



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV PREKURZORŮ PRO PŘÍPRAVU PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

STUDY OF ELECTRIC PROPERTIES OF THIN FILMS OF PEROVSKITE PRECURSORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Václav Harna

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1701/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Václav Harna**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název bakalářské práce:

Studium elektrických vlastností tenkých vrstev prekurzorů pro přípravu perovskitových fotovoltaických článků

Zadání bakalářské práce:

1. Pojednejte o vlastnostech perovskitových fotovoltaických článků, zaměřte se především na postup přípravy tenkých vrstev. Pojednejte o jejich elektrických a optických vlastnostech.
2. Připravte tenké vrstvy prekurzorů perovskitů a proměřte změnu jejich elektrických vlastností v průběhu krystalizace. Navzájem porovnejte probíhající procesy, které při tvorbě vrstev probíhají
3. Interpretujte naměřené výsledky a to především z pohledu aplikace ve fotovoltaických člancích.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

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

Václav Harna
student

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Solární články na bázi perovskitových krystalických struktur představují slibnou budoucnost pro zlevnění obnovitelné solární energie. Vlastnosti perovskitových materiálů pro solární články s vysokou konverzí však nejsou zatím zcela známy. V této práci byla vyzkoušena a optimalizována metoda krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC) pro přípravu krystalů a polykrystalických vrstev perovskitu tribromidu methylammoniumolovnatého (MAPbBr_3). Touto metodou byly v kanálku mezi uhlíkovými elektrodami na destičce z polykyseliny mléčné (PLA) připraveny krystaly o velikosti nad 0,5 mm. Studium těchto krystalů proběhlo pomocí elektrodového systému připojeného k elektrodám PLA podložky. Měření VA charakteristik bylo zjištěno, že se vodivost perovskitových krystalů zvyšuje s jejich velikostí, že jsou krystaly MAPbBr_3 citlivé na světlo a teplotu. Zároveň byl monitorován samotný proces krystalizace z roztoku, ze kterého bylo zjištěno, že při krystalizaci v přítomnosti prekurzoru methylammoniumbromidu (MABr) dojde k jisté strukturální změně, která se projeví lokálním zvýšením vodivosti. Díky elektrodovému měřicímu systému, PLA destičce a optimalizaci procesu syntézy krystalů je nyní možné charakterizovat vlastnosti dalších perovskitových materiálů a jejich vlastností při různých podmínkách.

ABSTRAKT

High-efficiency perovskite solar cells may be the solution to obtain cheap renewable solar energy. However, characteristics of crystalline perovskite materials suitable for solar cells are not yet all clearly understood. In this thesis was studied and optimized the preparation of perovskite methylammonium lead tribromide (MAPbBr_3) crystals using anti-solvent vapor-assisted crystallization (AVC). These crystals were prepared and studied in a small channel between two carbon electrodes on 3D printed substrate made from polylactic acid (PLA) connected to a larger electrode system where measuring took place. Electrical properties of prepared crystal structures were studied using current-voltage characteristic and the process of crystallization was documented. Crystal prepared by AVC method achieved sizes larger than 0,5 mm, their electrical conductance increased with their size and the crystals were photo and thermal sensitive. During crystallization of MAPbBr_3 precursors from solution was found that a certain structural change exhibiting an increase in electrical conductance takes place in the presence of MABr. The setup of PLA substrate and measuring electrode system creates great opportunities for study of other perovskite materials and may be able to uncover some of the mysteries that these fascinating materials hold.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskity, krystalizace MAPbBr₃, krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC), voltampérová charakteristika

KEYWORDS

Perovskites, crystallization of MAPbBr₃, Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization (AVC), current-voltage characteristic

HARNA, Václav. *Studium elektrických vlastností tenkých vrstev prekurzorů pro přípravu perovskitových fotovoltaických článků*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135830>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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

Rád bych i takto chtěl moc poděkovat panu prof. Ing. Oldřichovi Zmeškalovi, CSc. za jeho užitečné rady a zdánlivě nekonečnou trpělivost a ochotu, jak při pomoci s experimentální částí, tak s teorií a strukturou práce. Neméně bych ale také chtěl poděkovat panu Ing. Stevanu Gavranovičovi za pomoc s přístroji, experimentem, teorií, a hlavně za předání mnoha znalostí a zkušeností nejen v oboru perovskitových materiálů, kterým opravdu rozumí.

OBSAH

1 Úvod	7
2 Teorie.....	8
2.1 Struktura perovskitu	8
2.2 Proces krystalizace perovskitu	9
2.3 Metody přípravy monokrystalů perovskitu	12
2.3.1 Chlazení roztoku perovskitu v halogenovodíkových kyselinách.....	12
2.3.2 Inverzní teplotní krystalizace (ITC).....	12
2.3.3 Krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC).....	13
2.3.4 Bridgmanova metoda	14
2.3.5 Metoda elektronické změny teplotního gradientu (EDG).....	15
2.4 Metody přípravy polykrystalické vrstvy perovskitu.....	16
2.4.1 Jednokrokové rotační nanášení roztoku a odpaření rozpouštědla.....	16
2.4.2 Urychlená krystalizace anti-rozpouštědlem	17
2.4.3 Lewisova acidobazická adukční metoda.....	17
2.4.4 Vakuové napařování	18
2.4.5 Příprava za pomoci par prekurzoru (VASP).....	18
2.4.6 Dvoukrokové sekvenční nanášení.....	19
2.5 Struktura perovskitového fotovoltaického článku.....	20
2.5.1 Transportní vrstva pro elektrony.....	20
2.5.2 Transportní vrstva pro díry	21
2.6 Perovskitové fotodetektory	22
2.7 Elektrické vlastnosti perovskitových krystalů.....	23
3 Experiment	25
3.1 Příprava vzorků	25
3.1.1 Podložka s elektrodovým systémem	25
3.2 Metody přípravy krystalů MAPbBr ₃ na PLA podložce	26
3.2.1 Odpaření rozpouštědla na topné desce (HP).....	27
3.2.2 Krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC).....	27
3.2.3 Zahřívání krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC+HP).....	28

3.3	Charakterizace vrstev	28
3.3.1	Mikroskopie	28
3.3.2	Měření voltampérových charakteristik	29
3.3.3	Studium procesu krystalizace	30
4	Výsledky a diskuse	31
4.1	Charakterizace vlastností krystalů MAPbBr ₃	31
4.1.1	Vlastnosti vrstvy MAPbBr ₃ na ITO podložce.....	31
4.1.2	Vlastnosti vrstvy MAPbBr ₃ na PLA podložce – různá rozpouštědla	32
4.1.3	Vlastnosti vrstvy MAPbBr ₃ na PLA podložce – různé metody přípravy	33
4.1.4	Vlastnosti vrstvy MAPbBr ₃ na PLA podložce – různé koncentrace	35
4.1.5	Vlastnosti vrstvy MAPbBr ₃ na PLA podložce – prekurzory	36
4.2	Studium procesu krystalizace perovskitu	38
5	Závěr	40
6	Zdroje	41
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	45

1 ÚVOD

V důsledku vzrůstajícího tlaku na snížení spalování fosilních paliv, dochází ve světě k hledání alternativních obnovitelných a levných zdrojů energie. Jedním z těchto nevyčerpatelných obnovitelných zdrojů je energie ze Slunce. Ke konverzi světelné energie na elektrickou se používají fotovoltaické/solární články. Nejpoužívanější typ solárních článků je na bázi křemíku. Ty však v praxi dosahují účinností převodu pouze 15 % – 17 %. Přestože se stále snižuje jejich cena, je příprava těchto článků z krystalického křemíku velmi náročná a drahá [1]. Z těchto důvodů začínají být křemíkové solární články pro stále se zvyšující nároky na obnovitelné zdroje nedostačující. Možné řešení představuje nový typ krystalického materiálu, kterým jsou hybridní organicko-anorganické perovskity. Perovskity mají speciální kubickou krystalografickou strukturu, která má vysoký absorpční koeficient, velkou pohyblivost a dlouhou dobu života nosičů, přímý přechod do vodivostního pásu a nízkou efektivní hmotnost. Nejen díky těmto vlastnostem dosáhly perovskitové solární články účinnosti až 25,2 % [2]. V kombinaci s jejich nízkou cenou a snadnou přípravou z běžně dostupných materiálu představují možnou budoucnost velmi levné solární energie [3]. Tyto zdánlivě vhodné materiály pro fotovoltaické účely mají však také své nedostatky. Jejich vysoké účinnosti se podařilo získat pouze v laboratoři, a pokud existují nějaká data v povětrnostních podmínkách, tak dochází spíše ke snížení jejich účinností. To je hlavně zapříčiněno degradací těchto materiálů na vzduchu a vzdušné vlhkosti [1]. V tomto ohledu se zatím nemohou rovnat s křemíkovými solárními panely s minimální životností 25 let [4]. Další významnou nevýhodou perovskitů je přítomnost olova v jejich krystalické struktuře, které je toxické jak pro člověka, tak pro životní prostředí. I přes tyto nevýhody získávají perovskitové solární články pozornost v oboru fotovoltaických zařízení s nízkou životností, kde jsou těžké křemíkové solární panely nevhodné. Některé z těchto možných aplikací jsou rolety či poloprůhledná okna generující elektřinu, elektrická auta, letadla, drony lodě a díky jejich výborným optoelektrickým vlastnostem i fotodetektory [1]. Detailní popis všech vlastností fotocitlivých perovskitových materiálů v různých podmínkách ještě nebyl zcela sepsán, proto další výzkum jejich vlastností může vést k nahrazení olova a ke zlepšení stability těchto slibných materiálů.

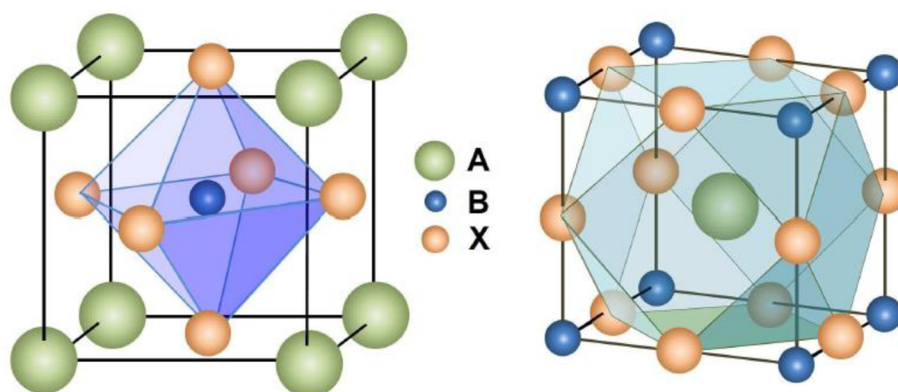
Tato práce na začátku teoreticky popisuje nejen strukturu a proces krystalizace perovskitů, ale hlavně různé metody přípravy jak perovskitových polykrystalických vrstev, tak i samotných monokrystalů. Experiment obsahuje optimalizaci metody přípravy perovskitů krystalizací za přítomnosti anti-rozpouštědla (AVC), popis krystalizace a charakterizaci elektrických vlastností krystalických struktur perovskitu MAPbBr_3 . Metoda AVC byla zvolena z důvodu nenáročné přípravy přímo do kanálku mezi uhlíkovými elektrodami na PLA destičce, která spolu s elektrodovým měřicím systémem poskytuje široké možnosti měření vlastností těchto materiálů.

2 TEORIE

Perovskit je označení chemické látky o krystalické struktuře oxidu vápenato-titaničitého (CaTiO_3). Látek s perovskitovou krystalickou strukturou je opravdu velké množství, proto se v této práci zaměříme pouze na fotocitlivé halogenidové perovskity (ve zbytku práce se pojmem perovskit rozumí halogenidový perovskit) s obecným vzorcem ABX_3 , kde atom A je nejčastěji větší dvojfunkční kationt, B je zpravidla menší monofunkční kationt a X je monofunkční halogenidový aniont. Díky těmto atomům a jejich struktuře mají studované perovskity vysoké absorpance, které jsou nezbytné pro získání vysokých účinností fotovoltaických článků [5].

2.1 Struktura perovskitu

Základní krystalickou jednotkou perovskitového krystalu o obecném vzorci ABX_3 je oktaedr BX_6 uvnitř kubické krystalografické mřížky. Oktaedr je tvořen centrálním dvojfunkčním kationtem (B) a monofunkčními anionty (X) v jeho vrcholech. Vrcholy kubické mřížky okupují větší monofunkční kationty (A). Tato struktura, která je znázorněná na obrázku (Obr. 1) vlevo, se v prostoru opakuje, a tím vytvoří základní krychlový krystal. Pokud se však na tuto strukturu podívá tak, že se za centrální atom zvolí větší kationt (A), bude se struktura popisovat jako kubická s menšími kationty B ve vrcholech a anionty X ve středech hran této krychle. Tento pohled vyobrazuje obrázek (Obr. 1 vpravo) [5].



Obr. 1: Model základní jednotky struktury perovskitového krystalu, kde A je monofunkční kationt, B je dvojfunkční kationt a X je zpravidla halogenidový aniont (kromě F^-) [5]

Podle složení kationtů lze dělit halogenidové perovskity na anorganicko-anorganické a organicko-anorganické, přičemž je menší dvojvazný kationt B vždy anorganický. Nejčastěji se zde využívá kationt olovnatý (Pb^{2+}), který dodává perovskitům jejich stabilitu. Z důvodu vysoké toxicity, jak pro člověka, tak pro životní prostředí, se hledají jiné inertní prvky, které

by mohlo olovo nahradit [6]. Možné ionty pro náhradu olova mohou být Sn^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} nebo Mn^{2+} [7]. Jejich hlavní nevýhodou oproti olovu je stabilita, a to nejen na vzduchu, kdy dochází k oxidaci kovových iontů a degradaci těchto materiálů. Přestože se zatím nepodařilo syntetizovat dostatečně stabilní bezolovnatý perovskit, který by měl stejně dobré opto-elektrické vlastnosti jako perovskity s olovem, tak se výzkum v této oblasti velmi rozrůstá a postupně se přichází na další metody nahrazení olova jako například kombinací bismutu (Bi) a selenu (Se) [6].

Anorganicko-anorganické perovskity mají na pozici A velký anorganický jednomocný kationt jako je např. Cs^+ nebo Rb^+ [7]. Perovskity tvořené čistě anorganickými prvky mají velmi dobrou tepelnou stabilitu, dobře odolávají vlhkosti a povětrnostním podmínkám. Zároveň disponují všemi optickými a elektrickými přednostmi jako hybridní organicko-anorganické perovskity (kapitola 2.7). Z důvodu velkého rozmachu přístrojů založených na tenkých polykrystalických vrstvách je tento typ perovskitů velmi málo využíván. Hlavní přednosti mají pouze monokrystaly anorganicko-anorganických perovskitů, jelikož hranice zrn v polykrystalických vrstvách tvoří pro nosiče náboje pasti, které jsou u těchto látek příliš hluboké, a tak markantně snižují opto-elektrické vlastnosti přístrojů na jejich bázi [2].

V organicko-anorganických perovskitech je kationtem A malý organický jednovazný kation. Nejpoužívanějšími kationty jsou methyammonium (MA^+) a formamidium (FA^+). Nejpoužívanější z těchto dvou je MA^+ , jehož perovskity mají úzkou šířku zakázaného, vysokou pohyblivost nosičů a jsou poměrně stabilní. Významnou výhodou MA^+ perovskitů je také snadná příprava jak polykrystalických vrstev, tak u některých i velkých monokrystalů [5]. Perovskity na bázi FA^+ mají oproti MA^+ ještě užší šířku zakázaného pásu a lepší tepelnou stabilitu při vyšších teplotách. Za laboratorní teploty však dochází ke změně krystalické struktury a destabilizaci materiálu. Tyto problémy se stabilitou mohou být zlepšeny nahrazením malého procenta FA^+ ionty cesia (Cs^+) a zlepšením metody přípravy jejich polykrystalických vrstev [8].

Volbou halogenidových iontů lze dále upravovat vlastnosti výsledného perovskitu. Například čistě chloridový ($\text{X} = \text{Cl}^-$) perovskit je bílý, bromidový ($\text{X} = \text{Br}^-$) je oranžový, kombinace bromu a jodu ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-$) vytvoří červené zbarvení a čistě jodidový ($\text{X} = \text{I}^-$) perovskit je černý. Zbarvení koresponduje s absorpcí světelného záření ve viditelném spektru. Pro fotovoltaické články se využívá právě černý jodidový perovskit, jelikož má vysoký absorpční koeficient i ve viditelné oblasti elektromagnetického záření (světla) [5]. Zároveň se zmenšuje šířka zakázaného pásu se zvyšujícím se poloměrem těchto aniontů (největší poloměr má I^-).

2.2 Proces krystalizace perovskitu

Tvorba perovskitových monokrystalů nebo polykrystalických vrstev je kombinovaný proces tvorby jader (nukleace) a růstu krystalů. V klasické teorii krystalizace je na jádra při nukleaci

pohlíženo jako na pravidelné koule z jedné fáze. Gibbsova volná energie ΔG těchto jader je definována jako

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v, \quad (1)$$

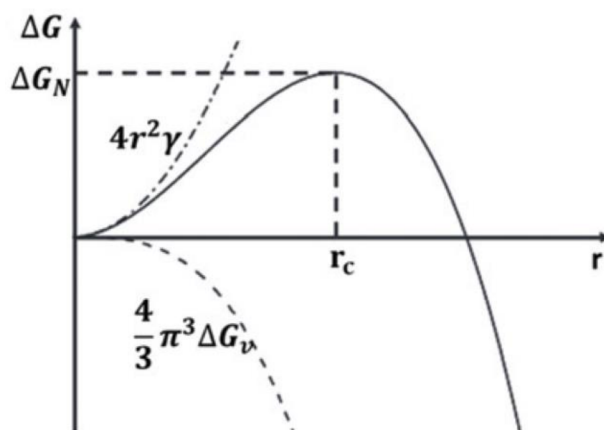
kde r je poloměr této koule, γ je povrchové napětí vztažené na jednotku plochy a ΔG_v je Gibbsova volná objemová energie, která je definovaná poměrem

$$\Delta G_v = -\frac{\bar{R}T \ln S}{V_m}, \quad (2)$$

kde \bar{R} je universální plynová konstanta, T je termodynamická teplota, S je úroveň přesycení a V_m je molární objem monomerní jednotky v krystalu. Výsledná rovnice nukleace bude mít proto vztah

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\bar{R}T \ln S}{V_m}. \quad (3)$$

Obrázek (Obr. 2) zobrazuje závislost ΔG na poloměru r . Zde je patrné, že povrchová energie ($4\pi r^2 \gamma$) podporuje rozpouštění zárodku ($\Delta G > 0$) a Gibbsova objemová energie podporuje růst jádra ($\Delta G < 0$).



Obr. 2: Závislost Gibbsovy volné energie (ΔG) na velikosti (poloměru r) jádra při nukleaci, ΔG_N je Gibbsova volná energie nukleace, ΔG_v je Gibbsova volná objemová energie a r_c je kritický poloměr jádra [9]

Tyto procesy však probíhají současně, a proto lze nalézt konkrétní velikost jádra (poloměr r_c), od kterého se jádro už nerozpustí a bude docházet k následnému růstu krystalu. Tento kritický poloměr lze nalézt z první derivace funkce (3) podle r

$$\frac{dG(r)}{dr} = 8\pi r\gamma - 4\pi r^2 \frac{\overline{RT \ln S}}{V_m}. \quad (4)$$

Pro kritický poloměr r_c z grafu (Obr. 2) platí, že je pro něj první derivace nulová, proto

$$r_c = 2 \frac{\gamma V_m}{RT \ln S}. \quad (5)$$

Po dosazení r_c do původní rovnice dostáváme vztah pro Gibbsovu volnou energii nukleace ΔG_N

$$\Delta G_N = \Delta G(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3\overline{R}^2 T^2 (\ln S)^2}. \quad (6)$$

Rychlost nukleace pak popisuje Arrheniova rovnice

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_N}{k_B T}\right), \quad (7)$$

kde N je počet jader, A je předexponenciální faktor a k_B je Boltzmannova konstanta. Po dosazení Gibbsovy nukleační energie dostáváme výsledný vztah pro rychlost tvorby nukleačních center (jader)

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 N_A^2 (\ln S)^2}\right), \quad (8)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta. Z této rovnice lze pak vyčíst jaké veličiny ovlivňují proces nukleace. Tyto veličiny jsou povrchové napětí γ , teplota T a úroveň přesycení S , která přímo souvisí s koncentrací soli v roztoku a zároveň je sama závislá na teplotě. Teoreticky lze urychlit proces nukleace a tím pádem i celé krystalizace snížením povrchového napětí, zvýšením teploty nebo zvýšením úrovně přesycení [9]. Vycházející z této teorie jsou dva základní nejpoužívanější principy příprav krystalů a polykrystalických vrstev perovskitů, a to za přítomnosti anti-rozpouštědla a inverzní teplotní krystalizace. Princip anti-rozpouštědlové krystalizace je zvýšení úrovně přesycení pomocí snížení rozpustnosti soli v roztoku přidáním jiného rozpouštědla (anti-rozpouštědla), které je mísitelné s původním rozpouštědlem, ale sůl v něm rozpustná není. Inverzní teplotní krystalizace vychází přímo z rovnice (8), kdy se zahřívá roztok, čímž tím se podporuje tvorba jader z roztoku a tím pádem i celá krystalizace [2].

Samotný růst krystalů závisí na dalších dvou procesech: na difúzi monomerů dvojrvtvou vytvořenou koncentračním gradientem okolo jádra k jádru samotnému a na reakci na povrchu jádra. V prvním kroku se difúze řídí Fickovým zákonem

$$J = 4\pi r^2 D \frac{d[M]}{dx}, \quad (9)$$

kde J je celkový přísun monomerů, r je poloměr jádra (nebo obecně částice), D je difúzní koeficient a $[M]$ je koncentrace monomerů ve vzdálenosti x od povrchu sférické částice. Vzhledem k ustálené difúzi je J konstantní (nezávislé na x), a proto lze rovnici (9) upravit derivací na tvar

$$J = 4\pi Dr \left([M]_b - [M]_s \right), \quad (10)$$

kde $[M]_b$ je koncentrace monomerů ve vzdálenosti b (tloušťka dvojvrstvy roztoku blízko částice, kde se projeví koncentrační gradient [10]) a $[M]_s$ je koncentrace při povrchu částice. Z pohledu povrchové reakce je celkový přísun monomerů roven rychlosti spotřebovávání monomerů na povrchu částice. Rychlost spotřeby monomeru lze zformulovat jako

$$J = 4\pi r^2 k \left([M]_s - [M]_r \right), \quad (11)$$

kde k je rychlostní konstanta reakce na povrchu částice, $[M]_s$ je koncentrace rozpuštěné látky na rozhraní částice a roztoku a $[M]_r$ je rozpustnost částice s poloměrem r . Podle Gibbs-Thomsonova jevu mají větší částice nižší rozpustnost než malé, a proto rostou rychleji [9].

2.3 Metody přípravy monokrystalů perovskitu

Jelikož jsou perovskity krystalické látky, bývá jejich tvorba často spojena s procesem krystalizace (konkrétně z roztoku). Krystalizace je proces vysrážení látky z roztoku za tvorby krystalické struktury (tvořena pravidelným uspořádáním základních jednotek na velké vzdálenosti).

2.3.1 Chlazení roztoku perovskitu v halogenovodíkových kyselinách

Perovskit v běžném anorganickém roztoku jako je halogenovodíková kyselina HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ nebo I) snižuje svou rozpustnost s klesající teplotou, jako většina anorganických solí. Proto, pokud se vytvoří roztok za zvýšené teploty a nechá se zchladit na teplotu, při které je rozpustnost nižší než množství perovskitu rozpuštěné při vyšší teplotě, dojde k vysrážení soli z roztoku a tvorbě krystalu. Zde se pro nukleaci zvyšuje úroveň přesycení při nižší teplotě. Optimalizací podmínek lze připravit velký krystal s pravidelným tvarem [11].

2.3.2 Inverzní teplotní krystalizace (ITC)

Při této metodě se využívá vlastností konkrétního (často organického) roztoku soli, které podporují nukleaci a tím pádem celou krystalizaci se zvyšující se teplotou. Pro tvorbu velkých monokrystalů perovskitu se roztok tohoto perovskitu v dimethylsulfoxidu (DMSO) nebo dimethylformamid (DMF) nechá v uzavřené nádobě ponořené ve výhodném teplosměnném

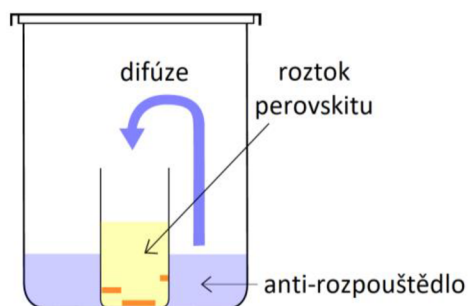
médiu (např. oleji). Následně se bude definovaným způsobem zvyšovat teplota této teplosměnné lázně tak, aby se z roztoku vylučoval perovskit a tvořil jednotlivý krystal. Olej umožní postupný a homogenní přestup tepelné energie pro zahřátí roztoku perovskitu, a tím sníží kolísání teplotních gradientů v prostoru, na které je tato přesná nerovnováha velmi citlivá. Pro zajištění tvorby pouze jednoho krystalu se do připraveného roztoku perovskitu vkládá jeden malý krystal jako zárodek. Metodou ITC se velmi snadno dají připravit velké a čisté krystaly, pokud se zvolí správné zvyšování teploty ve správných intervalech, což je zároveň její největší nevýhodou, jelikož bývá přesné nastavování teploty velmi náročné a obtížné na reprodukci [2]. Tuto metodu znázorňuje obrázek (Obr. 3).



Obr. 3: Schéma přípravy perovskitových krystalů metodou ITC, upraveno z [2]

2.3.3 Krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC)

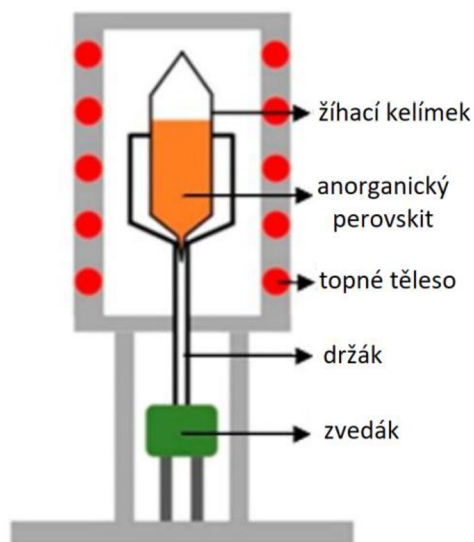
Další metodou přípravy monokrystalů perovskitu z roztoku je krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization). Roztok perovskitu nejčastěji v DMF (opět může být opatřen zárodkem) se vloží do nádoby, ve které se zároveň postupně odpařuje jiné rozpouštědlo (anti-rozpouštědlo). Toto anti-rozpouštědlo je taková látka, ve které je perovskit velmi málo rozpustný a zároveň je mísitelná s rozpouštědlem perovskitu (DMF). Páry anti-rozpouštědla se postupně vmísí do roztoku s perovskitem a při tomto procesu sníží rozpustnost v původním rozpouštědle (konkrétně dojde ke zvýšení míry přesycení perovskitu v roztoku), což povede k vysrážení a krystalizaci samotného perovskitu (Obr. 4). Tento proces může být dále urychlen zahřátím nádoby s anti-rozpouštědlem a tím urychlením difúze par rozpouštědla do roztoku. Výhody anti-rozpouštědlové krystalizace jsou její jednoduchost, rychlost krystalizace a nenáročnost na vstupní suroviny. Získat touto metodou velké a kvalitní krystaly bez poruch je však velmi obtížné, přičemž velmi záleží na volbě typu anti-rozpouštědel či jejich vhodné kombinaci [2].



Obr. 4: Schéma přípravy krystalů perovskitu krystalizací za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC), upraveno z [12]

2.3.4 Bridgmanova metoda

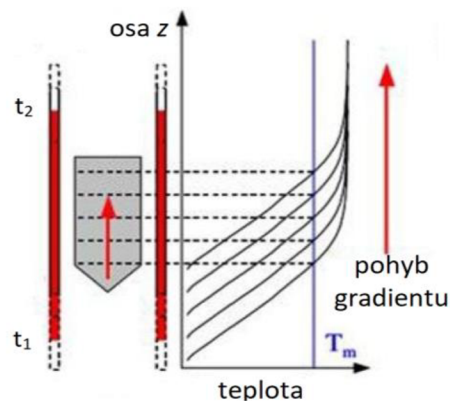
Pro tvorbu velkých krystalů je mnohem výhodnější použití Bridgmanovy metody. Velmi čisté prekurzory perovskitu se spolu smíchají v pevné fázi v žíhacím kelímku požadovaného tvaru. Ten je následně spolu s materiálem vložen do pece s přesně definovanou teplotou a přesně definovaným teplotním gradientem, který je regulován rychlostí zasunování a vysunování kelímku do pece (Obr. 5). Teplota v peci je nastavená tak, aby se materiály roztavily a tím spolu snadno reagovaly. Po reakci v tavenině je teplota snižována s definovaným teplotním gradientem v prostoru vysunováním reakčního kelímku z pece. Bridgmanova metoda umožňuje přípravu velkých krystalů bez trhlin. V důsledku přímého kontaktu s kelímkem může docházet k heterogenní nukleaci, která ovlivňuje výtěžek krystalu. Mezi další nevýhody také patří energetická náročnost celého procesu a napětí výsledného krystalu zapříčiněné vysokou teplotou, které může způsobit jeho praskání [2]. Tato metoda je však z důvodu vysoké teploty vhodná pouze pro čistě anorganické perovskity jako je například CsPbBr_3 , které však nemají tak slibné vlastnosti pro tvorbu vysoce efektivních fotovoltaických solárních článků [11].



Obr. 5: Schéma přípravy monokrystalu perovskitu Bridgmanovou metodou, upraveno z [2]

2.3.5 Metoda elektronické změny teplotního gradientu (EDG)

Některé nevýhody Bridgmanovy metody se mohou odstranit použitím elektronické změny teplotního gradientu (Electronic Dynamic Gradient method, EDG method). Při této tvorbě krystalu z pevných prekurzorů zůstává reakční kelímek ve vertikální trubkové peci po celou dobu. V průběhu reakce v tavenině a následné krystalizaci se teplota mění nejen v čase ale i v prostoru po délce (výšce) pece, což zlepšuje kvalitu výsledného krystalu a snižuje pnutí. Velikost tohoto gradientu lze elektronicky nastavit pomocí topných těles nad krystalem (t_2 , Obr. 6) a teploty pod krystalem (t_1 , Obr. 6) tak, že teplota klesá lineárně shora dolů. Při procesu růstu krystalu je nejprve i nižší teplota (t_1) vyšší, než je teplota tání vstupních surovin, aby došlo ke kompletnímu roztavení těchto pevných materiálů (prekurzorů). Postupně se pak obě teploty snižují, jak roste krystal, aby se zabránilo vnitřnímu pnutí. Elektronické ovládání teplotního gradientu umožňuje přesnější nastavení podmínek pro krystalizaci než Bridgmanova metoda [2]. Opět tato metoda nelze použít pro syntézu krystalů organicko-anorganických perovskitů z důvodu jejich nízké stability při takto vysokých teplotách (větších než 350 °C) [11].



Obr. 6: Schéma přípravy monokrystalu perovskitu metodou elektronické změny teplotního gradientu v prostoru (EDG), upraveno z [2]

2.4 Metody přípravy polykrystalické vrstvy perovskitu

Prakticky všechny perovskitové vrstvy bývají nejčastěji syntetizovány na substrátu z oxidu titaničitého (TiO_2), jelikož on sám bývá součástí výsledného fotovoltaického článku [3]. Mezi nejpoužívanější metody patří rotační nanášení urychlené anti-rozpouštědlem, Lewisova adukční metoda, vakuové napařování a sekvenční nanášení.

2.4.1 Jednokrokové rotační nanášení roztoku a odpaření rozpouštědla

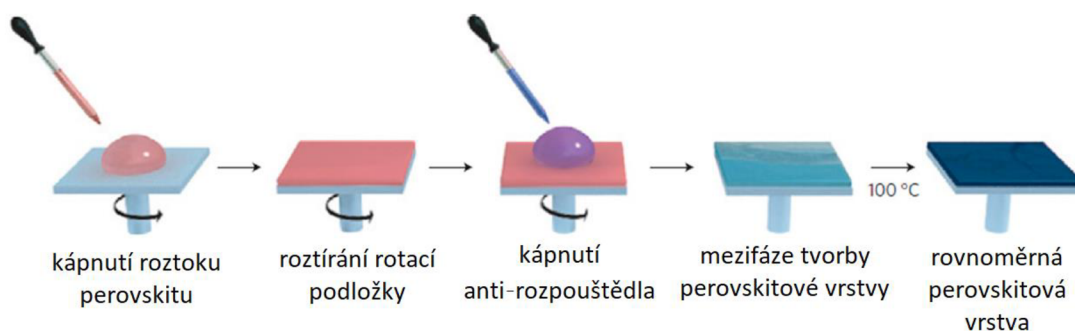
Metoda rotačního nanášení (spin-coating) zvyšuje úroveň přesycení roztoku odpařením rozpouštědla (DMF). Roztok se nanese na rotující substrát, čímž dojde k jeho rovnoměrnému rozprostření po celé ploše substrátu. Následně se tento substrát nechá zahřívát na topné desce (Hot Plate, HP) do úplného odpaření rozpouštědla. Odpařováním rozpouštědla se zvyšuje koncentrace perovskitu v roztoku a dochází tak ke krystalizaci. Hlavní výhodou této metody je snadná příprava nenáročná na vstupní suroviny. Jednoduchost s sebou přináší však řadu nevýhod. Neřízenou krystalizací vznikají vady nehomogenní tvorbou krystalů, což způsobuje výrazné snížení účinnosti solárních článků [13]. Jednoduché schéma přípravy vrstvy perovskitu rotačním nanášením je vyobrazeno na obrázku (Obr. 7).



Obr. 7: Schéma metody jednokrokového rotačního nanášení pro přípravu perovskitové vrstvy, upraveno z [14]

2.4.2 Urychlená krystalizace anti-rozpouštědlem

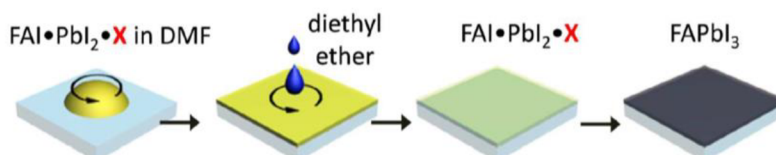
Hlavní nedostatky procesu rotačního nanášení se snadno odstraní nanesením anti-rozpouštědla za stálé rotace substrátu ihned po nanesení roztoku perovskitu. Anti-rozpouštědlo se velmi rychle smíchá s roztokem perovskitu, a tím sníží rozpustnost této soli v původním rozpouštědle (neboli zvýší úroveň přesycení perovskitu v takto vzniklém novém roztoku). Díky rovnoměrnému rozprostření anti-rozpouštědla se vytvoří velmi rychle a rovnoměrně po celé ploše podložky zárodky krystalů, které zároveň i rychle rostou (mezifáze na obrázku, Obr. 8). Po krátkém zahřátí této mezifáze se ustálí kompaktní vrstva perovskitu. Takto vzniklá polykrystalická struktura má celkově homogennější vlastnosti a krystalickou strukturu, než bez využití anti-rozpouštědla. Proto anti-rozpouštědlová metoda prakticky nahradila jednokrokové rotační nanášení [15]. Možnosti využití anti-rozpouštědel jsou široké, jelikož stačí, aby látka byla nepolární a nemísitelná s perovskitem či žádným z jeho prekurzorů [1].



Obr. 8: Schéma přípravy perovskitové vrstvy urychlené anti-rozpouštědlem, upraveno z [15]

2.4.3 Lewisova acidobazická adukční metoda

V procesu přípravy perovskitové vrstvy Lewisovou acidobazickou metodou vytvoří adukt s perovskitem a Lewisovou bází. Proces této přípravy je znázorněn na obrázku (Obr. 9).



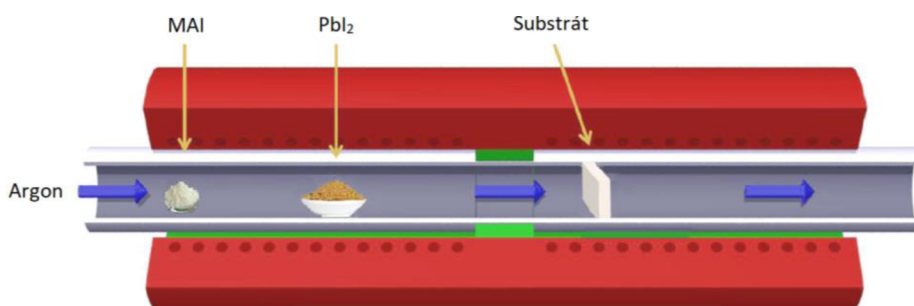
Obr. 9: Schéma procesu přípravy vrstvy perovskitu FAPbI₃ Lewisovou acidobazickou metodou, kde X představuje Lewisovu bázi (DMSO nebo NMP) a FAI•PbI₂•X představuje adukt [16]

Nejprve se připraví roztok perovskitu v DMF spolu s Lewisovou bází, jako je například dimethylsulfoxid (DMSO) nebo N-methylpyrrolidon (NMP). Perovskit se rozpouští na ionty

odpovídající jeho prekurzorům, proto se tvoří tento adukt (Obr. 9) zdánlivě už v roztoku. Připravený roztok se rotačně nanese na substrát. Následně se na něj kápne přesné množství diethyletheru, který odstraní přebytečné množství rozpouštědla DMF, a vytvoří se tak transparentní adukt se zbylou Lewisovou bází. Tento adukt se následně převede na perovskit mírným zahřátím a odpařením Lewisovy báze. Výsledné vrstvy obsahují větší krystaly s homogennější strukturou než pouze procesem rotačního nanášení [17].

2.4.4 Vakuové napařování

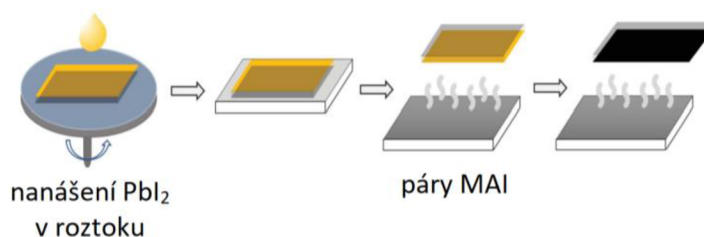
Velmi homogenní vrstvy i v průmyslovém měřítku se dají vytvořit pomocí napařování ve vakuové komoře či v peci. Pára anorganického prekurzoru (např. PbI_2) se pomocí nosného plynu, kterým nejčastěji bývá argon, usměrní a nanese na substrát. Následně se stejným způsobem nanese pára organického prekurzoru (např. MAI), což vede k reakci na výsledný perovskit. Ihned po nanesení je možné reakci dále upravovat žíháním za konkrétních teplot pro homogennější vrstvu. Celý proces bývá často prováděn za sníženého tlaku [18]. Tuto metodu popisuje obrázek (Obr. 10).



Obr. 10: Schéma procesu vakuového napařování přípravy perovskitové vrstvy, upraveno z [18]

2.4.5 Příprava za pomoci par prekurzoru (VASP)

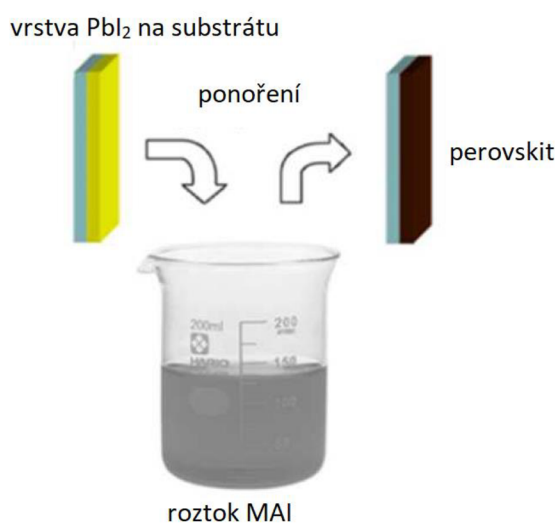
Perovskitová vrstva lze vytvořit i kombinací výše zmíněných metod, konkrétně metodou krystalizace za pomoci par prekurzoru (Vapor Assisted Solution Process, VASP). Roztok prekurzoru (PbI_2) se rotačně nanese na substrát a následně se nechá v prostředí par druhého prekurzoru (MAI), které přímo reagují s vrstvou PbI_2 a vytvoří perovskit MAPbI_3 [19]. Tento proces je znázorněn obrázkem (Obr. 11).



Obr. 11: Schéma procesu syntézy perovskitové vrstvy metodou přípravy z roztoku za pomoci par prekurzoru, upraveno z [20]

2.4.6 Dvoukrokové sekvenční nanášení

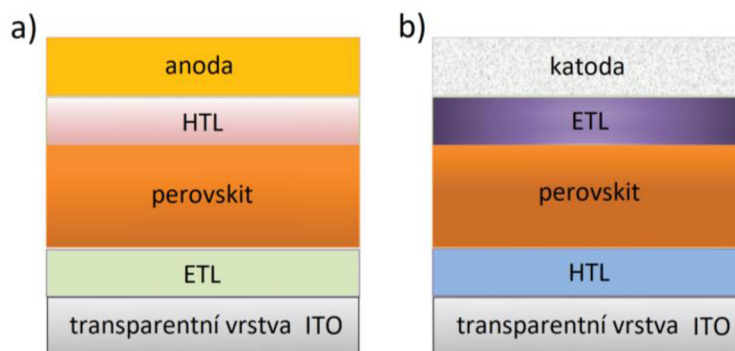
Základním principem dvoukrokového sekvenčního nanášení je nejprve vytvoření vrstvy anorganického prekurzoru (např. PbI_2) a až následná reakce s organickým prekurzorem (např. MAI nebo FAI) v různých formách. Anorganický prekurzor perovskitu se velmi efektivně nanáší rotačním nanášením, to však není vhodné pro výrobu v průmyslovém měřítku. Proto se začínají rozvíjet další metody jako je vakuové napařování, metoda nanášení vrstvy raklí (doctor-blade method), depozice atomárních vrstev (ALD) nebo elektrodpozice (pomocí elektrolýzy). Takto nanesená vrstva prekurzoru (PbI_2) se v druhém kroku nechá reagovat s organickým prekurzorem za tvorby perovskitu. Druhý krok se může provádět opět napařováním nebo rotačním nanášením, metodou ponoření do roztoku MAI zobrazené na obrázku (dip-coating, Obr. 12), metodou VASP, nebo technikou sprejování (Spray Coating). Další možná dvoukroková metoda probíhá přímo v pevné fázi. Dvě vrstvy prekurzorů na substrátech se k sobě přiloží a sevrou tak, aby se obě vrstvy dotýkaly. Tvorba perovskitu pak probíhá za zvýšené teploty pod mírným tlakem svorky [17].



Obr. 12: Schéma dvoukrokové metody přípravy perovskitové vrstvy ponořením do roztoku prekurzoru (MAI), upraveno z [14]

2.5 Struktura perovskitového fotovoltaického článku

Fotovoltaický článek je polovodičová dioda, která převádí energii fotonů na energii elektrickou. Tento proces je dán fotovoltaickým jevem, kde foton dopadající na konkrétní polovodičový materiál excituje záporně nabitý elektron z valenčního pásu atomu materiálu do vodivostního pásu, přičemž ve valenčním pásu zůstane po elektronu kladně nabitá díra. Uvolněné elektrony se pohybují ve valenčním pásu přes transportní vrstvu pro elektrony z materiálu o nižší energii vodivostního pásu (větší elektronové afinitě) než je energie vodivostního pásu fotocitlivého polovodiče (perovskitu) k elektrodě, kterou záporně nabíjí (katoda). Volné díry se proto pohybují opačným směrem ve valenčním pásu přes transportní vrstvu pro díry s vyšší energií valenčního pásu (nižší ionizační energií) k elektrodě, kterou pozitivně nabíjí (anoda). Tento pohyb nosičů se projevuje jako elektrický proud. Perovskitový fotovoltaický článek (Perovskite Solar Cell, PSC) s vysokou účinností je nejčastěji strukturován z pěti vrstev: elektroda (podvojný oxid indium a cín (ITO) nebo oxid cínitý dopovaný fluorem (FTO)), transportní vrstva pro elektrony (ETL), vrstva perovskitu, transportní vrstva pro díry (HTL) a druhá elektroda (nejčastěji Au nebo Ag). Zapojení těchto vrstev lze rozdělit do dvou typů podle odvodu nosičů: klasická (NIP) a inverzní (PIN). Tyto dva typy zapojení PSC znázorňuje obrázek (Obr. 13). V klasickém zapojení je na spodní transparentní skleněné vrstvě s ITO elektrodou nanesena ETL, pak vrstva perovskitu, následně HTL, a nakonec nejčastěji kovová elektroda (Obr. 13 a). Inverzní zapojení se od klasického liší výměnou pozice ETL s HTL, jak je vidět na obrázku (Obr. 13 b) [3].



Obr. 13: Schéma struktury PSC v klasickém (a) a inverzním (b) zapojení, upraveno [21]

2.5.1 Transportní vrstva pro elektrony

Transportní vrstvy pro elektrony (Electron Transport Layer, ETL) mohou být vytvořeny jak z organického, tak z anorganického materiálu. Nejčastěji jsou využívány anorganické vrstvy na bázi oxidu titaničitého (TiO_2), jejichž materiál disponuje velkou šířkou zakázaného pásu, což snižuje parazitickou absorpci, odpovídající šířkou vodivostního pásu, která koresponduje s vodivostním pásem perovskitu, a výhodnou elektronovou pohyblivostí. Transportní vrstvy

pro elektrony z TiO_2 s sebou však přináší i některé nevýhody jako je fotokatalytické chování způsobené UV oblastí světelného záření, což způsobuje degradaci a snížení účinnosti. Nežádoucí je také hystereze voltampérové (VA) charakteristiky způsobená elektrickou kapacitou a vysoká teplota pro zpracování materiálu a tvorbu vrstvy. Zlepšení stability pod UV zářením přináší vrstva sulfidu antimonitého (Sb_2S_3). Dalším zlepšení optoelektrických vlastností lze dosáhnout začleněním methylesteru kyseliny fenyl-C61-máselné (PCBM) do struktury TiO_2 a úpravou povrchu chlorem [3].

Další anorganickou látkou s nižší teplotou zpracování, menší hysterezi VA charakteristiky a lepším fotostabilitou je oxid cíničitý (SnO_2). Oxid cíničitý je vhodný také díky své dobré stabilitě v různém prostředí, což pomáhá k dlouhé životnosti solárních článků. Z technologických důvodů přípravy byly vrstvy z SnO_2 připraveny pouze v kombinaci a to na další vrstvě z materiálu vhodného pro ETL, jako je PCBM nebo fulleren (C_{60}). Kromě těchto oxidů se zkoumají i další anorganické materiály jako je například ZnO , ZnSnO_4 nebo BaSnO_3 . U žádného z nich se však nepodařilo dosáhnout takových účinností jako u SnO_2 a TiO_2 [3].

Z těchto důvodů se začínají využívat organické materiály pro ETL, jako je fulleren (C_{60}) a jeho deriváty, které mají zanedbatelnou hysterezi VA charakteristiky, vhodné elektrické vlastnosti, jsou vhodně měkké a velmi snadno se nanáší přímo na vrstvu perovskitu i z roztoku. Nejpoužívanějším derivátem je methylester kyseliny fenyl-C61-máselné (PCBM). Organické materiály s sebou přináší také své nevýhody. Nelze je kombinovat přímo s elektrodami z ušlechtilých kovů, jako je například stříbro (Ag), jelikož mají pro tyto kovy nevhodné rozložení energetických pásů. Proto se musí přidat do konstrukce článku speciální mezivrstva, která tyto nerovnosti zmírní. Pro tuto mezivrstvu lze použít ethoxylovaný polyethylenimin (PEIE), bathokuproin (BCP) a další malé makromolekuly [3].

2.5.2 Transportní vrstva pro díry

Nejpoužívanějším organickým materiálem pro transportní vrstvy pro díry (Hole Transport Layer, HTL) je spiro-OMeTAD. Ten je z důvodu své nízké děrové pohyblivosti a nízké vodivosti nutné dopovat dalšími látkami zlepšující jeho elektrické vlastnosti. Tato aditiva, jako je například bis(trifluoromethan)sulfoimid lithný (Li-TFSI), však snižují jeho stabilitu. Proto se začínají vyvíjet vhodnější látky pro dopování nebo samotné transportní materiály pro díry bez nutnosti dodatečného dopování [3].

Materiál s vhodnou vodivostí a nízkou teplotou zpracování je poly(3,4-ethylendioxythiofen)-poly(styrensulfonyl) (PEDOT:PSS). Ten však přináší opět stejný problém s velmi špatnou stabilitou z důvodu jeho hygrokopických vlastností. Mnohem slibnější materiály bez nutnosti dopování a dobrou stabilitou použitelné pro vysoce efektivní fotovoltaické články jsou poly[bis(4-fenyl)(2,4,6-trimethylfenyl)amin] (PTAA) s vysokou intrinsickou (vlastní) pohyblivostí děr a nový poly(3-hexylthiofen) (P3HT), který přináší

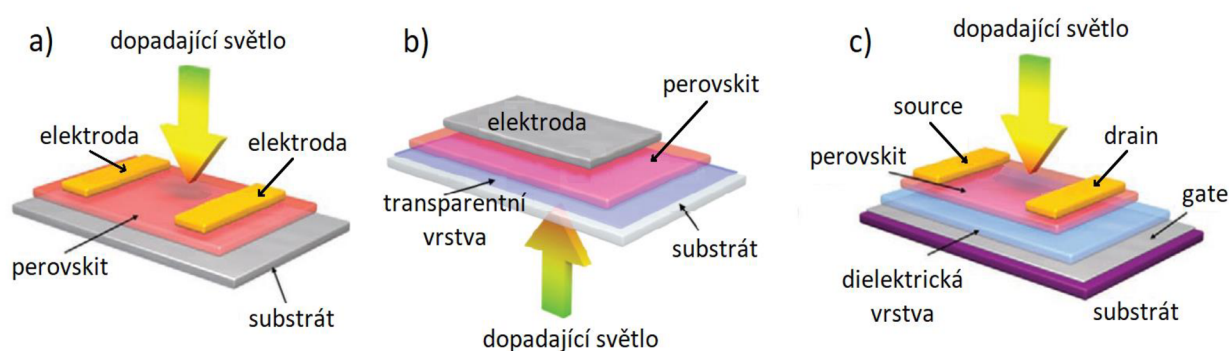
vysoké hodnoty koeficientu plnění (Fill Factor, FF, až 10 %) a zároveň minimalizuje hysterezi VA charakteristiky [3].

Problémy s nestabilitou organických látek pro použití v HTL mohou být překonány použitím anorganických materiálů. Mezi vhodné anorganické materiály patří oxid niobnatý (NiO), který disponuje velkou šířkou zakázaného pásu, vysokou propustností (transmitancí) a širokým valenčním pásem. Oxid niobnatý se zároveň velmi snadno nanáší řadou metod, jako například rotační nanášení, elektrodepozice, naprašování (sputtering) či ALD. Jeho špatná děrová vodivost lze zlepšit dopováním Li^+ a Cu^+ , a špatný elektrický kontakt s fyzickou vrstvou perovskitu je možné upravit mezifázovou úpravou pomocí PEDOT:PSS a zdrsněním povrchu NiO na nano úrovni [3].

Dalšími vhodnými kandidáty pro HTL jsou thiokyanatan měďný (CuSCN) a oxidy mědi (CuO_x). Rozhraní mezi CuSCN a Au elektrodou se v praxi upravuje vrstvou redukováného oxidu grafenu, zároveň je nutné CuSCN nanášet tak, aby při procesu nereagoval s vrstvou perovskitu. Oxidy mědi mají ve své čisté formě příliš malou šířku zakázaného pásu, proto se dopují na formy struktury delafossitu: CuCrO_2 a CuGaO_2 , u kterých je možné dále upravovat jejich vlastnosti optimalizací procesu dopování a výroby vrstvy [3].

2.6 Perovskitové fotodetektory

Dalším zařízením využívající dobré optické a elektrické vlastnosti perovskitů jsou fotodetektory. Fotodetektory jsou zařízení, která převádí světelný signál na elektrický pomocí fotoelektrického jevu (kapitola 2.5). Základní tři typy perovskitových fotodetektorů jsou na bázi fotorezistorů (Obr. 14 a), fotodiod (Obr. 14 b) a fototranzistorů (Obr. 14 c) [7].



Obr. 14: Schéma perovskitových fotodetektorů: fotorezistor (a), fotodiody (b) a fototranzistor (c), upraveno z [7]

Fotodetektory na bázi fotorezistorů jsou sestaveny tak, že na substrátu je nanesený polovodivý fotocitlivý materiál (v našem případě perovskit), ke kterému jsou připojené dvě

stejné elektrody tak, aby vznikl ohmický kontakt (Obr. 14 a). Na tyto kontakty je vloženo určité řídicí napětí, které rozdělí nosiče náboje (díry a elektrony) uvolněné světelným zářením (fotony), což povede ke zvýšení vodivosti. Jelikož takto uvolněné nosiče projdou obvodem vícekrát, než dojde k jejich rekombinaci, lze naměřit přírůstek proudu generovaný právě energií fotonů, což vede ke zvětšení odezvy zařízení [22]. Toto zesílení proudu je přímo úměrné době života nosičů, jejich pohyblivosti a zároveň nepřímo úměrné šířce kanálu. Jelikož studované perovskity disponují dlouhou dobou života a vysokou pohyblivostí nosičů náboje, mají z nich sestrojené detektory velkou odezvu a vysoký práh detekce [23]. Z důvodu ohmických kontaktů dochází však k tvorbě proudu i za tmy, což snižuje jejich citlivost. Velké fotorezistory jsou také zatíženy pomalou odezvou a vysokým řídicím napětím. Hlavní výhodou fotorezistorů je jejich velmi snadná příprava, která umožňuje zmenšení samotného zařízení a tím zlepšení rychlosti odezvy a snížení velikosti řídicího napětí [7].

Fotodiody oproti tomu mají zpravidla vertikální sendvičové zapojení vrstev, kde je na transparentní substrát nanášena nejdříve transparentní elektroda, pak fotocitlivý materiál (např. perovskit) a nakonec jiná neprůhledná elektroda, jak ukazuje obrázek (Obr. 14 b). Podle volby materiálů vrstev lze vytvořit diody s PN, PIN (kapitola 2.5) nebo Schottkyho přechodem. Tyto přechody vytváří sami o sobě elektrické pole, které pomáhá při odeběrání světlem uvolněných nosičů. Díky této bariéře dochází k minimálnímu proudu za tmy a nízkému šumu, což vede k rychlé odezvě a vysoké citlivosti. Další výhodou fotodiod v porovnání s fotorezistory je velmi nízké až nulové řídicí napětí [22]. Fotodiody jsou však také zatíženy svými nevýhodami, mezi které patří hlavně nízká a pomalá odezva a nízká vnější kvantová účinnost [7].

Velmi markantní nevýhody předchozích dvou typů fotodetektorů vedli k vytvoření zařízení, které je kombinací fotorezistoru a fotodiody. Schématické zapojení vrstev fototranzistoru znázorněné na obrázku (Obr. 14 c) zjednodušeně zobrazuje fotorezistor (vysoká citlivost), ke kterému je zapojena třetí elektroda oddělená tenkou dielektrickou vrstvou. Tím dojde k vytvoření unipolárního tranzistoru se třemi elektrodami: zdrojovou (source) odtokovou (drain) a řídicí (gate), jak je popsáno na obrázku (Obr. 14 c). Připojení napětí na řídicí elektrodu umožní pohyb nosičů a zároveň dokáže podle znaménka zadržet jeden typ nosiče (např. elektrony) a umožnit průchod druhému (díráům). Tím pádem dojde ke snížení pravděpodobnosti rekombinace a zvýšení života nosičů. Díky možnosti změny napětí na řídicí elektrodě lze optimalizovat snížení proudu za tmy a zlepšení odezvy bez obětování její rychlosti [22], [7].

2.7 Elektrické vlastnosti perovskitových krystalů

Hlavními důvody vysoké efektivity konverze perovskitových fotovoltaických článků jsou vysoký absorpční koeficient (vysoká absorbance), přímý přechod z valenčního do zakázaného pásu, malá efektivní hmotnost, velká difúzní vzdálenost a poměrně vysoká pohyblivost a dlouhá doba života nosičů (elektronů a děr) [3].

Tyto výhodné optické a elektrické vlastnosti perovskitů závisí kromě prvkového složení a krystalické mřížce také hlavně na způsobu přípravy a krystalické struktuře (spektrum mezi polykrystalickou vrstvou a monokrystalem). Tento jev je tak markantní, že stejný perovskit se používá na zásadně jiné aplikace, pokud je ve formě monokrystalu nebo polykrystalické vrstvy. V polykrystalické vrstvě se nezbytně vyskytují hranice mezi jednotlivými krystalickými zrny, které vytváří centra v zakázaném pásu, kde dochází k zesílení rekombinace nosičů, čímž dojde ke snížení vodivosti a nevyhnutelně ke snížení výkonu zařízení [3].

Jednou ze základních charakteristik elektrického zařízení je její odpor R neboli vodivost G . U základní elektrické součástky rezistoru jsou tyto veličiny konstantní (ohmický charakter). Hodnoty těchto veličin lze snadno získat ze směrnice přímky voltampérové (VA) charakteristiky této součástky. Z VA charakteristiky lze také vyčíst, zdali se opravdu jedná o rezistor (přímka) nebo o diodu (nemá přímkový charakter). Voltampérová charakteristika je závislost procházejícího elektrického proudu (I) na elektrickém napětí (U). Z Ohmova zákona lze odvodit, že odpor je nepřímo úměrný procházejícímu proudu a přímo úměrný napětí a zároveň že vodivost je převrácená hodnota odporu. Z toho vyplývá že vodivost ohmické součástky je směrnice přímky VA charakteristiky.

3 EXPERIMENT

Hlavní náplní této práce bylo studium elektrických vlastností tenkých vrstev krystalů organicko-anorganického perovskitu tribromidu methylammoniumolovnatého (MAPbBr₃) a jeho prekurzorů methylammonium bromidu (MABr) a bromidu olovnatého (PbBr₂) v průběhu krystalizace. Organický prekurzor MABr je bílý krystalický prášek s teplotou tání kolem 250 °C, který je nebezpečný při požití a dráždivý na kůži či v očích [24]. Anorganický prekurzor PbBr₂ je bílý pevný prášek nebezpečný při požití, nebezpečný pro těhotné osoby, velmi toxický pro životní prostředí s teplotou tání 370 °C [25]. Hybridní organicko-anorganický perovskit MAPbBr₃ je krystalická jasně oranžová pevná látka, která způsobuje podráždění při kontaktu s kůží [26]. Příprava této sloučeniny z jejích prekurzorů v roztoku lze zapsat rovnicí

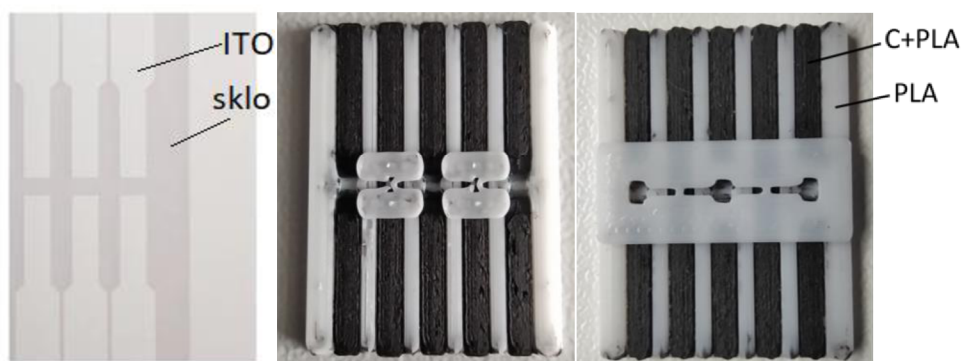


3.1 Příprava vzorků

K měření vlastností MAPbBr₃ byly využity dva základní typy elektrodových systémů: transparentní podložka *Ossila ITO Glass Substrate* (Obr. 15 vlevo) a podložka z polykyseliny mléčné (PLA) připravená 3D tiskem. Krystalizace MAPbBr₃ probíhala ze 3 roztoků perovskitu v DMF s 0,5M, 1,0M a 1,5M koncentrací. Každý roztok byl připraven nejprve rozpuštěním MABr v DMF a následným smícháním s pevným práškovitým PbBr₂. Připraveny byly také roztoky prekurzorů v DMF s 1,0M koncentrací MABr a 0,6M koncentrací PbBr₂.

3.1.1 Podložka s elektrodovým systémem

Sklo *Ossila* s ITO elektrodami (Obr. 15 vlevo) o rozměrech 20 mm × 15 mm je využíváno pro nanášení a měření vrstev perovskitových fotovoltaických článků nebo pro studium samotného fotovoltaického článku. Podložka z PLA o stejných rozměrech (20 mm × 15 mm) byla pomocí 3D tiskárny vyrobena současně s elektrodami z PLA s příměsí dispergovaného uhlíku (C) [27]. Na obrázku (Obr. 15 uprostřed) je fotografie PLA podložky prvního druhu, jejíž krajní a prostřední elektrody jsou rozpojené a je mezi nimi prohlubeň tvořící kanál pro nanášení roztoku, kterým se takto spojí elektrody a lze měřit procházející proud. Druhá a třetí elektroda jsou podélně rozděleny přepážkou, tak aby se následným přikápnutím dalšího roztoku do kanálu a propojením právě s jednou z těchto elektrod mohl vytvořit trojelektrodový systém (např. OECT). Takováto struktura lze měřit jako tranzistor, fototranzistor nebo fotodioda. Vpravo na obrázku (Obr. 15) je fotografie PLA podložky druhé generace s vyvýšením kanálu pro snadnější dávkování roztoku.



Obr. 15: Ossila ITO skleněná podložka (vlevo), PLA podložka první generace (uprostřed) a PLA podložka druhé generace (vpravo)

Elektroda druhé generace byla vyrobena z důvodu vzlínání roztoku perovskitu z kanálu na elektrody, jak je vidět na obrázku (Obr. 16 uprostřed). Jelikož jsou uhlíkové elektrody samy o sobě porézní, roztok se tím pádem kapilárními jevy dostával mimo kanál a krystalizace opět probíhala na elektrodách. Proto byly elektrody u vyvýšení kanálků zalepeny polyuretanovým lepidlem, aby se zaplnily póry a roztok zůstal v kanálu mezi elektrodami. Z těchto důvodů byla pro všechna měření a krystalizace použita podložka druhé generace. Obrázek (Obr. 16) znázorňuje kromě ukázky krystalizace v kanálcích PLA podložky první a druhé generace i ukázku krystalické vrstvy na *Ossila ITO* podložce.



Obr. 16: Podložky po nanesení roztoku perovskitu vždy do každého kanálu: Ossila ITO podložka (vlevo), podložka z PLA prvního druhu (uprostřed) a podložka z PLA druhého druhu po zalepení elektrod (vpravo)

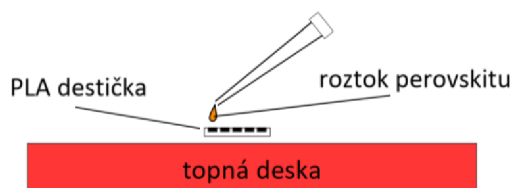
3.2 Metody přípravy krystalů MAPbBr_3 na PLA podložce

Světlé polykrystalické vrstvy perovskitu MAPbBr_3 je možné jednoduše připravit pouhým kápnutím roztoku do kanálku PLA destičky. Ty však, jak bude ukázáno, nejsou zcela kompaktní vrstvy a jejich vodivosti jsou velmi nízké. Proto byl experiment směřován k přípravě co největších krystalů (ideálně monokrystalů) a charakterizaci těchto struktur.

3.2.1 Odpaření rozpouštědla na topné desce (HP)

Základním principem této metody je nanesení roztoku perovskitu a odpaření rozpouštědla při zvýšené teplotě, což podpoří růst krystalů. Krystalizace na *Ossila ITO* podložce očištěné v roztoku tenzidu probíhala kápnutím 1,5M roztoku MAPbBr_3 tak, že byla celá podložka smáčena stejně vysokou vrstvou roztoku. Následně byla podložka zahřáta na topné desce (Hot Plate, HP) nastavené na 70 °C. Po vytvoření suché krystalické vrstvy byla podložka odstraněna z topné desky a krystalizace byla vyhodnocena mikroskopicky.

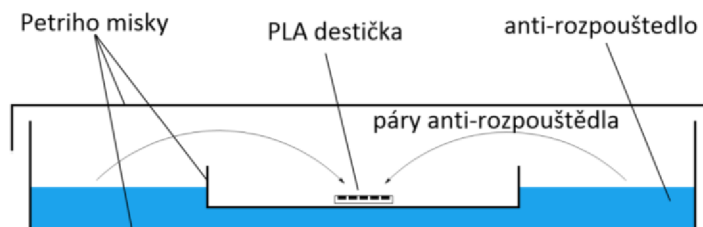
Studium krystalizace roztoku MAPbBr_3 a jeho prekurzorů v DMF bylo prováděno na PLA podložce. Do levého kanálu (L) PLA podložky bylo kápnuto 2,5 μl 1M roztoku prekurzoru MABr v DMF, do pravého kanálu (P) bylo také kápnuto 2,5 μl roztoku prekurzoru PbBr_2 ale o koncentraci 0,6 M a do středního kanálu (S) bylo kápnuto 3,5 μl 1M roztoku výsledného perovskitu MAPbBr_3 . Podložka z PLA byla zahřívána na topné desce o teplotě 50 °C pro urychlení odpařování, jak je znázorněno na obrázku (Obr. 17). Tato topná deska byla součástí elektrodového měřicího systému (Obr. 21 vpravo) a její teplota byla řízena termostatem (Obr. 21 vlevo). Proces krystalizace byl zaznamenán a vzniklé krystaly byly charakterizovány měřením VA charakteristik.



Obr. 17: Schéma aparatury pro přípravu perovskitu v kanálku PLA podložky HP metodou

3.2.2 Krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC)

Krystalizace je v této metodě urychlena a řízena přítomností par různých anti-rozpouštědel, která z roztoku vysráží krystaly perovskitu (kapitola 2.3.3). Proces probíhal za laboratorní teploty v aparatuře znázorněné na obrázku (Obr. 18) při zapnuté digestoři.



Obr. 18: Schéma aparatury krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC)

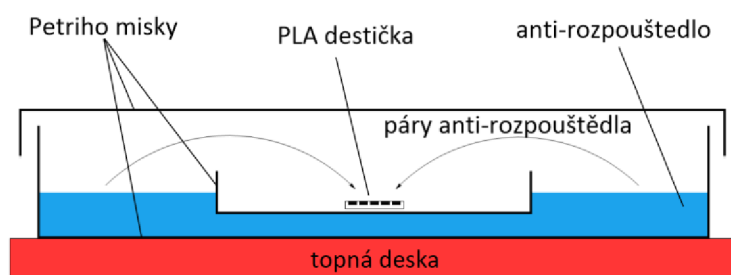
Vhodné anti-rozpouštědlo bylo zjištěno krystalizací 2,5 μl 1M roztoku MAPbBr_3 v kanálku v přítomnosti par různých anti-rozpouštědel. Testovaná anti-rozpouštědla byla cyklohexan (CH), xylen (XY), toluen (TL), diethylether (DE) a chlorbenzen (CB). Analýzou

snímků z mikroskopu (Obr. 20) bylo vybráno takové rozpouštědlo, které produkuje největší a nejpravidelnější krystaly.

Krystalizace roztoků MAPbBr_3 o různých koncentracích pro další měření byla prováděna následujícím způsobem. Do levého kanálu (L) PLA destičky bylo kápnuto 2,5 μl 1,5M roztoku MAPbBr_3 v DMF, do středního kanálu (S) bylo kápnuto 2,5 μl 1,0M roztoku perovskitu a do pravého kanálu (P) bylo kápnuto 2,5 μl 0,5M roztoku. Tato podložka byla vložena do aparatury AVC znázorněné na obrázku (Obr. 18) a nechaly se na ni působit páry zvoleného anti-rozpouštědla. Pokud po dokončení krystalizace byly krystaly perovskitu příliš malé, byl proces kápnutí roztoků opakován, dokud nevznikly dostatečně velké krystaly zaplňující celý kanál.

3.2.3 Zahřívání krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC+HP)

Kombinací předchozích metod vznikne krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla urychlená zvýšením teploty a tím zvýšením množství par, které z roztoku perovskitu vysráží krystaly rychleji (AVC+HP). Krystalizace různě koncentrovaných roztoků MAPbBr_3 probíhala stejným způsobem jako samotnou metodou AVC jen s tím rozdílem, že celá aparatura pro AVC byla položena na topnou desku nastavenou na teplotu 40 °C. Schéma aparatury této metody je znázorněno na obrázku (Obr. 19).



Obr. 19: Schéma aparatury pro přípravu krystalů kombinací metod AVC a HP

3.3 Charakterizace vrstev

3.3.1 Mikroskopie

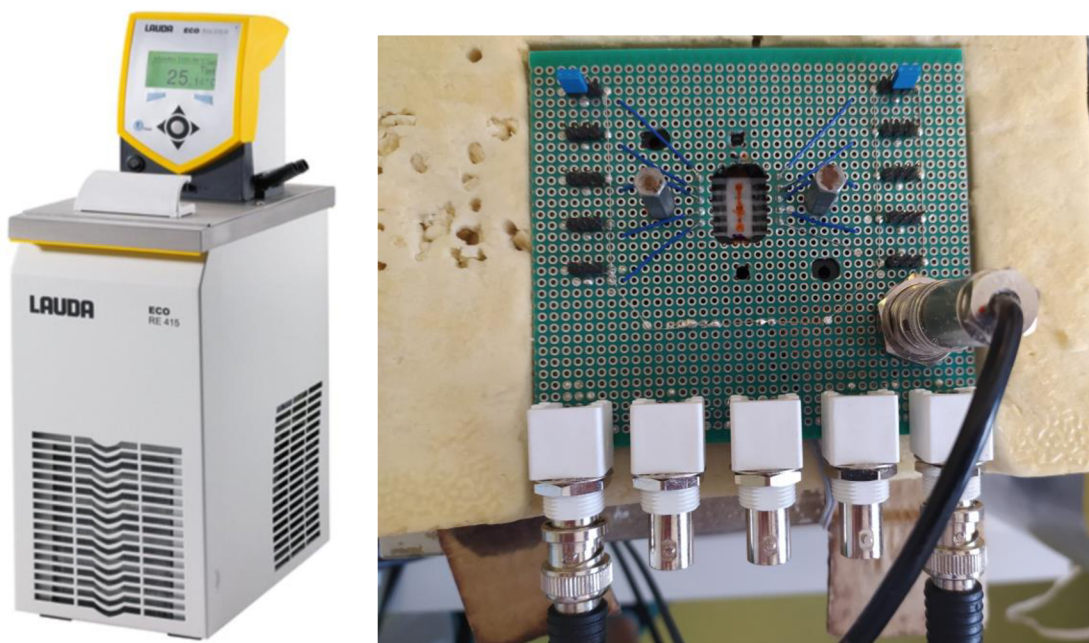
Vzorky krystalů MAPbBr_3 byly analyzovány mikroskopicky digitálním mikroskopem *Hirox RH-2000 Microscope* (Obr. 20). Byly změřeny velikosti a struktura krystalů pro vzorky vytvořené metodou odpaření rozpouštědla na *Ossila ITO* podložce, metodou AVC pro různá anti-rozpouštědla, různými metodami krystalizace a následně pro různé koncentrace roztoku MAPbBr_3 v kanálku PLA destičky.



Obr. 20: Microscope Hirox RH-2000 [28]

3.3.2 Měření voltampérových charakteristik

Měření VA charakteristik krystalických struktur MAPbBr_3 v kanálku PLA podložky bylo prováděno s využitím elektrodového systému zobrazeném na následujícím obrázku (Obr. 21 vpravo). Regulace teploty je zabezpečena pomocí termostatu *Lauda ECO RE 415S* (Obr. 21 vlevo). Tento systém je používám pro měření elektrických vlastností látek na PLA i *Ossila ITO* podložce při různých podmínkách (za tmy, při osvětlení 5,5 W LED 2800 K nebo pro různé teploty).



Obr. 21: Oběhový termostat Lauda ECO RE 415S [29] (vlevo), elektrodový systém pro měření elektrických vlastností (vpravo)

Samotné měření bylo realizováno pomocí elektrometru *Keithley 6517B* (Obr. 22 vlevo), kterým bylo nastavováno napětí (U) a měřen procházející elektrický proud (I). Měření teploty podložky bylo realizováno s využitím nanovoltmetru *Agilent 34420A* (Obr. 22 vpravo).

Voltampérové charakteristiky byly měřeny pro napětí v intervalu $(-100, 100)$ V s krokem 5 V. První skupina experimentů byla realizována na krystalech MAPbBr_3 vytvořených různými metodami přípravy z roztoku o koncentraci 1,0 M. Druhá skupina experimentů proběhla na krystalech vytvořených optimální metodou z roztoků o různých koncentracích. Dále byly měřeny polykrystalické vrstvy jak perovskitu MAPbBr_3 , tak i jeho prekurzorů MABr a PbBr_2 . Zároveň byla také stanovena citlivost na světlo měřením VA charakteristik za tmy a při osvětlení a citlivost na změnu teploty mezi 50 a 20 °C.



Obr. 22:, Electrometer Keithley 6517B [30] (vlevo), Nanovoltmeter Agilent 34420A [31] (vpravo)

3.3.3 Studium procesu krystalizace

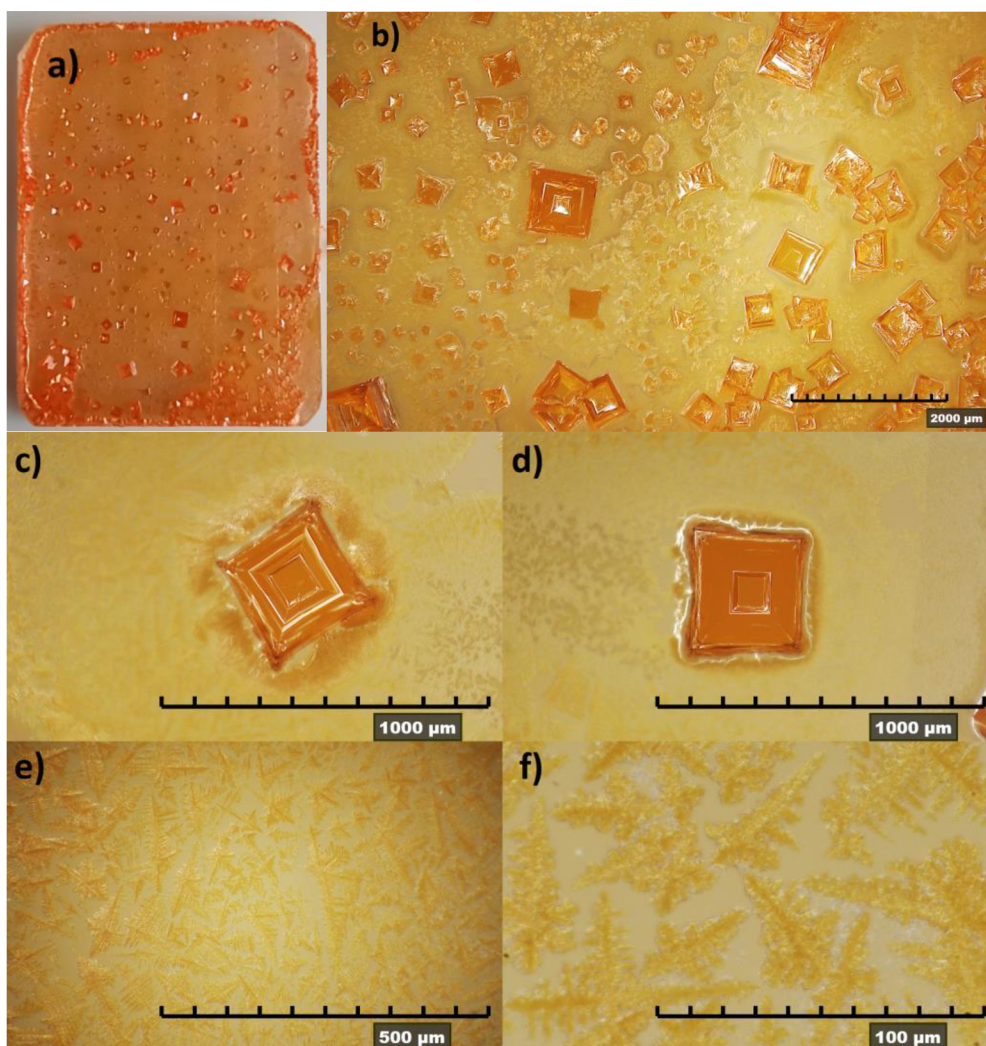
Stejným způsobem byl také charakterizován proces krystalizace z roztoku jak samotného MAPbBr_3 o koncentraci 1,0 M, tak i jeho prekurzorů MABr o koncentraci 1,0 M a PbBr_2 o koncentraci 0,6 M. Proces krystalizace probíhal metodou odpaření rozpouštědla při teplotě 50 °C přímo v kanálku PLA podložky. V průběhu odpařování za současné krystalizace byl měřen procházející elektrický proud (I) kanálkem pro napětí $U = 1$ V. Dále byl měřen proces tvorby samotného perovskitu dvoukrokovým nanesením prekurzorů následujícím způsobem. Po krystalizaci prekurzoru MABr byl do stejného kanálku nanesen roztok druhého prekurzoru PbBr_2 . Obdobně byl připraven perovskit v druhém kanálku jen s opačným pořadím prekurzorů. Oba procesy krystalizace perovskitu z jeho prekurzorů byly opět měřeny jako závislost proudu na čase pro napětí 1 V.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Charakterizace vlastností krystalů MAPbBr₃

4.1.1 Vlastnosti vrstvy MAPbBr₃ na ITO podložce

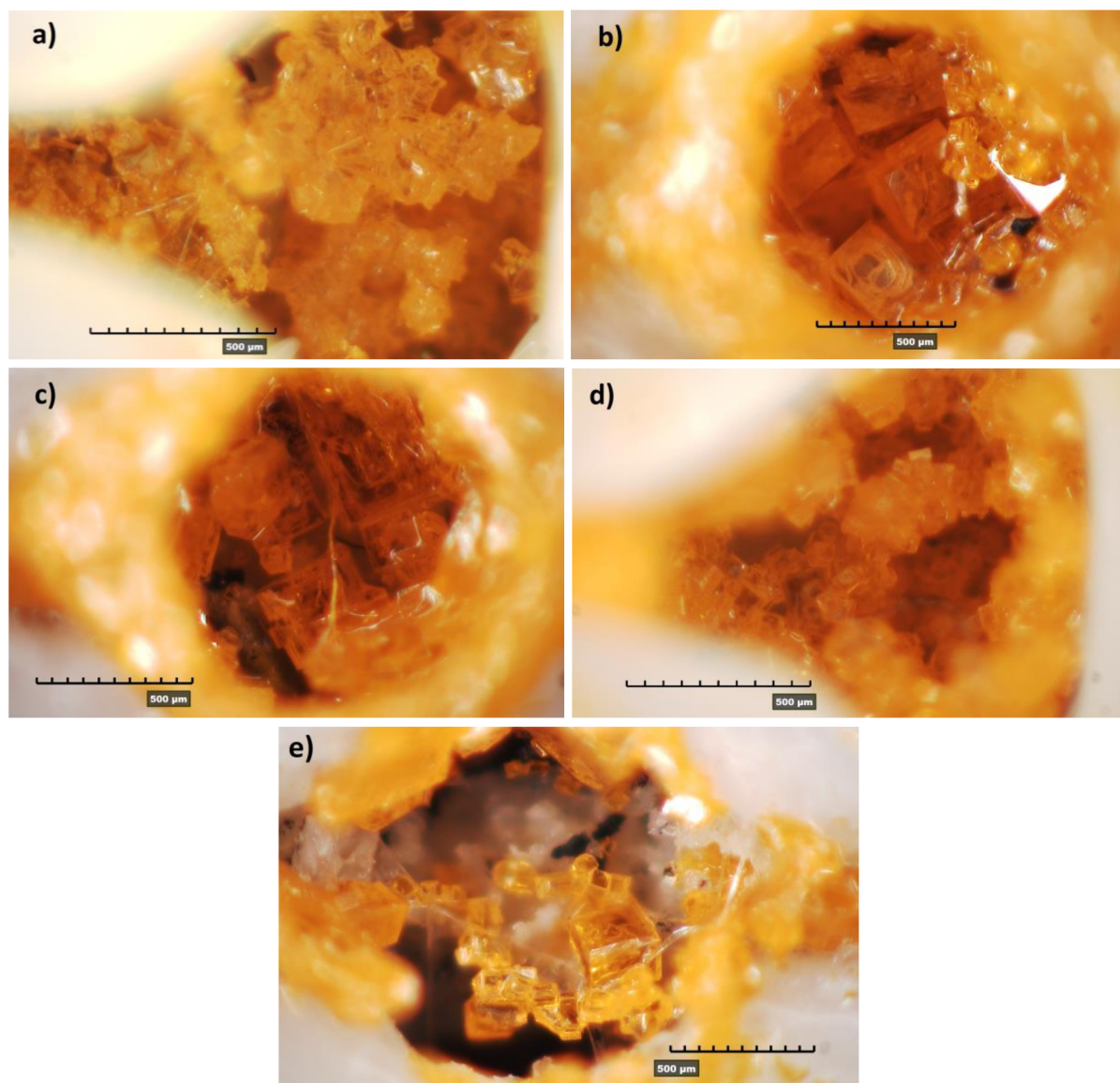
Syntetizovaná polykrystalická vrstva na skleněné podložce s ITO elektrodami metodou odpaření rozpouštědla na HP z roztoku MAPbBr₃ je detailně zdokumentována na následujícím obrázku (Obr. 23). Zde lze pozorovat, že polykrystalická vrstva není jednotná a spíše se vytvořily buď velké monokrystaly nebo zdánlivě jemná polykrystalická vrstva. Tato světlá vrstva však není homogenní, jak ukazují další snímky (Obr. 23 e, f), jelikož jde pouze o polykrystalické shluky (10 μm – 50 μm), které se nedotýkají a tím netvoří vodivou vrstvu. Pro kvalitnější homogenní polykrystalickou vrstvu je vhodnější použití metody rotačního nanášení urychlené anti-rozpouštědlem.



Obr. 23: Snímek polykrystalické vrstvy MAPbBr₃ na jednom Ossila ITO podložce připravené metodou odpaření rozpouštědla (a), polykrystalická vrstva zvětšená 35× (b), různé monokrystaly (c, d, zvětšeno 200×), polykrystalická vrstva (e, zvětšeno 400×; f, zvětšeno 2000×)

4.1.2 Vlastnosti vrstvy MAPbBr_3 na PLA podložce – různá rozpouštědla

Optimálními anti-rozpouštědly pro přípravu co největších krystalů metodou AVC jsou toluen a xylen s průměrnou velikostí krystalů přibližně 0,3 mm z 1,0M roztoku MAPbBr_3 . Průměrné velikosti krystalů vytvořených použitými anti-rozpouštědly jsou znázorněny v následující tabulce (Tabulka 1). Pro měření VA charakteristik byly použity krystaly vytvořené pomocí xylenu, jelikož mají hladký povrch s méně defekty oproti krystalům vytvořených toluenem, jak je patrné ze snímků (Obr. 24 b, c).



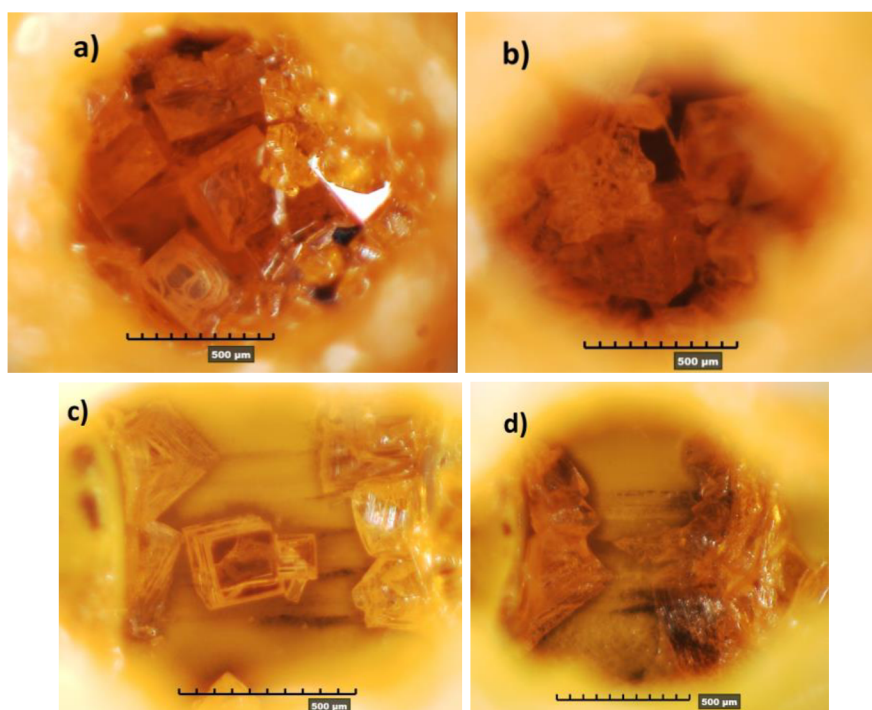
Obr. 24: Snímky krystalů MAPbBr_3 v kanálcích PLA podložky vytvořených metodou AVC různými anti-rozpouštědly: CH (a, 200× zvětšeno), XY (b, 150× zvětšeno), TL (c, 200× zvětšeno), DE (d, 200× zvětšeno), CB (e, 150× zvětšeno)

Tabulka 1: Průměrná velikost krystalů vytvořených krystalizací 1,0M roztoku MAPbBr_3 metodou AVC pro použitá anti-rozpouštědla

Anti-rozpouštědlo	Velikost krystalů (μm)
Cyklohexan (CH)	87,5
Xylen (XY)	325,0
Toluen (TL)	300,0
Diethylether (DE)	62,5
Chlorbenzen (CB)	162,5

4.1.3 Vlastnosti vrstvy MAPbBr_3 na PLA podložce – různé metody přípravy

Polykrystalické vrstvy lze snadno připravit pouhým kápnutím roztoku do kanálku mezi elektrody PLA podložky. Velkou výzvou této práce byla příprava a analýza co největších krystalů (ideálně monokrystalu), které zaplní kanálek a je možné měřit jejich elektrické vlastnosti. Nejvhodnější metodou přípravy co největších krystalů byla AVC metoda. Jak metoda odpařením na HP, tak zahřívání AVC metoda (AVC+HP) se stejným anti-rozpouštědlem (xylen) produkovaly menší krystaly, jak je patrné ze snímků (Obr. 25) a znázorněno v tabulce (Tabulka 2). Tyto krystalické struktury zobrazené na obrázku (Obr. 25 o stejném označení vzorků) byly zároveň charakterizovány měřením VA charakteristik (Obr. 26 a)

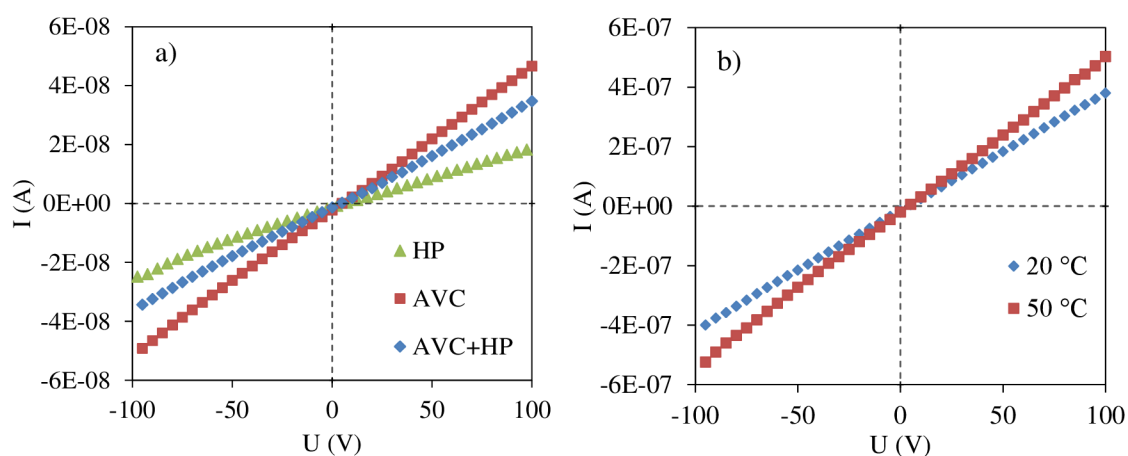


Obr. 25: Snímky krystalů MAPbBr_3 v kanálcích PLA podložky vytvořené metodami AVC (a, 32S, 150× zvětšeno), AVC + HP (b, 33S, 150× zvětšeno), HP (c, 38S, 200× zvětšeno) a HP* (d, 39S, 150× zvětšeno)

Při jednom experimentu metodou HP se podařilo vytvořit monokrystalickou strukturu MAPbBr₃ přes délku celého kanálu spojující obě elektrody došlo (Obr. 25 d, vzorek 39S). To se při měření VA charakteristik projevilo o řád vyšší vodivostí oproti všem ostatním vzorkům.

Z obrázků je zřejmé, že VA charakteristiky jsou lineární, to znamená, že polykrystalická struktura MAPbBr₃ mezi oběma elektrodami je homogenní. Strmost (směrnice) přímky VA charakteristiky určuje hodnotu vodivosti měřeného vzorku.

Z měření krystalů připravených z roztoku o stejné koncentraci (1,0 M) metodami HP, AVC a kombinací HP+AVC bylo zjištěno, že největší vodivost mají krystaly připravené metodou AVC, jak je zobrazeno v grafu (Obr. 26 a), což koreluje s velikostí krystalů těchto vzorků. Tuto souvislost popisuje tabulka velikostí krystalů a jejich vodivostí pro různé metody přípravy (Tabulka 2). Druhý graf (Obr. 26 b) vypovídá o tom, že krystaly MAPbBr₃ jsou citlivé na teplotu tak, že se zvýšením teploty roste jejich vodivost. Tato charakteristika byla zároveň měřena na vzorku 39S, který má oproti jiným mnohem vyšší vodivosti.



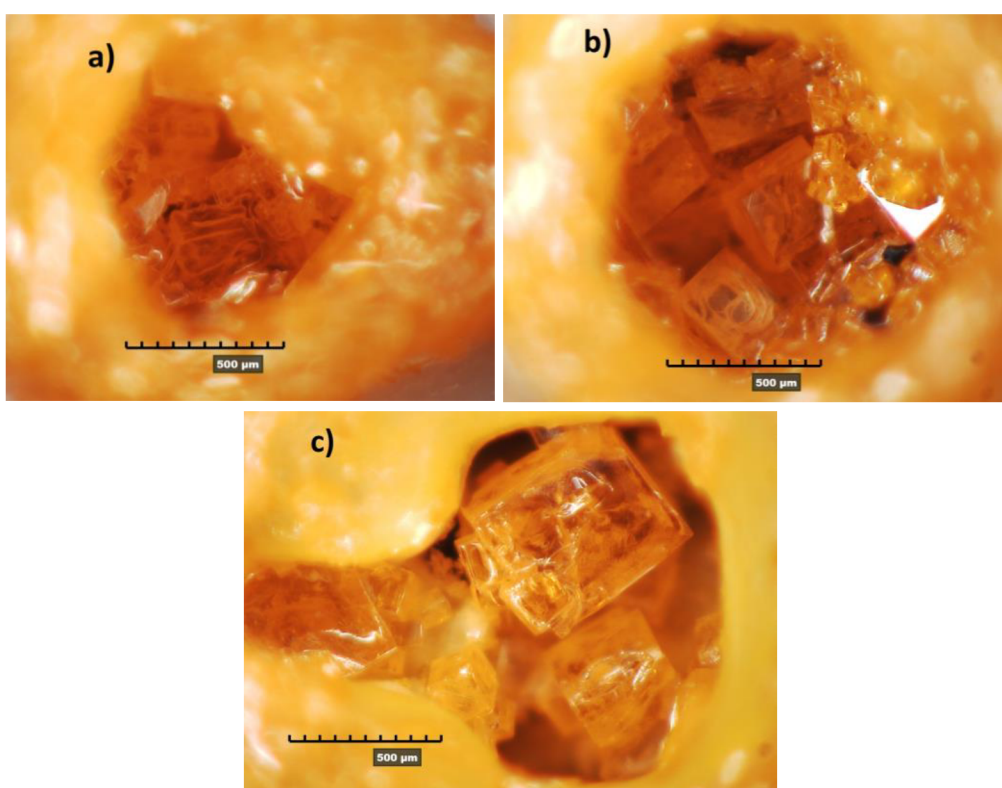
Obr. 26: Graf VA charakteristik krystalů připravených různými metodami (a): HP (38S), AVC (32S), AVC+HP (33S); a graf měření vzorku 39S při 20 °C a 50 °C (b)

Tabulka 2: Průměrná velikost a vodivost krystalů MAPbBr₃ vytvořených z roztoku o koncentraci 1,0 M pomocí různých metod

Metoda a vzorek	Velikost krystalů (μm)	Vodivost krystalů (Ω ⁻¹)
HP (38S)	250	2,14·10 ⁻¹⁰
AVC (32S)	325	4,86·10 ⁻¹⁰
AVC+HP (33S)	225	3,47·10 ⁻¹⁰
39S (20 °C/50 °C)	>800	3,99·10 ⁻⁹ /5,18·10 ⁻⁹

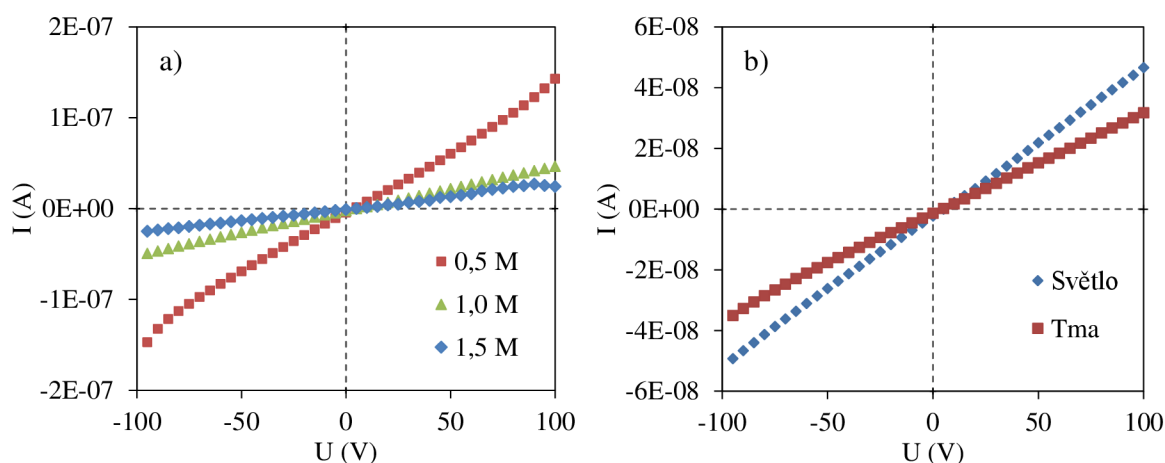
4.1.4 Vlastnosti vrstvy MAPbBr₃ na PLA podložce – různé koncentrace

Volba vhodné koncentrace pro co největší krystaly byla určena stejnou analýzou jako volba vhodné metody přípravy. Nejvhodnější koncentrace pro tvorbu krystalů MAPbBr₃ v kanálku PLA podložky metodou AVC je 0,5 M tvořící krystaly o velikosti až 0,5 mm. Z tabulky (Tabulka 3) a obrázku (Obr. 27) lze usoudit, že se zvyšující se koncentrací použitého roztoku klesá velikost výsledných krystalů. Tento fakt podporuje teorie (konkrétně Gibbs-Thomsonův jev, kapitola 2.2). Protože z roztoku o nižší koncentraci vznikne méně zárodků, které překročí kritický poloměr r_c , dojde k propagaci pouze tohoto množství krystalů a nedojde tak k zaplnění kanálku nežádoucí strukturou o větším počtu malých krystalů. Korelace mezi velikostí krystalů a jejich vodivostí je opět znázorněna v tabulce (Tabulka 3).



Obr. 27: Snímky krystalů MAPbBr₃ v kanálkách PLA podložky vytvořených AVC metodou z roztoků o koncentracích 1,5 M (a, 32L); 1,0 M (b, 32S) a 0,5 M (c, 32P), zvětšení všech snímků je 150×

Graf (Obr. 28 a) popisuje VA charakteristiky pro stejné vzorky krystalů jako na obrázku (Obr. 27) vytvořené metodou AVC z roztoků o různých koncentracích, ze kterého je patrné že větší vodivost mají krystaly vytvořené z roztoku o koncentraci 0,5 M, což opět odpovídá velikosti těchto krystalů. V grafu (Obr. 28 b) je analyzována fotocitlivost krystalů MAPbBr₃, kde je patrné, že na přímém světle mají krystaly vyšší vodivost, než za tmy (při nižším osvětlení), jak je popsáno v tabulce (Tabulka 3) a zároveň podporováno teorií o fotodetektorech (kapitola 2.6).



Obr. 28: Graf VA charakteristik krystalů připravených různými koncentracemi (a): 0,5 M (32P); 1,0 M (32S); 1,5 M (32L) a graf VA charakteristik vzorku 32S za tmy a za světla (b)

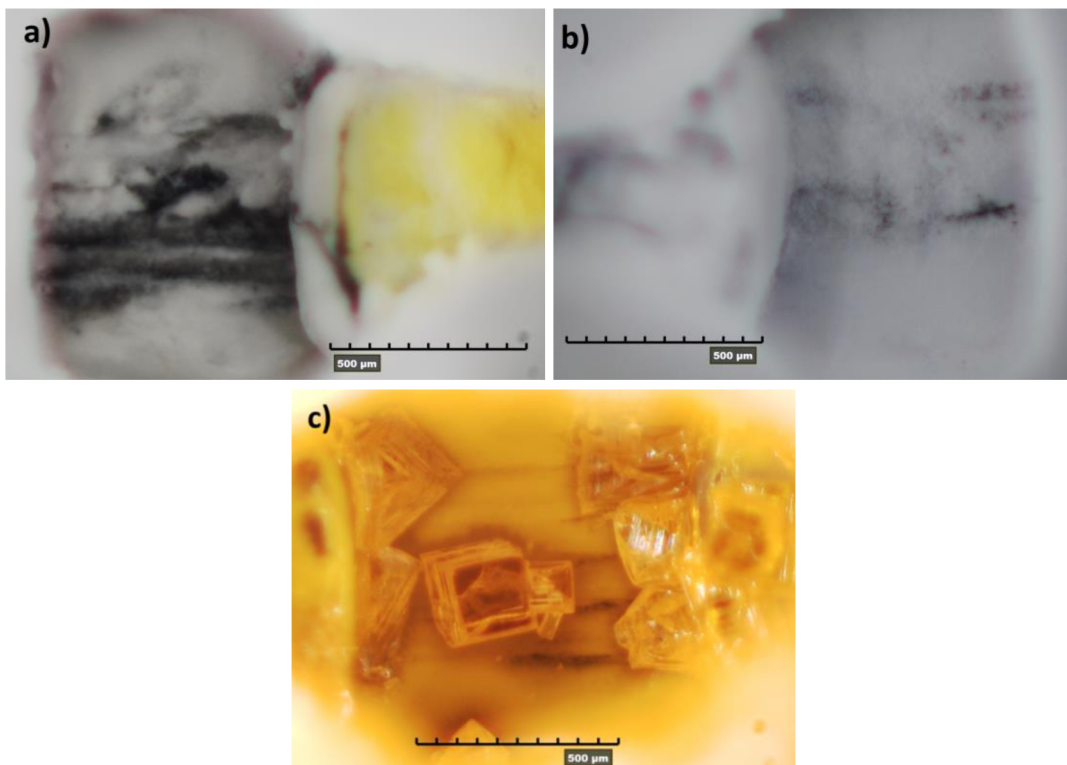
Tabulka 3: Průměrná velikost a vodivost krystalů MAPbBr₃ vytvořených roztoky o různé koncentraci metodou AVC

Vzorek	Koncentrace (M)	Velikost krystalů (μm)	Vodivost (Ω ⁻¹)
32L	1,5	250	2,71·10 ⁻¹⁰
32S (tma/světlo)	1,0	325	3,34·10 ⁻¹⁰ /4,86·10 ⁻¹⁰
32P	0,5	550	1,37·10 ⁻⁹

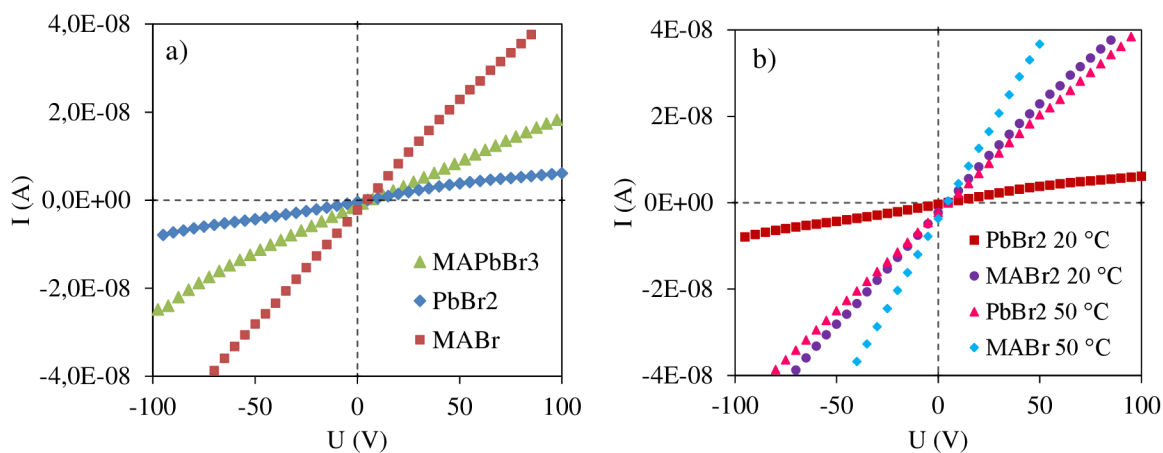
4.1.5 Vlastnosti vrstvy MAPbBr₃ na PLA podložce – prekurzory

Polykrystalické vrstvy prekurzorů a samotného perovskitu byly syntetizovány odpařením z roztoku přímo v kanálku PLA destičky (metodou HP). Oba prekurzory, jak MABr, tak PbBr₂ mají bílou barvu a vytváří výhradně polykrystalické vrstvy s velmi malými velikostmi zrn oproti samotnému perovskitu jak je vyobrazeno na snímcích (Obr. 29).

Polykrystalické vrstvy prekurzorů mají velmi podobné vodivosti, jako polykrystalické vrstvy samotného perovskitu, přičemž je z grafu (Obr. 29 a) patrné, že nejvyšší vodivost má organický prekurzor MABr. Zároveň u těchto materiálů dochází také ke zvýšení vodivosti při zvýšené teplotě, jak znázorňuje graf (Obr. 29 b) a tabulka (Tabulka 4). Pro zjištění jejich fotocitlivých vlastností je však nutný další výzkum.



Obr. 29: Snímky vrstev prekurzorů a samotného perovskitu vytvořené v kanálcích PLA podložky: MABr (a), PbBr₂ (b) a MAPbBr₃ (c)



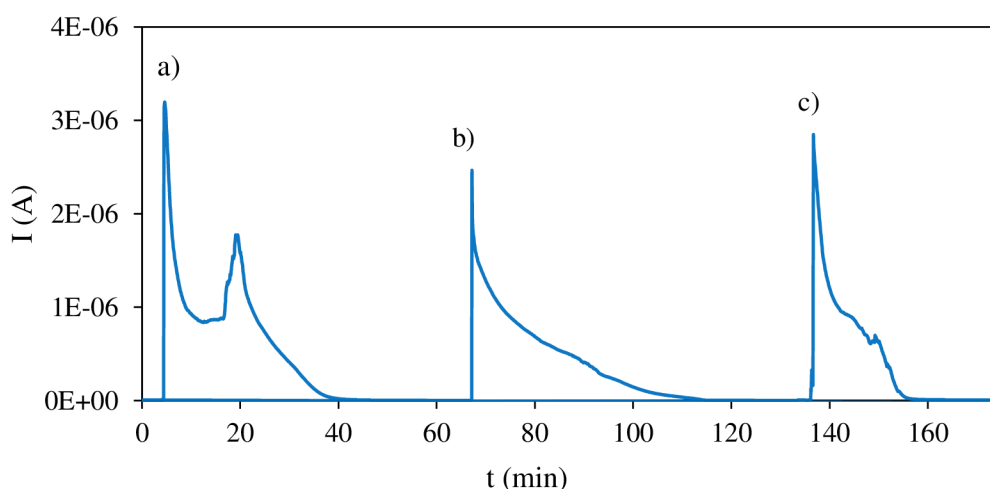
Obr. 30: Grafy VA charakteristik krystalů prekurzorů a perovskitu (b) a krystalů prekurzorů při různých teplotách (b)

Tabulka 4: Vodivosti polykrystalických vrstev perovskitu MAPbBr₃ a jeho prekurzorů při různých teplotách

Materiál	Vodivost (Ω^{-1}) při 20 °C	Vodivost (Ω^{-1}) při 50 °C
MABr	$5,05 \cdot 10^{-10}$	$7,99 \cdot 10^{-10}$
PbBr ₂	$7,48 \cdot 10^{-11}$	$4,45 \cdot 10^{-10}$
MAPbBr ₃	$2,14 \cdot 10^{-10}$	–

4.2 Studium procesu krystalizace perovskitu

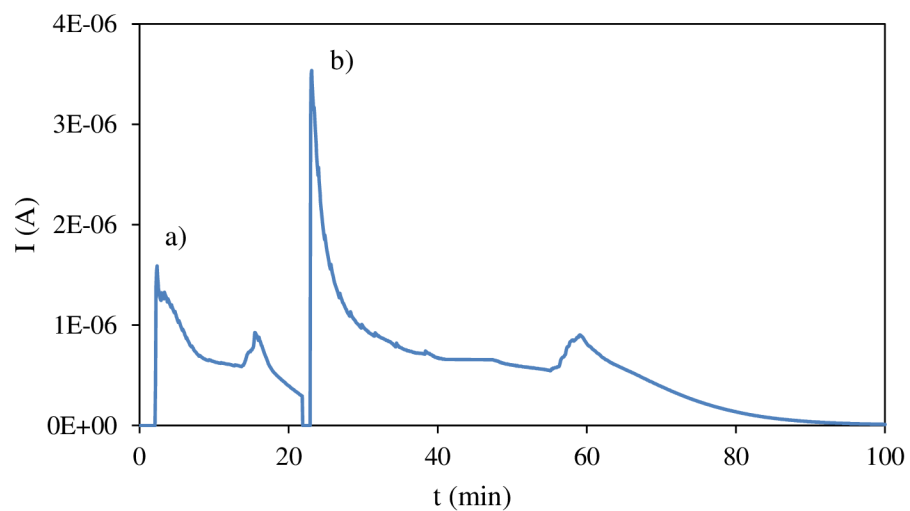
Po kápnutí roztoku prekursoru do kanálku PLA podložky zahřáté na 50 °C došlo k odpařování rozpouštědla a následné krystalizaci tohoto prekursoru (metoda HP). V průběhu krystalizace byla měřena velikost procházejícího elektrického proudu vzorkem při konstantním napětí 1 V. Tento průběh zachycuje následující graf (Obr. 31). Po ukončení krystalizace v jednom kanálku, byly přepojeny elektrody měřícího systému a byly tak stejným způsobem v průběhu jednoho měření změřeny procesy krystalizace ve všech třech kanálcích třech různých materiálů MABr, PbBr₂ a MAPbBr₃.



Obr. 31: Časová závislost změny procházejícího proudu při napětí 1 V v průběhu krystalizace různých roztoků: MABr (a), PbBr₂ (b) a MAPbBr₃ (c)

Z důvodu existence volných iontů v roztoku je vodivost kapalného roztoku mnohem větší než výsledného krystalu, kde jsou ionty pevně vázány v krystalické mřížce. To platí jak pro roztok perovskitu, tak i pro roztoky jeho prekursorů. Vodivost těchto roztoků pravděpodobně nezávisí na typu látky, ale hlavně na jejím molárním zastoupení v roztoku, jelikož pík (a) v grafu (Obr. 31) je stejně vysoký jako pík (c), přestože to jsou jiné látky. Pík (a) vytvořil roztok MABr a pík (c) vytvořil roztok perovskitu MAPbBr₃. Oba tyto píky vznikly z roztoků o koncentraci 1,0 M. Pík (b) vznikl roztokem PbBr₂ ale o koncentraci 0,6 M. Z grafu (Obr. 31 a) je také patrné, že při odpařování rozpouštědla, za současné krystalizace dochází u MABr k určité změně, která lokálně zvýší vodivost této látky/roztoku. K této změně dochází v době několika desítek minut po kápnutí (záleží na množství roztoku) a pravděpodobně k ní dochází i při krystalizaci samotného perovskitu, jen v menší míře.

K výše zmíněnému zvýšení vodivosti při procesu krystalizace dochází také při přípravě perovskitu dvoukrokovým nanášením prekursorů. Přičemž nezáleží na pořadí. Tato změna vznikne jak při kápnutí roztoku PbBr₂ ke krystalům MABr (Obr. 32 a), tak při kápnutí roztoku MABr ke krystalům PbBr₂ (Obr. 32 b). Pík (b) v grafu (Obr. 32) je větší z důvodu nanášení většího množství roztoku.



Obr. 32: Časová závislost elektrického proudu průběhu krystalizace perovskitu z prekursorů kápnutím roztoku PbBr_2 ke krystalům MABr (a) a naopak kápnutím MABr k PbBr_2 (b)

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem práce byl popis přípravy a vlastností krystalů perovskitových materiálů používaných ve fotovoltaických článcích s vysokou konverzí. V teorii byly zpracovány metody přípravy krystalů perovskitových materiálů. V experimentu byly syntetizovány krystalické vrstvy pomocí metod odpaření rozpouštědla na topné desce (HP), pomocí metody krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (AVC) a jejich kombinací. Pro přípravu co největších a nejpravidelnějších krystalů perovskitu MAPbBr_3 v kanálku PLA podložky je nejvhodnější metoda AVC bez dalšího zahřívání, s xylenem jako anti-rozpouštědlem a z roztoku o koncentraci 0,5 M. Krystaly připravené touto metodou dosahovali velikostí nad 0,5 mm. Zároveň z měření VA charakteristik vyplývá, že nejvyšší vodivosti mají ty vrstvy, které obsahovali největší krystaly, což potvrzuje teorii snížení výkonu z důvodu rekombinace nosičů na hranicích krystalů. Dále bylo zjištěno, že krystaly perovskitu MAPbBr_3 jsou citlivé na světlo a stejně tak na zvýšení teploty. Polykrystalické vrstvy prekurzorů MABr a PbBr_3 mají velmi nízké vodivosti oproti samotnému perovskitu, přičemž jsou ale tyto vrstvy také citlivé na zvýšení teploty. V průběhu krystalizace z roztoku odpařením rozpouštědla dochází ke tvorbě perovskitu spojené se snížením vodivosti (křivka podobná křivce sušení s oblastí stálé rychlosti sušení a oblastí klesající rychlosti sušení). Z grafů relaxačních křivek bylo také zjištěno, že při krystalizaci z roztoku za přítomnosti prekurzor MABr dochází po určité době (desítky minut) a to i v případě krystalizace perovskitu dvoukrokovým nanášením prekurzoru, přičemž nezáleží na pořadí nanášení prekurzorů.

Tato studie pouze otevírá dveře pro studium perovskitových materiálů vhodných pro solární články, jelikož výše zmíněnými metodami přípravy a analýzy je možné studovat další perovskitové materiály, jejich kombinace, možné prvkové úpravy či další vrstvy nezbytné pro efektivní perovskitové solární články (ETL a HTL). Elektroodový měřicí systém spolu s elektrodami na PLA destičce umožňuje použití dalších analytických metod, jako je například impedanční spektroskopie či VA charakteristiky při různých podmínkách (kombinace osvětlení, teploty atd.). Další výzkum je možný v přípravě polykrystalické vrstvy perovskitu na ITO podložce, jelikož se mikro-krystaly vytvořené pouhým nanášením roztoku a jejím odpařením nedotýkaly. *Ossila ITO* podložka umožňuje další specifikaci perovskitů v oblasti optických vlastností například metodou elipsometrie.

6 ZDROJE

- [1] *Nature* [online], 2019. 570. [cit. 2022-05-25]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/d41586-019-01985-y>
- [2] YU, Jiaoxian, Guangxia LIU, Chengmin CHEN, Yan LI, Meirong XU, Tailin WANG, Gang ZHAO a Lei ZHANG, 2020. Perovskite CsPbBr₃ crystals: growth and applications. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. **8**(19), 6326-6341 [cit. 2022-05-25]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/D0TC00922A
- [3] KIM, Jin Young, Jin-Wook LEE, Hyun Suk JUNG, Hyunjung SHIN a Nam-Gyu PARK, 2020. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chemical Reviews* [online]. **120**(15), 7867-7918 [cit. 2022-05-25]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.0c00107
- [4] WACO, Damian, 2012. How Long Do Solar Panels Last?. *CED Greentech* [online]. [cit. 2022-05-23]. Dostupné z: <https://www.cedgreentech.com/article/how-long-do-solar-panels-last>
- [5] PARK, Nam-Gyu, 2016. Crystal growth engineering for high efficiency perovskite solar cells. *CrystEngComm* [online]. **18**(32), 5977-5985 [cit. 2022-05-24]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C6CE00813EG
- [6] ALI, Roshan, Guo-Jiao HOU, Zhen-Gang ZHU, Qing-Bo YAN, Qing-Rong ZHENG a Gang SU, 2018. Predicted Lead-Free Perovskites for Solar Cells. *Chemistry of Materials* [online]. **30**(3), 718-728 [cit. 2022-05-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.7b04036
- [7] LI, Ludong, Shuai YE, Junle QU, Feifan ZHOU, Jun SONG a Guozhen SHEN, 2021. Recent Advances in Perovskite Photodetectors for Image Sensing. *Small* [online]. **17**(18), 718-728 [cit. 2022-05-25]. ISSN 1613-6810. Dostupné z: doi:10.1002/sml.202005606
- [8] PROCHOWICZ, Daniel, Rashmi RUNJHUN, Mohammad Mahdi TAVAKOLI, et al., 2019. Engineering of Perovskite Materials Based on Formamidinium and Cesium Hybridization for High-Efficiency Solar Cells. *Chemistry of Materials* [online]. **31**(5), 1620-1627 [cit. 2022-05-25]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.8b04871
- [9] LIU, Chang, Yi-Bing CHENG a Ziyi GE, 2020. Understanding of perovskite crystal growth and film formation in scalable deposition processes. *Chemical Society Reviews* [online]. **49**(6), 1653-1687 [cit. 2022-05-25]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C9CS00711C
- [10] HU, Hanlin, Mriganka SINGH, Xuejuan WAN, Jiaoning TANG, Chih-Wei CHU a Gang LI, 2020. Nucleation and crystal growth control for scalable solution-processed organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry*

- A [online]. **8**(4), 1578-1603 [cit. 2022-05-25]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA11245F
- [11] LIU, Yucheng, Zhou YANG a Shengzhong Frank LIU, 2018. Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications. *Advanced Science* [online]. **5**(1) [cit. 2022-05-25]. ISSN 21983844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.201700471
- [12] LÉDÉE, Ferdinand, Gaëlle TRIPPÉ-ALLARD, Hiba DIAB, Pierre AUDEBERT, Damien GARROT, Jean-Sébastien LAURET a Emmanuelle DELEPORTE, 2017. Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite. *CrystEngComm* [online]. **19**(19), 2598-2602 [cit. 2022-05-25]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C7CE00240H
- [13] LEE, Michael M., Joël TEUSCHER, Tsutomu MIYASAKA, Takuro N. MURAKAMI a Henry J. SNAITH, 2012. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* [online]. **338**(6107), 643-647 [cit. 2022-05-25]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1228604
- [14] GAO, Peng, Michael GRÄTZEL a Mohammad K. NAZEERUDDIN, 2014. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci* [online]. **7**(8), 2448-2463 [cit. 2022-05-25]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C4EE00942H
- [15] KONSTANTAKOU, Maria, Dorothea PERGANTI, Polycarpos FALARAS a Thomas STERGIOPOULOS, 2017. Anti-Solvent Crystallization Strategies for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Crystals* [online]. **7**(10) [cit. 2022-05-25]. ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst7100291
- [16] LEE, Jin-Wook, Zhenghong DAI, Changsoo LEE, et al., 2018. Tuning Molecular Interactions for Highly Reproducible and Efficient Formamidinium Perovskite Solar Cells via Adduct Approach. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **140**(20), 6317-6324 [cit. 2022-05-25]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.8b01037
- [17] CHEN, Haining, 2017. Two-Step Sequential Deposition of Organometal Halide Perovskite for Photovoltaic Application. *Advanced Functional Materials* [online]. **27**(8) [cit. 2022-05-25]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201605654
- [18] TAVAKOLI, Mohammad Mahdi, Leilei GU, Yuan GAO, Claas RECKMEIER, Jin HE, Andrey L. ROGACH, Yan YAO a Zhiyong FAN, 2015. Fabrication of efficient planar perovskite solar cells using a one-step chemical vapor deposition method. *Scientific Reports* [online]. **5**(1) [cit. 2022-05-25]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep14083
- [19] SHENG, Rui, Anita HO-BAILLIE, Shujuan HUANG, Sheng CHEN, Xiaoming WEN, Xiaojing HAO a Martin A. GREEN, 2015. Methylammonium Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells by Vapor-Assisted Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*. **119**(7), 3545-3549. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp512936z

- [20] LU, Haizhou, Yuhang LIU, Paramvir AHLAWAT, et al., 2020. Vapor-assisted deposition of highly efficient, stable black-phase FAPbI₃ perovskite solar cells. *Science* [online]. **370**(6512) [cit. 2022-05-25]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.abb8985
- [21] LIU, Tanghao, Ke CHEN, Qin HU, Rui ZHU a Qihuang GONG, 2016. Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives. *Advanced Energy Materials* [online]. **6**(17) [cit. 2022-05-25]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201600457
- [22] TIAN, Wei, Huanping ZHOU a Liang LI, 2017. Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Photodetectors. *Small* [online]. **13**(41) [cit. 2022-05-25]. ISSN 16136810. Dostupné z: doi:10.1002/smll.201702107
- [23] GAVRANOVIC, Stevan, Jan POSPISIL, Oldrich ZMESKAL, Vitezslav NOVAK, Petr VANYSEK, Klara CASTKOVA, Jaroslav CIHLAR a Martin WEITER, 2022. Electrode Spacing as a Determinant of the Output Performance of Planar-Type Photodetectors Based on Methylammonium Lead Bromide Perovskite Single Crystals. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. **14**(17), 20159-20167 [cit. 2022-05-25]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.1c24362
- [24] OSSILA, 2021. *SAFETY DATA SHEET: Methylammonium Bromide*. Revision #: 2. Dostupné také z: https://www.ossila.com/products/methylammonium-bromide-mabr?_pos=1&_sid=881b5dbe4&_ss=r
- [25] MERCK LIFE SCIENCE SPOL. S R. O., 2022. *SAFETY DATA SHEET: Lead(II) bromide*. Version 6.4. 10031-22-8. Dostupné také z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/search/lead-bromide?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=lead%20bromide&type=product>
- [26] MUKHERJEE, R, 2020. Electrical, thermal and elastic properties of methylammonium lead bromide single crystal. *Bulletin of Materials Science* [online]. **43**(1) [cit. 2022-05-25]. ISSN 0250-4707. Dostupné z: doi:10.1007/s12034-020-02164-w
- [27] VACULA, Jan. Studium transportu tepla v objemových materiálech s elektricky vodivými příměsemi [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135826>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.
- [28] *RH-2000 System: Complete Portable 3D Digital Microscopy Setup compatible with PC featuring high quality hardware and software, contactless inspection of any samples from 0.1x up to 10,000x* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://hirox-europe.com/products/3d-digital-microscope/rh-2000/>
- [29] *Lauda Brinkmann Lp LAUDA ECO RE 415S* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://www.fishersci.com/shop/products/lauda-eco-re-415s/50305667>

- [30] *Keithley 6517B Electrometer / High Resistance Meter* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: https://www.artisanng.com/TestMeasurement/71400-1/Keithley-6517B-Electrometer-High-Resistance-Meter?utm_campaign=100713725&utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_content=448948717615&utm_term=&adgroupid=4809294005&gclid=Cj0KCQjw-JyUBhCuARIsANUqQ_JJhG0RG54a2WCadhLVR293rqg714QL5CBAtdS9BZ-eVusoF0pQQ_gaAscdEALw_wcB
- [31] *34420A Nano-Volt/Micro-Ohm Meter, 7.5 Digit* [online]. [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: <https://www.keysight.com/zz/en/product/34420A/micro-ohm-meter.html>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratky

A	větší jednovazný kationt
ABX ₃	obecný vzorec perovskitu
Ag	stříbro
Au	zlato
AVC	krystalizace za přítomnosti par anti-rozpouštědla (Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization)
B	menší dvojjazný kationt
BCP	bathokuproin
Bi	bismut
Br	brom
Br ⁻	aniont bromidový
C	uhlík
C ₆₀	fulleren
CaTiO ₃	oxid vápenato-titaničitý
CB	chlorbenzen
Cl	chlor
Cl ⁻	aniont chloridový
Cs ⁺	kationt cesný
CsPbBr ₃	tribromid cesno-olovnatý
Cu ⁺	kationt měďný
Cu ²⁺	kationt měďnatý
CuO _x	oxidy mědi
CuSCN	thiokyanatan měďný
DE	diethylether
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid

EDG Gradient method)	metoda elektrické změny teplotního gradientu (Electronic Dynamic Gradient method)
ETL	transportní vrstva pro elektrony (Electron Transport Layer)
F ⁻	aniont fluoridový
FA ⁺	formamidium
FAPbI ₃	tribromid formamidiumolovnatý
FF	koeficient plnění (Fill Factor)
FTO	oxid cínčitý dopovaný fluore (Fluore doped Tin Oxide)
Ge ²⁺	kationt germanatý
HP	topná deska (Hot Plate)
HTL	transportní vrstva pro díry (Hole Transport Layer)
HX	halogrnovodíková kyselina
CH	cyklohexan
I	jod
I ⁻	aniont jodidový
ITC	inverzní teplotní krystalizace
ITO	podvojný oxid india a cínu (Indium Tin Oxide)
LAD	depozice atomárních vrstev (Atomic Layer Deposition)
Li ⁺	kationt lithný
Li-TFSI	bis(trifluoromethan)sulfoimid lithný
MA ⁺	methylammonium
MABr	methylammoniumbromid
MAI	methylammoniumjodid
MAPbBr ₃	tribromid methylammoniumolovnatý
MAPbI ₃	trijodid methylammoniumolovnatý
Mn ²⁺	kationt manganatý
NiO	oxid niobnatý
NIP	klasická struktura PSC
NMP	N-methylpyrrolidon

P3HT	poly(3-hexylthiofen)
Pb ²⁺	kationt olovnatý
PbBr ₂	bromid olovnatý
PbI ₂	jodid olovnatý
PCBM	methylester kyseliny fenyl-C61-máselné
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylendioxythiofen)-poly(styrensulfonát)
PEIE	ethoxylovaný polyethylenimin
PIN	inverzní struktura PSC
PLA	polykyselina mléčná
PSC	perovskitový solární článek (Perovskite Solar Cell)
PTAA	poly[bis(4-fenyl)(2,4,6-trimethylfenyl)amin]
Rb ⁺	kationt rubidný
Sb ₂ S ₃	sulfid antimonitý
Se	selen
Sn ²⁺	kationt cínatý
SnO ₂	oxid cíničitý
TiO ₂	oxid titaničitý
TL	toluen
VA	voltampérová
VASP	příprava za pomoci par prekurzoru (Vapor Assisted Solution Process)
X	aniont
XY	xylen
ZnO	oxid zinečnatý

Symboly

[<i>M</i>]	koncentrace monomerů
[<i>M</i>] _{<i>b</i>}	koncentrace monomerů ve vzdálenosti <i>b</i>
[<i>M</i>] _{<i>r</i>}	rozpustnost částice s poloměrem <i>r</i>

$[M]_s$	koncentrace monomerů při povrchu částice
A	předexponenciální faktor
b	tloušťka dvojvrstvy roztoku blízko částice
D	difúzní koeficient
G	elektrická vodivost
I	elektrický proud
J	celkový přísun monomerů
k	rychlostní konstanta reakce na povrchu částice
k_B	Boltzmannova konstanta
N	počet jader
N_A	Avogadrova konstanta
r	poloměr jádra krystalu
R	elektrický odpor
\bar{R}	univerzální plynová konstanta
r_c	kritický poloměr jádra
S	úroveň přesycení
T	termodynamická teplota
t	čas
U	elektrické napětí
V_m	molární objem
x	vzdálenost od povrchu částice
γ	povrchové napětí
ΔG	Gibbsova volná energie
ΔG_N	Gibbsova volná nukleační energie
ΔG_V	Gibbsova volná objemová energie