

Bakalářská práce



České  
vysoké  
učení technické  
v Praze

**F3**

Fakulta elektrotechnická  
Katedra elektrotechnologie

## Studium selektivních kontaktů solárních článků na bázi hybridních perovskitů pomocí povrchového fotovoltaického jevu

**Josef Kubička**

Vedoucí: doc. Mgr. Jakub Holovský, Ph.D.  
Studijní program: Aplikovaná elektrotechnika  
Srpen 2021



## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Kubička** Jméno: **Josef** Osobní číslo: **483505**  
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**  
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**  
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**  
Specializace: **Aplikovaná elektrotechnika**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Studium selektivních kontaktů solárních článků na bázi hybridních perovskitů pomocí povrchového fotovoltaického jevu**

Název bakalářské práce anglicky:

**Study of selective contacts of solar cells based on hybrid perovskites using surface photovoltage**

Pokyny pro vypracování:

1. studium literatury
2. zvládnutí technologie nanášení tenkých vrstev z roztoku
3. měření výstupní práce Kelvinovou sondou
4. měření úrovně valenčního pásu pomocí fotoemisí spektroskopie
5. měření fotoluminiscence
6. určení pásové struktury rozhraní hybridního perovskitu a selektivního kontaktu
7. studium vlivu pasivace rozhraní na uspořádání pásové struktury

Seznam doporučené literatury:

- [1] M. Daboczi, et al., Origin of Open-Circuit Voltage Losses in Perovskite Solar Cells Investigated by Surface Photovoltage Measurement, ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 46808–46817. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16394>.
- [2] J.R. Harwell, et al., Probing the energy levels of perovskite solar cells via Kelvin probe and UV ambient pressure photoemission spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 19738–19745. <https://doi.org/10.1039/C6CP02446G>.
- [3] L. Kronik, Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications, Surface Science Reports. 37 (1999) 1–206. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3).

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**doc. Mgr. Jakub Holovský, Ph.D., katedra elektrotechnologie FEL**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **01.02.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: **13.08.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2022**

\_\_\_\_\_  
doc. Mgr. Jakub Holovský, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

\_\_\_\_\_  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

\_\_\_\_\_  
prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta



## Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu této práce doc. Mgr. Jakobovi Holovskému, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne ..... ..

Josef Kubička

## Abstrakt

Hlavním cílem práce je porovnání solárních článků na bázi hybridního perovskitu s různou strukturou pomocí výsledků analýzy jejich povrchových vlastností. Práce začíná stručným úvodem vysvětlujícím obecnou strukturu, funkci a možnost přípravy těchto solárních článků. Dále pojednává o povrchovém fotovoltaickém jevu a povrchových vlastnostech perovskitových struktur a metodách jejich analýzy. Nejprve je popsána metoda měření výstupní práce pomocí Kelvinovy sondy, poté fotoluminiscence a nakonec fotoelektronová spektroskopie. Závěrečnou částí práce je popis aplikace těchto metod na připravených vzorcích a vyhodnocení naměřených výsledků.

**Klíčová slova:** perovskit, solární článek na bázi hybridního perovskitu, selektivní kontakty, povrchový fotovoltaický jev, Kelvinova sonda, fotoluminiscence, fotoelektronová spektroskopie

**Vedoucí:** doc. Mgr. Jakub Holovský, Ph.D.

## Abstract

The main goal of the thesis is to compare different structures of hybrid perovskite solar cells by analyzing their surface properties. The thesis starts with a short introduction about the general structure, function and how to prepare hybrid perovskite solar cells. Subsequently discusses the surface photovoltage and other surface properties of perovskite structures and methods of their analysis. The used methods include work function measurement using a Kelvin probe, photoluminescence measurement and photoemission spectroscopy. The final part of the thesis describes the application of aforementioned methods on prepared samples and the evaluation of measured results.

**Keywords:** perovskite, hybrid perovskite solar cell, selective contacts, surface photovoltage, Kelvin probe, photoluminescence, photoemission spectroscopy

**Title translation:** Study of selective contacts of solar cells based on hybrid perovskites using surface photovoltage

# Obsah

## Část I Teorie

<b>1 Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2 Solární články na bázi perovskitu</b>	<b>5</b>
2.1 Perovskit .....	5
2.2 Složení PSC .....	6
2.3 Princip funkce PSC .....	7
2.4 Příprava PSC .....	7
<b>3 Povrchový fotovoltaický jev</b>	<b>8</b>
3.1 Elektrické vlastnosti polovodičových povrchů .....	9
3.1.1 Vliv krystalické struktury ...	10
3.1.2 Oblast povrchového prostorového náboje .....	11
3.1.3 Povrchové dipóly .....	12
3.2 Povrchové fotonapětí .....	13
3.2.1 Super-bandgap SPV .....	14
3.2.2 Sub-bandgap SPV .....	15

3.3 Experimentální metody .....	16
3.4 Kelvinova sonda .....	16
3.4.1 Princip měření .....	16
3.5 Fotoluminiscence .....	19
3.6 Fotoelektronová spektroskopie ..	20
3.6.1 Historie .....	20
3.6.2 Atmosferická fotoelektronová spektroskopie .....	21

## Část II Praktická část

<b>4 Použité vzorky</b>	<b>25</b>
4.1 Struktura měřených vzorků ....	25
<b>5 Měření Kelvinovou sondou</b>	<b>27</b>
5.1 Postup měření Kelvinovou sondou	27
5.1.1 Osvětlení shora .....	27
5.1.2 Osvětlení zdola .....	28
5.2 Zpracování výsledků .....	28
5.3 Výsledky měření .....	29

5.3.1 Osvětlení zdola .....	29
5.3.2 Osvětlení shora .....	33
5.4 Vyhodnocení .....	37
<b>6 Měření fotoluminiscence</b>	<b>39</b>
<b>7 Atmosferická fotoelektronová spektroskopie</b>	<b>42</b>
7.1 Postup měření APS .....	42
7.2 Výsledky měření APS .....	43
<b>8 Závěr</b>	<b>47</b>
<b>Literatura</b>	<b>49</b>
<b>Přílohy</b>	
<b>A Seznam symbolů</b>	<b>54</b>
<b>B Výsledky</b>	<b>55</b>



## Obrázky

1.1 Srovnání nárůstu účinnosti vybraných technologií solárních článků [11] .....	4	3.9 Princip metody APS s hrotem kelvinovy sondy .....	22
2.1 Krystalová struktura halogenového perovskitu [19] .....	6	4.1 Struktura měřených vzorků ....	26
2.2 Typické složení solárního článku na bázi perovskitu .....	6	4.2 Fotografie vzorků .....	26
3.1 Diagram pásové struktury na povrchu polovodiče.....	13	5.1 Vzorek M07A (ITO/Perovskit) .	29
3.2 Schématický pásový diagram SCR při vyčerpání [9] .....	14	5.2 Vzorek M11B (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit) .....	30
3.3 Schématický diagram kvazi-Fermi hladin v PN přechodu pod osvětlením [9] .....	15	5.3 Vzorek M12A (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit) ...	31
3.4 Depopulace (a) a populace (b) povrchového stavu [9] .....	16	5.4 Vzorek M10A (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro).....	31
3.5 Princip nalezení rozdílu výstupních prací [17] .....	17	5.5 Vzorek M17B (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro) 31	
3.6 Schéma obvodu kelvinovy sondy [17] .....	18	5.6 Porovnání relaxační konstanty vzorků .....	32
3.7 Princip moderního PE spektrometru [13] .....	21	5.7 Porovnání WF a limity relaxace vzorků .....	33
3.8 Princip jedné z metod APS [14]	22	5.8 Vzorek M07B (ITO/Perovskit) .	33
		5.9 Vzorek M11A (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit) .....	34
		5.10 Vzorek M12B (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit) ...	35

5.11 Vzorek M10B (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro) . . . . .	35	B.5 Vzorek M07B (ITO/Perovskit) .	57
5.12 Vzorek M17A (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro)	35	B.6 Vzorek M12B (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit) . . .	58
5.13 Porovnání WF a limity relaxace vzorků . . . . .	36	B.7 Vzorek M10B (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro) . . . . .	58
6.1 Vzorek ITO/Perovskit . . . . .	40	B.8 Vzorek M17A (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro)	59
6.2 Vzorky ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit, ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit, ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro a ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro	40		
7.1 Naměřená závislost fotoemisivity na energii světla . . . . .	43		
7.2 Pásová struktura s pasivační vrstvou . . . . .	45		
7.3 Pásová struktura bez pasivační vrstvy . . . . .	45		
B.1 Vzorek M07A (ITO/Perovskit) .	55		
B.2 Vzorek M12A (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit) . . .	56		
B.3 Vzorek M10A (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro) . . . . .	56		
B.4 Vzorek M17B (ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro)	57		

## Tabulky

5.1 Výstupní práce v závislosti na intenzitě .....	32
5.2 Pokles výstupní práce v závislosti na intenzitě .....	32
5.3 Vypočtená WF při intenzitě 1 slunce .....	32
5.4 Výstupní práce v závislosti na intenzitě .....	36
5.5 Pokles výstupní práce v závislosti na intenzitě .....	36
7.1 Naměřené hodnoty energie valenčního pásu .....	44
7.2 Hodnoty energetických pásů materiálů .....	44







# Část I

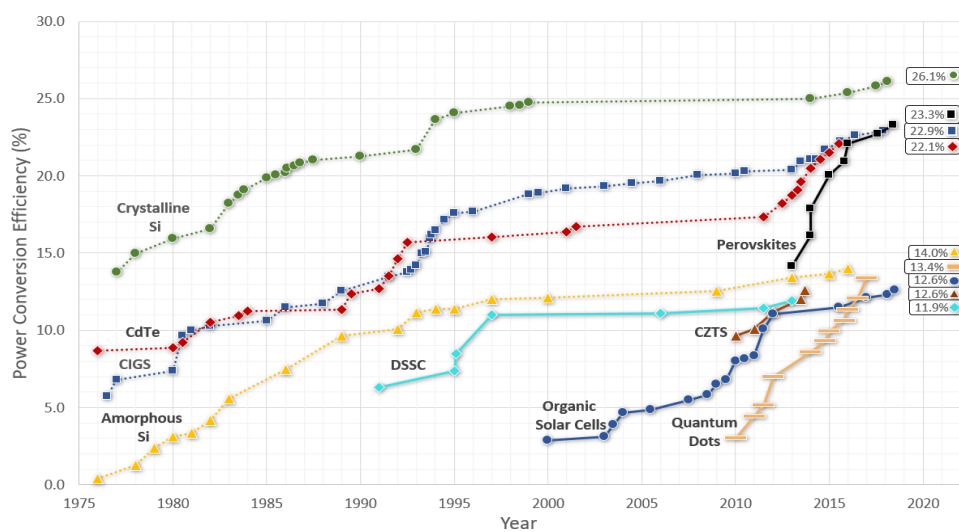
## Teorie

# Kapitola 1

## Úvod

Solární na bázi hybridního perovskitu jsou v posledních letech velmi populárním předmětem výzkumu vzhledem k jejich vysokému potenciálu. Disponují totiž vlastnostmi, které jsou v oblasti fotovoltaiky velmi žádané. Například perovskity s tzv. MAPI složením ( $CH_3NH_3PbI_3$ ) mají vysoký absorpční koeficient, dlouhé difúzní délky nosičů náboje a vysokou mobilitu děr i elektronů. Díky těmto vlastnostem se podařilo navýšit účinnost solárních článků na bázi hybridního perovskitu z 4% v roce 2009 na více než 20 % již v roce 2015 [4]. V roce 2020 bylo dokonce dosaženo 24,8 %. [8]. Takto rychlý nárůst nemá v oblasti fotovoltaiky konkurenci, jak je patrné z obrázku 1.1. Přestože jsou však solární články na bázi perovskitu velmi nadějně, stále mají ve srovnání se současnými technologiemi nedostatky, které činí jejich hromadnou průmyslovou výrobu prozatím ekonomicky nevýhodnou. Pro odstranění těchto nedostatků (např. nízká stabilita a odolnost vůči vnějším podmínkám) a lepšímu porozumění fyzikálního procesu probíhajícího uvnitř perovskitů je třeba pokračovat v podrobném výzkumu.

Hlavním cílem této práce je porovnat vlastnosti solárních článků na bázi hybridního perovskitu s různou strukturou pomocí analýzy povrchových vlastností. V úvodní části práce je popsána struktura, funkce a možnost výroby těchto solárních článků. Následuje teoretický rozbor povrchového fotovoltaického jevu a metod, kterými lze studovat povrchové jevy hybridních perovskitů. Dále jsou popsány metody aplikované při studiu připravených vzorků a podrobný rozbor naměřených výsledků. Na závěr je vyhodnocení vlastností studovaných vzorků a součástí jejich struktury a vzájemné porovnání.



**Obrázek 1.1:** Srovnání nárůstu účinnosti vybraných technologií solárních článků[11]



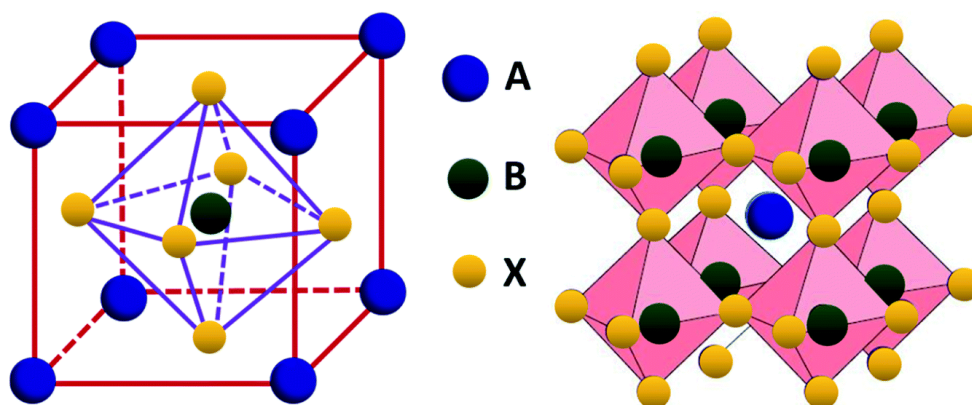
## Kapitola 2

### Solární články na bázi perovskitu

Solární články na bázi perovskitu (zkr. PSC z anglického Perovskite solar cell) jsou články jejichž aktivní vrstva (vrstva, ve které se generují nosiče náboje), je tvořena materiálem s perovskitovou krystalovou strukturou. Jejich výzkum začal v roce 2005 a od té doby došlo k podstatnému zvýšení účinnosti a dalších vlastností, díky čemuž se jedná o jednu z nejperspektivnějších technologií v oblasti solárních článků.

#### 2.1 Perovskit

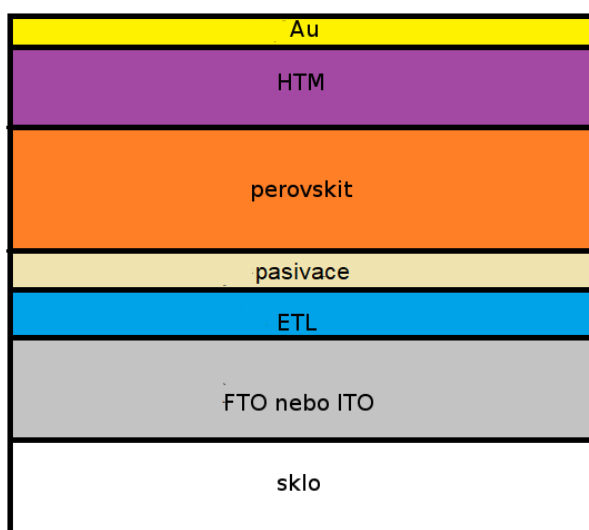
Perovskit je název minerálu s chemickým vzorcem  $CaTiO_3$ , který byl objeven v roce 1839 a pojmenován podle ruského mineraloga Lva Alexejeviče Perovského. Později bylo zjištěno, že stejnou krystalovou strukturu mají i anorganické oxidy kovů s obecným vzorcem  $ABO_3$  a pojem perovskit se tedy rozšířil jako pojmenování všech materiálů s touto strukturou. Tyto oxidy ale nevykazují dobré polovodičové vlastnosti a nejsou proto vhodné pro fotovoltaické aplikace. Abychom získali perovskit, který lze využít jako aktivní vrstvu solárního článku, je třeba nahradit kyslík v obecném vzorci halogenem, čímž získáme složení  $ABX_3$ . Dnes se v solárních článcích na bázi perovskitu používají organicko-anorganické hybridní perovskity, které mají výborné polovodičové vlastnosti a taktéž dobře absorbují světlo. U hybridních perovskitů reprezentuje A malý organický kation např.  $CH_3NH_3^+$ , B je dvojmocný kationt kovu např.  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  a X je aniont halogenu např.  $Br^-$ ,  $I^-$ . [7]



Obrázek 2.1: Krystalová struktura halogenového perovskitu [19]

## 2.2 Složení PSC

Solární články na bázi hybridního perovskitu je možné připravovat mnoha způsoby. Každou vrstvu lze vytvořit z různých materiálů a také lze jednotlivé vrstvy různě kombinovat. Získáváme tak články s odlišnými vlastnostmi jako je účinnost, napětí naprázdno, výstupní práce atd. Typický perovskitový solární článek má následující složení. První vrstvou je anoda. Většinou se jedná o FTO (fluorine-doped tin oxide) nebo ITO (Indium tin oxide). Dále může být nanesena vrstva pro transport elektronů (ETL - electron transport layer) tvořená obvykle  $TiO_2$  nebo  $Al_2O_3$  a pasivace pro úpravu vlastností článku. Následuje samotný perovskit. Nad perovskitem je vrstva pro transport děr (HTL - hole transport layer) nejčastěji tvořená organickým materiálem spiro-OMeTAD, na kterou se napaří kovové (obvykle zlaté) elektrody.



Obrázek 2.2: Typické složení solárního článku na bázi perovskitu

## 2.3 Princip funkce PSC

Solární články na bázi perovskitu se principiálně velmi podobají polovodičovým n-i-p (nebo p-i-n v případě invertované struktury) solárním článkům. Perovskit svou funkcí odpovídá intrinsickému polovodiči, který je umístěn mezi dva selektivní kontakty p a n. Polovodič typu p nahrazuje v PSC vrstva pro transport děr a polovodič typu n transportní vrstva elektronů. Při vystavení světlu absorbuje perovskit dopadající fotony a generuje nosiče náboje elektrony a díry. Elektrony jsou sbírány elektronovou transportní vrstvou zatímco díry jsou odváděny vrstvou pro transport děr. Přes transportní vrstvu přechází elektrody k anodě, odkud se přes vnější obvod dostanou do HTL, kde se rekombinují s děrami.[7]

## 2.4 Příprava PSC

Základem článku je skleněný substrát s již nanesenou vrstvou TIO (sloučenina  $In_2O_3$  a  $SnO_2$ ). Změřením rezistivity se určí, z které strany je sklo a na ní se vzorek označí. Následně se vzorky očistí v ultrazvukové čističce s použitím acetonu a isopropylalkoholu. Nakonec jsou podrobeny UV ozonovému čištění. Další postup se již v závislosti na typu vzorku, proto popíšu přípravu M17, který obsahuje všechny vrstvy. Na očištěný substrát se tzv. rotačním nanášením (spin coating) při 1500 otáčkách za minutu po dobu 30 s provede depozice  $SnO_2$ . Rotační nanášení je technologie, kdy se malý objem roztoku deponovaného materiálu nanese na střed substrátu, který se roztočí na požadované otáčky. Vlivem odstředivé síly se roztok rovnoměrně rozprostře po povrchu. Po depozici se vzorek žihá po dobu 30 minut při teplotě 150 °C a následně se opět provede UV ozonové čištění. Samotný perovskit a PCBM se nanáší již v dusíkové atmosféře vše opět technologií spin coating. Nejprve se nanese PCBM při 4000 ot./min po dobu 30 s a poté se vzorek žihá 30 minut při 100 °C. Depozice perovskitu probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je depozice  $PbI_2$  rozpuštěného v DMF ( $C_3H_7NO$ ) a DMSO ( $C_2H_6OS$ ) při 1500 ot./min po dobu 30 s a žihání 1 minutu při 70 °C. Po vychladnutí se nanese roztok FAI, MAI a MACl a vzorek se rotuje 2000 ot./min po 30 s. Žihání se provádí 15 minut v normální atmosféře při teplotě 150 °C a vlhkosti mezi 30 a 40 %. Depozice Spiro-OMeTAD probíhá opět v dusíkové atmosféře při 4000 ot./min po dobu 30 s. Abychom mohli vzorek kontaktovat, je potřeba seškrábat část vrstev, čímž získáme přístup k elektrodě ITO.

## Kapitola 3

### Povrchový fotovoltaický jev

Perovskity a polovodiče mají velmi podobné vlastnosti, proto budu v této kapitole hovořit obecně o polovodičích. Dopadá-li na polovodičový materiál sluneční záření, dochází ke změně elektrického napětí na povrchu materiálů. Toto napětí nazýváme povrchové fotonapětí (anglicky surface photovoltage, zkratka SPV). Studium SPV započalo na konci 40. let 20. století. V polovině 50. let bylo zjištěno, že měřením SPV lze získat dobu života minoritních nosičů a taktéž jejich difúzní délku. Další významný pokrok přišel o 20 let později při studiu vlivu tzv. sub-bandgap osvětlení na SPV, kdy byl zaveden termín "surface photovoltage spectroscopy" (SPS). V následujících letech byla SPS hojně využívána, což vedlo k potvrzení korelace mezi chemickými/strukturními a elektrickými vlastnostmi povrchu. V 90. letech se rozšířila aplikace dalších metod, mezi něž patří například metoda  $\mu$ -PCD (microwave detected photoconductance decay), která využívá odrazu mikrovlnného záření nejčastěji k studiu elektronických vlastností polovodičů, nejčastěji doby života minoritních nosičů. Výhodou této metody byla možnost prostorového rozlišení a automatizovaného mapování.[9]

V první části této kapitoly se nejprve budu zabývat vlastnostmi povrchů polovodičů. Dále se budu věnovat samotnému SPV a nakonec proberu některé metody využívané k měření SPV.

## 3.1 Elektrické vlastnosti polovodičových povrchů

Povrch obecně uvažujeme jako hranici mezi dvěma objekty s odlišnými fyzikálními vlastnostmi. V případě polovodičů obvykle hovoříme o hranici mezi polovodičem a vzduchem. Jako povrch můžeme označovat i hranici mezi polovodičem a jiným pevným materiálem (např. mezi jednotlivými vrstvami solárního článku), avšak častěji se používá rozhraní.

Na povrchu polovodiče dochází k přerušení periodické struktury polovodiče, což může způsobit formaci lokalizovaných elektronových stavů v zakázaném pásu nebo vznik nábojů zvaných povrchové dipóly. Vlivem těchto stavů dochází k přenosu náboje mezi povrchem a vnitřkem polovodiče, aby se zachovala termodynamická rovnováha. Přenos náboje způsobí nabití povrchových stavů a vznik povrchového náboje. Ten je kompenzován následným vznikem oblasti pod povrchem polovodiče s nenulovým elektrickým polem, kterou nazýváme oblast prostorového náboje (anglicky space charge region, SCR). Chceme-li tyto jevy popsat matematicky, vycházíme z předpokladu, že boční rozměry jsou mnohem větší než vertikální. Díky tomu stačí uvažovat pouze jeden rozměr. Základem analýzy dané problematiky je řešení tří rovnic, čímž získáme tři funkce  $x$ -ové souřadnice: elektrický potenciál  $V(x)$ , koncentrace elektronů  $n(x)$  a koncentrace děr  $p(x)$ . Nejprve je nutno vyřešit Poissonovu rovnici:

$$\frac{d}{dx} \left( \varepsilon_s(x) \frac{dV(x)}{dx} \right) = -\rho(x), \quad (3.1)$$

kde  $\varepsilon_s$  je permitivita polovodiče a  $\rho(x)$  je hustota náboje v SCR. Dále je třeba vyřešit rovnice kontinuity pro elektrony a díry:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} + G_n - R_n, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dx} + G_p - R_p, \quad (3.3)$$

kde  $J_n(J_p)$  je proudová hustota elektronů (děr),  $G_n(G_p)$  je poměr generace elektronů (děr) ku jednotce objemu,  $R_n(R_p)$  je poměr rekombinace elektronů (děr) ku jednotce objemu a  $e$  je absolutní hodnota náboje elektronu. Proudové hustoty můžeme vyjádřit následovně:

$$J_n = -e\mu_n \frac{dV}{dx} + eD_n \frac{dn}{dx}, \quad (3.4)$$

$$J_p = -e\mu_p \frac{dV}{dx} + eD_p \frac{dp}{dx}, \quad (3.5)$$

kde  $\mu_n(\mu_p)$  je mobilita elektronů (děr) a  $D_n(D_p)$  je difúzní koeficient elektronů(děr). První část pravé strany rovnice reprezentuje drift, druhá část difúzi. Pro koncentraci elektronů a děr platí v rovnovážném stavu:

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_{Fi}}{kT}\right), \quad (3.6)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_{Fi} - E_F}{kT}\right), \quad (3.7)$$

kde  $E_F$  je Fermiho hladina,  $n_i$  je intrinzická koncentrace elektronů (děr) a  $E_{Fi}$  je intrinzická Fermiho hladina. V případě nerovnovážného stavu lze místo rovnic (3.6) a (3.7) použít aproximaci pomocí kvazi-Fermi hladin  $F_n$  a  $F_p$ :

$$n = n_i \exp\left(\frac{F_n - E_{Fi}}{kT}\right), \quad (3.8)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_{Fi} - F_p}{kT}\right), \quad (3.9)$$

Ve speciálních případech lze rovnice řešit analyticky, avšak pro většinu případů je vyžadováno numerické řešení.[9]

### ■ 3.1.1 Vliv krystalické struktury

V ideálním polovodiči s periodickou krystalickou strukturou nalezneme povolené energetické hladiny (energetické pásy, ve kterých se mohou nacházet

elektrony), jež jsou vzájemně odděleny zakázanými pásy. Kdybychom měli dokonale symetrický polovodič, byla by pravděpodobnost nalezení elektronu v povolených pásích v jakékoli buňce krystalové mřížky totožná. Buňky u povrchu polovodiče však neodpovídají buňkám uvnitř. Symetrie je tedy narušena a mohou vzniknout povrchové lokalizované stavy. Navíc se na povrchu formují atomy bez horních atomů, na které by se mohly navázat tzv. nenasycené vazby, mění se pozice a konfigurace vazeb těchto atomů tzv. rekonstrukce a relaxace povrchu, navazují se atomy nečistot atd.

### 3.1.2 Oblast povrchového prostorového náboje

Jak bylo již dříve zmíněno, uvnitř polovodiče dochází k přenosu náboje směrem k povrchu, čímž vzniká oblast povrchového prostorového náboje. Povrch se může nacházet ve třech stavech: a) akumulace - koncentrace majoritních nosičů je větší než ve zbytku objemu, b) vyprázdnění - koncentrace majoritních nosičů na povrchu je menší než ve stavu rovnováhy, ale větší než koncentrace minoritních nosičů na povrchu a c) inverze - koncentrace majoritních nosičů na povrchu je menší než koncentrace minoritních nosičů na povrchu. Nerovnovážná koncentrace nosičů vede k nenulovému elektrickému poli a potenciálu. Elektrický potenciál na povrchu je tedy odlišný od potenciálu uvnitř polovodiče, což způsobuje ohyb energetických pásů v blízkosti povrchu. Čím vyšší je hodnota potenciálu, tím níže leží energetický pás. Pokud je tedy povrchový potenciál  $V_s$  kladný, zahýbají se pásy dolů.

Při výpočtu  $V_s$  vycházíme z pravidla zachování náboje:

$$Q_{ss} = -Q_{sc}, \quad (3.10)$$

kde  $Q_{ss}$  je povrchový náboj a  $Q_{sc}$  je náboj v SCR. Následně je potřeba vyjádřit závislost  $V_s$  na  $Q_{ss}$  a  $Q_{sc}$ . Vztah pro  $Q_{ss}$  je odvozen z Fermi-Diracovy statistiky:

$$Q_{ssD} = eN_t \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \exp[(E_t - E_F)_0 - eV_s]/kT]} \right\}, \quad (3.11)$$

$$Q_{ssA} = eN_t \frac{1}{1 + \exp[(E_t - E_F)_0 - eV_s]/kT]}, \quad (3.12)$$

kde  $N_t$  je hustota povrchových stavů a  $E_t$  je efektivní energie povrchového stavu. Rovnice (3.11) se používá pro donorový stav a (3.12) pro akceptorový stav. Pro  $Q_{sc}$  platí vztah:

$$Q_{sc} = \mp \frac{\sqrt{2}\varepsilon_s kT}{eL_D} \left[ \left( e^{-eV/kT} + \frac{eV}{kT} - 1 \right) + \frac{n_b}{p_b} \left( e^{eV/kT} - \frac{eV}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (3.13)$$

kde  $L_D = \sqrt{kT\varepsilon_s/(e^2 p_b)}$  je Debeyova stínící délka,  $n_b$  ( $p_b$ ) je koncentrace elektronů (děr) v objemu polovodiče. Dosazením (3.11)/(3.12) a (3.13) do (3.10) a vyřešením této rovnice získáme  $V_s$ . [9]

### ■ 3.1.3 Povrchové dipóly

Existence dipólů je dalším významným jevem ovlivňujícím vlastnosti povrchu polovodiče. Dipóly se formují vlivem rozložení elektronů na povrchu polovodiče. Část vlnové funkce těchto elektronů přesahuje do vakua, a proto je tato oblast záporně nabitá, zatímco oblast na povrchu je kladně nabitá. Záporný náboj ve vakuu odpuzuje elektrony a kladný náboj je přitahuje do materiálu. Takto vzniklé dipóly tedy brání dalšímu přenosu elektronů z polovodiče do okolí (tzv. potenciálová bariéra). Potenciálová bariéra se většinou reprezentuje hodnotou elektronové afinity  $\chi$ , která je definována jako energie nutná k přechodu elektronu z vodivostního pásu do vakua. Chceme-li definovat elektronovou afinitu matematicky, zavádíme koncept lokální úrovně vakua  $E_l$ .  $E_l$  je energie elektronu v daném bodě, kde není ovlivňován mikroskopickými potenciály krystalu, ale stále je ovlivňován makroskopickými potenciály. Pro elektronovou afinitu tedy platí:

$$\chi = E_l - E_c, \quad (3.14)$$

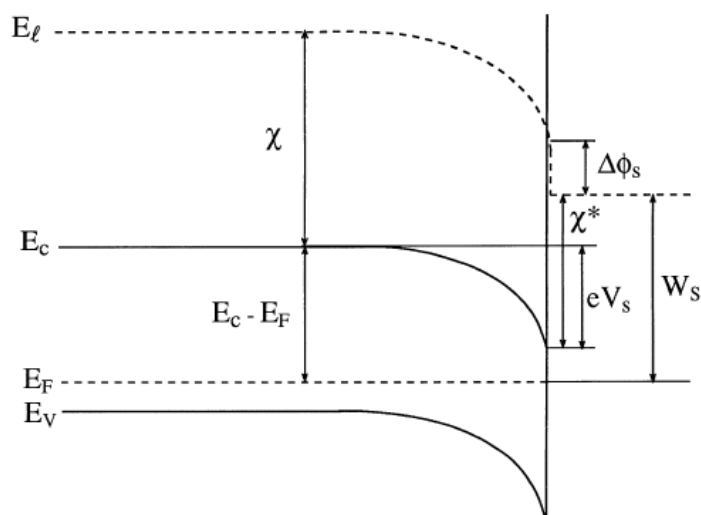
kde  $E_c$  je energie vodivostního pásu. Tato definice uvažuje odebrání elektronu z vodivostního pásu v jakémkoliv bodě krystalu. Ve skutečnosti je však nutné elektron nejprve dostat na povrch, aby mohl být uvolněn do vakua. Proto se zavádí efektivní elektronová afinita  $\chi^*$ , což je energie potřebná k uvolnění elektronu z vodivostního pásu na povrchu polovodiče. Vliv povrchových dipólů  $\Delta\phi_s$  způsobuje odlišnost hodnoty elektronové afinity od efektivní elektronové afinity. Tento rozdíl je graficky znázorněn ve schématickém pásovém diagramu na obrázku (3.1), ze kterého je patrná i definice výstupní práce  $W_s$ :

$$W_s = (E_c - E_F)_b - eV_s + \chi - \Delta\phi_s = (E_c - E_F)_b - eV_s + \chi^*. \quad (3.15)$$



Výstupní práce je tedy rozdíl mezi Fermiho hladinou a lokální úrovní vakua na povrchu.

Kromě výše zmíněného jevu přispívá k vzniku povrchových dipólů mnoho dalších efektů. Jedním z nich je nesymetrické rozložení náboje v meziatomové vazbě vlivem uspořádání atomů. Změna v uspořádání atomů navíc může vytvořit tzv. elektronový vyhlazovací efekt, kdy část elektronové vlnové funkce vyplní prostor mezi atomy. Dalšími možnými jevy vedoucími k formaci dipólů jsou lokální změny stechiometrie na povrchu nebo existence adsorpční vrstvy.[9]



**Obrázek 3.1:** Diagram pásové struktury na povrchu polovodiče [9]

Plnou čarou jsou znázorněny energetické hladiny vodivostního pásu  $E_C$  a valenčního pásu  $E_V$ , mezi nimiž se nachází čárkovaně značená Fermiho hladina  $E_F$ . Dále je čárkovaně značena lokální úroveň vakua  $E_l$ , která se poblíž povrchu polovodiče vlivem povrchového potenciálu zahýbá stejně jako  $E_C$  a  $E_V$ . Výstupní práce  $W_S$  je rozdíl mezi  $E_F$  a  $E_l$  sníženou o vliv povrchových dipólů.

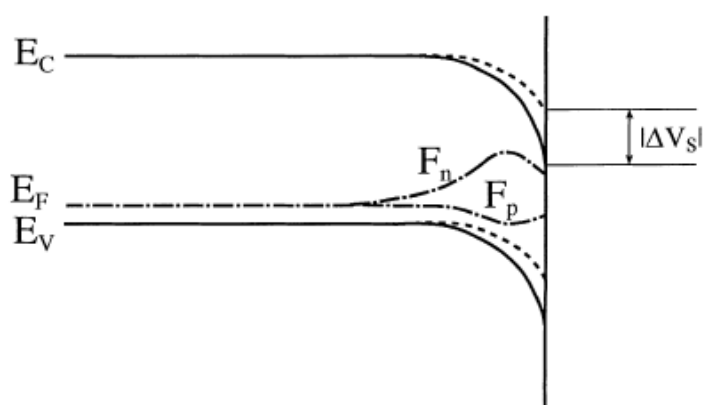
## 3.2 Povrchové fotonapětí

Fotovoltaický jev obecně znamená osvětlením vyvolanou změnu distribuce potenciálu v materiálu, která je následkem přesunu nebo redistribuce náboje. Speciální variantou fotovoltaického jevu je povrchový fotovoltaický jev. S povrchovým fotovoltaickým jevem souvisí termín povrchové fotonapětí (SPV) definované jako změna povrchového potenciálu vlivem osvětlení.

Při studiu SPV se většinou soustředíme ne volný povrch polovodiče s uzemněným ohmickým kontaktem. Pokud polovodič není v dosahu vnějšího elektrického pole, zachovává se pravidlo neutrality náboje  $Q_{ss} + Q_{sc} = 0$  i při osvětlení. Hodnoty  $Q_{ss}$  a  $Q_{sc}$  se však mohou vlivem osvětlení měnit. Absorpce fotonů vede k uvolnění volných nosičů náboje vytvořením párů elektron-díra buďto přechodem z pásu do pásu nebo uvolněním nosičů z pasti do pásu. Past je energetický stav v zakázaném pásu vzniklý kvůli defektu v krystalové struktuře, ve kterém se mohou nacházet nosiče. Přechod z pasti je tedy většinou vyvolán absorpcí fotonu s menší energií než je šířka zakázaného pásu tzv. sub-bandgap foton. Přechod z pásu do pásu způsobují fotony s větší energií, než je šířka zakázaného pásu tzv. super-bandgap fotony. Výsledné SPV je podstatně závislé na energii fotonů, proto se sub-bandgap a super-bandgap osvětlení analyzuje odděleně.

### 3.2.1 Super-bandgap SPV

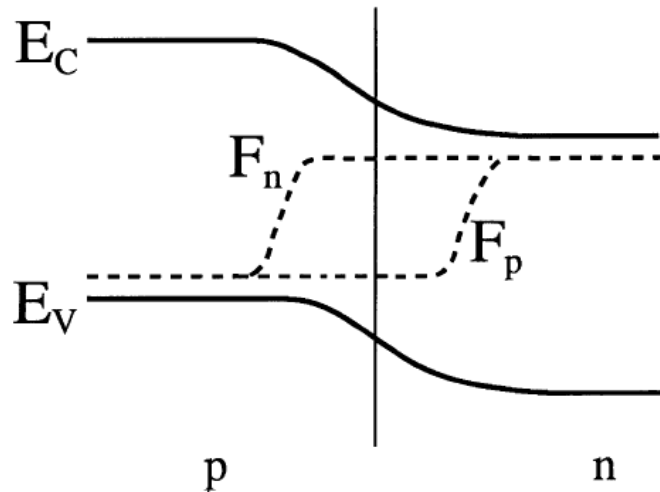
Při super-bandgap osvětlení je výrazně vyšší pravděpodobnost přechodu z pásu do pásu než z pasti do pásu, proto lze vliv uvolnění z pasti na výsledné SPV zanedbat. Osvětlujeme-li přes volný povrch, dochází v blízkosti povrchu k oddělení kvazi-Fermiho hladin děr a elektronů od rovnovážné Fermiho hladiny. Hluboko v objemu je však vliv osvětlení téměř nezatelný, a kvazi-Fermiho hladiny konvergují k hodnotě při ekvilibriu. Na povrchu může být navíc rychlejší rekombinace, což redukuje koncentraci nosičů a vede k přiblížení kvazi-Fermiho hladin k rovnovážné hodnotě, jak je znázorněno na obrázku (3.2). Plné čáry značí rovnovážný stav, čárkované stav pásů pod osvětlením a čerchované značí kvazi-Fermiho hladiny pod osvětlením.



**Obrázek 3.2:** Schématický pásový diagram SCR při vyčerpání [9]

Další oblastí, kde dochází k rozdělení Fermiho hladin, je PN přechod. Na obrázku (3.3) je schéma pásového diagramu PN přechodu v propustném

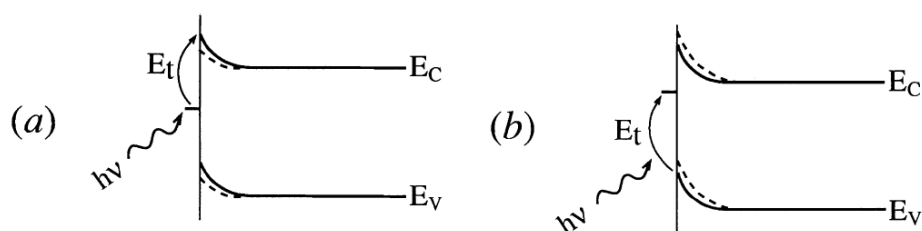
směru při osvětlení. V dopovných oblastech je mnohem více majoritních volných nosičů způsobených dopováním než nosičů vzniklých vlivem osvětlení. Minoritní nosiče se v oblastí nenachází. Proto Fermiho hladina na straně p odpovídá kvazi-Fermiho hladině děr, Fermiho hladina v oblasti n je shodná s kvazi-Fermiho hladinou elektronů.



**Obrázek 3.3:** Schématický diagram kvazi-Fermiho hladin v PN přechodu pod osvětlením [9]

### ■ 3.2.2 Sub-bandgap SPV

Sub-bandgap fotony nemají dostatečnou energii k excitaci elektronů z pásu do pásu, takže pravděpodobnost tohoto jevu je prakticky nulová s výjimkou několika mechanismů. Generace tedy dominantně probíhá přechodem nosičů mezi pásy a lokálními stavy. Ukázka takových přechodů je na obrázku (3.4). Ve vyčerpaném polovodiči typu n je hodnota  $Q_{ss}$  negativní,  $Q_{sc}$  je pozitivní. V zakázaném pásové je povrchový stav o energii  $E_t$ . Osvětlujeme-li fotony s energií  $h\nu > E_c - E_t$ , může dojít k přechodu elektronu z povrchového stavu do vodivostního pásu, odkud jsou vlivem elektrického pole přesunuty dovnitř polovodiče (tzv. depopulace povrchového stavu). Výsledné  $Q_{ss}$  je tedy méně negativní a zahnutí pásů je sníženo. Druhým možným jevem je populace povrchového stavu, která může nastat při osvětlení s fotony o energii  $h\nu > E_t - E_v$ . Při populaci přechází elektron z valenčního pásu do povrchového stavu. Výsledné  $Q_{ss}$  je tedy více negativní a ohyb pásů je silnější.



Obrázek 3.4: Depopulace (a) a populace (b) povrchového stavu [9]

### 3.3 Experimentální metody

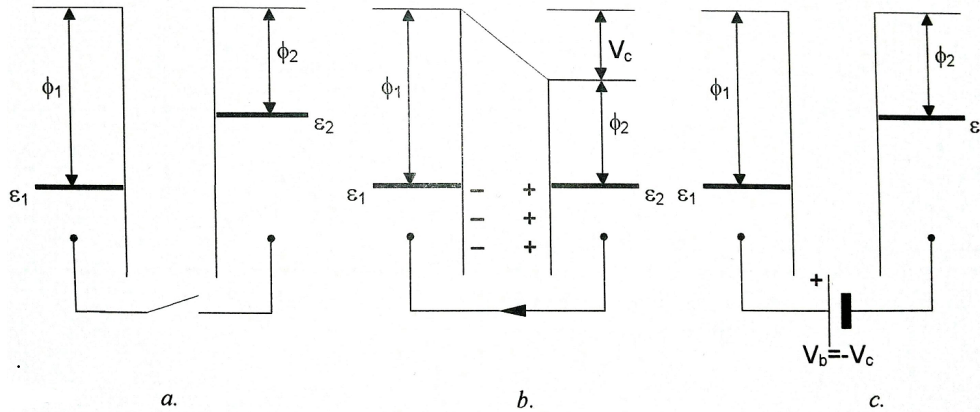
Při studiu vlastností solárních článků na bázi hybridního perovskitu byly použity následující metody. Nejprve se změřila výstupní práce jednotlivých vzorků pomocí Kelvinovy sondy. Poté byla změřena fotoluminiscence. Nakonec byla pro studium vzorků aplikována atmosferická fotoelektronová spektroskopie pro určení úrovně valenčního pásu a pásové struktury rozhraní perovskitu a selektivního kontaktu.

### 3.4 Kelvinova sonda

Kelvinova sonda je zařízení, které měří rozdíl potenciálů mezi vibrujícím hrotem a měřeným objektem. Tento rozdíl potenciálů odpovídá rozdílu výstupní práce materiálů. Ze znalosti výstupní práce hrotu lze vypočítat výstupní práci vzorku. Výstupní práce (anglicky work function, zkratka WF) je nejmenší množství energie potřebné k uvolnění elektronu z povrchu materiálu.

#### 3.4.1 Princip měření

Základem funkce Kelvinovy sondy je vytvoření jednoduchého kondenzátoru. Jednu desku kondenzátoru tvoří vibrující kovový hrot, druhou deskou je samotný vzorek. Obě desky mají odlišnou výstupní práci  $\Phi_1 > \Phi_2$  viz obr. 4. Propojíme-li obě desky přes vnější elektrický obvod, dojde k vyrovnání jejich potenciálů vznikem potenciálů  $V_C$ . Obě desky jsou takto opačně nabitě. Přivedeme-li vnějším obvodem potenciál  $V_B$  o stejné velikosti s opačným znaménkem, elektrické pole zanikne.



Obrázek 3.5: Princip nalezení rozdílu výstupních prací [17]

Potenciál  $V_C$  odpovídá rozdílu výstupních prací. Nejjednodušší způsob jeho určení je změna potenciálu  $V_B$ , dokud není výstupní signál nulový. Tato možnost však není příliš přesná vlivem rušení způsobeným např. signálem napájení vibrujícího hrotu nebo parazitními kapacitami. Druhá metoda vychází z matematického popisu průběhu signálu. Vlivem vibrace hrotu je kapacita kondenzátoru  $C_K$  proměnlivá, což lze zapsat vzorcem

$$C_K(t) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d(t)}, \quad (3.16)$$

kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $\epsilon_r$  je relativní permitivita,  $A$  je plocha desky kondenzátoru a  $d(t)$  je vzdálenost mezi deskami. Časově proměnlivá vzdálenost desek lze dále rozepsat jako

$$d(t) = d_0 + d_1 \sin(\omega t), \quad (3.17)$$

kde  $d_0$  je průměrná vzdálenost,  $d_1$  je vzdálenost mezi krajními polohami hrotu a  $\omega$  je úhlová frekvence vibrace. Dosazením (3.17) do (3.16) získáme

$$C_K(t) = \frac{C_0}{1 + \frac{d_1}{d_0} \sin(\omega t)}, \quad (3.18)$$

kde  $C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d_0}$ .

Pro okamžitou velikost náboje na povrchu platí

$$Q_S = (V_C + V_B)C_K t, \quad (3.19)$$

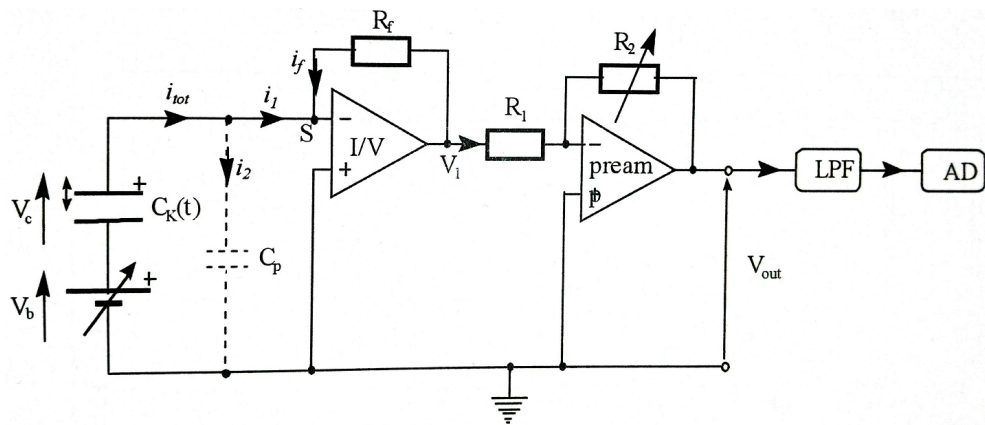
z čehož vyplývá vztah pro výstupní proud:

$$I_K(t) = (V_C + V_B) \frac{\partial C_K}{\partial t}. \quad (3.20)$$

Celkový obvod Kelvinovy sondy znázorněný na obrázku (3.6) obsahuje I/U převodník a zesilovač, proto výsledný vzorec pro velikost peak-to-peak (česky „špička-špička“) napětí výstupního signálu vypadá takto:

$$V_{ptp} = (V_C + V_B) R_f G C_0 \omega \frac{d_1}{d_0} \sin(\omega t + \varphi). \quad (3.21)$$

$R_f$  je odpor zpětné vazby I/U převodníku,  $G$  je zesílení zesilovače a  $\varphi$  je fázový posuv. Ze vztahu vyplývá, že závislost  $V_{ptp} = f(V_B)$  je lineární a  $V_{ptp}$  je rovno nule, jestliže  $V_C + V_B = 0 \Rightarrow V_C = -V_B$ . Hodnotu  $V_C$  se tedy určuje naměřením několika bodů této závislosti a proložením přímkou. Z tohoto postupu je patrné, že jakékoliv parazitní napětí, které se připočte k  $V_B$ , změní i výsledné  $V_C$ . [17]



Obrázek 3.6: Schéma obvodu kelvinovy sondy [17]

## 3.5 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je vyzáření světla hmotou poté, co absorbuje fotony. Principiálně fotoluminiscence úzce souvisí s fotovoltaickým jevem. Když je solární článek osvětlen, dochází k excitaci elektronů vlivem dopadajících fotonů. Jestliže článek není připojen k vnějšímu elektrickému obvodu, zůstávají elektrony uvnitř článku. V excitovaném stavu nezůstanou trvale, ale po nějaké se vrátí na nižší energetickou hladinu, přičemž je vyzářen foton. Jedná se o tzv. zářivou rekombinaci. Elektrony však mohou rekombinovat i nezářivě. V takovém případě při rekombinaci například předají svou přebytečnou energii jinému elektronu a k vyzáření fotonu tedy nedochází.

Existuje mnoho metod pro měření fotoluminiscence. Mezi hlavní metody patří spektrálně rozlišená (kvazistatická) fotoluminiscence a časově rozlišená (dynamická) fotoluminiscence. V případě kvazistatické fotoluminiscence je vzorek umístěn do komory, kde na něj nedopadá žádné okolní světlo. Do komory je namířen zdroj světla, většinou se jedná o laser, aby na vzorek dopadlo monochromatické světlo. U jiných zdrojů světla je třeba využít čoček pro usměrnění paprsku a monochromátoru pro filtraci nechtěných vlnových délek. Pro měření fotoluminiscence se nastaví požadované vlnové délky jednotlivých pulsů světla, které na vzorek budou postupně vyzářeny. Po dopadu pulsu na vzorek dojde k excitaci elektronů a následné zářivé rekombinaci, která způsobí emitování fotonů. Fotony emitující do všech směrů jsou usměrněny a upraveny monochromátorem. Výsledný paprsek je analyzován detektorem, abychom zjistili intenzitu emitovaného světla v závislosti na energii (vlnové délce) excitačního paprsku. Princip časově rozlišené fotoluminiscence je velmi podobný. Liší se v použitém paprsku světla a následné analýze. Při časově rozlišené fotoluminiscenci je vzorek ozářen velmi krátkým paprskem. Následná emise je analyzována jako funkce času, čímž lze získat informace o procesech rekombinace ve vzorku.[16] [12]

V případě solárních článků na bázi perovskitu se měření fotoluminiscence nejčastěji používá pro porovnání vzorků s různým složením. Díky fotoluminiscenci můžeme totiž například porovnávat velikost napětí naprázdno. Vlivem pastí dochází k nezářivé rekombinaci, což snižuje luminiscenci i menší rozdělání kvazi-Fermi hladin, čímž se snižuje maximální napětí i účinnost článku. [3]

## 3.6 Fotoelektronová spektroskopie

Spektroskopie je obor, zabývající se studiem interakce světla či jiné radiace s hmotou. Interakcí fotonů s elektrony se specificky zabývá fotoelektronová spektroskopie. Fotoelektronová spektroskopie (PES), taktéž nazývaná fotoemisní spektroskopie je jednou z metod pro studium elektronové struktury molekul, pevných látek a povrchů.

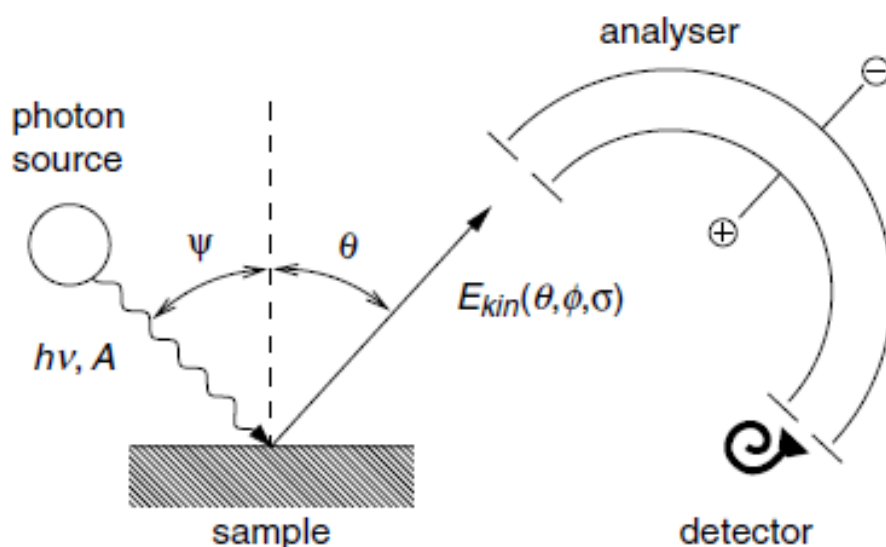
### 3.6.1 Historie

První experimenty odhalující interakci světla s pevnými látkami se prováděli již v roce 1887. V této době ještě nebyl objeven elektron, bylo však pozorováno odebrání záporného náboje z pevné látky při osvětlení ultrafialovým světlem. Typickým experimentem bylo osvětlení elektroskopu. Záporně nabitý elektroskop bylo možné vybit, zatímco kladně nabitý elektroskop nikoli. Tento jev (pojmenován fotoelektrický) byl vysvětlen až později na začátku 20. století Albertem Einsteinem, který odvodil vztah mezi energií fotonů  $h\nu$  a maximální kinetickou energií emitovaných elektronů  $E_{max}^{kin}$

$$E_{max}^{kin} = h\nu - W \quad (3.22)$$

O několik let později byl vztah i experimentálně potvrzen pozorováním závislosti kinetické energie emitovaného elektronu na energii dopadajících fotonů. Dnes se fotoelektronová spektroskopie principiálně provádí velmi podobně jako při počátečních experimentech (viz obr. 3.7). Zdroj monochromatického polarizovaného světla vyzařuje fotony o energii  $h\nu$ .  $A$  je vlnový vektor elektromagnetického pole. Fotony dopadají na vzorek pod úhlem  $\psi$ , ze kterého emitují elektrony s orientací spinu  $\sigma$  pod úhlem  $\theta$ . Elektrostatický analyzátor analyzuje kinetickou energii emitovaných elektronů  $E_{kin}$  jako funkci dříve zmíněných veličin. Přestože analýzou emitovaných elektronů (popřípadě iontů) získáme velmi detailní informace o povrchu materiálu, jejich využití je zároveň nevýhodou této metody. Elektrony a ionty totiž silně interagují s částicemi plynů, což jim zabraňuje dosáhnout elektrostatické analyzátoru nebo jiné detekční sondy, pokud nejsou umístěny dostatečně blízko vzorku. Proto je provádění této metody za atmosférického tlaku velmi obtížné a standardně se provádí v ultravysokém vakuu. [13]





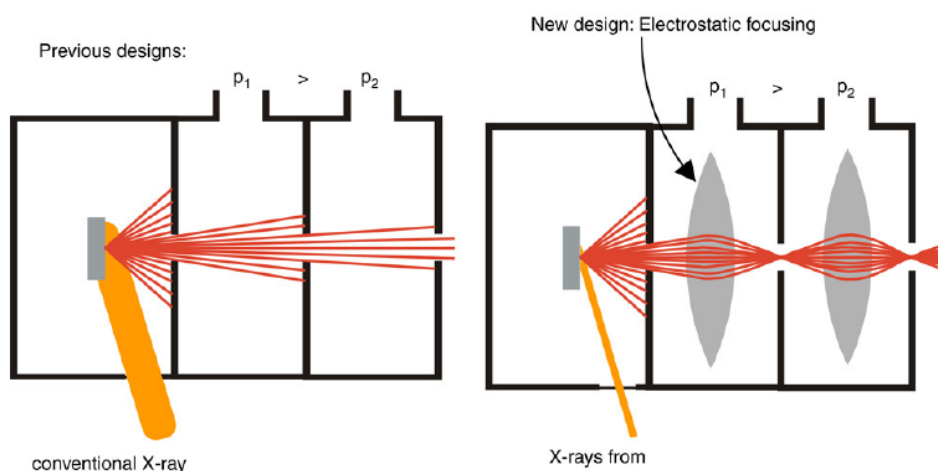
Obrázek 3.7: Princip moderního PE spektrometru [13]

### 3.6.2 Atmosferická fotoelektronová spektroskopie

Nutnost velmi nízkého tlaku pro fotoelektronovou spektroskopii byla vždy podstatným problémem a výrazně limitovala využití této technologie. Proto byla snaha o eliminaci této potřeby a umožnit tak její aplikace i v praktičtějších podmínkách. Řešení tohoto problému bylo nalezeno několik a postupně se vyvinula metoda atmosferické fotoelektronové spektroskopie.

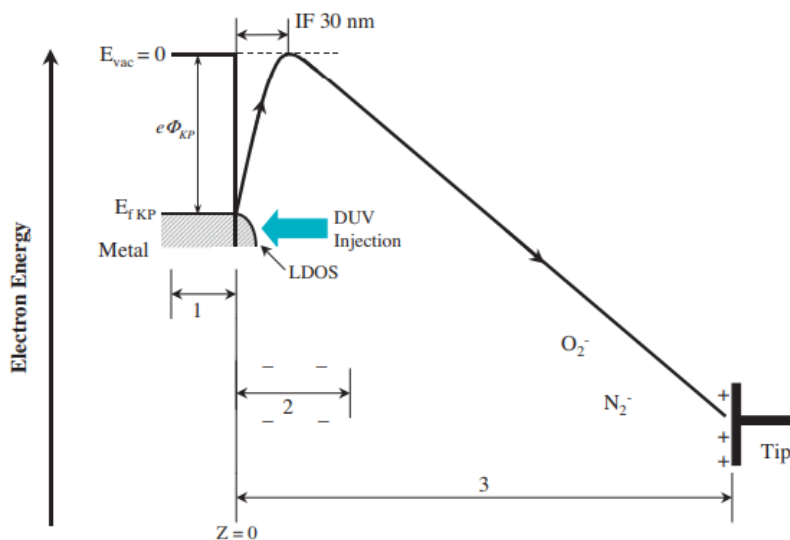
Průměrná vzdálenost, kterou uvolněný elektron urazí, než se srazí s molekulou okolního plynu se nazývá střední volná dráha  $\lambda_e$  a závisí na kinetické energii elektronu a tlaku okolního plynu. Pokud tedy chceme zachytávat emitované elektrony, musíme použitou sondu přiblížit k vzorku na vzdálenost menší nebo odpovídající střední volné dráze. Za atmosferického tlaku je  $\lambda_e$  v řádu mikrometrů, což činí zachytávání elektronů velmi obtížným. Jedním z řešení tohoto problému je zvýšení délky  $\lambda_e$ , čehož lze dosáhnout buďto zvýšením kinetické energie elektronů nebo snížením tlaku okolního plynu. Toho využívá například metoda na obr. 3.8. Levá část obrázku ukazuje vzorek umístěný v komoře s atmosferickým tlakem, na který dopadá rentgenové záření. Vlivem záření se ze vzorku emitují elektrony, které se částečně rozptylují a zbytek prochází do komory s nižším tlakem, odkud přechází opět do komory s ještě nižším tlakem. Efektivnější metoda je na obrázku vpravo, kde jsou do nízkotlakých komor umístěny elektrostatické čočky, které usměrňují dráhu elektronů do štěrbin.[14]

Další jednodušší metoda, při které se ale ztrácí informace o kinetické energii elektronů je na obr. 3.9. Na obrázku je zdroj ultrafialového záření osvětlující



**Obrázek 3.8:** Princip jedné z metod APS [14]

kovový vzorek. Ze vzorku emitují elektrony, na které do vzdálenosti 30 nm působí elektrostatičnou silou  $IF$  kladně nabitý kov. Mimo působení této síly se elektrony rozptylují vlivem okolních molekul a vnějších elektrických polí. Rozptýlené elektrony zformují oblak, který způsobí vznik iontů  $N_2^-$ ,  $O_2^-$  a  $OH^-$ . Tyto ionty mají výrazně delší střední volnou dráhu, a proto se mohou přesunout až ke kladně nabitému hrotu kelvinovy sondy. Tím vzniká měřitelný proud závislý a energii dopadajících fotonů.[1]



**Obrázek 3.9:** Princip metody APS s hrotem kelvinovy sondy [1]

U vzorku kovu je znázorněna Fermiho hladina  $E_{fKP}$  a její rozdíl  $e\Phi_{KP}$  proti energetické hladině vakua  $E_{vac}$ , která je na referenční nulové hodnotě. Rozměr 1 značí šířku kovového vzorku, číslo 2 je vzdálenost elektronového oblaku od povrchu kovu a číslo 3 je vzdálenost vzorku od kladně nabitého hrotu Kelvinovy sondy.



## Část II

### Praktická část

## Kapitola 4

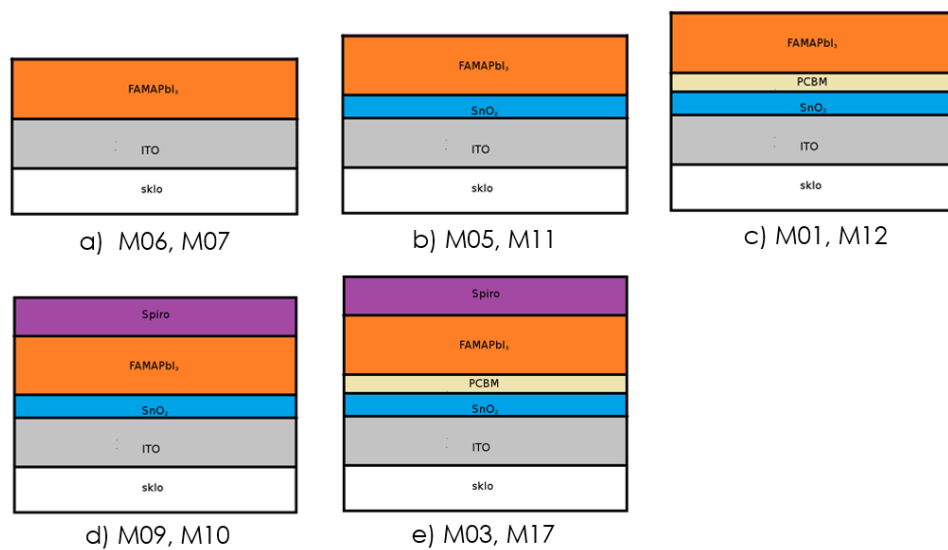
### Použité vzorky

První praktickou částí práce bylo vytvoření vzorků pro studium jejich vlastností. Celkem bylo vytvořeno 17 vzorků s označením písmenem M následovaným číslicí 1 až 17. Pro následující měření bylo z těchto vzorků určeno 5 dvojic, na které nebyly nanесeny zlaté elektrody. Dvojice se mezi sebou liší množstvím a kombinací nanесených vrstev.

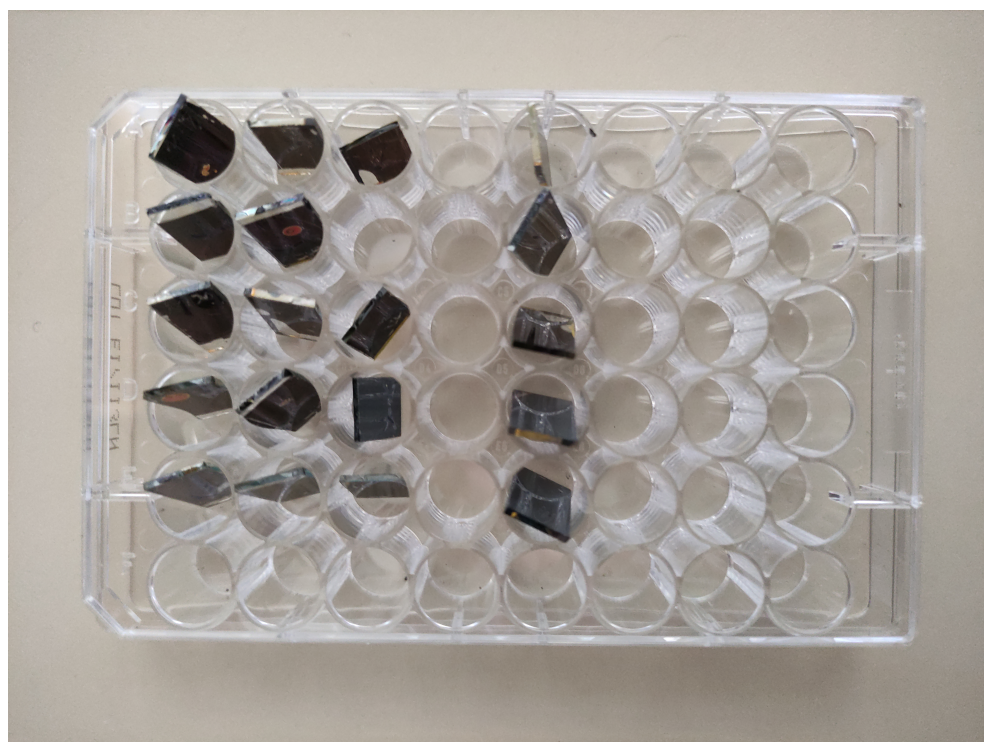
#### 4.1 Struktura měřených vzorků

Základem každého vzorku je skleněná destička s již předem nanесenou vrstvou ITO. Vzorky M06 a M07 mají nejjednodušší strukturu, kdy je na základní destičku nanесena pouze vrstva perovskitu. U vzorků M05 a M11 byla mezi perovskit a ITO nanесena vrstva oxidu ciničitého, pro odchyťávání volných elektronů z perovskitu. Vzorky M01 a M12 mají navíc přidanou pasivační vrstvu PCBM pro potenciální zlepšení vlastností článku. Nakonec je u vzorků M03 a M17 přídána vrstva Spiro-OMeTAD pro přenos děr z perovskitu. Vzorky M09 a M10 mají obě transportní vrstvy pro elektrony i díry, ale nemají pasivační vrstvu. Pro kompletní článek se navíc napařuje na vrchní vrstvu také zlaté elektrody, což ale pro následné měření není potřeba.

#### 4. Použité vzorky



Obrázek 4.1: Struktura měřených vzorků



Obrázek 4.2: Fotografie vzorků

## Kapitola 5

### Měření Kelvinovou sondou

#### 5.1 Postup měření Kelvinovou sondou

Před měřením samotných vzorků solárních článků je třeba určit výstupní práci hrotu kelvinovy sondy. Ta se získá provedením měření rozdílu výstupní práce na materiálu se známou výstupní prací. K tomu byla použita zlatá destička. K měření bylo vybráno 5 vzorků (M07, M11, M12, M10 a M17) neboli z každé dvojice jeden. Vzorky byly rozlomeny podélně na poloviny, které jsou označeny písmeny A a B. Pro každý vzorek tedy bylo možné provést dvě měření. Při prvním měření byly vzorky osvětleny pod úhlem shora. Takto ale byla část vzorku stíněna hrotem kelvinovy sondy, proto byl při druhém měření osvětlován vzorek odraženým světlem zdola. Použitý zdroj světla má nastavitelnou intenzitu 0-100 %.

##### 5.1.1 Osvětlení shora

Výkon světla dopadajícího na vzorek při nastavení 100 % byl naměřen 185 mW. Plocha, na kterou světlo dopadá je  $70 \text{ mm}^2$ . Uvažujeme-li intenzitu jednoho slunce  $100 \text{ mW/cm}^2$ , vychází potřebný výkon 70 mW, což tedy odpovídá přibližně 38 % intenzity zdroje světla. Jelikož lze intenzita zdroje měnit pouze po 5 %, bereme jako intenzitu jednoho slunce 40 %. Jedna perioda měření trvala přibližně 140 s. Půlku periody by vzorek ve tmě, druhou půlku byl osvětlen. S každou periodou se zvyšovala intenzita (5, 10, 20 a 40 %). Tento

cyklus se kvůli možné degradaci vzorku jednou opakoval. Pro snížení vlivu stínění byla navíc v průběhu každé půlperiody změněna několikrát poloha hrotu.

### 5.1.2 Osvětlení zdola

Při osvětlení zdola byl naměřený maximální výkon 52 mW. Střídání tmy a světla probíhalo přibližně každých 180 s. Úroveň intenzity v jednotlivých periodách byla 20, 50 a 100 %. Cyklus se již neopakoval, jelikož nebyla při prvním měření prokázána výrazná degradace vzorku.

## 5.2 Zpracování výsledků

Naměřené hodnoty ve formátu DAT jsem exportoval do excelu a z každého rozdílu výstupních prací jsem vypočítal výstupní práci vzorku  $WF_S$  podle vztahu

$$WF_S = WF_{Au} - \Delta WF_{Au} + \Delta WF_S, \quad (5.1)$$

kde  $WF_{Au}=5,1$  eV [6] je výstupní práce zlata,  $\Delta WF_{Au}$  je rozdíl výstupních prací hrotu a zlata a  $\Delta WF_S$  je rozdíl výstupních prací vzorku a hrotu. Vypočtené hodnoty výstupní práce v čase jednotlivých vzorků jsem vynesl do grafů. Reference byla měřena celkem třikrát. Nejprve před měřením prvních tří vzorků při osvětlení shora ( $\Delta WF_{Au} = -130 \pm 20$ ), poté před zbylými dvěma vzorky ( $\Delta WF_{Au} = -260 \pm 27$ ) a nakonec před měřením při osvětlení zdola ( $\Delta WF_{Au} = 30 \pm 3$ ).

Na průbězích výstupní práce byl znatelný drift, který bylo třeba korigovat. Uvažoval jsem, že hodnoty WF při prvním osvětlení s nejnižší intenzitou by měly odpovídat hodnotám WF při druhém osvětlení s nejnižší intenzitou. Tyto hodnoty jsem tedy proložil přímkou, která by měla přibližně odpovídat výše zmíněnému driftu. Odečtením přímky od naměřených hodnot jsem tedy vliv driftu eliminoval. Toto jsem provedl pro všechny vzorky kromě M07, kde bylo obtížné drift identifikovat. Drift u M07 je totiž nerovnoměrný a použitím stejné strategie jako u ostatních vzorků způsobilo v určitých částech průběhu drift opačným směrem. Proto jsem hodnoty těchto vzorků zpracoval odlišně.



V případě vzorků M11, M12, M10 a M17 jsem hodnoty zpracoval následovně. V každém časovém úseku, kdy byl vzorek osvětlen, jsem vypočetl aritmetický průměr korigovaných hodnot. Výsledky jsou vyneseny v grafech u jednotlivých vzorků a proloženy předpokládanou logaritmickou závislostí. U osvětlení zespoda byla navíc dopočítána hodnota výstupní práce při intenzitě jednoho slunce pomocí proložené závislosti  $WF = \alpha \ln x + \beta$ . Zdroj světla nastaven na 100% intenzitu generoval při osvětlení zespoda výkon 52 mW, pro intenzitu jednoho slunce je potřeba 70 mW. Této intenzity by tedy bylo dosaženo při 134,6 %.

Po zhasnutí se hodnota výstupní práce pomalu vracela ke své původní hodnotě za tmy (relaxace), ale ve většině případů této hodnoty v daném čase nedosáhla. Proto jsem úsek relaxace proložil rovnicí

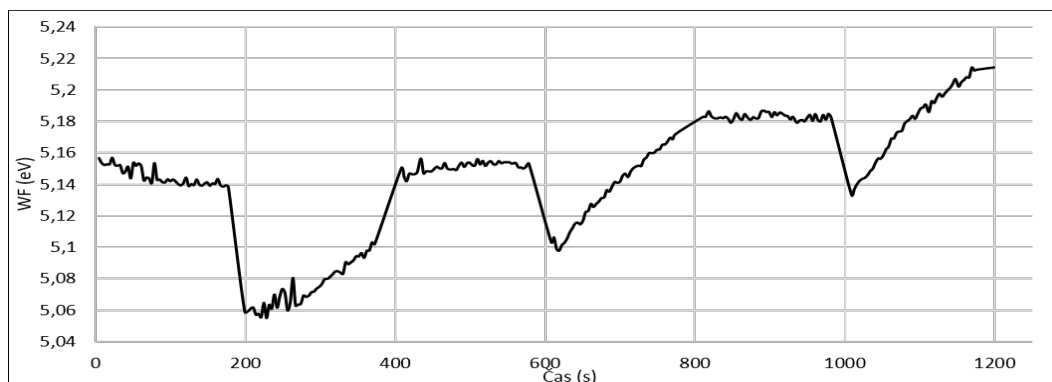
$$WF = a - b \exp\left(\frac{-t}{c}\right), \quad (5.2)$$

kde  $a$  je limita relaxace neboli hledaná hodnota za tmy,  $b$  je konstanta určující amplitudu křivky,  $t$  je čas a  $c$  je relaxační konstanta.

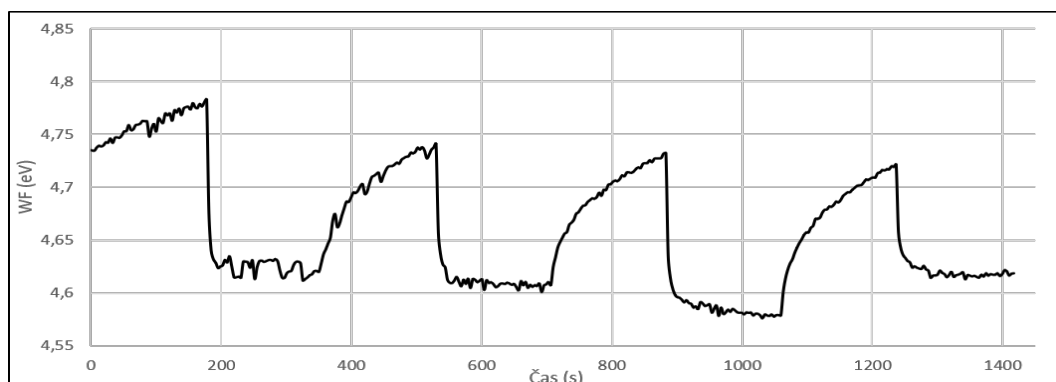
## 5.3 Výsledky měření

Na následujících stránkách jsou do grafů vyneseny naměřené hodnoty výstupní práce v závislosti na čase. U vzorku M11B jsou navíc výsledné grafy a tabulka vypočtených hodnot. Stejně údaje pro ostatní vzorky naleznete v příloze.

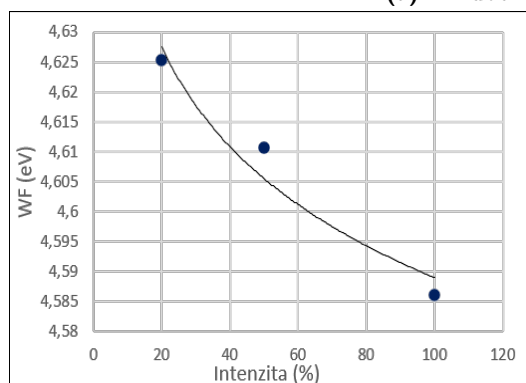
### 5.3.1 Osvětlení zdola



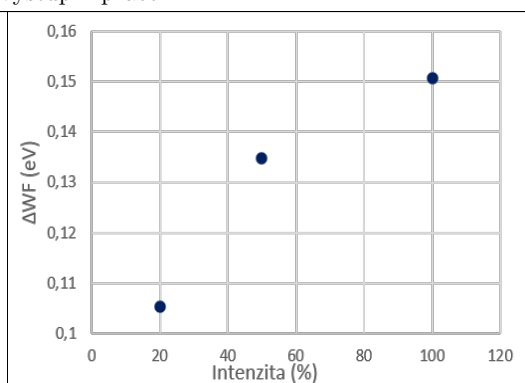
Obrázek 5.1: Vzorek M07A (ITO/Perovskit)



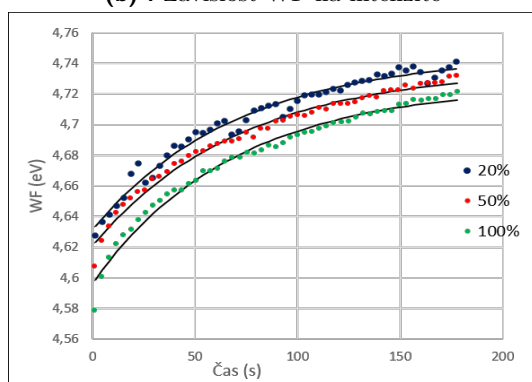
(a) : Průběh výstupní práce



(b) : Závislost WF na intenzitě



(c) : Pokles WF vlivem osvětlení

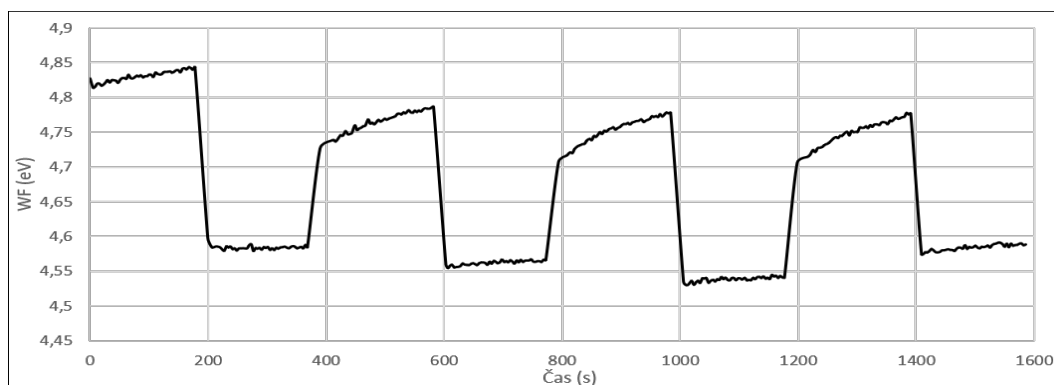


(d) : Relaxace WF po zhasnutí

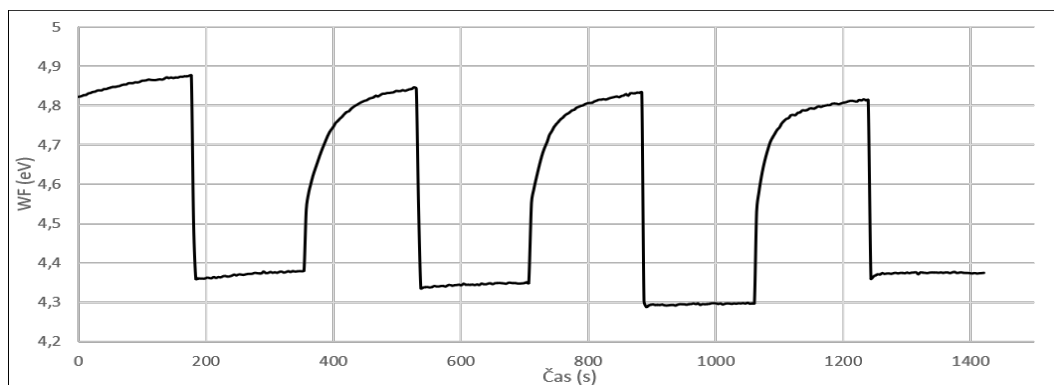
Konstanta	Intenzita (%)		
	20	50	100
a (eV)	4,746	4,737	4,726
b (eV)	0,11	0,12	0,13
c (s)	71	72	69

(e) : Vypočtené konstanty

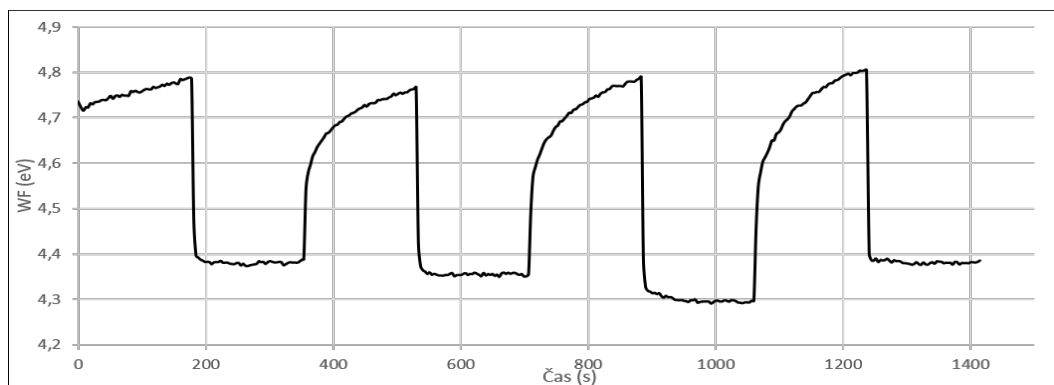
Obrázek 5.2: Vzorek M11B (ITO/ $SnO_2$ /Perovskit)



Obrázek 5.3: Vzorek M12A (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit)



Obrázek 5.4: Vzorek M10A (ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro)



Obrázek 5.5: Vzorek M17B (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro)

	Intenzita %		
	20	50	100
Vzorek	WF (eV)		
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit	4,625	4,611	4,586
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit	4,587	4,571	4,556
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro	4,373	4,344	4,294
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro	4,384	4,356	4,302

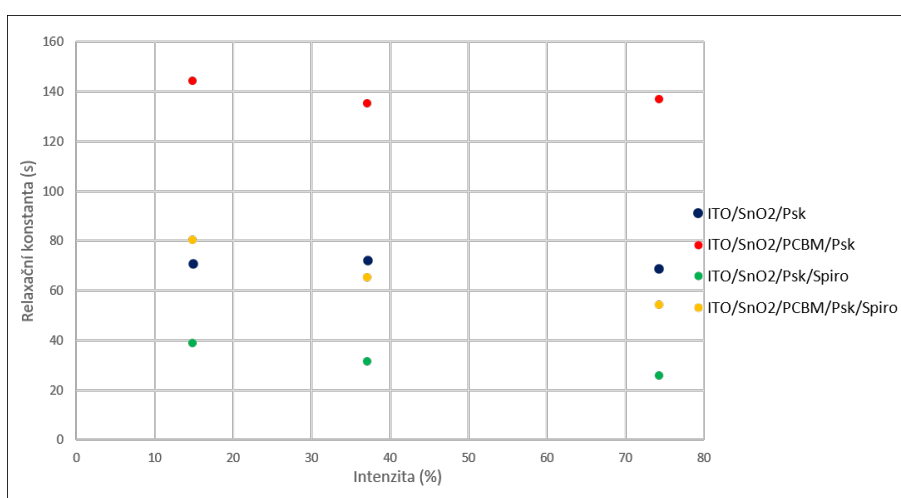
Tabulka 5.1: Výstupní práce v závislosti na intenzitě

	Intenzita %		
	20	50	100
Vzorek	$\Delta$ WF (eV)		
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit	0,101	0,135	0,151
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit	0,209	0,243	0,243
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro	0,437	0,498	0,531
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro	0,423	0,431	0,495

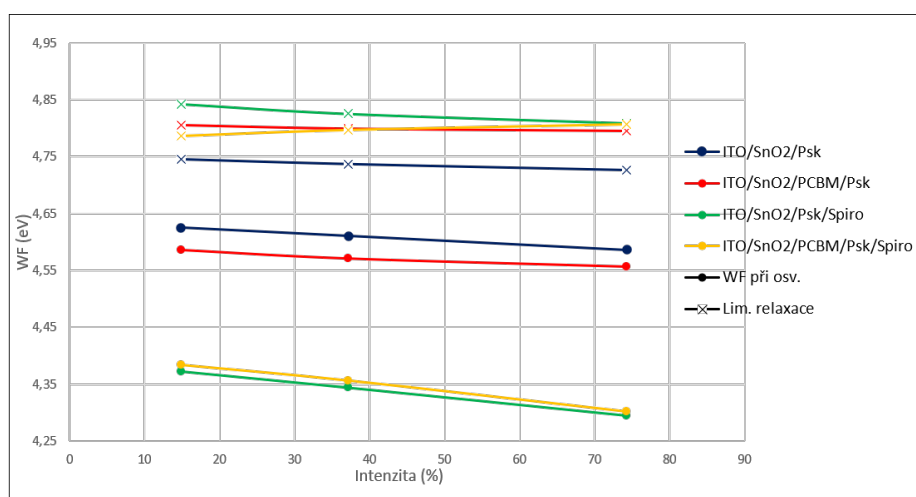
Tabulka 5.2: Pokles výstupní práce v závislosti na intenzitě

	$\alpha$ (eV)	$\beta$ (eV)	WF při intenzitě 1 slunce (eV)
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit	-0,024	4,699	4,581
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit	-0,019	4,643	4,550
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /Perovskit/Spiro	-0,048	4,520	4,285
ITO/ <i>SnO</i> <sub>2</sub> /PCBM/Perovskit/Spiro	-0,049	4,537	4,297

Tabulka 5.3: Vypočtená WF při intenzitě 1 slunce



Obrázek 5.6: Porovnání relaxační konstanty vzorků

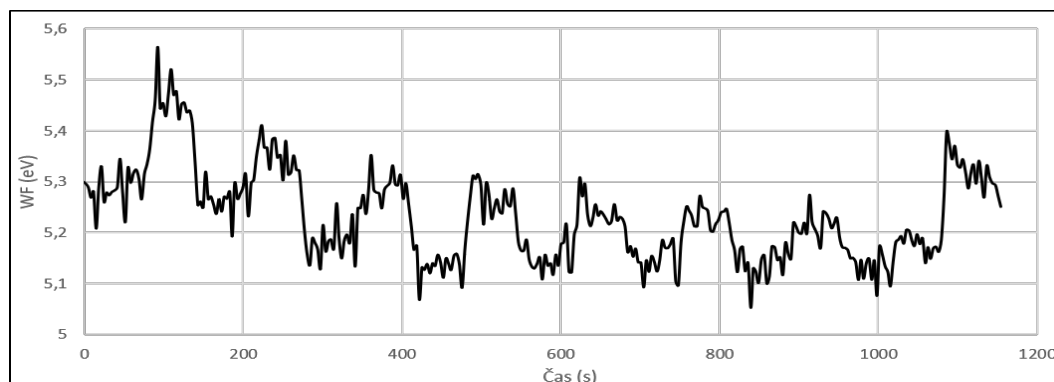


Obrázek 5.7: Porovnání WF a limity relaxace vzorků

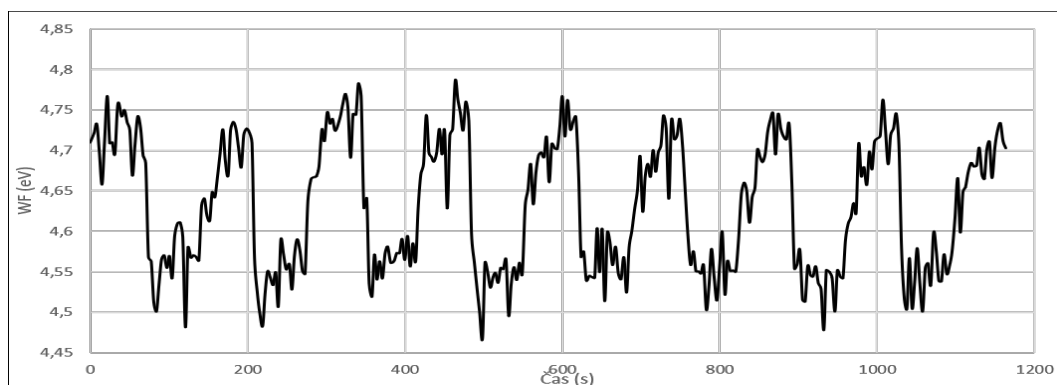
V grafech 5.7, 5.6 a 5.13 je přepočtena hodnota intenzity na procentuální část z intenzity 1 slunce.

### 5.3.2 Osvětlení shora

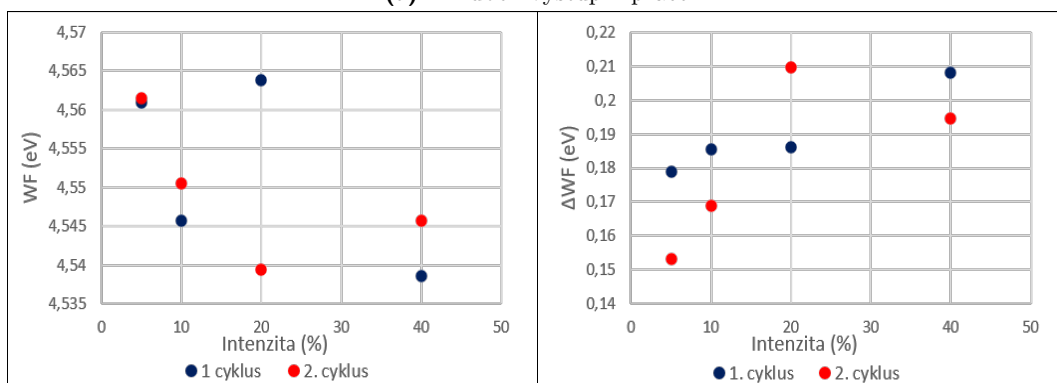
Zde jsou do grafů vyneseny průběhy výstupní práce získané při měření, kdyby byly vzorky osvětlovány shora. U vzorku M11A jsou opět ukázány i výsledné grafy ze zpracovaných hodnot, stejné údaje pro ostatní vzorky naleznete v příloze. Na konci sekce je výsledné srovnání vzorků.



Obrázek 5.8: Vzorek M07B (ITO/Perovskit)

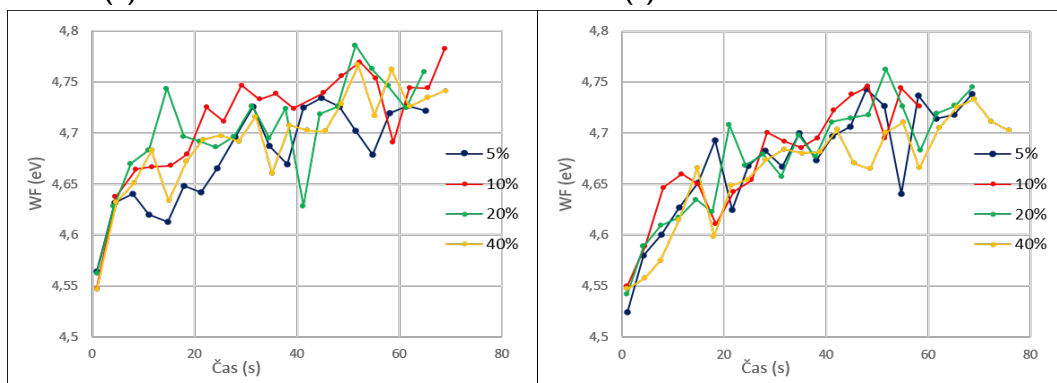


(a) : Průběh výstupní práce



(b) : Závislost WF na intenzitě

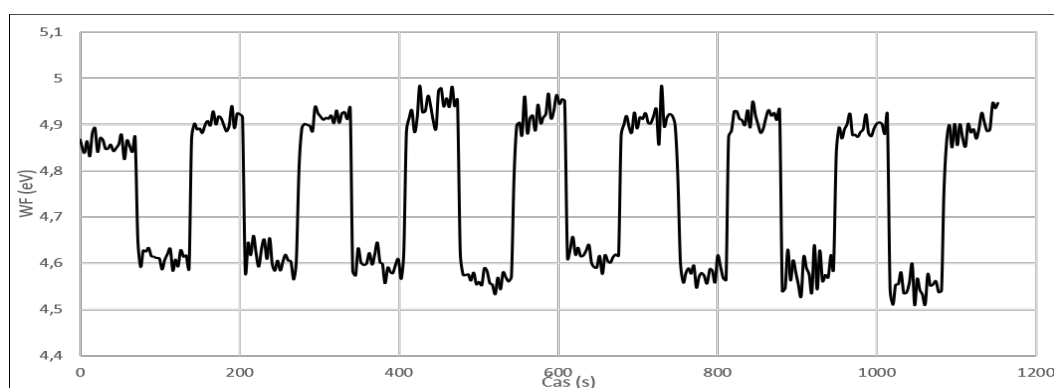
(c) : Pokles WF vlivem osvětlení



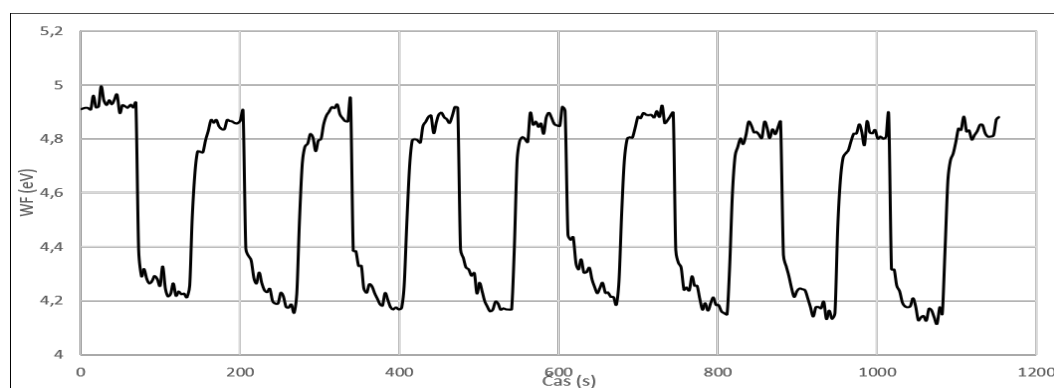
(d) : Relaxace po zhasnutí 1. c.

(e) : Relaxace po zhasnutí 2. c.

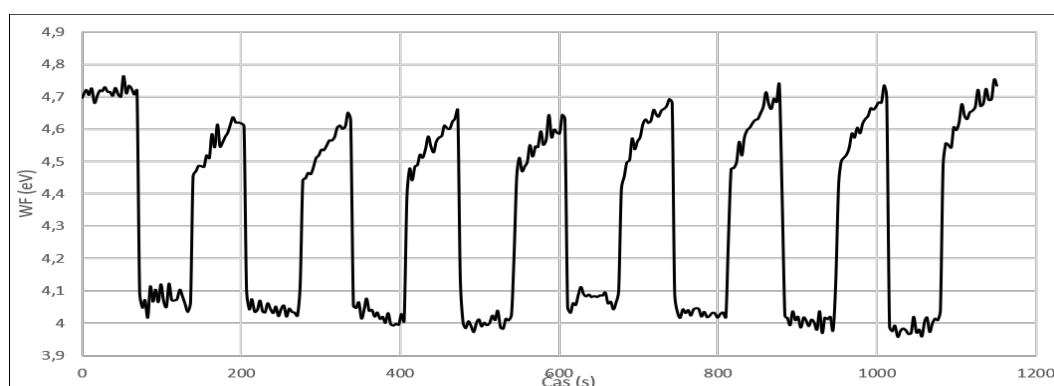
Obrázek 5.9: Vzorek M11A (ITO/ $SnO_2$ /Perovskit)



Obrázek 5.10: Vzorek M12B (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit)



Obrázek 5.11: Vzorek M10B (ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro)



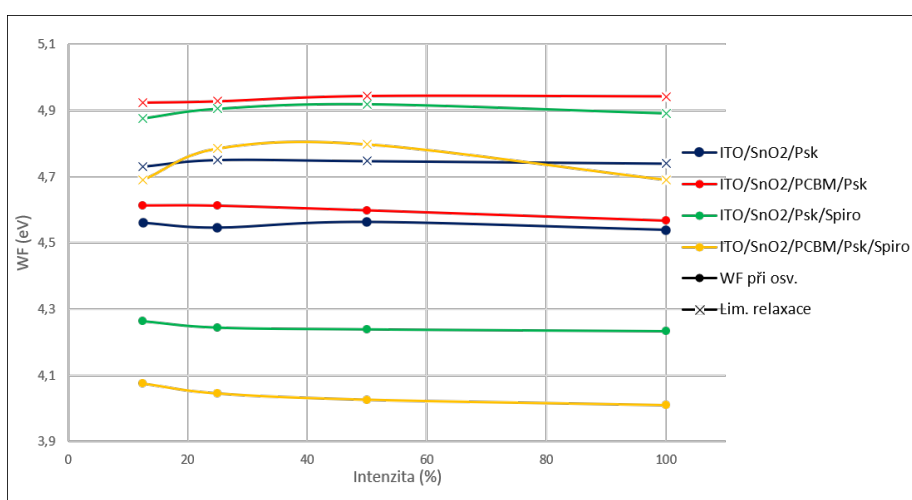
Obrázek 5.12: Vzorek M17A (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro)

		Intenzita %			
		5	10	20	40
Vzorek	Cyklus	WF (eV)			
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit	1.	4,561	4,546	4,564	4,539
	2.	4,562	4,550	4,539	4,546
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit	1.	4,613	4,612	4,598	4,568
	2.	4,615	4,577	4,579	4,548
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro	1.	4,265	4,244	4,238	4,233
	2.	4,268	4,227	4,212	4,185
ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro	1.	4,076	4,045	4,026	4,009
	2.	4,076	4,034	4,027	3,989

Tabulka 5.4: Výstupní práce v závislosti na intenzitě

		Intenzita %			
		5	10	20	40
Vzorek	Cyklus	$\Delta WF$ (eV)			
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit	1.	0,179	0,186	0,186	0,208
	2.	0,153	0,169	0,210	0,195
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit	1.	0,303	0,312	0,329	0,375
	2.	0,301	0,335	0,335	0,366
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro	1.	0,626	0,631	0,667	0,687
	2.	0,568	0,665	0,623	0,637
ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro	1.	0,614	0,644	0,759	0,789
	2.	0,692	0,696	0,770	0,816

Tabulka 5.5: Pokles výstupní práce v závislosti na intenzitě



Obrázek 5.13: Porovnání WF a limity relaxace vzorků



## 5.4 Vyhodnocení

[2] [4] Chování vzorku ITO/Psk při obou měřeních je podstatně odlišné od ostatních vzorků, kvůli čemuž je výběr hodnot, které by se daly využít ke srovnání s ostatními vzorky dosti obtížný. Navíc se jeho reakce na světlo při osvětlení zdola lišila od reakce na světlo při osvětlení shora. Při osvětlení zdola je za tmy hodnota výstupní práce relativně stálá. Po odkrytí clony výstupní práce prudce klesne a následně dochází k relaxaci zpět na vyšší hodnotu. Po zhasnutí se hodnota opět ustálí, tentokrát však na vyšší hodnotě než na počátku měření. Stejná reakce je i při třetí hodnotě intenzity. V případě osvětlení shora byla reakce tohoto vzorku na světlo opačná. Po odkrytí clony výstupní práce prudce stoupá a následně pomalu relaxuje na nižší hodnotu. Po vypnutí osvětlení prudce klesne.

U ostatních vzorků je situace výrazně lepší. Na počátku měření byl vzorek ve tmě a výstupní práce pomalu stoupá, což může být způsobeno vybíjením náboje, který vznikl při přípravě měření. Po odkrytí clony světelného zdroje výstupní práce prudce klesne a je relativně stálá. Jakmile je zdroj světla opět zakryt, vrací se výstupní práce na původní hodnotu. V případě osvětlení shora je tento proces poměrně rychlý, při osvětlení zdola byl podstatně pomalejší.

Z hlediska závislosti výstupní práce na intenzitě světla bylo dosaženo výsledku odpovídajícím výsledkům z [4] a již zmíněné teorii. Při osvětlení dochází k rozdělení Fermiho hladiny na kvazi-Fermiho hladiny. Kvazi-Fermiho energie elektronů  $F_n$  je vyšší než kvazi-Fermiho energie děr  $F_p$  a taktéž vyšší než standardní Fermiho energie  $E_F$  za neosvětleného stavu. Elektronové mají tedy v průměru vyšší energii a energie potřebná k jejich uvolnění z povrchu vzorku je nižší. Pokud je navíc vyšší intenzita světla, znamená to, že fotony tvořící světelný paprsek mají vyšší energii, kterou předávají elektronům po vzájemné interakci. Uvolnění elektronů z povrchu vzorku by tedy mělo být při vyšší intenzitě světla snazší. Jediné dva případy, kdy výstupní práce neklesla s rostoucí intenzitou, bylo měření vzorků ITO/ $SnO_2$ /Psk a ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Psk při osvětlení shora s 20% intenzitou. Tato odlišnost však může být následek způsobu zpracování dat. Jak je patrné z grafů, výstupní práce při tomto měření silně fluktovala a počet naměřených bodů pravděpodobně nebyl dostatečný, aby se vliv velkých skoků eliminoval, určujeme-li výslednou hodnotu jako aritmetický průměr. Kromě klesající WF s rostoucí intenzitou navíc předpokládáme, že jejich závislost je logaritmická  $WF = f(I)$ . Změna výstupní práce odpovídá změně napětí a víme, že pro napětí naprázdno  $V_{oc}$  solárního článku platí

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( 1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right), \quad (5.3)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $q$  je náboj elektronu,  $I_0$  je saturační proud diody a  $I_{ph}$  je proud generovaný osvětlením. [10] Tento předpoklad pro vzorky přibližně odpovídá, v některých případech se naměřená závislost blíží spíše lineární.

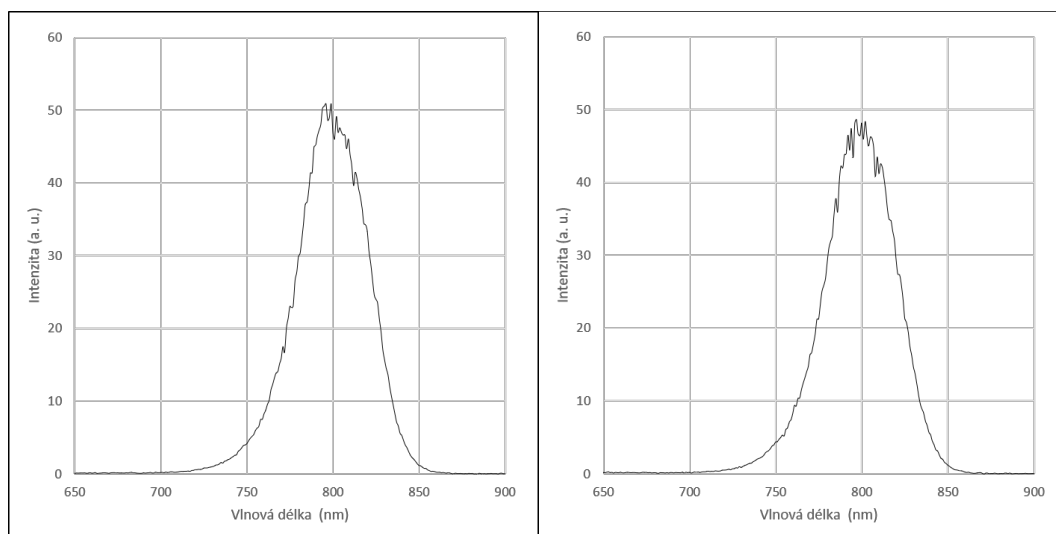
Porovnáme-li vzorky mezi sebou, zjistíme, že relaxovaná hodnota výstupní práce za tmy je pro všechny vzorky kromě ITO/Psk velmi podobná a nezáleží, po jaké úrovni intenzity relaxuje. Za tmy tedy nemají přidané vrstvy pro transport děr a pasivace výrazný vliv. Za světla je situace odlišná. Při každém měření byl nalezen podstatný rozdíl mezi WF vzorků obsahujících vrstvu Spiro a WF vzorků bez ní. To lze očekávat, jelikož Spiro urychluje transport děr z perovskitu, čímž se i urychluje generace nosičů. Vliv pasivační vrstvy na WF byl při osvětlení zespoda minimální a totéž platilo i pro vzorky ITO/ $SnO_2$ /Psk a ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Psk při osvětlení shora. Výraznější rozdíl způsobený pasivací byl však naměřen mezi vzorky ITO/ $SnO_2$ /Psk/Spiro a ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Psk/Spiro při osvětlení shora. Na relaxaci mají vliv obě vrstvy. Pasivační vrstva relaxaci zpomaluje, jelikož zpomaluje rekombinaci nosičů náboje. Vrstva Spiro má vliv opačný.



## Kapitola 6

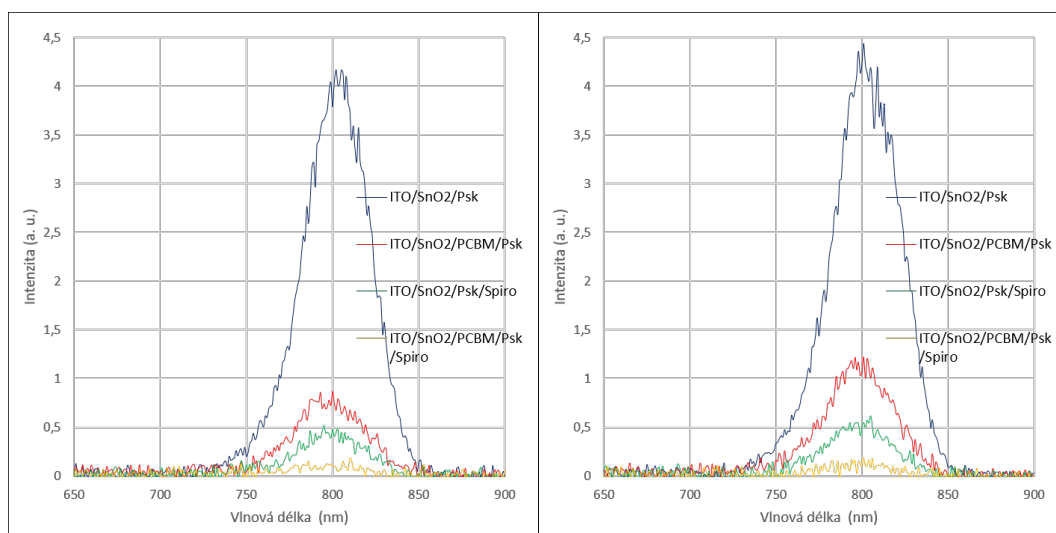
### Měření fotoluminiscence

Vzorky byly umístěny do tmavé komory a osvětleny laserem. Laser byl nastaven na zelenou barvu a v průběhu měření každého vzorku se postupně zvyšovala vlnová délka generovaných fotonů od 500 nm do 900 nm. Intenzita vyzářeného světla byla měřena spektrometrem v relativních jednotkách. Každý vzorek byl změřen dvakrát nejprve v klasické atmosféře a následně v dusíkové atmosféře. Výsledky měření jsou vyneseny do následujících grafů. Vzhledem k podstatnému rozdílu velikosti intenzity mezi vzorkem ITO/Psk a ostatními jsou pro přehlednost naměřené hodnoty prvního vzorku v samostatném grafu. Taktéž bylo vybráno rozmezí 650 - 900 nm, jelikož reakce vzorků na kratší vlnové délky nejsou pro analýzu potřebné.



(a) : Vzduch

(b) : Dusík

**Obrázek 6.1:** Vzorek ITO/Perovskit

(a) : Vzduch

(b) : Dusík

**Obrázek 6.2:** Vzorky ITO/ $SnO_2$ /Perovskit, ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit, ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro a ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro

Všechny vzorky dosahují maximální intenzity v blízkosti 800 nm vlnové délky fotonů. U téměř všech vzorků kromě prvního je maximální hodnota intenzity vyšší v dusíkové atmosféře než na vzduchu. To může být způsobeno vlhkostí vzduchu. Molekuly vody ve vzduchu se totiž adsorbují na povrchu článku a nabíjí se, čímž mohou urychlovat rekombinaci a odsávání nosičů náboje selektivními kontakty. Výjimkou je vzorek ITO/Perovskit, kde naopak mohlo dojít k vybíjení povrchového náboje vlivem nabíjení molekul vody. Se

zvyšujícím se počtem vrstev maximální hodnota intenzity klesá. Částečně je toto způsobeno absorpcí fotonů ostatními vrstvami než dosáhnou vrstvy perovskitu, avšak v pouze velmi malém měřítku. Hlavním důvodem je přítomnost selektivních kontaktů. Selektivní kontakty totiž odsávají z perovskitu nosiče, které by v perovskitu mohly zářivě rekombinovat a emitovat fotony. Čím kvalitnější jsou selektivní kontakty, tím je fotoluminiscence solárního článku slabší.

## Kapitola 7

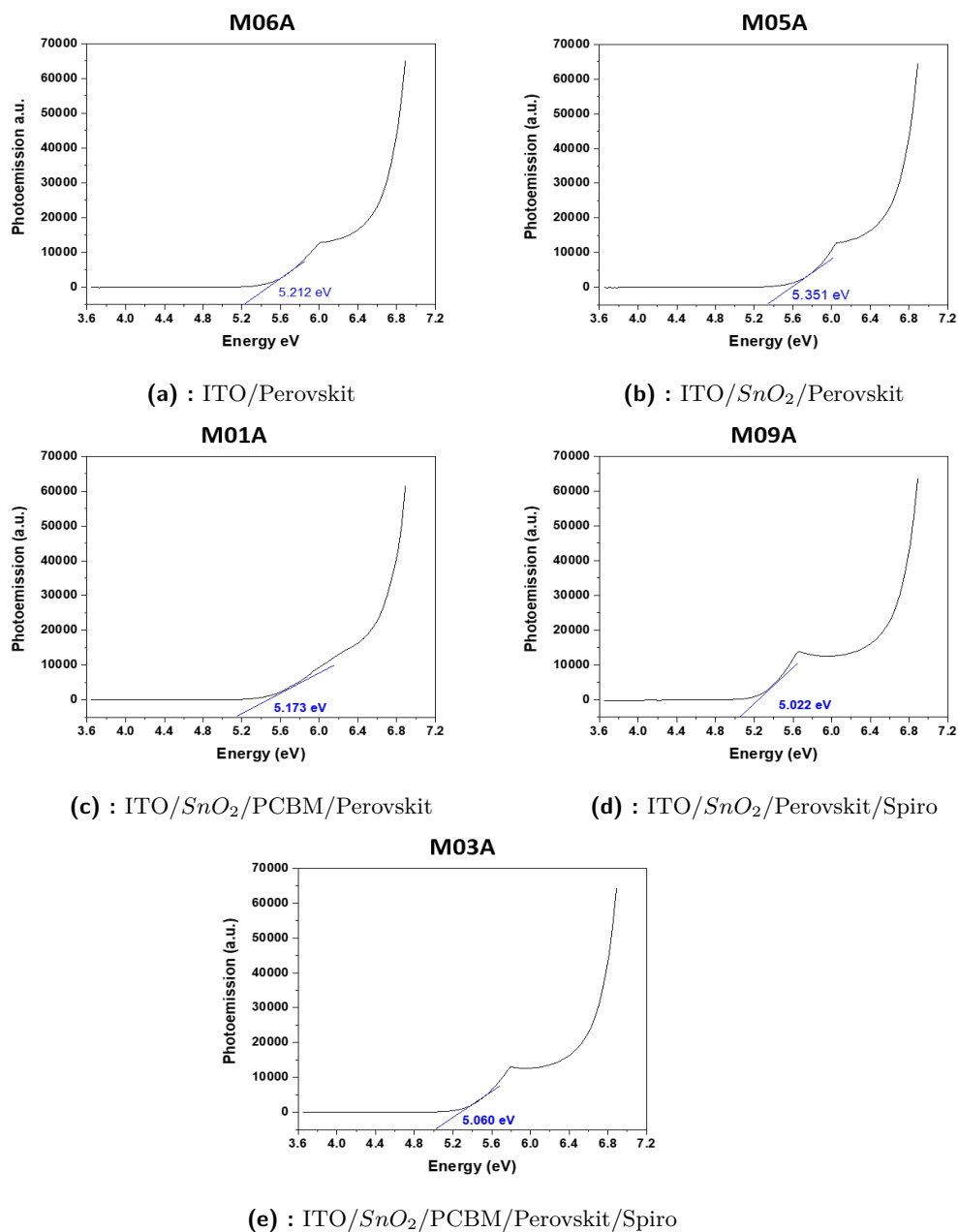
### Atmosferická fotoelektronová spektroskopie

Použitý systém pro měření atmosferické fotoelektronové spektroskopie (APS) využívá metody na obr. 3.9. Světlo o vysoké intenzitě je generováno deuteriovou lampou a usměrněno do monochromátoru. Výsledné monochromatické světlo je optickým vláknem, které ozařuje měřený vzorek přímo pod hrotem Kelvinovy sondy. Rozsah energií fotonů, které může zdroj světla generovat, je 3,4 až 6,9 eV. [18]

#### 7.1 Postup měření APS

Vzorek se vloží upevní svorkami na destičku, která je následně vložena do gloveboxu. Nad vzorek se přesune hrot Kelvinovy sondy a také vlákno, ze kterého bude na vzorek dopadat UV záření a nastaví se požadovaný gradient (Systém je optimalizovaný pro gradient 300 při 2 mm ocelovém hrotu.. Poté se změní koncentrace kyslíku ve vzduchu, aby se software kalibroval a glovebox se uzavře. Do utěsněného gloveboxu se začne napouštět dusík s maximálním průtokem 5 l/min, dokud neklesne koncentrace kyslíku pod 2 %. Poté se sníží průtok dusíku do gloveboxu na 1 l/min a navýší se průtok dusíku do detekční komory, dokud není dosaženo koncentrace kyslíku méně než 1 %. Po dosažení požadované koncentrace je měření připraveno, takže se spustí zdroj ultrafialového světla, který vzorek ozařuje v rozmezí od 180 do 340 nm.

## 7.2 Výsledky měření APS



Obrázek 7.1: Naměřená závislost fotoemisivity na energii světla

Software naměřenou fotoemisi koriguje o offset detektoru a korigované hodnoty zobrazuje v arbitrárních jednotkách. Kromě přímo naměřených hodnot je v softwaru možnost křivku přepočítat podle požadovaného výsledku. V případě kovů se hledá výstupní práce, na což se vypočítává druhá odmocnina

naměřených hodnot. U polovodičů nebo perovskitu hledáme energetickou úroveň nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu nebo valenčního pásu, pro což se vypočítává třetí odmocnina z naměřených dat. Třetí odmocnina je zde proto, že hustota fotoemisního proudu roste s třetí odmocninou energie fotonu v oblasti nad ionizačním potenciálem. Křivka třetí odmocniny fotoemise vynesena v závislosti na energii dopadajícího světla tedy v této oblasti bude lineární. Pro určení energetické hladiny valenčního pásu stačí lineární část křivky prodloužit, aby se protínala se základní úrovní signálu. Hodnota energie v průsečíku těchto křivek je hledaná hodnota energie valenčního pásu. (viz obr. 7.1) [18]

Všechny výsledné hodnoty pro každý měřený vzorek jsou shrnuty v tabulce 7.1. Abychom mohli určit pásovou na strukturu rozhraní perovskitu a selektivních kontaktů, musíme znát šířku zakázaných pásů jednotlivých materiálů a také hodnotu energie valenčního pásu pasivačního materiálu PCBM a elektronové transportní vrstvy  $SnO_2$ , které vzhledem k struktuře použitých vzorků nebylo možné změřit. Šířka zakázaného pásu pro kombinované  $MAPbI_3$  a  $FAPbI_3$  struktury je přibližně 1,7 eV [15], pro spiro-OMeTAD byly naměřeny 3 eV [4]. Hodnoty energií pásu PCBM (získané z [5]) a hodnoty pro  $SnO_2$  [15] jsou v tabulce 7.2. Všechny hodnoty v obou tabulkách jsou relativní vůči hladině energie vakua 0 eV.

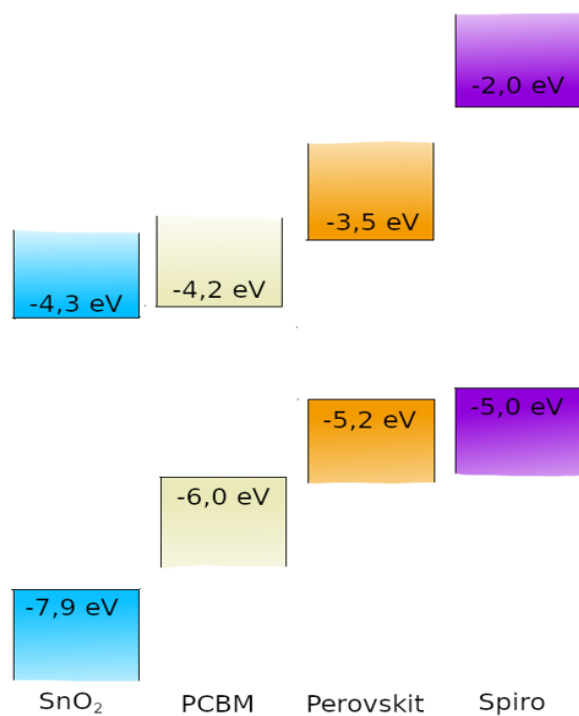
Vzorek	Valenční pás (eV)
ITO/Perovskit	-5,212
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit	-5,351
ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit	-5,173
ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro	-5,022
ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro	-5,060

**Tabulka 7.1:** Naměřené hodnoty energie valenčního pásu

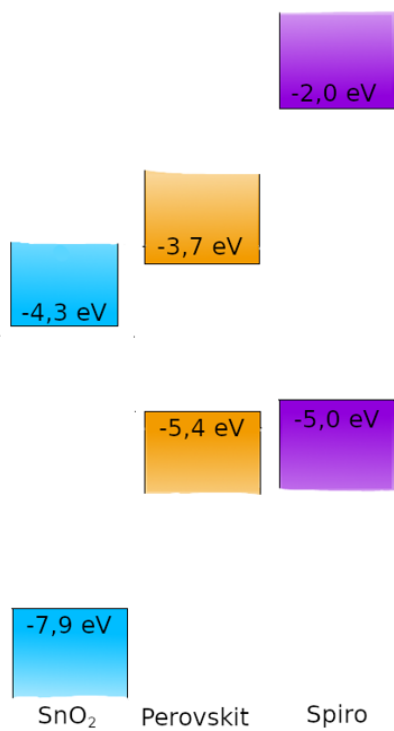
Materiál	Valenční pás (eV)	Vodivostní pás (eV)
$SnO_2$	-7,9	-4,3
PCBM	-6,0	-4,2
Perovskit s pasivací	-5,173	-3,473
Perovskit bez pasivace	-5,351	-3,651
Spiro s pasivací	-5,060	-2,060
Spiro bez pasivace	-5,022	-2,022

**Tabulka 7.2:** Hodnoty energetických pásů materiálů





**Obrázek 7.2:** Pásová struktura s pasivační vrstvou



**Obrázek 7.3:** Pásová struktura bez pasivační vrstvy

Atmosferickou fotoelektronovou spektroskopií jsme získali informace převážně o vrchních dvou vrstvách solárního článku neboli o perovskitu a transportní materiálu děr Spiro-OMeTAD, jelikož elektrony jsou emitovány z povrchu článku. Toto je patrné z grafů 7.1. Křivky u vzorků, které mají vrchní vrstvu Spiro-OMeTAD jsou si velmi podobné a určené úrovně valenčních pásů se liší pouze o 0,038 eV. Zde tedy nemá pasivace žádný výraznější vliv.

Fotoemisní křivka u vzorků s vrchní vrstvou perovskitu se od křivek vzorků se Spiro viditelně liší. Navíc lze pozorovat i výraznější rozdíly mezi těmito vzorky. U vzorku ITO/Perovskit byla neměřena úroveň valenčního pásu -5,212 eV, zatímco u vzorku ITO/ $SnO_2$ /Perovskit s přidanou vrstvou pro transport elektronů byla o 0,139 eV nižší. To je následek odsávání elektronů do vrstvy  $SnO_2$ . Odsávání elektronů z perovskitu totiž může navýšit rozdíl potenciálů uvnitř perovskitu a tím navýšit ohýbání energetických pásů na povrchu. Opačný vliv má pasivace rozhraní mezi perovskitem a  $SnO_2$ , což vedlo k zvýšení úrovně o 0,188 eV. Pasivace zpomaluje rekombinaci, což může vést ke snížení potenciálového rozdílu, a tím k zahnutí pásů opačným směrem.

## Kapitola 8

### Závěr

Cílem této práce bylo porovnat 5 druhů solárních článků na bázi hybridního perovskitu lišících se svou strukturou. První vzorek měl na ITO substrátu nanесenu pouze vrstvu Perovskitu. U druhého vzorku byla mezi substrát a Perovskit přidána vrstva pro transport elektronů  $SnO_2$ . Třetí vzorek měl rozhraní mezi perovskitem a  $SnO_2$  pasivováno materiálem PCBM. Čtvrtý vzorek měl navíc vrstvu pro transport děr Spiro-OMeTAD, ale rozhraní mezi perovskitem a  $SnO_2$  nebylo pasivováno. Poslední vzorek obsahoval oba selektivní kontakty včetně pasivace rozhraní.

Nejprve byly vzorky podrobeny měření výstupní práce Kelvinovou sondou. Vzorek ITO/Perovskit se ihned ukázal jako nepřilíš vhodný pro fotovoltaické aplikace vzhledem k neobvyklé reakci na světlo. Ostatní vzorky měly reakci velmi podobnou, a tak je bylo možné mnohem snáze porovnat. Nejnížší hodnoty výstupní práce při osvětlení dosahovali vzorky obsahující Spiro-OmeTAD. Podstatně výstupní práci snížil také  $SnO_2$ . Pasivace rozhraní změnila výstupní práci minimálně. Vliv pasivace se více projevil podstatným prodloužením doby relaxace po zaclonění světelného zdroje. Tím se potvrdilo, že pasivace splňuje svůj účel a redukuje množství defektů ve struktuře, čímž zpomaluje rekombinaci nosičů náboje. Spiro-OMeTAD působilo opačně a relaxaci urychlovalo odsáváním nosičů. Účinné odsávání nosičů vrstvou Spiro-OMeTAD a  $SnO_2$  se potvrdilo i fotoluminiscencí. Přidání těchto vrstev do struktury totiž výrazně snižuje fotoluminiscenci, jelikož redukuje množství zářivých rekombinací, které v perovskitu mohou probíhat. Taktěž se ukázalo, že pasivace rozhraní snižuje fotoluminiscenci, a tedy napomáhá odsávání nosičů náboje.

Atmosferická fotoelektronová spektroskopie potvrdila dříve zjištěné vlastnosti selektivních kontaktů a ukázala, že selektivní kontakty i pasivace rozhraní mohou ohýbat energetické pásy a ovlivňovat tak uspořádání pásové struktury. Vlastnosti selektivních kontaktů i pasivace rozhraní jsou tedy převážně pozitivní, čemuž odpovídá i fakt, že nejlepší výsledky byly naměřeny u vzorku ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro.



## Literatura

- [1] Iain D. Baikie, Angela C. Grain, James Sutherland, and Jamie Law. Ambient pressure photoemission spectroscopy of metal surfaces. *Applied Surface Science*, 323:45–53, 2014. "Special Topics on Surfaces and Interfaces for Renewable Energy". URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214019370>, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.159>.
- [2] Matyas Daboczi, Iain Hamilton, Shengda Xu, Joel Luke, Saurav Limbu, Jinho Lee, Martyn A. McLachlan, Kwanghee Lee, James R. Durrant, Iain D. Baikie, and Ji-Seon Kim. Origin of open-circuit voltage losses in perovskite solar cells investigated by surface photovoltage measurement. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(50):46808–46817, 2019. PMID: 31738042. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acsami.9b16394>, doi:10.1021/acsami.9b16394.
- [3] Katelyn P. Goetz, Alexander D. Taylor, Fabian Paulus, and Yana Vaynzof. Shining light on the photoluminescence properties of metal halide perovskites. *Advanced Functional Materials*, 30(23):1910004, 2020. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201910004>, arXiv:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201910004>, doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201910004>.
- [4] J. R. Harwell, T. K. Baikie, I. D. Baikie, J. L. Payne, C. Ni, J. T. S. Irvine, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel. Probing the energy levels of perovskite solar cells via kelvin probe and uv ambient pressure photoemission spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:19738–19745, 2016. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP02446G>, doi:10.1039/C6CP02446G.

- [5] Istiak Hussain, Hoang Phong Tran, Jared Jaksik, Justin Moore, Nazmul Islam, and M. Jasim Uddin. Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Materials*, 1(3):133–154, 2018. arXiv:<https://doi.org/10.1007/s42247-018-0013-1>, doi:10.1007/s42247-018-0013-1.
- [6] HYPERPHYSICS. Work functions for photoelectric effect, 2016. URL: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/photoelec.html>.
- [7] Ajay Kumar Jena, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects. *Chemical Reviews*, 119(5):3036–3103, 2019. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00539.
- [8] Mingyu Jeong, In Woo Choi, Eun Min Go, Yongjoon Cho, Minjin Kim, Byongkyu Lee, Seonghun Jeong, Yimhyun Jo, Hye Won Choi, Jiyun Lee, Jin-Hyuk Bae, Sang Kyu Kwak, Dong Suk Kim, and Changduk Yang. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-v voltage loss. *Science*, 369(6511):1615–1620, 2020. URL: <https://science.sciencemag.org/content/369/6511/1615>, arXiv:<https://science.sciencemag.org/content/369/6511/1615.full.pdf>, doi:10.1126/science.abb7167.
- [9] Leeor Kronik and Yoram Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports*, 37(1):1–206, 1999. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572999000023>, doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3).
- [10] Tom Markvart and Luis Castañer. Chapter ia-1 - principles of solar cell operation. In Augustin McEvoy, Luis Castañer, and Tom Markvart, editors, *Solar Cells (Second Edition)*, pages 3–25. Elsevier, second edition edition, 2013. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123869647000019>, doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386964-7.00001-9>.
- [11] Ossila. Perovskites and perovskite solar cells: An introduction, 2018. URL: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>.
- [12] Emmanuel V. Péan, Stoichko Dimitrov, Catherine S. De Castro, and Matthew L. Davies. Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:28345–28358, 2020. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP04950F>, doi:10.1039/D0CP04950F.
- [13] Friedrich Reinert and Stefan Hüfner. Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications. *New Journal of Physics*, 7:97–97, apr 2005. doi:10.1088/1367-2630/7/1/097.

- [14] M. Salmeron and R. Schlögl. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. *Surface Science Reports*, 63(4):169–199, 2008. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572908000022>, doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.01.001>.
- [15] S. S. Shin, S. J. Lee, and S. I. Seok. Exploring wide bandgap metal oxides for perovskite solar cells. *APL Materials*, 7(2):022401, 2019. arXiv: <https://doi.org/10.1063/1.5055607>, doi:10.1063/1.5055607.
- [16] Mike Tebyetekerwa, Jian Zhang, Zhen Xu, Thien N. Truong, Zongyou Yin, Yuerui Lu, Seeram Ramakrishna, Daniel Macdonald, and Hieu T. Nguyen. Mechanisms and applications of steady-state photoluminescence spectroscopy in two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 14(11):14579–14604, 2020. PMID: 33155803. arXiv:<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08668>, doi:10.1021/acsnano.0c08668.
- [17] KP Technology. *SPK Kelvin Probe*. KP Technology Ltd, 12A Brun Street, Wick, Caithness, United Kingdom, 2 edition, 7 2009.
- [18] KP Technology. *SPK Kelvin Probe*. KP Technology Ltd, 12A Brun Street, Wick, Caithness, United Kingdom, 1 edition, 7 2019.
- [19] Zijun Yi, Najib Haji Ladi, Xuxia Shai, Hao Li, Yan Shen, and Mingkui Wang. Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? *Nanoscale Adv.*, 1:1276–1289, 2019. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C8NA00416A>, doi:10.1039/C8NA00416A.







## Přílohy

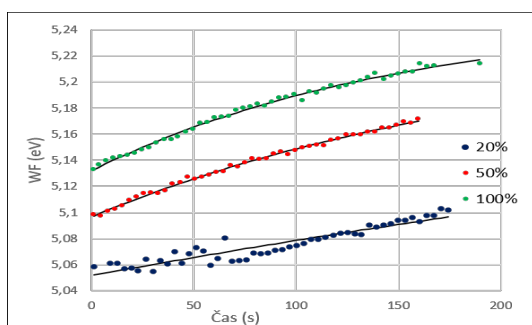
## Příloha A

### Seznam symbolů

Symbol	Meaning
$n$ (p)	Koncentrace eelektronů (děř)
$V$	Elektrický potenciál
$\varepsilon_s$	Permitivita polovodiče
$\rho$	Hustota náboje
$J_n$ ( $J_p$ )	Proudová hustota elektronů (děř)
$G_n$ ( $G_p$ )	Generace elektronů (děř) na jednotku objemu
$R_n$ ( $R_p$ )	Rekombinace elektronů (děř) na jednotku objemu
$e$	Absolutní hodnota náboje elektronu
$\mu_n$ ( $\mu_p$ )	Mobilita elektronů (děř)
$D_n$ ( $D_p$ )	Difúzní koeficient elektronů (děř)
$E_F$	Fermiho hladina
$E_{Fi}$	Intrinzická Fermiho hladina
$F_n$ ( $F_p$ )	Kvazi-Fermiho hladina elektronů (děř)
$Q_{ss}$	Povrchový náboj
$Q_{sc}$	Náboj v oblasti prostorového náboje
$V_s$	Povrchový potenciál
$N_{ts}$	Hustota povrchových stavů
$E_t$	Efektivní energie povrchového stavu
$n_b$ ( $p_b$ )	Koncentrace elektronů (děř) v objemu polovodiče
$E_l$	Lokální úroveň vakua
$E_c$	Energie vodivostního pásu
$\chi$	Elektronová afinita
$W_s$	Výstupní práce
$\chi^*$	Efektivní elektronová afinita
$h$	Planckova konstanta
$\nu$	Frekvence fotonu

## Příloha B

### Výsledky

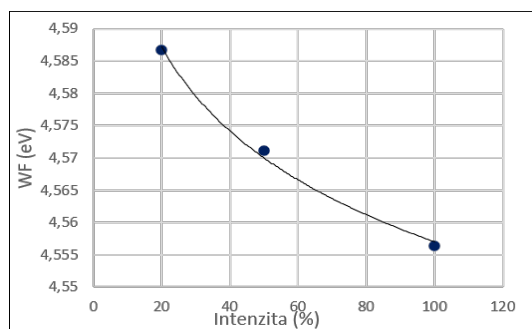


(a) : Relaxace WF po zapnutí osvětlení

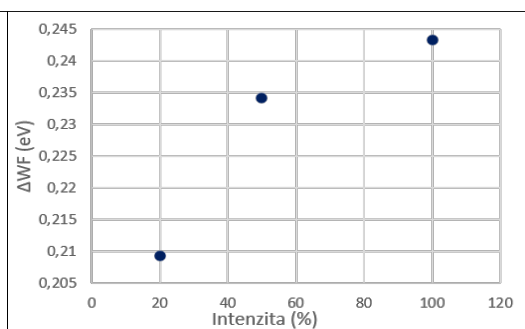
Konstanta	Intenzita (%)		
	20	50	100
a (eV)	5,126	5,235	5,251
b (eV)	0,077	0,139	0,119
c (s)	201	213	152

(b) : Vypočtené konstanty

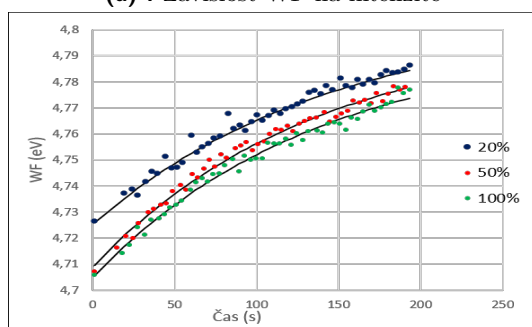
**Obrázek B.1:** Vzorek M07A (ITO/Perovskit)



(a) : Závislost WF na intenzitě



(b) : Pokles WF vlivem osvětlení

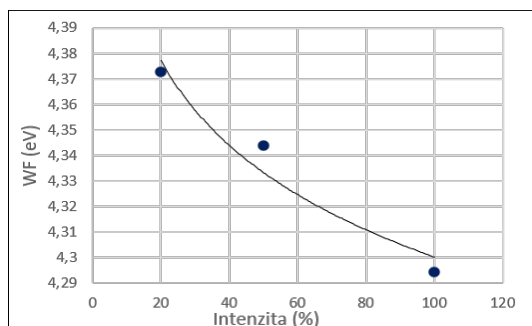


(c) : Relaxace WF po zhasnutí

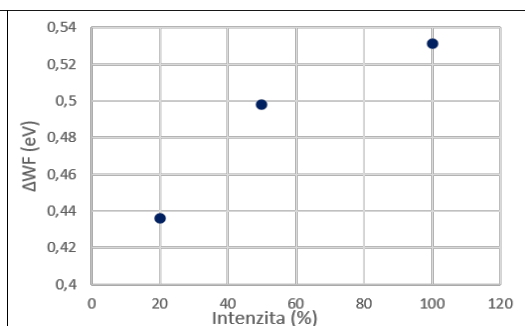
Konstanta	Intenzita (%)		
	20	50	100
a (eV)	4,806	4,800	4,796
b (eV)	0,08	0,09	0,9
c (s)	144	135	137

(d) : Vypočtené konstanty

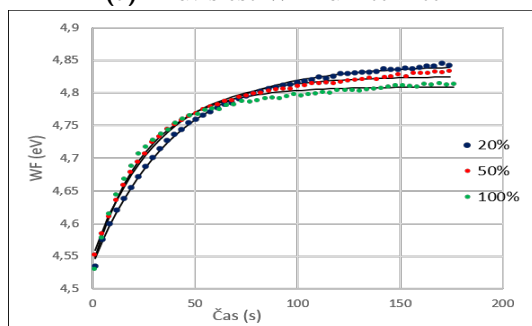
**Obrázek B.2:** Vzorek M12A (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit)



(a) : Závislost WF na intenzitě



(b) : Pokles WF vlivem osvětlení

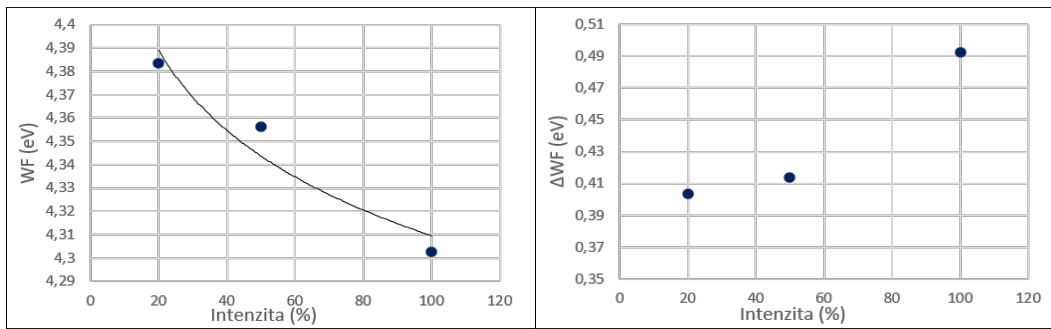


(c) : Relaxace WF po zhasnutí

Konstanta	Intenzita (%)		
	20	50	100
a (eV)	4,842	4,825	4,809
b (eV)	0,30	0,28	0,27
c (s)	39	31	26

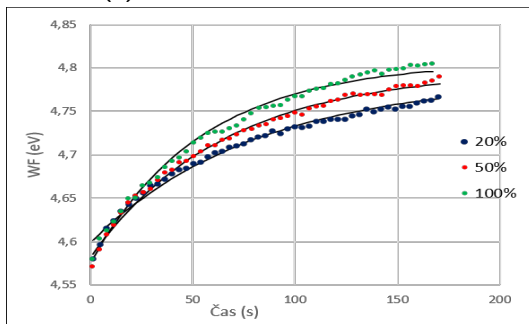
(d) : Vypočtené konstanty

**Obrázek B.3:** Vzorek M10A (ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro)



(a) : Závislost WF na intenzitě

(b) : Pokles WF vlivem osvětlení

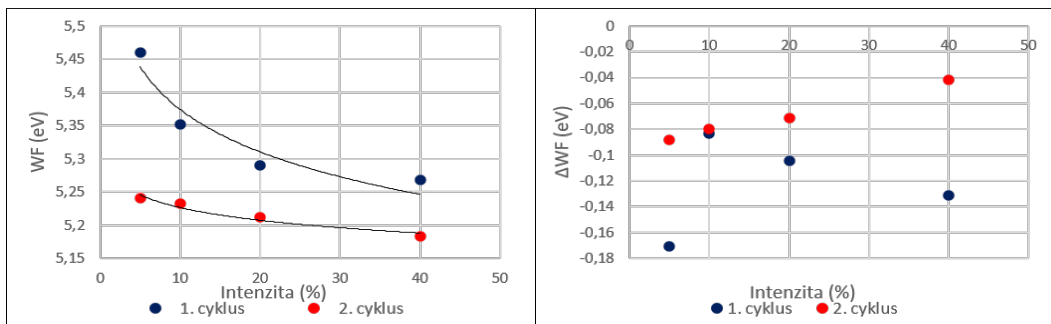


(c) : Relaxace WF po zhasnutí

Konstanta	Intenzita (%)		
	20	50	100
a (eV)	4,787	4,797	4,807
b (eV)	0,19	0,21	0,23
c (s)	80	65	54

(d) : Vypočtené konstanty

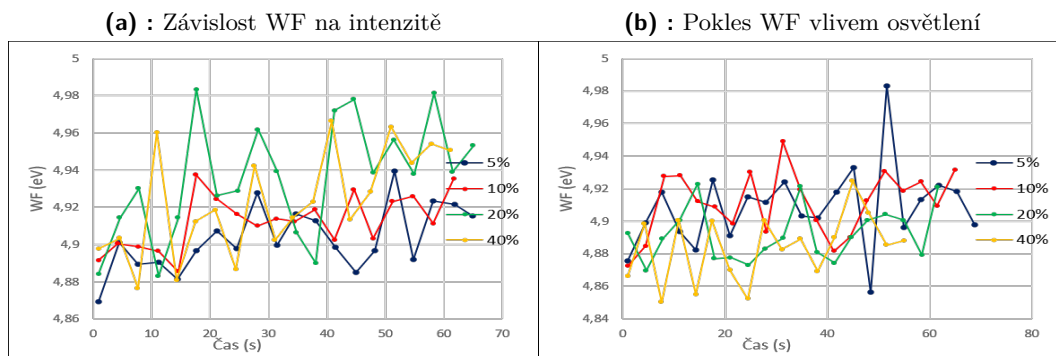
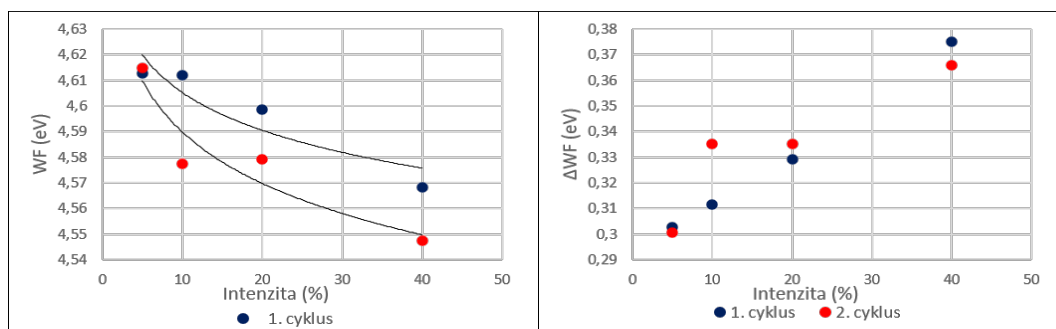
**Obrázek B.4:** Vzorek M17B (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro)



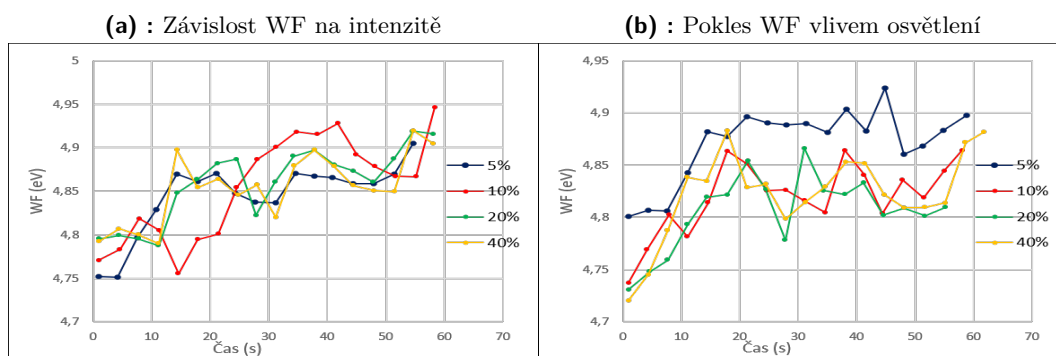
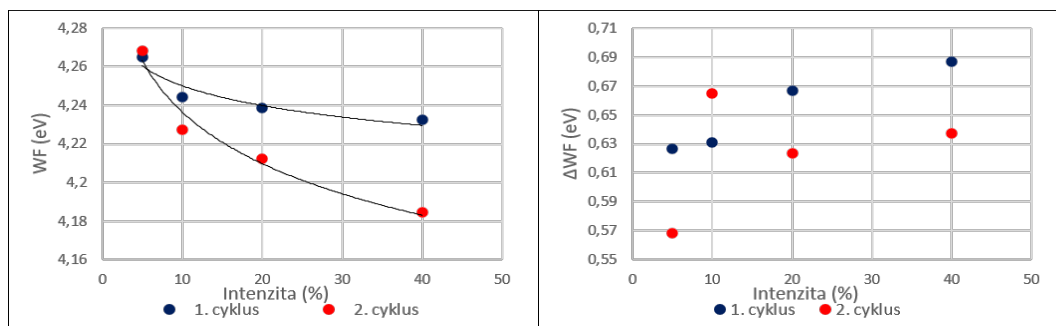
(a) : Závislost WF na intenzitě

(b) : Pokles WF vlivem osvětlení

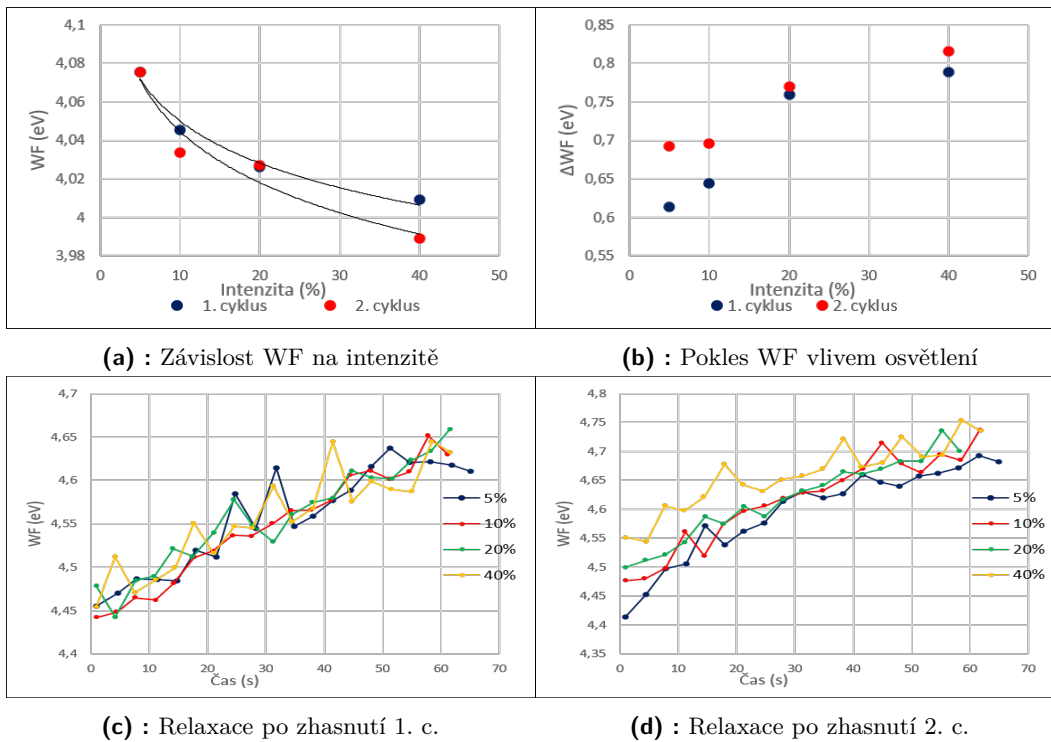
**Obrázek B.5:** Vzorek M07B (ITO/Perovskit)



**Obrázek B.6:** Vzorek M12B (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit)



**Obrázek B.7:** Vzorek M10B (ITO/ $SnO_2$ /Perovskit/Spiro)



**Obrázek B.8:** Vzorek M17A (ITO/ $SnO_2$ /PCBM/Perovskit/Spiro)