

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ
CENTRAS

EGIDIJUS KAMARAUSKAS

HIDRAZONO BEI KARBAZOLO KRŪVIO
PERNAŠOS DARINIŲ BEI DAŽIKLIŲ
SAULĖS ELEMENTAMS TYRIMAI

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai
Medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius
2017

Disertacija rengta 2010 - 2016 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Vygintas Jankauskas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija - 08T)

Mokslinis konsultantas:

habil. dr. Valentas Gaidelis (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija - 08T)

Turinys

Sutrumpinimai	v
1. Įvadas	1
1.1. Disertacijos struktūra	3
1.2. Tyrimų tikslas ir uždaviniai	4
1.3. Ginamieji teiginiai	4
1.4. Autoriaus indėlis	5
1.5. Naujumas	5
1.6. Publikacijų ir pranešimų sąrašas	6
1.6.1. Disertacijos tematika	6
1.6.2. Kiti straipsniai	7
1.6.3. Pranešimai konferencijose disertacijos tematika	7
1.6.4. Kiti pranešimai	8
2. Tyrimų apžvalga	9
2.1. Fotovoltinių prietaisų vystymo istorija	9
2.1.1. Fotovoltinis efektas	9
2.1.2. Dažais sensibilizuotų Saulės elementų vystymo apžvalga	11
2.2. Dažais sensibilizuotų Saulės elementų veikimo principas	12
2.2.1. Rutenio kompleksų dažai	16
2.2.2. Bemetaliai organiniai dažai	17
2.2.3. Perovskitiniai dažikliai	17
2.3. Perovskitinių Saulės elementų gamybos būdai	19
2.3.1. Vieno etapo metodas	20
2.3.2. Dviejų etapų metodas	21
2.3.3. Dviejų šaltinių vakuuminio garinimo bei kristalinimo iš tirpalo veikiant garams metodai	22
2.4. Krūvio transportinės medžiagos	23

3. Darbo metodika	30
3.1. Matavimo metodai	30
3.1.1. Šviesos sugerties matavimai	30
3.1.2. Jonizacijos potencialo matavimai	30
3.1.3. Absorbuotų fotonų konversijos į el. srovę efektyvumo (APCE) skaičiavimas	31
3.1.4. Ciklinės voltampermetrijos (CV) matavimai	32
3.1.5. Elektrofotografinis lėkio trukmės metodas	33
3.1.6. Laikinės fotoluminescencijos matavimai	37
3.2. Bandinių gamybos aprašymas	40
3.2.1. Eksperimentinių perovskitinių Saulės elementų gamyba	40
3.2.2. ssDSSC elementų gamyba ir charakterizavimas	42
3.2.3. Bandinių jonizacijos potencialo nustatymui gamyba	43
3.2.4. Bandinių XTOF matavimams gamyba	43
4. Tyrimų rezultatai	44
4.1. Karbazolo pagrindo skylių pernašos medžiagos	44
4.1.1. Krūvininkų judrio matavimai XTOF metodu	46
4.1.2. Jonizacijos potencialų matavimai	50
4.2. Karbazolo pagrindo skylių pernašos medžiagos V997 tinkamumo perovskitiniams elementams tyrimas	53
4.2.1. Skylių dreifinio judrio ir jonizacijos potencialo matavimai	53
4.2.2. Laikinės fotoluminescencijos ir absorbcijos matavimai V997 medžiagoje	55
4.2.3. Pagrindiniai testinių Saulės elementų parametrai	57
4.3. Dažiklių, skirtų ssDSS elementams, tyrimas	60
4.3.1. Tirtų dažiklių energijos lygmenys	61
4.3.2. IPCE ir APCE nustatymas ssDSS elementuose su tiriamaisiais dažikliais	67
4.3.3. Dažiklių tyrimo apibendrinimas	71
5. Išvados	73
6. Literatūra	74
Priedai	86

Priedas A. Skylių pernašos medžiagų mažo krūvio dreifo kinetikos diferencialiniame režime	86
Priedas B. Skylių pernašos medžiagų mažo krūvio dreifo kinetikos integraliniame režime	88

Padėka

Noriu išreikšti padėką savo darbo vadovui doc. Vygintui Jankauskui už laiką, skirtą mano darbui, bei pagalbą ir mokslines diskusijas, be kurių šios disertacijos parengimas būtų buvęs daug komplikuočiau.

Taip pat padėką skiriu hab. dr. Valentui Gaidelui bei dr. Tadiui Malinauskui už pagalbą ir praktinius patarimus rašant mokslinius straipsnius.

Be to esu dėkingas prof. Vytautui Getaučiui, bei dokt. Artiom Magomedov, dokt. A. Bieliauskui bei prof. A. Šackui už susintetintus puikių charakteristikų junginius - puikią tyrimų medžiagą, optinės sugerties matavimų rezultatus, bei dr. Mariui Franckevičiui už fotoluminescencijos matavimų rezultatus.

Dėkoju visiems savo kolegoms, prisidėjusiems realizuojant ir vykdant įvairius eksperimentus.

Sutrumpinimai

Tekste naudojamų sutrumpinimų ir simbolių reikšmės

4-tpb - 4-terbutilpiridinas

ADC - analoginis-skaitmeninis keitiklis (angl. *Analog-to-digital converter*)

APCE - sugertų fotonų konversijos į srovę efektyvumas (angl. *Absorbed photon-to-current conversion efficiency*)

CFD - pastovios funkcijos diskriminatorius (angl. *Constant function discriminator*)

CV - ciklinė voltamperetrija

D - optinis tankis

DMF - dimetilformamidas

DMSO - dimetilsulfoksidas

D_r - sugertis ties raudonąja riba

DSSC, DSS - dažais aktyvintas/sensibilizuotas Saulės elementas (angl. *Dye-sensitized solar cell*)

E - elektrinis laukas

E_A^{CV} - elektroninis giminingumas, nustatytas CV metodu (angl. *electron affinity*)

E_A - elektroninis giminingumas

E_{ox} - oksidacijos potencialas

E_{red} - redukcijos potencialas

E_g - draustinės energijos tarpas puslaidininkiuose

E_g^{CV} - draustinės energijos tarpas puslaidininkiuose, nustatytas CV metodu

FF - užpildos koeficientas (angl. *Fill factor*)

FTO - fluoruotas alavo oksidas (angl. *Fluoride-doped tin oxide*)

h - Planc'o konstanta

HOMO - aukščiausia užimta molekulinė orbitalė (angl. *Highest occupied molecular orbitale*)

HTM - skylių pernašos medžiaga (angl. *Hole transporting material*)

I_p^{CV} - jonizacijos potencialas, nustatytas CV metodu

I_p - jonizacijos potencialas

Sutrumpinimai

- IPA - izopropanolis (2-propanolis)
- IPCE - kritusių fotonų konversijos į srovę efektyvumas (angl. *Incident photon-to-current conversion efficiency*)
- j_{sc} - trumpojo jungimo srovės tankis
- L_{abs} - šviesos sugerties gylis
- Li TFSI - ličio bistrifluorometano sulfonimidatas
- LUMO - žemiausia neužimta molekulinė orbitalė (angl. *Lowest unoccupied molecular orbitale*)
- MAI - metilamonio jodidas
- MAPbBr₃ - metilamonio švino bromidas
- MAPbI₃ - metilamonio švino jodidas
- MKD - mažo krūvio dreifas
- NHE - norminis vandenilio elektrodas
- N_i - krūvininkų koncentracija
- PC-Z - bisfenolio Z polikarbonatas
- PCE - energijos konversijos į srovę efektyvumas (angl. *Power-to-current conversion efficiency*)
- PGA - programojamas stiprintuvas (angl. *Programmable gain amplifier*)
- R_{in} - įėjimo varža
- PMMA - polimetilmetakrilatas
- PSC - perovskitinis Saulės elementas (angl. *Perovskite Solar cell*) SE - Saulės elementas
- SEM - skenuojančioji elektroninė mikroskopija
- ssDSSC, ssDSS - kieto būvio dažais aktyvintas saulės elementas (angl. *Solid-state dye-sensitized solar cell*)
- t - laikas
- TAC - laiko-amplitudės keitiklis (angl. *Time-to-amplitude converter*)
- THF - tetrahidrofuranas
- TOF - lėkio trukmės metodas (angl. *Time-of-flight*)
- t_{tr} - lėkio trukmė
- U - įtampa
- U_{oc} - atviros grandinės įtampa
- UV - ultravioletinė spinduliuotė
- WD - fiksuoto pločio diskriminatorius (angl. *Window discriminator*)
- XTOF - elektrografinis lėkio trukmės metodas (angl. *Xerographic time-of-flight*)
- ϵ - dielektrinė skvarba

Sutrupinimai

ε_0 - absoliučioji dielektrinė konstanta

η - naudingumo koeficientas

λ - bangos ilgis

μ - judris

ν - dažnis

σ - laidumas

∇ - nespindulinė rekombinacija

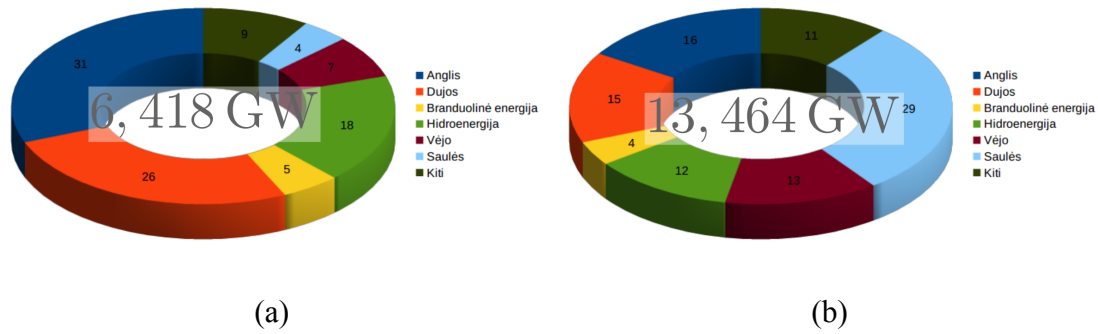
1. Įvadas

XX amžiuje aptikus, jog intensyvi žmogaus ūkinė veikla didina atmosferoje anglies dioksido CO₂ kiekį ir supratus, kaip tai veikia planetos klimata, buvo pradėta ieškoti būdų išgauti energiją iš švaresnių šaltinių, išmetančių mažiau atliekų ar CO₂. Pirmiausia buvo galvota apie iškastinio kuro pakeitimą branduoliniu [1], tačiau po 1986 metų Černobilio katastrofos šios idėjos buvo pradėta atsisakyti, juolab pamažu tobulėjo alternatyvios energijos šaltiniai.

Šiame kontekste alternatyvūs energijos šaltiniai suprantami kaip hidroenergijos, biomasės, vėjo ar tiesiogiai verčiantys Saulės šviesą į elektros energiją (fotovoltiniai) šaltiniai. Labiausiai domina fotovoltiniai šaltiniai dėl jų milžiniško potencialo išgauti didelius kiekius energijos, kas tampa aktualu žinant, kad saulės šviesos galia, kuri pasiekia Žemės paviršių, yra lygi maždaug $1,4 \cdot 10^5$ TW, iš jos maždaug $3,6 \cdot 10^4$ TW galima panaudoti [2], o 2012 metais pasaulinis energijos poreikis buvo 17 TW. Taigi palyginus turimus duomenis, akivaizdu, jog pasauliniai poreikiai tesudarė tik 0,047 % galimos panaudoti Saulės energijos, t.y., neišnaudojamas perspektyvus energijos šaltinis, kurio vieno visapusiškai užtektų padengti pasaulinio lygio energijos sunaudojimui.

Esant tokiam potencialui, fotovoltiniams šaltiniams, jų vystymui ir moksliniams tyrinėjimams skiriamas ypač didelis dėmesys. Netgi pastaraisiais metais, atpigus naftai bei dujoms, *Bloomberg* prognozuojama, jog tai "nesustabdys pasaulio energetikos transformacijos ir dekarbonizacijos" ir 2040-tais metais nulinės emisijos energijos šaltiniai (Saulės ir vėjo) sudarys iki 60 % instaliuotos galios (1.1 pav.). Taip pat manoma, jog per ateinančius 25-kerius metus Saulės ir vėjo energijos šaltiniai sudarys iki 64 % iš 8,6 TW naujai įdiegtos galios, taip pat jiems teks iki 60 % investicijų iš planuojamų investuoti 11,4 trilijonų dolerių [3].

1. Įvadas



1.1 pav.: a) - Instaliuotoji galia 2015 metais ir pasiskirstymas pagal energijos šaltinių rūšis, b) - prognozė 2040-tiems metams. Pagal [3].

Pagal tą pačią *Bloomberg* prognozę, Saulės energijos suvartojimas tik augs ir 2040-tais metais sudarys net 29 %, o mažosios Saulės jėgainės, montuojamos ant stogų bei priklausančios privatiems asmenims, - 10 %.

Kol kas rinkoje dominuoja Saulės elementai, pagaminti iš silicio - šiuo metu užima 90 % rinkos [4], tačiau jų gamybai reikalingas itin grynas silicis - 99,999 % grynumo, bei Saulės elementų gamyboje naudojami energijai imlūs technologiniai procesai - kristalų auginimas iš lydalo (Čiochralskio metodas) bei vakuuminis garinimas. Be to, silicio Saulės elementai naudoja 1000 kartų daugiau šviesą absorbuojančios medžiagos nei kad dažais aktyvinti ar perovskitiniai Saulės elementai [4], dėl sąlyginai mažos šviesos sugerties jie yra gana stori ir dėl didelio trapumo jie turi būti izoliuoti nuo aplinkos apsauginiu stiklu. Tai lemia visos konstrukcijos masyvumą, brangumą bei pritaikymą tik tose srityse, kur minėti faktoriai neturi lemiamos įtakos, pavyzdžiui, didelėse Saulės jėgainėse.

Tuo tarpu dažais aktyvinti Saulės elementai neturi daugumos silicio elementų trūkumų - jie gali būti gaminami gerokai plonesni, lengvesni, dėl to nereikalaujantys didelės erdvės ar specialių konstrukcijų ir tampa puikiai pritaikomi individualiam buitiniam naudojimui, juos gaminant nenaudojami energijai imlūs procesai, tad jie - pigesni, prieinamesni asmeniniams žmonių energijos poreikiams tenkinti. Aišku, dažais aktyvintų Saulės elementų efektyvumai yra gerokai mažesni, nei silicio elementų, tačiau atsižvelgus į kitas savybes bei kainą, tokie elementai gali būti konkurencingi srityse, kuriose šiuo metu silicio elementai nenaudojami dėl kainos ar svorio [4].

Nepaisant visų perspektyvų bei atliekamų tyrimų, lieka neišspręstas vienas rimtesnių trūkumų - iki pilnos dažais sensibilizuotų Saulės elementų (DSSC)

1. Įvadas

komercizacijos trūksta pigesnių, lengviau sintetinamų dažiklių bei krūvininkų transportinių medžiagų, kurios leistų pasiekti didesnius efektyvumus bei ilgesnius tarnavimo laikus, darančius įtaką pritaikomumui įvairaus profilio srityse.

Taipogi turint aibes naujų medžiagų kyla kitos problemos - net ir sintetinant kryptingai naujas medžiagas, ne visos jos demonstruoja norimas savybes ar yra tinkamos panaudoti Saulės elementuose.

Pavyzdžiui, norint pasiekti gerą Saulės elementų efektyvumą, kyla poreikis turėti medžiagas su suderintais energetiniais lygmenimis, idant nuo energetinių lygmenų (HOMO, LUMO bei skirtumo tarp jų E_g) stipriai priklauso atviros grandinės įtampa U_{oc} [5]:

$$eU_{oc} = E_g + k_B T \ln \frac{np}{N_e N_v} \quad (1.1)$$

Arba kita, dažniau naudojama išraiška, siejanti donorų ir akceptorų energetinius lygmenis: [6]

$$U_{oc} = (|E_{D.HOMO}| - |E_{A.LUMO}| - 0,3 \text{ eV}) \cdot \frac{1}{e} \quad (1.2)$$

Akivaizdus poreikis žinoti kiek įmanomą tiksliau HOMO, LUMO lygmenis kyla ir iš to, jog jų nustatymui naudojamos skirtingos metodikos, o medžiagos yra testuojamos aplinkose ir sąlygose, nepanašiose į tas, kurios yra Saulės elementuose. Taipogi literatūroje plačiai aprašyta ir krūvininkų dreifinių judrių įtaka pagrindiniams SE parametrų, kaip kad efektyvumui, atviros grandinės įtampai ar trumpo jungimo srovei, kas lemia būtinumą taipogi nustatyti ne tik medžiagos energetinius lygmenis, betgi ir krūvininkų judrį μ . [7, 8]

1.1. Disertacijos struktūra

Disertacija yra suskirstyta į šešias pagrindines dalis - įvadą, literatūros apžvalgą, tyrimų metodiką, tyrimų rezultatus, išvadas ir panaudotos literatūros sąrašą.

Įvade pagrindžiamas temos aktualumas, iškeliami darbo tikslai ir uždaviniai, pateikiami ginamieji teiginiai. Literatūros apžvalgoje pateikiami pagrindiniai pasiekimai, susiję su disertacijoje nagrinėjamais klausimais. Tyrimų metodikoje apžvelgiami taikyti tyrimų metodai. Rezultatų skyriuje pateikiami tyrimai, susiję su dažikliais bei skylių transportinėmis medžiagomis. Išvadose glaustai suformuoti galutiniai pastebėjimai.

1.2. Tyrimų tikslas ir uždaviniai

Tyrimų tikslas - išsiaiškinti, kaip priklauso organinių dažiklių, skirtų kieto būvio dažais sensibilizuotiems Saulės elementams, energetiniai lygmenys nuo jų molekulinės struktūros ir kaip tie lygmenys paveikia Saulės elementų charakteristikas, bei ištirti potencialių krūvio pernašos medžiagų skylių dreifinio judrio bei jonizacijos potencialo I_p priklausomybę nuo prijungtų funkcinių grupių, kartu įvertinant galimybes panaudoti tirtąsias medžiagas Saulės elementuose.

Šiam tikslui pasiekti buvo išskelti šie uždaviniai:

- Nustatyti dažiklių energetinius lygmenis ir palyginti su duomenimis, gautais iš ciklinės voltampermetrijos matavimų ir šviesos sugerties spektrų dažiklių tirpaluose;
- Išmatuoti jonizacijos potencialus bei šviesos sugerties spektrus gryną dažiklių sluoksniuose, bei dažuose, adsorbuotuose ant titano oksido TiO_2 ;
- Išmatuoti jonizacijos potencialus bei skylių dreifinius judrius skylių pernašos medžiagose
- Pagaminti dažais aktyvintus Saulės elementus su tinkamiausia iš tiriamųjų skylių transportinių medžiagų ir nustatyti pagrindinius gautųjų Saulės elementų parametrus.

1.3. Ginamieji teiginiai

- Fentiazino pagrindo hidrazonuose metilo grupių pakeitimas fenilo grupėmis neturi įtakos skylių dreifiniam judriui bei jonizacijos potencialui, o karbazolo pagrindo hidrazonuose papildomų aromatinių grupių įvedimas padidina skylių dreifinį judrį ir jonizacijos potencialą.
- Remiantis judrio, fotoluminescencijos, jonizacijos potencialo bei Saulės elementų charakteristikų matavimais, tirtasis karbazolo diaminas V997 yra tinkamas panaudojimui Saulės elementuose kaip skylių pernašos medžiaga pakeičiant sunkiai sintetinamą Spiro-OMeTAD.
- Saulės elementuose su tirtaisiais hidrazoniniais TiO_2 dažikliais vidinis kvantinis efektyvumas priklauso nuo šviesos kvantų energijos ir pasiekia mak-

simumą, artimą vienetui, kai šviesos kvantų energija apie 0,3 eV didesnė nei optinės sugerties krašto riba.

1.4. Autoriaus indėlis

Dažikliai bei skylių transportinės medžiagos buvo susintetintos Kauno Technologijos Universiteto Organinės chemijos katedroje prof. V. Getaučio vadovaujamos grupės, taip pat ten buvo atlikti ciklinės voltampermetrijos bei UV sugerties medžiagų tirpaluose matavimai. Eksperimentiniai Saulės elementai su tiriamaisiais dažikliais buvo pagaminti dr. Ingmar Bruder grupės įmonėje *trinamiX* bei ten atlikti jų efektyvumo ir šviesos sugerties bei IPCE spektrų matavimai.

Autorius atliko jonizacijos potencialų bei šviesos sugerties matavimus grynų dažiklių sluoksniuose, dažikliuose, adsorbuotuose ant TiO_2 , tyrė krūvininkų pernašą transportinėse medžiagose, gamino ir tyrė perovskitinius Saulės elementus su tiriamosiomis medžiagomis, kartu su bendraautoriais analizavo ir interpretavo eksperimentinius duomenis.

1.5. Naujumas

Norint sukurti organinius dažiklius DSS elementams, ar juos parinkti, optimizuoti jų struktūrą, būtina žinoti jų molekulių energetinius lygmenis. Šių lygmenų nustatymui buvo pasinaudota UV šviesos sugerties spektru, taip sužinant draustinės energijos tarpo dydį E_g lygmenį, o HOMO lygmuo gali būti nustatytas tiesioginių matavimų metu, matuojant jonizacijos potencialą I_p ar naudojant ciklinės voltampermetrijos metodą. LUMO lygmuo savo ruožtu jau buvo surastas naudojantis E_g ir HOMO lygmenų vertėmis. Be to, šie energetiniai lygmenys priklauso nuo dažiklių molekulių agregacijos laipsnio (agregatų kiekio) bei dažiklio aplinkos, kurioje matavimo metu yra dažiklio molekulė. Pavyzdžiui, tirpaluose dažiklio molekulės yra apsuptos tirpiklio molekulių, tuo tarpu grynų dažiklių sluoksniuose (plėvelėse) molekulės kontaktuoja tarpusavyje, o adsorbavus ant TiO_2 paviršiaus, dažiklių molekulės yra taip pat chemiškai susijusios su TiO_2 paviršiumi ir gali būti jo veikiamos. Dažų molekulės gali formuoti agregatus ir šie agregatai gali keisti molekulių energetinius lygmenis. Tačiau iki šio meto dažiklių jonizacijos potencialai I_p buvo matuojami tik grynų dažiklių sluoksniuose, o I_p vertės dažikliams, adsorbuotiems ant TiO_2 paviršiaus, nebu-

vo žinomos. Disertacijos rengimo metu buvo nustatomi energetiniai lygmenys hidrazono pagrindu sukurtiems dažikliams, naudojant elektronų fotoemisiją ore, išskaičiuojant iš UV šviesos sugerties spektrų kraštų bei naudojant ciklinės voltampermetrijos metodą. Matavimai buvo atliekami, dažikliams esant įvairiose aplinkose - tirpale, adsorbuotiems ant TiO₂ paviršiaus bei grynų dažiklių sluoksniuose. Taip pat buvo įvertinta bei palyginta sugertų fotonų konversijos į srovę bei kritusių fotonų konversijos į srovę efektyvumai.

Ištirta krūvininkų pernaša elektriniuose laukuose karbazolo bei fenotiazino pagrindų hidrazonų junginiuose, nustatyti jų jonizacijos potencialai I_p , funkcinų grupių įtaka I_p bei skylių dreifinio judrio μ vertėms. Ištirtos geriausias savybes turėjusio karbazolo pagrindo hidrazono junginio potencialios galimybės pakeisti komercinę skylių transportinę medžiagą perovskitiniuose Saulės elementuose.

1.6. Publikacijų ir pranešimų sąrašas

1.6.1. Disertacijos tematika

- A. Bieliauskas, V. Martynaitis, V. Getautis, T. Malinauskas, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, W. Holzer, A. Šačkus, Synthesis of electroactive hydrazones derived from 3-(10-alkyl-10H-phenothiazin-3-yl)-2-propenals and their corresponding 3,3'-bispropenals, *Tetrahedron* **68**(18), 3552–3559 (2012).
- V. Gaidelis, E. Kamarauskas, T. Malinauskas, V. Getautis, R. Send, H. Wonneberger, I. Bruder, Relationship between measurement conditions and energy levels in the organic dyes used in dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* **5**(101), 82859–82864 (2015)
- A. Bieliauskas, V. Getautis, V. Martynaitis, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, S. Krikštolaitytė, A. Šačkus, Synthesis of electroactive hydrazones derived from carbazolyl-based 2-propenals for optoelectronics, *Synthetic Metals* **179**, 27–33 (2013)
- A. Magomedov, N. Sakai, E. Kamarauskas, M. Franckevičius, G. Jukauskaitė, V. Jankauskas, H. J. Snaith, V. Getautis, Amorphous hole transporting material based on 2,2'-bissubstituted 1,1'-biphenyl scaffold for

application in perovskite solar cells, *Chemistry – An Asian Journal* **12**(9), 958-962 (2017).

1.6.2. Kiti straipsniai

- E. Zaleckas, R. Griniene, B. Stulpinaite, J. Grazulevicius, L. Liu, Z. Xie, E. Schab-Balcerzak, E. Kamarauskas, B. Zhang, S. Grigalevicius, Electroactive polymers containing pendant harmene, phenoxazine or carbazole rings as host materials for OLEDs, *Dyes and Pigments* **108**, 121–125 (2014).
- K. Rakstys, A. Abate, M. I. Dar, P. Gao, V. Jankauskas, G. Jacopin, E. Kamarauskas, S. Kazim, S. Ahmad, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, Triazatruxene-based hole transporting materials for highly efficient perovskite solar cells, *Journal of the American Chemical Society* **137**(51), 16172–16178
- K. Rakstys, M. Saliba, P. Gao, P. Gratia, E. Kamarauskas, S. Paek, V. Jankauskas, M. K. Nazeeruddin, Highly efficient perovskite solar cells employing an easily attainable bifluorenylidene-based hole-transporting material, *Angewandte Chemie* **128**(26), 7590–7594
- T. Braukyla, N. Sakai, M. Daskeviciene, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, T. Malinauskas, H. J. Snaith, V. Getautis, Synthesis and investigation of the v-shaped tröger's base derivatives as hole-transporting materials, *Chemistry - An Asian Journal* **11**(14), 2049–2056.

1.6.3. Pranešimai konferencijose disertacijos tematika

- Egidijus Kamarauskas, Gabrielė Jokubauskaitė, Artiom Magomedov, Vytautas Getautis, Valentas Gaidelis, Vygintas Jankauskas, A new hole transporting material for perovskite based Solar cells, *EMRS2016 Spring Meeting* (2016).
- Egidijus Kamarauskas, Tadas Malinauskas, Vytautas Getautis, Valentas Gaidelis, Impact of Measurement Conditions to Energy Levels in the Organic Dyes Used in Dye-Sensitized Solar Cells, *HOPV16* (2016).

1.6.4. Kiti pranešimai

- Valentas Gaidelis, Vygintas Jankauskas, Egidijus Kamarauskas, The method of investigation of the semiconductor layers, *LNFK 40*(2013)

2. Tyrimų apžvalga

2.1. Fotovoltinių prietaisų vystymo istorija

2.1.1. Fotovoltinis efektas

1839 metais Edmund Bequerel (Edmundas Bekerelis) pastebėjo, jog sidabru dengtą platinos elektrodą panardinus į elektrolitą bei apšvietus Saulės šviesa, generuojama elektros srovė [9]. Tai buvo pirmasis eksperimentas, parodęs naujo fizikinio reiškimo, fotovoltinio efekto, egzistavimą.

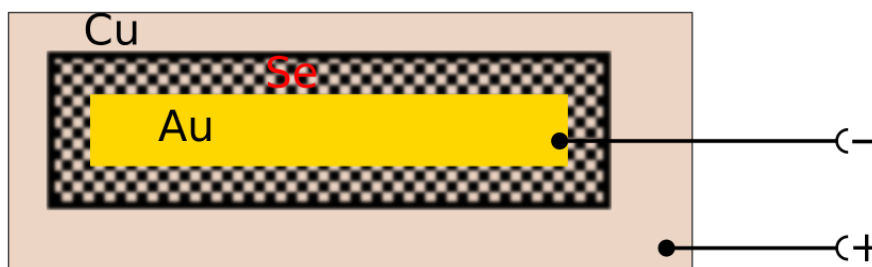
Fotovoltinio efekto fizikinė prigimtis yra ta, jog šviesos kvantai gali būti sugerti medžiagoje ir kvantų energija gali būti panaudota sužadinant elektronus į aukštesnius energijos lygmenis. Įprastai tokie elektroniškai sparciai relaksuoja į pradinę energetinę būseną, tačiau fotovoltiniuose įrenginiuose yra sudarytos tam tikros asimetrinės sąlygos (potencialų skirtumas), kurios neleidžia relaksuoti elektronams bei juos nukreipia į išorinę elektros grandinę.

Priklausomai nuo fotovoltinio prietaiso konstrukcijos, parinktų medžiagų, kurių savybės lemia potencialų skirtumo dydį, šviesos sugerties intensyvumą, fotovoltinis efektas gali pasireikšti įvairiu stiprumu, ir tai lemia fotovoltinių prietaisų efektyvumą.

Bendra Saulės elementų vystymo apžvalga

Praėjus beveik 40-čiai metų nuo fotovoltinio efekto atradimo, buvo sukurtas pirmasis kietakūnis fotovoltinis prietaisas, kuris buvo sukonstruotas seleno plokštelę padengus platinos kontaktais [10]. Šioje konstrukcijoje fotosrovė atsiradavo, juos apšvietus Saulės šviesa bei nereikėjo jokio papildomo išorinio elektros energijos šaltinio. 1883-čiais metais Charles Fritts pagamino Saulės elementą, pasiekusį maždaug 1% efektyvumą verčiant Saulės šviesos energiją į elektros energiją. Šis Saulės elementas (SE) buvo taip pat pagamintas iš seleno plokštelės, padengtos itin plonu aukso sluoksniu (2.1 pav.) [11].

2. Tyrimų apžvalga



2.1 pav.: C. Fritts pagamintas SE. Adaptuota iš [12]

Vėlesniais metais fotovoltinis efektas buvo pastebėtas plonasluoksnėse vario-vario oksido ($\text{Cu} - \text{CuO}_2$) struktūrose, švino sulfido (PbS_2) bei talio sulfido (Tl_2S) struktūrose. Šie ankstyvieji Saulės elementai buvo paremti Šotkio barjero suformavimu tarp puslaidininkio ir pusiau skaidraus metalo, ir tai sudarė reikiamą asimetrinę sandūrą, būtiną fotovoltinio efekto pasireiškimui, ir kartu pusiau skaidrus metalo kontaktas užtikrino, kad sandūrą pasiektų Saulės šviesa. Goldman ir Brodsky 1914 metais susiejo šiose struktūrose vykstantį fotovoltinį efektą su barjeru elektros srovei ties vienu iš puslaidininkio-metalų sandūros paviršių [13].

Pakankamai ilgą laiką į fotovoltinį efektą dėmesys nebuvo itin stipriai kreipiamas, ir tai tęsėsi iki pat XX amžiaus penktojo dešimtmečio, kol 1941 metais buvo užpatentuotas pirmasis silicio Saulės elementas [14], bei išvystytos kokybiškų silicio plokštelių gamybos technologijos leido gaminti fotovoltinius prietaisus kristaliniame silicyje.

Penktajame dešimtmetyje išvystyta p-n sandūrų gamybos technologija silicio plokštelėse leido sukurti daug geresnių savybių struktūras, pasižymėjusias geresnėmis lyginimo savybėmis nei Schottky barjerai, bei kartu geresne fotovoltine elgsena.

1954 metais Chapin, Fuller ir Pearson [15] pranešė apie silicio Saulės elementą, pasiekusį 6% naudingumo koeficientą. Nors tokie Saulės elementai bei jų generuojama elektros energija buvo itin brangūs, tačiau ankstyvieji Saulės elementai suteikė galimybę apsirūpinti energija tokiose vietose, kur įprastinis kuras buvo nepasiekiamas arba sunkiai pristatomas. Akivaizdžiausias tokių Saulės elementų pritaikymas - kosmose skriejantys palydovai, tad kelis dešimtmečius silicio SE buvo naudojami išimtinai kosmoso pramonėje, kur kaina nebuvo lemiamas veiksnys [16].

Tais pačiais metais kadmio sulfide (CdS) suformuota p-n sandūra pasiekė 6%

2. Tyrimų apžvalga

efektyvumą verčiant Saulės šviesos energiją į elektros energiją, bei vėlesnias metais buvo tirtos medžiagos, kaip kad galio arsenidas, indžio fosfidas ar kadmio telūridas, tačiau nepaisant šių tyrimų, silicis išliko pagrindine medžiaga SE gamybai, vien todėl, kad jo išgavimo, gryninimo technologijos buvo plačiai vystomos mikroelektronikos pramonėje, ir šie technologiniai procesai buvo lengvai pritaikomi SE gamyboje [16].

Silicio pagrindu kuriami SE vystėsi itin sparčiai - jei 1954 metais buvo tik 6% efektyvumas, tai 1955-tais metais jau buvo pasiekti 10%, 1961-mais metais - 14,5%, o 1972-tais metais viršyta 15% riba ComSAT palydovuose panauduotuose Saulės elementuose [17–20].

Saulės elementų vystymą ir jų tyrimus paskatino energijos krizės 1973-čiais bei 1979-tais metais. Tada Vakarų valstybės, iki tol stipriai priklausiusios nuo naftos importo, padidino finansavimą alternatyvių energijos šaltinių tyrimams. Šiuo laikotarpiu tirta nemaža dalis medžiagų, kaip kad amorfinis, polikristalinis silicis, bei organiniai puslaidininkiai [16].

1983 metais buvo pristatytas UNSW MINP Saulės elementas, pasiekęs 18% [21]. 2001 metais silicio SE pasiekė 25% [22], ir toks išliko iki dabar. Kitos tobulintos SE gamybos technologijos ir medžiagų kompozicijos pasiekė didesnius efektyvumus - galio arsenido (GaAs) SE - 28,8 %, InGaP/GaAs/InGaAs - 37,9 %, tačiau sudėtinga gamybos technologija ir dideli kaštai neleidžia jiems komerciškai paplisti [23, 24].

2.1.2. Dažais sensibilizuotų Saulės elementų vystymo apžvalga

Neorganiniai SE, nepaisant didelių pasiektų efektyvumų konvertuojant Saulės šviesos energiją į elektros energiją, turi technologinių trūkumų - naudojami procesai yra itin imlūs energijai bei dėl savo sudėtingumo - brangūs. Be to, efektyviausi neorganiniai SE gaminami iš toksiškų medžiagų - pavyzdžiui, kadmio telūrido (CdTe), ir tas sukelia rimtų ekologinių bei ekonominių problemų, ypač utilizuojant atitarnavusius, pasenusius Saulės elementus.

Alternatyva neorganiniams SE būtų organiniai Saulės elementai, nors šiuo metu jų efektyvumas yra mažesnis, nei silicio SE, tačiau organiniai Saulės elementai leidžia išvengti didelių gamybos kaštų bei itin toksiškų medžiagų [25].

Įprastai organiniai Saulės elementai formuojami naudojant p ir n tipo organinius puslaidininkius, suformuojant heterosandūrą, kurioje vyksta šviesos sugertis ir krūvininkų atskyrimas. Tačiau norint turėti efektyviai veikiančią struktūrą,

2. Tyrimų apžvalga

panaudotos organinės medžiagos turi turėti gerus šviesos sugerties bei krūvio pernašos parametrus, o tai yra sunkiai suderinamos savybės [25].

Kaip alternatyva grynai organiniams Saulės elementams buvo išvystyti dažais sensibilizuoti Saulės elementai (ang. *Dye-sensitized Solar cells* -DSSC), kuriuose šviesos sugertis ir eksitonų generavimas vyksta ties puslaidininkio-dažo sandūra, o krūvininkai pernešami puslaidininkio ir elektrolito arba kitos organinės krūvininkų transportinės medžiagos.

Fotoelektrodo aktyvavimas dažais pirmąkart buvo aprašytas Moser 1887 metais [26], tačiau rimtesnių pasiekimų nebuvo pademonstruota iki pat 1968 metų, kai Gerischer ir Tributsch pademonstravo elektronų injekciją iš šviesa sužadintų dažiklio molekulių į cinko oksidą (ZnO). Vėliau buvo panaudota cheminė dažiklio adsorbcija prie puslaidininkio paviršiaus, ir tobulinta DSSC panaudojant disperguotas daleles, siekiant padidinti sąveikos plotą. 2005-tais metais DSSC, naudojant rutenio kompleksus kaip dažiklį, pasiekė 11 % naudingumo koeficientą konvertuojant šviesos energiją į elektros energiją, apšviečiant AM1,5 spektro šviesa.

2.2. Dažais sensibilizuotų Saulės elementų veikimo principas

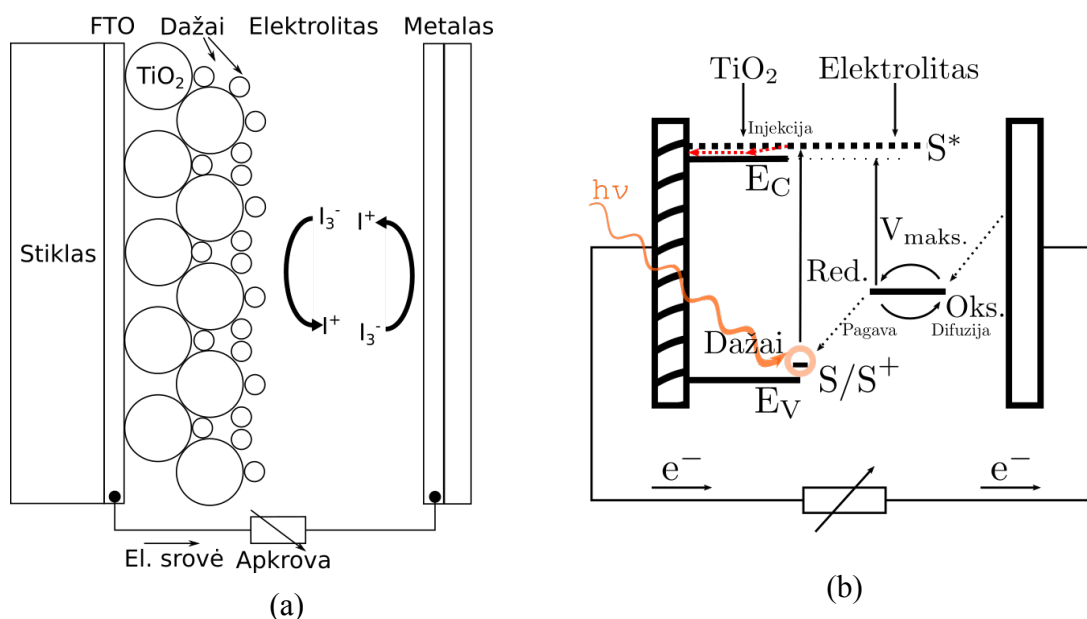
Dažais sensibilizuoti Saulės elementai (DSSC) pritraukė didelį dėmesį dėl potencialios galimybės tapti alternatyva įprastiniams puslaidininkiniams Saulės elementams [27,28], nes dėka paprastesnio gamybos proceso DSSC galima panaudoti pigių, didelį plotą užimančių Saulės jėgainių statybai. DSSC gaminami iš pigių, lengvai sintetinamų medžiagų, išgaunant efektyvų veikimą naudojant molekulių struktūros inžineriją bei Saulės elementų struktūros kontrolę.

DSSC iš principo yra puslaidininkiniai prietaisai, tiesiogiai verčiantys Saulės šviesos energiją į elektros srovę. Tokie elementai paprastai sudaryti iš kelių sluoksnių:

- Skaidrus anodas, kuriam paprastai naudojamas skaidrus laidus oksido sluoksnis, dengtas ant stiklo,
- Porėtas TiO₂ sluoksnis, suformuotas ant anodo, skirtas elektronų pernašai,
- Dažų sluoksnis (aktyvatorius/sensibilizatorius), kovalentiškai susijungęs su oksido sluoksniu ir užtikrinantis gerą šviesos sugertį,

2. Tyrimų apžvalga

- Elektrolito, sudaryto iš organinio tirpiklio ir oksidacijos-redukcijos mediatoriaus, skirto pagerinti dažų regeneraciją,
- Katodas, pagamintas iš metalo, padengto ant stiklo, surenkančiu elektronus.



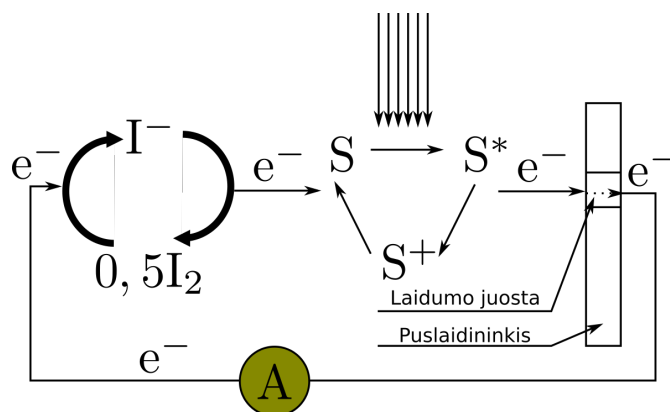
2.2 pav.: a) - DSSC struktūrinė schema, b) -veikimo principas bei energijos lygmenų schema. Pagal [24, 25].

Pagrindiniai procesai, vykstantys DSSC¹. Dažai S , sugerdami šviesos kvantus $h\nu$, sužadunami į aukštesnę energetinę būseną S^* , kartu sukuriama ir fotoelektronai, kurie vėliau injektuojami į puslaidininkio laidumo juostą (2.2b paveikslėlyje raudona rodyklė) ir iš ten - į anodą, o dažai iš sužadintosios būsenos S^* pereina į oksiduotą būseną S^+ . Kaip puslaidininkis dažniausiai naudojamas titano (IV) oksidas TiO_2 . Dažai regeneruojasi gaudami elektronus iš elektrolito, paprastai joninio skysčio, turinčio jodido/trijodido (I) porą, veikiančią kaip redukcijos-oksidacijos kompleksas. Šis kompleksas užtikrina, jog oksiduota dažų forma S^+ pagaus elektronus ir grįš į pradinę S būseną. Jodidas atsinaujina redukuojantis trijodidui ties katodu, kuriame surenkami išorine grandine aptekėję elektronus. Apšvietus DSSC šviesa, generuojama atviros grandinės įtampa

¹Parengta pagal [24, 25, 29]

2. Tyrimų apžvalga

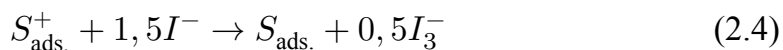
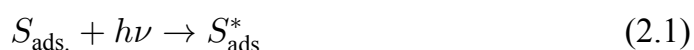
priklauso nuo TiO_2 Fermi kvazilygmens elektronams ir elektrolito oksidacijos-redukcijos potencialo arba, jei naudojama organinė skylių transportinė medžiaga, nuo išlaisvinimo darbo.



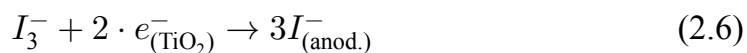
2.3 pav.: El. srovės generavimo ciklai dažais aktyvintuose Saulės elementuose

2.3 pav. akivaizdžiau pavaizduota oksidacijos-redukcijos ciklai, vykstantys DSSC. Vykstant el. srovės generacijai, sužadinami mažiausiai du redukcijos-oksidacijos ciklai ir, jei tarkim, aktyvatoriaus pilnas ciklas trunka 25 s^{-1} , tai reiškia, jog esant visiškam Saulės apšvietimui ir 20 metų tarnavimo laikotarpiui, aktyvatorius turi atlaikyti 100 milijonų ciklų [29].

Šiuos procesus galima aprašyti šiomis lygtimis [25]:



Aišku, gali pasireikšti nepageidaujami reiškiniai, kaip kad injektuotų elektronų rekombinacija su oksiduotu aktyvatoriumi (2.5) arba su oksiduota reduktoriaus-oksidatoriaus pora netoli TiO_2 paviršiaus (2.6):



2. Tyrimų apžvalga

Taigi, norint pagaminti efektyviai veikiančius DSSC būtina išpildyti didelį kiekį sąlygų, keliamų naudojamoms medžiagoms. Aktyvatorius/dažai turi pasižymėti šiomis savybėmis [24, 30, 31]:

- Stipri šviesos sugertis matomojoje ir infraraudonojoje spektro dalyse (maždaug nuo 300 nm iki 920 nm);
- LUMO ir HOMO lygmenų cheminis stabilumas;
- Turi turėti –COOH, –SO₃H ar panašią grupę, kuri užtikrintų tvirtą susiejimą su TiO₂ paviršiumi;
- Struktūra turi būti optimizuota taip, kad nesusidarytų agregatai TiO₂ paviršiuje;
- LUMO lygmuo turi aukščiau arba sutapti su naudojamą puslaidininkio (oksido) laidumo juostos kraštu, idant elektronai galėtų būti lengvai injektuojami į puslaidininkį;
- HOMO lygmuo turi būti pakankamai žemai, kad elektronai galėtų būti injektuoti iš elektrolito ar skylių transportinės medžiagos į dažų molekules.

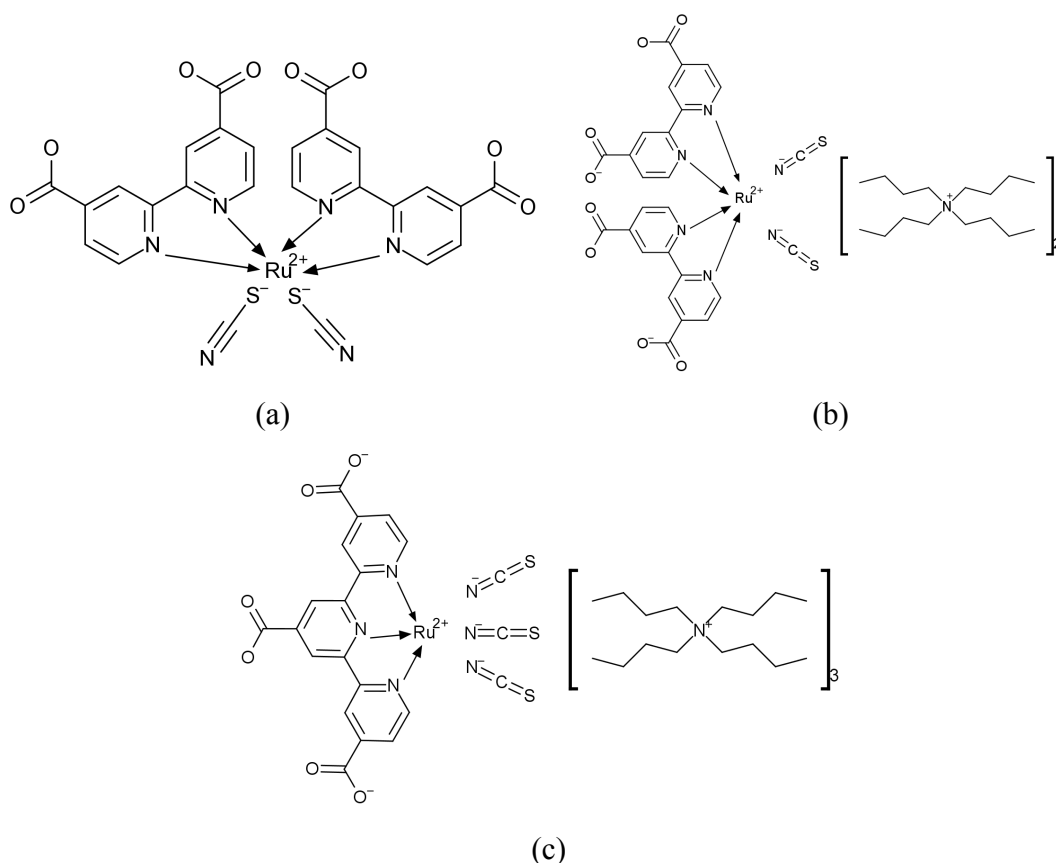
Be to, yra keliami taip pat ekologiškumo, pigumo, lengvos sintezės ir cheminio, terminio bei fotostabilumo reikalavimai.

Visi šiuo metu kurti aktyvatoriai/dažai gali būti suskirstyti į šias grupes [31]:

- Rutenio kompleksų dažai;
- Bemetaliai organiniai dažai;
- Dažai su kvantiniais taškais;
- Perovskitiniai dažai;
- Beiciniai dažai;
- Natūralūs dažai;

2.2.1. Rutenio kompleksų dažai

1991-mais metais dažais aktyvinti Saulės elementai pasiekė 7,1 % efektyvumą panaudojus rutenio kompleksus kaip aktyvatorius [32], o vėliau leido pasiekti iki 11 % šviesos konversijos į elektros srovę efektyvumus (PCE) skysto elektrolito dažais aktyvintuose Saulės elementuose, naudojant AM 1,5G standartinį Saulės apšvietimą [33–37].



2.4 pav.: Populiaresni rutenio kompleksų dažai: a) - **N3**, b) - **N719**, c) - **N749**

2.4 pav. pateikti kai kurie rutenio kompleksų dažai, su kuriais buvo pasiekti reikšmingesni rezultatai - su **N3** - 10,3 % [38], su **N749** - 11 % [34].

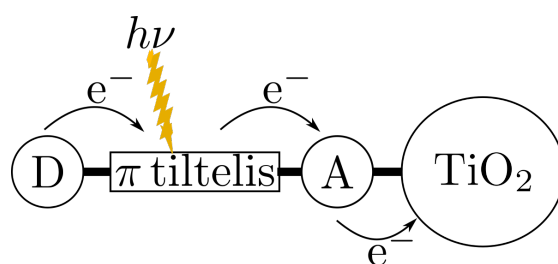
Rutenio kompleksų dažai tapo sėkmingiausiais dažikliais aktyvintuose Saulės elementuose dėl gero stabilumo, stiprios šviesos sugerties matomame spektre, tačiau tokių dažų gamybai reikalingas retas, brangus ir toksiškas rutenis [31].

Be to, verta paminėti kitus dažiklius, kurie pademonstravo efektyvią veiką skysto elektrolito dažais aktyvintuose Saulės elementuose, - tai dažikliai, sukurti

naudojant porfirino cinko kompleksą. Porfirinu aktyvinti Saulės elementai su kobalto oksidaciniais-redukciniais kompleksais pasiekė 13 % [39].

2.2.2. Bemetaliai organiniai dažai

Dėl anksčiau paminėtų rutenio savybių paskutiniu laikotarpiu kilęs didelis susidomėjimas bemetaliais organiniais dažais dėl ekologinių sumetimų - tokie dažai neturi toksiškų ar brangių metalų, be to, jų savybės gali būti lengvai keičiamos modifikuojant jų struktūrą.



2.5 pav.: D- π -A dažų struktūra ir veikimas

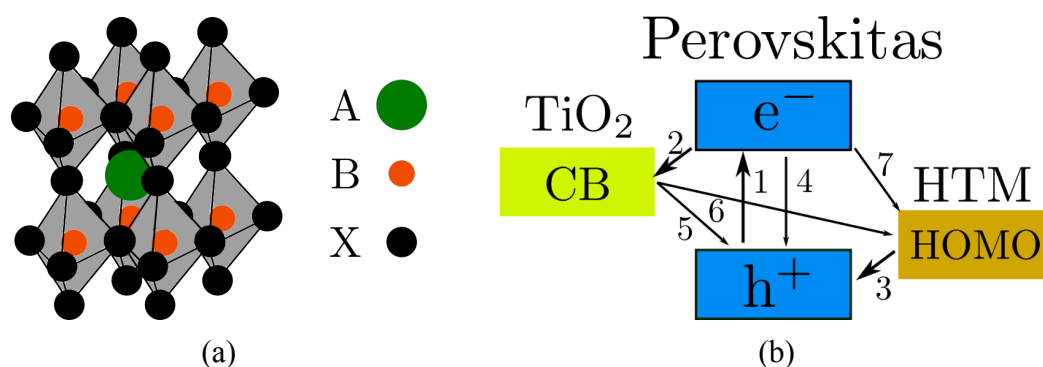
Iki šio meto vyravo D-A (donoras-akceptorius) kompozicija, kuriant organinius dažiklius, nes tokia kompozicija leidžia lengvai keisti dažo struktūrą, kartu keičiant, praplečiant šviesos sugerties spektrą, modifikuoti energetinius lygmenis bei netgi sukurti sąlygas visiškam intramolekuliniam krūvininkų atskyrimo procesui. Dažais aktyvinti Saulės elementai, kuriuose panaudoti elektronų donoriai ir akceptoriai, sujungti π -konjuguota grandine, bei skystieji elektrolitai, pasiekė 10 % efektyvumą [40–42], bei 7 % efektyvumą, panaudojus kietos būsenos skylių transportinę medžiagą [43–45]. Taip pat neseniai buvo pademonstruotas didelis 12,75 % efektyvumas DSS elementuose, pasinaudojus D-A- π -A kompozicijos dažus bei optimizavus jų struktūrą [46].

2.2.3. Perovskitiniai dažikliai

Pastaruosius keletą metų didelis dėmesys skiriamas perovskitams kaip itin efektyviems aktyvatoriams dažų Saulės elementams, nes jie pasižymėjo visomis reikiamomis savybėmis, kaip kad šviesos sugertis plačiame spektro ruože, didelis šviesos sugerties koeficientas, didelis krūvininkų judris μ ir difuzijos nuotolis [47–49].

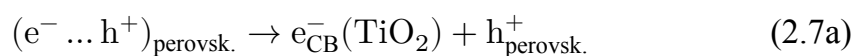
2. Tyrimų apžvalga

Šiuo atveju perovskitais vadinama aibė medžiagų, turinčių tam tikrą cheminę struktūrą ABX_3 (2.6 pav.), kur A bei B - katijonai, bei A katijonas yra didesnis už B katijoną, o X - anijonas. Šiuo metu iš perovskitinių medžiagų daugiausiai naudojami metaloorganiniai halidai. Šiuo atveju anijonai yra Cl, Br, I, o katijonai - $CH_3NH_3^+$ (metilamonio jonas, MA), $HC(NH_2)_2^+$ (formamido jonas, FA).

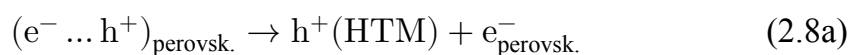


2.6 pav.: a) Kubinės simetrijos perovskito ABX_3 struktūra, b) krūvio pernašos schema perovskitiniuose Saulės elementuose. Pagal [49].

2.6b pav. pavaizduoti pagrindiniai krūvio pernašos procesai, vykstantys perovskitiniuose Saulės elementuose [49, 50]. Perovskitui sugėrus šviesą, susikuria elektrono-skylės poros, kurios vėliau tikėtinai gali suformuoti eksitonus (2.6b pav, 1-ma rodyklė). Po to krūvininkų atskyrimas gali įvykti dvejais būdais: fotogeneruotų elektronų injekcija į TiO_2 laidumo juostą arba skylės injekcija į skylių transportinės medžiagos HOMO lygmenį (2 bei 3 rodyklės):



Jei skylių injekcija vyksta kaip pirminis procesas krūvininkų atskyrimo:



Aišku, perovskitiniuose Saulės elementuose taip pat gali vykti nepageidaujami reiškiniai, kaip kad eksitonų anihiliacija (fotoluminiscencija, (2.9), arba nespindulinė rekombinacija (lygtyse žymima ∇ simboliu), (2.10), bei krūvininkų re-

2. Tyrimų apžvalga

kombinacija visose sandūrose, (2.11), (2.12), (2.13)), konkuruojanti su fotogeneruotųjų krūvininkų ekstrakcija.



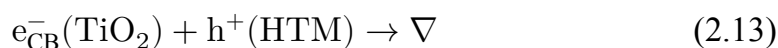
Elektronų rekombinacija sandūroje tarp TiO_2 ir perovskito:



Skylių rekombinacija sandūroje tarp HTM ir perovskito:



Taip pat gali tarpusavyje rekombinuoti TiO_2 elektronai ir HTM skylės:



Akivaizdu, jog pagrindiniai procesai yra panašūs į vykstančius įprastuose DSSC.

Pirmieji bandymai organinius bei metaloorganinius dažus pakeisti perovskitu nebuvo labai sėkmingi - pasiekti energijos konvertavimo efektyvumai (*PCE*) buvo 3,8 % panaudojus trijodido perovskitą (MAPbI_3) bei 3,1 %, panaudojus tribromido perovskitą (MAPbBr_3), tačiau po poros metų *PCE* pasiekė 6,5 % [49, 51, 52]. Bet šiuose bandymuose buvo panaudota įprastinė dažais aktyvintų Saulės elementų konfigūracija, kai naudojamas skystas elektrolitas. Tai lėmė itin prastą tokių elementų stabilumą, nes perovskito sluoksnis sparčiai tirpdavo elektrolite.

Visgi skystą elektrolitą pakeitus kietos būsenos skylių transportine medžiaga - Spiro-OMeTAD, buvo pasiektas žymus proveržis, ir nuo 2012 metų iki 2014 metų perovskitiniai Saulės elementai su kietos būsenos skylių transportinėmis medžiagomis pasiekė 20,1 % *PCE* [47, 48].

2.3. Perovskitinių Saulės elementų gamybos būdai

Dar viena priežastis be itin gerų fotovoltinių savybių, dėl ko stipriai išpopuliarėjo perovskitiniai Saulės elementai, - lanksti gamyba. Kokybišką perovskito

2. Tyrimų apžvalga

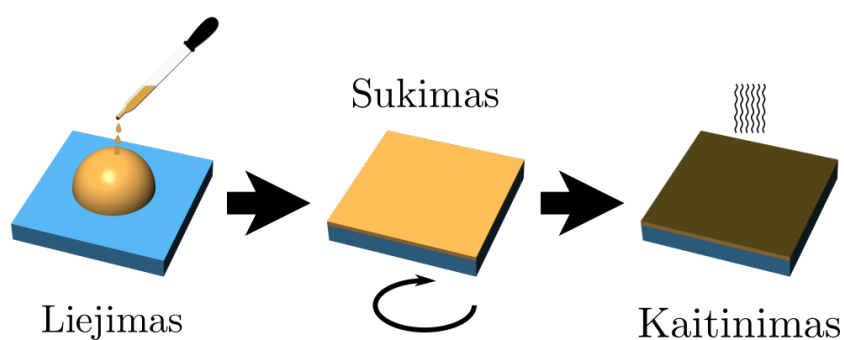
sluoksnį šiuo metu galima išgauti net keturiais skirtingais metodais [48, 53–55]:

- vieno etapo metodu;
- dviejų etapų metodu;
- dviejų šaltinių vakuuminio garinimo metodu;
- kristalinimo iš tirpalo veikiant garams metodu.

Pirmieji trys metodai pasižymi didžiausiomis perspektyvomis - juos taikant, buvo pasiekta daugiau, nei 15 % *PCE* 2014 metais, o vėliau pasiekiami efektyvumai tik didėjo [56].

2.3.1. Vieno etapo metodas

Tai vienas iš populiariausių bei mažiausiai technologinių veiksmų reikalaujantis metodas. Šiuo metodu formuojant perovskitą, ruošiamas pradinis tirpalas iš švino halido (gali būti I, Cl, Br) bei matilamonio arba formamido halido santykiu 1:1 (stechiometrinis santykis) arba 1:3 (nestechiometrinis santykis), tirpinant dimetilformamide (DMF) arba dimetilsulfokside (DMSO) arba kituose panašiuose poliniuose aprotoniniuose tirpikliuose, turinčiuose aukštą virimo temperatūrą. Idant gerai ištirptų medžiagos, tokie tirpalai paprastai yra kaitinami 70 °C - 80 °C temperatūroje keletą valandų.



2.7 pav.: Vieno etapo perovskito sluoksnio formavimo metodas

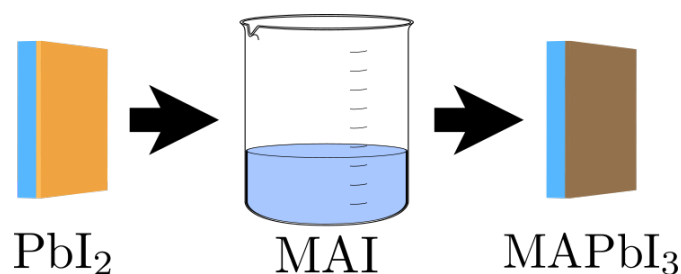
Ant paruošto padėklo su n tipo sluoksniu (paprastai TiO_2) užliejamas paruoštas tirpalas (2.7 pav.), ir centrifuguojama tam tikru režimu, pavyzdžiui, 10 s.

2. Tyrimų apžvalga

1000 sūk/min. bei 20 s. 5000 sūk/min. Pirmasis etapas skirtas tolygiam tirpalo paskleidimui po paviršių, antrasis gi - gautojo sluoksnio nudžiovinimui ir perteklinio tirpalo pašalinimui. Vėliau gautasis bandinys yra kaitinamas 80 °C - 150 °C iki pusvalandžio tam, kad pasišalintų tirpiklis, bei įvyktų kristalizacija (susiformuotų perovskitas). Siekiant išgauti geresnės morfologijos perovskito sluoksnį, naudojama tirpiklių inžinerija - likus iki centrifugavimo pabaigos tam tikram laikui, užliejama ant besisukančio bandinio tolueno arba etilo acetato, kas lemia sparčią perovskito sluoksnio kristalizaciją, taip pasiekiant aukštas *PCE* vertes [57,58]. Vėliau atkaitinus užliejama skylių transportinė medžiaga bei formuojami vakuuminio garinimo būdu metaliniai kontaktai, taip užbaigiant viso Saulės elemento formavimą.

2.3.2. Dviejų etapų metodas

Šis metodas, nors yra sudėtingesnis už vieno etapo metodą, nes reikalauja papildomų žingsnių išgaunant perovskito sluoksnį, taip pat yra populiarus dėl mažesnės medžiagų išėigos proceso metu. Metodas aprašytas buvo pirmąkart 1998 metais [59], panaudotas Saulės elementų gamybai 2013 metais [53].

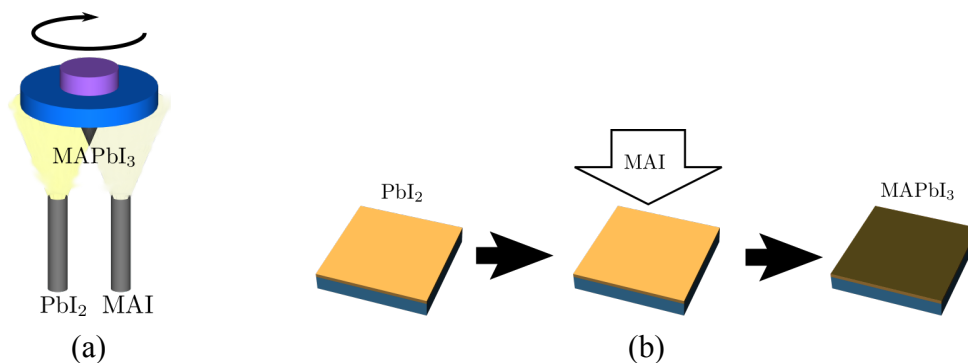


2.8 pav.: Dviejų etapų perovskito formavimo metodas

Šiuo atveju ruošiami du tirpalai - švino halido, dažniausiai PbI_2 , ištirpinto DMF'e arba DMSO, bei metilamonio halido, dažniausiai MAI, ištirpinto izopropanolyje. Ant paruošto pagrindo užliejamas PbI_2 , išdžiovinus merkiama į MAI tirpalą, kur prasideda perovskito kristalizacija. Paprastai procesas trunka 20 s, po to vėl kaitinama siekiant pašalinti tirpiklį. Lyginant su vieno etapo metodu, šiuo atveju gana svarbus pagrindo atkaitinimas, leidžiantis suformuoti perovskito sluoksnius santykinai aukštos drėgmės sąlygomis, pasiekiant iki 15 % *PCE* [56,58,60]. Suformavus perovskito sluoksnį, Saulės elementas pabaigiamas

formuoti įprastine seka - užliejant skylių transportinę medžiagą bei suformuojant metalinius kontaktus .

2.3.3. Dviejų šaltinių vakuuminio garinimo bei kristalinimo iš tirpalo veikiant garams metodai



2.9 pav.: a) - Dviejų šaltinių vakuuminis garinimas, b) - Kristalinimas iš tirpalo veikiant garams

Perovskito sluoksnį taip pat galima suformuoti naudojant dviejų šaltinių vakuuminį garinimo metodą [61, 62], kuris buvo sėkmingai pritaikytas planarinių Saulės elementų gavybai, ir šuo metodu pagaminti Saulės elementai pasiekė daugiau nei 15 % PCE . Taikant šį metodą, buvo gauti ypatingai tolygūs perovskito sluoksniai, praktiškai be jokių defektų, kas savo ruožtu lėmė didelę PCE vertę [54].

Pats metodas yra realizuojamas gana paprastai - iš kaitinamų šaltinių vakuume garuoja organinis (metilamonio jodidas) bei neorganinis komponentai (švino jodidas), ir šie komponentai nusėda ant padėklo, suformuodami kristalinį perovskito sluoksnį. Kaitinimo temperatūra galima valdyti garavimo spartą, o storio matuokliai užtikrina tikslų gaunamo sluoksnio storį (2.9a pav.).

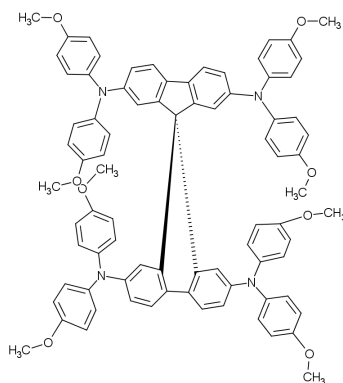
Kitas metodas - kristalinimas iš tirpalo veikiant garams - taip pat leidžia išgauti tolygų, visiškai paviršių padengiantį perovskito sluoksnį. Taikant šį metodą, pirmiausiai paliejamas PbI_2 , naudojant liejimą sukant, ant pagrindo iš kompaktiško titano oksido, dengto ant FTO stiklo. tada bandinys kaitinamas azoto atmosferoje su metilamonio jodido garais 150 °C temperatūroje 2 h (2.9b pav.). Toks procesas užtikrina, jog visiškai sureaguos švino jodidas su metilamonio jodidu, o

2. Tyrimų apžvalga

perovskito kristalitų dydis bus pakankamai pastovus. Kristalinimo iš tirpalo veikiant garams metodas buvo sėkmingai pritaikytas planarinės architektūros Saulės elementuose, ir leido pasiekti 12,1 % PCE [55].

2.4. Krūvio transportinės medžiagos

Kaip jau buvo minėta anksčiau, dažais aktyvinti Saulės elementai nebuvo labai efektyvūs ar stabilūs, ypač naudojant skystus elektrolitus. Pritaikius perovskitus kaip aktyvatorius (dažus), buvo pasiektas efektyvumo šuolis, tačiau dar labiau išryškėjo stabilumo problemos - skysti elektrolitai tirpdė perovskitą, suardydami Saulės elemento struktūrą. To buvo išvengta panaudojant kietos būsenos skylių transportinę medžiagą Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluoreną) [47]:



2.10 pav.: Spiro-OMeTAD struktūrinė formulė

Spiro-OMeTAD panaudojimas leido pasiekti iš pat pradžių 8,5 % PCE, o vėliau kiekvienais metais pasiekiamos PCE vertės didėjo rekordinės 21,1 % vertės 2016 metais. [63]

2. Tyrimų apžvalga

2.1 lentelė: Spiro-OMeTAD judris, laidumas, jonizacijos potencialas [64]

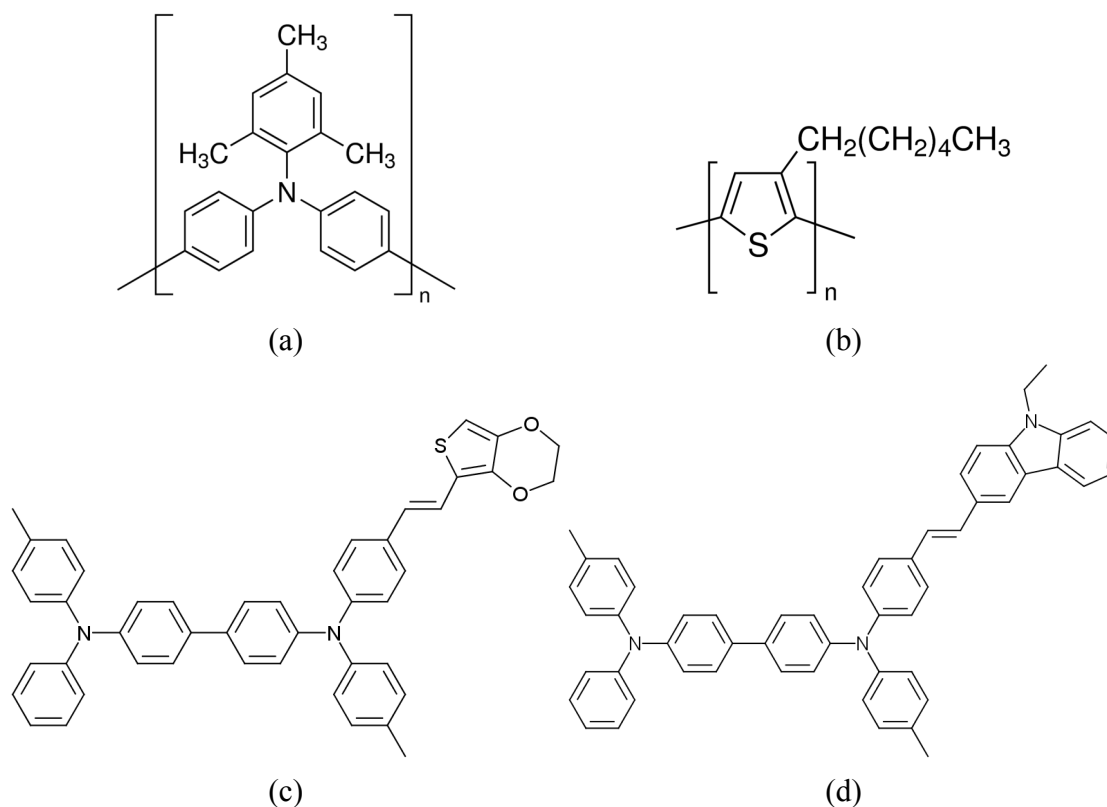
	Vertės
Skylių judris (TOF, $E=0V/cm$)	$4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/(V \cdot s)$
Skylių judris (TOF, $E=6,4 \cdot 10^{-5}V/cm$)	$5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(V \cdot s)$
I_p	5,00 eV
Laidumas σ	$4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

Tačiau Spiro-OMeTAD yra brangi ir sunkiai komercializuojama medžiaga, nes reikalauja sudėtingos sintezės - vienas iš etapų turi vykti itin žemoje temperatūroje - -78°C , reikia agresyvių (Br_2), jautrių (*n*-butilo-litis, Grignard'o reagentai) reagentų. Be to, itin efektyviems elementams reikia itin grynos, išgaunamos tik sublimuojant, Spiro-OMeTAD medžiagos [64].

Atsižvelgiant į šiuos niuansus, buvo eksperimentuota su kitomis medžiagomis, siekiant pakeisti Spiro-OMeTAD, kartu reikalaujant, jog jų sintezė būtų kiek įmanoma efektyvesnė bei nereikėtų specifinių sąlygų.

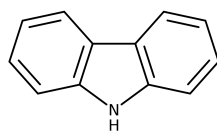
Iš tokių medžiagų galima paminėti PTAA, su kuria perovskitiniai Saulės elementai pasiekė 16,2 %, P3HT - 10,4 %, TPBS, TPBC - 10,3 % bei 13,1 % atitinkamai [57, 65, 66].

2. Tyrimų apžvalga



2.11 pav.: a) PTAA, b) - P3HT, c) - TPBS, d) - TPBC

Kita didelė ir perspektyvi plačiai tiriama medžiagų klasė - karbazolo dariniai. Susidomėjimą sukėlė tuo, jog karbazolo dariniai pasižymi geru terminiu stabilumu, didelėmis skylių dreifinio judrio vertėmis, didesniu cheminiu stabilumu nei dauguma kitų medžiagų. [67]

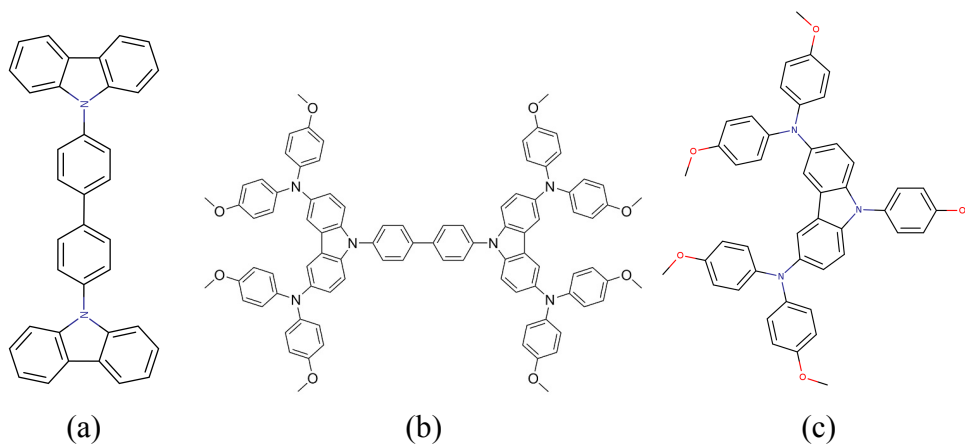


2.12 pav.: Karbazolo struktūrinė formulė

Pats karbazolas yra stabilus iki 240 °C, prie azoto atomo galima prijungti įvairius kitus pakaitus pagerinant tiek terminį stabilumą, tiek laidumą ar modifikuoti energetinius lygmenis. Be to, tai yra itin pigi medžiaga, tad jos panaudojimas naujų junginių sintezėje lemia stiprius sutaupymus reakcijos kaštuose.

2. Tyrimų apžvalga

Atsižvelgus į aukščiau pavadintus niuansus, nenuostabu, jog pasirodė nemažai darbų, pristatančių karbazolo pagrindu sukurtas skylių pernašos medžiagas. Toliau bus pateikiami keli tokių medžiagų pavyzdžiai.

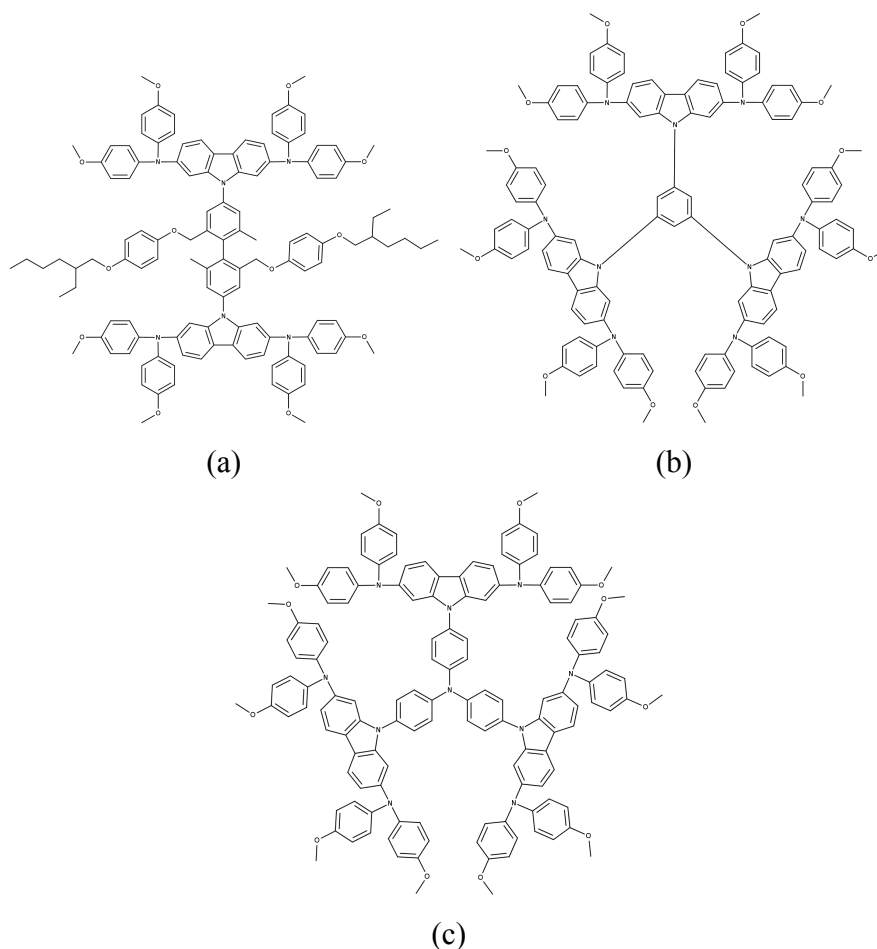


2.13 pav.: a) CPB, b) X51, c) X19

Iš karbazolo darinių pirmiausia buvo panaudota CPB medžiaga (2.13a pav.) skylių pernašos sluoksniui perovskitiniuose Saulės elementuose, kur perovskitas buvo $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ struktūros. [68] Panaudojus skylinį laidumą didinančias priemaišas (LiTFSI, TPB), su CPB buvo pasiekta gana didelė atviros grandinės įtampa U_{OC} , lygi 1,5 V, tačiau tuo metu nepavyko pasiekti didesnių srovės tankio verčių dėl panaudoto plačiatarpio perovskito, kas savo ruožtu lėmė mažą PCE (2,7%). Vėliau buvo pristatyti rezultatai su X19 bei X51 junginiais (2.13c bei 2.13b pav.), kurie šiuo metu yra komercializuoti. Su jais buvo pasiekti geresni rezultatai - PCE_{X19} - 7,6%, o PCE_{X51} - 9,8%. [69] Taip pat šie junginiai pasižymėjo didesniu skylių dreifiniu judriu nei Spiro-OMeTAD: $1,19 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ X19 medžiagai bei $1,51 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ X51 medžiagai, kai tuo tarpu pateikta Spiro-OMeTAD skylių dreifinio judrio vertė - $5,31 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Vėliau buvo pademonstruoti geresni rezultatai su sudėtingesniais karbazolo dariniais, juos panaudojant kaip skylių pernašos medžiagas perovskitiniuose Saulės elementuose, tik šįkart panaudojant metilamonio švino halidą ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

2. Tyrimų apžvalga

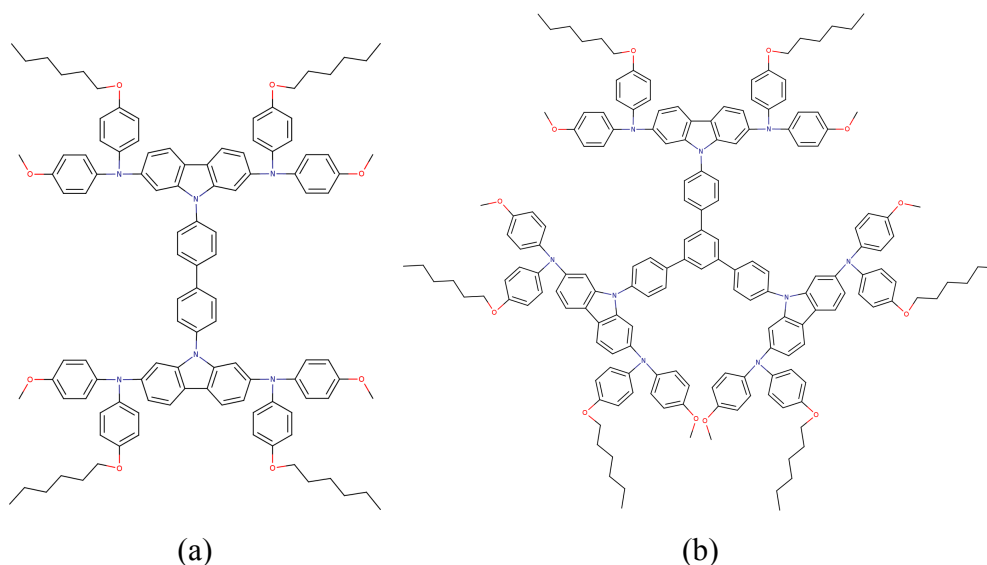


2.14 pav.: a) SGT404, b) SGT405, c) SGT407

Saulės elementuose su šiomis medžiagomis buvo pasiekti gana dideli PCE: 13,28 % su SGT404, 14,79 % su SGT405 bei 13,86 % su SGT407 medžiaga. Medžiagos pasižymėjo tokiais laidumais σ : $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ SGT404, $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ SGT405 ir $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ SGT407 junginiui. Tyrimo autoriai pažymėjo, jog visi šie junginiai buvo itin termiškai stabilūs (iki 300 °C SGT404 medžiagai ir iki 400 °C SGT405 ir SGT407 medžiagoms), o geriausi rezultatai pasiekti su SGT405 dėl jos sugebėjimo kristalizuotis formuojant sluoksnius. [70]

Panašūs dariniai (2.15 pav.) buvo pristatyti ir kitame darbe, kur Saulės elementai pasiekė iki 13,0 % PCE vertes.

2. Tyrimų apžvalga

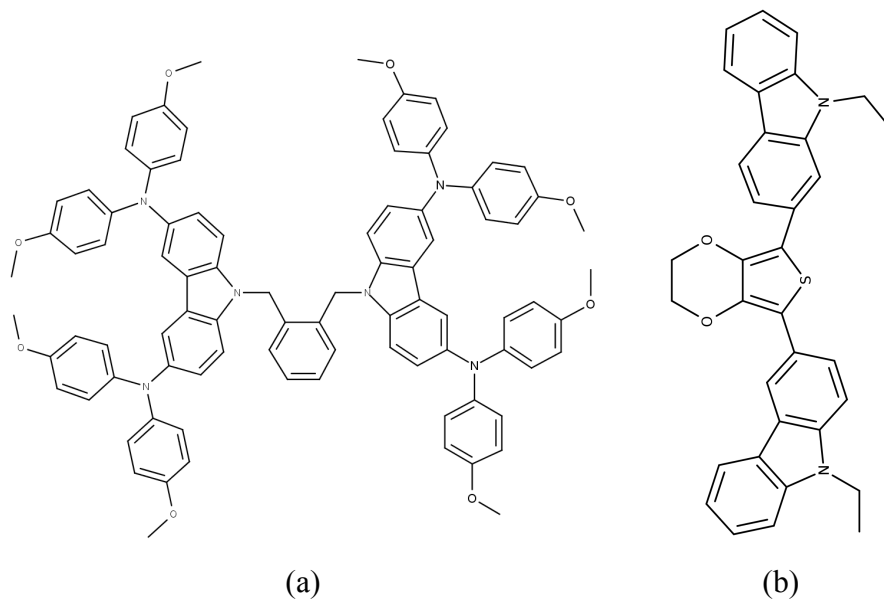


2.15 pav.: a) SGT409, b) SGT411

Šiame darbe aprašytas ir SGT410 junginys, paveikslėlyje nerodomas, nes nuo SGT405 junginio (2.14b pav.) skiriasi tik tuo, jog metoksi- ($-\text{CH}_3\text{O}$) grupė pakeista į heksiloksi- grupę ($-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$). Šio tyrimo autoriai pažymi, jog heksiloksi grupių panaudojimas padidino šių medžiagų tirpumą įvairiuose tirpikliuose, o geriausi rezultatai pasiekti su medžiaga, linkusia kristalizuotis (SGT411). [71]

Neseniai buvo publikuoti rezultatai su karbazolo dariniu V886 (2.16a pav.), sintetintu KTU Organinės chemijos katedroje. Šis junginys įdomus tuo, jog efektyviai veikė perovskitiniame Saulės elemente, nors jo laidumas σ buvo mažesnis nei Spiro-OMeTAD, tačiau suformavus ploną HTM sluoksnį, Saulės elementų PCE siekė iki 16,91 %. Taip pat, skirtingai nuo anksčiau minėtų junginių, V886 junginys yra amorfinės struktūros, tačiau tai neturėjo didelės įtakos rezultatams. Be to, V886 pasižymėjo itin lengva sinteze - junginiui išgauti užtenka dviejų etapų. [64]

2. Tyrimų apžvalga



2.16 pav.: a) V886, b) R01

Sintezės lengvumu pasižymi ir paskutinis iš aptariamų karbazolo darinių, R01 junginys (2.16b pav.). Su R01, nenaudojant papildomų oksiduojančiųjų priedų, pasiektas tik 7,47 % PCE, tačiau panaudojus laidumą didinančius priedus (12 mol% MY11), Saulės elementuose pasiektas 12,03 % PCE. [72]

R01 junginys pasižymėjo ir gana dideliu skylių dreifiniu judriu - ($2,05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$), ir ši vertė yra beveik tris kartus didesnė nei tyrimo autorių gauta skylių dreifinio judrio vertė Spiro-OMeTAD junginiui.

Remiantis aukščiau pateiktais rezultatais, akivaizdu, jog karbazolo dariniai ke-
lia susidomėjimą dėl jų galimybių būti panaudotiems Saulės elementuose, ypač
atsižvelgus, jog jų sintezė gali būti greita ir pigi.

3. Darbo metodika

3.1. Matavimo metodai

3.1.1. Šviesos sugerties matavimai

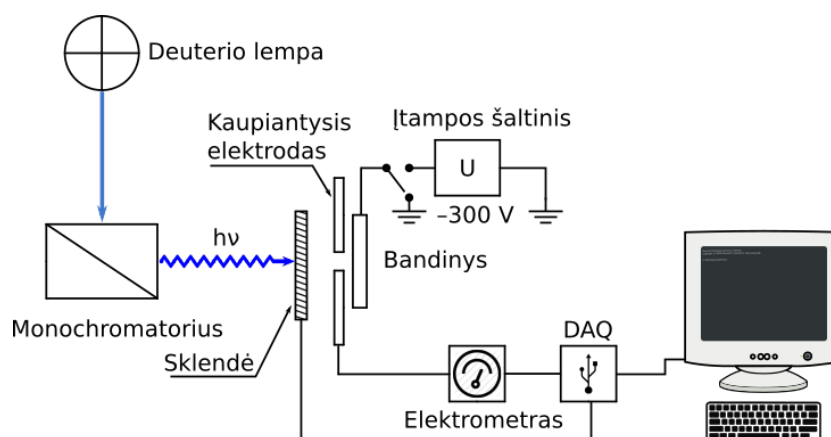
Siekiant įvertinti TiO₂ dažiklių sugertį bei nustatyti Dažiklių LUMO lygmenis, buvo išmatuotas UV sugerties spektras su Perkin-Elmer Lambda 35 spektrometru. Sugerties matvimai buvo atliekami tirpaluose bei sausuose, plonuose dažiklių sluoksniuose. Tirpalas buvo ruošiamas tirpinant dažus CHCl₃, ruošiant 10⁻⁴ M koncentracijos tirpalą, bei dedant gautąjį tirpalą į mikrocelę, kurios vidinis plotis buvo 1 mm. Ploni sausų dažų sluoksniai buvo gauti tirpinant dažus tetrahidrofurane (THF, arba (CH₂)₄O), ruošiant 0,5 mg/ml koncentracijos tirpalą, bei jį paliejant ant Corning®skaidraus stiklo ir džiovinant 60° temperatūroje ore 5 minutes.

Sugerties spektrai matuoti su Avantes AvaSpec ULS-2048 spektrofotometru.

3.1.2. Jonizacijos potencialo matavimai

Jonizacijos potencialas buvo išmatuotas elektronų fotoemisijos ore metodu, panašiu į aprašytąjį [73], kuris 1989 metais buvo sėkmingai pritaikytas organinėms molekulėms tirti [74].

3. Darbo metodika



3.1 pav.: Jonizacijos potencialo matavimo schema

Bandiniai, skirti šioms matavimams, buvo paruošti ištirpinant dažus tetrahydrofurane ir gaunant 8 mg/ml koncentracijos tirpalą, kuris buvo liejamas ant aliuminizuoto poliesterio pagrindo, papildomai dengto metilmetakrilato ir metakrilinės rūgšties kopolimeru. Papildomas dengimas būtinas tiriamosios medžiagos adhezijos pagerinimui, kristalizacijos sumažinimui bei nepageidaujamos fotoemisijos iš aliuminio per galimus tiriamosios medžiagos sluoksnio trūkius pašalinimui. Taip pat adhezinis sluoksnis buvo pakankamai laidus, kad matavimų metu nesikaupytų krūvis šiame sluoksnyje. Tokiu būdu paruošto subsluoksnio ir tiriamosios medžiagos sluoksnio bendrasis storis buvo apie 0,4 μm . Jonizacijos potencialo matavimo metu bandiniai apšviečiami monochromatine šviesa iš kvarcinio monochromatoriaus su šviesos šaltiniu - deuterio lempa.

Matavimo metu prie bandinio prijungiama -300 V įtampa, o elektronus surinkantis elektrodas prijungiamas prie BK2-16 elektrometro įėjimo, veikiančio krūvio kaupimo režimu. Apšvietus bandinį, atsiranda elektros srovė, maždaug $10^{-15} - 10^{-12}\text{ A}$ eilės. Būtent ši fotosrovė yra stipriai priklausanti nuo krentančių kvantų energijos $h\nu$, ir ši priklausomybė yra išreiškama kaip $I^{0,5} = f(h\nu)$ netoli slenkstinės energijos vertės, dar kitaip vadinamos jonizacijos potencialu I_p .

3.1.3. Absorbuotų fotonų konversijos į el. srovę efektyvumo (APCE) skaičiavimas

APCE buvo suskaičiuotas naudojantis išmatuotu kritusios šviesos konversijos į el. srovę efektyvumu (IPCE), žinomu iš ankstesnių matavimų [75–77]. Norint

3. Darbo metodika

įvertinti absorbuotos šviesos kiekį L_{abs} , pirmiausiai reikia atsižvelgti į tai, jog kritusi šviesa iš dalies yra atspindima nuo pačios Saulės celės, dalinai sugerama FTO bei TiO_2 sluoksniuose. Taip pat šviesa, prieš pasiekdama aktyvųjų sluoksnių, patiria interferenciją su atsispindėjusiu nuo TiO_2 šviesos srautu. Šis reiškinys sukelia nuokrypius absorbcijos spektre, ir ypač tai matoma silpnos absorbcijos srityse. Siekiant pašalinti šiuos nuokrypius, signalui buvo pritaikyta Lorencio aproksimacija, apdorojant duomenis OriginLab© Origin programine įranga. Taip pat, kai šviesos srautas pasiekia sidabro Ag anodą, jis yra atspindimas atgal į Saulės celę, taip padidinant šviesos sugertį dažuose. Skaičiuojant sugertosios šviesos kiekį L_{abs} , į tai buvo atsižvelgta, ir L_{abs} išraiška tokiu atveju:

$$L_{abs} = 10^{-D_r}(1 - 10^{-2(D-D_r)}) \quad (3.1)$$

kur D_r yra Saulės celės sugerties koeficientas raudonojoje spektro dalyje, kurioje jau nepasireiškia šviesos absorbcija dažuose, o D - absorbcija tam tikrame bangos ilgyje. APCE tada surandama IPCE vertes dalijant iš L_{abs} . Tačiau dėl anksčiau minėtų nuokrypių atsiranda žymios APCE skaičiavimų paklaidos, nes nuokrypiai lemia netikslias D_r vertes maždaug per 0,01.

APCE vertės 4.25 pav. pateikiamame pavyzdyje buvo skaičiuotos imant D_r lygią Lorencio aproksimacijai ties 750 nm. Kartu įvertintos ir galimos APCE paklaidos, imant skaičiavimuose 0,01 didesnes arba mažesnes D_r vertes. Aišku, jog APCE paklaidos didėja mažėjant fiksuojamai celės sugerčiai, ir tai lemia, jog šiuo būdu neįmanoma įvertinti APCE ties bangos ilgiais, didesniais nei 700 nm.

3.1.4. Ciklinės voltampermetrijos (CV) matavimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti naudojant trijų elektrodų konfigūracijos celę Bio-Logic SAS ir μ Autolab Type III impedanso analizatorių. Matavimai atlikti naudojant anglies elektrodą, tiriamąją medžiagą ištirpinus dichlorometane, kuriame buvo 0,1 M koncentracijos tetrabutilamonio heksafluorofosfatas kaip elektrolitas, Ag/AgNO₃ - kaip palyginamasis elektrodas, bei Pt elektrodas - kaip matavimų elektrodas.

Šiuo būdu gauti potencialai buvo konvertuoti į NHE vertes pridėdant 0,069 V [78], bei NHE vertes vakuumo atžvilgiu pridėdant 4,5 V.

Jonizacijos potencialas (I_p^{CV}) ir elektronų ryšio energijos lygmenys (E_A^{CV})

3. Darbo metodika

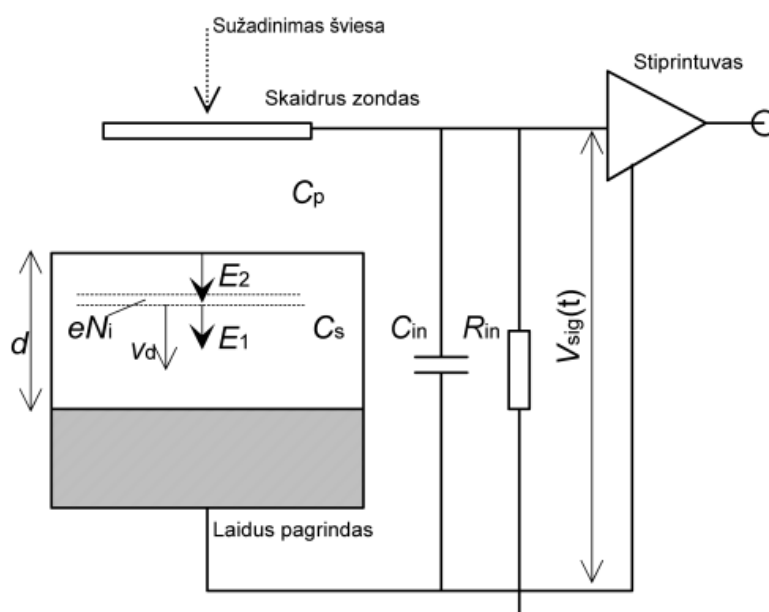
buvo apskaičiuoti remiantis šiomis išraiškėmis:

$$I_p^{CV} = -(E_{ox} + 5.19) \text{ eV}, E_A^{CV} = -(E_{red} + 5.19) \text{ eV} \quad (3.2)$$

čia: E_{ox} ir E_{red} yra atitinkamai oksidacijos ir redukcijos potencialai.

3.1.5. Elektrofotografinis lėkio trukmės metodas

Organinėse medžiagose krūvininkų judriai paprastai yra gana maži, tad įprasti, klasikiniai krūvininkų pernašos tyrimo būdai (Holo efektas, magnetovarža ir kt.) nėra tinkami. Tokioje situacijoje priimtinesnis tiesioginis lėkio trukmės metodas - sužadinus laisvus krūvininkus šalia vieno iš elektrodų stebima krūvininkų dreifo srovės kinetika, o artimojo elektrodo poliarumas rodo tiriamųjų krūvininkų ženklą. Dreifo srovės impulso trukmė t leidžia nustatyti krūvininkų dreifinį judrį μ [79–81]. Matuojant judrius stipresniuose laukuose, naudojama tokio metodo modifikacija - elektrofotografinis lėkio trukmės metodas (XTOF, angliškai: *xerographic time of flight*), kurį taikant bandinyje sudaromas elektrinis laukas nusodinant ant bandinio paviršiaus vainikiniu išlydžiu sukurtus jonus. Izoliacinės bandinio savybės leidžia išlaikyti nusodintus jonus nepaisant sluoksnio įtrūkimų ar nedidelių defektų. Ši metodika plačiai aprašyta daugelyje darbų, jai būdinga atviros grandinės konfigūracija [82–85]:



3.2 pav.: Dreifinio judrio matavimo principas naudojant elektrofotografinį mažo krūvio lėkio trukmės metodą

3. Darbo metodika

3.2 pav. pavaizduota supaprastinta XTOF schema. Apatinis elektrodas, kartu esantis ir tiriamosios medžiagos sluoksnio pagrindas, yra išemintas, viršutinis elektrodas (tiriamosios medžiagos paviršius) tamsoje įelektrinamas vainikinio išlydžio elektrintuvu. Trumpas šviesos impulsas generuoja skylių (elektronų) arba skylių ir elektronų porų sluoksnį ties bandinio paviršiumi. Šviesos bangos ilgis turi būti parinktas taip, kad šviesos sugerties gylis $d(\lambda) \ll d_{sl}$, čia d_{sl} - bandinio storis. Jei, tarkim, generuojamos skylės, tai jos, veikiamos elektrinio lauko, judės per sluoksnį žemyn link laidaus pagrindo. Paprastai užtikrinama, kad injektuotų krūvininkų skaičius N_i būtų gerokai mažesnis už paviršinių krūvių, idant dreifuojantys krūvininkai nežymiai tepakeistų elektrinio lauko stiprį ($E_1 \approx E_2$) ir vidinio lauko stipris skaičiuojamas pagal išraišką

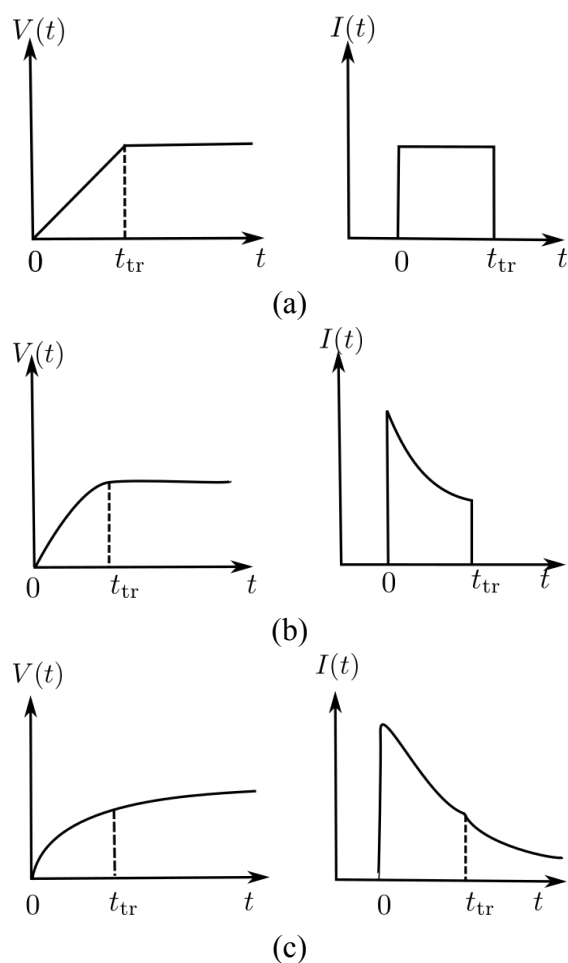
$$E_0 = \frac{U_0}{d_{sl}} \quad (3.3)$$

čia U_0 - sluoksnio paviršiaus potencialas. Tokia sąlyga yra vadinama mažo krūvio dreifo (MKD) sąlyga.

Žinant krūvininkų tranzito trukmę t_{tr} , per kurią krūvininkų paketas nueina nuo sužadavimo vietos iki laidaus pagrindo, galima surasti krūvininkų dreifinį judrį μ :

$$\mu = \frac{d_{sl}^2}{U_0 t_{tr}} \quad (3.4)$$

3. Darbo metodika



3.3 pav.: MKD signalai diferencialiniame ir integraliniame režimuose. a) - priliipimo nėra (idealizuotas atvejis), b) - tik prilipimas, c) - prilipimas-išlaisvinimas [84]

3.3 pav. pateikiamos tipinės signalų formos, pagal kurias galima nustatyti krūvininkų tranzito trukmę. Skirtingi atvejai rodo skirtingas dreifuojančiųjų krūvininkų sąveikas su pagavimo centrais.

Matavimuose išlaikoma, kad elektrinė talpa tarp skaidraus zondo ir sluoksnio paviršiaus C_p (3.2 pav.) yra daug mažesnė, nei sluoksnio talpa C_s , nes tik tokiu atveju elektrodas žymiai nesumažins sluoksnio paviršinio potencialo bei elektrinio lauko stiprio sluoksnyje. Reikiamai parinkus registruojančios grandinės parametrus yra galimos dvi modos: diferencialinis režimas ir integralinis režimas.

Jei zondų registruojamos potencialo pokyčio charakteringos trukmės bus ilgesnės nei sistemos laiko pastovioji $R_{in}(C_p + C_{in})$ registruojamas signalas bus

3. Darbo metodika

lygus [82]:

$$U_{\text{sig}}(t) = R_{\text{in}} C_p \cdot \frac{dU(t)}{dt} \quad (3.5)$$

Tai bus diferencialinis režimas.

Tačiau jei R_{in} bus itin didelė, krūvio nutekėjimas per ją bus nežymus lyginant su indukuoto krūvio zonde kitimu - gaunamas integralinis režimas:

$$U_{\text{sig}}(t) = -\frac{C_p}{C_p + C_{\text{in}}} \cdot \Delta U(t) \quad (3.6)$$

Nesant sąveikos su pagavimo centrais įelektrinto sluoksnio potencialo kitimą po sužadavimo galime išreikšti:

$$U(t) = U_0 - \frac{e\mu N_i U_0 t}{\epsilon\epsilon_0 d}, \quad 0 < t < t_{\text{tr}} \quad (3.7)$$

Integralinio režimo atveju registruojamas signalas bus

$$U_{\text{sig}}(t) = \frac{C_p}{C_p + C_{\text{in}}} \cdot \frac{e\mu N_i U_0 t}{\epsilon\epsilon_0 d}, \quad 0 < t < t_{\text{tr}} \quad (3.8)$$

Diferencialinio režimo atveju registruojamas signalas bus

$$U_{\text{sig}}(t) = R_{\text{in}} C_p \cdot \frac{e\mu N_i U_0 t}{\epsilon\epsilon_0 d}, \quad 0 < t < t_{\text{tr}} \quad (3.9)$$

ir lygus nuliui, kai $t > t_{\text{tr}}$, kai parodyta 3.3a pav. Diferencialinis režimas yra priimtinesnis, nes rezultatų interpretacija yra paprastesnė. Iš kitos pusės integralinis režimas leidžia detektuoti labai lėtus krūvininkų judėjimus. Be to, visada matuojant diferencialiniu režimu ypač trumpuose laikuose pradinėje stadijoje signalas registruojamas integraliniu režimu, kuris nuo laiko momento $t > R_{\text{in}}(C_p + C_{\text{in}})$ pereina į diferencialinį režimą.

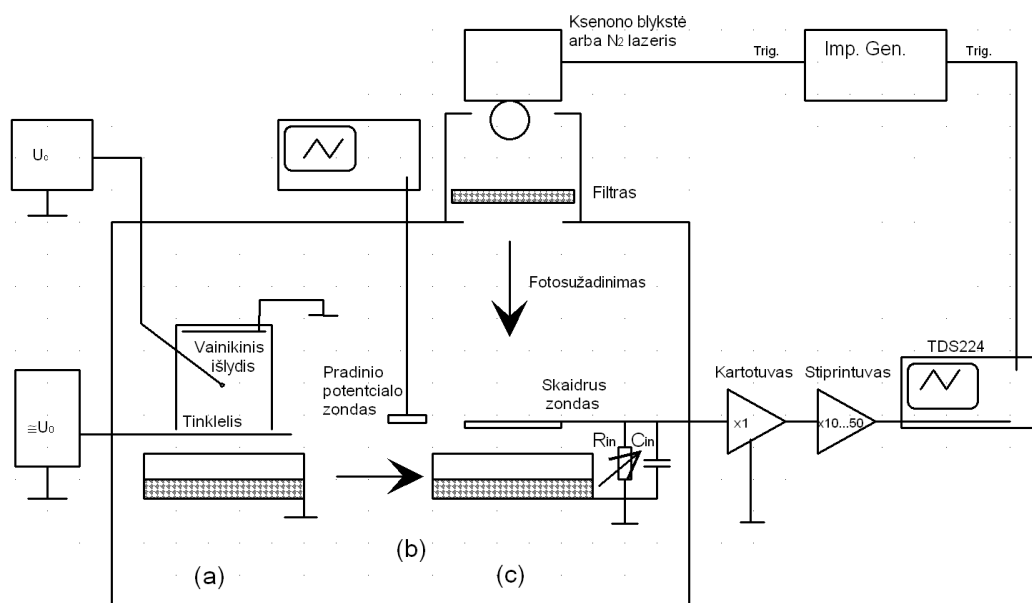
Praktiškai visose organinėse medžiagose krūvininkų pernaša yra dispersinė, ir tiesiogiai iš MKD signalo nustatyti tranzito trukmės neįmanoma, tačiau MKD signalą atvaizdavus dvigubame $\lg - \lg$ grafike, jau stebimas signalo lūžis ir galima nustatyti t_{tr} [86].

Apibendrinus viską, turi būti išlaikomos šios sąlygos:

- šviesos sugerties gylis $d(\lambda) \ll d_{\text{sl}}$;
- sužadavimo trukmė $t_{\text{suž}} \ll t_{\text{tr}}$;

3. Darbo metodika

- dielektrinės relaksacijos trukmė $\rho\epsilon\epsilon_0 \gg t_{tr}$;
- krūvininkų gyvavimo trukmė $\tau > t_{tr}$;
- mažo krūvio dreifo sąlyga $eN_i \ll C_s U_0$;



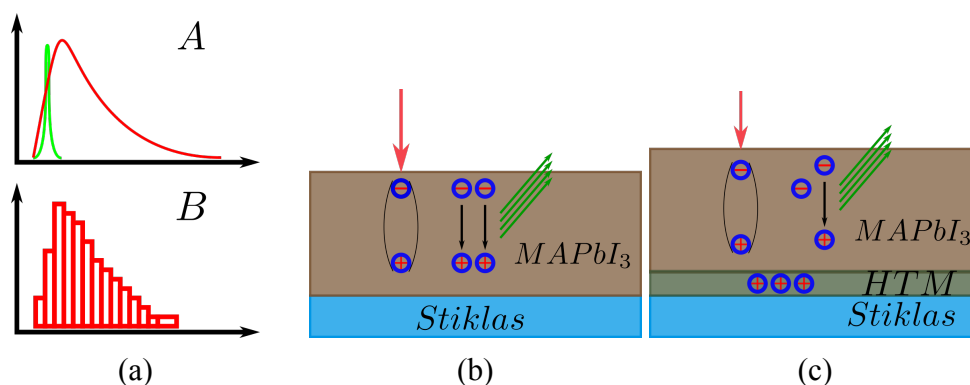
3.4 pav.: XTOF matavimo stendo schema

3.1.6. Laikinės fotoluminescencijos matavimai

Siekiant įvertinti krūvininkų ištraukimo iš perovskito efektyvumą, kai naudojama skylių transportinė medžiaga, buvo pasinaudota laikinės fotoluminescencijos matavimais.

Laikinės fotoluminescencijos idėja yra gana paprasta, kartu ir unikali: tiriamoji medžiaga sužadinama trumpu šviesos impulsu (paprastai naudojamas lazeris) ir joje susidarius eksitonams, jie rekombinuoja spindulinės rekombinacijos būdu.

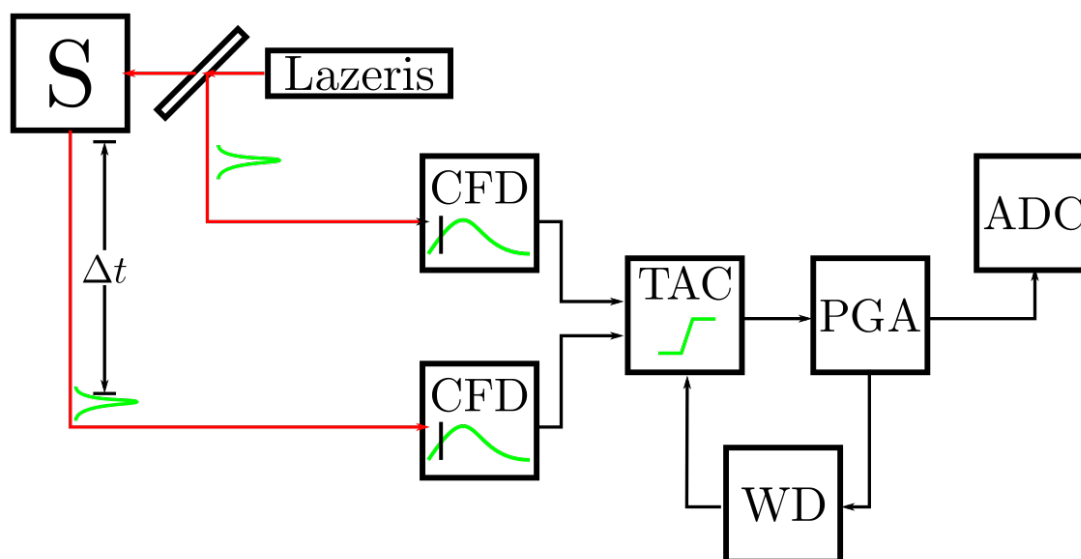
3. Darbo metodika



3.5 pav.: a) Laikinės fotoluminescencijos principas, b) fotoluminescencija perovskite, c) fotoluminescencija perovskite su HTM medžiagos danga.

Esant daugybinei spindulinei rekombinacijai, būtų stebimas 3.5a dalyje **a** pa-vaizduotas raudonas atsakas, tačiau laikinės fotoluminescencijos matavimo metu aparatūra suderinama taip, kad būtų detektuojama mažiau, nei vienas fotonas per lazerio impulsą, tipiškai 1-nas fotonas per 100-tą lazerio impulsų. Išmatuo-tas laikas tarp sužadavimo ir detektuoto fotono užfiksuojamas histograma. x ašyje atvaizduojamas minėtasis laiko skirtumas, o y ašyje atidedamas fotonų skaičius per šį laiko skirtumą. išlaikant sąlygą, kai fiksuojama mažiau nei vienas fotonas per impulsą, gautoji histograma reprezentuoja fotoluminescencijos gesimą. [87]

Tokie fotoluminescencijos matavimai gali suteikti informacijos apie, pavyz-džiui, krūvininkų gyvavimo trukmes tiriamosiose medžiagose. [88] Pavyzdžiui, paėmus perovskitą (MAPbI₃) ir jį sužadinus lazerio impulsu, susidaro elektronų-skylių poros - eksitonai (3.5b). Kadangi nėra sudaroma jokių sąlygų susidariu-siems elektronams ir skylėms palikti perovskito struktūrą, jie rekombinuoja spin-duline rekombinacija su tam tikra tikimybe. Tuo tarpu padengus perovskitą sky-lių transportiniu sluoksniu, dalis skylių pereina į skylių transportinės medžiagos sluoksnį ir tokiu būdu jų koncentracija perovskite sumažėja. Tai lemia spartes-nį stebimos fotoluminescencijos gesimą lyginant su grynu perovskitu. Iš tokių matavimų, taikant laikinės fotoluminescencijos metodą, galima nustatyti elekt-ronų bei skylių difuzijos nuotolius, rekombinacijos mechanizmus, krūvininkų gyvavimo trukmes ar netgi numatyti atviros grandinės įtampą U_{oc} elementams su idealiais kontaktais. [89–93]



3.6 pav.: Laikinės fotoluminescencijos principinė matavimo schema

3.6 pav. pateikta principinė laikinės fotoluminescencijos eksperimento schema. Lazeris išspinduliuoja sužadavimo impulsą, kuris aktyvina bandinį bei siunčia signalą elektronikai. Šis signalas praleidžiamas pro pastovios funkcijos diskriminatorių (CFD), tiksliai fiksuojantį signalo detektavimo laiką, bei toliau nukreipiamas į laiko-amplitudės keitiklį (TAC), generuojantį tiesiškai kylančios įtampos impulsą, kylantį proporcingai praėjusiam laikui. Tuo tarpu antrasis kanalas detektuoja vieno fotono impulsą. Šio impulso detektavimo laikas tiksliai fiksuojamas su antruoju CFD, kuris po detekcijos siunčia signalą į TAC, tiesiškai kylančios įtampos impulso stabdymui. Po šių procesų TAC turi užfiksavęs įtampą, proporcingą trukmei tarp sužadavimo impulso (Δt) bei išspinduliuoto iš bandinio fotono.

Esant poreikiui, užfiksuota įtampa gali būti sustiprinta programuojamu įtampos stiprintuvu (PGA) bei paverčiama į skaitmeninę reikšmę su analoginiu-skaitmeniniu keitikliu (ADC).

Be to, siekiant išvengti klaidingų nuskaitymų, apribojamas galimų įtampų intervalas su fiksuoto pločio diskriminatoriumi (WD) - t. y. kai fiksuojama signalo įtampa yra už nustatytų rėžių, matavimas sustabdomas.

3.2. Bandinių gamybos aprašymas

3.2.1. Eksperimentinių perovskitinių Saulės elementų gamyba

Fluoruotu alavo oksidu (FTO) dengti stiklai (Solaronix©) valyti ultragarsinėje vonelėje po 10 min įmerkus paeiliui į distiliuotą vandenį, acetoną ir izopropanolį bei nudžiovinti pučiant suspaustą azotą. Naudojant pirolizę, FTO stiklai padengiami kompaktišku titano oksidu, purškiant titano propoksido tirpalą **A** (sudėtis - 3.1 lentelėje), FTO stiklus įkaitinus iki 450 °C temperatūros. Atvėsinus suformuojamas mezoporinis titano oksido sluoksnis liejant sukimo būdu tirpalą **B** (žr. 3.2 lentelę) 20 s 5000 sūk/min greičiu, įgreitėjant 2000 sūk/mins sparta. Gautasis sluoksnis kaitinamas 550 °C temperatūroje 1 h.

Perovskito sluoksnis formuojamas inertinėje azoto atmosferoje, siekiant išvengti neigiamos deguonies bei vandens garų įtakos. Eksperimentiniai Saulės elementai buvo gaminti dviejų etapų metodu, siekiant maksimaliai sumažinti medžiagų sąnaudas. Perovskito sluoksnio formavimui buvo naudotas švino jodido tirpalas **C** (žr. 3.3 lentelę), bei metilamonio jodido tirpalas **D** (3.4 lentelė). Po perovskito sluoksnio suformavimo bandiniai kaitinti 80 °C temperatūroje 10 min, idant pasišalintų iš sluoksnio tirpikliai.

Saulės elementai užbaigti padengiant liejimo sukant būdu skylių transportinę medžiagą - **Spiro-OMeTAD** kontroliniams bandiniams ir tiriamąją **V997** medžiagą likusiems (Tirpalas **E**, 3.5 lentelė). Vakuuminio garinimo būdu suformuojami 50 nm storio aukso kontaktai. Bandiniai apsaugoti nuo aplinkos poveikio užklijuojant stiklo plokštelę.

3.1 lentelė: **A** tirpalo sudėtis

Medžiaga	Kiekis	Liejimo sąlygos
Titano propoksidas	210 µl	Purškimas 3,5 ml/min
Acetilacetonas	720 µl	
IPA	2580 µL	

3. Darbo metodika

3.2 lentelė: **B** tirpalo sudėtis

Medžiaga	Kiekis	Liejimo sąlygos
Dyesol© 18NRT	100 mg	Centrifugavimas 20 s 5000 sūk/min
IPA	446 µl	

3.3 lentelė: **C** tirpalo sudėtis

Medžiaga	Tirpiklis	Koncentracija, molarais	Liejimo sąlygos
PbI ₂	DMF	1,2 M	20 s 6300 sūk/min

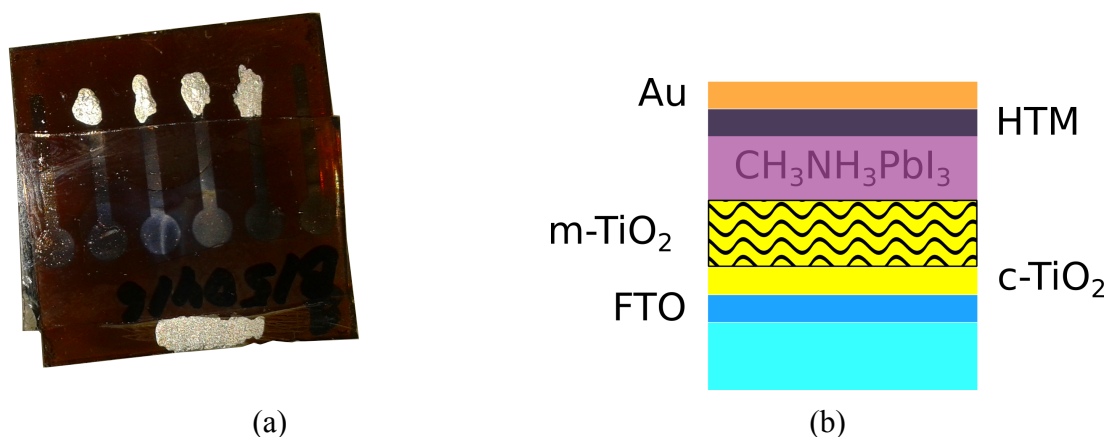
3.4 lentelė: **D** tirpalo sudėtis

Medžiaga	Tirpiklis	Koncentracija, molarais	Liejimo sąlygos
MAI	IPA	0,06 M	20 s 0 sūk/min 20 s 3000 sūk/min

3.5 lentelė: **E** tirpalo sudėtis

Medžiaga	Kiekis	Liejimo sąlygos
HTM	0,06 mM	
4-tpb	28,8 µl	
Li TFSI	17,5 µl	
Chlorobenzenas	1 ml	

3. Darbo metodika



3.7 pav.: a) - pagamintų Saulės elementų vaizdas b) - Saulės elementų struktūra

3.2.2. ssDSSC elementų gamyba ir charakterizavimas

Plonas TiO_2 sluoksnis buvo formuojamas naudojant pirolizę [94] ant stiklo, dengto fluoruotu alavo oksidu (FTO). Porėtasis TiO_2 sluoksnis buvo formuojamas iš Dyesol® titano pastos, praskiestos terpeneoliu, sluoksnį formuojant šilko grafijos būdu, taip išgaunant $1,7 \mu\text{m}$ storio sluoksnį. Idant susiformuotų porėtasis TiO_2 sluoksnis, visi pastos sluoksniai buvo kaitinti 45 min. 450°C . Po kaitinimo bandiniai buvo mirkomi 40 mM 60° vandeniniame TiCl_4 tirpale 30 min. Po mirkymo sekė antrasis kaitinimo 450°C etapas. Taip paruošti bandiniai buvo mirkomi 5 mM koncentracijos tirpaluose iš etanolio ir 2-(*p*-butoksifenil)acetohidroksiamido rūgšties natrio druskos arba 2-(*p*-butoksifenil)acetohidroksiamido rūgšties tetrabutilamonio druskos. Elektrodai buvo dažyti naudojant 0,5 mM koncentracijos dažų tirpalus dichlorometane (CH_2Cl_2). Skylių transportinė medžiaga Spiro-MeOTAD buvo padengta naudojant liejimo sukant metodą iš pradinio $200 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ tirpalo, turinčio taip pat 20 mM $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$. Kaip elektrodas buvo panaudotas 200 nm storo sidabro sluoksnis, jį užgarinant terminio garinimo būdu. Efektyvusis ssDSSC plotas buvo lemtas sidabro kontaktų dydžio ir buvo lygus $0,13 \text{ cm}^2$. Visų pagamintųjų Saulės celių voltamperinės charakteristikos buvo išmatuotos elektrometru Keithley® 2400, celes apšviečiant $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ AM 1,5G šviesa (LOT ORIEL 450 W). Kritusių fotonų konversijos į elektros srovę efektyvumas (IPCE) buvo išmatuotas su Acton Research monochromatoriumi.

3.2.3. Bandinių jonizacijos potencialo nustatymui gamyba

Siekiant nustatyti jonizacijos potencialo I_p vertę dažikliuose, adsorbuotuose ant TiO_2 , buvo pagaminti bandiniai su TiO_2 pagrindu.

FTO (fluoruotu alavo oksidu, angl.: *Fluorine-doped tin oxide*, $SnO_2:F$) dengti stiklai buvo nuvalyti ultragarsinėje vonelėje su izopropanoliu, acetonu bei tetrahidrofuranu bei padengti centrifuguojant titano pasta Ti-Nanoxide T/SC, įsigyta iš Solaronix©kompanijos.

Liejama sukant buvo 1000 a.p.min., 30 s., bei kaitinta $460^\circ C$ temperatūroje 30 min. Gauta sluoksnio storis buvo apie 100 nanometrų. Tiriamieji dažikliai buvo tirpinami tetrahidrofurane, 0,5 mg/ml koncentracijos, ir į gautą tirpalą merkiama gautieji TiO_2 sluoksniai dvylikai valandų. Po mirkymo pavyzdžiai buvo džiovinami $60^\circ C$ temperatūroje 5 min.

Gi jonizacijos potencialo nustatymui grynuose dažikliuose buvo naudojami bandiniai, kuriuose dažiklių sluoksniai suformuojami ant MKM dengto aliuminizuoto lavsano pagrindo. Liejimui naudojama koncentracija - 10 mg/ml. Paliejus džiovinama 60 s $60^\circ C$ temperatūroje, normalioje atmosferoje.

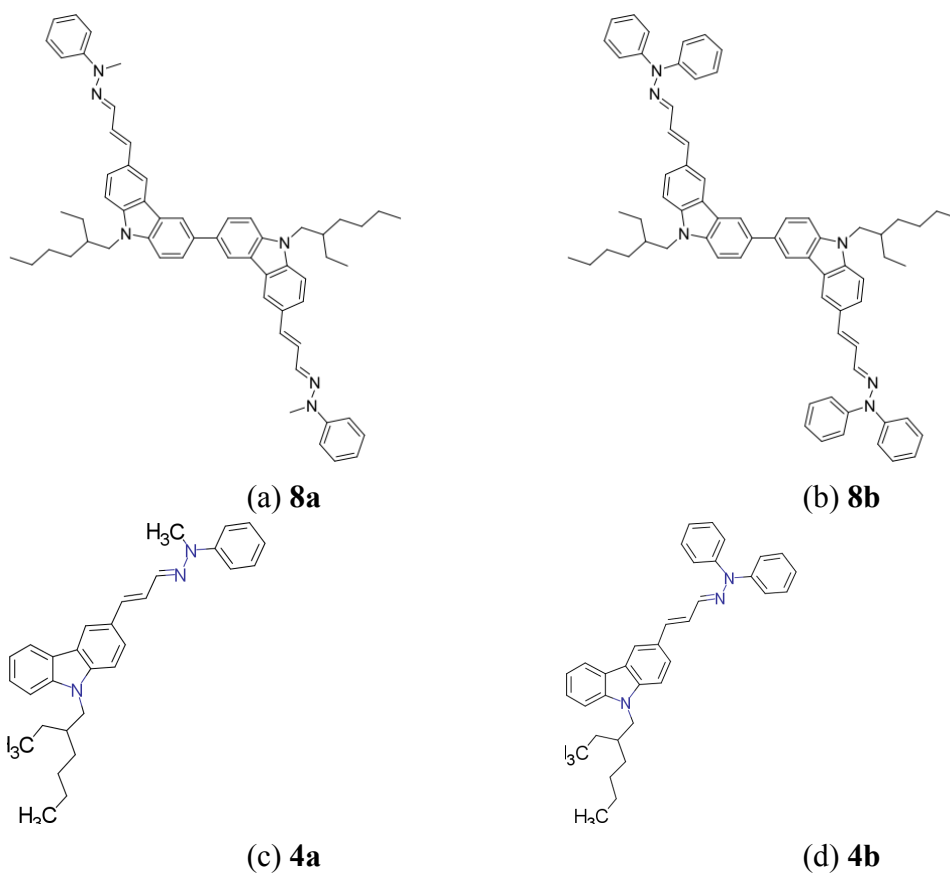
3.2.4. Bandinių XTOF matavimams gamyba

Ant paprasto nelaidaus stiklo (Corning©) vakuuminio garinimo būdu užgarintas aliuminis ir liejimo iš lašo būdu padengtas tiriamosios medžiagos sluoksniu. Tiriamoji medžiaga tirpinama tetrahidrofurane (THF). Sluoksnis džiovinamas aplinkos sąlygomis, be papildomo kaitinimo.

4. Tyrimų rezultatai

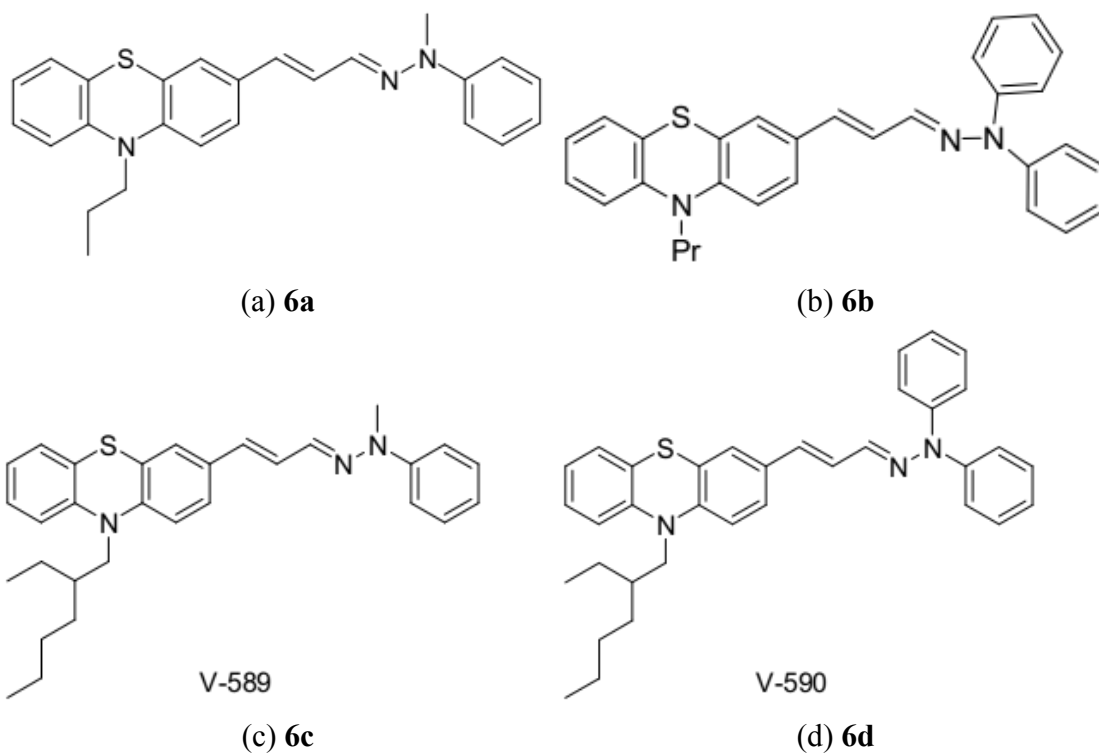
4.1. Karbazolo pagrindo skylių pernašos medžiagos

Buvo ištirta grupė elektroaktyvių hidrazonų darinių, kurie buvo sintetinami kaip potencialiai efektyvios krūvininkų transportinės medžiagos, susintetintos KTU Organinės chemijos katedroje (jų sintezės metodai aprašyti [95]).

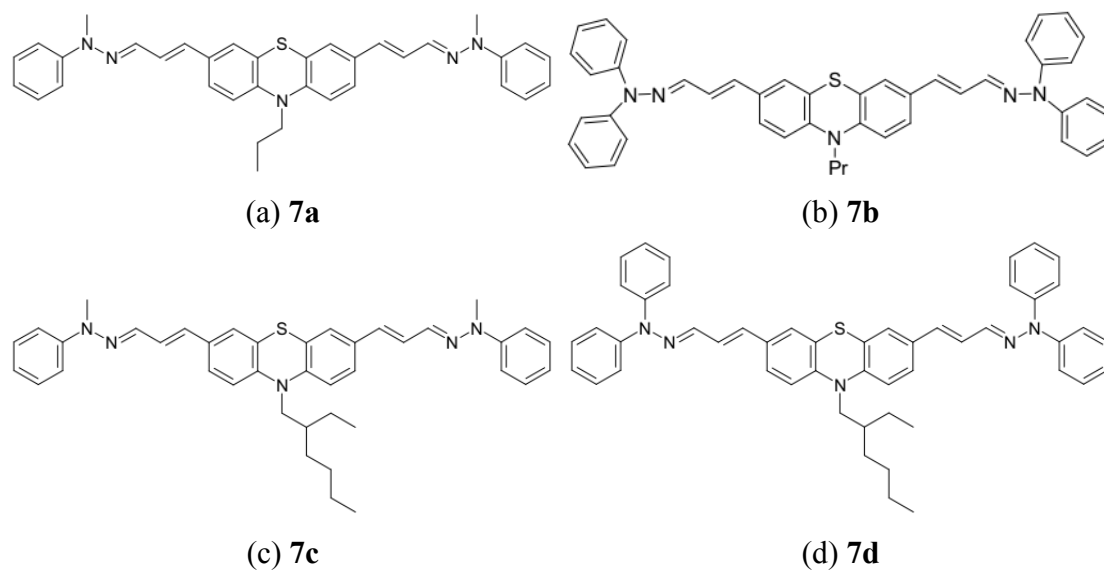


4.1 pav.: Karbazolo pagrindo hidrazonų dariniai

4. Tyrimų rezultatai

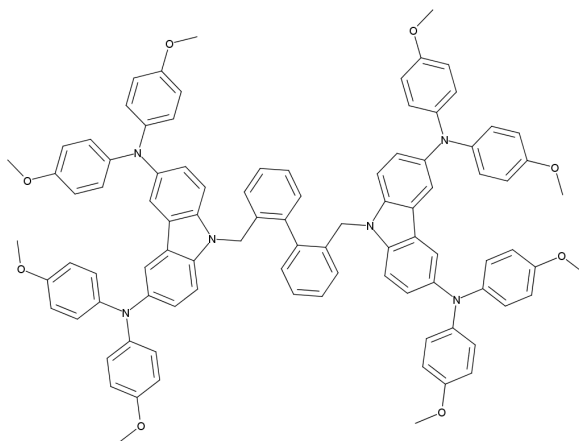


4.2 pav.: Fentiazino pagrindo hidrazonų dariniai



4.3 pav.: Fentiazino pagrindo hidrazonų dariniai

4. Tyrimų rezultatai



4.4 pav.: Karbazolo pagrindo skylių transportinė medžiaga V997

4.1.1. Krūvininkų judrio matavimai XTOF metodu

Ištirus junginius **4a**, **4b**, **8a**, **8b** XTOF metodu [84], buvo nustatyta, jog pagrindiniai krūvininkai šiose medžiagose yra skylės, kas gerai matyti iš mažo krūvio srovės kinetikos integriniame režime (B.3 pav.), bei skylių dreifinis judris μ šiose keturiose medžiagose gali būti aproksimuojamas Pool-Frenkel sąryšiu:

$$\mu = \mu_0 e^{\alpha\sqrt{E}} \quad (4.1)$$

kur μ_0 yra judris ties nuliniu elektriniu lauku ($E = 0$), α - judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko polinkis ir E - elektrinio lauko stipris. Tokia judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko yra paaiškinama Bäessler netvarkos formalizmu [96]:

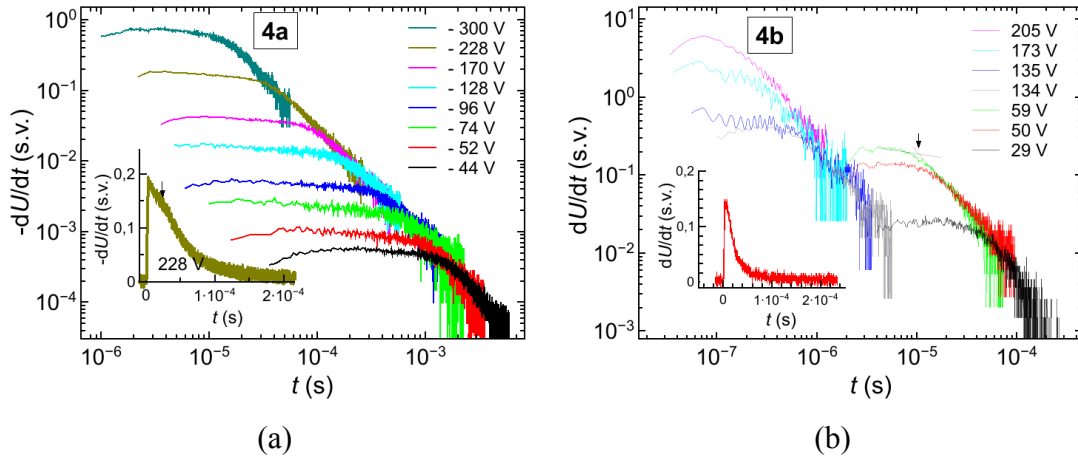
$$\mu(E, T) = \mu'_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3kT} \right)^2 \right] \exp \left\{ C \left[\left(\frac{2\sigma}{3kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right] E^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.2)$$

Čia μ - judris, σ - energetinis aukštis tarp šuolio centrų, energetinės netvarkos matas, Σ - pozicinės netvarkos laipsnis, μ'_0 - judrio koeficientas. Judris μ_0 ties nuliniu elektriniu lauku yra nulemtas energetinės netvarkos σ , o tuo tarpu judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko polinkis α priklauso nuo skirtumo tarp energetinės netvarkos σ ir pozicinės netvarkos Σ .

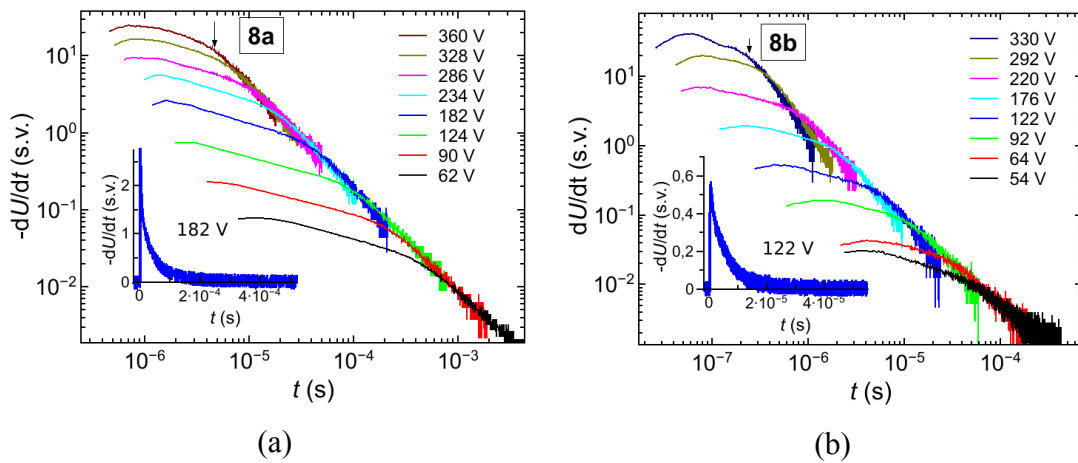
XTOF matavimų metu buvo pastebėta, jog junginio **4a** krūvininkų tranzito laikai buvo aiškiai išreikšti net ir tiesinėje skalėje (4.5a pav.), tuo tarpu kitų trijų hidrazonų junginių krūvininkų tranzitas buvo stipriai dispersinis, tad tranzito lai-

4. Tyrimų rezultatai

kai buvo nustatyti naudojant logaritmines skales grafikuose (4.6a, 4.6b bei 4.5b pav.).

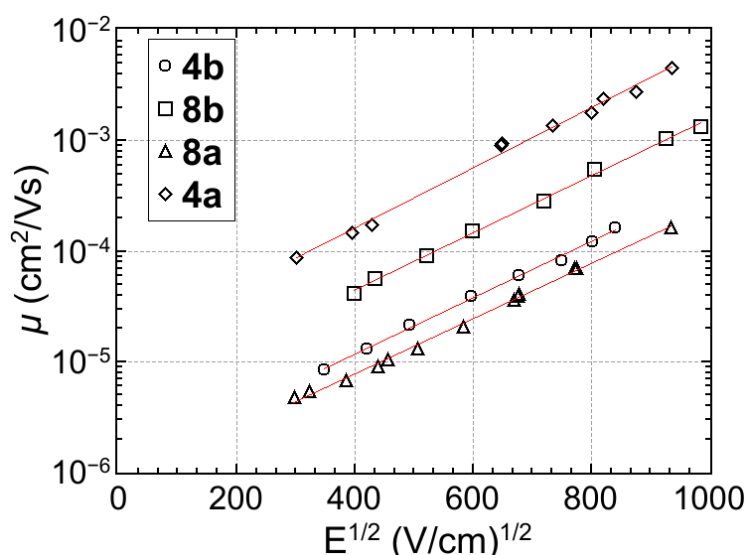


4.5 pav.: a) **4a** skylių dreifo kinetikos b) **4b** skylių dreifo kinetikos, $\lambda=337$ nm, $t=1$ ns



4.6 pav.: a) **8a** skylių dreifo kinetikos b) **8b** skylių dreifo kinetikos, $\lambda=337$ nm, $t=1$ ns

4. Tyrimų rezultatai



4.7 pav.: Skylių judrio priklausomybė nuo šaknies iš elektrinio lauko E

4.1 lentelė: Skylių dreifo judriai ir jonizacijos potencialai I_p grynomis **4a**, **4b**, **8a**, **8b** medžiagoms

Transportinė medžiaga	$d, \mu\text{m}$	$\mu_0, \text{cm}^2/(\text{Vs})$	$\mu, \text{cm}^2/(\text{Vs})$	I_p, eV	$\alpha, (\text{cm}/\text{V})^{0,5}$
4a	5	$8 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	5,24	0,0058
4b	3,2	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$	5,28	0,0063
8a	5,1	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	5,15	0,0059
8b	3,4	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	5,22	0,0060

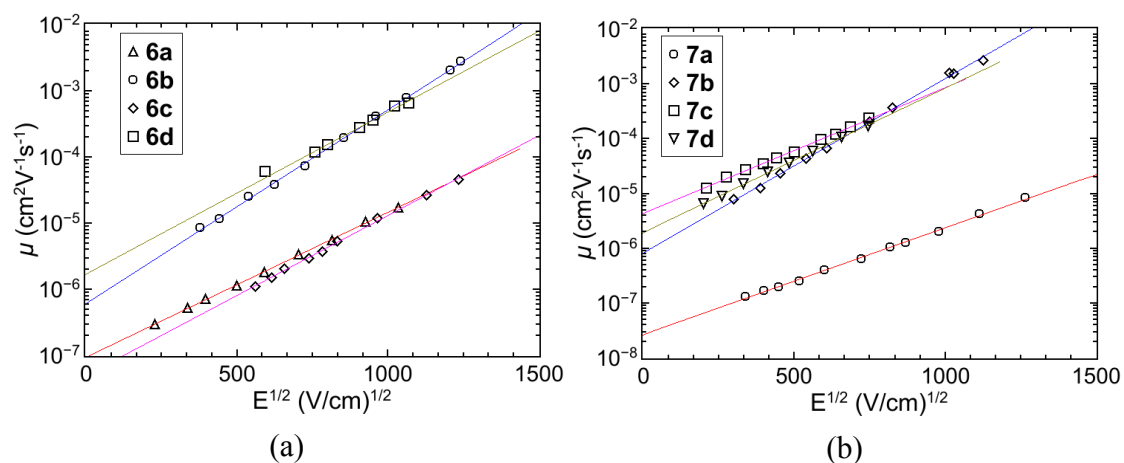
4.1 lentelėje pateikiamos judrį apibūdinančių μ_0 ir α parametų vertės bei judrio μ vertė ties $10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ elektrinio lauko stipriu. Skylių judrio vertės kambario temperatūroje buvo intervale nuo $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ iki $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ esant stipriems elektriniams laukams. 4.7 pav. atvaizduotos skylių judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko esant aplinkos temperatūrai lygiai 25°C

Palyginus gautąsias skylių judrio vertes tarp junginių **4a** ir **4b**, bei tarp junginių **8a** ir **8b**, bei atsižvelgus į jų struktūrą, matyti, jog papildoma aromatinė grupė stipriai padidino skylių judrį μ bei jonizacijos potencialą I_p .

Monohidrazonas **4b** pasižymėjo didžiausiu skylių judriu $\mu = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ esant $10^6 \text{ V}/\text{cm}$. Ši vertė yra eile didesnė už judrio vertes hidrazonuose **4a** ir **8a** bei puse eilės daugiau už vertes dihidrazone **8b**. Tokie judrio verčių skirtumai

4. Tyrimų rezultatai

gali būti paaiškinti kompaktiškesne junginio struktūra, lemiančia mažesnius atstumus tarp molekulių.



4.8 pav.: a) Skylių dreifinio judrio μ priklausomybė nuo elektrinio lauko E medžiagose **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, b) Skylių dreifinio judrio μ priklausomybė nuo elektrinio lauko E medžiagose **7a**, **7b**, **7c**, **7d**

Toliau gi buvo išmatuota XTOF metodu krūvininkų judriai fenotiazino pagrindo hidrazonuose **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, **7a**, **7b**, **7c** ir **7d**. Iš krūvininkų dreifo kinetinių integraliniame režime matyti, jog visuose fenotiazino pagrindo hidrazonuose pagrindiniai krūvininkai yra skylės (B.1 pav., B.2 pav.).

4.2 lentelė: Skylių dreifinio judrio vertės **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, **7a**, **7b**, **7c** ir **7d** junginiuose

HTM	d , μm	μ_0 , cm^2/Vs	μ , cm^2/Vs	α , $\text{cm}^{0,5}\text{V}^{0,5}$
6a	7	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,0056
6a+PC-Z , 1:1	10	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,0051
6b	3,6	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,0068
6c+PC-Z , 1:1	5,5	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,0056
6d	3,2	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,0056
6d+PC-Z , 1:1	5,2	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	0,0044
7a+PC-Z , 1:3	6,0	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,0045
7b	3,8	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,0073
7b+PC-Z , 1:1	5,0	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	0,0069
7c	3,7	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-4}$	0,0053
7d	5,1	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0,0061

4. Tyrimų rezultatai

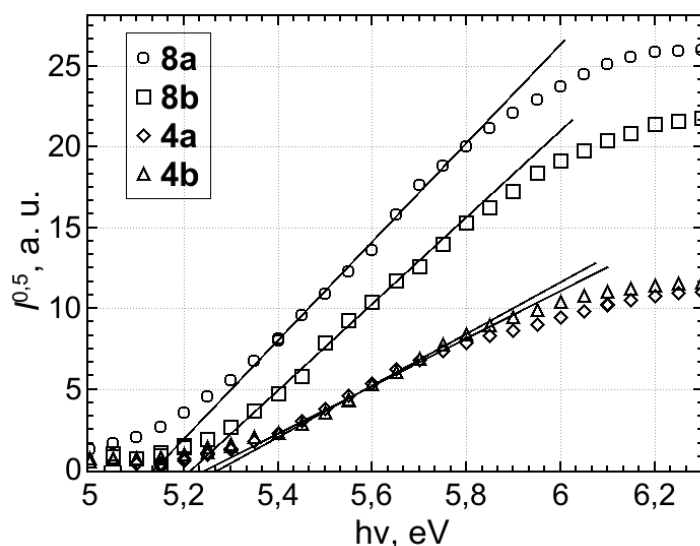
Iš XTOF matavimų matyti, jog fenotiazino pagrindo hidrazonuose metilo grupės pakeitimas fenilo grupe didelės įtakos skylių dreifinio judrio vertėms neturi (4.8a pav.) - **6a** hidrazonas su metilo grupe turi tokį patį judrį ties 10^6 V/cm, kaip ir **6b** junginys su papildoma fenilo grupe. Tas pats stebima ir kituose fenotiazino pagrindo hidrazonų junginiuose.

Kai kurie junginiai (**6a**, **6c**, **7a**) buvo linkę kristalizuotis arba suformuoti netolygų sluoksnį, tad XTOF matavimai buvo atlikti maišant tiriamąją medžiagą su bisfenolio Z polikarbonatu (PC-Z), santykiu 1:1 arba 1:3. Lyginant **6a** matavimų rezultatus su ir be PC-Z, matyti, jog įmaišius PC-Z, gaunamas skylių dreifinis judris ties 10^6 V/cm mažesnis viena eile, o ties nuliniu elektrinio lauko stipriu - dvejomis eilėmis (4.2 lentelė).

4.1.2. Jonizacijos potencialų matavimai

Jonizacijos potencialai I_p buvo gauti iš elektronų fotoemisijos spektrų (4.9 pav.) ir pateikiami 4.1 lentelėje. Jonizacijos potencialų vertės yra artimos viena kitai visiems keturiems junginiams, bei kartu stebima nedidelė įtaka skirtingų funkcinų grupių - šiuose dariniuose metilo funkcinę grupę pakeitus fenilo funkcinę grupę, jonizacijos potencialas pakinta per 0,04 eV (junginiai **4a** ir **4b**), o pridėjus dar vieną fenilo grupę kinta per 0,07 eV (junginiai **8a** ir **8b**). Tai parodo, jog pagal poreikį jonizacijos potencialas gali būti mažinamas arba didinamas prie pagrindinio junginio prijungiant vienokias ar kitokias funkcinės grupes - turima galimybė tiksliai medžiagos energetinių lygmenų derinimui.

4. Tyrimų rezultatai



4.9 pav.: Elektronų fotoemisijos ore spektrai medžiagoms **4a**, **4b**, **8a** bei **8b**

Pagal jonizacijos potencialų I_p intervalą (5,15 eV - 5,28 eV) akivaizdu, jog šie junginiai gali būti taikomi kaip krūvininkų transportinės medžiagos DSSC elementuose, pavyzdžiui, su **N3** ar **N719** dažais, kurių jonizacijos potencialas I_p (HOMO lygmuo) yra atitinkamai 5,51 ir 5,2 eV [97]. Be to, atsižvelgus, jog šių keturių junginių jonizacijos potencialai yra artimi indžio alavo oksido jonizacijos potencialui (4,8 eV), o indžio alavo oksidas naudojamas kaip anodas elektroliuminescenciniuose prietaisuose [98], šias medžiagas taip pat galima panaudoti šios rūšies prietaisuose. Tokiu atveju injekcinis barjeras skylėms iš elektrodo į **4a**, **4b**, **8a** bei **8b** skylių transportinius sluoksnius būtų 0,35-0,48 eV, kas yra priimtina tokius sluoksnius naudojant elektroliuminescenciniuose prietaisuose.

4.3 lentelė: Jonizacijos potencialai I_p **6a**, **6b**, **6c**, **6d** bei **7a**, **7b**, **7c**, **7d** medžiagose.

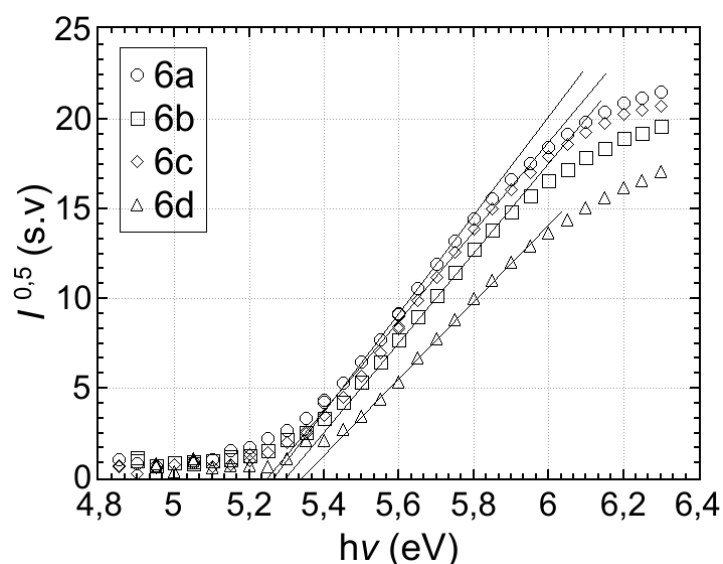
HTM	I_p , eV	HTM	I_p , eV	HTM	I_p , eV	HTM	I_p , eV
6a	5,25	6b	5,28	6c	5,30	6d	5,35
7a	5,12	7b	5,15	7c	5,18	7d	5,22

Tuo tarpu išmatavus jonizacijos potencialus I_p **7a**, **7b**, **7c**, **7d** medžiagose, panašus dėsningumas kaip kad anksčiau aptartose **4a**, **4b** ar **8a**, **8b** medžiagose

4. Tyrimų rezultatai

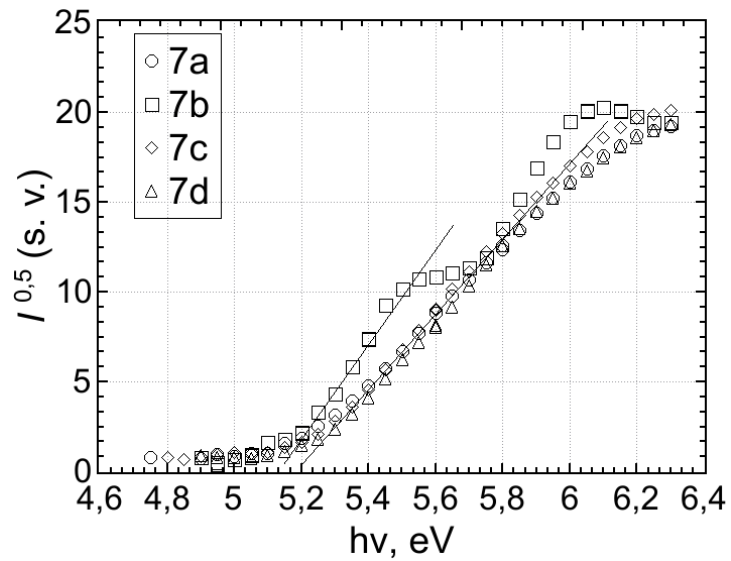
nepasireiškė, arba yra gerokai mažesnis - pakeitus dvi metilo funkcines grupes į dvi fenilo funkcines grupes, I_p pakito tik apie 0,04 eV, kai tokio pat dydžio pokytį sukeldavo viena fenilo grupė karbazolo pagrindo hidrazonuose (medžiagos **7c**, **7d**).

Tuo tarpu monohidrazonuose **6a**, **6b**, **6c** bei **6d** metilo grupės pakeitimas fenilo grupe turėjo labiau pastebimą efektą, kada I_p pakisdavo apie 0,04 eV. Atsižvelgiant, kad visgi jonizacijos potencialai tiek monohidrazonams, tiek dihidrazonams yra panašūs ir keičiant funkcines grupes I_p mažai keičiasi, kas lemia, jog šio tipo hidrazonų jonizacijos potencialas I_p yra sunkiai modifikuojamas ir prognozuojamas. Iš turimų matavimo duomenų kol kas paaiškinti, kodėl funkcinės grupės neturi didelės įtakos I_p , negalima.



4.10 pav.: Elektronų fotoemisijos spektrai **6a**, **6b**, **6c**, **6d** medžiagose.

4. Tyrimų rezultatai



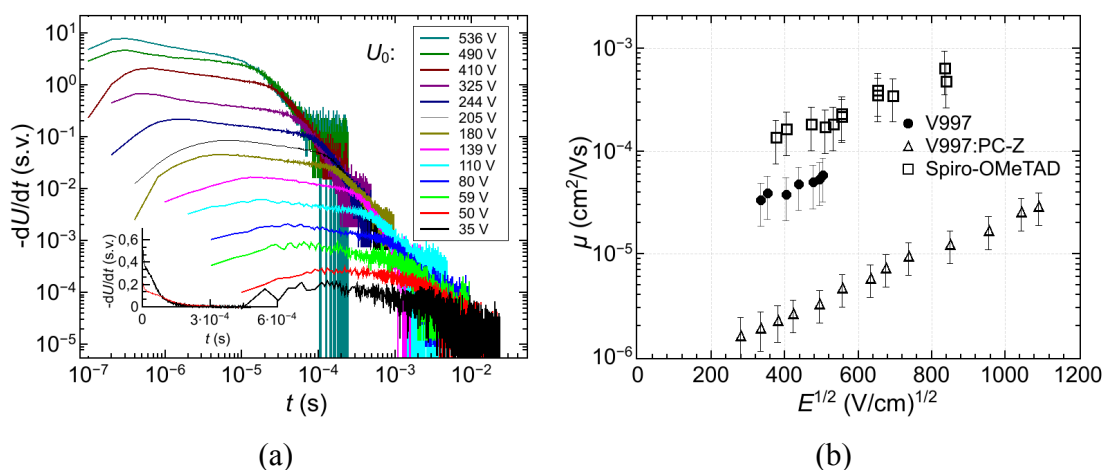
4.11 pav.: Elektronų fotoemisijos spektrai **7a**, **7b**, **7c**, **7d** medžiagose.

4.2. Karbazolo pagrindo skylių pernašos medžiagos V997 tinkamumo perovskitiniams elementams tyrimas

4.2.1. Skylių dreifinio judrio ir jonizacijos potencialo matavimai

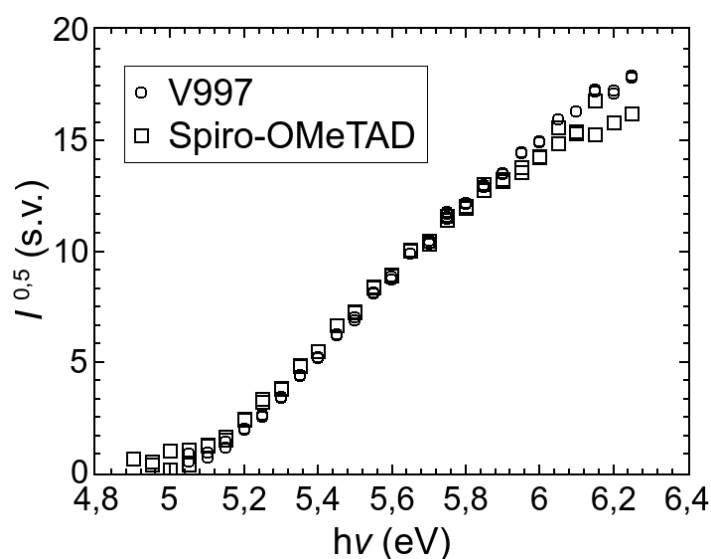
Karbazolo pagrindo skylių pernašos medžiaga V997 buvo susintetinta siekiant pakeisti Spiro-OMeTAD, komercinę skylių pernašos medžiagą. Tokiu atveju pirmiausia buvo įvertintas skylių dreifinis judris ir jonizacijos potencialas I_p .

4. Tyrimų rezultatai



4.12 pav.: a) - Skylių dreifo judrio kinetikos V997 medžiagoje su PC-Z priedu, $\lambda=337$ nm, $t=1$ ns, b) - Skylių dreifo judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko E V997 bei Spiro-OMeTAD medžiagose.

Iš skylių dreifo kinetikų (4.12a pav.) matyti, jog krūvio pernaša V997 medžiagoje yra dispersinė, tranzito laikas matomas tik naudojant logaritminę skalę. PC-Z buvo panaudotas siekiant išmatuoti platesniame ruože judrį, ir lyginant su gryna medžiaga, rišklio panaudojimas judrio vertes sumažina maždaug viena eile. Lyginant su Spiro-OMeTAD, skylių dreifinis judris grynoje V997 medžiagoje šiek tiek mažesnis, tad tikėtina, jog panaudojus šią medžiagą Saulės elementuose, trumpo jungimo srovė j_{sc} gali būti mažesnė nei elementuose su Spiro-OMeTAD. [99, 100]



4.13 pav.: Elektronų fotoemisijos spektrai V997 bei Spiro-OMeTAD medžiagose

4. Tyrimų rezultatai

4.4 lentelė: V997 ir **Spiro-OMeTAD** skylių judrių ir jonizacijos potencialų palyginimas

Medžiaga	μ_0 , cm/Vs ²	μ , cm/Vs ²	I_p
V997	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	5,1
Spiro-OMeTAD	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	5,0

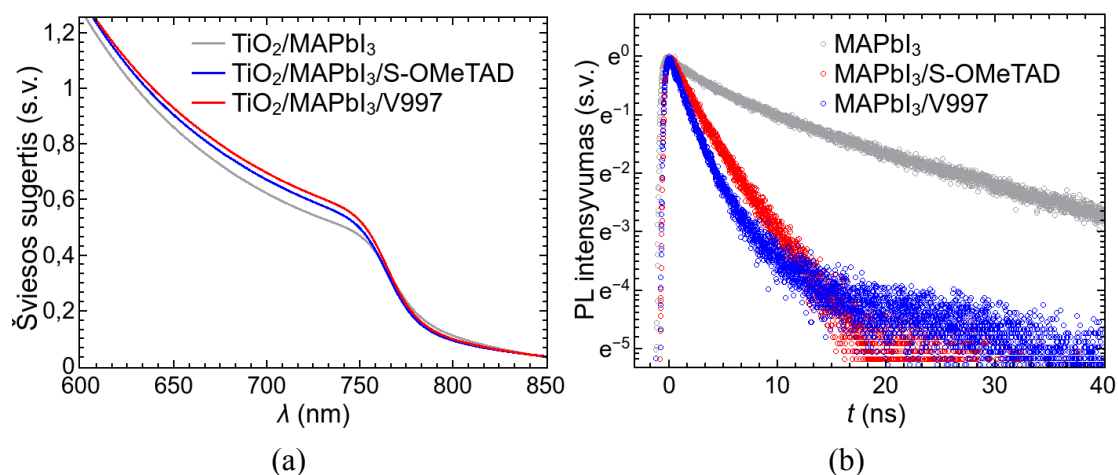
Iš aukščiau pateiktų rezultatų matyti, jog V997 turi panašius energetinius lygmenis į Spiro-OMeTAD, o skylių dreifinio judrio vertės, išmatuotos XTOF metodu, yra tos pačios eilės. Remiantis šiais duomenimis, V997 medžiaga galėtų būti alternatyva brangiai, sunkiai sintetinamai Spiro-OMeTAD. Siekiant patikrinti V997 medžiagos galimybes būti panaudotai kaip skylių transportinei medžiagai perovskitinėse struktūrose, papildomai buvo atlikti laikinės fotoluminescencijos ir absorbcijos matavimai.

4.2.2. Laikinės fotoluminescencijos ir absorbcijos matavimai V997 medžiagoje

Siekiant įvertinti krūvio pernašos dinamiką perovskito sluoksniuose su tiriamąja V997 medžiaga, buvo atlikti šviesos sugerties bei laikinės fotoluminescencijos matavimai FTO/TiO₂/MAPbI₃/HTM struktūrose, kur HTM buvo arba V997 arba Spiro-OMeTAD kaip atskaitos taškas.

Tiek grynos, tiek su V997 bei su Spiro-OMeTAD perovskitinių struktūrų sugerties spektrai 550-850 nm srityje buvo tarpusavyje itin panašūs (4.14a pav.), ir tai rodo, jog naujai susintetinta medžiaga nekeistų perovskitinio Saulės elemento sugerties, lyginant PSC su Spiro-OMeTAD.

4. Tyrimų rezultatai

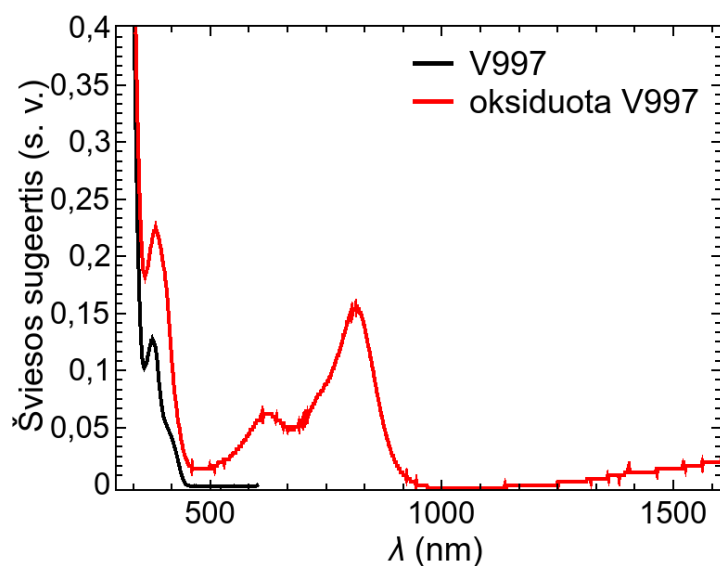


4.14 pav.: a) Šviesos sugertis perovskitinėje struktūroje be transportinių medžiagų bei panaudojus V997 arba Spiro-OMeTAD, b)- fotoluminescencijos gesimo kinetikos perovskito sluoksniuose: gryname, izoliuotame PMMA (pilka), dengtame V997 (mėlyna) ir dengtame Spiro-OMeTAD (raudona)

Laikinės fotoluminescencijos matavimams perovskito sluoksniai buvo dengti PMMA polimeru, siekiant išvengti perovskito degradacijos ir to sukeltų pašalinių reiškinių. Fotoluminescencijos gesimas gryname perovskite, dengtame PMMA, mažėja eksponentiškai su kelių dešimčių nanosekundžių gyvavimo trukme (4.14b pav., pilkos spalvos kreivė). Lėtas fotoluminescencijos gesimas gryname perovskite gali būti aiškinamas bimolekuline neporine elektronų-skylių rekombinacija. [90]

Tuo tarpu suformavus perovskito-V997 bei perovskito-Spiro-OMeTAD sandūras ir sužadinus jose fotoluminescenciją, buvo stebimas stiprus fotoluminescencijos gesimas (4.14b, raudona ir mėlyna kreivės). Tai reiškia, jog atsiranda sparti fotoluminescencijos dalis, bei kartu stipriai sumažėja lėtoji fotoluminescencijos dalis. Fotoluminescencijos gesimas perovskito-V997 bei perovskito-Spiro-OMeTAD sandūrose vyskta praktiškai vienodai ir tai rodo, jog V997 medžiaga užtikrina efektyvią skylių ekstrakciją iš perovskito, ir ta ekstrakcija yra tokio pat efektyvumo kaip ir su Spiro-OMeTAD.

4. Tyrimų rezultatai



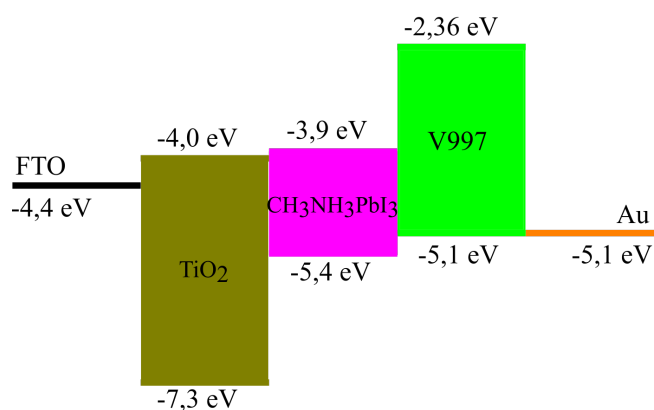
4.15 pav.: Optinė sugertis grynoje ir oksiduotoje V997 medžiagoje.

Taip pat įvertinta optinė sugertis grynoje V997 medžiagoje (4.15 pav.), nustatant, jog V997 medžiaga sugeria UV spinduliuotę iki maždaug 450 nm, sugerties regimojoje spektro dalyje nestebima. Kadangi Saulės elementuose paprastai naudojama dalinai oksiduota skylių transportinių medžiagų forma [101], V997 medžiaga buvo oksiduota su AgTFSI ir išmatuotas jos spektras. Nustatyta, jog atsiranda nauji sugerties pikai ties 620 nm ir 800 nm, kas gali būti paaiškinta maišyto valentingumo atsiradimu, bei jog oksiduotoje medžiagoje vyksta ir elektronų pernašos procesai. [102]

4.2.3. Pagrindiniai testinių Saulės elementų parametrai

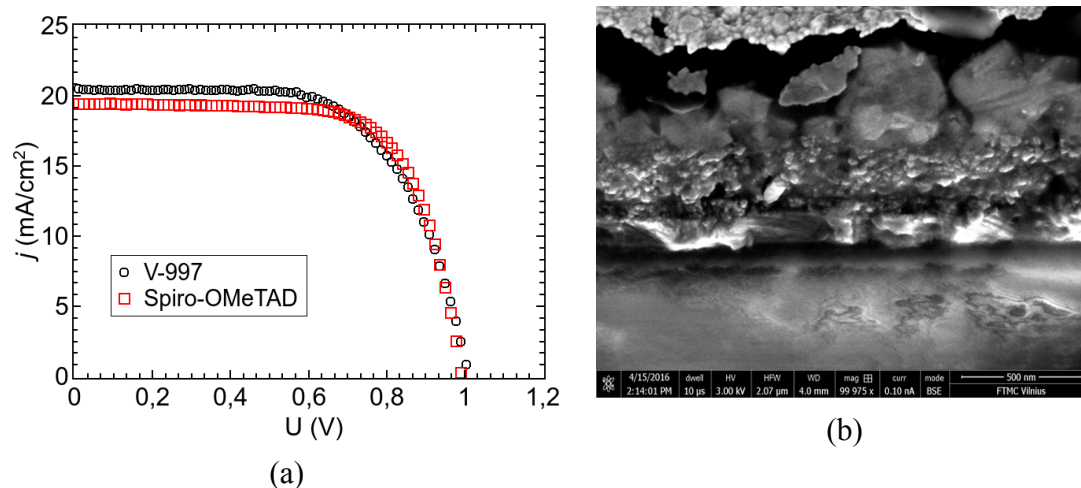
Siekiant realiai patikrinti V997 junginio gebėjimą veikti kaip skylių transportinei medžiagai Saulės elementuose, disertacijos rengimo metu buvo pagaminta testinių elementų partija. Elementai buvo gaminti NFTMC, darbo autoriaus. Remiantis V997 medžiagos sugerties spektru, jonizacijos potencialo I_p matavimais, buvo nustatyti šios skylių transportinės medžiagos energetiniai lygmenys, bei sudaryta testinių Saulės elementų energetinių lygmenų diagrama (4.16 pav.).

4. Tyrimų rezultatai



4.16 pav.: Saulės elemento su V997 skylių transportine medžiaga energijos lygmenų schematinis atvaizdavimas

Akivaizdu, jog V997 medžiaga yra suderinama su perovskitu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) bei auksu pagal energijos lygmenis - teoriškai neturi susidaryti joks barjeras skylių judėjimui į aukso kontaktą, bei V997 turi efektyviai blokuoti elektronus.



4.17 pav.: a) - Geriausio Saulės elemento voltamperinė charakteristika apšvietus AM1,5G 100 mW/cm² šviesa, b) - Saulės elemento su V997 medžiaga skerspjūvio SEM nuotrauka.

Lyginant su kontroliniu Saulės elementu, kuriame panaudota Spiro-OMeTAD kaip skylių transportinė medžiaga, matyti, jog testuojamoji V997 medžiaga veikė efektyviai transportuodama skyles - buvo pasiektas 0,96 $PCE_{\text{Spiro-OMeTAD}}$.

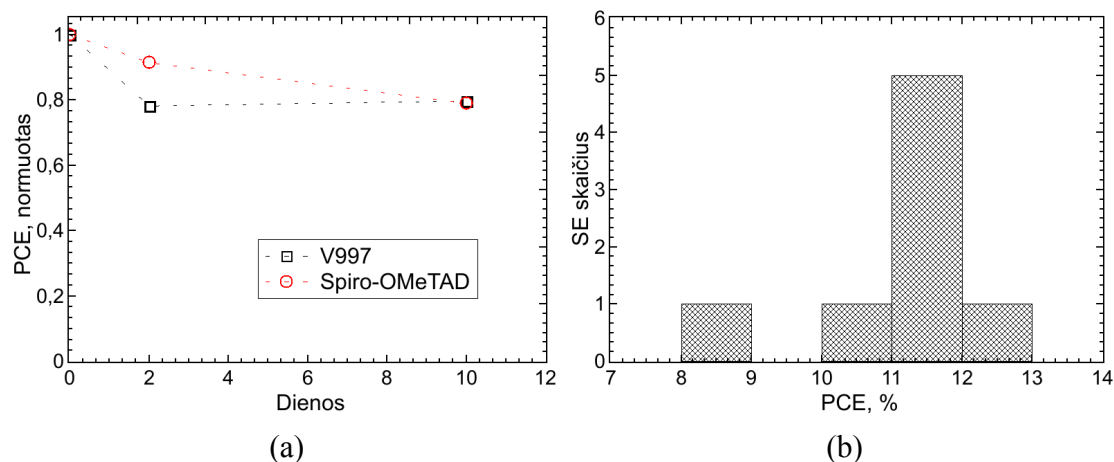
4. Tyrimų rezultatai

4.5 lentelė: Pagrindiniai geriausio Saulės elemento parametrai.

HTM	j_{sc} , mA/cm ²	U_{oc} , V	FF	PCE , %
Spiro-OMeTAD	19,45	0,99	0,698	13,46
V997	20,48	1,004	0,634	13,00

SE su V997 generavo didesnę trumpojo jungimo srovę j_{sc} , didesnę atviros grandinės įtampą U_{oc} , kas rodo, jog V997 gali būti efektyvus pakaitalas brangiai Spiro-OMeTAD. Užpildos faktorius FF_{V997} buvo mažesnis už $FF_{Spiro-OMeTAD}$, ir tai rodo esant potencialą pagerinti Saulės elementų charakteristikas.

Kartu iš SEM nuotraukos (4.17b pav.) matyti, jog viena iš priežasčių, lėmusių mažesnę PSC veikimo efektyvumą, lyginant su šiuo metu pasiekiamais publikuojamais rezultatais, yra ta, jog perovskito kristalai susidarė gana stambūs, bei tarp jų pasitaiko tarpai - perovskito sluoksnis susiformavo prastesnis, nei turėtų būti.



4.18 pav.: a) Saulės elemento su V997 degradacija, b) Saulės elementų pasiskirstymas pagal PCE .

Saulės elementai su V997 demonstravo gana gerą stabilumą - praėjus dešimčiai dienų po jų pagaminimo, jie vis dar pasiekdavo 80% pradinio PCE (4.18a pav.). Panašiai degradavo ir bandiniai su Spiro-OMeTAD skylių transportine medžiaga, kas rodo, jog naujoji V997 medžiaga turi panašų įtaką saulės elementų stabilumui, kaip ir Spiro-OMeTAD. Bandiniai buvo laikomi azoto atmosferoje,

4. Tyrimų rezultatai

papildomai neizoliuoti. Kartu matomas gana geras rezultatų atkartojamumas - 5-ki bandiniai iš aštuonių turėjo *PCE* tarp 11-kos ir 12-kos procentų (4.18b pav.).

4.6 lentelė: Spiro-OMeTAD ir V997 sintezės kainų palyginimas

HTM	Sintezės kaina, €·g ⁻¹	Kaina komercijai, €·g ⁻¹
Spiro-OMeTAD	82,64 [103]	200 – 300
V997	13,87	nėra

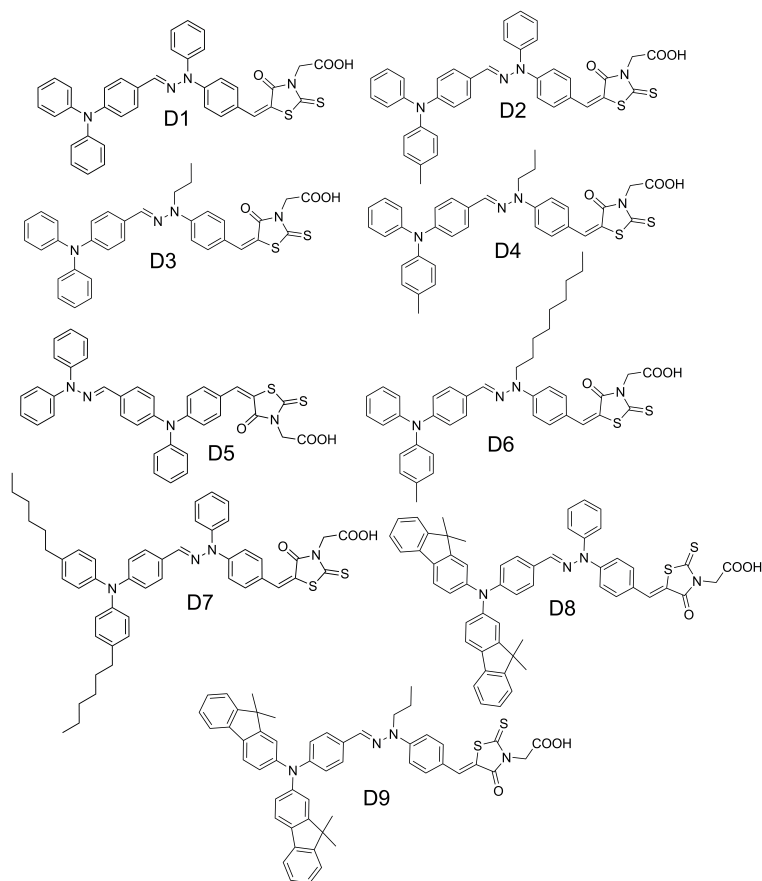
Palyginus Spiro-OMeTAD bei V997 sintezės kainas bei Saulės elementų su Spiro-OMeTAD bei V997 parametrus, akivaizdu, kad V997 junginys gali būti ekonomiškesnė alternatyva vienai iš pačių populiariausių skylių transportinių medžiagų, bei preliminarūs tyrimai rodo, kad Saulės elementai, pagaminti su naujuoju junginiu, kai kuriose srityse yra geresnių techninių parametrų nei SE su Spiro-OMeTAD. Sintezės kainos skaičiavimai remiasi literatūroje aprašytais metodais¹ [103, 104]

4.3. Dažiklių, skirtų ssDSS elementams, tyrimas

Tirtosios dažiklių medžiagos - hidrazonai **D1-D9** (pav. 4.19), skirti dažyti TiO₂ sluoksniams ssDSSC Saulės elementuose, buvo sintezuoti Kauno Technologijos universitete, prof. V. Getaučio grupės. Jų sintezės procedūros aprašytos anksčiau [75–77].

¹Skaičiavimai atlikti dokt. A. Magomedov

4. Tyrimų rezultatai



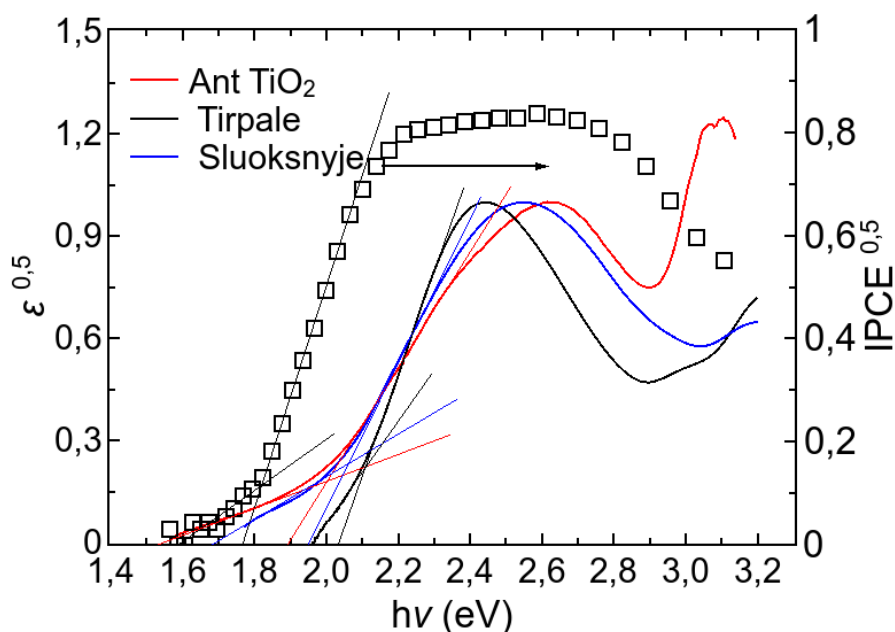
4.19 pav.: Tirtų dažiklių cheminės struktūros

4.3.1. Tirtų dažiklių energijos lygmenys

Hidrazonų dažiklių **D1-D9** energijos lygmenys buvo nustatyti pasinaudojus ciklinės voltampermetrijos (CV) bei fotoemisijos ore metodais, o elektroninis giminingumas - iš CV matavimų bei iš sugerties spektro ribų.

Dažiklių optinės sugerties spektrai buvo išmatuoti dažiklių tirpaluose, plonuose dažiklių sluoksniuose ant stiklo bei Saulės elementuose prieš užgarinant sidabro kontaktus. Pav. 4.20 matomi **D7** dažiklio optinės sugerties spektrai.

4. Tyrimų rezultatai



4.20 pav.: Normalizuotas **D7** dažiklio optinės sugerties spektras tirpale, plėvelėje ir adsorbuoto ant TiO_2 Saulės elemente. IPCE spektras - palyginimui.

Norint geriau atskleisti optinės sugerties priklausomybes nuo bangos ilgio, grafikų ordinatėse atvaizduojama vertė, gauta ištraukus kvadratinę šaknį iš normalizuotos optinės sugerties ar molinės ekstinkcijos koeficiento ϵ , jei tai sugerties spektras tirpale. Palyginimui pateikiamos taip pat $\text{IPCE}^{0.5}$ vertės, nustatytos ssDSSC, pagamintose su tirtais dažais.

Iš 4.20 pav. matoma, jog optinės sugerties priklausomybę nuo energijos galima aproksimuoti dviem tiesinėmis sritimis. Šių dviejų tiesinių sričių sankirta su abscisių ašimi duoda dvi ribinės energijos vertes ilgų bangų srityje (4.7 lentelė).

4. Tyrimų rezultatai

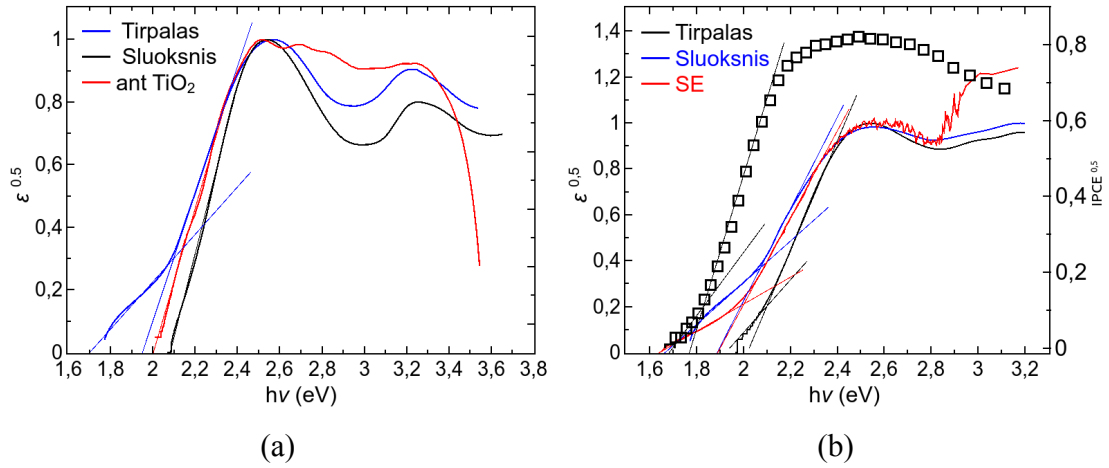
4.7 lentelė: E_g vertės iš CV matavimų, ribinės kvantų energijos vertės ilgų bangų srityje, rastos iš optinės sugerties tirpale, dažiklių sluoksniuose ir iš IPCE spektrų, bei ssDSSC naudingumo koeficientai AM1,5G apšvietime.

Dažikliai	E_g^{CV} , eV	Tirpale, eV	Sluoksnyje, eV	Celėje, eV	Iš IPCE, eV	η , %
D1	2,16	2,06	2,03 , 1,2	1,87 , 1,78	1,81 , 1,7	3,8
D2	2,09	2,01 , 1,9	1,88 , 1,7	1,89 , 1,65	1,77 , 1,7	3,7
D3	2,15	2,01 , 1,5	1,89 , 1,1	1,90 , 1,6	1,77 , 1,6	3,4
D4	2,12	2,02 , 1,8	1,85 , 1,65	1,89 , 1,6	1,73 , 1,6	3,2
D5	2,15	2,07 , 1,8	1,7 , 1,0	1,98 , 1,6	1,97 , 1,85	3,0
D6	2,10	2,03 , 1,75	1,83 , 1,0	1,92 , 1,6	1,81 , 1,7	3,9
D7	2,13	2,03 , 1,95	1,95 , 1,7	1,90 , 1,6	1,76 , 1,6	4,5
D8	2,09	2,01 , 1,95	1,89 , 1,2	1,93 , 1,6	1,84 , 1,6	3,8
D9	2,05	2,02 , 1,75	1,85 , 1,0	1,88 , 1,75	1,88 , 1,76	3,8

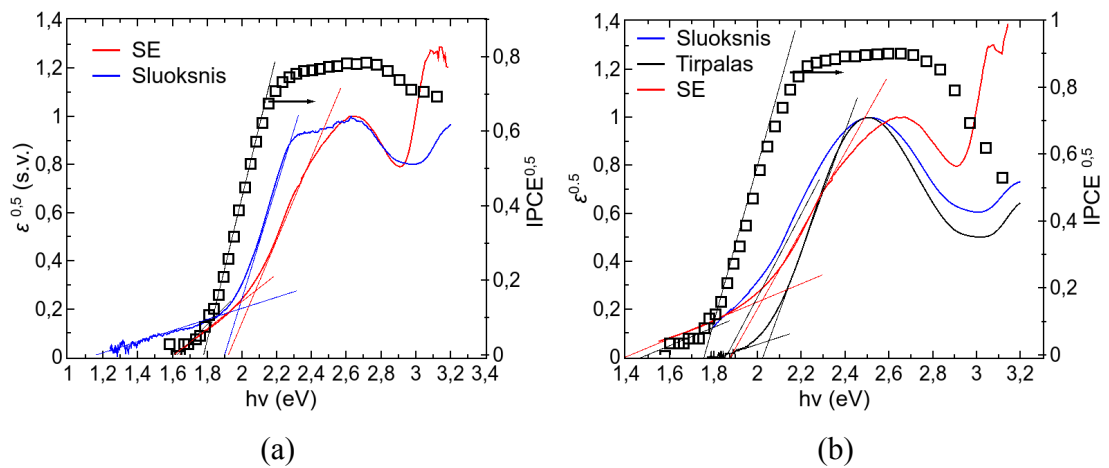
Dažiklio **D7** atveju, tirpale, sankirtos taškai yra ties 2,03 ir 1,95 eV. Didesnioji vertė gali būti paaiškinama stipresne absorbcija pagrindinėje dažiklio molekulių masėje, o mažesnioji vertė - silpnai agreguotose molekulėse pasireiškiančia silpnesne absorbcija. Tuo tarpu optinės sugerties spektruose dažiklio plėvelėje ar ssDSSC struktūroje stebimos ilgesnės juostos ilgų bangų ruože, ir skirtumas tarp sankirtos taškų yra didesnis.

Toks skirtumas gali būti paaiškintas sąveika tarp dažiklio molekulių ir agregatų formavimusi - agregatai silpniau formuojasi tirpale, nei tarp ant TiO_2 adsorbuotų ar plėvelėje esančių dažiklio molekulių. Kai kurių dažiklių atveju (pvz. **D5**, 4.23a pav.), atsiradęs posvyris yra itin stiprus, ribinė energijos vertė pasiekia apie 1,0 eV. Tai gali būti lemta ne vien tik agregacijos bet tai gali indikuoti kristalinės fazės susidarymą dažiklio plėvelėse. Draustinės energijos pločio E_g vertės, apskaičiuotos iš optinės sugerties spektro ribų (4.7 lentelė), yra didesnės dažiklių tirpaluose, nei dažiklių plėvelėse ar dažikliuose, adsorbuotuose ant TiO_2 . Be to, E_g vertės, nustatytos iš optinės sugerties spektrų, yra mažesnės, nei E_g vertės, rastos iš CV eksperimentų, kas savo ruožtu rodo, jog agregacija yra didžiausia dažiklių plėvelėse, mažesnė adsorbuotuose ant TiO_2 dažikliuose bei mažiausia tirpaluose.

4. Tyrimų rezultatai

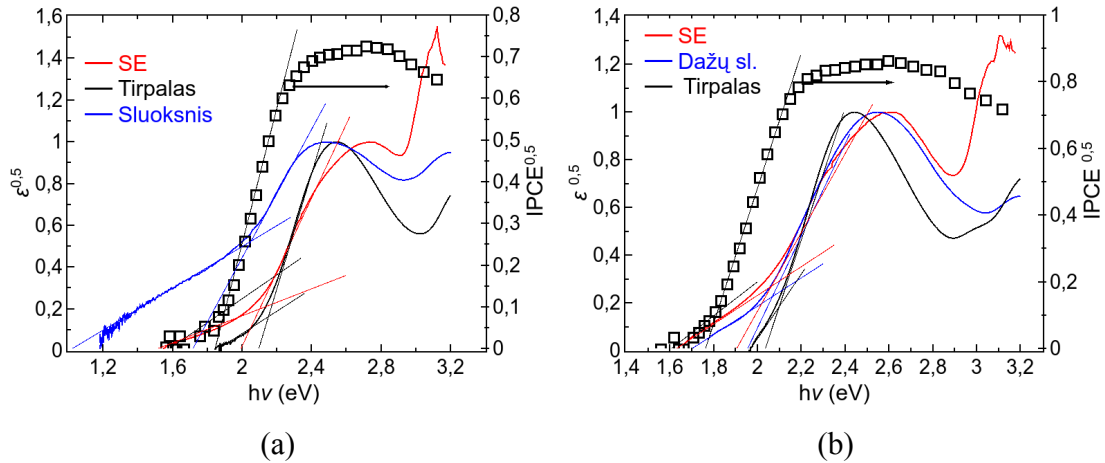


4.21 pav.: a) - Dažiklio **D1** sugerties spektras, b) - Dažiklio **D2** sugerties ir ss-DSSC su **D2** IPCE spektras.

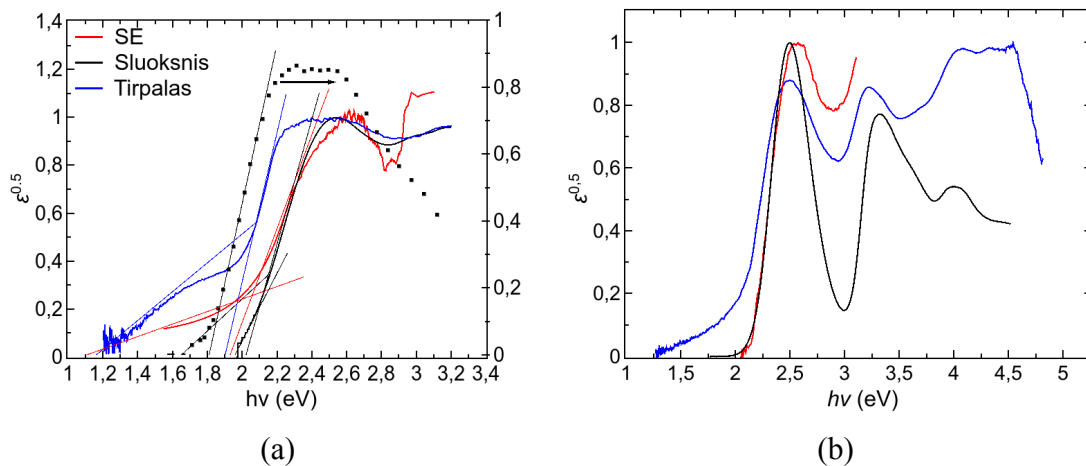


4.22 pav.: a) - Dažiklio **D3** sugerties ir ssDSSC su **D3** IPCE spektras, b) - Dažiklio **D4** sugerties ir ssDSSC su **D4** IPCE spektras

4. Tyrimų rezultatai



4.23 pav.: a) - Dažiklio **D5** sugerties ir ssDSSC su **D5** IPCE spektras, b) - Dažiklio **D6** sugerties ir ssDSSC su **D6** IPCE spektras



4.24 pav.: a) - Dažiklio **D8** sugerties ir ssDSSC su **D8** IPCE spektras, b) - Dažiklio **D9** sugerties spektrai

Palyginus energijos lygmenų vertes I_p iš fotoelektronų emisijos matavimų su gautosiomis vertėmis iš CV matavimų, akivaizdu, jog jos stipriai skiriasi (4.8 lentelė), bei vertės iš CV matavimų yra didesnės maždaug 0,2 - 0,3 eV.

4. Tyrimų rezultatai

4.8 lentelė: Tirtų dažiklių jonizacijos potencialai bei elektroniniai giminingumai

Dažikliai	I_p^{CV} , eV	I_p dažiklių sluoks., eV	I_p ant TiO ₂ , eV	E_A^{CV} , eV	E_A , dažiklių sluoks., eV	E_A ant TiO ₂ , eV
D1	5,55	5,22	5,29	3,39	3,2 , 4,0	3,4 , 3,5
D2	5,47	5,04	5,09	3,38	3,2 , 3,3	3,2 , 3,4
D3	5,47	5,26	5,13	3,32	3,4 , 4,2	3,2 , 3,5
D4	5,44	5,13	5,06	3,32	3,3 , 3,5	3,2 , 3,5
D5	5,52	5,36	5,26	3,37	3,7 , 4,4	3,3 , 3,7
D6	5,46	5,31	5,17	3,36	3,5 , 4,3	3,25 , 3,6
D7	5,44	5,22	5,18	3,31	3,3 , 3,5	3,3 , 3,6
D8	5,47	5,17	5,17	3,38	3,3 , 4,0	3,2 , 3,6
D9	5,41	5,17	5,08	3,36	3,3 , 4,2	3,2 , 3,33

Vienas iš pagrindinių šių skirtumų šaltinių yra skirtingos skirtingų matavimų technikų sąlygos - CV atliekamas tirpaluose, fotoelektronų emisijos matavimai atliekami ore, apšviečiant dažiklius, esančius kietojoje fazėje.

Taip pat stipriau pasireiškia priklausomybė tarp energijos lygmenų dažikliuose bei dažiklių struktūros matavimuose, atliekamuose tirpaluose. Ištirpintos dažiklių molekulės pasižymi sumažėjusia tendencija agregatų formavimui, kas savo ruožtu lemia energijos lygmenų pozicijas vakuumo lygmens atžvilgiu. Be to, molekulių išsidėstymo būdas kietame sluoksnyje taip pat turi žymią įtaką energijos lygmenims.

CV matavimai atskleidžia, jog aromatinių darinių pakeitimas į alifatinius darinius hidrazono fragmentuose sumažina jonizacijos potencialą I_p elektroninį giminingumą E_A , o trifenilamino donorų modifikacijos turi įtakos tik jonizacijos potencialui. Taip pat reikia pastebėti, jog alifatinių grandinių ilgis neturi žymios įtakos energijos lygmenims tirpale.

Tačiau kietame sluoksnyje dažiklių molekulės yra labiau linkusios suformuoti agregatus, ir tai stipriau veikia energijos lygmenis. Adsorbuotose ant TiO₂ dažiklių molekulėse pasireiškia dar kitokia įtaka energijos lygmenims. Dėl skirtingų atomų išsidėstymų molekulėse bei tarpmolekulinių sąveikų adsorbuotose ant TiO₂ bei turinčiose difenilhidrazono darinį dažiklių molekulėse pasireiškia jonizacijos potencialo padidėjimas lyginant su vertėmis, gautomis matuojant kietame sluoksnyje (dažikliai **D1**, **D2** bei **D9**), tuo tarpu, jei fenilo žiedas yra pakeistas alifatiniu fragmentu, jonizacijos potencialas sumažėja (dažikliai **D3**, **D4**, **D6** ir **D7**).

4. Tyrimų rezultatai

Taip pat galima pastebėti, jog jei buvo panaudotos ilgesnės alifatinės grandinės, skirtumas tarp jonizacijos potencialo I_p , išmatuoto kietame sluoksnyje bei ant TiO_2 , tampa gerokai mažesnis ar netgi lygus nuliui (dažikliai **D7** bei **D8**, atitinkamai), kas savo ruožtu rodo, jog ilgesnės alifatinės grandinės stabdo agregatų formavimąsi kietuose sluoksniuose.

Apskritai, ši eksperimentų serija rodo, jog dažiklių molekulių agregacijos laipsniai skiriasi tiek skysčiuose, tiek kietuose sluoksniuose ar adsorbuotuose ant TiO_2 , tad įprasta praktika naudoti jonizacijos potencialo I_p vertę, gautą matuojant kietuose dažiklių sluoksniuose, energijos lygmenų nustatymui Saulės elementuose nėra rekomenduotina. Taip pat nėra tiksli naudoti optinės sugerties spektro ribas, gautas matuojant šviesos sugertį tirpaluose, norint gauti elektroninio giminingumo E_A lygius Saulės elementuose.

Gerokai tikslesnis būdas būtų tiek jonizacijos potencialo I_p , tiek elektroninio giminingumo E_A matavimus atlikti dažikliams, adsorbuotiems ant TiO_2 .

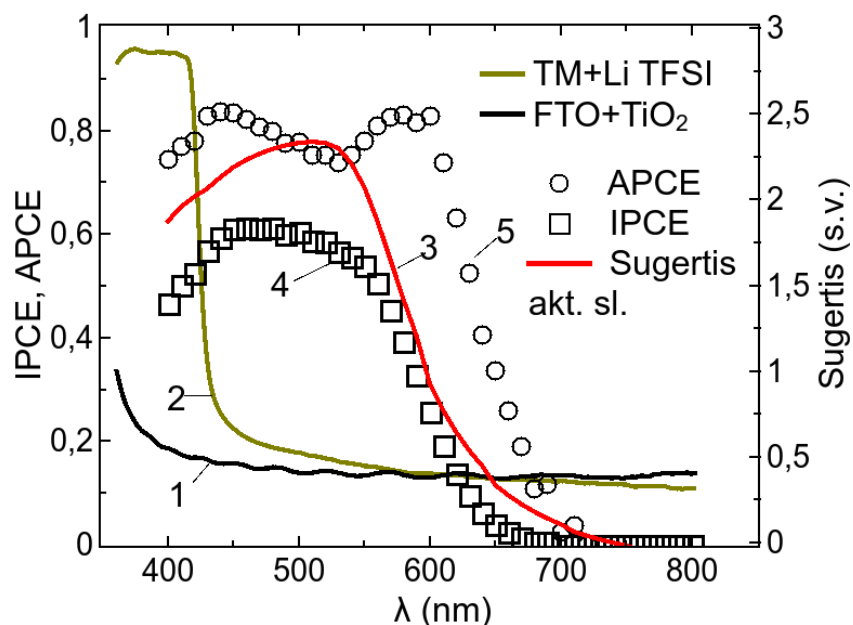
4.3.2. IPCE ir APCE nustatymas ssDSS elementuose su tiriamaisiais dažikliais

Tirtų Saulės celių šviesos energijos konversijos efektyvumas yra tarp 3 ir 4,5% - tai yra gerokai mažiau nei efektyvumai, pasiekti Saulės celėse su skystais elektrolitais. Nors yra daug svarbių faktorių, lemiančių SC efektyvumą, atskirai galima išskirti netinkamą energijos lygmenų suderinimą pačioje Saulės celėje. Siekiant patikrinti šią hipotezę ir geriau suprasti efektyvumą ribojančius veiksnius, buvo ištirtas absorbuotų fotonų konversijos į srovę efektyvumo (APCE) bei kritusių fotonų konversijos į srovę (IPCE) spektrai.

Ilgabangėje IPCE srityje spektro kraštas sutampa su celės optinės sugerties spektro kraštu, bet skiriasi nuo optinės sugerties kraštų tirpaluose. IPCE spektro kraštas tirtuose dažikliuose yra įprastai ties mažesne kvanto energija nei tirpalų optinės sugerties spektruose, kas rodo, jog krūvininkų generacija vyksta dėl šviesos sugerties ne vien dažiklių molekulėse, bet ir jų agregatuose.

Kai kuriais atvejais (dažai **D2**, **D4**, **D7**, 4.26b pav., 4.27b pav., 4.20 pav.) tarp optinės sugerties spektrų kraštų tėra tik nedidelis skirtumas, kai tuo tarpu dažams **D5** bei **D7** (4.22a bei 4.20 pav.) šis skirtumas yra žymus. Tai rodo, jog ne visos agregacijos formos pasireiškia tarp molekulių, adsorbuotų ant TiO_2 , ar dalyvauja krūvininkų fotogeneracijos procesuose.

4. Tyrimų rezultatai



4.25 pav.: Saulės celės su dažu **D6** spektrai. (1) Stiklo su TiO_2 sluoksniu absorbcija, (2) - 2 μm storio Spiro-OMeTAD sluoksniu absorbcija, (3) - Absorbuotos šviesos kiekis aktyviajame SC sluoksnyje, (4) - IPCE, (5) - APCE

TiO_2 nanoporiniame sluoksnyje iki 400 nm pasireiškia gana stipri absorbcija (4.25 pav.), o iki 600 nm stipriai absorbuoja skylių transportinė medžiaga Spiro-OMeTAD su Li TFSI priedu. 3-čioji kreivė rodo šviesos kiekį $L_{abs.}$, sugertą aktyviajame Saulės celės sluoksnyje, kuriame yra dažai bei skylių transportinė medžiaga, bei apskaičiuotą naudojant 3.1 išraišką. Padalijus IPCE vertes (4-ta kreivė) iš $L_{abs.}$, gautos APCE vertės (5-ta kreivė).

4.25 pav. matomos tam tikros APCE spektro savybės - APCE vertės ilgabangėje spektro dalyje yra mažos. Tai rodo, jog dažiklių molekulės, sužadintos į vos aukštesnį už LUMO energetinį lygmenį, generuoja su nedidele tikimybe laisvus krūvininkus, galinčius turėti įtaką Saulės celės veikimo našumui. Norint pasiekti APCE maksimumą, reikia papildomai 0,3 eV energijos. Į tai reikėtų atsižvelgti, parenkant medžiagas pagal jų HOMO ir LUMO energijos lygmenis - atliekant derinimą.

Elektronai iš sužadintos dažiklio molekulės turėtų būti injektuoti į laidumo juostą TiO_2 , kurios apatinė riba yra ties 4,1 eV. Skylės turėtų pereiti į skylių transportinės medžiagos HOMO lygmenį, esantį maždaug ties 5.0 eV. Iš 4.8 lentelės akivaizdu, jog E_A energijos dažams ant TiO_2 yra daugiau nei 3.2 eV neagreguotoms molekulėms bei daugiau nei 3.7 eV agreguotoms molekulėms. Taigi,

4. Tyrimų rezultatai

elektronams neturi būti jokio barjero būti injektuotiems į TiO_2 , netgi iš agregatų.

Analogiškai, tirtų dažiklių jonizacijos potencialo I_p vertės ant TiO_2 yra žemiau 5.06 eV, ir tai reiškia, jog skylės turi būti laisvai injektuojamos į skylių transportinę medžiagą.

Tačiau staigi IPCE priklausomybė nuo sužadinančių kvantų energijos ties žemomis energijos vertėmis rodo, jog pasireiškia kažkoks kitas mechanizmas, lemiantis injekcijos efektyvumą. Tikėtina, jog molekulinės vibracijos stimuliuoja krūvininkų injekciją į TiO_2 ar skylių transportinę medžiagą arba į abu sluoksnius.

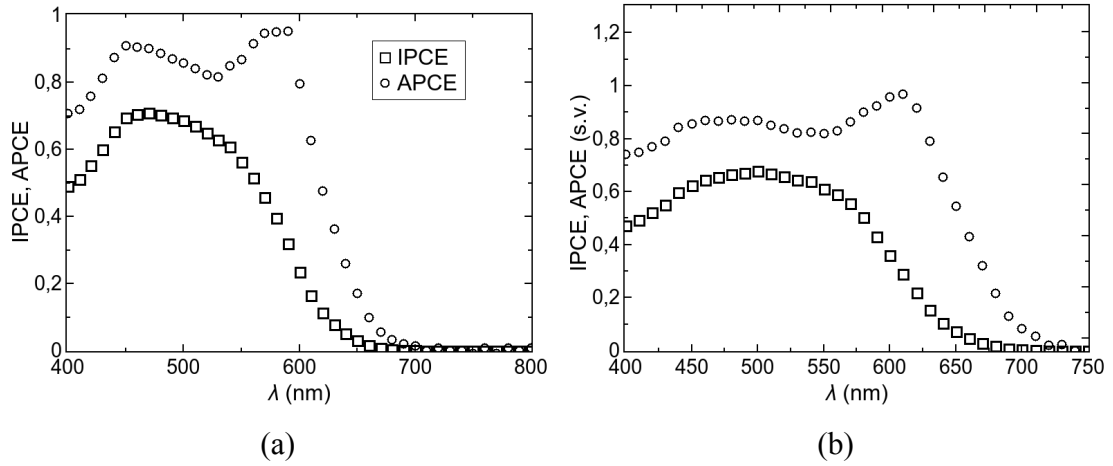
Tokio mechanizmo aprašymas būtų panašus į jau publikuotus pastebėjimus apie IPCE bei APCE priklausomybes nuo krintančių kvantų energijos [105, 106]. Manytina, jog ir šiuo atveju turime panašų veikimo mechanizmą, kai sugerti šviesos kvantai su energija, artima draustinės juostos pločiui E_g , sugeneruoja eksitonus, kurie gali sparčiai rekombinuoti, taip nesudalyvaudami krūvio pernašos procesuose („šaltieji“ eksitonai). Tuo tarpu didesnės energijos šviesos kvantai generuoja santykinai didesnės energijos eksitonus, kurie jau turi didesnę tikimybę disocijuoti į laisvus krūvininkus ir tokie procesai lemia, jog APCE priklauso nuo šviesos kvantų energijos. [106]

Išorinio kvantinio efektyvumo (IPCE) priklausą nuo krintančių kvantų energijos galima paaiškinti taip, jog sugėrus šviesos kvantus su energija ties E_g riba, sugeneruojami eksitonai, kuriems tikimybė dalyvauti krūvio pernašoje yra maža, ir tik apšvietus didesnės energijos šviesos kvantais, IPCE pradeda augti, ir auga staigiai, kai šviesos kvantų energija yra viršijusi „transportinės“ draustinės juostos plotį. [105]

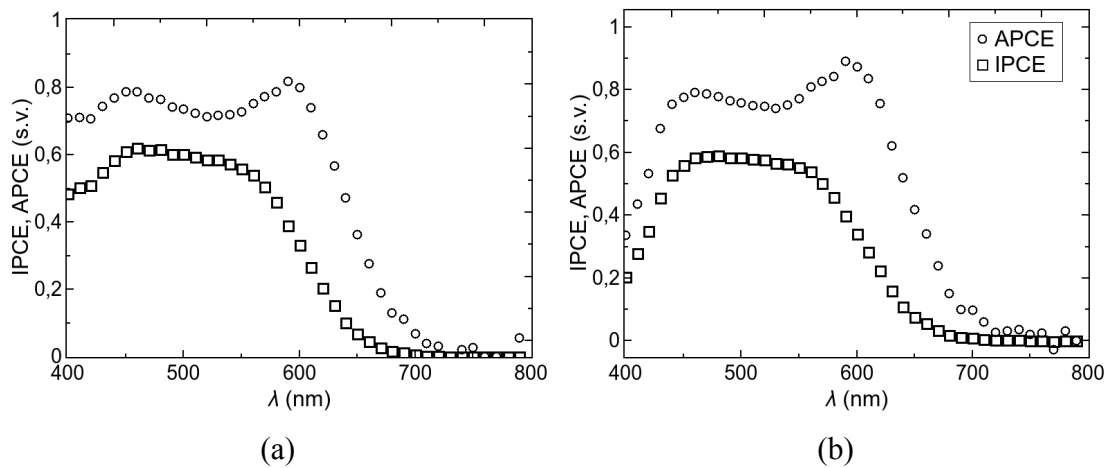
Pasiekus maksimalią vertę, APCE vertės mažėja kartu su didėjančia žadinančių šviesos kvantų energija. Tai lemia APCE spektro linkimą ir maksimumą šviesos optinės sugerties spektre. Toks elgesys gali būti lemtas mažos krūvininkų porų generacijos netoli FTO sluoksnio, lyginant su krūvininkų porų generacija netoli Spiro-OMeTAD sluoksnio, greičiausiai dėl sunkios skylių difuzijos iš gilesnių nanoporinio TiO_2 sluoksnio dalių.

Kitas APCE verčių sumažėjimas iki 450 nm šįkart yra greičiausiai lemtas neefektyvios šviesos optinės sugerties Spiro-OMeTAD sluoksnyje.

4. Tyrimų rezultatai

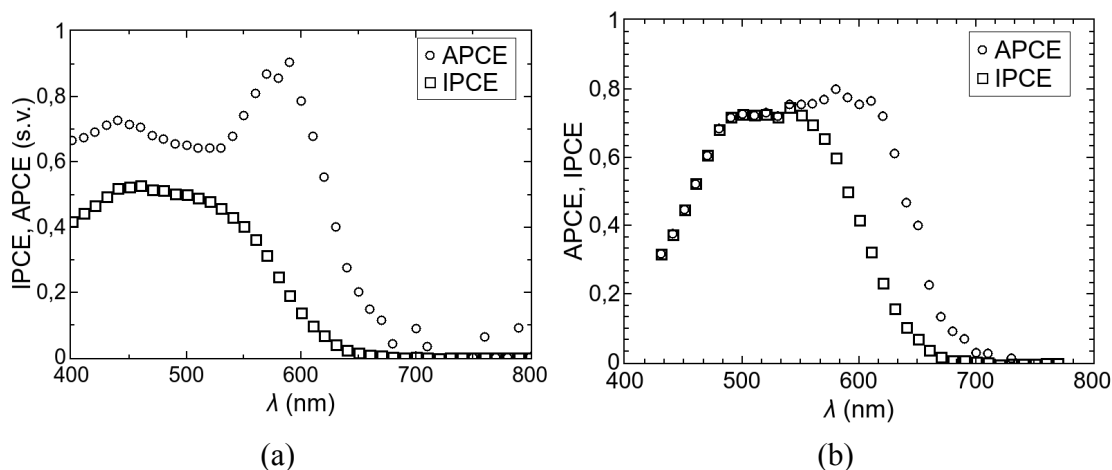


4.26 pav.: a) - ssDSSC su dažikliu **D1** IPCE ir APCE spektrai , b) - ssDSSC su dažikliu **D2** IPCE ir APCE spektrai

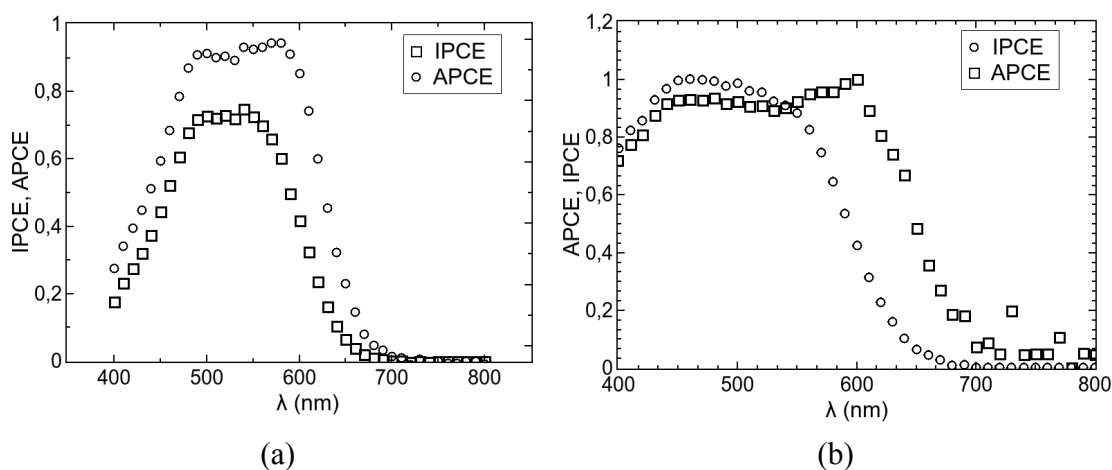


4.27 pav.: a)- ssDSSC su dažikliu **D3** IPCE ir APCE spektrai, b) - ssDSSC su dažikliu **D4** IPCE ir APCE spektrai

4. Tyrimų rezultatai



4.28 pav.: a)- ssDSSC su dažikliu **D5** IPCE ir APCE spektrai, b)-ssDSSC su dažikliu **D7** IPCE ir APCE spektrai



4.29 pav.: a)-ssDSSC su dažikliu **D8** IPCE ir APCE spektrai, b) - ssDSSC su dažikliu **D9** IPCE ir APCE spektrai

4.3.3. Dažiklių tyrimo apibendrinimas

Tyrimas rodo, jog dažiklių, naudojamų Saulės elementuose, HOMO ir LUMO energijos lygmenys priklauso nuo šių dažiklių agregacijos. Energijos lygmenys skiriasi priklausomai nuo matavimo sąlygų bei panaudoto pagrindo, todėl dėl šios priežasties dažiklių jonizacijos potencialas I_p bei elektroninis giminingumas E_A turi būti matuojami adsorbavus dažiklius ant TiO_2 . Vertinant sąryšį tarp dažiklių molekulių struktūros ir energijos lygmenų, matyti, jog ilgos alifatinės grandinės,

4. Tyrimų rezultatai

prijungtos molekulėse prie π -konjuguotų tiltelių ar donorų galų, sumažina agregatų formavimąsi. Tai lemia, jog energijos lygmenys tampa labiau nuspėjami ir labiau susiję su molekuline dažiklio struktūra.

Taip pat gauta, jog absorbuotų fotonų konversijos į srovę efektyvumas (APCE) priklauso nuo žadinančių šviesos kvantų energijos, bei maksimalus efektyvumas pasiekiamas, kai kvantų energija viršija 0,3 eV slenkstinę vertę.

5. Išvados

- Nustatant dažiklių, skirtų dažais aktyvintiems Saulės elementams, energetinius lygmenis, ypač HOMO lygmenį, matavimus būtina atlikti dažus adsorbavus ant titano oksido pagrindo, taip įskaitant ir sąveikos tarp TiO_2 ir dažiklio įtaką.
- Tirtasis karbazolo pagrindo diaminas V997 pasižymi geromis krūvio pernašos savybėmis, jo energetiniai lygmenys yra suderinami su perovskito energetiniais lygmenimis ir nesudaro barjero krūvininkų dreifui iš perovskito sluoksnio į hidrazoną. Tai lemia efektyvią veiką perovskitiniuose Saulės elementuose, prilygstančią komercinei skylių transportinei medžiagai Spiro-OMeTAD. Atsižvelgus į mažesnę V997 sintezės kainą, tirtasis hidrazonas yra efektyvi pigesnė Spiro-OMeTAD alternatyva.
- Vertinant sąryšį tarp dažiklių molekulių struktūros ir energijos lygmenų, matyti, jog ilgos alifatinės grandinės, prijungtos molekulėse prie π -konjuguotų tiltelių ar donorių galų, sumažina agregatų formavimąsi.
- Taip pat gauta, jog absorbuotų fotonų konversijos į srovę efektyvumas (APCE) priklauso nuo žadinančių šviesos kvantų energijos, bei maksimalus efektyvumas pasiekiamas, kai kvantų energija 0,3 eV viršija slenkstinę vertę.
- Tirtuose fenotiazino pagrindo hidrazonuose metilo grupių pakeitimas fenilo grupėmis neturi įtakos skylių dreifiniam judriui bei jonizacijos potencialui.
- Tirtuose karbazolo pagrindo hidrazonuose papildomų aromatinių junginių įvedimas leidžia keisti skylių dreifinį judrį 4-30 kartų ir jonizacijos potencialą I_p 0,04-0,07eV dydžiu.

6. Literatūra

- [1] S. Weart, *The Discovery of Global Warming*, New histories of science, technology, and medicine (Harvard University Press, 2008).
- [2] M. Hosenuzzaman, N. Rahim, J. Selvaraj, M. Hasanuzzaman, A. Malek, A. Nahar, Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **41**, 284–297 (2015).
- [3] Bloomberg: New Energy Finance, *New Energy Outlook 2016*, Technical report, Bloomberg (2016).
- [4] Mitch Jacoby, The future of low-cost solar cells, *Chemical & Engineering News* **94**(18), 30–35 (2016).
- [5] I. Lange, J. Kniepert, P. Pingel, I. Dumsch, S. Allard, S. Janietz, U. Scherf, D. Neher, Correlation between the Open Circuit Voltage and the Energetics of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**(22), 3865–3871 (2013).
- [6] C. Scharber, M. D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, J. Heeger, A. J. Brabec, C. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency, *Advanced Materials* **18**(6), 789–794 (2006).
- [7] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, S. Albrecht, Impact of charge transport on current–voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells, *Nature Communications* **6**, 6951 (2015).
- [8] J.-T. Shieh, C.-H. Liu, H.-F. Meng, S.-R. Tseng, Y.-C. Chao, S.-F. Horng, The effect of carrier mobility in organic solar cells, *Journal of Applied Physics* **107**(8), 084503 (2010).

6. Literatūra

- [9] A. E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires* **9**, 561–567 (1839).
- [10] W. G. Adams, R. E. Day, The Action of Light on Selenium, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **167**, 313–349 (1877).
- [11] C. Fritts, On a New Form of Selenium Photocell, *American J. of Science* **26**, 465 (1883).
- [12] J. N. Shive, *Semiconductor Devices* (Van Nostrand, New Jersey, 1959).
- [13] A. Goldmann, J. Brodsky, Zur Theorie des Becquereleffektes. I. Lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten Kupferelektroden, *Annalen der Physik* **349**(14), 849–900 (1914).
- [14] R. Ohl, *Light-Sensitive Electric Device Including Silicon* (US Patent 2,443,542, 1948).
- [15] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *Journal of Applied Physics* **25**(5), 676 (1954).
- [16] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells* (Imperial College Press, London, 2003).
- [17] M. A. Green, The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**(3), 183–189 (2009).
- [18] J. Mandelkorn, C. McAfee, J. Kesperis, L. Schwartz, W. Pharo, Fabrication and Characteristics of Phosphorous-Diffused Silicon Solar Cells, *Journal of the Electrochemical Society* **109**(4), 313–318 (1962).
- [19] J. Lindmayer, J. F. Allison, The violet cell: An improved silicon solar cell, *Solar cells* **29**(2), 151–166 (1990).
- [20] E. S. Rittner, R. A. Arndt, Comparison of silicon solar cell efficiency for space and terrestrial use, *Journal of Applied Physics* **47**(7), 2999 (1976).

6. Literatūra

- [21] M. A. Green, A. W. Blakers, C. R. Osterwald, Characterization of high-efficiency silicon solar cells, *Journal of Applied Physics* **58**(11), 4402 (1985).
- [22] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**(1–4), 429 – 435 (2001).
- [23] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45): Solar cell efficiency tables, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**(1), 1–9 (2015).
- [24] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**(8), 5848–5860 (2012).
- [25] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy* **85**(6), 1172–1178 (2011).
- [26] J. Moser, Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisierung, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **8**(1), 373–373 (1887).
- [27] B. O'Regan, M. Grätzel, Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature* **353**, 737–740 (1991).
- [28] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* **414**, 338–344 (2001).
- [29] J. Poortmans, V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications (Wiley, 2006).
- [30] L. Giribabu, R. K. Kanaparthi, V. Velkannan, Molecular engineering of sensitizers for dye-sensitized solar cell applications, *The Chemical Record* **12**(3), 306–328 (2012).
- [31] S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. S. Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu, S. Prasanna, Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): A review: Sensitizers for DSSC, *International Journal of Energy Research* **40**(10), 1303–1320 (2016).

6. *Literatūra*

- [32] B. O'Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* **353**(6346), 737–740 (1991).
- [33] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, G. Selloni, A. and Viscardi, P. Liska, T. Ito, S. and Bessho, M. Grätzel, Combined experimental and dft-tddft computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16835–16840 (2005).
- [34] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Y. Han, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.145, L638–L640 (2006).
- [35] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. K. Wang, X. Y. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline tio₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10720–10728 (2008).
- [36] Y. M. Cao, Y. Bai, Q. J. Yu, Y. M. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 6290–6297 (2009).
- [37] C. Y. Chen, M. K. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. H. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, et al, Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells, *ACS Nano* **3**, 3103–3109 (2009).
- [38] . M. K. Nazeeruddin, t. Filippo De Angelis, *, t. Simona Fantacci, t. Annabella Selloni, t. Guido Viscardi, Paul Liska, S. I. null, B. Takeru, and Michael Grätzel, Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers, *Journal of the American Chemical Society* **127**(48), 16835–16847 (2005).
- [39] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (ii/iii)–based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, *Science* **334**, 629–634 (2011).

6. *Literatūra*

- [40] S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J.-H. Yum, S. Fantacci, F. De Angelis, D. Di Censo, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16701–16707 (2006).
- [41] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. C. Sun, A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells, *Chem. Commun.* 2245–2247 (2006).
- [42] W. D. Zeng, Y. M. Cao, Y. Bai, Y. H. Wang, Y. S. Shi, M. Zhang, F. F. Wang, C. Y. Pan, P. Wang, Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks, *Chem. Mater.* **22**, 1915–1925 (2010).
- [43] N. Cai, S.-J. Moon, L. Cevey-Ha, T. Moehl, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, An organic d- π -a dye for record efficiency solid-state sensitized heterojunction solar cells, *Nano Lett.* **11**, 1452–1456 (2011).
- [44] X. Liu, W. Zhang, S. Uchida, L. Cai, B. Liu, S. Ramakrishna, An efficient organic-dye-sensitized solar cell with in situ polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hole-transporting material, *Adv. Mater.* **22**, E150–E155 (2010).
- [45] A. Snaith, H. J. Petrozza, S. Ito, H. Miura, M. Grätzel, Charge generation and photovoltaic operation of solid-state dye-sensitized solar cells incorporating a high extinction coefficient indolene-based sensitizer, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1810–1818 (2009).
- [46] Y. Wu, W.-H. Zhu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Insight into d-a- π -a structured sensitizers: A promising route to highly efficient and stable dye-sensitized solar cells., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 9307–9318 (2015).
- [47] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science* **338**(6107), 643–647 (2012).
- [48] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park,

6. *Literatūra*

- Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Scientific Reports* **2** (2012).
- [49] Z. Yu, L. Sun, Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells, *Advanced Energy Materials* **5**(12), 1500213 (2015).
- [50] A. Marchioro, J. Teuscher, D. Friedrich, M. Kunst, R. van de Krol, T. Moehl, M. Grätzel, J.-E. Moser, Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells, *Nature Photonics* **8**(3), 250–255 (2014).
- [51] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society* **131**(17), 6050–6051 (2009).
- [52] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale* **3**(10), 4088 (2011).
- [53] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* **499**(7458), 316–319 (2013).
- [54] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* **501**(7467), 395–398 (2013).
- [55] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process, *Journal of the American Chemical Society* **136**(2), 622–625 (2014).
- [56] P. Gao, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, *Energy & Environmental Science* **7**(8), 2448 (2014).
- [57] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Materials* **13**(9), 897–903 (2014).

6. *Literatūra*

- [58] N.-G. Park, Methodologies for high efficiency perovskite solar cells, *Nano Convergence* **3**(1) (2016).
- [59] K. Liang, D. B. Mitzi, M. T. Prikas, Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique, *Chemistry of materials* **10**(1), 403–411 (1998).
- [60] H.-S. Ko, J.-W. Lee, N.-G. Park, 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: Importance of PbI_2 morphology in two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *J. Mater. Chem. A* **3**(16), 8808–8815 (2015).
- [61] A. M. Salau, Fundamental absorption edge in $\text{PbI}_2:\text{KI}$ alloys, *Solar Energy Materials* **2**(3), 327 – 332 (1980).
- [62] D. B. Mitzi, M. T. Prikas, K. Chondroudis, Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique, *Chemistry of Materials* **11**(3), 542–544 (1999).
- [63] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Gratzel, Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, *Science* (2016).
- [64] P. Gratia, A. Magomedov, T. Malinauskas, M. Daskeviciene, A. Abate, S. Ahmad, M. Grätzel, V. Getautis, M. K. Nazeeruddin, A Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Twin Derivative: An Efficient Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition* **54**(39), 11409–11413 (2015).
- [65] Y. Song, S. Lv, X. Liu, X. Li, S. Wang, H. Wei, D. Li, Y. Xiao, Q. Meng, Energy level tuning of TPB-based hole-transporting materials for highly efficient perovskite solar cells, *Chem. Commun.* **50**(96), 15239–15242 (2014).
- [66] B. Conings, L. Baeten, C. De Dobbelaere, J. D’Haen, J. Manca, H.-G. Boyen, Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich Approach, *Advanced Materials* **26**(13), 2041–2046 (2014).

6. *Literatūra*

- [67] G. Sathiyar, E. Sivakumar, R. Ganesamoorthy, R. Thangamuthu, P. Saktihivel, Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application, *Tetrahedron Letters* **57**(3), 243–252 (2016).
- [68] E. Edri, S. Kirmayer, M. Kulbak, G. Hodes, D. Cahen, Chloride Inclusion and Hole Transport Material Doping to Improve Methyl Ammonium Lead Bromide Perovskite-Based High Open-Circuit Voltage Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**(3), 429–433 (2014).
- [69] B. Xu, E. Sheibani, P. Liu, J. Zhang, H. Tian, N. Vlachopoulos, G. Boschloo, L. Kloo, A. Hagfeldt, L. Sun, Carbazole-Based Hole-Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials* **26**(38), 6629–6634 (2014).
- [70] S. D. Sung, M. S. Kang, I. T. Choi, H. M. Kim, H. Kim, M. Hong, H. K. Kim, W. I. Lee, 14.8% perovskite solar cells employing carbazole derivatives as hole transporting materials, *Chem. Commun.* **50**(91), 14161–14163 (2014).
- [71] M. S. Kang, S. D. Sung, I. T. Choi, H. Kim, M. Hong, J. Kim, W. I. Lee, H. K. Kim, Novel Carbazole-Based Hole-Transporting Materials with Star-Shaped Chemical Structures for Perovskite-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**(40), 22213–22217 (2015).
- [72] H. Wang, A. D. Sheikh, Q. Feng, F. Li, Y. Chen, W. Yu, E. Alarousu, C. Ma, M. A. Haque, D. Shi, Z.-S. Wang, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, T. Wu, Facile Synthesis and High Performance of a New Carbazole-Based Hole-Transporting Material for Hybrid Perovskite Solar Cells, *ACS Photonics* **2**(7), 849–855 (2015).
- [73] M. Daskeviciene, V. Getautis, J. V. Grazulevicius, A. Stanisauskaite, J. Antulis, V. Gaidelis, V. Jankauskas, J. Sidaravicius, Crosslinkable carbazolyl-containing molecular glasses for electrophotography, *The Journal of Imaging Science and Technology* **5**, 467–472 (2002).
- [74] E. MIYAMOTO, Y. YAMAGUCHI, M. YOKOYAMA, Ionization Potential of Organic Pigment Film by Atmospheric Photoelectron Emission Analysis, *DENSHI SHASHIN GAKKAISHI (Electrophotography)* **28**(4), 364–370 (1989).

6. Literatūra

- [75] S. Urnikaite, T. Malinauskas, V. Gaidelis, I. Bruder, R. Send, R. Sens, V. Getautis, Simple and inexpensive organic dyes with hydrazone moiety as π -conjugated bridge for solid-state dye-sensitized solar cells, *Chem. Asian J.* **8**, 538–541 (2013).
- [76] S. Urnikaite, T. Malinauskas, V. Gaidelis, I. Bruder, R. Send, R. Sens, V. Getautis, Organic dyes with hydrazone moieties: A study of correlation between structure and performance in the solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* **118**, 7832–7843 (2014).
- [77] S. Urnikaite, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger, A. Sackus, I. Bruder, V. Getautis, Organic dyes containing a hydrazone moiety as auxiliary donor for solid-state dssc applications, *Dyes and Pigments* **114**, 175–183 (2015).
- [78] Zoski, G. Cynthia, ed., *Handbook of electrochemistry* (Elsevier, 2006).
- [79] W. E. Spear, Transit time measurements of charge carriers in amorphous selenium films, *Proceedings of the Physical Society. Section B* **70**(7), 669 (1957).
- [80] R. G. Kepler, Charge carrier production and mobility in anthracene crystals, *Phys. Rev.* **119**, 1226–1229 (1960).
- [81] К. Као, *Перенос электронов в твердых телах*, 1 том. (Мир, 1984).
- [82] J. Viščiakas, V. Gaidelis, E. Montrimas, Z. Pocius, The kinetics of the photoconductivity of the selenium layers under electrophotographic conditions, *Lietuvos fizikos rinkinys* **6**(1), 77–87 (1966).
- [83] I. P. Batra, K. K. Kanazawa, H. Seki, Discharge characteristics of photoconducting insulators, *Journal of Applied Physics* **41**(8), 3416–3422 (1970).
- [84] S. M. Vaezdi-Nejad, Xerographic time of flight experiment for the determination of drift mobility in high resistivity semiconductors, *International Journal of Electronics* **62**(3), 361–384 (1987).
- [85] Y. Archie, C. Chan, C. Juhasz, Xerographic-mode transient charge technique for probing drift mobility in high-resistivity materials, *International Journal of Electronics* **62**(4), 625–632 (1987).

6. Literatūra

- [86] E. Lebedev, T. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brütting, Charge carrier mobility in poly (p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique, *Applied Physics Letters* **71**(18), 2686–2688 (1997).
- [87] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, New York, 2006), 3rd ed edition.
- [88] R. K. Ahrenkiel, Measurement of minority-carrier lifetime by time-resolved photoluminescence, *Solid-State Electronics* **35**(3), 239 – 250 (1992).
- [89] R. Sheng, X. Wen, S. Huang, X. Hao, S. Chen, Y. Jiang, X. Deng, M. A. Green, A. W. Y. Ho-Baillie, Photoluminescence characterisations of a dynamic aging process of organic–inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite, *Nanoscale* **8**(4), 1926–1931 (2016).
- [90] S. D. Stranks, V. M. Burlakov, T. Leijtens, J. M. Ball, A. Goriely, H. J. Snaith, Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States, *Physical Review Applied* **2**(3) (2014).
- [91] Y. Li, W. Yan, Y. Li, S. Wang, W. Wang, Z. Bian, L. Xiao, Q. Gong, Direct Observation of Long Electron-Hole Diffusion Distance in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Film, *Scientific Reports* **5**, 14485 (2015).
- [92] S. Chen, X. Wen, R. Sheng, S. Huang, M. A. Green, A. Ho-Baillie, Unravelling the mechanism of photo-activated ion dynamics in organic-inorganic perovskites, in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd* (IEEE, 2016), 0756–0759.
- [93] F. Staub, H. Hempel, J.-C. Hebig, J. Mock, U. W. Paetzold, U. Rau, T. Unold, T. Kirchartz, Beyond Bulk Lifetimes: Insights into Lead Halide Perovskite Films from Time-Resolved Photoluminescence, *Physical Review Applied* **6**(4) (2016).
- [94] B. Peng, G. Jungmann, C. Jager, D. Haarer, H. W. Schmidt, M. Thelakkat, Systematic investigation of the role of compact TiO_2 layer in solid state dye-sensitized TiO_2 solar cells, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1479–1489 (2004).

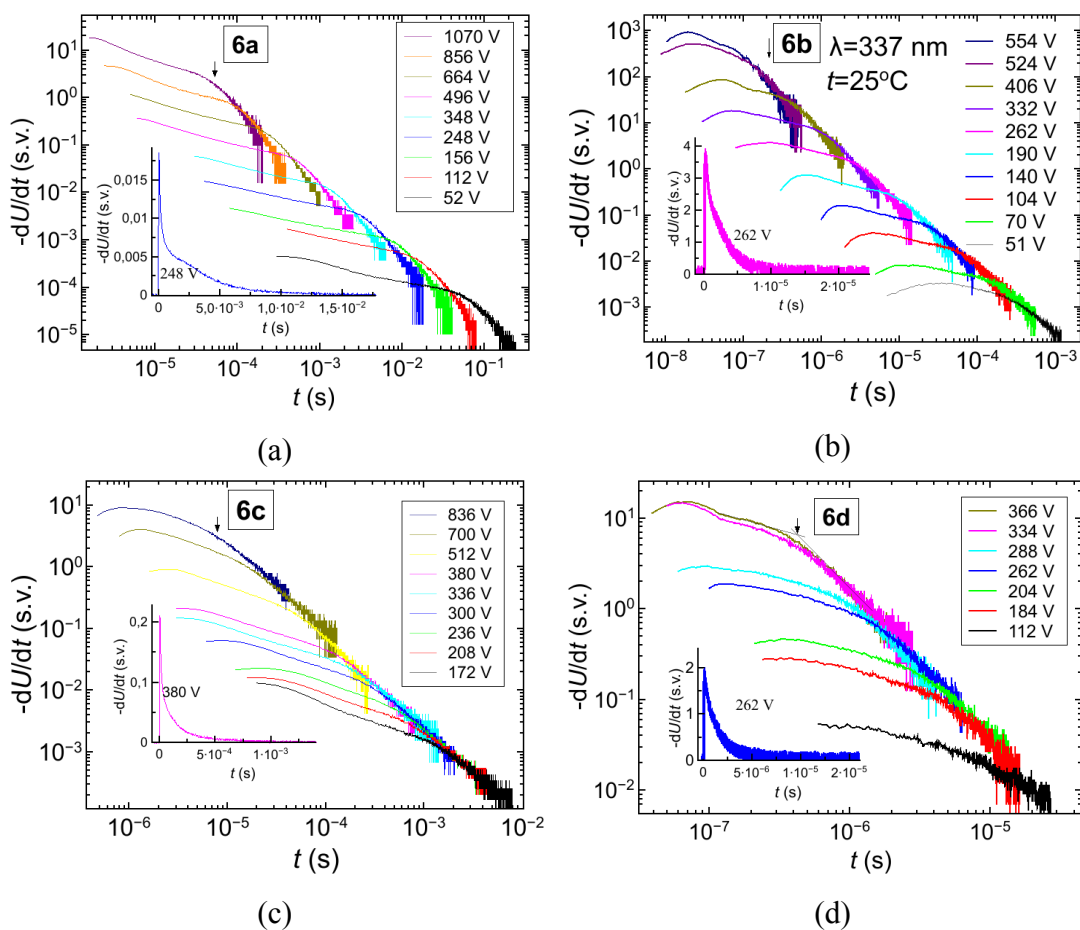
6. Literatūra

- [95] A. Bieliauskas, V. Getautis, V. Martynaitis, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, S. Krikštolaitytė, A. Šačkus, Synthesis of electroactive hydrazones derived from carbazolyl-based 2-propenals for optoelectronics, *Synthetic Metals* **179**, 27–33 (2013).
- [96] H. Bässler, Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study, *physica status solidi (b)* **175**(1), 15–56 (1993).
- [97] M. Pastore, S. Fantacci, F. De Angelis, Modeling Excited States and Alignment of Energy Levels in Dye-Sensitized Solar Cells: Successes, Failures, and Challenges, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**(8), 3685–3700 (2013).
- [98] X.-T. Tao, Y.-D. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, H. Suzuki, T. Watanabe, S. Miyata, Hyperbranched Polymers for Electroluminescence Applications, *Advanced Materials* **10**(3), 226–230 (1998).
- [99] Y.-D. Lin, B.-Y. Ke, K.-M. Lee, S. H. Chang, K.-H. Wang, S.-H. Huang, C.-G. Wu, P.-T. Chou, S. Jhulki, J. N. Moorthy, Y. J. Chang, K.-L. Liao, H.-C. Chung, C.-Y. Liu, S.-S. Sun, T. J. Chow, Hole-Transporting Materials Based on Twisted Bimesitylenes for Stable Perovskite Solar Cells with High Efficiency, *ChemSusChem* **9**(3), 274–279 (2016).
- [100] Y. Hua, B. Xu, P. Liu, H. Chen, H. Tian, M. Cheng, L. Kloo, L. Sun, High conductivity Ag-based metal organic complexes as dopant-free hole-transport materials for perovskite solar cells with high fill factors, *Chem. Sci.* **7**(4), 2633–2638 (2016).
- [101] W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger, M. D. McGehee, Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI)₂ in Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society* **136**(31), 10996–11001 (2014).
- [102] A. Heckmann, C. Lambert, Organic Mixed-Valence Compounds: A Playground for Electrons and Holes, *Angewandte Chemie International Edition* **51**(2), 326–392 (2012).

6. *Literatūra*

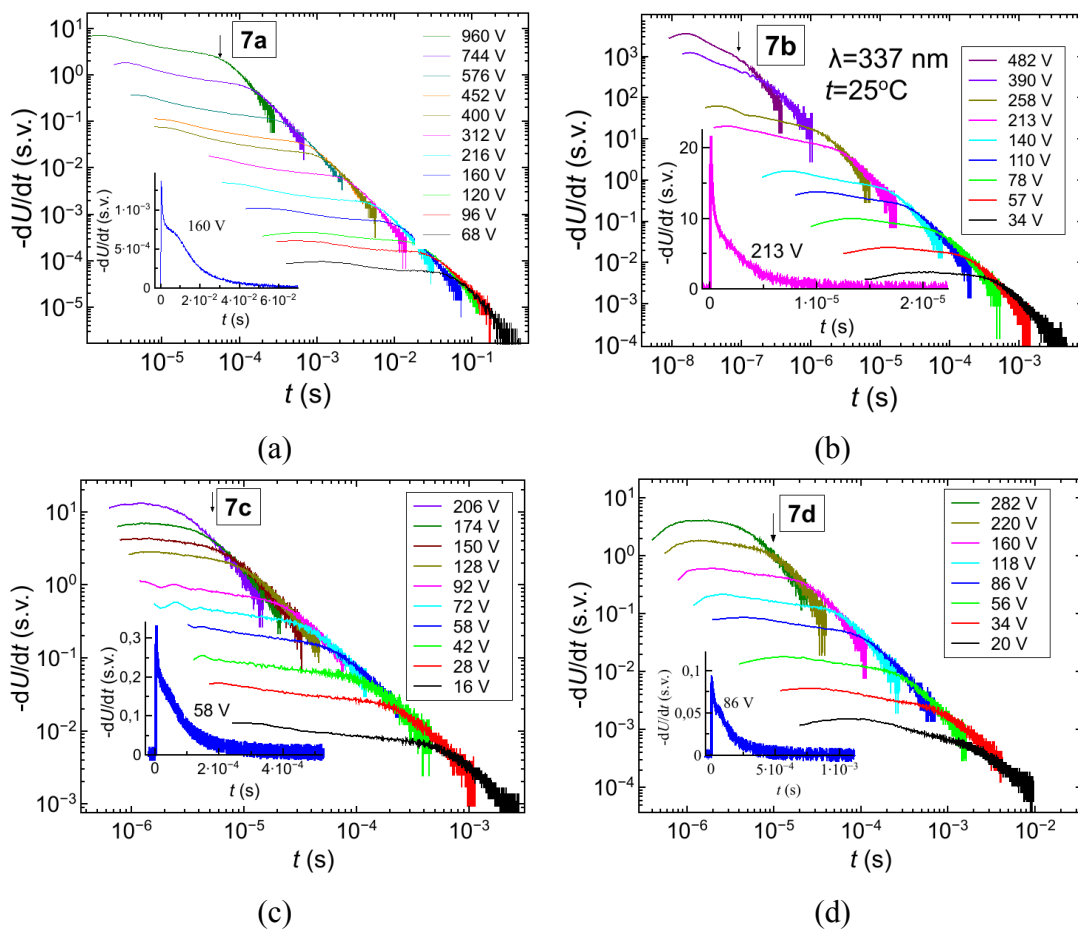
- [103] M. L. Petrus, T. Bein, T. J. Dingemans, P. Docampo, A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics, *J. Mater. Chem. A* **3**(23), 12159–12162 (2015).
- [104] T. P. Osedach, T. L. Andrew, V. Bulović, Effect of synthetic accessibility on the commercial viability of organic photovoltaics, *Energy & Environmental Science* **6**(3), 711 (2013).
- [105] C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, V. Dyakonov, Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene), *Physical Review B* **81**(8) (2010).
- [106] M. Law, M. C. Beard, S. Choi, J. M. Luther, M. C. Hanna, A. J. Nozik, Determining the Internal Quantum Efficiency of PbSe Nanocrystal Solar Cells with the Aid of an Optical Model, *Nano Letters* **8**(11), 3904–3910 (2008).

A. Skylių pernašos medžiagų mažo krūvio dreifo kinetikos diferencialiniame režime



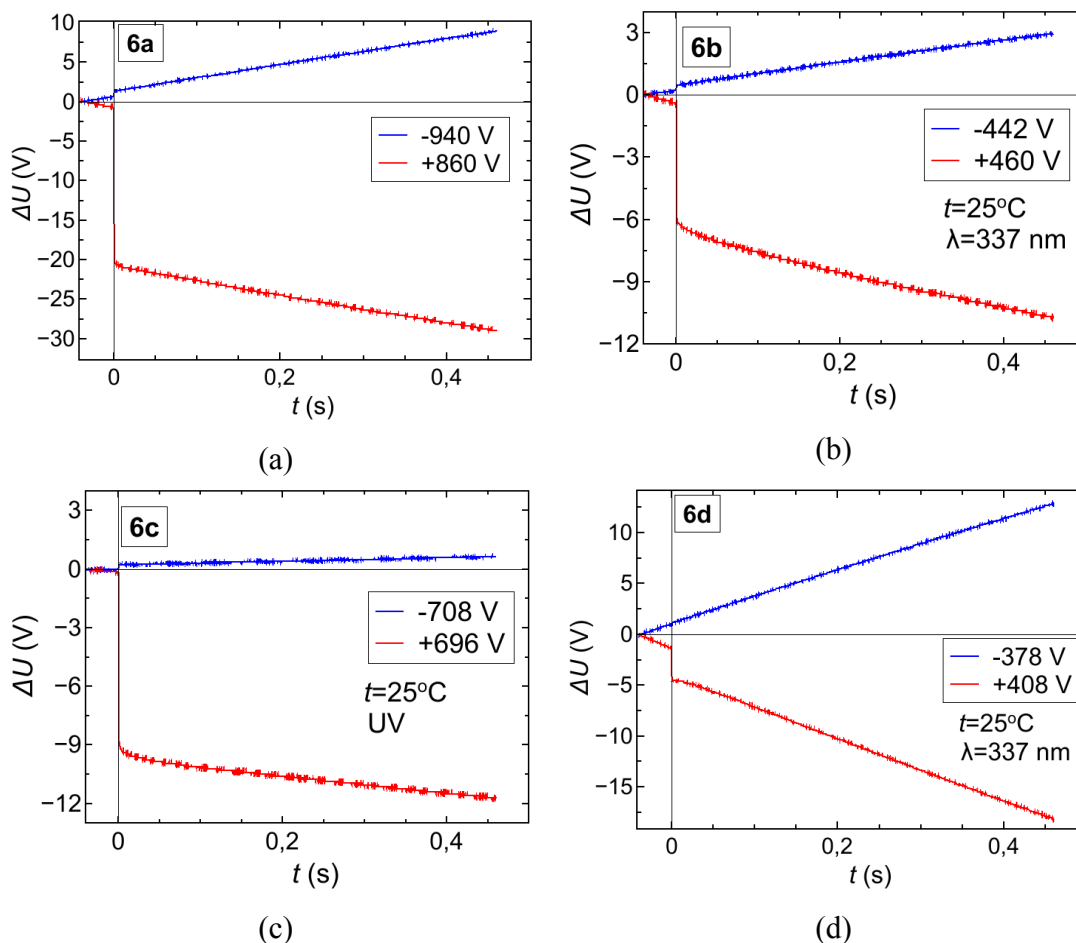
A.1 pav.: Skylių dreifo kinetikos junginiuose a) - 6a, b) - 6b, c) - 6c, d) - 6d, $\lambda=337$ nm, $t=1$ ns

A. Skylių pernašos medžiagų mažo krūvio dreifo kinetikos diferencialiniame režime



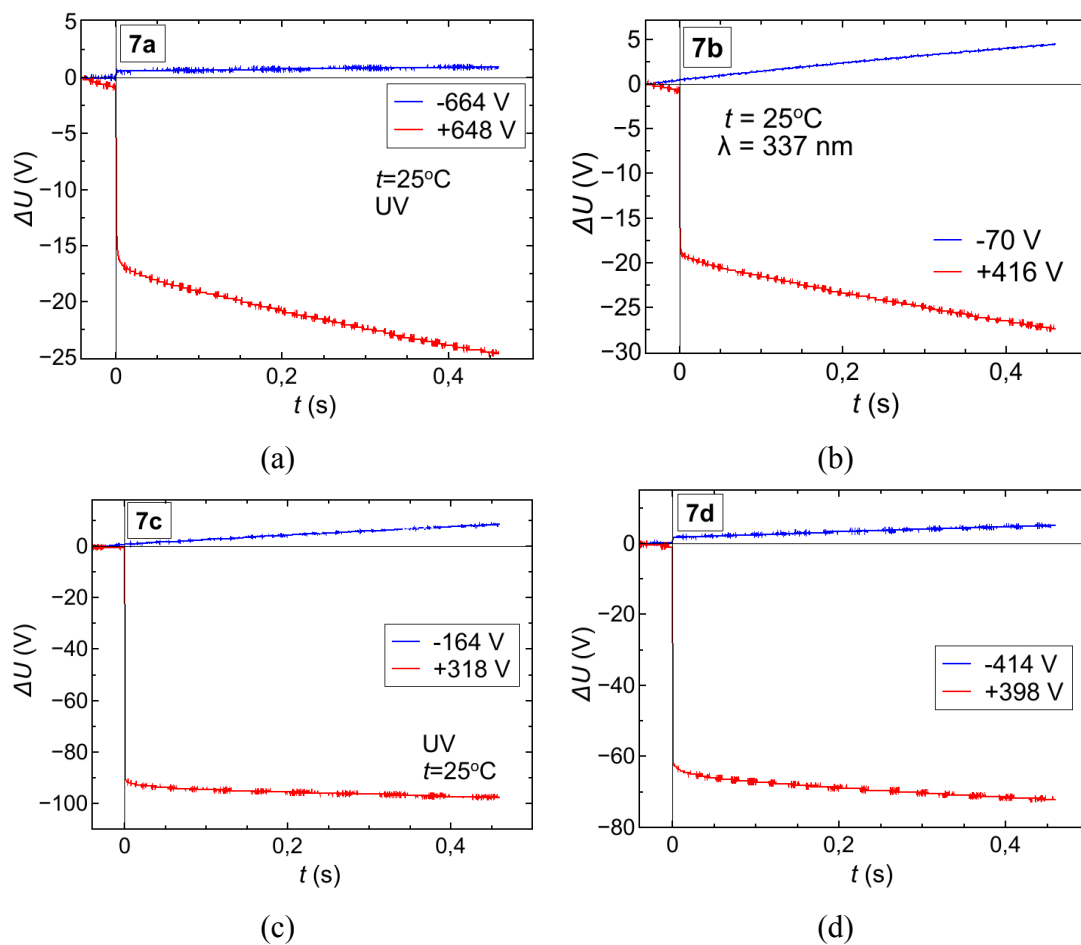
A.2 pav.: Skylių dreifo kinetikos junginiuose a) - 7a, b) - 7b, c) - 7c, d) - 7d, $\lambda=337$ nm, $t=1$ ns

B. Skylių pernašos medžiagų mažo krūvio dreifo kinetikos integraliniame režime



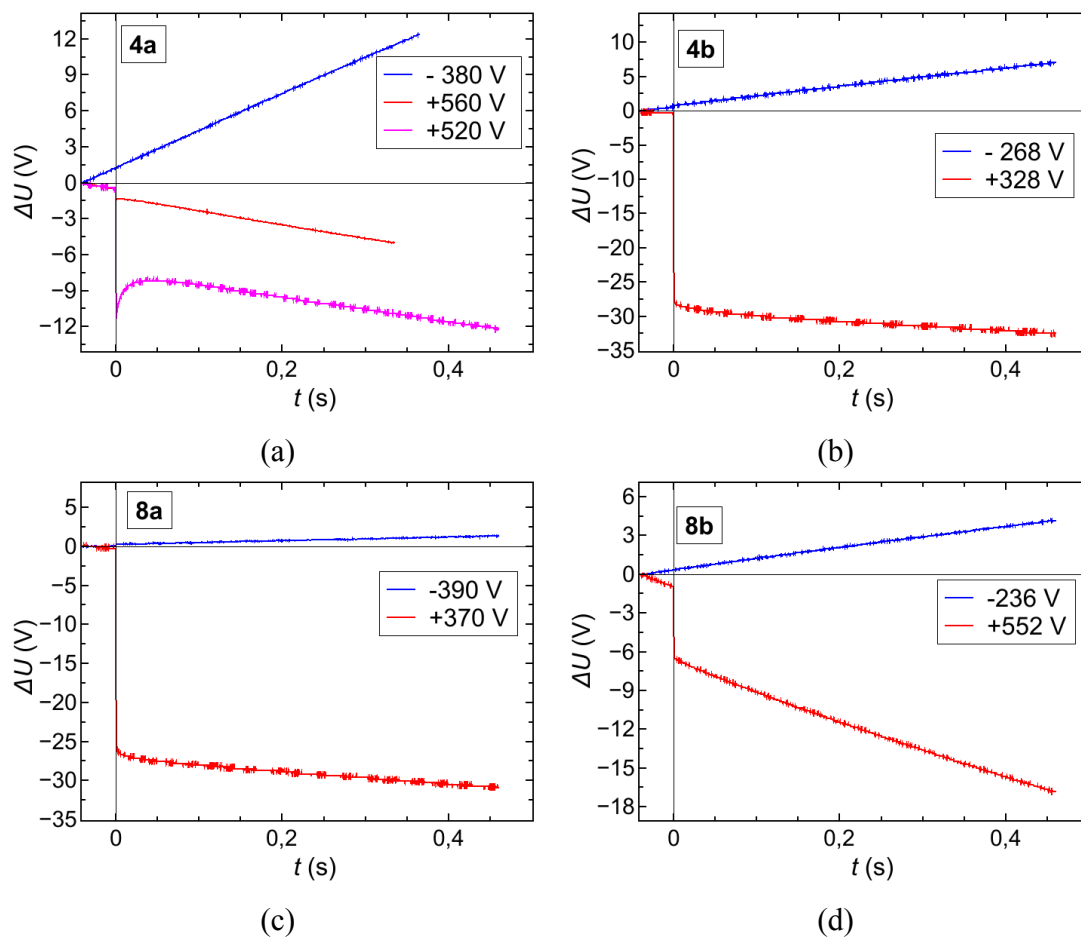
B.1 pav.: Mažo krūvio dreifo kinetikos integraliniame režime: a) **6a**, b) **6b**, c) **6c**, d) **6d** junginiuose.

B. Skylių pernašos medžiagų mažo krūvio dreifo kinetikos integraliniame režime



B.2 pav.: Mažo krūvio dreifo kinetikos integraliniame režime: a) **7a**, b) **7b**, c) **7c**, d) **7d** junginiuose.

B. Skylių pernašos medžiagų mažo krūvio dreifo kinetikos integraliniame režime



B.3 pav.: Mažo krūvio dreifo kinetikos integraliniame režime: a) 4a, b) 4b, c) 8a, d) 8b junginiuose.