

Agata SZWANDA<sup>1</sup>, Zbigniew STAROWICZ<sup>2</sup>, Jarosław JANICKI<sup>1</sup>, Ryszard FRYCZKOWSKI<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> University of Bielsko-Biala, Department of Materials Engineering, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, Poland

<sup>2</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science of Polish Academy of Sciences, Reymonta 25, 30-059 Kraków, Poland

ORCID / e-mail:

<sup>3</sup> 0000-0001-6395-2234 / rfryczkowski@ubb.edu.pl

## Wpływ domieszkowania halogenkami metali alkalicznych na właściwości warstw perowskitowych w ogniwach słonecznych

### Słowa kluczowe:

perowskity, ogniwa słoneczne, halogenki metali, domieszkowanie

## The impact of alkali metal halide doping on the properties of perovskite layers in solar cells

### Keywords:

perovskite, solar cells, metal halides, doping

### Abstract

Perovskite cells are a new generation of solar cells that have gained significant attention in the field of photovoltaics due to their unique properties and potential benefits. Perovskites are a class of materials that have a characteristic crystal structure known as the perovskite structure. The typical chemical formula of perovskite is  $ABX_3$ , where 'A' and 'B' are cations that differ in size, and 'X' is an anion, most often halogen.

Doping with alkali metals in perovskite materials has shown a significant improvement in the efficiency of the solar cell, which is confirmed by numerous scientific studies. The addition of rubidium bromide and other alkali metals, such as lithium, sodium and potassium, affects the microstructure, electronic and optical properties of perovskites, which is crucial for the efficiency and stability of solar cells.

The paper presents research results on doping with alkali metals for inorganic perovskite cells based on  $CsPbBr_3$ . The process of doping with alkali metals was carried out in various stages of creating a Perovskite cell. The work presents the influence of the dopant on the structure of the perovskite and the obtained cell, as well as its optical and electrical properties.

The conducted research indicates a positive effect of the addition of rubidium bromide, both in the phase of creating the lead bromide layer and during the application of cesium bromide. The most promising is the admixture of 9% rubidium bromide in the cesium bromide layer. In this way, the applied dopant is located in the perovskite structure, changing its optical and electrical properties.

## 1. WSTĘP

Od rewolucji przemysłowej ludzkość doświadcza dynamicznego rozwoju przemysłu, który niestety doprowadził do znaczącej degradacji środowiska naturalnego i efektu cieplarnianego. W odpowiedzi na te wyzwania rozwój alternatywnych źródeł energii, szczególnie fotowoltaiki, stał się priorytetem. Fotowoltaika, będąca ekologicznym źródłem energii, rozwija się dynamicznie, znajdując zastosowania zarówno w domach, jak i przemyśle. Zmiany klimatyczne, głównie globalne ocieplenie, wynikające z emisji gazów cieplarnianych, wymuszają potrzebę działań na rzecz zrównoważonego rozwoju, wspieranego przez międzynarodowe raporty i inicjatywy [Schleussner i in. 2016, Warren i in. 2018].

Promieniowanie elektromagnetyczne, w tym światło widzialne, podczerwień i promieniowanie UV, odgrywa kluczową rolę w technologii fotowoltaicznej. Światło, będące złożeniem pól magnetycznego i elektrycznego, ulega różnorodnym zjawiskom przy oddziaływaniu z materią, takie jak odbicie, załamanie, absorpcja i transmisja. Zrozumienie tych procesów jest niezbędne dla rozwoju efektywnych ogniw fotowoltaicznych [De Wolf i in. 2012].

Słońce, będące gorącą kulą gazu, generuje energię poprzez syntezę jądrową, emitując szeroki zakres promieniowania. Ta energia słoneczna, kluczowa dla życia na Ziemi, jest coraz intensywniej wykorzystywana w technologiach fotowoltaicznych. Rozwój tych technologii, w tym ogniw perowskitowych, jest widziany jako obiecujący kierunek w walce z kryzysem energetycznym i klimatycznym [Blakers i in. 1999].

Półprzewodniki, odgrywające istotną rolę w nowoczesnej elektronice, są podstawą rozwoju technologii fotowoltaicznych. Ich unikalne właściwości, w tym przewodnictwo elektryczne regulowane przez domieszkowanie, umożliwiają tworzenie efektywnych ogniw słonecznych. Przerwa energetyczna pomiędzy pasmem walencyjnym a przewodnictwa jest kluczowa dla działania ogniw słonecznych.

Efekt fotowoltaiczny to zjawisko, w którym światło (lub ogólniej promieniowanie elektromagnetyczne) jest przetwarzane na energię elektryczną. Jest to podstawowy mechanizm działania ogniw słonecznych i jest kluczowym elementem w produkcji odnawialnej energii słonecznej. Efekt fotowoltaiczny zachodzi, gdy światło pada na materiał (zwykle półprzewodnik), powodując wzbudzenie elektronów do wyższego stanu energetycznego. Wzbudzone elektrony, posiadając więcej energii, mogą przemieszczać się swobodnie w materiale, tworząc prąd elektryczny. Zjawisko to jest najbardziej wydajne w materiałach półprzewodnikowych, takich jak krzem, który jest szeroko wykorzystywany w ogniwach słonecznych. Półprzewodniki mają unikalną strukturę pasmową, która pozwala na wzbudzenie elektronów przy odpowiednim poziomie energii światła.

W celu skutecznego wykorzystania efektu fotowoltaicznego wiele ogniw słonecznych wykorzystuje tzw. złącze p-n, które składa się z dwóch różnych typów materiałów półprzewodnikowych: typu p z nadmiarem dziur, czyli braków elektronów oraz typu n z nadmiarem elektronów [Sze i Lee 1985]. Złącze to pozwala na utworzenie pola elektrycznego, które pomaga oddzielić wzbudzone elektrony od dziur, tworząc prąd elektryczny. Gdy foton o odpowiedniej energii uderza w półprzewodnik, może wzbudzić elektron z niższego (walencyjnego) do wyższego (przewodnictwa) pasma energetycznego. Ten proces tworzy parę elektron-dziura, która może przyczynić się do przepływu prądu.

Efekt fotowoltaiczny jest podstawą działania paneli słonecznych, które przekształcają energię światła słonecznego na energię elektryczną. Panele te są szeroko stosowane w systemach energii odnawialnej, od małych zastosowań domowych po duże farmy słoneczne. Efektywność ogniw fotowoltaicznych, czyli zdolność do przekształcania światła w energię elektryczną, jest ciągle przedmiotem badań i rozwoju. Obejmuje to zarówno ulepszanie istniejących materiałów, jak i poszukiwanie nowych, bardziej wydajnych rozwiązań. W ciągu ostatnich

dekad efekt fotowoltaiczny stał się kluczowym elementem w globalnym przejściu na zrównoważone źródła energii, umożliwiając wykorzystanie jednego z najobfitszych źródeł energii – światła słonecznego.

Różne rodzaje ogniw słonecznych, takie jak krzemowe, cienkowarstwowe, organiczne i perowskitowe, wykorzystują różne materiały półprzewodnikowe i metody produkcji, dostosowując się do wymagań rynku i technologii. Ogniwa perowskitowe to nowa generacja ogniw słonecznych, które zyskały znaczącą uwagę w dziedzinie fotowoltaiki ze względu na swoje wyjątkowe właściwości i potencjalne korzyści. Perowskity to klasa materiałów, które mają charakterystyczną strukturę krystaliczną, znaną jako struktura perowskitowa. Typowa formuła chemiczna perowskitu to  $ABX_3$ , gdzie 'A' i 'B' to kationy różniące się wielkością, a 'X' to anion, najczęściej halogen.

Ogniwa perowskitowe osiągnęły wyjątkowo wysokie sprawności, zbliżając się do sprawności ogniw krzemowych, przekraczając już 25% w warunkach laboratoryjnych [Sánchez i in. 2022]. Można je wytwarzać przy użyciu prostych i tanich metod, takich jak drukowanie atramentowe, natryskiwanie czy osadzanie z roztworu. Są one lekkie i mogą być elastyczne, co otwiera możliwości ich wykorzystania w różnych nowatorskich zastosowaniach, takich jak na elastycznych powierzchniach czy tkaninach. Jednym z głównych wyzwania w komercjalizacji ogniw perowskitowych jest ich długoterminowa stabilność, szczególnie w warunkach zewnętrznych, takich jak wilgotność, temperatura i ekspozycja na promieniowanie UV. Niektóre perowskity zawierają ołów, który jest toksyczny, stwarzając obawy dotyczące bezpieczeństwa środowiskowego. Chociaż ich głównym zastosowaniem są ogniwa słoneczne, perowskity znajdują również zastosowanie w innych urządzeniach optoelektronicznych, takich jak diody elektroluminescencyjne, lasery i fotodetektory.

Badania nad ogniwami perowskitowymi koncentrują się na zwiększeniu ich stabilności, znalezieniu alternatyw dla ołowiowych perowskitów, a także na innowacyjnych zastosowaniach, takich jak ogniwa tandemowe, które łączą perowskity z innymi materiałami fotowoltaicznymi, aby jeszcze bardziej zwiększyć sprawność. W ciągu ostatnich kilku lat ogniwa perowskitowe stały się jednym z najbardziej obiecujących obszarów badań w dziedzinie fotowoltaiki, oferując możliwość taniej, wydajnej i wszechstronnej technologii pozyskiwania energii słonecznej. Domieszkowanie metalami alkalicznymi w materiałach perowskitowych wykazało znaczącą poprawę sprawności ogniwa słonecznego, co potwierdzają badania naukowe. Dodatek bromku rubidu i innych metali alkalicznych, takich jak lit, sód i potas, wpływa na mikrostrukturę, właściwości elektroniczne i optyczne perowskitów, co ma kluczowe znaczenie dla wydajności i stabilności ogniw słonecznych.

W pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących domieszkowania metalami alkalicznymi dla nieorganicznych ogniw perowskitowych opartych na  $CsPbBr_3$  [Wang i in. 2016]. Proces domieszkowania metalami alkalicznymi przeprowadzono w różnych fazach tworzenia ogniwa perowskitowego. Celem pracy było rozpoznanie wpływu domieszki na strukturę perowskitu i otrzymanego ogniwa, jego właściwości optyczne i elektryczne.

## 2. METODY BADAŃ

### 2.1. Metody nanoszenia warstw ogniwa

#### *Nanoszenie $TiO_2$*

Powlekanie za pomocą rozminowywania roztworów: przed wirowaniem podłoża szklane z FTO o wymiarach 2x2 cm poddane zostały działaniu plazmy tlenowej w celu aktywacji powierzchni przez 15 minut. Warstwy  $TiO_2$ : na podłoża podano 60  $\mu$ l roztworu prekursora i roz-

wirowano z prędkością 3000 obr./min. przez 15 sekund, po wirowaniu warstwy były wygrzewane w suszarce laboratoryjnej w 200°C przez 10 min., a następnie zostały przeniesione do pieca rurowego, gdzie zostały poddane wygrzewaniu w 500°C przez 30 minut (Rys. 1).

#### Warstwa $PbBr_2$

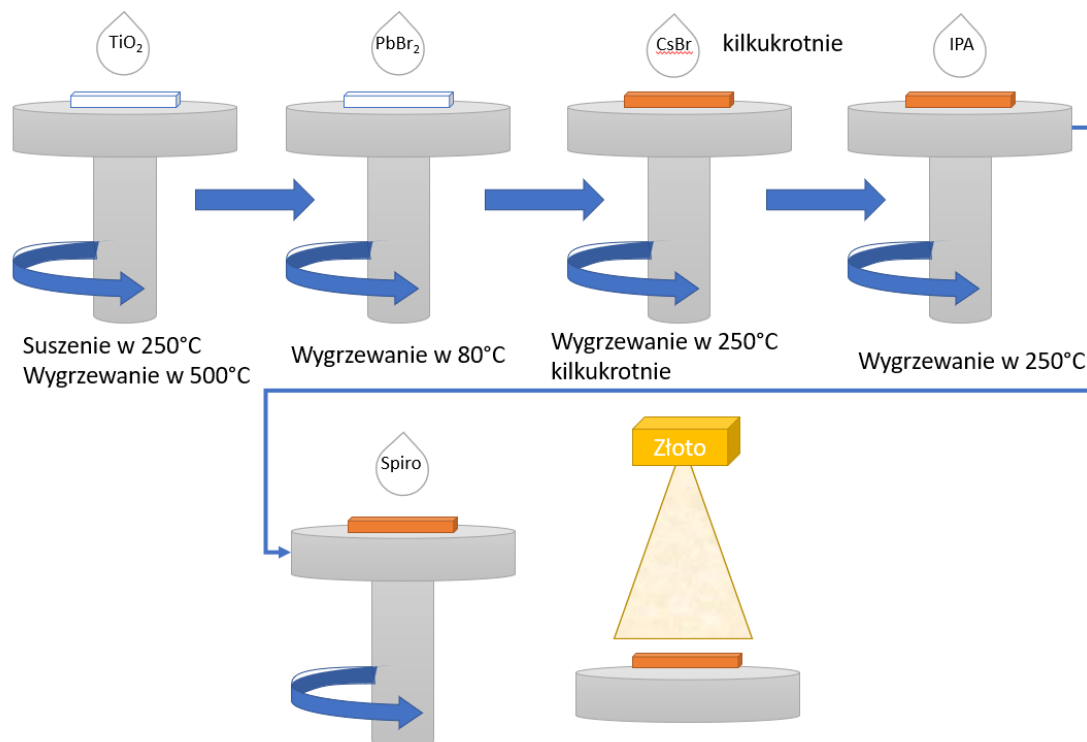
Roztwór bromku ołowiu zostaje naniesiony w ilości 100  $\mu$ l na wygrzaną i ostudzoną warstwę  $TiO_2$ . Przed procesem nanoszenia, próbki powtórnie się plazmuje w celu zwiększenia ich zwilżalności. Powlekanie obrotowe następuje w parametrach 2000 obr./min przez 30 sekund. Po tym kroku następuje wygrzanie próbek w temperaturze 80°C przez 30 minut.

#### Warstwa $CsBr$

Objętość 90  $\mu$ l roztworu bromku cezu w metanolu nanosi się kilkakrotnie na warstwę bromku ołowiu, ilość niezbędnych konwersji dobierana jest tak, aby zapewnić stechiometryczny perowskit. Zależy np. od grubości  $PbBr_2$  i została ustalona na etapie prac wstępnych w niniejszej pracy. Po każdym powleczeniu przeprowadzonym w takich samych parametrach jak bromek ołowiu następuje 5-miutowe wygrzanie warstw w 250°C na hot-plate. Po ostatniej konwersji następuje przemycie próbek izopropanolem i ich wygrzanie.

#### Warstwa Spiro-OMETAD

Proces odbywał się w kontrolowanej atmosferze azotu w komorze rękawicowej. Aby nanosić warstwę, na podłoże zostało dodane 60  $\mu$ l roztworu Spiro-OMETAD, a następnie zostało rozwirowane z prędkością 2000 obr./min przez 30 sekund. Po zakończeniu procesu wirowania ogniwa zostały odłożone do eksykatora w celu swobodnego odparowania rozpuszczalników, które pozostały po wirowaniu.



**Rys. 1.** Schemat procesu wytwarzania ogniwa perowskitowego.  
**Fig. 1.** Scheme of the perovskite cell manufacturing process.

### *Przygotowywanie roztworów*

W pracy skupiono się nad optymalizacją metodologii depozycji warstwy perowskitowej. Poddano modyfikacjom roztwory  $\text{PbBr}_2$  i  $\text{CsBr}$ . Warstwę  $\text{PbBr}_2$  otrzymano się z jednomolowego roztworu bromku ołowiu (czystość 99%) roztworzonego w DMF (dimetylo formamid). W ramach modyfikacji zastosowano domieszki metali alkalicznych w postaci bromków. Obliczono ilość bromku metalu alkalicznego, która powinna znaleźć się w 1-molowym roztworze i na jej podstawie wyciągnięto ilość potrzebną do dodania do roztworu bazowego w celu uzyskania interesującego stężenia. Te domieszki stanowiły nadwyżkę do ilości  $\text{PbBr}_2$  w celu utrzymania 1-molowego roztworu w DMFie. W drugim wariantcie metal alkaliczny wprowadzono do roztworu  $\text{CsBr}$ . W tym wariantcie ograniczono się do dodatku rubidu. W doświadczeniu zmieniającym sposób aplikacji metali alkalicznych nastąpiło podmienienie części dodawanego bromku cezu na bromek rubidu. 9% masowych wymaganego dodatku bromku cezu do rozpuszczalnika (metanolu) zostało zastąpione bromkiem rubidu. W efekcie powstała warstwa perowskitowa o następującym wzorze stechiometrycznym:  $\text{Cs}_{0,88}\text{Rb}_{0,12}\text{PbBr}_3$ . Oznacza to, że w roztworze występuje stosunek cezu do rubidu w konfiguracji 88:12.

### *Naparowywanie złotej elektrody tylnej*

Warstwa złota została naniesiona za pomocą procesu napyłania w wysokiej próżni (o wartości  $10^{-5}$  hPa) w specjalnej napyłarce. Do tego procesu wykorzystano drut złota o średnicy 1,5 mm i długości 4 mm. Proces napyłania został przeprowadzony przy napięciu 70kV w celu całkowitego odparowania złota z drutu. Podczas napyłania próbki zostały umieszczone w uchwycie maskującym, co umożliwiło wykonanie na ogniwach czterech oddzielnych elektrod. Każda elektroda miała powierzchnię  $0,25 \text{ cm}^2$ . Dzięki temu na ogniwach powstały cztery oddzielne elektrody, które umożliwiły pomiary charakterystyki prądowo-napięciowej.

## **2.2. Metody pomiarowe użyte w badaniach**

### *Spektrofotometria UV-Vis*

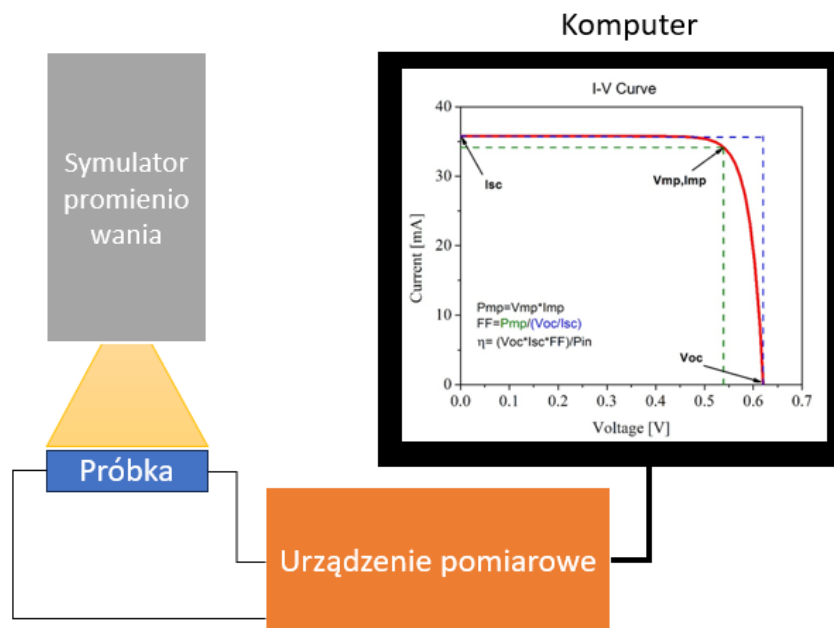
Spektroskopia UV-Vis to metoda badania interakcji między wiązką światła o określonej długości fali a próbką, wykorzystująca promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie bliskiego ultrafioletu (UV), światła widzialnego (Vis) i bliskiej podczerwieni (NIR). Przez badanie różnych parametrów, takich jak współczynnik załamania i przerwa energetyczna materiału, można określić, czy wiązka światła zostanie odbita, pochłonięta czy przejdzie przez próbkę. Układ pomiarowy spektrofotometru UV-Vis składa się z trzech podstawowych elementów: źródła światła (np. lampa ksenonowa, lampa deuterowa), monochromatora (zwykle opartego na siatce dyfrakcyjnej) oraz detektora (np. fotodioda, fotopowielacz, matryce CCD). Dodatkowo spektrofotometr może być wyposażony w sferę całkującą, która umożliwia detekcję promieniowania rozproszonego.

Główne parametry, które można określić za pomocą spektroskopii UV-Vis to odbicie, transmisja i rozpraszanie próbki w zależności od długości fali. Dodatkowo, analizując uzyskane pomiary, można obliczyć wartości, takie jak absorpcja, przerwa energetyczna oraz współczynnik mglistości Haze, który mierzy średnie rozpraszanie światła (stosunek składowej rozproszonej do całkowitego współczynnika odbicia lub transmisji) dla długości fali niepodlegających absorpcji.

## Charakterystyka prądowo-napięciowa

Wyznaczanie charakterystyki prądowo-napięciowej (I-V) jest podstawowym badaniem urządzeń fotowoltaicznych. Badanie polega na pomiarze generowanego natężenia prądu przez oświetlone ogniwo fotowoltaiczne w funkcji przyłożonego napięcia polaryzującego (Rys. 2). Zmiana napięcia na ogniwie może być realizowana na dwa sposoby: poprzez podłączenie dodatkowej rezystancji do układu pomiarowego lub napięcia zewnętrznego.

W ramach standaryzacji badań oraz odwzorowania warunków oświetlenia naturalnego, do wykonywania charakterystyki I-V stosuje się standaryzowane widmo 1.5G o mocy  $1000 \text{ W/m}^2$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Układ pomiarowy składa się z: symulatora promieniowania, urządzenia pomiarowego oraz komputera. Wynikiem badań jest krzywa charakterystyki I-V.



**Rys. 2.** Układ pomiarowy charakterystyki I-V.  
**Fig. 2.** I-V characteristic measurement system.

Dzięki wyznaczeniu krzywej I-V jesteśmy w stanie określić takie parametry ogniwa jak:  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF, wydajność, punkt mocy maksymalnej, histerzę związaną ze zmianą kierunku polaryzacji, rezystancję szeregową i boczną oraz wyznaczyć sprawność w funkcji czasu.

## Mikroskopia SEM

Mikroskopia SEM (z ang. Scanning Electron Microscope) jest zaawansowaną techniką obrazowania, która wykorzystuje wiązkę elektronów do badania powierzchni próbki. Ten rodzaj mikroskopii umożliwia uzyskanie wysokiej rozdzielczości obrazów, co pozwala na obserwację mikrostruktury próbek na poziomie mikrometrów. W mikroskopii SEM próbka jest bombardowana wiązką elektronów. Gdy elektrony uderzają w powierzchnię próbki, zachodzą różne zjawiska, takie jak emisja wstecznie rozproszonych elektronów czy emisja wtórnych elektronów. Te zjawiska są rejestrowane i przetwarzane przez detektory w mikroskopie SEM, co prowadzi do utworzenia dwóch rodzajów obrazu próbki, mówiącym odpowiednio o składzie chemicznym próbki oraz o topografii próbki.

Mikroskopia SEM jest przydatna do obrazowania powierzchni próbek, takich jak materiały metaliczne, ceramika, polimery, tkaniny, minerały, komórki biologiczne i wiele innych. Dodatkowo mikroskopia SEM może być wykorzystywana w różnych trybach obrazowania, takich jak rentgenowska spektroskopia energodispersyjna (EDS), pozwalająca na uzyskanie jakościowej i ilościowej informacji o składzie chemicznym badanej próbki. Mikroskopia SEM jest niezwykle przydatnym narzędziem w naukach przyrodniczych, naukach materiałowych, inżynierii, medycynie i wielu innych dziedzinach, gdzie szczegółowe obrazowanie mikrostruktury jest kluczowe dla zrozumienia i analizy badanych próbek.

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

#### 3.1. Domieszkowanie metalami alkalicznymi w fazie bromku ołowiu

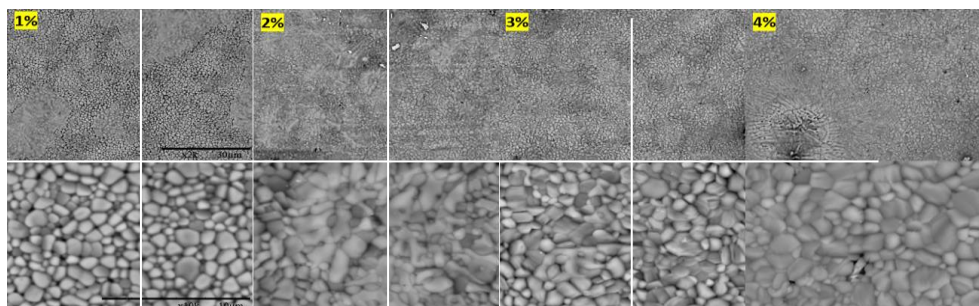
Metale alkaliczne dodawano do roztworu bromku ołowiu w ilościach (% atomowy) zgodnie z publikacją Li i in. [2018]. Z przygotowanych roztworów naniesiono warstwy metodą spin-coatingu, które następnie wygrzewano (Rys. 1). Poniżej przedstawiono zdjęcia wykonane na mikroskopie elektronowym techniką SEM (Rys. 3).

Obserwacje pod mikroskopem elektronowym potwierdzają teorię o przesyleniu warstw perowskitowych. Na mikrografii można zaobserwować powstawanie wysp, które są wyraźnie widoczne na zdjęciach mikrostrukturalnych z powiększeniem  $\times 2.0k$ . Wskazuje to na powstawanie innych faz niestechiometrycznych. Próbka referencyjna, pomimo posiadanych wytrąceń (białe ziarna), posiada strukturę zwartą. Dodatek litu spowodował formowanie się największych i najbardziej regularnych ziaren spośród wszystkich badanych domieszek (ok.  $15 \times 20 \mu\text{m}$ ). Przeprowadzono również badania optyczne wszystkich uformowanych próbek.

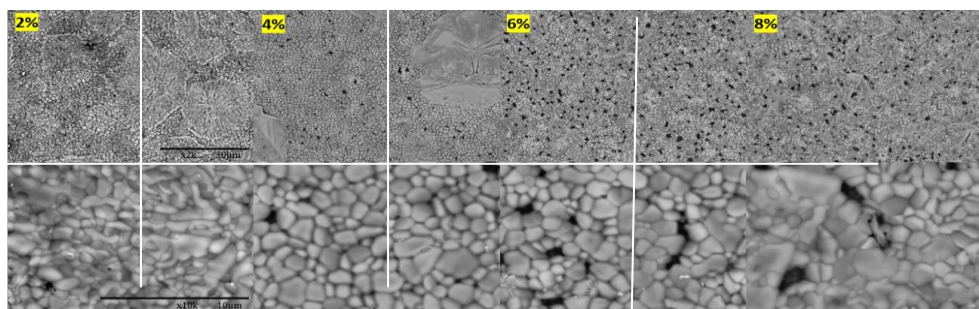
Dodanie bromku rubidu do roztworu  $\text{PbBr}_2$  we wszystkich wariantach stężeniowych przyczyniło się do zmniejszenia współczynnika Haze (współczynnik określający zmętnienie) w porównaniu do próbki referencyjnej (Rys. 4). Oznacza to, że warstwy zawierające domieszkę bromku rubidu są gładziej w porównaniu do próbek niezmodyfikowanych. Podobne zachowanie obserwowano w przypadku domieszek potasowych.

Transmisja światła przy długości fali 350 nm była najlepsza dla próbki referencyjnej oraz dla pojedynczych stężeń domieszki litu. Obserwacje przy tej długości fali dają informację, czy obserwowana mikrostruktura jest zwarta. Wyższa transmisja przy tej długości fali wskazuje na większą ilość „dziur” w próbce lub obecność „przezroczystych” wytrąceń charakterystycznych dla niestechiometrycznych faz. W przypadku długości fali 500 nm nie zaobserwowano znaczącej poprawy dla obniżenia transmisji próbek. Wyliczone wartości przerw energetycznych wskazują na brak ich przesunięć, jedynie delikatną zmianę można zaobserwować dla domieszki z bromkiem rubidu [Mele i in. 2005].

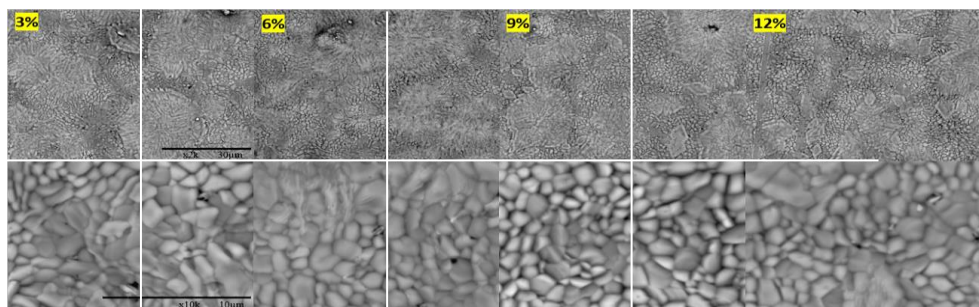
LiBr



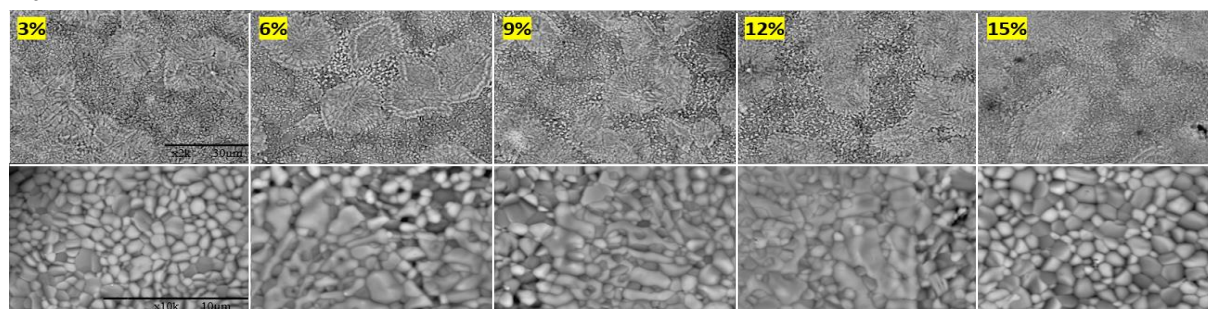
NaBr



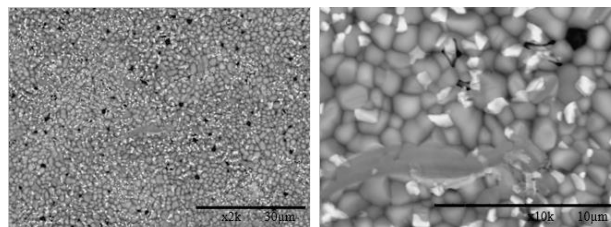
KBr



RbBr

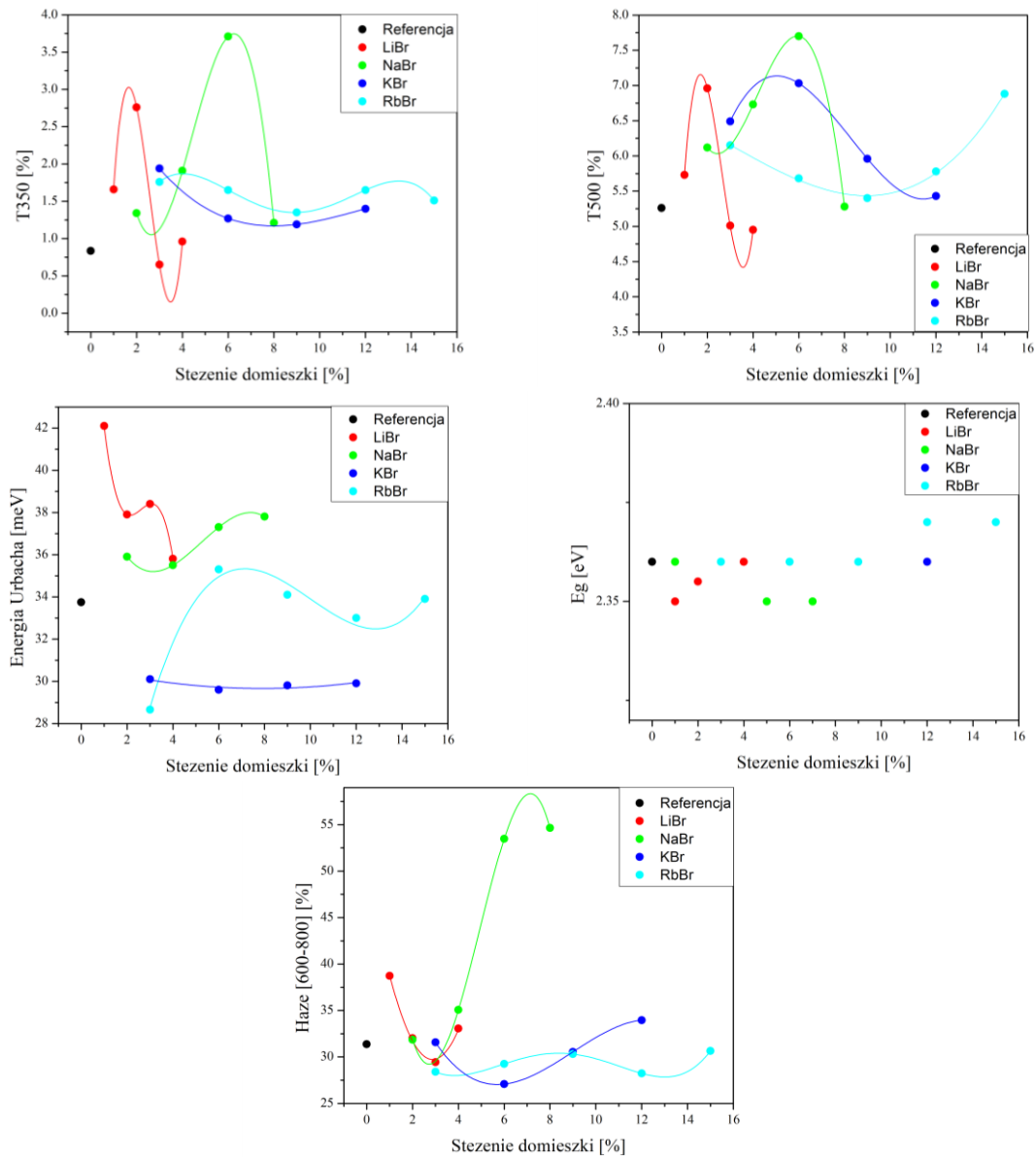


Próbka referencyjna



**Rys. 3.** Mikrofotografie powierzchni próbek domieszkowanych różnymi bromkami metali alkalicznych, na dole mikrofotografia próbki referencyjnej z czystego bromku ołowiu (na górze poszczególne rysunki zdjęcia wykonane w powiększeniu  $\times 2.0k$ , na dole powiększenie  $\times 10.0k$ ).  
**Fig. 3.** Microphotographs of the surface of samples doped with various alkali metal bromides, at the bottom a microphotograph of a reference sample made of pure lead bromide (at the top of the individual drawings, photos taken at  $\times 2.0k$  magnification, at the bottom at  $\times 10.0k$  magnification).

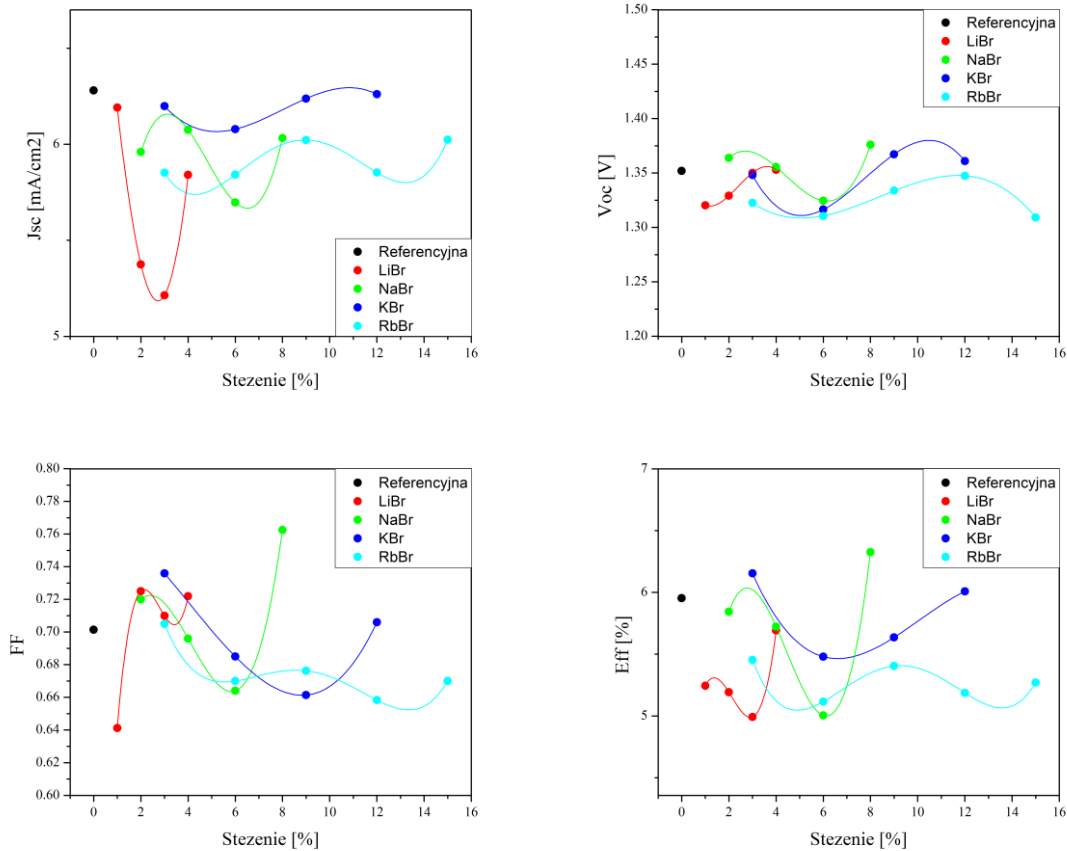




**Rys. 4.** Właściwości optyczne.  
**Fig. 4.** Optical properties of samples.

Wykonano również badania charakterystyki prądowo-napięciowej. Wyniki przedstawiono na Rysunku 5.

W przeprowadzonym doświadczeniu wyniki dla próbek zawierających domieszki były bardzo podobne do wyników dla próbki referencyjnej. We wszystkich próbkach nie zaobserwowano charakterystycznego ekstremum w przebiegu funkcji dla sprawności ogniwa. Prawdopodobnie brak widocznej poprawy może być spowodowany zastosowaniem zbyt dużej ilości konwersji bromku ceszu. Domieszka bromku metalu alkalicznego, będąc kationem A w perowskicie, w momencie dodawania już w warstwie bromku ołowiu, prawdopodobnie powodowała pewne wcześniejsze tworzenie się struktury perowskitowej. Wskazywać na to mogą obserwacje poczynione podczas nakładania roztworu bromku ceszu. Standardowo zmiana koloru próbki następuje najczęściej w połowie ilości konwersji perowskitu; dla przykładu przy wymaganych 10 konwersjach bromkiem ceszu, lekki kolor zacznie się utrzymywać od piątej 5 konwersji. W naszym przypadku zmiana koloru następowała już przy trzeciej konwersji CsBr.



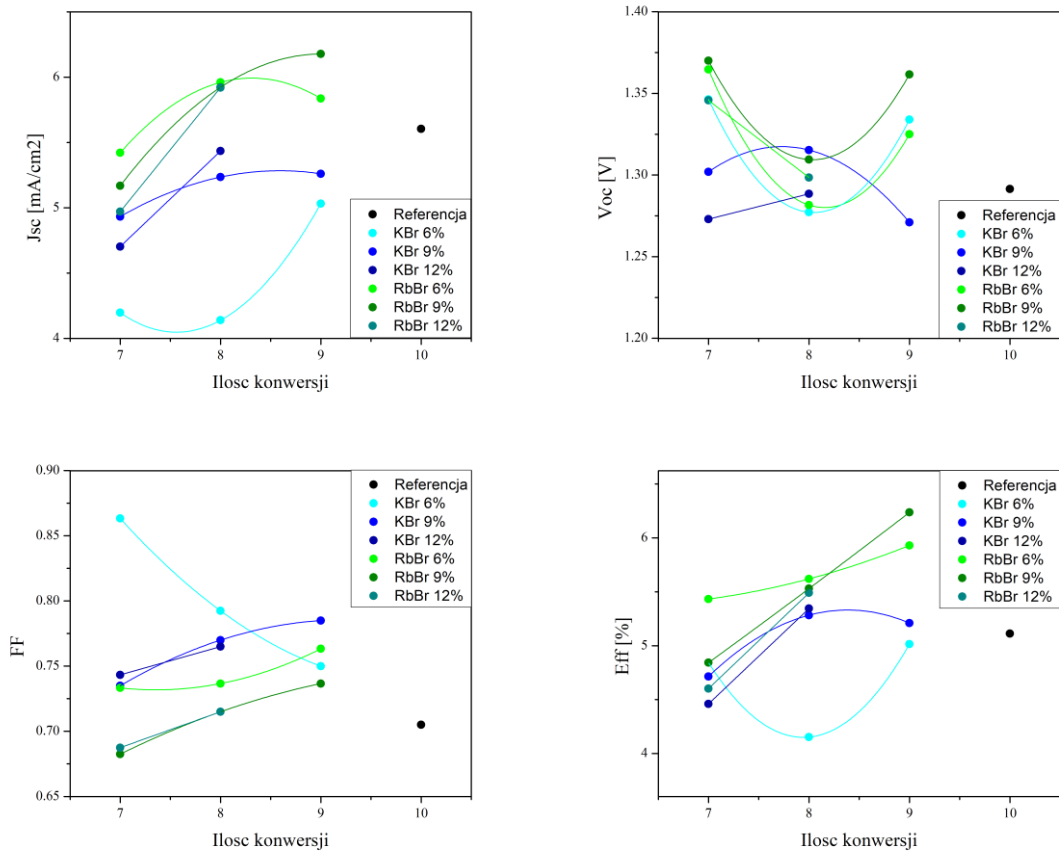
**Rys. 5.** Parametry elektryczne badanych ogniw.  
**Fig. 5.** Electrical parameters of the tested cells.

Analiza wyników nie pozwoliła na ustalenie optymalnego procentowego stężenia domieszki, ponieważ nie obserwowano jednego eksteremum na wykresie funkcji, który wskazywałby na optymalną wartość. Uzyskane wyniki nie dostarczyły jednoznacznej informacji dotyczącej najlepszego procentowego stężenia domieszkowania perowskitu.

### 3.2. Dodawanie halogenków metali alkalicznych na etapie nanoszenia roztworu bromku cezu

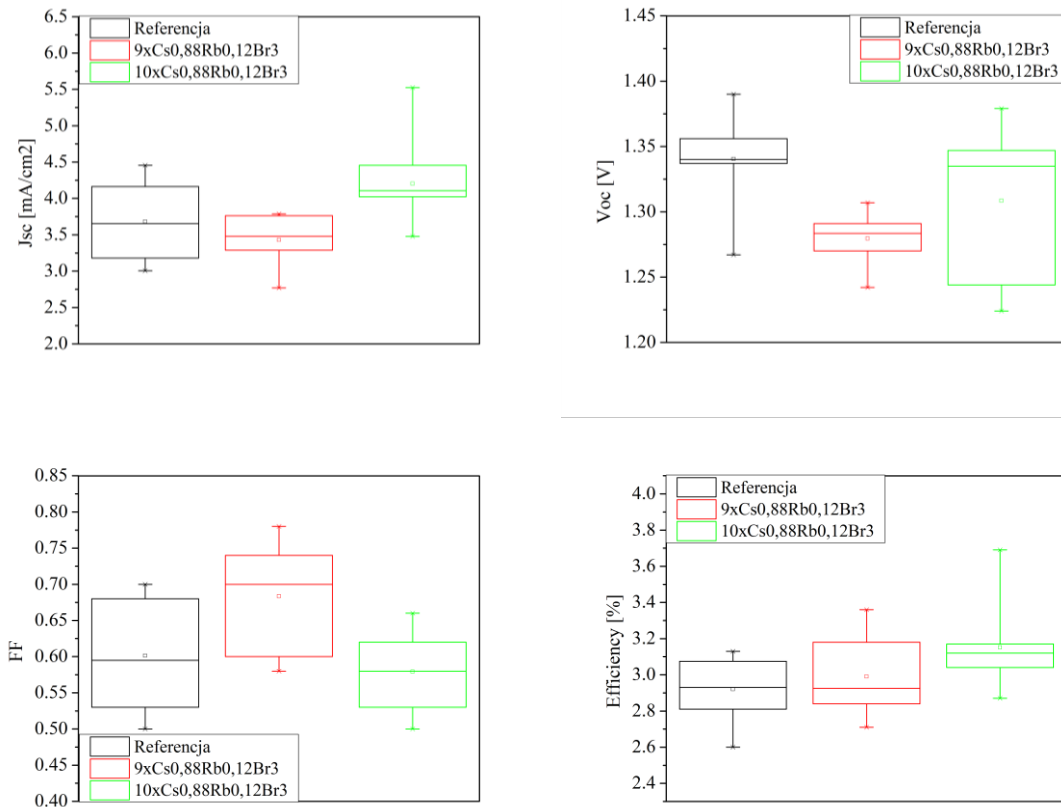
Drugim etapem badań było wprowadzenie bromków alkalicznych na etapie nanoszenia warstwy bromku cezu. Na podstawie wcześniejszych doświadczeń podjęto próby domieszkowania tylko bromkiem potasu i rubidu jako potencjalne najefektywniejszy dodatek do ogniw perowskitowych opartych na  $\text{CsPbBr}_3$ . Badano różne stężenia domieszek, w tym 6%, 9% i 12%, zarówno dla bromku potasu, jak i bromku rubidu. W celu ustalenia optymalnej ilości domieszki przeprowadzono analizę kinetyki konwersji. Przyjęto różne warianty dla każdego stężenia, wykonując 7, 8 i 9 konwersji w trakcie procesu eksperymentalnego. Celem tych badań było określenie, które stężenie i liczba konwersji najlepiej wpływają na wydajność i właściwości ogniw perowskitowych na bazie  $\text{CsPbBr}_3$ . Analiza kinetyki konwersji miała na celu ustalenie optymalnych parametrów, które zapewniałyby maksymalną wydajność i efektywność ogniw perowskitowych przy zastosowaniu domieszek bromku potasu i rubidu.

Wyniki doświadczenia wykazały, że poprawa w ilości wytwarzanej energii elektrycznej występowała tylko dla próbek z domieszkami bromku rubidu w zakresie od 4 do 10% (Rys. 6). Największą poprawę w ilości wytwarzanej energii elektrycznej zaobserwowano dla próbki zawierającej 9% domieszkę bromku rubidu i przeprowadzoną z 9 konwersjami. Średnia strata w ilości wytwarzanej energii elektrycznej dla próbek z domieszkami potasowymi wynosiła 13%, z zakresem strat od 3 do 26%.



**Rys. 6.** Charakterystyka prądowo-napięciowa.  
**Fig. 6.** Current-voltage characteristics.

Pod względem wartości wysokości napięcia, maksymalna poprawa wyniosła 6% (RbBr 6% dla 7 konwersji i RbBr 9% dla 7 konwersji) po zastosowaniu domieszek w porównaniu do próbek referencyjnych. Współczynnik wypełnienia (Fill Factor) wykazał znaczącą poprawę dla próbek z domieszkami potasowymi, poprawiając się nawet o 22% w porównaniu do ogniwa referencyjnego. Najlepsze wyniki wydajności uzyskano dla próbki z 9% domieszką bromku rubidu i wykonaną z 9 konwersjami. Ogniwo to osiągnęło poprawę o 22% w porównaniu do próbki referencyjnej, zwiększając wynik z 5,11% do 6,24% (Rys. 7).



**Rys. 7.** Parametry elektryczne badanych ogniw.  
**Fig. 7.** Electrical parameters of the tested cells.

### 3.3. Wprowadzenie domieszki do roztworu bromku cezu

W tym badaniu zaobserwowano istotne pogorszenie jakości ogniw, pomimo braku zmian w procesie nanoszenia warstw. W porównaniu z poprzednim doświadczeniem, referencyjna próbka wykazała spadek konwersji o 43% (z 5,11 do 2,92%). Prawdopodobnie wynika to z problemu o nieznanym jeszcze pochodzeniu związanym z używanymi odczynnikami. Niemniej jednak próbki porównano do próbki referencyjnej na zasadzie określenia zmian. Zano-towano poprawę wynoszącą 14% w ilości wytwarzanej energii elektrycznej, co przekłada się na wzrost wydajności ogniwa o 8%. Ten wynik został osiągnięty przez próbkę z rubidem w wa-riancie z 10 konwersjami w porównaniu do próbki referencyjnej.

## 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy badań warstwy perowskitowej do ogniw słonecznych mających w swoim składzie nieorganiczny perowskit  $\text{CsPbBr}_3$  sformułowano następujące wnioski:

1. Jako najlepszy wariant wyznaczono temperaturę wygrzewania bromku ołowiu w  $80^\circ\text{C}$  z 9/10 konwersjami bromkiem cezu.
2. Metale alkaliczne o małych promieniach atomowych podane na etapie dodawania bromku ołowiu nie zmieniają przerwy energetycznej (ref - 2,36eV i na tym wyniku utrzymują się również domieszki z litem, sodem, potasem i rubidem o małym stężeniu), co może wskazywać na to, że nie wbudowują się podstawieniowo w pozycję A. Jedynym metalem, który istotnie wpływał na przerwę był rubid.
3. Najbardziej obiecującą jest domieszka 9% bromku rubidu podana w warstwie bromku cezu. W ten sposób zaaplikowana domieszka lokuje się w strukturze perowskitu.

## LITERATURA

- Blakers A.W., Green M.A., Leo T., Outhred H., Robins B. 1991. The role of photovoltaics in reducing greenhouse gas emissions. Australian Government Publishing Service, Canberra.
- De Wolf S., Descoeurdes A., Holman Z.C., Ballif C. 2012. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review. *Green*, 2, 1, 7–24.
- Li Y., Duan J., Yuan H., Zhao Y., He B., Tang Q. 2018. Lattice modulation of alkali metal cations doped  $\text{Cs}_{1-x}\text{R}_x\text{PbBr}_3$  halides for inorganic perovskite solar cells. *Solar RRL*, 2, 10, 1800164.
- Mele A., Mentrangolo P., Neukirch H., Pilati T., Resnati G. 2005. A halogen-bonding-based heteroditopic receptor for alkali metal halides. *Journal Of The American Chemical Society*, 127 (43), 14972–14973.
- Sánchez J.D.G., Messina S., Álvarez J.C., Nair P.K. 2022. Optical absorption and light-generated current density in chemically deposited antimony sulfide selenide thin films used for solar cell development. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 12026–12038.
- Schleussner C-F., Lissner T.K., Fischer E.M., Wohland J., Perrette M., Golly A., Rogelj J., Childers K., Schewe J., Frieler K., Mengel M., Hare W., Schaeffer M. 2016. Differential climate impacts for policy-relevant limits to global warming: the case of 1.5°C and 2°C. *Earth System Dynamics*, 7, 2, 327–351.
- Sze S.M, Lee M.K. 1985. Semiconductor Devices. Physics and Technology. John Wiley & Sons, New York.
- Wang J.T-W., Wang Z., Pathak S., Zhang W. (2016) Snaith H.J. 2016. Efficient perovskite solar cells by metal ion doping. *Energy & Environmental Sciences*, 9, 2892–2901.
- Warren R., Price J., VanDerWal J., Cornelius S., Sohl H. 2018. The implications of the United Nations Paris Agreement on climate change for globally significant biodiversity areas. *Climatic Change*, 147, 395–409.