

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Kietojo kūno elektronikos katedra

Lurdė Andrijauskaitė

KARBAZOLO IR AMINO PAGRINDŲ SKYLIŲ PERNAŠOS MEDŽIAGŲ TINKAMUMO
PEROVSKITINIAMS SAULĖS ELEMENTAMS NUSTATYMAS

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas

Modernių technologijų fizikos ir vadybos programa

Studentas

Lurdė Andrijauskaitė

Darbo vadovas

Dokt. Egidijus Kamarauskas

Recenzentas

Dokt. Jonas Nekrasovas

Katedros vedėjas

prof. Dr. (HP) Kęstutis Arlauskas

Vilnius 2017

Turinys

Įvadas	3
1. Literatūros apžvalga	4
1.1. Saulės elementų technologijos bei jų raida	4
1.2. Perovskitas	6
1.3. Perovskitinio saulės elemento struktūra	6
1.4. Perovskitinio saulės elemento veikimas	7
1.5. Perovskito sluoksnio formavimo būdai	8
1.6. HOMO bei LUMO energetiniai lygmenys	9
1.7. Karbazolo ir amino pagrindų medžiagų atliktų tyrimų apžvalga	11
1.8. Fotovoltinių saulės elementų pagrindiniai parametrai	12
2. Tyrimo metodai	14
2.1. Karbazolo ir amino pagrindų medžiagų HOMO lygmens nustatymas	14
2.2. Karbazolo ir amino pagrindų medžiagų LUMO lygmens nustatymas	15
2.3. Saulės elementų parametrų nustatymas	16
3. Bandinių gamyba	16
3.1. Jonizacijos potencialo nustatymui	16
3.2. Sugerties matavimams	16
3.3. Perovskitinių saulės elementų gamyba	17
4. Rezultatai ir jų aptarimas	19
4.1. Skylių pernašos medžiagų struktūrų skirtumai ir jų įtaka HOMO lygmens nustatymui	19
4.2. Skylių pernašos medžiagų LUMO ir E_{gap} lygmenų nustatymas	24
4.3. Gamintų perovskitinių saulės elementų charakteristikų tyrimas	27
4.4. Rezultatų atkartojamumas	30
5. Išvados	32
6. Literatūra	33
7. Anotacija	35
Summary	36
Padėka	37

Ivadas

Vis auganti žmonių populiacija ir didėjantis energijos poreikis, senkant iškastiniams energijos šaltiniams, kartu su kylančiomis aplinkos ir globalaus atšilimo problemomis, priverčia žmoniją vis intensyviau dairytis ir ieškoti alternatyvių atsinaujinančių energijos šaltinių, kurie galėtų pakeisti dabar naudojamus natūralius iškastinius anglies darinius (akmens anglį, naftą, dujas). Saulės spinduliuotė - viena iš potencialiai geriausiai patenkinančių pasaulio energijos suvartojimo poreikį atsinaujinančių šaltinių ir esanti puiki alternatyva iškastiniam kurui. Ji nekenksminga aplinkai, neteršianti, neribota ir lengvai prieinama.

Norint paversti Saulės generuojamą energiją tiesiogiai į elektros energiją yra naudojamos fotovoltinės saulės celės. Šiuo metu labiausiai paplitusi saulės celių gamybos technologija yra paremta silicio kristalų naudojimu. Besiremiant silicio technologija gali būti pagaminti trijų rūšių fotovoltiniai prietaisai: tūrinių silicio kristalų, polikristalinio silicio bei plonasluoksnių amorfinio silicio [2]. Tačiau šių saulės celių gamyba yra pakankamai brangi. Pirmiausia smėlio vertimas į gryną silicį yra procesas, reikalaujantis daug energijos, antra – šaltiniai yra ganėtinai riboti, labai švaraus smėlio, tinkamo silicio gavimui, galima rasti tik keliose vietose pasaulyje. Taigi, nors šie saulės elementai yra našūs – pasiekiamas iki 25 proc. našumas [3], ilgaamžiški ir stabilūs, tačiau plataus masto taikymui pagrindinis trūkdis yra jų kaina. Ieškant pigesnių alternatyvų buvo pradėtos tirti naujos kartos saulės elementų gamybos technologijos. Viena iš šių technologijų yra ir šiame darbe aptariami bei nagrinėjami perovskito pagrindu gaminami metalo-organiniai saulės elementai. 2014 metais jau buvo pasiektas šių saulės celių 18 proc. efektyvumas [4]. Vis dar atliekami ilgaamžiškumo, stabilumo bei našumo tyrimai suteikia potencialą šiai technologijai tapti viena pagrindinių alternatyvų, galinčia pakeisti brangius, silicio pagrindu gaminamus, elementus.

Šiame darbe bus tiriama viena iš perovskitinių saulės elementų sudedamųjų dalių – potencialios skylių pernašos medžiagos bei jų suderinamumas su kitomis saulės elemento dalimis.

Darbo tikslas - įvertinti naujai susintetintų skylių pernašos medžiagų tinkamumą perovskitiniams saulės elementams (PSC). Šio tikslo įgyvendinimui išsikelti uždaviniai:

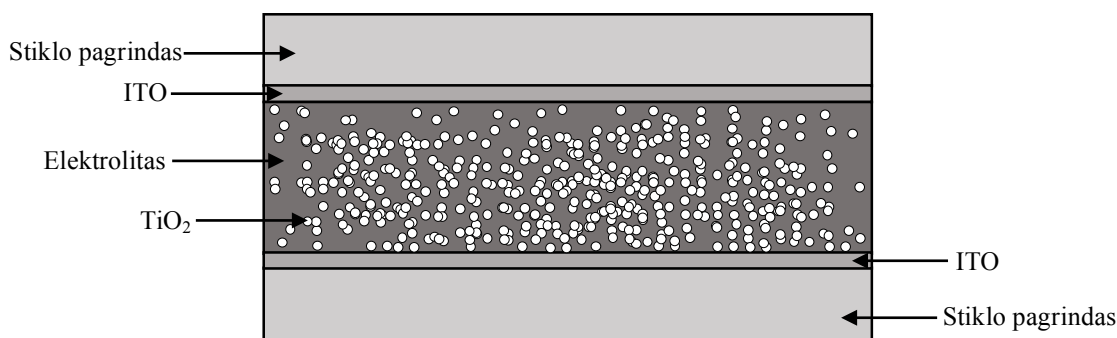
- Nustatyti HOMO (I_p – jonizacijos potencialą) fotoelektronų spektroskopijos ore būdu.
- Nustatyti E_{gap} , LUMO iš šviesos sugerties matavimų.
- Pagaminti PSC su pasirinkta medžiaga ir ištirti jos tinkamumą saulės elementų naudojimui.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Saulės elementų technologijos bei jų raida

Apie pirmąjį silicio saulės elementą buvo pranešta 1941 metais, tuomet jo našumas tesiekė 1 proc. Vos 20 metų bėgyje buvo pasiektas 15 proc. efektyvumas [5]. Šiuo metu gaminami saulės elementai demonstruoja net 25 proc. ir didesnę efektyvumą. Jie užima didžiąją dalį rinkoje gaminamų saulės elementų. Dėl brangios jų gamybos, buvo pradėtos ieškoti naujos alternatyvos - fotovoltinės technologijos, galinčios pakeisti kristalinio silicio pagrindu gaminamus elementus. Buvo atrastos naujos, organinių medžiagų pagrindu gaminamų (OPVs - organic photovoltaics) bei dažais aktyvinamų saulės celių (DSSCs – dyes-sensitized solar cells) technologijos. Turinčios didelį pigios ir masinės gamybos potencialą, šios technologijos vis dar kenčia dėl mažo stabilumo bei šviesos konversijos į elektros energiją efektyvumo žemo rodiklio, todėl daugiau nei 20 metų yra vis dar tiriamos ir tobulinamos iki tol, kol galės pakeisti tradicinius rinkoje naudojamus elementus [6].

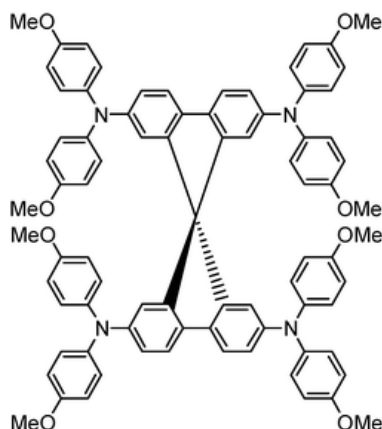
Dažais aktyvinamais saulės elementais buvo ypač susidomėta dėl jų formos lankstumo, spalvos ir skaidrumo bei 2015 metais pasiekto galios vertimo našumo – 13 proc. [7]. Prietaisas sudarytas iš dviejų stiklo plokštelių, kurios padengtos ITO (indžio alavo oksido) elektrodais. Viduryje įterptas dažais aktyvintas TiO_2 (titano dioksido) nano – dalelių sluoksnis, esantis laidžiamame tirpale – elektrolite (1 pav.) Tirpale esančios dalelės būdavo padengiamos rutenio dažų sluoksniu dėl šių dažų savybės gerai sugerti šviesą. Šie saulės elementai tapo vieni perspektyviausių, tačiau elektrolitas ir jo panaudojimas kėlė didelius iššūkius. Šiame tirpale vyko elektrodų korozija, dažų desorbcija bei tirpalas galėdavo tiesiog išgaruoti. Jis taip pat nebuvo stabilus temperatūros atžvilgiu. [8].



1 pav. Principinė dažais aktyvinamo saulės elemento sandara

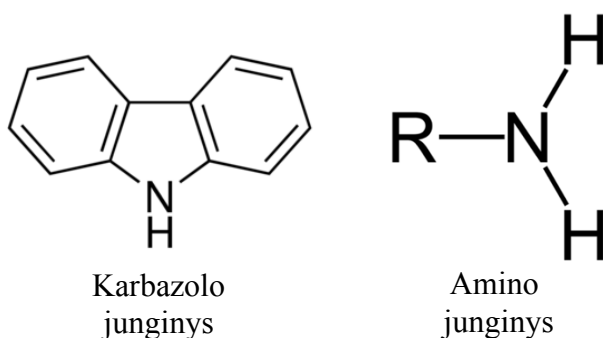
Dėl šių priežasčių Bach'as ir Grätzel'is pademonstravo DSSC, kuriame skystas elektrolitas buvo pakeistas kietu organiniu puslaidininkiu (ss-DSSC – solid-state dyes-sensitized solar cell) – skyles pernešančia medžiaga spiro-OMeTAD (2 pav.). Atliekant tyrimus bei tobulinant šiuos elementus, šviesos konversijos efektyvumas buvo pasiektas 7,2 proc. [1]. 2012 metais naudojami

dažai buvo pakeisti aktyvinančia medžiaga – perovskitu. Tai tapo esminiu pasikeitimu plonasluoksnių fotovoltinių saulės elementų technologijų vystyme.



2 pav. 2,2',7,7'-tetrakis (*N*, *N*-di-*p*-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) [1]

Perovskitiniai saulės elementai (PSCs – perovskite solar cells) pasižymi unikaliomis charakteristikomis, tokiomis kaip platus sugeriamų bangų ilgio diapazonas, didelis sugerties koeficientas, didelis krūvininkų judris bet difuzijos nuotolis. Vystant šią technologiją iki 2014 metų pabaigos jau buvo pasiektas 20,1 proc. našumas [1]. Pamačius perspektyvumą PSC technologija buvo tobulinama toliau: ieškoma naujų elementų gamybos, sluoksnių dengimo būdų, nagrinėjamos perovskitų struktūros. Dėl sunkaus ir brangaus Spiro-OMeTAD sintetinimo buvo aiškinamasi skirtingų skylių pernešančių medžiagų (HTMs – hole transporting materials) struktūrų įtaka saulės elementų efektyvumui, ieškoma naujų išvestinių medžiagų darinių. Šiame darbe sutelktas dėmesys į naujų potencialių karbazolo bei amino darinių (3 pav.) HTM tyrimą bei tinkamumą perovskitiniams saulės elementams.



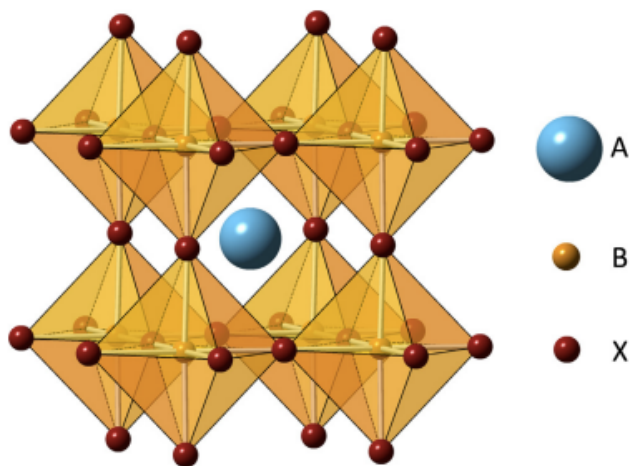
3 pav. Karbazolo [16] ir amino junginių struktūros [17]

1.2. Perovskitas

Terminai “perovskitas” bei “perovskito struktūra” labai dažnai yra vartojami kaip sinonimai. Techniškai perovskitas yra mineralo rūšis, kuris buvo atrastas Uralo kalnynuose ir pavadintas jį atradusio Rusijos geografo draugijos nario Lev Perovski garbei [10]. Perovskito struktūra yra bet kokia medžiaga, kuri turi tokią pačią struktūrą kaip atrasto perovskito mineralas.

Tikrasis perovskito mineralas yra kalcio, titano bei deguonies junginys CaTiO_3 , o perovskito struktūra yra laikoma bet kokia medžiaga, kas turi tokią pačią kristalografinę struktūrą, bendrine forma ji atrodo taip - ABX_3 . Čia A ir B – tai skirtingo dydžio katijonai, o X – anijonai. Žemiau, 4 pav., pavaizduotas perovskito struktūros kristalinės gardelės išdėstymas. Perovskitą galima įsivaizduoti kaip kubinio išsidėstymo vienetą su A katijonu, esančiu pačiame viduryje. Jį supa aštuoni B katijonai, kurie yra tarp šešių X anijonų.

Priklausomai nuo atomų arba molekulių pasirinkimo, perovskitas gali pasižymėti labai skirtingomis laidumo, magnetinėmis ir kitomis fizikinėmis savybėmis. Daugiausiai naudojami perovskitai saulės elementuose yra organinio metalo halogenidai $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BX}_3$, kur A pakeitė metilamonio katijonai ($\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$), B – švino (Pb) arba alavo (Sn) katijonai ir X – chloro (Cl), bromo (Br) arba jodo (I) anijonai [7].

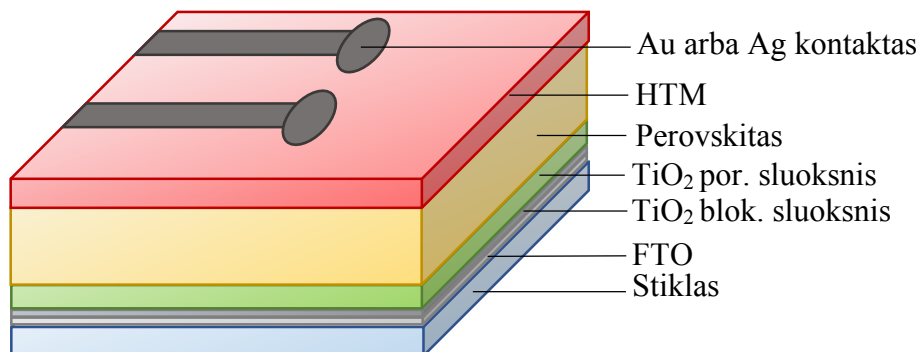


4 pav. Perovskito kristalinės gardelės išdėstymas, ABX_3 [11].

1.3. Perovskitinio saulės elemento struktūra

Tipinė perovskitinių saulės elementų (PSCs) struktūra yra analogiška kieto organinio puslaidininkio technologija gaminamo dažais intensyvinto saulės elemento struktūrai (ss-DSSC). Paprastai susideda iš 20 – 50 nm storio skylos blokuojančio TiO_2 sluoksnio, nusodinto ant permatomo laidaus FTO (fluoru legiruotas alavo oksido) sluoksnio. Ant blokuojančio sluoksnio nusodinamas 100

– 400 nm porėtas TiO_2 sluoksnis. Sekantis yra perovskitas ir ant jo nusodinama 150 – 200 nm storio skylės pernešanti medžiaga. Aukso arba sidabro kontaktai užgarinami ant paties saulės elemento viršutinio sluoksnio [9] (5 pav.)

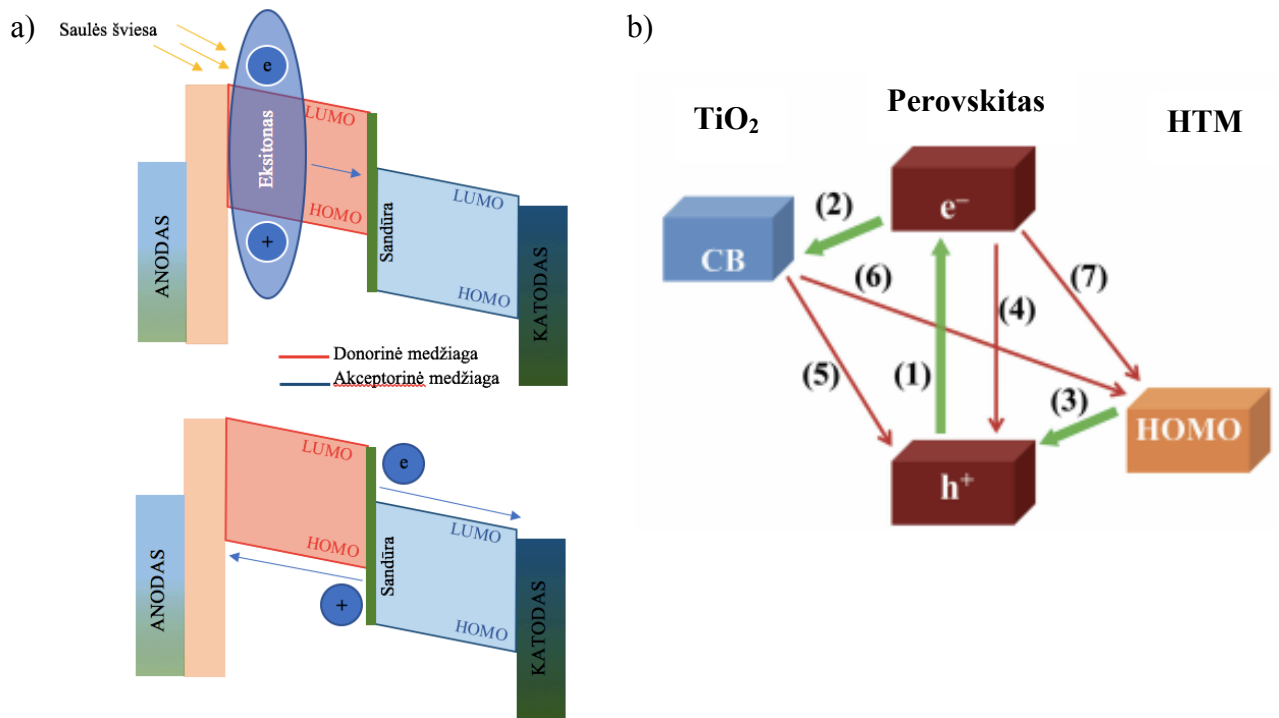


5 pav. Perovskitinis saulės elementas ir jo struktūra.

1.4. Perovskitinio saulės elemento veikimas

Komerciniuose silicio pagrindo saulės elementuose, kai saulės išspinduliuotas fotonas yra sugeriamas, eksitono ryšio energija yra tokia maža, jog elektrono ir skylės pora gali atsiskirti ir tokiu būdu sukurti srovę. Perovskito medžiagoje sugertas fotonas taip pat sukuria eksitoną – neutralią elektrono ir skylės porą. Tai reiškia, jog įvyksta sužadinimas ir atskiri krūvininkai dėl vidinio lauko atsiskiria ir dreifuoja prie elektrodų. Organiniuose saulės elementuose krūvininkų atskyrimas vyksta šiais žingsniais:

- 1) Saulės šviesos sugėrimas;
- 2) Eksitono susiformavimas;
- 3) Atskirų krūvininkų difuzija link dviejų skirtingų n tipo bei p tipo laidumo medžiagų sandūros;
- 4) Atsiskyrusių krūvininkų difuzija link katodo bei anodo. [6] (6 pav. a))



6 pav. a) Perovskito medžiagoje sužadintų krūvininkų judėjimo schema [6].

b) Krūvininkų pernašos schema perovskitiniuose saulės elementuose [1].

Perovskito sluoksnis saulės elemente atlieka šviesos sulaikymo – aktyvacijos funkciją. 6 pav. b) yra pavaizduoti pagrindiniai krūvininkų judėjimo procesai. Perovskito sluoksnyje fotosužadintas eksitonas – elektrono ir skylės pora keliauja iki TiO₂ arba HTM sluoksnio (1-3), kur atsiskiria į du atskirus krūvininkus [1]. Skylės perovskito ir HTM sandūroje yra injektuojamos į HTM sluoksnį, kuriame keliauja iki kontakto, tuo tarpu elektronas yra blokuojamas ir keliauja iki TiO₂ ir FTO sluoksnių. Jei skylė pasiekia perovskito ir TiO₂ sandūrą, tai tuomet skylė yra blokuojama, o elektronai keliauja toliau iki FTO. Šiame krūvininkų atskyrimo bei keliavimo etape vyksta ir nepageidaujami procesai, tokie kaip rekombinacija [1].

1.5. Perovskito sluoksnio formavimo būdai

Yra ištirta ir atrasta daug įvairių sluoksnio nusodinimo technikų tiek mezoporiniam tiek planariniam perovskito sluoksniams, darančių įtaką saulės elemento efektyvumui.

Pavyzdžiui, norint nusodinti saulės elementuose naudojamą organinio švino jodido CH₃NH₃PbI₃ (perovskito) sluoksnį, galima naudoti, kol kas geriausiai ištirtus, vieno arba dviejų žingsnių metodus. Vieno žingsnio metodas yra pats populiariausias dėl savo paprastumo. Jo metu yra sumaišomos MAI (metilamonio jodidas) bei PbI₂ (švino jodidas) medžiagos miltelių pavidalu ir ištirpinamos poliniame tirpiklyje (DMF, GBL ar DMSO). Gautas tirpalas yra užliejamas ant bandinio centrifūgavimo būdu. Tačiau vieno žingsnio metodas neužtikrina homogeniškai pasiskirsčiusio

perovskito sluoksnio, yra sunkiai atkartojamas, pasižymi maža šviesos sugertimi, kas pastebimai sumažina elemento kuriamą efektyvumą. Vėliau Soek'as kartu su bendradarbiais atrado vieno žingsnio metodo atmainą – *solvent-engineering technique* (SET) [1]. Ji skirta tam, kad paruoštų elementų perovskito sluoksnis būtų ypatingai tankus bei vienalytis. Pagrindinis skirtumas nuo paprasto vieno žingsnio metodo - tai tuo metu, kai yra centrifūguojamas gautas tirpalas, ant saulės elemento TiO_2 sluoksnio yra įlašinamas tirpiklio (tolueno arba chloroformo) lašas. Jis neištirpina perovskito medžiagų, bet susimaišo su pirminiu perovskito medžiagų tirpikliu (DMF, GBL arba DMSO). Šio tirpiklio tikslas yra paskatinti greitą perovskito pradinių medžiagų koncentracijos padidėjimą bei tolygų pasiskirstymą visame bandinio paviršiuje.

Efektyvesnis nei vieno žingsnio yra dviejų žingsnių perovskito dengimo metodas. Jo metu pirmiausia ant bandinio TiO_2 yra padengiamas PbI_2 sluoksnis centrifūgavimo būdu ir vėliau bandinys yra mirkomas metilamonio jodido tirpale (MAI) ir izopropanolio tirpale (IPA). Dar viena dviejų žingsnių metodo atmaina yra perovskito dengimo būdas, kai bandinys, jį padengus PbI_2 sluoksniu, nėra mirkoma MAI tirpale, bet MAI yra taip pat padengiamas centrifūgavimo metodu. Toks metodas yra vadinamas *two step spin-coating deposition* (TSSCD). TSSCD metodas buvo pripažintas vienas iš geriausiai atitinkančių bandinių atkartojamumo sąlygą metodų bei pasiekiančiu vidutiniškai 16 proc. PSC efektyvumą [1].

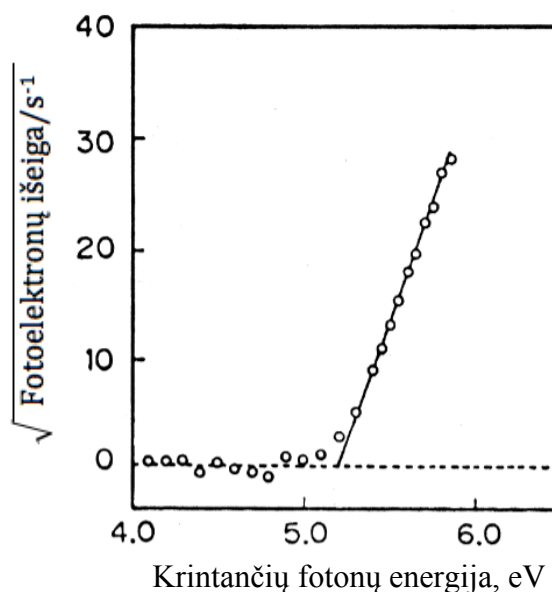
Planarinio perovskito sluoksnio nusodinimui yra naudojamas užgarinimo metodas. Snaith'as ir bendradarbiai pademonstravo efektyvų planarinio saulės elemento su $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskito sluoksniu formavimo metodą, naudojant dviejų šaltinių ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ir PbCl_2) medžiagas [7]. Šios dvi medžiagos yra pašildomos iki 120°C ir 135°C atitinkamai ir tuomet vakuumu užgarinamos ant TiO_2 jau padengto FTO stikliuko. Tokiu metodu gauti saulės elementai pasižymi aukštu vienalytiškumu, kas turi įtakos aukšto saulės elemento efektyvumo pasiekimui.

1.6. HOMO bei LUMO energetiniai lygmenys

Besirenkant tyrimams bei PSC gaminimui skylių pernašos medžiagas (HTM), labai svarbu atsižvelgti į šių medžiagų energetinių lygmenų suderinamumą, jog būtų pasiekti geriausi efektyvumo rezultatai. Tik suderintų lygmenų medžiagos užtikrins efektyvią iš perovskito sluoksnyje sužadintų eksitonų skylių injekciją į skylių pernašos medžiagą (6 pav. a)). Paprastųjų puslaidininkių terminologijoje, kambario temperatūroje tolimiausias nuo branduolio stabilus ir beveik pilnai okupuotas energetinis lygmuo yra vadinamas valentine juosta. Kitas, aukštesnis ir daugiausiai neokupuotas energetinis lygmuo – laidumo juosta. Kalbant apie organinius puslaidininkius analogiškai yra prilyginamos molekulinės orbitalės. Aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė yra HOMO lygmuo (angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*), žemiausia neužpildyta – LUMO (angl.

Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [12]. Skirtumas tarp šių dviejų HOMO bei LUMO orbitalių yra draustinės juostos tarpas E_{gap} , jis paprastai būna panašaus dydžio kaip ir paprastų puslaidininkių - 1,5-3eV.

Šiame darbe tiriant karbazolo ir amino pagrindų skylių pernašos medžiagas buvo tiriami ir nustatomi HOMO bei LUMO energetiniai lygmenys. HOMO lygmuo buvo nustatomas iš fotoelektronų spektroskopijos ore matavimų (7 pav.), o LUMO - iš medžiagos šviesos sugerties matavimų.



7 pav. Sužadintų fotoelektronų išspinduliavimo spektras (HOMO lygmens nustatymas) [15]

Apšvietus bandinį, elektronų išlaisvinimo kvantinis našumas yra beveik tiesiškai priklausomas nuo į bandinį krintančių fotonų energijos, o srovė proporcinga jam. Šią priklausomybę galima išreikšti formule (1)

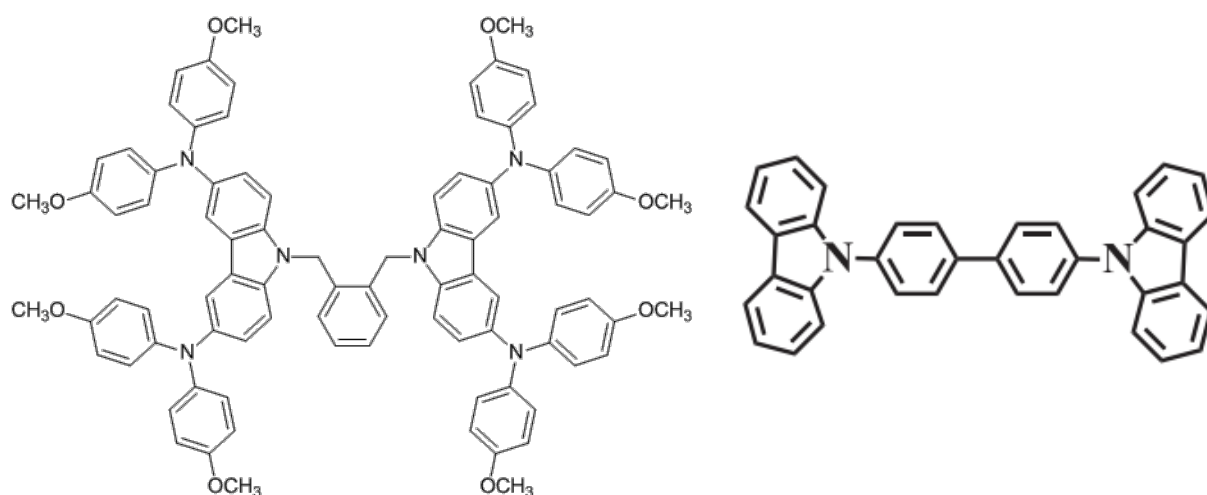
$$Y^n = A(h\nu - E_{th}) \quad (1)$$

A – fotoelektronų išlaisvinimo darbas, E_{th} – išorinio fotoefekto slenkstis, $n=0.5$. Ši n vertė buvo pasirinkta dėl to, jog su ja gaunama graži tiesinė priklausomybė. Tyrimų metu buvo įrodyta, kad imant $n=0.5 \sim 0.4$ vertes, didelio skirtumo negauta. Taip pat imant $n=0.5$ buvo gautos tokios pačios jonizacijos potencialo vertės, kaip ir tiriant jį UPS metodu (elektronų fotoemisijos aukštame vakuume metodas), kuris parodo tikslesnes vertes, tačiau šio metodo naudojimas yra sudėtingesnis [15].

1.7. Karbazolo ir amino pagrindų medžiagų atliktų tyrimų apžvalga

Pademonstravus rezultatus su Spiro-OMeTAD skylių pernašos medžiaga, buvo pradėtos tirti ir kitos organinės medžiagos, dėl pernelyg brangaus Spiro-OMeTAD sintetinio. Šios medžiagos sintetinio žingsniai reikalauja žemos temperatūros (-78°C), jautrių bei agresyvių reagentų [13]. Taip pat tik pasiekus didelį grynumą, Spiro-OMeTAD medžiaga gali pademonstruoti perovskitinių saulės elementų aukštą efektyvumą. 2015 metais buvo pademonstruota panašų efektyvumą į Spiro-OMeTAD turinti nauja dviejų identiškų molekulių karbazolo pagrindų su amino jungtimis medžiaga – V886 (8 pav.). Perovskitiniai saulės elementai su pasirinkta V886 kaip HTM medžiaga parodė net 16,91 proc. efektyvumą [10]. Šio junginio sintetinis yra paprastas dviejų žingsnių metodas, o pradiniai reagentai yra lengvai prienami ir gaunami, taigi tai tampa perspektyvia komercine ateities naudojimui HTM medžiaga.

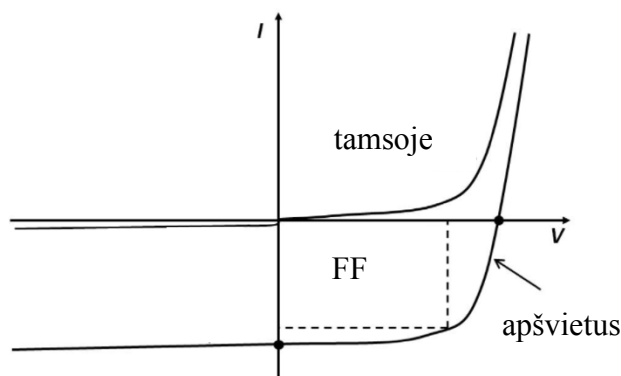
Kita tirta medžiaga buvo tik karbazolo pagrindo, be papildomų junginių - CBP (8 pav.). Dėl žymiai gilesnio HOMO lygmens (-6eV) su šia medžiaga buvo pasiekta aukštesnė - 1.5V atviros grandinės įtampa (U_{OC}) [1]. Tačiau šios medžiagos HOMO lygmuo nebuvo suderinamas su perovskito energetiniais lygmenimis, dėl to skylių injekcija buvo palyginamai mažesnė ir pasiektas srovės stiprio tankis tesiekė 4.0 mA/cm^2 . Tai lėmė žemą saulės elemento efektyvumą. Vėliau Lee su bendradarbiais sintetino ir kitas sudėtingesnes karbazolo pagrindų skylių pernašos medžiagas, kurių energetiniai lygmenys jau buvo suderinami su perovskito lygmenimis ir jų rezultatai buvo žymiai geresni. Pasiiektas iki 14,79 proc. efektyvumas [1].



8 pav. V886 (po kaire) [13] ir CBP (po dešine) [1] skylių pernašos medžiaga

1.8. Fotovoltinių saulės elementų pagrindiniai parametrai

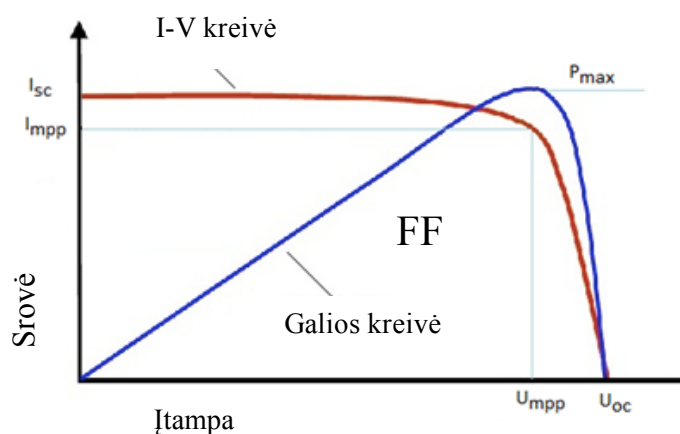
Fotovoltinių elementų voltamperinė charakteristika yra tokia pati kaip paprasto diodo tamsoje, tik pasislinkusi per tam tikrą šviesos generuojamos srovės dydį žemyn į ketvirtą koordinatinių sistemos ketvirtį (9 pav.). Pagrindiniai saulės elementus aprašantys parametrai yra: I_{SC} - trumpojo jungimo srovė, U_{OC} - atviros grandinės maksimali įtampa, FF - užpildos daugiklis, η - šviesos energijos vertimo elektra efektyvumas. Paprastai visus šiuos parametrus galima nustatyti iš išmatuotos voltamperinės charakteristikos.



9 pav. Fotovoltinio elemento voltamperinė charakteristika [19]

Trumpojo jungimo srovė I_{SC} yra maksimali srovė, kuri teka per saulės elementą tuomet, kai įtampa elemento kontaktų galuose yra 0V. Tai 10 pav. matoma “Srovės” ašyje aukščiausia pasiekta srovės vertė. Trumpojo jungimo srovė atsiranda tik dėl šviesos fotonų sugeneruotų ir surinktų krūvininkų. Jei saulės elementas būtų idealus ir nebūtų patiriami jokie sugeneruotų krūvininkų nuostoliai, tuomet trumpojo jungimo srovė ir sugeneruotų krūvininkų sukurta srovė būtų identiškos. I_{SC} priklauso nuo kelių faktorių:

- saulės elemento plotas. Tam, jog būtų pašalinta priklausomybė nuo saulės elemento ploto, vietoj I_{SC} dažniau naudojamas dydis yra trumpojo jungimo srovės tankis j_{sc} (mA/cm^2).
- krintančių fotonų skaičiaus. I_{SC} tiesiogiai priklauso nuo krintančios šviesos fotonų skaičiaus intensyvumo.
- krintančios šviesos spektro.
- saulės elemento optinių parametų. Sugerties ir atspindžio.



10 pav. Saulės elemento VACH bei generuojamos galios kreivė [18]

Atviros grandinės įtampa U_{OC} , tai maksimali galima įtampa, tekanti per saulės elementą, kai srovė jame yra lygi 0. 10 pav. matoma „Įtampos“ ašyje maksimali įtampos vertė.

Trumpojo jungimo srovės ir atviros grandinės įtampa yra maksimalios srovės bei įtampos vertės, gaunamos iš saulės elemento, tačiau abiejuose šiuose taškuose generuojama saulės elemento galia yra lygi 0. Užpildos faktorius, dar kitaip FF, yra parametras – koeficientas, kuris atsižvelgiant į U_{OC} bei I_{SC} vertes, parodo maksimalią saulės elemento galią. Norint jį apskaičiuoti yra imamas santykis, pagal U_{OC} bei I_{SC} , tarp generuojamos didžiausios elemento galios vertės (I_{mpp} sandaugos su U_{mpp}) ir galimos didžiausios elemento galios vertės (I_{SC} sandaugos su U_{OC}) (10 pav.) (2).

$$FF = \frac{I_{mpp} U_{mpp}}{I_{SC} U_{OC}} \quad (2)$$

Dar vienas labai svarbus parametras yra efektyvumas η , kuris parodo kokia dalis šviesos gaunamos energijos yra paverčiama elektros energija. Šis dydis dažnai naudojamas skirtingų saulės elementų palyginimams. Apskaičiuojamas pagal (3) formulę.

$$\eta = \frac{I_{SC} U_{OC} FF}{P_{in}} \quad (3)$$

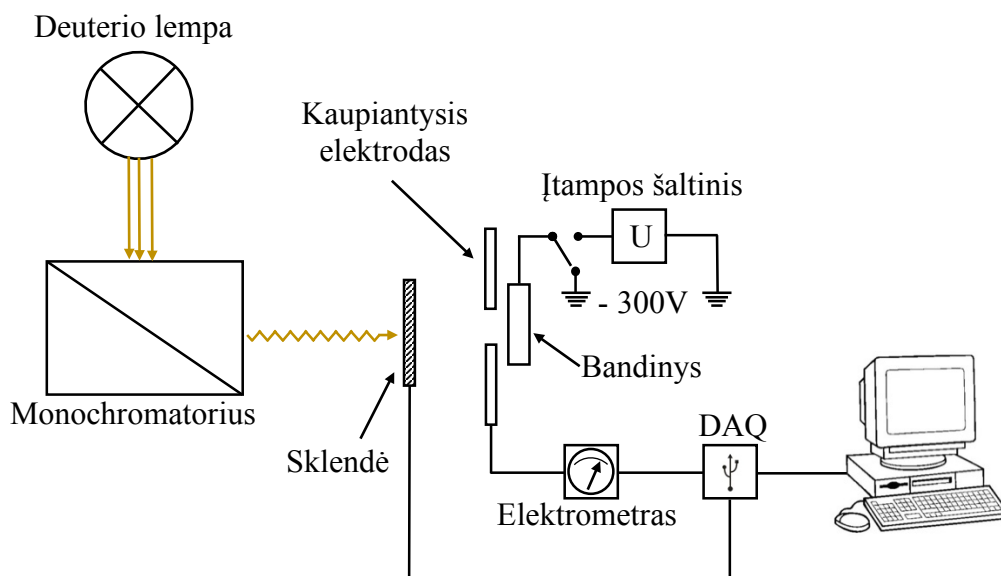
Efektyvumas priklauso nuo sugeriamos šviesos spektro bei intensyvumo, taip pat nuo saulės elemento temperatūros. Čia (3) formulėje P_{in} – tai krintančios šviesos galia, priklausanti nuo saulės elemento ploto. Paprastai galia, tenkanti vienam elementui cm^{-2} (galios tankis) būna 100 mW/cm^{-2} [14]. Šiame darbe naudojamo dirbtinio šviesos šaltinio galios tankis buvo toks pat - 100 mW/cm^{-2} .

2. Tyrimo metodai

2.1. Karbazolo ir amino pagrindų medžiagų HOMO lygmens nustatymas

Medžiagų HOMO lygmens nustatymui buvo naudojamas fotoelektronų spektroskopijos ore matavimo metodas (7 pav.). Iš jo, aproksimuojant tiese įskaitinius matavimų taškus, esant skirtingiems spinduliuojamiems bangos ilgiams, t.y. skirtingoms fotonų energijoms, buvo gaunamas jonizacijos potencialas.

Pagal žemiau 11 pav. pavaizduotą fotoelektronų spektroskopijos ore matavimo schemą, tam reikalinga deuterio lempa, monochromatorius – CΦ-26), kaupiantysis elektrodas, įtampos šaltinis, elektrometras (BK2-16) ir duomenų surinkėjas (angl. data acquisition). Monochromatoriaus pagalba, iš plataus deuterio lempos skleidžiamo spektro, apšviečiant bandinį, yra atskiriami tik tam tikri reikalingi bangos ilgiai, jog būtų išmatuotos skirtingos fotoelektronų išeigos esant skirtingai krintančių fotonų energijai. Tuo pat metu bandinys yra įelektrinamas - 300V įtampa, jog fotonų sugeneruoti fotoelektronai judėtų link teigiamo kontakto, kurio potencialas yra 0V. Priešais bandinį yra pastatytas fotoelektronus kaupiantysis elektrodas su $4.5 \times 15 \text{ mm}^2$ tarpu, skirtu šviesos praėjimui. Elektrodas prijungtas prie elektrometro. Prie elektrometro prijungtas duomenų surinkėjas, kuris visus konvertuotus duomenis perduoda kompiuterio operacinei sistemai.



11 pav. Jonizacijos potencialo nustatymui reikalinga matavimo schema

Grafikuose atvaizduojama fotoelektronų generuojama fotosrovė yra proporcinga teigiamo kontakto įtampos kitimui laike (4), todėl elektrometras ir matuoja šį kitimą. Ordinačių ašyje yra atvaizduojami dydžiai gauti, ištraukus šaknį iš potencialo kitimo laike verčių.

$$I^n = \sim \left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right) \quad (4)$$

Atvaizdavirus matavimus grafiškai yra brėžiama aproksimuojanti tiesė per gautus taškus (7 pav.) ir šios tiesės susikirtimo su abscisių ašimi vertė yra jonizacijos potencialas arba kitaip – mums reikalinga HOMO lygmens vertė.

2.2. Karbazolo ir amino pagrindų medžiagų LUMO lygmens nustatymas

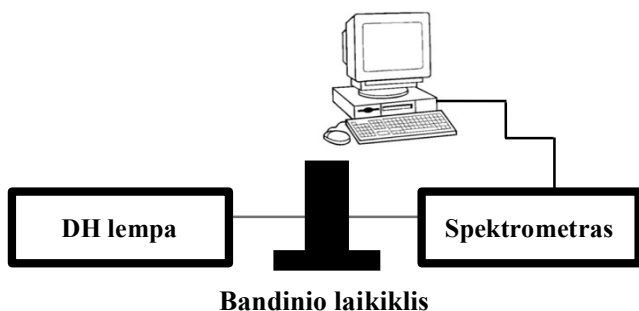
Norint nustatyti medžiagos LUMO energetinį lygmenį reikia jau būti nustačius bei žinoti medžiagos aukščiausią užpildytą molekulinę orbitalę – HOMO lygmenį bei E_{gap} – draustinį juostos plotį. Jis yra nustatomas iš šviesos sugerties, todėl yra gaminami bandiniai su norimomis tirti medžiagomis ir matuojama jų sugertis. Skaičiuojant E_{gap} naudojama (5) formulė, kur h – planko konstanta, c – šviesos greitis ir λ – sugerties ribos bangos ilgis

$$E_{\text{gap}} = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

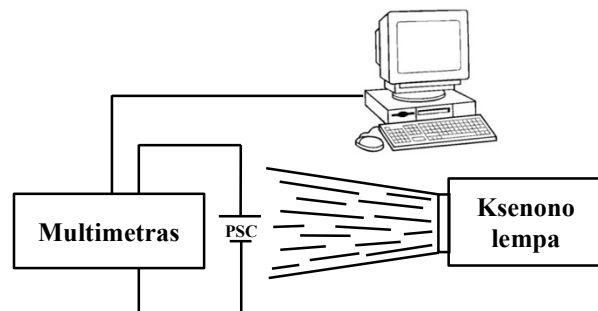
Turint HOMO energetinį lygmenį, nustatytą elektronų fotoemisijos ore metodu, bei draustinį juostos plotį E_{gap} , galime apskaičiuoti LUMO lygmenį pagal (6) formulę.

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{gap}} \quad (6)$$

Tiriamų medžiagų sugertis buvo matuojama naudojant Avantes AvaLight-DHc deuterio-helio šviesos šaltinį, Avantes AvaSpec ULS-2048 spektrometrą bei du šviesolaidžius (12 pav.). Pagamintas tyrimui bandinys (15 pav.) dedamas į laikiklį, kurį šviesolaidžiais jungia lempa bei spektrometras. Bandinys per šviesolaidį yra apšviečiamas deuterio – helio lempa ir kitu šviesolaidžiu prijungtas spektrometras išmatuoja sugerties spektrą. Rezultatai perduodami kompiuteriui.



12 pav. Sugerties spektro matavimo schema



13 pav. Saulės elementų voltamperinės charakteristikos matavimo schema

2.3. Saulės elementų parametrų nustatymas

Po pagamintų perovskitinių saulės elementų kontaktų užgarinimo buvo matuojamos jų voltamperinės charakteristikos (13 pav.). Tam buvo reikalinga ksenono lempa, bandinio laikiklis su kontaktais, kurie buvo prijungiami prie multimetrom, fiksuojančio per saulės elementą tekančią įtampą bei srovę. Dirbtinis šviesos šaltinis buvo laikomas 40 cm atstumu nuo bandinio. Ksenono lempa, apšviečianti bandinį, atitiko saulės šviesos spektrą, tankis - 100 mWcm^{-1} .

PSC parametrai nustatomi iš gautų charakteristikų naudojantis 1.8 skyriuje pateiktomis formulėmis.

3. Bandinių gamyba

3.1. Jonizacijos potencialo nustatymui

Bandinių paruošimas matavimams apėmė kelis žingsnius. Pirmiausia norima matuoti skylių pernašos medžiaga buvo ištirpinama tetrahidrofurano (THF) tirpiklyje gaunant koncentraciją 8 mg/ml. Gautas tirpalas užlašinamas ant aliuminizuoto poliesterio substrato, turinčio metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties pasluoksnį. Šio pasluoksnio tikslas pagerinti medžiagos sukibimą, sumažinti kristalizaciją bei pašalinti elektronų fotoemisijos iš aliuminio sluoksnio per tiriamosios medžiagos sluoksnį defektus. Gauti bandiniai dar buvo pakaitinami ir džiovinami 60°C krosnelėje 2 minutes, vėliau dedami į jonizacijos potencialo matavimo sistemą ir matuojami. 14 pav. galima matyti paruoštą matavimams, vieną iš tirtų karbazolo bei amino pagrindų skylių pernašos medžiagų, bandinį.



14 pav. Jonizacijos potencialo matavimui paruoštas bandinys

3.2. Sugerties matavimams

Tiriamos karbazolo bei amino pagrindų skylių pernašos medžiagos buvo tirpinamos tetrahidrofurano (THF) tirpiklyje gaunant koncentraciją 8 mg/ml. Gautas tirpalas keli lašai užlašinami ant stiklo padėkliuko ir jis išdžiovinimui įdedamas 2 minutėms į 60°C kaitinimo krosnelę (15 pav.).



15 pav. Sugerties spektro matavimui paruoštas bandinys

3.3. Perovskitinių saulės elementų gamyba

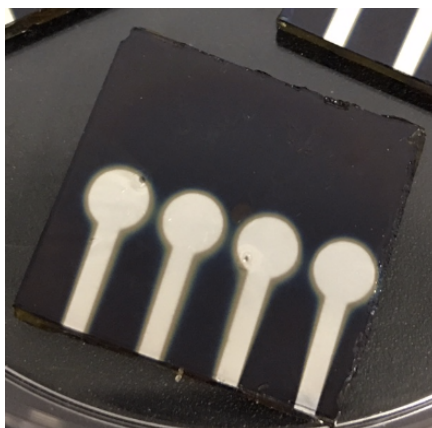
Saulės elementų gamyba prasideda nuo fluoru legiruoto alavo – oksido (FTO) sluoksniu padengto stiklinių padėkliukų valymo bei paruošimo. Stiklinių padėkliukų FTO maža dalis, ant kurios paskutiniame gamybos etape bus užgarinami kontaktų galai, buvo nuėsdinama naudojant distiliuotu vandeniu 1:1 santykiu skiestą druskos rūgštį (HCl) bei cinko oksido miltelius (ZnO). Vėliau padėkliukai buvo plaunami po 15 min. acetone, izopropanolyje ir distiliuotame vandenyje, naudojant ultragarsinę vonelę ir valomi plazma. Prieš pradedant padėkliukus dengti medžiagų sluoksniais, svarbu atlikti valymo darbus, jog padėkliukai būtų švarūs. Ant jų esančios medžiagos ir priemaišos gali turėti neigiamos įtakos TiO_2 , perovskito ir skylių pernašos organinėms medžiagoms.

Kai stikliniai padėkliukai yra paruošti tolimesniems veiksams, jie yra uždedami ant elektrinės plytelės ir kaitinami iki 500°C temperatūros. Tada ant jų yra užpurškiamas TiO_2 blokuojamasis sluoksnis. Šio iš anksto pasigaminamo purškiamo tirpalo sudėtis: 210 μl Ti (IV) propoksido, 720 μl acetilacetono ir 2580 μl izopropanolio. Sekantis dengiamas sluoksnis yra – TiO_2 mezoporinis sluoksnis. Jis paruošiamas skiedžiant pagal masę Dyesol 18NRT pastą su izopropanoliu, koncentracija $\rho=786\text{mg/ml}$, santykiu 2:7. Gautas tirpalas yra užliejamas ant bandinių centrifūgavimo (angl. spin-coating) būdu. Vėliau kaitinamas 550°C temperatūroje 1 h, tam kad visas tirpiklis išgaruotų ir liktų tik grynas TiO_2 sluoksnis.

Perovskito sluoksnis formuojamas iš PbI_2 bei MAI santykiu 1,1M PbI_2 : 0,06M MAI. Švino jodido milteliai yra ištirpinami dimetilformamide (DMF), sudarant koncentraciją 507,11 mg/ml, o MAI paruošiamas tirpinant izopropanolyje, padarant 9,6mg/ml koncentracijos tirpalą. Gaminami bandiniai yra įdedami į azoto atmosferą ir joje PbI_2 yra užliejamas ant kiekvieno bandinio centrifūgavimo būdu. Užlieti bandiniai pakaitinami 5 min. ant elektrinės plytelės 90°C temperatūroje ir tuomet tokiu pat metodu yra užliejamas antras PbI_2 tirpalo sluoksnis. Galutinis perovskito formavimo žingsnis yra MAI tirpalo užliejimas. Per keliasdešimt sekundžių susiformuoja galutinis perovskito sluoksnis. Bandiniai yra pakaitinami 90°C 15-20min.

Sekantis perovskitinių saulės elementų formavimo žingsnis - skylių pernašos medžiagos (HTM) dengimas ant perovskito sluoksnio. HTM yra ištirpiname tirpale, kurio sudėtis: 4-terbutilpiridinas, LiTFSI bei chlorobenzenas. Gautas tirpalas yra užliejamas ant bandinių centrifūgavimo būdu.

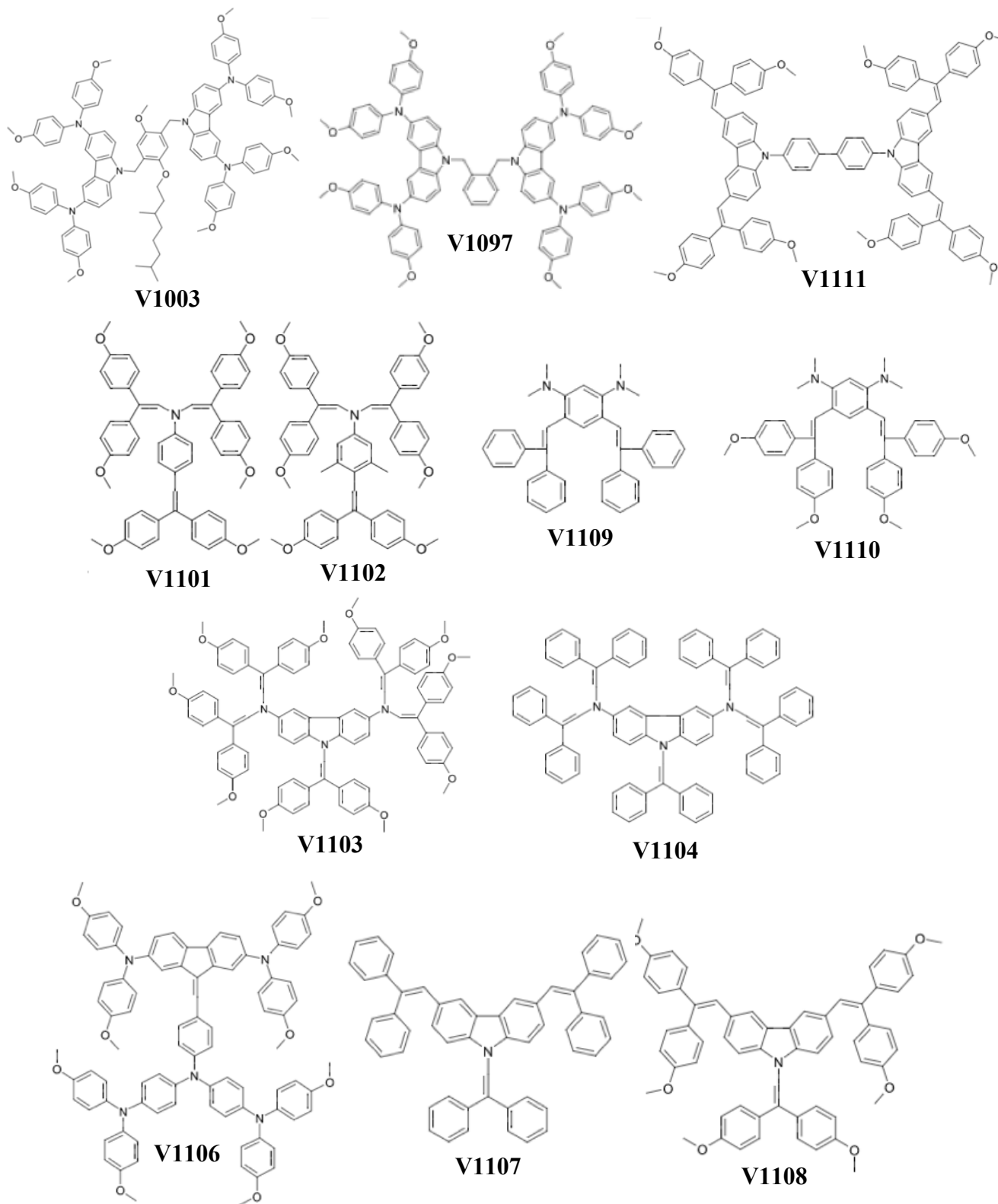
Paskutinis žingsnis – kontaktų garinimas. Ant kiekvieno bandinio vakuume yra užgarinami sidabro kontaktai (16 pav.). Vakuuminiame įrenginyje yra naudojamos plokštelės, kurios leidžia užgarinti tikslaus žinomo $0,07 \text{ cm}^{-2}$ ploto kontaktus. Šis plotas vėliau yra panaudojamas saulės elementų parametrų skaičiavimui.



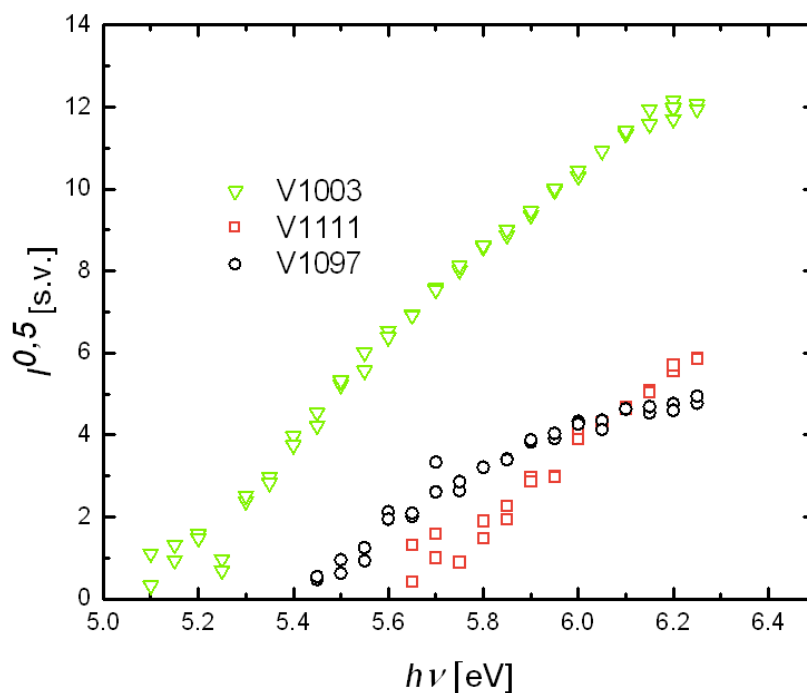
16 pav. Pagamintas perovskitinis saulės elementas su sidabro kontaktai

4. Rezultatai ir jų aptarimas

4.1. Skylių pernašos medžiagų struktūrų skirtumai ir jų įtaka HOMO lygmens nustatymui

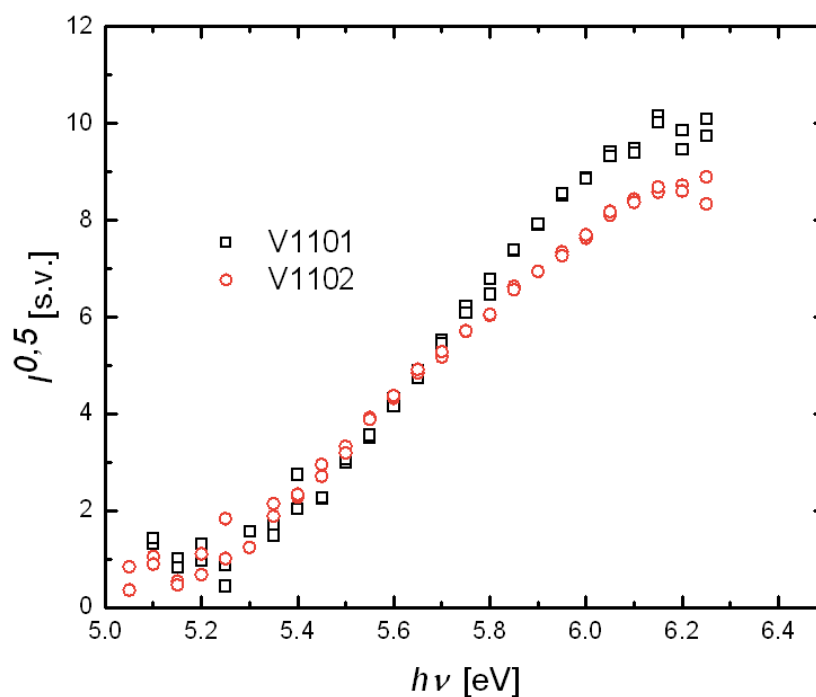


17 pav. Lygintini karbazolo ir amino pagrindų medžiagų dariniai V1003, V1097, V1111, V1103, V1104, V1106, V1107, V1108, V1109, V1110



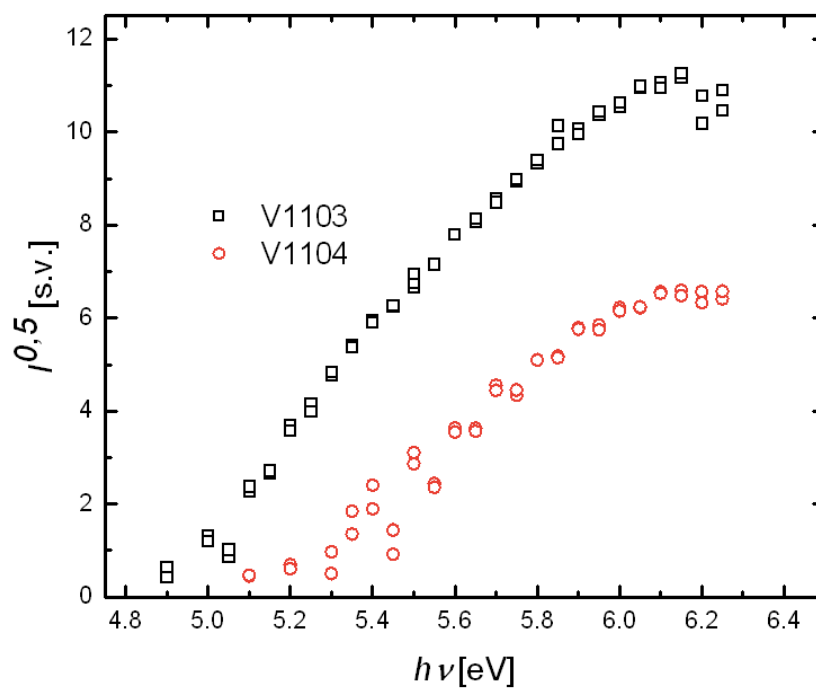
18 pav. V1003, V1097 ir V1111 medžiagų elektronų fotoemisijos ore spektrai

Lyginant V1003, V1097 bei V1111 medžiagų struktūras (17 pav.) buvo pastebėta, jog visos šios medžiagos turi po du karbazolo junginius ir V1097, V1111 turi po 8 prisijungusias metoksi – grupes (OCH_3), o V1003 – 9 metoksi – grupes. Taip pat V1003 bei V1097 turi ir po 4 amino junginius, kurių neturi V1111 medžiaga. Pagrindiniai skirtumai tarp V1003 ir V1111 su V1097 medžiagų, tai ilga alifatinė grandinė – prisijungti 8 vienvalečiai organinių junginių laisvieji radikalai CH_3 – metilo junginiai bei vienas metoksi – grupės junginys, kas gali turėti įtakos 18 pav. matomoai fotoelektronų spektroskopijos ore matavime mažesnei jonizacijos potencialo vertei. Iš fotoelektronų spektroskopijos ore matavimų buvo nustatomi kiekvienos medžiagos jonizacijos potencialai - HOMO energetiniai lygmenys, aproksimuojant gautus rezultatus tiese. V1003 – 5.07 eV, V1097 – 5.31 eV ir V1111 – 5.58 eV. Gauta V1111 medžiagos HOMO energetinio lygmens vertė parodo, jog šis darinys nėra suderinamas su perovskito lygmenimis, tam kad būtų užtikrinta gera skylių injekcija iš perovskito (28 pav.).



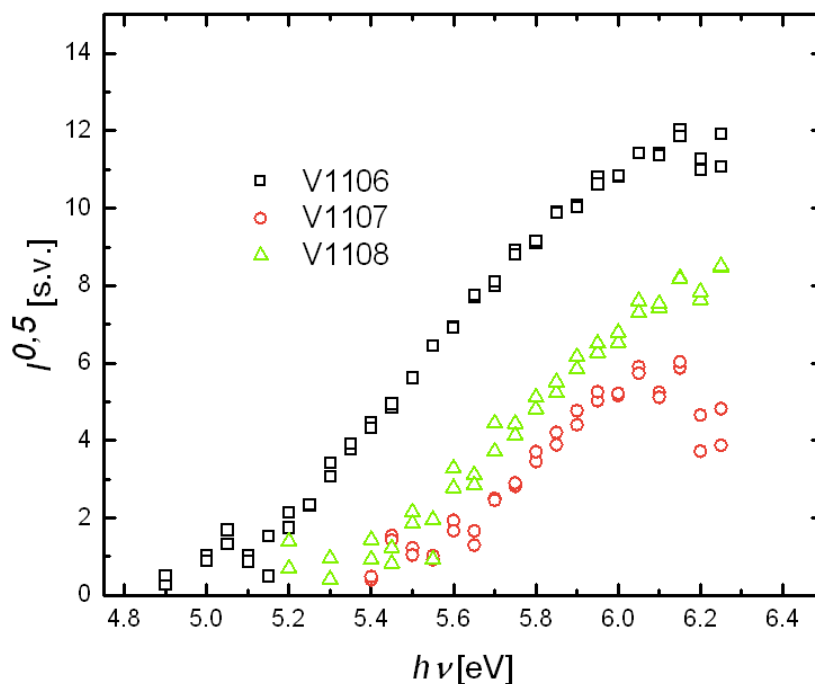
19 pav. V1101, V1102 medžiagų elektronų fotoemisijos ore spektrai

Dar viena medžiagų grupė matoma 17 pav. yra amino pagrindo junginiai V1101 ir V1102. Vienintelis skirtumas tarp šių dviejų medžiagų yra prie V1102 prisijungti du metilo radikalai (CH_3). Iš 19 pav. matomos šių medžiagų fotoelektronų spektroskopijos matavimų, galima daryti išvadą, jog metilo radikalai mažina jonizacijos potencialo vertę. Nustatyti HOMO lygmenys: V1101 – 5.26eV ir V1102 – 5.16eV.



20 pav. V1103, V1104 medžiagų elektronų fotoemisijos ore spektrai

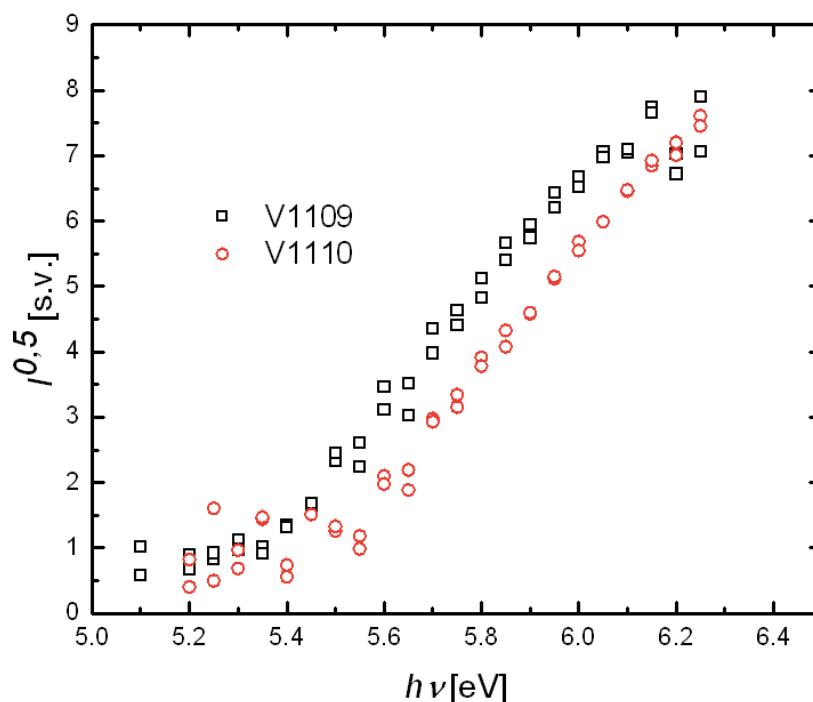
Lygintinos V1103 bei V1104 medžiagos turi po vieną karbazolo pagrindą ir prie jo po du prisijungusius amino darinius (17 pav.). Skirtumas tarp šių dviejų medžiagų yra tik prie V1103 prisijungusios 10 metoksi – grupių (OCH_3). Iš 20 pav. matomų spektrų galime spręsti, jog metoksi – grupės junginiai turi įtakos jonizacijos potencialo vertės sumažėjimui. Nors fotosrovė V1103 yra didesnių verčių, tačiau aproksimavus rezultatus tiesė buvo gauta, jog V1103 jonizacijos potencialas yra mažesnis: V1103 – 4.88eV, o V1104 – 5.18eV.



21 pav. V1106, V1106 ir V1108 medžiagų elektronų fotoemisijos ore spektrai

Lyginamos V1107 ir V1108 turi po vieną karbozolo pagrindą ir nė vieno amino junginio, tuo tarpu V1106, nors ir pasižymi panašia struktūra, turi net 5 amino junginius ir nė vieno karbozolo pagrindo (17 pav.). Skirtumas tarp V1107 bei V1108 – 6 metoksi – grupės junginiai, kurie kaip ir prieš tai matėme turi įtakos generuojamai fotoelektronų srovei. Skirtumas tarp 20 pav. matytų fotosrovės verčių padidėjimo tarp medžiagos, neturinčios nė vienos metoksi – grupės junginio ir turinčios jų 10, yra beveik dvigubai didesnis nei skirtumas matomas 21 pav. tarp medžiagos, neturinčios nė vienos metoksi – grupės junginio (V1107) ir medžiagos, turinčios 6 metoksi – grupės junginius (V1108). Aiškiai matoma mažesnė V1106 medžiagos jonizacijos potencialo vertė nusako apie galimą amino junginių įtaką tokiems rezultatams, tačiau palyginus tik vieną tokią medžiagą, išvadų daryti negalime. Taip pat nereiktų atmesti ir fakto, jog ši medžiaga turi ir 8 metoksi – grupes, kurios, kaip jau išsiaiškinome prieš tai, daro įtaką generuojamai srovei ir jonizacijos potencialui. Dėl prisijungtų 8 metoksi – grupių, srovės įverčiai šios medžiagos yra didžiausi, o gautas HOMO

energetinis lygmuo yra pats žemiausias šioje medžiagų grupėje – 5.01eV. V1107 ir V1108 nustatyti HOMO lygmenys - 5.42eV ir 5.33eV atitinkamai.

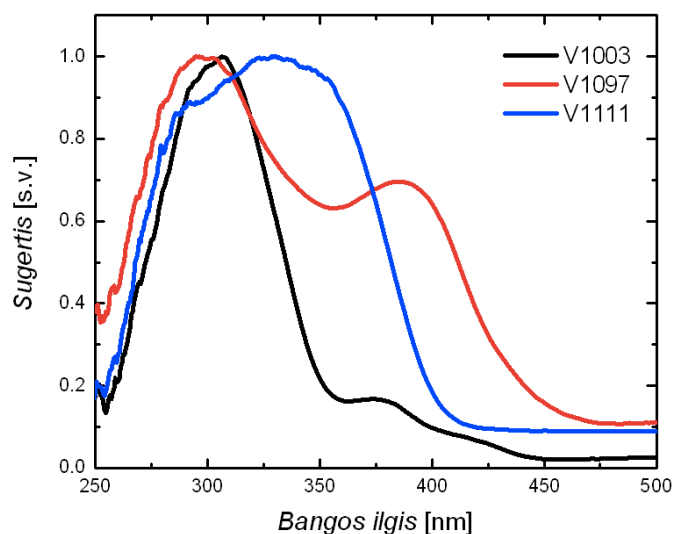


22 pav. V1109, V1110 medžiagų elektronų fotoemisijos ore spektrai

V1109 bei V1110 medžiagos (17 pav.) abi turi tik po du amino junginius. Skirtumas - V1110 dar turi prisijungus 4 metoksi – grupės junginius. Gauti šių medžiagų fotoemisijos ore spektrai (22 pav.). HOMO lygmenys skiriasi nežymiai: V1109 – 5.23eV ir V1110 – 5.36eV.

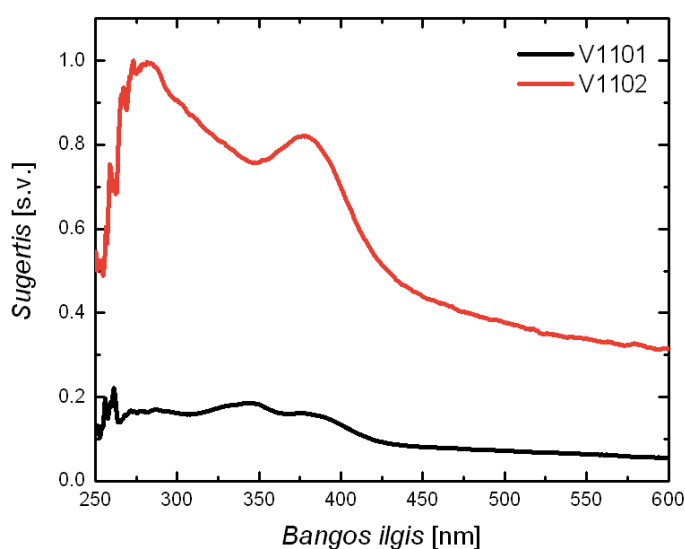
Lyginant panašias medžiagas buvo pastebėtas dėsniumas, jog prie medžiagų darinių prisijungtos metoksi – grupės daro įtaką HOMO energetinio lygmens vertei. Junginiams, turintiems papildomas metoksi – grupes, lyginant su identiškais be šių grupių junginiais, nustatomas mažesnis jonizacijos potencialas. HOMO lygmenų skirtumai priklauso nuo prisijungtų metoksi – grupių skaičiaus.

4.2. Skylių pernašos medžiagų LUMO ir E_{gap} lygmenų nustatymas

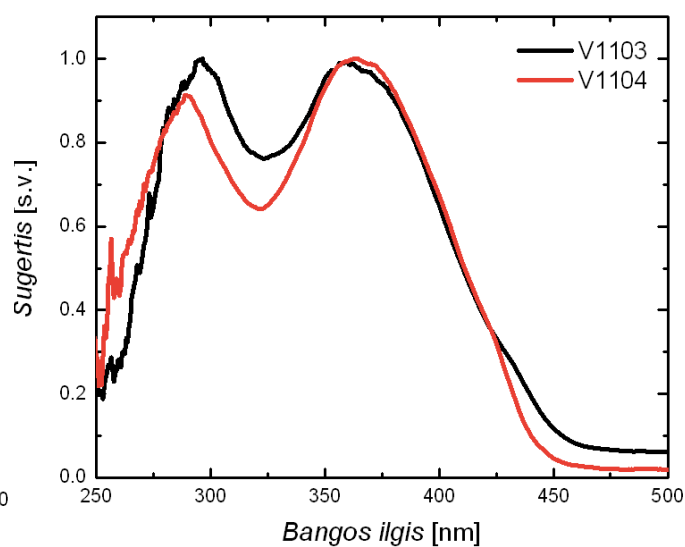


23 pav. Lygintini karbazolo ir amino darinių V1003, V1097 ir V1111 sugerties spektrai

Iš 23 pav. pavaizduotų V1003, V1097 ir V1111 medžiagų sugerties spektrų matome, jog V1003 medžiaga geriausiai šviesą sugeria iki 350nm, V1111 iki 400nm ir V1097 sugeria šviesą iki 450nm, kas jau yra dalis regimosios šviesos. Medžiagai sugeriant dalį regimosios šviesos gali būti daroma neigiama įtaka aktyviojo elemento sluoksnio – perovskito – šviesos sugerčiai. Taigi, galime daryti išvadą, jog V1097 neturėtų būti pasirinkta ir naudojama kaip skylių pernašos medžiaga.

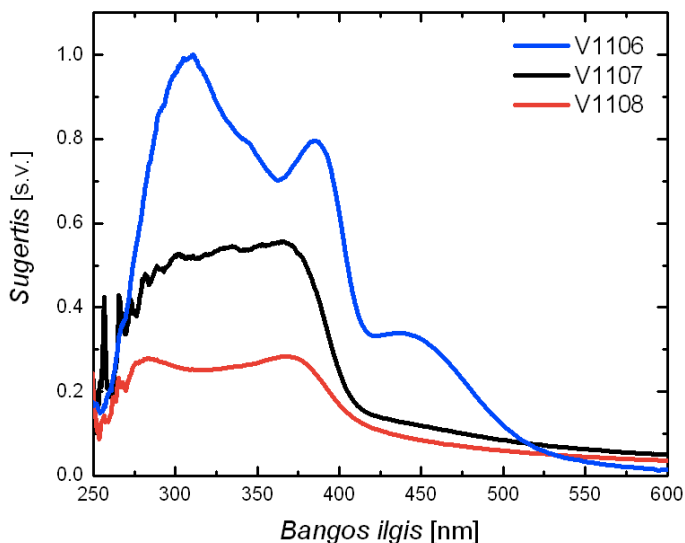


24 pav. Amino darinių V1101, V1102
sugerties spektrai

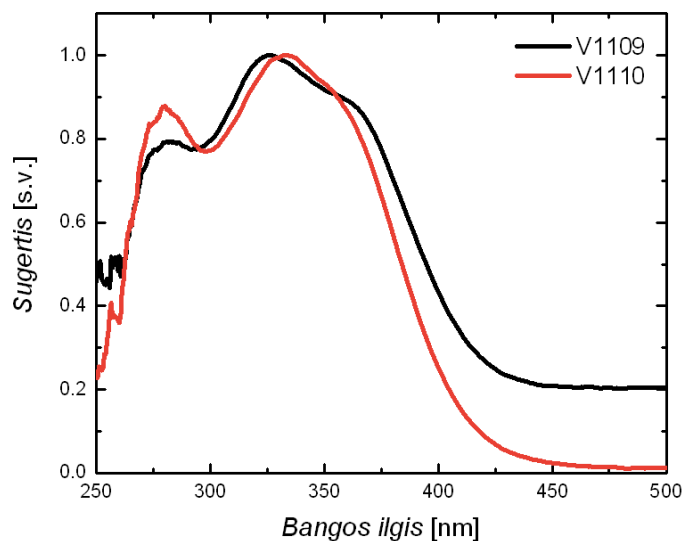


25 pav. Karbazolo ir amino darinių V1103, V1104
sugerties spektrai

Iš 24 pav. ir 25 pav. matome, jog prie V1102 prisijungti metilo radikalai bei prie V1103 prisijungtos metoksi – grupės nedaro įtakos medžiagų sugeriamam spektro ruožo ploiui. Taip pat vėl matome, jog V1103 ir V1104 stipriau sugeria dalį regimosios šviesos.



26 pav. Karbazolo ir amino darinių V1106, V1107, V1108 sugerties spektrai



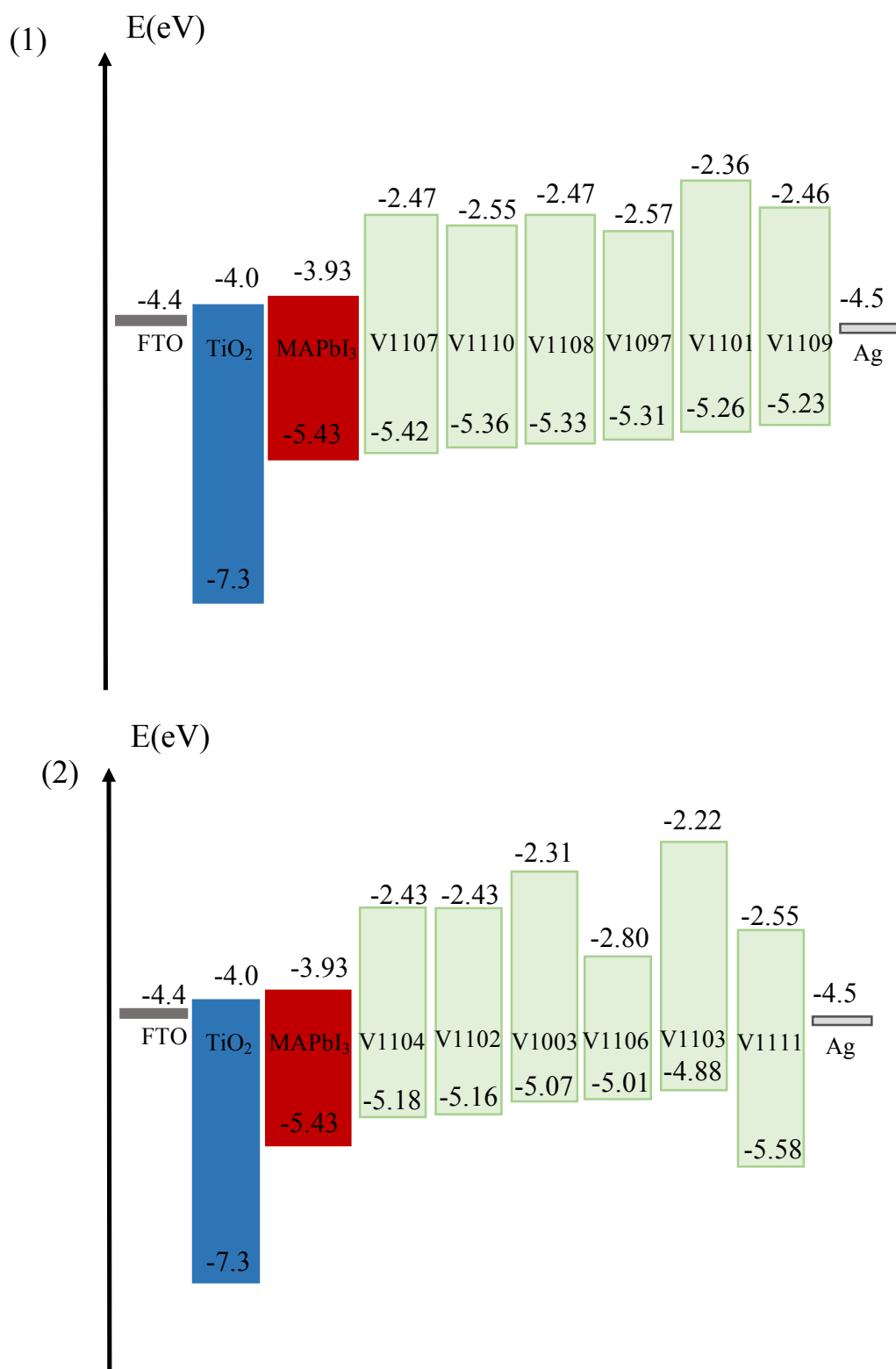
27 pav. Amino darinių V1109, V1110 sugerties spektrai

26 pav. amino pagrindų junginys V1106 stipriai sugeria šviesą regimojoje šviesos spektro dalyje. V1107 su V1108 (26 pav.) ir V1109 su V1110 (27 pav.) medžiagų sugerties spektrai tik dar kartą įrodo, jog metoksi – grupės medžiagose nedaro jokios įtakos sugerčiai.

Pasitelkiant jonizacijos potencialo bei medžiagų sugerties spektrus buvo nustatytos E_{gap} , HOMO bei LUMO energetinių lygmenų vertės. E_{gap} lygmuo buvo nustatytas pasinaudojant sugerties spektrais pagal (5) formulę, o LUMO jau žinant HOMO ir E_{gap} lygmenų vertes pagal (6) formulę. Apibendrinti rezultatai matomi 1 lentelėje.

1 lentelė. Karbazolo ir amino darinių nustatyti HOMO bei LUMO energetiniai lygmenys

Struktūrinės formulės kodas	HOMO, eV	E_{gap} , eV	LUMO, eV
V-1003	-5,07	2,76	-2,31
V-1097	-5,31	2,74	-2,57
V-1111	-5,58	3,03	-2,55
V-1101	-5,26	2,90	-2,36
V-1102	-5,16	2,73	-2,43
V-1103	-4,88	2,66	-2,22
V-1104	-5,18	2,75	-2,43
V-1106	-5,01	2,21	-2,80
V-1107	-5,42	2,95	-2,47
V-1108	-5,33	2,84	-2,47
V-1109	-5,23	2,77	-2,46
V-1110	-5,36	2,81	-2,55



28 pav. Tiriamų karbazolo ir amino pagrindų skylių pernašos medžiagų energetinių lygmenų suderinamumo su PSC diagramos (1) ir (2)

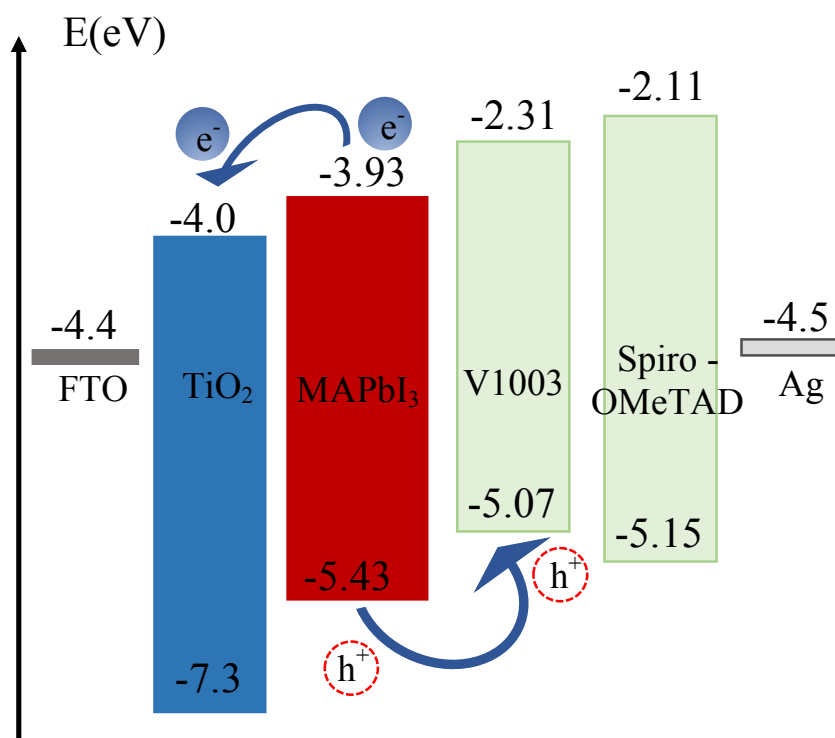
Gauti karbazolo ir amino pagrindų skylių pernašos medžiagų energetiniai lygmenys atvaizduoti 28 pav. diagramoje. Galime matyti, jog visų tyrimui pasirinktų medžiagų energetiniai

lygmenys, išskyrus V1111 medžiagos, yra suderinami su perovskito sluoksniu. Jei šios medžiagos būtų pasirinktos perovskitiniuose saulės elementuose kaip skylių pernašos medžiagos, jos užtikrintų gerą aktyviajame perovskito sluoksnyje sužadintų skylių injekciją į jas.

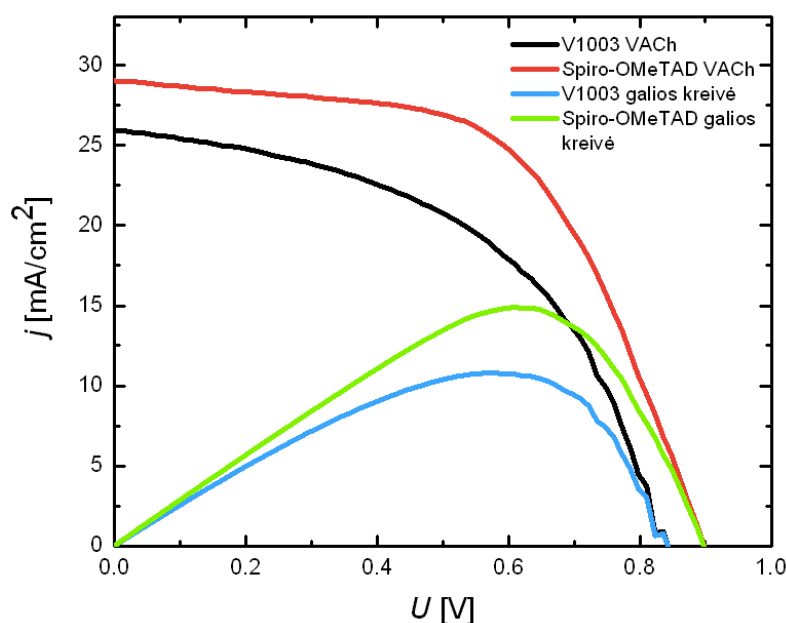
4.3. Gamintų perovskitinių saulės elementų charakteristikų tyrimas

Tolimesnėje tyrimo eigoje buvo gaminami perovskitiniai saulės elementai su pasirinkta V1003 medžiaga (11 pav.), tiriamos jų charakteristikos bei lyginamos su komercinės Spiro-OMeTAD (2 pav.) skylių pernašos medžiagos charakteristikomis. V1003 junginys buvo pasirinktas dėl savo ilgos alifatinės grandinės, kuri suteikia hidrofobinių savybių šiai medžiagai, tad ši medžiaga sudarytų apsaugą nuo vandens perovskito sluoksniui, o kartu ir visam PSC.

29 pav. matoma energetinių lygmenų diagrama palygina V1003 ir Spiro-OMeTAD junginių energetinius lygmenis ir patvirtina, jog V1003 yra tinkama naudoti kaip skylių pernašos medžiaga.



29 pav. V1003 ir Spiro-OMeTAD skylių pernašos medžiagų energetinių lygmenų su PSC suderinamumo diagrama



30 pav. Pagaminto saulės elemento su V1003 medžiaga geriausio kontakto ir lygiagrečiai pagaminto geriausio saulės elemento su Spiro-OMeTAD medžiaga voltamperinės charakteristikos ir galios kreivės

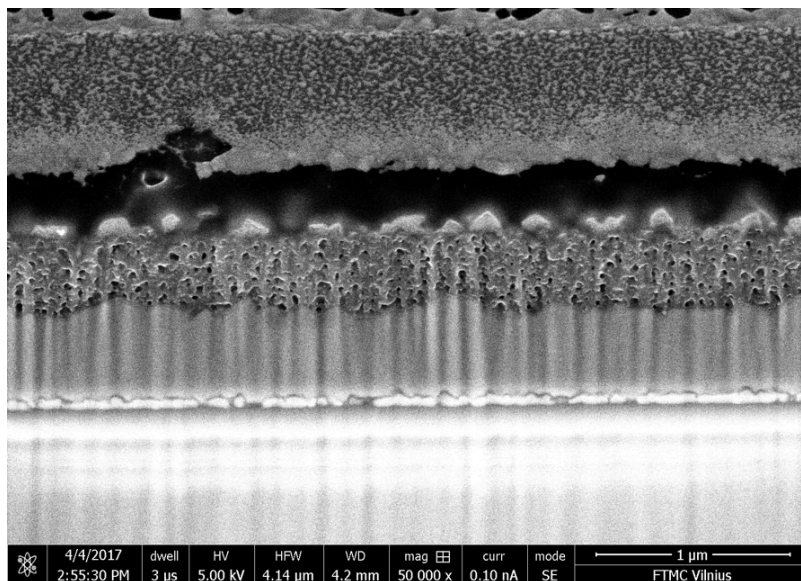
Gaminamų saulės elementų kontaktų charakteristikos buvo nustatomos iš jų voltamperinių charakteristikų, naudojantis 1.8. skyriuje pateiktomis formulėmis. Tiriant pagamintų saulės elementų kontaktų voltamperines charakteristikas, buvo naudojamas šviesos imitatorius, kurio tankis 100 mWcm^{-1} , o kiekvieno kontakto plotis nuo 0.07 iki 0.08 cm^2 . Geriausio saulės elemento su V1003 bei geriausio saulės elemento su Spiro-OMeTAD voltamperines charakteristikas galima matyti 30 pav. 2 lentelėje pateikiamos geriausius rezultatus parodžiusių kontaktų charakteristikos, tiek su V1003 tiek su Spiro-OMeTAD medžiagomis, ir jų palyginimas.

2 lentelė. Saulės elementų su V1003 skylių pernašos medžiaga ir saulės elementų su Spiro-OMeTAD medžiaga charakteristikos

Bandinys	V1003	Spiro-OMeTAD
FF :	0,51	0,57
$j_{sc}, \text{mA/cm}^2$:	25,9	29
U_{OC}, V :	0,8	0,9
Efektyvumas, % :	10,8	14,9
Santykinis efektyvumas :	73	100

2 lentelėje matomi dydžiai: FF (Fill Factor) – užpildos faktorius, j_{sc} – trumpo jungimo srovės tankis, U_{OC} – atviros grandinės įtampa. Santykinis efektyvumas – leidžia palyginti dviejų lygiagrečiai gamintų saulės elementų su V1003 ir su Spiro-OMeTAD medžiagomis efektyvumus. Lentelėje

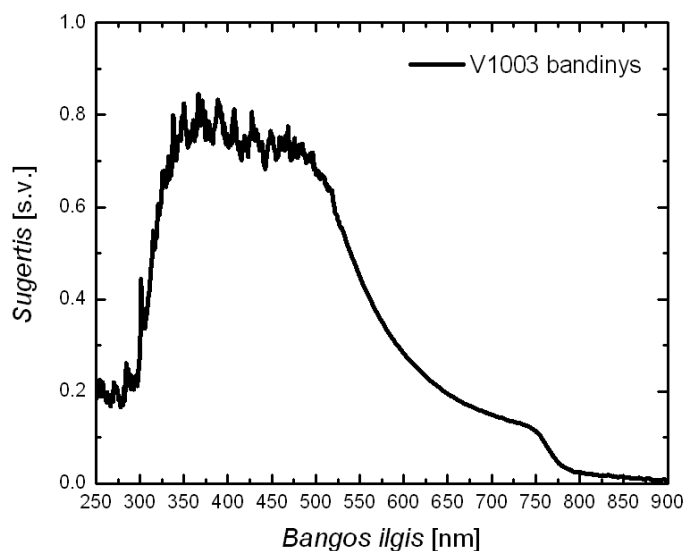
matoma Spiro-OMeTAD skiltis imama kaip etaloninės skylių pernašos medžiagos charakteristikos. Iš pateiktų duomenų galime daryti išvadą, jog geriausiojo kontakto su V1003 efektyvumas pasiekia net 73 proc. to efektyvumo, kurį pasiekia elementas su Spiro-OMeTAD medžiaga.



31 pav. SEM padaryta saulės elemento nuotrauka

Pagaminus saulės elementą su V1003, skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) buvo padaryta nuotrauka (31 pav.), parodanti elemento sluoksnių morfologiją bei pasidengimą. Nuotraukoje galima pastebėti, jog sluoksniai nėra pasidengę tolygiai – tarp kristalitų yra matomi trūkiai, į kuriuos patenka skylių transportinė medžiaga, perovskito sluoksnis sutrūkinėjęs. Šie sutrūkinėjimai lemia žemą užpildos faktorių ir kartu – žemą efektyvumą. Norint pasiekti tvarkingos ir nesutrūkinėjusių sluoksnių struktūros bandinius reikėtų atlikti tolimesnius tyrimus, atsižvelgiant į galimus skirtingus sluoksnių dengimo metodus, temperatūras ir kitus, galinčius turėti įtakos, faktorius.

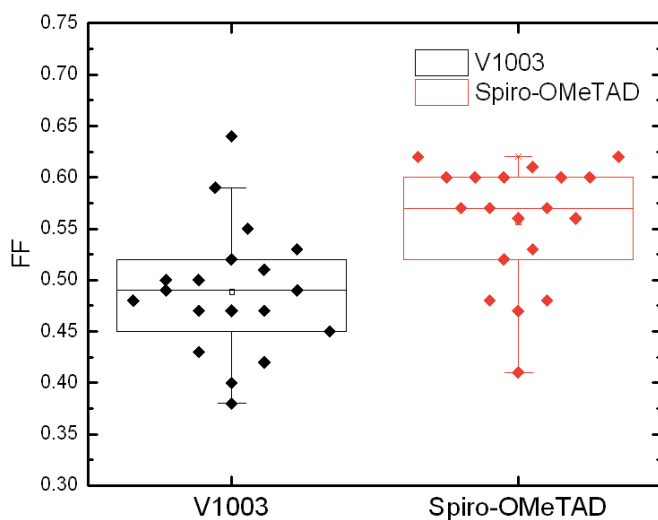
Iš išmatuoto saulės elemento spektro (32 pav.) galime pastebėti, kad šviesa yra puikiai sugerama visame optiniame regimajame spektre.



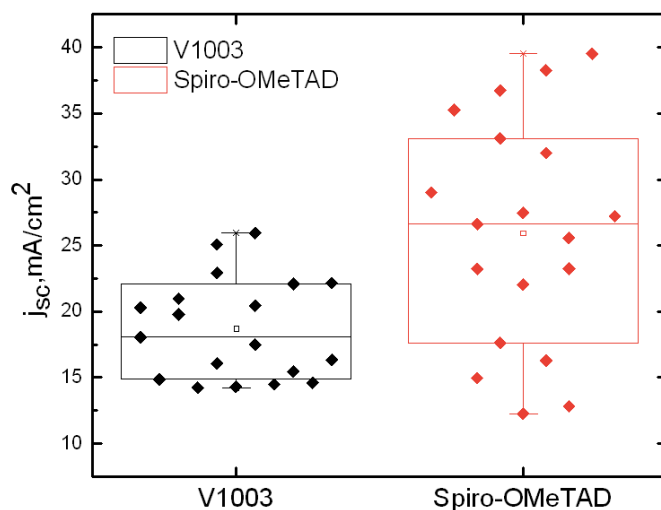
32 pav. Saulės elemento su V1003 skylių pernašos medžiaga sugerties spektras

4.4. Rezultatų atkartojamumas

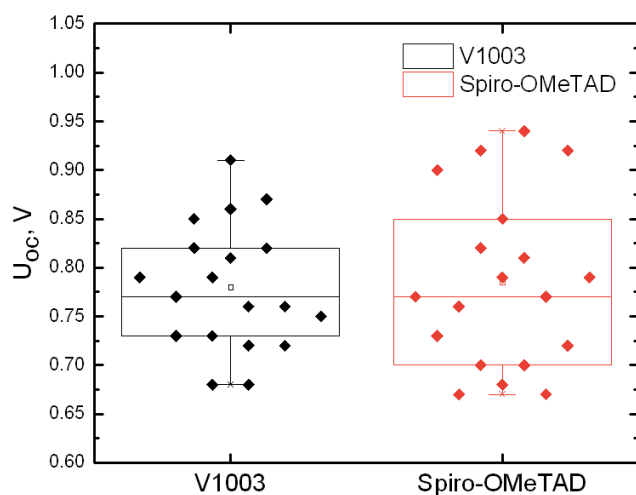
Toliau norint patikrinti gautų rezultatų su V1003 transportine medžiaga atkartojamumą buvo gaminama daugiau bandinių bei tiriamos jų charakteristikos. Iš viso pagaminta 19 saulės elementų su V1003 medžiaga ir 19 saulės elementų su komercine Spiro-OMeTAD medžiaga. Žemiau pateikiami 4 statistiniai rezultatų pasiskirstymo grafikai (33 pav., 34 pav., 35 pav., 36 pav.), parodantys ir palyginantys šių dviejų medžiagų saulės elementų charakteristikas: FF, j_{sc} , U_{OC} , η .



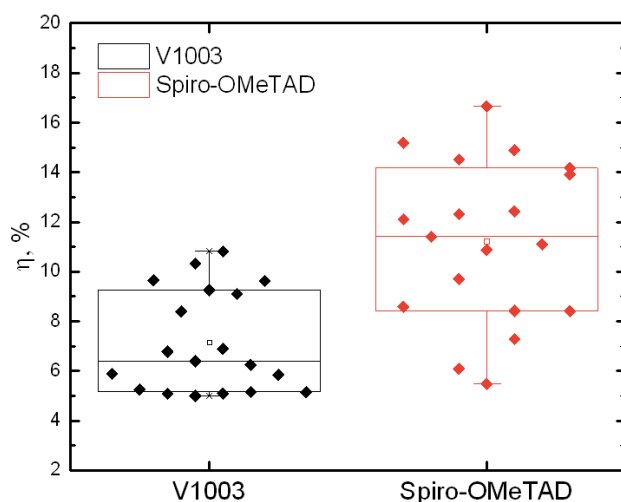
33 pav. Saulės elementų su V1003 skylių pernašos medžiaga ir saulės elementų su Spiro-OMeTAD skylių pernašos medžiaga apskaičiuotų FF dydžių statistinis palyginimas



34 pav. Saulės elementų su V1003 skylių pernašos medžiaga ir saulės elementų su Spiro-OMeTAD skylių pernašos medžiaga apskaičiuotų j_{sc} dydžių statistinis palyginimas



35 pav. Saulės elementų su V1003 skylių pernašos medžiaga ir saulės elementų su Spiro-OMeTAD skylių pernašos medžiaga apskaičiuotų U_{oc} dydžių statistinis palyginimas



36 pav. Saulės elementų su V1003 skylių pernašos medžiaga ir saulės elementų su Spiro-OMeTAD skylių pernašos medžiaga apskaičiuotų η dydžių statistinis palyginimas

Statistinis palyginimas aiškiai parodo, jog elementų gaunamų FF, j_{sc} ir η verčių vidurkiai yra didesni saulės elementų gaminamų su komercine Spiro-OMeTAD medžiaga, tačiau rezultatų atkartojamumas pastebimas ryškesnis naudojant V1003 medžiagą Atviros grandinės įtampa U_{oc} gaunama beveik identiška tiek V1003 tiek Spiro-OMeTAD medžiagoms. Su V1003 junginiu gaminamų elementų gaunami charakteristikų rezultatai yra artimesnis vieni kitiems ir mažiau išsimėtę.

5. Išvados

- Tiriant jonizacijos potencialą buvo patvirtinti teoriniai teiginiai, jog metoksi – grupės bei metilo junginiai, prie tirtų karbozolo bei amino pagrindų medžiagų, mažina jonizacijos potencialo vertes.
- 11 iš 12 tirtų medžiagų tinka ir gali būti panaudojamos kaip skylių pernašos medžiagos perovskitiniuose saulės elementuose, nes jų energetiniai lygmenys yra suderinami su perovskitu. V1111 HOMO lygmuo nėra nesuderinamas.
- V1097, V1103, V1104 ir V1106 medžiagos neturėtų būti pasirinktos kaip skylių pernašos medžiagos dėl jų šviesos sugerties regimajame spektre nuo 400nm iki 500nm.
- V1003 pasiekia 73 proc. Spiro-OMeTAD pasiekiamo efektyvumo ir yra tinkama naudojimui kaip skylių pernašos medžiaga perovskitiniuose saulės elementuose, pakeičiant šiuo metu brangiai sintetinamą komercinę Spiro-OMeTAD.

6. Literatūra

- [1] Z. Yu, L. Sun, *Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells*, *Advanced Energy Materials* 5(12), 1500213 (2015).
- [2] Karolis Kiela, *Fotovoltiniai elementai*, SCIENCE – FUTURE OF LITHUANIA, ISSN 2029-2341 print / ISSN 2029-2252 online 2012 4(1): 56–62.
- [3] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, Ewan D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (Version 45)*, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS Prog. Photovolt: Res. Appl. 2015; 23:1–9.
- [4] Nam-Gyu Park, *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*, *Materials Today* Volume 00, Number 00 August 2014.
- [5] Martin A. Green, *The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution*, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS Prog. Photovolt: Res. Appl. 2009; 17:183–189.
- [6] Silvia Collavini, Sebastian F. Vçlker, and Juan Luis Delgado, *Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 9757 – 9759.
- [7] Jin Cui¹, Huailiang Yuan, Junpeng Li, Xiaobao Xu, Yan Shen, Hong Lin and Mingkui Wang, *Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells*, *Science and Technology of Advanced Materials* 16 (2015) 036004 (14pp).
- [8] Saulius Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius, 2008, p. 170.
- [9] Sadia Ameen, Malik Abdul Rub, Samia A. Kosa, Khalid A. Alamry, M. Shaheer Akhtar, Hyung-Shik Shin, Hyung-Kee Seo, Abdullah M. Asiri, and Mohammad Khaja Nazeeruddin, *Perovskite Solar Cells: Influence of Hole Transporting Materials on Power Conversion Efficiency*, *ChemSusChem* 2016, 9, 10 – 27.
- [10] <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction> Žiūrėta 2017.04.28
- [11] Nevena Marinova, Silvia Valero, Juan Luis Delgado, *Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces*, *Journal of Colloid and Interface Science* 488 (2017) 373–389.
- [12] C. Brabec, V. Dyakonov, J.Parisi, N.S. Sariciftci, *Organic Photocoltaics. Concept and Realization*, Spriger – Verlag Berlin Heidelberg, 2003, p. 121.
- [13] Paul Gratia, Artiom Magomedov, Tadas Malinauskas, Maryte Daskeviciene, Antonio Abate, Shahzada Ahmad, Michael Grtzel, Vytautas Getautis, Mohammad Khaja Nazeeruddin, *A Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Twin Derivative: An Efficient Hole-Transporting*

Material for Perovskite Solar Cells, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 11409–11413.

[14] <http://www.pveducation.org/pvcdrom/short-circuit-current> Žiūrėta 2017.05.15

[15] E. Miyamoto, Y. Yamaguchi, M. Yokoyama, *Ionization Potential of Organic Pigment Film by Atmospheric Photoelectron Emission Analysis*, DENSHI SHASHIN GAK- KAISHI (Electrophotography) 28(4), 364–370 (1989).

[16] <http://www.lobachemie.com/Amines--Amine-Salts-02517/CARBAZOLE-CASNO-86-74-8.aspx> Žiūrėta 2017.05.20

[17] http://apisapolchemacep.blogspot.lt/p/organic-chemistry_4.html Žiūrėta 2017.05.20

[18] <http://myelectrical.com/notes/entryid/225/photovoltaic-pv-electrical-calculations> Žiūrėta 2017.05.10

[19] <https://sharepoint.uvm.edu/sites/physx202/Wiki%20Pages/I-V%20curves%20and%20how%20to%20make%20the%20fitting%20work.aspx> Žiūrėta 2017.05.10

7. Anotacija

Vis augant poreikiui saugoti aplinką bei pakeisti iškastinį kurą atsinaujinančių šaltinių generuojama energija, prasidėjo intensyvūs saulės elementų tyrimai. Saulė – viena iš daugiausiai energijos galinčių suteikti šaltinių. Šiuo metu yra pakankamai išvystyti kristalinio silicio pagrindu gaminami saulės elementai, tačiau platesniam šių elementų taikymui trukdo jų kaina. Dėl šios priežasties pradėtos tirti kitos saulės elementų technologijos tokios kaip perovskitiniai saulės elementai (PSC). Viena iš šių elementų sudedamųjų dalių yra skylių pernašos medžiaga (HTM). Šio darbo tikslas buvo įvertinti naujai susintetintų skylių pernašos medžiagų tinkamumą perovskitiniams saulės elementams (PSC).

Pasinaudojant fotoelektronų emisijos ore metodu buvo nustatyti medžiagų HOMO energetiniai lygmenys bei iš tų pačių medžiagų sugerties randami LUMO energetiniai lygmenys. Šie lygmenys parodė potencialių HTM medžiagų suderinamumą su perovskito sluoksniu ir jų tinkamumą PSC. Vėliau pasirinkus karbazolo pagrindu sintetintą V1003 medžiagą buvo gaminami saulės elementai, tiriamos jų voltamperinės charakteristikos bei nustatomi fotovoltiniai parametrai. Lygiagrečiai buvo gaminami ir elementai su brangiai sintetinama komercine HTM medžiaga – Spiro-OMeTAD, rezultatai lyginami su V1003 parodytais rezultatais. Gamyba bei tyrimai kartojami kelis kartus ir tiriamas perovskitinių saulės elementų su šiomis HTM medžiagomis generuojamo efektyvumo atkartojamumas. Viso tyrimo rezultatai parodė, jog viena iš tirtų medžiagų V1111 nėra tinkama skylių pernašos medžiaga dėl nesuderinamų su perovskitu energetinių lygmenų, gamintų saulės elementų rezultatai leidžia daryti išvadą, jog Spiro-OMeTAD galėtų būti pakeista į V1003 medžiagą.

Summary

Determination of carbazole and amine bases hole transport materials eligibility for perovskite solar cells

The need to protect the environment and replace fossil fuels with energy generated by renewable sources began an intensive research on solar cells. Sun is one of the most energy providing sources. Crystalline silicon-based solar cells are sufficiently developed at this moment, but the broader application of these elements interferes with their price. For this reason, the research on other solar cells such as perovskite solar cells (PSC) has begun. One of the PSC part is hole transport material (HTM). 12 different carbazole and amine based hole transport materials and their suitability for PSC was carried out at this work. The aim of this work was to evaluate newly synthesized hole transport materials suitability for perovskite solar cells (PSC).

Photoelectron emission in air method was used to determine HOMO energy levels for 12 HTM and LUMO energy levels was found using materials absorption measurements. These calculated levels of materials showed the compatibility with the perovskite and suitability for PSC. Later selected V1003 material was used to manufacture solar cells, investigate their I-V characteristics and calculate photovoltaic parameters. At the same moment, the elements with high cost commercial HTM substance - Spiro-OMeTAD was produced and its results were compared with V1003 results. Manufacturing and testing were repeated several times and reproducibility of perovskite solar cells with the same HTM were tested. Results shows that V1111 is not suitable to be HTM because of the incompatible energy levels with perovskite. Results of produced solar cells lead to the conclusion that Spiro-OMeTAD could be changed by V1003 material.

Padėka

Norėčiau padėkoti Arnui Naujokaičiui už padarytą bandinio nuotrauką skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM).

Taip pat dėkoju Kieto kūno elektronikos katedrai už suteiktas visas galimybes, infrastruktūrą bei medžiagas atliekant reikalingą bandinių gamybą ir tyrimus.

Didelė padėka darbo vadovui Egidijui Kamarauskui už suteiktas žinias, pagalbą ir palaikymą rengiant šį darbą.