ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΙΤΕ Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
UNIVERSITY OF CRETE

# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## Synthesis of Au NPs by pulsed laser ablation and doping of Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cell


ΓΙΑΜΑΛΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ
Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΤΗΤΗΣ: ΣΤΡΑΤΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

- Στους Γονείς μου

# Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία μου έδωσε την ευκαιρία να συνεργαστώ με πολύ αξιόλογους ανθρώπους, τόσο στο εργαστήριο του κ. Κυμάκη, όσο και σε αυτό του κ. Στρατάκη στο ΙΤΕ.
Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Στρατάκη για την ευκαιρία που μου έδωσε να κάνω τη διπλωματική μου στο εργαστήριό του, για τον χρόνο που αφιέρωσε τόσο για να με βοηθήσει να βρω το κατάλληλο θέμα όσο και να με καθοδηγεί την συνέχεια.
Ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη και των δύο ομάδων για την βοήθεια και την υποστήριξη τους, κάθε στιγμή που τους χρειάστηκα. Ιδιαίτερα όμως δύο υποψήφιους διδάκτορες και φίλους, τον Ευθύμη Σερπετζόγλου που με συμβούλευε σε κάθε μου βήμα σύμφωνα με τις γνώσεις του τόσο στους περοβσκίτες όσο και στις περισσότερες μεθόδους φασματοσκοπίας που χρησιμοποίησα. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Βαγγέλη Σκουλά που με καθοδήγησε στην χρήση του λέιζερ και τη σύνθεση νανοσωματιδίων και ήταν εκεί κάθε στιγμή που χρειαζόμουν βοήθεια. Ευχαριστώ πολύ και τον φίλο μου-συμφοιτητή Νίκο Τζογανάκη στο εργαστήριο του κ. Κυμάκη, που συνέβαλε σημαντικά στην ολοκλήρωση του πειράματος φτιάχνοντας τα φιλμς.
Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου για την στήριξη που μου παρέχουν τόσα χρόνια και χωρίς αυτούς τίποτα δε θα ήταν εύκολο.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ


**ABSTRACT** 5

**1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ** 6

**2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ** 7

**3 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΑΙ PEROVSKITES** 10

3.1 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ 10
3.2 PEROVSKITES: ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ 12

**4 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ (AU NPS)** 15

4.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΡΥΣΟΥ 15
4.2 SURFACE PLASMON RESONANCE 16

**5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ** 20

5.1 UV-VISIBLE SPECTROSCOPY 20
5.2 ATOMIC FORCE MICROSCOPY 23
5.3 FIELD EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (FESEM) 25
5.4 TRANSIENT ABSORPTION SPECTROSCOPY (TAS) 26

**6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ** 28

6.1 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΡΥΣΟΥ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΣΕ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ 28
6.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΣ ΧΡΥΣΟΥ ΣΕ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΛΕΙΖΕΡ 29
6.2.1 FEMTOSECOND PUSLES LASER ABLATION 29
6.2.2 PICOSECOND PULSES LASER ABLATION 31
6.2.3 NANOSECOND PULSES LASER ABLATION 32
6.3 AU NPS DOPING OF HTL IN PSC 36
6.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΕΣ 38

**7 ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΆΣΜΑΤΑ** 50

**8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ** 52

# Abstract

The current work focused on the synthesis of gold nanoparticles (Au NPs) by the use of pulsed laser in order to dope a Perovskite Solar Cell (PSC) with them and increase its absorbance. This can be succeeded by doping the Hole Transport Layer(HTL) with Au NPs, aiming at rise of plasmon effects at the interface of HTL and absorption layer. Particularly, when the doping is gold nanoparticles with range (5-20) nm, Localized Surface Plasmon Resonance is risen, enhancing the absorbance of the film.

The major issue was the environment of the laser ablation, since it had to be in the same solute as the HTL. The ablation took place into toluene which is an aromatic hydrocarbon that makes the synthesis hard to be achieved due to non-linear optical effects. Even so though, the ablation threshold found using nanosecond laser pulses at 1064nm. Femtosecond and picosecond laser pulses, was used initially but the fluence was not proper to achieve the NP synthesis.

Au NPs detected through optical absorption spectroscopy and then used as dopant in the PTAA which is suitable material for Hole Transport Layer in PSC. The 3 films created was consisting of substrate/anode/HTL/Perovskite, with the first one containing pure PTAA and the remaining two, PTAA doped with different amount of Au NPs. Then, the structural and electrical characteristics got measured in order to compare undoped and doped films and find out any possible advantages of using such doping in Perovskite Solar Cells.
As consider as the structure of the films, the nanoparticles does not cause any issue neither in the PTAA nor in Perovskite. The Transient Absorption Spectroscopy indicated some improved characteristics for the doped films and further research is suggested.

# 1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η αύξηση της απόδοσης φωτοβολταϊκών όπου το ενεργό τους υλικό ανήκει στην οικογένεια των περοβσκιτών, τα λεγόμενα Perovskite Solar Cells. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων φαινομένων, ένα εκ των οποίων είναι το Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). Κατά το φαινόμενο αυτό, νανοσωματίδια που βρίσκονται στην διεπαφή HTL και Absorption Layer δρουν σαν ενισχυτές της έντασης του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου και αυξάνουν την απορρόφηση σε σημεία του ορατού φάσματος.

Στόχος ήταν η δημιουργία νανοσωματιδίων χρυσού, με τη χρήση παλμικού λέιζερ, μέσα σε υγρό περιβάλλον. Αφού σκοπός ήταν η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στο στρώμα μεταφοράς οπών ή Hole Transport Layer (PTAA), ο διαλύτης θα έπρεπε να είναι κοινός.

Έτσι, η διαδικασία της ακτινοβόλησης έγινε με τον στόχο να βρίσκεται μέσα σε Τολουόλιο (Toluene) . Είναι ένας οργανικός διαλύτης, η δομή του οποίου δυστυχώς δυσκολεύει και περιορίζει σε μεγάλο βαθμό την διαδικασία εκτομής και την σύνθεση νανοσωματιδίων όπως θα δούμε στη συνέχεια.

Για την διαδικασία της σύνθεσης δοκιμάστηκαν στενοί(nanosecond) και υπέρ-στενοί(picosecond/femtosecond) παλμοί, όπου αλλάζοντας καίριες παραμέτρους όπως Fluence, Power και repetition rate, προσπάθησα να βρω την καταλληλότερή συνθήκη που θα έδινε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Αφού τελικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των νανοσωματιδίων, το επόμενο βήμα ήταν ο εμπλουτισμός του PTAA με αυτά. Δημιουργήθηκαν devices με καθαρό PTAA και εμπλουτισμένο PTAA με σκοπό να διαπιστωθούν οι διαφορές. Πάνω σε γυαλάκια επιστρωμένα με Indium Tin Oxide (ITO), προστέθηκε το PTAA:Au NPs με τη μέθοδο του spin coating. Τέλος, με την ίδια μέθοδο προστέθηκε και το στρώμα απορρόφησης, ο περοβσκίτης MAPI3. Η δημιουργία του φωτοβολταϊκού σταμάτησε στο σημείο αυτό, έτσι ώστε οι μετρήσεις τάσης-ρεύματος και απόδοσης να αφορούν μόνο το HTL δίχως να επηρεάζονται από άλλες παραμέτρους. Η ίδια διαδικασία έγινε και για καθαρό PTAA.

Τέλος, πάρθηκαν μετρήσεις απορρόφησης, αγωγιμότητας, τραχύτητας της επιφάνειας , TAS και απόδοσης.

# 2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας ένα από τα καίρια και πιο σημαντικά ζητήματα που αντιμετωπίζει όλος ο πλανήτης, είναι αυτό της ενέργειας και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Τόσο η αύξηση του πληθυσμού όσο και η ραγδαία ανάπτυξη των βιομηχανιών κάνουν επιτακτική την ανάγκη για νέες και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, καθώς και για την αποθήκευση της φυσικά. Το γεγονός ότι *η ενέργεια που εκπέμπει ο Ήλιος προς την Γη σε μια ώρα είναι περισσότερη απ΄ότι η συνολική ενέργεια που καταναλώνει ολόκληρη η ανθρωπότητα σε έναν χρόνο*, κάνει την ηλιακή την μόνη ανανεώσιμη πηγή που μπορεί να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις του πλανήτη στην εποχή μας.

Τα ζητούμενα είναι λοιπόν, η απορρόφηση του ηλιακού φωτός, η μετατροπή και η αποθήκευσή του. Εδώ και πολλά χρόνια τα δύο πρώτα ζητούμενα επιτυγχάνονται μέσω των φωτοβολταϊκών των οποίων η λειτουργία στηρίζεται στο φωτοβολταϊκο φαινόμενο, κατά το οποίο ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Στα μέσα του 20$^{ου}$ αιώνα ξεκίνησαν να παράγονται μαζικά τα πρώτα φωτοβολταϊκά και σταδιακά η απόδοσή τους αυξανόταν. Σήμερα γίνεται προσπάθεια για την κατασκευή συσκευών που να συνδυάζουν υψηλή απόδοση, σταθερότητα στην πάροδο του χρόνου και χαμηλό κόστος κατασκευής. Έτσι, έχουμε διάφορες γενιές φωτοβολταϊκων που διαφέρουν στην δομή και τα υλικά, φαίνονται και στο παρακάτω διάγραμμα. [6]

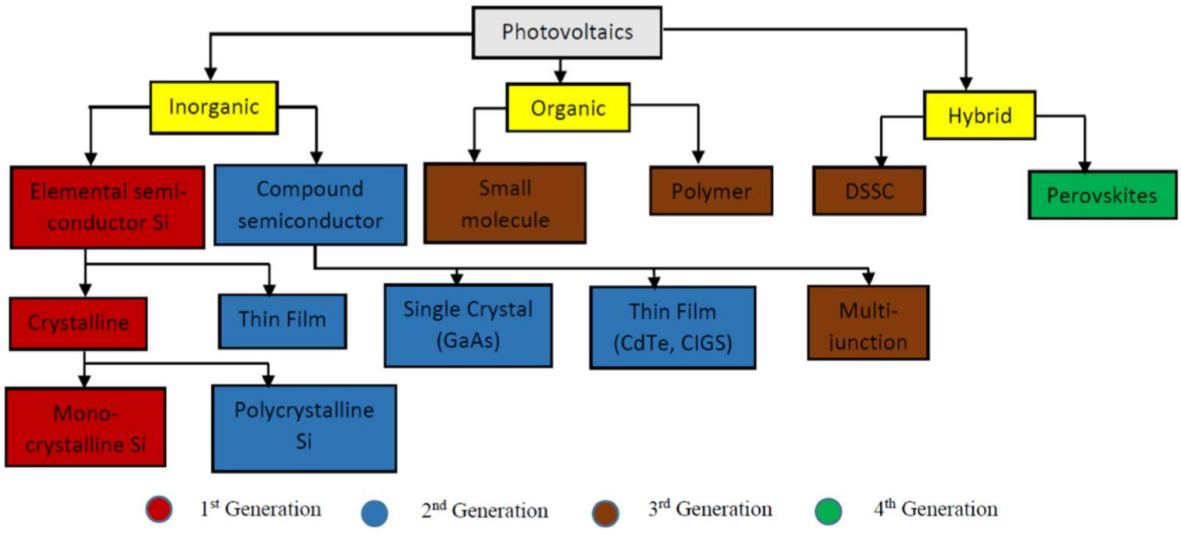



*Figure 1. Different types and generations of photovoltaics.*

Τα τελευταία χρόνια η ερευνητική κοινότητα έχει στρέψει την προσοχή της στα οργανικά φωτοβολταϊκά τα οποία αποτελούνται από διάφορα στρώματα πολυμερών. Στα πλεονεκτήματα τους είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής, η

απόδοση τους είναι σε μέτρια επίπεδα ενώ δεν υπάρχει σταθερότητα στην απόδοση τους στην πάροδο του χρόνου. Έτσι, στις μέρες μας πλέον, το ενδιαφέρον στρέφεται σε μια κατηγορία φωτοβολταϊκων που έχει για ενεργό υλικό τον περοβσκίτη. Παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποδόσεις από εκείνες των οργανικών καθώς και περισσότερη σταθερότητα στην πάροδο του χρόνου. Το επόμενο πρόβλημα που πρέπει να λυθεί προτού να λυθεί προτού τα φωτοβολταϊκά αυτής της γενιάς αρχίσουν να παράγονται μαζικά στη βιομηχανία, είναι αυτό του upscale, δηλαδή της δημιουργίας τους σε μεγαλύτερη κλίμακα παρουσιάζοντας ίδια αποδοτικότητα και λοιπά πλεονεκτήματα. Προς το παρόν όμως, υπάρχει ακόμα περιθώριο βελτίωσης όσον αφορά την λειτουργικότητα και την διάρκεια ζωής αυτών των φωτοβολταϊκών κελιών.

Ένας από τους τρόπους για να επιτευχθεί αυτή η βελτίωση στην απόδοση, είναι η αύξηση της απορρόφησης του ηλιακού φωτός και η παραγωγή περισσότερου ρεύματος από αυτή. Αυτό εξαρτάται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται, οπότε με πειράματα και παραμετρικές έχουν βρεθεί τα καταλληλότερα υλικά και συνδυασμοί υλικών για να πάρουμε τη βέλτιστη απόδοση. Στο σημείο αυτό κάνει την είσοδο της η νανοτεχνολογία, και το πεδίο των **plasmonics** με τη χρήση **νανοσωματιδίων (nanoparticles/NPs)**.
Η βασική ιδέα έγκειται στην μείωση του γεωμετρικού πάχους των επιμέρους επιπέδων ενός φωτοβολταϊκού κρατώντας ταυτόχρονα σταθερό το «οπτικό πάχος» με στόχο της αύξηση της απορρόφησης και των επικείμενων φαινομένων. Έτσι, με τον **εμπλουτισμό(doping)** των επιμέρους layer ενός **Perovskite Solar Cell (PSC)** με νανοσωματίδια και ανάλογα τις ιδιότητες αυτών, λαμβάνουν μέρος τα αντίστοιχα πλασμονικά φαινόμενα που θα αναλυθούν στη συνέχεια.

Ένα πολύ σημαντικό και δύσκολο κομμάτι της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση των NPs. Αυτή μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους είτε χημικές είτε φυσικές. Στη συνέχεια θα αναλυθούν οι πιθανοί τρόποι, και θα δοθεί έμφαση στη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, την **εκτομή υλικού με τη χρήση παλμικού λέιζερ (Pulsed Laser Ablation)**.
Η ακτινοβόληση έγινε μέσα υγρό περιβάλλον, έναν οργανικό διαλύτη, το **Τολουόλιο (Toluene) $C_7H_8$** , το οποίο όπως θα δούμε στη συνέχεια δυσκόλεψε αρκετά τη διαδικασία σύνθεσης των NPs. Μέσω φάσματος απορρόφησης (UV-VIS) πήραμε πληροφορίες για την ύπαρξη νανοσωματιδίων χρυσού μέσα στο Τολουόλιο.

Στη συνέχεια, το διάλυμα με τα NPs προστέθηκε **(doping)** στο διάλυμα του υλικού που χρησιμοποιείται ως στρώμα μεταφοράς οπών (HTL) .
Έτσι, απέμεινε το τελικό στάδιο του πειράματος, η εναπόθεση των επιμέρους στρωμάτων πάνω στο υπόστρωμα του γυαλιού, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η επίστρωση γίνεται με τη μέθοδο spincoating μέσα σε glovebox με πολύ χαμηλή πυκνότητα οξυγόνου. Θα κατασκευαστούν δύο διαφορετικά devices, με μόνη διαφορά την παρουσία νανοσωματιδίων στο δεύτερο.




*Figure 2*

Με στόχο να πάρουμε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα και να υπάρξει μια καθαρή εικόνα για τη διαφορά ανάμεσα στα δύο devices και κατά πόσο αυτή οφείλεται στην παρουσία των NPs, η κατασκευή του φωτοβολταϊκού δεν ολοκληρώθηκε, σταμάτησε στο layer του περοβσκίτη, έτσι ώστε να παίζουν λιγότεροι παράμετροι ρόλο στις μετρήσεις και τα φάσματα τα οποία και αποτελούν το τελευταίο μέρος αυτής της εργασίας.

# 3 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΑΙ PEROVSKITES

Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί την πιο υποσχόμενη μορφή ενέργειας στον πλανήτη όσον αφορά την αφθονία και την αποδοτικότητα της. Η μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια γίνεται χάρη στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο και την χρήση των φωτοβολταϊκών. Η πρώτη γνωριμία του ανθρώπου με το φωτοβολταϊκό φαινόμενο έγινε το 1839 όταν ο Γάλλος φυσικός Edmond Becquerel (1820 - 1891) ανακάλυψε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο κατά την διάρκεια πειραμάτων του με μια ηλεκτρολυτική επαφή φτιαγμένη από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Το επόμενο σημαντικό βήμα έγινε το 1876 όταν οι Adams (1836 - 1915) και ο φοιτητής του Day παρατήρησαν ότι μια ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος παραγόταν από το σελήνιο (Se) όταν αυτό ήταν εκτεθειμένο στο φως.
Το 1918 ο Πολωνός Czochralski (1885 - 1953) πρόσθεσε την μέθοδο παραγωγής ημιαγωγού μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Si) με την σχετική έρευνα του και η οποία μάλιστα χρησιμοποιείται βελτιστοποιημένη ακόμα και σήμερα Μια σημαντική ανακάλυψη έγινε επίσης το 1949 όταν οι Mott και Schottky ανέπτυξαν την θεωρία της διόδου σταθερής κατάστασης. Στο μεταξύ η κβαντική θεωρία είχε ξεδιπλωθεί. Ο δρόμος πλέον για τις πρώτες πρακτικές εφαρμογές είχε ανοίξει.
Το πρώτο ηλιακό κελί ήταν γεγονός στα εργαστήρια της Bell το 1954 από τους Chapin, Fuller και Pearson. **Η απόδοση του ήταν 6% εκμετάλλευση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας.**

## 3.1 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο και αρχές λειτουργίας φωτοβολταϊκών

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ουσιαστικά είναι η δημιουργία διαφοράς δυναμικού και ρεύματος μέσα σε ένα υλικό αφού αυτό εκτεθεί στο ηλιακό φως. Η πρόσπτωση φωτονίων συγκεκριμένων ενεργειών σε μια επαφή τύπου p-n (p-n junction) επάγει την κίνηση ηλεκτρονίων και οπών. Όταν το υλικό (ημιαγωγός στα κλασσικά φωτοβολταϊκά) συνδεθεί με δύο ηλεκτρόδια και δημιουργηθεί ένα κύκλωμα, τότε δημιουργείται διαφορά δυναμικού και ροή ρεύματος. Ένα απλό παράδειγμα φωτοβολταϊκού συνδεδεμένο με ένα κύκλωμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

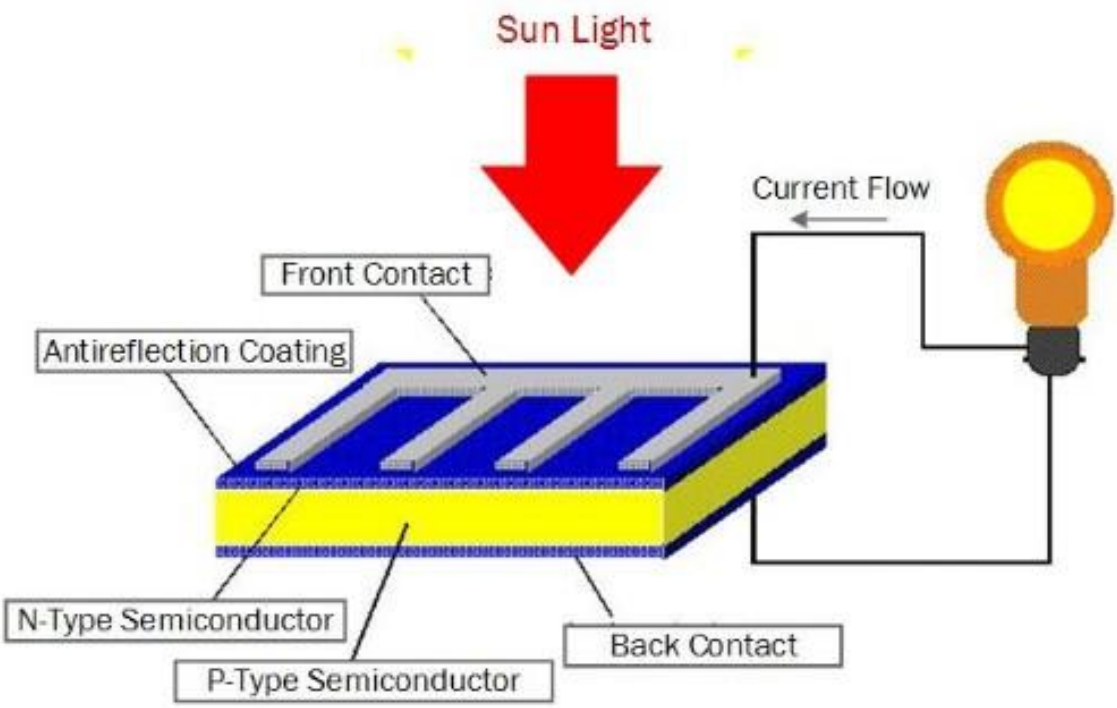



*Figure 3. Simple example of a photovoltaic structure*

Τα τελευταία χρόνια, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχει γίνει η αρχή για την παραγωγή νέων φωτοβολταϊκών στοιχείων με σκοπό πάντα το χαμηλότερο κόστος παραγωγής, την μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και την υψηλότερη απόδοση. Έτσι, εισήχθη η τεχνολογία των οργανικών φωτοβολταϊκων, η δομή των οποίων φαίνεται παρακάτω.

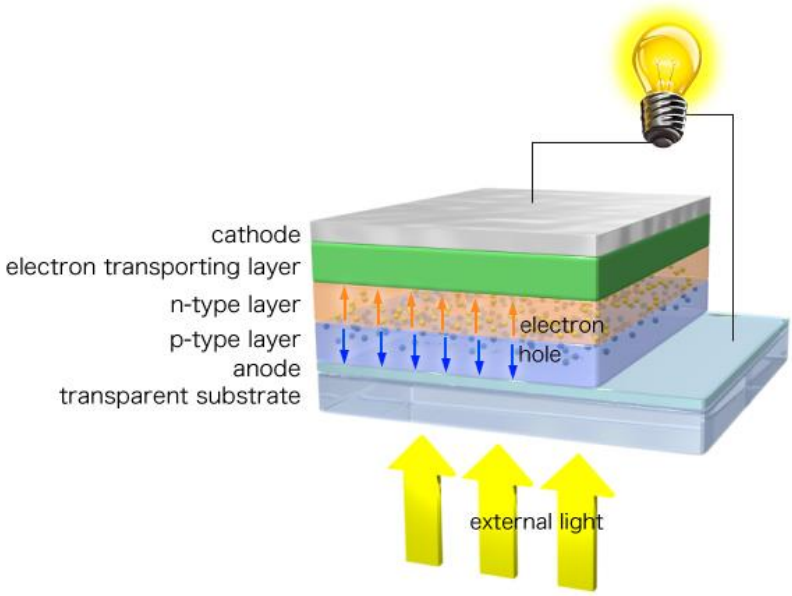



*Figure 4.Organic Solar Cell structure*

Τα επιμέρους στρώματα είναι οργανικά υλικά πλαισιωμένα από δύο ηλεκτρόδια που μπορεί να είναι μέταλλα ή ανόργανα υλικά. Αυτή η γενιά φωτοβολταϊκών λοιπόν, παρέχει επιπλέον δυνατότητα γρήγορης και απλής κατασκευής καθώς και μεγάλης ποσότητας αφού τα επιμέρους υλικά προστίθενται σε διαλύματα και μπορούν να εκτυπωθούν όπως ακριβώς ένα περιοδικό πχ μέσω της μεθόδου (Roll to Roll) R2R.
Πιο αναλυτικά, αρχικά έχουμε το υπόστρωμα που συνήθως είναι γυαλί ή κάποιο εύκαμπτο διάφανο πλαστικό (PET). Στη συνέχεια τοποθετείται το ηλεκτρόδιο της ανόδου και έπειτα το στρώμα μεταφοράς οπών. Στη συνέχεια επιστρώνεται το ενεργό υλικό(στρώμα απορρόφησης) και ακολουθεί το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τέλος, εναποτίθεται το ηλεκτρόδιο της καθόδου για την μεταφορά των ηλεκτρονίων στο κύκλωμα.
Ως ενεργό υλικό χρησιμοποιούνται πολυμερή και οργανικά υλικά. Δύο τέτοια υλικά σχηματίζουν το στρώμα απορρόφησης, καθώς το ένα λειτουργεί ως δότης και το άλλο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων.

Τέτοιες δομές όμως δεν κατάφεραν να προσφέρουν τα αναμενόμενα αποτελέσματα καθώς δεν εμφάνισαν υψηλές αποδόσεις και σε συνδυασμό με την χαμηλή διάρκεια ζωής και την αδυναμία να ανταπεξέλθουν σε συνθήκες περιβάλλοντος, οδήγησαν την ερευνητική κοινότητα σε αναζήτηση νέων υλικών για το στρώμα της απορρόφησης.

## 3.2 PEROVSKITES: Δομή και αρχές λειτουργίας

Έτσι, συνεχίστηκε η αναζήτηση για ένα πιο αποδοτικό και αποτελεσματικό ενεργό υλικό. Το υλικό αυτό είναι ο περοβσκίτης, μια κατηγορία υλικών που στην φυσική του μορφή (ορυκτό) αποτελείται από ασβέστιο, τιτάνιο και οξυγόνο **$CaTiO_3$** . Κάθε υλικό που έχει τη μορφή **$ABX_3$** και την ίδια κρυσταλλογραφική δομή με την ορυκτή μορφή θεωρείται περοβσκίτης.

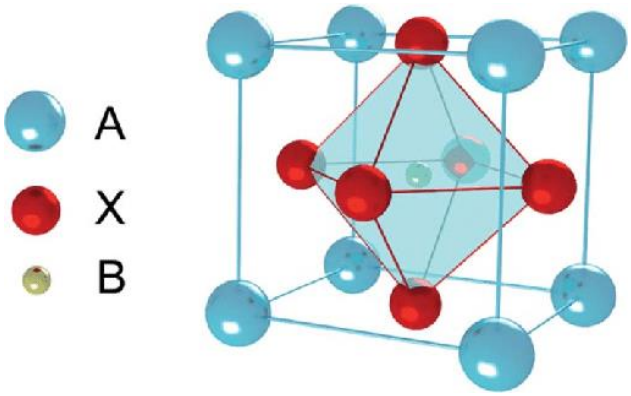



*Figure 5. General Perovskite Structure*



*Figure 6. Mineral Perovskite*

Έτσι, προκύπτει μια κατηγοριοποίηση των περοβσκιτικών υλικών που έχουν ίδια δομή αλλά αποτελούνται από διαφορετικά άτομα.

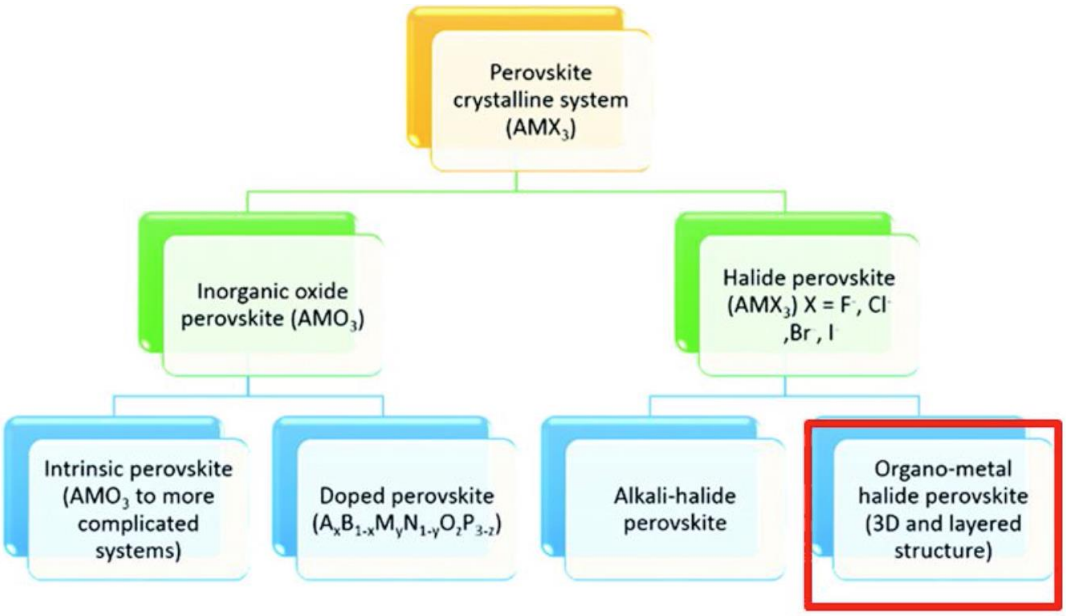



*Figure 7. Classification of Perovskites*

Η αξιοσημείωτη επίδοση υλικών μιας υποκατηγορίας των περοβσκιτών, των organic-halide perovskites, υλικών που περιέχουν άτομα αλογόνου προσδεμένα σε άτομα άνθρακα, οφείλεται στις μοναδικές τους ιδιότητες να παρουσιάζουν ambipolar transport, υψηλό συντελεστή απορρόφησης, ευκινησία φορέων, μεγάλο μήκος διάχυσης, άμεσο και μεταβλητό ενεργειακό χάσμα και τέλος, η χρήση τους είναι γίνεται μέσω απλών μεθόδων.

Φυσικά και αυτή η κατηγορία έχει την μορφή $\mathbf{ABX_3}$, όπου,

**A**: οργανικό μονοσθενές κατιόν
**B**: δισθενές μεταλλικό κατιόν
**X**: ανιόν αλογόνου

Στη θέση A χρησιμοποιείται το κατιόν $CH_3NH_3$ (Methylammonium).
Στη θέση B ανάμεσα στα Pb, Sn και Ge, περισσότερο έχουν μελετηθεί ο μόλυβδος (Pb) και ο κασσίτερος (Sn) και ο μόλυβδος έχει αποδειχθεί ότι είναι πιο αποδοτικός και σταθερός στην πάροδο του χρόνου ενώ το γερμάνιο (Ge), λόγω της μεγάλης αστάθειας που εμφανίζει σε σχέση με τα άλλα δύο, έχει μελετηθεί ελάχιστα. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες αυτού του είδους περοβσκιτών, εξαρτώνται άμεσα από τους δεσμούς B-X. [1]

# 4 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ (Au NPs)

## 4.1 Ιδιότητες και σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού

Η νανοτεχνολογία κερδίζει όλο και μεγαλύτερη προσοχή με το πέρασμα των χρόνων. Το θεμελιώδες συστατικό της είναι τα νανοσωματίδια, σωματίδια που έχουν μέγεθος από 1 έως 100 νανόμετρα και διακρίνονται σε νανοσωματίδια άνθρακα, μετάλλων, οξειδίων μετάλλων και οργανικών υλικών. Επίσης, ποικίλουν τα σχήματα και οι διαστάσεις τους αφού υπάρχουν μηδενικής διάστασης νανοσωματίδια όπως τα quantum dots, μιας διάστασης όπως το γραφένιο (graphene), δύο διαστάσεων, όπως τα carbon nanotubes και τριών διαστάσεων που είναι και τα νανοσωματίδια χρυσού, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Τα νανοσωματίδια έχουν διαφορετικές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες από το υλικό προέλευσης τους (bulk material) και επίσης οι ιδιότητες αυτές διαφέρουν ανάλογα το σχήμα και το μέγεθος τους, πράγμα που τα καθιστά τόσο σημαντικά και ενδιαφέροντα προς έρευνα και χρήση σε αρκετούς τομείς της επιστήμης, όπως μικροηλεκτρονική και βιοιατρική. Στην συγκεκριμένη εργασία θα δούμε πως μπορούν τα νανοσωματίδια χρυσού να βοηθήσουν στη βελτίωση της απόδοσης φωτοβολταϊκών νέας γενιάς. Ας δούμε πρώτα όμως τους τρόπους σύνθεσης νανοσωματιδίων. [2]

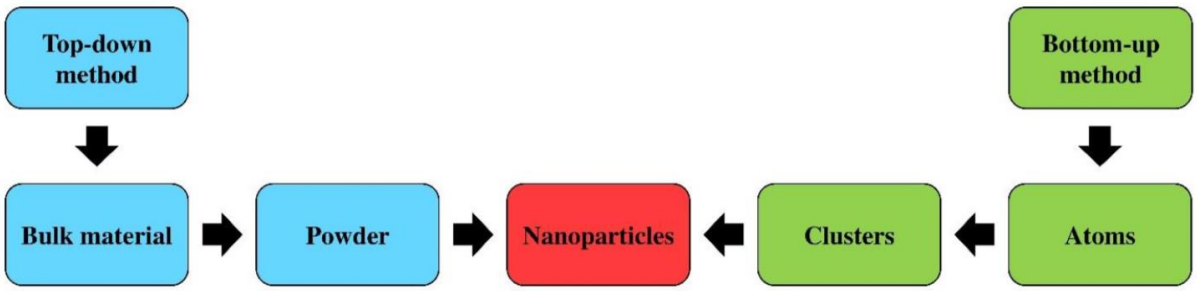



*Figure 8. NPs synthesis processes*

1) Bottom-up or constructive method: Κατά τη μέθοδο αυτή, συγκεντρώνονται άτομα δημιουργώντας clusters και στη συνέχεια νανοσωματίδια. Για παράδειγμα, νανοσωματίδια άνθρακα και οξειδίων μετάλλων, μπορούν να δημιουργηθούν μέσω Pyrolysis (Πυρόλυση) ενώ νανοσωματίδια μετάλλων και άνθρακα μέσω CVD (Chemical Vapour Deposition).
2) Top-down method or destructive: Στη μέθοδο αυτή, ένα υλικό επεξεργάζεται και διασπάται σε κλίμακα νανόμετρων. Από τις πιο γνωστές εφαρμογές είναι το sputtering, για τη δημιουργία μεταλλικών νανοσωματιδίων, ενώ στην κατηγορία αυτή υπόκεινται και η εκτομή

υλικού με τη χρήση παλμικού λέιζερ (Laser Ablation), για την σύνθεση νανοσωματιδίων όπως άνθρακα και μετάλλων.
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα νανοσωματίδια χρυσού (Au NPs), τα οποία όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από τα κομμάτια χρυσού μεγαλύτερης κλίμακας. Οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων εξαρτώνται άμεσα από το μέγεθος και το σχήμα του, αφού η ηλεκτρονιακή δομή τους αλλάζει. Στην περίπτωση της σύνθεσης νανοσωματιδίων μέσα σε υγρό περιβάλλον, οι ιδιότητες τους εξαρτώνται και από τον διαλύτη μέσα στον οποίο έγινε η σύνθεση τους. Το κυρίαρχο φυσικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα και ευθύνεται για το χρώμα το κολλοειδών διαλυμάτων, είναι το **SPR (Surface Plasmon Resonance)**.

## 4.2 Surface Plasmon Resonance

Για νανοσωματίδια εύρους (2-100)nm, όπου δηλαδή το μέγεθος τους είναι αρκετά μικρότερο από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, προκαλείται συντονισμένη ταλάντωση των ηλεκτρονίων(πλασμόνια) της ζώνης αγωγιμότητας που βρίσκονται στην επιφάνεια του υλικού, για παράδειγμα ενός σφαιρικού μεταλλικού νανοσωματιδίου.[3] Αυτός ο συντονισμός όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες, επιτυγχάνεται πολύ δύσκολα με οποιαδήποτε άλλη φυσική διαδικασία. Έπειτα, οι συλλογικές ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων που είναι περιορισμένα στις 3 διαστάσεις της μεταλλικής σφαίρας, επάγουν ένα πολύ ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, κατά πολύ πιο ισχυρό από αυτό της προσπίπτουσας δέσμης φωτός. Πιο αναλυτικά, έστω ένα νανοσωματίδιο που μέσα του κινούνται σχεδόν ελεύθερα τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Όταν ακτινοβοληθεί, το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο της δέσμης φωτός ασκεί μια δύναμη στα ελεύθερα ηλεκτρόνια κάνοντας τα να κινηθούν προς την επιφάνεια του σωματιδίου. Έτσι, συσσωρεύεται αρνητικό φορτίο στην πλευρά αυτή και θετικό στην απέναντι, οπότε και δημιουργείται ένα ηλεκτρικό δίπολο το οποίο με τη σειρά του γεννάει ένα ηλεκτρικό πεδίο αντίθετο από αυτό της δέσμης φωτός. Από αυτό το νέο ηλεκτρικό πεδίο πηγάζει μια δύναμη επαναφοράς που αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να επιστρέψουν στην αρχική τους θέση (θέση ισορροπίας). Όσο μεγαλύτερη η αρχική μετατόπιση των ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο το δίπολο και κατά συνέπεια η δύναμη επαναφοράς.

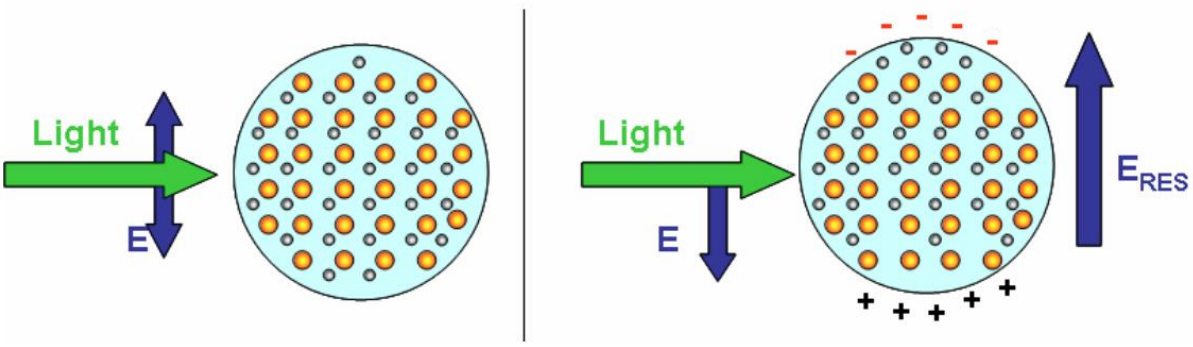



*Figure 9. Αλληλεπίδραση φωτός-νανοσωματιδίου και δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου*

Όπως γίνεται αντιληπτό, το φαινόμενο αυτό, είναι παρόμοιο με αυτό του αρμονικού ταλαντωτή. Έτσι, όταν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μηδενιστεί, τα ηλεκτρόνια λόγω της δύναμης επαναφοράς θα αρχίσουν να κάνουν μία ταλάντωση, με κάποιο βαθμό απόσβεσης, λόγω των ιονικών πυρήνων και της επιφάνειας του σωματιδίου. Η συγχρονισμένη ταλάντωση ηλεκτρονίων (surface plasmon resonance)προκαλεί αύξηση της κινητικής και ηλεκτροστατικής ενέργειας του ηλεκτρικού πεδίου του δίπολου. Αυτή η ενέργεια παρέχεται από τη φωτεινότητα της προσπίπτουσας δέσμης, οπότε η φωτεινότητα μειώνεται και έτσι ισχύει η διατήρηση της ενέργειας του συστήματος. Όσο μεγαλύτερη η ταλάντωση των ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερη η απόσβεση του φωτός και έτσι, στο οπτικό φάσμα απορρόφησης, είναι εφικτή η παρατήρηση των διεγερμένων επιφανειακών πλασμονίων. Η συχνότητα συντονισμού των ταλαντώσεων των ηλεκτρονίων (surface plasmon resonance) αντιστοιχεί στην περιοχή UV-VISIBLE του φάσματος, όπου και προκύπτουν οι κορυφές απορρόφησης όπως φαίνεται στο παρακάτω φάσμα.

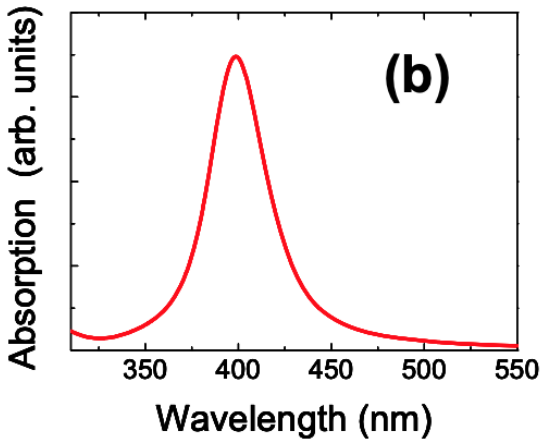



*Figure 10. Φάσμα απορρόφησης για ΝΣ ασημιού 10nm*

Τα επιφανειακά πλασμόνια (surface plasmons) αποτελούν ακόμα μία ηλεκτρονική διαδικασία διέγερσης ηλεκτρονίων. Το ιδιαίτερο γνώρισμα που την καθιστά μοναδική, είναι ο αριθμός των διεργασιών που λαμβάνουν μέρος. Λόγω της ταλάντωσης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου και τη δημιουργία ηλεκτρικών πεδίων εντός και εκτός του σωματιδίου, τα εισερχόμενα φωτόνια μπορούν να ακολουθήσουν 3 δρόμους, είτε να απορροφηθούν (absorption), είτε να σκεδαστούν (scattering) ή τέλος να διαπεράσουν(transmittance) το υλικό. Αυτό εξαρτάται από το άθροισμα των διατομών απορρόφησης(absorption cross section) και σκέδασης(scattering cross section), extinction cross section.

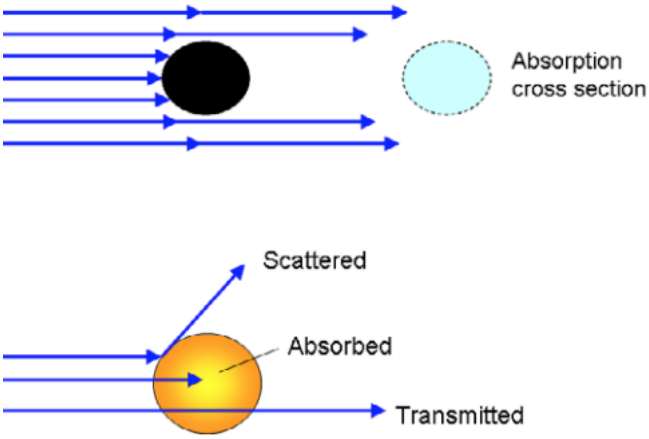



*Figure 11. Absorption cross section(up), scattering, absorption, transmittance (down)*

Μέγιστο ρόλο σε αυτό παίζει το μέγεθος του νανοσωματιδίου, σε σχέση με το μήκος κύματος. Όταν το νανοσωματίδιο είναι <50nm, δηλαδή αρκετά μικρότερο από το μήκος κύματος , μέσα επάγεται ένα ηλεκτρικό δίπολο, ενώ σωματίδια μεγαλύτερα(>50nm) και συγκρίσιμα με το μήκος κύματος δεν μπορούν να περιγράφουν σαν ένα απλό δίπολο. [4]

Όταν λοιπόν πρόκειται για σωματίδια (5-20)nm οι τιμές των διατομών σκέδασης και απορρόφησης δίνονται αντίστοιχα από:

$$\sigma_{\mathrm{sc}} = \frac{1}{6\pi}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 |a|^2, \quad \sigma_{\mathrm{abs}} = \frac{2\pi}{\lambda}\,\mathrm{Im}[a]$$

όπου, $\boldsymbol{\alpha=3V((\varepsilon_p/\varepsilon_m)+1)/((\varepsilon_p/\varepsilon_m)+2)}$ η πολωσιμότητα (polarizability) του νανοσωματιδίου. V είναι ο όγκος του νανοσωματιδίου, $\varepsilon_p$ και $\varepsilon_m$ η διηλεκτρική συνάρτηση του σωματιδίου και του μέσου μέσα στο οποίο βρίσκεται, αντίστοιχα. Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις είναι ανάλογες της συχνότητας του φωτός. Η αποδοτικότητα της σκέδασης (scattering efficiency) είναι $\boldsymbol{Q_{sc}=\sigma_{sc}/(\sigma_{sc}+\sigma_{abs})}$.

Όταν η συχνότητα του φωτός είναι τέτοια ώστε $\varepsilon_p=-2\varepsilon_m$ , η πολωσιμότητα και κατά συνέπεια η διατομή απορρόφησης γίνονται μέγιστες. Η συχνότητα αυτή ονομάζεται συχνότητα συντονισμού (resonant frequency) και η κατάσταση που έχει επέλθει το σύστημα, Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). Στην περίπτωση αυτή τα νανοσωματίδια συμπεριφέρονται σαν κεραίες μικρών διαστάσεων σε σχέση με το προσπίπτων μήκος κύματος, το πλασμονικό πεδίο είναι συζευγμένο με το υλικό απορρόφησης και κατά συνέπεια, αυξάνεται η διατομή απορρόφησής του. [5]

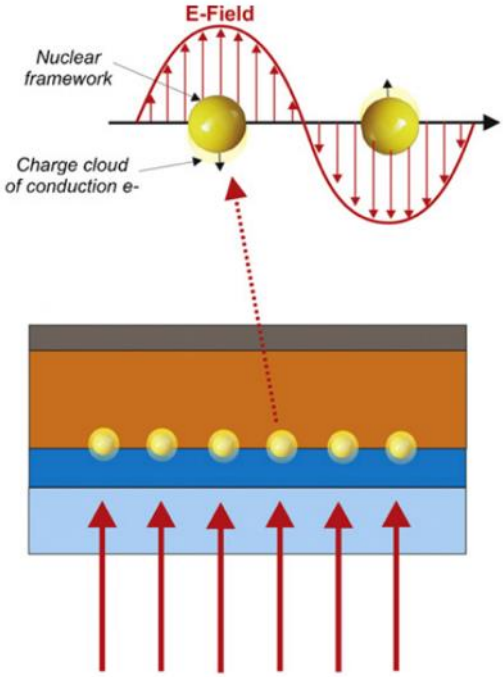



*Figure 12. LSPRs induced by small diameter (5–20 nm) metal particles*

# 5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Ξεκινώντας το πείραμα, αρχικός και δυσκολότερος στόχος ήταν η σύνθεση των νανοσωματιδίων Χρυσού. Μετά από κάθε ακτινοβόληση πλακιδίου χρυσού μέσα στο τολουόλιο, έπρεπε να γνωρίζω εάν είχαν δημιουργηθεί νανοσωματίδια μέσα στο διάλυμα. Μία πρώτη εικόνα δινόταν από το χρώμα του διαλύματος αλλά φυσικά δεν αρκούσε, οπότε χρειαζόταν μια γρήγορη και ξεκάθαρη φασματοσκοπία που θα έδινε εικόνα για το αν είχαν ή όχι δημιουργηθεί νανοσωματίδια. Έτσι, μετά από κάθε ακτινοβόληση, το δείγμα υποβαλλόταν σε φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-VIS).

## 5.1 UV-VISIBLE SPECTROSCOPY

Η διαδικασία στηρίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης μονοχρωματικής ακτινοβολίας από μια ουσία, βάση της οποίας γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Όπως γίνεται αντιληπτό και από το όνομα της, κάνει χρήση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας. Χρησιμοποιείται ένας μονοχρωμάτορας για τη μετατροπή σε ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος. Η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα και στην συνέχεια μέσω ανιχνευτή φωτός και ενός ενισχυτή σήματος, μετατρέπεται σε ψηφιακό και παίρνουμε το φάσμα απορρόφησης.

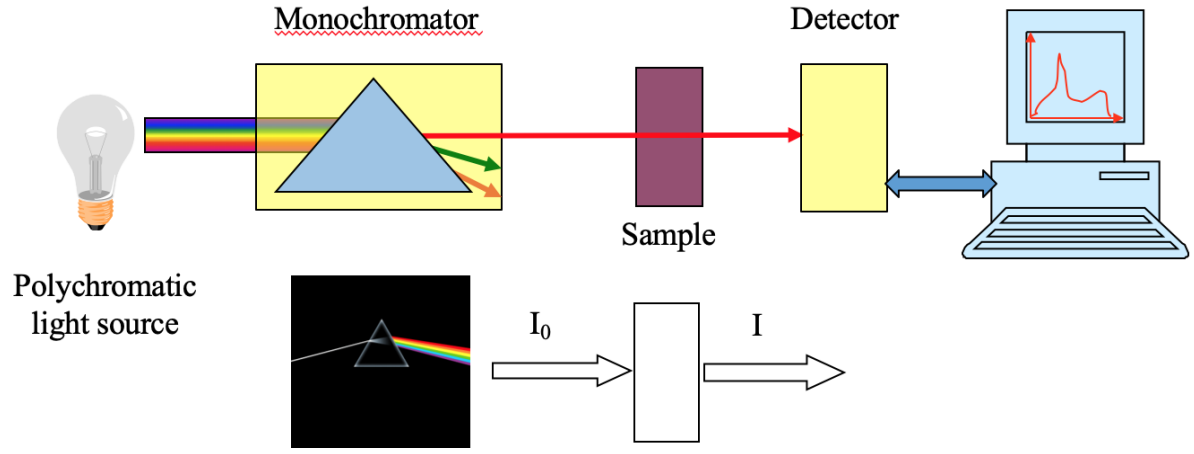



*Figure 13. Διάταξη UV-VIS*

- Δύο πηγές φωτός χρειάζονται για να καλύψουν όλο το φάσμα UV-Vis:

• Λάμπα Δευτερίου– καλύπτει το UV – 190-320 nm.

- Λάμπα Βολφραμίου/Αλογόνου–καλύπτει 320-700 nm.

  - Μονοχρωμάτορας: Επιλέγει δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας (εύρος ~ 0.1nm) σε ευρεία περιοχή μηκών κύματος, με τη δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος (σάρωση).

  - Κυψελίδες-δειγματοφορείς
    - Για το ορατό φάσμα κατασκευάζονται από γυαλί ή πλαστικό
    - Για την περιοχή του υπεριώδους κατασκευάζονται από κρυσταλλικό πυρίτιο (χαλαζία)
    - Τοποθετούνται κάθετα ως προς την προσπίπτουσα δέσμη
    - Μήκος διαδρομής (πάχος εσωτερικής διατομής) συνήθως (1-10) mm

  - Ανιχνευτές: Ο ανιχνευτής μετράει τη διαφορά μεταξύ του μεταδιδόμενου φωτός μέσα από το δείγμα (*I*)
    σε σχέση με το φως (*Io*) και στέλνει το σήμα στο καταγραφέα.

    - Μετατρέπουν το σήμα των φωτονίων της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα.
    - Φωτόνια προσκρούουν σε επιφάνειες κατεργασμένες με ειδικές ενώσεις → απελευθέρωση $e^-$ → ηλεκτρικό ρεύμα

Κάθε ουσία που απορροφά στην ορατή περιοχή (400-800 nm) εμφανίζεται έγχρωμη. Στη φασματοσκοπία απορρόφησης μετριέται η απορρόφηση (A) ή η διαπερατότητα (T) του δείγματος.

-Σύμφωνα με το νομό απορρόφησης των Lambert-Beer ισχύει:

$$A=-\lg T=-\lg(I/Io)=\varepsilon.\ b.\ c$$

όπου,
*A = η απορρόφηση (absorbance)
*T = η % διαπερατότητα (transmittance) του δείγματος (εκφράζει το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα, I/Io.100%
*Io = η ισχύς της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα
*I = η ισχύς της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το διάλυμα
*b = το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας στο διάλυμα
*c = η συγκέντρωση της ουσίας που αναλύεται
*ε = η μοριακή απορροφητικότητα της ουσίας

-Ο νομός Lambert-Beer ισχύει υπό τις εξής προϋποθέσεις:

1) Η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική.

2)Τα σωματίδια που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο.
Αολ =Α1 +Α2 +...Αn

3)Ο νομός δεν ισχύει όταν c>0.01 M

Μέσω αυτής της διάταξης λοιπόν, δίνεται η δυνατότητα μέτρησης της απορρόφησης των διαλυμάτων αλλά και της διαπερατότητας των φιλμ.
Έπειτα, αφότου είχαν δημιουργηθεί τα νανοσωματίδια και προστέθηκαν στο διάλυμα του PTAA, έγινε η επίστρωση στο υπόστρωμα γυαλιού(με ITO).
Με την παραπάνω διάταξη λοιπόν μετρήθηκε η διαπερατότητα αυτού του φιλμ.

Έπειτα, έπρεπε να ελεγχθεί η τραχύτητα (roughness) και η μορφολογία για να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι εφικτή η εναπόθεση του περοβσκίτη και των υπόλοιπων στρωμάτων που απαιτούνται για την κατασκευή ενός ολοκληρωμένου φωτοβολταϊκού.
Για την μέτρηση αυτή χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης ή **Atomic Force Microscopy (AFM).**

## 5.2 Atomic Force Microscopy

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων χρησιμοποιείται για τη μελέτη επιφανειών σε ατομική κλίμακα. Το AFM στηρίζεται σε μια τεχνική σάρωσης για να παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών σε πολύ υψηλή ανάλυση. Μετρά πολύ μικρές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας και της ακίδας του οργάνου που βρίσκεται τοποθετημένη σε ένα εύκαμπτο βραχίονα.
Αυτές οι μικρές δυνάμεις καθορίζονται με τη μέτρηση της κίνησης του βραχίονα ο οποίος έχει εξαιρετικά-μικρή μάζα, με διάφορες τεχνικές μέτρησης, όπως οπτική εκτροπή και φαινόμενο σήραγγας. Η εκτροπή μπορεί να μετρηθεί για 0.02 nm, έτσι για έναν βραχίονα με σταθερά ελατηρίου $10 Nm^{-1}$, μπορεί να ανιχνευθεί δύναμη 0.2 nN. Στη διαδικασία μέτρησης με AFM, το δείγμα μελετάται με τέτοιο τρόπο ώστε οποιαδήποτε μετακίνηση του βραχίονα να μην προκαλεί δονήσεις. Με AFMs μπορούν να μελετηθούν μεγάλων διαστάσεων δείγματα, με την ακίδα να ανιχνεύει το δείγμα ενώ αυτό είναι ακίνητο. Για να επιτευχθεί ατομική ανάλυση με το AFM, το σταθερό ελατήριο του βραχίονα πρέπει να είναι πιο μαλακό από το ΄΄ισοδύναμο ελατήριο΄΄μεταξύ των ατόμων (δεσμοί ατόμων), δηλαδή απαιτείται ένας βραχίονας με ελατήριο σταθεράς $\leq 1 Nm^{-1}$. Για υψηλή ανάλυση, οι άκρες των ακίδων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αιχμηρές, γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται ακίδες με ακτίνα καμπυλότητας του άκρου τους 10–100nm.

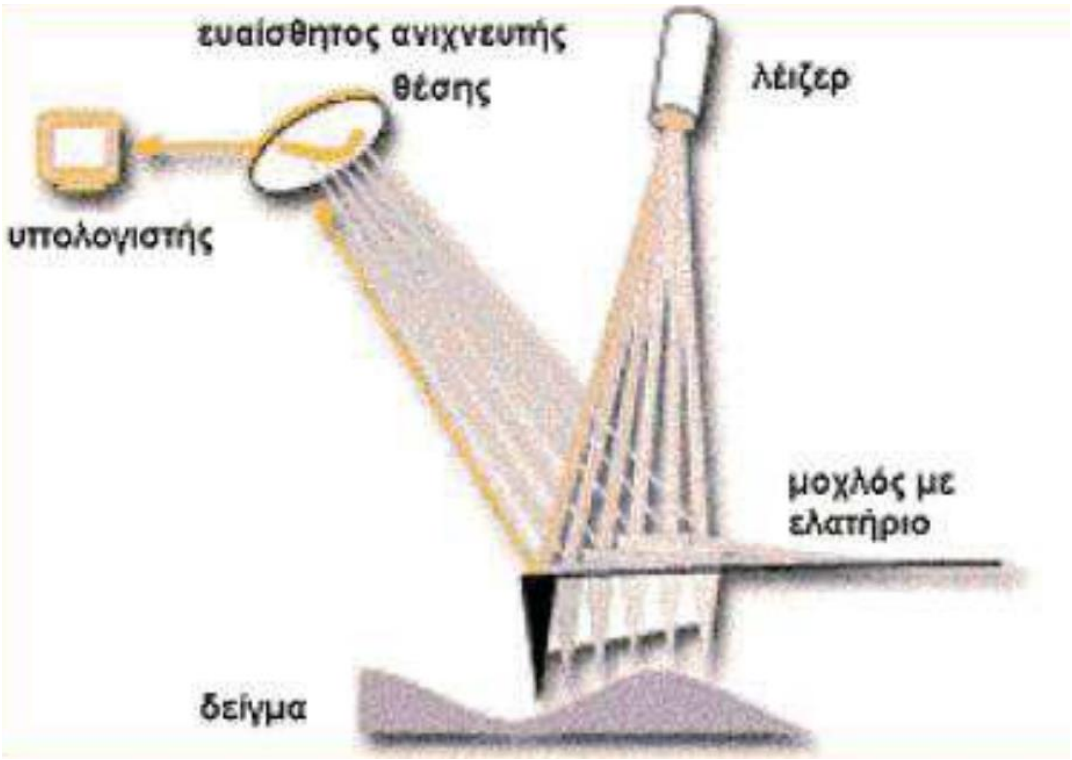



*Figure 14. Βασικά μέρη AFM (Vassilios Binas, FORTH/IESL/TCM)*

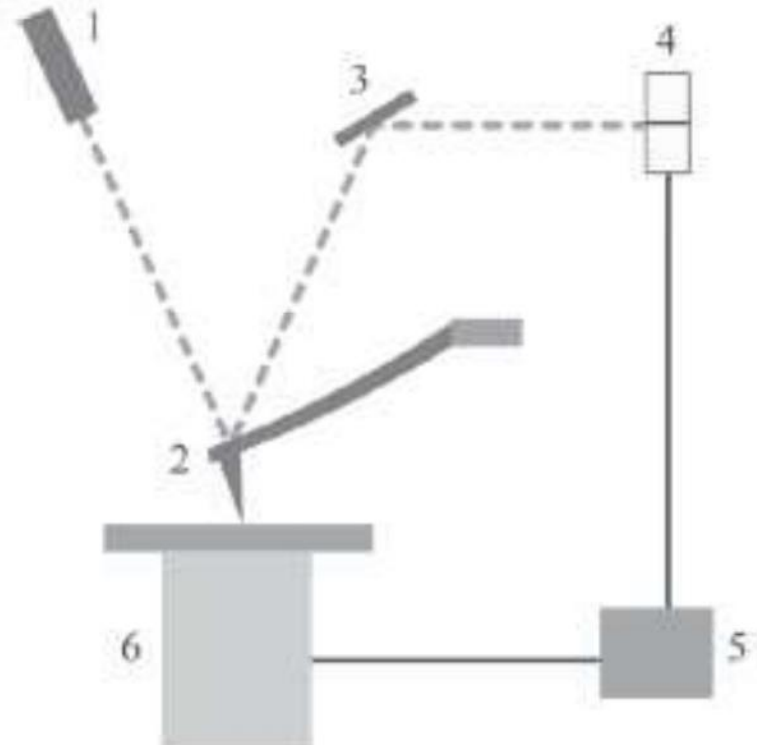



*Figure 15. Διάταξη AFM*

Μέρη Οργάνου

1. Laser
2. Εύκαμπτος βραχίονας
3. Κάτοπτρο
4. Φωτοανιχνευτής
5. Ηλεκτρονικό κύκλωμα
6. Scanner with sample

## 5.3 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

Εάν τα αποτελέσματα του AFM είναι τα επιθυμητά και η μορφολογία καλή, τότε γίνεται η εναπόθεση του περοβσκίτη στο φιλμ και ακολουθεί η μέτρηση που θα δείξει τη μορφολογία του φιλμ μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, **Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM).**
Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων προς το δείγμα. Η εκπομπή επιτυγχάνεται τοποθετώντας ένα σύρμα εύρους περίπου 100nm (συνήθως Βολφράμιο) μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο πολύ υψηλής τάσης με αποτέλεσμα το έργο εξόδου του υλικού(κάθοδος) να χαμηλώνει και να απελευθερώνονται ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια, αφού περάσουν από φακούς που τα εκτρέπουν και σχηματίσουν μια πολύ στενή δέσμη, χτυπάνε το δείγμα και έχει ως αποτέλεσμα την ανίχνευση 2 βασικών κατηγοριών ηλεκτρονίων :

1. Τα ηλεκτρόνια που συγκρούονται ελαστικά με το δείγμα και ανακλώνται (Backscattered electrons)
2. Αυτά που προέρχονται από τα άτομα του δείγματος αφού τα άτομα αυτά συγκρούονται ανελαστικά με τα αρχικά(primary) ηλεκτρόνια, (secondary electrons)

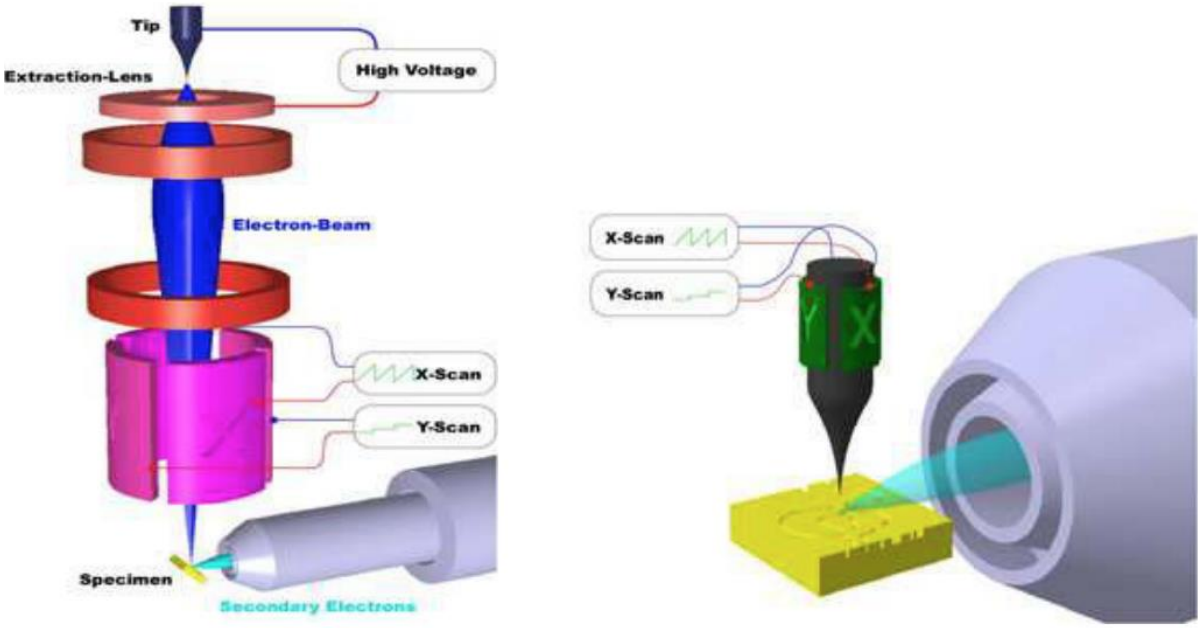



*Figure 16. Field Emission Scanning Electron Microscopy parts [7]*

## 5.4 Transient Absorption Spectroscopy (TAS)

Τέλος, εξετάζεται η απορρόφηση και η κίνηση των φορέων μέσα στο φιλμ σχετικά με τον χρόνο μέσω της φασματοσκοπίας **Transient Absorption Spectroscopy (TAS)**. Συγκεκριμένα σε φωτοβολταϊκό περοβσκίτη εξετάζεται:[8]

a) χρόνος επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών (electron-hole recombination time)
b) παγίδευση φορέων στους κόκκους του περοβσκίτη (charge carrier trapping at perovskite grain boundaries)
c) μεταφορά οπών από το ενεργό στρώμα του περοβσκίτη προς το υλικό μεταφοράς οπών (Hole Transport Layer)

Η αρχή λειτουργίας στηρίζεται στην χρήση παλμικού λέιζερ υπέρστενου παλμού. Η αρχική δέσμη, μέσω beam splitter, χωρίζεται σε δύο δέσμες, την pump και την probe. Η πρώτη δίνει ενέργεια στα μόρια του υλικού, διεγείροντας τα ηλεκτρόνια της θεμελιώδους στάθμης(ground state) σε ανώτερες διεγερμένες καταστάσεις. Η δεύτερη, οδηγείται μέσω μηχανισμού φακών έτσι ώστε να φτάσει στο υλικό με μια σχετική καθυστέρηση σε σχέση με την πρώτη δέσμη, και αυτό γιατί η probe είναι αυτή που θα δώσει πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση των διεγερμένων ηλεκτρονίων κάθε στιγμή μετά την διέγερση τους από την pump. Η probe λοιπόν αλληλοεπιδρά με τα ηλεκτρόνια που έχουν απομείνει στις διεγερμένες στάθμες κάθε στιγμή και μέσω πολλών στιγμιότυπων, δίνει ένα φάσμα που δείχνει για κάθε στιγμή την απορρόφηση και την κίνηση των φορέων.

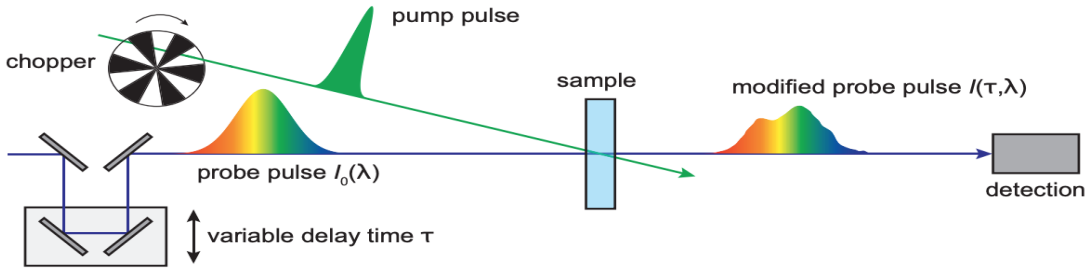



*Figure 17. TAS function*

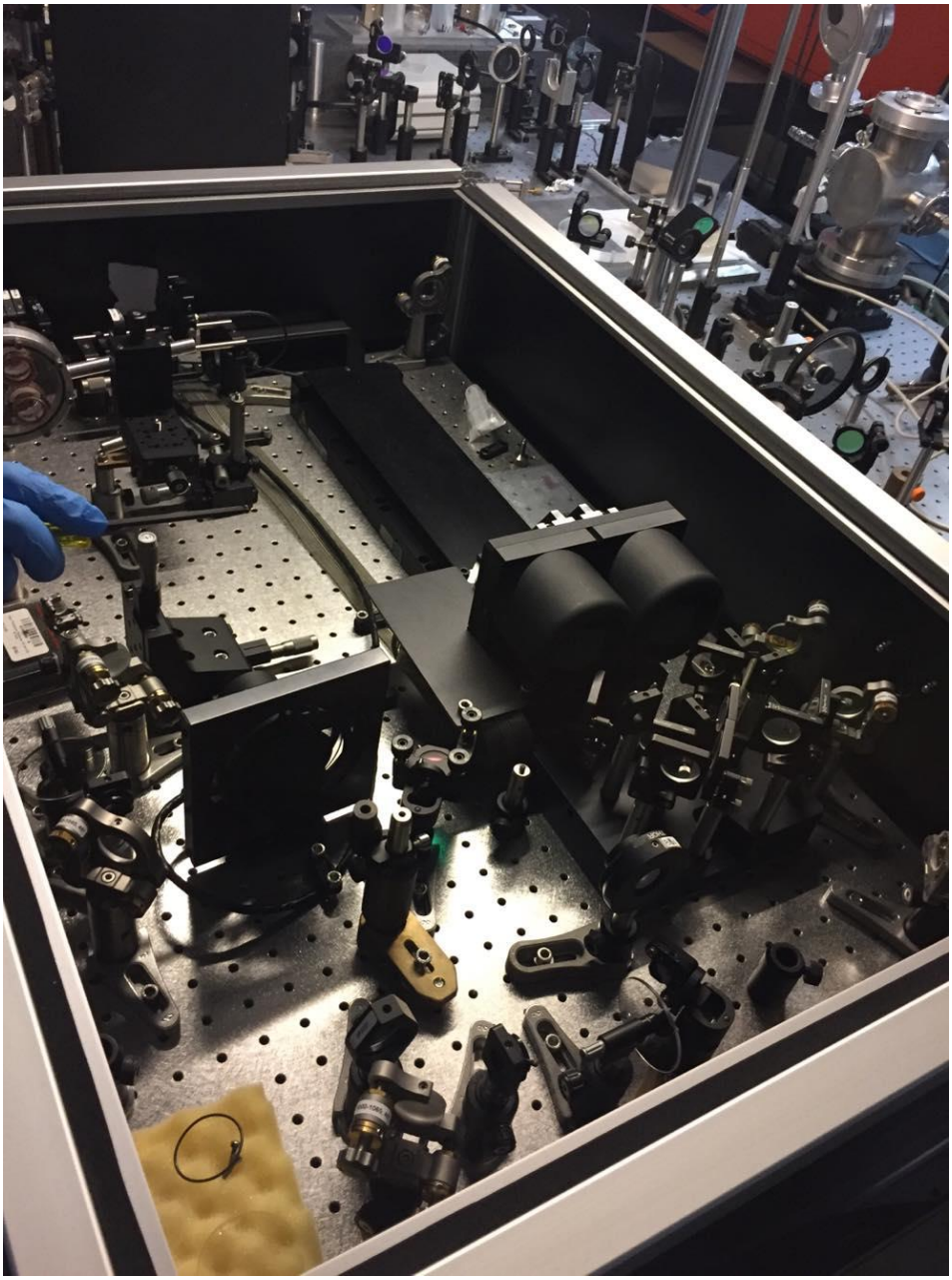


*Figure 18. TAS instrument IESL FORTH, Stratakis Lab*

# 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η βασική ιδέα για την εκπόνηση αυτής της εργασίας ήταν ο εμπλουτισμός (doping) του υλικού μεταφοράς οπών(Hole Transport Layer), ενός φωτοβολταϊκού με ενεργό υλικό τον περοβσκίτη, με νανοσωματίδια χρυσού. Στόχος είναι η διέγερση των επιφανειακών πλασμονίων και η επίτευξη του φαινομένου που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 4.1, Surface Plasmon Resonance, έτσι ώστε να αυξηθεί το εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που απορροφάει το φωτοβολταϊκό. Οπότε τα ζητούμενα στο πείραμα ήταν δύο, το μέγεθος των νανοσωματιδίων να είναι μεταξύ 5nm και 30 nm και να βρίσκονται μέσα στον ίδιο διαλύτη που βρίσκεται το PTAA(HTL).
Ο διαλύτης είναι το Τολουόλιο (Toluene).

## 6.1 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΡΥΣΟΥ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΣΕ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ

Η σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού μέσα στο νερό, με διάφορες μεθόδους, είναι εδώ και αρκετά χρόνια εδραιωμένη στον ερευνητικό τομέα δίνοντας τη δυνατότητα επιλογής του μεγέθους και του σχήματος τους.
Έτσι, έγινε μία απόπειρα μεταφοράς νανοσωματιδίων από νερό σε Τολουόλιο. Τα σωματίδια αυτά, είχαν δημιουργηθεί με χημική μέθοδο μέσα σε νερό και ήταν μεγέθους περίπου 13nm.
Έτσι, σε ένα φιαλίδιο προστέθηκαν:

**5ml of $H_2O$: Au Nps + 5ml of Toluene**

Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετήθηκε πάνω σε hot plate-stirrer μέσα σε απαγωγό, σε θερμοκρασία λίγο παρακάτω από τους 100$^oC$ κάνοντας 10 στροφές το δευτερόλεπτο. Το νερό έχει σημείο βρασμού τους 100$^oC$ ενώ το τολουόλιο τους 110$^oC$. Η ιδέα είναι να εξατμιστεί το νερό και νανοσωματίδια να μείνουν στο τολουόλιο. Το τολουόλιο δεν είναι διαλυτό στο νερό, σχηματίζουν 2 τέλειες φάσεις οπότε ήταν πολύ πιθανός ο σχηματισμός συσσωμάτων και η αποτυχία της μεταφοράς νανοσωματιδίων. Έπειτα από 17 ώρες λοιπόν στο hot plate, το νερό εξατμίστηκε, κ έμεινε μόνο τολουόλιο με σωματίδιο χρυσού. Όμως το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό, αφού σχηματίστηκαν συσσωματώματα λόγω:

1) Πολλές ώρες σε υψηλή θερμοκρασία
2) Σημεία βρασμού πολύ κοντά
3) Τα πολυμερή δεν ευνοούν τέτοιες διαδικασίες
   Το διάλυμα τοποθετήθηκε για 15 λεπτά σε ultra-sonication σε μια τελευταία προσπάθεια διάσπασης των συσσωμάτων αλλά δίχως αποτέλεσμα.

## 6.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΣ ΧΡΥΣΟΥ ΣΕ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΛΕΙΖΕΡ

Στη συνέχεια, μετά την αποτυχημένη προσπάθεια μεταφοράς ΝΣ από νερό σε τολουόλιο, ξεκίνησε η διαδικασία για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού απ' ευθείας μέσα σε τολουόλιο με τη χρήση παλμικού λέιζερ. Η πρώτη απόπειρα έγινε χρησιμοποιώντας το PHAROS LASER που έχει τη δυνατότητα να στείλει υπέρστενους παλμούς διάρκειας femtosecond και picosecond.

### 6.2.1 FEMTOSECOND PUSLES LASER ABLATION

Σε ένα τρυβλίο πετρί τοποθετήθηκε ένα πολύ λεπτό φύλλο χρυσού μέσα σε 1ml τολουόλιο(όσο χρειάστηκε για να καλυφθεί η επιφάνεια του χρυσού).Ο στόχος βρισκόταν πάνω σε ένα μηχανισμό που μέσω προγράμματος υπολογιστή εκτελούσε προκαθορισμένες κινήσεις στον τρισδιάστατο χώρο. Το λέιζερ είχε τις εξής παραμέτρους:

- wavelength λ=1064nm
- pulse duration τ=10fs
- repetition rate = 60khz
- power I=1W
- fluence= 3,8J/cm$^2$



*Figure 19. Au plate into toluene*

Η ακτινοβόληση διήρκησε μερικά μόνο δευτερόλεπτα αλλά το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό και αυτό φάνηκε αμέσως μέσα στο διάλυμα καθώς με το μάτι γινόταν αντιληπτή η δημιουργία συσσωμάτων και γραφιτικών ουσιών. Επίσης το χρώμα δεν ήταν το αναμενόμενο κόκκινο που παρουσιάζουν τα διαλύματα με νανοσωματίδια χρυσού μέσα. Το πείραμα επαναλήφθηκε αλλάζοντας παραμέτρους όπως repetition rate, laser fluence και power αλλά τα αποτελέσματα ήταν ανεπιτυχή.

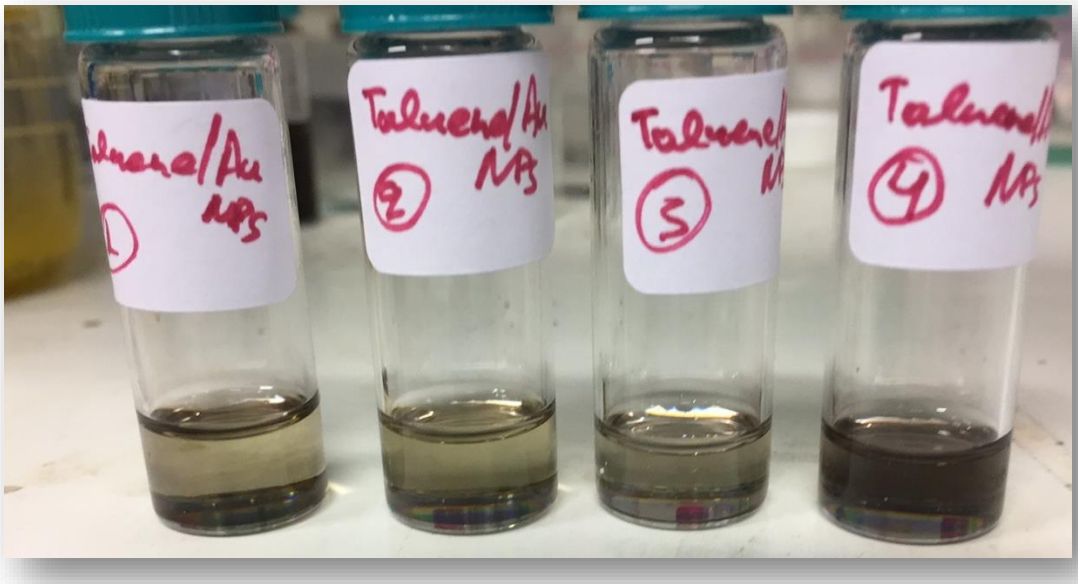



*Figure 20. Femtosecond laser ablation of Au into toluene*

Στη συνέχεια πάρθηκαν τα φάσματα οπτικής απορρόφησης των διαλυμάτων στο UV-VIS, όπου και επιβεβαιώθηκε η αποτυχία σύνθεσης νανοσωματιδίων.

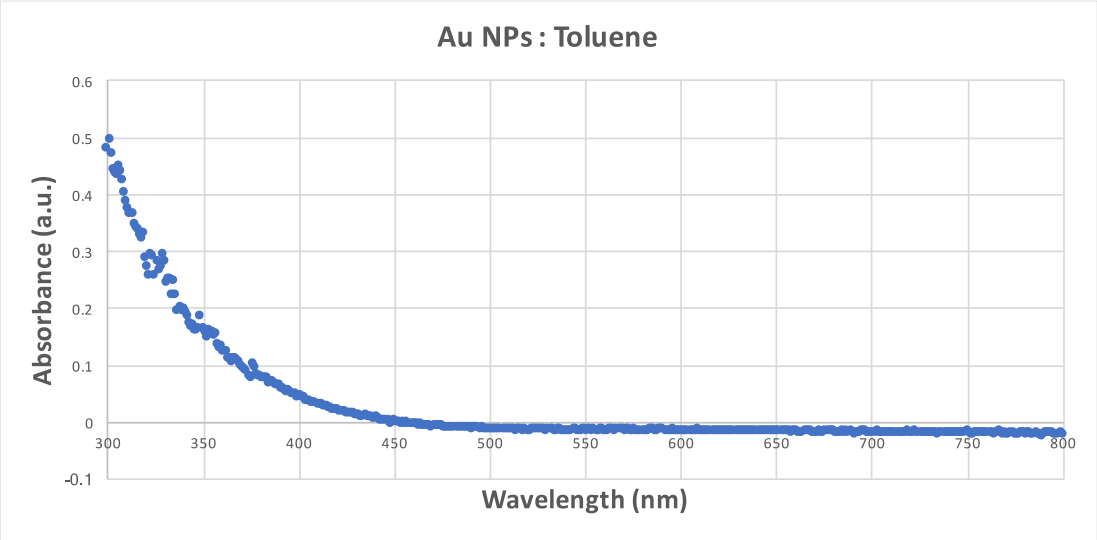



*Figure 21. Absorbance spectrum of LA Au NPs in Toluene*

Πέρα από την αναμενόμενη απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής του χρυσού στα 520nm, στο παραπάνω φάσμα εμφανίζεται μια κορυφή στα 300nm που υποδηλώνει την παρουσία άνθρακα (C) . Λόγω πολύ-φωτονικής απορρόφησης αφού πρόκειται για μη-γραμμικά φαινόμενα κατά την ακτινοβόληση, οι δεσμοί του άνθρακα στο τολουόλιο σπάνε και σχηματίζεται ένας γραφιτικός φλοιός γύρω από σωματίδια εμποδίζοντας τα να αναπτυχθούν, γι' αυτό και έχουν εύρος περίπου 1nm.
Έτσι, δεν ενεργοποιείται ποτέ το SPA στο σημείο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που απορροφάει ο χρυσός. [9]
*Να σημειωθεί ότι παρουσιάζεται μόνο ένα φάσμα, καθώς όλα τα δείγματα που δημιουργήθηκαν με παλμούς διάρκειας femtosecond παρουσίασαν σχεδόν την ίδια εικόνα.

## 6.2.2 PICOSECOND PULSES LASER ABLATION

Επόμενη προσπάθεια έγινε με τη χρήση ενός FIBER LASER, το οποίο χρησιμοποιεί οπτικές ίνες ως ενεργό μέσο, εμπλουτισμένο με υττέρβιο. Εκπέμπει στα 1064nm και η δέσμη οδηγείται στο στόχο μέσω ενός μηχανισμού καθρεφτών γκάλβο. Το σύστημα αυτό δίνει τη δυνατότητα μέσω προγράμματος συνδεδεμένου υπολογιστή να μετακινείται η δέσμη και στις 3 διαστάσεις, δηλαδή στο επίπεδο xy αλλά και να αλλάζει η εστιακή απόσταση (Z) το οποίο στην ουσία ισοδυναμεί με αλλαγή στην ενέργεια (fluence) .
Τοποθετήθηκε λοιπόν ξανά το πετρί με τον χρυσό και το τολουόλιο, το λέιζερ ρυθμίστηκε στις εξής παραμέτρους:

- wavelength λ=1064nm
- pulse duration τ=150ps
- repetition rate = 60khz (60-200)

- power I=0.7W

με τις τελευταίες 3 να αλλάζουν μετά από κάθε ακτινοβόληση έτσι ώστε να βρεθεί ο καταλληλότερος συνδυασμός που θα δώσει τα νανοσωματίδια χρυσού. Τέλος, για να αρχίσει το πείραμα, μέσω του υπολογιστή δόθηκε εντολή στο σύστημα γκάλβο έτσι ώστε η δέσμη να εκτελεί ένα συγκεκριμένο pattern αντί να παραμένει σταθερή στο ίδιο σημείο.
Σε αυτή την περίπτωση το σποτ ήταν αρκετά μεγάλο (>300μm) και ανομοιογενές, με αποτέλεσμα η ενέργεια να είναι ανεπαρκής για να ξεκινήσει η διαδικασία της εκτομής (ablation). Για να είναι μεγαλύτερη η ενέργεια (fluence) , το Z έπρεπε να είναι πολύ μικρότερο.
Παρακάτω φαίνεται η διάταξη του Fiber laser με το σύστημα καθρεφτών Galvo .

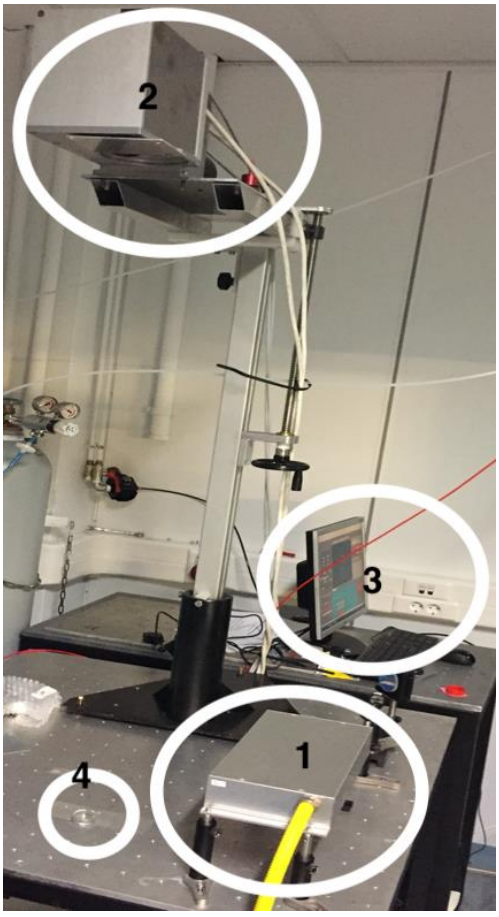


*Figure 22. Fiber laser-Galvo system, Stratakis Lab IESL/FORTH*

1. Fiber Laser
2. Galvo system
3. PC
4. Target/sample

### 6.2.3 NANOSECOND PULSES LASER ABLATION

Χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη με την παραπάνω, το πείραμα επαναλήφθηκε αλλά πλέον με διάρκεια παλμού τάξεως nanosecond. Υπήρχε η δυνατότητα επιλογής τριών διαφορετικών χρόνων, $\tau_1$=1ns, $\tau_2$=2ns, $\tau_3$=5ns. Ο ρυθμός επανάληψης των παλμών (repetition rate) μπορεί να πάρει τιμές από 2kHz έως 20 kHz.
Αυτή τη φορά το σποτ που κάνει η δέσμη στον στόχο είναι μικρότερο και πιο ομογενές, που σημαίνει ότι η επίδραση της δέσμης πάνω στο στόχο είναι πιο ισχυρή από αυτή των ps παλμών και ταυτόχρονα περισσότερο ελεγχόμενη σε σχέση με του υπέρστενους παλμούς του PHAROS (fs) .
Έτσι αλλάζοντας την εστιακή απόσταση Z, δηλαδή την απόσταση που διανύει η δέσμη από τον τελευταίο φακό του μηχανισμού γκάλβο μέχρι τον στόχο , αλλάζει τόσο το μέγεθος όσο και η ποιότητα του σποτ. Το βέλτιστο σποτ αναμένεται να είναι ομοιόμορφο και χωρίς φθορές γύρω από αυτό. Βρίσκοντας αυτό, έχουμε βρει και την ιδανική ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί το ablation.
Για την εύρεση λοιπόν του καλύτερου σποτ, χρησιμοποιήθηκε το φύλλο χρυσού που παίρνει μέρος στο πείραμα. Ξεκινώντας λοιπόν για

- wavelength= 1064nm
- τ= 1ns
- repetition rate= 60kHz
- power I=0.8W
- z=32

και εν συνεχεία αλλάζοντας σε κάθε επανάληψη το Z κατά μία μονάδα μέχρι Z=46 κρατώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους, αναζητείται το βέλτιστο σποτ, καθώς για κάθε ακτινοβόληση το αντίστοιχο σποτ εξεταζόταν στο μικροσκόπιο. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για I=0.9W .

Με αυτή την παραμετρική μέθοδο, κατέληξα στις ιδανικές παραμέτρους όπου ξεκινάει η εκτομή, (ablation threshold).

- **wavelength λ= 1064nm**
- **τ= 1ns**
- **repetition rate= 60kHz**
- **power I=0.9W**
- **fluence= 3,3 J/cm$^2$**

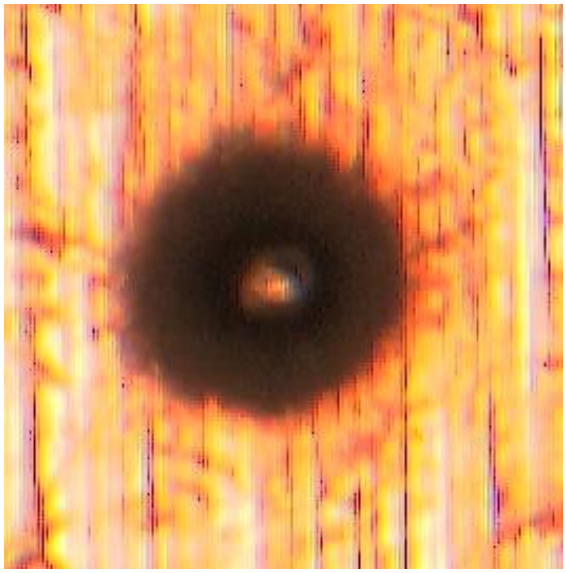


*Figure 23. Image of spot onto Au (20x)*

Με τις παραπάνω παραμέτρους λοιπόν, έγινε η ακτινοβόληση σε τρυβλίο που περιείχε 0.7ml τολουόλιο. Αμέσως φάνηκε πως συνέβαινε η εκτομή και μετά από 20 δευτερόλεπτα το διάλυμα ήταν έτοιμο. Το χρώμα ήταν κοντά στο κόκκινο που πρέπει να παρουσιάζουν τα διαλύματα με νανοσωματίδια χρυσού και αυτό επιβεβαιώθηκε όταν το έγινε η φασματοσκοπία απορρόφησης UV-VIS και όπως φαίνεται παρακάτω εμφανίστηκε μια κορυφή στο συμπληρωματικό χρώμα του κόκκινου, δηλαδή στο πράσινο, γύρω στα 550nm.
*Για 1ml αντί 0.7ml μέσα στο τρυβλίο, τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά, καθώς άλλαζε το μήκος που διάνυε η δέσμη μέσα στο διάλυμα και χανόταν ενέργεια, η οποία δινόταν στο τολουόλιο, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται και πάλι σε μεγάλο βαθμό γραφιτικά κομμάτια και όχι νανοσωματίδια χρυσού. Αυτά τα διαλύματα είχαν ένα πολύ σκούρο χρώμα.

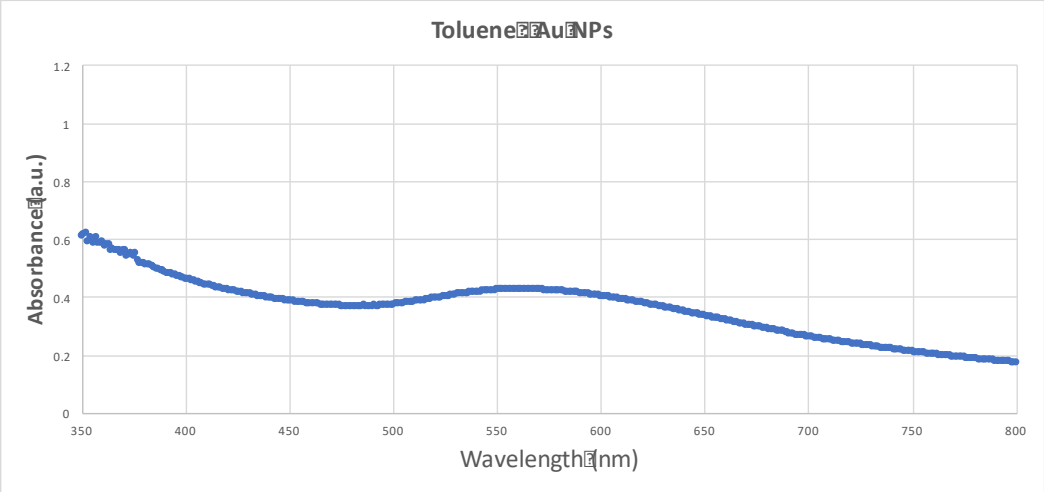



*Figure 24. Absorbance spectrum of LA Au NPs in Toluene*

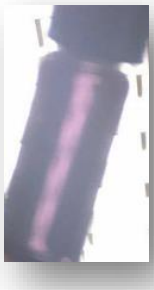


*Figure 25. Toluene: Au NPs*

Αυτό ήταν το καλύτερο αποτέλεσμα που μπόρεσα να πάρω για σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού μέσα σε τολουόλιο από λέιζερ. Το διάλυμα αυτό λοιπόν χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή φιλμ περοβσκίτη.

## 6.3 AU NPS DOPING OF HTL IN PSC

Το διάλυμα με τα νανοσωματίδια έπρεπε να χρησιμοποιηθεί αμέσως για την δημιουργία του φιλμ καθώς όπως είχα διαπιστώσει αν έμενε έστω και ένα βράδυ ακόμα και σε stirrer, τα σωματίδια γινόταν συσσωματώματα και το διάλυμα καταστρεφόταν.
Για αρχή, έγινε η προσθήκη των νανοσωματιδίων στο υλικό που χρησιμοποιείται ως HTL. Από την ώρα που και τα δύο βρίσκονται σε κοινό διαλύτη( τολουόλιο), αρκούσε η προσθήκη του διαλύματος των ΝΣ μέσα στο vial που περιείχε το PTAA.
Η ανάμειξη έγινε με αναλογία 5:100, η οποία ήταν βάση της βιβλιογραφίας η καταλληλότερη έτσι ώστε να αυξηθεί η απορρόφηση και να μην επηρεαστούν αρνητικά οι ιδιότητες του PTAA.

**55μl (PTAA: Toluene) + 2.75 μl (Au NPs: Toluene) → 57.75μl (PTAA: Au NPs: Toluene)**

Έχει προηγηθεί ο καθαρισμός του υποστρώματος που θα χρησιμοποιηθεί, που είναι γυαλί με Indium Tin Oxide (ηλεκτρόδιο ανόδου) .
Ο καθαρισμός γίνεται σε 3 διαδοχικά βήματα καθένα από τα οποία περιλαμβάνει 10 λεπτά σε μπάνιο υπερήχων με το υπόστρωμα τοποθετημένο σε

1. Απιονισμένο νερό
2. Ακετόνη
3. Αιθανόλη

Στη συνέχεια τα γυαλιά στεγνώνουν υπό ροή αζώτου (N) και εισέρχονται στο glovebox, όπου βρίσκεται και το διάλυμα πλέον . Με τη μέθοδο **dynamic spin coating** έγινε η επίστρωση του HTL πάνω στο υπόστρωμα και ακολούθησε η ανόπτηση(annealing) πάνω σε hot plate,φυσικά μέσα στο glovebox.
Έπειτα ξανά με dynamic spin coating, επιστρώθηκε ο περοβσκίτης.
Ο συγκεκριμένος περοβσκίτης είναι μια επέκταση των περοβσκιτών τύπου $AMX_3$, αφού έχουν προστεθεί 2 κατιόντα ακόμα (4 συνολικά) και ονομάζεται τετραπλός και δημιουργείται ως εξής:

$PbI_2 + PbBr_2 + FAI + MABr \rightarrow$ MAFA (1)
DMSO → CsI, DMF: DMSO → RbI (2)
(1) +(2) → **RbCsMAFA**
Rubidium(Rb) Cesium(Cs) Methylammonium($CH_3NH_3^+$)
Formamidinium($CH_3(NH_2)_2^+$)
Δημιουργήθηκαν 5 φιλμ :

1. ITO – PTAA
2. ITO – PTAA: Au NPs
3. ITO – PTAA - RbCsMAFA

4. ITO - PTAA: Au NPs – RbCsMAFA (5% doping)
5. ITO - PTAA : Au NPs – RbCsMAFA (10% doping)

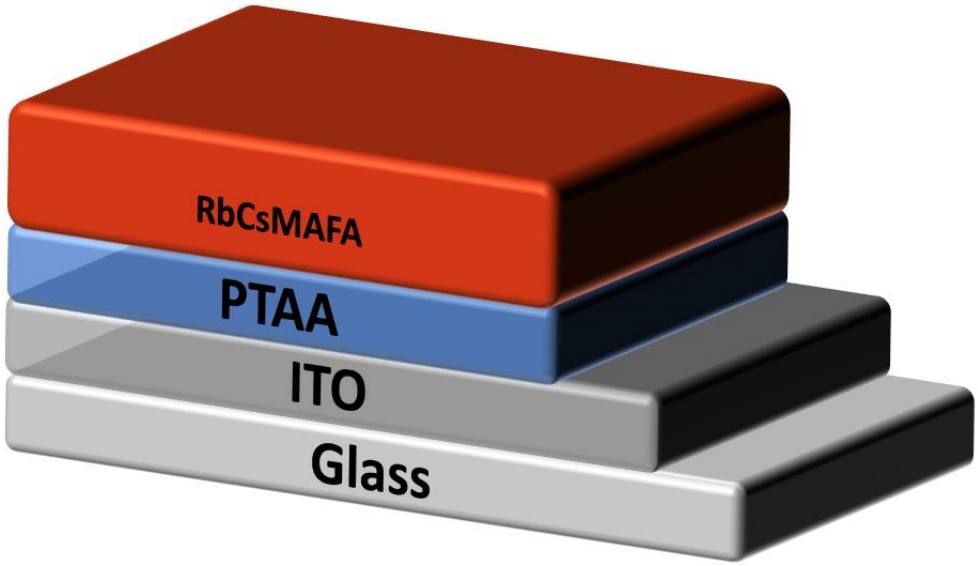



*Figure 26. Undoped film*

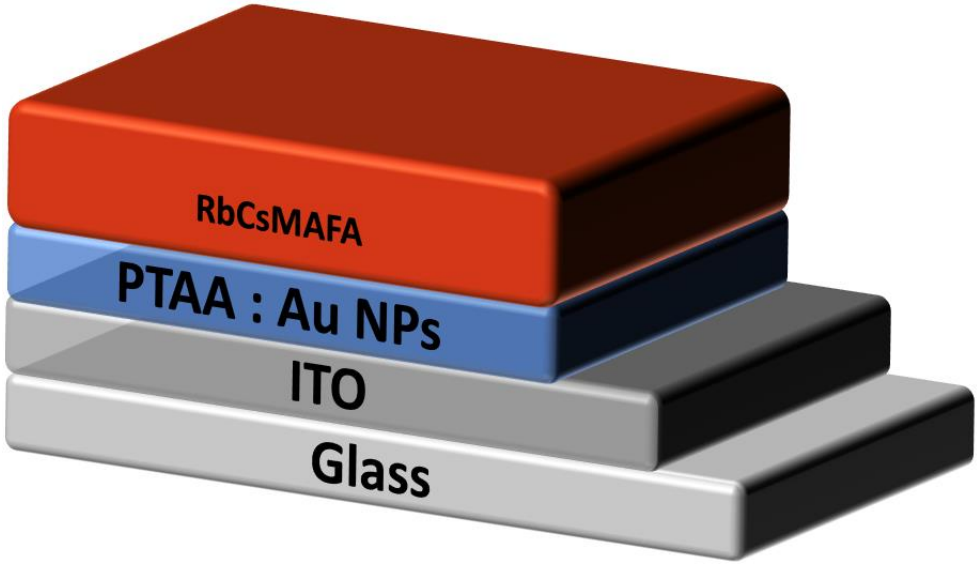



*Figure 27. Doped film*

Δυστυχώς, ο περοβσκίτης δεν στρώθηκε ομοιόμορφα πάνω στο HTL (ανεξάρτητα νανοσωματιδίων) και γι' αυτό ευθύνεται η σύσταση του συγκεκριμένου PTAA που χρησιμοποιούταν εκείνες τις μέρες στο εργαστήριο.

Παρ’ όλα αυτά, πάρθηκαν πληροφορίες τόσο για την μορφολογία των στρωμάτων των φιλμ όσο και για την κίνηση των φορέων και την απορρόφησή τους.
Στις παρακάτω μετρήσεις-φασματοσκοπίες συγκρίνονται φιλμ χωρίς ΝΣ και φιλμ με ΝΣ.

## 6.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΕΣ

Δύο κατηγορίες χαρακτηρισμών θα μελετηθούν:
1.Δομικός και Μορφολογικός
2.Οπτικός και Ηλεκτρικός

### Atomic Force Microscopy (AFM)

Μετά την εναπόθεση του PTAA, έπρεπε να γίνει γνωστή η ποιότητα και η μορφολογία της επιφάνειας, για να επιστρωθεί στη συνέχεια ο περοβσκίτης.

- roughness(undoped) =1,264
- roughness(doped) = 1,064

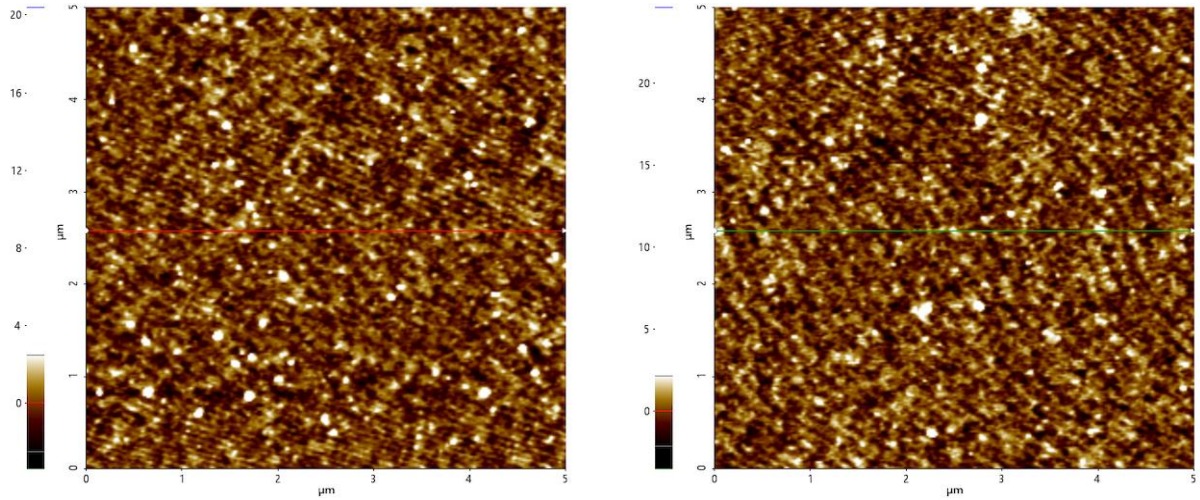



*Figure 28. AFM images of undoped (left) and doped (right) films*

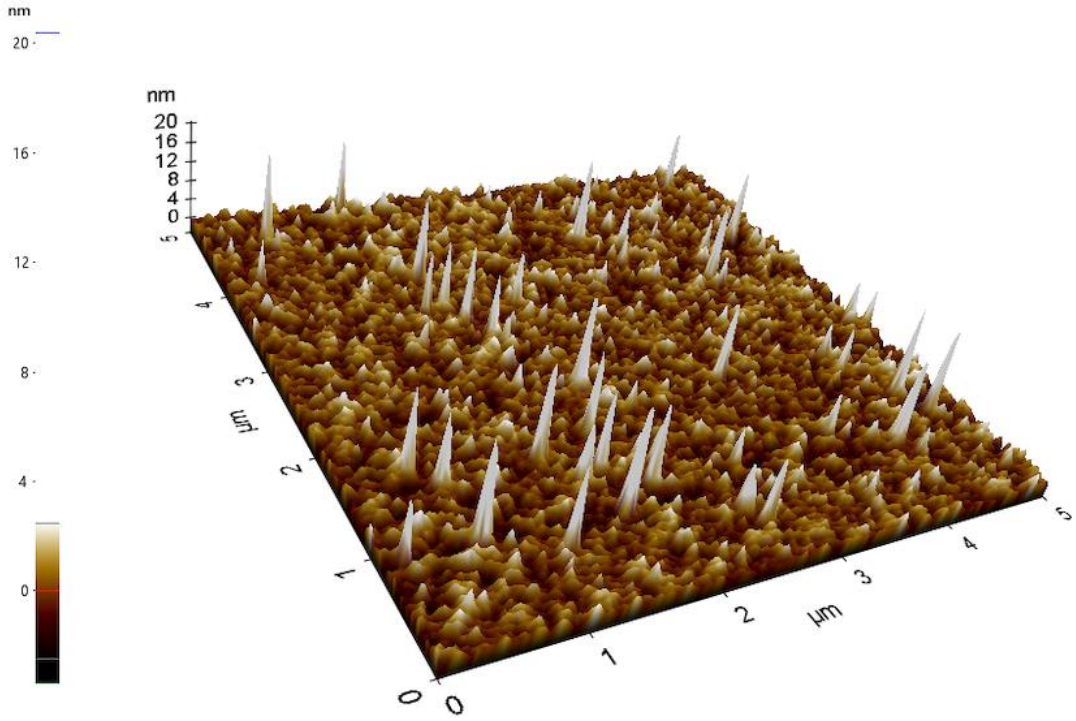



*Figure 29. AFM 3-D image of undoped film*

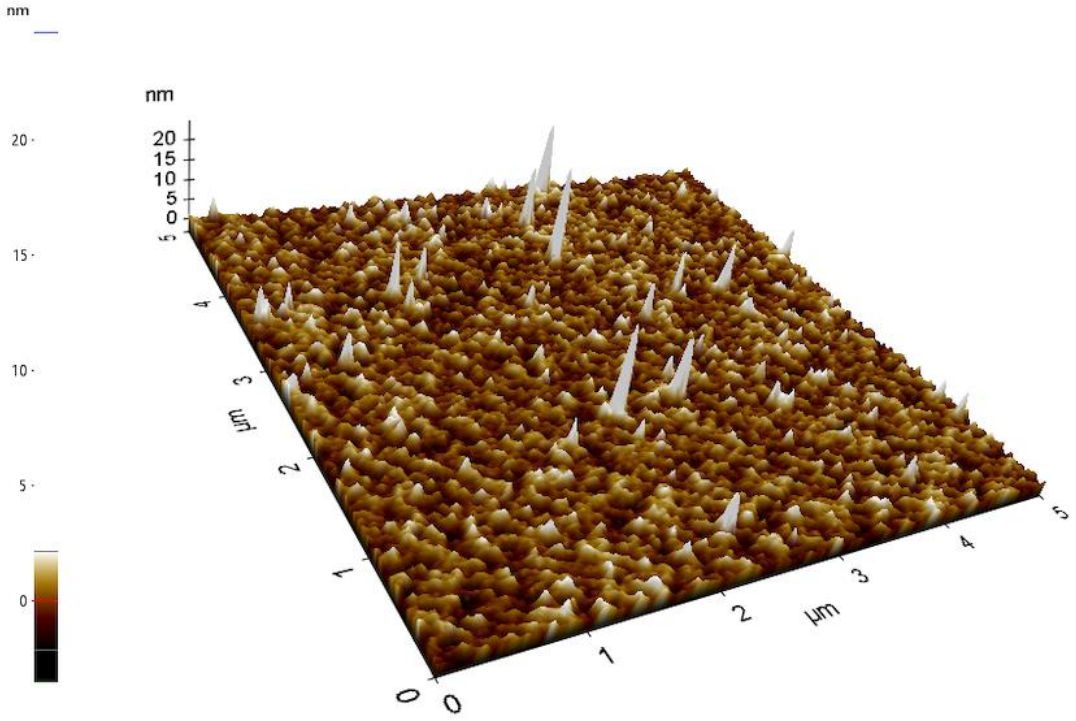



*Figure 30. AFM 3-D image of doped film*

Η μέτρηση της τραχύτητας και οι εικόνες της επιφάνειας πραγματοποιήθηκαν από τον Δρ. Μίλος Πέτροβιτς. Οι διαφορές μεταξύ των δύο φιλμ είναι αμελητέες, οπότε τα νανοσωματίδια δεν εμποδίζουν την εναπόθεση του περοβσκίτη.
Απαραίτητη ήταν και η μέτρηση της διαπερατότητας του φιλμ, μετά τον εμπλουτισμό, για να διαπιστωθεί ότι περνάει το φως και φτάνει στο ενεργό στρώμα απορρόφησης.

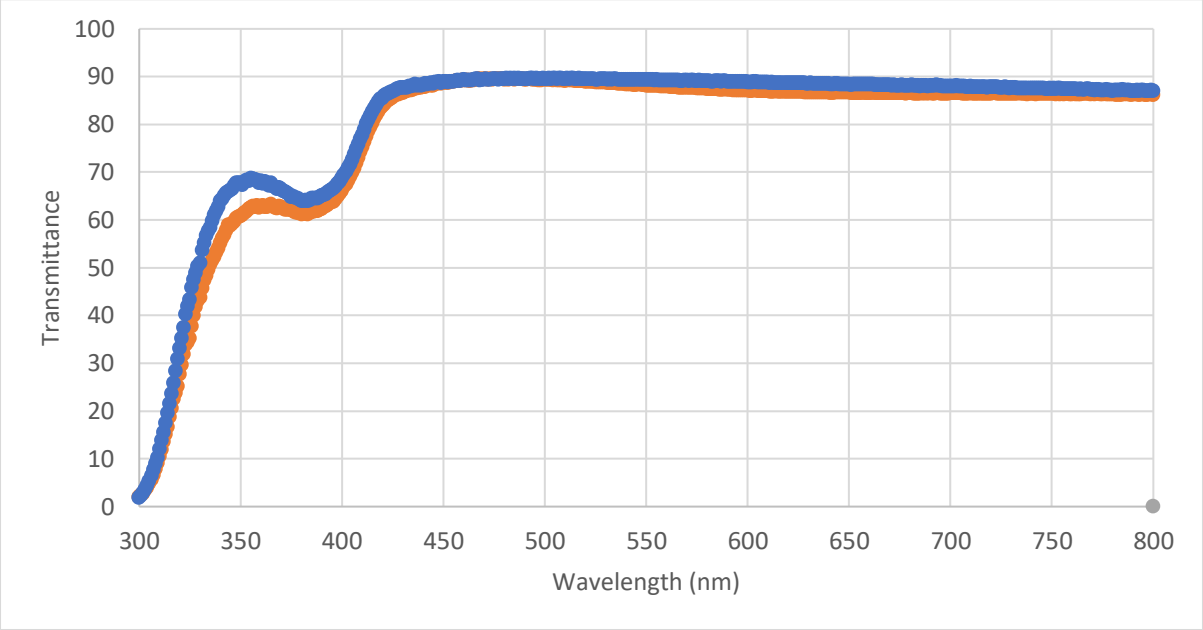



*Figure 31. Transmittance of undoped and doped films*

glass/ITO/PTAA glass/ITO/PTAA: Au NPs

Από το παραπάνω διάγραμμα λοιπόν φαίνεται πως η διαπερατότητα του φιλμ δεν επηρεάζεται από την προσθήκη νανοσωματιδίων, οπότε δεν μειώνεται η ποσότητα των φωτονίων που απορροφόνται από τον περοβσκίτη.

## Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

Μετά την επίστρωση του περοβσκίτη έπρεπε να μελετηθεί η μορφολογία του νέου στρώματος και τα grains του περοβσκίτη, πάλι συγκριτικά για φιλμ χωρίς ΝΣ και με ΝΣ.

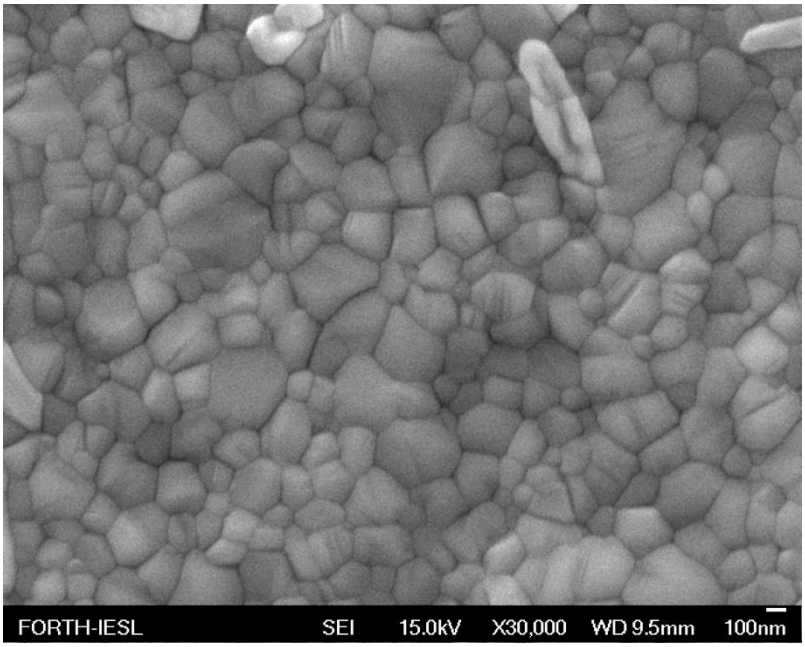



*Figure 32. FESEM image of undoped film*

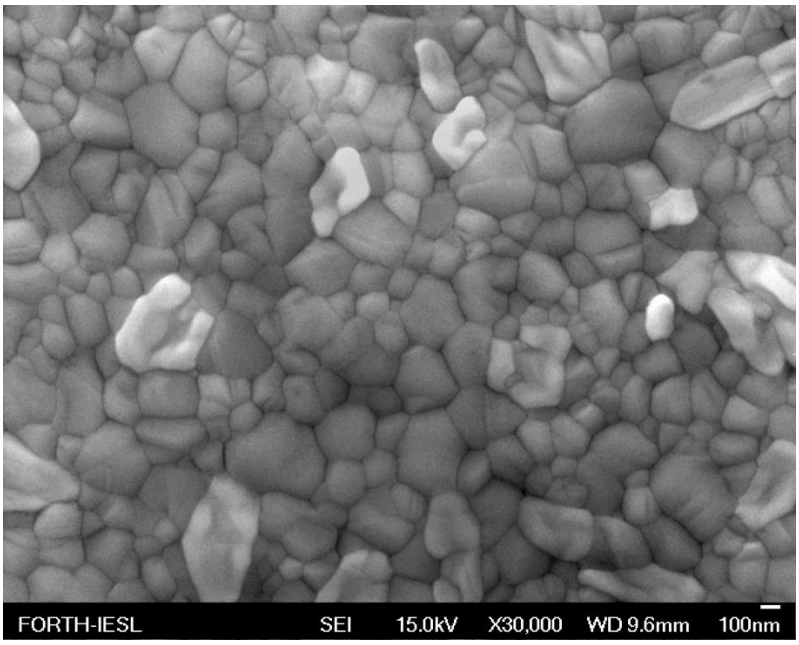



*Figure 33. FESEM image of doped film(5% NPs)*

Όπως φαίνεται στις παραπάνω εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, έχοντας ως αναφορά την εικόνα από την επιφάνεια του περοβσκίτη που βρίσκεται πάνω σε μη εμπλουτισμένο HTL (Figure 32), η μορφολογία του

περοβσκίτη στο εμπλουτισμένο δείγμα (Figure 33) δεν διαφέρει και τα grains έχουν ίδιο μέγεθος.

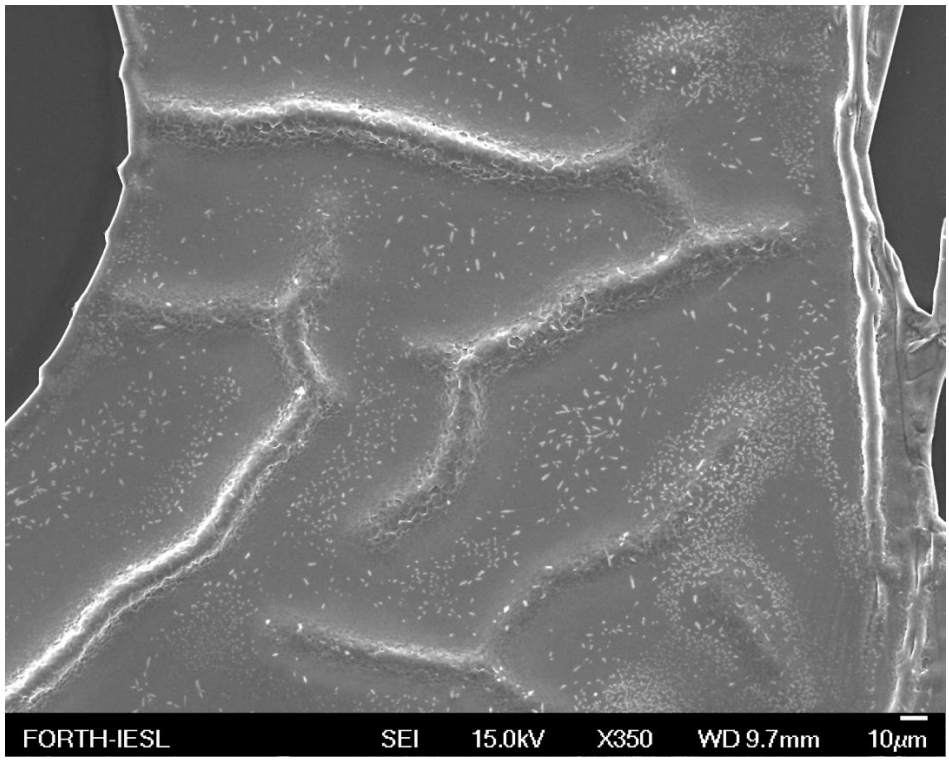



*Figure 34. FESEM image of doped film (10% NPs)*

Αντίθετα, στο φιλμ με το μεγαλύτερο ποσοστό ντοπαρίσματος, όπως ήταν αντιληπτό και με το μάτι, έχει γίνει πολύ κακή επίστρωση του περοβσκίτη, και γι' αυτό ευθύνεται η σύσταση του συγκεκριμένου PTAA και όχι τα νανοσωματίδια. Παρ' όλα αυτά όπως θα δούμε παρακάτω, κατά την πρόσπτωση φωτός υπήρχε διέγερση και κίνηση φορτισμένων φορέων η οποία μελετήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας χρονικής ανάλυσης φωτοεπαγόμενης απορρόφησης.

## Transient Absorption Spectroscopy (TAS)

Οι μετρήσεις TAS πραγματοποιήθηκαν από το όργανο NEWPORT( TAS-1) που χρησιμοποιεί ως πηγή τη δέσμη φωτός του

λέιζερ υπέρστενων παλμών (femtosecond), PHAROS (Yb:KGW-based laser system).

- Το μήκος κύματος διέγερσης είναι 1026nm
- Ο χρόνος που μελετήθηκε το δείγμα είναι 1500ps με βήμα 2ps.
- Η διάρκεια παλμού είναι 170fs.
- Για την ανάλυση της κίνησης των φορέων χρησιμοποιήθηκε η προσαρμογή 3 εκθετικών παραμέτρων (three-exponential fitting)

  $y = y_0 + A_1\exp(-x/\tau_1) + A_2\exp(-x/\tau_2) + A_3\exp(-x/\tau_3)$

όπου κάθε μια παράμετρος τ δηλώνει το χρόνο μιας εκ των τριών διαφορετικών κινήσεων φορέων που ακολουθούν τη διέγερση.[10]

Πήραμε 3 φάσματα, ένα για κάθε φιλμ, τα οποία δείχνουν το μήκος κύματος που απορροφάει το υλικό κάθε στιγμή μετά τη διέγερση.

- <u>PURE PTAA</u>

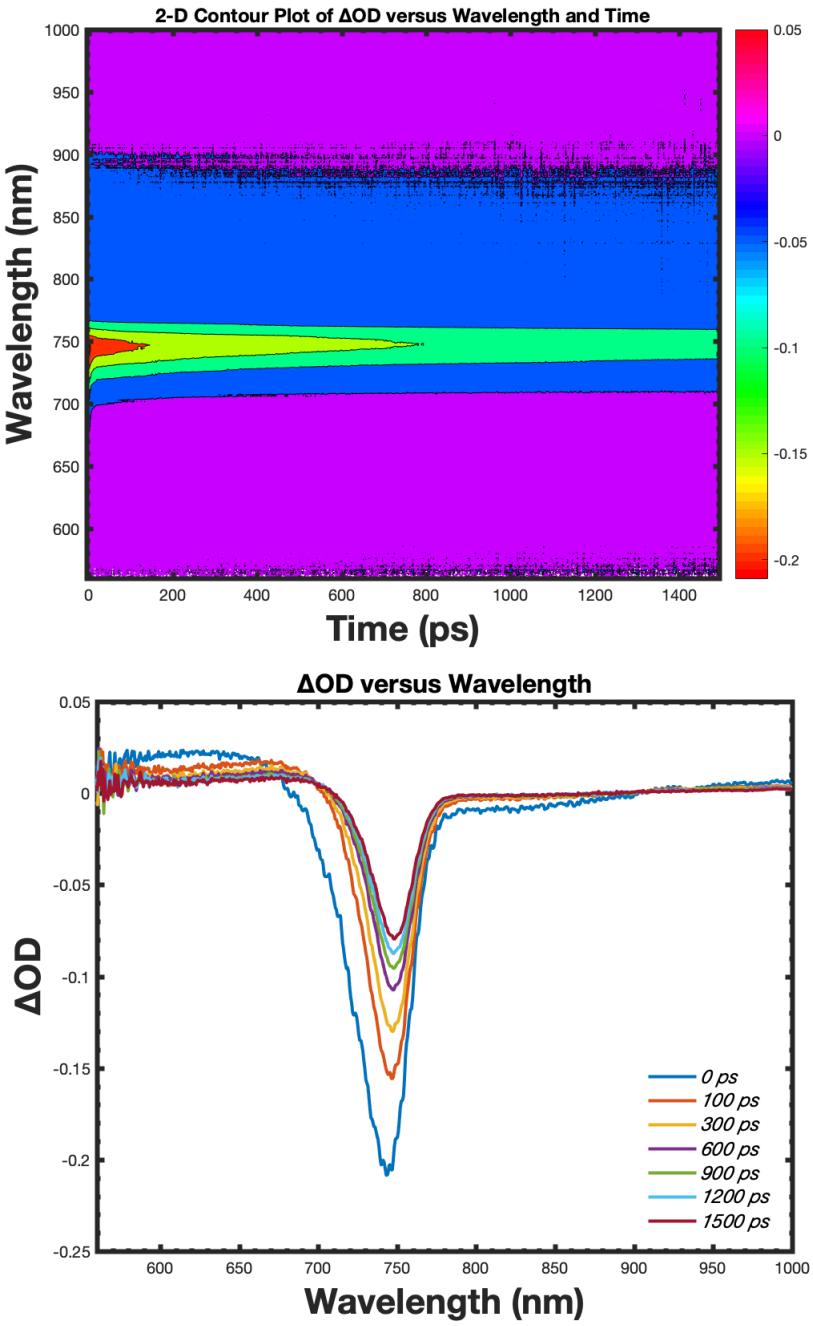



*Figure 35. Typical 3D TAS spectra of ΔOD as a function of wavelength and time of glass/ITO/PTAA/RbCsMAFA structure and corresponding ΔOD vs wavelength plots at various time delays following photoexcitation*

- PTAA:5% Au NPs doped film

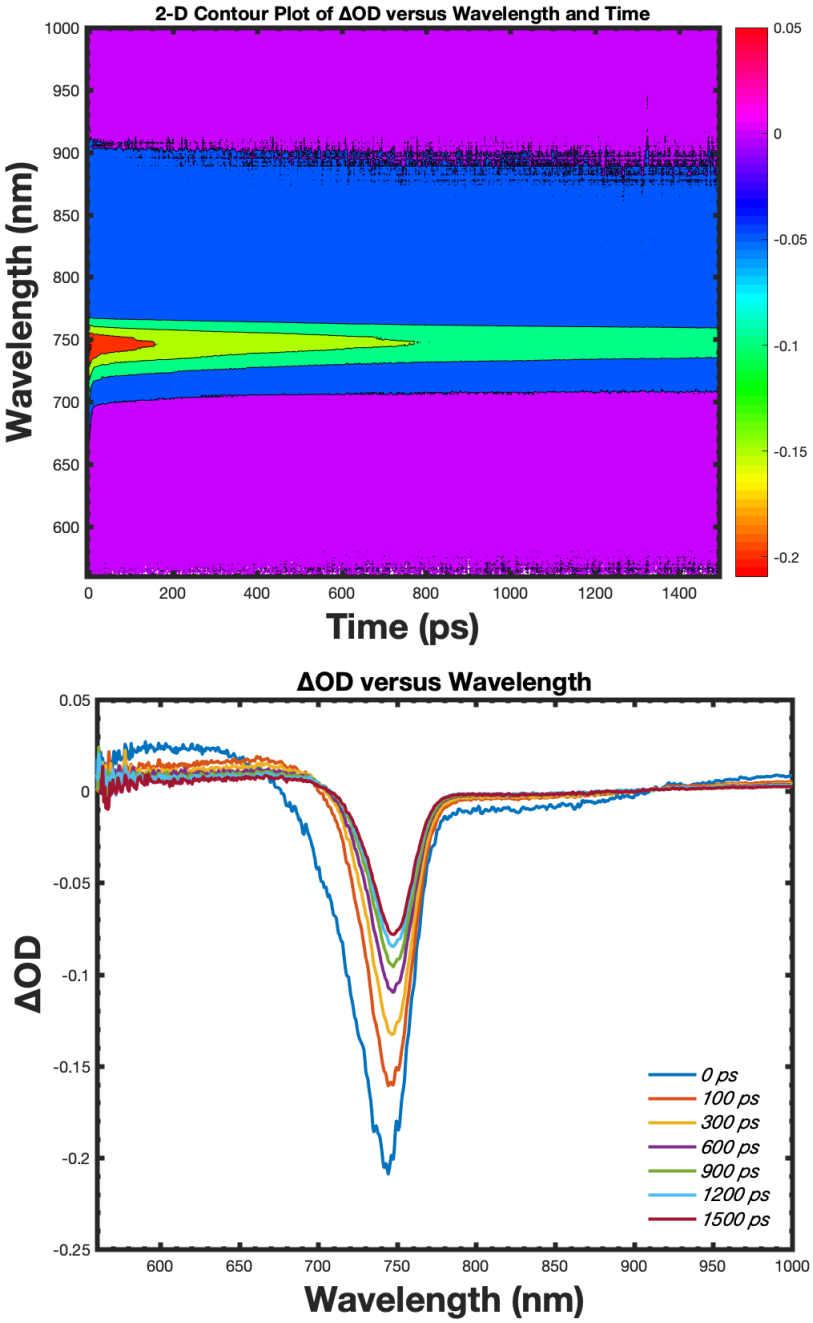



*Figure 36. Typical 3D TAS spectra of ΔOD as a function of wavelength and time of glass/ITO/PTAA: Au NPs/RbCsMAFA structure and corresponding ΔOD vs wavelength plots at various time delays following photoexcitation*

- PTAA:10% Au NPs doped film

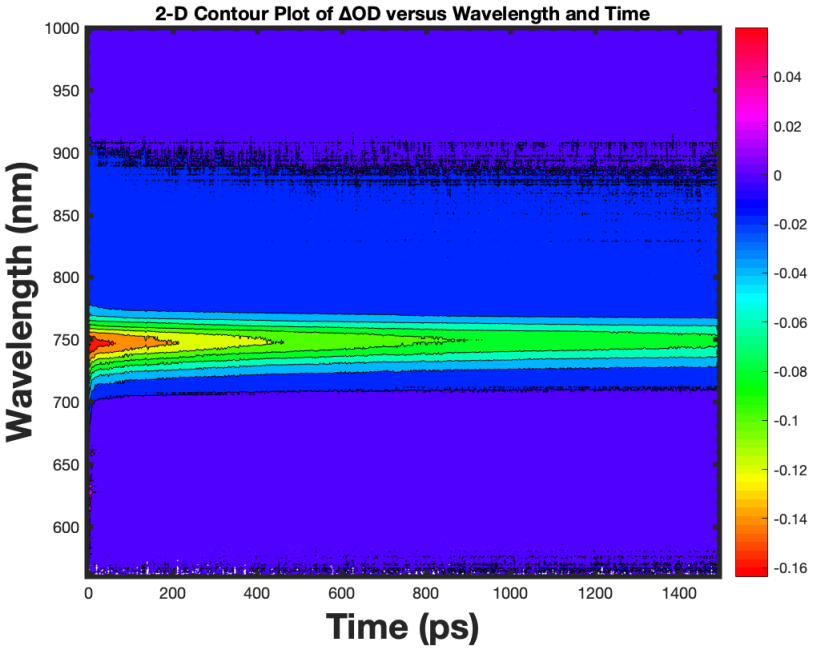



*Figure 35. Typical 3D TAS spectra of ΔOD as a function of wavelength and time*

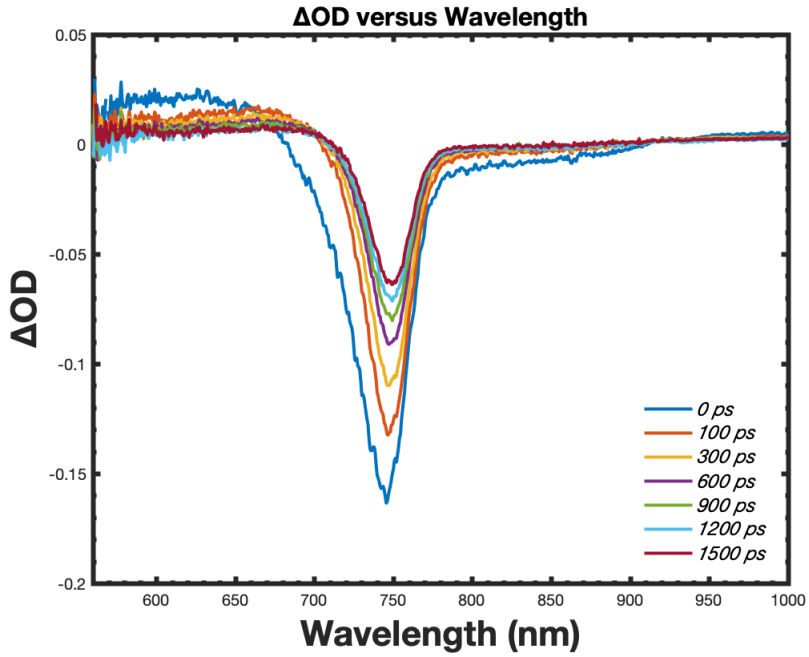



*Figure 37. Typical 3D TAS spectra of ΔOD as a function of wavelength and time of glass/ITO/PTAA: Au NPs/RbCsMAFA structure and corresponding ΔOD vs wavelength plots at various time delays following photoexcitation*

Τα παραπάνω φάσματα και γραφήματα δίνουν μια εικόνα για την απορρόφηση συναρτήσει του χρόνου.

- Η κορυφή που παρατηρείται στα 750nm αποδίδεται στο φαινόμενο ,**transient photo-induced bleaching (ΔOD<0),** που υποδεικνύει ότι υπάρχουν λιγότερα ηλεκτρόνια στην θεμελιώδη στάθμη να απορροφήσουν το φως της probe δέσμης.
- Από τα 550nm έως τα 700nm ανιχνεύεται λιγότερο φως όταν το δείγμα είναι σε διεγερμένη κατάσταση, που σημαίνει ότι τα φωτόνια απορροφόνται από τους φορείς των ανώτερων ενεργειακών(διεγερμένες) σταθμών.
  (**Photo-induced absorption, ΔOD>0 )**

Για περισσότερες πληροφορίες χρειάστηκε σχετικά με την κίνηση των φορτισμένων φορέων έγινε η χρήση της πολυωνυμικής εκθετικής εξίσωσης που αναφέρθηκε παραπάνω. [8],[10]

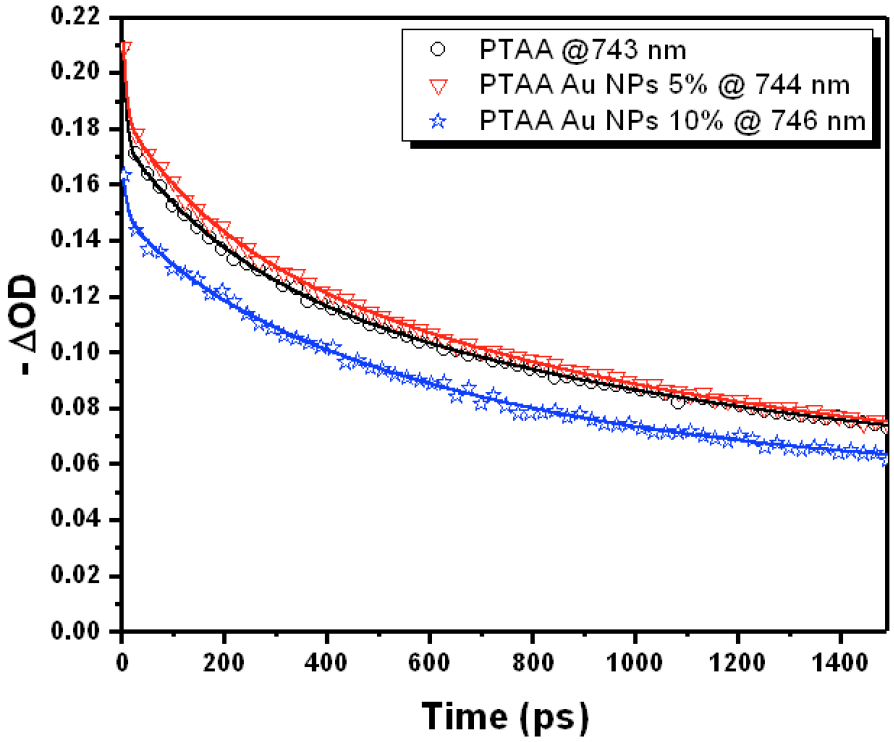



*Figure 38. Transient band edge bleach kinetics (symbols) and their corresponding decay exponential fits (lines)*

Έτσι προκύπτει ο εξής πίνακας με τους χρόνους κίνησης των φορέων μέσα στον περοβσκίτη.

*Kinetic fit parameters for studied architectures*

| Sample | $\lambda_{max}$(nm) | $\tau_1$ (ps) ± 0.4 | $\tau_2$ (ps) ± 23 | $\tau_3$ (ps) ± 93 |
|---|---|---|---|---|
| **PTAA** | 743 | 6.2 | 207 | 1152 |
| **PTAA 5% Au NPs** | 744 | 6.9 | 169 | 943 |
| **PTAA 10% Au NPs** | 746 | 9.1 | 127 | 701 |

*Table 1. Time components following Exponential Fitting*

Όπου,

a) **$\tau_1$** παγίδευση φορέων στους κόκκους του περοβσκίτη (charge carrier trapping at perovskite grain boundaries)
b) **$\tau_2$** μεταφορά οπών από το ενεργό στρώμα του περοβσκίτη προς το υλικό μεταφοράς οπών (Hole Transport Layer) (injection time)
c) **$\tau_3$** χρόνος επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών (electron-hole recombination time)

- Ο πιο σημαντικός όρος από τους 3 είναι ο $\tau_2$, ο χρόνος μεταφοράς των οπών προς το HTL (injection time). Για το φιλμ με την μεγαλύτερη ποσότητα νανοσωματιδίων ο χρόνος αυτός είναι μικρότερος, πράγμα που ευνοεί τις ηλεκτρικές ιδιότητες του φωτοβολταϊκού. Ο όρος αυτός συνδέεται άρδήν με το fill factor. [8]
- Το $\tau_1$ αφορά τον χρόνο που απαιτείται για να μεταβούν οι φορτισμένοι φορείς στα trap states και κατά συνέπεια στα defects του περοβσκίτη όπως στα grain boundaries και στη διεπαφή του με το υλικό μεταφοράς οπών. Συνεπώς είναι επιθυμητό αυτά τα 'κενά' να γεμίσουν όσο το δυνατόν πιο γρήγορα έτσι ώστε να ευνοηθεί η κίνηση των φορέων. Άρα και αυτός ο χρόνος πρέπει να είναι μικρός. Εδώ παρατηρείται ότι το $\tau_2$ είναι μικρότερο για το μη εμπλουτισμένο φιλμ, έχοντας όμως μικρή διαφορά με το λιγότερο ντοπαρισμένο φιλμ.[8]
  Ο όρος αυτός συνδέεται με το $V_{OC}$ του κυκλώματος. Όσο γρηγορότερα γεμίζουν αυτά τα κενά, προκύπτει μεγαλύτερο splitting στα ενεργειακά επίπεδα quasi-Fermi το οποίο συμβάλλει στην αύξηση του $V_{OC}$.[8],[10]
- Τέλος, επίσης σημαντικός παράγοντας στη λειτουργία του φωτοβολταϊκού είναι και ο χρόνος επανασύνδεσης $\tau_3$ (recombination time). Προφανώς η επανασύνδεση ηλεκτρονίων οπών είναι μη επιθυμητή και μειώνει πολύ την απόδοση της συσκευής. Δεν γίνεται

όμως να μην υπάρξει αυτό το φαινόμενο, οπότε προσπαθούμε να το επιβραδύνουμε, συνεπώς θέλουμε μεγάλο $\tau_3$, εν αντιθέσει με τους δύο προηγούμενους όρους. Στα ντοπαρισμένα δείγματα το recombination γίνεται πιο γρήγορα, χωρίς όμως να έχει τόσο αρνητική επίδραση στη συσκευή αφού το γρήγορο injection time υπερκαλύπτει αυτόν τον χρόνο.[8]

# 7 ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΆΣΜΑΤΑ

Η εργασία αυτή είχε δύο σκέλη, σε πρώτο στάδιο, την σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού με τη χρήση παλμικού λέιζερ και έπειτα τη μελέτη και το χαρακτηρισμό των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ένα ημιτελές φωτοβολταϊκό περοβσκίτη αφού γίνει εμπλουτισμός του HTL με τα νανοσωματίδια χρυσού.

Το πλάνο ήταν η σύγκριση των ιδιοτήτων σε φιλμ χωρίς και με doping, για να αποδειχθεί κατά πόσο είναι δυνατό να εμπλουτιστεί το HTL σε ολοκληρωμένες συσκευές περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών.
Η μεγαλύτερη πρόκληση ήταν η σύνθεση των νανοσωματιδίων μέσα στο τολουόλιο και ο βαθμός δυσκολίας λόγω της οργανικής σύστασης του διαλύτη. Στη βιβλιογραφία δεν υπήρχε αντίστοιχη δουλεία, παρά μόνο μία προσπάθεια[9] όπου και εκεί η διαδικασία δεν ολοκληρώθηκε επιτυχώς. Ο λόγος ίδιος με την παρούσα δουλειά, τα νανοσωματίδια που δημιουργήθηκαν περικλειόταν από γραφιτικό φλοιό που ο οποίος δεν επιτρέπει την ανάπτυξη τους πέρα από περίπου 2nm και διεγείρονται τα επιφανειακά πλασμόνια, ως αποτέλεσμα να μην έχουμε το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα στο διάλυμα. Αυτό συνέβη λόγω της οργανικής σύστασης του τολουόλιου. Παρόλο που η ενέργεια παλμού της δέσμης λέιζερ είναι μικρότερη από την ενέργεια διάσπασης των δεσμών του $C_7H_8$, λόγω μη γραμμικής απορρόφησης οι δεσμοί τελικά σπάνε και στοιχεία άνθρακα υπάρχουν πλέον στο διάλυμα.
Αξίζει να σημειωθεί επίσης, πως το ablation συνέβαινε για μια πολύ συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη μέσα (0.7ml). Σε δοκιμή όπου υπήρχαν μόλις 0.3ml παραπάνω( 1ml toluene) το ablation δεν άρχισε ποτέ, κάτι που έχει να κάνει με τον δείκτη διάθλασης του διαλύτη και το path της δέσμης μέσα σε αυτόν.
Ακόμα, μετά από συζήτηση με τον Βαγγέλη Σκουλά, έγινε ακτινοβόληση του διαλύτη χωρίς να υπάρχει χρυσός μέσα. Δεν παρατηρήθηκε κάποια τροποποίηση στο δείγμα, κάτι που δείχνει ότι τα μη γραμμικά φαινόμενα που προκαλούσαν τη διάσπαση του τολουόλιου συνδεόταν με την αλληλεπίδραση φωτός-χρυσού-διαλύτη.

Λόγω βλάβης στο μικροσκόπιο TEM( **Transmission electron microscopy**)
την συγκεκριμένη περίοδο δεν κατέστη δυνατή η εξακρίβωση της ύπαρξης και η μέτρηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων.

Οι μετρήσεις transmittance έδειξαν ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων στο HTL δεν επηρεάζει τη διαπερατότητα του φιλμ. Τα αποτελέσματα του AFM ήταν θετικά όσον αφορά τη μορφολογία του εμπλουτισμένου HTL σε σχέση με του αμιγούς PTAA.
Παρά το πρόβλημα που υπήρξε με τη σύσταση του συγκεκριμένου PTAA με αποτέλεσμα την κακή επίστρωση του περοβσκίτη πάνω σε αυτό, τα grains του περοβσκίτη ήταν ίδιου μεγέθους στα 2 δείγματα (pure PTAA και 5% doped PTAA).
Τέλος, όσον αφορά την κίνηση των φορέων μέσα στο υλικό απορρόφησης, έγινε μέτρηση TAS στα δείγματα από τον Ευθύμη Σερπετζόγλου.
Ο πιο σημαντικός από τους χρόνους που μετρήθηκαν, ο χρόνος μεταφοράς οπών από τον περοβσκίτη στο PTAA, ήταν σημαντικά μικρότερος στο δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό ντοπαρίσματος και υπερκαλύπτει το μειονέκτημα του σύντομου χρόνου επανασύνδεσης του εξιτόνιου.

Συμπερασματικά, παρόλη τη δυσκολία στη σύνθεση νανοσωματιδίων με παλμικό λέιζερ μέσα σε έναν οργανικό διαλύτη όπως το τολουόλιο, οι μετρήσεις και ο χαρακτηρισμός των φιλμ επιτρέπουν μια πιο εκτενή δουλειά και τη δημιουργία ολοκληρωμένου φωτοβολταϊκού περοβσκίτη με πιθανή την αύξηση της απόδοσής του λόγω του Localized Surface Plasmon Resonance που ενεργοποιείται από τα νανοσωματίδια χρυσού.

# 8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ


1. Park, N.-G. (2015). *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. Materials Today, 18(2), 65–72*
2. Anu Mary Ealias and M P Saravanakumar 2017 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 263 032019
3. Harry A. Atwater and Albert Polman: Nature Materials. 9, (2010)
4. M A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, 2011

5. Emmanuel Stratakis and Emmanuel Kymakis: Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices. Volume 16, Issue 4, April 2013
6. Patrick Tonui, Saheed O. Oseni, et. Al: Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 91, August 2018, Pages 1025-1044
7. https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/70669/11/11_chapter%204.pdf
8. Ioannis Konidakis, Temur Maksudov, Efthymis Serpetzoglou, George Kakavelakis, Emmanuel Kymakis, and Emmanuel Stratakis *ACS Applied Energy Materials* 2018 *1* (9), 5101-5111
9. Vincenzo Amendola, Gian Andrea Rizzi, Stefano Polizzi, and Moreno Meneghetti. The Journal of Physical Chemistry, 2005**,** *109,* 23125-23128
10. Efthymis Serpetzoglou, Ioannis Konidakis, George Kakavelakis, Temur Maksudov, Emmanuel Kymakis, and Emmanuel Stratakis *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017 *9* (50), 43910-43919
11. Jun Yin et. Al, RSC Adv., 2016, 6, 24596