



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

PEROVSKITOVÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY

PEROVSKITE SOLAR CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Simona Poláková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1401/2018
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Simona Poláková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Perovskitové solární články

Zadání bakalářské práce:

1. Pojednejte o základních vlastnostech perovskitů. Seznamte se s přípravou jejich tenkých vrstev a struktur fotovoltaických článků na jejich bázi. Pojednejte o stabilitě těchto fotovoltaických článků.
2. Připravte roztoky perovskitů a pomocí metody rotačního nanášení deponujte jejich tenké vrstvy za použití diethyletheru. Zkompletujte fotovoltaické články a změřte jejich základní elektrické vlastnosti.
3. Interpretujte naměřené výsledky především z pohledu účinnosti připravených fotovoltaických článků.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

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

Simona Poláková
student(ka)

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa zaoberá štúdiom perovskitových solárnych článkov. Teoretická časť tejto práce sa venuje stabilite perovskitovej vrstvy a perovskitových solárnych článkov, najmä potom chemickej a tepelnej stabilite. Ďalej boli bližšie popísané metódy prípravy perovskitovej aktívnej vrstvy. Experimentálna časť sa zaoberá vplyvom prikvapnutia roztoku dietyléteru v priebehu depozície aktívnej vrstvy (v rôznych časových intervaloch) na výslednú účinnosť konverzie slnečnej energie, vlastnou prípravou finálnych perovskitových fotovoltaiických článkov a charakterizáciou základných elektrických vlastností takto pripravených štruktúr.

ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with the study of perovskite solar cells. The theoretical part of this work is devoted to the stability of the perovskite layer and perovskite solar cells, especially chemical and thermal stability are discussed. Furthermore, deposition methods of perovskite active layer were described in more detail. The experimental part deals with the influence of the dropping of the diethyl ether solution during the deposition of the active layer (at different time intervals) on the final efficiency of solar energy conversion, with the preparation of the final perovskite solar cells and with the characterization of the basic electrical properties of the prepared structures.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Perovskit, perovskitový solárny článok, stabilita, metódy depozície, rotačné nanášanie, dietyléter, volt-ampérové charakteristiky, účinnosť konverzie.

KEYWORDS

Perovskite, perovskite solar cell, stability, methods of deposition, spin coating, diethyl ether, current-voltage characteristics, power conversion efficiency.

POLÁKOVÁ, S. *Perovskitové solární články*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemické VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Pod'akovanie:

Chcela by som sa poďakovať môjmu vedúcemu bakalárskej práce, pánu Ing. Janovi Pospíšilovi, Ph.D. za jeho odborné rady, čas a ústretový prístup.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Teoretická časť	7
2.1	Štruktúra perovskitu.....	7
2.2	Stabilita perovskitovej vrstvy	8
2.2.1	Chemická stabilita, reaktivita	8
2.2.2	Tepelná stabilita.....	13
2.3	Metódy prípravy perovskitovej vrstvy	14
2.3.1	Nanášanie v jednom kroku	14
2.3.2	Postupné nanášanie	14
2.3.3	Dvojstupňové nanášanie	14
2.3.4	Nanášanie naparovaním.....	15
2.3.5	Nanášanie s použitím anti-rozpúšťadla.....	16
2.4	Štruktúra perovskitových solárnych článkov	17
2.4.1	Klasická štruktúra	17
2.4.2	Invertovaná štruktúra.....	18
3	Experimentálna časť	19
3.1	Štruktúra perovskitového solárneho článku	19
3.2	Použité materiály	19
3.2.1	ITO (elektroda).....	19
3.2.2	PEDOT:PSS (HTM).....	19
3.2.3	Perovskit MAPbI ₃ (aktívna vrstva).....	20
3.2.4	PC ₇₀ BM (ETL).....	20
3.3	Postup prípravy perovskitového článku	20
3.3.1	Čistenie substrátu.....	20
3.3.2	Nanášanie vrstvy pre transport dier	21
3.3.3	Nanášanie aktívnej vrstvy	21
3.3.4	Nanášanie vrstvy pre transport elektrónov	21
3.3.5	Finalizácia perovskitového fotovoltického článku	21
3.4	Meracie metódy	21
3.4.1	V-A charakteristika.....	21
4	Výsledky a diskusia	23
5	Záver.....	32
6	Zoznam použitých zdrojov	33

1 ÚVOD

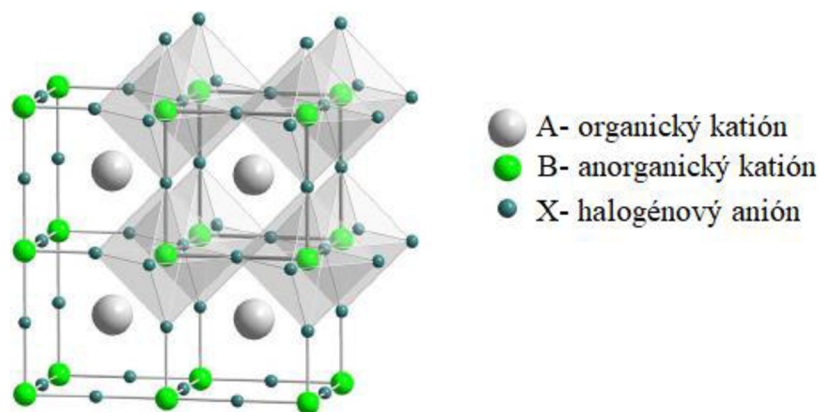
Fotovoltaické články premieňajú svetelnú energiu priamo na elektrickú, pričom hlavným cieľom ich využitia je získať túto energiu priamo z obnoviteľných zdrojov energie. Súčasnú solárnu energiu sú založené na kremíkových polovodičoch, ktoré sú náročné na výrobu. Preto je treba hľadať nové alternatívne materiály, ktoré by boli lacnejšie na výrobu a mali väčšiu účinnosť. Takýmto materiálom by mohli byť perovskitové solárne články, poskytujúce slnečnú energiu za omnoho nižšiu cenu než tradičné technológie. Práve perovskity ponúkajú vo fotovoltaike významnú výhodu oproti kremíku, pretože reagujú na širšie spektrum viditeľného svetla, teda konvertujú viac slnečného svetla na elektrickú energiu ako kremíkové polovodiče. Perovskity majú prirodzené vlastnosti, ako je široké adsorpčné spektrum, rýchle oddelenie náboja, dlhá životnosť nosiča, ktoré z nich robia veľmi sľubné materiály pre solárne články.

Perovskitové solárne články (PSC) priťahujú veľkú pozornosť výskumu v oblasti fotovoltaických článkov a sú považované za jeden z najslubnejších fotovoltaických materiálov. Kryštály perovskitu sú známe dlho, ale v roku 2009 bol tento kryštál prvýkrát použitý vo fotovoltaike a bola získaná celková účinnosť 3,8 %. V priebehu niekoľkých rokov (2013) účinnosť tohto kryštálu dosiahla až 16,2 %. V roku 2015 bola získaná na týchto zariadeniach účinnosť 22,1 %. Vďaka tomu je perovskit považovaný za náhradu fotovoltaických kremíkových článkov, ktoré sú aj naďalej dominantné v oblasti fotovoltaiky s rekordnou účinnosťou 26 %. Nízke náklady a vhodné výrobné techniky taktiež slúžia ako výhody oproti zariadeniam na báze kremíka, ktoré vyžadujú komplikované a nákladné techniky výroby. PSC v laboratórnom meradle vykazujú veľký pokrok, avšak stále fotovoltaické články na báze perovskitu musia prekonať niekoľko prekážok. Existujú dva hlavné problémy a to nestabilita tohto zariadenia a hysterezia V-A charakteristiky. Ďalším problémom pri výrobe, použití a recyklácii perovskitu by mohla byť toxicita olova. V súčasnosti prebiehajú rôzne výskumné pokusy zaoberajúce sa aplikáciou netoxických alternatívnych iónov kovov, avšak účinnosť týchto článkov nie je stále sľubná. Budúci výskum PSC sa najskôr bude sústreďovať okrem zlepšenia stability a zníženia hysterezie V-A charakteristik aj na rozsiahlu výrobu PSC a čiastočné nahradenie olova inými netoxickými iónmi kovov. Perovskit by tak mohol byť ďalším kandidátom na nahradenie kremíka vo fotovoltaike vďaka jeho vynikajúcim štruktúrnym, elektronickým a optickým vlastnostiam [1].

2 TEORETICKÁ ČASŤ

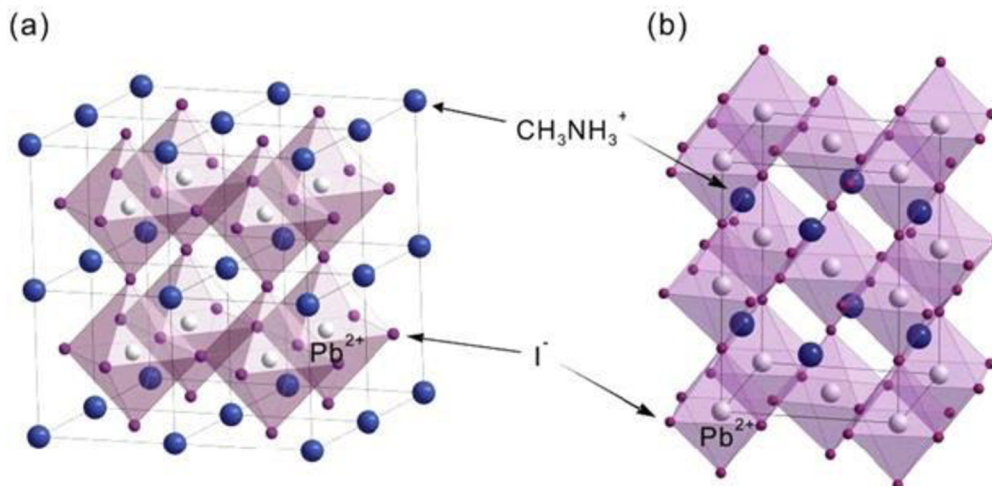
2.1 Štruktúra perovskitu

Perovskit bol objavený v roku 1839 Gustavom Roseom a pomenovaný podľa ruského mineralóga Leva Alexejeviča Perovského. Perovskity majú štruktúru titaničitanu vápenatého (CaTiO_3). Typická kryštalická štruktúra perovskitu sa označuje ako ABX_3 (Obrázok 1), kde A a B sú kationy s rôznymi veľkosťami a X je anión. Organokovové halogény perovskitov zahŕňajú halogénový anión X (Cl^- , I^- a Br^-), veľký organický kation A, najčastejšie metyl-amónium, formamidinium alebo etyl-amónium. Ďalej zahŕňajú menší kovový kation B zvyčajne olovnatý (Pb^{2+}), vzhľadom k tomu, že olovo je toxické, sú snahy o nahradenie olova inými kationmi. Najpoužívanejšou perovskitovou vrstvou v solárnych článkoch je metylamónium olovo jodid MAPbI_3 [1].



Obrázok 1 Kryštalová štruktúra perovskitu [2]

V závislosti od zmeny teploty nadobúdajú perovskitové materiály rôzne štruktúry. Keď je teplota nižšia ako 100 K, perovskit vykazuje stabilnú ortorombickú štruktúru. Pri zvýšení teploty na 160 K tetragonálna fáza nahradzuje pôvodnú ortorombickú. Zvýšenie teploty na 300 K má za následok vznik stabilnej kubickej štruktúry. Prechod z kubickej štruktúry pri vyššej teplote čiastočne ovplyvňuje tepelnú stabilitu perovskitových materiálov. Formamidinium olovo jodid (FAPbI_3) má fázový prechod pri vyššej teplote, čo naznačuje, že je relatívne stabilný v porovnaní s bežne používaným MAPbI_3 [1].



Obrázok 2 Príklad a) kubickej, b) tetragonálnej perovskitovej štruktúry [3]

2.2 Stabilita perovskitovej vrstvy

Stabilita perovskitových materiálov je dlhodobý problém. Bolo zistené, že prichádza k narušeniu viacerých degradácii súčasne na rôznych rozhraniach. Tieto degradácie môžu vznikáť v dôsledku vlhkosti, UV žiarenia, zvýšenej teploty a vystavovania okolitej atmosféry. Ako príčina problému stability sú identifikované nasledujúce faktory: vnútorná stabilita, prienik vlhkosti, prienik kyslíka a rozklad stimulovaný osvetlením. Tieto uvedené faktory môžu v rámci materiálu spôsobiť nasledujúce dekompozičné procesy: nestabilitu kryštalizácie, fotodegradáciu, oxidáciu organickej vrstvy a nestabilitu hornej elektródy. Kvôli vnútornej degradácii zapríčinennej tepelným namáhaním alebo osvetlením sa môže začať niekoľko degradácii aj bez prítomnosti vody alebo kyslíka. Nedostatky spojené so stabilitou vznikajú kvôli nestabilite použitého transportného materiálu, ako aj samotného perovskitového materiálu. Boli vyslovené obavy, že prítomnosť oxidu titaničitého pri ultrafialovom osvetlení môže mať nepriaznivý vplyv na stabilitu perovskitových fotovoltaiických článkov. V prítomnosti vlhkosti dochádza k hydrolýze perovskitových filmov kvôli hygroskopickej povahe organického metylamóniového kationu. Napriek problémom spojených so stabilitou perovskitov bolo získaných niekoľko sľubných úspechov v oblasti stability PSC [4].

Djurišić a kol. dosiahli 500 hodín stability pre perovskitové články v okolitom prostredí bez zapuzdrenia. Bush a spol. získali 1000 hodín stability za tmavých skladovacích podmienok a inertnej atmosféry. Ďalej bolo zistené, že perovskitové solárne články uložené v dusíkovej alebo suchej atmosfére môžu udržať až 80 % počiatočnej účinnosti po jednom dni a 20 % po šiestich dňoch. Perovskitové fotovoltaiické články, uložené v okolitom ovzduší, udržiavajú účinnosť po jednom dni pod 20 % [5], [6].

2.2.1 Chemická stabilita, reaktivita

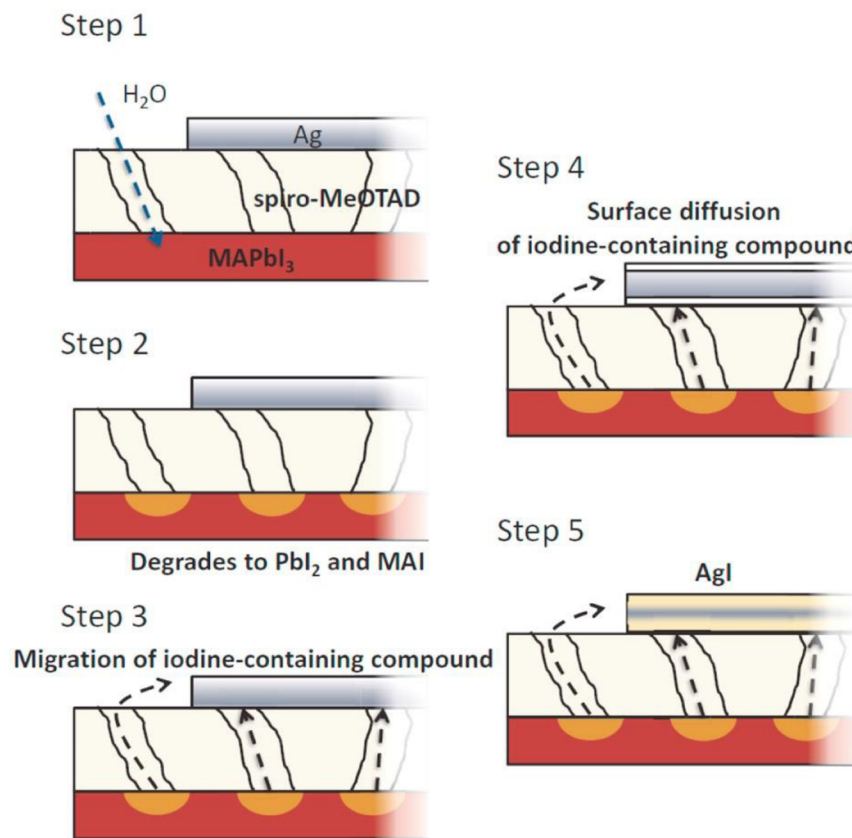
Kľúčovým faktorom ovplyvňujúcim stabilitu perovskitových solárnych článkov (PSC) je vlastná chemická stabilita. Chemická stabilita pozostáva zo série chemických reakcií, ktoré sa môžu vyskytovať za určitých podmienok a atmosféry v perovskitových článkoch. Chemickú stabilitu perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ demonštruje nasledujúca rovnica:



Reakcia zobrazuje syntézu perovskitu a platí pre všetky ostatné typy perovskitov. Rozklad metylamónium olovo jodidu sa vyskytuje v dvoch hlavných smeroch. Prvá je priama degradácia perovskitov za špecifických podmienok čo je vlhkosť a kyslík. Ak sa zmieša metylamónium jodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) a jodid olovnatý (PbI_2) s inými zložkami, potom reakcia 1 je posunutá viac doľava. Chemická rovnováha spôsobuje rozklad perovskitu a tým sa znižuje chemická stabilita perovskitových solárnych článkov. Ďalším faktorom, ktorý výrazne ovplyvňuje chemickú stabilitu perovskitových článkov je typ použitej elektródy. V súčasných PSC sa ako elektróda využíva zlato (Au), ktoré dosahuje optimálne účinnosti. Nevýhodou zlata je vysoká cena. Používanie striebra (Ag) ako elektródy nie je vhodné. Perovskitové solárne články s Ag elektródou vykazujú slabú environmentálnu stabilitu v porovnaní s článkami založenými na Au [4].

Techniky založené na XPS a XRD boli použité k pochopeniu mechanizmu vedúceho k tejto anomálii. Perovskitový článok bol vystavený asi 50 % vlhkosti a v oboch prípadoch sa potvrdilo vytvorenie jodidu strieborného (AgI). V oboch prípadoch prišlo aj k zníženiu účinnosti. Obrázok (viď Obrázok 3) zobrazuje navrhované kroky tvorby AgI. Mechanizmus zahŕňal: v prvom kroku difúziu H_2O do vrstvy Spiro-OMeTAD (dierovo-transportný materiál) cez diery. V druhom kroku degradáciu jodidu olovnateho (PbI_2) a metylamónium jodidu (MAI) indukovanú vlhkosťou. V procese rozkladu sú prchavé zlúčeniny obsahujúce jód. V treťom kroku tieto vyrábané zlúčeniny migrujú na Ag elektródu cez Spiro-OMeTAD. Vo štvrtom sa zobrazila difúzia zlúčenín obsiahnutých v jóde a nakoniec v kroku päť sa AgI vytvorí tak, ako je znázornené na obrázku (viď Obrázok 3). Táto tvorba

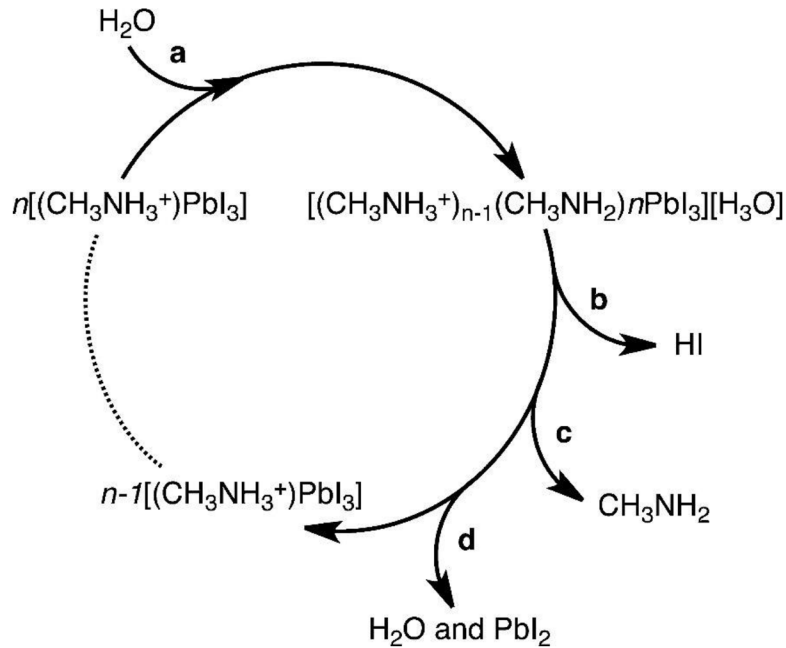
AgI je hlavným dôvodom zmeny farby elektródy z pôvodnej reflexnej farby na žltkastú. V konečnom dôsledku je povaha HTL tiež zodpovedná za environmentálnu nestabilitu. To preukázalo vzájomne prepojenú povahu dráh rozkladu vo vrstvách v PSC [4].



Obrázok 3 Navrhovaný mechanizmus tvorby AgI pre PSC s Ag elektródou [4]

Vplyv relatívnej vzdušnej vlhkosti (vody)

Perovskitové solárne články sú citlivé na vlhkosť, koróziu kovových elektród, ktoré interagujú s halogénmi v materiáli a vstupujúcim metylamónium jodidom. Existujú rozsiahle výskumné práce na stabilizáciu perovskitov, v ktorých sú pridávané zapuzdrovacie vrstvy, aby sa zabránilo vniknutiu vlhkosti do materiálu. Používajú sa hydrofóbne látky s použitím materiálu oxidovanej vrstvy bez dier na zastavenie reakcie s halogénmi kovu. Ďalej boli prehodnotené chemické procesy zodpovedajúce za degradáciu perovskitového filmu. Hlavné príčiny degradácie sú UV-žiarenie, spôsob spracovania roztoku, tepelné účinky, kyslík a vlhkosť. Veľa literatúr uvádza, že voda pôsobí ako katalyzátor potrebný pre nevratný rozklad perovskitovej vrstvy. Frost a kol. schematicky znázornili možný proces rozkladu metylamónium olovo jodidu ($MAPbI_3$). Na obrázku nižšie (viď Obrázok 4) je vidieť, že metylamónium a jodovodík sú rozpustné vo vode. Jednou z hlavných prekážok pre životnosť fotovoltaiických článkov je nevratná degradácia vrstvy perovskitu. Zároveň aj vlastnosti vedľajších produktov majú vplyv na životnosť týchto článkov. Z obrázku (viď Obrázok 4) je zrejmé, že PbI_2 je hlavným vedľajším produktom tejto reakcie a je nerozpustný vo vode [4], [7].

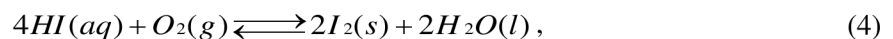
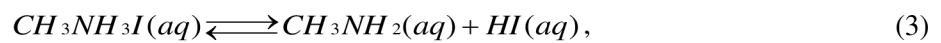
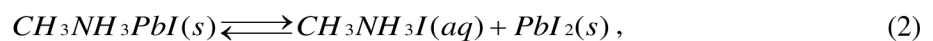


Obrázok 4 Možná dekompozícia hybridných halogénových perovskitov v prítomnosti vody [7]

Yang a kol. skúmali deštručný mechanizmus meraním XRD v kontrolovanom prostredí na základe absorpcie. U vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bola meraná absorpcia a táto vrstva bola vystavená rôznym relatívnym vlhkostiam. Bolo zistené, že vyššie hodnoty relatívnej vlhkosti významne znížili absorpciu vrstvy. Deštručná reakcia bola veľmi rýchla pri 98 % relatívnej vlhkosti, pričom za 4 hodiny absorpcia klesla na 50 % jej východiskovej hodnoty. Experiment bol uskutočnený s rôznymi nosnými plynmi, ako je dusík a vzduch. Záverom tejto práce bolo, že primárnou príčinou deštrácie v perovskitových vrstvách v normálnej atmosfére je vlhkosť. Niektoré literatúry odporúčajú pridanie enkapsulačnej vrstvy ako prostriedku na zabránenie účinku vlhkosti [4].

Vplyv vody za prítomnosti kyslíka

Počas testovania perovskitových článkov môže vlhkosť a kyslík hydrolyzovať metylamónium jodid kvôli jeho zvýšenej citlivosti na vodu. Deštrácia perovskitu je potom nasledovná:



Kyslík, UV žiarenie a vlhkosť sú hlavnými príčinami deštrácie perovskitových vrstiev. Rovnováha reakcie vedie ku koexistencii jodovodíku HI, metylamínu CH_3NH_2 a metylamónium jodidu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ vo vrstve. Vo všeobecnosti existujú dva spôsoby deštrácie HI. Prvá je redoxná reakcia, ktorá sa vyskytuje v prítomnosti O_2 , čo môžeme vidieť v rovnici 4. Druhá reakcia spočíva vo fotochemickej reakcii, pri ktorej sa HI rozkladá v prítomnosti UV žiarenia na jód I_2 a vodík H_2 . Celý proces deštrácie je riadený spotrebou jodovodíka v reakciách 4 a 5. Keďže perovskity sú

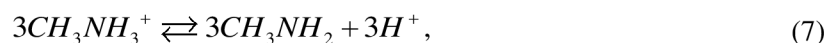
vysoko citlivé na kyslík a vlhkosť, tak väčšina výrobných procesov musí byť vykonaná v gloveboxoch (rukavicový box s inertnou atmosférou). Zhoršenie kvality perovskitovej (aktívnej) vrstvy viedlo k nežiadúcemu zníženiu účinnosti, čo môže obmedziť vonkajšie využívanie týchto článkov. Existuje niekoľko správ o vplyve kyslíka a vlhkosti na stabilitu a účinnosť PSC [4].

Guangda a kol. pripísali vznik hnedej farby pomocou metylamónium jodidu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) v prítomnosti vzduchu a UV žiarenia existencii I_2 . Skupina používala amorfné vrstvy oxidu hlinitého ako modifikačný materiál v kvapalnom stave perovskitu a v solárnych článkoch citlivých na farbivo. Zistilo sa, že oxid hlinitý by tiež mohol zabrániť rozpadu perovskitov v pevných perovskitových solárnych článkoch. Modifikované fotovoltaické články preukázali lepšiu stabilitu v porovnaní s nemodifikovanými solárnymi článkami [4], [8].

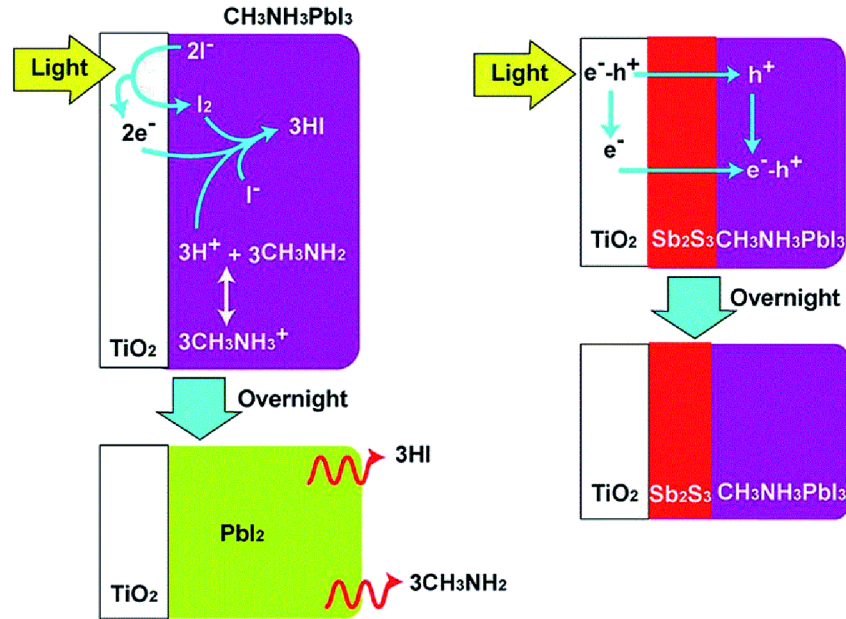
V ďalšej práci bolo zistené, že metylamónium olovo bromid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) je menej citlivý na vlhkosť ako metylamónium olovo jodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Yang a kol. pozorovali zvýšenie efektívnosti konverzie výkonu v perovskitových solárnych článkoch, ktoré mali rovinnú geometriu a merania boli vykonávané na vzduchu bez zapuzdrenia. Bol demonštrovaný reštrukturalizačný mechanizmus vyvolaný vlhkosťou. Z toho bolo vyvodené, že najlepším spôsobom, ak minimalizovať účinok vlhkosti a kyslíka je vyrobiť PSC v kontrolovanej atmosfére. Taktiež použitie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ namiesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ by malo minimalizovať účinok vplyvu vlhkosti, nakoľko $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ má menšiu citlivosť voči vlhkosti [4].

Vplyv UV žiarenia

V perovskitových solárnych článkoch sú najbežnejšie používané fotoanódy z kompaktného alebo mezoporézneho oxidu titaničitého (TiO_2). Oxid titaničitý so šírkou zakázaného pásu 3,2 eV slúži ako fotokatalyzátor používaný na oxidáciu vody, na výrobu OH-radikálu a taktiež pri oxidácii organických materiálov. Hitoshi a kol. zistili, že pôvodná vrstva $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sa po vystavení svetelnému žiareniu po dobu 12 hodín premenila na jodid olovnatý. Potvrdili to znížené absorpcie UV-VIS a röntgenové difraktogramy. Bol navrhnutý možný mechanizmus na vysvetlenie tohto procesu degradácie vo vrstve vystavenej svetlu. Mechanizmus degradácie je nasledovný:

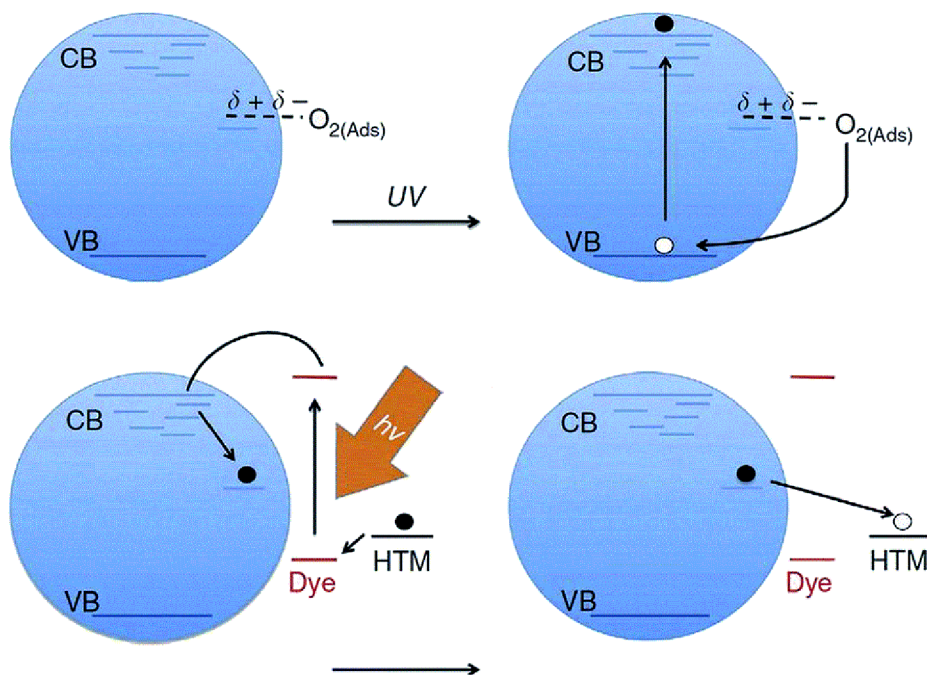


Najskôr TiO_2 extrahuje elektróny z I^- a láme štruktúru perovskitu, čo vedie k tvorbe I_2 (viď rovnica 6). Disociačná konštanta kyseliny (pK_a) pre reakciu hydrolyzy metylamóniového iónu je 10,8, čo znamená posunutie rovnováhy doľava. Neustále odstraňovanie vodíkových iónov v reakcii 8 a odparovanie CH_3NH_2 posúva reakciu 7 doprava. Nakoniec sa elektróny na rozhraní medzi TiO_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vracajú za zníženia I_2 . Vytvorený HI môže byť ľahko odparovaný v dôsledku nízkej teploty varu (viď Obrázok 5). Pre zlepšenie stability perovskitu po vystavení žiareniu, bol na rozhranie medzi TiO_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vložený sulfid antimonitý (Sb_2S_3). Zistilo sa, že s pridanou vrstvou Sb_2S_3 stabilita perovskitovej vrstvy pri vystavení svetelného žiarenia bola výrazne vyššia. Štruktúra perovskitovej vrstvy a hrany absorpcie vlnovej dĺžky boli zachované [8].



Obrázok 5 Schéma degradácie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pri vystavení UV žiarenia [8]

Snaith a kol. študovali foto-indukovanú nestabilitu perovskitových solárnych článkov. Bolo zistené, že po zapuzdrení v dusíkovej atmosfére perovskitové solárne články s TiO_2 ako fotoanódou trpia rýchlym rozpadom a účinnosťou premeny energie. Nezapuzdrené články vykazovali značne lepšiu stabilitu. Mechanizmus degradácie je zobrazený na obrázku nižšie (viď Obrázok 6). Obrázok ukazuje, že v prítomnosti UV žiarenia sa vytvorí dvojica elektrón-diera v TiO_2 . Generované elektróny sa uvoľňujú buď do hlbokých pascí, alebo do vodivého pásma TiO_2 . Zostávajúce voľné elektróny, ktoré zostali v TiO_2 , sa rekombinujú s generovanými dierami zo Spiro-OMeTAD-u. Toto zistenie viedlo k zavedeniu mezoporézneho Al_2O_3 do perovskitových solárnych článkov namiesto nanočastíc TiO_2 . Bola dosiahnutá dlhodobá stabilita viac ako 1000 hodín pri 40°C [8].



Obrázok 6 Degradáčnne mechanizmy spôsobené UV žiarením [8]

2.2.2 Tepelná stabilita

Philippe a kol. študovali účinok vyšších teplôt na perovskitoch $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Na opis rozkladu týchto perovskitových filmov bola použitá röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS). Film bol zahrievaný vo vysokej vákuovej komore pri $100\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 minút v neprítomnosti vzduchu a vlhkosti. Charakterizácia filmov bola vykonaná na základe pomerov N/Pb a I/Pb získaných z XPS. Zníženie týchto pomerov znázorňuje premenu perovskitového materiálu na jodid olovnatý. Táto analýza ukázala, že perovskity sú nestabilné pri vyšších teplotách ($100\text{ }^\circ\text{C}$). Taktiež bolo zistené, že $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sa môže rozkladať v inertnej atmosfére pri teplote $85\text{ }^\circ\text{C}$. Tepelná stabilita je zvyčajne spojená so schopnosťou materiálu vydržať vysoké teploty. Aby sa zabránilo rozkladu spôsobeného vysokou teplotou, najlepšou možnosťou je použitie tepelne odolných materiálov [9].

Saliba a kol. zistili, že najlepšie PSC používajú ako monovalentné kationy kombináciu metylamónia a formamidinia. Ďalej bolo navrhnuté použitie katiónu cézia, ktorý vytvára trojitý kation. Tým zvyšuje tepelnú stabilitu a reprodukovateľnú vysokú účinnosť PSC [10].

Tepelný rozklad perovskitu

Degradácia perovskitových článkov pri vystavovaní tepelnému namáhaniu je jedným z hlavných problémov. Perovskitové solárne články pracujú pri ožiarení slnečným žiarením a teplota článkov sa javí vyššia v porovnaní s prechodovou teplotou, najmä pre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Preto boli skúmané možné vplyvy fázového prechodu na výkonnosť článkov. Boli skúmané tepelné charakteristiky perovskitov a ich zložiek. Výskum ukázal, že technika nanášania môže spôsobiť fázový prechod z tetragonálnej fázy do kubickej. V zariadeniach na báze chloridu olovnateho sa nepozoroval žiadny prechod. Predpokladá sa, že tieto rozdiely v procese tvorby významne ovplyvňujú stabilitu a výkonnosť fotovoltaických zariadení. Strata CH_3NH_2 pri rozklade perovskitu závisí od HI, ktorý je husto zabudovaný do perovskitovej matrice. Týmto správaním by mohla byť ovplyvnená trvalá stabilita perovskitového materiálu. Ďalej bola skúmaná tepelná vodivosť $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Pre jednotlivé kryštály ako aj pre polykryštalickú formu boli zistené nízke tepelné vodivosti $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ďalšou snahou výskumníkov bolo spomaliť tepelnú degradáciu perovskitových článkov použitím nanorúrok z uhlíka fixovaných v nevodivých polymérnych maticiacich. Bolo zistené, že hlavnou prekážkou pre PSC je efekt fázového prechodu. Tento prechod je spôsobený tým, že vnútorná teplota materiálu vzrastie viac ako je prechodová teplota. Fázový prechod môže byť korigovaný zmenou procesu tvorby článkov pomocou techniky založenej na chloride olovnatom (PbCl_2) namiesto jodidu olovnateho (PbI_2). Tým by sa mohol zlepšiť výkon a stabilita fotovoltaických zariadení [4].

Tepelná stabilita kryštálovej štruktúry perovskitu

Kryštálová štruktúra ako aj fázový prechod sú dôležité fyzikálno-chemické faktory pre perovskitové solárne články. Kryštalická fáza organicko-anorganického perovskitu sa môže meniť vďaka svojim vlastnostiam alebo environmentálnym podmienkam, ako je tlak, teplota, ktoré majú priamy vplyv na výkon perovskitových článkov. Kľúčový aspekt ovplyvňujúci stabilitu štruktúry je fázový prechod. Pri laboratórnej teplote má $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tetragonálnu štruktúru, zatiaľ čo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ majú kubickú štruktúru [4].

Tepelná stabilita HTM

V súčasnej dobe existujú tri kategórie materiálu pre transport dier (HTM) v perovskitových solárnych článkoch. Polymérne, organické a anorganické. Anorganické HTM, ako je oxid nikelnatý (NiO) a jodid meďný (CuI), sú menej nákladné a majú rýchlejšiu pohyblivosť dier. Bežne používané organické HTM sú mimoriadne drahé, čím sa zvyšujú náklady na prípravu. Okrem tepelnej stability perovskitov môžu mať aj iné vrstvy článkov rozhodujúci vplyv na výkonnosť. V porovnaní s organickými látkami sa anorganická blokováca vrstva javí ako vysoko stabilná pre praktické použitie. Bola študovaná zlúčenina Spiro-OMeTAD, ktorá bola vystavovaná žiarieniu. Bolo zistené,

že oxidácia a kryštalizácia Spiro-OMeTAD-u bola po žihaní amplifikovaná. To bolo rozhodujúce pre prenos a transport dier. Z tohto spracovania bol získaný vyšší prúd nakrátko.

Meng a kol. skúsili perovskitové solárne články bez vrstvy HTM a zaznamenali efektívnosť 10,5 %. Huang a kol. použili vytlačený uhlík ako spätný kontakt a vytvorili perovskitové solárne články bez diery. Spiro-OMeTAD vyžaduje ďalšie dve prídavné látky. Prvou je bis(trifluorometán) sulfonamid lítiová soľ (Li-TFSI) a druhou 4-tercetylpyridín (TBP). TBP zvyšuje polaritu HTM a zlepšuje medzifázový kontakt medzi HTM a perovskitom. Tento jav vedie k vysokej účinnosti a napätiu naprázdno. Vyššia polarita TBP spôsobuje, že sa perovskitový materiál rozpustí, to znamená, že degraduje vrstva perovskitu. Vývoj nekoroziívnych materiálov HTM by mohol zlepšiť účinnosť. Vlastná vnútorná degradácia vrstvy perovskitu je oveľa vyššia ako degradačný účinok HTM vrstvy [11], [12].

2.3 Metódy prípravy perovskitovej vrstvy

Na prípravu perovskitových solárnych článkov (z roztoku) sa využíva niekoľko nanášacích techník. Medzi tieto techniky patrí nanášanie v jednom kroku, postupné nanášanie, dvojstupňové nanášanie, naparovací proces a nanášanie pomocou anti-rozpúšťadla.

2.3.1 Nanášanie v jednom kroku

Nanášanie v jednom kroku (One-Step Deposition) bola široko používaná metóda pri výrobe perovskitových vrstiev. Najskôr bol pripravený roztok z prekursorov perovskitu. Prekurzory pre prípravu perovskitu sú organický halogén metylamónium jodid alebo formamidinium jodid a anorganický halogén, najčastejšie PbI_2 . Pri tejto metóde sa MAPbI_3 nanáša pomocou rotačného nanášania z prekursora v pomere 1:1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a PbI_2 . Jodid olovnatý je rozpustený v dimetylformamide (DMF) a dimetylsulfoxide (DMSO) a zmiešaný s MAI. Po rotačnom nanášaní nasleduje sušenie a žihanie pri teplote 100 °C až 170 °C. Grafické znázornenie metódy je možné vidieť na obrázku (vid' Obrázok 7) [13].

2.3.2 Postupné nanášanie

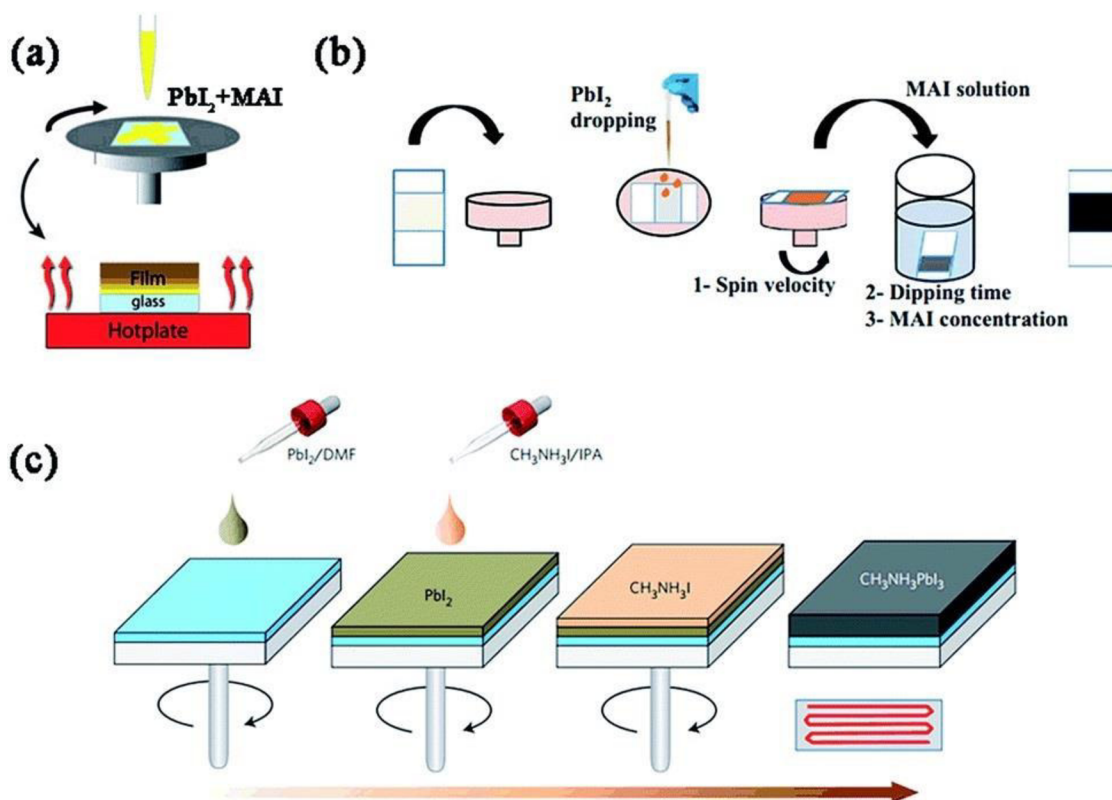
Pri postupnom nanášaní sa najskôr nanesie vrstva PbI_2 pomocou rotačného nanášania. Následne sa substrát potiahnutý vrstvou PbI_2 ponorí do roztoku 2-propanolu obsahujúceho MAI. Pri vhodnej teplote sušenia reaguje PbI_2 s MAI a syntetizuje sa perovskitová vrstva. Doba namáčania a koncentrácia roztoku MAI sú rozhodujúce pre morfológiu a optoelektronické vlastnosti konečných MAPbI_3 filmov. Burschka a kol. pripravili touto metódou perovskitové fotovoltaičné články s účinnosťou 15 %. Použili upravenú metódu postupného nanášania. Pomocou rotačného nanášania deponovali roztok MAI na substrát potiahnutý vrstvou PbI_2 namiesto namáčania. Tento spôsob prináša vysokú účinnosť a lepšie sa kontroluje perovskitová štruktúra. Znázornenie tejto metódy je možné vidieť na obrázku (vid' Obrázok 7) [14].

2.3.3 Dvojstupňové nanášanie

Patrí medzi najpoužívanejšie metódy prípravy tenkých vrstiev na úrovni zariadenia. Prvý perovskit pripravovaný dvojstupňovým nanášaním opísal Mitzi a kol. V roku 2013 Liu a kol. použili túto techniku na prípravu filmu zmesi halogénov perovskitu. PbX_2 a MAX (kde X je Cl, Br, I) sa nanášajú súčasne alebo postupne na vopred natretý substrát TiO_2 . MAPbX_3 sa vytvorí pri vhodnej teplote a atmosfére a následne kryštalizuje do perovskitovej vrstvy. Snaith a kol. najskôr deponovali vrstvu MAPbX_3 a aplikovali ju na plošné fotovoltaičné články s perovskitovými heteroprechodmi. Tieto články dosahovali účinnosť 15,7 % a prúdová hustota tohto zariadenia bola 21,5 mA/cm². Nevýhodou tejto metódy je odparovanie pevného PbI_2 pri vysokej teplote. Metóda má vysoké požiadavky na zariadenia a môžu byť produkované toxické plyny. Riešením tohto problému by bolo vyvinutie

nového halogénu kovu s nízkou teplotou odparovania a toxicitou, ktorý by nahradil súčasný PbI_2 [1], [14].

Bol navrhnutý, podobne ako u postupného nanášania, upravený spôsob dvojstupňového nanášania. V tomto prípade bol roztok PbX_2 najskôr deponovaný tepelným odparovaním a následne bola nanosená vrstva MAI. Bolo zistené, že fotovoltaické vlastnosti takto pripravených článkov významne závisia od teploty substrátu. Boli vyrobené tandemové perovskitové solárne články dvojstupňovým nanášaním, ktoré dosahovali účinnosť 18 % [14].

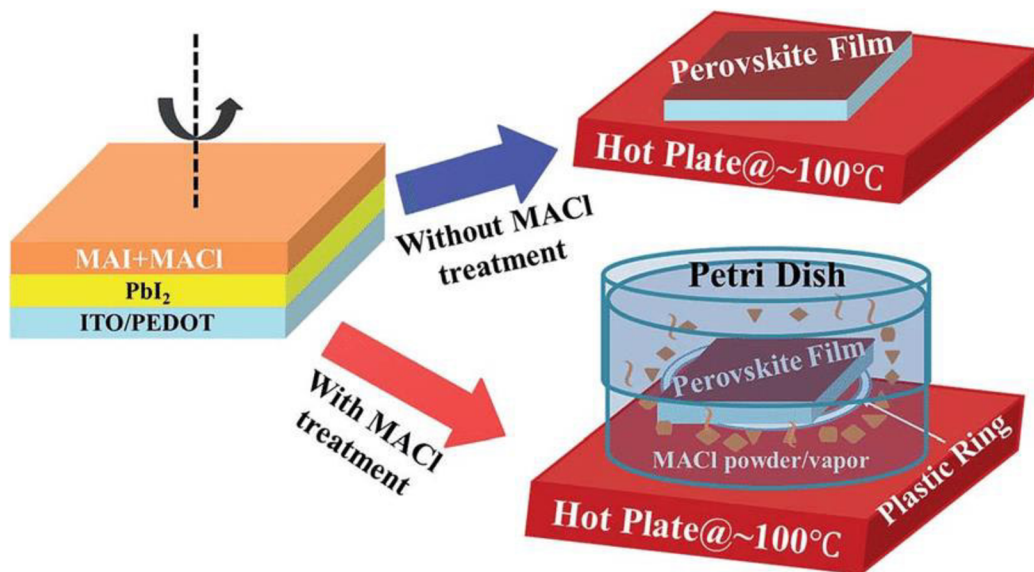


Obrázok 7 Príklad a) nanášania v jednom kroku, b) postupného nanášania, c) dvojstupňového nanášania [2]

2.3.4 Nanášanie naparováním

Nanášanie naparováním sa považuje za modifikovanú dvojstupňovú metódu. Počas druhého kroku odparený MAI/FAI reaguje s PbI_2 za vzniku perovskitovej vrstvy. V ideálnom prípade by mal tento postup zaručiť lepší kontakt medzi oboma prekursorami. Ďalej by táto metóda mala zabráňovať čiastočnému rozpúšťaniu perovskitu najmä počas ponorenia. Taktiež sa očakáva zlepšenie stechiometrie perovskitovej vrstvy [1].

Khadka a kol. modifikovali túto metódu. Perovskitová vrstva tvorená metylamónium jodidom (MAI) a metylamónium chloridom (MAcI) bola nanosená na sklenený substrát ITO/PEDOT:PSS. Substrát bol prenesený do Petriho misky, ktorá bola následne uzavretá a spolu s MAcI bola zahrievaná nad $100\text{ }^\circ\text{C}$ (viď Obrázok 8), čo malo za následok zlepšenie stability a účinnosti [1], [15].



Obrázok 8 Schéma nanášania naparovanim [15]

2.3.5 Nanášanie s použitím anti-rozpúšťadla

Táto metóda je pomerne novou technikou založenou na tvorbe aduktu Lewisovej kyseliny. V tejto metóde je pridávaná ekvimolárna zmes PbI₂, MAI a DMSO (1:1:1 mol %) do roztoku DMF. Roztok prekursoru bol následne deponovaný pomocou rotačného nanášania na substrát TiO₂ pri 4000 otáčkach za minútu po dobu 25 sekúnd. Pred zmenou povrchu spôsobenou rýchlym odparovaním DMF bol na rotujúci substrát pomaly prikvapkávány dietyléter (DETE). Dôvodom použitia DETE, nemiešateľného s DMSO, bolo vymytie DMF z roztoku za vzniku aduktu v pomere 1:1:1 a vzniku transparentného filmu. Tento film bol následne zahrievaním na 65 °C po dobu 1 minúty premenený na tmavohnedý film. Zahrievanie bolo potrebné aj na odstránenie prchavého DMSO zo vzniknutého aduktu. Na takto vyrobených perovskitových fotovoltaických článkoch bola dosiahnutá účinnosť 18,3 % a 19,7 %. Ďalšia skupina sa venovala výrobe článkov touto metódou. Perovskitová vrstva bola deponovaná na zmes dvoch polymérov PEDOT:PSS a bola získaná účinnosť týchto článkov vo výške 18,8 %. Taktiež bolo preukázané, že táto metóda je vhodná aj pre perovskitové solárne články s klasickou štruktúrou a tiež pre perovskit s nižšou priepustnosťou. Účinnosť 19 % bola tiež získaná nanosením perovskitu MAPbI₃ touto metódou na nízko teplotný kompaktný substrát TiO₂ dopovaný nióbo (Nb) [16].

Metódou nanášania v jednom kroku boli pripravené vrstvy perovskitu CH₃NH₃PbI₃. K takto pripraveným vzorkám bol prikvapkávány dietyléter ako anti-rozpúšťadlo. Množstvo pridaného dietyléru mimoriadne ovplyvňovalo morfológiu, kryštalickú štruktúru a vlastnosti pripraveného perovskitu CH₃NH₃PbI₃. K roztoku perovskitu deponovaného rotačným nanášaním bol pridaný dietyléter v množstve 600 ml, čo prinieslo najvyššiu účinnosť 18,76 %. Záverom tejto práce bolo zvýšenie účinnosti fotovoltaických článkov použitím metódy anti-rozpúšťadla cez dietyléter. Použitie dietyléru zabezpečuje rýchlu a opakovateľnú výrobu perovskitových CH₃NH₃PbI₃ filmov. Boli pozorované malé výkyvy vo výkonoch takto pripravených fotovoltaických článkov. To zaručuje dobrú reprodukovateľnosť solárnych článkov [17].

V ďalšej práci bola skúmaná morfológia perovskitového materiálu z hľadiska účinnosti fotovoltaických článkov. Na zlepšenie morfológie a celkového procesu kryštalizácie perovskitu boli použité pri nízkych teplotách anti-rozpúšťadlá (dietyléter, chlórbenzén a toluén). Tieto rozpúšťadlá prispievali k homogénemu rastu kryštálov, čím boli dosiahnuté husté tenké vrstvy perovskitov. Touto metódou boli pripravené perovskity FAPbI₃ a MAPbI₃, ktoré dosahovali účinnosť 19,2 %. Tieto

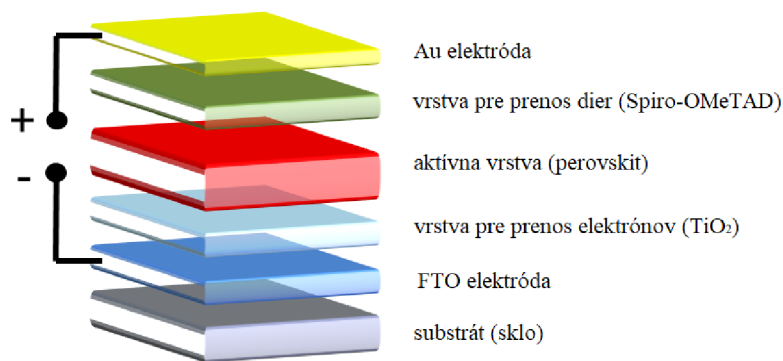
substráty boli po dobu 40 dní skladované pri izbovej teplote a pri relatívnej vlhkosti 10-40 %. Po 40 dňoch si vzorky udržiavali 85 % pôvodnej účinnosti [18].

2.4 Štruktúra perovskitových solárnych článkov

Konfigurácia zariadenia je jedným z najdôležitejších faktorov hodnotenia celkovej výkonnosti perovskitových solárnych článkov. V oblasti perovskitovej fotovoltaiky sú klasifikované dva typy štruktúr, a to klasická a invertovaná štruktúra. Tieto dve štruktúry môžu byť ďalej rozdelené do dvoch kategórií: pravidelná mezoporézna štruktúra a pravidelná planárna štruktúra.

2.4.1 Klasická štruktúra

Základom klasickej štruktúry je sklo, na ktorom je nanosená vrstva FTO (fluorine doped tin oxide), ktorá slúži ako spodná elektróda-anóda. Na túto vrstvu sa nanáša oxid titaničitý (TiO_2) ako vrstva pre prenos elektrónov. Ďalej nasleduje aktívna vrstva perovskitu a vrstva pre prenos dier (najčastejšie Spiro-OMeTAD). Nakoniec je pridaná vrchná kovová (Au) elektróda.



Obrázok 9 Schéma perovskitového článku s klasickou štruktúrou

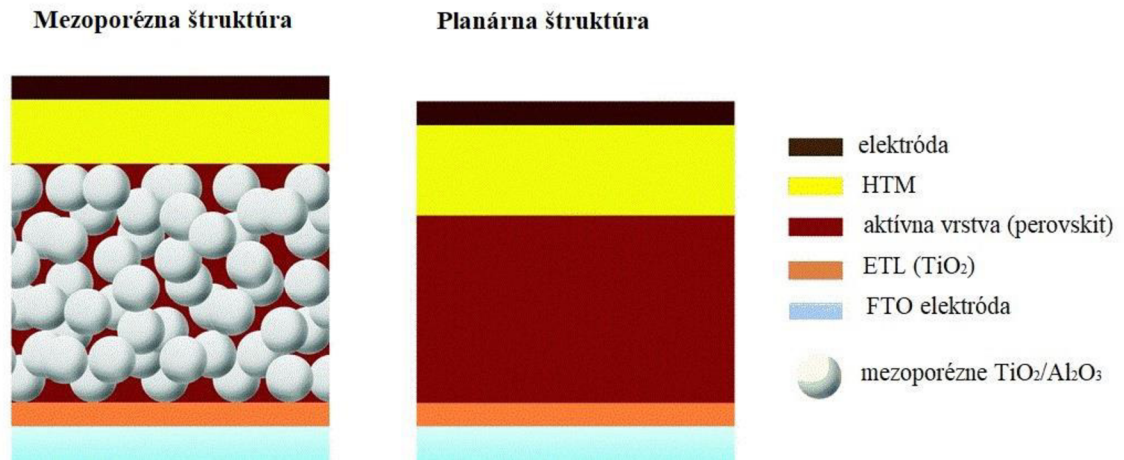
Mezoporézna štruktúra

Mezo-štruktúra bola prvým usporiadaním v perovskitovej fotovoltaike. Svetelné zberné farbivo bolo nahradené perovskitom z halogénu olovnatého. Záujem o tieto solárne články sa zvýšil potom, ako sa vytvorili mezoporézne štruktúry, v ktorých bol kvapalný elektrolyt nahradený za tuhý vodivý materiál. Základom štruktúry je priehľadná sklenená anóda s vrstvou FTO, po ktorej nasleduje transportný materiál elektrónov (ETL). Štruktúra je potom vrstevnatá s mezoporéznym oxidom kovu obsahujúcim perovskit. Ďalej nasleduje materiál pre transport dier (HTM) a na konci je kovová elektróda. Tento počiatočný krok v perovskitovej fotovoltaike vytvoril dôležitý prvok v oblasti záujmu pre výskumných pracovníkov a následne viedol k vývoju ďalších konfigurácii perovskitových zariadení [19].

Planárna štruktúra

V planárnej štruktúre je medzi ETL a HTM vrstvu vložená aktívna (perovskitová) vrstva bez mezoporéznej vrstvy oxidu kovu. Neprítomnosť tejto mezoporéznej vrstvy oxidu vedie celkovo k jednoduchšej štruktúre. Planárna štruktúra perovskitu vykazovala zvýšenie napätia naprázdno U_{oc} a taktiež zvýšenie prúdovej hustoty J_{sc} v porovnaní s mezo-štruktúrou perovskitových zariadení. V prípade mezoporéznej štruktúry vychádzali lepšie hodnoty faktoru plnenia. Taktiež planárna konfigurácia vykazovala závažnejšiu hysteréziu merania V-A charakteristík, ktorá spochybňovala presnosť získaných účinností. Bolo zistené, že hysterézia V-A charakteristík je významne závislá na materiáloch pre prepravu dier, ale aj od smeru napätia, miery skenovania a rozsahu. Hysterézia

môže byť zanedbateľná so zníženou kapacitou, čo môže byť dosiahnuté nahradením Spiro-OMeTAD za PEDOT:PSS alebo za akýkoľvek iný anorganický materiál pre prepravu dier [19].



Obrázok 10 Mezoporézna a planárna štruktúra perovskitu

2.4.2 Invertovaná štruktúra

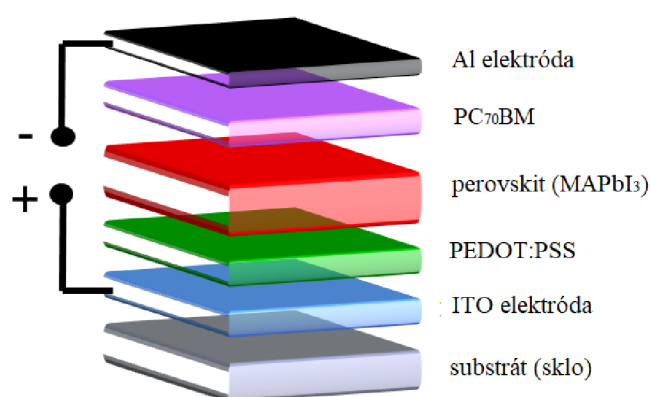
Základom invertovanej štruktúry je sklo s nanosenou vrstvou ITO (Indium tin oxide), ktorá slúži ako katóda. Na rozdiel od klasickej štruktúry je najskôr nanášaná vrstva pre transport dier, najčastejšie dvojica polymérov PEDOT:PSS. Ďalej nasleduje perovskitová vrstva a následne vrstva pre prenos elektrónov (najčastejšie sa používajú fullerény alebo ich deriváty). Na konci je kovová elektróda (najčastejšie hliniková), ktorá slúži ako anóda. Schematické znázornenie invertovanej štruktúry je možné vidieť na obrázku (viď Obrázok 11).

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom experimentálnej práce bude príprava perovskitových solárnych článkov s invertovanou štruktúrou. Ako aktívna vrstva bude rotačným nanášaním deponovaný pripravený prekursor perovskitu MAPbI_3 zo zmesi rozpúšťadiel DMF:DMSO. DMF bude vymývaný pomocou dietyléteru (DETE), kvapnutého v rôznych časových intervaloch.

3.1 Štruktúra perovskitového solárneho článku

Na obrázku nižšie (viď Obrázok 11) je znázornená schéma pripravovaného fotovoltaického článku. Základom článku je sklo, na ktorom je nanosená transparentná elektróda ITO (Indium tin oxide). Ďalej nasleduje vrstva pre transport dier (PEDOT:PSS), aktívna vrstva perovskitu, vrstva pre transport elektrónov (PC_{70}BM) a nakoniec hliníková elektróda.



Obrázok 11 Schéma pripravovaného solárneho článku

3.2 Použité materiály

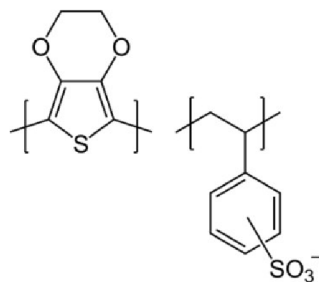
3.2.1 ITO (elektróda)

Indium tin oxide (ITO) je transparentný vodivý materiál, ktorý obsahuje oxid india (In_2O_3) a oxid cínu (SnO_2). Je používaný ako substrát na výrobu solárnych článkov na báze rôznych zmesí polymérnych polovodičov, vo svetelných diódach a elektronike (LCD a OLED displeje). ITO je silne dopovaný n-typ vodiča. Vzhľadom na pásmové medzery je vo viditeľnej časti spektra väčšinou priehľadný a extinkčný koeficient, je v tomto rozsahu vlnovej dĺžky taktiež nulový. Pri vyšších infračervených vlnových dĺžkach je reflexný. Má rovnomernú optickú priepustnosť, taktiež príľnavosť a je odolný voči oterom. Hlavnými vlastnosťami sú teda elektrická vodivosť (približne $10 \Omega/\text{m}^2$), homogenita elektrického odporu povrchu a optická priehľadnosť [20].

3.2.2 PEDOT:PSS (HTM)

Poly-(3,4-ethyléndioxytiofén) v zmesi s polystyrén-sulfonátom (viď Obrázok 12) je transparentný vodivý polymér pozostávajúci zo zmesi dvoch ionomérov. Slúži pre transport dier (donor elektrónov) HTL/HTM. Vďaka svojej unikátnej kombinácii vodivosti, priehľadnosti, ťažnosti a jednoduchosti spracovania sa PEDOT:PSS stal referenčným materiálom v tenkovrstvej elektronickej výrobe. Používa sa ako medzifázová vrstva v organických svetelných diódach a perovskitových solárnych článkoch.

Taktiež sa môže použiť ako náhrada priehľadných vodičov, ako je ITO alebo FTO, a používa sa bežne v aplikáciách, kde je podkladový substrát flexibilný [21].



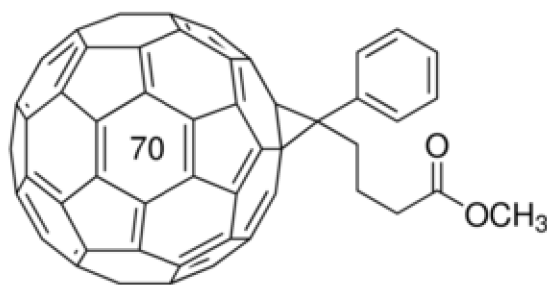
Obrázok 12 Chemická štruktúra PEDOT:PSS [21]

3.2.3 Perovskit MAPbI₃ (aktívna vrstva)

Prekursor pre prípravu perovskitov MAPbI₃ sú metylamónium jodid (MAI) a jodid olova. Adinolfi a spol. skúmali vo svojej práci najmä vlastnosti na povrchu kryštálov MAPbI₃. Zlepšením kvality perovskitovej vrstvy došlo ku zvýšeniu pohyblivosti dier. Zistilo sa, že kryštály MAPbI₃ majú veľký potenciál pre optoelektroniku a vďaka dlhej difúznej dĺžke a nízkej koncentrácii voľného nosiča umožňujú vysokú účinnosť vo fotovoltaike [22].

3.2.4 PC₇₀BM (ETL)

Fenyl C₇₀ metyl ester kyseliny maslovej je fullerénový akceptor bežne používaný v najúčinnnejších fotovoltaických zariadeniach. Nesymetrická štruktúra C₇₀ u PC₇₀BM umožňuje energetické prechody, ktoré sú zakázané v C₆₀, čím sú zlepšené absorpčné charakteristiky oproti PC₆₀BM pre viditeľný rozsah solárneho spektra. Energetické hladiny a dobrá mobilita elektrónov PC₇₀BM umožňujú použitie ako elektrónovej transportnej vrstvy v perovskitových solárnych článkoch. Slúži pre transport elektrónov (akceptor elektrónov), ETL/ETM. Je dodávaný v čistote 99–99,5 % [23].



Obrázok 13 Štruktúra PC₇₀BM [23]

3.3 Postup prípravy perovskitového článku

3.3.1 Čistenie substrátu

Bolo použité sklo s vrstvou substrátu ITO, ktoré bolo potrebné pred použitím dôkladne vyčistiť. Substrát bol na 15 minút ponorený do ultrazvuku obsahujúcom roztok tenzidu (Neodisher LM-3). Následne bol substrát dôkladne opláchnutý prúdom destilovanej vody. Nakoniec bola vzorka usušená prúdom vzduchu.

3.3.2 Nanášanie vrstvy pre transport dier

Najskôr bolo potrebné roztok PEDOT:PSS prefiltrovať cez filter PVDF o veľkosti pórov 0,45 μm. Následne bol roztok nanesený na vyčistený substrát a v spin-coateri rotovaný pri rýchlosti 3000 otáčok po dobu 30 sekúnd. Potom bol substrát prenesený na varnú dosku a zohrievaný na 120 °C po dobu minimálne 10 min. Po skončení nanášania boli substráty prenesené do suchého boxu (box s možnosťou regulácie relatívnej vzdušnej vlhkosti).

3.3.3 Nanášanie aktívnej vrstvy

Bol pripravený roztok perovskitu z 214,65 mg prekursoru MAI a 622,35 mg prekursoru PbI₂. Do roztoku PbI₂ bol pridaný 1 ml dimetylformamidu (DMF) a 100 μl dimetylsulfoxidu (DMSO). Po rozpustení bol ešte horúci roztok pridaný k roztoku MAI. Po rozpustení materiálu nasledovala depozícia aktívnej vrstvy. Substrát bol daný na spin-coater a bolo nanesených asi 30 μl roztoku aktívnej vrstvy. Vzorka bola rotovaná v spin-coateri pri rýchlosti 4000 otáčok za minútu po dobu 50 sekúnd. Následne bol v rôznych časových intervaloch prikvapkávaný dietyléter (DETE). Po nanesení bol substrát zohrievaný pri 100 °C po dobu 2 minút.

3.3.4 Nanášanie vrstvy pre transport elektrónov

Následuje depozícia elektrón-transportnej vrstvy v gloveboxe s dusíkovou atmosférou (aktívny roztok je nutné pripraviť jeden deň pred jeho depozíciou). Naváži sa 50 mg materiálu PC₇₀BM, pridá sa 1 ml chlórbenzenu ako rozpúšťadla a roztok sa nechá 12 hodín na výhrevnej doske pri 70 °C. Pred vlastnou depozíciou sa roztok prefiltruje cez 0,45 μm PVDF filter a vrstva sa naniesie rotačným liatím pri 1000 rpm (30 μl, dynamické nanášanie).

3.3.5 Finalizácia perovskitového fotovoltaiického článku

Perovskitový fotovoltaiický článok je zakončený vákuovým naparením hornej zbernej hliníkovej elektródy hrúbky 100 nm. Nemenej dôležitým krokom je potom zapuzdrenie vzoriek epoxidovou živicom (EE1 epoxid od firmy Ossila) a sklíčkom (zamedzenie kontaktu fotovoltaiického článku s vonkajšou atmosférou, spomalenie degradácie materiálu). Táto epoxidová živica sa vytvrdzuje po dobu 30 minút pod UV lampou. Takto finalizované perovskitové články sú nakontaktované pomocou elektricky vodivých nožičiek od firmy Ossila pre príslušné sklo-ITO substráty.

3.4 Meracie metódy

3.4.1 V-A charakteristika

Voltampérová charakteristika zobrazuje závislosť medzi elektrickým napätím a prúdom. Poznanie V-A charakteristík solárneho článku je rozhodujúci pri určovaní výkonu a účinnosti. Z tejto charakteristiky je možné vypočítať rôzne veličiny a body ako je I_{SC} prúd nakrátko, U_{OC} napätie naprázdno, P_{MAX} maximálny výkon, približné hodnoty sériového R_S a paralelného R_{SH} odporu. Zo stanovených veličín je potom možné vypočítať faktor plnenia (FF- fill factor), ktorý je daný nasledujúcou rovnicou:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} U_{OC}} = \frac{|U_{max} I_{max}|}{I_{SC} U_{OC}}. \quad (9)$$

Odvodenie rovnice pre výpočet koeficientu (faktoru) plnenia je potom nasledovný:

$$P_{max} = U_{max} I_{max}, \quad (10)$$

$$P_{teor.} = I_{SC} U_{OC}, \quad (11)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teor.}} \rightarrow P_{max} = FF P_{teor.} = FF I_{SC} U_{OC}, \quad (12)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} U_{OC}} = \frac{|U_{max} I_{max}|}{I_{SC} U_{OC}}, \quad (13)$$

kde U_{OC} je napätie naprázdno a I_{SC} prúd nakrátko. Graficky ho môžeme znázorniť ako podiel plochy obdĺžnika o stranách U_{MAX} a I_{MAX} a obdĺžnika o stranách U_{OC} a I_{SC} . Koeficient plnenia predstavuje elektrickú účinnosť fotovoltaiického článku. Kvalitný článok, by mal nadobúdať vyššie hodnoty faktoru plnenia. Teoretické maximum dosahuje hodnotu 1.

Napätie naprázdno U_{OC} je maximálne napätie, ktoré je k dispozícii zo solárneho článku. Toto napätie sa meria vtedy ak článkom neprechádza žiadny prúd. Ďalším parametrom je skratový prúd (prúd nakrátko) I_{SC} , ktorý cez článok prechádza pri nulovom napätí. Ide o maximálnu hodnotu prúdu, ktorú môžeme zmerať. Následne je možné vypočítať prúdovú hustotu prúdu nakrátko j_{SC} . Veľkosť prúdovej hustoty je daná vzťahom:

$$j_{SC} = \frac{I_{SC}}{S}, \quad (14)$$

kde I_{SC} je prúd nakrátko a S je obsah plochy kolmej na smer prúdu.

Účinnosť

Účinnosť je najčastejšie používaný parameter na porovnanie výkonu fotovoltaiických článkov. Je definovaná ako pomer energetického výkonu zo solárneho článku k vstupnej energii zo slnka. Účinnosť okrem odrazu výkonu samotnej solárnej bunky je taktiež závislá na spektre a intenzite dopadajúceho slnečného žiarenia a teplote fotovoltaiických článkov. Podmienky, za ktorých sa účinnosť meria, musia byť starostlivo kontrolované, aby mohla byť porovnaná výkonnosť jedného zariadenia s druhým.

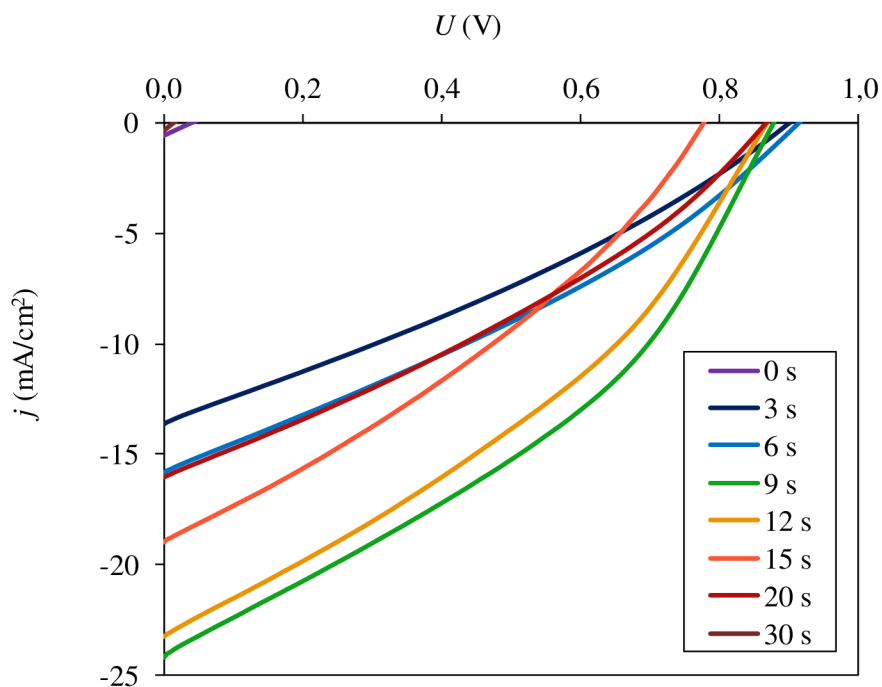
Účinnosť solárneho článku sa určuje ako zlomok dopadajúceho výkonu, ktorý sa premení na elektrickú energiu a je definovaná rovnicou:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{|U_{max} I_{max}|}{P_0} = \frac{I_{SC} U_{OC} FF}{S \int_0^{\infty} M(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda} = \frac{I_{SC} U_{OC} FF}{P_0} = \frac{I_{SC} U_{OC} FF}{S E_0}. \quad (15)$$

Výkon dopadajúceho žiarenia P_0 na plochu článku sa stanoví ako $P_0 = E_0 \cdot S$, kde S je plocha daného solárneho článku a E_0 je intenzita ožiarenia solárneho simulátora ($E_0 = 1\,000 \text{ W/m}^2$) [24].

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bolo pripravených 16 perovskitových solárnych článkov. Tieto články boli pripravované v suchom boxe so zníženou relatívnou vlhkosťou (20% RH). Následne v rôznych časových intervaloch (0,3,6,9,12,15,20,30 sekúnd) bol prikvapkávaný dietyléter. Pre každý časový interval boli vždy pripravené dva vzorky. Každá vzorka obsahuje 6 kontaktov, takže 6 samostatných fotovoltaických článkov s aktívnou plochou 0,045 cm². Dokopy bolo meraných 96 článkov, pre každý časový interval 12 fotovoltaických článkov. Na takto pripravených článkoch boli následne zmerané V-A charakteristiky. Výsledná V-A charakteristika, ktorá je priemerom z 12 meraní je zobrazená v grafe (viď Obrázok 14).



Obrázok 14 V-A charakteristika fotovoltaických článkov pripravených v suchom boxe

Parametre jednotlivých fotovoltaických článkov, z ktorých bola vytvorená V-A charakteristika sú zhrnuté v tabuľke (viď Tabuľka 1). Jednotlivé články sú zoradené podľa času prikvapnutia DETE, pričom zvýraznený je článok s najvyššou účinnosťou.

Tabuľka 1 Parametre PSC pripravených v suchom boxe

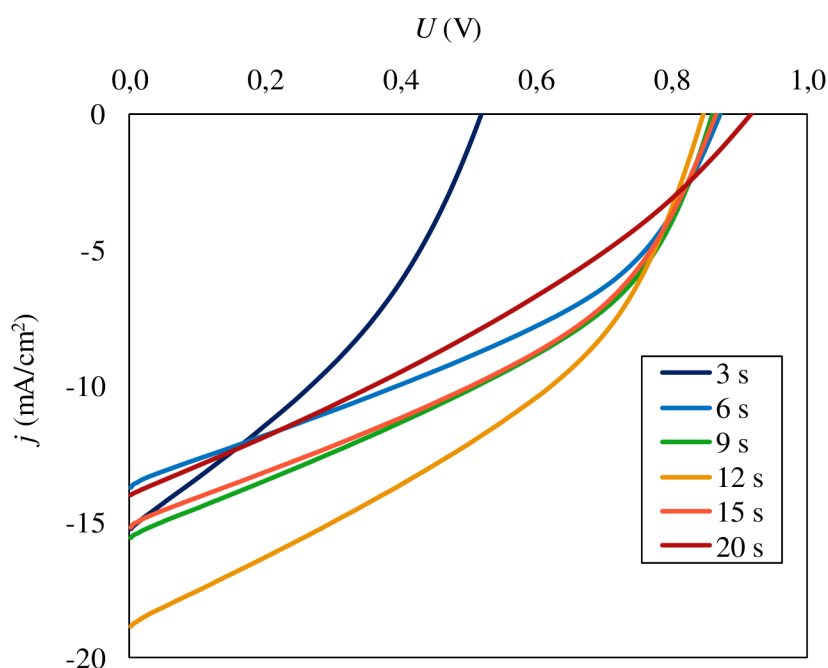
čas (s)	j_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
0	0,62	172,67	23,78	0,03
3	13,58	825,29	29,29	3,77
6	15,48	850,61	30,62	4,37
9	24,12	879,70	36,96	7,84
12	23,19	877,86	34,55	7,08
15	18,95	972,31	31,74	5,35
20	16,19	715,56	30,72	4,17
30	0,33	43,89	25,62	0,00

Neistoty merania boli vypočítané v programe EXCEL, použitá bola funkcia štandardná odchýlka výberu (SMODCH.VYBER). Výsledné neistoty merania pre jednotlivé parametre fotovoltaiických článkov pripravených v suchom boxe sú zhrnuté v tabuľke (viď Tabuľka 2).

Tabuľka 2 Neistoty merania jednotlivých parametrov PSC

čas (s)	Δj_{sc} (mA/cm ²)	ΔV_{oc} (mV)	ΔFF (%)	$\Delta \eta$ (%)
0	0,45	47,05	0,58	0,02
3	0,96	31,47	1,47	0,69
6	0,27	14,60	0,38	0,45
9	1,07	8,98	0,70	0,69
12	0,83	31,09	1,42	0,65
15	0,57	21,45	0,93	0,60
20	0,98	15,00	1,66	0,44
30	0,28	29,11	0,83	0,00

Bolo pripravených 10 perovskitových fotovoltaiických článkov. Tieto články boli pripravované za laboratórnych podmienok s relatívnou vlhkosťou vzduchu (35% RH). Taktiež ako v prvom prípade bol v rôznych časových intervaloch (3,6,9,12,15,20 sekúnd) prikvapkávaný dietyléter. Celkovo bolo zmeraných 60 fotovoltaiických článkov s aktívnou plochou 0,045 cm². Na takto pripravených článkoch boli zmerané V-A charakteristiky. Výsledná V-A charakteristika, ktorá je daná priemerom 12 meraní (v prípade prikvapkávania v čase 3 s a 20 s priemerom zo 6 meraní) je zobrazená v grafe nižšie (viď Obrázok 15).



Obrázok 15 V-A charakteristika fotovoltaiických článkov pripravených za laboratórnych podmienok

Parametre jednotlivých solárnych článkov, z ktorých bola vytvorená V-A charakteristika sú zhrnuté v tabuľke (vid' Tabuľka 3). Podobne ako v prvom prípade, aj tu sú fotovoltaické články zoradené podľa času kvapnutia DETE a vyznačený je článok s najvyššou účinnosťou.

Tabuľka 3 Parametre PSC pripravených za laboratórnych podmienok

čas (s)	j_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
3	15,23	523,57	34,75	2,90
6	13,62	872,47	39,71	4,69
9	15,54	861,23	39,93	5,36
12	18,75	848,88	39,81	6,39
15	15,10	867,37	40,65	5,32
20	14,00	917,73	31,99	4,11

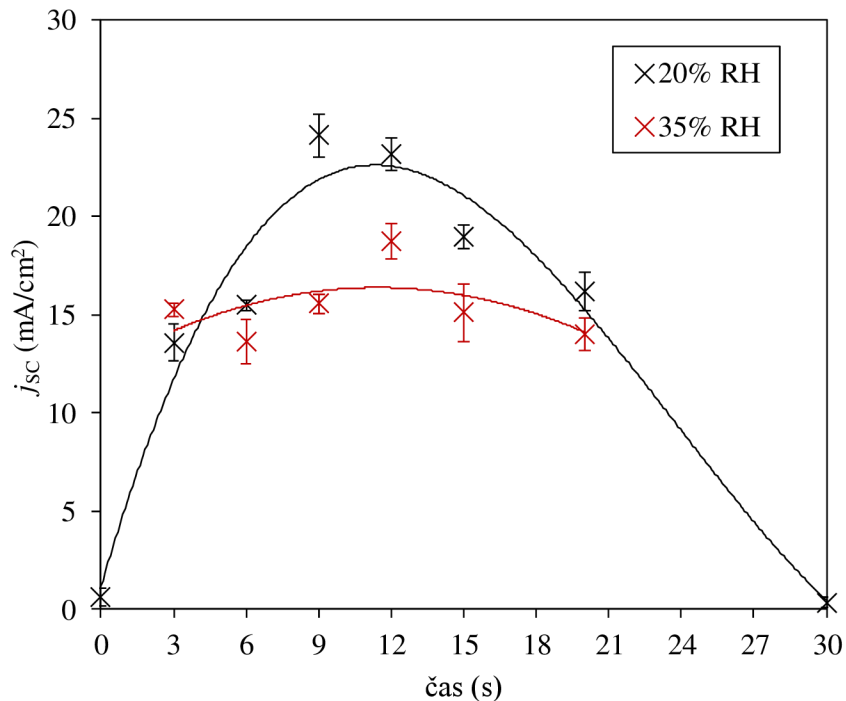
Neistoty merania boli vypočítané podobne ako v prvom prípade v programe EXCEL, funkciou SMODCH.VYBER. Výsledné neistoty merania pre jednotlivé parametre fotovoltaickej premeny solárnych článkov pripravených za laboratórnych podmienok sú zhrnuté v tabuľke (vid' Tabuľka 4).

Tabuľka 4 Neistoty merania pre jednotlivé parametre PSC

čas (s)	Δj_{sc} (mA/cm ²)	ΔV_{oc} (mV)	ΔFF (%)	$\Delta \eta$ (%)
3	0,34	31,57	0,90	0,59
6	1,11	10,49	1,59	0,53
9	0,48	15,27	1,43	0,36
12	0,90	35,04	2,14	0,48
15	1,48	26,02	2,26	0,25
20	0,83	8,04	1,13	0,56

U pripravených solárnych článkov boli postupne vyhodnocované jednotlivé parametre fotovoltaickej premeny (viď Obrázok 16, Obrázok 17, Obrázok 18, Obrázok 19). Jednotlivé parametre boli porovnávané za podmienok v suchom boxe (20% RH) a za laboratórnych podmienok (35% RH).

Prvým sledovaným parametrom bola prúdová hustota nakrátko j_{sc} , ktorá je zobrazená v grafe nižšie (viď Obrázok 16).

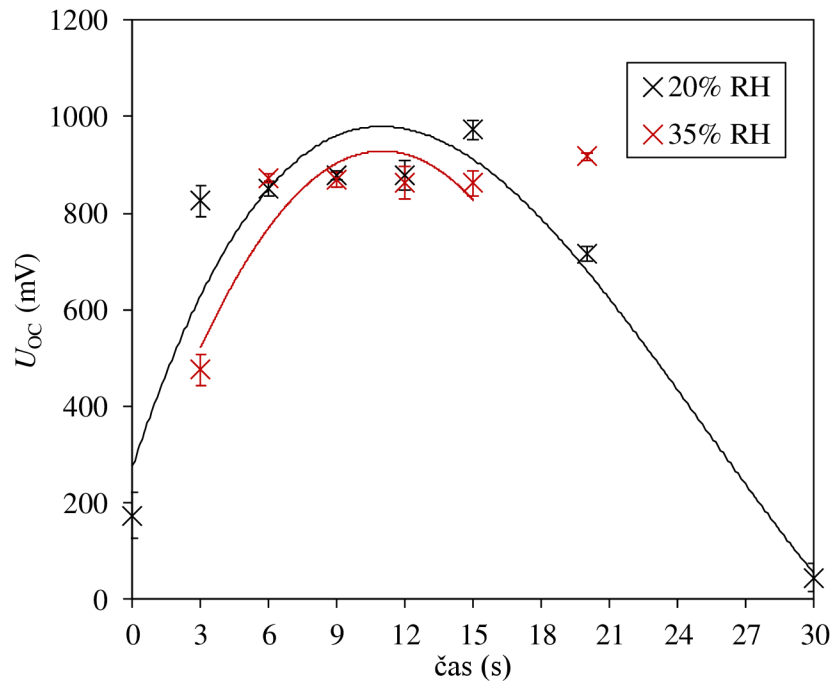


Obrázok 16 Porovnanie prúdovej hustoty nakrátko PSC pre jednotlivé časy prikvapnutia DETE

Pre fotovoltaické články pripravené v suchom boxe (20% RH) a za laboratórnych podmienok (35% RH) boli jednotlivé body preložené polynómom 3. stupňa. Boli získané rovnice regresie. Následne boli deriváciou týchto rovníc vypočítané maximá. Pre články pripravené pri 20% RH bolo z rovnice ($y_{20\%RH} = 0,0034x^3 - 0,2449x^2 + 4,2273x + 1,1459$) vypočítané maximum na hodnotu 11,28 s. V prípade článkov pripravených za laboratórnych podmienok pri 35% RH bola z rovnice ($y_{35\%RH} = 0,0007x^3 - 0,006x^2 + 1,0913x + 10,065$) vypočítaná maximálna hodnota na 11,35 s.

Pri porovnaní prúdovej hustoty nakrátko u fotovoltaických článkov pripravených v suchom boxe (20% RH) je zrejmé, že hodnota prúdovej hustoty postupne rástla až do bodu kvapnutia DETE v čase 9 s, kedy nadobúda najvyššiu hodnotu. Po tejto hodnote prúdová hustota zase klesala. U solárnych článkov pripravených v laboratórnych podmienkach (35% RH) bola najvyššia prúdová hustota získaná pre kvapnutie DETE v čase 12 s. Celkovo za podmienok v suchom boxe boli získané lepšie prúdové hustoty ako u článkov pripravovaných za laboratórnych podmienok. Z toho vyplýva, že čím nižšia bola relatívna vlhkosť vzduchu, tým boli dosiahnuté lepšie prúdové hustoty.

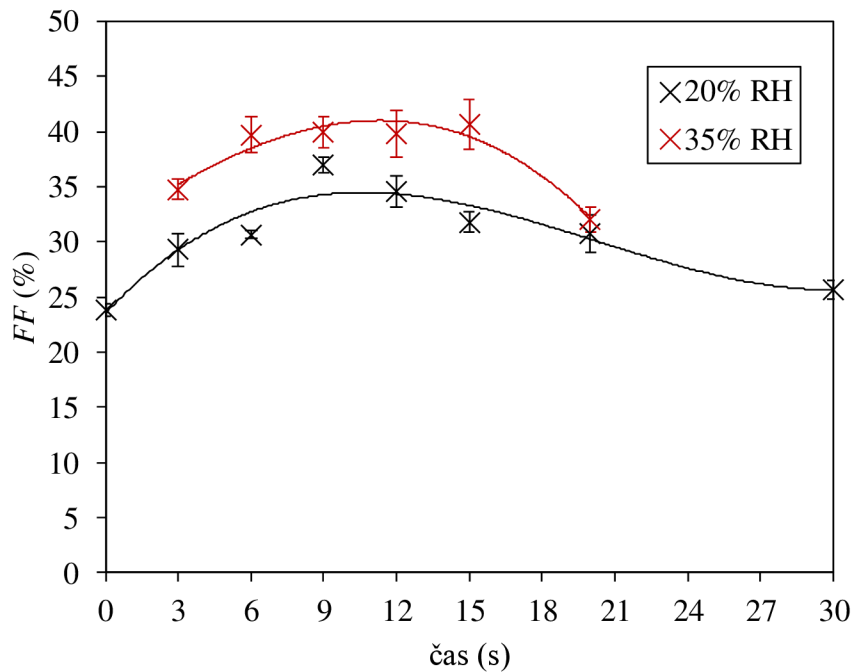
Ďalším sledovaným parametrom bolo napätie naprázdno U_{oc} . Graf (viď Obrázok 17) potom zobrazuje porovnanie týchto hodnôt napätia.



Obrázok 17 Porovnanie napätia naprázdno solárnych článkov pre jednotlivé časy kvapnutia DETE

Pre fotovoltaické články pripravené pri 20% RH boli jednotlivé body spojené polynómom 3. stupňa a z rovnice tejto spojnice ($y_{20\%RH} = 0,1101x^3 - 8,2745x^2 + 141,75x + 275,27$) bolo určené maximum 10,97 s. U fotovoltaických článkov pripravených pri 35% RH body neboli preložené polynómom 3. stupňa, pretože táto spojnice nebola vyhovujúca. V tomto prípade boli body preložené polynómom 2. stupňa, ktorý bol pre tento prípad najviac vyhovujúci, nakoľko lepšie koreloval s nameranými dátami. Hodnota pre čas 20 s bola z rovnice regresie vynechaná a následne deriváciou rovnice $y_{35\%RH} = -6,3823x^2 + 140,39x + 156,89$ bolo vypočítané maximum 10,99 s.

Tretím vyhodnoteným parametrom bol faktor plnenia, ktorý zobrazuje graf nižšie (viď Obrázok 18).

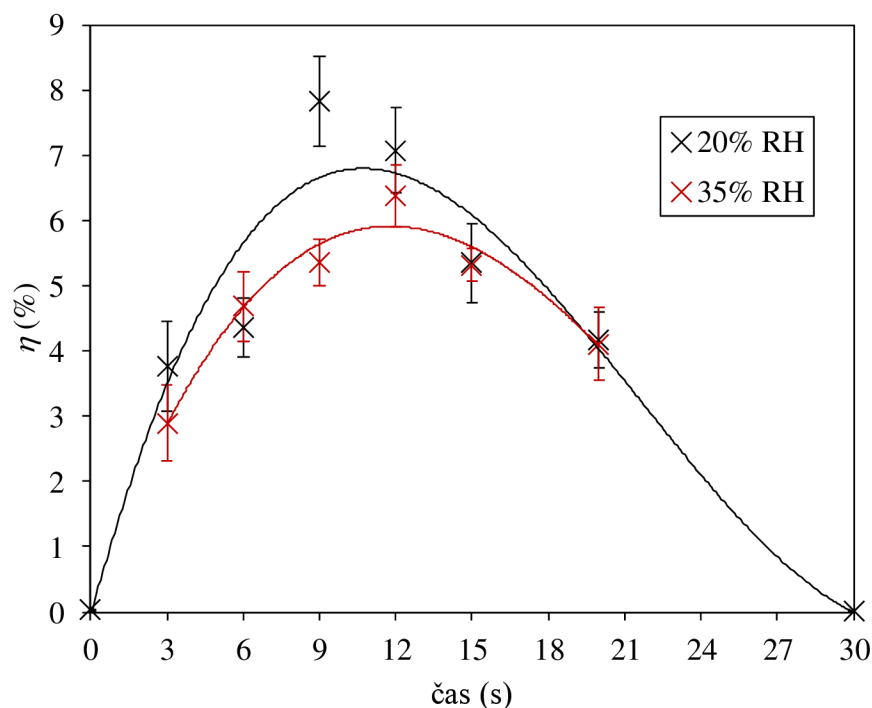


Obrázok 18 Porovnanie faktoru plnenia solárnych článkov pre jednotlivé časy prikvapkávania DETE

Ako aj v predchádzajúcich prípadoch jednotlivé body boli spojené polynómom 3. stupňa a zderivovaním rovnice boli vypočítané maximá. U fotovoltaických článkov pripravených v suchom boxe pri 20% RH bola získaná rovnica $y_{20\%RH} = 0,0025x^3 - 0,1494x^2 + 2,3403x + 23,52$ a z tejto rovnice bola vypočítaná maximálna hodnota 10,71 s. U článkov pripravených za laboratórných podmienok (35% RH) boli body taktiež spojené polynómom 3. stupňa a z rovnice regresie ($y_{35\%RH} = 0,0008x^3 - 0,1396x^2 + 2,7364x + 27,013$) bolo vypočítané maximum na hodnotu 10,80 s.

Boli porovnané faktory plnenia pri príprave v suchom boxe. Tieto hodnoty sa od seba moc nelíšili. U článkov pripravených za laboratórných podmienok jednotlivé faktory plnenia tiež nadobúdali podobné hodnoty. Z grafu je vidieť, že celkovo lepšie hodnoty faktoru plnenia vychádzali pri príprave fotovoltaických článkov za laboratórných podmienok (35% RH). Faktor plnenia poukazuje na kvalitu pripravovaného solárneho článku. Na kvalitu fotovoltaických článkov majú vplyv nečistoty, defekty vo vrstve, citlivosť na nehomogenitu a pod. So zvyšujúcou účinnosťou teda klesala kvalita solárnych článkov a viac sa prejavovali tieto vplyvy.

Posledným sledovaným parametrom bola účinnosť fotovoltaickej premeny η , ktorá je zobrazená v grafe (viď Obrázok 19).



Obrázok 19 Porovnanie účinností fotovoltaických článkov pre jednotlivé časy prikvapkávania DETE

Jednotlivé body boli v oboch prípadoch preložené polynómom 3. stupňa. V prípade 20% RH z rovnice $y_{20\%RH} = 0,0014x^3 - 0,0894x^2 + 1,4379x - 0,0446$ bolo vypočítané maximum 10,76 s. U 35% RH bola z rovnice $y_{35\%RH} = 0,0007x^3 - 0,0582x^2 + 1,077x + 0,15$ získaná hodnota maxima 11,74 s.

Boli porovnané účinnosti jednotlivých fotovoltaických článkov. Pri príprave v suchom boxe so zníženou relatívnou vlhkosťou (20 % RH) účinnosť postupne rástla s narastajúcim časom kvapnutia DETE až do hodnoty kvapnutia v čase 9 sekúnd, kedy mala účinnosť maximálnu hodnotu 7,84 %. Po tomto čase účinnosť pripravených článkov zase klesala. Pri príprave za laboratórných podmienok (pri vlhkosti 35 % RH), účinnosť taktiež postupne rástla až do hodnoty kvapnutia DETE v čase 12 sekúnd. Účinnosť v tomto čase mala maximálnu hodnotu 6,39 %. Po tomto čase už účinnosti pripravených článkov klesali. Z grafu ďalej vyplýva, že fotovoltaické články pripravené v suchom boxe nadobúdajú vyššie účinnosti pri jednotlivých časoch prikvapkávania DETE, ako články pripravené za laboratórných podmienok.

Výsledky sa zhodujú s výsledkami v článku [25]. V tomto článku bol rotačným nanášaním deponovaný roztok perovskitu a počas rotovania na spin-coateri bol DMF premývaný nepolárnym dietyléterom. Dietyléter bol nanosený tesne pred kryštalizáciou pevnej látky v substráte. Pri relatívnej vlhkosti 30 % bol dietyléter prikvapkávaný po čase 8-9 sekúnd a pri 60 % relatívnej vlhkosti po čase 12-13 sekúnd. Záverom je, že čím nižšia je relatívna vlhkosť, tým skorší je čas kvapnutia DETE.

Vypočítané maximálne hodnoty pre sledované parametre fotovoltaiických článkov pripravených v suchom boxe (20% RH) a za laboratórných podmienok (35% RH) sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke (vid' Tabuľka 5). Optimálny čas kvapnutia DETE sa v tomto prípade pohybuje v intervale od 10 sekúnd do 12 sekúnd.

Tabuľka 5 Vypočítaný optimálny čas/doba kvapnutia DETE pre jednotlivé parametre fotovoltaiických článkov (v sekundách)

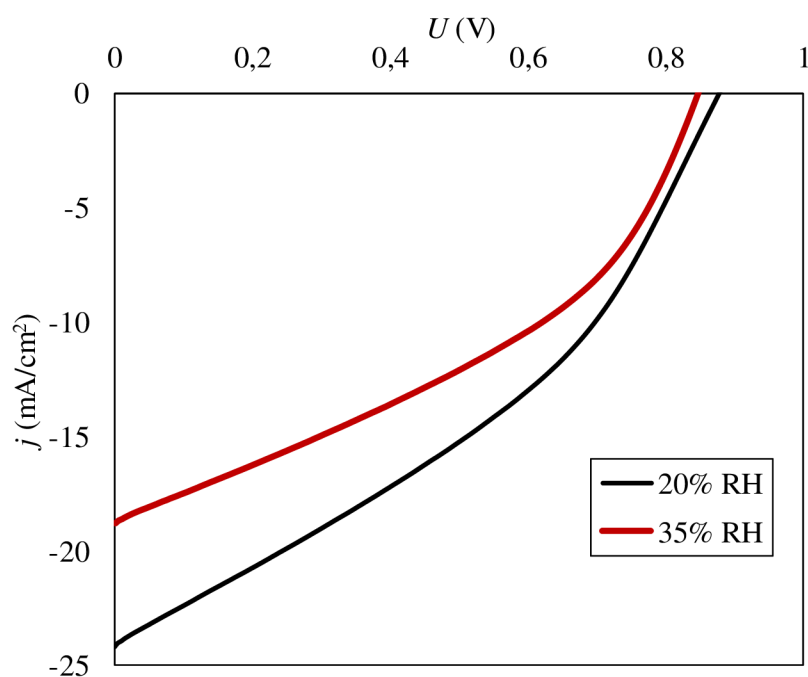
	$t(j_{sc})$	$t(V_{oc})$	$t(FF)$	$t(\eta)$
20% RH	11,28	10,97	10,71	10,76
35% RH	11,35	10,99	10,80	11,74

Tabuľka (vid' Tabuľka 6) zahrňuje parametre fotovoltaiických článkov s najlepšimi dosiahnutými účinnosťami. Čas 9 s odpovedá článku pripravenom v suchom boxe a čas 12 s odpovedá článku pripravenom za laboratórných podmienok.

Tabuľka 6 Parametre článkov s najvyššou účinnosťou

čas (s)	j_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
9	24,12	879,7	36,96	7,84
12	18,75	848,88	39,81	6,39

V-A charakteristiky pre fotovoltaiické články s najvyššou účinnosťou pre suchý box (20% RH) s časom kvapnutia DETE 9 s a pre laboratórne podmienky (35% RH) a časom kvapnutia 12 s sú zobrazené v grafe (vid' Obrázok 20).



Obrázok 20 IV. kvadrant V-A charakteristik pre fotovoltaiické články s najvyššími účinnosťami

Z grafu je zrejmé, že lepšie prúdové hustoty vykazuje článok pripravený v suchom boxe so zníženou relatívnou vlhkosťou (20% RH), než fotovoltaiický článok pripravený za laboratórných

podmienok (35% RH). To môže byť spôsobené napr. degradáciou perovskitu, ktorá nastáva v dôsledku vlhkosti, UV žiarenia, vystavovania okolitej atmosféry. Tieto faktory vplývajú na stabilitu perovskitových článkov. Pri príprave článkov v suchom boxe sa pracuje pri zníženej relatívnej vlhkosti a bez vplyvu UV žiarenia, keďže sklo toto žiarenie neprepúšťa. V dôsledku toho články pripravené v suchom boxe majú lepšiu stabilitu, účinnosti a aj lepšie prúdové hustoty. Problematika stability je dôkladne popísaná v teoretickej časti (viď kapitola 2.2).

5 ZÁVER

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom perovskitových solárnych článkov. Cieľom tejto práce bolo pripraviť perovskitové solárne články s invertovanou štruktúrou a určiť optimálny čas kvapnutia dietyléru ako anti-rozpúšťadla vzhľadom na účinnosť konverzie slnečnej energie týchto zariadení.

Teoretická časť sa zaoberá hlavne stabilitou perovskitových fotovoltaických článkov. Najskôr bola popísaná chemická stabilita a faktory, ktoré ovplyvňujú stabilitu týchto článkov ako je vplyv vzdušnej vlhkosti, vody a UV-žiarenia. Následne bola popísaná tepelná stabilita perovskitov, hlavne z pohľadu stability kryštálovej štruktúry perovskitu, stability HTM a tepelného rozkladu perovskitu. Ďalej bola popísaná kryštalická štruktúra perovskitov a rôzne spôsoby prípravy perovskitovej vrstvy. Na záver bola popísaná klasická a invertovaná štruktúra perovskitového solárneho článku.

Cieľom experimentálnej časti bola príprava vlastného perovskitového solárneho článku s invertovanou štruktúrou. Bol pripravený vlastný roztok perovskitu, ktorý bol pomocou rotačného nanášania deponovaný. Na deponovanú aktívnu vrstvu perovskitu bol následne prikvapávaný dietylér v rôznych časových intervaloch. Celkovo bolo pripravených 26 perovskitových fotovoltaických článkov, z toho 16 pripravených v suchom boxe so zníženou relatívnou vlhkosťou (20% RH) a 10 bolo pripravených za laboratórnych podmienok (35% RH). Na takto pripravených perovskitových fotovoltaických článkoch boli zmerané V-A charakteristiky. Následne boli vyhodnotené jednotlivé parametre fotovoltaickej premeny.

Prvým sledovaným parametrom bola prúdová hustota. Najlepšiu prúdovú hustotu (24,12 mA/cm²) vykazoval článok pripravený v suchom boxe s časom kvapnutia dietyléru 9 sekúnd. Celkovo u fotovoltaických článkov pripravených v suchom boxe boli dosiahnuté lepšie prúdové hustoty v porovnaní s článkami pripravenými za laboratórnych podmienok. Čím nižšia bola relatívna vlhkosť vzduchu, tým boli dosiahnuté lepšie prúdové hustoty. Ďalším sledovaným parametrom bolo napätie naprázdno. V tomto prípade pre všetky pripravené fotovoltaické články boli hodnoty podobné. Ako ďalší bol sledovaný faktor plnenia, ktorý poukazuje na kvalitu fotovoltaického článku. V tomto prípade lepšie hodnoty faktoru plnenia vykazovali články pripravené za laboratórnych podmienok, čo je spôsobené tým, že u týchto článkov sa neprejavuje nekvalita, ako je citlivosť na nehomogenitu, nečistoty, defekty vo vrstve a pod. Z nameraných výsledkov bolo ďalej zistené, že najlepšiu účinnosť vykazoval fotovoltaický článok pripravený v suchom boxe so zníženou relatívnou vlhkosťou (20% RH). Účinnosť tohto článku bola 7,84 % v čase kvapnutia DETE 9 sekúnd. U perovskitových fotovoltaických článkov pripravených za laboratórnych podmienok mal najvyššiu účinnosť (6,39 %) článok s kvapnutím DETE v čase 12 sekúnd. Články pripravované v suchom boxe celkovo vykazovali vyššiu účinnosť ako články pripravené za laboratórnych podmienok. Taktiež optimálny čas kvapnutia DETE sa so znižujúcou relatívnou vlhkosťou skracoval.

Ďalším rozšírením tejto problematiky, by mohlo byť sledovanie povrchových vlastností a štruktúry perovskitov, pozorovaných pomocou 3D zobrazovania, metódami AFM (mikroskopia atómových síl), prípadne SEM (skenovacia elektrónová mikroskopia). Tejto problematike by sa prípadne mohlo venovať v nadväzujúcom magisterskom štúdiu.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] SHI, Zhengqi a Ahalapitiya JAYATISSA. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. *Materials* [online]. 2018, 11(5) [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.3390/ma11050729. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/5/729>
- [2] SHI, Shaowei, Yongfang LI, Xiaoyu LI a Haiqiao WANG. Advancements in all-solid-state hybrid solar cells based on organometal halide perovskites. *Materials Horizons* [online]. 2015, 2(4), 378-405 [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.1039/C4MH00236A. ISSN 2051-6347. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4MH00236A>
- [3] CHEN, Zhenhua, Hui LI, Yongbing TANG, Xing HUANG, Derek HO a Chun-Sing LEE. Corrigendum on ‘Shape-controlled synthesis of organolead halide perovskite nanocrystals and their tunable optical absorption’ (2014 Mater. Res. Express 1 015034). *Materials Research Express* [online]. 2014, 1(3) [cit. 2018-11-27]. DOI: 10.1088/2053-1591/1/3/039501. ISSN 2053-1591. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/2053-1591/1/i=3/a=039501?key=crossref.03cd34bc93bd01cd457ea12969c9af0c>
- [4] 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* [online]. 2018, 90, 210-222 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.058. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118301382>
- [5] DJURIŠIĆ, A. B., Fangzhou LIU, Alan M. C. NG, Qi DONG, Man Kwong WONG, Annie NG a Charles SURYA. Stability issues of the next generation solar cells. *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* [online]. 2016, 10(4), 281-299 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1002/pssr.201600012. ISSN 18626254. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssr.201600012>
- [6] BUSH, Kevin A., Colin D. BAILIE, Ye CHEN, et al. Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode. *Advanced Materials* [online]. 2016, 28(20), 3937-3943 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1002/adma.201505279. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201505279>
- [7] FROST, Jarvist M., Keith T. BUTLER, Federico BRIVIO, Christopher H. HENDON, Mark VAN SCHILFGAARDE a Aron WALSH. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* [online]. 2014, 14(5), 2584-2590 [cit. 2018-12-11]. DOI: 10.1021/nl500390f. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl500390f>
- [8] NIU, Guangda, Xudong GUO a Liduo WANG. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, 3(17), 8970-8980 [cit. 2019-02-09]. DOI: 10.1039/C4TA04994B. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA04994B>
- [9] PHILIPPE, Bertrand, Byung-Wook PARK, Rebecka LINDBLAD, Johan OSCARSSON, Sareh AHMADI, Erik M. J. JOHANSSON a Håkan RENSMO. Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation. *Chemistry of Materials* [online].

- 2015, **27**(5), 1720-1731 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00348. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5b0034>
- [10] SALIBA, Michael, Taisuke MATSUI, Ji-Youn SEO, et al. *Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency* [online]. 2016, **9**(6), 1989-1997 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1039/C5EE03874J. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE03874J>
- [11] NIU, Guangda, Wenzhe LI, MENG a Liduo WANG. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2014, **2**(3) [cit. 2018-12-13]. DOI: 10.1039/C3TA13606J. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3TA13606J>,
- [12] FANG, Yanling, Xiaomeng WANG, Qi WANG, Jianguo HUANG a Tao WU. Impact of annealing on spiro-OMeTAD and corresponding solid-state dye sensitized solar cells. *Physica status solidi (a)* [online]. 2014, **211**(12), 2809-2816 [cit. 2018-12-13]. DOI: 10.1002/pssa.201431366. ISSN 18626300. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201431366>
- [13] ROY, J. N. a D. N. BOSE. *Photovoltaic science and technology*. New York, NY: Cambridge University Press, 2018. ISBN 978-110-8415-248.
- [14] ZHOU, Di, Tiantian ZHOU, Yu TIAN, Xiaolong ZHU a Yafang TU. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2018, 2018, 1-15 [cit. 2018-12-02]. DOI: 10.1155/2018/8148072. ISSN 1687-4110. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2018/8148072/>
- [15] KHADKA, Dhruva B., Yasuhiro SHIRAI, Masatoshi YANAGIDA, Takuya MASUDA a Kenjiro MIYANO. *Enhancement in efficiency and optoelectronic quality of perovskite thin films annealed in MAcl vapor* [online]. 2017, **1**(4), 755-766 [cit. 2018-12-02]. DOI: 10.1039/C7SE00033B. ISSN 2398-4902. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7SE00033B>
- [16] KONSTANTAKOU, Maria, Dorothea PERGANTI, Polycarpos FALARAS a Thomas STERGIPOULOS. Anti-Solvent Crystallization Strategies for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Crystals* [online]. 2017, **7**(10) [cit. 2019-03-10]. DOI: 10.3390/cryst7100291. ISSN 2073-4352. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4352/7/10/29>
- [17] GAO, Yanbo, Lili YANG, Fengyou WANG, Yingrui SUI, Yunfei SUN, Maobin WEI, Jian CAO a Huilian. *Superlattices and Microstructures*[online]. 2018, **113** [cit. 2019-03-11]. DOI: 10.1016/j.spmi.2017.12.015. ISSN 07496036. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603617327490>
- [18] REN, Ying-Ke, Xi-Hong DING, Ya-Han WU, et al. Temperature-assisted rapid nucleation: a facile method to optimize the film morphology for perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, **5**(38), 20327-20333 [cit. 2019-03-11]. DOI: 10.1039/C7TA06334B. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA06334B>
- [19] HUSSAIN, Istiak, Hoang Phong TRAN, Jared JAKSIK, Justin MOORE, Nazmul ISLAM a M. Jasim UDDIN. Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Materials* [online]. 2018, **1**(3-4), 133-154 [cit. 2019-02-15]. DOI: 10.1007/s42247-018-0013-1. ISSN 2522-5731. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s42247-018-0013-1>
- [20] ITO-Coated Glass. *PGO-online* [online]. [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <https://www.pgo-online.com/intl/ito.html>

- [21] PEDOT:PSS. *Ossila* [online]. [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>
- [22] ADINOLFI, Valerio, Mingjian YUAN, Riccardo COMIN, et al. The In-Gap Electronic State Spectrum of Methylammonium Lead Iodide Single-Crystal Perovskites. *Advanced Materials* [online]. 2016, 28(17), 3406-3410 [cit. 2018-11-04]. DOI: 10.1002/adma.201505162. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201505162>
- [23] PC70BM (also called C70-PCBM). *Ossila* [online]. [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/pc70bm>
- [24] Solar Cell Efficiency. *Photovoltaic Education Network* [online]. 2019 [cit. 2019-03-23]. Dostupné z: <https://www.pveducation.org>
- [25] ARANDA, Clara, Cesar CRISTOBAL, Leyla SHOOSHTARI, Cheng LI, Sven HUETTNER a Antonio GUERRERO. *Formation criteria of high efficiency perovskite solar cells under ambient conditions* [online]. 2017, 1(3), 540-547 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1039/C6SE00077K. ISSN 2398-4902. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SE00077K>