

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

ERNESTAS KASPARAVIČIUS

**ORGANINIŲ SKYLES PERNEŠANČIŲ
PUSLAIDININKIŲ STABILUMO IR BŪDŲ JAM GERINTI
NAUDOJANT KARBAZOLO BEI DITIEN[3,2-B:2', 3'-
D]PIROLO DARINIUS TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Gamtos mokslai, chemija (N 003)

2021, Kaunas

Disertacija rengta 2016–2020 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Organinės chemijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Tadas MALINAUSKAS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Redagavo: Rozita Znamenskaitė ir Brigita Brasienė (leidykla “Technologija”)

Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Saulius JURŠĖNAS (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002);

Prof. dr. Vytas MARTYNAITIS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Doc. dr. Jolanta ROUSSEAU (Artua universitetas, Prancūzija, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Prof. habil. dr. Sigitas TUMKEVIČIUS (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija bus ginama viešame chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2021 m. balandžio 23 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacija išsiųsta 2021 m. kovo 23 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

Santrumpų sąrašas

AgTFSI	sidabro bis(trifluorometanesulfonil)imididas;
BINAP	(R)-(+)-(1,1'-binaftalen-2,2'-dil)bis(difenilfosfinas);
C ₆₀	fulerenas;
CIGSe	Vario indžio galio selenidas – saulės elementai;
c-TiO ₂	kompaktinis TiO ₂ sluoksnis;
DSC	diferencinė skenuojamoji kalorimetrinė analizė;
DTP	ditien[3,2-b:2',3'-d]pirolas;
ETM	elektronus pernešanti medžiaga;
FAI	formamidino jodidas;
FF	užpildymo koeficientas;
FK209	kobalto (III) tris(2-(1 <i>H</i> -pirazol-1-il)-4-tret-butilpiridinas) tri[bis(trifluormetano)sulfonimidais];
FTO	fluoru legiruotas alavo oksidas;
HOMO	aukščiausioji užimta molekulinė orbitalė;
<i>I</i> _p	jonizacijos potencialas;
ITO	indžio alavo oksidas;
<i>J</i> _{sc}	srovės stiprio tankis;
Li-TFSI	ličio bis(trifluorometanesulfonil)imididas;
LUMO	žemiausioji neužimta molekulinė orbitalė;
MABr	metilamonio bromidas;
MAI	metilamonio jodidas;
MAPI	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ;
MPP	maksimalios galios taškas;
OFET	organinis lauko tranzistorius;
OLED	organinis šviesos diodas;
P3HT	poli(3-heksiltiofen-2,5-dilas);
PCE	galios keitimo efektyvumas;
poly-TPD	4-butyl- <i>N,N</i> -difenilanilino homopolimeras;
PTAA	poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas];
[P(<i>t</i> -Bu) ₃ H]BF ₄	tri-tret-butilfosfonio tetrafluoroboratas;
PSE	perovskitinis saulės elementas;
rpm	apsisukimai per minutę;
RT	kambario temperatūra;
SAM	savitvarkis monosluoksnis;
SE	saulės elementas;
SPM	skyles pernešanti medžiaga;

spiro-MeOTAD	2,2',7,7'-tetrakis-(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoksifenilamino)- 9,9'-spirobifluorenas;
<i>T</i>	temperatūra;
tBP	4- <i>tert</i> -butilpiridinas;
<i>T_{krist}</i>	kristalizācijas temperatūra;
<i>T_{sk}</i>	terminio skilimo temperatūra;
<i>T_{st}</i>	stiklējimo temperatūra;
TFSI	bis(trifluormetano)sulfonimidas;
<i>T_{lyd}</i>	lydymosi temperatūra;
TGA	termogravimetrinē analizē;
UV	ultravioletinis;
<i>V_{oc}</i>	atviros grandinēs ītampa.

1. ĮVADAS

Dėl stipriai padidėjusios CO₂ koncentracijos šylant Žemės klimatui ES įsipareigojo iki 2030 m. pasiekti, kad 25 % suvartojamos elektros energijos būtų gauta iš atsinaujinančių šaltinių. Saulės energija yra pats galingiausias atsinaujinančios energijos šaltinis, žemės paviršius per valandą gauna apie 178 TWh saulės energijos, o štai metinis pasaulio poreikis tėra 1400 TWh. Todėl tinkamai išstobulinus saulės elementus (SE) galima visiškai patenkinti visuomenės energijos poreikį. Pastaraisiais metais, kuriant naujos kartos saulės elementus, perovskitiniai saulės elementai (PSE) sulaukė didelio mokslininkų ir pramonės atstovų susidomėjimo, o jų efektyvumas viršijo 25 %. Šie elementai, lyginant su komerciniais silicio SE, pasižymi konstrukcijos paprastumu bei sąlygiškai pigiomis žaliavomis. PSE tyrimų srityje intensyviai darbuojasi kelios dešimtys žinomų kompanijų, konstruojančių bei optimizuojančių SE. „Web of Science“ duomenimis, vien tik per pastaruosius metus šia tematika publikuota daugiau nei 3000 straipsnių, išbandomi žinomi puslaidininkiai ir kuriamos bei patentuojamos naujos medžiagos, o šių poreikis kasmet sparčiai auga. Tokį augimą garantuoja dar ir tai, kad šitos medžiagos yra patrauklios ne tik SE, bet ir kuriant kitus nedidelės kainos, technologiškai nesudėtingus, didelio našumo optoelektroninius prietaisus, tokius kaip šviesą emituojantys diodai, fototranzistoriai, fotojutikliai ir kt. 2019 m. rugsėjo 6 d. Europos perovskitų iniciatyvos konsorciumas (EPKI) savo „White Paper“ leidinyje paskelbė apie PSE technologijos perspektyvas. Čia pateikiamas galimų gamybos ir sąnaudų pranašumų, įvairių produktų pritaikymo ir bendro Europos mokslinių tyrimų bendruomenės plano, aprašymas. EPKI prognozuoja PSE technologijos plėtrą ir 30 % našumą demonstruojančius įrenginius iki 2028 m. Kitas labai svarbus šios technologijos aspektas – ji gerai dera su dabartiniais rinkoje išplitusiais silicio SE. Šitos technologijos kartu gali sudaryti tandeminius SE, kurių bendrasis našumas didesnis negu atskirų dedamųjų. Tokiu būdu dabar egzistuojanti pramonės infrastruktūra (pvz., Lietuvoje „BodGroup“, „SoliTek“, „Precizika-MET SC“, „Saulės energija“ ir kt.) gali būti efektyviai išnaudojama, kuriant naujos kartos SE.

Nors per pastaruosius aštuonerius metus PSE našumas kilo rekordiniais tempais (nuo 3,8 % iki 25,2 %), jų komercializavimui vis dar išlikę keletas kliūčių. Visų pirma išlieka nepakankamo PSE įrenginių stabilumo problema. Šiuo metu PSE įrenginiai gerokai nusileidžia komerciniams silicio saulės elementams savo ilgalaikiškumu. Iki šiol nėra nuodugnai ištirti procesai, lemiantys tokį rezultatą. Jei ši problema nebus išspręsta, PSE technologija taip ir liks „labai įdomia“, tačiau praktiškai nepritaikoma idėja.

Nors PSE naudojamas elektromagnetinę spinduliuotę absorbuojantis perovskitas pasižymi efektyvia abiejų ženklų krūvininkų pernaša, PSE įrenginiai be skyles pernešančios medžiagos sluoksnio nepasižymi išpūdingu efektyvumu, jis nesiekia 14 %. Šiuo metu geriausi įrenginių našumai pasiekiami taikant skyles

pernešančius organinius puslaidininkius spiro-MeOTAD ir pTAA. Deja, dėl sudėtingos sintezės jie yra ypač brangūs, be to, spiro-MeOTAD, kaip ir didelė dalis kitų organinių puslaidininkių, pasižymi nedideliu laidumu ($10^{-5} \text{ S} \times \text{cm}^{-2}$). Dėl to šie puslaidininkiai yra legiruojami įvairiais priedais, tokiais kaip ličio bis(trifluorometilsulfonil)imidas. Legiravimo metu organinis puslaidininkis iš dalies oksiduojamas taip padidinant laidumą, tačiau įtariama, kad kartu tai tampa viena iš PSE nestabilumo priežasčių. Todėl ypač svarbu išsiaiškinti neutraliųjų ir oksiduotųjų organinių puslaidininkių stabilumą esant sąveikai su legirantais ir kitais PSE komponentais.

Šiuo metu populiariausių PSE naudojamų skyles pernešančių medžiagų (pvz., PTAA, poli-TPD, PEDOT:PSS, spiro-MeOTAD) sluoksniai įrenginyje formuojami sukamojo liejimo metodu. Tačiau didesnės apimties gamybai ši sluoksnių formavimo technologija yra netinkama dėl mažo našumo, daugiau nei 90 % medžiagos atsiranda ant aparato sienelių, o ne ant substrato. Kaip alternatyva gali būti taikomas vakuuminio nusodinimo metodas, tačiau jį taikyti galima tik mažoms molekulėms. Yra žinoma, kad skyles pernešančio sluoksnio storio mažinimas padidina SE užpildo faktorių, tačiau sluoksniui plonėjant gerokai sumažėja atviroios grandinės įtampa, dažniausiai dėl nevysiško paviršiaus padengimo puslaidininkio sluoksniu. Minėtų trūkumų neturi savitvarkių monosluoksnių (SAM) formavimo technologija, ji gali užtikrinti kokybišką reikiamo (tarp jų tekstūruoto ir nelygaus) paviršiaus padengimą, minimalų sluoksnio storį, minimalią parazitinę absorbciją, mažas medžiagų sąnaudas, jai nebūtinai reikalingas legirantų naudojimas ir ji gali būti pritaikyta didelio paviršiaus ploto SE gamybai. Dėl to svarbu susintetinti ir ištirti junginius, galinčius tiek sudaryti savitvarkius monosluoksnius, tiek ir užtikrinti efektyvų teigiamųjų krūvininkų atskyrimą bei pernašą.

Šio darbo tikslas – identifikuoti organinių skyles pernešančių medžiagų, naudojamų perovskitiniams saulės elementams, degradacijos priežastis bei sukurti paprastas ir efektyvias medžiagas, padėsiančias išspręsti šią problemą.

Disertacijos tikslui pasiekti iškelti tokie **uždaviniai**.

1. Ištirti legirantų sukeltus oksiduotųjų skyles pernešančių medžiagų irimo procesus.
2. Ištirti jonų migracijos iš įvairių perovskito kompozicijų sukeltus oksiduotųjų skyles pernešančių medžiagų irimo procesus.
3. Išsiaiškinti galimybę taikyti ditien[3,2-b:2',3'-d]pirolo darinius kaip skyles pernešančias medžiagas perovskitiniuose saulės elementuose.
4. Susintetinti naujus skyles pernešančius junginius, galinčius formuoti savitvarkius monosluoksnius bei veikiančius perovskitiniuose saulės elementuose be legirantų.

Mokslinis naujumas

Per pastaruosius aštuonerius metus stebima reikšminga pažanga gerinant perovskitinių saulės elementų efektyvumą, vis dėlto daug mažiau dėmesio skiriama jų ilgalaikiam stabilumui. Todėl kitas logiškas žingsnis yra spręsti prietaisų ilgalaikiškumo problemą. Įrenginių stabilumas priklauso nuo kelių galimų veiksnių. Kai kurie iš jų yra akivaizdūs, pavyzdžiui, deguonis ir drėgmė. Kitus, kurie taip pat veikia inertinėmis sąlygomis, dėl sudėtingo, daugiakomponenčio prietaisų pobūdžio, sunkiau nustatyti ir pašalinti. Lauko sąlygomis veikiančių įrenginių temperatūra gali siekti 80–90 °C, todėl temperatūros sukeliamas perovskitinio saulės elemento irimas ypač įdomi ir svarbi tema. Šioje daktaro disertacijoje tirtas skyles pernešančių medžiagų stabilumas aukštoje temperatūroje sąveikaujant su perovskitais ir populiariausiais priedais. Nustatyti ir ištirti esminiai irimo būdai, lemiantys pagrindinių charakteristikų blogėjimą.

Antroje darbo dalyje pasinaudota šia informacija planuojant, sintetinant ir tyrinėjant naujas skyles pernešančias molekules, galinčias sudaryti savitvarkius monosluoksnius ant elektrai laidžių oksidų paviršiaus. Šis metodas leidžia sudaryti ypač plonas plėveles, užtikrinant gerą krūvininkų pernašą nenaudojant pagalbinių priedų ar iš dalies oksiduotų medžiagų, taip pagerinant prietaiso stabilumą ir išsaugant puikų našumą. SAM metodas taip pat supaprastina perovskitinių saulės elementų konstravimo procedūrą; gali būti taikomi paprastesni sluoksnio formavimo metodai (purškimas, substrato panardinimas į tirpalą). Be to, dėl kovalentinio ryšio su substrato paviršiumi šie sluoksniai yra tinkamesni tolesniam apdorojimui ir užtikrina visišką tekstūruotų paviršių padengimą. Dėl to, naudojant savitvarkius monosluoksnius, įmanoma tiesiogiai integruoti perovskitinį saulės elementą ant silicio bei nelygaus CIGSe saulės elementų, taip supaprastinant tandeminio įtaiso konstravimą.

Sukurtos SAM medžiagos efektyvumu, stabilumu ir universalumu lenkia PTAA polimerą – medžiagą, iki šiol laikytą efektyvumo standartu. Su darbo metu sukurtais junginiais pasiektas 20,8 % saulės elementų efektyvumas. SAM medžiagos taip pat integruotos į CIGSe/perovskito (sertifikuotas našumas 24,2 %) bei c-Si/perovskito (sertifikuotas našumas 29,15 %) tandeminius saulės elementus. Išmatuotas našumas abiem atvejais yra rekordinis šių tipų saulės elementams. Svarbu pažymėti, kad visi šie įrenginiai sukonstruoti be papildomų pasyvinančių sluoksnių, priedų ar pagalbinių medžiagų. Be padidėjusio našumo, taip pat buvo stebimas labai geras stabilumas, po 300 valandų nepertraukiamo veikimo išsaugota 95 % pradinio efektyvumo. O štai prietaisų su PTAA našumas vos po 90 valandų sumažėjo iki 76 % pradinio efektyvumo.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai

1. Veikiami temperatūros ir legirantų, oksiduotieji skyles pernešantys junginiai sluoksnyje redukuojasi iki neutralių molekulių; jei jie papildomai sąveikauja su 4-*tret*-butilpiridinu, tada taip pat gaunamas piridinintas darinys.
2. Veikiamas temperatūros ir iš perovskito sluoksnio migruojančių jodido jonų, oksiduotasis skyles pernešantis junginys 2,2',7,7'-tetrakis[*N,N*-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluoreno bis(trifluorometano)sulfonimido druska sluoksnyje redukuojasi iki neutralios spiro-MeOTAD molekulės.
3. Susintetintos naujos skyles pernešančios medžiagos, turinčios ditien[3,2-b:2',3'-d]pirolo centrinį fragmentą, yra termiškai stabilios, tirpios ir turi tinkamus jonizacijos potencialus ($I_p = 5,0-5,6$ eV), todėl jas perspektyvu naudoti perovskitiniams saulės elementams.
4. Susintetinti karbazolo centrinį fragmentą ir fosfonrūgšties „inkarinę“ grupę turintys junginiai sudaro efektyvius skyliniams krūvininkams selektyvius kontaktus, užtikrinančius labai gerą perovskitinių saulės elementų našumą ir stabilumą.

2. REZULTATŲ APTARIMAS

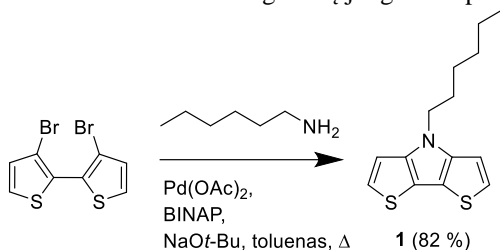
2.1. Diten[3,2-b:2',3'-d]pirolo fragmentą turintys skyles pernešantys junginiai

Kaip minėta literatūros apžvalgoje, tarp įvairių pirolą turinčių darinių ditien[3,2-b:2',3'-d]pirolas (DTP) yra vienas iš labiausiai ištirtų fragmentų, skirtų optoelektronikai, ypač organiniams šviestukams [1, 2], fotovoltiniams elementams [3, 4, 5, 6] ir organiniams lauko tranzistoriams (OFET) [6, 7]. Galimybė modifikuoti junginių tirpumą naudojant įvairius alkilpakaitus, palyginti žemas HOMO energetinis lygmuo [8], labai geras krūvininkų judris (iki $4,1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{s}^{-1}$) [6], struktūros simetrija ir standumas lemia DTP fragmento pritaikomumą minėtose srityse. Įdomu tai, kad literatūroje labai nedaug publikacijų, kuriose tyrinėjamas junginių su DTP fragmentu pritaikymas perovskitiniams saulės elementams. Todėl nusprendėme susintetinti ir ištirti DTP darinius kaip potencialias skyles pernešančias medžiagas (SPM), skirtas naudoti PSE.

2.1.1. Diten[3,2-b:2',3'-d]pirolo darinių sintezė

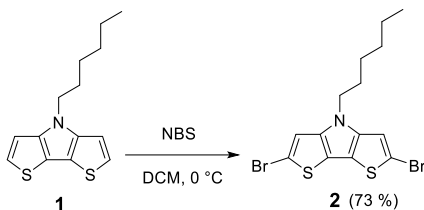
Pirolo fragmentą turintis junginys 4-heksil-4H-diten[3,2-b:2',3'-d]pirolas (**1**) buvo susintetintas iš 3,3'-dibromo-2,2'-bitiofeno pasitelkiant Buchvaldo–Hartwigo kryžminio jungimo reakciją, naudojant paladžio (II) acetato bei BINAP

katalizinę sistemą ir natrio *tret*-butoksido bazę. Santykinai ilga 1-heksilamino alkilo grupė pasirinkta siekiant užtikrinti geresnį junginio tirpumą (1 schema).

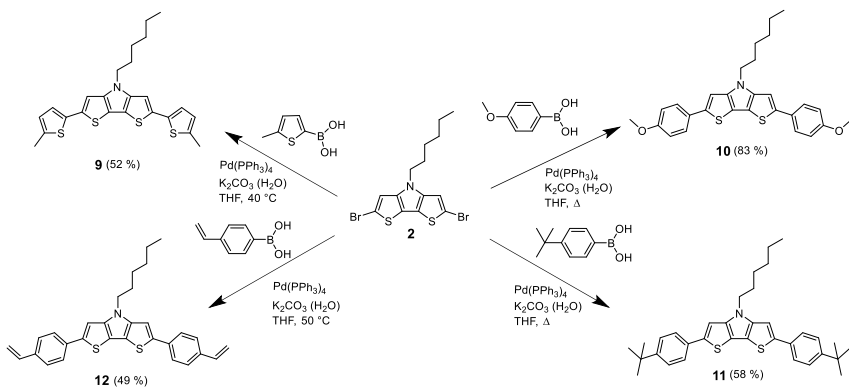


1 schema. Diten[3,2-b: 2', 3'-d]pirolo **1** sintezė

Labai gera išeiga gautas DTP darinys **1** buvo naudojamas brominimo reakcijose naudojant NBS kaip bromo šaltinį (2 schema). Dibrom-pakeistas darinys **2** pritaikytas kaip tarpinis junginys tikslinių produktų, turinčių DTP fragmentą, sintezei.



2 schema. Dibrom-pakeisto junginio **2** sintezė



3 schema. Dipakeistų DTP darinių **9–12** sintezė

Atliekant tyrimus nustatyta, kad reakcijos, kurioms būtinas stipresnių bazių panaudojimas, lėmė pradinės medžiagos dehalogenizaciją, todėl buvo nuspręsta taikyti Suzuki reakciją, kurią galima sėkmingai atlikti pasitelkiant švelnesnes bazines. DTP darinių **9–11** sintezei panaudotos įvairios boro rūgštys su elektronų donoriniais fragmentais. Šie pasirinkti tikintis, kad tai leis gauti puslaidininkines molekules, turinčias mažesnę jonizacijos potencialą (3 schema). Taip pat susintetinta skyles pernešanti medžiaga **12**, turinti dvi reakingas vinilo grupes. Junginys **12** gali būti naudojamas skersinių ryšių kūrimo reakcijose gaunant netirpius SPM sluoksnius.

2.1.2. Terminės savybės

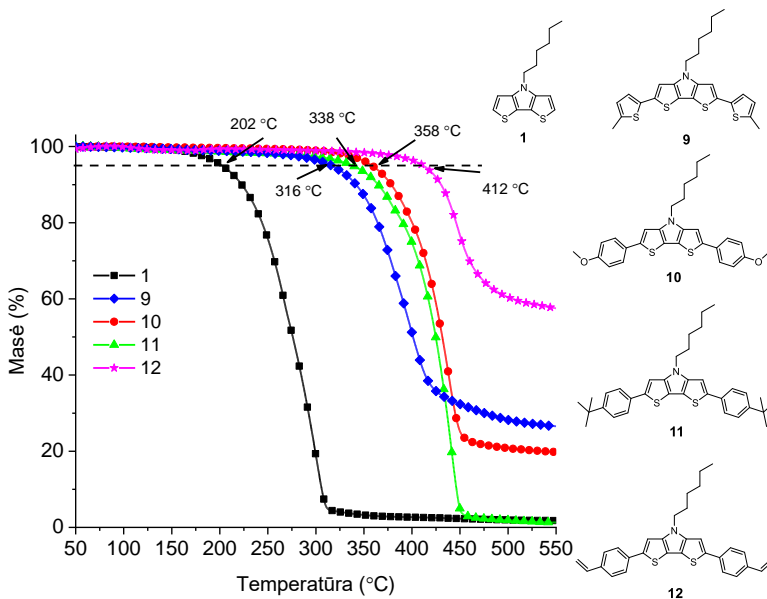
Junginių **1, 9–12** terminės savybės ištirtos taikant termogravimetrinę (TGA) ir diferencinę skenuojamąją kalorimetrinę (DSK) analizes (1 lentelė). 4-Heksil-4*H*-diten[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolas (**1**) 5 % svorio netenka esant 202 °C temperatūrai (1 lentelė, 1 pav.). Žvelgiant į TGA kreivės profilį, galima pastebėti staigų svorio kritimą, rodantį, kad medžiaga garuoja. Sąlygiškai maža junginio molekulinė masė ir gan ilga bei hidrofobiška alifatinė grandinė lemia lengvesnį darinio garavimą. Papildomos fenilo arba tiofeno funkcinės grupės, prijungtos prie DTP centrinio fragmento 2,6-padėčių (junginiai **9** ir **10**), padidina molekulinę masę ir skilimo temperatūrą daugiau nei 110 °C.

1 lentelė. 1, 9–12 TGA ir DSK analizės rezultatai

Junginys	T_{sk} , °C	T_{st} , °C	T_{krist} , °C	T_{lyd} , °C
1	202 ^[a]	–	7	47
9	316	–	92	117; 119
10	358	–	85	161
11	338 ^[a]	–	181	218
12	412	–		–

^[a] Garavimas

Metoksi- pakeitimas *tert*-butil- grupėmis junginyje **11** susilpnina tarpmolekulinės sąveikos jėgas ir junginys garuoja lengviau, o garavimo temperatūra išlieka aukšta (1 pav.). SPM **12** su dviem reakingomis vinilo grupėmis demonstruoja didžiausią terminį stabilumą, ir tai galima susieti su aukštesneje temperatūroje vykstančia terminė polimerizacija (183 °C), taigi realiai TGA fiksuoja junginio **12** polimerinio darinio terminį stabilumą.



1 pav. DTP darinių **1, 9–12** TGA analizė

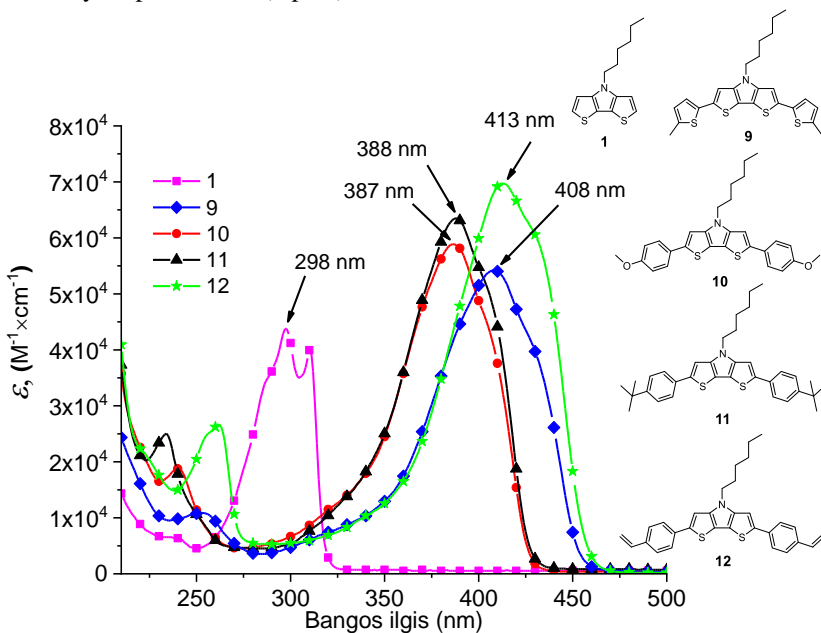
DTP darinių **1, 9–12** DSK analizė parodė, kad visi tirti junginiai yra kristalinės medžiagos, kurių lydymosi temperatūros svyruoja nuo 47 °C iki 218 °C (1 lentelė). Palyginti ilga alifatinė grandinė labai prisideda prie žemos junginio **1** lydymosi temperatūros (47 °C). Pirmojo kaitinimo metu perėjimas stiklas–skystis nepastebimas, antrojo kaitinimo metu medžiaga kristalizuojasi esant 7 °C temperatūrai, o vėliau susidarę kristalai lydosi esant 47 °C temperatūrai.

Panašų vaizdą, t. y. kristalų lydymąsi pirmojo kaitinimo metu, kristalizaciją aušinant ir lydymąsi antrojo kaitinimo metu, galima stebėti ir SPM **9–11**. Palyginti su pradiniu junginiu **1**, padidėjusi DTP darinių **9–11** molekulinė masė ir dydis pastebimai keičia lydymosi temperatūrą. 5-Metiltiofeno fragmentus turinčio darinio **9** T_{lyd} padidėja ~60 °C, o didesnius ir standesnius 4-metoksifenilo ir 4-*tret*-butilfenilo fragmentus turinčių junginių **10** ir **11** T_{lyd} išauga dar labiau, ~110 °C ir ~170 °C.

Skyles pernešančios medžiagos **12**, su dviem reakingomis vinilo grupėmis, pirmo kaitinimo DSK kreivėje stebima egzoterminė smailė ties 183 °C ir jokių kitų signalų vėlesniuose aušinimo ir kaitinimo cikluose, o tai rodo terminę medžiagos polimerizaciją pirmojo kaitinimo metu.

2.1.3. Optinės ir fotoelektrinės savybės

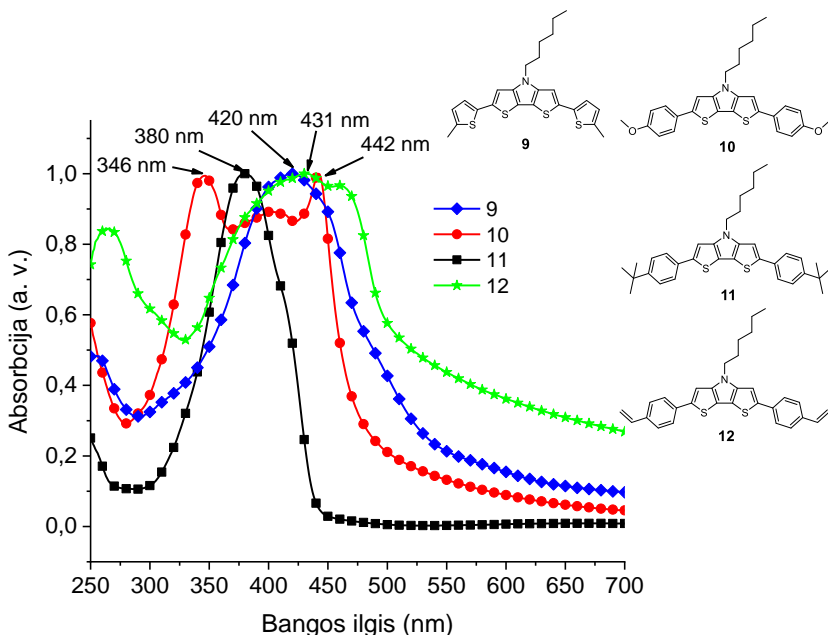
Norint nustatyti susintetintų ditien[3,2-b:2',3'-d]pirolo darinių π -konjuguotos sistemos dydį, buvo užrašyti DTP darinių šviesos sugerties spektrai. Pats DTP centrinis fragmentas šviesą sugeria UV spektro dalyje, o absorbcijos maksimumas yra apie 300 nm (2 pav.).



2 pav. DTP junginių 1, 9–12 THF tirpalų ($c = 10^{-4}$ M) šviesos sugerties spektrai

Dviejų fenilo fragmentų įvedimas į sistemą junginiuose **10** ir **11** pastebimai padidina π -konjuguotos sistemos dydį ir, lyginant su nepakeistu dariniu **1**, stebimas ~ 80 nm bathochrominis poslinkis. Įdomu tai, kad papildomos metoksigrupės DTP darinyje **10**, palyginti su *tert*-butilo grupės turinčiu SPM **11**, nesukėlė jokio reikšmingo spektro pasikeitimo. Kaip ir galima buvo tikėtis, lyginant su fenilo fragmentus turinčiais analogais **10** ir **11**, stipresnėmis elektronodonorinėmis savybėmis pasižymintys tiofeno fragmentai sąlygojo 20 nm bathochrominį poslinkį (20 nm) šviesos sugerties spektre. Labiausiai intriguojantis rezultatas gautas tyrinėjant dvi 4-vinilfenilo grupes turintį junginį **12**. Šis demonstruoja didžiausią π -konjuguotą sistemą iš visų tirtų junginių, lyginant su labai panašiais *tert*-butil- ir metoksi- analogais **10**, **11**, jo sugerties spektro maksimumas bathochromiškai pasislinkęs ~ 25 nm. Gana sunku racionaliai paaiškinti tokius šviesos sugerties spektro skirtumus, mes spėjame, kad junginio **12** molekulių konformacija yra plokštesnė, o vinilinės grupės taip pat

reikšmingiau prisideda prie konjuguotosios sistemos dydžio, nei galėtų pasirodyti iš pirmo žvilgsnio.



3 pav. DTP junginių 9–12 plonų plėvelių šviesos sugerties spektrai

Įdomu tai, kad SPM **9**, **10** ir **12** plėvelių šviesos sugerties spektruose stebimas agregatų susidarymui būdingas spektrų praplatėjimas ir bathochrominis poslinkis (3 pav.). Vinilines ar tiofeno grupes turinčių DTP darinių **9** ir **12** spektruose stebimas maždaug 20 nm bathochrominis poslinkius. Ypač gerai agregacija stebima metoksigrupes turinčiame DTP darinyje **10**. Šio junginio spektre, lyginant su tirpalo spektru, matomas šviesos sugerties spektro praplatėjimas ir dviejų naujų maksimumų atsiradimas, vienas pasislinkęs bathochromiškai (~55 nm), o kitas – hipochromiškai (~40 nm). Antra vertus, išsišakojusių ir steriškai didesnių *tert*-butilo grupių įvedimas slopina agregaciją ir SPM **11** stebimi tik nedideli spektro formos bei padėties pokyčiai.

Pritaikant UV–RŠ spektroskopiją taip pat buvo tirta DTP darinio **12** terminė polimerizacija. Plonos junginio plėvelės buvo kaitinamos esant 180 °C temperatūrai ir plaunamos THF tirpikliu. Užrašius po plovimo gautų THF tirpalų absorbcijos spektrus pastebėta, kad netirpūs sluoksniai gaunami po 20 minučių kaitinimo esant 180 °C temperatūrai.

Jonizacijos potencialas (I_p) – svarbus organinių medžiagų, planuojamų naudoti optoelektroninėms reikmėms, charakterizavimo parametras. DTP darinys **1** pasižymi didžiausiu I_p (5,74 eV), o padidėjusi junginių **9–11** konjuguotoji

sistema ir stipresni elektrononoriniai fragmentai sumažina jonizacijos potencialą iki 5,0–5,1 eV. Viena pastebima išimtis yra vinilo grupes turintis DTP junginys **12**, jo I_p pastebimai didesnis (5,56 eV).

Siekiant sėkmingai pritaikyti susintetintus SPM junginius perovskitiniams saulės elementams, jų I_p turėtų būti 4,9–5,4 eV intervale, todėl energetiniu požiūriu perspektyvesni kandidatai pritaikymui PSE yra DTP dariniai **9–11**.

2.1.4. Skyriaus apibendrinimas

Apibendrinant galima pasakyti, kad ditien[3,2-b:2',3'-d]pirolo darinių sintezė nėra paprasta. Daugeliui reakcijų būtinas esminis optimizavimas, o pačioms medžiagoms neretai trūksta stabilumo, reikalingo norint jas taikyti optoelektronikoje. Be to, literatūroje, susijusioje su DTP darinių sinteze, galima pastebėti, kad tyrėjai daugiausia dėmesio skiria Suzuki kryžminio jungimo reakcijai, nes kitų rūšių reakcijos susiduria su dideliais sunkumais. Tiriant šiame darbe susintetintas mažos molekulinės masės medžiagas, galima pastebėti keletą įdomių DTP darinių bruožų. Šių SPM energetiniai lygmenys yra tinkami naudoti perovskitiniams saulės elementams, be to, TGA analizė atskleidžia šių medžiagų pritaikymo potencialą įrenginiams, konstruojamiems taikant medžiagų nusodinimą vakuume. Taip pat, įvedus reaktingas funkcines grupes, atveriamas kelias terminė šių SPM polimerizacijai sluoksnyje, taip supaprastinant saulės elementų konstravimo procesą.

2.2. Ilgalaikis oksiduotų skyles pernešančių medžiagų stabilumas *

Nors stebima didelė pažanga PSE įrenginių našumo srityje, tačiau jų ilgalaikiam stabilumui skiriama kur kas mažiau dėmesio. Todėl kitas logiškas žingsnis yra spręsti PSE įrenginių ilgalaikiškumo problemą.

Sąlygiškai aukštos temperatūros sukeltas perovskitinių saulės elementų irimas yra ypač įdomi ir svarbi tema. Pavyzdžiui, karštosiose dykumose, kurios ypač patrauklios fotovoltinei energijai dėl saulės spindulių gausos ir didžiulių neišnaudotų erdvių, aplinkos temperatūra gali siekti 40–45 °C. Neretai, veikiant tiesioginiams saulės spinduliams, fotovoltinių elementų temperatūra gali būti iki 45 °C aukštesnė nei aplinkos [9]. Todėl svarbu išsamiau ištirti ne tik pačių SPM terminį stabilumą, bet ir procesus, vykstančius SPM kontaktuojant su priedais ar kitais prietaisų komponentais, tokiais kaip pats perovskitas.

* E. Kasparavičius tyrė oksiduotųjų SPM stabilumą, o štai A. Magomedov savo disertacijoje išsamiau nagrinėjo piridinavimo reakcijų eigą modeliniuose junginiuose.

2.2.1. Sąveika su legirantais

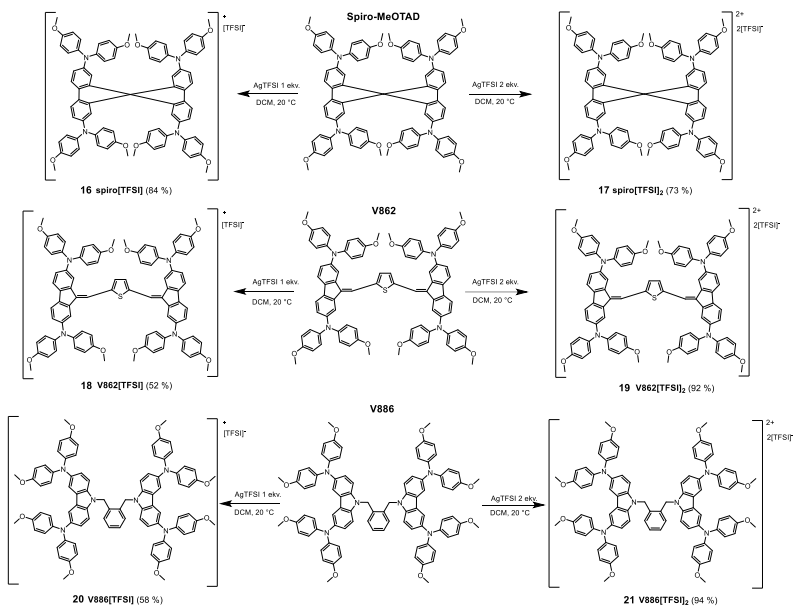
Šiuo metu egzistuoja daugybė skyles pernešančių medžiagų, skirtų perovskitiniams saulės elementams, daugumai jų, norint pasiekti gerus įrenginių našumus, reikalingas papildomas legiravimas [10]. Paprastai priedų mišinį sudaro 4-*tret*-butilpiridinas (*tBP*), ličio bis(trifluormetansulfoni)imidas (LiTFSI) ir metalorganinis oksidatorius, toks kaip kobalto (III) tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-*tret*-butilpiridinas) tri[bis(trifluormetan)sulfonimidais] (FK209). Legiravimo metu dalis SPM (maždaug 10 %) yra oksiduojama iki atitinkamo katijonradikalo, kuris yra atsakingas už laidumo, o kartu ir prietaiso efektyvumo pagerėjimą.

Šita oksiduotoji SPM galimai yra viena iš silpnųjų PSE įrenginio grandžių. Įdomu tai, kad literatūroje beveik nėra duomenų apie oksiduotą SPM, naudojamą PSE, savybes ir priedų poveikį jiems [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. O svarbiausia, kad ilgalaikis stabilumas, ypač esant aukštesnėms temperatūroms, tyrinėtas tik minimaliai.

Šiame skyriuje aptariami stabilumo tyrimo, atlikto su oksiduotosiomis mažamolekulinėmis SPM, rezultatai. Tyrimas vykdytas įvairiomis aplinkos sąlygomis, naudojant įvairias priedų kombinacijas. Norint maksimaliai padidinti darbo aktualumą, pasirinktos skyles pernešančios medžiagos, demonstruojančios labai gerus rezultatus PSE.

2.2.1.1. Oksiduotųjų SPM sintezė

Norint išvengti su maža koncentracija susijusių problemų ir gauti aiškesnį bandymų metu vykstančių procesų vaizdą, buvo nuspręsta ilgalaikio stabilumo eksperimentams naudoti plėveles, sudarytas tik iš oksiduotosios medžiagos, o ne SPM mišinį su keliais procentais oksiduotosios SPM.



4 schema. Oksiduotų spiro-MeOTAD, V886 ir V862 sintezė

Tyrimė naudoti oksiduoti spiro-MeOTAD, V886 ir V862[19] dariniai (4 schema) buvo gauti taikant cheminį oksidavimą sidabro bis(trifluorometansulfonyl)imidu (AgTFSI).

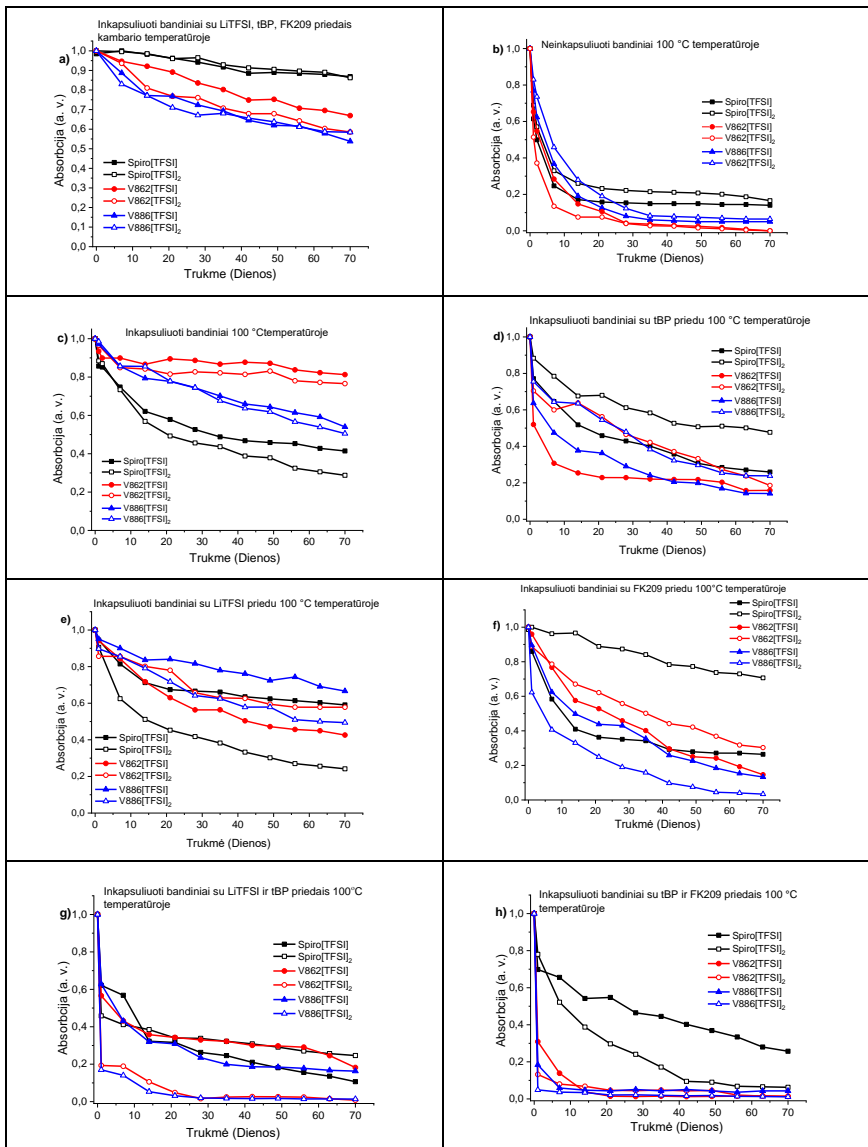
2.2.1.2. Oksiduotųjų SPM mišinių su legirantais ilgalaikio stabilumo tyrimas

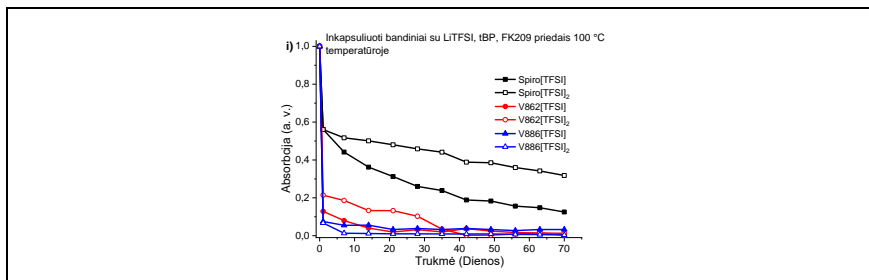
Norint įvertinti ilgalaikį tiriamų medžiagų stabilumą joms esant kietosios būsenos, įvairiomis sąlygomis atlikta serija eksperimentų su oksiduotosiomis skylės pernešančiomis medžiagomis. Eksperimentams naudotos oksiduotųjų SPM plėvelės su standartiniais priedais (*t*BP, LiTFSI , FK209) buvo suformuotos ant stiklo, inkapsuliuotos inertinėje atmosferoje ir 70 dienų laikomos kambario arba $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje. Bandinių stebėjimui taikyta šviesos sugerties spektroskopija, leidžianti pokyčius stebėti realiuoju laiku jų nesuardant.

Tirtos oksiduotosios SPM kambario temperatūros aplinkoje yra gana stabilios, net neinkapsuliuota medžiaga iš esmės nepakinta. Bandiniai su skirtingais priedais taip pat parodė labai panašius rezultatus, vienintelė pastebima išimtis – kompozicija, kurioje yra visi trys legirantai (LiTFSI , FK209 ir *t*BP). Šiuo atveju vyksta labiau pastebimas irimas (4a pav.) ir stebimas absorbcijos maksimumo, siejamo su oksiduotąja SPM, mažėjimas bei smailių, susijusių su neoksiduotąja SPM, didėjimas.

Laikant mėginius $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros aplinkoje skilimo procesas buvo daug pastebimesnis ir greitesnis. Neinkapsuliuotų bandinių UV–RŠ spektruose

matyti, jog smailės, susijusios su oksiduotosiomis SPM, praktiškai išnyko per mažiau nei tris savaites (4b pav.). Šiuo atveju skilimo dinamika panaši į stebėtą anksčiau minėtame pavyzdyje, t. y. smailių, susijusių su oksiduotoju junginiu, intensyvumo kritimas ir maksimumų, priskirtų neoksiduotajai SPM, didėjimas.





4 pav. Oksiduotųjų SPM plėvelių šviesos sugerties intensyvumo dinamika. Matuota ties 517 nm spiro[TFSI] ir spiro[TFSI]₂, 465 nm – V862[TFSI] ir V862[TFSI]₂, 818 nm – V886[TFSI] ir V886[TFSI]₂

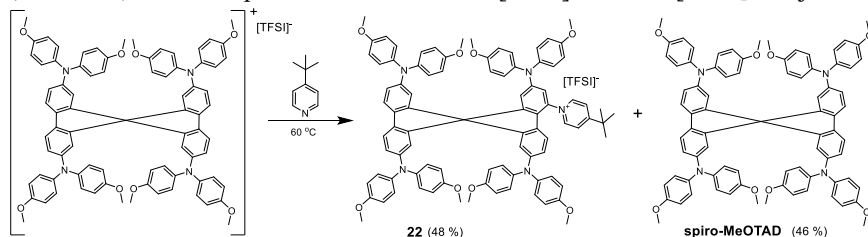
Nors inkapsuliavimas sulėtina skilimo procesą, tačiau esant aukštesnei temperatūrai visos tirtos medžiagos pradeda irti (4c pav.). Daugeliu atvejų *t*BP buvimas gana pastebimai pagreitina šią reakciją (4d, 4g–i pav.). Esant padidintai temperatūrai inkapsuluotų plėvelių skilimas vyko tokiu pat būdu, kaip ir anksčiau aprašytuose neinkapsuluotuose mėginiuose, t. y. oksiduotiesiems junginiams būdingos šviesos sugerties smailės mažėjo, o neutralioms molekulėms priskiriami maksimumai didėjo.

LiTFSI ir FK209 svarbiausi plėvelės formavimo metu, kai jie oksiduoja SPM, ir neturi didelės reikšmės įrenginio eksploatacijos metu; vis dėlto tyrimas buvo atliktas ir su šiais priedais. Buvo įdomu patikrinti, ar šie priedai galės paversti neutralią SPM, susidariusią eksperimento metu, atgal į oksiduotą formą. LiTFSI arba FK209 buvimas mišinyje skilimo dinamikos iš esmės nepakeitė (4e, 4f pav.). Nei LiTFSI, nei FK209, regis, negali regeneruoti oksiduotosios SPM. Yra žinoma, kad deguonis reikalingas legiranto LiTFSI veikimui [16, 20], taigi šio nebuvimas inkapsuluotuose mėginiuose gali paaiškinti, kodėl LiTFSI neparodė jokio poveikio. Kiek sunkiau paaiškinti, kodėl neveikė FK209. Kobalto kompleksinio junginio molekulė yra didesnė nei *t*BP, todėl plėvelėje, pakaitintoje iki šiek tiek aukštesnės nei stiklėjimo temperatūros, jų mobilumas mažesnis. Taigi oksiduotųjų medžiagų redukcija ir sąveika su *t*BP vyksta greičiau nei susidariusių neutralių molekulių oksidacija. Spiro[TFSI]₂ mėginiai su FK209 (4f pav.) nukrypsta nuo bendros tendencijos, tačiau daugiausia dėl to, kad sluoksnyje stebima SPM medžiagos kristalizacija.

Apskritai dėl tirtų molekulių struktūrinių skirtumų priedų poveikis geriau matomas esant sąveikai su oksiduotaisiais V862 ir V886 nei su spiro-MeOTAD.

Norint nuodugniau iširti junginių tarpusavio sąveiką ir nustatyti *t*BP vaidmenį reakcijoje (ar jis katalizuoja vykstančią reakciją, ar reaguoja su oksiduotąja SPM), buvo papildomai atliktas eksperimentas su spiro[TFSI] ir *t*BP. Po reakcijos buvo išskirti du pagrindiniai produktai, kurių santykis 1 : 1. BMR ir MS analizė parodė, kad reakcijos metu dalis spiro[TFSI] redukuojama iki spiro-

MeOTAD, o kita dalis dalyvauja piridinimo reakcijoje, susidarant junginiui **22** (Schema 5). Identiški procesai stebėti ir V862[TFSI] bei V886[TFSI] atvejais.



Atlikta inkapsuliuotų spiro[TFSI]₂ plėvelių, laikytų 70 dienų 100 °C temperatūros aplinkoje ir turinčių LiTFSI, FK209 bei *t*BP priedus, masės spektroskopijos analizė patvirtino UV–RŠ analizės metu padarytas išvadas. Esant *t*BP, oksiduotųjų SPM plėvelėse vienu metu vyksta oksiduotosios medžiagos piridinimas ir redukcija iki neutralios molekulės.

2.2.1.3. Skyriaus apibendrinimas

Apibendrinant galima pasakyti, kad ištirtos oksiduotosios SPM gali reaguoti su 4-*tert*-butilpiridinu ir sudaryti piridinintus darinius. 100 °C temperatūroje laikomos oksiduotosios SPM plėvelės pradeda irti ir dalis medžiagos redukuojama iki neutralios molekulės, o kita dalis reaguoja su *t*BP, jei šio yra bandinyje. Žinoma, kad oksiduotoji SPM, susidariusi legiravimo metu, yra atsakinga už padidėjusį laidumą ir efektyvesnį skylių pernašos procesą PSE įrenginyje, todėl pastebėtas oksiduotosios SPM nestabilumas aukštesnės temperatūros aplinkoje gali būti viena iš literatūroje skelbiamo spiro-MeOTAD laidumo kritimo priežasčių. Tai taip pat gali iš dalies paaiškinti, kodėl perovskitiniai saulės elementai ilgai, veikiant aukštesnėmis temperatūromis, praranda efektyvumą. Galimas šios problemos sprendimas – SPM, kurioms nebūtinai legiravimas, o kartu ir oksidacija, naudojimas.

2.2.2. Sąveika su perovskitais

Jonų difuzija iš perovskito į krūvį pernešančius sluoksnius yra dar viena galima problema, paąštrėjanti esant aukštai temperatūrai [21]. Įrodyta, kad šių jonų migracija gali neigiamai paveikti ilgalaikį PSE prietaisų stabilumą, o halogenidai, tokie kaip jodas ir bromas, yra pagrindiniai tokios difuzijos kaltininkai [22, 23, 24, 25, 26].

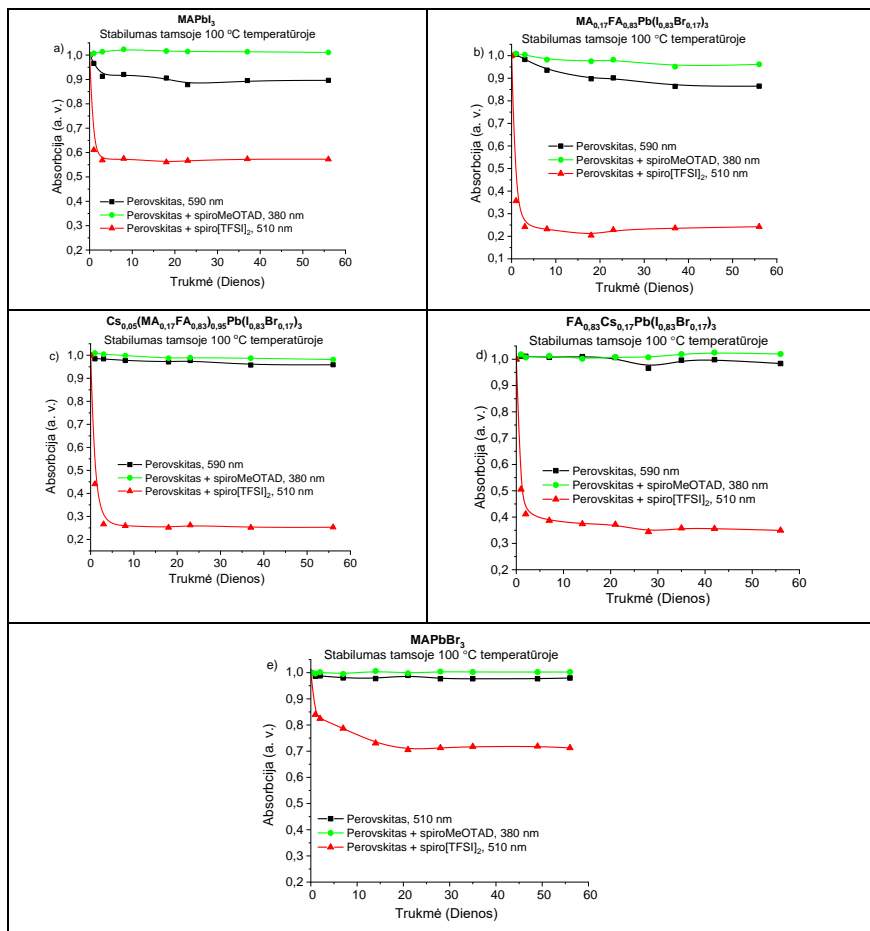
Per pastaruosius kelerius metus buvo sukurta keletas tobulesnių ir irimui atsparesnių perovskitų kompozicijų, ypač savo sudėtyje turinčios Cs atomus. Tačiau jonų migracija į skyles pernešanti sluoksnį, ypač esant aukštesnei temperatūrai, šituose naujuose perovskituose nebuvo tirta. Šiame skyriuje tiriamas oksiduoto spiro-MeOTAD terminis stabilumas kontakte su įvairiomis

populiariausiomis perovskitų kompozicijomis. Dėl PSE įrenginių sudėtingumo ir daugybės vienu metu vykstančių procesų nusprendėme sutelkti dėmesį į vieną konkretų klausimą: perovskito ir oksiduotojo spiro-MeOTAD sąveiką plonose plėvelėse.

2.2.2.1. Oksiduotųjų SPM, sąveikaujančių su perovskitais, ilgalaikio stabilumo tyrimas

Ilgalaikio stabilumo eksperimentams pasirinkta gerai žinoma ir plačiai naudojama SPM spiro-MeOTAD ir penkios skirtingos populiarios perovskitų kompozicijos ($\text{Cs}_5(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_9\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$, $\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$, $\text{FA}_{0,83}\text{Cs}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$, MAPbI_3 , MAPbBr_3). Tyrimams spiro-MeOTAD buvo oksiduotas iki spiro[TFSI]₂, šio plėvelė padengta ant perovskito sluoksnio. Stiklo substratas su dviem suformuotais sluoksniais buvo inkapsuliuotas inertinėje atmosferoje. Bandiniai 56 dienas buvo laikomi skirtingomis sąlygomis ir periodiškai tiriami pasitelkiant UV–RŠ spektroskopiją, o rezultatai lyginami su dviem skirtingais standartais: perovskitu ir spiro-MeOTAD ant perovskito. Neutralių ir oksiduotų spiro-MeOTAD junginių šviesos absorbcijos pokyčiai buvo matuojami atitinkamai ties 380 nm ir 510 nm, o perovskito šviesos sugerties pokyčiai buvo stebimi ties 590 nm, vienintelė išimtis buvo MAPbBr_3 , jo šviesos sugertis stebėta ties 510 nm dėl siauresnio šios medžiagos absorbcijos intervalo.

Eksperimentai su spiro[TFSI]₂ ant MAPbI_3 , esant 100 °C temperatūrai, tamsoje parodė, kad absorbcijos maksimumo intensyvumas ties 510 nm greitai mažėja, o ties 380 nm didėja (5a pav.). Tai atitinka oksiduotosios medžiagos koncentracijos bandinyje mažėjimą ir neutralaus spiro-MeOTAD susidarymą. Visas procesas užtrunka mažiau nei 1 dieną, o vėliau pastebimi tik nedideli UV–RŠ spektro pokyčiai. Jodido jonų migracija kietosios būsenos medžiagoje, esant aukštai temperatūrai, yra pakankamai intensyvi, tad didžioji spiro[TFSI]₂ dalis redukuojama iki neutralių molekulių per kelias valandas. Panašiai kaip ir skelbta literatūroje [27, 28], taip pat pastebimas perovskito absorbcijos intensyvumo sumažėjimas esant aukštai temperatūrai (5a pav.), demonstruojantis gan žemą MAPbI_3 terminį stabilumą.



5 pav. Spiro[TFSl]₂ ir spiro-MeOTAD plėvelių ant skirtingų perovskitų šviesos absorbcijos intensyvumo dinamika

Panašų vaizdą galima stebėti esant sąveikai su formamidiumo (FA) ir metilamonio (MA) fragmentus turinčiu perovskitu MA_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃ (5b pav.). Šiuo atveju spiro[TFSl]₂ absorbcijos intensyvumas esant aukštesnei temperatūrai taip pat greitai sumažėja. Panašiai kaip MAPbI₃, šis perovskitas taip pat demonstruoja tam tikrą absorbcijos intensyvumo sumažėjimą esant aukštesnei temperatūrai, reiškiantį medžiagos jautrumą aukštai temperatūrai, ypač ją šildant ilgesnį laiką (5b pav.).

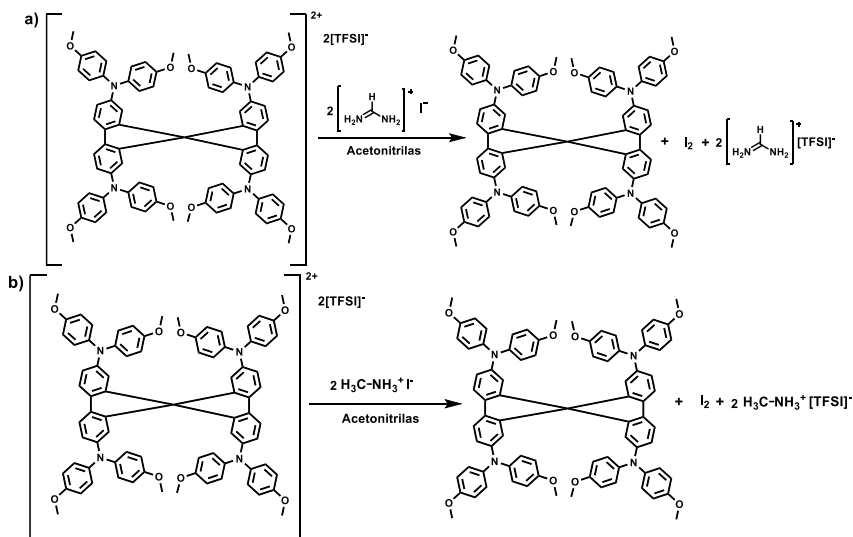
Cs⁺ katijono panaudojimas perovskito kompozicijose (Cs₅(MA_{0,17}FA_{0,83})₉₅Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃, FA_{0,83}Cs_{0,17}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃) pagerina perovskito terminį stabilumą (5c, d pav.). Tačiau jodido jonai vis vien pakankamai

gerai difunduoja į besiribojantį spiro[TFSI]₂ sluoksnį ir esant 100 °C temperatūrai sukelia santykinai greitą medžiagos redukciją.

Įdomu tai, kad ant perovskitų padengtas spiro-MeOTAD tyrimų metu išliko mažai pakitęs (5a–e pav.), o tai rodo, jog neutrali molekulė tirtomis sąlygomis yra pakankamai stabili.

Jodido pakeitimas bromidu perovskite MAPbBr₃ pagerina jo terminį atsparumą (5e pav.). Dėl mažiau reaktingo bromido, spiro[TFSI]₂ redukcija esant 100 °C temperatūrai pastebimai lėtesnė ir trunka ne valandas, lyginant su kitokios kompozicijos perovskitais, o dienas.

Norint išsamiau ištirti vykstančius procesus ir nustatyti galutinius reakcijos produktus, pirmiausia buvo atliktos reakcijos su spiro[TFSI]₂ bei MAI ir FAI. Reakcijos metu spiro[TFSI]₂ redukuojamas iki neutralaus spiro-MeOTAD, tai patvirtina BMR ir MS rezultatai. Paprastas jodo testas, taip pat jodometrinis titravimas parodė, kad proceso metu taip pat susidaro jodas (Schema 6).



6 schema. Siūlomas oksiduoto spiro-OMeTAD reakcijos su FAI (a) ir MAI (b) būdas

Norint patvirtinti, kad plėvelėse vyksta ta pati reakcija kaip ir tirpale, atlikta mėginių, naudotų stabilumo eksperimentui, HPLC-MS analizė. Visuose mėginiuose, laikytuose 100 °C temperatūros aplinkoje 56 dienas, kurių sudėtyje buvo spiro[TFSI]₂ bei skirtingos perovskitų kompozicijos, aptikta tik neutralus spiro-MeOTAD. Taigi, HPLC-MS analizės rezultatai gerai koreliuoja su UV–RŠ spektroskopijos duomenimis.

2.2.2.2. Skyriaus apibendrinimas

Atlikta serija eksperimentų su oksiduotu spiro-MeOTAD norint nustatyti šio stabilumą sąveikaujant su įvairiomis populiariausiomis perovskito kompozicijomis. Ypatingas dėmesys buvo skiriamas ilgalaikiam medžiagos stabilumui aukštesnės temperatūros aplinkoje. Nustatyta, kad oksiduotas spiro-MeOTAD, sąveikaudamas su visomis penkiomis perovskito kompozicijomis, lengvai redukuojamas į neutralią molekulę. Jodido jonų migracija iš perovskito sluoksnio yra pagrindinė redukcijos priežastis. Reakcijos metu oksiduotas spiro-MeOTAD redukuojamas atgal į neutralią molekulę ir susidaro jodas. Plonose plėvelėse jonų difuzija ir atitinkamai oksiduoto spiro-MeOTAD redukcija pagreitėja esant aukštai temperatūrai, dėl to spiro[TFSI]₂ visiškai išnyksta per kelias dienas. Krūvį pernešančiame sluoksnyje oksiduotosios SPM molekulės žymiai pagerina laidumą, o aptiktas spiro[TFSI]₂ jautrumas jonų difuzijai, ypač aukštesnės temperatūros aplinkoje, gali būti viena iš pagrindinių laidumo (kartu ir perovskito saulės elemento našumo) sumažėjimo priežasčių, ypač aukštesnės temperatūros aplinkoje. Galimas šios problemos sprendimas – SPM, kurioms nebūtinai legiravimas, o kartu ir oksidacija, panaudojimas.

2.3. Skyles pernešantys junginiai, galintys formuoti savitvarkius monosluoksnius

Šiuo metu *p-i-n* architektūros PSE plačiausiai naudojami SPM polimerai (pvz., PTAA [29], Poly-TPD [30], PEDOT: PSS [31]) arba neorganiniai metalų oksidai (pvz., NiO_x [32]); šių junginių sluoksniai formuojami sukamojo liejimo metodu. Tačiau tokia metodika dėl savo neekonomiškumo nėra tinkama didelio masto gamybai.

Savitvarkių monosluoksnių susidarymas ant elektrodo padeda išvengti sukamajam liejimui ir vakuuminiam nusodinimui būdingų trūkumų, kartu jis leidžia suformuoti tolygius ir labai plonus sluoksnius [33]. SAM SPM pasižymi minimalia parazitine šviesos sugertimi, mažomis medžiagos sąnaudomis, joms nebūtinai priedų naudojimas ir jos gali būti lengvai pritaikytos didelio ploto paviršiams padengti. Be to, dėl kovalentinių ryšių sudarymo su substrato paviršiumi šie sluoksniai yra gana atsparūs ir nenusiplauna įvairiomis technologijomis formuojant perovskitą, taip pat gali užtikrinti visišką tekstūruotų paviršių padengimą. Todėl SAM SPM gali būti puikus pasirinkimas norint PSE formuoti tiesiogiai ant tekstūruotų silicio ar nelygių CIGSe saulės elementų, taip supaprastinant tandeminio įrenginio konstravimą.

Šiame skyriuje aptariama skyles pernešančių molekulių, galinčių formuoti savitvarkius monosluoksnius ant elektrai laidžių metalo oksidų paviršiaus, sintezė ir taikymas perovskitiniams saulės elementams. SAM metodas leidžia suformuoti itin plonas plėveles, taip užtikrinant gerą krūvio pernašą nenaudojant priedų bei oksiduotųjų skyles pernešančių medžiagų; taip pagerinamas prietaiso ilgalaikiškumas ir išlaikomas geras našumas. SAM taip pat supaprastina PSE

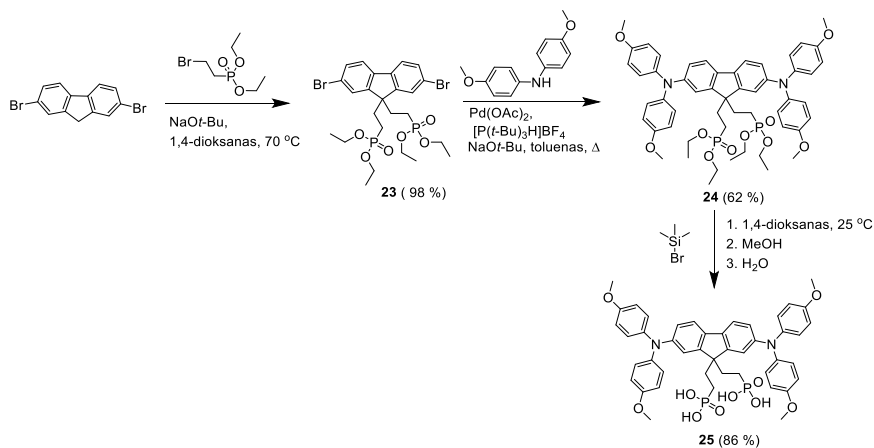
konstravimo procedūrą, galima taikyti paprastesnius ir didelio masto gamybai geriau pritaikytus sluoksnių formavimo metodus (purškimą, substrato panardinimą į tirpalą).

2.3.1. Karbazolo ir fluoreno dariniai su dimetoksidifenilamino pakaitais

Šiame skyriuje aptariama naujų karbazolo ir fluoreno darinių su dimetoksidifenilamino bei fosfonrūgšties grupėmis sintezė ir panaudojimas formuojant savitvarkius monosluoksnius ant indžio alavo oksido. Naudojant šias medžiagas taip pat sukonstruoti ir išbandyti *p-i-n* architektūros perovskitiniai saulės elementai.

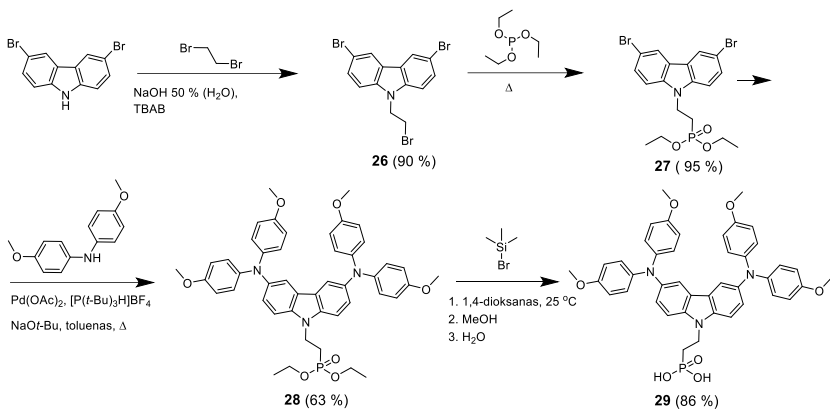
2.3.1.1. Junginių sintezė

Dimetoksidifenilamino darinys **25**, turintis centrinį fluoreno fragmentą ir dvi „inkarines“ fosfongrupes, gautas atliekant trijų pakopų sintezę. Alkylintam dibromfluoreną dietil-2-brometilfosfonatu, dalyvaujant bazei, išskiriamas tarpinis junginys **23**. Alkylintas fluorenas **23** kartu su 4,4'-dimetoksidifenilaminu panaudoti paladžio katalizuojamoje Buchvaldo–Hartwigo reakcijoje, gaunant dimetoksidifenilamino grupes turintį darinį **24** (Schema 7). Susintetintas fosfonatas **24** hidrolizuotas 1,4-dioksane, naudojant bromotrimetilsilaną, išskiriant SPM **25**, turinčią dvi funkcines fosfonrūgšties grupes.



7 schema. Fluoreno centrinį fragmentą ir dvi etilfosfonrūgšties grupes turinčios SPM **25** sintezė

Karbazolo darinys **29**, funkcionalizuotas dimetoksidifenilamino ir fosfonrūgšties grupėmis, susintetintas taikant 4 pakopų procedūrą (Schema 8).



8 schema. Karbazolo **29** su dimetoksidifenilamino ir fosfonrūgšties pakaitais sintezė

3,6-Dibromokarbazolas alkilintas 1,2-dibrometanu, išskiriant tarpinį junginį **26**. Kitame etape Arbuzovo reakcijos metu alifatinis bromidas buvo paverstas fosfonrūgšties etilo esteriu **27**. Šis dalyvavo Buchvaldo–Hartwigo kryžminio jungimo reakcijoje, gaunant karbazolą **28**. Galiausiai, atlikus esterio hidrolizę, naudojant bromotrimetilsilaną, susidarė fosfonrūgštis **29**.

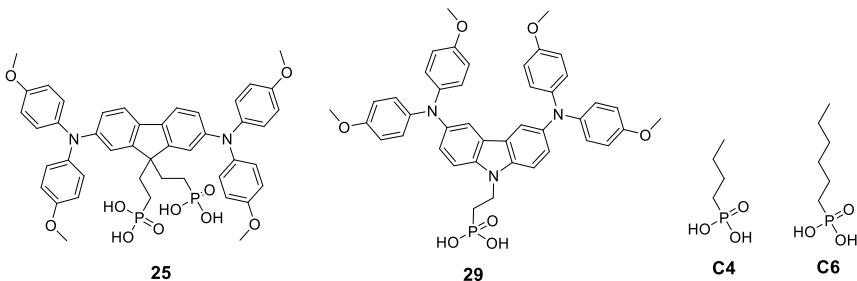
2.3.1.2. Optinės savybės

Invertuotame PSE, kai apšviečiama iš stiklo substrato pusės, šviesa pirmiausia pereina per SPM sluoksnį, todėl svarbu kuo labiau sumažinti parazitinę šio sluoksnio šviesos sugertį. Susintetintų junginių **25**, **29** optinės savybės buvo tiriamos UV–RŠ spektroskopijos metodu. Fluoreno **25** šviesos sugerties spektre π – π^* perėjimas matomas ties 366 nm, o štai karbazole **29** šis maksimumas yra hipochromiškai pasislinkęs apie 60 nm iki 304 nm; tai rodo šiek tiek mažesnę karbazolo darinio **29** π -konjuguotą sistemą. Junginio **29** spektre, 350–450 nm srityje, taip pat stebima mažiau intensyvi n – π^* šviesos sugerties juosta, būdinga azoto nepadalytą elektronų porą turinčiai karbazolo chromoforinei sistemai [30]. Palyginimui, plačiai naudojamo polimerinio SPM PTAA spektre stebimas gerokai labiau batochromiškai pasislinkęs absorbcijos maksimumas ($\lambda_{\text{max}} = 387$ nm). Šiuo atveju mažesnę konjuguotą sistemą turintys junginiai **25**, **29** yra pranašesni, nes jie leidžia sumažinti parazitinę šviesos sugertį; o tai savo ruožtu padidina PSE įrenginio našumą.

2.3.1.3. Fotoelektrinės savybės bei fotovoltinės PSE įrenginių charakteristikos*

Geras energetinių lygmenų suderinamumas tarp šviesą sugeriančio ir krūvį pernešančių sluoksnių yra labai svarbus efektyviam prietaiso veikimui. Iš literatūros duomenų žinoma, kad nemodifikuoto ITO elektrono išlaisvinimo darbas yra 4,6 eV [34], o perovskito valentinės juostos ir laidumo juostos energijos yra atitinkamai 5,6–5,8 eV ir 3,8–4,2 eV [35, 36, 37]. Tinkamos SPM jonizacijos potencialas turėtų būti artimas perovskito valentinės juostos energijai, tuo pat metu elektronų giminingumo energija turėtų žymiai skirtis nuo perovskito laidumo juostos. Junginių **25**, **29** ir jų SAM sluoksnių I_p matavimo rezultatai pateikti 2 lentelėje.

Kaip standartas naudotos PTAA plėvelės, padengtos iš 2 mg/ml tolueno tirpalo ant ITO, jonizacijos energija 5,18 eV, kuri, esant matavimo paklaidoms ~0,03 eV, labai panaši į literatūroje nurodytą 5,16 eV vertę [38]. Fluoreno **25** I_p plėvelėje buvo 5,31 eV, o karbazolo **29** 5,04 eV – tai yra tipinės tokios rūšies chromoforams būdingos vertės [39]. Junginio **25** monosluoksnis ant ITO pademonstravo 5,26 eV jonizacijos potencialą, o karbazolo **29** monosluoksniu ant ITO I_p buvo 4,98 eV; abu šie rezultatai gerai koreliuoja su plėvelėse išmatuotomis vertėmis.



6 pav. SAM eksperimentams naudotų SPM ir pagalbinių mažamolekulinių junginių **C4** ir **C6** struktūros

Pirmųjų PSE bandymų metu pastebėta, jog kyla problemų su nevienodu ITO paviršiaus padengimu SAM molekulėmis (daugiausia dėl nemenko jų dydžio) todėl nuspręsta papildomai įmaišyti antrinį, galintį prie elektrodo paviršiaus jungtis, mažamolekulinį junginį.

* PSE įrenginiai buvo sukonstruoti prof. S. Albrecht mokslinėje grupėje (*Helmholtz Zentrum*, Berlynas). Išsamus junginio **29** energetinių lygmenų ir fotovoltinių charakteristikų tyrimas, įrenginių su junginiu **29** architektūros optimizavimas ir rezultatų analizė aprašyti A. Magomedovo disertacijoje.

2 lentelė. Tirtų junginių I_p , E_g^{opt} ir EA vertės

Medžiaga	I_p , [eV]	E_g^{opt} , [eV] ^{a)}	EA , [eV] ^{c)}
25	5,31	2,96	2,35
25 SAM	5,26	2,96 ^{b)}	2,30
29	5,04	2,75	2,29
29 SAM	4,98	2,75 ^{b)}	2,23
PTAA	5,18	2,96	2,22
ITO	4,6	–	–

^{a)} Energijos juostų tarpas (E_g^{opt}) nustatytas iš šviesos sugerties spektro krašto; ^{b)} SAM medžiagoms E_g^{opt} reikšmė naudota tokia pati, kaip ir paprastoms junginio plėvelėms; ^{c)} EA apskaičiuotas naudojant lygtį $EA = I_p - E_g^{opt}$.

Norint palyginti SPM **25** savitvarkio monosluoksnio efektyvumą su gerai žinomu standartu PTAA, buvo sukonstruoti perovskitiniai saulės elementai (3 lentelė). Geriausiai veikiantys SAM prietaisai pademonstravo 8,55 % našumą, o tai yra pastebimai mažiau nei PTAA standartas (17,34 %). Deja, junginio **25** mišiniai su butilfosfonrūgšties „inkarine“ grupe (C4) arba heksilfosfonrūgšties „inkarine“ grupe (C6) neparodė reikšmingo PSE rezultatų pagerėjimo.

Tikėtina, kad dimetoksifenilamino fragmentai, prijungti fluoreno molekulės 2,7-padėtyse, trukdo molekulėms susipakuoti ant ITO paviršiaus. Dėl to monosluoksnyje susidaro „skylės“, per kurias galima krūvio rekombinacija.

3 lentelė. Skirtingų fluoreno **25** SAM kompozicijų vidutiniai PSE našumo parametrai^{a)}

SAM SPM	J_{sc} , [mA/cm ⁻²]	V_{oc} , [V]	FF, [%]	PCE, [%]
25	19,33 ± 0,17 (19,43)	0,63 ± 0,03 (0,64)	66,45 ± 1,65 (67,7)	8,09 ± 0,58 (8,55)
25:C4 1:1	19,81 ± 0,19 (20,14)	0,61 ± 0,06 (0,68)	63,52 ± 3,12 (68,1)	7,67 ± 1,13 (9,32)
25:C6 1:1	19,53 ± 0,18 (19,70)	0,60 ± 0,06 (0,67)	62,84 ± 2,46 (68,1)	7,36 ± 1,02 (8,99)
PTAA	20,09 ± 0,18 (20,24)	1,08 ± 0,01 (1,08)	79,09 ± 0,31 (79,5)	17,12 ± 0,23 (17,34)

^{a)} Iš J - V skenavimo duomenų apskaičiuoti vidutiniai PSE įrenginių parametrai, įskaitant standartinės paklaidas ir geriausių prietaisų našumo parametrus (skliausteliuose).

Kiekvienai SAM SPM kompozicijai statistiniai skaičiavimai atlikti remiantis 9–15 įrenginių duomenimis

2.3.1.4. Skyriaus apibendrinimas

Pritaikius naują ir perspektyvią skyles pernešančių medžiagų dizaino koncepciją, parentą savitvarkiais monosluoksniais, susintetinti nauji fluoreno **25** ir karbazolo **29** junginiai, turintys skyles pernešantį fragmentą ir fosfonrūgšties „inkarine“ grupę. Šie panaudoti formuojant funkcinis savitvarkius

monosluoksnius ant indžio alavo oksido elektrodo paviršiaus. Saulės elementų su tokiomis skylių pernešančiais monosluoksniais efektyvumas siekė 9,32 % (fluoreno darinio **25**) ir 17,8 % (karbazolo junginio **29**).

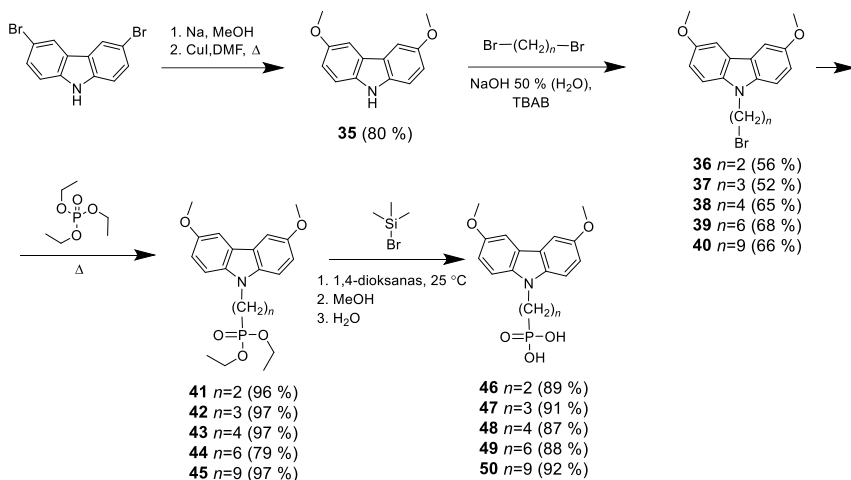
2.3.2. Mažamolekuliniai karbazolo dariniai

Viena iš pagrindinių PSE didelio masto gamybos problemų yra efektyvių skylių pernešančių medžiagų pasirinkimas. Geriausi abiejų architektūrų standartai – *n-i-p* (Spiro-MeOTAD) ir *p-i-n* (PTAA) nėra tinkami komercinei gamybai dėl labai didelės savikainos ir riboto universalumo formuojant sluoksnius. Taigi pigūs, paprastai gaunami ir be priedų veikiantys naujos kartos SPM savitvarkiai monosluoksniai yra labai patraukli alternatyva. Monosluoksnių formavimo procesas ne tik užtikrina minimalų medžiagų sunaudojimą ir minimalią parazitinę šviesos sugertį, bet ir leidžia padengti skirtingo šurkštumo bei tekstūros elektrai laidžių oksidų paviršius taikant paprastą monosluoksnių formavimo procedūrą.

Šiame skyriuje aprašomos antros kartos savitvarkius monosluoksnius sudarančios SPM. Naujos molekulės kurtos vadovaujantis principu „mažiau yra daugiau“. Palyginti su anksčiau aptartais karbazolo ir fluoreno dariniais **25** ir **29**, šios molekulės yra žymiai paprastesnės ir mažesnės. Siekta sumažinti molekulių dydį, kad nereikėtų naudoti pagalbinių kartu besiadSORBUOJANČIŲ medžiagų, taip pat kiek įmanoma supaprastinti sintezės ir gryninimo procedūras; tai ypač svarbu norint medžiagas gaminti dideliu mastu. Be to, energetinių lygmenų suderinamumą tarp SPM ir perovskito sluoksnių lengviau pasiekti taikant sistemą, kurią galima lengviau modifikuoti.

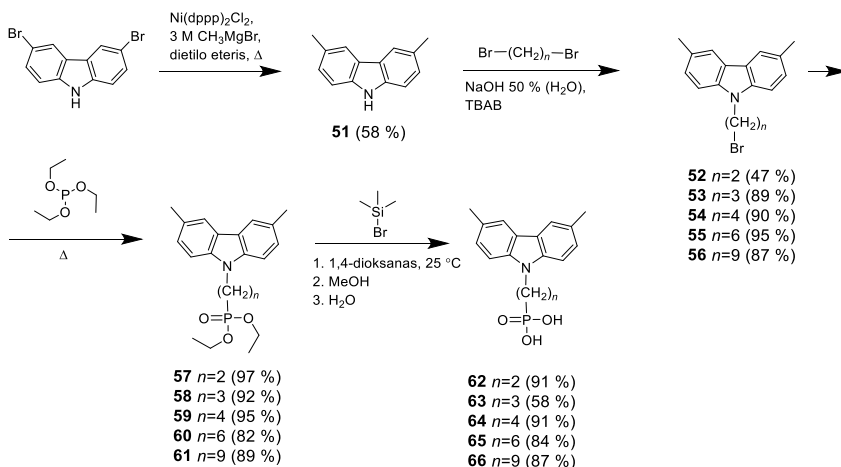
2.3.2.1. Karbazolo darinių sintezė

Pirmoji molekulių grupė – 3,6-dimetoksi-funkcionalizuoti karbazolo dariniai, turintys fosfonrūgšties grupę, susintetinti norint gauti junginius, pasižyminčius mažesniu nei nepakeistas karbazolas jonizacijos potencialu ir didesniu elektrondonoriškumu.



9 schema. 3,6-Dimetoksikarbazolo darinių **46–50** sintezė

3,6-Dimetoksikarbazolo darinių sintezė atlikta 4 pakopomis (9 schema). 3,6-Dibromokarbazolui reaguojant su natrio metoksidu dimetilformamide, esant vario jodidui, gaunamas 3,6-dimetoksikarbazolas **35**. Kitame etape 3,6-dimetoksikarbazolas alkilintas skirtingais dibromalkanais, naudojant tarpfazinį katalizatorių tetra-*n*-butilamonio bromidą, bazę vandeninį NaOH tirpalą ir alkilimo agentą, kuris vienu metu atliko reagento ir tirpiklio vaidmenį. Išskirti alkilinti tarpiniai junginiai **36–40** trečiajame etape dalyvavo Arbuzovo reakcijoje, jos metu alifatinis bromidas buvo paverstas fosfonrūgšties etilo esteriu **41–45**. Galiausiai, atlikus esterio hidrolizę, naudojant bromotrimetilsilaną, susidarė tikslinės fosfonrūgštys **46–50**.



10 schema. 3,6-Dimetilkarbazolo darinių 62–66 sintezė

Antrą susintetintų molekulių grupę sudarė mažiau donoriškus metilo pakaitus ir fosfonrūgštis „inkarinę“ grupę turintys karbazoliai **62–66**. Šie taip pat buvo sintetinami taikant panašią 4 pakopų procedūrą (10 schema). Reaguojant 3,6-dibromokarbazolui su Grignardo reagentu metilmagnio bromidu gaunamas 3,6-dimetil-9H-karbazolas (**51**). Kitame etape 3,6-dimetilkarbazolas alkilintas skirtingais dibromo alkanais, išskiriant tarpinius alkilintus junginius **52–56**. Arbuzovo reakcijos metu alifatinis bromidas junginiuose **52–56** pakeistas fosfonrūgšties etilo esteriu gaunant karbazolus **57–61**. Galiausiai, naudojant bromtrimetilsilaną, atlikta karbazolo darinių **57–61** hidrolizė išskiriant tikslines 3,6-dimetilkarbazolo fosfonrūgštis **62–66**.

2.3.2.2. Optinės ir fotoelektrinės savybės

UV–RŠ šviesos sugerties tyrimai rodo, kad junginių **46–50** absorbcijos smailės yra panašios, $\pi-\pi^*$ perėjimas matomas apie 310 nm, o silpna absorbcijos juosta, stebima 320–390 nm srityje, priskiriama $n-\pi^*$ perėjimui (4 lentelė).

4 lentelė. Karbazolo darinių **46–50, 62–66** optinės savybės ir jonizacijos potencialas

Junginiai	λ_{abs} [nm]	I_p [eV]
46	311; 372	5,19
47	311; 373	5,19
48	312; 375	5,21
49	312; 377	5,21
50	313; 377	5,27
62	301; 358	5,43
63	301; 359	5,41
64	301; 360	5,46
65	301; 361	5,52
66	301; 359	5,58

3,6-Dimetilkarbazolo darinių **62–66** UV–RŠ šviesos sugerties spektrai dėl nepakitusio konjuguotos sistemos dydžio tarpusavyje yra gana panašūs (4 lentelė). Palyginti su 3,6-dimetoksikarbazolais **46–50**, metilo grupės karbazolo 3,6-padėtyse turi mažiau įtakos π -konjuguotai sistemai nei metoksigrupės ir lyginant su 3,6-dimetoksikarbazolais stebimas maždaug 15 nm hipochrominis poslinkis. Svarbiausia, kad visos tirtos SPM dėl gana mažo molekulės dydžio šviesą intensyviai sugeria iki 325 nm, taip prietaise užtikrinama minimali parazitinė absorbcija.

Tarp metil-pakeistų karbazolo darinių junginys **63** rodo mažiausią I_p (5,41 eV), o SPM su ilgesnėmis alifatinėmis grandinėmis demonstruoja kiek aukštesnę I_p , didžiausias jonizacijos potencialas stebimas nonil- grupę turinčiame darinyje **66**, šio jonizacijos potencialas siekia 5,58 eV.

Palyginti su metil-pakeistais analogais, į karbazolo 3,6-padėtis įvedus stipresnius elektronondonorinius metoksi- pakaitus, junginiuose **46–50** (4 lentelė), jonizacijos potencialas sumažėja 0,2–0,3 eV iki 5,2–5,3 eV.

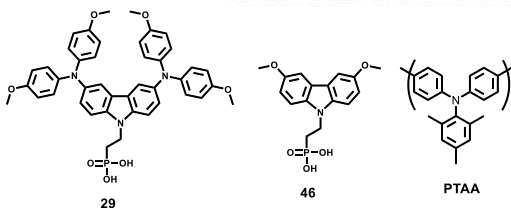
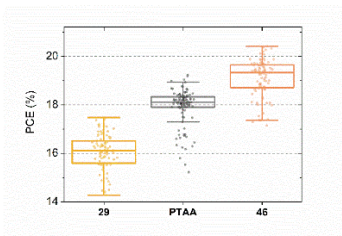
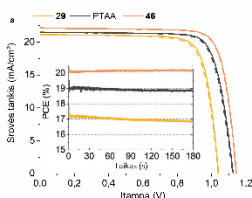
Apskritai, vertinant energetiniu požiūriu, visos medžiagos sudaro pakankamai didelį barjerą elektronų migracijai ir neturėtų per daug trukdyti skylių pernešimui iš perovskito link elektrodo.

2.3.2.3. Karbazolo darinių veikimas perovskitiniuose saulės elementuose*

SAM junginių analizei pasirinktas „trigubo katijono“ perovskitas $\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,17}\text{-FA}_{0,83})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ (CsMAFA), jis dėl gero rezultatų atsikartojamumo plačiai naudojamas atliekant PSE tyrimus. Šiuo metu p - i - n architektūros įrenginiuose geriausi rezultatai pasiekiami su polimerine skyles pernešančia medžiaga PTAA [40, 41], todėl įrenginiai su SAM SPM buvo lyginami su analogiškais perovskitiniais saulės elementais, kuriuose naudojama

* PSC įrenginiai sukonstruoti ir testuoti prof. S. Albrecht mokslinėje grupėje (*Helmholtz Zentrum*, Berlynas).

skyles pernešanti medžiagą PTAA. Kad prietaisai būtų kuo paprastesni, SAM ir PTAA įrenginiuose nėra jokių priedų, legirantų ar kitų pagalbinių medžiagų.



7 pav. Saulės elementų su SAM charakteristikų analizė ir palyginimas su PTAA prietaisais: a) J - V kreivės esant AM 1,5 G apšvietimui ir $250 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$ skenavimo greičiui, skenavimas pirmyn (nuo J_{SC} link V_{OC} , brūkšninė linija) ir atgal (nuo V_{OC} link J_{SC} , nepertraukiama linija), atitinkami MPP duomenys pateikiami įterptame paveikslėlyje; b) 41-o (**29**), 53-jų (PTAA), 47-ių (**46**) saulės elementų energijos konversijos efektyvumo vertės

7a pav. pateiktos geriausio PSE įrenginio su 3,6-dimetoksikarbazolo **46** SAM sluoksniu J - V kreivės. Matavimai atlikti skenuojant abiem kryptimis, į priekį (nuo J_{SC} link V_{OC}) ir atgal (nuo V_{OC} link J_{SC}), be to, paveikslėlyje matyti nepertraukiama maksimalios galios taško (MPP) fiksavimo rezultatai. Palyginimui taip pat pateiktos įrenginių su SPM **29** ir standartu PTAA kreivės, o visas išbandytų junginių ir jų fotovoltinių parametų sąrašas pateiktas 5 lentelėje. 7b pav. pavaizduotas statistinis PCE rezultatų pasiskirstymas (imtis – 41–53 saulės elementai). J - V kreivėse nematyti bent kiek reikšmingesnės histerzės, MPP matavimo metu registruojamas įrenginių našumas yra artimas vertėms, nustatytoms iš J - V kreivių, o užpildymo koeficientas (FF) siekia maždaug 80 %. Didžiausi skirtumai tarp SPM stebiami atviros grandinės įtampoje (V_{OC}), skirtumas tarp PTAA ir metoksi-pakeistų karbazolo SAM sudaro apie 20 mV. Bendrai PCE tendencija panaši į V_{OC} kitimą, t. y. **46–50** serijos junginiai pranoksta arba demonstruoja labai panašius rezultatus kaip standartas PTAA. Junginys **46** parodo geriausią efektyvumą PSE, 20,4 % iš J - V skenavimo duomenų ir 20,2 % didžiausiosios galios taške.

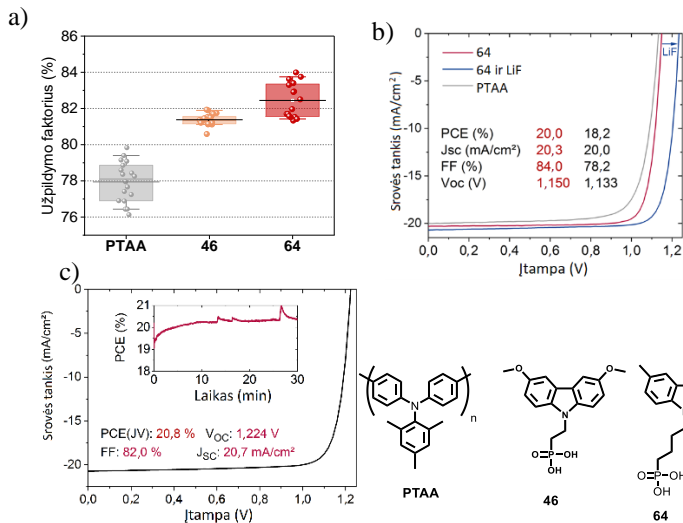
5 lentelė. Geriausių įrenginių su skirtingais SAM SPM fotovoltiniai PSE parametrai, nustatyti iš J - V kreivių (skenavimas nuo V_{OC} link J_{SC}), MPP taško duomenų

SPM	J_{SC} (mA×cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (J - V) (%)	PCE (MPP) (%)
29 [42]	21,2	1,041	79,3	17,5	16,9
PTAA	21,5	1,125	79,3	19,2	18,9
46	22,2	1,144	80,5	20,4	20,2
47	18,4	1,144	77,4	18,4	18,4
48	19,9	1,142	79,9	19,9	19,6
49	20,0	1,145	79,7	19,6	19,5
50	19,0	1,144	76,9	18,9	18,6
62	20,6	1,129	80,4	18,9	
64	20,3	1,150	84,0	20,0	
64 + C ₆₀ /LiF	20,7	1,224	82,0	20,8	

Savitvarkius monosluoksnius sudarančiuose karbazolo junginiuose **48–50**, priešingai, nei galima buvo tikėtis, ilgesnės alifatinės grandinės PSE našumo labai nesumazina. Tai demonstruoja galimą alifatinų grandinių modifikavimo mastą, tuo pat metu smarkiai nekenkiant prietaiso efektyvumui.

Palyginti su PTAA standartu, metoksikarbazolo **46–50** SAM leidžia pasiekti didesnes V_{OC} vertes PSE įrenginiuose. Tokius V_{OC} pokyčius gali lemti įvairūs veiksniai, vienas svarbiausių – nespindulinės rekombinacijos greičio pokyčiai perovskito ir krūvininkus pernešančio sluoksnio sandūroje. Jį gali lemti didesnis selektyvumas dėl palankesnio energetinių lygmenų išsidėstymo ir (arba) mažesnis defektų kiekis perovskito ir krūvininkus pernešančio sluoksnio sandūroje.

3,6-Dimetilkarbazolo fragmentą turinčių junginių **62–66** analizė saulės elementuose buvo atliekama naudojant stiklas/ITO/SPM/perovskitas/C₆₀/SnO₂/Ag architektūros PSE įrenginį. SnO₂ funkcionuoja kaip buferinis tarp sluoksnis, reikalingas tuo atveju, jei įrenginiai būtų naudojami tandeminių saulės elementų gamybai. 8a pav. matyti, jog metoksikarbazolo darinys **46** leidžia gauti labai gerus FF rezultatus (iki 82 %), o štai analogiškas metilkarbazolo junginys **64** lenkia šį ir visus kitus SPM – jo FF vertės siekia iki 84 %. 8b pav. pateiktos J - V kreivės, lyginant PTAA su karbazolu **64** matomas akivaizdus idealumo faktoriaus poveikis charakteristikoms. PSE su junginiu **64** idealumo faktorius n_{ID} yra ~1,26, o štai įrenginių su metoksikarbazolu **46** ir PTAA n_{ID} atitinkamai yra 1,51 ir 1,55. LiF tarp sluoksnio tarp perovskito ir C₆₀ panaudojimas leido gauti dar didesnę įrenginio V_{OC} (iki 1,224 V); tai buvo pasiekta neaukojant FF (8c pav.). Naudojant savitvarkius monosluoksnius sudarančią SPM **64**, didelio V_{OC} ir mažo n_{ID} derinys leido pagaminti perovskitinius saulės elementus, kurių efektyvumas siekė 20,8 %.



8 pav. *P-i-n* architektūros saulės elementų, naudojančių SAM SPM **64**, analizė: a) PSE užpildymo koeficiento vertės; b) geriausio įrenginio su SPM **64** ir PSE su SPM **64** bei LiF tarp sluokšnių tarp C₆₀ ir perovskito *J-V* kreivės; c) geriausius rezultatus demonstruojančio PSE saulės elemento su SAM SPM **64** *J-V* kreivė, įrenginio charakteristikos ir MPP sekimo kreivė (matomos smailės atsirado dėl nestabilios halogeninės lėmos)

2.3.2.4. Savitvarkių monosluoksnių pritaikymo universalumas PSE įrenginiuose

Pavyko sukonstruoti labai efektyvius perovskitinius saulės elementus naudojant ne tik „trijų katijonų“, bet ir kitokias perovskitų kompozicijas, taip pademonstruojant naujų molekulių ir SAM metodo universalumą. Šiems eksperimentams pasitelkti siauresnį energetinių juostų tarpą (~1,55 eV) turintis „dviejų katijonų“ MA_{0,05}FA_{0,95}Pb(I_{0,95}Br_{0,05})₃ (MAFA) bei vakuuminio garinimo metodu gaunamas „vieno katijono“ (MAPbI₃) perovskitai. 6 lentelėje pateikiamos atitinkamos PSE įrenginių charakteristikos.

Perovskitinės struktūros sudarymas taikant nusodinimą vakuume turi savų privalumų: jis tinkamas didelio paviršiaus ploto padengimui ir jam nebūtina naudoti potencialiai kenksmingus tirpiklius. Sukonstravus PSE įrenginius įsitikinta, kad karbazolinio SPM **46** monosluoksnis efektyviai veikia ir su šitaip gautu MAPbI₃ perovskitu. O stabilizuotas PCE, siekiantis 19,6 %, (V_{oc} = 1,14 V), yra geriausias rezultatas, gautas *p-i-n* tipo prietaisuose naudojant MAPbI₃, suformuotą garinant vakuume [43, 44].

Palyginti su CsMAFA saulės elementais, MAFA įrenginiai dėl siauresnio energetinių lygmenų tarpo generuoja didesnę srovės tankį, tuo pat metu

išlaikydami palyginti didelę V_{OC} . Naudojant SAM SPM **46** ir MAFA perovskitą, be nuodugnaus įrenginių optimizavimo, pavyko pasiekti 21,1 % PSE efektyvumą.

Be to, SAM metodas tinkamas gaminti PSE ant nelygių paviršių, o tai yra būtina sąlyga norint sukonstruoti CIGSe/perovskito tandeminius saulės elementus. Vien plonomis plėvelėmis pagrįsto tandeminio saulės elemento kūrimas yra patraukli strategija norint sukurti mažos savikainos, lankstų ir efektyvų saulės elementą; kartu tai yra perspektyvus kelias link perovskitinių saulės elementų pramoninės gamybos. Tačiau labai nelygų CIGSe saulės elementų paviršių sunku padengti pakankamai plonu įprastinių SPM sluoksniu. O štai savitvarkių monosluoksnių formavimo procesas veikia patikimai net ant tokių paviršių, ir SPM sluoksnį galima suformuoti tiesiog panardinant CIGSe į SPM **46** tirpalą. Taip paruoštas paviršius padengiamas perovskito sluoksniu ir užgaminamas viršutinis elektrai laidus kontaktas. Taip paruoštas 1,03 cm² ploto tandeminis saulės elementas demonstruoja 23,26 % našumą. PSE elemento formavimo ant jau paruoštų CIGSe saulės elementų paprastumas rodo SAM technologijos tinkamumą platesnio masto gamybai.

6 lentelė. Fotovoltiniai parametrai, gauti iš $J-V$ kreivių bei didžiausiosios galios taško (visi įrenginiai sukonstruoti SPM naudojant metoksikarbazolą **46**)

PSE įrenginio tipas	J_{sc} (mA×cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE ($J-V$) (%)	PCE (MPP) (%)
PSE su vakuume garintu MAPbI ₃	22,6	1,145	76,8	19,8	19,6
PSE su dviejų katijonų perovskitu MAFA	23,5	1,120	80,6	21,2	21,1
CIGSe/PSE tandemas su trijų katijonų perovskitu CsMAFA	19,17 (sertifikuotas)	1,68 (sertifikuotas)	71,9 (sertifikuotas)	23,16	23,26 ± 0,75 (sertifikuotas)

Taip pat sukurti ir iširti tandeminiai CIGSe/perovskito įrenginiai, kuriuose naudojamas dimetilkarbazolo darinys **64**. Tandeminiame saulės elemente, kurio struktūra:

stiklas/Mo/CIGSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/SAM
64/perovskitas/LiF/C₆₀/SnO₂/IZO/LiF+Ag, panaudojama
 Cs_{0,05}(MA_{0,22}FA_{0,78})Pb_{1,1}(I_{0,78}Br_{0,22})₃ perovskito kompozicija.

Geriausius rezultatus pademonstravęs elementas buvo išsiųstas į „Fraunhofer ISE CalLab“ nepriklausomam sertifikavimui. Sertifikuotas 1,04 cm² ploto įrenginys demonstravo 1,77 V V_{OC} , 72 % užpildymo koeficientą,

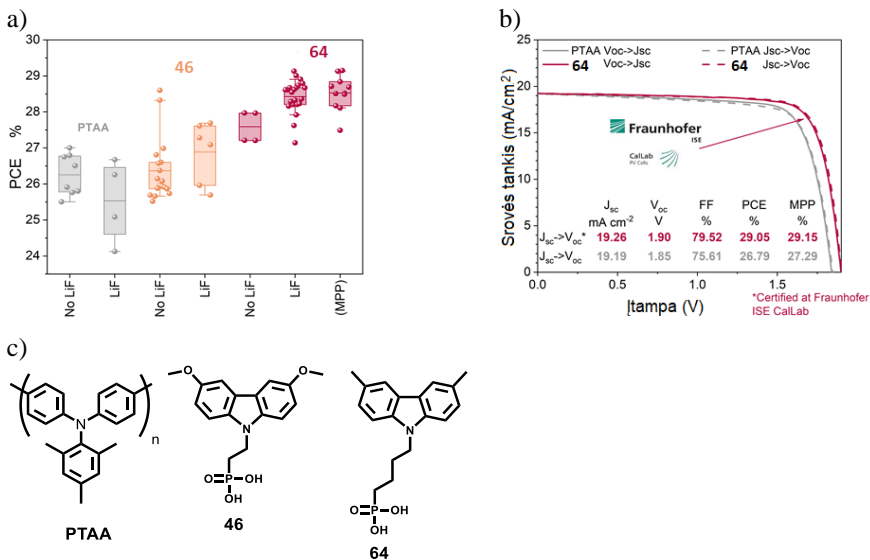
19,6 mA×cm⁻² J_{SC} , o tandeminio saulės elemento našumas siekė 24,98 % (pagal $J-V$ kreivės duomenis) ir 24,16 % (pagal MPP rezultatus). Šis rezultatas 1 % (absoliučiaja verte) viršija anksčiau skelbtą geriausią tokio tipo saulės elementų našumo rekordą [45].

Apibendrinant galima pasakyti, kad SAM suderinamumas su trimis skirtingomis perovskitų kompozicijomis, dviem skirtingais perovskito formavimo būdais (iš tirpalo ir garinant vakuume), dviem skirtingais oksidais (ITO standartiniuose PSE ir Al legiruotu cinko oksidu tandeminiuose), taip pat dviem skirtingomis substrato morfologijomis (šiurkštus ir lygus) įtikinamai rodo, jog savitvarčių monosluoksnių sudarymas yra universalus SPM sluoksnio formavimo metodas perovskitinėms fotovoltinėms sistemoms.

2.3.2.5. Karbazolo SAM junginių integravimas į c-Si/perovskito tandeminius saulės elementus

Greitas skylinių krūvininkų ištraukimas iš perovskito sluoksnio PSE įrenginyje, panaudojant dimetilkarbazolo darinio **64** SAM sluoksnį, monolitiniuose tandeminiuose saulės elementuose leidžia pasiekti žymiai didesnę FF, V_{OC} ir ilgalaikiškumą. Tyrimų metu sukonstruotą tandeminį saulės elementą sudarė silicio saulės elementas, kurio viena pusė buvo tekstūruota, taip sustiprinant infraraudonųjų spindulių sugertį, o kita lygi, leidžianti suformuoti perovskito sluoksnį. Ant silicio įrenginio padengtas 20 nm ITO funkcionuoja kaip rekombinacinis sluoksnis, taip pat prie jo tvirtinasi SAM SPM. Viršutinį PSE elementą sudaro ITO/SPM/perovskitas/LiF/C₆₀/SnO₂/IZO/Ag/LiF, sistemoje naudojamas „trijų katijonų“ šviesą sugeriantis perversitas Cs_{0,05}(FA_{0,77}MA_{0,23})_{0,95}Pb(I_{0,77}Br_{0,23})₃.

Tandeminių saulės elementų, sukonstruotų naudojant PTAA, **46** ir **64**, našumas, nustatytas iš $J-V$ matavimų ir MPP duomenų, pavaizduotas 9a pav. Be to, atskirai pažymėti įrenginiai su LiF tarp sluoksniu tarp perovskito ir C₆₀ sluoksnių. Įdomu tai, kad elementuose su PTAA LiF tarp sluoksniu neduoda teigiamo rezultato, tik pagreitina įrenginių irimą. Be tarp sluoksnio PSE su standartu PTAA pasiekė vidutinį 25,25 % našumą. Saulės elementuose su karbazolo dariniais **46** ir **64** tarp sluoksniu padidina PCE. PSE su dimetoksikarbazolu **46** vidutinis PCE padidėja nuo 26,3 % iki 26,9 %, o dimetilkarbazolo **64** – nuo 27,6 % iki 28,4 % (vidutinis našumas iš MPP duomenų – 28,5 %). 9b pav. pateiktas rekordinio PSE tandeminio elemento su **64** ir standartu PTAA palyginimas. Įdomu, kad geresnė skylinių krūvininkų ekstrakcija iš perovskito sluoksnio leido ne tik 50 mV padidinti V_{OC} , bet ir užtikrinti ~3 % (absoliučiaja verte) geresnę FF. Šie rezultatai pasiekti su įrenginiais, kurių aktyvusis plotas yra šiek tiek didesnis nei 1 cm², o ant viršutinio kontakto nėra krūvį surenkančio tinklelio.



9 pav. a) Tandeminių saulės elementų su PTAA, **46** ir **64** našumo statistika; b) J - V kreivės, užrašytos „Fraunhofer ISE“, sertifikuotų prietaisų su **64** (raudona) ir PTAA standartu (pilka) parametrai ir MPP našumas; c) tirtų junginių struktūros

Geriausius rezultatus pademonstravęs tandeminis saulės elementas (paviršiaus plotas 1,04 cm²) su dimetilkarbazolo dariniu **64** buvo išsiųstas į „Fraunhofer ISE Callab“ nepriklausomam sertifikavimui (9b pav.). Įrenginio našumas, apskaičiuotas pagal J - V duomenis, siekė 29,01 % (1,90 V V_{OC} , FF 79,4 %, J_{SC} 19,23 mA×cm⁻²), o sertifikuotas PCE, užfiksuotas didžiausiosios galios taške, buvo 29,15 %. Šis rezultatas pranoksta anksčiau literatūroje skelbtą geriausią monolitinio tandeminio c-Si/perovskito saulės elemento rezultatą 3 % (absoliučiąja verte) [46], o kompanijos „Oxford PV“ pasiektą rekordą [47] daugiau nei 1 % (absoliučiąja verte). Šis rezultatas prilygsta geriausiems tokio pat ploto GaAs elementų pateiktiems rezultatams. Taigi jis leidžia tikėtis, kad artimiausiu metu bus viršytas teorinis didžiausias silicio saulės elementų efektyvumas (29,43 % [48]) ir atvertas kelias našesniems nei 30 % įrenginiams.

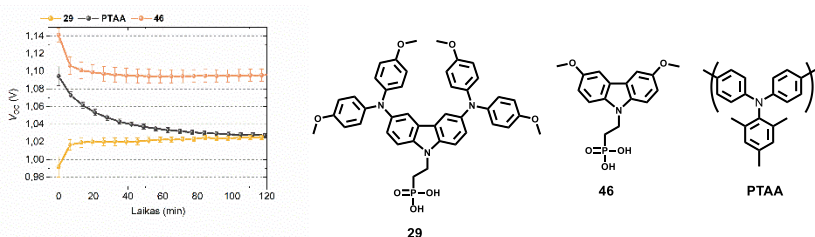
2.3.2.6. Įrenginių stabilumo tyrimas

Ilgalaikio stabilumo įvairiomis sąlygomis tyrimams pasirinktos PSE kompozicijos, pademonstravusios perspektyviausius rezultatus. Įrenginiai su dimetoksikarbazolo **46** SAM ne tik veikė našiau nei atitinkami analogai su PTAA, jie taip pat demonstravo geresnį ilgalaikiškumą. 10 pav. pavaizduotas įrenginių fotostabilumo tyrimas, vykdytas atviros grandinės sąlygomis ir esant 1 saulės

apšvietai, šios būsenos įrenginyje yra didelis vidutinis krūvininkų tankis, kuris gali sukelti greitą PSE irimą.

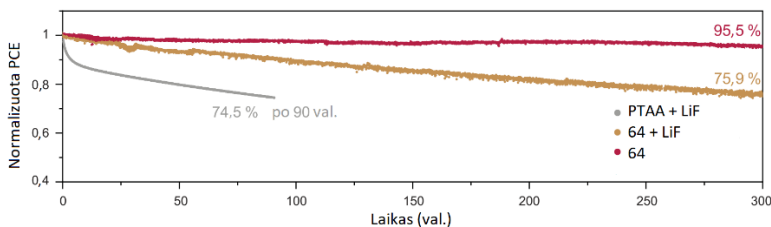
Tyrimo metu didžiausi pasikeitimai stebimi V_{OC} (10 pav.). Po dviejų valandų saulės elementuose su PTAA matomas žymus V_{OC} sumažėjimas (60 mV), o visų įrenginių su SAM V_{OC} po pradinio kritimo, sukulto padidėjusios aplinkos temperatūros, išlieka sąlygiškai stabilūs.

Greitą PSE įrenginių su PTAA SPM irimą galima sieti su šiai medžiagai būdingomis savybėmis, pasireiškiančiomis CsMAFA/PTAA sandūroje esant dideliame krūvininkų pertekliui ir tiesioginiam PTAA apšvietimui [49]. Greičiausiai jodido jonų difuzija į PTAA lemia struktūrinius PTAA pažeidimus [49]. Priešingai nei sąlygiškai storą PTAA sluoksnį, karbazolo junginių sudaromą monosluoksnį galima vadinti elektrodo modifikacija, kuri praktiškai neturi tūrio ir nėra jautri nei struktūriniais pažeidimams, nei jonų kaupimuisi.



10 pav. PSE su įvairiais SPM stabilumo tyrimas, atliktas N_2 atmosferoje. Saulės elementų, laikomų atviros grandinės sąlygomis, esant 1 saulės apšvietimui, $\sim 40^\circ C$ temperatūrai (be aktyvaus aušinimo), V_{OC} verčių kitimas

Greta įprastų PSE įrenginių taip pat buvo matuojamas neinkapsuliuotų tandeminių saulės elementų stabilumas (11 pav.). Tandeminio saulės elemento su SPM **64** ir LiF tarp sluoksniu našumas po 300 valandų nepertraukiamo MPP sekimo aplinkos atmosferoje, esant $25^\circ C$ temperatūrai, sumažėjo iki 76 % pradinio efektyvumo. Pakeitus dimetilkarbazolą **64** polimeru PTAA, jau po 90 valandų našumas sumažėjo iki 75 % pradinio PCE (25,9 %). Greitą skilimą tikriausiai lemia LiF tarp sluoksniu buvimas.



11 pav. Ilgalais MPP sekimas neinkapsuliuotose saulės elementuose esant kontroliuojamai $25^\circ C$ temperatūrai ir aplinkos atmosferoje.

Norint įsitikinti SPM/perovskito derinio stabilumu buvo papildomai tiriami saulės elementai su SPM **64** be LiF tarp sluoksnio. Po 300 valandų įrenginių našumas vis dar siekė 95 % pradinio PCE. Šis rezultatas akivaizdžiai pademonstravo, jog LiF tarp sluoksnis (bent jau šioje konkrečioje architektūroje) mažina įrenginių ilgalaikiškumą. Naujausi literatūroje skelbiami neinkapsuluotų tandeminių saulės elementų stabilumo tyrimai, atlikti aplinkos sąlygomis, skelbia, jog sukonstruoti įrenginiai išlaikė 90 % našumo po 61 valandos [50] arba 92 % po 100 valandų [51], šiame darbe tyrinėtas tandeminis saulės elementas, palyginti su literatūroje skelbiamais rezultatais, rodo akivaizdžiai geresnį ilgalaikiškumą.

2.3.2.7. Skyriaus apibendrinimas

Apibendrinant galima pasakyti, kad šiame skyriuje buvo aptarta naujų, paprastų molekulių, sudarančių savitvarkius monosluoksnius, sintezė ir veikimas perovskitiniuose saulės elementuose. Naujųjų SPM monosluoksniai gali būti formuojami ant skaidrių elektrai laidžių oksidų paviršių tiek panardinant substratą į tirpalą, tiek sukamojo liejimo metodu, abiem atvejais gaunant panašių savybių sluoksnius. Pats procesas pasižymi paprastumu ir labai geru atkartojamumu. Šios SPM efektyvumu, stabilumu ir universalumu lenkia polimerą PTAA – medžiagą, kuri iki šiol leido pasiekti geriausius rezultatus *p-i-n* architektūros PSE. Naudojant standartinį „trijų katjonų“ perovskitą ir SAM sudarantį dimetilkarbazolą **64**, pademonstruotas 20,8 % PSE našumas, o V_{OC} siekė 1,15 V. Fotostabilumo tyrimai parodė, jog PSE su SAM SPM demonstruoja geresnį ilgalaikiškumą nei analogiški įrenginiai su PTAA. Svarbu paminėti, kad šie saulės elementai pagaminti be papildomų pasyvinimo sluoksnių, priedų ar legirantų. Monolitiniai c-Si/perovskito tandeminiai saulės elementai, sukonstruoti naudojant savitvarkius monosluoksnius galintį sudaryti metilkarbazolo darinį **64**, pademonstravo 28,5 % vidutinį energijos konversijos efektyvumą, o maksimalus sertifikuotas PCE – 29,15 %, tai yra tokio tipo saulės elementų rekordas. Be gero efektyvumo, šie tandeminiai saulės elementai taip pat pasižymėjo labai geru ilgalaikiškumu, po 300 valandų nepertraukiamo didžiausiosios galios taško stebėjimo jie išsaugojo 95 % pradinio efektyvumo. Naudojant standartinį skyles pernešantį junginį PTAA, saulės elemento našumas jau po 90 valandų sumažėjo iki 76 % pradinio efektyvumo. Gauti rezultatai byloja, jog šie karbazolo junginiai gali savyje sujungti visas sandūrai be nuostolių būdingas charakteristikas ir todėl jie sudaro junginių klasę, patrauklią toliau plėtoti efektyvius skyliniams krūvininkams selektyvius kontaktus.

3. PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Sėkmingai atlikus DTP darinių sintezę ir tyrimus nustatyta, kad:
 - DTP junginių energetiniai lygmenys tinkami jų panaudojimui perovskitiniuose saulės elementuose;

- TGA analizė atskleidė DTP darinių, ypač **10**, **11**, tinkamumą įrenginiams, formuojamiems vakuuminio nusodinimo metodu;
- reaktingų funkcinių grupių įvedimas į **12** atveria kelią terminiam skersinių ryšių kūrimui sluoksnyje, taip supaprastinant saulės elementų gamybos procesą.

2. Norint nustatyti oksiduotųjų skyles pernešančių medžiagų stabilumą joms sąveikaujant su įvairiais populiariausiais priedais ir perovskito kompozicijomis, atliktos kelios serijos eksperimentų. Nustatyta, kad:

- Oksiduotos skyles pernešančios medžiagos **16–21** gali reaguoti su 4-*tret*-butilpiridinu, sudarydamos piridinuotus darinius. Šis procesas vyksta tiek tirpale, tiek ir plėvelėse, kurios laikomos aukštesnės temperatūros aplinkoje.
- LiTFSI ir FK209 priedai, atsakingi už SPM oksidaciją, tirtomis sąlygomis nedaro įtakos oksiduoto SPM irimo greičiui ar pobūdžiui.
- Oksiduotų SPM sąveika su jodido jonais, migruojančiais iš perovskito sluoksnio esant aukštai temperatūrai, yra viena iš pagrindinių šių junginių irimo priežasčių. Reakcijos metu oksiduotas spiro-MeOTAD redukuojamas atgal į neutralią molekulę bei susidaro elementinis jodas.
- Redukcijos procesas stebimas esant sąveikai su visomis tirtomis perovskito kompozicijomis, nors reikia pažymėti, jog dėl mažesnio reakcijos greičio oksiduotas SPM redukuojasi žymiai lėčiau sąlytyje su MAPbBr₃.
- Nustatytas oksiduotų SPM nestabilumas, joms sąveikaujant su plėvelėje esančiais legirantais ar perovskito sluoksniu, yra viena iš priežasčių lemiančių SPM laidumo, o kartu ir viso įrenginio našumo mažėjimą aukštesnės temperatūros aplinkoje. Galimas šios problemos sprendimas galėtų būti medžiagų, kurių nereikia legiruoti, panaudojimas.

3. Sėkmingai susintetintos ir perovskitiniuose saulės elementuose pritaikytos naujos, nesudėtingos struktūros karbazolo molekulės **46–50**, **62–66**, sudarančios savitvarkius monosluoksnius, formuojančius efektyvius skyliniams krūvininkams selektyvius kontaktus, užtikrinančius minimalius nespindulinius nuostolius. Buvo nustatyta, kad:

- Naujųjų SPM monosluoksniai gali būti formuojami ant skaidrių elektrai laidžių oksidų paviršių tiek panardinant substratą į tirpalą, tiek sukamojo liejimo metodu, abiem atvejais gaunant panašių savybių sluoksnius. Pats procesas pasižymi paprastumu ir labai geru atkartojamumu.
- Našūs saulės elementai, sukonstruoti naudojant savitvarkius skyles pernešančius monosluoksnius, gali būti gaminami be papildomų pasyvinančių sluoksnių, legirantų ar pagalbinių medžiagų.
- Efektyvumu, stabilumu ir universalumu jie lenkia polimerą PTAA – medžiagą, iki šiol leidusią konstruoti geriausiai veikiančius *p-i-n* architektūros perovskitinius saulės elementus. Geriausias našumas

(20,8 %) ir V_{OC} (1,15 V) pademonstruoti naudojant dimetikarbazolo darinį **64**.

- Saulės elementai, sukonstruoti naudojant savitvarkius skyles pernešančius monosluoksnius, pademonstravo geresnį stabilumą nei analogiški įrenginiai su PTAA standartu.

4. Monolitiniai c-Si/perovskito tandeminiai saulės elementai (sertifikuotas našumas 29,15 %) ir monolitiniai CIGSe/perovskito tandeminiai saulės elementai (sertifikuotas našumas 24,16 %), abu pagaminti naudojant dimetilkarbazolo **64** savitvarkius monosluoksnius, pagerino atitinkamus savo klasės įrenginių rekordus. Taip parodytas SAM perspektyvumas konstruojant įvairių architektūrų tandeminius saulės elementus.

5. Naudojant naujus junginius ir SAM metodą pasiektas geresnis PSE prietaisų stabilumas. Nekapsuliuotas c-Si/perovskito tandeminis saulės elementas su dimetilkarbazolu **64** po 300 valandų nepertraukiamo veikimo išsaugojo 95 % savo pradinio efektyvumo. Naudojant standartinį skyles pernešantį polimerą PTAA, saulės elemento efektyvumas vos po 90 valandų sumažėjo iki 76 % pradinio.

LITERATŪRA

1. RASMUSSEN, S.C., EVENSON, S.J. and MCCAUSLAND, C.B. Fluorescent Thiophene-Based Materials and their Outlook for Emissive Applications.

Chemical Communications, 2015, vol. 51, no. 22. pp. 4528-4543. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC09206F> ISSN 1359-7345. DOI 10.1039/C4CC09206F.

2. YASSIN, A., LERICHE, P. and RONCALI, J. Synthesis and Chain-Length Dependence of the Electronic Properties of Π -Conjugated Dithieno[3,2-B:2',3'-D]Pyrrole (DTP) Oligomers. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, vol. 31, no. 16. pp. 1467-1472. Available from:

<https://doi.org/10.1002/marc.201000174> ISSN 1022-1336. DOI <https://doi.org/10.1002/marc.201000174>.

3. BURKHART, B., KHLYABICH, P.P. and THOMPSON, B.C. Solar Cells Based on Semi-Random P3HT Analogues Containing Dithienopyrrole: Influence of Incorporating a Strong Donor. *Journal of Photonics for Energy*, 2012, vol. 2, no. 1. pp. 1-15. Available from: <https://doi.org/10.1117/1.JPE.2.021002> DOI 10.1117/1.JPE.2.021002.

4. VANORMELINGEN, W., et al. Enhanced Open-Circuit Voltage in Polymer Solar Cells by Dithieno[3,2-B:2',3'-D]Pyrrole N-Acylation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, no. 20. pp. 7535-7545. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1039/C4TA00525B> ISSN 2050-7488. DOI 10.1039/C4TA00525B.

5. HENDRIKS, K.H., LI, W., WIENK, M.M. and JANSSEN, R.A.J. Small-Bandgap Semiconducting Polymers with High Near-Infrared Photoresponse. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, no. 34. pp. 12130-12136. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja506265h> ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja506265h.
6. BULUMULLA, C., et al. Pyrrole-Containing Semiconducting Materials: Synthesis and Applications in Organic Photovoltaics and Organic Field-Effect Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, vol. 12, no. 29. pp. 32209-32232. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07161> ISSN 1944-8244. DOI 10.1021/acsami.0c07161.
7. NELSON, T.L., et al. Transistor Paint: High Mobilities in Small Bandgap Polymer Semiconductor Based on the Strong Acceptor, Diketopyrrolopyrrole and Strong Donor, Dithienopyrrole. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, no. 41. pp. 4617-4621. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201001599> ISSN 0935-9648. DOI <https://doi.org/10.1002/adma.201001599>.
8. HONSHO, Y., SAEKI, A. and SEKI, S. Effects of Molecular Structure on Intramolecular Charge Carrier Transport in Dithieno [3,2-*B*: 2',3'-*D*] Pyrrole-Based Conjugated Copolymers. *International Journal of Spectroscopy*, 2012, vol. 2012. pp. 983523. Available from: <https://doi.org/10.1155/2012/983523> ISSN 1687-9449. DOI 10.1155/2012/983523.
9. KIM, S., et al. Relationship between Ion Migration and Interfacial Degradation of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Under Thermal Conditions. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1. pp. 1200. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00866-6> ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/s41598-017-00866-6.
10. KIM, H., LIM, K. and LEE, T. Planar Heterojunction Organometal Halide Perovskite Solar Cells: Roles of Interfacial Layers. *Energy & Environmental Science*, 2016, vol. 9, no. 1. pp. 12-30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE02194D> ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/C5EE02194D.
11. CORREA-BAENA, J., et al. Identifying and Suppressing Interfacial Recombination to Achieve High Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no. 5. pp. 1207-1212. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C7EE00421D> ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/C7EE00421D.
12. HAWASH, Z., et al. Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-MeOTAD Films. *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, no. 2. pp. 562-569. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm504022q> ISSN 0897-4756. DOI 10.1021/cm504022q.

13. CAPPEL, U.B., DAENEKE, T. and BACH, U. Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and its Impact on Device Performance. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 9. pp. 4925-4931. Available from: <https://doi.org/10.1021/nl302509q> ISSN 1530-6984. DOI 10.1021/nl302509q.
14. WANG, S., et al. Role of 4-Tret-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 2016, vol. 16, no. 9. pp. 5594-5600. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02158> ISSN 1530-6984. DOI 10.1021/acs.nanolett.6b02158.
15. HABISREUTINGER, S.N., NOEL, N.K., SNAITH, H.J. and NICHOLAS, R.J. Investigating the Role of 4-Tret Butylpyridine in Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, no. 1. pp. 1601079. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201601079> ISSN 1614-6832. DOI <https://doi.org/10.1002/aenm.201601079>.
16. HAWASH, Z., ONO, L.K. and QI, Y. Moisture and Oxygen Enhance Conductivity of LiTFSI-Doped Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, vol. 3, no. 13. pp. 1600117. Available from: <https://doi.org/10.1002/admi.201600117> ISSN 2196-7350. DOI <https://doi.org/10.1002/admi.201600117>.
17. NGUYEN, W.H., BAILIE, C.D., UNGER, E.L. and MCGEHEE, M.D. 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*, 2014, vol. 136, no. 31. pp. 10996-11001. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja504539w> ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja504539w.
18. SANCHEZ, R.S. and MAS-MARZA, E. Light-Induced Effects on Spiro-OMeTAD Films and Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, vol. 158. pp. 189-194. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816001264> ISSN 0927-0248. DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.024>.
19. MALINAUSKAS, T., et al. Branched Methoxydiphenylamine-Substituted Fluorene Derivatives as Hole Transporting Materials for High-Performance Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 2016, vol. 9, no. 5. pp. 1681-1686. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03911H> ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/C5EE03911H.
20. ABATE, A., et al. Lithium Salts as “redox Active” P-Type Dopants for Organic Semiconductors and their Impact in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, no. 7. pp. 2572-2579. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP44397J> ISSN 1463-9076. DOI 10.1039/C2CP44397J.

21. DIVITINI, G., et al. In Situ Observation of Heat-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells. *Nature Energy*, 2016, vol. 1, no. 2. pp. 15012. Available from: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.12> ISSN 2058-7546. DOI 10.1038/nenergy.2015.12.
22. BAG, M., et al. Kinetics of Ion Transport in Perovskite Active Layers and its Implications for Active Layer Stability. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, no. 40. pp. 13130-13137. Available from: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08535> ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/jacs.5b08535.
23. CARRILLO, J., et al. Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2016, vol. 6, no. 9. pp. 1502246. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502246> ISSN 1614-6832. DOI <https://doi.org/10.1002/aenm.201502246>.
24. LEE, J., et al. Verification and Mitigation of Ion Migration in Perovskite Solar Cells. *APL Materials*, 2019, vol. 7, no. 4. pp. 041111. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5085643> DOI 10.1063/1.5085643.
25. LI, J., DONG, Q., LI, N. and WANG, L. Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, no. 14. pp. 1602922. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201602922> ISSN 1614-6832. DOI <https://doi.org/10.1002/aenm.201602922>.
26. DOMANSKI, K., et al. Migration of Cations Induces Reversible Performance Losses Over Day/Night Cycling in Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no. 2. pp. 604-613. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE03352K> ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/C6EE03352K.
27. CONINGS, B., et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials*, 2015, vol. 5, no. 15. pp. 1500477. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477> ISSN 1614-6832. DOI <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>.
28. DUALEH, A., et al. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, no. 21. pp. 6160-6164. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm502468k> ISSN 0897-4756. DOI 10.1021/cm502468k.
29. STOLTERFOHT, M., et al. Approaching the Fill Factor Shockley–Queisser Limit in Stable, Dopant-Free Triple Cation Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no. 6. pp. 1530-1539. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C7EE00899F> ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/C7EE00899F.

30. MALINKIEWICZ, O., et al. Perovskite Solar Cells Employing Organic Charge-Transport Layers. *Nature Photonics*, 2014, vol. 8, no. 2. pp. 128-132. Available from: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.341> ISSN 1749-4893. DOI 10.1038/nphoton.2013.341.
31. DOCAMPO, P., et al. Efficient Organometal Trihalide Perovskite Planar-Heterojunction Solar Cells on Flexible Polymer Substrates. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, no. 1. pp. 2761. Available from: <https://doi.org/10.1038/ncomms3761> ISSN 2041-1723. DOI 10.1038/ncomms3761.
32. CHEN, W., et al. Efficient and Stable Large-Area Perovskite Solar Cells with Inorganic Charge Extraction Layers. *Science*, 2015, vol. 350, no. 6263. pp. 944-948. Available from: <http://science.sciencemag.org/content/350/6263/944.abstract> DOI 10.1126/science.aad1015.
33. HOTCHKISS, P.J., et al. The Modification of Indium Tin Oxide with Phosphonic Acids: Mechanism of Binding, Tuning of Surface Properties, and Potential for use in Organic Electronic Applications. *Accounts of Chemical Research*, 2012, vol. 45, no. 3. pp. 337-346. Available from: <https://doi.org/10.1021/ar200119g> ISSN 0001-4842. DOI 10.1021/ar200119g.
34. KEGELMANN, L., et al. It Takes Two to Tango—Double-Layer Selective Contacts in Perovskite Solar Cells for Improved Device Performance and Reduced Hysteresis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 20. pp. 17245-17255. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00900> ISSN 1944-8244. DOI 10.1021/acsami.7b00900.
35. TANG, Z., et al. Modulations of various Alkali Metal Cations on Organometal Halide Perovskites and their Influence on Photovoltaic Performance. *Nano Energy*, 2018, vol. 45. pp. 184-192. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285517308236> ISSN 2211-2855. DOI <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.047>.
36. WANG, C., et al. Low-Temperature Processed, Efficient, and Highly Reproducible Cesium-Doped Triple Cation Perovskite Planar Heterojunction Solar Cells. *Solar RRL*, 2018, vol. 2, no. 2. pp. 1700209. Available from: <https://doi.org/10.1002/solr.201700209> ISSN 2367-198X. DOI <https://doi.org/10.1002/solr.201700209>.
37. DEEPA, M., et al. Cesium Power: Low Cs⁺ Levels Impart Stability to Perovskite Solar Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, vol. 19, no. 5. pp. 4069-4077. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP08022G> ISSN 1463-9076. DOI 10.1039/C6CP08022G.
38. PANIAGUA, S.A., et al. Phosphonic Acids for Interfacial Engineering of Transparent Conductive Oxides. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 12. pp.

- 7117-7158. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00061> ISSN 0009-2665. DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00061.
39. PARAMONOV, P.B., et al. Theoretical Characterization of the Indium Tin Oxide Surface and of its Binding Sites for Adsorption of Phosphonic Acid Monolayers. *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, no. 16. pp. 5131-5133. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm8014622> ISSN 0897-4756. DOI 10.1021/cm8014622.
40. ZHENG, X., et al. Defect Passivation in Hybrid Perovskite Solar Cells using Quaternary Ammonium Halide Anions and Cations. *Nature Energy*, 2017, vol. 2, no. 7. pp. 17102. Available from: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.102> ISSN 2058-7546. DOI 10.1038/nenergy.2017.102.
41. CHEN, B., et al. Synergistic Effect of Elevated Device Temperature and Excess Charge Carriers on the Rapid Light-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, no. 35. pp. 1902413. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201902413> ISSN 0935-9648. DOI <https://doi.org/10.1002/adma.201902413>.
42. AL-ASHOURI, A., et al. Conformal Monolayer Contacts with Lossless Interfaces for Perovskite Single Junction and Monolithic Tandem Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 2019, vol. 12, no. 11. pp. 3356-3369. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C9EE02268F> ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/C9EE02268F.
43. AVILA, J., et al. Influence of Doped Charge Transport Layers on Efficient Perovskite Solar Cells. *Sustainable Energy Fuels*, 2018, vol. 2, no. 11. pp. 2429-2434. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C8SE00218E> DOI 10.1039/C8SE00218E.
44. MOMBLONA, C., et al. Efficient Vacuum Deposited P-i-N and N-i-P Perovskite Solar Cells Employing Doped Charge Transport Layers. *Energy & Environmental Science*, 2016, vol. 9, no. 11. pp. 3456-3463. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE02100J> ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/C6EE02100J.
45. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. [viewed Nov 25, 2020]. Available from: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.SPMI>.
46. BOCCARD, M. and BALLIF, C. Influence of the Subcell Properties on the Fill Factor of Two-Terminal Perovskite–Silicon Tandem Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 2020, vol. 5, no. 4. pp. 1077-1082. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00156> DOI 10.1021/acsenerylett.0c00156.
47. GREEN, M.A., et al. Solar Cell Efficiency Tables (Version 55). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020, vol. 28, no. 1. pp. 3-15.

Available from: <https://doi.org/10.1002/pip.3228> ISSN 1062-7995. DOI <https://doi.org/10.1002/pip.3228>.

48. A. Richter, M. Hermle and S. W. Glunz. *Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells.* , 2013 ISBN 2156-3403. DOI 10.1109/JPHOTOV.2013.2270351.

49. SEKIMOTO, T., et al. Influence of a Hole-Transport Layer on Light-Induced Degradation of Mixed Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, vol. 2, no. 7. pp. 5039-5049. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaeem.9b00709> DOI 10.1021/acsaeem.9b00709.

50. SAHLI, F., et al. Fully Textured Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with 25.2% Power Conversion Efficiency. *Nature Materials*, 2018, vol. 17, no. 9. pp. 820-826. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0115-4> ISSN 1476-4660. DOI 10.1038/s41563-018-0115-4.

51. CHEN, B., et al. Blade-Coated Perovskites on Textured Silicon for 26%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells. *Joule*, 2020, vol. 4, no. 4. pp. 850-864. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435120300350> ISSN 2542-4351. DOI <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.008>.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

1. Al-Ashouri, Amran; Köhnen, Eike; Li, Bor; Magomedov, Artiom; Hempel, Hannes; Caprioglio, Pietro; Márquez, José A.; Vilches, Anna Belen Morales; Kasparavičius, Ernestas; Smith, Joel A.; Phung, Nga; Menzel, Dorothee; Grischek, Max; Kegelmann, Lukas; Skroblin, Dieter; Gollwitzer, Christian; Malinauskas, Tadas; Jošt, Marko; Matič, Gašper; Rech, Bernd; Schlatmann, Rutger; Topič, Marko; Korte, Lars; Abate, Antonio; Stannowski, Bernd; Neher, Dieter; Stolterfoht, Martin; Unold, Thomas; Getautis, Vytautas; Albrecht, Steve. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction // Science. Washington, DC : American Association for the Advancement of Science. ISSN 0036-8075. eISSN 1095-9203. 2020, vol. 370, iss. 6522, p. 1300-1309. DOI: [10.1126/science.abd4016](https://doi.org/10.1126/science.abd4016). [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 41,846; AIF: 5,327; IF/AIF: 7,855; Q1 (2019, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 45,30; SNIP: 7,521; SJR: 13,110; Q1 (2019, Scopus Sources)]
2. Al-Ashouri, Amran; Magomedov, Artiom; Roß, Marcel; Jošt, Marko; Talaikis, Martynas; Chistiakova, Ganna; Bertram, Tobias; Márquez, José A.; Köhnen, Eike; Kasparavičius, Ernestas; Levenco, Sergiu; Gil-Escrig, Lidón;

- Hages, Charles J.; Schlattmann, Rutger; Rech, Bernd; Malinauskas, Tadas; Unold, Thomas; Kaufmann, Christian A.; Korte, Lars; Niaura, Gediminas; Getautis, Vytautas; Albrecht, Steve. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells // *Energy & Environmental Science*. Cambridge : Royal Society of Chemistry. ISSN 1754-5692. eISSN 1754-5706. 2019, Vol. 12, iss. 11, p. 3356-3369. DOI: 10.1039/c9ee02268f. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 30,289; AIF: 5,393; IF/AIF: 5,616; Q1 (2019, InCites JCR SCIE)].
3. Kasparavicius, Ernestas; Magomedov, Artiom; Malinauskas, Tadas; Getautis, Vytautas. Long-term stability of the oxidized hole transporting materials used in perovskite solar cells // *Chemistry - A European journal*. Weinheim : Wiley-VCH. ISSN 0947-6539. 2018, vol. 24, iss. 39, p. 9910-9918. DOI: 10.1002/chem.201801441. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus; PubMed] [IF: 5,160; AIF: 5,878; IF/AIF: 0,877; Q1 (2018, InCites JCR SCIE)].

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMAI

- 2019 11 4–8 „*NanoGe Fall Meeting19*“, Berlynas, Vokietija
Stendinis pristatymas „*Stability of Oxidized Spiro-MeOTAD Under Influence of Perovskite and its Components*“
- 2019 09 26–27 „*Lithuania-Poland workshop on physics and technology*“, Vilnius, Lietuva
Žodinis pristatymas „*Oxidized SPIRO-MEOTAD stability investigation*“
- 2019 07 7–17 „*13th international conference on optical probes of organic and hybrid optoelectronic materials and applications*“, Vilnius, Lietuva
Stendinis pristatymas „*Stability research of oxidized spiro-meotad*“
- 2019 03 19–22 „*Open readings 2019: 62nd international conference for students of physics and natural sciences*“, Vilnius, Lietuva
Stendinis pristatymas „*Stability investigation of oxidized spiro-MeOTAD*“
- 2019 03 12 „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai: 9-oji jaunųjų mokslininkų konferencija“, Vilnius, Lietuva
Žodinis pristatymas „*Oksiduotų skylių transportuojančių medžiagų, naudojamų perovskitinėse saulės celėse, stabilumo tyrimas*“
- 2018 08 27–30 „*Advanced materials and technologies: book of abstracts of 20th international conference – school*“, Palanga, Lietuva

- 2018 06 10–14 Stendinis pristatymas „*Stability investigation of oxidized hole-transporting materials*“
 „*XLIII "A. Corbella" International Summer School on Organic Synthesis – ISOS 2018*“, Gargnano, Italija
- 2017 08 27–09 02 Stendinis pristatymas „*Stability investigation of oxidized charge-transporting materials*“
 „*ECME 2017 : 14th European Conference on Molecular Electronics*“, Drezdenas, Vokietija.
- Stendinis pristatymas „*Investigation of stability of hole-transporting materials used in perovskite solar cells*“

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Asmeninė informacija

Vardas, pavardė	Ernestas Kasparavičius
Gimimo data	1990 09 21
Gimimo vieta	Rokiškis, Lietuva
Tautybė	Lietuvis
El. paštas	ernestas.kasparavicius@ktu.lt

Išsilavinimas

2016–2020	Kauno technologijos universitetas Chemijos doktorantūros studijos
2014–2016	Kauno technologijos universitetas Taikomoji chemija, Magistras
2010–2014	Kauno technologijos universitetas Taikomoji chemija, Bakalauras
2008–2010	Rokiškio r. Juodupės gimnazija
1998–2008	Rokiškio r. Lukštų pagrindinė mokykla

Darbo patirtis

2019 05–dabar	Jaunesnysis mokslo darbuotojas
2016 04–2018 12	Projekto inžinierius
2014 01–2016 03	Laborantas

Kalbos

Lietuvių – gimtoji. Anglų (C1), vokiečių (A2).

PADEKA

Esu labiausiai dėkingas doc. dr. T. Malinauskui už visapusišką pagalbą, naudingus patarimus atliekant tyrimus bei kantrybę redaguojant šį darbą.

Nuoširdžiai dėkoju prof. dr. V. Getaučiui (Organinės chemijos katedra, KTU) už galimybę dirbti tyrimų grupėje ir dr. M. Daškevičienei (Organinės chemijos katedra, KTU) už naudingus patarimus.

Norėčiau padėkoti prof. Dr. S. Albrecht, A. Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, P. Caprioglio, D. Menzel, M. Grischek, L. Kegelman, M. Jošt, L. Korte (*Helmholtz Zentrum*, Berlynas) už PSE konstravimą ir tyrimus.

Nuoširdžiai dėkoju dr. B. Barvainienei, A. Urbonavičienei, dr. L. Pečiulytei, dr. P. P. Danilovui, dr. J. Simokaitienei, dr. G. Ragaitei ir A. Bieliauskui (Cheminės technologijos fakultetas, KTU) už jų pagalbą atliekant elementų analizę, MS, DSC, TGA, BMR matavimus.

Esu dėkingas dr. V. Gaideliui, dr. V. Jankauskui (Vilniaus universiteto Cheminės fizikos institutas) už jonizacijos potencialų, krūvininkų judrio matavimus.

Esu tikrai dėkingas savo kolegoms: dr. A. Magomedovui, dr. S. Urnikaitei, M. Steponaičiui, dr. K. Rakščiui, dr. T. Braukylai (Organinės chemijos katedra, KTU) ir kitiems už pagalbą, patarimus, padaršimus.

Nuoširdžiai dėkoju savo šeimai ir draugams už kantrybę ir palaikymą ilgais studijų metais.

ABSTRACT

The aim of the work is identification of the degradation pathways in organic hole transporting materials used in perovskite solar cells and development of simple and efficient hole-transporting materials to circumvent them.

The tasks proposed for the achievement of the above-stated aim were as follows:

1. To investigate degradation process of oxidized hole-transporting materials induced by dopants at elevated temperature;
2. To investigate degradation process of oxidized hole-transporting materials induced by ion migration from various perovskite absorbers at elevated temperature;
3. To investigate dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-based derivatives as possible hole transporting materials for application in perovskite solar cells;
4. To develop new hole transporting materials capable of forming self-assembling monolayers for use as additive-free hole-selective layer in perovskite solar cells.

Scientific novelty

During the past ten years, significant progress has been made in terms of performance of perovskite solar cells, but much less attention has been paid to their long-term stability. Therefore, the next logical step is to address longevity of the devices. The stability of the perovskite solar cells depends on several potential degradation factors. Some of them are obvious, for example, oxygen and moisture. Others, which are active as well under inert conditions and affect various materials, are harder to determine and eliminate due to the complex, multicomponent nature of the devices. Temperature induced degradation of perovskite solar cells is particularly interesting and an important topic, as device temperatures as high as 80–90 °C could be routinely encountered in the field. In this PhD thesis, the stability of the hole transporting materials at elevated temperatures in combination with various dopants used in the perovskite solar cells as well as in contact with perovskite itself is studied. The major pathways responsible for the decline of the key characteristics have been identified and investigated.

Second part of the work has capitalized on the information gained in the first half. Hole transporting molecules, capable of forming self-assembling monolayers on the surface of the transparent conductive oxides, have been synthesized and characterized. This approach allows for extremely thin films to be formed, thus ensuring good charge transport without the use of dopants or partially oxidized material, hence improving device stability, while maintaining excellent performance. Self-assembled monolayer approach as well simplifies perovskite solar cell construction procedure, as simpler and upscalable deposition methods (spraying, substrate dipping) could be used. Furthermore, due to the covalent linking to the substrate surface, these layers are relatively tolerant against perovskite processing and ensure full coverage of the textured surfaces. Thus, self-assembled hole-transporting monolayer was used for direct integration of perovskite solar cell on top of silicon or rough copper indium gallium selenide solar cells, thus simplifying tandem device construction.

These SAMs outperform the polymer PTAA, the material that enabled the highest performing *p-i-n* perovskite solar cells to date, in efficiency, stability and versatility. With a standard triple-cation absorber, a maximum power conversion efficiency of 20.9 % was demonstrated. Integrating a self-assembling monolayer contact into a monolithic CIGSe/perovskite tandem solar cell led to a stabilized, certified, record power conversion efficiency of 24.16 % on the active area of 1.03 cm², surpassing the values achieved with a complex bilayer or mechanical polishing approaches. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cells, constructed using self-assembling monolayers approach, demonstrated maximum certified power conversion efficiency of 29.15 %, which sets a new record for this type of solar cells. Most importantly, the herein demonstrated solar cells are fabricated without additional passivation layers, additives or dopants. Besides the

increased power conversion efficiency, a non-encapsulated cell in ambient air exhibited excellent stability, retaining 95 % of its initial efficiency after 300 h of continuous maximum power point tracking. While devices with PTAA, degraded to 76 % of the initial efficiency after just 90 h.

The main defensive statements of the dissertation:

1. Under the influence of temperature and dopants, oxidized hole transporting materials in the film are reduced to neutral molecules, while in the presence of 4-*tret*-butylpyridine pyridinated derivative is also obtained;
2. Under the influence of temperature and iodide ions, migrating from the perovskite layer, the oxidized hole transporting material 2,2',7,7'-tetrakis[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene dibis(trifluoromethane)sulfonimide salt in the film is reduced to neutral spiro-MeOTAD;
3. Synthesized new hole transporting materials, containing dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole central moiety, are thermally stable, soluble in organic solvents and have suitable ionization potentials ($I_p = 5.0\text{-}5.6\text{ eV}$), thus making them promising candidates for use in perovskite solar cells;
4. Synthesized compounds, containing carbazole central moiety and phosphonic acid anchoring group form efficient hole selective contacts ensuring very good performance and stability of the perovskite solar cells.

CONCLUSIONS

1. DTP-based SPMs were successfully synthesised and investigated, it was determined that:
 - Energy levels of the DTP-based SPMs are suitable for application in perovskite solar cells;
 - TGA analysis revealed potential for application of these materials in vacuum deposited devices, especially DTP derivatives **10, 11**;
 - Introduction of the reactive functional groups to **12** opens a path for thermal crosslinking of these SPMs in the layer, thus simplifying process of constructing solar cell devices;
2. A series of experiments with oxidized hole transporting materials have been conducted to determine the stability of the materials in contact with various most popular additives and perovskite compositions, it was determined that:
 - Investigated oxidized SPMs **16-21** can react with 4-*tret*-butylpyridine forming pyridinated derivatives. This process takes place in the solution and in the films kept at elevated temperatures;

- LiTFSI and FK209, additives responsible for oxidation of the SPMs, do not affect the rate or nature of degradation too significantly under investigated conditions;
- Presence of iodide ions, either in the solution or *via* ion migration from perovskite layer at elevated temperatures, is among the main causes for the dedoping process. During the reaction, oxidized spiro-OMeTAD (**17**) is reduced back to the neutral molecule and iodine is formed;
- The observed processes take place with all the perovskite compositions, although it has to be mentioned that spiro[TFSI]₂ degrades significantly slower in contact with MAPbBr₃ due to slower reaction rate with the bromide ion;
- Observed instability of the oxidized SPMs in the thin films at elevated temperatures could be one of the causes of drop in conductivity reported for the doped spiro-OMeTAD and could also potentially be one of the reasons why perovskite solar cells lose their efficiency under prolonged thermal stress. Possible solution to this problem could be use of SPMs that do not require doping and therefore do not rely on oxidized materials to improve conductivity.

3. New simple molecules that form self-assembling monolayers (**46-50**, **62-66**) were synthesized and integrated into inverted perovskite solar cells, enabling hole selective contacts with minimized non-radiative losses. It was determined that:

- These SAMs can be deposited on transparent conductive oxides *via* spin-coating or by dipping the substrate into the solution, both yielding layers of comparable properties, combining high reproducibility and ease of fabrication;
- SAM-based solar cells can be fabricated without additional passivation layers, additives or dopants;
- They outperform the polymer PTAA, the material that enabled the highest performing *p-i-n* PSEs to date, in efficiency, stability and versatility. Maximum power conversion efficiency of 20.8 %, and a V_{OC} of up to 1.15 V were demonstrated using dimethylcarbazole SPM **64**;
- In a light-soaking stress test at open circuit conditions, SAM-based PSEs containing showed a higher stability compared to PTAA-based cells;
- By integrating **46** SAM layer into a monolithic CIGSe/perovskite tandem solar cell, the ability of conformally creating a hole-selective layer on a rough surface was demonstrated. This led to a stabilized, certified PCE of 23.26 % with facile device design on an active area of 1.03 cm², surpassing the values achieved with a complex bilayer or mechanical polishing.

4. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with maximum certified PCE of 29.15 % and monolithic perovskite/CIGSe tandem solar cells with maximum certified PCE of 24.16 %, both constructed using dimethylcarbazole **64**

self-assembling monolayers, set new records for appropriate types of solar cells. Thus, demonstrating viability of the SAM approach for the construction of the tandem devices of various architectures.

5. Superior stability of the PSE devices was achieved utilizing new materials and SAM approach. For instance, non-encapsulated c-Si/perovskite tandem cell with dimethylcarbazole SPM **64** in ambient air exhibited excellent stability, retaining 95 % of its initial efficiency after 300 h of continuous maximum power point tracking, under illumination. With the typical *p-i-n* hole-selective layer, PTAA, the cell degraded to 76 % of the initial efficiency after just 90 h.

UDK 547.759(043.3)

SL344. 2021-xx -xx, xx leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas