



# 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

## POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ PEROVSKITOVSKÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

COMPARATION OF THE PROPERTIES OF THE PEROVSKIT PHOTOVOLTAIC CELLS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Mudroch

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2017

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Michal Mudroch

**ID:** 170192

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2016/17

## NÁZEV TÉMATU:

### Porovnání vlastností perovskitových fotovoltaických článků

#### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou perovskitových fotovoltaických článků, způsoby jejich přípravy a s možnostmi měření jejich zatěžovacích charakteristik. Seznamte se s dalšími metodami testování fotovoltaických článků, především s metodou impedanční a fotoimpedanční spektroskopie a metodou měření kvantové účinnosti. Sestavte sadu perovskitových článků na bázi průmyslově vyráběných prekurzorů a sadu článků z laboratorně připravovaných roztoků na našem ústavu. Proveďte měření připravených článků na zařízení Zahner a výsledky vyhodnoťte.

#### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2017

**Termín odevzdání:** 8.6.2017

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

**Konzultant:**

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

#### UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být 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.

## **ABSTRAKT**

V tejto bakalárskej práci je predstavená technológia výroby a premena elektromagnetického žiarenia na elektrickú energiu s využitím perovskitov. V práci sú popísané známe druhy štruktúr perovskitových fotovoltaických článkov a materiály ktoré sa využívajú na ich výrobu. Ďalej sú v teoretickej časti popísané vlastnosti perovskitových článkov, merané elektrické veličiny a metódy fotospektroskopie, impedančnej spektroskopie a fotoimpedančnej spektroskopie, ktoré sú využité pri meraní a analýze článkov. V nasledujúcej praktickej časti je popísaná výroba článkov, meranie a vyhodnocovanie vlastností perovskitových článkov.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

perovskitový článok, štruktúra, metódy merania, výroba perovskitového fotovoltaického článku

## **ABSTRACT**

In this bachelor's thesis it is introduced production technology and conversion of electromagnetic radiation into electric energy employing perovskites. In this paper are also described known types of perovskite photovoltaic cell structures and materials that are used to produce them. Furthermore, the theoretical part describes properties of perovskite photovoltaic cells, measured electric quantities and methods of measurement such as photospectroscopy photoimpedance spectroscopy and impedance spectroscopy that are also used to analyze cells functionality. In the following practical part is described fabrication of perovskite cells and evaluation of measured results of the perovskite cell.

## **KEYWORDS**

perovskite photovoltaic cell, structure, methods of measurement, fabrication of perovskite photovoltaic cell

MUDROCH, M. *Porovnání vlastností perovskitových fotovoltaických článků* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 64 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma *Porovnání vlastností perovskitovských fotovoltaických článků* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Vítězslavovi Novákovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>1 PÔVOD A ZLOŽENIE PEROVSKITOV</b> .....	<b>9</b>
1.1 PEROVSKIT – MINERÁL.....	9
1.2 PEROVSKITOVÁ ŠTRUKTÚRA.....	9
<b>2 FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY S VYUŽITÍM PEROVSKITOV</b> .....	<b>12</b>
2.1 PRINCÍP SOLÁRNYCH ČLÁNKOV.....	12
2.2 PEROVSKITOVÉ SOLÁRNE ČLÁNKY.....	13
2.2.1 <i>Zloženie perovskitového článku</i> .....	14
2.2.2 <i>Materiály vrstiev</i> .....	17
2.2.3 <i>Vlastnosti perovskitového solárneho článku</i> .....	19
2.3 SLEDOVANÉ VELIČINY PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNYCH ČLÁNKOV.....	21
2.3.1 <i>Ampér-voltová charakteristika A-V</i> .....	21
2.3.2 <i>Faktor plnenia</i> .....	21
2.3.3 <i>Účinnosť</i> .....	21
<b>3 SPÔSOBY MERANIA FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKOV</b> .....	<b>23</b>
3.1 MERANIE ZAŤAŽOVACÍCH CHARAKTERISTÍK.....	23
3.2 STATICKÁ ANALÝZA.....	23
3.3 EXTRAKCIA NOSIČOV NÁBOJA.....	23
3.4 FOTOSPEKTROSKOPIA.....	24
3.5 METÓDA IMPEDANČNEJ SPEKTROSKOPIE.....	25
3.5.1 <i>Galvanostatická EIS</i> .....	25
3.5.2 <i>Potenciostatická EIS</i> .....	26
3.6 METÓDA FOTOIMPEDANČNEJ SPEKTROSKOPIE.....	26
<b>4 VÝROBA PEROVSKITOVÝCH ČLÁNKOV</b> .....	<b>28</b>
4.1 LABORATÓRNA PRÍPRAVA PEROVSKITOVÉHO ROZTOKU.....	28
4.2 PROCES VÝROBY PEROVSKITOVÝCH ČLÁNKOV.....	31
<b>5 MERANIE VLASTNOSTÍ</b> .....	<b>37</b>
5.1 POPIS PRÍSTROJA CIMPS.....	37
5.2 POUŽITÉ SVETELNÉ ZDROJE.....	38
5.3 VÝSLEDKY MERANIA.....	38
5.3.1 <i>Ampér-voltová charakteristika</i> .....	39
5.3.2 <i>Statická analýza</i> .....	42
5.3.3 <i>Analýza článkov metódou IMPS</i> .....	44
5.3.4 <i>Analýza článkov metódou IMVS</i> .....	47
5.3.5 <i>Impedančná spektroskopia</i> .....	50
5.3.6 <i>Spektrálna analýza</i> .....	52

<b>6 ZÁVER.....</b>	<b>54</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV.....</b>	<b>55</b>
<b>ZOZNAM SKRATIEK, SYMBOLOV A VELIČÍN .....</b>	<b>59</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>61</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK.....</b>	<b>62</b>
<b>ZOZNAM GRAFOV .....</b>	<b>63</b>
<b>ZOZNAM PRÍLOH .....</b>	<b>64</b>

# ÚVOD

So zvyšujúcou sa spotrebou elektrickej energie sa pozornosť stále viac upriamuje na získavanie elektrickej energie z alternatívnych zdrojov. Využívaná energia z ropných a uhoľných zdrojov sa pomaly mína a zároveň tento spôsob výroby ohrozuje život na Zemi vo forme spalín. Výroba energie pomocou jadrového štiepenia je síce veľmi efektívna, ale je tu hrozba úniku radiácie a preto sa obmedzuje. Kvôli týmto hlavným príčinám sa ďalšie získavanie elektrickej energie zameriava na obnoviteľné zdroje energie, najmä na slnečnú energiu, ktorá predstavuje ohromné množstvo dopadajúcej energie na Zemský povrch. V súčasnosti možno premieňať túto energiu pomocou známych konštrukcií fotovoltaických článkov. Technológia výroby najrozšírenejších kremíkových článkov je ale drahá a náročná.

Výbornú alternatívu predstavujú perovskitové fotovoltaické články. Vedci zistili, že materiály s perovskitovou štruktúrou poskytujú výborné vlastnosti pre generáciu nosičov náboja pôsobením elektromagnetického žiarenia dopadajúceho svetla. Kvôli oveľa lacnejšiemu výrobnému procesu, možnosťami uplatnenia v transparentných aplikáciách a účinnosti okolo 20 %, podliehajú veľkému záujmu. Pre aplikáciu perovskitových článkov v priemyselnej výrobe sa ale musí vyriešiť otázka stability, keďže sa používaný perovskitový materiál rozkladá vplyvom vlhkosti, tepla a UV žiarenia.

V tejto bakalárskej práci je predstavená problematika perovskitu, charakteristického zloženia a rôznych modifikácií perovskitového fotovoltaického článku a sú taktiež popísané materiály ktoré sa používajú v jednotlivých vrstvách štruktúr perovskitových článkov. Ďalej sú v tejto práci popísané vlastnosti a merané veličiny perovskitových článkov, meracie metódy, ako sú impedančná spektroskopia, fotospektrálna analýza, ampér-voltová charakteristika a iné metódy, ktoré sú používané na vyhodnocovanie týchto vlastností.

V ďalšej časti je rozobratá výroba perovskitového fotovoltaického článku, ktorá bola v práci zrealizovaná. Tiež je popísaný merací prístroj CIMPS na ktorom sa charakteristiky merali.

Na záver práce sú spracované výsledky merania a porovnanie perovskitových článkov vyrobených z komerčného roztoku a roztoku vyrobeného na fakulte.



# 1 PÔVOD A ZLOŽENIE PEROVSKITOV

Perovskity sú skupina materiálov s podobnou štruktúrou, ktoré preukazujú veľa vlastností, ako sú supravodivosť, magnetorezistivita a iné. Ich jednoduchá a relatívne lacná príprava syntézou rôznych prvkov, z nich kvôli dobrým vlastnostiam absorpcie svetelnej energie – fotónov a vzniku náboju v nich, z nich robí cenovo dostupný materiál pre aplikácie v fotovoltaike. Využitie perovskitov sa v budúcnosti predpokladá aj v iných aplikáciách, ako sú senzory, lasery, batérie pre elektromobily [1].

## 1.1 Perovskit – minerál

Minerál perovskitu bol prvý-krát objavený nemeckým mineralogistom Gustavom Rosem v Ruskom pohorí Ural a pomenoval ho podľa ruského mineralogistu, ministra a archeológa Leva Perovskom. Minerál s kosoštvorcovou štruktúrou má chemický vzorec  $\text{CaTiO}_3$  (oxid titaničito-vápenatý) [2].

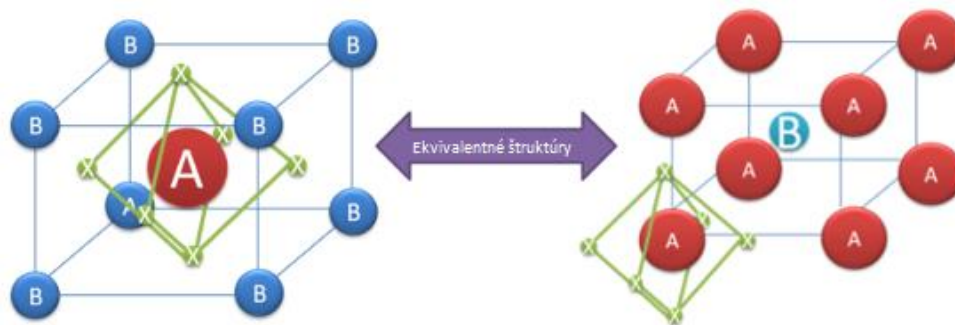


Obr. 1.1: Minerál perovskit [1]

## 1.2 Perovskitová štruktúra

Perovskitovú štruktúru reprezentujú zlúčeniny prvkov, ktoré zdieľajú rovnaký typ kryštalografickej štruktúry ako  $\text{CaTiO}_3$ . Ideálna perovskitová štruktúra má kubický tvar so základnou rovnicou tvaru  $\text{ABX}_3$ , kde usporiadanie jednotlivých stavebných prvkov možno vidieť na Obr. 1.2. V strede kubickej štruktúry sa nachádza veľký atómový alebo molekulový kationt A. V rohoch kocky ležia pozitívne nabité katióny B a stredy všetkých stien kocky sú obsadené menším atómom X s negatívnym nábojom [3].

Okrem oxidov tvoriacich perovskitovú štruktúru, ju môžu tvoriť aj karbidy ( $\text{MgCNi}_3$ ), nitridy ( $\text{TaThN}_3$ ), halidy ( $\text{NaMgF}_3$ ) a iné.



Obr. 1.2: Perovskitová štruktúra s rozmiestnením stavebných prvkov [3].

V závislosti na relatívnom polomere iontov v štruktúre, môže byť jej tvar buď menej symetricky tetragonálny, alebo ortorombický. Vznik perovskitu je okrem iných podmienok určený taktiež Goldschimtovým tolerančným faktorom  $t$ , ktorý podľa polomeru iontov prvkov ( $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$ ) udáva, či daná štruktúra môže vzniknúť alebo nie. Faktor  $t$  vypočítame :

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

Pre perovskity tvorené z oxidov musí hodnota  $t$  ležať medzi 0,75 a 1, zatiaľ čo pre perovskity z halidov musí platiť  $0,85 < t < 1,11$  a kubická kryštálová štruktúra môže byť dosiahnutá iba v rozmedzí hodnôt 0,89 – 1. Okrem tohto faktoru, záleží aj na oktaedrálnom faktore reprezentovaným veličinou  $\mu$ , definovanou ako pomer polomeru iónov B a X:

$$\frac{r_B}{r_X} \geq 0,442 \quad (\geq 0,425 \text{ pre oxidové perovskity}) \quad (2)$$

Ak by bola hodnota  $\mu$  menšia ako udávaná, tak by bol výsledný oktaéder nestály.

Pri splnení týchto podmienok je možné určiť, či by dané prvky boli schopné vytvoriť perovskitovú štruktúru [2], [4].

V závislosti na použitých chemických prvkoch (atómoch a molekulách) pre tvorbu perovskitovej štruktúry, môže vzniknúť množstvo zaujímavých vlastností vrátane supravodivosti, magnetorezistencie, katalytických vlastností, nábojového zoradovania, magnetických a prenosových vlastností [5].

V oblasti fotovoltaiky sa pre výrobu fotovoltaických perovskitových článkov s osvedčenou účinnosťou používajú najmä halidové perovskitové štruktúry  $ABX_3$ . V nasledujúcej tabuľke Tab. 1.1 je pre príklad uvedený možný spôsob kombinácii prvkov A, B a X [6].

Tab. 1.1: Možné kombinácie prvkov A, B, X pre vytvorenie perovskitu [3]

A	B	X
Organo (O)	Metal	Halid (alebo trihalid)
Methylammonium (MA)	Lead (Pb)	Iodid (alebo triiodid)
	Plumbate	Chlorid (alebo trichlorid)

Kombinovať je možné ktorýkoľvek prvok z tabuľky, ale musí sa zachovať štruktúra ABX<sub>3</sub>. Ako je zrejmé, už iba pri tomto výčte je kombinácia veľmi veľká a k dispozícii je omnoho viac atómov/molekúl ktoré by mohli byť vhodné na dosadenie. Zmenou a vhodnou kombináciou prvkov sa menia optické a elektrické vlastnosti, a zatiaľ čo vývoj perovskitov pre fotovoltaičné aplikácie už za krátku dobu dosť pokročil, k dispozícii je ešte omnoho širšia nepreskúmaná oblasť pre správnu optimalizáciu a využitie perovskitu na výrobu fotovoltaičných panelov.

## 2 FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY S VYUŽITÍM PEROVSKITOV

V súčasnosti patrí spotreba energie a znečistenie životného prostredia a ich vplyv na globálne otepľovanie medzi najväčšie hrozby pre život na zemi. Ľudia si začali uvedomovať tieto nebezpečenstvá a preto sa aj vo vedeckom odvetví začínajú zameriavať na možnosti zredukovania produkovaného znečistenia a využitia energie z obnoviteľných zdrojov – prúdenia vody, vzduchu, zemského tepla a aj slnečného žiarenia. Momentálne je približne 80 % elektrickej energie, ktorá sa v svete spotrebuje, vyrábanaj z fosílnych palív, z čoho je 20,8% z uhlia, 31,6 % zo zemného plynu, 22,3 % z ropy a 4,9 % z kvapalných zložiek zemného plynu. Zmenšujúca sa zásoba týchto zdrojov a výroba energie z nich spôsobujúca globálne otepľovanie Zeme, v budúcnosti prinúti ľudí k využívaniu iných zdrojov. Iba energia z veterných prúdov a solárna energia sú v súčasnosti schopné pokryť celosvetovú spotrebu energii (16 TW ročne). Teoretické využitie solárnej energie dopadajúcej na zemský povrch je 23000 TW, čo by stačilo pre spotrebu energii na Zemi už pri využití 1 % z tejto plochy a účinnosti panelov 10 %. K roku 2015 sa celosvetovo produkovalo iba 200 GW energie s využitím fotovoltaických panelov [4].

Podľa vzniku solárnych článkov ich môžeme rozdeliť na generácie:

- 1) 1. generácia – Fotovoltaické články na báze monokryštalického kremíku. Sú veľmi účinné, dosahujúce hodnotu účinnosti v laboratórnych podmienkach až 25 %. Výroba je ale náročná, kedy sa musí dosiahnuť veľmi dobrá čistota pri ťahaní roztaveného kremíku. Rozšírenosť týchto panelov je vo svete asi 90 %.
- 2) 2. generácia – Články vyrobené z polykryštalických materiálov a amorfným kremíkom. Výhodou je hrúbka článku, ktorá je v porovnaní s monokryštalickými článkami približne 1000-krát menšia. Na druhej strane je ich účinnosť okolo 10 % a zastúpenie na trhu predstavuje do 10 %. Predstavujú ju články ako CdTe, CIGS – copper indium gallium selenide.
- 3) 3. generácie – na 3. generácii solárnych článkov stále intenzívne prebieha výskum. Snaha o maximálne využitie energie dopadajúcich fotónov. V tomto prípade sa využívajú aj iné metódy pre extrahovanie nosičov náboja ako s použitím PN prechodu. Zameriavajú sa na najlepší pomer cena/účinnosť. V tejto kategórii sa nachádzajú farbovocitlivé solárne články DSSC (Dye-sensitized solar cell) – Grätzelov článok, organické články OPV (Organic solar cell), perovskitové solárne články PVSC (Perovskite solar cell), články s kvantovými bodkami QD (Quantum dots). Väčšina článkov z tejto generácie dosiahla hodnotu účinnosti cez 10 %. Výhodou je flexibilita – použitie na ohybných povrchoch, priehľadnosť niektorých druhov, nízka cena. Najvyššie účinnosti a pokrok sú zaznamenané u perovskitových článkov, ktoré dosiahli až 21,7 %, ale sú obmedzené stabilitou [1], [6], [4], [7], [8].

### 2.1 Princíp solárnych článkov

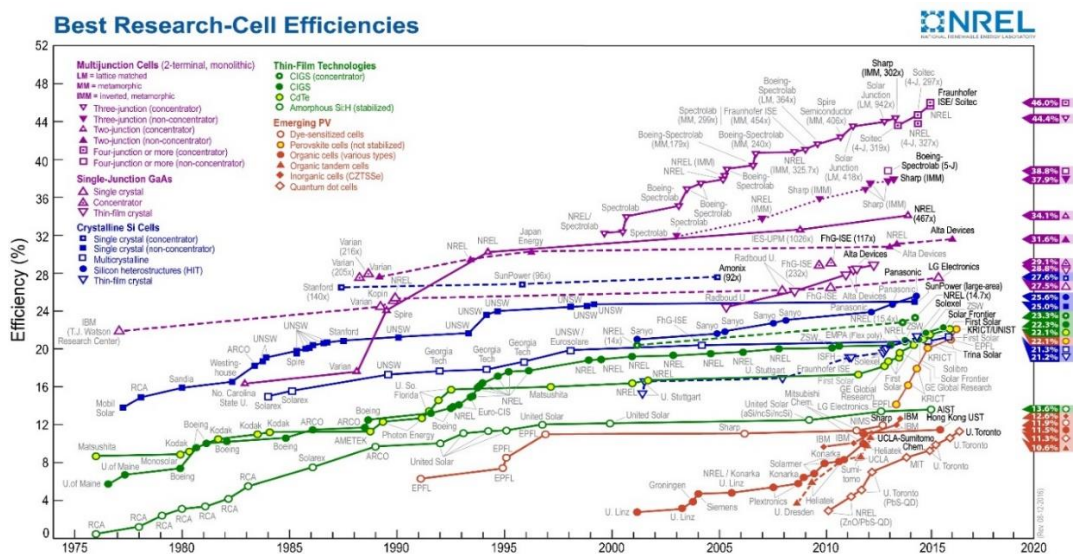
Fungovanie solárnych článkov je založené na fotoelektrickom jave. Dochádza k premene

elektromagnetického žiarenia na elektrickú energiu. Fotóny svetla pri interakcii s viazanými elektrónmi v kryštálovej mriežke im odovzdávajú energiu a môže dôjsť k vzniku voľných nosičov náboja alebo k uvoľneniu elektrónu z väzby. V polovodičových kovových materiáloch, pri vybudení elektrónu a vzniku páru elektrón – diera, dochádza k ich postupnej rekombinácii a preto je potrebné vzniknutý náboj odvieť z článku. V polovodičoch sú náboje separované vnútorným elektrickým polom PN prechodu. Pre správne fungovanie článku s fotoelektrickým javom musia byť splnené nasledujúce podmienky:

- Materiál článku musí pohltiť fotón,
- Elektrón musí byť prijatým fotónom s dostatočnou energiou excitovaný do vyššieho vodivostného pásu,
- Vzniknutá dvojica nosičov náboja elektrón a diera musia byť separované a oddelené aby sa znovu nespojili,
- Náboje budú odvedené k spotrebiču [8], [9].

## 2.2 Perovskitové solárne články

Fotovoltaické články na báze perovskitu zaznamenali v súčasnosti veľký úspech. Kvôli ich veľmi rýchlemu rozvoju vo výskumnej sfére (Obr. 2.1) sa predpokladá, že môžu byť nástupcom kremíkových fotovoltaických panelov. Od prvého použitia perovskitovej štruktúry ako absorbér elektromagnetického žiarenia v roku 2006 [10] a neskôr v roku 2009 s nameranou účinnosťou iba 3,8% k rekordným účinnostiam na hranici 22,1 % dosiahnutým v 2016 ubehlo iba 10 rokov. Boli dosiahnuté porovnateľné výsledky s 40 rokmi sa vyvíjajúcimi článkami CdTe a hoci sú výsledky iba z laboratórnych testov, predznamenávajú veľký úspech. V súčasnosti je problémom týchto článkov nedostatočná stabilita, toxicita niektorých článkov a ich malé rozmery (< 1 cm<sup>2</sup> aby bola výsledná efektívnosť v ráde %) [3], [4].



Obr. 2.1: Vývoj účinnosti článkov vyrobených z rôznych materiálov [11].

Perovskitové články, ktoré majú vrstvu pre prenos dier HTM (Hole transport material) tuhého skupenstva postupne nahrádzajú DSSC články. DSSC články majú v sendvičovej štruktúre kvapalnú elektrolytu a preto majú problém s možným vytečením elektrolytu do prostredia a stabilitou starnutia [12]. V perovskitových solárnych článkoch sa ako svetlo-zberná vrstva najčastejšie používajú hybridné organické/anorganické olovnaté materiály MAPbX, alebo materiály na základe cínnych halogenidov MASnX. Tieto zlúčeniny sa ešte dopujú molekulami chlôru, čo spôsobuje lepšiu funkciu článku [13], [14].

Správna funkcia perovskitového solárneho článku, jeho účinnosť a stabilita, nezáleží iba od vhodne zvoleného perovskitového roztoku, ale aj od štruktúry jeho zloženia, použitia vhodných materiálov pre prenos elektrónov ETM (Electron transport material), HTM a najmä na spôsobe nanášania perovskitového roztoku na základnú vrstvu, aby správne vykryštalizoval a jeho hrúbka nebola väčšia ako difúzna dĺžka nosičov náboja v ňom vzniknutých [15], [12].

### 2.2.1 Zloženie perovskitového článku

Všeobecná štruktúra perovskitového článku, ktorá je rôzne modifikovateľná, sa skladá z dvoch elektród, medzi ktorými sa nachádza perovskit, ktorý je obklopený vrstvou pre prenos náboja z jednej strany a vrstvou pre prenos náboja z druhej. Od doby kedy boli s perovskitovými článkami začaté pokusy pre zlepšenie ich premeny svetelnej energie na elektrickú, sa objavili viaceré možné spôsoby zloženia článku. Medzi základné architektúry patria mezoskopické PVSC a články vyrábané na základe planárnej heterojunkcie – pravidelne planárne PVSC a invertované planárne PVSC [10].

#### Pravidelná mezo-štruktúra (MSSC)

Tento typ zloženia článku MSSC (Meso-superstructured solar cell) vznikol z článkov DSSC, kedy perovskitovej vrstve robí kostru mezoporózna vrstva (vrstva s pórmami o veľkosti 2 – 50 nm [16]) TiO<sub>2</sub> s kvapalným organickým elektrolytom, ktorý extrahoval diery. Toto zloženie dosiahlo účinnosť iba 3,81 %. Neskôr bol namiesto elektrolytu použitý materiál spiro-OMeTAD, aby sa zabránilo rozkladu perovskitu v elektrolyte, čo zlepšilo účinnosť na 9,7 %.

Charakteristická je pre mezo-štruktúru okrem použitia mezoporóznej kostry aj kompaktná vrstva TiO<sub>2</sub>, ktorá má funkciu prenosového materiálu pre elektróny spolu s mezoporóznou kostrou. Pri tomto zložení sa dosahovalo v závislosti na hrúbke mezoporóznej vrstvy malých výstupných napätí, pretože nastáva priamy kontakt medzi materiálmi prenášajúcimi elektróny a diery. Väčšie hodnoty napätí boli dosiahnuté pridaním samostatnej vrstvy perovskitu na zmes mezoporóznej vrstvy a perovskitu., čím bol zamedzený priamy kontakt medzi transportérmi nosičov náboja. Pri použití zmiešaného perovskitu MAPbBr<sub>3</sub> - FAPbI<sub>3</sub>, bolo pri tomto type štruktúry dosiahnutej účinnosti 20,8 %. Daná mezoporózna vrstva spôsobuje spomalenie elektrónov a tým pádom vyrovnanie prenášaných nábojov v zariadení.

Ako mezoporózna vrstva sa používa aj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ZrO<sub>2</sub>. Pri použití nanočastíc TiO<sub>2</sub> ako mezoporóznej vrstvy je nevýhoda jej teplotne náročnejšie spracovanie, pri ktorom sa typicky dosahuje až 500 °C pri spekaní, zatiaľ čo u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je potrebných iba 150 °C, ale má menšiu vodivosť [12], [10], [4].

### **Pravidelná planárna štruktúra (PHJSC)**

Pravidelná rovinná štruktúra (Planar heterojunction solar cell) perovskitových solárnych článkov má výhodu v jednoduchosti zloženia oproti MSSC. V tomto zložení sa nachádza tenká vrstva perovskitu umiestnená medzi vrstvy pre prenos elektrónov a dier, bez ďalšej výstuže.

V roku 2013 Liu a kol. zostavili celý článok na základe tejto štruktúry v zložení FTO/kompaktný  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$  so zameranou účinnosťou článku 15 %. Hlavným dôvodom lepšej účinnosti bolo zlepšenie kvality vrstvy perovskitu vďaka naparovaniu. Neskôr bola nameraná účinnosť až 19 %, avšak pri tomto zložení bola hlásená veľká hysterézia merania A-V charakteristiky v oboch smeroch. Pri meraní v opačnom smere bol rozdiel v účinnosti až 3 %. Predpokladá sa, že prítomnosť mezoporóznej  $\text{TiO}_2$  kostry viedla k udržaniu feroelektrickej polarizácie  $\text{MAPbI}_3$  v určitom predpätí, ktoré sa obnovilo ľahšie pri meraní ako u planárnych článkov bez mezo-štruktúry. Tak isto bez  $\text{TiO}_2$  kostry dochádza k nevyrovnanému prenosu nábojov a k akumulácii jedného z nich. Výhodou pravidelných planárnych perovskitových fotovoltaiických článkov je ich nižšia procesná teplota a preto sa môžu aplikovať na základné podkladové materiály z plastov. Nevyriešeným problémom stále zostáva ampér-voltová hysterézia [12], [4], [10].

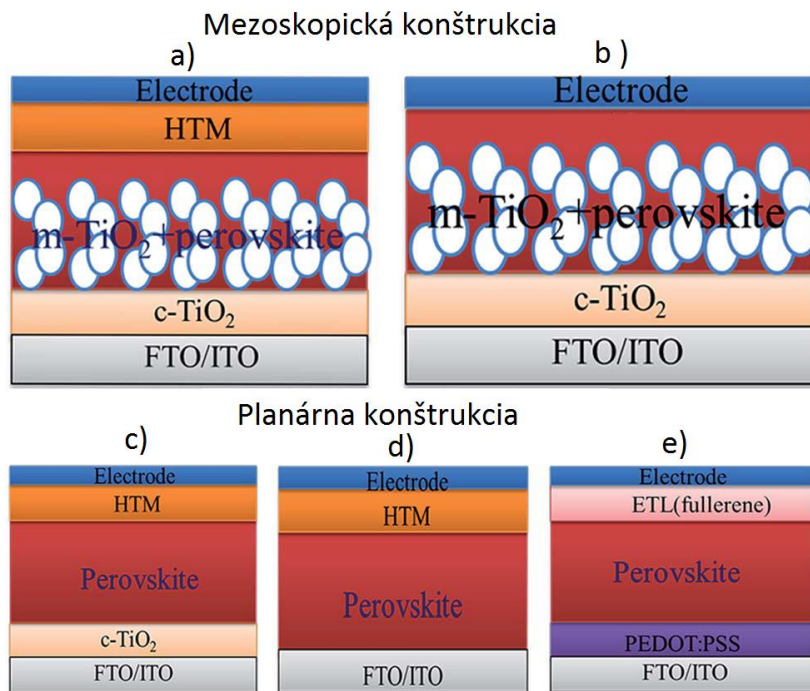
### **Invertovaná planárna štruktúra**

V invertovanej planárnej štruktúre sú vrstvy pre prenos elektrónov a dier generovaných v perovskite vymenené vzhľadom na pravidelnú štruktúru. Ako HTM sa používajú PEDOT:PSS,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  alebo  $\text{WO}_3$ . PEDOT:PSS sa bežne používa aj pri organických článkoch. Najvyššia dosiahnutá účinnosť článku v invertovanom vyhotovení dosiahla hodnoty 18%. Články tohto vyhotovenia nevykazujú hysteréziu a ich koeficient plnenia FF dosahuje pozoruhodných hodnôt  $>0,8$ . Jedným z problémov je ale nižšie výstupné napätie článku, kvôli limitujúcemu pracovnému napätiu PEDOT:PSS pod 1 V. Väčšia vodivosť PEDOT:PSS ( $\sim 10^2 - 10^3 \text{ S}\times\text{cm}^{-1}$ ) a menšia rezistivita PCBM ([6,6]-phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methyl ester) vrstvy je hlavným dôvodom väčšieho faktoru plnenia FF a zároveň je dôvodom rýchlejšej extrakcie náboja, z čoho môžeme odvodiť neprítomnosť hysterézie. Oxidy kovov ktoré sa používajú ako HTM oproti organickému PEDOT:PSS vykazujú väčšiu stabilitu.

U invertovaných článkov bolo dokázané, na rozdiel od regulárnych, že mezo-vrstva je u nich zbytočná. U kompaktnej vrstvy je dôležité správne použitie výrobných procesov a dosiahnutie čo najlepšej rovnováhy. Napríklad, väčšia hrúbka vrstvy lepšie pokryje substrát z vodivého skla, ale spôsobí menšiu priepustnosť svetla a väčší odpor pre prenos náboja. S použitím technológie pulzného laserového nanášania PLD (pulse laser deposition) bola dosiahnutá vysoká kvalita filmu  $\text{NiO}_2$  s hrúbkou 100 nm, ktorá bola stále dostatočne vodivá a priesvitná. S touto použitím tejto vrstvy bola dosiahnutá účinnosť článku 17,3 %. W. Chen a kol. vyvinuli nové vrstvy pre extrakciu náboja, ktoré dosahujú hrúbku 10 - 20 nm a aj napriek tomu sa dá vyhnúť defektom vo vrstve. Bola dosiahnutá rekordná účinnosť článku 18,3 % s FF 0,83 s veľmi dobrou stabilitou po dobu 1000 hodín bez vykazanej hysterézie. Na základe tejto technológie bol prvý krát zložený článok s plochou väčšou ako  $1 \text{ cm}^2$  s certifikovanou účinnosťou až 15 %. Pri použití

perovskitovej vrstvy  $\text{FAPbI}_3$  namiesto  $\text{MAPbI}_3$  sa predpokladá vďaka lepšej šírke zakázaného pásu dosiahnutie účinností nad 20 % [4], [10].

Ako vidieť na obrázku Obr. 2.2 c), popisujúcej regulárnu rovinnú štruktúru zospodu: prvá je elektróda, ktorá zabezpečuje prenos elektrónov, nasleduje ETM – materiál odoberajúci elektróny zo strednej vrstvy obsahujúcej vykryštalizovanú perovskitovú štruktúru, v strede je vrstva perovskitu, ďalej sa tu nachádza HTM - vrstva pre odber dier z perovskitu a na vrchnej strane článku je elektróda, ktorá zabezpečuje prenos dier.



Obr. 2.2: Rozdelenie štruktúr perovskitového solárneho článku: a) MSSC, b) MSSC bez HTM vrstvy, c) PHJSC, d) PHJSC bez ETM, e) invertovaná PHJSC [10]

### Ďalšie druhy štruktúr

Okrem vyššie spomenutých štruktúr sa vytvárajú a testujú aj lacnejšie konfigurácie, ktoré sú väčšinou založené na vyradení použitia HTM alebo ETM vrstiev.

Pri pokusoch so štruktúrami bez HTM vrstiev sa perovskit využil ako svetlo-zberná a aj prenosná vrstva pre náboj. V architektúre  $\text{Au}/\text{MAPbI}_3/\text{TiO}_2$ , s ultratenkým  $\text{TiO}_2$  dosiahol článok 8 % účinnosti. Neskôr sa vedci zamerali na spôsob nanášania perovskitového roztoku a pomocou rotačného nanášania vyprodukovali vysoko kvalitnú perovskitovú vrstvu s účinnosťou 10,47 % a VOC 0,95 V, ktorá vykazovala dobrú stabilitu aj po mesiaci.

V niektorých štruktúrach sa využíva mesoporózna vrstva meso- $\text{TiO}_2$ /meso- $\text{ZnO}_2$ /meso-Carbon nanosená sieťotlačou, ktorá slúži aj ako zbernica pre kladný náboj – diery vygenerované v perovskite. V tejto štruktúre sa organická vrstva nepoužíva, čo je dôvodom lepšej stability. Problémom je vyplňanie perovskitového roztoku do pórov mezoporóznej vrstvy, ale pri najnovších výskumoch bolo vyvinuté aditívum 5-AVA



(5- ammoniumvaleric acid), ktoré sa pridáva do roztoku perovskitu. Pridané aditívum zlepšilo vyplňanie pórov ako aj jeho fotoelektrické vlastnosti a následne bola dosiahnutá účinnosť článku 12.84%.

Okrem HTM-free článkov sa skúmajú aj články bez vrstvy prenášajúcej elektróny ETM. Články v konfigurácii Ag/HTM/MAPbI<sub>3</sub>/ITO dosiahli účinnosti 13,5 % a preukazovali vylepšenú teplotnú stabilitu. Vyrábané články bez HTM alebo ETM vrstvy by boli síce menej cenovo náročné, ale nedosahujú takú efektivitu ako s týmito vrstvami [17], [4].

## 2.2.2 Materiály vrstiev

### Priehľadná elektróda

ITO – Indium tin oxide

Ako vrchná elektróda perovskitového článku sa v súčasnosti najčastejšie používa vysoko dopovaný n-typ polovodiča s šírkou zakázaného pásu okolo 4 eV. Práve kvôli šírke zakázaného pásu je v pásme viditeľného žiarenia vrstva ITO priehľadná a bezfarebná pri tenkých vrstvách. V hrubších vrstvách sa sfarbuje zo žltá až do šeda. V pásme IR a UV žiarenia je nepriehľadný a správa sa ako zrkadlo. Výhoda Indium tin oxidu je jeho elektrická vodivosť, priehľadnosť vo viditeľnom spektre žiarenia a pri použití tenkých vrstiev. Nevýhoda oproti iným vrstvám je jeho výrobná cena kvôli nízkemu výskytu india, jeho krehkosť, nutnosť použitia vakuu, ako aj malá ohybnosť. Spôsobuje tiež podráždenie dýchacích ciest [18].

FTO – Fluorine doped Tin Oxide

Menej často používaná ako priehľadná elektróda sa používa FTO. Jeho využitie môžeme nájsť aj v iných aplikáciách, ako sú dotykové displeje, svetlo emitujúce diódy, vyhrievané sklá. Jeho priepustnosť svetla začína po dĺžke vlnenia 300 nm [19].

Graphene

Alternatíva s použitím uhlíku, ktorá má 90% priehľadnosť a nižší elektrický odpor než ITO. Možnosť použitia vo ohybných aplikáciách. Z uhlíku sa vyrábajú aj vrstvy karbónových nanotrubičiek [20].

### Materiály pre prenos elektrónov/ETM

Anorganické

Doteraz sa najčastejšie používal TiO<sub>2</sub> pre veľmi rýchlo injektujúce elektróny z perovskitu do tohto materiálu. Kvôli rovnako vysokej rýchlosti rekombinácie a vysokej teplote spracovania sa ale hľadajú nové HTM. Ako vhodný kandidát sa javí ZnO pre lepšiu pohyblivosť elektrónov a po implementovaní nanočastíc ZnO do štruktúry perovskitového článku bola dosiahnutá účinnosť 15,7 %. Avšak evidentná chemická a teplotná nestabilita ZnO podnietila ďalší výskum. Pri nedávnych pokusoch sa objavil SnO<sub>2</sub> ako vhodný materiál s dobrou šírkou zakázaného pásu a veľkou pohyblivosťou elektrónov. Pri nízkoteplotnom nanosení SnO<sub>2</sub> metódou sol-gel bola dosiahnutá účinnosť 16,02 % a po použití techniky nanášania vrstvy atómov SnO<sub>2</sub> a zmene perovskitovej vrstvy sa dosiahlo napätie 1,19 V.

## Organické

Fulleren a jeho modifikácie sú najčastejším typom materiálu pre ETM v invertovanom PVSC. Využívajú sa najmä vrstvy odvodené od  $C_{60}$ , napríklad PCBM, kvôli ich efektívnej extrakcii elektrónov, čo je dôsledkom ich nízko-plotnej výroby, elektrónovej pohyblivosti a energetickej hladine. Organické polovodiče vyrobené vákuovým alebo roztokovým spracovaním sa tiež používajú v pravidelných PVSC. Článok s  $C_{60}$  elektrónovou prenosovou vrstvou vykazoval zlepšenú hysteréziu, vďaka zlepšenej extrakcii náboja [10].

## Perovskitová vrstva

Ako už bolo spomenuté vyššie v texte, perovskitová vrstva má štruktúru perovskitu v tvare  $ABX_3$ . Z toho možno vyvodíť, že je mnoho možných kombinácií ako vytvoriť perovskit. Predpoklady na správnu funkciu článku s dobrými výsledkami závisia od rýchlosti kryštalizácie, výslednej morfológie povrchu a hrúbky vrstvy. Najčastejšie používaná perovskitová absorbujúca vrstva je methylammonium lead trihalid  $MAPbX_3$  ( $CH_3NH_3PbX_3$ ), kde X je halogén ako jód I, chlór Cl, bróm Br, ktorá má šírku zakázaného pásu 1,5 – 2,3 eV v závislosti konfigurácii. Formamidinium lead trihalid  $FAPbX_3$  ( $NH_2CHNH_2PbX_3$ ) so šírkou zakázaného pásu 1,5 – 2,3 eV sa tiež javí ako vhodný kandidát a dosahuje vyšších účinností. V článkoch s vyššou účinnosťou sa bežne používa ako B kation prvok olovo Pb. Cín Sn tvorí podobné zlúčeniny s teoreticky ideálnejšou nižšou šírkou zakázaného pásu, ale v kombinácii s I oxiduje. Evidované sú zlúčeniny obsahujúce ako anión  $X_3$  zmiešané jednotlivé halogény. U perovskitu  $MAPbBr_3$  bola dosiahnutá najvyššia účinnosť 18 % a u  $FAPbI_3$  hodnota účinnosti dosiahla až 20,1 % [21], [14], [17], [12].

## Materiály pre prenos dier/HTM

Materiály prenášajúce diery sa v článku správajú ako elektróny blokujúca vrstva. Energetická úroveň ich najvyššie obsadeného molekulového orbitalu musí byť kompatibilná vzhľadom na perovskit aby bola výkonnosť článku čo najvyššia. Materiály musia mať taktiež dobrú pohyblivosť dier, teplotnú a UV stabilitu.

## Organické HTM

Doteraz je najúspešnejším organickým materiálom je spiro-OMeTAD (2,20,7,70-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,90-spirobifluorene). Samotný spiro-OMeTAD trpí malou pohyblivosťou dier a vodivosťou a preto sú do neho pridávané aditíva, ktoré zvýšia jeho vodivosť. Nedávno s týmto materiálom bola dosiahnutá účinnosť viac než 19 %. Kvôli náročnej a cenovo vyššej syntéze na výrobu spiro-OMeTAD-u, bol vyvinutý spiro(TFSI)<sub>2</sub>, ktorý je mu štruktúrou podobný, ale má upravenú vodivosť dier, neoxiduje na vzduchu a nevyžaduje aditíva. P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), je lacnejšia alternatíva s vysokou pohyblivosťou dier, dosahujúca vyššie výstupné napätia, plniaci faktor a jeho stabilitu.

PEDOT:PSS bol preukázaný ako možný materiál pre HTM vrstvy tiež. Článok vytvorený z perovskitovej vrstvy umiestnenej v sandwichovej štruktúre medzi HTM PEDOT:PSS a ETM z PCBM dosiahol mimoriadnu hodnotu účinnosti 18%. Medzi ďalšie organické HTM patrí PTAA (poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]).

## Anorganické HTM

Oproti pomerne drahým organickým materiálom pre prenos dier, ktoré bránia priemyselnej výrobe fotovoltaičných perovskitových článkov, vzbudili záujem anorganické HTM. Zlúčenina CuI vykazuje dobrú dierovú vodivosť a jednoduchú prípravu. V porovnaní so spiro-OMeTAD v rovnakom zložení vykazuje 6% účinnosť oproti 7,9 %, ale CuI je stabilnejší pri osvetlení. Ďalším materiálom pre anorganické HTM je NiO. Pri použití mezoskopickéj štruktúry NiO bolo dosiahnutých 9,51% účinnosti. Vhodným dopovaním tohto materiálu med'ou dochádza k zlepšeniu vodivosti, plniaceho faktoru, prúdu a napätia a bolo dosiahnutej účinnosti 15,4 %. Pri novších výskumoch vedci začali experimentovať s oxidom grafénu GO a CuSCN [17], [12].

## Kovová elektróda

Ako elektróda pre zachytávanie a odvod elektrónov sa používa naprášená alebo naparená vrstva kovu. Medzi najčastejšie materiály sa používajú zlato a striebro pre ich veľmi dobrú vodivosť.

### 2.2.3 Vlastnosti perovskitového solárneho článku

Pri väčšine súčasných PVSC sa vyskytujú určité nepriaznivé vlastnosti, ktoré taktiež bránia v komerčnom vyrábaní efektívnych perovskitových solárnych článkov. Medzi tieto vlastnosti patrí:

#### Stabilita

Dlhodobá stabilita článkov je veľkým problémom, dochádza k degradácii jednotlivých vrstiev a následnému zhoršeniu funkcie generácie náboja v perovskite. Medzi ovplyvňujúce faktory patria okolité podmienky (vlhkosť, prítomnosť kyslíku), teplotná stabilita, stabilita na ultrafialové žiarenie UV a aj proces výroby perovskitovej vrstvy z roztoku. Problémy so stabilitou majú najmä organické zložky článku, ktoré podliehajú degradácii najviac [22].

- Vplyv okolitých podmienok

Niektoré výskumy sa zamerali na vývoj vrstiev odolných proti vlhkosti, ale aj už známe mozoporózne  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sú ideálne pre vylepšenie okolitej stability. Táto stabilita môže byť tiež kontrolovaná hrúbkou mezo-vrstvy. Vedci podľa predchádzajúcich meraní predpokladajú, že pri vlhkosti 20 % by článok zdegradoval na polovicu svojej pôvodnej absorpcie za 10 000 hodín [10].

- Teplotná stabilita

PVSC sú tiež náchylné na zmeny tepla, čo je kritické pri výrobných procesoch vrstiev. Už pri vystavení článku  $85\text{ }^\circ\text{C}$  v okolitých podmienkach spôsobilo degradáciu. Neskôr realizované pokusy v vákuových komorách vykazovali lepšie výsledky a perovskit sa začal rozkladať až pri  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Pri vyšších teplotách sa perovskitová vrstva začne rozkladať na  $\text{PbI}_2$ . Kvôli obmedzeniam pre vysoké teploty sa začal namiesto vrstvy  $\text{TiO}_2$ , ktorá je teplotne náročná na realizáciu, používať  $\text{ZnO}$ . Avšak bolo preukázané, že  $\text{ZnO}$  vrstva urýchlila degradáciu, ale jej teplotné spracovanie je zase zmiernilo [22].

#### - UV žiarenie

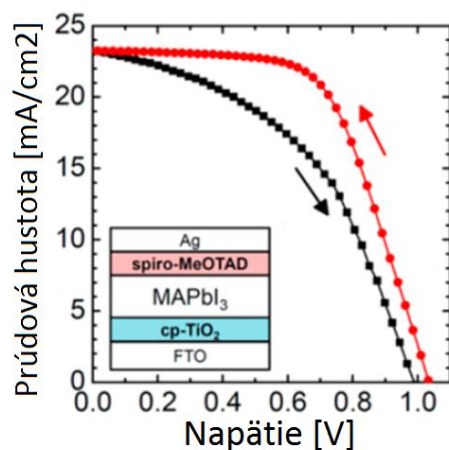
Ožiarenie PVSC UV svetlom spôsobuje jeho degradáciu. Najmä vrstva  $\text{TiO}_2$  je citlivá na pôsobenie UV žiarenia. Pri pokusoch boli vystavené zapúzdrené a nezapúzdrené PVSC pôsobiacemu UV žiareniu a u zapúzdreného článku sa účinnosť odberu náboja zhoršila. Hypotézou je, že elektróny spadajú do hlboko neobsadených miest.

#### Toxicita

Problémom u perovskitu na báze olova je jeho degradácia vo vlhkom prostredí. Keďže  $\text{PbI}_2$  je samo o sebe rozložiteľné vo vode, mohlo nastať unikanie rozpustenej látky do okolia a tým znečistenie životného prostredia. Preto je snaha toxické olovo vymeniť prvky prípustné životnému prostrediu ako je napríklad už používaný cín Sn [4].

#### Hysterézia

Hysterézia nastáva u perovskitových solárnych článkov v závislosti prúdovej hustoty na napätí (J-V) pri meraní stáleho výkonu článku (Obr. 2.3). Pôvod hysterézie je pravdepodobne v chemickej kapacite zloženia perovskitu. Ustálený stav sa dosiahne veľmi pomalou zmenou napätia. Feroelektrické vlastnosti sú tiež považované za zdroj prechodných efektov. Feroelektrická polarizácia perovskitu pochádza z rotácie katiónov  $\text{MA}^+$  a deformácie anorganickej konštrukcie. Takáto polarizácia je veľmi pomalá, čo vysvetľuje dlhý prechodný dej [23], [24].



Obr. 2.3: Hysterézia perovskitového solárneho článku pre skenovanie J-V charakteristiky v oboch smeroch [24]

#### Cena

Výhodou perovskitových článkov je jednoznačne výrobná cena. Náklady na výrobu sa odvíjajú od použitých materiálov a výrobných procesov. Ak by všetky materiály mohli byť nanášané pomocou nízkoteplotných procesov, a perovskity by boli nanášané pomocou rolvacej techniky známej z tlače novín, tak by cena za  $1 \text{ m}^2$  predstavovala 3,63 € na MW produkčnej linke. Pri účinnosti 10 % by tieto články boli 10-krát lacnejšie než multikryštalické kremikové solárne články [4].

## 2.3 Sledované veličiny perovskitových solárnych článkov

Kvalita a efektívne prevedenie vyrobených solárnych článkov a panelov sa vyhodnocuje meraním a sledovaním určitých parametrov. Medzi základné sledované veličiny patrí ampér-voltová charakteristika z ktorej následne možno určiť výkon článku, faktor plnenia FF (fill factor) a účinnosť článku. Okrem týchto spomenutých základných parametrov článkov sa tiež sleduje aj rýchlosť rekombinácie vygenerovaných nosičov náboja a impedančné a fázové charakteristiky v závislosti na dopadajúcom elektromagnetickom žiarení.

Meranie elektrických veličín fotovoltaických článkov prebieha podľa medzinárodných noriem vydávaných Medzinárodnou elektrotechnickou komisiou IEC (International Electrotechnical Commission) v Ženeve [25].

Podľa normy sa charakteristické veličiny merajú vždy za testovacích podmienok, t.j. pri teplote 25 °C, intenzite slnečného žiarenia generovanej slnečným simulátorom  $I = 1000 \text{ W/m}^2$  a pri definovanej vzduchovej hmote AM ( Air Mass) 1,5 [26].

### 2.3.1 Ampér-voltová charakteristika A-V

Základné informácie o solárnom článku vyplývajú z ampér-voltovej charakteristiky. Solárny článok môže pracovať v širokom rozsahu napätí a prúdov. Od rozpojeného obvodu kedy je merané napätie naprázdno  $U_{OC}$  - maximálne napätie článku bez záťaže, až po skratovaný obvod, kedy je meraný prúd nakrátko  $I_{SC}$ , ktorý je zároveň určený intenzitou dopadajúceho žiarenia. Výkon článku sa určuje zo súčinu napätia a prúdu ležiacich na krivke:

$$P = U \times I [W] \quad (3)$$

Bod v ktorom je výkon najvyšší sa nazýva ako bod maximálneho výkonu MPP (maximum power point). Bod MPP je určený napätím  $U_{mp}$  a prúdom  $I_{mp}$  [8].

### 2.3.2 Faktor plnenia

Faktor plnenia FF (Fill Factor) udáva kvalitu prevedenia článku. Je daný pomerom maximálneho výkonu, ktorý je možný článok vyprodukovať a súčinom prúdu nakrátko  $I_{SC}$  a napätia naprázdno  $U_{OC}$  a dosahuje hodnotu menšiu než 1. Je daný rovnicou [8]:

$$FF = \frac{U_{mp} \times I_{mp}}{U_{OC} \times I_{SC}} [-] \quad (4)$$

### 2.3.3 Účinnosť

Účinnosť udáva schopnosť solárneho článku prekonvertovať energiu elektromagnetického žiarenia dopadajúcej na jeho povrch na elektrickú energiu. Závisí na materiáloch z ktorých je článok vyrobený, na rýchlosti rekombinácie nosičov náboja.

Účinnosť  $\eta$  sa vypočíta zo vzťahu:

$$\eta = \frac{U_{mp} \times I_{mp}}{P_{in}} = \frac{U_{mp} \times I_{mp}}{E \times A_{cell}} [-] \quad (5)$$

Je daná podielom maximálneho výkonu článku a výkonu dopadajúceho žiarenia na článok.  $E$  značí intenzitu dopadajúceho žiarenia vo  $W/m^2$  a  $A_{cell}$  je plocha článku v  $m^2$ . Certifikovaná účinnosť článkov sa meria pri už vyššie spomenutých podmienkach daných IEC.

Maximálna teoretická účinnosť, ktorú možno dosiahnuť použitím článku s jedným p-n prechodom s určitou šírkou zakázaného pásu je daná Shockleyho-Queisserovým limitom. Pre článok so zakázaným pásom o šírke 1,37 eV je hodnota určená na 33,7 %. U perovskitových článkov so zatiaľ najlepšimi výsledkami bol pre MAPbI<sub>3</sub> s šírkou zakázaného pásu 1,55 eV limit určený na 31,3% a pre FAPbI<sub>3</sub> s lepšou šírkou zakázaného pásu 1,47 eV na 32,5 % [27], [8], [4].

## 3 SPÔSOBY MERANIA FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKOV

Na meranie charakteristík fotovoltaiických článkov sa využívajú viaceré metódy. V ideálnom prípade merania prebiehajú v zatemnenej miestnosti s osvetľovaním článku určitým zdrojom žiarenia. Medzi niektoré metódy patria:

- Meranie zaťažovacích charakteristík
- Statická analýza
- Metóda impedančnej spektroskopie
- Metóda fotospektroskopie
- Extrakcia nosičov náboja

### 3.1 Meranie zaťažovacích charakteristík

Meranie zaťažovacích charakteristík prebieha pri osvetlení článku intenzitou určitej hodnoty ( v ideálnom prípade podľa vyššie spomenutých normovaných parametrov). Zmeria sa hodnota napätia článku naprázdno  $U_{OC}$  a hodnota prúdu nakrátko  $I_{SC}$ , ktorý článok pod danou intenzitou dokáže vygenerovať, pri skratovaných elektródach článku. Priebeh zaťažovacej charakteristiky sa následne pomocou prístroja premeriava tak, že vloží opačnú hodnotu prúdu (fiktívnu záťaž) na elektródy. Postupným zvyšovaním tejto hodnoty od nuly až po hodnotu, kedy sa napätie na článku rovná nule a zároveň stálym meraním napätia článku sa nám zmeria priebeh A-V charakteristiky. Z nameraných hodnôt, možno vypočítať výkon v jednotlivých bodoch zmeranej A-V charakteristiky a maximálnu hodnotu výkonu MPP. Z týchto hodnôt následne možno vypočítať  $FF$ .

### 3.2 Statická analýza

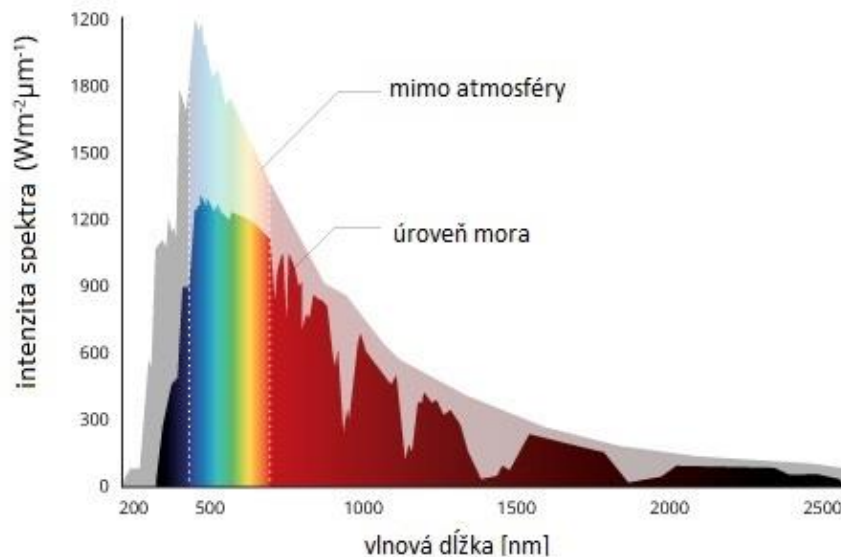
Pri statickej analýze článku bude meraná prúdová odozva ožarovaného článku v závislosti na intenzite zdroja v určitom bode A-V charakteristiky článku. V programe si nastavíme napätie na článku, ktoré prístroj naň pripojí, nastavíme si rozsah intenzity žiarenia ktoré sa má postupne nastavovať na zdroji a budeme sledovať generáciu nosičov náboja, t.j. prúdu so zmenou intenzity.

### 3.3 Extrakcia nosičov náboja

Pri tejto metóde prebieha ožiarenie článku zdrojom svetla s určitou intenzitou po krátku dobu za ktorú sa vybudia všetky možné nosiče náboja za definovaných podmienok a ustáli sa stav výstupného napätia naprázdno. Potom je zdroj svetla vypnutý a článok sa nechá „relaxovať“. Následne je elektrický okruh uzavretý a meria sa elektrický prúd na výstupe článku po dobu, kým nie je všetok náboj z neho extrahovaný. Časové oneskorenie medzi prerušením osvetlenia a vybíjaním sa mení systematicky, aby sa sledoval úpadok elektrónovej koncentrácie [28].

### 3.4 Fotospektroskopia

Ide o analytickú metódu využívajúcu absorpciu elektromagnetického žiarenia látok v skúmanej vzorke. Meria sa energia pohltená látkou po prechode žiarenia rôznej vlnovej dĺžky. Molekuly a atómy určitej chemickej zlúčeniny sa nachádzajú pri neosvetlenom solárnom článku v základnom energetickom stave. Pri osvetlení a pohltení určitého množstva fotónov elektromagnetického žiarenia dochádza k prechodu týchto častíc do stavu excitovaného a pri ich návrate do pôvodného stavu vyžiaria žiarenie o vlnovej dĺžke, ktoré absorbovali. Rôzne vlnové dĺžky sa dosiahnu použitím zdroja polychromatického svetla s mriežkovým monochromátorom, ktorý pretransformuje žiarenie s širokým spektrom na žiarenie so špecifickou vlnovou dĺžkou a následne je ešte ohýbané nastaviteľnou štrbinou [29]. V prípade merania fotovoltaiického článku budeme sledovať generáciu nosičov náboja a výslednú účinnosť vzhľadom na vlnovú dĺžku žiarenia (Obr. 3.1) osvetľovaného článok od UV žiarenia (290 - 380 nm) [30], cez viditeľné žiarenie (380 – 780 nm) [31], až po infračervené žiarenie (780 – 1020 nm) [32].



Obr. 3.1: Intenzita žiarenia slnečného spektra dopadajúceho na zemskú atmosféru a zemský povrch na úrovni mora [33].

Pri vyhodnocovaní sa používa zobrazovanie závislosti IPCE ( Incident Photon-to-Current Efficiency) na vlnovej dĺžke alebo závislosti fotoprúdovej účinnosti na vlnovej dĺžke. IPCE udáva pomer generovaných elektrónov a dopadajúcich fotónov.

Vzťahy pre výpočet IPCE a fotoprúdovej účinnosti  $H_{IP}$ :

$$H_{IP} = \frac{I}{E \cdot A_{cell}} [A \cdot W^{-1}], \quad (6)$$

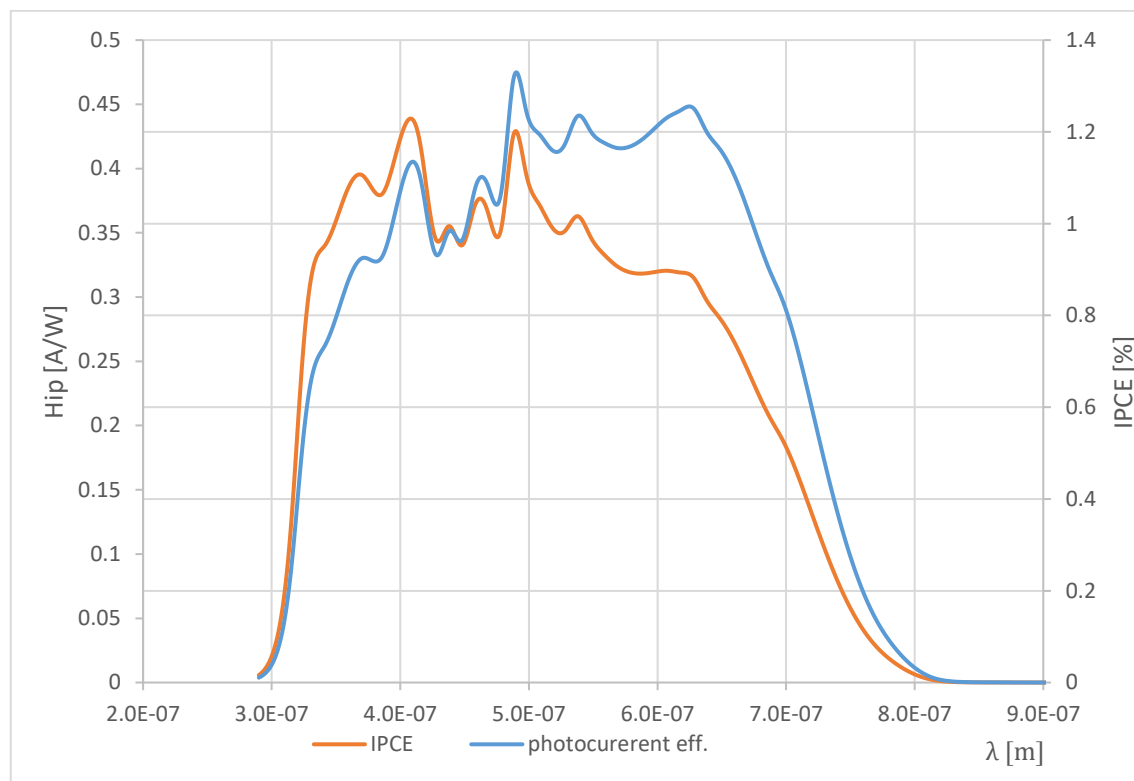
kde  $I$  je prúd článku v A,  $E$  je intenzita žiarenia v  $W/m^2$  a  $A_{cell}$  je plocha článku v  $m^2$ .

$$IPCE = \frac{I}{E \cdot A_{cell} \cdot \lambda} * \frac{h}{c \cdot q_e} * 100 [\%], \quad (7)$$



$h$  je Planckova konštanta  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ , rýchlosť svetla  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  je elementárny náboj [36].

Pomer medzi  $H_{IP}$  a IPCE je daný konštantami a najmä premenlivou vlnovou dĺžkou svetla. Rozdiel metód je možné vidieť v *Graf 3.1*.



Graf 3.1: Porovnanie vyhodnotenia IPCE a prúdovej účinnosti

## 3.5 Metóda impedančnej spektroskopie

Impedančná spektroskopia tiež označovaná ako elektrochemická impedančná spektroskopia EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) je metóda, ktorá skúma vlastnosti kvapalných a pevných materiálov v ich objeme alebo na ich rozhraní. Podľa druhu elektrickej veličiny, ktorou sa látka meria, sa EIS rozdeľuje na galvanostatickú EIS a potenciostatickú EIS.

### 3.5.1 Galvanostatická EIS

Galvanostatická elektrochemická impedančná spektroskopia je založená na pripojení konštantného jednosmerného prúdu, na elektródy meranej vzorky, ktorý je superponovaný malou hodnotou striedavého prúdu, pri napätí obvodu bez záťaže OCP (Open Circuit Potential). Meria sa hodnota striedavého napätia, ktoré je vybudené po prechode napojeného prúdu.

### 3.5.2 Potenciostatická EIS

Opačne ako u galvanostatickej metódy, v tomto prípade sa na elektródy meranej vzorky vloží napätie o určitej hodnote so superponovaným striedavým napätím o malej hodnote ( 5 – 10 mV). Výsledkom merania je striedavá zložka vybudeneho prúdu. Hodnota konštantného napätia sa volí podľa požiadavky na odozvu v určitom pracovnom bode, alebo sa necháva vzorka nezaťažená a meria sa pod OCP. Frekvencia striedavého napätia sa nastavuje od rozsahu MHz až po mHz a mení sa v čase, väčšinou od vyšších kmitočtov k nižším. Frekvenciu je možné nastavovať dvomi spôsobmi, single-sine alebo multi-sine technikou.

- Single-sine

Je vkladaná iba jedna hodnota frekvencie súčasne. Umožňuje merať pri väčších frekvenciách a je kvalitnejšia než multi-sine technika, ale pri menších frekvenciách je rýchlosť merania pomalšia.

- Multi-sine

Súčasne sa môže vkladať až 15 hodnôt frekvencii, ktoré sú obsiahnuté v jednom kmitočte zloženého superpozíciou. Rozsah merania závisí na množstve vkladaných frekvencii a rýchlosť je všeobecne vyššia než u single-sine.

Z nameraných hodnôt prúdu, resp. napätia je podľa Ohmovho zákona vypočítaný odpor vloženého systému. Avšak pri použití striedavých hodnôt meraných veličín je výsledný odpor reprezentovaný vo forme komplexných čísel a závislý na frekvencii a je uvádzaný ako impedancia. Namerané hodnoty sú zobrazované v grafoch podľa Bodeho alebo Nyquista. U Bodeho grafu je absolútna hodnota impedancie zobrazená v logaritmickom merítke v závislosti na frekvencii a fázový posun je tiež vyneseny v závislosti na frekvencii. Nyquistov graf zobrazuje závislosť imaginárnej zložky impedancie systému na reálnej zložke. Namerané spektrum sa analyzuje pomocou hľadania ekvivalentného matematického modelu. Počet elektrických prvkov modelu, by mal byť čo najmenší. Využíva sa sériových a paralelných kombinácií reálnych prvkov ako je odpor, kondenzátor a špecifických prvkov používaných v elektrochémi [34], [35].

### 3.6 Metóda fotoimpedančnej spektroskopie

Typ spektroskopie, pri ktorej je svetelná energia z modulovaného svetelného zdroja absorbovaná vzorkou a dochádza ku generácii fotoprúdu/fotonapätia v článku, ktorý sa meria v rôznych časových intervaloch ako funkcia modulačnej frekvencie svetelného zdroja.

Metódy IMVS (Intensity modulated photovoltage spectroscopy) a IMPS (Intensity modulated photocurrent spectroscopy) sú veľmi podobné metóde EIS, ale namiesto modulovania amplitúdy prúdu alebo napätia signálu, sa moduluje intenzita svetelného lúča osvetľujúceho článok.

V závislosti na použítom meraní, sa článok osvetľuje základnou konštantnou intenzitou, na ktorú je superponovaný sínusový signál o zvolenej amplitúde. Frekvencia sínusového signálu sa počas merania mení, a meria sa fotoprúd, resp. fotonapätie. Touto metódou je možné získať rôzne časovo závislé informácie, ako sú difúzne koeficienty, reakčné rýchlosti a časové konštanty [28].

Podľa zdroja [37] je možné vypočítať čas prenosu náboja  $\tau_{CT}$  a čas rekombinácie náboja  $\tau_R$  z minimálnych charakteristických frekvencií  $f_{min}$  IMPS a IMVS nameraných priebehov. Výpočet vychádza z nasledujúcich rovníc:

$$\tau_{CT} = \frac{1}{2 * \pi * f_{min(IMPS)}} \text{ [s]} \quad (8)$$

$$\tau_R = \frac{1}{2 * \pi * f_{min(IMVS)}} \text{ [s]} \quad (9)$$

## 4 VÝROBA PEROVSKITOVÝCH ČLÁNKOV

Výroba perovskitových fotovoltaických článkov prebiehala z väčšej časti podľa dokumentácie od firmy Ossila [38], ktorá má dlhobojšie skúsenosti s výrobou perovskitových článkov a odkiaľ bol zakúpený priemyselne vyrábaný roztok perovskitu s označením I201, ktorý bol použitý pri výrobe článkov. Celkovo bola pri tejto práci zrealizovaná výroba 3 sérii článkov.

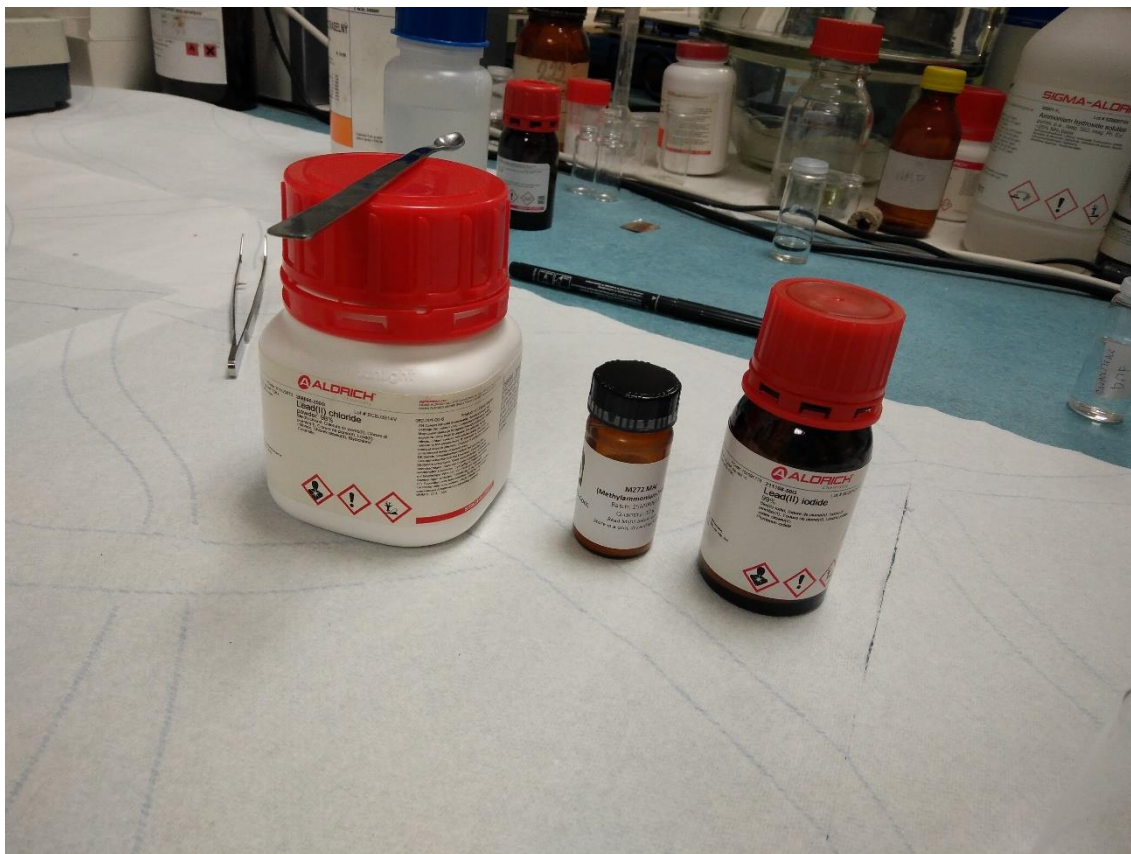
Pri prvej experimentálnej výrobe prebiehali jednotlivé kroky výroby striedavo na Fakulte chemickej VUT a v zariadení Stredoeurópskeho technologického inštitútu v Brne, keďže v tom čase nebol na FCH k dispozícii suchý box a preto sa nanášanie perovskitu uskutočnilo v dusíkovom boxe.

### 4.1 Laboratórna príprava perovskitového roztoku

Výroba perovskitového roztoku prebiehala podľa krokov firmy Ossila s drobnými úpravami a prispôbením sa podmienkam a vybaveniu školského laboratória.

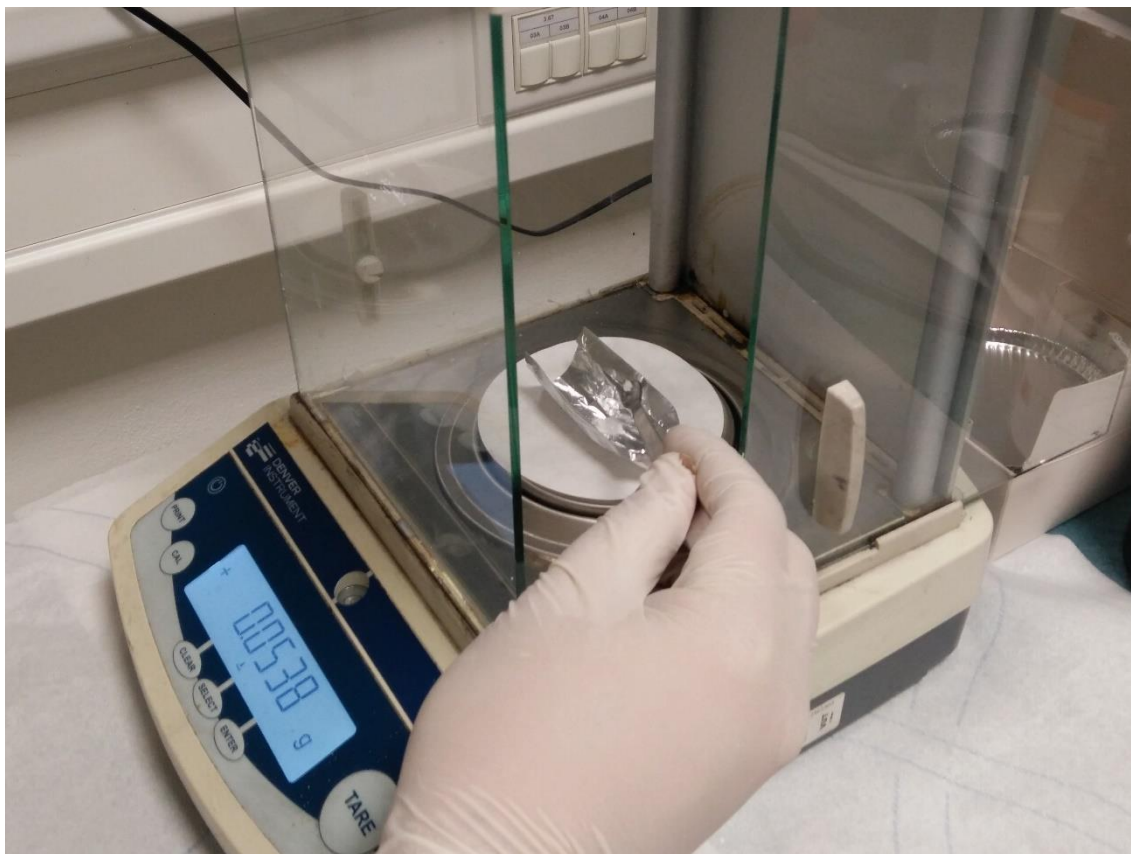
Výrobné kroky perovskitového roztoku:

1. Nová kadička je umytá demineralizovanou vodou DEMI a prepláchnutá izopropyl alkoholom (IPA). Následne sa vloží kadička do sušičky a nechá sa vysušiť. Tak isto je očistená aj magnetická fazuľka ktorá bude použitá na miešanie roztoku a nechá sa vysušiť.
2. Vysušená kadička je vybraná zo sušičky a do dvojsekčnej pipety je namerané 5 ml množstvo dimethylformanamidu DMF, ktorým je naplnená kadička. Na kadičke je označená hladina ryskou a roztok sa vyleje späť do pôvodnej nádoby. Ryska sa robí z dôvodu zmeny objemu DMF po pridaní zvyšných látok.
3. Ustihneme hliníkovú fóliu na ktorej sa budú vážiť látky a z lesklej strany je očistená DEMI vodou a izopropylalkoholom a necháme vysušiť. Po vyschnutí sa z hliníkovej fólie vytvorí vanička vhodná na váženie a je vložená na váhu SL 234. Váhu vynulujeme.



Obr. 4.1: Chemické látky použité na výrobu perovskitového roztoku. Zľava: chlorid olovnatý  $\text{PbCl}_2$ , MAPbI a jodid olovnatý  $\text{PbI}_2$ .

4. Nasleduje váženie látok pre tvorbu perovskitového roztoku. Medzi vážením jednotlivých látok sa váha vynuluje. Látky boli vážené s čo najväčšou presnosťou na 4 desatinné miesta. Dané hodnoty boli vypočítané v predchádzajúcom výskume na FEKT VUT Brno. Dané množstvo je nasledujúce:
- a) 0,1956 g  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  = MAPbI (methylammonium lead jodid)
  - b) 0,0855 g  $\text{PbCl}_2$  = chlorid olovnatý
  - c) 0,1418 g  $\text{PbI}_2$  = jodid olovnatý



Obr. 4.2: Váženie látok na 4 desatinné miesta na hliníkovej fólii.

5. Do kadičky boli navážené látky zosypané a z hliníkovej fólie boli zbytkové častice spláchnuté DMF. Potom sa pipetou doplnil objem kadičky tak, aby bola úroveň roztoku v línii s nakreslenou rýskou. Pre vyššiu presnosť možno použiť menšiu pipetu.
6. Zo sušičky vyberieme magnetickú fazuľku a vložíme pinzetou do kadičky, ktorú následne napustíme dusíkom (je ťažší než vzduch, t.j. nekontaktný) a uzavrieme.
7. Na platničke nastavíme teplotu 70 °C a uzavretú kadičku s roztokom položíme do jej stredu. Postupne začneme navyšovať otáčky na hodnotu 750 ot/min. a dávame pozor na pohyb fazuľky, aby nevyletela. Necháme miešať roztok za tmy po dobu 12 hodín. Výsledný chemický vzorec roztoku je  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$ .



Obr. 4.3: Miešanie roztoku perovskitu uzavretého v dusíkovej atmosfére v kadičke pri teplote 70°C.

## 4.2 Proces výroby perovskitových článkov

V ďalšej časti opíšeme výrobu prebiehajúcu pri výrobe posledných 2 sérii perovskitových článkov, ktorá prebiehala iba v priestoroch FCH s využitím suchého boxu. Jedná sa o výrobu perovskitového fotovoltaického článku invertovanej štruktúry.

Ako nosný substrát boli použité sklíčka s ITO vrstvou zakúpené od firmy Ossila s predpripraveným vzorom elektród, ktoré tvorila spomínaná vrstva ITO.

1. V boxe s laminárnym prúdením vzduchu sa ITO substráty nechali očistiť ultrazvukom v 1% roztoku vysoko čistiacieho prípravku Hellmanex po dobu 5 minút a teplote 70 °C. Substráty sa následne opláchnu dvakrát vo vriacej DEMI vode a ďalej sa nechajú očistiť ultrazvukom v IPA po dobu 5 minút a zase sa dvakrát umyjú vo vriacej DEMI vode. Osušenie sklíčok bolo realizované stlačeným dusíkom.
2. Nanášanie PEDOT:PSS vrstvy: Prefiltrujeme zakúpený roztok PEDOT:PSS cez 0,45  $\mu\text{m}$  PVDF (polyvinylidénfluorid) filter pre odstránenie náhodných častíc a lepšie nanášanie roztoku. Na spincoatri si nastavíme rýchlosť 6000 ot/min. Do pipety sa naberie 35  $\mu\text{l}$  prefiltrovaného PEDOT-u a vypustí sa do stredu rotujúceho substrátu, ktorý sa potom nechá rotovať po dobu 40s pre vytvorenie rovnomernej vrstvy. Následne sa substrát umiestni na platničku s teplotou 120 °C

po dobu kým je nanosená vrstva PEDOT-u na všetkých substrátoch a potom sa zníži na 90 °C. Takto vytvorené substráty sú pripravené na nanášanie perovskitu.

3. Nanášanie vrstvy perovskitu: V suchom boxe musí byť dosiahnutá vlhkosť vzduchu pod 40% pre zabránenie degradácie perovskitu a zlému vykryštalizovaniu vrstvy, ako udáva vo svojich článkoch firma Ossila. Pri výrobe článkov na FCH bola dosiahnutá vlhkosť vzduchu 21-23%.



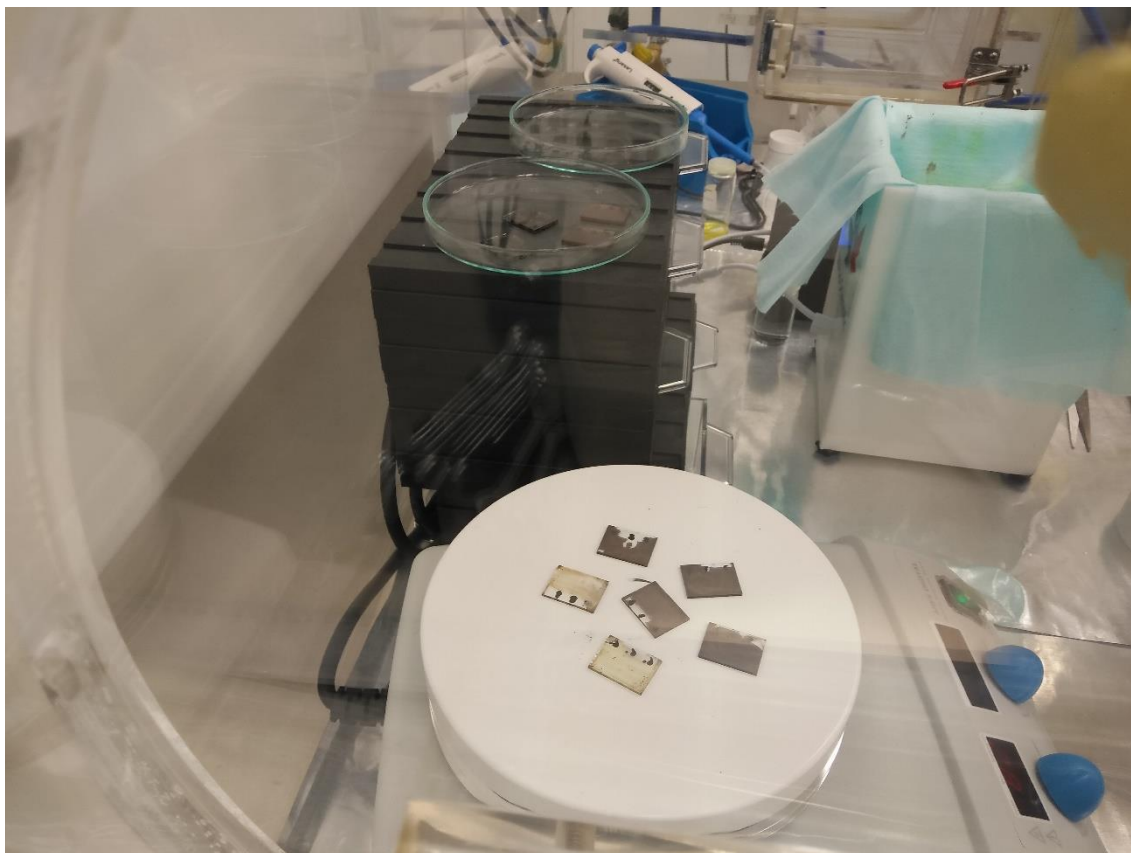
Obr. 4.4: Suchý box v ktorom prebiehalo nanášanie perovskitu pri vlhkosti  $\approx 22\%$ .

Na variči vnútri suchého boxu necháme zohrievať roztok perovskitu po dobu 120 min pred nanášaním, pri teplote 70 °C a potom necháme vychladnúť na izbovú teplotu. Pripravené substráty s ITO a PEDOT:PSS sme nechali na platničke znovu zohriať pri 120 °C na 5 minút pre odstránenie novej vlhkosti, keďže nanášanie týchto vrstiev nebolo realizované v rovnakom boxe. Substrát sme následne vložili na spincoater, nastavili zrýchlenie na 350 ot/s s maximálnymi otáčkami 1000-3000 ot/min. Nastavenie otáčok záviselo na použitom roztoku (školský/priemyselný) a experimentálnom skúšaní, keďže školský roztok mal vyššiu viskozitu ako zakúpený.

Do pipety sa nabralo množstvo 30  $\mu$ l roztoku perovskitu a do stredu točiaceho substrátu sa zo vzdialenosti  $\approx 1$  cm roztok vystrekol a nechá sa točiť 30 s. Takto nanosený roztok perovskitu by mal vytvoriť na substráte svetlo-žltú vrstvu. Substrát premiestnime na platničku s teplotou 80 °C, kde dôjde k jeho



vykryštalizovaniu. Substrát skladáme z platničky po zmene zo svetlo-žltej farby na svetlo hnedú.



Obr. 4.5: Nanesený perovskit na substrát sa nechá vyžíhať pri teplote 80 °C až kým je pozorované zhnednutie vrstvy.

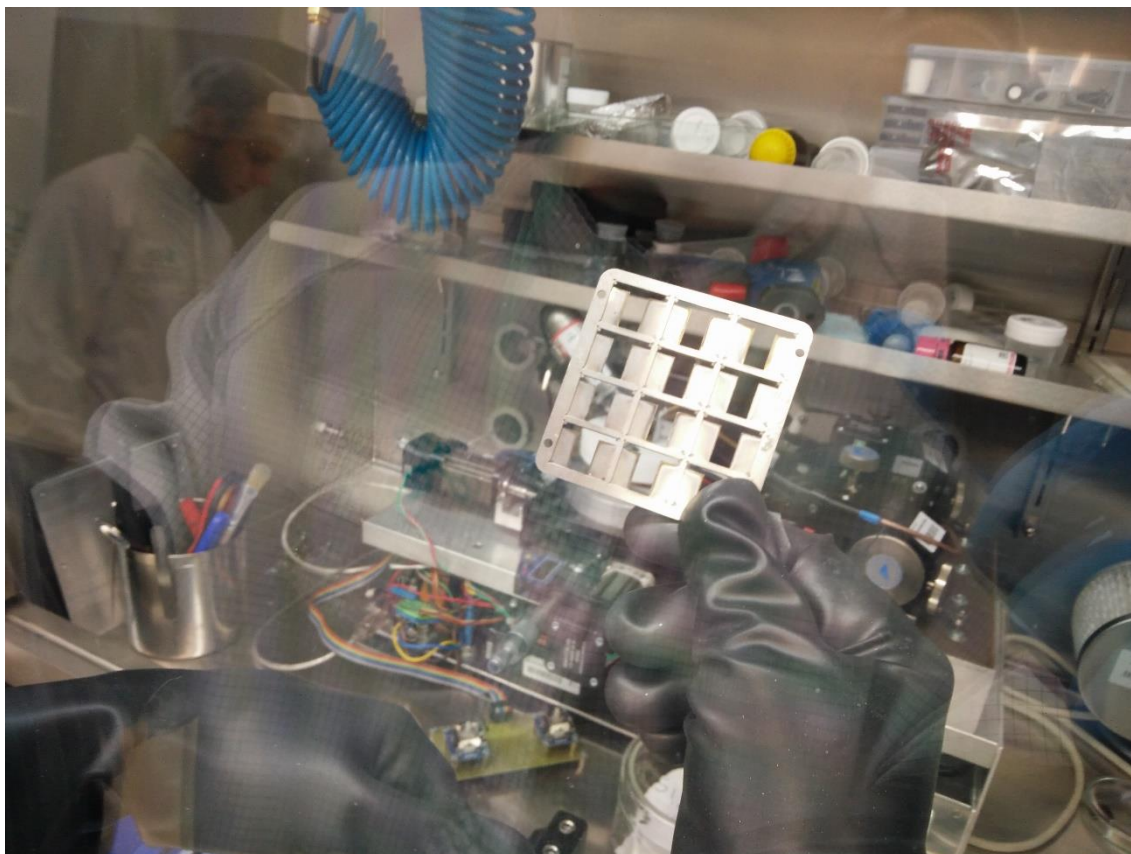
Pri použití nami pripraveného roztoku perovskitu bolo odpozorované, že doba zhnednutia nastala už po 20-40s, na rozdiel od zakúpeného roztoku perovskitu, kedy sme nechali substráty vyžíhať po dobu 1 hodiny, čo odpovedalo aj údaju od výrobcu. Takto pripravené sklíčka sme vložili do samostatných nádobiek a uzavreli.

4. Nanášanie vrstvy PCBM: Mimo suchého boxu sme pripravili roztok z 28,2 mg PC<sub>70</sub>BM a 530  $\mu$ l chlorobenzenu. Sklíčka s perovskitovou vrstvou uzavreté v nádobkách sme zo suchého boxu premiestnili do dusíkového rukavicového boxu. Roztok PCBM vložíme taktiež do dusíkového boxu a necháme miešať magnetickou fazuľkou na variči o teplote 70 °C po dobu  $\approx$  4 hodín. Roztok následne prefiltrujeme 45  $\mu$ m filtrom PTFE (polytetrafluoretylen). Pripravené substráty môžeme postupne umiestňovať na spincoater vnútri dusíkového boxu, ktorý má nastavené otáčky na 1000 ot/min., do pipety naberať 35  $\mu$ l roztoku PCBM a na točiaci sa substrát vypustiť. Substrát necháme rotovať ďalších 30 s po nanesení roztoku. S využitím izopropylalkoholu a chlorobenzenu zotrieme tyčinkou vrstvu PEDOT-u a perovskitu na mieste, kde sa bude nachádzať katóda. Na toto miesto označíme číslo článku.



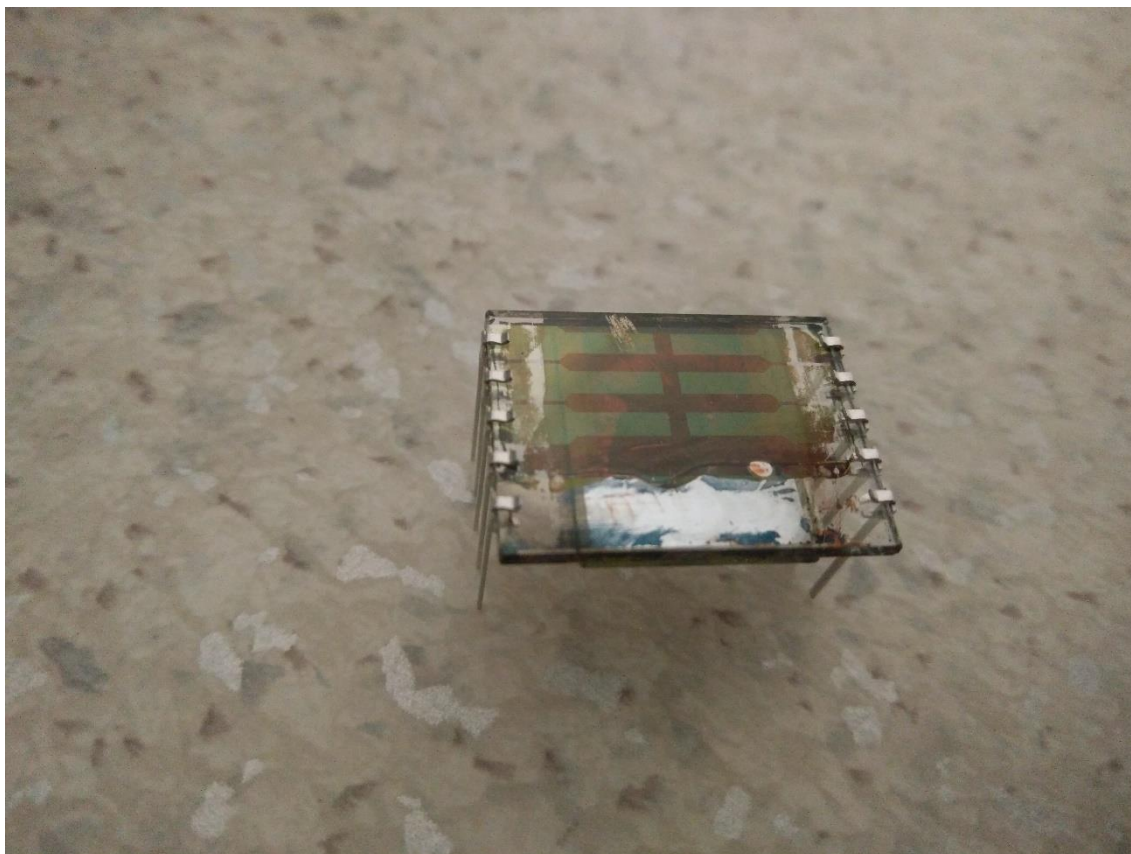
Obr. 4.6: Dusíkový rukavicový box použitý na nanášanie vrstvy PCBM.

5. Depozícia katódy: Takto pripravené články sa cez dusíkový tunel premiestnili do boxu v ktorom sa nachádza naparovacie zariadenie. Substráty sa umiestnia do formy ktorá určuje umiestnenie katód a vloží sa do naparovacieho zariadenia. Pri tlaku  $10^{-6}$  mbar sa nechajú tepelne napariť vápenaté/hliníkové katódy.



Obr. 4.7: Forma na nanášanie katódy na jednotlivé vzorky pomocou naparovacieho procesu.

6. Nakoniec sa na zapúzdrenie článku použije sklíčko, ktoré sa pomocou epoxidovej živice prilepí na článok zo strany katódy a pôsobením UV žiarenia po dobu 30 minút sa nechá vytvrdiť.
7. Osadenie elektród: Hrany enkapsulovaných článkov na miestach pripevnenia elektród sú zbrúsené brúsnym papierom pre ľahšie nasadenie elektród a aby nedošlo k odlomeniu skla. Substráty sú potom očistené izopropyl alkoholom. Následne sa pásiky elektród pripevnia na hrany skla v miestach vrstvy ITO vedúcej k jednotlivým článkom. Prebytočné časti kontaktov odlomíme, na krycie sklo sa článok označí číslom. Takto zhotovený článok je pripravený na meranie.



Obr. 4.8: Výsledný substrát so 6 perovskitovými fotovoltaiickými článkami, na ktoré sú pripevnené elektródy, pripravený na meranie.

## 5 MERANIE VLASTNOSTÍ

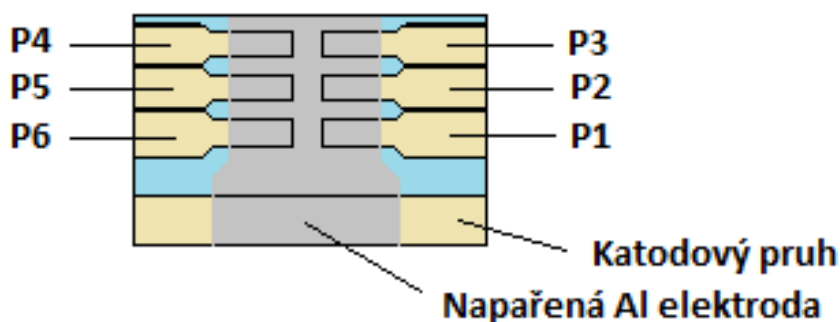
V praktickej časti prebiehalo meranie hodnôt a vlastností perovskitových fotovoltaických článkov vyrobených 24.3. 2017 a 20.4. 2017.

Prvá séria článkov vyrobená vo februári 2017 nevykazovala uspokojivé výsledky a články boli nefunkčné. Pri druhej sérii vyrobenej 24.3. bolo vyrobených 6 vzoriek perovskitových fotovoltaických článkov z komerčného roztoku perovskitu. Z tretej série, kde bolo vyrobených 11 vzoriek, sa vybrali články č.3 a č.2 zo vzorky 9 vyrobenej z komerčného roztoku a články č.1 a č.2 zo vzorky 11 vyrobenej zo školského roztoku.

Na vyhodnocovanie vlastností a porovnávanie článkov boli použité namerané dáta vzoriek 9 a 11 z tretej série.

Na vzorkách sú od výroby pripevnené 3 kontakty z každej strany, ktoré sprostredkujú kontakt a prenos nosičov náboja z FTO/ITO vrstvy. Štvrtý kontakt nie je pripojený na žiadnu vrstvu a posledný piaty kontakt je pripojený na kovovú elektródu. Označenie jednotlivých elektród je možné vidieť na *Obr. 5.1*.

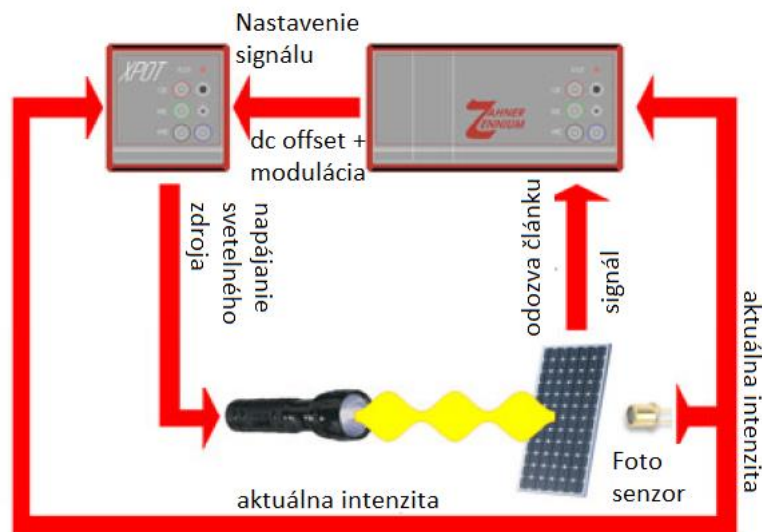
Meranie prebiehalo na meracom prístroji CIMPS od nemeckej spoločnosti Zahner.



Obr. 5.1: Označenie elektród prislúchajúcich perovskitovým fotovoltaickým článkom [39]

### 5.1 Popis prístroja CIMPS

Merací systém Zahner Cimps je navrhnutý so zameraním na dynamické foto-elektrické merania ako je intenzitou modulovaná fotospektroskopia IMPS (Intensity Modulated Photo Spectroscopy). Okrem toho je možné na prístroji merať závislosť jednosmerného prúdu alebo napätia na intenzite, extrakciu náboja a jeho funkcie boli tiež rozšírené o meranie maximálneho výkonu, účinnosti a faktoru plnenia. Intenzitou svetla modulované napätie a prúd sa používajú na dynamickú analýzu prenosovej funkcie podobne ako EIS.



Obr. 5.2: Usporiadanie meracích prístrojov so spätnou väzbou pomocou fotosenzoru [28]

Usporiadanie meracieho prístroja, zdroja svetla a meraného článku je zobrazené na Obr. 5.2. Pri meraní v tejto práci bolo pri použití zdroja WLR02 s/n LS 1367 použité zapojenie so senzorom osvetlenia so spätnou odozvou na intenzitu svetla, s ktorou sa nastavovali presné hodnoty intenzity svetelného zdroja. Článok bol pripojený na potenciostat, ktorým bolo umožnené meniť hodnoty napätia a prúdu na ňom, aby bolo možné merať pri rôznych podmienkach [28].

## 5.2 Použité svetelné zdroje

Na meranie boli použité dva svetelné zdroje. S použitím svetelného zdroja s označením WLR02 s/n LS 1367 sa merali zaťažovacie charakteristiky, extrakcia náboja, statická analýza a dynamické metódy. Tento zdroj má širokopásmovú LED diódu, intenzitu možno nastaviť od  $0 \text{ W}\cdot\text{m}^2$  až po  $420 \text{ W}\cdot\text{m}^2$ . Vzdialenosť zdroja sa nastavuje pomocou dodaného pravítka 10 cm od meraného článku. Druhý svetelný zdroj s označením TLS03 1366 bol použitý na meranie spektrálnej odozvy článku umožňujúci nastavenie vlnovej dĺžky žiarenia od 290 nm až po 1020 nm. Zdroj obsahuje monochromatické diódy. Vzdialenosť konca tohto zdroja je približne 1 mm od meraného článku.

## 5.3 Výsledky merania

V práci boli realizované merania A-V charakteristiky, statickej analýzy a metódy fotospektroskopie, impedančnej spektroskopie EIS a fotoimpedančnej spektroskopie IMPS a IMVS. Uvedené vyhodnotenú hodnoty boli merané v rozpätí 24 hodín od výroby, okrem inak uvedenej doby merania.

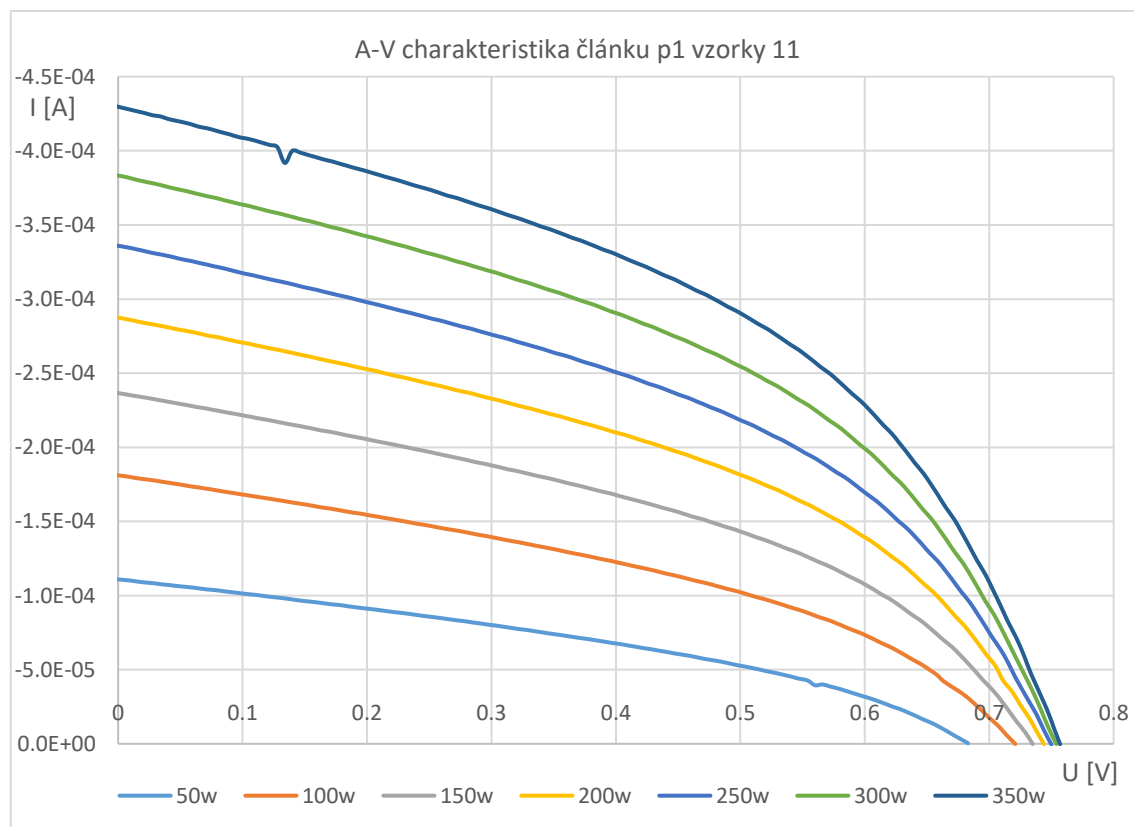
### 5.3.1 Ampér-voltová charakteristika

Meranie A-V charakteristiky sa v programe Thales spustí nasledovne: Hlavné menu -> Optional Methods -> Controlled IMPS/IMVS. V zobrazenom okne boli nastavené parametre podľa tabuľky Tab. 5.1.

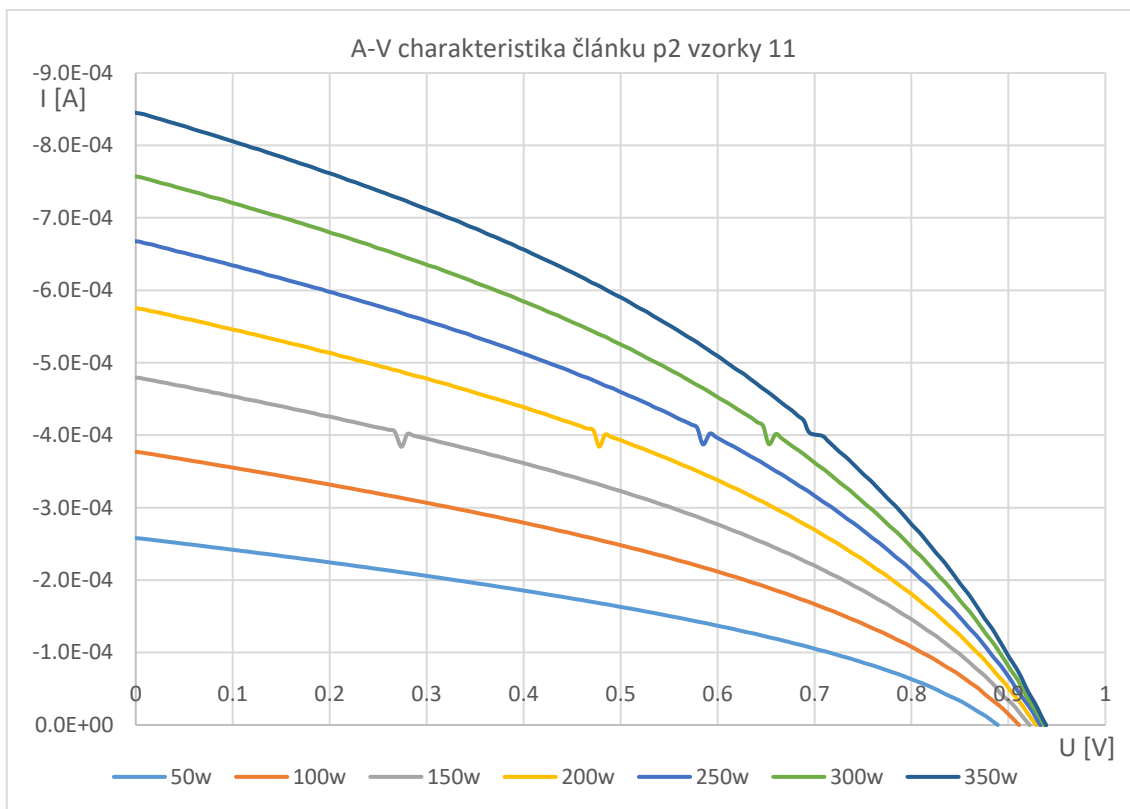
Tab. 5.1: Nastavené parametre pri meraní A-V charakteristiky

Intenzita zdroja	0 – 350 W / krok 50 W
Scan rate	25 mV / 0,25 s
Transfer function	photocurrent

Následne bolo spustené meranie ->Start Max. P & FF.



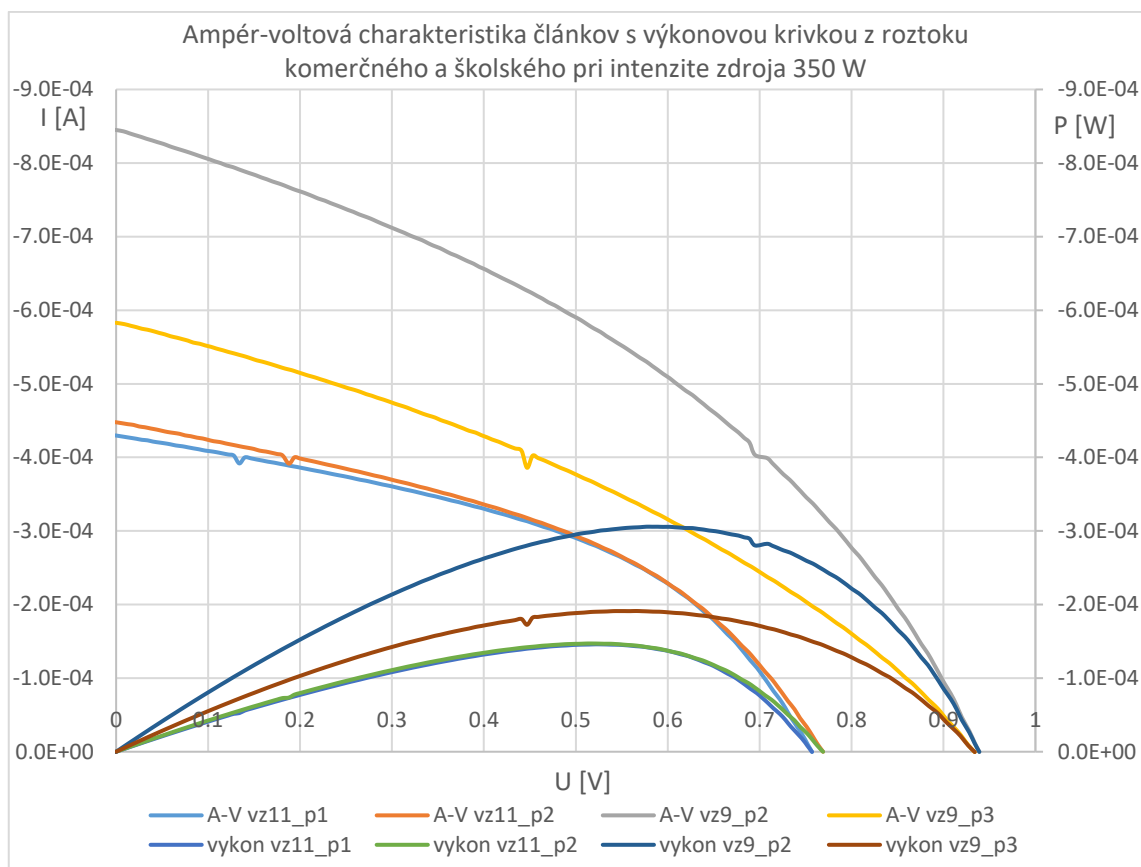
Graf 5.1: A-V charakteristika článku p1 vzorky 11 pre rôzne hodnoty intenzity žiarenia.



Graf 5.2: A-V charakteristika článku p2 vzorky 9 pre rôzne hodnoty intenzity žiarenia.

V grafoch Graf 5.1 a Graf 5.2 sú zobrazené A-V charakteristiky článkov. Jedná sa o jeden článok z komerčného roztoku a jeden článok z roztoku vyrobeného na fakulte. Ako sa dá všimnúť, článok zo školského roztoku dosahuje vyšší faktor plnenia ako článok z komerčného roztoku. Porovnanie číselných hodnôt je v Tab. 5.2. Nižšie hodnoty  $U$  článku zo školského roztoku, môže byť spôsobený tenšou vrstvou perovskitu na článku, tým zníženú generáciu nosičov náboja.





Graf 5.3: Ampér-voltová charakteristika perovskitových fotovoltaických článkov pri intenzite zdroja 350 W po 1 dni výroby

V Graf 5.3 môžeme vidieť porovnanie A-V charakteristík a výkonových kriviek perovskitových článkov pri intenzite žiarenia zdroja 350 W. Porovnané sú články p3 a p2 zo vzorky 9 z komerčného roztoku a články p1 a p2 zo vzorky 11 z roztoku školského. Ako je z grafu zrejmé, výkon článkov z komerčného roztoku dosahujú vyššie hodnoty výkonu, taktiež majú vyššie napätie naprázdno a aj prúd nakrátko. Malé skoky v priebehoch pri prúde 400uA sú pravdepodobne spôsobené zmenou rozsahu prístroja.

Tab. 5.2: Tabuľka nameraných a vypočítaných parametrov meraných článkov pri intenzite zdroja 350 W

Článok	vz9_p2	vz9_p3	vz11_p2	vz11_p1
Uoc [V]	0.939	0.934	0.769	0.757
Isc [uA]	-845.1	-582.9	-447.9	-429.9
Pmax [uW]	305.8	191.2	147	145.9
FF	0.385	0.351	0.427	0.448
Imp [uA]	-519.1	-341.8	-288.3	-279.7
Ump [V]	0.589	0.559	0.519	0.522
$\eta$ [%]	14.56	9.10	7.00	6.94

Výpočet účinnosti článku p2 vzorky 9 podľa vzťahu (5):

$$\eta = \frac{U_{mp} \times I_{mp}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{E \times A_{cell}} = \frac{305.8 * 10^{-6}}{350 * 6 * 10^{-6}} = 0.1456 = 14.56\%$$

Vypočítané hodnoty účinností článkov sú príliš veľké, pretože články boli taktiež premerané na solárnom simulátore, kde vykazovali hodnoty približne dva-krát menšie. Vysoké vypočítané hodnoty, môžu byť spôsobené nepresnou hodnotou intenzity zdroja, nakoľko lúč zdroja je úzko zameraný na osvetľovaný článok a spätno-väzobný senzor je mimo priamej dráhy lúča, preto naň pravdepodobne dopadá žiarenie o nižšej intenzite a tým pádom zosilňuje žiarenie dopadajúce na článok. Taktiež predpokladaná plocha článku sa môže líšiť od skutočnosti.

### 5.3.2 Statická analýza

Pri tomto meraní bol použitý rovnaký zdroj ako pri meraní A-V charakteristiky.

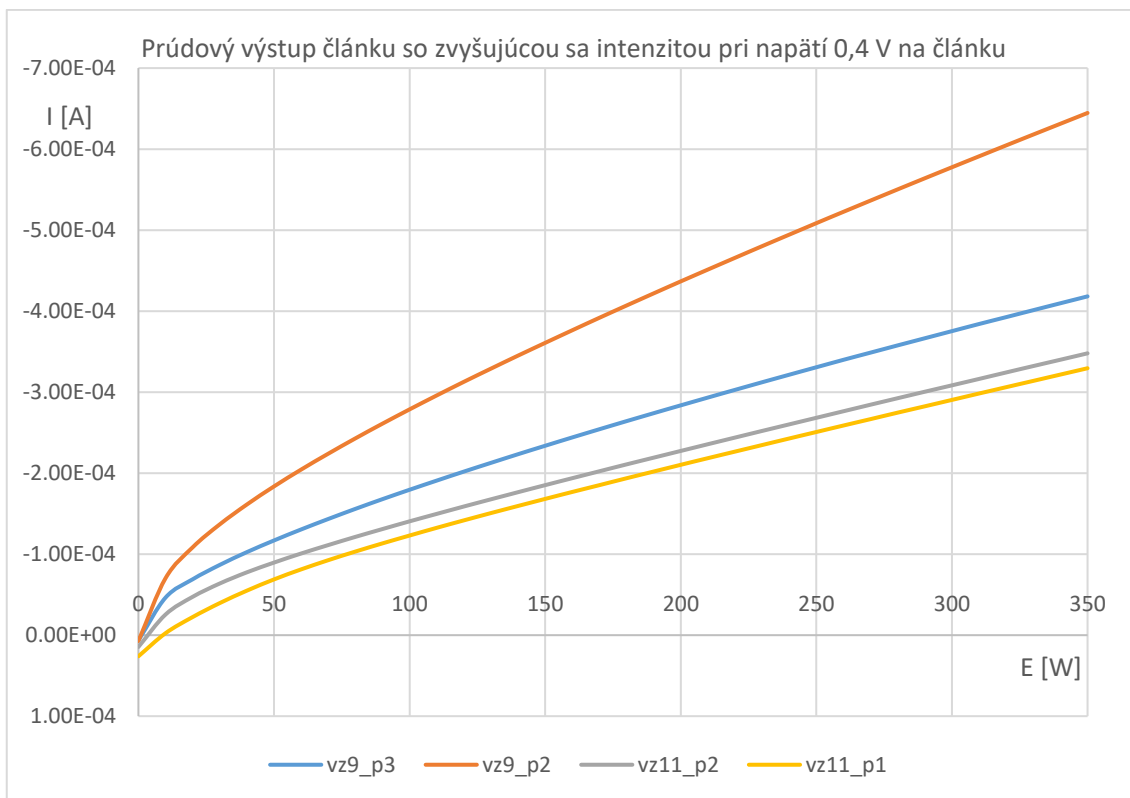
Tab. 5.3: Nastavenie parametrov článku pri statickej analýze

Potenciostat	ON
Voltage	0-0.8 V / krok 0.2V

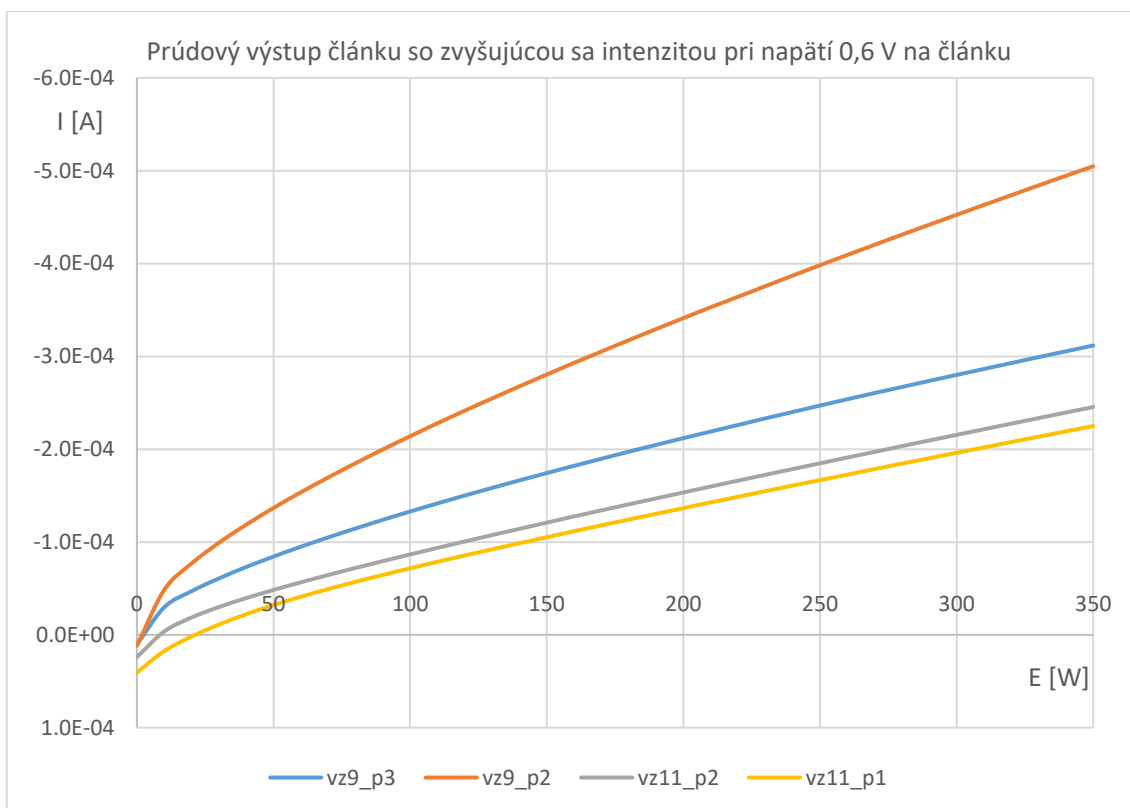
Tab. 5.4: Nastavenie parametrov pri spustení Static TF

Starting value	0 W
Ending value	350 W
stepwidth	10 W
Settling time	1 s

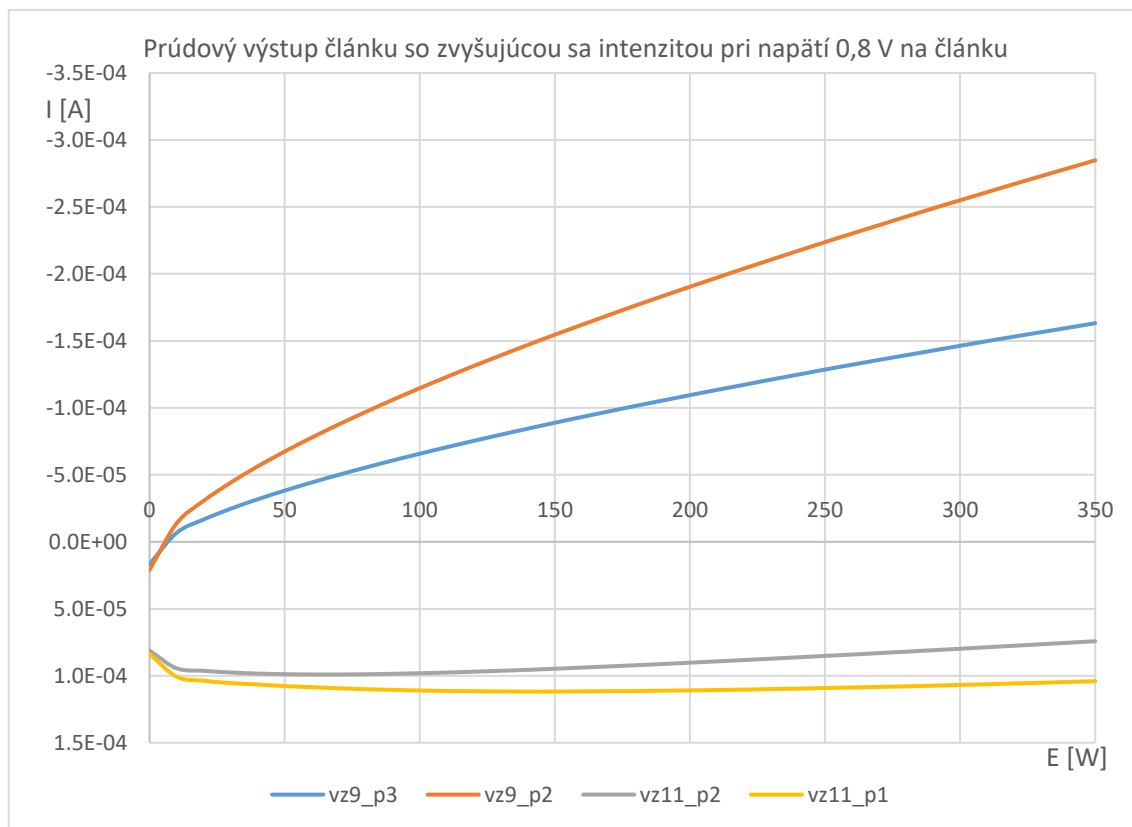
Následne boli zmerané charakteristiky závislosti výstupného prúdu článku na intenzite žiarenia v určitých bodoch A-V charakteristiky, podľa nastaveného napätia na článku. V tabuľkovom editore boli dáta spracované a vynesené do grafov.



Graf 5.4: Statická analýza článkov pri priloženom napätí 0,4 V



Graf 5.5: Statická analýza článkov pri priloženom napätí 0,6 V



Graf 5.6: Statická analýza článkov pri priloženom napätí 0,8 V

Ako je z grafov zrejmé, prúd sa so zvyšujúcou intenzitou zvyšuje, ale s priloženým vyšším napätím je naopak hodnota výstupného prúdu menšia. Tento poznatok vyplýva aj z A-V charakteristiky, keďže priložené napätie predstavuje rôznu záťaž pre jednotlivé články. Pri napätí 0,8 V sa články so školským perovskitovým roztokom správali ako spotrebiče, keďže takéto napätie nemohlo byť na článkoch vygenerované.

### 5.3.3 Analýza článkov metódou IMPS

Meranie sa nastavuje v menu Controlled IMPS/IMVS. Postupne sa nastaví parametre zdroja a parametre rozmetania frekvencií.

Tab. 5.5: Source control – parametre zdroja

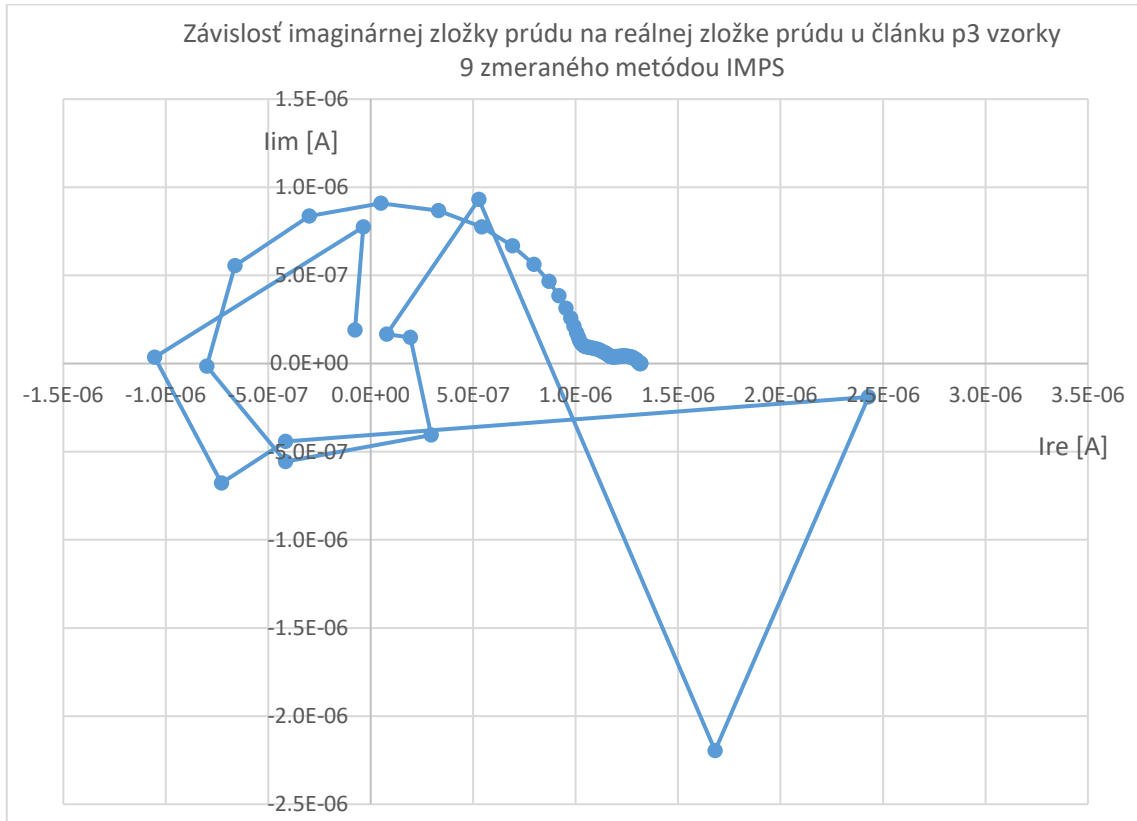
Intenzita zdroja	350 W
Amplitúda kmitania	200 mV

Tab. 5.6: Sweep&EIS setup - nastavenie

Rozsah frekvencií	100 mHz – 7 Mhz
Smer	zhora nadol

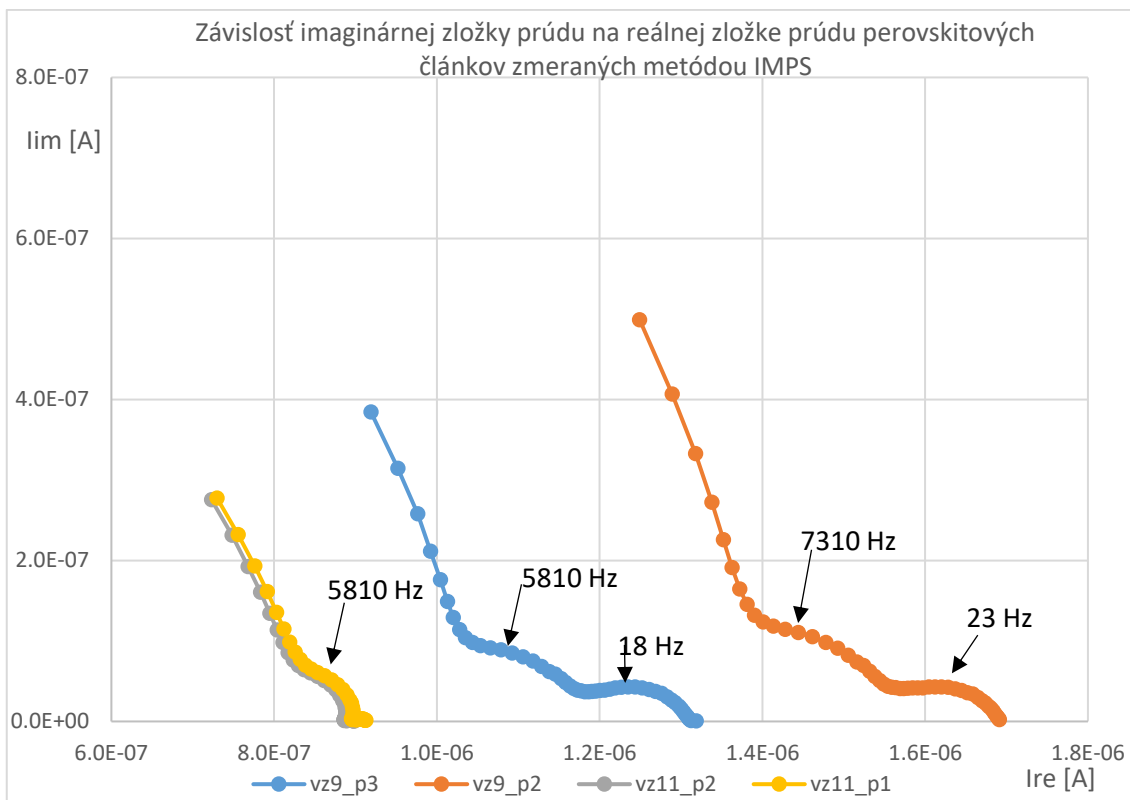
Amplitúdu sínusového signálu zdroja sme zvolili približne 10-krát menšiu než napätie zdroja pri intenzite 350 W/m. Transfer function necháme na photocurrent, napätie na článku 0 V a meranie spustíme kliknutím na Start Dynamic TF.

Ako môžeme vidieť v *Graf 5.7*, v článku pri vyšších frekvenciách dochádzalo k rozkmitaniu a preto boli priebehy orezané na rozsah frekvencií 100 mHz – 57.3 kHz, kde sa hodnoty nachádzali v kladných osiach. Pri vyšších frekvenciách môže dochádzať k rekombinácii náboja a k zmene fáze, čo sa prejavuje prechodom krivky do záporných hodnôt.

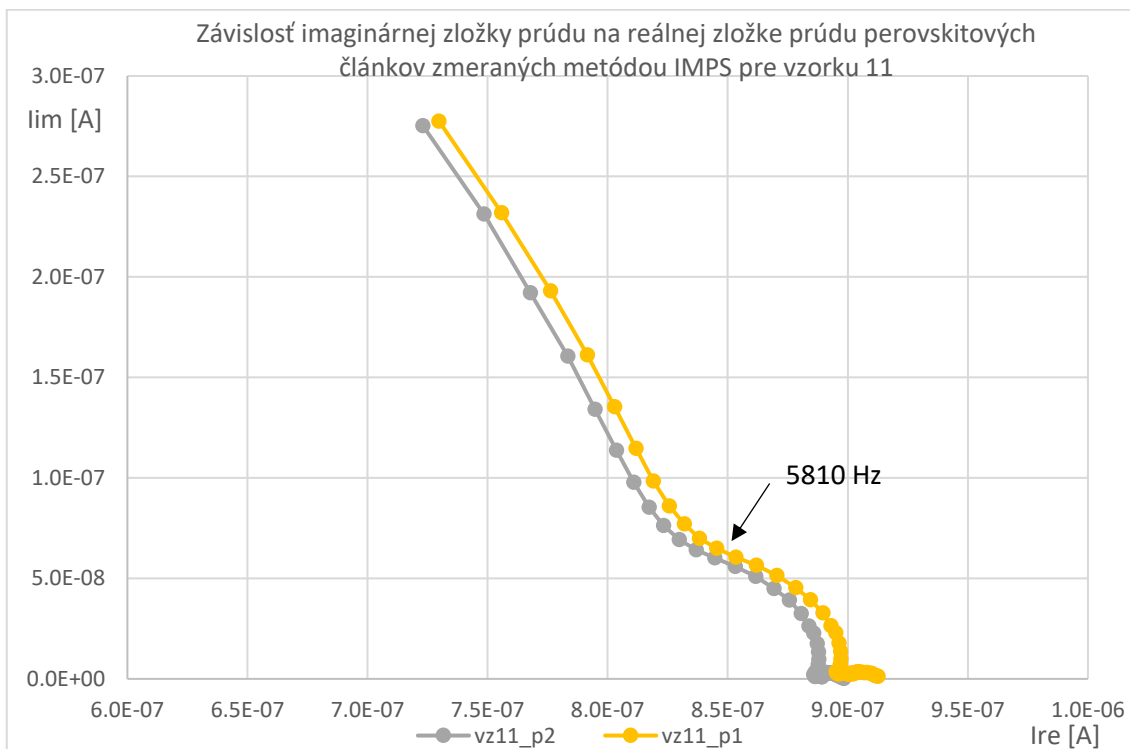


Graf 5.7: Nyquistov graf imaginárnej zložky prúdu na reálnej u článku p3 vzorky 9 pre rozsah frekvencií 100 mHz – 7 MHz

V Graf 5.8 a Graf 5.9 môžeme vidieť výsledné priebehy po meraní metódou IMPS. Priebehy sa u článkov z komerčného roztoku zhodujú, majú 3 vrcholky, zatiaľ čo u článkov zo školského roztoku je priebeh iný. Pravdepodobne môže za absenciu prvého vrcholu narušená vrstva alebo rozhranie medzi vrstvami.



Graf 5.8: Graf závislosti imaginárnej zložky prúdu na reálnej meraním metódou IMPS, s vyznačením charakteristických frekvencií



Graf 5.9: Graf závislosti imaginárnej zložky prúdu na reálnej meraním metódou IMPS, s vyznačením charakteristických frekvencií s priblížením na vzorku 11

Podľa rovnice (8) sme následne vypočítali predpokladané doby života nosičov náboja z frekvencií patriacim hodnotám priebehov. Charakteristické frekvencie sú frekvencie RC členov, ktoré sa nám ale nepodarilo odsimulovať. Nevieme presne určiť, či ide o presné doby, taktiež nevieme určiť ktorým vrstvám článku prislúchajú jednotlivé vrcholky, nakoľko ide o nepreskúmanú metódu a vo svete sa stále skúmajú vlastnosti ktoré spôsobujú takéto priebehy – kladné a záporné hodnoty na reálnej osi. Pre presnejšie určenie javov prebiehajúcich v článkoch by bolo potrebné spraviť chemické analýzy.

V Tab. 5.7 sú vypočítané doby prenosu náboja pre všetky vrcholky z grafov. Doba prenosu, tým pádom života nosičov je u komerčných článkov vyššia ako u článkov so školským roztokom. Rozdiel medzi článkami je ako už bolo spomenuté, pravdepodobne spôsobený rozdielnou dobou kryštalizácie perovskitu na platničke a tiež rôznou viskozitou roztokov.

Výpočet doby prenosu náboju prvého vrcholku článku p2 vzorky 9:

$$\tau_{CT1} = \frac{1}{2 * \pi * f_{\min(IMPS)}} = \frac{1}{2 * 3,14 * 23} = 0.0069 \text{ s}$$

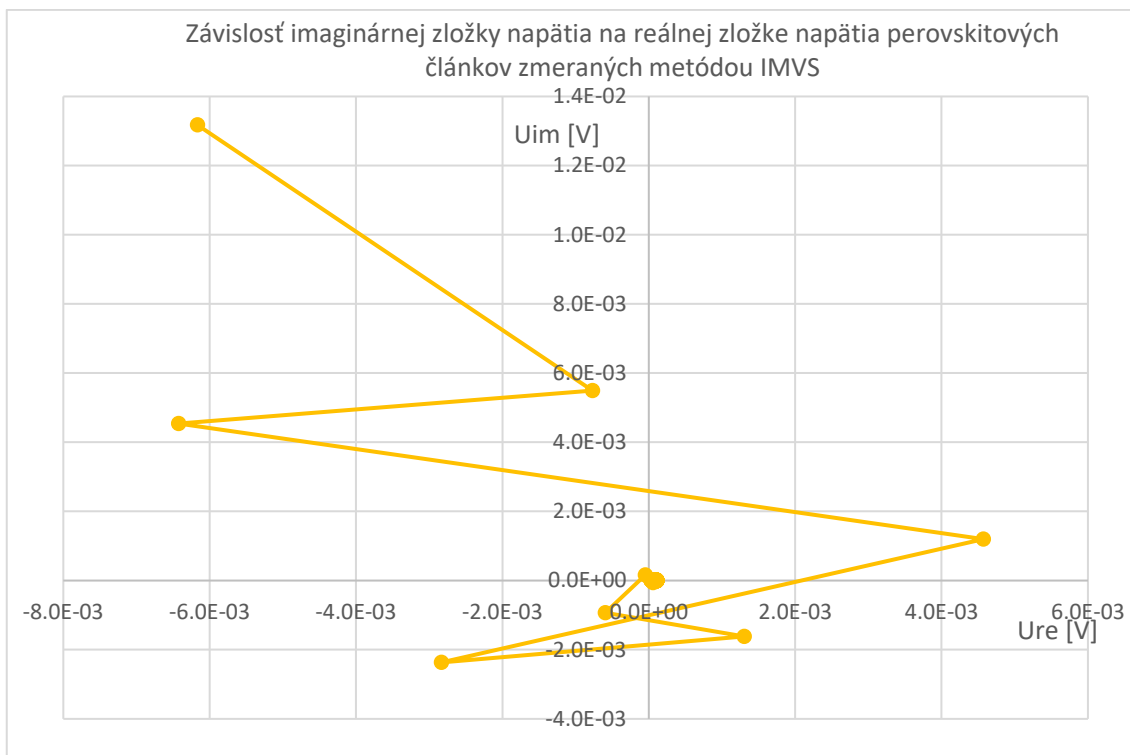
Tab. 5.7: Vypočítané doby prenosu náboja článkov pre všetky vrcholky v grafoch.

článok	f [Hz]		$\tau_{ct1}$ [s]	$\tau_{ct2}$ [s]
	1. výbežok	2. výbežok		
p3_vz9	18	5810	0.0088	2.74E-05
p2_vz9	23	7310	0.0069	2.18E-05
p2_vz11		5810		2.74E-05
p1_vz11		5810		2.74E-05

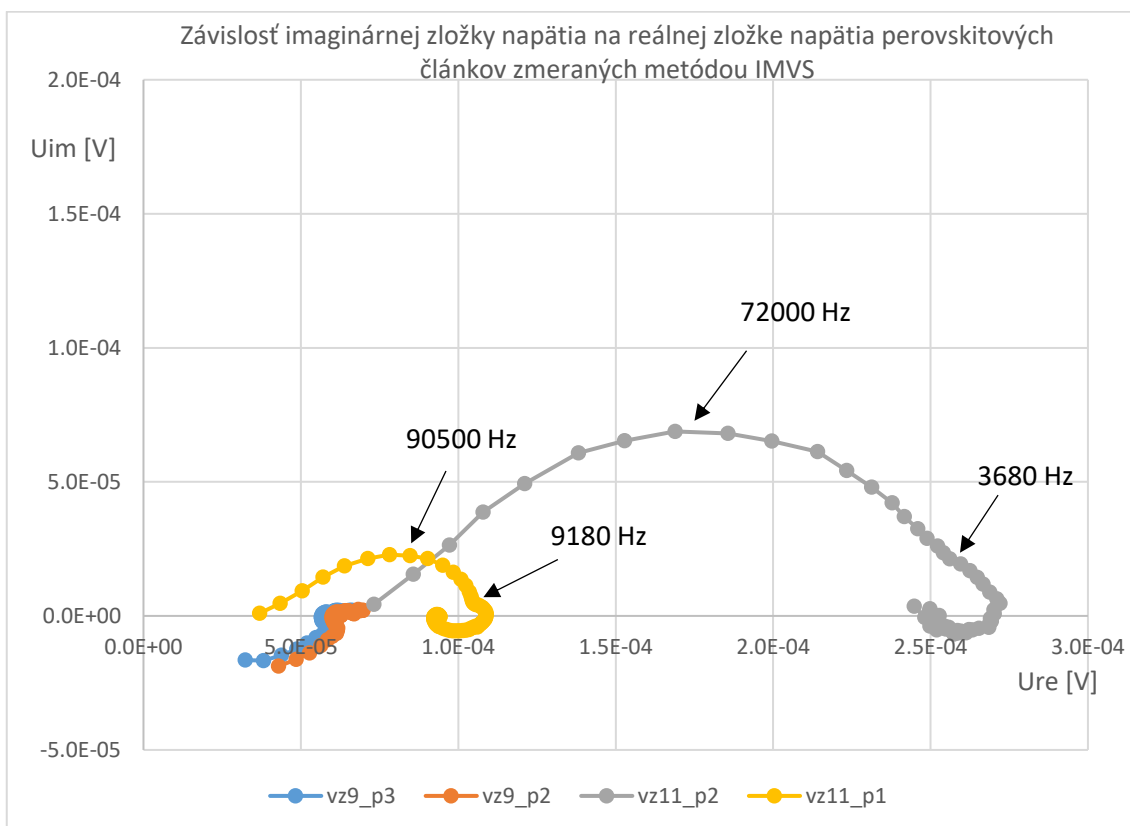
### 5.3.4 Analýza článkov metódou IMVS

Nastavenia sú rovnaké ako pri meraní metódou IMPS, vid' Tab. 5.5 a Tab. 5.6. Transfer function zmeníme na photovoltage a meriame pri 0 A.

Namerané hodnoty sme vyniesli do Graf 5.11 v rozsahu 100 mHz – 367 kHz, pri vyšších kmitočtoch bolo zreteľné zakmitávanie obvodu ako je vidieť v Graf 5.10, ktoré mohlo byť spôsobené aj neschopnosťou prístroja reagovať na javy prebiehajúce v článku. Pri nízkych frekvenciách dochádza k zmene fáze napätia a k zakmitávaniu, ktoré môže byť spôsobené rekombináciou nosičov.



Graf 5.10: Závislosť imaginárnej zložky napätia na reálnej zložke u článku p1 vzorky 11 v celom rozsahu meraných frekvencií



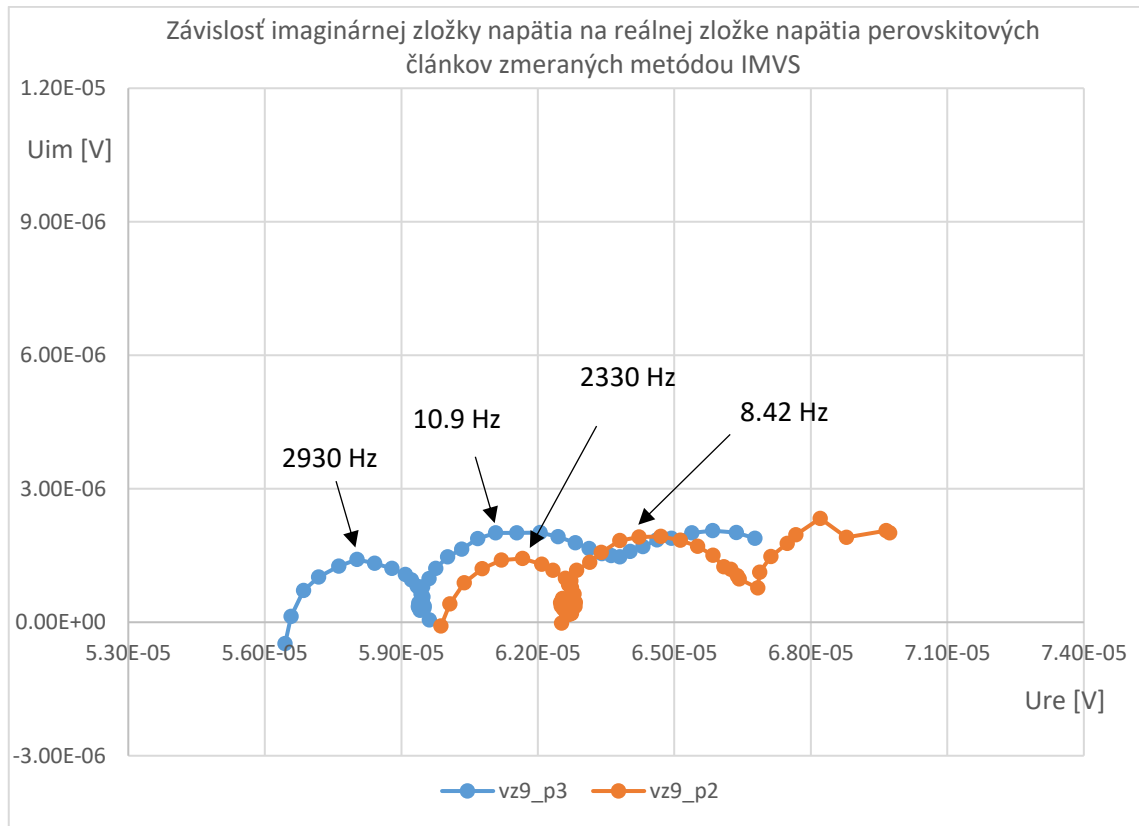
Graf 5.11: Závislosť imaginárnej zložky napätia na reálnej meranej metódou IMVS



Priebehy pre vzorku 11 sú výrazne odlišné od priebehov vzorky 9. Pri rozsahu rovnakých frekvencií, dochádza pri vzorku 11 už pri malých frekvenciách k prechodu zo zápornej časti osi y do kladnej, zatiaľ čo u vzorky 9 je priebeh pri malých frekvenciách už od začiatku v kladnej časti osi y a prechádza do zápornej.

Do Graf 5.12 sme potom vyniesli približené priebehy vzorky 9 s vyznačenými charakteristickými frekvenciami. Rozsah grafu je zúžený na 100 mHz – 7310 Hz, keďže zvyšné hodnoty sú mimo kladných hodnôt. Ako je vidieť nastávajú tam zatiaľ neobjasnené javy na vzniknutých prechodoch.

Podľa rovnice (9) sme vypočítali dobu rekombinácie nosičov náboja článku. Rôzne hodnoty sú pravdepodobne spôsobené rôznou rekombináciou v rôznych vrstvách článku. Tak ako bolo uvedené u IMPS, nevieme presne určiť o ktoré vrstvy ide.



Graf 5.12: Závislosť imaginárnej zložky napätia na reálnej meranej metódou IMVS pre vzorku 11

Výpočet doby rekombinácie náboju prvého vrcholku článku p3 vzorky 9:

$$\tau_{R1} = \frac{1}{2 * \pi * f_{\min(IMVS)}} = \frac{1}{2 * 3.14 * 8.42} = 0.0189 \text{ s}$$

V Tab. 5.8 sú vypočítané doby rekombinácie nosičov náboja pre odhadované charakteristické frekvencie jednotlivých výbežkov pravdepodobne prislúchajúcich jednotlivým rozhraniám článku.

Tab. 5.8: Vypočítané doby rekombinácie nosičov náboja

článok	f [Hz]			$\tau_{R1}$ [s]	$\tau_{R2}$ [s]	$\tau_{R3}$ [s]
	1.výbežok	2.výbežok	3.výbežok			
vz9_p3	8.42	2330		1.89E-02	6.83E-05	
vz9_p2	10.9	2930		1.46E-02	5.43E-05	
vz11_p2		3680	72000		4.32E-05	2.21E-06
vz11_p1		9180	90500		1.73E-05	1.76E-06

### 5.3.5 Impedančná spektroskopia

Impedančná spektroskopia sa merala pri vypnutom svetelnom zdroji. Na článku sme nastavovali napätie od 0 do 0.8 V pri budení sínusovým signálom o amplitúde 10 mV pripojeným na článok.

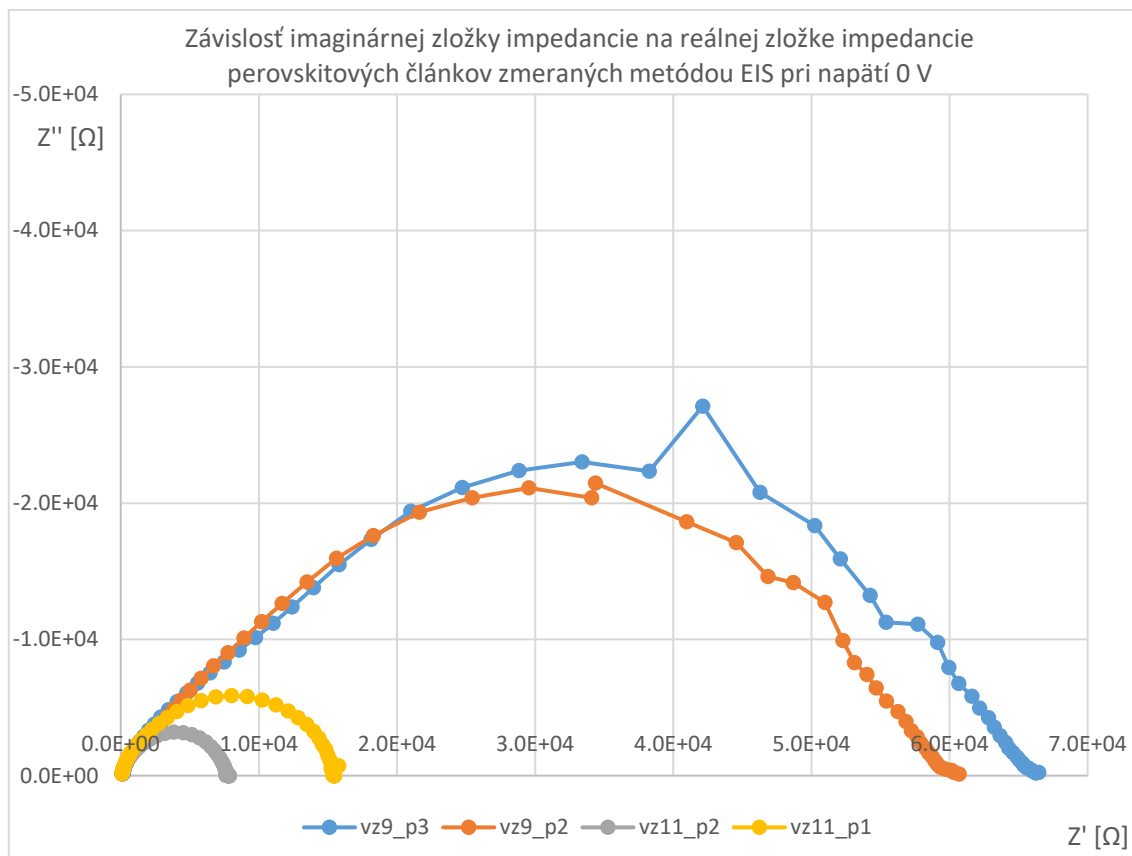
Tab. 5.9: Hodnoty nastavované na článku

Napätie na článku	0 - 0.8 V
Amplituda sinusového signálu	10 mV

Tab. 5.10: Nastavenie rozmietaťnia v Sweep&EIS setup

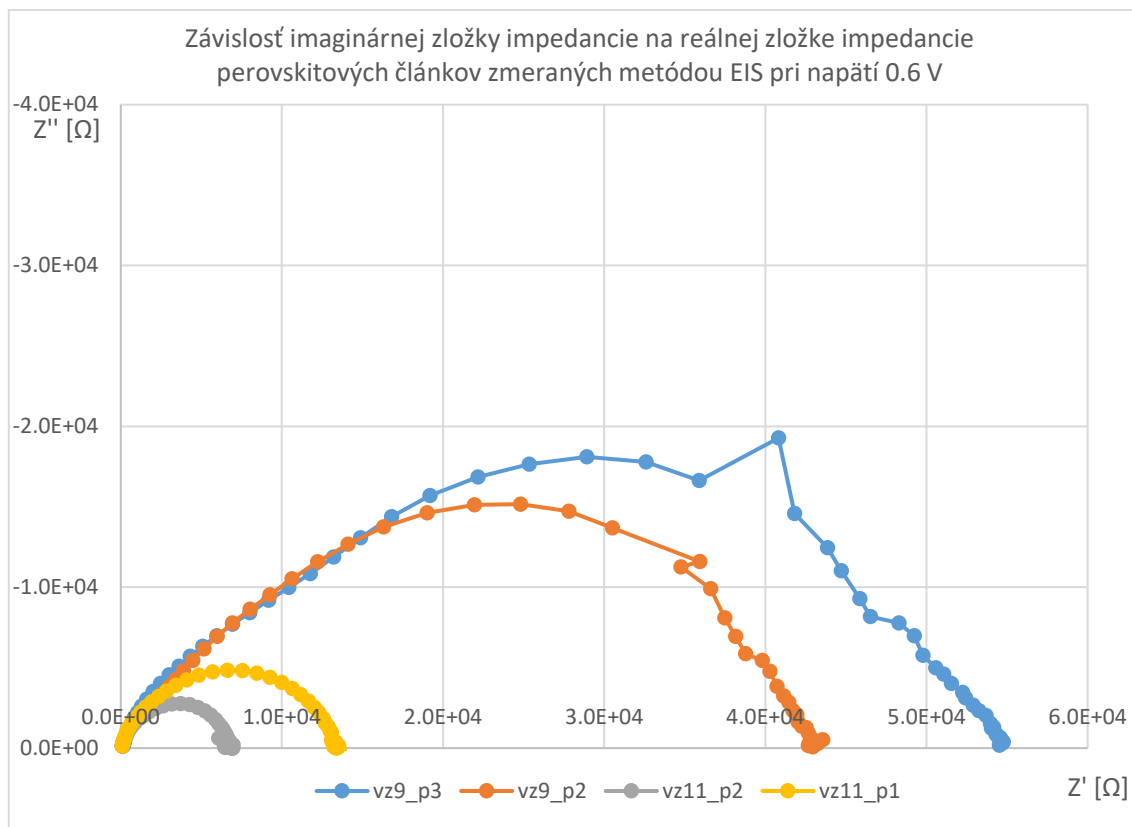
Rozsah frekvencií	100 mHz – 1 Mhz
Smer	zhora nadol

V Graf 5.13 a Graf 5.14 sú zobrazené zmerané priebehy elektro-impedančnej spektroskopie pri rôznom napätí na článkoch. Články vyrobené zo školského roztoku perovskitu javia vyššie hodnoty vodivosti ako články z komerčného roztoku.



Graf 5.13: Priebehy impedancie článkov po meraní elektro-impedančnou spektroskopiou pri napätí 0 V

Priebehy elektro-impedančnej spektroskopie sme sa pokúsili aj nasimulovať, ale kvôli ich náročnosti, kedy by náhradný obvod pri simulácii obsahoval viacero prvkov, sme sa obmedzili na odčítanie odporu pri nízkych frekvenciách. Hodnoty sme znovu orezali tak, aby sa nachádzali iba v kladnej časti osi y. Pri menších frekvenciách dochádzalo k malému zakmitaniu obvodu.



Graf 5.14: Priebegy článkov po meraní elektroimpedančnou spektroskopiou pri napätí na článku 0.6 V

V Tab. 5.11 sú odčítané hodnoty pre jednotlivé články pri napätí 0 V. Vidíme, že články vzorky 9 z komerčného roztoku majú vyššie hodnoty odporu pri vysokých frekvenciách. Vyššie hodnoty odporu môžu byť spôsobené práve roztokom perovskitu, jeho vykryštalizovaním, viskozitou pred nanosením a následným zapekaním.

Tab. 5.11: Odčítané hodnoty odporov pri nízkych frekvenciách pre EIS pri napätí na článku 0 V

	článok			
prvok	p3_vz9	p2_vz9	p2_vz11	p1_vz11
R [Ω]	55000	60700	6700	13200

### 5.3.6 Spektrálna analýza

Toto meranie bolo realizované s využitím zdroja TLS03 1366. Nastavenie programu: Hlavné menu -> Optional methods -> Photo-Electrochemical Tests -> Photocurrent Spectroscopy. V zobrazenom menu sa nastavili nasledovné parametre:

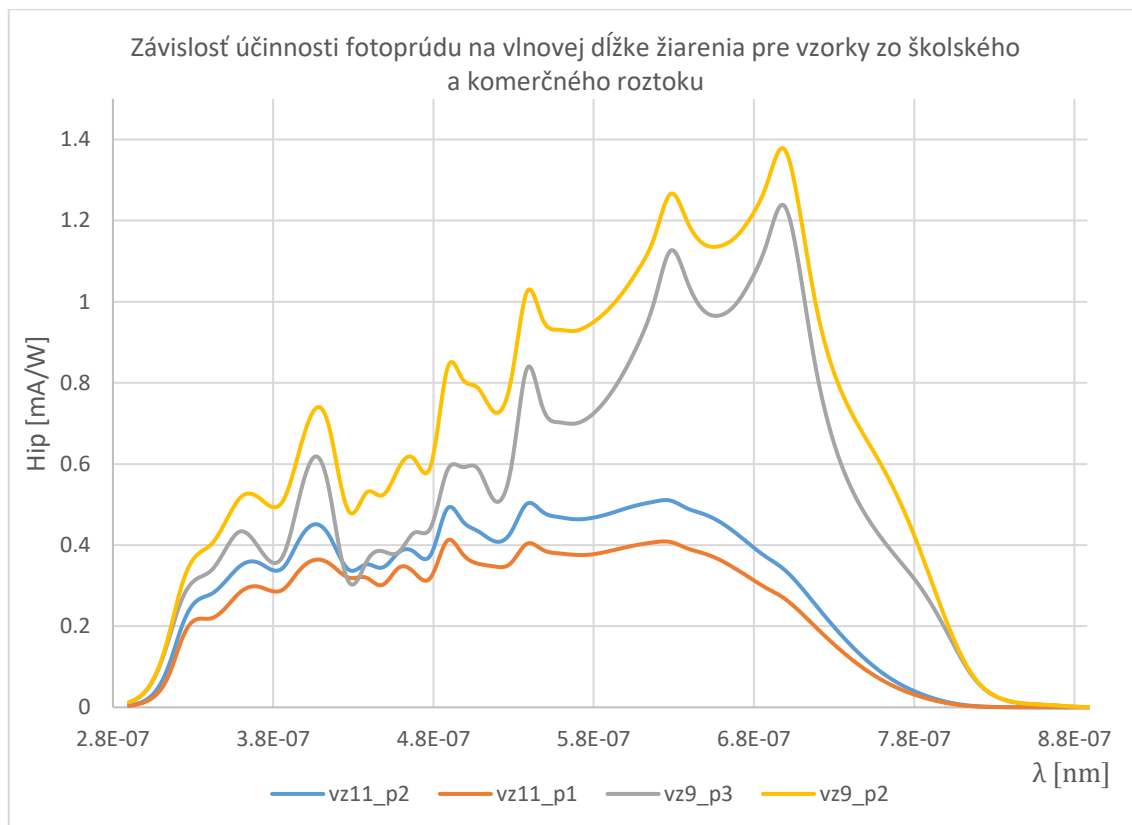
Tab. 5.12: Nastavenie parametrov zdroja pre spektrálnu analýzu

Intenzita zdroja	100%
Spôsob merania	Mixed

Tab. 5.13: Nastavenie parametrov merania pre spektrálnu analýzu

Default	535 nm
Range	290 - 1020 nm
Resolution	10 nm
Settling	1 s

Meranie sa spustí tlačítkom Start Spectrum.



Graf 5.15: Spektrálna analýza článkov pri použití vlnovej dĺžky žiarenia v rozsahu 290 – 1020 nm

V grafe Graf 5.15 je možné vidieť odozvu fotoprúdovej účinnosti, respektíve odozvu generovaného fotoprúdu v závislosti na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia. Perovskitové fotovoltaické články by mali najviac reagovať na vlnovú dĺžku svetla okolo 400 nm, čomu odpovedá vrcholok v priebehoch. Väčšie namerané hodnoty pri článkoch s komerčným roztokom a teda ich generácia prúdu pri osvetľovaní žiarením s vyššou vlnovou dĺžkou môže byť spôsobená rozdielnym vykryštalizovaním perovskitu pri výrobe, keďže ako bolo spomenuté, zapekali sa rôznu dobu. To mohlo spôsobiť vznik rozhrania s rôznou energetickou šírkou pásma. Články s komerčným roztokom v porovnaní s článkami so školským roztokom majú lepšiu odozvu v celom spektre svetla. Tenšia vrstva perovskitu u článkov vzorky 11 je tiež možným dôvodom slabšej generácie nosičov náboja.

## 6 ZÁVER

Táto bakalárska práca sa zaoberá problematikou perovskitových fotovoltaických článkov, ich výrobou a meraním charakteristík so zameraním na porovnanie perovskitových článkov vyrobených z komerčného roztoku a článkov vyrobených z roztoku vyrobeného na fakulte.

V úvode práce sú spracované teoretické poznatky o perovskitových fotovoltaických článkoch, ich štruktúre a materiáloch využívaných pri ich výrobe. V ďalšej časti boli popísané vlastnosti perovskitových článkov a sledované veličiny ako sú faktor plnenia FF, účinnosť  $\eta$ , a výkon P článku. Taktiež sú popísané používané metódy fotospektroskopie, impedančnej spektroskopie a fotoimpedančnej spektroskopie.

V praktickej časti práce bola zrealizovaná výroba 3 sérii článkov s podrobným popisom výroby roztoku perovskitu a aj samotnej výroby článku, ktorá prebiehala na FCH VUT. Na zhotovených článkoch následne prebiehali merania v Stredoeurópskom technologickom inštitúte na prístroji CIMPS. Popis prístroja a využitých metód meraní, ktoré sme na článkoch realizovali je popísaný v ďalších odstavcoch.

Pri vyhodnocovaní sme porovnávali články vyrobené z tretej série. Ide o články z komerčného a školského roztoku. Pri meraní A-V charakteristík a výkonových kriviek dosahovali články z komerčného roztoku vyššie hodnoty výkonov a napätia naprázdno, ale mali nižší faktor plnenia ako články zo školského roztoku.

Meraním dynamickými metódami sme sa pokúsili z priebehov určiť doby prenosu náboja a doby rekombinácie nábojov v článkoch. Nakoľko sa jedná o nové nepreskúmané metódy realizované na perovskitových článkoch, neboli sme schopný presne určiť, aké deje v článkoch prebiehajú. Články z komerčného roztoku však mali výsledné hodnoty dôb rekombinácie vyššie ako články školské a pri rovnakých vrcholoch mali dobu prenosu kratšiu.

Z meraní impedančnou spektroskopiou vieme určiť, že komerčné články majú vyššiu impedanciu ako školské. Pri spektrálnej analýze reagovali všetky články na vlnovú dĺžku svetla typickú pre perovskit, ale pri vyšších vlnových dĺžkach, články z komerčného roztoku vykazovali výrazný nárast odozvy.

Celkovo sa podarilo zostrojiť fungujúce články z komerčného ako aj zo školského roztoku. Školské články mali vo výsledku nižšiu impedanciu ako komerčné, čo odpovedá ich dobrej konštrukcii, ale mali nižšie hodnoty výkonu a odozvy na dopad svetla. To je pravdepodobne spôsobené malou generáciou nosičov náboja a ich rýchlejšou rekombináciou, ktoré mohlo byť spôsobené redším školským perovskitovým roztokom a následne tenšou vrstvou perovskitu.

Ďalší výskum sa môže zamerať na skúmanie javov prebiehajúcich pri dynamických meraniach a vplyv jednotlivých vrstiev článkov na ne.

## ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] Perovskite Solar. Perovskite-info [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://www.perovskite-info.com/perovskite-solar>
- [2] Perovskite. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite>
- [3] Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. *Ossila* [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
- [4] FANG, Rui, WenJun ZHANG, ShaSha ZHANG a Wei CHEN. The rising star in photovoltaics-perovskite solar cells: The past, present and future. *Science China Technological Sciences* [online]. 2016, **59**(7), 989-1006 [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1007/s11431-016-6056-8. ISSN 1674-7321. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11431-016-6056-8>
- [5] Perovskite (structure). In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite\\_\(structure\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_(structure))
- [6] Technologický vývoj fotovoltaických článkov a panelov. *Solarnovinky.sk* [online]. 2014-6-6 [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://www.solarnovinky.sk/technika/2014/06/06/technologicky-vyvoj-fotovoltaickyh-clankov-a-panelov>
- [7] Barvocitlivé solární články. *VTM E15* [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://vtm.e15.cz/aktuality/barvocitlive-solarni-clanky>
- [8] MASTNÝ, Petr, Jiří DRÁPELA, Stanislav MIŠÁK a Jan MACHÁČEK. *Obnovitelné zdroje elektrické energie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-80-01-04937-2.
- [9] Working Principle of Photovoltaic Cell or Solar Cell. *Electrical4eu.com* [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://www.electrical4u.com/working-principle-of-photovoltaic-cell-or-solar-cell/>
- [10] YANG, Guang, Hong TAO, Pingli QIN, Weijun KE a Guojia FANG. Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2016, **4**(11), 3970-3990 [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1039/C5TA09011C. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA09011C>
- [11] EPFL PEROVSKITE SOLAR CELL 21% EFFICIENCY ENTRY IN NREL EFFICIENCY CHART. *Dyesol* [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [http://www.dyesol.com/posts/EPFL\\_Perovskite\\_solar\\_cell\\_21\\_percent\\_efficiency\\_entry\\_in\\_NREL\\_efficiency\\_chart/](http://www.dyesol.com/posts/EPFL_Perovskite_solar_cell_21_percent_efficiency_entry_in_NREL_efficiency_chart/)
- [12] WANG, Pan, Yanqun GUO, Shuai YUAN, et al. Advances in the structure and materials of perovskite solar cells. *Research on Chemical Intermediates* [online]. 2016, **42**(2), 625-639 [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1007/s11164-015-2046-x. ISSN 0922-6168. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11164-015-2046-x>

- [13] RAO, Haixia, Senyun YE, Weihai SUN, et al. A 19.0% efficiency achieved in CuOx-based inverted CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> solar cells by an effective Cl doping method. *Nano Energy* [online]. 2016, **27**, 51-57 [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.06.044. ISSN 22112855. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285516302270>
- [14] Perovskite solar cell. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite\\_solar\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_solar_cell)
- [15] JIANG, Jiajia, Hai jun TAO, Shanlong CHEN, et al. Efficiency enhancement of perovskite solar cells by fabricating as-prepared film before sequential spin-coating procedure. *Applied Surface Science* [online]. 2016, **371**, 289-295 [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.206. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433216303932>
- [16] Mesoporous material. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Mesoporous\\_material](https://en.wikipedia.org/wiki/Mesoporous_material)
- [17] TONG, Xin, Feng LIN, Jiang WU a Zhiming M. WANG. High Performance Perovskite Solar Cells. *Advanced Science* [online]. 2016, **3**(5), 1500201- [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1002/advs.201500201. ISSN 21983844. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/advs.201500201>
- [18] Indium tin oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Indium\\_tin\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Indium_tin_oxide)
- [19] FTO Coated Glass (Unpatterned). *Ossila* [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/fto-glass-unpatterned>
- [20] Graphene Technologies. *Sigmaaldrich* [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/graphene-technologies.html>
- [21] GREEN, Martin A., Anita HO-BAILLIE a Henry H. SNAITH. *The emergence of perovskite solar cells* [online]. [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/280388277\\_The\\_emergence\\_of\\_perovskite\\_solar\\_cells](https://www.researchgate.net/publication/280388277_The_emergence_of_perovskite_solar_cells)
- [22] 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. 2016-12-11]. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.12.025. ISSN 09270248. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481500673X>
- [23] LIU, Xiangye, Wei ZHAO, Houlei CUI, Yi'an XIE, Yaoming WANG, Tao XU a Fuqiang HUANG. Organic-inorganic halide perovskite based solar cells – revolutionary progress in photovoltaics. *Inorg. Chem. Front* [online]. 2015, **2**(4), 315-335 [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1039/C4QI00163J. ISSN 2052-1553. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4QI00163J>



- [24] CHEN, Bo, Mengjin YANG, Shashank PRIYA a Kai ZHU. Origin of J – V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2016, 7(5), 905-917 [cit. 2016-12-11]. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00215. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcclett.6b00215>
- [25] International Electrotechnical Commission. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/International\\_Electrotechnical\\_Commission](https://en.wikipedia.org/wiki/International_Electrotechnical_Commission)
- [26] Solar cell efficiency. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_cell\\_efficiency](https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell_efficiency)
- [27] Photovoltaics: Efficiency. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaics#Efficiency>
- [28] *Zahner Manual: Controlled Intensity Modulated Photo Spectroscopy* [online]. s. 60 [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://zahner.de/pdf/CIMPS.pdf>
- [29] Spektrofotometrie. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometrie>
- [30] Ultrafialové žiarenie. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://sk.wikipedia.org/wiki/Ultrafialov%C3%A9\\_%C5%BEiarenie](https://sk.wikipedia.org/wiki/Ultrafialov%C3%A9_%C5%BEiarenie)
- [31] Viditeľné svetlo. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://sk.wikipedia.org/wiki/Vidite%C4%BEen%C3%A9\\_svetlo](https://sk.wikipedia.org/wiki/Vidite%C4%BEen%C3%A9_svetlo)
- [32] Infračervené žiarenie. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://sk.wikipedia.org/wiki/Infra%C4%8Derven%C3%A9\\_%C5%BEiarenie](https://sk.wikipedia.org/wiki/Infra%C4%8Derven%C3%A9_%C5%BEiarenie)
- [33] Solar Radiation & Photosynthetically Active Radiation: What is Solar Radiation? *Fundamentals of environmental measurements* [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/weather/photosynthetically-active-radiation/>
- [34] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. *Chemicke Listy* [online]. 2012, 1067-1074 [cit. 2016-12-12]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_11\\_1067-1074.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf)
- [35] MACDONALD, Digby D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* [online]. 2006, 51(8-9), 1376-1388 [cit. 2016-12-12]. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.107. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605007991>
- [36] *Zahner Manual: Photo Current Spectroscopy* [online]. s. 22 [cit. 2017-05-31]. Dostupné z: <http://zahner.de/pdf/CIMPS-pcs.pdf>

- [37] AMEEN, Sadia, M. Shaheer AKHTAR, Hyung-Kee SEO, Mohammad Khaja NAZEERUDDIN a Hyung-Shik SHIN. Exclusion of metal oxide by an RF sputtered Ti layer in flexible perovskite solar cells: energetic interface between a Ti layer and an organic charge transporting layer. *Dalton Trans* [online]. 2015, **44**(14), 6439-6448 [cit. 2017-05-31]. DOI: 10.1039/C4DT03920C. ISSN 14779226. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4DT03920C>
- [38] *Perovskite Solar Cells Fabrication Guide using I101 Perovskite Precursor Ink* [online]. [cit. 2017-05-31]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/perovskite-solar-cells-fabrication-guide-using-i101-perovskite-precursor-ink>
- [39] LUNGA J. *Příprava perovskitového solárního článku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 43 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: Ing. Michal Kadlec

# ZOZNAM SKRATIEK, SYMBOLOV A VELIČÍN

$t$	[-]	Goldschmitov tolerančný factor
$r_A, r_B, r_X$	[m]	polomer iontov
$\mu$	[-]	oktaedrálly factor
$FF$	[-]	factor plnenia (Fill Factor)
$U_{OC}$	[V]	napätie článku naprázdno
$I_{SC}$	[A]	prúd článku nakrátko
$U_{mp}$	[V]	napätie v bode MPP
$I_{mp}$	[A]	prúd v bode MPP
$\eta$	[-]	účinnosť
$A_{cell}$	[m <sup>2</sup> ]	plocha článku
$E$	[W*m <sup>2</sup> ]	intenzita dopadajúceho žiarenia
IPCE	[%]	účinnosť konverzie fotónu na elektrón (Incident Photon to Current Spectroscopy)
HIP	[A*W <sup>-1</sup> ]	fotoprúdová účinnosť
$\tau_{CT}$	[s]	čas prenosu nábojov
$\tau_R$	[s]	čas rekombinácie nábojov

MPP	bod maximálneho výkonu (Maximum Power Point)
O	Organo
MA	Methylammonium
Pb	olovo (Lead)
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
PCBM	[6,6]-phenyl-C <sub>61</sub> -butyric acid methyl ester
5-AVA	5- ammoniumvaleric acid
spiro-OMeTAD	2,20,7,70-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,90-spirobifluorene
P3HT	Poly (3- hexylthiophene-2,5-diyl)
PTAA	poly[bis(4-phenyl) (2,4,6-trimethylphenyl) amine]
CaTiO <sub>3</sub>	oxid titaničito-vápenatý
CIGS	copper indium galium selenide

DSSC	farbovocitlivé fotovoltaické články (dye sensitized solar cell)
OPV	organické fotovoltaické články (organic photovoltaic cell)
PVSC	perovskitové fotovoltaické články (perovskite solar cell)
QD	kvantové bodky (quantum dots)
HTM	material prenášajúci diery (hole transport material)
ETM	material prenášajúci elektróny (electron transport material)
MSSC	pravidelná mezo-štruktúra (meso-superstructured solar cell)
PHJSC	pravidelná rovininná štruktúra (planar heterojunction solar cell)
PCD	pulzné laserové nanášanie (Pulse Laser Deposition)
ITO	Indium Tin Oxide
FTO	Fluorine doped Tin Oxide
UV	ultrafialové (ultraviolet)
IR	infračervené (infrared)
IEC	International Electrotechnical Commission
AM	vzduchová hmota (Air Mass)
EIS	elektrochemická impedančná spektroskopia (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
OCP	obvod bez záťaže (Open Circuit Potential)
IMVS	intenzitou modulované fotonapätie (Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy)
IMPS	intenzitou modulovaný fotoprúd (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy)
CIMPS	kontrolovaná intenzitou modulovaná foto-spektroskopia (Controlled Intensity Modulated Photo Spectroscopy)
DEMI	demineralizovaná voda
IPA	izopropylalkohol
DMF	dimethylformanamid
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI	methylamonium lead jodid
PbI <sub>2</sub>	jodid olovnatý
PbCl <sub>2</sub>	chlorid olovnatý
PVDF	polyvinylidenfluorid
PTFE	polytetrafluoretylen

## ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1.1: Minerál perovskit [1] .....	9
Obr. 1.2: Perovskitová štruktúra s rozmiestnením stavebných prvkov [3].....	10
Obr. 2.1: Vývoj účinnosti článkov vyrobených z rôznych materiálov [11]. .....	13
Obr. 2.2: Rozdelenie štruktúr perovskitového solárneho článku: a) MSSC, b) MSSC bez HTM vrstvy, c) PHJSC, d) PHJSC bez ETM, e) invertovaná PHJSC [10] ....	16
Obr. 2.3: Hysterézia perovskitového solárneho článku pre skenovaní J-V charakteristiky v oboch smeroch [24].....	20
Obr. 3.1: Intenzita žiarenia slnečného spektra dopadajúceho na zemskú atmosféru a zemský povrch na úrovni mora [33]. .....	24
Obr. 4.1: Chemické látky použité na výrobu perovskitového roztoku. Zľava: chlorid olovnatý PbCl <sub>2</sub> , MAPbI a jodid olovnatý PbI <sub>2</sub> .....	29
Obr. 4.2: Váženie látok na 4 desatinné miesta na hliníkovej fólii. ....	30
Obr. 4.3: Miešanie roztoku perovskitu uzavretého v dusíkovej atmosfére v kadičke pri teplote 70°C.....	31
Obr. 4.4: Suchý box v ktorom prebiehalo nanášanie perovskitu pri vlhkosti ≈ 22 %. ...	32
Obr. 4.5: Nanesený perovskit na substrát sa nechá vyžihať pri teplote 80 °C až kým je pozorované zhnednutie vrstvy.....	33
Obr. 4.6: Dusíkový rukavicový box použitý na nanášanie vrstvy PCBM. ....	34
Obr. 4.7: Forma na nanášanie katódy na jednotlivé vzorky pomocou naparovacieho procesu. ....	35
Obr. 4.8: Výsledný substrát so 6 perovskitovými fotovoltaickými článkami, na ktoré sú pripevnené elektródy, pripravený na meranie. ....	36
Obr. 5.1: Označenie elektród prislúchajúcich perovskitovým fotovoltaickým článkom [39] .....	37
Obr. 5.2: Usporiadanie meračích prístrojov so spätnou väzbou pomocou fotosenzoru [28] .....	38

## ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1.1: Možné kombinácie prvkov A, B, X pre vytvorenie perovskitu [3].....	10
Tab. 5.1: Nastavené parametre pri meraní A-V charakteristiky .....	39
Tab. 5.2: Tabuľka nameraných a vypočítaných parametrov meraných článkov pri intenzite zdroja 350 W .....	41
Tab. 5.3: Nastavenie parametrov článku pri statickej analýze .....	42
Tab. 5.4: Nastavenie parametrov pri spustení Static TF.....	42
Tab. 5.5: Source control – parametre zdroja.....	44
Tab. 5.6: Sweep&EIS setup - nastavenie.....	44
Tab. 5.7: Vypočítané doby prenosu náboja článkov pre všetky vrcholy v grafoch.....	47
Tab. 5.8: Vypočítané doby rekombinácie nosičov náboja.....	50
Tab. 5.9: Hodnoty nastavované na článku.....	50
Tab. 5.10: Nastavenie rozmietania v Sweep&EIS setup .....	50
Tab. 5.11: Odčítané hodnoty odporov pri nízkych frekvenciách pre EIS pri napätí na článku 0 V .....	52
Tab. 5.12: Nastavenie parametrov zdroja pre spektrálnu analýzu .....	52
Tab. 5.13: Nastavenie parametrov merania pre spektrálnu analýzu .....	53

# ZOZNAM GRAFOV

Graf 3.1: Porovnanie vyhodnotenia IPCE a prúdovej účinnosti.....	25
Graf 5.1: A-V charakteristika článku p1 vzorky 11 pre rôzne hodnoty intenzity žiarenia. .....	39
Graf 5.2: A-V charakteristika článku p2 vzorky 9 pre rôzne hodnoty intenzity žiarenia. .....	40
Graf 5.3: Ampér-voltová charakteristika perovskitových fotovoltaických článkov pri intenzite zdroja 350 W po 1 dni výroby.....	41
Graf 5.4: Statická analýza článkov pri priloženom napätí 0,4 V .....	43
Graf 5.5: Statická analýza článkov pri priloženom napätí 0,6 V .....	43
Graf 5.6: Statická analýza článkov pri priloženom napätí 0,8 V .....	44
Graf 5.7: Nyquistov graf imaginárnej zložky prúdu na reálnej u článku p3 vzorky 9 pre rozsah frekvencií 100 mHz – 7 MHz .....	45
Graf 5.8: Graf závislosti imaginárnej zložky prúdu na reálnej meraním metódou IMPS, s vyznačením charakteristických frekvencií .....	46
Graf 5.9: Graf závislosti imaginárnej zložky prúdu na reálnej meraním metódou IMPS, s vyznačením charakteristických frekvencií s priblížením na vzorku 11 .....	46
Graf 5.10: Závislosť imaginárnej zložky napätia na reálnej zložke u článku p1 vzorky 11 v celom rozsahu meraných frekvencií.....	48
Graf 5.11: Závislosť imaginárnej zložky napätia na reálnej meranej metódou IMVS ...	48
Graf 5.12: Závislosť imaginárnej zložky napätia na reálnej meranej metódou IMVS pre vzorku 11.....	49
Graf 5.13: Priebehy impedancie článkov po meraní elektro-impedančnou spektroskopiou pri napätí 0 V .....	51
Graf 5.14: Priebehy článkov po meraní elektroimpedančnou spektroskopiou pri napätí na článku 0.6 V .....	52
Graf 5.15: Spektrálna analýza článkov pri použití vlnovej dĺžky žiarenia v rozsahu 290 – 1020 nm.....	53

# ZOZNAM PRÍLOH

## A CD

- Obsah: - bakalárska práca (pdf)  
- namerané dáta