



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## VÝVOJ A INOVACE VÝROBNÍCH POSTUPŮ FUNKČNÍCH VRSTEV TENKOVRSŤVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

DEVELOPMENT AND INNOVATION OF MANUFACTURING PROCESSES FOR THIN-  
FILM SOLAR CELL FUNCTIONAL LAYERS

## ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SHORT VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. Michal Kadlec

ŠKOLITEL  
SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Vaněk, Ph.D.

BRNO 2022

## **Abstrakt**

Disertační práce se zabývá skupinou tenkovrstvých fotovoltaických článků založených na barvivových nebo perovskitových absorpčních vrstvách světelné energie. Principiální funkčnost článku je založena na zachycení světla barvivem na fotosenzitizované polovodičové anodě s následnou regenerací barviva pomocí elektrolytu. V našem výzkumu se věnujeme přípravě a optimalizaci perovskitových solárních struktur na bázi  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Celkově bylo vyrobeno šest sérií experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou. První dvě série byly realizované podle chemického vzorce  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . U ostatních sérií jsme aplikovali teorii přidaného chlóru, čímž vznikl výsledný chemický vzorec  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$ . Definovali jsme požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku a určili jeho fotovoltaické vlastnosti v závislosti na složení.

## **Klíčová slova**

Perovskity, solární článek, rotační nanášení, napařování, jodid olovnatý, metylamonium jodid, vývoj struktur

## **Abstract**

The doctoral thesis deals with a group of thin-film photovoltaic cells based on pigment or perovskite absorption layers of light energy.. The principal functionality of the cell is based on the capture of light by the pigment on a photosensitized semiconductor anode with subsequent regeneration of the pigment by the electrolyte. In our research we focused on the preparation and optimization of perovskite solar structures based on  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . A total of six series of experimental solar cells with a perovskite structure were produced. The first two series were realized according to the chemical formula  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . In the other series, we applied the theory of added chlorine, resulting in the chemical formula  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$ . We defined the requirements for the creation of an active perovskite structure in the cell and determined its photovoltaic properties depending on the composition.

## **Keywords**

Perovskite, solar cell, spin coating, vapor deposition, mercury iodide, methylammonium iodide, structural evolution

## **Název pracoviště**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie

# Obsah

|       |                                                                                       |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I     | Úvod                                                                                  | 4  |
| 1     | Solární články na bázi perovskitové solární struktury                                 | 6  |
| 1.1   | Obecná charakteristika                                                                | 6  |
| 1.2   | Způsoby výroby                                                                        | 6  |
| 1.2.1 | Způsob výroby v rámci disertační práce                                                | 8  |
| 1.3   | Dosavadní vývoj                                                                       | 9  |
| 1.3.1 | Příprava vzorků v laboratoři Vysokého učení technického                               | 10 |
| 2     | Cíle disertační práce                                                                 | 12 |
| 3     | Metodika postupu práce u experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou | 13 |
| 3.1   | Metodika postupu práce se substráty doporučená dodavatelem materiálu                  | 13 |
| 3.2   | Metodika postupu práce se substráty upravena pro naše laboratorní podmínky            | 15 |
| 4     | Práce s experimentálními solárními články na bázi perovskitové struktury              | 18 |
| 4.1   | První série experimentálních solárních článků                                         | 18 |
| 4.2   | Druhá série experimentálních solárních článků                                         | 19 |
| 4.3   | Třetí série experimentálních solárních článků                                         | 20 |
| 4.4   | Čtvrtá série experimentálních solárních článků                                        | 21 |
| 4.5   | Pátá série experimentálních solárních článků                                          | 22 |
| 4.6   | Šestá série experimentálních solárních článků                                         | 26 |
| II    | Závěr                                                                                 | 34 |
| III   | Seznam literatury                                                                     | 38 |

# I ÚVOD

Čistý způsob výroby energie, snížení příkonu elektrospotřebičů, minimální limity pro výrobu energie obnovitelnými zdroji aneb mantry moderního světa. Předvídané vyčerpání zásob fosilních zdrojů energie, zvyšující se tlak z hlediska ochrany životního prostředí a změny klimatu mají za následek celosvětové zintenzivnění výzkumů v odvětví obnovitelných zdrojů energie, zejména v oblasti fotovoltaické přeměny sluneční energie.

Stávající fotovoltaické články, založené na křemíkových polovodičích, jsou nejen nákladné na výrobu, ale zároveň se ocitají na samé hranici své účinnosti. Z tohoto důvodu se výzkumy věnují nalezení nových materiálů, které by splňovaly tři hlavní parametry – ekonomickou příznivost, vyšší účinnost než doposud a možnost generace energie v místech, která se dříve jevila jako obtížně využitelná, př. okenní tabule nebo fasádní systémy.

Výzkumy nové generace solárních článků se rozbíhají mnoha směry, přičemž jednou z cest považujeme technologicky atraktivní články citlivé na barevnou složku světelného spektra. Principiální funkčnost článku je založena na zachycení světla barvivem na fotosenzitizované polovodičové anodě s následnou regenerací barviva pomocí elektrolytu. Oproti článkům založených na ultra čistém křemíku je tato metoda méně ekonomicky náročná z pohledu poměru výrobních nákladů a míry účinnosti, což umožnilo rozšíření nové technologie, i když počátky komerční aplikace zpomalovaly problémy s chemickou stabilitou. Solární článek lze flexibilně upravovat, přičemž se zachová jeho mechanická ochrana (robustnost) před poškozením v běžných atmosférických podmínkách. V roce 1991 článek zkonstruovali Michael Grätzel a Brian O'Regan na École Polytechnique Fédérale de Lausanne [1]. Grätzelovy solární články byly využity jako experimentální základ pro výzkum a perovskitových solárních struktur.

V oblasti vývoje solárních článků na bázi perovskitové struktury od roku 2009 dochází k rychlému rozmachu. V současné době, kdy hranice účinnosti překročila 20 % fotovoltaické přeměny energie, se nepředpokládá, že by se jednalo o konečné číslo [2]. V perovskitové struktuře solárních článků lze sledovat velké množství proměnných, které působí na výslednou funkčnost zařízení. Mezi základní parametry řadíme možnou optimalizaci přípravy strukturní vrstvy  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}$  za účelem tvorby funkčního a stabilního solárního článku s co nejlepšími elektrochemickými a fyzikálními vlastnostmi. Hlavní předností technologie je snadná příprava. Vrstva jednoho mikrometru perovskitu postačí k tomu, abychom nahradili několika set násobně silnější vrstvu u křemíkových polovodičů, přičemž dosáhneme totožných výsledků. Mluvíme tedy o možnosti dosažení stejného výkonu, přičemž výrobní náklady by byly nesrovnatelně nižší. Nicméně před zavedením sériové výroby je potřeba perovskitové struktury testovat, zvyšovat jejich účinnost, stabilitu a dlouhodobou životnost. Na druhou stranu se musíme zmínit o limitech těchto solárních článků. Mezi hlavní problémy řadíme toxické olovo zakomponované ve struktuře perovskitu, i když výzkumné týmy pracují na jeho eliminaci

[18], [19]. V současné době solární články na bázi perovskitu, kdy cín nahrazuje olovo, dosahují nízké hladiny účinnosti, tj. 5,73 % [20].

V disertační práci se budeme věnovat přípravě a optimalizaci perovskitových solárních struktur na bázi  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Definujeme požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku, určíme jejich fotovoltaiické vlastnosti v závislosti na složení. Práci jsme postupně rozdělili do dílčích cílů, které jsou uvedeny v kapitole č. 2.

Pod vedením autora této disertační práce vznikly diplomové a bakalářské práce, jejichž výsledky zde částečně prezentujeme.

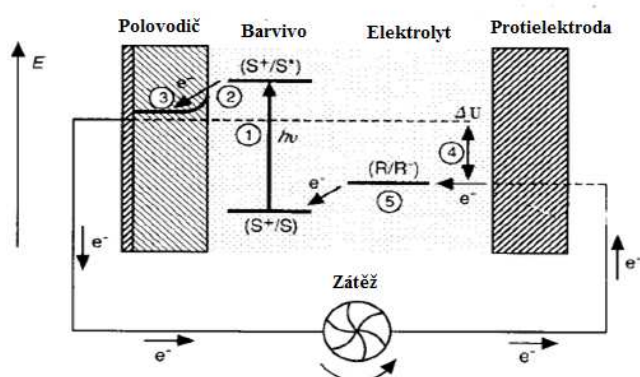
GERLICH, J. *Příprava Grätzelova solárního článku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 36s, 7s příloha. Vedoucí semestrální práce Ing. Michal Kadlec.

LUNGA J. *Příprava perovskitového solárního článku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 43 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: Ing. Michal Kadlec.

# 1 Solární články na bázi perovskitové struktury

## 1.1 Obecná charakteristika

Obecný princip činnosti solárních článků citlivých na barevnou složku světelného spektra, který vidíme na obrázku č. 1, je založen na fotoelektrickém jevu. Fotony přecházející přes článek způsobují přechod barviva ze základního stavu  $S$  do excitovaného stavu  $S^*$ . Vybuzené elektrony jsou následně injektovány do vodivostního pásu nanokrystalu oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ). Pomocí difúze elektrony dále přecházejí k elektrodě a přes ni do obvodu. Při procesu dochází k oxidaci v barvivo. Jeho regeneraci zajišťují elektrony převedené z elektrolytu, například jodid, ze kterého vzniká trijodidový iont ( $\text{I}_3^-$ ). Ten se následně zpětně redukuje na jodid na protielektrodu pomocí elektronu z obvodu, přičemž reakce je katalyzována platinou (nebo uhlíkem).



Obr. č. 1: Princip fungování solárních článků citlivých na složku barevného spektra [34]

## 1.2 Způsoby výroby

Pro výrobu článků na bázi perovskitové solární struktury používáme čtyři základní způsoby.

### V jednom kroku (One-step Precursor Deposition - OSPD)

Z důvodu své jednoduchosti řešení řadíme metodu OSPD mezi nejoblíbenější metody nanášení perovskitových tenkých struktur.

Při prekursorovém řešení perovskitu smícháme práškovou směs  $\text{RAX}^1$  a směs  $\text{PbX}_2^2$  v molárním poměru 1 : 1 (stechiometrie) nebo 3 : 1 (nestechiometrie). Směsi rozpustíme v polárních rozpouštědlech (DMF, DMAc, DMSO, NMP, GBL atd.) s vysokým bodem

<sup>1</sup> RA – methyl, amonium nebo formamidinium  
X – jód (I) nebo brom (Br)

<sup>2</sup> X – jód (I), brom (Br) nebo chlór (Cl)

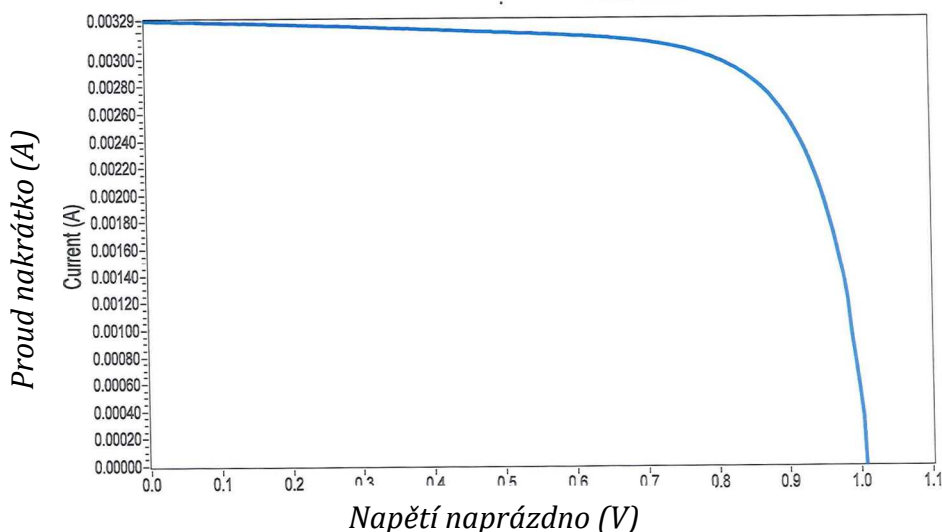
varu. Udržíme za zvýšených teplot po dobu několika hodin, přičemž dbáme na fakt čírého roztoku.

Roztok následně použijeme při tvorbě halogenidu – perovskitu. Roztok nanášíme pomocí rotační metody nebo nástřikem na n-typ kontaktní vrstvy. V dalším kroku provedeme žíhání. Tento bod je důležitý pro úplnou transformaci do perovskitového krystalického filmu. Nakonec přiložíme tenkou horní vrstvu. Solární článek vyrobený v jednom kroku měl nejvyšší zaznamenanou účinnost přeměny PCE 19,3% [55].

### **Způsob postupného nanášení (Sequential Deposition Method – SDM)**

Metoda SDM byla původně vyvinuta D. B. Mitziem, ale poprvé ji pro výrobu tenkovrstvých perovskitových článků použil J. Burschka a kol. [47].

Při postupném nanášení nejprve nanese film jodidu olovnatého ( $\text{PbI}_2$ ) rozpuštěného v DMF rozpouštědle pomocí odstředivého nanášení do nanoporézní struktury  $\text{TiO}_2$ . Vzniklá vrstva je následně transformována do perovskitu ponořením do roztoku metyl-amonium-jodidu rozpuštěného v isopropanolu. Perovskit vzniká okamžitě v nanoporézní struktuře při styku obou složek. Dále je provedeno žíhání a tenká HTM vrstva se nanáší opět pomocí odstředivání. Dvoufázový postup umožňuje mnohem lépe kontrolovat perovskitovou morfologii oproti prvnímu postupu nanášení v jednom kroku. Tato technika výroby polovodičových solárních článků značně zdokonaluje reprodukovatelnost výsledků. První solární článek měl účinnost přeměny PCE 15,45 %. Při intenzitě  $100 \text{ mW/cm}^2$  a ploše  $0,157 \text{ cm}^2$  dosahoval proud nakrátko hodnot  $20,955 \text{ mA/cm}^2$  a napětí naprázdno  $1,01 \text{ V}$ , což zobrazuje obrázek č. 2.



*Obr. č. 2: A-V charakteristika solárního článku metody SDM [47]*

### **Nanášení dvojitém napařování (Dual-Source Vapor Deposition -DSVD)**

Příprava tenkovrstvých perovskitů pomocí napařování ve vakuu poprvé vyzkoušel A. M. Salau, vzápětí následován D. D. Mitziem. V roce 2013 M. Z. Liu modifikoval podmínky depozice. Použil napařovací techniku pro přípravu tenkého filmu směsi

halogenidů perovskitu jako absorbující vrstvy v solárních článcích. Bylo prokázáno, že vrstvy nanesené napařením v přesném měřítku nanometrů neobsahují mezery nebo nerovnosti na povrchu. Autoři uvedli, že rovnoměrný nános  $\text{TiO}_2$  na sklo s FTO vrstvou je důvodem účinnosti 15,4 %.

Později aplikovali stejnou metodu při konstrukci solárního článku, kde sublimuje vrstva methyloamonného jodidu ( $\text{MAPbI}_3$ ), která představuje perovskitovou strukturu a zároveň spolu s vrstvou PCBM (fenyl C61 kyseliny máselné – methylester), skládající se z organických molekul, tvoří eko-fotovoltaické zařízení, jenž je transparentní a jeho PCE dosahuje hodnoty 12 %.

Tento způsob je díky napařování použitelný za nízkých teplot, proto ho lze aplikovat na plastové a flexibilní materiály, jako například mobilní solární moduly.

### **Napařovací proces (Vapor-Assisted Solution Process - VASP)**

Kombinací předchozích dvou způsobů výroby (SDM a DSVD) vznikl nový nízkoteplotní proces pro nanášení perovskitové vrstvy tzv. Vapor-Assisted (VASP). Při procesu je na FTO sklo, potažené kompaktní  $\text{TiO}_2$  vrstvou, nanášena vrstva  $\text{PbI}_2$  dopovaná fluorem a oxidem cínu. Následuje žíhání při 150 °C v atmosféře  $\text{N}_2$  po dobu 2 hodin, přičemž vznikne perovskitová struktura.

Perovskitová vrstva vykazuje plné pokrytí povrchu s jednotnou strukturou. Materiály s vynikající kvalitou (vrstvy  $\text{MAPbI}_3$ ) dosahují PCE 12,1 %. Metoda VASP představuje jednoduchý, kontrolovatelný a univerzální přístup k vytvoření velmi kvalitní perovskitové vrstvy pro výsledný efektivní výkon. Dvoufázový způsob postupného ukládání perovskitu s rozpouštědlem vedlo k vysoké J-V charakteristice.

#### **1.2.1 Způsob výroby v rámci disertační práce**

Odstředivé nanášení neboli Spin Coating je rozšířený a vysoce reprodukovatelný způsob nanášení tenkých uniformních vrstev anorganických, organických i směsných materiálů na ploché substráty. Řadí se mezi technologie nanášení tenkých vrstev z kapalné fáze, jelikož nanášený materiál je předem rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle. Vlastní princip spin coatingu zobrazuje obr. č. 22. Spočívá v nanesení malého objemu deponovaného materiálu na střed horizontálně uchyceného substrátu. Odstředivé síly vzniklé rotací substrátu následně způsobí, že se materiál rovnoměrně roztáhne po povrchu substrátu a vytvoří tenkou vrstvu. V závislosti na mnoha parametrech, jako je například akcelerace rychlosti otáčení, rychlost otáčení, těkavost rozpouštědla, viskozita a koncentrace deponovaného materiálu či povrchová tenze, lze připravit vrstvy o tloušťce pod 10 nm [49].

### 1.3 Dosavadní vývoj

V posledních pěti letech zažívají články s perovskitovou strukturou obrovský boom. Poprvé jsme o solárních článcích na bázi perovskitové solární struktury slyšeli v roce 2009, kdy japonští vědci v čele s Tsutomu Miyasakou publikovali účinnost solárních článků ve spojení s kapalným elektrolytem 3,13 % pro  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  a 3,81 % pro  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [4].

V roce 2011 korejský vědec Nam-Gyu Park reportoval o dosažení dvojnásobné účinnosti 6,5 % se stejným typem materiálu. Nicméně při výzkumu došlo k rychlé korozi zařízení [5]. O rok později Nam-Gyu Park ve spolupráci s vědcem Michael Grätzelem, ze švýcarského Lausanne, dosáhli účinnosti 9,7 % [6] a nedlouho poté tentýž rok, Tsutomu Miyasaka společně s předním odborníkem z Oxfordské univerzity profesorem Henry J. Snaithem publikovali účinnost 10,9 % [7]. Mezitím tým Michaela Grätzela dosáhl za pomoci heteropřechodu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ , ale bez použití vrstvy pro transport děr, účinnosti na solárním článku 5,5 % [8]. V roce 2012 se poprvé objevily smíšené halogenidové sloučeniny  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ , které ve spojení s  $\text{TiO}_2$  nanovláknky dosáhly účinnosti přeměny energie 4,87 % [9].

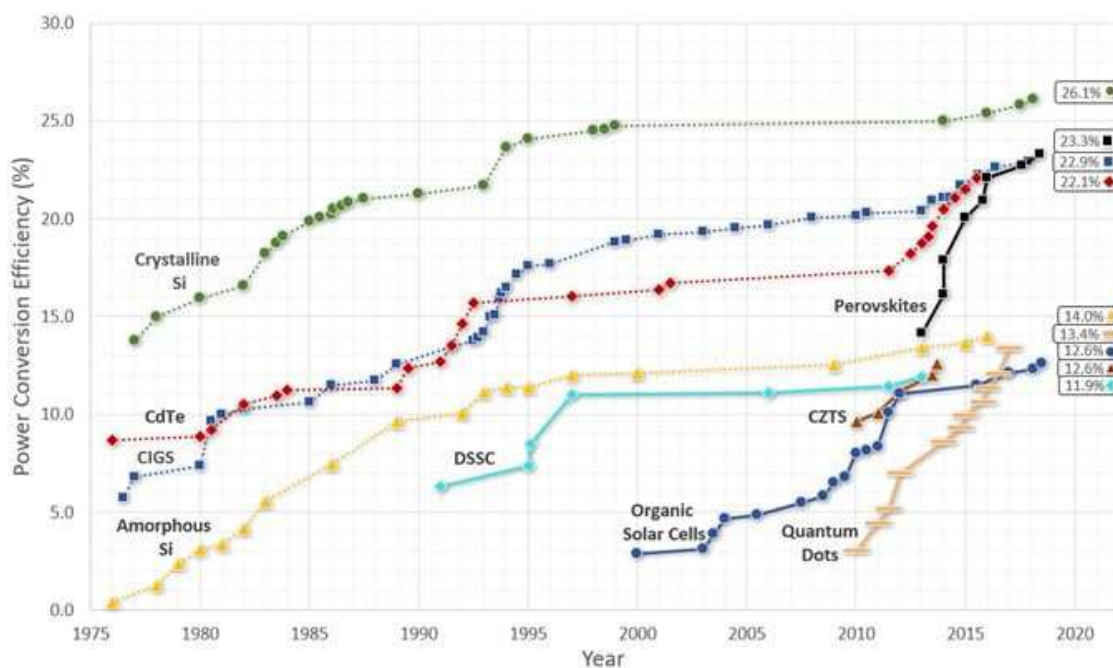
V roce 2013 jihokorejské vědci pod záštitou Korejského výzkumného institutu chemických technologií (KRICT = The Korean Research Institute of Chemical Technology), v čele se Sang Il Seokem, dosáhli pomocí chemicky laděného perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  barevných a stabilních solárních článků s účinností 12,3 % [10]. Michael Grätzel a Sang Il Seok spolupracovali na přípravě a charakterizaci perovskitových solárních struktur ve spojení s polymerními vrstvami pro transport děr, přičemž dosáhli 12% účinnosti [11]. V téže době na Oxfordské univerzitě Henry J. Snaith se svým týmem vyvinul nový způsob přípravy, při které snížil teplotu zpracování objemové absorpční vrstvy  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  článků s perovskitovou solární strukturou z 500 °C na <150 °C, přičemž dosáhl účinnosti konverze energie 12,3 % [12]. Hranice 15% účinnosti byla pokořena ve Švýcarsku [13]. V zářij Oxfordská univerzita publikovala účinnost 15,4 % [3].

V lednu 2014 Oxfordská univerzita uveřejnila účinnost 15,9 % [14]. Dle oficiálních webových stránek Oxford Photovoltaics v únoru téhož roku dosáhli vědci dokonce 17% účinnosti [15]. K datu 13. 11. 2014 bylo podle oficiálních stránek NREL dosaženo ve výzkumném institutu KRICT nejvyšší účinnosti přeměny energie, a to 20,1 % [16].

Na obr. č. 3 vidíme strmý růst vývoje solárních článků s perovskitovou strukturou v relativně krátkém čase ve srovnání s většinou ostatních technologií. V červnu 2018 technologie překročila všechny ostatní výzkumy, které nesouvisí s koncentracemi tenkých vrstev, včetně CdTe a Copli Indium Gallium Selenide (CIGS), přičemž hovoříme o účinnosti přeměny energie více než 23 % [61].

Oxford PV prezentoval článek s cca 28% účinností (vzorková výroba prvních variant běžela od roku 2017), v prosinci roku 2020 získali certifikaci na svou poslední verzi, která dosahuje 29,52% účinnosti. Zároveň splňují IEC 61215, tedy požadavky na životnost

solárních panelů [19]. Dnešní výzkumy se orientují na tzv. hybridní články sendvičové struktury, kdy perovskity pohlcují ultrafialové části spektra, a zároveň propouští viditelné spektrum, se kterým pracuje křemíkový článek. Dle Oxford PV se teoretický limit účinnosti hybridního článku pohybuje okolo hodnot 43 %.



Obr. č. 3: Vývoj účinnosti článků s perovskitovými solárními strukturami [61]

### 1.3.1 Příprava vzorků v laboratoři Vysokého učení technického

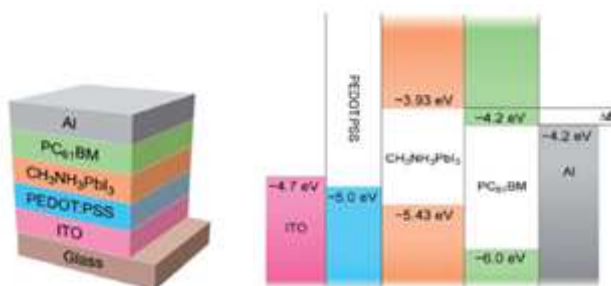
Abychom mohli započít přípravu prvních experimentálních vzorků solárních článků na bázi perovskitových solárních struktur, bylo zapotřebí si uvědomit, jaké laboratorní podmínky jsme schopni garantovat. Jakmile jsme splnili tento bod, sestavili jsme teoretický rámec pro proces přípravy materiálů, výrobu článků a jejich měření a následné vyhodnocení. Inspirovali jsme se výzkumem vědců v čele se Shuangyongem Sunem [54].

#### Příprava materiálů

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  byl přichystán syntézou v souladu s následujícími procedurami. K přípravě organoolovnatého halidového perovskitového roztoku prekursoru, byl smíchán prášek  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  a prášek  $\text{PbI}_2$  v hydratovaném dimethylformamidu (DMF) v hmotnostním poměru 1 : 3. Tato 9% suspenze byla přes noc (12 hodin) míchána při 60 °C. Před samotnou výrobou zařízení byl roztok prekursoru filtrován 0,45  $\mu\text{m}$  PVDF filtrem.  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  byl zakoupen od firmy Nano-C®.  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  (10 mg/ml) jsme rozpustili v rozpouštědlové směsi dehydratovaného CB a dehydratovaného CF v poměru 1 : 1. Všechny materiály jsme použili přímo čili bez purifikace.

## Výroba článků a měření

Solární články byly vyráběny na skelných substrátech potažených ITO v následující konfiguraci: ITO/PEDOT,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ , Al, což vidíme na obrázku č. 4.



Obr. č. 4: Struktura solárního článku s perovskitovou solární strukturou [54]

Všechny substráty jsme vyčistili saponátem, deionizovanou vodou, acetonem a isopropanolem v ultrazvukové lázni o délce 15 minut. Následně došlo k plazmovému čištění po dobu 2 minut před nanesením 30 nm PEDOT:PSS vrstvy. Následovalo žíhání substrátů při teplotě 140 °C po dobu 10 minut v dusíkové ( $\text{N}_2$ ) atmosféře. Perovskitový roztok prekursoru byl nanesen rotačně na PEDOT:PSS vrstvu při 3000 ot/min po dobu 40 s. Tyto filmy jsme ohřáli při teplotě 100 °C po dobu 30 s.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  vzorky byly standardně stále vystaveny tepelnému působení, pokud nedošlo ke specifikaci jiných procesních podmínek.

Vrstva  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  byla rotačně nanесena na vrstvu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  při 1200 ot/min po dobu 60 s způsobem, aby se vytvořila dvojvrstva.  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  nebyla podrobena tepelnému působení. Nakonec jsme na aktivní vrstvu skrze stínící masku nanесли hliníkovou katodu (100 nm) s výslednou plochou zařízení 0,07cm<sup>2</sup> při úrovni vakua 10<sup>-6</sup> torr.

J-V charakteristika zařízení byla měřena v temnotě (za nepřístupu venkovního světla) při osvětlení AM 1,5 G solárním simulátorem. Veškeré měření se provádělo v inertním dusíkovém prostředí.

## Vyhodnocení

Byl demonstrován čistý dvojvrstvý  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{61}\text{BM}$  solární článek, který podává výborný výkon s PCE dosahující 7,4 %, s prozatím nejlepší hodnotou mezi „all-solution-processable planar heterojunction“ zařízeními. Aktivní vrstva je dostatečně tenká (< 100 nm) a zařízení může být vyráběno s nízkoteplotními procesy (< 150 °C). Mimoto, dvojvrstvý systém je také žádoucí pro svou výrobní jednoduchost. Vysoká výkonnost dvojvrstvých zařízení může být přičtena vysoké hodnotě IQE blízké 100 %, což naznačuje, že difuze excitonů, přenos náboje a kolekce náboje jsou vysoce efektivní. Vysoký fill factor (77 %) patří mezi jeden z nejlepších hlášených v případě organických a hybridních solárních článků. Pomocí dalších optimalizací získávání fotonů máme zlepšení PCE k 10 % na dosah.

## 2 Cíle disertační práce

V disertační práci se budeme věnovat přípravě a optimalizaci perovskitových solárních struktur na bázi  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Definujeme požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku, určíme jejich fotovoltaiické vlastnosti v závislosti na složení. Výzkum jsme postupně rozdělili do dílčích cílů.

### **Sestavení funkčního experimentálního článku s aktivní vrstvou na bázi $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ .**

Solární článek se bude skládat z vrstvy oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) připravené metodou sprejování a rotačního nanášení (Spin-coating) na podložku s transparentní elektrodou (cínem dotovaný oxid inditý – ITO). Dále bude na  $\text{TiO}_2$  připravena tenká vrstva jodidu olovnatého ( $\text{PbI}_2$ ) a žíháním vytvoříme krystaly perovskitu. Nanášení tenkých vrstev bude probíhat pomocí techniky rotačního lití. Strukturu těchto vrstev budeme zkoumat s využitím environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan VEGA3 XMU a mikroskopu atomárních sil Agilent 5500 SPM. Pomocí práškové rentgenové difrakční spektroskopie budeme zjišťovat dosažené chemické složení vrstev. Tyto struktury budou následně doplněny o vrstvu děrově-transportního materiálu na bázi organického polovodivého polymeru poly-3-hexylthiofen-2,5-diyl ( $\text{P}_3\text{HT}$ ). Solární článek opatříme vakuově napařenými zlatými elektrodami a následně jej zapouzdríme. Depozice HTM, zlatých elektrod a zapouzdrění bude probíhat v čistých prostorách v boxech s inertní atmosférou. Jednotlivé depoziční procesy budou optimalizovány.

### **Nalezení optimální metody přípravy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ s ohledem na vysokou absorpci a stabilitu.**

V této části se budeme optimalizovat syntézy  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  z  $\text{PbI}_2$  a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . Budeme sledovat vliv změny podmínek syntézy (teplota a čas, po který reakce probíhá, následné žíhání) na optické vlastnosti a stabilitu vrstev. Pro studium optických vlastností, světelné absorpce syntetizované vrstvy  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  bude využito spektrálního fotometru. Podobně jako v 1. části, bude pro studium vytvořených struktury syntetizovaných krystalů využito elektronového mikroskopu Tescan VEGA3 XMU a mikroskopu atomárních sil Agilent 5500 SPM. Prášková rentgenová difrakční spektroskopie bude použita ke studiu chemického složení syntetizované krystalické vrstvy.

### **Připravení optimalizovaného solárního článku s aktivní vrstvou na bázi $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .**

V závěrečné části projektu se budeme věnovat přípravě solárních článků s optimalizovanou tenkou vrstvou  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . U připravených článků budou charakterizovány fotovoltaiické vlastnosti pomocí stanovení kvantové účinnosti a V-A charakteristik při ozáření. V neposlední řadě nás bude zajímat vliv přípravy článků na degradaci fotovoltaiických parametrů.

### 3 Metodika postupu práce u experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou

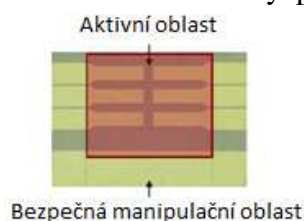
V kapitole se budeme zabývat samotným postupem práce výroby experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou. Nejprve si popíšeme obecný postup. Následně si představíme námi upravené kroky, pomocí kterých budeme výzkum realizovat.

#### 3.1 Metodika postupu práce se substráty doporučená dodavatelem materiálu

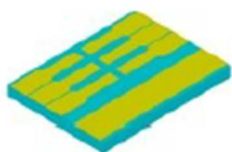
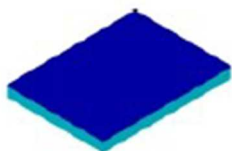
Anglická firma OSSILA připravila k dodaným chemickým materiálům vlastní metodiku přípravy experimentálních solárních článků. Daný text i veškeré obrázky ponecháváme v originálním znění [56].

##### Manipulace se substráty:

- Pomocí pinzety – nedotýkat se aktivní oblasti (viz obrázek).
- Práce v čistých prostorách – pod laminárním prouděním (bod 1. a 2.), práce v gloveboxu (bod 3. až 7.), práce možná mimo čisté prostory (bod 8. a 9.).



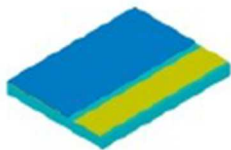
##### 1. Odstranění fotorezistní vrstvy ze substrátu



- Substráty narovnat do stojanu – orientované stejným směrem (lze poznat pohledem; v případě nejistoty v rohu mírně škrábnout kovovou pinzetou – ITO strana krytá fotorezistem se poškrábe, druhá skleněná strana nikoliv);
- stojan ponořit do kádinky s 10% roztokem NaOH (stačí i 5%);
- kádinku vložit do horké UZ lázně na 1 a ½ minuty;
- vyjmout kádinku z lázně, odlupující se fotorezist opatrně odstranit pinzetou a vložit zpět do UZ na 3 – 4 minuty;
- poté vyjmout stojan z NaOH a promýt ve 2 kádinkách s deionizovanou vodou;
- po důkladném promytí vložit stojan do kádinky s isopropanolem a znovu vložit do horké UZ lázně na 4 – 5 minut;
- poté vyjmout kádinku z UZ lázně, stojan nechat stále ponořen;
- pinzetou vyjmout vždy jen jeden substrát, vysušit foukáním  $N_2$  a na tento ihned nanést vrstvu PEDOT.

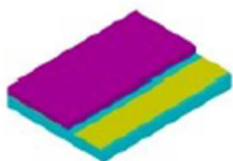
##### 2. Nanesení vrstvy přenášející díry (PEDOT:PSS)

- Přefiltrovat roztok (filtr 0,45  $\mu m$ );
- spin coater: 5 000 ot./min. po dobu 30 s (nanést mikropipetou 20 – 30  $\mu l$  roztoku, nebo rovnou ze stříkačky přes filtr);



- vizuálně zkontrolovat, zda není na substrátu nějaký defekt nebo nedokonalost v blízkosti 6 aktivních prvků a takovýto substrát případně vyřadit;
- pomocí vatových tampónků (uchošťouchu) mírně namočených v deionizované vodě očistit katodový pruh a spodní stranu substrátu;
- udělat značku na zadní stranu pro pozdější identifikaci (značkovacím fixem);
- umístit do boxu s uzavíratelným víkem (minimalizovat pobyt na vzduchu);
- přemístit do gloveboxu;
- pro odstranění zbytků vody položit na hotplate (150 °C, 5 min), poté nechat zchladnout a vložit zpět do uzavíratelného boxu.

### 3. Nanesení aktivní vrstvy

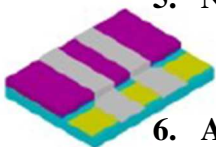


- Podmínky depozice mohou být různé pro různé materiály;
- naše nastavení pro rozpouštědla:
  - chlorbenzen: 1 000 ot./min., 1 minutu (Program 5);
  - chloroform: 3 000 ot./min., 1 minutu (Program 6);
- Nutné očistit katodový pruh pomocí vatového tampónku (uchošťouchu) mírně namočeného v rozpouštědle (chlorbenzen/toluen).

### 4. Annealing

- Pro solární články se tepelné žíhání před depozicí katod nedoporučuje.
- Provádí se solvent annealing.

### 5. Napaření elektrod

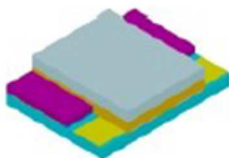


- Umístění substrátů na napařovací masku aktivní vrstvou dolů;
- napaření elektrod v napařovačce.

### 6. Annealing

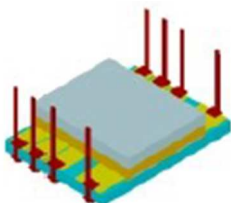
- Hotplate: 150 °C po dobu 15 minut.

### 7. Zapouzdření

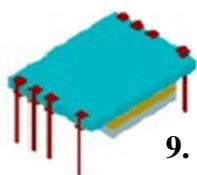


- Doprostřed mezi napařené elektrody kápnout jednu kapku specializovaného epoxidu;
- pomocí pinzety navrch přiložit krycí sklíčko a jemně přitlačit, aby epoxid pokryl celou plochu pod sklíčkem,
- vytvrdit pod UV světlem (~ 380 nm) po dobu 30 min;
- poté uložit do uzavíratelného boxu a vyjmout z gloveboxu (takto upravené substráty již mohou opustit čisté prostory).

### 8. Nasazení kontaktů



- Obrousit hrany pomocí smirkového papíru;
- nacvaknout kontakty z obou stran (důležité je správné nasazení na aktivní místa);
- nepoužívat hrubou sílu (nebezpečí poškození substrátu);

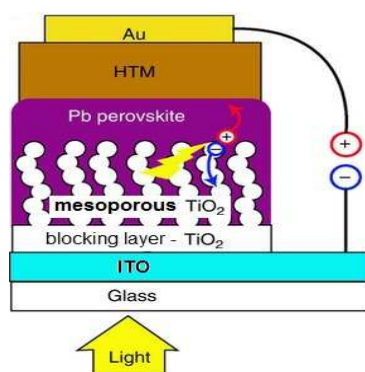


## 9. Měření

- přechýlující část na čisté skleněné straně lze ulomit;
- část na opačné straně nutno ustříhnout.
- Ossila's zero insertion force (ZIF) sockets“.

## 3.2 Metodika postupu práce se substráty upravena pro naše laboratorní podmínky

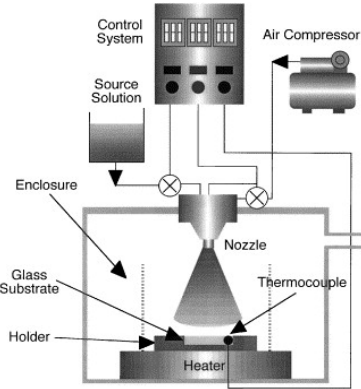
Obrázek č. 5 znázorňuje schematickou strukturu, dle které budeme články sestavovat v laboratorních podmínkách. Námi definovaný postup jsme shrnuli v tabulce č. 1. Jednotlivé kroky budou v průběhu práce upraveny a přesněji definovány na základě kvality dosažených výsledků.



Obr. č. 5: Schematické znázornění struktury experimentálního solárního článku s perovskitovou strukturou [15]

Tab. č. 1: Shrnutí jednotlivých kroků přípravy experimentálního solárního článku s perovskitovou strukturou [vlastní]

| Metodika postupu práce v našich laboratorních podmínkách |                                                   |                                 |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1.                                                       | Příprava substrátu (sklo s ITO vrstvou - Ossilla) | Čištění: běžný postup cleanlabu |

|    |                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2. | <b>bl-TiO<sub>2</sub></b><br><b>(blocking layer TiO<sub>2</sub>)</b> | <p>Metoda: spray pyrolysis<br/> Tloušťka: 60 nm (v různých zdrojích jsou uváděny tloušťky 20 – 100 nm)<br/> Materiál: 20 mM solution titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Aldrich)<br/> Teplota depozice: 450 °C</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 3. | <b>mp-TiO<sub>2</sub></b><br><b>(mesoporous TiO<sub>2</sub>)</b>     | <p>Metoda: spin-coating<br/> Postup: zvolení optimálních podmínek nanášení: proměnné hodnoty <i>akcelera</i>ce, <i>otáčky</i> a <i>čas</i><br/> Tloušťka: 600 nm (v různých člancích tato tloušťka vykazovala nejlepší výsledky)<br/> Materiál: TiO<sub>2</sub> pasta<br/> Annealing: 500 °C_30 min. (na vzduchu)<br/> Chlazení: 12 hod. postupně (jinak popraská)<br/> <i>Možnost přidání aditiv, „TiCl<sub>4</sub> treatment“</i><br/> Ponořit do 40 mM TiCl<sub>4</sub> vodného roztoku na 30 min. při 70 °C (na vzduchu).<br/> Následně promýt destilovanou vodou a ethanolem.<br/> Žítat při 500 °C_30 min. (na vzduchu).</p> |
| 4. | <b>Perovskitová vrstva</b>                                           | <p>Metoda: spin-coating<br/> Materiál: PbI<sub>2</sub> (nasycený roztok v γ-butylaceton, DMF, DHC)<br/> Postup: 2 000 rpm_30 s (dynamicky)<br/> Žítání: 150 °C_15 min. (inertní atmosféra)</p> <hr/> <p><i>Následný krok</i></p> <hr/> <p>Metoda: spin-coating<br/> Materiál: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (nasycený roztok v γ-butylaceton, DMF, DHC)<br/> Postup: 2 000 rpm_30 s</p>                                                                                                                                                                                                                                            |
| 5. | <b>HTM (hole transporting material)</b>                              | <p>Metoda: spin-coating<br/> Materiál: P3HT<br/> Postup: 3000 rpm_30 s (dynamicky)<br/> Roztok složení: P3HT/1,2-dichlorbenzen (15mg/1ml)<br/> + aditiva: 6,8 μl Li-TFSI/acetonitril (28,3 mg/1 ml)<br/> a 3,4 μl TBP [24]</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

|           |                     |                                                                                             |
|-----------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>6.</b> | <b>Au elektroda</b> | Metoda: vakuové napařování<br>Tloušťka cca 20 (30) nm                                       |
| <b>7.</b> | <b>Enkapsulace</b>  | Běžný postup: kapka epoxidové pryskyřice (Osilla), krycí sklíčko,<br>30 min. pod UV světlem |
| <b>8.</b> | <b>Měření</b>       |                                                                                             |

## 4 Práce s experimentálními solárními články na bázi perovskitové struktury

Proces výroby se konal dle metodiky postupu práce se substráty, která byla upravena pro naše laboratorní podmínky, což jsme shrnuli v tabulce č. 1 v předchozí kapitole. Manipulovat budeme pouze s bodem č. 4, tzn. s perovskitovou vrstvou. Příprava jednotlivých chemických materiálů musí být velmi přesná (na 4 desetinná místa).

Ve spolupráci s Fakultou chemickou Vysokého učení technického v Brně<sup>3</sup> jsme během opakovaných pokusů přípravy experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou dle literatury vyrobili šest sérií článků. První dvě série byly realizované bez přidání chlóru, tedy dle chemického vzorce  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . U ostatních sérií jsme aplikovali teorii přidaného chlóru, čímž vznikl výsledný chemický vzorec  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$ .

### 4.1 První série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  v molárním poměru 2 : 3. V číslech to tedy znamená:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  0,3179 g a  $\text{PbI}_2$  1,383 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách dle výše uvedené metodiky postupu po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 500 rpm.

Stabilizovaný roztok byl přefiltrován 45µm filtrem a nanesen pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 140 °C v množství 35 µl rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 30 s. s rychlostí akcelerace 500ot/s.

Po nanesení roztoku byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko jsme přenesli na plotýnku o teplotě 100 °C, kde se zahřívalo po dobu 120 minut.

Celkem bylo zhotoveno 8 vzorků. U dvou vzorků došlo k technologické chybě z důvodu nerovnoměrného nanesení. Nicméně jsme tyto vzorky využili k mikroskopické kontrole.

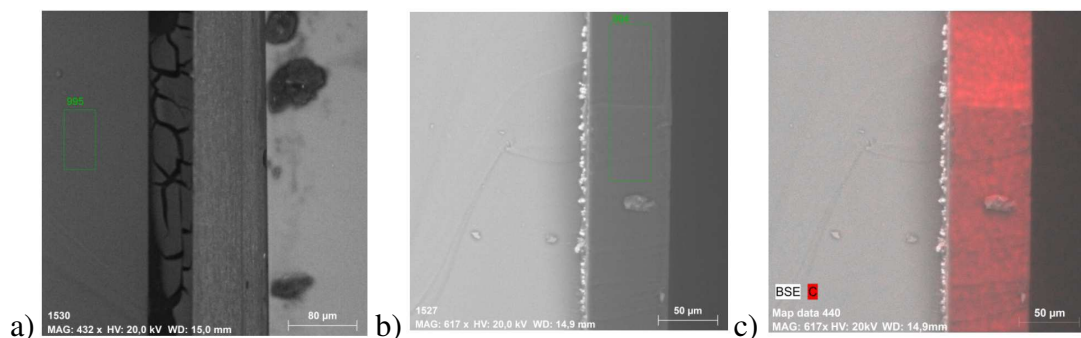
### Dosažené výsledky

První měření prokázala nízkou účinnost článků. V rozmezí 280 – 350 nm světelného spektra generovaly pouze 15 µA. Po delším uchování vzorků došlo k měření na laboratorním zařízení Zahner se zdrojem světelné energie 1000W/m<sup>2</sup>, při kterém se již testované články chovaly jako dioda.

Po nasnímání průřezu článku (vzorek 1EDS) na mikroskopu (viz obr. č. 6) jsme došli ke zjištění, že se v článku nenachází požadovaná struktura. Příčinou mohla být chyba při postupu výroby nebo mohlo dojít k propálení vrstev, čemuž by nasvědčovalo velmi vysoké množství uhlíku (viz obr. č. 7), které článek obsahoval.

---

<sup>3</sup> Zde jsme realizovali nanášení několika vrstev článků a jejich konečné měření.



Obr. č. 6: a) Snímek vzorku IEDS – narušená struktura aktivní vrstvy [vlastní]

b) Snímek vzorku IEDS – celistvost aktivní vrstvy [vlastní]

c) Snímek vzorku IEDS – zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů, (červeně vyznačená oblast obsahující uhlík) [vlastní]

Spectrum: 994

| Element   | AN | Series   | norm. C<br>[wt.%] | Atom. C<br>[at.%] | Error (3 Sigma)<br>[wt.%] |
|-----------|----|----------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Carbon    | 6  | K-series | 64,45             | 73,11             | 20,96                     |
| Oxygen    | 8  | K-series | 26,95             | 22,94             | 9,43                      |
| Sodium    | 11 | K-series | 1,60              | 0,95              | 0,39                      |
| Aluminium | 13 | K-series | 0,87              | 0,44              | 0,20                      |
| Silicon   | 14 | K-series | 4,05              | 1,97              | 0,59                      |
| Calcium   | 20 | K-series | 0,91              | 0,31              | 0,16                      |
| Iron      | 26 | K-series | 1,16              | 0,28              | 0,18                      |
| Total:    |    |          | 100,00            | 100,00            |                           |

Obr. č. 7: Spektrum prvků článku IEDS [vlastní]

## 4.2 Druhá série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  v hmotnostním poměru 2 : 3 o celkové koncentraci 9% hm. V číslech to tedy znamená:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  0,10575 g a  $\text{PbI}_2$  0,31725 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 500 rpm.

Roztok jsme nanесли pomocí spin-coatingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 140 °C, v množství 35  $\mu\text{l}$ , rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 40 s. s rychlostí akcelerace 300 ot/s.

Po nanesení byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko bylo přeneseno na plotýnku o teplotě 100 °C a zde zahříváno po dobu 30 s.

### Dosažené výsledky

Celkem bylo zhotoveno 5 vzorků. Zhotovené vzorky prokazovaly velmi nízkou účinnost při osvětlení. Nicméně při přeměření po delší době od výroby měly vzorky stále prokazatelné generační schopnosti.

### 4.3 Třetí série experimentálních solárních článků

Při výrobě třetí série článků bylo využito předchozích dvou syntetizovaných látek se změnou postupu nanášení. Nanášené látky byly po dobu nanášení zahřívány na teplotu 60 °C, abychom se vyhnuli předčasnému krystalizování při nanášení, ke kterému docházelo v předchozích sériích z důvodu teplotního spádu.

Další postup přípravy byl proveden stejným způsobem jako u předchozích sérií s jedinou změnou - vzorky byly žíhány na plotýnce po dobu 30 s. Již po 18 s je na vzorcích patrné ztmavnutí a podle předpokladu došlo k vytvoření požadované vrstvy.

Celkem bylo připraveno 10 vzorků. Tento experiment byl rozdělen na dvě části po 5 ks článků.

Celkově jsme zhotovili 8 vzorků. U jednoho vzorku jsme nanесли několik vrstev za účelem měření na mikroskopu. Následně byl tento vzorek doplněn o další vrstvy, ale již nebyl vhodný k dokončení a uzavření pro další měření. U druhého nedokončeného vzorku došlo v závěru k technologické chybě, čímž vzniklo mechanické poškození.

#### Dosažené výsledky

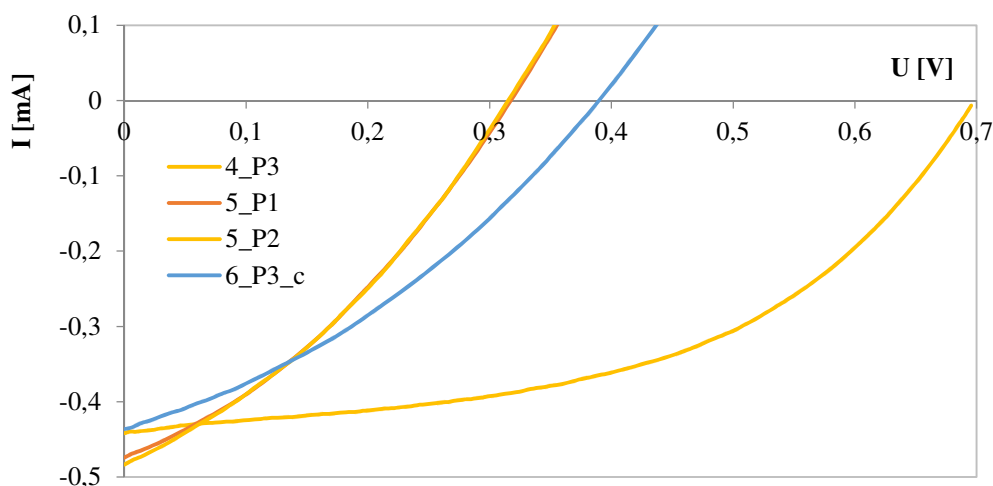
Již na první pohled změna procesu ohřevu přispěla kladným způsobem na kvalitu zhotoveného článku.

Konverzní účinnost solárních článků se pohybovala v počátečních měřeních okolo 2 %. Nejvyšší konverzní účinnosti dosáhly články č. 1 ( $\eta_{\text{MAX}} = 2.46 \%$ ), č. 2 ( $\eta_{\text{MAX}} = 2.85 \%$ ) a č. 4 ( $\eta_{\text{MAX}} = 2.56 \%$ ). Měření se uskutečnila na solárním simulátoru se zdrojem světla o hodnotě 1000 W/m<sup>2</sup>. Výsledky průměrných hodnot uvádíme v tabulce č. 2.

*Tab. č. 2: Průměr z naměřených hodnot experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou [vlastní]*

| Parametr               | $I_{\text{SC}}$<br>[mA] | $U_{\text{OC}}$<br>[mV] | $I_{\text{MAX}}$<br>[mA] | $U_{\text{MAX}}$<br>[mV] | $P_{\text{MAX}}$<br>[mW] | $FF$<br>[%] | $\eta$<br>[%] |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|---------------|
| <b>Průměr. hodnota</b> | 0.439                   | 570.228                 | 0.289                    | 366.565                  | 0.109                    | 41.749      | 1.817         |

Volt-ampérové charakteristiky vzorků č. 4, č. 5 a č. 6 jsou pro demonstraci zobrazeny v grafu č. 1.



Graf č. 1: V-A charakteristika článků č. 4, č. 5 a č. 6 [vlastní]

Účinnost solárních článků během jejich měření nebyla konstantní. Místy docházelo k jejímu stoupání a následnému poklesu. Důvod zřejmě spočívá v jejich zahřívání během měření, jelikož proměřování se konalo v krátkce na sebe navazujících intervalech.

S odstupem času se projevila dobře známá vlastnost solárních článků s perovskitovou strukturou, a to jejich degradace. Konverzní účinnost měřených struktur výrazně klesala již v rámci několika dní. Degradace je jedním ze současně nejrozsáhlejších problémů spjatých s vývojem těchto solárních článků.

### Vyhodnocení výsledků

Ze třetí série experimentálních solárních článků, která zároveň sloužila k porovnávacímu měření, vyplývají dva poznatky. Zaprvé, námi připravený roztok (5 ml 1 molárního roztoku perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  v molárním poměru 2 : 3) není vhodný pro výrobu solárního článku. Ani u kontrolních vzorků této série nedošlo k vytvoření generujícího článku ale pouze k sestavení diody.

Zadruhé, 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  v hmotnostním poměru 2 : 3 o celkové 9% hm koncentraci prokazuje v této kontrolní sérii výrazně vyšší naměřené hodnoty než v sérii č. 2, a tudíž považujeme tento krok za úspěšný.

## 4.4 Čtvrtá série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$  v molárním poměru 1 : 1 : 4 o 9% koncentraci roztoku. V číslech to tedy znamená:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  0,19561 g,  $\text{PbI}_2$  0,141822 g a  $\text{PbCl}_2$  0,08555 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 650 rpm.

Následně jsme roztok přefiltrovali 45  $\mu\text{m}$  filtrem a rozdělili na dva díly.

První díl byl nanesen pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 35 μl rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 30 s. s rychlostí akcelerace 500 ot/s. Roztok byl před nanášením regenerován po dobu 120 min při teplotě 70 °C. Poté pozvolně ochlazen na laboratorní teplotu prostředí 21,5 °C.

Druhý díl byl nanesen pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 30 μl rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 30 s. s rychlostí akcelerace 500 ot/s. Roztok byl před nanášením regenerován po dobu 120 min při teplotě 70 °C. Poté pozvolně ochlazen na teplotu 50 °C. Na této teplotě byl při nanášení udržován.

Po nanesení byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko bylo přeneseno na plotýnku o teplotě 80 °C a zde zahříváno po dobu 30 vteřin (do zabarvení).

### Dosažené výsledky

Konverzní účinnost solárních článků s perovskitovou strukturou byla během počátečních měření rovna zhruba 6 %. Nejvyšší konverzní účinnosti dosáhly články č. 1 ( $\eta_{\text{MAX}} = 7,09 \%$ ), č. 2 ( $\eta_{\text{MAX}} = 5,57 \%$ ) a č. 4 ( $\eta_{\text{MAX}} = 5,21 \%$ ). Měření byla prováděna na solárním simulátoru se zdrojem světla o hodnotě 1000 W/m<sup>2</sup>. Výsledky měření jsou v průměrných hodnotách uvedeny v tabulce č. 3.

Tab. č. 3: Průměr z naměřených hodnot solárních článků s perovskitovou strukturou [vlastní]

| Parametr               | $I_{\text{SC}}$<br>[mA] | $U_{\text{OC}}$<br>[mV] | $I_{\text{MAX}}$<br>[mA] | $U_{\text{MAX}}$<br>[mV] | $P_{\text{MAX}}$<br>[mW] | $FF$<br>[%] | $\eta$<br>[%] |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|---------------|
| <b>Průměr. hodnota</b> | 0,4653                  | 940,3767                | 0,4095                   | 759,9001                 | 0,3112                   | 71,1144     | 6,6488        |

### Vyhodnocení výsledků

V rámci probíhajícího výzkumu se podařilo vytvořit fotovoltaické články s perovskitovou solární strukturou s aktivní vrstvou CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-2</sub>Cl<sub>2</sub> dosahující konverzní účinnosti až  $\eta_{\text{MAX}} = 7,09 \%$ . Výrobní postup struktury bude dále upravován s ohledem na požadovanou stabilitu a co nejvyšší konverzní účinnost.

Při dalším zlepšení stability a konverzní účinností článků mohou být zajímavou alternativou k dnes již používaným fotovoltaickým zdrojům.

## 4.5 Pátá série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno šest vzorků článků s perovskitovou solární strukturou o složení:

- **Kovový kontakt:** Vakuově napařený hliník (Al)
- **Elektr. akceptor:** PC<sub>61</sub>BM methyl-ester [6,6]-fenyl C<sub>61</sub> butyrová kyselina
- **Aktivní materiál:** Složení CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-2</sub>Cl<sub>2</sub>

- **Oblast transportu děr:** PEDOT:PSS (Poly3,4etylenedioxythiofen): Poly(styren sulfonát)
- **Sklo:** ITO (Indium Tin Oxide) směsný oxid india a cínu:  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

Příprava nosných substrátů s ITO vrstvou probíhala následovně: substráty byly nejprve vloženy do kádinky s 5 – 10% roztokem NaOH. Poté byly po dobu 3 - 5 min ponechány v ultrazvukové lázni a propláchnuty MilliQ vodou. V závěru byly očištěny isopropylalkoholem.

PEDOT:PSS byl před nanášením metodou spin-coating přefiltrován přes 45  $\mu\text{m}$  PVDF filtr na předehřátá sklíčka o teplotě 140 °C po dobu 10 min. Poté byl MilliQ vodou očištěn katodový pruh.

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$  v molárním poměru 1 : 1 : 4 o 9% koncentraci roztoku. V číslech to tedy znamená:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  0,19561 g,  $\text{PbI}_2$  0,141822 g a  $\text{PbCl}_2$  0,08555 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C o rychlosti míchání 650 rpm. Připravený roztok jsme přefiltrovali 45 $\mu\text{m}$  filtrem.

První díl: vzorky 1 - 3 byly nanášeny pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 50  $\mu\text{l}$  rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 50 s. s rychlostí akcelerace 300 ot/s.

Druhý díl: vzorky 4 - 6 byly nanášeny pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 50  $\mu\text{l}$  rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 40 s. s rychlostí akcelerace 300 ot/s.

Roztok byl před nanášením regenerován po dobu 120 min při teplotě 70 °C. Následně pozvolna ochlazen na laboratorní teplotu prostředí 21,5 °C.

Po nanesení byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko bylo přeneseno na plotýnku o teplotě 80 °C a zde zahříváno po dobu 30 s (do zabarvení).

Spin coatingem byla také aplikována vrstva  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ . Roztok se připravoval z 10 mg/ml  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  ve směsi bezvodých rozpouštědel Chloroform:Chlorbenzen (1 : 1). Nanesli jsme jej při rychlosti otáčení 1200 ot/min po dobu 60 s v množství 50  $\mu\text{l}$ . Po nanesení byl chloroformem očištěn katodový pruh.

V závěru přípravy vzorků byly vakuově napařeny hliníkové elektrody o tloušťce 100 nm. Následně jsme uskutečnili enkapsulaci epoxidovou pryskyřicí vytvrzenou po dobu 30 min, UV světlem s přiložením krycího sklíčka a nasazením kontaktů.

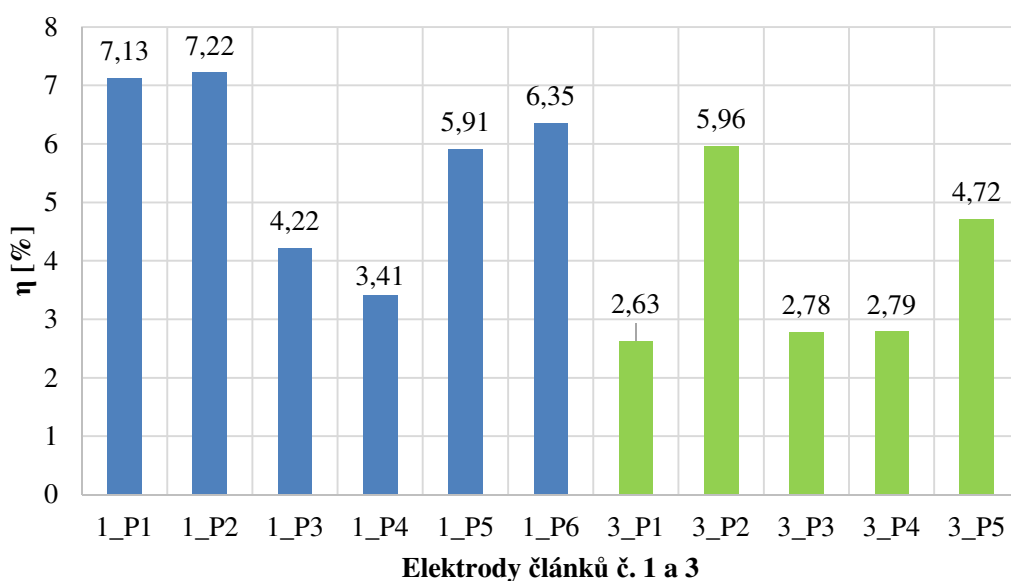
## Dosažené výsledky

Konverzní účinnost perovskitových solárních článků se pohybovala mezi 2,79 % až 7,2 %. Nejvyšší konverzní účinnosti dosáhl článek č. 1 na elektrodě P2, a to s hodnotou  $\eta_{\text{MAX}} = 7,22 \%$ . Naopak nejnižší hodnoty dosáhl článek č. 3 na elektrodě P3. Měření byla prováděna na solárním simulátoru se zdrojem světla o hodnotě 1000  $\text{W/m}^2$ . Výsledky

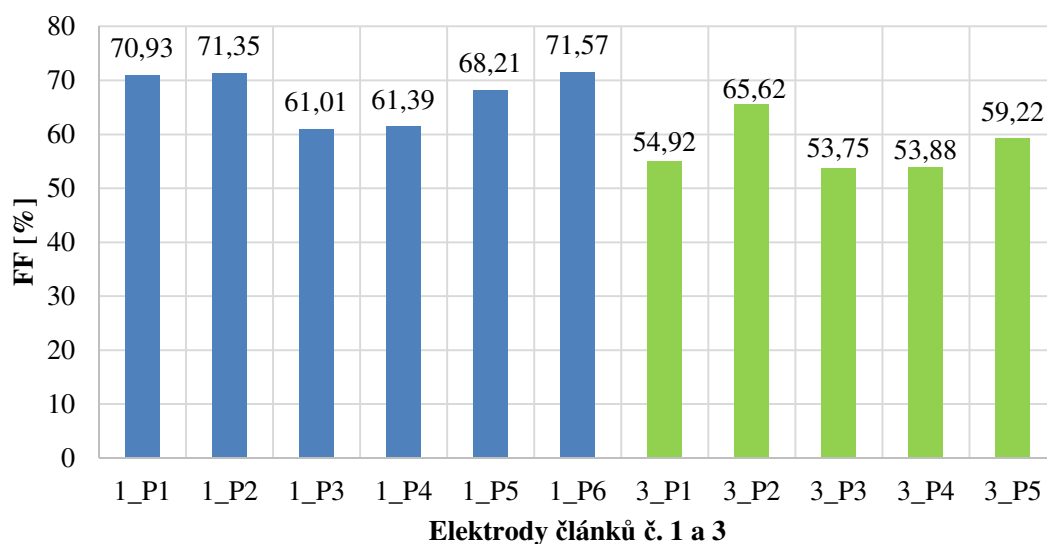
měření jsou v průměrných hodnotách uvedeny v tabulce č. 4 a grafech č. 2 a 3. Na grafu č. 4 je vyjádřena volt-ampérova charakteristika článku č. 1.

Tab. č. 4: Naměřené hodnoty fotovoltaiických článků s perovskitovou strukturou pomocí solárního simulátoru při intenzitě osvitu  $1000 \text{ W/m}^2$  [vlastní]

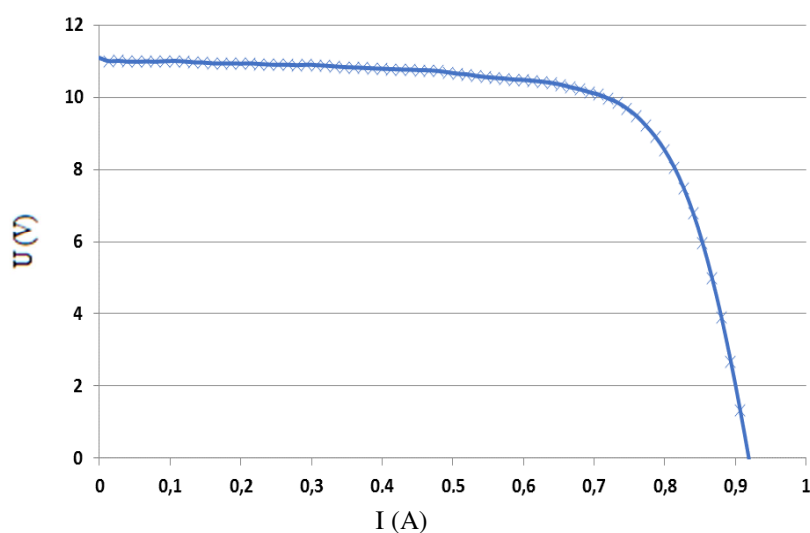
| Zařízení | Osvit<br>[W/m <sup>2</sup> ] | Jsc<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Isc<br>[mA] | Voc<br>[mV] | Pmpp<br>[mW] | FF<br>[%] | $\eta$<br>[%] |
|----------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|--------------|-----------|---------------|
| 1_P1     | 959,60                       | 10,48                        | 0,49        | 958,68      | 0,33         | 70,93     | 7,13          |
| 1_P2     | 959,60                       | 11,02                        | 0,52        | 918,46      | 0,34         | 71,35     | 7,22          |
| 1_P3     | 959,60                       | 10,70                        | 0,50        | 646,29      | 0,20         | 61,01     | 4,22          |
| 1_P4     | 959,60                       | 8,75                         | 0,41        | 634,02      | 0,16         | 61,39     | 3,41          |
| 1_P5     | 959,60                       | 9,73                         | 0,46        | 890,33      | 0,28         | 68,21     | 5,91          |
| 1_P6     | 959,60                       | 9,48                         | 0,44        | 936,07      | 0,30         | 71,57     | 6,35          |
| 3_P1     | 959,60                       | 5,15                         | 0,24        | 928,53      | 0,12         | 54,92     | 2,63          |
| 3_P2     | 959,60                       | 10,27                        | 0,48        | 883,63      | 0,28         | 65,62     | 5,96          |
| 3_P3     | 959,60                       | 10,88                        | 0,51        | 475,35      | 0,13         | 53,75     | 2,78          |
| 3_P4     | 959,60                       | 10,05                        | 0,47        | 514,53      | 0,13         | 53,88     | 2,79          |
| 3_P5     | 959,60                       | 9,52                         | 0,45        | 838,21      | 0,22         | 59,22     | 4,72          |



Graf č. 2: Konverzní účinnost u všech elektrod článků č. 1 a 3 [vlastní]



Graf č. 3: Fill faktor u elektrod článků č. 1 a 3 [vlastní]



Graf č. 4: V-A charakteristika článku č. 1 na solárním simulátoru při osvitu  $1000 \text{ W/m}^2$  [vlastní]

### Vyhodnocení výsledků

V rámci probíhajícího výzkumu se podařilo solární články s perovskitovou solární strukturou s aktivní vrstvou  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$  dosahující konverzní účinnosti až  $\eta_{\text{MAX}} = 7,22 \%$ . Výrobní postup struktury bude dále upravován s ohledem na požadovanou stabilitu a co nejvyšší konverzní účinnost.

Při dalším zlepšení stability a konverzní účinnosti článků mohou být zajímavou alternativou k dnes již používaným fotovoltaickým zdrojům.

## 4.6 Šestá série experimentálních solárních článků

Pro namíchání roztoku perovskitu je zapotřebí čistá kádinka, míchací fazolka a chemické materiály: prášková podoba MAI (metyl amonium jodid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ ), rozpouštědlo DMF (dimethylformamid), prášková podoba  $\text{PbI}_2$  (jodid olovnatý) a prášková podoba  $\text{PbCl}_2$  (chlorid olovnatý).

Čistá kádinka byla vymyta DEMI vodou, opláchnutá isopropylalkoholem a vložena do sušičky vyschnout. Mezitím byla DEMI vodou očištěna míchací fazolka a připravena dvousekční pipeta.

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$  v molárním poměru 2 : 3. V číslech to tedy znamená:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  0,19 g,  $\text{PbCl}_2$  0,08 g a  $\text{PbI}_2$  0,14 g. Odvážená sypká směs byla doplněna rozpouštědlem DMF k objemu 5 ml. Do připraveného roztoku jsme vložili míchací fazolku. Roztok byl připravován po dobu 12 hod při teplotě 70 °C a rychlosti míchání 750 ot/min. Syntéza materiálů by měla probíhat za tmy, a tudíž byl roztok připraven v podvečerních hodinách a míchán přes noc.

Připravený roztok perovskitu byl nanášen na laboratorní skla s ITO vrstvou a PEDOTem. Tato skla byla před nanesením PEDOTu důkladně očištěna v ultrazvukové čističce, poté omyta DEMI vodou a ofoukaná dusíkem. Následně se nanesla vrstva PEDOTu pomocí spin coateru při rychlosti otáčení 5000 ot/min. Celý výše zmíněný proces proběhl na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.

Připravená laboratorní skla s PEDOTem jsme vložili do glove boxu s dusíkovou atmosférou. Skla jsme vyskládali na plotýnku, kde byla nastavena teplota 100 °C, na cca 5 min z důvodu odparu vlhkosti.

Nanesení perovskitového roztoku v množství 40  $\mu\text{l}$  jsme uskutečnili pomocí pipety. Sklo již bylo přichystáno na spin counteru, což nám dopomohlo k rovnoměrnému nanesení roztoku po celé ploše.

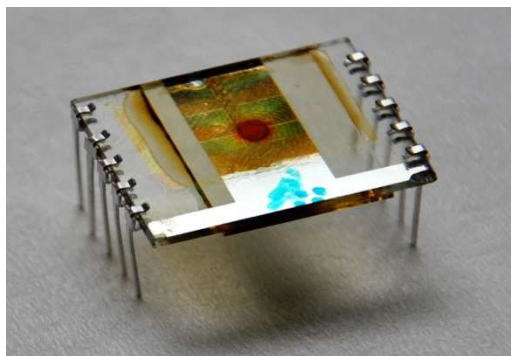
Po nanesení a odstředění perovskitového roztoku následovalo vyžíhání na plotně, která byla nastavena na teplotu 80 °C. Žíhání probíhalo v časovém rozmezí 30 – 60 s. Konkrétní doba byla určena dle tmavnutí vzorku. Jakmile vzorek změnil barvu po celé ploše, žíhání bylo dokončeno. Vzorky jsme odebrali z plotny, aby nedošlo k jejich přepálení.

Další postup probíhal na Fakultě chemické VUT, kde se nanesla vrstva PCB. Před samotným nanesením PCB bylo potřeba očistit katodovou stranu pomocí DEMI vody. Nanesení 60  $\mu\text{l}$  roztoku probíhalo v čistých prostorách, v glove boxu, na spin counteru při 1200 rpm. Po aplikaci PCB vrstvy jsme opět vyčistili katodový pruh od PCB pomocí chloroformu.

Připravená skla jsme vložili do přípravku pro napařování hliníkových elektrod. Následně jsme vzorky umístili do napařovací komory.

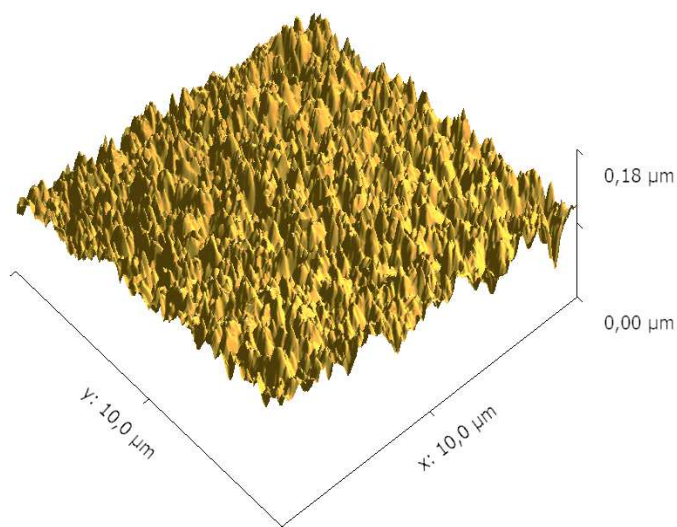
Jakmile bylo dokončeno napařování hliníkových elektrod, nastal proces enkapsulace. Pipetou jsme nanесли kapku epoxidu do středu skla a krycí sklíčko jsme umístili doprostřed. Připravená skla jsme přesunuli pod UV světlo, aby mohlo dojít k vytvrzení epoxidu.

O cca 30 min později byly články pod UV světlem vytvrzeny. Vyjmuli jsme je a jejich okraje očistili od zbylých nečistot. Aby nedošlo k uštípnutí skel při nasazování kontaktů, byly kraje skel sraženy na smirkovém papíru. V posledním kroku jsme nasadili kontakty, odlomili přebývajících vrchní části a odstříhali spodní části, které spojovaly všechny vývody dohromady. Obr. č. 8 zobrazuje výsledný produkt naší přípravy.



*Obr. č. 8: Výsledný solární článek s perovskitovou strukturou [vlastní]*

V rámci šesté série experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou bylo připraveno šest kusů. Během přípravy byl jeden kus použit k mikroskopickému náhledu na strukturu PEDOTu, tedy ještě před nanesením perovskitu. Druhý kus jsme odebrali po nanesení a vyžihání perovskitu, abychom získali náhled na perovskit pomocí AFM mikroskopu. Výsledek tohoto pozorování zobrazuje obr. č. 9. V omezené oblasti pozorování,  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , krystaly dosahovaly výšky  $18 \mu\text{m}$ . Na třetím kusu byla porušena hliníková elektroda. Tato chyba nastala při pokusu zprovoznění článku bez enkapsulace za účelem mikroskopického zkoumání daného kroku.



*Obr. č. 9: Struktura perovskitu na AFM mikroskopu [vlastní]*

V konečném výsledku se nám podařilo zkompletovat 3 články. Nicméně samotné měření nastalo pouze u dvou vzorků (č. 1 a 3), jelikož u druhého článku se objevila porucha v podobě velkého odporu čili špatného nakontaktování.

Měření proběhlo automatizovaně na Fakultě chemické VUT. Využili jsme solárního simulátoru od firmy LOT – QuantumDesign, který poskytuje širokopásmové spektrum světla od UV až do IR. Základem simulátoru je xenonová výbojka s teplotou světla 6000 K, což je teplota velmi blízká teplotě slunečního světla.

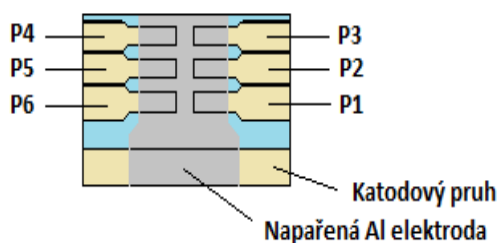
## Dosažené výsledky

Šestá série experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou přinesla nejvyšší hodnoty účinnosti a faktoru plnění, i když v konečném důsledku zbyly pouze dva vzorky (č. 1 a č. 3) funkční.

V následujících grafických závislostech V-A charakteristiky jsou proměřeny jednotlivé elektrody za tmy a při osvětlení. Z grafů je patrné, že při zatemnění články vykazují charakteristiku jako polovodičová dioda.

Funkční vzorky byly změřeny opakovaně po 20 hodinách, abychom zaznamenali pokles účinnosti vlivem degradace perovskitového materiálu.

Na obrázku obr. č. 10 je znázorněno zapojení elektrod článku pro měření.



Obr. č. 10: Zapojení elektrod pro měření [vlastní]

## Vzorek č. 1

V rámci vzorku č. 1 vykazuje nejvyšší účinnost a Fill Factor elektroda č. P1, což je barevně vyznačeno v tabulce č. 5. V tabulce č. 6 vidíme naměřené veličiny po 20 hod. Elektroda P1, která dosahovala nejvyšší účinnosti při prvním měření, degradovala po 20 hod více než elektroda P2. Jinými slovy elektroda P2 měla po 20 hod vyšší účinnost než elektroda P1.

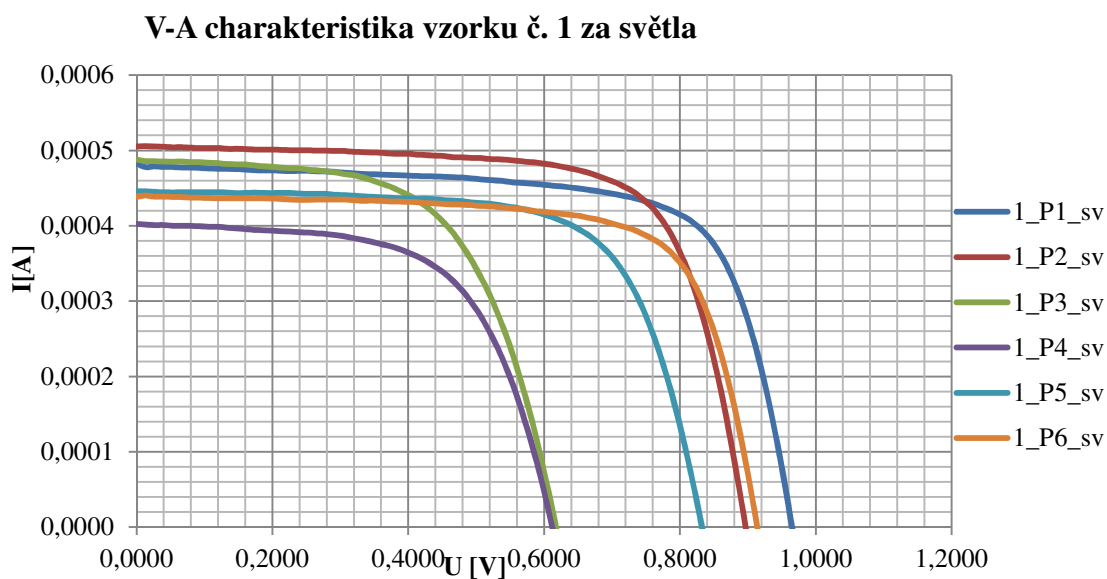
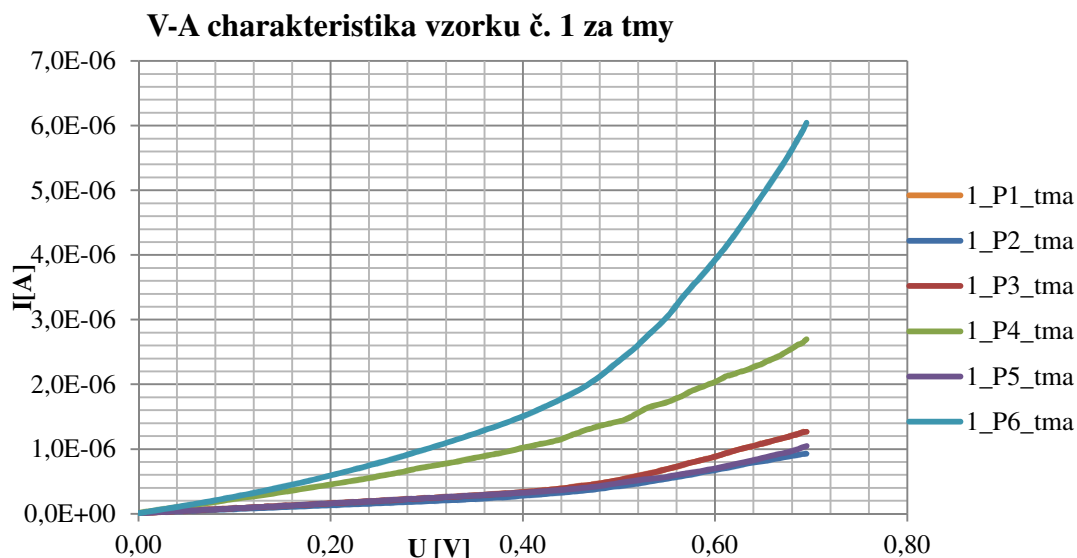
Tab. č. 5: Výsledky měření u vzorku č. 1 [vlastní]

| Vzorek 1 | Jsc<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Isc<br>[mA] | Voc<br>[mV] | Impp<br>[mA] | Vmpp<br>[mV] | Pmpp<br>[mW] | FF<br>[%] | η<br>[%] |
|----------|------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-----------|----------|
| 1_P1_sv  | 10,2613                      | 0,4802      | 964,9921    | 0,4082       | 813,4861     | 0,3321       | 71,6617   | 7,0960   |
| 1_P2_sv  | 10,8066                      | 0,5057      | 896,5681    | 0,4442       | 733,2897     | 0,3257       | 71,8317   | 6,9597   |
| 1_P3_sv  | 10,4048                      | 0,4869      | 617,3887    | 0,4037       | 453,1889     | 0,1830       | 60,8569   | 3,9093   |
| 1_P4_sv  | 8,5942                       | 0,4022      | 611,6163    | 0,3372       | 453,1956     | 0,1528       | 62,1151   | 3,2650   |
| 1_P5_sv  | 9,5165                       | 0,4454      | 832,2461    | 0,3869       | 666,5850     | 0,2579       | 69,5820   | 5,5110   |
| 1_P6_sv  | 9,3893                       | 0,4394      | 913,5279    | 0,3827       | 759,9325     | 0,2908       | 72,4420   | 6,2136   |
| Průměr   |                              |             |             |              |              |              | 68,0816   | 5,4924   |

Tab. č. 6: Výsledky měření u vzorku č. 1 o 20 hod později [vlastní]

| Vzorek 1              | Jsc<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Isc<br>[mA] | Voc<br>[mV] | Impp<br>[mA] | Vmpp<br>[mV] | Pmpp<br>[mW] | FF<br>[%] | η<br>[%] |
|-----------------------|------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-----------|----------|
| 1_P1_sv<br>po 20 hod. | 9,3279                       | 0,4365      | 975,1983    | 0,3746       | 799,9039     | 0,2996       | 70,3769   | 6,4018   |
| 1_P2_sv<br>po 20 hod. | 9,9423                       | 0,4653      | 940,3767    | 0,4095       | 759,9001     | 0,3112       | 71,1144   | 6,6488   |
| 1_P3_sv<br>po 20 hod. | 9,8577                       | 0,4613      | 618,9042    | 0,3808       | 439,6925     | 0,1674       | 58,6381   | 3,5775   |
| 1_P4_sv<br>po 20 hod. | 8,0864                       | 0,3784      | 622,8998    | 0,3133       | 453,0830     | 0,1419       | 60,2078   | 3,0327   |
| 1_P5_sv<br>po 20 hod. | 8,8028                       | 0,4120      | 895,9105    | 0,3560       | 706,4791     | 0,2515       | 68,1491   | 5,3746   |
| 1_P6_sv<br>po 20 hod. | 8,5662                       | 0,4009      | 945,5364    | 0,3456       | 786,5391     | 0,2718       | 71,7042   | 5,8078   |
| Průměr                |                              |             |             |              |              |              | 66,6984   | 5,1405   |

V grafech č. 5 a 6 je změřena V-A charakteristika článku č. 1 za tmy a při osvětlení.



### Vzorek č. 3

Vzorek č. 3 vykazuje na elektrodě P2 nejvyšší účinnost i Fill Factor, což jsme vyznačili v tabulce č. 17. Nicméně celkové hodnoty článku jsou nižší než u vzorku č. 1, přičemž elektrody P2 a P5 vyčnívají svými parametry nad zbylými elektrodami. V tabulce č. 8 vidíme naměřené veličiny o 20 hod později, přičemž elektroda P2 měla nejvyšší účinnost ihned po přípravě i při opakovaném měření.

Tab. č. 7: Výsledky vzorku č. 3 [vlastní]

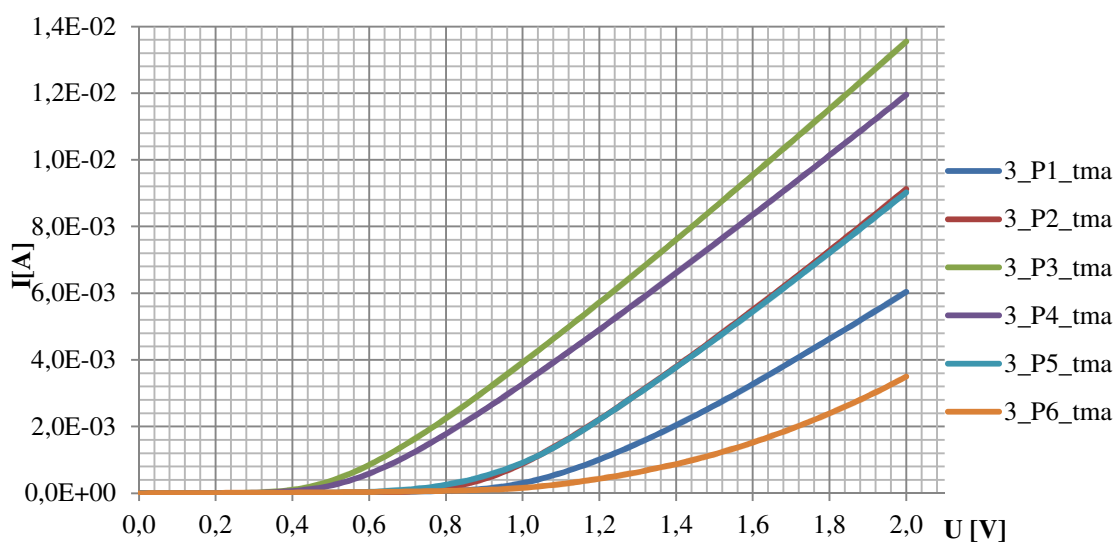
| Vzorek 3 | Jsc<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Isc<br>[mA] | Uoc<br>[mV] | Imp<br>[mA] | Umpp<br>[mV] | Pmpp<br>[mW] | FF<br>[%] | η<br>[%] |
|----------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----------|----------|
| 3_P1_sv  | 5,2835                       | 0,2473      | 862,8793    | 0,1836      | 626,5793     | 0,1150       | 53,9135   | 2,4579   |
| 3_P2_sv  | 10,0059                      | 0,4683      | 833,2921    | 0,4076      | 639,9355     | 0,2609       | 66,8487   | 5,5738   |
| 3_P3_sv  | 10,5557                      | 0,4940      | 462,2992    | 0,4070      | 306,6406     | 0,1248       | 54,6480   | 2,6668   |
| 3_P4_sv  | 9,8114                       | 0,4592      | 502,7920    | 0,3654      | 346,4718     | 0,1266       | 54,8397   | 2,7053   |
| 3_P5_sv  | 9,3460                       | 0,4374      | 776,8723    | 0,3665      | 559,8497     | 0,2052       | 60,3925   | 4,3849   |
| 3_P6_sv  | 1,1259                       | 0,0527      | 651,2298    | 0,0335      | 426,7845     | 0,0143       | 41,7161   | 0,3059   |
| Průměr   |                              |             |             |             |              |              | 55,3931   | 3,0158   |

Tab. č. 8: Výsledky vzorku č. 3 o 20 hod později [vlastní]

| Vzorek 3              | Jsc<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Isc<br>[mA] | Uoc<br>[mV] | Imp<br>[mA] | Umpp<br>[mV] | Pmpp<br>[mW] | FF<br>[%] | η<br>[%] |
|-----------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----------|----------|
| 3_P1_sv<br>po 20 hod. | 4,6972                       | 0,2198      | 919,3294    | 0,1705      | 679,8506     | 0,1159       | 57,3443   | 2,4763   |
| 3_P2_sv<br>po 20 hod. | 9,1788                       | 0,4296      | 874,3045    | 0,3664      | 666,5306     | 0,2442       | 65,0320   | 5,2188   |
| 3_P3_sv<br>po 20 hod. | 9,8720                       | 0,4620      | 425,7986    | 0,3669      | 279,6736     | 0,1026       | 52,1574   | 2,1924   |
| 3_P4_sv<br>po 20 hod. | 9,1885                       | 0,4300      | 456,3208    | 0,3317      | 306,3307     | 0,1016       | 51,7750   | 2,1709   |
| 3_P5_sv<br>po 20 hod. | 8,5594                       | 0,4006      | 796,4753    | 0,3259      | 559,8564     | 0,1824       | 57,1835   | 3,8984   |
| 3_P6_sv<br>po 20 hod. | 0,9705                       | 0,0454      | 620,1396    | 0,0275      | 372,9849     | 0,0103       | 36,4242   | 0,2192   |
| Průměr                |                              |             |             |             |              |              | 53,3194   | 2,6960   |

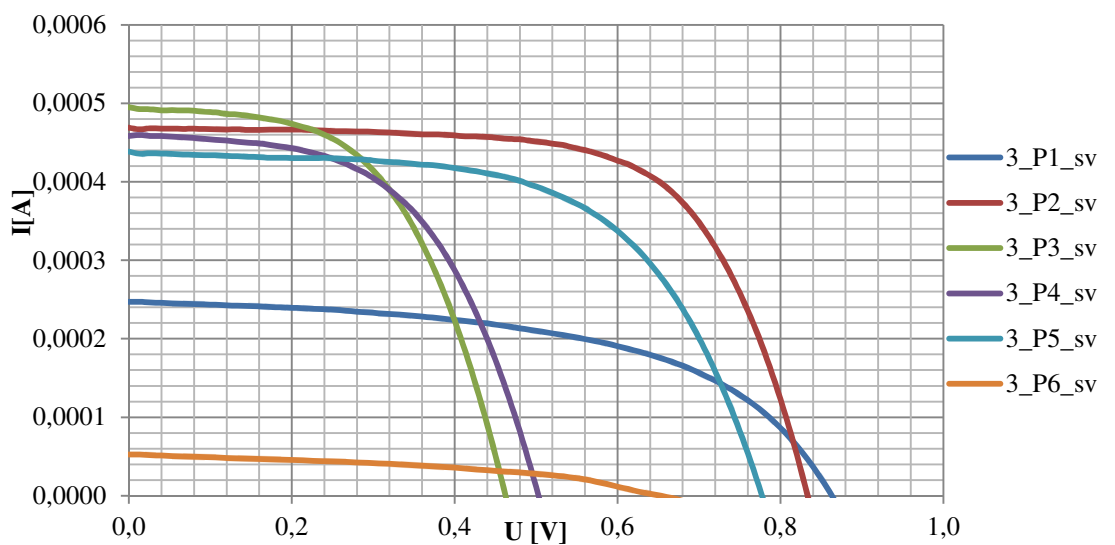
V grafech č. 7 a 8 je změřena V-A charakteristika článku č. 3 za tmy a při osvětlení.

**V-A charakteristika vzorku č. 3 za tmy**



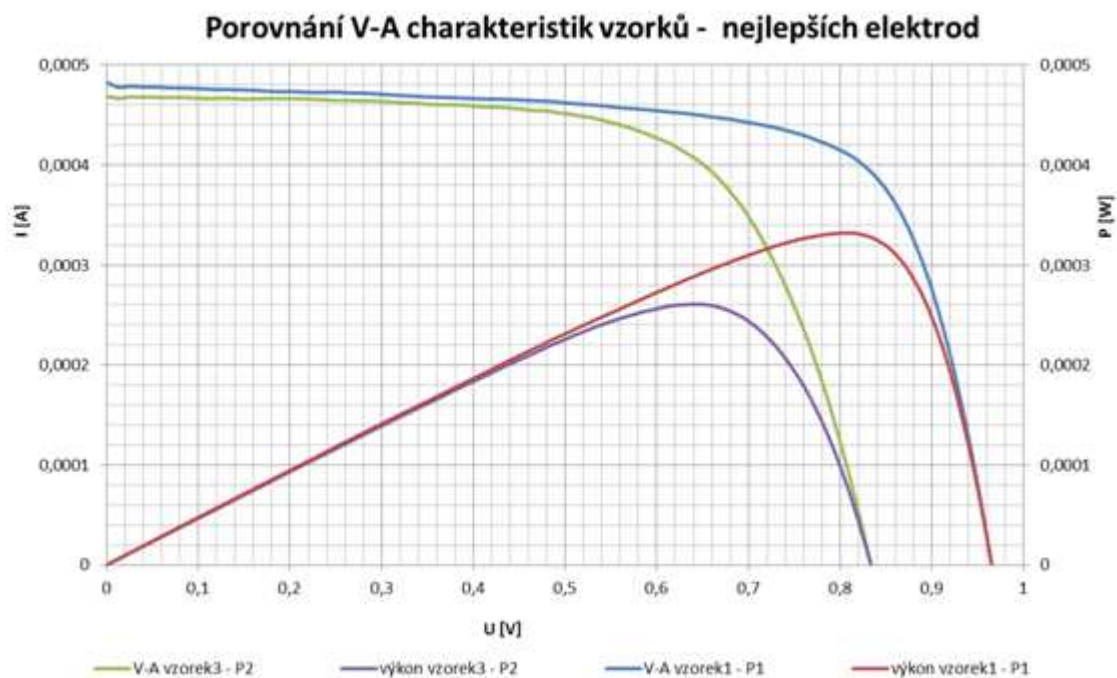
*Graf č. 7: Měření vzorku č. 3 za tmy [vlastní]*

**V-A charakteristika vzorku č. 3 za světla**



*Graf č. 8: Měření vzorku č. 3 za světla [vlastní]*

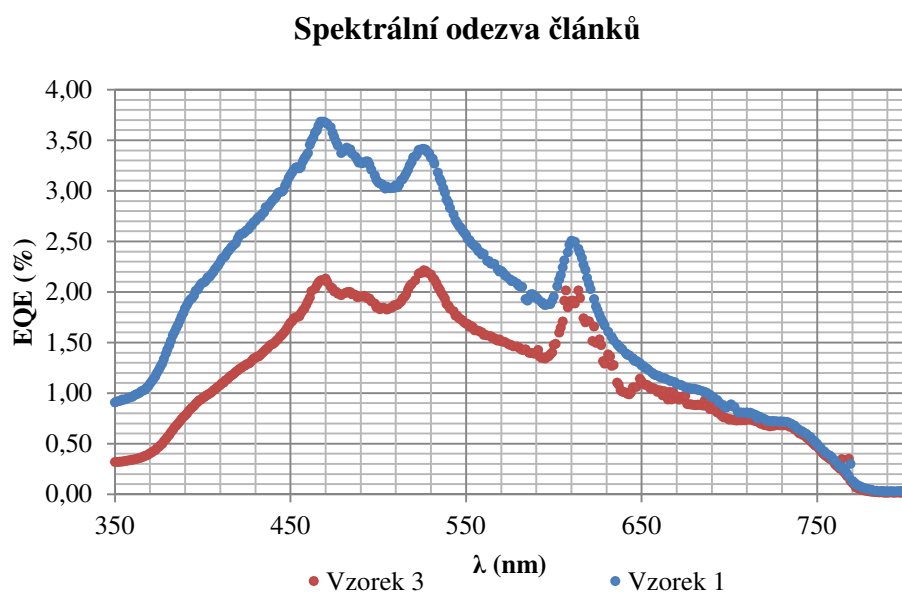
Na grafu č. 9 vidíme porovnání volt-ampérových charakteristik nejefektivnějších elektrod článků č. 1 a č. 3.



Graf č. 9: Porovnání V-A charakteristik nejefektivnějších elektrod vzorků č. 1 a č. 3

### Spektrální odezva článků

Na Fakultě chemické VUT jsme si ověřili získané struktury vzorků pomocí spektrální odezvy článků. Ověření probíhá na základě známé vlastnosti perovskitů, a to reakci na UV záření. Z grafu č. 10 je patrné, že celková odezva obou článků je soustředěna na přelomu UV záření a viditelného spektra světla s maximem u 470 nm, z čehož nám vyplývá, že se jedná o perovskitovou strukturu.



Graf č. 10: Spektrální odezva článků č. 1 a 3

## II ZÁVĚR

Disertační práce si kladla za úkol připravit a optimalizovat solární článek s perovskitovou strukturou na bázi  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Definovali jsme přesné požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku, určili jejich fotovoltaiické vlastnosti v závislosti na složení.

V rámci spolupráce s chemickou fakultou Vysokého učení technického v Brně se nám podařilo vysoutěžit mezifakultní projekt s názvem „*Optimalizace perovskitového solárního článku na bázi  $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ , ( $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )*“ jehož cílem bylo optimalizovat vlastnosti solárního článku s perovskitovou strukturou.

Níže si shrneme poznatky k dílčím cílům disertační práce.

### *I Seznámení s obecnou problematikou solárních článků na bázi perovskitových struktur.*

V rámci teoretické části disertační se seznamujeme s fotovoltaiickými články citlivými na barevnou složku světelného spektra. Do výše zmíněné skupiny zahrnujeme i perovskitové struktury. Ve druhé kapitole se zabýváme jejich odvozením, vznikem, vodivostí i způsobem výroby. V neposlední řadě se věnujeme dosavadnímu výzkumu a vývoji článků s perovskitovou solární strukturou.

### *II Sestavení funkčního experimentálního (referenčního) solárního článku s aktivní vrstvou z $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ , dle již definovaných dostupných postupů, pro ověření jeho funkčnosti a pro srovnání s následnými modifikacemi.*

V první kapitole shrnujeme obecné informace týkající se fotovoltaiických článků citlivých na barevnou složku světelného spektra. Abychom se seznámili s principem funkčnosti těchto solárních článků, vytvořili jsme tzv. pre-experiment s názvem „*Experimentální příprava Grätzelových solárních článků*“, při kterém jsme se naučili pracovat s jednotlivými vlastnostmi dle již definovaných postupů, a zároveň jsme si ověřili funkčnost samotných článků.

Ve druhé kapitole jsou uvedeny čtyři způsoby přípravy perovskitů pro solární články, při kterých by mělo dojít k věrohodné reprodukci výsledků. Výchozí vzorek pro náš výzkum, uvedený ve stejné kapitole, dosáhl účinnosti přeměny 7,4 % s FF 77 %, přičemž jeho výsledky je možné za pomoci stejné metody věrohodně reprodukovat.

### *III Zvýšení absorpce aktivní vrstvy solárního článku pomocí methylammonium lead halids ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), který bude syntetizován z jodidu olovnatého ( $\text{PbI}_2$ ) a methylammonium jodidu ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ). Při syntéze bude zkoumán vliv poměru reaktantu na samotné podmínky (čas, teplota). Dalším zkoumaným prvkem bude vliv doby a teploty žíhání, při přípravě této vrstvy, na absorpci a stabilitu.*

V průběhu zpracování projektu jsme změnili složení struktury článku. Abychom zjednodušili výrobní proces, byla vrstva  $\text{TiO}_2$  nahrazena vrstvou PEDOT:PSS, přičemž nám tento krok přinesl i ekonomickou úsporu.

Vyvinuli jsme funkční vzorky solárního článku se strukturou ITO/ PEDOT:PSS/ perovskitová vrstva/  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ / Al s aktivní perovskitovou vrstvou nejprve na bázi  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , posléze  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ .

Uskutečnili jsme chemické úpravy použitých materiálů na základě dosažených výsledků, které jsme získali z předchozích realizovaných vzorků. Během výroby jednotlivých vzorků jsme zkoumali vliv odlišných koncentrací roztoku  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  na výsledné vlastnosti článku. Nejlepších vlastností bylo dosaženo při použití 1 molárního roztoku poníženého na 9% koncentraci.

Byla stanovena vhodná metodika způsobu nanášení perovskitových struktur z hlediska dosažení co nejvyšší konverzní účinnosti vzorků ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\eta_{\text{MAX}} = 0,5 \%$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$   $\eta_{\text{MAX}} = 5,48 \%$ ). Dále jsme určili postupy snižující degradaci použitých materiálů (vhodné nastavení parametrů výrobního procesu).

V oblasti podpůrného výzkumu byly zkoumány struktury a případné defekty realizovaných solárních článků s perovskitovou strukturou metodami environmentální rastrovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Optimálních výsledků bylo dosaženo při velmi tenkých vrstvách (v jednotkách  $\mu\text{m}$ ).

Zabývali jsme se prvkovou analýzou vzorků, na jejímž základě došlo k upravení metod výroby perovskitových solárních článků (např. detekovaný nežádoucí nadbytek uhlíku vedl k výraznému omezení používaných teplot u realizace perovskitových struktur). Na základě výsledů EDS analýzy byla stanovena optimální teplota během procesu žíhání na  $80^\circ\text{C}$  po dobu 30 s.

U realizovaných vzorků jsme pomocí solárního simulátoru uskutečnili doprovodné testy, jejichž prostřednictvím jsme následně analyzovali výsledné volt-ampérové charakteristiky. Těmito testy byla ověřena funkčnost vzorku a zjištěny charakteristické parametry včetně výsledné účinnosti.

#### *IV Sestavení solárního článku z optimalizovaných materiálů a postupů za účelem vytvoření dlouhodobě stabilních solárních článků s vysokou účinností fotonvoltaické konverze.*

Sestavení solárního článku jsme realizovali ve spolupráci se studentem Bc. J. Lungou v rámci jeho diplomové práce, kterou vypracoval pod vedením autora této disertační práce.

Příprava první série experimentálních perovskitových solárních článků byla realizována krok po kroku dle odborné literatury. Nicméně i přes dodržení přesného postupu se nám nepodařilo připravit sérii, která by dosahovala měřitelných parametrů. Výsledky druhé série byly obdobné jako u série první, přičemž jsme zachovali původní postup.

U třetí série jsme dosáhli měřitelných výsledků, kdy bylo docíleno účinnosti 2,85 %. Dle odborné literatury jsme přidali chlór, čímž se změnilo výsledné chemické složení  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$ . Nicméně série velmi rychle degradovala a nebylo možné po delší době znovu opakovat měření. Experiment pokračoval čtvrtou sérií, která navazovala na teorii přidaného chlóru jako při výrobě předchozí série. Byly zpřesněny gramáže jednotlivých materiálů.

Pátá série již dosáhla slibných výsledků, kdy na nejlepší elektrodě byla naměřena účinnost 7,22 %. Tato série přinesla prozatím nejlepší naměřené výsledky. Pouze s jedním vzorkem, který vlivem chemického složení degradoval, nebylo možné později pracovat. Ostatní naměřené parametry z páté série jsou uvedeny v příloze B, přičemž jsme se zabývali pouze články, které měly účinnost vyšší než 1 %. Následně jsme se pokusili reprodukovat výsledky, ale i přes dodržení striktnějších postupů bylo dosaženo nižší účinnosti, a to 5,47 %.

V šesté sérii byl postup přípravy dodržen přesně dle pokynů z páté série, avšak bylo dbáno na velmi přesné odvážení jednotlivých chemických složek. Postup přípravy je podrobněji rozepsán v kapitole 6.6. Tato série přinesla prozatím nejefektivnější naměřené výsledky s ohledem na výkon a stabilitu článků. Ačkoli byly vyrobeny pouze dva funkční vzorky, byla u prvního článku na elektrodě P1 naměřena účinnost 7,1 % a FF 71,66 %. Elektroda P2 u stejného článku vykazovala účinnost 6,96 % a FF 71,83 %. Tyto výsledky téměř dosahovaly parametrů, které uvádí odborná literatura. Opakované měření potvrdilo degradaci solárních článků s perovskitovou strukturou, neboť o 20 hod později byly patrné úbytky účinnosti v řádech desetin. Více se naše práce degradaci článků nevěnuje. Nicméně tato problematika bude v budoucích letech důležitou součástí dalšího vývoje solárních článků s perovskitovou strukturou. Z naměřené spektrální odezvy obou článků je patrné maximum na vlnové délce 470 nm. Tato vlnová délka odpovídá modré barvě, kterou nalezneme na začátku viditelného spektra, tedy na hranici s UV světlem. Z této skutečnosti můžeme předpokládat, že jsme docílili perovskitové struktury, neboť jak je známo, perovskity reagují především na UV světlo.

Na základě optimalizované metodiky postupu práce v této dizertační práci jsme byli schopni připravit solární článek s perovskitovou strukturou s relativně vysokou účinností. Tyto typy solárních článků mohou do budoucna pomoci zefektivnit účinnost stávajících fotovoltaických článků použitím tzv. sendvičových struktur, kdy perovskity pohlcují ultrafialové části spektra, a zároveň propouští viditelné spektrum, se kterým pracuje křemíkový článek. Další možností je jejich aplikace do výplně okenních tabulí pro realizace malých domácích zdrojů.

V rámci svého doktorského studia na VUT v Brně navázali na naši práci 2 studenti. Veškeré výsledky byly prezentovány na českých i zahraničních konferencích a v impaktovaných zahraničních časopisech, jako např. Journal of Photovoltaics.

## **Současný trend a postup na přelomu let 2021 a 2022**

Solární články s perovskitovou strukturou nejsou pouze tématem, které plní stránky sborníků vědeckých časopisů, ale dochází k postupnému zahájení sériové výroby solárních článků s využitím perovskitových struktur. Jedná se o hybridní články, kde je nad klasický křemíkový článek vložena perovskitová struktura, přičemž každá vrstva pracuje s jiným světelným spektrem.

Velkou výhodou perovskitů je částečná transparentnost a nižší závislost na přímém slunečním světle. Oxford PV prezentoval článek s cca 28% účinností (vzorková výroba prvních variant běžela od roku 2017), v prosinci roku 2020 získali certifikaci na svou poslední verzi, která dosahuje 29,52% účinnosti. Zároveň splňují IEC 61215, tedy požadavky na životnost solárních panelů.

Uvedená verze článků se stane základem nového produktu, který bude vyráběn v nové továrně v Brandenburg západně od Berlína. Továrna byla dokončena v červenci roku 2021 a už v letošním roce (2022) by měla zahájit sériovou výrobu. Předpokladem je výrobní kapacitou přibližně 100 MW ročně.

Cílem současného výzkumu je snaha pokořit 30% hranici účinnosti.

### III SEZNAM LITERATURY

- [1] O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. *Nature*. 1991-10, roč. 353, čís. 6346, s. 737–740. Dostupné online [cit. 2019-09-20]. [ISSN 0028-0836](#). [DOI 10.1038/353737a0](#)
- [2] KALTENBRUNNER, Martin, Getachew ADAM, Eric Daniel GŁOWACKI, et al. 2015-8-24. Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide–metal
- [3] LIU, M.; JOHNSTON, M.B.; SNAITH, H.J., Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501, (7467), 395-398.
- [4] KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131, (17), 6050-6051.
- [5] IM, J.-H.; LEE, C.-R.; LEE, J.-W.; PARK, S.-W.; PARK, N.-G., 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, 3, (10), 4088-4093.
- [6] KIM, H.-S.; LEE, C.-R.; IM, J.-H.; LEE, K.-B.; MOEHL, T.; MARCHIORO, A.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; YUM, J.-H.; MOSER, J.E.; GRATZEL, M.; PARK, N.-G., Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2012, 2.
- [7] LEE, M.M.; TEUSCHER, J.; MIYASAKA, T.; MURAKAMI, T.N.; SNAITH, H.J., Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 2012, 338, (6107), 643-647.
- [8] ETGAR, L.; GAO, P.; XUE, Z.; PENG, Q.; CHANDIRAN, A.K.; LIU, B.; NAZEERUDDIN, M.K.; GRÄTZEL, M., Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, (42), 17396-17399.
- [9] QIU, J.; QIU, Y.; YAN, K.; ZHONG, M.; MU, C.; YAN, H.; YANG, S., All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanowire arrays. *Nanoscale*, 2013, 5, (8), 3245-3248.
- [10] NOH, J.H.; IM, S.H.; HEO, J.H.; MANDAL, T.N.; SEOK, S.I., Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters*, 2013, 13, (4), 1764-1769.
- [11] HEO, J.H.; IM, S.H.; NOH, J.H.; MANDAL, T.N.; LIM, C.-S.; CHANG, J.A.; LEE, Y.H.; KIM, H.-J.; SARKAR, A.; NAZEERUDDIN, M.D.; GRATZEL, M.; SEOK, S.I., Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat Photon*, 2013, 7, (6), 486-491.
- [12] BALL, J.M.; LEE, M.M.; HEY, A.; SNAITH, H.J., Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6, (6), 1739-1743.
- [13] BURSCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.;

NAZEERUDDIN, M.K.; GRATZEL, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, 499, (7458), 316-319.

[14] WOJCIECHOWSKI, K.; SALIBA, M.; LEIJTENS, T.; ABATE, A.; SNAITH, H.J., Sub-150 [degree]C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7, (3), 1142-1147.

[15] Photovoltaic cell technology. Oxford Photovoltaic [online]. 2014 [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: <http://www.oxfordpv.com/photovoltaic-cell-technology.html>

[16] Research cell efficiency records. NREL: National Center for Photovoltaics [online]. 2014 [cit. 2015-01-28]. Dostupné z: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)

[18] NOEL, N.K.; STRANKS, S.D.; ABATE, A.; WEHRENFENNIG, C.; GUARNERA, S.; HAGHIGHIRAD, A.; SADHANALA, A.; EPERON, G.E.; PATHAK, S.K.; JOHNSTON, M.B.; PETROZZA, A.; HERZ, L.; SNAITH, H., Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy & Environmental Science*, 2014.

[19] Lead free perovskite cells could speed up delivery of low cost solar power. Oxford Photovoltaics: Oxford PV News [online]. 28. 5. 2014 [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: <http://www.oxfordpv.com/oxford-pv-news/lead-free-perovskite-cells-could-speed-up-delivery-of-low-cost-solar-power>

[20] HAO, F.; STOUAMPOS, C.C.; CAO, D.H.; CHANG, R.P.H.; KANATZIDIS, M.G., Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat Photon*, 2014, 8,

[34] TRIBUTSCH, HELMUT. REACTION OF EXCITED CHLOROPHYLL MOLECULES AT ELECTRODES AND IN PHOTOSYNTHESIS\*. *Photochemistry and Photobiology*. 1972, vol. 16, issue 4, s. 261-269. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1972.tb06297.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-1097.1972.tb06297.x>

[47] NAZEERUDDIN a GRÄTZEL. *Status and progress in dye and perovskite sensitized solar cells*. Laboratory of photonics and interfaces (lpi) école polytechnique fédérale de lausanne (epfl). 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Lausanne 2014.

[49] KOPECKÝ, Dušan. *Spin Coating*. VŠCHT Praha, 2014. Dostupné z: <http://ufmt.vscht.cz/>. Návod k laboratorní práci. VŠCHT Praha.

[54] SUN, Shuangyong, Teddy SALIM, Nripan MATHEWS, Martial DUCHAMP, Chris BOOTHROYD, Guichuan XING, Tze Chien SUM a Yeng Ming LAM. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7(1), 399-407. DOI: 10.1039/C3EE43161D. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3EE43161D>

- [55] SHIQIANG, Luo a Walid A. DAOUD. Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and materials design. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry A*. [online]. 2014, , 6 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/suppdata/ta/c4/c4ta04953e/c4ta04953e1.pdf>
- [56] OSSILA. *Enabling innovative electronics*. [online]. 2016 [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: <http://www.ossila.com>
- [61] OSSILA. *Úvod do perovskitů a perovskitových solárních článků* [online]. 2022 [cit. 2022-01-18]. Dostupné z: [https://cz.dsnsolar.com/info/an-introduction-to-perovskites-andperovskite36048864.html?fbclid=IwAR2jB9tuVPF0IS\\_9NbyYQmaFbn9hVdoi3tS6dZsj5CX4nT8kcKcI1d9N-TU](https://cz.dsnsolar.com/info/an-introduction-to-perovskites-andperovskite36048864.html?fbclid=IwAR2jB9tuVPF0IS_9NbyYQmaFbn9hVdoi3tS6dZsj5CX4nT8kcKcI1d9N-TU)