



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

**PASIVACE AKTIVNÍ VRSTVY PEROVSKITOVÝCH
SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ S INVERTOVANOU STRUKTUROU**

PASSIVATION OF THE ACTIVE LAYER IN PEROVSKITE SOLAR CELLS WITH INVERTED ARCHITECTURE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kristina Babincová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1479/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Kristina Babincová**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Pasivace aktivní vrstvy perovskitových solárních článků s invertovanou strukturou

Zadání diplomové práce:

1. Pojednejte o základních vlastnostech perovskitových fotovoltaických článků, zaměřte se především na perovskitové fotovoltaické články s invertovanou strukturou. Seznamte se s přípravou tenkých vrstev, perovskitových materiálů a struktur fotovoltaických článků na jejich bázi. Dále se seznamte s možnostmi pasivace vrstev u perovskitových fotovoltaických článků.
2. Metodou rotačního nanášení připravte perovskitové fotovoltaické články s invertovanou strukturou. Dostupnými technikami se pokuste modifikovat (pasivovat) a následně optimalizovat perovskitovou aktivní vrstvu ve struktuře fotovoltaického článku.
3. Interpretujte naměřené výsledky a to především z pohledu výsledné účinnosti konverze a dlouhodobé stability připravených perovskitových fotovoltaických článků.
4. Výsledky zpracujte do diplomové práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Kristina Babincová
student(ka)

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tématem této práce je pasivace aktivní vrstvy perovskitových solárních článků s invertovanou strukturou. Práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. Teoretická část popisuje zejména pasivaci a modifikaci perovskitové vrstvy a také charakteristické vlastnosti perovskitu včetně struktury a stability. Experimentální část se zabývá přípravou fotovoltaických článků s invertovanou strukturou. Pro charakterizaci fotovoltaických článků byly připraveny referenční vzorky a také články, kde byla jejich aktivní vrstva modifikována plazmatem. Nejvíce využívanou depoziční technikou pro přípravu vrstev byla metoda rotačního nanášení. Z provedených experimentů lze usoudit, že příprava vzorků a jejich následná modifikace za laboratorních podmínek nevede ke zlepšení finálních parametrů fotovoltaické konverze. Přesunutím přípravy vzorků a pasivace aktivní vrstvy do inertní atmosféry se podařilo vytvořit články s vyšší účinností (v porovnání s referenčním vzorkem), a to kolem 10 %. Další výhodou této modifikace aktivní vrstvy pomocí plazmatu je i to, že dochází také ke zlepšení stability připravených struktur, které i po několika dnech na vzduchu vykazují téměř 80 % původní účinnosti.

ABSTRACT

The topic of this work is the passivation of the active layer of perovskite solar cells with an inverted structure. The work is divided into theoretical and experimental part. The theoretical part describes in particular the passivation and modification of the perovskite layer as well as the characteristic properties of perovskite, including structure and stability. The experimental part deals with the preparation of photovoltaic cells with an inverted structure. For the characterization of photovoltaic cells, reference samples were prepared and their active layer was modified by plasma. The most used deposition technique for the preparation of layers was the spin coating method. From the performed experiments it can be concluded that the preparation of samples and their subsequent modification under laboratory conditions does not lead to the improvement of the final parameters of photovoltaic conversion. By transferring the sample preparation and passivation of the active layer to an inert atmosphere, it was possible to produce cells with higher efficiencies (compared to the reference sample), around 10 %. Another advantage of this plasma treatment of the active layer is that it also improves the stability of the prepared structures, which even after a few days in air show almost 80 % of the original efficiency.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskitový solární článek, pasivace, plazma, účinnost konverze, invertovaná struktura, inertní atmosféra, okolní podmínky, relativní vlhkost

KEYWORDS

Perovskite solar cell, passivation, plasma, power conversion efficiency, inverted structure, inert atmosphere, ambient conditions, relative humidity

BABINCOVÁ, K. *Pasivace aktivní vrstvy perovskitových solárních článků s invertovanou strukturou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2021. 51 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Janu Pospíšilovi, PhD. za jeho odborné rady, pomoc, trpělivost a vstřícný přístup, a to i v době pandemie Covid-19.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Teoretická část	7
2.1	Perovskity	7
2.2	Struktura perovskitu	8
2.3	Stabilita perovskitu	8
2.4	Pasivace/modifikace perovskitové vrstvy	10
2.4.1	Modifikace plazmatem	10
2.4.2	Pasivační metody pro vrstvy metalhalidových perovskitů	12
2.5	Perovskitové solární články s modifikací aktivní vrstvy	19
3	Experimentální část	28
3.1	Struktura fotovoltaického článku	28
3.2	Použité materiály	28
3.3	Příprava PVSK článků s invertovanou strukturou	31
3.3.1	Prvotní příprava referenčních vzorků s invertovanou strukturou	34
3.3.2	Příprava článků ošetřených plazmatem za laboratorních podmínek	35
3.3.3	Příprava článků ošetřených plazmatem v inertní dusíkové atmosféře	39
4	Závěr	46
5	Seznam použitých zdrojů	48

1 ÚVOD

Po mnoho let lidstvo používá fosilní paliva k uspokojení většiny energetické poptávky. Nicméně, s postupným úbytkem zásob těchto fosilních paliv a problémů s jejich spalováním (zhoršení kvality životního prostředí – vliv skleníkového efektu, znečištění ovzduší a vody, změna klimatu a s tím spojené zdravotní problémy atd.) je hledání nového alternativního zdroje energie intenzivnější a důležitější. S ohledem na tyto obavy lze fotovoltaickou sluneční energii považovat za jeden z nejslibnějších alternativních zdrojů energie. Pochází z hojného, čistého a bezpečného zdroje, negeneruje hluk a stále umožňuje výrobu elektřiny ve vzdálených oblastech. Sluneční energie je zdrojem téměř veškeré energie na Zemi. Slunce poskytuje naší planetě asi 10 000 krát více energie, než je naše globální denní spotřeba. Sluneční energie může být přeměněna na teplo, které může být přímo použito k ohřevu vody nebo k výrobě elektřiny prostřednictvím fotovoltaického jevu v solárních článcích. Základní složení solárního článku je založeno na dvou vrstvách polovodiče, jedna vrstva obsahující kladný náboj (p) a druhá obsahující záporný náboj (n), které při vystavení slunečnímu záření generují elektrický proud.

V současné době jsou solární články rozděleny do tří typů, a to: solární články první, druhé a třetí generace, které se v zásadě rozlišují podle materiálů a technologií používaných při jejich výrobě. Solární články první generace, jsou založeny na pn přechodu. Hlavním příkladem těchto článků jsou krystalické křemíkové solární články. Jedná se o dominantní technologii na současném trhu s účinností mezi 15–20 %. Tyto články v posledních letech zaznamenaly prudký pokles vzhledem k jejich vysokým nákladům na výrobu a instalaci. Solární články druhé generace nebo komerční tenké vrstvy jsou na bázi amorfního křemíku, CIGS (selenid mědi, indium, gallium), CdTe (tellurid kadmia) nebo CZTS (sulfid mědi, zinku, cínu). Mají nižší náklady ve srovnání s krystalickým křemíkem, přestože stále vyžadují výrobní procesy zahrnující vakuové a tepelné zpracování při vysokých teplotách. Mají nižší účinnost než solární články první generace. Články třetí generace, nebo vznikající tenké vrstvy, představují nejvíce prozkoumané současné technologie ve vědeckém světě. Jsou založeny na organických materiálech, barvivech, kvantových tečkách nebo perovskitech. Zahrnují také složitější struktury, jako jsou tandemové články.

Perovskity jsou známy už od 19. století. Posledních několik let přineslo rychlý a bezprecedentní vzestup nové třídy solárních článků třetí generace, založených právě na perovskitech. V současné době se aplikace těchto materiálů ve fotovoltaických zařízeních stala předmětem studia několika výzkumných skupin. Je prokázán značný vývoj ve struktuře solárních článků i v hodnotě účinnosti přeměny energie (PCE). Perovskitové solární články disponují dobrými magnetickými, optickými a elektronickými vlastnostmi. Dalšími unikátními vlastnostmi jsou například vysoký absorpční koeficient, možnost laditelnosti zakázaného pásu, jednoduchá příprava a syntéza nových krystalů a vrstev.

Současný vývoj perovskitových solárních článků směřuje ke zvyšování jejich stability, a je také řešena otázka toxicity olova. Klíčové je také zvyšování účinnosti solárních článků. Tato práce je zaměřena na zvyšování účinnosti perovskitových solárních článků pomocí modifikace aktivní vrstvy, a to pasivací nebo modifikací plazmatem. Celosvětové možnosti úprav plazmatem či pasivací jsou popsány v kapitole [1],[2].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Perovskity

Minerály s perovskitovou strukturou jsou jedny z nejhojnějších na Zemi. Nesou význam pro pochopení původu, vývoje a fungování naší planety. Další důležitou roli hrají v moderní technologii včetně ukládání jaderného odpadu, v solárních článcích a také se využívají jako supravodiče. Název perovskit byl dán novému minerálu z pohoří Uralu v roce 1839 na počest hraběte Lva (Leva) Alexejeviče Perovskii (1792–1856). Perovskii byl vášnivým sběratelem minerálů a byl vlivnou osobou při těžbě minerálů v Rusku [3].

Perovskit je relativně vzácný minerál na zemském povrchu (viz Obr. 1). Jeho nejčastější výskyt je jako doplňkový minerál v relativně neobvyklých alkalických vyvřelých horninách. Jedná se o horniny s nízkým obsahem křemíku a s vysokým obsahem alkalických kovů. Minerál se také vyskytuje ve „skarnech“, které se vytvářejí při kontaktu rušivých vyvřelých hornin s jejich venkovskými horninami, obvykle s vápenci [3].



Obr. 1: Perovskitové krystaly [4]

Využití perovskitu:

- Solární články,
- skladování radioaktivního odpadu,
- supravodiče,
- baterie,
- katalyzátory,
- lasery, magnety.

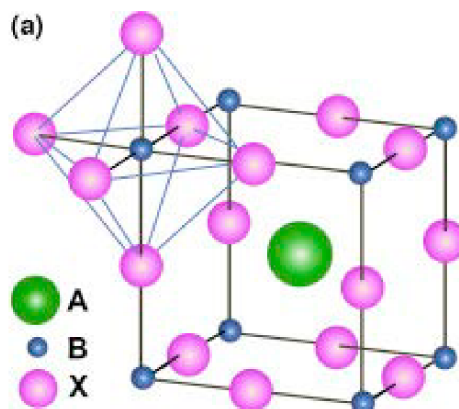
Perovskit v solárních článcích

V letech 2009 až 2019 došlo k úžasnému zlepšení účinnosti materiálů, které se využívají na přeměnu sluneční energie na energii chemickou. Účinnost perovskitových materiálů vzrostla z 3,8 na 28 %. Syntetické perovskity jsou organicko-anorganické sloučeniny obsahující halogenidy olova nebo cínu. Typickým příkladem je $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, kde X je chlor, brom nebo jod a CH_3NH_3^+ je methylamoniový iont. Sloučeniny tohoto typu se jeví velmi slibně v oblasti fotovoltaiky, což je v současnosti oblastí intenzivního výzkumu [3].

2.2 Struktura perovskitu

Perovskit je sám o sobě titaničitán, převážně složený z oxidu titaničitého se vzorcem CaTiO_3 . Je to typ minerálu z tzv. „superskupiny“. Tyto minerály mají velmi rozmanitý rozsah složení, které zahrnuje jak přírodní, tak syntetické sloučeniny [3].

Struktura perovskitu je nejčastěji kubická. Obecný vzorec je ABX_3 , přičemž A a B jsou kationty s různými oxidačními čísly a X je aniont. Organokovové halogeny perovskitů obsahují halogenový aniont X (Cl^- , I^- , Br^-). Organickým kationtem A je nejčastěji metyl-amonium, formamidinium nebo etyl-amonium. Menší kovový kationt B je nejčastěji kationt olova (Pb^{2+}). Z důvodu toxicity olova, je snaha o nahrazení tohoto prvku jinými kationty. Nejvyužívanější perovskitová vrstva v solárních článcích je metylamonium jodid olova (MAPbI_3). Kationt A leží ve středu jednotkové mřížky (buňky) perovskitu. Zatímco kationt B a anionty X jsou uspořádány v rozích a na okrajích. Kvůli stérickému bránění, které je způsobené různými kombinacemi poloměrů iontů, je jednotková mříž většiny perovskitů mírně zkreslená. Dokonalá kubická jednotková mříž je přítomna pouze v SrTiO_3 [5],[6].



Obr. 2: Krystalová struktura perovskitu [7]

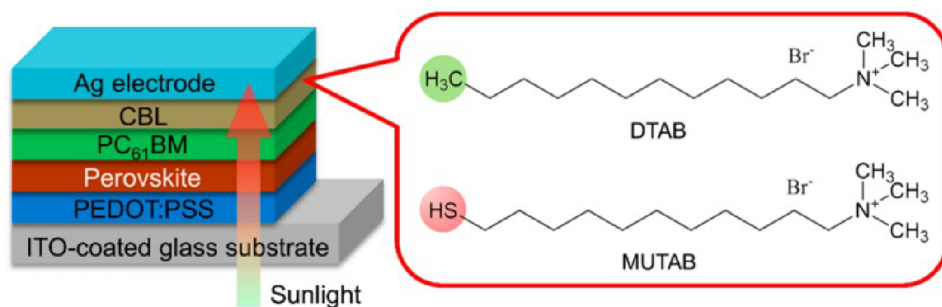
2.3 Stabilita perovskitu

Výkon perovskitových solárních článků se zvyšuje obrovským tempem, přičemž účinnost v současné době přesahuje 20 %. Tato technologie výroby energie je obzvláště slibná, protože je poměrně levně zpracovatelná. Aby byl tenkovrstvý solární článek/panel komerčně životaschopný, musí vyhovět testovacím normám IEC 61646 týkající se stability prostředí. V současné době je špatná stabilita perovskitových solárních článků překážkou komercializace. Hlavním problémem způsobující nestabilitu perovskitové vrstvy je kontakt s vlhkostí, je však důležité prozkoumat problémy se stabilitou u ostatních vrstev a rozhraní v zařízení. Mezi další faktory, které negativně ovlivňují stabilitu se řadí degradace kyslíkem, UV záření, elektrické pole a například vysoké teploty. Při problémech se stabilitou je potřeba nahlížet na zařízení jako na celý systém, a to kvůli vzájemně závislým vztahům mezi vrstvami, mezi něž patří: absorbér perovskitu, vrstva pro přenos elektronů (electron transport layer – ETL), vrstva pro přenos děr (hole transport layer – HTL), další vyrovnávací vrstvy a elektrody. Diskutuje se také o dalších problémech týkajících se stability zařízení, jako je hystereze vyvolaná měřením a požadavek na standardní testovací protokoly. Aby perovskitové solární články dosáhly požadované stability, musí se budoucí výzkum zaměřit na zlepšení vnitřní stability vrstvy absorbéru perovskitu, pečlivé navržení struktury zařízení a nalezení odolných zapouzdřovacích materiálů, které zařízení utěsní před vlhkostí [8],[9].

- Aby se dosáhlo komercializace a lepšího výkonu, je třeba řešit stabilitu perovskitových zařízení.
- Klíčovým faktorem je citlivost perovskitového materiálu na vlhkost.
- Je třeba vzít v úvahu stabilitu zařízení jako celku.
- Ke zlepšení stability je zapotřebí například zapouzdření a standardní testovací protokoly [8].

Jedním z hlavních problémových faktorů je vlhkost. Další faktor, který způsobuje degradaci je popsán v článku [10]. Problém nastává při dlouhodobém vystavení teplu a slunečnímu záření, kde při delším kontaktu postupně degradují. Podle daného výzkumu se prokázalo, že tato degradace je kvazi-reverzibilní. Lze ji výrazně snížit jednoduchými úpravami provozních podmínek solárních článků. Perovskitová zařízení byla studována pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) s methyলামoniem (MA), formamidiniem (FA) a MA_xFA_{1-x} trijodidem olova jako aktivními vrstvami. Ze studií EIS s proměnnou teplotou bylo zjištěno, že difúzní koeficient při použití iontů MA byl vyšší než při použití iontů FA. Strukturální studie využívající práškovou rentgenovou difrakci (PXRD) ukazují, že u $MAPbI_3$ dochází při provozních teplotách zařízení ke strukturální změně a mřížkové expanzi. Na základě studií EIS a PXRD je předpokládáno, že v $MAPbI_3$ převládající mechanismus zrychlené degradace zařízení na slunečním světle zahrnuje tepelně aktivovaný, rychlý iontový transport spojený s fázovým přechodem rozšiřujícím mřížku, což je usnadňuje absorpci infračervené složky slunečního spektra. Pomocí těchto zjištění bylo dokázáno, že zařízení vykazují výrazně zlepšenou životnost a stabilitu pod diodami emitující bílé světlo nebo pod solárním simulátorem s infračerveným mezním filtrem nebo s chlazením [10].

Ve studii [11] představují jednoduchou a účinnou metodu pro zvýšení výkonu a zároveň stability perovskitových solárních článků (PSC). Jedná se o začlenění kationtové povrchově aktivní látky (11 merkaptoundecyl) trimethylamoniumbromidu (MUTAB) zpracované v roztoku jako katodové pufové vrstvy (CBL cathode buffer layers). Výsledky ukazují, že thiolové funkční skupiny MUTAB mají tendenci reagovat s dopadajícími atomy Ag za vzniku kovalentních vazeb Ag-S, zatímco v případě methylové funkční skupiny dodecyltrimethylamoniumbromidu (DTAB) není pozorována žádná reakce. Důležité je, že přítomnost vazby Ag-S má na rozhraní pozitivní účinky, včetně snížení kontaktního odporu mezi aktivní vrstvou a Ag elektrodou, zlepšení okolní a tepelné stability a snížení prahové hodnoty perkolace ultratenké Ag vrstvy. Díky těmto požadovaným mezifázovým vlastnostem poskytuje neprůhledné zařízení vysokou účinnost přeměny energie (PCE) až 16,5 %, která je lepší než u zařízení s DTAB (7,9 %) a nejmodernějšími nanočásticemi CBL ZnO (11,0 %). Rovněž je představeno použití MUTAB CBL v semitransparentních (ST) solárních člancích s použitím ultratenké (8 nm) Ag vrstvy jako transparentní horní elektrody a je dosaženo pozoruhodné PCE 11,8 % s odpovídající průměrnou viditelnou průhledností (AVT) 20,8 %, což představuje nejvyšší účinnost přeměny energie, jaká kdy byla u ST PSC s podobným AVT. Ještě důležitější je, že výsledná zařízení mají dobrou stabilitu prostředí [11].



Obr. 3: Schematické znázornění struktury zařízení a chemických struktur materiálů CBL použitých v této studii [11]

2.4 Pasivace/modifikace perovskitové vrstvy

2.4.1 Modifikace plazmatem

Jedná se o ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů a popřípadě i neutrálních atomů a molekul. Je označován jako čtvrté skupenství hmoty. Výskyt plazmatu ve vesmíru více než 99 %.

Důležité vlastnosti plazmatu:

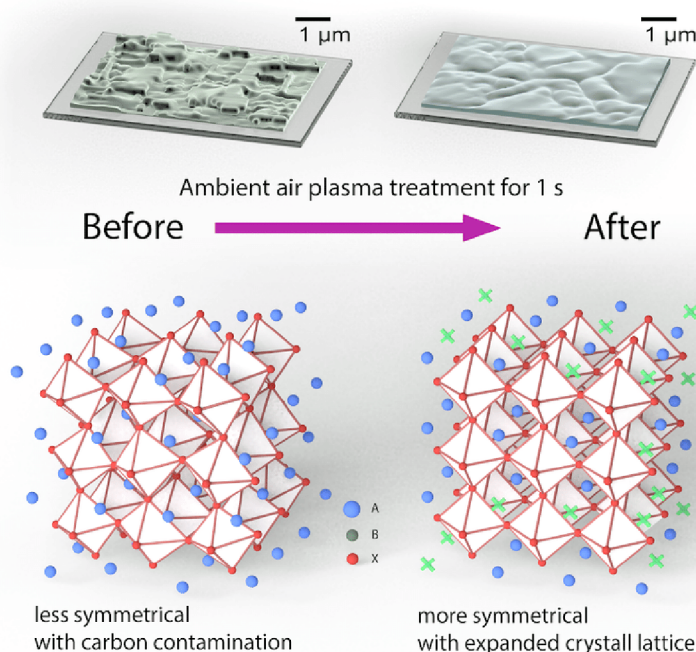
- je kvazineutrální, z důvodu obsahu stejného množství kationtů a aniontů,
- silně vodivé – obsahuje volné nosiče elektrického náboje,
- vykazuje kolektivní chování – reaguje jako celek na elektrická a magnetická pole.

Plazma vzniká odtržením elektronu z elektronového obalu atomů plynu, respektive ionizací (roztržením molekul) a to dodáním energie nebo srážkami mezi sebou. Energie, která je dodávána elektronům je nejčastěji elektrického původu. Nabitý elektron naráží do neutrálních částic. Může dojít ke dvěma typům srážek, a to ke srážkám elastickým, kdy dochází ke změně kinetické energie nebo ke srážkám plastickým, kdy vznikají excitované neutrální částice (ionty).

Existují dva typy, nízkoteplotní a vysokoteplotní plazma. Toto rozdělení je dáno několika parametry – teplota, stupeň ionizace (což je poměr počtu ionizovaných částic ku celkovému počtu částic) a střední energie částic. Tyto parametry mezi sebou úzce souvisí. Pokud se jedná o vysokoteplotní plazma teplota je vyšší, částice se pohybují rychleji, což způsobuje vyšší hodnotu střední energie (> 100 eV, řádově odpovídá 10^6 K) a zároveň je větší pravděpodobnost srážky molekul (vyšší stupeň ionizace). Teplota u nízkoteplotního plazmatu je nižší (pouze elektrony mají teplotu vyšší) a záleží na typu daného výboje. Stupeň ionizace je také nižší, a proto je většina molekul neutrální.

Mezi plyny využívané pro zažehnutí plazmatu se řadí inertní, kyslíkaté (O_2 , CO_2 , SO_2), dusíkaté a fluoridové (N_2 , NH_3 , F_2), uhlovodíkové (CH_4) a organosilikátové (silany, disilany). Inertní plyny se využívají hlavně díky velmi kvalitnímu a homogennímu plazmatu. Využívané jsou převážně Helium, Argon a Neon. Energie zde vzniká především srážkami. Tyto plyny se využívají se na rozprašování, předúpravy a čištění.

Plazma se využívá na úpravu vrstev, změnu povrchové energie, změnu přilnavosti a kohézích vlastností, změnu čistoty povrchu. Podstatou úpravy je změna struktury povrchu, změna povrchových vlastností po fyzikální stránce. Plazma neodstraní větší množství materiálu z povrchu, neimplementuje do povrchu ani ionty, ani atomy. Nemění také vlastnosti v objemu materiálu. Metoda ošetřování povrchu plazmatem je šetrná k životnímu prostředí [12],[13].



Obr. 4: Struktura perovskitu před a po ošetření plazmatem [14]

Na obrázku (Obr. 4) vlevo nahoře vidíme povrch před ošetřením. Vpravo nahoře je povrch ošetřen plazmatem po dobu 1 s (air plasma – plynem je vzduch). Vlevo dole vidíme strukturu před ošetřením, je méně symetrická a kontaminovaná uhlíkem. Vpravo dole je struktura po ošetření plazmatem po dobu 1 s. Po ošetření je vidět rozdíl v uspořádanosti struktury a také došlo k rozšíření krystalové mříže [14].

Nízkoteplotní plazma (Low-temperature plasma - LTP)

Nízkoteplotní plazma má charakteristické energie elektronů od několika eV do 10 eV s ionizačními stupni, které jsou obvykle malé, ale mohou dosáhnout až desítek procent při obloukovém výboji. Tyto energetické elektrony mohou efektivně generovat radikály, nabitě částice, excitované stavy a fotony. Místa na hranici plazmatu, zejména při nízkém tlaku, urychlují a dodávají iontové toky na nastavitelné energetické povrchy do stovek eV. Tyto iontové toky umožňují nástřik, leptání, aktivaci a nanášení povlaků nezbytných pro procesní zařízení, od leptání a nanášení materiálů při výrobě mikroelektroniky až po lékařské implantáty.

Zatímco mnoho úspěšných průmyslových aplikací plazmatu je založeno na výboji mikrovlnném a indukčně vázaném plazmatu, které pracují v blízkosti tepelné rovnováhy, většina nízkoteplotních plazmatů se výrazně liší od termodynamické rovnováhy. Přičemž teplota elektronů T_e je mnohem vyšší, než je teplota těžkých částic a teplota plynu T_g . Zdroje LTP mohou produkovat chemicky bohaté prostředí při pokojové teplotě, a to za nízkého i normálního tlaku. Jedná se o unikátní podmínku, která umožňuje nedestruktivní a prospěšné

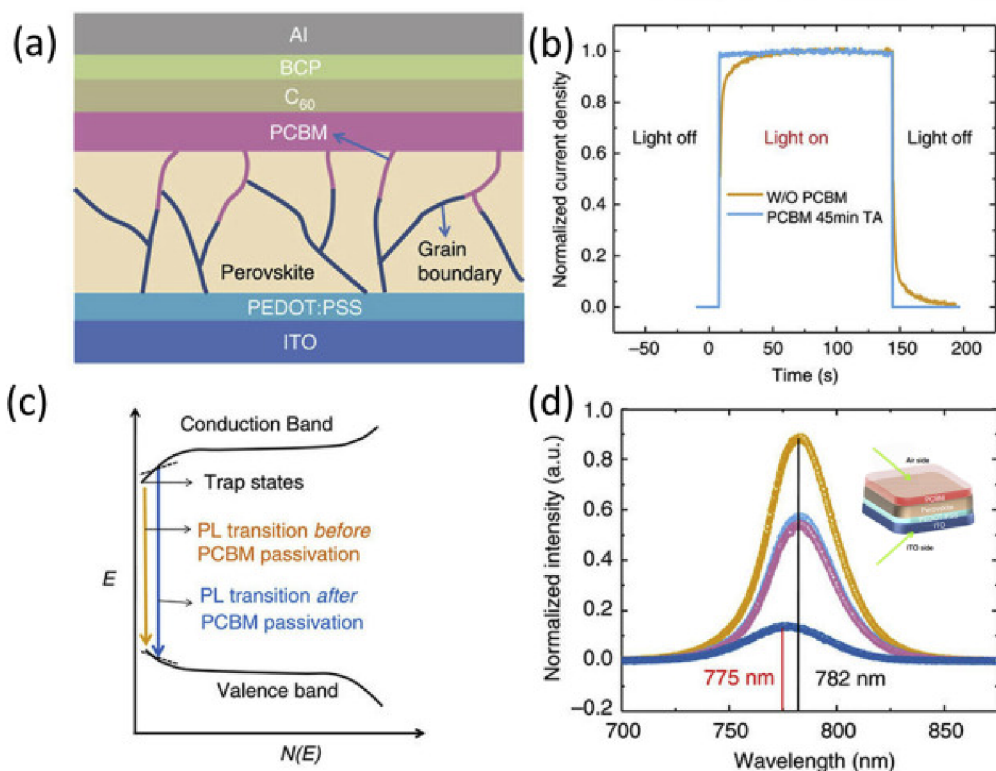
dodávání vysoce reaktivních plazmatických látek dokonce i na extrémně citlivé povrchy. Například celé odvětví mikroelektroniky, které tvoří technologickou základnu moderní společnosti, je umožněno příznivými interakcemi plazma-povrch, které ukládají a odstraňují materiály s rozlišením nanometrů při výrobě mikroprocesorů. Tento prospěšný kontakt s povrchy se nyní rozšiřuje na kapaliny a organické tkáně, které vedly k novému oboru plazmová medicína. LTP může také nedestruktivně a příznivě interagovat s povrchy uvnitř plazmy. Například s částicí nebo prachovým plazmatem nasyceným aerosolem, což mimo jiné umožňuje syntézu nanomateriálů. LTP lze také vytvářet a udržovat v kapalinách a bublinách kapalin. Nízkoteplotní plazma je nyní zkoumána z hlediska chemického zpracování, lékařských aplikací a také v souvislosti se životním prostředím.

Pole nízkoteplotního plazmatu je výjimečně interdisciplinární s velkými vědeckými otázkami, které mají dynamický rozsah, a ten je možná větší než kterákoli jiná oblast fyzikální vědy. Studium LTP sdružuje mnoho různých výzkumných oborů, jako je elektrodynamika, dynamika tekutin, přenos tepla, statistická fyzika, termodynamika, atomová a molekulární fyzika, věda o materiálech a povrchu, chemie, chemické inženýrství, elektrotechnika, ale dokonce i biologie a medicína [15].

2.4.2 Pasivační metody pro vrstvy metalhalidových perovskitů

Pasivace hranic zrn pomocí organických molekul a jejich derivátů

K dosažení vysokých hodnot PCE se do prekursoru perovskitu přidávají přísady, jako jsou deriváty fullerenu a methylester kyseliny fenyl-C61-máselné (PCBM), aby se vytvořila heterojunkční struktura. V článku [9] bylo popsáno, že aditivum PCBM zlepšuje extrakci náboje z perovskitu na PCBM a zvyšuje krystalinitu perovskitu. Vytváří také velké krystaly pro zlepšení přenosu elektronů. Fullerenové vrstvy se ukládají na perovskitových vrstvách, čímž dochází k potlačení nebo k úplné eliminaci hysterze a tím dochází ke zvýšení výkonu zařízení. Na perovskitový povrch je nanášena velmi tenká vrstva PCBM a následně se tato vrstva musí tepelně opracovat (tepelným žíháním). Během tohoto zpracování dochází k tomu, že PCBM difunduje do hranic zrn a také do povrchových defektů perovskitové vrstvy viz Obr. 5 (a). Efektivní zmírnění poruchových stavů touto metodou je zřejmé z významného zvýšení rychlosti fotoodporové odezvy Obr. 5 (b) a snížení hustoty depozitů stavů Obr. 5 (c). Výsledky fotoluminiscence na Obr. 5 (d) naznačují, že PCBM může pasivovat stavy pastí v blízkosti horního povrchu, anebo podél hranic zrn. Pasivace PCBM vede ke zlepšení elektronických vlastností perovskitových vrstev, včetně snížené rekombinace náboje rozhraní, delší životnosti nosiče náboje a větší mobility. Tohle přispělo ke zlepšení výkonu celého zařízení. Kromě toho se také uvádí, že vrstva vlastního fullerenu (C60) je účinnou pasivační látkou pro povrchové pasti perovskitových vrstev [16].

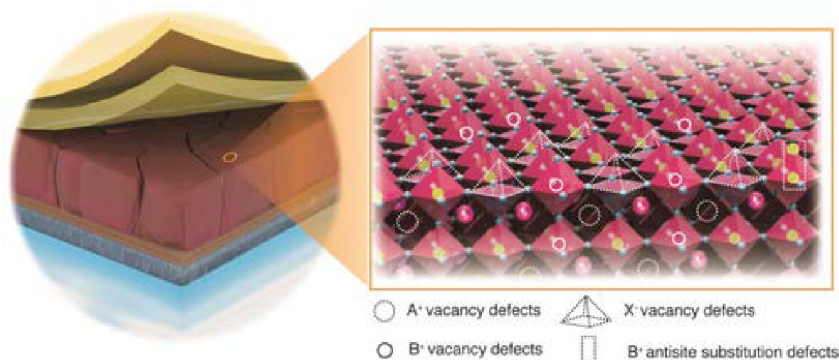


Obr. 5: (a) Schéma struktury zařízení s pasivační vrstvou PCBM. (b) Fotoproud po zapnutí a vypnutí dopadajícího světla u zařízení bez vrstvy PCBM (žlutá) a s vrstvou PCBM (modrá). (c) Schéma modrého posunu vrcholů fotoluminiscence (PL) v důsledku pasivačního efektu. (d) PL spektra vzorků po tepelném žhání vrstvy PCBM s 532 nm zeleným laserem jako zdroje buzení ze strany vzduchu (tmavě modrá), ze strany ITO (růžová) a vzorků bez vrstvy PCBM ze strany vzduchu (oranžová) a ze strany ITO (nebesky modrá) [16].

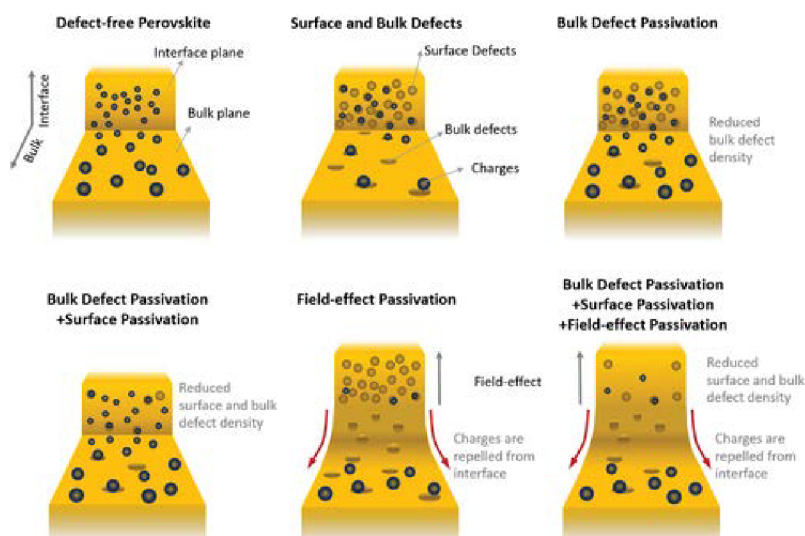
Povrchová pasivace a pasivace hranic zrn

V praxi, nezávisle na depoziční technice, se povrchy a hranice zrn (GB – Grain Boundary) perovskitů přizpůsobují několika defektům, jako jsou volná místa kationtů a antisite substituční defekty, jak je znázorněno na Obr. 6. Na úrovni zařízení elektron transportní a děrově transportní vrstva (ETL a HTL) pokrývá protilehlé perovskitové povrchy. Za skutečných provozních podmínek by měly být fotogenerované náboje přeneseny na tato příslušná rozhraní, následně prostřednictvím příslušných zásobníků kontaktů s co nejmenším odporem a rekombinací. Místní analýza fotoluminiscence však odhalila, že tato rozhraní mohou působit jako nežádoucí rekombinační místa, která nepříznivě ovlivňují napětí a procesy přenosu náboje na úrovni zařízení. K překonání povrchové rekombinace by měla být na rozhraních implementována přizpůsobená pasivační schémata. Toho lze dosáhnout typicky 1) chemickou pasivací a 2) pasivací polem řízenou (field-effect) nebo 3) kombinací obou. Obrázek (Obr. 7) ukazuje tři možné pasivační mechanismy. Při chemické povrchové pasivaci se hustota defektů snižuje, což vede ke snížené rychlosti rekombinace [17].

Při pasivaci řízenou polem jsou volné náboje (buď elektrony nebo díry) odpuzovány od rozhraní, což snižuje pravděpodobnost zachycení náboje na místech defektů. V ideálním případě by kombinace sytké a povrchové pasivace bez vyvolání odporových ztrát měla poskytnout nejlepší výkon PSC. Existují úspěšná schémata pasivace povrchu a GB, s ohledem na tyto hlavní přístupy. Jedná se o nestechiometrii, aditivní inženýrství a pokrytí fullerenovou či grafenovou vrstvou [17].



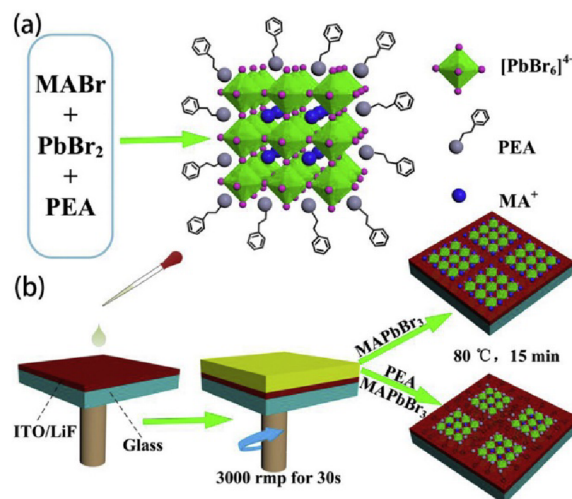
Obr. 6: Schematické znázornění typických PSC a podrobný pohled na možné povrchové vady na krystalech perovskitu, např. vsunutých, substitučních a volných místech.



Obr. 7: Náčrtky různých pasivačních mechanismů perovskitů. Dvě různé roviny představují objem a rozhraní. Modré koule představují náboje (elektrony nebo díry), zatímco jamky ukazují stavy pastí. Při hromadné a povrchové pasivaci lze NT snížit, zatímco u pasivace s efektem pole lze vyloučit náboje z rozhraní. Tyto dva mechanismy mohou také fungovat společně.

Povrchová pasivace fenylaminem

Dle studie [18] bylo zjištěno, že fenylamin účinně zlepšuje pokrytí a pasivuje povrchovou strukturu filmu MAPbBr₃. Dochází k začlenění fenylaminu (PEA) do systému methylamoniumbromidu olovnatého (MAPbBr₃), a dochází tak ke zlepšení výkonu zařízení.



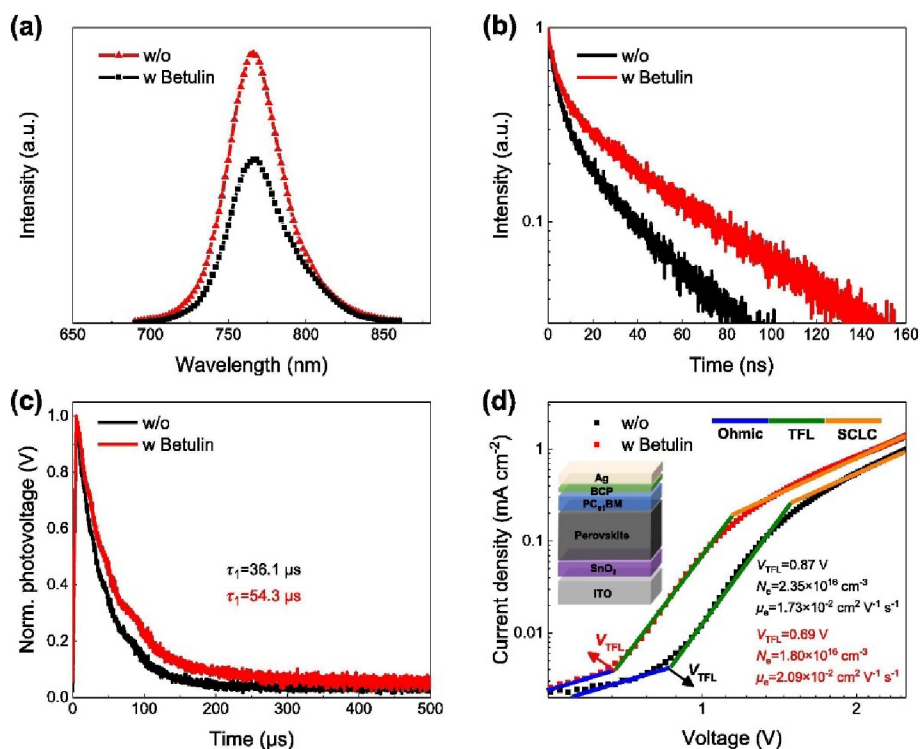
Obr. 8: Schematický diagram strukturní změny MAPbBr₃ po zavedení PEA

Při použití jednostupňového procesu je na Obr. 8, zobrazen schematický diagram strukturní změny MAPbBr₃ po zavedení PEA. V perovskitu (PEA) (MA) PbBr₃ je malá část trojrozměrného (3D) klastru MAPbBr₃ chráněna ionty PEA s dlouhým řetězcem, což výrazně zlepšuje stabilitu krystalové struktury MAPbBr₃. Uvádí se, že diskretní kvantová úroveň generovaná touto strukturou „kvantové jamky“ více napomáhá transportu selektivního nosiče. Jak je znázorněno na obr. b, bylo vyrobeno zařízení zavedením různých množství PEA do roztoku prekursoru MAPbBr₃, které se nanoslo odstřediváním na substrát oxidu indium a cínu (ITO). Daná vrstva byla pokryta tenkou vrstvou LiF a následně došlo k žhání. Morfologie povrchu a mikrostruktura perovskitového filmu mají zásadní dopad na výkonové parametry zařízení. Bylo zjištěno, že zavedení PEA zvyhodňuje tvorbu menších zrn, zvyšuje pokrytí fóliemi MAPbBr₃ a také pasivuje povrch zrn MAPbBr₃. Kromě toho může zavedení PEA také zlepšit stabilitu a výkon PeLED. Při optimalizovaném poměru MA a PEA bylo dosaženo maximální proudové účinnosti 9,81 cdA⁻¹ [18].

Pasivace defektů netoxickým biomateriálem Betulin

Betulin je biomateriál, který se využívá ve fotovoltaice k vytvoření vysoce kvalitní perovskitové vrstvy CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃). Chemicky se jedná o triterpenický dvojsytný nenasycený alkohol, který je obsažen zejména v bílém pigmentu břízy bělokore (lat. Betula pendula Roth). Jedná se o bílý krystalický prášek, který se získává z březové kůry za varu extrakcí chloroformem. Kromě fotovoltaiky se také používá ve farmaceutickém průmyslu a v kosmetice. V oblasti fotovoltaiky se pozitivní účinek využívá ke krystalizaci, povrchové elektronické struktury, stavy pastí a dále na mobilitu a stabilitu perovskitů. Aby byl dostatečně otestován jeho účinek na fotovoltaický výkon, byly vyrobeny články s invertovanou strukturou ITO/PTAA:F4TCNQ/PVSK/PCBM/BCP/Ag. Výsledky charakterizace PVSK článků prokázaly, že betulin účinně pasivuje nekoordinovaný Pb²⁺ prostřednictvím Lewisovy acidobazické reakce a stabilizuje perovskitové krystalové struktury vodíkovou vazbou.

Vodíkové vazby betulinu blokují methylaminové a halogenové ionty podél hranic zrn a na povrchu vrstvy, tím potlačují migraci iontů a dále stabilizují krystalovou strukturu perovskitu. Dochází k významnému zvýšení napětí naprázdno (V_{oc}), zkratového proudu (J_{sc}) a faktoru plnění (FF). Kromě toho se stabilita pasivovaného zařízení vůči vlhkosti, tepelnému a světelnému namáhání ve srovnání s původním zařízením zvyšuje. Výsledkem je, že PCE betulinem pasivovaného PSC se zvyšuje z 19,14 % na 21,15 % [19].

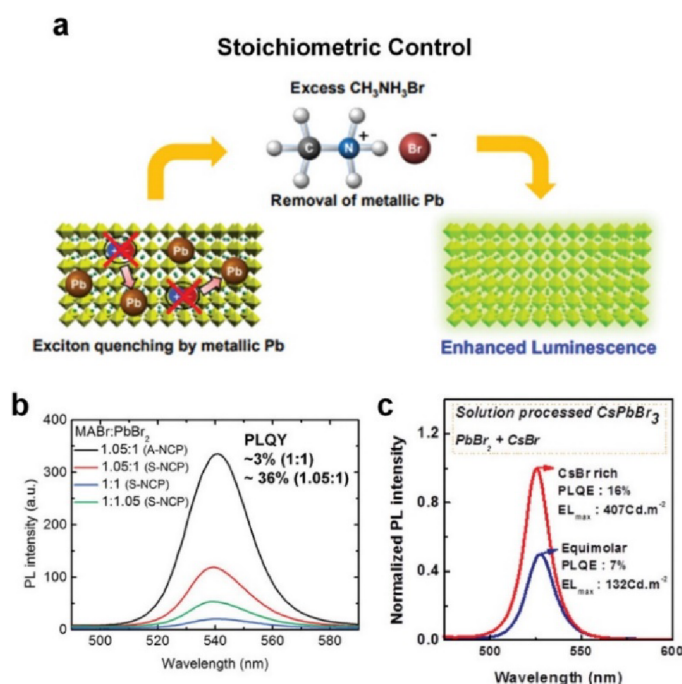


Obr. 9: (a) fotoluminiscenční spektra v ustáleném stavu. (b) TRPL spektra. (c) Normalizovaný rozpad TPV. (d) Tmavé křivky J-V zařízení pouze s elektrony.

Na obrázku (Obr. 9) jsou zobrazeny grafy stabilní fotoluminiscence (PL) a časově rozlišená fotoluminiscence (TRPL) perovskitových vrstev. Dále také graf rozpadu fotovoltaiiky a křivky J-V zařízení. V grafu se nachází vždy 2 křivky, před použitím betulinu a po modifikaci betulinem. Vylepšená hustota fotoluminiscence dokazuje, že betulin snižuje výskyt defektů a zlepšuje přenos náboje. Životnost PL se odhaduje přízpusobením rozpadu TRPL pomocí biexponenciální rovnice (viz článek [19]). U pasivované perovskitové vrstvy betulinem je doba života nosičů náboje větší než u původní perovskitové vrstvy, což dokládá obrázek (viz. Obr. 9). Doba života nosičů náboje při rychlém rozpadu dosahuje hodnot $\tau_1 = 4,19$ ns a pomalá doba života nosičů náboje je $\tau_2 = 49,48$ ns u zařízení, které bylo modifikováno betulinem. Naopak u původní perovskitové vrstvy byly dosaženy tyto hodnoty $\tau_1 = 3,64$ ns, $\tau_2 = 30,68$ ns. Prodloužená životnost rozpadu nosiče naznačuje tvorbu vysoce kvalitních perovskitových vrstev s nižší hustotou pastí, což dále dokazuje, že betulin je účinným pasivačním materiálem defektů. Graf (c) představuje fotovodivostní metodu (TPV). Původní zařízení má životnost nosiče náboje 36,1 μ s a z grafu je zřejmé, že pasivované zařízení vykazuje delší životnost 54,3 μ s. To ověřuje, že po modifikaci betulinem byla potlačena rekombinace náboje [19].

Kontrola stechiometrie reaktantů

Stechiometrie reakce určuje kvantitativní vztah mezi látkami, které se účastní chemických reakcí. Metalhalidové perovskity (MHP) se vzorcem ABX_3 se tvoří stechiometrickou reakcí 1:1 mezi AX a BX_2 . Ačkoli se používá stechiometrické množství prekurzorových roztoků, perovskitové vrstvy obsahují atomy kovového Pb, které způsobují luminiscenční zhášení. Proto se nestechiometrické prekurzorové roztoky používají ke zlepšení optických vlastností MHP a účinnosti PeLED (LED zařízení založená na perovskitech). Například vrstva $MAPbBr_3$ vytvořená s přebytkem MABr ($MABr:PbBr_2 = 1,05:1$) vykazovala mnohem vyšší intenzitu fotoluminiscence a fotoluminiscenční kvantový výtěžek než u vrstvy $MAPbBr_3$ získané stechiometrickou reakcí, což naznačuje, že zahrnutí kovových atomů Pb do vrstvy je potlačeno přebytkem MABr (Obr. 10 a, b). Podobně použití přebytku CsBr k vytvoření vrstvy $CsPbBr_3$ snižuje pravděpodobnost vzniku volných míst bromidů a zahrnutí kovového Pb. Vrstva $CsPbBr_3$ vyrobená s přebytkem CsBr ($CsBr:PbBr_2 = 2:1$) vykazovala zvýšenou intenzitu fotoluminiscence a fotoluminiscenčního kvantového výtěžku ve srovnání s vrstvou $CsPbBr_3$ vyrobenou stechiometrickou reakcí (Obr. 10 c) [20].



Obr. 10: a) Stechiometrická kontrola s použitím přebytku MABr vzhledem k $PbBr_2$ k potlačení zhášení luminiscence, a to snížením kovových atomů Pb ve vrstvě $MAPbBr_3$. b) Fotoluminiscenční intenzity $MAPbBr_3$ vrstev vyrobených s různými molárními poměry MABr: $PbBr_2$. c) Výkon PeLED na základě vrstev $CsPbBr_3$ s přebytečným CsBr a bez něj [20].

Lewisovy báze jako pasivační materiály

Lewisovy báze se běžně používají jako pasivační materiály pro metalhalidové perovskity. Lewisovy báze mají volný elektronový pár, který se nepodílí na vazbě, zatímco Lewisovy kyseliny mají prázdný orbital, který může přijmout elektronový pár, což má za následek Lewisovu reakci kyselina-báze. V perovskitech jsou olovnaté ($Pb_2 + PbX_2$) a amonné složky ($-CN_3^+$) klasifikovány jako Lewisovy kyseliny, kde na základě jejich schopnosti přijímat elektronový pár z halogenidových aniontů (X^-) působících jako Lewisovy báze. Kromě halogenidových aniontů mohou rozpouštědla a přísady v roztoku prekurzoru perovskitu, jako

je dimethylsulfoxid, N-methyl-2-pyrrolidon, močovina a thiomčovina, působit jako Lewisovy báze tím, že darují elektrony složkám Lewisovy kyseliny. Vady v MHP mohou být pasivovány kompenzací částečných nábojů prostřednictvím interakcí Lewisova kyselina-báze. Lewisovy báze mohou pasivovat kladně nabitě podkoordinované ionty olova vyplývající z halogenidových volných míst, a to darováním elektronů. Mezi Lewisovy báze, které se používají jako pasivační materiály se řadí aminy ($-\text{NH}_2$), hydroxyly ($-\text{OH}$), karboxyly ($\text{C}=\text{O}$), karboxyly ($-\text{COOH}$), a deriváty fosfinoxidů ($\text{P}=\text{O}$). Tyto materiály byly použity k účinné pasivaci defektů perovskitů, což vedlo ke zvýšenému výkonu i stabilitě MHP a zařízení na nich založených. Následná úprava aminovými deriváty pasivuje volná místa bromidů na horním povrchu vrstvy MAPbBr_3 , což má za následek zlepšení optických vlastností a také účinnost a stabilitu PeLED. Pokud je přidán poly(ethylenoxid) (PEO) do prekurzorového roztoku CsPbBr_3 , může pasivovat ionty Pb^{2+} na povrchu krystalu. To bylo potvrzeno infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR) [20].

Amonné nebo halogenidové soli jako pasivační materiály

Lewisova kyselina s amino skupinou může pasivovat halogenidové anionty PbX_6 -oktaedru prostřednictvím interakcí vodíkových vazeb se třemi halogenidovými anionty. Do roztoku prekurzoru perovskitu byly zavedeny objemné halogenidy amonné za účelem výroby kvazi-2D perovskitových vrstev se sníženou velikostí zrna. Jodidové anionty v PEAI tvoří oktaedry PbI_6^- , zatímco PEA^+ odděluje 3D perovskitovou strukturu do vrstvené kvazi-2D perovskitové struktury pomocí vodíkové vazby s jodidovými anionty. Butylamonium (BA^+) může navíc pasivovat hranice zrn pomocí vodíkové vazby s halogenidovými ionty a také může bránit růstu krystalů uzavřením jejich povrchu, takže velikost zrn perovskitu se zmenší. Kromě amonných halogenidů byly do prekurzorových roztoků nebo antisolventů zavedeny aminové deriváty schopné pasivace Lewisových kyselin. *Chen a kol.* zavedl 2-fenoxyethylamin (POEA) do roztoku prekurzoru MAPbBr_3 , což mělo za následek povrchovou pasivaci získané vrstvy MAPbBr_3 a vytvoření vrstevnaté struktury při použití vysoké koncentrace POEA. POEA může být protonován za vzniku 2 - fenoxyethylamonia (POEA^+) iontů v roztoku prekurzoru MAPbBr_3 v důsledku následující reakce (1)

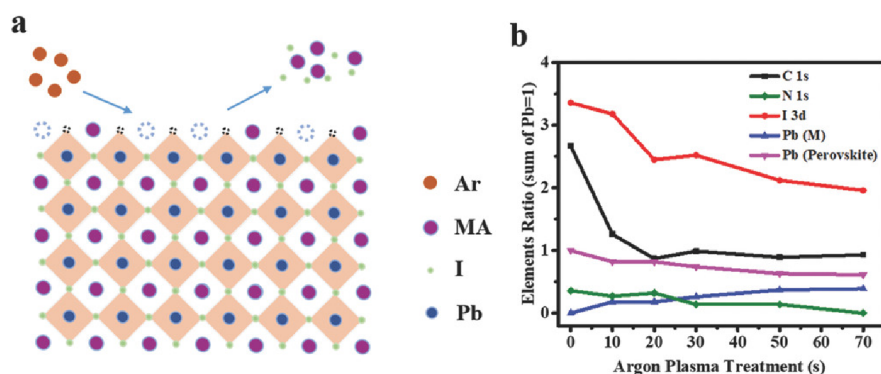


Zbývající POEA může pasivovat podkoordinované ionty olova, zatímco POEA^+ může interagovat s bromidovými anionty prostřednictvím vodíkové vazby. Navíc postdepozice tetraethylamoniumbromidu (TEABr) vedla k pasivaci jak povrchových prázdných míst, tak hranic zrn ve vrstvách MAPbBr_3 , což vedlo ke zvýšení fotoluminiscenčního kvantového výtěžku vrstvy MAPbBr_3 a zlepšení účinnosti PeLED. Jako pasivační materiály byly použity i deriváty aminokyselin. Deriváty aminokyselin mají amonný iont (NH_3^+) a karboxylový iont ($-\text{COO}^-$) v jedné molekule, a proto mohou současně pasivovat jak negativně, tak pozitivně nabitě defekty. Přidání bifunkční kyseliny 5-aminovalerové (Ava) k roztoku prekurzoru MAPbBr_3 umožňuje tvorbu kvazi-2D perovskitových vrstev, a to díky zesíťování oktaedrické struktury PbI_6^- vodíkovou vazbou ($\text{NH}_3^+-\text{Br}^-$) a koordinační vazbou ($\text{COO}-\text{Pb}$). Kromě toho mohou být na spodní vrstvě ZnO vytvořeny monovrstvy aminokyselin, aby se usnadnila nukleace vrstvy MAPbBr_3 , a to ukotvením ke karboxylátovým skupinám na povrchu ZnO . Výsledkem je snížení mezifázových defektů perovskitové vrstvy [20].

2.5 Perovskitové solární články s modifikací aktivní vrstvy

Perovskitové solární články (PSC) budí velký zájem jako zařízení na přeměnu solární energie nové generace, a to díky jejich jednoduché výrobě a vysoké účinnosti přeměny energie. Teoretická maximální účinnost PSC je odhadována na přibližně 33 %. V tomto ohledu (účinnost) vyniká oproti konvenčním barvivy sensibilizovaným solárním článkům (DSSC) [21].

V tomto článku [22] je studováno využití argonového plazmatu na vylepšení povrchové vrstvy perovskitu, aby došlo k zvýšení účinnosti článků. Povrchové složení perovskitových vrstev je velmi citlivé na zpracování (těchto vrstev). Může se lišit od optima, kterého chceme dosáhnout, tím, že vytváří nežádoucí vady na povrchu vrstvy. Výsledky poté ukazují ztrátu účinnosti solárních článků a nízkou rychlost odezvy ve fotodetektorech. Před nanesením pasivační vrstvy se zavádí úprava argonovým plazmatem. Díky tomu dochází k modifikaci složení povrchu úpravou poměru organických a anorganických složek, a také vad. Tento krok může účinně zlepšit shromažďování náboje přes rozhraní perovskitů a elektrod potlačením rekombinace náboje. Perovskitové solární články s úpravou pomocí argonového plazmatu poskytují vyšší účinnost a to až 20,4 % a perovskitové fotodetektory mohou dosáhnout své nejvyšší rychlosti odezvy, která je omezena pouze pohyblivostí nosiče. Například velký zájem ve výzkumu solárních článků přitahoval organicko-anorganický halogenid perovskit (OIHP), a to díky svým slibným optoelektronickým vlastnostem. Mezi tyto vlastnosti patří velký koeficient absorpce světla, vysoká mobilita nosiče náboje a dlouhá životnost rekombinace nosiče. Výkon konverze energie OIHP solárních článků rychle vzrostl, a to z 3 % v počáteční fázi na více než 20 % (po několikaletém vývoji). Ukazuje se, že pasivace vad na povrchu vrstvy hraje důležitou roli při zvyšování účinnosti. Ošetření argonovým plazmatem se prokázalo jako účinný způsob jemného doladění povrchu tenké vrstvy perovskitu (jednotlivých krystalů). Argonové plazma dokáže účinně odstranit organickou složku povrchu perovskitu, která sjednocuje vady. Po ošetření zůstává pouze povrch vrstvy perovskitu bohatý na olovo a zlepši se pasivační účinek nanášení pasivační vrstvy [22].



Obr. 11: a) Schéma ošetření Ar plazmatem povrchu MAPbI₃ na odstranění MAI a exponování povrchu bohatého na olovo. b) Poměr prvků perovskitových vrstev ošetřených Ar plazmatem pro různou dobu (10, 20, 30, 50 a 70 s) [22].

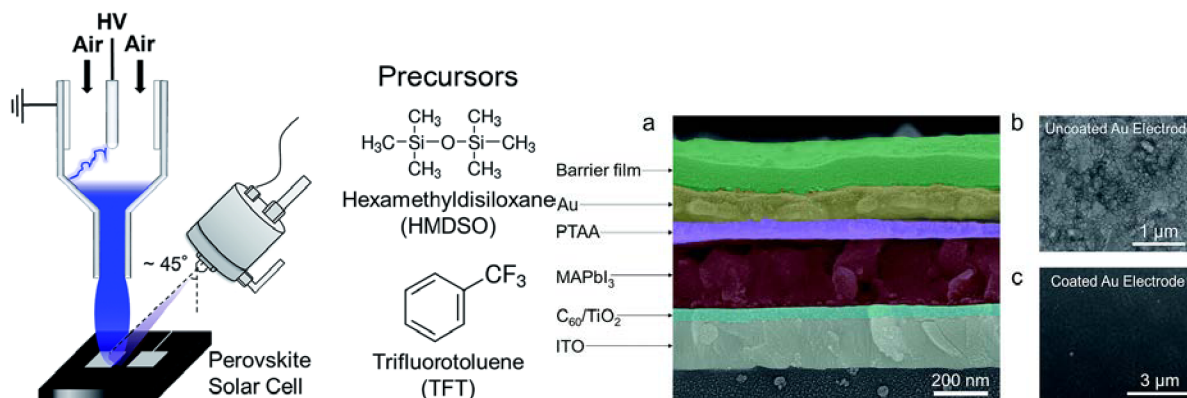
Tato studie [21] se zabývá tématem zvýšení účinnosti perovskitových solárních článků (PSC) úpravou povrchu FTO substrátu (sklo potažené oxidem cínu, dopovaného fluorem) využitím plazmatu za atmosférického tlaku. Modifikace povrchové vrstvy FTO vyžadovala několik „výzev“, jako kontrolu homogenity (kompaktnosti) blokační vrstvy, odstranění děr a nanesení husté vrstvy. Tato strategie umožňuje potlačení rekombinace náboje na rozhraní mezi FTO substrátem a dírou vodiče. Pomocí analýzy elektrochemické impedanční spektroskopie bylo zjištěno, že ošetření plazmatem zvýšilo odpor přenosu náboje mezi FTO a děrovým vodičem z 95,1 Ω na 351,1 Ω , což ukazuje na zvýšený odpor vůči zpětné reakci elektronů. Analýza při napětí naprázdno odhalila, že modifikací povrchu FTO substrátu ošetřením plazmatem se zvýšila časová konstanta z 6,44 ms na 13,15 ms. Účinek je připisán potlačení rychlosti rekombinace elektronů. Perovskity založené na nově vyvinuté elektrodě měly o 39 % vyšší účinnost než referenční zařízení. Získané výsledky proto poskytují přímý důkaz ve prospěch rozvinuté strategie (studie) [21].

- Ošetření substrátu FTO plazmatem prokazatelně zvyšuje účinnost perovskitových solárních článků.
- Po ošetření plazmatem se povrch stává superhydrofilním.
- Superhydrofilní povrch zajišťuje rovnoměrné pokrytí TiO_2 (blokuující/blokační vrstva) bez děr (místa, kde by mohl vést zkratový proud).
- Propustnost FTO/blokuující vrstvy (BL) ošetřené plazmatem je vyšší než původní FTO/BL.
- Elektronová rekombinace je snížena díky vysoké kvalitě TiO_2 BL [21].

Tento článek [14] pojednává o organicko-anorganických halogenidových materiálech. Tyto materiály jsou považovány za vynikající na výrobu aktivní vrstvy v oblasti vysoce účinných a levných fotovoltaických zařízeních. Tento příspěvek ukazuje, že ošetření nízkoteplotním plazmatem (vzduchovým plazmatem – air plasma) organicko-anorganické halogenidové vrstvy perovskitu je slibnou technikou řídicí optoelektronické změny povrchu, tím, že dochází ke změně poměru organických a anorganických složek. Ošetření perovskitových vrstev plazmatem bylo prováděno s vysokou hustotou výkonu (25 kW/m^2 a 100 W/cm^3) difúzním koplánárním povrchovým bariérovým výbojem (DCSBD) při 70 $^\circ\text{C}$ za přístupu vzduchu. Výsledky ukazují, že krátká doba ošetření plazmatem (1 s, 2 s a 5 s) vedla k poměrně velkému zvětšení velikosti zrn, avšak delší doba ošetření plazmatem (10 s a 20 s) vedla k leptání povrchu. Energie zakázaného pásu perovskitových vrstev souvisí s dobou plazmového ošetření. Krátká doba ošetření (≤ 5 s) vedla k rozšíření zakázaného pásu z $\sim 1,66$ to 1,73 eV, zatímco dlouhá doba ošetření vedla k zúžení zakázaného pásu na cca 1,63 eV a rychlé degradaci vrstvy kvůli jejímu naleptání. Po krátkodobém ošetření plazmatem povrchová analýza prokázala, že se vrstva stala homogenní a vytvořila vysoce orientovanou strukturu. Avšak prodloužení ošetření vedlo k morfologickým změnám a částečnému leptání povrchu vrstvy. Zde uvedený postup plazmového ošetření se zabývá důležitými „výzvami“ v současných perovskitových člancích. Snahou je vylepšit optoelektronické vlastnosti článků a vyrobit homogenní perovskitové vrstvy [14].

Organokovové halogenidové perovskity vykazují pozoruhodné optoelektronické vlastnosti s vysokou tolerancí k chybám. Umožňují výrobu levných a vysoce účinných fotovoltaických zařízení. Modelování nákladů předpovídá, že perovskitové moduly budou na výrobu levnější než křemíkové (c-Si). Životnost perovskitových solárních modulů v současné době omezuje jejich chemická nestabilita, citlivost na vlhkost a mechanická křehkost. Výzkum začal věnovat pozornost účinnosti, která je nyní až 22 %, ale také zlepšení stability, například při zvýšených teplotách nebo za provozu daného zařízení.

Podle článku [23] jsou vyráběny submikronové organokřemičitanové bariérové vrstvy (rychle a na vzduchu) pomocí škálovatelného sprejového plazmového procesu, který zlepšuje jak stabilitu, tak účinnost perovskitových solárních článků. Využívá se nízkoteplotního plazmatu (LTP), aby nedošlo k poškození níže nanesených vrstev. Oxidace a teplo z plazmatu zlepšují výkonnost zařízení, a to zlepšením mezifázového kontaktu i vodivosti děrové vrstvy. Tloušťka bariérových fólií je laditelná a transparentní v celém viditelném spektru. Morfologie a hustota bariéry se zlepšují přidáním prekurzoru na bázi fluoru. Zařízení se submikronovými povlaky vykazovala zlepšení stability a udržovala 92 % své počáteční účinnosti přeměny energie po více než 3000 hodinách v suchém teplu (85 °C, 25 % RH). Zařízení byla rovněž odolná vůči degradaci za simulovaných provozních podmínek nepřetržitého vystavení účinkům světla, tepla a vlhkosti. Rentgenová difrakční měření prováděná při zahřívání ukázala, že bariérová vrstva zpomaluje tvorbu PbI_2 . Bariérové vrstvy jsou také kompatibilní s pružnými zařízeními, nevykazují žádné známky praskání nebo delaminace po 10 000 cyklech ohybu na 127 μm substrátu s poloměrem ohybu 1 cm [23].



Obr. 12: Bariérová depoziční metoda (vlevo) a fotografie ze SEM mikroskopu (vpravo)

Na obrázku vlevo je zobrazena metoda, která je popsána v tomto článku. Jedná se o bariérovou depoziční metodu s variací rychlého zpracování plazmatu jeho rozprašováním (RSPP). Jako bariérové prekurzory byly použity HMDSO a TFT. Byly smíchány a rozprašovány na přední hranu plazmy stlačeného vzduchu. Tento sprej a plazma byly rozprostřeny přes celé zařízení za účelem vytvoření submikronových bariérových vrstev. Na obrázku vpravo je zobrazena SEM mikrofotografie perovskitových solárních článků s bariérovou vrstvou a bez ní. (a) Mikrofotografie průřezu falešně zbarveného svazku solárních článků perovskitu s horní bariérou o tloušťce přibližně 100 nm (OBT50). (b) Mikrofotografie zlaté elektrody shora dolů. Na horní straně je zařízení před potažením bariérovou vrstvou, prokazující její vlastní drsnost. (c) Zlatá elektroda po potažení bariérovou vrstvou, která je méně drsná [23].

U perovskitových solárních článků (PSC) byla prokázána bezprecedentní účinnost přeměny energie, avšak jejich stabilita a spolehlivost pro dlouhodobé využívání jsou i nadále výzvou. V článku [24] je popsána účinná a praktická metoda k překonání problémů se stabilitou zařízení PSC. Je vyvinuta metoda ošetření plazmatem CF_4 , jejíž výsledkem je vytvoření robustní vrstvy $C-F_x$ pokrývající zařízení PSC, čímž je poskytnuta ochrana solárnímu článku během provozu. Perovskitové solární články vystavené tomuto procesu (fluorace) vykazovaly vynikající stabilitu ve vodě, na světle i na vzduchu. Po ponoření do vody i po určité době nevykazovaly relativně žádnou znatelnou degradaci. Fluorační proces neměl žádný vliv na morfologii a elektrické vlastnosti horní vrstvy Spiro-OMeTAD. To vedlo k účinnosti konverze energie 18,7 %, což je totožné s původní účinností PSC. Při nepřetržitém osvětlení Xe lampou (AM 1,5 G, 1 slunce) na vzduchu po dobu 100 hodin prokázaly fluorované PSC 70 % počáteční účinnosti přeměny, což je o 4000 % vyšší než u původních zařízení PSC. Výzkumní pracovníci věří, že tento průlom bude mít významný dopad na přechod PSC do aplikací ve skutečném světě [24].

PEDOT: PSS jako elektrody pro perovskitové solární články bez ITO, šetrné k životnímu prostředí jsou popsány v článku [25]. Transparentní elektrody z PEDOT: PSS nabízejí velký potenciál jako levná alternativa k drahému oxidu indiu cínu (ITO). Silné kyseliny se však obvykle používají ke zvýšení vodivosti PEDOT: PSS, jsou složité na zpracování a je problém z hlediska životního prostředí. Tato práce představuje ekologický přístup bez kyselin a vede ke zvýšení vodivosti PEDOT: PSS pomocí úpravy plazmatem s lehkým kyslíkem a následnému ošetření. Bylo zjištěno, že ošetření plazmatem významně snižuje odpor vrstvy PEDOT: PSS z 85 na pouhých 15 Ω/sq , což znamená nejvyšší zaznamenanou vodivost 5012 S/cm pro PEDOT: PSS. Plazmatem ošetřený PEDOT: PSS vedl k účinnosti perovskitových solárních článků bez ITO 10,5 %, což je nejvyšší uváděná účinnost pro perovskitové solární články bez ITO s elektrodou PEDOT: PSS, která vylučuje použití ošetření kyselinou. Tento výzkum představuje první ukázkou této technologie. Navíc, PEDOT: PSS umožnil lepší extrakci náboje z perovskitových solárních článků a sníženou hysterezi v grafech v závislosti proudové hustoty na napětí (J–V) [25].

Rychlá oxidace děrově transportní vrstvy v perovskitových solárních člancích nízkoteplotním plazmatem je popsána v článku [26]. Je zde popsána oxidace vrstev transportní vrstvy (HTL) v perovskitových solárních člancích pomocí plazmatické směsi kyslík/argon. Tato strategie nabízí slibný přístup pro jednoduchou, hromadnou výrobu a další průmyslové aplikace. Ve srovnání s konvenčním procesem oxidace přes noc, stačí pro solární články se strukturou FTO/ETL/perovskit/HTL/Au pouze 10 s ošetřit plazmatem (směsí kyslík/argon). To prokazuje vysokou účinnost přeměny energie. Zjistilo se, že vysoká koncentrace atomového kyslíku vytvářeného při oxidaci HTL v plazmatu zlepšuje vodivost a mobilitu, a proto je procesní doba značně zkrácena. Tento nový přístup je kompatibilní s nepřetržitou hromadnou výrobou a je vhodný pro výrobu velkoplošných perovskitových solárních článků v budoucnosti [26].

Vlastnosti perovskitových vrstev $CH_3NH_3PbI_3$ ošetřených plazmatem na bázi atmosférického vodíku jsou popsány ve studii [27]. Díky jedinečným vlastnostem organicko-anorganických hybridních perovskitových vrstev je proces vytváření vzorů velmi náročný. V této studii je popsána metoda leptání perovskitové vrstvy za použití plazmového ošetření obsahujícího atmosférický vodík. Je zde ilustrováno úspěšné leptání perovskitových vrstev $CH_3NH_3PbI_3$ na

skleněných substrátech. Vrstvy perovskitu se zpracovávají (ošetřují) po různou dobu od 2 do 300 s. Na základě morfologie vrstvy po danou dobu ošetření se rozlišují 3 typy – krátká doba ošetření (méně než 10 s), střední (do 180 s) a dlouhá (>180 s). Přestože je počátek časných modifikací pozorován po 10 s ošetření, objemové vlastnosti vrstvy zůstávají stejné. Po 30 s ošetření jsou v celé vrstvě pozorovány nanočástice. Když se plazmové ošetření provádělo delší dobu, tj. 180 a 300 s, některé částice se aglomerovaly a vytvořily relativně velké shluky. Morfologické a chemické vlastnosti plazmaticky ošetřených vrstev jsou analyzovány pomocí různých analytických zařízení, jako je rastrovací elektronový mikroskop (SEM), transmisní elektronový mikroskop (TEM), rentgenová spektroskopie dispergovaná energií spojená se SEM nebo TEM (EDS-SEM a EDS-TEM) a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) [27].

- Při krátké době ošetření (2, 5 a 10 s) jsou pozorovány díry mezi částicemi (v materiálu vrstvy), které se zvětšují s rostoucí dobou plazmového ošetření. Při krátkých expozičních intervalech se plazmatickým působením mění pouze povrch vrstvy. V tomto případě zůstávají objemové vlastnosti vrstvy stejné. Když je vrstva zpracovávána po dobu 10 s, je pozorováno určité zvětšení velikosti děr; do 30 s však nejsou žádné významné změny.
- Pokud je doba zpracování upravena na 30 a 60 s, označuje se jako „střední“. V tomto kroku je pozorována aglomerace částic. Je prokázáno, že v delších časech zpracování se aglomerované shluky zvětšují a současně se ztrácí větší část vrstvy. V tomto kroku způsobeném odplyněním dochází k tvorbě nanočástic.
- Dalším krokem je dlouhá doba ošetření plazmatem. Doba zpracování přesahuje 180 s. Aglomerované částice jsou silně leptané. Když se vzorky ošetřují delší dobu, například >180 s, změní se koncentrace atomů olova a jodu [27].

V článku [9] je diskutovaným tématem stabilita a účinnost perovskitových solárních článků (PVSK) ve spojitosti s pasivací hranic zrn molekulární přísadou. Přestože $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) perovskitové solární články mají potenciál ve fotovoltaických aplikacích, ještě nejsou zcela připraveny ke komercializaci. Důvodem je špatná chemická stabilita perovskitů, mohou být degradovány kyslíkem, UV zářením, vlhkostí, elektrickými poli a vysokými teplotami. Molekuly kyslíku difundují do perovskitových zařízení a degradují jejich aktivní vrstvy a vyrovnávací vrstvy pod UV zářením. Typickým materiálem pro transport elektronů v PVSK je vrstva TiO_2 . Kyslík adsorbuje a podléhá elektronovým přenosovým reakcím s vrstvou TiO_2 , což má za následek vznik různých komplexů, které indukují ohýbání pásu a tvorbu stavů pasti. Vlhkost indukuje hydrataci $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ za vzniku $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nebo $(\text{MA})_4\text{PbI}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Elektrické pole způsobuje migraci iontů, což vede k akumulaci náboje v blízkosti elektrod, a to způsobuje tlakové napětí a hysterezi. Vysoké teploty způsobují objemovou expanzi aktivní vrstvy a podporují difúzi vlhkosti a kyslíku, a také rozklad $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na PbI_2 , HI a CH_3NH_2 , což snižuje účinnost PVSK. Lepší stability je možno dosáhnout přidávkem PCBM (popsáno v kap. 2.4.2). Dále je v tomto článku popsáno, jak ovlivňuje stabilitu velikost zrna a množství přidaného PCBM. Se zvětšující se plochou rozhraní zrna se zvyšuje počet míst, kde mohou molekuly PCBM pasivovat krystaly perovskitu, a tím se zvyšuje i jejich tepelná stabilita. Bylo očekáváno, že další zvýšení množství přidaného PCBM překoná špatnou tepelnou stabilitu způsobenou velkou plochou rozhraní. Bohužel, přidané množství PCBM nemůže překročit 1 hm %, z důvodu agregace aditiva s aktivní vrstvou. Následkem tohoto by byla nízká počáteční účinnost pro perovskitové solární články. Proto musí být množství PCBM dokonale

optimalizováno, aby se zlepšila jak tepelná stabilita, tak PCE. Stručně řečeno, krystaly perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s větší velikostí zrn jsou tepelně stabilnější, zatímco tepelné stability krystalů perovskitu s menší velikostí zrn lze zlepšit přidáním PCBM. Analýza popsaná v tomto článku v oblasti rozhraní zrna nepřímo potvrdila, že dominantní příčinou tepelné degradace perovskitu je degradace hranic zrn, a že pasivace hranic zrn pomocí PCBM zvyšuje tepelnou stabilitu krystalů perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$ [9].

Ve studii [19], bylo dokázáno, že použitím biomateriálu Betulin, který pasivuje perovskitovou vrstvu dochází ke zvýšení účinnosti perovskitových solárních článků. Navazuji na kapitolu 2.4.2, kde je tato pasivace popsána. Jak už bylo zmíněno, betulin je přírodní biomateriál, který je netoxický, hojně se vyskytuje a je biologicky odbouratelný. Díky tomu může dojít ke tvorbě článků, kde nebudou převládat přísady, které jsou potencionálně nebezpečné pro životní prostředí nebo nákladné na likvidaci. Na používání přírodních materiálů můžeme také nahlížet z hlediska dlouhodobé udržitelnosti. Výsledkem pasivace perovskitové vrstvy betulinem je zlepšení stability i účinnosti PVS. Hodnoty PCE vzrostly z 19,14 % na 21,15 % s nárůstem V_{oc} , J_{sc} a FF. Pasivovaná zařízení si udržela 90 % počáteční účinnosti i po 30 dnech (laboratorní teplota, relativní vlhkost 60 ± 5 %). 75 % účinnosti po 300 h při 85 °C v dusíkové atmosféře a 55 % původní účinnosti po 250 h na přímém světle. Z této studie vyplývá, že existuje nová možnost výroby kvalitních a účinných fotovoltaických článků i díky levným a netoxickým biomateriálům [19].

V článku [28] je popsáno zvýšení účinnosti, faktoru plnění a stability díky organické molekule jako pasivační vrstvě. V experimentu použili malou organickou molekulu tetraetrakontan (TTC, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{42}\text{CH}_3$), která se využila jako mezivrstva v invertovaných perovskitových solárních člancích. Na základě struktury zařízení ITO/PTAA:F4-TCNQ/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /TTC/fulleren(C_{60})/BCP/Ag bylo dosaženo účinnosti 20,05 % a vysokého faktoru plnění (FF) 79,4 %, ve srovnání s referenčním zařízením 17,38 %. Pasivační vrstva TTC snižuje defekty na povrchu perovskitu, což potlačuje elektronovou rekombinaci a usnadňuje elektronovou extrakci. Hydrofobní TTC může navíc fungovat jako vrstva, která je odolná vůči vodě. Působení vody a vlhkosti v prostředí způsobuje hydrolyzu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, což může zapříčinit degradaci a tím se snižuje účinnost zařízení. Z toho vyplývá, že TTC chrání zařízení před poškozením vodou, což vede k vysoce stabilním perovskitovým zařízením. Při nepřetržité expozici zařízení na vzduchu po dobu 200 h účinnost dosahovala 87 % původní účinnosti, z čehož vyplývá, že zařízení mají lepší dlouhodobou stabilitu i účinnost [28].

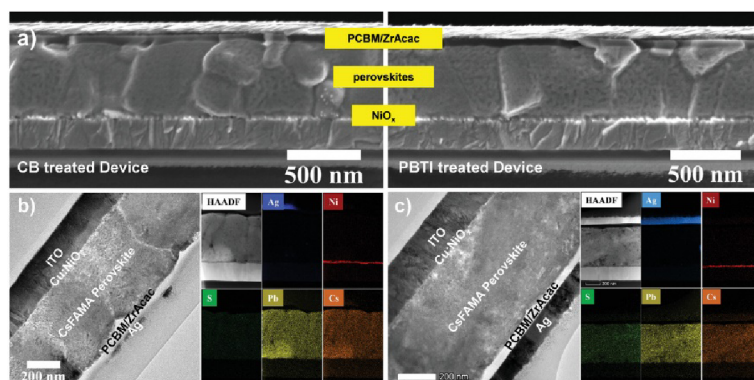
Ve studii [29] byla zkoumána povrchová pasivace pomocí velkého alkalického iontového materiálu, kterým je K^+ draslíkový kationt odvozen od jodidu draselného KI funkcionalizovaný karbonovými nanotečkami (CNDs@K). CND byl vybrán jako materiál pro K^+ z následujících důvodů:

- CND lze snadno získat z grafitu nebo organických molekul, jako je kyselina citrónová a glukóza.
- CND mají dobrou chemickou stabilitu, fotostabilitu, dispergovatelnost.
- CND mají nastavitelné optoelektronické vlastnosti.
- Povrchové vlastnosti CND lze upravit, a je možnost je racionálně navrhnout.
- CND mohou nést na svém povrchu různé kovové ionty současně pomocí kovalentní/iontové vazby, díky přítomnosti mnoha funkčních skupin na povrchu teček;
- Vysoká funkčnost CND může vyladit složení perovskitů pomocí vodíkových vazeb a pasivovat defekty.

Bylo prokázáno, že velké anionty nanoteček by mohly účinně potlačit intersticiální obsazení alkalických kationtů bez ovlivnění povrchové pasivace. Kromě toho by CNDs@K zvýšily velikost zrna a krystalinitu perovskitových vrstev. Navrhovaná struktura zařízení byla: ITO/PTAA/MAPbI₃ – CNDs@K/PCBM/BCP/Ag. Po optimalizaci koncentrace CNDs@K bylo dosaženo průměrné účinnosti přes 21 %. Ještě důležitější je, že faktor plnění (FF) zařízení dosáhl až 84,01 %, což je jedna z nejvyšších hodnot u planárních perovskitových solárních článků.

Zajímavostí je, že vnitřní fotoluminiscenční výtěžek se může po pasivaci povrchu a hranic zrn perovskitových vrstev jodidem draselným (KI) přiblížit ke 100 %. Kromě toho mohou alkalické kovy potlačit dopadající defekty I₂ a manipulovat se stechiometrií pomocí disproportionální reakce jodu [29].

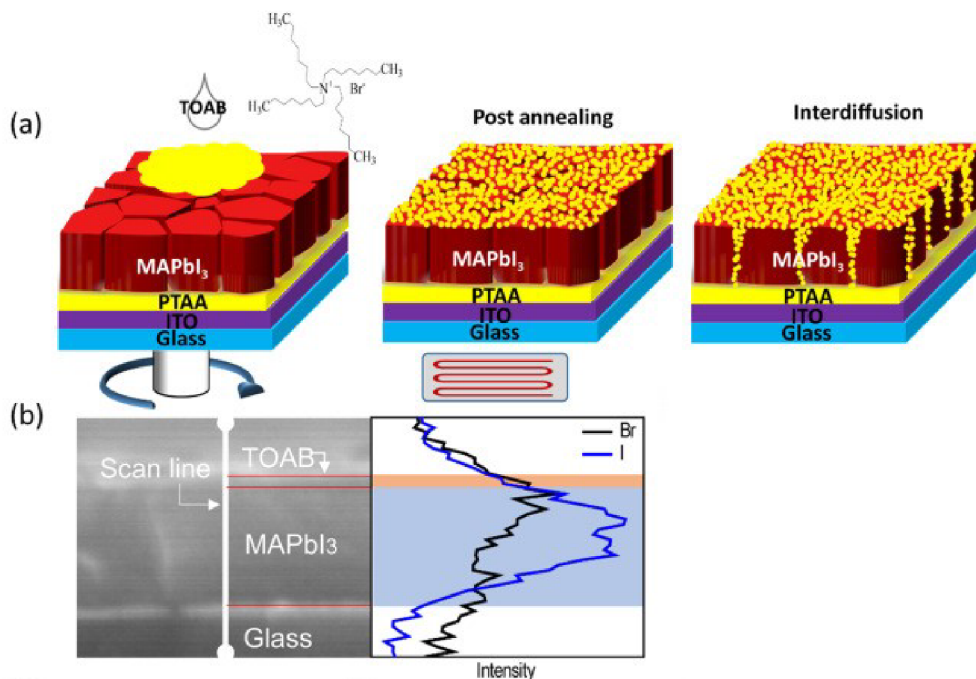
V článku [30] je diskutována konjugovaná polymerem asistovaná pasivace hranic zrn u invertovaných perovskitových solárních článků. Jako konjugovaný polovodičový polymer byl vybrán poly (bithiofen imidu) (PBTI), který je polymerem n-typu. Tento polymer zlepšuje přenos elektronů u perovskitových solárních článků a také v organických tenkovrstvých tranzistorech (OTFT). Pasivace defektů pomocí PBTI zlepšila nejen účinnost, ale také potlačila migraci iontů a zlepšila stabilitu daných zařízení. Na rozdíl od izolačního polymeru poly(methyl 2 – ethylpropenoátu) (PMMA) vykazuje PBTI v OTFT dobrou mobilitu elektronů, takže pasivace PBTI také usnadňuje transport náboje uvnitř hranic zrn. Další výhodou je, že PBTI lze snadno přidat do tzv. antirozpouštědla (chlorbenzen) a to díky jeho dobré rozpustnosti v běžných organických rozpouštědlech. Použití antirozpouštědla je běžné při výrobě perovskitových vrstev ze směsi rozpouštědel, které obsahují DMSO. Díky tomuto je zavedení pasivačního činidla do rozpouštědla jednodušší. Dle popsání experimentu bylo zjištěno, že PBTI se ukládá hlavně k hornímu povrchu vrstvy, ale je prokázáno, že je přítomen v celé vrstvě perovskitu. Tato skutečnost naznačuje zabudování do hranic zrn. Následkem toho je nižší hustota defektů, snížená rekombinace náboje, zvýšení Voc a také účinnosti. Dále bylo zjištěno zlepšení stability intenzity fotoluminiscence a účinnosti při osvětlení. Účinnost konverze energie vzrostla z 18,89 % na 20,67 % [30].



Obr. 13: a) Průřezové charakteristiky SEM invertovaného PVSK s různými aktivními vrstvami perovskitu (vlevo: zařízení ošetřené CB; vpravo: zařízení ošetřené PBTI); b, c) Snímky transmisního skenování transmisní elektronovou mikroskopií (STEM) a odpovídající elementární mapy disperzního rentgenového záření (EDX) v režimu HAADF pro zařízení ošetřené CB- (b) a PBTI (c).

V experimentu byly na výrobu perovskitové vrstvy použity prekurzory smíšených kationtů (Cs^+), $\text{CH}(\text{NH})^{22+}$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3 + (\text{CsFAMA})$. Morfologie připravených perovskitových vrstev CsFAMA ošetřených chlorbenzenem nebo chlorbenzenem s PBTI byly zkoumány skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Přidáním PBTI pozorujeme malé zvýšení velikosti zrna, což je v souladu s malým nárůstem velikosti zrna pozorovatelným v morfologii průřezu, jak je znázorněno na obrázku (Obr. 13). Další změny, které jsou pozorovány jsou změny v krystalinitě a morfologii. Ty jsou malé, a proto musí být navržena další pasivace různých bodových defektů (Pb^+ , MA^+ nebo I^-) [30].

Článek [31] popisuje multifunkční pasivační strategii založenou na tetraoctylamonium bromidu (TOAB) za účelem vyšší účinnosti invertovaných perovskitových solárních článků. Jedná se o pasivaci metodou následného zpracování, která modifikuje defekty perovskitové vrstvy a zvyšuje tím účinnost a stabilitu invertovaných PVSK. TOAB není zapojen do procesu nukleace a krystalizace perovskitových vrstev. Nachází se pouze na povrchu vrstvy a u hranic zrn. Díky tomu krystalinita ani velikost zrn nejsou ovlivněny tímto pasivačním materiálem. Molekuly TOAB na povrchu perovskitové vrstvy prospívají tvorbě mezipólu a hydrofobním vlastnostem vrstvy. Dalším pozitivem je, že difúze tohoto materiálu do vrstvy MaPbI_3 reguluje index lomu perovskitových vrstev a může tak regulovat světelné pole v zařízeních. Tímto je zlepšován sběr světla v oblasti dlouhých vlnových délek. Účinnost u takto pasivovaných zařízení stoupla na 21,47 % a byla zlepšena stabilita zařízení. Při ponechání zařízení 264 h na vzduchu bylo zachováno 81 % původní účinnosti. Po zapouzdření v dusíkové atmosféře po 71 dnech bylo zachováno 94 % původní účinnosti, což potvrzuje lepší stabilitu díky pasivaci TOAB [31].



Obr. 14: (a) Schéma přípravných procesů pasivace perovskitových vrstev pomocí TOAB. (b) Br a I elementární EDS skenování v lineárním režimu průřezem filmu MAPbI₃:TOAB. Bílá čárkovaná čára na obrázku SEM zobrazuje oblast skenování.

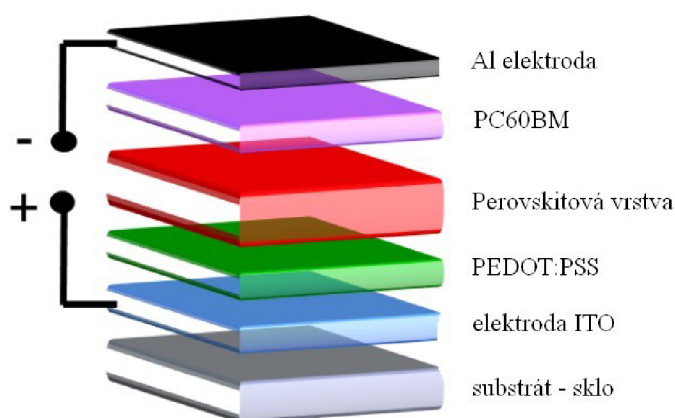
Na obrázku (Obr. 14 a) je schéma přípravných procesů pasivace perovskitových vrstev pomocí TOAB. TOAB je potažen na vrstvách MAPbI₃. Proces následného žíhání má za cíl podporovat pasivační materiál TOAB k difúzi do hranic zrn perovskitových vrstev. Pro zkoumání prostorového rozložení TOAB uvnitř vrstvy MAPbI₃ se provádí skenování prvku EDS v lineárním režimu průřezem perovskitové vrstvy a prvek Br se použije jako komponentní marker pro TOAB. Molekuly TOAB jsou dominantně rozloženy na povrchu perovskitové vrstvy a postupně se snižují od povrchu perovskitové vrstvy k vnitřní (Obr. 14 b). Tento výsledek ukazuje, že TOAB může difundovat do hranic zrn z povrchu, což lze přičíst zvýšené pohyblivosti driftu molekul TOAB post-annealizační úpravou. Je to podobné jako při difúzi PCBM do hranic zrn procesem po žíhání. Difúze TOAB do hranic zrn poskytuje předpoklad pro pasivaci zrn perovskitové vrstvy [31].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části bylo připravit perovskitové solární články s invertovanou strukturou a provést pasivaci zejména aktivní vrstvy. Aktivní vrstva perovskitu je ošetřena plazmatem, za účelem zvýšení účinnosti a stability a snížení míry defektů. Struktura fotovoltaického článku je popsána v další kapitole.

3.1 Struktura fotovoltaického článku

Na obrázku (Obr. 15) je popsána struktura fotovoltaického zařízení s danou návazností vrstev. Jednotlivé materiály, které byly použity na tvorbu daných vrstev jsou popsány v kapitole 3.2.



Obr. 15: Struktura perovskitového solárního článku

3.2 Použité materiály

V této kapitole jsou popsány jednotlivé materiály, které byly použity pro výrobu solárních článků.

ITO

Indium-tin oxide (ITO) je jedna z nejvyužívanějších transparentních elektrod. Skládá se z oxidu india (In_2O_3) a oxidu cínu (SnO_2). Tato elektroda je využívána na výrobu solárních článků na bázi různých směsí polymerních polovodičů v elektronice a dalších odvětvích [32].

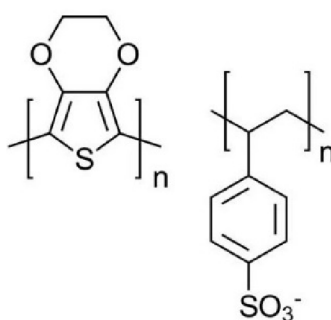
Vlastnosti elektrody ITO:

- elektrická vodivost,
- transparentnost,
- odolnost vůči otěru,
- homogenita elektrického odporu povrchu,
- reflexnost při vyšších vlnových délkách [32].

PEDOT:PSS

PEDOT:PSS (Poly (3,4-ethylendioxythiofen) polystyrensulfonát) je průhledný vodivý polymer, který je směsí poly(3,4-ethylendioxythiofenu) a polystyrensulfonátu. Díky jedinečné kombinaci vodivosti, průhlednosti, tažnosti a snadnosti zpracování se PEDOT:PSS stal referenčním materiálem v elektronické výrobě tenkých vrstev. Využívá se pro transport děr

(jako donor elektronů). Své využití nachází v organické i perovskitové fotovoltaice, u organických elektrochemických tranzistorů, v organických diod emitujících světlo a také se využívá jako průhledný vodič – náhrada za ITO/FTO. Vlastnosti této látky se liší od disperze k disperzi, záleží na poměru daných látek. Povrch, na který je nanášen PEDOT:PSS by měl být čistý. Povrchu bez nečistot docílíme například pomocí deionizované vody, hellmanexu, izopropylalkoholem a ultrazvukovou lázní. Jakmile je povrch připraven, lze nanášet PEDOT:PSS například technikou rotačního nanášení. V experimentu se využívá PEDOT:PSS od firmy Ossila (HC 4083) [33].



Obr. 16: Strukturální vzorec PEDOT:PSS [33]

Methylamonium jodid

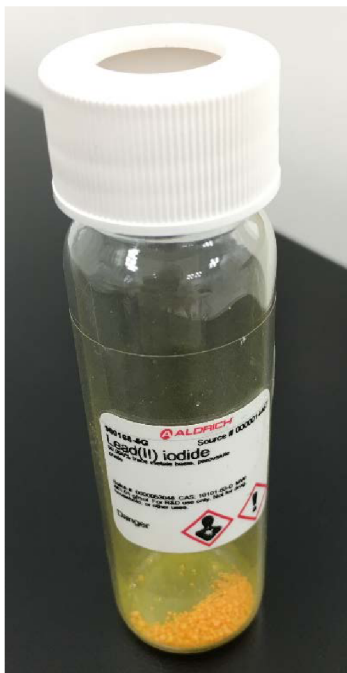
Methylamonium jodid (MAI) je perovskitový materiál na bázi organických halogenidů (nejčastěji jodu), který se hojně využívá při výrobě vysoce výkonných organických solárních článků. Jedná se o krystaly v pevné formě, nejčastěji bílé barvy. Perovskity založené na organohalogenidu se jeví jako důležitá třída materiálu pro aplikace v oblasti fotovoltaiky. Prekurzory perovskitů firmy Sigma-Aldrich jako např. MAI mají velmi nízký obsah vody. Jsou užitečné pro syntézu smíšených kationtových nebo aniontových perovskitů potřebných pro optimalizaci zakázaného pásu, délky difúze nosiče a účinnosti přeměny energie solárních článků na bázi perovskitů [34].



Obr. 17: MAI

PbI₂

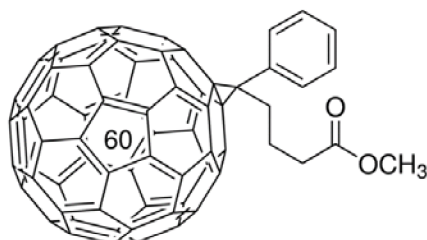
Jodid olovnatý je nažloutlá pevná látka. Obecně nachází uplatnění při syntéze fotovoltaických materiálů na bázi perovskitů. Jedná se o další prekurzor, ze kterého je vyrobena aktivní perovskitová vrstva pro výrobu solárních článků v experimentu této diplomové práce. PbI₂ se snadno rozpouští v roztoku DMF (dimethylformamid). Rozpustnost byla testována pro 1M roztok v DMF. Po rozpuštění jodidu by měl být roztok čirý až mírně zakalený. Je velmi citlivý na vzduch a vlhkost, proto se s ním pracuje v inertní dusíkové atmosféře [35].



Obr. 18: PbI₂

PC60BM

Je jedním z nejčastěji používaných akceptorních materiálů (akceptor elektronů) v organických fotovoltaických zařízeních. PCBM se rozpouští v běžných organických rozpouštědlech (nejčastěji chlorovaných) používaných pro donorové polymery. To umožňuje současnou depozici této směsi a vytvoření vrstev s účinným objemovým heteropřechodem. Při použití v zařízení s donorovým polymerem umožňuje PCBM rychlý a účinný přenos náboje a disociaci excitonů. PC60BM disponuje vysokou pohyblivostí elektronů [36].



Obr. 19: PC60BM

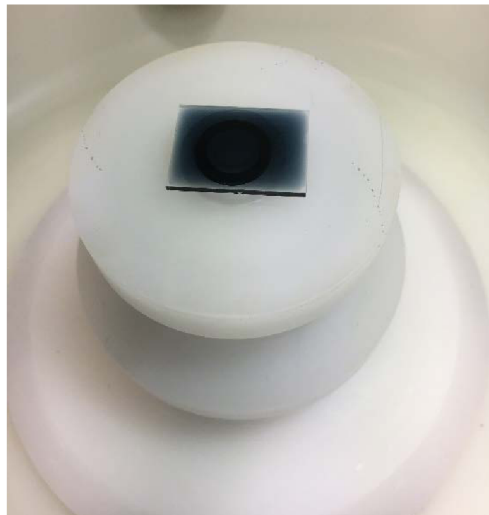
3.3 Příprava PVSK článků s invertovanou strukturou

Struktura referenčních článků s invertovanou strukturou je následující: ITO/PEDOT:PSS(HC-4083)/PVSK/PC60BM/Al. Na Ossila substrát (sklo/ITO) ošetřený v ultrazvukové lázni obsahující tenzid (neodisher LM 3, 15 min) se rotačním litím nanese děrově-transportní vrstva PEDOT:PSS (50 μ l staticky, 3000 rpm). Tenký film PEDOT:PSS byl před nanášením aktivní vrstvy ošetřen tepelným žíháním (120 °C, 10 min). Následuje depozice aktivní vrstvy perovskitu. Roztok perovskitu se připravuje z prekurzorů MAI a PbI_2 rozpuštěním 214,65 mg methylamoniumjodidu a 622,35 mg PbI_2 v 1 ml rozpouštědla DMF (dimethylformamid). Do roztoku se nakonec navíc přidalo 100 μ l rozpouštědla DMSO. Tato vrstva se nanáší rotačním nanášením při 4000 rpm (50 μ l, staticky, 50 s). V průběhu depozice je v čase 7–13 sekund přidáno proti-rozpouštědlo dietyléter (DETE, přesný čas jednorázového přikápnutí DETE závisí od relativní vlhkosti v laboratoři). Poté se vrstva nechala tepelně ošetřit na vyhřívané desce při teplotě 100 °C po dobu 2–3 min. Následující vrstvou je fullerén PC60BM, který plní funkci jako elektron transportní vrstva (roztok vznikne rozpuštěním 30 mg PC60BM v 1 ml chlorbenzenu). Roztok byl nanesen opět pomocí rotačního nanášení (30 s, 1000 rpm). Vzorek byl zakončen vakuovým napařením hliníku tloušťky 100 nm. Vzorek je zakončen zapouzdřením pomocí epoxidové pryskyřice a sklíčka (veškeré komponenty pro laminaci byly dodány od firmy Ossila). Proces přípravy vzorků ošetřovaných plazmatem je stejný jako u referenčních vzorků, dochází pouze k dalšímu ošetření aktivní vrstvy pomocí plazmatu.

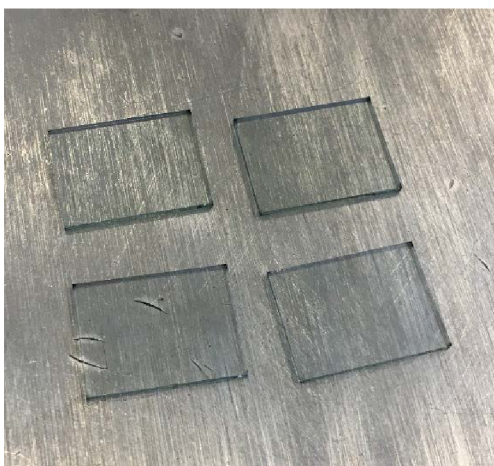
Jednotlivé kroky přípravy



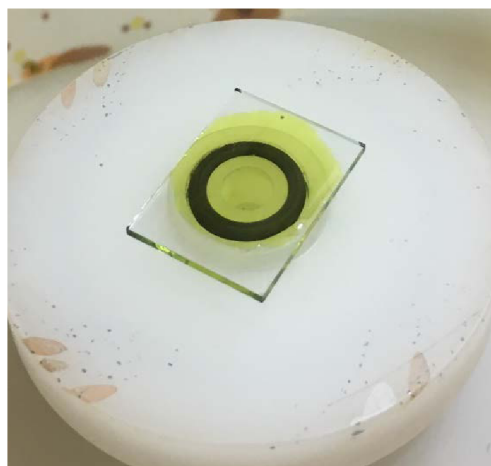
Obr. 20: Čištění substrátu v tenzidu



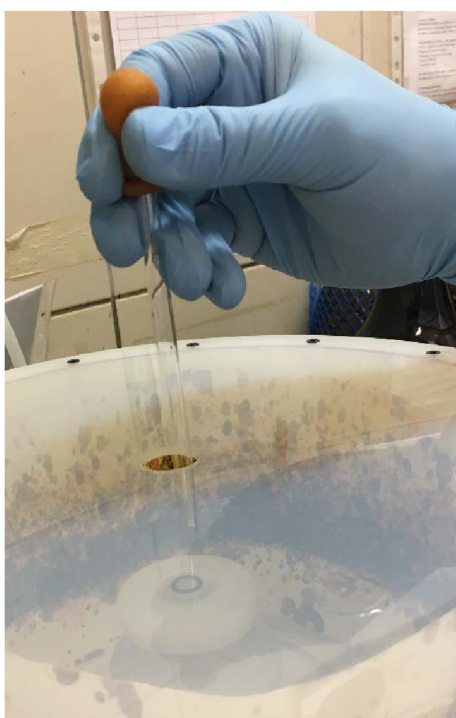
Obr. 21: Nanesení vrstvy PEDOT:PSS



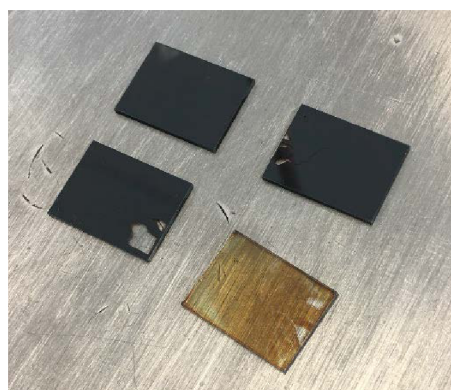
Obr. 22: Tepelné ošetření vrstvy PEDOT:PSS



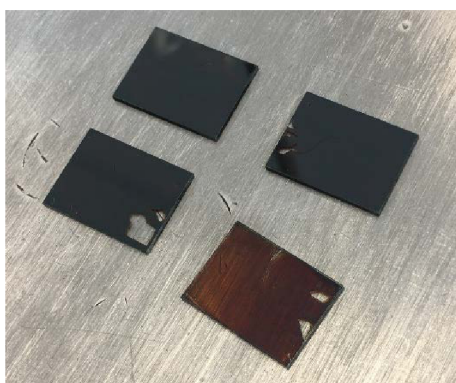
Obr. 23: Nanesení vrstvy perovskitu



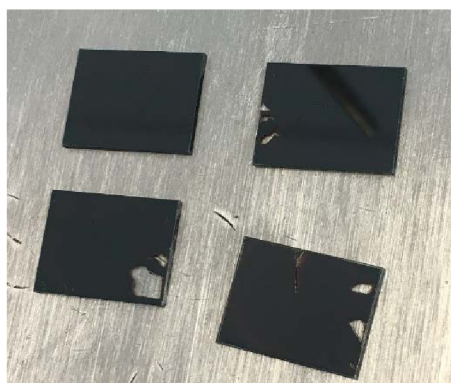
Obr. 24: Jednorázové přikápnutí DETE



Obr. 25: Vytvrzování perovskitové vrstvy



Obr. 26: Postupná krystalizace perovskitu (vlevo) až do úplného zhnědnutí (vpravo)

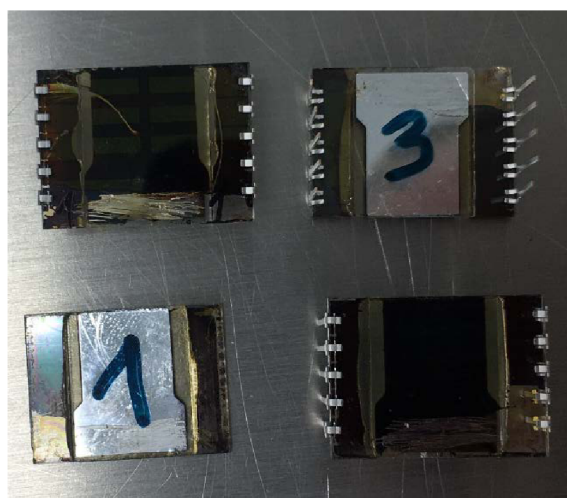




Obr. 27: Nanesení vrstvy fulleremu v inertní atmosféře



Obr. 28: Napařování hliníkové elektrody



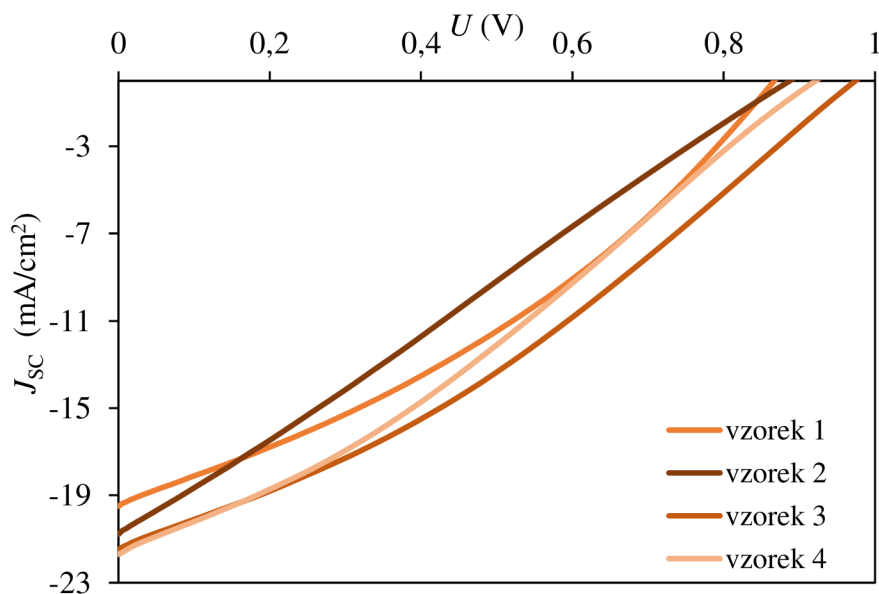
Obr. 29: Finální perovskitové solární články

3.3.1 Prvotní příprava referenčních vzorků s invertovanou strukturou

Byly vytvořeny vzorky fotovoltaických článků s invertovanou strukturou, které se využívají jako reference. Struktura těchto článků je: ITO/PEDOT:PSS(HC-4083)/PVSK/PC60BM/Al. Přesný postup tvorby fotovoltaického zařízení je popsán v kapitole 3.3. Dalším krokem k získání jednotlivých parametrů V-A charakteristiky je měření daných článků na solárním simulátoru. Mezi nejdůležitější parametry fotovoltaické přeměny se řadí proudová hustota proudu nakrátko, napětí naprázdno, faktor plnění a účinnost konverze. Napětí naprázdno je hodnota napětí při nulovém proudu. Faktor plnění nám říká, jak je daný článek kvalitní, může nabývat hodnot 0–100 %. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 1), včetně jejich směrodatné odchylky. Byl sestaven graf V-A charakteristiky, který je získán průměrem 6 dílčích měření (viz Obr. 30). V poslední tabulce této kapitoly (Tabulka 2) je možno přehledně vidět průměrné hodnoty jednotlivých veličin měřených vzorků.

Tabulka 1: Vyhodnocení referenčních článků

č. vzorku	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1	19,27	871,26	31,43	5,28	3	21,58	1036,0	29,92	6,69
	22,15	880,73	31,21	6,09		24,34	995,15	34,49	8,35
	20,98	892,05	39,24	7,35		21,52	959,23	36,94	7,62
	16,17	804,35	31,26	4,07		18,66	963,51	28,45	5,12
	19,22	846,24	33,43	5,44		21,16	969,22	31,21	6,40
	18,71	877,75	41,16	6,76		21,13	968,19	31,11	6,36
průměr	19,42	862,06	34,62	5,83		21,40	981,88	32,02	6,76
sm.odchylka	2,05	32,12	4,44	1,17		1,81	29,33	3,13	1,12
2	17,96	865,88	21,38	3,32	4	19,82	926,03	22,04	4,05
	23,13	899,15	20,48	4,26		24,13	932,78	28,59	6,44
	21,85	874,69	34,96	6,68		23,69	919,24	39,79	8,66
	19,38	912,03	28,16	4,98		19,22	983,83	25,67	4,86
	21,36	902,05	24,33	4,69		21,64	953,91	29,60	6,11
	–	–	–	–		21,20	905,17	39,65	7,61
průměr	20,73	890,76	25,86	4,79		21,62	936,83	30,89	6,29
sm.odchylka	2,06	19,54	5,90	1,23		1,99	28,09	7,33	1,70



Obr. 30: V-A charakteristika jednotlivých vzorků referenčních článků

Jak je vidět z obrázku výše, důvodem takto nízkých hodnot fotovoltaiické konverze jsou špatné hodnoty faktoru plnění, které jsou v průměru 30 %. Z toho lze usoudit, že kvalita připravených PVSK článků je nízká. Nižší kvalitu může způsobovat nedostatečná homogenita vrstev (hl. aktivní vrstvy), defekty, tloušťka vrstev atd.

Tabulka 2: Průměrné hodnoty jednotlivých referenčních solárních článků

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1	19,4	862,1	34,6	5,8
2	20,7	890,8	25,9	4,8
3	21,4	981,9	32,0	6,8
4	21,6	936,8	30,9	6,3

3.3.2 Příprava článků ošetřených plazmatem za laboratorních podmínek

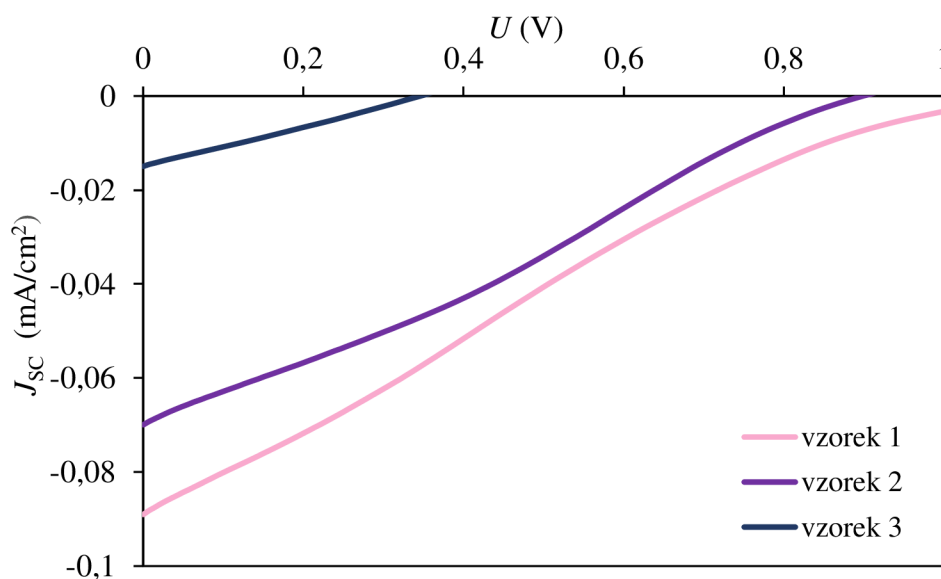
Vzhledem k nižším účinnostem a nižším hodnotám jednotlivých parametrů V-A charakteristiky, tedy hlavně faktoru plnění byly připraveny vzorky, u kterých se aktivní vrstva perovskitu ošetřila plazmatem. Účelem ošetření vrstvy plazmatem je zvýšení účinnosti a stability PVSK. Jednotlivé parametry V-A charakteristiky jsou poté shrnuty v tabulce (Tabulka 3), společně se směrodatnou odchylkou. Výsledný graf fotovoltaiické přeměny lze vidět na obrázku (viz Obr. 31). V tabulce (Tabulka 4) můžeme vidět přehledně shrnutí průměrných hodnot jednotlivých parametrů.

Tabulka 3: Parametry článků připravených za laboratorní teploty

č. vzorku	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1	0,14	1310,71	20,82	0,04
	0,13	1204,23	21,23	0,03
	0,05	890,47	20,37	0,01
	0,10	1202,05	19,42	0,02
	0,08	1001,44	18,54	0,01
	0,03	745,33	18,62	0,00
průměr sm. odchylka	0,09 0,04	1059,04 216,80	19,83 1,14	0,02 0,01
2	0,15	1388,37	22,28	0,05
	0,07	685,74	26,03	0,01
	0,01	627,08	18,44	0,00
	0,10	1225,04	22,90	0,03
	0,07	1098,24	22,10	0,02
	0,02	611,15	17,58	0,00
průměr sm. odchylka	0,07 0,05	939,27 340,01	21,55 3,11	0,02 0,02
3	0,03	439,83	24,96	0,00
	0,02	527,92	25,26	0,00
	0,01	480,77	22,42	0,00
	0,02	456,94	24,77	0,00
	0,01	352,46	24,01	0,00
	0,00	103,49	25,76	0,00
průměr sm. odchylka	0,01 0,01	393,57 153,39	24,53 1,19	0,00 0,00

Tabulka 4: Průměrné hodnoty jednotlivých parametrů vzorků připravených za laboratorní teploty

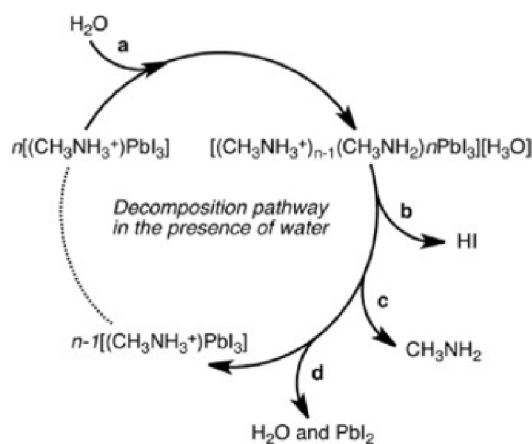
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
1	0,09	1059,04	19,83	0,02
2	0,07	939,27	21,55	0,02
3	0,01	393,57	24,53	0,00



Obr. 31: V-A charakteristika vzorků za laboratorní teploty

Je zřejmé, že vzorky ošetřované za laboratorních podmínek nevykazují fotovoltaickou konverzi, resp. účinnost takto pasivovaných PVSK článků je téměř nulová. Důvodem je degradace aktivní vrstvy pozorovatelná pouhým lidským okem – dochází ke změně barvy povrchu aktivní vrstvy z tmavě hnědé na žlutou, což je známka dekompozice perovskitu na PbI_2 a MAI. K degradaci aktivní vrstvy dochází v tomto případě pravděpodobně působením vzdušné vlhkosti v prostředí (z tohoto důvodu byla příprava dalších PVSK článků přesunuta do inertní dusíkové atmosféry).

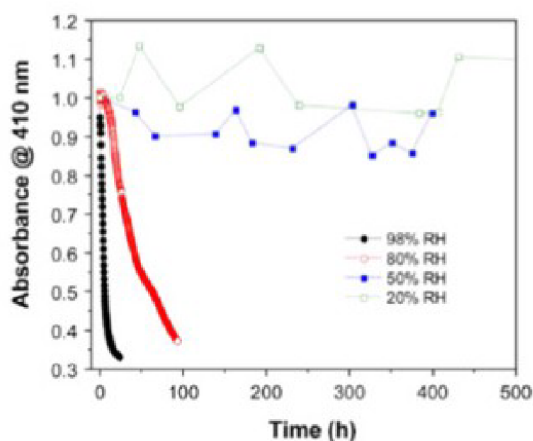
Degradace aktivní vrstvy je velmi diskutovaným tématem v oblasti perovskitových solárních článků. *Niu a kol.* přezkoumali chemické procesy, které jsou hlavními důvody proč vrstva perovskitu degraduje. Mezi hlavní příčiny degradace patří UV záření, zpracování roztoku, teplo a vlhkost. V literatuře je uvedeno, že voda působí jako katalyzátor pro nevratný rozklad perovskitové vrstvy. *Frost a kol.* schematicky zobrazili možný proces rozkladu metylamonium jodidu olova, který je katalyzován vlhkostí, což je znázorněno na Obr. 32 [37].



Obr. 32: Schéma degradace $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v přítomnosti H_2O

Je dokázáno, že metylamonium a jodovodík jsou rozpustné ve vodě. Jedním z hlavních problémů životnosti a funkčnosti fotovoltaických článků na bázi PVSK je nevratná degradace perovskitové aktivní vrstvy. Na funkčnost i životnost mají vliv i vedlejší produkty reakce. Jedním z hlavních vedlejších produktů této reakce je PbI_2 , který je nerozpustný ve vodě a je zároveň toxický. Vše je zobrazeno ve schématu viz Obr. 32.

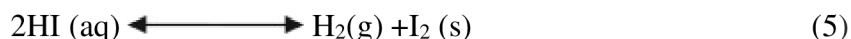
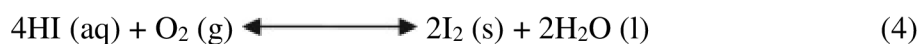
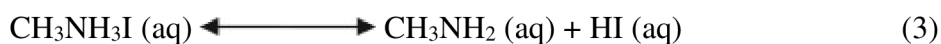
Dále *Yang a kol.* studovali degradační mechanismus perovskitové vrstvy provedením XRD měřením v kontrolovaném prostředí. Vrstva $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ byla vystavena různým hodnotám vlhkosti a byla měřena absorpce dané vrstvy [37].



Obr. 33: Normalizované měření absorpce (prováděno při 410 nm) pro vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vystavené různým podmínkám relativní vlhkosti.

Obrázek (Obr. 33) zobrazuje dopad relativní vlhkosti na perovskitovou vrstvu v závislosti na čase. Při experimentu bylo vidět, že vyšší hodnoty relativní vlhkosti významně snížily absorpci vrstvy. Degradační reakce byla velmi rychlá. Při 98 % relativní vlhkosti absorpce klesla na 50 % původní hodnoty pouze za 4 hodiny. Experiment byl proveden na vzduchu i v inertní dusíkové atmosféře. Bylo konstatováno, že primární příčinou degradace perovskitové vrstvy na vzduchu je vlhkost. Stejně tak tomu bylo v případě mého experimentu v mé diplomové práci, účinnost připravených článků na vzduchu byla téměř nulová [37].

Dalším příčinou degradace perovskitové vrstvy je to, že vlhkost a kyslík může hydrolyzovat metylamonium jodid kvůli jeho vyšší citlivosti na H_2O . Degradace postupuje podle následujících rovnic:



Rovnováha reakce (3) vede zároveň ke vzniku HI , CH_3NH_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ve vrstvě. Obecně existují 2 reakce pro degradaci HI , které jsou znázorněny v rovnicích (4) a (5). První je redoxní reakce, ke které dochází v přítomnosti kyslíku, jak je uvedeno v rovnici (4). Druhý typ degradace spočívá ve fotochemické reakci, při které se HI v přítomnosti UV záření rozkládá na I_2 a H_2 viz rovnice (5). Kontinuální spotřeba jodovodíku v reakcích (4) a (5) pohání celý proces degradace vpřed. I z jiné literatury je zřejmé, že perovskity jsou vysoce citlivé na kyslík a vlhkost, proto jejich výroba musí probíhat v inertní atmosféře.

Degradace perovskitových solárních článků vede k nežádoucímu snížení účinnosti, což značně omezuje venkovní použití. Tato skutečnost je doložena několika studiemi ohledně dopadu kyslíku a vlhkosti na stabilitu a účinnost solárních článků. Při zkoumání vzniku hnědé barvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ v přítomnosti vzduchu UV záření *Guangda a kol.* zjistili, že tato skutečnost mohla nastat kvůli existenci I_2 . Skupina použila amorfní vrstvu oxidu hlinitého jako modifikační materiál v kapalném stavu perovskitu a solárních článků citlivých na barvivo, aby se zamezilo snižování účinnosti článků. Bylo zjištěno, že oxid hlinitý může zabránit degradaci perovskitů v solárních člancích na bázi perovskitu. Modifikované zařízení prokázalo lepší stabilitu ve srovnání s nemodifikovaným zařízením. Podle jiného výzkumu bylo zjištěno, že metyl amonium olovo bromid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) je méně citlivý na vlhkost než metylamonium olovo jodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), avšak jeho absorpční rychlost není srovnatelná [37].

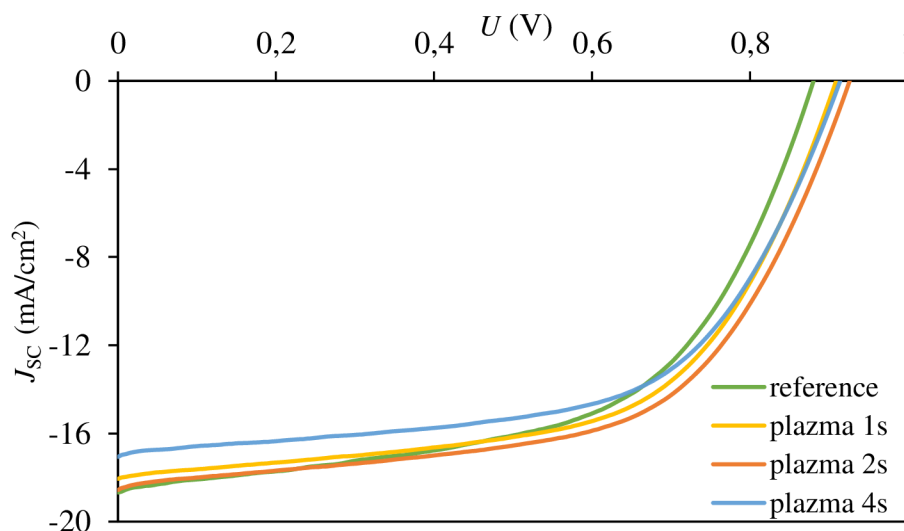
3.3.3 Příprava článků ošetřených plazmatem v inertní dusíkové atmosféře

Při přípravě perovskitových solárních článků za laboratorní teploty, i přestože byl povrch aktivní vrstvy ošetřen plazmatem, účinnost takto připravených článků byla téměř nulová. Důvodem toho bylo, že docházelo k degradaci článků, i když byl povrch ošetřen kyslíkovou plazmou. Vlhkost v prostředí způsobila degradaci článků. Proto se celá práce, včetně přípravy reference i ošetření aktivní vrstvy plazmatem přesunula do inertní dusíkové atmosféry. Celý postup přípravy však zůstává zachován tak, jak je popsáno v kapitole 3.3. V tabulce (Tabulka 5) jsou shrnuty parametry měřených V-A charakteristik.

Tabulka 5: Parametry vzorků připravených v dusíkové atmosféře

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
reference	–	–	–	–	plazma 1 s	17,26	903,93	58,05	9,05
	18,83	878,20	56,50	9,20		18,49	917,43	60,55	10,27
	18,82	864,79	56,06	9,13		19,19	915,59	56,96	10,87
	–	–	–	–		16,46	878,34	59,54	8,61
	–	–	–	–		18,05	902,51	60,77	9,90
	18,33	894,37	57,21	9,38		18,42	935,37	58,01	9,99
průměr	18,66	879,12	56,59	9,23		17,98	908,86	58,98	9,78
sm.odchylka	0,29	14,82	0,58	0,13		0,98	19,07	1,54	0,83
plazma 2 s	17,76	949,51	57,57	9,71	plazma 4 s	16,85	874,14	55,79	8,22
	19,59	930,90	58,53	10,67		17,25	923,90	62,72	10,00
	19,11	901,19	58,46	10,07		16,86	920,04	58,60	9,09
	–	–	–	–		–	–	–	–
	17,72	920,82	60,25	9,83		17,00	921,36	62,13	9,73
17,94	928,85	58,96	9,82	16,74	922,71	59,81	9,24		
průměr	18,42	926,25	58,75	10,02		16,94	912,43	59,81	9,25
sm.odchylka	0,87	17,51	0,98	0,39		0,20	21,45	2,80	0,69

Byl sestaven graf V-A charakteristiky viz (Obr. 34). Je zřejmé že účinnost fotovoltaických článků se zvyšuje. Zvyšuje se i kvalita připravených článků, hodnoty faktoru plnění se zvýšily a dosahují téměř 60 %. Čím déle je povrch aktivní vrstvy ošetřován plazmatem, tím se zvyšuje hodnota faktoru plnění. Také by se měla zvyšovat účinnost, která se zvýšila v případě ošetření 1 s a 2 s. Při ošetření 4 s mohlo dojít k jiným chybám při přípravě (např. špatná homogenita vrstvy, nečistoty apod.)



Obr. 34: V-A charakteristika vzorků měřených v inertní dusíkové atmosféře

Následující tabulka (Tabulka 6), kde jsou shrnuty průměrné hodnoty jednotlivých parametrů.

Tabulka 6: Průměrné hodnoty parametrů fotovoltaických článků připravených v inertní dusíkové atmosféře

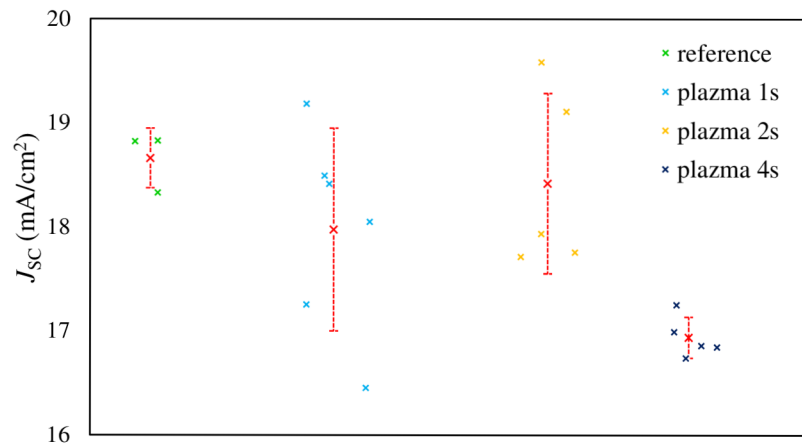
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
reference	18,66	879,12	56,59	9,23
plazma 1 s	17,98	908,86	58,98	9,78
plazma 2 s	18,42	926,25	58,75	10,02
plazma 4 s	16,94	912,43	59,81	9,25

V tabulce (Tabulka 7) jsou shrnuty parametry V-A charakteristiky, které byly změřeny 3 dny po původním měření (po 3 dnech při skladování vzorku v místě s normální relativní vlhkostí cca 50 %). Při porovnávání výsledků původních a změřených po 3 dnech došlo k mírnému poklesu hodnot všech parametrů, což znamená, že došlo k mírné degradaci. Z výsledků je však také patrné, že i přestože vzorky mírně degradovaly, tak došlo ke zlepšení stability i účinnosti (v porovnání s referencí), a to díky ošetření plazmatem (pasivací aktivní vrstvy). Bylo zachováno téměř 80 % původní účinnosti článků při vystavení těchto článků UV záření i vzdušné vlhkosti.

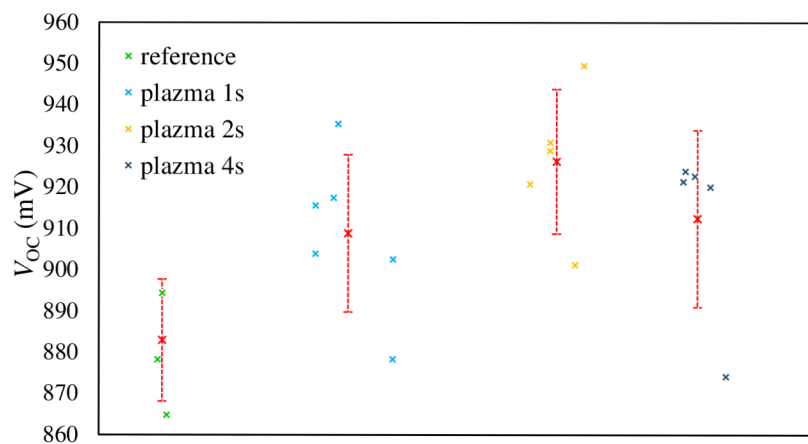
Tabulka 7: Parametry po 3 dnech

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
reference	14,60	427,58	39,24	2,45
	12,20	487,69	46,56	2,77
	17,18	543,25	49,68	4,64
	16,36	421,91	40,54	2,80
	17,24	503,29	45,83	3,98
	15,49	591,52	53,08	4,86
průměr	15,51	495,87	45,82	3,58
sm. odchylka	1,91	65,80	5,28	1,05
plazma 1 s	18,61	825,32	54,51	8,37
	18,92	804,04	55,61	8,46
	18,31	659,60	50,78	6,13
	17,08	691,87	49,95	5,90
	17,40	689,33	53,77	6,45
	18,19	854,96	54,02	8,40
průměr	18,09	754,19	53,11	7,29
sm. odchylka	0,71	83,35	2,23	1,25
plazma 2 s	18,95	951,46	57,21	10,31
	17,92	864,38	57,04	8,84
	–	–	–	–
	14,06	691,29	44,65	4,34
	17,15	858,03	56,71	8,35
	18,36	828,71	53,20	8,10
průměr	17,29	838,77	53,76	7,99
sm. odchylka	1,92	94,31	5,35	2,21

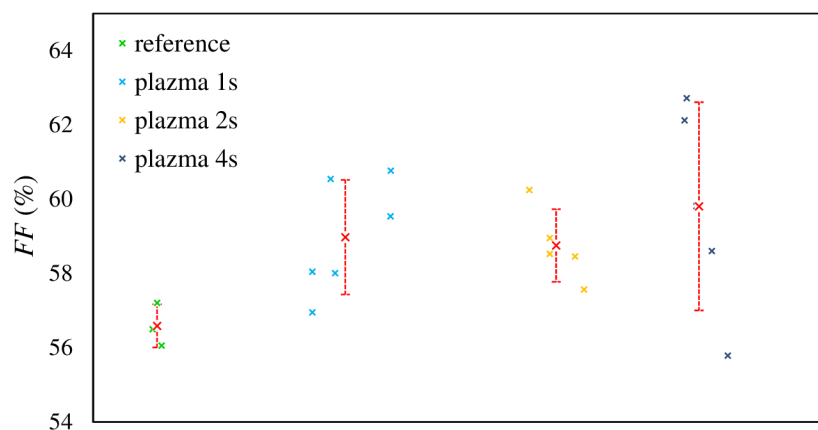
Dále byly sestrojeny statistické grafy pro daný parametr V-A charakteristiky. Každý graf tak zobrazuje vždy 1 vyhodnocenou veličinu a obsahuje všechny měřené kontakty. Dle vykreslených bodů v grafu můžeme zřetelně vidět, jak se nám hodnoty odchyľují od průměrné hodnoty – ta je rovněž zaznačena v grafu jako bod s chybovými úsečkami, a to červenou barvou.



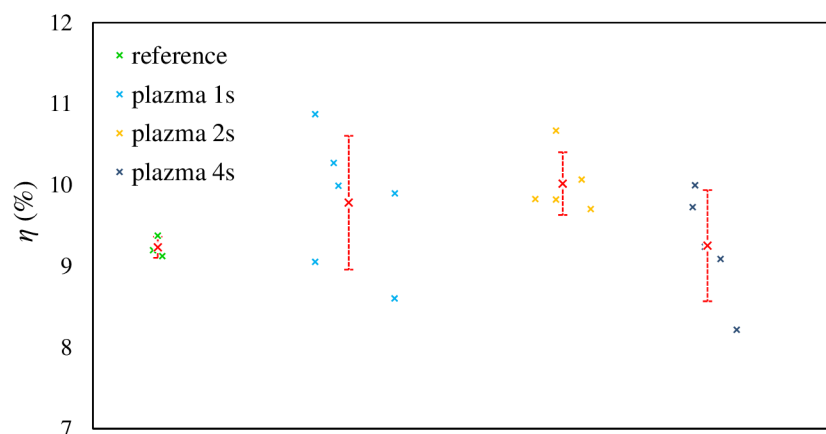
Obr. 35: Proudová hustota jednotlivých vzorků, včetně jejich průměrné hodnoty



Obr. 36: Napětí naprázdno jednotlivých vzorků, včetně průměrné hodnoty

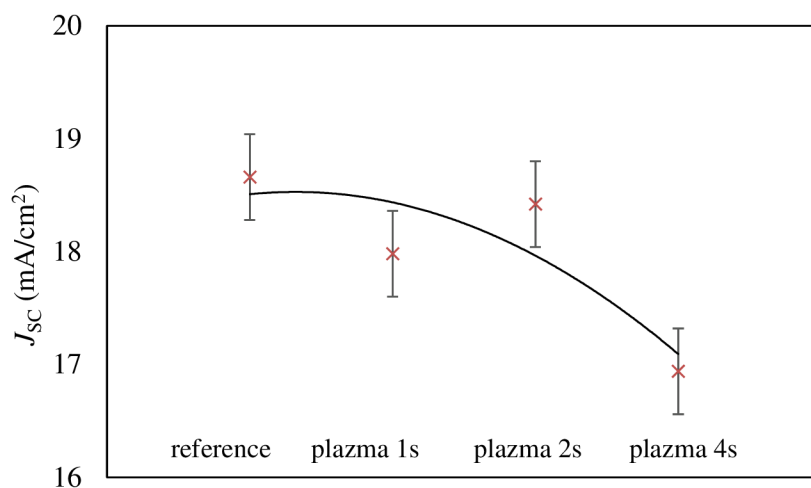


Obr. 37: Faktor plnění jednotlivých vzorků, včetně jejich průměrné hodnoty

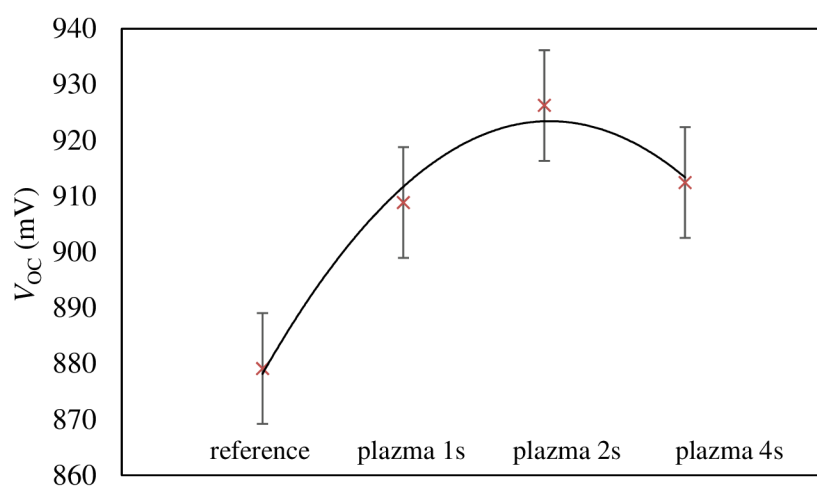


Obr. 38: Účinnost jednotlivých vzorků, včetně průměrné hodnoty

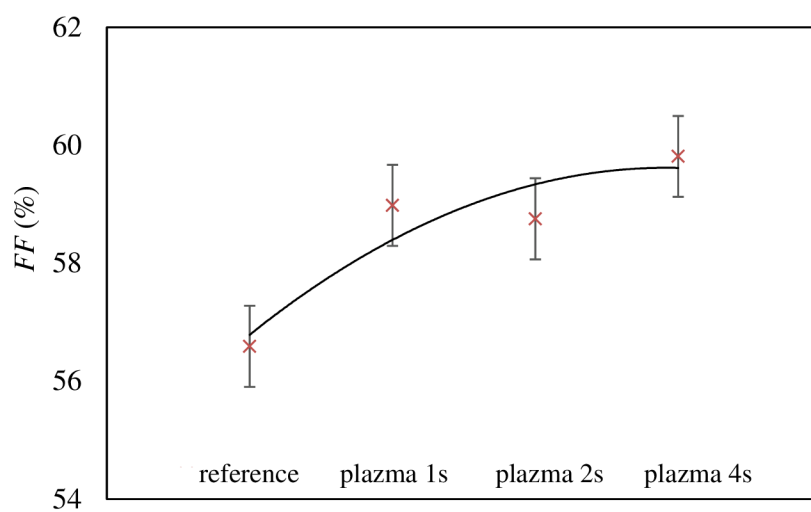
Pro lepší přehlednost průběhu získaných výsledků byly pro všechny parametry fotovoltaické konverze vytvořeny grafy pouze průměrných hodnot jednotlivých veličin a proloženy polynomem 2. stupně (tato regrese nejlépe popisuje chování vzorků po ošetření plazmatem u všech měřených parametrů) – byla tak získána hodnota spolehlivosti a rovnice regrese, tyto hodnoty byly nakonec zaznamenány do tabulky (viz Tabulka 8).



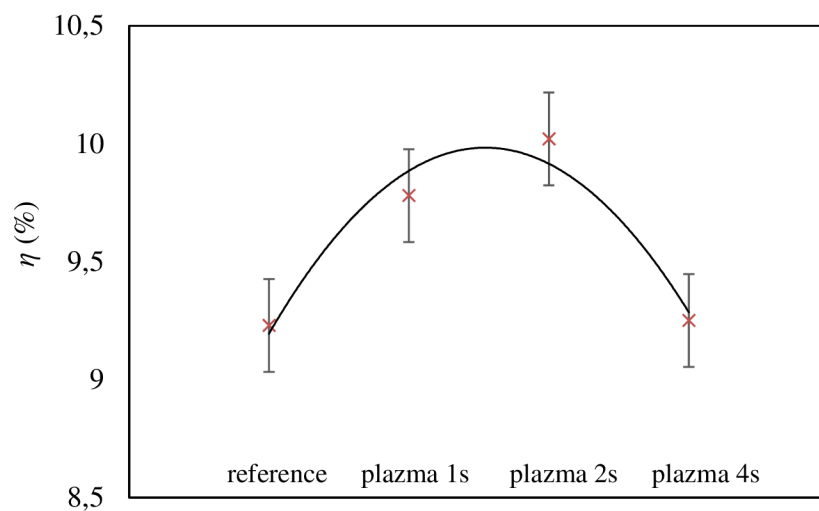
Obr. 39: Průměrné hodnoty proudové hustoty jednotlivých vzorků



Obr. 40: Průměrné hodnoty napětí naprázdno jednotlivých vzorků



Obr. 41: Průměrné hodnoty faktoru plnění jednotlivých vzorků



Obr. 42: Průměrné hodnoty účinnosti jednotlivých vzorků

Tabulka 8: Hodnoty spolehlivosti a rovnice regrese jednotlivých parametrů

veličina	rovnice regrese	R^2
J_{sc}	$y = -0,2x^2 + 0,528x + 18,18$	0,7338
V_{oc}	$y = -10,89x^2 + 66,182x + 822,88$	0,9849
FF	$y = -0,3325x^2 + 2,6055x + 54,512$	0,8648
η	$y = -0,33x^2 + 1,68x + 7,845$	0,9473

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá tématem pasivace aktivní vrstvy perovskitových solárních článků s invertovanou strukturou. Práce je rozdělena do dvou základních částí, a to na teoretickou a experimentální část. Cílem práce je pojednání o základních vlastnostech perovskitových fotovoltaických článků se zaměřením na články s invertovanou strukturou. Dále popsat a seznámit se s možnostmi přípravy tenkých vrstev a jejich následné pasivace u perovskitových solárních článků. V experimentální části je cílem příprava perovskitových solárních článků metodou rotačního nanášení a dostupnou technikou se pokusit modifikovat a optimalizovat aktivní vrstvu.

V teoretické části bylo pojednáno o základních vlastnostech perovskitu. Důležitou částí teorie je kapitola stability, se kterou okrajově souvisí i experiment. Následuje kapitola, která je zásadní pro tuto práci. Jedná se o možné modifikace či pasivace aktivní vrstvy perovskitových solárních článků. Tyto modifikace jsou důležité z hlediska zlepšení účinnosti a stability perovskitových solárních článků, jak při první charakterizaci, tak při opakované charakterizaci, kdy byly články vystaveny okolním podmínkám. V kapitole modifikace je popsána nízkoteplotní plazma, která se také využívá v experimentu této diplomové práce. Navazují na to další možnosti pasivace aktivní vrstvy. Typů pasivací, které prokázaly účinek je v dnešní době nespočet. Na vzestupu jsou i takové pasivace, které jsou v souladu se životním prostředím. Je snaha vyrobit takové perovskitové solární články, aby se snížila míra využívání toxických materiálů a naopak, aby díky pasivaci netoxickými materiály došlo ke zvýšení účinnosti a snížení míry defektů v aktivní vrstvě. V teoretické části je také shrnuta současná situace v oblasti modifikace a pasivace aktivní vrstvy PVSK ve světě.

Experimentální část zahrnuje popis jednotlivých struktur článku, materiály, které se podílí na přípravě PVSK. Dále je zde zahrnut samotný postup výroby perovskitových solárních článků a také interpretace dosažených výsledků. Rotačním nanášením byly připraveny perovskitové solární články s invertovanou strukturou.

Veškeré vzorky byly připraveny na stejný substrát, a to na sklo/ITO od firmy Ossila. U všech vzorků byl také dodržen stejný postup, jen příprava probíhala ve dvou prostředích (laboratorní podmínky, inertní dusíková atmosféra). Jako první byly připraveny články za laboratorních podmínek, proběhla veškerá charakterizace a po zjištění nevyhovujících výsledků se příprava přesunula do inertní dusíkové atmosféry.

Prvním krokem experimentální části této diplomové práce bylo vytvořit referenční fotovoltaické perovskitové články, a to za laboratorních podmínek. Při vyhodnocování těchto článků byla naměřena účinnost kolem 5–6 %. Na hodnotu nižší účinnosti poukazyval i faktor plnění, který byl kolem 30 %. Takto nízké hodnoty mohly nastat díky nečistotám, špatné homogenitě vrstev apod. Následovala příprava vzorků, kde byla jejich aktivní vrstva perovskitu následně ošetřena plazmatem, a to rovněž za laboratorních podmínek. Při charakterizaci takto připravených vzorků byla naměřena téměř nulová účinnost (takto připravené články nevykazovaly fotovoltaickou konverzi). Došlo k degradaci aktivní vrstvy, což bylo pravděpodobně způsobeno vlhkostí v prostředí. Tento fakt byl potvrzen i literární rešerší na toto téma, např. [37]. Z tohoto důvodu byla příprava dalších perovskitových solárních článků přesunuta do inertní dusíkové atmosféry.

I v tomto případě byl nejprve připraven vzorek reference, následující vzorky se poté ošetřovaly plazmatem s různou délkou expozice, a to po dobu 1 s, 2 s a 4 s. Jednotlivé vzorky byly následně charakterizovány s ohledem na finální účinnost konverze sluneční energie a byly k nim sestaveny grafy V-A charakteristik, statistické grafy a grafy průměrných hodnot. Výsledkem měření takto ošetřených článků byly hodnoty účinnosti kolem 10 %.

Na základě těchto výsledků lze říct, že pasivaci v inertní dusíkové atmosféře lze připravit účinnější a stabilnější fotovoltaiické perovskitové články. Ošetření plazmatem zlepšuje homogenitu vrstvy a dochází tak ke snižování možných defektů ve vrstvě (zejména ovšem na povrchu aktivní vrstvy). Bylo také zjištěno, že čím déle je povrch perovskitu ošetřován plazmatem, tím je článek kvalitnější z pohledu hodnot FF. Nelze ale zároveň přehlédnout fakt, že při ošetření povrchu plazmatem po dobu 4 s dochází již ke snížení ostatních parametrů fotovoltaiické konverze. Úspěch pasivace aktivní vrstvy se pak pozitivně projevil zejména na výsledcích měření po třech dnech (degradační testy), kdy byly články vystaveny běžným laboratorním podmínkám (UV-zářením, teplota, vzdušná vlhkost). Po jejich charakterizaci bylo zjištěno, že účinnost článků klesla z 10 % na 7 %, což znamená, že se zde projevila mírná degradace, ale stále bylo zachováno 80 % původní účinnosti. V případě referenčních článků pak tato hodnota spadla již na 50 % původní měřené hodnoty.

Z uvedených výsledků lze na závěr konstatovat, že pasivace aktivní perovskitové vrstvy zlepšuje parametry fotovoltaiické konverze a zároveň zvyšuje stabilitu připravených fotovoltaiických článků.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RAPHAEL, Ellen, Mariana SILVA, Rodrigo SZOSTAK, Marco Antônio SCHIAVON a Ana Flávia NOGUEIRA. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. *Química Nova*. 2017, vol.41(No.1), 61-74. DOI: 10.21577/0100-4042.20170127. ISSN 16787064.
- [2] MITZI, David B. Introduction: Perovskites. *Chemical Reviews*. 2019, 119(5), 3033-3035. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00800. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00800>
- [3] BROOKS, Kent. Perovskite. *Geology Today* [online]. 2020, 36(1), 33-38 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1111/gto.12299. ISSN 0266-6979. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/gto.12299>
- [4] Perovskite (sharp crystals!). In: *Irocks* [online]. [cit. 2021-03-05]. Dostupné z: <https://www.irocks.com/minerals/specimen/43725>
- [5] MEULENBERG, W.A., M.E. IVANOVA, J.M. SERRA a S. ROITSCH. Proton-conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H₂) processing. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications* [online]. Elsevier, 2011, 2011, , 541-567 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1533/9780857093790.4.541. ISBN 9781845699697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845699697500175>
- [6] SHI, Zhengqi a Ahalapitiya JAYATISSA. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. *Materials* [online]. 2018, 11(5) [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.3390/ma11050729. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/5/729>
- [7] PARK, Nam-Gyu. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* [online]. 2015, 18(2), 65-72 [cit. 2020-04-02]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.007. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114002570>
- [8] WANG, Dian, Matthew WRIGHT, Naveen Kumar ELUMALAI a Ashraf UDDIN. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016, 147, 255-275. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025
- [9] PARK, Chaneui, Hyomin KO, Dong Hun SIN, Kyu Chan SONG a Kilwon CHO. Organometal Halide Perovskite Solar Cells with Improved Thermal Stability via Grain Boundary Passivation Using a Molecular Additive. *Advanced Functional Materials*. 2017, 27(42). ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201703546
- [10] BAG, Monojit, Lawrence A. RENNA, Ramesh Y. ADHIKARI, et al. Kinetics of Ion Transport in Perovskite Active Layers and Its Implications for Active Layer Stability. *Journal of the American Chemical Society*. 2015, 137(40), 13130-13137. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b08535

- [11] CHANG, Chih-Yu, Yu-Chia CHANG, Wen-Kuan HUANG, Kuan-Ting LEE, An-Chi CHO a Chao-Chun HSU. Enhanced Performance and Stability of Semitransparent Perovskite Solar Cells Using Solution-Processed Thiol-Functionalized Cationic Surfactant as Cathode Buffer Layer. *Chemistry of Materials*. 2015, 27(20), 7119-7127. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b03137
- [12] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [13] KULHÁNEK, Petr. *Úvod do teórie plazmatu*. Praha: AGA, 2011. ISBN 978-80904582-2-2.
- [14] SHEKARGOFTAR, Masoud, Jana JURMANOVÁ a Tomáš HOMOLA. A Study on the Effect of Ambient Air Plasma Treatment on the Properties of Methylammonium Lead Halide Perovskite Films. *Metals* [online]. 2019, 9(9), 12 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.3390/met9090991. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/9/991>
- [15] ADAMOVICH, I, S D BAALRUD, A BOGAERTS, et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017, 50(32). DOI: 10.1088/1361-6463/aa76f5. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aa76f5>
- [16] ZHAO, Pengjun, Byeong Jo KIM a Hyun Suk JUNG. Passivation in perovskite solar cells: A review. *Materials Today Energy*. 2018, 7, 267-286. ISSN 24686069. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtener.2018.01.004
- [17] AYDIN, Erkan, Michele BASTIANI a Stefaan WOLF. Defect and Contact Passivation for Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*. 2019, 31(25). ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201900428
- [18] ZHANG, Min, Fang YUAN, Wu ZHAO, Bo JIAO, Chenxin RAN, Wenwen ZHANG a Zhaoxin WU. High performance organo-lead halide perovskite light-emitting diodes via surface passivation of phenethylamine. *Organic Electronics*. 2018, 60, 57-63. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2018.05.026
- [19] XIONG, Shaobing, Tianyu HAO, Yuyun SUN, et al. Defect passivation by nontoxic biomaterial yields 21% efficiency perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*. 2021, 55, 265-271. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2020.06.061
- [20] LEE, Seungjin, Da Bin KIM, Jae Choul YU, Chung Hyeon JANG, Jong Hyun PARK, Bo Ram LEE a Myoung Hoon SONG. Versatile Defect Passivation Methods for Metal Halide Perovskite Materials and their Application to Light-Emitting Devices. *Advanced Materials*. 2018, 31(20). ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201805244 <https://doi.org/10.1002/adma.201805244>
- [21] DAO, Van-Duong, Liudmila L. LARINA a Ho-Suk CHOI. Minimizing energy losses in perovskite solar cells using plasma-treated transparent conducting layers. *Thin Solid Films* [online]. 2015, 593, 10-16 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.035. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060901500913X>

- [22] XIAO, Xun, Chunxiong BAO, Yanjun FANG, et al. Argon Plasma Treatment to Tune Perovskite Surface Composition for High Efficiency Solar Cells and Fast Photodetectors. *Advanced Materials* [online]. 2018, 30(9) [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1002/adma.201705176. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201705176>
- [23] ROLSTON, Nicholas, Adam D. PRINTZ, Florian HILT, Michael Q. HOVISH, Karsten BRÜNING, Christopher J. TASSONE a Reinhold H. DAUSKARDT. Improved stability and efficiency of perovskite solar cells with submicron flexible barrier films deposited in air. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017, 5(44), 22975-22983. DOI: 10.1039/C7TA09178H. ISSN 2050-7488. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA09178H>
- [24] WU, Congcong, Kai WANG, Xu FENG, et al. Ultrahigh Durability Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*. 2019, 19(2), 1251-1259. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04778. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.8b04778>
- [25] VAAGENSMITH, Bjorn, Khan Mamun REZA, MD Nazmul HASAN, et al. Environmentally Friendly Plasma-Treated PEDOT: PSS as Electrodes for ITO-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, 9(41), 35861-35870. DOI: 10.1021/acsami.7b10987. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b10987>
- [26] WANG, Yumeng, Hao QU, Chunmei ZHANG a Qiang CHEN. Rapid Oxidation of the Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells by A Low-Temperature Plasma. *Scientific Reports*. 2019, 9(1). DOI: 10.1038/s41598-018-36685-6. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-36685-6>
- [27] KIM, Hyeong-Pil, Moojin KIM, Kyoung-Bo KIM, Hayk KHACHATRYAN a Jin JANG. Properties of atmospheric-hydrogen-plasma-treated CH₃NH₃PbI₃ perovskite films. *Surface and Coatings Technology*. 2017, 330, 228-233. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.002. ISSN 02578972. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217308873>
- [28] LI, Zhiqi, Jiajun DONG, Chunyu LIU, Jiaxin GUO, Liang SHEN a Wenbin GUO. Surface Passivation of Perovskite Solar Cells Toward Improved Efficiency and Stability. *Nano-Micro Letters*. 2019, 11(1). ISSN 2311-6706. Dostupné z: [doi:10.1007/s40820-019-0282-0](https://doi.org/10.1007/s40820-019-0282-0)
- [29] LI, Zhiqi, Feng WANG, Chunyu LIU, Feng GAO, Liang SHEN a Wenbin GUO. Efficient perovskite solar cells enabled by ion-modulated grain boundary passivation with a fill factor exceeding 84%. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019, 7(39), 22359-22365. ISSN 2050-7488. Dostupné z: [doi:10.1039/C9TA08081C](https://doi.org/10.1039/C9TA08081C)
- [30] CHEN, Wei, Yingfeng WANG, Guotao PANG, et al. Conjugated Polymer-Assisted Grain Boundary Passivation for Efficient Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2019. ISSN 1616-301X. Dostupné z: [doi:10.1002/adfm.201808855](https://doi.org/10.1002/adfm.201808855)

- [31] XIONG, Jian, Zhongjun DAI, Shiping ZHAN, et al. Multifunctional passivation strategy based on tetraoctylammonium bromide for efficient inverted perovskite solar cells. *Nano Energy*. 2021, 84. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2021.105882
- [32] ITO-Coated Glass. PGO-online [online]. [cit. 2020-04-24]. Dostupné z: <https://www.pgoonline.com/intl/ito.html>
- [33] PEDOT:PSS. Ossila [online]. [cit. 2020-04-24]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>
- [34] Methylammonium iodide. In: Sigma-Aldrich [online]. [cit. 2021-03-08]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/901434?lang=en&ion=CZ&cm_sp=Insite_-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_methyl%20amonium%20iodid_-_srpRecs3-3
- [35] Lead(II) iodide. In: Sigma-Aldrich [online]. [cit. 2021-03-08]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900168?lang=en&ion=CZ&cm_sp=Insite_-_caSrpResults_srpRecs_srpModel_methyl%20amonium%20iodid_-_srpRecs3-2
- [36] PCBM. Ossila [online]. [cit. 2020-04-24]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/pcbm?variant=30366226186336>
- [37] SALHI, B., Y.S. WUDIL, M.K. HOSSAIN, A. AL-AHMED a F.A. AL-SULAIMAN. Review of recent developments and persistent challenges in stability of perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 90, 210-222. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2018.03.058