RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Enerģētikas un elektrotehnikas fakultāte
Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūts

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultāte
Vides zinātņu nodaļa

Jānis LATVELS
Doktora studiju programmas „Vides zinātne" doktorants

INOVATĪVU ORGANISKO MATERIĀLU SAULES ELEMENTU FOTOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji
Dr. habil. sc. ing., profesore

D. BLUMBERGA

Dr. habil. phys.
I. MUZIKANTE

Rīga 2015

Latvels J. Inovatīvu organisko materiālu saules elementu fotoelektriskās īpašības. Promocijas darbs. Rīga — RTU, 2015. — 104 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūta 2015. gada 13. marta lēmumu, protokols Nr. 52.

ISBN 978-9934-542-07-7

Promocijas darbs tapis ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu:

Eiropas Sociālā fonda projekts „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē ” Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004.

ANOTĀCIJA

Atjaunojami un vidi saudzējoši enerģijas avoti ir pašreizējās sabiedrības izaicinājums. Ir nepieciešami jauni enerģijas avoti, kas piedāvā lētus un vienkāršus risinājumus. Saules enerģiju cilvēce ir lietojusi jau gadsimtiem ilgi, tomēr tikai pēdējais gadsimts ir devis iespēju šo enerģiju pārvērst elektriskajā enerģijā, izmantojot saules elementus. Pašreiz lielāko daļu saules elementu tirgus aizņem uz silīcija bāzes veidota tehnoloģija, tomēr šīs tehnoloģijas lielās ražošanas izmaksas ierobežo saules elementiem kļūt par ievērojamu enerģijas tirgus daļu. Viens no risinājumiem ir organiskie saules elementi. Tie piedāvā zemas ražošanas izmaksas, puscaurspīdīgu un lokanu elementu izveidi, kā arī ražošanas tehnoloģiju ar ievērojami mazāku ietekmi uz vidi, salīdzinot ar silīcija tehnoloģiju. Organiskos materiālus arvien vairāk pielieto dažādās elektronikas jomās un organisko saules elementu nozare ir viena no perspektīvākajām. Pēdējos gados organisko saules elementu attīstība ir bijusi strauja, tomēr daudz pētījumu vēl ir nepieciešams, lai uzlabotu to īpašības. Materiālu izvēle ir viena no iespējām uzlabot organiskos saules elementus, jo plašs klāsts organisko materiālu var tikt lietots, lai panāktu lielāku efektivitāti un dzīves laiku. Materiālu izvēles procesā īpaši nozīmīgas ir zināšanas par materiāla enerģētisko struktūru.

Promocijas darba mērķis bija atrast un izpētīt inovatīvus materiālus ar iespējamu pielietojumu organiskiem saules elementiem elektroenerģijas ražošanai.

Darba ietvaros tika izpētīti jauni sintezēti inovatīvi indandionu saturoši organiskie savienojumi. Tika noteiktas to fotoelektriskās īpašības, kā arī pierādīts to iespējamais pielietojums organisko saules elementu izveidē un noteikti atbilstošākie savienojumi dažādu struktūru saules elementiem: slāņaino, krāsvielu, kā arī tilpuma efekta saules elementiem, kas izgatavoti no šķīduma. Atšķirīgi sintezētie savienojumi absorbē gaismu pie dažādiem viļņa garumiem, kas ļauj tos kombinēt, tādējādi paplašinot saules elementa absorbcijas spektru.

Pirmo reizi tika iegūti indandionu saturoši stiklveida struktūru veidojoši materiāli ar pievienotām telpiskām tri-fenil grupām, kas ļauj izgatavot organiskos saules elementus no šķīduma un veidot tos no mazmolekulārajiem savienojumiem, kā arī izvairīties no polimēra lietošanas organiskajos saules elementos, tādējādi ļaujot izmantot resursus taupošo izgatavošanas metodi no šķīduma. Pētītajiem savienojumiem tika noteiktas enerģētiskās vērtības, fotoelektriskās īpašības, kā arī izveidoti saules elementu prototipi.

Darba ietvaros tika atklāts indandionu saturošs savienojums, kura pievienošana plaši lietotā organiskā saules elementa sistēmā P3HT:PCBM ļauj palielināt saules elementa efektivitāti.

ANNOTATION

Renewable and clean energy is a challenge of present society. Therefore new energy sources are necessary that brings low cost and easy solutions into market. Solar energy is a source that humans have been used for ages. Only last century has brought opportunity to transform solar to electric energy using solar cells. The vast majority of photovoltaic market is filled up with Si based photovoltaic cells but large production costs of such technology do not allow become significant part of energy market. One of the solutions is organic photovoltaic (OPV) cells. They offer lower costs, flexibility and easy, low-environmental impact processing technology. Organic materials application for various electronics and OPV sector is becoming more and more popular and it is one of the most perspective fields. Great steps have been taken towards putting them into practice in recent years; still studies must be done to improve OPV parameters. Selection of materials is very important to improve OPV. Wide range of organic materials is possible to use to obtain better efficiency and life time of organic solar cell. The essential part in material selection process is knowledge of energy level structure of material.

The aim of the work was to find and investigate innovative materials for organic solar cells possible to use for electricity production.

Within the work innovative indandione containing organic compounds have been investigated. The photoelectrical properties of studied materials have been determined and their possible application in organic solar cell development has been proved. Most suitable materials have been found for various types of organic solar cells — bilayer, dye sensitized and bulk heterojunction solar cells made from solution. Different synthesized compounds absorb light at different wavelengths, allowing them to be combined, thus expanding the solar cell absorption spectrum.

For the first time indandione containing glass structure forming materials with added tri-phenyl groups have been obtained. It allows producing organic solar cells from solution and building them from the low molecular weight compounds. It also allows to avoid use of polymers in solar cells, thus allowing the use of resources-saving production method from solution. The energetic values and photoelectrical properties were obtained as well as prototypes of organic solar cells were made.

There has been discovered indandione containing material which allows increasing solar cell efficiency in a widely used organic solar cell system P3HT:PCBM by adding it in the system.

PATEICĪBAS

Vēlos izteikt pateicību darba vadītājai Intai Muzikantei par kopā pavadīto diemžēl īso, bet nenovērtējami pozitīvo laika posmu darba tapšanas laikā, saņemtajām zināšanām un pieredzi!

Īpašu pateicību vēlos izteikt darba vadītājai Dagnijai Blumbergai par promocijas darba vadīšanas pārņemšanu pēc Intas Muzikantes aiziešanas mūžībā. Liels paldies par uzmundrinošām un enerģijas pilnām diskusijām darba tapšanas gaitā, kā arī idejām un palīdzību darba pabeigšanā!

Izsaku pateicību Prof. Valdim Kokaram un viņa komandai par inovatīvu indandiona grupas savienojumu sintēzi!

Sirsnīgs paldies maniem kolēģiem no LU CFI Organisko materiālu laboratorijas — Aivaram Vembrim, Raitim Gržibovskim, Kasparam Pudžam un Andrejam Tokmakovam — par atbalstu darba tapšanas gaitā!

Liels paldies tuviniekiem par sapratni, pacietību un atbalstu!

Pateicība par finansiālo atbalstu:

Eiropas Sociālā fonda projektam „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004.

SATURS

ANOTĀCIJA ... 3
ANNOTATION ... 4
PATEICĪBAS ... 5
SATURS ... 6
IEVADS ... 8
Darba mērķis un uzdevumi ... 9
Pētījuma metodika ... 9
Darba zinātniskā novitāte ... 9
Darba praktiskā nozīme ... 10
Darba aprobācija ... 11
Darba struktūra un apjoms ... 14
DARBĀ IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI ... 15
1. LITERATŪRAS APSKATS ... 18
1.1. Saules enerģija atjaunojamo energoresursu klāstā ... 18
1.1.1. Saules enerģijas ieguves vēsturiskais apskats ... 20
1.1.2. Saules enerģijas izmantošanas globālā attīstība ... 21
1.1.3. Saules enerģijas attīstības iespējas Latvijā ... 24
1.2. Organiskie saules elementi ... 28
1.3. Organisko saules elementu uzbūve, veidi un darbības principi ... 32
1.3.1. Slāņaino struktūru saules elementi ... 33
1.3.2. Tilpuma efekta saules elementi ... 34
1.3.3. Krāsvielu saules elementi ... 35
2. METODOLOĢIJA ... 36
2.1. Enerģētisko līmeņu veidošanās organiskā vielā ... 36
2.2. Fotoģenerācijas mehānismi ... 38
2.3. Fotoģenerācijas kvantu efektivitāte ... 40
2.4. Saules elementa raksturlielumi un to noteikšana ... 42
2.4.1. Labuma faktors ... 42
2.4.2. Jaudas konversijas efektivitāte ... 43
2.4.3. Atvērtās ķēdes spriegums ... 43
2.4.4. Īsslēguma strāva ... 44

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA 45
3.1. Pētāmās vielas 45
3.2. Pētījumu metodes 47
3.2.1. Paraugu pagatavošanas metodes 47
3.2.2. Plāno kārtiņu raksturošana 53
3.2.3. Fotoelektriskie mērījumi 55
3.2.4. Saules šūnas efektivitātes noteikšana 56
4. REZULTĀTI 58
4.1. Rezultāti klasiskajiem mazmolekulārajiem savienojumiem 58
4.1.1. Fotostrāvu mērījumi 58
4.1.2. Enerģētisko līmeņu noteikšana 59
4.1.3. Saules elementu prototipu izveide 71
4.1.4. Organisko saules elementu efektivitātes paaugstināšana 74
4.2. Rezultāti stikla struktūru veidojošiem mazmolekulārajiem savienojumiem 77
4.2.1. Enerģētisko līmeņu noteikšana 77
4.2.2. Saules elementu prototipu izveide 89
SECINĀJUMI 93
LITERATŪRA 95

IEVADS

Atjaunojama un vidi nepiesārņojoša enerģija ir viens no lielākajiem mūsdienu sabiedrības izaicinājumiem, tādēļ ir nepieciešami jauni enerģijas avoti, kas piedāvātu vienkāršus un ekonomiski izdevīgus risinājumus.

Saules elementi ir būtisks alternatīvās enerģijas veids, kas ieņem arvien lielāku lomu enerģijas ieguves sadalījumā un ir pilnvērtīgs aizstājējs fosilai enerģijai [1], [2]. Atšķirībā no citiem enerģiju veidiem, saules enerģija ir pilnībā ekoloģisks enerģijas ieguves veids, kas neizraisa blakus parādības, turklāt tās izmantošana ir diferencējama — to var izmantot gan lokāli — nelielas ierīces darbināšanai, gan plašākos mērogos — dzīvojamo māju apgādāšanai ar siltuma un elektroenerģiju, līdz pat ievērojamu izmēru industriālām elektrostacijām ar vairāku megavatu jaudu.

Organiskās plānās kārtiņas ar pusvadītāju īpašībām mūsdienās tiek plaši pētītas, jo to pielietošana organiskajā elektronikā vai fotonikā ir ļoti perspektīva, tajā skaitā saules elementu izveidē. Organiskajiem materiāliem ir vairākas būtiskas priekšrocības [3–6]. Elektroniskiem elementiem var būt ļoti mazi izmēri, jo viena molekula var darboties kā elektronisks elements; izgatavošanas procesam ir ievērojami mazāka ietekme uz vidi, jo, piemēram, saules elementu izveidei nepieciešamā temperatūra tiek samazināta vairākas reizes; lēta un vienkārša otrreizējā pārstrāde; ir iespējams veidot lokanas ierīces [7–9]. Tādējādi organiskie materiāli sniedz iespējas paplašināt saules enerģijas pielietojuma robežu [10–13].

Materiālu izvēle ir viens no organisko saules elementu attīstības priekšnoteikumiem — to izveidē zināšanām par materiālu fotoelektriskajām īpašībām un enerģētisko struktūru var būt izšķiroša loma [14–17].

Šajā darbā ir pētīti indandionu saturoši savienojumi ar dažādām pievienotām funkcionālajām grupām. Pievienotās grupas ļāva uzlabot pētīto vielu enerģētiskos parametrus un fotoelektriskās īpašības, salīdzinot ar citiem iepriekš zināmiem indandionu saturošiem savienojumiem [18], [19]. Trifenil grupu pievienošana dod iespēju izveidot organiskos saules elementus no šķīduma [20]. Tradicionālā plāno kārtiņu izgatavošanas metode — termiskā uzputināšana vakuumā ir dārga un tai nepieciešams liels daudzums enerģijas [21–24]. Plāno kārtiņu izgatavošana no šķīduma ļauj ietaupīt enerģiju un izejmateriālus, īpaši, ja tiek pielietota printēšanas vai „roll-to-roll" uznešanas metode. Izgatavošana no šķīduma kļūst arvien populārāka, bet pašlaik tas ir iespējams, pārsvarā izmantojot polimērus [15], [25–29]. Izgatavošana no šķīduma, izmantojot mazmolekulāros savienojumus, nevis polimērus ir ekonomiski izdevīgāka, jo mazmolekulāro savienojumu sintēzes atkārtojamība ir ievērojami lielāka, savukārt otrreizējās pārstrādes process ir vienkāršāks [5], [30–34].

Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir atrast un izpētīt inovatīvus materiālus ar iespējamu pielietojumu organiskos saules elementos elektroenerģijas ražošanai.

Darba mērķa sasniegšanai tika izvirzīti šādi izpētes uzdevumi:

- Atrast atbilstošus materiālus vidi saudzējošu saules elementu izveidei
- Noteikt dažādu pievienoto funkcionālo grupu ietekmi uz izvēlēto materiālu īpašībām
- Plānot eksperimentu; eksperimentāli noteikt izvēlēto materiālu fotoelektriskās īpašības
- Izmantojot izvēlētos materiālus, izveidot prototipu dažādiem organisko saules elementu tipiem
- Noteikt organisko saules elementu efektivitāti ietekmējošos raksturlielumus

Pētījuma metodika

Promocijas darba metodika ietver divas savstarpēji saistītas daļas.

Pirmā daļa ietver saules elementa izveidē izmantojamu vielu atlasi un to fotoelektrisko pētījumu veikšanu pašizveidotā eksperimentālajā sistēmā, izmantojot telpas lādiņa ierobežoto strāvu metodi (fotostrāvu un vielu enerģētisko līmeņu noteikšana). Balstoties uz iegūtajiem datiem, izveidots pētīto vielu raksturojošo parametru apkopojums.

Otrā daļa ietver saules elementu prototipu izveidi, izmantojot dažādus saules elementu izveides modeļus — slāņainie saules elementi, krāsvielu saules elementi, tilpuma saules elementi. Vielas šo elementu izveidei tika izvēlētas, ņemot vērā iepriekš iegūto vielu raksturojošo parametru apkopojumu. Izgatavotajiem prototipiem tika noteikti saules elementu raksturojošie parametri — īsslēguma strāva, atvērtās ķēdes spriegums, labuma faktors un jaudas konversijas efektivitāte. Perspektīvākajiem prototipiem tika noteikta raksturojošo parametru atkarība no pētāmās vielas koncentrācijas prototipā.

Darba zinātniskā novitāte

Darba ietvaros ir tikuši sintezēti un izpētīti inovatīvi indandionu saturoši organiskie savienojumi. Ir noteiktas to fotoelektriskās īpašības, kā arī pierādīts to iespējamais pielietojums organisko saules elementu izveidē un noteikti atbilstošākie savienojumi dažādu struktūru saules elementiem: slāņaino, krāsvielu, kā arī tilpuma efekta saules elementiem, kas izgatavoti no šķīduma. Atšķirīgi sintezētie savienojumi absorbē gaismu pie dažādiem viļņa garumiem, kas ļauj tos kombinēt, tādējādi paplašinot saules elementa absorbcijas spektru.

Ir noteiktas pētīto savienojumu enerģētiskās vērtības un sakarības starp tām, kas dod jaunu informāciju par šāda tipa materiāliem.

Pirmo reizi iegūti indandionu saturoši stiklveida struktūru veidojoši materiāli ar pievienotām telpiskām tri-fenil grupām, kas ļauj izgatavot organiskos saules elementus no šķīduma un veidot tos no mazmolekulārajiem savienojumiem, kā arī izvairīties no polimēra lietošanas organiskajos saules elementos, tādējādi ļaujot izmantot resursus taupošo izgatavošanas metodi no šķīduma. Šiem savienojumiem noteiktas enerģētiskās vērtības, fotoelektriskās īpašības, kā arī izveidoti saules elementu prototipi.

Atklāts indandionu saturošs savienojums, kura pievienošana plaši lietotā organiskā saules elementa sistēmā P3HT:PCBM ļauj palielināt saules elementa efektivitāti.

Darba praktiskā nozīme

Promocijas darbam ir liela praktiskā nozīme. Ir izstrādāts un iesniegts patenta pieteikums vienai no darbā pētītajām vielām, kas palīdz uzlabot līdz šim plaši lietotas saules elementa sistēmas jaudas konversijas efektivitāti. Ir izpētīts pielietojums jauni sintezētām vielām, kas veido stiklveida struktūru, tādējādi būtiski samazinot saules elementa izveidei patērēto enerģiju un izmaksas.

Promocijas darba rezultāti ir nozīmīgi un lietojami organiskos saules elementus ražojošām kompānijām, lai paaugstinātu to piedāvājumā esošo saules elementu efektivitāti, kā arī samazinātu ražošanai nepieciešamo enerģiju un izmaksas; organisko saules elementu izejmateriālus ražojošām kompānijām, lai paplašinātu piedāvāto materiālu klāstu, kas izmantojami enerģiju taupošos ražošanas procesos; organisko saules elementu nozares paplašināšanai, papildinot izmantojamo materiālu klāstu un veicinot nozares pāreju uz enerģiju un izejvielas taupošo printēšanas metodi ražošanā; zinātniskās izpētes turpināšanai, sintezējot jaunus savienojumus ar uzlabotām īpašībām, par pamatu ņemot darbā pētītās vielas.

Autora ieguldījums

Pētījumi lielākoties veikti Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā. Darbā izmantotie materiāli ir sintezēti Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātņu un lietišķās ķīmijas fakultātē.

Darba autors ir izgatavojis pētāmos paraugus, veicis optisko attēlu iegūšanu, absorbcijas mērījumus, fotoelektriskos mērījumus, izveidojis saules elementu prototipus, kā arī veicis to raksturlielumu mērījumus un iegūto mērījumu apstrādi un analīzi. Darba ietvaros autors ir izgatavojis iekārtu fotoelektrisko lielumu mērīšanai.

Darba autors ir piedalījies enerģētisko vērtību noteikšanā pētītajiem materiāliem, kuri daļēji ir noteikti autora vadīto LU Fizikas un matemātikas fakultātes studentu Mairas Indrikovas un Raita Gržibovska bakalaura darbu ietvaros.

Daļa krāsvielu saules elementu tika izgatavoti un mērījumi veikti Rīgas Tehniskās universitātes Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūtā.

Pētīto savienojumu oksidēšanās un reducēšanās potenciālu vērtības tika noteiktas Organiskās sintēzes institūtā, sadarbībā ar vadošo pētnieces Baibu Turovsku.

Pētījumu analīze un secinājumi ir veikti, iegūtos rezultātus autoram apspriežot ar laboratorijas kolēģiem. Darba autors šī darba ietvaros iegūtos rezultātus ir prezentējis vietējās un starptautiskās konferencēs, kā arī kopā ar kolēģiem veidojis zinātniskos rakstus.

Darba aprobācija

Iegūtie promocijas darba rezultāti ir atspoguļoti 9 zinātniskās publikācijās. Par pētījuma rezultātiem ir ziņots 21 starptautiskā konferencē un 2 Latvijas mēroga konferencēs, ir iesniegts patenta pieteikums (P-14-24).

Zinātniskās publikācijas

1. J. Latvels, R. Grzibovskis, K. Pudzs, A. Vembris, "PHOTOVOLTAIC EFFECT IN BULK HETEROJUNCTION SYSTEM WITH GLASS FORMING INDANDIONE DERIVATIVE DMABI-6PH", iesniegts Synthetic metals

2. J. Latvels, R. Grzibovskis, K. Pudzs, A. Vembris, D. Blumberga "PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF INDANDIONE FRAGMENT CONTAINING AZOBENZENE COMPOUNDS", SPIE Proceedings, 9137, 91371G, (2014), DOI: 10.1117/12.2052604

3. J. Latvels, R. Grzibovskis, A. Vembris, D. Blumberga "IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF SOLAR PV. POTENTIAL MATERIALS FOR ORGANIC SOLAR CELLS", Environmental and Climate Technologies, 2013, Vol. 12, pp. 28–33

4. S. Popova, K. Pudzs, J. Latvels, A. Vembris "LIGHT EMITTING AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PURE AMORPHOUS THIN FILMS OF ORGANIC COMPOUNDS", Optical Materials, 2013, Vol. 36, No 2, pp. 529–534

5. R. Grzibovskis, A. Vembris, J. Latvels "PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF GLASS FORMING PYRANYLIDEN DERIVATIVES IN THIN FILMS", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013, Vol. 49, doi:10.1088/1757-899X/49/1/012055

6. I. Kaulachs, I. Muzikante, L. Gerca, G. Shlihta, P. Shipkovs, G. Kashkarova, M. Roze, J. Kalnachs, A. Murashov, J. Latvels, G. Rozite, "ELECTRODE INFLUENCE ON BI-LAYER BULK HETEROJUNCTION SOLAR CELL CONTAINIBG P3HT", "26th European Photovoltaic Solar

Energy Conference and Exhibition" — Hamburg (Germany) 26th EU PVSEC Proceedings on DVD, (2011) pp 601–604.

7. M. Indrikova, J. Latvels, I. Muzikante, B. Turovska, "PHOTOELECTRICAL PROPERTIES AND ENERGETICAL STRUCTURE OF THIN FILMS OF INDANDIONE DERIVATIVES", "*Material Science (MEDŽIAGOTYRA)*", 2011, Vol. 17, No. 2. 2011, pp. 125–131

8. R. Grzibovskis, J. Latvels, I. Muzikante, „PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF DMABI DERIVATIVES", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering,* 2011, Vol. 23, 012021 doi:10.1088/1757-899X/23/1/012021

9. A. Vembris, M. Porozovs, I. Muzikante, J. Latvels, A. Sarakovskis, V. Kokars, E. Zarins, „NOVEL AMOURPHOUS RED ELECTROLUMINESCENCE MATERIAL BASED ON PYRANYLIDENE INDENE-1,3-DIONE DERIVATIVE", *„Latvian Journal of Physics and Technical Sciences",* 2010, Vol. 47, No 3, pp. 23–30

Ziņojumi starptautiskās konferencēs

1. Advanced optical materials and devices AOMD-8, "PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF GLASS FORMING INDANDIONE DERIVATIVE DMABI-6PH FOR ORGANIC SOLAR CELLS", August 25–27, 2014, Riga, Latvia

2. The 10th International Conference on Organic Electronics, "PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF AMORPHOUS STRUCTURE FORMING AZOBENZENE COMPOUNDS CONTAINING INDANDIONE FRAGMENT", June 11–13, 2014, Modena, Italy

3. SPIE Photonics Europe 2014, "PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF INDANDIONE FRAGMENT CONTAINING AZOBENZENE COMPOUNDS", April 14–17, 2014, Brussels, Belgium

4. International Scientific Conference Environmental and Climate Technologies, "IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF SOLAR PV. POTENTIAL MATERIALS FOR ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS", October 14–16, 2013

5. 9th International Conference on Organic Electronics ICOE 2013, „EVALUATION OF N,N'-DIMETILAMINOBENZILIDEN-1,3-INDANDIONEBASED MATERIALS AS POTENTIAL MATERIALS FOR ORGANIC SOLAR CELLS", June 18–20, 2013, Grenoble, France

6. Conference on functional materials and nanotechnologies 2013 "PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF DMABI DERIAVATIVES AS MATERIALS FOR SOLAR CELLS", April 21–24, 2013, Tartu, Estonia

7. Advanced Materials and Technologies 2012, „CORRELATIONS BETWEEN THRESHOLD VALUE AND OPTICAL ENRGY GAP IN THIN FILMS OF DMABI DERIVATIVES", August 26–31, 2012, Palanga, Lithuania

8. SPIE Photonics Europe 2012, "RELATIONS OF ENERGY LEVELS IN THIN FILMS OF POLAR PHOTOCONDUCTIVE MOLECULES", April 16–19, 2012, Brussels, Belgium

9. Functional materials and nanotechnologies 2012, „ELECTRICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF PENTACENE THIN FILMS EVAPORATED ON DIFFERENT TEMPERATURE SUBSTRATE", April 17–20, 2012, Riga, Latvia

10. Developments in Optics and Communications 2012, „RELATIONS BETWEEN ENERGY LEVELS AND REDOX POTENTIAL OF DMABI DERIVATIVES", April 12–14, 2012, Riga, Latvia

11. The European Conference on Organized Films 2011, „DETERMINATION OF THE ENERGY STRUCTURE OF INDANDIONE CHROMOPHORES IN THIN FILMS", July 17–20, 2011, Sheffield, UK

12. Electronic, Related Properties of Organic Systems 12th INTERNATIONAL CONFERENCE: „PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF DMABI DERIVATIVES", July 11–13, 2011, Vilnius, Lithuania

13. E-MRS 2011 SPRING MEETING 2011 & E-MRS/MRS BILATERAL CONFERENCE on ENERGY, „DETERMINATION OF THE ENERGY STRUCTURE OF THE SANDWICH-TYPE ORGANIC THIN FILMS", May 9–13, 2011, Nice, France

14. E-MRS 2011 SPRING MEETING 2011 & E-MRS/MRS BILATERAL CONFERENCE on ENERGY, „BI-LAYER GaOHPc:PCBM/P3HT:PCBM SOLAR CELL", May 9–13, 2011, Nice, France

15. 54th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2011, „PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF DMABI DERIVATIVES IN THIN FILMS", March 17–19, 2011, Vilnius, Lithuania

16. Functional materials and nanotechnologies, „PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF DMABI DERIVATIVES", April 5–8, 2011, Riga, Latvia

17. Baltic Polymer symposium 2010, „ENERGETIC STRUCTURE INVESTIGATION OF NEW INDANDIONE DERIVATIVES", September 8–11, 2010, Palanga, Lietuva

18. 9th International conference on Global Research and Education Inter-Academia 2010, „INVESTIGATION OF ENERGETIC STRUCTURE OF ORIGINAL INDANDIONE DERIVATIVES", August 9–12, 2010, Riga, Latvia

19. Developments in Optics and Communications 2010, „NEW INDANDIONE TYPE ORGANIC MATERIALS FOR SOLAR CELLS", April 23–25, 2010, Riga, Latvia

20. SPIE Photonics Europe 2010 „NEW INDANDIONE BASED MATERIALS FOR ORGANIC SOLAR CELLS: ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES", April 12–16, 2010, Brussels, Belgium

21. Functional materials and nanotechnologies, „PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF INDANDIONE MONO- AND MULTISTRUCTURED THIN FILMS", March 16–19, 2010, Riga, Latvia

Ziņojumi Latvijas mēroga konferencēs

1. LU CFI 28. Zinātniskā konference: "FOTOVADĀMĪBAS PROCESI DMABI ATVASINĀJUMU POLIKRISTĀLISKĀS KĀRTIŅĀS", 2012. gada februāris, Rīga

2. LU 68. Konference, sekcija „Jaunie zinātnieki vides zinātnē", „JAUNI MATERIĀLI ORGANISKIEM SAULES ELEMENTIEM", 2010. gada februāris, Rīga

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sastāv no ievada, 4 nodaļām, secinājumiem, literatūras saraksta, ietver 57 attēlus, 8 tabulas. Darba apjoms ir 104 lappuses. Literatūras saraksts ietver 151 literatūras avotu.

DARBĀ IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI

α	absorbcijas koeficents;
β	fotovadāmības kvantu efektivitāte;
λ	viļņa garums;
μ	molmasa;
μ_0	lādiņnesēju kustīgums;
σ	īpatnējā elektrovadāmība;
τ_t	vidējais saķerto lādiņu nesēju dzīves laiks;
Ω	disociācijas varbūtība;
ΔE	divu molekulāru polaronu veidošanās enerģija;
ΔE^0_{redox}	reducēšanās un oksidēšanās potenciāla starpība;
A_C	kristāla elektronu afinitāte;
A_G	molekulas elektronu afinitātes;
AI	ierosinātu molekulāru stāvokļu autojonizācija;
Al	alumīnijs;
CP	elektrona-cauruma pāris;
CT	lādiņu nesēja pārnese (ang. val. Charge Transfer);
e	elementārlādiņš;
E	elektriskais lauks;
E_{act}	aktivācijas enerģija;
E_b	lādiņu nesēju relaksācijas enerģija;
$(E_b)_{eff}$	elektroniskā polarona relaksācijas enerģiju;
Eg	aizliegtā enerģiju sprauga;
E^{Ad}	adiabātiskā enerģiju sprauga;

E^{Opt}	optiskā enerģiju sprauga;
E_p^-, E_p^+	elektroniskie polaronu līmeņi;
E_t	lamatu sadalījuma maksimuma enerģijas vērtība;
E_{th}	fotovadāmības sliekšņa enerģija;
FF	labuma faktors (ang. val. Fill Factor);
g(hν)	paraugā absorbētās gaismas koeficients;
hν	fotona enerģija;
HOMO	augstākā aizpildītā molekulārā orbitāle;
I_C	kristāla jonizācijas potenciāls;
I_G	molekulas jonizācijas potenciāls;
I(hν)	krītošās gaismas intensitāte;
I_{ph}	fotostrāva;
IPCE	ģenerētā lādiņnesēja uz krītošo fotonu efektivitāte (ang. val. Incident Photon to Charge Carrier Efficiency);
ITO	indija alvas oksīds (ang. val. indium tin oxide);
j_{ph}	fotostrāvas blīvums;
j_{SC}	īsslēguma strāvas blīvums;
k(hν)	gaismas caurlaidības koeficients puscaurlaidīgā elektrodā;
k	Bolcmaņa konstante;
L	parauga biezums;
LUMO	zemākā neaizpildītā molekulārā orbitāle;
M_P^+ / M_P^-	cauruma un elektrona molekulārie polaronu līmeņi;
P_{eff}^+ / P_{eff}^-	elektroniskās polarizācijas enerģijas;

P_{ind}	inducētā dipola mijiedarbība;
P_{max}	maksimālā no saules elementa iegūstamā jauda;
PEQY	fotoelektronu emisijas kvantu efektivitāte (ang. val. Photoelectron Emmision Quantum Yield)
r_{th}	termalizācijas attālums;
S	parauga apgaismotā kontakta laukums;
S_o	individuālas molekulas HOMO līmenis;
S_1	individuālas molekulas LUMO līmenis;
T	temperatūra;
T_1	molekulas tripleta līmenis;
U_{oc}	atvērtās ķēdes spriegums;
U_S	virsmas potenciāls

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Saules enerģija atjaunojamo energoresursu klāstā

Saules elementi ir būtisks alternatīvās enerģijas veids, kas ieņem arvien lielāku lomu enerģijas ieguves sadalījumā un ir pilnvērtīgs aizstājējs fosilai enerģijai. Būtiska saules enerģijas izmantošana aizsākās tikai ap 1970. gadu, kad to sāka izmantot, lai apgādātu dzīvojamās ēkas ar elektroenerģiju. Neskatoties uz īso attīstības laiku, jau tagad sastopamas elektrostacijas ar vairāku simtu megavatu jaudu un regulāri parādās ziņojumi par arvien jaunu elektrostaciju būvi, kas jaudas ziņā pārspēj līdzšinējās [35–38].

Atšķirībā no citiem enerģiju veidiem, saules enerģija ir pilnībā ekoloģisks enerģijas ieguves veids, kas neizraisa blakus parādības, turklāt tās izmantošana ir diferencējama — to var izmantot gan lokāli — nelielas ierīces darbināšanai, gan plašākos mērogos — dzīvojamo māju apgādāšanai ar siltuma un elektroenerģiju, līdz pat ievērojamu izmēru industriālām elektrostacijām ar vairāku megavatu jaudu.

Vēl pozitīva iezīme saules enerģijai ir tās paredzamība — ar ievērojamu precizitāti ir iespējams noteikt intervālus, kad tā būs pieejama, turklāt saules enerģija ir izmantojama jebkurā vietā uz mūsu planētas [39–42]. Protams, dienvidu reģionos varam sagaidīt lielāku atdevi un lietderības rādītājus, tomēr ar labiem rezultātiem saules enerģija tiek izmantota Eiropā un pat Skandināvijā [43–46].

Latvijas situācija atjaunojamo energoresursu izmantošanas jomā, salīdzinot ar Eiropas rādītājiem, ir vērtējama kā ļoti pozitīva. 2009. gadā Latvija atjaunojamo energoresursu izmantošanas jomā ir trešajā vietā, tomēr, apskatot detalizētāk enerģijas avotu sadalījumu, lielākā daļa avotu ir biomasa un hidroenerģija. Tikai neliela daļa tiek iegūta, izmantojot vēju, bet saules enerģijas izmantošana ir pielīdzināma nullei [47]. Ja ņem vērā, ka Latvijas teritorijā saņemtais saules starojums gadā vidēji ir 1000–1200 kW/m², un tas ir lielāks nekā dažviet Eiropā, kur notiek intensīva saules enerģijas izmantošana, kā, piemēram, Dānijā vai Somijā, tas ir apliecinājums par saules enerģiju kā ļoti perspektīvu enerģijas avotu, lai panāktu pilnīgāku pāreju uz alternatīviem enerģijas avotiem [48].

Lielākā daļa primārās enerģijas avotu ir fosilie enerģijas avoti. To izmantošanu nākotnē var ierobežot krājumu samazināšanās. Tāpēc valstis meklē risinājumus, kā fosilo kurināmo aizstāt ar atjaunojamiem enerģijas avotiem [49].

Atjaunojamās enerģijas galvenais avots ir Saule un gravitācijas spēks. To loma daudzās pasaules valstīs aizvien pieaug, galvenokārt ES un citās ekonomiski attīstītās valstīs, kur dabas resursu izmantošana vai iedzīvotāju pozitīvā attieksme, vides apziņa un ilgtermiņa skatījums ir orientēts uz

ilgtspējīgu attīstību. Tiek prognozēts, ka nākotnē pasaules enerģētikā strauji pieaugs tieši atjaunojamo enerģijas avotu un atomelektroenerģijas nozīme, kas piedzīvoja stagnāciju pēc Černobiļas atomelektrostacijas avārijas 1986. gadā [50].

Primārie enerģijas avoti	**Veids**	**Enerģijas pārveide dabā**	**Tehniskā enerģijas pārveide**	**Sekundārā enerģija**
Saule	Biomasa	Biomasas rašanās	Pārveidošanas stacijas	Siltumenerģija, elektroenerģija, kurināmais
	Hidroenerģija	Iztvaikošana, nokrišņi, kušana	Hidroelektrostacijas	Elektroenerģija
	Vēja enerģija	Atmosfēras kustība	Vēja turbīnas	Elektroenerģija
		Viļņu kustība	Viļņu elektrostacijas	Elektroenerģija
	Saules radiācija	Okeāna straumes	Okeāna straumju elektrostacijas	Elektroenerģija
		Zemes virsmas un atmosfēras sildīšana	Siltumsūkņi	Siltumenerģija
			Okeāna termālās enerģijas pārveide	Elektroenerģija
		Saules radiācija	Fotolīze	Kurināmais
			Saules elementi	Elektroenerģija
			Saules kolektori, Saules termālās elektrostacijas	Siltumenerģija, elektroenerģija
Mēness	Gravitācija	Paisums un bēgums (plūdmaiņa)	Paisuma un bēguma (plūdmaiņas) elektrostacijas	Elektroenerģija
Zeme	Radioaktīvo vielu sabrukšana	Ģeotermija	Ģeotermālās koģenerācijas stacijas	Siltumenerģija, elektroenerģija

1.1. att. Atjaunojamie energoresursi [50].

Tradicionāli pie atjaunojamiem enerģijas avotiem pieskaita saules, ūdens, vēja, ģeotermālo un gravitācijas enerģiju (skat. 1.1. att.). Pašreiz cilvēce atjaunojamos enerģētiskos resursus pilnībā neizmanto galvenokārt augsto tehnoloģisko izmaksu dēļ. Kopumā atjaunojamo enerģijas avotu loma pasaules energobilancē vēl ir maznozīmīga [50].

1.1.1. Saules enerģijas ieguves vēsturiskais apskats

Saule, kā enerģijas avots, cilvēcei ir kalpojusi jau izsenis — gan kā visas dzīvās radības pamats, gan kā siltuma avots, gan kā gaismas avots. Tomēr cilvēks vienmēr ir vēlējies vairāk, tādēļ jau iepriekšējo gadsimtu zinātnieki ir meklējuši iespējas, kā saules enerģijas ieguvi un izmantošanu varētu intensificēt. Šajā nodaļā ir uzskaitīti būtiskākie atklājumi, kas sekmējuši saules enerģijas lietošanas attīstību.

1839 Eksperimentējot ar metāla elektrodiem un elektrolītiem franču fiziķis Aleksandrs Edmonds Bekerels atklāja, ka vadītspēja palielinās ar apgaismoju — fiziska parādība pieļauj gaismas-elektrības konversiju.

1860–1881 Auguste Mouchout bija pirmais cilvēks, kurš patentēja motoru, kas darbojas ar saules enerģiju. Saņemot līdzekļus no Francijas karaļnama, viņš izstrādāja ierīci, kas pārstrādāja saules enerģiju mehāniskajā tvaika enerģijā un drīz darbināja pirmo tvaika dzinēju. Vēlāk tvaika dzinējs tika savienots ar saldēšanas ierīci, kas ilustrēja, ka saules stari var tikt izmantoti, lai radītu ledu. Par to viņam tika piešķirta medaļa. Viņa revolucionārais pētījums tomēr tika noraidīts. Francija noslēdza lētāku līgumu ar Angliju par ogļu piegādi un uzlaboja savu transporta sistēmu. Mouchout darbs, lai rastu alternatīvu, vairs netika uzskatīts par prioritāti. Tālākiem pētījumiem finansējums vairs netiek piešķirts.

1873 Willoughby Smith — britu zinātnieks, eksperimentēja ar selēna saules elementiem, kad bija atklājis to jūtību pret gaismu, pārbaudot materiālus zemūdens telegrāfa kabeļiem.

1876–1878 William Adams, sarakstījis pirmo grāmatu par Saules enerģiju: Aizvietotājs degvielai tropiskajās valstīs. Viņš un viņa students Ričard Day eksperimentēja, izmantojot spoguļus, kā rezultātā varēja darbināt 2,5 zirgspēku tvaika dzinēju. Tas jau bija ievērojami lielāks kā Mouchout 0.5 zirgspēku tvaika dzinējs. Viņa dizains, kas pazīstams kā Power Tower koncepcija, tiek izmantots vēl šodien.

1883 Charles Fritz pārvērš saules starojumu elektrībā. Viņa saules šūna sasniedza jaudas konversijas efektivitāti 1–2%.

1868–1888 John Ericsson, amerikāņu imigrants no Zviedrijas uzraksta šos ievērojamos vārdus: "Pāris tūkstoši gadu iemesti laika okeānā pilnībā izsmels ogļu laukus Eiropā, ja vien pa to laiku netiks sākta saules siltuma izmantošana." Viņš noraidīja Mouchout darbu un izstrādāja savu saules darbinātu tvaika dzinēju, pēc konstrukcijas ļoti līdzīgu Mouchout dzinējam.

1892–1905 Aubrey Eneas izveido pirmo saules enerģijas uzņēmumu — The Solar Motor Co. Viņi pārdeva pirmo Saules enerģijas sistēmu Dr. A. J. Čandleram no Mesas, Arizonā par 2160 $. Tā tika iznīcināta vētrā mazāk kā pēc nedēļas. Viņi pārdeva otru sistēmu Džonam Mejam, bet arī tā neilgi pēc tam tika iznīcināta vētrā ar krusu. Tas noveda pie uzņēmuma bankrota.

1904 Henry Willsie atzina nepieciešamību uzglabāt saražoto enerģiju un uzbūvēja 2 milzīgus saules parkus Kalifornijā. Viņš bija pirmais, kas veiksmīgi izmantoja enerģiju naktī, ģenerējot to dienas laikā.

1906–1914 Franka Šūmana kompānija Sun Power Co izveido lielāko un izmaksu ziņā efektīvāko saules enerģijas sistēmu, kas aptver vairāk kā 10000 kvadrātpēdas. Lai gan sistēma ražoja daudz tvaika, tā neveidoja pietiekami spiediena. Tad kopā ar E. P. Haines viņš izveidoja Sun Power Co. Ltd. Viņi uzcēla apūdeņošanas iekārtu tuvu pie Kairas, diemžēl tā tika sagrauta pasaules kara laikā.

1954 Tiek izgudrota pirmā saules šūna, kas veidota uz silīcija bāzes. Jaunizgudrotās šūnas efektivitāte sasniedz 6%.

1967 Saules elementi pirmo reizi tiek izmantoti kosmosa tehnoloģijās. Kopš šī brīža saules elementi kļūst par būtisku enerģijas avotu kosmosa stacijām.

1977 Pirmo reizi saules elementi tiek uzstādīti ASV prezidenta mīnē — Baltajā namā.

1991 Tiek izveidota pirmā krāsvielu šūna, kas paver iespējas veidot saules elementus no organiskām vielām. To izveido Michael Grätzel, kurš 2010. gadā par savu izgudrojumu saņem Nobela prēmiju.

2008 ASV Nacionālā atjaunojamo resursu laboratorija ziņo par jaunu efektivitātes rekordu saules šūnām. Laboratorijas apstākļos ir sasniegta jaudas konversijas efektivitāte 40,2%.

2013 Vācijas kompānija Heliatec sasniedz organisko saules elementu jaudas konversijas efektivitātes rekordu 12.0% saules šūnai ar laukumu 1.1 cm^2.

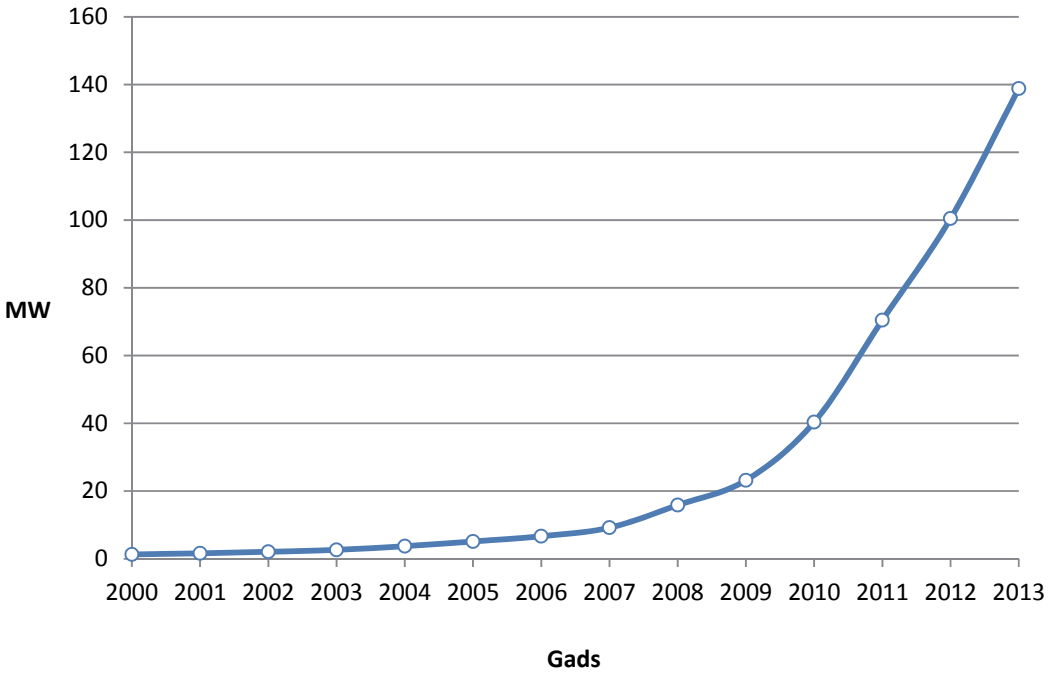
2014 Francijas kompānijas Soitec un CEA-Leti sadarbībā ar Fraunhoferas Saules Enerģijas Sistēmu institūtu sasniedz saules elementu efektivitātes pasaules rekordu. Šis rekords uzstādīts laboratorijas apstākļos — 46%. [51–54]

1.1.2. Saules enerģijas izmantošanas globālā attīstība

Saules elementu tirgus pēdējos gados ir audzis strauji, pateicoties tehnoloģiskām inovācijām, kas samazina izmaksas, un atjaunojamos energoresursus atbalstošām valstu politikām. Neskatoties uz līdz šim paveikto un ievērojamo izmaksu samazinājumu, joprojām vairumā gadījumos saules enerģija ir

dārgāka, nekā citi energoresursi un ir nepieciešami atbalsta mehānismi, lai saules enerģija izmantošana paplašinātos [55].

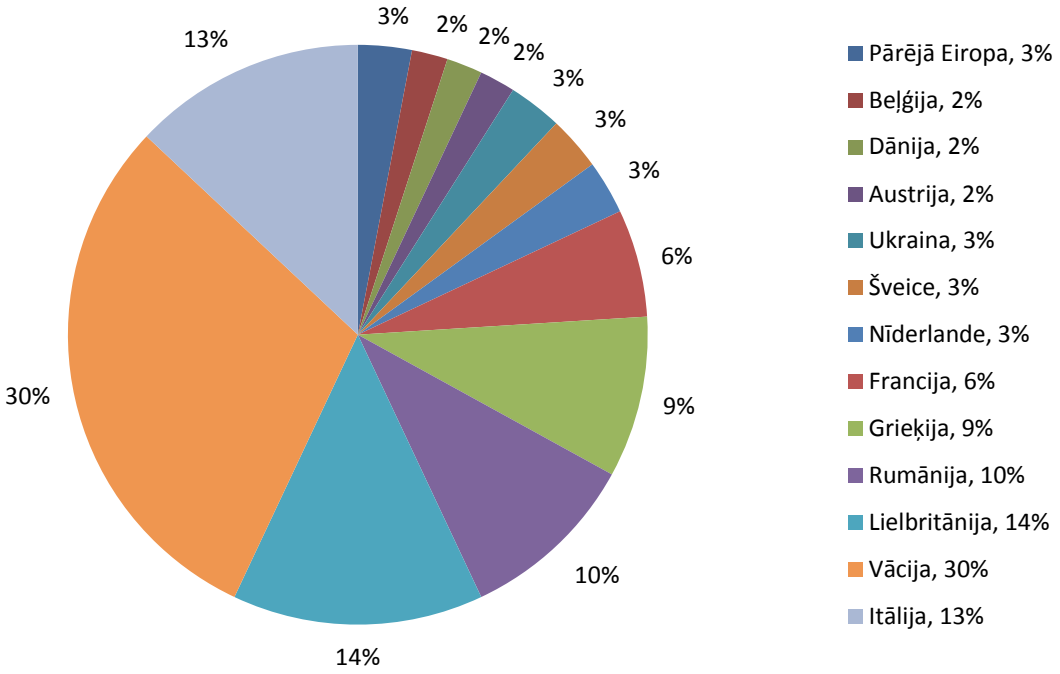
Pēdējā laikā saules paneļu uzstādīšana ir attīstījusies, sekojot nozīmīgam izmaksu samazinājumam, ko izraisījusi pārprodukcija. Starp 2010. un 2012. gadu saules paneļu izmaksas ir samazinājušās par 44% [56]. 2009. gada beigās kopējā pasaulē uzstādīto saules paneļu jauda bija 23 GW. Gadu vēlāk tā bija jau 40,3 GW, bet 2011. gada beigās sasniedz 70,5 GW [57]. 2012. gadā tika sasniegta 100 GW atzīme un līdz 2013. gada beigām globālā mērogā bija uzstādīti saules paneļi ar kopējo jaudu 138,9 GW, kas spēj saražot 160 TWh elektroenerģijas gadā. Šāds enerģijas daudzums ir pietiekams, lai gadā ar elektroenerģiju nodrošinātu 45 miljonus Eiropas mājsaimniecību. Šis enerģijas daudzums ir arī līdzvērtīgs elektrībai, ko saražo 32 liela izmēra ogļu elektrostacijas [58] .



1.2. att. Instalēto saules paneļu kopējās jaudas globālā attīstība no 2000. līdz 2013. gadam [58].

Eiropa saglabā pasaules vadošā reģiona titulu ar kopējo instalēto jaudu 81,5 GW 2013. gadā, kas ir aptuveni 59% no kopējās saules paneļu jaudas pasaulē. Strauji aug Āzijas reģiona valstu uzstādītā jauda, kas ir 40,6 GW. Aiz tām seko ASV ar kopējo jaudu 13,7 GW. Vairākas valstis, kā, piemēram, Indija un ASV ir izmantojušas tikai niecīgu daļu no to ievērojamā potenciāla. Saules enerģijas izmantošanas attīstība pēdējos gados ir parādīta 1.2. attēlā.

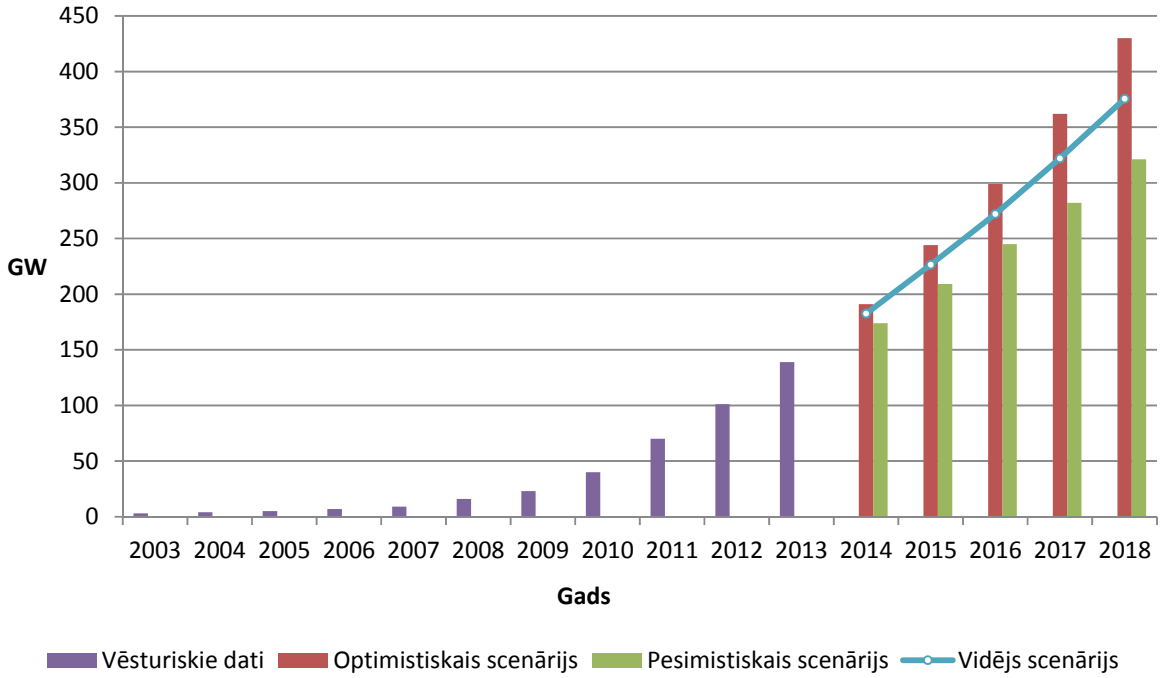
Eiropas reģionā, neskatoties uz ievērojamo ikgadējo pieaugumu, tā temps 2013. gadā samazinājās. Tirgus attīstība bija ļoti atšķirīga dažādās valstīs, jo vairākas valstīs tika pieņemti lēmumi, kas apgrūtina un sadārdzina saules paneļu izmantošanas attīstību. Saules enerģijas izmantošanas sadalījums Eiropā 2013. gadā ir parādīts 1.3. attēlā.



1.3. att. Eiropas saules enerģijas tirgus sadalījums 2013. gadā [58].

Kamēr Eiropā saules enerģijas izmantošanas temps ir samazinājies, tas būtiski aug globāli un to nodrošina lielais pieprasījums pēc enerģijas gan lokāli, gan globālā mērogā. Lielākais saules enerģijas izmantošanas pieaugums ir gaidāms Ķīnā, Āzijas dienvidaustrumos, Dienvidamerikā un Indijā.

Saules enerģijas potenciāls Ekvatora reģiona valstīs, kur saules enerģija var konkurēt ar tur izmantotajiem dīzeļģeneratoriem bez papildus finansiāla atbalsta, varētu augt no 60 līdz 250 GW 2020. gadā un no 260 līdz 1100 GW 2030. gadā. Tomēr jebkurā gadījumā saules enerģijas attīstība ir atkarīga no politiskiem lēmumiem, kas attīstību var gan veicināt, gan ierobežot. Saules enerģijas izmantošanas attīstības prognozes līdz 2018. gadam parādītas 1.4. attēlā [58].

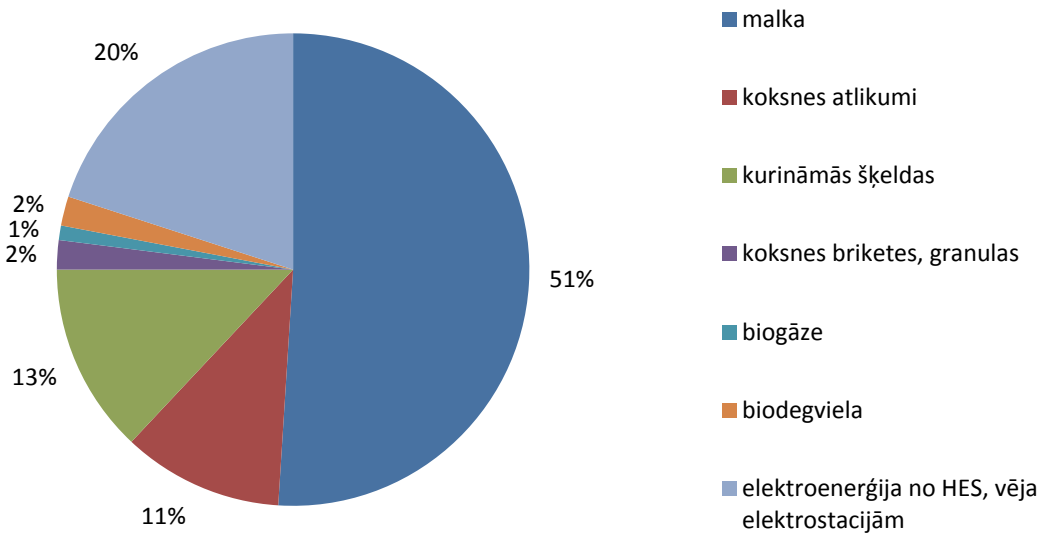


1.4. att. Instalēto saules paneļu kopējās jaudas globālās attīstības scenārijs līdz 2018. gadam [58].

1.1.3. Saules enerģijas attīstības iespējas Latvijā

Latvija līdz ar iestāšanos Eiropas Savienībā ir pievienojusies arī tās mērķim līdz 2020. gadam samazināt siltumnīcefekta gāzu izmešus par 20%, savukārt par tādu pašu apjomu palielināt energoefektivitāti. Vispārīgi līdz 2020. gadam būtu nepieciešams nodrošināt 20% no kopējā enerģijas bruto galapatēriņa ar atjaunojamiem energoresursiem. Tāpat tiek uzsvērta nepieciešamība samazināt gan gāzes, gan elektroenerģijas importa apjomus. Savukārt līdz 2030. gadam jāpanāk, lai puse no nepieciešamā enerģijas daudzuma tiktu nodrošināts ar atjaunojamiem energoresursiem un imports tiktu samazināts par 50% [59].

Latvijā atjaunojamie energoresursi nodrošina ievērojamu daļu no nepieciešamās enerģijas. 1.5. attēlā ir parādīti Latvijā lietotie atjaunojamie energoresursi. Visvairāk tiek lietota biomasa, ko nodrošina koksnes izmantošana, un hidroenerģija. Daudz mazāk tiek izmantota vēja enerģija, cita veida biomasa un biogāze. 2010. gadā atjaunojamie energoresursi veidoja 31,7% no energoresursu galapatēriņa un ikgadējais pieaugums bija 2,3%. Šajā gadā tika izveidotas vairākas biogāzes elektrostacijas un koģenerācijas stacijas, attiecīgi elektroenerģija, kas iegūta no biogāzes, salīdzinot ar iepriekšējo gadu pieauga par 30% [60].



1.5. att. Atjaunojamo energoresursu sadalījums Latvijā 2010. gadā [60].

Atjaunojamo energoresursu attīstībai Latvijā ir piemērots laiks. Enerģijas kopējais patēriņš un tā blīvums teritorijā ir mazs, kas ir priekšnosacījums atjaunojamo energoresursu izmantošanai. Tādējādi fosilā kurināmā aizvietošana ar atjaunojamiem energoresursiem ir iespējama gan no tehnoloģiskā, gan transportēšanas, gan ekonomiskā viedokļa.

Dažādās valstīs tiek izmantota dažāda motivācija atjaunojamo energoresursu izmantošanas atbalstam. Tie ir alternatīvu enerģijas resursu izvēle, lai paaugstinātu apgādes drošumu, pieaugoša nozīme vides jautājumiem, raizes par fosilo enerģijas resursu ilgtspējību. Latvijā viens no galvenajiem virzītājspēkiem ir enerģijas apgādes drošuma jautājumi. Īstermiņā, lai dažādotu primāros resursu, savukārt ilgtermiņā — lai samazinātu risku fosilo enerģijas resursu cenu pieaugumam, kā arī, lai ierobežotu klimata pārmaiņas [61].

Saules enerģijas izmantošanas potenciāls ir atkarīgs no saules radiācijas. Tās ilgumu un intensitāti nosaka gan gadalaika, gan klimatiskie apstākļi, gan ģeogrāfiskais stāvoklis. Ekvatora reģionos gada globālais starojums uz horizontālas virmas sasniedz 2200 kWh/m^2, savukārt Ziemeļeiropā saules starojuma maksimālā intensitāte ir ievērojami mazāka un sasniedz 1100 kWh/m^2. Ja tiek ņemta vērā arī siltuma pārvade un lietderības koeficients, tas šis apjoms samazinās līdz 400–450 kWh/m^2 [62].

Baltijas jūras reģiona valstīs mainās no 900 līdz 1100 kWh/m^2 atkarībā no valstu ģeogrāfiskā novietojuma. 80% no šī apjoma tiek iegūts vasaras laikā. Saules starojuma izmaiņas gada griezumā parādītas 1.1. tabulā [63].

1. 1. tabula

Saules starojuma izmaiņas Ziemeļeiropā (kwh/m^2) [63]

Vieta	**J**	**F**	**M**	**A**	**M**	**J**	**J**	**A**	**S**	**O**	**N**	**D**	**Gadā**
Berlīne	18,8	31,8	75,5	75,5	116,2	163,1	163,0	137,4	91,4	49,4	22,7	14	1031
Helsinki	8,6	23,0	64,6	64,6	105,6	191,7	180,1	132,9	73,6	33,0	9,6	4,5	980
Stokholma	10,4	26,7	69,3	69,3	110,3	197,3	173,1	135,7	80,9	37,2	13,7	7,2	1026
Kopenhāgena	14,2	30,4	69,1	69,1	112,3	181,0	157,4	127,4	89,5	45,9	18,1	10,9	1013
Rīga	12,1	28,6	79,1	79,1	120,0	206,3	192,0	146,5	87,0	43,3	15,4	9,1	1109

Aplūkojot tabulu, redzams, ka, lai gan saules starojuma intensitāte Latvijā ir diezgan zema un gadā sasniedz 1109 kWh/m^2, tomēr saules starojuma apjoms ir lielāks, nekā valstīs, kur notiek būtiska saules enerģijas izmantošana, piemēram, Skandināvijas valstīs.

Savukārt, Vācijā 2005. gadā atjaunojamo energoresursu daļa no visa energoresursu patēriņa bija 5%, saule — 2,2%, savukārt 2014. gadā atjaunojamo energoresursu daļa no visa energoresursu patēriņa jau sasniedz 11%, no kuriem saules enerģija aizņēma 6,2%. Latvijā atjaunojamo energoresursu daļa sasniedz 36% (pateicoties kurināmās koksnes un hidroenerģijas izmantošanai), tomēr šis apjoms pēdējo gadu laikā nav būtiski mainījies, tāpēc, sadārdzinoties konvencionālajiem energoresursiem, arī Latvijā saules enerģijas izmantošana ir perspektīva.

Latvijā saules enerģiju visvairāk iespējams izmantot vasaras mēnešos un sākot jau no aprīļa pēdējās dekādes līdz septembra pēdējai dekādei. Lielākā saules intensitāte vasarā ir Kurzemes piekrastē, Rīgas jūras līča piekrastes un Zemgales daļā.

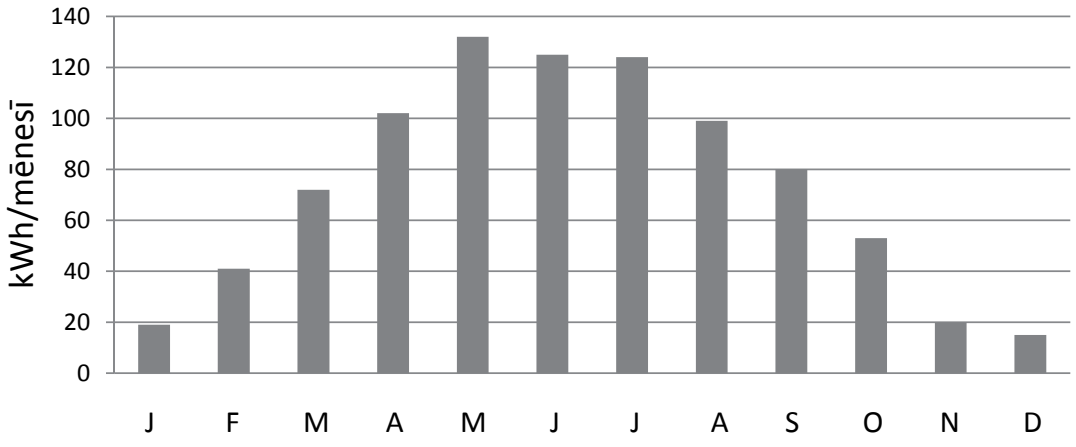
Tabulā 1.2. ir parādīts saules enerģijas Latvijā sīkāks raksturojums [62].

1.2. tabula

Saules enerģija Latvijā [62]

Raksturlielumi	Jūras zona	Rīgas rajons	Vidzeme, Latgale
Gada vidējā radiācija (stundas)	1900	1800	1700
Mākoņaino dienu skaits gadā	100	90	110
Vidējais saulaino dienu skaits gadā	mazāk kā 30	pārsniedz 30	30
Vidējais dienu skaits ar			
temperatūru > 10 °C	130–135	135–140	135–140
temperatūru > 15 °C	55–60	65–70	65

Latvijā saules elementi tiek izmantoti ikdienas elektronikā, enerģijas nodrošināšanai vietās, kur nav pieejams elektrotīkls (piemēram, bākām un bojām Baltijas jūrā), saules elementi tiek izmantoti arī autonomās sistēmās, tāpēc saules enerģijas pielietojuma iespējas ir ievērojamas. 1.6. attēlā parādīts 10 kW saules paneļu sistēmas enerģijas potenciāla sadalījums pa mēnešiem. Šādu saules paneli iespējams izmantot kombinācijā ar saules kolektoriem (cirkulācijas sūkņa un automātikas darbināšanai saules kolektoram). Saules elementus var izmantot arī pieslēdzot tos energotīklam un nodot saražoto enerģiju elektrotīklā [62].



1.6. att. Enerģijas potenciāls 1.0 kW saules paneļu sistēmai Latvijas laika apstākļos [62].

Saules paneļu uzstādītā jauda Latvijā 2013. gadā bija 600 kW [58].

Latvijas reģionā pirmā privātā saules elektrostacija tika uzbūvēta 2007. gadā un tā darbojās nesaistīti ar valsts vienoto energotīklu. Šajā vietā elektrības ievilkšana izmaksātu vairākus tūkstošus latu, jo nav pieejams „Latvenergo" tīkls. Saules paneļu alternatīva attiecīgi bija vismaz četras reizes lētāka un konkrētā saules elektrostacija nodrošina nelielas vajadzības trīs cilvēku ģimenei: apgaismojumu, televizoru un citus nelielus patērētājus. 2012. gadā tika atklāta lielākā saules enerģijas elektrostacija ar kopējo jaudu 120 kW.

Latvijā saules enerģijas izmantošana var dot ievērojamu fosilo energoresursu ietaupījumu, tomēr tas ir atkarīgs no energoresursu cenām, saules paneļu un ar to saistītās sistēmas cenām, kā arī tehnoloģiju attīstības [62].

Kopumā vērtējot, ir vairāki priekšnoteikumi saules enerģijas izmantošanas potenciālam Latvijas teritorijā:

- Neskatoties uz salīdzinoši zemo saules intensitāti, tā ir pietiekama ēku apgādei ar siltumenerģiju un elektroenerģiju;
- Gan energoresursu cena, gan ierobežots importētāju klāsts ir aktuāla problēma, tādēļ saules enerģija ir viena no alternatīvām;
- Saules enerģija ir videi draudzīgs enerģijas resurss;
- Saules paneļu izmantošanai nepieciešamas investīcijas ir veicamas tikai sākumā, jo dzīves laiks saules paneļiem ir virs 25 gadiem un ekspluatācijas izmaksas ir zemas.

Kā galvenais ierobežojums saules enerģijas attīstībai Latvijā, minams tās augstās izmaksas, salīdzinājumā ar citiem energoresursiem. Šobrīd lietoto energoresursu cenas ir līdz 3 reizēm zemākas, nekā iekārtu izmantošana, kas izmanto saules enerģiju [63].

1.2. Organiskie saules elementi

Līdz šim pārsvarā tiek lietotas uz silīcija bāzes veidotas saules sistēmas, savukārt sistēmas, kas balstītas uz organiskiem materiāliem, šobrīd ir inovatīvs un perspektīvs novirziens. Arī organiskos materiālus, kā tādus var uzskatīt par salīdzinoši jaunu un strauji augošu nozari. Vēl tikai desmit gadus atpakaļ par organisku materiālu reālu pielietošanu prognozes bija ļoti piesardzīgas, tomēr jau pašlaik uz organisku materiālu bāzes tiek veidoti organiskie saules elementi un dažādi sensori, paplašinās to izmantošana gaismas emitējošo diožu izveidē [64–68].

Organiskajiem materiāliem ir vairākas būtiskas priekšrocības. Elektroniskiem elementiem var būt ļoti mazi izmēri, jo viena molekula var darboties kā elektronisks elements; izgatavošanas lētums un vienkāršība; jaunas fizikālās īpašības salīdzinājumā ar neorganiskajiem materiāliem; iespējams paredzēt plāno kārtiņu īpašības, izpētot vienu molekulu; maisījumā ar polimēru ir iespēja veidot lokanas ierīces. Tādējādi ir iespējams paplašināt organisko materiālu pielietojuma robežu, turklāt organisko materiālu izmantošana elektronikā ir ļoti perspektīva [69–72].

Materiālu izvēle ir viens no organisko saules elementu attīstības priekšnoteikumiem. Ir pieejami organiskie materiāli ar dažādām absorbcijas īpašībām, kas var tikt izmantots, lai paplašinātu saules elementu absorbcijas spektru, šādi palielinot tās efektivitāti [73–75].

Saules elementu izveidē zināšanām par materiālu enerģētisko struktūru var būt izšķiroša loma. Enerģiju aizliegtā sprauga ietekmē lādiņnesēju ģenerāciju un to pārvadi [17], [76].

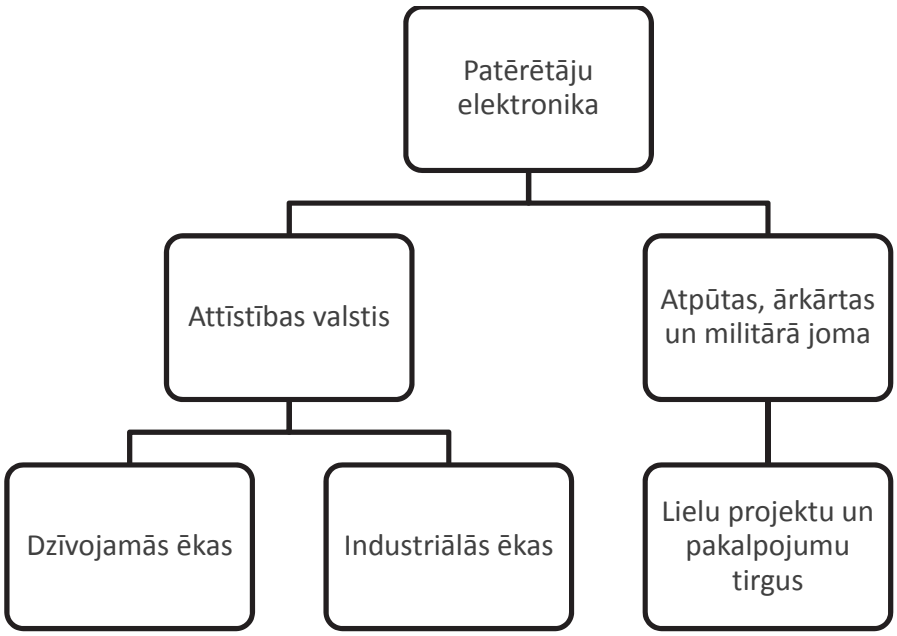
Atšķirībā no neorganiskajiem, organiskajos pusvadītājos starp molekulām ir Van-der Vaalsa saite, kas ir daudz vājāka par kovalento saiti. Līdz ar to procesus kārtiņās nosaka vairāk molekulu individuālās īpašības. Tāpēc arī pašu molekulu enerģētiskie līmeņi nosaka elektronu pārneses procesus plānā kārtiņā. Būtiskākie enerģētiskie līmeņi ir augstākā aizpildītā molekulārā orbitāle HOMO (ang. val. — highest ocupied molecular orbital) un zemākā neaizpildītā molekulārā orbitāle LUMO (ang. val. — lowest unocupied molecular orbital). Abi līmeņi raksturo elektronu vadāmības līmeni (LUMO) un caurumu vadāmības līmeni (HOMO) plānā kārtiņā. Starpība starp abiem līmeņiem raksturo enerģijas spraugu. Ja kārtiņu veido divu dažādu organisko molekulu slāņi, tad var runāt par heteropāreju veidošanos. Heteropāreja nodrošina molekulārās diodes darbību, kas savukārt ir pamatā saules elementa funkcionēšanai [17], [77].

Lai varētu panākt lielāku efektivitāti no saules elementa, ir nepieciešams, lai molekulas absorbētu gaismu pēc iespējas lielākā saules spektra apgabalā, tomēr pašreizējās sistēmas absorbē tikai nelielu daļu no šīs gaismas. Lai absorbētu apmēram 77% no saules gaismas, ir nepieciešami materiāli, kuru aizliegto enerģiju sprauga ir tuvu 1,1 eV, kas spektrāli atbilstu 1100 nm. Vairums organisko molekulu un polimēru šo enerģētisko līmeņu starpība ir virs 2,0 eV (600 nm) un absorbē apmēram 30% no saules gaismas, tomēr ir arī tādas organiskās molekulas, kuru absorbcija ir pietiekami liela, lai absorbētu šajā spektrālajā daļā līdz pat 90% gaismas [78–80].

Organiskie saules elementi ir sasnieguši tādu izaugsmes līmeni, lai varētu runāt par tiem, kā iespējamu alternatīvās enerģijas resursu. Kopš pirmo reizi tika pieminēta saules elementu tehnoloģija ar zemām izmaksām deviņdesmito gadu sākumā, ir bijis novērojams progress, līdz gadsimtu mijā tika ziņots par šiem saules elementiem, ka to efektivitāte ir sasniegusi viena procenta robežu. Pēdējo gadu laikā organisko saules elementu attīstība ir notikusi straujos tempos. Kā jau iepriekš minēts, organiskie

saules elementi piedāvā vairākas priekšrocības: zemas izgatavošanas izmaksas, īsu enerģijas atmaksāšanās laiku, iespēju izgatavot lokanas kārtiņas un augstu gaismas absorbciju, kas ļauj izgatavot ļoti plānus saules elementus. Tomēr pašreizējās tehnoloģijas ir jāpilnveido, lai uzlabotu organisko saules elementu stabilitāti un efektivitāti, it sevišķi lielu laukumu izveidē [81–83].

Organisko saules elementu pārejai no eksperimentālām sistēmām uz pielietojumu ir paredzētas vairākas fāzes (skat. 1.7. att.) [84]. Kā pirmā nozare, kurā organiskie saules elementi tiks ieviesti lietošanā, tiek paredzēta patērētāju elektronika. Tas ietvertu dažādas nelielas elektroniskas ierīces, kurās primāri varētu izmantot organisko saules elementu dotās priekšrocības: tie ir ļoti plāni, ļoti viegli un lokani. Šādas elektroniskas ierīces ietvertu arī dažādu mobilo ierīču lādētājus, kurus, pateicoties iepriekš minētajām īpašībām, būtu iespējams iestrādāt apģērbā, somās. Šādi būtu paplašinātas arī saules enerģijas pielietojuma robežas, ļaujot veidot risinājumus, kādi iepriekš nebija iespējami. Šādi risinājumi saistās arī ar nākošo fāzi, kas ietver organisko saules elementu pielietojumu atpūtas un militārajā jomā. Otrs atzars paredz pielietojumu attīstības valstīs, kur, pateicoties organisko saules elementu zemākām izmaksām, tie tiktu izmantoti brīvstāvošās neliela izmēra sistēmās, kas jaudas ziņā spētu nodrošināt ar nepieciešamo elektroenerģiju vienas ģimenes vajadzībām reģionos, kur nav pieejama centralizēta elektroapgāde. Organiskajiem saules elementiem attīstoties, spējot nodrošināt pietiekamu efektivitāti liela laukuma paneļiem, tie tiktu izmantoti daudzdzīvokļu un industriālo ēku nodrošināšanai ar elektroenerģiju [84–88].



1.7. att. Organisko saules elementu ieviešanas secība [84].

Ņemot vērā globālo sasilšanu un pieaugošo vides aizsardzības nozīmi, jebkuras tehnoloģijas ieviešanā būtiska ir tās ietekme uz vidi, piemēram, siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisija un enerģijas efektivitāte. Vislabāko šāda veida novērtējumu dod dzīves cikla analīze. Šādi dzīves cikla analīzes pētījumi organiskajiem saules elementiem pasaulē ir veikti tikai pēdējā laikā un pieejami maz, tomēr tie spēj dot ieskatu šīs tehnoloģijas ietekmei uz vidi. Jāņem arī vērā, ka dzīves cikla analīzes rezultāti un dažādu tās elementu novērtējumi var mainīties atkarībā no saules elementa efektivitātes, dzīves laika, kā arī saules intensitātes elementa atrašanās vietā [89–93].

1.3. tabula

Enerģijas atmaksāšanās laika EPBT (*energy payback time — ang. val.*) apskats dažādām atjaunojamās enerģijas tehnoloģijām [89]

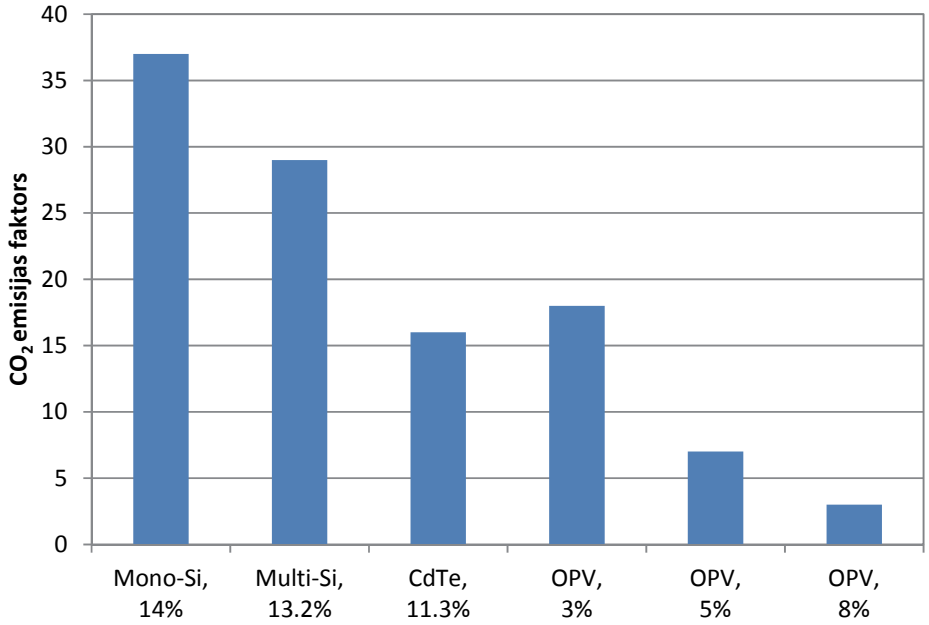
Atjaunojamās enerģijas tehnoloģija	**EPBT (gadi)**
Biomasas kurināmais	5–10
Biomasas gazifikācija	<5
Ģeotermālā enerģija	0,54
Hidroenerģija	0,5
Amorfā silīcija (a-Si) saules elementi	1,8–3,5
Kadmija telurīda (CdTe) saules elementi	0,75–2,1
Vara indija selenīda (CIS) saules elementi	1,45–2,2
Monokristāliskā silīcija (mono-Si) saules elementi	1,7–2,7
Polikristāliskā silīcija (multi-Si) saules elementi	1,5–2,6
Organiskie saules elementi (OPV)	0,29–0,52
Vēja enerģija (uz sauszemes)	0,26
Vēja enerģija (jūrā)	0,39

Kā viens no galvenajiem dzīves cikla analīzes elementiem ir enerģijas atmaksāšanās laika novērtējums. Organisko saules elementu enerģijas atmaksāšanās laiks tiek novērtēts kā viens no vismazākajiem starp atjaunojamiem enerģijas resursiem un tas ir 0,29–0,52 gadi, kas ir būtiski mazāks nekā, piemēram, biomasas izmatošanas gadījumā (5–10 gadi), turklāt organisko saules elementu enerģijas atmaksāšanās laiks ir arī vairākas reizes mazāks nekā tradicionālajiem silīcija saules elementiem. Enerģijas atmaksāšanās laika salīdzinājums atjaunojamiem enerģijas resursiem ir attēlots 1.3. tabulā [89].

Otrs no nozīmīgiem ietekmes uz vidi faktoriem ir siltumnīcas efektu izraisošo gāzu (SEG) emisija. Organiskajiem saules elementiem SEG emisijas daudzums ir būtiski zemāks, kā silīcija saules

elementiem un salīdzināms arī ar kadmija telurīda (CdTe) saules elementiem. Šeit jāpiemin, ka, atšķirībā no organiskajiem saules elementiem, CdTe gadījumā SEG vietā emisijas veido galvenokārt smagie metāli, jo tiek lietots kadmijs un telurīds. SEG emisijas var attēlot kā CO_2 emisijas faktoru un to salīdzinājums dažāda veida saules elementiem ir redzams attēlā 1.8 [89]. Būtiska ir efektivitātes loma organiskajos saules elementos [94], [95].

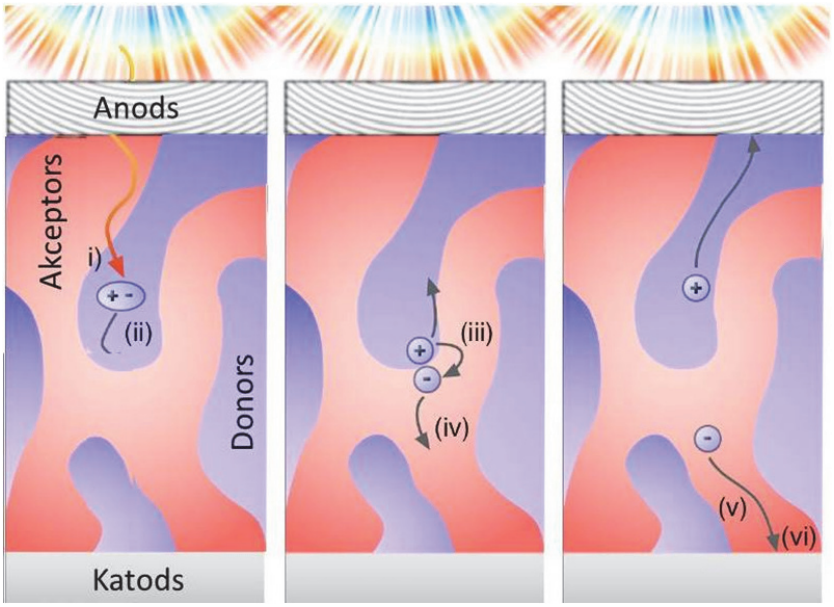
Tādējādi ir uzskatāmi redzamas organisko saules elementu priekšrocības. Šie saules elementi ir vērtējami kā vieni no videi draudzīgākajiem enerģijas avotiem ne tikai, salīdzinot ar fosilajiem enerģijas avotiem, bet arī, salīdzinot atjaunojamos enerģijas resursus savā starpā [96–98].



1.8. att. CO_2 emisijas faktoru salīdzinājums dažādiem saules elementu veidiem: monokristāliska silīcija (Mono-Si), polikristāliska silīcija (Multi-Si), kadmija telurīda (CdTe), organiskiem saules elementiem (OPV). Zem nosaukuma dotas saules elementu jaudas konversijas efektivitātes vērtības [89].

1.3. Organisko saules elementu uzbūve, veidi un darbības principi

Organiskās vielas molekulas absorbē gaismas daļiņas (fotonus) un to plūsmas radītā enerģija $W = h\nu$ ierosina elektronus. Fotoelementa darbības pamatā ir gaismas enerģijas pārvēršana elektriskajā enerģijā, ko iespējams izskaidrot ar fotoefekta darbības principu — absorbētās gaismas enerģijas $W = h\nu$ iedarbībā no vielas atomiem un molekulām tiek atrauti elektroni. Norisinoties ārējam fotoefektam, gaismas enerģija tiek pārvērsta elektriskajā enerģijā [99–101].



1.9. att. Saules elementa darbības princips [102].

Šo procesu var aprakstīt vairākos posmos un tas redzams 1.9. attēlā. Procesa pirmais posms ir gaismas absorbcija, kā rezultātā rodas eksitons (i), pēc eksitona rašanās notiek tā difūzija (ii), savukārt, nākošais process ir eksitona disociācija uz elektronu donora vielas un elektronu akceptora vielas robežvirsmas (iii), pēc kā seko lādiņnesēju atdalīšanās (iv). Tad notiek lādiņnesēju kustība uz elektrodu (v) un process noslēdzas ar lādiņnesēju ekstrakciju (vi). Saules elementā organiskās vielas atrodas starp diviem elektrodiem — anodu un katodu [102].

1.3.1. Slāņaino struktūru saules elementi

Pirmie mēģinājumi izveidot tikai uz organiskām vielām balstītus saules elementus bija, izveidojot vienu organiskā materiāla slāni, iekļaujot to starp diviem atšķirīgiem elektrodiem. Šāda veida saules elementos to īpašības pārsvarā bija atkarīgas no elektrodu īpašībām. Izveidotajām sistēmām efektivitāte bija ļoti zema — tā nepārsniedza 0.3%.

Nopietnāki atklājumi tika veikti 1986. gadā, kad zinātnieku grupa profesora Tang vadībā piedāvāja dubultslāņa struktūru, kas sastāv no p- un n- tipa organiskajiem pusvadītājiem. 70 nm divu slāņu ierīce tika izgatavota no vara ftalocianīna kā elektronu donora un perilēna tetrakarboksila savienojuma kā elektronu akceptora. Fotoaktīvie slāņi tika ievietoti starp diviem atšķirīgiem elektrodiem — indija alvas oksīda (ITO — indium tin oxide — *angļu val.*), kas uzņem pozitīvos lādiņus, un sudraba elektrodu, ka uzņem negatīvos lādiņus. Tika sasniegta efektivitāte 1%, apgaismojot ar AM2 simulatoru (691 W/m^2). Tā kā organiskā materiāla eksitona difūzijas attālums vispārēji ir

limitēts robežās 5–10 nm, slāņainā saules elementa gadījumā fotovoltaisko efektu veido gaismas absorbcija tikai ļoti plānā reģionā ap abu slāņu saskares virsmu. Tas, savukārt, būtiski samazina šāda elementa potenciālo jaudu, jo tik plāns slānis nevar absorbēt visu krītošo gaismu. Pašlaik notiekošie uzlabojumi divu slāņu sistēmām ir saistīti ar organiskā materiāla strukturāliem uzlabojumiem, lai palielinātu eksitonu difūzijas attālumu, kas ļautu veidot biezāku fotoaktīvo saskarsmes apgabalu. [103], [104]

1.3.2. Tilpuma efekta saules elementi

Apskatot organisko saules elementu ražošanas tehnoloģiju, termiskā uzputināšana vakuumā, ko parasti izmanto slāņaino saules elementu izveidei, ir uzskatāma kā dārga un komplicēta. Daudzsološāka metode ir tilpuma efekta organiskie saules elementi, kas izgatavoti no šķīduma [105], [106]. Šī metode saules elementu ražošanai ļauj lietot tehnoloģijas ar ievērojami zemākām izmaksām, kā strūklas printēšanu vai rotējošās uznešanas tehnoloģiju. Pašreiz populārākie materiāli, kas tiek lietoti saules elementiem, kas izgatavoti no šķīduma, ir polimērs poly(3-hexylthiophene) (P3HT) un fulerēna atvasinājums [6,6]-phenyl C61-butyric acid methylester (PCBM). Tie tiek lietoti tilpuma heteropārejas sistēmās un ir sasniegta efektivitāte ap 4% [102]. Daudz pētījumu tiek veikts, lai atrastu jaunus mazmolekulāros savienojumus, kas spētu aizvietot polimēru. Mazmolekulārie savienojumi spēj piedāvāt zemākas ražošanas izmaksas, labāku sintēzes atkārtojamību, kā arī vieglāku izejvielu otrreizējo pārstrādi [107].

Tilpuma efekta saules elementos pēc gaismas absorbcijas polimērā notiek ātra lādiņu pārnese, jo donora un akceptora materiāli tiek sajaukti nano izmēru mērogā. Pēc tam fotoģenerētie lādiņi tiek pārvietoti un uzņemti uz elektrodiem un izmantotajiem materiāliem jāabsorbē gaisma, kas nosedz pēc iespējas lielāku saules spektra reģionu no 200 līdz 2700 nm. Tajā pašā laikā molekulas un polimērs absorbē tikai nelielu daļu no šīs gaismas. Bez tam organisko molekulu un polimēru kārtiņās lādiņnesēju kustīgums ir mazs un kārtiņas ir jāveido ļoti plānas (ap 100 nm).

Pašlaik notiek plaši pētījumi, lai atklātu jaunas organiskās molekulas un polimērus, kuriem absorbcijas spektrs ir salīdzināms ar saules spektru. Tas dos iespēju palielināt saules elementa absorbcijas spēju. Tāpat izmanto dažādu molekulu sajaukumus, lai to absorbcijas spektri kopumā pārklātu lielāku saules spektra daļu [108–110].

1.3.3. Krāsvielu saules elementi

Pirmos krāsvielu gaismas jutīgos saules elementus (DSCC — dye sensitized solar cells — *angļu val.*) 1991. gadā sāka ražot Brains O'Reigans un Maikls Gratzels. Tie spēja absorbēt tikai gaismas starus ar zilo un ultravioleto spektru [111], [112].

Krāsvielu saules elementos krāsvielai kā gaismas jutīgajam materiālam ir liela loma saules gaismas absorbcijā un saules enerģijas pārvēršanā elektroenerģijā. Vairāki metālu savienojumi un organiskās krāsvielas tiek sintezētas un izmantotas kā gaismas jūtīgie elementi. Līdz šim krāsvielu saules elementi, kur titāna dioksīda (TiO_2) slānis ir pārklāts ar rutēniju saturošiem savienojumiem, sasniedz apmēram 11–12% efektivitāti, tomēr to trūkumi ir cēlmetālu izmantošanā. Cēlmetāli ir ierobežots resurss un to izmantošana ražošanā ir dārga. Organisku krāsvielu izmantošana rada arī tādas problēmas, kā, piemēram, sarežģīts sintēzes process un neliels iegūtais krāsvielas daudzums, taču dabīgās krāsvielas, piemēram, no augiem, augļiem un lapām var tik iegūtas vienkāršos procesos. Krāsvielu nekaitīgums, zemās izmaksas un pilnīga biosadalīšanās ir iemesli, kāpēc dabīgo krāsvielu izmantošanas pētījumi tiek veikti arvien plašāk.

Krāsvielu saules elementos saules gaismas enerģijas ietekmē fotoni iziet cauri vadošam stikla slānim — parasti uz indija-alvas oksīda (ITO) stikla ir uzklāts plāns titāna dioksīda TiO_2 slānis, kas pārklāts ar krāsvielas molekulām. Krāsvielu saules elementā notiek mijiedarbība starp anodu, katodu, TiO_2 nanodaļiņām — pārklātām ar krāsvielu un elektrolīta šķīdumu. Starp anodu un katodu atrodas TiO_2 slānis, kas darbojas kā starpposms, elektroniem pārvietojoties cauri saules baterijai. TiO_2 nanodaliņas ir pārklātas ar saules gaismu absorbējošu krāsvielu, kas pārvērš gaismas fotonus elektronos. Ar elektrolītu (parasti jodīdu) tiek aizpildīts laukums starp TiO_2 nanodaliņām. Tas palīdz pārvietot elektronus no katoda uz krāsvielas molekulām. Saules elementa elektroda virsma ir noklāta ar katodu, parasti tas ir grafīta vai platīna slānis [113].

2. METODOLOĢIJA

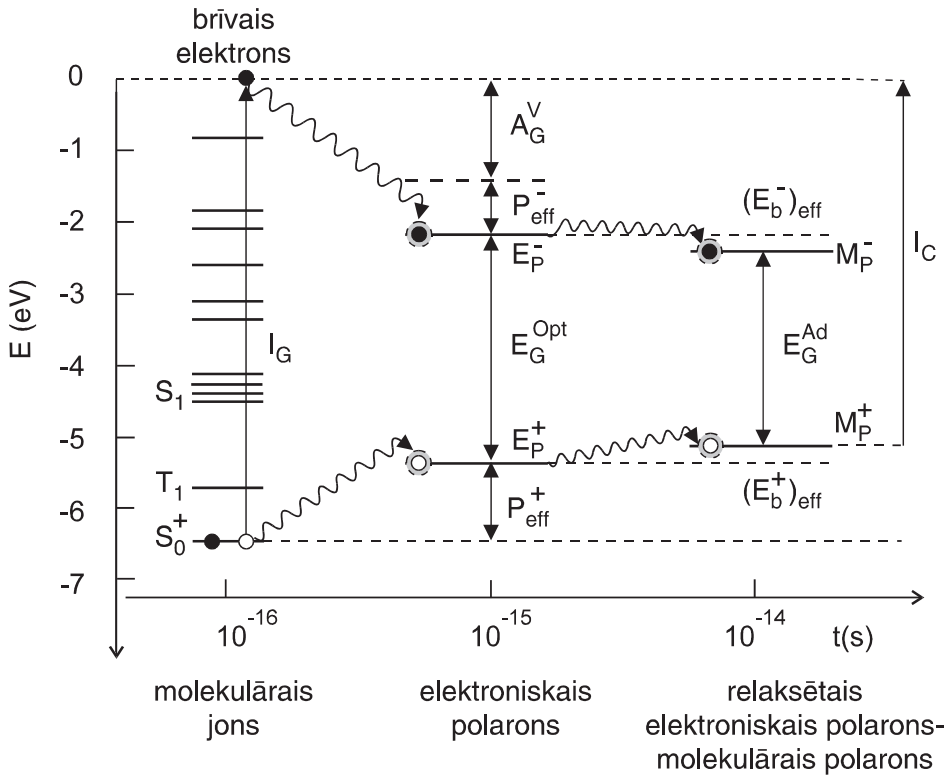
2.1. Enerģētisko līmeņu veidošanās organiskā vielā

Īpaši nozīmīgas, veidojot efektīvas plāno kārtiņu slāņainās un tilpuma heteropārejas sistēmas, ir zināšanas par savienojumu enerģētiskajiem līmeņiem. Molekulu jonizācijas enerģija plānās kārtiņās (I_f) un enerģijas sprauga tieši ietekmē tādus nozīmīgus elektroniskos procesus kā lādiņa nesēju fotoģenerācija, sadalīšana un pārnese. Zinot šos parametrus, ir iespējams izveidot materiāla enerģētisko diagrammu. Enerģijas sprauga tiek definēta kā starpība starp caurumu un elektronu pārneses līmeņiem un tiek saukta par adiabātisko enerģijas spraugu E_G^{Ad}. To ir iespējams izrēķināt no fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th}, kas mazmolekulāro organisko materiālu plānajās kārtiņās tiek noteiktas no iekšējās fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības.

Molekulas jonizācijas enerģija, kas apraksta caurumu pārneses līmeni, tiek noteikta no fotoelektronu emisijas spektra. Attiecīgi, elektronu afinitātes līmenis plānā kārtiņā (EA_f), kas nosaka elektronu pārneses līmeni, tiek izrēķināta no fotovadāmības sliekšņa enerģijas un molekulas jonizācijas enerģijas [17], [77].

Lādiņnesēju kustīgums organiskajās cietvielās ir mazs ($\mu_0 < 1$ cm^2/Vs), tāpēc notiek spēcīga lādiņnesēju lokalizēšanās. Līdz ar to notiek mijiedarbība gan starp lādiņnesēju un molekulu, kur atrodas lādiņnesējs, gan starp lokalizēto lādiņnesēju un ap to esošajām molekulām. Tādējādi vielas enerģētiskā spektra aprakstam var izmantot daudzelektronu mijiedarbības modeli, kurā ietverti elektroniskie un kodolu polarizācijas efekti. Tā kā lādiņnesējam notiek mijiedarbība ar molekulu un apkārtējām molekulām, to nevar apskatīt kā brīvu daļiņu. Procesu var aprakstīt, izmantojot polarona tipa kvazidaļiņas modeli (lādiņnesēju aprakstīt kā elektronisko vai molekulāro polaronu). Reālos molekulāros kristālos lādiņu nesējs var tikt lokalizēts arī struktūras izcelsmes seklās lamatās ($E_t \geq 0.03$ eV). [16], [80].

Gadījumā, kad neitrālas molekulas jonizācijas rezultātā rodas brīvs elektrona un cauruma pāris, īsā laika momentā ($\sim 10^{-16} \div 10^{-15}$ s) tiek polarizēta apkārtējo molekulu elektroniskā apakšsistēma. Elektronisko polaronu stāvokļu enerģijas E_P^+ un E_P^- nosaka efektīvās elektroniskās polarizācijas enerģijas P_{eff}^+ un P_{eff}^-. Efektīvās elektroniskās polarizācijas enerģijas lielumu pārsvarā nosaka lādiņnesēja un inducētā dipola P_{id}, kā arī lādiņnesēja un pastāvīgā kvadrupola W_{Q0} mijiedarbība [80].



2.1. att. Polaronu stāvokļu veidošanās poliacēnu kristālos [80].

Optisko enerģijas spraugu E_G^{Opt} nosaka enerģētiskais attālums starp E_P^+ un E_P^-, savukārt M_P^+ un M_P^- enerģētiskos līmeņus diagrammā veido molekulārais polarons. To var uzskatīt par delokalizētu jonu stāvokli, kas veidojies neitrālā atomu režģī. Polaronu stāvokļu veidošanās enerģētiskā shēma ir parādīta 2.1. attēlā.

Enerģētiskais attālums starp M_P^+ un M_P^- līmeņiem raksturo adiabātisko enerģijas spraugu E_G^{Ad}. Optiskās un adiabātiskās enerģijas starpība nosaka elektroniskā polarona relaksācijas enerģiju $(E_b)_{eff}$:

$$E_G^{Opt} - E_G^{Ad} = (E_b^+)_{eff} + (E_b^-)_{eff} \tag{2.1}$$

Līdzsvara gadījumā, kad $(E_b^+)_{eff} = (E_b^-)_{eff}$, tad

$$\frac{E_G^{Opt} - E_G^{Ad}}{2} = (E_b^+)_{eff} = (E_b^-)_{eff} \tag{2.2}$$

Absorbcijas koeficienta atkarību no gaismas kvantu enerģijas hν var attēlot grafiski un, lineāri aproksimējot apgabalu, kurā absorbcija sākas intensīvāk, ir iespējams noteikt organiskā savienojuma optisko enerģijas spraugu E_G^{Opt}.

Patiesos vadāmības līmeņus organiskajā cietajā vielā nosaka molekulārā polarona enerģiju līmeņi M_P^+ un M_P^-. Lai varētu izveidot pilnīgu polaronu stāvokļu enerģētisko struktūru, ir nepieciešams noteikt gan molekulas un kristāla elektronu afinitātes (A_G un A_C), gan jonizācijas enerģijas I_G un I_C.

Adiabātisko enerģijas spraugu ir iespējams novērtēt no fotovadāmības kvantu efektivitātes sliekšņa un elektrovadāmības aktivācijas enerģijas omiskā režīmā. Molekulas jonizācijas enerģija tika noteikta no strāvas atšķirības, paraugu apgaismojot un paraugam esot tumsā spektrālās atkarības. Fotoelektronu emisijas kvantu efektivitātes (PEQY — no ang. val. *photoelectron emmision quantum yield*) pieauguma lineārā posma pagarinājuma krustojumā ar X asi ir nolasāma molekulas jonizācijas enerģija [16], [80].

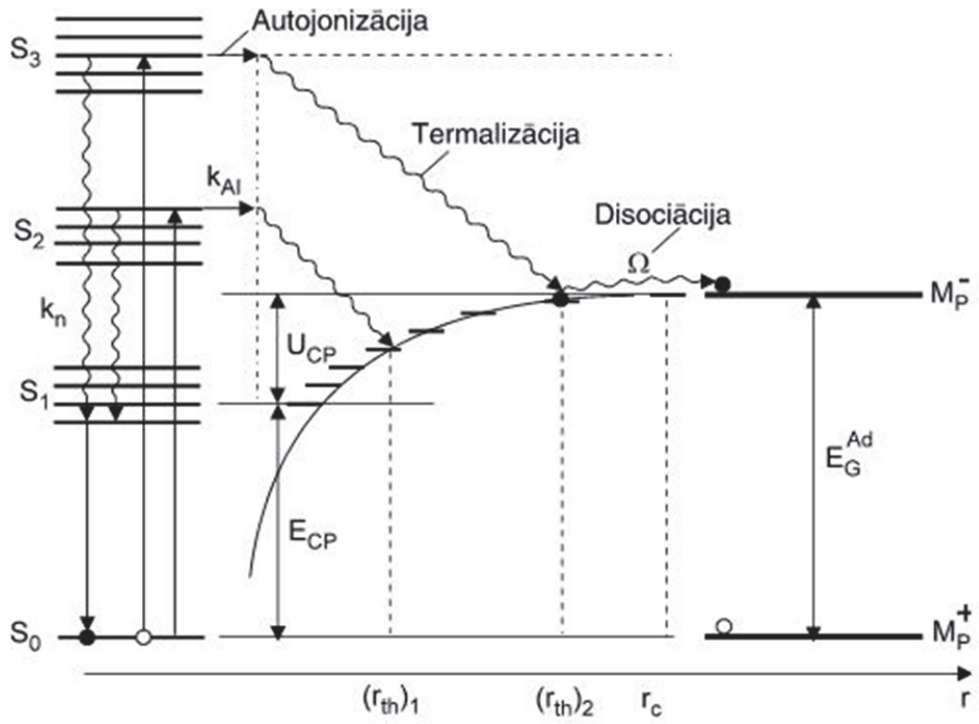
2.2. Fotoģenerācijas mehānismi

Fotovadāmības sliekšņa rajonā lādiņnesēju fotoģenerāciju apraksta divi savstarpēji neatkarīgi procesi — viens no tiem ir ierosinātu molekulāru stāvokļu autojonizācija (ang. val. autoionization — AI) un otrs — lādiņnesēja pārnese uz blakus molekulu (ang. val. charge transfer — CT). Pie lielākas fotonu enerģijas vairāk dominē tieši autojonizācijas mehānisms. Ja molekula tiek optiski ierosināta, elektrons no pamatstāvokļa var pārvietoties uz kādu no augstākiem enerģētiskiem līmeņiem, vai arī uz blakus esošu molekulu (CT) [77].

Autojonizācijas mehānismā lādiņnesēju fotoģenerācijai ir vairākas stadijas. Vispirms, ierosinot molekulu, veidojas neitrāls eksitonu stāvoklis. Pēc tam autojonizācijā rodas „karsts" elektrons un pozitīvs jons. „Karstais" elektrons termalizējas sadursmju procesā ar režģa fononiem un veido saistītu lādiņu pāri ar blakus esošo jonu (CP-stāvoklis). Ārējā lauka iedarbības rezultātā, CP-stāvoklim termiski disociējot, rodas brīvs lādiņnesējs. Shematiskais fotoģenerācijas process ir redzams 2.2. attēlā.

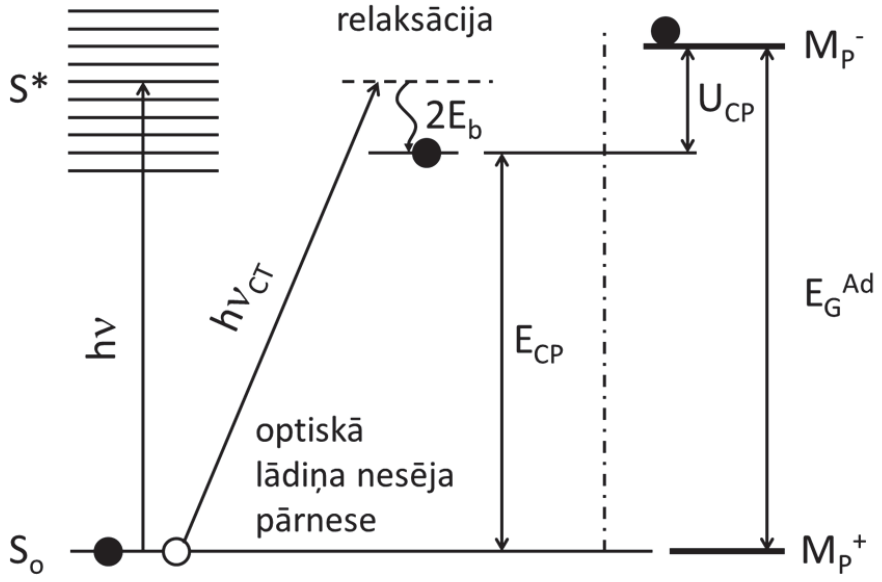
Lādiņa pārneses (CT) process sastāv no vairākām pakāpēm — pirmā pakāpe ir tiešā optiskā lādiņa pārnese, bet otrajā pakāpē notiek radītā elektrona-cauruma pāra termalizācija. Tā rezultātā izveidojas molekulārais polarons. Shematiski tas ir redzams 2.3. attēlā.

Lādiņnesēju ģenerācijai vajadzētu korelēt ar vielas absorbcijas koeficientu gadījumā, ja lādiņnesēju ģenerācija notiek virsmas tuvumā (eksitonu difūzijas attālums ir mazāks nekā gaismas absorbcijas dziļums), savukārt vielas absorbcija un fotovadāmība savā starpā nekorelē, ja lādiņnesēju ģenerācija notiek vielas tilpumā.



2.2 att. Daudzpakāpju fotoģenerācijas diagramma organiskajos molekulārajos kristālos [17].

Organiskās plānās kārtiņās pie fundamentālās absorbcijas sliekšņa tiek novērota arī eksitonu mijiedarbība ar lokalizētiem lādiņnesējiem, ja krītošās gaismas kvantu enerģija ir mazāka par aizliegto enerģiju spraugu (fotostimulētā strāva).



2.3. att. Optiskās lādiņa pārneses tipa fotoģenerācijas modelis [17].

To nosaka gan lādiņnesēju lamatu sadalījums, gan aizpildījums un pārneses procesi kārtiņā. Fotostimulētās strāvas pastāv gadījumā, kad lamatas ir aizpildītas un eksperimentāli tas ir realizējams, strādājot telpas lādiņu ierobežoto strāvu režīmā.

Šis mehānisms ir saistīts ar lamatu atbrīvošanu fotoiedarbības rezultātā un nav uzskatāms par klasisku fotovadāmību [86]. Ir jāievēro, ka fotostimulētā strāvas maksimālā vērtība attiecībā pret tumsas strāvu tiek sasniegta gadījumā, kad paraugam pieliktais spriegums ir mazāks par pārejas spriegumu, kad sākas telpas lādiņu ierobežotās strāvas režīms [16], [17].

2.3. Fotoģenerācijas kvantu efektivitāte

Fotovadāmība ir materiāla īpašība, kad, to apgaismojot ar elektromagnētisko starojumu (redzamo gaismu, ultravioleto vai infrasarkano starojumu), tas kļūst elektriski vadošāks. Pusvadītāji strāvu vada vāji tādēļ, ka tajos ir maz brīvo elektronu, kas atrodas vadītspējas zonā un lielākā daļa elektronu atrodas valences zonā. Molekulai absorbējot fotonus, tajā notiek fotoģenerācijas process, jeb lokalizēto lādiņnesēju fotoatbrīvošana. Tā rezultātā lokalizētie lādiņnesēji var piedalīties strāvas vadīšanā.

Fotovadāmības raksturošanai tiek izmantota fotovadāmības kvantu efektivitāte β(hν), ko aprēķina pēc formulas:

$$\beta(h\nu) = \frac{j_{ph}(h\nu)}{e \cdot k(h\nu) \cdot I(h\nu) \cdot g(h\nu)}, \tag{2.3}$$

kur $j_{ph}(h\nu)$ — fotostrāvas blīvums pie noteiktas gaismas kvantu enerģijas hν,

k(hν) — gaismas caurlaidība metāla elektrodā (Au vai Al),

I(hν) — krītošās gaismas intensitāte (fot/c, m^2s),

e — elementārlādiņš,

g(hν) — gaismas absorbcija organiskajā vielā (DMABI-dPh vai DMABI-JU)

$$g(h\nu) = \int_0^l \exp[-\alpha(h\nu) \cdot x]dx = 1 - \exp[-\alpha(h\nu) \cdot l], \tag{2.4}$$

kur α(hν) — organiskās vielas absorbciajs koeficients, l — organiskās vielas biezums.

Strāvas blīvumu $j_{ph}(h\nu)$ nosaka formula

$$j_{ph}(h\nu) = \frac{I_{ph}(h\nu)}{S}, \tag{2.5}$$

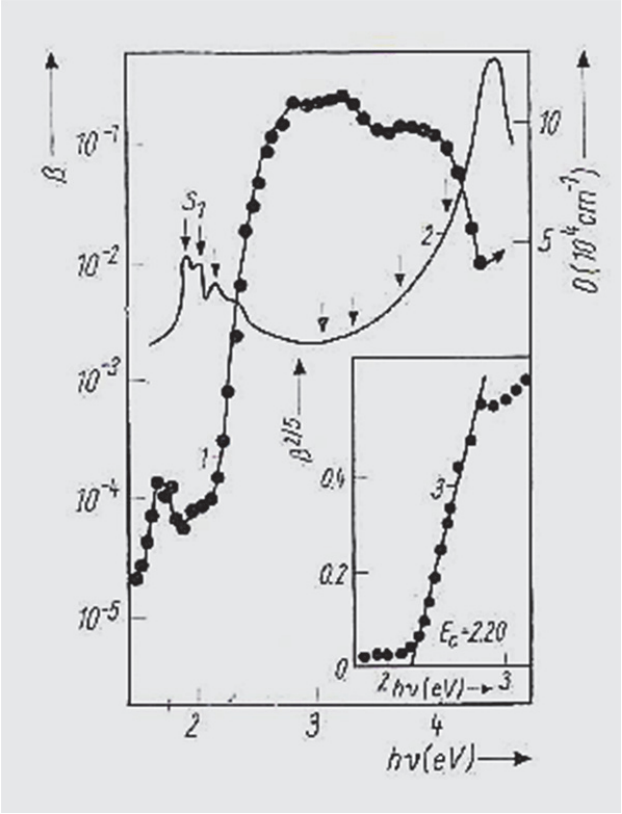
kur $I_{ph}(h\nu)$ — fotostrāva pie noteiktas fotonu enerģijas, S — apgaismotā kontakta laukums. Fotostrāvu nosaka starpība starp strāvas vērtību apgaismošanas gadījumā un strāvas vērtību tumsas gadījumā.

Iepriekšējie rezultāti demonstrē, ka antracēna tipa kristālos β(hυ) spektrālā atkarība tuvā sliekšņa reģionā var tikt aproksimēta ar vienādojumu:

$$\beta(h\upsilon) = A(h\upsilon - E_{th})^n, \tag{2.6}$$

kur n ≈ 5/2 un E_{th} ir fotovadāmības sliekšņa enerģija, A ir koeficients [17], [80].

Organiskās cietvielas adiabātiskā aizliegto enerģiju sprauga tiek noteikta, fotovadāmības kvantu efektivitāti β ekstrapolējot $\beta^{2/5}$. Tipisks fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrs Al/Pc/Au plānajām kārtiņām ir attēlots 2.4. attēlā (1. līkne). Līkne attēlo pentacēna absorbcijas spektru [114].



2.4. att. Pentacēna plānās kārtiņas fotovadamības kvantu efektivitātes β(hν) spektrālā atkarība [114].

Fotovadāmības sliekšņa E_{th} vērtības saistība ar adiabātisko aizliegto enerģiju spraugas E_G^{Ad} vērtību izriet no formulas:

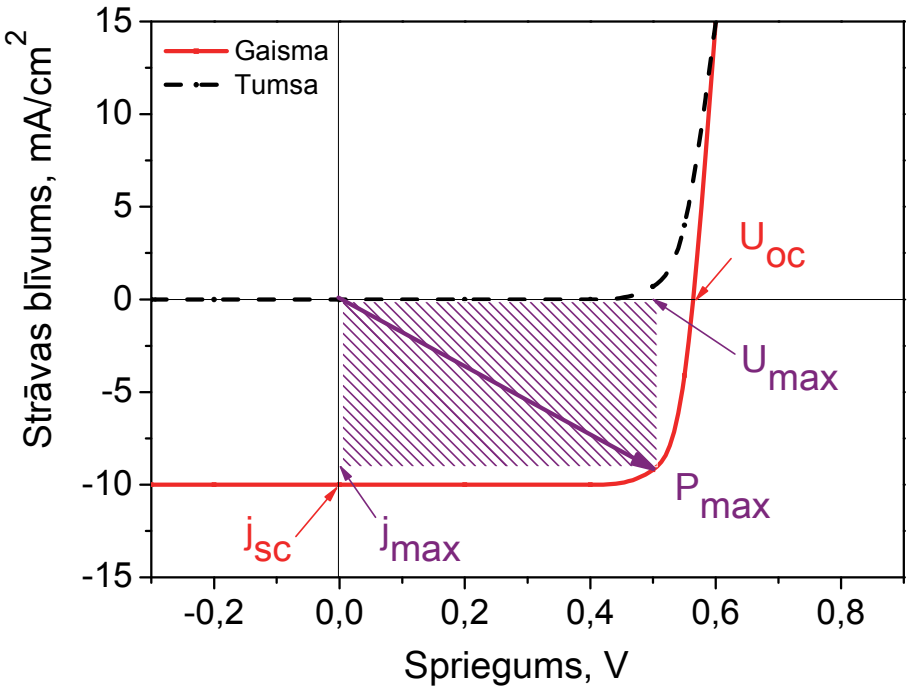
$$E_G^{Ad} = E_{th} + \Delta E\,, \tag{2.7}$$

kur ΔE nosaka divu molekulāru polaronu veidošanās enerģija. Tādējādi fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības $\beta(h\nu)$ var izmantot adiabātiskās aizliegto enerģiju spraugas noteikšanai organiskās cietvielās [16], [17], [80], [114].

2.4. Saules elementa raksturlielumi un to noteikšana

2.4.1. Labuma faktors

Viens no saules elementa galvenajiem raksturlielumiem ir labuma faktors (FF — fill factor — *angļu val.*), kas nosaka attiecību starp saules elementa maksimālo iespējamo jaudu un reālo saules elementa jaudu [115], [116].



2.5. att. Saules elementa voltampērraksturlīknes tumsā un apgaismojot [117].

FF vērtību ir iespējams aprēķināt, iegūstot saules elementa voltampērraksturlīkni, saules elementu apgaismojot. Labuma faktoru nosaka attiecība starp maksimālo taisnstūra lakumu, ko ietver votampērraksturlīkne un taisnstūra laukumu, ko ietver j_{sc} un U_{oc} reizinājums (skat. 2.5. att.) un to aprēķina pēc šādas formulas:

$$FF = \frac{P_{\max}}{j_{SC} \cdot U_{OC}} = \frac{j_m \cdot U_m}{j_{SC} \cdot U_{OC}} \tag{2.8}$$

Lielums j_{sc} ir īsslēguma strāvas blīvums, savukārt U_{oc} — atvērtās ķēdes spriegums. U_m — spriegums jaudas maksimumā, j_m — strāvas blīvums jaudas maksimumā, P_{max} — maksimālā jauda, ko iespējams iegūt no saules elementa. Ideāla saules elementa gadījumā FF sasniegtu vertību 1, jeb 100%. Reāla organiskā saules elementa gadījumā tiek sasniegta vērtība ap 0,5 (50%). FF vērtība un voltampērraksturlīknes forma dod arī informāciju par izveidotā saules elementa kvalitāti un procesiem, kas tajā notiek. Ja tiek iegūta S-veida līkne, kurai FF<0,25. Tas nozīmē, ka saules elementā ir bloķējošs slānis, kurā notiek lādiņnesēju uzkrāšanās. S-veida līkne var liecināt arī par lielu atšķirību elektronu un caurumu kustīgumā [117].

2.4.2. Jaudas konversijas efektivitāte

Otrs saules elementu raksturojošs lielums ir jaudas konversijas efektivitāte (PCE — power conversion efficiency — *angļu val.*), ko izmanto, lai savā starpā salīdzinātu vairākus saules elementus. Efektivitāte tiek noteikta kā attiecība starp izejošo enerģiju no saules elementa un enerģiju, ko saules elements ir saņēmis no saules. Efektivitāte ir atkarīga arī no krītošās gaismas intensitātes un spektra, kā arī no saules elementa temperatūras, tādēļ mērījumiem jānotiek konstantos apstākļos. Par tādiem tiek pieņemti AM1.5 apstākļi, kas atbilst 1.5 atmosfēras slānim, saulei esot leņķī 48,2°, pie temperatūras 25°C [118]. Jaudas konversijas efektivitāte tiek aprēķināta pēc šādas formulas:

$$PCE=\frac{P_{max}}{E\cdot A_c}, \tag{2.9}$$

kur P_{max} — maksimālā jauda, ko iespējams iegūt no saules elementa (W), E — krītošā gaisma (W/m^2), A_c — saules elementa virsmas laukums (m^2).

2.4.3. Atvērtās ķēdes spriegums

Iepriekš tika pieminēts atvērtās ķēdes spriegums U_{oc} kā vēl viens no saules elementa raksturlielumiem. Saules elementam atrodoties atvērtā ķēdes sprieguma režīmā, elektriskā lauka ietekmē saģenerētie lādiņnesēji tiek novadīti uz elektrodiem. Tādējādi tiek radīta potenciālu starpība, kas vienāda ar iekšējo elektrisko lauku, bet vērsta pretēji. Pie šādas situācijas iestājas stacionārs stāvoklis — lādiņnesēju ģenerācija un rekombinācija notiek vienādā ātrumā, kā rezultātā saules elementā strāva neplūst [119–121].

Pastāv uzskats, ka atvērtās ķēdes spriegumu nosaka starpība starp elektronu donora materiāla augstākās aizpildītās molekulārās orbitāles (HOMO) līmeni un elektronu akceptora zemākās

neaizpildītās molekulārās orbitāles (LUMO) līmeni [122], [123]. HOMO līmenis ir proporcionāls molekulu jonizācijas enerģijai plānās kārtiņās I_f un LUMO līmenis ir proporcionāls elektronu afinitātes līmenim plānā kārtiņā EA_f, kas tika apskatīti iepriekš.

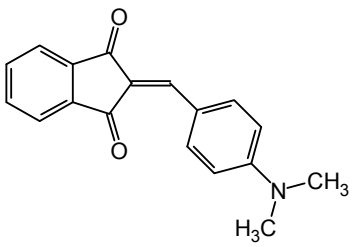
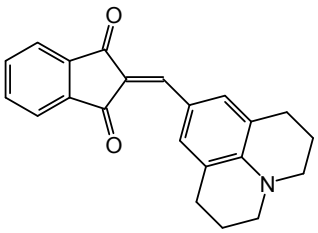
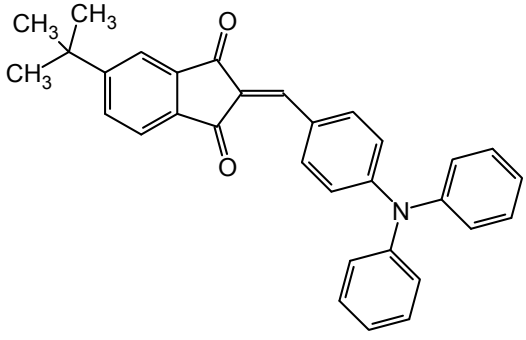
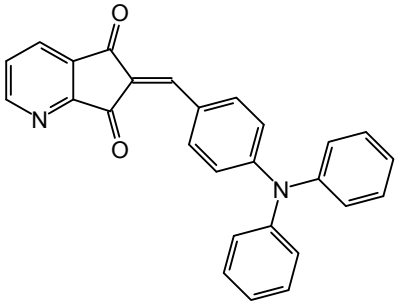
2.4.4. Īsslēguma strāva

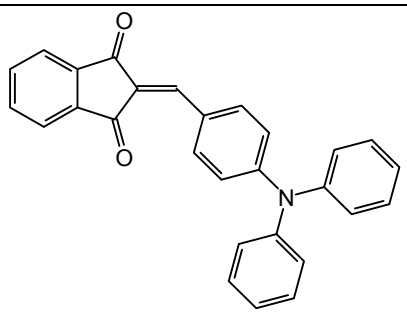
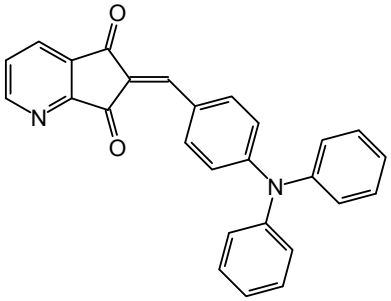
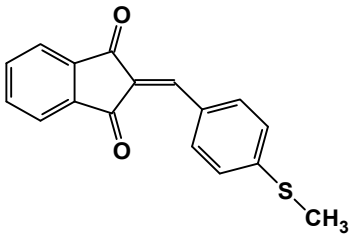
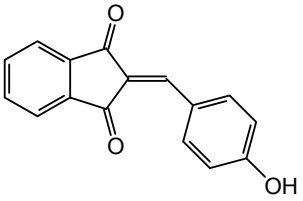
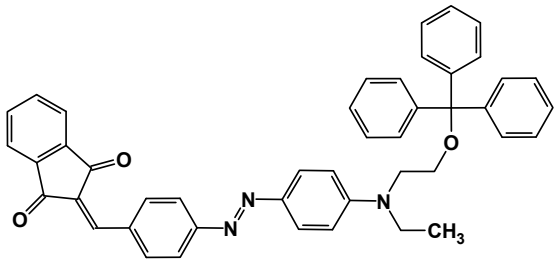
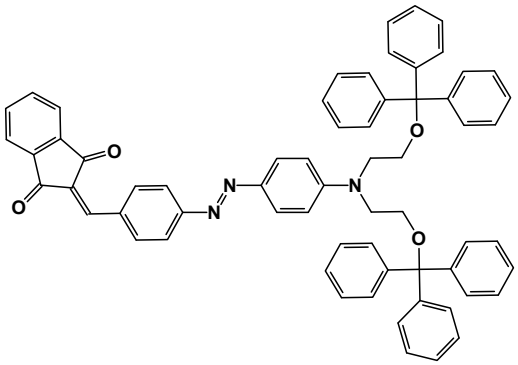
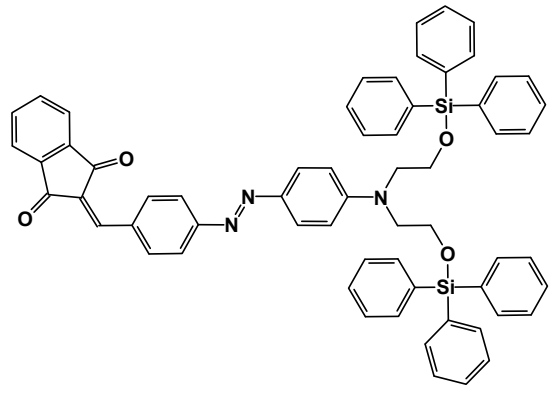
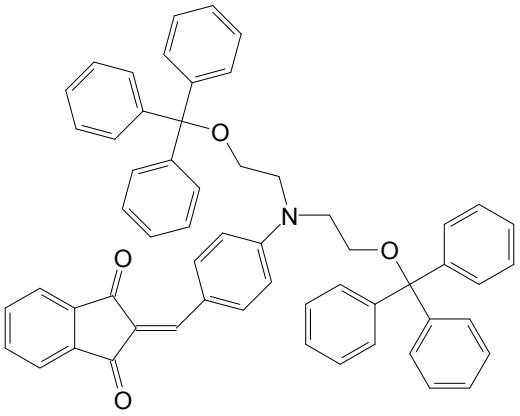
Īsslēguma strāva I_{sc} plūst caur saules elementu, kad spriegumam tajā ir nulles vērtība — saules elements ir īsslēgumā. Īsslēguma strāvu nosaka gaismas ietekmē ģenerētie lādiņnesēji. Ideāla saules elementa gadījumā īsslēguma strāva un gaismas ģenerētā strāva ir identiska, tādējādi īsslēguma strāva ir maksimālā strāva, ko iespējams iegūt no saules elementa. Īsslēguma strāva ir atkarīga no vairākiem faktoriem: saules elementa laukuma, fotonu skaita, krītošās gaismas spektra, saules elementa absorbcijas un atstarošanās [124].

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Pētāmās vielas

Darbā pētīti 3.1. attēlā parādītie N,N'-dimetilaminobenzilidēn-1,3-indandiona (DMABI) atvasinājumi. DMABI ir uzskatāms kā perspektīvs materiāls saules elementu izveidei, jo tam ir labas fotoelektriskās, termālās un ķīmiskās īpašības [125]. Iepriekšējie DMABI sistēmu pētījumi parāda to perspektīvo pielietojumu organiskajos saules elementos [126]. Ir arī parādīts, ka fotovadāmības kvantu efektivitāte β(hυ) DMABI molekulām plānajās kārtiņās ir ar kārtu $1 \cdot 10^{-2}$ el./phot. pie 480 nm (~2,6 eV). Fotovadāmības sliekšņa enerģija E_{th} ir tikusi novērtēta $E_{th} = 1,95 \pm 0,02$ eV [127], [128]. Dažādas pievienotās funkcionālās grupas tika izvēlētas ar mērķi uzlabot enerģētiskos parametrus un fotoelektriskās īpašības. Tādējādi savienojumu MeOBI, MeSBI un DMABI-OH absorbcijas maksimumi ir nobīdīti uz absorbcijas zilā reģiona pusi, salīdzinot ar DMABI, kas ļauj paplašināt saules elementa absorbcijas reģionu, savukārt, trityloxyethyl grupu pievienošana ļauj veidot organiskās vielas kārtiņas ar stiklveida struktūru, izgatavojot tās no šķīduma, kas var aizvietot polimēru un piedāvāt zemākas ražošanas izmaksas, labāku sintēzes atkārtojamību, kā arī vieglāku izejvielu otrreizējo pārstrādi.

<table>
<tr>
<td> 
DMABI</td>
<td> 
DMABI-JU</td>
</tr>
<tr>
<td> 
tBu-DMABI-dPh</td>
<td> 
4N-DMABI-dPh</td>
</tr>
</table>

 **DMABI-dPh**	 **MeOBI**
 **MeSBI**	 **DMABI-OH**
 **DMAAzi-3Ph**	 **DMAAzi-6Ph**
 **DMAAzi-Si-6Ph**	 **DMABI-6Ph**

3.1. att. Darbā pētītie indandionu saturošie savienojumi.

3.2. Pētījumu metodes

3.2.1. Paraugu pagatavošanas metodes

Pētījumu veikšanai tika izgatavota virkne paraugu. Dažāda veida paraugu pagatavošanai un saules elementu prototipu izgatavošanai tika izmantotas dažādas paraugu pagatavošanas metodes.

Slāņaino struktūru saules elementa izveide

Slāņaino struktūru izveidei, kā arī metāla elektrodu uznešanai tika izmantota termiskās sublimēšanas vakuumā metode. Vakuuma sublimēšanas nodrošināšanai tika izmantota 3.2. attēlā redzamā iekārta.

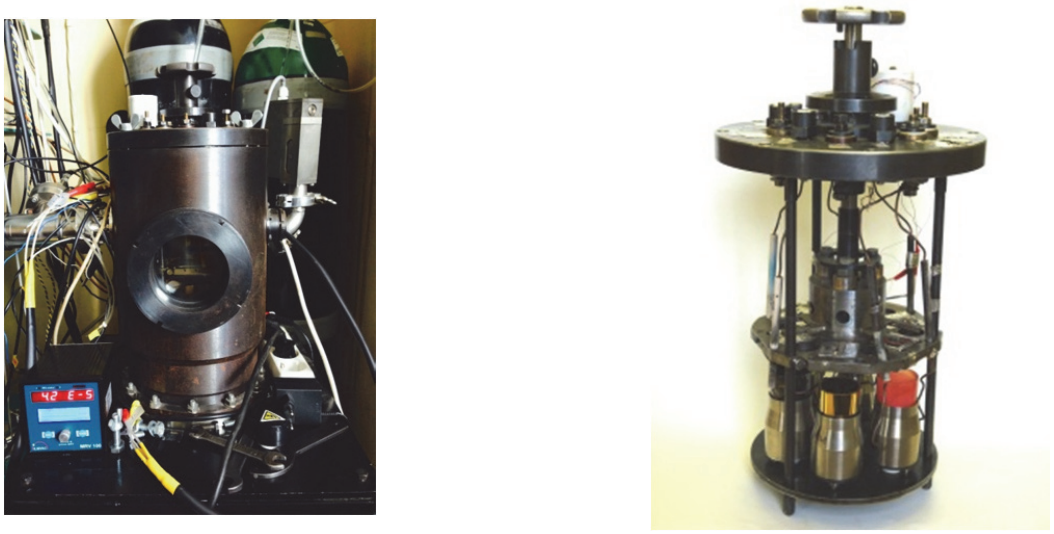
Termiskās sublimēšanas vakuumā iekārta sastāv no trīs galvenajām sastāvdaļām — vakuuma kameras, sūkņu sistēmas un elektropievades sistēmas. Vakuuma kamerā notiek sublimēšanas process — tiek iegūta plānā kārtiņa pie nepieciešamā retinājuma. Kamerā atrodas daudzfunkcionāls statīvs, kas ietver sublimēšanas nodrošināšanai nepieciešamos mehānismus — apakšējā līmenī ir sešas metāliskas laiviņas, kurās iepilda sublimējamās vielas. Vidējā līmenī atrodas ap vertikālu asi grozāms paraugu turētājs, savukārt, augšējā līmenī ir pievienoti elektriskie kontakti, kas savienoti ar laiviņām un pievada tām elektroenerģiju vielu karsēšanai.

Vakuuma kamerā sublimēšanas process notiek pie retinājuma $10^{-5} – 10^{-6}$ mbar, kas tiek panākts, izmantojot turbomolekulāro sūkņu sistēmu CDK250 (skat. 3.5. att. A).

Paraugu izveidei vielas tika sublimētas uz stikla pamatnes ar izmēru $2{,}5 \times 2{,}5$ cm. Lai nodrošinātu pamatnes tīrību, pirms sublimēšanas procesa tā tika notīrīta, izmantojot izopropanolu, acetonu un hloformu.

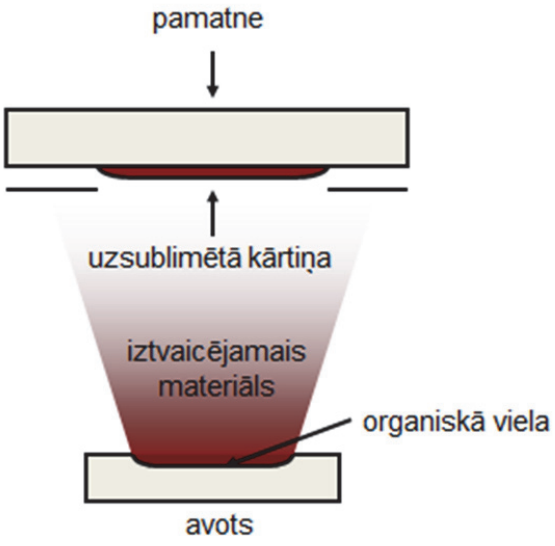
Metāla elektrodu uznešanai tika sublimētas attiecīgo materiālu stieples. Katram materiālam ir atšķirīga veida sildelements, kas spēj nodrošināt sublimēšanas procesu, piemēram, zelta gadījumā stieple tiek ielikta sildelementā — molibdēna laiviņā, savukārt, alumīnija gadījumā kā sildelements tiek izmantota volframa stieple, uz kuras tiek novietots alumīnijs.

Organiskām vielām ir ievērojami zemāka iztvaikošanas temperatūra un tām kā sildelementi tika izmantoti tīģeļi, kas izgatavoti no kvarca vai keramikas. Tīģeļi tika ievietoti spirālveida turētājā, kas nodrošina vienmērīgu temperatūru uz visas tīģeļa virsmas.



3.2. att. Laboratorijā veidotā sublimēšanas sistēma.

A



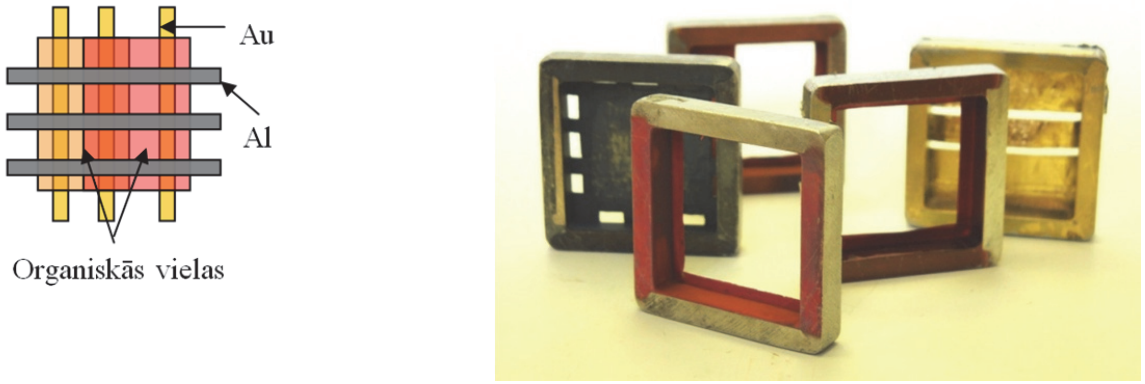
B

3.3. att. Shematisks sublimēšanas procesa attēlojums (A); sublimēšanas process (B).

Sublimēšanas procesa shematisks attēlojums ir redzams 3.3. attēlā. Šajā metodē organiskās vielas tiek karsētas vakuumā. Karsēšana notiek pie temperatūras, kurā molekula no cietās fāzes pāriet gāzveida fāzē, savukārt metāls no cietās fāzes pāriet šķidrā fāzē un tad sekojoši gāzveida stāvoklī. Vispirms uz stikla pamatnes tika uzsublimēts metāla elektrods no attiecīgā metāla stieplītes, kura tika karsēta līdz iztvaikošanas temperatūrai. Sublimācijas procesa sākums tika novērots vizuāli. Pēc tam pamatne tika pārvietota nākošajā pozīcijā, kur notika organiskās viela sublimācija.

Nepieciešamā parauga dizaina izveidei (skat. 3.4. att. A) tika izmantotas maskas (skat. 3.4. att. B).

A B



3.4. att. Parauga shēma (A) un maskas parauga nepieciešamā dizaina izveidei (B).

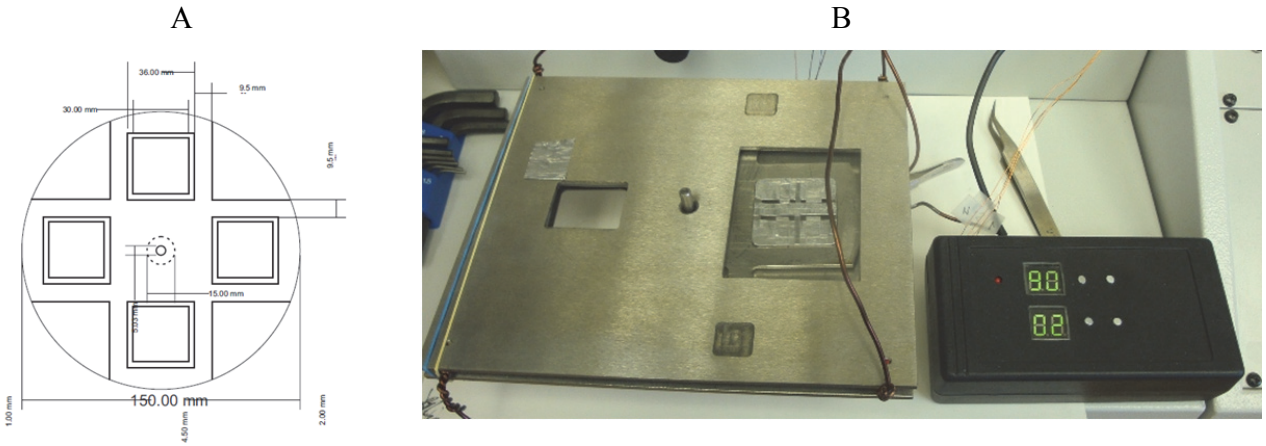
Atsevišķu paraugu izveidei tika izmantota arī rūpnieciski izgatavota sublimācijas iekārta BOC Edwards — Auto 306, kas paredzēta gan organisko materiālu, gan metālu sublimēšanai (skat. 2.5. att. B) Viena no galvenajām šīs ierīces priekšrocībām ir iespēja noteikt kārtiņas biezumu sublimēšanas laikā un kontrolēt kārtiņas sublimēšanas ātrumu.

A B

3.5. att. Turbomolekulārā sūkņa sistēma CDK250 (A) un sublimācijas iekārta BOC Edwards Auto306 (B).

Lai būtu iespējama vairāku slāņu uznešana sublimēšanas iekārtā BOC Edwards — Auto 306, nepārtraucot vakuumu, tika izveidota masku rotācijas sistēma, kas ļauj izmantot līdz četrām maskām (skat. 3.6. att.). Ierīce mainīgu slāņaino struktūru izveidei ir uzlabojums vakuuma sublimēšanas iekārtai. Rūpnīcas komplektā netiek piedāvāts „masku" mainītājs dažādu izmēru un konfigurācijas paraugu izveidei, kas ir būtiski saules elementu izveides specifikai. Ierīce ietver metāla konstrukcijas rāmi, kur tiek ievietots paraugs; griešanās sistēmu, kur tiek ievietotas „maskas"; soļa dzinēju un vadības bloku (maināms ātrums un virziens).

A B



3.6. att. Ierīce mainīgu slāņaino struktūru izveidei — prototips (A), gatava ierīce (B).

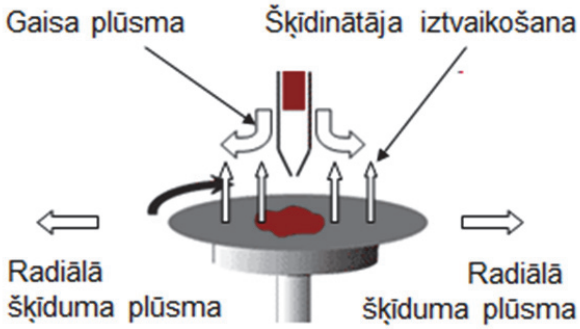
Tilpuma saules elementa izveide

Otra metode, kas tika izmantota paraugu izveidei bija rotējošās uznešanas metode, izmantojot rotējošā diska iekārtu „Laurell" 650 (skat. 3.7. att.). Uznešanas procesa laikā parauga pamatne tiek nostiprināta uz rotējoša diska. Tas tiek panākts, izmantojot vakuuma sūkni. Griešanās paātrinājumu un ātrumu var variēt. Dažādu paraugu pagatavošanai ātrums tika mainīts robežās no 300 līdz 800 apgr./min. Mainot ātrumu, tiek panākts atšķirīgs paraugu biezums.

Tipiska parauga pagatavošana notiek šādi: par pamatni tiek izmantots ar ITO pārklāts stikls, uz tā tika uznests PEDOT:PSS slānis, izmantojot rotējošās uznešanas metodi (uznešana tika veikta 80 sekundes pie 2500 apgr./min); pēc uznešanas PEDOT:PSS kārtiņa tiek žāvēta 30 minūtes 160 °C temperatūrā; organisko savienojumu šķīdums tiek izgatavots, izmantojot šķīdinātāju, parasti hloroformu; organiskās kārtiņas biezums tiek variēts, mainot rotācijas ātrumu; pēc uznešanas kārtiņa tiek termiski apstrādāta.

A

B



3.7. att. Rotējošā diska iekārta Laurell 650 (A); parauga pagatavošana ar rotējošā diska metodi (B).

Krāsvielu saules elementa izveide

Krāsvielu saules elementi tika veidoti uz ITO (ang. val. Indium Tin Oxide) stikla pamatnes (stikls, kas pārklāts ar vadošo indija-alvas oksīda kārtiņu). Tika izmantots šāds paraugu pagatavošanas process:

- Ar acetonu tiek notīrīta ITO stikla pamatne;
- Notīrītā ITO pamatne tiek ievietota stikla glāzē ar dejonizētu ūdeni un 3 vol % deteriģentu;
- Uz 5–7 minūtēm ieliek ultraskaņas vanniņā;
- ITO stikliņu izņem no deteriģenta un 5–7 reizes skalo ar destilētu ūdeni;
- ITO stikliņu ievieto stikla cilindrā, kurā ir dejonizēts ūdens, un uz 5–7 minūtēm atstāj ultraskaņas vanniņā;

- ITO stikliņu izņem no stikla glāzes ar dejonizētu ūdeni un ievieto glāzē, kurā ir acetons;
- Glāzi ievieto ultraskaņas vanniņā uz 5–7 minūtēm;
- Notīrīto ITO pamatni nožāvē vai arī ieliek stikla traukā ar acetonu, lai ITO pamatne ilgāk būtu attīrīta;

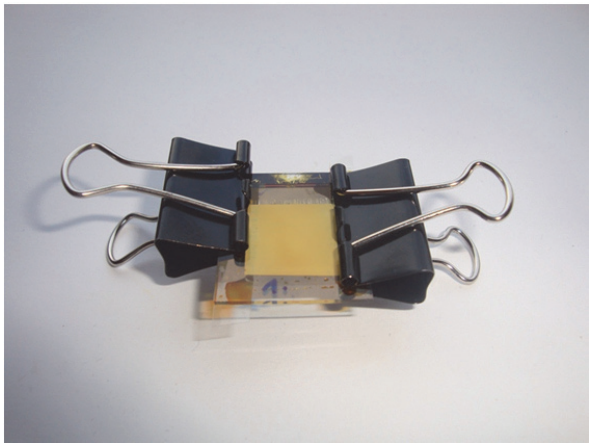
Lai uzklātu TiO_2 slāni uz ITO pamatnes, vispirms tika sagatavots TiO_2 maisījums ar dejonizētu ūdeni. Traukā tika iebērts TiO_2 pulveris un pievienot nedaudz ūdens līdz izveidojas suspensija. Uz sagatavotās ITO virsmas tika uzlieta TiO_2 suspensija un ar stikla caurulīti izklāta uz ITO virsmas, lai slānis būtu vienmērīgs. Lai kontrolētu TiO_2 slāņa biezumu, ar līmlentu tika noklātas stikla pamatnes malas 5 mm platumā. Pēc uzklāšanas TiO_2 kārtiņa ir jāizkarsē.. Pirms karsēšanas TiO_2 kārtiņa tika atstāta izžūt istabas temperatūrā, lai pārklājums veidotos pēc iespējas kvalitatīvāks un noturīgāks. Pēc izžūšanas, tas tika ievietots elektriskajā krāsnī 450 ^{0}C temperatūrā. Karsējot, no TiO_2 kārtiņas atbrīvojas organiskie piemaisījumi un rodas keramisks pārklājums, kurš nodrošina ITO sasaisti ar TiO_2 pastu. Pēc karsēšanas paraugam ļāva pakāpeniski atdzist, lai krasu temperatūras maiņu iespaidā tas netiktu sabojāts.

Lai sagatavotu organisko krāsvielu DMABI, ar ko tika iekrāsotas TiO_2 molekulas, tika ņemts DMABI pulveris un attiecībā 1:4 sajaukts ar metanolu. 1 ml acetona tika pievienots labākai DMABI šķīdībai.

Šajā šķīdumā sagatavotais ITO stikliņš ar uzklāto TiO_2 tika atstāts 20 stundas, lai piesūcinātu TiO_2 molekulas ar krāsvielu.

Lai sagatavotu augšējo elektrodu — otru ITO stikla virsmu, kura tiek klāta virsū jau sagatavotajam stikliņam ar TiO_2 slāni, tā tika pārklāta ar grafītu.

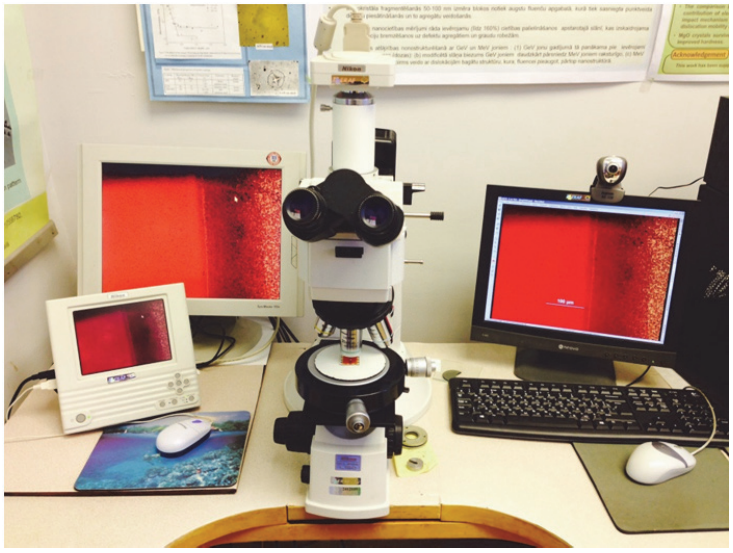
Starp abiem stikliņiem tika iepildīts elektrolīta šķīdums tā, lai tas noklāj virsmu starp tiem. Sagatavotais paraugs ir redzams attēlā 3.8.



3.8. att. Sagatavotais krāsvielu saules elementa paraugs.

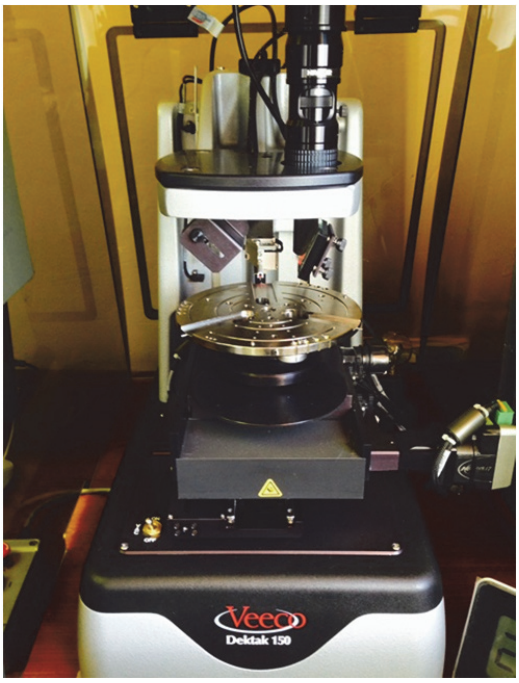
3.2.2. Plāno kārtiņu raksturošana

Plāno kārtiņu kvalitāte pēc izgatavošanas tika noteikta optiski. Plāno kārtiņu optiskie attēli tika iegūti, izmantojot augstas izšķiršanas spējas optisko mikroskopu Nikon ECLIPSE L150 (skat. 3.9. att.). Ar šo mikroskopu iespējams uzņemt attēlus ar maināmu palielinājumu no 5 līdz 100 reizēm, šādi nodrošinot iespēju noteikt sīku kristālu esamību paraugā. Mikroskops ir vienoti saslēgts ar digitālo kameru, kura nodrošina attēlu uzņemšanu ar izmēru 1600 × 1200 pikseļi, attiecīgi iegūtie attēli vēlāk ir viegli apstrādājami un saglabājami datorā.

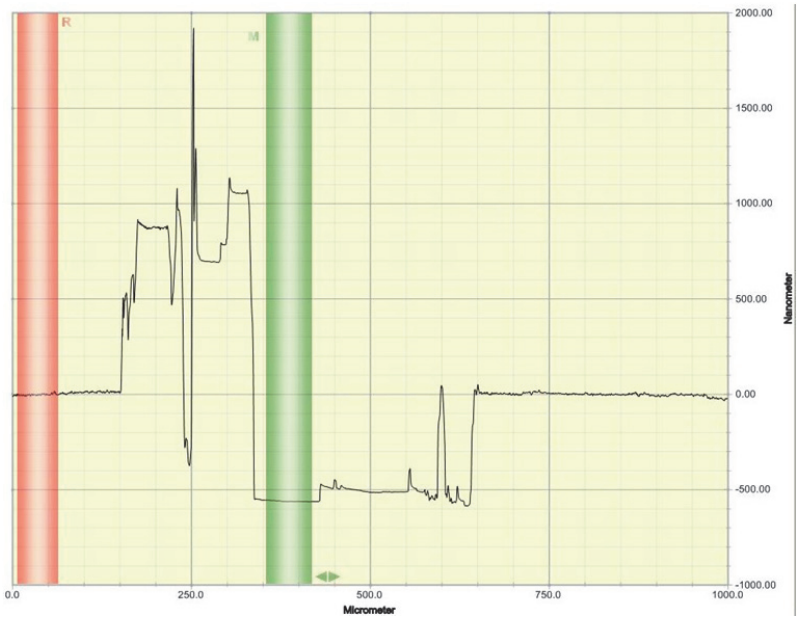


3.9. att. Augstas izšķiršanas spējas optiskais mikroskops “Nikon Eclipse L150”.

Paraugu biezuma noteikšanai tika izmantots virsmas profilometrs Dektak 150. Šī iekārta ir paredzēta parauga virsmas reljefa noteikšanai un ietver parauga topogrāfijas uzņemšanu un biezuma mērīšanu, izmantojot virsmas reljefa augstuma atšķirību (skat. 3.10. att.). 3.11. attēlā parādīts biezuma noteikšanas process.



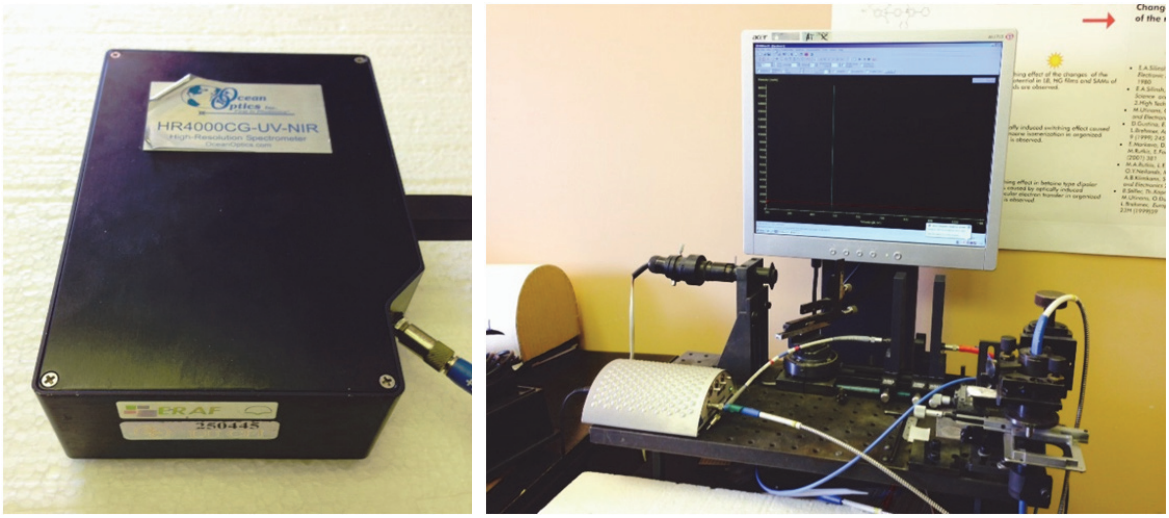
3.10. att. Profilometrs Dektak 150.



3.11. att. Biezuma noteikšanas process.

Pētīto savienojumu plāno kārtiņu absorbcijas spektri tika iegūti, izmantojot 3.12. attēlā redzamo kalibrēto spektrometru Ocean Optics HR4000 un mērīšanas sistēmu.

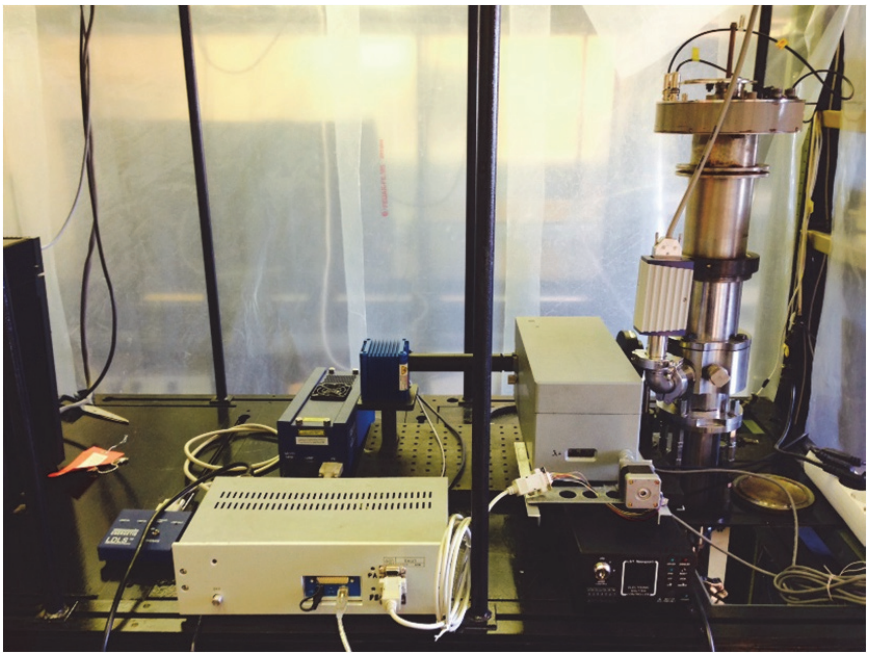
A B



3.12. att. Spektrometrs Ocean Optics HR4000 UV-NIR (A) un mērīšanas sistēma (B).

3.2.3. Fotoelektriskie mērījumi

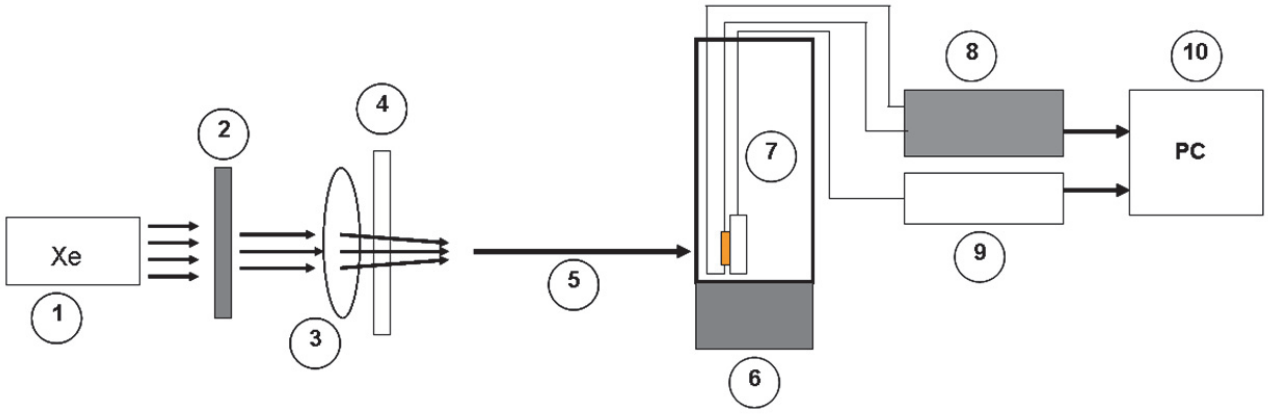
Organisko materiālu elektrisko un fotoelektrisko īpašību pētījumu veikšanai tika izveidota 3.13. attēlā redzamā eksperimentālā iekārta. Iekārtas pamatā ir vakuuma kamera, kas apvienota ar kriostatu, kas nodrošina mērījumus pie dažādām temperatūrām. Mērīšanas laikā paraugi atradās vakuumā ar spiedienu ~$6 \cdot 10^{-6}$ mbar. Attēlā 3.14. ir redzama izmantotās eksperimentālās iekārtas shēma.



3.13. att. Fotoelektrisko mērījumu iekārta.

Pirms mērījumiem tika iegūtas strāvas-sprieguma raksturlīknes, savukārt mērījumi tika veikti atkārtotu ciklu režīmā, pārmaiņus mērot paraugam atrodoties tumsā un paraugu izgaismojot. Parauga apgaismošana notika caur kriostata sienā iebūvētu kvarca stiklu. Paraugi tika gaismoti ar ksenona lampu TYP 1450 caur monohromatoru, lai veiktu fotovadāmības spektrālos mērījumus.

Mērījumiem tika izvēlēts reģions starp 700 nm un 300 nm, kas nosedz savienojuma absorbcijas apgabalu, ar mērījumu soli 10 nm. Fotostrāvas mērījumi tika veikti pie abām polaritātēm, apgaismojot caur abiem elektrodiem. Elektriskajiem mērījumiem tika izmantots elektrometrs Keithley 651 ar iekļautu DC sprieguma avotu.

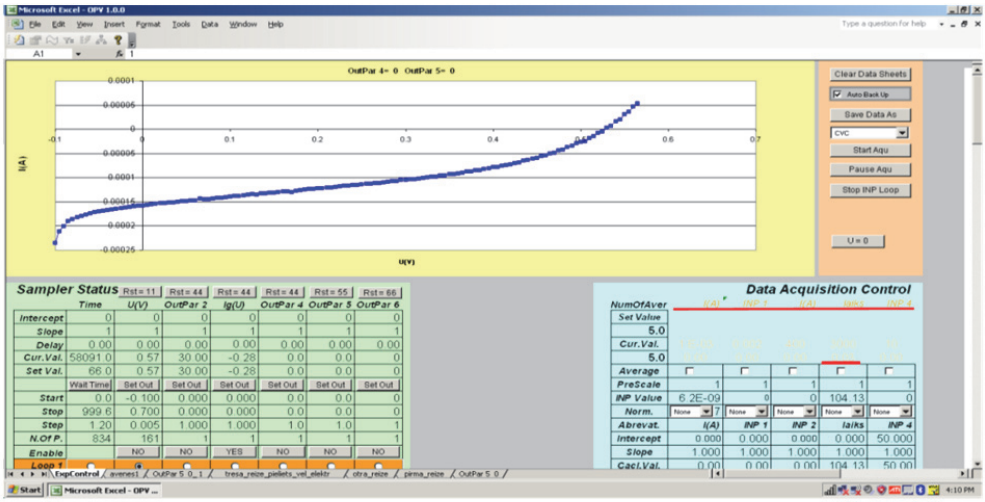


3.14. att. Fotoelektrisko mērījumu iekārtas shēma 1. Ksenona lampa 450 W/OFR; 2. Monohromators; 3. Kvarca savācējlēca 4. Aizvars Newport 76993; 5. Viļņvads; 6. Turbomolekulārā vakuuma sūkņu sistēma CDK250; 7. Kriostats; 8. Elektrometrs Keithley 617; 9. Termoregulators Lake Shore 332S-T2; 10. Dators rezultātu reģistrēšanai, uzglabāšanai, apstrādei.

3.2.4. Saules šūnas efektivitātes noteikšana

Lai noteiktu saules elementa raksturlielumus, tika izmantots datora kontrolēts sprieguma avots un elektrometrs Keithley 6517. Par gaismas avotu tika izmantots saules simulators ScienceTech SS150, kas nodrošināja starojumu 100 mW/cm^2 (skat. 3.15. att.). Mērījumi tika veikti pie AM 1.5 G apstākļiem. Uz viena parauga tika izgatavoti vienlaicīgi seši pikseļi, katrs ar aktīvo laukumu 4 mm^2.

3.15. att. Mākslīgās saules simulators ScienceTech SS150.



3.16. att. Laboratorijā veidota mērījumu programma.

Paraugu voltampērraksturlīknes tika uzņemtas ar laboratorijā izstrādātu datorprogrammu (skat. 3.16. att.). Visi fotoelektriskie mērījumi tika veikti normālos apstākļos, bez paraugu iekapsulēšanas.

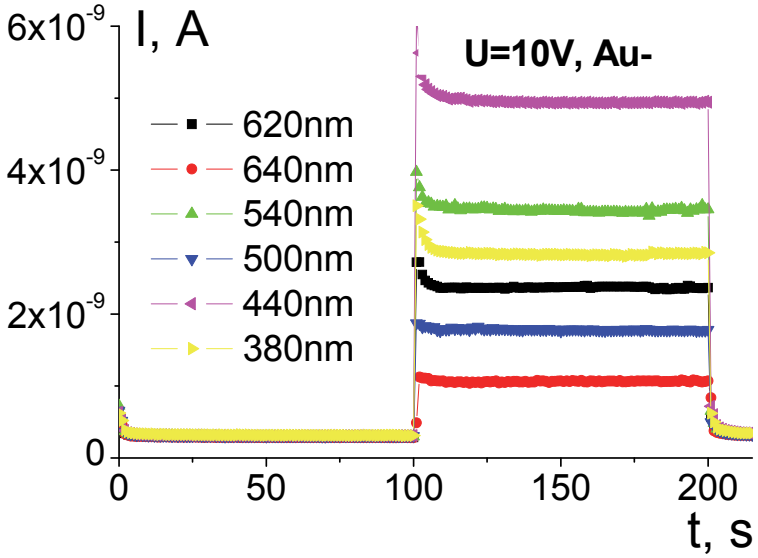
4. REZULTĀTI

4.1. Rezultāti klasiskajiem mazmolekulārajiem savienojumiem

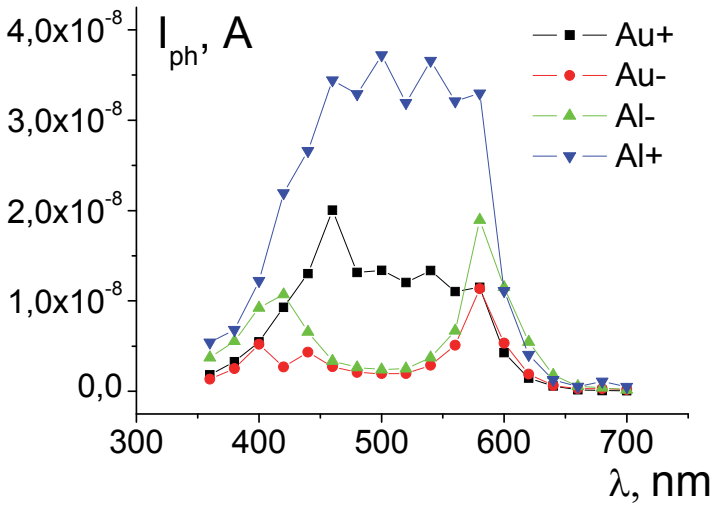
4.1.1. Fotostrāvu mērījumi

Fotostrāvu mērījumiem tika izmantoti paraugi, kas iegūti ar termiskās sublimēšanas vakuumā metodi. Pirms fotostrāvu noteikšanas paraugam nepieciešams uzņemt voltampēru raksturlīknes. Tas tiek darīts, lai noteiktu sprieguma vērtību, pie kuras raksturlīknei piemērojams Oma likums — raksturlīknes apgabals, kas ir taisne. Šajā posmā elektrisko lauku paraugā nosaka tikai tie lādiņnesēji, kas ir termiskā līdzsvarā un lādiņnesēju injekcija no elektrodiem vēl nav sākusies.

Fotostrāvu vērtības tika uzņemtas pie dažādiem viļņa garumiem spektra rajonā no 300 nm līdz 700 nm. Šis spektra reģions ir tuvu Saules spektra enerģijas maksimumam. 4.1. attēlā ir redzams piemērs vielai, kura veidoja vienas no kvalitatīvākajām plānajām kārtiņām, 4N-DMABI-dPh. Paraugiem tika uzņemtas strāvas vērtības atkarība no laika, paraugam pārmaiņus atrodoties apgaismojuma ietekmē un tumsā. No 0 līdz 100 sekundēm paraugs atradās tumsā, savukārt, no 100 līdz 200 sekundēm paraugs tika apgaismots. Ir novērojams, ka strāvas vērtības izmaiņas ir straujas un fotostrāva tiek iegūta dažās sekundēs. Atņemot tumsas strāvas vērtību no strāvas vērtības, paraugam esot apgaismojuma ietekmē, tiek iegūta fotostrāvas vērtība.



4.1. att. Vielas 4N-DMABI-dPh strāvas izmaiņas, paraugu apgaismojot.



4.2. att. Vielas 4N-DMABI-dPh fotostrāvu atkarība no viļņa garuma.

Katrs paraugs tika apgaismots caur abiem elektrodiem, tiem pārmaiņus mainot strāvas plūšanas virzienu, kopumā iegūstot četras līknes (skat. 4.2. att.). Au+, Au− tika apgaismoti caur Au elektrodu, savukārt, Al− un Al+ tika apgaismots caur Al elektrodu.

4.1.2. Enerģētisko līmeņu noteikšana

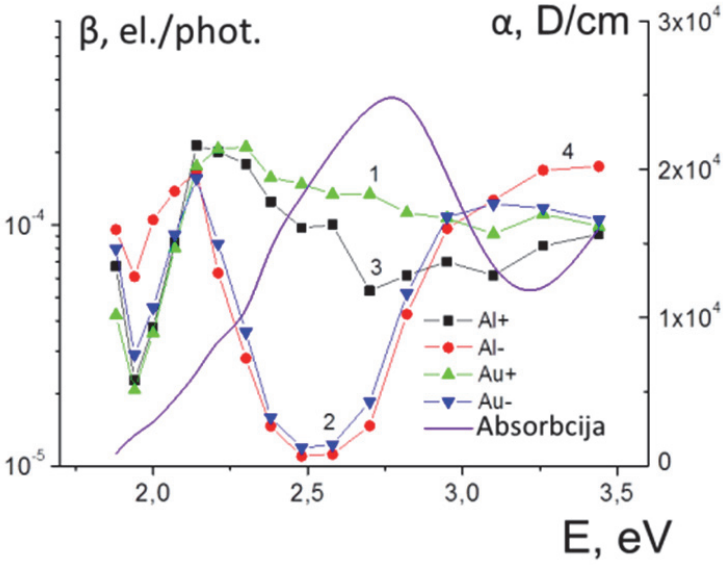
Izmantojot iepriekš noteiktās fotostrāvas vērtības, ir iespējams aprēķināt fotovadāmības kvantu efektivitāti. Par fotovadāmību uzskata materiāla īpašību kļūt vadošākam elektromagnētiskā starojuma ietekmē, kad, absorbējot fotonus, norisinās molekulā fotoģenerācijas process — lokalizēto lādiņnesēju fotoatbrīvošana, tādējādi ļaujot tiem piedalīties strāvas vadīšanā. Lai vielas fotovadāmību varētu raksturot, izmanto fotovadāmības kvantu efektivitāti β(hν), ko aprēķina pēc formulas (2.3).

Izmantojot fotovadāmības kvantu efektivitāti β(hν), ir iespējams noteikt materiāla enerģētisko spraugu, kas tiek definēta kā starpība starp caurumu un elektronu pārneses līmeņiem un tiek saukta par adiabātisko enerģijas spraugu E_G^{Ad}. Tā ir proporcionāla fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtībai E_{th}, kas mazmolekulāro organisko materiālu plānajās kārtiņās tiek noteiktas no fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības.

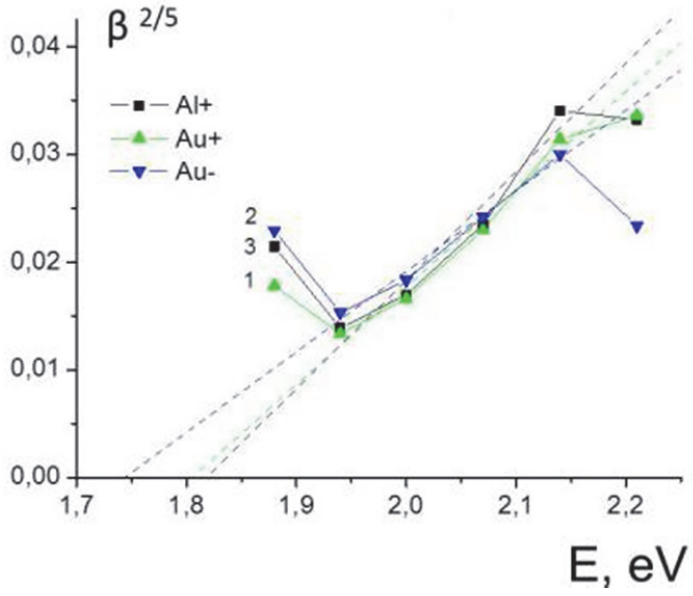
Zinot šos parametrus, ir iespējams izveidot materiāla enerģētisko diagrammu, kas palīdz konstruēt efektīvu saules elementu.

4N-DMABI-dPh piemērā kvantu efektivitātes grafiki redzami 4.3. attēlā A. Tā kā fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības grafiki tiek iegūti no fotostrāvas atkarības no viļņa garuma līknēm, attiecīgi arī šie grafiki ir četri.

A



B



4.3. att. Vielas 4N-DMABI-dPh fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības (apgaismošana ir veikta caur pozitīvu Au elektrodu (1), negatīvu Au elektrodu (2), pozitīvu Al elektrodu (3) un negatīvu Al elektrodu (4) pie sprieguma U = 10 V, grafikā attēlota arī absorbcijas līkne) (A); fotovadāmības sliekšņa enerģijas aproksimācija (B).

Veicot tālākos aprēķinus, ir nepieciešams fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības grafiku salīdzinājums ar absorbcijas spektra līkni — starp tiem ir jābūt anti-korelācijai. Tikai tādā gadījumā ir iespējams pieņemt, ka visi mērītie procesi notiek vielas tilpumā, nevis uz virsmas starp elektrodu, un tiek mērītas pašas vielas īpašības.

4.3. attēlā B ir redzama fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th} noteikšana. Iepriekšējie rezultāti demonstrē, ka antracēna tipa kristālos β(hυ) spektrālā atkarība tuvā sliekšņa reģionā var tikt aproksimēta ar vienādojumu (2.6) [17], [80]. Izmantojot šo vienādojumu, ir iespējams izrēķināt fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtību E_{th}.

Vairākas metodes var tikt lietotas, lai raksturotu enerģijas spraugu organiskām molekulām cietā stāvoklī. Organisko kristālu gadījumā lādiņa nesēji nav uzskatāmi par brīviem elektroniem un caurumiem. Tie veido polarona tipa daļiņu, iekļautu elektroniskas un svārstību polarizācijas „mākoņos". Enerģijas starpība starp elektroniski relaksētu caurumu un elektronu var tikt attiecināta uz optisko enerģijas spraugu E_G^{Opt} [17], [80]. Lai šo vērtību noteiktu, tiek izmantots organiskās vielas plānas kārtiņas absorbcijas spektra līknes slieksnis pie zemām enerģijām.

Eksperimentāli iegūtie enerģētisko vērtību rezultāti indandionu saturošu savienojumu sublimētām kārtiņām ir apkopoti 4.1. tabulā. Tabulā ir dots fotovadāmības sliekšņa enerģijas un optisko enerģijas spraugas vērtību salīdzinājums ar vēl vienu enerģētisko vērtību noteikšanas metodi, kurā tiek noteikts oksidēšanās un reducēšanās spriegums no voltamperogrammām (noteikusi Dr. Baiba Turovska — Latvijas Organiskās sintēzes institūta vadošā pētniece).

DMABI, MeOBI un MeSBI gadījumā optiskās enerģiju spraugas vērtības nebija iespējams noteikt. Sublimētām kārtiņām absorbcijas spektri tika iegūti izplūduši un absorbcijas maksimums nebija nosakāms. Tas izskaidrojams ar augsto gaismas izkliedi kārtiņā tās ievērojamā virsmas negluduma dēļ, ko ietekmē polikristāliskas struktūras veidošanās sublimētām kārtiņām.

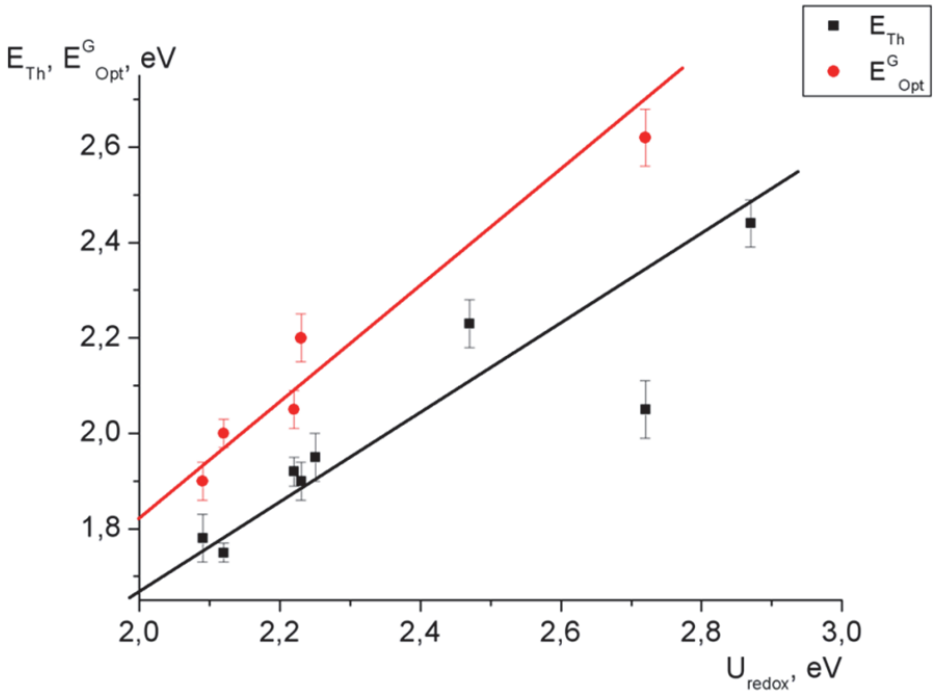
Voltamperogrammas dod iespēju noteikt vielas oksidēšanās un reducēšanās potenciālus. U_{ox} vērtībai ir jākorelē ar savienojuma augstāko aizņemto molekulāro orbitāles līmeni HOMO līmeni, bet U_{red} ar zemāko neaizņemto molekulāro līmeni LUMO līmeni, attiecīgi reducēšanās/oksidēšanās potenciāla U_{Redox} vērtība dod informāciju par vielas aizliegto enerģiju spraugas vērtību un tām būtu jākorelē savā starpā [129].

Enerģētisko vērtību — fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtību E_{th} un optiskās enerģijas spraugas vērtību E_G^{Opt} atkarība no reducēšanās/oksidēšanās potenciāla darbā pētītajām vielām ir attēlota 4.4. attēlā.

4.1. tabula

Enerģētisko līmeņu salīdzinājums indandionu saturošu savienojumu sublimētām kārtiņām

Savienojums	**U_{redox}, eV**	**E_{Th}, eV**	**E^{G}_{Opt}, eV**
DMABI	2,25 ± 0,05	1,95 ± 0,05	–
DMABI-dPh	2,22 ± 0,05	1,92 ± 0,03	2,05 ± 0,04
N-DMABI-dPh	2,09 ± 0,05	1,78 ± 0,05	1,90 ± 0,04
tBu-DMABI-dPh	2,23 ± 0,05	1,90 ± 0,04	2,20 ± 0,05
DMABI-Ju	2,12 ± 0,05	1,75 ± 0,02	2,00 ± 0,03
MeOBI	2,87 ± 0,05	2,44 ± 0,05	–
MeSBI	2,47 ± 0,05	2,23 ± 0,05	–
DMABI-OH	2,72 ± 0,05	2,05 ± 0,06	2,62 ± 0,06



4.4. att. Fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th} un optiskās enerģijas spraugas E_G^{Opt} atkarības no reducēšanās/oksidēšanās potenciāla U_{Redox}.

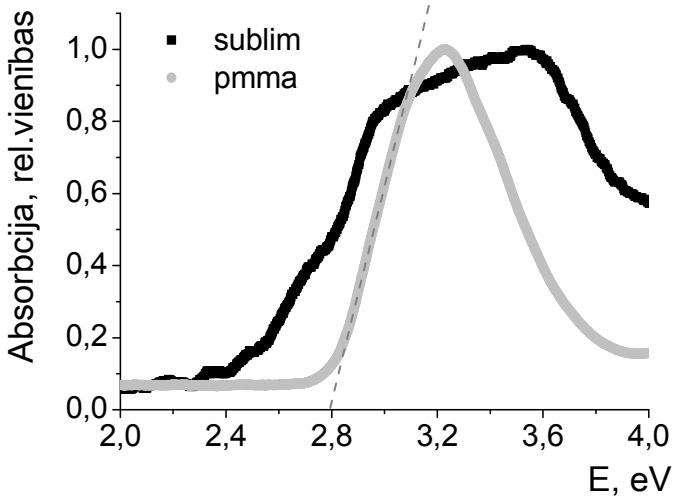
Iegūtās sakarības labāk izpildās optiskās enerģijas spraugas gadījumā, tomēr var secināt, ka šāda sakarība ir lietojama indandionu saturošu materiālu klasei enerģētisko lielumu novērtēšanai. Tas ļautu spriest par katra savienojuma fotoelektriskajām īpašībām, neveicot laikietilpīgus mērījumus, jo pietiktu ar optiskās enerģijas spraugas noteikšanu, kas ir ātrs process — tās noteikšanai ir nepieciešams vienīgi materiāla absorbcijas spektrs.

Salīdzinot 3.1. tabulā dotās fotovadāmības sliekšņa vērtības, var izdarīt secinājumus par pētītajiem materiāliem. Vielai DMABI-dPh un vielai 4N-DMABI-dPh, var ievērot, ka fotovadāmības sliekšņa vērtība ir samazinājusies par ~0,14 eV. Tas noticis tādēļ, ka ar slāpekļa atomu ir aizstāts oglekļa atoms1,3-indandiona daļā. Ja salīdzina DMABI un DMABI-dPh, tad arī šeit ir notikusi vērtības krišanās ar fenil grupām aizstājot metil grupu. Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtība, kas DMABI gadījumā ir 1,95 eV [127], ir nedaudz samazinājusies līdz 1,92 eV, ja aplūkota tiek viela DMABI-dPh.

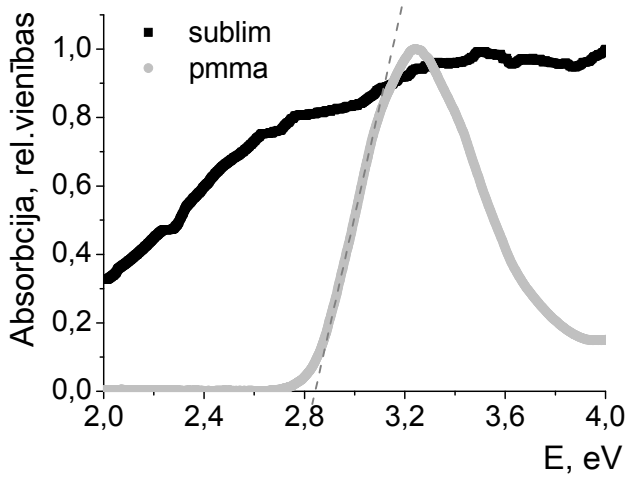
Īpašu uzmanību pievērsa trīs savienojumi, kuru sliekšņa enerģijas vērtības tika iegūtas ievērojami lielākas, nekā citiem savienojumiem: MeOBI, MeSBI un DMABI-OH. Enerģijas spraugas pieaugums ir saistīts ar saules elementa efektivitāti. Viens no lielumiem, kas ietekmē efektivitāti, ir atvērtās ķēdes spriegums. Materiāla enerģijas sprauga atbilst starpībai starp augstāko aizņemto molekulāro orbitāles līmeni HOMO un zemāko neaizņemto molekulāro līmeni LUMO. Divu materiālu sistēmā atvērtās ķēdes spriegumu galvenokārt nosaka starpība starp donora materiāla HOMO līmeni un akceptora materiāla LUMO līmeni [122], [123]. Pētīto materiālu lietošana kombinācijā ar materiāliem ar līdzīgiem HOMO un LUMO līmeņiem un platu enerģijas spraugu, palielinātu saules elementa efektivitāti.

MeOBI, MeSBI un DMABI-OH vielu absorbcijas spektri ir redzami 4.5. A, B, C attēlos.

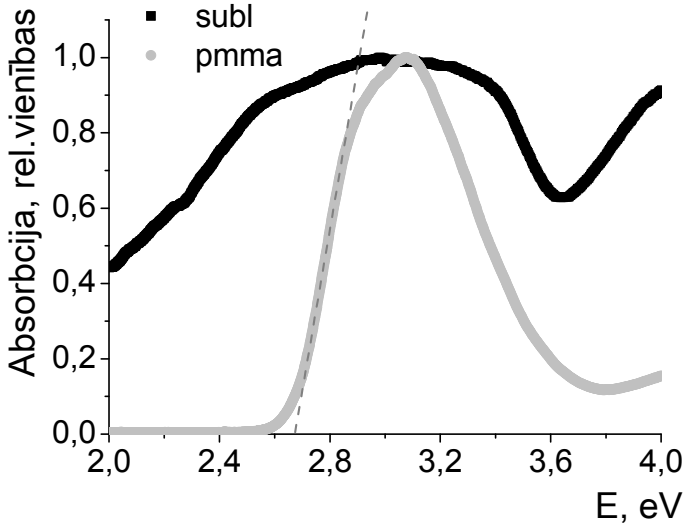
A



B



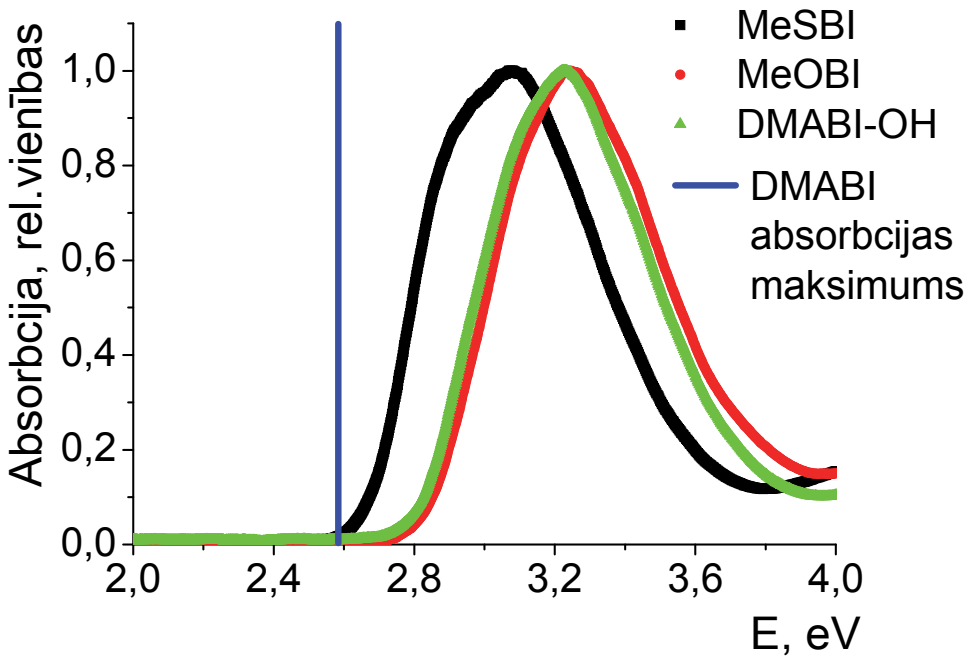
C



4.5. att. Absorbcijas spektri vielām DMABI-OH (A), MeOBI (B), MeSBI (C) sublimētām un no šķīduma pagatavotām (polimērā PMMA matricā iejauktām kārtiņām). Optiskā spraugas vērtības ir noteiktas no šķīduma pagatavotām kārtiņām.

Kā iepriekš tika minēts, šo vielu sublimētām kārtiņām absorbcijas spektri tika iegūti izplūduši un absorbcijas maksimums nebija nosakāms. Lai no tā izvairītos, savienojumi MeOBI, MeSBI un DMABI-OH tika iejaukti polimēra polimetilmetakrilāta (PMMA) matricā un plānās kārtiņas absorbcijas noteikšanai tika izgatavotas no šķīduma. Absorbcijas maksimumi, kas tika iegūti, izmantojot PMMA matricu, visiem trīs savienojumiem bija robežās no 3,1 līdz 3,3 eV. Ja salīdzina ar tīru DMABI, kura absorbcijas maksimums ir pie 2,6 eV, tad pētīto savienojumu absorbcijas maksimumi ir novirzījušies uz spektra ultravioletā reģiona pusi [130].

Sublimēto kārtiņu absorbcijas spektrus nebija iespējams lietot arī optiskās enerģijas spraugas noteikšanai. Tādēļ šīs vērtības tika iegūtas no paraugiem, kuros organiskā viela ir iejaukta PMMA matricā (skat. 4.5. att.). Lielākās vērtības tika iegūtas MeOBI kārtiņai, $E_G^{Opt} = 2,85 \pm 0,03$ eV. Optiskās enerģijas spraugas vērtības DMABI-OH un MeSBI kārtiņām tika iegūtas attiecīgi $E_G^{Opt} = 2,80 \pm 0,03$ eV un $E_G^{Opt} = 2,68 \pm 0,03$ eV. Kā jau iepriekš tika minēts, organiskā saules elementa gaismas uztveršanas spektra reģiona paplašināšana, lietojot materiālus ar atšķirīgiem gaismas absorbcijas reģioniem, ir viena no iespējām kā ir palielināma organiskā saules elementa efektivitāte.



4.6. att. Absorbcijas spektru salīdzinājums no šķīduma pagatavotām (polimērā PMMA matricā iejauktām) kārtiņām vielām MeOBI, MeSBI un DMABi-OH ar vielu DMABI (zilā līnija attēlo DMABI absorbcijas maksimumu)

4.6. attēlā ir redzams absorbcijas spektru salīdzinājums. Zilā līnija iezīmē tīra DMABI absorbcijas maksimumu [130]. Šādas pētīto savienojumu absorbcijas spektra vērtības ļauj lietot tos tandēma saules elementos. Pētītie savienojumi spēj absorbēt ultravioleto gaismu un laist cauri sarkano gaismu, ko absorbētu, piemēram, silīcija kārtiņa. Šādi, kombinējot vairākus materiālus ar atšķirīgu gaismas absorbcijas reģionu, ir iespējams izmantot lielāku daļu saules gaismas.

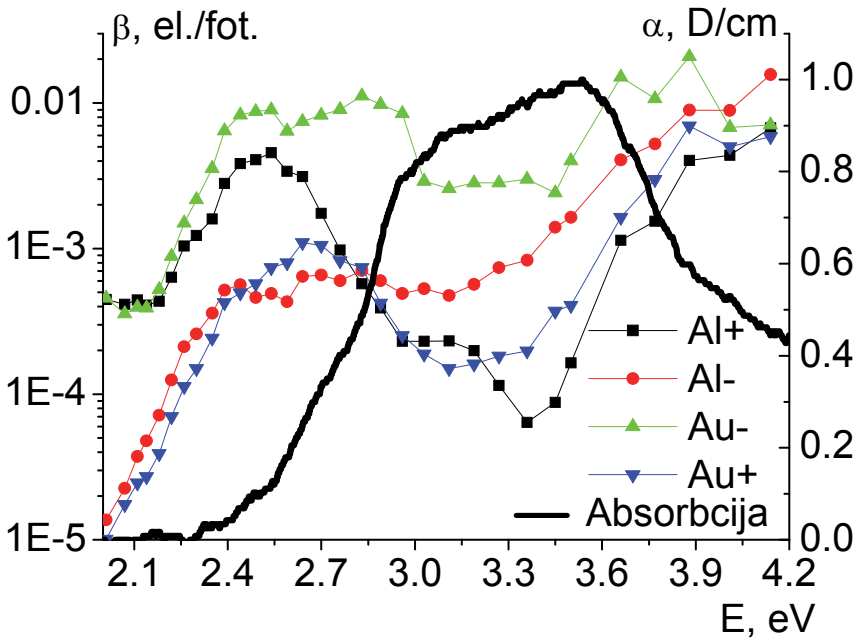
Tika salīdzinātas arī fotovadāmības kvantu efektivitātes $\beta(h\upsilon)$ spektrālās atkarības no apgaismošanas caur Au un Al elektrodiem pie abām polaritātēm vielām MeOBI, MeSBI un DMABI-OH. Šiem savienojumiem kvantu efektivitātes $\beta(h\upsilon)$ spektru raksturs bija salīdzinoši neatkarīgs no

elektroda polaritātes un tā, kurš elektrods tiek apgaismots (skat. 4.7. att.). Salīdzinot ar absorbcijas spektriem, DMABI-OH gadījumā tika novēroti divi absorbcijas maksimumi gan garo, gan īso viļņa garumu rajonos.

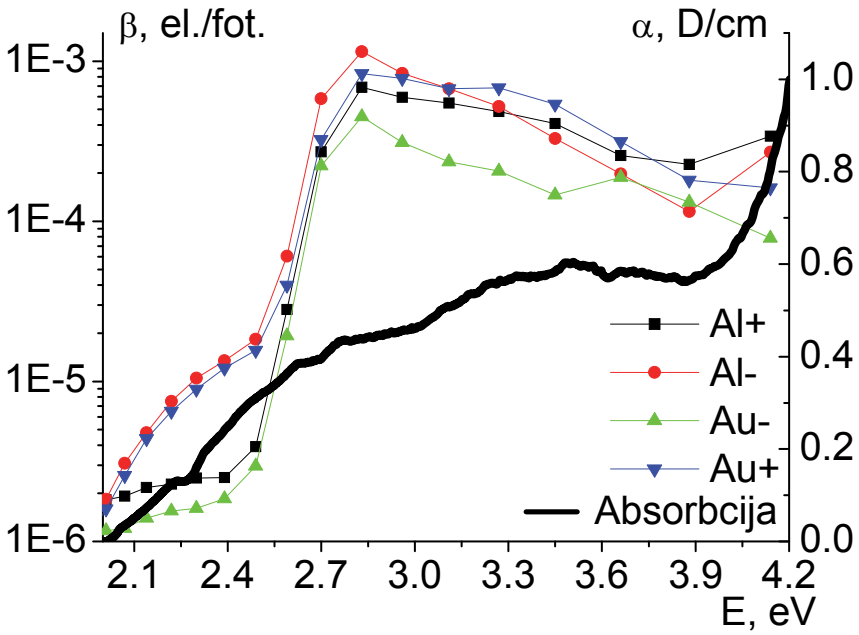
Antikorelācija starp β(hυ) un absorbcijas līknēm atbilst gadījumam, kad fotoģenerācijas process notiek tilpumā, nevis uz virsmas starp elektrodu un organisko kārtiņu. DMABI-OH gadījumā β(hυ) vērtības negatīva Au elektroda gadījumā bija apmēram vienu kārtu augstākas nekās pozitīva Au gadījumā. Tas varētu būt dēļ lādiņa nesēju ietekmes, jo β(hυ) ietekmē ne tikai fotoģenerācija, bet arī lādiņa nesēju pārnese. MeOBI un MeSBI gadījumā starpība starp β(hυ) spektru raksturiem atkarībā no elektroda polaritātes un apgaismošanas nebija izteikta (skat. 4.7. att. B, C).

Tas norāda uz iespējamu līdzvērtīgu elektronu un caurumu pārnesi šajos savienojumos. Organisko saules elementu gadījumā šāda īpašība ir pozitīva, jo lielākā daļa materiālu, kas tiek lietoti šādos elementos, ir vai elektronu pārneses, vai caurumu pārnese materiāli.

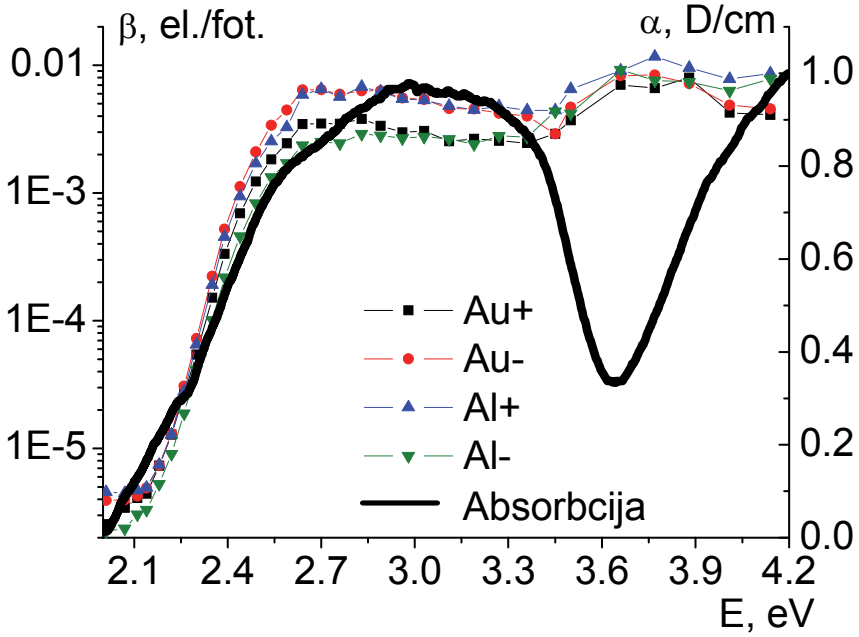
A



B



C

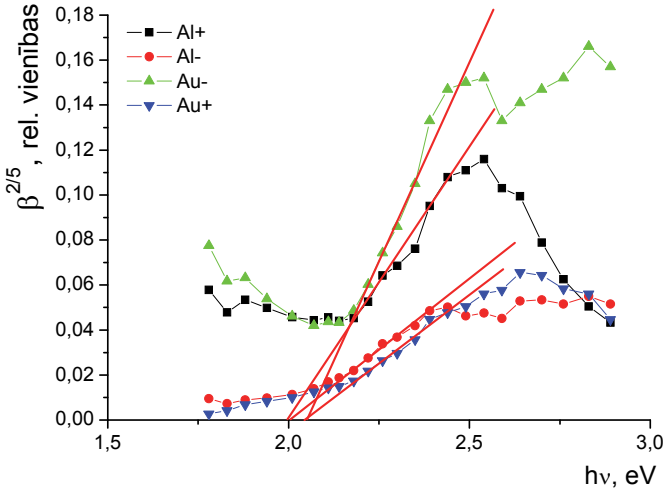


4.7. att. Fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālā atkarības β(hυ) un absorbcijas spektri vielām DMABI-OH (A), MeOBI (B), MeSBI (C) (Al+ (apgaismots caur Al elektrodu, spriegums pozitīvs), Al− (apgaismots caur Al elektrodu, spriegums negatīvs), Au− (apgaismots caur Au elektrodu, spriegums negatīvs), Au+ (apgaismots caur Au elektrodu, spriegums pozitīvs).

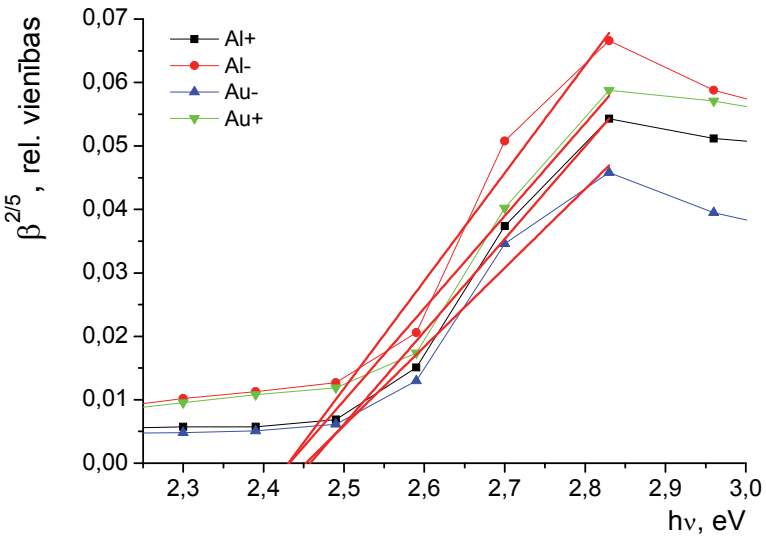
Lielākās *β(hυ)* vērtības tika iegūtas DMABI-OH un MeSBI savienojumiem un sasniedza $1 \cdot 10^{-2}$ el./fot. plato reģionā ar fotonu enerģiju 2,4 līdz 3,0 eV DMABI-OH savienojumam un pie 3,8 eV MeSBI savienojumam (skat. 4.7. att. A, C). MeSBI gadījumā tas ir maksimuma punkts, bet β(hυ) vērtības ir tuvas $1 \cdot 10^{-2}$ el./fot. visā plato reģionā no 2,5 līdz 4,0 eV (skat. 4.7. att. C). Šīs vērtības atkārto iepriekš iegūtās augstās vērtības DMABI savienojumam [128]. Mazākās β(hυ) maksimuma vērtības tika iegūtas savienojumam MeOBI un sasniedza $1{,}15 \cdot 10^{-3}$ el./fot. pie 2,8 eV (440 nm) (skat. 4.7. att. B).

Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtību E_{th} noteikšana parādīta 4.8. attēlā.

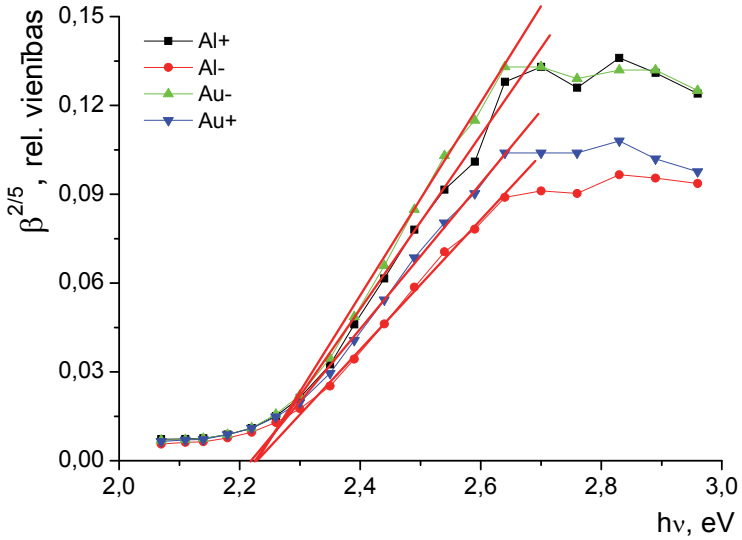
A



B



C



4.8. att. Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtību E_{th} noteikšana vielām DMABI-OH (A), MeOBI (B), MeSBI (C) (Al+ (apgaismots caur Al elektrodu, sprigums pozitīvs), Al− (apgaismots caur Al elektrodu, spriegums negatīvs), Au− (apgaismots caur Au elektrodu, spriegums negatīvs), Au+ (apgaismots caur Au elektrodu, spriegums pozitīvs).

Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtība savienojumam DMABI-OH tika iegūta $E_{th} = 2,05 \pm 0,03$ eV, savienojumam MeOBI $E_{th} = 2,44 \pm 0,03$ eV un savienojumam MeSBI $E_{th} = 2,23 \pm 0,03$ eV. Iegūtās enerģētiskās vērtības savienojumiem DMABI-OH, MeOBI un MeSBI apkopotas 4.2. tabulā. Šīs vērtības korelē ar 3.1. tabulā apkopotajām noteiktajām enerģētiskām vērtībām, tādēļ var uzskatīt, ka iegūtās optiskās spraugas vērtības ir salīdzināmas sublimētajiem paraugiem un no šķīdumā pagatavotajiem paraugiem.

4.2. tabula

Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtības E_{th} un optiskās spraugas E_G^{Opt} vērtības savienojumiem DMABI-OH, MeOBI un MeSBI

Savienojums	E_{th} (eV)	E_G^{Opt} (eV)
DMABI-OH	2.05 ± 0.03	2.80 ± 0.03
MeOBI	2.44 ± 0.03	2.85 ± 0.03
MeSBI	2.23 ± 0.03	2.68 ± 0.03

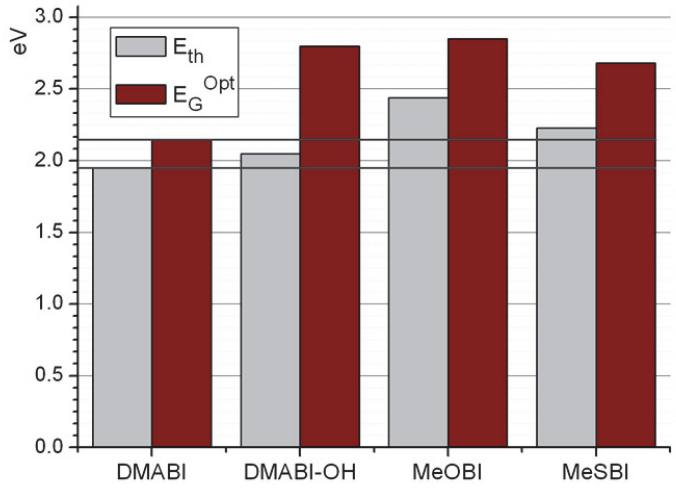
Organisko materiālu enerģijas spraugas vērtības noteikšana saules elementa veidošanā ieņem nozīmīgu vietu. Ja tiek lietots vairāk kā viens materiāls, ir nepieciešams zināt to saderību, veidojot enerģiju diagrammas un noteiktās vērtības dod informāciju par pētīto savienojumu vietu enerģiju diagrammā. Pētītajiem savienojumiem MeOBI, MeSBI un DMABI-OH gan E_{th}, gan E_G^{Opt} vērtības ir lielākas par oriģinālā DMABI vērtībām, kas ir $E_{th} = 1,95 \pm 0,02$ un $E_G^{Opt} = 2,15 \pm 0,03$ [128], [131]. Šo vērtību salīdzinājums ir apkopots 4.3. tabulā un parādīts 4.9. attēlā.

4.3. tabula

Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtības E_{th} un optiskās spraugas E_G^{Opt} vērtību pieaugums savienojumiem DMABI-OH, MeOBI un MeSBI, salīdzinājumā ar savienojumu DMABI

Savienojums	E_{th} (eV)	E_G^{Opt} (eV)
DMABI-OH	0.10 ± 0.03	0.65 ± 0.03
MeOBI	0.49 ± 0.03	0.70 ± 0.03
MeSBI	0.28 ± 0.03	0.53 ± 0.03

Enerģijas spraugas pieaugums nozīmē, ka šie savienojumi absorbēs gaismu tuvāk spektra ultravioletajam reģionam, bet absorbcijas spektra platums būs šaurāks. Šādas īpašības ļauj pielietot savienojumus tandēmos saules elementos kombinācijā ar citiem savienojumiem.



4.9. att. Absorbcijas spektru salīdzinājums no šķīduma pagatavotām (polimērā PMMA matricā iejauktām) kārtiņām vielām MeOBI, MeSBI un DMABi-OH ar vielu DMABI (zilā līnija attēlo DMABI absorbcijas maksimumu) (A); fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th} un optiskās enerģijas spraugas E_G^{Opt} vērtību salīdzinājums vielām MeOBI, MeSBI un DMABi-OH ar vielu DMABI (B)

4.1.3. Saules elementu prototipu izveide

Ņemot vērā iepriekšējā nodaļā izvērtētos rezultātus un iegūtās enerģētisko līmeņu vērtības, tika izvēlētas atbilstošākās vielas turpmākiem pētījumiem saules elementu izveidē. Katra no pētījumā izmantotām vielām ir ar atšķirīgām īpašībām, kas to veido par piemērotāku atšķirīga tipa saules elementiem. Kopumā tika izveidoti saules elementu prototipi trīs plašāk lietotajiem organisko saules elementu tipiem: krāsvielu saules elementi, slāņainās struktūras un no šķīduma izgatavojamas tilpuma heteropārejas, kas ietver gan polimēra pielietojumu, gan polimēra aizvietošanu ar mazmolekulārajiem savienojumiem.

Rezultāti krāsvielu saules elementiem

Krāsvielu saules elementos organiskā viela tiek izmantota kā krāsviela, kas aizpilda pamatvielas TiO_2 poraino slāni. No pētītajām vielām kā perspektīvākā šāda tipa saules elementos tika izvēlēta viela DMABI, jo uzrādīja augstas fotostrāvas vērtības. Liela nozīme krāsvielu saules šūnās ir elektrolīta izmantošanai, kas nodrošina lādiņnesēju pārnesi, tomēr elektrolīts ir arī traucējošs faktors, jo tas ir lietojam šķidrā veidā, kas apgrūtina saules elementa ilgdarbību. Ir jānodrošina elektrolīta neizšūšana.

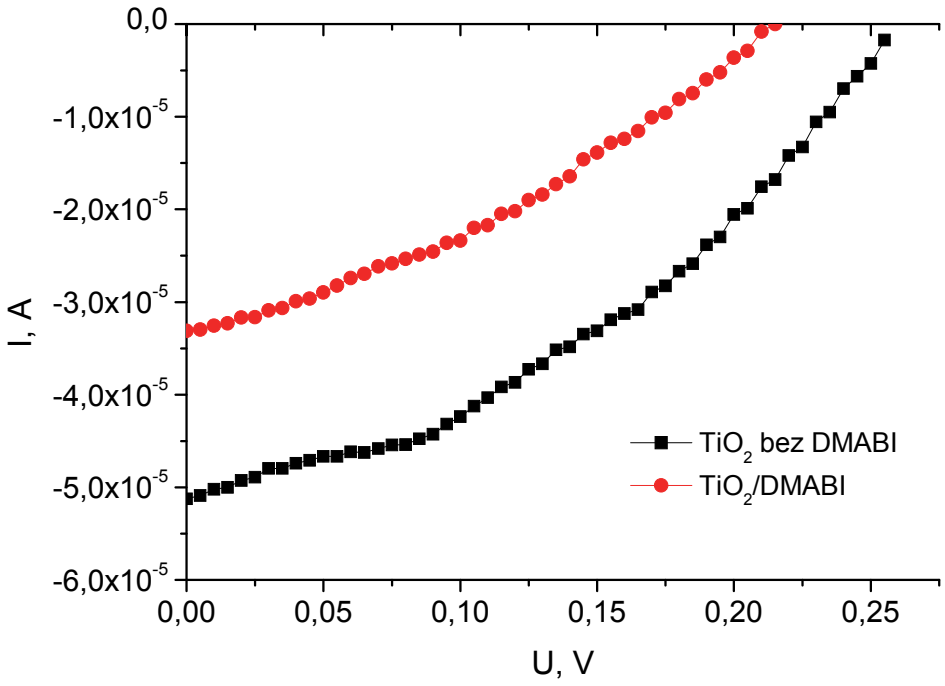
Iegūtie rezultāti krāsvielu saules elementam ir apkopoti 4.4. tabulā.

4.4. tabula

Saules elementa raksturlielumi krāsvielu saules elementam

Paraugs	j_{sc}, mA/cm2	U_{oc}, V	PCE, %	FF
DMABI	0,0097 ± 0,0005	0,22±0,01	7,1E-04 ± 0,35E-04	0,34 ± 0,02

Efektivitāte šī tipa saules elementam ir zema. Ir panākts pieņemams labuma faktors, savukārt atvērtās ķēdes spriegums ir zems. Kā viens no galveniem faktoriem, kas ietekmē zemo efektivitāti, ir vērtējama DMABI kristalizēšanās jau TiO_2 poru aizpildīšanas pašā sākumā, kā rezultātā poras tiek nosprostotas un tiek aizpildīta tikai neliela daļa TiO_2 slāņa, attiecīgi gaismu absorbējošās krāsvielas saules elementā ir ļoti maz. Lai par to pārliecinātos, tika veikts atkārtots eksperiments, kurā tika salīdzinātas voltampērraksturlīknes paraugam ar pievienotu DMABI krāsvielu ar paraugu bez DMABI krāsvielas. Iegūtie rezultāti ir redzami 4.10. attēlā. Abos gadījumos labuma faktors ir līdzīgs, tomēr ir novērojams, ka strāva ir lielāka, kad DMABI krāsviela nav pievienota. Efektīva saules elementa gadījumā būtu jābūt pretēji — strāvai jābūt lielākai, kad DMABI krāsviela ir pievienota.



4.10. att. Voltampērraksturlīkne krāsvielu saules elementam ar un bez pievienotas DMABI krāsvielas.

Vēl zemo efektivitāti var skaidrot ar iekapsulēšanas trūkumu. Tika novērts straujš efektivitātes kritums, izžūstot elektrolītam.

Rezultāti slāņainajiem saules elementiem

Kā perspektīvākā slāņaino saules elementu izveidei, tika atlasīta iepriekš aplūkotā viela 4N-DMABI-dPh (4N(4N',N'-diphenylamino-benziliden)indan-1,3dione) kombinācijā ar vielu DMABI (N,N'-dimetilaminobenziliden-1,3indandione). 4N-DMABI-dPh tika izvēlēta, jo veidoja vienu no labākajām sublimētajām kārtiņām, kas nepieciešams slāņaino struktūru izveidē, jo organisko materiālu kārtiņas tiek veidotas, izmantojot vakuuma sublimēšanas metodi. Viela DMABI tika izvēlēta, jo tai ir augstas fotostrāvas vērtības. Iegūtie rezultāti ir redzami 4.5. tabulā.

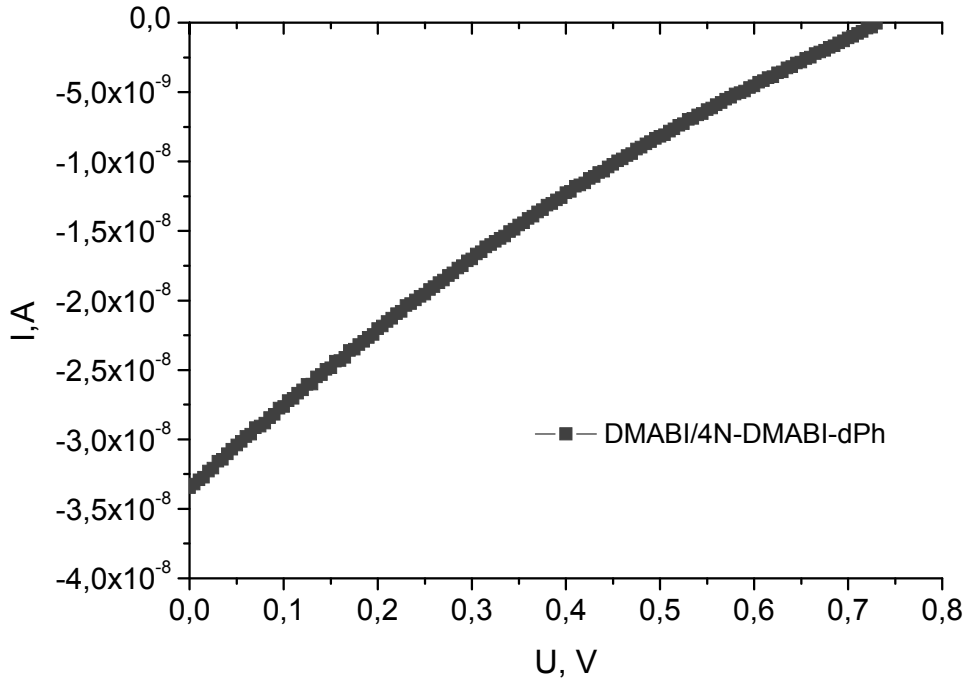
Iegūtie rezultāti rāda zemu jaudas konversijas efektivitāti. Tas ir skaidrojams ar vairākiem faktoriem. Slāņainiem saules elementiem kopumā efektivitātes ir zemas, jo aktīvais laukums atrodas tikai abu slāņu saskarvirsmā, turklāt saules elementi, lai gan tika izgatavoti vakuumā, pēc pagatavošanas nonāca saskarē ar skābekli, jo mērīšanas iekārtas atrašanās vakuumā vai neitrālā atmosfērā nebija iespējama. Skābekļa ietekmē organiskajā vielā rodas defekti, kā rezultātā veidojas lamatu līmeņi.

4.5. tabula

Saules elementa raksturlielumi slāņainajam saules elementam

Paraugs	j_{sc}, mA/cm2	U_{oc}, V	PCE, %	FF
Au/DMABI/4N-DMABI-dPh/Al	0,0002 ± 1E-5	0,73 ± 0,04	3,2E-05 ± 0,1-05	0,21 ± 0,01

Tie, savukārt, kavē lādiņnesēju pārnesi, attiecīgi samazinot strāvu. Arī labuma faktors FF šāda veida sistēmai ir zems, kas raksturo kārtiņas kvalitāti. Tas ir uzskatāmi redzams 4.11. attēlā. Voltampērraksturlīknes izliekums ir uz pretējo pusi, salīdzinot ar efektīviem saules elementiem.



4.11. att. Voltampērraksturlīkne slāņainās struktūras saules elementam.

Labus rezultātus rāda atvērtās ķēdes spriegums, kas ir salīdzinoši augsts, jo parasti organiskiem saules elementiem tas svārstās ap vērtību 0.5 V. Tas nozīmē, ka izvēlēti pareizi materiāli, jo, atvērtās ķēdes spriegumu nosaka arī izmantotās vielas, nevis tikai saules elementa kvalitāte — atvērtās ķēdes spriegumu nosaka starpība starp elektronu donora materiāla augstākās aizpildītās molekulārās orbitāles HOMO līmeni un elektronu akceptora zemākās neaizpildītās molekulārās orbitāles LUMO līmeni.

Rezultāti tilpuma saules elementiem

Tilpuma saules elementiem arī kā piemērotākā tika izvēlēta viela DMABI dēļ ievērojamā fotoefekta. Tilpuma saules elementā parasti šķīdumā tiek jauktas divas vielas, no kurām viena ir elektronu akceptors, savukārt, otra viela ir elektronu donors. Plaši pielietotajā sistēmā P3HT:PCBM polimērs P3HT ir donorā viela, bet PCBM ir akceptorā viela.

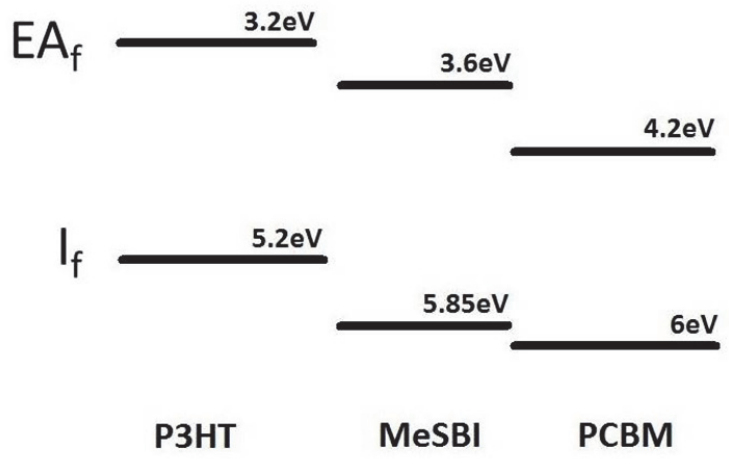
Tā kā DMABI, tāpat kā pārējās iepriekš analizētās vielas, ir mazmolekulārie savienojumi, kas neveido plānās kārtiņas no šķīduma, tas tika iejaukts polimērā P3HT, jo tikai šādi ir iespējams iegūt kvalitatīvu kārtiņu. Tika izveidota sistēma DMABI:P3HT. Šādai sistēmai tika iegūta jaudas konversijas efektivitāte 0,001%. Salīdzinot ar iepriekš aplūkotajiem cita tipa saules elementiem, nav panākts efektivitātes uzlabojums, lai gan teorētiski tiek uzskatīts, ka indandionu saturošie savienojumi vislabāk būtu pielietojami tilpuma saules elementos, tomēr iegūtā efektivitāte ir vērtējama kā ļoti zema, lai varētu tikt runāts par šādas sistēmas praktisko pielietojumu. Kā galvenais iemesls zemajai efektivitātei ir abu lietoto materiālu iespējamā nesaderība. Kā iepriekš minēts, saules elementam jāsastāv no donorās un akceptorās vielas, savukārt, labas kārtiņas iespējams iegūt tikai izmantojot polimēru P3HT, kas ir donorā viela. Arī indandionu saturošie savienojumi ir vērtējami kā donorās vielas, tādēļ saules elementā, kas veidots no viena tipa materiāliem ir apgrūtināta lādiņnesēju pārnese, attiecīgi arī efektivitāte ir zema. Lai šādu problēmu risinātu, būtu nepieciešami indandionu saturoši mazmolekulārie savienojumi, kas veidotu amorfas, jeb stiklveida kārtiņas, lai tos varētu kombinēt ar PCBM.

4.1.4. Organisko saules elementu efektivitātes paaugstināšana

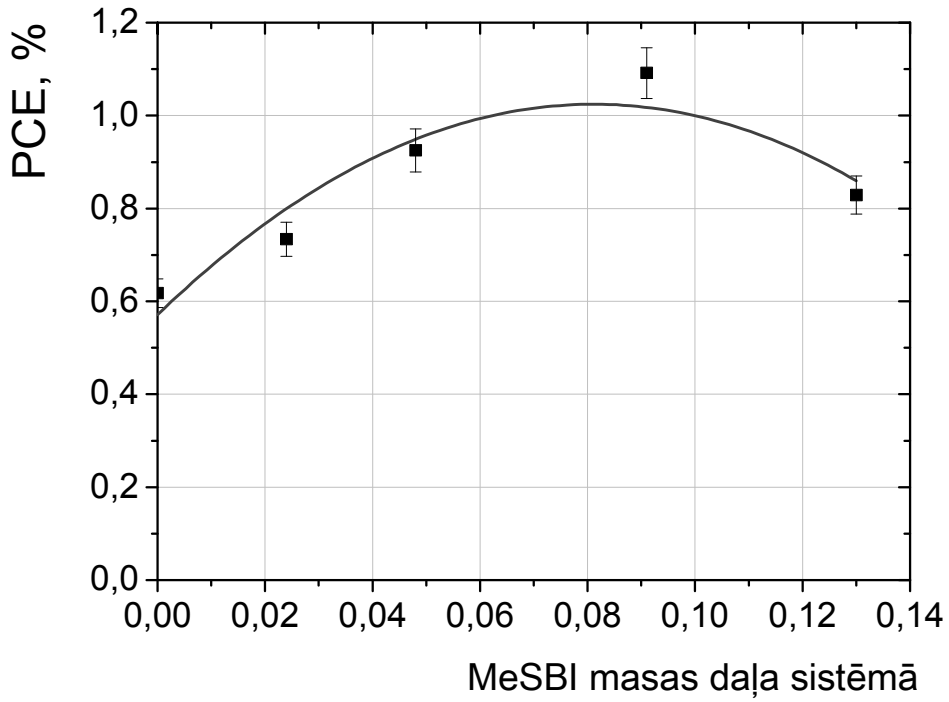
Kā viens no pielietojumiem darbā pētītajām vielām, tika izskatīta iespēja tās izmantot jaudas konversijas efektivitātes paaugstināšanai jau zināmām sistēmām, kas būtu iespējams, veidojot pētīto vielu piemaisījumus sistēmai.

Uzsākot darbu pie pētīto vielu atlases pielietojumam organiskajos saules elementos, labas īpašības perspektīvam pielietojumam uzrādīja iepriekš aplūkotā viela MeSBI (2-(4-methylsulfanyl-benzylidene)-indan-1,3-dione), pateicoties tās absorbcijas spektram.

Līdz šim vieni no labākajiem rezultātiem organisko saules elementu izveidē ir sasniegti, izmantojot regioregulāro poliheksiltiofēnu (P3HT) kā elektronu donoru kopā ar fulerēna atvasinājumu PCBM kā elektronu akceptoru [132]. Viens no šādas sistēmas trūkumiem ir tā nepietiekamais spektrālais diapazons (350–650 nm), turklāt šādai sistēmai ir novērojams absorbcijas samazinājums 400 nm rajonā.



4.12. att. Enerģētisko līmeņu shēma saules elementā izmantotajiem materiāliem: polimēram P3HT, pētītajam savienojumam MeSBI, fulerēna atvasinājumam PCBM.



4.13. att. Saules elementa P3HT:MeSBI:PCBM jaudas konversijas efektivitātes PCE atkarība no MeSBI masas daļas sistēmā.

Darbā pētītā indandiona atvasinājuma MeSBI absorbcijas maksimums ir 400 nm, tādējādi būtu iespējams palielināt absorbētās gaismas daudzumu līdz šim lietotajai sistēmai, pievienojot šai sistēmai indandiona atvasinājumu MeSBI.

Arī MeSBI enerģētisko līmeņu sadalījums uzrādīja perspektīvas īpašības. Gan molekulu jonizācijas enerģijas vērtība plānās kārtiņās I_f, kas korelē ar augstāko aizņemto molekulāro orbitāles līmeni HOMO, gan elektronu afinitātes līmeņa vērtība plānā kārtiņā EA_f, kas korelē ar zemāko neaizņemto molekulāro līmeni LUMO, šim savienojuma atradās starp attiecīgo lielumu vērtībām P3HT un PCBM. Tas nozīmē, ka MeSBI pievienošana P3HT:PCBM sistēmā atvieglo lādiņu pārnesi starp PCBM un P3HT. Enerģētisko līmeņu sadalījums ir norādīts 4.12. attēlā.

MeSBI pievienošana būtiski uzlaboja P3HT:PCBM sistēmas jaudas konversijas efektivitāti PCE paaugstinot to no 0,6% (bez MeSBI) līdz 1,1% (MeSBI masas daļa 0,09). Fotojūtīgās kārtiņas jaudas konversijas efektivitātes atkarība no pievienotās MeSBI masas daļas ir attēlota 4.13. attēlā. Veicot aprēķinus, tika iegūts vienādojums $y = -66{,}95x^2 + 11{,}18x + 0{,}57$, kas apraksta jaudas konversijas efektivitātes atkarību no MeSBI masas daļas sistēmā. Vienādojumam tika iegūta korelācijas koeficienta vērtība 0,95. Tas nozīmē, ka šāds vienādojums būtu lietojams labākās iespējamās jaudas konversijas efektivitātes noteikšanai. Pie dotajiem apstākļiem maksimālā vērtība ir ļoti tuvu eksperimentālajai vērtībai.

Lai gan iegūtās jaudas konversijas efektivitātes vērtības nesasniedz labākās literatūrā minētās vērtības, kas svārstās no 1–4% šāda veida sistēmām, tomēr ir salīdzināmas [102]. Jāuzsver, ka šajā darbā izmantotie saules elementi ir izgatavoti gaisā, istabas atmosfērā un nav tikuši iekapsulēti. Skābekļa piekļuve saules elementam būtiski samazina tā efektivitāti. Šajā gadījumā uzmanība ir jāpievērš jaudas konversijas efektivitātes izmaiņām, nevis absolūtajām vērtībām.

Savienojuma MeSBI uzrādītie rezultāti ir uzskatāmi kā perspektīvi komercializējami un rezultāti ir iesniegti patenta saņemšanai (patenta pieteikums Nr. P-14-24).

4.2. Rezultāti stikla struktūru veidojošiem mazmolekulārajiem savienojumiem

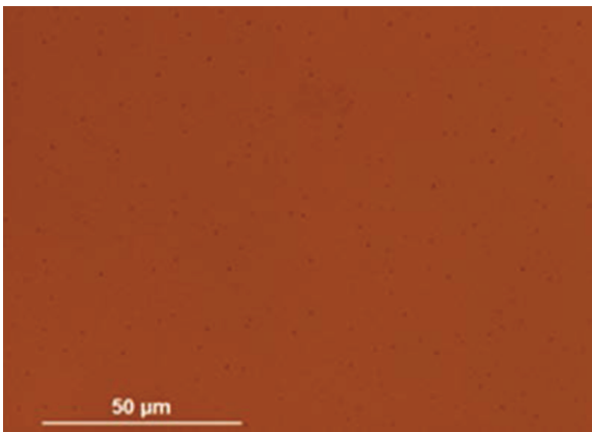
Sadarbībā ar Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātņu un lietišķās ķīmijas institūta ķīmiķiem tika pirmo reizi sintezēti indandionu saturoši mazmolekulāri savienojumi, kas veido stiklveida kārtiņu no šķīduma. Attiecīgi tas ļauj veidot saules elementus, kas sastāv tikai no mazmolekulārajiem savienojumiem, un izgatavot tos no šķīduma. Tradicionālā plāno kārtiņu izgatavošanas metode — termiskā uzputināšana vakuumā ir dārga un tai nepieciešams liels daudzums enerģijas. Plāno kārtiņu izgatavošana no šķīduma ļauj ietaupīt enerģiju un izejmateriālus, īpaši, ja tiek pielietota printēšanas vai „roll-to-roll" uznešanas metode [133], [134]. Izgatavošana no šķīduma, izmantojot mazmolekulāros savienojumus polimēru vietā ir pievilcīgāka, jo mazmolekulāro savienojumu sintēzes atkārtojamība ir ievērojami lielāka, savukārt otrreizējās pārstrādes process ir vienkāršāks. Tāpat, ja savienojumam ir liela absorbcija redzamajā spektra daļā, šāda savienojuma pielietojums saules elementos ir perspektīvs. Indandiona fragmentu saturoši azobenzēna savienojumi ar pievienotām tri-fenil grupām ir vieni no šādiem mazmolekulārajiem savienojumiem, kam ir gan liels absorbcijas koeficients, gan arī tie veido amorfas struktūras no šķīduma. Tādējādi šie materiāli ir pielietojami inovatīvu saules elementu izveidē, samazinot ražošanas izmaksas un ļaujot tās veidot maza izmēra un lokanas, kas paplašina to pielietojumu.

4.2.1. Enerģētisko līmeņu noteikšana

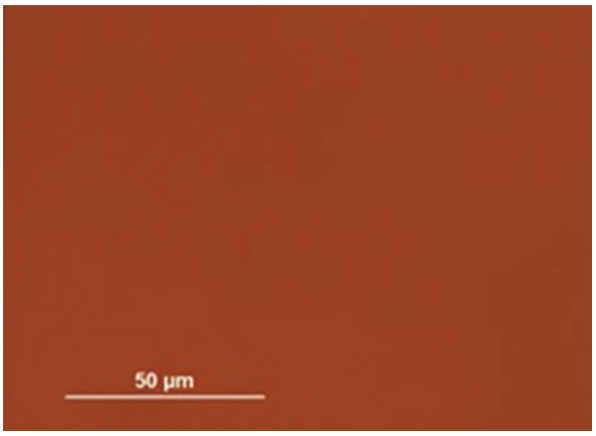
Darbā tika pētīti četri oriģināli organiskie stiklu veidojoši savienojumi, saturoši indandiona un azobenzēna grupas. Tika pētīti: 2-(4-(4-N-ethyl, N-tritylethylamino)-phenyl-diazylidene)-benzylidene-indene-1,3-dione (DMAAzi-3Ph), 2-(4-((4-(Bis(2(trityloxy) ethyl) amino) phenyl)diazenyl) benzylidene)-1H-indene-1,3(2H)-dione (DMAAzi-6Ph), 2-(4-(4-N,N-di-triphenyl sililoxyethyl-amino)-phenyl-diazilidene)-benzylidene-indene-1,3-dione (DMAAzi-Si-6Ph), kā arī 2-[[4-(bis(2-trityloxyethyl)amino)phenyl]methylene]indane-1,3-dione (DMABI-6Ph).

Šo savienojumu struktūrformulas ir redzamas attēlā 2.1. Savienojumiem ir pievienotas dažādas tri-fenil grupas, kas palīdz veidot amorfas plānas kārtiņas, izmantojot plāno kārtiņu uznešanas no šķīduma metodi. Savienojumiem DMAAzi-3Ph un DMAAzi-6Ph starp fenila gredzeniem atrodas ogleklis un šāda struktūra ir stingrāka, nekā DMAAzi-Si-6Ph, kam starp fenila gredzeniem atrodas silīcijs.

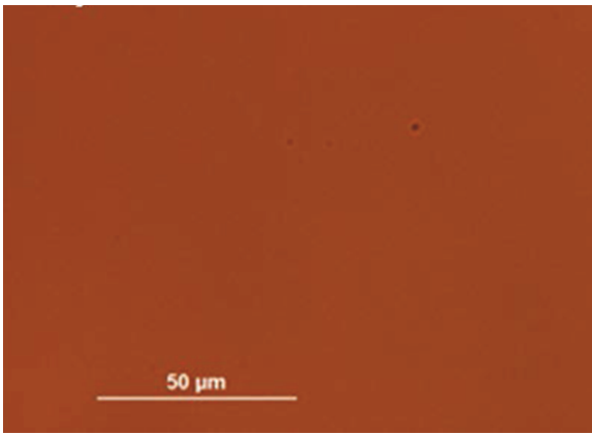
A



B



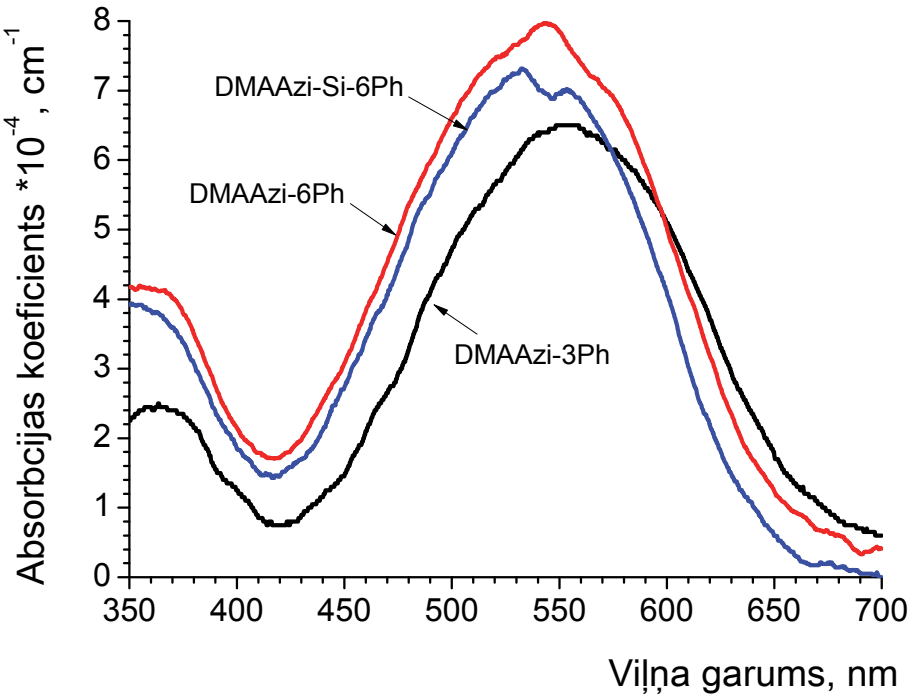
C



4.14. att. Augstas izšķirtspējas optiskie attēli vielām DMAAzi-3Ph (A), DMAAzi-6Ph (B), DMAAzi-Si-6Ph (C). Attēlu mērogs 50 µm.

Optiskie attēli dod informāciju par izmantoto plāno kārtiņu morfoloģiju. Attēlā 4.14. ir redzams, ka visu izmantoto savienojumu kārtiņas ir amorfas un to optiskā kvalitāte ir laba. DMMAzi-3Ph kārtiņā

ir novērojami nelieli kristāli, tomēr to ietekme uz fotoelektriskajiem mērījumiem nav būtiska. Šādu kristālu veidošanās ir izskaidrojama ar augstas koncentrācijas šķīdumā esošās vielas neizšķīdušām daļiņām.

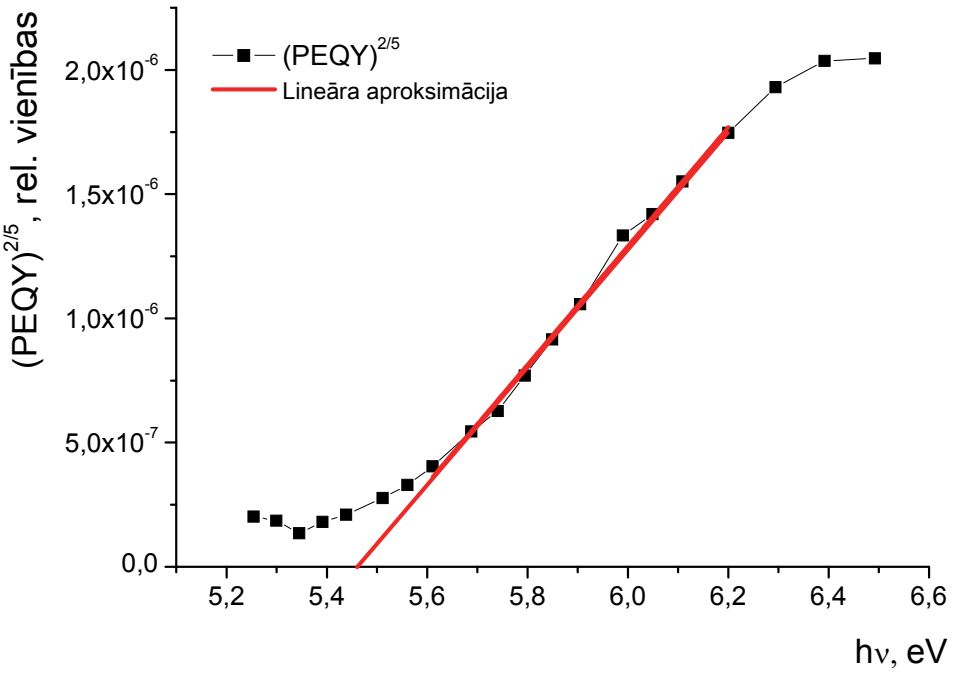


4.15. att. DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph un DMAAzi-Si-6Ph absorbcijas spektri.

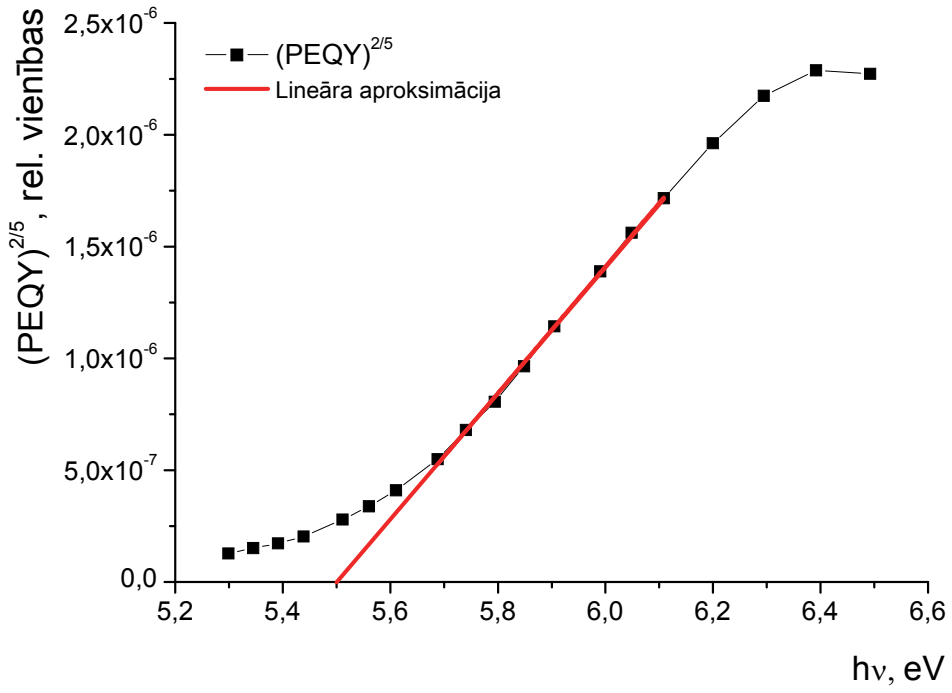
Pētīto savienojumu DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph un DMAAzi-Si-6Ph absorbcija noklāj redzamā spektra rajonu. DMAAzi-Si-6Ph un DMAAzi-6Ph absorbcijas spektri ir līdzīgi, savukārt, DMAAzi-3Ph absorbcijas spektrs ir nobīdīts uz sarkano pusi. Absorbcija ir saistīta ar elektronu pāreju molekulā. Pievienotajām telpiskajām grupām nevajadzētu tieši ietekmēt elektronu pāreju molekulā, jo tās nav kovalenti saistītas. Tas nozīmē, ka novērojamā nobīde uz sarkano pusi ir izskaidrojama ar molekulu apkārtnes ietekmi. Absorbcijas koeficienta maksimums sasniedz 65000 cm^{-1} DMAAzi-3Ph plānajai kārtiņai, 79700 cm^{-1} DMAAzi-6Ph plānajai kārtiņai un 73100 cm^{-1} DMAAzi-Si-6Ph plānajai kārtiņai (skat. 4.15. att.).

Molekulas jonizācijas enerģija tika noteikta no strāvas atšķirības paraugu apgaismojot un paraugam esot tumsā spektrālās atkarības. Tika novērots straujš fotoelektronu emisijas kvantu efektivitātes (PEQY — no ang. val. *photoelectron emmision quantum yield*) kāpums spektra ultravioletajā reģionā pie 5,8 eV gan DMAAzi-3Ph, gan DMAAzi-6Ph, gan DMAAzi-Si-6Ph. Tādējādi nebija problēmas atrast PEQY līknē posmu, kurā pieaugums ir lineārs. Lineārā pieauguma taisnes pagarinājuma krustojumā ar X asi ir nolasāma molekulas jonizācijas enerģija (skat. 4.16. att.).

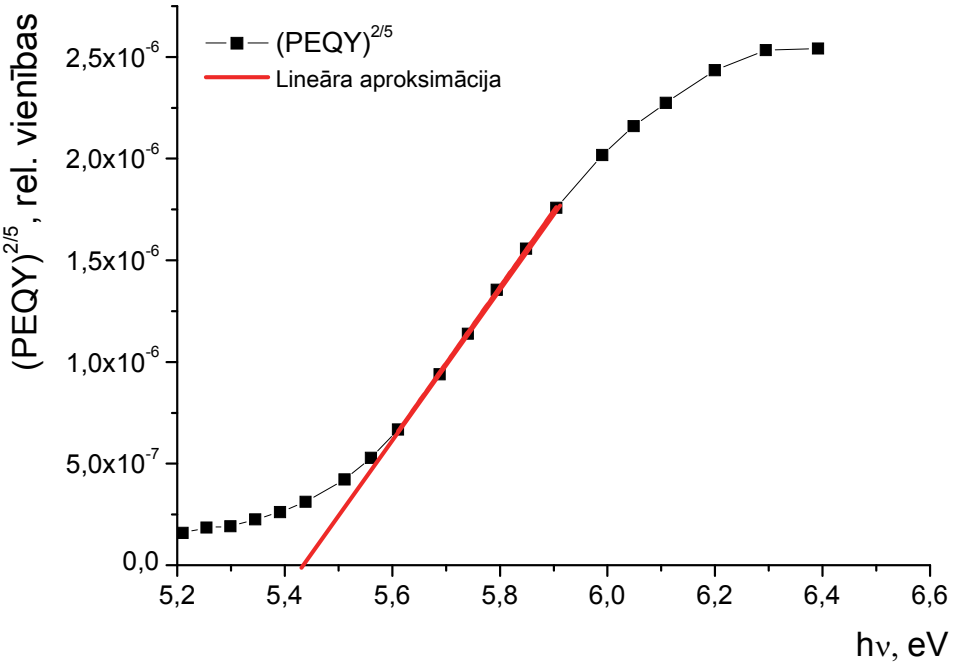
A


(PEQY)^2/5
Lineāra aproksimācija
(PEQY)^2/5, rel. vienības
2,0x10^-6
1,5x10^-6
1,0x10^-6
5,0x10^-7
0,0
5,2
5,4
5,6
5,8
6,0
6,2
6,4
6,6
hν, eV

B


(PEQY)^2/5
Lineāra aproksimācija
(PEQY)^2/5, rel. vienības
2,5x10^-6
2,0x10^-6
1,5x10^-6
1,0x10^-6
5,0x10^-7
0,0
5,2
5,4
5,6
5,8
6,0
6,2
6,4
6,6
hν, eV

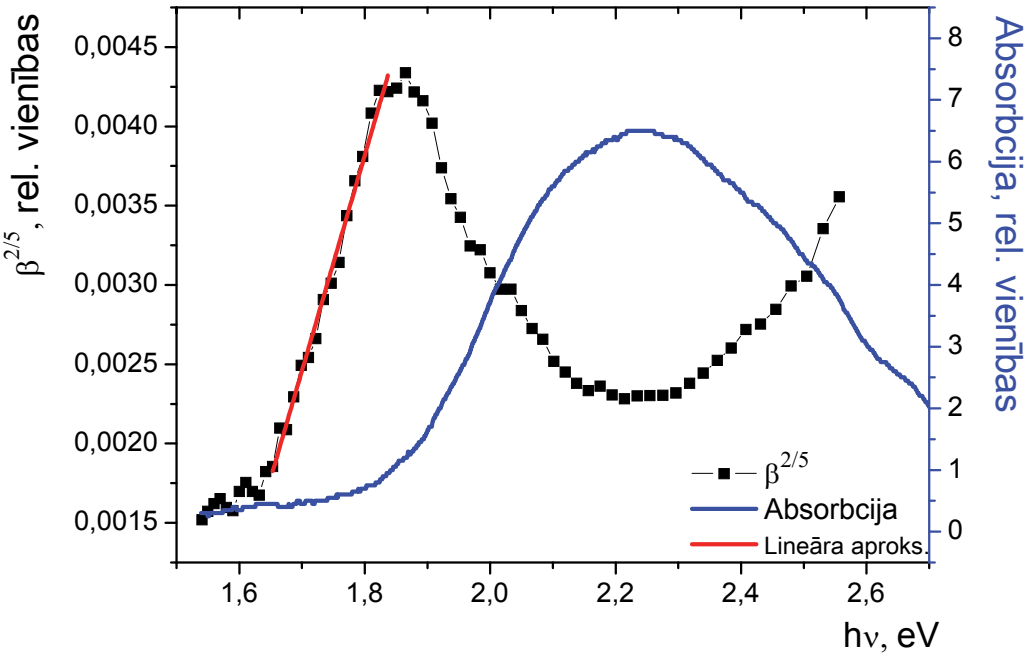
C



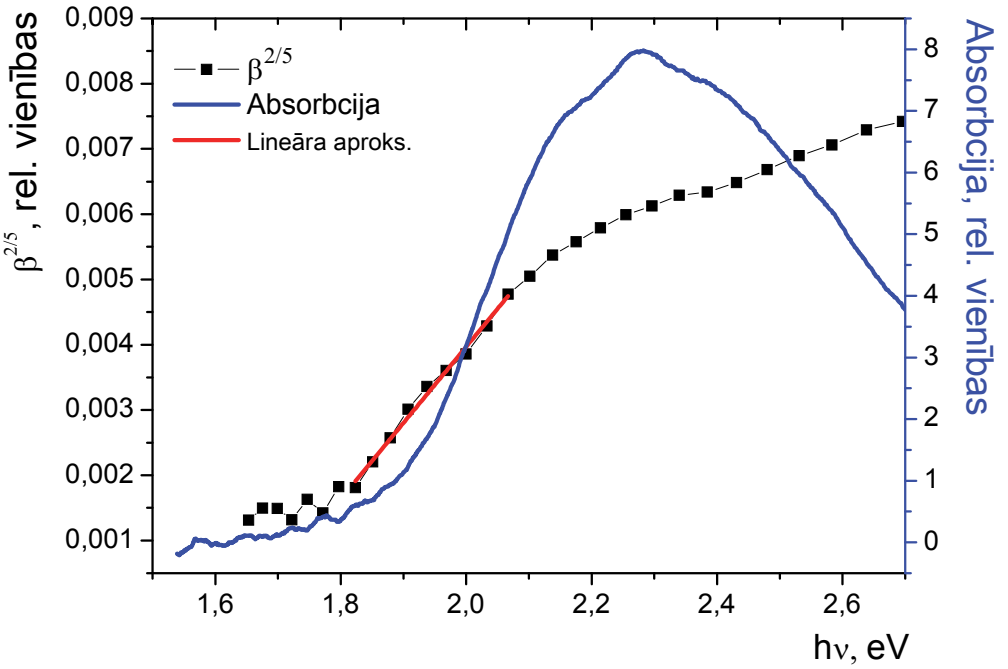
4.16. att. Molekulas jonizācijas enerģijas plānā kārtiņā I_f noteikšana savienojumiem DMAAzi-3Ph (A), DMAAzi-6Ph (B) un DMAAzi-Si-6Ph (C).

Fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th} noteikšana ir parādīta 4.17. attēlā. Fotovadāmības kvantu efektivitātes vērtības $\beta(h\nu)$ tika kāpinātas pakāpē 2/5 [18]. Attēls 4.17. A atbilst savienojumam DMAAzi-3Ph. Ir redzams, ka ir novērojama anti-korelācija starp $\beta(h\nu)$ un absorbcijas līkni. Tas nozīmē, ka fotoģenerācijas process notiek parauga tilpumā nevis uz elektroda un organiskās kārtiņas robežvirsmas. DMAAzi-6Ph gadījumā (skat. 4.17. att. B) anti-korelācija nebija tik izteikta, tomēr fotovadāmības kvantu efektivitātes pieaugums sākas nedaudz pirms absorbcijas un šī pati metode fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtības noteikšanai ir izmantojama. DMAAzi-Si-6Ph gadījumā (skat. 4.17. att. C) anti-korelācija netika novērota un fotovadāmības kvantu efektivitātes pieaugums sākas reģionā, kur absorbcija beidzas. Šādā gadījumā metodes izmantošana nav iespējama, tādēļ arī DMAAzi-Si-6Ph fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtība netika noteikta.

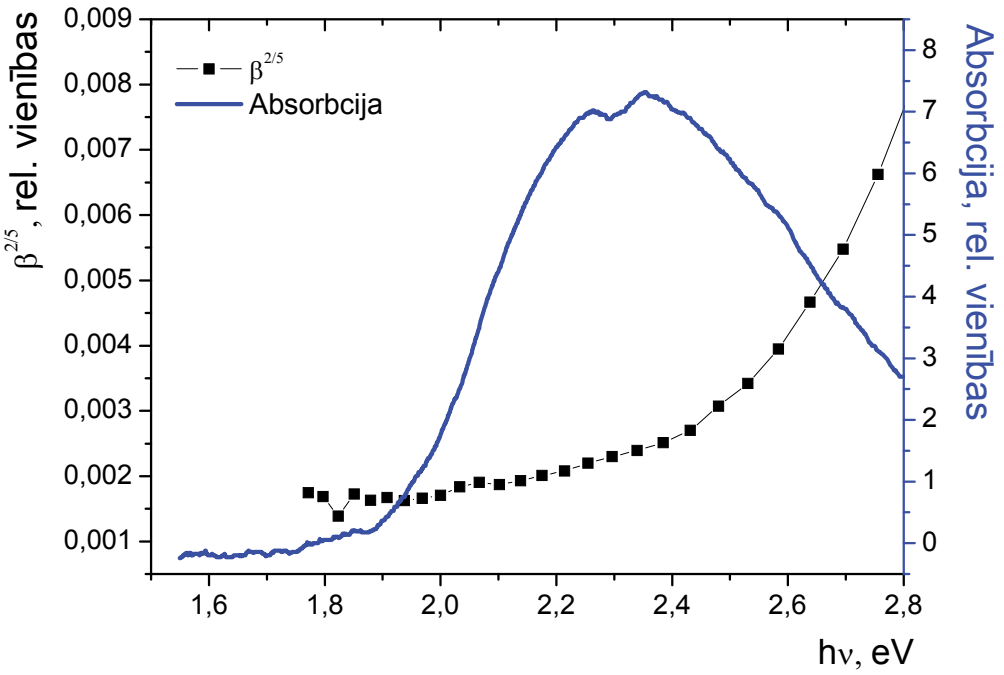
A


β^2/5, rel. vienības
Absorbcija, rel. vienības
hν, eV
β^2/5
Absorbcija
Lineāra aproks.

B

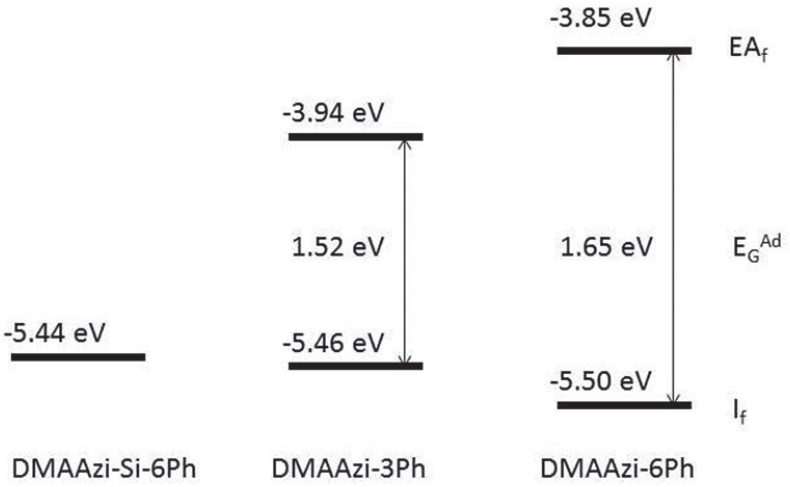

β^2/5, rel. vienības
Absorbcija, rel. vienības
hν, eV
β^2/5
Absorbcija
Lineāra aproks.

C



4.17. att. Fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{Th} noteikšana vielām DMAAzi-3Ph (A), DMAAzi-6Ph (B), DMAAzi-Si-6Ph (C).

Attēlā 4.18. ir redzami savienojumu DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph un DMAAzi-Si-6Ph enerģētiskie līmeņi. Molekulu jonizācijas enerģija samazinās savienojumiem DMAAzi-Si-6Ph, DMAAzi-3Ph un DMAAzi-6Ph attiecīgi no $-5{,}44 \pm 0.03$ eV līdz $-5{,}50 \pm 0.03$ eV. Molekulu jonizācijas enerģija ir caurumu molekulārā polarona līmenis un ir atkarīgs no ietverošo molekulu elektronu polarizācijas. Iepriekšējie pētījumi ir parādījuši, ka tritiloksietil grupa ir nekustīgāka kā trifenilsilil grupas. Silīcijs veido garākas saites, attiecīgi telpiskajai grupai nav skaidri izteikta viena konformācija, jo ir iespējama lielāka C_{Ph2}-C_{Ph1}-Si-O vērpes leņķa novirze no stabila stāvokļa nekā C_{Ph2}-C_{Ph1}-C-O. Tas nozīmē, ka attālums starp molekulām DMAAzi-Si-6Ph gadījumā varētu būt mazāks, nekā DMAAzi-3Ph gadījumā. DMAAzi-3Ph sastāv tikai no vienas tritiloksietil grupas atšķirībā no DMAAzi-6Ph, attiecīgi DMAAzi-3Ph molekulas atrodas tuvāk, nekā DMAAzi-6Ph molekulas. Tas atkārto molekulu jonizācijas enerģiju secību un vērtējams kā nozīmīgākais iemesls dažādām jonizācijas enerģijas vērtībām.



4.18. att. Enerģētisko līmeņu diagramma. Augšējie līmeņi atbilst elektronu afinitātes līmenim plānās kārtiņās EA_f. Apakšējie līmeņi atbilst molekulas jonizācijas enerģijas līmenim plānās kārtiņās I_f. Vērtības, kas dotas starp līmeņiem atbilst fotovadāmības sliekšņa enerģijai E_{Th}.

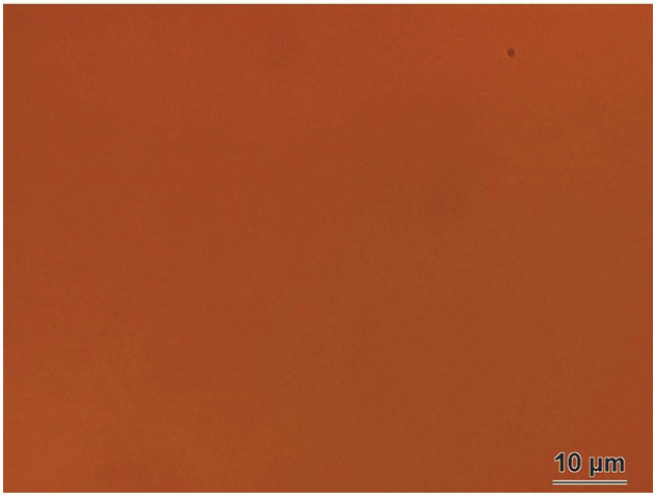
Šādi izskaidrojamas arī elektronu afinitātes līmeņu, kas atbilst elektronu molekulārā polarona līmenim, atšķirīgās vērtības.

Pētīto vielu absorbcijas spektri pārklāj tādu pašu reģionu kā viens no plašāk izmantotajiem polimēriem organisko saules elementu izveidē poly(3-hexylthiophene) (P3HT). Tas arī liecina par pētīto savienojumu pielietojumu organisko saules elementu izveidē. P3HT lielākoties tiek lietots ar phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) molekulām, kuru molekulu jonizācijas enerģija ir aptuveni −6,2 eV un elektronu afinitāte −4,0 eV [135–139]. Veidojot PCBM kombināciju ar pētītajiem savienojumiem, var panākt afinitātes līmeņu starpību 0,15 eV, salīdzinot ar ~1 eV P3HT:PCBM sistēmai [135–139].

Kā labākais savienojums saules elementa izveidei, tika izvēlēts DMABI-3Ph, jo tam tika novērotas lielākās fotostrāvas. Tika izveidots saules elementa prototips, izmantojot DMABI-3Ph, tomēr jaudas konversijas efektivitāte šādai sistēmai tika noteikta PCE = 0,006%, kas ir uzskatāma par zemu efektivitātes vērtību.

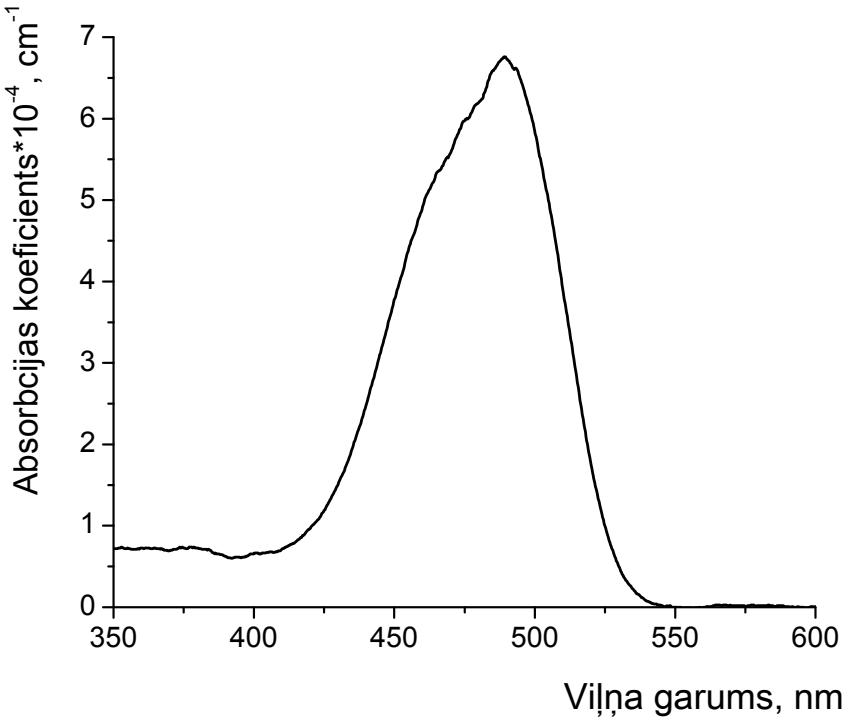
Lai iegūtu labākus rezultātus, tika uzsākti savienojuma 2-[[4-(bis(2-trityloxyethyl)amino)phenyl] methylene]indane-1,3-dione (DMABI-6Ph) pētījumi, jo šī viela, kas apvieno DMABI labās īpašības ar spēju veidot stiklveida kārtiņu, uzskatāma par perspektīvu. Arī DMABI-6Ph, kuram ir pievienotas divas tritiloksietil grupas, ļauj veidot plānās kārtiņas no šķīduma. Pievienotās tri-fenil grupas indandiona savienojumam nodrošina amorfa stāvokļa veidošanos aktīvajā slānī.

Attēlā 4.19. ir redzama izveidotā DMABI-6Ph plānā kārtiņa un ir novērojams, ka tā ir amorfa un tai ir laba optiskā kvalitāte.

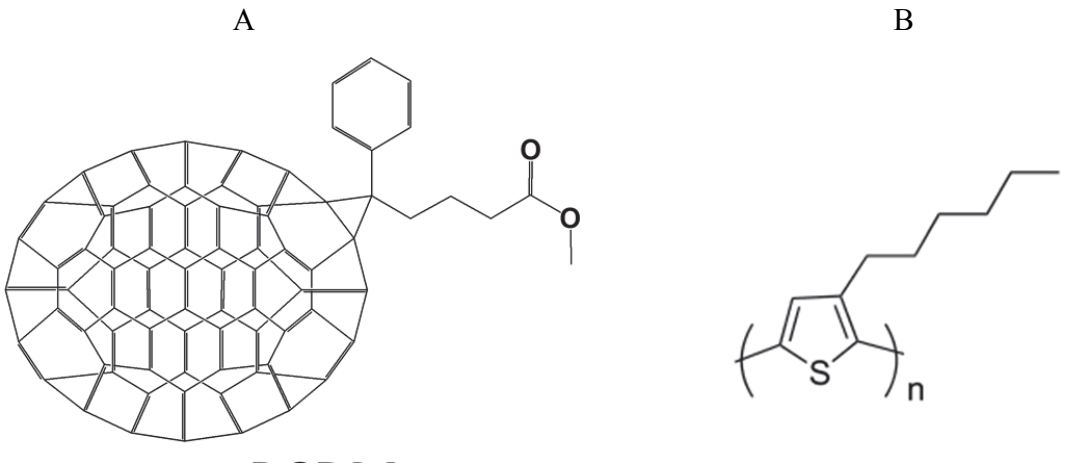


4.19. att. DMABI-6Ph plānās kārtiņas augstas izšķirtspējas optiskais attēls.

Šī savienojuma absorbcijas spektrs pārklāj redzamo spektra daļu no 420 nm līdz 540 nm (skat. 4.20. att.).

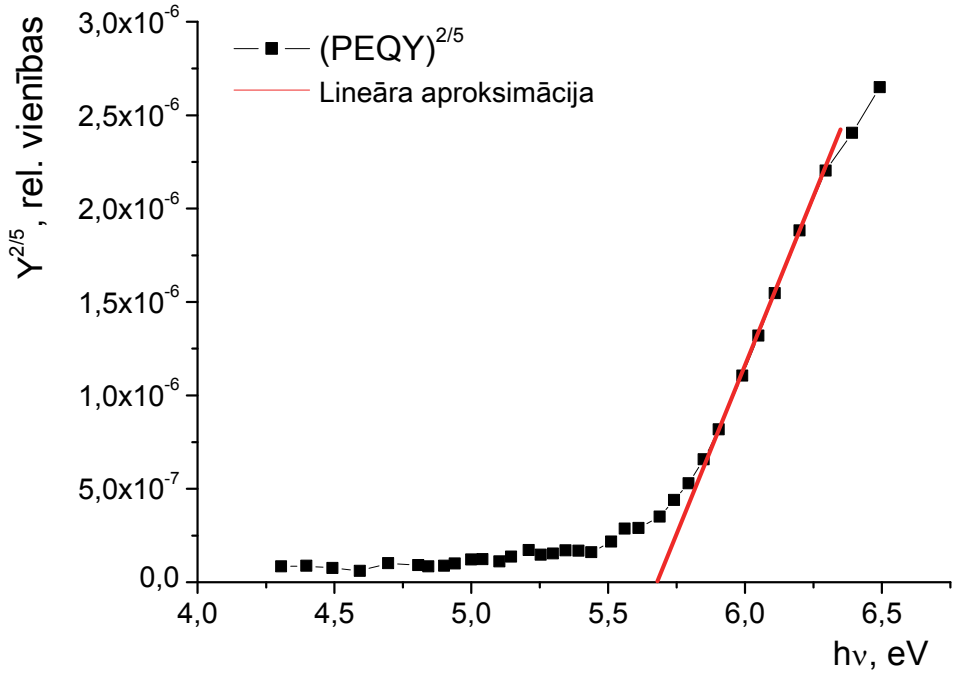


4.20. att. DMABI-6Ph absorbcijas spektrs.



4.21. att. PCBM (A) un P3HT (B) struktūrformulas.

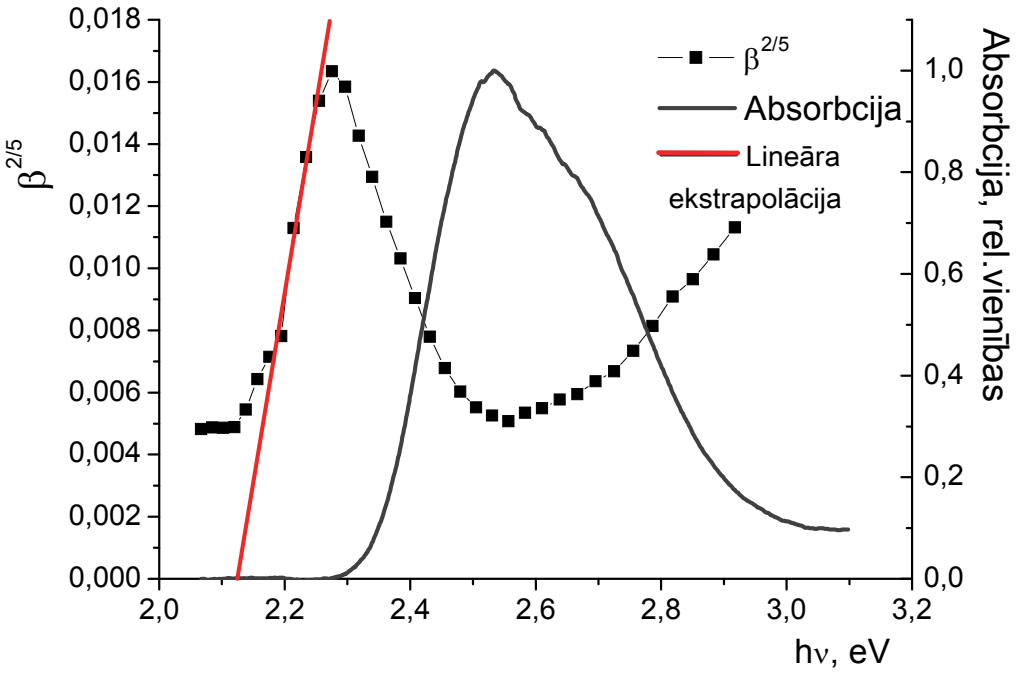
Lai varētu izveidot saules elementa prototipu, arī DMABI-6Ph tika noteikti tā enerģētiskie līmeņi. Saules prototipus bija paredzēts veidots DMABI-6Ph kombinācijā ar plaši lietoto fulerēna atvasinājumu [6,6]-phenyl C61-butyric acid methylester (PCBM), aizstājot arī plaši lietoto polimēru poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (skat. 4.21. att.).



4.22. att. Molekulas jonizācijas enerģijas plānā kārtiņā I_f noteikšana savienojumam DMABI-6Ph.

Molekulas jonizācijas enerģijas plānā kārtiņā I_f noteikšana ir parādīta 4.22. attēlā. Ir novērojams straujš fotoelektronu emisijas kvantu efektivitātes PEQY kāpums ultravioletajā reģionā pie 6 eV. Šajā reģionā PEQY kāpināta pakāpē 2/5 līkne ir lineāra. Slīpuma taisnes krustpunkts ar X asi dod molekulas jonizācijas enerģiju.

Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtības E_{th} noteikšana savienojumam DMABI-6Ph ir parādīta 4.23. attēlā. Fotovadāmības kvantu efektivitātes vērtības $\beta(h\nu)$ tika kāpinātas pakāpē 2/5 [18]. Tika novērota anti-korelācija starp $\beta(h\nu)$ un absorbcijas līkni, kas nozīmē, ka šī metode ir lietojama, jo fotoģenerācijas process notiek parauga tilpumā, nevis elektroda un organiskās kārtiņas kontaktvirsmā. E_{th} raksturo starpību starp elektronu un caurumu transporta līmeņiem.

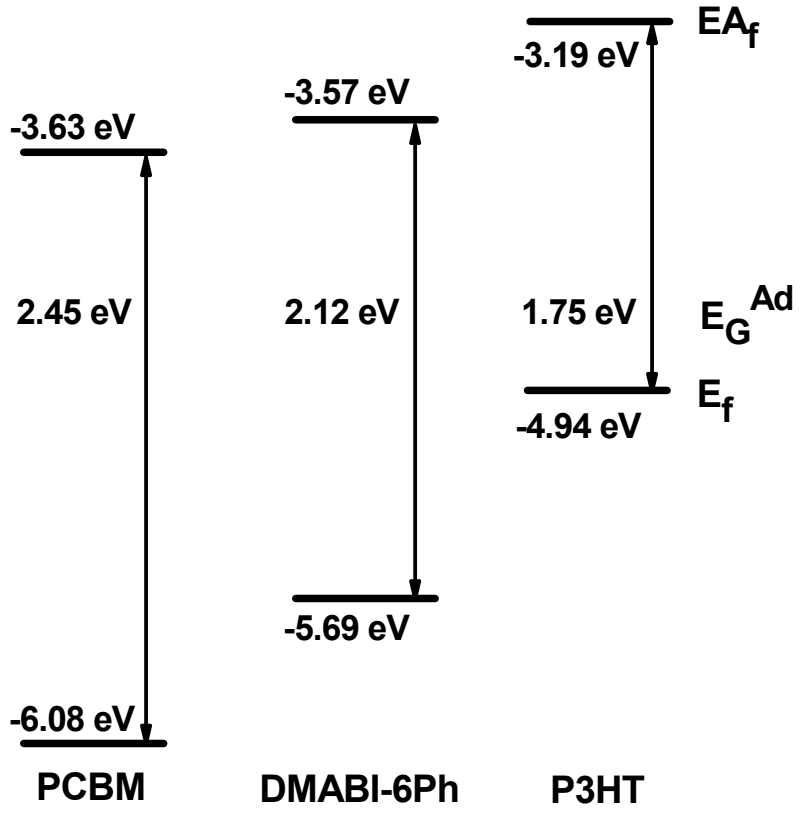


4.23. att. Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtības E_{th} noteikšana savienojumam DMABI-6Ph.

Lai mērījumi un rezultātu izvērtējums būtu korekti, ar šo metodi tika noteiktas enerģētisko līmeņu vērtības arī savienojumiem PCBM un P3HT.

Noteiktie enerģētiskie līmeņi savienojumiem DMABI-6Ph, PCBM un P3HT ir redzami 4.24. attēlā. Enerģētiskā diagramma parāda, ka DMABI-6Ph ir labāka enerģētisko līmeņu pozīcija nekā P3HT. Kombinējot PCBM ar pētāmo savienojumu DMABI-6Ph, iegūst starpību starp elektronu afinitātes līmeņiem tikai 0,06 eV, salīdzinājumā ar 0,44 eV sistēmai P3HT:PCBM. Tas nozīmē, ka elektrons uz PCBM ir vieglāk transportējams dēļ mazās starpības starp elektronu afinitātes līmeņiem.

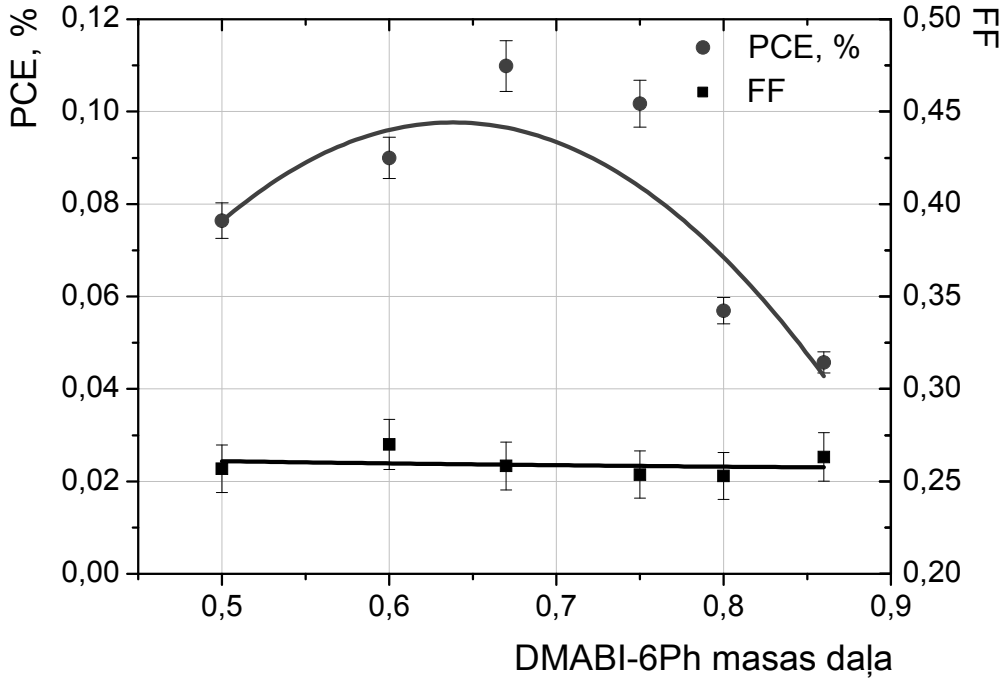
Molekulas jonizācijas enerģija ir DMABI-6Ph gadījumā ir zemāka, salīdzinot ar P3HT. Atbilstoši tam vajadzētu dot augstāku atvērtās ķēdes sprieguma vērtību saules elementa prototipam.



4.24. att. Enerģētiskie līmeņi pētītajiem savienojumiem PCBM, DMABI-6Ph un P3HT. Augšējie līmeņi atbilst elektronu afinitātes līmenim plānā kārtiņā EA_f. Apakšējie līmeņi atbilst molekulas jonizācijas līmenim plānā kārtiņā I_f. Vērtības, kas dotas starp līmeņiem atbilst fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtībai E_{th}.

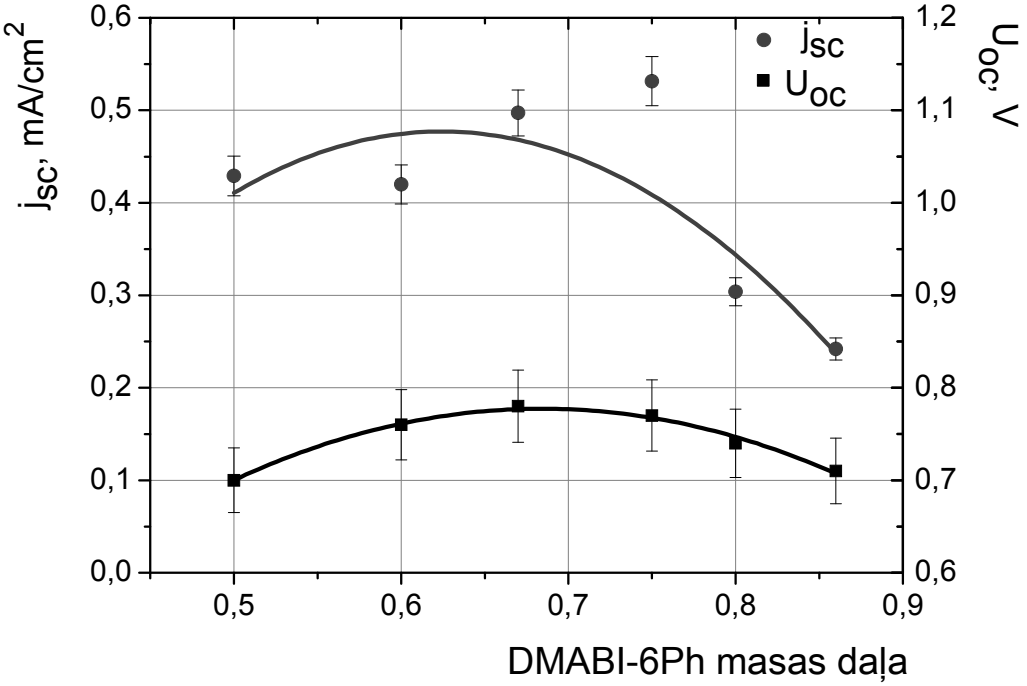
4.2.2. Saules elementu prototipu izveide

Saules elementu prototipu izveidei tika izmantota divu materiālu sistēma, lai izgatavotu tilpuma efekta kārtiņu saules elementā — plaši zināms elektronu akceptora un pārneses materiāls fulerēna atvasinājums [6,6]-phenyl C61-butyric acid methylester (PCBM) un jauni sintezētais DMABI-6Ph.



4.25. att. DMABI-6Ph jaudas konversijas efektivitātes atkarība no masas daļas sistēmā DMABI-6Ph:PCBM.

Tika izgatavoti vairāki paraugi ar dažādiem biezumiem un dažādu savienojuma DMABI-6Ph masas daļu sistēmā. Labākās jaudas konversijas efektivitātes (PCE) tika iegūtas paraugam ar biezumu 120 nm un DMABI-6Ph masas daļu sistēmā 0,67, sasniedzot PCE vērtību 0,11. Salīdzinot paraugus ar dažādu DMABI-6Ph masas daļu sistēmā, ir novērojams, ka lielākās efektivitātes vērtības ir sasniedzamas, kad DMABI-6Ph masas daļa ir robežās no 0,60 līdz 0,75, savukārt labuma faktora FF vērtības paliek gandrīz nemainīgas vērtības 0,26 robežās (skat. 4.25. att.). Veicot aprēķinus, tika iegūts vienādojums, kas apraksta jaudas konversijas efektivitāti PCE: $y = -1{,}52x^2 + 1{,}97x - 0{,}53$. Vienādojumam tika iegūta korelācijas koeficienta vērtība 0,94, kas nozīmē, ka šāds vienādojums būtu lietojams labākās iespējamās jaudas konversijas efektivitātes noteikšanai. Pie dotajiem apstākļiem maksimālā vērtība ir ļoti tuvu eksperimentālajai vērtībai.



4.26. att. DMABI-6Ph:PCBM saules elementa raksturlielumu īsslēguma strāvas blīvuma j_{SC} un atvērtās ķēdes sprieguma U_{OC} atkarība no DMABI-6Ph masas daļas sistēmā DMABI-6Ph:PCBM.

Attēlā 4.26. ir redzamas saules elementa raksturlielumu īsslēguma strāvas blīvuma j_{sc} un atvērtās ķēdes sprieguma U_{oc} vērtības. Grafikā redzams, ka efektivitātes pieaugumu galvenokārt ir noteicis īsslēguma strāvas un atvērtās ķēdes sprieguma pieaugums. Labākā atvērtās ķēdes sprieguma vērtība tika novērota pie masas daļas 0,67 un sasniedz U_{oc} = 0,76 V. Šī vērtība ir ievērojami lielāka, kā vērtība, kas ir tikusi iepriekš iegūta indandionu saturošam stiklveida struktūru veidojošam savienojumam ZWK-1TB, kuram labākā atvērtās ķēdes sprieguma vērtība sasniedza U_{oc} = 0,17, turklāt tā tika iegūta, paraugu apgaismojot pie viena konkrēta viļņa garuma 490 nm, nevis ar pilnu saules spektru. Līdzīgi arī strāvas vērtības ir iegūtas ievērojami lielākas. Labākā vērtība sasniedza I_{sc} = 0,53 mA/cm^2, kamēr ZWK-1TP gadījumā īsslēguma strāvas vērtība bija tikai 0,076 mA/cm^2 [140]. Ir novērojams straujš strāvas kritums, masas daļai sasniedzot vērtību 0,80. Tas sakrīt ar ievērojamu efektivitātes kritumu. Tas ļauj secināt, ka pētīto saules elementu galvenais efektivitātes izmaiņas faktors ir bijusi tieši īsslēguma strāva.

Iegūtā atvērtās ķēdes sprieguma vērtība sistēmai DMABI-6Ph:PCBM ir augstāka arī, kā līdz šīm vienai no labākajām sistēmām organiskajam saules elementam, izmantojot polimēru P3HT un mazmolekulāro savienojumu PCBM. Šādai sistēmai atvērtās ķēdes sprieguma vērtība vidēji sasniedz 0,6 V [141–143]. Tas nozīmē, ka pētītais savienojums ir perspektīvs, jo atvērtās ķēdes spriegums ir saules elementa raksturlielums, kuru tieši ietekmē lietotie materiāli. Kā jau iepriekš tika minēts, to

nosaka starpība starp donora materiāla augstāko aizņemto molekulāro līmeni un akceptora materiāla zemāko neaizņemto molekulāro līmeni.

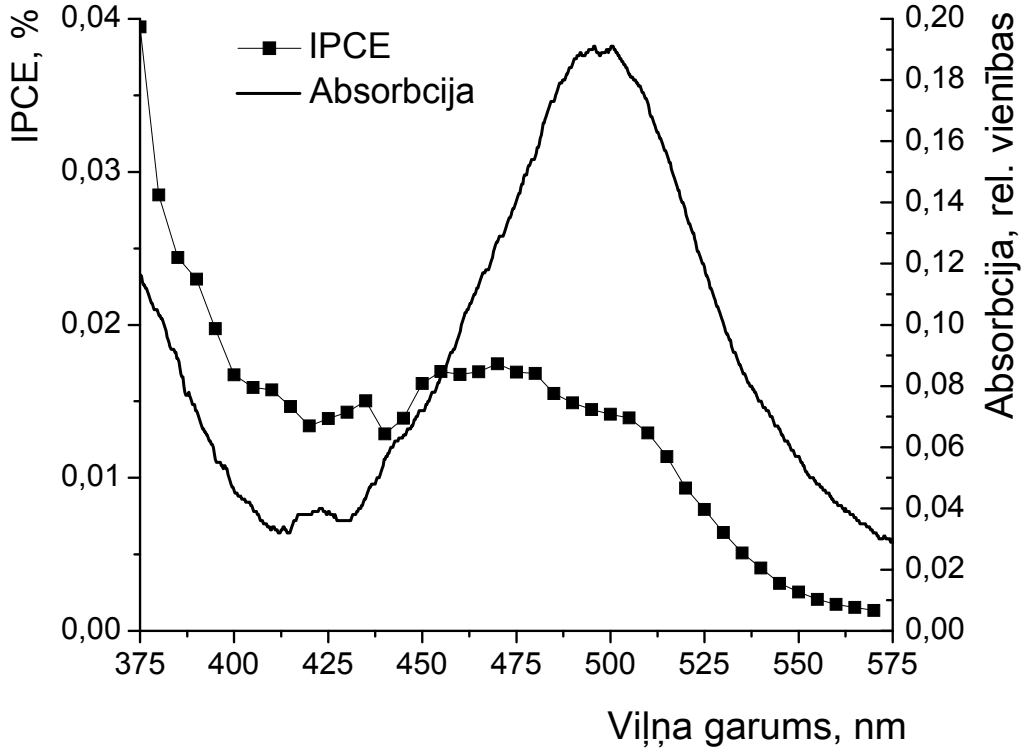
Vismazāk saules elementam dažādā pētāmās vielas koncentrācija sistēmā ir ietekmējusi labuma faktora FF vērtības (skat. 4.25. att.). Tās visiem pētītajiem saules elementiem ir ap 0,26 un ir vērtējamas kā zemas. Vidējās FF vērtības polimēru saules elementiem P3HT:PCBM sasniedz ap 0,5 [144–146]. Zemās FF vērtības ir vērtējamas arī kā viens no iemesliem, kādēļ efektivitātes vērtības ir zem 1% līmeņa. FF vērtība 0,26 liecina, ka pētītajiem paraugiem ir novērojamas problēmas ar lādiņu nesēju kustīgumiem. DMABI-6Ph gadījumā lādiņu nesēju kustīgums ir izkliedēts visā paraugā, kas ievērojami samazina lādiņu nesēju pārnesi uz elektrodiem.

Šādas problēmas varētu tikt novērstas, modificējot savienojumu DMABI-6Ph ar pievienotām citām grupām, kas lādiņu nesēju kustīgumu varētu uzlabot. Vēl FF vērtības ir iespējams uzlabot, pievienojot papildus elektronu un caurumu pārneses slāņus sistēmā.

Iegūtās saules elementa efektivitātes vērtības ir salīdzināmas ar dažām plaši lietotās polimēru sistēmas P3HT:PCBM vērtībām, kas sasniedz 1% jaudas konversijas efektivitāti, tomēr pētītie saules elementi nesasniedz labākās zināmās efektivitātes vērtības [147]. Labākajiem polimēru saules elementiem PCE vērtības sasniedz 3–6% [148–150], [99]. Kā jau iepriekš minēts, viens no iemesliem ir zemās FF vērtības.

Tā kā DMABI-6Ph tika novērots lādiņnesēju pārnese izkliedēta pa paraugu, tad iespējams efektivitāti uzlabot, modificējot molekulu ar funkcionālām grupām, kas lādiņnesēju pārnesi uzlabo, piemēram, izmantojot karbazola funkcionālās grupas.

Lai izskaidrotu zemo īsslēguma strāvu, tika veikti krītošā fotona pret ģenerēto lādiņa efektivitātes spektrālās atkarības mērījumi (skat. 4.27. att.). Ja tiek pieņemts, ka katrā absorbcijas gadījumā tiek ģenerēts viens eksitons un šis eksitons tiek sadalīts lādiņa nesējos, tad krītošā fotona pret ģenerēto lādiņu efektivitātei vajadzēt sakrist ar absorbcijas spektru. Tas nozīmē, ka spektrālajā reģionā ar zemu absorbciju tika ģenerēti mazāk eksitoni, bet proporcionāli lielāks daudzums lādiņa nesēju tika savākts salīdzinot ar lielākas absorbcijas reģioniem, kur tika ģenerēts lielāks daudzums eksitonu. Visiespējamākais skaidrojums varētu būt lādiņa nesēju pārnese caur aktīvo slāni. Liela blīvuma lādiņa nesēju ģenerēšanas gadījumā daļa no tiem paliek uz PCBM:DMABI-6Ph kontaktvirsmas un rekombinē. Šis efekts samazina īsslēguma strāvu un varētu būt iemesls zemam labuma faktoram, jo labuma faktors ir augstāks zemas absorbcijas reģionā un zemāks augstas absorbcijas reģionā.



4.27. att. Anti-korelācija starp krītošā lādiņa pret ģenerēto lādiņu efektivitāti (IPCE) un absorbciju sistēmai DMABI-6Ph:PCBM gadījumā, kad DMABI-6Ph masas daļa sistēmā ir 0.50.

Lielu nozīmi saules elementu efektivitātē un ilgmūžībā ieņem arī to kapsulācija, kas novērš skābekļa un apkārtējās vides ietekmi uz paraugiem [151]. Pētot DMABI-6Ph, uzsvars tika likts uz saules elementa raksturlielumu atkarības noteikšanu no DMABI-6Ph masas daļas sistēmā, tādēļ netika veidota multislāņu sistēma un mazāka uzmanība tika pievērsta saules elementa norobežošanai no apkārtējās vides.

Ir jāņem arī vērā, ka paraugi tika izgatavoti un visi fotoelektriskie mērījumi tika veikti istabas atmosfērā gaisā, neiekapsulētiem paraugiem, kas ievērojami samazina efektivitāti. Labāki rezultāti būtu sagaidāmi, paraugus izgatavojot un mērot vakuumā vai inertā atmosfērā.

SECINĀJUMI

1. Indandionu saturošu materiālu klase ir noteikta kā potenciāli perspektīva saules elementu izveidei.
2. Ir iegūta sakarība starp pētīto materiālu enerģētiskajām vērtībām. Tas ļauj spriest par katra savienojuma fotoelektriskajām īpašībām, tādējādi ļaujot izvēlēties perspektīvākos savienojumus, neveicot laikietilpīgus eksperimentus.
3. Ir noteikti perspektīvākie materiāli slāņaino struktūru, krāsvielu un tilpuma saules elementu izveidē, izveidoti to prototipi.
4. Savienojums MeSBI palielina plaši lietota organiskā saules elementa P3HT:PCBM jaudas konversijas efektivitāti no 0,6% bez MeSBI līdz 1,1% ar MeSBI.
5. Trīs no savienojumiem MeOBI, MeSBI un DMABI-OH ir pielietojami tandēmo saules šūnu izveidē, palielinot saules elementa absorbcijas spektru. Salīdzinot ar pamata savienojumu DMABI, pētītie savienojumi ir raksturīgi ar platāku enerģijas spraugu — augstāku enerģijas slieksni absorbcijas sākuma posmā. Šāda īpašība ļauj izmantot pētītos savienojumus tandēmo saules šūnu izveidē. Šo savienojumu absorbcijas spektra nobīde dod iespēju paplašināt organiskā saules elementa gaismas uztveršanas spektra reģionu, kombinējot tos ar citiem materiāliem, kuriem ir atšķirīga absorbcija.
6. Lielākā efektivitāte tika iegūta tilpuma saules elementiem. Tika pētīti četri jauni sintezēti inovatīvi savienojumi DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph, DMAAzi-Si-6Ph un DMABI-6Ph, kas spēj veidot amorfas plānās kārtiņas no šķīduma. Tas tika panākts, pievienojot molekulām tri-fenil grupas. Kārtiņas, kas izgatavotas no šķīduma ir gludas, kā arī samazina izgatavošanas izmaksas, jo nav nepieciešams liels enerģijas daudzums, veicot termisko sublimēšanu un nodrošinot pamatnes dzesēšanu. Šiem savienojumiem ir līdzīgs absorbcijas spektrs, kā plaši lietotajam polimēram organiskajos saules elementos P3HT redzamajā reģionā ar lielu absorbcijas koeficientu līdz 79700 cm^{-1}.
7. Savienojumiem DMAAzi-3Ph, DMAAzi-6Ph, DMAAzi-Si-6Ph un DMABI-6Ph tika noteikti enerģētiskie līmeņi un saules elementa raksturlielumi. Molekulu jonizācijas līmeņi tika iegūti ap $-5{,}45 \pm 0.03$ eV un elektronu afinitātes līmeņi šiem savienojumiem tika iegūti ap $-3{,}80 \pm 0.03$ eV, tādējādi elektronu afinitātes līmenis tika iegūts tikai ap 0,15 eV zem PCBM elektronu afinitātes līmeņa. Tas ir vairākas reizes mazāk, salīdzinot ar ~1 eV P3HT:PCBM sistēmai. Šie savienojumi ir vērtējami kā perspektīvi saules elementu aktīvā slāņa sastāvdaļa, veidojot tilpuma heteropāreju ar PCBM molekulām.

8. Lielākā stiklu veidojošo savienojumu efektivitāte tika iegūta DMABI-6Ph gadījumā 0,11%, ko iespējams paaugstināt modificējot molekulu lielākas lādiņnesēju pārnese iegūšanai, kā arī veidojot saules elementus inertā atmosfērā un veicot to iekapsulēšanu. Salīdzinoši augstā atvērtās ķēdes sprieguma vērtība ļauj pieņemt, ka DMABI-6Ph kombinācijā ar plaši lietotu fulerēna atvasinājumu PCBM ir perspektīva sistēma organiskiem saules elementiem.

LITERATŪRA

[1] M. A. Green, "The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 17, no. 3, 2009. — pp. 183–189

[2] R. S. Ohl, "LIGHT-SENSITIVE ELECTRIC DEVICE INCLUDING SILICON," *US Pat. 2402662*, 1948.

[3] Z. Zhang, Q. Wang, Y. Dai, Y. Liu, L. Wang, D. Ma, "High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes with red, green and blue separately monochromatic emission layers," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 3, 2009. — pp. 491–495.

[4] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, "Pyrene-based materials for organic electronics," *Chem. Rev.*, vol. 111, 2011. — pp. 7260–7314.

[5] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, "Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 11, 2012. — p. 4245.

[6] H. Jungblut, H. J. Lewerenz, "Photovoltaic — Grandlagen und Anwendungen," *Springer*, 1995.

[7] F. C. Krebs, *Polymer photovoltaics: a practical approach*, vol. 175. Society of Photo Optical, 2008. — pp. 1–10.

[8] N. S. Sun, S-S. Sariciftci, "Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Science and Engineering)," *CRC Press. Taylor Fr. Gr.*, 2005.

[9] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic photovoltaics: concepts and realization*. 2003. — p. 297.

[10] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 7, 2003. — pp. 3693–3723.

[11] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells," *Chem. Rev.*, vol. 107, 2007. — pp. 1324–1338.

[12] N. Yeh, P. Yeh, "Organic solar cells: Their developments and potentials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, 2013. — pp. 421–431.

[13] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, 2009. — pp. 394–412.

[14] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 23, 2004. — pp. 5757–5759.

[15] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing.," *Science*, vol. 317, no. 5835, 2007. — pp. 222–225.

[16] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1999. — p. 1328.

[17] E. A. Silinsh, V. Capek, "Organic Molecular Crystals. Interaction, Localization, and Transport Phenomena," *AIP Press*, 1994. — p. 402.

[18] M. Indrikova, J. Latvels, I. Muzikante, B. Turovska, "Photoelectrical properties and energetical structure of thin films of indandione derivatives," *Mater. Sci.*, vol. 17, no. 2, 2011. — pp. 125–131.

[19] R. Grzibovskis, J. Latvels, I. Muzikante, "Photoelectrical properties of thin films of DMABI derivatives," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 23, 2011. — p. 012021.

[20] A. Vembris, E. Zarins, J. Jubels, V. Kokars, I. Muzikante, A. Miasojedovas, S. Jursenas, "Thermal and optical properties of red luminescent glass forming symmetric and non symmetric styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 34, no. 9, 2012. — pp. 1501–1506.

[21] L. Hung, C. Chen, "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 39, no. 5–6, 2002. — pp. 143–222.

[22] P. Strohriegl, J. V. Grazulevicius, "Charge-transporting molecular glasses," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 20, 2002. — pp. 1439–1452

[23] H. Fukagawa, K. Watanabe, S. Tokito, "Efficient white organic light emitting diodes with solution processed and vacuum deposited emitting layers," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 5, 2009. — pp. 798–802.

[24] M. Wright, A. Uddin, "Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, 2012. — pp. 87–111.

[25] J. You, L. Dou, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, "Recent trends in polymer tandem solar cells research," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 12, 2013. — pp. 1909–1928.

[26] L. M. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, "Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: Fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 14–15, 2009. — pp. 1434–1449.

[27] R. Po, M. Maggini, N. Camaioni, "Polymer Solar Cells: Recent Approaches and Achievements," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 2, 2010. — pp. 695–706.

[28] R. R. Søndergaard, M. Hösel, F. C. Krebs, "Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 51, no. 1, 2013. — pp. 16–34.

[29] Y. Galagan, I. G. de Vries, A. P. Langen, R. Andriessen, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, "Technology development for roll-to-roll production of organic photovoltaics," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, no. 5–6, 2011. — pp. 454–461.

[30] M. R. Chen, C. C. Fan, T. R. Andersen, H. F. Dam, W. F. Fu, Y. Z. Lin, E. Bundgaard, F. C. Krebs, X. W. Zhan, H. Z. Chen, "Solvent-resistant small molecule solar cells by roll-to-roll fabrication via introduction of azide cross-linkable group," *Synth. Met.*, vol. 195, 2014. — pp. 299–305.

[31] S. Loser, C. J. Bruns, H. Miyauchi, R. P. Ortiz, A. Facchetti, S. I. Stupp, T. J. Marks, "A naphthodithiophene-diketopyrrolopyrrole donor molecule for efficient solution-processed solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 21, 2011. — pp. 8142–8145.

[32] A. Mishra, P. Bäuerle, "Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology," *Angewandte Chemie — International Edition*, vol. 51, no. 9, 2012. — pp. 2020–2067.

[33] X.-H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, "Solution-processable single-material molecular emitters for organic light-emitting devices.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, 2011. — pp. 3509–3524.

[34] G. G. Lloyd, M. T. Anthony, J. E. Malliaras, "Photovoltaics from soluble small molecules," *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, 2007. — pp. 34–41.

[35] K. H. Solangi, M. R. Islam, R. Saidur, N. A. Rahim, H. Fayaz, "A review on global solar energy policy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, 2011. — pp. 2149–2163.

[36] N. S. Lewis, "Toward cost-effective solar energy use.," *Science*, vol. 315, no. 5813, 2007. — pp. 798–801.

[37] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, "A review on solar energy use in industries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, 2011. — pp. 1777–1790.

[38] G. R. Timilsina, L. Kurdgelashvili, P. A. Narbel, "Solar energy: Markets, economics and policies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, 2012. — pp. 449–465.

[39] L. T. Wong, W. K. Chow, "Solar radiation model," *Applied Energy*, vol. 69, no. 3, 2001. — pp. 191–224.

[40] E. G. Evseev, A. I. Kudish, "The assessment of different models to predict the global solar radiation on a surface tilted to the south," *Sol. Energy*, vol. 83, no. 3, 2009. — pp. 377–388.

[41] I. Reda, A. Andreas, "Solar position algorithm for solar radiation applications," *Sol. Energy*, vol. 76, no. 5, 2004. — pp. 577–589.

[42] E. Calabrò, "Determining optimum tilt angles of photovoltaic panels at typical north-tropical latitudes," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 1, no. 3, 2009. — pp. 033104.

[43] T. Huld, R. Müller, A. Gambardella, "A new solar radiation database for estimating PV performance in Europe and Africa," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 6, 2012. — pp. 1803–1815.

[44] G. Carrilho da Graça, A. Augusto, M. M. Lerer, "Solar powered net zero energy houses for southern Europe: Feasibility study," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 1, 2012. — pp. 634–646.

[45] J. Widén, "Correlations between large-scale solar and wind power in a future scenario for Sweden," *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 2, no. 2, 2011. — pp. 177–184.

[46] T. Haukkala, "Does the sun shine in the High North? Vested interests as a barrier to solar energy deployment in Finland," *Energy Res. Soc. Sci.*, vol. 6, 2015. — pp. 50–58.

[47] P. Shipkovs, G. Kashkarova, K. Lebedeva, L. Migla, A. Snegirjovs, J. Shipkovs, "Potential and Analysis of Grid Integrated Renewables in Latvia," *Energy Procedia*, vol. 57, 2014. — pp. 735–744.

[48] S. Peteris, S. Andrejs, K. Galina, S. Janis, "Potential of Solar Cooling in Latvian Conditions," *Energy Procedia*, vol. 57, 2014. — pp. 2629–2635.

[49] A. Wiese, et. al., “Renewable power generation 2012,” *Renew. Energy Focus*, vol. 14, no. 4, 2013. — pp. 24–25.

[50] M. Kļaviņš, J. Zaļoksnis, “Vide un ilgtspējīga attīstība,” *Latv. Univ. Akad. apgāds*, 2010. — 336 p.

[51] Ã Hongwei Zhu, et. al., “The history of solar,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, 2011. — pp. 1461–1470.

[52] L. A. Lamont, “History of photovoltaics,” in *Earth and Planetary Sciences*, vol. 1, Elsevier Ltd, 2012. — pp. 31–45.

[53] J. E. Carlé, F. C. Krebs, “Technological status of organic photovoltaics (OPV),” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, 2013. — pp. 309–310.

[54] "New world record for solar cell efficiency at 46%" / Internets. — http://www.soitec.com/pdf/pr_smart_cell_final-en.pdf [20.12.2014.].

[55] C. Sener, V. Fthenakis, “Energy policy and financing options to achieve solar energy grid penetration targets: Accounting for external costs,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, 2014. — pp. 854–868.

[56] “Global Trends in Renewable Energy Investment 2013,” *FS UNEP Centre*. 2013.

[57] European Photovoltaic Industry Association, “Global market outlook for photovoltaics until 2016.,” *EPIA*, vol. Brussels, 2012.

[58] “Global market outlook for photovoltaics 2014–2018,” *Eur. Photovolt. Ind. Assoc.*, Brussels, EPIA, 2014.

[59] "Enerģētikas stratēģija 2030" / Internets. —

http://www.em.gov.lv/images/modules/items/14122011_Energetikas_strategija_2030%281%29.pdf [16.11.2012.].

[60] “Par atjaunojamo energoresursu patēriņu 2010. gadā,” *Centrāla Stat. pārvalde*, 2011.

[61] G. Klāvs, A. Kundziņa, J. Ozoliņš, J. Reķis, “Atjaunojamo energoresursu izmantošana Latvijas ilgtspējīgas attīstības nodrošināšanai,” *Sorosa Fonds.*, 2010. — 63 p.

[62] P. Šipkovs, J. Reķis, D. Palejs, V. Dubrovskis, G. Birzietis, P. Barons, “Atjaunojamo energoresursu potenciāls Latvijā,” *BEMA*, 2008. — 60 p.

[63] Autoru kolektīvs, “Atjaunojamie energoresursi un to izmantošana Latvijā,” *NRJ Reklāmai*, 2011. — 95 p.

[64] J. Godlewski, M. Obarowska, “Application of organic materials in electronics,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 144, no. 1, 2007. — pp. 51–66.

[65] H. Dong, H. Zhu, Q. Meng, X. Gong, W. Hu, “Organic photoresponse materials and devices,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 5, 2012. — 1754 p.

[66] H. Klauk, “Organic thin-film transistors.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 7, 2010. — pp. 2643–2666.

[67] N. Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, “Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology — A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, 2012. — pp. 2696–2723.

[68] J. L. Bredas, J. R. Durrant, “Organic photovoltaics.,” *Accounts of chemical research*, vol. 42, no. 11, 2009. — pp. 1689–1690.

[69] T. Sekitani, T. Someya, “Stretchable, large-area organic electronics,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, 2010. — pp. 2228–2246.

[70] A. Facchetti, M. H. Yoon, T. J. Marks, “Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 14, 2005. — pp. 1705–1725.

[71] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel, S. D. Theiss, “Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 23, 2004. — pp. 4413–4422.

[72] F. Eder, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, “Organic electronics on paper,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 14, 2004. — pp. 2673–2675.

[73] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci, D. Meissner, “Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 80, no. 1, 2003. — pp. 105–113.

[74] M. J. Speirs, B. G. H. M. Groeneveld, L. Protesescu, C. Piliego, M. V Kovalenko, M. Loi, “Hybrid inorganic-organic tandem solar cells for broad absorption of the solar spectrum.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 17, 2014. — pp. 7672–7676.

[75] W. Ying, X. Zhang, X. Li, W. Wu, F. Guo, J. Li, H. Ågren, J. Hua, “Synthesis and photovoltaic properties of new [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine-based organic Broadly absorbing sensitizers for dye-sensitized solar cells,” *Tetrahedron*, vol. 70, no. 25, 2014. — pp. 3901–3908.

[76] I. Etxebarria, J. Ajuria, R. Pacios, “Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%,” *Org. Electron.*, vol. 19, 2015. — pp. 34–60.

[77] V. Čapek, I. Muzikante, R. Farchioni, G. Grosso, “Organic Electronic Materials. Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids,” *Springer-Verlag*, 2001. — pp. 241–282.

[78] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, “Molecular understanding of organic solar cells: the challenges.,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, 2009. — pp. 1691–1699.

[79] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, “Organic tandem solar cells: A review,” *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 4, 2009. — 347 p.

[80] E. A. Silinsh, M. Bouvet, J. Simon, “Determination of Energy Gap Values in Molecular Crystals,” *Mol. Mater.*, vol. 5, no. 1, 1995. — pp. 1–24.

[81] T. Ameri, N. Li, C. J. Brabec, “Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, 2013. — pp. 2390–2413.

[82] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, no. 2, 2003. — pp. 145–153.

[83] N. Ge, “An overview on P3HT : PCBM , the most efficient organic solar cell material so far .,” *Solid State Phys.*, no. 1, 2009. — pp. 1–11.

[84] T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen, F. C. Krebs, “Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, 2010. — pp. 1553–1571.

[85] C. J. Brabec, “Organic photovoltaics: Technology and market,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, 2004. — pp. 273–292.

[86] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, “Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 5, 2007. — pp. 379–384.

[87] C. Powell, T. Bender, Y. Lawryshyn, “A model to determine financial indicators for organic solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 83, no. 11, 2009. — pp. 1977–1984.

[88] F. C. Krebs, “Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 9, 2009. — pp. 1636–1641.

[89] D. Yue, P. Khatav, F. You, S. B. Darling, “Deciphering the uncertainties in life cycle energy and environmental analysis of organic photovoltaics,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, 2012. — 9163 p.

[90] C. J. Mulligan, M. Wilson, G. Bryant, B. Vaughan, X. Zhou, W. J. Belcher, P. C. Dastoor, “A projection of commercial-scale organic photovoltaic module costs,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, no. PART A, 2014. — pp. 9–17.

[91] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, F. Lenzmann, M. Manceau, D. Angmo, F. C. Krebs, “Life cycle assessment of ITO-free flexible polymer solar cells prepared by roll-to-roll coating and printing,” in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 97, 2012. — pp. 3–13.

[92] S. Lizin, J. Leroy, C. Delvenne, M. Dijk, E. De Schepper, S. Van Passel, “A patent landscape analysis for organic photovoltaic solar cells: Identifying the technology’s development phase,” *Renew. Energy*, vol. 57, 2013. — pp. 5–11.

[93] S. Lizin, S. Van Passel, E. De Schepper, L. Vranken, “The future of organic photovoltaic solar cells as a direct power source for consumer electronics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 103, 2012. — pp. 1–10.

[94] B. Azzopardi, C. J. M. Emmott, A. Urbina, F. C. Krebs, J. Mutale, J. Nelson, “Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 10, 2011. — 3741 p.

[95] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, “Stability/degradation of polymer solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 7, 2008. — pp. 686–714.

[96] N. Espinosa, F. C. Krebs, “Life cycle analysis of organic tandem solar cells: When are they warranted?,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, 2014. — pp. 692–700.

[97] M. L. Parisi, S. Maranghi, R. Basosi, “The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, 2014. — pp. 124–138.

[98] M. Jørgensen, J. E. Carlé, R. R. Søndergaard, M. Lauritzen, N. A. Dagnæs-Hansen, S. L. Byskov, T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, A. P. L. Böttiger, B. Andreasen, L. Fu, L. Zuo, Y. Liu, E. Bundgaard, X. Zhan, H. Chen, F. C. Krebs, "The state of organic solar cells — A meta analysis," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, 2013. — pp. 84–93.

[99] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, "Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 12, 2013. — pp. 1929–1940.

[100] A. Facchetti, "Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells," *Mater. Today*, vol. 16, no. 4, 2013. — pp. 123–132.

[101] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin, "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes," *Mater. Today*, vol. 18, no. 3, 2014. — pp. 155–162.

[102] C. Deibel, V. Dyakonov, "Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells," *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, no. 9, 2010. — p. 096401.

[103] J. J. Halls, R. H. Friend, "Organic Photovoltaic devices," *Imp. Coll. Press*, 2001.

[104] J. Simon, J. J. Andre, "Molecular semiconductors," *Berlin-heidelb. Springer-Verlag*, 1985. — p. 142.

[105] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, G. E. Jabbour, "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 18, 2001. — pp. 2996–2998.

[106] V. Dyakonov, "The polymer-fullerene interpenetrating network: One route to a solar cell approach," in *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, 2002. — pp. 53–60.

[107] J.-D. You, S.-R. Tseng, H.-F. Meng, F.-W. Yen, I.-F. Lin, S.-F. Horng, "All-solution-processed blue small molecular organic light-emitting diodes with multilayer device structure," *Organic Electronics*, vol. 10, no. 8, 2009. — pp. 1610–1614.

[108] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *J. Mater. Res.*, vol. 19, 2004. — pp. 1924–1945.

[109] B. Gregg, "Excitonic Solar Cells," *Am. Chem. Soc.*, 2003. — pp. 4688–4698.

[110] B. A. Gregg, "The photoconversion mechanism of excitonic solar cells," *Mrs Bull.*, vol. 30, no. 01, 2005. — pp. 20–22.

[111] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, 1991. — pp. 737–740.

[112] S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, L.-M. Yang, "Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells," *Chemical Communications*, no. 26, 2006. — 2792 p.

[113] M. L. Parisi, S. Maranghi, R. Basosi, "The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, 2014. — pp. 124–138.

[114] E. A. Silinsh, A. I. Belkind, D. R. Balode, A. J. Biseniece, V. V. Grechov, L. F. Taure, M. V. Kurik, J. I. Vertzymacha, I. Box, "Photoelectrical properties, energy level spectra, and photogeneration mechanisms of pentacene," *Phys. Status Solidi*, vol. 25, 1974. — pp. 339–347.

[115] M. S. Kim, B. G. Kim, J. Kim, “Effective variables to control the fill factor of organic photovoltaic cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 6, 2009. — pp. 1264–1269.

[116] J. D. Servaites, M. A. Ratner, T. J. Marks, “Practical efficiency limits in organic photovoltaic cells: Functional dependence of fill factor and external quantum efficiency,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 16, 2009. — 163302 p.

[117] B. Qi, J. Wang, “Fill factor in organic solar cells.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 23, 2013. — pp. 8972–82.

[118] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, “Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 403–404, no. 1, 2002. — pp. 223–228.

[119] W. J. Potscavage, S. Yoo, B. Kippelen, “Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, 2008. — 193308 p.

[120] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. Serdar Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, “Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells,” *Adv. Funtional Mater.*, vol. 11, no. 5, 2001. — pp. 374–380.

[121] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, “On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells.,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, 2009. — pp. 904–909.

[122] B. Qi, J. Wang, “Open-circuit voltage in organic solar cells,” *Journal of Materials Chemistry*. 2012. — pp. 24315–24325

[123] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, “Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells — Towards 10 % energy-conversion efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, 2006. — pp. 789–794.

[124] M. Padilla, B. Michl, B. Thaidigsmann, W. Warta, M. C. Schubert, “Short-circuit current density mapping for solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, no. PART A, 2014. — pp. 282–288.

[125] V. Kampars, P. Pastors, “Determination of Solvents Characteristics by Comparison the 4-AZA-2-(4’-Dimethylaminobenzylidene)-1,3-indanedione and 2-(4’-Dimethylaminobenzylidene)-1,3-indanedione Solvatechromy,” *Sci. Proc. Riga Tech. Univ. Mater. Sci. Appl. Chem.*, vol. 18, 2008. — pp. 103–108.

[126] I. Kaulach, I. Muzikante, E. Fonavs, J. Kalnacs, G. Shlihta, M. Plotniece, A. Tokmakov, P. Shipkovs, V. Kampars, “Magnetic field influence on photovoltaic effect of PMMA doped with dimethylaminobenzylidene 1,3-indandione and fullerene C60 derivative,” *Latv. J. Phys. Tech. Sci.*, vol. 5, 2005. — pp. 3–11.

[127] I. Kaulach, E. A. Silinsh, “Spectral Dependence of Magnetic Field Effect on Photoconductivity of Dimethhyl-aminobenzylidene1,3-indandione,” *Latv. J. Phys. Tech. Sci.*, vol. 3, 1997. — pp. 3–10.

[128] S. Jursenas, A. Gruodis, G. Kodis, L. Valkunas, I. Kaulach, E. A. Silinsh, “Optical properties of films built up by polar molecules,” *Proc. SPIE*, vol. 2968, 1997. — pp. 24–33.

[129] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, "Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 6, no. 1, 2005. — pp. 11–20.

[130] M. Rutkis, A. Vembris, V. Zauls, A. Tokmakovs, E. Fonavs, A. Jurgis, V. Kampars, "Novel second-order nonlinear optical polymer materials containing indandione derivatives as cromophores," *SPIE Proceedings, Org. Optoelectron. photonics*, vol. 6192, 2006. — 61922Q p.

[131] S. Juršėnas, V. Gulbinas, T. Gustavson, J. C. Mialocq, L. Valkūnas, "Femtosecond Fluorescence Spectroscopy of Self-trapped Charge-transfer Excitons in Films Dimethylaminobenzylidene 1,3 Indandione (DMABI)," *Lith. J. Phys.*, vol. 1, 1998. — pp. 52–57.

[132] L. Kwanghee, K. Jin Young, A. J. Heeger, "New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide layer," *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 6117, 2006. — 61170T p.

[133] Y. Galagan, et al., "Evaluation of Ink-Jet Printed Current Collecting Grids and Busbars for ITO-Free Organic Solar Cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 104, 2012. — pp. 32–38.

[134] Z. Ding, R. Xing, Q. Fu, D. Ma, Y. Han, "Patterning of pinhole free small molecular organic light-emitting films by ink-jet printing," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 12, no. 4, 2011. — pp. 703–709.

[135] S. S. Sharma, G. D. Sharma, J. A. Mikroyannidis, "Improved power conversion efficiency of bulk heterojunction poly(3-hexylthiophene):PCBM photovoltaic devices using small molecule additive," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 4, 2011. — pp. 1219–1223.

[136] A. Li, X. Miao, X. Deng, "Strong electron acceptor additive for achieving efficient polymer solar cells with P3HT: PCBM films by a quick drying process," *Synth. Met.*, vol. 168, no. 1, 2013. — pp. 43–47.

[137] E. K. Park, M. Choi, J. H. Jeun, K. T. Lim, J. M. Kim, Y. S. Kim, "The effect of metal oxide nanoparticle concentrations in PEDOT:PSS layer on the performance of P3HT:PCBM organic solar cells," *Microelectron. Eng.*, vol. 111, 2013. — pp. 166–169.

[138] O. M. Ntwaeaborwa, R. Zhou, L. Qian, S. S. Pitale, J. Xue, H. C. Swart, P. H. Holloway, "Post-fabrication annealing effects on the performance of P3HT:PCBM solar cells with/without ZnO nanoparticles," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 10, 2012. — pp. 1631–1633.

[139] J. Wu, Y. Zhang, P. Xu, W. Guo, L. Shen, S. Ruan, "Role of solution-processed V2O5 in P3HT:PCBM based inverted polymer solar cells," *Synth. Met.*, vol. 170, no. 1, 2013. — pp. 7–10.

[140] J. Latvels, R. Grzibovskis, A. Vembris, "Photovoltaic properties of glass forming pyranyliden deriavatives in thin films," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 49, no. doi:10.1088/1757–899X/49/1/012055, 2013.

[141] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, "Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 13, 2009. — pp. 1323–1338.

[142] H. J. Jang, S. K. Gong, S. C. Chang, "Effects of various solvent addition on crystal and electrical properties of organic solar cells with P3HT:PCBM active layer," *Synth. Met.*, vol. 162, no. 5–6, 2012. — pp. 426–430.

[143] E. Voroshazi, B. Verreet, T. Aernouts, P. Heremans, “Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT:PCBM photovoltaic cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 5, 2011. — pp. 1303–1307.

[144] Y. M. Shen, C. S. Chen, P. C. Yang, S. Y. Ma, C. F. Lin, “Improvement of surface morphology of thin films and performance by applying electric field on P3HT:PCBM based solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, 2012. — pp. 263–267.

[145] Y. Lu, Y. Wang, Z. Feng, Y. Ning, X. Liu, Y. Lü, Y. Hou, “Temperature-dependent morphology evolution of P3HT:PCBM blend solar cells during annealing processes,” *Synth. Met.*, vol. 162, no. 23, 2012. — pp. 2039–2046.

[146] J. S. Lee, B. Kim, N. G. Park, “Non-thermal phase separation of P3HT and PCBM using polar aprotic solvents for enhancement of photovoltaic performance in bulk heterojunction solar cells,” *Synth. Met.*, vol. 176, 2013. — pp. 26–30.

[147] W. Li, J. Guo, X. Sun, B. Zhou, “Improvement of power efficiency of polymer solar cell based on P3HT: PCBM blends,” *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 6841, 2008. — 68411G p.

[148] Z. Sun, K. Xiao, J. K. Keum, X. Yu, K. Hong, J. Browning, I. N. Ivanov, J. Chen, J. Alonzo, D. Li, B. G. Sumpter, E. A. Payzant, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, “PS-b-P3HT copolymers as P3HT/PCBM interfacial compatibilizers for high efficiency photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 46, 2011. — pp. 5529–5535.

[149] M. Han, H. Kim, H. Seo, B. Ma, J. W. Park, “Photovoltaic efficiency enhancement by the generation of an embedded silica-like passivation layer along the P3HT/PCBM interface using an asymmetric block-copolymer additive,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 47, 2012. — pp. 6311–6317.

[150] Y. Chen, P. Huang, K. Lin, Y. Huang, C. Chen, “Stabilization of poly(3-hexylthiophene)/PCBM morphology by hydroxyl group end-functionalized P3HT and its application to polymer solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 13, no. 2, 2012. — pp. 283–289.

[151] J. Ahmad, K. Bazaka, L. J. Anderson, R. D. White, M. V. Jacob, “Materials and methods for encapsulation of OPV: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, 2013. — pp. 104–117.