VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ PRO PEROVSKITOVÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY TRANSIENTNÍMI METODAMI
CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE SOLAR CELL MATERIALS BY TRANSIENT TECHNIQUES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Martin Nakládal**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2020

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Martin Nakládal ***ID:*** 186146
Ročník: 2 ***Akademický rok:*** 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace materiálů pro perovskitové solární články transientními metodami

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou perovskitových fotovoltaických článků a s materiály pro jejich aktivní vrstvy. Seznamte se s metodami testování těchto materiálů, zaměřte se na měření v časové oblasti. Transientními metodami proměřte vybrané vzorky materiálů, výsledky zpracujte a vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020 ***Termín odevzdání:*** 3.6.2020

Vedoucí práce: doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:
Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá zkoumáním doby života nosičů náboje v perovskitových monokrystalech. Je formulován princip perovskitových solárních článků, charakterizovány jejich hlavní struktury a shrnuta historie vývoje perovskitových solárních článků, zejména z hlediska účinnosti. Jsou srovnány vlastnosti perovskitových monokrystalů s perovskitovými solárními články. Pro účely měření jsou popsány transientní metody, impedanční spektroskopie, zatěžovací charakteristika a závislost citlivosti resp. fotoproudu na vlnové délce dopadajícího záření. Praktická část se zabývá způsobem měření a vyhodnocení doby života nosičů náboje ve zkoumaných perovskitových monokrystalech.

Klíčová slova

Perovskit, časová konstanta, transientní metody, fotonapětí, fotoproud, monokrystal

Abstract

This thesis deals with the study of the lifetime of charge carriers in perovskite single crystals. The principle of perovskite solar cells is formulated, their main structures are characterized and the history of the development of perovskite solar cells is summarized, especially in terms of efficiency. The properties of perovskite single crystals with perovskite solar cells are compared. For measurement purposes, transient methods, impedance spectroscopy, load characteristics and the dependence of sensitivity and photocurrent on the wavelength of incident radiation are described. The practical part deals with the method of measuring and evaluating the lifetime of charge carriers in the investigated perovskite single crystals.

Keywords

Perovskite, time constant, transient methods, photovoltage, photocurrent, single crystal

Bibliografická citace:

NAKLÁDAL, Martin. *Charakterizace materiálů pro perovskitové solární články transientními metodami* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-05-19]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127586. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Vítězslav Novák.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Charakterizace materiálů pro perovskitové solární články transientními metodami* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **2. června 2020** ……
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Vítězslavu Novákovi, Ph.D. za poskytnuté informace, čas v rámci konzultací a další cenné rady při zpracování své diplomové práce.

V Brně dne: **2. června 2020** ……
podpis autora

Obsah

1. Úvod 12
2. Perovskit 13
2.1 Minerál perovskit 13
2.2 Struktura perovskitů 13
3. Historie Perovskitových solárních článků 15
4. Perovskitové solární články 17
4.1 Struktura a princip činnosti PSC 17
4.1.1 Perovskitové materiály pro solární články 17
4.1.2 Mezoporézní struktura 17
4.1.3 Rovinné heterostruktury 18
5. Perovskitové monokrystaly 20
6. Metody měření 23
6.1 Transientní metody 23
6.1.1 Malé modulační transientní techniky 23
6.1.1.1 Analýza transientního fotonapětí 23
6.1.1.2 Odchylka transientního fotoproudu a diferenciální kapacita 24
6.1.1.3 Intenzitou modulovaný fotoproud a fotonapětí 27
6.1.2 Velké modulační techniky 29
6.1.2.1 Vzestup a pokles napětí naprázdno 29
6.1.2.2 Extrakce náboje 31
6.1.2.3 Proudové přerušení napětí 32
6.2 Impedanční spektroskopie 33
6.2.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie 33
6.3 Zatěžovací charakteristika 34
6.4 Vliv vlnové délky na citlivost solárních článků 36
7. Praktická část 40
7.1 Měřící sestava CIMPS Zahner 40
7.2 Měřící sestava Modulab Solartron 42
7.3 Zpracování naměřených dat 43

7.3.1 Perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ 44
7.3.2 Perovskitový monokrystal $FAPbBr_3$ 47
7.3.3 Perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$ 49
7.3.4 Vyhodnocení naměřených hodnot časových konstant 51
Závěr 53

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky:

DSSC	dye-sensitized solar cells (barvocitlivý solární článek)
PSC	perovskite solar cell (perovskitový solární článek)
ETM	electron transport material (vrstva pro transport elektronů)
HTM	hole transport material (vrstva pro transport děr)
FTO	fluorine-doped tin oxide (vrstva oxidu ciničitého dotovaného fluorem)
IS	impedanční spektroskopie
PN	rozhraní polovodiče typu P a polovodiče typu N
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
VA	voltampérová charakteristika
EQE	external quantum efficiency (vnější kvantová účinnost)
CIMPS	controlled intenzity modulated photo spectroscopy (řízená fotospektroskopie s modulací intenzity)
IPCE	incident photon conversion efficiency (efektivita přenosu energie dopadajícího fotonu)
LED	light-emitting diode (elektroluminiscenční dioda)
ATF	analýza transientního fotonapětí
DK	diferenciální kapacita
EN	extrakce náboje
IMPS	intenzitou modulovaný fotoproud
IMVS	intenzitou modulované fotonapětí

Symboly:

t	faktor tolerance, čas	[-]
μ	oktahedrální faktor	[-]
r_A	poloměr kationtu A	[pm]
r_B	poloměr kationtu B	[pm]
r_X	poloměr kationtu X	[pm]
P_{MPP}	maximální odebíraný výkonu	[W]
I_{MP}	proud při maximálním odebíraném výkonu	[A]
U_{MP}	napětí při maximálním odebíraném výkonu	[V]

FF	fill faktor	[-]
U_{OC}, U_0	napětí naprázdno	[V]
I_{SC}	proud nakrátko	[A]
μ	účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou	[-]
P_{sun}	výkon slunečního světla	[W]
SR	spektrální odezva	[AW^{-1}]
$I_{SC}(\lambda)$	proud nakrátko pro vlnovou délku záření	[A]
$P(\lambda)$	výkon světelného zdroje o určité vlnové délce	[W]
q, e	náboj jednoho elektronu	[C]
h	Planckova konstanta	[Js]
c	rychlost světla	[ms^{-1}]
λ	vlnová délka dopadajícího záření	[m]
$I(\lambda)$	fotoproud solárního článku	[A]
A	osvětlená plocha solárního článku	[m^2]
ΔV	změna napětí	[V]
IS, I_e	intenzita světla	[Wcm^{-2}]
R	elektrický odpor	[Ω]
Q	elektrický náboj	[C]
k	Boltzmannova konstanta, konstanta poklesu	[JK^{-1}]
f	frekvence	[Hz]
Δq	množství fotogenerovaného náboje	[C]
T	teplota	[K]
J_{SC}	proudová hustota	[Am^{-2}]
U_S	ustálená hodnota napětí naprázdno	[V]
τ	doba života nosičů náboje	[s]
σ	plošná hustota náboje	[Cm^{-2}]

Seznam obrázků

Obr. 2.1 Minerál perovskitu [2] 13
Obr. 2.2. Ideální struktura perovskitu [3] 14
Obr. 3.1 Porovnání vývoje účinnosti perovskitových solárních článků s jinými druhy fotovoltaických technologií[11] 16
Obr. 4.1 Struktura mezoporézního solárního článku[12] 18
Obr. 4.2 Rovinná heterostruktura PSC[12] 19
Obr. 5.1 Schematické znázornění interakce vlhkosti s perovskitovou vrstvou (a) s obrazem získaného transmisní elektronovou mikroskopií (b) [30] 21
Obr. 5.2 Fotografie monokrystalu $MAPbI_3$ po skladování na vzduchu po dobu 2 let bez jakéhokoliv zapouzdření[31] 21
Obr. 6.1 Analýza transientního fotonapětí pro různé intenzity světla [20] 24
Obr. 6.2 Proudová hustota při různých intenzitách záření[20] 26
Obr. 6.3 Odchylka transientního fotoproudu za světla a za tmy [20] 26
Obr. 6.4 Srovnání odchylky transientního fotoproudu a ATF při osvětlení [20] 27
Obr. 6.5 Měření IMPS perovskitového solárního článku pro tři různé intenzity světla[42] 28
Obr. 6.6 Měření IMPS perovskitového solárního článku s rovinnou strukturou[43] 29
Obr. 6.7 Analýza vzestupu a poklesu napětí naprázdno u planárního PSC [24] 30
Obr. 6.8 Analýza poklesu napětí naprázdno pro červenou a modrou vlnovou délku světla u PSC [20] 31
Obr. 6.9 Příklad metody proudového přerušení napětí. Průběh transientního napětí pro PSC po přerušení proudu[20] 32
Obr. 6.10 Nyquistův graf pro Randlesovu celu[6] 34
Obr. 6.11 Obvodové zapojení pro Randlesovu celu[6] 34
Obr. 6.12 Příklad zatěžovací charakteristiky[5] 36
Obr. 6.13 Spektrální odezva křemíkového solárního článku[16] 37
Obr. 6.14 Vnější kvantová účinnost EQE křemíkového solárního článku[16] 38
Obr. 6.15 Spektrální odezva perovskitového solárního článku $CH_3NH_3PBI_3$[17] ... 38
Obr. 6.16 Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorec $HC(NH_2)_2PbBr_{1-y}I_y$, kde y = 0 až 1 [18] 39

Obr. 7.1 Měřící sestava CIMPS od firmy Zahner 41
Obr. 7.2 Měřený vzorek (vpravo) umístěný před světelný zdroj (vlevo) 41
Obr. 7.3Perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ upevněný do nástavce 42
Obr. 7.4 Zapojení materiálového modulu MAT pro měření cyklické voltametrie ... 43
Obr. 7.5 Závislost intenzity světla a napětí naprázdno v čase pro perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ 44
Obr. 7.6 Průběh ustálené hodnoty napětí U_S, odezvy napětí naprázdno U_0 a rozdílů těchto napětí ΔUv čase pro perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ 45
Obr. 7.7 Závislost napětí ΔU a modelu napětí ΔU_m v čase (svislá osa je v logaritmickém měřítku)pro vzorek $MAPbCl_3$ 46
Obr. 7.8 Závislost časové konstanty τ na čase t pro perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ 46
Obr. 7.9 Závislost intenzity světla a napětí naprázdno v čase pro perovskitový monokrystal $FAPbBr_3$ 47
Obr. 7.10 Závislost napětí ΔU a modelu napětí ΔU_m v čase (svislá osa je v logaritmickém měřítku) pro vzorek $FAPbBr_3$ 48
Obr. 7.11 Závislost časové konstanty τ na čase t pro perovskitový monokrystal $FAPbBr_3$ 48
Obr. 7.12 Závislost intenzity světla a napětí naprázdno v čase pro perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$ 49
Obr. 7.13 Závislost napětí ΔU a modelu napětí ΔU_m v čase (svislá osa je v logaritmickém měřítku) pro vzorek $MAPbBr_3$ 50
Obr. 7.14 Závislost časové konstanty τ na čase t pro perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$ 51

1. ÚVOD

V současném moderním světě se snaží lidstvo uspokojovat většinu své obrovské poptávky po energii spalováním fosilních paliv, ve kterých je zakonzervovaná energie ze Slunce. Problémem je, že obnovování fosilních paliv je velice zdlouhavý proces. Sluneční záření je zdrojem nevyčerpatelné energie, kterou je možné převést na elektřinu pomocí fotovoltaického jevu, na jehož principu fungují solární články.

Většina současných solárních článků je postavena na křemíkové technologii. Křemík sice není ani zdaleka nejvhodnější materiál pro přeměnu slunečního záření na elektřinu, má však obrovskou výhodu, že se do jeho výzkumu investovaly stovky miliard dolarů, zejména v polovodičové technologii a je poměrně snadno dostupný. Proto je tak hojně využíván ve fotovoltaice. Existují technologie, které by mohly být pro výrobu elektřiny efektivnější, ovšem jejich komerční využití by bylo příliš drahé.

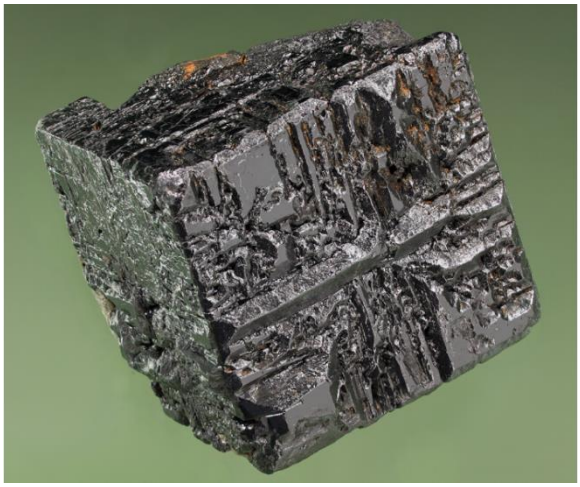
Solární články na bázi perovskitu mají obrovský potenciál ve fotovoltaice. Perovskit je známý už dlouhou dobu, ale jeho využití v oblasti fotovoltaiky se začalo zkoumat teprve nedávno. Za posledních deset let došlo k velmi rychlému vývoji této technologie zejména v oblasti účinnosti. Tato technologie slibuje jednoduchou a levnou výrobu s možností vyrábět ohebné a průhledné solární články, což otvírá nové možnosti využití ve fotovoltaice.

Tato diplomová práce se zabývá popisem minerálu perovskitu společně se samotným solárním článkem na bázi perovskitu, kde je popsán obecný princip a hlavní struktury článku. Kromě perovskitových solárních článků jsou popsány vlastnosti perovskitových monokrystalů. Je shrnuta historie vývoje perovskitových solárních článků a popsány metody pro měření jejich vlastností. V praktické části je popsána metoda měření a vyhodnocení doby života nosičů náboje v perovskitových monokrystalech.

2. PEROVSKIT

2.1 Minerál perovskit

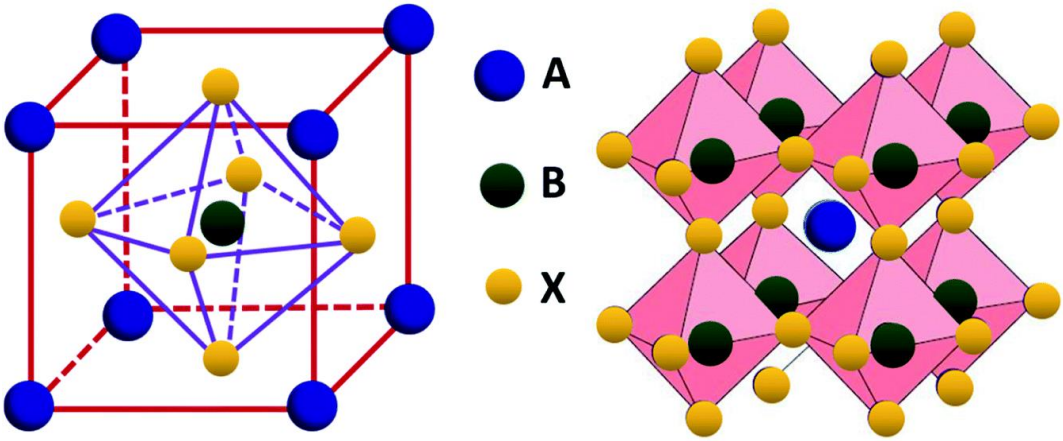
Původní perovskit je minerál s chemickým vzorcem $CaTiO_3$ (titaničitan vápenatý). Vyskytuje se v širokém spektru barev od černé, tmavě hnědé, šedé, oranžové až po žlutou a krystalizuje v kosočtverečné krystalové soustavě. Byl objeven v roce 1839 Gustavem Rosem v pohoří Ural a pojmenován po ruském mineralogovi Lvu Perovskim. Je známo mnoho oxidů na bázi perovskitů. Jednotlivé typy perovskitů mají strukturu krychlovou, nebo téměř kubickou [1]. Jako ukázka je na obr. 2.1 zobrazen černý minerál perovskitu.



Obr. 2.1 Minerál perovskitu [2]

2.2 Struktura perovskitů

Všechny sloučeniny perovskitů lze popsat obecným vzorcem ABX_3, kde „A“ a „B“ jsou kationty různé velikosti a „X“ je aniont, který na sebe váže oba kationty. Obecně platí, že atomy „A“ jsou větší, než atomy „B“. Kationty „A“ a „B“ mohou představovat jakýkoliv kov nebo polokov z periodické soustavy prvků. Anionty „X“ jsou oxidy nebo halogenidy. Perovskitová struktura je krychlová (v ideálním případě). Atomy B“ a „X“ tvoří osmistěn BX_6, kde atom „B“ je umístěn ve středu a atomy „X“ v rozích. Spojením rohů osmistěnů vznikne trojrozměrná struktura s atomem „A“ ve středu [3]. Pro lepší představu je struktura perovskitu na obr. 2.2.



Obr. 2.2. Ideální struktura perovskitu [3]

Perovskit je materiál se stabilní strukturou s různými vlastnostmi a použitelný pro různé aplikace. Tato práce se zabývá použitím perovskitů ve fotovoltaice. Jeho sloučeniny se dělí na perovskity halogenidů alkalických kovů, perovskity halogenidů organických kovů a perovskity anorganických oxidů.

Tvorbu a stabilitu perovskitových sloučenin lze odvodit na základě oktahedrálního faktoru μ a faktoru tolerance t. O tom, zda se perovskitová struktura obsahující kationty „A“ a „B“ spolu s anionty „X“ vytvoří, rozhoduje toleranční faktor t, popsaný jako

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \qquad 2.1$$

kde r_Aa r_B je poloměr kationtu A a B a r_X je poloměr aniontu X. Struktura perovskitu ABX_3 bude stabilní, pokud hodnota tolerančního faktor bude od 0,8 do 1 [3]. Poměr mezi poloměry kationtů A a B se nazývá oktahedrální faktor μ. Perovskitová struktura s halogenidy kovu bude stabilní, pokud hodnota oktahedrálního faktoru bude v rozsahu od 0,442 do 0,895 [3].

$$\mu = \frac{r_B}{r_A} \qquad 2.2$$

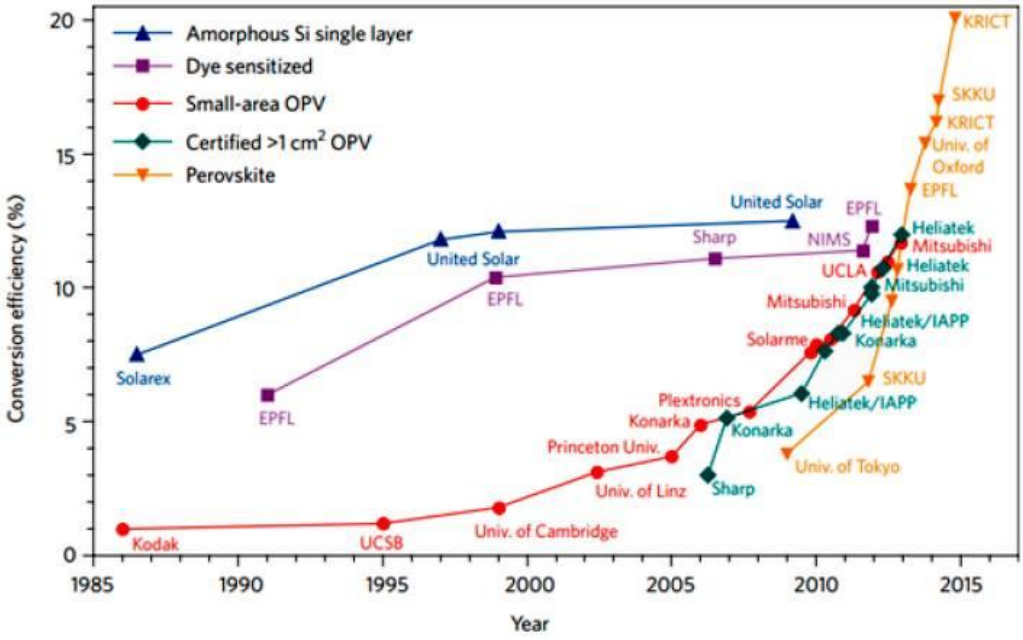
3. HISTORIE PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

Perovskitové materiály jsou známé již mnoho let. V roce 1991 se O'Regan a Gratzel zabývali výzkumem struktury barvocitlivých solárních článků (tzv. dye-sensitized solar cells nebo zkráceně DSSC), které umožňují přeměnu sluneční energie na elektrickou s účinností 7 %. DSSC článek, inspirovaný fotosyntézou, představuje četné výhody, jako hojně se vyskytující surový materiál, snadné zpracování a nízké náklady ve srovnání s konvenčními solárními články. Po svém objevu byly tyto solární články zájmem výzkumu, který předcházel výzkumu perovskitových solárních článků.

První použití perovskitu v solárních článcích uskutečnil Tsutomu Miyasaka a kol. v Japonsku v roce 2009. Nahradili barvivo v DSSC dvěma organicko-anorganickými hybridními halogenidovými perovskity s chemickými vzorci $CH_3NH_3PbBr_3$ a $CH_3NH_3PbI_3$. Získali tak článek s účinností přeměny energie pouze 3,8 %a stabilitou jen několik minut, což bylo způsobeno obsahem kapalného elektrolytu uvnitř struktury. Tyto dosažené neuspokojivé výsledky vytvářely obavy ohledně nasazení těchto materiálů ve fotovoltaice. S ohledem na jejich zajímavé optoelektronické vlastnosti se výzkum posouval vpřed a o několik let později došlo ke klíčovému zlomu.

V roce 2012 Michael Grätzel a kol. ve Švýcarsku společně s Nam-Gyu Parkem a kol. v Jižní Koreji představili solární články na bázi perovskitu v pevném skupenství, které vynikají lepší stabilitou. Použité materiály (tzv. Spiro-MeOTAD a mp-TiO_2) sami o sobě zajišťují transport děr a elektronů na elektrody, což mělo za následek relativně vysokou účinnost 9,7 %. V roce 2013 zavedli V.Wang a kol. do struktury grafen, čímž dále zvýšili účinnost na 15,6 % [13].

Po tomto průlomu nastala v následujících letech expanze výzkumu perovskitových solárních článků. Maximální teoretická účinnost přeměny energie solárních článků na bázi perovskitů s obecným vzorcem $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ je 31,4 %, proto je zde stále dostatek prostoru pro rozvoj. Za posledních deset let je také významný výzkum v oblasti tzv. tandemových struktur, kde se kombinují perovskitové solární články s jinými fotovoltaickými technologiemi. Na obr. 3.1 je porovnán vývoj perovskitových solárních článků s jinými fotovoltaickými technologiemi.



Obr. 3.1 Porovnání vývoje účinnosti perovskitových solárních článků s jinými druhy fotovoltaických technologií [11]

4. PEROVSKITOVÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY

Perovskitové solární články (PSC) získaly velkou pozornost pro svojí potenciální náhradu za křemíkové solární články, které mají oproti PSC vysoké výrobní náklady. Vzhledem k vysoké účinnosti a nízkým nákladům přitahují perovskitové solární články pozornost vědců z celého světa a v posledních letech nastává jejich rychlý vývoj. Jde o nejslibnější technologii v oblasti fotovoltaiky s velkou vědeckou a praktickou významností. V současné době brání v rozvoji PSC nestabilita výkonu článku. Kromě toho přítomnost toxických olovnatých iontů v PSC znamená problém pro životní prostředí, což představuje překážku pro možnou komercializaci. Také obvykle podléhají degradaci (někdy docela rychlé) při vystavení vlhkosti a ultrafialovému záření.

4.1 Struktura a princip činnosti PSC

4.1.1 Perovskitové materiály pro solární články

Perovskitové materiály používané v solárních článcích jsou druhem organicko-anorganické sloučeniny halogenidů kovů s perovskitovou strukturou, které tvoří stejnou krystalickou strukturu jako základní perovskit titaničitanu vápenatého ($CaTiO_3$) s jedinečnými optickými, tepelnými a elektromagnetickými vlastnostmi. Perovskitová vrstva absorbující světlo umožňuje účinně absorbovat sluneční energii. Materiály mají velkou permitivitu a elektrony i díry mohou být účinně přenášeny a shromažďovány.

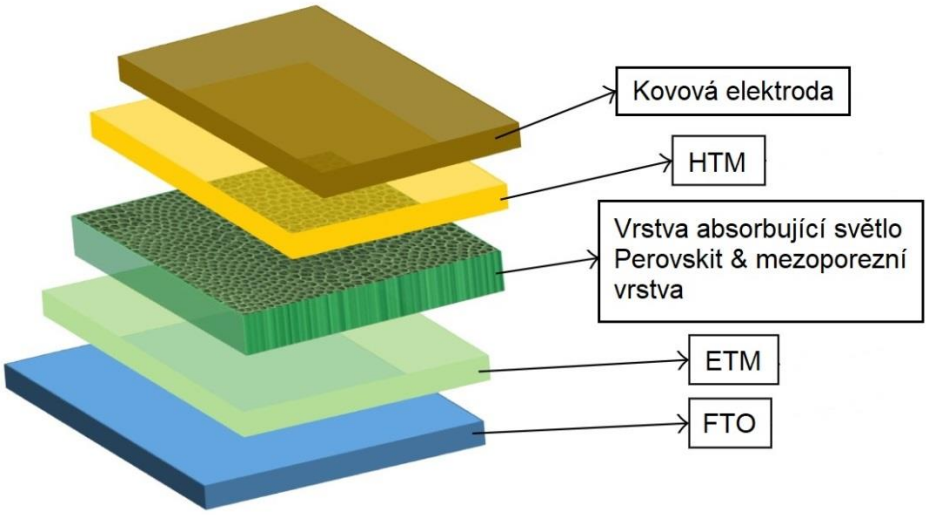
Tyto vlastnosti vedou k vysokému napětí naprázdno a proudu nakrátko. Při osvětlení perovskitová struktura absorbuje fotony za vzniku excitonů (párů elektron-díra). V důsledku rozdílu v excitonové vazebné energii perovskitových materiálů mohou tyto excitony tvořit volné nosiče (volné elektrony a díry) za účelem generování proudu, nebo mohou rekombinovat do excitonů [12]. Kvůli nízké pravděpodobnosti rekombinace a vyšší pohyblivosti nosičů jsou difúzní délka a životnost nosičů dlouhé. Dlouhá difúzní délka a životnost nosičů jsou předpokladem pro vysoký výkon PSC. Poté se tyto volné elektrony a díry shromažďují ve vrstvě pro transport elektronů (ETM) a vrstvě pro transport děr (HTM). Elektrony jsou přeneseny z perovskitového materiálu do vrstvy ETM a nakonec shromážděny ve vrstvě FTO. Současně se díry přenesou do vrstvy HTM a shromáždí se na kovové elektrodě. V posledních letech byly vyvinuty různé struktury perovskitových solárních článků, včetně mezoporézní struktury a rovinné heterostruktury.

4.1.2 Mezoporézní struktura

Mezoporézní materiály přitahují v současné době velkou pozornost kvůli jejich vysoké pórovitosti a velké měrné ploše (až 1000 m^2/g) [12]. V současné době je mezoporézní struktura jednou z nejpopulárnějších struktur ve výrobě PSC s účinností přeměny

energie vyšší než 20 % [14]. Použití mezoporézních materiálů v PSC umožňuje zvětšení plochy fotocitlivého materiálu absorbující světlo a zlepšení účinnosti PSC tak, že na perovskitový absorbér přiléhá mezoporézní vrstva obsahující oxidy kovů. Na obr. 4.1 je zobrazen typický mezoporézní solární článek, který se skládá z perovskitové vrstvy, vrstvy pro transport děr, vrstvy pro transport elektronů, mezoporézní vrstvy, FTO elektrody a kovové elektrody.

Nejtypičtějším mezoporézním nosným materiálem je oxid titaničitý TiO_2, který umožňuje perovskitovým nanokrystalům proniknout do pórů mezoporézního TiO_2 a vytvořit propojenou absorpční vrstvu. Kromě nosné funkce zajišťuje TiO_2 i jiné významné funkce, jako je transport elektronů, blokování děr a omezení rekombinace páru elektron-díra v FTO, což zlepšuje účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou. Mimo TiO_2 se jako nosné materiály v mezoporézní struktuře používají oxidy kovů, jako ZnO, Al_2O_3 a ZrO_2. Vrstva pro transport děr slouží pro odebírání děr generovaných v perovskitové absorpční vrstvě a k transportu těchto děr do kovové elektrody. Nejčastěji používaným materiálem pro transport děje Spiro-OMeTAD. Tento druh struktury může nejen účinně snížit pravděpodobnost rekombinace elektronů a děr, ale také poskytnout požadovanou difúzní délku pro efektivní shromažďování elektronů a děr.

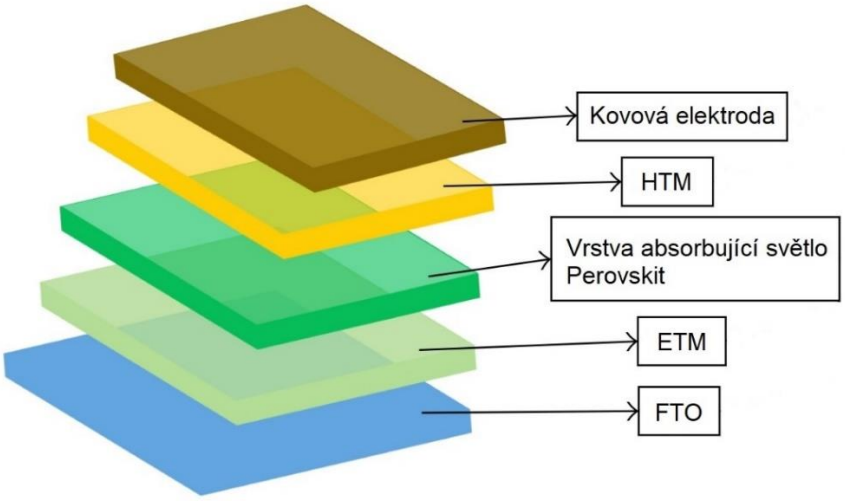


Obr. 4.1 Struktura mezoporézního solárního článku [12]

4.1.3 Rovinné heterostruktury

Typická rovinná heterojunkční struktura perovskitových solárních článků je znázorněna na obr. 4.2. Hlavní rozdíl oproti mezoporézní struktuře spočívá v tom, že rovinná struktura neobsahuje mezoporézní vrstvu. Jde tedy o extrémní případ mezoporézní struktury, kde je tloušťka mezoporézní vrstvy nulová a na rozdíl od mezoporézní struktury lze tento typ struktury vyrobit bez vysokoteplotního procesu. Mezi perovskitovou vrstvou a vrstvami HTM a ETM jsou vytvořena dvě rozhraní. Proto jsou

páry elektron-díra rychle a účinně odděleny vrstvou ETM a HTM. Tato struktura vyžaduje lepší kontrolu tvorby perovskitového absorbéru a vhodný výběr vrstev ETM a HTM. Tento typ PSC dosahuje účinnosti přeměny sluneční energie na elektrickou až 21,6 % [15].



Obr. 4.2 Rovinná heterostruktura PSC [12]

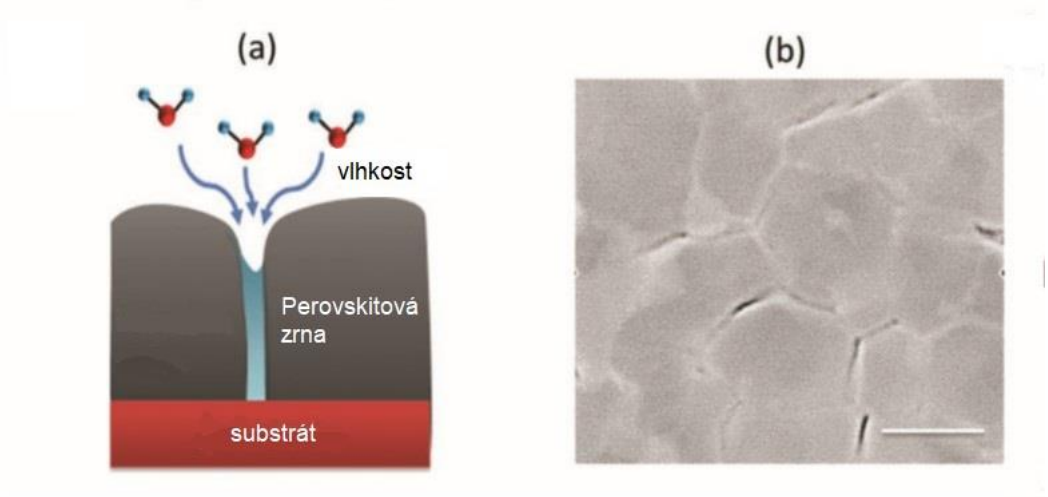
5. PEROVSKITOVÉ MONOKRYSTALY

V současné době je většina absorpčních vrstev v perovskitových solárních článcích polykrystalickými tenkými vrstvami, které obsahují velké množství děr na hranicích zrn, což způsobuje nepříznivý vliv na výsledné optoelektrické vlastnosti [36]. Prokázalo se, že degradace způsobená vlhkostí a fotoindukovaná migrace iontů v polykrystalických tenkých vrstvách se vyskytuje na hranicích zrn [29][30]. Ačkoli bylo vyvinuto mnoho účinných technik k potlačení těchto poruch, ošetřené polykrystalické tenké vrstvy nevykazují optoelektronické vlastnosti srovnatelné s vlastnostmi perovskitových monokrystalů. Organicko-anorganické halogenidové perovskitové monokrystaly jsou téměř bez hranic zrn, mají nižší hustotu děr, lepší optoelektrické vlastnosti a vyšší stabilitu než polykrystalické tenké vrstvy [31]. Kromě toho perovskitové monokrystaly vykazují mnohem lepší tepelnou stabilitu než polykrystalické tenké vrstvy [32]. Proto se všeobecně uznává, že perovskitové monokrystaly slibují stabilní a efektivní technologií solárních článků. Pro výrobu účinných perovskitových monokrystalů je nutné, aby jejich tloušťka odpovídala difuzní délce nosičů náboje [33].V roce 2016 Peng a spol. provedli první růst monokrystalu $MAPbBr_3$ a vyrobili tak monokrystalový solární článek s účinnosti 6,53 % [34]. Po třech letech vývoje byla účinnost monokrystalických perovskitových solárních článků zvýšena na 21,1 % optimalizací postupů růstu krystalů $MAPbI_3$ [35].

U tenkých vrstev z polykrystalického perovskitu je hustota děr a množství hranic zrn na povrchu mnohem větší než v objemu [37]. Absence hranic zrn v perovskitových monokrystalech vede k tomu, že se díry nacházejí na povrchu i v objemu materiálu. Na druhou stranu mnohem menší povrchová plocha perovskitového monokrystalu snižuje množství děr na povrchu proti celkové hustotě děr. Proto perovskitové monokrystaly vykazují mnohem nižší hustotu děr než polykrystalické tenké vrstvy [38]. Protože díry urychlují rekombinaci nosičů náboje a snižují jejich pohyblivost, vede nižší hustota děr v perovskitovém monokrystalu k lepším elektrickým vlastnostem včetně vyšší pohyblivosti, delší době života a difuzní délce nosičů náboje. Lepší elektrické vlastnosti podporují transport nosičů náboje a fill faktor solárního článku [31].

Kromě lepších optoelektrických vlastností vede absence hranic zrn k stabilnějším perovskitovým monokrystalům [40]. Hranice zrn tenkých vrstev polykrystalického perovskitu mají velmi tenkou amorfní mezi krystalovou vrstvu, která je citlivější na vlhkost. Relativně otevřená struktura hranic zrn ve srovnání s krystalickými oblastmi je výhodná pro rychlou difúzi vlhkosti podél hranic zrn do polykrystalických perovskitových vrstev. Degradace polykrystalických tenkých vrstev $MAPbI_3$ způsobená vlhkostí začíná na hranicích zrn a zrychluje se s klesající velikostí zrn (obr. 5.1). Wang a spol. zjistili, že si monokrystaly $MAPbI_3$ zachovávají černou barvu s lesklými krystalovými fazetami bez výrazné degradace i po skladování na vzduchu po dobu 2 let bez jakéhokoliv zapouzdření (obr. 5.2) [30]. Teoretické výpočty i experimentální důkazy ukázaly, že za migraci iontů v perovskitu byla zodpovědná vakance

a intersticiální poruchy[39]. Shao a kol. uvádí, že k migraci iontů v polykrystalických solárních článcích $MAPbI_3$ došlo hlavně na hranicích zrn s relativně otevřenou strukturou a hojnými defekty [29]. Naopak perovskitové monokrystaly s hustou strukturou a mnohem nižší hustotou děr poskytují zanedbatelné cesty pro migraci iontů.



Obr. 5.1 Schematické znázornění interakce vlhkosti s perovskitovou vrstvou (a) s obrazem získaného transmisní elektronovou mikroskopií (b) [30]

Obr. 5.2 Fotografie monokrystalu $MAPbI_3$ po skladování na vzduchu po dobu 2 let bez jakéhokoliv zapouzdření [31]

I přes lepší vlastnosti perovskitových monokrystalů nejsou tyto materiály vhodné pro technologii solárních článků kvůli jejich tloušťce v řádu milimetrů, která je mnohem větší než difúzní délka nosičů náboje [38]. K překonání této překážky je nezbytné

pěstovat monokrystaly o tloušťce v řádech mikrometrů, aby byl zajištěn účinný transport nosičů náboje [41]. Za tímto účelem byly vyvinuty různé metody růstu monokrystalů, jako je asymetrická krystalizace vyvolaná kavitací, epitaxní růst v parní fázi, metoda omezená na prostor, růst podporovaný povrchovým napětím a metoda shora dolů [31].

6. METODY MĚŘENÍ

6.1 Transientní metody

Popis fotovoltaiky pomocí transientních fotoproudů a fotonapětí je relativně snadný a poskytuje velmi užitečné informace o několika důležitých vlastnostech, jako je doba života nosičů náboje. Tyto techniky používají modulované světlo, kde fotoproud/fotonapětí je zaznamenáváno v časové nebo frekvenční oblasti, ze které lze získat důležité informace. Výhodou těchto metod je, že měření lze provádět za podmínek srovnatelných s praktickými provozními podmínkami. To je důležité pro technologie perovskitových solárních článků, u kterých jsou charakteristiky závislé na intenzitě světla. Výkon perovskitových solárních článků je silně ovlivněn předpětím, nebo namáháním světlem [22]. Důvod je stále otázkou debat, ale obecně se uznává, že pohyb iontů v perovskitovém materiálu hraje v tomhle ohledu důležitou roli.

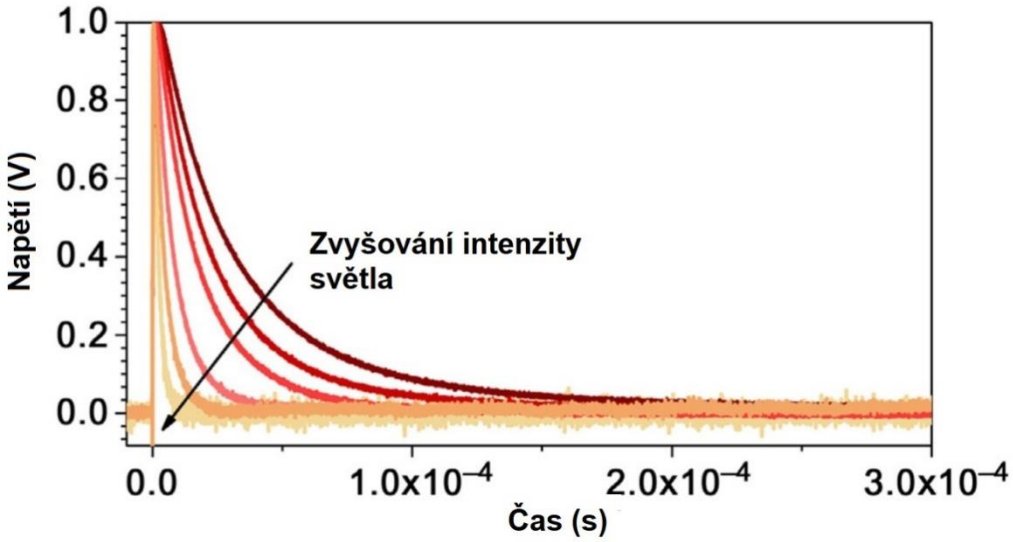
Perovskitové materiály vykazují elektronovou i iontovou vodivost. Selektivní kontakty mohou být ploché nebo mezoporézní a výkon může silně záviset na pracovních podmínkách, tj. může se lišit za tmy a za světla. Proto je pro perovskitové solární články vhodné použít malé modulační techniky, mezi které patří analýza transientních fotoproudů a fotonapětí. Tyto metody mohou poskytnout informace o transportu, akumulaci a rekombinaci nosičů náboje. Další užitečné informace lze získat z velkých modulačních technik, u kterých je osvětlení obvykle zcela vypnuto a proudový nebo napěťový úbytek je monitorován jako funkce času.

6.1.1 Malé modulační transientní techniky

6.1.1.1 Analýza transientního fotonapětí

Analýza transientního fotonapětí (ATF) je optoelektronická měřící metoda používaná ke studiu rekombinačních procesů [20] a doby života nosičů náboje v solárních článcích [21], včetně perovskitových solárních článků. Principem této metody je excitace solárního článku rychlou a zároveň malou změnou dopadajícího světla, které ovlivní hodnotu napětí naprázdno solárního článků. Pro správnou funkci ATF je testovaný solární článek zpočátku ve stavu rozpojeného obvodu za podmínek stálého osvětlení pro zachování konstantní hodnoty napětí naprázdno. Pro zaznamenání změny napětí v čase je testovaný článek připojen k osciloskopu. Po ustálení napětí naprázdno je na solární článek aplikován dodatečný krátkodobý světelný (laserový) impulz, který způsobí malou odchylku napětí naprázdno odpovídající indukovanému transientnímu fotonapětí. Změna napětí naprázdno (ΔV) je úměrná fotogenerovaným nosičům [23]. Protože je solární článek ve stavu otevřeného obvodu, jsou fotogenerované nosiče nuceny rekombinovat.

Příklad úbytku napětí naprázdno pro perovskitový solární článek pomocí ATF je znázorněn na obr. 6.1. Je důležité zdůraznit, že zvyšováním intenzity světla, stejně tak napětí naprázdno, jsou registrovány rychlejší úbytky napětí naprázdno, a proto je možné porovnat různé kinetiky úbytku napětí naprázdno při různých intenzitách světla.



Obr. 6.1 Analýza transientního fotonapětí pro různé intenzity světla [20]

Je možné korelovat změny napětí naprázdno s dobou života nosičů náboje pomocí následující rovnice 6.1

$$\tau = \tau_0 e^{-\beta V_{OC}} \qquad 6.1$$

kde τ (s) je doba života nosičů náboje a β (s/V) je konstanta poklesu. I když přímé srovnání hodnot konstanty poklesu β může být užitečné pro srovnání solárních článků, je důležité si uvědomit, že kinetika rekombinace nosičů náboje závisí na plošné hustotě náboje σ. Může být tedy poučné vykreslit naměřená data z ATF proti plošné hustotě náboje než k napětí. K měření plošné hustoty náboje solárního článku za stejných podmínek osvětlení jako při měření ATF lze použít dvě různé techniky. Těmito technikami jsou analýza diferenciální kapacity a metoda extrakce náboje, které budou popsány níže.

6.1.1.2 Odchylka transientního fotoproudu a diferenciální kapacita

Vhodnou metodou pro měření hustoty náboje v solárních článcích pomocí malých modulačních technik je analýza diferenciální kapacity (DK). Diferenciální kapacitu lze definovat jako schopnost solárního článku ukládat dodatečný náboj, vygenerovaný laserovým impulzem, který způsobí odpovídající odchylku napětí odhadnutou z ATF při různých hodnotách intenzity světla [20]. K odhadu náboje přítomného v solárním článku je nutné nejprve změřit odchylku transientního fotoproudu.

Odchylka transientního fotoproudu představuje proudovou odezvou solárního článku, jehož kontakty jsou zkratovány a je měřena za stejných podmínek jako u ATF.

Nastavení této měřící metody je tedy velmi podobné jako nastavení pro ATF, s tím rozdílem, že solární článek je zkratován a je připojen k malému odporu. Laserový impulz způsobí proudovou odchylku, která je měřená na osciloskopu jako úbytek napětí na odporu, který lze snadno převést na transientní proud pomocí Ohmova zákona. Tento transientní proud je měřen a integrován podle času pro výpočet množství fotogenerovaného náboje Δq vygenerovaného laserovým impulzem.

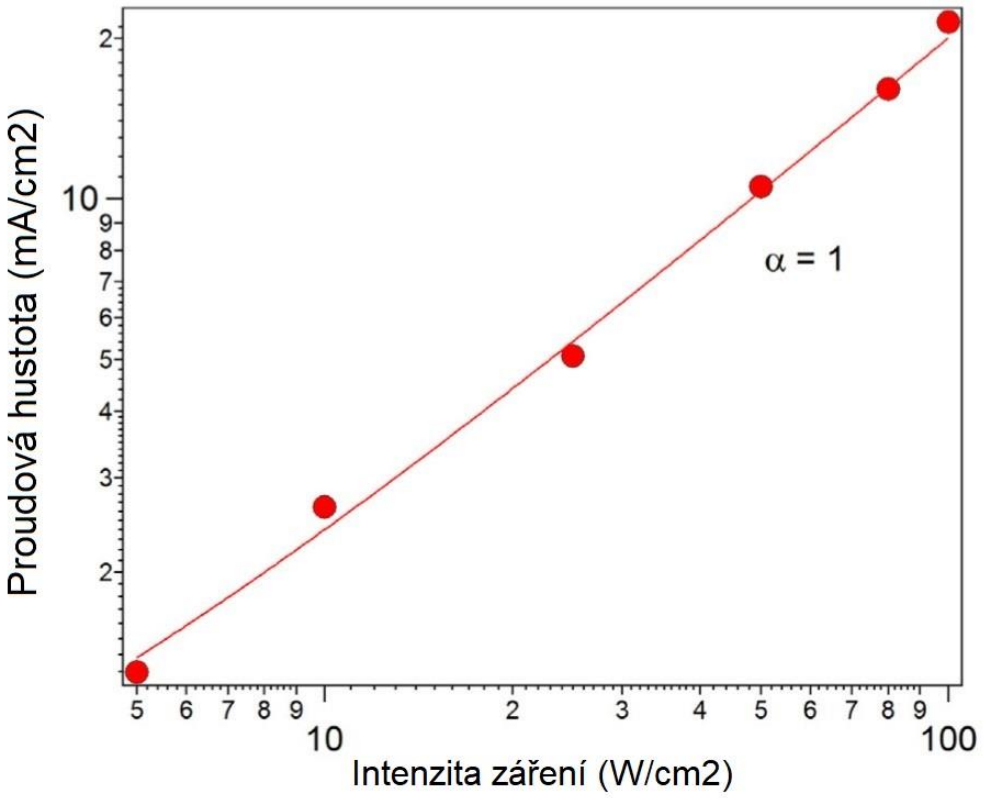
Tato metoda však představuje určitá omezení použití, protože je platná pouze tehdy, jsou-li ztráty nosičů náboje při zkratu zanedbatelné. Jinými slovy lze říct, že proces hromadění náboje by neměl být ovlivněn procesem rekombinace náboje. Před měřením odchylky transientního fotoproudu pro realizaci analýzy DK je potřeba zkontrolovat tři různá experimentální kritéria:

1. Závislost proudové hustoty (J_{SC}) na intenzitě světla (IS) musí odpovídat zákonu ($J_{SC} \sim IS^{\alpha}$), kde $\alpha = 1$, viz obr. 6.2. Tento výsledek znamená, že při zkratu nedochází k významným ztrátám náboje.
2. Odchylka transientního fotoproudu musí být podobná při různých úrovní osvětlení (obr. 6.3), protože náboje generované laserovým impulzem musí být nezávislé na intenzitě světla pozadí.
3. Odchylka transientního fotoproudu musí být rychlejší, než transientního fotonapětí (obr. 6.4), což znamená, že hromadění náboje je rychlejší než rekombinace náboje.

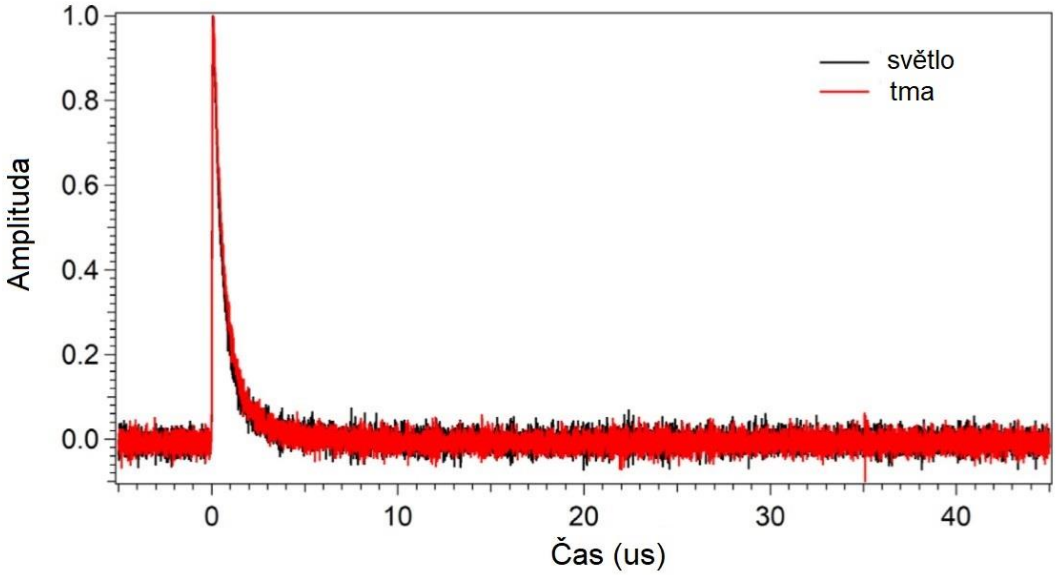
Jsou-li splněny všechny tyto požadavky, lze vypočítat DK solárního článku pro různé hodnoty napětí podle následujícího vztahu

$$dC(V_{OC}) = \frac{\Delta q}{\Delta V(V_{OC})} \qquad 6.2$$

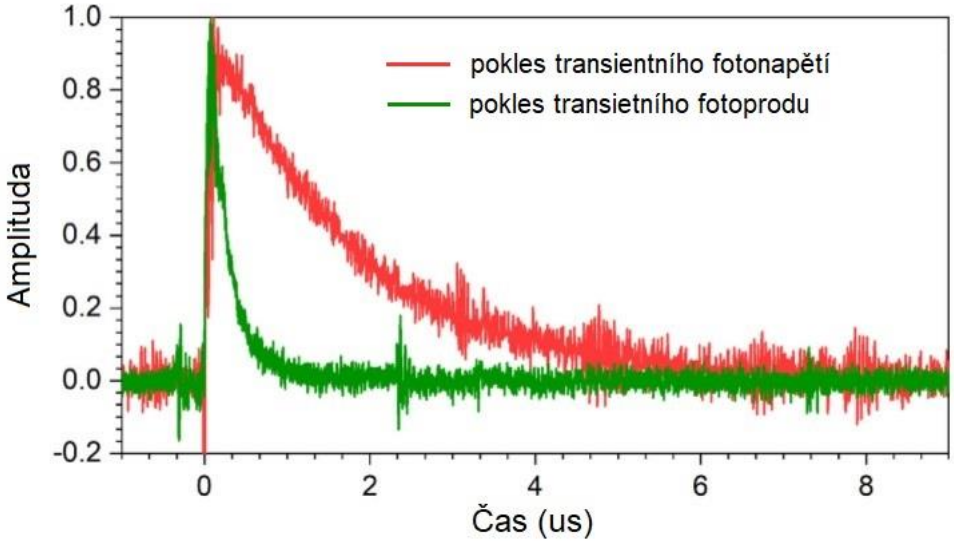
kde Δq je množství nosičů náboje vypočtených integrací odchylky transientního fotoproudu a ΔV je amplituda napětí vytvořená laserovým impulzem v ATF.



Obr. 6.2 Proudová hustota při různých intenzitách záření [20]



Obr. 6.3 Odchylka transientního fotoproudu za světla a za tmy [20]



Obr. 6.4 Srovnání odchylky transientního fotoproudu a ATF při osvětlení [20]

Extrakce náboje (EN) je alternativní metodou pro stanovení hustoty náboje, což je velká modulační technika, o které se bude diskutovat níže. Výhodou metody DK oproti EN je, že ji lze použít i v systémech s vysokou mírou rekombinace, kde odchylka transientního fotoproudu a pokles DK mají podobnou kinetiku, což znemožňuje úplnou extrakci všech nábojů. Pokud je však rekombinace náboje pomalejší než EN, měly by být výsledky metod DK a EN podobné.

6.1.1.3 Intenzitou modulovaný fotoproud a fotonapětí

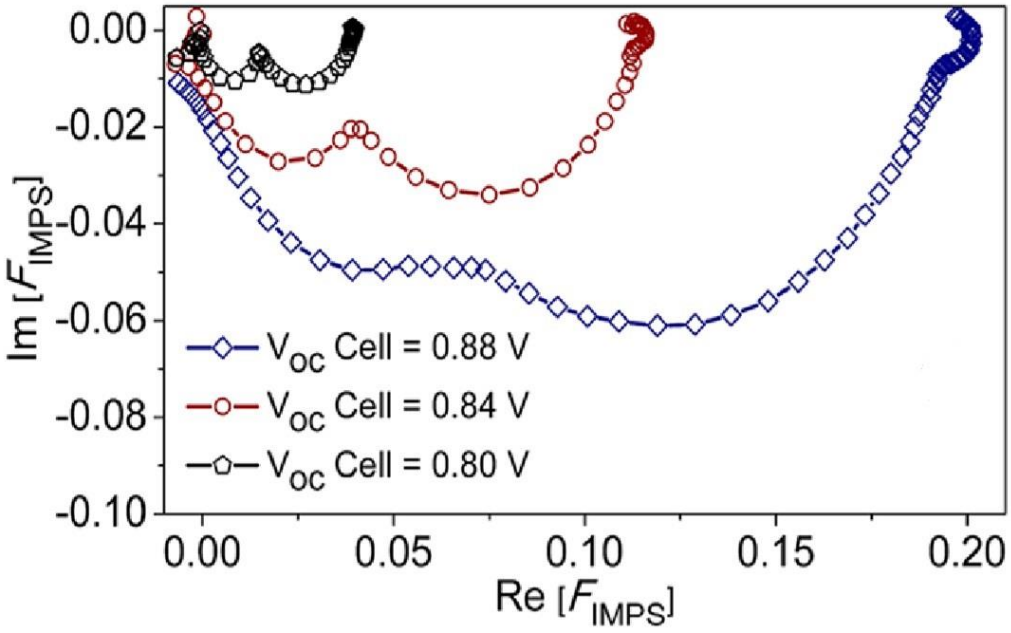
Analýzu perovskitových solárních článků lze provádět intenzitou modulovaných fotoproudů a fotonapětí (IMPS a IMVS). Tyto techniky používají k excitaci solárního článku zdroje světla, jejichž intenzita je modulována sinusovým signálem. Výsledná odezva solárního článku je analyzována zesilovačem nebo analyzátorem frekvenční odezvy, z čehož získáme amplitudu modulovaného signálu (fotonapětí nebo fotoproud) a fázový posun. Výsledné odezvy z IMPS i IMVS se zobrazují v komplexní rovině. Pokud je odezva u IMPS relativně jednoduchá (v komplexní rovině se projeví jako jeden půlkruh), lze časovou konstantu τ, která odpovídá rekombinaci a transportu elektronů přímo odvodit z frekvence f podle rovnice 6.3.

$$\tau_{IMPS} = \frac{1}{2\pi f_{IMPS}} \qquad 6.3$$

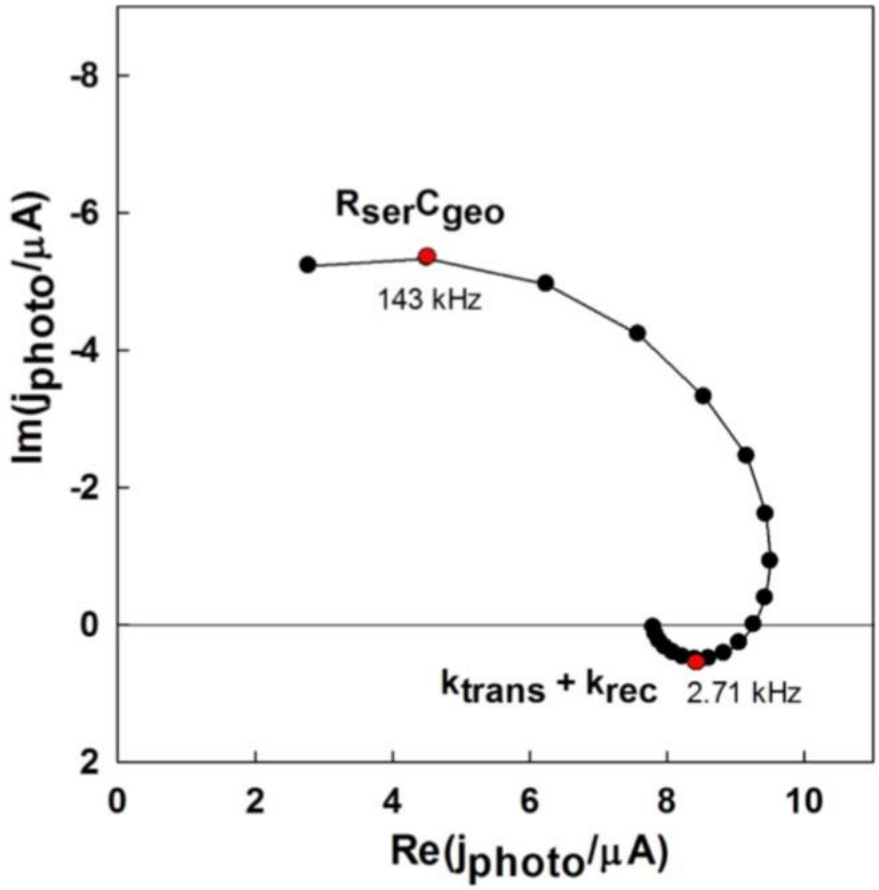
U IMVS platí stejný vztah s tím rozdílem, že časová konstanta odpovídá době rekombinace nosičů náboje viz rovnice 6.4.

$$\tau_{IMVS} = \frac{1}{2\pi f_{IMVS}} \qquad 6.4$$

Guillen a spol. při měření PSC s mezoporézní TiO_2 elektrodou vyhodnotili dva půlkruhy v komplexní rovině, oba ve stejném kvadrantu, což odpovídá dvěma různým transportním procesům v PSC, které se objevují při různých frekvencích (obr. 6.5) [42]. Naproti tomu Pockett a spol. vyhodnotili u PSC s rovinnou strukturou dva půlkruhy v protějších kvadrantech [43], jak je tomu na obr. 6.6. IMVS a IMPS poskytuje vhodný způsob stanovení doby rekombinace a transportu nosičů náboje bez nutnosti hledání ekvivalentního obvodu jako u elektrochemické impedanční spektroskopie.



Obr. 6.5 Měření IMPS perovskitového solárního článku pro tři různé intenzity světla [42]



Obr. 6.6 Měření IMPS perovskitového solárního článku s rovinnou strukturou [43]

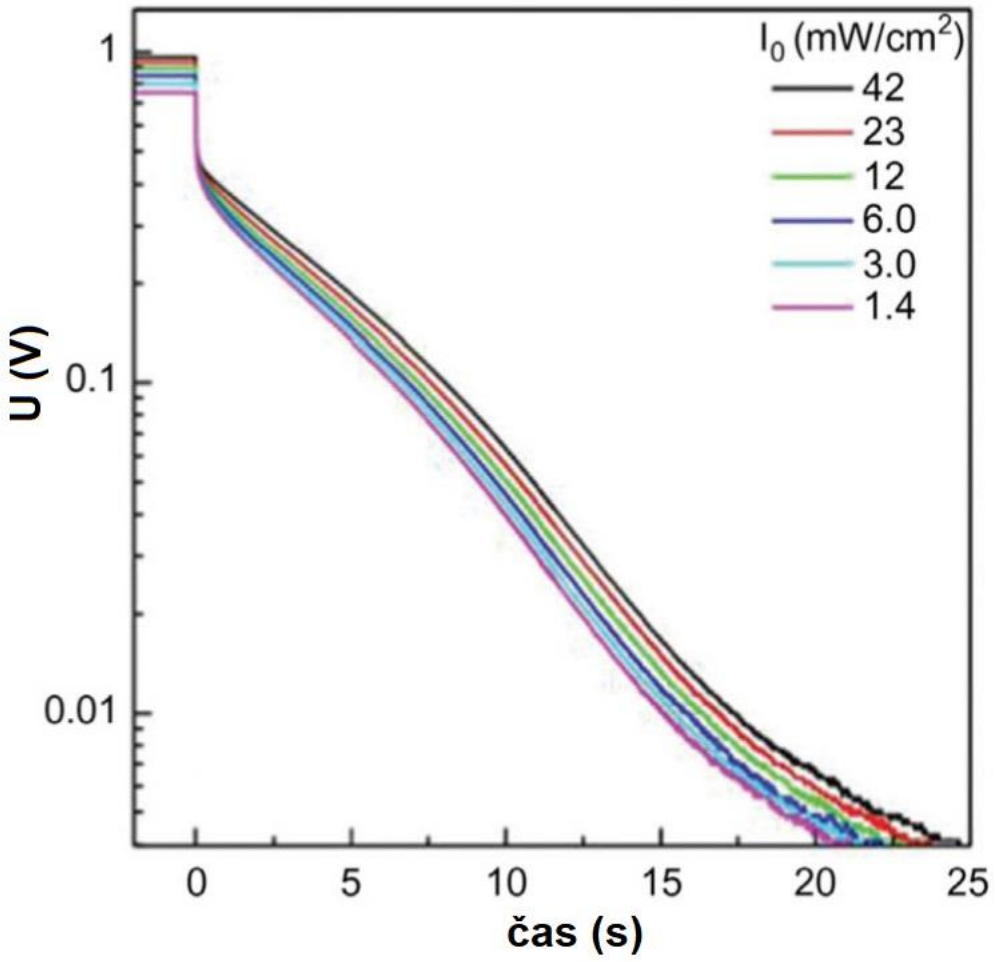
6.1.2 Velké modulační techniky

6.1.2.1 Vzestup a pokles napětí naprázdno

Obecný způsob, jak zkoumat rekombinaci nosičů náboje v solárních technologiích, je analýza poklesu transientního napětí naprázdno po vypnutí zdroje světla. Je užitečnou metodou pro perovskitové solární články, avšak jejich analýza je složitější. U DSSC bylo odvozeno, že doba života nosičů náboje lze vypočítat ze sklonu transientního napětí naprázdno (rovnice 6.5) [28].

$$\tau_n = -\frac{kT}{e}\left(\frac{dV_O}{dt}\right)^{-1} \qquad 6.5$$

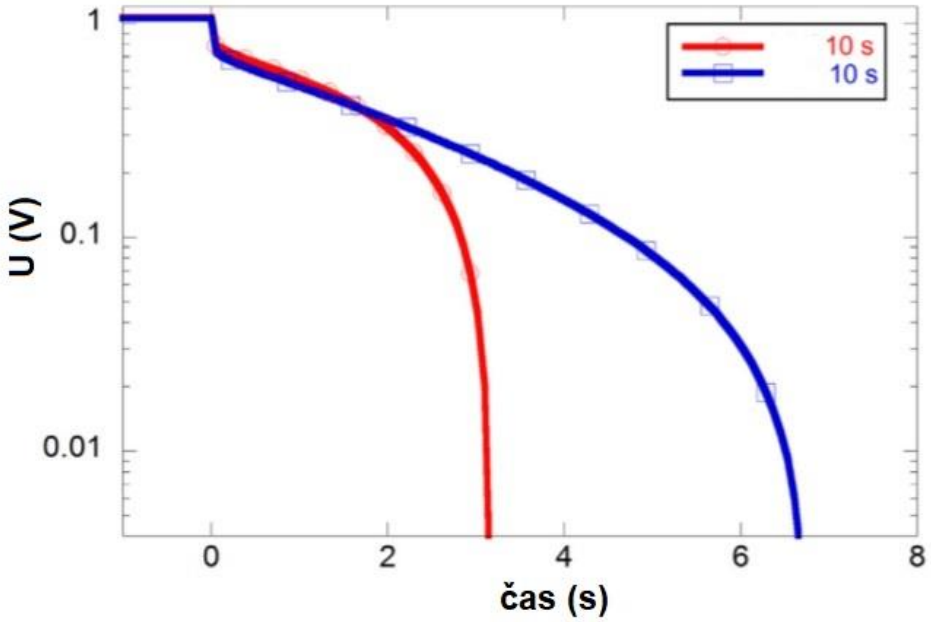
Výhodou této metody je to, že doba života elektronů může být stanovena v širokém rozsahu potenciálů během jediného měření. Toto měření může být také provedeno bez použití světla pomocí aplikace počátečního potenciálu před měřením poklesu napětí naprázdno.



Obr. 6.7 Analýza vzestupu a poklesu napětí naprázdno u planárního PSC [24]

Příklad měření vzestupu a poklesu napětí naprázdno jsou uvedeny na obr. 6.7. Vzestup i pokles napětí naprázdno mají dvě fáze, a to rychlou fázi v časovém měřítku od mikrosekund do milisekund a pomalou fázi od sekund po minuty. Pomalá část transientního napětí naprázdno byla na semi-logaritmickém grafu téměř lineární, což naznačuje, že kinetika se řídí kinetikou prvního řádu. Rychlá část odpovídá vybití geometrické kapacity přes rekombinační odpor, zatímco pomalá část souvisí s relaxací iontového náboje [20].

Bylo zjištěno, že vlnová délka světla má výrazný vliv na pokles transientního napětí [25], jak je znázorněno na obr. 6.8. Modré světlo vyvolalo mnohem pomalejší pokles napětí naprázdno v koncové části křivky než červené světlo. Předpokládá se, že tento účinek lze přisuzovat skutečnosti, že modré fotony mají přebytečnou energii vzhledem k zakázanému pásu perovskitu a že přebytečná energie může vést ke zvýšené dislokaci iontů [25]. Podrobnosti tohoto účinku a jeho závislost na složení perovskitu doposud nejsou známy.



Obr. 6.8 Analýza poklesu napětí naprázdno pro červenou a modrou vlnovou délku světla u PSC [20]

6.1.2.2 Extrakce náboje

Extrakce náboje (EN) je snadná a rychlá měřící metoda, při které je napětí naprázdno solárního článku stabilizované v určitém bodě VA charakteristiky. Po dosažení rovnovážného napětí naprázdno je solární článek přepnut do zkratu, přičemž je současně vypnut zdroj světla. Při zkratu se uplatňuje transientní proud v důsledku vybití solárního článku přes elektrody. Solární článek je umístěn před zdroj bílého modulovaného světla pro dosažení intenzity světla odpovídající napětí naprázdno použitého k měření poklesu transientního napětí. U PSC je stabilizace napětí naprázdno klíčovým parametrem vzhledem k existenci procesu iontové migrace, proto některé články vyžadují desítky sekund pro stabilizaci napětí naprázdno. Poté se vypne osvětlení a článek se zkratuje pomocí obvodu s malým odporem (obvykle 50 Ω). Solární článek je také připojen k osciloskopu pro sledování změn napětí v čase. Podle Ohmova zákona lze úbytek napětí převést na náboj integrací transientního napětí v čase. Je důležité zdůraznit, že metoda EN extrahuje veškerý náboj, bez rozdílu (ionty i elektrony), přítomný v solárním článku při daném napětí. Důležité je, že extrakce náboje musí být rychlejší než rekombinace, aby se zabránilo ztrátám náboje dříve, než je článek zkratován. Méně často používanou, ale také uplatnitelnou metodou, lze metodu EN provést ne pomocí světla, ale přivedením stejnosměrného napětí na solární článek, která se nazývá extrakce náboje za tmavých podmínek [26].

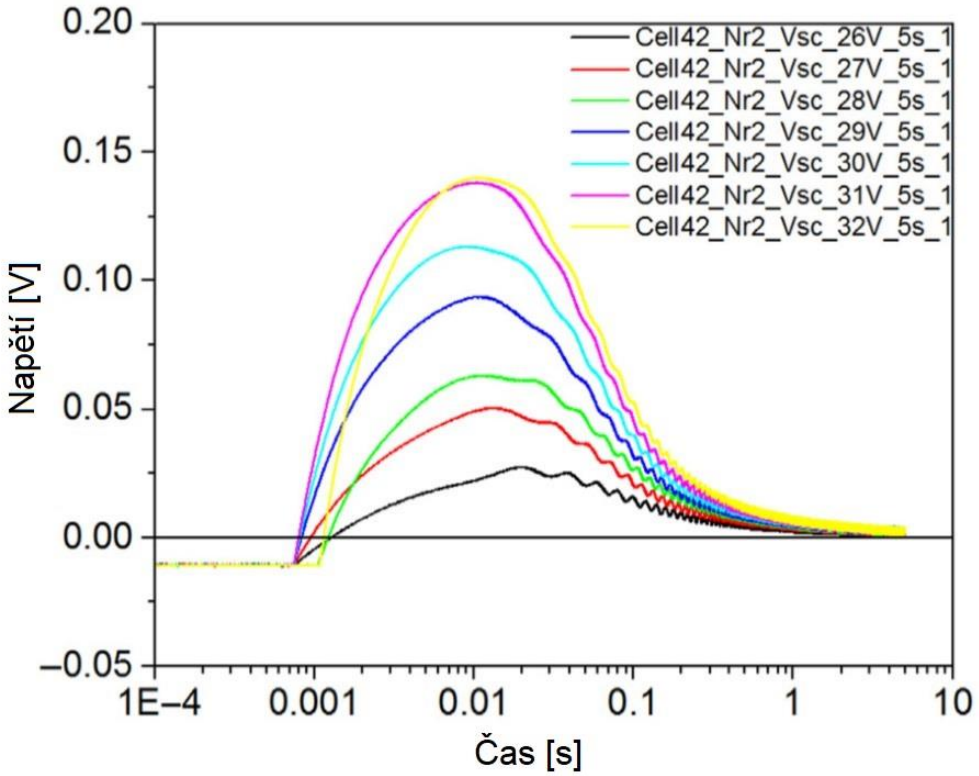
K výpočtu náboje se použije integrace transientního proudu podle rovnice 6.6,

$$Q = \frac{1}{R} \int_{t=0}^{t=t} U(t)dt \qquad 6.6$$

kde *Q* je náboj, *R* je odpor a *U(t)* je hodnota napětí měřená v daném čase.

6.1.2.3 Proudové přerušení napětí

Metoda proudového přerušení napětí je podobná metodě extrakce náboje s tím rozdílem, že místo proudu je napětí „extrahováno“ ze solárního článku. Boschloo a spol. vyvinuli tuto metodu pro DSSC s cílem získat informace o Fermiho hladině mezoporézního materiálu za podmínek zkratu [27]. Solární článek je osvětlen a zároveň jsou zkratovány jeho elektrody. Potom se současně vypne zdroj osvětlení a solární článek se rozpojí do stavu otevřeného obvodu. Zkoumá se průběh transientního napětí. Nosiče náboje, které zbyly v solárním článku, se budou pohybovat směrem k selektivním elektrodám a vytvoří potenciál, který následně v důsledku rekombinace nosičů náboje klesá. Příklad metody proudového přerušení napětí pro PSC s obrácenou strukturou je znázorněn na obr. 6.9. PSC byl držen po dobu 5 s ve zkratu při osvětlení zdrojem světla s různou intenzitou. Následně byl vypnut zdroj světla a současně byl PSC přepnut do stavu otevřeného obvodu. Maximální napětí se zaznamenalo několik milisekund po přepnutí.



Obr. 6.9 Příklad metody proudového přerušení napětí. Průběh transientního napětí pro PSC po přerušení proudu [20]

6.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie (IS) je diagnostická metoda pro zkoumání chemicko-fyzikálních vlastností různých druhů materiálů. Principem je zavedení slabého elektrického signálu (napětí nebo proudu) a následné měření odezvy za účelem získání užitečné informace. Metoda impedanční spektroskopie se dělí na elektrochemickou a veškeré ostatní [8]. Používá se pro analýzu elektrochemických systému, jako jsou baterie, palivové články nebo solární články. U solárních článků lze použít pro vyhodnocení tloušťky depletiční vrstvy a defektů kolem PN přechodů. Impedanční spektroskopie poskytuje informaci nejen pro klasifikaci poruchových stavů, ale také pro intenzitu poruch [7].

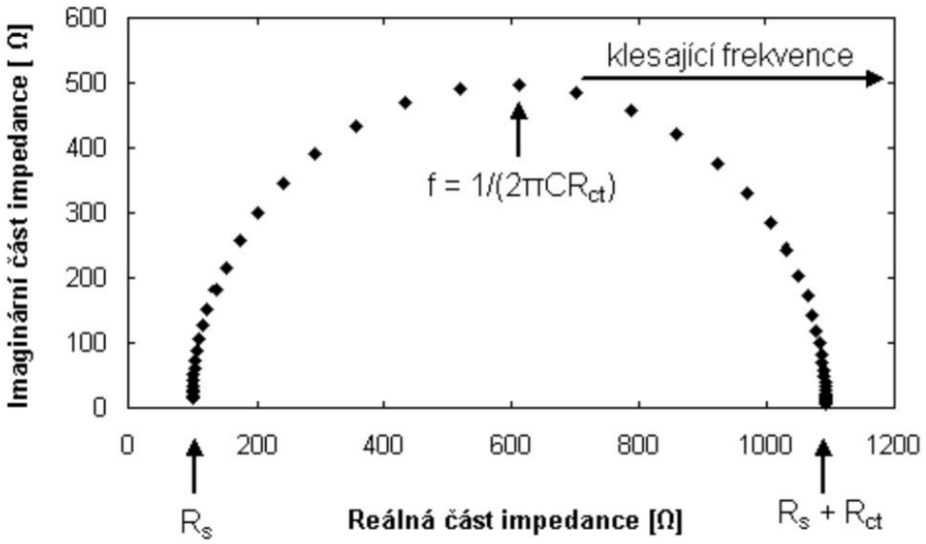
6.2.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je používána především ke kvalitativnímu popisu elektro-chemického chování systému a obvykle je kombinována s dalšími technikami. Zabývá se měřením a analýzou materiálů, ve kterých silně dominuje iontová vodivost [8]. Výhodou EIS je, že poskytuje komplexní popis elektrochemického chování zkoumaného systému [6]. Při měření je na elektrody dodáno střídavé napětí a měří se proudová odezva. V průběhu měření se mění frekvence střídavého napětí s časem. Frekvence se vkládají buď postupně, nebo superpozicí více frekvencí. Pro oddělení jednotlivých složek signálu slouží Fourierova transformace.

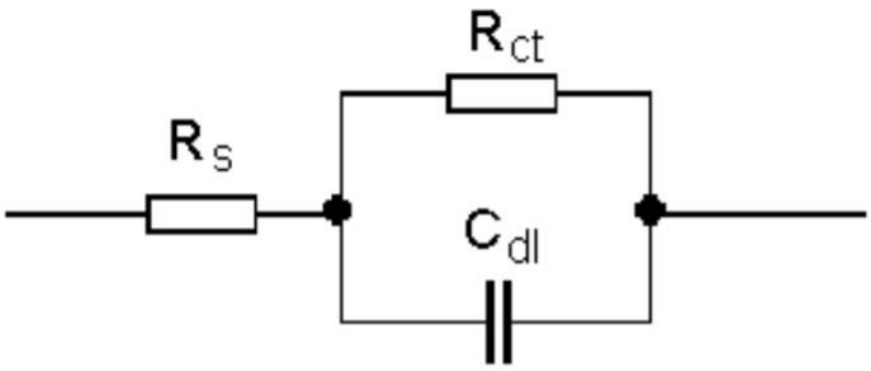
Měří se odpor systému, který se mění podle frekvence a nazývá se impedance. Impedance je vyjádřená pomocí komplexních čísel, které obsahují reálnou a imaginární složku. Přiměření výsledných dat se hledá tzv. ekvivalentní obvod popisující chování systému. Ekvivalentní obvod by měl mít co nejmenší počet prvků a skládá se z paralelních a sériových kombinací rezistorů, kondenzátorů a cívek. Jednotlivé prvky nacházející se v ekvivalentním obvodu popisují chování elektrochemického systému a ovlivňují průběh měřeného proudu (potenciostatické EIS) nebo napětí (galvanostatická EIS). Impedanci každého prvku lze popsat rovnicí a na základě pravidel pro sériovou a paralelní kombinaci impedancí lze stanovit matematický popis chování systému, jehož parametry jsou určovány při regresi experimentálních dat [6]. Při regresní analýze může nastat situace, kdy určité kombinace prvků jsou z matematického hlediska totožné, a přitom ekvivalentní obvody popisují jiný systém. Pro jejich rozlišení je EIS nutné kombinovat s jinými metodami.

Pro grafické zobrazení výsledků EIS analýzy existuje několik nástrojů, z nichž každý vyzdvihuje jiný rys systému. Mezi tyto nástroje patří nejčastěji tzv. Nyquistův graf a Bodeův graf. Nyquistův graf zobrazuje reálnou a imaginární složku impedance. V grafu se přímo nezobrazuje frekvence. U Bodeova grafu se zobrazuje absolutní hodnota impedance nebo fázový posun proti frekvenci, která je vynášena v logaritmickém měřítku.

Příklad Nyquistova grafu je na obr. 6.10, který zobrazuje odezvu tzv. Randlesovy cely s obvodovým zapojením na obr. 6.11. Při vysokých frekvencích má kondenzátor vlastnosti vodiče a celková impedance se rovná pouze odporu R_s. Při nízkých frekvencích představuje kondenzátor izolant a celková impedance je pak rovna součtu odporu R_s a R_{ct}. Odpor k přenosu náboje R_{ct} mění hodnotu odpovídající velikosti půlkružnice. V Nyquistově grafu se změna kapacity projeví jako změna rozložení bodů po půlkružnici [6].



Obr. 6.10 Nyquistův graf pro Randlesovu celu [6]



Obr. 6.11 Obvodové zapojení pro Randlesovu celu [6]

6.3 Zatěžovací charakteristika

VA charakteristika solárního článku, kde se napětí a proud mění podle připojené zátěže při konstantním osvětlení, se nazývá zatěžovací charakteristika. Poměr mezi proudem a napětím je v každém bodě VA charakteristiky odlišný, proto je pro různé pracovní body nutný proměnný zatěžovací odpor [5]. Rozsah odporu je od rozpojeného obvodu, kde se měří napětí naprázdno U_{OC} po zkratovaný obvod, kde se měří proud nakrátko I_{SC}. V tomto optimálním bodě dodává solární článek maximální výkon podle vztahu

$$P_{mpp} = I_{mp} \cdot U_{mp} \qquad 6.7$$

kde I_{mp} a U_{mp} je elektrický proud resp. napětí, při kterém článek dodává maximální odebíraný výkonu.

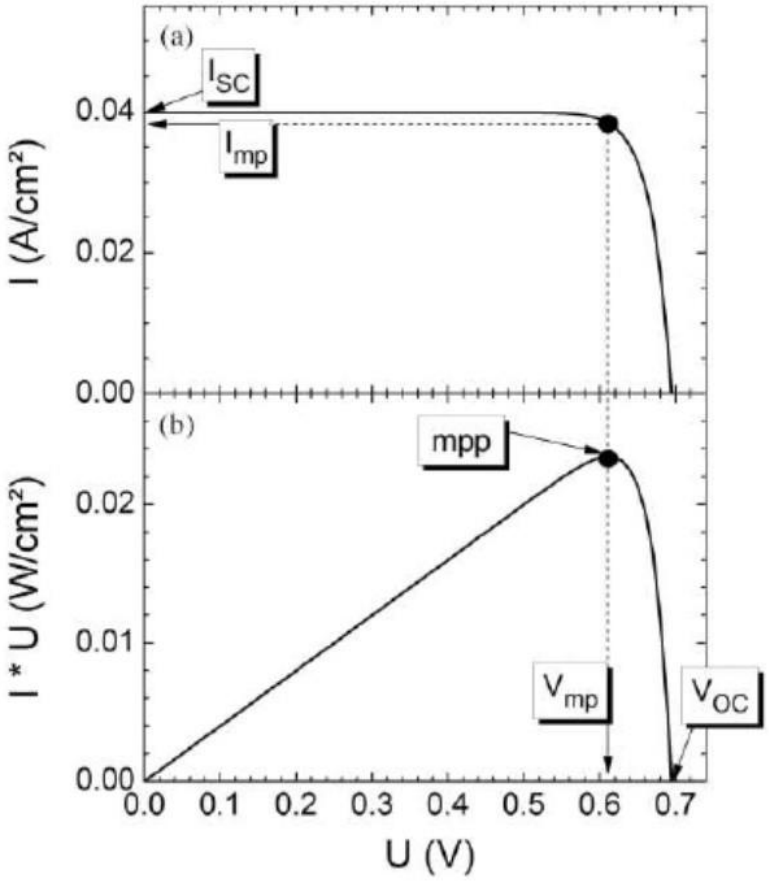
Pro posouzení kvality solárního článku slouží fill faktor *FF*, který lze odvodit ze zatěžovací charakteristiky a je definován jako poměr mezi maximálním výkonem a součinem mezi napětím naprázdno a proudem nakrátko.

$$FF = \frac{P_{mpp}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \qquad 6.8$$

Dalším parametrem rozhodujícím pro výrobní náklady a udržitelnost je účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou definovaná vztahem

$$\eta = FF \cdot \frac{I_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{sun}} \qquad 6.9$$

kde P_{sun} je výkon slunečního světla, při kterém je solární článek osvětlen.



Obr. 6.12 Příklad zatěžovací charakteristiky [5]

6.4 Vliv vlnové délky na citlivost solárních článků

Spektrální odezva je klíčový parametr solárních článků. Z principu jde o citlivost solárního článku na různé vlnové délky dopadajícího záření. Matematicky se popisuje jako poměr zkratového proudu I_{SC} a výkonu světelného zdroje P o vlnové délce λ.

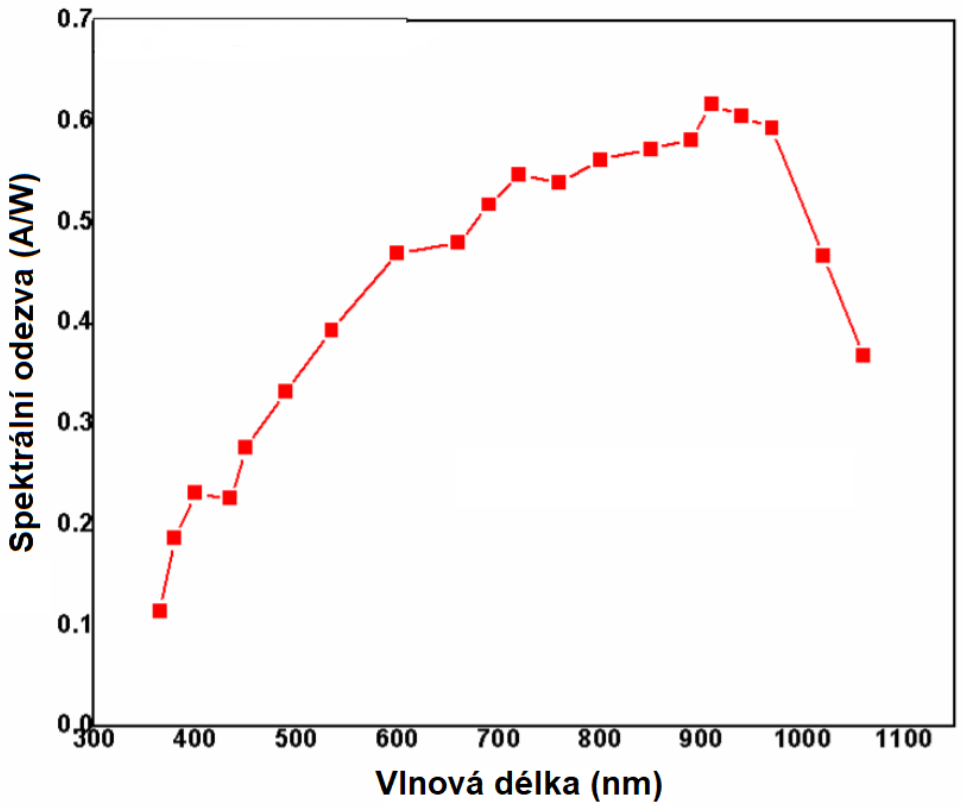
$$SR = \frac{I_{SC}(\lambda)}{P(\lambda)} \tag{6.10}$$

Dalším parametrem pro formulaci citlivosti solárních článků je vnější kvantová účinnost EQE, která vyjadřuje poměr mezi počtem dopadajících fotonů a počtem elektronů, které jsou vygenerovány dopadem těchto fotonů na povrch solárního článku. Matematický se popisuje následovně

$$EQE = \frac{1}{q} \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot \frac{I_{SC}(\lambda)}{P(\lambda)} \tag{6.11}$$

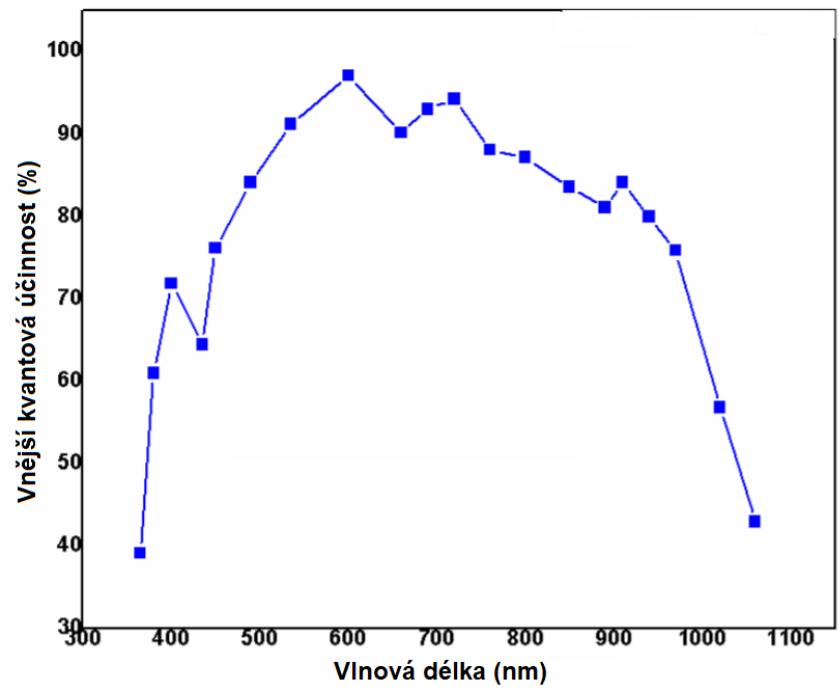
kde q je elementární náboj, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla a λ je vlnová délka dopadajícího záření.

Spektrální odezva monokrystalického křemíkového solárního článku při pokojové teplotě pro rozsah vlnových délek od 350 do 1100 nm je znázorněna na obr. 6.13. Spektrální odezva je pozorována pro vlnové délky od 350 do 890 nm. Maximální hodnota spektrální odezvy je dosažena při 890 nm. Za tímto maximem hodnota odezvy prudce klesá. Minimální okrajové hodnoty jsou zaznamenány pro vlnové délky 1100 nm a 350 nm. Výsledkem pozorování jsou různé vrcholy spektrální odezvy křemíkového solárního článku, které jsou způsobeny různou koncentrací dotace křemíku.



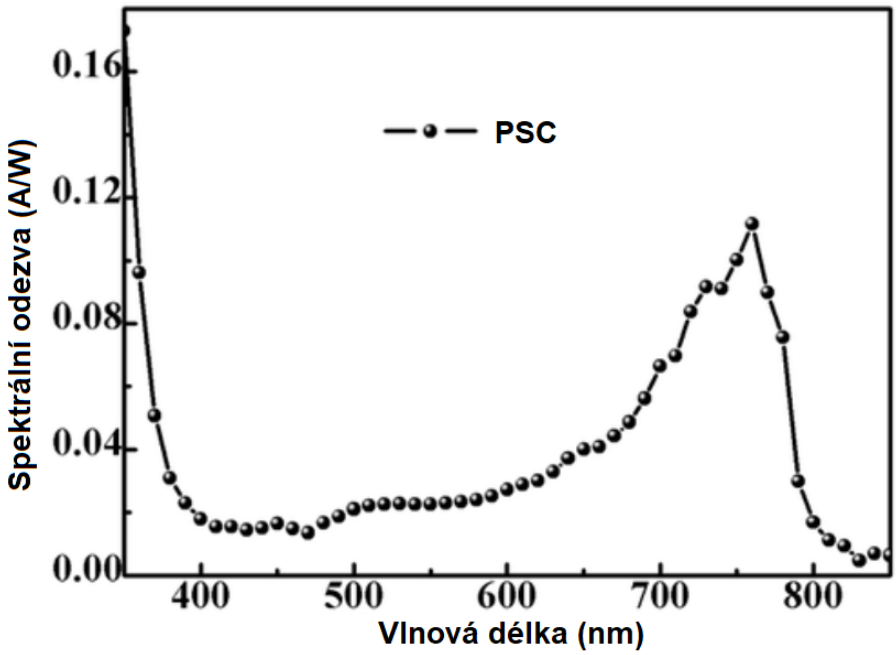
Obr. 6.13 Spektrální odezva křemíkového solárního článku [16]

Vnější kvantová účinnost monokrystalického křemíkového solárního článku při pokojové teplotě pro rozsah vlnových délek 350 až 1100 nm je uvedena na obr. 6.14. Na počátku měření se EQE zvyšuje společně s vlnovou délkou a dosahuje svého maxima při vlnové délce 590 nm. Od svého maxima se EQE pomalu snižuje až do 970 nm a poté rychle klesá v důsledku účinků rekombinace a optických ztrát vlivem odrazů.



Obr. 6.14 Vnější kvantová účinnost EQE křemíkového solárního článku [16]

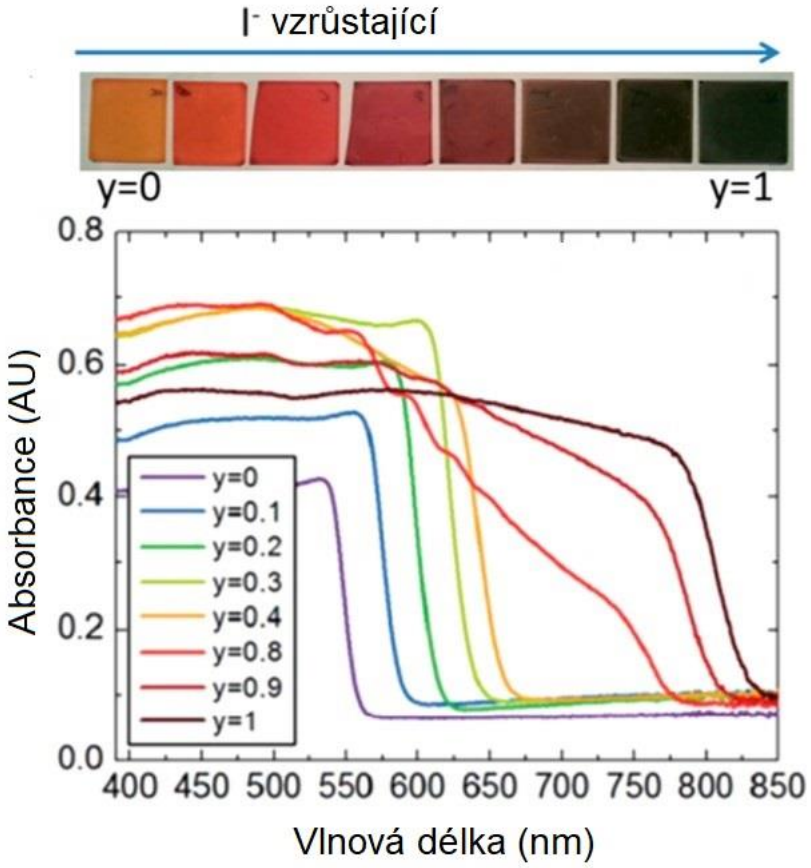
Na obr. 6.15 je zřejmě pozorovatelné, že spektrální odezva pro perovskitový solární článek o složení $CH_3NH_3PBI_3$ pozvolna stoupá od vlnové délky 550 nm a prudce klesá od vlnové délky 750 nm, blízko energie odpovídající zakázanému pásu tohoto perovskitu.



Obr. 6.15 Spektrální odezva perovskitového solárního článku $CH_3NH_3PBI_3$ [17]

Závislost absorbance na vlnové délce záření pro halogenidové perovskity vykazuje velkou variabilitu, která přímo souvisí s druhem a molárním poměrem halogenidů (I, Br, Cl) přítomných ve struktuře. Halogenidové perovskity mají strukturu iontových krystalů, které vykazují vlastnosti polovodičů [18]. Iontová a polovodičová povaha halogenidového perovskitu umožňují změnu šířky zakázaného pásma a absorbance změnou halogenidových iontů. Vlnovou délku odpovídající hraně prudké změny absorbance resp. šířku zakázaného pásu lze ovlivnit změnou molárního poměru I a Br, nebo Cl a Br [18]. Na obr. 6.16 je závislost absorbance na vlnové délce pro perovskit s chemickým vzorcem $HC(NH_2)_2PbBr_{1-y}I_y$, kde y = 0 až 1.

Pokud přidáme jodidové ionty do perovskitové struktury, bude se absorbance posouvat od vlnové délky cca 550 nm, která odpovídá struktuře obsahující pouze ionty bromu (y = 0), do 830 nm, kde se uplatňují pouze jodidové ionty (y=1). Z obr. 6.16 je zřejmé, že halogenidové perovskity mají vynikající absorbanci ve viditelné oblasti spektra.



Obr. 6.16 Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorec $HC(NH_2)_2PbBr_{1-y}I_y$, kde y = 0 až 1 [18]

7. PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem měření je vyhodnotit časové konstanty τ, které odpovídají době života nosičů náboje v perovskitových monokrystalech. K měření perovskitových monokrystalů byly použity dvě měřící sestavy, od firmy Zahner a Solartron. Z naměřených dat se vyhodnotily časové konstanty. Perovskitové monokrystaly byly vyrobeny na Fakultě chemické VUT v Brně. Naměřené data poslouží pro výzkum vlastností perovskitových monokrystalů.

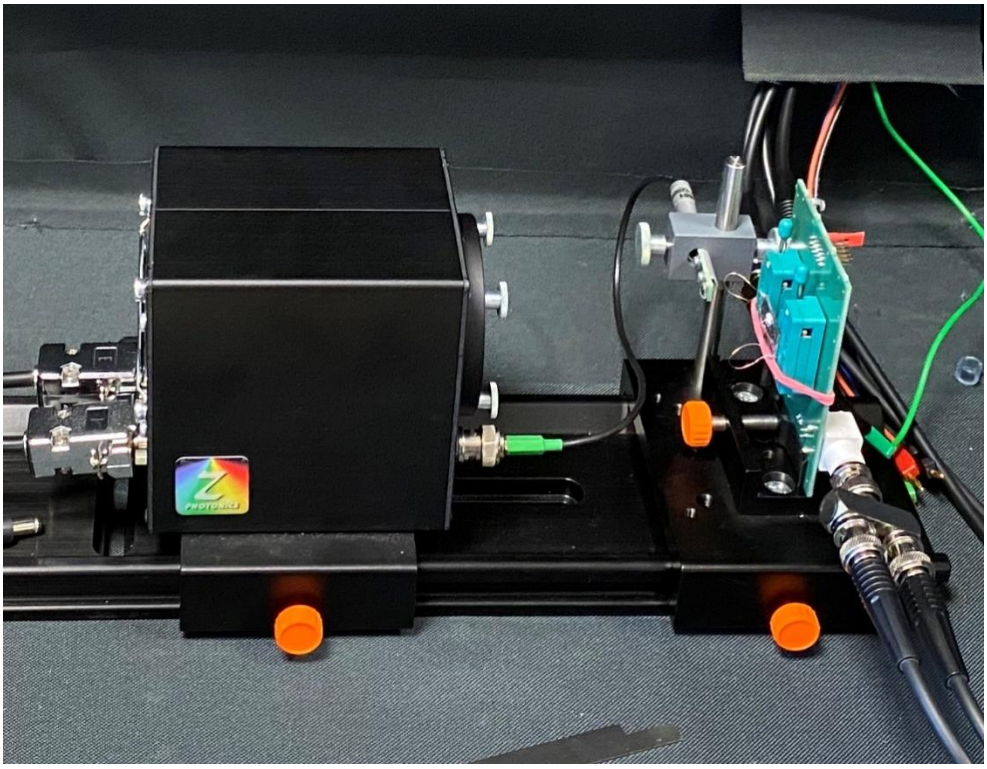
7.1 Měřící sestava CIMPS Zahner

Speciálně navržená měřící sestava CIMPS od firmy Zahner je určena pro výzkum dynamických fotoelektrických dějů, které probíhají uvnitř solárních článků. Umožňuje měření impedanční spektroskopie, cyklické voltametrie, statická měření závislosti proudu nebo napětí na intenzitě osvětlení, měření zatěžovacích charakteristik a IMPS/IMVS.

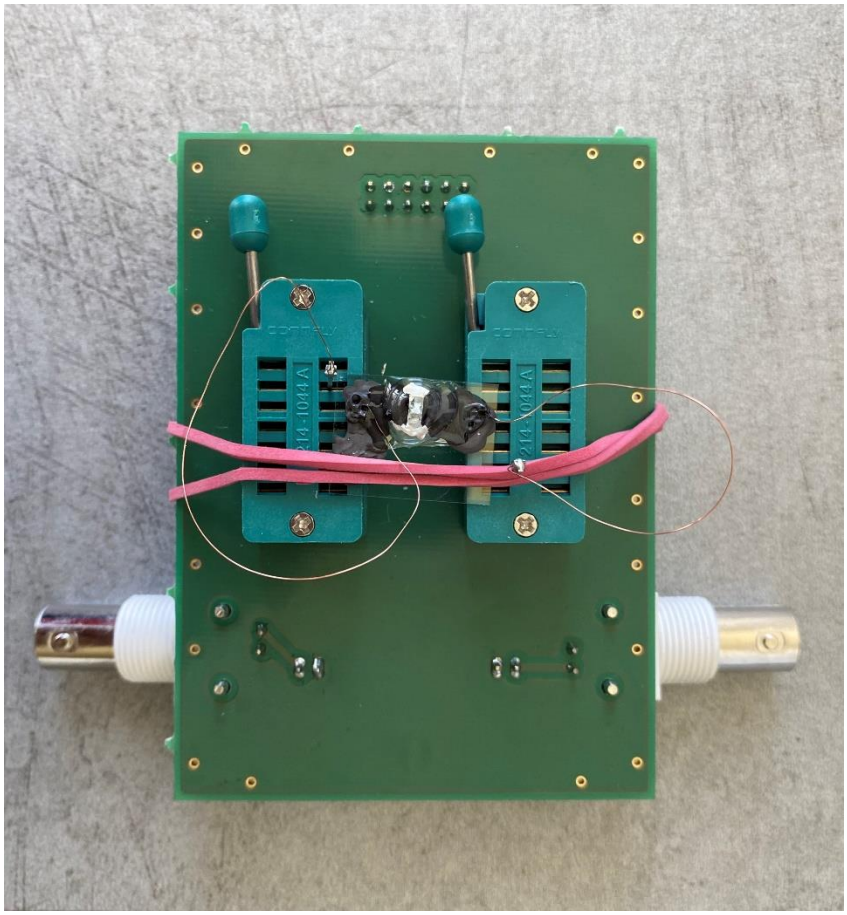
Měřící sestava obsahuje potenciostat Zahner PP210, který ovládá zdroj světla. Pro zajištění správné hodnoty intenzity světla je dopadající světlo kontrolováno fotodiodou a zpětnovazebním obvodem. Zpětnovazební smyčka kompenzuje kolísání světelného zdroje a zaručuje dlouhodobou stabilitu intenzity světla nezbytnou pro delší dobu měření. Obsluha měření se provádí pomocí programu Thales, který umožňuje nastavit přímo intenzitu světla, nebo napětí na světelném zdroji. K měřící soustavě lze připojit celá řada světelných zdrojů od firmy Zahner. Pro správnou kalibraci světelných zdrojů je nutné přiložit příslušný kalibrační soubor. Napětí na světelném zdroji lze modulovat sinusovým napětím. Pro měření elektrických veličin obsahuje sestava multimetr, který se připojuje na měřený vzorek.

Účelem měřící sestavy CIMPS Zahner je poskytnout zdroj světla, který osvětluje perovskitové monokrystaly, přičemž se světelný zdroj periodicky zapíná a vypíná. Měření proto probíhá za světla a za tmy. Perioda osvětlení se nastavuje v řádu hodin. Měřený vzorek je umístěn do tmavé komory pro dosažení absolutní tmy a upevněn do nástavce, který umožňuje pomocí jezdce nastavit vzdálenost mezi vzorkem a světelným zdrojem (obr. 7.2). Na obr. 7.3 je perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ upevněný do nástavce. Měřené vzorky byly osvětleny zdrojem bílého světla WLR02 s vlnovou délkou 608 nm a rozptylem vlnových délek 104 nm.

Obr. 7.1 Měřící sestava CIMPS od firmy Zahner



Obr. 7.2 Měřený vzorek (vpravo) umístěný před světelný zdroj (vlevo)



Obr. 7.3 Perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ upevněný do nástavce

7.2 Měřící sestava Modulab Solartron

ModuLab od firmy Solartron je všestranný testovací systém pro měření parametrů materiálů, který je schopný měřit dielektrické a izolační materiály s velmi vysokou impedancí nebo nízkou kapacitou. Systém se skládá z řady modulů, které jsou sloučeny do jedné kompaktní skříně. Jednotlivé moduly jsou uspořádány do skupin. Každá skupina modulů obsahuje materiálový modul MAT, který zajišťuje měření stejnosměrného proudu. Existuje celá řada volitelných typů modulů. Každá skupina může obsahovat pouze jeden modul každého typu. Jedná se o ampérmetry, vzorkovací a referenční moduly a analyzátory frekvenční odezvy. Každá skupina modulů ve skříni může provádět měření vzorku samostatně, což umožňuje měřit více vzorků současně. Moduly v každé skupině spolu navzájem komunikují prostřednictvím základní desky a některé z nich jsou připojeny k ethernetovému rozbočovači, který je rovněž namontován ve skříni, což umožňuje připojit měřící systém k externímu počítači se softwarem ModuLab XM. Moduly jsou namontovány do slotů ve skříni a lze je vyjmout a vyměnit podle popisu v instalační příručce.

Obr. 7.4 Zapojení materiálového modulu MAT pro měření cyklické voltametrie

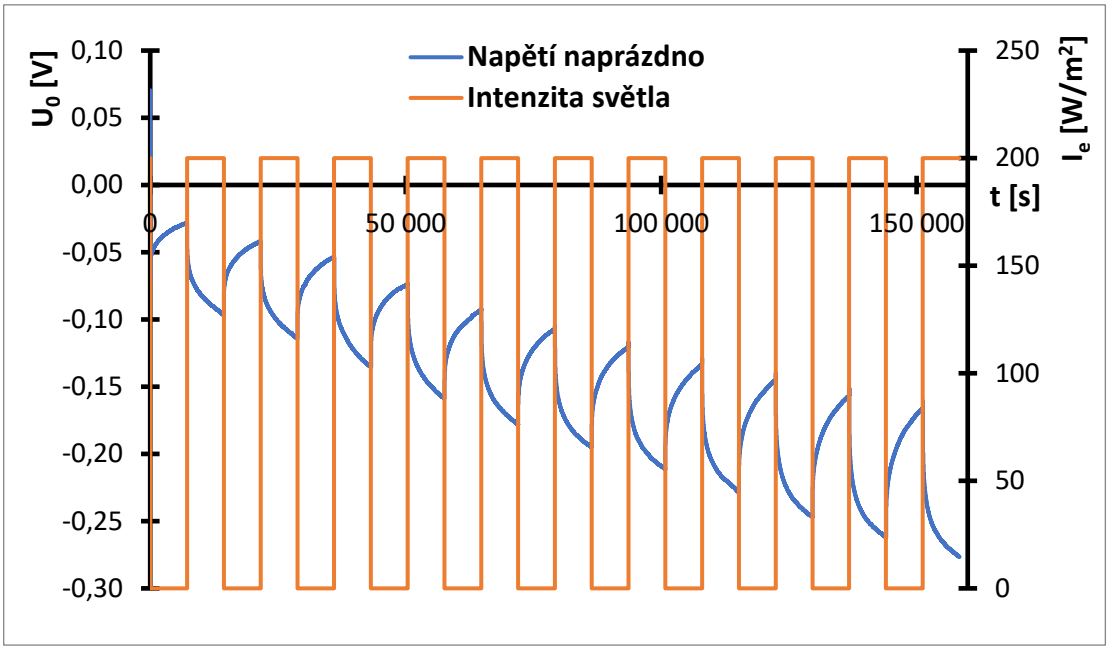
Pro měření perovskitových monokrystalů byl použit materiálový modul MAT, viz obr. 7.4. Perovskitové monokrystaly se měřily metodou cyklické voltametrie. Měření bylo provedeno v časové oblasti, přičemž se měřilo napětí naprázdno na perovskitových monokrystalech při periodickém zapínání a vypínání zdroje osvětlení, což zajišťuje měřící sestava CIMPS Zahner. Měření cyklické voltametrie umožňuje i měřící sestava CIMPS. Problémem je, že tato měřící sestava nebyla schopná uložit dostatečné množství naměřených dat. Doba měření perovskitových krystalů byla v řádu desítek hodin. Pro úsporu dat probíhalo měření napětí naprázdno každou sekundu.

7.3 Zpracování naměřených dat

Měřenými vzorky byly perovskitové monokrystaly, které byly vyrobeny na Fakultě chemické VUT v Brně. Z naměřených časových průběhů napětí naprázdno se určily časové konstanty τ, které odpovídají době života nosičů náboje. Vyhodnocené časové konstanty byly porovnány mezi jednotlivými měřenými vzorky.

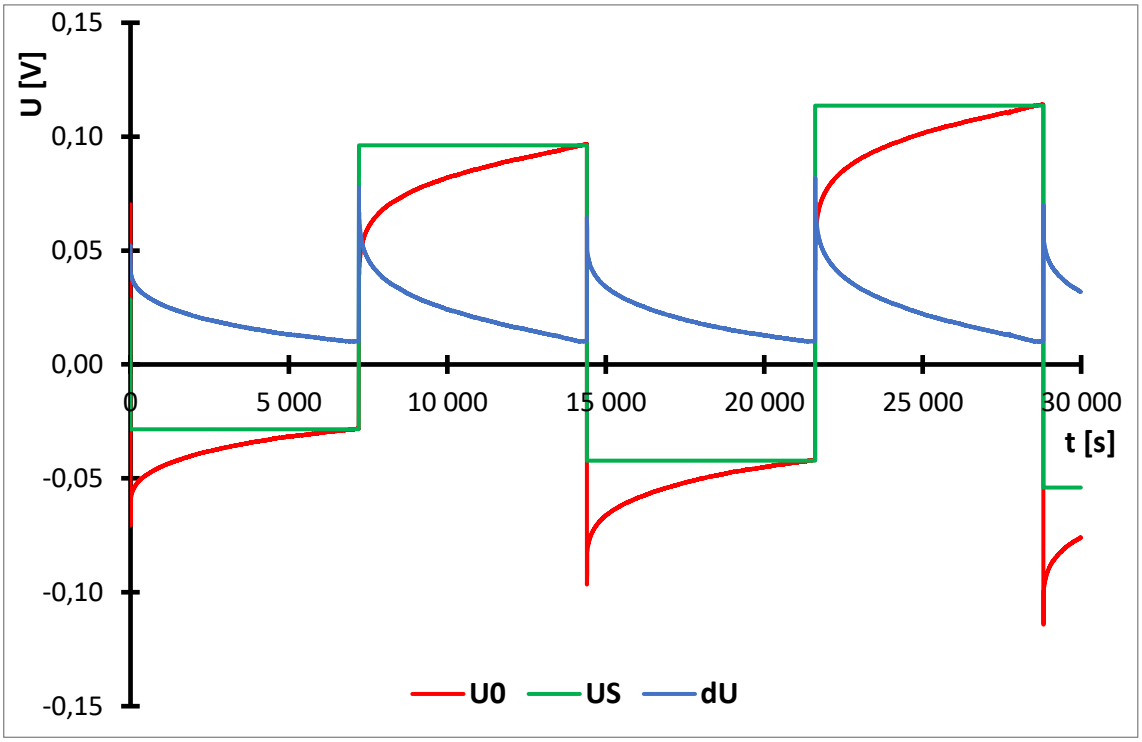
7.3.1 Perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$

Průběh napětí naprázdno U_0 a intenzity světla I_e v čase t pro perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$ je na obr. 7.5. Z grafu lze pozorovat, že při skokové změně intenzity světla se napětí naprázdno ustaluje na nové hodnotě. Z obr. 7.5 je zjevné, že hodnoty napětí naprázdno se zvyšují pravděpodobně vlivem polarizace světla.



Obr. 7.5 Závislost intenzity světla a napětí naprázdno v čase pro perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$

Tyto odezvy napětí naprázdno se upravily tak, že byly odečteny od ustálené hodnoty napětí naprázdno. Ustálená hodnota napětí naprázdno U_S odpovídá minimálním resp. maximálním hodnotám napětí naprázdno v jednom cyklu. Na obr. 7.6 je zobrazen průběh ustálené hodnoty napětí naprázdno U_S (zelená křivka), odezva napětí naprázdno U_0 vlivem skokové změny intenzity světla (červená křivka, impulzy jsou otočený tak, aby byly orientovány ve stejném směru) a modrá křivka představuje rozdíl mezi ustálenou hodnotou napětí naprázdno a odezvou napětí naprázdno ΔU (rozdíl mezi zelenou a červenou křivkou) v čase.



Obr. 7.6 Průběh ustálené hodnoty napětí U_S, odezvy napětí naprázdno U_0 a rozdílů těchto napětí ΔU v čase pro perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$

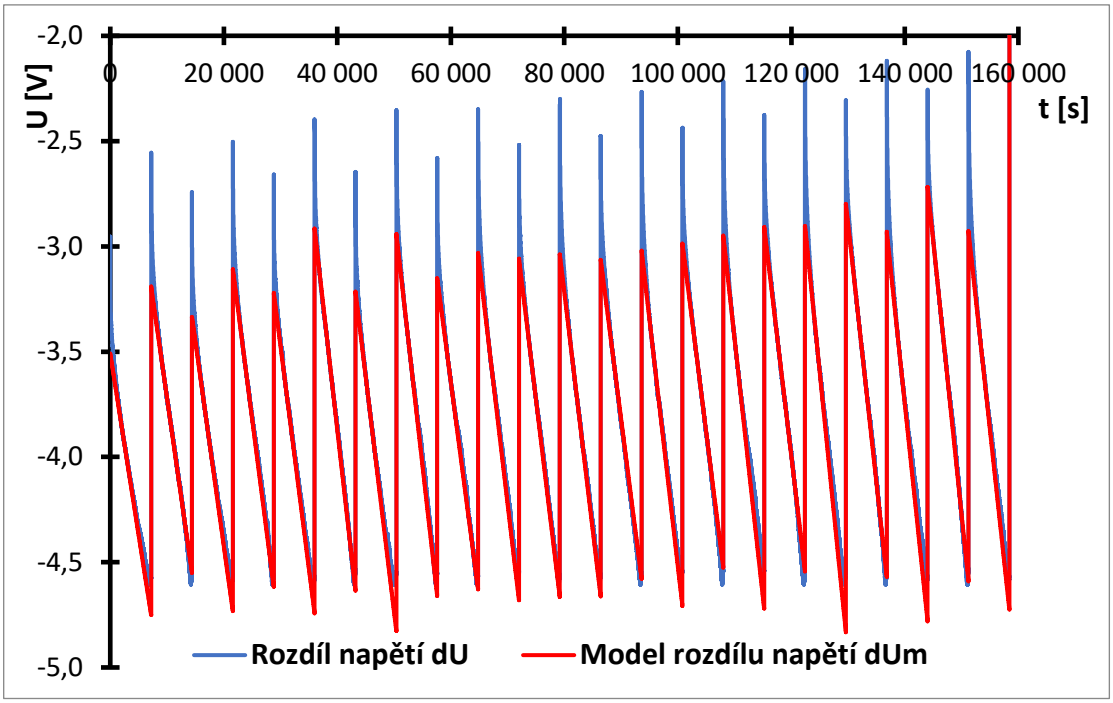
Průběh napětí ΔU z obr. 7.6 v jednom cyklu má exponenciální charakter a lze popsat pomocí rovnice 7.1

$$\Delta U = U_S \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad 7.1$$

kde τ je časová konstanta. Rovnici zlogaritmujeme a upravíme do následujícího tvaru rovnice 7.2.

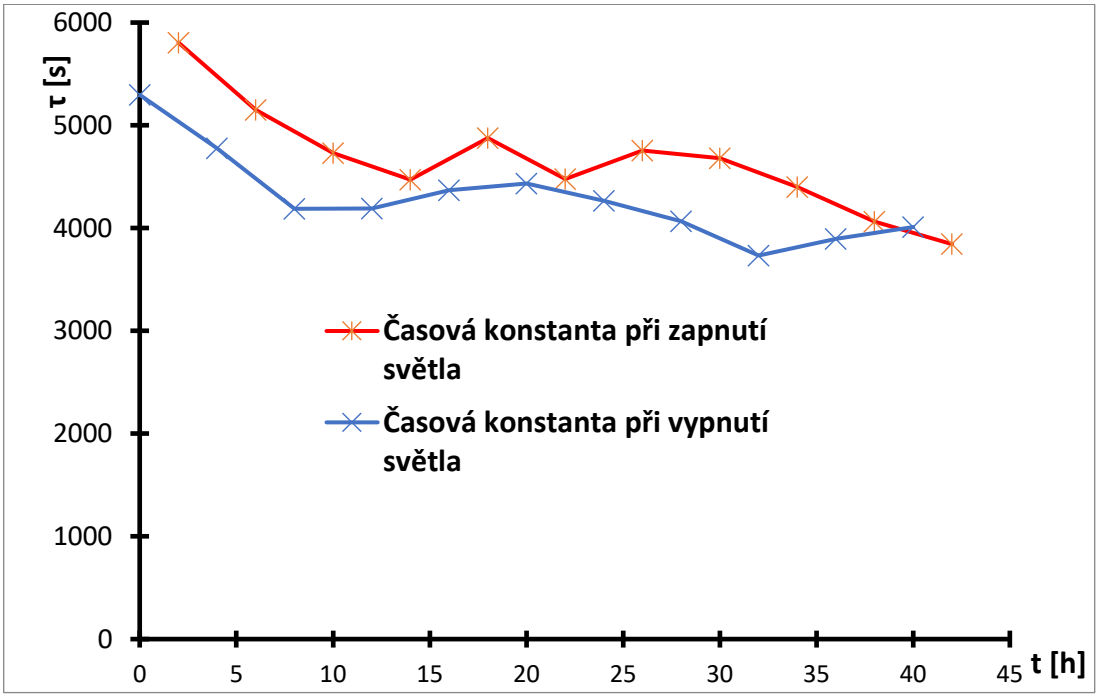
$$\ln \Delta U = -\frac{t}{\tau} + \ln U_S \qquad 7.2$$

Pomocí lineární regrese byly zjištěny modelové závislosti za předpokladu, že rozdíl napětí ΔU má exponenciální průběhy v čase. Lineární regrese se vypočítala v programu Microsoft Excel pomocí funkce LINREGRESE. Vstupními parametry lineární regrese jsou hodnoty času t a napětí v logaritmickém vyjádření $\ln \Delta U$. Výstupními parametry jsou hodnoty napětí $\ln U_S$ a časové konstanty τ. Modelová závislost napětí ΔU_m (červená křivka) je na obr. 7.7. Rozdíl mezi ustálenou hodnotou napětí a odezvou napětí naprázdno ΔU (modrá křivka z obr. 7.6) se převedl do logaritmického měřítka.



Obr. 7.7 Závislost napětí ΔU a modelu napětí ΔU_m v čase (svislá osa je v logaritmickém měřítku)pro vzorek $MAPbCl_3$

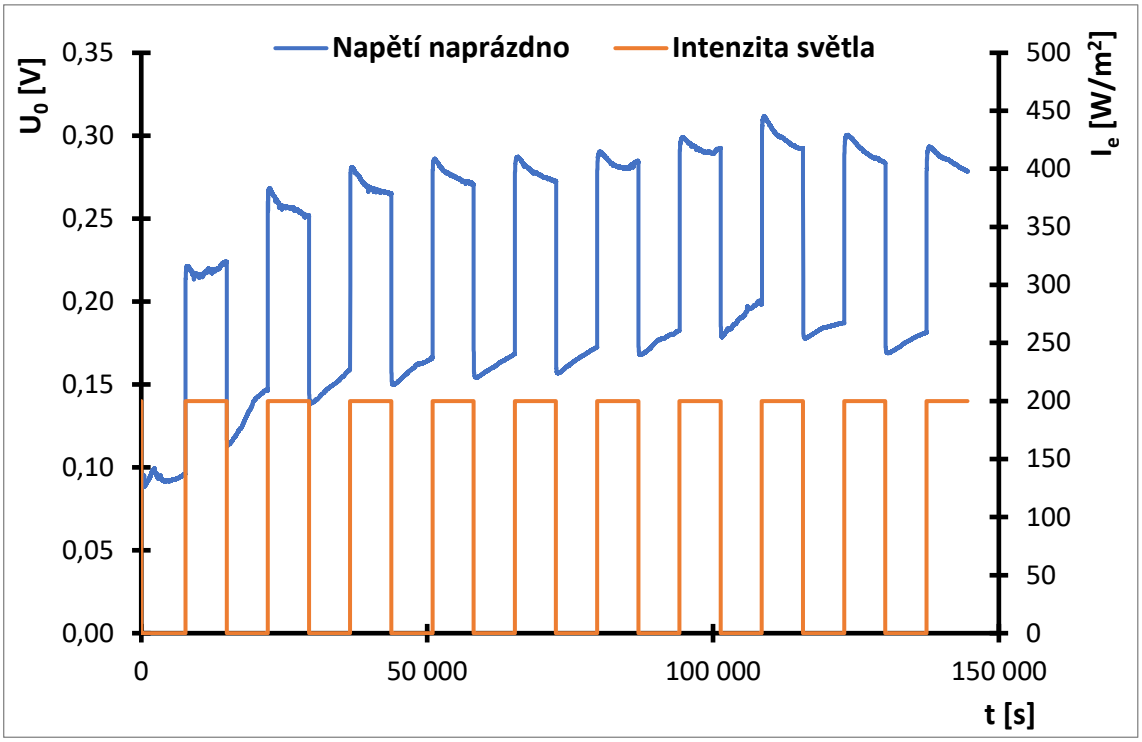
Z parametrů lineární regrese se stanovily časové konstanty τ při zapnutí (modrá křivka) a vypnutí (červená křivka) zdroje světla (obr. 7.8). Doba impulzu byla 7200 s, časová konstanta je v časovém intervalu od 4000 až 6000 s, s časem klesá cca o 200 s za celou dobu měření (44 hodin), zřejmě opět vlivem polarizace světla.



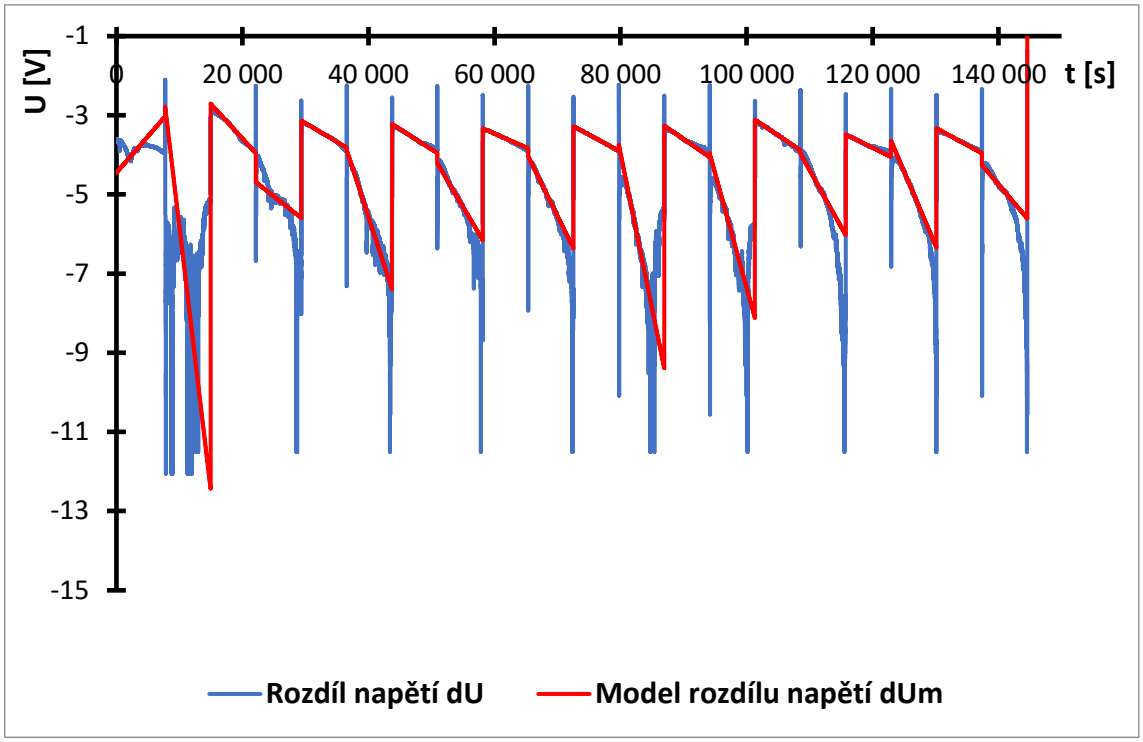
Obr. 7.8 Závislost časové konstanty τ na čase t pro perovskitový monokrystal $MAPbCl_3$

7.3.2 Perovskitový monokrystal $FAPbBr_3$

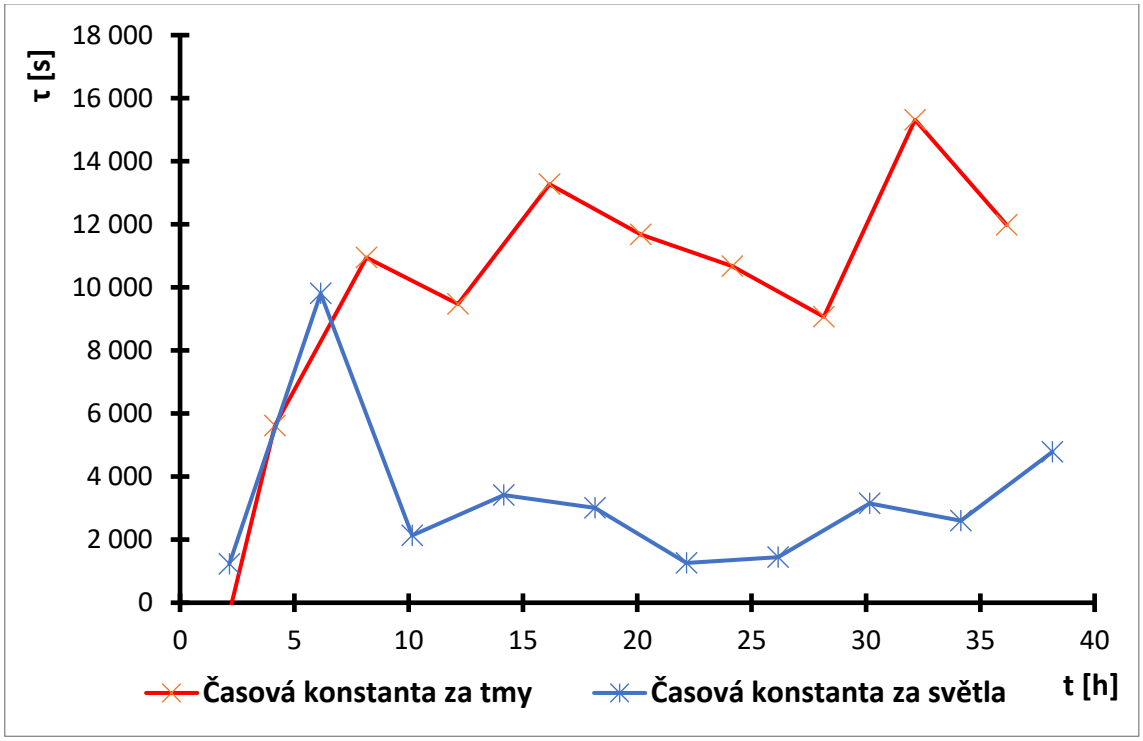
Perovskitový krystal $FAPbBr_3$ byl vyhodnocen stejným způsobem, jako krystal $MAPbCl_3$. Průběh intenzity světla I_e a napětí naprázdno U_0 v čase t pro perovskitový monokrystal $FAPbBr_3$ je na obr. 7.9. Modelová závislost napětí ΔU_m (červená křivka) s průběhem napětí ΔU (modrá křivka) je na obr. 7.10.



Obr. 7.9 Závislost intenzity světla a napětí naprázdno v čase pro perovskitový monokrystal $FAPbBr_3$



Obr. 7.10 Závislost napětí ΔU a modelu napětí ΔU_m v čase (svislá osa je v logaritmickém měřítku) pro vzorek $FAPbBr_3$

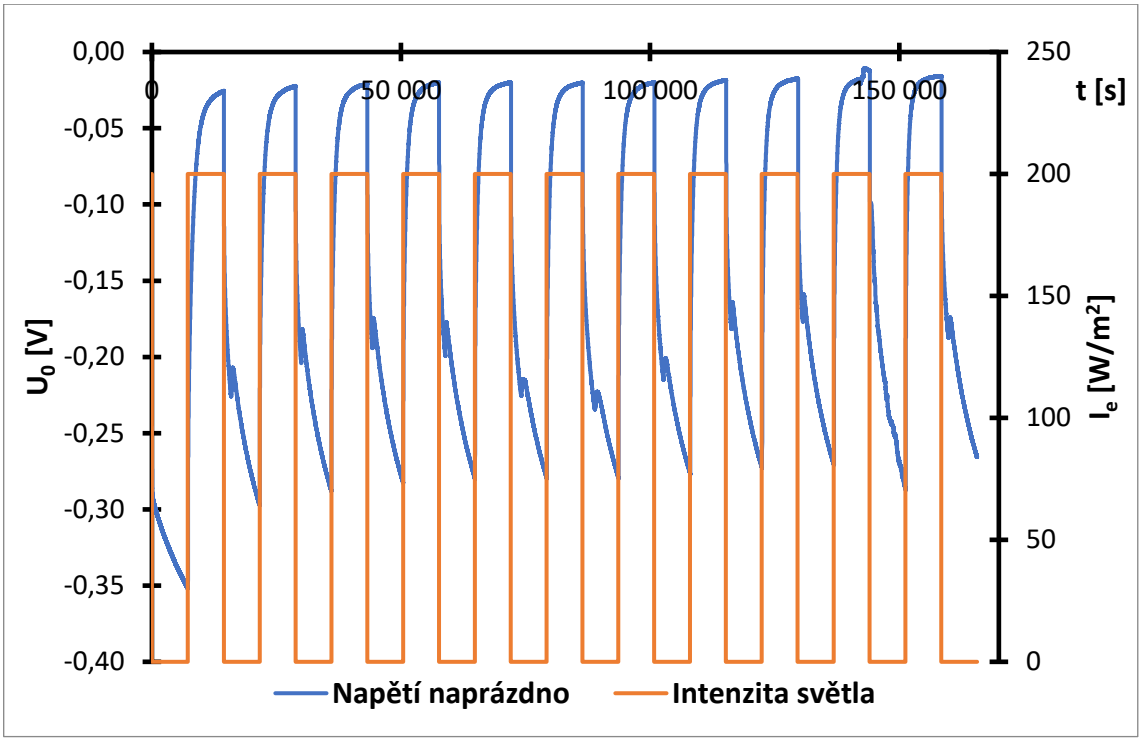


Obr. 7.11 Závislost časové konstanty τ na čase t pro perovskitový monokrystal $FAPbBr_3$

Za světla se hodnoty časové konstanty pohybují kolem 2000 s. Za tmy kolem 10000 s. Doba impulzu byla 7738 s.

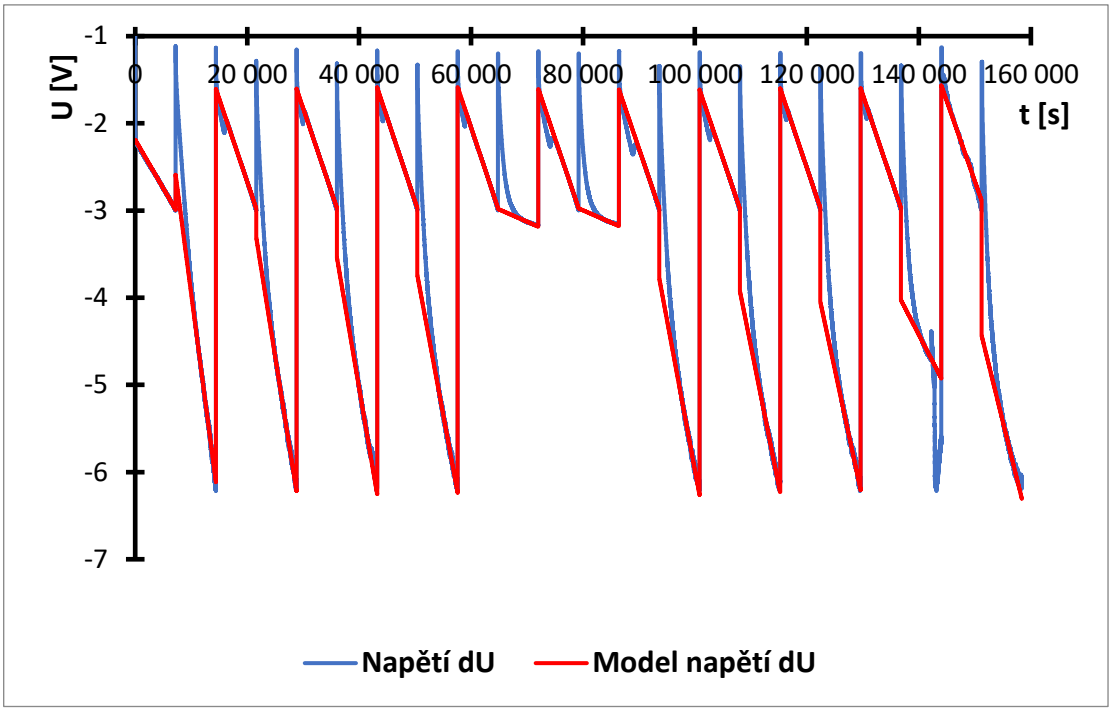
7.3.3 Perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$

Posledním měřeným vzorkem byl perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$. Průběh napětí naprázdno a intenzity světla pro perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$ je na obr. 7.12.



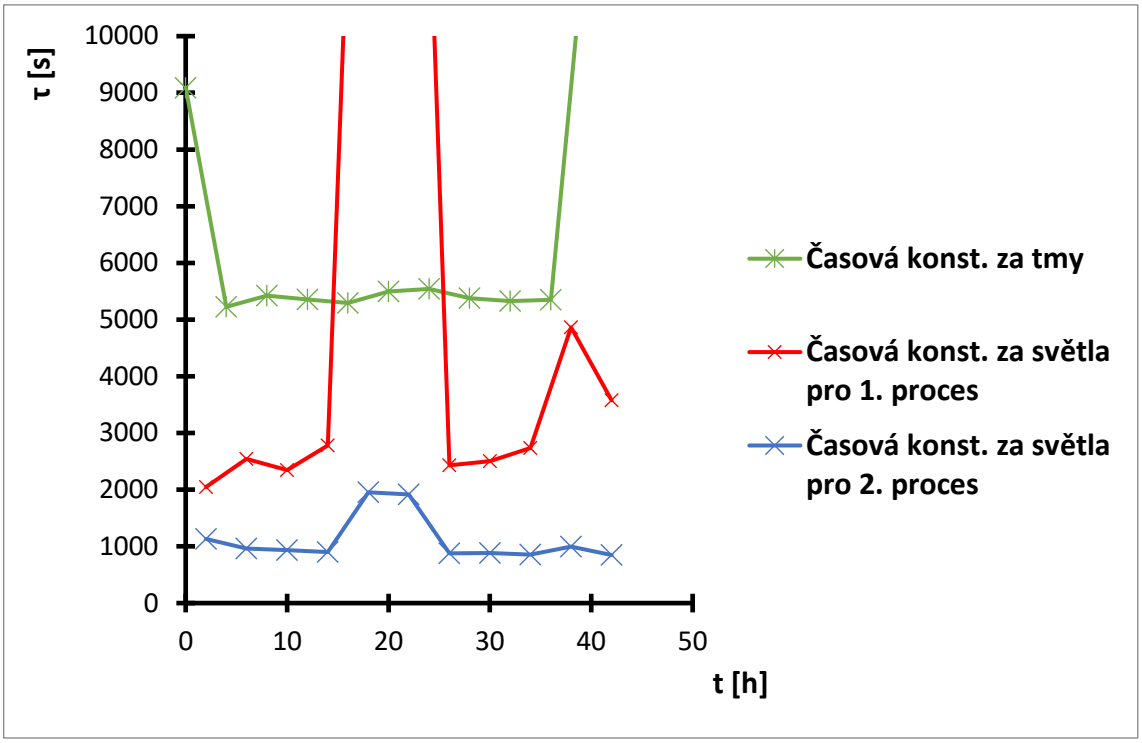
Obr. 7.12 Závislost intenzity světla a napětí naprázdno v čase pro perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$

Vyhodnocení časových konstant u vzorku $MAPbBr_3$ bylo složitější, protože ve vzorku při zapnutém zdroji světla probíhaly zřejmě dva procesy. Lineární regrese se provedla ve dvou intervalech. Křivka napětí naprázdno při zapnutém zdroji světla se rozdělila na dvě pomyslné části pro každý cyklus, kde se v obou částech křivky provedla lineární regrese pro každý cyklus při zapnutém zdroji světla. Pro cykly při vypnutém zdroji světla se lineární regrese provedla stejně, jako u vzorku $MAPbCl_3$. Výsledkem je modelová závislost napětí ΔU_m v čase zobrazená na obr. 7.13.



Obr. 7.13 Závislost napětí ΔU a modelu napětí ΔU_m v čase (svislá osa je v logaritmickém měřítku) pro vzorek $MAPbBr_3$

Z parametrů lineární regrese se stanovily časové konstanty při vypnutí a zapnutí zdroje světla pro vzorek $MAPbBr_3$. Protože při zapnutém zdroji světla probíhaly dva procesy, stanovily se z lineárních regresí 2 křivky časových konstant, které jsou zobrazeny na obr. 7.14. Za tmy se hodnoty časové konstanty pohybovaly kolem 5300 s. Za světla vyšly hodnoty 2300 s pro 1. proces a 900 s pro 2. proces. Doba impulzu byla 7219 s.



Obr. 7.14 Závislost časové konstanty τ na čase t pro perovskitový monokrystal $MAPbBr_3$

7.3.4 Vyhodnocení naměřených hodnot časových konstant

Z naměřených průběhů napětí v čase pro perovskitové monokrystaly se určily časové konstanty, které odpovídají době života nosičů náboje. Zkoumanými nosiči náboje jsou ionty v krystalu, protože měření proběhlo v dlouhých časových intervalech (v řádu hodin). Z naměřených průběhů se určila časová konstanta jako průměrná hodnota ze všech časových konstant naměřených pro jeden perovskitový monokrystal (hodnoty, které se výrazně odchylují v grafech, se pokládají za chybné a nejsou zahrnuty do průměrné hodnoty). Pro lepší přehlednost jsou průměrné hodnoty časových konstant vloženy do tab. 7.1.

Tab. 7.1 Průměrné hodnoty časových konstant

Měřený vzorek	Časová konstanta [s]		
	tma	světlo	
$MAPbCl_3$	4659	4293	
$FAPbBr_3$	11012	2557	
$MAPbBr_3$	5376	1. proces	2619
		2. proces	932

Hodnoty časových konstant u vzorku $MAPbCl_3$ za světla a za tmy jsou téměř totožné. U ostatních vzorků tomu tak není. Mezi hodnotami časových konstant za světla

a za tmy pro vzorky $FAPbBr_3$ a $MAPbBr_3$ existuje korelace. Nejvyšší hodnotu časové konstanty za tmy má vzorek $FAPbBr_3$. Nejnižší hodnotu naopak vzorek $MAPbCl_3$. Z naměřených hodnot časových konstant lze odvodit, že za podmínek přepnutí zdroje světla ze zapnutého do vypnutého stavu mají nejdelší dobu života ionty v perovskitovém monokrystalu $FAPbBr_3$. Za opačných podmínek (při přechodu ze tmy do světla) mají ionty nejdelší dobu života u vzorku $MAPbCl_3$.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce je charakterizace minerálu perovskitu. V části, která se věnuje historii perovskitových solárních článků, je popsán vývoj perovskitových článků zejména v oblasti účinnosti. Byl formulován obecný princip a popsány hlavních struktury perovskitových solárních článků. Protože zkoumanými vzorky jsou perovskitové monokrystaly, jsou popsány jejich vlastnosti a srovnány s polykrystalickými tenkými vrstvami.

Jsou popsány transientní měřící metody, které jsou rozděleny na malé a velké modulační transientní techniky. Dalšími popisovanými měřícími metodami jsou impedanční spektroskopie, zatěžovací charakteristika a vlivy vlnové délky záření na citlivost a fotoproud solárního článku.

Diplomová práce se zaměřuje na vyhodnocení časových konstant, které odpovídají době života nosičů náboje ve zkoumaných perovskitových monokrystalech, které byly vyrobeny na Fakultě chemické VUT v Brně. Je popsáno měřící zařízení a způsob měření napětí naprázdno při periodickém zapínání a vypínání zdroje světla v čase, na jehož základě se vyhodnotily časové konstanty. Časové konstanty byly mezi sebou porovnány a vyhodnotily se doby života nosičů náboje pro perovskitové monokrystaly. Z naměřených hodnot časových konstant lze odvodit, že za podmínek přepnutí zdroje světla z vypnutého do zapnutého stavu mají nejdelší dobu života nosiče v perovskitovém monokrystalu $MAPbCl_3$. Za opačných podmínek (při přechodu ze světla do tmy) mají nosiče náboje nejdelší dobu života u vzorku $FAPbBr_3$.

Literatura

[1] ASSIREY, Eman Abdul Rahman. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal* [online]. 2019, **27**(6), 817-829 [cit. 2019-10-16]. DOI: 10.1016/j.jsps.2019.05.003. ISSN 13190164. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1319016419300726

[2] PETERSON, Tony. *Perovskite* [online]. In: . 26. 2. 2009 [cit. 2019-10-17]. Dostupné z: https://www.mindat.org/min-3166.html

[3] YI, Zijun, Najib Haji LADI, Xuxia SHAI, Hao LI, Yan SHEN a Mingkui WANG. Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?. *Nanoscale Advances* [online]. 2019, **1**(4), 1276-1289 [cit. 2019-10-17]. DOI: 10.1039/C8NA00416A. ISSN 2516-0230. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NA00416A

[4] GREEN, Martin A., Anita HO-BAILLIE a Henry J. SNAITH. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* [online]. 2014, **8**(7), 506-514 [cit. 2019-10-17]. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134. ISSN 1749-4885. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/nphoton.2014.134

[5] Basic Characteristics and Characterization of Solar Cells. DITTRICH, Thomas. *Materials Concepts for Solar Cells* [online]. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2018, 2018-03-30, s. 3-43 [cit. 2019-11-03]. DOI: 10.1142/9781786344496_0001. ISBN 978-1-78634-448-9. Dostupné z: http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9781786344496_0001

[6] *ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE* [online]. Praha: M. TATARKOVIČ, G. BRONCOVÁ, M. KRONĎÁK, 2012, **2012**(106) [cit. 2019-11-06]. ISSN 1067-1074. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf

[7] KATAYAMA, Noboru, Suguru OSAWA, Shunya MATSUMOTO, Takuma NAKANO a Mutsumi SUGIYAMA. Degradation and fault diagnosis of photovoltaic cells using impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2019, **194**, 130-136 [cit. 2019-11-06]. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.01.040. ISSN 09270248. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024819300558

[8] Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy.* Biomedical Engineering, 1991. **20**(289-305, 1992): p. 17.

[9] A decade of perovskite photovoltaics. *Nature Energy* [online]. 2019, **4**(1), 1-1 [cit. 2019-11-21]. DOI: 10.1038/s41560-018-0323-9. ISSN 2058-7546. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/s41560-018-0323-9

[10] TANG, He, Shengsheng HE a Chuangwei PENG. A Short Progress Report on High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2017, **12**(1) [cit. 2019-11-21]. DOI: 10.1186/s11671-017-2187-5. ISSN 1931-7573. Dostupné z: http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-017-2187-5

[11] LEO, Karl. Signs of stability. *Nature Nanotechnology* [online]. 2015, **10**(7), 574-575 [cit. 2019-11-22]. DOI: 10.1038/nnano.2015.139. ISSN 1748-3387. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/nnano.2015.139

[12] 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. 2019-12-01]. DOI: 10.1155/2018/8148072. ISSN 1687-4110. Dostupné z: https://www.hindawi.com/journals/jnm/2018/8148072/

[13] SHI, Zhengqi a Ahalapitiya JAYATISSA. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. *Materials* [online]. 2018, **11**(5) [cit. 2019-12-01]. DOI: 10.3390/ma11050729. ISSN 1996-1944. Dostupné z: http://www.mdpi.com/1996-1944/11/5/729

[14] ANARAKI, Elham Halvani, Ahmad KERMANPUR, Ludmilla STEIER, et al. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, **9**(10), 3128-3134 [cit. 2019-12-06]. DOI: 10.1039/C6EE02390H. ISSN 1754-5692. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE02390H

[15] CORREA-BAENA, Juan-Pablo, Michael SALIBA, Tonio BUONASSISI, Michael GRÄTZEL, Antonio ABATE, Wolfgang TRESS a Anders HAGFELDT. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* [online]. 2017, **358**(6364), 739-744 [cit. 2019-12-06]. DOI: 10.1126/science.aam6323. ISSN 0036-8075. Dostupné z: http://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aam6323

[16] SUBHASH, Ch., A. PUROHIT, A. NEHRA, S.P. NEHRA a M.S. DHAKA. *A Study on Spectral Response and External Quantum Efficiency of Mono-Crystalline Silicon Solar Cell* [online]. INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH, 2015, **5**(1) [cit. 2019-12-11]. ISSN 1309-0127. Dostupné z: https://www.ijrer.org/ijrer/index.php/ijrer/article/view/1760

[17] LU, Hao, Wei TIAN, Fengren CAO, Yulong MA, Bangkai GU a Liang LI. A Self-Powered and Stable All-Perovskite Photodetector-Solar Cell Nanosystem. *Advanced Functional Materials* [online]. 2016, **26**(8), 1296-1302 [cit. 2019-12-11]. DOI: 10.1002/adfm.201504477. ISSN 1616301X. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201504477

[18] JENA, Ajay Kumar, Ashish KULKARNI a Tsutomu MIYASAKA. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews* [online]. 2019, **119**(5), 3036-3103 [cit. 2019-12-13]. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539. ISSN 0009-2665. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00539

[19] SCHILLER, Carl-Albrecht. *CIMPS and its options: Technical Training 1* [online]. 2015, , 38 [cit. 2019-12-16]. Dostupné z: https://www.zimmerpeacocktech.com

[20] PAZOKI, Meysam, Anders HAGFELDT a Tomas EDVINSSON. *Characterization techniques for perovskite solar cell materials*. Walthom: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-814727-6.

[21] MAURANO, Andrea, Chris G. SHUTTLE, Rick HAMILTON, Amy M. BALLANTYNE, Jenny NELSON, Weimin ZHANG, Martin HEENEY a James R. DURRANT. Transient Optoelectronic Analysis of Charge Carrier Losses in a Selenophene/Fullerene Blend Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2011, **115**(13), 5947-5957 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1021/jp109697w. ISSN 1932-7447. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp109697w

[22] UNGER, E. L., E. T. HOKE, C. D. BAILIE, W. H. NGUYEN, A. R. BOWRING, T. HEUMÜLLER, M. G. CHRISTOFORO a M. D. MCGEHEE. Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, **7**(11), 3690-3698 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1039/C4EE02465F. ISSN 1754-5692. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE02465F

[23] MONTCADA, Núria F., Maria MÉNDEZ, Kyung Taek CHO, Mohammad Khaja NAZEERUDDIN a Emilio PALOMARES. Photo-induced dynamic processes in perovskite solar cells: the influence of perovskite composition in the charge extraction and the carrier recombination. *Nanoscale* [online]. 2018, **10**(13), 6155-6158 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1039/C8NR00180D. ISSN 2040-3364. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NR00180D

[24] POCKETT, Adam, Giles E. EPERON, Nobuya SAKAI, Henry J. SNAITH, Laurence M. PETER a Petra J. CAMERON. Microseconds, milliseconds and seconds: deconvoluting the dynamic behaviour of planar perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2017, **19**(8), 5959-5970 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1039/C6CP08424A. ISSN 1463-9076. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP08424A

[25] PAZOKI, Meysam, T. Jesper JACOBSSON, Silver H. T. CRUZ, et al. Photon Energy-Dependent Hysteresis Effects in Lead Halide Perovskite Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2017, **121**(47), 26180-26187 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06775. ISSN 1932-7447. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b06775

[26] RYAN, James W., Jose Manuel MARIN-BELOQUI, Josep ALBERO a Emilio PALOMARES. Nongeminate Recombination Dynamics–Device Voltage Relationship in Hybrid PbS Quantum Dot/C 60 Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2013, **117**(34), 17470-17476 [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.1021/jp4059824. ISSN 1932-7447. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp4059824

[27] BOSCHLOO, Gerrit a Anders HAGFELDT. Activation Energy of Electron Transport in Dye-Sensitized TiO 2 Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2005, **109**(24), 12093-12098 [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.1021/jp0513770. ISSN 1520-6106. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0513770

[28] ZABAN, Arie, Miri GREENSHTEIN a Juan BISQUERT. Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit Voltage Decay Measurements. *ChemPhysChem* [online]. 2003, **4**(8), 859-864 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1002/cphc.200200615. ISSN 14394235. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.200200615

[29] SHAO, Yuchuan, Yanjun FANG, Tao LI, et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films. *Energy & Environmental Science* [online]. 2016, **9**(5), 1752-1759 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1039/C6EE00413J. ISSN 1754-5692. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE00413J

[30] WANG, Qi, Bo CHEN, Ye LIU, Yehao DENG, Yang BAI, Qingfeng DONG a Jinsong HUANG. Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films. *Energy & Environmental Science* [online]. 2017, **10**(2), 516-522 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1039/C6EE02941H. ISSN 1754-5692. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE02941H

[31] CHENG, Xiao, Shuang YANG, Bingqiang CAO, Xutang TAO a Zhaolai CHEN. Single Crystal Perovskite Solar Cells: Development and Perspectives. *Advanced Functional Materials* [online]. 2019, **30**(4) [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1002/adfm.201905021. ISSN 1616-301X. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201905021

[32] DANG, Yangyang, Yian ZHOU, Xiaolong LIU, Dianxing JU, Shengqing XIA, Haibing XIA a Xutang TAO. Formation of Hybrid Perovskite Tin Iodide Single Crystals by Top-Seeded Solution Growth. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2016, **55**(10), 3447-3450 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1002/anie.201511792. ISSN 14337851. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201511792

[33] LIU, Ye, Qingfeng DONG, Yanjun FANG, Yuze LIN, Yehao DENG a Jinsong HUANG. Fast Growth of Thin MAPbI 3 Crystal Wafers on Aqueous Solution Surface for Efficient Lateral-Structure Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* [online]. 2019, **29**(47) [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1002/adfm.201807707. ISSN 1616-301X. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201807707

[34] PENG, Wei, Lingfei WANG, Banavoth MURALI, et al. Solution-Grown Monocrystalline Hybrid Perovskite Films for Hole-Transporter-Free Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(17), 3383-3390 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1002/adma.201506292. ISSN 09359648. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201506292

[35] CHEN, Zhaolai, Bekir TUREDI, Abdullah Y. ALSALLOUM, et al. Single-Crystal MAPbI 3 Perovskite Solar Cells Exceeding 21% Power Conversion Efficiency. *ACS Energy Letters* [online]. 2019, **4**(6), 1258-1259 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b00847. ISSN 2380-8195. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.9b00847

[36] HE, Qingquan, Michael WORKU, Liangjin XU, Chenkun ZHOU, Sandrine LTEIF, Joseph B. SCHLENOFF a Biwu MA. Surface passivation of perovskite thin films by phosphonium halides for efficient and stable solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2020, **8**(4), 2039-2046 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1039/C9TA12597C. ISSN 2050-7488. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA12597C

[37] BRENNER, Thomas M., David A. EGGER, Leeor KRONIK, Gary HODES a David CAHEN. Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nature Reviews Materials* [online]. 2016, **1**(1) [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1038/natrevmats.2015.7. ISSN 2058-8437. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/natrevmats20157

[38] SHI, D., V. ADINOLFI, R. COMIN, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* [online]. 2015, **347**(6221), 519-522 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1126/science.aaa2725. ISSN 0036-8075. Dostupné z: https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aaa2725

[39] EAMES, Christopher, Jarvist M. FROST, Piers R. F. BARNES, Brian C. O'REGAN, Aron WALSH a M. Saiful ISLAM. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. 2015, **6**(1) [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.1038/ncomms8497. ISSN 2041-1723. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/ncomms8497

[40] PENG, Wei, Xiaohe MIAO, Valerio ADINOLFI, et al. Engineering of CH 3 NH 3 PbI 3 Perovskite Crystals by Alloying Large Organic Cations for Enhanced Thermal Stability and Transport Properties. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2016, **55**(36), 10686-10690 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1002/anie.201604880. ISSN 14337851. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201604880

[41] WANG, Xu-Dong, Nai-Hua MIAO, Jin-Feng LIAO, et al. The top-down synthesis of single-layered Cs 4 CuSb 2 Cl 12 halide perovskite nanocrystals for photoelectrochemical application. *Nanoscale* [online]. 2019, **11**(12), 5180-5187 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1039/C9NR00375D. ISSN 2040-3364. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C9NR00375D

[42] GUILLÉN, Elena, F. Javier RAMOS, Juan A. ANTA a Shahzada AHMAD. Elucidating Transport-Recombination Mechanisms in Perovskite Solar Cells by Small-Perturbation Techniques. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, **118**(40), 22913-22922 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1021/jp5069076. ISSN 1932-7447. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5069076

[43] POCKETT, Adam, Giles E. EPERON, Timo PELTOLA, Henry J. SNAITH, Alison WALKER, Laurence M. PETER a Petra J. CAMERON. Characterization of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells by Impedance Spectroscopy, Open-Circuit Photovoltage Decay, and Intensity-Modulated Photovoltage/Photocurrent Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, **119**(7), 3456-3465 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1021/jp510837q. ISSN 1932-7447. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp510837q