbI_3$ kristalinę struktūrą, buvo atlikti perovskito plėvelių rentgeno spindulių difrakcijos matavimai. 8a paveikslėlyje pavaizduotos perovskitų sluoksnių difraktogramos, kai keičiamas $KI/TUI/MAI$ molinis santykis pradiniuose perovskitų tirpaluose. $MAPbI_3$ sluoksnyje stebimos smailės ties $2\theta = 14,05^\circ$, $28,4^\circ$, $31,82^\circ$ ir $43,12^\circ$ vertėmis [64], kurios atspindi heksagoninę kristalitinę struktūrą [65]. Nustatyta, jog įterpiant TU^+ joną, atspindžio smailė $14,05^\circ$ pakeičia intensyvumą ir pasislenka į dešinę 2θ ašies (8b pav.) bei lemia kristalitų dydžio išaugimą (7 pav.). Tai leidžia daryti išvadą, kad TU^+ , įsiterpia į $MAPbI_3$ gardelę, nors ir yra didelio joninio radiuso [6] ir leidžia susidaryti kelių rūšių gardelėms – su MA^+ katijonu arba su TU^+ katijonu.

Įterpiant į sistemą kalio jonus smailė nežymiai pasislenka kairiau, tai atspindi padidėjusį atstumą tarp gardelės plokštumų. Gardelės matmenų pokytį galėjo sukelti TU^+ ir K^+ jonų įsikomponavimas į perovskito gardelę. Tačiau iš turimų duomenų nėra visiškai aišku, kokioje gardelės pozicijoje K^+ jonai jonas nusėdo - dėl mažo joninio radiuso reikėtų net kelių K^+ jonų, kad A^+ jono pozicija būtų užimta.

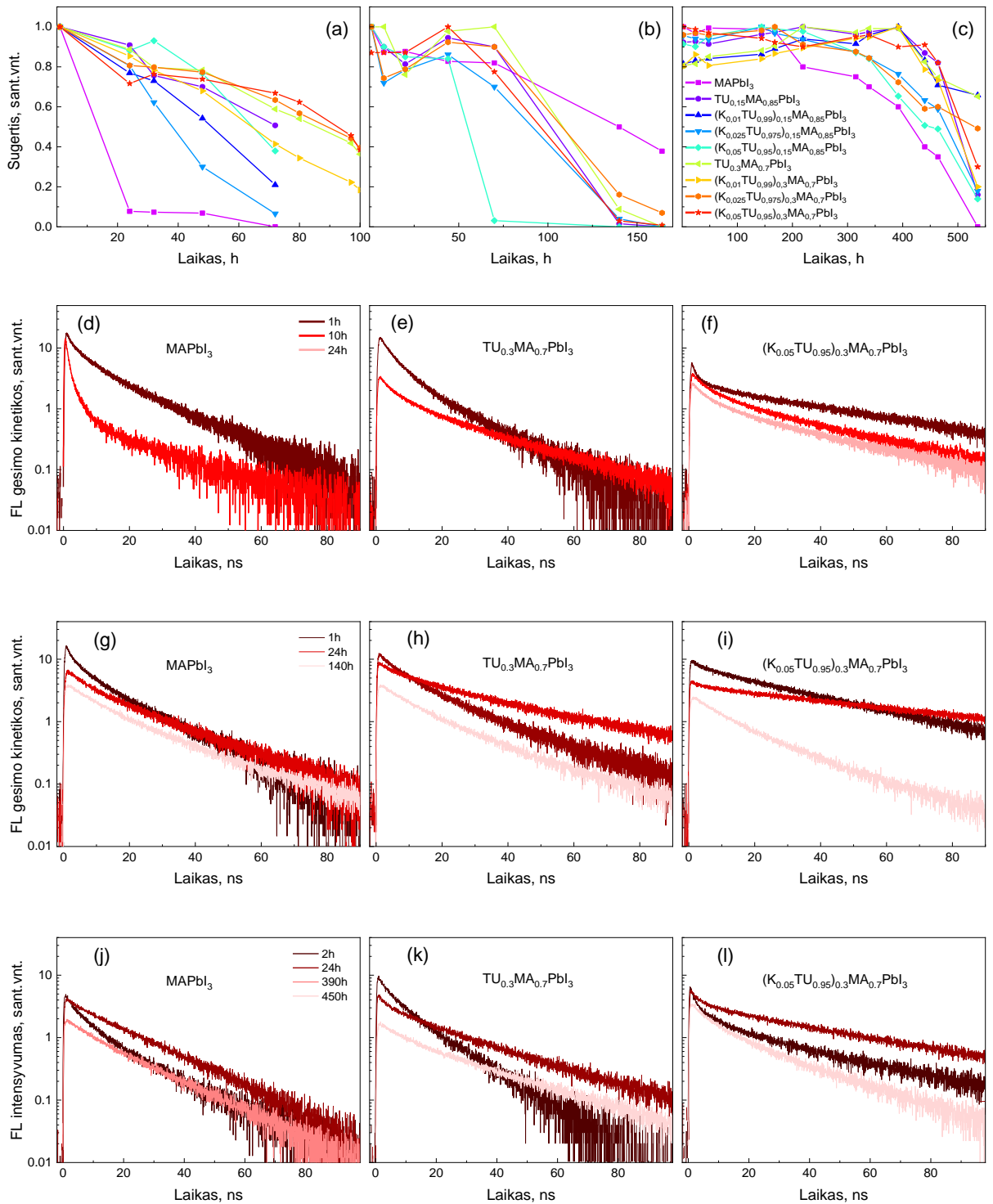


9 pav. (a) ir (c) Sugerties spektrai; (b) ir (d) FL gesimo kinetikų spektrai perovskitų plėvelėms, esant skirtingoms perovskitų sudėtims: $(K_xTU_{1-x})_{0,15}MA_{0,85}PbI_3$ (a), (b) ir $(K_xTU_{1-x})TU_{0,3}MA_{0,7}PbI_3$ (c), (d).

Tirtos perovskitų plėvelės, sudėtyje turinčios s-metiltiuronio ir kalio jonų, pasižymi panašia sugertimi kaip ir $MAPbI_3$ perovskitas (9a, 9c pav.) bei panašia E_g verte ($E_g \sim 1,56$). Teigiama kalio jonų įtaka perovskitų plėvelėms atsispindi sulėtėjusia FL gesimo kinetika (9b, 9d pav.), ypač $(K_xTU_{1-x})TU_{0,3}MA_{0,7}PbI_3$ perovskituose. $(K_xTU_{1-x})TU_{0,3}MA_{0,7}PbI_3$ perovskituose TU^+ ir K^+ jonų sąveikia pasireiškia mažiau dominuojančia greitąja FL gesimo kinetikų dalimi, kuri atspindi paviršinių ir sandūros rekombinacijos centrų kiekį. Tai leidžia daryti išvadą, kad kalio jonų turinčios plėvelės pasižymi mažesniu spindulinę rekombinaciją lemiančių defektų kiekiu, dėl K^+ jonų įsikomponavimo į gardelę, bei išaugusiu sluoksniu kristališkumu (kaip rodo Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimas).

Bandiniai $(K_{0,1}TU_{0,9})TU_yMA_{y-1}PbI_3$, kur $y = 0,15$ ir $0,3$ sudegradavo per kelias valandas nuo pagaminimo, todėl jų tyrimas nebuvo tęsiamas.

4.3 Degradacijos vyksmų plėvelėse tyrimas



10 pav. Perovskitų plėvelių degradacijos stebėjimas fotooksidacijos (a), (d)-(f); temperatūrinio veikimo (b), (g)-(i); ir apšvietos sąlygomis (c), (j)-(l). Sugerties pokyčio spektro ruože 640-740 nm priklausomybė nuo degradacijos laiko, esant atitinkamoms sąlygoms (a), (b), (c) ir FL gesimo kinetikų degradacijos priklausomybė įvairių sudėčių perovskitams (d)-(l), esant atitinkamoms degradacijos sąlygoms.

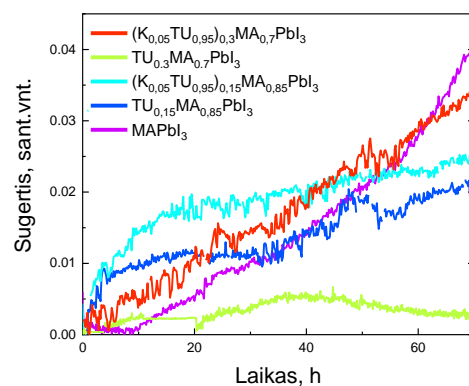
10a-c paveikslėliuose atvaizduotos sugerties intensyvumo 640-740 nm spektro ruože, laikant perovskito plėveles įvairiomis aplinkos sąlygomis: fotooksidacijos, temperatūrinio veikimo ir apšvietos. Fotooksidacijos sąlygomis laikomas MAPbI₃ perovskitas per parą praranda savybes sugerti spinduliuotę 640-740 nm spektro ruože, t.y., sudegraduoja (10a pav.), o (K_{0,05}TU_{0,95})_{0,3}MA_{0,7}PbI₃ sudėties plėvelėje fotooksidacijos sąlygomis sugerties intensyvumas nekinta 5 kartus ilgiau.

Šiame darbe pasirinkta rodyti geriausias rezultatus demonstruojančių, skirtingų sudėčių perovskito plėvelių FL gesimo kinetikų dinamikas - (K_xTU_{1-x})_{0,3}MA_{0,7}PbI₃, kur x = 0 ir 0,05. Šie bandiniai atspindi charakteringą FL gesimo kinetikų pokytį, kai bandiniai yra dopuojami kalio ir s-metiltiuronio jonais ir sendinami įvairiomis sąlygomis.

10d-f pav. pavaizduotos FL gesimo kinetikos, bandinius sendinant fotodegradacijos sąlygomis. MAPbI₃ perovskito FL gesimo kinetikų pokytis parodo, jog degradacijos metu spartėja multieksponentinės priklausomybės pirmoji (greitoji) dalis, kuri atspindi susidariusių defektų, krūvininkų pagavos centrų kiekį sluoksnyje. Sudegradavę sluoksniai nebe fotoluminescuoja, todėl FL gesimo kinetikos nebuvo registruojamos. Kalio jonų įkomponavimą į perovskito gardelę lemia apsaugą nuo fotooksidacijos dėl užpildytų gardelės tuštumų, pro kurias negali prasiskverbti deguonies molekulės.

Fotooksidacijos slopinimo perovskitų sluoksniuose mechanizmui nustatyti buvo atliktas eksperimentas, kurio metu degraduojantis perovskito sluoksnis buvo patalpintas į tolueno tirpiklį (11 pav.). TU_{0,3}MA_{0,7}PbI₃ perovskito plėvelė pasižymi mažesniu jodo išskyrimu. Veikiausiai TU⁺ ne tik įsikomponuoja į gardelę bei užtikrina didesnių kristalitų susidarymą kristalizacijos metu, bet ir prisijungia jodą, taip užkirsdamas kelią degradacijos produktų susidarymui ar jodo lemtai tolimesnei perovskito degradacijai.

Terminio atsparumo tyrimas (10b, g-i pav.) parodė, jog K⁺ ir TU⁺ jonų įkomponavimas į perovskito gardelę nesuteikia terminio atsparumo (10b pav.). Veikiausiai, šių jonų įkomponavimas į perovskito gardelę leidžia susidaryti kompaktiškesnei gardelei, kurioje deguonies ar vandens molekulėms sunkiau interkaluoti į sluoksnį (fotooksidacija), bet neužtikrina šiluminio laidumo padidėjimo. FL gesimo kinetikos (10g-i pav.) rodo, jog bandinyje su kalio jonais per 140 h FL užgęsta greičiau, nei MAPbI₃ sluoksnyje, o tai rodo, jog termiškai veikiant kalio jonų perovskitus, degradacija vyksta dėl vidinių defektų padidėjimo.



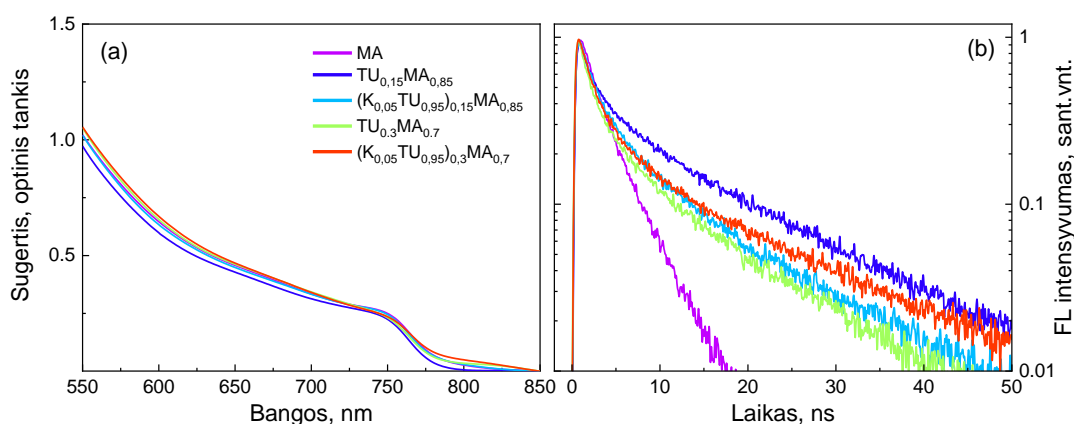
11 pav. Įvairių sudėčių perovskitų plėvelių jodo sugerties smailės (ties 500 nm) intensyvumo pokytis pastovios apšvietos metu, patalpinus plėveles į polinį tirpiklį tolueną.

Siekiant nustatyti perovskitų plėvelių degradaciją dėl pradinės kristalizacijos metu susidariusių defektų, buvo atliktas tyrimas apšvietos sąlygomis (10c, j-l pav.). Perovskitų plėvelės $(\text{K}_{0,05}\text{TU}_{0,95})_{0,3}\text{MA}_{0,7}\text{PbI}_3$, $\text{TU}_{0,3}\text{MA}_{0,7}\text{PbI}_3$ ir $\text{TU}_{0,15}\text{MA}_{0,75}\text{PbI}_3$ išliko nedegradavusios 450 h, t.y., dvigubai ilgiau nei MAPbI_3 . $(\text{K}_{0,05}\text{TU}_{0,95})_{0,3}\text{MA}_{0,7}\text{PbI}_3$ perovskito plėvelė taip pat demonstruoja intensyvesnę FL gesimo kinetiką praėjus 450 h, o tai rodo, jog kompleksinis kalio ir s-metiltiouronio jonų naudojimas pradinuose perovskito tirpaluose užtikrina kokybiškesnę kristalizaciją.

Šiame darbe buvo pastebėtas netikėtas reiškinys – bandiniai, sudėtyje turintys TUI degradacijos metu demonstruoja sumažėjusios fluorescencijos gesimo intensyvumą, bet su itin išreikšta ilgąja dalimi. Iš pirmo žvilgsnio, toks optinių savybių pasikeitimas gali atrodyti, kaip pagerėjusio kristalo požymis. Todėl svarbu atkreipti dėmesį į tyrimo sąlygas – bandiniuose laikytuose pastovios šviesos sąlygomis, fotosužadinti krūvininkai užpildo pagavos centrus, todėl nestebima greitoji multiekspontės dalis. Optinės sugerties tyrimas parodo, jog ilgosios FL gesimo kinetikos komponentės atsiradimas koreliuoja su bandinio sugerties mažėjimu. Optinės sugerties tyrimo metu pro bandinį praėjęs pralaidumo signalas atspindi įvairių segmentų sugerties vidurkį. FL tyrimo metu bandinys žadinamas maždaug $100 \mu\text{m}^2$ plotą, t.y., pavieniai perovskito segmentai. Perovskito segmentai degradoja ne vienodu greičiu, todėl pasirinkus tamsesnę (nesudegradavusią) sritį bus stebima FL gesimo kinetikų priklausomybių fliuktuacija.

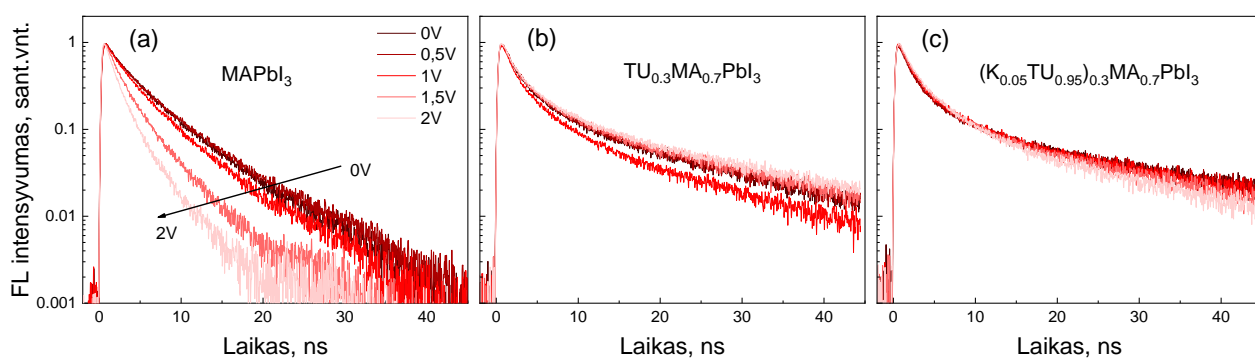
Iš tirtų plėvelių išsirinktos geriausius optinius ir atsparumą degradacijai demonstruojančios priemaišinių jonų perovskitų plėvelės: $\text{TU}_{0,15}\text{MA}_{0,85}$, $(\text{K}_{0,05}\text{TU}_{0,95})_{0,15}\text{MA}_{0,85}$, $\text{TU}_{0,3}\text{MA}_{0,7}$ ir $(\text{K}_{0,05}\text{TU}_{0,95})_{0,30}\text{MA}_{0,7}$. Iš šių perovskitų gamintos saulės celės.

4.4 Kalio ir s-metiltiuronio jodidų įtaka saulės celių optoelektroninėms savybėms



12 pav. PSC sugerties (a) ir FL gesimo kinetikų (b) priklausomybė nuo K^+ ir TU^+ jonų kiekio perovskito gardelėje.

12 pav. pavaizduota saulės celių sugerties ir FL kinetikų gesimo spektrai, keičiant perovskito sluoksnio sudėtį. Visų tirtų PSC sugerties juostų pločiai bei E_g vertės yra panašūs. PSC FL gesimo kinetikos greičiau nugesta nei plėvelių su atitinkamos sudėties sugėriklio sluoksniais dėl krūvininkų pagavimo skylių pernašos sluoksnyje. FL sužadinimo metu, saulės celėje generuojasi krūvininkai, kurie yra pagaunami defektų (ši reiškinį atspindi greitoji/pirmoji FL gesimo kinetikos multikomponentės dalis). Nebelikus krūviu neužpildytų defektų, fotogeneruoti krūvininkai gali difunduoti į krūviui selektyvius sluoksnius bei elektrodus (kokybiškai ši reiškinį atspindi lėtoji/antroji multikomponentės dalis). PSC su grynu $MAPbI_3$ sluoksniu pasižymi staigausia FL gesimo kinetika, t.y., daugiausiai defektų. Pridedant priemaišinių jonų, defektų kiekis sumažėja.



13 pav. PSC FL gesimo kinetikų priklausomybė nuo išorinio lauko, kai perovskito sugėriklio sudėtis yra MA (a), $TU_{0,30}MA_{0,7}$ (b), $(K_{0,05}TU_{0,95})_{0,30}MA_{0,7}$ (c). Išorinio lauko įtampa kinta nuo 0 V iki 2 V.

Siekiant nustatyti, ar skirtingos sudėties perovskito sugėriklio sluoksnyje yra fotogeneruotų krūvininkų judėjimui trukdančių barjerų, pasitelkta FL gesimo kinetikų matavimo technika su prijungta išorine įtampa prie PSC (13 pav.). Prie PSC prijungus išorinį elektrinį lauką

tiesiogine kryptimi, šis sustiprina PSC vidinį elektrinį lauką ir palengvina fotogeneruotų krūvininkų judėjimą prietaise. 13a pav. pavaizduota MAPbI₃ prietaiso FL gesimo kinetika pridėjus išorinį lauką keičiasi, greitėja. Tuo tarpu K⁺ ir TU⁺ jonų turinčiuose prietaisuose elektrinio lauko sukkelto pokyčio nestebima, t.y., mažesnis barjerų kiekį saulės celėse, lyginant su MAPbI₃ saulės cele.

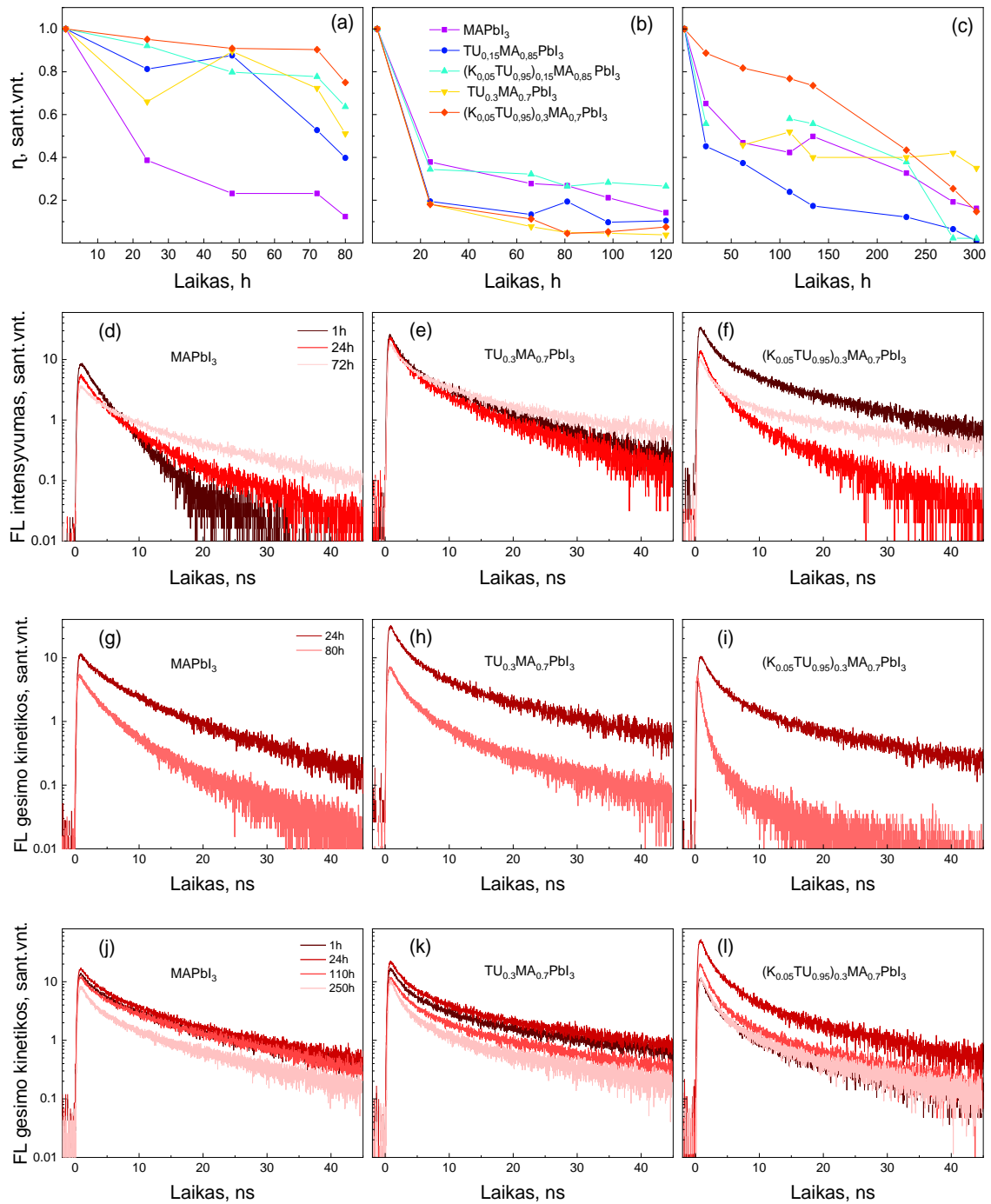
Tirtų saulės celių fotoelektriniai parametrai pateikti 3 lentelėje. Saulės celėse su dopantais stebimas nedidelis atvirosios grandinės įtampos (V_{oc}) išaugimas. V_{oc} išauga dėl K⁺ ir TU⁺ lemtos tvarkesnės sluoksnio kristalizacijos, kai perovskite susiformuoja mažiau defektų, krūvininkų barjerų. Tai patvirtina ir FL gesimo kinetikų tyrimas (12b pav.).

Tačiau, K⁺ jonų įkomponavimas lemia atviros grandinės įtampą (J_{sc}), užpildos faktorių (FF) bei energijos konversijos našumą (η) sumažėjimą. Kitų autorių darbuose kalio įvedimas į perovskitą lemia išaugusias FF ir η vertes dėl padidėjusios šunto varžos [50]. Gali būti, jog šiame darbe tirtoje sistemoje ([K_xTU_{x-1}]_yMA_{y-1}PbI₃) kalio jonų įvedimas į gardelę lemia vidinius gardelės defektus, kurie stabdo fotokrūvininkų sužadinimą. Pažymėtina, jog kalio jonų įvedimas teigiamai veikia FF perovskituose su papildomais trimis ar net keturiais katijonais „A“ pozicijoje [50].

3 lentelė. Vidutiniai dešimties saulės elementų fotoelektriniai parametrai, keičiant perovskito sluoksnio sudėtį.

Organinio katijonų cheminės formulės trumpinys	J _{sc} , [mA/cm ²]	V _{oc} , [V]	P _{max} , [mW/cm ²]	FF, [%]	Konversijos efektyvumas iš šviesos į elektros energiją η, [%]
MAPbI ₃	17,3 ± 1,6	0,91 ± 0,1	10,6 ± 1,8	62,4 ± 4,93	10,5 ± 1,8
TU _{0,15} MA _{0,85} PbI ₃	15,2 ± 3,4	0,94 ± 0,1	8 ± 2,2	58,1 ± 4,46	8 ± 1
(K _{0,05} TU _{0,95}) _{0,15} MA _{0,85} PbI ₃	11,9 ± 1,4	0,99 ± 0,1	5,3 ± 1,2	59,1 ± ,65	5,3 ± 0,7
TU _{0,3} MA _{0,7} PbI ₃	14,3 ± 1	1,1 ± 0,1	9,3 ± 1,2	61,3 ± 3,7	9,2 ± 3,7
(K _{0,05} TU _{0,95}) _{0,30} MA _{0,7} PbI ₃	7,5 ± 1,3	1,03 ± 0,1	2,4 ± 0,5	52,6 ± 8,6	5,1 ± 0,2

4.5 Degradacijos vyksmų saulės celėse tyrimas



14 pav. PSC konversijos efektyvumo iš šviesos į elektros energijos η (a-c) ir FL gesimo kinetikų priklausomybių (d-l) nuo sendinimo laiko stebėjimas fotooksidacijos (a), (d-f); temperatūrinio veikimo (b), (g-i); ir apšvietos (c), (j-l) sąlygomis. Esant įvairioms perovskito sudėtims.

Tiriant perovskitų stabilumą įvairiomis atmosferos sąlygomis svarbu ištirti ne tik pavienių sluoksnių stabilumą, bet ir kompleksinį prietaiso stabilumą. Saulės celės yra sudarytos iš elektronų ir skylių pernašos sluoksnių, metalinių elektrodų. Yra žinoma, jog saulės celės architektūros elementai gali prisidėti prie bendros prietaiso degradacijos [66].

14 pav. pavaizduota, kaip kinta PSC konversijos efektyvumas iš šviesos į elektros energiją. Nors kalio jonų turinčių PSC konversijos efektyvumas yra pusiau mažesnis nei PSC be priemaišų (3 lentelė), šios saulės celės ilgiau išlaikė iki 90 % pradinio konversijos našumo vertės – fotooksidacijos sąlygomis iki 70 h, o apšvietos sąlygomis – iki 50 h. TU^+ ir K^+ jonų turintys prietaisai demonstruoja intensyvesnę FL gesimo kinetikos amplitudę fotooksidacijos sąlygomis dėl mažesnio defektų kiekio sugėriklio sluoksnyje (14e-f pav.). Stebimas toks pats FL gesimo kinetikų ilgosios komponentės lėtėjimas, kaip ir bandiniuose ant stiklo (10 pav.). S-metiltiouronio ir kalio jonų įvedimas į perovskito sistemą apsaugo perovskitą nuo fotooksidacijos dėl mažiau defektuotų gardelių susidarymo. Prietaisai su sudėtimi $(K_{0,05}TU_{0,95})_{0,30}MA_{0,7}$ ir $(K_{0,05}TU_{0,95})_{0,15}MA_{0,85}$ demonstruoja stabiliausią veikimą fotooksidacijos sąlygomis.

Perovskitų su priemaišomis saulės celės nerodo išaugusio atsparumo terminiam veikimui (10b pav.). Kaip ir plėvelių ant stiklo atveju, šie prietaisai yra imlesni teminio veikimo sukeltų defektų atsiradimui negu $MAPbI_3$ prietaisai. 10g-i pav. pavaizduotose FL gesimo kinetikose stebimas prietaiso su sugėriklio sudėtimi $(K_{0,05}TU_{0,95})_{0,30}MA_{0,7}$ kinetikos greitėjimas ir ilgosios komponentės išnykimas, kuris rodo, jog fotogeneruoti krūvininkai nedifunduoja link krūvininkams selektyvių elektrodų dėl degradacijos metu atsiradusių pagavos centrų. Veikiausiai, TU^+ ir K^+ jonai nepakeičia perovskito sistemos kristalizacijos energijos. Sistemos kristalizacijos energiją galima keisti įvedant daugiau mažo radiuso katijonų, kurie sudarytų sąlygas susidaryti kompaktiškesnei gardelei.

Apšvietos sąlygomis sendinti prietaisų (10j-l pav.) nekintanti FL gesimo kinetikų forma rodo, jog apšvietos sąlygomis nedidėja defektų kiekis prietaisuose, bet mažėja perovskito kristalitų, kuriuose generuojami fotokrūvininkai (sumažėjusi amplitudė). Prietaiso degradacija apšvietos sąlygomis yra lemta perovskito disociacijos. Vis tik, saulės celėje su $(K_{0,05}TU_{0,95})_{0,30}MA_{0,7}$ perovskitu šis irimas yra pristabdytas dėl palankesnės perovskito kristalizacijos nusodinimo metu (10c pav.).

Išvados

1. S-metiltiouronio katijonas įsiterpia į perovskito gardelę nors ir yra didelio joninio radiuso (373 pm). S-metiltiouronio katijonas lemia didesnių kristalitų susidarymą ir neleidžia susidaryti grūdelių tarpeliams.
2. Saulės celė su $TU_{0,3}MA_{0,7}PbI_3$ perovskito sugėrikliu demonstruoja panašų energijos konversijos efektyvumą kaip ir $MAPbI_3$ – 10 %.
3. Kalio jonai įsiterpia į perovskito gardelę ir lemia išaugusį perovskito atsparumą nuo fotodegradacijos.
4. S-metiltiouronio ir kalio jonų įvedimas į perovskito sistemą apsaugo sluoksnį nuo fotodegradacijos dėl apsunkintos deguonies ar vandens darinių interkaliacijos į gardelę. Saulės celė su $(K_{0,05}TU_{0,95})_{0,30}MA_{0,7}PbI_3$ perovskito sugėrikliu 70 h išlaikė 90 % pradinio energijos konversijos efektyvumo fotooksidacijos sąlygomis, o prietaisas su $MAPbI_3$ sugėrikliu – 10 h.
5. Nepaisant teigiamo s-metiltiouronio ir kalio jonų veikimo fotooksidacijos sąlygomis, šios priemonės neapsaugo perovskito nuo terminio veikimo sukeltos degradacijos.

Literatūros sąrašas

- [1] L. M. Wheeler, D. T. Moore, R. Ihly, N. J. Stanton, E. M. Miller, R. C. Tenent, J. L. Blackburn, ir N. R. Neale, „Switchable photovoltaic windows enabled by reversible photothermal complex dissociation from methylammonium lead iodide“, *Nat. Commun.*, t. 8, nr. 1722, p. 1–8, 2017.
- [2] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Mhaisalkar, ir T. C. Sum, „Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ “, *Science*, t. 342, nr. 6156, p. 344–347, 2013.
- [3] M. Grätzel, „The light and shade of perovskite solar cells“, *Nat. Mater.*, t. 13, nr. 9, p. 838–842, 2014.
- [4] „A decade of perovskite photovoltaics“, *Nat. Energy*, t. 4, nr. January, p. 20181221, 2019.
- [5] G. Niu, X. Guo, ir L. Wang, „Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells“, *J. Mater. Chem. A*, t. 3, nr. 17, p. 8970–8980, 2015.
- [6] A. D. Jodlowski, C. Roldán-carmona, G. Grancini, M. Salado, M. Ralaiarisoa, S. Ahmad, N. Koch, L. Camacho, ir G. De Miguel, „Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19 % efficient solar cells“, *Nat. Energy*, t. 2, nr. 1, 2017.
- [7] Y.-Z. Zheng, X.-T. Li, E.-F. Zhao, X.-D. Lv, F.-L. Meng, C. Peng, X.-S. Lai, M. Huang, G. Cao, X. Tao, ir J.-F. Chen, „Hexamethylenetetramine-mediated growth of grain-boundary-passivation $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for highly reproducible and stable perovskite solar cells“, *J. Power Sources*, t. 377, nr. August 2017, p. 103–109, 2018.
- [8] E. L. Lim, C. C. Yap, M. H. H. Jumali, M. A. M. Teridi, ir C. H. Teh, „A Mini Review: Can Graphene Be a Novel Material for Perovskite Solar Cell Applications?“, *Nano-Micro Lett.*, t. 10, nr. 2, p. 1–12, 2018.
- [9] F. Brivio, C. Caetano, ir A. Walsh, „Thermodynamic Origin of Photoinstability in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ Hybrid Halide Perovskite Alloy“, *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 7, nr. 6, p. 1083–1087, 2016.
- [10] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, ir R. G. Palgrave, „On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system“, *Chem. Sci.*, t. 7, nr. 7, p. 4548–4556, 2016.
- [11] G. Kieslich, S. Sun, ir A. K. Cheetham, „Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog“, *Chem. Sci.*, t. 5, nr. 12, p. 4712–4715, 2014.
- [12] M. G. and M. K. N. Peng Gao, „Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications“, *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 7, nr. 5, p. 851–866, 2014.
- [13] L.-J. J. Wei Li, „Perovskite ferroelectrics go metal free“, *sciencemag.org*, t. 361, nr. 6398, 2018.

- [14] J. J. Yang Bai, Tuomo Siponkoski, Jani Perantie, Heli Jantunen, „Ferroelectric, pyroelectric, and piezoelectric properties of a photovoltaic perovskite oxide“, *Appl. Phys. Lett.*, t. 063903, nr. November 2016, 2017.
- [15] J. VOLGER, „Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure“, *Phys. XX*, p. 49–66, 1954.
- [16] J. G. B. A. Müller, „Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system“, *Condens. Matter*, t. 193, p. 267–271, 1986.
- [17] Z. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, ir R. H. Friend, „Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite“, *Nat. Nanotechnol.*, t. 9, nr. 9, p. 687–692, 2014.
- [18] M. Zhang, F. Zhang, Y. Wang, L. Zhu, Y. Hu, Z. Lou, ir Y. Hou, „High-Performance Photodiode- Type Photodetectors Based on Polycrystalline Formamidinium Lead Iodide Perovskite Thin Films“, *Sci. Rep.*, nr. March, p. 1–9, 2018.
- [19] F. O. Saouma, D. Y. Park, S. H. Kim, M. S. Jeong, ir J. I. Jang, „Multiphoton Absorption Coefficients of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Single Crystals“, *Chem. Mater.*, t. 3, p. acs.chemmater.7b02110, 2017.
- [20] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier, ir M. Grätzel, „Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar- Light Harvesting“, *Angew. Chem. Int.*, nr. Arg 247404, p. 3151–3157, 2014.
- [21] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, ir S. Hayase, „ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm“, *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 5, p. 1004–1011, 2014.
- [22] J. Gong, P. Guo, S. E. Benjamin, P. G. Van Patten, R. D. Schaller, ir T. Xu, „Cation engineering on lead iodide perovskites for stable and high-performance photovoltaic applications“, *J. Energy Chem.*, t. 27, nr. 4, p. 1017–1039, 2018.
- [23] H. Hu, B. Dong, ir W. Zhang, „Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges“, *J. Mater. Chem. A*, t. 5, p. 11436–11449, 2017.
- [24] M. R. Filip, S. Hillman, A. A. Haghghirad, H. J. Snaith, ir F. Giustino, „Band Gaps of the Lead-Free Halide Double Perovskites $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$ from Theory and Experiment“, *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 7, p. 2579–2585, 2016.
- [25] J. Huang, S. Xiang, J. Yu, ir C. Z. Li, „Highly efficient prismatic perovskite solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, t. 12, nr. 3, p. 929–937, 2019.
- [26] J. L. Kai Lu, Yan Lei, Ruijuan Qi, Y. X. and Z. Z. Rui Liu, ir Z. Zheng, „Fermi level alignment by copper doping for efficient ITO/perovskite junction solar cells“, *J. Mater. Chem. A*, nr. 5,

- p. 25211–25219, 2017.
- [27] M. Anaya, G. Lozano, W. Tress, K. Domanski, M. Saliba, T. Matsui, T. J. Jacobsson, M. E. Calvo, A. Abate, M. Grätzel, H. Míguez, ir A. Hagfeldt, „Unbroken Perovskite : Interplay of Morphology , Electro-optical Properties , and Ionic Movement“, *Adv. Mater.*, t. 1, p. 5031–5037, 2016.
- [28] NRL, „Best Reseach-Cell Efficiencies“. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-190416.pdf>. [Žiūrēta: 05-geg-2019].
- [29] Y. S. Kwon, J. Lim, H. Yun, Y. Kim, ir T. Park, „A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic–inorganic hybrid solar cells based on a perovskite“, *Energy Environ. Sci.*, t. 7, p. 1454–1460, 2014.
- [30] J. Liu, Y. Wu, C. Qin, X. Yang, T. Yasuda, A. Islam, K. Zhang, W. Peng, W. Chen, ir L. Han, „A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, t. 7, p. 2963–2967, 2014.
- [31] U.-G. Jong, C.-J. Yu, G.-C. Ri, A. Walsh, ir P. R. F. Barnes, „Influence of water intercalation and hydration on chemical decomposition and ion transport in methylammonium lead halide perovskites“, *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, t. 6, p. 1067–1074, 2017.
- [32] J. A. Christians, P. Schulz, J. S. Tinkham, T. H. Schloemer, S. P. Harvey, B. J. Tremolet de Villers, A. Sellinger, J. J. Berry, ir J. M. Luther, „Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability“, *Nat. Energy*, t. 3, nr. 1, p. 68–74, 2018.
- [33] H.-B. Chen, X.-H. Ding, X. Pan, T. Hayat, A. Alsaedi, Y. Ding, ir S.-Y. Dai, „Incorporating C₆₀ as Nucleation Sites Optimizing PbI₂ Films To Achieve Perovskite Solar Cells Showing Excellent Efficiency and Stability via Vapor-Assisted Deposition Method“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.7b16627, 2018.
- [34] S. Mabrouk, B. Bahrami, A. Gurung, N. Adhikari, A. Dubey, S. Yang, ir Q. Qiao, „Higher Efficiency Perovskite Solar Cells Using Additives of LiI, LiTFSI and BMImI in the PbI₂ Precursor“, *Sustain. Energy Fuels*, t. 1, p. 2162–2171, 2017.
- [35] C. Qin, T. Matsushima, T. Fujihara, ir C. Adachi, „Multifunctional Benzoquinone Additive for Efficient and Stable Planar Perovskite Solar Cells“, *Adv. Mater.*, t. 29, nr. 4, p. 1–8, 2017.
- [36] Z. Wang, Q. Lin, F. P. Chmiel, N. Sakai, L. M. Herz, ir H. J. Snaith, „E cient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium- formamidinium lead halide perovskites“, t. 17135, nr. August, p. 1–10, 2017.
- [37] A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. Van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, ir P. R. F. Barnes, „Reversible hydration of CH₃NH₃PbI₃ in films, single crystals, and solar cells“, *Chem. Mater.*, t. 27, nr. 9,

- p. 3397–3407, 2015.
- [38] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant, ir S. A. Haque, „Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, t. 9, nr. 5, p. 1655–1660, 2016.
- [39] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, ir S. A. Haque, „The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers“, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, t. 54, nr. 28, p. 8208–8212, 2015.
- [40] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, ir Y. Tateyama, „First-principles study of ion diffusion in perovskite solar cell sensitizers“, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 137, nr. 32, p. 10048–10051, 2015.
- [41] J. Correa-baena, R. Carmona, G. Richardson, J. M. Foster, F. De Angelis, J. M. Ball, A. Petrozza, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, W. Tress, U. Steiner, A. Hagfeldt, ir A. Abate, „Migration of cations induces reversible performance losses over day / night cycling in perovskite solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, p. 604–613, 2017.
- [42] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforo, ir M. D. McGehee, „Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, t. 7, nr. 11, p. 3690–3698, 2014.
- [43] Q. Jeangros, M. Duchamp, J. Werner, M. Kruth, R. E. Dunin-Borkowski, B. Niesen, C. Ballif, ir A. Hessler-Wyser, „In Situ TEM Analysis of Organic-Inorganic Metal-Halide Perovskite Solar Cells under Electrical Bias“, *Nano Lett.*, t. 16, nr. 11, p. 7013–7018, 2016.
- [44] H. S. Kim, J. Y. Seo, ir N. G. Park, „Material and Device Stability in Perovskite Solar Cells“, *ChemSusChem*, t. 9, nr. 18, p. 2528–2540, 2016.
- [45] T. A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A. A. Dubale, ir B.-J. Hwang, „Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability“, *Energy Environ. Sci.*, t. 9, nr. 2, p. 323–356, 2016.
- [46] A. Pisoni, J. Jaćimović, O. S. Barišić, M. Spina, R. Gaál, L. Forró, ir E. Horváth, „Ultra-low thermal conductivity in organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃“, *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 5, nr. 14, p. 2488–2492, 2014.
- [47] J. Zhao, Y. Deng, H. Wei, X. Zheng, Z. Yu, Y. Shao, J. E. Shield, ir J. Huang, „Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells“, *Sci. Adv.*, t. 3, nr. 11, p. eaao5616, 2017.
- [48] X. Xu, C. Chueh, Z. Yang, A. Rajagopal, J. Xu, S. B. Jo, ir K. Jen, „Ascorbic Acid as An Effective Antioxidant Additive to Enhance the Efficiency and Stability of Pb/Sn-Based Binary Perovskite Solar Cells“, *Nano Energy*, 2017.

- [49] N. Marinova, M. Franckevičius, I. Matulaitienė, A. Devižis, G. Niaura, V. Gulbinas, ir J. L. Delgado, „Hindered Amine Light Stabilizers Increase the Stability of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Against Light and Oxygen“, *ChemSusChem*, 2017.
- [50] T. Bu, X. Liu, Y. Zhou, J. Yi, X. Huang, L. Luo, J. Xiao, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Y. B. Cheng, ir J. Zhong, „A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, t. 10, nr. 12, p. 2509–2515, 2017.
- [51] D. Yao, C. Zhang, N. D. Pham, Y. Zhang, V. T. Tjong, A. Du, Q. Shen, G. J. Wilson, ir H. Wang, „Hindered Formation of Photoinactive δ -FAPbI₃ Phase and Hysteresis-Free Mixed-Cation Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency via Potassium Incorporation“, *J. Phys. Chem. Lett.*, t. 9, nr. 8, p. 2113–2120, 2018.
- [52] J. K. Nam, S. U. Chai, W. Cha, Y. J. Choi, W. Kim, M. S. Jung, J. Kwon, D. Kim, ir J. H. Park, „Potassium Incorporation for Enhanced Performance and Stability of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells“, *Nano Lett.*, t. 17, p. 2028–2033, 2017.
- [53] N.-G. Park, „Methodologies for high efficiency perovskite solar cells“, *Nano Converg.*, t. 3, nr. 1, p. 15, 2016.
- [54] X. Zhu, D. Yang, R. Yang, B. Yang, Z. Yang, X. Ren, J. Zhang, J. Niu, J. Feng, ir S. Liu, „Superior stability for perovskite solar cells with 20% efficiency using vacuum co-evaporation“, *Nanoscale*, 2017.
- [55] J. Ávila, C. Momblona, P. P. Boix, M. Sessolo, ir H. J. Bolink, „Vapor-Deposited Perovskites: The Route to High-Performance Solar Cell Production?“, *Joule*, p. 1–12, 2017.
- [56] W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung, ir N. J. Jeon, „Iodide management in formamidinium-lead-halide – based perovskite layers for efficient solar cells“, *Science (80-.)*, t. 356, nr. 6345, p. 1376–1379, 2017.
- [57] „What Is Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC)?“ .
- [58] E. A. Davis ir N. F. Mott, „Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors“, *Philos. Mag.*, t. 22, nr. 179, p. 903–922, 1970.
- [59] V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, X. Chang, Q. Wang, S. Masi, S. Colella, A. Rizzo, A. Gocalinska, E. Pelucchi, M. L. Mercuri, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, ir G. Bongiovanni, „Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites?“, *Adv. Opt. Mater.*, t. 6, p. 1701254–1701254, 2018.
- [60] „X-Ray diffraction (XRD)“. <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/>. [Žiūrėta: 15-geg-2018].
- [61] C. B. H. and S.G.Bowden, „Photovoltaics Education Website“, 2019.

<https://www.pveducation.org/index.php>. [Žiūrėta: 03-bal-2019].

- [62] J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T. Jesper Jacobsson, M. Grätzel, ir A. Hagfeldt, „The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells“, *Energy Environ. Sci.*, t. 10, nr. 3, p. 710–727, 2017.
- [63] A. A. B. Baloch, F. H. Alharbi, G. Grancini, M. I. Hossain, M. K. Nazeeruddin, ir N. Tabet, „Analysis of Photocarrier Dynamics at Interfaces in Perovskite Solar Cells by Time-Resolved Photoluminescence“, *J. Phys. Chem. C*, t. 122, nr. 47, p. 26805–26815, 2018.
- [64] T. Du, C. H. Burgess, J. Kim, J. Zhang, J. R. Durrant, ir M. A. McLachlan, „Formation, location and beneficial role of PbI_2 in lead halide perovskite solar cells“, *Sustain. Energy Fuels*, t. 1, nr. 1, p. 119–126, 2017.
- [65] M. Abdi-Jalebi, M. I. Dar, A. Sadhanala, S. P. Senanayak, M. Franckevičius, N. Arora, Y. Hu, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, ir R. H. Friend, „Impact of monovalent cation halide additives on the structural and optoelectronic properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite“, *Adv. Energy Mater.*, t. 6, nr. 10, 2016.
- [66] M. Saliba, M. Gr, A. Hagfeldt, ir A. Abate, „Perovskite Solar Cells : From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance“, *Chem. Commun.*, t. 57, p. 2554–2569, 2018.

Gintarė Kuksėnaitė

S-METILTIOURONIO IR KALIO JODIDŲ ĮTAKA METILAMONIO ŠVINO JODIDO PEROVSKITO OPTOELEKTRONINĖMS SAVYBĖMS IR STABILUMUI

Elektros energijos gamyba yra viena iš didžiausių XXI amžiaus iššūkių mokslui ir pramonei. Augant energijos poreikiui, integruojami į miestų architektūrą atsinaujinančios energijos šaltiniai tampa vis patrauklesni. Saulės celės gali būti montuojamos ant pastato sienų, stogų ar net langų, todėl puikiai tinka energijos gamybai išnaudojant architektūrines erdves [1]. Perovskitų saulės celės (PSC) per pastaruosius metus sulaukė didelio mokslininkų dėmesio dėl lengvos ir pigios gamybos, aukšto sugerties koeficiento regimojoje spektro srityje, keičiamo draustiniu energijų tarpo, defektų tolerancijos, aukšto krūvininkų judrumo, gyvavimo trukmės ir difuzijos nuotolio [2], [3]. Perovskitų pagrindu fotovoltiniai prietaisai per trumpą laiką pasiekė itin didelį energijos konversijos našumą - net 23,7 % [4]. Prastas šių medžiagų stabilumas yra pagrindinė priežastis, stabdanti perovskitų medžiagų komercializavimą, todėl svarbu atrasti aplinkos poveikiui atsparią perovskito medžiagą.

Šiame darbe ištirta ir aptarta, kaip s-metiltiouronio ir kalio jodidų įterpimas į metilamonio švino jodido struktūrą veikia pastarojo optoelektronines savybes. Tirti bandiniai formuoti liejimo sukimo metu metodu. Nepaisant didelio joninio radiuso, s-metiltiouronio katijonas įsiterpia į perovskito gardelę, kaip ir kalio jonai, bei lemia didesnių kristalitų susidarymą ir neleidžia susidaryti grūdelių tarpeliams. S-metiltiouronio įterpimas nekeičia perovskito energijos konversijos efektyvumo, saulės celė su $TU_{0,3}MA_{0,7}PbI_3$ perovskito sugėrikliu pasiekė panašų energijos konversijos efektyvumą kaip ir $MAPbI_3$ – 10 %. S-metiltiouronio ir kalio jonų įvedimas į perovskito sistemą apsaugo sluoksnį nuo fotodegradacijos dėl apsunkintos deguonies ar vandens darinių interkaliacijos į perovskito gardelę. Saulės celė su $(K_{0,05}TU_{0,95})_{0,30}MA_{0,7}PbI_3$ perovskito sugėrikliu 70 h išlaikė 90 % pradinio energijos konversijos efektyvumo fotooksidacijos sąlygomis, o prietaisas su $MAPbI_3$ sugėrikliu – 10 h. Nepaisant teigiamo s-metiltiouronio ir kalio jonų veikimo fotooksidacijos sąlygomis, šios priemonės neapsaugo nuo terminio veikimo sukeltos degradacijos.

Abstract

Gintarė Kuksėnaitė

INFLUENCE OF S-METHYLTIOURONIUM AND POTASSIUM IODIDES ON THE OPTOELECTRONIC PROPERTIES AND STABILITY OF METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE PEROVSKITE

Energy conversion is one of the biggest issues in science and technology in the 21st century. Solar cells could be the solution to this issue: solar cells can be integrated into the city's architecture, walls, and windows [1]. In the last years, perovskite solar cells have attracted vast attention from the scientific community due to the easy and cheap fabrication, high absorption coefficient in the visible spectra, low Urbach and exciton energies, tunable bandgap, large defect tolerance, high carrier mobility, long lifetime and diffusion length [2], [3]. Perovskite solar cells have achieved an impressively high conversion efficiency – 24.2% [4]. However, low stability is the main obstacles for putting this material on the market.

The purpose of this work is to evaluate the impact of s-methylthiouronium iodide and potassium iodide on methylammonium lead iodide perovskite. Spin coating method has been applied for the film formation. Despite the big ionic radii of s-methylthiouronium (373 pm), the organic cation does intercalate into the lattice of MAPbI_3 . Potassium ions also incorporate into the perovskite lattice, thus allowing the crystallites to form bigger in size. S-methylthiouronium incorporation does not damage the solar cell efficiency, the device with $\text{TU}_{0,3}\text{MA}_{0,7}\text{PbI}_3$ perovskite shows similar efficiency values as MAPbI_3 – 10 %. The dual incorporation of s-methylthiouronium and potassium ions benefits the perovskite with enhanced photooxidation resistance. The $(\text{K}_{0,05}\text{TU}_{0,95})_{0,30}\text{MA}_{0,7}\text{PbI}_3$ device kept 90 % of its initial efficiency for 70 h in ambient conditions, while MAPbI_3 device lost its initial efficiency value after 10 h. Despite the positive impact on stability in ambient conditions, s-methylthiouronium and potassium ions do not enhance the thermal stability of perovskite.

Priedas

4 lentelē. FL gesimo kinetiku ekstrapoliācijas vērtēs: amplitudē (A) ir FL gesimo trukmē (τ), perovskitu plēvēlēs.

MAPbI ₃						TU _{0,1} MA _{0,9} PbI ₃				TU _{0,15} MA _{0,85} PbI ₃							
τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	τ_3	A ₃	τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	τ_3	A ₃		
[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]		
1,44	623,93	7,69	892,18	23,67	451,57	2,82	1381,93	21,01	401,64	1,57	664,36	7,88	717,65	24,23	543,89		
	[4,88%]		[37,19%]		[57,93%]		[31,57%]		[68,43%]		[5,25%]		[28,45%]		[66,31%]		
TU _{0,2} MA _{0,8} PbI ₃						TU _{0,3} MA _{0,7} PbI ₃				TU _{0,4} MA _{0,6} PbI ₃				TU _{0,5} MA _{0,5} PbI ₃			
τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	τ_1	A ₁	τ_2	A ₂	τ_3	A ₃	τ_1	A ₁	τ_2	A ₂
[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]
3,61	1047,64	16,74	818,71	5,18	676,52	24,94	1153,83	2,43	646,83	9,37	1090,56	25,96	251,07	6,09	657,33	22,25	1197,04
	[21,61%]		[78,39%]		[10,85%]		[89,15%]		[8,6%]		[55,8%]		[35,6%]		[13,08%]		[86,92%]

5 lentelē. FL gesimo kinetiku ekstrapoliācijas vērtēs: amplitudē (A) ir FL gesimo trukmē (τ), sendinant perovskitu plēvēlēs.

		Fotooksidācija						Temperatūtinis vekims								Apšvieta							
		Ampl.	τ	Ampl.	τ	Ampl.	τ	Ampl.	τ	Ampl.	τ	Ampl.	τ	Ampl.	τ	Ampl.	τ	Ampl.	τ				
		[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]	[sant.vnt.]	[ns]
Sendinimo trukmē		1h		10h		24h		1h		24h		48h		70h		1h		24h		390h		450h	
MAPbI ₃	1	623,93	1,44					893,6	1,29	658,86	4,64	405,79	6,47	722,12	6,86	384,15	3,39	121,21	3,32				
	2	892,18	7,69					10,37%		45,16%		17,34%		60,84%		112,78%		2,21%					
	3	451,57	23,67					42,3%		54,84%		82,66%		39,16%		57,27%		79,85%		54,61	59,99		
TU _{0,1} MA _{0,9} PbI ₃	1	664,36	1,57	584,68	10			507,3	5,4	315,87	6,92	166,07	8,62	295,35	4,84	455,9	2,27	225,27	4,01	384,92	3,76	296,58	4,09
	2	717,65	7,88	1288,53	47,4			25,36%		14,22%		5,45%		9,885%		4,61%		10,86%		10,86%		8,24%	
	3	543,89	24,23					415,71	19,39	606,22	21,73	778,23	31,89	305,93	30	406,6	12,47	547,75	19,65	518,88	17,17	596,27	16,36
TU _{0,15} MA _{0,85} PbI ₃	1	236,71	2,38	235,39	5,62			176,1	6,03	97,34	6,82	46,07	5,67	453,94	20,75	185,97	2,68	279,36	3,79	252,98	4,25	367,1	4,95
	2	427,37	10,02	189,18	12,96			4,16%		1,56%		0,43%		17,29%		11,35%		3,68%		3,02%		9,78%	
	3	251,8	30,88	503,67	32,98			715,65	34,18	785,19	53,31	819,53	74,03	450,65	100	239,7	17,13	339,61	18,82	372,41	25,95	471,6	18,08
TU _{0,2} MA _{0,8} PbI ₃	1	245,41	2,75	241,24	8,95			326,82	6,59			162,18	8,59	388,11	5,69	485,82	1,67	160,01	3,26	256,87	2,98	832,29	5,58
	2	520,03	15,85	611,22	55,02			13,26%				3,87%		9,62%		4,59%		1,35%		3,89%		59,92%	
	3	151,48	56,81					563,67	25			741,81	46,59	429,31	22,85	255,81	12,34	397,6	26,32	392,12	12,75	117,66	26,42
TU _{0,3} MA _{0,7} PbI ₃	1	676,52	5,18	473,24	10			822,69	3,81	454,91	5,98	272,03	6,25	360,97	10	367,83	3,61	401,04	8,93	284,22	3,72	216,46	3,47
	2	1153,83	24,94	1258,86	66,96			63,29%		21,74%		7,7%		6,88%		114,64%		19,15%		6,47%		3,85%	
	3							138,41	13,13	488,18	20,06	633,3	32,19	519,11	94,05	497,46	12,22	433	34,89	606,17	18,81	602,33	21,93
TU _{0,4} MA _{0,6} PbI ₃	1	495,55	2,21	258,15	7,11			291,88	5,59	138,41	4,44	66,49	3,5	204,94	34,24	447,14	1,96	299,5	1,79	241,86	7,57	212,76	3,58
	2	622,58	10,12	1222,84	75,61			10,5%		1,83%		0,59%		6,89%		4,23%		1,61%		3,88%		1,97%	
	3	738,26	36,65					602,85	23,08	742,41	44,5	772,42	50,49	696,52	136,13	253,13	15,11	199,18	14,6	574,4	78,94	380,53	22,57
TU _{0,5} MA _{0,5} PbI ₃	1	512,41	5,81	620,75	5,75	103,95	10	159,13	4,59	126,04	3,12	117,1	2,84	140,92	5,23	526,39	1,73	359,06	4,74	579,73	5,47	555,47	3,96
	2	203,06	18	950,27	20	744,1	69,89	2,76%		0,89%		0,7%		1,6%		6,54%		5,67%		27,29%		23,33%	
	3	320,52	65,18			98,04%		729,31	35,31	720,86	60,75	734,63	64,68	513,96	30	254,09	11,88	526,83	53,67	227,79	37,09	410,75	12,02

6 lentelė. FL gesimo kinetikų ekstrapoliacijos vertės: amplitudė (A) ir FL gesimo trukmė (τ), sendinant perovskitų pagrindo saulės celes.

		Fotooksidacija						Temperatūrinis veik.						Apšvieta											
		Ampl.		τ		Ampl.		τ		Ampl.		τ		Ampl.		τ		Ampl.		τ		Ampl.		τ	
Sendinimo trukmė		[sant.vnt.]		[ns]		[sant.vnt.]		[ns]		[sant.vnt.]		[ns]		[sant.vnt.]		[ns]		[sant.vnt.]		[ns]		[sant.vnt.]		[ns]	
		1h		24h		72h		24h		72h		1h		24h		110h		250h							
MAPPb	1	833,22	2,54	491,95	1,44	443,8	2,29	252,05	1,28	311,75	1,07	605,16	2,54	400,58	1,59	316,43	1,21	600,07	1,56						
	2	[73,67%]		[29,13%]		[12,88%]		[5,04%]		[7,44%]		[39,53%]		[9,44%]		[5,33%]		[19,39%]							
	3	109,77	6,88	448,36	3,39	349,18	7,65	530,9	5,45	514,06	4,16	337,12	6,62	385,33	6,29	358,58	5	307,86	12,62						
TU _{0,3} MA _{0,8} PbI ₃	1	457,39	1,34	467,18	1,07	329,36	1,04	380,46	1,05	462,07	1,07	310,86	1,17	428,62	1,18	588,33	1,32	753,57	1,46						
	2	[8,9%]		[12,79%]		[6,54%]		[8,09%]		[19,59%]		[8,72%]		[8,07%]		[15,19%]		[37,73%]							
	3	258,37	6,88	338,8	4,07	339,21	4,33	484,57	5,11	448,15	3,13	484,26	4,28	299,42	5,82	289,75	5,75	158,77	11,46						
(K _{0,05} TU _{0,99}) _{0,3} MA _{0,8} PbI ₃	1	558,99	1,5	488,6	1,37	438,37	1,36	306,12	1,92	303,23	1,49	815,74	4,45	447,6	1,26	455,91	1,26	588,12	1,91						
	2	[16,53%]		[11,11%]		[11,83%]		[8,25%]		[11,35%]		[60,46%]		[10,17%]		[10,95%]		[28,53%]							
	3	318,83	5,54	266,2	5,04	343,45	4,75	552,4	6,32	582,87	4,15	137,54	17,26	399,92	5,39	328,11	5,15	351,31	8,03						
TU _{0,3} MA _{0,7} PbI ₃	1	551,07	1,15	623,26	1,27	533,88	1,52	522,9	1,3	637,39	1,56	681,84	1,05			751,17	2,53	711,88	1,7						
	2	[14,67%]		[16,59%]		[12,3%]		[13,37%]		[21,25%]		[26,83%]				[32,8%]		[31,05%]							
	3	291,87	4,28	233,88	5,77	324,71	6,9	336,39	4,93	308,27	5,95	245,89	3,76			200,88	19,4	240,63	11,14						
(K _{0,05} TU _{0,99}) _{0,3} MA _{0,7} PbI ₃	1	163,13	14,99	125,62	21,06	126,19	28,03	123,47	22,2	83,89	22,04	60,56	16,99												
	2	[56,47%]		[55,25%]		[53,7%]		[53,97%]		[39,55%]		[38,53%]													
	3	573,37	1,43	408,68	1,37	590,66	1,24	603,67	1,38	617,52	1,39	597,43	1,12	542,41	1,01	672,93	1,09	773,98	1,46						
TU _{0,3} MA _{0,7} PbI ₃	1	[15,26%]		[8,91%]		[11,63%]		[15,81%]		[16,94%]		[20,88%]		[15,84%]		[22,69%]		[43,09%]							
	2	241,7	5,45	329,9	5,28	265,46	5,23	306,72	5,25	283,11	5,23	352,93	3,61	348,05	3,67	287,13	3,66	162,17	9,18						
	3	[24,6%]		[27,78%]		[22,01%]		[30,62%]		[29,14%]		[39,58%]		[36,96%]		[32,4%]		[56,91%]							
(K _{0,05} TU _{0,99}) _{0,3} MA _{0,7} PbI ₃	1	151,08	21,33	199,15	19,93	133,3	31,39	114,27	24,68	101,06	27,11	89,17	14,27	85,79	19,01	81,26	17,91								
	2	[60,13%]		[63,3%]		[66,36%]		[53,57%]		[53,92%]		[39,53%]		[47,2%]		[44,91%]									
	3																								