



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

NÁVRH PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ A VÝZKUM JEJICH STABILITY.

DESIGN OF PEROVSKITE SOLAR CELLS AND RESEARCH OF THEIR STABILITY

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Dávid Strachala

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Vaněk, Ph.D.

BRNO 2022

Abstrakt

Práce se v první části zabývá návrhem planárně inverzní struktury perovskitového fotovoltaického článku s použitím fotovoltaicky aktivního materiálu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Teoretický popis perovskitových materiálů je doplněn o poznatky degradačních mechanismů snižujících výslednou stabilitu vzorků a zároveň předkládá ucelený přehled vývoje této technologie. V navazujícím textu je představen inovativní postup výroby perovskitových fotovoltaických článků, jež umožnil reprodukovatelnou výrobu vzorků se srovnatelnými parametry dosažených u referenčních článků zahraničních pracovišť. Druhá část výzkumu analyzuje vliv jednotlivých složek vnějšího prostředí na výslednou stabilitu vzorků a na základě experimentálních výstupů odůvodňuje možné degradační mechanismy perovskitového materiálu. V závěru dizertační práce je představen a charakterizován návrh unikátní struktury planárně inverzních článků s materiálovým složením navyšujícím odolnost vůči vnějšímu působení vlhkosti.

Klíčová slova

Perovskitové fotovoltaické články; planárně inverzní struktura perovskitových fotovoltaických článků; nízkoteplotní proces výroby perovskitových fotovoltaických článků; degradační mechanismy perovskitového materiálu; stabilita perovskitových fotovoltaických článků; zvýšení odolnosti vůči vlhkosti perovskitových fotovoltaických článků.

Abstract

The work in the first part describe the design of a perovskite photovoltaic cell with planar inverse structure using photovoltaically active material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. The theoretical description of perovskite materials is supplemented by knowledge of degradation mechanisms reducing the resulting stability of samples and also presents a comprehensive overview of the technology development. The following text brings an innovative process for the perovskite photovoltaic cells production, which has enabled manufacturing of reproducible samples with parameters comparable to the foreign workplaces. The second part of the research analyzes the influence of the external environment to the samples and based on experimental outputs explains possible degradation mechanisms of perovskite material. At the final part of the dissertation thesis is presented and characterized unique structure of planar inversion perovskite cells with a material composition increasing the resistance against external humidity.

Keywords

Perovskite photovoltaic cells; planar inverse structure of perovskite photovoltaic cells; low-temperature manufacturing process of perovskite photovoltaic cells; degradation mechanisms of perovskite material; stability of perovskite photovoltaic cells; increase of moisture resistance of perovskite photovoltaic cells.

Bibliografická citace

STRACHALA, Dávid. *Návrh perovskitových fotovoltaických článků a výzkum jejich stability*. [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-04-19]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/143848>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Vaněk.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>Dávid Strachala</i>
VUT ID studenta:	<i>151324</i>
Typ práce:	<i>Dizertační práce</i>
Akademický rok:	<i>2021/22</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Návrh perovskitových fotovoltaických článků a jejich stability</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 22. dubna 2022

podpis autora

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval mé rodině a přítelkyni Jarce za podporu během studijních let a vypracování dizertační práce. Zvláštní poděkování patří mému kolegovi Ing. Josefu Hylskému, který se stal nedílnou součástí mého doktorského studia a velmi dobrým společníkem. Rovněž bych chtěl vyjádřit poděkování vedoucímu dizertační práce doc. Ing. Jiřímu Vaňkovi, Ph.D. za metodickou pomoc, projevenou ochotu během výzkumu a cílené vedení.

V Brně dne: 22. dubna 2022

podpis autora

Obsah

ÚVOD	15
1. PEROVSKITOVÉ MATERIÁLY	17
1.1 PODMÍNKY VZNIKU PEROVSKITOVÉ STRUKTURY	18
1.2 KOMPOZICE PEROVSKITOVÝCH STRUKTUR.....	19
1.3 VLASTNOSTI PEROVSKITOVÝCH MATERIÁLŮ MAPBI ₃	20
1.4 ELEKTRICKÉ PROCESY V PEROVSKITOVÝCH STRUKTURÁCH.....	22
2. PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	24
2.1 FOTOVOLTAICKÝ JEV	25
2.2 REKOMBINACE	27
2.3 ZÁŘIVÁ REKOMBINACE	28
2.4 AUGEROVA REKOMBINACE	28
2.5 SHOCKLEY-READ-HALL REKOMBINACE.....	28
2.6 POVRCHOVÁ REKOMBINACE.....	29
3. ZÁKLADNÍ PARAMETRY FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	31
3.1 VOLTAMPÉROVÁ CHARAKTERISTIKA A PARAMETRY FOTOVOLTAICKÉHO ČLÁNKU	32
3.2 VLIV PARAZITNÍCH ODPORŮ NA VOLTAMPÉROVOU CHARAKTERISTIKU	34
4. CHRONOLOGICKÝ VÝVOJ PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ	36
5. TEORETICKÉ POZNATKY DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	39
5.1 DRUHY DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH STRUKTUR.....	40
5.2 EXTRINSICKÁ DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH STRUKTUR.....	41
5.3 ÚČINKY VLHKOSTI NA PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	42
5.4 VLIV KYSLÍKU A UV ZÁŘENÍ NA PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY.....	43
5.5 PŮSOBNÍ TEPLA NA PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	44
5.6 INTRINSICKÁ DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH STRUKTUR.....	45
5.7 SNÍŽENÍ STABILITY PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ V DŮSLEDKU DĚROVÉ A ELEKTRONOVÉ VRSTVY	50
6. CÍLE DIZERTACE	51
7. NÁVRH PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	52
7.1 METODY PŘÍPRAVY INVERZNÍ STRUKTURY MAPBI ₃ PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ.....	52
7.2 NANÁŠENÍ PEROVSKITOVÉ AKTIVNÍ VRSTVY V JEDNOM KROKU	53
7.3 NANÁŠENÍ PEROVSKITOVÉ AKTIVNÍ VRSTVY VE DVOU KROCÍCH.....	53
7.4 NANÁŠENÍ PEROVSKITOVÉ AKTIVNÍ VRSTVY NAPAŘOVÁNÍM MAI.....	54
7.5 NANÁŠENÍ PEROVSKITOVÉ AKTIVNÍ VRSTVY DVOJITÝM NAPAŘOVÁNÍM	54
7.6 PRINCIP ROTAČNÍHO NANÁŠENÍ VRSTEV – SPIN COATING	55
7.7 VÝROBA PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ NA VUT BRNO	55
7.8 POUŽITÉ MATERIÁLY K PŘÍPRAVĚ PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	57
7.9 VÝCHOZÍ POSTUP PRO PŘÍPRAVU PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ	59
7.10 VÝROBA VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU CH ₃ NH ₃ PBI ₃ VUT BRNO	61

7.11	VYHODNOCENÍ PRVNÍ SÉRIE VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	64
7.12	MODIFIKOVANÁ VÝROBA VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	65
7.13	VYHODNOCENÍ MODIFIKOVANÉ PRVNÍ SÉRIE VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	65
7.14	SROVNÁNÍ REALIZOVANÉ STRUKTURY S REFERENČNÍM POSTUPEM	68
7.15	VÝROBA VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	69
7.16	VLIV ZAKOMPOVÁNÍ CHLÓRU DO AKTIVNÍ PEROVSKITOVÉ STRUKTURY $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	73
7.17	ZDŮVODNĚNÍ NÁRUSTU PARAMETRU NAPĚTÍ NAPRAZDNO	75
7.18	VÝROBA VZORKŮ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ S KOMERČNÍM PREKURZOREM AKTIVNÍ VRSTVY V ODLIŠNÝCH ATMOSFÉRÁCH	77
8.	DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH ČLÁNKŮ	81
8.1	VLIV PROSTŘEDÍ NA ZMĚNU VLASTNOSTÍ PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	81
8.2	POKLES PARAMETRŮ ENKAPSULOVANÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ V ČASE S POSOUZENÍM VLIVU PROSTŘEDÍ	83
8.3	VYSTAVENÍ PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ SVĚTELNÉMU ZÁŘENÍ S UV SLOŽKOU 87	
8.4	XRD MĚŘENÍ VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ VYSTAVENOU SVĚTELNÉMU ZÁŘENÍ S UV SLOŽKOU	90
8.5	VLIV VLHKOSTI NA PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	92
8.6	VYŠŠÍ ODOLNOST ČLÁNKŮ S $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ AKTIVNÍ VRSTVOU VYROBENÝCH NA VZDUCHU. 97	
8.7	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	98
9.	NÁVRH PEROVSKITOVÉHO FOTOVOLTAICKÉHO ČLÁNKU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ SE ZVÝŠENOU ODOLNOSTÍ VŮČI VLHKOSTI	103
9.1	XRD MĚŘENÍ PASIVOVANÝCH VZORKŮ KYSELINOU OLEJOVOU A JEJÍ VLIV NA AKTIVNÍ PEROVSKITOVOU VRSTVU	106
ZÁVĚR		109
LITERATURA		113
VYBRANÁ PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA		122
OCENĚNÍ VÝZKUMU		124

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

AFM	Atomic Force Microscope / Mikroskopie atomárních sil
Ag	Stříbro
AgI	Jodid stříbrný
AM 1,5G	Air Mass 1,5G
Br	Brom
c	Koncentrace
CaTiO ₃	Oxid titaničito-vápenatý
CB	Conduction Band / Vodivostní pás
CdTe	Kadmium Telur
Cl	Chlór
Cs	Cesium
CuI	Jodid měďný
D	Difúzní koeficient
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells
E_A	Aktivační energie
$E_{F,h}$	Kvazi-fermiho energiová hladina děrové separační vrstvy
$E_{F,e}$	Kvazi-fermiho energiová hladina elektronové separační vrstvy
E_G	Efektivní šířka zakázaného pásu
EQE	External Quantum Efficiency / Vnější kvantová účinnost
ETL	Electron Transport Layer / Elektronová transportní vrstva
ETM	Electron Transport Material / Elektronově transportní materiál
FA	Formamidinium
FF	Fill Factor (faktor plnění)
FWHM	Full Width at Half Maximum / Šířka spektra v polovině maxima
GaAs	Arsenid Galitý
H ₂ O	Voda
HI	Kyselina jodovodíková
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital / Nejváše obsazený molekulový orbitál
HTL	Hole Transport Layer / Děrová transportní vrstva
HTM	Hole Transport Material / Děrově transportní materiál
CH ₃ NH ₂	Metylamin
I	Jód
I	Proud

I_d	Proud neosvětlené struktury článku
IEC	International Electrotechnical Commission / Mezinárodní elektrotechnická komise
I_{FV}	Proud generovaný slunečním zářením
I_{MP}	Proud v bodě maximálního výkonu
I_p	Paralelní proud
IQE	Internal Quantum Efficiency / Vnitřní kvantová účinnost
I_{SC}	Zkratový proud
ITO	Indium Tin Oxide
J	Hustota elektrického proudu
k_B	Boltzmannova konstanta
L	Difúzní délka
LED	Light Emitting Diode
LOMO	Lowest Occupied Molecular Orbital / Nejnižše obsazený molekulový orbitál
MA	Methylamonium
N	Koncentrace nosičů
n	Počet elektronů
NaOH	Hydroxid sodný
NH ₃	Amoniak
n_i	Intrinsická koncentrace
NiO	Oxid nikelnatý
O ₂	Kyslík
OLED	Organic Light Emitting Diode
p	Počet děr
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
Pb	Olovo
PbBr ₂	Bromid olovnatý
PbCl ₂	Chlorid olovnatý
PbI ₂	Jodid olovnatý
PC ₆₁ BM	Methylester derivátu fullerenu [6,6] -fenyl-C 61- kyseliny máselné
PDPPDBTE	Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl) ethene]
PEDOT:PSS	směs poly(3,4-ethylendioxythiofenu) a polystyrensulfonátu
PEDOT:PSS	směs poly(3,4-ethylendioxythiofenu) a oxidu grafénu
P_{MAX}	Maximální výkon
PVDF	Polyvinylidene fluoride filtr
q	Elektrický náboj
Rb	Rubidium
RH	Relative Humidity / Relativní vlhkost
R_p / R_{SH}	Paralelní odpor

R_s	Sériový odpor
R_{wp}	Weighted profile R faktor
S	Plocha
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
Si	Křemík
SLT defekt	Single Level Trap / Jednoúrovňový defekt
Sn	Cín
SnO	Oxid cínatý
Spiro-OmeTad	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4 methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorén)
T	Absolutní teplota
t	Čas
TGA	Termogravimetrie
TiO ₂	Oxid titaničitý
U	Napětí
U_{dif}	Difúzní napětí
U_{MP}	Napětí v bodě maximálního výkonu
U_{OC}	Napětí naprázdno
UV	Ultraviolet / Ultrafialové
UV/VIS	Ultraviolet – visible spectroscopy/ Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
VACH	Voltampérová charakteristika
VB	Valence Band / Valenční pás
VUT - FEKT	Vysoké učení technické v Brně - Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
VUT – FCH	Vysoké učení technické v Brně - Fakulta chemická
XRD	X-Ray Diffraction / Rentgenová krystalografie
μ_e	Efektivní pohyblivost elektronů
μ_h	Efektivní pohyblivost děr
μ_i	Elektrochemický potenciál
λ	Vlnová délka
σ	Vodivost
η	Konverzní účinnost článku
τ	Doba života nosičů náboje
φ	Elektrický potenciál
ϕ_0	Světelný tok

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.	a) Kubická krystalová struktura perovskitu, b) Goldschmidtovi toleranční faktory nutné k vytvoření krystalu perovskitu při různém složení prekurzoru perovskitu [9]	17
2.	Změna citlivosti struktury CsPbX_3 na různé vlnové délky dopadajícího záření odlišnou skladbou kompozitu [9]	19
3.	Absorpční koeficient materiálů používaných u solárních článků vůči $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [9]	20
4.	Porovnání velikostí statické Urbachovy energie s polovodiči monokrystaly křemíku, galium arsenidu, indium fosfidu či galium nitridu [22]	21
5.	Vývoj architektury perovskitových fotovoltaických článků a) struktura využívající TiO_2 elektronové transportní vrstvy, b) n-i-p struktura, c) inverzní p-i-n struktura tvořená například: Al kovovým kontaktem / elektronovou transportní vrstvou PC61BM/ aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / děrovou transportní vrstvou PEDOT:PSS / sklem s vodivou vrstvou ITO (cínem dopovaný oxid inditý)	25
6.	Princip separace náboje u ideálního modelu solárního článku [30]	26
7.	Schématické znázornění energiového modelu perovskitového fotovoltaického článku o složení Al / PC61BM (ETL) / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / PEDOT:PSS (HTL) / ITO [31]	26
8.	a) Zářivá rekombinace, b) Augerova rekombinace, c) Shockley-Read-Hall rekombinace, d) Povrchová rekombinace [30]	27
9.	Jednodiodový model perovskitového fotovoltaického článku	32
10.	a) VACH solárního článku [7]; b) Působící vlivy na VACH s logaritmickým měřítkem proudu [33]	33
11.	a) Vliv sériového odporu na VACH solárního článku [37] b) vliv paralelního odporu na VACH článku [37]	35
12.	Vývoj účinností perovskitových solárních článků (červená křivka se žlutou vyplněnou tečkou) v porovnání s ostatními fotovoltaickými články [50]	37
13.	Srovnání perovskitových materiálů ve schopnosti přeměnit sluneční energii na elektrickou s ostatními materiály používanými ve fotovoltaickém průmyslu [51]	38
14.	Závislost konverzní účinnosti perovskitových solárních článků s heteropřechodem $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0; 0,06; 0,20; 0,29$) na čas při jejich vystavení 35 % a 55 % relativní vlhkosti [42]	39
15.	Závislost konverzní účinnosti perovskitových solárních článků [54]	40
16.	Blednutí nanosené perovskitové struktury – před degradací vlevo, degradovaná perovskitová vrstva ponechána vnějším podmínkám vpravo	41
17.	Dekompozice perovskitové struktury článku v přítomnosti H_2O	42
18.	Nestabilita a snížení konverzní účinnosti perovskitových článků působením UV záření. Pro vysvětlenou CB značí vodivostní pás, VB valenční pás: a,b) vytvoření volného radikálu kyslíku; c) – při působení světla dojde k zachycení elektronu ve vodivostním pásu TiO_2 ; d) rekombinace elektronu s děrově transportní vrstvou [64]	44
19.	Krystalografické defekty vyskytující se v perovskitovém filmu: a) Schottkyho defekt; b) Frenkelův defekt, c) nedokonalá návaznost hranic zrn perovskitových krystalů, d) narušení mřížky vlivem akumulovaného náboje; zanesení nechtěných prvků do perovskitového filmu nedokonalou čistotou prekurzoru; g) vliv UV záření na organické složky aktivní perovskitové vrstvy; f) piezoelektrický efekt působením vnějšího zdroje napětí [75]	47
20.	Schématické znázornění akumulace iontů na rozhraní elektrod perovskitových fotovoltaických článků při tepelném cyklování struktury. a) solární článek na konstantní nízké teplotě – difúzní pohyb iontů k elektrodám je zanedbatelný. b) solární článek na konstantní vysoké teplotě – difúzní pohyb iontů je akcelerovaný a na rozhraní elektrod dochází k nižší akumulaci náboje; c) cyklickou změnou teploty dochází k vyššímu driftu kladných i záporných iontů na rozhraní elektrod, tvorbě prostorově nabitých oblastí a nárůstu rekombinace	49

21.	Rozklad děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS rozpadem PSS složky.	50
22.	Depoziční techniky výroby perovskitových solárních článků: a) Jednokrokové nanášení, b) Dvoukrokové nanášení, c) Nanášení napařováním, d) Nanášení dvojitém napařováním za vyšších teplot [81]	52
23.	Princip statického odstředivého rotačního nanášení a) Aplikace prekursoru pipetou b) Začátek rotace substrátu c) Rovnoměrné rozprostření vrstvy za pomoci odstředivých rotačních sil d) Evaporace těkavých složek rozpouštědla akcelerována teplotou	55
24.	a) Architektura inverzní planární struktury realizovaných perovskitových fotovoltaických článků, b) Schématické znázornění energiového modelu perovskitového fotovoltaického článku o námi užívaném složení	56
25.	Podkladové sklíčko s napařeným ITO vzorem použitým jako elektroda perovskitového fotovoltaického článku	57
26.	Struktura PEDOT:PSS pro přenos děr v perovskitovém fotovoltaickém článku	58
27.	Příklad obecné struktury fullerenu PCBM [92]	59
28.	VACH perovskitového článku s $\eta = 7,41 \%$ dle práce [88]	60
29.	Suchý box určený pro aplikaci děrově transportní a aktivní vrstvy perovskitových fotovoltaických článků	61
30.	Příprava a nanášení aktivního perovskitového roztoku: a) materiály použité při tvorbě prekursorového roztoku – zleva: CH ₃ NH ₃ I v práškové formě, DMF, PbI ₂ v práškové formě, PbCl ₂ v práškové formě (použito u dalších sérií článků); b) navážení materiálů k vytvoření prekursoru; c) míchání perovskitové roztoku na vyhřáté podložce, d) připravený substrát pro aplikaci perovskitové aktivní vrstvy v suchém glove boxu	62
31.	a) Nanášení elektronově transportní vrstvy v gloveboxu plněným dusíkem; b) detail umístění substrátu do krycí masky před napařením hliníkových kontaktů	63
32.	Detail připravených perovskitových fotovoltaických článků	63
33.	Mikroskopická analýza (SEM Vega 3 Tescan) nefunkčního perovskitového fotovoltaického článku zvětšení 150x, HV 20kV; b) řez perovskitového solárního článku zvětšení 617x, HV 20kV, c) prvková analýza rozhraní aktivní perovskitové vrstvy / skleněný substrát	64
34.	Uchycení perovskitového fotovoltaického článku do přípravku a jeho osvit xenonovou výbojkou solárního simulátoru LOT-Oriel LS0916	65
35.	Statistické vyhodnocení konverzní účinnosti perovskitových solárních článků s aktivní strukturou CH ₃ NH ₃ PbI ₃	66
36.	Statistické vyhodnocení faktoru plnění perovskitových solárních článků s aktivní strukturou CH ₃ NH ₃ PbI ₃	67
37.	Voltampérová charakteristika vzorků č.1, č.2 a č.3	67
38.	Naměřená spektrální odezva článku 2, elektroda P3	68
39.	Statistické vyhodnocení konverzní účinnosti perovskitových solárních článků s aktivní strukturou CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	71
40.	Statistické vyhodnocení faktoru plnění perovskitových solárních článků s aktivní strukturou CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	71
41.	Voltampérová charakteristika vzorků s nejvyšší dosaženou konverzní účinností s aktivní perovskitovou vrstvou CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	72
42.	Měřená spektrální analýza článku s aktivní vrstvou CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x , vzorek 3 / P2, osvětlení za pomoci monochromatických diod, zdroj TLS03 1366 – měřeno zařízením Zahner CIMPS	73
43.	Aktivní perovskitová vrstva o složení CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ; b) aktivní perovskitová vrstva s přidáním chlóru do prekursoru perovskitu CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	74
44.	Statistické vyhodnocení konverzní účinnosti, faktoru plnění, proudové hustoty nakrátko, napětí naprázdno perovskitových solárních článků s aktivní strukturou CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x vyrobené s komerčním perovskitem pro inertní (levý sloupec) a vzduchovou atmosféru (pravý sloupec)	80

45.	Vlevo perovskitový fotovoltaický článek připravován a skladován v glove boxu naplněným vzduchem, vpravo perovskitový fotovoltaický článek připravován v glove boxu s inertní dusíkovou atmosférou.....	81
46.	a) ITO skříčka s nanesenou a žíhanou aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	82
47.	a) Magnetronové naprašovací zařízení NP12 firmy KWS na UETE VUT Brno; b) vnitřní komora do níž byl umístěn substrát s aktivní perovskitovou vrstvou č.9	83
48.	Statistické vyhodnocení proudové hustoty nakrátko čtvrté série perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	84
49.	Statistické vyhodnocení napětí naprázdno čtvrté série perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	84
50.	Pokles parametru proudové hustoty nakrátko v čase vzhledem k umístění článků v různých atmosférách. Vzorek č.1 a č.2– laboratorní atmosféra; vzorek č.3 a č.4 inertní atmosféra a vzorek č.5 a č.6 suchá atmosféra s 15%RH.	85
51.	Pokles parametru napětí naprázdno v čase vzhledem k umístění článků v různých atmosférách. Vzorek č.1 a č.2– laboratorní atmosféra; vzorek č.3 a č.4 inertní atmosféra a vzorek č.5 a č.6 suchá atmosféra s 15%RH.	86
52.	Připravené pracoviště k posouzení vlivu záření jako degradačního mechanismu. Teplota na povrchu perovskitového článku dosahovala 35 °C; relativní vlhkosti během měření nepřekročila 35% RH; výkon xenonové výbojky 850 W/m ²	88
53.	Průběhy parametrů J_{SC} , U_{OC} , FF a konverzní účinnosti η zaznamenaných v denních intervalech po dobu 5 dní.....	90
54.	XRD aktivní perovskitové vrstvy měřené po 2 dnech osvitů.....	91
55.	Výběr z elektrod fotovoltaických článků při stupňujícím se působení vlhkosti v komoře Climacell 111 u fotovoltaických článků vyrobených v inertní atmosféře.....	94
56.	Výběr z elektrod fotovoltaických článků při stupňujícím se působení vlhkosti v komoře Climacell 111 u fotovoltaických článků vyrobených na vzduchu.	95
57.	AFM obrázek perovskitové vrstvy (oblast 10x10 μm): a) perovskitová aktivní vrstva nanesená v dusíkové atmosféře, b) perovskitová aktivní vrstva nanesená v glove boxu plněném vzduchem s 15 %RH) perovskitová aktivní vrstva na níž působila 60% RH vyrobená v dusíkové atmosféře d) perovskitová aktivní vrstva na níž působila 60% RH vyrobená na vzduchu s 15% RH.	97
58.	Rentgenový difraktometer Rigaku miniflex 600 HR do nějž byly vloženy vzorky s perovskitem ...	98
59.	Difrakční profil perovskitové aktivní vrstvy měřený XRD během kontrolovaného vlivu vlhkosti v klimatické komoře s teplotou 25 °C a 60% relativní vlhkosti	99
60.	Připravená série 11 perovskitových fotovoltaických článků s použitím kyseliny olejové jako pasivační vrstvy.....	103
61.	VACH aktivních elektrod perovskitových fotovoltaických článků s implementovanou pasivační vrstvou (průměrné hodnoty). Články byly vystaveny vlhkosti po dobu 4 dní s 60% RH, následně byla relativní vlhkost zvýšena na 70% RH po dobu dalších 4 dní.	105
62.	Detail rozdílného nárůstu PbI_2 při působení 60% RH po dobu 48 hodin u nepasivovaných a pasivovaných perovskitových fotovoltaických článků.	106
63.	Absorpční spektra vzorků aktivní perovskitové vrstvy pasivované kyselinou olejovou po 3 dnech, 1 týdně, 3 týdnech v porovnání se spektry vzorku aktivní vrstvy bez pasivace skladovaných v inertní atmosféře.	107
64.	Porovnání stability perovskitových fotovoltaických článků vystavených atmosférickým podmínkám s děrově transportní vrstvou PEDOT:PSS a PEDOT:GO [101].....	106

SEZNAM TABULEK

1.	Aktivační energie nutná k uvedení pohybu jednotlivých složek v perovskitovém fotovoltaickém článku	48
2.	Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků o aktivní struktuře $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ s průměrem hodnot.....	66
3.	Srovnání hodnot nejlepších perovskitových solárních článků vyrobených na VUT Brno s výstupy práce autorů Shuangyong Sun, a kol. [88]	68
4.	Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ při osvitu 1000 W/m^2 (spektrum AM 1,5G).....	70
5.	Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ při osvitu 1000 W/m^2 (spektrum AM 1,5G) s rekordní konverzní účinností s připraveným roztokem pro aktivní perovskitovou vrstvu	72
6.	Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s komerčním prekurzorem aktivní vrstvy Ossila I201 pro nanášení v inertní atmosféře. Osvit článků 1000 W/m^2 ; spektrum AM 1,5G - LOT-Oriel LSO916 solární simulátor.....	78
7.	Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s komerčním prekurzorem aktivní vrstvy Ossila I101 pro nanášení ve vzduchu. Osvit článků 1000 W/m^2 ; spektrum AM 1,5G - LOT-Oriel LSO916 solární simulátor.	79
8.	Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ při sledování vlivu světelného záření s UV složkou	89
9.	Vypočítaná velikost krystalů aktivní perovskitové vrstvy, ITO a jodidu olovnatého.	100
10.	Kvantitativní množství PbI_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ při působení vlhkosti.....	102

ÚVOD

Spotřeba energie ve světě neustále roste a vzhledem k nárůstu obyvatelstva a rozvoji ekonomik tomu tak bude i nadále. Se vzrůstajícími nároky na zdroje elektřiny proporcionálně roste spotřeba fosilních paliv a množství emisních plynů vypouštěných do atmosféry ovlivňující klimatické procesy na naší planetě. K zmírnění dopadů nastávajících trendů je vhodné uvažovat o nízkoemisním zdroji elektrické energie, který bezesporu představuje solární energetika. Základním stavebním kamenem tohoto odvětví je fotovoltaický článek, jehož primární funkcí je přeměna slunečního záření na elektrickou energii.

Krystalický křemík se v současnosti využívá až v 90 % všech vyráběných fotovoltaických článků [1]. I přes neustále se snižující náklady jsou investice na výrobu křemíkových solárních článků stále vysoké a pozornost se obrací na hledání alternativních způsobů přeměny sluneční energie na energii elektrickou. S nižšími výrobními náklady lze kalkulovat u fotovoltaických článků s polykrystalickými vrstvami (kadmium sulfid, kadmium tellurid), avšak tyto zdroje jsou limitovány vzácností používaných prvků. V potaz rovněž přicházejí tenkovrstvé organické fotovoltaické články, kde lze s výrobní cenou dále klesnout, naráží však na nízké maximální konverzní účinnosti dosahující zhruba třetiny hodnot článků monokrystalických.

Nadějně vyhlížející materiálem pro fotovoltaiku kombinujícím jak vysokou účinnost, tak nízké výrobní náklady, se jeví perovskit. V roce 2009 na sebe perovskitkové fotovoltaické články doslova strhly pozornost vědecké obce publikováním práce *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells* [2]. Autoři prokázaly fotovoltaické vlastnosti u organokovových halogenidů $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a vzbudili zájem vědecké obce.

Známý solární inovátor Michael Grätzel označil perovskit jako materiál, který by mohl úspěšně fungovat v solárních člancích a spojit zdánlivě neslučitelné – nízkou pořizovací cenu a výkon odpovídající dnešním monokrystalickým křemíkovým článkům [3]. Konverzní účinnost perovskitových fotovoltaických článků již dosáhla hodnot převyšující 20%, dorovnává tedy technologii křemíkových článků a zároveň k jejich výrobě není nutné využívat vysokoteplotních procesů [4].

Mezi stěžejní přednosti perovskitových fotovoltaických článků patří:

- Jejich snadná výroba z dostupných materiálů s možností nanesení na flexibilní materiály [5],
- nízkoteplotní výrobní proces,
- výborná schopnost absorbovat světlo,
- nízká rekombinace nosičů náboje,
- dlouhá difúzní délka nosičů náboje, která umožňuje vytvářet tenkovrstvé struktury
- vysoká mobilita nosičů náboje
- úzká šířka zakázaného pásu
- modifikovatelná šířka zakázaného pásma prostřednictvím změny složení aktivní vrstvy
- možnost vytváření semitransparentních a tandemových fotovoltaických článků

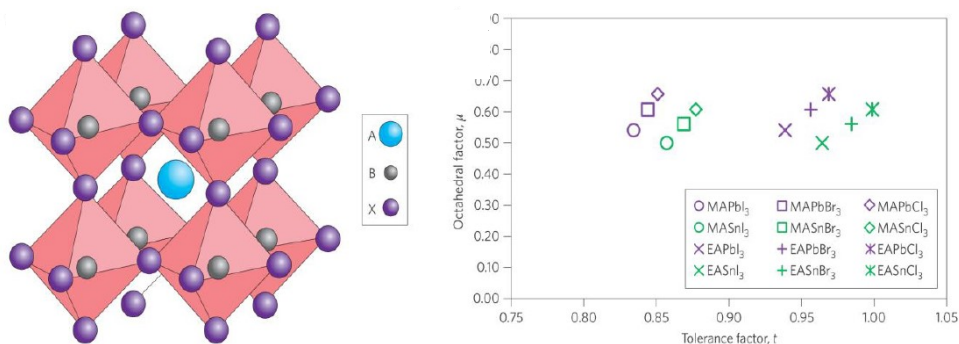
Každá nová technologie sebou přináší spoustu otázek a překážek. Nechtěnou komponentou perovskitových fotovoltaických článků je obsah olova v její aktivní struktuře. Olovo při své výrobě a likvidaci zvyšuje toxicitu prostředí a v poslední době se od jeho používání upouští. Současný výzkum se sice zaměřuje na způsoby náhrady olova cínem, ale takové články nedosahují vlastností původních článků – zaostávají zejména v parametru konverzní účinnosti [6].

Nízká stabilita je stěžejním problémem a zároveň důvodem pro dosavadní plošné nenasazení perovskitových článků. Dosud se nepodařilo vytvořit perovskitové fotovoltaické články dlouhodobě odolávající vnějším vlivům. Životnost křemíkových solárních článků se pohybuje mezi 20 až 30 lety. Životnost perovskitových solárních článků se počítá nanejvýš v řádech měsíců. Perovskitové solární články jsou vzhledem k obsaženým organickým složkám citlivé zejména na vlhkost a UV záření. Po jejich vystavení nenávratně ztrácejí převážnou část svého výkonu. Degradace perovskitových článků je spolu se způsoby jejich výroby hlavním předmětem probíhajících výzkumů. Mnohé otázky s ní související nebyly dosud zodpovězeny, proto je na místě se degradačními procesy těchto zdrojů energie zabývat, a to nejen z pohledu samotného článku, ale také jeho jednotlivých vrstev.

1. PEROVSKITOVÉ MATERIÁLY

Prvním objeveným perovskitovým materiálem byl oxid titaničito-vápenatý s chemickým složením CaTiO_3 . O jeho objev v roce 1839 se zasloužil Gustav Rose v Rusku a pojmenoval ho po mineralogovi, diplomatovi a archeologovi z téže země [3]. Obecně může být označení perovskit přiřazeno všem minerálům se stechiometrií ABX_3 sdílející stejnou krystalickou strukturu jako minerál CaTiO_3 [7].

Jako perovskity určené pro fotovoltaiku jsou uvažovány organokovové halogenidy ABX_3 , kde **A** reprezentuje kationt zahrnující nejčastěji organický metylamin MA^+ (CH_3NH_3^+), **B** anorganický kationt Pb^{2+} nebo Sn^{2+} a **X** halogenidový anionty I^- , Br^- , Cl^- [8]. Krystalová struktura sestává z propojených osmistěnů s BX_6 na rozích a vnořeným kationtem **A**, viz Obrázek 1. [9].



Obrázek 1. a) Kubická krystalová struktura perovskitu, b) Goldschmidtovi toleranční faktory nutné k vytvoření krystalu perovskitu při různém složení prekursoru perovskitu (kapitola 1.1) [9]

První zmínka o perovskitových polovodičových organokovových halogenidech a jeho fotoelektrických vlastností se na veřejnost dostala v 50. letech 19. století a zasloužil se o ní Chr. Kn. Möller [10]. Konkrétně se jednalo o strukturu s materiálovým složením CsPbX_3 . Na tento výzkum navázal D. Weber [11], který nahradil Cesium za organické kationty a poprvé tak popsal fyzikální vlastnosti struktury $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, jež je také předmětem dizertační práce.

Z hlediska fotovoltaických vlastností je v současné době nejčastěji zkoumaný perovskitový materiál $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Organický kationt je zde zastoupen methylinem (CH_3NH_3^+) s iontovým poloměrem $r_A = 0,18$ nm. Kovový kationt zde tvoří olovo Pb a halogenid jód I [12]. Pro toxicitu a neblahý vliv na životní prostředí je olovo často nahrazeno cínem Sn. Šířka zakázaného pásu těchto dvou prvků je srovnatelná, avšak cín podléhá oxidaci a ztrácí tak na stabilitě, nemluvě o nižší účinnosti takových článků [13]. Jód lze v rámci halogenidové skupiny nahradit za chlór Cl nebo brom Br [14].

Vlivem teploty dochází u $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ke změně krystalové soustavy materiálu. V teplotách nižších než $-113\text{ }^\circ\text{C}$ krystaluje perovskit v kosočtverečné soustavě. Při teplotě vyšší než $-113\text{ }^\circ\text{C}$ a nižší než $54\text{ }^\circ\text{C}$ přechází do čtverečné soustavy. Dosáhne – li teplota $54\text{ }^\circ\text{C}$ tak se jednotlivé složky $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ přeskupí do krychlové soustavy. Poloha krystalů je stabilní až do $275\text{ }^\circ\text{C}$ [15]. Po překročení této mezní teploty dochází k degradaci struktury krystalu [15]. Krystalová soustava je rovněž ovlivněna působením vnějšího tlaku, který může narušit symetrii mřížky a ovlivnit fotoelektrické vlastnosti perovskitu [16].

Perovskitový krystal má nízkou tepelnou vodivost dosahující $0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dle výsledků práce [17]. Po dopadu slunečního záření se energie přeměňuje na teplo šíří krystalem pomalu, což minimalizuje riziko mechanického pnutí a narušení struktury perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [17].

1.1 Podmínky vzniku perovskitové struktury

Perovskitová struktura může vzniknout jen při splněných určitých podmínkách. Jedna z nich je definována tzv. Goldschmidtovým tolerančním faktorem t :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

v němž r_A, r_B, r_X jsou iontové poloměry organických kationtů A , poloměry anorganických kationtů B a halogenidových aniontů X .

K dosažení termodynamicky stabilních perovskitů je nutné aby se hodnota Goldschmidtova tolerančního faktoru pohybovala v rozmezí $0,78 < t < 1,05$ [18]. K dosažení stability struktury je také nezbytné, aby byl organický kationt A rozměrově větší než anorganický kationt B a měl nižší elektronegativitu.

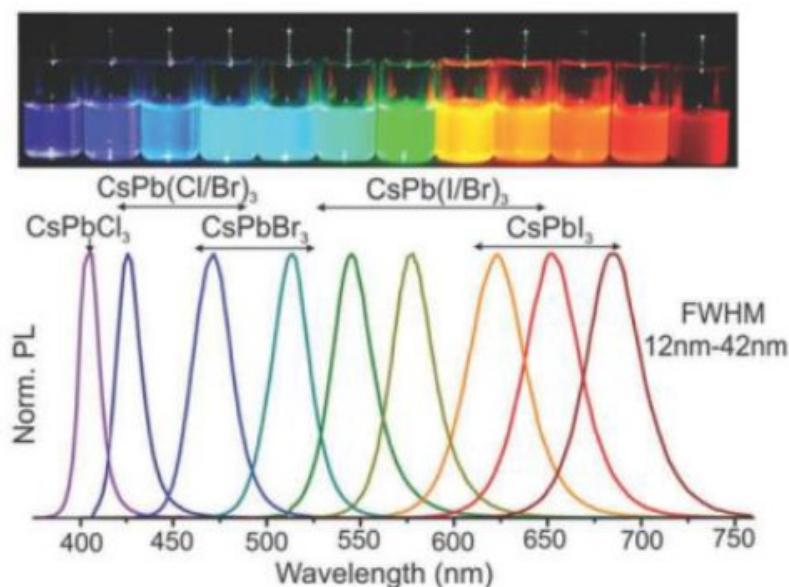
K snadšímu pochopení může být uveden příklad perovskitu APbI_3 . Iontový poloměr Pb^{2+} je $0,119\text{ nm}$ a iontový poloměr I^- je roven $0,220\text{ nm}$. Dosazením do rovnice (1) při respektování podmínky $0,78 < t < 1,05$ lze zjistit, že velikost iontového poloměru organického kationtu r_A je omezena na hodnoty $0,153\text{ nm} < r_A < 0,283\text{ nm}$. Methylamonium CH_3NH_3^+ (MA) a formamidinium $(\text{HC}(\text{NH}_2)_2)^+$ (FA) mají iontové poloměry $0,18\text{ nm}$ (MA) a $0,153\text{ nm}$ (FA). Výše uvedená podmínky byla tedy splněna a struktura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$ krystalizuje v perovskitové struktuře. MA a FA jsou jediné organické kationty, které za daných podmínek krystalizují ve stabilní perovskitové struktuře [18].

Alkalické prvky jsou často příliš malé k formování termodynamicky stabilní perovskitové struktury. Například lithium, sodík, draslík a rubidium mají iontové poloměry $0,076\text{ nm}$; $0,102\text{ nm}$; $0,138\text{ nm}$ a $0,152\text{ nm}$. Na druhou stranu cesium, francium s iontovými poloměry $0,167\text{ nm}$ a $0,180\text{ nm}$ k aplikaci vhodné jsou.

1.2 Kompozice perovskitových struktur

Jelikož se perovskitové fotovoltaické články mohou skládat z odlišných materiálů, tak jim je přiřazeno několik názvů odvíjejících se od složení jejich vrstev. V literatuře se používají označení jako organokovové trihalogenidové perovskitové solární články, methylammonium olovo jodid / chlorid perovskitové solární články a další [19]. Volba materiálů a jejich kombinace je rozhodující pro optické a elektrické vlastnosti perovskitových fotovoltaických článků (změna šířky zakázaného pásu, mobility nosičů náboje, parametry difúzní délky nosičů náboje atd.). Příkladem může být citlivost aktivní perovskitové vrstvy na odlišné vlnové délky dopadajícího světla úpravou halogenidu v materiálu CsPbX_3 viz Obrázek 2. Každý z materiálů rovněž přispívá, nebo naopak zabraňuje, degradaci článku. Studie zabývající se degradací perovskitových struktur naznačují, že organické kationty CH_3NH_3 jsou převažujícím faktorem nestability perovskitových článků, zatímco anorganická část je z hlediska zachování vlastností struktury přínosná [20], [21].

Dosud reportované perovskitové struktury zahrnují široké spektrum materiálů s odlišnými vlastnostmi absorpce slunečního záření o různých vlnových délkách. Ty jsou závislé na šířce zakázaného pásu kompozitu, např: MASnI_3 (1.1 eV), MAPbI_3 (1.6 eV), MAPbBr_3 (2.3 eV), MAPbCl_3 (3.1 eV). Vhodná skladba použitých kationtů (MA^+ , Cs^+ , FA^+ , Rb^+) a aniontů (Cl^- , Br^- , I^-) umožňuje přizpůsobení perovskitové struktury nejen k fotovoltaickým účelům, ale rovněž k užití v pokročilých optoelektrických zařízeních – namátkou pro LED, foto-detektory, lasery apod. [9].



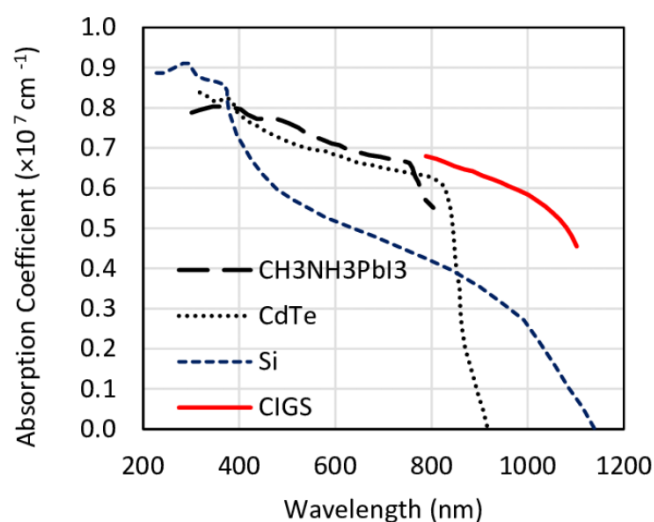
Obrázek 2. Změna citlivosti struktury CsPbX_3 na různé vlnové délky dopadajícího záření odlišnou skladbou kompozitu [9]

1.3 Vlastnosti perovskitových materiálů MAPbI₃

Jedna z mnoha výjimečných vlastností perovskitového materiálu MAPbI₃ tkví v toleranci krystalu vůči defektům. Dle práce „*Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell*“ [20] vnitřní vady struktury vytvářejí parazitní hladiny uvnitř zakázaného pásu, které jsou blízko pásu vodivostního. Pravděpodobnost rekombinace nosičů náboje na této hladině je proto nízká. Obecně byla ve fotovoltaických článcích s aktivní perovskitovou vrstvou CH₃NH₃PbI₃ zaznamenána dlouhá difúzní délka volných nosičů náboje a vysoká hodnota napětí naprázdno U_{OC} [20].

Autoři [20] rovněž poukazují na různé chování struktury závislé na poměru MAI a PbI₂ při přípravě prekursoru perovskitu. Perovskit se složením bohatým na MAI se chová jako *p*-dopovaný polovodič, zatímco perovskit s větším obsahem PbI₂ vykazuje charakteristiku *n*-dopovaného polovodiče.

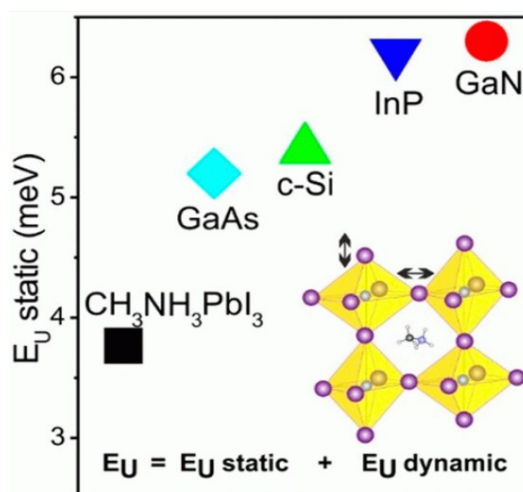
MAPbI₃ perovskity se řadí mezi polovodiče s přímým zakázaným pásem (při přeskoku nosiče náboje přes zakázaný pás nedochází ke změně hybnosti nosiče náboje) a s vysokým absorpčním koeficientem –viz Obrázek 3.



Obrázek 3. Absorpční koeficient materiálů používaných u solárních článků vůči CH₃NH₃PbI₃ [9].

Absorpční koeficient perovskitové struktury je dokonce vyšší než u tenkovrstvých CdTe solárních článků, což umožňuje tloušťku aktivní vrstvy MAPbI₃ redukovat až na hodnotu 500 nm [8]. Šířka zakázaného pásu MAPbI₃ je 1,6 eV [22]. Dle tzv. Shockleyův–Queisserova limitu je hodnota 1,6 eV velmi blízko modelu ideální šířky zakázaného pásu (1,1 – 1,5 eV) pro solární články tvořené jedním pn přechodem, vystavených slunečnímu záření o spektru AM1,5G.

Studie Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky [22] odhalila teplotní závislosti absorpčních spekter MAPbI₃ na hraně zakázaného pásu - tzv. Urbachovy energie, dle níž lze odvodit relativní hustotu rekombinačně aktivních defektů v materiálu. Urbachova energie byla pro zkoumaný materiál autory zjištěna na hladině 3.8 ± 0.7 meV, což je hodnota výrazně nižší, než u monokrystalů křemíku viz Obrázek 4. V porovnání s křemíkovými fotovoltaickými články je proto náchylnost perovskitových fotovoltaických článků k defektům struktury nižší.



Obrázek 4. Porovnání velikostí statické Urbachovy energie s polovodiči monokrystalu křemíku, galium arsenidu, indium fosfidu či galium nitridu [22]

Hodnota difúzní délky nosičů náboje L je u krystalů perovskitů MAPbI₃ zhruba 175 μm [8]. Na rozdíl od čistě organických polovodičů je dostatečná k tomu, aby mohly být solární články s perovskity použity v planárním uspořádání se dvěma přechody mezi nábojově selektivním rozhraním. Aktivní perovskitová vrstva může být takto nanášena mezi p -typové a n -typové vrstvy. Takové uspořádání je v literatuře označeno jako p - i - n nebo n - i - p struktura [23] viz 2. kapitola dizertační práce. Perovskit rovněž vyniká v rychlosti mobility volných nosičů nábojů u děr ($100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) a elektronů ($24 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), což dále navyšuje jeho vhodnost k užití v solárních článcích.

Vzhledem k nízkým teplotám potřebným k formování perovskitových krystalů (menší než 140 $^{\circ}\text{C}$), lze materiál aktivní vrstvy nanášet rolováním a to i na flexibilní materiály. Konverzní účinnost těchto článků dosahuje až 19,1 % a vyrovná se tak běžným křemíkovým fotovoltaickým článkům [24]. Tyto a výše uvedené vlastností perovskitových materiálů předurčují jejich využití pro fotovoltaický průmysl a proto je na místě se jimi zabývat.

1.4 Elektrické procesy v perovskitových strukturách

Pochopení elektrických procesů v perovskitových strukturách je klíčové pro následnou realizaci fotovoltaických článků z hlediska výběru na perovskity navázaných transportních vrstev a jejich vzájemné kompatibilitě. V konečném důsledku MAPbI₃ perovskity vykazují vysokou iontovou vodivost. Nepůsobí – li na CH₃NH₃PbI₃ sluneční záření, převažuje v něm právě tento typ vodivosti [25]. Modely perovskitových fotovoltaických článků musí s tímto kalkulovat a vybočují tak z modelů určených pro běžné křemíkové solární články.

Při dopadu fotonu na perovskitový článek dochází v jeho aktivní vrstvě ke generaci excitonu. Exciton tvoří elektrostaticky vázaný elektron a kladně nabitou díru. K rozpadu excitonu na elektron a díru je zapotřebí energie o minimální hodnotě 250 meV [26]. Vazební energie v perovskitových materiálech je vyšší, než např. u křemíku Si (cca 25 meV) a tudíž nedojde k separaci náboje přímo v aktivní vrstvě. K tomuto účelu potřebuje exciton další zdroj energie (vestavěný potenciál), který mu je dodán na rozhraní elektronově transportní, potažmo děrové transportní vrstvy článku. K materiálovému rozhraní tedy exciton difunduje z aktivní vrstvy. Difúzní délka je nízká, v řádech jednotek až desítek nanometrů [26]. Po rozpadu excitonu volné nosiče náboje procházejí transportním *n* a *p* materiálem a jsou sbírány na elektrodách článků (elektrony na katodě, díry na anodě). Tímto mechanismem je generován elektrický proud protékající připojenou zátěží.

Popsaný proces je závislý na vlnové délce dopadajícího světla a absorpčním koeficientu článku. Prostorová závislost generace proudu uvnitř objemu materiálu může být vyjádřena rovnicí: [25]

$$G(x, v) = (qz)\phi_0\alpha(v)10^{-\alpha(v)x}, \quad (2)$$

kde ϕ_0 je dopadající světelný tok, $\alpha(v)$ absorpční koeficient závislý na vlnové délce záření, q náboj elektronu, z náboj excitovaného nosiče náboje a x pozice dopadajícího záření v objemu perovskitové aktivní vrstvy.

Při pokojové teplotě se exciton díky své vazebné energii srovnatelné s hodnotou 1 kT snadno přemění na volné nosiče náboje. Tento jev je přímo spjatý s rozdělením Fermiho hladiny na dvě kvazi – Fermiho hladiny při zachování tepelné rovnováhy polovodiče [25]. Volné nosiče náboje (elektrony a díry) v případě zakomponování aktivní perovskitové vrstvy mezi transportní vrstvy putují ke kontaktům dle driftovací-difúzní rovnice [25]:

$$J = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} - \frac{\sigma(x,t)}{z} \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x}, \quad (3)$$

v níž je t čas, c koncentrace, σ vodivost, D difúzní koeficient, φ hodnota elektrického potenciálu.

Rovnice (3) může být přepsána uvažováním chemického potenciálu μ_i [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i(x, t), \quad (4)$$

na

$$\frac{\partial \mu_i(x,t)}{\partial x} = \frac{k_B T}{c_i(x,t)} \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \quad (5)$$

Aplikací Nernst – Einsteinova vztahu dojde k úpravě rovnice:

$$\sigma_i(x, t) = z_i e \mu_i(x, t) c_i(x, t) = \frac{(z_i e)^2 c_i(x, t)}{k_B T} D_i, \quad (6)$$

do podoby:

$$J_i = - \frac{\sigma_i(x,t)}{(z_i e)^2} \frac{\partial \mu_i^{\sim}(x,t)}{\partial x}, \quad (7)$$

kde $\mu_i^{\sim}$ značí elektrochemický potenciál ($\mu_i^{\sim} = \mu_i + z_i e \varphi$). Rovnice (7) je základní transportní rovnice popisující pohyb elektronů a děr v perovskitu.

I u perovskitové struktury může docházet k rekombinaci nosičů náboje, tak jako v běžných polovodičích. Rekombinace je přítomná jak v objemu materiálu, tak na rozhraní jeho vrstev a dosazením do rovnice kontinuity docílíme vztahu (8):

$$\frac{\partial J_i(x,t)}{\partial x} = - \frac{c_i(x,t)}{k_B T} \frac{\partial \mu_i^{\sim}(x,t)}{\partial t} + G_i(x, t) - U_i(x, t), \quad (8)$$

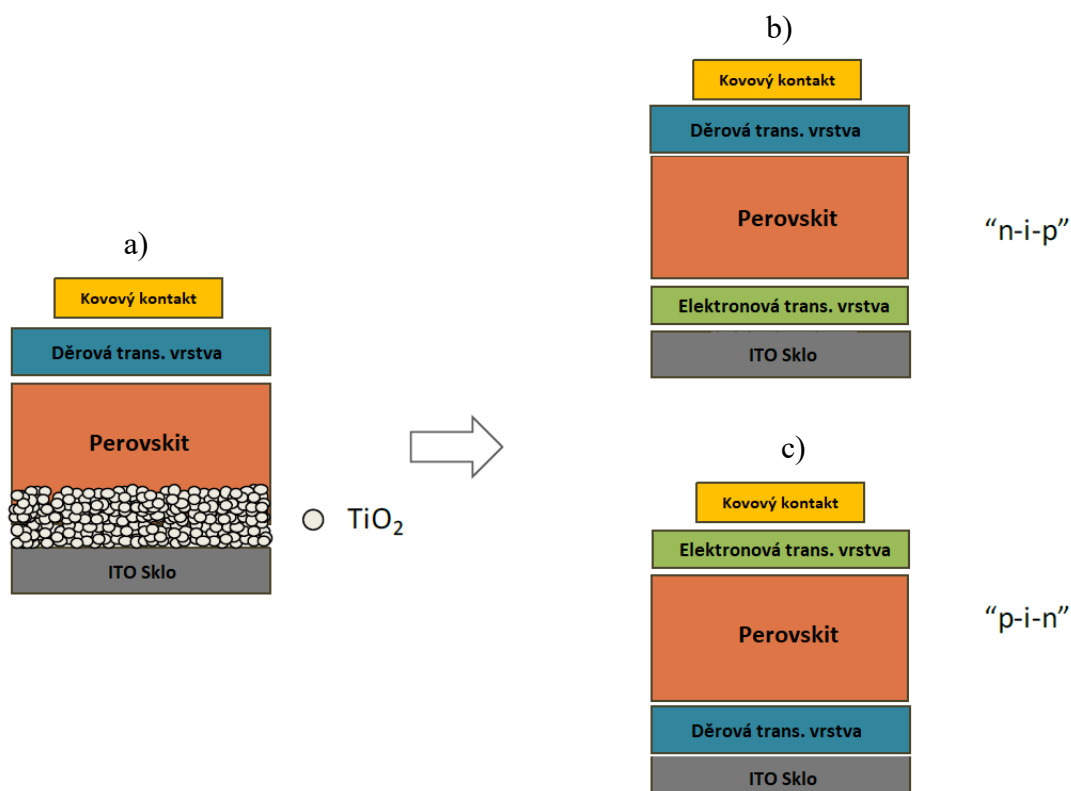
kde $G_i(x, t)$ charakterizuje generaci nosičů náboje a $U_i(x, t)$ jejich rekombinaci. Volné nosiče náboje pohybující se polovodičem driftem nebo difúzí a nestihnou zrekombinovat putují k jedné z elektrod a konají užitečnou práci. K těm se však dostanou přes transportní vrstvy popsané v kapitole 7.8, které musí zajistit jak odvod elektronů, tak děr.

2. PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY

Původně byla technologie výroby perovskitových fotovoltaických článků odvozena od solárních článků senzitivovaných barvivem [2]. Tyto články využívaly porézní strukturu TiO_2 jako vrstvy pro odvod elektronů a tekutého elektrolytu na bázi jódu. Perovskity ve struktuře článku nahrazovaly fotocitlivé barvivo. Konverzní účinnost článků byla poměrně nízká a dosahovala hodnot maximálně $\eta = 3,81 \%$. Kapalný elektrolyt byl navíc nestabilní a málo kompatibilní s materiálem perovskitu. Následující iterace solárních článků pracovaly se změnou složení jednotlivých vrstev, nebo jejich přidáváním s úmyslem navýšení jejich stability. Vývoj perovskitových solárních článků je přehledně shrnut ve 4. kapitole práce.

Implementace porézního TiO_2 znamenala nutnost použití vyšších teplot při výrobě článků. Použití děrové transportní vrstvy spiro-OMeTAD ($\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$) navíc navyšovala náklady na jeho výrobu [27]. Výzkum článků se proto zaměřil na vhodnou náhradu těchto vrstev a nanášením aktivního perovskitového materiálu mezi n a p transportní vrstvy s označením $n-i-p$ a inverzní $p-i-n$ struktury, viz Obrázek 5. Inspirací se staly materiály použité u organických solárních článků a OLED zobrazovací technologie. U transportní děrové vrstvy kritérium nízké ceny a užitečných vlastností splňovaly materiály PEDOT:PSS, CuI, NiO a variace p – typových polymerů. U elektronové transportní vrstvy se do popředí dostaly zejména: SnO , WO_x , deriváty fullerenu a polyelektrolytové mezivrstvy [8].

Stálým problémem planárního uspořádání fotovoltaického článků s výše jmenovanými materiály byla hystereze měřeného výstupu. Mnoho vědeckého úsilí bylo vynaloženo na pochopení mechanismů hystereze a vytvoření perovskitových fotovoltaických článků bez jejich efektů. Hystereze pozorována u perovskitových solárních článků je v době psaní dizertační práce přisuzována difúzi iontů, zachytávání volných nosičů náboje na rozhraních vrstev nebo v objemu aktivní struktury [28]. Výsledkem výzkumu k redukci hystereze bylo nahrazení elektronové transportní vrstvy TiO_2 materiálem PC_{61}BM (methylester derivátu fullerenu [6,6] -fenyl-C 61- kyseliny máselné). Inverzní $p-i-n$ struktury s tímto materiálem vykazovaly mnohem nižší výskyt hysterezního chování [29].



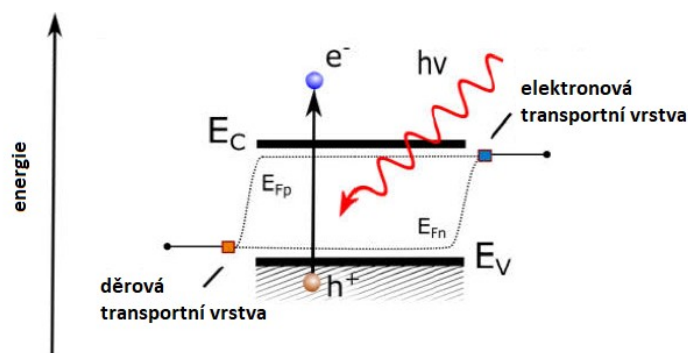
Obrázek 1. Vývoj architektury perovskitových fotovoltaických článků a) struktura využívající TiO_2 elektronové transportní vrstvy, b) n-i-p struktura, c) inverzní p-i-n struktura tvořená například: Al kovovým kontaktem / elektronovou transportní vrstvou PC_{61}BM / aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / děrovou transportní vrstvou PEDOT:PSS / sklem s vodivou vrstvou ITO (cínem dopovaný oxid inditý)

2.1 Fotovoltaický jev

Účelem solárních článků je prostřednictvím fotovoltaického jevu přeměnit sluneční záření na elektrickou energii. Ke vzniku fotovoltaického jevu je nutné, aby energie dopadajících fotonů byla větší nebo rovna šířce zakázaného pásu polovodičového materiálu, jehož účelem je absorpce dopadajícího záření. Energiový zakázaný pás (rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem) je stěžejním parametrem solárních článků, protože definuje maximální hodnoty generovaného proudu a napětí.

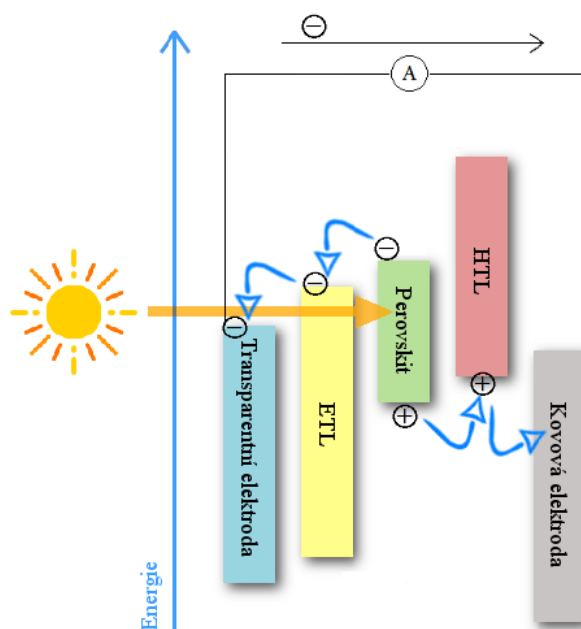
Dopadající fotony o vhodné vlnové délce excitují elektrony ve valenčním pásmu atomů takovým způsobem, že jsou schopny přeskočit do pásu vodivostního a vytvořit tímto volné nosiče náboje, nebo-li pár elektron – díra. Takto generované nosiče náboje se prostřednictvím potenciálového spádu pohybují uvnitř polovodičového materiálu (u perovskitových fotovoltaických článků v této práci uvažujeme polovodičový materiál $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

Představíme-li si ideální model perovskitového solárního článku, elektronové a děrové transportní vrstvy separují veškeré volné nosiče náboje z jejich kvazi-Fermiho hladin, viz Obrázek 6. U reálných solárních článků dochází na rozhraní vrstev k nezárivým rekombinačním ztrátám. Mechanismy zániku nosičů náboje jsou dále diskutovány v navazujícím textu kapitoly 2.2.



Obrázek 6. Princip separace náboje u ideálního modelu solárního článku [30]

Předkládaná dizertační práce se zabývá inverzní planární strukturou perovskitových fotovoltaických článků o složení Al / PC₆₁BM (ETL) / CH₃NH₃PbI₃ / PEDOT:PSS (HTL) / ITO. Schématický energiový model je znázorněn na Obrázku 7. Více informací o zvolené struktuře lze dohledat v 7. kapitole věnované výrobě článků na VUT Brno.



Obrázek 7. Schématické znázornění energiového modelu perovskitového fotovoltaického článku o složení Al / PC₆₁BM (ETL) / CH₃NH₃PbI₃ / PEDOT:PSS (HTL) / ITO [31]

Při dopadu slunečního záření procházejícího skrze transparentní elektrodu (ITO sklo) vzniká ve formě elektronu a díry tzv. exciton. Vlivem vnitřního pole struktury dochází k separaci volných nosičů náboje. Díry se pohybují k děrové transportní vrstvě PEDOT:PSS a následně přecházejí k transparentní elektrodě. Elektrony putují k elektronové transportní vrstvě PC₆₁BM a poté jsou přeneseny ke kovové hliníkové elektrodě. Vodivým spojením elektrod lze docílit toku elektrického proudu.

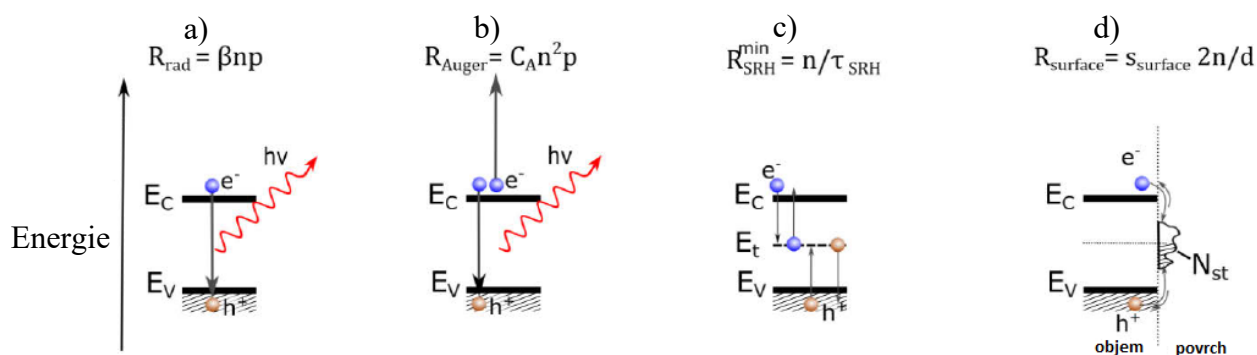
K zachování výše popsaných procesů musí být jednotlivé vrstvy perovskitových solárních článků zvoleny tak, aby energetické hladiny jednotlivých materiálů umožnily transport nosičů náboje. Vodivostní pás elektronové transportní vrstvy musí být umístěn níže než vodivostní pás aktivní struktury CH₃NH₃PbI₃. Aby byl umožněn transport generovaných děr ke kovové elektrodě, valenční pás děrové transportní vrstvy musí být na vyšší energetické hladině než valenční pás aktivní vrstvy článku. Skládá-li se perovskitový solární článek z více vrstev, musí být materiály voleny tak, aby byla tato podmínka zachována.

2.2 Rekombinace

V jakémkoliv polovodiči, CH₃NH₃PbI₃ nevyjímaje, rekombinační procesy snižují dobu života volných nosičů náboje. Fundamentální rekombinační procesy v polovodičích jsou rozděleny do čtyřech kategorií a to konkrétně:

- Zářivá rekombinace
- Augerová rekombinace
- Shockley-Read-Hall rekombinace
- Povrchová rekombinace

Principiální popis je graficky zobrazen na Obrázku 8. Upřesnění mechanismu rekombinace je diskutováno v samostatných navazujících kapitolách.



Obrázek 8. a) Zářivá rekombinace, b) Augerova rekombinace, c) Shockley-Read-Hall rekombinace, d) Povrchová rekombinace [30]

2.3 Zářivá rekombinace

K zářivé rekombinace dochází v případě zániku volných nosičů nábojů přestupem elektronu z vodivostního pásu na místo díry v pásu valenčním. Během procesu dochází k uvolnění energie elektronu ve formě kvant elektromagnetického záření o hodnotě šířky zakázaného pásu. Rekombinační rychlost je přímo úměrná hustotě generovaných nosičů náboje a pro polovodičový materiál $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dosahuje hodnot mezi 10^{-8} až $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ [32].

U perovskitových aktivních vrstev je pravděpodobnost vyzáření energie ve formě fotonu do okolí článků nízká. Fotony jsou ve větší míře znovu absorbovány $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ materiálem a přispívají k další generaci volných nosičů nábojů, což se pozitivně projevuje na parametru difúzní délky nosiče náboje dosahujících hodnot až $L = 50 \text{ }\mu\text{m}$ [30].

2.4 Augerova rekombinace

Augerova, nebo-li tři-částicová rekombinace je zánik páru elektron – díra, při němž je uvolněná energie předána elektronu nebo díře v jejím okolí. Volný nosič náboje posléze přejde na vyšší energetickou hladinu. Vzhledem k tří-částicovému procesu je pravděpodobnost srážky páru elektron – díra s volným elektronem rovna n^2p a dírou p^2n . Vzhledem k přímému zakázanému pásu a převládající zářivé rekombinaci je v polovodiči $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Augerova rekombinace zanedbatelná [20].

2.5 Shockley-Read-Hall rekombinace

Příměsemi nebo poruchami krystalické mřížky polovodiče jsou v objemu a na povrchu vytvářeny defekty – tzv. rekombinační centra. V případě $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se jedná zejména o hranice zrn perovskitu, důsledky dislokace zrn, intrinsické defekty a nečistoty ve struktuře materiálu [20]. Vzniklé defekty vytvářejí parazitní energetické hladiny uvnitř zakázaného pásu, přes které můžou přeskakovat elektrony z vodivostního pásu do valenčního, kde posléze rekombinují s dírami. Uvedený jev je vysvětlen tzv. Shockley-Read-Hall teorií [33].

Pro jednoúrovňový defekt (SLT - single level trap) umístěný na parazitní hladině E_T je definována rekombinační rychlost dle Shockley-Read-Hall principu [33]:

$$R_{\text{SRH}} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{\text{SRHn}}(p + n_i e^{(E_i - E_T)/kT}) + \tau_{\text{SRHp}}(n + n_i e^{(E_i - E_T)/kT})}, \quad (9)$$

kde je doba života nosičů dána:

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{1}{\sigma v_{\text{th}} N_T} \quad (10)$$

V rovnici jsou: n, p počty elektronů a děr, n_i intrinsická koncentrace nosičů, τ_{SLTn} a τ_{SLTp} elementární doba života elektronů a děr, E_T energetická úroveň defektu, N_t koncentrace defektu, σ zachytňný průřez náboje a v_{th} teplotní rychlost náboje.

Shockley-Read-Hall rekombinace exponenciálně roste s hladinou E_T přibližující se středu zakázaného pásu. Doba života nosičů náboje tímto logicky klesá. Dle práce [20] jsou parazitní energetické hladiny tvořené samotným jódem, olovem a CH_3NH_3 lokalizovány méně než 0,05 eV nad valenčním, nebo pod vodivostním pásmem a nepřispívají tedy významnou měrou k zániků páru elektron – díra v $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Práce [34] nicméně naznačuje, že jednotlivé fragmenty CH_3NH_3 formují parazitní energetické hladiny v blízkosti středu zakázaného pásu. Po dlouhodobém vystavení $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ světlu s vlnovou délkou odpovídající $E > 1,9$ eV došlo k pozorovanému rozpadu CH_3NH_3 na $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}$. Tyto fragmenty vytvořily parazitní energetické hladiny uvnitř zakázaného pásu, což vedlo k výraznému snížení volných nosičů nábojů. Tento předpoklad byl potvrzen působením vysokého energetického protonového záření na aktivní strukturu perovskitového článku. Ionizující záření narušilo vazby C-H, C-N a N-H a nově vzniklé fragmenty CH_3NH_3 snížily účinnost fotovoltaického článku [30].

2.6 Povrchová rekombinace

Povrchová rekombinace je způsobena nepravidelným uspořádání krystalové mřížky na povrchu polovodičové vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, nebo na rozhraní jednotlivých vrstev. Na rozhraní dochází k náhlé změně v konfiguraci energiových pásů a porušení pravidelnosti krystalové mřížky. Uvedený stav vede k vysoké hustotě defektních hladin uvnitř zakázaného pásu [34]. Rekombinace nosičů náboje je totožná s Shockley – Read -Hall principem a jedná se o speciální případ výše popsaného zániku volného nosiče náboje. Jediná odlišnost tkví ve vysoké neuspořádanosti defektních hladin.

V případě $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mohou k povrchové rekombinaci přispívat např. uvolněné atomy olova (ve formě elektronové pasti). Vhodným ošetřením lze povrch pasivovat např. za pomoci sloučeniny $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$ a povrchovou rekombinaci tímto výrazně snížit [35]. Uvolněné atomy halogenů na povrchu nebo na rozhraní polovodiče vytvářejí děrové pasti. K eliminaci tohoto jevu se prostřednictvím pasivace povrchu osvědčil jodopentafluorobenzen [36].

V perovskitových fotovoltaických člancích připravených pro výzkum v rámci dizertační práce je jako elektronová transportní vrstva zvolen methylester kyseliny (6,6)-fenyl-cis-butyrové (PC_{61}BM). Autoři práce [29] prokázaly pozitivní účinky této vrstvy na snížení povrchové rekombinační rychlosti a to až o dva řády vůči TiO_2 .

Celková rekombinační rychlost je superpozicí výše popsanych procesů dle rovnice (11). Omezení jednotlivých rekombinančních procesů vede u perovskitových solárních článků k vyšší hodnotě konverzní účinnosti.

$$\frac{1}{\tau_{\text{celk}}} = \frac{1}{\tau_{\text{zář}}} + \frac{1}{\tau_{\text{auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SLT}}} + \frac{1}{\tau_{\text{povrch}}} \quad (11)$$

3. ZÁKLADNÍ PARAMETRY FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

Je-li fotovoltaický článek osvětlen při uvedení kontaktů do zkratu, tak je generovaný proud úměrný spektru dopadajícího záření a parametru vnější kvantové účinnosti - EQE (E) (External Quantum Efficiency). EQE (E) vyjadřuje pravděpodobnost, s jakou bude foton o energii E pohlcen solárním článkem, v němž vyvolá excitaci valenčního elektronu do vodivostního pásu. Proudová hustota článku J_{SC} je ve vztahu s dopadajícím zářením a vnější kvantovou účinností [33]:

$$J_{SC} = q \int b_s(E) EQE(E) dE, \quad (12)$$

kde $b_s(E)$ reprezentuje spektrum dopadajícího záření mezi energií fotonu E a $E + dE$, q náboj elektronu.

Bude-li na kontakty fotovoltaického článku působit napětí s rozdílem potenciálu mezi předním a zadním kontaktem, vytvoří se uvnitř struktury proudová hustota neosvětlené struktury J_d . Směr toku J_d je opačný vůči generovanému proudu J_{SC} . Vzhledem k tomu, že solární struktura může být považována za velkoplošnou diodu, lze J_d vyjádřit [33]:

$$J_d = J_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right), \quad (13)$$

v němž je J_0 hodnota proudové hustoty úměrná celkové rekombinaci v článku, U napěťový potenciál, k Boltzmanova konstanta a T absolutní teplota.

Celková hodnota proudu tekoucí článkem je poté rovna rozdílu proudu generovaného dopadajícím zářením a proudu v důsledku přiloženého napětí [33]:

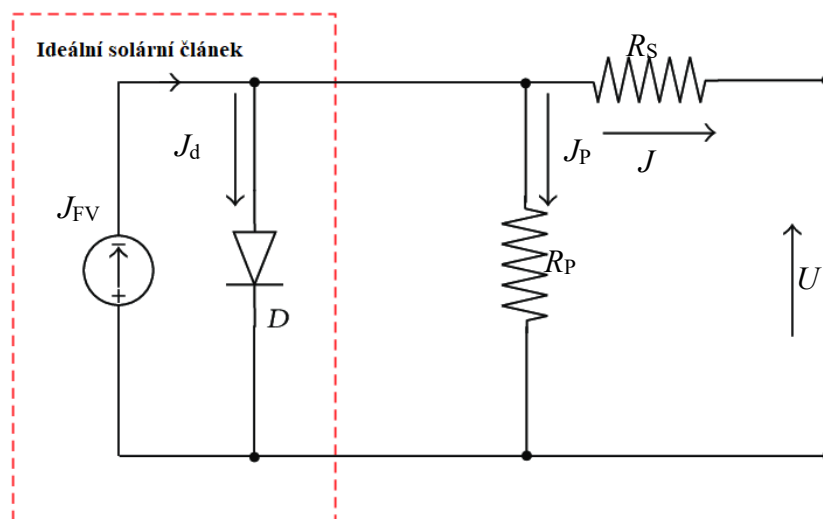
$$J = J_{SC} - J_d \quad (14)$$

Výše uvedeného výpočty proudů jsou vztažené k ploše, na níž dopadá sluneční záření. Vzhledem k menším rozměrům vzorků perovskitových článků se častěji posuzuje parametr hustoty elektrického proudu J [Acm^{-2}]. Tato jednotka dokáže lépe reflektovat dosažené výsledky posuzované aktivní struktury.

Není-li přední a zadní kontakt článku propojen, celková proudová hustota je za předpokladu $J_{SC} = J_d$ nulová a může být určena hodnota napětí naprázdno U_{OC} . Napětí naprázdno lze odvodit z rovnice 14 substitucí nulou za J , U_{OC} za U a jeho vyjádřením:

$$U_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} - 1 \right) \quad (15)$$

Inverzní struktura perovskitového fotovoltaického článku použita při zpracování dizertační práce vychází z jednodiodového náhradního schéma fotovoltaického článku, viz Obrázek 9. J_{FV} je proudová hustota generovaná slunečním zářením dopadajícím na článek, J_d proudová hustota vnitřní diody polovodičové struktury (neosvětleného článku), J_p paralelní proudová hustota a J celková proudová hustota, jež je perovskitový solární článek schopen dodat připojenému zařízení.

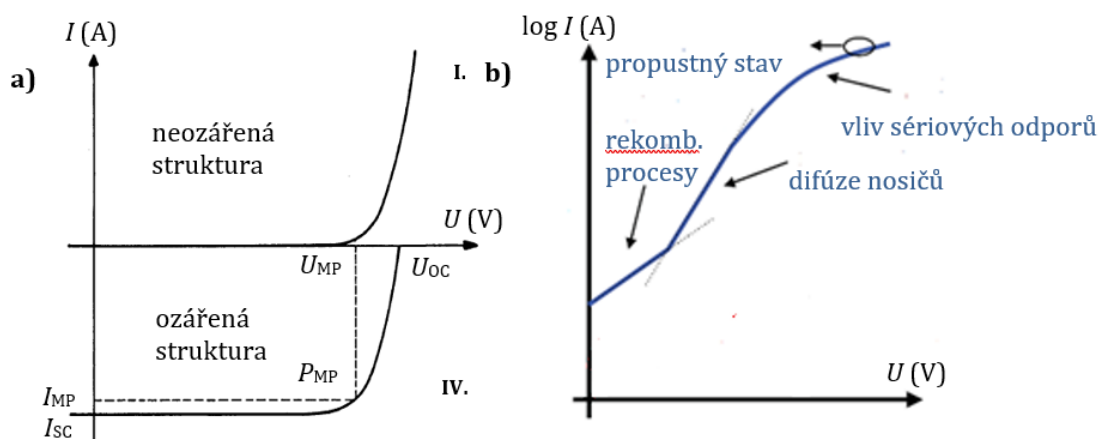


Obrázek 9. Jednodiodový model perovskitového fotovoltaického článku

3.1 Voltampérová charakteristika a parametry fotovoltaického článku

Voltampérová charakteristika ozářeného fotovoltaického článku leží ve IV. Kvadrantu grafu viz Obrázek 10a). Charakteristiky neozářeného článku jsou zde pro názornost uvedeny v téže grafu (I. kvadrant). Dle předpokladu vyplývajícího z polovodičové struktury solárního článku vzájemná závislost proudu a napětí pro neozářený článek připomíná voltampérovou charakteristiku diody. Napětí jsou v obou případech totožná, vlivem dopadajícího záření však strukturou teče vůči myšlené propustně orientované diodě závěrný proud [37].

Stěžejní vlivy uplatňující se v charakteristikách fotovoltaických článku jsou znázorněny na Obrázku 10 b). V propustném směru je tvar charakteristiky ovlivněn velikostí sériového odporu (kapitola 3.2), difúzí nosičů a rekombinačními procesy. V závěrném směru (nezobrazeno) se uplatňují zejména procesy generační.



Obrázek 10. a) VACH solárního článku [7]; b) Působící vlivy na VACH s logaritmickým měřítkem proudu [33]

Vzhledem k průběhu voltampérové charakteristiky (Obrázek 10.) je vhodné vysvětlit několik základních parametrů s ní souvisejících:

- I_{SC} označuje zkratový proud (short-circuit current) tekoucí článkem při nulovém napětí. Je důsledkem vodivého spojení elektrod a v ideálním modelu solárního článku reprezentuje největší možnou hodnotu proudu generovanou dopadajícím zářením.
- U_{OC} značí napětí naprázdno bez připojené zátěže. Článkem v ideálním případě neprotéká žádný proud.
- I_{MP} je proud v bodě maximálního výkonu.
- U_{MP} napětí v bodě maximálního výkonu.
- P_{MAX} - maximální výkon, který reprezentuje úroveň napětí a proudu odebíraného ze solárního článku při kterém dosahuje nejvyššího výkonu.

Optimální hodnota výstupního výkonu článku vyžaduje vhodnou odporovou zátěž a nastavení pracovního bodu. S uvedenými parametry blízkce souvisí pojem tzv. faktoru plnění FF (častěji užíváno anglické označení fill factor). Tento parametr udává měřítko zaoblení voltampérové charakteristiky poměrem plochy obdélníků pracovních hodnot proudu a napětí s velikostí zkratového proudu a napětí naprázdno:

$$FF = \frac{U_{MP} I_{MP}}{U_{OC} I_{SC}} \quad (16)$$

Hodnotu fill factoru ovlivňuje sériový R_S a paralelní R_P odpor článku viz kapitola 3.2.

Konverzní účinnost solárního článku je chápána jako poměr elektrického výkonu struktury vyplývající z fotovoltaického jevu k velikosti výkonu dopadajícího záření [37]:

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{sv}} = \frac{U_{MP} I_{MP}}{E \cdot S} = \frac{FF \cdot U_{OC} I_{SC}}{E \cdot S}, \quad (17)$$

kde E značí intenzitu ozařování a S plochu solárního článku.

Ve své podstatě je konverzní účinnost limitována výčtem odlišných fyzikálních aspektů. Zhruba 23 % dopadajícího slunečního záření má nevhodnou vlnovou délku, kterou články neabsorbují. Až 34% ztrát souvisí se zahříváním struktury, 4% připadají na rekombinační ztráty, 17% souvisí s omezením napětí článku a 5% může být způsobeno tvarovému omezení voltampérových charakteristik, tedy fill factoru. Zbývající výkon po přeměně sluneční energie na elektrickou můžeme považovat za užitečný výkon článku [38].

3.2 Vliv parazitních odporů na voltampérovou charakteristiku

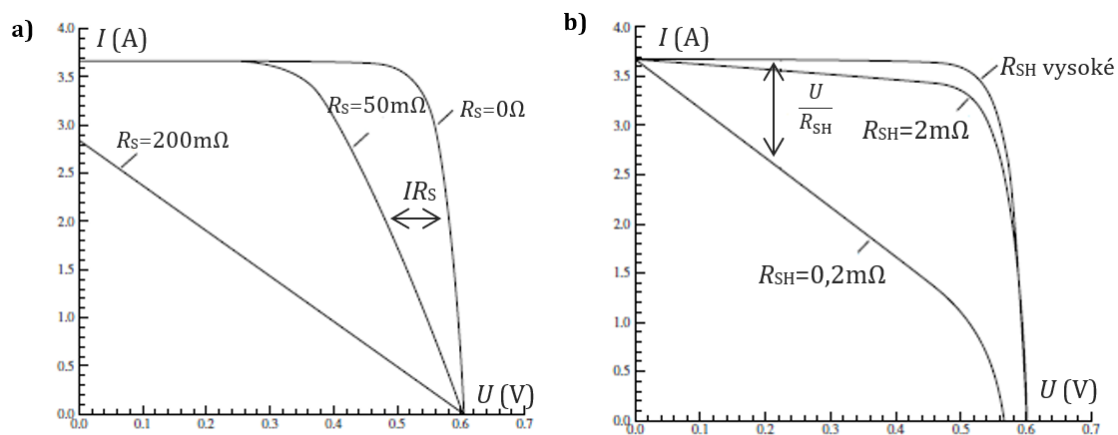
Sériový odpor výrazně ovlivňuje fill factor a v případě jeho vysokých hodnot rovněž proud nakrátko I_{SC} . Hodnotu napětí naprázdno U_{OC} nemění. Jeho vliv na VACH je znázorněn na Obrázku 11 a). K dosažení vysoké konverzní účinnosti článku by měla být velikost R_s menší, nebo rovna než $0,5 \Omega\text{cm}^2$ [37].

Paralelní odpor R_{SH} (v zahraniční literatuře často označován pojmem *shunt resistance*) je zpravidla ovlivněn defekty vzniklými při přípravě článků. Tyto nedokonalosti poskytují paralelní cestu generovanému fotoproudu a snižují tak jeho výslednou velikost odebíranou kontakty perovskitových článků. Žádoucí jsou vysoké hodnoty paralelního odporu, které značí menší ztrátu volných nosičů nábojů alternativní cestou viz Obrázek 11 b).

Vyjádřený vliv paralelního odporu je následující [33]:

$$I = I_{FV} - I_0 \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right) - \frac{U}{R_{SH}}, \quad (18)$$

Nízké hodnoty paralelního odporu snižují fill factor a velikost napětí naprázdno U_{OC} . Analogicky k sériovému odporu nesouvisí s velikostí zkratového proudu.



Obrázek 11. a) Vliv sériového odporu na VACH solárního článku [37] b) vliv paralelního odporu na VACH článku [37]

4. CHRONOLOGICKÝ VÝVOJ PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

První zmínka o zakomponování perovskitových materiálů $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ do fotovoltaických článků se vyskytla v roce 2009 publikováním práce Miyasaka a kol. [2]. Konverzní účinnost tehdejších článků dosahovala $\eta = 3,81 \%$ pro vzorky s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\eta = 3,13 \%$ pro $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Články byly náchylné na degradaci a již po několika minutách se konverzní účinnost výrazně snižovala. Tato práce odstartovala nebývalý zájem vědeckých a akademických pracovišť a perovskitové materiály se dostaly do popředí světového výzkumu.

Korejský vědec Nam-Gyu Park úspěšně navázal na výzkum původní struktury článků a v roce 2011 se mu podařilo téměř zdvojnásobit jejich konverzní účinnost na hodnotu $\eta = 6,5 \%$ [39]. Vzhledem k zvoleným materiálům vzorky podléhaly rychlé korozi a jejich nasazení tak ztrácelo na významu.

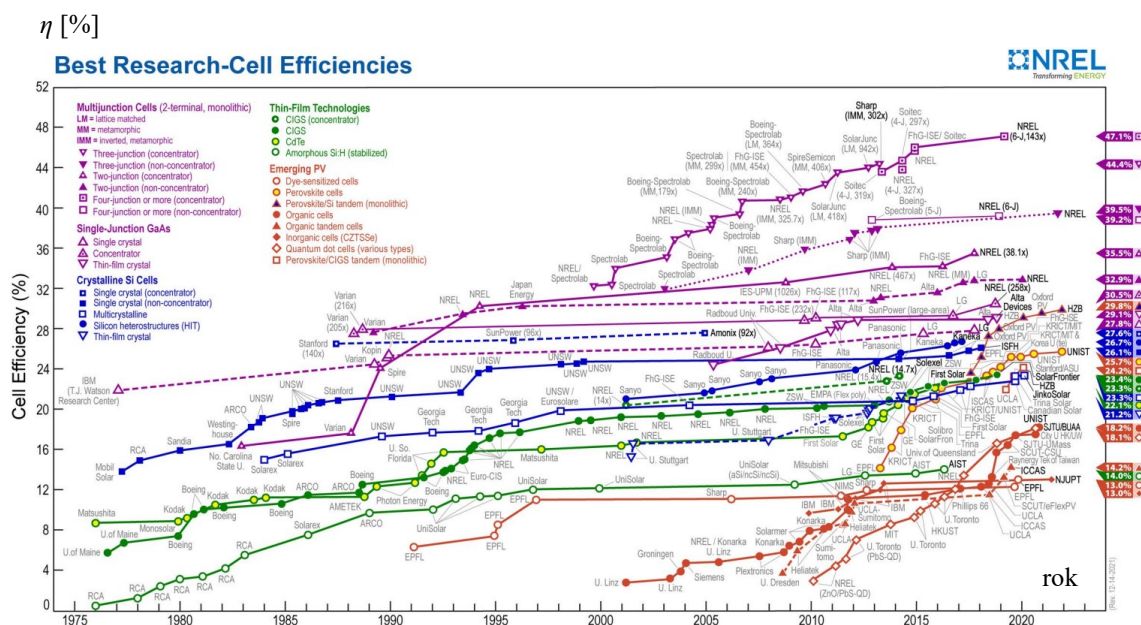
Konverzní účinnost se s postupem času neustále zvyšovala. Michael Grätzel ji ve spolupráci s Nam-Gyu Parkem dokázal v roce 2012 navýšit na hodnotu $9,7\%$ [40], v témže roce Henry J. Snaith z Oxfordské univerzity ve spolupráci s Miyasakou na $10,9 \%$ [41]. Obě varianty článků měly společného jmenovatele a to zaručenou životnost pouze v řádu několika minut.

V roce 2013 Sang Seok pod záštitou The Korean Research Institute of Chemical Technology dosáhl se strukturou článku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ konverzní účinnost $12,3 \%$ [42] a zároveň optimalizací výrobního procesu docílil zvýšení stability. Účinnost struktury výrazně klesala až po 4 dnech vystavení atmosférickým podmínkám. Paralelně se snahou docílit co nejvyšší konverzní účinnosti také probíhala snaha o snížení energetické náročnosti jejich výroby. Henry J. Snaith a jeho tým dokázali snížit teplotu potřebnou k přípravě vrstev $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ z 500°C na 150°C a to při zachování konverzní účinnosti $\eta = 12,3 \%$ [43].

Perovskitové solární články přibližující se svým výkonem multikrystalickým a monokrystalickým křemíkovým fotovoltaickým článkům se objevily ve Švýcarsku s hodnotou konverzní účinnosti $\eta = 15 \%$ [44]. Zanedlouho také na univerzitě v Oxfordu s $\eta = 15,4 \%$ [45] a v roce 2014 na totožném pracovišti s $\eta = 15,9 \%$ [46]. Oxfordská univerzita následně publikovala zprávu popisující účinnost článků přesahujících 17% a koncem roku 2014 The Korean Research Institute of Chemical Technology překonal hranici $\eta = 20,1 \%$. V prosinci roku 2015 se v École polytechnique fédérale de Lausanne - Švýcarsku konverzní účinnost perovskitových článků ustálila na hodnotě $\eta = 21,0 \%$ [47]. V době psaní dizertační práce dosáhly rekordní články s perovskitovou aktivní vrstvou FAPbI_3 (na bázi formamidinia) a SnO_2 elektrodou konverzní účinnosti $\eta = 25,8 \%$ [48].

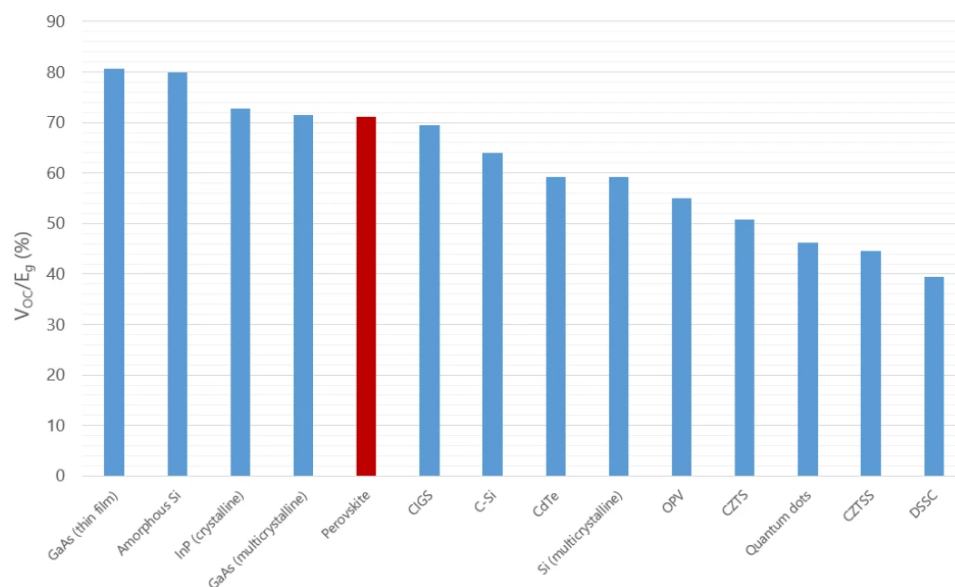
I přes nezpochybnitelné úspěchy při navyšování výkonu perovskitových fotovoltaických článků se nepodařilo zcela zabránit jejich degradaci. V současné době nejdéle stabilní články splňující mezinárodní normu na testování tenkovrstvých fotovoltaických článků IEC61215:2016 udrží přes 90 % původního výkonu maximálně po dobu 9000 hodin [49].

Výrazného posunu ve vývoji bylo dosaženo optimalizací parametrů, ať už z hlediska výrobního procesu, nebo zásahem do chemické struktury používaných látek. Trend nárůstu účinnosti perovskitových solárních článků v porovnání s dalšími typy fotovoltaických článků je pro představu uveden na Obrázku 12 [50]. Tempo, se kterým se podařilo navýšit konverzní účinnost, je oproti jiným technologiím závratné.



Obrázek 12. Vývoj účinností perovskitových solárních článků (červená křivka se žlutě vyplněným kruhem) v porovnání s ostatními fotovoltaickými články [50].

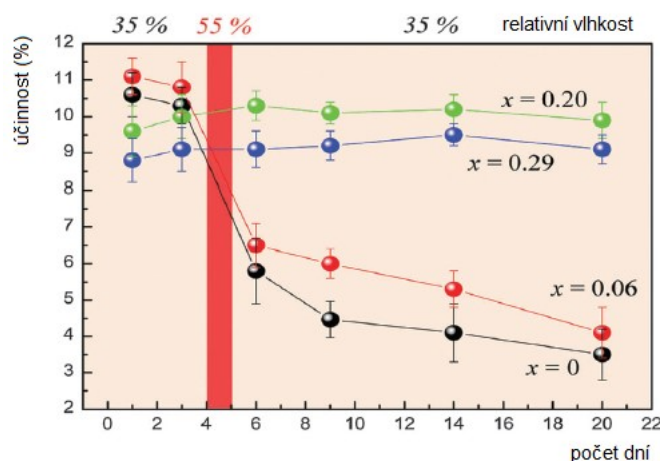
Zajímavé srovnání s již dostupnými technologiemi na trhu také poskytuje graf poměru napětí naprázdno s šířkou zakázaného pásu viz Obrázek 13. Tento ukazatel demonstruje poměr přeměny dopadající světelné energie na energii elektrickou. Standardní organické solární články (DSSC) při této konverzi energie dosahují až 50% ztrát. Perovskitové fotovoltaické články se využitím energie dopadajících fotonů přibližují v současné době nejvhodnějšímu polovodičovému materiálu GaAs a amorfnímu křemíku Si [51].



Obrázek 13. Srovnání perovskitových materiálů ve schopnosti přeměnit sluneční energii na elektrickou s ostatními materiály používanými ve fotovoltaickém průmyslu [51].

5. TEORETICKÉ POZNATKY DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

V roce 2011 si perovskitové fotovoltaické články zachovaly stabilitu z důvodu použití tekutého elektrolytu jen po dobu 10 minut [39]. V roce 2012 se stabilita článků nahrazením elektrolytu spiro-OMeTAD děrovou vrstvou s aktivním perovskitem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ významně navýšila až na hodnoty okolo 500 hodin [40]. Struktury bez enkapsulace využívající perovskit $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ dokázaly odolávat 35% vlhkosti až po dobu 20 dní. Po nárůstu relativní vlhkosti na hodnoty vyšší než 55 % se jejich degradace v závislosti na počtu halogenových aniontů naplno projevila a snížila se tak účinnost vzorků až o 80 %. Stabilita článků je tedy kriticky závislá na složení prekursoru perovskitu a obsahu jednotlivých složek (Obrázek 14).



Obrázek 14. Závislost konverzní účinnosti perovskitových solárních článků s heteropřechodem $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0$; 0,06; 0,20; 0,29) na čase při jejich vystavení 35 % a 55 % relativní vlhkosti [42].

Kwon a jeho kolegové vytvořili perovskitový solární článek s odolností vůči degradaci po dobu 1000h. Konverzní účinnost dosahovala 8,4 % [52]. Autoři využili kombinaci třech vrstev pro transport děr - spiro-MeOTAD, P3HT a PDPPDBTE. Dále trvající stabilita těchto článků se přiřazuje zvýšené odolnosti vůči vnější atmosférické vlhkosti [52].

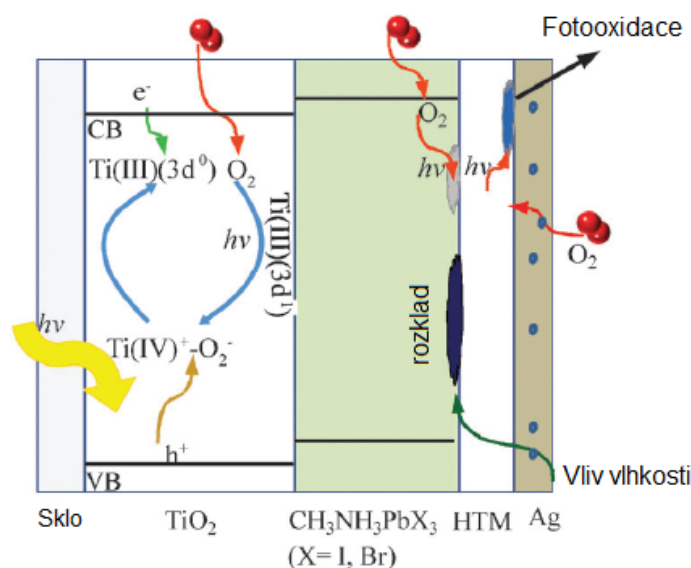
Zajímavých výsledků bylo dosaženo přidáním bromu do aktivní vrstvy perovskitových článků. Porovnání struktury $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ se dospělo k závěru, že druhá jmenovaná je po měsíci degradace až o 20% odolnější [53]. Tato skutečnost potvrzuje domněnku, že postupem času dochází k „reorganizaci“ krystalového uspořádání perovskitových fotovoltaických článků a menší anionty bromu vedou ke kompaktnější struktuře odolnější vůči degradaci [53].

Prozatímnním rekordmanem z hlediska stability perovskitových struktur je perovskitový fotovoltaický článek (zmiňný již v předchozím textu práce) s poklesem výkonu až po 9000 hodinách [49]. I přes neustále zvyšování odolnosti však jejich rezistence vůči vnějším vlivům nemůže konkurovat 20–30 leté stabilitě parametrů křemíkových solárních článků.

5.1 Druhy degradace perovskitových struktur

Obecně lze rozdělit degradaci perovskitových článků na **extrinšickou** způsobenou vnějšími vlivy: kyslíkem, dopadajícím zářením, vlhkostí, teplotou a na **intrinšickou**, kde je uvažován vliv tepelného a elektrického pole uvnitř struktury. Obrázek 15. zobrazuje obecné schéma reprezentující rekombinační proces v mezoporézní struktuře TiO_2 , narušení vazeb perovskitu vlhkostí a fotooxidační proces na rozhraní HTM vrstvy a kontaktu článku. Tento model lze analogicky použít na planárně inverzní strukturu s materiálovým složením článků v dizertační práci.

Ve vrstvě TiO_2 je difúze kyslíku postupně urychlována vlivem dopadajícího UV záření. Volné kyslíkové radikály poté reagují s HTM, nebo aktivní vrstvou perovskitu. Kyslík a H_2O mohou do struktury vstupovat přes elektrodu. Perovskitové materiály ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, nebo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) jsou na přítomnost kyslíku a vody velmi náchylné a při vystavení vnějším atmosférickým vlivům degradují v rámci minut, nanejvýš hodin [54].

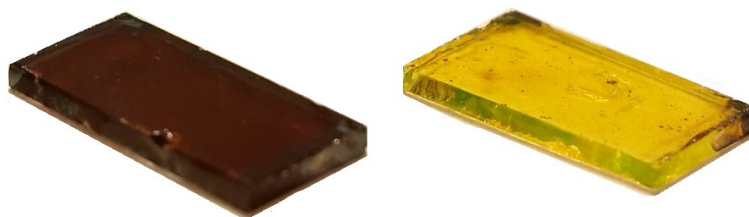


Obrázek 25. Závislost konverzní účinnosti perovskitových solárních článků [54]

5.2 Extrinsická degradace perovskitových struktur

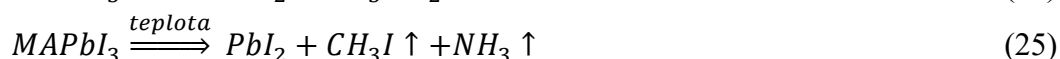
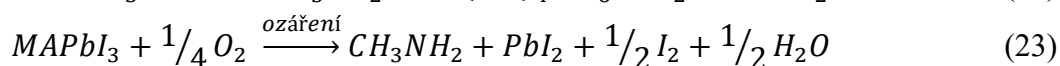
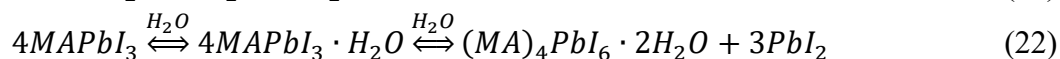
Důležitým faktorem jakéhokoliv solárního článku je jeho stabilita při kontaktu s okolním prostředím, nejčastěji tedy se vzduchem. Práce [55] porovnávala perovskitové fotovoltaické články uchovávané na vzduchu a v dusíkové atmosféře. Degradace probíhala několikanásobně rychleji u článků vystavených vzduchu. Molekuly kyslíku mohou být v organické části článku aktivovány UV zářením, což narušuje strukturu aktivní vrstvy a snižuje konverzi energie.

Vystavení perovskitových solárních článků účinkům záření degrační procesy spouští rovněž. UV záření narušuje vazby aktivní perovskitové vrstvy, což se projevuje jejím blednutím viz Obrázek 16. UV záření také ovlivňuje halogenové atomy a narušuje chemické složení článků rozpadem vytvořených vazeb. Při působení záření vytváří $Pb^{2+}-X^-$ anorganickou matici, která absorbuje a emituje světlo. Lokální ozáření vazeb $Pb-X$ generuje volné halogenidové radikály a rozloží perovskit na dihalogeny (I_2 , Br_2 , Cl_2). Celý proces je podrobně popsán v práci [54].



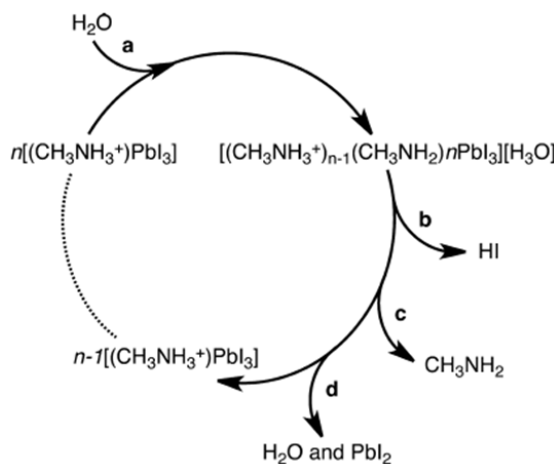
Obrázek 36. Blednutí nanesené perovskitové struktury – před degradací vlevo, degradovaná perovskitová vrstva ponechána vnějším podmínkám vpravo

Chemické procesy při působení excentrických vlivů (vlhkost, kyslík, UV, teplota) charakterizují rovnice níže [56], [57], [58] a je na ně odkazováno v následujících kapitolách práce:



5.3 Účinky vlhkosti na perovskitové fotovoltaické články

Jedna z hlavních příčin snižování výkonu článků se týká účinků vlhkosti. Vlivem vlhkosti se zabývá nespočet studií - namátkou [54], [59]. Existuje několik teorií vysvětlující narušení perovskitu molekulou vody H_2O . Proces je identifikovatelný blednutím článků (v důsledku přítomnosti amoniaku NH_3 a tvorby PbI_2 po narušení struktury vodou). Popis jedné z aktuálně uznávaných teorií reprezentuje Obrázek 17 [59]. V případě vystavení článku vlhkostí postačuje jediná molekula vody k vyvolání degradace materiálu. Uzavřený systém s dostatkem vody dokáže hybridní organicko-anorganický perovskit rozložit zcela a uvolnit tak kyselinu jodovodíkovou HI , methylamonium CH_3NH_2 a PbI_2 . Tyto složky dále narušují strukturu článku (HI ovlivňuje kontakty článku, PbI_2 a NH_3 mění odezvu článku na jiné vlnové délky dopadajícího záření a snížení konverze sluneční energie).



Obrázek 17. Dekompozice perovskitové struktury článku v přítomnosti H_2O

Autoři studie [60] se zaměřili na dekompozici perovskitové aktivní vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ při působení různých úrovní relativní vlhkosti. Výsledkem experimentu bylo zjištění, že rychlost rozkladu struktury je vysoce závislá na velikosti relativní vlhkosti. S vyšší úrovní relativní vlhkosti docházelo k znatelnému urychlení degradace materiálu, potažmo snížení schopnosti přeměnit sluneční energii na energii elektrickou. Pozorovaný proces chemického rozkladu aktivní perovskitové vrstvy popisují rovnice (19), (20) .

Odlišný pohled na chemické procesy uvnitř perovskitového materiálu při kontaktu s vodou přináší práce [61]. Působení vlhkosti na $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ popisuje jako reverzibilní proces vyjádřený rovnicí (22). Dle autorů se v případě kratšího působení vlhkosti při teplotě okolí 25°C dostane krystal perovskitu do hydratované fáze $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která je však při vysušení v dusíkové atmosféře po dobu 6 hodin vratná na původní složky $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a H_2O . Po delším působení vlhkosti již dochází k nevratnému jevu oddělení PbI_2 z krystalu perovskitu.

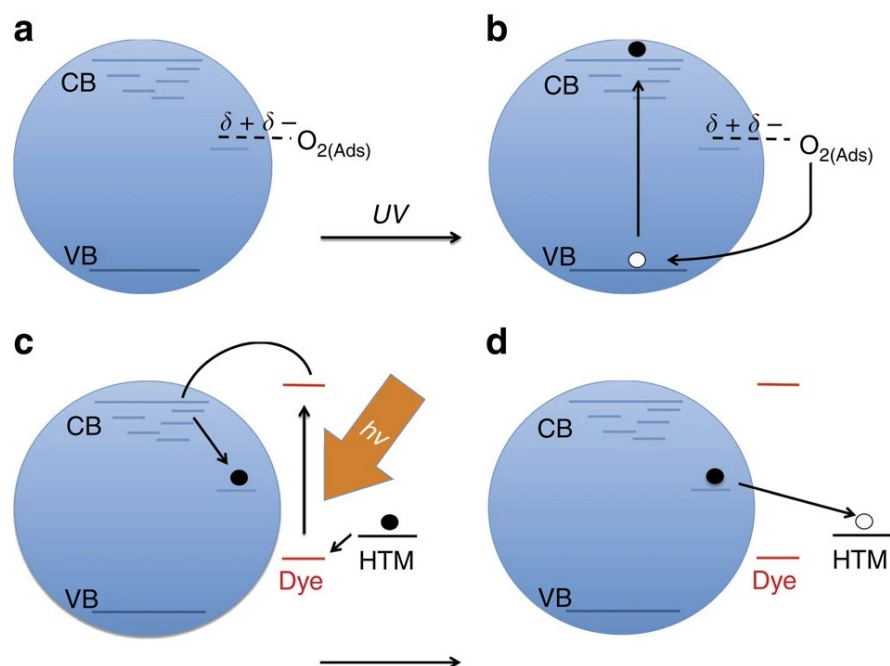
Perovskitové fotovoltaické články je nutné vůči působení vlhkosti chránit. Způsoby zabránění vniknutí vlhkosti musí být uvažovány jak během nanášení jednotlivých vrstev, tak vhodnou enkapsulací na konci výrobního procesu. Inovativního přístupu ochrany docílili autoři článku [62] a to zvýšením odolnosti vůči molekulám vody H_2O nánosem tetrafluorové hydrofobní vrstvy na povrch článku. V rámci dizertační práce byly z tohoto důvodu vytvořené články enkapsulovány krycím sklíčkem s epoxidovou pryskyřicí a proveden pokus přidání kyseliny olejové do mezivrstev článku (kapitola 9.).

5.4 Vliv kyslíku a UV záření na perovskitové fotovoltaické články

Ozářené perovskitové fotovoltaické články byly v rámci testování jejich stability vystaveny kyslíkovému prostředí s omezením přístupu vlhkosti. Výstup investigace prokázal interakci kyslíku s foto-generovaným elektronem ve formě superoxidu O_2^- [56]. Reakce superoxidu s organickou částí perovskitového absorberu zapříčinila dekompozici materiálu perovskitu na složky CH_3NH_2 , PbI_2 a I_2 . Chemický proces dekompozice složek je popsán rovnicí (23). Tento jev může být výrazně zpomalen vhodnou volbou elektronově transportní vrstvy, která extrahuje elektrony ještě před reakcí se superoxidy uvnitř aktivní vrstvy a zabrání tak nežádoucí reakci [63].

K nestabilitě článků a snížení konverzní účinností paradoxně přispívá i působení slunečního záření na perovskitovou vrstvu a to zejména ultrafialová složka světla. Tomas Leijtens a jeho kolegové [64] představily měření na článcích s enkapsulací a bez enkapsulace s instalovaným UV filtrem při působení slunečního záření. I přes enkapsulaci článků došlo k výraznějšímu poklesu konverzní účinností článků oproti vzorkům s UV filtrem. Schéma degradace aktivní perovskitové vrstvy UV zářením je zobrazeno na Obrázku 18. Tento jev je vysvětlen na struktuře perovskitového článků s nanoporézními částicemi TiO_2 a děrově transportní vrstvou Spiro-Ometad. Díry ve valenčním pásu rekombinují s elektrony generovanými rozkladem kyslíku z TiO_2 materiálu. Postupem času dochází vlivem UV záření k vytvoření radikálu kyslíku O_2^- . Po tomto procesu nastává rozklad TiO_2 a vznikají elektronové pasti. Volné elektrony z perovskitové vrstvy jsou zachyceny ve vodivostním pásu TiO_2 a rekombinují s děrami v navazující děrově transportní vrstvě Spiro-Ometad. Degradací mechanismus akcelerovaný interakcí UV záření s kyslíkem je aplikovatelný na všechny perovskitové fotovoltaické články.

U planárně inverzních perovskitových článků byl analogicky zaznamenán pokles proudu pod konstantním osvětlením v důsledku vzniku metastabilních pastí akumulující volné nosiče nábojů [65]. Tyto oblasti vytvářejí elektrická pole, které mohou lokálně působit na krystalovou mřížku perovskitu a případně pozměnit orientaci molekul CH_3NH_3 . Časem může dojít k narušení struktury perovskitu a snížení stability článku. Riziko jevu se dá minimalizovat udržováním teploty v okolí perovskitových článků na úrovni 0°C , což je v reálných podmínkách stěží proveditelné [65].



Obrázek 18. Nestabilita a snížení konverzní účinností perovskitových článků působením UV záření. CB značí vodivostní pás, VB valenční pás: a,b) vytvoření volného radikálu kyslíku; c) – při působení světla dojde k zachycení elektronu ve vodivostním pásu TiO_2 ; d) rekombinace elektronu s děrově transportní vrstvou [64].

5.5 Působení tepla na perovskitové fotovoltaické články

Perovskitové solární články jsou při výrobě, nebo jejich funkci, náchylné na teplotu. Dlouhodobý teplotní stres jemuž by měly odolávat tenkovrstvé solární články je definován dle mezinárodních standardů (IEC 61646). Tato norma uvádí dlouhodobou testovací teplotu, při níž by neměla být ovlivněna funkce článků, na úrovni 85 °C. Aktivační energie potřebná k formování krystalů $MAPbI_3$ je mezi 0,11 až 0,13 eV, což je blízko hodnotě 0,093 eV termální energie při této teplotní úrovni [66]. Při dlouhodobém vystavení článků v podnebí s vyšší průměrnou teplotou, může proto docházet ke změnám krystalografického uspořádání $MAPbI_3$ a snížení stability aktivní vrstvy. Některé práce tento předpoklad dále specifikují, např. výzkum [67] udává hraniční teplotu na 100 °C. Dle výsledků rentgenové fotoelektronové spektroskopie dochází při 100 °C po 20 minutách ke změně objemového poměru složek $MAPbI_3$ a PbI_2 z původního poměru 85:15 na poměr 70:30. Při nižší teplotách takto výrazná objemová změna složek nebyla zaznamenána. Chemický proces ilustruje rovnice (24) a (25) v kapitole 5.2, dle které se CH_3NH_2 a HI působením teploty vypařuje a interaguje s materiálem článku. Hraniční teplota výrobního procesu při níž nedochází k narušení aktivní vrstvy $CH_3NH_3PbI_3$ je určena na 160 °C [68]. Články realizované při vyšší teplotě zaznamenaly výrazné ztráty při konverzi slunečního záření o vlnové délce vyšší než 500 nm [68].

Citlivost perovskitových článku na teplotě okolí závisí na prekurzoru, z nichž je aktivní vrstva vytvořena. Rozdílná teplotní odolnost článků se odvíjí od poměru PbI_2 : MAI prekurzoru, potažmo PbCl_2 : MAI. Dualeh a kolektiv pomocí TGA analýzy potvrdili až 100 °C odchylky přeměny tetragonální mřížkové struktury perovskitu na strukturu kubickou při různém poměru prekurzorů [69]. Při návrhu perovskitových fotovoltaických článků je proto nutné brát v potaz i tyto skutečnosti.

Teplota v kombinaci s vlhkostí urychluje dekompozici $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na HI, PbI_2 a CH_3NH_2 . Brzký narůst PbI_2 snižuje absorpci záření a zhoršuje tak optické vlastnosti fotovoltaických článků již při prvním vystavení vzorků slunečním paprskům [69]. Synergie teploty a vlhkosti může také akcelarovat difúzi atomů mezi jednotlivými rozhraními, dále migraci prvků z kovových elektrod a zhoršit tak ohmický kontakt mezi aktivní vrstvou a elektrodou [69].

Vliv extrinsických degradačních faktorů může být minimalizován vhodným postupem přípravy vstupních materiálů vzorků, nebo použitím enkapsulačních technik při výrobě fotovoltaických článků. Z hlediska stability perovskitových fotovoltaických článků mají nezanedbatelný vliv intrinsické degradační mechanismy, jež je obtížné minimalizovat.

5.6 Intrinsická degradace perovskitových struktur

Rozhraní mezi jednotlivými složkami perovskitových fotovoltaických článků je významným zdrojem degradace. Pochopení principů mechanismů degradace je však dosud neúplné [54]. Mezi předpokládané příčiny snížení stability článků intrinsickou degradací patří [54]:

- a) teplotou a zářením zapříčiněný pohyb složek aplikovaných materiálů v důsledku tepelného odpařování během výroby perovskitových solárních článků
- b) migrace iontů v důsledku působícího elektrického pole, což se projevuje elektromigrací a hysterezním efektem článků (pozorovaný jev hystereze VACH při zahřívající se struktuře). Důsledkem elektromigrace může proud elektronů unášet ionty kovů a způsobovat vnitřní pnutí materiálů článků.

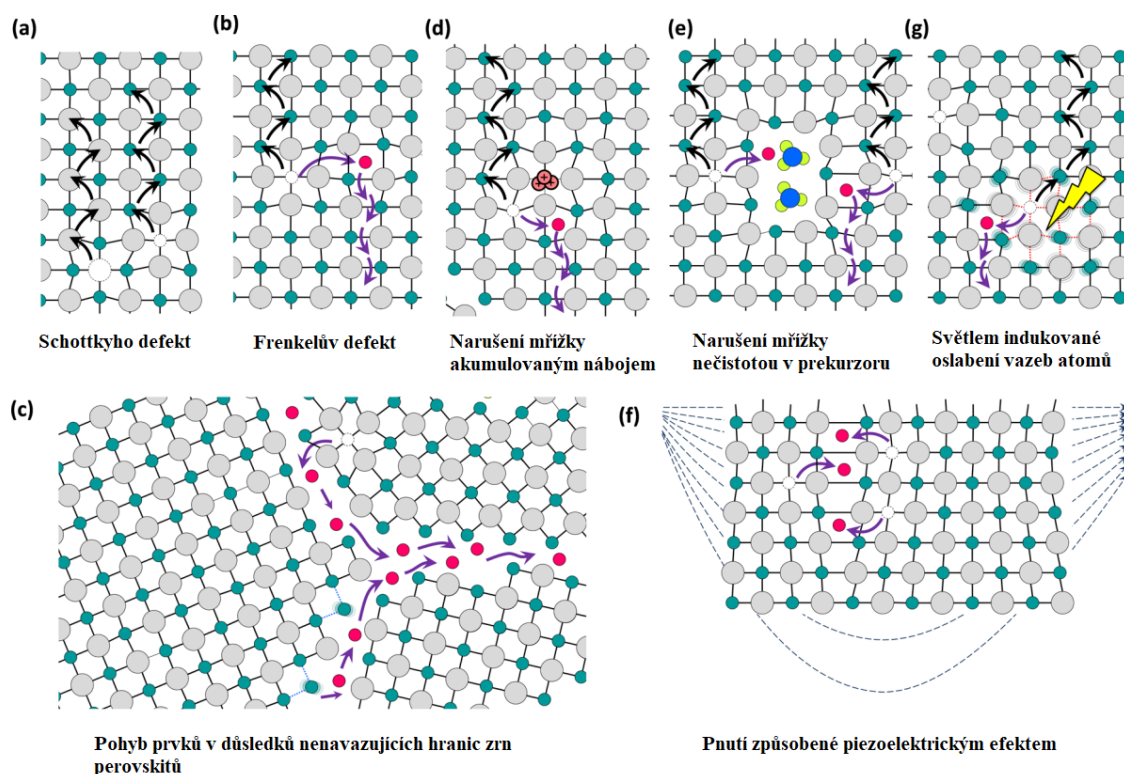
V roce 2015 byla reportována hystereze výstupních charakteristik perovskitových fotovoltaických článků způsobena migrací iontů akcelerovaných elektrickým polem [70]. Během pokusu byl perovskit z obou stran pokryt zlatou kontaktní vrstvou a postupně přepólován přiložením kladného a záporného napětí. Výsledkem experimentu byla změna velikosti průchodu proudu v důsledku elektrického pole způsobenou iontovou migrací na okrajích zrn perovskitu. Podobný pokus byl proveden během studie hystereze planárně inverzního článku se stříbrnými elektrodami [71]. Po přiložení napětí na MAPbI₃ film byla kladná elektroda článku (Ag) korodována I⁻ za vzniku jodidu stříbrného AgI, kdežto záporná elektroda zůstala netknutá. Tento experiment potvrdil pohyb iontů přes strukturu planárně inverzního fotovoltaického článku a to přiložením kladného napětí.

Iontová migrace je citlivá na výskyt krystalových poruch ve formě vakancí, případně intersticiálů (odvíjí se od mechanismu narušení struktury). Z tohoto důvodu velikost zrn, stupeň krystalinity, stechiometrie struktur a defekty krystalu ovlivňují odolnost perovskitových fotovoltaických článků. Kupříkladu difúze negativního iontů jodidů vlivem elektrického pole do transportních vrstev článku negativně ovlivní výstupní elektrické parametry fotovoltaického článku [72]. K pohybu iontů uvnitř struktury stačí elektrické pole o síle 0,3 V/μm [73]. K pohybu iontů mezi rozhraním jednotlivých vrstev článku není potřeba jen vnějšího zdroje napětí, ale i vnitřní elektrické pole generované fotovoltaickým procesem a rozdílnou energiovou hladinou mezi elektronově a děrově transportní vrstvou při kontaktu s aktivním perovskitovým materiálem [74].

Migrace složek použitých materiálů se netýká jen jodidů, ale i oxidů kovů, halogenů a s tím souvisejících pohybu vakancí, případně poruch krystalové mřížky. Porovnáním šířky spektra perovskitového filmu v polovině maxima (v anglické literatuře uváděno zkratkou FWHM) v komparaci s XRD měřením krystalu perovskitu bylo zjištěno, že perovskitový film obsahuje násobně více bodových defektů a krystalografických poruch než samotný krystal [75]. Hlavní příčina defektů uvnitř perovskitového filmu souvisela s [75]:

- nedokonalou krystalizací perovskitových zrn v důsledku nízkoteplotního výrobního procesu – často docházelo k neúplné evaporaci podpůrných komponent v prekurzoru perovskitu
- nechtěnou kontaminací prekurzoru perovskitu během jeho přípravy
- při snaze o dosažení co nejvyšší účinnosti perovskitových fotovoltaických článků se v prekurzoru aktivní vrstvy vyskytují prvky zakomponované za tímto účelem (např. Pb²⁺), jež mohou po krystalizaci narušit soudružnost krystalografického uspořádání perovskitového filmu

Výše popsané a doprovodné defekty umožňující migraci složek perovskitu názorně popisuje Obrázek 19. [75].



Obrázek 19. Krystalografické defekty vyskytující se v perovskitovém filmu: a) Schottkyho defekt; b) Frenkelův defekt, c) nedokonalá návaznost hranic zrn perovskitových krystalů, d) narušení mřížky vlivem akumulovaného náboje; e) zanesení nechtěných prvků do perovskitového filmu nedokonalou čistotou prekurzoru; f) piezoelektrický efekt působením vnějšího zdroje napětí g) vliv UV záření na organické složky aktivní perovskitové vrstvy; [75]

Jak vyplývá z Obrázku 19., jeden z intrinických mechanismů se odvíjí od pohybu iontů na hranicích zrn perovskitu. Z logiky věci je iontová migrace nižší u větších zrn. S menšími krystaly a vyšším výskytem hranic zrn dochází k nárustu pohybu částic napříč perovskitovou aktivní vrstvou [76]. Vzhledem k většímu rozdílu mezi rozměry povrchu zrn a prostorem mezi jednotlivými zrny vůči objemu perovskitového krystalu je aktivační energie nutná k pohybu iontů zhruba poloviční oproti té uvnitř krystalu [70].

Je-li uvažována aktivní perovskitová vrstva $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, tak může docházet k migraci iontů I^- , Pb_2^+ a CH_3NH_3^+ . Schopnost pohybu těchto složek v materiálu je definována jejich aktivační energií a dá se vyjádřit rovnicí [75]:

$$r = \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (24)$$

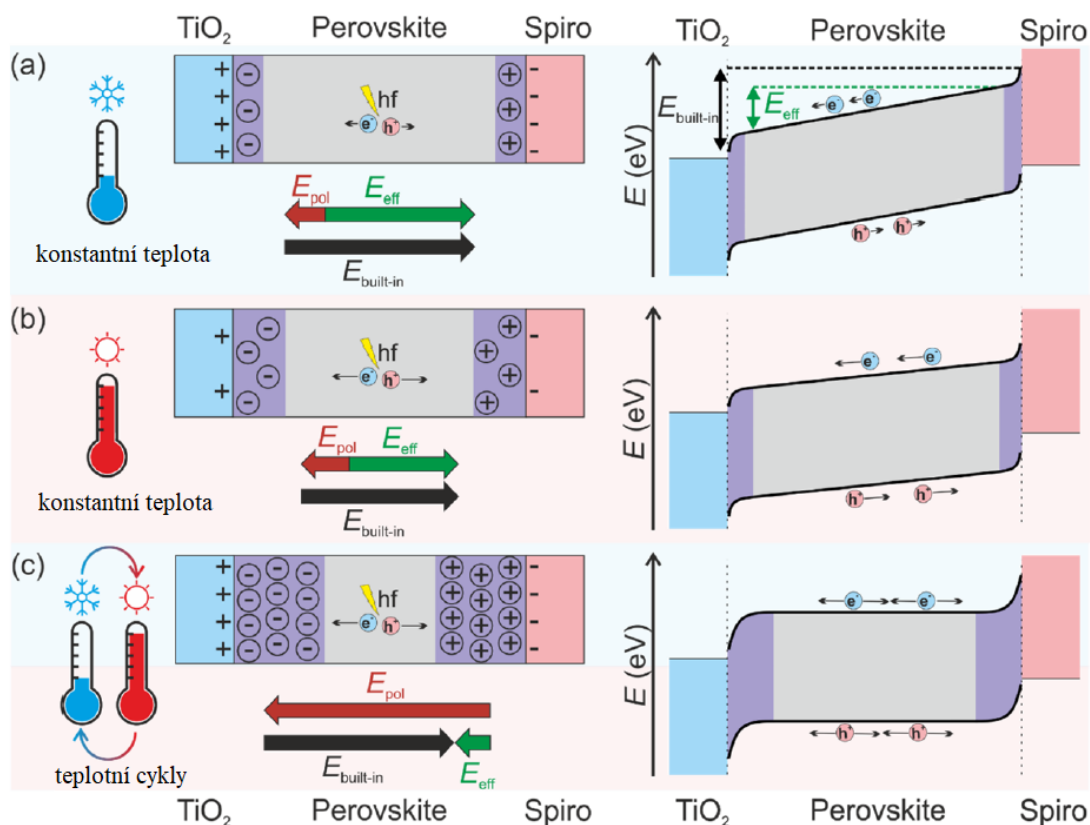
kde k_B je Boltzmanova konstanta, E_A aktivační energie a T teplota. Aktivační energie jednotlivých složek je prezentována v Tabulce 1 [77].

Tabulka 1. Aktivační energie nutná k uvedení pohybu iontů v perovskitovém fotovoltaickém článku

Prvek	Aktivační energie E_A (eV)
CH_3NH_3^+	0,84
I^-	0,58
Pb_2^+	2,31

Nejnižší aktivační energii má iont I^- , proto může být ve fotovoltaickém článku nejsnáze uveden v pohyb. V rámci intrisické degradace se jedná o nejčastěji migrující iont uvnitř struktury s nejvyšším potenciálem narušení stability článku.

K pohybům iontů vysokou měrou přispívá cyklická změna teploty. Při ní dochází k tepelně driftovanému pohybu iontů napříč vrstvami článku a postupné akumulaci iontů na rozhraní kontaktních elektrod. Tento stav navyšuje sériový odpor struktury a snižuje velikost proudové hustoty prostřednictvím nezářivé rekombinace akumulovaného náboje na rozhraní elektrod článku. U konstantní teploty k tomuto jevu dochází v menším měřítku. Pohyb iontů je akcelerován pouze kontaktním napětím (uváděno taktéž jako difúzní napětí). Při nízkých teplotách na hranici 0 °C je drift iontů zanedbatelný a prostorový náboj na hranici elektrod se téměř nevytvoří. U teplot vyšších než 50 °C k akumulaci iontů na hranici elektrod vlivem driftu dochází, ale stále není natolik vysoký, aby převýšil efektivní potenciál elektrod. Při cyklické změně teploty dochází k akcelerovanému driftu kladných i záporných iontů a v synergii s difúzním napětím se na rozhraní elektrod častěji zachytí driftující ionty, přičemž vytvoří prostorově nábojovou oblast navyšující rekombinaci volných nosičů náboje. Mechanismus akumulace nábojů je graficky znázorněn na Obrázku 20. [78]. Výše popsany proces je za vhodných podmínek reverzibilní prostřednictvím osvětlení článků po dobu několika hodin při rozpojení kontaktů [78]. Intrinický pohyb iontů však stále limituje užití fotovoltaických článků v prostředí s nestálou teplotou.

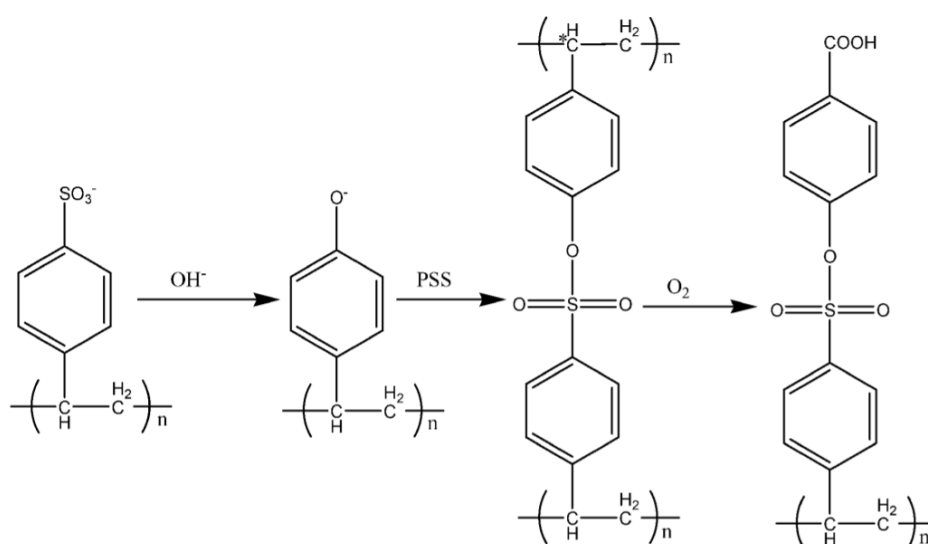


Obrázek 20. Schématické znázornění akumulace iontů na rozhraní elektrod perovskitových fotovoltaických článků při tepelném cyklování struktury. a) solární článek na konstantní nízké teplotě – difúzní pohyb iontů k elektrodám je zanedbatelný. b) solární článek na konstantní vysoké teplotě – difúzní pohyb iontů je akcelerovaný a na rozhraní elektrod dochází k nižší akumulaci náboje; c) cyklickou změnou teploty dochází k vyššímu driftu kladných i záporných iontů na rozhraní elektrod, tvorbě prostorově nabitých oblastí a nárůstu rekombinace.

Vliv intrinsické degradace může být výrazně ovlivněn složením aktivní perovskitové vrstvy. Práce [54] v souvislosti s perovskitovou vrstvou poukazuje na její zvýšenou stabilitu přidáním malého množství bromu, nebo chlóru do prekurzoru perovskitu. Substitucí větších atomů I za menší atomy Cl a Br dochází k vytvoření lépe navázaných vrstev, jež jsou odolnější vůči migraci komponent. Text rovněž poukazuje na vyšší odolnost těchto článků vůči vnější vlhkosti.

5.7 Snížení stability perovskitových fotovoltaických článků v důsledku děrové a elektronové vrstvy

Stabilita perovskitových fotovoltaických článků je významnou měrou ovlivněna typem elektronové a děrové transportní vrstvy. Děrově transportní vrstva PEDOT:PSS se na degradaci perovskitových solárních článků podílí z důvodu hygroskopických vlastností. HTL vrstva snadno pohlcuje a udržuje vlhkost, což může být problematické zejména během procesu výroby článků a uvolnění vlhkosti po enkapsulaci celé struktury. Složka PSS poly(styren sulfonát) rovněž difunduje do ostatních vrstev fotovoltaického článku a ovlivňuje stabilitu navazujících vrstev. V průběhu času může dojít k rozkladu PSS za vzniku fenolátu formující dva řetězce PSS spojené dohromady sulfonov-esterovou skupinou viz Obrázek 21. Tento proces narušuje schopnost zachytu děr vrstvy a vede k vyšším ztrátám konverzní účinnosti [54]. Při difúzi některé z komponent PEDOT:PSS až k ITO elektrodě dochází z důvodu kyselé povahy HTL vrstvy k naleptávání ITO materiálu [54].



Obrázek 21. Rozklad děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS rozpadem PSS složky [54].

Na rozdíl od PEDOT:PSS je elektronová transportní vrstva PCBM spojována s degradací perovskitových fotovoltaických článků jen velmi sporadicky. Zmíněna je možná akumulace I^- v objemu elektronové transportní vrstvy, ale bez výraznějšího vlivu na celkovou stabilitu článku [79]. Výzkumy naznačují, že vrstva PCBM naopak přispívá k delší životnosti článků a navýšení konverzní účinnosti vzorků tím, že při jejím kontaktu s aktivní perovskitovou vrstvou pasivuje povrchové defekty a hranice zrn perovskitového filmu. PCBM snižuje výskyt elektronových pastí a až o dva řády, tudíž výrazně redukuje rekombinaci volných nosičů náboje a nenarušuje tak výkon článků [80].

6. CÍLE DIZERTACE

V současné době jsou perovskitové fotovoltaické články ve fázi vývoje a není zcela vyřešena jejich implementace do sériové výroby a zajištění delší životnosti článků při jejich dlouhodobém vystavení atmosférickým podmínkám. Vzhledem k nízkoteplotnímu výrobnímu procesu s využitím cenově dostupných materiálů by diskutované odvětví fotovoltaiky mohlo konkurovat již zaběhnutým technologiím. K tomuto účelů je nutné analyzovat vliv výrobních kroků na celkový výkon a stabilitu vzorků, vystavit je akcelerovaným atmosférickým podmínkám a popsat procesy ovlivňující parametry článků. Pochopení vzájemné interakce vnějšího prostředí s materiály článků a pozorování degradačních mechanismů uvnitř struktury vzorků by mělo umožnit modifikaci konceptu návrhu článku tak, ať dojde k vyšší efektivitě a stabilitě výsledného produktu.

Předkládaná dizertační práce si proto klade za cíl:

- návrhu vlastního konceptu výrobních kroků planárně inverzní struktury perovskitových fotovoltaických článků s výstupními parametry srovnatelnými se zahraničním výzkumem.
- optimalizace výrobního postupu umožňujícího realizaci článků s reprodukovatelnými parametry, jež mohou být použity v navazujícím výzkumu.
- analyzovat vliv prostředí při nanášení aktivní perovskitové vrstvy na životnost článků
- modifikovat složení aktivní perovskitové vrstvy s cílem navýšit stabilitu vzorků
- prostřednictvím pokročilých detekčních metod objasnit procesy uvnitř fotovoltaických článků a diskutovat jejich vliv na výkon a stabilitu vzorků
- identifikovat stěžejní degradační mechanismy akcelerované vnějším prostředím
- vyhodnotit naměřená experimentální data a předložit teoretické odůvodnění zaznamenaných jevů
- zvýšit odolnost článků vůči vnějším atmosférickým vlivům přidáním pasivační mezivrstvy do struktury fotovoltaických článků

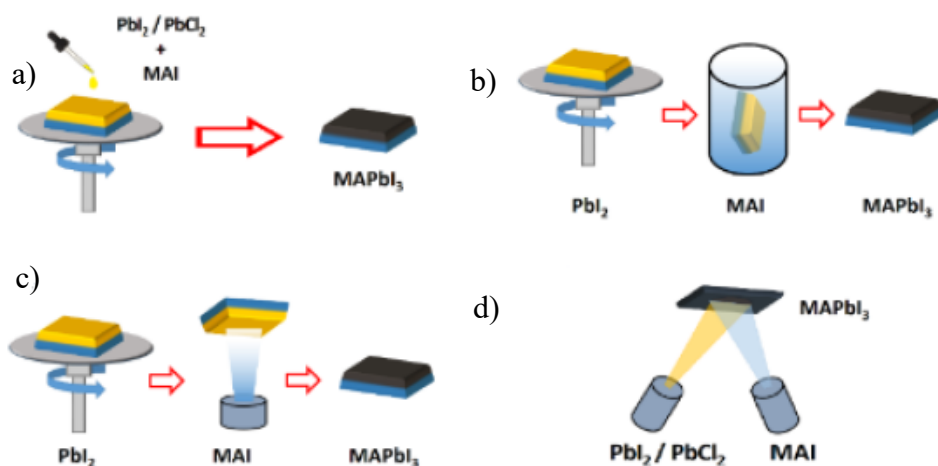
7. NÁVRH PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

7.1 Metody přípravy inverzní struktury MAPbI₃ perovskitových fotovoltaických článků

Ke zkoumání perovskitových solárních článků je nutné vytvořit vzorky se schopností co nejvyšší absorpce slunečního záření. Perovskitová aktivní vrstva musí mít vyhovující morfologii povrchu, kvalitu zrn, uniformitu a splňovat materiálovou kompatibilitu. K dosažení vyjmenovaných kritérií musí být zvoleny vhodné podmínky pro depozici materiálů (zejména z pohledu kontrolovaného prostředí), výrobní postupy nanášení vrstev, definovány a ohraničeny časy působení teploty a vlhkosti při formování krystalů perovskitů. Důležitým parametrem je rovněž rychlost rotačního nanášení transportních vrstev.

Nejčastěji užívané metody k depozici vrstev perovskitového fotovoltaického článku lze kategorizovat do skupin (viz Obrázek 22):

- Jednokrokového nanášení
- Dvoukrokového nanášení
- Nanášení napařováním MAI
- Nanášení dvojitém napařováním



Obrázek 22. Depoziční techniky výroby perovskitových solárních článků: a) Jednokrokové nanášení, b) Dvoukrokové nanášení, c) Nanášení napařováním, d) Nanášení dvojitém napařováním za vyšších teplot [81]

7.2 Nanášení perovskitové aktivní vrstvy v jednom kroku

Nanášení vrstev v jednom kroku je jedna z nejvyužívanějších metod při výrobě článků. Hlavní důvod spočívá v nízkých nákladech a relativně jednoduchém postupu přípravy vzorků.

K vytvoření prekursorového roztoku je nejčastěji použita kombinace organických halidů (MAI) s anorganickými sloučeninami (např. PbI_2 ; PbCl_2 ; PbBr_2). Jednotlivé složky jsou rozpuštěny v polárních rozpouštědlech (např. DMF – dimethylformamid; DMSO – dimethylsulfoxid apod.). Výsledný roztok je poté aplikován za pomoci rotačního nanášení (technika spin coatingu - vysvětlena v kapitole 7.6), nebo vhodným nástřikem na substrát. V důsledku silných iontových interakcí uvnitř materiálu musí být vrstva žíhaná nejčastěji v rozmezí teplot od 100 °C do 150 °C [82]. Takto dojde k formování potřebných krystalů perovskitu. Molární poměry jednotlivých složek roztoku se liší a v literatuře se uvádí hodnoty MAI k PbI_2 v rozmezí od 1:1 (stechiometrický poměr), k 1:2 (nestechiometrický poměr) [83] až do poměru 3:1 ve prospěch MAI [55].

K vytvoření stabilních perovskitových fotovoltaických článků je zapotřebí kontrolovaného prostředí (vlhkosti, teploty, hladiny kyslíku) a dobře zvolených procesních parametrů nanášení jednotlivých vrstev (otáčky při rotačním nanášení, přesně odměřené množství složek prekursoru apod.). Nevýhodou jednokrokového nanášení je častý výskyt defektů uvnitř perovskitové aktivní vrstvy, nebo na jejím rozhraní s transportní vrstvou. I přes častý výskyt defektních hladin dosahují takto připravené rekordní články až 20% konverzní účinnosti (v laboratorních podmínkách) [81].

7.3 Nanášení perovskitové aktivní vrstvy ve dvou krocích

Nanášení perovskitové aktivní vrstvy ve dvou krocích bylo poprvé představeno Liangem, Mitziem a Prikasem v roce 1998 [84]. Na výzkum navázal Burschka, Gratzel a kolektiv. Autorům se podařilo proces natolik zdokonalit, že byli schopni realizovat perovskitové fotovoltaické články s účinnostmi přesahující 15 % [18].

Postup u dvoukrokového nanášení aktivní vrstvy spočívá v aplikaci filmu PbI_2 disociovaném v DMF rozpouštědle za pomoci odstředivého nanášení na substrát, který se následně ponoří do MAI/Isopropanol roztoku. Výsledným produktem je MAPbI_3 perovskitová aktivní vrstva. V porovnání s jednokrokovým nanášením je vrstva perovskitu uniformnější s větším počtem zrn na jednotku plochy (zvolí-li se vhodná koncentrace roztoku MAI/Isopropanol a procesní čas). Z hlediska enviromentálních vlivů lze proces výroby lépe kontrolovat [81].

Dvoukrokové nanášení umožňuje ovlivnit velikost perovskitových zrn změnou koncentrace roztoku MAI/Isopropanol [85]. Větší perovskitová zrna můžou generovat více volných nosičů náboje, ale zároveň zhoršují rovinnost povrchu, na kterou navazují transportní vrstvy. Tato nekompatibilita může mít za následek vyšší rekombinaci elektronů a děr a v konečném důsledku nižší konverzní účinnosti fotovoltaického článku. Při návrhu vzorků je nutné uvažovat o přijatelném kompromisu mezi velikostí krystalů a uniformitou vrstvy. K nižší konverzní účinnosti rovněž přispívá nedokonalá konverze z PbI_2 na MAPbI_3 při ponoření PbI_2 filmu do připraveného roztoku. Vrstvená struktura halogenidů kovů je náchylná k rychlé interakci s malými molekulami v roztoku a na povrchu PbI_2 vytváří krycí vrstvu, která omezuje difúzi MAI k podkladovému substrátu. I přes tvrzení o uniformní struktuře v předchozím odstavci může nastat situace, že aktivní perovskitová vrstva nebude vytvořena v celém objemu. Dle rešerše literatury lze dvoukrokovým postupem nanášení realizovat perovskitové fotovoltaické články s konverzní účinností přesahující 20 % [81].

7.4 Nanášení perovskitové aktivní vrstvy napařováním MAI

Nanášení aktivní vrstvy za pomoci napařování vychází z dvoukrokové metody, u níž je místo ponoření předem připraveného substrátu s PbI_2 do roztoku MAI/Izopropylalkohol využíváno napařování MAI ve vakuu. Tato depoziční metoda umožňuje lepší kontrolu morfologie vrstvy spolu s přesnější kontrolou růstu zrn a efektivně snižuje šířku hranice krystalů. Přeměna MAI z plynného na pevné skupenství rovněž snižuje riziko delaminace filmu, které může nastat u předchozích depozičních metod. Nevýhodou této metody je doba depozice trvající až desítky hodin a nutnost drahé aparatury pro napařování ve vakuu. Konverzní účinnost takto připravených fotovoltaických článků je zpravidla nižší a pohybuje se mezi 10 až 12 %, vzorky však vykazují výrazně delší životnost [86].

7.5 Nanášení perovskitové aktivní vrstvy dvojitém napařováním

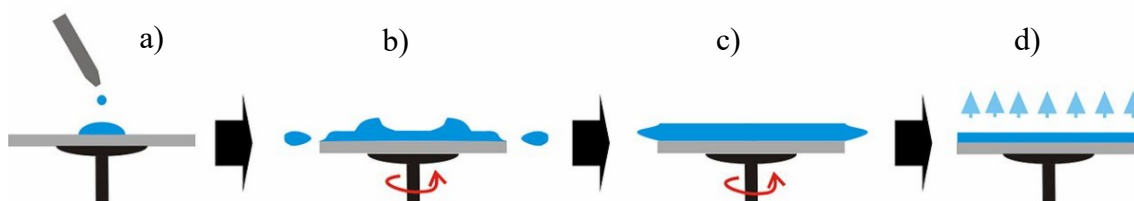
Depozici perovskitového filmu dvojitém napařováním nejdříve představil Mitzi v roce 1999 [87]. Snaith a kolektiv mírnou modifikací postupu realizovali perovskitový solární článek s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{3-x}\text{Cl}_x$ dosahující konverzní účinnosti 15 % [45]. V principu se jedná o vakuové napařování jak PbI_2 , tak MAI.

Perovskitové filmy jsou v tomto případě extrémně uniformní s minimálním výskytem defektů uvnitř a na rozhraní materiálů. Tato metoda přípravy je z finančního hlediska nejméně výhodná a vzhledem k nízké termální stabilitě prekursorů vyžaduje proces napařování precizní kontrolu teploty během depozice. Z uvedených metod je proto používána nejméně a aplikuje se k výrobě článků určených pro vědecké účely.

7.6 Princip rotačního nanášení vrstev – spin coating

Rotační nanášení vrstev (v anglické literatuře označováno jako spin – coating) využívá odstředivého principu při depozici tenkých vrstev organických, anorganických a směsných materiálů. Prekurzorový roztok (nanášený materiál rozpuštěný v rozpouštědle) se deponuje z kapalného fáze na předem zvolený substrát. Připravený roztok se aplikuje na střed horizontálně umístěného substrátu (např. ITO sklo) a při následné rotaci odstředivou silou dochází k vytvoření tenké vrstvy materiálu.

Tloušťka a uniformita vrstvy je závislá na rychlosti otáčení; zvolené akceleraci otáček; koncentraci deponovaného materiálu; viskozitě roztoku; momentu, kdy je roztok aplikován; těkavosti rozpouštědla, povrchové tenzi substrátu a teplotě okolí. Primárně se rozlišuje statický spin coating u něhož při aplikaci není substrát v rotaci a dynamický, kdy substrát při nanášení rotuje. Změnou jmenovaných parametrů lze nanést vrstvy o tloušťkách v řádech desítek nanometrů. Principiální popis postupu aplikace roztoku metodou rotačního nanášení je znázorněn na Obrázku 23.



Obrázek 13. Princip statického odstředivého rotačního nanášení a) Aplikace prekurzoru pipetou b) Začátek rotace substrátu c) Rovnoměrné rozptření vrstvy za pomoci odstředivých rotačních sil d) Evaporace těkavých složek rozpouštědla akcelerována teplotou

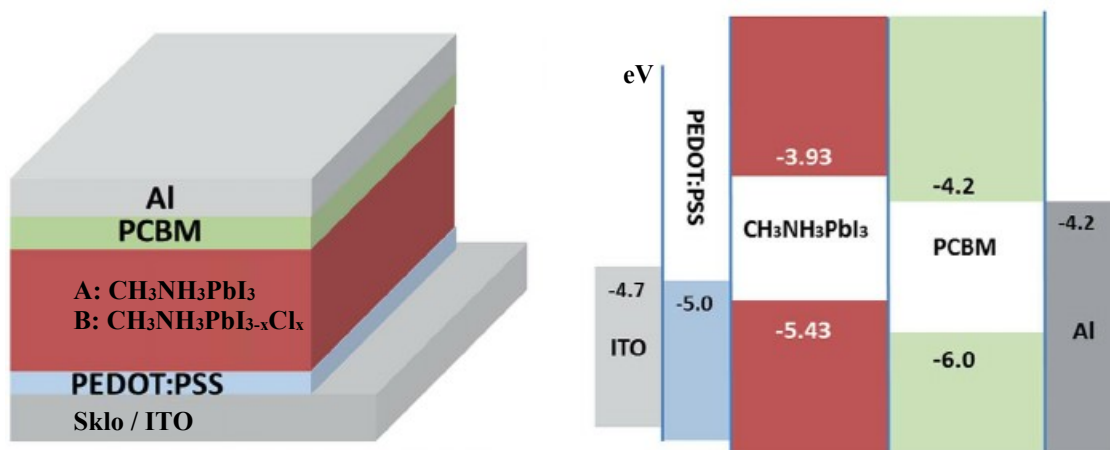
7.7 Výroba perovskitových fotovoltaických článků na VUT Brno

Po dobu výzkumu bylo připraveno celkem 11 sérií perovskitových fotovoltaických článků po 8 – 20 kusech s různým složením perovskitové aktivní vrstvy a postupně vylepšovaným výrobním procesem. Vzhledem k zcela nové struktuře solárních článků bylo nutné dovybavit laboratoře a z důvodu chybějících zařízení a čistých prostor navázat mezifakultní spoluprací s Ústavem fyzikální a spotřební chemie Fakulty chemické VUT. Spolupráce byla navíc prohloubena získáním junior grantem a finanční, materiální podporou ze strany vedení fakulty. Perovskitové fotovoltaické články s konverzní účinností dosahující až 11 % a opakovatelným výrobním postupem se podařilo vyrobit po 2 letech od započetí výzkumu.

S přihlédnutím k finančním možnostem a dostupnému přístrojovému vybavení byla k výrobě článků zvolena jednokroková metoda nanášení aktivní vrstvy – viz kapitola 7.2. K výzkumu byl vybrán planární inverzní typ struktury fotovoltaických článků ve složení: substrát / elektroda / děrová transportní vrstva / aktivní perovskitové vrstva / elektronová transportní vrstva / kovová elektroda.

Pro větší přehlednost je volba materiálů pro jednotlivé vrstvy uvedena v odrážkách následujícího textu. Grafické znázornění složení vrstev a schématické znázornění energiových pásů je zobrazeno na Obrázku 24.

- **Kovová elektroda:** Vakuově napařený hliník - Al
- **Elektronová transportní vrstva:**
PCBM [5,6]-fulleren-C₆₁-3-butanové kyseliny-3-fenylmetyléster
- **Aktivní perovskitový materiál:** Série A: CH₃NH₃PbI₃,
 Série B: CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x
- **Děrová transportní vrstva:**
PEDOT:PSS směs poly(3,4-ethyldioxythiofenu) a polystyrensulfonátu
- **Substrát + elektroda:**
Sklo + ITO (Indium Tin Oxide) směsný oxid india a cínu: In₂O₃/SnO₂

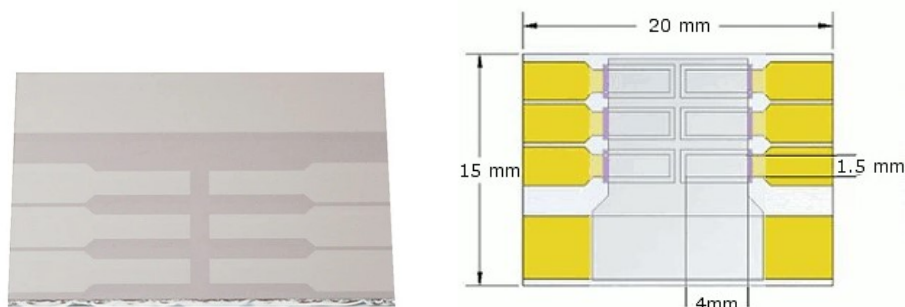


Obrázek 24. a) Architektura inverzní planární struktury realizovaných perovskitových fotovoltaických článků, b) Schématické znázornění energiového modelu perovskitového fotovoltaického článku závislého na materiálovém složení vrstev

Perovskitové fotovoltaické články s inverzní planární strukturou (Obrázek 24.) mají výhodu v absenci hysterezního chování. Důvodem je schopnost rychlé extrakce nábojů za pomoci děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS a elektronově transportní vrstvy PC₆₁BM. Tato architektura uspořádání vrstev rovněž benefituje z vysoké hodnoty vodivosti PEDOT:PSS (cca 102 - 103 S/cm) a nízké rezistivity PC₆₁BM, což se projevuje faktorem plnění až $FF > 80 \%$ (u rekordních laboratorních článků) [88].

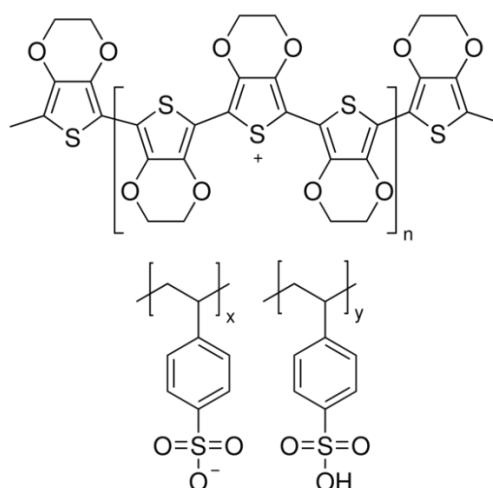
7.8 Použité materiály k přípravě perovskitových fotovoltaických článků

Jako podkladový substrát bylo vybráno sklo s napařenou vodivou elektrodou z cínem dopovaného oxidu inditého ITO S101 (Ossila) o rozměrech 20 x 15 mm a tloušťce 1,1 mm viz Obrázek 25. ITO materiál je elektrický vodivý a průhledný, nezamezuje tedy dopadu slunečního záření na aktivní perovskitovou strukturu. ITO vzor na skleněné podložce tvoří 6 elektrod s plochou 4,5 mm², která bude překryta PEDOT:PSS a aktivní perovskitovým materiálem.



Obrázek 35. Podkladové sklíčko s napařeným ITO vzorem použitým jako elektroda perovskitového fotovoltaického článku

Pro zajištění transportu děr z aktivní perovskitové vrstvy byl zvolen směsný vodivý polymer PEDOT:PSS (Clevios P VP AI 4083 - Heraeus) zakoupen u společnosti Ossila. PEDOT 3,4-etylendioxythiofen je transportní polymer, který je pro svou špatnou rozpustnost dopován vysokomolekulárními protiionty – v našem případě poly(styrensulfonyl) PSS. Společně tvoří makromolekulární sůl rozpustnou v polárních rozpouštědlech (včetně vody). Vlastnostmi se tato vrstva chová jako polovodič typu p – záporné náboje v řetězci PSS jsou kompenzovány děrami v konjugovaném PEDOT řetězci. PSS působí jako oxidační činidlo, které dodá protony řetězci PEDOT, jenž tímto získává kladný náboj. Záporný náboj nese poly(styrensulfonyl) PSS [89]. Výsledná polymerní sůl PEDOT⁺:PSS⁻ je transparentní, relativně stabilní, děrově vodivá, cenově přístupná a nenáročná k přípravě z roztoků. Struktura PEDOT:PSS je na Obrázku 26 (převzato ze stránek dodavatele firmy Sigma Aldrich [90]).

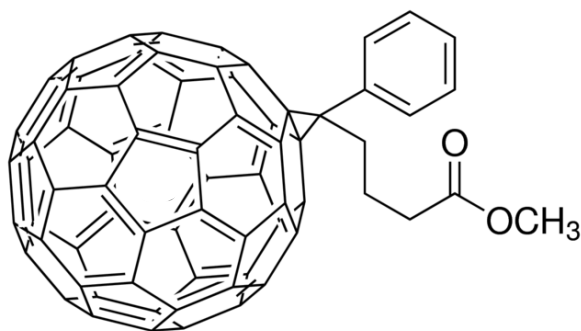


Obrázek 46. Struktura PEDOT:PSS pro přenos děr v perovskitovém fotovoltaickém článku

V průběhu zpracování dizertační práce bylo vyzkoušeno několik substancí pro přípravu aktivní perovskitové vrstvy. U článků ze série A byl zvolen materiál $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. V několika sériích byl perovskit laboratorně připraven z roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a PbI_2 (podrobný postup je uveden v kapitole 7.10). K výrobě fotovoltaických článků byl rovněž použit komerční prekurzor perovskitu od firmy Ossila (I201) - rozdíl výstupních parametrů článků na základě odlišného přístupu k přípravě aktivní vrstvy je uveden v kapitole 7.18.

U série B došlo ke změně složení perovskitové aktivní struktury přidáním chlóru a to kombinací směsí methylamin jodidu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a chloridu olova PbCl_2 . Prekurzor perovskitu působením tepla zkrystalizoval na $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Zakomponování chlóru do struktury článku mělo pozitivní vliv na výslednou konverzní účinnost článku a stabilitu vzorků (kapitola 7.15). U této série také došlo k využití jak komerčního Ossila (I101; I201), tak laboratorně namíchaného prekurzoru perovskitu.

Pro elektronově transportní vrstvu byl u prvních článků v sérii A zvolen derivát fullerenu PC_{61}BM : [6,6]-fulleren- C_{61} -3-butanová kyselina-3-fenylmetyléster výrobce Sigma Aldrich s produktovým označením Ossila M111. Obecně jsou fullereny alotropickou modifikací uhlíku, jejichž oblý tvar tvořený kombinací pravidelných pěti a šestiúhelníků (viz Obrázek 27.) je předurčuje k unikátním vlastnostem. Molekula fullerenů snadno přijímá elektrony z důvodů malých energiových rozdílů mezi nejvyšším a nejnižším hraničním molekulovým orbitálem [91]. Materiály mají schopnost zachytávat a transportovat nepárové elektrony (volné nosiče náboje generované aktivní perovskitovou vrstvou) a uplatňují se v perovskitovém fotovoltaickém článku jako elektronový akceptor.



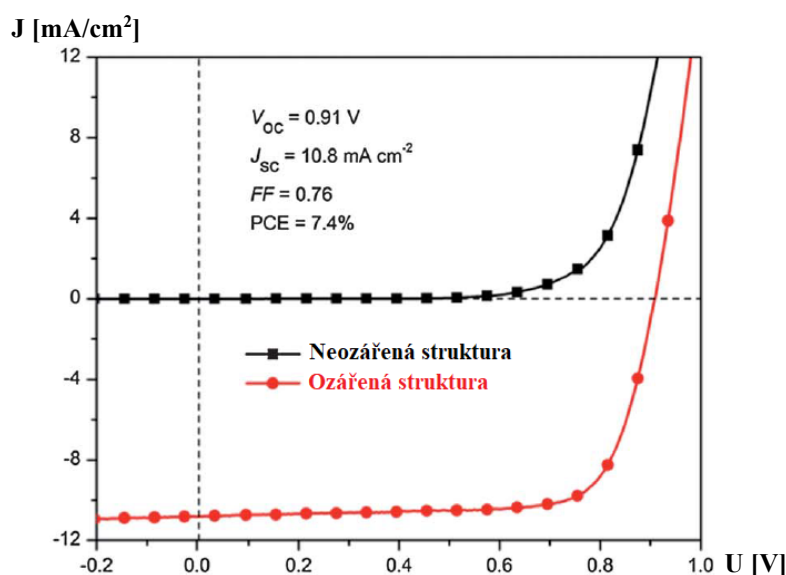
Obrázek 57. Příklad obecné struktury fullerenu PCBM [92]

Kovová elektroda perovskitových solárních článků byla vzhledem k cenové a materiálové dostupnosti tvořena vakuově napařeným hliníkem o tloušťce 100 – 150 nm. K tomuto účelu lze rovněž zvolit elektrodu zlatou, případně stříbrnou.

7.9 Výchozí postup pro přípravu perovskitových solárních článků

Postup přípravy první série fotovoltaických článků vycházel z práce *The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells* [88]. Architektura a materiálová skladba perovskitového fotovoltaického článku odpovídala námi zvolené inverzní planární struktuře, dostupnému vybavení laboratoří a nízkoteplotnímu procesu zpracování <140 °C.

Autoři Shuangyong Sun, Teddy Salim a kolektiv docílili faktoru plnění článků $FF = 77\%$ a maximální konverzní účinnosti $\eta = 7,41\%$ při ozáření 100 mW/cm^2 o spektru AM 1,5G. Hodnota AM (Air Mass) 1,5G reprezentuje sluneční spektrum při úhlu dopadajícího záření o velikosti $48,2^\circ$ vztahenou ke kolmici k povrchu země. Spektrum AM 1,5G se běžně užívá při charakterizaci výkonnosti solárních článků vyráběných s různým materiálovým složením a bylo využito i při charakterizaci článků prezentovaných v dizertační práci. Dle uváděných informací se vnitřní kvantová účinnost IQE (Internal Quantum Efficiency) přibližovala 100 %. IQE reprezentuje schopnost přeměny dopadajících fotonů na volné nosiče náboje a je ovlivněna povrchovou rekombinací materiálu, reflexí povrchu a maximální difúzní délkou nosičů náboje. Perovskitové fotovoltaické články byly proto dle autorů velmi efektivně schopny absorbovat sluneční záření a transformovat ho na elektrickou energii. Dosažené hodnoty si autoři vysvětlovali vysokou hodnotou difúzní délky nosičů náboje vzhledem k tloušťce $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vrstvy a nízkou rekombinací na rozhraní $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 / \text{PC}_{61}\text{BM}$ [88]. Na Obrázku 28. je zobrazena VACH perovskitového fotovoltaického článku s jeho stěžejními parametry.



Obrázek 68. VACH perovskitového článku s $\eta = 7,41 \%$ dle práce [88]

Autoři [88] popisují přípravu prekursorového roztoku aktivní vrstvy z práškových materiálů $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (Sigma Aldrich) a PbI_2 (Sigma Aldrich) rozpuštěných v bezvodém dimethylformamidu (DMF) s hmotnostním poměrem 1:3. Tato suspenze (9 hm%) byla míchána po dobu 12 hodin za působení teploty 60°C . Před samotným nanášením byl roztok přefiltrován přes $0,45 \mu\text{m}$ PVDF filtr. Elektronový akceptor PC_{61}BM (10 mg/ml) byl rozpuštěn ve směsi rozpouštědel bezvodého chlorbenzenu (Sigma Aldrich) a bezvodého chloroformu (Sigma Aldrich).

Jako podkladový substrát byly použité ITO sklička (Xinyan Technology) očištěné postupně čisticím prostředkem, deionizovanou vodou, acetonem, isopropanolem a ponořením po dobu 15 min. do ultrazvukové lázně. Následně byly substráty plazmaticky očištěny (2 min) a nanášena děrová akceptorová vrstva PEDOT:PSS (Clevios Al 4083) o tloušťce 30 nm. Substráty byly poté žíhány 10 min. na 140°C v glove boxu s dusíkovou atmosférou. Prekursorový perovskitový roztok byl nanášen metodou rotačního nanášení při 3000 ot./min. po dobu 40 sekund. Vzniklý film byl v dalším kroku 30 sekund žíhán teplotou 100°C . Po uplynutí stanoveného času byl rotačním nanášením (1200 ot./min.) přidán připravený roztok s PC_{61}BM , tentokrát bez tepelné úpravy. Finálním krokem bylo napaření hliníkové elektrody o tloušťce 100 nm při pracovním vakuu 10^{-6} torrů.

7.10 Výroba vzorků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ VUT Brno

Dle postupu uvedeného v předchozí kapitole byla připravena první série po 8 kusech perovskitových solárních článků. Další série byly vyráběny analogickým postupem s úpravami procesních parametrů, nebo složením materiálů. Mírně modifikované kroky přizpůsobené podmínkám a vybavení VUT Brno laboratoří jsou uvedeny níže:

Příprava nosných substrátů s ITO vrstvou započala jejich vložením do kádinky s 5 – 10% roztokem NaOH. Poté byly po dobu 3 - 5 minut ponechány v ultrazvukové lázni, opláchnuty MilliQ vodou, očištěny izopropylalkoholem a usušeny stlačeným vzduchem.

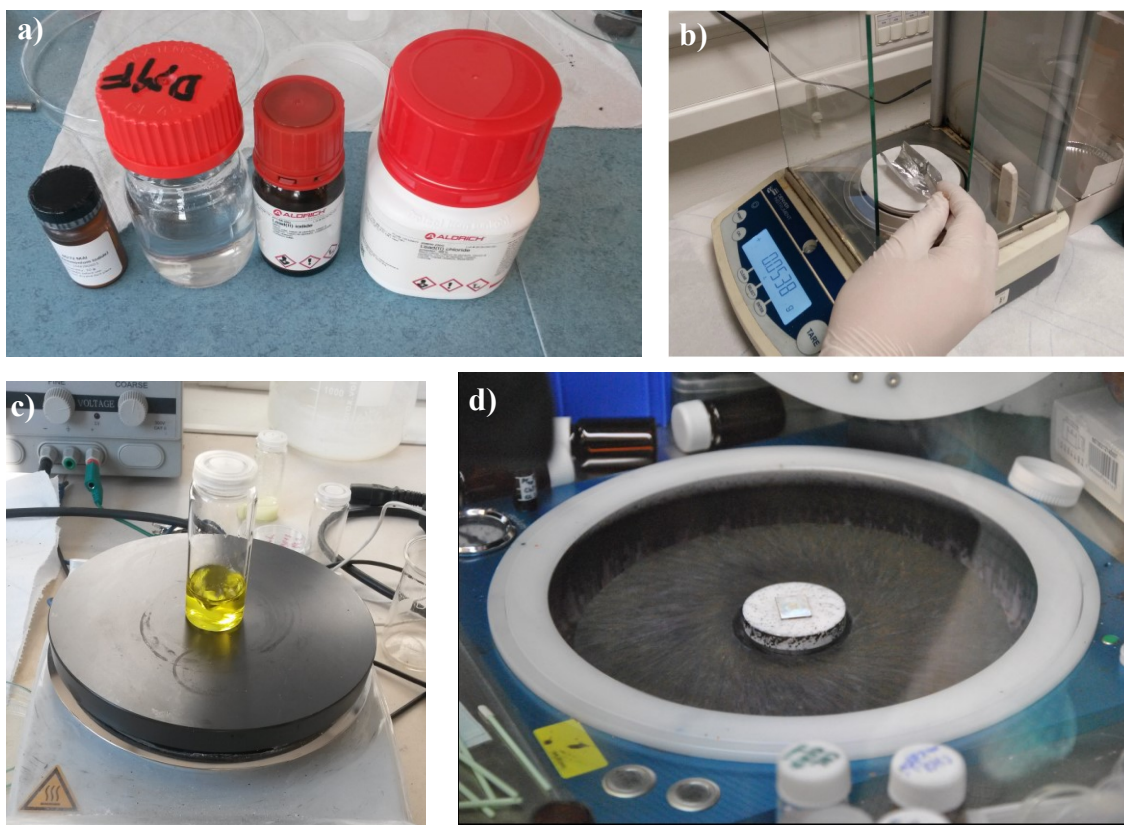
PEDOT:PSS byl před nanášením rotační metodou spin coater (zařízení KW-4A CHEMAT Technology) přefiltrován přes 0,45 μm PVDF filtr na předehřáté sklíčka o teplotě 140°C (teplota na substrát působila 10 minut). V navazujícím kroku byl u vzorku vatovou tyčinkou namočenou do MilliQ vody očištěn katodový pruh. Parametry rotačního nanášení byly zvoleny tak, ať je výsledná tloušťka děrové transportní vrstvy v rozmezí od 30 do 40 nm.

Nanesení aktivní vrstvy bylo prováděno v čistých prostorech v boxu MRC Bnehtop Transport Glovebox se suchým vzduchem a kontrolovanou relativní vlhkostí nižší než 20% RH). Suchý box a nutné přístrojové vybavení je na Obrázku 29.



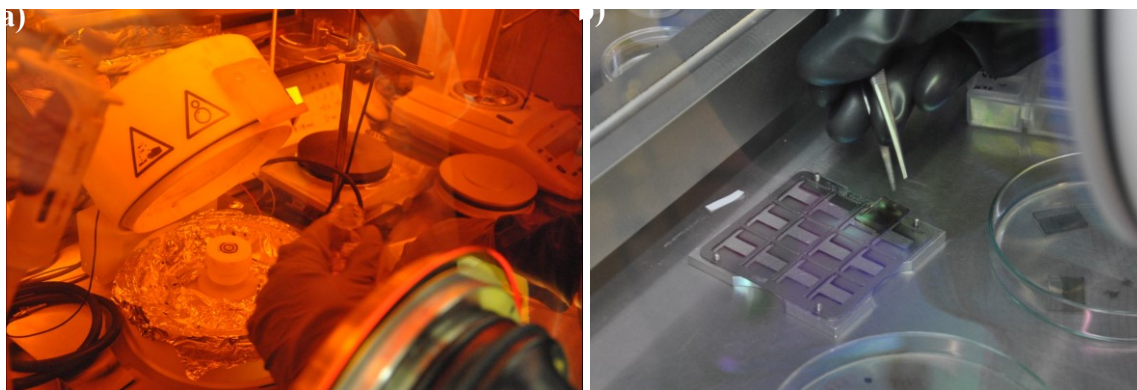
Obrázek 29. Suchý box určený pro aplikaci děrové transportní a aktivní vrstvy perovskitových fotovoltaických článků

Perovskitová vrstva byla připravena z 5ml jedno-molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v hmotnostním poměru 1:3 o celkové koncentraci roztoku 9 hm. %. Použité látky k přípravě (viz Obrázek 30.a) byly váženy na 4 desetinná čísla pomocí laboratorní váhy SL 234. Výsledná hmotnost navážených materiálů byla pro $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 0,10575g a PbI_2 0,31725g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60°C a rychlosti míchání 500 ot/min. Poté byl v množství 35 μl přefiltrován 45 μm filtrem a nanesen v boxu se suchým vzduchem pomocí rotačního nanášení na připravené podložní sklíčko předeřtá na 140°C /10 min. (za účelem odstranění zbytkové vlhkosti po aplikaci děrové transportní vrstvy). Rychlost otáček byla zvolena 3000ot/min po dobu 30 sekund s rychlostí akcelerace 500 ot/s. Po nanesení byl na sklíčkách očištěn katodový pruh a sklíčko bylo přeneseno na plotýnku nastavenou na 100°C, kde byl substrát zahříván po dobu 30 sekund pro vytvoření krystalů perovskitu.



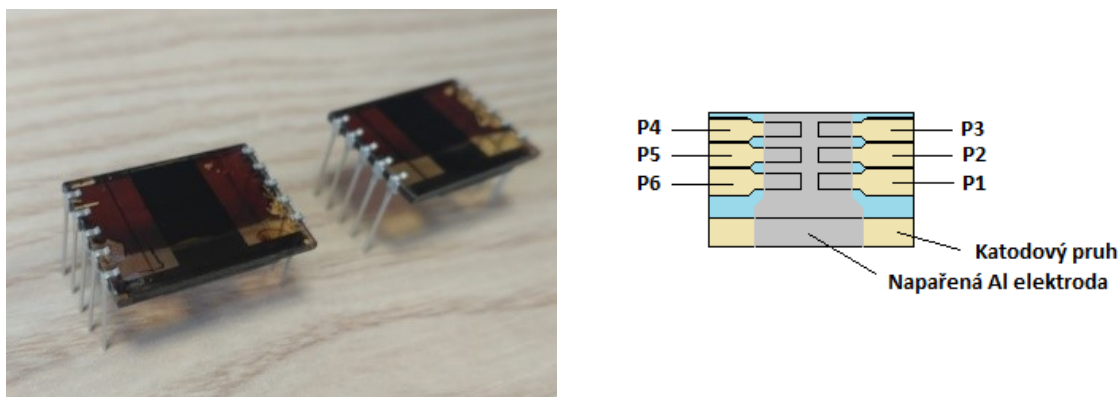
Obrázek 30. Příprava a nanesení aktivního perovskitového roztoku: a) materiály použité při tvorbě prekurzorového roztoku – zleva: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ v práškové formě, DMF, PbI_2 v práškové formě, PbCl_2 v práškové formě (použito u dalších sérií článků); b) navážení materiálů k vytvoření prekurzoru; c) míchání perovskitové roztoku na vyhřáté podložce, d) připravený substrát pro aplikaci perovskitové aktivní vrstvy v suchém glove boxu

Elektronově transportní vrstva PC_{61}BM se nanášela v gloveboxu MB-200B MBraun plněným inertní dusíkovou atmosférou s relativní vlhkostí nižší než 0,5%. Použitý roztok se připravoval z 10mg/ml PC_{61}BM ve směsi bezvodých rozpouštědel Chloroform:Chlorbenzen (1:1). Rotačně nanesen byl při 1200 ot/min. po dobu 60 sekund v množství 50 μl viz Obrázek 31. Po depozici byl chloroformem očištěn katodový pruh.



Obrázek 31. a) Nanesení elektronově transportní vrstvy v gloveboxu plněným dusíkem; b) detail umístění substrátu do krycí masky před napařením hliníkových kontaktů

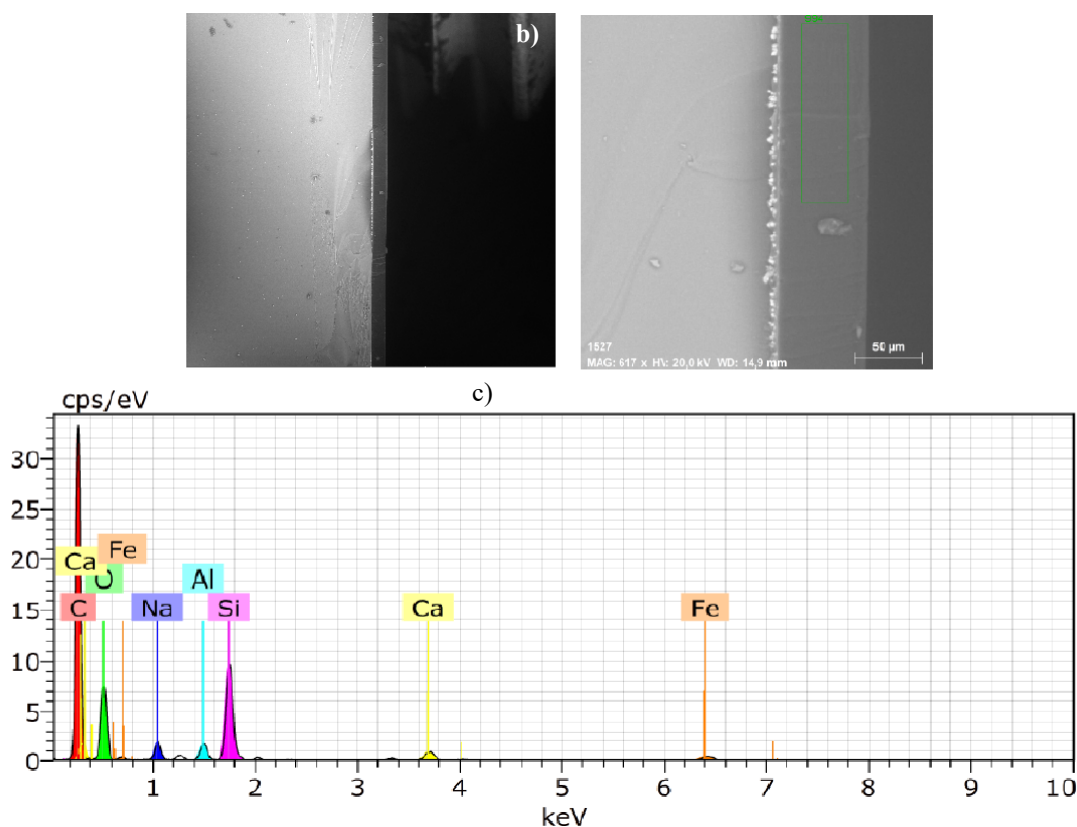
V dalším kroku přípravy vzorků byly přes masku vakuově napařeny hliníkové elektrody o tloušťce 100 nm. Vakuové napařovací zařízení MB-ProVap-5 bylo rovněž umístěno v boxu s dusíkovou atmosférou. Pomocí pinzety bylo poté na povrch struktury přiložené krycí sklíčko a provedena enkapsulace epoxidovou pryskyřicí vytvrzenou po dobu 30 minut UV světlem (s vlnovou délkou 380 nm). Po tomto kroku byly vzorky vyndány z boxu a pomocí smirkového papíru obroušeny hrany, na něž se umístily kontakty článku. Detail připravených vzorků je uveden na Obrázku 32.



Obrázek 32. Detail připravených perovskitových fotovoltaických článků

7.11 Vyhodnocení první série vzorků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Výše uvedený postup nevedl k fotovoltaickým článkům s aktivním perovskitem. Analýza průřezu článku potvrdila absenci požadované struktury a prvkový rozbor provedený skenovacím elektronovým mikroskopem SEM Vega 3 Tescan odhalil nezvykle vysoký obsah uhlíku na rozhraní aktivní struktury a podkladového substrátu viz Obrázek 33 c). Teplota při krystalizaci perovskitového roztoku byla pravděpodobně příliš vysoká, nebo působila dlouhou dobu. I při respektování udávané hodnoty v práci [88]: 100 °C / 30 sekund krystalizace perovskitu a přehřevu substrátu s PEDOT vrstvou na 140 °C se nepodařilo vytvořit funkční perovskitové fotovoltaické články. Na základě těchto zjištění došlo k vlastní modifikaci doporučeného postupu výroby.



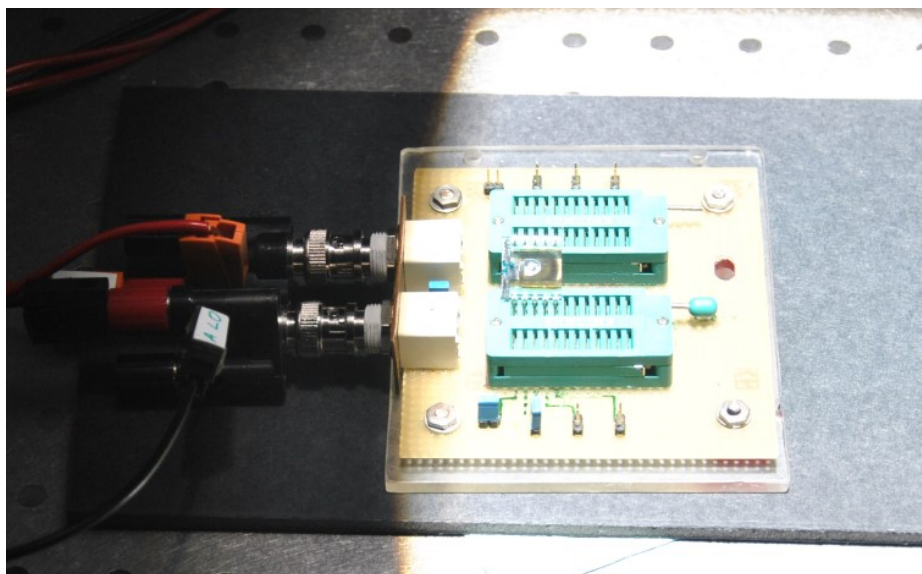
Obrázek 33. Mikroskopická analýza (SEM Vega 3 Tescan) nefunkčního perovskitového fotovoltaického článku zvětšení 150x, HV 20kV; b) řez perovskitového solárního článku zvětšení 617x, HV 20kV, c) prvková analýza rozhraní aktivní perovskitové vrstvy / skleněný substrát

7.12 Modifikovaná výroba vzorků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Vzhledem k výsledkům analýzy vzorků byly vyrobeny další dvě série po 8 kusech perovskitových fotovoltaických článků s úpravou výrobního procesu. Během první navazující série byla snížena doba a teplota žhání substrátu s nanesenou děrovou vrstvou ze 140 °C / 10 min na 130 °C / 5 minut. Teplota krystalizace perovskitového roztoku byla ponechána na 100 °C / 30 sekund. Zhotovené vzorky již byly fotovoltaicky aktivní, ale s nízkou konverzní účinností dosahující průměrné hodnoty $\eta = 0,42 \%$. Články s vyšší konverzní účinností se podařilo vyrobit při druhé navazující sérii s žháním substrátu s PEDOT vrstvou na 120 °C / 10 min. spolu se snížením doby krystalizace perovskitového prekursoru z 30 sekund na 18 sekund. Parametry byly zvoleny na základě pozorovaného zbarvení vrstev, které odpovídalo referenčním vzorkům práce [88].

7.13 Vyhodnocení modifikované první série vzorků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Z poslední série vzorků dosahovalo uspokojivých hodnot 6 z 8 vzorků. Měřena byla každá elektroda zvlášť, s označením P1 až P6 (viz Obrázek 32. detailu vzorku). Fotovoltaické články byly umístěny na předem připravený přípravek k nakontaktování a osvětleny xenonovou výbojkou o výkonu 1000 W/m² (spektrum AM 1,5G) solárním simulátorem LOT-Oriel LS0916. Uchycený vzorek je uveden na Obrázku 34.

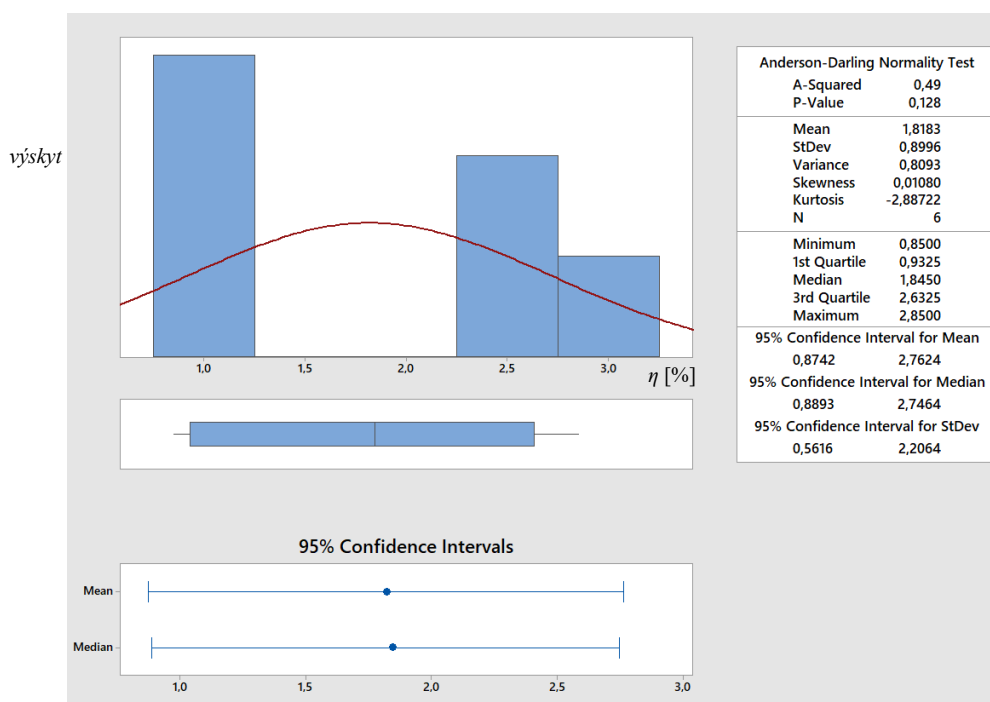


Obrázek 34. Uchycení perovskitového fotovoltaického článku do přípravku a jeho osvit xenonovou výbojkou solárního simulátoru LOT-Oriel LS0916

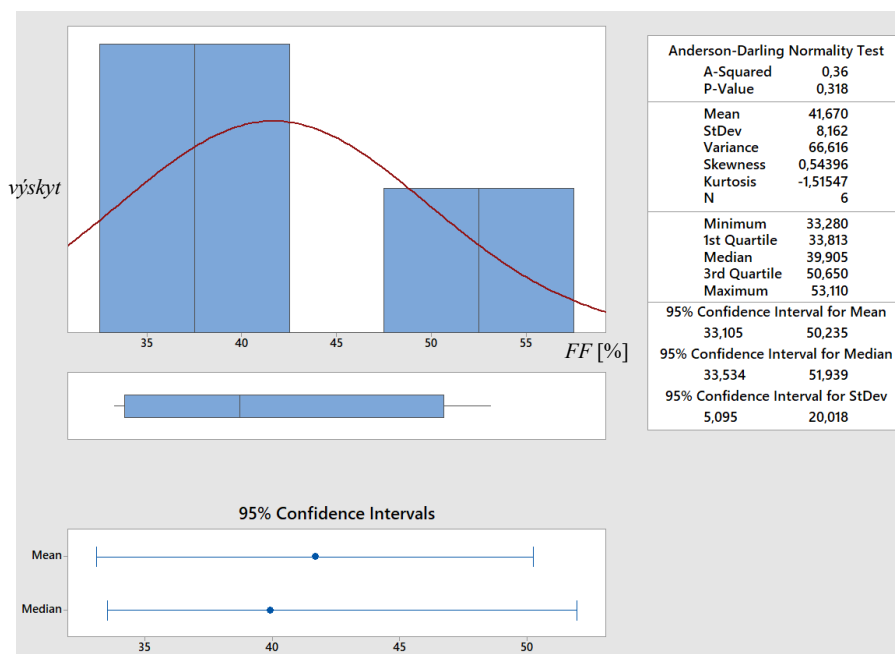
Konverzní účinnost fotovoltaických článků s perovskitem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ byla během počátečních měření rovna v průměru 1,81 % - viz Tabulka 2. a Obrázek 35. se statistickým vyhodnocením měřených účinností. Nejvyšší konverzní účinnosti dosáhl článek s číslem 1 na elektrodě P6 ($\eta = 2.46\%$); dále článek č.2 na elektrodě P3 ($\eta = 2.85\%$) a článek č.4 na elektrodě P4 ($\eta = 2.56\%$). Fill factor dosahoval v průměru hodnoty 41,67 % viz Tabulka 2. a Obrázek 36.

Tabulka 7. Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků o aktivní struktuře $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ s průměrem hodnot

vzorek	elektroda	J_{sc} [mA/cm ²]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	I_{max} [mA]	U_{max} [mV]	P_{max} [mW]	FF [%]	η [%]
1	P6	10,46	0,473	783,99	0,298	494,68	0,14757	39,81	2,46
2	P3	9,54	0,430	748,79	0,320	533,36	0,17093	53,11	2,85
3	P3	8,27	0,381	483,99	0,246	300,01	0,07374	40,00	1,23
4	P3	9,77	0,441	698,46	0,326	471,34	0,15345	49,83	2,56
5	P2	10,74	0,484	315,15	0,293	173,33	0,05076	33,28	0,85
6	P3	9,59	0,437	389,09	0,255	226,67	0,05776	33,99	0,96
	ϕ	9,72	0,44	569,91	0,29	366,56	0,11	41,67	1,81
Vzorky s nízkým parametrem konverzní účinnosti									
7	P2	1,05	0,063	209,18	0,029	113,32	0,00323	24,45	0,05
8	P4	1,08	0,065	131,62	0,034	66,65	0,00225	26,39	0,04

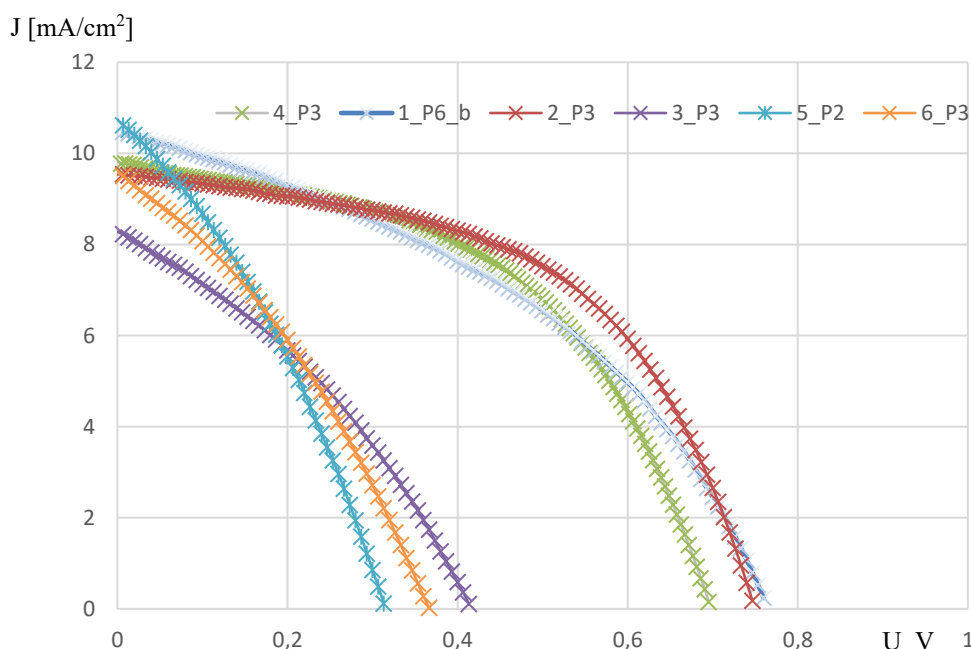


Obrázek 35. Statistické vyhodnocení konverzní účinností perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



Obrázek 36. Statistické vyhodnocení faktoru plnění perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Voltampérové charakteristiky vzorků jsou uvedeny na Obrázku 37. Patrný je vysoký rozptyl parametrů, zejména sériového odporu článku. Tyto odlišnosti jsou způsobeny nedokonalým zajištěním stejných výrobních podmínek vzorků, nerovnoměrným pokrytím všech elektrod článků aktivní perovskitovou vrstvou a navazujících materiálů.



Obrázek 37. Voltampérová charakteristika vzorků č.1, č.2 a č.3

7.14 Srovnání realizované struktury s referenčním postupem

Porovnání naměřených hodnot elektrod článků s nejvyšší dosaženou konverzní účinností je uvedeno v Tabulce 3. Při charakterizaci článků byly za účelem přímého srovnání výsledků použity stejné hodnoty osvitu 1000 W/m^2 a spektra AM 1.5G jako v referenční práci [88].

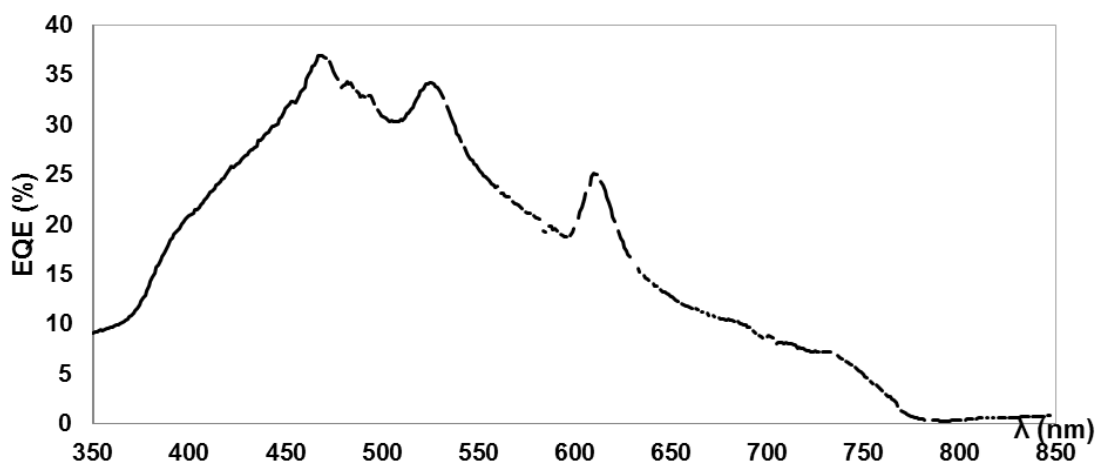
Tabulka 3. Srovnání hodnot nejlepších perovskitových solárních článků vyrobených na VUT Brno s výstupy práce autorů Shuangyong Sun, a kol. [88]

Výroba	J_{sc} [mA/cm ²]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	I_{max} [mA]	U_{max} [mV]	P_{max} [mW]	FF [%]	η [%]
VUT_2_P3	9,54	0,430	748,79	0,320	533,36	0,17093	53,11	2,85
Reference	8,20	-	824	-	-	-	77,4	5,23

Z Tabulky 3. je patrné, že perovskitové fotovoltaické články vyrobené v laboratořích VUT Brno dosáhly vyšších hodnot proudu nakrátko, ale naopak výrazně zaostaly v parametru napětí naprázdno, fill factoru a dle tvaru VACH měly rovněž vyšší hodnotu sériového odporu.

Vyšší hodnotu proudu nakrátko lze vysvětlit větší tloušťkou perovskitového aktivního materiálu (VUT vzorky dosahovaly průměrné tloušťky mezi $60 \pm 10 \text{ nm}$; články autorů $50 \pm 5 \text{ nm}$) a tvorbou rozměrově větších krystalů modifikací výrobního postupu, oproti doporučení autorů [88], detaily viz kapitola 7.16.

Spektrální odezva vytvořeného perovskitového fotovoltaických článků a jeho externí kvantová účinnost (Obrázek 38.) demonstrují schopnost absorpce záření v celém viditelném spektru od 400 nm do 780 nm s přesahem do ultrafialového záření. Absorpční vrchol článků nastává u 480 nm a odpovídá naměřeným hodnotám v práci [88]. Naměřené široké absorpční spektrum rovněž zdůvodňuje dosažení relativně vysokých hodnot proudu nakrátko.



Obrázek 38. Naměřená spektrální odezva článku 2, elektroda P3 (vyhodnoceno programem Origin)

Nižší hodnoty napětí naprázdno a FF zřejmě souvisí s odlišnými parametry teploty žíhání a času při nanášení děrové transportní vrstvy PEDOT. Vliv má rovněž jiné nastavení rotační rychlosti spin coateru a nerovnoměrné pokrytí článku děrově transportní vrstvou. Na základě získaných výsledků byly tyto parametry při dalších sériích upraveny, čímž došlo k výraznému nárůstu hodnot napětí naprázdno a FF . Teoretické zdůvodnění tohoto jevu je do detailu popsáno v kapitole 7.17.

VACH charakteristiky elektrod článku 3_P3; 5_P2; 6_P3 vykazují vysoký sériový odpor. Nerovnoměrným nanesením a nedostatečným působením tepelného žíhání na sebe navazujících vrstev (zejména aktivní vrstvy a transportních vrstev) pravděpodobně došlo k vyššímu výskytu rekombinačních děr na jejich rozhraních, což snížilo efektivní transport nosičů nábojů a v konečném důsledku zapříčinilo vysoké hodnoty sériového odporu. V následujících kapitolách jsou popsány výrobní postupy, které tento vliv minimalizují.

7.15 Výroba vzorků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

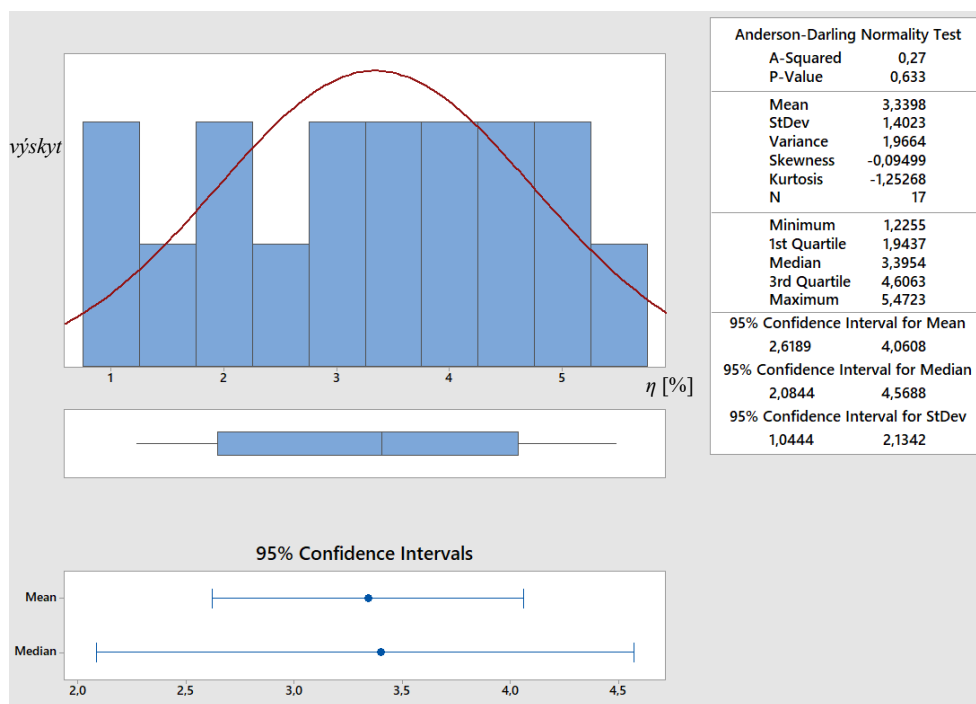
K výrobě série B. byl do aktivní perovskitové struktury zakomponován chlór za účelem sledování vlivu přidaného prvku na stabilitu článku a jeho konverzní účinnost. Jelikož je postup přípravy ITO sklíčka, vrstev PEDOT:PSS, PC_{61}BM a vakuové nanesení hliníkové elektrody shodný s předchozí metodou, je v práci uvedena jen příprava aktivní perovskitové vrstvy:

K přípravě aktivní vrstvy bylo namícháno 5ml jednomolárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ v poměru 1:1:4 o 9% koncentraci roztoku. Jednotlivé složky byly váženy s 0,19561g $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$; 0,141822g PbI_2 a 0,08555g PbCl_2 . Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60°C a rychlosti míchání 650 ot/min. V dalším kroku byl přefiltrován 45 μm filtrem a rozdělen na dvě části. První část roztoku byla nanášena pomocí spin-coatingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 125°C v množství 35 μl ; rychlost otáčení 3000ot/min po dobu 30sec s akcelerací 500ot/s. Roztok byl následně před aplikací regenerován po dobu 120 minut při teplotě 70°C poté pozvolně ochlazen na laboratorní teplotu prostředí cca 21,5 °C. Po nanesení byl na sklíčkách očištěn katodový pruh a sklíčko bylo přeneseno na plotýnku o teplotě 80°C a zde zahříváno po dobu 30 vteřin (do hnědého zbarvení).

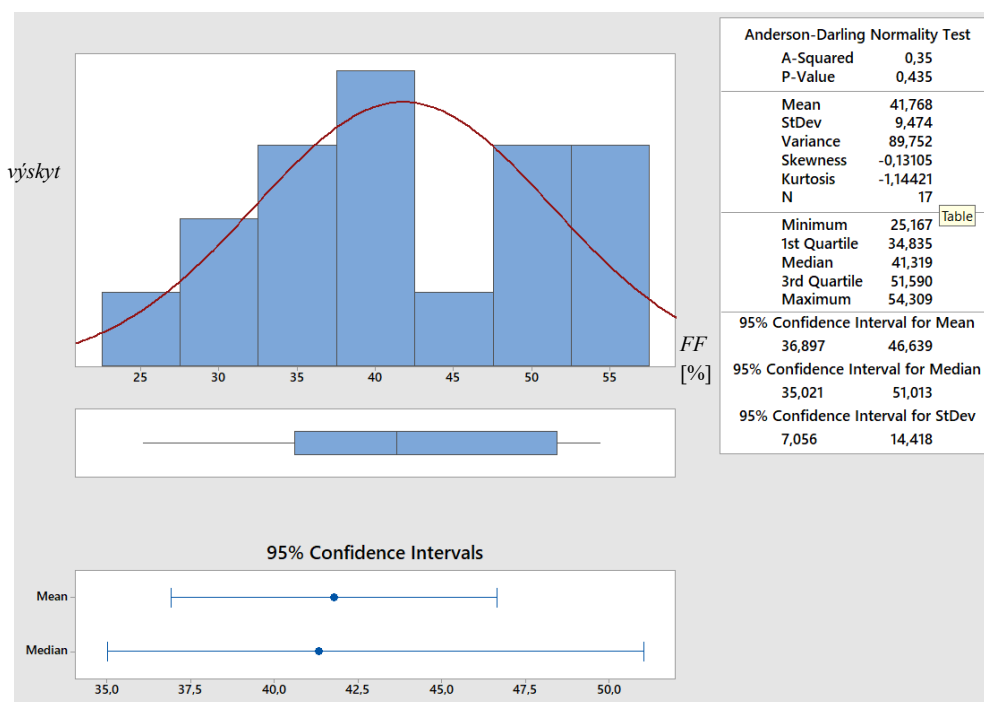
U perovskitových fotovoltaických článků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ bylo dosaženo v průměru konverzní účinností článků ($\eta = 3,34 \%$) a nižší variability parametrů elektrod viz Obrázek 39 a 40 než u série A. Snížením sériového a zvýšením paralelního odporu struktury, se rovněž zlepšil parametr fill factoru na průměrnou hodnotu $FF = 41,77 \%$. V tabulce 4. jsou uvedeny aktivní elektrody z této série. Maximální konverzní účinností byla zaznamenána u vzorku č.2 na elektrodě P5, konkrétně $\eta = 5,17 \%$. Z VACH viz Obrázek 41 je patrné znatelné zlepšení parametru napětí naprázdno a proudu nakrátko vůči perovskitovým solárním článkům s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Tabulka 4. Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ při osvitu 1000 W/m^2 (spektrum AM 1,5G)

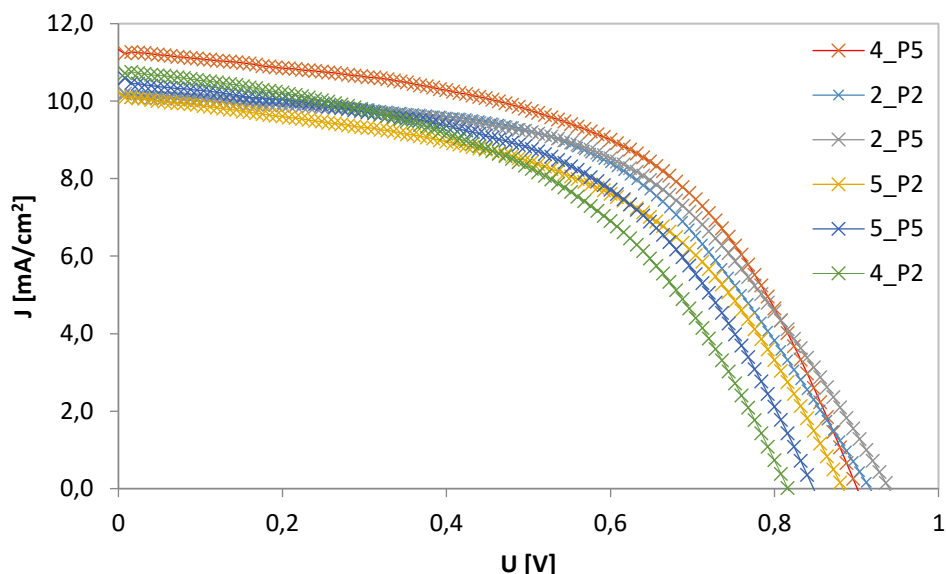
Vzorek	Elektr.	J_{sc} [mA/cm ²]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	I_{max} [mA]	U_{max} [mV]	P_{max} [mW]	FF [%]	η [%]
č.2	P1	8,5	0,512	848	0,299	544	0,163	37,54	2,71
	P2	10,2	0,611	916	0,492	616	0,303	54,12	5,05
	P5	10,1	0,608	940	0,485	640	0,310	54,31	5,17
	P6	8,9	0,533	942	0,368	632	0,233	46,36	3,88
č. 4	P1	7,8	0,468	624	0,224	328	0,074	25,17	1,23
	P2	10,8	0,648	816	0,466	544	0,254	47,99	4,23
	P3	11,3	0,676	625	0,455	384	0,175	41,34	2,91
	P5	11,3	0,678	901	0,513	640	0,328	53,77	5,47
	P6	10,5	0,628	785	0,424	480	0,204	41,32	3,40
č. 5	P1	7,5	0,447	907	0,222	560	0,124	30,62	2,07
	P2	10,1	0,609	883	0,446	616	0,275	51,09	4,58
	P3	6,6	0,397	538	0,238	312	0,074	34,71	1,24
	P4	7,5	0,453	626	0,264	376	0,099	34,96	1,65
	P5	10,5	0,630	847	0,476	584	0,278	52,09	4,64
	P6	10,0	0,601	919	0,386	560	0,216	39,17	3,60
č.6	P2	11,2	0,672	748	0,481	392	0,189	37,49	3,14
	P5	9,1	0,548	711	0,325	336	0,109	28,00	1,82
	ϕ	9,53	0,57	798,4	0,39	502,61	0,20	41,77	3,34



Obrázek 39. Statistické vyhodnocení konverzní účinností perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$



Obrázek 40. Statistické vyhodnocení faktoru plnění perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$



Obrázek 41. Voltampérová charakteristika vzorků s nejvyšší dosaženou konverzní účinností s aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Menší modifikací aplikace roztoku perovskitu bylo v rámci zpracování dizertační práce dosaženo rekordních účinností článků s konverzní účinností přesahující 7 % viz Tabulka 5. Úprava předchozích parametrů spočívala v rotačním nanášení na připravené podložní sklíčko předehřáté na 125°C v množství $30\mu\text{l}$; rychlostí otáčení 3000ot/min po dobu 30 sekund s rychlostí akcelerace 500ot/s. , regenerací substrátu před nanášením po dobu 120 minut při teplotě 70°C , poté pozvolných ochlazováním na teplotu 50°C .

Tabulka 5. Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ při osvitu 1000 W/m^2 (spektrum AM 1,5G) s rekordní konverzní účinností s připraveným roztokem pro aktivní perovskitovou vrstvu

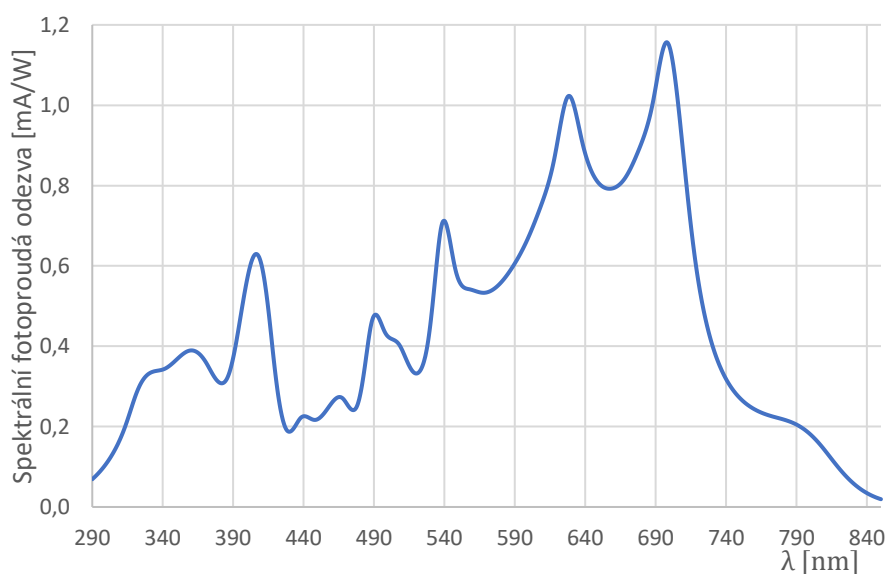
Vzorek	Elektr.	J_{sc} [mA/cm ²]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	I_{max} [mA]	U_{max} [mV]	P_{max} [mW]	FF [%]	η [%]
č.1	P1	10,889	0,49	958,67	0,42	786,58	0,33	70,92	7,12
	P2	11,333	0,51	918,46	0,45	746,54	0,33	71,34	7,22
	P3	11,111	0,502	646,28	0,42	466,44	0,19	61,01	4,22
	P4	8,889	0,407	634,01	0,34	466,39	0,15	61,38	3,4
	P5	10	0,452	890,32	0,39	693,14	0,27	68,21	5,9
	P6	9,778	0,44	936,06	0,38	773,3	0,29	71,57	6,35
č. 3	P1	5,333	0,24	928,53	0,18	666,48	0,12	54,91	2,62
	P2	10,667	0,48	883,62	0,41	666,43	0,27	65,62	5,95
	P3	11,111	0,5	475,34	0,4	319,87	0,13	53,74	2,78
	P5	9,778	0,44	838,21	0,36	612,95	0,22	59,22	4,72
	ϕ	9,8889	0,4461	810,95	0,375	619,812	0,23	63,792	5,028

7.16 Vliv zakomponování chlóru do aktivní perovskitové struktury $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Zakomponováním chlóru do aktivní struktury došlo k výraznému navýšení průměrných hodnot konverzní účinnosti článků, a to zejména vlivem vyššího napětí naprázdno U_{OC} a faktoru plnění FF . V rámci dizertační práce byly identifikovány mechanismy, které k růstu těchto parametrů s největší pravděpodobností vedly:

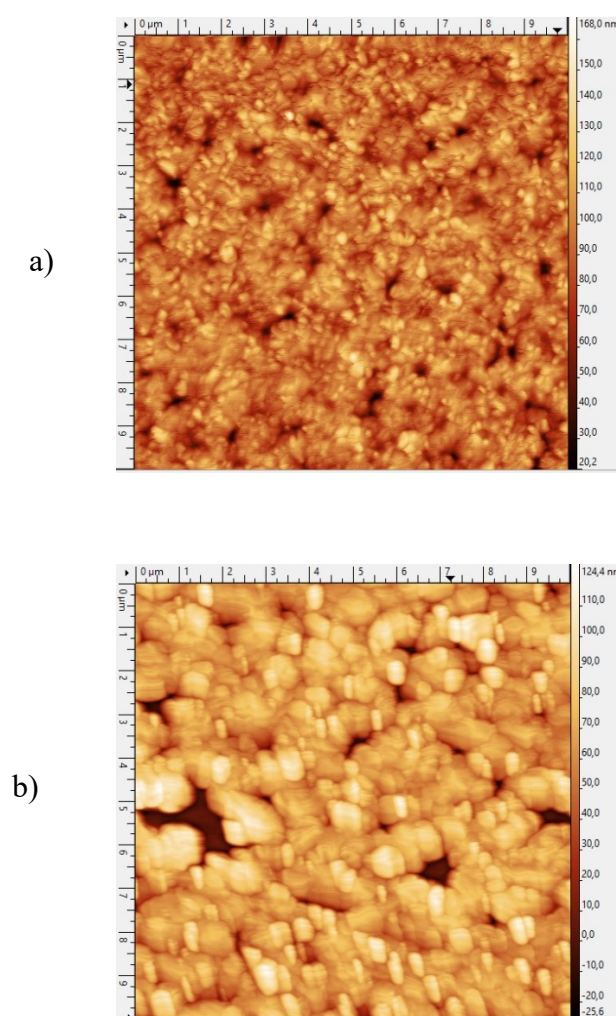
Přítomnost chlóru při krystalizaci perovskitu ovlivňuje šířku zakázaného pásu polovodiče a tudíž odezvu článku na jiné vlnové délky dopadajícího záření. Dle práce [93] použití prekurzoru s chlórem snižuje šířku zakázaného pásu na 1,57 eV z 1,6 eV platných pro aktivní perovskitové vrstvy MaPbI_3 bez chlóru. Dle Shockleyův–Queisserova limitu je hodnota 1,57 eV blíže modelu ideální šířky zakázaného pásu (1,1 – 1,5 eV) pro články s jedním pn přechodem vystavené slunečnímu záření o spektru AM 1,5 [23]. Články proto efektivněji transformují sluneční záření na elektrickou energii.

Spektrální analýza takto vytvořených článků (Obrázek 42.) prokázala výrazný nárůst generovaného fotoproudu článku s chlórem u vlnových délek od 600 nm do 720 nm, který výrazně přesahuje maximum odezvy u $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ s vlnovou délkou 400 nm.



Obrázek 42. Měřená spektrální analýza článku s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, vzorek 3 / P2, osvětlení za pomoci monochromatických diod, zdroj TLS03 1366 – měřeno zařízením Zahner CIMPS

V rámci analýz článků s chlórem bylo prokázáno, že přidání chlóru do aktivní perovskitové vrstvy podporuje dynamiku růstu krystalů perovskitu. Pro srovnání byly připraveny substráty s vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ se stejnými procesními parametry viz kapitola 7.15. Oba vzorky byly rovněž podrobeny stejným testovacím podmínkám (20% RH po dobu 24 hodin.) Povrch substrátů s krystaly perovskitu byl poté skenován prostřednictvím AFM mikroskopu (Agilent 5500 SPM). Výsledky odhalily viditelný nárůst rozměrů zrn v případě přidání chlóru do procesu výroby prekursoru aktivní vrstvy. Pozorované zvětšení zrn bylo až dvojnásobné viz Obrázek 43. Tato skutečnost rovněž vysvětluje posun maxima změřeného spektra fotoproudu do vyšších vlnových délek viz Obrázek 42.



Obrázek 43. Aktivní perovskitová vrstva o složení $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; b) aktivní perovskitová vrstva s přidáním chlóru do prekursoru perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

U větších krystalů perovskitu je vyšší pravděpodobnost nižšího výskytu defektů v objemu krystalu. Redukce hranic na sebe navazujících zrn zřejmě snižuje rekombinační centra pro volné nosiče náboje. Tyto domněnky podporuje rovněž publikace [94].

7.17 Zdůvodnění nárůstu parametru napětí naprázdno

Nejvýraznější nárůst hodnot byl pozorován u parametrů napětí naprázdno U_{OC} , který u článků s chlórem vzrostl v průměru až o 0,3 V. Obecně je hodnota U_{OC} ozářeného perovskitového článku definována rozdílem kvazi-fermiho energiových hladin elektronové separační vrstvy $E_{F,e}$ a děrové transportní vrstvy $E_{F,h}$:

$$-qV_{OC} = E_{F,e} - E_{F,h}, \quad (26)$$

kde q reprezentuje náboj elektronu. Při uvažování elektronové a děrové transportní vrstvy může být rovnice (26) upravena následovně:

$$-qV_{OC} = E_G - \varphi_n - \varphi_p - \Delta E_{ztr}, \quad (27)$$

v níž hodnoty φ_n, φ_p představují výšku potenciálové bariéry elektronové a děrové transportní vrstvy, E_{ztr} energiové ztráty způsobené transportem volných nosičů náboje k elektrodám perovskitového fotovoltaického článku. Výzkumy bylo prokázáno, že dominantní oblast pro tvorbu volných nosičů nábojů je u perovskitových fotovoltaických článků na rozhraní aktivní vrstvy a děrové transportní vrstvy [95], [96]. Hodnota napětí naprázdno závisí zejména na rozdílu vodivostního energiového pásu aktivní vrstvy a nejvýše obsazeného molekulového orbitálu (v odborné literatuře uváděno pod zkratkou HOMO hladina) děrové transportní vrstvy PEDOT. Na základě tohoto předpokladu může být definována efektivní šířka zakázaného pásu E_G a to rozdílem energiové hladiny vodivostního pásu E_C a hladiny obsazeného molekulového orbitálu děrové transportní vrstvy E_{HTL} : $E_G = E_C - E_{HTL}$.

Pokud je brán v potaz matematický popis polovodičů prostřednictvím modelu driftu a difúze volných nosičů náboje, vektor proudové hustoty jejich toku se rovná součtu elektronové a děrové složky proudové hustoty:

$$J = J_N + J_P = \mu_e n \nabla E_{F,e} + \mu_h p \nabla E_{F,h}, \quad (28)$$

kde n, p je koncentrace elektronu, děr; μ_e, μ_h je efektivní pohyblivost elektronů, děr a $\nabla E_{F,e}, \nabla E_{F,h}$ reprezentuje gradient úrovně kvazi-Fermiho hladin elektronů a děr. V případě perovskitových fotovoltaických článků je uvažována podmínka $\nabla E_{F,e} = \nabla E_{F,h}$.

S přihlédnutím k výše popsanému lze vyjádřit rovnici pro napětí naprázdno:

$$U_{OC} = \frac{1}{q} \left\{ E_g - 2(E_{F,h} - E_{HTL}) + k_B T \ln\left(\frac{\mu_e}{\mu_h}\right) \right\} = \frac{1}{q} \{ E_g - \Delta + \Phi \}, \quad (29)$$

kde je k_B Boltzmanova konstanta, T teplota, $\Delta = 2(E_{F,h} - E_{HTL})$ a $\Phi = k_B T \ln\left(\frac{\mu_e}{\mu_h}\right)$.

Na základě rovnice (29) je velikost napětí naprázdno závislá na třech podmínkách. První je šířka zakázaného pásu E_g , kterou lze ovlivnit velikostí zrn krystalů perovskitu, změnou materiálu aktivní vrstvy nebo transportní děrové vrstvy. Druhá závisí na snížení parametru Δ , konkrétně vlivem narůstající koncentrace děr v objemu perovskitové aktivní vrstvy. V případě, že je v perovskitovém solárním článku vysoká koncentrace volných nosičů náboje v důsledku nízké rekombinace na rozhraní vrstev, nebo uvnitř krystalu, dochází k přibližování kvazi-fermiové hladiny děr $E_{F,h}$ k hladině obsazeného molekulového orbitálu děrové transportní vrstvy E_{HTL} a snížení Δ . Výsledek tohoto jevu se projeví růstem napětí naprázdno. Třetí podmínka se týká vyšší efektivní pohyblivosti volných nosičů nábojů a je přímo spojena s nižšími rekombinačními ztrátami ve struktuře. Z důvodu logaritmické závislosti je přínos k vzrůstu napětí naprázdno nižší, než u předchozích dvou podmínek.

Převažující vliv rozhraní mezi aktivní vrstvou a děrově transportní vrstvou na hodnotu napětí naprázdno také dokazuje práce [96]. Autoři použitím děrových transportních vrstev s různou hladinou nejvýše obsazeného molekulového orbitálu (HOMO) experimentálně potvrdili druhou podmínkou odvozené rovnice (29). Děrová transportní vrstva s nejnižší hladinou HOMO umožňuje nejvyšší hodnoty parametru napětí naprázdno. Vzhledem ke skutečnosti, že v rámci všech sérií perovskitových fotovoltaických článků byl použit tentýž materiál PEDOT:PSS, k vyšším hodnotám napětí naprázdno, faktoru plnění a v konečném důsledku samotné konverzní účinnosti článků s největší pravděpodobností přispěl nárůst rozměrů perovskitových zrn a postupně vylepšovaný proces nanášení aktivní perovskitové vrstvy a děrově transportního materiálu s nižší rekombinací nosičů náboje na jejich rozhraní.

7.18 Výroba vzorků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s komerčním prekurzorem aktivní vrstvy v odlišných atmosférách

V této kapitole bude popsána jedna z posledních sérií perovskitových fotovoltaických článků realizovaných v průběhu zpracování dizertační práce. Od předchozí se liší upraveným výrobním postupem a použitím komerčních roztoků prekurzoru Ossila I101 a Ossila I102 k přípravě aktivní vrstvy. V rámci výrobní série byl rovněž posouzen vliv dusíkové a vzduchové atmosféry s kontrolovanou vlhkostí při nanášení aktivní vrstvy.

ITO sklo a proces jeho čištění se shoduje s přípravou předchozích vzorků. Jako děrově transportní vrstva byl použit PEDOT – Clevios P VP AI 4083 (Heraeus) filtrován přes $0,45\ \mu\text{m}$ filtr a aplikován statickým rotačním nanášením při 4500 ot./min. po dobu 30 sekund. Substrát byl poté s takto nanesenou vrstvou zahřát na $120\ ^\circ\text{C}$ po dobu 10 minut.

První polovina z celkového počtu vzorků byla následně přenesena do gloveboxu s dusíkovou atmosférou, kde byl připraven komerční prekurzor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (Ossila I201). Substráty byly dle instrukcí dodavatele před aplikací roztoku umístěny na plotýnku vyhřívanou na $70\ ^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin. Po uplynutí časového intervalu byly uloženy mimo plotýnku do té doby, než jejich teplota dosáhla $25\ ^\circ\text{C}$. Roztok byl v dalším kroku deponován na substrát s děrovou vrstvou a to dynamickým nanášením v množství $30\ \mu\text{l}$. Otáčky spin-coateru byly nastaveny na hodnoty 4000 ot./min. po dobu 30 sekund. Po odstředivém nanesení perovskitové vrstvy byly vzorky 90 minut ponechány na vyhřívané plotýnce s nastavenou teplotou $80\ ^\circ\text{C}$. Po hodině a půl byl vatovou tyčinkou očištěn katodový proužek pomocí DMF. Po tomto kroku byly substráty naposledy umístěny na plotýnku po dobu 30 minut.

Druhá část vzorků byla přenesena do glove-boxu se vzduchem a kontrolovanou relativní vlhkostí na úroveň 15% RH. K účelu vytvoření aktivní perovskitové vrstvy byl použit zakoupený prekurzor Ossila I101. Teplota předehřevu roztoku perovskitu na plotýnce byla mírně nižší než u předchozího případu s hodnotou $70\ ^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin. Poté byl postup srovnatelný s předchozím procesem až na vyhřívání po nanesení perovskitu s teplotou $90\ ^\circ\text{C}$ a časem 110 minut. Po očištění katodového pruhu (DMF) se snížila doba umístění substrátu při $90\ ^\circ\text{C}$ na 10 minut.

Aplikace elektronově transportní vrstvy byla identická pro obě skupiny článků. PC_{61}BM (Ossila M111) byl rozpuštěn v množství $10,4\ \text{mg}$ v $200\ \mu\text{l}$ chlorobenzenu (koncentrace $\sim 50\ \text{mg} / \text{ml}$). Roztok byl umístěn na plotýnku o teplotě $60\ ^\circ\text{C}$ na 10 minut a následně ochlazován umístěním mimo tepelný zdroj na pokojovou teplotu. Dynamickým spin coatingem ($1000\ \text{ot./min}$, 40 sekund) byl v množství $20\ \mu\text{l}$ nanesen na substrát s aktivní perovskitou vrstvou.

V rámci této série perovskitových fotovoltaických článků byla mezi kovový kontakt a elektronově transportní vrstvu napařena 5 nm vrstva vápníku pro lepší extrakci nosičů náboje. V posledním kroku byl vakuově napařen hliníkový kontakt o tloušťce 190 nm.

Články připravené z komerčního prekursoru aktivní perovskitové vrstvy Ossila I201 určeného k použití v inertní dusíkové atmosféře, dosahovaly v průměru nejvyšší konverzní účinností. Maximální hodnota $\eta = 11,23 \%$ byla naměřena u vzorku č.2 na elektrodě P1. Průměrná konverzní účinnost byla u této série článků $\eta = 10,41 \%$ viz Tabulka 6. V porovnání s předchozím výrobním postupem a námi připraveném roztoku aktivní vrstvy došlo k výraznému navýšení parametru proudové hustoty. Zlepšení parametru může souviset jak důsledkem 5nm vrstvy vápníku zlepšující transport elektronů ke hliníkové elektrodě článku, tak rozdílem v použitém prekursoru perovskitu a jeho aplikaci při inertních podmínkách.

Tabulka 6. Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s komerčním prekuzorem aktivní vrstvy Ossila I201 pro nanášení v inertní atmosféře. Osvit článků 1000 W/m²; spektrum AM 1,5G - LOT-Oriel LSO916 solární simulátor.

Vzorek	Elektr,	J_{sc} [mA/cm ²]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	P_{max} [mW]	FF [%]	η [%]
č.1	P6	16,28	0,74	866,18	0,4	62,09	8,75
č.2	P1	18,07	0,83	916,31	0,51	67,79	11,23
č.3	P2	17,78	0,81	896,8	0,48	66,67	10,63
č.4	P1	17,75	0,81	905,83	0,49	66,65	10,71
č.5	P2	18,33	0,84	882,12	0,47	64,11	10,36
č.6	P2	17,34	0,79	891,26	0,45	63,93	9,88
č.7	P1	16,8	0,77	898,8	0,45	65,34	9,87
č.8	P1	18,4	0,84	937,82	0,73	68,77	11,87
č.9	P1	18,78	0,86	893,13	0,68	62,01	10,4
	ϕ	17,73	0,81	898,69	0,52	65,26	10,41

Perovskitové fotovoltaické články $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, u nichž byl komerční prekursor perovskitu Ossila I101 deponován v glove-boxu se suchým vzduchem (s relativní vlhkostí 15% RH), měly v průměru nižší konverzní účinnost rovnající se $\eta = 5,16 \%$ viz Tabulka 7. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s poslední iterací článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s připraveným prekuzorem perovskitu v laboratořích VUT a námi navrhnutým procesem výroby (kapitola 7.15).

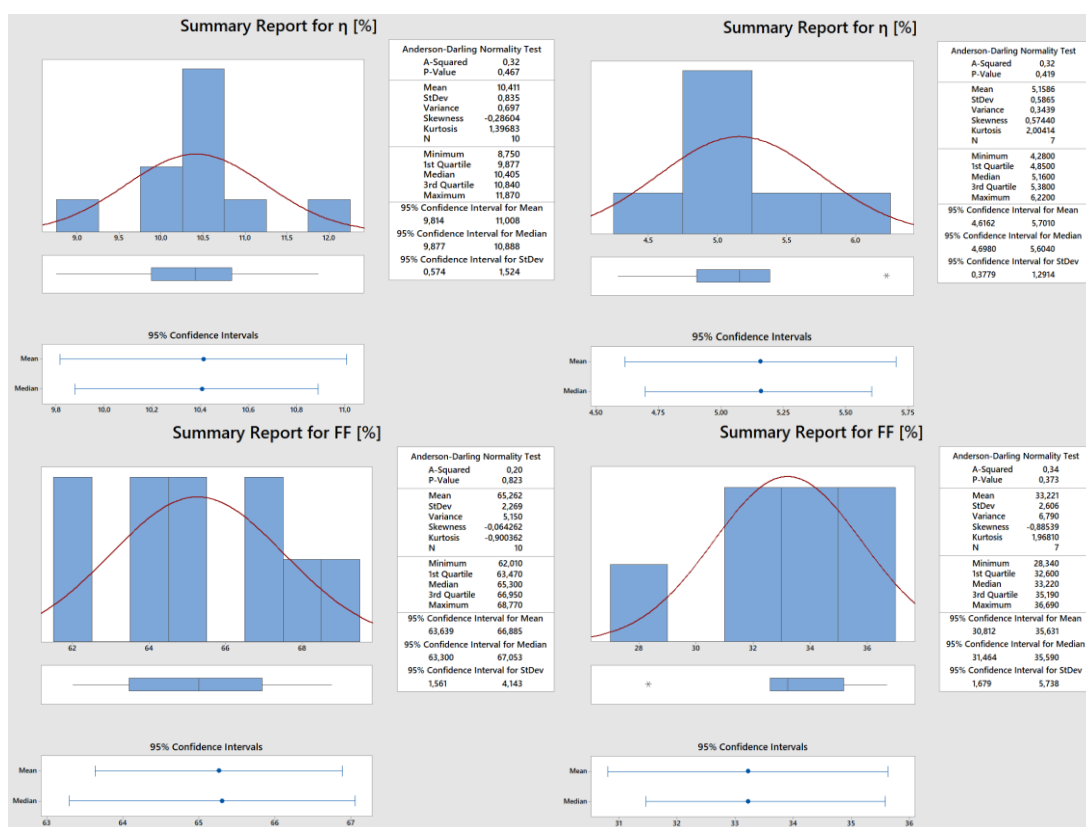
Tabulka 7. Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s komerčním prekurzorem aktivní vrstvy Ossila I101 pro nanášení ve vzduchu. Osvit článků 1000 W/m^2 ; spektrum AM 1,5G - LOT-Oriel LSO916 solární simulátor.

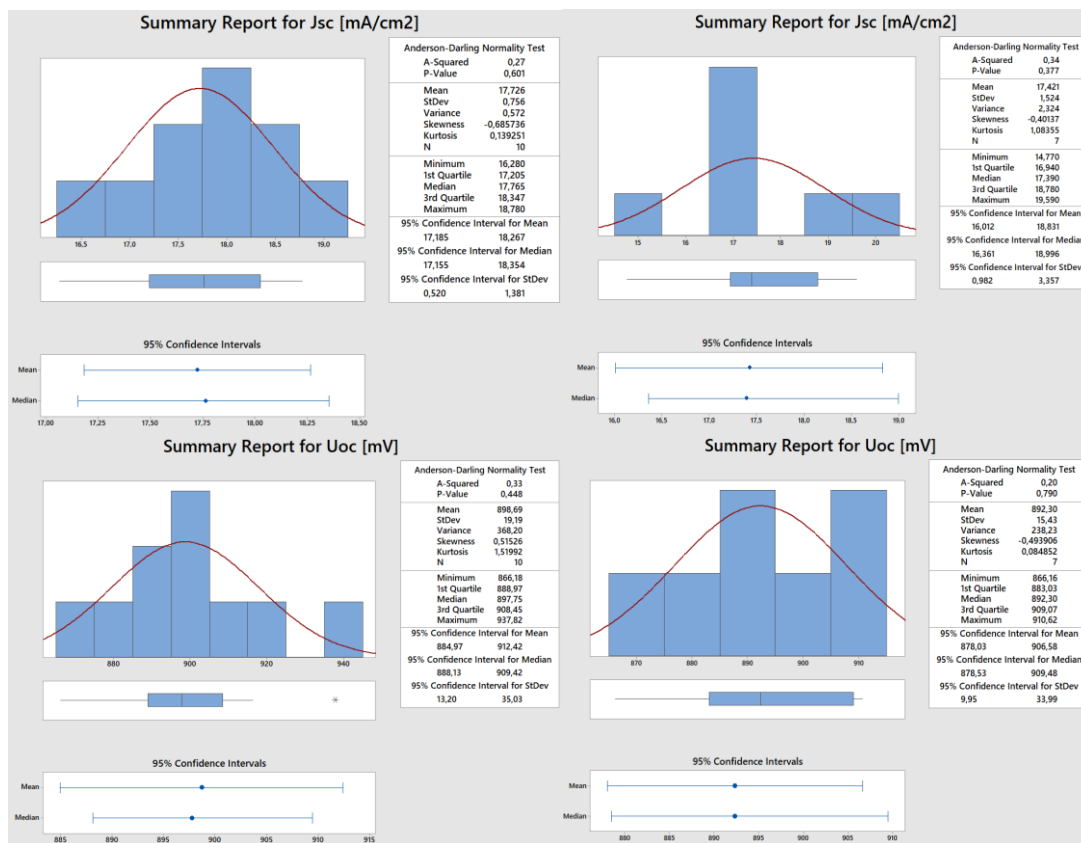
Vzorek	Elektr.	$J_{sc} [\text{mA/cm}^2]$	$I_{sc} [\text{mA}]$	$U_{oc} [\text{mV}]$	$P_{max} [\text{mW}]$	$FF [\%]$	$\eta [\%]$
č.1	P3	17,39	0,79	883,03	0,46	32,6	5,02
č.2	P3	14,77	0,67	887,82	0,38	32,7	4,28
č.3	P3	16,94	0,77	909,07	0,46	33,81	5,2
č.4	P5	19,59	0,9	866,16	0,53	36,69	6,22
č.5	P2	18,78	0,86	910,62	0,46	28,34	4,85
č.6	P2	17,06	0,78	897,12	0,46	35,19	5,38
	ϕ	17,42	0,80	892,30	0,46	33,22	5,16

Vzhledem ke srovnatelnému postupu při nanášení vrstev článku mimo aktivní perovskitový materiál je zřejmé, že při výsledné konverzní účinnosti hraje nejvyšší roli připravený roztok s perovskity a prostředí jeho nanesení. Rozdíly mezi jednotlivými parametry jsou statisticky porovnány na Obrázku 44 (rozdělen na dvě strany práce).

Výroba v inertní atmosféře

Výroba na vzduchu





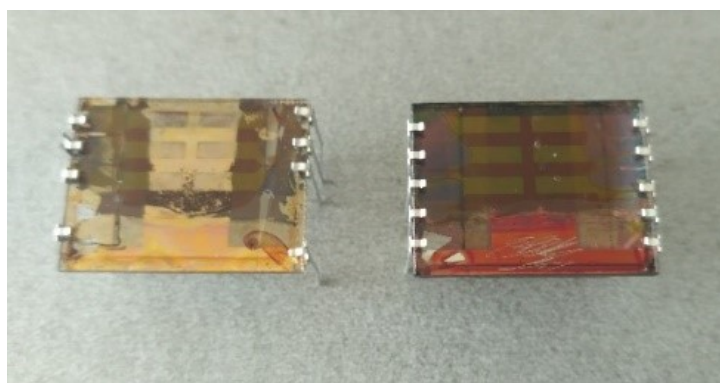
Obrázek 44. Statistické vyhodnocení konverzní účinnosti, faktoru plnění, proudové hustoty nakrátko, napětí naprázdno perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ vyrobené s komerčním perovskitem pro inertní (levý sloupec) a vzduchovou atmosféru (pravá sloupec)

8. DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH ČLÁNKŮ

Získanými znalostmi, reprodukovatelnosti výstupních parametrů a prostředky k výrobě perovskitových fotovoltaických článků, bylo možné sledovat vliv vnějších faktorů, materiálového složení a procesů uvnitř struktury na snížení výstupních hodnot vzorků. Většina citovaných prací v předchozích kapitolách, jež se zabývají problematikou degradace planárně inverzních perovskitových článků, je zaměřena na vliv faktorů ovlivňující výsledné vlastnosti článků vystavením již zkompletovaných vzorků vnějšímu prostředí. Vzhledem k množství aplikovaných postupů při snaze o výrobu reprodukovatelných perovskitových fotovoltaických článků, spočívá výhoda této práce v možnosti posoudit a diskutovat degradační vlivy na články s přihlédnutím k jiným metodikám jejich výroby.

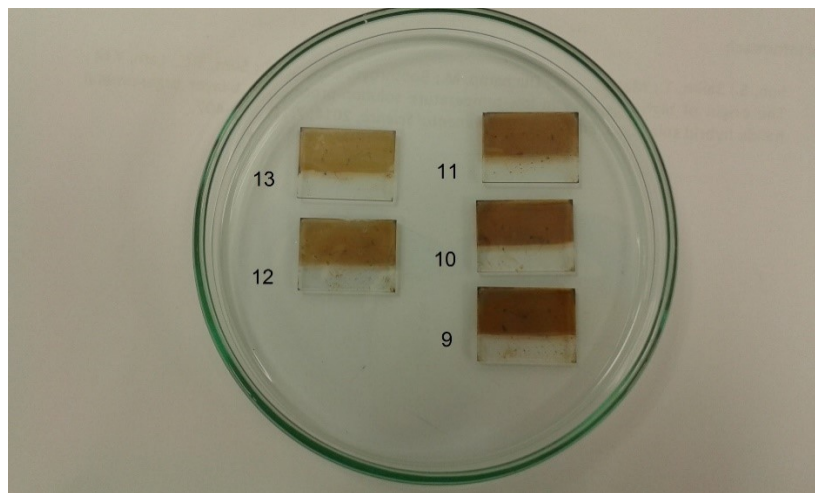
8.1 Vliv prostředí na změnu vlastností perovskitových fotovoltaických článků

Nevratné změny na aktivní struktuře článků bylo možné pozorovat již v rané fázi jejich vývoje během prvních výrobních sérií. V závislosti na prostředí výroby vzorku a jejich skladování docházelo k různému zbarvení fotovoltaických článků viz Obrázek 45. Články připravené a skladované v inertní dusíkové atmosféře měly viditelně tmavší zbarvení, než světlé články připravované a skladované v prostředí s vlhkostí. Články z podstaty věci reagovaly na jiné vlnové délky dopadajícího záření.



Obrázek 45. Vlevo perovskitový fotovoltaický článek připravován a skladován v glove boxu naplněném vzduchem, vpravo perovskitový fotovoltaický článek připravován v glove boxu s inertní dusíkovou atmosférou.

K vyloučení vlivu PEDOT:PSS a PC₆₁BM vrstvy na aktivní perovskitový materiál, byl pokus zopakován pouze s materiálem CH₃NH₃PbI₃. Byla-li umístěna sklíčka s aplikovaná vrstvou roztoku perovskitu (posléze žíhaná) do různých prostředí, docházelo k opakujícímu se projevu dekompozice struktur perovskitu. Na Obrázku 46. je sada pěti sklíček s perovskitem CH₃NH₃PbI₃, které byly podrobené testu.

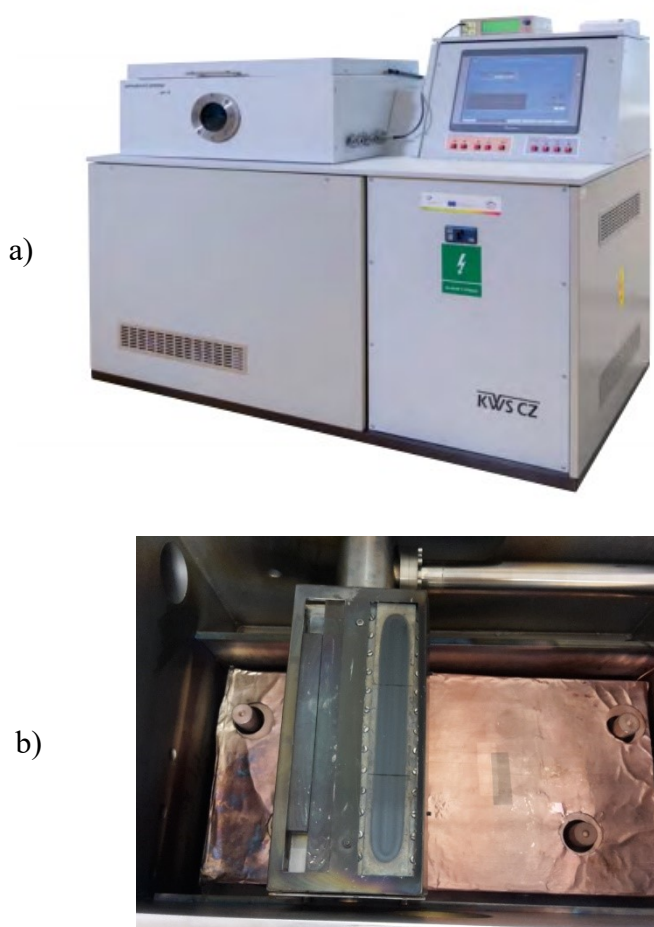


Obrázek 46. a) ITO sklíčka s nanesenou a žíhanou aktivní perovskitovou vrstvou CH₃NH₃PbI₃

Sklíčka označena čísly 10, 11 byly po dobu 24 hodin umístěny v dusíkové inertní atmosféře (bez přístupu světla), sklíčka označené 12; 13 naopak ponechány na vzduchu (bez přístupu světla). Sklíčko s perovskitem č.9 bylo umístěno v magnetronovém naprašovacím zařízení NP12 firmy KWS (Obrázek 47), kde byl pracovní prostor se vzorkem vyvacuován na tlak 0,00348 Pa. Teplota v komoře byla udržována na 30 °C. Na substrát tedy nepůsobil ani jeden z vnějších atmosférických faktorů.

Levá řada sklíček 12,13 na Obrázku 46. měla následující den viditelně světlejší odstín. Nezávislé na děrově a elektronově transportní vrstvě došlo k dekompozici materiálu CH₃NH₃PbI₃. Změna zbarvení naznačuje, že vzduch a vlhkost v něm obsažená, tento proces urychluje, jelikož v porovnání se vzorky 10 a 11 byly články na první pohled světlejší. Inertní atmosféra je z tohoto hlediska vhodnějším prostředím k zachování stability struktury článků.

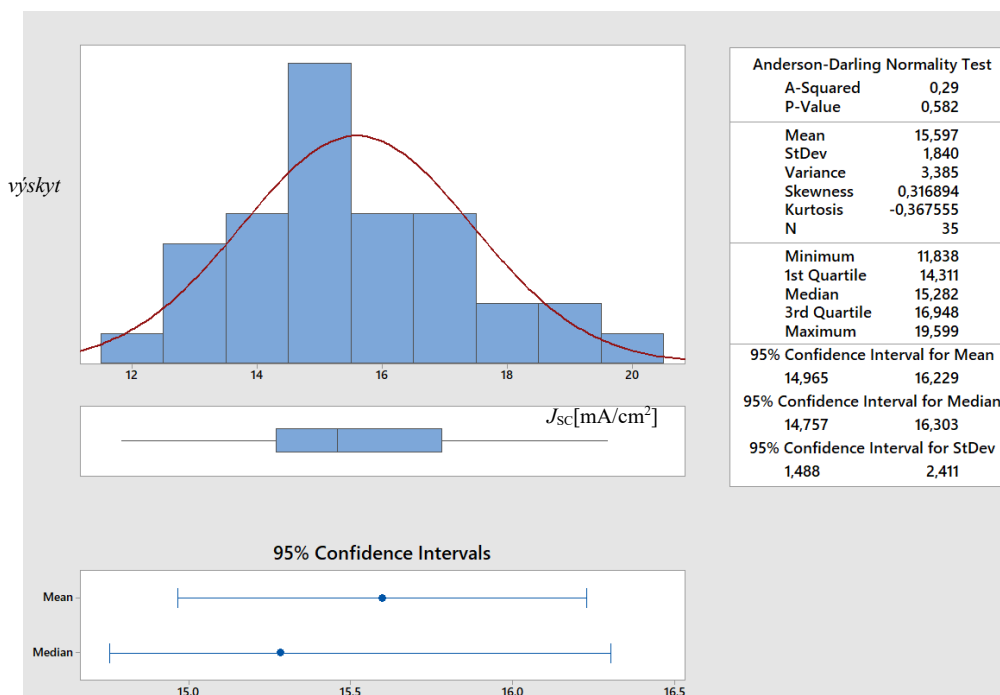
Dle očekávání si vzorek č.9 umístěn ve vakuu naprašovací komory udržel své původní zbarvení. Zamezení přístupu světla, vzduchu a okolní vlhkosti v tomto ohledu prokazatelně zachovává strukturu aktivní vrstvy. Vhodná enkapsulace fotovoltaických vzorků je tedy nezbytná.



Obrázek 47. a) Magnetronové naprašovací zařízení NP12 firmy KWS na UETE VUT Brno; b) vnitřní komora do níž byl umístěn substrát s aktivní perovskitovou vrstvou č.9

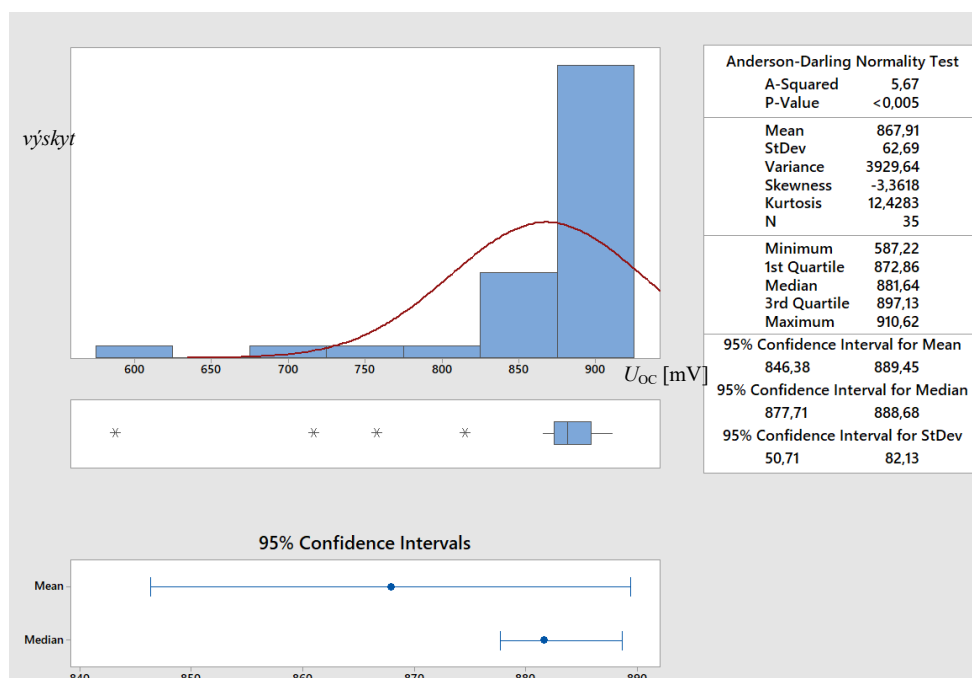
8.2 Pokles parametrů enkapsulovaných fotovoltaických článků v čase s posouzením vlivu prostředí

K posouzení vnějších podmínek na stabilitu článků byly zvoleny vzorky s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ čtvrté série ve složení $\text{ITO}|\text{PEDOT:PSS}|\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x|\text{PC}_{70}\text{BM}|\text{Al}$ (kapitola 7.15). K posouzení vlivů okolí bylo vybráno celkem 36 elektrod článků. Vzhledem k manuální výrobě byla reprodukovatelnost výstupních hodnot na dostačující úrovni, ale ne zcela zachována. Sledovaný parametr proudové hustoty nakrátko dosahoval průměrné hodnoty $J_{\text{SC}} = 15,597 \text{ mA/cm}^2$ s mediánem hodnoty $J_{\text{SC}} = 15,282 \text{ mA/cm}^2$. Rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou činil $7,761 \text{ mA/cm}^2$ viz statistické vyhodnocení měřených dat na Obrázku 48.



Obrázek 48. Statistické vyhodnocení proudové hustoty nakrátko čtvrté série perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

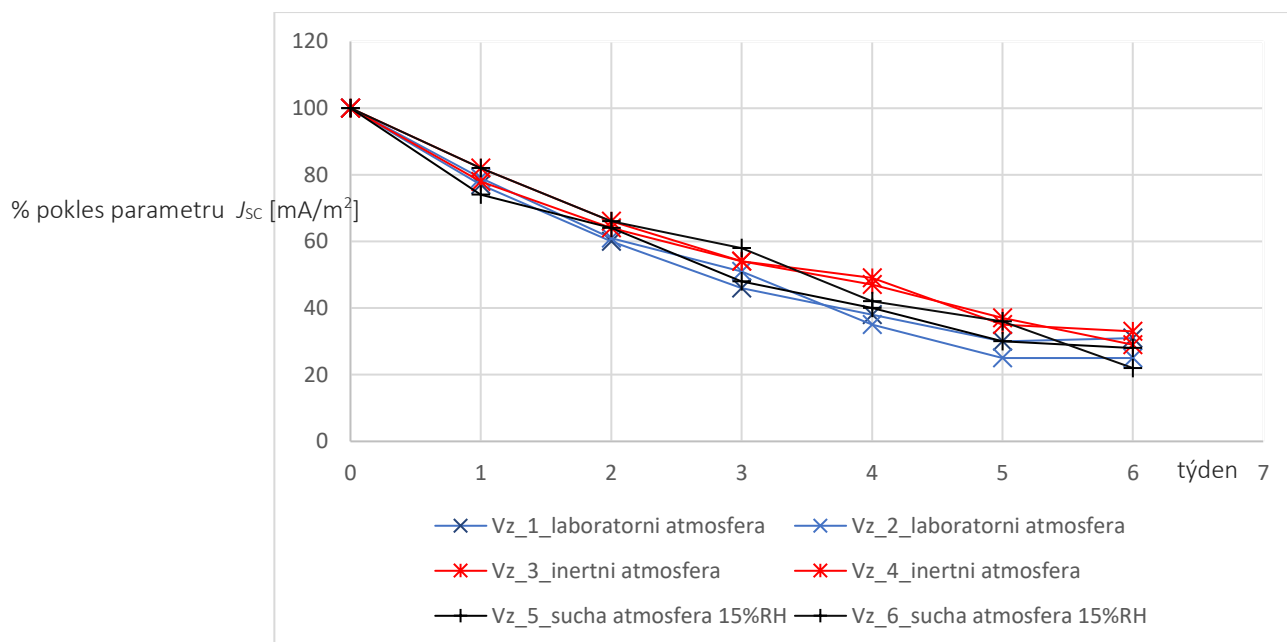
Medián napětí naprázdno byl $U_{OC} = 881,64$ mV, průměrná hodnota však byla o něco nižší s hodnotou $U_{OC} = 867,91$ mV. Důvodem jsou krajní hodnoty vyskytující se u pár vzorků s nejnižší hodnotou $U_{OC} = 587,22$ mV viz Obrázek 49.



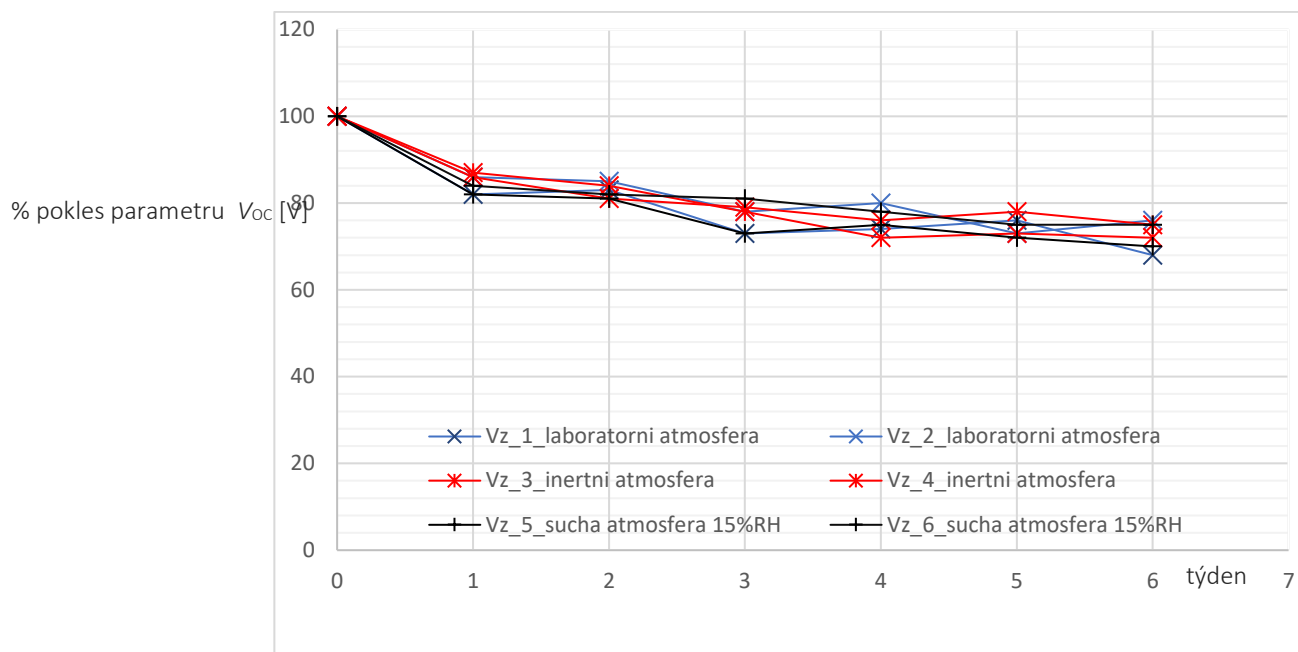
Obrázek 49. Statistické vyhodnocení napětí naprázdno čtvrté série perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Měření probíhalo na solárním simulátoru LOT-Oriel LS0916 s osvitem článků xenonovou výbojkou o výkonu 850 W/m^2 (spektrum AM 1,5G). Dva perovskitové fotovoltaické články (celkem 12 elektrod) byly umístěny do prostředí s inertní dusíkovou atmosférou, další dva do glove boxu se suchým vzduchem s kontrolovanou 15% relativní vlhkostí a poslední dva byly ponechány v běžném laboratorním prostředí.

Vliv prostředí na parametry článku byl posuzován na základě průměrných hodnot proudové hustoty nakrátko a napětí naprázdno, a to ze všech 6 elektrod u jednotlivých vzorků. Hodnoty byly zaznamenány v týdenních intervalech po dobu měsíce a půl a poté vyneseny do křivek viz Obrázek 50 a Obrázek 51. K vzájemnému porovnání odlišných počátečních hodnot je osa y grafu vyvedena v procentech. Hodnota 100% reprezentuje počáteční měřený parametr v den výroby vzorků.



Obrázek 50. Pokles parametru proudové hustoty nakrátko v čase vzhledem k umístění článků v různých atmosférách. Vzorek č.1 a č.2– laboratorní atmosféra; vzorek č.3 a č.4 inertní atmosféra a vzorek č.5 a č.6 suchá atmosféra s 15% RH.



Obrázek 51. Pokles parametru napětí naprázdno v čase vzhledem k umístění článků v různých atmosférách. Vzorek č.1 a č.2– laboratorní atmosféra; vzorek č.3 a č.4 inertní atmosféra a vzorek č.5 a č.6 suchá atmosféra s 15%RH. .

Ze samotných průběhů je na první pohled patrné, že nezávisle na umístění fotovoltaických článků dochází postupem času k výraznějšímu propadu hodnot proudové hustoty. Parametr J_{SC} po dobu 6 týdnů klesl v průměru zhruba na 30 % své počáteční hodnoty. U napětí naprázdno byl propad méně výrazný a po 6 týdnech se ustálil na 70 % až 75 % výchozí hodnoty.

Možné vysvětlení zaznamenaných parametrů lze doložit nárůstem sériového odporu z průměrné počáteční hodnoty elektrod fotovoltaických článků $R_S = 15,4 \Omega\text{cm}^2$ na konečnou hodnotu po 6 týdnech $R_S = 40,65 \Omega\text{cm}^2$. Paralelní odpor ve stejném období poklesl z průměrné hodnoty $R_P = 1732 \Omega\text{cm}^2$ na hodnotu $620 \Omega\text{cm}^2$. Pokles paralelního odporu naznačuje zvýšený výskyt defektů struktury, čímž dochází k vytvoření alternativních paralelních cest generovanému fotoproudu a k zaznamenanému poklesu napětí naprázdno. Nárůst sériového odporu dokazuje zhoršenou schopnost elektrod článků extrahovat volné nosiče náboje z důvodu nárůstu energetických bariér na rozhraní vrstev. Důsledkem je pozorovaný pokles proudové hustoty nakrátko.

Dynamika poklesu parametrů enkapsulovaných článků v různých atmosférách je srovnatelná. Nepatrné rozdíly výstupních parametrů vypovídají více o počáteční kondici článků způsobenou výrobními faktory. I přes relativně dobře zvládnutý výrobní postup zaručující nízkou variabilitu výstupních parametrů, nebylo z důvodu manuální přípravy vzorků možné docílit stejné homogenity jednotlivých nanášených vrstev. V absolutních číslech došlo k nejmenšímu poklesu parametrů J_{sc} a U_{oc} u článků skladovaných v inertní atmosféře, avšak rozdíly oproti laboratornímu prostředí a glove boxu se suchým vzduchem jsou minimální. Výrazný vliv okolního prostředí se tedy neprojevil, z čehož lze vyvodit, že v námi připravených perovskitových fotovoltaických článcích převládá zejména intrinický degradační mechanismus a enkapsulace článků efektivně zamezuje vlivu vnějších faktorů na stabilitu celku. Identifikace převažujícího degradačního mechanismu způsobující téměř srovnatelný pokles parametrů článků bude zkoumána na záměrně neenkapsulovaných fotovoltaických článcích. Výsledky jsou diskutovány v kapitole 8.6.

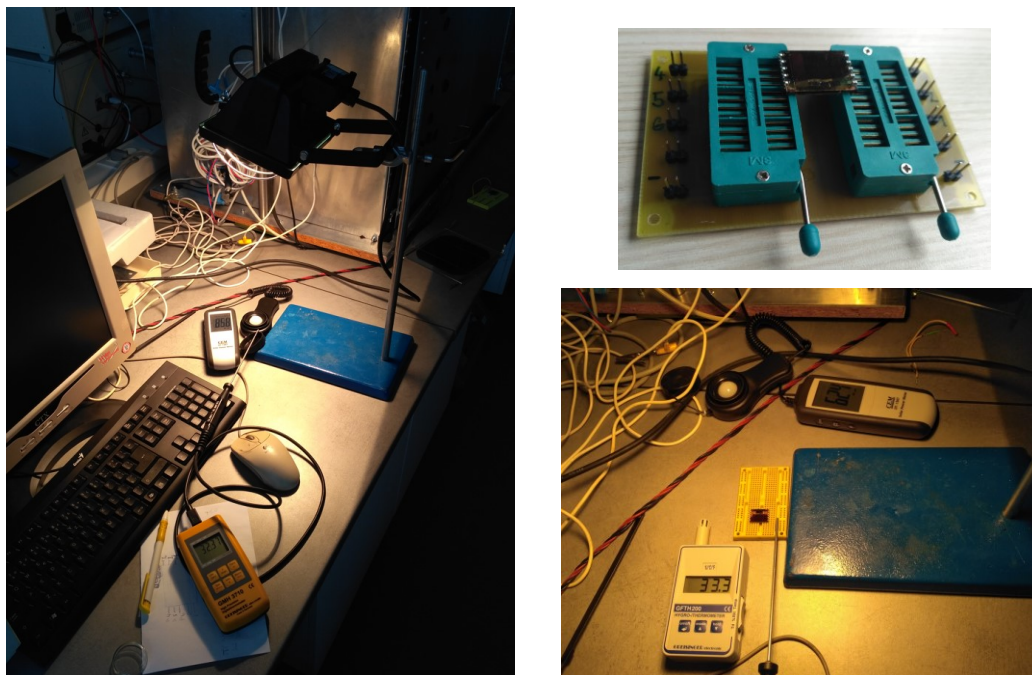
8.3 Vystavení perovskitových fotovoltaických článků světelnému záření s UV složkou

Jeden z domnělých degradačních mechanismů působících na perovskitové fotovoltaické články souvisí se samotným ozáření článků světlem, zejména jeho ultrafialové složky. K zaznamenání vlivu UV záření na stabilitu perovskitových článků byly vybrány vzorky z 5. série o aktivní perovskitové vrstvě $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

Devět vzorků (celkem 54 elektrod) bylo rozděleno do třech skupin následovně:

- Skupina 1. se třemi vzorky byla ozařována xenonovou výbojkou simulující sluneční záření o výkonu 850 W/m^2 po dobu 5 dnů
- Skupina 2. se třemi vzorky byla ponechána v úplné tmě bez přístupu světla po dobu 5 dnů
- Skupina 3. se třemi vzorky byla v denních intervalech střídavě vystavena záření a úplné tmě.

Vzorky ze série 1. a 3. (měřeny obden) byly umístěny v laboratorních podmínkách se záznamem teploty a relativní vlhkosti v jejich blízkosti (Obrázek 52). Po každém dni byly vzorky umístěny do přípravku umožňujícím nakontaktování elektrod a přeměřeny v solárním simulátoru. Články ze skupiny 2. byly pro zamezení přístupu světla umístěny do připravené plechové bedny vypolstrované černou zatemňovací látkou.



Obrázek 52. Připravené pracoviště k posouzení vlivu záření jako degradačního mechanismu. Teplota na povrchu perovskitového článku dosahovala 35 °C; relativní vlhkosti během měření nepřekročila 35% RH; výkon xenonové výbojky: 850 W/m² .

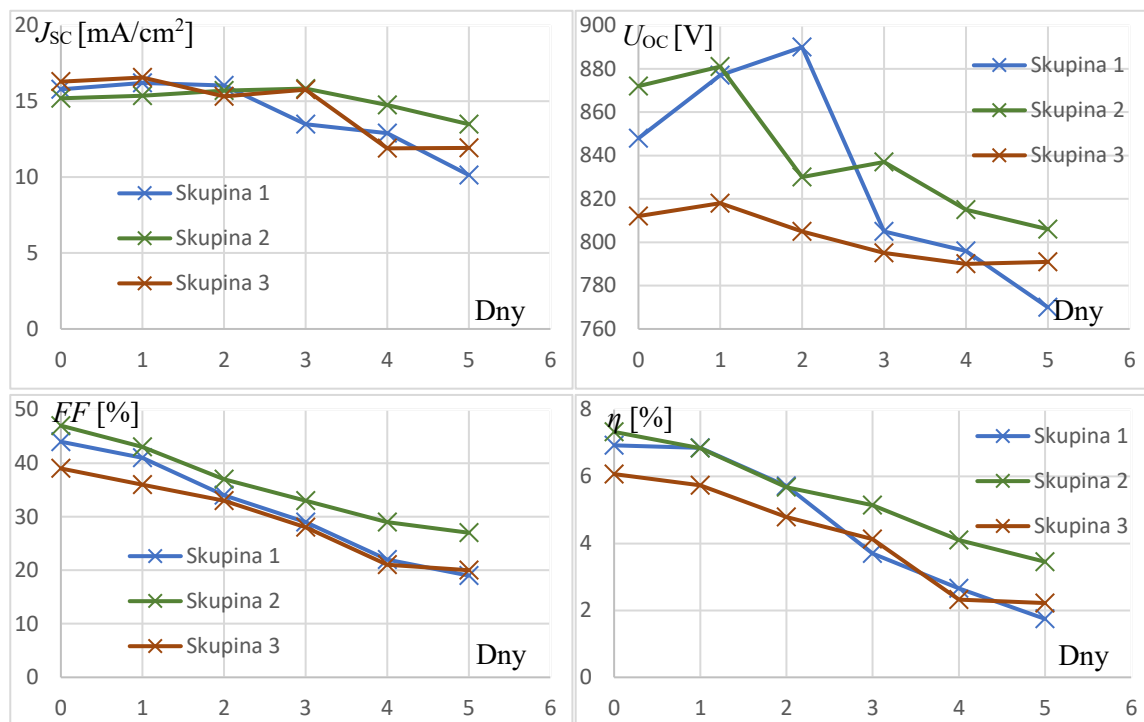
Před vyhodnocením a diskuzi naměřených dat je vhodné připomenout jeden z posledních kroků při výrobě článků, čímž je jejich enkapsulace epoxidovou pryskyřicí vytvrzenou po dobu 30 minut UV světlem. Působení UV záření při výrobě článků by mohlo při výrobě vzorků narušit vazby uvnitř aktivní perovskitové struktury a ovlivnit tak stabilitu článků ještě před jejich cílenou degradací. Vrstva vytvrzeného epoxidu se pohybovala mezi 80 – 100 μm. Vzhledem k relativně krátkému vystavení vzorků UV zářením a dostatečné tloušťce epoxidu nelze předpokládat, že UV záření během tohoto kroku proniklo k aktivní perovskitové vrstvě a významně ji degradovalo. Přesná měření prostupnosti epoxidu však nebyla provedena a můžou se stát námětem k navazujícímu výzkumu s posouzením vlivu této výrobní operace na celkovou stabilitu fotovoltaických článků.

Zprůměrované parametry jednotlivých elektrod se záznamem hodnot každých 24 hodin po dobu 5 dní jsou uvedeny v Tabulce 8.

Tabulka 8. Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ při sledování vlivu světelného záření s UV složkou

		Sk. 1	Sk. 2	Sk. 3	Sk.1	Sk. 2	Sk. 3	Sk.1	Sk. 2	Sk. 3	Sk. 1	Sk. 2	Sk. 3
Dny	Sk. 3	J_{sc} [mA/cm ²]	J_{sc} [mA/cm ²]	J_{sc} [mA/cm ²]	U_{oc} [mV]	U_{oc} [mV]	U_{oc} [mV]	FF [%]	FF [%]	FF [%]	η [%]	η [%]	η [%]
0	UV	15,79	15,21	16,3	848	872	812	44	47	39	6,93	7,33	6,07
1	tma	16,21	15,36	16,57	877	881	818	41	43	36	6,86	6,85	5,74
2	UV	16,05	15,71	15,33	890	830	805	34	37	33	5,71	5,68	4,79
3	tma	13,48	15,84	15,77	805	837	795	29	33	28	3,70	5,15	4,13
4	UV	12,9	14,75	11,9	796	815	790	22	29	21	2,66	4,10	2,32
5	tma	10,14	13,49	11,92	770	806	791	19	27	20	1,75	3,45	2,22

Grafické znázornění parametrů J_{sc} , U_{oc} , FF a konverzní účinnosti η na Obrázku 53. prokázalo významný vliv UV záření na parametry článku. Dle očekávání byla po uplynutí 5 dnů proudová hustota nakrátko J_{sc} nejvyšší u článků držených ve tmě, i přesto že při počátečním měření dosahovala nejmenších hodnot (skupina 2). U článků ze skupiny 1. ozářených po celý čas došlo v prvních dnech k mírnému nárůstu J_{sc} a posléze k nejprudšímu poklesu ze všech měřených vzorků. Zajímavý úkaz byl pozorován u článků střídavě ponechaných na světle a ve tmě (skupina 3). V průběhu uchování článků bez přístupu světla docházelo k regeneraci parametru J_{sc} . Možná příčina je diskutována v navazující kapitole 8.4. Parametr napětí naprázdno u skupiny 1. ve své podstatě kopíroval průběh proudové hustoty nakrátko. Po prvním a druhém dni měření došlo k jeho nárůstu a poté ke snížení pod hodnoty ostatních skupin. Články drženy ve tmě projevily schopnost částečné regenerace a nejkonzistentnější výsledky byly naměřeny u skupiny 3. Parametr fill factoru a konverzní účinnosti setrvale klesal u všech skupin s tím, že dynamika poklesu byla nejméně výrazná u vzorků uchovávaných ve tmě.

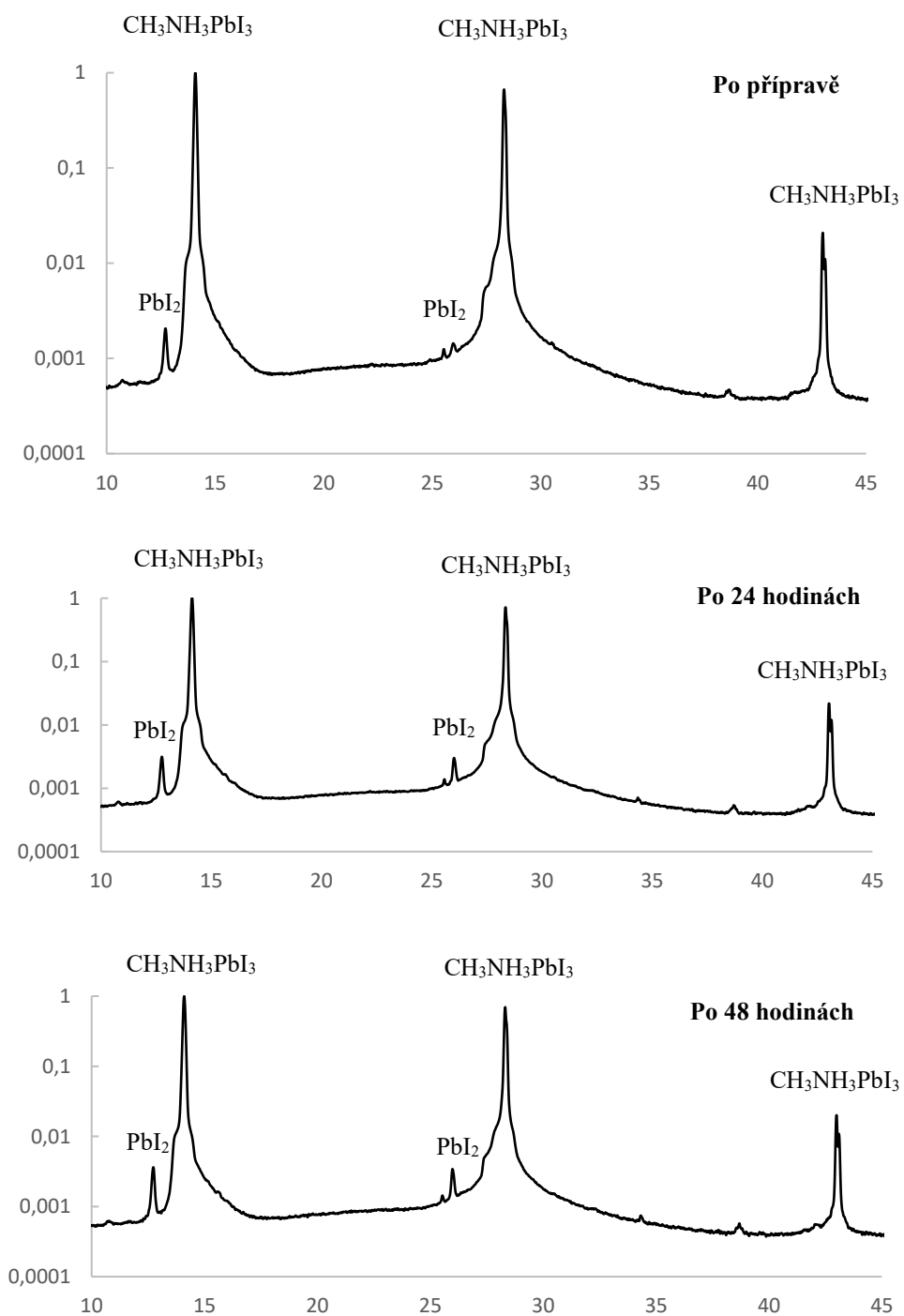


Obrázek 53. Průběhy parametrů J_{sc} , U_{oc} , FF a konverzní účinnosti η zaznamenaných v denních intervalech po dobu 5 dní.

8.4 XRD měření vzorků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ vystavenou světelnému záření s UV složkou

K porozumění změn perovskitové vrstvy vlivem působení světla byly k fotovoltaických článků ze skupiny 1. přidány susbtráty s nanosenou perovskitovou aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Vzorky byly testovány rentgenovou difrakční analýzou (XRD) za pomoci přístroje Rigaku miniflex 600 HR. Výsledky jsou graficky znázorněny na Obrázku 54.

S každým měřením prováděným po 24 hodinách docházelo k nárůstu jodidu olovnatého PbI_2 . Dalším zajímavým pozorovaným jevem byla ztráta chlóru už v počáteční fázi měření. Během výrobního procesu zřejmě dochází k jeho evaporaci. Tento jev bude diskutován v kapitole 8.8., ve které bylo rovněž provedeno XRD měření při pozorování vlivu vlhkosti na perovskitové fotovoltaické články.



Obrázek 54. XRD aktivní perovskitové vrstvy měřené po 2 dnech osvětlení

Pozorovaný nárůst PbI_2 by mohl částečně vysvětlit nárůst J_{SC} a U_{OC} po prvních dnech měření. I když je jodid olovnatý v perovskitových fotovoltaiických článcích považován za ukazatel degradace struktury, mohl teoreticky přispět k vyšším hodnotám těchto parametrů. Kontinuální působení světla s UV složkou pravděpodobně lokálně narušilo Pb-X vazby v aktivní vrstvě (viz teoretická část práce), čímž vytvořilo defektní místa a rekombinační pasti. Vzhledem k vlnové délce UV záření je jejich nárůst očekáván zejména blízko rozhraní mezi elektronově transportní vrstvou a perovskitem. Během prvních dvou dní u ozářených článků paradoxně mohl nárůst PbI_2 pasivovat nábojové pasti a zamezit tak ztrátě volných nosičů generovaných v objemu aktivní perovskitové vrstvy, což se projevilo v nárůstu J_{SC} a U_{OC} . Fill factor a konverzní účinnost se však nadále snižovala v důsledku toho, že jodid olovnatý PbI_2 není vodivý materiál, což vedlo ke zvýšení sériového odporu struktury. S postupem času byl nárůst PbI_2 zřejmě již natolik významný i v objemu článku, že zapříčinil strmý pokles generovaného proudu - lze pozorovat snížením J_{SC} mezi 2. a 3. dnem měření na Obrázku 53.

Perovskitové fotovoltaiické články ze 3. skupiny, které byly s denní periodou střídavě vystavené působení světlu s UV složkou a tmě, projevíly mírný náznak regenerace (Obrázek 53.). Možné vysvětlení tohoto jevu je uvedeno v článku [97]. Autoři zde předpokládají, že vznik světlem aktivovaných metastabilních pastí, jež akumulují volné nosiče náboje, je podmíněn přímým působením záření. V případě uchování článků ve tmě ony defektní hladiny zadržující volné nosiče náboje zanikají a umožňují tak navýšení J_{SC} a U_{OC} .

8.5 Vliv vlhkosti na perovskitové fotovoltaiické články

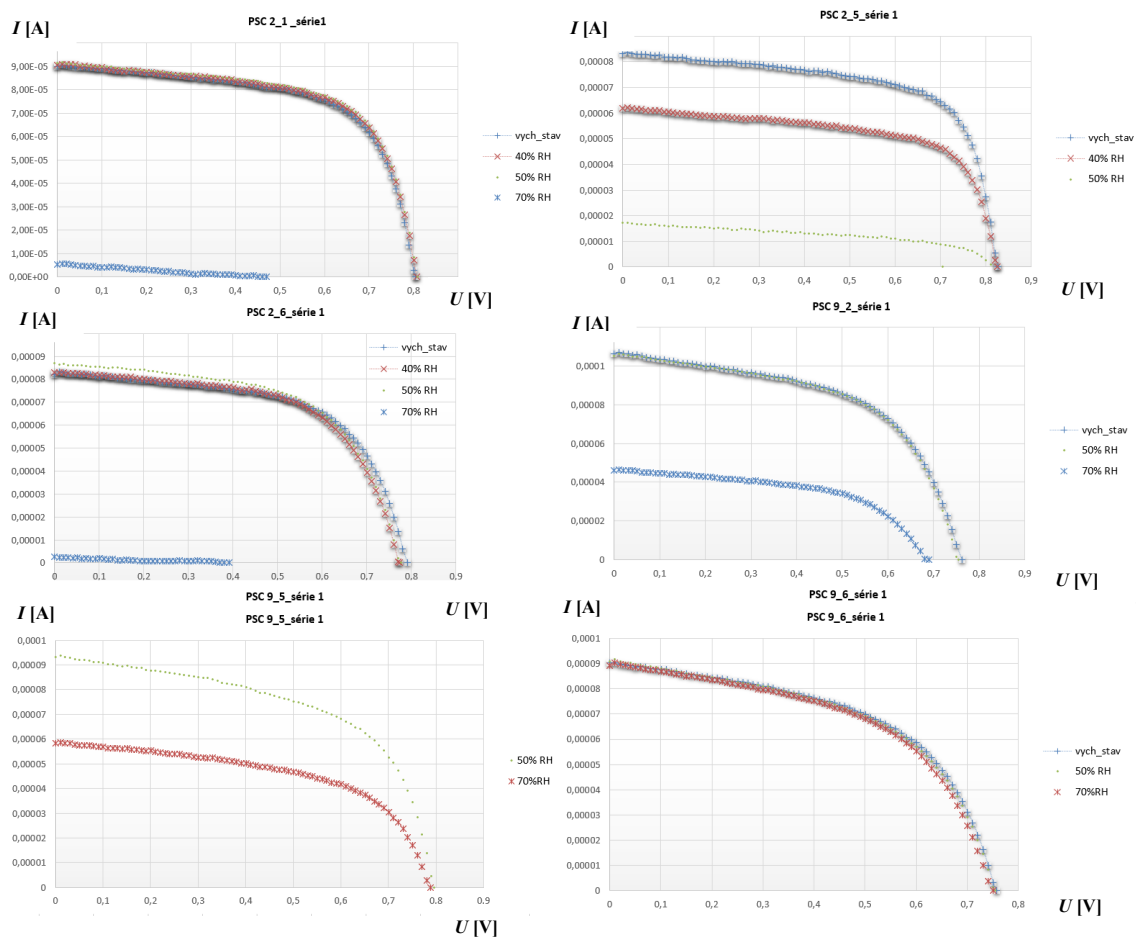
Jeden z nejvýraznějších faktorů ovlivňující stabilitu perovskitových fotovoltaiických článků je spjat s působením vlhkosti. K posouzení vlhkosti jako degradačního mechanismu na perovskitovou aktivní vrstvu byly vybrány záměrně neenkapsulované vzorky s komerčním prekurzorem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Fotovoltaiické články z této série byly vyhotoveny ve dvou odlišných prostředích. Výroba částí vzorků probíhala v dusíkové inertní atmosféře, druhá v glove boxu se vzduchem s udržovanou 15% relativní vlhkostí.

Výstupem kapitoly 8.2. zabývající se vlivem různých atmosférických podmínek na stabilitu článku je, že vhodná enkapsulace dokáže dostatečně zabránit působení vnějších podmínek na strukturu vzorků a převládající mechanismu degradace je intrinický. K urychlení vlivu vlhkosti na aktivní perovskitovou vrstvu byl proto vynechán poslední krok výroby článků – ochranné sklíčko s tvrzeným epoxidem nebyl aplikován.

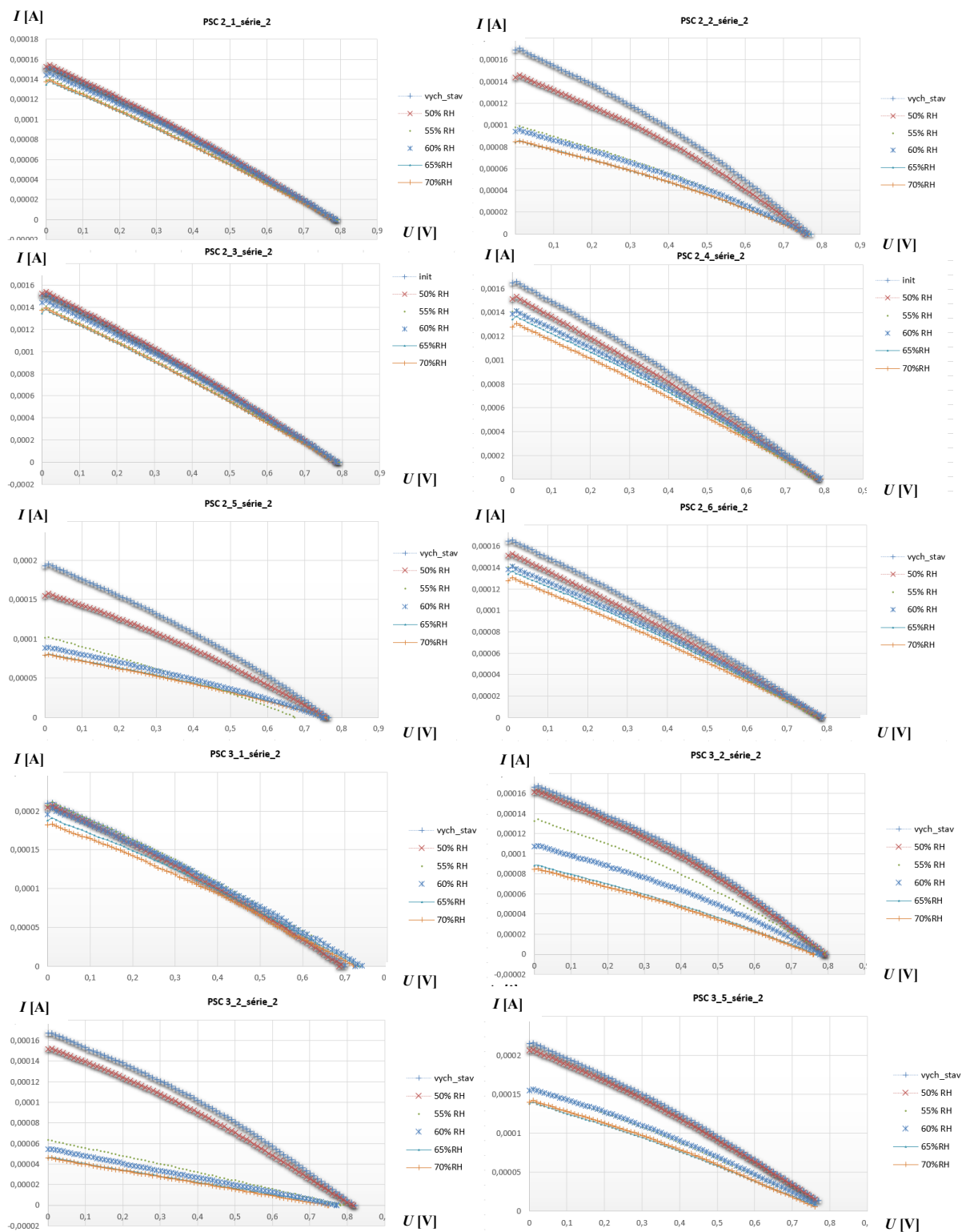
U investigovaných vzorků, jejichž výroba probíhala v inertní atmosféře (označeno jako série 1.), byly naměřeny výrazně lepší parametry, než u článků připravených na vzduchu (série 2.). V průměru byla konverzní účinnost u série 1. $\eta = 10,41 \%$, kdežto v glove-boxu se suchým vzduchem (s relativní vlhkostí 15% RH) měly vzorky 2. série průměrnou konverzní účinnost rovnající se $\eta = 5,16 \%$. Výrazný byl rovněž rozdíl průměrné hodnoty $FF = 65,26 \%$ pro prekurzor perovskitu použit v dusíkové atmosféře a $FF = 33,22 \%$ u prekurzoru perovskitu určeného pro vzduch. Souhrn parametrů a popis výrobního postupu je uveden v kapitole 7.18. K monitorování odolnosti struktur vůči přímému působení vlhkosti byly vzorky z obou sérií testovány v klimatické komoře Climacell 111. Část vzorků byla v průběhu experimentu odebrána k doplňujícím analýzám.

V denních intervalech došlo k měření výstupních charakteristik článků. Relativní vlhkost v komoře se s každým dnem zvyšovala o 10 % RH v případě vzorků vyráběných v inertní atmosféře a 5 % RH u vzorků připravovaných na vzduchu. Rozdíl kroku je způsoben počátečním zaznamenáním snížení VACH u vzorků série 1. mezi 50 % RH a 70% RH. Na základě upřesnění hraniční hodnoty relativní vlhkosti působící na článek, byl krok navýšení relativní vlhkosti u vzorků série 2. redukován na 5 % RH. Výchozí hodnota relativní vlhkosti byla nastavena na 40 % RH, zatímco teplota se u obou sériích udržovala na konstantní hodnotě 25 °C.

Výsledky měření první série byly ovlivněny nedostatečným nakontaktováním a zejména přichycením nožiček elektrod článku k nepájivému poli v solárním simulátoru. Některé z elektrod nebyly změřeny a proto nejsou uvedeny ve VACH na Obrázku 55. K odhalení příčiny došlo bohužel až u vyhodnocení dat po finálním běhu experimentu. Nebylo tak možné fotovoltaické články zpětně přeměřit, jelikož již byly degradované postupně jdoucím měřením. U druhé série článků došlo k úpravě jejich uchycení a k změření a vyhodnocení podstatně většího množství dat u jednotlivých elektrod (viz Obrázek 56).



Obrázek 55. Výběr z elektrod fotovoltaických článků při stupňujícím se působení vlhkosti v komoře Climacell 111 u fotovoltaických článků vyrobených v inertní atmosféře.



Obrázek 56. Výběr z elektrod fotovoltaických článků při stupňujícím se působení vlhkosti v komoře Climacell 111 u fotovoltaických článků vyrobených na vzduchu.

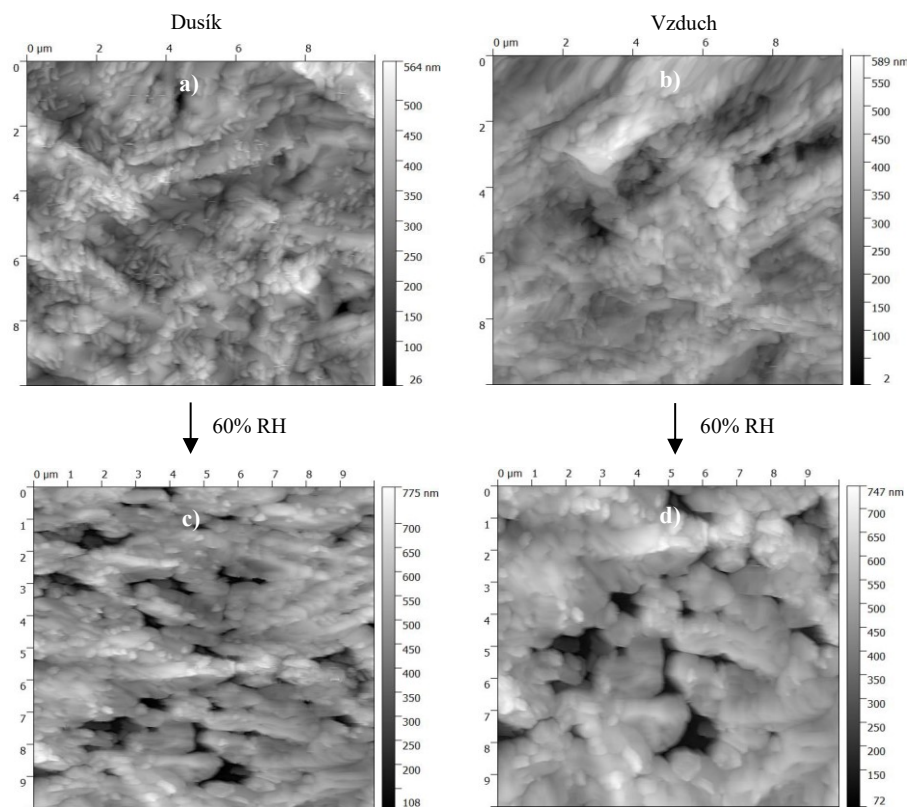
U většiny vzorků připravených v dusíkové atmosféře a vystavených relativní vlhkosti vyšší než 50% RH byl prostřednictvím VACH zaznamenán výrazný pokles parametru proudu nakrátko. Napětí naprázdno zůstávalo u této vlhkostní zátěže téměř beze změn. Výsledky experimentu však nebyly zcela srovnatelné. U páté elektrody druhého vzorků došlo k poklesu VACH oproti výchozímu stavu již při hodnotách 40 % RH, zatímco šestá elektroda vzorku č.9 prokázala stabilitu výstupních parametrů i po překročení 70 % RH. Důvod zřejmě spočívá ve výrobních podmínkách článků, jež nedokáže zajistit zcela totožné materiálové vlastnosti, parametry nanesených vrstev u všech elektrod vzorků. Závěry jsou proto odvozeny dle opakujícího se vzorce změny parametrů u majority kusů. S přihlédnutím k tomuto se jako kritická hodnota relativní vlhkosti způsobující nevratnou degradaci článků a podstatné snížení I_{sc} , potažmo VACH vzorků, projevila v rozmezí od 50 % RH do 70 % RH. Počínaje 70 % RH docházelo v některých případech k výraznému poklesu VACH až do stavu neschopnosti článků generovat volné nosiče nábojů.

Perovskitové články z druhé série vyrobené na vzduchu měly sice nižší výchozí parametry, ale na druhou stranu prokázaly vyšší odolnost vůči přímému působení vlhkosti. U více než poloviny vzorků byl zaznamenán jen mírný pokles VACH i při působení 70 % RH. U menšího počtu vzorků se projevil pokles VACH při překročení 55 % RH, u žádného vzorku však nedošlo ke ztrátě jeho funkčnosti.

Z výsledků vyplývá, že proces výroby článků na vzduchu s udržovanou 15% relativní vlhkostí je z hlediska stability vůči tomuto degradačnímu mechanismu výhodnější, ale za cenu nižší konverzní účinnosti. V kapitole 8.2. bylo prokázáno, že vhodná enkapsulace riziko prostupu vlhkosti do vnitřní struktury perovskitových fotovoltaiických článků výrazně snižuje, což v konečném důsledku upřednostňuje výrobní technologii přípravy článků v inertní atmosféře.

8.6 Vyšší odolnost článků s $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ aktivní vrstvou vyrobených na vzduchu

Důvod vyšší stability vzorků připravených na vzduchu může souviset s krystalizací perovskitového prekursoru během výroby článků. Aktivní perovskitová vrstva u obou výrobních procesů byla podrobena analýze povrchu prostřednictvím mikroskopie atomárních sil (AFM) zařízení Agilent 5500 SPM. Vzorky byly otestovány při jejich výchozím stavu a po působení 60% relativní vlhkosti v komoře (vystaveny vlhkosti po dobu 24 hodin). Přímé srovnání perovskitové aktivní vrstvy na Obrázku 57. prokazuje větší uniformitu zrn s nižším počtem jejich ohraničení (na první pohled jsou zrna slitá ve větší celky) a to u článků připravených na vzduchu.

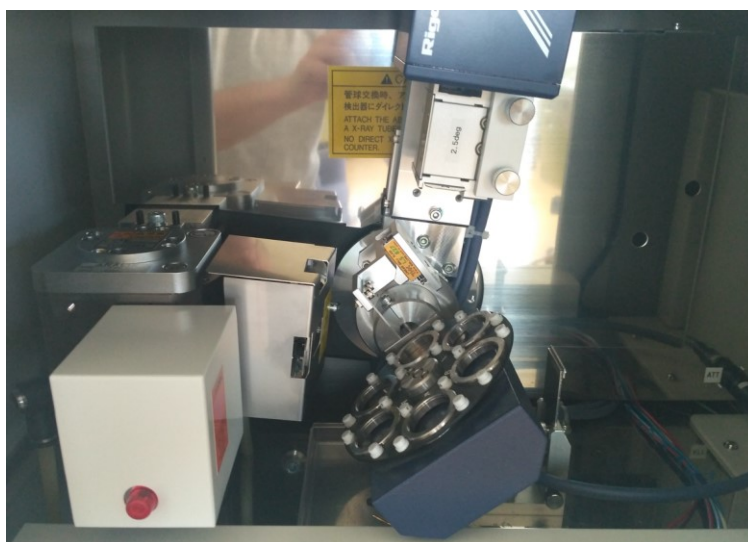


Obrázek 57. AFM obrázek perovskitové vrstvy (oblast 10x10 μm): a) perovskitová aktivní vrstva nanесena v dusíkové atmosféře, b) perovskitová aktivní vrstva nanесena v glove boxu plněném vzduchem s 15 %RH) perovskitová aktivní vrstva na níž působila 60% RH vyrobená v dusíkové atmosféře d) perovskitová aktivní vrstva na níž působila 60% RH vyrobená na vzduchu s 15% RH.

Působení vlhkosti viditelně přispívá ke zvětšení zrn perovskitu a snižuje počet hranic zrn. Tento stav vysvětluje odolnost článků připravovaných na vzduchu vůči vlhkostní zátěži. Nižší počet hranic zrn ztěžuje penetraci H_2O do krystalu perovskitu a zpomaluje tak rozklad struktury. U větších krystalů je rovněž pravděpodobnost nižšího výskytu rekombinačních center zachycujících volné nosiče náboje, což se projevuje v zaznamenaném nižším poklesu proudu nakrátko. Stabilita vzorků vůči vlhkosti může být na základě pozorování docílena snahou o vytvoření co největších krystalů během žíhání perovskitového prekursoru za podpory kontrolované vlhkosti uvnitř glove boxu.

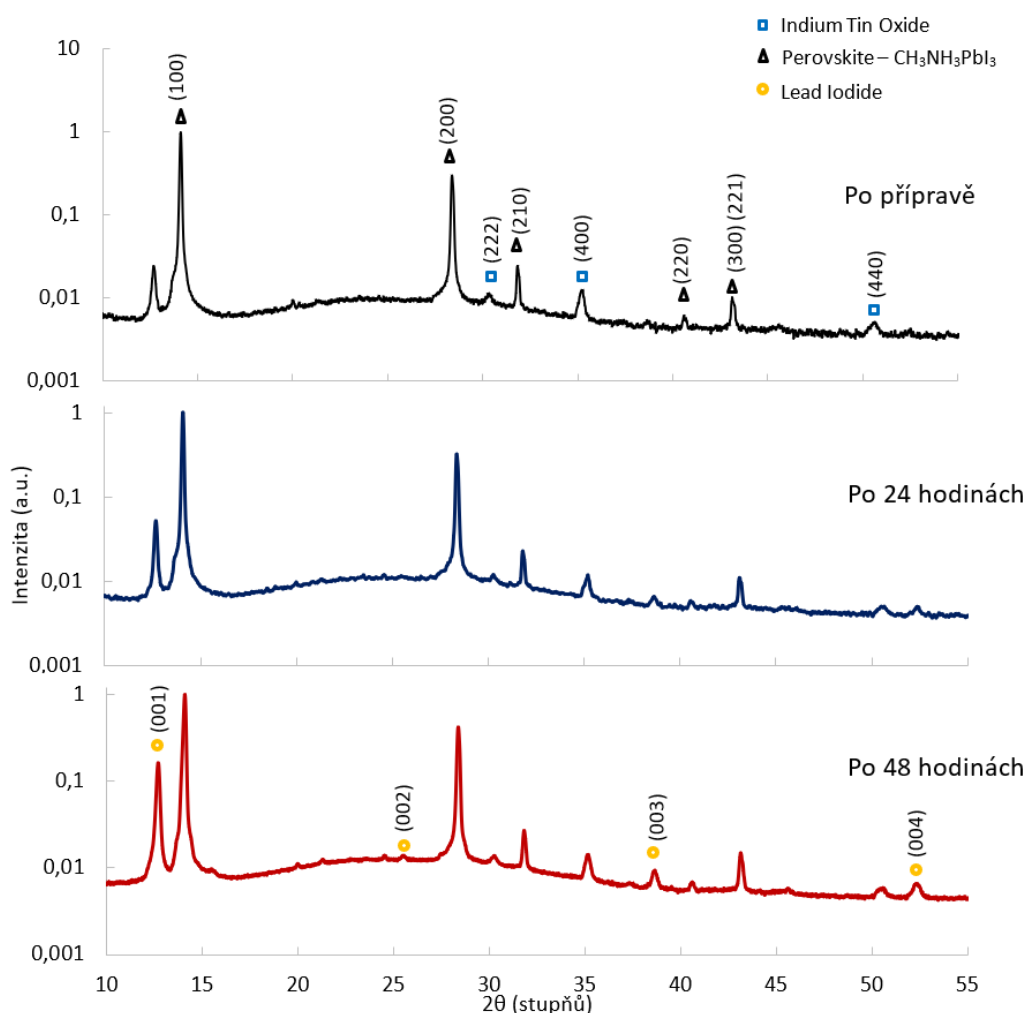
8.7 Rentgenová difrakční analýza $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

V teoretickém úvodu práce je vlhkost uvažována jako jeden z nejvíce působících degradačních mechanismů ovlivňujících perovskitovou aktivní vrstvu. Hygroskopické vlastnosti vykazují zejména organické sloučeniny v materiálu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, které při působení H_2O ztrácí vazbu na anorganickou část perovskitu a umožňují tak rozklad fotovoltaické aktivní vrstvy. U realizovaných planárně inverzních článků byla k analýze tohoto jevu použita metoda rentgenové difrakční spektroskopie (XRD). Vzorky byly umístěny do klimatické komory Climacell 111 s nastavenou 60% RH, teplotou $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ a to na 48 hodin s tím, že po 24 hodinách byly podrobeny měření. XRD bylo provedeno prostřednictvím rentgenového difraktometru Rigaku miniflex 600 HR viz Obrázek 58. a získaná spektra byla vyhodnocena programem PDXL. Naměřené obrazce jsou normalizovány vzhledem k maximu zachyceného spektra perovskitu na $14,06^\circ$ a to s použitím logaritmických jednotek pro lepší pozorování fází s nižším spektrem.



Obrázek 58. Rentgenový difraktometr Rigaku miniflex 600 HR do nějž byly vloženy vzorky s perovskitem

Postupná degradace perovsitové vrstvy byla zaznamenána difrakčními spektry zobrazenými na Obrázku 59. Během 24-hodinového časového intervalu byly v naměřených spektrech identifikovány tři sloučeniny – cínem dopovaný oxid inditý (ITO podkladové sklíčko), fáze perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a s časem rostoucí množství jodidu olovnatého PbI_2 . Spektrum aktivní perovskitové vrstvy odpovídá sloučenině $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bez chlóru. Na základě tohoto zjištění lze předložit tézi, že chlór během procesu žhání perovskitu mizí s přispěním k růstu krystalu (viz AFM analýza povrchu článků bez chlórů a s chlórem v předchozí části práce). Jód a chlór tedy po výrobním procesu v krystalu perovskitu nemohou koexistovat. Z důvodu kvantitativního vyhodnocení měřených dat byla na difrakční spektra použita Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy. Fitování analýzy proběhlo s chybovým R-parametrem na úrovni $R_{\text{wp}} < 12\%$ (v zahraniční literatuře dohledatelné jako weighted profile R faktor).



Obrázek 59. Difrakční profil perovskitové aktivní vrstvy měřený XRD během kontrolovaného vlivu vlhkosti v klimatické komoře s teplotou 25 °C a 60% relativní vlhkosti

Krystaly připravené vrstvy perovskitu měly kubickou mřížku s prostorou symetrií grup $221:Pm3m$. Dle práce [98] je toto uspořádaná typické pro organicko-anorganické halogenidové perovskity $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Velikost elementární perovskitové jednotky je ovlivněna typem halogenového iontu zabudovaného do jeho struktury. Typická hodnota je pro chlór $a = 0,567$ nm a pro jód $a = 0,639$ nm [98]. Mřížkové parametry námi připraveného vzorku byly stanoveny na $a = 0,62839$ nm, což je blízko hodnotě jódu a potvrzuje tak domněnku o ztrátě chlóru během přípravy vzorků.

Z XRD průběhů je patrné, že zkoumaná aktivní vrstva vykazuje silnou stranovou orientaci. Cínem dopovaný oxid inditý reagoval na rentgenové paprsky v rovině (400), což ukazuje na růst ITO krystalů kolmém ke skleněnému substrátu (100). Tento růst krystalů je typický zejména pro ITO s nízkým obsahem cínu [99]. Jelikož perovskitová vrstva nepřímě navazuje na ITO, vykazuje stejnou orientaci růstu krystalů. Naopak nežádoucí PbI_2 s prostorou symetrií grup $164:P-3m1$ vykazuje orientaci grup podél roviny substrátu (001).

Velikost krystalů materiálů byla vypočítána pomocí Debye-Sherrer rovnice dle maxim spekter s nejvyšší intenzitou:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (30)$$

kde je λ vlnová délka rentgenového paprsku ($\lambda = 0,154060$ nm), β je v radiánech vyjádřena šířka spektra v polovině maxima (v anglické literatuře uváděno jako FWHM) a θ Braggův úhel.

Vypočítaná velikost krystalů ITO, perovskitu a jodidu olovnatého PbI_2 je prezentována v Tabulce 9. Výsledek pro ITO vrstvu koresponduje s typickými rozměry dle článku [99]. Rozměry ITO krystalu jsou srovnatelné s detekovaným výskytem jodidu olovnatého PbI_2 , jež narůstal s prodlužujícím se působením vlhkosti. Rozměry krystalů aktivní perovskitové vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vyšly téměř 5x větší – v průměru 259,3 nm.

Tabulka 9. Vypočítaná velikost krystalů aktivní perovskitové vrstvy, ITO a jodidu olovnatého.

	θ [°]	FWHM [°]	Průměrná velikost krystalů [nm]
ITO	35,174	0,162	51,44
PbI₂	12,67	0,129	61,96
Perovskite	28,36	0,0316	259,3

Na základě Retvioldovy analýzy a rozměrů krystalů bylo možné určit kvantitativní množství PbI_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v průběhu degradace článků ve vlhkostní komoře viz Tabulka 10. Z tabulky je zřejmé jaké množství molekul perovskitu degradovalo na jodid olovnatý (s přepočtem na molární procenta). Po přípravě článků byl molární podíl PbI_2 vůči $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na 8,34 mol%. Po 24 hodinách při 60 %RH a teplotě $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ v komoře narostl tento podíl ve prospěch jodidu olovnatého na 14 mol%. Po 48 hodinách již byl třetinový s 30,3 mol%.

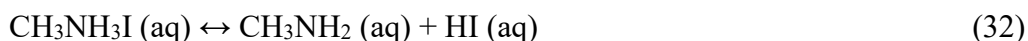
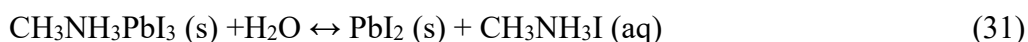
Tabulka 10. Kvantitativní množství PbI_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ při působení vlhkosti

	θ [°]	FWHM [°]	Průměrná velikost krystalů [nm]
PbI_2	35,174	0,162	51,44
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	12,67	0,129	61,96

Experiment potvrdil nutnost enkapsulace perovskitových fotovoltaických článků s planárně inverzní strukturou a zároveň prokázal rozklad $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ projevující se narůstajícím se podílem PbI_2 . Získaná data korespondují s výrazným poklesem proudu nakrátko u měřených VACH článků při působení vlhkosti s 60% RH a vysvětlují důvod degradace článků narušením vazeb aktivní vrstvy prostřednictvím molekul vody.

S přihlédnutím k výsledkům předchozích kapitol o účinnosti enkapsulace vzorků lze konstatovat, že stěžejní princip postupné degradace fotovoltaických článků spočívá v působení vlhkosti uvnitř struktury článku. Jelikož je děrová transportní vrstva PEDOT:PSS silně hygroskopická (voda se do této vrstvy dostane během výroby vzorků), tak s vysokou pravděpodobností dochází k uvolňování molekul H_2O difundujíc do perovskitu právě z této vrstvy. Zapříčiněný nárůst jodidu olovnatého PbI_2 dále vytváří nová rekombinační centra pro fotogenerující proud. Cíl navazujícího výzkumu pro perovskitové fotovoltaické články s planárně inverzní strukturou by měl směřovat k hledání vhodné náhrady PEDOT:PSS za méně hydrofobní vrstvu (např. CuI , NiO [8]).

Článek [100] rovněž poukazuje na vznik kyseliny jodovodíkové HI jako odpadního produktu při dekompozici aktivní perovskitové vrstvy vlhkostí spolu s CH_3NH_2 a PbI_2 a doplňuje chemický proces rozkladu struktury uvedeny v teoretické části dizertační práce. Chemický rozklad struktury, který koreluje se zjištěním XRD analýzy, lze zapsat jako:



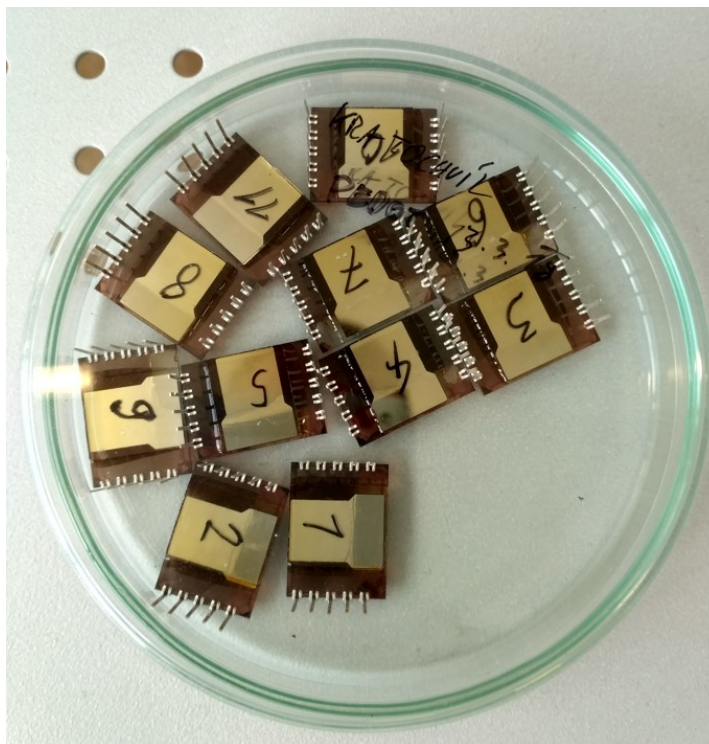
Reakce (33) a (34) představují 2 možné scénáře dekompozice HI uvnitř perovskitového fotovoltaického článku. První reakce vzniká za přítomnosti kyslíku, kdežto druhá je vyvolána působením světla.

Nejvýše obsazená energiová hladina CH_3NH_2 je 1,17 eV nad valenčním pásem perovskitové aktivní vrstvy a nejnižší neobsazená energiová hladina HI je 50 meV pod vodivostním pásem perovskitu [100] . Výstupy reakcí ve formě CH_3NH_2 a HI spolu s detekovaným PbI_2 vytváří parazitní hladiny pro volné nosiče náboje a způsobují tak jejich rekombinaci, Tato zjištění vysvětlují pozorované snížení parametru I_{SC} u perovskitových fotovoltaických článků.

XRD měření opětovně potvrdilo ztrátu chlóru při použití prekurzoru $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ v aktivní vrstvě článku. Domnělý vliv chlóru v prekurzoru perovskitu působící na růst krystalů jen během procesu výroby článků (podrobnosti v kapitole 7.16.) je tímto měřením podpořen rovněž.

9. NÁVRH PEROVSKITOVÉHO FOTOVOLTAICKÉHO ČLÁNKU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ SE ZVÝŠENOU ODOLNOSTI VŮČI VLHKOSTI

Měření prezentována v předchozí kapitole prokázala vliv vlhkosti na vrstvu perovskitu a nutnost vhodné enkapsulace, případně náhrady děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS. Z důvodu zachování navrženého výrobního procesu článků na vzduchu s vrstvou PEDOT:PSS, byl proveden pokus implementace pasivační vrstvy do struktury článku. Dle předpokladů by vhodná pasivace měla zabránit vniknutí molekul vody k aktivní perovskitové vrstvě, a to jak z děrově transportní vrstvy, tak z okolního prostředí. V rámci experimentu byla vyrobena jedna série 11 článků bez enkapsulace doplněna o krok pasivace viz Obrázek 60. Články byly poté vystaveny 60% a 70% relativní vlhkosti v intervalu 4 dní.

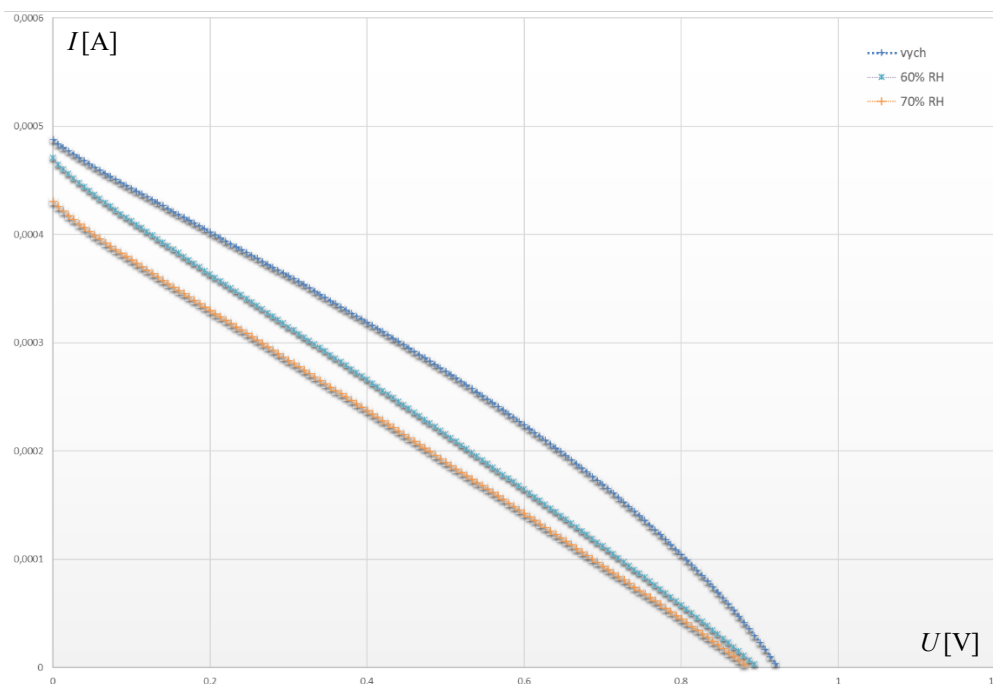


Obrázek 60. Připravená série 11 perovskitových fotovoltaických článků s použitím kyseliny olejové jako pasivační vrstvy.

Jako pasivační vrstva byla vybrána kyselina olejová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ českého distributora Lach:ner se 70% čistotou. K otestování pasivační schopnosti byl zvolen výrobní proces článků na vzduchu s aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Detaily jednotlivých kroků přípravy vzorků jsou dohledatelné v kapitole 7.15. Výroba nové série článků se lišila pouze zavedením pasivační vrstvy. Před nanesením do struktury perovskitového článku byla nejdříve rozpuštěna v toluenu s poměrem 7:3 ve prospěch kyseliny olejové. Připravený roztok byl po prvotních pokusech z různým nastavením spin coateru finálně deponován dynamickým rotačním nanášením s 5000 ot./min. po dobu 25 sekund mezi aktivní perovskit a PEDOT:PSS. Takto nanesená pasivační vrstva byla posléze žíhaná 70 °C po dobu necelé minuty. Články byly dále dokončeny stejným způsobem jako vzorky z předchozích investigací s tím rozdílem, že nebyly záměrně enkapsulovány.

Po finálním dokončení vzorků došlo k změření výchozích parametrů fotovoltaických článků solárním simulátorem LOT-Oriel LSO916 a elektroměrem Keithley 2601B. Články byly změřeny v pokojové teplotě na vzduchu při 850 W/m². Po zpracování dat z jednotlivých elektrod a zprůměrování jejich hodnot došlo k vynesení VACH a uložení vzorků do klimatické komory Climacell 111. Po 4 dnech v komoře v podmínkách 60 % RH, $\vartheta = 25$ °C byly vzorky opět uloženy na 4 dny do komory tentokrát s vyšší relativní vlhkostí dosahující 70% RH. Hodnoty byly vybrány na základě předchozího experimentu z kapitoly 8.5. potvrzující hraniční množství vlhkosti působící na aktivní vrstvu mezi 60% a 70% RH (v případě neenkapsulovaných vzorků). Výše popsané nastavení umožnilo přímé srovnání pasivovaných a nepasivovaných vzorků z předchozích pokusů. Zátěž se lišila pouze delším časovým vystavením vzorků vlhkosti za účelem ověření účinnosti pasivace. Z 11 fotovoltaických článků zůstalo po 8 dnech v komoře aktivních 6 kusů. Zbylé vzorky nevykazovaly schopnost konverze sluneční energie. Příčina může souviset s postupnou změnou nastavení spin coateru při nanášení roztoku kyseliny olejové (aktivní zůstaly vzorky nanášené 5000 ot./min po dobu 25 sekund a žíhané 70 °C), nebo z důvodu nemožnosti dodržet zcela totožné výrobní podmínky.

Hodnota konverzní účinnosti jednotlivých elektrod článků dosahovala maximálně $\eta = 2,6$ % s tím, že působením vlhkosti se snížila na maximální hodnoty $\eta = 1,8$ %. Konverzní účinnost článku s pasivací tedy výrazně zaostávala za referenčními vzorky z kapitoly 7.18 (Tabulka 7), kde bylo docíleno až $\eta = 6,22$ %. Možná příčina bude diskutována dále v textu. VACH charakteristika aktivních elektrod článků (průměrných hodnot) je uvedena na Obrázku 61.



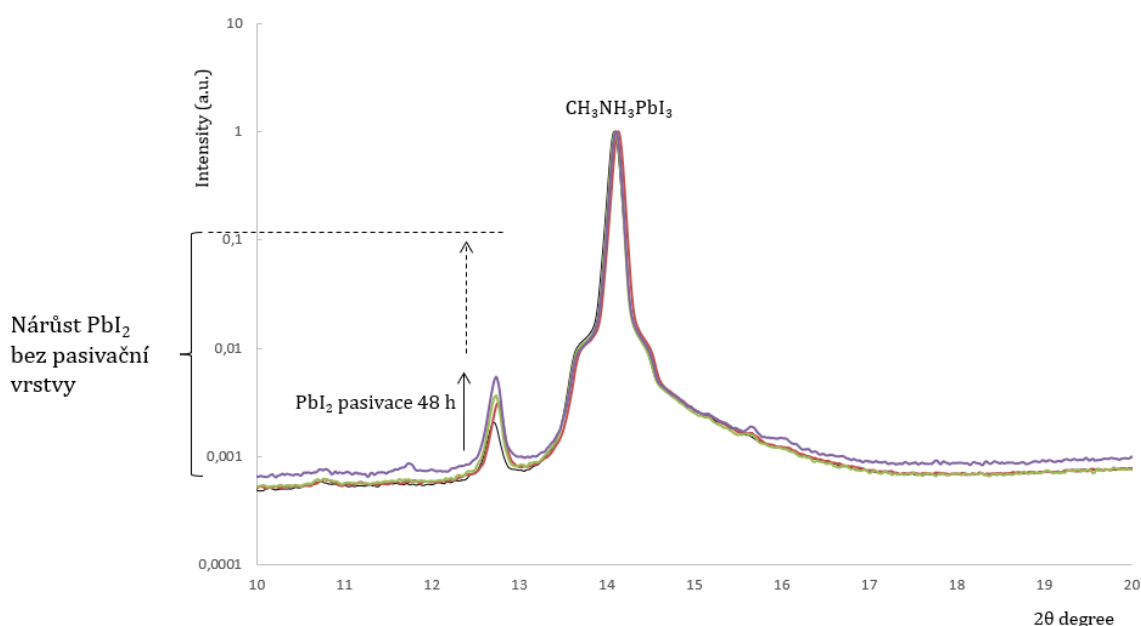
Obrázek 61. VACH aktivních elektrod perovskitových fotovoltaických článků s implementovanou pasivační vrstvou (průměrné hodnoty). Články byly vystaveny vlhkosti po dobu 4 dní s 60 % RH, následně byla relativní vlhkost zvýšena na 70 % RH po dobu dalších 4 dní.

Z průběhu VACH jsou patrné vysoké hodnoty sériového odporu - z naměřených dat dosahovaly při finálním měření hodnot v průměru až $R_s = 90 \Omega\text{cm}^2$. Deponovaná vrstva kyseliny olejové pravděpodobně způsobuje bariéru průchozímu proudu, což se mimo křivku VACH projevuje také nízkou hodnotou zkratového proudu, potažmo proudové hustoty pohybující se na úrovni $J_{sc} = 8 \text{ mA/cm}^2$. Referenční vzorky bez pasivace dosahovaly až dvojnásobných hodnot. Parametr napětí naprázdno byl u této série srovnatelný.

Mezivrstva tvořená kyselinou olejovou prokázala schopnost vyšší odolnosti perovskitových fotovoltaických článků vůči působení vnější a intrinsické vlhkosti. Z průběhu VACH je sice znatelný pokles parametru I_{sc} a U_{oc} , ale ani po 8 dnech umístěných v klimatické komoře nedošlo ke ztrátě fotogeneračních vlastností článků. Limitujícím faktorem použití pasivační vrstvy je nízká hodnota konverzní účinnosti vzorků a vysoká hodnota sériového odporu článků. Spolu s enkapsulací celého fotovoltaického článku lze za cenu nižšího výkonu docílit zvýšené odolnosti vůči vnějším vlivům, tudíž prodloužit jejich životnost.

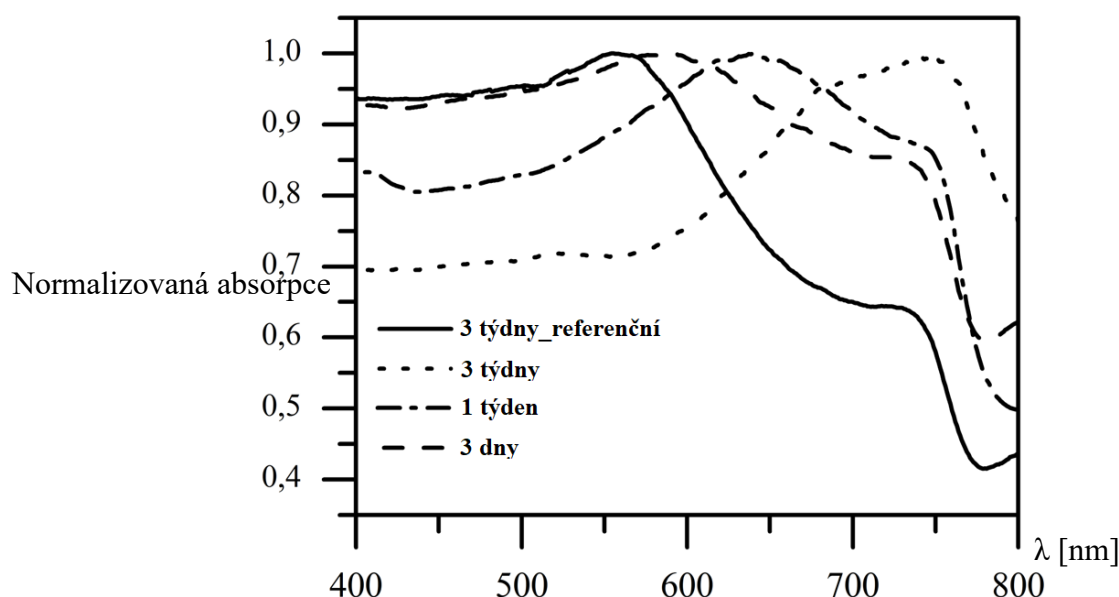
9.1 XRD měření pasivovaných vzorků kyselinou olejovou a její vliv na aktivní perovskitovou vrstvu

Spolu s výrobou kompletních fotovoltaických článků byly připraveny substráty ITO Sklo / PEDOT:PSS / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ / kyselina olejová, které byly vystaveny stejným podmínkám 60% RH, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$, 48 hodin. Tyto vzorky byly následně podrobeny rentgenové difrakční analýze. Spektra prokázala výrazně nižší nárůst PbI_2 oproti změřenému XRD předchozí kapitoly viz Obrázek 62., kde byly vzorky drženy v totožných podmínkách bez pasivace. Kyselina olejová prokazatelně zamezila vstupu molekul vody do aktivní perovskitové vrstvy.



Obrázek 62. Detail rozdílného nárůstu PbI_2 při působení 60% RH po dobu 48 hodin u nepasivovaných a pasivovaných perovskitových fotovoltaických článků.

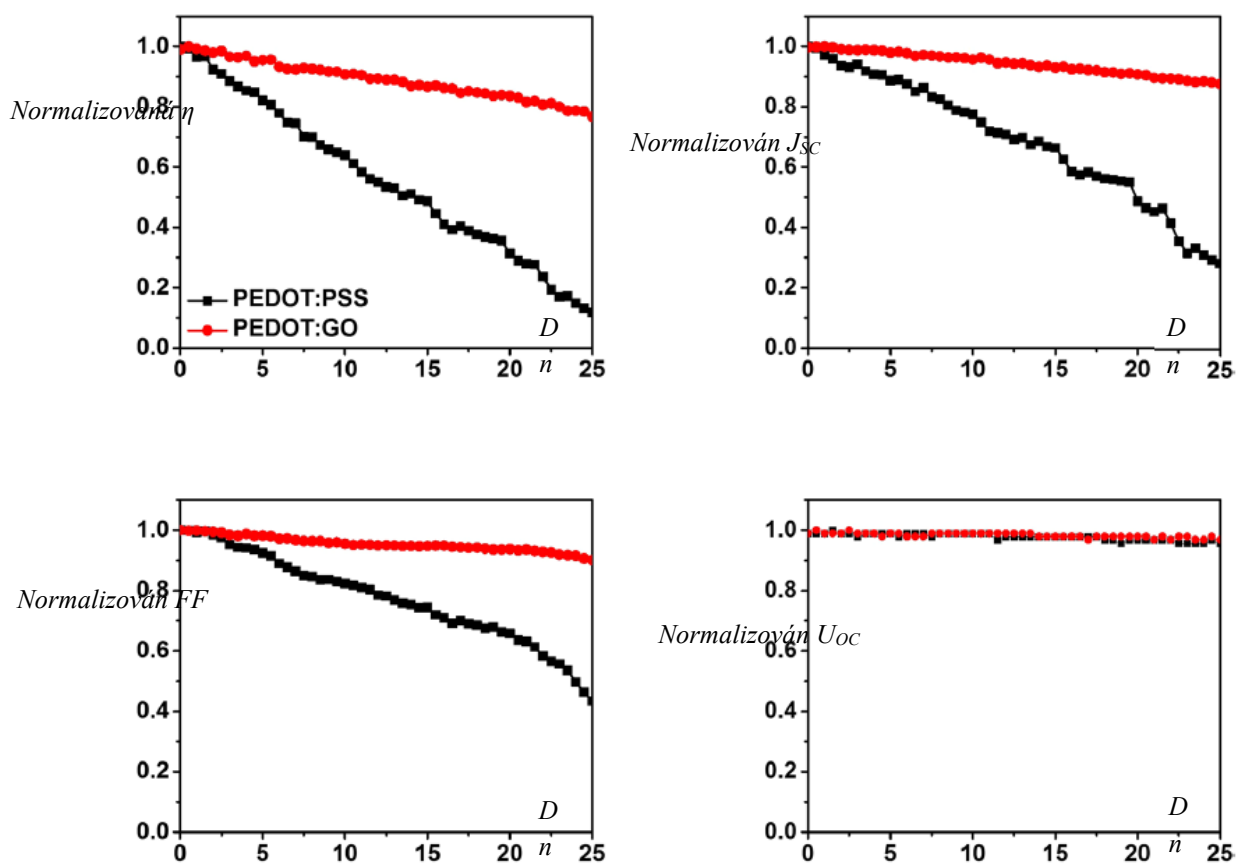
K objasnění neaktivity 5 fotovoltaických článků z celkového počtu 11 kusů byl zkoumán vliv kyseliny olejové na aktivní perovskitovou vrstvu bez přítomnosti vlhkosti. Vzorky o složení ITO Sklo / PEDOT:PSS / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s kyselinou olejovou a bez ní (referenční kusy) byly skladovány v glove boxu plněném dusíkem se suchu atmosférou ($< 2 \text{ ppm H}_2\text{O}$). Po 3-denním, týdenním a 3-týdenním intervalu byly za pomoci molekulové absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti (UV/Vis) zaznamenávány změny v perovskitovém filmu. Měření byla prováděna za pomoci Varian Cary 50 spektrometru a výsledná data zpracována v programu Origin, výsledky viz Obrázek 63.



Obrázek 63. Absorpční spektra vzorků aktivní perovskitové vrstvy pasivované kyselinou olejovou po 3 dnech, 1 týdnu, 3 týdnech v porovnání se spektry vzorku aktivní vrstvy bez pasivace skladovaných v inertní atmosféře.

Výše znázorněna spektra poukazují na snížení absorpce záření o vlnových délkách λ mezi 400 až 550 nm. V průběhu času tedy vlivem kyseliny olejové prokazatelně dochází k dekompozici aktivní perovskitové vrstvy. Z dlouhodobého hlediska je nežádoucí přímý kontakt pasivace s perovskitem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. U 5 nefunkčních článků zřejmě došlo vlivem podmínek nanášení k akceleraci dekompozice struktur a ztrátě fotogeneračních schopností článků.

Z hlediska stability planárně inverzních perovskitových článků se v konečném důsledku jako nejvhodnější způsob jeví enkapsulovaná struktura s náhradou děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS za méně hygroskopický materiál (vodu na sebe váže zejména PSS: poly(styren sulfonová kyselina)). Vyšší stability vůči vnějšímu prostředí s vlhkostí se zabývalo nespočet vědců a pokroku se dosáhlo například náhradou PEDOT:PSS za vrstvu dopovanou oxidem grafenu s označením PEDOT:GO [101]. Tyto fotovoltaické články si zachovaly stejnou cenovou hladinu jako články vyvinuté v rámci dizertační práce a dosahovaly vyšší odolnosti vůči vnějšímu prostředí. Porovnání obou typů děrově transportních vrstev při vystavení článků atmosférickým podmínkám je uvedeno Obrázku 64. Možných kandidátů pro náhradu PEDOT:PSS je celá řada. Jedním z nejpoužívanějších je Spiro-OmeTad (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4 methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorén), avšak limituje ho vyšší cena. Přehled dosavadního výzkumu s uvedením jednotlivých vlastností děrově transportních vrstev je dohledatelný v článku [102].



Obrázek 64. Porovnání stability perovskitových fotovoltaických článků vystavených atmosférickým podmínkám s děrově transportní vrstvou PEDOT:PSS a PEDOT:GO [101]

ZÁVĚR

Předkládaná dizertační práce se věnuje dynamicky se rozvíjícímu oboru perovskitových fotovoltaických článků. Mimo teoretický popis perovskitových materiálů a charakteristik fotovoltaických článků popisuje jejich výrobní proces a detailně se zabývá degradačními mechanismy snižujícími stabilitu vzorků. V první části práce přichází s návrhem inovativního postupu výroby planárně inverzní struktury perovskitových článků, které v době psaní práce dosahovaly výstupních charakteristik srovnatelných s výsledky dedikovaných zahraničních pracovišť. V důsledku výzkumu výrobního postupu a dovybavení VUT laboratoří, bylo možné vyrábět perovskitové fotovoltaické články s reprodukovatelnými parametry, které byly dále použity k zpracování četných bakalářských a diplomových prací. Druhá část práce se zabývá působením vnějších a vnitřních degradačních mechanismů na stabilitu vzorků. Ke studiu perovskitových fotovoltaických článků zatížených degradačními mechanismy byly použity metody XRD – rentgenové difrakční spektroskopie, UV-Vis spektrofotometrie, elektronového mikroskopu, mikroskopu atomárních sil, solárního simulátoru a další na míru uzpůsobená zařízení. Výstupem analýz jsou experimentálně podložená odůvodnění degradačních mechanismů článků se snahou o teoretické vysvětlení pozorovaných procesů. V poslední části práce je na základě identifikovaných jevů představen návrh unikátní struktury fotovoltaických článků s implementací kyseliny olejové navyšující odolnost vůči vnějšímu působení vlhkosti.

Dílní výsledky výše popsaného výzkumu a dizertabilní příspěvky práce jsou následující:

- Na Ústavu elektrotechnologie VUT Brno se ve spolupráci s Fakultou chemickou VUT Brno podařilo plně vybavit laboratoře a zajistit materiál k výrobě perovskitových fotovoltaických článků v planární inverzní struktuře ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/Al a ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PC₆₁BM/Al. K účelům zpracování dizertační práce bylo realizováno přes 120 vzorků s unikátním výrobním postupem a materiálovým složením aktivní perovskitové vrstvy.
- Byl vytvořen a publikován podrobný popis výrobního procesu fotovoltaických článků využívající jak laboratorně připravený prekurzor perovskitu, tak komerčně dostupných roztoků. Reprodukovatelnost konverzní účinnosti se vzhledem k planárně inverzní struktuře vzorků pohybovala u komerčního roztoku na velmi dobré hodnotě $\eta = 8\text{--}12\%$, Fill Factor dosahoval úrovně 60 až 70 %. V případě laboratorně připraveného prekurzoru perovskitu bylo dosaženo téměř srovnatelných výsledků s konverzní účinností oscilující mezi $\eta = 4$ až 7,5 % a Fill Factorem mezi 53 – 73 %.

- Porovnájí-li se výsledky prekursoru perovskitu vyrobeného na VUT bez užití komerčního roztoku s výsledky fotovoltaických článků vyrobených v zahraničních laboratořích o stejné inverzní planární struktuře a materiálovém složení, tak v době psaní dizertační práce vzorky vyrobené v laboratořích VUT dosáhly vyšších hodnot proudu nakrátko, ale naopak zaostaly v parametru napětí naprázdno, fill factoru a velikosti sériového odporu. Vyšší hodnota proudu nakrátko byla vysvětlena větší tloušťkou perovskitového aktivního materiálu a tvorbou rozměrově větších krystalů modifikací výrobního postupu oproti referenční práci [88]. Nižší hodnoty U_{OC} a FF pravděpodobně souvisely s odlišnými parametry teploty žíhání a času při nanášení děrové transportní vrstvy PEDOT:PSS. V rámci výzkumu byl rovněž identifikován vliv jiného nastavení rotační rychlosti spin coateru s projevem nerovnoměrného pokrytí článku děrově transportní vrstvou.
- Komparací naměřených hodnot článku v korelaci se změnou výrobních postupů se v dizertační práci uvádí teoretické předpoklady nárůstu napětí naprázdno v perovskitových solárních článcích viz kapitola 7.17. V práci je uveden teoretický předpoklad přímé závislosti napětí naprázdno na velikosti zrn, potažmo šířky zakázaného pásu E_g . Výpočtem byl potvrzen vliv narůstající koncentrace děr v objemu perovskitové aktivní vrstvy. Z důvodů nízké rekombinace na rozhraní vrstev, nebo uvnitř krystalu, pravděpodobně dochází k přibližování kvazi-fermiho energiové hladiny děr $E_{F,h}$ k hladině obsazeného molekulového orbitálu děrové transportní vrstvy E_{HTL} , což se projevuje vyšší hodnotou napětí naprázdno. Na základě výše uvedeného se určil převažující vliv rozhraní mezi aktivní vrstvou a děrově transportní vrstvou na parametr U_{OC} a určilo se tak stěžejní místo pro nastavení hodnot žíhání, nanášení PEDOT vrstvy k docílení vysoké konverzní účinnosti článků.
- V rámci výzkumu byl zjištěn pozitivní vliv prostředí s 15% relativní vlhkostí během formování krystalů perovskitů při jeho výrobě oproti dřívějšímu postupu přípravy vzorků v inertní dusíkové atmosféře. Po změně výrobního postupu krystaly perovskitu nabývaly většího objemu, došlo ke snížení rekombinačních center a prodloužení stability vzorků.
- Byl objasněn a publikován vliv chlóru v aktivní perovskitové struktuře a jeho vliv na krystalinitu zrn perovskitu a to zejména na nárůst objemu krystalů a snížení počtu hranic zrn. Struktury s chlórem při výrobě perovskitového prekursoru dosahovaly v průměru vyšších hodnot konverzní účinnosti. V rámci dizertační práce byly identifikovány možné mechanismy, které k růstu těchto parametrů vedly. Jmenovitě se jedná o změnu šířky zakázaného pásu přibližující se ideální šířce zakázaného pásu dle Shockleyův–Queisserova limitu pro články ozářené AM 1,5G. Dále nárůst

generovaného fotoproudu u vlnových délek od 600 nm do 720 nm, který výrazně přesahuje maximum odezvy u $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ aktivní vrstvy s vlnovou délkou 400 nm.

- Porovnáním výstupu z AFM mikroskopu s měřenými hodnotami článků byla předložena a publikována domněnka o vlivu zvětšení zrn aktivní perovskitové struktury na redukci rekombinačních center. Patrný je rovněž důsledek větších zrn posunem maxima změřeného spektra fotoproudu do vyšších vlnových délek.
- Testováním stability článků byl potvrzen převládající intrinsický degradační mechanismus planární inverzní struktury. Dynamika poklesu výstupních parametrů enkapsulovaných článků v různých atmosférách byla srovnatelná. Nepatrné rozdíly výstupních parametrů vypovídaly o nepřesnostech při výrobě vzorků.
- Byla předložena teorie vysvětlující nárůst J_{SC} a U_{OC} při prvních dnech působení UV záření na strukturu článku prostřednictvím zaznamenaného zvýšení molárního obsahu PbI_2 v aktivní vrstvě. UV záření nejspíš lokálně narušilo Pb-X vazby v aktivní vrstvě, čímž vytvořilo defektní místa, tedy rekombinační pasti blízko rozhraní mezi elektronově transportní vrstvou a perovskitem. Nárůst PbI_2 mohl pasivovat tyto pasti a zamezit tak ztrátě volných nosičů náboje, což se projevilo v navýšení J_{SC} a U_{OC} . Fill factor a konverzní účinnost se však nadále v článku snižovala v důsledku zvýšení sériového odporu.
- Byl popsán a publikován rozklad aktivní perovskitové struktury $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ vlivem vlhkosti. Jako ukazatel stupně degradace byl identifikován a kvantifikován nárůst molárního objemu PbI_2 vůči $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, dále byl uveden předpoklad působení CH_3NH_2 a HI vytvářející parazitní hladiny pro volné nosiče náboje.
- Sledováním vlivu degradačních mechanismů byla stanovena minimální hodnota relativní vlhkosti ve vzduchu akcelerující nevratné změny uvnitř perovskitového fotovoltaického článku na hodnotu 55 % RH při teplotě okolí $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.
- Byla potvrzena vyšší stabilita vzorků připravených v glove boxu se vzduchem oproti přípravě v inertní atmosféře. Přímé srovnání perovskitové aktivní vrstvy prokázalo větší uniformitu zrn s nižším počtem jejich ohraničení (na první pohled jsou zrna slitá ve větší celky) u článků připravených na vzduchu. Menší počet hranic zrn snižuje výskyt rekombinačních pastí, snižuje nechtěnou migraci komponent struktury (zejména iontů) a omezuje penetraci vlhkosti do krystalu perovskitu.

- Byl prokázán intrinsický degradační mechanismus působením vlhkosti na strukturu článku uvolňující se z děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS. Vzhledem k hygroskopické povaze PEDOT:PSS by se měl navazující výzkum orientovat na náhradu tohoto materiálu za více hydrofobní vrstvu.
- Do struktury planárně inverzního fotovoltaického článku byla poprvé aplikovaná nová pasivační vrstva ve formě kyseliny olejové zvyšující odolnost článku vůči vlhkosti nad hodnoty 70 % RH. Konverzní účinnosti vzorků s pasivační vrstvou klesla v průměru pod $\eta = 2\%$ a prokázala se rovněž dekompozice aktivní vrstvy při kontaktu s kyselinou olejovou. Z těchto důvodů je nutný další výzkum implementace pasivační vrstvy či její náhrada.

Výsledky dizertační práce mohou být použity v četných odvětvích navazujícího výzkumu. Návrh výrobního postupu perovskitových fotovoltaických článků lze dále modifikovat pro navýšení konverzní účinnosti a souvisejících parametrů. Materiálové složení článku může být změněno pro jeho vyšší stabilitu – doporučení vycházející z experimentů je zejména v náhradě děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS za méně hygroskopický materiál. Aktivní perovskitový prekurzor lze rovněž dopovat bromem a provést komparaci s dosaženými výsledky pro perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Z výzkumu stability vzorků vzešlo několik nedostatečně objasněných pozorování. Schopnost regenerace článků ve tmě po ozařování struktury je vysvětlena pouze na základě rešerše vědeckých textů, nikoliv však doplňujícím empirickým měřením. V rámci výzkumu je také prostor pro určení mezní teploty ovlivňující stabilitu vzorků. Finální doporučení se týká snahy o náhradu kyseliny olejové jako pasivační vrstvy pro zabránění vniku vlhkosti do fotovoltaických článků, jelikož se nepotvrdila kompatibilita tohoto materiálu s perovskitem.

LITERATURA

- [1] CHO, Renee. 2015. Where is solar power headed? In: *Phys.org* [online]. USA [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://phys.org/news/2015-07-solar-power.html>
- [2] KOJIMA, Akihiro, Kenjiro TESHIMA, Yasuo SHIRAI a Tsutomu MIYASAKA. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, **131**(17), 6050-6051. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja809598r
- [3] GRÄTZEL, Michael. The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*. 2014, **13**(9), 838-842. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4065
- [4] HODES, Gary. Perovskite-Based Solar Cells. *Science* [online]. 2013, **342**(6156), 317-318 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1245473
- [5] KALTENBRUNNER, Martin, Getachew ADAM, Eric Daniel GŁOWACKI, et al. *Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide-metal contacts for improved stability in air*. DOI: 10.1038/NMAT4388. ISBN 10.1038/nmat4388. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat4388>
- [6] HAO, Feng, Constantinos C. STOUUMPOS, Duyen Hanh CAO, et al. 2014-5-4. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics*. **8**(6), 489-494. DOI: 10.1038/nphoton.2014.82. ISBN 10.1038/nmat4388. ISSN 1749-4885. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2014.82>
- [7] ATTFIELD, J. Paul, Philip LIGHTFOOT a Russell E. MORRIS. Perovskites. *Dalton Transactions* [online]. 2015, **44**(23), 10541-10542 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT90083B
- [8] HOU, Yi. *Rational Interfaces Design of Efficient Organic-inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2017. Dizertační práce. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät. Vedoucí práce Christoph Brabec.
- [9] GREEN, Martin A., Anita HO-BAILLIE a Henry J. SNAITH. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* [online]. 2014, **8**(7), 506-514 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1749-4885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2014.134
- [10] MØLLER, CHR. KN. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbahalides. *Nature* [online]. 1958, **182**(4647), 1436-1436 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/1821436a0
- [11] WEBER, Dieter. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978, **33**(12), 1443-1445. ISSN 1865-7117. Dostupné z: doi:10.1515/znb-1978-1214
- [12] WANG, Dian, Matthew WRIGHT, Naveen Kumar ELUMALAI a Ashraf UDDIN. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2016, **147**, 255-275 [cit. 2022-01-18]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025
- [13] PRASANTHKUMAR, Seelam a Lingamallu GIRIBABU. Recent Advances in Perovskite-Based Solar Cells. *Current Science* [online]. 2016, **111**(7), 1173-1181 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0011-3891. Dostupné z: doi:10.18520/cs/v111/i7/1173-1181

- [14] NOEL, Nakita K., Samuel D. STRANKS, Antonio ABATE, et al. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, 7(9), 3061-3068 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C4EE01076K
- [15] WHITFIELD, P. S., N. HERRON, W. E. GUISE, K. PAGE, Y. Q. CHENG, I. MILAS a M. K. CRAWFORD. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Scientific Reports* [online]. 2016, 6(1) [cit. 2022-01-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep35685
- [16] ONODA-YAMAMURO, Noriko, Osamu YAMAMURO, Takasuke MATSUO a Hiroshi SUGA. P-T phase relations of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 1992, 53(2), 277-281 [cit. 2022-01-18]. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3697(92)90056-J
- [17] PISONI, Andrea, Jaćim JAĆIMOVIĆ, Osor S. BARIŠIĆ, Massimo SPINA, Richard GAÁL, László FORRÓ a Endre HORVÁTH. Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2014, 5(14), 2488-2492 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz5012109
- [18] BURSCHKA, Julian, Norman PELLET, Soo-Jin MOON, Robin HUMPHRY-BAKER, Peng GAO, Mohammad K. NAZEERUDDIN a Michael GRÄTZEL. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* [online]. 2013, 499(7458), 316-319 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature12340
- [19] Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. 2015. *Ossila.com* [online]. UK [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
- [20] YIN, Wan-Jian, Tingting SHI a Yanfa YAN. Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters* [online]. 2014, 104(6) [cit. 2022-01-18]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4864778
- [21] EVEN, Jacky, Laurent PEDESSEAU, Jean-Marc JANCU a Claudine KATAN. Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2013, 4(17), 2999-3005 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz401532q
- [22] LEDINSKY, Martin, Tereza SCHÖNFELDOVÁ, Jakub HOLOVSKÝ, et al. Temperature Dependence of the Urbach Energy in Lead Iodide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2019, 10(6), 1368-1373 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcllett.9b00138
- [23] MENG, Lei, Jingbi YOU, Tzung-Fang GUO a Yang YANG. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2016, 49(1), 155-165 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.5b00404
- [24] JUNG, Hyun Suk, Gill Sang HAN, Nam-Gyu PARK a Min Jae KO. Flexible Perovskite Solar Cells. *Joule* [online]. 2019, 3(8), 1850-1880 [cit. 2022-01-18]. ISSN 25424351. Dostupné z: doi:10.1016/j.joule.2019.07.023

- [25] PELLET, Norman. *Investigations on hybrid organic-inorganic perovskites for high performance solar cells*. Lausanne, 2017. Dizertační práce. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE. Vedoucí práce Prof. M. Graetzel.
- [26] POSPISIL, Jan, *Studium dielektrických vlastností struktur tenkých vrstev organických materiálů*. Brno, 2016. Dizertační práce. VUT Brno University of Technology. Vedoucí práce Prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
- [27] GRAETZEL, Michael, René A. J. JANSSEN, David B. MITZI a Edward H. SARGENT. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics. *Nature* [online]. 2012, **488**(7411), 304-312 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature11476
- [28] SON, Dae-Yong, Seul-Gi KIM, Ja-Young SEO, Seon-Hee LEE, Hyunjung SHIN, Donghwa LEE a Nam-Gyu PARK. Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2018, **140**(4), 1358-1364 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.7b10430
- [29] MIN, Jie, Zhi-Guo ZHANG, Yi HOU, et al. Interface Engineering of Perovskite Hybrid Solar Cells with Solution-Processed Perylene–Diimide Heterojunctions toward High Performance. *Chemistry of Materials* [online]. 2015, **27**(1), 227-234 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm5037919
- [30] LANG, Felix Christian. *Stability and Properties of Methylammonium Lead Iodide Solar Cells*. Berlin, 2017. Dizertační práce. Technischen Universität Berlin.
- [31] HRBKOVÁ, S. *Studium degradace perovskitových solárních článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 53 s. Vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
- [32] TRESS, Wolfgang. Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit - Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination. *Advanced Energy Materials* [online]. 2017, **7**(14) [cit. 2022-01-19]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201602358
- [33] STRACHALA, D. *Modifikace struktury křemikových solárních článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 72 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Hégr, Ph.D..
- [34] LANG, F., O. SHARGAIEVA, V. V. BRUS, J. RAPPICH a N. H. NICKEL. Creation and annealing of metastable defect states in CH₃NH₃PbI₃ at low temperatures. *Applied Physics Letters* [online]. 2018, **112**(8) [cit. 2022-01-19]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.5019921
- [35] STEWART, Robert J., Christopher GRIECO, Alec V. LARSEN, Joshua J. MAIER a John B. ASBURY. Approaching Bulk Carrier Dynamics in Organo-Halide Perovskite Nanocrystalline Films by Surface Passivation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2016, **7**(7), 1148-1153 [cit. 2022-01-19]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpclett.6b00366
- [36] ABATE, Antonio, Michael SALIBA, Derek J. HOLLMAN, et al. Supramolecular Halogen Bond Passivation of Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* [online]. 2014, **14**(6), 3247-3254 [cit. 2022-01-19]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl500627x
- [37] GOETZBERGER, A, Joachim KNOBLOCH a Bernhard VOSS. *Crystalline silicon solar cells*. New York: Wiley, c1998, xvi, 237 p. ISBN 04-719-7144-8.

- [38] MACKŮ, R. *Analýza flukтуаčních procesů v solárních článcích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 173 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Pavel Koktavý, CSc. Ph.D.
- [39] IM, Jeong-Hyeok, Chang-Ryul LEE, Jin-Wook LEE, Sang-Won PARK a Nam-Gyu PARK. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* [online]. 2011, **3**(10) [cit. 2022-01-19]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/c1nr10867k
- [40] KIM, Hui-Seon, Chang-Ryul LEE, Jeong-Hyeok IM, et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* [online]. 2012, **2**(1) [cit. 2022-01-19]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep00591
- [41] LEE, Michael M., Joël TEUSCHER, Tsutomu MIYASAKA, Takuro N. MURAKAMI a Henry J. SNAITH. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* [online]. 2012, **338**(6107), 643-647 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1228604
- [42] NOH, Jun Hong, Sang Hyuk IM, Jin Hyuck HEO, Tarak N. MANDAL a Sang Il SEOK. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters* [online]. 2013, **13**(4), 1764-1769 [cit. 2022-01-19]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl400349b
- [43] BALL, James M., Michael M. LEE, Andrew HEY a Henry J. SNAITH. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* [online]. 2013, **6**(6) [cit. 2022-01-19]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c3ee40810h
- [44] ITO, Seigo. Research Update: Overview of progress about efficiency and stability on perovskite solar cells. *APL Materials* [online]. 2016, **4**(9) [cit. 2022-01-22]. ISSN 2166-532X. Dostupné z: doi:10.1063/1.4961955
- [45] LIU, Mingzhen, Michael B. JOHNSTON a Henry J. SNAITH. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* [online]. 2013, **501**(7467), 395-398 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature12509
- [46] WOJCIECHOWSKI, Konrad, Michael SALIBA, Tomas LEIJTENS, Antonio ABATE a Henry J. SNAITH. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, **7**(3), 1142-1147 [cit. 2022-01-19]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C3EE43707H
- [47] PARK, Nam-Gyu. Perovskite Solar Cell: Research Direction for Next 10 Years. *ACS Energy Letters* [online]. 2019, **4**(12), 2983-2985 [cit. 2022-01-20]. ISSN 2380-8195. Dostupné z: doi:10.1021/acsenergylett.9b02442
- [48] MIN, Hanul, Do Yoon LEE, Junu KIM, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature* [online]. 2021, **598**(7881), 444-450 [cit. 2022-01-20]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/s41586-021-03964-8
- [49] MAZUMDAR, Sayantan, Ying ZHAO a Xiaodan ZHANG. Stability of Perovskite Solar Cells: Degradation Mechanisms and Remedies. *Frontiers in Electronics* [online]. 2021, **2** [cit. 2022-01-20]. ISSN 2673-5857. Dostupné z: doi:10.3389/felec.2021.712785
- [50] Best Research-Cell Efficiency Chart. *Nrel.gov* [online]. USA: National Renewable Energy Laboratory, 2022 [cit. 2022-01-20]. Dostupné z: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

- [51] Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. *Ossila.com* [online]. Ossila Ltd, Solpro Business Park Windsor Street, Sheffield S4 7WB, UK: Ossila Ltd, Solpro Business Park Windsor Street, Sheffield S4 7WB, UK, 2018 [cit. 2022-01-20]. Dostupné z: https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction?_pos=2&_sid=158f4603d&_ss=r
- [52] KWON, Young Soo, Jongchul LIM, Hui-Jun YUN, Yun-Hi KIM a Taiho PARK. A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite. *Energy & Environmental Science* [online]. 2014, 7(4) [cit. 2022-01-21]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c3ee44174a
- [53] SUAREZ, Belen, Victoria GONZALEZ-PEDRO, Teresa S. RIPOLLES, Rafael S. SANCHEZ, Luis OTERO a Ivan MORA-SERO. Recombination Study of Combined Halides (Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2014, 5(10), 1628-1635 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz5006797
- [54] BERHE, Taame Abraha, Wei-Nien SU, Ching-Hsiang CHEN, et al. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, 9(2), 323-356 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C5EE02733K
- [55] ZHOU, Huanping, Qi CHEN, Gang LI, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* [online]. 2014, 345(6196), 542-546 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1254050
- [56] ARISTIDOU, Nicholas, Irene SANCHEZ-MOLINA, Thana CHOTCHUANGCHUTCHAVAL, Michael BROWN, Luis MARTINEZ, Thomas RATH a Saif A. HAQUE. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2015, 54(28), 8208-8212 [cit. 2022-01-21]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201503153
- [57] LEIJTENS, Tomas, Giles E. EPERON, Sandeep PATHAK, Antonio ABATE, Michael M. LEE a Henry J. SNAITH. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2013, 4(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms3885
- [58] CONINGS, Bert, Jeroen DRIJKONINGEN, Nicolas GAUQUELIN, et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, 5(15) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201500477
- [59] FROST, Jarvist M., Keith T. BUTLER, Federico BRIVIO, Christopher H. HENDON, Mark VAN SCHILFGAARDE a Aron WALSH. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* [online]. 2014, 14(5), 2584-2590 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl500390f
- [60] CHRISTIANS, Jeffrey A., Pierre A. MIRANDA HERRERA a Prashant V. KAMAT. Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air. *Journal of the American*

- Chemical Society* [online]. 2015, **137**(4), 1530-1538 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja511132a
- [61] LEGUY, Aurélien M. A., Yinghong HU, Mariano CAMPOY-QUILES, et al. Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chemistry of Materials* [online]. 2015, **27**(9), 3397-3407 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b00660
- [62] HWANG, Insung, Inyoung JEONG, Jinwoo LEE, Min Jae KO a Kijung YONG. Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(31), 17330-17336 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b04490
- [63] BRYANT, Daniel, Nicholas ARISTIDOU, Sebastian PONT, Irene SANCHEZ-MOLINA, Thana CHOTCHUNANGATCHAVAL, Scot WHEELER, James R. DURRANT a Saif A. HAQUE. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, **9**(5), 1655-1660 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C6EE00409A
- [64] LEIJTENS, Tomas, Giles E. EPERON, Sandeep PATHAK, Antonio ABATE, Michael M. LEE a Henry J. SNAITH. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO_2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2013, **4**(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms3885
- [65] NIE, Wanyi, Jean-Christophe BLANCON, Amanda J. NEUKIRCH, et al. Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2016, **7**(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms11574
- [66] CONINGS, Bert, Jeroen DRIJKONINGEN, Nicolas GAUQUELIN, et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, **5**(15) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201500477
- [67] PHILIPPE, Bertrand, Byung-Wook PARK, Rebecka LINDBLAD, Johan OSCARSSON, Sareh AHMADI, Erik M. J. JOHANSSON a Håkan RENSMO. Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation. *Chemistry of Materials* [online]. 2015, **27**(5), 1720-1731 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b00348
- [68] JØRGENSEN, Mikkel, Kion NORRMAN, Suren A. GEVORGYAN, Thomas TROMHOLT, Birgitta ANDREASEN a Frederik C. KREBS. Stability of Polymer Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2012, **24**(5), 580-612 [cit. 2022-01-21]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201104187
- [69] DUALEH, Amalie, Peng GAO, Sang Il SEOK, Mohammad Khaja NAZEERUDDIN a Michael GRÄTZEL. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chemistry of Materials* [online]. 2014, **26**(21), 6160-6164 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm502468k
- [70] XIAO, Zhengguo, Yongbo YUAN, Yuchuan SHAO, et al. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nature Materials* [online]. 2015, **14**(2), 193-198 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4150

- [71] DE BASTIANI, Michele, Giorgio DELL'ERBA, Marina GANDINI, et al. Ion Migration and the Role of Preconditioning Cycles in the Stabilization of the J - V Characteristics of Inverted Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2016, **6**(2) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201501453
- [72] KIM, Hui-Seon, Sang Hyuk IM a Nam-Gyu PARK. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, **118**(11), 5615-5625 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp409025w
- [73] YUAN, Yongbo, Jungseok CHAE, Yuchuan SHAO, Qi WANG, Zhengguo XIAO, Andrea CENTRONE a Jinsong HUANG. Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, **5**(15) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201500615
- [74] DENG, Yehao, Zhengguo XIAO a Jinsong HUANG. Light-Induced Self-Poling Effect on Organometal Trihalide Perovskite Solar Cells for Increased Device Efficiency and Stability. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, **5**(20) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201500721
- [75] YUAN, Yongbo a Jinsong HUANG. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2016, **49**(2), 286-293 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.5b00420
- [76] SHAO, Yuchuan, Yanjun FANG, Tao LI, et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, **9**(5), 1752-1759 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C6EE00413J
- [77] EAMES, Christopher, Jarvist M. FROST, Piers R. F. BARNES, Brian C. O'REGAN, Aron WALSH a M. Saiful ISLAM. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2015, **6**(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms8497
- [78] SCHWENZER, Jonas A., Lucija RAKOCEVIC, Robert GEHLHAAR, et al. Temperature Variation-Induced Performance Decline of Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2018, **10**(19), 16390-16399 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.8b01033
- [79] VENUGOPALAN, Vijay. *Elucidating the Role of Interfaces and Interfacial Layers in Mixed Halide Perovskite Devices*. Milano, 2013. Dizertační práce. POLITECNICO DI MILANO. Vedoucí práce Prof. Guglielmo Lanzani
- [80] SHAO, Yuchuan, Zhengguo XIAO, Cheng BI, Yongbo YUAN a Jinsong HUANG. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells. *Nature Communications* [online]. 2014, **5**(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms6784
- [81] SONG, Zhaoning. *Solution Processed High Efficiency Thin Film Solar Cells: from Copper Indium Chalcogenides to Methylammonium Lead Halides*. Toledo, 2016. Dizertační práce. University of Toledo
- [82] SONG, Zhaoning, Suneth C. WATTHAGE, Adam B. PHILLIPS, Brandon L. TOMPKINS, Randy J. ELLINGSON a Michael J. HEBEN. Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide

- Perovskites. *Chemistry of Materials* [online]. 2015, **27**(13), 4612-4619 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b01017
- [83] ROLDÁN-CARMONA, C., P. GRATIA, I. ZIMMERMANN, G. GRANCINI, P. GAO, M. GRAETZEL a Mohammad Khaja NAZEERUDDIN. High efficiency methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: the relevance of non-stoichiometric precursors. *Energy & Environmental Science* [online]. 2015, **8**(12), 3550-3556 [cit. 2022-01-22]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C5EE02555A
- [84] LIANG, Kangning, David B. MITZI a Michael T. PRIKAS. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique. *Chemistry of Materials* [online]. 1998, **10**(1), 403-411 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm970568f
- [85] IM, Jeong-Hyeok, In-Hyuk JANG, Norman PELLET, Michael GRÄTZEL a Nam-Gyu PARK. Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Nanotechnology* [online]. 2014, **9**(11), 927-932 [cit. 2022-01-22]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2014.181
- [86] CHEN, Qi, Huanping ZHOU, Ziruo HONG, et al. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, **136**(2), 622-625 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja411509g
- [87] MITZI, D. B., M. T. PRIKAS a K. CHONDROUDIS. Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique. *Chemistry of Materials* [online]. 1999, **11**(3), 542-544 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm9811139
- [88] 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* [online]. 2014, **7**(1), 399-407 [cit. 2022-01-22]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C3EE43161D
- [89] MALEČKOVÁ, Romana. *Studium možností zvýšení biokompatibility povrchů organických polovodičů* [online]. Brno, 2018 [cit. 2020-12-26]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/81790>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martin Vala.
- [90] Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate). www.sigmaaldrich.com [online]. Germany: Sigma Aldrich, 2022 [cit. 2022-01-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/655201>
- [91] NEJEDLÝ, Jindřich. *Syntéza a studium vlastností thiamakrocyklů*. 2010. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra organické chemie. Vedoucí práce Starý, Ivo.
- [92] [6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester www.sigmaaldrich.com [online]. Germany: Sigma Aldrich, 2022 [cit. 2022-01-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=en®ion=CZ>
- [93] ZHANG, Z. L., B. Q. MEN, Y. F. LIU, H. P. GAO a Y. L. MAO. Effects of precursor solution composition on the performance and I-V hysteresis of perovskite solar cells based on CH₃NH₃PbI₃-xCl_x. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2017, **12**(1) [cit. 2022-01-22]. ISSN 1931-7573. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-017-1872-8

- [94] D'INNOCENZO, Valerio, Ajay Ram SRIMATH KANDADA, Michele DE BASTIANI, Marina GANDINI a Annamaria PETROZZA. Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, **136**(51), 17730-17733 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja511198f
- [95] XING, Guichuan, Nripan MATHEWS, Shuangyong SUN, Swee Sien LIM, Yeng Ming LAM, Michael GRÄTZEL, Subodh MHAISALKAR a Tze Chien SUM. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science* [online]. 2013, **342**(6156), 344-347 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1243167
- [96] OMPONG, David a Jai SINGH. High open-circuit voltage in perovskite solar cells: The role of hole transport layer. *Organic Electronics* [online]. 2018, **63**, 104-108 [cit. 2022-01-22]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2018.09.006
- [97] YU, Yue, Fu ZHANG a Hua YU. Self-healing perovskite solar cells. *Solar Energy* [online]. 2020, **209**, 408-414 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0038092X. Dostupné z: doi:10.1016/j.solener.2020.09.018
- [98] OKU, Takeo. Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. KOSYACHENKO, Leonid A., ed. *Solar Cells - New Approaches and Reviews* [online]. InTech, 2015, 2015-10-22 [cit. 2022-01-22]. ISBN 978-953-51-2184-8. Dostupné z: doi:10.5772/59284
- [99] THIRUMOORTHY, M. a J. THOMAS JOSEPH PRAKASH. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. *Journal of Asian Ceramic Societies* [online]. 2018, **4**(1), 124-132 [cit. 2022-01-22]. ISSN 2187-0764. Dostupné z: doi:10.1016/j.jascr.2016.01.001
- [100] NIU, Guangda, Wenzhe LI, Fanqi MENG, Liduo WANG, Haopeng DONG a Yong QIU. Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2014, **2**(3), 705-710 [cit. 2022-01-22]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C3TA13606J
- [101] YU, Jae Choul, Ji A HONG, Eui Dae JUNG, et al. Highly efficient and stable inverted perovskite solar cell employing PEDOT: GO composite layer as a hole transport layer. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1) [cit. 2022-01-22]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-19612-7
- [102] PITCHAIYA, Selvakumar, Muthukumarasamy NATARAJAN, Agilan SANTHANAM, et al. A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2020, **13**(1), 2526-2557 [cit. 2022-01-22]. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2018.06.006

VYBRANÁ PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; VANĚK, J. Influence of Moisture on Perovskite Photovoltaic Cells. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. USA: ECS Transaction, 2017. p. 191-198. ISSN: 1938-5862.

STRACHALA, D.; KRATOCHVÍL, M.; HYLSKÝ, J.; CHLADIL, L.; GAJDOŠ, A.; VANĚK, J. Changes of the Active Perovskite Solar Cell Layer Caused By External Influences. In *Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 19 th ABAF. ECS Transactions*. 1. USA: ECS Transaction, 2018. p. 205-211. ISBN: 978-1-60768-864-8. ISSN:1938-5862.

STRACHALA, D.; KRATOCHVÍL, M.; HYLSKÝ, J.; GAJDOŠ, A.; ČUDEK, P.; VANĚK, J. Perovskite Solar Cells with Increased Resistance to Moisture. In *ECS Transaction. ECS Transactions*. 1. USA: The Electrochemical Society, 2018. p. 199-204. ISBN: 978-1-60768-864-8. ISSN: 1938-5862

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; KADLEC, M.; SIONOVÁ, M.; WEITER, M.; VANĚK, J. Manufacturing of Perovskite Solar Cell Based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ Structure. In *17th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2016). ECS Transactions*. USA: ECS Transaction, 2016. p. 305-310. ISBN: 978-80-214-5384-5. ISSN: 1938-5862.

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; KADLEC, M.; SIONOVÁ, M.; ČUDEK, P.; VANĚK, J. Degradation of Perovskite Solar Cell Based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ Structure. In *17th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2016). ECS Transactions*. USA: ECS Transaction, 2016. p. 285-291. ISBN: 978-80-214-5384-5. ISSN: 1938-5862.

STRACHALA, D.; KRATOCHVÍL, M.; HYLSKÝ, J.; GAJDOŠ, A.; CHLADIL, L.; VANĚK, J.; ČUDEK, P. Development of Stable Perovskite Solar Cell. In *Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation*. USA: Springer, Cham, 2019. p. 653-665. ISBN:978-3-030-13887-5.

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; VANĚK, J.; FAFÍLEK, G.; JANDOVÁ, K. Methods for recycling photovoltaic modules and their impact on environment and raw material extraction. *Acta Montanistica Slovaca*, 2017, vol. 22, no. 3, p. 257-269. ISSN: 1335-1788.

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; KADLEC, M.; MUCHA, J.; VANĚK, J. Stability Issues of Perovskite Photovoltaic Cells. In *EUPVSEC 2017*. Nizozemí, Amsterdam.: EUPVSEC, 2017. p. 1151-1153. ISBN: 3-936338-47-7.

HYLSKÝ, J.; STRACHALA, D.; VYROUBAL, P.; ČUDEK, P.; VANĚK, J.; VANÝSEK, P. Effect of negative potential on the extent of PID degradation in photovoltaic power plant in a real operation mode. *Microelectronics Reliability*, 2018, no. 85, p. 12-18. ISSN: 0026-2714.

HYLSKÝ, J.; STRACHALA, D.; HLADÍK, J.; ČUDEK, P.; KAZDA, T.; VANĚK, J.; VYROUBAL, P.; STARÝ, J. Design of P-Type Photovoltaic Cells Resistant to Potential-Induced Degradation. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2018, vol. 8, no. 5, p. 1215-1221. ISSN: 2156-3381.

OCENĚNÍ VÝZKUMU A PREZENTACE VÝSLEDKŮ

- Výsledky výzkumu byly předneseny a publikovány v rámci národní konference STUDENT EEICT 2018 a oceněny prvním místem v doktorandské kategorii Mikroelektronika a technologie. ISBN 978-80-214-5614-3
- Výsledky výzkumu byly předneseny a publikovány v rámci národní konference STUDENT EEICT 2017 a oceněny prvním místem v doktorandské kategorii Mikroelektronika a technologie. ISBN 978-80-214-5496-5
- Výsledky výzkumu byly předneseny a publikovány v rámci národní konference STUDENT EEICT 2016 a oceněny třetím místem v doktorandské kategorii Mikroelektronika a technologie. ISBN 978-80-214-5350-0
- Výzkum uspěl v žádosti a byl podpořen mezifakultním junior grantem ve spolupráci s Fakultou chemickou VUT (2018)
- Výsledky výzkumu byly předneseny a publikovány na mezinárodní konferenci Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation - ICORES 2018 v polské Krynici. ISBN 978-3-319-72371-6.
- Výsledky výzkumu byly prezentovány a publikovány na mezinárodní konferenci Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 19th ABAF. ISBN: 978-80-214-5651-8.
- Výsledky výzkumu byly prezentovány a publikovány na mezinárodní konferenci Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 19th ABAF. ISBN: 978-80-214-5651-8.
- Výsledky výzkumu byly prezentovány a publikovány na mezinárodní konferenci Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 19th ABAF. ISBN: 978-80-214-5651-8.
- Výsledky výzkumu byly prezentovány a publikovány na mezinárodní konferenci 33rd European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam - Nizozemí. EU PVSEC 2017 ISBN: 3-936338-47-7
- Výsledky výzkumu byly prezentovány a publikovány na mezinárodní konferenci 32nd European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Mnichov - Německo. EU PVSEC 2015 ISBN: 3-936338-41-8
- Výsledky výzkumu byly prezentovány a publikovány na mezinárodní konferenci 31st European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg - Germany. EU PVSEC 2014 ISBN: 3-936338-39-6
- Výsledky výzkumu byly dále prezentovány a publikovány v rámci národních konferencí: NZEE – Nekonvenční zdroje elektrické energie (2016, 2017, 2018); ALER – Alternativní zdroje elektrické energie (2017, 2018); Fotovoltaické Fórum a Energetická konference (2016)