

University of Groningen

Monolayers and self-assembled bilayers on ITO for use in solar cells

Kardula, Jane

DOI:

[10.33612/diss.1082120674](https://doi.org/10.33612/diss.1082120674)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2024

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kardula, J. (2024). *Monolayers and self-assembled bilayers on ITO for use in solar cells*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.1082120674>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SUMMARY

The current global emphasis on renewable energy sources has led to an increased focus on the research and development of solar cells. In the last two decades, significant progress has been made in this field. Researchers have explored different materials for the active layer, the ETL, and the HTL to improve the stability of solar cells and extend their operational lifetime. Hybrid perovskite solar cells, using monolayers with PAs as anchoring groups in particular to decrease the thickness of the HTL, which has improved the stability of the active layer and helped with interface engineering, have been studied extensively since 2018.

Chapter 1 provides an introduction to the different layers in a solar cell, the working principle, and the strategies used to decrease the deterioration of the hybrid perovskite layer. The chapter also highlights the difference between SAMs (usually thiols on noble metals) and monolayers on ITO, as the field of solar cells commonly uses these terms ambiguously.

Chapter 2 delves into the formation of **PAs** monolayers on ITO and uses a non-destructive technique to investigate the current densities of alkyl PAs as a function of applied voltage. The chapter demonstrates that the growth of these monolayer on ITO is not straightforward, as the monolayer exhibits a complex relation between their packing and current densities, depending on the length of the molecule.

Chapter 3 demonstrates that a properly grown monolayer of **2-PACz** via the overnight dip-deposition method decreases the wettability of the hybrid perovskite solution on the grown monolayer. To circumvent this issue, a second monolayer based on **4NH₃CzI** is implemented, which interdigitates within the first monolayer, with the ammonium group pointing upwards, thus forming a self-assembled bilayer (SAB). This approach increases the wettability and significantly decreases the deterioration of the performance of the solar cell.

Chapter 4 focuses on the synthesis of ferrocene-based ammonium salts (**4-aminobutylferrocene hydroiodide**) and the issues that must be overcome during the synthesis. The chapter emphasizes the use of AlCl_3 and NaBH_4 instead of Wolff-Kishner reduction or Clemmensen reduction of the ketone as these reaction conditions are milder and do not decompose the substrate. Furthermore, the chapter shows that forming the hydroiodide salt of the compound is not straightforward, and the reaction conditions need to be controlled closely. At the end of the chapter, the SAB of the **FcPA** and **4-aminobutylferrocene hydroiodide** is used for the fabrication of a hybrid perovskite solar cell.

Chapter 5 focuses on the synthesis of negative photochroms based on second-generation DASA switches. The aim is to use them in SABs on Au^{TS} to investigate the possibility for writing information before transitioning to forming monolayers on ITO.

SUMMARY (MACEDONIAN)

Актуелниот светски интерес за обновливи извори на енергија доведе до зголемен интерес за истражување и развој на соларни ќелии. Во последните две децении постигнат е значителен напредок на ова поле. Истражувачите испитувале различни материјали кои може да се користат како активниот слој, слој базиран на пренос на електрони (ETL- electron transporting layer) и слој базиран на пренос на шуплини (HTL - hole transporting layer) за подобрување на стабилноста на соларните ќелии и продолжување на нивниот работен век. Монослоевите од фосфонски киселини кај хибридните перовскитни соларни ќелии се користат како поврзувачки групи придонесувајќи кон намалување на дебелината на HTL подобрување на стабилноста на активниот слој и помагаат при инженерството на интерфејсот. Како резултат на тоа, ваквите хибридни перовскитни соларни ќелии се изучувани од 2018 година.

Поглавје 1 дава вовед за различните слоеви на соларна ќелија, принципите на работа и користените стратегии да се намали распаѓањето на хибридниот перовскитен слој. Поглавјето исто така ги посочува разликите помеѓу самоподредувачки монослоеве (SAMs - self-assembled monolayers) (најчесто тиоли на благородни метали) и монослоеве на ITO, бидејќи полето на работа на соларните ќелии вообичаено ги користи овие термини наизменично.

Поглавје 2 навлегува во начинот на образување на монослоеве од фосфонски киселини на ITO и користи недеструктивна техника за испитување на густините на струја на фосфонските киселини како функција од приложениот напон. Во ова поглавје е покажано дека растот на овие монослоеве на ITO не е едноставен бидејќи монослојот покажува сложена врска помеѓу нивното пакување и густината на струјата во зависност од должината на молекулата.

Поглавје 3 покажува дека правилно израснатиот монослој од **2-PACz** преку метод на растење преку ноќ, го намалува степенот на натопување на израснатиот монослој на растворот од хибридниот перовскит. За да се избегне овој проблем, воведен е втор монослој базиран на **4NH₃CzI** кој се вкештува на првиот монослој, на начин што амониум групата се насочува нагоре и се овозможува образување самоподредувачки двослој (SAB - self-assembled bilayer). Овој пристап го зголемува натопувањето на примерокот и значително го намалува влошувањето на перформансите на соларната ќелија.

Поглавје 4 се фокусира на синтезата на амониум соли базирани на фeroцен **4-аминобутилфeroцен хидројодид** и проблемите што мора да се надминат за време на синтезата. Поглавјето ја нагласува употребата на **AlCl₃** и **NaBH₄** наместо Wolf-Kishner редуција или Clemmensen редуција на кетонот, бидејќи овие услови на реакција се поблаги и не доведуваат до распаѓање на почетниот материјал. Дополнително, во поглавјето се покажува дека синтезата на хидројодидната сол на соединението не е едноставно и дека условите на реакцијата треба внимателно да се контролираат. На крај на поглавјето, наведено е дека SAB од **FcPA** и **4-аминобутилфeroцен хидројодид** се користи и за изработка на соларна ќелија од хибриден перовските.

Поглавје 5 се фокусира на синтезата на негативни фотохроми базирани на втора генерација DASA. Целта е да се искористат во SAB нанесен на Au^{TS} за да се истражи можноста за пишување на информации користејќи DASA пред да се премине кон образување на монослоев на ITO.

SUMMARY (DUTCH)

De wereldwijde zoektocht naar duurzame energiebronnen heeft geleid tot een toename van onderzoek op het gebied van zonnecellen. Vooral in de laatste twee decennia is significante voortgang geboekt op dit gebied. Onderzoekers hebben verschillende materialen voor de actieve lagen, de ETL en de HTL verkend om de stabiliteit van de zonnecellen en hun levensduur te vergroten. Sinds 2018 is er uitgebreid onderzoek gedaan naar een type hybride perovskiet zonnecellen, die bestaat uit monolagen met veelal PA's als ankergroepen. Deze worden ingezet om de dikte van de HTL te doen afnemen. Dit heeft geleid tot een toename van stabiliteit van de actieve laag en bovenal heeft het geholpen bij de interface engineering.

Hoofdstuk 1 beschrijft een introductie van de verschillende lagen in een zonnecel, de algemene werking van zonnecellen en de gebruikte strategieën die worden ingezet in perovskieten PV om de afbraak van de hybride perovskietenlaag tegen te gaan. In het hoofdstuk wordt ingegaan op het verschil tussen SAMs (gebruikelijk thiolen op edelmetalen) en monolagen op ITO, gezien deze termen in het veld van zonnecellen met regelmatig door elkaar worden gehaald.

In **Hoofdstuk 2** duiken we in de samenstelling van de PA's monolagen op ITO en het gebruik van non-destructieve technieken om onderzoek te doen naar de stroomdichtheid van alkyl-PA's in relatie tot het toegediende voltage. In dit hoofdstuk demonstreren we dat de groei van deze monolagen op ITO niet zo rechtdoorzee is als aanvankelijk lijkt: de monolaag vertoont een complexe relatie tussen de moleculaire ordening en de stroomdichtheden, afhankelijk van de lengte van het molecuul.

In **Hoofdstuk 3** demonstreren we dat een adequaat gevormde monolaag van **2-PACz**, via de overnacht-neerslag depositiemethode, de bevochtbaarheid van de hybride perovskietenoplossing op de gevormde monolaag doet afnemen. Om dit probleem te omzeilen is een tweede monolaag, gebaseerd op **4NH₃CzI**, ingezet. Deze raakt verstrikt met de eerste monolaag, met de ammoniumgroepen naar boven gericht, waarbij een zelfassemblerende tweevoudige laag (SAB) wordt gevormd. Door deze aanpak neemt de bevochtbaarheid toe en neemt tevens de vermindering van de prestatie van de zonnecel af.

In **Hoofdstuk 4** wordt de synthese van ferroceen-gebaseerde ammoniumzouten (**4-aminobutylferrocene hydrojodide**) beschreven, met aandacht voor de obstakels die overkomen moesten worden gedurende de synthese. In dit hoofdstuk wordt beschreven dat het gebruik van AlCl₃ en NaBH₄ reducties in plaats van Wolff-Kishner of Clemmensen reducties van ketonen voordelig is, omdat de reactiecondities milder zijn en het substraat niet onderwijl afbreekt. Het hoofdstuk laat bovendien zien dat de vorming van een hydrojodide zout niet zo eenvoudig blijkt te zijn en dat de reactiecondities uitvoerig gecontroleerd moeten blijven worden. Aan het einde van het hoofdstuk worden de SAB en de **FcPA** en **4-aminobutylferroceen hydrojodide** gebruikt om een hybride perovskieten zonnecel te assembleren.

In **Hoofdstuk 5** wordt focust op de synthese van negatieve fotochromische materialen, gebaseerd op tweede-generatie DASA-schakelaars. Het doel is om deze in te zetten bij SABs en Au^{TS}, om te onderzoeken of het mogelijk is om de transitie van de vormende monolagen op ITO binair meetbaar te maken.