



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY

A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**NÁVRH PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ
A VÝZKUM JEJICH STABILITY**

DESIGN OF PEROVSKITE SOLAR CELLS AND RESEARCH OF THEIR STABILITY

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SHORTENED DISSERTATION THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Dávid Strachala

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Vaněk, Ph.D.

BRNO 2022

Abstrakt

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

Klíčová slova

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

OBSAH

1. PEROVSKITOVÉ MATERIÁLY	5
2. PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	6
3. TEORETICKÉ POZNATKY DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	7
3.1 EXTRINSICKÁ DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH STRUKTUR	8
3.2 ÚČINKY VLHKOSTI NA PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	9
3.3 VLIV KYSLÍKU A UV ZÁŘENÍ NA PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	10
3.4 INTRINSICKÁ DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH STRUKTUR	11
4. CÍLE DIZERTACE	13
5. NÁVRH PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ	14
5.1 VÝROBA VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ VUT BRNO	14
5.2 VÝROBA VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	16
6. DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH ČLÁNKŮ	20
6.1 POKLES PARAMETRŮ ENKAPSULOVANÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ V ČASE S POSOUZENÍM VLIVU PROSTŘEDÍ	20
6.2 VYSTAVENÍ PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ SVĚTELNÉMU ZÁŘENÍ S UV SLOŽKOU 23	
6.3 XRD MĚŘENÍ VZORKŮ S AKTIVNÍ VRSTVOU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ VYSTAVENOU SVĚTELNÉMU ZÁŘENÍ S UV SLOŽKOU	25
6.4 VLIV VLHKOSTI NA PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY	27
6.5 VYŠŠÍ ODOLNOST ČLÁNKŮ S $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ AKTIVNÍ VRSTVOU VYROBENÝCH NA VZDUCHU. 30	
7. NÁVRH PEROVSKITOVÉHO FOTOVOLTAICKÉHO ČLÁNKU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ SE ZVÝŠENOU ODOLNOSTÍ VŮČI VLHKOSTI	32
ZÁVĚR	35
LITERATURA	39

ÚVOD

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

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

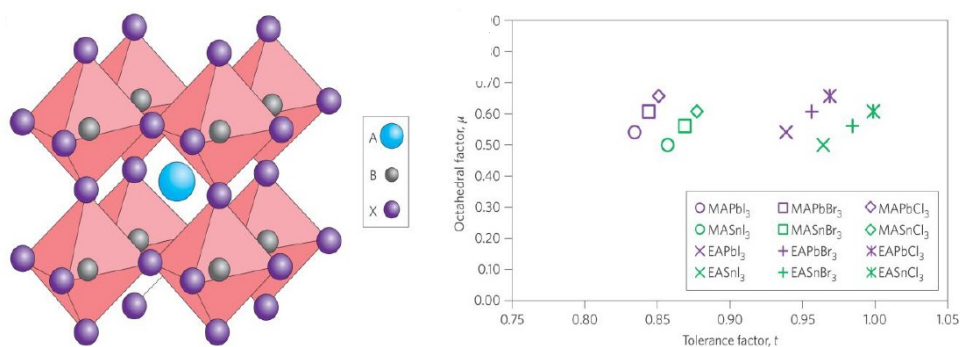
Známý solární inovátor Michael Grätzel označil perovskit jako materiál, který by mohl úspěšně fungovat v solárních článcích a spojit zdánlivě neslučitelné – nízkou pořizovací cenu a výkon odpovídající dnešním monokrystalickým křemíkovým článkům [3]. Konverzní účinnost perovskitových fotovoltaických článků již dosáhla hodnot převyšující 20%, dorovnává tedy technologii křemíkových článků a zároveň k jejich výrobě není nutné využívat vysokoteplotních procesů [4]. Každá nová technologie sebou přináší spoustu překážek a otázek. Negativní vlastností perovskitových fotovoltaických článků je obsah olova v její aktivní struktuře. Olovo při své výrobě a likvidaci zvyšuje toxicitu prostředí a v poslední době se od jeho používání upouští. Současný výzkum se sice zaměřuje na způsoby náhrady olova cínem, ale takové články nedosahují vlastností článků s olovem - zaostávají zejména v parametru konverzní účinnosti [5].

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

1. PEROVSKITOVÉ MATERIÁLY

Prvním objeveným perovskitovým materiálem byl oxid titaničito-vápenatý s chemickým složením CaTiO_3 . O jeho objev v roce 1839 se zasloužil Gustav Rose v Rusku a pojmenoval ho po mineralogovi, diplomatovi a archeologovi z téže země [3]. Obecně může být označení perovskit přiřazeno všem minerálům se stechiometrií ABX_3 sdílející krystalickou strukturou jako minerál CaTiO_3 [6].

Jako perovskity určené pro fotovoltaiku jsou uvažovány organokovové halogenidy ABX_3 , kde **A** reprezentuje kationt zahrnující nejčastěji organický metylamin MA^+ (CH_3NH_3^+), **B** anorganický kationt Pb^{2+} nebo Sn^{2+} a **X** halogenidové anionty I^- , Br^- , Cl^- [7]. Krystalová struktura sestává z propojených osmistěňů s BX_6 na rozích a vnořeným kationtem **A**, viz Obrázek 1. [8].



Obrázek 1. a) Kubická krystalová struktura perovskitu, b) Goldschmidtovi toleranční faktory nutné k vytvoření krystalu perovskitu při různém složení prekursoru perovskitu [8]

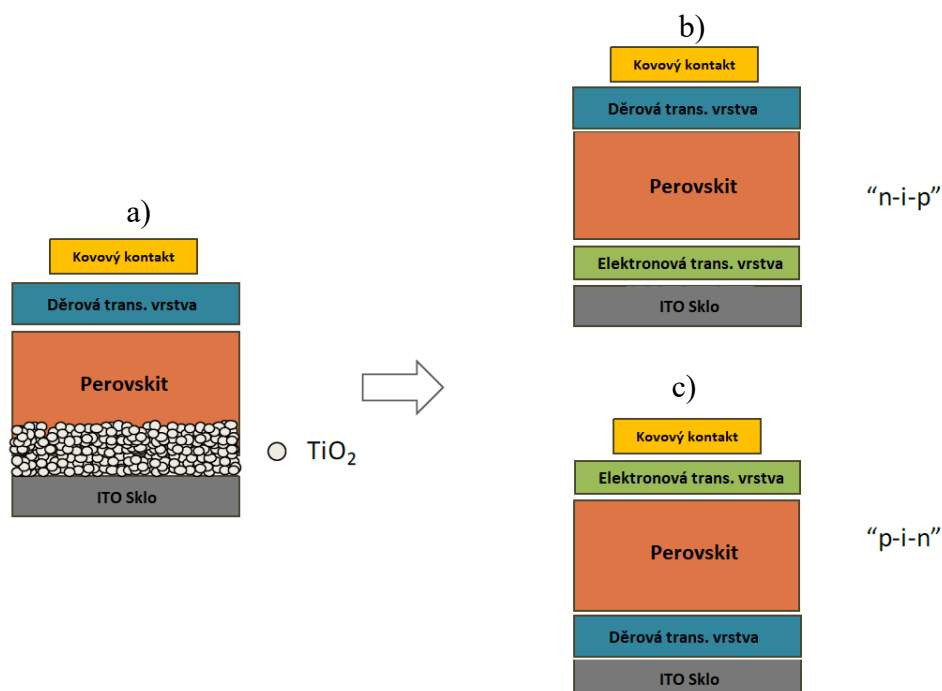
První zmínka o perovskitových polovodičových organokovových halogenidech a jeho fotoelektrických vlastností se na veřejnost dostala v 50. letech 19. století a zasloužil se o ní Chr. Kn. Möller [9]. Konkrétně se jednalo o strukturu s materiálovým složením CsPbX_3 . Na tento výzkum navázal D. Weber [10], který nahradil Cesium za organické kationty a poprvé tak popsal fyzikální vlastnosti struktury $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, jež je také předmětem dizertační práce.

Z hlediska fotovoltaických vlastností je v současné době nejčastěji zkoumaný perovskitový materiál $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Organický kationt je zde zastoupen methylaminem (CH_3NH_3^+) s iontovým poloměrem $r_A = 0,18$ nm. Kovový kationt zde tvoří olovo Pb a halogenid jód I [11]. Pro toxicitu a neblahý vliv na životní prostředí je olovo často nahrazeno cínem Sn. Šířka zakázaného pásu těchto dvou prvků je srovnatelná, avšak cín podléhá oxidaci a ztrácí tak na stabilitě, nemluvě o nižší účinnosti takových článků [12]. Jód lze v rámci halogenidové skupiny nahradit za chlór Cl nebo brom Br [13].

Vlivem teploty dochází u $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ke změně krystalové soustavy materiálu. V teplotách nižších než $-113\text{ }^\circ\text{C}$ krystaluje perovskit v kosočtverečné soustavě. Při teplotě vyšší než $-113\text{ }^\circ\text{C}$ a nižší než $54\text{ }^\circ\text{C}$ přechází do čtverečné soustavy. Dosáhne – li teplota $54\text{ }^\circ\text{C}$ tak se jednotlivé složky $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ přeskupí do krychlové soustavy. Poloha krystalů je stabilní až do $275\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Po překročení této mezní teploty dochází k degradaci struktury krystalu [14]. Krystalová soustava je rovněž ovlivněna působením vnějšího tlaku, který může narušit symetrii mřížky a ovlivnit fotoelektrické vlastnosti perovskitu [15]. Perovskitový krystal má nízkou tepelnou vodivost dosahující dle výsledků práce [16] $0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Po dopadu slunečního záření se energie přeměněna na teplo šíří krystalem pomalu, což minimalizuje riziko mechanického pnutí a narušení struktury perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [16].

2. PEROVSKITOVÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY

Původně byla technologie výroby perovskitových fotovoltaických článků odvozena od solárních článků senzitivovaných barvivy [2]. Tyto články využívaly porézní strukturu TiO_2 jako vrstvy pro odvod elektronů a tekutého elektrolytu na bázi jódu. Perovskity ve struktuře článku nahrazovaly fotocitlivé barvivo. Konverzní účinnost těchto článků byla poměrně nízká a dosahovala hodnot maximálně $\eta = 3,81\%$. Kapalný elektrolyt byl navíc nestabilní, a ne příliš kompatibilní s materiály perovskitu. Následující iterace solárních článků poté pracovaly se změnou složení jednotlivých vrstev, nebo jejich přidáváním se úmyslem navýšení jejich stability. Implementace porézního TiO_2 znamenala nutnost použití vyšších teplot při výrobě článků. Použití děrové transportní vrstvy spiro-OMeTAD ($\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$) navyšovala náklady na jeho výrobu [17]. Výzkum článků se proto zaměřil na vhodnou náhradu těchto vrstev a nanesením aktivního perovskitového materiálu mezi n a p transportní vrstvy s označením $n-i-p$ a inverzní $p-i-n$ struktury, viz Obrázek 2. Inspirací se staly materiály použité u organických solárních článků a OLED zobrazovací technologie. U transportní děrové vrstvy kritérium nízké ceny a užitečných vlastností splňovaly materiály PEDOT:PSS, CuI, NiO a variace p – typových polymerů. U elektronové transportní vrstvy se do popředí dostaly zejména: SnO, WO_x , deriváty fullerenu a polyelektrolytové mezivrstvy [7]. Stálým problémem planárního uspořádání fotovoltaického článků se jmenovanými materiály byla jejich hystereze. Mnoho vědeckého úsilí bylo vynaloženo na pochopení mechanismů hystereze a vytvoření perovskitových fotovoltaických článků bez jejich efektů. Hystereze pozorována u perovskitových solárních článků je v době psaní dizertační práce prisuzována difúzi iontů, zachytávání volných nosičů náboje na rozhraních vrstev nebo v objemu aktivní struktury [18]. Výsledkem snažení výzkumu hystere bylo nahrazení elektronové transportní vrstvy TiO_2 materiálem PC₆₁BM (methylester derivátu fullerenu [6,6]-fenyl-C 61- kyseliny máselné). Inverzní $p-i-n$ struktury s tímto materiálem vykazovaly mnohem nižší výskyt hysterezního chování [19].

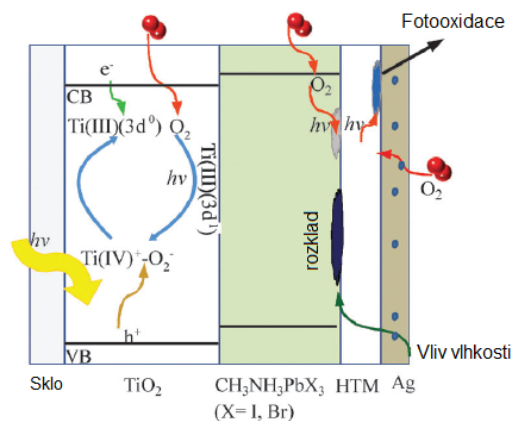


Obrázek 2. Vývoj architektury perovskitových fotovoltaických článků a) struktura využívající TiO_2 elektronové transportní vrstvy, b) n-i-p struktura, c) inverzní p-i-n struktura tvořená například: Al kovovým kontaktem / elektronovou transportní vrstvou PC_{61}BM / aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / děrovou transportní vrstvou PEDOT:PSS / sklem s vodivou vrstvou ITO (cínem dopovaný oxid inditý)

3. TEORETICKÉ POZNATKY DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

Obecně lze rozdělit degradaci perovskitových článků na **extrinšickou** způsobenou vnějšími vlivy: kyslíkem, dopadajícím zářením, vlhkostí, teplotou a na **intrinšickou**, kde je uvažován vliv tepelného a elektrického pole uvnitř struktury. Obrázek 3. zobrazuje obecné schéma reprezentující rekombinační proces v mezoporézní struktuře TiO_2 , narušení vazeb perovskitu vlhkostí a fotooxidační proces na rozhraní HTM vrstvy a kontaktu článku. Tento model lze analogicky použít na planárně inverzní strukturu s materiálovým složením článků v dizertační práci.

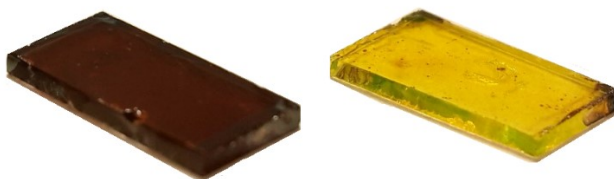
Ve vrstvě TiO_2 je difúze kyslíku postupně urychlována vlivem dopadajícího UV záření. Volné kyslíkové radikály poté reagují s HTM, nebo aktivní vrstvou perovskitu. Kyslík a H_2O mohou do struktury vstupovat přes elektrodu. Perovskitové materiály ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, nebo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) jsou na přítomnost kyslíku a vody velmi náchylné a při vystavení vnějším atmosférickým vlivům degradují v rámci minut, nanejvýš hodin [20].



Obrázek 3. Závislost konverzní účinnosti perovskitových solárních článků [20]

3.1 Extrinsická degradace perovskitových struktur

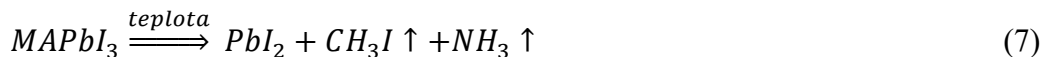
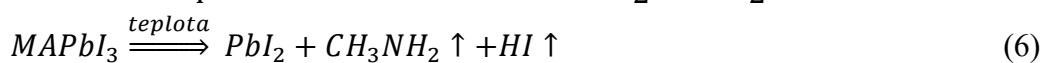
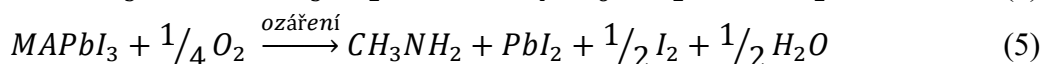
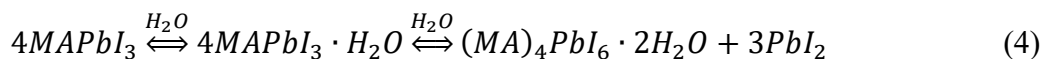
Důležitým faktorem jakéhokoliv solárního článku je jeho stabilita při kontaktu s okolním prostředím, nejčastěji tedy se vzduchem. Práce [21] porovnávala perovskitové fotovoltaické články uchovávané na vzduchu a v dusíkové atmosféře. Degradace probíhala několikanásobně rychleji u článků vystavených vzduchu. Molekuly kyslíku mohou být v organické části článku aktivovány UV zářením, což narušuje strukturu aktivní vrstvy a snižuje konverzi energie. Vystavení perovskitových solárních článků účinkům záření degrační procesy spouští rovněž. UV záření narušuje vazby aktivní perovskitové vrstvy, což se projevuje jejím blednutím viz Obrázek 4. UV záření také ovlivňuje halogenové atomy a narušuje chemické složení článků rozpadem vytvořených vazeb. Při působení záření $Pb^{2+}-X^-$ vytváří anorganickou matici, která absorbuje a emituje světlo. Lokální ozáření vazeb $Pb-X$ generuje volné halogenidové radikály a rozloží perovskit na dihalogeny (I_2 , Br_2 , Cl_2). Celý proces je podrobně popsán v práci [20].



Obrázek 4. Blednutí nanesené perovskitové struktury – před degradací vlevo, degradovaná perovskitová vrstva ponechána vnějším podmínkám vpravo

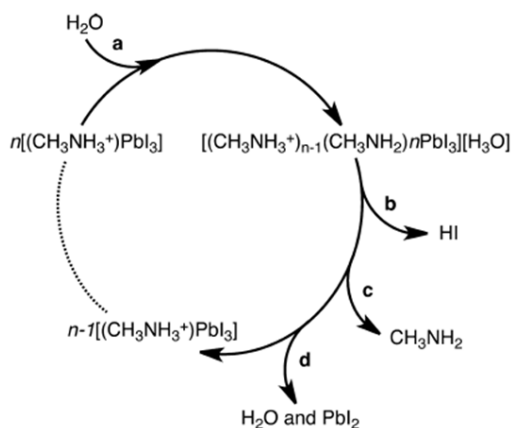
Chemické procesy při působení excentrických vlivů (vlhkost, kyslík, UV, teplota) charakterizují následující rovnice [22], [23], [24]:





3.2 Účinky vlhkosti na perovskitové fotovoltaické články

Jedna z hlavních příčin snižování výkonu článků se týká účinků vlhkosti. Vlivem vlhkosti se zabývá nespočet studií - namátkou [20], [25]. Existuje několik teorií vysvětlující narušení perovskitu molekulou vody H_2O . Proces je identifikovatelný blednutím článků (v důsledku přítomnosti amoniaku NH_3 a tvorby PbI_2 po narušení struktury vodou). Popis jedné z aktuálně uznávaných teorií reprezentuje Obrázek 5. [25]. V případě vystavení článku vlhkosti postačuje jediná molekula vody k vyvolání degradace materiálu. Uzavřený systém s dostatkem vody dokáže hybridní organicko-anorganický perovskit rozložit zcela a uvolnit tak kyselinu jodovodíkovou HI, methylamonium CH_3NH_2 a PbI_2 . Tyto složky dále narušují strukturu článku (HI ovlivňuje kontakty článku, PbI_2 a NH_3 mění odezvu článku na jiné vlnové délky dopadajícího záření a snížení konverze sluneční energie).



Obrázek 5. Dekompozice perovskitové struktury článku v přítomnosti H_2O

Autoři studie [26] se zaměřili na dekompozici perovskitové aktivní vrstvy $CH_3NH_3PbI_3$ při působení různých úrovní relativní vlhkosti. Výsledkem experimentu bylo zjištění, že rychlost rozkladu struktury je vysoce závislá na velikosti relativní vlhkosti. S vyšší úrovní relativní vlhkosti docházelo k znatelnému urychlení degradace materiálu, potažmo schopnosti přeměnit sluneční energii na energii elektrickou. Pozorovaný proces chemického rozkladu aktivní perovskitové vrstvy popisují rovnice (1), (2).

Odlišný pohled na chemické procesy uvnitř perovskitového materiálu při kontaktu s vodou přináší práce [27]. Působení vlhkosti na $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ popisuje jako reverzibilní proces vyjádřený rovnicí (4). Dle autorů se v případě kratšího působení vlhkosti při teplotě okolí 25 °C dostane krystal perovskitu do hydratované fáze $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která je však při vysušení v dusíkové atmosféře po dobu 6 hodin vratná na původní složky $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a H_2O . Po delším působení vlhkosti již dochází k nevratnému jevu segregace PbI_2 z krystalu perovskitu.

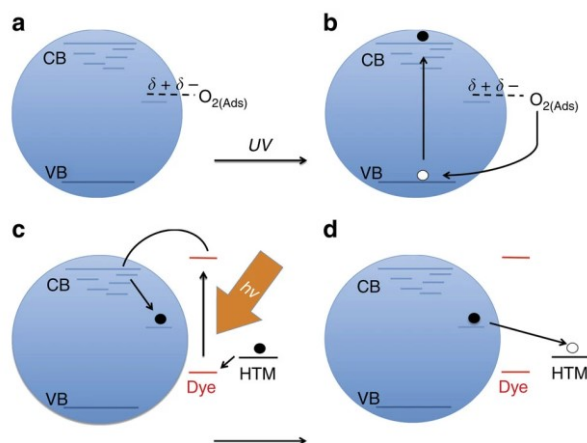
Perovskitové fotovoltaické články je nutné vůči působení vlhkosti chránit. Způsoby zabránění vniknutí vlhkosti musí být uvažovány jak během nanášení jednotlivých vrstev, tak vhodnou enkapsulací na konci výrobního procesu. Inovativního přístupu ochrany docílili autoři článku [28] a to zvýšením odolnosti vůči molekulám vody H_2O nánosem tetrafluoréteflonové hydrofobní vrstvy na povrch článku. V rámci dizertační práce byly z tohoto důvodu vytvořené články enkapsulovány krycím sklíčkem s epoxidovou pryskyřicí a proveden pokus přidání kyseliny olejové do mezivrstev článku.

3.3 Vliv kyslíku a UV záření na perovskitové fotovoltaické články

Ozářené perovskitové fotovoltaické články byly v rámci testování jejich stability vystaveny kyslíku s omezením přístupu vlhkosti. Výstup investigace prokázal interakci kyslíku s foto-generovaným elektronem ve formě superoxidu O_2^- [22]. Reakce superoxidu s organickou částí perovskitového absorberu zapříčinila dekompozici materiálu perovskitu na složky CH_3NH_2 , PbI_2 a I_2 . Chemický proces dekompozice složek je popsán rovnicí (5). Tento jev může být výrazně zpomalen vhodnou volbou elektronově transportní vrstvy, která extrahuje elektrony ještě před reakcí se superoxydy uvnitř aktivní vrstvy a zabrání tak nežádoucí reakci [29].

K nestabilitě článků a snížení konverzní účinností paradoxně přispívá i působení slunečního záření na perovskitovou vrstvu a to zejména ultrafialová složka světla. Tomas Leijtens a kolegové [30] představily měření na článcích s enkapsulací a bez enkapsulace s instalovaným UV filtrem při působení slunečního záření. I přes enkapsulaci článku došlo k výraznějšímu poklesu konverzní účinností článků oproti vzorkům s UV filtrem. Schéma degradace aktivní perovskitové vrstvy UV zářením je zobrazeno na Obrázku 6. Tento jev je vysvětlen na struktuře perovskitového článků s nanoporézními částicemi TiO_2 a děrově transportní vrstvou Spiro-Ometad. Díry ve valenčním pásu rekombinují s elektrony generovanými rozkladem kyslíku z TiO_2 materiálu. Posléze dochází vlivem UV záření k vytvoření radikálu kyslíku O_2^- . Po tomto procesu nastává rozklad TiO_2 a vznikají elektronové pasti. Volné elektrony z perovskitové vrstvy jsou zachyceny ve vodivostním pásu TiO_2 a postupně rekombinují s děrami v navazující děrově transportní vrstvě Spiro-Ometad. Degradční mechanismus akcelerovaný interakcí UV záření s kyslíkem je aplikovatelný na všechny perovskitové fotovoltaické články.

U planárně inverzních perovskitových článků byl analogicky zaznamenán pokles proudu pod konstantním osvětlením v důsledku vzniku metastabilních pastí akumulující volné nosiče nábojů [31]. Tyto oblasti vytvářejí elektrická pole, které mohou lokálně působit na krystalovou mřížku perovskitu a případně pozměnit orientaci molekul CH_3NH_3 . Časem může dojít k narušení struktury perovskitu a snížené stabilitě článku. Riziko tohoto jevu se dá minimalizovat udržováním teploty v okolí perovskitových článků na úrovni $0\text{ }^\circ\text{C}$, což je v reálných podmínkách stěží dosažitelné [31].



Obrázek 6. Nestabilita a snížení konverzní účinnosti perovskitových článků působením UV záření. CB značí vodivostní pás, VB valenční pás: a,b) vytvoření volného radikálu kyslíku; c) – při působení světla dojde k zachycení elektronu ve vodivostním pásu TiO_2 ; d) rekombinace elektronu s děrově transportní vrstvou [30].

3.4 Intrinická degradace perovskitových struktur

Rozhraní mezi jednotlivými složkami perovskitových fotovoltaických článků je významným zdrojem degradace. Pochopení principů mechanismů degradace je však dosud neúplné. Mezi předpokládané příčiny snížení stability článků intrinickou degradací patří [20]:

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

V roce 2015 byla reportována hystereze výstupních charakteristik perovskitových fotovoltaických článků způsobena migrací iontů akcelerovaných elektrickým polem [32]. Během pokusu byl perovskit z obou stran pokryt zlatou kontaktní vrstvou a postupně přepólován přiložením kladného a záporného napětí. Výsledkem experimentu byla změna velikosti průchodu proudu v důsledku elektrického pole způsobenou iontovou migrací na okrajích zrn perovskitu. Podobný pokus byl proveden během studie hystereze planárně inverzního článku se stříbrnými elektrodami [33]. Po přiložení napětí na MAPbI₃ film byla kladná elektroda článku (Ag) korodována I⁻ za vzniku jodidu stříbrného AgI, kdežto záporná elektroda zůstala netknutá. Tento experiment potvrdil pohyb iontů přes strukturu planárně inverzního fotovoltaického článku a to přiložením kladného napětí. Iontová migrace je citlivá na výskyt krystalových poruch ve formě vakancí, případně intersticiálů (odvíjí se od mechanismu narušení struktury). Z tohoto důvodu velikost zrn, stupeň krystalinity, stechiometrie struktur a defekty krystalu ovlivňují odolnost perovskitových fotovoltaických článků. Kupříkladu difúze negativního iontů jodidů vlivem elektrického pole do transportních vrstev článku negativně ovlivní výstupní elektrické parametry fotovoltaického článku [34]. K pohybu iontů uvnitř struktury stačí elektrické pole o síle 0,3 V/μm [35]. K pohybu iontů mezi rozhraním jednotlivých vrstev článku není potřeba jen vnějšího zdroje napětí, ale i vnitřní elektrické pole generované fotovoltaickým procesem a rozdílnou energií hladinou mezi elektronově a děrově transportní vrstvou při kontaktu s aktivním perovskitovým materiálem [36].

Migrace složek použitých materiálů se netýká jen jodidů, ale i oxidů kovů, halogenů a s tím souvisejících pohybu vakancí, případně poruch krystalové mřížky. Porovnáním šířky spektra perovskitového filmu v polovině maxima (v anglické literatuře uváděno zkratkou FWHM) v komparaci s XRD měřením krystalu perovskitu bylo zjištěno, že perovskitový film obsahuje násobně více bodových defektů a krystalografických poruch než samotný krystal [37]. Hlavní příčina defektů uvnitř perovskitového filmu souvisela s [37]:

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

4. CÍLE DIZERTACE

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

Předkládaná dizertační práce si proto klade za cíl:

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

5. NÁVRH PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

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

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

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

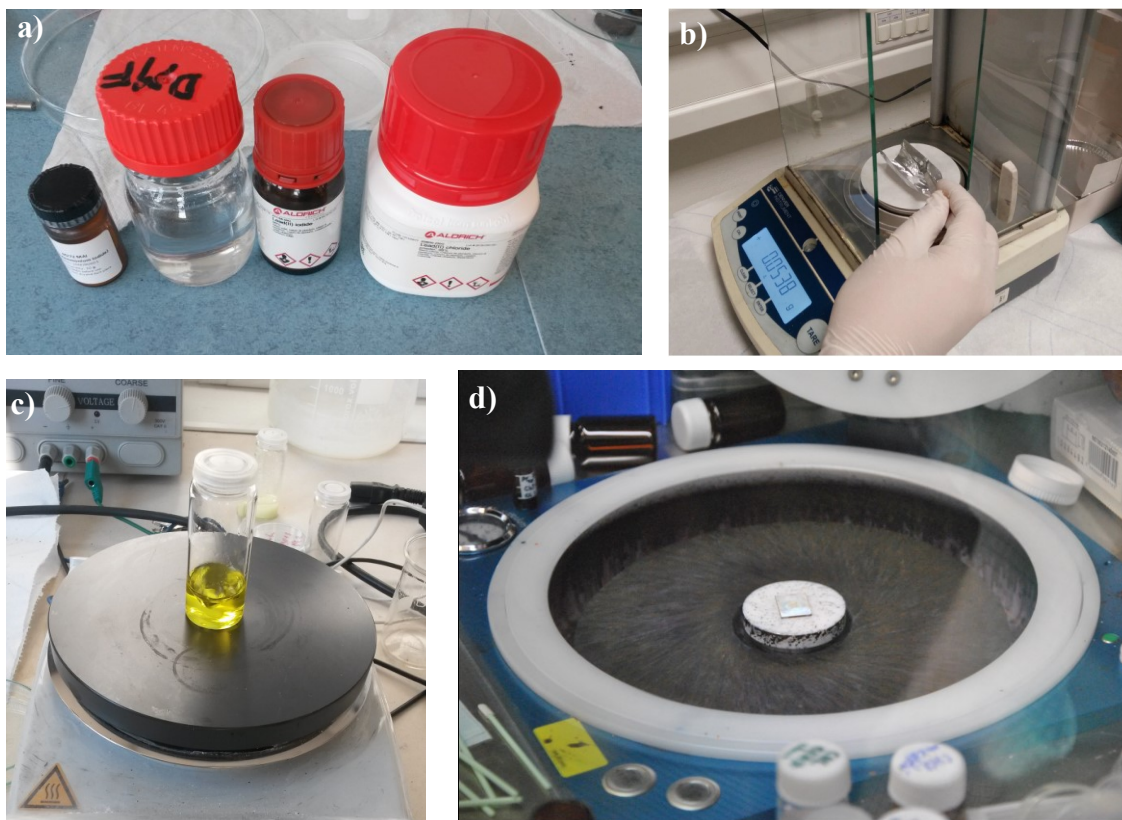
Nanesení aktivní vrstvy bylo prováděno v čistých prostorech v boxu MRC Bnechtop Transport Glovebox se suchým vzduchem a kontrolovanou relativní vlhkostí nižší než 20% RH). Suchý box a nutné přístrojové vybavení je na Obrázku 8.



Obrázek 8. Suchý box určený pro aplikaci děrové transportní a aktivní vrstvy perovskitových fotovoltaických článků

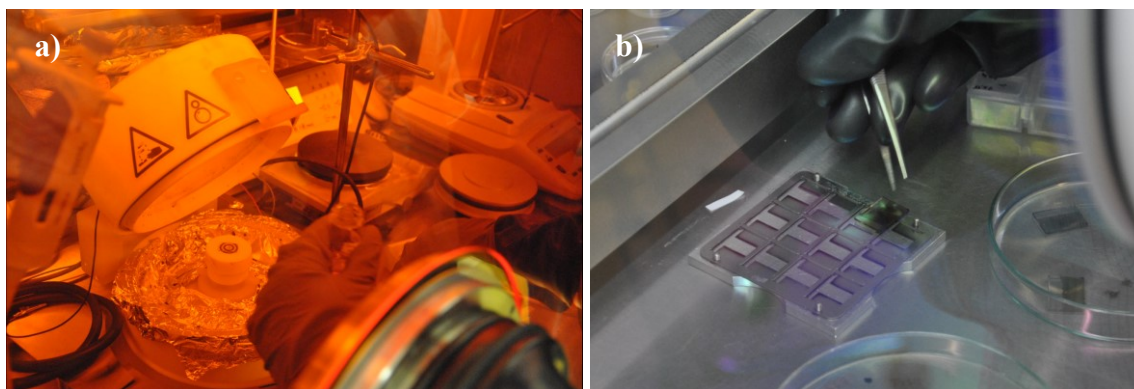
Perovskitová vrstva byla připravena z 5ml jedno-molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v hmotnostním poměru 1:3 o celkové koncentraci roztoku 9 hm. %. Použité látky k přípravě (viz Obrázek 9.a) byly váženy na 4 desetinná čísla pomocí laboratorní váhy SL 234. Výsledná hmotnost navážených materiálů byla pro $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 0,10575g a PbI_2 0,31725g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60°C a rychlosti míchání 500 ot/min. Poté byl v množství 35 μl přefiltrován 45 μm

filtrem a nanesen v boxu se suchým vzduchem pomocí rotačního nanášení na připravené podložní sklíčko predehřáté na 140°C /10 min. (za účelem odstranění zbytkové vlhkosti po aplikaci děrové transportní vrstvy). Rychlost otáček byla zvolena 3000ot/min po dobu 30 sekund s rychlostí akcelerace 500 ot/s. Po nanesení byl na sklíčkách očištěn katodový pruh a sklíčko bylo přeneseno na plotýnku nastavenou na 100°C, kde byl substrát zahříván po dobu 30 sekund pro vytvoření krystalů perovskitu.



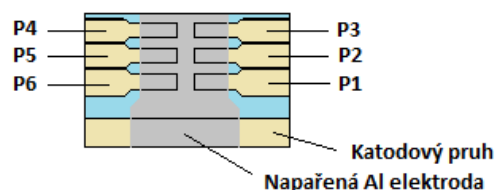
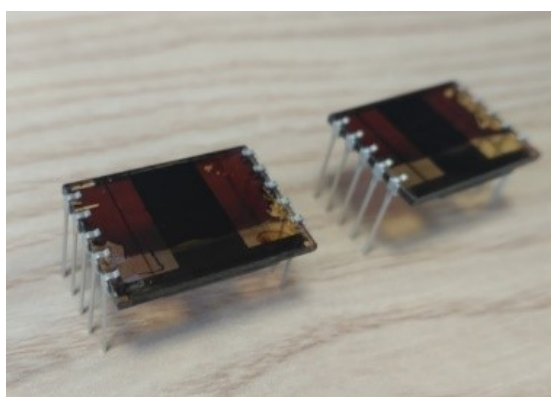
Obrázek 9. Příprava a nanesení aktivního perovskitového roztoku: a) materiály použité při tvorbě prekurzorového roztoku – zleva: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ v práškové formě, DMF, PbI_2 v práškové formě, PbCl_2 v práškové formě (použito u dalších sérií článků); b) navážení materiálů k vytvoření prekurzoru; c) míchání perovskitové roztoku na vyhřáté podložce, d) připravený substrát pro aplikaci perovskitové aktivní vrstvy v suchém glove boxu

Elektronově transportní vrstva PC61BM se nanášela v gloveboxu MB-200B MBraun plněným inertní dusíkovou atmosférou s relativní vlhkostí nižší než 0,5%. Použitý roztok se připravoval z 10mg/ml PC₆₁BM ve směsi bezvodých rozpouštědel Chloroform:Chlorbenzen (1:1). Rotačně nanesen byl při 1200 ot/min. po dobu 60 sekund v množství 50 μl viz Obrázek 10. Po depozici byl chloroformem očištěn katodový pruh.



Obrázek 10. a) Nanesení elektronově transportní vrstvy v gloveboxu plněným dusíkem; b) detail umístění substrátu do krycí masky před napařením hliníkových kontaktů

V dalším kroku přípravy vzorků byly přes masku vakuově napařeny hliníkové elektrody o tloušťce 100 nm. Vakuové napařovací zařízení MB-ProVap-5 bylo rovněž umístěno v boxu s dusíkovou atmosférou. Pomocí pinzety bylo poté na povrch struktury přiložené krycí sklíčko a provedena enkapsulace epoxidovou pryskyřicí vytvrzenou po dobu 30 minut UV světlem (s vlnovou délkou 380 nm). Po tomto kroku byly vzorky vyndány z boxu a pomocí smirkového papíru obroušeny hrany, na něž se umístily kontakty článku. Detail připravených vzorků je uveden na Obrázku 11.



Obrázek 11. Detail připravených perovskitových fotovoltaických článků

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

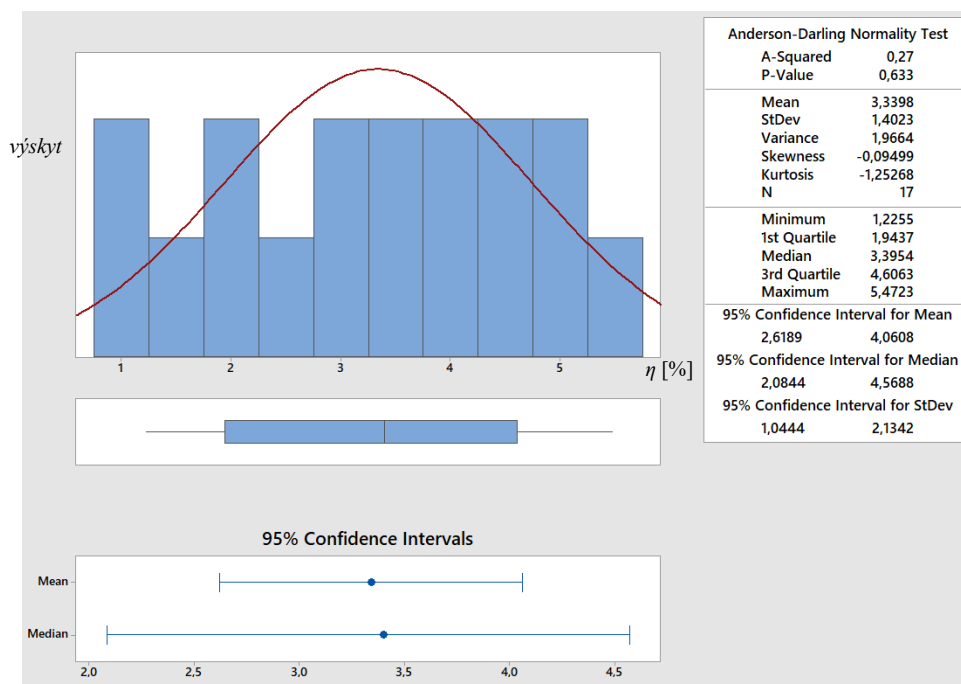
K výrobě série B. byl do aktivní perovskitové struktury zakomponován chlór za účelem sledování vlivu přidaného prvku na stabilitu článku a jeho konverzní účinnost. Jelikož je postup přípravy ITO sklíčka, vrstev PEDOT:PSS, PC_{61}BM a vakuové nanesení hliníkové elektrody shodný s předchozí metodou, je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

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

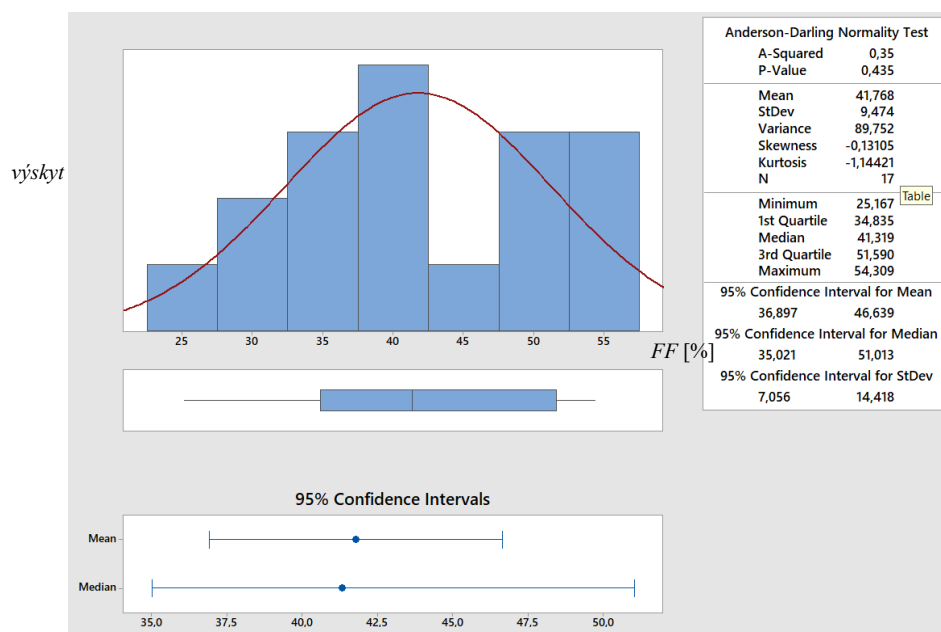
U perovskitových fotovoltaických článků s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ bylo dosaženo v průměru konverzní účinnosti článků ($\eta = 3,34\%$) a nižší variability parametrů elektrod viz Obrázek 12. a 13. než u série A. Snížením sériového a zvýšením paralelního odporu struktury, se rovněž zlepšil parametr fill factoru na průměrnou hodnotu $FF = 41,77\%$. V tabulce 2. jsou uvedeny aktivní elektrody z této série. Maximální konverzní účinnosti byla zaznamenána u vzorku č.5 na elektrodě P5, konkrétně $\eta = 5,47\%$. Z VACH viz Obrázek 14. je patrné znatelné zlepšení parametru napětí naprázdno a proudu nakrátko vůči perovskitovým solárním článkům s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

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

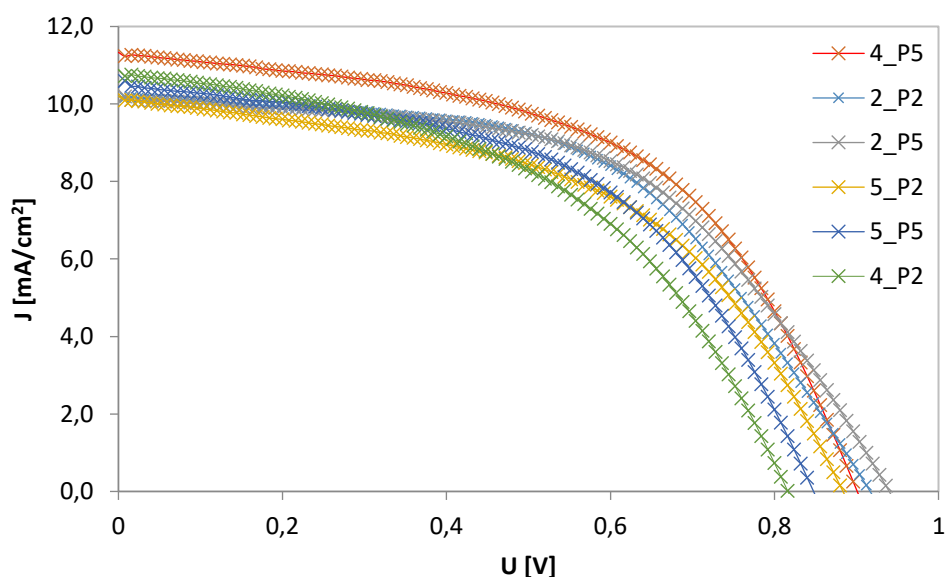
Vzorek	Elektr.	J_{sc} [mA/cm ²]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	I_{max} [mA]	U_{max} [mV]	P_{max} [mW]	FF [%]	η [%]
č.2	P1	8,5	0,512	848	0,299	544	0,163	37,54	2,71
	P2	10,2	0,611	916	0,492	616	0,303	54,12	5,05
	P5	10,1	0,608	940	0,485	640	0,310	54,31	5,17
	P6	8,9	0,533	942	0,368	632	0,233	46,36	3,88
č. 4	P1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



Obrázek 12. Statistické vyhodnocení konverzní účinností perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$



Obrázek 13. Statistické vyhodnocení faktoru plnění perovskitových solárních článků s aktivní strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$



Obrázek 14. Voltampérová charakteristika vzorků s nejvyšší dosaženou konverzní účinností s aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Menší modifikací aplikace roztoku perovskitu bylo v rámci zpracování dizertační práce dosaženo rekordních účinností článků s konverzní účinností přesahující 7 % viz Tabulka 3. Úprava předchozích parametrů spočívala v rotačním nanášení na připravené podložní skličko předehřáté na 125°C v množství $30\mu\text{l}$; rychlostí otáčení $3000\text{ot}/\text{min}$ po dobu 30 sekund s rychlostí akcelerace $500\text{ot}/\text{s}$., regenerací substátu před nanášením po dobu 120 minut při teplotě 70°C , poté pozvolných ochlazováním na teplotu 50°C .

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

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

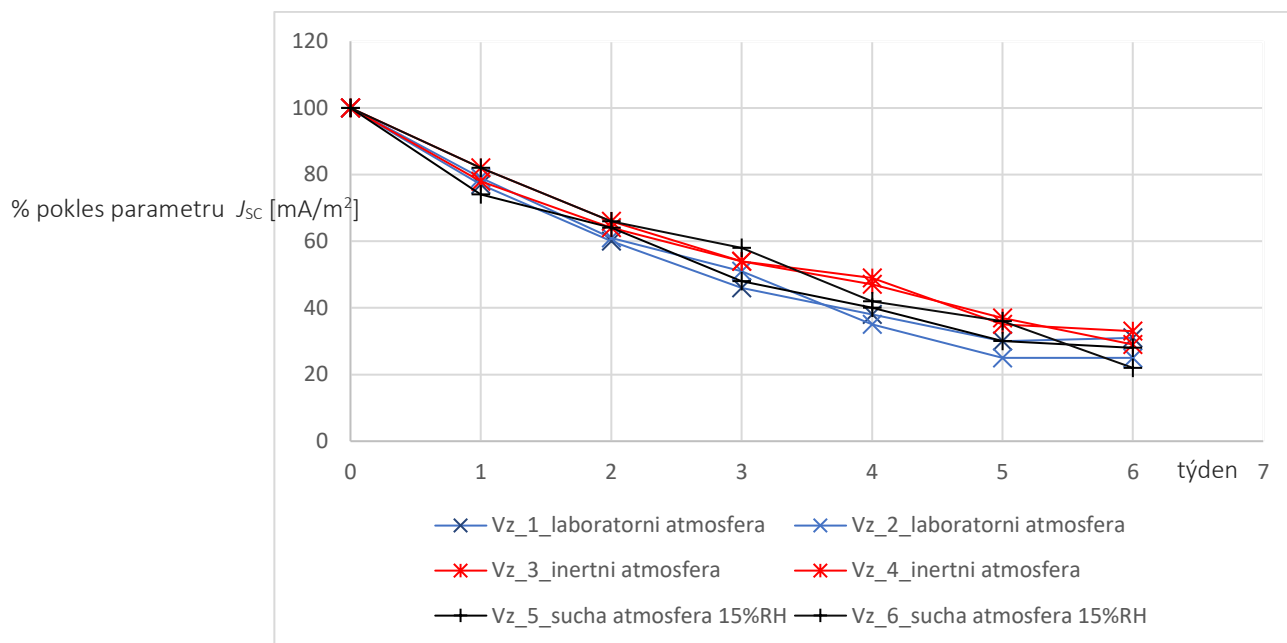
6. DEGRADACE PEROVSKITOVÝCH ČLÁNKŮ

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

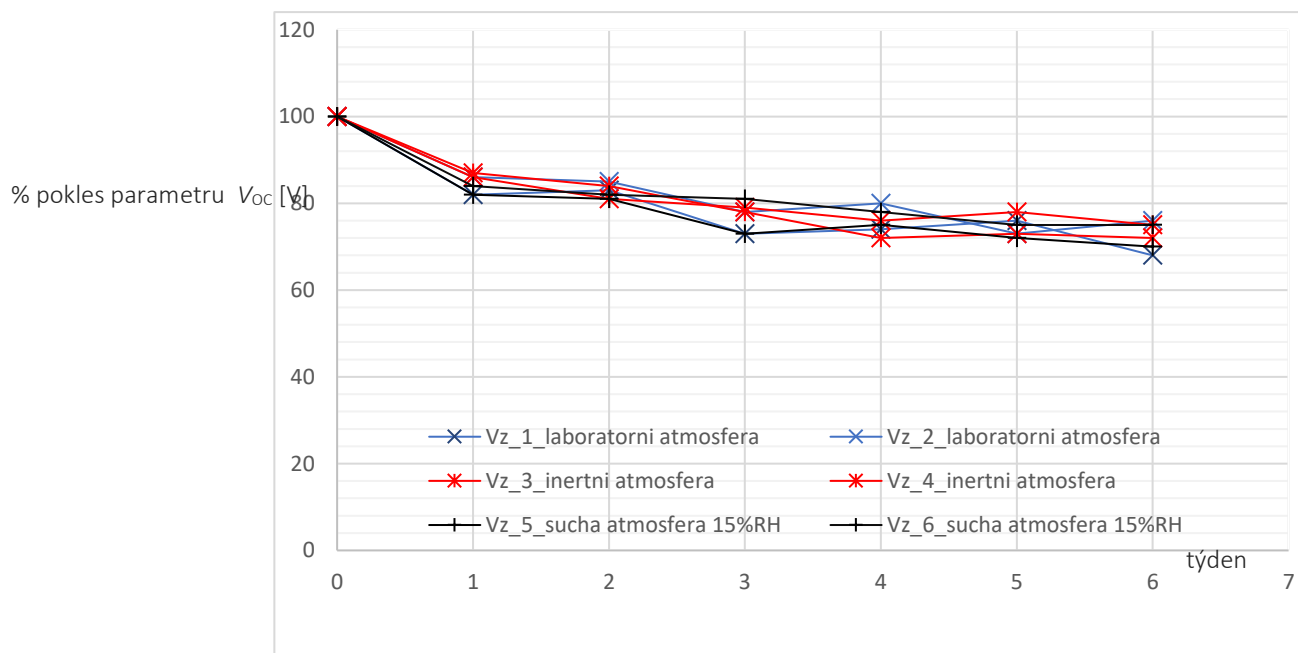
6.1 Pokles parametrů enkapsulovaných fotovoltaických článků v čase s posouzením vlivu prostředí

K posouzení vnějších podmínek na stabilitu článků byly zvoleny vzorky s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ čtvrté série ve složení ITO|PEDOT:PSS| $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ |PC₇₀BM|Al (kapitola 7.15). K posouzení vlivů okolí bylo vybráno celkem 36 elektrod článků. Vzhledem k manuální výrobě byla reprodukovatelnost výstupních hodnot na dostačující úrovni, ale ne zcela zachována. Sledovaný parametr proudové hustoty nakrátko dosahoval průměrné hodnoty $J_{\text{SC}} = 15,597 \text{ mA/cm}^2$ s mediánem hodnoty $J_{\text{SC}} = 15,282 \text{ mA/cm}^2$. Měření probíhalo na solárním simulátoru LOT-Oriel LS0916 s osvitěním článků xenonovou výbojkou o výkonu 850 W/m^2 (spektrum AM 1,5G). Dva perovskitové fotovoltaické články (celkem 12 elektrod) byly umístěny do prostředí s inertní dusíkovou atmosférou, další dva do glove boxu se suchým vzduchem s kontrolovanou 15% relativní vlhkostí a poslední dva byly ponechány v běžném laboratorním prostředí.

Vliv prostředí na parametry článku byl posuzován na základě průměrných hodnot proudové hustoty nakrátko a napětí naprázdno, a to ze všech 6 elektrod u jednotlivých vzorků. Hodnoty byly zaznamenány v týdenních intervalech po dobu měsíce a půl a poté vyneseny do křivek viz Obrázek 15. a Obrázek 16. K vzájemnému porovnání odlišných počátečních hodnot je osa y grafu vyvedena v procentech. Hodnota 100% reprezentuje počáteční měřený parametr v den výroby vzorků.



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



Obrázek 16. Pokles parametru napětí naprázdno v čase vzhledem k umístění článků v různých atmosférách. Vzorek č.1 a č.2– laboratorní atmosféra; vzorek č.3 a č.4 inertní atmosféra a vzorek č.5 a č.6 suchá atmosféra s 15%RH. .

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

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

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

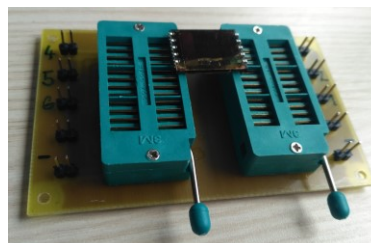
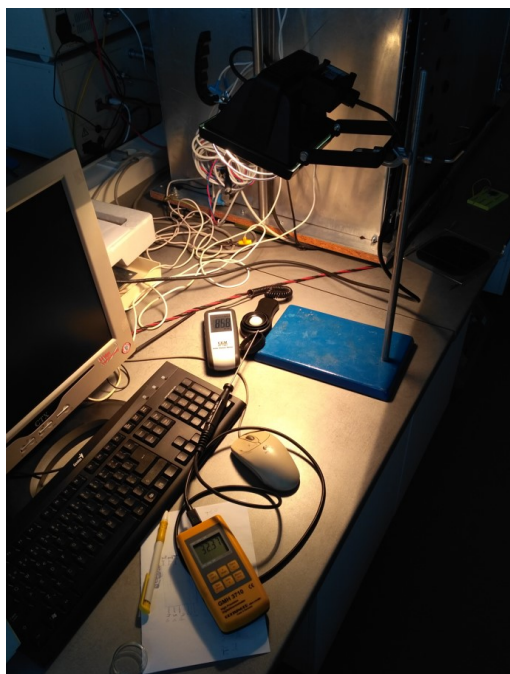
6.2 Vystavení perovskitových fotovoltaických článků světelnému záření s UV složkou

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

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

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

Vzorky ze série 1. a 3. (měřeny obden) byly umístěny v laboratorních podmínkách se záznamem teploty a relativní vlhkosti v jejich blízkosti (Obrázek 17). Po každém dni byly vzorky umístěny do přípravku umožňujícím nakontaktování elektrod a přeměřeny v solárním simulátoru LOT-Oriel LSO916. Články ze skupiny 2. byly k pro zamezení přístupu světla umístěny do připravené plechové bedny vypolstrované černou zatemňovací látkou.



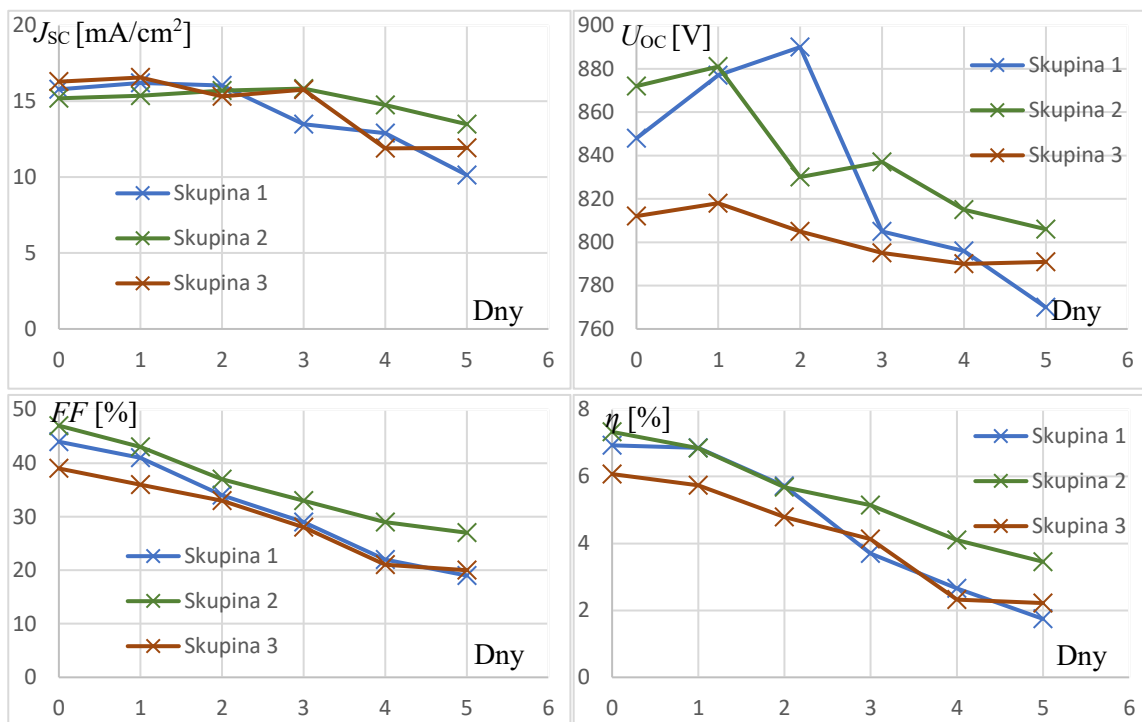
Obrázek 17 Připravené pracoviště k posouzení vlivu záření jako degradačního mechanismu. Teplota na povrchu perovskitového článku dosahovala $35 \text{ }^\circ\text{C}$; relativní vlhkosti během měření nepřekročila 35% RH; výkon xenonové výbojky 850 W/m^2 .

Před vyhodnocením a diskuzi naměřených dat je vhodné připomenout jeden z posledních kroků při výrobě článků, čímž je jejich enkapsulace epoxidovou pryskyřicí vytvrzenou po dobu 30 minut UV světlem. Působení UV záření při výrobě článků by mohlo již při výrobě narušit vazby uvnitř aktivní perovskitové struktury a ovlivnit tak stabilitu článků ještě před jejich cílenou degradací. Vrstva vytvrzeného epoxidu se u vzorků pohybovala mezi 80 – 100 μm . Vzhledem k relativně krátkému vystavení vzorků UV zářením a dostatečné tloušťce epoxidu nelze předpokládat, že UV záření během tohoto kroku proniklo k aktivní perovskitové vrstvě a významně ji ovlivnilo. Přesná měření prostupnosti epoxidu však nebyla provedena a můžou se stát námětem k navazujícímu výzkumu s posouzením vlivu této výrobní operace na celkovou stabilitu fotovoltaických článků. Tabulka 6. s naměřenými hodnotami, kdy byly z každé skupiny zprůměrovány parametry jednotlivých elektrod se záznamem hodnot každých 24 hodin po dobu 5 dní, je uvedena níže.

Tabulka 6. Naměřené hodnoty perovskitových solárních článků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ při sledování vlivu světelného záření s UV složkou

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

Grafické znázornění parametrů J_{sc} , U_{oc} , FF a konverzní účinnosti η na Obrázku 18. prokázalo významný vliv UV záření na parametry článku. Dle očekávání byla po uplynutí 5 dnů proudová hustota nakrátko J_{sc} nejvyšší u článků držených ve tmě, i přesto že při počátečním měření dosahovala nejmenších hodnot (skupina 2). U článků ze skupiny 1. ozářených po celou dobu došlo v prvních dnech k mírnému nárůstu J_{sc} a posléze k nejprudšímu poklesu ze všech měřených vzorků. Zajímavý úkaz byl pozorován u článků střídavě ponechaných na světle a ve tmě (skupina 3). V průběhu uchování článků bez přístupu světla docházelo k regeneraci parametru J_{sc} . Možná příčina je diskutována v navazující kapitole 8.4. Parametr napětí naprázdno u skupiny 1. ve své podstatě kopíroval průběh proudové hustoty nakrátko. Po prvním a druhém dni měření došlo k jeho nárůstu a poté ke snížení pod hodnoty ostatních skupin. Články drženy ve tmě projeví schopnost částečné regenerace a nejkonzistentnější výsledky byly naměřeny u skupiny 3. Parametr fill factoru a konverzní účinnosti setrvale klesal u všech skupin s tím, že dynamika poklesu byla nejméně výrazná u vzorků uchovávaných ve tmě.

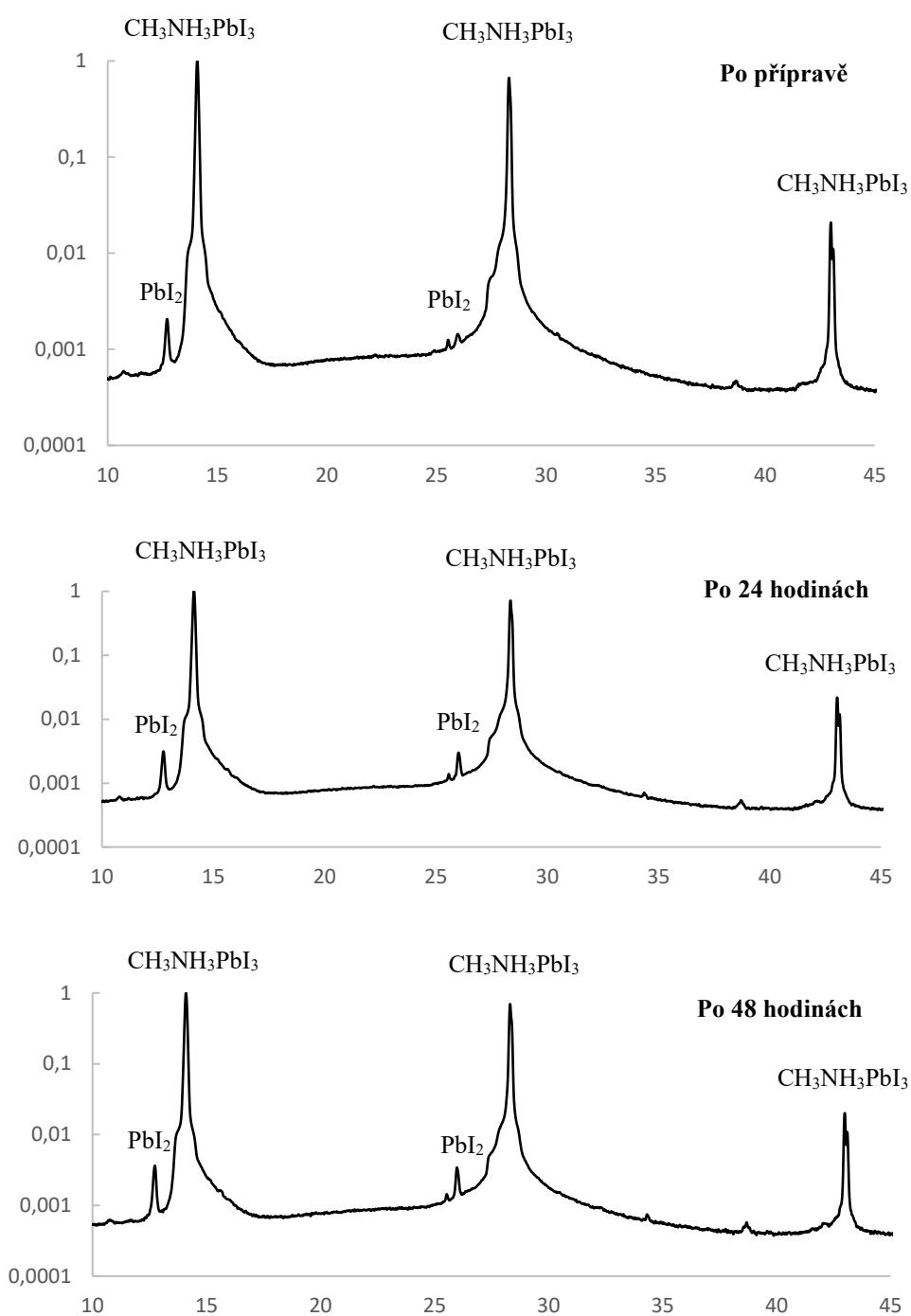


Obrázek 18. Průběhy parametrů J_{sc} , U_{oc} , FF a konverzní účinnosti η zaznamenaných v denních intervalech po dobu 5 dní.

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

K porozumění změn perovskitové vrstvy vlivem působení světla byly k fotovoltaických článků ze skupiny 1. přidány vzorky s nanosenou perovskitovou aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Vzorky byly poté testovány rentgenovou difrakční analýzou (XRD) za pomoci přístroje Rigaku miniflex 600 HR. Výsledky jsou graficky znázorněny na Obrázku 19.

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



Obrázek 19. XRD aktivní perovskitové vrstvy měřené po 2 dnech osvitu

Pozorovaný nárůst PbI_2 by mohl částečně vysvětlit nárůst J_{SC} a U_{OC} v po prvních dnech měření. I když je jodid olovnatý v perovskitových fotovoltaických článcích považován za ukazatel degradace struktury, mohl teoreticky přispět k vyšším hodnotám těchto parametrů. Kontinuální působení světla s UV složkou pravděpodobně lokálně narušilo Pb-X vazby v aktivní vrstvě (viz teoretická část práce), čímž vytvořilo defektní

místa a rekombinační pasti. Vzhledem k vlnové délce UV záření je jejich narůst očekáván zejména blízko rozhraní mezi elektronově transportní vrstvou a perovskitem. Během prvních dvou dní u ozářených článků paradoxně mohl narůst PbI_2 pasivovat nábojové pasti a zamezit tak ztrátě volných nosičů generovaných v objemu aktivní perovskitové vrstvy, což se projevilo v narůstu J_{SC} a U_{OC} . Fill factor a konverzní účinnost se však nadále snižovala v důsledku toho, že jodid olovnatý PbI_2 není vodivý materiál, což vedlo ke zvýšení sériového odporu struktury. S postupem času byl narůst PbI_2 zřejmě již natolik významný i v objemu článku, že zapříčinil strmý pokles generovaného proudu - lze pozorovat snížením J_{SC} mezi 2. a 3. dnem měření na Obrázku 18.

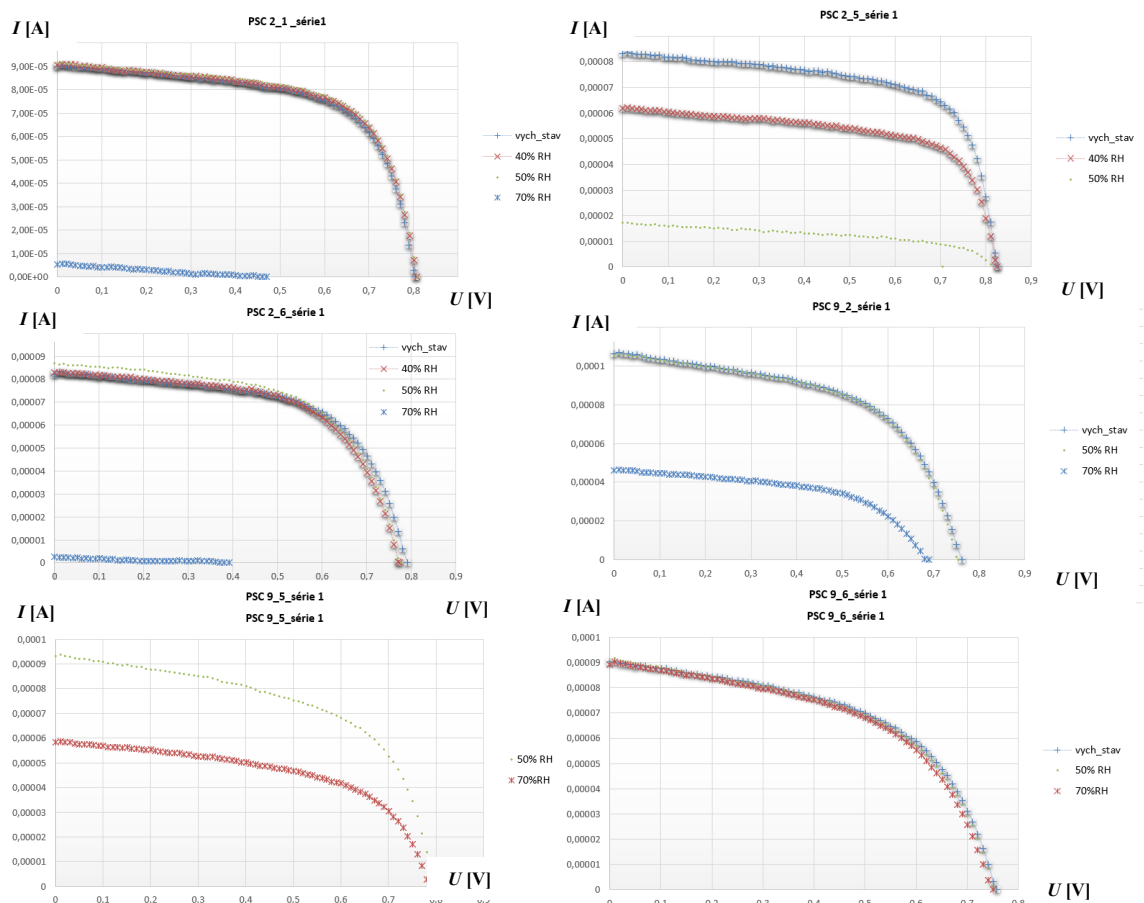
Perovskitové fotovoltaické články ze 3. skupiny, které byly s denní periodou střídavě vystavené působení světlu s UV složkou a tmě, projevíly mírný náznak regenerace (Obrázek 18.). Možné vysvětlení tohoto jevu je uvedeno v článku [39]. Autoři zde předpokládají, že vznik světlem aktivovaných metastabilních pastí, jež akumulují volné nosiče náboje, je podmíněn přímým působením záření. V případě uchování článků ve tmě ony defektní hladiny zadržující volné nosiče náboje zanikají a umožňují tak navýšení J_{SC} a U_{OC} .

6.4 Vliv vlhkosti na perovskitové fotovoltaické články

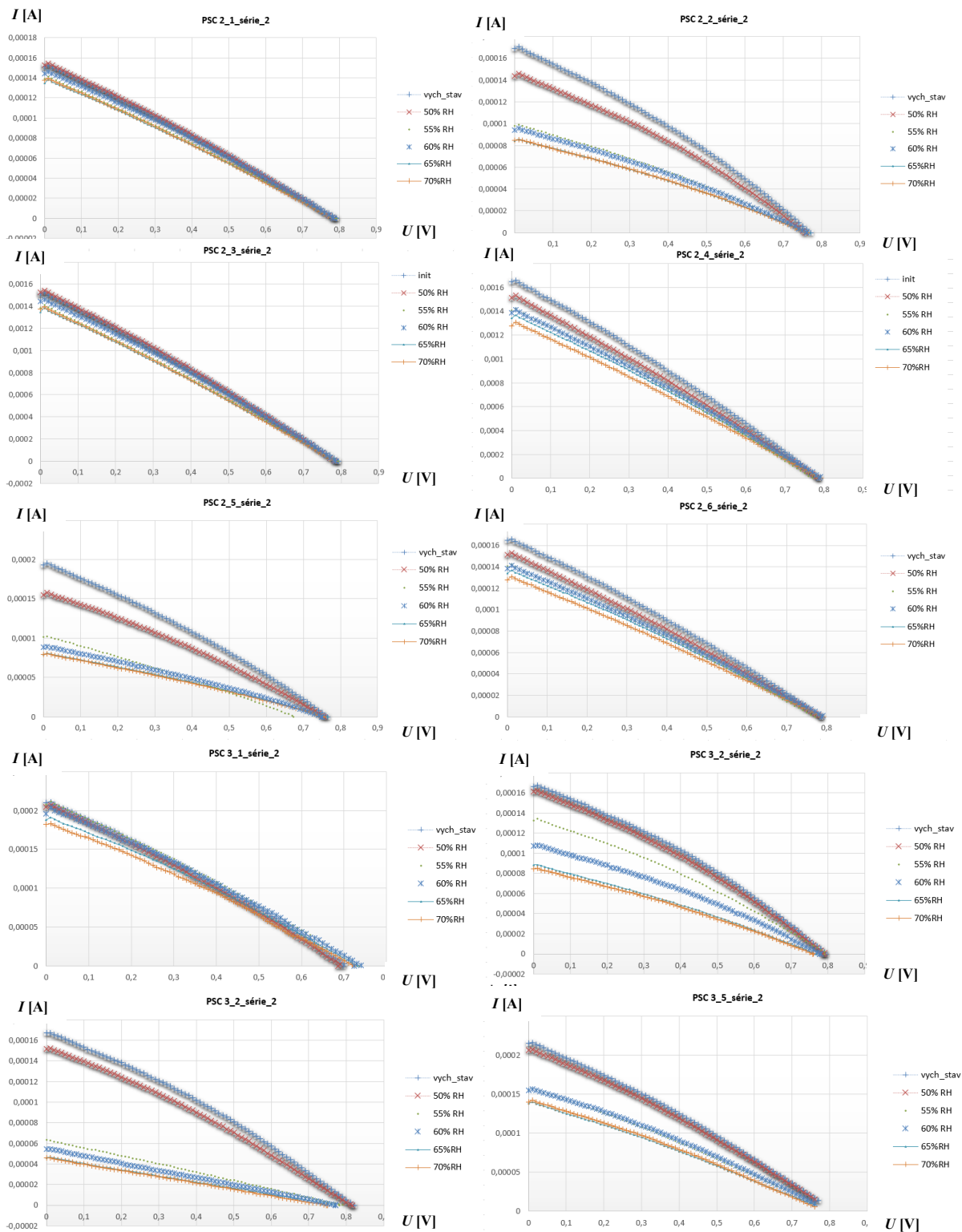
Jeden z nejvýraznějších faktorů ovlivňující stabilitu perovskitových fotovoltaických článků je spjat s působením vlhkosti. K posouzení vlhkosti jako degradačního mechanismu na perovskitovou aktivní vrstvu byly vybrány záměrně neenkapsulované vzorky s komerčním prekurzorem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Fotovoltaické články z této série byly vyhotoveny ve dvou odlišných prostředích. Výroba částí vzorků probíhala v dusíkové inertní atmosféře, druhá v glove boxu se vzduchem s udržovanou 15% relativní vlhkostí. Výstupem experimentu zabývajícím se vlivem různých atmosférických podmínek na stabilitu článku bylo, že vhodná enkapsulace dokáže dostatečně zabránit působení vnějších podmínek na strukturu vzorků a převládající mechanismu degradace je intrinický. K urychlení vlivu vlhkosti na aktivní perovskitovou vrstvu byl proto vynechán poslední krok výroby článků – ochranné sklíčko s tvrzeným epoxidem nebyl aplikován.

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

V denních intervalech došlo k měření výstupních charakteristik článků. Relativní vlhkost v komoře se s každým dnem zvyšovala o 10 % RH v případě vzorků vyráběných v inertní atmosféře a 5 % RH u vzorků připravovaných na vzduchu. Rozdíl kroku je způsoben počátečním zaznamenáním snížení VACH u vzorků série 1. mezi 50 % RH a 70% RH. Na základě upřesnění hraniční hodnoty relativní vlhkosti působící na článek, byl krok navýšení relativní vlhkosti u vzorků série 2. redukován na 5 % RH. Výchozí hodnota relativní vlhkosti byla nastavena na 40 % RH, zatímco teplota se u obou sériích udržovala na konstantní hodnotě 25 °C. Výsledky měření první série byly ovlivněny nedostatečným nakontaktováním a zejména přichycením nožiček elektrod článku k nepájivému poli v solárním simulátoru. Některé z elektrod nebyly změřeny a proto nejsou uvedeny ve VACH na Obrázku 55. K odhalení příčiny došlo bohužel až u vyhodnocení dat po finálním běhu experimentu. Nebylo tak možné fotovoltaické články zpětně přeměřit, jelikož již byly degradované postupně jdoucím měřením. U druhé série článků došlo k úpravě jejich uchycení a k změření a vyhodnocení podstatně většího množství dat u jednotlivých elektrod (viz Obrázek 20).



Obrázek 20. Výběr z elektrod fotovoltaických článků při stupňujícím se působení vlhkosti v komoře Climacell 111 u fotovoltaických článků vyrobených v inertní atmosféře.



Obrázek 21. Výběr z elektrod fotovoltaických článků při stupňujícím se působení vlhkosti v komoře Climacell 111 u fotovoltaických článků vyrobených na vzduchu.

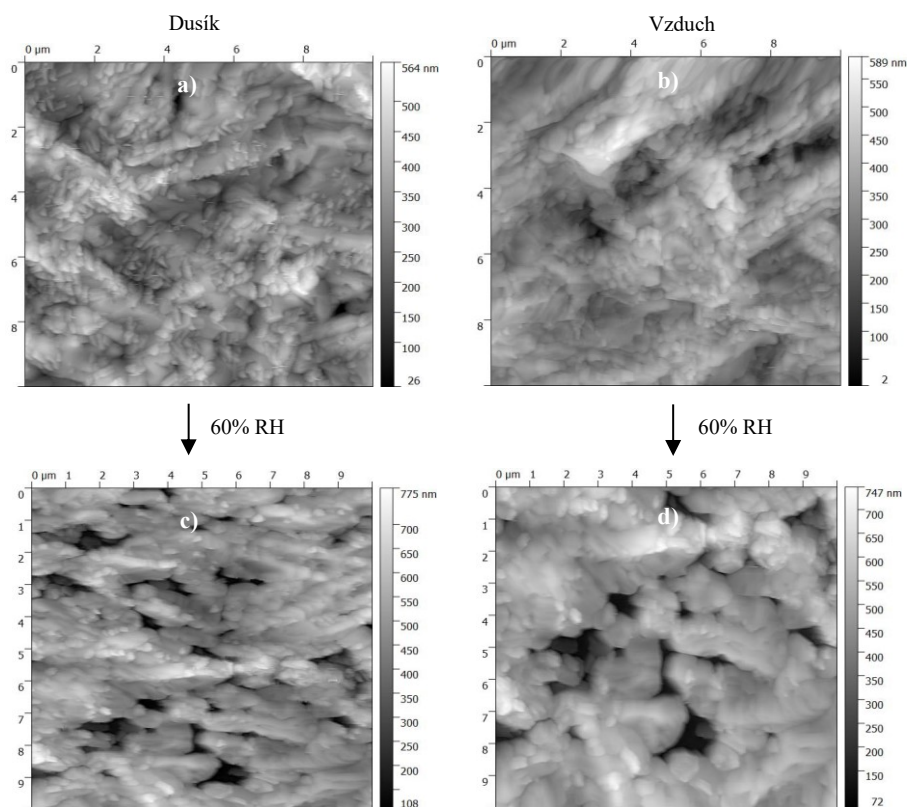
U většiny vzorků připravených v dusíkové atmosféře a vystavených relativní vlhkosti vyšší než 50% RH byl prostřednictvím VACH zaznamenán výrazný pokles parametru proudu nakrátko. Napětí naprázdno zůstávalo u této vlhkostní zátěže téměř beze změn. Výsledky experimentu však nebyly zcela srovnatelné. U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

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

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

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

Důvod vyšší stability vzorků připravených na vzduchu může souviset s krystalizací perovskitového prekurzoru během výroby článků. Aktivní perovskitová vrstva u obou výrobních procesů byla podrobena analýze povrchu prostřednictvím mikroskopie atomárních sil (AFM) zařízení Agilent 5500 SPM. Vzorky byly otestovány při jejich výchozím stavu a po působení 60% relativní vlhkosti v komoře (vystaveny vlhkosti po dobu 24 hodin). Přímé srovnání perovskitové aktivní vrstvy na Obrázku 22. prokazuje větší uniformitu zrn s nižším počtem jejich ohraničení (na první pohled jsou zrna slitá ve větší celky) a to u článků připravených na vzduchu.

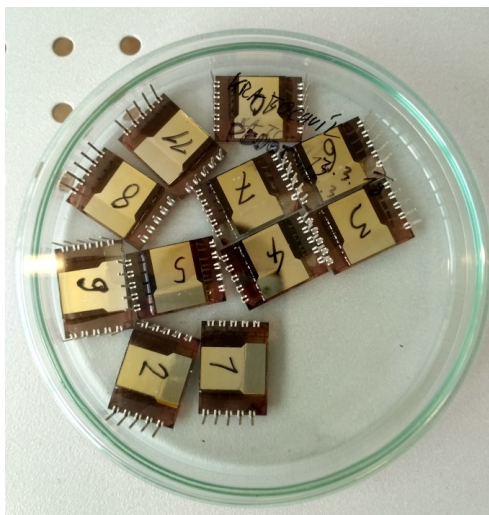


Obrázek 22. AFM obrázek perovskitové vrstvy (oblast $10 \times 10 \mu\text{m}$): a) perovskitová aktivní vrstva nanesená v dusíkové atmosféře, b) perovskitová aktivní vrstva nanesená v glove boxu plněném vzduchem s 15 %RH) perovskitová aktivní vrstva na níž působila 60% RH vyrobená v dusíkové atmosféře d) perovskitová aktivní vrstva na níž působila 60% RH vyrobená na vzduchu s 15% RH.

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

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

Měření prezentována v předchozí kapitole prokázala vliv vlhkosti na vrstvu perovskitu a nutnost vhodné enkapsulace, případně náhrady děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS. Z důvodu zachování navrženého výrobního procesu článků na vzduchu s vrstvou PEDOT:PSS, byl proveden pokus implementace pasivační vrstvy do struktury článku. Dle předpokladů by vhodná pasivace měla zabránit vniknutí molekul vody k aktivní perovskitové vrstvě a to jak z děrově transportní vrstvy, tak z okolního prostředí. V rámci experimentu byla vyrobena jedna série 11 článků bez enkapsulace doplněna o krok pasivace viz Obrázek 25. Články byly poté vystaveny 60% a 70% relativní vlhkosti v intervalu 4 dní.

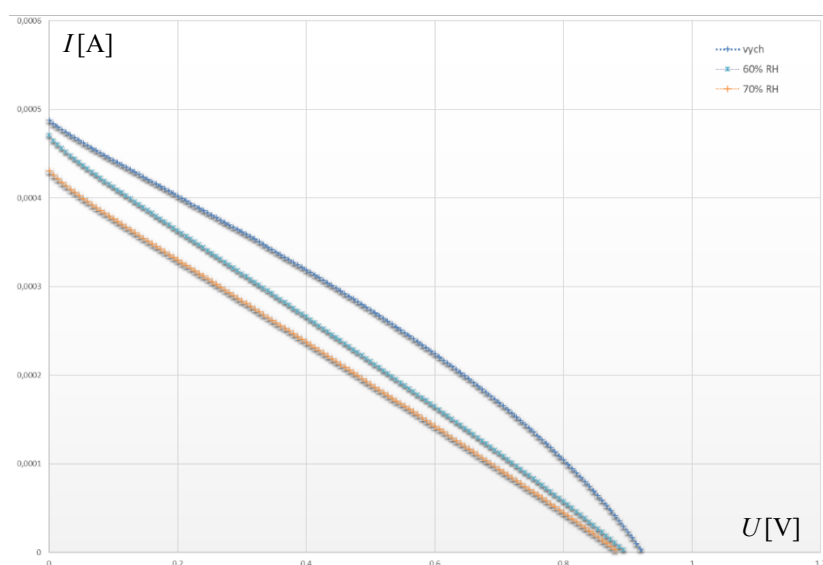


Obrázek 25. Připravená série 11 perovskitových fotovoltaických článků s použitím kyseliny olejové jako pasivační vrstvy.

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

Po finálním dokončení vzorků došlo k změření výchozích parametrů fotovoltaických článků solárním simulátorem LOT-Oriel LSO916 a elektroměrem Keithley 2601B. Články byly změřeny v pokojové teplotě na vzduchu při 850 W/m^2 . Po zpracování dat z jednotlivých elektrod a zprůměrování jejich hodnot došlo k vynesení VACH a uložení vzorků do klimatické komory Climacell 111. Po 4 dnech v komoře v podmínkách 60 % RH, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ byly vzorky opět uloženy na 4 dny do komory tentokrát s vyšší relativní vlhkostí dosahující 70% RH. Hodnoty byly vybrány na základě předchozího experimentu z kapitoly 8.5. potvrzující hraniční množství vlhkosti působící na aktivní vrstvu mezi 60% a 70% RH (v případě neenkapsulovaných vzorků). Výše popsané nastavení umožnilo přímé srovnání pasivovaných a nepasivovaných vzorků z předchozích pokusů. Zátěž se lišila pouze delším časovým vystavením vzorků vlhkosti za účelem ověření účinnosti pasivace. Z 11 fotovoltaických článků zůstalo po 8 dnech v komoře aktivních 6 kusů. Zbylé vzorky nevykazovaly schopnost konverze sluneční energie. Příčina může souviset s postupnou změnou nastavení spin coateru při nanášení roztoku kyseliny olejové (aktivní zůstaly vzorky nanášené 5000 ot./min po dobu 25 sekund a žíhané $70 \text{ }^\circ\text{C}$), nebo z důvodu nemožnosti dodržet zcela totožné výrobní podmínky.

Hodnota konverzní účinnosti jednotlivých elektrod článků dosahovala maximálně $\eta = 2,6 \%$ s tím, že působením vlhkosti se snížila na maximální hodnoty $\eta = 1,8 \%$. Konverzní účinnost článku s pasivací tedy výrazně zaostávala za referenčními vzorky z kapitoly 7.18 (Tabulka 7), kde bylo docíleno až $\eta = 6,22 \%$. Možná příčina bude diskutována dále v textu. VACH charakteristika aktivních elektrod článků (průměrných hodnot) je uvedena na Obrázku 26.



Obrázek 26. VACH aktivních elektrod perovskitových fotovoltaických článků s implementovanou pasivační vrstvou (průměrné hodnoty). Články byly vystaveny vlhkosti po dobu 4 dní s 60 % RH, následně byla relativní vlhkost zvýšena na 70 % RH po dobu dalších 4 dní.

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

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

ZÁVĚR

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

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

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

laboratořích o stejné inverzní planární struktuře a materiálovém složení, tak v době psaní dizertační práce vzorky vyrobené v laboratořích VUT dosáhly vyšších hodnot proudu nakrátko, ale naopak zaostaly v parametru napětí naprázdno, fill factoru a velikosti sériového odporu. Vyšší hodnota proudu nakrátko byla vysvětlena větší tloušťkou perovskitového aktivního materiálu a tvorbou rozměrově větších krystalů modifikací výrobního postupu oproti referenční práci [43]. Nižší hodnoty U_{OC} a FF pravděpodobně souvisely s odlišnými parametry teploty žíhání a času při nanášení děrové transportní vrstvy PEDOT:PSS. V rámci výzkumu byl rovněž identifikován vliv jiného nastavení rotační rychlosti spin coateru s projevem nerovnoměrného pokrytí článku děrové transportní vrstvou.

- Komparací naměřených hodnot článku v korelaci se změnou výrobních postupů se v dizertační práci uvádí teoretické předpoklady nárůstu napětí naprázdno v perovskitových solárních článcích viz kapitola 7.17. V práci je uveden teoretický předpoklad přímé závislosti napětí naprázdno na velikosti zrn, potažmo šířky zakázaného pásu E_g . Výpočtem byl potvrzen vliv narůstající koncentrace děr v objemu perovskitové aktivní vrstvy. Z důvodů nízké rekombinace na rozhraní vrstev, nebo uvnitř krystalu, pravděpodobně dochází k přibližování kvazi-fermihovo energetické hladiny děr $E_{F,h}$ k hladině obsazeného molekulového orbitálu děrové transportní vrstvy E_{HTL} , což se projevuje vyšší hodnotou napětí naprázdno. Na základě výše uvedeného se určil převažující vliv rozhraní mezi aktivní vrstvou a děrové transportní vrstvou na parametr U_{OC} a určilo se tak stěžejní místo pro nastavení hodnot žíhání, nanášení PEDOT vrstvy k docílení vysoké konverzní účinnosti článků.
- V rámci výzkumu byl zjištěn pozitivní vliv prostředí s 15% relativní vlhkostí během formování krystalů perovskitů při jeho výrobě oproti dřívějšímu postupu přípravy vzorků v inertní dusíkové atmosféře. Po změně výrobního postupu krystaly perovskitu nabývaly většího objemu, došlo ke snížení rekombinačních center a prodloužení stability vzorků.
- Byl objasněn a publikován vliv chlóru v aktivní perovskitové struktuře a jeho vliv na krystalinitu zrn perovskitu a to zejména na nárůst objemu krystalů a snížení počtu hranic zrn. Struktury s chlórem při výrobě perovskitového prekurzoru dosahovaly v průměru vyšších hodnot konverzní účinnosti. V rámci dizertační práce byly identifikovány možné mechanismy, které k růstu těchto parametrů vedly. Jmenovitě se jedná o změnu šířky zakázaného pásu přibližující se ideální šířce zakázaného pásu dle Shockleyův–Queisserova limitu pro články ozářené AM 1,5G. Dále nárůst generovaného fotoproudu u vlnových délek od 600 nm do 720 nm, který výrazně přesahuje maximum odezvy u $CH_3NH_3PbI_3$ aktivní vrstvy s vlnovou délkou 400 nm.

- Porovnáním výstupu z AFM mikroskopu s měřenými hodnotami článků byla předložena a publikována domněnka o vlivu zvětšení zrn aktivní perovskitové struktury na redukci rekombinačních center. Patrný je rovněž důsledek větších zrn posunem maxima změřeného spektra fotoproudu do vyšších vlnových délek.
- Testováním stability článků byl potvrzen převládající intrinsický degradační mechanismus planární inverzní struktury. Dynamika poklesu výstupních parametrů enkapsulovaných článků v různých atmosférách byla srovnatelná. Nepatrné rozdíly výstupních parametrů vypovídaly o nepřesnostech při výrobě vzorků.
- Byla předložena teorie vysvětlující nárůst J_{SC} a U_{OC} při prvních dnech působení UV záření na strukturu článku prostřednictvím zaznamenaného zvýšení molárního obsahu PbI_2 v aktivní vrstvě. UV záření nejspíš lokálně narušilo Pb-X vazby v aktivní vrstvě, čímž vytvořilo defektní místa, tedy rekombinační pasti blízko rozhraní mezi elektronově transportní vrstvou a perovskitem. Nárůst PbI_2 mohl pasivovat tyto pasti a zamezit tak ztrátě volných nosičů náboje, což se projevilo v navýšení J_{SC} a U_{OC} . Fill factor a konverzní účinnost se však nadále v článku snižovala v důsledku zvýšení sériového odporu.
- Byl popsán a publikován rozklad aktivní perovskitové struktury $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ vlivem vlhkosti. Jako ukazatel stupně degradace byl identifikován a kvantifikován nárůst molárního objemu PbI_2 vůči $CH_3NH_3PbI_3$, dále byl uveden předpoklad působení CH_3NH_2 a HI vytvářející parazitní hladiny pro volné nosiče náboje.
- Sledováním vlivu degradačních mechanismů byla stanovena minimální hodnota relativní vlhkosti ve vzduchu akcelerující nevratné změny uvnitř perovskitového fotovoltaického článku na hodnotu 55 % RH při teplotě okolí $\vartheta = 25$ °C.
- Byla potvrzena vyšší stabilita vzorků připravených v glove boxu se vzduchem oproti přípravě v inertní atmosféře. Přímé srovnání perovskitové aktivní vrstvy prokázalo větší uniformitu zrn s nižším počtem jejich ohraničení (na první pohled jsou zrna slitá ve větší celky) u článků připravených na vzduchu. Menší počet hranic zrn snižuje výskyt rekombinačních pastí, snižuje nechtěnou migraci komponent struktury (zejména iontů) a omezuje penetraci vlhkosti do krystalu perovskitu.
- Byl prokázán intrinsický degradační mechanismus působením vlhkosti na strukturu článku uvolňující se z děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS. Vzhledem k hygroskopické povaze PEDOT:PSS by se měl navazující výzkum orientovat na náhradu tohoto materiálu za více hydrofobní vrstvu.

- Do struktury planárně inverzního fotovoltaického článku byla poprvé aplikovaná nová pasivační vrstva ve formě kyseliny olejové zvyšující odolnost článku vůči vlhkosti nad hodnoty 70 % RH. Konverzní účinnosti vzorků s pasivační vrstvou klesla v průměru pod $\eta = 2\%$ a prokázala se rovněž dekompozice aktivní vrstvy při kontaktu s kyselinou olejovou. Z těchto důvodů je nutný další výzkum implementace pasivační vrstvy či její náhrada.

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

LITERATURA

- [1] CHO, Renee. 2015. Where is solar power headed? In: *Phys.org* [online]. USA [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://phys.org/news/2015-07-solar-power.html>
- [2] KOJIMA, Akihiro, Kenjiro TESHIMA, Yasuo SHIRAI a Tsutomu MIYASAKA. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, 131(17), 6050-6051. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja809598r
- [3] [GRÄTZEL, Michael. The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*. 2014, 13(9), 838-842. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4065
- [4] HODES, Gary. Perovskite-Based Solar Cells. *Science* [online]. 2013, 342(6156), 317-318 [cit. 2022 01-18]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1245473
- [5] HAO, Feng, Constantinos C. STOUMPOS, Duyen Hanh CAO, et al. 2014-5-4. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics*. 8(6), 489-494. DOI: 10.1038/nphoton.2014.82. ISBN 10.1038/nmat4388. ISSN 1749-4885. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2014.82>
- [6] ATTFIELD, J. Paul, Philip LIGHTFOOT a Russell E. MORRIS. Perovskites. *Dalton Transactions* [online]. 2015, 44(23), 10541-10542 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT90083B
- [7] HOU, Yi. *Rational Interfaces Design of Efficient Organic–inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2017. Dizertační práce. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät. Vedoucí práce Christoph Brabec.
- [8] GREEN, Martin A., Anita HO-BAILLIE a Henry J. SNAITH. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* [online]. 2014, 8(7), 506-514 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1749-4885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2014.134
- [9] MØLLER, CHR. KN. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbahalides. *Nature* [online]. 1958, 182(4647), 1436-1436 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/1821436a0
- [10] WEBER, Dieter. CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978, 33(12), 1443-1445. ISSN 1865-7117. Dostupné z: doi:10.1515/znb-1978-1214
- [11] WANG, Dian, Matthew WRIGHT, Naveen Kumar ELUMALAI a Ashraf UDDIN. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2016, 147, 255-275 [cit. 2022-01-18]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025
- [12] PRASANTHKUMAR, Seelam a Lingamallu GIRIBABU. Recent Advances in Perovskite-Based Solar Cells. *Current Science* [online]. 2016, 111(7), 1173-1181 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0011-3891. Dostupné z: doi:10.18520/cs/v111/i7/1173-1181
- [13] NOEL, Nakita K., Samuel D. STRANKS, Antonio ABATE, et al. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, 7(9), 3061-3068 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C4EE01076K

- [14] WHITFIELD, P. S., N. HERRON, W. E. GUISE, K. PAGE, Y. Q. CHENG, I. MILAS a M. K. CRAWFORD. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Scientific Reports* [online]. 2016, 6(1) [cit. 2022-01-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep35685
- [15] ONODA-YAMAMURO, Noriko, Osamu YAMAMURO, Takasuke MATSUO a Hiroshi SUGA. P-T phase relations of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 1992, 53(2), 277-281 [cit. 2022-01-18]. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3697(92)90056-J
- [16] PISONI, Andrea, Jaćim JAĆIMOVIĆ, Osor S. BARIŠIĆ, Massimo SPINA, Richard GAÁL, László FORRÓ a Endre HORVÁTH. Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2014, 5(14), 2488-2492 [cit. 2022-01-18]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz5012109
- [17] GRAETZEL, Michael, René A. J. JANSSEN, David B. MITZI a Edward H. SARGENT. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics. *Nature* [online]. 2012, 488(7411), 304-312 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature11476
- [18] SON, Dae-Yong, Seul-Gi KIM, Ja-Young SEO, Seon-Hee LEE, Hyunjung SHIN, Donghwa LEE a Nam-Gyu PARK. Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2018, 140(4), 1358-1364 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.7b10430
- [19] MIN, Jie, Zhi-Guo ZHANG, Yi HOU, et al. Interface Engineering of Perovskite Hybrid Solar Cells with Solution-Processed Perylene–Diimide Heterojunctions toward High Performance. *Chemistry of Materials* [online]. 2015, 27(1), 227-234 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm5037919
- [20] BERHE, Taame Abraha, Wei-Nien SU, Ching-Hsiang CHEN, et al. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, 9(2), 323-356 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C5EE02733K
- [21] ZHOU, Huanping, Qi CHEN, Gang LI, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* [online]. 2014, 345(6196), 542-546 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1254050
- [22] ARISTIDOU, Nicholas, Irene SANCHEZ-MOLINA, Thana CHOTCHUANGCHUTCHAVAL, Michael BROWN, Luis MARTINEZ, Thomas RATH a Saif A. HAQUE. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2015, 54(28), 8208-8212 [cit. 2022-01-21]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201503153
- [23] LEIJTENS, Tomas, Giles E. EPERON, Sandeep PATHAK, Antonio ABATE, Michael M. LEE a Henry J. SNAITH. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2013, 4(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms3885

- [24] CONINGS, Bert, Jeroen DRIJKONINGEN, Nicolas GAUQUELIN, et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, 5(15) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201500477
- [25] FROST, Jarvist M., Keith T. BUTLER, Federico BRIVIO, Christopher H. HENDON, Mark VAN SCHILFGAARDE a Aron WALSH. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* [online]. 2014, 14(5), 2584-2590 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl500390f
- [26] CHRISTIANS, Jeffrey A., Pierre A. MIRANDA HERRERA a Prashant V. KAMAT. Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, 137(4), 1530-1538 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja511132a
- [27] LEGUY, Aurélien M. A., Yinghong HU, Mariano CAMPOY-QUILES, et al. Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chemistry of Materials* [online]. 2015, 27(9), 3397-3407 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b00660
- [28] HWANG, Insung, Inyoung JEONG, Jinwoo LEE, Min Jae KO a Kijung YONG. Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, 7(31), 17330-17336 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b04490
- [29] BRYANT, Daniel, Nicholas ARISTIDOU, Sebastian PONT, Irene SANCHEZ-MOLINA, Thana CHOTCHUNANGATCHAVAL, Scot WHEELER, James R. DURRANT a Saif A. HAQUE. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, 9(5), 1655-1660 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C6EE00409A
- [30] LEIJTENS, Tomas, Giles E. EPERON, Sandeep PATHAK, Antonio ABATE, Michael M. LEE a Henry J. SNAITH. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2013, 4(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms3885
- [31] NIE, Wanyi, Jean-Christophe BLANCON, Amanda J. NEUKIRCH, et al. Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2016, 7(1) [cit. 2022-01-21]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms11574
- [32] XIAO, Zhengguo, Yongbo YUAN, Yuchuan SHAO, et al. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nature Materials* [online]. 2015, 14(2), 193-198 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4150
- [33] DE BASTIANI, Michele, Giorgio DELL'ERBA, Marina GANDINI, et al. Ion Migration and the Role of Preconditioning Cycles in the Stabilization of the J - V Characteristics of Inverted Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2016, 6(2) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201501453

- [34] KIM, Hui-Seon, Sang Hyuk IM a Nam-Gyu PARK. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, 118(11), 5615-5625 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp409025w
- [35] YUAN, Yongbo, Jungseok CHAE, Yuchuan SHAO, Qi WANG, Zhengguo XIAO, Andrea CENTRONE a Jinsong HUANG. Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, 5(15) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201500615
- [36] DENG, Yehao, Zhengguo XIAO a Jinsong HUANG. Light-Induced Self-Poling Effect on Organometal Trihalide Perovskite Solar Cells for Increased Device Efficiency and Stability. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, 5(20) [cit. 2022-01-21]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201500721
- [37] YUAN, Yongbo a Jinsong HUANG. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2016, 49(2), 286-293 [cit. 2022-01-21]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.5b00420
- [38] SHAO, Yuchuan, Yanjun FANG, Tao LI, et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, 9(5), 1752-1759 [cit. 2022-01-21]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C6EE00413J
- [39] YU, Yue, Fu ZHANG a Hua YU. Self-healing perovskite solar cells. *Solar Energy* [online]. 2020, 209, 408-414 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0038092X. Dostupné z: doi:10.1016/j.solener.2020.09.018
- [40] OKU, Takeo. Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. KOSYACHENKO, Leonid A., ed. *Solar Cells - New Approaches and Reviews* [online]. InTech, 2015, 2015-10-22 [cit. 2022-01-22]. ISBN 978-953-51-2184-8. Dostupné z: doi:10.5772/59284
- [41] THIRUMOORTHY, M. a J. THOMAS JOSEPH PRAKASH. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. *Journal of Asian Ceramic Societies* [online]. 2018, 4(1), 124-132 [cit. 2022-01-22]. ISSN 2187-0764. Dostupné z: doi:10.1016/j.jascer.2016.01.001
- [42] ONIU, Guangda, Wenzhe LI, Fanqi MENG, Liduo WANG, Haopeng DONG a Yong QIU. Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2014, 2(3), 705-710 [cit. 2022-01-22]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C3TA13606J
- [43] SUN, Shuangyong, Teddy SALIM, Nripan MATHEWS, Martial DUCHAMP, Chris BOOTHROYD, Guichuan XING, Tze Chien SUM a Yeng Ming LAM. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, 7(1), 399-407 [cit. 2022-01-22]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C3EE43161D