



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA A OPTIMALIZACE PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

PREPARATION AND OPTIMIZATION OF PEROVSKITE SOLAR CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Alžbeta Puváková

VEDOUĆÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

BRNO 2020

ABSTRAKT

Perovskitové solárne články patria do tretej generácie solárnych článkov a vďaka svojim atraktívnym vlastnostiam sú potencionálnymi kandidátmi na náhradu silikónových solárnych článkov. Invertovanú planárnu štruktúru perovskitových solárnych článkov je možné pripraviť pri nízkych teplotách a metódami nanášania z roztokov. Cieľom tejto práce bolo pripraviť a charakterizovať invertované planárne perovskitové solárne články s rôznou modifikáciou štruktúry. Perovskitové solárne články boli pripravené s nasledovnými štruktúrami: referenčný perovskitový solárny článok, perovskitový solárny článok s iba perovskitovou vrstvou, perovskitový solárny článok bez vrstvy na transport elektrónov a perovskitový solárny článok bez vrstvy na transport dier. Články boli pripravované simultánne rotačným ovrstvovaním a charakterizované pokročilými metódami. Metódy, ktoré boli použité na meranie parametrov týchto článkov boli volt-ampérová charakteristika, impedančná spektroskopia, meranie externých kvantových výťažkov a elektroluminiscencie. Referenčný perovskitový solárny článok dosiahol najlepšie výsledky nasledovaný perovskitovým solárnym článkom bez vrstvy na transport dier. Najnižšie výsledky dosiahli perovskitový solárny článok bez vrstvy na transport elektrónov a perovskitový solárny článok s iba perovskitovou vrstvou kvôli zvyšujúcej sa akumulácii a rekombinácii nábojov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Perovskitové solárne články, fotovoltaiická účinnosť, volt-ampérová charakteristika, impedančná spektroskopia, elektroluminiscencia, kvantová účinnosť

ABSTRACT

Perovskite solar cells are part of third generation of solar cells and thanks to their attractive properties they are potential candidates for replacement of silicon solar cells. Inverted planar structure of perovskite solar cells is possible to prepare by low temperature methods and by solution processing techniques. Main aim of this thesis was to prepare and characterize inverted planar perovskite solar cells with a different modification of structure. Perovskite solar cells were prepared with following structures: reference perovskite solar cells, perovskite solar cells with only a perovskite layer, perovskite solar cell without electron transport and perovskite solar cell without hole transport layer. They were prepared simultaneously by spin coating. Methods used for a characterisation of a parameters of this cells were current-voltage characteristic, impedance spectroscopy, measure of external quantum efficiency and electroluminescence. Reference perovskite solar cell reached best results followed by solar cell without hole transport layer. Lowest results were gained by perovskite solar cell without electron transport layer and perovskite solar cell with only perovskite layer, where increased recombination and accumulation of charge were observed,

KEY WORDS

Perovskite solar cells, photovoltaic efficiency, volt-ampere characteristic, impedance spectroscopy, electroluminescence, quantum efficiency

PUVÁKOVÁ, Alžbeta. *Příprava a optimalizace perovskitových solárních článků*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123887>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martin Weiter.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že diplomovú prácu som vypracovala samostatne, všetky použité zdroje boli úplne a správne citované. Diplomová práca je majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a komerčne využitá môže byť len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

Podpis študenta

POĎAKOVANIE

Týmto by som chcela poďakovať vedúcemu mojej práce, pánovi prof. Ing. Martinovi Weiterovi, Ph.D za všetky rady, pripomienky a trpezlivosť. Veľká vďaka patrí aj Ing. Janu Pospíšilovi, Ph.D za cenné rady, ochotu a pomoc pri experimentálnej časti práce.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČASŤ	9
2.1. Perovskitové solárne články a ich atraktívne vlastnosti	9
2.2. Perovskity	10
2.2.1. Faktor tolerancie a oktaedrálny faktor	11
2.2.2. Požiadavky na perovskity vo fotovoltaike	12
2.2.3. Vplyv teploty na štruktúru perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3)	13
2.3. Štruktúra perovskitových solárnych článkov	14
2.3.1. Mezoporézne perovskitové solárne články	15
2.3.2. Planárne perovskitové solárne články	15
2.4. Základný princíp fungovania perovskitových solárnych článkov	16
2.5. Charakterizácia perovskitových solárnych článkov	17
2.6. Depozícia perovskitovej vrstvy	20
2.6.1. Rotačné ovrstvovanie	21
2.6.2. Jednokroková depozícia	23
2.6.3. Dvojkroková depozícia	23
2.7. Dlhodobé výzvy	24
2.7.1. Dlhodobá stabilita	24
2.7.2. Toxicita	25
2.7.3. Výroba veľkoplošných perovskitových solárnych článkov	26
2.8. Vplyv zmeny materiálu funkčných vrstiev	27
2.8.1. Zmena materiálu vrstvy transportujúcej diery	27
2.8.2. Zmena materiálu vrstvy transportujúcej elektróny	30
2.8.3. Zmena zloženia perovskitu	33
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	35
3.1. Materiály	35
3.2. Prístroje	37
3.3. Postup prípravy vzoriek invertovaných planárnych perovskitových solárnych článkov	40
3.3.1. Príprava referenčného invertovaného perovskitového solárneho článku	40
3.4. Metodika vyhodnotenia dát a postup merania	42
3.4.1. Jednosmerné meranie	42

3.4.2.	Striedavé meranie - impedančná spektroskopia	43
3.4.3.	Meranie kvantových výťažkov fotoelektrickej konverzie.....	45
3.4.4.	Meranie elektroluminiscencie	47
4.	VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV A DISKUSIA.....	49
4.1.	Volt-ampérové charakteristiky za svetla	50
4.2.	Impedančná spektroskopia a Mott-Schotkyho analýza	54
4.3.	Kvantové výťažky fotoelektrickej konverzie	57
4.4.	Elektroluminiscencia	60
5.	ZÁVER	64
6.	ZDROJE.....	66
7.	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV.....	70

1. ÚVOD

Nasledujúce desaťročia nás čakajú nové výzvy súvisiace najmä so zmenou klímy. Teplejšie letá a mrazivejšie zimy zvýšia dopyt po elektrickej energii, ktorý fosílna palivá so svojimi obmedzenými zásobami, navyše v často politicky nestabilných regiónoch nebudú schopné pokryť. Fosílna palivá nevyhovujú ani z ekologického hľadiska a preto je nutné nájsť čo najviac uhlíkovo neutrálnu alternatívu. Dobrými kandidátmi z obnoviteľných zdrojov sú solárne články. Solárna energia má najväčší potenciál nahradiť fosílna palivá. Každý rok dopadne na povrch Zeme približne 3 850 000 EJ [1]. Najčastejšie komerčne používané solárne články sú na báze kremíka, ktoré síce dosahujú vynikajúce účinnosti, ale majú niekoľko nevýhod. Sú pomerne drahé a vyžadujú náročné vysokoteplotné procesy na ich prípravu. Z tohto dôvodu je nutné nájsť nové materiály a postupy prípravy článkov.

Perovskitové solárne články (*perovskite solar cells – PSC*) patria do tretej generácie solárnych článkov a sú výbornou alternatívou k doteraz komerčne vyrábaným solárnym článkom. Medzi ich výhody patria: nízka cena výroby, jednoduchá výroba článkov kompatibilná s procesmi nanášania z roztoku a tlačovými metódami, s možnosťou nanášania pri nízkych teplotách a na polymérne a flexibilné substráty. K nevýhodám PSC patria: zatiaľ nízka dlhodobá stabilita článkov oproti komerčne dostupným článkom (20–25 rokov pre kremíkové články), náročnosť prípravy rozmerných článkov a toxicita olova a iných používaných materiálov [2]. Charakteristické fotovoltické parametre je možné ovplyvniť: výberom materiálov s vhodným absorpčným spektrom, vyhovujúcou morfológiou filmu, správnymi kontaktami, zmenou štruktúry článku a iné [3, 4].

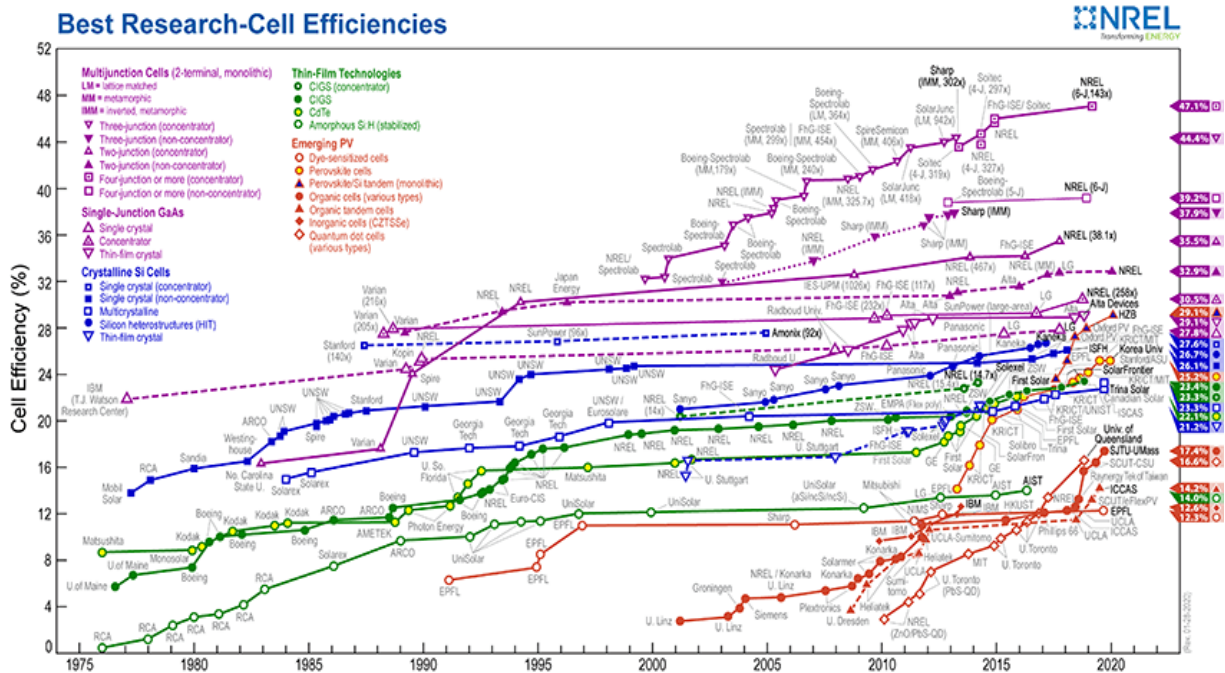
Cieľom tejto práce je pripraviť a porovnať vlastnosti planárnych perovskitových solárnych článkov s invertovanou štruktúrou rôzne obmenenou a vyhodnotiť ich vhodnosť pre uplatnenie vo fotovoltaike.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1. Perovskitové solárne články a ich atraktívne vlastnosti

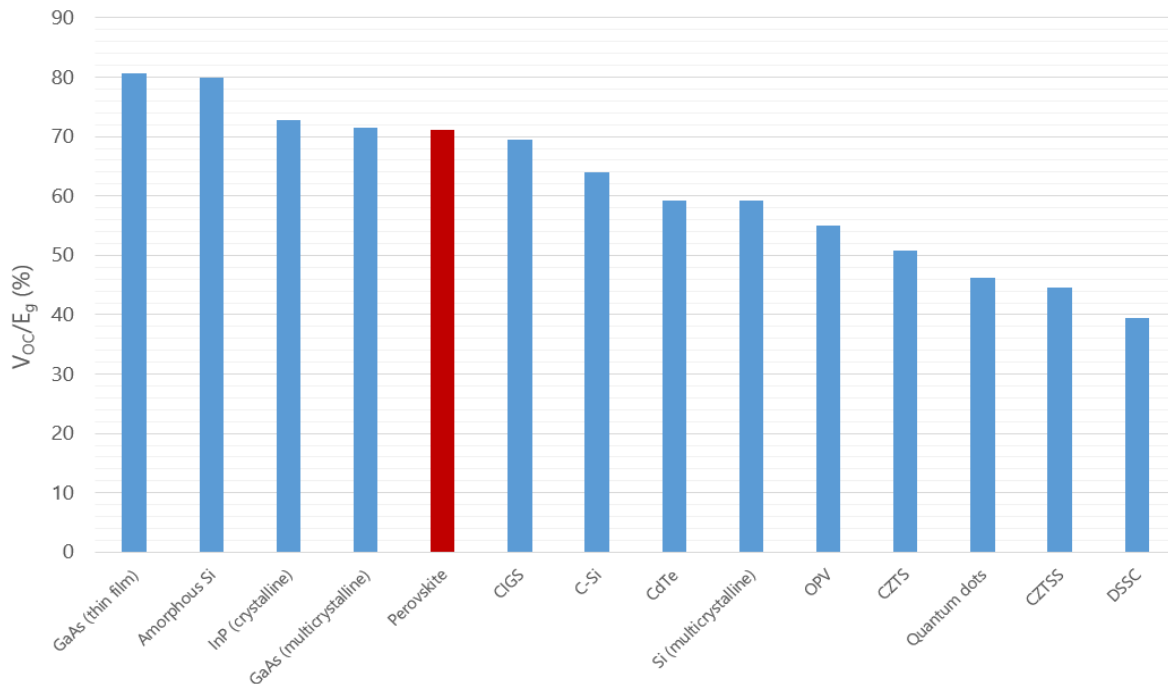
Perovskity boli prvý krát použité ako senzibilizátory vo farbivom senzibilizovaných solárnych článkoch (*dye sensitized solar cells – DSSC*) na báze tekutého elektrolytu, ktoré bohužiaľ dosahovali veľmi nízke účinnosti. Zmena nastala po nahradení tekutého elektrolytu pevnou vrstvou pre transport dier (*hole transport layer – HTL*), čím sa podarilo vytvoriť vysoko účinný a stabilný PSC [2, 5].

PSC si za posledné roky získali pozornosť nielen vďaka rýchlemu nárastu účinností článkov (25,2 % pre články s malou plochou a 16,1 % pre veľkorozmerné články (vid' Obr. 1), ale aj iným vlastnostiam, ako sú meniteľná šírka zakázaného pásu, vysoké absorbné koeficienty, dlhé difúzne dráhy nosičov náboja, semitransparentnosť, možnosti nanášania vrstiev článku z roztoku pri nízkej teplote, použitia polymérnych a flexibilných substrátov a mnohé iné [5, 8]. Napriek tomu ešte nie sú plnohodnotnou náhradou za komerčne vyrábané solárne články. K zvýšeniu účinnosti a stability článku môže napomôcť: vývoj nových materiálov pre funkčné vrstvy, zmena architektúry článkov, starostlivá kontrola morfológie funkčných vrstiev, optimalizácia medzivrstvových charakteristík a iné [6, 7, 8].



Obr. 1 Vývoj účinností rôznych typov solárnych článkov [8]

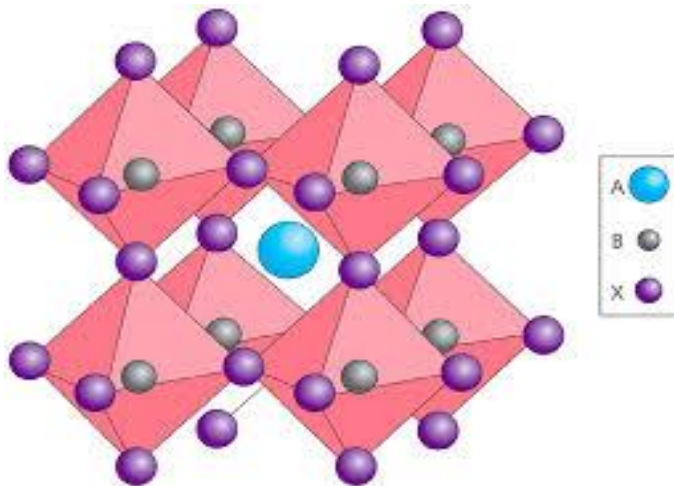
Pravdepodobnú konkurencieschopnosť naznačuje porovnanie pomeru napätia pri otvorenom obvode V_{oc} k energii zakázaného pásu E_g pre rôzne typy solárnych článkov zobrazený na Obr. 2. Tento pomer vyjadruje približný percentuálny podiel straty absorbovanej energie fotónu s energiou vyššou ako je energia zakázaného pásu pri konverzii na elektrickú energiu. Perovskitové solárne články dosahujú bežne hodnotu tohto pomeru okolo 70%, čím sa blížia ku kremíkovým a GaAs tenkovrstvovým článkom pri menších nákladoch na výrobu [6, 9].



Obr. 2 Pomer napätia pri otvorenom obvode V_{oc} a energie zakázaného pásu E_g pre rôzne bežné typy solárnych článkov [6, 9]

2.2. Perovskity

Perovskitové solárne články získali svoje meno podľa minerálu perovskit CaTiO_3 , ktorý bol objavený mineralógom Gustavom Roseom a následne štruktúrne popísaný jeho ruským kolegom Levom Perovskim [9, 10]. Mnohé zlúčeniny so stechiometriou ABX_3 (X= halogén, kyslík), vid'. Obr. 3, majú túto špecifickú kryštalovú štruktúru, kde A a B sú 12, resp. 8 koordinačné katióny. Objemný katión A okupuje stred kubicko-oktaedrálny štruktúry, ktorú zdieľa s dvanástimi aniónmi X, pričom menšie B katióny stabilizujú stenu oktaédra zdieľanú s šiestimi aniónmi X [10, 11].



Obr. 3 Štruktúra perovskitu [21]

2.2.1. Faktor tolerancie a oktaedrálny faktor

Na popísanie štruktúry a stability perovskitov sa definujú dva základné parametre a to: faktor tolerancie (t) a oktaedrálny faktor (μ). Oktaedrálny faktor (μ) perovskitu je definovaný podľa rovnice 1 ako pomer iónového polomeru bivalentného kationu R_B a iónového polomeru aniónu R_X

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (1)$$

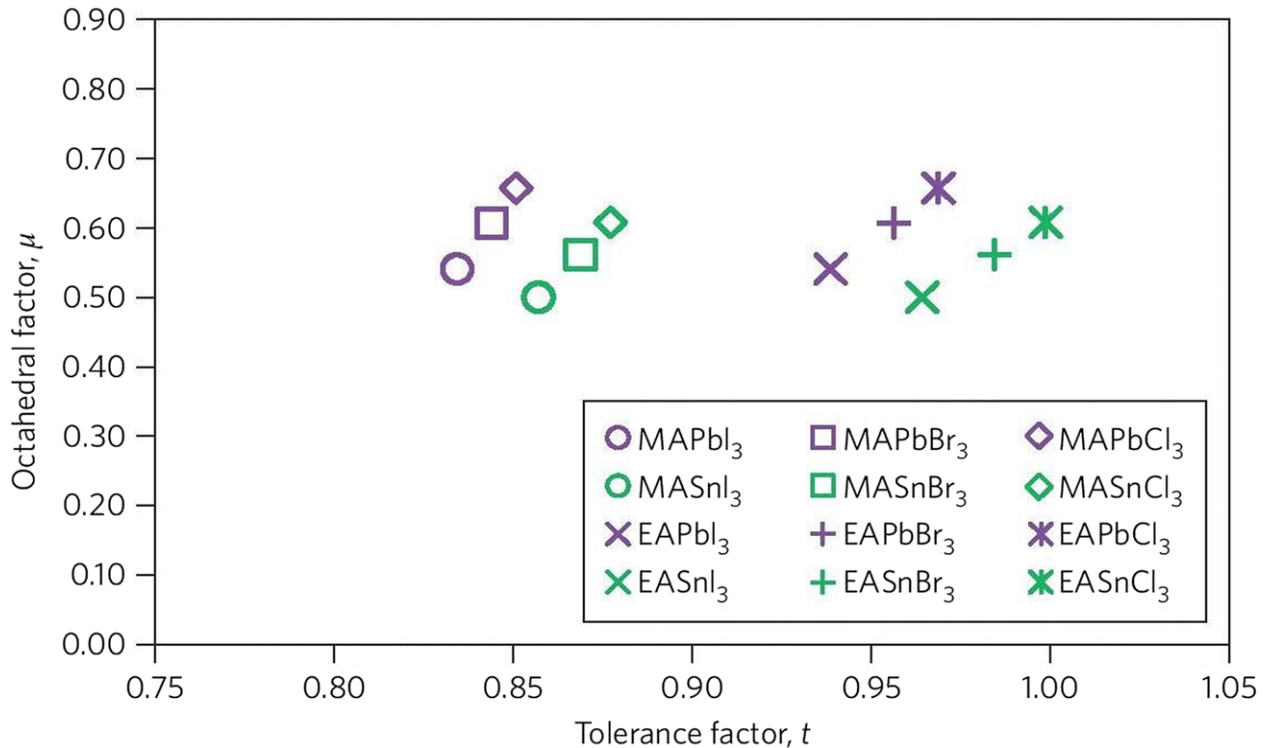
Faktor tolerancie (t) je definovaný ako pomer väzbových dĺžok A-X a B-X v ideálnom modeli pevnej gule [5]. Môžeme ho vypočítať ako funkciu iónových polomerov A, B a X iónov, čo vyjadruje rovnica 2 [2, 12]:

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2} \cdot (R_A + R_X)} \quad (2)$$

kde R_A , R_B a R_X sú iónové polomery iónov A, B a X.

Pri ideálnych podmienkach by mal byť faktor tolerancie blízky 1, čo prislúcha vysoko symetrickej kubickej štruktúre [2]. Čím vyšší je odklon od ideálnej hodnoty t , tým je nižšia symetria kryštálu. Ak je t v intervale medzi 0,89 a 1, vyskytuje sa perovskit v kubickej štruktúre. Pri hodnotách t nižších ako 0,89 vzniká menej symetrická tetragonálna alebo ortorombická kryštálová štruktúra. Ak je t vyššie ako 1 je možné, že 3D kryštálová štruktúra je natoľko porušená, že vznikne 2D vrstva [5, 9]. Závislosť oktaedrálného faktoru μ k faktoru tolerancie t pre rôzne typy perovskitov je zobrazená na Obr. 4. Pre bežne používané perovskity vo fotovoltaike sa tieto

parametre pohybujú v rozmedzí $0,81 < t < 1,11$ a $0,44 < \mu < 0,90$ [5, 12]. Aby faktor tolerancie t bol čo najbližšie k 1, ión A musí byť oveľa väčší ako ión B. Ión B je častokrát objemný atóm olova alebo cínu a preto musí byť ión A extrémne veľký. V prípade najčastejšie používaného perovskitu MAPbI_3 je to ión $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{MA})$ [2].



Obr. 4 Vypočítané hodnoty faktoru tolerancie (t) a oktaedrálného faktoru (μ) pre halid perovskity s rôznou štruktúrou (metylamónium- MA, etylamónium-EA) [5]

2.2.2. Požiadavky na perovskity vo fotovoltaike

Napriek početnosti zlúčenín tvoriacich kryštály so vzorcom ABX_3 je iba niekoľko vhodných na použitie v solárnych článkoch ako účinné absorbéry svetla. Medzi požiadavky na perovskity vo fotovoltaike patrí: vhodná šírka zakázaného pásu, dlhá životnosť nosičov náboja a vysoká pohyblivosť nosičov náboja. Perovskity majú väčšinou bivalentné anióny a silná elektrostatická väzba spôsobuje príliš veľkú šírku zakázaného pásu na to, aby ich bolo možné použiť v solárnych článkoch [10].

Najúčinnejšie perovskitové absorbéry sú zložené z organoamóniových katiónov, olovnatých katiónov a halidových aniónov (I, Br) [10]. Najčastejšie používaný perovskit vo fotovoltaike $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) je ambipolárny polovodič so šírkou zakázaného pásu 1,55 eV. Toto korešponduje s absorpciou pri 800 nm a preto je dobrým absorbérom slnečného žiarenia.

Produkované excitóny majú slabú väzbovú energiu okolo 0,030 eV. Elektróny a diery vyprodukované v materiáli majú malú efektívnu hmotnosť a vysokú pohyblivosť nosičov náboja (pre elektróny $7,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pre diery $12,5\text{--}66 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Rekombinácia prebieha za dobu rádovo stoviek nanosekúnd, výsledkom čoho sú dlhé difúzne dráhy nosičov náboja (100 nm až 1000 nm). Perovskity preukázali schopnosť transportovať diery, čo umožňuje vynechanie vrstvy na transport dier [10, 13]. Pohyblivosť, difúzna dráha a životnosť náboja pre rôzne typy perovskitov sú zhrnuté v *Tab. 1*. Organolovnaté halidy perovskitu tvoria iónové kryštály dobre rozpustné v polárnych rozpúšťadlách, čo umožňuje nanášanie perovskitu z roztoku a pri nízkych teplotách, čo znižuje cenu výroby článku [10, 11].

Tab. 1 Pohyblivosť, difúzna dráha a životnosť náboja pre perovskity s rôznou štruktúrou

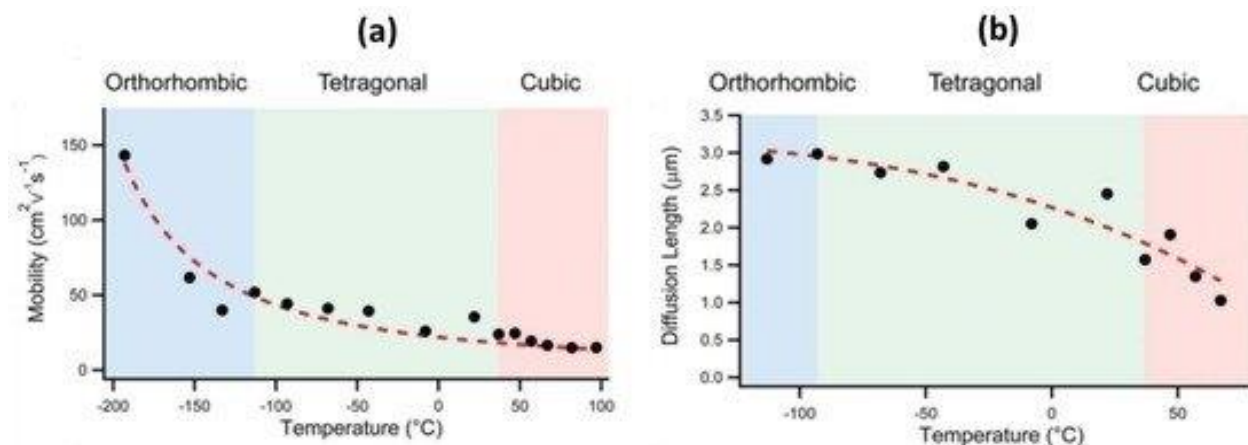
Typ perovskitu	pohyblivosť ν [$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	Difúzna dráha LD [μm]	Životnosť náboja τ [ns]	Zdroj
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	0,66	0,13	9,6	[14]
	1,4	0,13	4,5	[15]
	8,2	1,2	67	[16]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	1,6	1,07	273	[14]
	11,6	2,4	200	[15]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	8,9	1,06	51	[16]
$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$	0,16	0,18	75	[17]
	27	3,1	140	[18]
$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$	14	1,3	50	[18]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	1,6	0,03	0,2	[19]

2.2.3. Vplyv teploty na štruktúru perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3)

Perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) je vysoko citlivý na zmenu teploty a prechádza reverzibilnou fázovou premenou s meniacou sa teplotou. Pod teplotou 162,2 K existuje stabilná ortorombická štruktúra, medzi 162,2 a 327,4 K tetragonálna fáza a pri teplote vyššej ako 327,4 K ideálna kubická fáza [2, 7]. Pri vyššej teplote nastáva degradácia perovskitu na prchavé zlúčeniny CH_3NH_2 a HI podľa rovnice 3:



Termickú degradáciu perovskitu je možné sledovať meraním optickej absorpcie a elektrických a chemických vlastností vrstvy. Závislosť pohyblivosti a difúznej dráhy nosičov náboja MAPbI₃ s meniacou sa teplotou a fázou je zobrazená na Obr. 5 [2, 7].

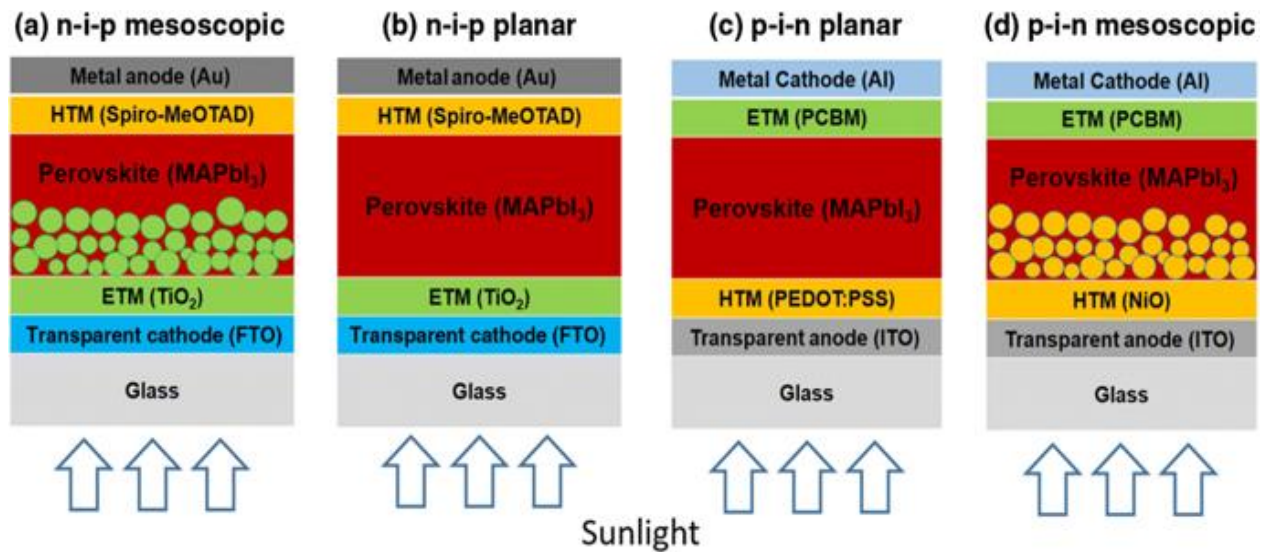


Obr. 5 Teplotná závislosť (a) pohyblivosti , (b) difúznej dráhy nosičov náboja od teploty v ortorombickej, tetragonálnej a kubickej fáze MAPbI₃ [2]

2.3. Štruktúra perovskitových solárnych článkov

Perovskit bol prvý krát použitý ako senzibilizátor v DSSC, kde perovskit nahradil molekulové farbivo [11]. PSC je zjednodušene perovskitový fotoaktívny film vložený medzi dve elektródy. Na uľahčenie transportu náboja sa pridávajú transportné vrstvy: vrstva na transport elektrónov (*electron transport layer* – ETL) a vrstva na transport diery. Kvôli prestupu svetla k aktívnej vrstve jedna z elektród musí byť transparentná. Najčastejšie je zložená z transparentného vodivého oxidu (*transparent conductive oxide* – TCO). Druhá elektróda je kovová, najčastejšie z hliníka, striebra alebo zlata [4].

Základné typy štruktúry sú zobrazené na Obr. 6. Na základe stratégie zberu náboja môžeme rozdeliť PSC na konvenčné (n-i-p) a invertované (p-i-n), kde p predstavuje vrstvu dominantne vodivú diery, n vrstvu dominantne vodivú elektróny a i intrinsickú (vlastnú) vodivosť. Sú vyrábané dve základné štruktúrne modifikácie a to: PSC s mezoporéznou vrstvou a planárne PSC, ktoré je možné pripraviť s regulárnou aj invertovanou štruktúrou [4].



Obr. 6 Typické štruktúry PSC: (a) n-i-p mezoporézná, (b) n-i-p planárna, (c). p-i-n planárna, (d) p-i-n mezoporézná [20]

2.3.1. Mezoporézne perovskitové solárne články

Mezoporézne PSC používajú najčastejšie n-i-p typ štruktúry kvôli nutnosti nanosenia porézneho média na TCO elektródu. Najpoužívanějšími kovovými oxidmi sú: oxid titaničitý TiO₂, oxid hlinitý Al₂O₃ a oxid zirkoničitý ZrO₂ a plnia aj funkciu vrstvy pre transport elektrónov. Mezoporézna vrstva kovového oxidu presahuje do optickej dráhy fotoaktívnej vrstvy. Táto skutočnosť napomáha efektívnemu zhromažďovaniu elektrónov z média a redukuje alebo úplne zabraňuje rekombinácii náboja [4]. Pri výrobe článku je nutné dbať na kvalitu morfológie perovskitovej vrstvy (pokrytie povrchu, veľkosť zrn, uniformita, drsnosť...), pretože má mimoriadny vplyv na účinnosť solárneho článku [10]. Medzi nevýhody týchto článkov patrí vysoká teplota spekania, ktorá navyšuje výrobnú cenu článku. Napríklad, TiO₂ vrstva vyžaduje spekanie pri teplote 450–500 °C [4].

2.3.2. Planárne perovskitové solárne články

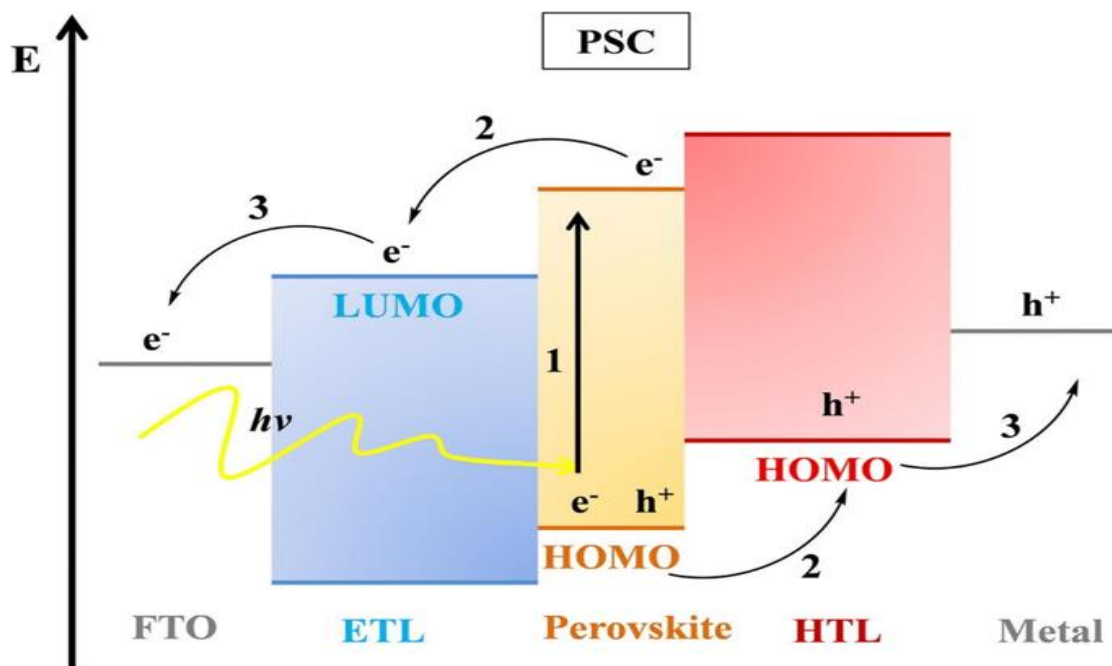
Planárne PSC neobsahujú vo svojej štruktúre mezoporéznú vrstvu kovového oxidu, čo umožňuje ich výrobu pri nízkej teplote a v súčasnosti dosahujú účinnosti podobné mezoporéznym PSC [23]. Môžu sa vyrábať v dvoch konfiguráciách: regulárnej (n-i-p) a invertovanej (p-i-n). Planárne PSC vo svojej štruktúre obvykle zahŕňajú HTL a ETL, čím sa výrazne zvyšuje kolekciu fotogenerovaných dier a elektrónov [4]. Pre výrobu článkov na termolabilných alebo flexibilných substrátoch je vhodná invertovaná planárna štruktúra, ktorú je možné vyrábať aj pri teplotách nižších ako 150 °C [23].

2.4. Základný princíp fungovania perovskitových solárnych článkov

Schematické zobrazenie princípu fungovania PSC je zobrazený na

Obr. 7. Fotovoltaický systém má tri hlavné funkčné kroky:

1. absorpcia fotónov s nasledovnou generáciou voľného náboja,
2. transport náboja,
3. extrakcia náboja.



Obr. 7 Schematické zobrazenie princípu fungovania PSC [5]

Prvým krokom je absorpcia žiarenia aktívnou perovskitovou vrstvou. Fotónom s energiou vyššou, ako je energia zakázaného pásu perovskitu je excitovaný elektrón vo valenčnom páse perovskitu a generuje sa excitón, pár elektrón diera. Disociácia excitónov prebieha na rozhraní medzi perovskitovou vrstvou a transportnou vrstvou. Po separácii elektrónu od diery a jeho presune do ETL migruje k anóde. Anóda je vo väčšine prípadov TCO. Súčasne diera migruje cez HTL ku kovovej katóde. Elektróny a diery sa zbierajú elektródami a sú transportované do externého obvodu za vzniku elektrického prúdu [5, 9, 22].

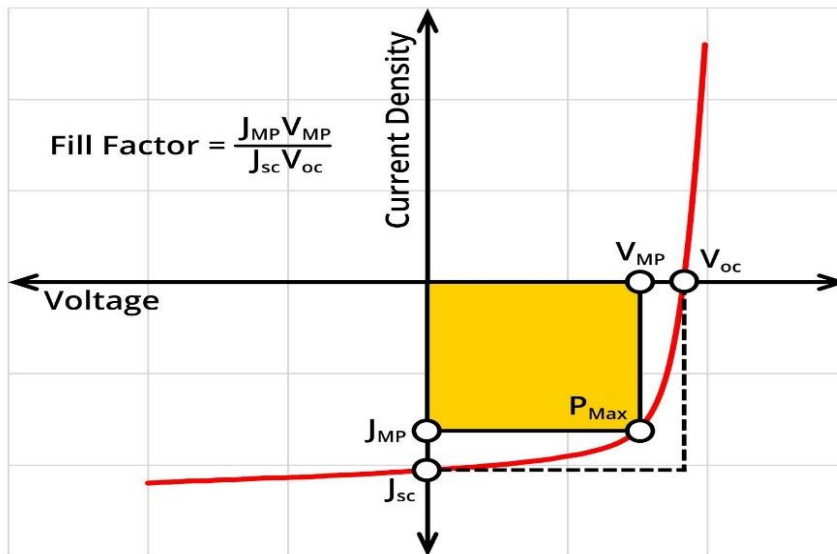
Nežiadúcim javom je rekombinácia náboja, ktorá je konkurenčným dejom k extrakcii náboja do vonkajšieho obvodu.

Podľa mechanizmu priebehu môžeme rozdeliť na nasledovné typy:

- rekombinácia cez miesta, ktoré priamo spoja HTL a ETL,
- rekombinácia v objeme perovskitovej vrstvy,
- rekombinácia na rozhraní perovskitu a ETL alebo HTL [9].

2.5. Charakterizácia perovskitových solárnych článkov

Kľúčové vlastnosti solárneho článku sú jeho účinnosť a iné charakteristiky, ktoré môžeme získať z volt-ampérovej charakteristiky (JV charakteristika). Typickú JV charakteristiku solárneho článku môžeme vidieť na *Obr. 8*.

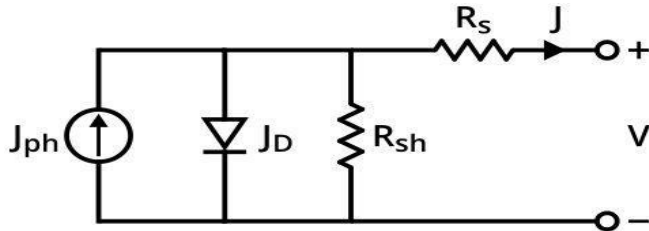


Obr. 8 Typická závislosť napätia V od prúdovej hustoty J s vyznačenými základnými fotovoltaiickými charakteristikami [24]

Medzi základné parametre, ktoré môžeme takto získať sú:

- J_{MP} : prúdová hustota pri maximálnom výkone,
- V_{MP} : maximálne napätie pri maximálnom výkone,
- P_{MAX} : maximálny výkon článku,
- J_{SC} : prúdová hustota pri skrate,
- V_{OC} : napätie pri otvorenom obvode,
- FF : faktor plnenia,
- PCE : účinnosť konverzie článku [24].

Na modelovanie správania sa solárneho článku je vhodné použiť ekvivalentný obvod najlepšie popisujúci správanie sa systému. Ekvivalentný obvod by mal byť zložený z čo možno najmenšieho množstva sériovo a paralelne radených elektrických prvkov. Ako model pre solárny článok je možné použiť model diódy, ktorá je zobrazená na Obr. 9.



Obr. 9 Elektrický obvod diódy [24]

Elektrické správanie ideálneho článku môžeme modelovať na základe Shockleyho rovnice (rovnic 4):

$$J(V) = J_{ph} - J_D = J_{ph} - J_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot V}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right], \quad (4)$$

kde J_{ph} je fotogenerovaná prúdová hustota, J_D prúdová hustota diódy, J_0 prúdová hustota za tmy, V napätie, T teplota, e elementárny náboj a k_B Boltzmanova konštanta. V reálnych podmienkach musí byť rovnica modifikovaná tak, aby sa do úvahy zobrali potencionálne straty [24]. Rovnica dostáva tvar (rovnic 5):

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot (V + J \cdot R_s)}{n \cdot k_B \cdot T}\right) - 1 \right] - \frac{V + J \cdot R_s}{R_{SH}}, \quad (5)$$

kde n je faktor ideality diódy, R_s sériový odpor článku, R_{sh} skratový odpor. V modifikovanej Shockleyho rovnici vystupujú dva odpory a to: sériový odpor R_s a skratový odpor R_{SH} . Sériový odpor R_s je súhrnom odporov vzniknutých z energetických bariér na medzifázových prechodoch a objemového odporu vrstiev. Ideálne je tento odpor minimalizovať [24, 26]. Sériový odpor R_s je možné vypočítať zo závislosti prúdu I na napätí U podľa rovnice 6:

$$I = I_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{e}{A \cdot k \cdot T}(V - I \cdot R_s)\right) - 1 \right\} - I_{gen}. \quad (6)$$

Skratový odpor R_{sh} vzniká ako dôsledok existencie alternatívnych prúdových ciest cez článok. Ideálne je aby bol čo najvyšší, aby sa zabránilo strate prúdu cez alternatívne cesty [24, 26]. Je definovaný podľa rovnice 7:

$$I = I_{gen} - I_0 \exp\left[\frac{e \cdot V}{n \cdot k \cdot T}\right] - \frac{V}{R_{SH}}. \quad (7)$$

Účinnosť článku PCE

Účinnosť solárneho článku je definovaná podľa rovnice 8:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}, \quad (8)$$

kde P_{out} je výstupný výkon, P_{in} výkon dopadajúceho žiarenia, FF faktor plnenia, J_{sc} skratová prúdová hustota, V_{oc} napätie pri otvorenom obvode [24]. Efektivita premeny solárnej energie na elektrickú v solárnom článku závisí najmä na type fotoaktívneho média a štruktúre zariadenia. Podľa Shockleyho-Queisserovho limitu je horný limit pre účinnosť jedného solárneho článku blízky 33 % pri šírke zakázaného pásu 1,4 eV absorbéra. Shockley-Queisserov limit bol vypočítaný za predpokladu, že všetky fotóny s energiou vyššou ako je šírka zakázaného pásu sú absorbované, všetky nežiarivé rekombinácie nábojov sú eliminované a zariadenie vyžaruje ako dokonale čierne teleso s chemickým potenciálom $\mu > 0$. V reálnom solárnom článku nie je dosiahnutá maximálna účinnosť. Medzi hlavné dôvody, prečo maximálna účinnosť nie je dosiahnutá sú: defekty, nečistoty, medzivrstvové potenciálové bariéry a iné [4].

Prúd (prúdová hustota) pri skrate I_{sc} (J_{sc})

Prúd (prúdová hustota) pri skrate I_{sc} (J_{sc}) je fotogenerovaný prúd v článku bez zapojenej záťaže. Jeho hodnota je ovplyvnená absorbnými vlastnosťami fotoaktívnej látky a generáciou náboja, jeho transportom a efektívnosťou extrakcie [24]. Vysokú hodnotu fotoprúdu I_{sc} môžeme dosiahnuť správnym výberom materiálov s absorbným spektrom pokrývajúcim sa s absorbným spektrom Slnka. Ideálna šírka zakázaného pásu pre fotovoltaiickú konverziu je v červenom alebo infračervenom elektromagnetickom spektre [3]. Na hodnotu I_{sc} má vplyv aj morfológia filmu. Vhodná morfológia je nevyhnutná na zabezpečenie efektívnej generácie náboja a jeho transporte. Na zlepšenie morfológie filmu je možné napríklad: zmeniť technológiu a podmienky výroby,

zmenu podmienok sušenia (zmesou rozpúšťadiel, použitím aditív, zmenou teploty sušenia) a iné [3].

Napätie pri otvorenom obvode V_{oc}

Napätie pri otvorenom obvode V_{oc} je napätie, pri ktorom aplikované elektrické pole zruší vytvorené vnútorné elektrické pole. Týmto sa odstráni všetka hnacia sila nosičov nábojov za vzniku nulovej generácie fotoprúdu. V_{oc} je ovplyvnený energetickými hladinami fotoaktívnych materiálov, vlastnosťami elektródových materiálov a rýchlosťou rekombinácie nosiča náboja, zmenou štruktúry článku [3, 24, 25].

Faktor plnenia FF

FF je najdôležitejší a najviac citlivý faktor v charakterizácii solárnych článkov. Obsahuje informácie o všetkých procesoch zapojených v rekombinácii náboja a jeho transporte a vplyv má aj morfológia filmu [3, 26]. Faktor plnenia FF je definovaný rovnicou 9:

$$FF = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}}, \quad (9)$$

kde J_{MP} prúdová hustota pri maximálnom výkone, V_{MP} napätie pri maximálnom výkone. Hodnota FF je ideálne čo najviac blízka 1 [24].

2.6. Depozícia perovskitovej vrstvy

Na prípravu vysoko efektívneho a dobre reprodukovateľného PSC je kriticky dôležité vytvoriť uniformnú a kompaktnú perovskitovú vrstvu s optimálnou morfológiou filmu, uniformitou, kryštalickosťou a fázovou čistotou [9, 12]. Nezanedbateľný je vplyv hrúbky vrstvy perovskitu na vlastnosti výsledného článku. Pri menšej hrúbke vrstvy majú články tendenciu slabo absorbovať svetlo, naopak pri hrubšej vrstve absorbéra sa účinnosť článku znižuje v dôsledku vyššej pravdepodobnosti rekombinácie náboja [21]. Zhrnutie základných vlastností najpoužívanejších technológií na prípravu tenkých vrstiev je v *Tab. 2*.

Podľa počtu krokov môžeme procesy rozdeliť do 2 všeobecných kategórií, a to jednokrokové a dvojkrokové, pričom najpoužívanejšou metódou vďaka svojej jednoduchosti je rotačné ovrstvovanie [29].

Tab. 2: Základné charakteristiky najpoužívanejších metód na prípravu tenkovrstvových článkov[27]

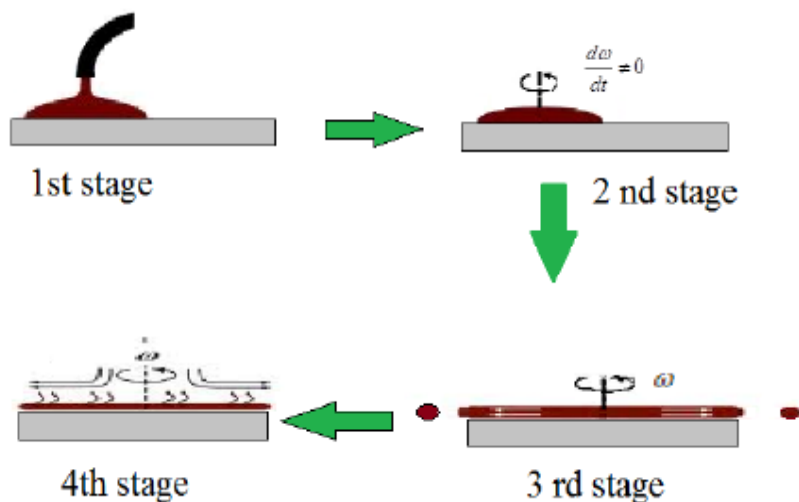
	Nanášanie namočením	Rotačné ovrstvovanie	Štrbinové nanášanie	Nanášanie ostrou hranou	Kontinuálne povlakovanie
<i>Cena</i>	nízka	stredná	vysoká	nízka	nízka
<i>Vhodnosť metódy pre zväčšenie rozmerov článku</i>	limitovaná	nemožná	možná	možná	limitovaná
<i>Zložitosť</i>	stredná	nízka	vysoká	stredná	nízka
<i>Uniformita filmu</i>	áno	áno	áno	áno	áno
<i>Vytvorenie vzoru v priebehu prípravy</i>	iba hrúbka	nie	hrúbka, jednoduché 2D vzory	iba hrúbka	nie
<i>Vhodné substráty</i>	komplexné, pevné substráty	malé, ploché	flexibilné, pevné substráty	flexibilné, pevné substráty	flexibilné, pevné substráty
<i>Množstvo vzniknutého odpadu</i>	vysoké	vysoké	nízke	stredné	stredné
<i>Rýchlosť schnutia</i>	pomalá	veľmi pomalá	rýchla	rýchla	pomalá
<i>Parametre ovplyvňujúce nanášanie</i>	rýchlosť odťahu vlastnosti roztoku	rýchlosť otáčania čas vlastnosti roztoku	rýchlosť prúdenia roztoku rýchlosť pohybu substrátu výška medzery šírka nanášania hrúbka na výstupe rozdiel tlakov uhol nanášania dizajn hlavy vlastnosti roztoku	výška medzery rýchlosť pohybu substrátu vlastnosti roztoku	priemer drôtu vlastnosti roztoku

2.6.2. Rotačné ovrstvovanie

Rotačné ovrstvovanie je najčastejšie používanou technikou na vytvorenie uniformných tenkých filmov s hrúbkou rádovo v mikrometroch a nanometroch. Je to pomerne lacná a rýchla metóda.

Hrúbka filmu je ľahko ovplyvniteľná zmenou rýchlosti otáčania alebo zmenou viskozity nanášaného roztoku. Najväčšou nevýhodou rotačného ovrstvovania je malá efektívnosť využitia materiálu. Typické rotačné ovrstvovanie využije iba 2–5 % z materiálu, ktorý je kvapnutý na substrát, čím sa zvyšuje cena vyrobeného článku [28]. Rotačné ovrstvovanie môžeme rozdeliť do 4 základných fáz zobrazených na *Obr. 10*, ktoré sú: nanesenie, roztočenie na požadovanú rýchlosť, rotácia pri konštantnej rýchlosti a vyparenie rozpúšťadla. Prvé tri kroky sú obvykle sekvenčné, rotácia a vyparovanie rozpúšťadla sa prekrývajú.

- 1) **Nanesenie:** počas tejto fázy je roztok kvapnutý na substrát a substrát sa roztočí na požadovanú rýchlosť. Roztok sa v dôsledku centrifugálnej sily roztečie na substráte a výška vrstvy je redukovaná na kritickú výšku. Roztok sa nanesie v nadbytku na substrát a časť z neho je okamžite pokrytá. Roztok je možné na substrát naniesť:
 - a. postupným kvapnutiami cez celú plochu substrátu,
 - b. kvapnutím na centrum substrátu alebo okolo polomeru diery, ak centrum bolo vyrezané,
 - c. kontinuálnym prúdom z vyvýšenej trysky mierenej na stred substrátu,
 - d. kontinuálnym prúdom z vyvýšenej trysky, ktorá sa pohybuje postupne cez celú plochu substrátu [28].
- 2) **Roztočenie na požadovanú rýchlosť:** substrát sa roztočí na jeho konečnú rýchlosť otáčania. Táto fáza je charakterizovaná veľkým vytlačením roztoku zo substrátu rotačným pohybom a v dôsledku rotačného pohybu a zotrvačnej sily vrchných vrstiev roztoku sa môžu vytvoriť špirálové víry. Časom je vrstva tekutiny dostatočne tenká, aby kompletne rotovala spolu so substrátom a celá vrstva má uniformnú hrúbku [28].
- 3) **Rotácia pri konštantnej rýchlosti:** substrát rotuje pri konštantnej rýchlosti a viskózne sily tekutiny sú hlavným dôvodom stenčovania vrstvy. Na základe povrchového napätia, viskozity a rýchlosti rotácie môžu nastať malé rozdiely v hrúbke na hranách substrátu [28].
- 4) **Vyparenie:** počas tejto fázy sa substrát otáča konštantnou rýchlosťou a vyparovanie rozpúšťadla dominuje [28].



Obr. 10 Schéma 4 krokov rotačného ovrstvovania [39]

2.6.3. Jednokroková depozícia

Jedna z najčastejšie používaných techník vďaka svojej jednoduchosti a nízkej cene. Anorganické a organické zložky perovskitu sa zmiešajú v aprotickom polárnom rozpúšťadle (DMF, DMSO, GBL, DMAc a NMP). Všetky rozpúšťadlá majú vysokú teplotu varu a nízky tlak pár pri izbovej teplote. Perovskitový film sa môže pripraviť rotačným ovrstvením pripraveného roztoku perovskitu a následným zahriatím pri teplote 100–150 °C. Vďaka silným iónovým interakciám medzi halogénovým aniónom a kovovým kationom sa vytvorí uniformná a kryštalická vrstva. Nevýhodou tejto metódy je náročná kontrola morfológie filmu [12, 29].

Vhodnou modifikáciou tejto technológie je zrážanie anti rozpúšťadlom, ktoré sa vykonáva kvapnutím počas priebehu rotačného ovrstvovania za vzniku extrémne uniformného a kompaktného perovskitového filmu [29].

2.6.4. Dvojkroková depozícia

Bežným postupom dvojkrokového sekvenčného nanášania perovskitovej vrstvy je nanosenie roztoku PbI_2 rotačným ovrstvením a nasledovným nanosením roztoku MAI za vzniku perovskitovej vrstvy. MAI vrstva na povrch PbI_2 môže byť okrem rotačného ovrstvovania nanosená aj inou technológiou, ako napríklad namáčaním či naparením [12, 29].

2.7. Dlhodobé výzvy

Pred plným komerčným využitím PSC je nevyhnutné sa vysporiadať s najväčšími výzvami, ktoré ohľadom PSC vyvstávajú. Medzi ne patria: vysoká cena použitých elektród (najbežnejšia elektróda je zo zlata), degradácia perovskitu v dôsledku vlhkosti, toxicita zložiek článku a potreba enkapsulácie, ktorá zvyšuje cenu a hmotnosť článku [7].

2.7.1. Dlhodobá stabilita

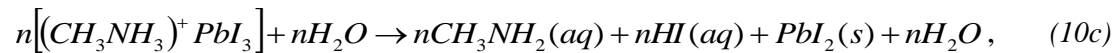
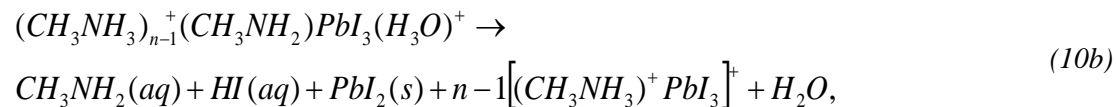
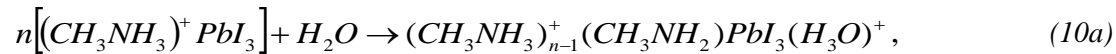
Ovplyvnenie degradácie perovskitovej vrstvy je pre stabilitu PSC mimoriadne dôležité. Faktory, ktoré môžu spôsobovať degradáciu perovskitu môžeme rozdeliť na vnútorné a vonkajšie. K vnútorným faktorom, ktoré spôsobujú degradáciu perovskitu patria: hygroskopicitá, termolabilnosť a migrácia iónov, najdôležitejším vonkajším faktorom je pôsobenie UV svetla [9].

Vplyv teploty

Tenkovrstvové $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ filmy sú termolabilné a rozkladajú sa medzi teplotami 100–140 °C, pričom so zvyšujúcou sa teplotou sa zrýchľuje rýchlosť degradácie a z toho dôvodu je dôležitá kontrola teploty žihania. Zníženie teploty žihania a predĺženie doby žihania nemusí byť riešením [2, 7, 9]. Pri teplote žihania nižšej ako je 60 °C má perovskitový film nižšiu absorpciu, slabé pokrytie substrátu, neúplnú kryštalickosť atď., kým pri teplote žihania vyššej ako 100 °C sa v dôsledku rozkladu perovskitu tvorí sekundárna fáza tvorená PbI_2 [9].

Vplyv pôsobenia vody alebo vlhkosti

Vystavenie vode alebo vlhkosti sa považuje za jeden z najdôležitejších faktorov spôsobujúcich degradáciu perovskitu. Dôvodom je jeho vysoká citlivosť na vodu a polárnosť molekuly. Po vystavení $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vode vznikajú PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ a HI podľa rovníc 10a až e [2, 7]:



Voda funguje ako katalyzátor pre ireverzibilnú degradáciu perovskitovej vrstvy. Vizuálnym znakom degradácie perovskitovej vrstvy je zmena farby vrstvy na žltú, ktorá experimentálne prislúcha PbI_2 . Preto je vhodné pripravovať perovskitovú vrstvu vo vlhkosti nižšej ako 1 % v inertnej atmosfére dusíka [7].

Migrácia iónov

Nežiadúcim javom je migrácia iónov. Migrácia iónov v rámci perovskitovej vrstvy je spôsobená defektami v perovskitovej štruktúre počas tvorby perovskitovej vrstvy. Migrovať môžu nielen ióny pôvodom z perovskitu, ale aj ióny z vodivých elektród, čo môže viesť ku skratu článku [9].

2.7.2. Toxicita

Jedným z environmentálne dôležitých aspektov je toxicita olova v perovskite. Na základe analýzy životného cyklu a environmentálneho dopadu sa ale zistilo, že množstvo olova v perovskite je iba malým zlomkom z celkového environmentálneho dopadu počas výrobného procesu. Použitím olova získaného recykláciou z automobilových batérii by bolo možné znížiť environmentálny dopad výroby článku [2].

Pri procesoch nanášania z roztoku je nutné vziať do úvahy aj toxicitu použitých rozpúšťadiel. Bezpečnostné a zdravotné parametre bežne používaných rozpúšťadiel, aditív a anti rozpúšťadiel môžeme vidieť v *Tab. 3*. Väčšina publikácií venujúci sa štúdiu tenkých vrstiev používa ako rozpúšťadlo buď dimetylformamid (DMF), dimetylsulfoxid (DMSO) alebo ich zmes [30]. Tieto rozpúšťadlá sú bohužiaľ toxické, prechádzajú cez kožu a sú karcinogénne.

Pri výbere vhodného rozpúšťadla je nutné prihliadať najmä na:

- a) úsporu ceny redukciami výdajov a potencionálnych rizík,
- b) udržanie vysokej účinnosti zariadenia [31].

Dosiahnuť tento cieľ je možné:

- a) výmenou nebezpečných reaktantov za reaktanty so zlepšenými environmentálnymi, zdravotnými a bezpečnostnými vlastnosťami,
- b) použitím iónových tekutín s veľmi nízkym tlakom pár, čo limituje emisiu do atmosféry a dovoľuje ich recykláciu,
- c) jednokrokovým procesom nanosenia bez použitia anti rozpúšťadla [31].

Tab. 3 Bezpečnostné a zdravotné parametre bežne používaných rozpúšťadiel, aditív a antirozpúšťadiel podľa OSHA, NIOSH, ACGIH, NIL, a NOAA databáz [7]

Rozpúšťadlo	typ	Limit zápachu [ppm]	LD₅₀ orálne [mg/kg]	LC₅₀ vzduch [ppm]
<i>Dimetylformamid (DMF)</i>	rozpúšťadlo	0,47–100	1100–6200	3092
<i>Dimetylsulfoxid (DMSO)</i>	rozpúšťadlo	NA	14 500	
<i>N-Metyl-2-pyrolidinon (NMP)</i>	rozpúšťadlo	4–10	3914	
<i>Gamma-butyrolaktón (GBL)</i>	rozpúšťadlo		19 000	
<i>Etylacetát (EA)</i>	rozpúšťadlo	6,4–50	1600–16 000	12 000–16 000
<i>Propylénkarbonát (PC)</i>	rozpúšťadlo			
<i>Dimetylacetamid (DMAC)</i>	rozpúšťadlo	21–47	4800	2475
<i>Acetonitril (ACN)</i>	rozpúšťadlo	40–1161	170–520	7551
<i>Methylamín (MA)</i>	rozpúšťadlo, aditívum	0,0009–4,68	100–200	448
<i>N,N'-Dimetylpropylén močovina (DMPU)</i>	aditívum		1300	
<i>Pyridín (PY)</i>	aditívum	0,021	1000	9000
<i>Toluén</i>	anti rozpúšťadlo	8	1150–7500	400
<i>Chlorobenzén (CB)</i>	antirozpúšťadlo	0,2–62	2250	8000
<i>Anizol</i>	antirozpúšťadlo		3700	

2.7.3. Výroba veľkoplošných perovskitových solárnych článkov

Kľúčovými indikátormi o vhodnosti solárneho článku pre komerčné využitie sú výkon zariadenia, cena a stabilita zariadenia. Doteraz najväčšie účinnosti PSC boli dosiahnuté pri malých rozmeroch zariadenia (0,03–0,2 cm²), ktorá je bohužiaľ pre širšie využitie príliš malá. Doteraz najúčinnejšie

PSC (26,2 %) boli vyrobené s plochou menšou ako 1 cm², kým veľkorozmerné články dosiahli účinnosť 16,1 % [2, 7, 12]. Pri výrobe veľkoplošných PSC nastávajú nasledovné komplikácie:

- a) účinnosť článku so zvyšujúcou sa plochou klesá kvôli lokálnym defektom, neuniformite a iným faktorom,
- b) pri výrobe rozmernejších článkov je nutné výrobný proces prispôbiť vlastnostiam použitých materiálov,
- c) môžu sa prejaviť nové problémy so stabilitou a degradačné mechanizmy,
- d) je nutné zohľadniť environmentálny dopad výroby článku [31].

Ďalší vývoj veľkoplošných PSC sa musí sústrediť na zníženie sériového odporu článku a nájdenie nových technológií na prípravu vysokokvalitných uniformných perovskitových filmov. Navyše je nutné nájsť vhodný alternatívny kov kovovej elektródy. Doteraz najpoužívanejšie kovy boli zlato a striebro, ktoré výrazne zvyšujú výslednú cenu veľkoplošného článku [2]. Medzi najčastejšie používané metódy na výrobu veľkoplošných článkov patria:

- a) atramentová tlač,
- b) nanášanie kvapkami,
- c) nanášanie ostrou hranou,
- d) štrbinové nanášanie,
- e) sprejové nanášanie [12].

2.8. Vplyv zmeny materiálu funkčných vrstiev

Medzi najčastejšie metódy, ako upraviť kritické vlastnosti článku sú zmeny materiálu vrstiev, výrobných techník a štruktúry článku [3]. Táto kapitola sa zameriava na výber vhodného materiálu pre jednotlivé funkčné vrstvy.

2.8.1. Zmena materiálu vrstvy transportujúcej diery

Na dosiahnutie vysokej účinnosti PSC je správny výber HTL veľmi dôležitý, pretože HTL v článku spĺňa nasledovné funkcie:

- a) je to fyzická a energetická bariéra medzi ETL a perovskitovou vrstvou, ktorá blokuje transport elektrónov,
- b) zvyšuje efektívnosť pohyblivosti dier,
- c) zamedzuje degradácii a korózii článku,

- d) potlačuje rekombináciu náboja úplnou separáciou vrchnej elektródy od spodnej transportnej vrstvy [32].

Samotná HTL je vo všeobecnosti zložená z materiálu transportujúceho diery (*hole transporting material* – HTM) a aditív alebo dopantov. Bližšie si rozoberieme HTM v PSC a faktory ovplyvňujúce výber HTM.

Výber materiálu transportujúceho diery

HTM pre PSC môžeme deliť do nasledovných skupín:

I. Organické HTM,

- a) HTM na báze polymérov s dlhými reťazcami: napríklad. spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, PTAA, P3HT,
- b) Nízkomolekulové organické HTM: napríklad. deriváty pyrénu, deriváty tiofénu, deriváty porfyrínu, deriváty karbazolu,

II. Anorganické HTM,

- a) HTM na báze niklu a medi: napríklad. NiO, CuI, CuI, CuCrO₂,
- b) HTM na báze polovodičov typu p: napríklad. CuSCN,
- c) HTM na báze oxidov prechodných kovov: napríklad. MoO₃, VO_x, WO_x,

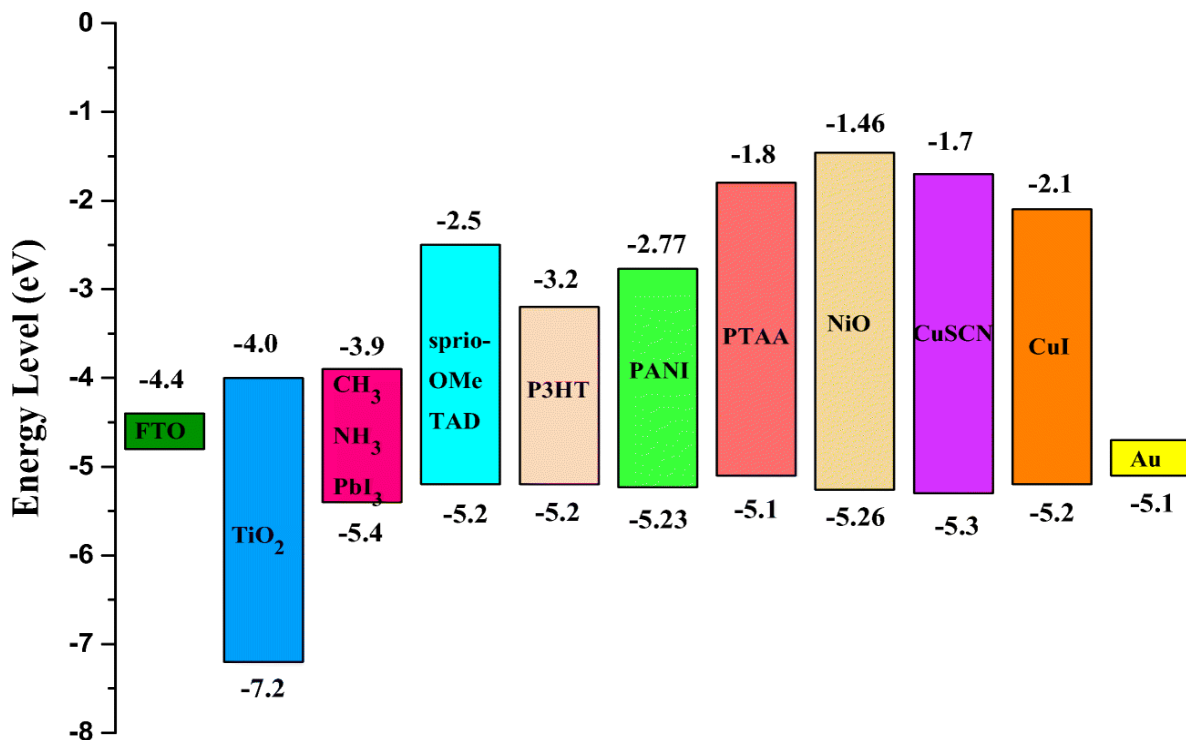
III. HTM na uhlíkatej báze: napríklad. oxid grafénu, oxid R-grafénu [32].

Ideálna HTM by mala spĺňať nasledovné požiadavky:

- a) energia najvyššie obsadeného molekulového orbitálu (*highest occupier molecular orbital* - HOMO) musí korešpondovať s vodivostným pásmom perovskitu, na Obr. 11 vidíme energetické hladiny najčastejšie používaných HTM v porovnaní s energetickými hladinami iných bežných materiálov funkčnými vrstvami,
- b) pohyblivosť dier v HTM musí byť dostatočná na to, aby sa zabezpečil účinný transport dier z perovskitu,
- c) HTM musí byť chemicky, fotochemicky a termálne stabilný,
- d) HTM musí byť ľahko dostupný a relatívne lacný,
- e) dobrú rozpustnosť v organických rozpúšťadlách,
- f) dobrá absorpcia vo viditeľnej a blízkej infračervenej oblasti [22, 32, 33].

Medzi najčastejšie používané HTM patrili doteraz najmä organické HTM (napríklad spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, PTAA a P3HT). Bohužiaľ pred ich plným komerčným využitím bráni ich vysoká cena a malá stabilita voči vlhkosti, teplu a svetlu. Ich možnou alternatívou sú anorganické HTM na báze niklu a medi (napríklad. NiO, Cu₂O, CuO, CuI, CuCrO₂, CuGaO₂) alebo oxidov prechodných prvkov (VO_x, WO_x). Medzi ich výhody patria nízka cena, ľahká dostupnosť a netoxickosť [32]. Nevýhodou je, že rozpúšťadlá, ktoré sa bežne používajú na nanosenie anorganických HTM môžu čiastočne rozpúšťať alebo degradovať perovskitovú vrstvu [5].

Ďalšími vhodnými kandidátmi sú ftalocyaníny s kovovým centrálnym atómom a porfyríny. Tieto látky majú výbornú stabilitu, relatívne vysokú pohyblivosť dier a vysokú hydrofóbnosť. Navyše ich optické a elektronické vlastnosti sú ľahko modifikovateľné zmenou kovového centrálného atómu [5].



Obr. 11 Porovnanie energetických hladín bežne používaných HTM s príkladmi materiálov funkčných vrstiev [5]

2.8.2. Zmena materiálu vrstvy transportujúcej elektróny

ETL je dôležitou súčasťou PSC z nasledovných dôvodov:

- a) tvorí výhodnú vrstvu s akumulovaným nábojom, čo zlepšuje separáciu náboja a znižuje možnosť jeho rekombinácie,
- b) redukuje rekombináciu fotogenerovaných dier blízko rozhrania s perovskitovou vrstvou s elektrónmi zníženou koncentráciou elektrónov v ETL oproti TCO [35].

Hlavnou funkciou ETL je zber elektrónov z absorpčnej vrstvy a ich transport k anóde a zároveň blokovanie prechodu dier. Aby bol materiál vhodný ako materiál na transport elektrónov (*electron transporting material- ETM*), musí spĺňať tieto podmienky:

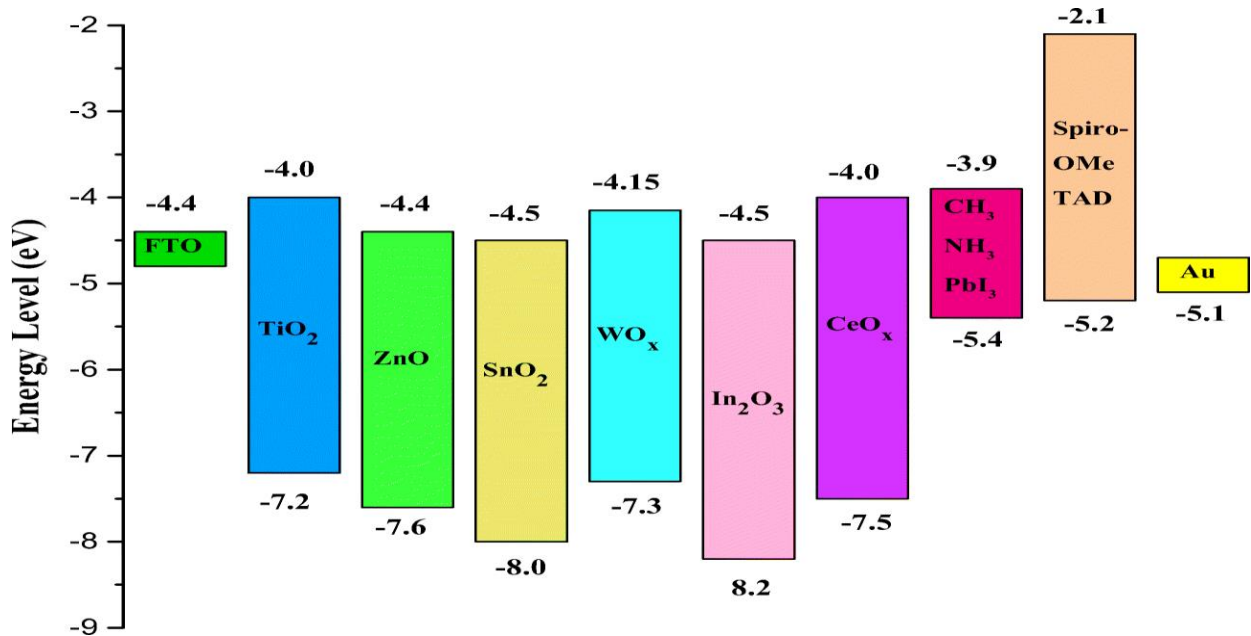
- a) energetické hladiny HOMO a LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) musia byť vyššie, ako sú u perovskitovej absorpčnej vrstvy,
- b) musí mať dobrú elektrickú vodivosť,
- c) musí mať vysokú hodnotu transmitancie v UV-VIS oblasti, aby všetky fotóny prešli vrstvou a boli maximálne absorbované absorpčnou vrstvou v prípade n-i-p štruktúry článku,
- d) musí mať vysokú elektrónovú pohyblivosť,
- e) musí mať dobrú stabilitu voči pôsobeniu vlhkosti, tepla a svetla,
- f) musí byť netoxický [12, 35, 36] .

Na základe chemického zloženia môžeme ETL deliť na anorganické a organické.

Anorganické materiály transportujúce elektróny

Anorganické polovodiče s elektrónovou vodivosťou sa preukázali ako výborné ETM vďaka ich nízkej cene a relatívne dobrej pohyblivosti náboja [35, 36]. Porovnanie energetických hladín rôznych anorganických ETM s energetickými hladinami bežných materiálov ostatných funkčných vrstiev je na *Obr. 12*. Väčšina solárnych článkov používa oxidy prechodných kovov ako ETM vďaka ich výbornej stabilite a vysokej elektrónovej pohyblivosti. Momentálne najpoužívanejším ETM v PSC s regulárnou n-i-p štruktúrou je oxid titaničitý TiO_2 , ktorý sa používa ako kompaktná aj mezoporézna vrstva [37]. Nevýhodou TiO_2 je, že na získanie vysokokvalitnej vrstvy je nutné vysokoteplotné spekanie (nad $450\text{ }^\circ\text{C}$), čo obmedzuje výber substrátu a zvyšuje cenu výroby. Elektrónová pohyblivosť perovskitu je okolo $7,5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, kým u TiO_2 je v intervale 0,1 až $4\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, čo môže viesť k nerovnovážnemu transportu elektrónov [38].

Alternatívou k TiO_2 môže byť oxid ciničitý SnO_2 , kvôli tomu že: majú podobné kryštalické štruktúry a fyzikálne vlastnosti, vysokú elektrónovú pohyblivosť, má nižšiu teplotu kryštalizácie, dobrú chemickú stabilitu, odolnosť voči UV, čo vedie k vyššej stabilite a dobe života článku [38].



Obr. 12 Porovnanie energetických hladín rôznych anorganických ETM s príkladmi materiálov ostatných funkčných vrstiev [5]

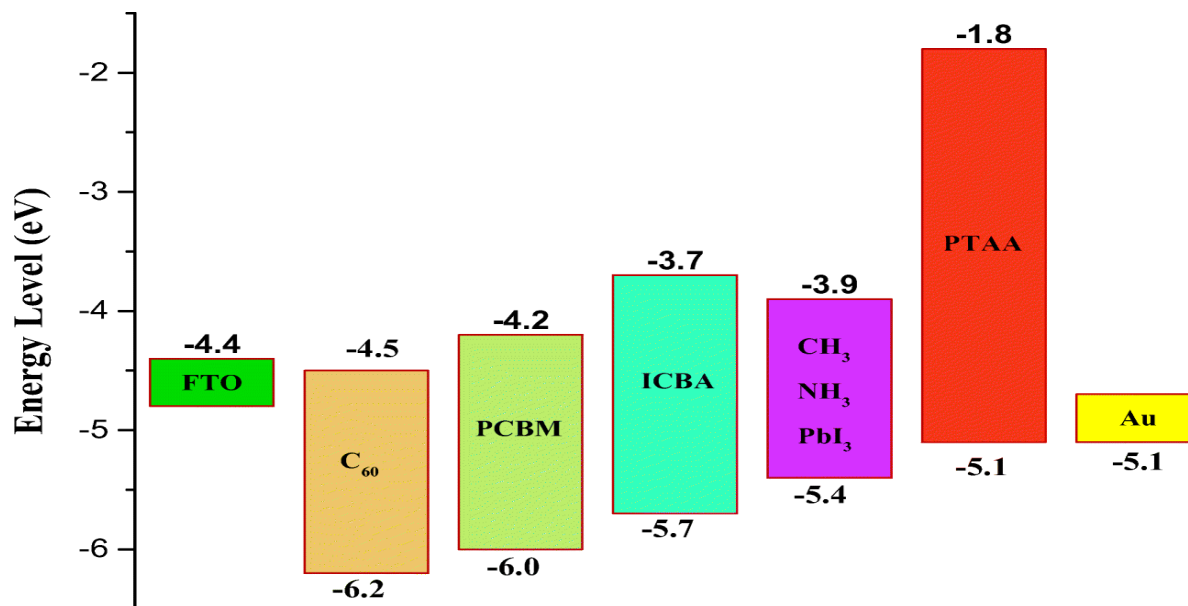
Organické materiály transportujúce elektróny

Výhodou organických ETM je mechanická flexibilita a možnosť ovplyvnenia vlastností materiálu modifikáciou ich chemickej štruktúry. Vo všeobecnosti môžeme organické ETM deliť na: fullerény a ich deriváty a nefulerénové organické materiály a polyméry [37].

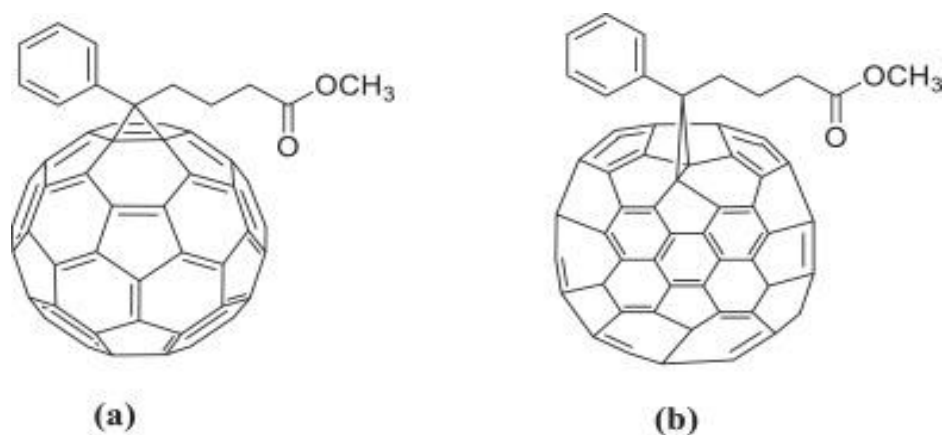
A. Fullerény a ich deriváty

Fullerény a ich deriváty sú bežne používané ETM v planárnych PSC s regulárnou aj invertovanou štruktúrou. Vysoká pohyblivosť elektrónov fullerénu napomáha disociácii náboja a jeho transportu. Fullerény a ich deriváty môžu pasivovať medzivrstvové defekty v perovskitovej vrstve a zmenšiť energetickú bariéru medzi elektródou a perovskitovou vrstvou. Medzi nevýhody fullerénov patria: malá absorpcia vo viditeľnom spektre, nízka rozpustnosť v bežných rozpúšťadlách, náročnosť modifikácie a vysoká cena. Deriváty fullerénu navyše prispievajú k malej stabilite článku a často agregujú počas žihania [25, 37]. Porovnanie energetických levelov rôznych organických ETM (fullerén a deriváty fullerénu) s energetickými hladinami často používaných materiálov ostatných funkčných vrstiev je na Obr. 13.

Najčastejšie používanými fullerénovými ETM sú PC₆₀BM (metylester kyseliny [6, 6]-fenyl C61 maslovej) a PC₇₀BM (metylester kyseliny [6, 6]-fenyl C71 maslovej). Ich štruktúry môžeme vidieť na Obr. 14 [3, 9].



Obr. 13 Porovnanie energetických hladín rôznych organických ETM (fullerén a deriváty fullerénu) s príkladmi materiálov ostatných funkčných vrstiev [5]



Obr. 14 Chemická štruktúra (a) PCBM and (b) PC₇₁BM [25]

B. Nefulerénové organické molekuly

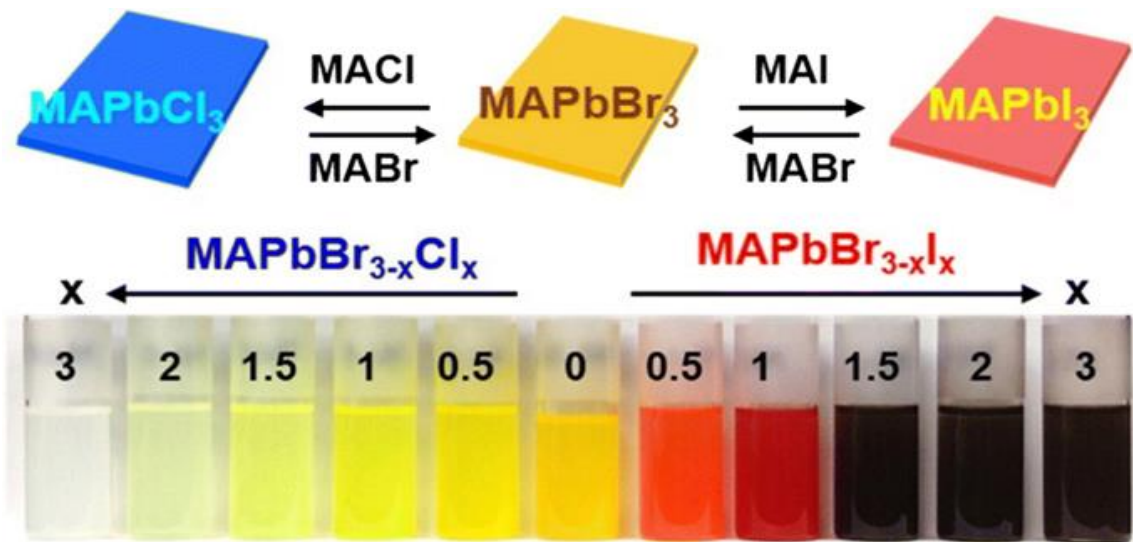
Výhodami nefulerénových ETM sú ovplyvniteľné hodnoty energetických hladín zmenou chemickej štruktúry látky, široká absorpcia vo viditeľnej oblasti spektra, jednoduchá syntéza, nízka cena a dobrá rozpustnosť. Medzi nefulerénové ETM patria napríklad: perylén diimid (PDI), diketopyrolopyrol (DPP), benzotiadiazol (BT), hexaazatrínaftylén (HATNA)[25, 37].

PDI je polovodič typu n s výbornými vlastnosťami ako je: odolnosť, možnosť modifikácie funkčných skupín, tendencia kryštalizácie do pevných filmov a zabránenie rozkladu MAPbI₃, čo zlepšuje dlhodobú stabilitu článku. PDI a jeho deriváty majú bohužiaľ malú rozpustnosť v organických rozpúšťadlách [25, 37].

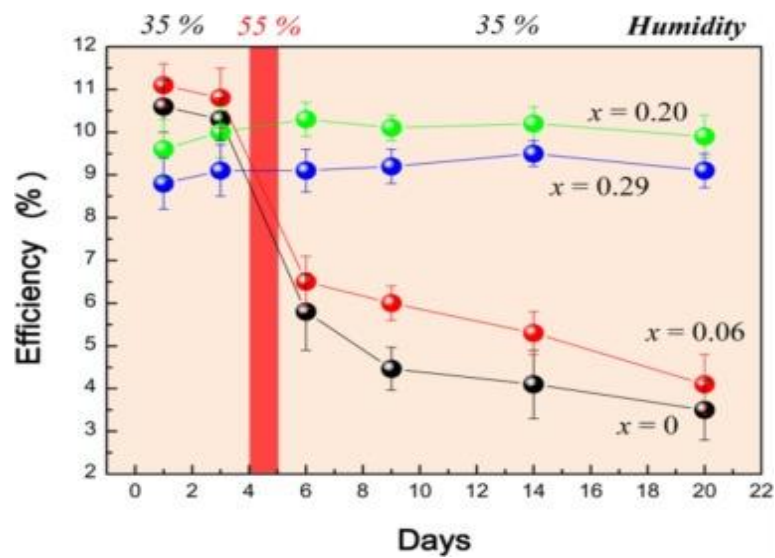
DPP a jeho deriváty majú výborné optické, fotochemické a mechanické vlastnosti vďaka ich skvelej odolnosti voči svetlu a teplu a okrem toho, že sa používajú ako farbivá a pigmenty v atramentoch či plastoch [25].

2.8.3. Zmena zloženia perovskitu

Zámenou halogénového iónu alebo použitím zmesi iónov je možné ovplyvniť optoelektronické vlastnosti perovskitov. Jód v MAPbI₃ štruktúre je možné nahradiť chlóróm alebo brómóm za vzniku veľkých monokryštálov. Fotografie rôzne substituovaných perovskitov z pôvodného MAPbI₃ môžeme vidieť na *Obr. 15*. Po zámene halogénového iónu nastáva dramatická zmena v absorbancii pri substitúcii halidu a so zvyšujúcim sa iónovým polomerom halidu sa znižuje šírka zakázaného pásu [5]. Použitie zmesi halidov v perovskite môže mať ďalšie výhodné efekty: zlepšenie stability, transportu nosiča náboja a ovplyvnenie šírky zakázaného pásu [5, 7]. Na *Obr. 16* je zobrazená strata účinnosti v relatívnej vlhkosti 35 a 55 % pre PSC s perovskitom (CH₃NH₃)⁺(PbI_{1-x}Br_x), kde x nadobúda hodnoty od 0 po 0,29. Ako môžeme vidieť, články s (CH₃NH₃)⁺(PbI_{1-x}Br_x), kde x bolo v intervale medzi 0,2 a 0,29 vykazovali stabilnú účinnosť v relatívnej vlhkosti 35 a 55 %. Pri ostatných je znateľný prudký pokles účinnosti po náraste relatívnej vlhkosti na 55 % v dôsledku degradácie perovskitu [7].



Obr. 15 Fotografie vzhľadu roztokov perovskitov po úplnej alebo parciálnej substitúcii halidov v perovskitovej štruktúre MAPbI_3 [5]



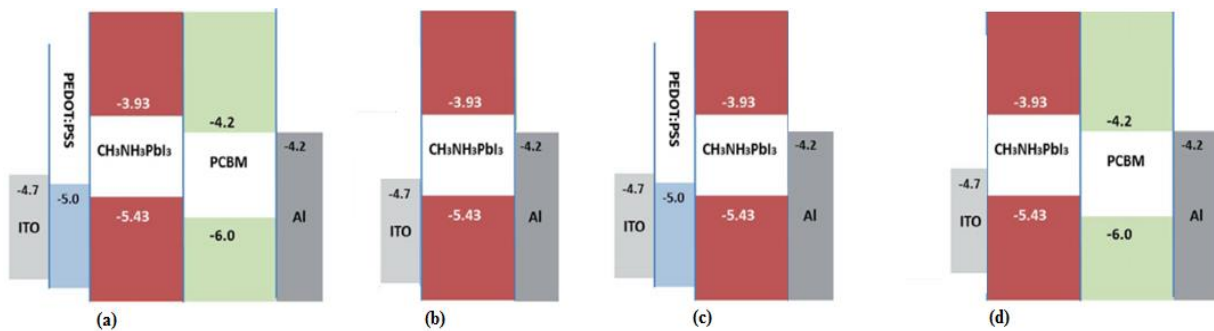
Obr. 16 Závislosť účinnosti PSC s rôzne substituovaným $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+(\text{PbI}_{1-x}\text{Br}_x)$ za čas pôsobením vlhkosti [7]

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Hlavným cieľom tejto práce bolo pripraviť sadu štyroch PSC s rôznymi obmenami invertovanej planárnej štruktúry a charakterizovať ich elektrické vlastnosti. Celkovo bolo vyrobených 12 článkov s nasledovnými štruktúrami:

- sklo/ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al,
- sklo/ITO/ CH₃NH₃PbI₃/Al,
- sklo/ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/Al,
- sklo/ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al.

Energetické hladiny jednotlivých funkčných vrstiev pripravených PSC sú zobrazené na *Obr. 17*.

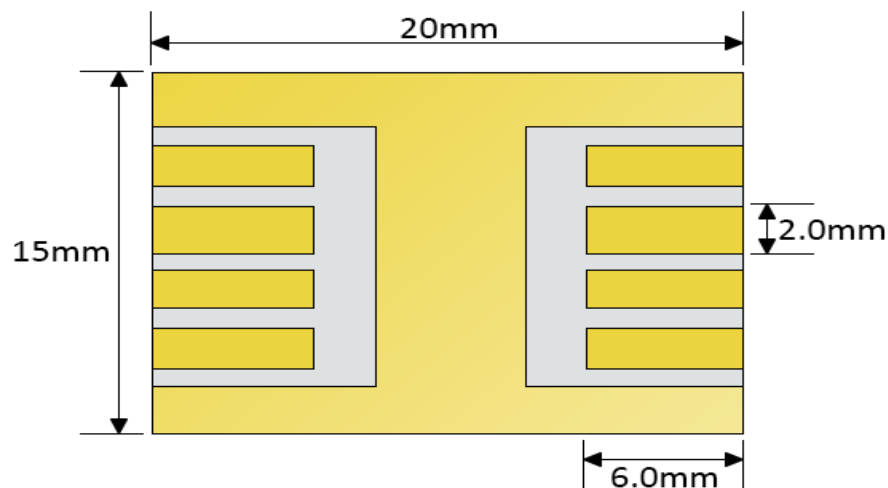


Obr. 17 Energetické hladiny jednotlivých funkčných vrstiev (a) referenčného PSC, (b) PSC s iba perovskitovou vrstvou, (c) PSC bez ETL, (d) PSC bez HTL

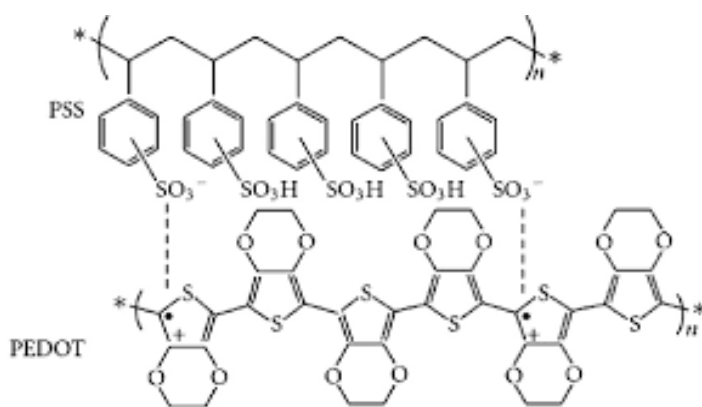
3.1. Materiály

Funkciu substrátu a zároveň elektródy v článku plnil komerčne dostupný substrát ITO Glass OLED Substrates - Pixelated Anode, S101 od firmy Ossila, ktorého schému je možné vidieť na *Obr. 18*. Tento substrát je tvorený sklenenou doštičkou s vrstvou ITO s predleptaným vzorom šiestich elektród s plochou 0,06 cm².

Materiálom na transport dier bol PEDOT:PSS od firmy Heraeus Clevios (PEDOT:PSS HC 4083). Ide o transparentný vodivý a vysoko flexibilný polymér, ktorého základné jednotky tvoria dva nabité ionoméry: 3,4-etyléndioxytiofén (PEDOT) a z poly(styrénsulfonát) (PSS), ktorých štruktúra je zobrazená na *Obr. 19* [40].



Obr. 18 Schéma substrátu ITO Glass OLED Substrates of firmy Ossila



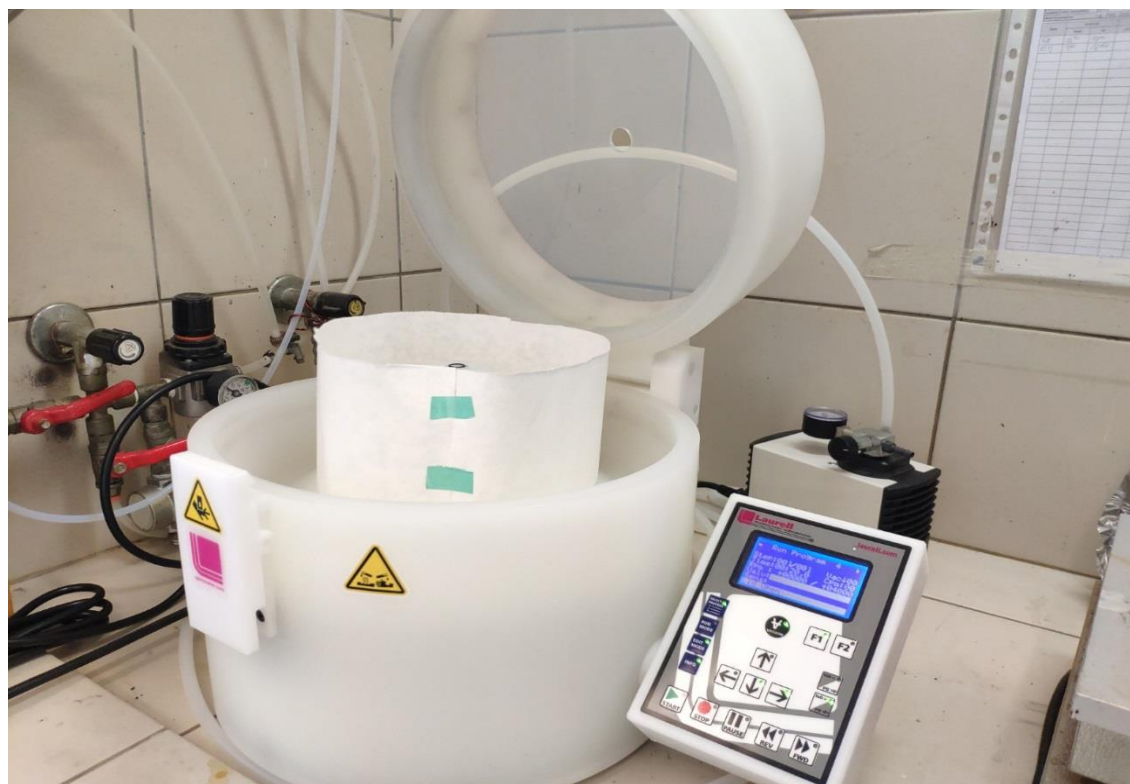
Obr. 19 Základné ionoméry PEDOT: PSS [40]

Roztok perovskitu MAPbI_3 bol pripravený zmiešaním dvoch roztokov: MAI (Sigma Aldrich, Methylammonium iodide, 793493) a PbI_2 (Sigma Aldrich, Lead(II) iodide, 900168).

Ako materiál vrstvy pre transport elektrónov bol vybratý PCBM (Ossila, metylester kyseliny [6, 6]-fenyl C_{61} maslovej). PCBM je jeden z najčastejšie používaných materiálov pre transport elektrónov v invertovaných planárnych PSC. Dôvodom je rýchly a efektívny transport náboja v PCBM, disociácia vzniknutých excitónov, vysoká elektrónová pohyblivosť a dobrá rozpustnosť v bežne používaných rozpúšťadlách vo fotovoltaike [25].

3.2. Prístroje

Jednotlivé funkčné vrstvy článkov boli nanášané rotačným nanášaním, a to buď dynamickým alebo statickým spôsobom nanášania. Pri statickom spôsobe nanášania je substrát pri kvapnutí roztoku nanášanej látky nehybný a až po kvapnutí sa roztočí na požadovanú rýchlosť otáčania. Pri dynamickom spôsobe je roztok kvapnutý až po roztočení substrátu na požadovanú rýchlosť otáčania. Jednotlivé vrstvy boli deponované buď pri atmosférickom tlaku rotačným ovrstvovačom značky Laurell (*Obr. 20*) alebo v laboratórii čistých priestorov v rukávovom boxe s kontrolovanou vlhkosťou a inertnou dusíkovou atmosférou, ktorý je zobrazený na *Obr. 21*. V rukávovom boxe prebiehalo nanesenie vrstvy pre transport elektrónov, naparovanie kovovej elektródy a konečné zapuzdrenie článku. Po nanesení každej vrstvy rotačným ovrstvovaním nasledovalo žihanie na platničke, zahriatej na vhodnú teplotu.



Obr. 20 Rotačný ovrstvovač značky Laurell



Obr. 21 Laboratórium čistých priestorov v priestoroch FCH VUT

Články boli charakterizované simultánne. Základným spôsobom charakterizácie solárnych článkov je zmeranie volt-ampérovej charakteristiky článku za svetla a za tmy. Na elimináciu nefunkčných kontaktov bolo nevyhnutné premerať všetky kontakty ožiarení simulátorom slnečného žiarenia a detegovaním generovaného elektrického prúdu, na čo bol použitý slnečný simulátor LOT-Oriel 0916 a elektrometer Keithley 6517B. Na *Obr. 22* môžeme vidieť bližší detail na slnečný simulátor LOT-Oriel 0916, do svoriek priamo pod zdrojom svetla sa upevňujú kontakty článku. Základné parametre článku automaticky vyhodnocuje software.

Kvantové výťažky jednotlivých článkov boli merané v zatemnenej miestnosti osvetľovaním článku monochromatickým svetlom s vlnovými dĺžkami od 300 po 800 nm. Bola na to použitá kombinovaná aparatúra zložená z pikoampérmetra Keithley 6485, xenónovej výbojky LSH502 LOT Oriel, monochromátoru MSH101 LOT Oriel a fotometrickej hlavy SiQE120 RaRe Solution pripojenej k pikoampérmetru Keithley 485.

Meranie impedančnej spektroskopie prebiehalo taktiež za tmy prístrojom Solartron SI 1260 s prídavným modulom Solartron Dielectric Interface 1296 zobrazenom na *Obr. 23*.



Obr. 22 Bližší detail na slnečný simulátor LOT-Oriel 0916



Obr. 23 Prístroj Impedance analyzer SII260 s prídavným modulom Solartron Dielectric Interface 1296

Elektroluminiscencia článkov bola detegovaná fotonásobičom R3896 od firmy Hamamatsu Photonics K.K pri vlnových dĺžkach od 185 do 900 nm. Súbežne prebiehalo meranie prúdu za tmy pikoampérmetrom Keithley 6485.

3.3. Postup prípravy vzoriek invertovaných planárnych perovskitových solárnych článkov

Bolo pripravených 12 invertovaných planárnych perovskitových solárnych článkov s rôznymi obmenami štruktúry a to: referenčný PSC, PSC s iba perovskitovou vrstvou medzi elektródami, PSC bez ETL a PSC bez HTL. Články boli pripravované a charakterizované súbežne a uskladnené pri rovnakých podmienkach. Príprava článkov s modifikovanou štruktúrou vynechaním vrstvy alebo vrstiev bola oproti príprave referenčného článku upravená iba vynechaním daného kroku.

3.3.1. Príprava referenčného invertovaného perovskitového solárneho článku

Vyčistenie substrátu

Prvým krokom je dôkladné vyčistenie substrátu na odstránenie nečistôt a upravenie zrnitosti povrchu substrátu. Na čistenie substrátov bol použitý nasledovný postup: substráty boli vložené do ultrazvukovej vane naplnenej roztokom tenzidu NEODISHER LM3 (objemový pomer tenzid k vode 1 k 5) na 15–20 min. Následne bolo testom zrnitosti overené, či je povrch pripravený na nanášanie funkčných vrstiev a bol osušený prúdom dusíka. Ak zrnitosť substrátu bola nevyhovujúca, čas pôsobenia ultrazvukom bolo nutné predĺžiť. Takto predpripravený substrát bol upevnený do rotačného ovrstvovača, kde prebiehalo nanosenie ďalších vrstiev.

Nanesenie vrstvy transportujúcej diery

Vrstva transportujúca diery bola tvorená vrstvou PEDOT:PSS. Mikropipetou bolo odobraných 50 μ l roztoku, ktorý bol pred nanášaním prefiltrovaný cez 0,45 μ m filter z recyklovanej celulózy. Samotné nanosenie prebiehalo za laboratórnych podmienok statickým rotačným ovrstvovaním pri otáčkach 4000 rpm a čase 30 s. Pripravená vrstva bola opticky skontrolovaná, či pokrýva celý povrch substrátu. Ak nie, na zaručenie funkčnosti článku bolo nutné substrát znova prečistiť a vrstvu znova naniesť. Substráty s vyhovujúcou vrstvou boli žihané pri teplote 120 °C 20 až 30 min za vzniku kompaktnej transparentnej vrstvy.

Nanesenie perovskitovej vrstvy

Roztok perovskitu bol pripravený nasledovne: navážených 107 mg MAI bolo rozpustených v 0,5 ml DMF s prídavkom 50 μ l DMSO. Získaný roztok bol prevedený k 311 mg PbI_2 . Rozpúšťanie prebiehalo pri teplote 80 °C, 2–3 hod. Výsledný roztok sa pozvoľne ochladil na izbovú teplotu a 30 μ l roztoku perovskitu bolo odobraných mikropipetou a nanesený dynamicky pri otáčkach 4000 rpm na dobu 50 s. Aby sa zabezpečila uniformná a hutná vrstva, použila sa precipitácia antirozpúšťadlom, v tomto prípade dietyléter. V čase 7 s od kvapnutia roztoku perovskitu bolo do stredu substrátu kvapnuté anti rozpúšťadlo a nasledovalo žihanie pri teplote 100 °C na 2–3 min.

Čas a presná pozícia kvapnutia anti rozpúšťadla sú mimoriadne dôležité na správnu kryštalizáciu perovskitovej vrstvy. Ideálne by perovskitová vrstva mala byť celistvá, tmavohnedá a zrkadlová. Na *Obr. 24* môžeme vidieť rôzne kvality perovskitovej vrstvy. Pri rozdielnom čase kvapnutia anti rozpúšťadla, kvapnutí mimo centra substrátu, prípadne prudkom náraze substrátu o platničku môže vzniknúť vrstva s mliečnobielym povlakom, ktorý indikuje zníženú kvalitu perovskitovej vrstvy.



Obr. 24 Príklady rôznej kvality perovskitovej vrstvy

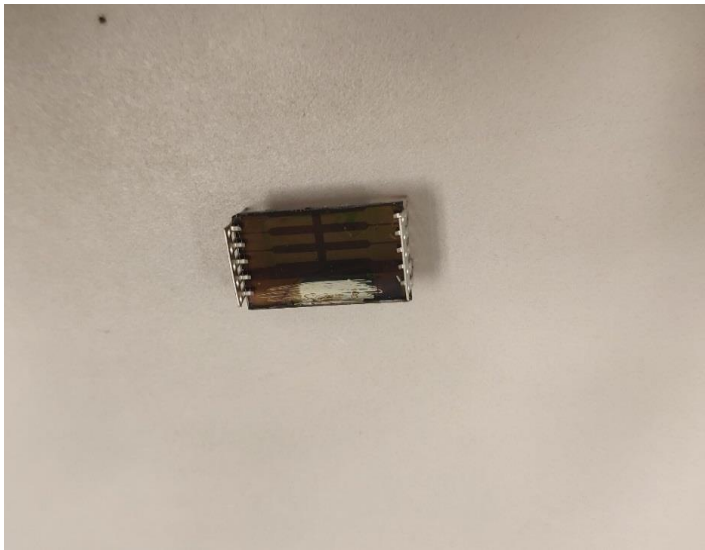
Nanesenie vrstvy na transport elektrónov

Roztok PCBM bol pripravený rozpustením 40 mg PCBM v 1 ml bezvodého chlórbenzénu pri teplote 70 °C za 2–3 hodiny. Po rozpustení bol roztok postupne ochladený až na izbovú teplotu a tesne pred nanášaním bol prefiltrovaný 0,45 μ m PVFD filtrom. Vrstva transportujúca elektróny

bola nanosená rotačným ovrstvovaním v inertnej atmosfére rukávového boxu pri podmienkach 1000 rpm, 20 s.

Naparenie elektródy, zapuzdrovanie článku a nakontaktovanie článku

Substrát s nanesenými vrstvami bol prečistený tak, aby priestor katódy bol čistý a bola naň naparená vrchná elektróda z hliníka. Naparenie prebiehalo vo vákuovej naparovačke pri tlaku 10^{-6} bar do dosiahnutia hrúbky vrstvy kovu 100 nm. Kvôli dlhodobej stabilite bolo nutné zapuzdrovať článok sklíčkom prilepeným k článku epoxidovou živicom. Epoxidová živica bola vytvrdená UV lampou za 20–30 min. Nakoniec boli články nakontaktované Al nožičkami (od firmy Ossila, ElectricalConnection Legs, E241) a výsledný referenčný článok je zobrazený na *Obr. 25*.



Obr. 25 Výsledný referenčný perovskitový solárny článok

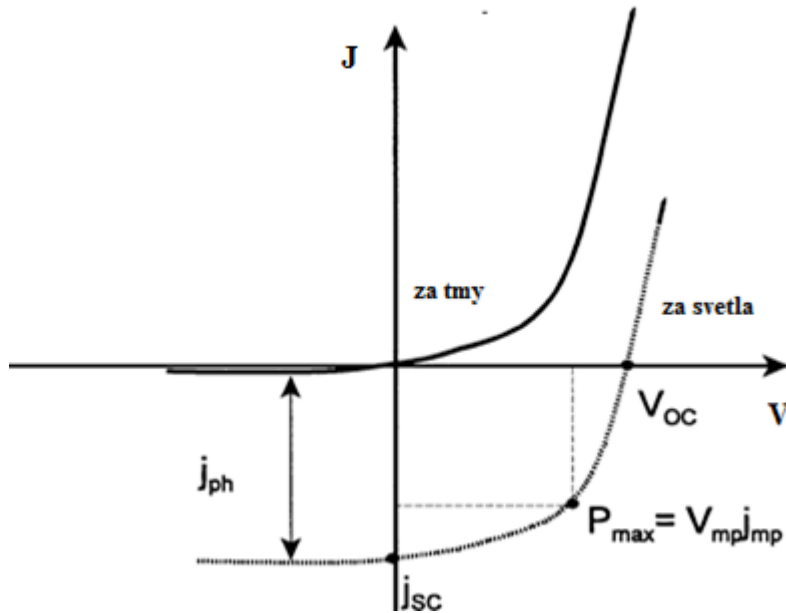
3.4. Metodika vyhodnotenia dát a postup merania

3.4.1. Jednosmerné meranie

Jednou zo základných metód na charakterizáciu solárnych článkov je volt-ampérová charakteristika. Ide o závislosť elektrického prúdu I prechádzajúceho článkom na napätí U buď pri osvetlení článku alebo za tmy. Vzhľad kriviek volt-ampérovej charakteristiky sa líši za svetla a za tmy, ako je možné vidieť na *Obr. 26*.

Pri meraní bol zdrojom svetla simulátor slnečného žiarenia LOT-Oriel 0916 a prúd bol meraný elektrómetrom Keithley 6517B. Samotný simulátor slnečného žiarenia je umelo vytvorený zdroj svetla so spektrom žiarenia veľmi blízky slnečnému [41].

Týmto meraním je možné získať tri základné parametre, z ktorých software automaticky vypočíta ostatné a to: prúdovú hustotu pri skrate J_{SC} , napätie pri otvorenom obvode V_{OC} a faktor plnenia FF. Všetky pripravené články boli merané pri napätí od 0 V po 1 V pri intenzite ožiarenia 930 W/m^2 , čím sa overila ich funkčnosť. Následne boli funkčné kontakty referenčného PSC a PSC bez HTL vrstvy premerané pri rovnakej intenzite ožiarenia priamo a spätne za svetla pri napätí od -1 V po 1 V. Vybrané kontakty boli merané za tmy pri napätí od 0 V do 5 V.



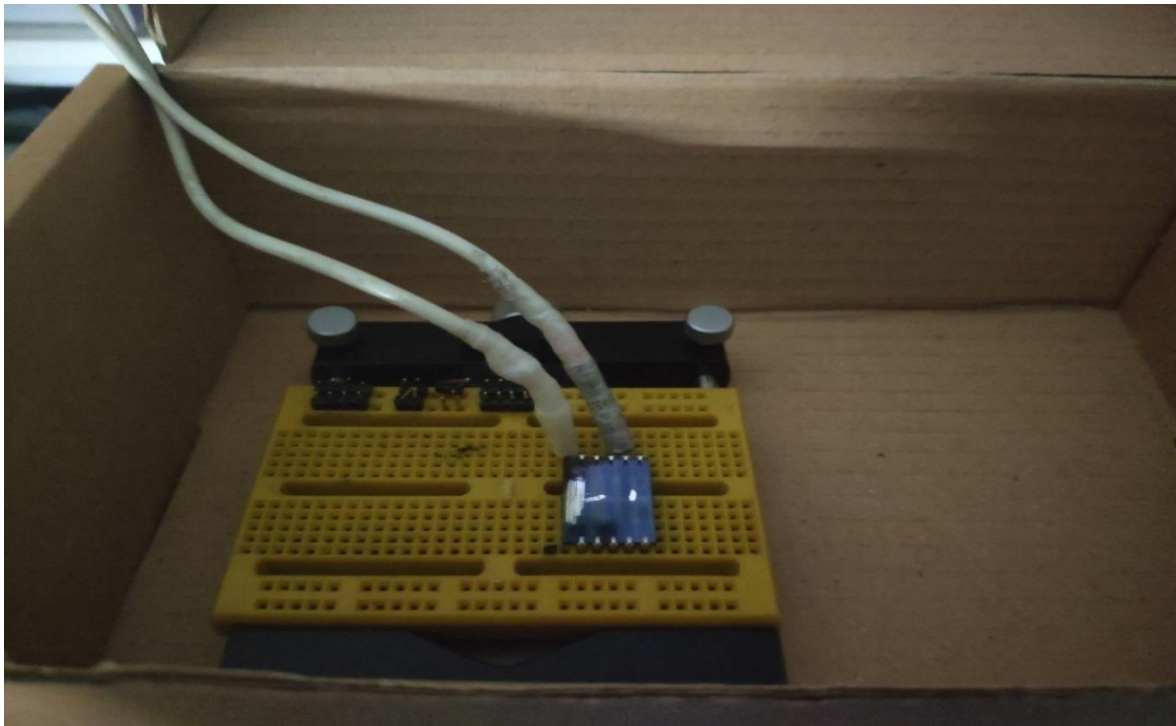
Obr. 26 Volt-ampérová charakteristika za svetla a za tmy [42]

3.4.2. Striedavé meranie - impedančná spektroskopia

Impedančná spektroskopia je relatívne jednoduchá metóda, ktorou je možné monitorovať transportné a rekombinančné procesy pre rôzne body volt-ampérovej krivky, charakterizovať starnutie a straty výkonu článku. Aby boli získané relevantné údaje, je vhodné impedančnú spektroskopiou vzťahovať na vybraný parameter, ako je napätie, podmienky ožiarenia, hrúbka aktívnych alebo transportných vrstiev a iné [43].

Najviac používané prístupy k analýze získaných dát sú modelovanie ekvivalentného obvodu a kapacitančno-frekvenčné modelovanie. Na analýzu nami získaných dát bol použitý kapacitančno-frekvenčný model. Kapacitančno-frekvenčné modelovanie je užitočné na analýzu dát, ak transportné a rekombinančné procesy prebiehajú rádovo rýchlejšie ako v mikrosekundách. Je možné takto získať údaje o elektronickej štruktúre vzorky [43].

Bola meraná závislosť kapacity na napätí vybraných kontaktov pri frekvencii 1 Hz za štandardných laboratórnych podmienok a tmy v rozsahu napätia od -1 V po 1 V. Použitý bol impedančný analyzátor Solartron SI 1260 s prídavným modulom Solartron Dielectric Interface 1296. Zapojenie článku počas merania môžeme vidieť na *Obr. 27*. Dáta boli spracované pomocou programu SMaRT v3.0.1.



Obr. 27: Zapojenie článku pri meraní impedančnej spektroskopie

Dáta boli vyhodnotené Mott-Schotkyho analýzou, ktorá sa stala štandardnou metódou analýzy pre solárne články. Poskytuje informácie o hustote (koncentracii) defektov v polovodičoch (N) a „flat band“ potenciál V_{fb} . Tieto veličiny získame zo závislosti kapacity od priloženého napätia V podľa rovnice 11 [43]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot N} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B \cdot T}{e} \right), \quad (11)$$

kde e je elementárny náboj, ϵ_r je relatívna dielektrická konštanta média, ϵ_0 je permitivita vákua, N hustota (koncentrácia) defektov, V priložené napätie.

Hustotu defektov N a „flat band“ potenciál V_{fb} je možné získať graficky preložením krivky regresnou priamkou. Je nutné nájsť oblasť najväčšej zmeny kapacity a preložiť krivku regresnou

priamkou. V mieste, kde regresná priamka pretína os x je možné stanoviť „flat band“ potenciál V_{fb} . Hustota defektov N sa stanoví zo smernice regresnej priamky definovanej podľa rovnice 12:

$$C^{-2} = \frac{2 \cdot (V_{fb} - V)}{e \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot N \cdot S^2}, \quad (12)$$

kde S je aktívna plocha článku, ktorá je v našom prípade konštantná a to $0,06 \text{ cm}^2$.

3.4.3. Meranie kvantových výťažkov fotoelektrickej konverzie (*quantum efficiency – QE, incident photon to charge carrier efficiency – IPCE*)

Meranie kvantových výťažkov je vynikajúcim indikátorom očakávaného generovaného množstva prúdu produkovaného článkom pri ožiarení fotónmi o určitej vlnovej dĺžke. Existujú dva typy kvantového výťažku fotoelektrickej konverzie: externý (*external quantum efficiency – EQE*) a vnútorný (*internal quantum efficiency – IQE*) [44, 45]

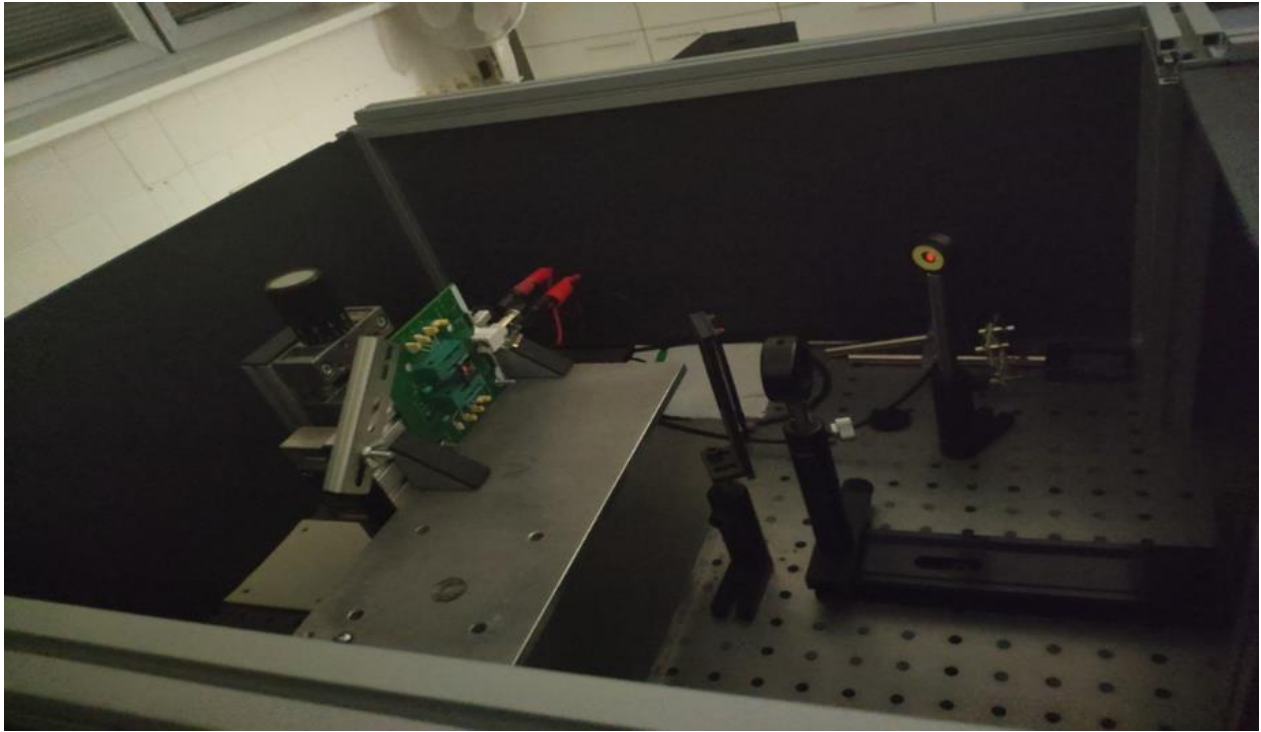
EQE je definovaný (rovnica 13) ako množstvo generovaných elektrónov N_e za jednotku času t k množstvu dopadnutých fotónov N_{ph} za jednotku času t pri danej vlnovej dĺžke žiarenia [44]:

$$EQE = \frac{N_e}{N_{ph}}. \quad (13)$$

IQE je určený ako pomer medzi množstvom generovaných elektrónov N_e za jednotku času t ku množstvu absorbovaných fotónov N_{AP} aktívnou vrstvou za jednotku času t pri danej vlnovej dĺžke (rovnica 14) [44]:

$$IQE = \frac{N_e}{N_{AP}}. \quad (14)$$

V tejto práci bolo merané *IQE* článkov pri vlnových dĺžkach od 300 po 800 nm v zatemnenej miestnosti. Použitá bola kombinovaná aparátúra zložená z pikoampérmetra Keithley 6485, xenónovej výbojky LSH502 LOT Oriol, monochromátoru MSH101 LOT Oriol a fotometrickej hlavy SiQE120 RaRe Solution pripojeného k pikoampérmetru Keithley 485. Vzorka bola upevnená do svoriek tak, ako vidíme na *Obr. 28* a ožarovaná svetlom s postupne sa meniacimi vlnovými dĺžkami (viď *Obr. 29*).



Obr. 28 Detail na spôsob zapojenia vzorky pri meraní kvantových výťažkov



Obr. 29 Fotografia priebehu merania kvantových výťažkov

3.4.4. Meranie elektroluminiscencie

Elektroluminiscencia je jav, pri ktorom pri prechode elektrického prúdu vzorkou sa emituje detekovateľné žiarenie. Meranie elektroluminiscencie poskytuje informáciu ako účinne zariadenie premieňa dopadnuté žiarenie na elektrickú energiu pri danej vlnovej dĺžke. Ide o relatívne rýchlu a nedeštruktívnu metódu [46]. Elektroluminiscencia článkov bola detegovaná fotonásobičom R3896 od firmy Hamamatsu Photonics K.K so spektrálnou odozvou pri vlnových dĺžkach od 185 do 900 nm a kontinuálne prebiehalo meranie prúdu za tmy pikoampérmetrom Keithley 6485.

Výkon solárneho článku je limitovaný napätím pri otvorenom obvode V_{OC} a elektroluminiscenčné meranie je veľmi užitočné pre kvantifikovanie strát V_{OC} . V ideálnom prípade je maximálna hodnota V_{OC} daná žiarivou rekombináciou, pričom môžeme definovať tzv. žiarivé napätie pri otvorenom obvode $V_{oc,rad}$ (rovnica 15):

$$V_{OC,RAD} = \frac{k_B \cdot T}{e} \left(\frac{J_{SC}}{J_{0,em}} + 1 \right), \quad (15)$$

kde k_B je Boltzmannova konštanta, T teplota, e elementárny náboj, J_{SC} prúdová hustota pri skrate, $J_{0,em}$ vyžarovaná prúdová hustota pri teplote 300 K a napätí 0 V.

Hustotu prúdu pri teplote 300 K a napätí 0 V $J_{em,0}$ je možné vyrátať pri znalosti externého kvantového výťažku EQE a žiarenia absolútne čierneho telesa Φ_{BB} podľa rovnice 16 ako:

$$J_{em0} = e \int EQE(E) \cdot \Phi_{BB}(E) \cdot dE. \quad (16)$$

Následne napätie pri otvorenom obvode V_{OC} je možné vypočítať dosadením do rovnice 17:

$$V_{oc} = \frac{k_B \cdot T}{e} \ln \left(EQE_{EL} \cdot \frac{J_{ph}}{J_{em,0}} + 1 \right), \quad (17)$$

kde EQE_{EL} je externý kvantový výťažok elektroluminiscencie (*external quantum efficiency of electroluminescence*). Externý kvantový výťažok elektroluminiscencie EQE_{EL} je možné získať po dosadení do rovnice 18:

$$EQE_{EL}(V) = \frac{J_{em}(V)}{J_{em}(V) + J_{ne}(V)} = \frac{J_{em}(V)}{J_{inj}(V)}, \quad (18)$$

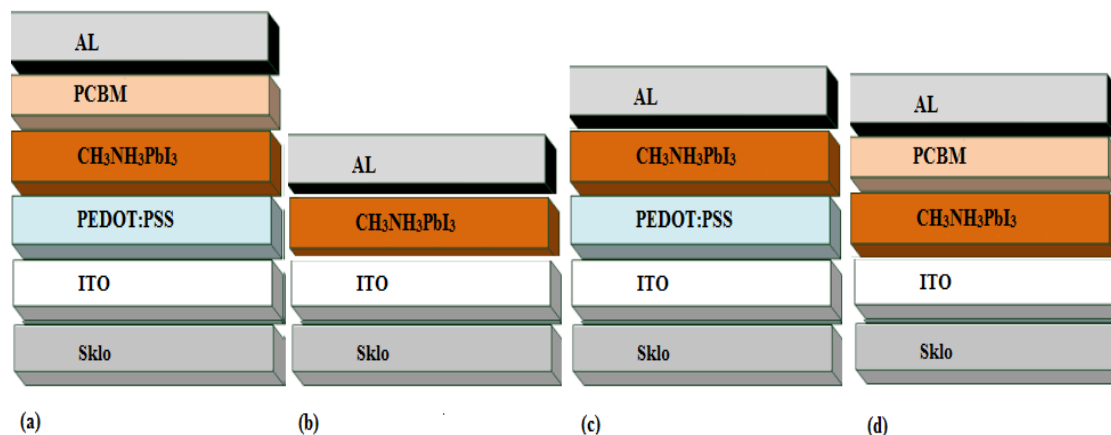
kde J_{em} je hustota emitovaného prúdu, J_{inj} hustota injektovaného prúdu, J_{ne} hustota nežiarivého prúdu.

Porovnaním vypočítaných hodnôt V_{OC} a $V_{oc, rad}$ získame stratové napätie pri otvorenom obvode $V_{OC, straty}$. Táto veličina predstavuje stratu napätia v dôsledku neradiačných rekombinančných procesov [46].

4. VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV A DISKUSIA

Bolo pripravených 12 funkčných článkov so 4 rôznymi modifikáciami štruktúr, ktoré sú zobrazené na *Obr. 30*. Treba poznamenať, že postup prípravy je pomerne časovo náročný a citlivý na podmienky, nakoľko ide o vrstvy v rádo vo nanometroch. Napriek nezmennej technológii a podmienkam výroby, použitým materiálom a súbežnej príprave neboli všetky články funkčné a z toho dôvodu pri ďalších meraniach neboli použité. Aby sa zaručila dobrá reprodukovateľnosť výsledkov boli z každej štruktúrnej modifikácie pripravené 3 články o šiestich kontaktoch s plochou $0,06 \text{ cm}^2$. Jednotlivé kontakty boli označované a_b_c s nasledovnou nomenklatúrou: a predstavovalo typ štruktúry článku a dosahovalo hodnoty od 1 po 4, ktoré znamenali: 1 referenčný PSC, 2 PSC bez perovskitovej vrstvy, 3 PSC bez ETL a 4 PSC bez HTL. Písmeno b označovalo poradové číslo článku v rámci jedného typu štruktúry a jeho hodnoty boli v intervale 1 až 3. Poradie kontaktu v článku popisovalo písmeno c a jeho hodnoty sa nachádzali v intervale od 1 po 6. Napríklad šiesty kontakt druhého referenčného článku má označenie 1_2_6.

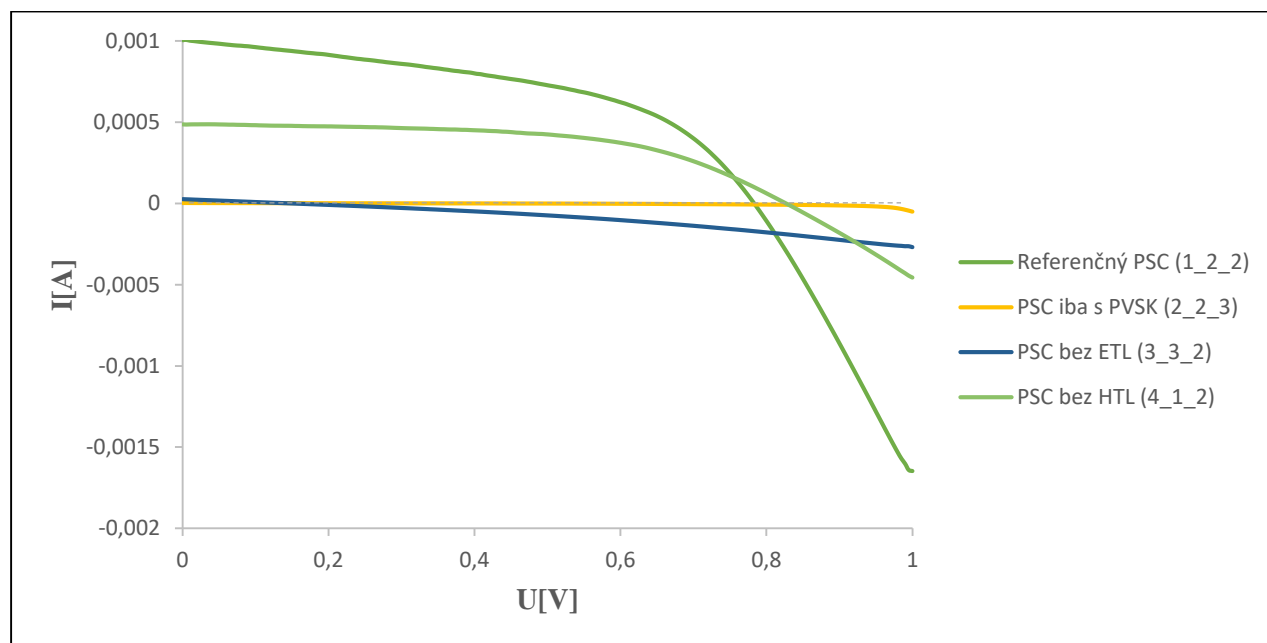
Základnou metódou charakteristiky pripravených článkov bola metóda merania volt-ampérových charakteristík, ostatné metódy sa nepoužívajú rutinne a boli použité len ako doplnkové metódy.



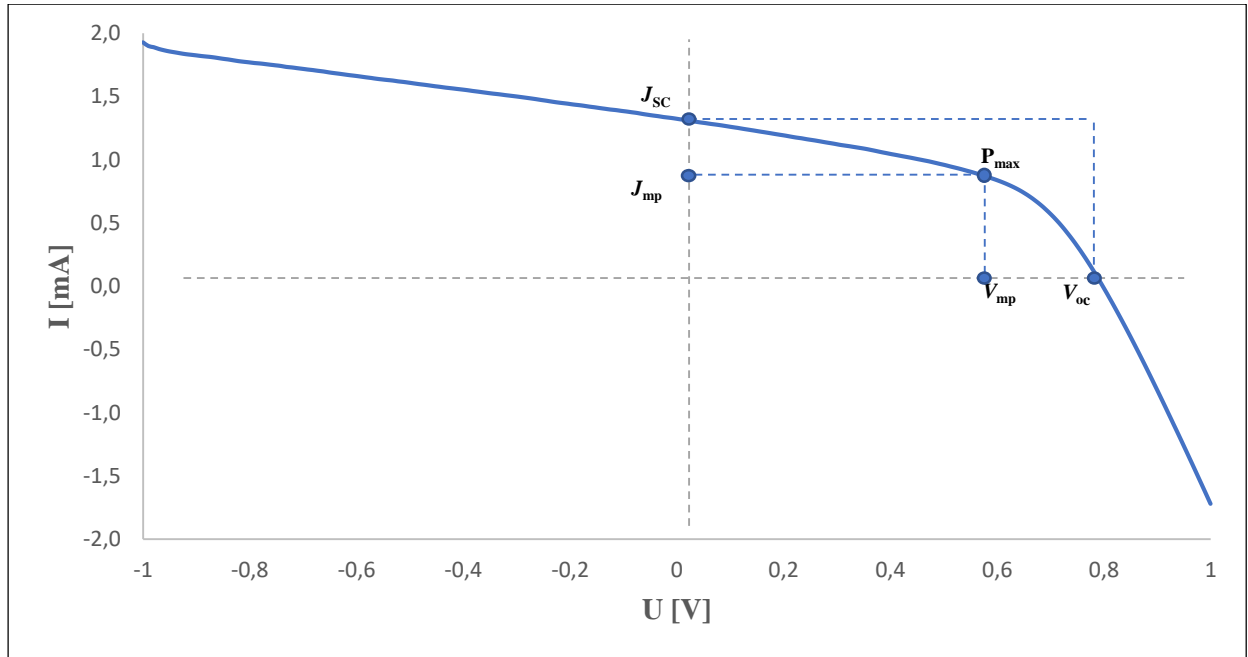
Obr. 30 Štruktúra pripravených invertovaných planárnych PSC, (a) referenčný PSC, (b) PSC s iba perovskitovou vrstvou, (c) PSC bez ETL, (d) PSC bez HTL

4.1. Volt-ampérové charakteristiky za svetla

Prípravené články boli charakterizované meraním volt-ampérovej krivky za svetla a za tmy. Meraniam za tmy sa bližšie budeme venovať vo vyhodnotení elektroluminiscenčného merania. Prvé meranie prebiehalo ožiarením článku simulátorom slnečného žiarenia s intenzitou ožiarenia 930 W/m^2 , pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a napätí od 0 V po 1 V . Pri tomto meraní bola overená funkčnosť elektród a z ďalších meraní boli vylúčené nefunkčné kontakty. Volt-ampérovej krivky vybraných elektród od 0 V po 1 V môžeme vidieť na Obr. 31. Na volt-ampérovej krivke je možné priamo odčítať niekoľko základných parametrov, a to prúdovú hustotu pri skrate J_{SC} , prúdovú hustotu pri maximálnom výkone J_{MP} , maximálny výkon článku P_{MAX} , napätie pri otvorenom obvode V_{OC} a maximálne napätie pri maximálnom výkone. Ako príklad je na Obr. 32 zobrazená volt-ampérová charakteristika referenčného článku s označením 1_2_2 a hodnoty odčítané z krivky sú zhrnuté v Tab. 4.



Obr. 31 Volt-ampérové charakteristiky vybraných elektród pripravených článkov



Obr. 32 Volt-ampérová krivka článku 1_2_2 s vyznačenými základnými parametrami

Tab. 4 Parametre odčítané z volt-ampérovej krivky 1_2_2

	I_{sc} [mA]	V_{oc} [V]	I_{mp} [mA]	V_{mp} [V]
Referenčný PSC 1_2_2	1,4	0,8	0,9	0,6

Z týchto základných parametrov môžeme vypočítať hustotu prúdu pri skrate J_{SC} , prúdovú hustotu pri maximálnom výkone J_{MP} , faktor plnenia a účinnosť PCE . Vzorové výpočty týchto parametrov pre článok 1_2_2 sú uvedené v rovniciach 19 až 22:

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S} = \frac{0,0014 \text{ A}}{0,06 \text{ cm}^2} = 0,023 \text{ A/cm}^2, \quad (19)$$

$$I_{MP} = \frac{I_{MP}}{S} = \frac{0,0009 \text{ A}}{0,06 \text{ cm}^2} = 0,015 \text{ A/cm}^2, \quad (20)$$

$$FF = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{0,015 \text{ A/cm}^2 \cdot 0,6 \text{ V}}{0,023 \text{ A/cm}^2 \cdot 0,8 \text{ V}} = 48,9\%, \quad (21)$$

$$PCE = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{E \cdot S} = \frac{0,489 \cdot 0,0014 \text{ A} \cdot 0,8 \text{ V}}{930 \text{ W/m}^2 \cdot 0,06 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = 0,098 \cdot 100\% = 9,8\% .(22)$$

Priemerné parametre vypočítané softwarom spolu so smerodajnou odchýlkou, ktorá bola štatisticky vypočítaná z viacerých hodnôt sú zhrnuté v *Tab. 5*.

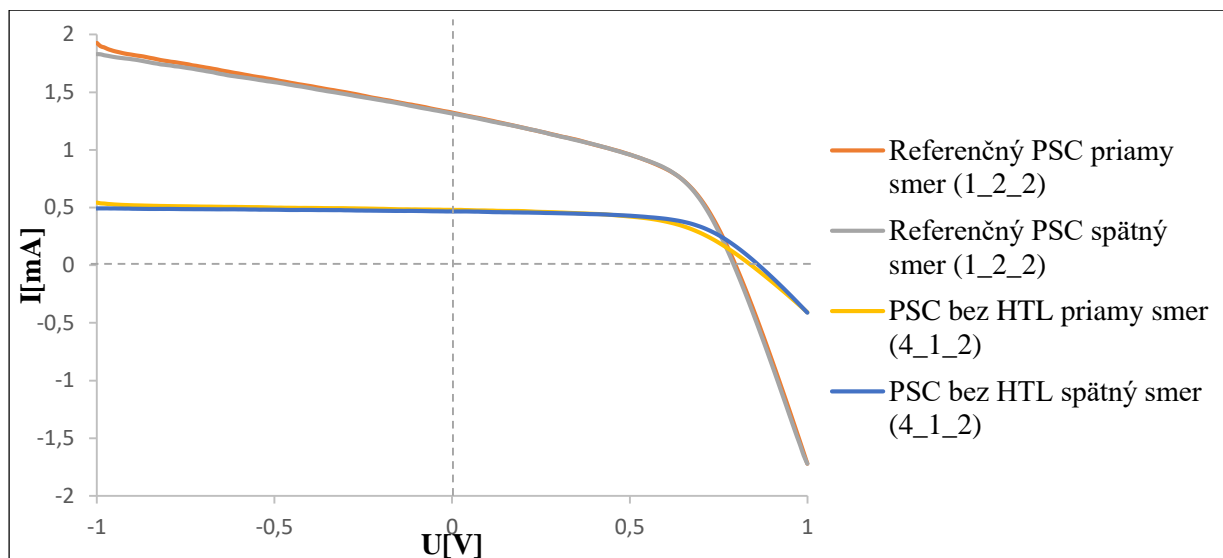
PSC s iba perovskitovou vrstvou a PSC bez ETL generovali veľmi nízke hodnoty fotoprúdu I a dosahovali veľmi nízke hodnoty účinností. Referenčný PSC a PSC bez HTL boli charakterizované aj ďalšími meraniami od -1 V po 1 V v priamom a spätnom smere merania, pri nezmennej intenzite ožiarenia 930 W/m^2 a teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dôvodom priameho a spätného merania volt-ampérovej charakteristiky je vylúčenie vplyvu hysterézie a zaručenie reprodukovateľnosti merania. Takto získané charakteristiky vybraných elektród sú zobrazené na *Obr. 33*. Krivka priameho a spätného merania sa s minimálnymi odchýlkami kopírujú, čo potvrdzujú aj získané parametre zhrnuté v *Tab. 6*.

Na vykazovanú účinnosť solárneho článku majú z parametrov vplyv nasledovné: hustota prúdu pri skrate J_{SC} , napätie pri otvorenom obvode V_{OC} a faktor plnenia FF . Intenzita ožarovania a plocha článkov boli nezmenené.

Najvyššiu účinnosť dosiahol referenčný PSC nasledovaný PSC bez HTL vrstvy, ktorý ale preukázal ďaleko nižšiu účinnosť. Dôvody je možné hľadať v príčinách poklesu hustoty prúdu pri skrate J_{SC} . Hustota prúdu pri skrate J_{SC} bola znížená na približne tretinu hodnoty nameranej u referenčného článku. Môžeme predpokladať, že hodnota J_{SC} bola nižšia v dôsledku akumulácie a následnej rekombinácie náboja vo vrstvách článku, ktorý nebol odvedený zbernými elektródami. Perovskitová vrstva v tomto prípade čiastočne nahrádza HTL vďaka preukázanej vodivosti dier v perovskite.

Tab. 5 Parametre pripravených článkov vypočítané softwarom pri meraní od 0 V po 1 V

	J_{sc} [mA/ cm ²]	I_{sc} [mA]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]	R_{sh} [kΩ]	R_s [kΩ]
<i>Referenčný PSC</i>	20±3	1,0±0,2	0,80±0,07	50±3	7±1	30±10	0,10±0,03
<i>PSC s iba PVSK</i>	0,05±0,02	3.10 ⁻³ ±1. 10 ⁻³	0,20±0,07	25±2	3,0.10 ⁻³ ±0,9.10 ⁻³	1,3.10 ³ ±0,7.10 ³	200±100
<i>PSC bez ETL</i>	0,5±0,4	0,03±0,02	0,20±0,02	25,0±0,5	0,02±0,02	100±50	7±3
<i>PSC bez HTL</i>	7,0±0,7	0,40±0,04	0,9±0,1	40±5	3,0±0,5	200±50	2±1



Obr. 33 Volt-ampérové charakteristiky od -1 V po 1 V pre referenčný PSC a PSC s HTL v priamom a spätnom smere merania

Tab. 6 Parametre pripravených PSC vypočítané softwarom so smerodajnými odchýlkami pri priamom a spätnom meraní od -1 V po 1 V

	J_{sc} [mA/cm ²]	I_{sc} [mA]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]	R_{sh} [kΩ]	R_s [Ω]
Referenčný PSC priamy	20±4	1,2±0,2	0,80±0,01	50±2	8±1	30±5	100±10
Referenčný PSC spätný	20±4	1,2±0,2	0,80±0,01	50±2	8±1	30±7	100±10
PSC bez HTL priamy	7±1	0,40±0,03	0,9±0,1	50±6	3,0±0,7	300±100	1,2 · 10 ³ ±0,6 · 10 ³
PSC bez HTL spätný	7±1	0,40±0,04	0,8±0,2	50±7	3,0±0,8	300±100	1,2 · 10 ³ ±1,1 · 10 ³

Pri vynechaní ETL drasticky poklesli všetky tri sledované parametre vplyvajúce na účinnosť, najviac ale hustota prúdu pri skrate J_{sc} . Vynechaním vrstvy vodivej elektróny sa výrazne znížila pohyblivosť elektrónov k anóde. Tým sa elektróny akumulovali v priestore a rekombinovali s dierami, čím sa znížilo J_{sc} . Napätie pri otvorenom obvode V_{oc} bolo znížené oproti hodnote získanej meraním referenčného článku na približne štvrtinu. Dôvodom je rovnako rekombinácia nábojov, čím sa znižuje množstvo náboja odvedeného zbernými elektródami a napätie medzi elektródami

PSC s iba perovskitovou vrstvou dosiahol veľmi nízke hodnoty všetkých spomínaných parametrov, najdrastickejšie je viditeľný pokles najmä pri J_{SC} . Pri vynechaní oboch transportných vrstiev môžeme predpokladať akumuláciu generovaného náboja a jeho rekombináciu.

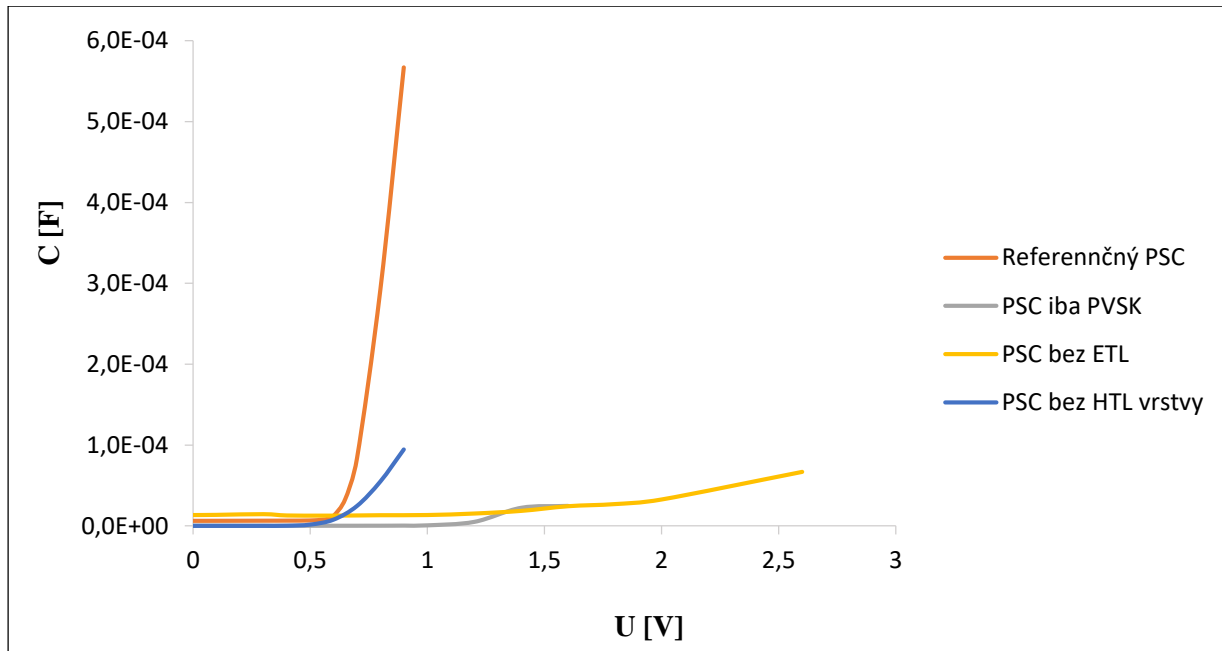
Sériový odpor R_s je okrem iného spôsobený bariérami na rozhraniach vrstiev, defektami vo vrstvách či nevhodnou konštrukciou článku. So zvyšujúcim sa R_s sa zvyšuje pravdepodobnosť nežiadúcej rekombinácie náboja. Najvyšší sériový odpor R_s bol nameraný u PSC s iba perovskitovou vrstvou, čo korešponduje s *Obr. 17*. O dva rády nižšie hodnoty sériového odporu dosiahli oba články s vynechanou transportnou vrstvou a najnižší referenčný PSC.

Vplyv skratového odporu R_{SH} môžeme považovať za dominantnejší a jeho častou príčinou sú defekty vzniknuté počas výroby. Aby sa zabránilo stratám prúdu v dôsledku alternatívnych dráh prúdenia, je ideálne aby tento odpor bol čo najvyšší. Najvyšší skratový odpor vykázal PSC s iba perovskitovou vrstvou, nasledovaný PSC bez HTL, PSC bez ETL a referenčným PSC. Môžeme predpokladať, že odstránením vrstiev znižujeme celkové množstvo defektov v článku, čím sa znižuje pravdepodobnosť rekombinácie na defektoch.

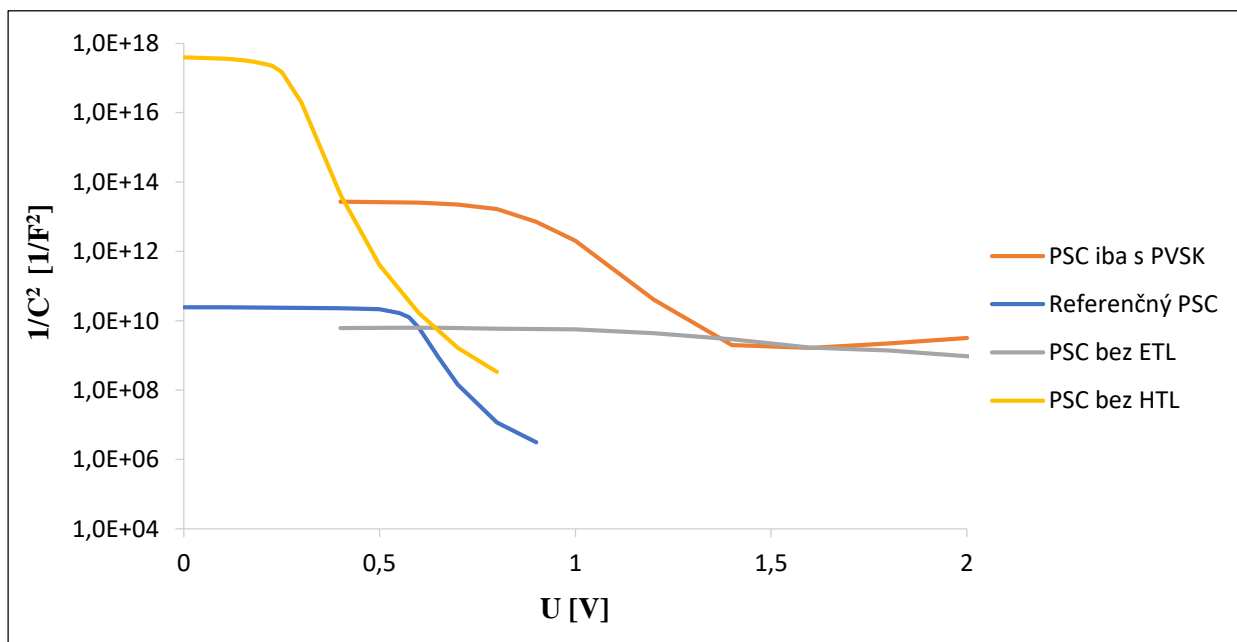
4.2. Impedančná spektroskopia a Mott-Schotkyho analýza

Impedančná spektroskopia bola meraná za tmy pri frekvencii 1 Hz ako závislosť kapacity C od napätia U , závislosti ktorej pre jednotlivé články sú zobrazené na *Obr. 34*. Získané údaje boli vyhodnotené Mott-Schotkyho analýzou, ktorá vyhodnocuje závislosť recipročnej druhej mocniny kapacity na napätí. Táto závislosť pre pripravené články je zobrazená na *Obr. 35*.

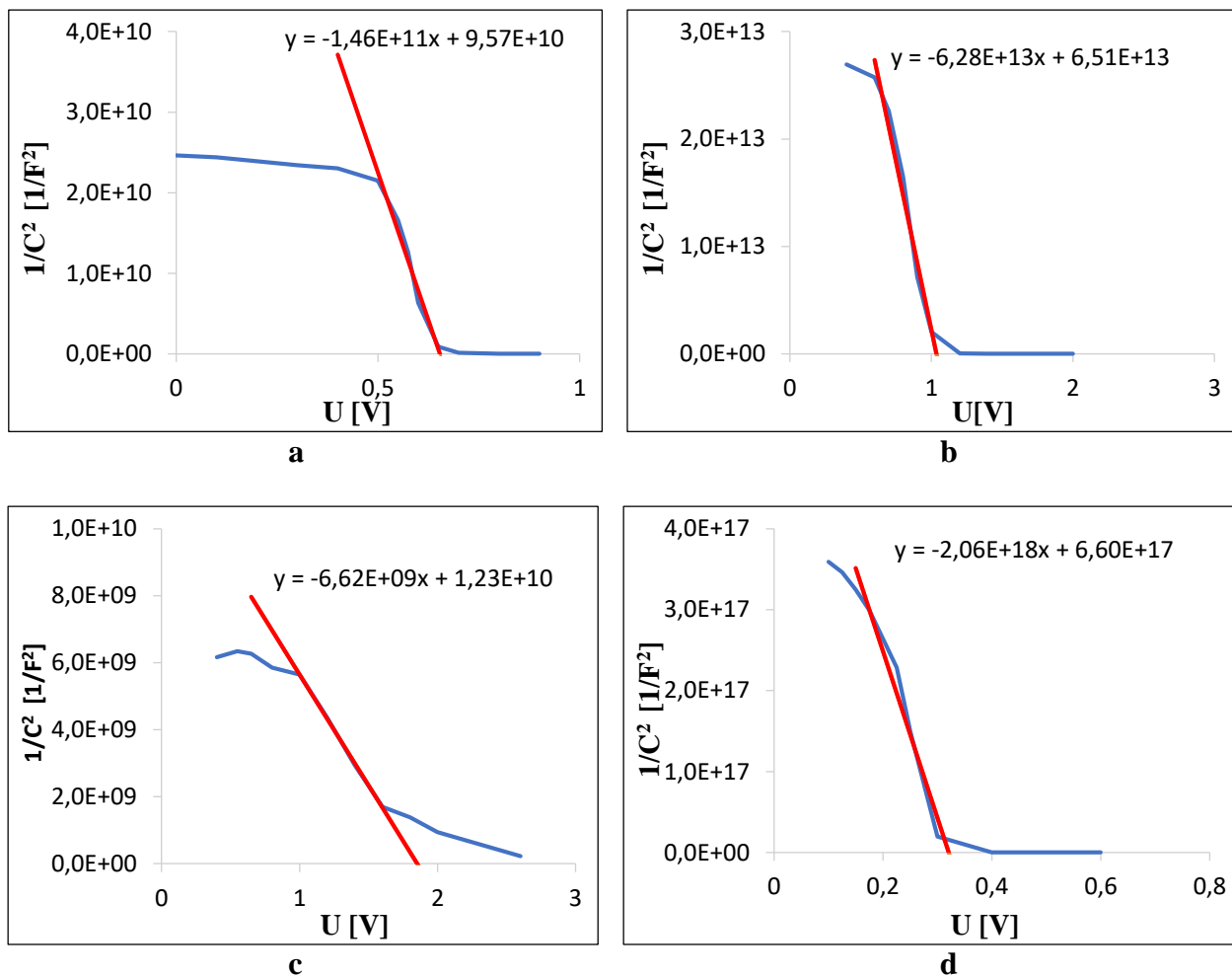
Hustotu defektov N a „flat band“ potenciál V_{fb} je možné získať po preložení krivky v oblasti najväčšej zmeny kapacity regresnou priamkou. „Flat band“ potenciál V_{fb} bol odčítaný v mieste pretnutia regresnej priamky s osou x , kým koncentrácia defektov N_{CV} bola vypočítaná zo smernice regresnej priamky. Jednotlivé závislosti recipročnej druhej mocniny kapacity na napätí pre pripravené články s vyznačenou regresnou priamkou a rovnicou regresnej priamky sú na *Obr.36 a-d* a získané parametre sú zhrnuté v *Tab. 7*.



Obr. 34 Závislosť kapacity C na napätí U pripravených PSC



Obr. 35 Závislosť recipročnej druhej mocniny kapacity na napätí pre všetky články



Obr. 36 Závislosť recipročnej druhej mocniny kapacity na napätí s vyznačenou regresnou priamkou a rovnicou regresnej priamky pre a referenčný PSC, b PSC s perovskitovou vrstvou, c PSC bez ETL, d PSC bez HTL

Tab. 7 : Parametre získané Mott-Schotkyho analýzou

	V_{fb} [V]	N_{cv} [m ⁻³]
Referenčný PSC (1-2-2)	0,7	$2 \cdot 10^{28}$
PSC iba s PVSK (2-2-3)	1	$4 \cdot 10^{25}$
PSC bez ETL (3-3-2)	2	$3 \cdot 10^{29}$
PSC bez HTL (4-1-2)	0,3	$1 \cdot 10^{21}$

Je nutné poznamenať, že na bližšie zistenia by bolo nevyhnutné pripraviť a porovnať články s rovnakou štruktúrou a meniacou sa funkčnou vrstvou. Bez ďalších meraní má táto metóda v našom prípade iba obmedzenú vypovedajúcu schopnosť.

Hodnotu „flat band“ potenciálu V_{fb} je ideálne minimalizovať. Pri nízkej hodnote V_{fb} prebieha lepší transport náboja cez jednotlivé rozhrania článku a nedochádza k akumulácii náboja na rozhraniach. Najnižší „flat band“ potenciál bol vypočítaný u PSC bez HTL a referenčnom PSC. Nasledoval PSC s iba perovskitovou vrstvou a najvyšší „flat band“ potenciál mal PSC bez ETL.

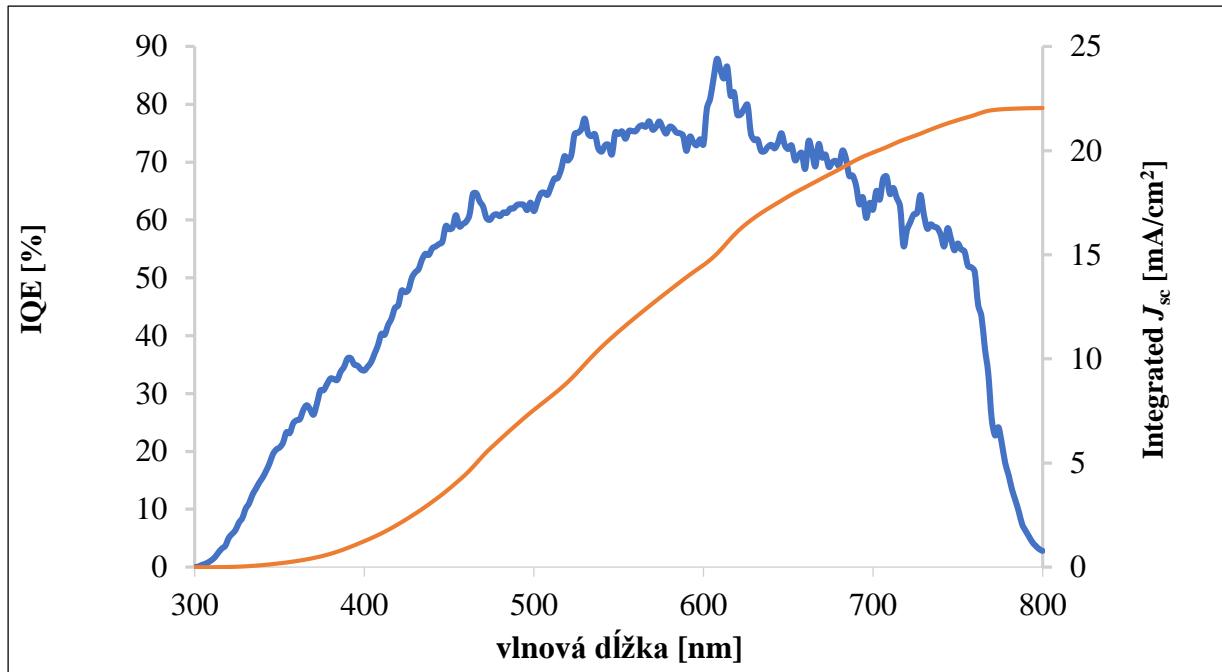
Relevantnejším údajom je hustota defektov N_{CV} . Najvyššiu hustotu defektov N_{CV} preukázal PSC bez ETL nasledovaný referenčným PSC a PSC iba s perovskitom. Naopak najmenšia hustota defektov bola zistená u PSC bez HTL. Toto korešponduje s výsledkami rozoberanými v kapitole 4.1. So zvyšujúcou sa hustotou defektov stúpa pravdepodobnosť rekombinácie náboja na defektoch, dôsledkom čoho je strata výkonu článku.

4.3. Kvantové výťažky fotoelektrickej konverzie

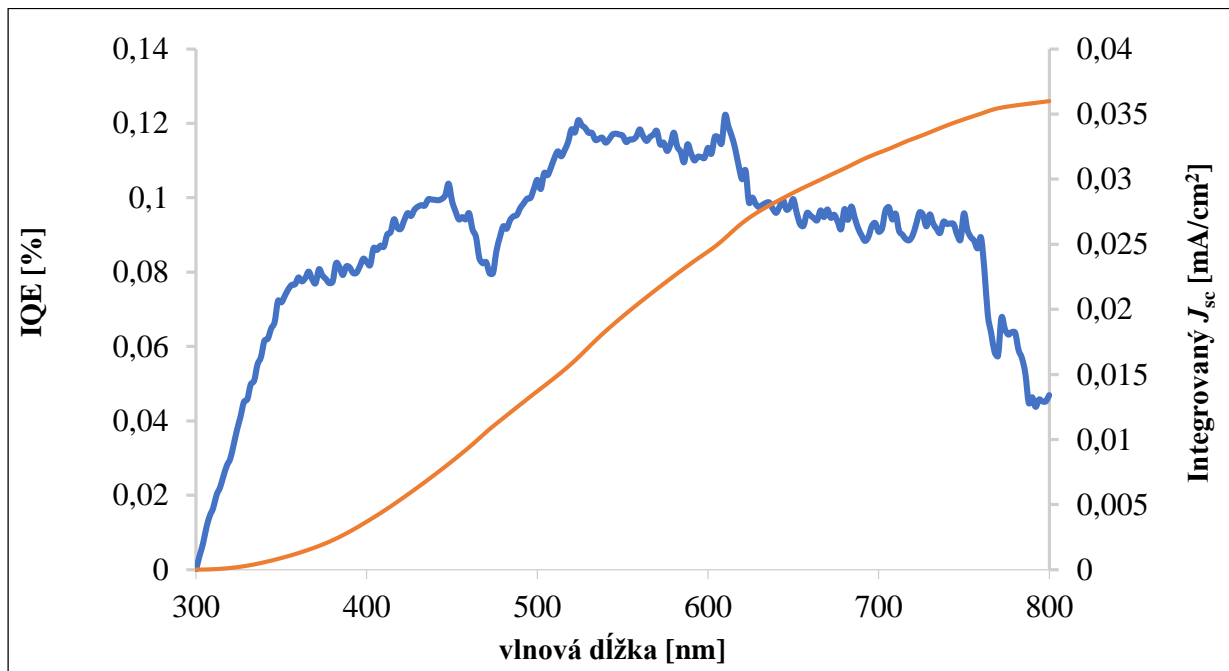
Interná kvantová účinnosť IQE je výborným indikátorom množstva generovaného fotoprúdu pri ožiarení fotónom o danej vlnovej dĺžke. IQE bol meraný ožarovaním pripravených PSC monochromatickým svetlom s vlnovou dĺžkou od 300 do 800 nm v zatemnenej miestnosti. Detegovaný bol generovaný prúd I . Takto získané údaje bolo nevyhnutné korigovať a do výpočtu boli zahrnuté napríklad prúdová hustota pri skrate J_{sc} získaná z meraní v kapitole 4.1 či zohľadnenie citlivosti detektoru. Po korelácií všetkých údajov sa vzťah na výpočet IQE zjednodušuje na rovnicu 14. Získané závislosti IQE a J_{sc} na vlnovej dĺžke pre pripravené články je možné vidieť na Obr. 37 až Obr. 40.

Získané hodnoty hustoty prúdu pri skrate korešpondujú s hodnotami nameranými v kapitole 4.1. Výrazne najvyššie IQE s maximom 87,8 % pri 608 nm dosiahol referenčný PSC. Od maxima IQE klesá skoro až k nule pri 800 nm. Najstabilnejší interval vlnových dĺžok, pri ktorých je IQE 60% a viac je od 500 po 730 nm.

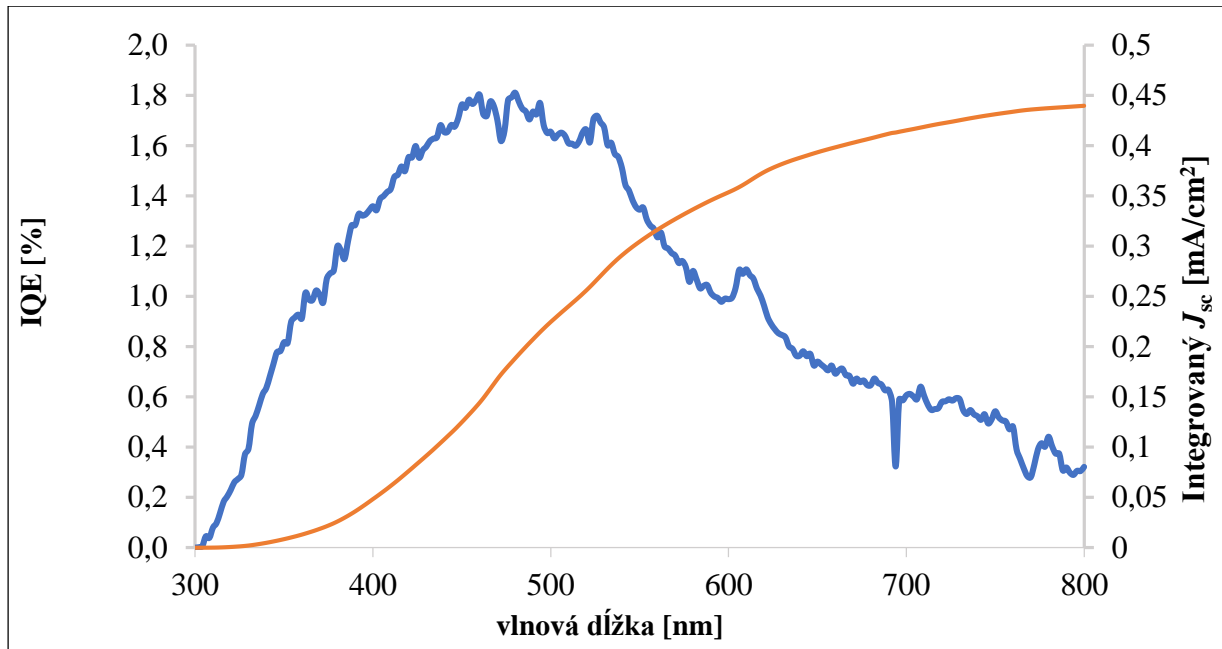
PSC s iba perovskitovou vrstvou sa detegovali iba veľmi nízke hodnoty IQE po celom spektre meraných vlnových dĺžok. IQE prudko narastá po 350 nm a prudko klesá po 780 nm. Najvyššie IQE dosahuje v intervale vlnových dĺžok od 528 po 612 nm, nepresiahne však 0,119 %.



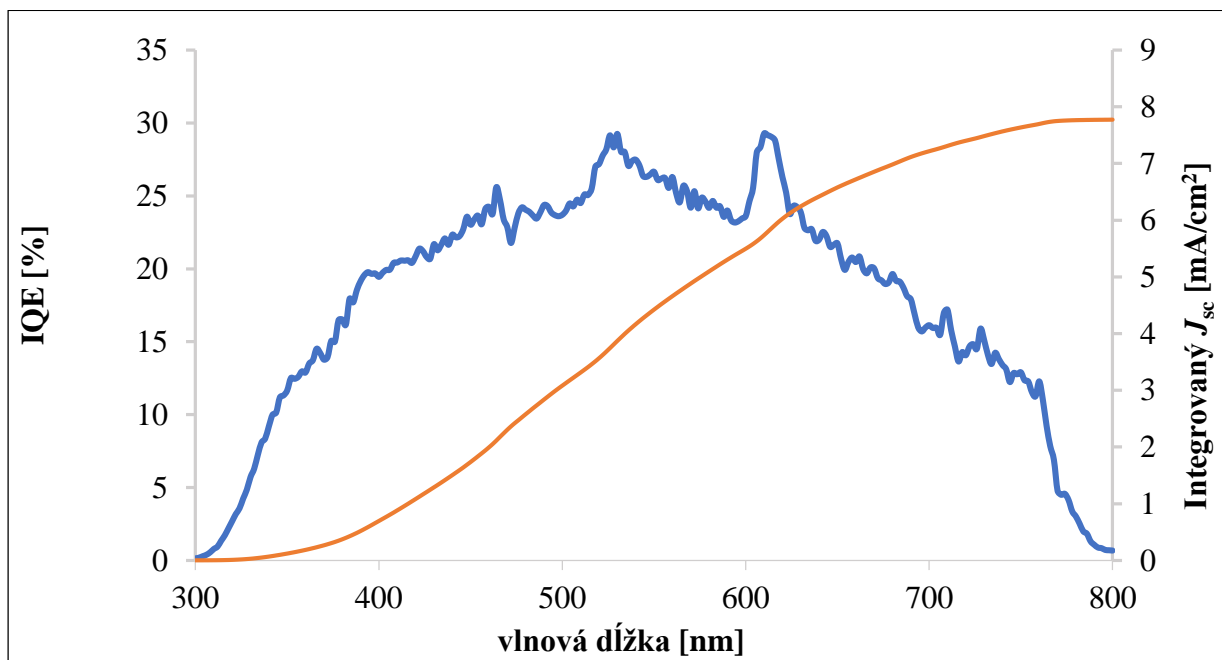
Obr. 37 Závislosť interného kvantového výťažku IQE a integrovanej hustoty skratového prúdu J_{sc} na vlnovej dĺžke referenčný PSC



Obr. 38 Závislosť interného kvantového výťažku IQE a integrovanej hustoty skratového prúdu J_{sc} na vlnovej dĺžke pre PSC s iba perovskitovou vrstvou



Obr. 39 Závislosť interného kvantového výťažku IQE a integrovanej hustoty skratového prúdu J_{sc} na vlnovej dĺžke pre PSC bez ETL



Obr. 40 Závislosť interného kvantového výťažku IQE a integrovanej hustoty skratového prúdu J_{sc} na vlnovej dĺžke pre PSC bez HTL

PSC bez ETL vykazoval ďaleko nižšie maximum pri nižších vlnových dĺžkach ako referenčný PSC a to 1,77 % pri 482 nm. *IQE* mierne stúpa po 458 nm a od vlnovej dĺžky 528 nm prudko klesá.

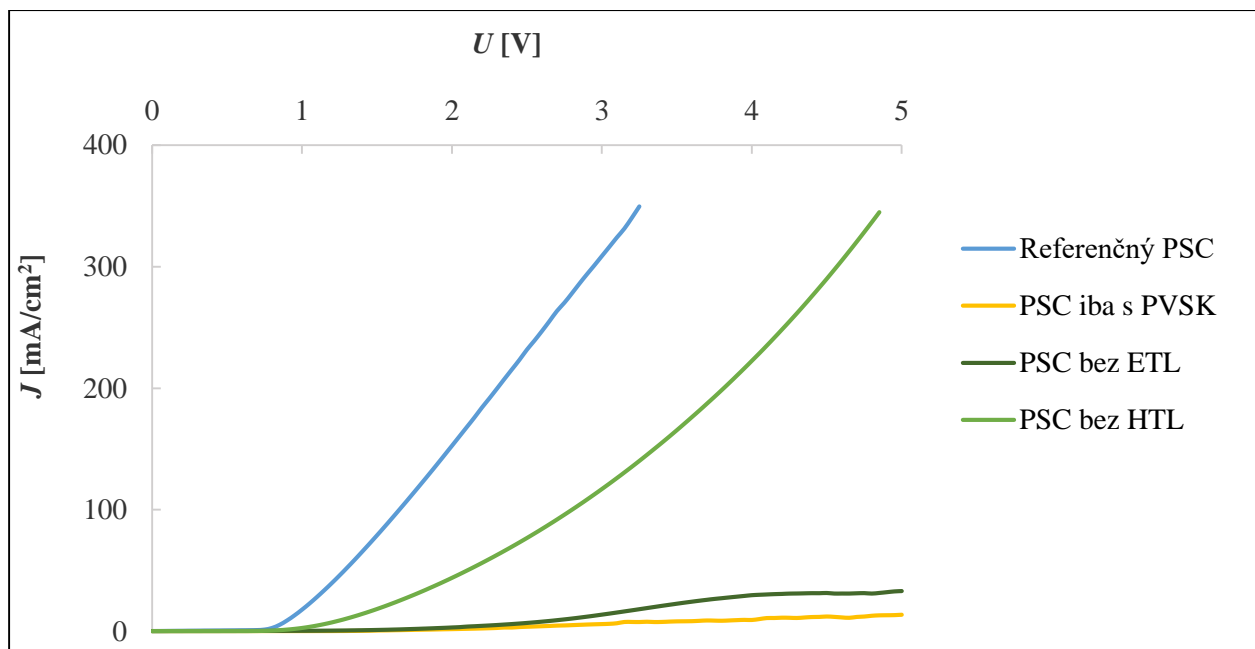
U PSC bez HTL boli detegované druhé najvyššie hodnoty *IQE* s maximom 29,2 % pri 612 nm. Spektrum má oproti spektru referenčného PSC plochejšiu charakteristiku, ktorá sa priebehom najviac podobá na spektrum referenčného PSC.

Dôvod výrazne zníženého *IQE* u PSC s modifikovanou štruktúrou môžeme hľadať v nežiadúcej rekombinácii náboja. *IQE* je určené pomerom počtu generovaných elektrónov k počtu absorbovaných fotónov. Fotóny sú primárne absorbované aktívnou vrstvou perovskitu, ktorú obsahujú všetky pripravené štruktúry článkov a bola pripravená rovnakým spôsobom. Množstvo absorbovaných fotónov môžeme považovať za totožné u všetkých pripravených štruktúr. Odlíšná situácia nastáva u počtu elektrónov, ktoré prispievajú k účinnej fotovoltickej konverzii. Pri vynechaní transportnej vrstvy alebo vrstiev sa zvyšuje nežiadúca rekombinácia generovaných elektrónov, čím sa znižuje ich reálne množstvo, ktoré je odvedené zbernými elektródami.

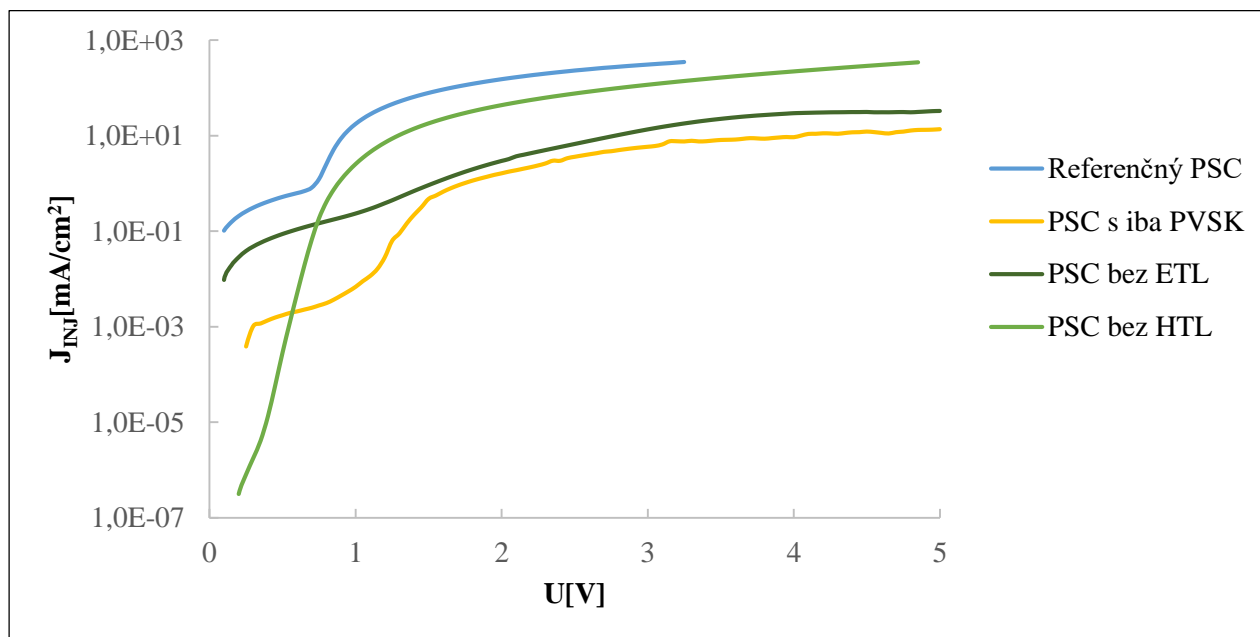
4.4. Elektroluminiscencia

Elektroluminiscencia článkov bola meraná fotonásobičom so spektrálnou odozvou pri vlnových dĺžkach od 185 do 900 nm pri intenzite ožiarenia 930 W/m². Elektroluminiscencia bola detegovaná v podobe prúdu generovaného fotonásobičom, ktorý je priamo úmerný intenzite emitovaného žiarenia. Intenzita emitovaného žiarenia je stanovená v relatívnych jednotkách, prepočet na absolútnu hodnotu intenzity emitovaného žiarenia nebol technicky možný. Kontinuálne s ním prebiehalo volt-ampérové meranie za tmy do napätia 5 V (volt-ampérové charakteristiky na *Obr. 41*), čím bol získaný injektovaný prúd I_{inj} . Hustota injektovaného prúdu J_{inj} v závislosti na napätí je zobrazená na *Obr. 42*. Oba grafy svojim priebehom súhlasia s volt-ampérovými krivkami z kapitoly 4.1. Články s modifikovanou štruktúrou vykazovali oveľa nižšie hodnoty hustoty prúdu a pri vyšších napätiach.

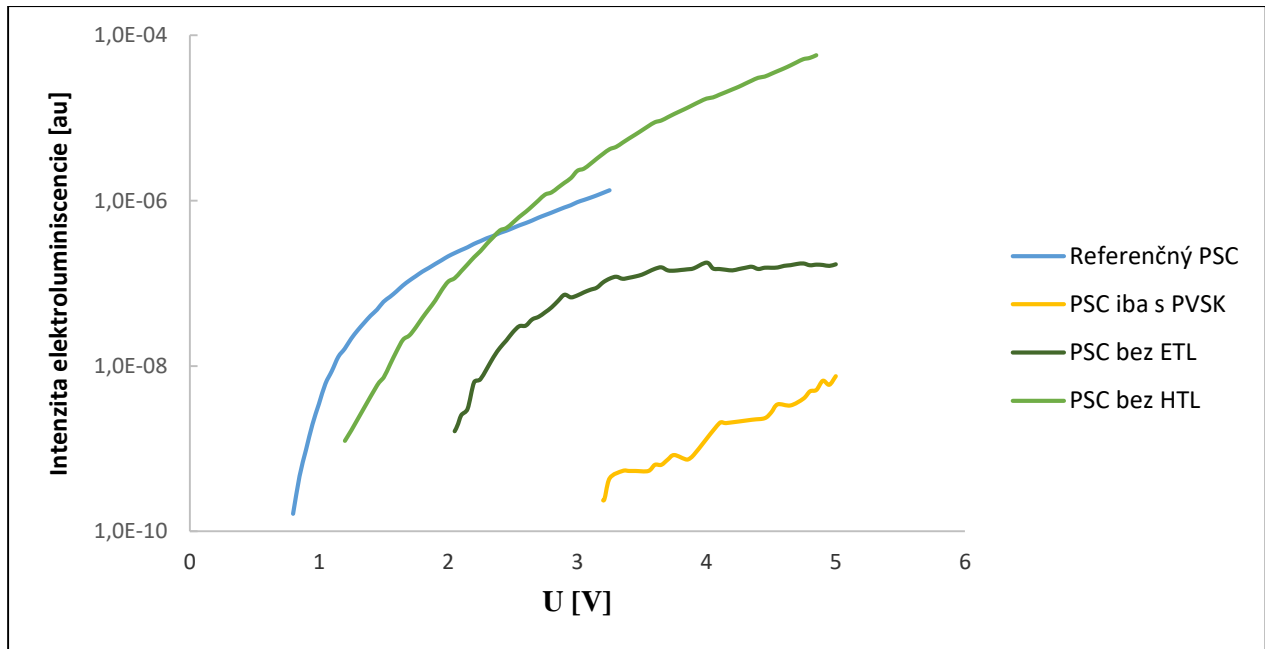
Závislosť intenzity elektroluminiscencie na napätí je možné vidieť na *Obr. 43*. U solárnych článkov je elektroluminiscencia nežiadúcim javom a je žiadúce, aby dosahovala čo možno najnižšie hodnoty. U všetkých pripravených článkov boli veľmi nízke. Napätie, od ktorého bola pozorovaná elektroluminiscencia stúpalo v poradí: referenčný PSC, PSC bez HTL, PSC bez ETL a PSC s iba perovskitovou vrstvou. Najvyššiu intenzitu elektroluminiscencie dosiahol PSC bez HTL.



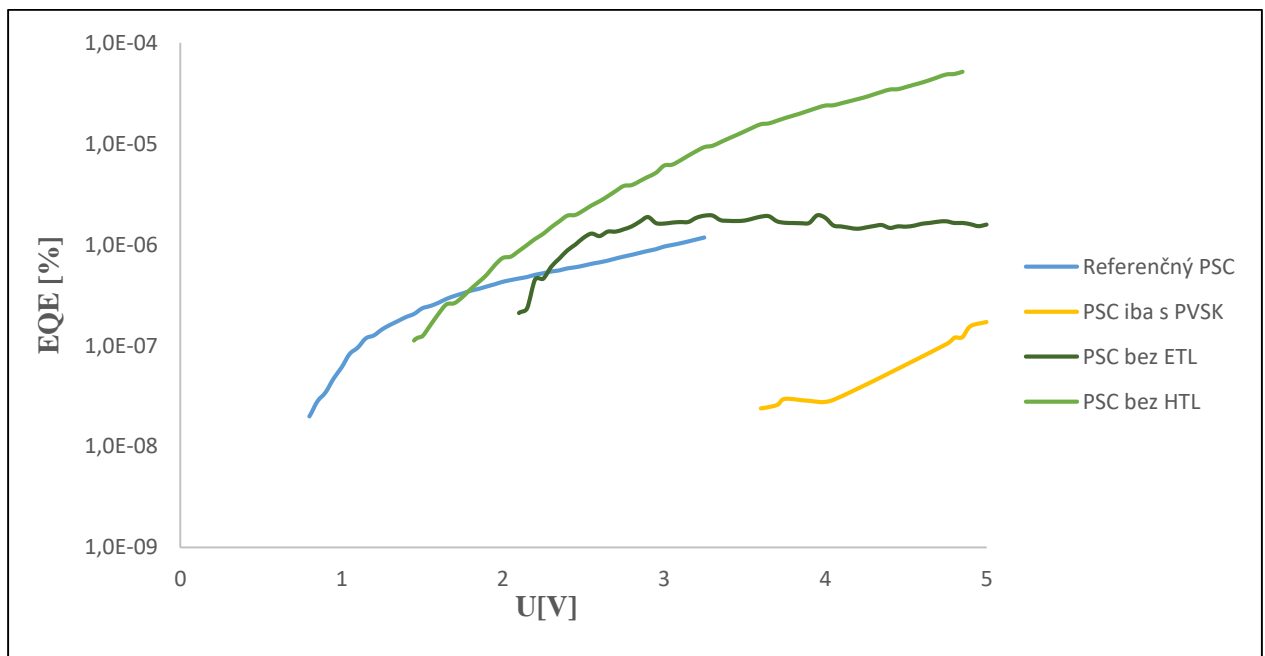
Obr. 41 Volt-ampérové charakteristiky za tmy pripravených PSC



Obr. 42 Závislosť hustoty injektovaného prúdu J_{INJ} na napätí U pripravených PSC



Obr. 43 Závislosť intenzity elektroluminiscencie na napätí U pripravených PSC



Obr. 44 Závislosť EQE_{el} na napätí U pripravených PSC

Tab. 8 Vypočítané parametre pre pripravené PSC

	$V_{oc, rad}$ [V]	$V_{oc, vyp}$ [V]	ΔV [V]
Referenčný PSC (1-2-2)	1,32	0,90	0,43
PSC iba s perovskitom (2-2-3)	1,29	0,47	0,83
PSC bez ETL (3-3-2)	1,30	0,64	0,66
PSC bez HTL (4-1-2)	1,33	0,88	0,46

Dosadením do rovnice 18 je možné vypočítať externý kvantový výťažok elektroluminiscencie EQE_{EL} , jeho závislosť na napätí je zobrazená na Obr. 44. Vzhľadom na to, že EQE je definované pomerom hustoty emitovaného prúdu k hustote injektovaného prúdu nie je prekvapivé, že táto závislosť korešponduje s Obr. 41 a Obr. 42.

Pri znalosti externého kvantového výťažku elektroluminiscencie EQE_{El} a vyžarovane prúdovej hustoty pri teplote 300 K a 0 V $J_{em,o}$ po dosadení do rovnice 16 je možné dopočítať: napätie pri otvorenom obvode $V_{oc,vyp}$, žiarivé napätie pri otvorenom obvode $V_{oc,rad}$ a straty napätia v dôsledku nežiarivej rekombinácie. Pri výpočte vyžarovane prúdovej hustoty pri teplote 300 K a 0 V $J_{em,o}$ sme boli nútení urobiť miernu zmenu pri výpočte a EQE sme nahradili IQE z kapitoly 4.3. Vypočítané hodnoty $V_{oc, rad}$ sú veľmi podobné pre všetky štruktúry, veľké rozdiely sú znateľné pri $V_{oc, vyp}$. Porovnaním týchto dvoch získame stratu napätia v dôsledku nežiarivej rekombinácie. Pri porovnaní s nameranými hodnotami z kapitoly 4.1. môžeme konštatovať, že hodnoty $V_{oc, vyp}$ sú o niečo vyššie ako namerané. Najvyššie straty napätia v dôsledku nežiarivých strát je u PSC s iba perovskitovou vrstvou a PSC bez ETL. Toto korešponduje s výsledkami zistenými v predošlých kapitolách.

5. ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo pripraviť a charakterizovať invertované planárne perovskitové solárne články s rôznou modifikáciou štruktúry. Študovalo sa správanie článkov so štruktúrami: referenčný PSC sklo/ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al, PSC iba s perovskitovou vrstvou sklo/ITO/CH₃NH₃PbI₃/Al, PSC bez ETL sklo/ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/Al, PSC bez HTL sklo/ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al. Z každej štruktúrnej modifikácie boli pripravené tri články so šiestimi elektródami s plochou 0,06 cm², ktoré boli pripravené simultánne metódou rotačného ovrstvovania a charakterizované počas troch týždňov. Metóda, ktorá bola použitá na získanie charakteristických parametrov bola najmä volt-ampérová charakteristika a ako doplnkové metódy, ktoré sa nepoužívajú rutinne meranie interných kvantových výťažkov, meranie elektrolumiscencie a impedančná spektroskopia s Mott-Schotkyho analýzou.

Najzákladnejším parametrom, ktorý hovorí o výkone solárneho článku je účinnosť, na ktorú majú vplyv veľkosť hustoty prúdu pri skrate J_{SC} , napätie pri otvorenom obvode V_{OC} a faktor plnenia FF . Najvyššie hodnoty účinnosti pri volt-ampérovej charakteristike dosiahol referenčný PSC nasledovaný PSC bez HTL. S vynechaním transportnej vrstvy alebo vrstiev dochádza k zvýšeniu energetických bariér a k menšiemu odvedeniu generovaných elektrónov a diery. Toto vedie k väčšej akumulácii nábojov vo vrstve, čo zvyšuje pravdepodobnosť nežiadúcej rekombinácie. Perovskitová vrstva má preukázanú schopnosť viesť diery, vďaka čomu PSC s vynechanou HTL dosahoval druhú najvyššiu účinnosť z pripravených článkov, i keď výrazne nižšiu ako referenčný PSC.

Impedančná spektroskopia a Mott-Schotkyho analýza mala v našom prípade iba obmedzenú vypovedaciu schopnosť. Na bližšie zistenia by bolo nevyhnutné pripraviť a porovnať články s rovnakou štruktúrou a meniacou sa funkčnou vrstvou. Mott-Schotkyho analýzou sme získali dva základné parametre a to: „*flat band*“ potenciálu V_{fb} a hustotu defektov N_{CV} . Hodnotu „*flat band*“ potenciálu V_{fb} je ideálne minimalizovať. Pri nízkej hodnote V_{fb} prebieha lepší transport náboja cez jednotlivé rozhrania článku a nedochádza k akumulácii náboja na rozhraniach. Najnižší „*flat band*“ potenciál bol vypočítaný u PSC bez HTL a referenčnom PSC. Nasledoval PSC s iba perovskitovou vrstvou a najvyšší „*flat band*“ potenciál mal PSC bez ETL. Relevantnejším údajom je hustota defektov N_{CV} . So zvyšujúcou sa hustotou defektov stúpa pravdepodobnosť rekombinácie náboja na defektoch, dôsledkom čoho je strata výkonu článku. Najvyššiu hustotu defektov N_{CV}

preukázal PSC bez ETL nasledovaný referenčným PSC a PSC iba s perovskitom. Naopak najmenšia hustota defektov bola zistená u PSC bez HTL.

Meranie interného kvantového výťažku IQE je dobrým indikátorom množstva generovaného prúdu pri danej vlnovej dĺžke. Získané hodnoty hustoty prúdu pri skrate korešpondujú s hodnotami získanými meraním volt-ampérových charakteristík. Výrazne najvyššie IQE s maximom 87,8 % pri 608 nm dosiahol referenčný PSC, PSC s iba perovskitovou vrstvou sa detegovali iba veľmi nízke hodnoty IQE po celom spektre meraných vlnových dĺžok. PSC bez ETL vykazoval ďaleko nižšie maximum pri nižších vlnových dĺžkach ako referenčný PSC a to 1,77 % pri 482 nm. U PSC bez HTL boli detegované druhé najvyššie hodnoty IQE s maximom 29,2 % pri 612 nm. Dôvod výrazne zníženého IQE u PSC s modifikovanou štruktúrou môžeme hľadať v nežiadúcej rekombinácii náboja. Pri vynechaní transportnej vrstvy alebo vrstiev sa zvyšuje nežiadúca rekombinácia generovaných elektrónov, čím sa znižuje ich reálne množstvo, ktoré je odvedené zbernými elektródami.

Elektroluminiscenčné meranie je užitočné na výpočet napätia pri otvorenom obvode $V_{OC,vyp}$, žiarivého napätia pri otvorenom obvode $V_{OC,rad}$ a straty napätia v dôsledku nežiarivej rekombinácie. Vypočítané hodnoty $V_{oc, rad}$ sú veľmi podobné pre všetky štruktúry, veľké rozdiely sú znateľné pri $V_{oc, vyp}$. Porovnaním týchto dvoch získame stratu napätia v dôsledku nežiarivej rekombinácie. Najvyššie straty napätia v dôsledku nežiarivých strát je u PSC s iba perovskitovou vrstvou a PSC bez ETL, čo korešponduje s výsledkami zistenými pri predošlých meraniach.

6. ZDROJE

- [1] MALIK, J. , MANDEEP. *Perovskite solar cells: A new class of photovoltaics*. International Journal of Advanced Science and Research. Volume 2; Issue 5; September 2017; Page No. 01-05
- [2] ELUMALAI, K. N. , et al. *Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements*. Energies 2016, 9, 861.
- [3] ETXEARRIA I. , et al. *Materials, processing issues, and cell layouts to reach power conversion efficiency over 10%, a review*. Journal of Photonics for Energy (2015). 5. 057214. 10. 1117/1. JPE. 5. 057214.
- [4] TONUI, P. , et al. *Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 91, 2018, Pages 1025-1044, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.069>
- [5] HUSSAIN, I. , TRAN, H. P. , JAKSIK, J. *Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell*. emergent mater. **1**, 133–154 (2018) doi: 10.1007/s42247-018-0013-1
- [6] *Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction*. In: *Ossila* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
- [7] QAMAR, W. , et al. *Advances in stability of perovskite solar cells*. Organic Electronics March 2020 Volume 78, March 2020, 105590
- [8] *Best Research-Cell Efficiency Chart*. In: *Nrel* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [9] OLALERU, S. A. et al. *The new epoch in photovoltaics*, Solar Energy, Volume 196, 2020, Pages 295-309, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.025>.
- [10] ZUO, CH. , et al. *Advances in Perovskite Solar Cells*. Advanced Science. 2016, 3. 10. 1002/advs. 201500324.
- [11] PARK, N. . *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*. Materialstoday, Volume 18, Issue 2, March 2015, Pages 65-72 2015
- [12] ROY, P. et al. *A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status* Solar Energy Volume 198, 1 March 2020, Pages 665-688
- [13] GRÄTZEL, M. *The light and shade of perovskite solar cells*. Nature Mater **13**, 838–842 (2014)
- [14] STRANKS, S. D. et al. *Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber*. Science, 2013, 342, 341–344
- [15] XING, G. et al. *Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃*. Science 2013, 342, 344–347

- [16] WEHRENFENNING, C. et al. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* 2014, 26, 1584–1589
- [17] EPERON, G. E et al. *Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells.* *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 982–988
- [18] REHMAN, W. et al. *Charge-Carrier Dynamics and Mobilities in Formamidinium Lead Mixed-Halide Perovskites.* *Adv. Mater.* 2015, 27, 7938–7944.
- [19] NOEL, N. K. et. al. *Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications.* *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 3061–3068.
- [20] ANDERSON, N. , WANG, D. , UDDIN, A. *Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements.* *Energies* 2016, 9, 861
- [21] CHILVERY, A. , et. al. *A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient perovskite solar cells.* *Science and Technology of Advanced Materials.* 2016 17. 650-658. 10. 1080/14686996. 2016. 1226120
- [22] YU, Z. , HAGFELDT, A. , SUN, L. . *The application of transition metal complexes in hole-transporting layers for perovskite solar cells: Recent progress and future perspectives,* *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 406, 2020, 213143, ISSN 0010-8545, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213143>.
- [23] ABD MUTALIB, M. , et al. . *Progress towards highly stable and lead-free perovskite solar cells* *Mater Renew Sustain Energy* (2018) 7: 7. <https://doi.org/10.1007/s40243-018-0113-0>
- [24] *Solar Cells: A Guide to Theory.* In: *Ossila* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/solar-cells-theory>
- [25] LIN, H. , WANG, Q. *Non-fullerene small molecule electron acceptors for high-performance organic solar cells,* *Journal of Energy Chemistry*, Volume 27, Issue 4, 2018, Pages 990-1016, ISSN 2095-4956, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.028>.
- [26] *Solar Cell I-V Characteristic.* In: *Alternative energy tutorials* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <http://www.alternative-energy-tutorials.com/energy-articles/solar-cell-i-v-characteristic.html>
- [27] *Solution-Processing Techniques: A Comparison.* In: *Alternative energy tutorials* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/solution-processing-techniques-comparison>
- [28] SAHU, N. , PARIJA, B. , PANIGRAHI, S. *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review* *J Phys* (2009) 83: 493. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
- [29] TORABI, N. , et al. *Progress and challenges in perovskite photovoltaics from single- to multi-junction cells* *materialstoday ENERGY* Volume 12, June 2019, Pages 70-94
- [30] SWARTWOUT, R. et al. , *Scalable Deposition Methods for Large-area Production of Perovskite Thin Films.* *Energy Environ. Mater.* , 2019, 2: 119-145.

- [31] HE, S. , QIU, L. , ONO L. K. , QI, Y. *How far are we from attaining 10-year lifetime for metal halide perovskite solar cells?*, Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 140, 2020, 100545, ISSN 0927-796X, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100545>.
- [32] PITCHAIYA, S. et. al. *A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application*, Arabian Journal of Chemistry, Volume 13, Issue 1, 2020, Pages 2526-2557, ISSN 1878-5352, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.06.006>.
- [33] ZHAO, X. , WANG, M. *Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells*, Materials Today Energy, Volume 7, 2018, Pages 208-220, ISSN 2468-6069, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.011>.
- [34] SHARIATINIA, Z. *Recent progress in development of diverse kinds of hole transport materials for the perovskite solar cells: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 119, 2020, 109608, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109608>.
- [35] WANG, K. et. al. *Novel inorganic electron transport layers for planar perovskite solar cells: Progress and prospective*. Nano Energy, Volume 68, 2020, 104289, ISSN 2211-2855, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104289>.
- [36] ECHEVERRY, CA. , CASTRO, E. *Organic and Organic-Inorganic Solar Cells: From Bulk Heterojunction to Perovskite Solar Cells*. Int J Chem Res. 2018; 1(1): 1-8
- [37] ZHENG, S. , WANG, G. LIU, T. et al. *Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells*. Sci. China Chem. 62, 800–809 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9469-1>
- [38] CHEN, Y. , et. al. *SnO₂-based electron transporting layer materials for perovskite solar cells: A review of recent progress*, Journal of Energy Chemistry, Volume 35, 2019, Pages 144-167, ISSN 2095-4956, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.11.011>.
- [39] SAHU, N. , PARIJA, B. , PANIGRAHI, S. *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review* J Phys (2009) 83: 493. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009->
- [40] FAN, X. , et. al. *PEDOT: PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications*. Adv. Sci. 2019, 6, 1900813. <https://doi.org/10.1002/adv.201900813>
- [41] DITTRICH, T. *Basic Characteristics and Characterization of Solar Cells* Materials Concepts for Solar Cells, pp. 3-43 (2018)
- [42] KHUDAYER,I. *Study of Physical and Optoelectronic Properties of CuInSe₂/Si Heterojunction Solar Cells* Energy Procedia. 2017. 119. 507-517. [10.1016/j.egypro.2017.07.062](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.062).

[43] von HAUF, E. Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics *The Journal of Physical Chemistry C* 2019 123 (18), 11329-11346 DOI: 10. 1021/acs. jpcc. 9b00892

[44] KREBS, F. C. *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells* John Wiley & Sons, 23. 4. 2012

[45] KUSUMA, J. , BALAKRISHNA, G. *A review on electrical characterization techniques performed to study the device performance of quantum dot sensitized solar cells*, *Solar Energy*, Volume 159 2018, Pages 682-696, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.037>.

[46] AZZOUZI, M. , et. al. , *Factors Controlling Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells*, *Trends in Chemistry*, Volume 1, Issue 1, 2019, Pages 49-62, ISSN 2589-5974, <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.010>.

7. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

PSC perovskitové solárne články (*perovskite solar cell*)

DSSC farbivom senzibilizovaných solárnych článkoch (*dye sensitized solar cells*)

ETL vrstva pre transport elektrónov (*electron transport layer*)

HTL vrstvou pre transport dier (*hole transport layer*)

TCO transparentný vodivý oxid (*transparent conductive oxide*)

E_g energia zakázaného pásu

t faktor tolerancie

μ oktaedrálny faktor

ν pohyblivosť

LD difúzna dráha

τ doba života náboja

J_{MP} prúdová hustota pri maximálnom výkone

V_{MP} napätie pri maximálnom výkone

P_{MAX} maximálny výkon článku

J_{SC} prúdová hustota pri skrate

V_{OC} napätie pri otvorenom obvode

FF faktor plnenia

PCE účinnosť konverzie článku

e elementárny náboj

k_B Boltzmanova konštanta

HOMO najvyššie obsadený molekulový orbitál (*highest occupied molecular orbital*)

LUMO najnižší neobsadený molekulový orbitál (*lowest unoccupied molecular orbital*)

HTM materiál transportujúci diery (*hole transporting material*)

ETL materiál transportujúci elektróny (*electron transporting material*)

QE kvantové výťažky (*quantum efficiency*)

IPCE kvantový výťažok (*incident photon to charge carrier efficiency*)

EQE externý kvantový výťažok (*external quantum efficiency*)

IQE vnútorný kvantový výťažok (*internal quantum efficiency*)

EQE_{EEL} externý kvantový výťažok elektroluminiscencie (*external quantum efficiency of electroluminescence*)

$V_{oc, rad}$ žiarivé napätie pri otvorenom obvode

ϵ_r relatívna dielektrická konštanta média,

ϵ_0 permitivita vákua

N_{CV} hustota (koncentrácia) defektov

V_{fb} „flat band” potenciál

λ vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia

h Planckova konštanta

c rýchlosť svetla