



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

VÝVOJ A INOVACE VÝROBNÍCH POSTUPŮ FUNKČNÍCH VRSTEV TENKOVRSŤVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

DEVELOPMENT AND INNOVATION OF MANUFACTURING PROCESSES FOR THIN-FILM SOLAR CELL FUNCTIONAL LAYERS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Michal Kadlec

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Vaněk, Ph.D.

BRNO 2022

Abstrakt

Disertační práce se zabývá skupinou tenkovrstvých fotovoltaických článků založených na barvivových nebo perovskitových absorpčních vrstvách světelné energie. Principiální funkčnost článku je založena na zachycení světla barvivem na fotosenzitizované polovodičové anodě s následnou regenerací barviva pomocí elektrolytu. V našem výzkumu se věnujeme přípravě a optimalizaci perovskitových solárních struktur na bázi $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Celkově bylo vyrobeno šest sérií experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou. První dvě série byly realizované podle chemického vzorce $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. U ostatních sérií jsme aplikovali teorii přidaného chlóru, čímž vznikl výsledný chemický vzorec $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$. Definovali jsme požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku a určili jeho fotovoltaické vlastnosti v závislosti na složení.

Klíčová slova

Perovskity, solární článek, rotační nanášení, napařování, jodid olovnatý, metylamonium jodid, vývoj struktur

Abstract

The doctoral thesis deals with a group of thin-film photovoltaic cells based on pigment or perovskite absorption layers of light energy. The principal functionality of the cell is based on the capture of light by the pigment on a photosensitized semiconductor anode with subsequent regeneration of the pigment by the electrolyte. In our research we focused on the preparation and optimization of perovskite solar structures based on $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. A total of six series of experimental solar cells with a perovskite structure were produced. The first two series were realized according to the chemical formula $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. In the other series, we applied the theory of added chlorine, resulting in the chemical formula $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$. We defined the requirements for the creation of an active perovskite structure in the cell and determined its photovoltaic properties depending on the composition.

Keywords

Perovskite, solar cell, spin coating, vapor deposition, mercury iodide, methylammonium iodide, structural evolution

Bibliografická citace

KADLEC, Michal. *Vývoj a inovace výrobních postupů funkčních vrstev tenkovrstvých solárních článků*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/143151>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Vaněk.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou dizertační práci na téma „*Vývoj a inovace výrobních postupů funkčních vrstev tenkovrstvých solárních článků*“ vypracoval samostatně pod vedením školitele doc. Ing. Jiřího Vaňka, Ph.D a s použitím literárních pramenů, které jsou uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Brně dne

.....

Ing. Michal Kadlec

Poděkování

Děkuji vedoucímu dizertační práce doc. Ing. Jiřímu Vaňkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc, připomínky, cenné rady a trpělivost při zpracování mé disertační práce.

Na tomto místě bych rád poděkoval své kolegyni Ing. Janě Zimákové, Ph.D. za její podporu, trpělivost a motivační rozhovory k dokončení disertační práce.

Nakonec bych rád poděkoval své rodině za podporu během celého studia.

Obsah

I	Úvod	10
1	Grätzelovy solární články	13
1.1	Obecná charakteristika	13
1.2	Struktura Grätzelova solárního článku	13
1.2.1	Vodivé substráty a skla	14
1.2.2	Vrstva oxidu titaničitého	14
1.2.3	Senzibilizujícího barviva	14
1.2.4	Elektrolyty	18
1.2.5	Protielektroda	18
1.3	Příprava Grätzelových solárních článků	20
1.4	Účinnost Grätzelových solárních článků	20
1.5	Experimentální příprava Grätzelových solárních článků	22
1.5.1	Příprava ITO skel	22
1.5.2	Nanesení vrstvy oxidu titaničitého	23
1.5.3	Příprava zkušebního solárního článku	24
1.5.4	Příprava solárních článků pro výzkum	26
1.5.5	Zhodnocení	33
2	Perovskitová struktura	35
2.1	Odvození a vznik perovskitové struktury	35
2.1.1	Odvození	35
2.1.2	Vznik	38
2.2	Vodivost perovskitových materiálů	39
2.2.1	Iontová vodivost	40
2.2.2	Elektronová vodivost	40

2.3	Solární články na bázi perovskitové struktury	41
2.3.1	Způsoby výroby	42
2.3.2	Dosavadní vývoj	45
3	Cíle disertační práce	50
4	Používané materiály a chemikálie	52
5	Metodika postupu práce u experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou	55
5.1	Metodika postupu práce se substráty doporučená dodavatelem materiálu	55
5.2	Metodika postupu práce se substráty upravena pro naše laboratorní podmínky	57
6	Práce s experimentálními solárními články na bázi perovskitové struktury	61
6.1	První série experimentálních solárních článků	61
6.2	Druhá série experimentálních solárních článků	63
6.3	Třetí série experimentálních solárních článků	64
6.4	Čtvrtá série experimentálních solárních článků	66
6.5	Pátá série experimentálních solárních článků	67
6.6	Šestá série experimentálních solárních článků	72
II	Závěr	87
III	Seznam literatury	92
IV	Seznam obrázků	101
V	Seznam grafů	104
VI	Seznam tabulek	106
VII	Seznam rovnic	107
VIII	Seznam symbolů, veličin a zkratk	108
IX	Seznam příloh	109

I ÚVOD

Čistý způsob výroby energie, snížení příkonu elektrospotřebičů, minimální limity pro výrobu energie obnovitelnými zdroji aneb mantry moderního světa. Předvídané vyčerpání zásob fosilních zdrojů energie, zvyšující se tlak z hlediska ochrany životního prostředí a změny klimatu mají za následek celosvětové zintenzivnění výzkumů v odvětví obnovitelných zdrojů energie, zejména v oblasti fotovoltaické přeměny sluneční energie.

Stávající fotovoltaické články, založené na křemíkových polovodičích, jsou nejen nákladné na výrobu, ale zároveň se ocitají na samé hranici své účinnosti. Z tohoto důvodu se výzkumy věnují nalezení nových materiálů, které by splňovaly tři hlavní parametry – ekonomickou příznivost, vyšší účinnost než doposud a možnost generace energie v místech, která se dříve jevila jako obtížně využitelná, př. okenní tabule nebo fasádní systémy.

Výzkumy nové generace solárních článků se rozbíhají mnoha směry, přičemž jednou z cest považujeme technologicky atraktivní články citlivé na barevnou složku světelného spektra. Principiální funkčnost článku je založena na zachycení světla barvivem na fotosenzitizované polovodičové anodě s následnou regenerací barviva pomocí elektrolytu. Oproti článkům založených na ultra čistém křemíku je tato metoda méně ekonomicky náročná z pohledu poměru výrobních nákladů a míry účinnosti, což umožnilo rozšíření nové technologie, i když počátky komerční aplikace zpomalovaly problémy s chemickou stabilitou. Solární článek lze flexibilně upravovat, přičemž se zachová jeho mechanická ochrana (robustnost) před poškozením v běžných atmosférických podmínkách. V roce 1991 článek zkonstruovali Michael Grätzel a Brian O'Regan na École Polytechnique Fédérale de Lausanne [1]. Grätzelovy solární články byly využity jako experimentální základ pro výzkum a perovskitových solárních struktur.

V oblasti vývoje solárních článků na bázi perovskitové struktury od roku 2009 dochází k rychlému rozmachu. V současné době, kdy hranice účinnosti překročila 20 % fotovoltaické přeměny energie, se nepředpokládá, že by se jednalo o konečné číslo [2]. V perovskitové struktuře solárních článků lze sledovat velké množství proměnných, které působí na výslednou funkčnost zařízení. Mezi základní parametry řadíme možnou optimalizaci přípravy strukturní vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}$ za účelem tvorby funkčního a stabilního solárního článku s co nejlepšími elektrochemickými a fyzikálními

vlastnostmi. Hlavní předností technologie je snadná příprava. Vrstva jednoho mikrometru perovskitu postačí k tomu, abychom nahradili několika set násobně silnější vrstvu u křemíkových polovodičů, přičemž dosáhneme totožných výsledků. Mluvíme tedy o možnosti dosažení stejného výkonu, přičemž výrobní náklady by byly nesrovnatelně nižší. Nicméně před zavedením sériové výroby je potřeba perovskitové struktury testovat, zvyšovat jejich účinnost, stabilitu a dlouhodobou životnost. Na druhou stranu se musíme zmínit o limitech těchto solárních článků. Mezi hlavní problémy řadíme toxické olovo zakomponované ve struktuře perovskitu, i když výzkumné týmy pracují na jeho eliminaci [18], [19]. V současné době solární články na bázi perovskitu, kdy cín nahrazuje olovo, dosahují nízké hladiny účinnosti, tj. 5,73 % [20].

V disertační práci se budeme věnovat přípravě a optimalizaci perovskitových solárních struktur na bázi $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Definujeme požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku, určíme jejich fotovoltaické vlastnosti v závislosti na složení. Práci jsme postupně rozdělili do dílčích cílů.

- I Seznámení s obecnou problematikou solárních článků na bázi perovskitových struktur.
- II Sestavení funkčního experimentálního (referenčního) solárního článku s aktivní vrstvou z $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$, dle již definovaných dostupných postupů, pro ověření jeho funkčnosti a pro srovnání s následnými modifikacemi.
- III Zvýšení absorpce aktivní vrstvy solárního článku pomocí methylammonium lead halids ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), který bude syntetizován z jodidu olovnatého (PbI_2) a methylammonium jodidu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). Při syntéze bude zkoumán vliv poměru reaktantu na samotné podmínky (čas, teplota). Dalším zkoumaným prvkem bude vliv doby a teploty žíhání, při přípravě této vrstvy, na absorpci a stabilitu.
- IV Sestavení solárního článku z optimalizovaných materiálů a postupů za účelem vytvoření dlouhodobě stabilních solárních článků s vysokou účinností fotovoltaické konverze.

Pod vedením autora této disertační práce vznikly diplomové a bakalářské práce, jejichž výsledky zde částečně prezentujeme.

GERLICH, J. *Příprava Grätzelova solárního článku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 36s, 7s příloha. Vedoucí semestrální práce Ing. Michal Kadlec.

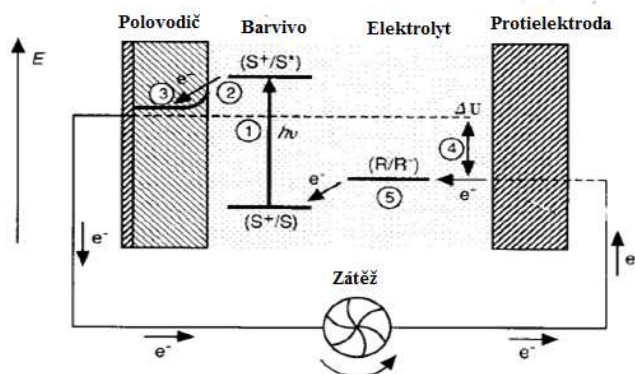
LUNGA J. *Příprava perovskitového solárního článku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 43 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: Ing. Michal Kadlec.

1 Grätzelovy solární články

1.1 Obecná charakteristika

Grätzelovy solární články řadíme do skupiny fotovoltaických článků citlivých na barevnou složku světelného spektra. První zmínka pochází z roku 1991 od autorů Michael Grätzela a Briana O'Regana [1]. Jejich experiment prohloubil zájem o danou problematiku, což vedlo v roce 2009 ke vzniku technologie perovskitových solárních struktur.

Obecný princip činnosti solárních článků citlivých na barevnou složku světelného spektra, který vidíme na obrázku č. 1, je založen na fotoelektrickém jevu. Fotony přecházející přes článek způsobují přechod barviva ze základního stavu S do excitovaného stavu S^* . Vybuzené elektrony jsou následně injektovány do vodivostního pásu nanokrystalu oxidu titaničitého (TiO_2). Pomocí difúze elektrony dále přecházejí k elektrodě a přes ni do obvodu. Při procesu dochází k oxidaci v barvivu. Jeho regeneraci zajišťují elektrony převedené z elektrolytu, například jodid, ze kterého vzniká trijodidový iont (I_3^-). Ten se následně zpětně redukuje na jodid na protielektrodu pomocí elektronu z obvodu, přičemž reakce je katalyzována platinou (nebo uhlíkem).



Obr. č. 1: Princip fungování solárních článků citlivých na složku barevného spektra [34]

1.2 Struktura Grätzelova solárního článku

N obrázku č. 2 vidíme schematické shrnutí struktury Grätzelova solárního článku. Nyní si podrobně popíšeme jednotlivé složky struktury.

Struktura Grätzelova solárního článku



Obr. č. 2: Schéma struktury solárního článku [vlastní]

1.2.1 Vodivé substráty a skla

Vodivostní vrstva je důležitá pro správnou funkci článku. Musí být schopna propouštět světlo, a zároveň umožnit přechod elektronů do obvodu. K jejich přípravě nejčastěji používáme průhledné vodivé oxidy (Transparent Conducting Oxide, TCO), dotované Indiem nebo Fluorem (ITO resp. FTO), popřípadě hliníkem dotovaný oxid zinku (AZO). Nejpoužívanějším vodivým oxidem je ITO, jelikož má nejlepší vodivost a optickou propustnost.

1.2.2 Vrstva oxidu titaničitého

Při nanášení vrstvy oxidu titaničitého (TiO₂) užíváme jeho negativně dotované nanočástice (anatas). Mezi výhody oxidu titaničitého patří jeho vysoká fotosenzibilita, vysoká strukturální stabilita a malá cena. Tloušťka vrstvy bývá 2-20 μm o velikosti částic 5-30 nm. TiO₂ absorbuje pouze ultrafialové světlo, což je zhruba 5% spektra slunečního záření. Z výše zmíněného důvodu se k pohlcování viditelného světla přidává barvivo. Porézní nanokrystalická forma zachycuje 60-90% fotonů, oproti <0,13% při monokrystalické formě [21].

1.2.3 Senzibilizujícího barviva

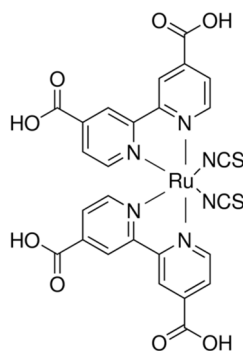
Barviva jsou klíčovou složkou barvami senzibilizovaný solární článků (dále DSSC). S jejich pomocí DSSC absorbují fotony viditelného světla. Prvotní výzkumy upřednostňovaly kovové sloučeniny (např. ruthenia) pro jejich dobrou absorpci viditelného světla, dlouhou životnost excitovaných částic a efektivní přenos náboje mezi kovy

a ligandami. Navzdory vysoké účinnosti (až 11 %) se ruthenium nerozšířilo, neboť zde figuruje značná finanční náročnost daného prvku. V současné době výzkumy preferují levnější, ekologičtější a jednodušší barviva [22].

Organická barviva, hlavně přírodní pigmenty a syntetická organická barviva, zefektivňují proudovou hustotu v červeném a infračerveném spektru. Mezi hlavní výhody přírodních pigmentů jako např. chlorofyl nebo karoten řadíme jejich snadnou dostupnost v listech rostlin, ovoci či květinách. V případě užití přírodních organických barviv bylo dosaženo vysoké stability a účinnosti až 7,1 % [23].

Barviva N3 a S8

Barvivo N3 neboli bipyridylový komplex ruthenia je velmi stabilní a často používané barvivo. Na obrázku č. 3 vidíme jeho chemický vzorec, přičemž jej chemicky značíme jako cis-dithiokyanato-bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dikarboxy)ruthenium. Pomocí karboxylových skupin dochází k sorpci na TiO₂ vrstvu a skupiny NCS zajišťují absorpci viditelného světla. V případě barviva S8 mluvíme o modifikaci barviva N3, které má však lepší vlastnosti – efektivnější schopnost vázat se, větší tepelná stabilita a vyšší odolnost vůči desorpci vodou.



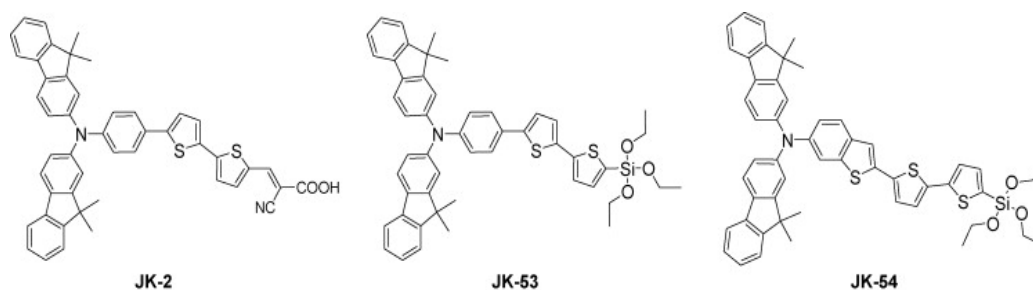
Obr. č. 3: Barvivo N3 [24]

TPAR14, TPAR1, TPAR2 a TPA3

Pro tato barviva je charakteristická skupina TPA, která slouží jako donor elektronů, a rhodanin-3-octová kyselina, jež funguje jako akceptor. Barviva se liší počtem zavedených rhodanin-3-octových skupin. V případě přidání difenylvinylu do barviva TPAR14 vzniká trojrozměrná struktura. U TPAR14 byla naměřena účinnost 6,27 % [25].

Barviva JK-2, JK-53 a JK-54

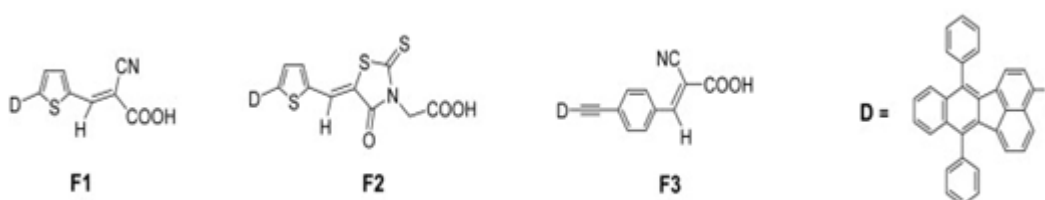
Jedná se o uměle syntetizovaná barviva, která obsahují kotvící trialkoxysilylovou kyselinu. Pro barvivo JK-53 byla naměřena účinnost 3,31 %, pro JK-54 4,01 % a pro JK-2 8,01 %, přičemž jejich chemické vzorce vidíme na obrázku č. 4.



Obr. č. 4: Barviva JK-2, JK-53 a JK-54 [26]

Barviva F1, F2 a F3

Základem je polycyklický aromatický uhlovdík fluoranthen. Barviva vyvinutá pro použití v DSSC. Obsahují 7,12-diphenylbenzo[k] fluoranthene skupinu, která slouží jako elektronový donor a karboxylovou skupinu sloužící jako akceptor a také jako kotevní skupina na vrstvu oxidu titaničitého. Z těchto tří barviv dosáhlo nejvyšší účinnosti barvivo F1 a to 4,4 %. Chemické vzorce lze spatřit na obrázku č. 5.



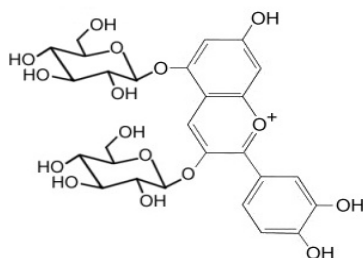
Obr. č. 5: Barviva F1, F2 a F3 [27]

Barviva ze skupiny antokyánů

Hovoříme o přírodních barvivech ze spektra modré až červené barvy nacházející se v listech rostlin, jejich květech a plodech. Získávají se extrahováním čerstvých rostlin pomocí rozpouštědla (etanol, voda). Nejlepší účinnosti bylo dosaženo při využití synergie dvou barviv této skupiny. Jako příklady barviv uvádíme kyanidin, delphinidin (ibišek súdánský) a ternitin (vlčí bob) [28].

Barvivo kyanin

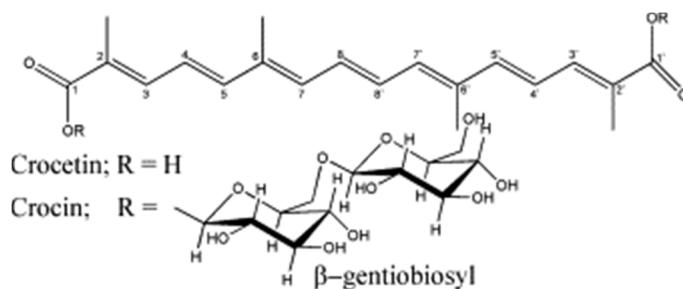
Tento přírodní pigment se vyznačuje svou vyšší světelnou stabilitou oproti jiným přírodním barvivům. Má červenou barvu a lze jej získat ze šťávy granátových jablek. Jeho chemický vzorec uvádíme na obrázku č. 6.



Obr. č. 6: Barvivo kyanin [29]

Karotenoidy

Barviva krocetin a krocetin, získatelná extrahováním z plodů gardénie lze také využít v DSSC. Mají žlutou až oranžovou barvu. Účinnost u krocetinu byla naměřena 0,56 % a u krocinu jen 0,16 %. Malá účinnost je dána tím, že tato barviva nemají efektivní funkční skupinu pro navázání na vrstvu TiO₂. Avšak krocetin, který má karboxylovou skupinu, vykazoval velkou schopnost navázat se na povrch TiO₂ vrstvy.



Obr. č. 7: Karotenoidy [30]

Komplexy chlorofylu se zinkem

Pro podobnost principu fungování DSSC s fotosyntézou byly prováděny i pokusy s chlorofylem. Hovoříme o zeleném barvivu přítomném v řasách, rostlinách a sinicích. Absorbují modrou a červenou vlnovou délku světelného záření. Deriváty chlorofylu absorbují světlo v blízkém infračerveném spektru a vykazují vysokou generaci proudu pod slunečním světlem. U měřených barviv byla nejvyšší účinnost zaznamenána u ZnChI-C₁₂, a to 0,76 % [31].

1.2.4 Elektrolyty

V současné době používáme 3 druhy elektrolytů.

Nejrozšířenějším typem je trijodidový iont (I_3^-/I^-) v organickém rozpouštědle. Tento elektrolyt se používá z důvodu efektivní difúze iontů a dobrého sloučení s TiO_2 , což přináší nejvyšší účinnost DSSC. Nevýhodou je malá stabilita v čase.

Mezi další typy elektrolytu řadíme anorganické iontové roztoky ze solí nebo solných sloučenin. Mají vzhled tuhých látek a vlastnosti kapalin. Zároveň se vyznačují dobrou vodivostí, která ale po delší době klesá.

Posledním druhem jsou pevné elektrolyty, jako například jodid měďný (CuI) nebo spiro-MeOTAD. Přílišná krystalizace a nestabilita jodidu měďného ztěžuje naplnění pórů vrstvy TiO_2 . Tento problém řešíme přidáním iontové kapaliny do elektrolytu. Spiro-MeOTAD je druhem organického vodiče. Při jeho užití v DSSC bylo dosaženo účinnosti až 5 % [32].

1.2.5 Protielektroda

Protielektrody v DSSC mohou být z velké škály materiálů, jako například uhlíkové nebo platinové elektrody. Jedná se o důležitou část solárního článku. Její úloha spočívá v redukci redukčně-oxidačního činitele používaného jako médium v regeneraci barviva po elektronové injekci. Výběr protielektrody závisí na určení solárního článku. Například pro okna na výrobu energie se využívá průhledná elektroda z malého množství platiny na FTO skle. Pro levnější varianty článků lze využít uhlíkový katalyzátor.

Platinové protielektrody

Vodivé sklo s platinou se běžně používá jako protielektroda. Jako redukčně-oxidační médium se v mnoha případech používá trijodidový iont (I_3^-/I^-). Vrstva platiny může být nanášena několika možnými způsoby, z nichž každý ovlivňuje její výsledné vlastnosti. Nejvýkonnější vlastnosti má elektroda při nanášení platiny napařováním. Články s účinností převodu světla na energii nad 11% používají platinové elektrody [33].

Kovové substráty pro protielektrody

Využití kovových substrátů, například oceli nebo niklu, je složité pro jejich potenciální reakci s trijodidovým iontem (I_3^-/I^-), kdy by mohlo dojít ke korozi. Pokud by ale byly pokryty protikorozním materiálem (např. uhlíkem), bylo by jejich použití možné. Kovy mohou být užitečné pro dosažení velkého faktoru naplnění pro jejich nízký vrstvý odpor [33].

Uhlík

Protože DSSC známe hlavně pro jejich nízkonákladovost, je důležité používat levné materiály. I když se ve vědeckých publikacích používá hlavně platina kvůli dobrým katalyzačním vlastnostem a odolnosti vůči korozi, není její nízká cena garantovatelná, jelikož se jedná o vzácný kov. Pro velké systémy by se měly v budoucnu používat hlavně materiály snadno dostupné a levné. V roce 1996 dosáhli Kay a Grätzel s použitím grafitu a saze jako sběratele proudu v DSSC účinnosti 6,7 %. Grafit zvyšoval laterální vodivost a saze svým velkým povrchem poskytuje plochu pro katalyzační reakci I_3^- . [33].

Sazové protielektrody

Používání sazí je velmi rozšířené (tonery) a jejich velkovýroba není ekonomicky náročná. Jsou elektricky vodivé a fungují také jako katalyzátor pro I_3^- . Pokusy s různými tloušťkami sazových vrstev na FTO substrátu se zjistilo, že s větší vrstvou se zvyšuje faktor naplnění (od 46% až po 72% při vrstvách do 10 μm). Pro silnější vrstvy zůstává FF (fill factor) konstantní na přibližně 70% hladině. Také účinnost převodu stoupá spolu s tloušťkou vrstvy, což je spojeno s větším FF. Na druhé straně fotoelektrický proud je na tloušťce nezávislý. Nejvyšší účinnosti 9,1% bylo dosaženo při tloušťce 14,5 μm [33].

Další materiály

Mezi další materiály vhodné jako protielektrody patří vodivé polymery. Při pokusech v roce 2001 bylo dosaženo podobných parametrů jako v případě platiny. Svou pozornost si získaly i kompozity z polymeru a uhlíku. V posledních letech se díky snadné dostupnosti dostaly do popředí plastické substráty. Například platina naprášená na ITO-PEN substrát má podobné vlastnosti jako platinované FTO sklo [33].

1.3 Příprava Grätzelových solárních článků

Snadná dostupnost a finanční příznivost vstupních materiálů spolu s relativně jednoduchým postupem výroby umožňuje zhotovení Grätzelova solárního článku v laboratorních podmínkách.

ITO sklo očistíme od případných nečistot. Na ITO sklo nanese se z vodivé strany vrstvu směsi oxidu titaničitého. Jakmile tato vrstva uschne, probíhá žíhání. Proces probíhá při teplotě 500 °C po dobu jedné hodiny. Následně sklo s nanesenou vrstvou necháme ochladnout. Výsledkem tohoto kroku je tedy nanoporézní vrstva.

Následuje nasycení vrstvy TiO_2 senzitivizujícím barvivem, které určí, na jaké spektrum viditelného světelného záření bude článek reagovat. Nasycení probíhá buď aplikací barviva na povrch vrstvy, nebo ponořením celého článku do barviva. Tento proces probíhá asi 10 minut.

Protielektrodu musíme pokrýt vrstvou katalyzátoru, který bude pomáhat při redukčně-oxidační reakci v elektrolytu. Katalyzátor lze vyrobit prostřednictvím karbonizace na vodivé straně druhého ITO skla nad plamenem, popřípadě můžeme vrstvu pokrýt grafitovou tužkou. Na stranu článku s oxidem titaničitým a barvivem se následně nanese elektrolyt.

Jakmile zhotovíme obě strany článku, spojíme je vodivými plochami k sobě, přičemž musí na stranách nastat přesah pro pozitivní a negativní vývod.

1.4 Účinnost Grätzelových solárních článků

Efektivita solárních článků se měří při standardních testovacích podmínkách (STC – Standard Test Conditions). Ty jsou dány teplotou článku 25 °C, výkonem světelného zdroje 1000 W/m² a hmotou vzduchu (AM – Air Mass) o hodnotě 1,5. AM označuje optickou vzdálenost, kterou prochází světlo z vesmírného tělesa zemskou atmosférou. Hodnota AM 1 nabývá v případě, kdy se pozorovatel dívá na slunce z úrovně mořské hladiny přímo nad sebe [35]. Množství sluneční energie, které dopadá mimo zemskou atmosféru, je vyjádřeno tzv. sluneční konstantou a její hodnota je $I_0 = 1360 \text{ Wm}^{-2}$. Pro výpočet energie slunečního záření dopadajícího na zemský povrch musíme zohlednit znečištění atmosféry, odrazy od molekul plynů, prachu a absorpci víceatomovými plyny.

Tyto vlivy vyjadřuje součinitel znečištění (Z). Pro výpočet energie dopadající kolmo na určitou plochu slouží vztah vyjádřený v rovnici č. 1.

$$E_{PN} = E_0 \cdot A^{-Z} \quad (W \cdot m^{-2}; W \cdot m^{-2}, -)$$

*A - součinitel závisící
na výšce Slunce
nad povrchem*

(1)

Efektivitu lze charakterizovat několika parametry: napětím naprázdno, proudem nakrátko, faktorem plnění ($FF = \text{Fill Factor}$), účinností, výkonem či V-A charakteristikou.

Pod termínem napětí naprázdno chápeme rozdíl potenciálů mezi dvěma terminály článku pod světlem. Závisí na Fermiho hladině polovodiče a proudu za tmy. Teoretické maximum článku udává rozdíl mezi Fermiho hladinou polovodiče a redukčně-oxidačním potenciálem elektrolytu. Napětí naprázdno měříme v době, kdy je v obvodu nulový proud.

Proud nakrátko znázorňuje fotoelektrický proud na jednotku plochy v případě zkratu osvětleného článku. Závisí na několika faktorech, jako například intenzita světla, absorpce světla, efektivita injekce a regenerace oxidovaného barviva.

Fill Factor vyjadřuje měřítko ideálního solárního článku. Zobrazuje poměr maximálního výkonu článku k součinu proudu nakrátko a napětí naprázdno, což zobrazuje rovnice č. 2 [36]. Tradiční průmyslové články mívají FF více než 0,7.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} * U_{OC}} = \frac{|I_{max} * U_{max}|}{I_{SC} * U_{OC}}$$

*Pmax - maximální výkon
Isc - proud nakrátko
Uoc - napětí naprázdno*

(2)

Výkon solárního článku vyjadřuje součin proudu a napětí (viz rovnice č. 3). Pro každý článek existuje pracovní bod na charakteristice, ve kterém je výkon největší. Tento bod je označován jako bod maximálního výkonu (MPP) o napětí U_{max} a proudu I_{max} [53].

$$P = U_{max} \cdot I_{max} \quad (W; V, A)$$

(3)

Účinnost přeměny slunečního záření v solárním článku shrnuje rovnice č. 4.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{|I_{max} * U_{max}|}{S * \int_0^{\infty} M(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda} = \frac{|I_{max} * U_{max}|}{E * S}$$

S - plocha článku

M(λ) - spektrální

hustota

dopadajícího

elektromagnetického

záření

hc/λ - energie jednoho

fotonu o vlnové délce λ

E - intenzita záření

(4)

Z V-A charakteristiky lze určit přibližné hodnoty sériového R_s a paralelního odporu R_{sh} . Stanovené veličiny slouží k vypočtení faktoru plnění FF.

1.5 Experimentální příprava Grätzelových solárních článků

Pod vedením Ing. Michala Kadlece byl v rámci bakalářské práce pana Gerlicha realizován výzkum, který se stal experimentálním základem pro přípravu výzkumu solárních článků na bázi perovskitových solárních struktur.

1.5.1 Příprava ITO skel

První část sestavení Grätzelových solárních článků spočívala v přípravě obdélníkových skel s vodivou vrstvou ITO. ITO je směs In_2O_3 (90 %) a SnO_2 (10 %). ITO skla jsme vyráběli následovně. V prvním kroku se musí odstranit nečistoty z povrchu skla. Po očištění se sklo vloží do naprašovací komory, kde se při teplotě pod 200 °C napráší vrstva ITO dané tloušťky. Po naprášení se vrstva vloží do pece s nastavenou teplotou 150 °C - 500 °C po dobu 30 min. až 3 hod., čímž amorfnní vrstva ITO krystalizuje. Zmíněný proces se nazývá dvoustupňová krystalizace vrstvy [57].

Skla vyrobená pro bakalářskou práci (obr. č. 8) mají tloušťku nanesené vrstvy 30 nm s povrchovým odporem $500 \pm 200 \Omega/\text{čtverec}$.



Obr. č. 8: Vodivé sklo s ITO vrstvou v ochranném obalu [vlastní]

1.5.2 Nanosení vrstvy oxidu titaničitého

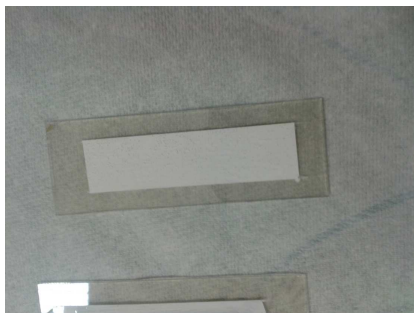
V druhém kroku přípravy Grätzelových solárních článků nanese vrstvu anatasu do prostoru, který je na ITO sklu vymezen pomocí obalení okrajů lepicí páskou. Nejprve rozmícháme bílý anatasový prášek s daným množstvím kyseliny octové. V rámci práce zkusíme aplikovat dva odlišné poměry, a to 3 : 5 a 1 : 2 gramu TiO_2 k 1 ml 8% roztoku kyseliny octové s vodou. Anatas ve formě bílého prášku musíme v kyselině rozmíchat natolik, aby vznikla viskózní bílá tekutina. Následně přidáme kapku mycího prostředku, který zlepšuje přilnavost. Hustotu ovlivňuje řada množstevního poměru anatasu. Následně je potřeba nechat odstát vzniklý roztok, z důvodu homogenizace a ustálení, po dobu 15 minut. Výše zmíněným obalením okrajů (obr. č. 9) se ITO skla připraví na nanosení vrstvy TiO_2 , čímž vznikne na bocích vymezený prostor pro elektrody. Na obou stranách se dále vytvoří prostor plochy článku. V neposlední řadě lepicí páska určuje tloušťku samotné vrstvy.



Obr. č. 9: ITO sklo oblepené páskou [vlastní]

Jakmile definujeme rozměry aktivní oblasti článku, nanese na článek vrstvu anatasu a rozprostřeme ji způsobem, aby rovnoměrně pokrývala celou plochu. Vrstvu necháme

zaschnout a následně odlepíme lepicí pásky ze skla. Výsledný produkt tohoto kroku vidíme na obrázku č. 10.



Obr. č. 10: ITO sklo s nanesenou vrstvou anatasu [vlastní]

Přípravené sklo, vidíme na obrázku č. 11, vložíme do pece a necháme ho vypálit při teplotě 500 °C po dobu 1 hod. Naším cílem je, aby došlo k zesintrování vrstvy antasu se sklem. Následné chlazení proběhlo ve vypnuté peci. Nicméně kombinace teploty a času výpalu nebyla zcela ideální, jelikož došlo ke zkrystalizování vrstvy TiO_2 , což vedlo ke ztíženému nanášení barviva v pozdějších krocích výroby článků.



Obr. č. 11: ITO skla v peci před vypálením [vlastní]

1.5.3 Příprava zkušebního solárního článku

Příprava prototypu článku měla sloužit k ověření základních principů fungování. K následné práci se článkem jsme použili hnědé barvivo z černého čaje, které obsahuje tanin. Vyluhovali jsme jednu kapsu černého čaje ve vroucí vodě po dobu 10 minut. Vzniklý roztok jsme nalili do petriho misky. Zde jsme vložili a ponechali ITO sklo s nanesenou vrstvou anatasu po dobu 10 minut, což vidíme na obrázku č. 12.



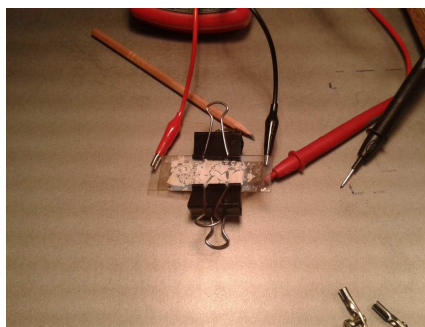
Obr. č. 12: Sklo namočené v misce s barvivem [vlastní]

Nyní nastal čas k přípravě protielektrody, která má za úkol sloužit jako katalyzátor redukčně-oxidační reakce. Protielektrodu nachystáme pomocí nanesení vrstvy uhlíku na vodivou stranu ITO skla (obrázek č. 13). Tento krok je možné provést dvěma způsoby: pomocí grafitové tuhy nebo plamenem. V našem výzkumu jsme zvolili metodu nanášení pomocí plamene, jelikož grafitovou tuhou se nám nepodařilo vytvořit na skle souvislou vrstvu.



Obr. č. 13: Protielektroda s vrstvou uhlíku [vlastní]

Jakmile jsme dokončili přípravu obou elektrod, nanесли jsme elektrolyt na sklo s vrstvou anatasu. Zvolili jsme 1 molární roztok KOH. Článek jsme upevnili pomocí kancelářských spon a připojili ho na multimetr. Přidáním elektrolytu a přitlačením obou skel dohromady došlo k popraskání vrstvy oxidu titaničitého, jak vidíme na obrázku 14.



Obr. č. 14: Experimentální vzorek [vlastní]

Článek jsme přeměřovali po dobu 45 minut v intervalech 3 minut pod halogenovou lampou o výkonu 500 W.

Pod světlem článek generoval elektrickou energii, čímž byl ověřen základní princip fungování. Stoupání napětí, namísto jeho očekávaného klesání, je dáno přemírou elektrolytu mezi elektrodami. Jakmile se nadbytek odpařil, napětí již nestoupalo, a následně začalo pomalu klesat.

1.5.4 Příprava solárních článků pro výzkum

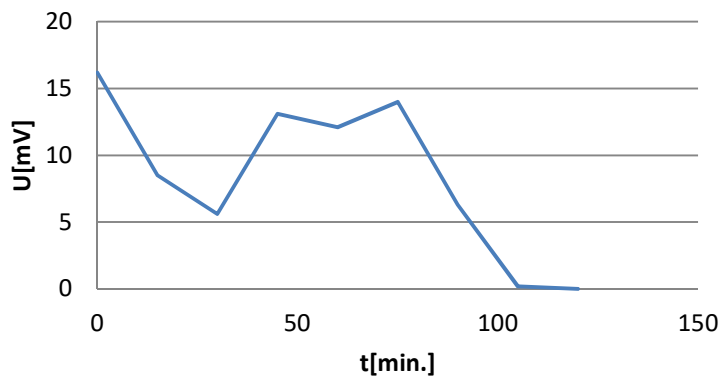
Výše popsaným způsobem bylo připraveno dalších 7 článků. Využitá barviva: černý čaj (tanin), červená řepa (betanin), borůvky (antokyan) a modré potravinářské barvivo (indigotin). V rámci naší práce jsme použili oba výše zmíněné poměry vrstvy anatasu nanesené na ITO skla.

Článek s obsahem taninu v poměru 1 : 2

- Barvivo: černý čaj – tanin – hnědá barva
- Poměr TiO_2 : kyselina octová – 1 g na 2 ml 8% roztoku

Barvivo již nebylo nanášeno ponořením skla do petriho misky, ale jemným nakapáním na vrstvu anatasu, aby nedošlo k jejímu poškození. Tento experiment měl ukázat, zdali bude článek fungovat při odlišné aplikaci barviva, a zároveň zhodnotit vhodnost použití samotného barviva z černého čaje. Nicméně daný článek zdaleka nedosahoval hodnoty předchozího prototypu, a tudíž jsme černý čaj jako potenciálně účinné barvivo vyloučili.

Napětí měřeno pod halogenovým světlem o výkonu 150 W. Intenzita osvětlení činila $E = 278 \text{ W/m}^2$.

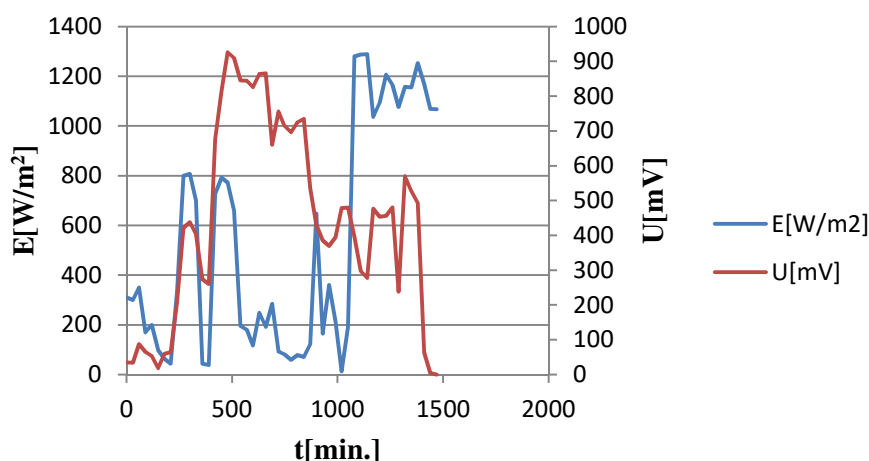


Graf č. 1: Závislost napětí na čase u článku s obsahem taninu [vlastní]

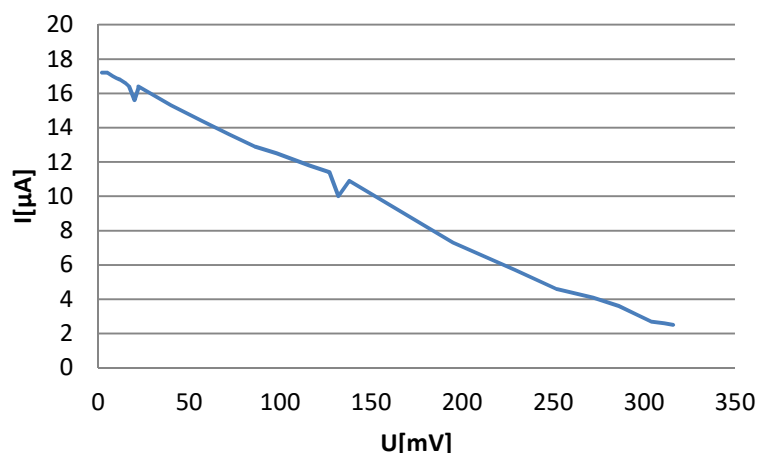
Článek s obsahem betaninu v poměru 1 : 2

- Barvivo: červená řepa – betanin – růžovočervená barva
- Poměr TiO₂: kyselina octová – 1 g na 2 ml 8% roztoku

Při nanášení elektrolytu KOH (zásada) došlo v barvivu k chemické reakci, která vedla ke změně pH, což se odrazilo ve změně barvy barviva na žlutou. Článek byl měřen při přímém slunečním záření, přičemž jsme zaznamenali efektivnější výsledky než v případě měření na umělém osvětlení. V grafu č. 2 je vynesena závislost napětí na čase a změně intenzity osvětlení. V grafu č. 3 je změřena V-A charakteristika článku při intenzitě osvětlení $E = 795 \text{ W/m}^2$. U tohoto článku jsme zaznamenali nejlepší výsledky. Jeho doba provozuschopnosti byla nejdelší, a zároveň článek dosáhl nejvyššího napětí.



Graf č. 2: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení v článku s obsahem betaninu v poměru 1 : 2 [vlastní]



Graf č. 3: V-A charakteristika článku s obsahem betaninu v poměru 1 : 2 [vlastní]

Po naměření hodnot jsme vypočítali charakteristické veličiny článku, viz tabulka č 1.

Příklady výpočtů:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} * U_{OC}} = \frac{|I_{max} * U_{max}|}{I_{SC} * U_{OC}} = \frac{|10,9 \mu A * 138 mV|}{19,1 \mu A * 435 mV} = 0,18$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{|I_{max} * U_{max}|}{E * S} = \frac{|10,9 \mu A * 138 mV|}{795 \frac{W}{m^2} * 9 cm^2} = 0,21 \%$$

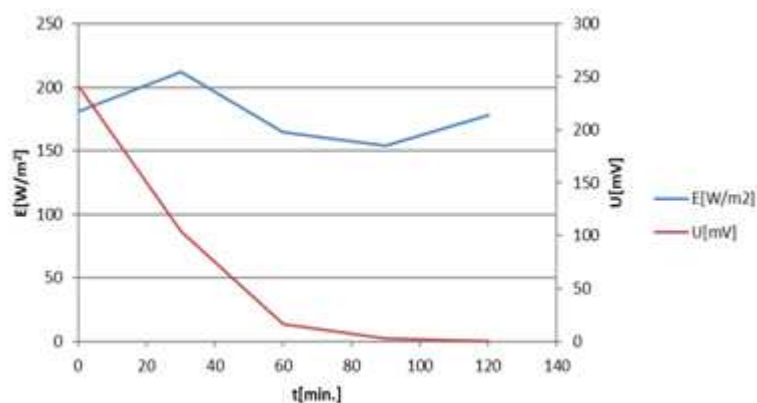
Tab. č. 1: Charakteristické veličiny článku s obsahem betaninu v poměru 1 : 2

$I_{sc}[\mu A]$	$U_{oc}[mV]$	FF	$\eta[\%]$
19,1	435	0,18	0,21

Článek s obsahem betaninu v poměru 3 : 5

- Barvivo: červená řepa – betanin – růžovočervená barva
- Poměr TiO_2 : kyselina octová – 3 g k 5 ml 8% roztoku

Při nanášení elektrolytu KOH (zásada) došlo v barvivu k chemické reakci, která vedla ke změně pH, což se odrazilo ve změně barvy barviva na žlutou. Článek s hustší koncentrací anatasu nedosahoval účinnosti ani životnosti předchozího článku. Dříve než se stihla změřit V-A charakteristika, přestal fungovat. Na grafu č. 4 je vidět časová závislost napětí na intenzitě osvětlení. Článek byl měřen při přímém slunečním záření.

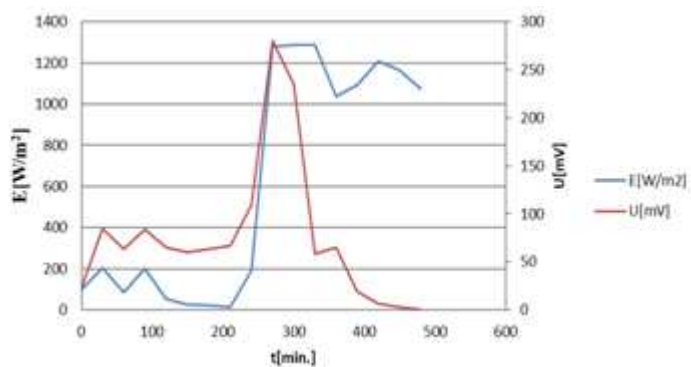


Graf č. 4: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem betaninu v poměru 3 : 5 [vlastní]

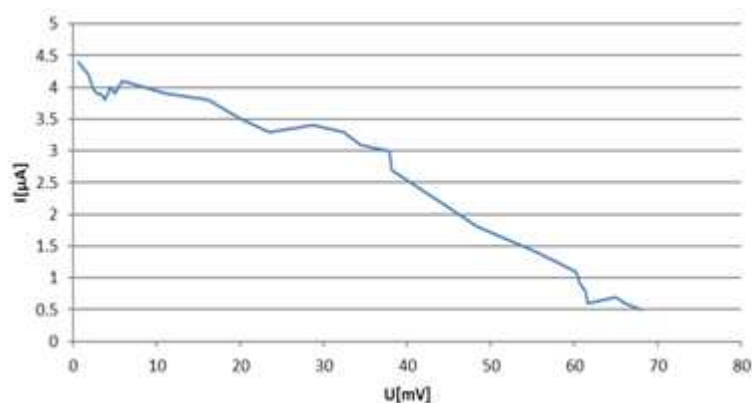
Článek s obsahem antokyanu v poměru 1 : 2

- Barvivo: borůvky – antokyan – tmavě fialová barva
- Poměr TiO₂: kyselina octová – 1 g na 2 ml 8% roztoku

Podobně jako u dvou předchozích článků došlo i v tomto případě k chemické reakci barviva s elektrolytem. Barva barviva se změnila na zelenou. Na grafu č. 5 vidíme závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení. Změřená V-A charakteristika při $E = 1289 \text{ W/m}^2$ je zobrazena v grafu č. 6.



Graf č. 5: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem antokyanu v poměru 1 : 2 [vlastní]



Graf č. 6: V-A charakteristika článku s obsahem antokyanu v poměru 1 : 2 [vlastní]

Článek měl velmi malou účinnost $\eta = 0,0098\%$ (viz tabulka č. 2), nicméně fungoval po dobu 8 hodin. Článek byl měřen při přímém slunečním záření.

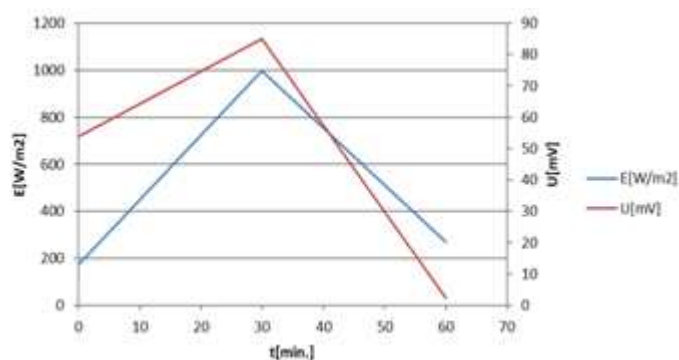
Tab. č. 2: Charakteristické veličiny článku s obsahem antokyanu v poměru 1 : 2 [vlastní]

$I_{sc}[\mu A]$	$U_{oc}[mV]$	FF	$\eta[\%]$
5,2	87,6	0,25	0,0098

Článek s obsahem antokyanu v poměru 3 : 5

- Barvivo: borůvky – antokyan – tmavě fialová barva
- Poměr TiO_2 : kyselina octová – 3 g k 5 ml 8% roztoku

Barva barviva se po nanesení elektrolytu změnila na zelenou. Článek byl měřen při přímém slunečním záření. Tento článek dosahoval minimální hodnoty napětí, což vidíme na grafu č. 7. Článek fungoval 1 hodinu, poté již neprodukoval elektrickou energii, čímž znemožnil změření V-A charakteristiky.

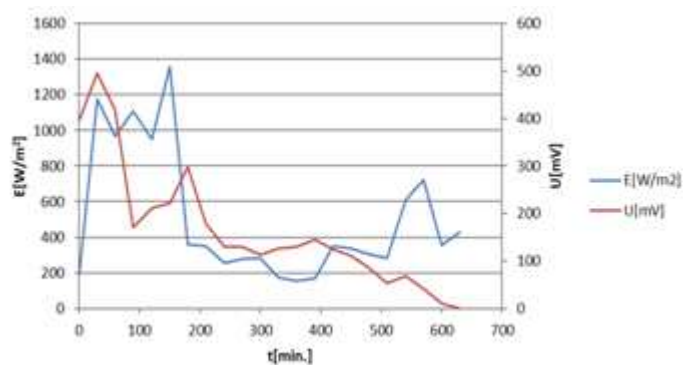


Graf č. 7: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem antokyanu v poměru 3 : 5 [vlastní]

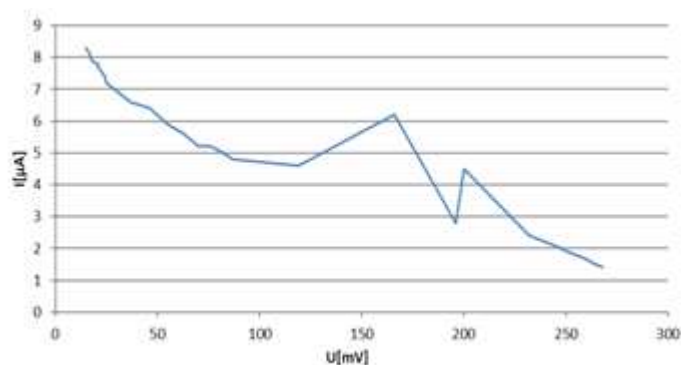
Článek s obsahem indigotinu v poměru 1 : 2

- Barvivo: modré potravinářské barvivo – indigotin – modrá barva
- Poměr TiO₂: kyselina octová – 1 g na 2 ml 8% roztoku

Barva barviva se po nanesení elektrolytu změnila na žlutou. Článek měl druhou nejmenší změřenou účinnost, avšak fungoval déle než 10 hodin. Na grafu č. 8 je vynesena závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení, Graf č. 9 zobrazuje V-A charakteristiku při intenzitě osvětlení $E = 1021 \text{ W/m}^2$. Článek byl měřen při přímém slunečním záření.



Graf č. 8: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem indigotinu v poměru 1 : 2 [vlastní]



Graf č. 9: V-A charakteristika článku s obsahem indigotinu v poměru 1 : 2 [vlastní]

Výsledné hodnoty jsme shrnuli do tabulky č. 3.

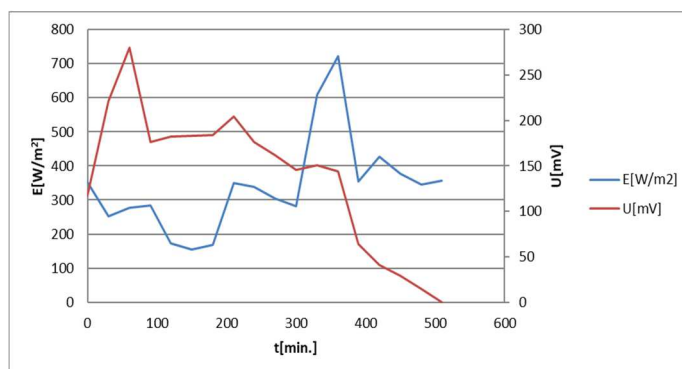
Tab. č. 3: Charakteristické veličiny článku s obsahem indigotinu v poměru 1 : 2 [vlastní]

$I_{sc}[\mu A]$	$U_{oc}[mV]$	FF	$\eta[\%]$
8,7	298	0,39	0,11

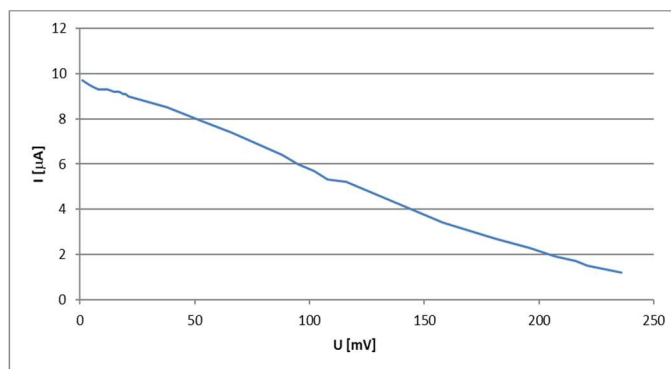
Článek s obsahem indigotinu v poměru 3 : 5

- Barvivo: modré potravinářské barvivo – indigotin – modrá barva
- Poměr TiO_2 : kyselina octová – 3 g k 5 ml 8% roztoku

Barva barviva se po nanesení elektrolytu změnila na žlutou. U článku byla změřená nevyšší účinnost. Na grafu č. 10 je vynesena závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení. Graf č. 11 ukazuje V-A charakteristiku při intenzitě osvětlení $E = 300 \text{ W/m}^2$. Článek byl měřen při přímém slunečním záření.



Graf č. 10: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem indigotinu v poměru 3 : 5 [vlastní]



Graf č. 11: V-A charakteristika článku s obsahem indigotinu v poměru 3 : 5 [vlastní]

Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce č. 4.

Tab. č. 4: Charakteristické veličiny článku s obsahem indigotinu v poměru 3 : 5 [vlastní]

$I_{sc}[\mu A]$	$U_{oc}[mV]$	FF	$\eta[\%]$
10,4	280	0,21	0,22

1.5.5 Zhodnocení

V experimentální části jsme připravili ITO skla pomocí naprašování. Následně jsme vyrobili zkušební Grätzelův solární článek. Přípravou prototypu jsme ověřili principy fungování článků citlivých na barvivo. Měřili jsme závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení. U článků, které fungovaly déle než 2 hodiny, byla změřena V-A charakteristika, a následně vypočtena účinnost. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo u článku s obsahem indigotinu (poměrem 3 : 5), a to $\eta = 0,22 \%$. Nejvyšší FF vykazoval článek s obsahem antokyanu (poměr 1 : 2) $FF = 0,39$. Články s menším poměrem anatasu a kyseliny octové (1 g TiO_2 k 2 ml 8% roztoku kyseliny octové) vykazovaly delší životností než články s druhým poměrem (2 g TiO_2 k 3 ml 8% roztoku kyseliny octové). Nejefektivnějším zhotoveným článkem z hlediska časové stability a maximálního napětí byl článek s obsahem betaninu (poměr 1 : 2), který dosahoval nejdelší doby fungování (více než 24 hodin), a rovněž dosáhl nejvyššího napětí ze všech článků (v době 480 min dosahoval článek hodnotu napětí 926 mV). Výhodou článků je poměrná nezávislost na intenzitě osvětlení, kdy i při velmi velkém poklesu intenzity osvětlení články stále vykazovaly jen mírné změny napětí. Nevýhodou článků je jejich krátká životnost, která činí jen několik hodin.

Rozdílné hodnoty účinnosti článků od údajů uváděných v literatuře jsou dány nedokonalostí výrobního procesu. Při žíhání článků v peci došlo k přílišné krystalizaci vrstvy anatasu, což vedlo k jejímu odlupování se od ITO skla. Bylo by vhodné snížit teplotu pece nebo ponechat články v peci po kratší dobu. Dalším zlepšením výrobního procesu by mohla být jiná volba elektrolytu, KOH je totiž zásaditý. Při nakapání tohoto elektrolytu docházelo v barvivech zpravidla ke změně pH faktoru, což se projevilo změnou barvy barviva. Vhodnou náhradou by mohl být roztok jodid/trijodidu.

2 Perovskitová struktura

V roce 1839 ruský mineralog Lev Alexejevič Perovskij objevil minerál perovskit. Na jeho bázi byla odvozena skupina keramických materiálů známých pod názvem perovskity. Chemické složení perovskitu značíme vzorcem CaTiO_3 (titanicitan vápenatý) a má ortorombickou krystalovou strukturu. Obecné informace o minerálu shrnuje tabulka č. 5.

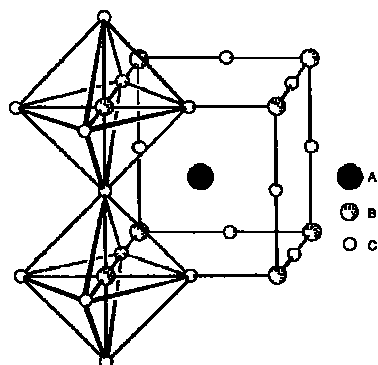
Tab. č. 5: Shrnutí perovskitu [39]

Perovskit	
Chemické složení	CaTiO_3
Rozmezí tvrdosti	5.5 - 6.0
Rozmezí hustoty	4.000 - 4.300 g/cm ³
Barva	tmavě hnědá až černá
Lom	nerovný až lasturnatý
Lesk	kovový až diamantový
Štěpnost	nedokonalá podle {100}
Objevil	Perovskij
Popsal	Rose
Rok	1839

2.1 Odvození a vznik perovskitové struktury

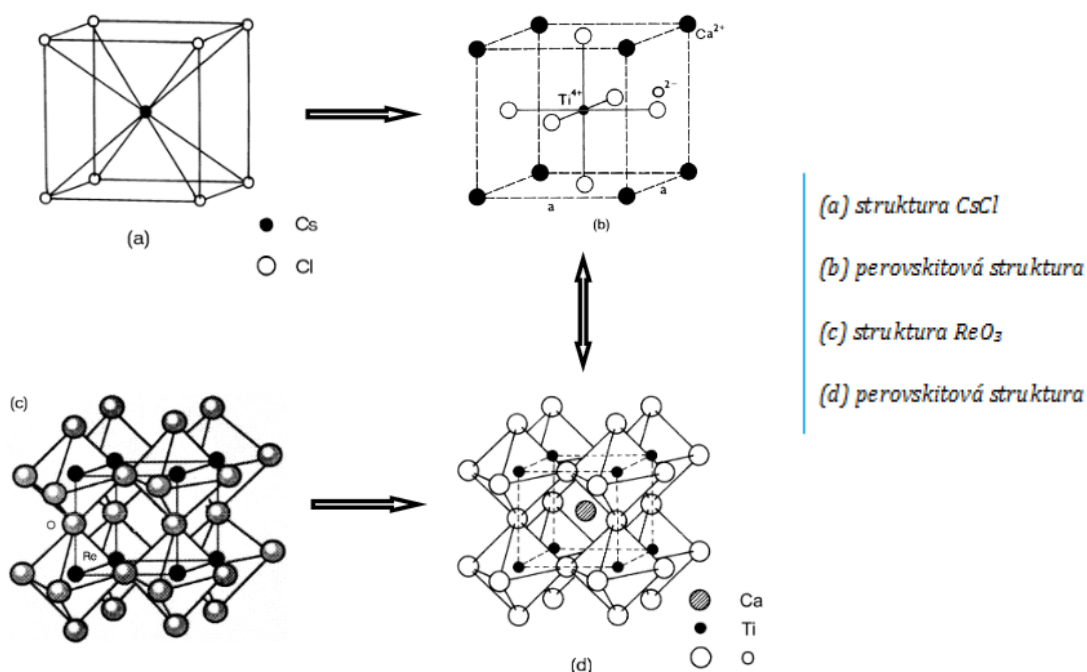
2.1.1 Odvození

Obecný vzorec perovskitové struktury zapisujeme formou ABX_3 . Systém se skládá z kationtu A, jehož iontový poloměr je větší než poloměr kationtu B. Oxidační číslo kationtu A se nalézá v rozmezí ⁺¹ až ⁺³. Oxidační číslo kationtu B nabývá hodnot ⁺³ až ⁺⁵, přičemž kationt B je přechodovým kovem.[42] Značkou X značíme aniont, který nalézáme nejčastěji ve formě O^{2-} . Perovskitovou strukturu mohou tvořit i některé karbidy, nitrity nebo halogenidy [37]. Ideální perovskitová struktura, kterou zobrazujeme na obrázku č. 15, se odvozuje od strukturálních typů chloridu cesného (CsCl) a oxidu rheniového (ReO_3).



Obr. č. 15: Ideální perovskitová struktura [40]

Nyní si popíšeme samotný proces odvození ideální perovskitové struktury. Pro snadnější představu demonstrujeme proces na schématu, které zobrazuje obrázek č. 16.



Obr. č. 16: Odvození perovskitové struktury [41]

Ze strukturního typu chloridu cesného (CsCl) odvodíme perovskitovou strukturu procesem nahrazení atomů Cs kationty B (Ti^{4+}), obklopenými aniontovými oktaedry (O^{2-}), a atomů Cl kationty A (Ca^{2+}). Odvození ze strukturního typu oxidu rheniového (ReO_3) dosáhneme pomocí přesunu kationtu A (Ca^{2+}) do středu krychle tvořené oktaedry ReO_6 (nachází se v rozích oktaedry), přičemž současně dochází k nahrazení oktaedrů ReO_6 za oktaedry B (Ti^{4+}) X (O^{2-})₆ [58]. Výsledná odvození nabývají stejné struktury. V těsném kubickém usprádaní se nachází anionty kyslíku a kationty prvku A. Kationty prvku B nalezneme v intersticiálním prostoru uvnitř oktaedru.

Ideální perovskitovou struktura lze vyjádřit rovnicí č. 5. Délka vazby A-O se rovná $a/\sqrt{2}$, a zároveň délka vazby B-O odpovídá vztahu $a/2$. Jinými slovy tedy hovoříme o závislosti mezi velikostmi kationtů A, B a kyslíkovým aniontem [40].

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

r_A - iontový poloměr kationtu A

r_B - iontový poloměr kationtu B

r_O - iontový poloměr kyslíku

(5)

Velikost kationtu v perovskitu závisí na dvou proměnných:

- koordinačním čísle¹ (↑ koordinační číslo = ↑ velikost) a
- oxidačním čísle (↑ oxidační číslo = ↓ velikost).

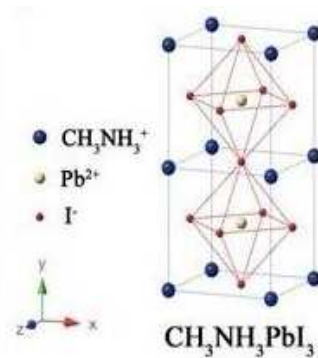
Z výše zmíněné závislosti vyplývá, že kation A je vždy větší než kationt B. Při nesplnění této podmínky nelze hovořit o perovskitové struktuře.

Perovskity se mohou vyskytovat v různých strukturách. Již výše jsme hovořili o jejich základní jednotce, kterou tvoří kyslíkový oktaedr. K deformaci oktaedru dochází působením Jahn-Tellerova efektu, který zapříčiňuje zkrácení či prodloužení vazeb tvořících osy x , y a z [58].

Samotné struktury mohou obsahovat odlišné mřížky, které jsou ovlivněny rozdílnými vnějšími podmínkami př. teplota. Struktury tetragonální, monoklinická a romboedrická ve vyšších teplotách přechází do struktury kubické, kterou považujeme za ideální pro perovskitovou strukturu. Další možnou mřížku nazýváme ortorombická [60].

V dizertační práci pracujeme s perovskitovou strukturou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [40], kterou zobrazuje obrázek č. 17.

¹ koordinačním čísle kationtu A nabývá hodnoty 12
koordinačním čísle kationtu B nabývá hodnoty 6



Obr. č. 17: Perovskitová struktura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [40]

2.1.2 Vznik

Základní podmínku pro vznik perovskitové struktury definoval Goldschmidt v roce 1926. Její podstatu tvoří správný poměr iontů, z nichž má daný perovskit vzniknout. Poměr, zaznamenaný v rovnici č. 6, vyjadřuje hodnotu t , kterou nazýváme Goldschmidtův toleranční faktor.

$$t = \frac{R_A + R_0}{\sqrt{2}(R_B + R_0)} \quad \begin{array}{l} R_A \text{ a } R_B - \text{poloměry kationtů } A \text{ a } B \\ R_0 - \text{poloměr kyslíkového aniontu} \end{array} \quad (6)$$

Iontový poloměr kyslíku nabývá délky 140 pm [40]. Toleranční faktor se musí pohybovat v rozmezí 0,75 až 1,0, přičemž nejčastěji nacházíme hodnoty v rozpětí 0,8 až 0,9. Goldschmidtova podmínka tvoří nezbytnou část pro vznik perovskitové struktury, nicméně sama o sobě není dostačující, jelikož existují soustavy oxidů, které nabývají stejných hodnot jako perovskity, ale jejich strukturu nevytváří.

Při svých pokusech Chonghe Li definoval další podmínky, na jejichž základě jsme schopni určit, zdali dané sloučeniny vytvoří perovskitovou strukturu či nikoli [42]. Hovoříme o poměrech iontových poloměrů a oktaedrickém faktoru. Přesné znění je vyjádřeno v rovnicích č. 7 – 9.

$$\frac{R_B}{R_0} = 0,425 \quad (7)$$

$$\frac{R_A + R_0}{\sqrt{2}(R_B + R_0)} = 1 \quad (8)$$

$$\frac{-4,317(R_A + R_0)}{\sqrt{2}(R_B + R_0)} + 3,912 = \frac{R_B}{R_0} \quad (9)$$

U 90 % kovových prvků jsme schopni nabýt stability perovskitové struktury. Tato skutečnost nám otevírá bránu k možným přípravám vícesložkových soustav perovskitu, u kterých lze očekávat značnou rozmanitost výsledných vlastností [42].

2.2 Vodivost perovskitových materiálů

Perovskity nalezneme ve formách vodičů, izolantů, polovodičů či supravodičů². Mohou mít elektronovou, iontovou nebo smíšenou vodivost. V případě smíšené vodivosti vyjádříme celkovou vodivost součtem iontové a elektronové vodivosti, což znázorňují rovnice č. 10 a 11.

$$\sigma_{celk} = \sigma_{elekt} + \sigma_{iont} \quad (10)$$

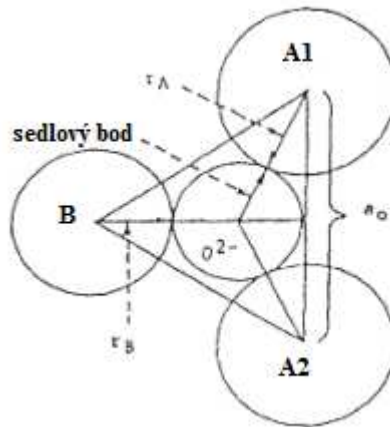
$$\sigma_{celk} = \sum q_i \mu_i c_i \quad \left. \begin{array}{l} c_i \text{ je hustota nosičů} \\ q_i \text{ je náboj} \\ \mu_i \text{ mobilita} \end{array} \right\} \quad (11)$$

V perovskitové struktuře je iontová vodivost mnohonásobně menší než elektronová. Na vzduchu při teplotě okolo 800 °C se hodnota elektronové vodivosti pohybuje v rozmezí 10² až 10³ S, zatímco iontová vodivost dosahuje 10⁻² S [43].

² supravodivost při teplotách okolo 100K

2.2.1 Iontová vodivost

Iontová vodivost v perovskitové struktuře je založena na difúzi iontů O^{2-} . Migrující kyslíkový iont přechází přes sedlový bod (obr. č. 18), který tvoří dva ionty A a jeden iont B [43]. Kyslíkový iont také prochází přes mezeru ohraničenou třemi výše zmíněnými kationty. Poloměr této mezery nazýváme kritický poloměr.



Obr. č. 18: Sedlový bod [43]

Kritický poloměr (r_{krit}) je strukturálním parametrem, jenž předem určuje velikost iontové vodivosti. Jeho definici nalezneme v rovnici č. 12.

$$r_{krit} = \frac{(r_a + \frac{3}{4}a_0^2 - \sqrt{2}a_0xr_b + r_b^2)}{2r_a} + \sqrt{2}a_0 - 2r_b$$

r_a a r_b - iontové poloměry prvků A a B

a_0 - vzdálenost atomů A

(12)

Perovskity s iontovou vodivostí nalézají své uplatnění v zařízeních, jako například kyslíkové senzory a SOFC.

2.2.2 Elektronová vodivost

Základní princip elektronové vodivosti v perovskitové struktuře spočívá v tom, že jde o pohyb elektronů v jednom směru a o pohyb děr ve směru druhém. Jestliže elektron nacházející se ve valenčním pásu pohltí dostatečnou energii, excituje a přeskočí do vodivostního pásu. Děj vzniká pomocí kmitání atomu v uzlových bodech mřížky. Jakmile elektron přejde do vodivostního pásu, na jeho místě vznikne kladná díra, která má také svůj opačný náboj. Díry se pohybují způsobem, že valenční elektrony ze sousedního atomu přeskočí na místo díry téhož atomu, čímž ve výsledku vzniká nová díra.

Tímto postupem dochází k již zmiňovanému pohybu elektronů v jednom směru a k pohybu děr ve směru druhém. Ve stejném směru jako elektrony přeskakující po dírách se pohybují i volné elektrony. Volné elektrony mají větší pohyblivost než díry, ale materiál zůstává na venek elektricky neutrální, protože koncentrace děr i elektronů je stejná [44]. Se zvyšující se teplotou se zvětšuje kmit atomů v mřížce a dochází k vyšší míře koncentrace nosičů náboje. Následně se tedy zvýší i elektrická vodivost.

Elektrickou vodivost ovlivňuje aktivační energie určeného materiálu. Jedná se o energii, která je zapotřebí ke vzniku volného elektronu a díry. Čím méně energie potřebujeme, tím větší je koncentrace nosičů náboje, což způsobí i vyšší vodivost. Hodnotu aktivační energie lze vypočítat z Arrheniovy rovnice (č. 13), která vyjadřuje teplotní závislost elektronové vodivosti:

$$\sigma_{\text{elekt}} = \frac{A_m}{kT^3} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

A_m - materiálová konstanta

E_a - aktivační energie

k - Boltzmanova konstanta

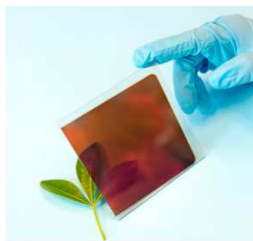
T - absolutní teplota

(13)

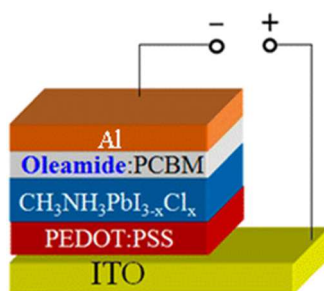
Rozlišujeme vodivosti *n* a *p*. Vodivost typu *p* tvoří díry a vodivost typu *n* vytváří elektrony.

2.3 Solární články na bázi perovskitové struktury

První solární články s perovskitovou strukturou (obr. č. 19 a 20) byly představeny v roce 2009, a to s účinností okolo 4 %. V roce 2013 prezentovali zaměstnanci Oxford Photovoltaics solární články s účinností okolo 15 %, což je téměř čtyřnásobek původní hodnoty. U solárních článků s perovskitovou strukturou se odhaduje možná účinnost až 25 %. [45], [46]. Pokud by se podařilo vyrobit článek s uvedenou hodnotou účinnosti, lze hovořit o případné konkurenci křemíkovým fotovoltaickým panelům.



Obr. č. 19: Perovskitový solární článek [15]



Obr. č. 20: Schematické znázornění solárního článku [15]

2.3.1 Způsoby výroby

Pro výrobu článků na bázi perovskitové solární struktury používáme čtyři základní způsoby.

V jednom kroku (One-step Precursor Deposition - OSPD)

Z důvodu své jednoduchosti řešení řadíme metodu OSPD mezi nejoblíbenější metody nanášení perovskitových tenkých struktur.

Při prekuzorovém řešení perovskitu smícháme práškovou směs RAX a směs PbX_2 (viz tabulky č. 6 a 7) v molárním poměru 1 : 1 (stechiometrie) nebo 3 : 1 (nestechiometrie).

Tab. č. 6: Směs RAX [vlastní]

Tab. č. 7: Směs PbX_2 [vlastní]

RAX	
RA	X
methyl	jód (I)
amonium	brom (Br)
formamidinium	

PbX_2	
olovo (Pb)	X
	jód (I)
	brom (Br)
	chlór (Cl)

Směsi rozpustíme v polárních rozpouštědlech (DMF, DMAc, DMSO, NMP, GBL atd.) s vysokým bodem varu. Udržujeme za zvýšených teplot po dobu několika hodin, přičemž dbáme na fakt čirého roztoku.

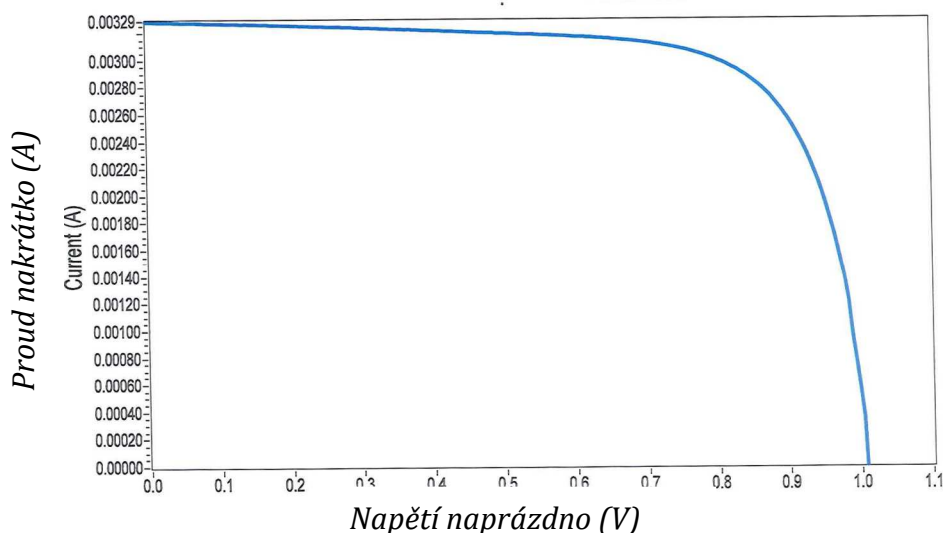
Roztok následně použijeme při tvorbě halogenidu – perovskitu. Roztok nanášíme pomocí rotační metody nebo nástřikem na n-typ kontaktní vrstvy. V dalším kroku provedeme

žhání. Tento bod je důležitý pro úplnou transformaci do perovskitového krystalického filmu. Nakonec přiložíme tenkou horní vrstvu. Solární článek vyrobený v jednom kroku měl nejvyšší zaznamenanou účinnost přeměny PCE 19,3% [55].

Způsob postupného nanášení (Sequential Deposition Method – SDM)

Metoda SDM byla původně vyvinuta D. B. Mitziem, ale poprvé ji pro výrobu tenkovrstvých perovskitových článků použil J. Burschka a kol. [47].

Při postupném nanášení nejprve nanese film jodidu olovnatého (PbI_2) rozpuštěného v DMF rozpouštědle pomocí odstředivého nanášení do nanoporézní struktury TiO_2 . Vzniklá vrstva je následně transformovaná do perovskitu ponořením do roztoku metyl-amonium-jodidu rozpuštěného v isopropanolu. Perovskit vzniká okamžitě v nanoporézní struktuře při styku obou složek. Dále je provedeno žhání a tenká HTM vrstva se nanáší opět pomocí odstředování. Dvoufázový postup umožňuje mnohem lépe kontrolovat perovskitovou morfologii oproti prvnímu postupu nanášením v jednom kroku. Tato technika výroby polovodičových solárních článků značně zdokonaluje reprodukovatelnost výsledků. První solární článek měl účinnost přeměny PCE 15,45%. Při intenzitě 100 mW/cm^2 a ploše $0,157 \text{ cm}^2$ dosahoval proud nakrátko hodnot $20,955 \text{ mA/cm}^2$ a napětí naprázdno $1,01 \text{ V}$, což zobrazuje obrázek č. 21.



Obr. č. 21: A-V charakteristika solárního článku metody SDM [47]

Nanášení dvojitým napařováním (Dual-Source Vapor Deposition -DSVD)

Příprava tenkovrstvých perovskitů pomocí napařování ve vakuu poprvé vyzkoušel A. M. Salau, vzápětí následován D. D. Mitziem. V roce 2013 M. Z. Liu modifikoval podmínky depozice. Použil napařovací techniku pro přípravu tenkého filmu směsi halogenidů perovskitu jako absorbující vrstvy v solárních článcích. Bylo prokázáno, že vrstvy nanesené napařením v přesném měřítku nanometrů neobsahují mezery nebo nerovnosti na povrchu. Autoři uvedli, že rovnoměrný nános TiO_2 na sklo s FTO vrstvou je důvodem účinnosti 15,4 %.

Později aplikovali stejnou metodu při konstrukci solárního článku, kde sublimuje vrstva methylamonného jodidu (MAPbI_3), která představuje perovskitovou strukturu a zároveň spolu s vrstvou PCBM (fenyl C61 kyseliny máselné – methylester), skládající se z organických molekul, tvoří eko-fotovoltaické zařízení, jenž je transparentní a jeho PCE dosahuje hodnoty 12 %.

Tento způsob je díky napařování použitelný za nízkých teplot, proto ho lze aplikovat na plastové a flexibilní materiály, jako například mobilní solární moduly.

Napařovací proces (Vapor-Assisted Solution Process - VASP)

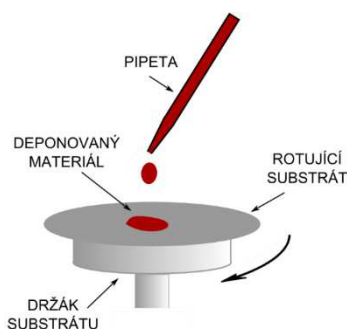
Kombinací předchozích dvou způsobů výroby (SDM a DSVD) vznikl nový nízkoteplotní proces pro nanášení perovskitové vrstvy tzv. Vapor-Assisted (VASP). Při procesu je na FTO sklo, potažené kompaktní TiO_2 vrstvou, nanášena vrstva PbI_2 dopovaná fluorem a oxidem cínu. Následuje žíhání při 150 °C v atmosféře N_2 po dobu 2 hodin, přičemž vznikne perovskitová struktura.

Perovskitová vrstva vykazuje plné pokrytí povrchu s jednotnou strukturou. Materiály s vynikající kvalitou (vrstvy MAPbI_3) dosahují PCE 12,1 %. Metoda VASP představuje jednoduchý, kontrolovatelný a univerzální přístup k vytvoření velmi kvalitní perovskitové vrstvy pro výsledný efektivní výkon. Dvoufázový způsob postupného ukládání perovskitu s rozpouštědlem vedlo k vysoké J-V charakteristice.

Způsob výroby v rámci disertační práce

Odstředivé nanášení neboli Spin Coating je rozšířený a vysoce reprodukovatelný způsob nanášení tenkých uniformních vrstev anorganických, organických i směsných materiálů na ploché substráty. Řadí se mezi technologie nanášení tenkých vrstev z kapalně fáze,

Jelikož nanášený materiál je předem rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle. Vlastní princip spin coatingu zobrazuje obr. č. 22. Spočívá v nanesení malého objemu deponovaného materiálu na střed horizontálně uchyceného substrátu. Odstředivé síly vzniklé rotací substrátu následně způsobí, že se materiál rovnoměrně roztáhne po povrchu substrátu a vytvoří tenkou vrstvu. V závislosti na mnoha parametrech, jako je například akcelerace rychlosti otáčení, rychlost otáčení, těkavost rozpouštědla, viskozita a koncentrace deponovaného materiálu či povrchová tenze, lze připravit vrstvy o tloušťce pod 10 nm [49].



Obr. č. 22: Princip rotačního nanášení [49]

2.3.2 Dosavadní vývoj

V posledních pěti letech zažívají články s perovskitovou strukturou obrovský boom. Poprvé jsme o solárních člancích na bázi perovskitové solární struktury slyšeli v roce 2009, kdy japonští vědci v čele s Tsutomu Miyasakou publikovali účinnost solárních článků ve spojení s kapalným elektrolytem 3,13 % pro $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a 3,81 % pro $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [4].

V roce 2011 korejský vědec Nam-Gyu Park reportoval o dosažení dvojnásobné účinnosti 6,5 % se stejným typem materiálu. Nicméně při výzkumu došlo k rychlé korozi zařízení [5]. O rok později Nam-Gyu Park ve spolupráci s vědcem Michael Grätzelem, ze švýcarského Lausanne, dosáhli účinnosti 9,7 % [6] a nedlouho poté tentýž rok, Tsutomu Miyasaka společně s předním odborníkem z Oxfordské univerzity profesorem Henry J. Snaithem publikovali účinnost 10,9 % [7]. Mezitím tým Michaela Grätzela dosáhl za pomoci heterpřechodu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$, ale bez použití vrstvy pro transport děr, účinnosti na solárním článku 5,5 % [8]. V roce 2012 se poprvé objevily smíšené

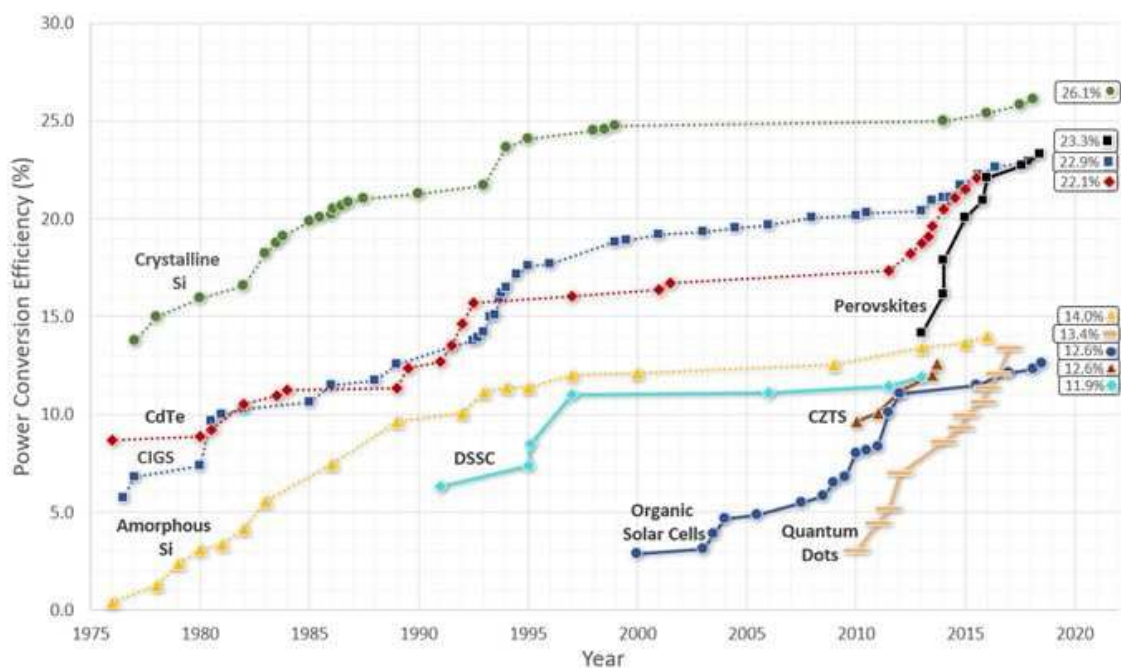
halogenidové sloučeniny $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$, které ve spojení s TiO_2 nanovláknky dosáhly účinnosti přeměny energie 4,87 % [9].

V roce 2013 jihokorejští vědci pod záštitou Korejského výzkumného institutu chemických technologií (KRICT = The Korean Research Institute of Chemical Technology), v čele se Sang Il Seokem, dosáhli pomocí chemicky laděného perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ barevných a stabilních solárních článků s účinností 12,3 % [10]. Michael Grätzel a Sang Il Seok spolupracovali na přípravě a charakterizaci perovskitových solárních struktur ve spojení s polymerními vrstvami pro transport děr, přičemž dosáhli 12% účinnosti [11]. V téže době na Oxfordské univerzitě Henry J. Snaith se svým týmem vyvinul nový způsob přípravy, při které snížil teplotu zpracování objemové absorpční vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ článků s perovskitovou solární strukturou z 500 °C na <150 °C, přičemž dosáhl účinnosti konverze energie 12,3 % [12]. Hranice 15% účinnosti byla pokořena ve Švýcarsku [13]. V zářijí Oxfordská univerzita publikovala účinnost 15,4 % [3].

V lednu 2014 Oxfordská univerzita uveřejnila účinnost 15,9 % [14]. Dle oficiálních webových stránek Oxford Photovoltaics v únoru téhož roku dosáhli vědci dokonce 17% účinnosti [15]. K datu 13. 11. 2014 bylo podle oficiálních stránek NREL dosaženo ve výzkumném institutu KRICT nejvyšší účinnosti přeměny energie, a to 20,1 % [16].

Na obr. č. 23 vidíme strmý růst vývoje solárních článků s perovskitovou strukturou v relativně krátkém čase ve srovnání s většinou ostatních technologií. V červnu 2018 technologie překročila všechny ostatní výzkumy, které nesouvisí s koncentracemi tenkých vrstev, včetně CdTe a Copli Indium Gallium Selenide (CIGS), přičemž hovoříme o účinnosti přeměny energie více než 23 % [61].

Oxford PV prezentoval článek s cca 28% účinností (vzorková výroba prvních variant běžela od roku 2017), v prosinci roku 2020 získali certifikaci na svou poslední verzi, která dosahuje 29,52% účinnosti. Zároveň splňují IEC 61215, tedy požadavky na životnost solárních panelů [19]. Dnešní výzkumy se orientují na tzv. hybridní článek sendvičové struktury, kdy perovskity pohlcují ultrafialové části spektra, a zároveň propouští viditelné spektrum, se kterým pracuje křemíkový článek. Dle Oxford PV se teoretický limit účinnosti hybridního článku pohybuje okolo hodnot 43 %.



Obr. č. 23: Vývoj účinnosti článků s perovskitovými solárními strukturami [61]

Příprava vzorků v laboratoři Vysokého učení technického

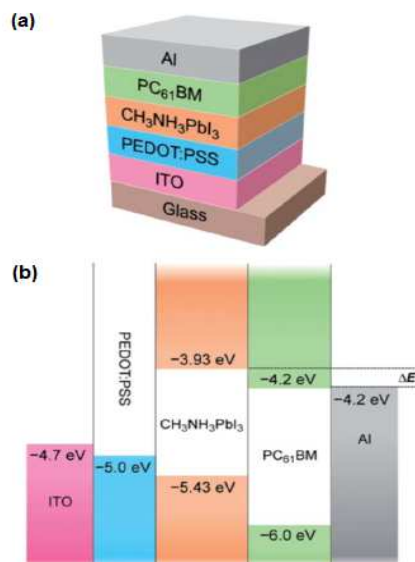
Abychom mohli započít přípravu prvních experimentálních vzorků solárních článků na bázi perovskitových solárních struktur, bylo zapotřebí si uvědomit, jaké laboratorní podmínky jsme schopni garantovat. Jakmile jsme splnili tento bod, sestavili jsme teoretický rámec pro proces přípravy materiálů, výrobu článků a jejich měření a následné vyhodnocení. Inspirovali jsme se výzkumem vědců v čele se Shuangyongem Sunem [54].

Příprava materiálů

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ byl přichystán syntézou v souladu s následujícími procedurami. K přípravě organoalobnatého halidového perovskitového roztoku prekursoru, byl smíchán prášek $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a prášek PbI_2 v hydratovaném dimethylformamidu (DMF) v hmotnostním poměru 1 : 3. Tato 9% suspenze byla přes noc (12 hodin) míchána při 60 °C. Před samotnou výrobou zařízení byl roztok prekursoru filtrován 0,45 μm PVDF filtrem. PC_{61}BM byl zakoupen od firmy Nano-C®. PC_{61}BM (10 mg/ml) jsme rozpustili v rozpouštědlové směsi dehydratovaného CB a dehydratovaného CF v poměru 1 : 1. Všechny materiály jsme použili přímo čili bez purifikace.

Výroba článků a měření

Solární články byly vyráběny na skelných substrátech potažených ITO v následující konfiguraci: ITO/PEDOT, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, PC_{61}BM , Al, což vidíme na obrázku č. 24.



Obr. č. 24: Struktura solárního článku s perovskitovou solární strukturou [54]

Všechny substráty jsme vyčistili saponátem, deionizovanou vodou, acetonem a isopropanolem v ultrazvukové lázni o délce 15 minut. Následně došlo k plazmovému čištění po dobu 2 minut před nanesením 30 nm PEDOT:PSS vrstvy. Následovalo žíhání substrátů při teplotě 140 °C po dobu 10 minut v dusíkové (N_2) atmosféře. Perovskitový roztok prekursoru byl nanesen rotačně na PEDOT:PSS vrstvu při 3000 ot/min po dobu 40 s. Tyto filmy jsme ohřáli při teplotě 100 °C po dobu 30 s. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ vzorky byly standardně stále vystaveny tepelnému působení, pokud nedošlo ke specifikaci jiných procesních podmínek.

Vrstva PC_{61}BM byla rotačně nanášena na vrstvu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ při 1200 ot/min po dobu 60 s způsobem, aby se vytvořila dvojvrstva. PC_{61}BM nebyla podrobena tepelnému působení. Nakonec jsme na aktivní vrstvu skrze stínící masku nanесли hliníkovou katodu (100 nm) s výslednou plochou zařízení $0,07\text{cm}^2$ při úrovni vakua 10^{-6} torr.

J-V charakteristika zařízení byla měřena v temnotě (za nepřístupu venkovního světla) při osvětlení AM 1,5 G solárním simulátorem. Veškeré měření se provádělo v inertním dusíkovém prostředí.

Vyhodnocení

Byl demonstrován čistý dvojrstvý $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{61}\text{BM}$ solární článek, který podává výborný výkon s PCE dosahující 7,4 %, s prozatím nejlepší hodnotou mezi „all-solution-processable planar heterojunction“ zařízeními. Aktivní vrstva je dostatečně tenká (< 100 nm) a zařízení může být vyráběno s nízkoteplotními procesy (< 150 °C). Mimoto, dvojrstvý systém je také žádoucí pro svou výrobní jednoduchost. Vysoká výkonnost dvojrstvých zařízení může být přičtena vysoké hodnotě IQE blízké 100 %, což naznačuje, že difuze excitonů, přenos náboje a kolekce náboje jsou vysoce efektivní. Vysoký fill factor (77 %) patří mezi jeden z nejlepších hlášených v případě organických a hybridních solárních článků. Pomocí dalších optimalizací získávání fotonů máme zlepšení PCE k 10 % na dosah.

3 Cíle disertační práce

V disertační práci se budeme věnovat přípravě a optimalizaci perovskitových solárních struktur na bázi $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Definujeme požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku, určíme jejich fotovoltaické vlastnosti v závislosti na složení. Výzkum jsme postupně rozdělili do dílčích cílů.

Sestavení funkčního experimentálního článku s aktivní vrstvou na bázi $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$.

Solární článek se bude skládat z vrstvy oxidu titaničitého (TiO_2) připravené metodou sprejování a rotačního nanášení (Spin-coating) na podložku s transparentní elektrodou (cínem dotovaný oxid inditý – ITO). Dále bude na TiO_2 připravena tenká vrstva jodidu olovnatého (PbI_2) a žháním vytvoříme krystaly perovskitu. Nanášení tenkých vrstev bude probíhat pomocí techniky rotačního lití. Strukturu těchto vrstev budeme zkoumat s využitím environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan VEGA3 XMU a mikroskopu atomárních sil Agilent 5500 SPM. Pomocí práškové rentgenové difrakční spektroskopie budeme zjišťovat dosažené chemické složení vrstev. Tyto struktury budou následně doplněny o vrstvu děrově-transportního materiálu na bázi organického polovodivého polymeru poly-3-hexylthiofen-2,5-diyl (P_3HT). Solární článek opatříme vakuově napařenými zlatými elektrodami a následně jej zapouzdríme. Depozice HTM, zlatých elektrod a zapouzdrění bude probíhat v čistých prostorách v boxech s inertní atmosférou. Jednotlivé depoziční procesy budou optimalizovány.

Nalezení optimální metody přípravy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ s ohledem na vysokou absorpci a stabilitu.

V této části se budeme optimalizovat syntézy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ z PbI_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Budeme sledovat vliv změny podmínek syntézy (teplota a čas, po který reakce probíhá, následné žhání) na optické vlastnosti a stabilitu vrstev. Pro studium optických vlastností, světelné absorpce syntetizované vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bude využito spektrálního fotometru. Podobně jako v 1. části, bude pro studium vytvořených struktury syntetizovaných krystalů využito elektronového mikroskopu Tescan VEGA3 XMU a mikroskopu atomárních sil Agilent 5500 SPM. Prášková rentgenová difrakční spektroskopie bude použita ke studiu chemického složení syntetizované krystalické vrstvy.

Připravení optimalizovaného solárního článku s aktivní vrstvou na bázi $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

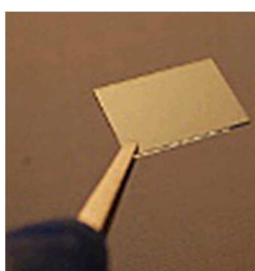
V závěrečné části projektu se budeme věnovat přípravě solárních článků s optimalizovanou tenkou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. U připravených článků budou charakterizovány fotovoltaické vlastnosti pomocí stanovení kvantové účinnosti a V-A charakteristik při ozáření. V neposlední řadě nás bude zajímat vliv přípravy článků na degradaci fotovoltaických parametrů.

4 Používané materiály a chemikálie

Materiály pro výrobu článků byly objednány z anglické firmy OSSILA a jsou blíže specifikované v následujícím textu.

ITO sklo

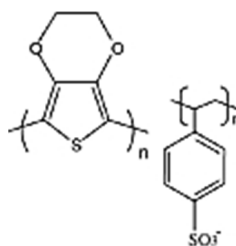
Laboratorní skla (viz obr. č. 25) s naprášenou vrstvou ITO (cínem dotovaný oxid inditý) obsahují tenkou vrstvu směsi oxidu cíničitého SnO_2 a oxidu inditého In_2O_3 .



Obr. č. 25: Laboratorní sklo s vrstvou ITO [56]

PEDOT:PSS

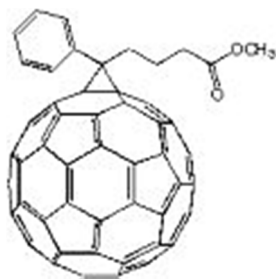
Poly (3,4-ethylendioxythiofen) polystyren-sulfonát je polymerní směs. Chemickou strukturu nalezneme na obr. č. 26. První složka v této směsi se skládá z polystyrenu sulfonátu sodného, který je sulfonovaný polystyren. Druhá složka je konjugovaný polymer. Používá se jako transparentní elektroda.



Obr. č. 26: Chemická struktura PEDOTu [56]

PCBM

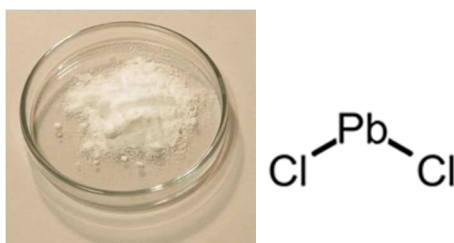
Fenyl C61 máselná kyselina Methyl Ester se používá jako transparentní akceptor elektronů. Je dodáván v čistotě 99 % - 99,5 %. Jeho chemickou strukturu zobrazuje obr. č. 27.



Obr. č. 27: Chemická struktura PCBM [56]

PbCl₂

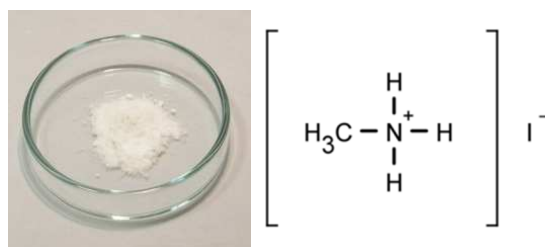
Chlorid olovnatý je bílá tuhá látka vyskytující se v přírodě v podobě minerálu cotunnit. V experimentu využíváme laboratorně připravený PbCl₂ (viz obr. č. 28) s čistotou 99,999 % uváděnou výrobcem.



Obr. č. 28: Práškový chlorid olovnatý a jeho chemická struktura [56]

MAI

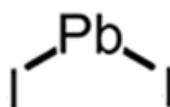
Na obr. č. 29 vidíme methyl ammonium jodid, který se dodává v práškové podobě s velmi vysokou čistotou 99,99 % uváděnou výrobcem.



Obr. č. 29: Práškový methyl ammonium jodid a chemická struktura [56]

PbI₂

Jodid olovnatý je za normálních podmínek v pevném skupenství. Používáme jej v práškové formě. Jeho nažloutlá barva (viz obr. č. 30) způsobuje zbarvení výsledného roztoku do žluta.



Obr. č. 30: Práškový jodid olovnatý a jeho chemická struktura [56]

Další využití chemické materiály jsme shrnuli do tabulky č. 8. Optimalizace postupu práce při sestavování solárního článku s perovskitovou strukturou nám může naskytnout možnost využití nových efektivnějších materiálů.

Tab. č. 8: Shrnutí dalších chemických materiálů [56]

Další chemické materiály	
	<p>P3HT Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)</p>
	<p>Li-TFSI Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt</p>
	<p>TBP 4-tert-Butylpyridine</p>
	<p>CH3NH3I Methylammonium iodide</p>
	<p>DMF Dimethylformamide</p>

5 Metodika postupu práce u experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou

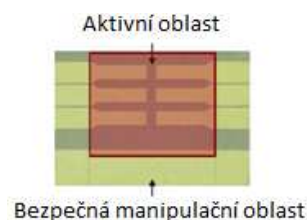
V kapitole se budeme zabývat samotným postupem práce výroby experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou. Nejprve si popíšeme obecný postup. Následně si představíme námi upravené kroky, pomocí kterých budeme výzkum realizovat.

5.1 Metodika postupu práce se substráty doporučená dodavatelem materiálu

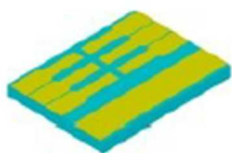
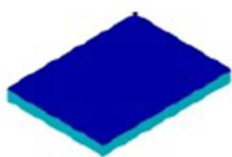
Anglická firma OSSILA připravila k dodaným chemickým materiálům vlastní metodiku přípravy experimentálních solárních článků. Daný text i veškeré obrázky ponecháváme v originálním znění [56].

Manipulace se substráty:

- Pomocí pinzety – nedotýkat se aktivní oblasti (viz obrázek).
- Práce v čistých prostorách – pod laminárním prouděním (bod 1. a 2.), práce v gloveboxu (bod 3. až 7.), práce možná mimo čisté prostory (bod 8. a 9.).



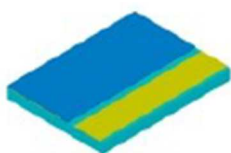
1. Odstranění fotorezistní vrstvy ze substrátu



- Substráty narovnat do stojanu – orientované stejným směrem (lze poznat pohledem; v případě nejistoty v rohu mírně škrábnout kovovou pinzetou – ITO strana krytá fotorezistem se poškrábe, druhá skleněná strana nikoliv);
- stojan ponořit do kádinky s 10% roztokem NaOH (stačí i 5%);
- kádinku vložit do horké UZ lázně na 1 a ½ minuty;
- vyjmout kádinku z lázně, odlupující se fotorezist opatrně odstranit pinzetou a vložit zpět do UZ na 3 – 4 minuty;
- poté vyjmout stojan z NaOH a promýt ve 2 kádinkách s deionizovanou vodou;
- po důkladném promytí vložit stojan do kádinky s isopropanolem a znovu vložit do horké UZ lázně na 4 – 5 minut;

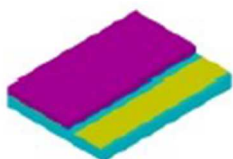
- poté vyjmout kádinku z UZ lázně, stojan nechat stále ponořen;
- pinzetou vyjmout vždy jen jeden substrát, vysušit foukáním N₂ a na tento ihned nanést vrstvu PEDOT.

2. Nanesení vrstvy přenášející díry (PEDOT:PSS)



- Přefiltrovat roztok (filtr 0,45 μm);
- spin coater: 5 000 ot./min. po dobu 30 s (nanést mikropipetou 20 – 30 μl roztoku, nebo rovnou ze stříkačky přes filtr);
- vizuálně zkontrolovat, zda není na substrátu nějaký defekt nebo nedokonalost v blízkosti 6 aktivních prvků a takovýto substrát případně vyřadit;
- pomocí vatových tampónků (uchošťouchu) mírně namočených v deionizované vodě očistit katodový pruh a spodní stranu substrátu;
- udělat značku na zadní stranu pro pozdější identifikaci (značkovacím fixem);
- umístit do boxu s uzavíratelným víkem (minimalizovat pobyt na vzduchu);
- přemístit do gloveboxu;
- pro odstranění zbytků vody položit na hotplate (150 °C, 5 min), poté nechat zchladnout a vložit zpět do uzavíratelného boxu.

3. Nanesení aktivní vrstvy

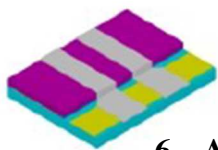


- Podmínky depozice mohou být různé pro různé materiály;
- naše nastavení pro rozpouštědla:
 - chlorbenzen: 1 000 ot./min., 1 minutu (Program 5);
 - chloroform: 3 000 ot./min., 1 minutu (Program 6);
- Nutné očistit katodový pruh pomocí vatového tampónku (uchošťouchu) mírně namočeného v rozpouštědle (chlorbenzen/ toluen).

4. Annealing

- Pro solární články se tepelné žíhání před depozicí katod nedoporučuje.
- Provádí se solvent annealing.

5. Napaření elektrod

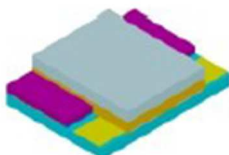


- Umístění substrátů na napařovací masku aktivní vrstvou dolů;
- napaření elektrod v napařovače.

6. Annealing

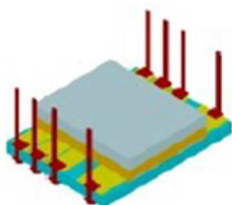
- Hotplate: 150 °C po dobu 15 minut.

7. Zapouzdření



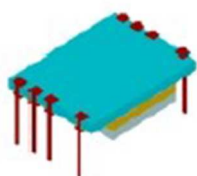
- Doprostřed mezi napařené elektrody kápnout jednu kapku specializovaného epoxidu;
- pomocí pinzety navrch přiložit krycí sklíčko a jemně přitlačit, aby epoxid pokryl celou plochu pod sklíčkem,
- vytvrdit pod UV světlem (~ 380 nm) po dobu 30 min;
- poté uložit do uzavíratelného boxu a vyjmout z gloveboxu (takto upravené substráty již mohou opustit čisté prostory).

8. Nasazení kontaktů



- Obrousit hrany pomocí smirkového papíru;
- nacvaknout kontakty z obou stran (důležité je správné nasazení na aktivní místa);
- nepoužívat hrubou sílu (nebezpečí poškození substrátu);
- přečnívající část na čisté skleněné straně lze ulomit;
- část na opačné straně nutno ustříhnout.

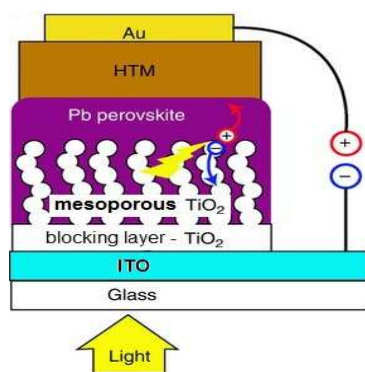
9. Měření



- Ossila's zero insertion force (ZIF) sockets“.

5.2 Metodika postupu práce se substráty upravena pro naše laboratorní podmínky

Obrázek č. 31 znázorňuje schematickou strukturu, dle které budeme článek sestavovat v laboratorních podmínkách. Námi definovaný postup jsme shrnuli v tabulce č. 9. Jednotlivé kroky budou v průběhu práce upraveny a přesněji definovány na základě kvality dosažených výsledků.



Obr. č. 31: Schematické znázornění struktury experimentálního solárního článku s perovskitovou strukturou [15]

Tab. č. 9: Shrnutí jednotlivých kroků přípravy experimentálního solárního článku s perovskitovou strukturou [vlastní]

Metodika postupu práce v našich laboratorních podmínkách		
1.	Příprava substrátu (sklo s ITO vrstvou - Osilla)	Čištění: běžný postup cleanlabu
2.	bl-TiO₂ (blocking layer TiO₂)	<p>Metoda: spray pyrolysis</p> <p>Thoušťka: 60 nm (v různých zdrojích jsou uváděny tloušťky 20 – 100 nm)</p> <p>Materiál: 20 mM solution titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Aldrich)</p> <p>Teplota depozice: 450 °C</p>

3.	mp-TiO₂ (mesoporous TiO₂)	<p>Metoda: spin-coating</p> <p>Postup: zvolení optimálních podmínek nanášení: proměnné hodnoty <i>akcelerace, otáčky a čas</i></p> <p>Tloušťka: 600 nm (v různých člancích tato tloušťka vykazovala nejlepší výsledky)</p> <p>Materiál: TiO₂ pasta</p> <p>Annealing: 500 °C_30 min. (na vzduchu)</p> <p>Chlazení: 12 hod. postupně (jinak popraská)</p> <p><i>Možnost přidání aditiv, „TiCl₄ treatment“</i></p> <p>Ponořit do 40 mM TiCl₄ vodného roztoku na 30 min. při 70 °C (na vzduchu).</p> <p>Následně promýt destilovanou vodou a ethanolem.</p> <p>Žítat při 500 °C_30 min. (na vzduchu).</p>
4.	Perovskitová vrstva	<p>Metoda: spin-coating</p> <p>Materiál: PbI₂ (nasycený roztok v γ-butylaceton, DMF, DHC)</p> <p>Postup: 2 000 rpm_30 s (dynamicky)</p> <p>Žíhání: 150 °C_15 min. (inertní atmosféra)</p> <hr/> <p><i>Následný krok</i></p> <hr/> <p>Metoda: spin-coating</p> <p>Materiál: CH₃NH₃I (nasycený roztok v γ-butylaceton, DMF, DHC)</p> <p>Postup: 2 000 rpm_30 s</p>
5.	HTM (hole transporting material)	<p>Metoda: spin-coating</p> <p>Materiál: P3HT</p> <p>Postup: 3000 rpm_30 s (dynamicky)</p> <p>Roztok složení: P3HT/1,2-dichlorbenzen (15mg/1ml) + aditiva: 6,8 μl Li-TFSI/acetonitril (28,3 mg/1 ml) a 3,4 μl TBP [24]</p>
6.	Au elektroda	<p>Metoda: vakuové napařování</p> <p>Tloušťka cca 20 (30) nm</p>
7.	Enkapsulace	<p>Běžný postup: kapka epoxidové pryskyřice (Osilla), krycí sklíčko, 30 min. pod UV světlem</p>
8.	Měření	

Ve spolupráci s Fakultou chemickou Vysokého učení technického v Brně³ jsme během opakovaných pokusů přípravy experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou dle literatury vyrobili šest sérií článků. První dvě série byly realizované bez přidání chlóru, tedy dle chemického vzorce $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Zbylé série již obsahují chlór s výsledným chemickým vzorcem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$. Postup poslední šesté série je uveden v kapitole č 6.

³ Zde jsme realizovali nanášení několika vrstev článků a jejich konečné měření.

6 Práce s experimentálními solárními články na bázi perovskitové struktury

Proces výroby se konal dle metodiky postupu práce se substráty, která byla upravena pro naše laboratorní podmínky, což jsme shrnuli v tabulce č. 9 v předchozí kapitole. Manipulovat budeme pouze s bodem č. 4, tzn. s perovskitovou vrstvou. Příprava jednotlivých chemických materiálů musí být velmi přesná (na 4 desetinná místa).

Celkově bylo vyrobeno šest sérií experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou. První dvě série byly realizované podle chemického vzorce $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. U ostatních sérií jsme aplikovali teorii přidaného chlóru, čímž vznikl výsledný chemický vzorec $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$.

6.1 První série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v molárním poměru 2 : 3. V číslech to tedy znamená: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ 0,3179 g a PbI_2 1,383 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách dle výše uvedené metodiky postupu po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 500 rpm.

Stabilizovaný roztok byl přefiltrován 45 μm filtrem a nanesen pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 140 °C v množství 35 μl rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 30 s. s rychlostí akcelerace 500ot/s.

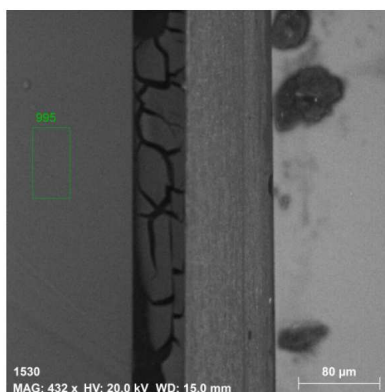
Po nanesení roztoku byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko jsme přenesli na plotýnku o teplotě 100 °C, kde se zahřívalo po dobu 120 minut.

Celkem bylo zhotoveno 8 vzorků. U dvou vzorků došlo k technologické chybě z důvodu nerovnoměrného nanesení. Nicméně jsme tyto vzorky využili k mikroskopické kontrole.

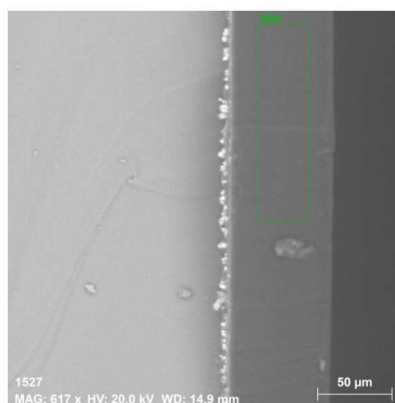
Dosažené výsledky

První měření prokázala nízkou účinnost článků. V rozmezí 280 – 350 nm světelného spektra generovaly pouze 15 μA . Po delším uchování vzorků došlo k měření na laboratorním zařízení Zahner se zdrojem světelné energie 1000W/m², při kterém se již testované články chovaly jako dioda.

Po nasnímání průřezu článku (vzorek 1EDS) na mikroskopu (viz obr. č. 32 až 34) jsme došli ke zjištění, že se v článku nenachází požadovaná struktura. Příčinou mohla být chyba při postupu výroby nebo mohlo dojít k propálení vrstev, čemuž by nasvědčovalo velmi vysoké množství uhlíku (viz obr. č. 35 a 36), které článek obsahoval.



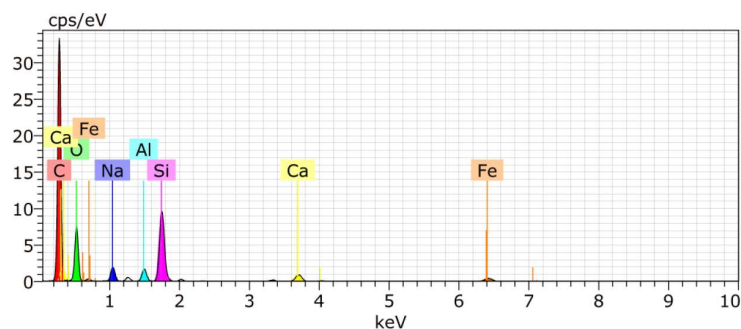
Obr. č. 32: Snímek vzorku 1EDS – narušená struktura aktivní vrstvy [vlastní]



Obr. č. 33: Snímek vzorku 1EDS – celistvost aktivní vrstvy [vlastní]



Obr. č. 34: Snímek vzorku 1EDS – zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů, (červeně vyznačená oblast obsahující uhlík) [vlastní]



Obr. č. 35: Spektrum prvků článku 1EDS (a) [vlastní]

Spectrum: 994

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	64,45	73,11	20,96
Oxygen	8	K-series	26,95	22,94	9,43
Sodium	11	K-series	1,60	0,95	0,39
Aluminium	13	K-series	0,87	0,44	0,20
Silicon	14	K-series	4,05	1,97	0,59
Calcium	20	K-series	0,91	0,31	0,16
Iron	26	K-series	1,16	0,28	0,18
Total:			100,00	100,00	

Obr. č. 36: Spektrum prvků článku 1EDS (b) [vlastní]

6.2 Druhá série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v hmotnostním poměru 2 : 3 o celkové koncentraci 9% hm. V číslech to tedy znamená: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ 0,10575 g a PbI_2 0,31725 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 500 rpm.

Roztok jsme nanесли pomocí spin-coatingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 140 °C, v množství 35 μl , rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 40 s. s rychlostí akcelerace 300 ot/s.

Po nanesení byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko bylo přeneseno na plotýnku o teplotě 100 °C a zde zahříváno po dobu 30 s.

Dosažené výsledky

Celkem bylo zhotoveno 5 vzorků. Zhotovené vzorky prokazovaly velmi nízkou účinnost při osvětlení. Nicméně při přeměření po delší době od výroby měly vzorky stále prokazatelné generační schopnosti.

6.3 Třetí série experimentálních solárních článků

Při výrobě třetí série článků bylo využito předchozích dvou syntetizovaných látek se změnou postupu nanášení. Nanášené látky byly po dobu nanášení zahřívány na teplotu 60 °C, abychom se vyhnuli předčasnému krystalizování při nanášení, ke kterému docházelo v předchozích sériích z důvodu teplotního spádu.

Další postup přípravy byl proveden stejným způsobem jako u předchozích sérií s jedinou změnou - vzorky byly žíhány na plotýnce po dobu 30 s. Již po 18 s je na vzorcích patrné ztmavnutí a podle předpokladu došlo k vytvoření požadované vrstvy.

Celkem bylo připraveno 10 vzorků. Tento experiment byl rozdělen na dvě části po 5 ks článků.

Celkově jsme zhotovili 8 vzorků. U jednoho vzorku jsme nanесли několik vrstev za účelem měření na mikroskopu. Následně byl tento vzorek doplněn o další vrstvy, ale již nebyl vhodný k dokončení a uzavření pro další měření. U druhého nedokončeného vzorku došlo v závěru k technologické chybě, čímž vzniklo mechanické poškození.

Dosažené výsledky

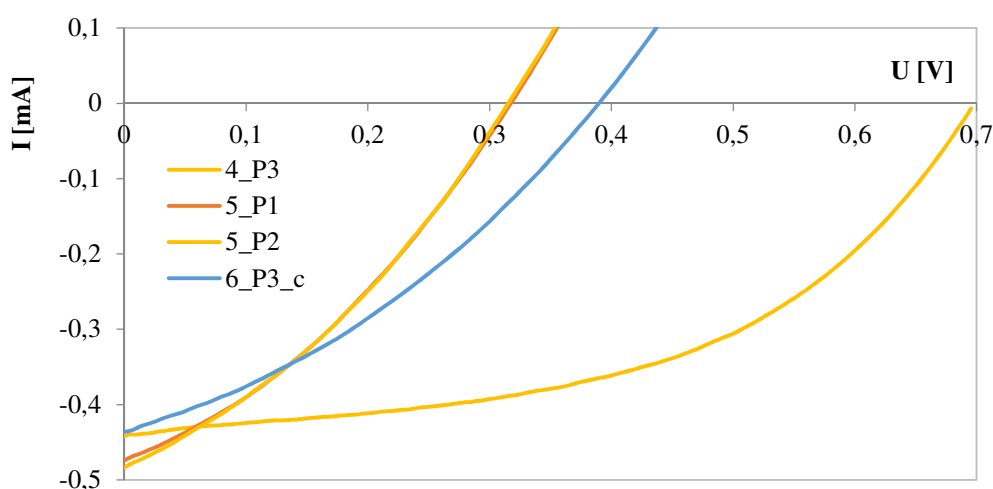
Již na první pohled změna procesu ohřevu přispěla kladným způsobem na kvalitu zhotoveného článku.

Konverzní účinnost solárních článků se pohybovala v počátečních měřeních okolo 2 %. Nejvyšší konverzní účinnosti dosáhly články č. 1 ($\eta_{\text{MAX}} = 2.46 \%$), č. 2 ($\eta_{\text{MAX}} = 2.85 \%$) a č. 4 ($\eta_{\text{MAX}} = 2.56 \%$). Měření se uskutečnila na solárním simulátoru se zdrojem světla o hodnotě 1000 W/m². Výsledky průměrných hodnot uvádíme v tabulce č. 10.

Tab. č. 10: Průměr z naměřených hodnot experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou [vlastní]

Parametr	I_{SC} [mA]	U_{OC} [mV]	I_{MAX} [mA]	U_{MAX} [mV]	P_{MAX} [mW]	FF [%]	η [%]
Průměr. hodnota	0.439	570.228	0.289	366.565	0.109	41.749	1.817

Volt-ampérové charakteristiky vzorků č. 4, č. 5 a č. 6 jsou pro demonstraci zobrazeny v grafu č. 12.



Graf č. 12: V-A charakteristika článků č. 4, č. 5 a č. 6 [vlastní]

Účinnost solárních článků během jejich měření nebyla konstantní. Místy docházelo k jejímu stoupání a následnému poklesu. Důvod zřejmě spočívá v jejich zahřívání během měření, jelikož proměřování se konalo v krátkce na sebe navazujících intervalech.

S odstupem času se projevila dobře známá vlastnost solárních článků s perovskitovou strukturou, a to jejich degradace. Konverzní účinnost měřených struktur výrazně klesala již v rámci několika dní. Degradace je jedním ze současně nejrozsáhlejších problémů spjatých s vývojem těchto solárních článků.

Vyhodnocení výsledků

Ze třetí série experimentálních solárních článků, která zároveň sloužila k porovnávacímu měření, vyplývají dva poznatky. Zaprvé, námi připravený roztok (5 ml 1 molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v molárním poměru 2 : 3) není vhodný pro výrobu

solárního článku. Ani u kontrolních vzorků této série nedošlo k vytvoření generujícího článku

ale pouze k sestavení diody.

Zadruhé, 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v hmotnostním poměru 2 : 3 o celkové 9% hm koncentraci prokazuje v této kontrolní sérii výrazně vyšší naměřené hodnoty než v sérii č. 2, a tudíž považujeme tento krok za úspěšný.

6.4 Čtvrtá série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ v molárním poměru 1 : 1 : 4 o 9% koncentraci roztoku. V číslech to tedy znamená: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ 0,19561 g, PbI_2 0,141822 g a PbCl_2 0,08555 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 650 rpm.

Následně jsme roztok přefiltrovali 45 µm filtrem a rozdělili na dva díly.

První díl byl nanesen pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 35µl rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 30 s. s rychlostí akcelerace 500 ot/s. Roztok byl před nanášením regenerován po dobu 120 min při teplotě 70 °C. Poté pozvolně ochlazen na laboratorní teplotu prostředí 21,5 °C.

Druhý díl byl nanesen pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 30 µl rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 30 s. s rychlostí akcelerace 500 ot/s. Roztok byl před nanášením regenerován po dobu 120 min při teplotě 70 °C. Poté pozvolně ochlazen na teplotu 50 °C. Na této teplotě byl při nanášení udržován.

Po nanesení byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko bylo přeneseno na plotýnku o teplotě 80 °C a zde zahříváno po dobu 30 vteřin (do zbarvení).

Dosažené výsledky

Konverzní účinnost solárních článků s perovskitovou strukturou byla během počátečních měření rovna zhruba 6 %. Nejvyšší konverzní účinnosti dosáhly články č. 1 ($\eta_{\text{MAX}} = 7,09 \%$), č. 2 ($\eta_{\text{MAX}} = 5,57 \%$) a č. 4 ($\eta_{\text{MAX}} = 5,21 \%$). Měření byla prováděna na

solárním simulátoru se zdrojem světla o hodnotě 1000 W/m². Výsledky měření jsou v průměrných hodnotách uvedeny v tabulce č. 11.

Tab. č. 11: Průměr z naměřených hodnot solárních článků s perovskitovou strukturou [vlastní]

Parametr	I_{SC} [mA]	U_{OC} [mV]	I_{MAX} [mA]	U_{MAX} [mV]	P_{MAX} [mW]	FF [%]	η [%]
Průměr. hodnota	0,4653	940,3767	0,4095	759,9001	0,3112	71,1144	6,6488

Vyhodnocení výsledků

V rámci probíhajícího výzkumu se podařilo vytvořit fotovoltaické články s perovskitovou solární strukturou s aktivní vrstvou CH₃NH₃PbI₃₋₂Cl₂ dosahující konverzní účinnosti až $\eta_{MAX} = 7,09$ %. Výrobní postup struktury bude dále upravován s ohledem na požadovanou stabilitu a co nejvyšší konverzní účinnost. Zbývá měření ostatních sérií jsou uvedena v příloze B.

Při dalším zlepšení stability a konverzní účinností článků mohou být zajímavou alternativou k dnes již používaným fotovoltaickým zdrojům.

6.5 Pátá série experimentálních solárních článků

Celkem bylo připraveno šest vzorků článků s perovskitovou solární strukturou o složení:

- **Kovový kontakt:** Vakuově napařený hliník (Al)
- **Elektr. akceptor:** PC₆₁BM methyl-ester [6,6]-fenyl C₆₁ butyrová kyselina
- **Aktivní materiál:** Složení CH₃NH₃PbI₃₋₂Cl₂
- **Oblast transportu děr:** PEDOT:PSS (Poly3,4etylenedioxythiofen):
Poly(styrenulfonát)
- **Sklo:** ITO (Indium Tin Oxide) směsný oxid india a cínu: In₂O₃-SnO₂

Příprava nosných substrátů s ITO vrstvou probíhala následovně: substráty byly nejprve vloženy do kádinky s 5 – 10% roztokem NaOH. Poté byly po dobu 3 - 5 min ponechány v ultrazvukové lázni a propláchnuty MilliQ vodou. V závěru byly očištěny isopropylalkoholem.

PEDOT:PSS byl před nanášením metodou spin-coating přefiltrován přes 45 µm PVDF filtr na předehřátá sklíčka o teplotě 140 °C po dobu 10 min. Poté byl MilliQ vodou očištěn katodový pruh. Zkrácený postup realizace vzorků vidíme na obrázku č. 37.



Čištění substrátů NaOH



Čištění substrátů UV lázeň



Spin - coating PEDOT



Aplikace PC₆₁BM



Vytvořené vzorky

Obr. č. 37: Zkrácený postup realizace vzorků CH₃NH₃PbI₃₋₂Cl₂/PC₆₁BM [vlastní]

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu CH₃NH₃PbI₃₋₂Cl₂ v molárním poměru 1 : 1 : 4 o 9% koncentraci roztoku. V číslech to tedy znamená: CH₃NH₃PbI 0,19561 g, PbI₂ 0,141822 g a PbCl₂ 0,08555 g. Roztok byl připravován v laboratorních podmínkách po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C o rychlosti míchání 650 rpm.

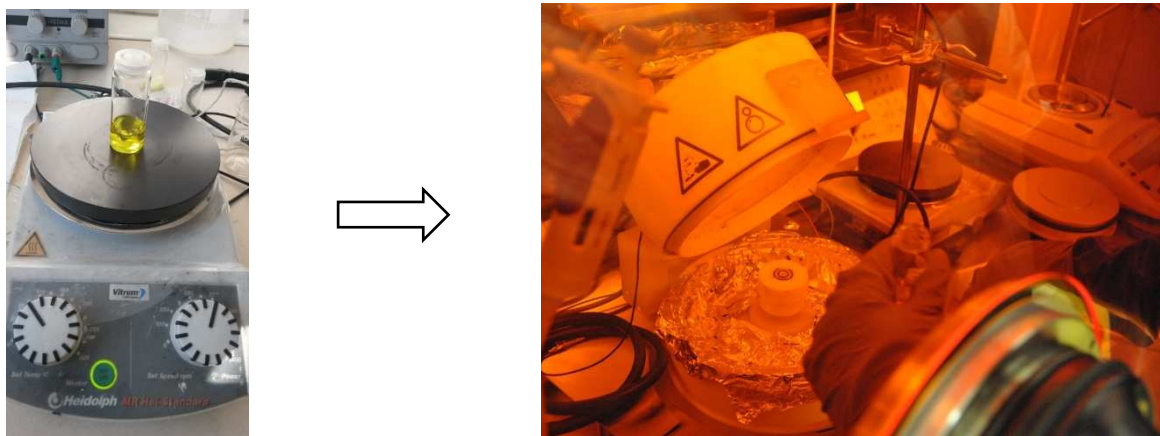
Připravený roztok jsme přefiltrovali 45µm filtrem.

První díl: vzorky 1 - 3 byly naneseny pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 50 µl rychlostí otáčení 3000 ot/min po dobu 50 s. s rychlostí akcelerace 300 ot/s.

Druhý díl: vzorky 4 - 6 byly naneseny pomocí spin-couingu na připravené podložní sklíčko, které bylo předehřáté na 125 °C, v množství 50 µl rychlostí otáčení 3000 ot/min

po dobu 40 s. s rychlostí akcelerace 300 ot/s. Výše zmíněný postup demonstruje obrázek č. 38.

Roztok byl před nanášením regenerován po dobu 120 min při teplotě 70 °C. Následně pozvolna ochlazen na laboratorní teplotu prostředí 21,5 °C.



Obr. č. 38: Příprava perovskitového roztoku $CH_3NH_3PbI_{3-2}Cl_2$ (vlevo).

Nanášení roztoku aktivní vrstvy metodou spin coating (vpravo). [vlastní]

Po nanesení byl na sklíčkách očištěn anodový pruh. Sklíčko bylo přeneseno na plotýnku o teplotě 80 °C a zde zahříváno po dobu 30 s (do zbarvení).

Spin coatingem byla také aplikována vrstva $PC_{61}BM$. Roztok se připravoval z 10 mg/ml $PC_{61}BM$ ve směsi bezvodých rozpouštědel Chloroform:Chlorbenzen (1 : 1). Nanesli jsme jej při rychlosti otáčení 1200 ot/min po dobu 60 s v množství 50 μ l. Po nanesení byl chloroformem očištěn katodový pruh.

V závěru přípravy vzorků byly vakuově napařeny hliníkové elektrody o tloušťce 100 nm. Následně jsme uskutečnili enkapsulaci epoxidovou pryskyřicí vytvrzenou po dobu 30 min, UV světlem s přiložením krycího sklíčka a nasazením kontaktů.

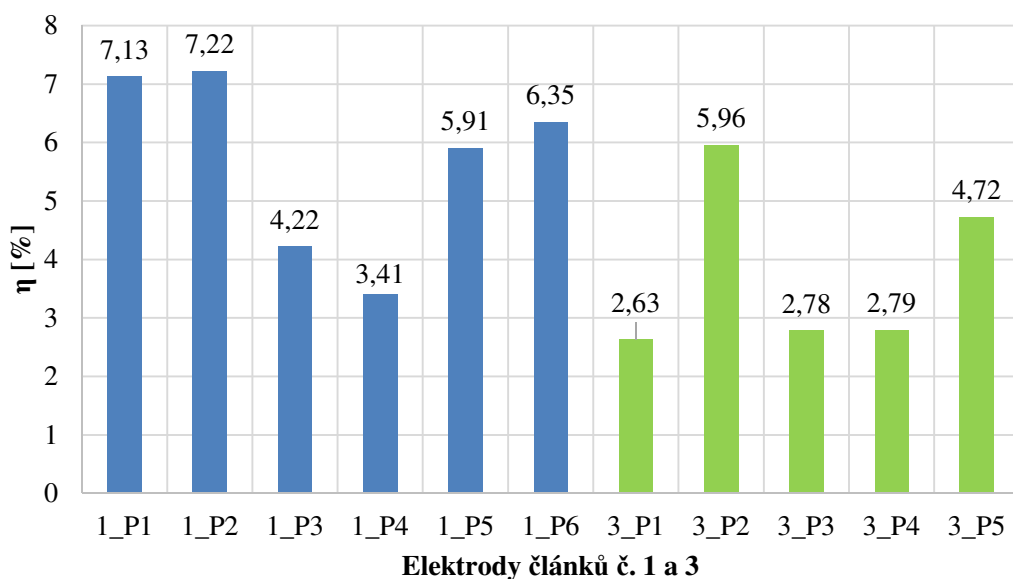
Dosažené výsledky

Konverzní účinnost perovskitových solárních článků se pohybovala mezi 2,79 % až 7,2 %. Nejvyšší konverzní účinnosti dosáhl článek č. 1 na elektrodě P2, a to s hodnotou $\eta_{MAX} = 7,22$ %. Naopak nejnižší hodnoty dosáhl článek č. 3 na elektrodě P3. Měření byla prováděna na solárním simulátoru se zdrojem světla o hodnotě 1000 W/m^2 . Výsledky měření jsou v průměrných hodnotách uvedeny v tabulce č. 12 a grafech č. 13 a 14.

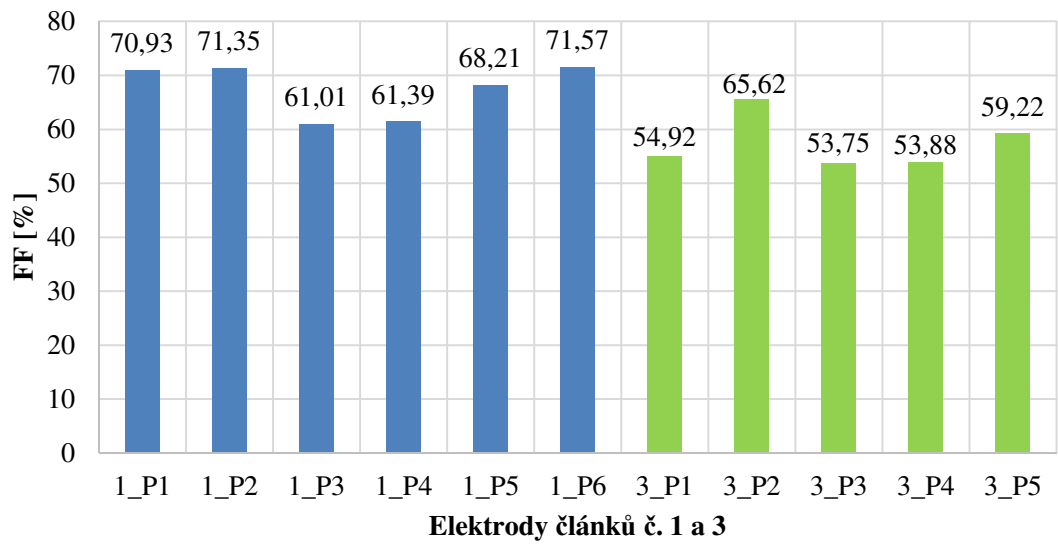
Na grafu č. 15 je vyjádřena volt-ampérová charakteristika článku č. 1. Měření ostatních sérií jsou uvedena v příloze C.

Tab. č. 12: Naměřené hodnoty fotovoltaických článků s perovskitovou strukturou pomocí solárního simulátoru při intenzitě osvitů 1000 W/m^2 [vlastní]

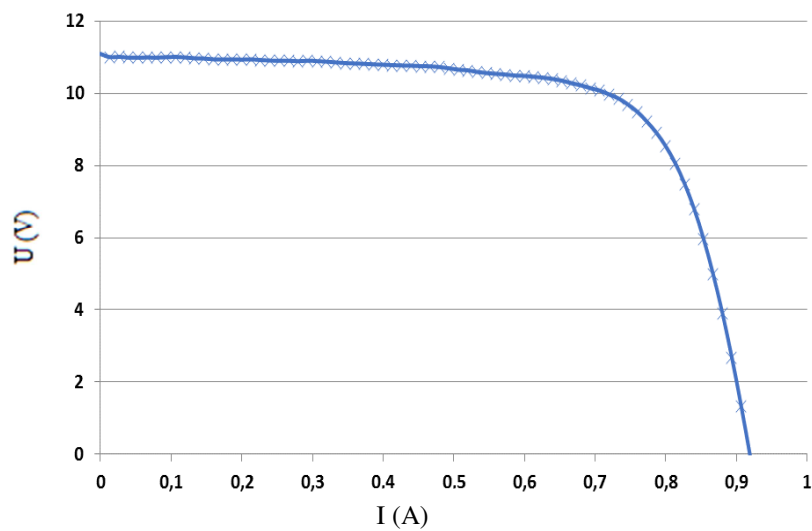
Zařízení	Osvit [W/m^2]	J_{sc} [mA/cm^2]	I_{sc} [mA]	V_{oc} [mV]	P_{mpp} [mW]	FF [%]	η [%]
1_P1	959,60	10,48	0,49	958,68	0,33	70,93	7,13
1_P2	959,60	11,02	0,52	918,46	0,34	71,35	7,22
1_P3	959,60	10,70	0,50	646,29	0,20	61,01	4,22
1_P4	959,60	8,75	0,41	634,02	0,16	61,39	3,41
1_P5	959,60	9,73	0,46	890,33	0,28	68,21	5,91
1_P6	959,60	9,48	0,44	936,07	0,30	71,57	6,35
3_P1	959,60	5,15	0,24	928,53	0,12	54,92	2,63
3_P2	959,60	10,27	0,48	883,63	0,28	65,62	5,96
3_P3	959,60	10,88	0,51	475,35	0,13	53,75	2,78
3_P4	959,60	10,05	0,47	514,53	0,13	53,88	2,79
3_P5	959,60	9,52	0,45	838,21	0,22	59,22	4,72



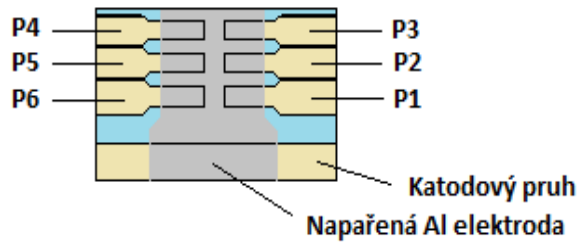
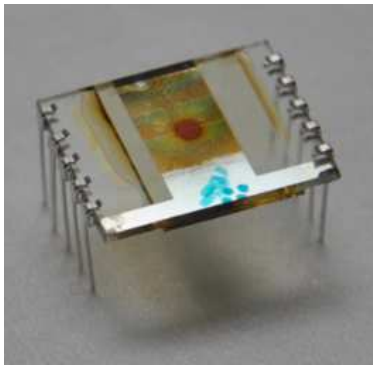
Graf č. 13: Konverzní účinnost u všech elektrod článků č. 1 a 3 [vlastní]



Graf č. 14: Fill faktor u elektrod článků č. 1 a 3 [vlastní]



Graf č. 15: V-A charakteristika článku č. 1 na solárním simulátoru při osvětlení 1000 W/m^2 [vlastní]



Obr. č. 39: Rozmístění elektrod u fotovoltaického článku s perovskitovou strukturou
[vlastní]

Vyhodnocení výsledků

V rámci probíhajícího výzkumu se podařilo solární články s perovskitovou solární strukturou s aktivní vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ dosahující konverzní účinnosti až $\eta_{\text{MAX}} = 7,22 \%$. Výrobní postup struktury bude dále upravován s ohledem na požadovanou stabilitu a co nejvyšší konverzní účinnost.

Při dalším zlepšení stability a konverzní účinností článků mohou být zajímavou alternativou k dnes již používaným fotovoltaickým zdrojům.

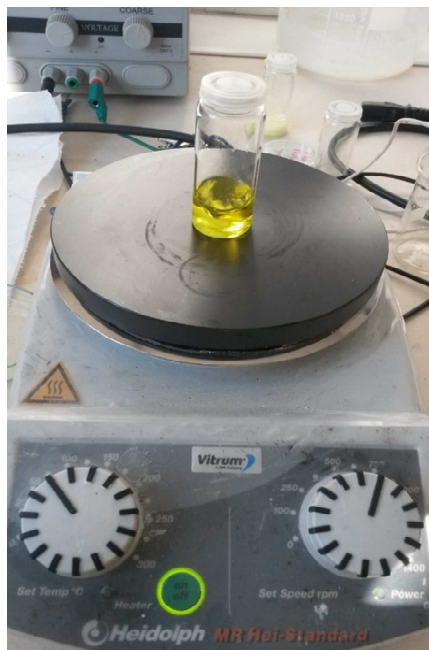
6.6 Šestá série experimentálních solárních článků

Pro namíchání roztoku perovskitu je zapotřebí čistá kádinka, míchací fazolka a chemické materiály: prášková podoba MAI (metyl amonium jodid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$), rozpouštědlo DMF (dimethylformamid), prášková podoba PbI_2 (jodid olovnatý) a prášková podoba PbCl_2 (chlorid olovnatý).

Čistá kádinka byla vymyta DEMI vodou, opláchnutá isopropylalkoholem a vložena do sušičky vyschnout. Mezitím byla DEMI vodou očištěna míchací fazolka a připravena dvousekční pipeta.

Celkem bylo připraveno 5 ml 1 molárního roztoku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$ v molárním poměru 2 : 3. V číslech to tedy znamená: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ 0,19 g, PbCl_2 0,08 g a PbI_2 0,14 g. Odvážená sypká směs byla doplněna rozpouštědlem DMF k objemu 5 ml. Do připraveného roztoku jsme vložili míchací fazolku. Roztok byl připravován po dobu 12 hod při teplotě

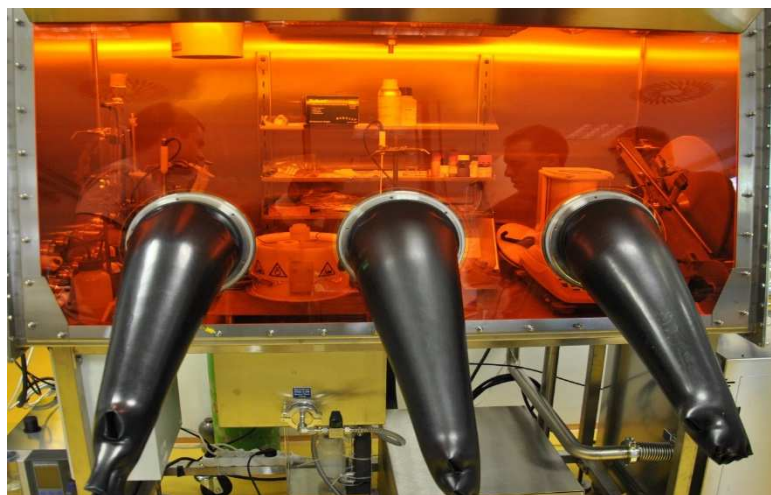
70 °C a rychlosti míchání 750 ot/min (viz obr. č. 40). Syntéza materiálů by měla probíhat za tmy, a tudíž byl roztok připraven v podvečerních hodinách a míchán přes noc.



Obr. č. 40: Proces míchání roztoku perovskitu [vlastní]

Připravený roztok perovskitu byl nanášen na laboratorní skla s ITO vrstvou a PEDOTem. Tato skla byla před nanesením PEDOTu důkladně očištěna v ultrazvukové čističce, poté omyta DEMI vodou a ofoukaná dusíkem. Následně se nanasla vrstva PEDOTu pomocí spin coateru při rychlosti otáčení 5000 ot/min. Celý výše zmíněný proces proběhl na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.

Připravená laboratorní skla s PEDOTem jsme vložili do glove boxu s dusíkovou atmosférou. Skla jsme vyskládali na plotýnku (viz obr. č. 41), kde byla nastavena teplota 100 °C, na cca 5 min z důvodu odparu vlhkosti (viz obr. č. 42).

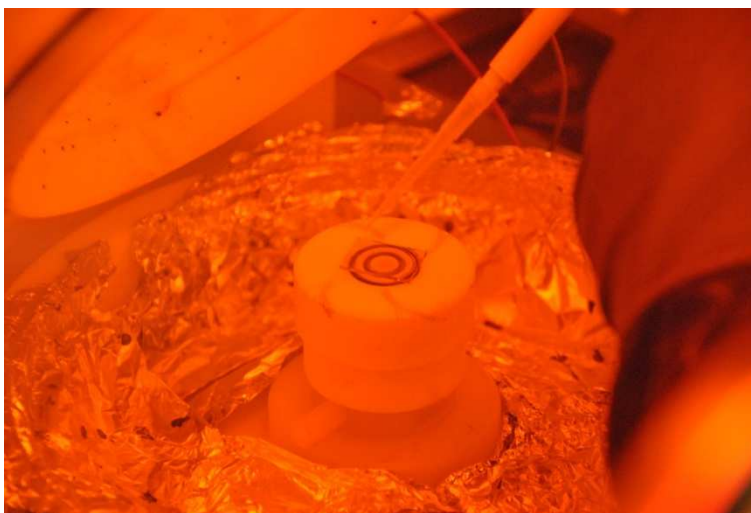


Obr. č. 41: Glove box s oranžovým osvětlením uvnitř (FEKT VUT) [vlastní]



Obr. č. 42: Odpařování vlhkosti [vlastní]

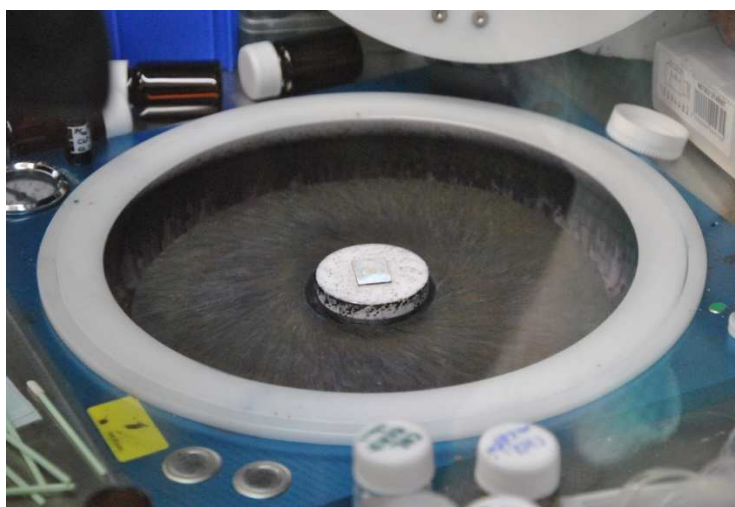
Nanesení perovskitového roztoku v množství 40 μl jsme uskutečnili pomocí pipety. Sklo již bylo přichystáno na spin counteru, což nám dopomohlo k rovnoměrnému nanesení roztoku po celé ploše. Tento krok zobrazuje obr. č. 43.



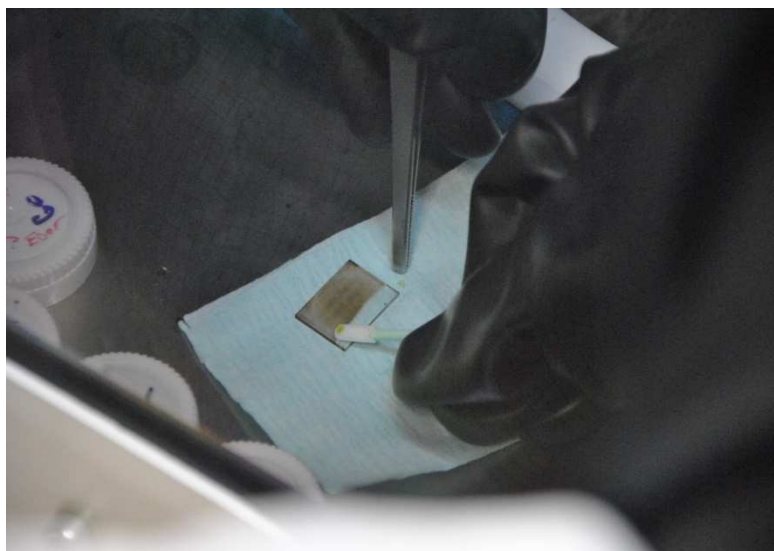
Obr. č. 43: Nanášení roztoku perovskitu na spin counteru [vlastní]

Po nanesení a odstředění perovskitového roztoku následovalo vyžhání na plotně, která byla nastavena na teplotu 80 °C. Žhání probíhalo v časovém rozmezí 30 – 60 s. Konkrétní doba byla určena dle tmavnutí vzorku. Jakmile vzorek změnil barvu po celé ploše, žhání bylo dokončeno. Vzorky jsme odebrali z plotny, aby nedošlo k jejich přepálení.

Další postup probíhal na Fakultě chemické VUT, kde se nanasla vrstva PCB. Před samotným nanesením PCB bylo potřeba očistit katodovou stranu pomocí DEMI vody. Nanesení 60 μ l roztoku probíhalo v čistých prostorách, v glove boxu, na spin counteru při 1200 rpm (viz obr. č. 44). Po aplikaci PCB vrstvy jsme opět vyčistili katodový pruh od PCB pomocí chloroformu (viz obr. č. 45).

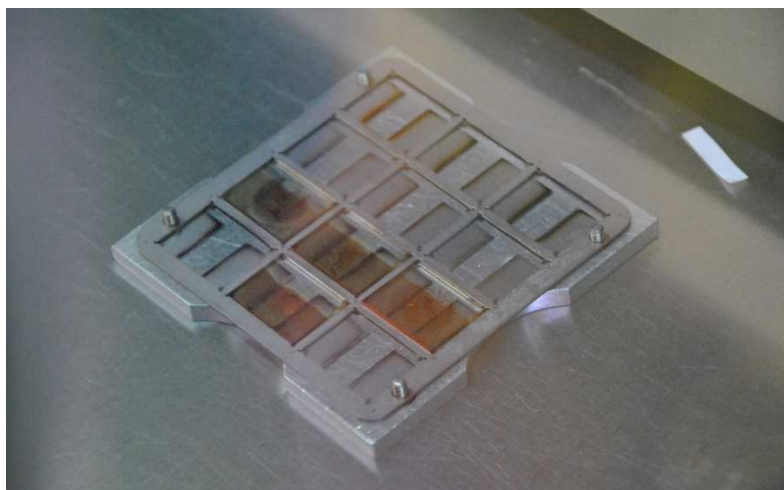


Obr. č. 44: Nanášení PCB vrstvy [vlastní]

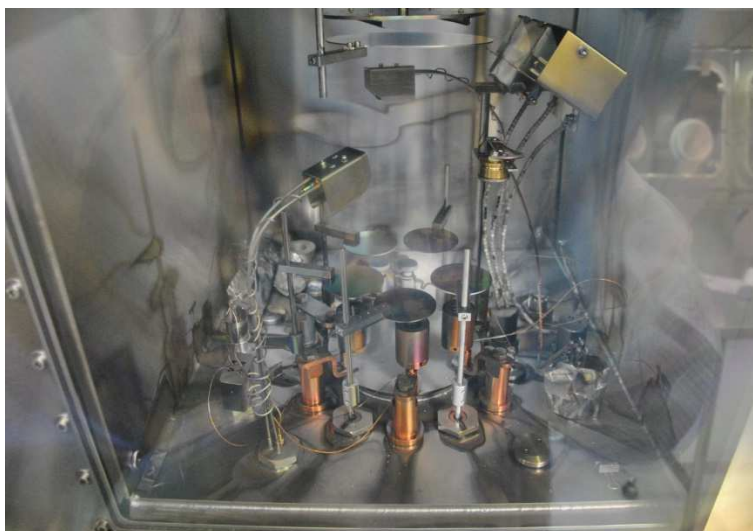


Obr. č. 45: Čištění katodového pruhu [vlastní]

Připravená skla jsme vložili do přípravku pro napařování hliníkových elektrod (viz obr. č. 46). Následně jsme vzorky umístili do napařovací komory, která je vyobrazena na obr. č. 47.

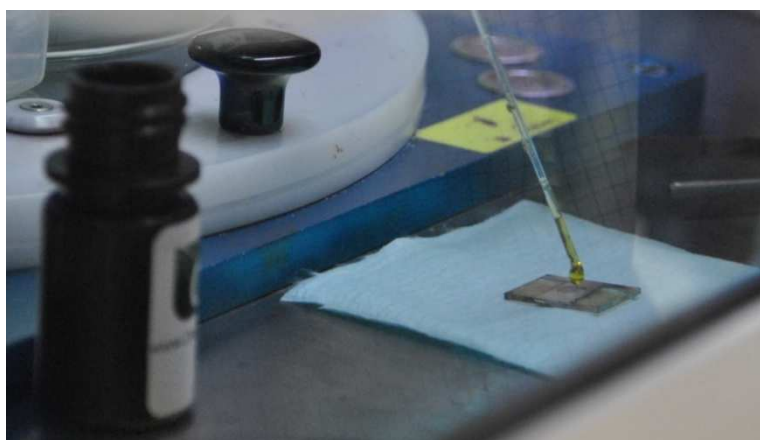


Obr. č. 46: Příprava pro napařování elektrod [vlastní]



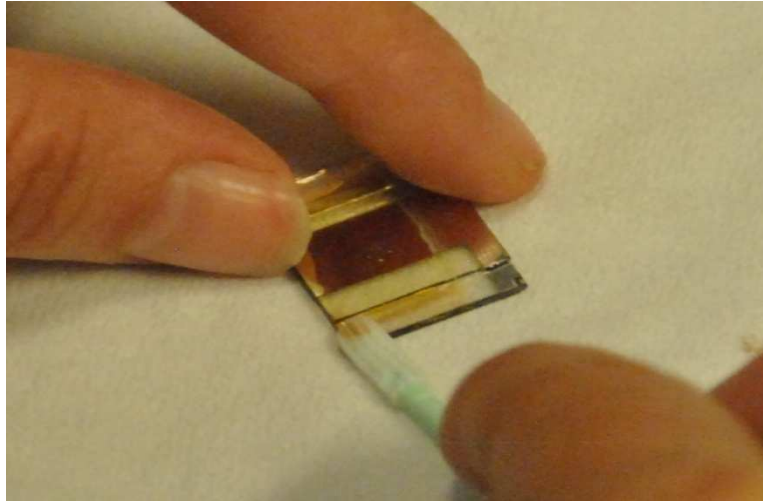
Obr. č. 47: Napařovací soustava [vlastní]

Jakmile bylo dokončeno napařování hliníkových elektrod, nastal proces enkapsulace. Pipetou jsme nanесли kapku epoxidu do středu skla (viz obr. č. 48) a krycí sklíčko jsme umístili doprostřed. Připravená skla jsme přesunuli pod UV světlo, aby mohlo dojít k vytvrzení epoxidu.

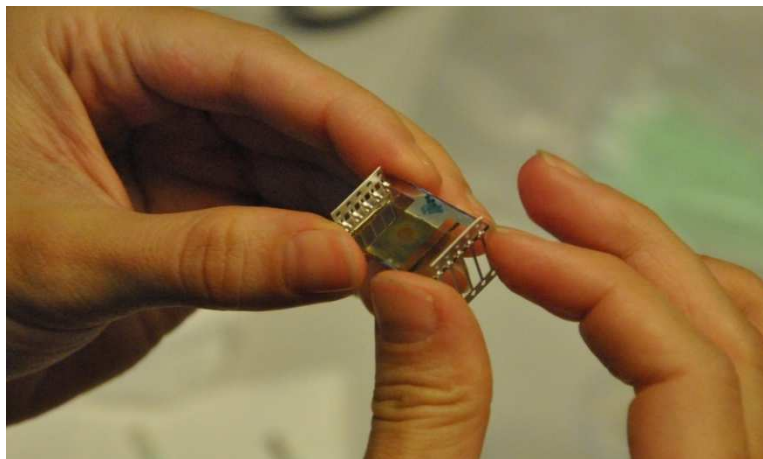


Obr. č. 48: Nanášení epoxidu [vlastní]

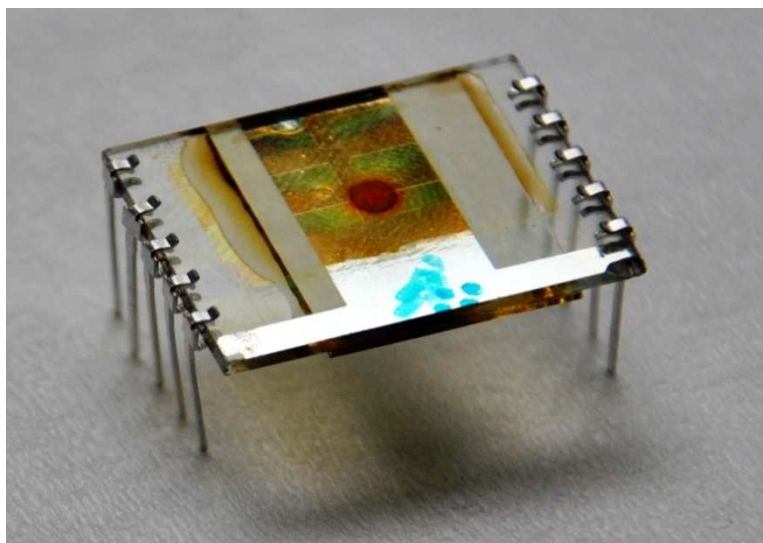
O cca 30 min později byly články pod UV světlem vytvrzeny. Vyjmuli jsme je a jejich okraje očistili od zbylých nečistot, což vidíme na obr. č. 49. Aby nedošlo k uštípnutí skel při nasazování kontaktů, byly kraje skel sraženy na smirkovém papíru. V posledním kroku jsme nasadili kontakty (viz obr. č. 50), odlomili přebývající vrchní části a odstříhali spodní části, které spojovaly všechny vývody dohromady. Obr. č. 51 zobrazuje výsledný produkt naší přípravy.



Obr. č. 49: Závěrečné čištění před kontaktováním [vlastní]



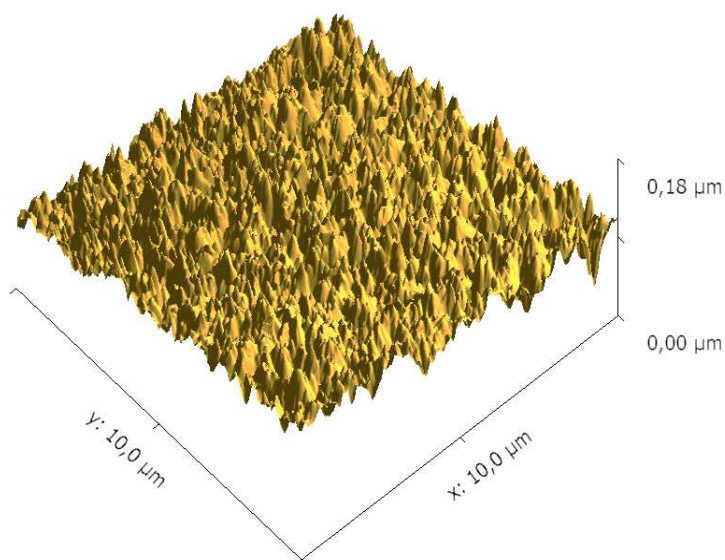
Obr. č. 50: Nasazení kontaktů [vlastní]



Obr. č. 51: Výsledný solární článek s perovskitovou strukturou [vlastní]

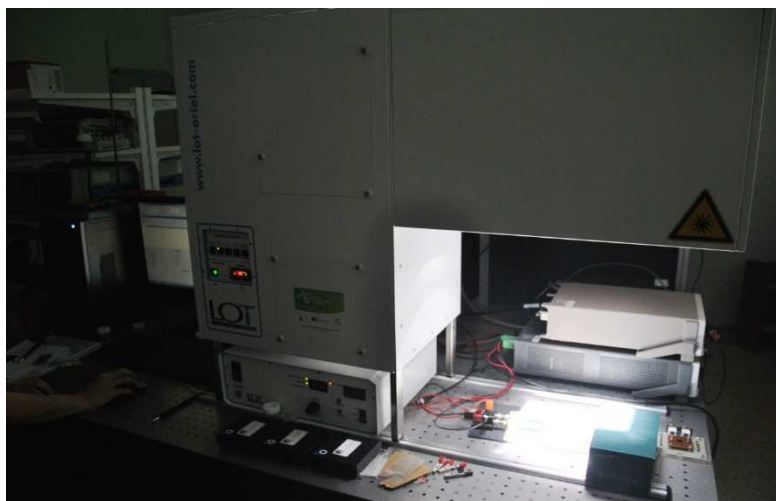
V rámci šesté série experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou bylo připraveno šest kusů. Během přípravy byl jeden kus použit k mikroskopickému náhledu na strukturu PEDOTu, tedy ještě před nanesením perovskitu. Druhý kus jsme odebrali po nanesení a vyžhání perovskitu, abychom získali náhled na perovskit pomocí AFM mikroskopu. Výsledek tohoto pozorování zobrazuje obr. č. 52. V omezené oblasti pozorování, 10 x 10 μm , krystaly dosahovaly výšky 18 μm . Na třetím kusu byla porušena hliníková elektroda. Tato chyba nastala při pokusu zprovoznění článku bez enkapsulace za účelem mikroskopického zkoumání daného kroku.

V konečném výsledku se nám podařilo zkompletovat 3 články. Nicméně samotné měření nastalo pouze u dvou vzorků (č. 1 a 3), jelikož u druhého článku se objevila porucha v podobě velkého odporu čili špatného nakontaktování.

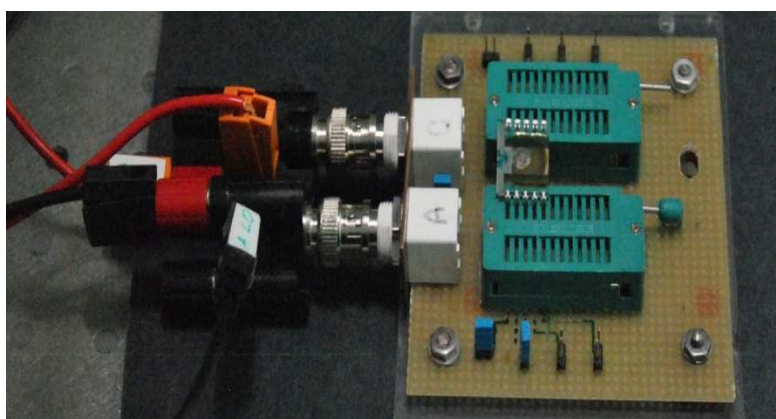


Obr. č. 52: Struktura perovskitu na AFM mikroskopu [vlastní]

Měření proběhlo automatizovaně na Fakultě chemické VUT. Využili jsme solárního simulátoru od firmy LOT – QuantumDesign (viz obr. č. 53 a 54), který poskytuje širokopásmové spektrum světla od UV až do IR. Základem simulátoru je xenonová výbojka s teplotou světla 6000 K, což je teplota velmi blízká teplotě slunečního světla.



Obr. č. 53: Měření solárním simulátorem [vlastní]



Obr. č. 54: Detail měření solárním simulátorem [vlastní]

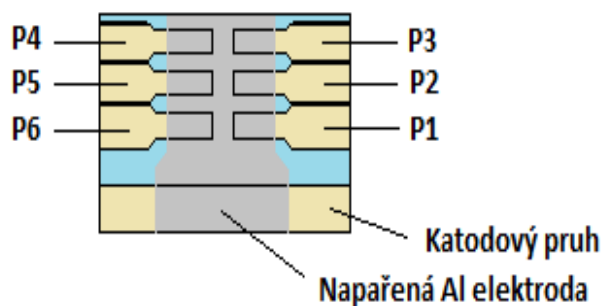
Dosažené výsledky

Šestá série experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou přinesla nejvyšší hodnoty účinnosti a faktoru plnění, i když v konečném důsledku zbyly pouze dva vzorky (č. 1 a č. 3) funkční.

V následujících grafických závislostech V-A charakteristiky jsou proměřeny jednotlivé elektrody za tmy a při osvětlení. Z grafů je patrné, že při zatemnění články vykazují charakteristiku jako polovodičová dioda.

Funkční vzorky byly změřeny opakovaně po 20 hodinách, abychom zaznamenali pokles účinnosti vlivem degradace perovskitového materiálu.

Na obrázku obr. č. 55 je znázorněno zapojení elektrod článku pro měření.



Obr. č. 55: Zapojení elektrod pro měření [vlastní]

Vzorek č. 1

V rámci vzorku č. 1 vykazuje nejvyšší účinnost a Fill Factor elektroda č. P1, což je barevně vyznačeno v tabulce č. 13. V tabulce č. 14 vidíme naměřené veličiny po 20 hod. Elektroda P1, která dosahovala nejvyšší účinnosti při prvním měření, degradovala po 20 hod více než elektroda P2. Jinými slovy elektroda P2 měla po 20 hod vyšší účinnost než elektroda P1.

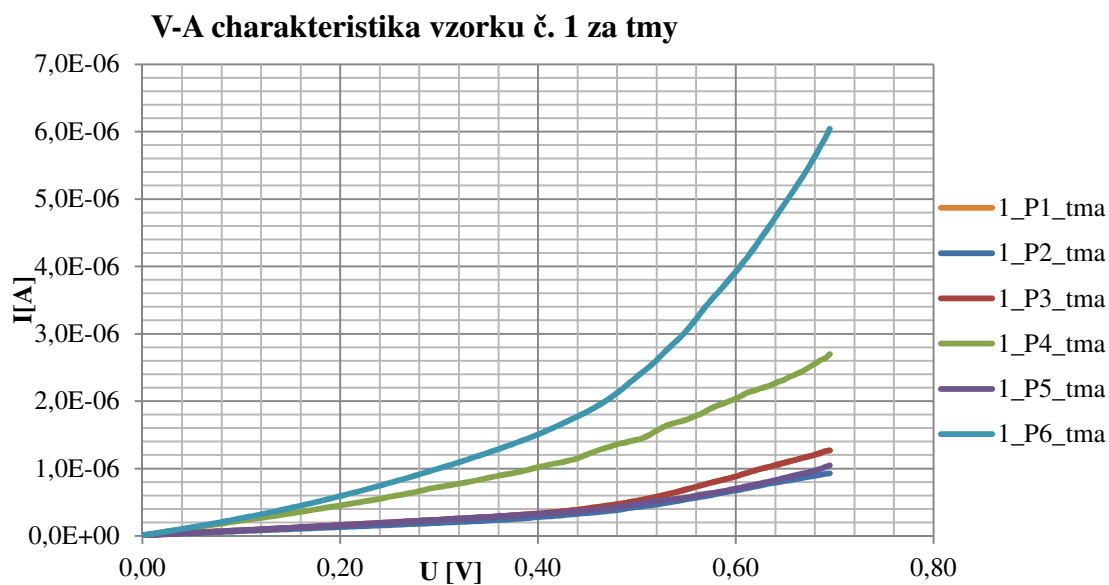
Tab. č. 13: Výsledky měření u vzorku č. 1 [vlastní]

Vzorek 1	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Voc [mV]	Impp [mA]	Vmpp [mV]	Pmpp [mW]	FF [%]	η [%]
1_P1_sv	10,2613	0,4802	964,9921	0,4082	813,4861	0,3321	71,6617	7,0960
1_P2_sv	10,8066	0,5057	896,5681	0,4442	733,2897	0,3257	71,8317	6,9597
1_P3_sv	10,4048	0,4869	617,3887	0,4037	453,1889	0,1830	60,8569	3,9093
1_P4_sv	8,5942	0,4022	611,6163	0,3372	453,1956	0,1528	62,1151	3,2650
1_P5_sv	9,5165	0,4454	832,2461	0,3869	666,5850	0,2579	69,5820	5,5110
1_P6_sv	9,3893	0,4394	913,5279	0,3827	759,9325	0,2908	72,4420	6,2136
Průměr							68,0816	5,4924

Tab. č. 14: Výsledky měření u vzorku č. 1 o 20 hod později [vlastní]

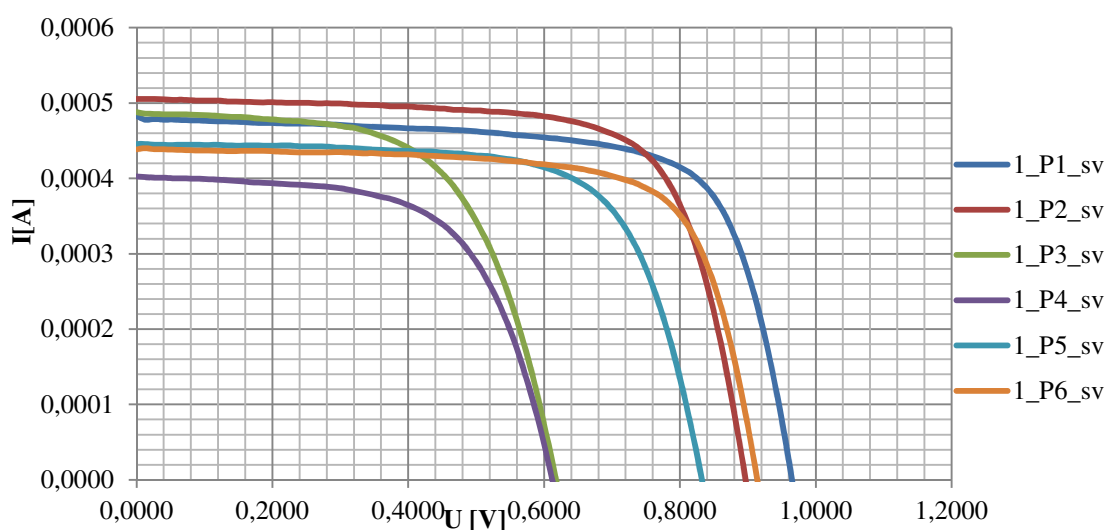
Vzorek 1	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Voc [mV]	Impp [mA]	Vmpp [mV]	Pmpp [mW]	FF [%]	η [%]
1_P1_sv po 20 hod.	9,3279	0,4365	975,1983	0,3746	799,9039	0,2996	70,3769	6,4018
1_P2_sv po 20 hod.	9,9423	0,4653	940,3767	0,4095	759,9001	0,3112	71,1144	6,6488
1_P3_sv po 20 hod.	9,8577	0,4613	618,9042	0,3808	439,6925	0,1674	58,6381	3,5775
1_P4_sv po 20 hod.	8,0864	0,3784	622,8998	0,3133	453,0830	0,1419	60,2078	3,0327
1_P5_sv po 20 hod.	8,8028	0,4120	895,9105	0,3560	706,4791	0,2515	68,1491	5,3746
1_P6_sv po 20 hod.	8,5662	0,4009	945,5364	0,3456	786,5391	0,2718	71,7042	5,8078
Průměr							66,6984	5,1405

V grafech č. 16 a 17 je změřena V-A charakteristika článku č. 1 za tmy a při osvětlení.



Graf č. 16: Měření vzorku č. 1 za tmy [vlastní]

V-A charakteristika vzorku č. 1 za světla



Graf č. 17: Měření vzorku č. 1 při osvětlení [vlastní]

Vzorek č. 3

Vzorek č. 3 vykazuje na elektrodě P2 nejvyšší účinnost i Fill Factor, což jsme vyznačili v tabulce č. 15. Nicméně celkové hodnoty článku jsou nižší než u vzorku č. 1, přičemž elektrody P2 a P5 vyčnívají svými parametry nad zbylými elektrodami. V tabulce č. 16 vidíme naměřené veličiny o 20 hod později, přičemž elektroda P2 měla nejvyšší účinnost ihned po přípravě i při opakovaném měření.

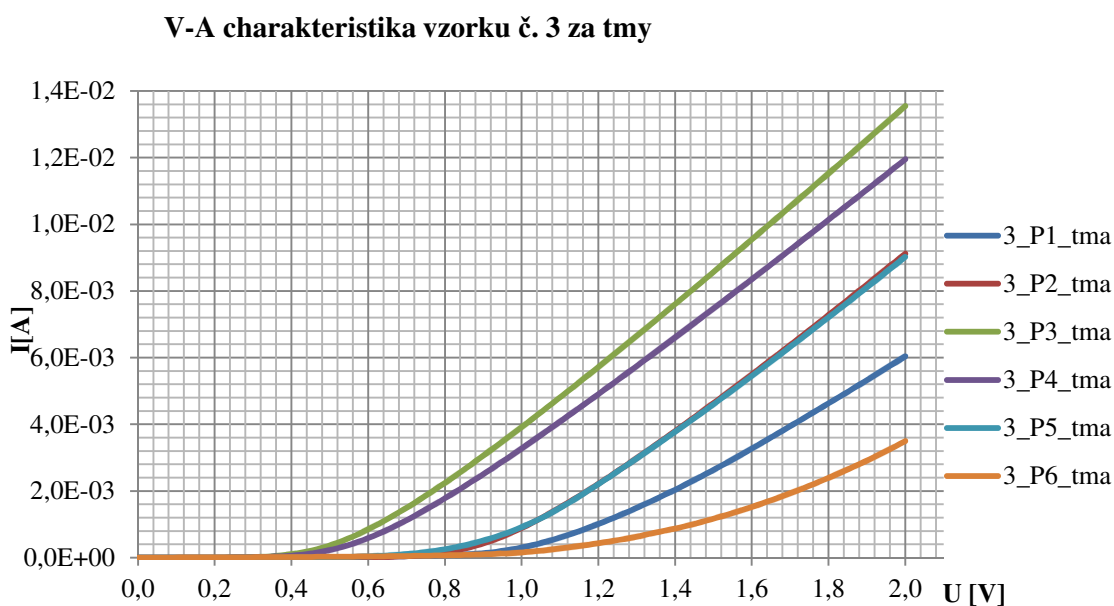
Tab. č. 15: Výsledky vzorku č. 3 [vlastní]

Vzorek 3	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Impp [mA]	Umpp [mV]	Pmpp [mW]	FF [%]	η [%]
3_P1_sv	5,2835	0,2473	862,8793	0,1836	626,5793	0,1150	53,9135	2,4579
3_P2_sv	10,0059	0,4683	833,2921	0,4076	639,9355	0,2609	66,8487	5,5738
3_P3_sv	10,5557	0,4940	462,2992	0,4070	306,6406	0,1248	54,6480	2,6668
3_P4_sv	9,8114	0,4592	502,7920	0,3654	346,4718	0,1266	54,8397	2,7053
3_P5_sv	9,3460	0,4374	776,8723	0,3665	559,8497	0,2052	60,3925	4,3849
3_P6_sv	1,1259	0,0527	651,2298	0,0335	426,7845	0,0143	41,7161	0,3059
Průměr							55,3931	3,0158

Tab. č. 16: Výsledky vzorku č. 3 o 20 hod později [vlastní]

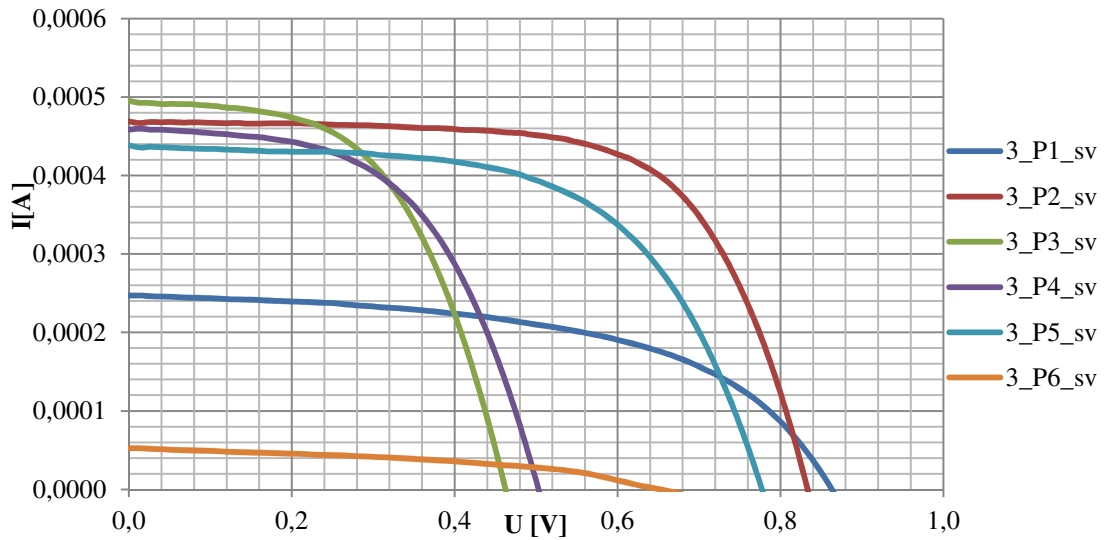
Vzorek 3	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Impp [mA]	Umpp [mV]	Pmpp [mW]	FF [%]	η [%]
3_P1_sv po 20 hod.	4,6972	0,2198	919,3294	0,1705	679,8506	0,1159	57,3443	2,4763
3_P2_sv po 20 hod.	9,1788	0,4296	874,3045	0,3664	666,5306	0,2442	65,0320	5,2188
3_P3_sv po 20 hod.	9,8720	0,4620	425,7986	0,3669	279,6736	0,1026	52,1574	2,1924
3_P4_sv po 20 hod.	9,1885	0,4300	456,3208	0,3317	306,3307	0,1016	51,7750	2,1709
3_P5_sv po 20 hod.	8,5594	0,4006	796,4753	0,3259	559,8564	0,1824	57,1835	3,8984
3_P6_sv po 20 hod.	0,9705	0,0454	620,1396	0,0275	372,9849	0,0103	36,4242	0,2192
Průměr							53,3194	2,6960

V grafech č. 18 a 19 je změřena V-A charakteristika článku č. 3 za tmy a při osvětlení.



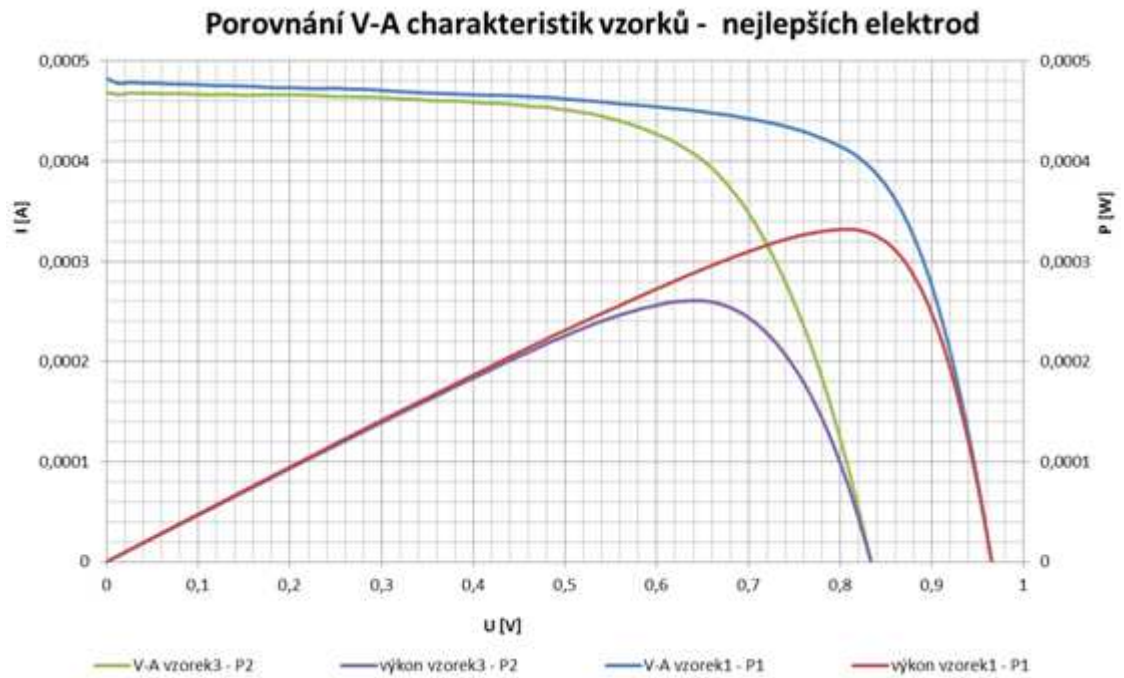
Graf č. 18: Měření vzorku č. 3 za tmy [vlastní]

V-A charakteristika vzorku č. 3 za světla



Graf č. 19: Měření vzorku č. 3 za světla [vlastní]

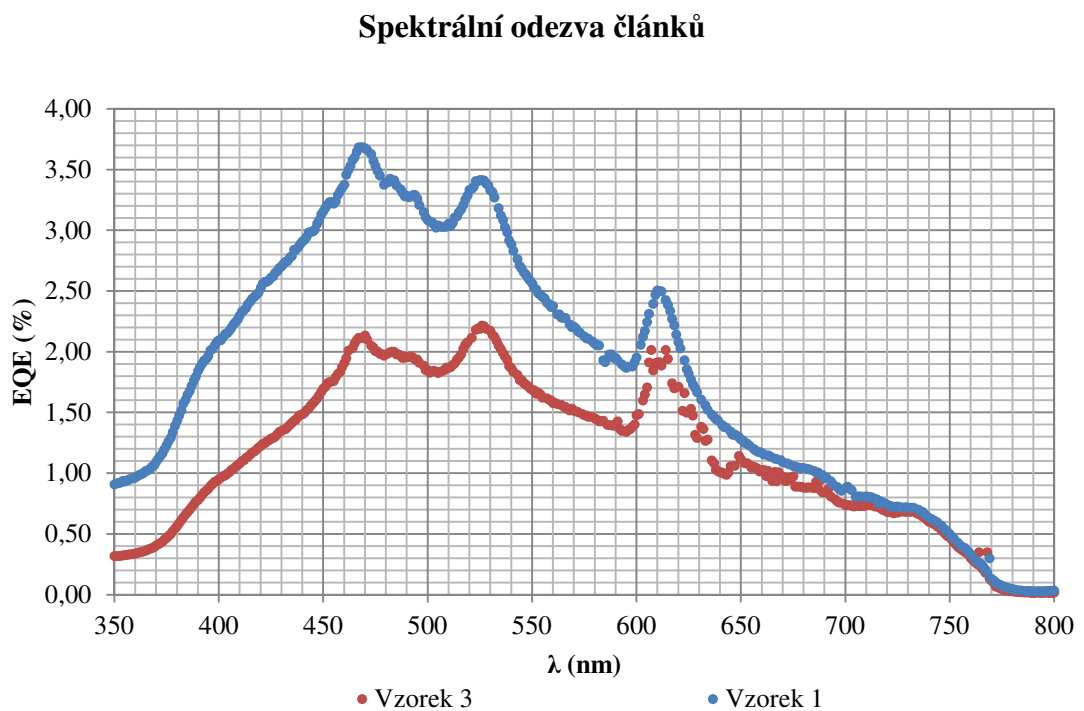
Na grafu č. 20 vidíme porovnání volt-ampérových charakteristik nejefektivnějších elektrod článků č. 1 a č. 3. Ostatní měření jsou uvedena v příloze A.



Graf č. 20: Porovnání V-A charakteristik nejefektivnějších elektrod vzorků č. 1 a č. 3

Spektrální odezva článků

Na Fakultě chemické VUT jsme si ověřili získané struktury vzorků pomocí spektrální odezvy článků. Ověření probíhá na základě známé vlastnosti perovskitů, a to reakci na UV záření. Z grafu č. 21 je patrné, že celková odezva obou článků je soustředěna na přelomu UV záření a viditelného spektra světla s maximem u 470 nm, z čehož nám vyplývá, že se jedná o perovskitovou strukturu.



Graf č. 21: Spektrální odezva článků č. 1 a 3

II ZÁVĚR

Disertační práce si kladla za úkol připravit a optimalizovat solární článek s perovskitovou strukturou na bázi $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Definovali jsme přesné požadavky na vytvoření aktivní perovskitové struktury v článku, určili jejich fotovoltaické vlastnosti v závislosti na složení.

V rámci spolupráce s chemickou fakultou Vysokého učení technického v Brně se nám podařilo vysoutěžit mezifakultní projekt s názvem „*Optimalizace perovskitového solárního článku na bázi $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$, ($\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)*“ jehož cílem bylo optimalizovat vlastnosti solárního článku s perovskitovou strukturou.

Níže si shrneme poznatky k dílčím cílům disertační práce.

I Seznámení s obecnou problematikou solárních článků na bázi perovskitových struktur.

V rámci teoretické části disertační se seznamujeme s fotovoltaickými články citlivými na barevnou složku světelného spektra. Do výše zmíněné skupiny zahrnujeme i perovskitové struktury. Ve druhé kapitole se zabýváme jejich odvozením, vznikem, vodivostí i způsobem výroby. V neposlední řadě se věnujeme dosavadnímu výzkumu a vývoji článků s perovskitovou solární strukturou.

II Sestavení funkčního experimentálního (referenčního) solárního článku s aktivní vrstvou z $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$, dle již definovaných dostupných postupů, pro ověření jeho funkčnosti a pro srovnání s následnými modifikacemi.

V první kapitole shrnujeme obecné informace týkající se fotovoltaických článků citlivých na barevnou složku světelného spektra. Abychom se seznámili s principem funkčnosti těchto solárních článků, vytvořili jsme tzv. pre-experiment s názvem „*Experimentální příprava Grätzelových solárních článků*“, při kterém jsme se naučili pracovat s jednotlivými vlastnosti dle již definovaných postupů, a zároveň jsme si ověřili funkčnost samotných článků.

Ve druhé kapitole jsou uvedeny čtyři způsoby přípravy perovskitů pro solární články, při kterých by mělo dojít k věrohodné reprodukci výsledků. Výchozí vzorek pro náš výzkum, uvedený ve stejné kapitole, dosáhl účinnosti přeměny 7,4 % s FF 77 %, přičemž jeho výsledky je možné za pomoci stejné metody věrohodně reprodukovat.

III Zvýšení absorpce aktivní vrstvy solárního článku pomocí methylammonium lead halids ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), který bude syntetizován z jodidu olovnatého (PbI_2) a methylammonium jodidu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). Při syntéze bude zkoumán vliv poměru reaktantu na samotné podmínky (čas, teplota). Dalším zkoumaným prvkem bude vliv doby a teploty žíhání, při přípravě této vrstvy, na absorpci a stabilitu.

V průběhu zpracování projektu jsme změnilí složení struktury článku. Abychom zjednodušili výrobní proces, byla vrstva TiO_2 nahrazena vrstvou PEDOT:PSS, přičemž nám tento krok přinesl i ekonomickou úsporu.

Vyvinuli jsme funkční vzorky solárního článku se strukturou ITO/ PEDOT:PSS/ perovskitová vrstva/ PC_{61}BM / Al s aktivní perovskitovou vrstvou nejprve na bázi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, posléze $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$.

Uskutečnili jsme chemické úpravy použitých materiálů na základě dosažených výsledků, které jsme získali z předchozích realizovaných vzorků. Během výroby jednotlivých vzorků jsme zkoumali vliv odlišných koncentrací roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na výsledné vlastnosti článku. Nejlepších vlastností bylo dosaženo při použití 1 molárního roztoku poníženého na 9% koncentraci.

Byla stanovena vhodná metodika způsobu nanášení perovskitových struktur z hlediska dosažení co nejvyšší konverzní účinnosti vzorků ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ $\eta_{\text{MAX}} = 0,5$ %, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ $\eta_{\text{MAX}} = 5,48$ %). Dále jsme určili postupy snižující degradaci použitých materiálů (vhodné nastavení parametrů výrobního procesu).

V oblasti podpůrného výzkumu byly zkoumány struktury a případné defekty realizovaných solárních článků s perovskitovou strukturou metodami environmentální rastrovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Optimálních výsledků bylo dosaženo při velmi tenkých vrstvách (v jednotkách μm).

Zabývali jsme se prvkovou analýzou vzorků, na jejímž základě došlo k upravení metod výroby perovskitových solárních článků (např. detekovaný nežádoucí nadbytek uhlíku vedl k výraznému omezení používaných teplot u realizace perovskitových struktur). Na základě výsledů EDS analýzy byla stanovena optimální teplota během procesu žhání na 80 °C po dobu 30 s.

U realizovaných vzorků jsme pomocí solárního simulátoru uskutečnili doprovodné testy, jejichž prostřednictvím jsme následně analyzovali výsledné volt-ampérové charakteristiky. Těmito testy byla ověřena funkčnost vzorku a zjištěny charakteristické parametry včetně výsledné účinnosti.

IV Sestavení solárního článku z optimalizovaných materiálů a postupů za účelem vytvoření dlouhodobě stabilních solárních článků s vysokou účinností fotovoltické konverze.

Sestavení solárního článku jsme realizovali ve spolupráci se studentem Bc. J. Lungou v rámci jeho diplomové práce, kterou vypracoval pod vedením autora této disertační práce.

Příprava první série experimentálních perovskitových solárních článků byla realizována krok po kroku dle odborné literatury. Nicméně i přes dodržení přesného postupu se nám nepodařilo připravit sérii, která by dosahovala měřitelných parametrů. Výsledky druhé série byly obdobné jako u série první, přičemž jsme zachovali původní postup.

U třetí série jsme dosáhli měřitelných výsledků, kdy bylo docíleno účinnosti 2,85 %. Dle odborné literatury jsme přidali chlór, čímž se změnilo výsledné chemické složení $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$. Nicméně série velmi rychle degradovala a nebylo možné po delší době znovu opakovat měření. Experiment pokračoval čtvrtou sérií, která navazovala na teorii přidaného chlóru jako při výrobě předchozí série. Byly zpřesněny gramáže jednotlivých materiálů.

Pátá série již dosáhla slibných výsledků, kdy na nejlepší elektrodě byla naměřena účinnost 7,22 %. Tato série přinesla prozatím nejlepší naměřené výsledky. Pouze s jedním vzorkem, který vlivem chemického složení degradoval, nebylo možné později pracovat. Ostatní naměřené parametry z páté série jsou uvedeny v příloze B, přičemž jsme se zabývali pouze články, které měly účinnost vyšší než 1 %. Následně jsme se pokusili reprodukovat výsledky, ale i přes dodržení striktnějších postupů bylo dosaženo nižší účinnosti, a to 5,47 %.

V šesté sérii byl postup přípravy dodržen přesně dle pokynů z páté série, avšak bylo dbáno na velmi přesné odvážení jednotlivých chemických složek. Postup přípravy je podrobněji rozepsán v kapitole 6.6. Tato série přinesla prozatím nejefektivnější naměřené výsledky s ohledem na výkon a stabilitu článků. Ačkoli byly vyrobeny pouze dva funkční vzorky, byla u prvního článku na elektrodě P1 naměřena účinnost 7,1 % a FF 71,66 %. Elektroda P2 u stejného článku vykazovala účinnost 6,96 % a FF 71,83 %. Tyto výsledky téměř dosahovaly parametrů, které uvádí odborná literatura. Opakované měření potvrdilo degradaci solárních článků s perovskitovou strukturou, neboť o 20 hod později byly patrné úbytky účinnosti v řádech desetin. Více se naše práce degradaci článků nevěnuje. Nicméně tato problematika bude v budoucích letech důležitou součástí dalšího vývoje solárních článků s perovskitovou strukturou. Z naměřené spektrální odezvy obou článků je patrné maximum na vlnové délce 470 nm. Tato vlnová délka odpovídá modré barvě, kterou nalezneme na začátku viditelného spektra, tedy na hranici s UV světlem. Z této skutečnosti můžeme předpokládat, že jsme docílili perovskitové struktury, neboť jak je známo, perovskity reagují především na UV světlo.

Na základě optimalizované metodiky postupu práce v této dizertační práci jsme byli schopni připravit solární článek s perovskitovou strukturou s relativně vysokou účinností. Tyto typy solárních článků mohou do budoucna pomoci zefektivnit účinnost stávajících fotovoltaických článků použitím tzv. sendvičových struktur, kdy perovskity pohlcují ultrafialové části spektra, a zároveň propouští viditelné spektrum, se kterým pracuje křemíkový článek. Další možností je jejich aplikace do výplně okenních tabulí pro realizace malých domácích zdrojů.

V rámci svého doktorského studia na VUT v Brně navázali na naši práci 2 studenti. Veškeré výsledky byly prezentovány na českých i zahraničních konferencích a v impaktovaných zahraničních časopisech, jako např. Journal of Photovoltaics.

Současný trend a postup na přelomu let 2021 a 2022

Solární články s perovskitovou strukturou nejsou pouze tématem, které plní stránky sborníků vědeckých časopisů, ale dochází k postupnému zahájení sériové výroby solárních článků s využitím perovskitových struktur. Jedná se o hybridní články, kde je nad klasický křemíkový článek vložena perovskitová struktura, přičemž každá vrstva pracuje s jiným světelným spektrem.

Velkou výhodou perovskitů je částečná transparentnost a nižší závislost na přímém slunečním světle. Oxford PV prezentoval článek s cca 28% účinností (vzorková výroba prvních variant běžela od roku 2017), v prosinci roku 2020 získali certifikaci na svou poslední verzi, která dosahuje 29,52% účinnosti. Zároveň splňují IEC 61215, tedy požadavky na životnost solárních panelů.

Uvedená verze článků se stane základem nového produktu, který bude vyráběn v nové továrně v Brandenburgu západně od Berlína. Továrna byla dokončena v červenci roku 2021 a už v letošním roce (2022) by měla zahájit sériovou výrobu. Předpokladem je výrobní kapacitou přibližně 100 MW ročně.

Cílem současného výzkumu je snaha pokořit 30% hranici účinnosti.

III SEZNAM LITERATURY

- [1] O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.* *Nature*. 1991-10, roč. 353, čís. 6346, s. 737–740. Dostupné online [cit. 2019-09-20]. [ISSN 0028-0836](#). [DOI 10.1038/353737a0](#)
- [2] KALTENBRUNNER, Martin, Getachew ADAM, Eric Daniel GŁOWACKI, et al. 2015-8-24. Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide–metal
- [3] LIU, M.; JOHNSTON, M.B.; SNAITH, H.J., Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501, (7467), 395-398.
- [4] KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131, (17), 6050-6051.
- [5] IM, J.-H.; LEE, C.-R.; LEE, J.-W.; PARK, S.-W.; PARK, N.-G., 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, 3, (10), 4088-4093.
- [6] KIM, H.-S.; LEE, C.-R.; IM, J.-H.; LEE, K.-B.; MOEHL, T.; MARCHIORO, A.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; YUM, J.-H.; MOSER, J.E.; GRATZEL, M.; PARK, N.-G., Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2012, 2.
- [7] LEE, M.M.; TEUSCHER, J.; MIYASAKA, T.; MURAKAMI, T.N.; SNAITH, H.J., Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 2012, 338, (6107), 643-647.
- [8] ETGAR, L.; GAO, P.; XUE, Z.; PENG, Q.; CHANDIRAN, A.K.; LIU, B.; NAZEERUDDIN, M.K.; GRÄTZEL, M., Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, (42), 17396-17399.
- [9] QIU, J.; QIU, Y.; YAN, K.; ZHONG, M.; MU, C.; YAN, H.; YANG, S., All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO₂ nanowire arrays. *Nanoscale*, 2013, 5, (8), 3245-3248.
- [10] NOH, J.H.; IM, S.H.; HEO, J.H.; MANDAL, T.N.; SEOK, S.I., Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid

- Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters*, 2013, 13, (4), 1764-1769.
- [11] HEO, J.H.; IM, S.H.; NOH, J.H.; MANDAL, T.N.; LIM, C.-S.; CHANG, J.A.; LEE, Y.H.; KIM, H.-J.; SARKAR, A.; NAZEERUDDIN, M.D.; GRATZEL, M.; SEOK, S.I., Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat Photon*, 2013, 7, (6), 486-491.
- [12] BALL, J.M.; LEE, M.M.; HEY, A.; SNAITH, H.J., Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6, (6), 1739-1743.
- [13] BURSCHEKA, J.; PELLET, N.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M.K.; GRATZEL, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, 499, (7458), 316-319.
- [14] WOJCIECHOWSKI, K.; SALIBA, M.; LEIJTENS, T.; ABATE, A.; SNAITH, H.J., Sub-150 [degree]C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7, (3), 1142-1147.
- [15] Photovoltaic cell technology. Oxford Photovoltaic [online]. 2014 [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: <http://www.oxfordpv.com/photovoltaic-cell-technology.html>
- [16] Research cell efficiency records. NREL: National Center for Photovoltaics [online]. 2014 [cit. 2015-01-28]. Dostupné z: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [17] Research cell efficiency records. NREL: National Center for Photovoltaics [online]. 2014 [cit. 2014-12-08]. Dostupné z: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [18] NOEL, N.K.; STRANKS, S.D.; ABATE, A.; WEHRENFENNIG, C.; GUARNERA, S.; HAGHIGHIRAD, A.; SADHANALA, A.; EPERON, G.E.; PATHAK, S.K.; JOHNSTON, M.B.; PETROZZA, A.; HERZ, L.; SNAITH, H., Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy & Environmental Science*, 2014.
- [19] Lead free perovskite cells could speed up delivery of low cost solar power. Oxford Photovoltaics: Oxford PV News [online]. 28. 5. 2014 [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: <http://www.oxfordpv.com/oxford-pv-news/lead-free-perovskite-cells-could-speed-up>

delivery-of-low-cost-solar-power

- [20] HAO, F.; STOUMPOS, C.C.; CAO, D.H.; CHANG, R.P.H.; KANATZIDIS, M.G., Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat Photon*, 2014, 8,
- [21] YANG J., Z. FAN a M. SHENG. Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design.[online]. 2011 [cit. 2014-11-18]. Dostupné z: <http://cdn.intechweb.org/pdfs/23331.pdf>
- [22] GAO, Feifei, Yuan WANG, Jing ZHANG, Dong SHI, Mingkui WANG, Robin HUMPHRY-BAKER, Peng WANG, Shaik M. ZAKEERUDDIN a Michael GRÄTZEL. A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell. *Chemical Communications* [online]. 2008, issue 23, s. 2635- [cit. 2014-11-18]. DOI: 10.1039/b802909a. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b802909a>
- [23] CAMPBELL, W. M.; JOLLEY, K. W.; WAGNER, P.; WAGNER, K.; WALSH, P. J.; GORDON, K. C.; SCHMIDT-MENDE, L.; NAZEERUDDIN, M. K.; WANG, Q.; GRÄTZEL, M. & OFFICER, D. L. (2007). Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, č.32, (August 2007), s. 11760-11762, ISSN 1932-7447
- [24] Cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-8242-bipyridyl-4,4'-8242-dicarboxylato)ruthenium(II) 95% (NMR) | Sigma-Aldrich. *Czech Republic | Sigma-Aldrich* [online]. 2014 [cit. 2014-11-17]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/703206?lang=en®ion=CZ>
- [25] PEI, Juan, Shengjie PENG, Jifu SHI, Yanliang LIANG, Zhanliang TAO, Jing LIANG a Jun CHEN. Triphenylamine-based organic dye containing the diphenylvinyl and rhodanine-3-acetic acid moieties for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, vol. 187, issue 2, s. 620-626 [cit. 2014-12-16]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.028. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775308021447>.
- [26] BAIK, Chul, Duckhyun KIM, Moon-Sung KANG, Sang Ook KANG, Jaejung KO, Mohammad K. NAZEERUDDIN a Michael GRÄTZEL. Organic dyes with a novel anchoring group for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2009, vol. 201, 2-3, s. 168-174 [cit. 2014-12-

- 16]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.10.018. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S101060300800453X>.
- [27] MA, Xuemei, Wenjun WU, Qiong ZHANG, Fuling GUO, Fanshun MENG a Jianli HUA. Novel fluoranthene dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* [online]. 2009, vol. 82, issue 3, s. 353-359 [cit. 2014-12-16]. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.02.006. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720809000370>
- [28] YAMAZAKI, Eiji, Masaki MURAYAMA, Naomi NISHIKAWA, Noritsugu HASHIMOTO, Masashi SHOYAMA a Osamu KURITA. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* [online]. 2007, vol. 81, issue 4, s. 512-516 [cit. 2014-12-16]. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.11.005. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X06002052>
- [29] BURSCHKA, Julian, Norman PELLET, Soo-Jin MOON, Robin HUMPHRY-BAKER, Peng GAO, Mohammad K. NAZEERUDDIN a Michael GRÄTZEL. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* [online]. 201301, vol. 499, issue 7458, s. 316-319 [cit. 2014-12-17]. DOI: 10.1038/nature12340.
- [30] YAMAZAKI, Eiji, Masaki MURAYAMA, Naomi NISHIKAWA, Noritsugu HASHIMOTO, Masashi SHOYAMA a Osamu KURITA. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* [online]. 2007, vol. 81, issue 4, s. 512-516 [cit. 2014-12-16]. DOI: 10.1016/j.solener.2006.08.003. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X06002052>
- [31] ERTEN-ELA, Sule, Kasim OCAKOGLU, Anna TARNOWSKA, Olena VAKULIUK a Daniel T. GRYKO. Performance of zinc chlorophyll based molecules for dye sensitized solar cell. *Dyes and Pigments* [online]. 2015, vol. 114, issue 41, s. 129-137 [cit. 2014-12-16]. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.11.008. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014372081400432X>
- [32] HSU, Chih-Yu, Yung-Chung CHEN, Ryan Yeh-Yung LIN, Kuo-Chuan HO a Jiann T. LIN. Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (spiro-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*

- [online]. 2012, vol. 14, issue 41, s. 14099- [cit. 2014-12-16]. DOI: 10.1039/c2cp41326d. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cp41326d>
- [33] MURAKAMI, Takurou N., Michael GRÄTZEL, Jifu SHI, Yanliang LIANG, Zhanliang TAO, Jing LIANG a Jun CHEN. Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2008, vol. 361, issue 3, s. 572-580 [cit. 2014-12-16]. DOI: 10.1016/j.ica.2007.09.025. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169307005531>
- [34] TRIBUTSCH, HELMUT. REACTION OF EXCITED CHLOROPHYLL MOLECULES AT ELECTRODES AND IN PHOTOSYNTHESIS*. *Photochemistry and Photobiology*. 1972, vol. 16, issue 4, s. 261-269. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1972.tb06297.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-1097.1972.tb06297.x>
- [35] Standard Test Conditions (STC) vs. Normal Operating Cell temperature (NOCT). *Welcome to AM Solar_Your RV Solar Specialists since 1987* [online]. 2014 [cit. 2014-12-17]. Dostupné z: http://www.amsolar.com/home/amr/page_164
- [36] SCHOVANCOVÁ, Petra. *Barvivy senzibilizované solární články = Dye Sensitised Solar Cells*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009. 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. pdf.
- [37] PENA M. A AND FIERRO J. L. G. : *Chemical structures and performance of perovskite oxides*, Chemical Review 101, 2001, 1981
- [38] KOPF, Rother. Mineralienatlas - Fossilienatlas. *Mineralienatlas* [online]. [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <http://www.mineralienatlas.de/?l=11662>
- [39] Mineral.cz. *Perovskit* [online]. [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <http://www.mineral.cz/mineraly.php?kuznazvu=perovskit&podle=castinazvu>
- [40] Formability of ABO₃ perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, vol. 372, 1-2, s. 40-48. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
- [41] GOLDSCHMIDT V. M.: *Skriber Norske Videnskaps-Akad. Oslo*, I. Mat.- Nat. Kl. 8, 1926.
- [42] BARTONÍČKOVÁ, E. *Syntéza a analýza kompozitních oxidových keramik v přítomnosti nekonvenčních energetických polí*, 2010. 103s Disertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu fyzikální a spotřební chemie.

Vedoucí disertační práce: Prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

- [43] WIRTHOVÁ, M. *Reologické vlastnosti gelů pro Pechiniho syntézy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 72 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [44] FIALA J., MENTL V. A ŠUTTA P.: *Struktura a vlastnosti materiálů*, 1. vyd. Academia, 2003, ISBN 80-200-1223-0
- [45] VACHTL P.: *Levné solární panely z minerálu perovskitu*; Rozhlas, 20. 8. 2013
- [46] SCHOLTZOVÁ J.: *Nové fotovoltaické panely z Anglie* [online]. AGA & Štefánikova hvězdárna v Praze, 2013, roč. 11, č. 33 [cit. 2014-12-10]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2013_33_rul.php
- [47] NAZEERUDDIN a GRÄTZEL. *Status and progress in dye and perovskite sensitized solar cells*. Laboratory of photonics and interfaces (Ipi) école polytechnique fédérale de lausanne (epfl). 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Lausanne 2014.
- [48] BURSCHKA, Julian, Norman PELLET, Soo-Jin MOON, Robin HUMPHRY-BAKER, Peng GAO, Mohammad K. NAZEERUDDIN a Michael GRÄTZEL. *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature. 2013-7-10, vol. 499, issue 7458, s. 316-319. DOI: 10.1038/nature12340. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature12340>
- [49] KOPECKÝ, Dušan. *Spin Coating*. VŠCHT Praha, 2014. Dostupné z: <http://ufmt.vscht.cz/>. Návod k laboratorní práci. VŠCHT Praha.
- [50] Studiumchemie.cz. *Příprava PbI2*. PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE. [online]. 2009-2014 [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <http://www.studiumchemie.cz/pokus.php?id=101>
- [51] DUMÉ, Belle. *Ultrathin solar cell is efficient and easy to make*. Nanotechweb.org [online]. 2013, č. 54824 [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/54824>
- [52] MASTNÝ, Petr. *Obnovitelné zdroje elektrické energie*. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-80-01-04937-2.
- [53] MASTNÝ, P., *Studijní podklady předmětu Malé zdroje elektrické energie*, 2011,

- [54] SUN, Shuangyong, Teddy SALIM, Nripan MATHEWS, Martial DUCHAMP, Chris BOOTHROYD, Guichuan XING, Tze Chien SUM a Yeng Ming LAM. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7(1), 399-407. DOI: 10.1039/C3EE43161D. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3EE43161D>
- [55] SHIQIANG, Luo a Walid A. DAOUD. Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and materials design. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry A*. [online]. 2014, , 6 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/suppdata/ta/c4/c4ta04953e/c4ta04953e1.pdf>
- [56] OSSILA. *Enabling innovative electronics*. [online]. 2016 [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: <http://www.ossila.com>
- [57] *ITO layer manufacturing process & application structure* [patent]. US 20100214230 A1. Udelené 30.10. 2007.
- [58] WANG, Z.L., KANG, Z.C.: *Functional and Smart Materials - Structural Evolution and Structure Analysis*, Kluwer Academic Publisher, 1998
- [59] SCHAACK R. E AND MALLOUK T.E: Perovskite design: A toolbox of solid-state reactions, *Chemistry of Materials* 14, 2002, 1455
- [60] TWU, J., GALLAGHER, P. K. *Properties and applications of perovskite-type oxides: Preparation of Bulk and Supported Perovskites*. [s. l.]: CRC Press, 1992. ISBN 9780824787868. 1, s. 1-24
- [61] OSSILA. *Úvod do perovskitů a perovskitových solárních článků* [online]. 2022 [cit. 2022-01-18]. Dostupné z: https://cz.dsnsolar.com/info/an-introduction-to-perovskites-andperovskite36048864.html?fbclid=IwAR2jB9tuVPF0IS_9NbyYQmaFbn9hVdoi3tS6dZsj5CX4nT8kcKcI1d9N-TU

Vybraná publikační činnost autora

KADLEC, M.; VANĚK, J.; SIONOVÁ, M.; WEITER, M. Processing and Optimization of the Perovskite Solar Cell. ECS Transactions, 2015, vol. 2015, no. 70, p. 255-260. ISSN: 1938-5862.

KADLEC, M.; ZIMÁKOVÁ, J.; FRYDA, D. Optimization of Conditions in Climatic Chamber Designed for Curing Positive Electrodes. In ECST transaction. ECS Transactions. USA: ECS, 2014. p. 231-236. ISBN: 978-1-56677-988-3. ISSN: 1938-5862.

KADLEC, M.; VANĚK, J.; SIONOVÁ, M.; WEITER, M. Optimization of the Perovskite Solar Cell Based on TiO₂ / CH₃NH₃PbI₃. In Proceedings of 31st European PV Solar Energy Conference and Exhibition. EU PVSEC 2014 Proceedings DVD. Hamburg: WIP, 2015. p. 1134-1137. ISBN: 3-936338-39-6. ISSN: 2196-0992.

KADLEC, M.; VANĚK, J.; STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; SIONOVÁ, M.; WEITER, M. Processing and optimization of perovskite solar cell based on PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃-XCLX. In Proceedings of 32st European PV Solar Energy Conference and Exhibition. EU PVSEC 2014 Proceedings DVD. Německo: WIP, 2016. p. 1291-1292. ISBN: 3-936338-41-8. ISSN: 2196-0992.

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; KADLEC, M.; SIONOVÁ, M.; ČUDEK, P.; VANĚK, J. Degradation of Perovskite Solar Cell Based on CH₃NH₃PbI₃-2Cl₂ Structure. In 17th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2016). ECS Transactions. USA: ECS Transaction, 2016. p. 285-291. ISBN: 978-80-214-5384-5. ISSN: 1938-5862.

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; KADLEC, M.; SIONOVÁ, M.; WEITER, M.; VANĚK, J. Manufacturing of Perovskite Solar Cell Based on CH₃NH₃PbI₃-2Cl₂ Structure. In 17th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2016). ECS Transactions. USA: ECS Transaction, 2016. p. 305-310. ISBN: 978-80-214-5384-5. ISSN: 1938-5862.

STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; KADLEC, M.; MUCHA, J.; VANĚK, J. Stability Issues of Perovskite Photovoltaic Cells. In EUPVSEC 2017. Nizozemí, Amsterdam.: EUPVSEC, 2017. p. 1151-1153. ISBN: 3-936338-47-7.

VANĚK, J.; STRACHALA, D.; HYLSKÝ, J.; KADLEC, M.; SIONOVÁ, M.; WEITER, M. Perovskite solar cell based on CH₃NH₃PBI₃-2CL₂ /PC61BM. In Proceedings of 32st European PV Solar Energy Conference and Exhibition. EU PVSEC 2014 Proceedings DVD. Mnichov - Německo: WIP, 2016. p. 1288-1290. ISBN: 3-936338-41-8. ISSN: 2196-0992.

V rámci řešeného projektu Vývoj perovskitového solárního článku byly při řešení projektu vytvořeny v roce 2015 celkem 4 publikace, z toho:

Byl publikován článek na konferenci vedené v databázi Thomson Reuters na prestižní světové konferenci EUPVSEC 2015, Hamburg. Článek vykázán jako RIV-D (ISBN 3-936338-39-6).

Byl publikován článek na prestižní světové konferenci 16th ABAF International Conference, 2015. Článek vykázán jako RIV-D (ISBN 978-80-214-5109-4).

Byl publikován článek v zahraničním časopise vedeném v databázi Thomson Reuters: ECS Transaction (USA) spadající pod Journal of The Electrochemical Society. Článek vykázán jako RIV-J (Jimp, ISSN 1938-5862).

Byl publikován článek na domácí konferenci Nekonvenční zdroje elektrické energie 2015. Článek vykázán jako RIV-D (ISBN 978-80-02-02593-1).

IV SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č. 1: Princip fungování solárních článků citlivých na složku barevného spektra [34]	13
Obr. č. 2: Schéma struktury solárního článku [vlastní]	14
Obr. č. 3: Barvivo N3 [24]	15
Obr. č. 4: Barviva JK-2, JK-53 a JK-54 [26]	16
Obr. č. 5: Barviva F1, F2 a F3 [27]	16
Obr. č. 6: Barvivo kyanin [29]	17
Obr. č. 7: Karotenoidy [30]	17
Obr. č. 8: Vodivé sklo s ITO vrstvou v ochranném obalu [vlastní]	23
Obr. č. 9: ITO sklo oblepené páskou [vlastní]	23
Obr. č. 10: ITO sklo s nanesenou vrstvou anatasu [vlastní]	24
Obr. č. 11: ITO skla v peci před vypálením [vlastní]	24
Obr. č. 12: Sklo namočené v misce s barvivem [vlastní]	25
Obr. č. 13: Protielektroda s vrstvou uhlíku [vlastní]	25
Obr. č. 14: Experimentální vzorek [vlastní]	26
Obr. č. 15: Ideální perovskitová struktura [40]	36
Obr. č. 16: Odvození perovskitové struktury [41]	36
Obr. č. 17: Perovskitová struktura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [40]	38
Obr. č. 18: Sedlový bod [43]	40
Obr. č. 19: Perovskitový solární článek [15]	41
Obr. č. 20: Schematické znázornění solárního článku [15]	42
Obr. č. 21: A-V charakteristika solárního článku metody SDM [47]	43

Obr. č. 22: Princip rotačního nanášení [49]	45
Obr. č. 23: Vývoj účinnosti článků s perovskitovými solárními strukturami [61]	47
Obr. č. 24: Struktura solárního článku s perovskitovou solární strukturou [54]	48
Obr. č. 25: Laboratorní sklo s vrstvou ITO [56]	52
Obr. č. 26: Chemická struktura PEDOTu [56]	52
Obr. č. 27: Chemická struktura PCBM [56]	53
Obr. č. 28: Práškový chlorid olovnatý a jeho chemická struktura [56]	53
Obr. č. 29: Práškový methyl ammonium jodid a chemická struktura [56]	53
Obr. č. 30: Práškový jodid olovnatý a jeho chemická struktura [56]	54
Obr. č. 31: Schematické znázornění struktury experimentálního solárního článku s perovskitovou strukturou [15]	58
Obr. č. 32: Snímek vzorku 1EDS – narušená struktura aktivní vrstvy [vlastní]	62
Obr. č. 33: Snímek vzorku 1EDS – celistvost aktivní vrstvy [vlastní]	62
Obr. č. 34: Snímek vzorku 1EDS – zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů, (červeně vyznačená oblast obsahující uhlík) [vlastní]	62
Obr. č. 35: Spektrum prvků článku 1EDS (a) [vlastní]	63
Obr. č. 36: Spektrum prvků článku 1EDS (b) [vlastní]	63
Obr. č. 37: Zkrácený postup realizace vzorků $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2/\text{PC}_{61}\text{BM}$ [vlastní]	68
Obr. č. 38: Příprava perovskitového roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-2}\text{Cl}_2$ (vlevo). Nanášení roztoku aktivní vrstvy metodou spin coating (vpravo). [vlastní]	69
Obr. č. 39: Rozmístění elektrod u fotovoltaického článku s perovskitovou strukturou [vlastní]	72
Obr. č. 40: Proces míchání roztoku perovskitu [vlastní]	73
Obr. č. 41: Glove box s oranžovým osvětlením uvnitř (FEKT VUT) [vlastní]	74

Obr. č. 42: Odpařování vlhkosti [vlastní]	74
Obr. č. 43: Nanášení roztoku perovskitu na spin counteru [vlastní]	75
Obr. č. 44: Nanášení PCB vrstvy [vlastní]	75
Obr. č. 45: Čištění katodového pruhu [vlastní]	76
Obr. č. 46: Příprava pro napařování elektrod [vlastní]	76
Obr. č. 47: Napařovací soustava [vlastní]	77
Obr. č. 48: Nanášení epoxidu [vlastní]	77
Obr. č. 49: Závěrečné čištění před kontaktováním [vlastní]	78
Obr. č. 50: Nasazení kontaktů [vlastní]	78
Obr. č. 51: Výsledný solární článek s perovskitovou strukturou [vlastní]	78
Obr. č. 52: Struktura perovskitu na AFM mikroskopu [vlastní]	79
Obr. č. 53: Měření solárním simulátorem [vlastní]	80
Obr. č. 54: Detail měření solárním simulátorem [vlastní]	80
Obr. č. 55: Zapojení elektrod pro měření [vlastní]	81

V SEZNAM GRAFŮ

Graf č. 1: Závislost napětí na čase u článku s obsahem taninu [vlastní]	27
Graf č. 2: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení v článku s obsahem betaninu v poměru 1 : 2 [vlastní]	27
Graf č. 3: V-A charakteristika článku s obsahem betaninu v poměru 1 : 2 [vlastní]	28
Graf č. 4: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem betaninu v poměru 3 : 5 [vlastní]	29
Graf č. 5: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem antokyanu v poměru 1 : 2 [vlastní]	29
Graf č. 6: V-A charakteristika článku s obsahem antokyanu v poměru 1 : 2 [vlastní]	30
Graf č. 7: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem antokyanu v poměru 3 : 5 [vlastní]	31
Graf č. 8: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem indigotinu v poměru 1 : 2 [vlastní]	31
Graf č. 9: V-A charakteristika článku s obsahem indigotinu v poměru 1 : 2 [vlastní]	32
Graf č. 10: Závislost napětí na čase a intenzitě osvětlení u článku s obsahem indigotinu v poměru 3 : 5 [vlastní]	32
Graf č. 11: V-A charakteristika článku s obsahem indigotinu v poměru 3 : 5 [vlastní]	33
Graf č. 12: V-A charakteristika článků č. 4, č. 5 a č. 6 [vlastní]	65
Graf č. 13: Konverzní účinnost u všech elektrod článků č. 1 a 3 [vlastní]	70
Graf č. 14: Fill faktor u elektrod článků č. 1 a 3 [vlastní]	71
Graf č. 15: V-A charakteristika článku č. 1 na solárním simulátoru při osvětlení 1000 W/m ² [vlastní]	71
Graf č. 16: Měření vzorku č. 1 za tmy [vlastní]	82
Graf č. 17: Měření vzorku č. 1 při osvětlení [vlastní]	83

Graf č. 18: Měření vzorku č. 3 za tmy [vlastní]	84
Graf č. 19: Měření vzorku č. 3 za světla [vlastní]	85
Graf č. 20: Porovnání V-A charakteristik nejefektivnějších elektrod vzorků č. 1 a č. 3	85
Graf č. 21: Spektrální odezva článků č. 1 a 3	86

VI SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1: Charakteristické veličiny článku s obsahem betaninu v poměru 1 : 2	28
Tab. č. 2: Charakteristické veličiny článku s obsahem antokyanu v poměru 1 : 2 [vlastní]	30
Tab. č. 3: Charakteristické veličiny článku s obsahem indigotinu v poměru 1 : 2 [vlastní]	32
Tab. č. 4: Charakteristické veličiny článku s obsahem indigotinu v poměru 3 : 5 [vlastní]	33
Tab. č. 5: Shrnutí perovskitu [39]	35
Tab. č. 6: Směs RAX [vlastní]	42
Tab. č. 7: Směs PbX_2 [vlastní]	42
Tab. č. 8: Shrnutí dalších chemických materiálů [56]	54
Tab. č. 9: Shrnutí jednotlivých kroků přípravy experimentálního solárního článku s perovskitovou strukturou [vlastní]	58
Tab. č. 10: Průměr z naměřených hodnot experimentálních solárních článků s perovskitovou strukturou [vlastní]	65
Tab. č. 11: Průměr z naměřených hodnot solárních článků s perovskitovou strukturou [vlastní]	67
Tab. č. 12: Naměřené hodnoty fotovoltaických článků s perovskitovou strukturou pomocí solárního simulátoru při intenzitě osvětlení 1000 W/m ² [vlastní]	70
Tab. č. 13: Výsledky měření u vzorku č. 1 [vlastní]	81
Tab. č. 14: Výsledky měření u vzorku č. 1 o 20 hod později [vlastní]	82
Tab. č. 15: Výsledky vzorku č. 3 [vlastní]	83
Tab. č. 16: Výsledky vzorku č. 3 o 20 hod později [vlastní]	84

VII SEZNAM ROVNIC

Rovnice č. 1: Výpočet energie dopadající kolmo na plochu [53]	21
Rovnice č. 2: Fill Factor [36]	21
Rovnice č. 3: Výkon solárního článku [53]	21
Rovnice č. 4: Účinnost [36]	22
Rovnice č. 5: Ideální perovskitová struktura [40]	37
Rovnice č. 6: Goldschmidtův toleranční faktor [41]	38
Rovnice č. 7: Poměr iontových poloměrů (RB a R0) [41]	38
Rovnice č. 8: Poměr iontových poloměrů [41]	39
Rovnice č. 9: Oktaedrický faktor [41]	39
Rovnice č. 10: celková vodivost (a) [43]	39
Rovnice č. 11: celková vodivost (b) [43]	39
Rovnice č. 12: Kritický poloměr [43]	40
Rovnice č. 13: Arheniova rovnice [44]	41

VIII SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

TiO ₂	oxid titaničitý
DSSC	barvami senzibilizovaný solární článek (Dye-sensitized solar cell)
ITO	cínem dotovaný oxid inditý (indium tin oxide)
FTO	fluórem dotovaný oxid inditý (fluorine tin oxide)
TCO	průhledný vodivý oxid (transparent conducting oxide)
FF	faktor plnění (fill factor)
STC	standardní testovací podmínky (standard test conditions)
AM	hmota vzduchu (air mass)
TiO ₂	oxid titaničitý
PbI ₂	jodid olovnatý
AFM	Atomic force microscopy (Atomární mikroskop)
KI	jodid draselný
Pb(NO ₃) ₂	dusičnan olovnatý
FF	Fill factor
CVD	Chemical Vapour Deposition
SSC	Solution Spin Coating
OSPD	One-step Precursor Deposition
SDM	Sequential Deposition Method
DSVD	Dual-Source Vapor Deposition
VASP	Vapor-Assisted Solution Process
UV	Ultra fialové záření
IR	Infračervené záření
DMF	Dimethylformamide
CH ₃ NH ₃ I	Methylammonium iodide
CuI	jodid měďný
I ₃ ⁻	trijodidový iont

IX SEZNAM PŘÍLOH

A. Data ze šesté série exp. solárních článků pro porovnání V-A charakteristik

Vzorek č. 1 Elektroda 1_P1_sv			Vzorek č. 3 Elektroda 3_P2_sv		
U [V]	I [A]	P [W]	U [V]	I [A]	P [W]
-0,00032	0,00048	0,00000	-0,00028	0,00047	0,00000
0,01299	0,00048	0,00001	0,01292	0,00047	0,00001
0,02633	0,00048	0,00001	0,02630	0,00047	0,00001
0,03965	0,00048	0,00002	0,03961	0,00047	0,00002
0,05298	0,00048	0,00003	0,05295	0,00047	0,00002
0,06633	0,00048	0,00003	0,06631	0,00047	0,00003
0,07968	0,00048	0,00004	0,07967	0,00047	0,00004
0,09303	0,00048	0,00004	0,09303	0,00047	0,00004
0,10639	0,00048	0,00005	0,10639	0,00047	0,00005
0,11975	0,00048	0,00006	0,11976	0,00047	0,00006
0,13309	0,00048	0,00006	0,13309	0,00047	0,00006
0,14642	0,00048	0,00007	0,14643	0,00047	0,00007
0,15976	0,00047	0,00008	0,15978	0,00047	0,00007
0,17309	0,00047	0,00008	0,17313	0,00047	0,00008
0,18641	0,00047	0,00009	0,18647	0,00047	0,00009
0,19974	0,00047	0,00009	0,19981	0,00047	0,00009
0,21307	0,00047	0,00010	0,21314	0,00047	0,00010
0,22640	0,00047	0,00011	0,22647	0,00047	0,00011
0,23972	0,00047	0,00011	0,23980	0,00047	0,00011
0,25306	0,00047	0,00012	0,25313	0,00046	0,00012
0,26639	0,00047	0,00013	0,26645	0,00046	0,00012
0,27972	0,00047	0,00013	0,27978	0,00046	0,00013
0,29305	0,00047	0,00014	0,29311	0,00046	0,00014
0,30639	0,00047	0,00014	0,30644	0,00046	0,00014
0,31974	0,00047	0,00015	0,31978	0,00046	0,00015
0,33310	0,00047	0,00016	0,33313	0,00046	0,00015
0,34647	0,00047	0,00016	0,34647	0,00046	0,00016
0,35984	0,00047	0,00017	0,35983	0,00046	0,00017
0,37322	0,00047	0,00017	0,37317	0,00046	0,00017
0,38658	0,00047	0,00018	0,38651	0,00046	0,00018
0,39993	0,00047	0,00019	0,39984	0,00046	0,00018
0,41328	0,00047	0,00019	0,41319	0,00046	0,00019
0,42661	0,00047	0,00020	0,42654	0,00046	0,00020
0,43994	0,00047	0,00020	0,43988	0,00046	0,00020
0,45329	0,00046	0,00021	0,45323	0,00046	0,00021
0,46663	0,00046	0,00022	0,46657	0,00045	0,00021

0,47996	0,00046	0,00022		0,47990	0,00045	0,00022
0,49330	0,00046	0,00023		0,49322	0,00045	0,00022
0,50665	0,00046	0,00023		0,50655	0,00045	0,00023
0,51999	0,00046	0,00024		0,51989	0,00045	0,00023
0,53332	0,00046	0,00025		0,53322	0,00045	0,00024
0,54666	0,00046	0,00025		0,54655	0,00044	0,00024
0,56000	0,00046	0,00026		0,55990	0,00044	0,00025
0,57333	0,00046	0,00026		0,57325	0,00044	0,00025
0,58666	0,00046	0,00027		0,58658	0,00043	0,00025
0,59999	0,00045	0,00027		0,59992	0,00043	0,00026
0,61333	0,00045	0,00028		0,61326	0,00042	0,00026
0,62667	0,00045	0,00028		0,62659	0,00042	0,00026
0,64001	0,00045	0,00029		0,63994	0,00041	0,00026
0,65335	0,00045	0,00029		0,65328	0,00040	0,00026
0,66669	0,00045	0,00030		0,66661	0,00039	0,00026
0,68002	0,00045	0,00030		0,67996	0,00037	0,00025
0,69336	0,00044	0,00031		0,69330	0,00036	0,00025
0,70669	0,00044	0,00031		0,70663	0,00034	0,00024
0,72005	0,00044	0,00032		0,71998	0,00032	0,00023
0,73340	0,00044	0,00032		0,73334	0,00029	0,00021
0,74676	0,00043	0,00032		0,74669	0,00027	0,00020
0,76010	0,00043	0,00033		0,76005	0,00024	0,00018
0,77347	0,00043	0,00033		0,77341	0,00020	0,00016
0,78681	0,00042	0,00033		0,78677	0,00016	0,00013
0,80017	0,00041	0,00033		0,80014	0,00012	0,00010
0,81349	0,00041	0,00033		0,81351	0,00008	0,00006
0,82682	0,00040	0,00033		0,82686	0,00003	0,00002
0,84017	0,00039	0,00033				
0,85349	0,00037	0,00032				
0,86681	0,00035	0,00030				
0,88014	0,00032	0,00029				
0,89349	0,00029	0,00026				
0,90681	0,00025	0,00023				
0,92015	0,00021	0,00019				
0,93351	0,00016	0,00014				
0,94687	0,00009	0,00009				
0,96023	0,00003	0,00003				

B. Výsledky měření série č. 4

č. 1								
Elektroda	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Imax [mA]	Umax [mV]	Pmax [mW]	FF [%]	η [%]
P1	2,73	0,164	18,06	0,079	9,32	0,00074	24,95	0,01
P2	5,62	0,337	107,62	0,173	55,99	0,00968	26,70	0,16
P3	5,08	0,305	132,22	0,150	74,65	0,01119	27,75	0,19
P4	4,01	0,241	136,77	0,123	74,65	0,00917	27,85	0,15
P5	6,77	0,406	674,24	0,253	406,01	0,10279	37,55	1,71
P6	7,88	0,473	783,99	0,298	494,68	0,14757	39,81	2,46
Průměr							31,93	0,935

č. 2								
Elektroda	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Imax [mA]	Umax [mV]	Pmax [mW]	FF [%]	η [%]
P1	6,98	0,419	330,52	0,259	186,66	0,04838	34,93	0,81
P2	7,45	0,447	604,38	0,326	380,02	0,12400	45,87	2,07
P3	7,16	0,430	748,79	0,320	533,36	0,17093	53,11	2,85
P4	6,75	0,405	751,42	0,289	506,68	0,14637	48,08	2,44
P5	6,69	0,401	760,49	0,304	533,36	0,16230	53,16	2,70
P6	7,26	0,436	675,72	0,316	453,36	0,14323	48,64	2,39
Průměr							49,77	2,489

č. 3								
Elektroda	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Imax [mA]	Umax [mV]	Pmax [mW]	FF [%]	η [%]
P1	4,16	0,249	300,44	0,132	166,66	0,02198	29,34	0,37
P2	5,82	0,349	474,96	0,221	293,34	0,06469	39,03	1,08
P3	6,35	0,381	483,99	0,246	300,01	0,07374	40,00	1,23
P4	5,02	0,301	281,96	0,176	160,00	0,02809	33,07	0,47
P5	2,15	0,129	50,99	0,062	26,66	0,00165	24,99	0,03
P6	1,94	0,116	24,57	0,053	13,32	0,00071	24,80	0,01
Průměr							35,36	0,785

C. Výsledky měření série č. 5

č. 2								
Elektroda	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Imax [mA]	Umax [mV]	Pmax [mW]	FF [%]	η [%]
P1	8,5	0,512	848	0,299	544	0,163	37,54	2,71
P2	10,2	0,611	916	0,492	616	0,303	54,12	5,05
P3	2,0	0,119	11	0,034	8	0,000	20,28	0,00
P4	5,4	0,323	45	0,149	24	0,004	24,80	0,06
P5	10,1	0,608	940	0,485	640	0,310	54,31	5,17
P6	8,9	0,533	942	0,368	632	0,233	46,36	3,88
Průměr							39,98	2,832

č. 4								
Elektroda	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Imax [mA]	Umax [mV]	Pmax [mW]	FF [%]	η [%]
P1	7,5	0,447	907	0,222	560	0,124	30,62	2,07
P2	10,1	0,609	883	0,446	616	0,275	51,09	4,58
P3	6,6	0,397	538	0,238	312	0,074	34,71	1,24
P4	7,5	0,453	626	0,264	376	0,099	34,96	1,65
P5	10,5	0,630	847	0,476	584	0,278	52,09	4,64
P6	10,0	0,601	919	0,386	560	0,216	39,17	3,60
Průměr							42,40	3,141

č. 5								
Elektroda	Jsc [mA/cm ²]	Isc [mA]	Uoc [mV]	Imax [mA]	Umax [mV]	Pmax [mW]	FF [%]	η [%]
P1	7,8	0,468	624	0,224	328	0,074	25,17	1,23
P2	10,8	0,648	816	0,466	544	0,254	47,99	4,23
P3	11,3	0,676	625	0,455	384	0,175	41,34	2,91
P4	3,2	0,195	20	0,117	8	0,001	24,13	0,02
P5	11,3	0,678	901	0,513	640	0,328	53,77	5,47
P6	10,5	0,628	785	0,424	480	0,204	41,32	3,40
Průměr							34,66	2,095