

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 darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji

Profesore *Dr. habil. sc. ing.*
D. BLUMBERGA

Dr. habil. phys.
I. MUZIKANTE

Rīga 2015

Latvels J. Inovatīvu organisko materiālu saules elementu fotoelektriskās īpašības. Promocijas darba kopsavilkums. — Rīga: RTU, 2015. — 36 lpp.

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

ISBN 978-9934-542-08-4

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/ VAAA/004.

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA
VIDES ZINĀTNES NOZARES APAKŠNOZARĒ «VIDES INŽENIERZINĀTNE»
IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda vides zinātnes nozares apakšnozarē «Vides inženierzinātne» iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 28. augustā Rīgas Tehniskās universitātes Enerģētikas un elektrotehnikas fakultātē, Rīgā, Āzenes ielā 12/1, 115. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. habil. chem.* Māris Kļaviņš,
Latvijas Universitāte, Latvija

Dr. phys. Jānis Kleperis,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Profesors *Dr. sc. ing. Saulius Vasarevičius*,
Viļņas Ģedimina Tehniskā universitāte, Lietuva

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda vides zinātnes nozares apakšnozarē «Vides inženierzinātne» iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Jānis Latvels _____

Datums: 20.07.2015.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, 4 nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 57 attēli, 8 tabulas, kopā 104 lappuses. Literatūras sarakstā ir 151 nosaukums.

SATURS

SATURS	4
Darba aktualitāte	5
Darba mērķis un uzdevumi	6
Pētījuma metodika	6
Darba zinātniskā novitāte	6
Darba praktiskā nozīme	7
Darba aprobācija	7
Darba struktūra un apjoms	10
1. ORGANISKO SAULES ELEMENTU IETEKMES UZ VIDI NOVĒRTĒJUMS	11
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	13
2.1. Pētāmās vielas	13
2.2. Pētījumu metodes	14
2.2.1. <i>Paraugu pagatavošanas metodes</i>	14
2.2.2. <i>Plāno kārtiņu raksturošana</i>	15
2.2.3. <i>Fotoelektriskie mērījumi</i>	16
2.2.4. <i>Enerģētisko līmeņu veidošanās organiskā vielā</i>	16
2.2.5. <i>Saules elementa raksturlielumi</i>	17
3. REZULTĀTI	19
3.1. Rezultāti klasiskajiem mazmolekulārajiem savienojumiem	19
3.1.1. <i>Fotostrāvu mērījumi</i>	19
3.1.2. <i>Enerģētisko līmeņu noteikšana</i>	20
3.1.3. <i>Saules elementu prototipu izveide</i>	25
3.1.4. <i>Organisko saules elementu efektivitātes paaugstināšana</i>	27
3.2. Rezultāti stikla struktūru veidojošiem mazmolekulārajiem savienojumiem	29
3.2.1. <i>Enerģētisko līmeņu noteikšana</i>	29
3.2.2. <i>Saules elementu prototipu izveide</i>	32
SECINĀJUMI	34
PATEICĪBAS	36

Darba aktualitāte

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 fosilajai enerģijai. Atšķirībā no citiem enerģijas iegūšanas veidiem saules enerģija ir pilnībā ekoloģisks enerģijas ieguves avots, kas neizraisa blakus parādības, turklāt tās izmantošana ir diferencējama: to var izmantot gan lokāli — nelielas ierīces darbināšanai, gan plašākos mērogos — no dzīvojamo māju apgādāšanas 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 izmantošana organiskajā elektronikā vai fotonikā ir ļoti perspektīva, tajā skaitā — saules elementu izveidē. Organiskajiem materiāliem ir vairākas būtiskas priekšrocības: 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. Tādējādi organiskie materiāli sniedz iespējas paplašināt saules enerģijas izmantošanas robežu.

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

Šajā darbā ir pētīti indandionu saturoši savienojumi ar dažādām pievienotām funkcionālām grupām. Pievienotās grupas ļāva uzlabot pētīto vielu enerģētiskos parametrus un fotoelektriskās īpašības, salīdzinot ar citiem iepriekš zināmiem indandionu saturošiem savienojumiem. Tri-fenil grupu pievienošana dod iespēju izveidot organiskos saules elementus 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 lietota printēšanas vai «*roll-to-roll*» uznešanas metode. Izgatavošana no šķīduma kļūst arvien populārāka, bet pašlaik tas ir iespējams, pārsvarā izmantojot polimērus. Izgatavošana no šķīduma, izmantojot mazmolekulāros savienojumus nevis polimērus, ir ekonomiski izdevīgāka, jo mazmolekulāro savienojumu sintēzes atkārtotamība ir ievērojami lielāka, savukārt otrreizējās pārstrādes process ir vienkāršāks.

Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir atrast un izpētīt inovatīvus materiālus ar iespējamu lietojumu 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 metodikā ir divas savstarpēji saistītas daļas.

Pirmā daļa ietver saules elementa izveidē izmantojamu vielu atlasu 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

Darbā ir sintezēti un izpētīti inovatīvi indandionu saturoši organiskie savienojumi. Ir noteiktas to fotoelektriskās īpašības, kā arī pierādīts to iespējamais lietojums 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 dažāda viļņa garuma gaismu, 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 lietotās 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 izmantojami kompānijās, kas ražo organiskos saules elementus, lai paaugstinātu to piedāvājumā esošo saules elementu efektivitāti, kā arī samazinātu ražošanai nepieciešamo enerģiju un izmaksas; kompānijās, kas ražo organisko saules elementu izejmateriālus, 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.

Darba aprobācija

Iegūtie promocijas darba rezultāti ir atspoguļoti deviņās zinātniskās publikācijās. Par pētījuma rezultātiem ir ziņots 21 starptautiskā konferencē un divās 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 CONTAINING 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 AMORPHOUS 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'-DIMETILAMINO BENZILIDEN-1,3-INDANDIONE BASED 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 DERIVATIVES AS MATERIALS FOR SOLAR CELLS», April 21–24, 2013, Tartu, Estonia
7. Advanced Materials and Technologies 2012, «CORRELATIONS BETWEEN THRESHOLD VALUE AND OPTICAL ENERGY 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 darbā ir ievads, 4 nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 57 attēli, 8 tabulas. Darba apjoms ir 104 lappuses. Literatūras sarakstā ir 151 literatūras avots. Šajā kopsavilkumā nav sniegts literatūras apskats un nav iekļauts literatūras saraksts.

1. ORGANISKO SAULES ELEMENTU IETEKMES UZ VIDĪ NOVĒRTĒJUMS

Organiskie saules elementi ir sasnieguši tādu izaugsmes līmeni, lai varētu runāt par to kā iespējamu alternatīvās enerģijas resursu. Kopš pirmo reizi pagājušā gadsimta 90. gadu sākumā tika pieminēta saules elementu tehnoloģija ar zemām izmaksām, ir vērojams progress, līdz gadsimtu mijā tika ziņots, ka šo saules elementu efektivitāte ir sasniegusi viena procenta robežu. Pēdējo gadu laikā organisko saules elementu attīstība ir notikusi straujos tempos. Organiskajiem saules elementiem ir vairākas priekšrocības: zemas izgatavošanas izmaksas, īss enerģijas atmaksāšanās laiks, iespēja izgatavot lokanas kārtiņas un augsta gaismas absorbcija, 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.

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 vērā arī tas, 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.

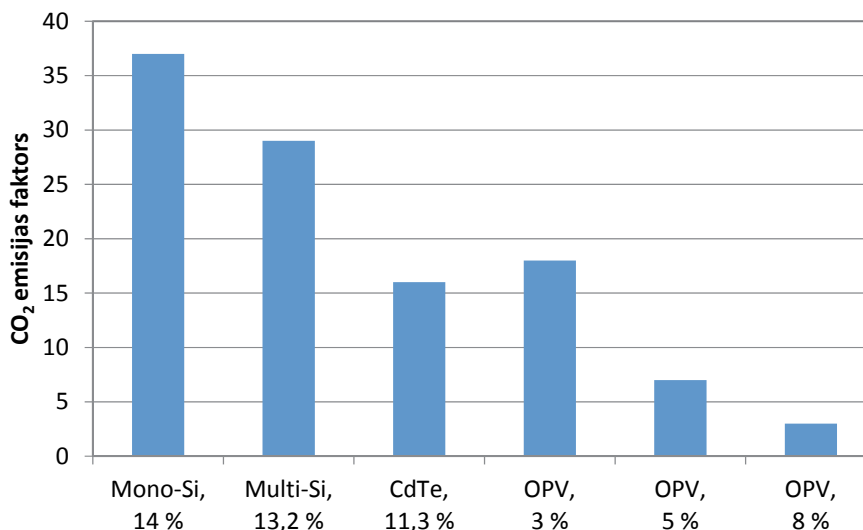
Viens no galvenajiem dzīves cikla analīzes elementiem ir enerģijas atmaksāšanās laika novērtējums. Organisko saules elementu enerģijas atmaksāšanās laiks tiek novērtēts kā viens no vismazākajiem atjaunojamo enerģijas resursu vidū, un tas ir 0,29–0,52 gadi, kas ir būtiski mazāks nekā, piemēram, izmantojot biomasu (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 1.1 tabulā.

Otrs nozīmīgs vidi ietekmējošs faktors ir siltumnīcas efektu izraisošo gāzu (SEG) emisija. Organiskajiem saules elementiem SEG emisijas daudzums ir būtiski zemāks nekā silīcija saules elementiem un salīdzināms arī ar kadmija telurīda (CdTe) saules elementiem. Šeit jāmin, ka atšķirībā no organiskajiem saules elementiem CdTe gadījumā SEG vietā emisijas veido galvenokārt smagie metāli, jo tiek lietots kadmijns un telurīds. SEG emisijas var attēlot kā CO₂ emisijas faktoru, un to salīdzinājums dažāda veida saules elementiem ir redzams attēlā 1.1. Būtiska ir efektivitātes loma organiskajos saules elementos.

Enerģijas atmaksāšanās laika *EPBT* (*energy payback time* — angļu val.) apskats dažādām atjaunojamās enerģijas tehnoloģijām (*D. Yue, et. al., Energy Environ. Sci., 5 (11), p. 9163, 2012.*)

Atjaunojamās enerģijas tehnoloģija	<i>EPBT</i> (gadi)
Biomases kurināmais	5–10
Biomases gazifikācija	<5
Ģeotermālā enerģija	0,54
Hydroenerģija	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 (<i>OPV</i>)	0,29–0,52
Vēja enerģija (uz sauszemes)	0,26
Vēja enerģija (jūrā)	0,39

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.



1.1. att. CO₂ emisijas faktoru salīdzinājums dažādiem saules elementu veidiem: monokristāliska silīcija (Mono-Si), polikristāliska silīcija (Multi-Si), kadmija telurīda (CdTe), organiskiem saules elementiem (*OPV*).

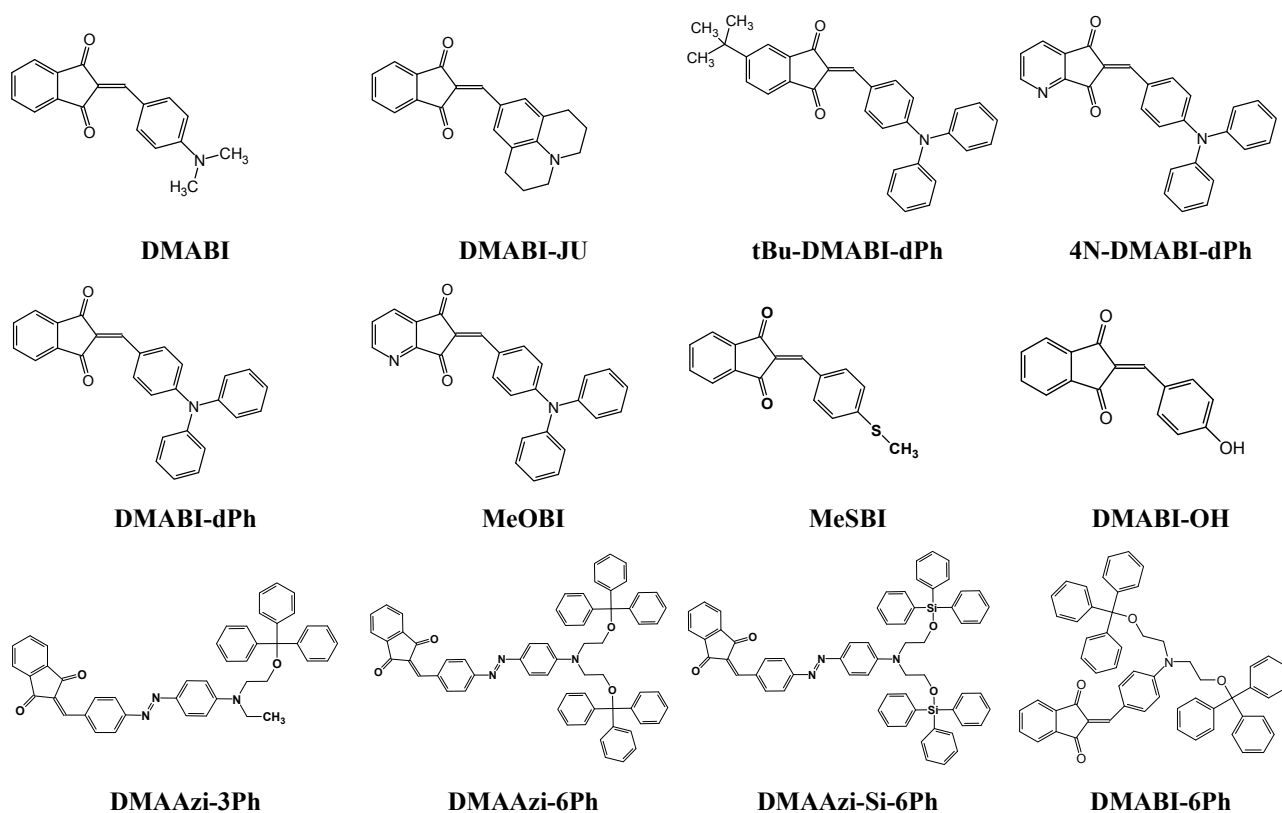
Zem nosaukuma dotas saules elementu jaudas konversijas efektivitātes vērtības.

(*D. Yue, et. al., Energy Environ. Sci., 5 (11), p. 9163, 2012.*)

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Pētāmās vielas

Darbā pētīti 2.1. 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. Iepriekšējie DMABI sistēmu pētījumi parāda to perspektīvo lietojumu organiskajos saules elementos. Ir arī parādīts, ka fotovadāmības kvantu efektivitāte $\beta(h\nu)$ DMABI molekulām plānajās kārtiņās ir ar kārtu $1 \cdot 10^{-2}$ el./phot. pie 480 nm ($\sim 2,6$ eV). Fotovadāmības sliekšņa enerģija E_{th} ir tikusi novērtēta $E_{th} = 1,95 \pm 0,02$ eV. 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, un tas 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.



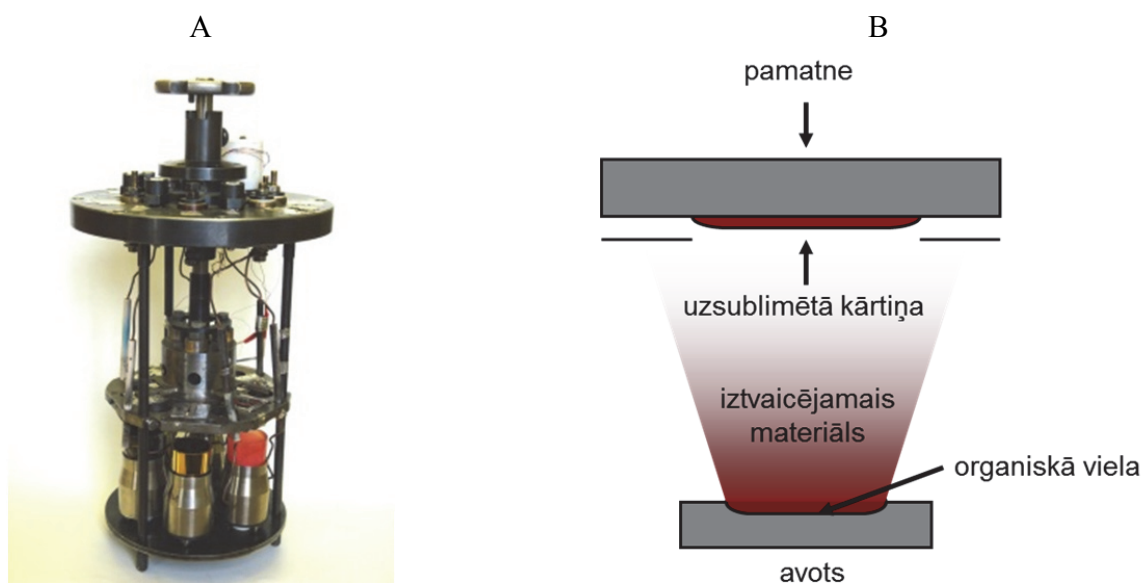
2.1. att. Darbā pētītie indandionu saturošie savienojumi.

2.2. Pētījumu metodes

2.2.1. Paraugu pagatavošanas metodes

Pētījumu veikšanai tika izgatavota virkne paraugu. Paraugu pagatavošanai un saules elementu prototipu izgatavošanai tika izmantota vielas sublimēšana vakuumā un rotējošās uznešanas metode, kas ļauj organiskās vielas plānās kārtiņas izgatavot no šķīduma.

Vakuuma sublimēšanas metode tika izmantota slāņaino struktūru izveidei, kā arī metāla elektrodu uznešanai. Vakuuma sublimēšanas nodrošināšanai tika izmantota 2.1. attēlā A redzamā iekārta.



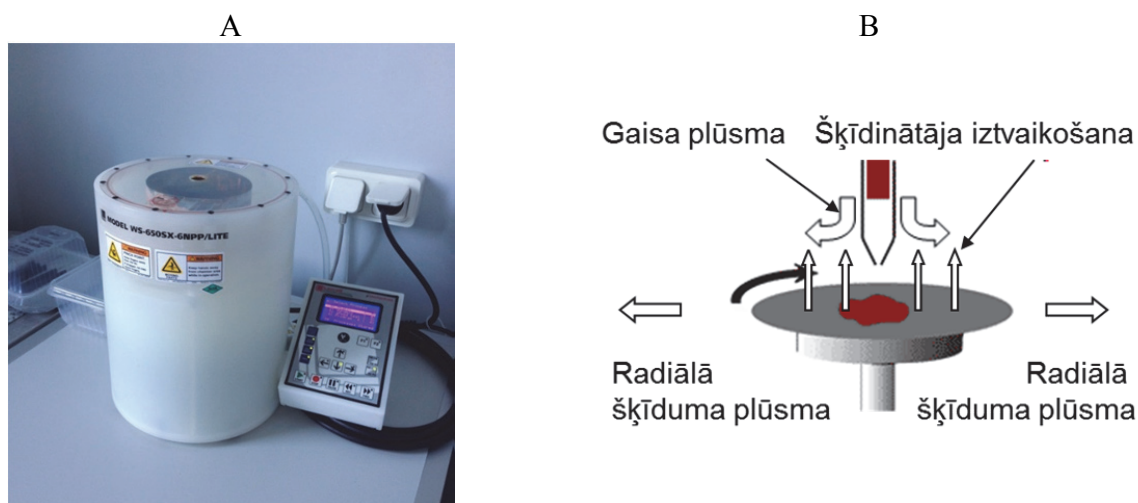
2.2. att. Vakuuma sublimēšanas iekārta (A); sublimēšanas procesa shematiskais attēlojums (B).

Vakuuma sublimēšanas iekārtai ir trīs galvenās sastāvdaļas: 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 (att. 2.1., B). Vakuuma kamerā sublimēšanas process notiek retinājumā 10^{-5} – 10^{-6} mbar, kas tiek panākts, izmantojot turbomolekulāro sūkņu sistēmu CDK250.

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

Otra metode, kas tika izmantota paraugu izveidei, bija rotējošās uznešanas metode, izmantojot rotējošā diska iekārtu «*Laurell 650*» (att. 2.3., A, B). 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 uzklāts PEDOT:PSS slānis, izmantojot rotējošās uznešanas metodi (uznešana tika veikta 80 sekundes, rotācijas ātrums 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.



2.3. att. Rotējošā diska iekārta «*Laurell 650*» (A); parauga pagatavošana ar rotējošā diska metodi (B).

2.2.2. Plāno kārtiņu raksturošana

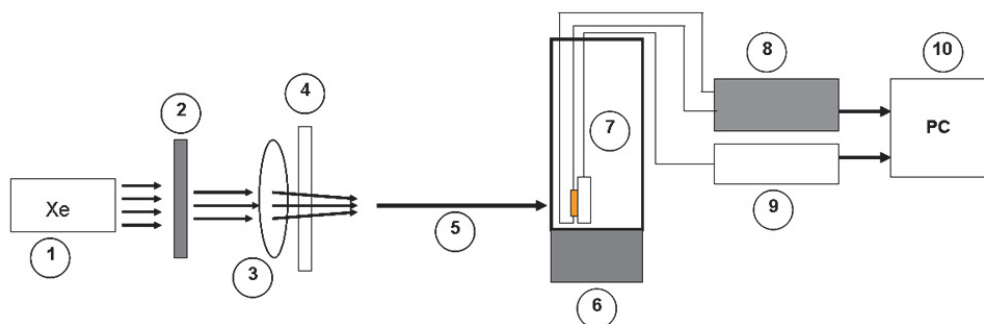
Plāno kārtiņu kvalitāte pēc izgatavošanas tika noteikta optiski. Plāno kārtiņu optiskie attēli tika iegūti, izmantojot augstas izšķiršanas spējas optisko mikroskopu *Nikon ECLIPSE L150*.

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.

Pētīto savienojumu plāno kārtiņu absorbcijas spektri tika iegūti, izmantojot kalibrētu spektrometru *Ocean Optics HR4000*.

2.2.3. Fotoelektriskie mērījumi

Organisko materiālu elektrisko un fotoelektrisko īpašību pētījumu veikšanai tika izveidota 2.4. attēlā redzamā eksperimentālā iekārta. Iekārtas pamatā ir vakuuma kamera, kas apvienota ar kriostatu, kas nodrošina mērījumus dažādās temperatūrās. Mērīšanas laikā paraugi atradās vakuumā ar spiedienu $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ mbar.



2.4. att. Fotoelektrisko mērījumu iekārtas shēma 1. Ksenona lampa 450W/OFR; 2. Interferences filtri; 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.

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 interferences filtriem, lai veiktu fotovadāmības spektrālos mērījumus. 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.

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 . Mērījumi tika veikti pie AM 1,5 apstākļiem. Uz viena parauga tika izgatavoti vienlaikus seši pikseli, katra aktīvais laukums — 4 mm^2 . Visi fotoelektriskie mērījumi tika veikti normālos apstākļos bez paraugu iekapsulēšanas.

2.2.4. Enerģētisko līmeņu veidošanās organiskā vielā

Veidojot efektīvas plāno kārtiņu slāņainās un tilpuma heteropārejas sistēmas, īpaši nozīmīgas 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 pārnese līmeņiem un tiek saukta par adiabatisko enerģijas spraugu E_G^{Ad} . To ir iespējams novērtēt no fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th} , kas mazmolekulāro organisko materiālu plānajās kārtiņās tiek noteikta no iekšējās fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības.

Molekulas jonizācijas enerģija, kas apraksta caurumu pārnese līmeni, tiek noteikta no fotoelektronu emisijas spektra. Attiecīgi elektronu afinitātes līmenis plānā kārtiņā (EA_f), kas nosaka elektronu pārnese līmeni, tiek izrēķināts, izmantojot fotovadāmības sliekšņa enerģiju un molekulas jonizācijas enerģiju.

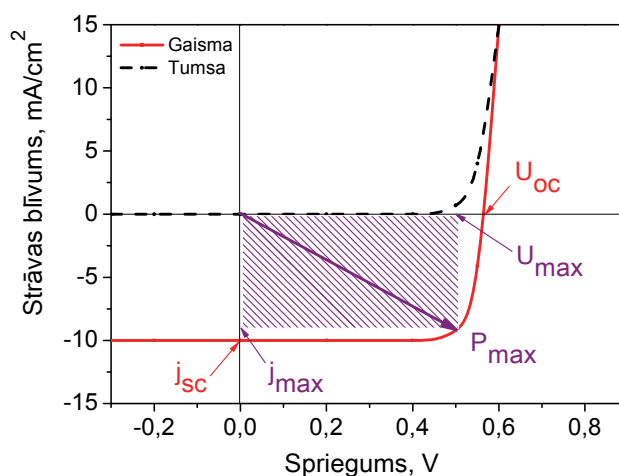
2.2.5. Saules elementa raksturlielumi

Jaudas konversijas efektivitāte

Viens no saules elementa galvenajiem raksturlielumiem ir jaudas konversijas efektivitāte (*PCE* — *power conversion efficiency* — angļu val.), ko izmanto, lai salīdzinātu vairākus saules elementus. Efektivitāte tiek noteikta kā attiecība starp izejošo saules elementa enerģiju 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 48,2° leņķī, 25°C temperatūrā.

Labuma faktors

Labuma faktors (*FF* — *fill factor* — angļu val.) ir otrs saules elementu raksturojošs lielums, kas nosaka attiecību starp saules elementa maksimālo iespējamo jaudu un reālo saules elementa jaudu.



2.5. att. Saules elementa voltampērraksturlielums tumsā un apgaismojot.

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 (2.5. attēls). 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 vērtību 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.

Atvērtās ķēdes spriegums

Iepriekš tika minēts atvērtās ķēdes spriegums U_{oc} kā vēl viens no saules elementa raksturlielumiem. Saules elementam atrodies 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. Šādā situācijā iestājas stacionārs stāvoklis — lādiņnesēju ģenerācija un rekombinācija notiek vienādā ātrumā, un tā rezultātā saules elementā strāva neplūst.

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. *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.

Īsslēguma strāva

Īsslēguma strāva 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.

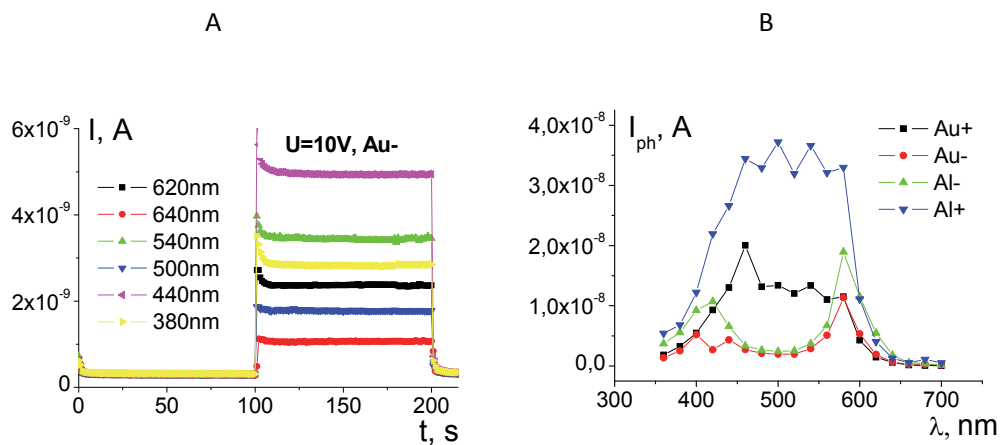
3. REZULTĀTI

3.1. Rezultāti klasiskajiem mazmolekulārajiem savienojumiem

3.1.1. Fotostrāvu mērījumi

Fotostrāvu mērījumiem tika izmantoti paraugi, kas iegūti ar vakuuma sublimēšanas 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 fiksētas dažādos viļņa garumos spektra rajonā no 300 nm līdz 700 nm. Šis spektra reģions ir tuvu Saules spektra enerģijas maksimumam. 3.1. attēlā (A) ir redzams piemērs vielai, kas veidoja vienu no kvalitatīvākajām plānajām kārtiņām, 4N-DMABI-dPh. Paraugiem tika fiksētas 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.



3.1. att. Vielas 4N-DMABI-dPh strāvas izmaiņas, paraugu apgaismojot (A); fotostrāvu atkarība no viļņa garuma (B).

Katrs paraugs tika apgaismots caur abiem elektrodiem, tiem pārmaiņus mainot strāvas plūšanas virzienu, kopumā iegūstot četras līknes (att. 3.1. (B)). Au+, Au- tika apgaismoti caur Au elektrodu, savukārt, Al- un Al+ tika apgaismoti caur Al elektrodu.

3.1.2. Enerģētisko līmeņu noteikšana

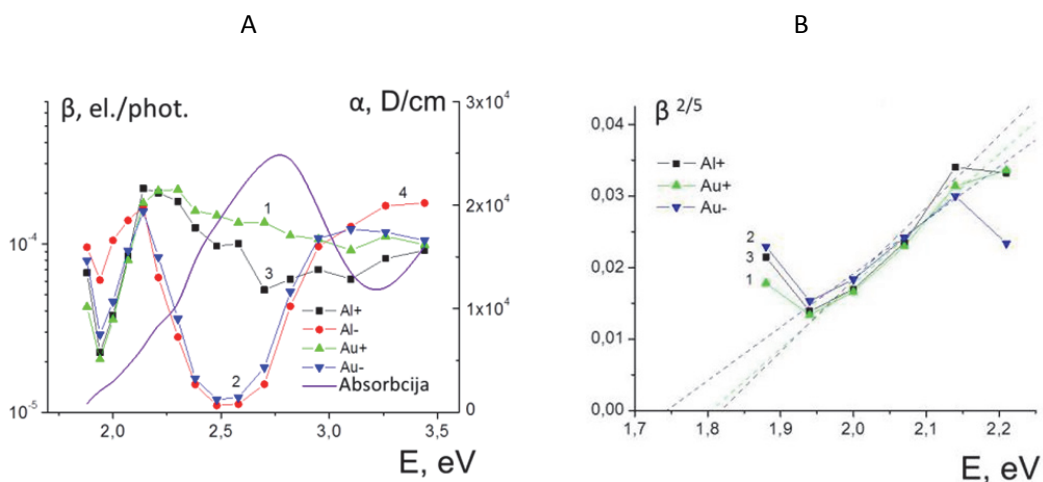
Izmantojot iepriekš noteiktās fotostrāvas vērtības, ir iespējams aprēķināt fotovadāmības kvantu efektivitāti. Par fotovadāmību uzskata materiāla īpašību kļūt vadošākam elektromagnētiskā starojuma ietekmē, kad, absorbējot fotonus, norisinās molekulā fotoģenerācijas process — lokalizēto lādiņnesēju fotoatbrīvošana,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

$$\beta(h\nu) = \frac{j_{ph}(h\nu)}{e \cdot k(h\nu) \cdot I(h\nu) \cdot g(h\nu)}, \quad (1)$$

kur $j_{ph}(h\nu)$ — fotostrāvas blīvums pie noteiktas gaismas kvantu enerģijas $h\nu$, $k(h\nu)$ — gaismas absorbcija elektrodā, $I(h\nu)$ — krītošās gaismas intensitāte ($\text{fot}/\text{cm}^2\text{s}$), e — elementārlādiņš, $g(h\nu)$ — gaismas absorbcija organiskajā vielā.

Izmantojot fotovadāmības kvantu efektivitāti $\beta(h\nu)$, ir iespējams noteikt materiāla enerģētisko spraugu, kas tiek definēta kā starpība starp caurumu un elektronu pārneses līmeņiem un tiek saukta par adiabatisko enerģijas spraugu E_G^{Ad} . To ir iespējams izrēķināt no fotovadāmības sliekšņa enerģijas 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 3.2. attēlā A. Fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālās atkarības grafiki tiek iegūti no fotostrāvas atkarības no viļņa garuma līknēm, tāpēc attiecīgi arī šie grafiki ir četri.



3.2. 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 elektrodi un tiek mērītas pašas vielas īpašības.

3.2. attēlā B ir redzama fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th} noteikšana. Iepriekšējie rezultāti demonstrē, ka antracēna tipa kristālos $\beta(h\nu)$ spektrālā atkarība tuvā sliekšņa reģionā var tikt aproksimēta ar vienādojumu:

$$\beta(h\nu) = A(h\nu - E_{th})^n, \quad (2)$$

kur $n \approx 5/2$ un E_{th} ir fotovadāmības sliekšņa enerģija, A ir koeficients.

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} . Lai šo vērtību noteiktu, tiek izmantots organiskās vielas plānas kārtiņas absorbcijas spektra līknes sliekšnis pie zemām enerģijām.

Eksperimentāli iegūtie enerģētisko vērtību rezultāti indandionu saturošu savienojumu sublimētām kārtiņām ir apkopoti 3.1. 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).

3.1. 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

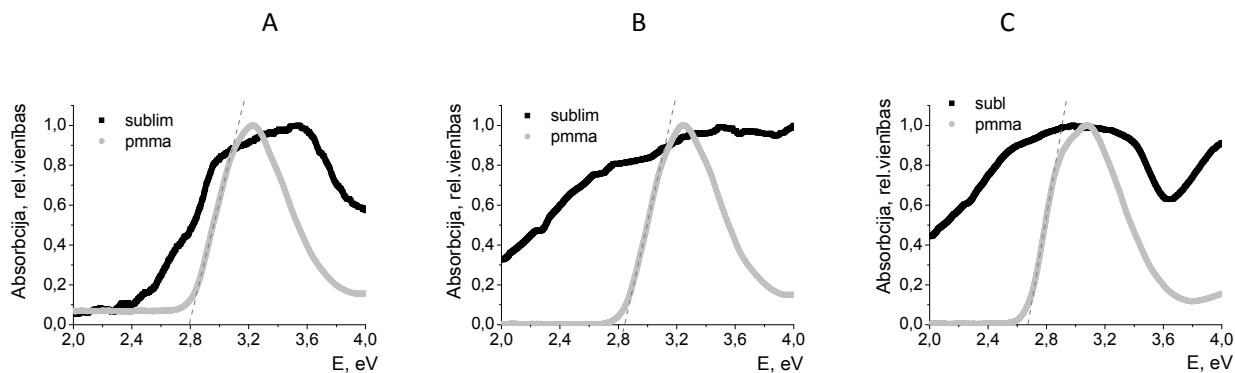
DMABI, MeOBI un MeSBI gadījumā optiskās enerģiju spraugas vērtības nebija iespējams noteikt. Sublimētām kārtiņām tika iegūti izplūduši absorbcijas spektri, un absorbcijas maksimums

nebija nosakāms. Tas izskaidrojams ar augsto gaismas izkliedi kārtiņā tās ievērojamā virsmas negluduma dēļ, ko ietekmē polikristāliskas struktūras veidošanās sublimētām kārtiņām.

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

Īpašu uzmanību pievērta trīs savienojumi, kuriem tika iegūtas ievērojami lielākas sliekšņa enerģijas vērtības 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. 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 3.3. A, B, C attēlos.

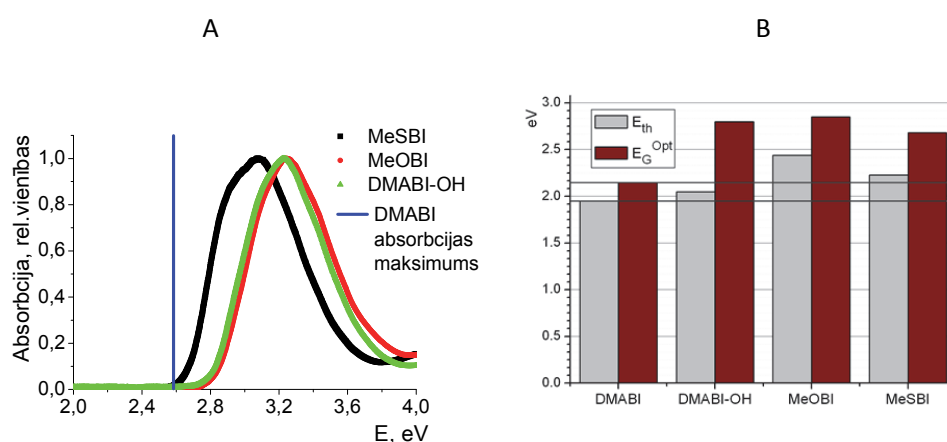


3.3. att. Absorbcijas spektri vielām DMABI-OH (A), MeOBI (B), MeSBI (C) sublimētām un no šķīduma pagatavotām (polimērā PMMA matricā iejauktām kārtiņām). Optiskā spraugas vērtības ir noteiktas no šķīduma pagatavotām kārtiņām.

Kā iepriekš tika minēts, šo vielu sublimētām kārtiņām tika iegūti izplūduši absorbcijas spektri, 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 2,6 eV, pētīto savienojumu absorbcijas maksimumi ir novirzījušies uz spektra ultravioletā reģiona pusi.

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 (3.4. attēls). 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.

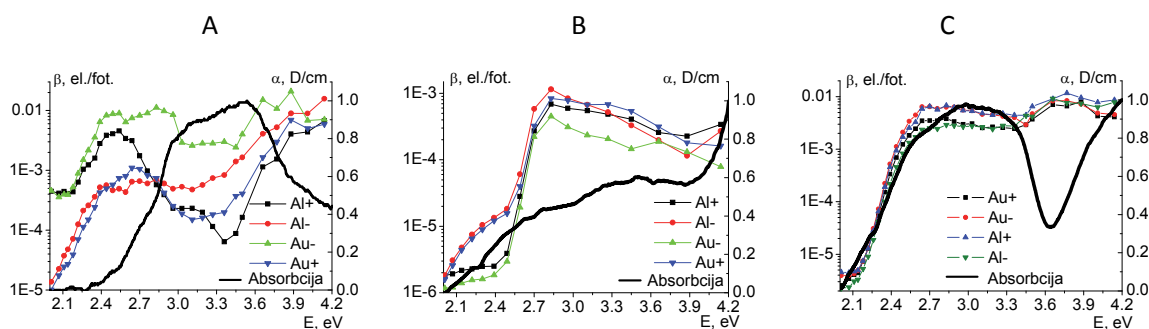


3.4. att. Absorbcijas spektru salīdzinājums no šķīduma pagatavotām (polimērā PMMA matricā iejauktām) kārtiņām vielām MeOBI, MeSBI un DMABI-OH ar vielu DMABI (zilā līnija attēlo DMABI absorbcijas maksimumu) (A); fotovadāmības sliekšņa enerģijas E_{th} un optiskās enerģijas spraugas E_G^{Opt} vērtību salīdzinājums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

3.4. attēlā A ir redzams absorbcijas spektru salīdzinājums. Zilā līnija iezīmē tīra DMABI absorbcijas maksimumu. 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 $\beta(h\nu)$ spektrālās atkarības no apgaismošanas caur Au un Al elektrodiem pie abām polaritātēm vielām MeOBI, MeSBI un DMABI-OH. Šiem savienojumiem kvantu efektivitātes $\beta(h\nu)$ spektru raksturs bija salīdzinoši neatkarīgs no elektroda polaritātes un tā, kurš elektrods tiek apgaismots (3.5. attēls). Salīdzinot ar absorbcijas spektriem, DMABI-OH gadījumā tika novēroti divi absorbcijas maksimumi gan garo, gan īso viļņa garumu rajonos. Antikorelācija starp $\beta(h\nu)$ un absorbcijas līknēm atbilst gadījumam, kad fotoģenerācijas process notiek tilpumā nevis uz virsmas starp elektrodu un organisko kārtiņu. DMABI-

OH gadījumā $\beta(h\nu)$ vērtības negatīva Au elektroda gadījumā bija apmēram vienu kārtu augstākas nekā pozitīva Au gadījumā. Tas varētu būt lādiņa nesēju ietekmes dēļ, jo $\beta(h\nu)$ ietekmē ne tikai fotoģenerācija, bet arī lādiņa nesēju pārnese. MeOBI un MeSBI gadījumā starpība starp $\beta(h\nu)$ spektru raksturiem atkarībā no elektroda polaritātes un apgaismošanas nebija izteikta (attēls 3.5. B, C). Tas norāda uz iespējamu līdzvērtīgu elektronu un caurumu pārnesei šajos savienojumos. Organisko saules elementu gadījumā šāda īpašība ir pozitīva, jo lielākā daļa materiālu, kas tiek lietoti šādos elementos, ir vai elektronu pārnese, vai caurumu pārnese materiāli.



3.5. att. Fotovadāmības kvantu efektivitātes spektrālā atkarības $\beta(h\nu)$ un absorbcijas spektri vielām DMABI-OH (A), MeOBI (B), MeSBI (C).

Lielākās $\beta(h\nu)$ 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. att. 5a). MeSBI gadījumā tas ir maksimuma punkts, bet $\beta(h\nu)$ vērtības ir tuvas $1 \cdot 10^{-2}$ el./fot. visā plato reģionā no 2,5 līdz 4,0 eV (attēls 3.5. C). Šīs vērtības atkārtoti iepriekš iegūtās augstās vērtības DMABI savienojumam. Mazākās $\beta(h\nu)$ maksimuma vērtības tika iegūtas savienojumam MeOBI un sasniedza $1,15 \cdot 10^{-3}$ el./fot. pie 2,8 eV (440 nm) (attēls 3.5. A).

Fotovadāmības sliekšņa enerģijas vērtības E_{th} tika noteiktas, izmantojot vienādojumu (2). 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.

Organisko materiālu enerģijas spraugas vērtības noteikšana saules elementa veidošanā ieņem nozīmīgu vietu. Ja tiek lietots vairāk nekā viens materiāls, ir nepieciešams zināt to saderību, veidojot enerģiju diagrammas, un noteiktās vērtības dod informāciju par pētīto savienojumu vietu enerģiju diagrammā. Pētītajiem savienojumiem gan E_{th} , gan E_G^{Opt} vērtības ir lielākas par oriģinālā DMABI vērtībām, kas ir $E_{th} = 1,95 \pm 0,02$ un $E_G^{Opt} = 2,15 \pm 0,03$. Šo vērtību salīdzinājums ir parādīts attēlā 3.4. B. Enerģijas spraugas pieaugums nozīmē, ka šie savienojumi absorbēs gaismu tuvāk spektra ultravioletajam reģionam, bet absorbcijas spektra platums būs šaurāks. Šādas īpašības ļauj lietot savienojumus tandēmos saules elementos kombinācijā ar citiem savienojumiem.

3.1.3. 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 tīlpuma heteropārejas, kas ietver gan polimēra izmantošanu, gan polimēra aizvietošanu ar mazmolekulārajiem savienojumiem.

Rezultāti krāsvielu saules elementiem

Krāsvielu saules elementos organiskā viela tiek izmantota kā krāsviela, kas aizpilda pamatvielas TiO₂ poraino slāni. No pētītajām vielām kā perspektīvākā šāda tipa saules elementos tika izvēlēta viela DMABI, jo tā uzrādīja augstas fotostrāvas vērtības. Liela nozīme krāsvielu saules šūnās ir elektrolīta izmantošanai, kas nodrošina lādiņnesēju pārnēsi, tomēr elektrolīts ir arī traucējošs faktors, jo tas ir lietojams šķidrā veidā, kas apgrūtina saules elementa ilgdarbību. Ir jānodrošina elektrolīta neizšūšana.

Iegūtie rezultāti krāsvielu saules elementam ir apkopoti tabulā 3.2.

3.2. tabula

Saules elementa raksturlielumi krāsvielu saules elementam

Paraugs	j_{sc} , mA/cm ²	U_{oc} , V	PCE, %	FF
DMABI	0,0097±0,0005	0,22±0,01	7,1E-04±0,35E-04	0,34±0,02

Salīdzinājumā ar slāņaino saules elementu strāvas vērtības ir augušas par divām kārtām, kas redzams arī efektivitātes pieaugumā, tomēr efektivitāte arī šā tipa saules elementam ir ļoti zema. Ir panākts lielāks labuma faktors, savukārt atvērtās ķēdes spriegums ir zems. Kā viens no galveniem faktoriem, kas ietekmē zemo efektivitāti, ir vērtējama DMABI kristalizēšanās jau TiO₂ poru aizpildīšanas pašā sākumā, kā rezultātā poras tiek nosprostotas un tiek aizpildīta tikai neliela daļa TiO₂ slāņa, attiecīgi gaismu absorbējošās krāsvielas saules elementā ir ļoti maz. Vēl zemo efektivitāti var skaidrot ar iekapsulēšanas trūkumu. Tika novērts straujš efektivitātes kritums, elektrolītam izzūstot.

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 tabulā 3.3.

3.3. tabula

Saules elementa raksturlielumi slāņainajam saules elementam

Paraugs	j_{sc} , mA/cm ²	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

Iegūtie rezultāti rāda zemu jaudas konversijas efektivitāti. Tas ir skaidrojams ar vairākiem faktoriem. Slāņainiem saules elementiem kopumā efektivitāte ir zema, 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, un tā rezultātā veidojas lamatu līmeņi. Tie savukārt kavē lādiņnesēju pārvēsi, attiecīgi samazinot strāvu. Arī labuma faktors *FF* šāda veida sistēmai ir zems, kas raksturo kārtiņas kvalitāti. 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, kā nodaļā 1.3. tika minēts, 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 ievērojamā fotoefekta dēļ. Tilpuma saules elementā parasti šķīdumā tiek jauktas divas vielas, no kurām viena ir elektronu akceptors, savukārt otra viela ir elektronu donors. Plaši lietotajā sistēmā P3HT:PCBM polimērs P3HT ir donorā viela, bet PCBM — akceptorā viela.

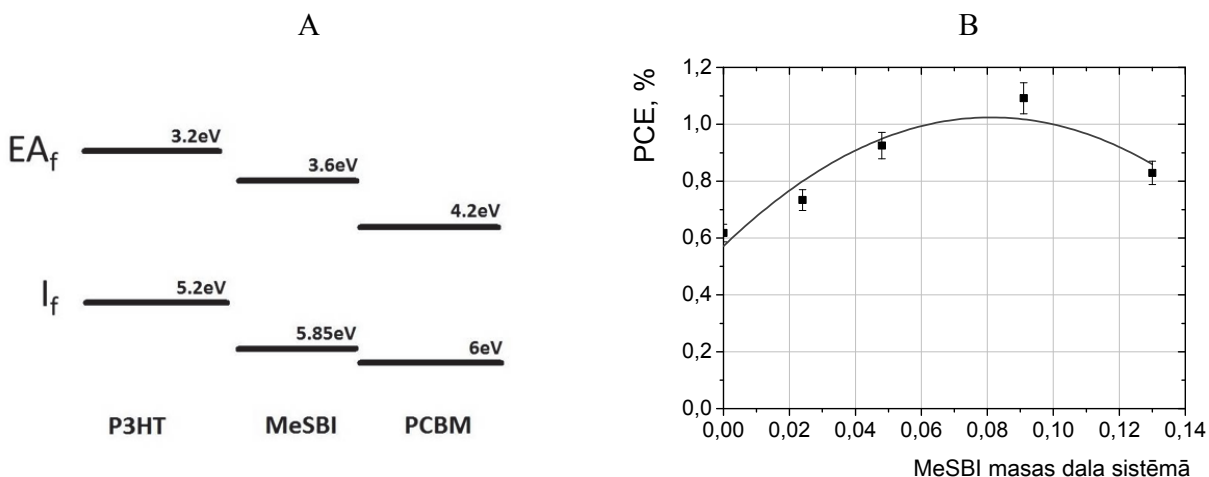
DMABI, tāpat kā pārējās iepriekš analizētās vielas, ir mazmolekulārie savienojumi, kas neveido plānās kārtiņas no šķīduma, tāpēc pētītā viela tika iejaukta polimērā P3HT, jo tikai šādi ir iespējams iegūt kvalitatīvu kārtiņu. Tika izveidota sistēma DMABI:P3HT. Šādai sistēmai tika iegūta jaudas konversijas 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 lietojami tilpuma saules elementos, tomēr iegūtā efektivitāte ir vērtējama kā ļoti zema, lai varētu runāt par šādas sistēmas praktisko izmantošanu. Galvenais iemesls zemajai efektivitātei ir abu lietoto materiālu nesaderība. Kā iepriekš minēts, saules elementam jā sastāv 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.

3.1.4. Organisko saules elementu efektivitātes paaugstināšana

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

Sākot pētīto vielu atlasīšanai izmantošanai organiskajos saules elementos, labas īpašības perspektīvam lietojumam 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 fullerēna atvasinājumu PCBM kā elektronu akceptoru. Viens no šādas sistēmas trūkumiem ir tā nepietiekamais spektrālais diapazons (350–650 nm), turklāt šādai sistēmai ir novērojams absorbcijas samazinājums 400 nm rajonā.



3.6. att. Enerģētisko līmeņu shēma saules elementā izmantotajiem materiāliem: polimēram P3HT, pētītajam savienojumam MeSBI, fullerēna atvasinājumam PCBM (A); saules elementa P3HT:MeSBI:PCBM jaudas konversijas efektivitātes PCE atkarība no MeSBI masas daļas sistēmā (B).

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 pārneši starp PCBM un P3HT. Enerģētisko līmeņu sadalījums ir norādīts attēlā 3.6. A.

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). Fotojutīgās kārtiņas jaudas konversijas efektivitātes atkarība no pievienotās MeSBI masas daļas ir attēlota attēlā 3.7. B. 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. Dotajos apstākļos maksimālā vērtība ir ļoti tuvu eksperimentālajai vērtībai.

Lai gan iegūtās jaudas konversijas efektivitātes vērtības nesasniedz labākās literatūrā minētās vērtības, kas šāda veida sistēmām svārstās no 1–4 %, tomēr tās ir salīdzināmas. 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).

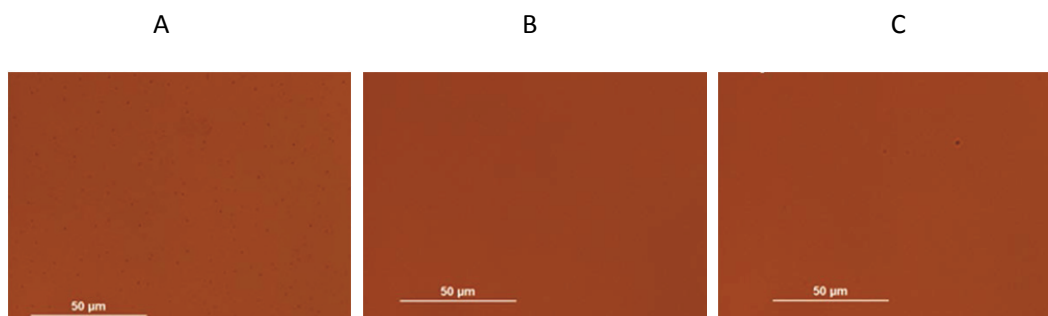
3.2. Rezultāti stikla struktūru veidojošiem mazmolekulārajiem savienojumiem

Sadarbībā ar Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātņu un lietišķās ķīmijas institūta ķīmiķiem pirmo reizi tika 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 lietota printēšanas vai «*roll-to-roll*» uznešanas metode. Izgatavošana no šķīduma, izmantojot mazmolekulāros savienojumus polimēru vietā, ir pievilcīgāka, jo mazmolekulāro savienojumu sintēzes atkārtojamība ir ievērojami lielāka, savukārt otrreizējās pārstrādes process ir vienkāršāks. Turklāt, ja savienojumam ir liela absorbcija redzamajā spektra daļā, šāda savienojuma izmantošana saules elementos ir perspektīva. 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 lietojami inovatīvu saules elementu izveidē, samazinot ražošanas izmaksas un ļaujot tās veidot maza izmēra un lokanas, kas paplašina to izmantošanu.

3.2.1. Enerģētisko līmeņu noteikšana

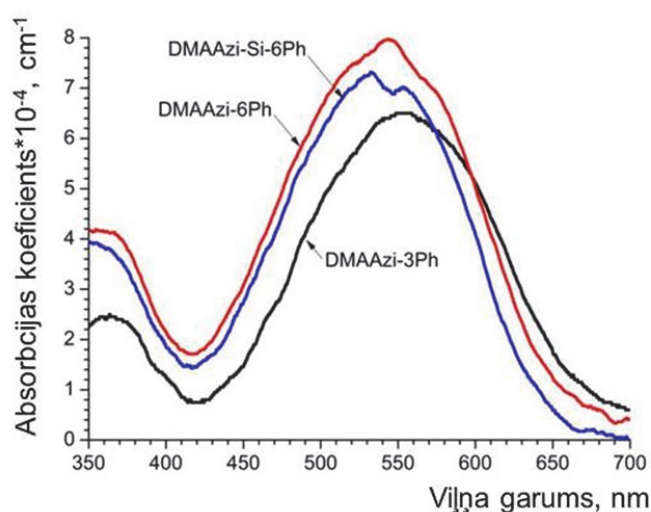
Darbā tika pētīti četri oriģināli organiskie stiklu veidojoši savienojumi, kas satur indandiona un azobenzēna grupas. Tika pētīti: 2-(4-(4-N-ethyl, N-tritylethylamino)-phenyl-diazylidene)-benzylidene-indene-1,3-dione (DMAAZi-3Ph), 2-(4-((4-(Bis(2(trityloxy) ethyl) amino) phenyl)diazenyl) benzylidene)-1H-indene-1,3(2H)-dione (DMAAZi-6Ph), 2-(4-(4-N,N-di-triphenyl sililoxyethyl-amino)-phenyl-diazylidene)-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.



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

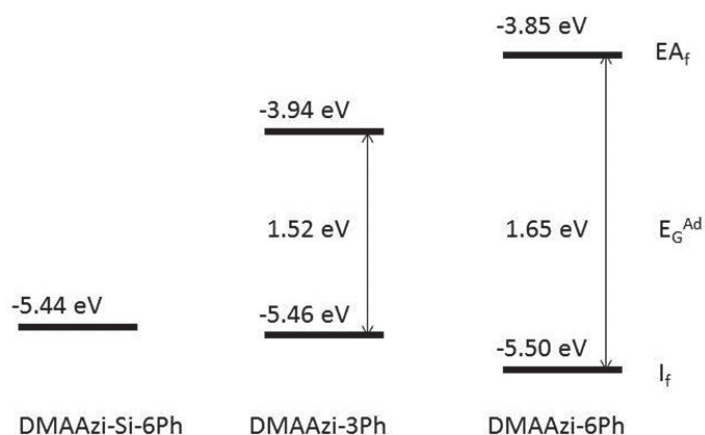
Optiskie attēli dod informāciju par izmantoto plāno kārtiņu morfoloģiju. Attēlā 3.7. ir redzams, ka visu izmantoto savienojumu kārtiņas ir amorfas un to optiskā kvalitāte ir laba. DMAAzi-3Ph kārtiņā ir novērojami nelieli kristāli, tomēr to ietekme uz fotoelektriskajiem mērījumiem nav būtiska. Šādu kristālu veidošanās ir izskaidrojama ar augstas koncentrācijas šķīdumā esošās vielas neizšķīdušām daļiņām.



3.8. 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

kārtnai, 79700 cm^{-1} DMAAzi-6Ph plānajai kārtnai un 73100 cm^{-1} DMAAzi-Si-6Ph plānajai kārtnai (attēls 3.8.).



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

Attēlā 3.9. 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 $-5,44 \pm 0,03\text{ eV}$ līdz $-5,50 \pm 0,03\text{ eV}$. 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 tādēļ, ka ir iespējams 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 atkārti molekulu jonizācijas enerģiju secību un vērtējams kā nozīmīgākais iemesls dažādām jonizācijas enerģijas vērtībām.

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

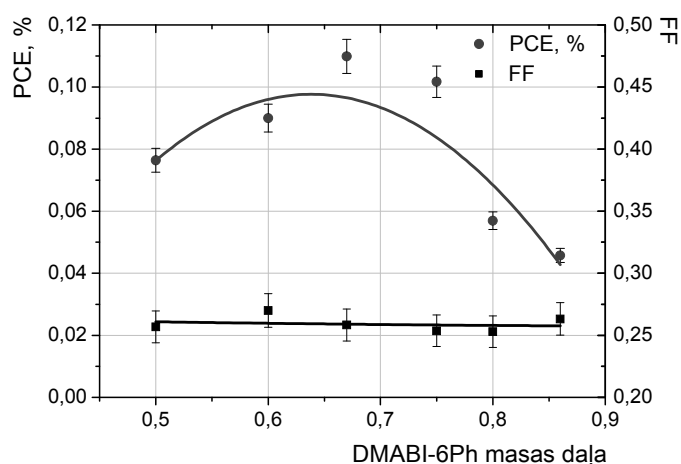
Pētīto vielu absorbcijas spektri pārklāj tādu pašu reģionu kā viens no plašāk izmantotajiem polimēriem organisko saules elementu izveidē poly(3-hexylthiophene) (P3HT). Tas arī liecina par pētīto savienojumu lietojumu organisko saules elementu izveidē. P3HT lielākoties tiek lietots ar phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) molekulām, kuru molekulu jonizācijas enerģija ir aptuveni $-6,2\text{ eV}$ un elektronu afinitāte $-4,0\text{ eV}$. Veidojot PCBM kombināciju ar pētītajiem

savienojumiem, var panākt afinitātes līmeņu starpību 0,15 eV, salīdzinot ar ~1 eV P3HT:PCBM sistēmai.

3.2.2. Saules elementu prototipu izveide

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

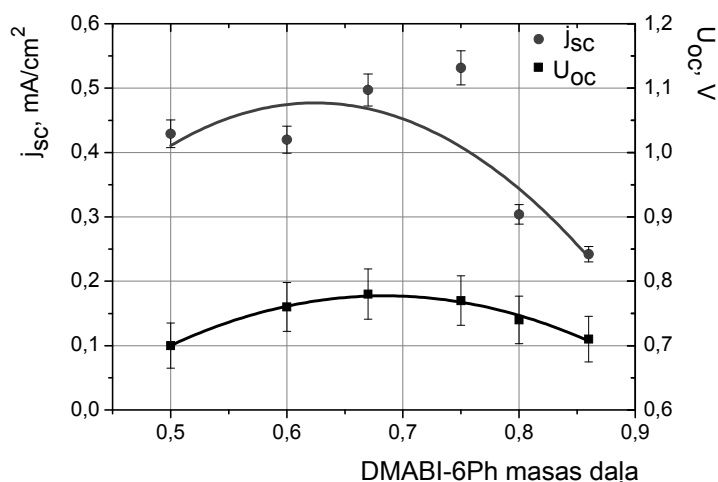
Lai iegūtu labākus rezultātus, tika sākti savienojuma DMABI-6Ph pētījumi, jo šī viela, kas apvieno DMABI labās īpašības ar spēju veidot stiklveida kārtiņu, uzskatāma par perspektīvu. Tika izmantota divu materiālu sistēma, lai izgatavotu tilpuma efekta kārtiņu saules elementā — plaši zināms elektronu akceptora un pārnese materiāls fullerēna atvasinājums [6,6]-phenyl C61-butyric acid methylester (PCBM) un jauni sintezētais DMABI-6Ph.



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

Tika izgatavoti vairāki paraugi ar dažādiem biežumiem un dažādu savienojuma DMABI-6Ph masas daļu sistēmā. Labākās jaudas konversijas efektivitātes (PCE) tika iegūtas paraugam ar biežumu 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 (attēls 3.10.). 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. Dotajos apstākļos maksimālā vērtība ir ļoti tuvu eksperimentālajai vērtībai.



3.11. 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 3.11. 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, ja DMABI-6Ph masas daļa sistēmā ir 0,67, $U_{oc} = 0,76$ V. Šī vērtība ir ievērojami lielāka nekā vērtība, kas iepriekš iegūta indandionu saturošam stiklveida struktūru veidojošam savienojumam ZWK-1TB, kam labākā atvērtās ķēdes sprieguma vērtība sasniedza $U_{oc} = 0,17$, turklāt tā tika iegūta, paraugu apgaismojot ar vienu konkrētu viļņa garumu 490 nm nevis ar pilnu saules spektru. Arī strāvas vērtības ir iegūtas ievērojami lielākas. Labākā vērtība sasniedza $I_{sc} = 0,53$ mA/cm², savukārt ZWK-1TP gadījumā īsslēguma strāvas vērtība bija tikai 0,076 mA/cm². 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 nekā līdz šim 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. 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 (attēls 3.10.). Tās visiem pētītajiem saules elementiem ir ap 0,26 un ir vērtējamās kā zemas. Vidējās FF vērtības polimēru saules elementiem P3HT:PCBM sasniedz ap 0,5. Zemās FF vērtības ir vērtējamās 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 izklaidēts visā paraugā, kas ievērojami samazina lādiņu nesēju pārnese 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 papildu elektronu un caurumu pārnese 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. Labākajiem polimēru saules elementiem PCE vērtības sasniedz 3–6 %. Kā jau iepriekš minēts, viens no iemesliem ir zemās FF vērtības. Ir jāņem vērā arī tas, ka paraugi tika izgatavoti un visi fotoelektriskie mērījumi tika veikti istabas atmosfērā neiekapsulētiem paraugiem, kas ievērojami samazina efektivitāti. Labāki rezultāti būtu sagaidāmi, paraugus izgatavojot un mērot vakuumā vai inertā atmosfērā. Lielu nozīmi saules elementu efektivitātē un ilgmūžībā ieņem arī to kapsulācija, kas novērš skābekļa un apkārtējās vides ietekmi uz paraugiem. 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.

DMABI-6Ph tika novērota lādiņnesēju pārnese, izklaidēta visā paraugā, tāpēc efektivitāti iespējams uzlabot, modificējot molekulu ar funkcionālām grupām, kas lādiņnesēju pārnese uzlabo, piemēram, izmantojot karbazola funkcionālās grupas.

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 lietojami tandēmo saules šūnu izveidē, palielinot saules elementa absorbcijas spektru. Salīdzinot ar pamata savienojumu DMABI, pētītie savienojumi ir raksturīgi ar platāku enerģijas spraugu — augstāku enerģijas sliekšni 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 $-5,45 \pm 0,03\text{ eV}$, un elektronu afinitātes līmeņi šiem savienojumiem tika iegūti ap $-3,80 \pm 0,03\text{ eV}$, tādējādi elektronu afinitātes līmenis tika iegūts tikai ap 0,15 eV zem PCBM elektronu afinitātes līmeņa. Tas ir vairākas reizes mazāk, salīdzinot ar $\sim 1\text{ eV}$ 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 fullerēna atvasinājumu PCBM ir perspektīva sistēma organiskiem saules elementiem.

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 profesoram 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.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ