



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

ČASOVÉ ZMĚNY VLASTNOSTÍ FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

TIME CHANGES OF THE PHOTOVOLTAIC CELLS PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Kvapil

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2018



Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Jakub Kvapil

ID: 134539

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Časové změny vlastností fotovoltaických článků

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou fotovoltaických článků a s možnostmi měření jejich zatěžovacích charakteristik. Seznamte se s dalšími metodami testování fotovoltaických článků, především s metodou impedanční spektroskopie a metodou fotospektroskopie. Provedte měření V-A charakteristik a spektrálních odezev vybraných perovskitových a organických článků v dlouhodobém časovém horizontu na zařízení Zahner. Výsledky vyhodnoťte z hlediska časových změn.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

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

Konzultant:

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

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Práce pojednává o problematice perovskitu, výrobě perovskitových struktur a měření perovskitových fotovoltaických článků. V úvodu se práce zabývá materiálovými vlastnostmi a strukturou perovskitu. Je zde vysvětlena problematika perovskitových solárních článků a výroba perovskitové struktury. Také jsou zde popsány měřicí metody, které se používají pro vyhodnocování vlastností fotovoltaických článků. Druhá část je experimentální a zaměřuje se na využití moderních metod pro stanovení změn vlastností fotovoltaických článků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotovoltaický článek, perovskit, struktura, účinnost, výkon, intenzita záření, frekvence.

ABSTRACT

The thesis is about the problematics of perovskite, production of perovskite structure and measurement of photovoltaic cells. The introduction deals with material properties and structure of perovskite. There is explained a problem of perovskite photovoltaic cells and production of perovskite structure. Then the measurement methods are explained, which are used for evaluation of photovoltaic cells properties.

KEYWORDS

Photovoltaic cell, perovskite, structure, efficiency, power, light intensity, frequency.

KVAPIL, J. *Časové změny vlastností fotovoltaických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma časové změny vlastností fotovoltaických článků jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících, zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Vítězslavu Novákovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

OBSAH

Úvod	8
1 Teoretická část	9
1.1 Struktura perovskitů.....	9
1.2 Vlastnosti perovskitů	12
1.2.1 Vodivost perovskitových materiálů	12
1.2.2 Elektronová vodivost perovskitů	13
1.2.3 Iontová vodivost perovskitů.....	14
1.3 Perovskitové fotovoltaické články	15
1.3.1 Struktura perovskitových fotovoltaických článků	16
1.3.2 ITO – Indium cínový oxid	17
1.3.3 PEDOT: PSS – poly (3,4 - ethylendioxythiofen) polystyren -sulfonát ..	17
1.3.4 PCBM	18
1.3.5 PbCl ₂	18
1.3.6 MAI.....	18
1.3.7 PbI ₂	19
1.4 Způsob výroby perovskitů	20
1.4.1 Nanášení v jednom kroku - (One-step Precursor Deposition – OSPD)..	20
1.4.2 Způsob postupného nanášení - (Sequential Deposition Method –	20
SDM)	20
1.4.3 Nanášení dvojitým napařováním - (Dual-Source Vapor Deposition –	21
DSVD)	21
1.4.4 Napařovací proces - (Vapor-Assisted Solution Process – VASP).....	21
1.4.5 Princip nanášení	21
1.5 Veličiny měřené u fotovoltaických článků	22
1.5.1 Proud nakrátko	23
1.5.2 Napětí naprázdno	23
1.5.3 Maximální výkon fotovoltaického článku	23
1.5.4 Účinnost fotovoltaických článků	23
1.5.5 Faktor plnění - Fill Factor.....	24

2	Experimentální část	25
2.1	Výroba fotovoltaických článků.....	25
2.1.1	Substrát a jeho úprava.....	25
2.1.2	Depozice vrstvy PEDOT:PSS.....	25
2.1.3	Depozice vrstvy PVSK.....	26
2.1.4	Depozice vrstvy PCBM.....	26
2.1.5	Napaření elektrody.....	27
2.1.6	Opouzdření - enkapsulace.....	27
2.1.7	Výsledné vzorky pro měření.....	27
2.2	Popis měřicího zařízení Zahner CIMPS.....	28
2.2.1	Potenciostatický modul Zahner PP211.....	28
2.2.2	Potenciostat Zahner IM6.....	28
2.2.3	Světelné zdroje.....	29
2.3	Popis měřících metod systému Zahner Cimps.....	30
2.3.1	Měření IPCE.....	30
2.3.2	Měření IMVS.....	31
2.3.3	Měření IMPS.....	33
2.3.4	Elektro impedanční spektroskopie - EIS.....	34
2.4	Výsledky měření.....	36
2.4.1	Voltampérová charakteristika.....	37
2.4.2	Statické měření.....	44
2.4.3	Dynamické měření – metoda IMVS, IMPS.....	51
2.4.4	Dynamické měření – metoda EIS.....	64
2.4.5	Dynamické měření – metoda PCS.....	69
3	Závěr	74
	Literatura	76
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	78
	Seznam obrázků	79
	Seznam tabulek	83
	Seznam příloh	84

ÚVOD

V dnešní době jsou fotovoltaické články všem známy. Během posledních několika let však došlo na experimentálním poli k prudkému vývoji článků na bázi perovskitu. Tento materiál je mnohem levnější a nemá takovou ekologickou náročnost jako klasické křemíkové články. A jelikož patří fotovoltaika do obnovitelných zdrojů, tak význam poznání této relativně nové technologie roste.

Kromě ekologické výhody oproti klasickým fotovoltaickým panelům na bázi křemíků mají perovskitové fotovoltaické články značnou výhodu v účinnosti přeměny světelné energie na energii elektrickou. Také jsou ekonomicky méně náročné na výrobu. Problémem však je jejich rychlá degradace a tedy krátká doba života.

Pro dosažení stejných vlastností u perovskitových fotovoltaických článků je zapotřebí pouze vrstva jednoho mikrometru tohoto materiálu, avšak u křemíku musí být vrstva několika set násobně silnější.

Předmětem této práce je tedy sledování změn vlastností perovskitových článků v čase a vyhodnocení pozorování praktického experimentu.

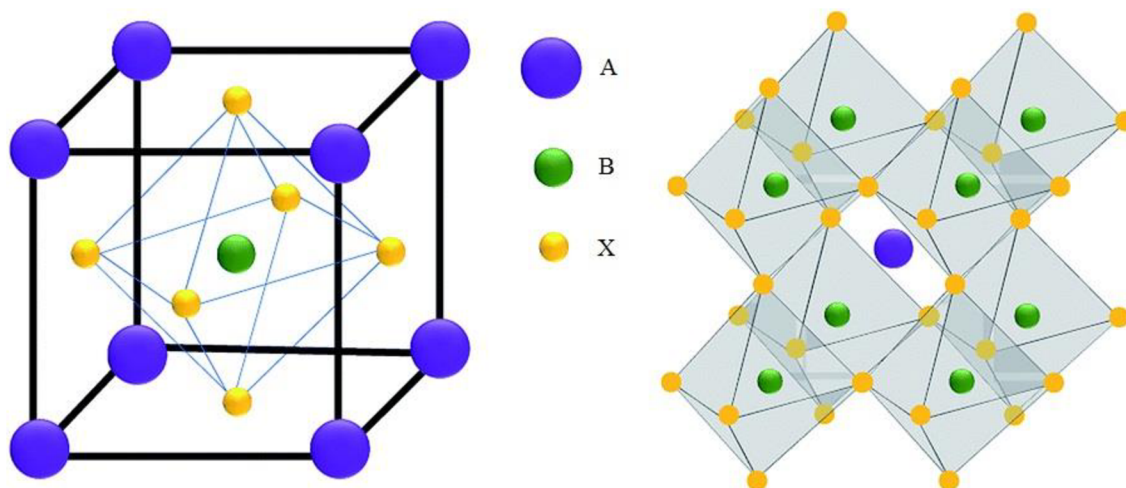
1 TEORETICKÁ ČÁST

Tato část je věnována teoretickým informacím o perovskitu, perovskitových fotovoltaických člancích, jejich výrobě a také základním veličinám, které se u fotovoltaických článku měří.

1.1 Struktura perovskitů

Původně se jednalo o označení minerálu s chemickým složením CaTiO_3 , který krystaluje v kosočtverečné krystalové soustavě. V této krystalické struktuře se pravidelně střídají atomy vápníku a titanu, mezi nimiž jsou rozmístěny atomy kyslíku. Označení perovskit se nyní vztahuje na celou třídu materiálů s obdobnou krystalovou strukturou označovanou ABX_3 .

Perovskitové mřížkové uspořádání je demonstrováno níže, a to na obrázku 1.1 . Tak jako u mnoha struktur v krystalografii, může být reprezentován několika způsoby. Nejjednodušší způsob, jak si tuto strukturu představit, je velký atomový nebo molekulární kationt (kladně nabitý ion) typu B ve středu krychle a v rozích je pak krychle obsazena atomy A (také kladně nabité kationty) a tváře krychle jsou obsazeny menším atomem X s negativním nábojem (aniontem) [1].



Obrázek 1.1 Perovskitová struktura s rozmístěním stavebních prvků [2].

Struktura perovskitů může mít tvar tetragonální nebo ortorombický a to v závislosti na poloměrech iontů ve struktuře.

Vznik perovskitů je také určen Goldschimtovým tolerančním faktorem t , který podle poloměru iontu daného prvku udává, zda je daná struktura schopná vzniku, či nikoli. Faktor t vypočítáme jako,

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

kde:

r_A poloměr iontů A (pm)

r_B poloměr iontů B (pm)

r_X poloměr iontů X (pm)

Perovskity, které jsou tvořeny z oxidů, musí být hodnota t být v rozmezí (0,75-1), oproti tomu pro perovskity tvořené halidy musí platit nerovnost ($0,85 < t < 1$), krystalové a kubické struktury můžeme dosáhnout pouze, pokud je t v rozmezí (0,89-1). Kromě faktoru t , také záleží na oktaedrálním faktoru, který je vyjádřen veličinou μ , a je definován jako,

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \geq 0,442 (\geq 0,425 \text{ pro oxidové perovskity}), \quad (1.2)$$

pokud by byla hodnota μ menší než udávána, tak by byl výsledný oktaedr nestálý. Pokud jsou tyto podmínky splněny, lze určit, zda by dané prvky byly schopny vytvořit perovskitovou strukturu [3], [5].

Podle použití chemických prvků pro vytvoření perovskitovské struktury, může vzniknout mnoho zajímavých vlastností, jak z pohledu aplikačního, tak teoretického. Tyto vlastnosti jsou například: (magnetorezistence, feroelektričnost, supravodivost, uspořádání náboje, magnetické a přenosové vlastnosti) [6].

Pro výrobu fotovoltaických perovskitových článků používají nejvíce halidové perovskitové struktury ABX_3 , a to z důvodu, že články vyrobené z těchto prvků mají velice dobrou účinnost. V tabulce 1.2 jsou naznačeny možné kombinace jednotlivých prvků A, B, X [7].

Tabulka 1.1 Příklady kombinací prvků ABX pro vytvoření perovskitu [4]

A	B	X
Organo	Metal	Trihalide (or trihalide)
Methylammonium	Lead	Iodide (or triiodide)
	Plumbate	Chloride (or trichloride)

Tabulka 1.2 Význam jednotlivých písmen

A.....	organický kationt - methylamonium (CH_3NH_3) +
B.....	velký anorganický kation - obvykle olovo (II) (Pb^{2+})
X.....	mírně menší halogenový anion - obvykle chlorid (Cl^-) nebo jodid (I^-)

Z tabulky Tabulka 1.1 Příklady kombinací prvků ABX pro vytvoření perovskitu [4] je patrné, jak velký je prostor pro potencionální kombinace různých materiálů s různými strukturami, které by mohly být nahrazeny, protože v každém sloupci je mnoho prvků zastupující jednotlivá písmena ze zkratky ABX. Volba vhodné kombinace materiálů bude rozhodující pro určení jak optických, tak elektronických vlastností například: (pásmový průřez a odpovídající absorpční spektrum, mobilita, délky difúze atd.) [4].

1.2 Vlastnosti perovskitů

V této části jsou popsány vodivostní mechanismy perovskitových materiálů. Jedná se o vodivost elektronovou a iontovou, které tvoří dohromady vodivost celkovou, jak je popsáno níže.

1.2.1 Vodivost perovskitových materiálů

Perovskity mohou být vodiče, izolanty, polovodiče, nebo supravodiče. Supravodivé jsou při teplotách okolo 100K.

U perovskitových materiálů můžeme celkovou vodivost určit jako součet iontové vodivosti a elektronové vodivosti, jak je uvedeno v rovnici 1.3 nebo rovnici 1.4,

$$\sigma_{celk} = \sigma_{elekt} + \sigma_{iont} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{celk} = \sum q_i \cdot \mu_i \cdot c_i \quad (1.4)$$

kde:

σ_{celk}	celková vodivost	(S)
σ_{elekt}	elektronová vodivost	(S)
σ_{iont}	iontová vodivost	(S)
q_i	náboj nosičů	(C)
μ_i	pohyblivost nosičů	
c_i	hustota nosičů	(A·m ⁻²).

Hodnota elektronové vodivosti se na vzduchu při teplotě okolo 800 °C pohybuje mezi 10² až 10³ S, zatímco iontová vodivost je 10⁻² S [7]. U perovskitů je tedy iontová vodivost mnohonásobně menší než elektronová vodivost.

1.2.2 Elektronová vodivost perovskitů

Základní princip elektronové vodivosti v perovskitech spočívá v tom, že jde o pohyb

elektronů v jednom směru a o pohyb děr ve směru druhém. Když elektron, který se nachází ve valenčním pásu, pohltní dostatečnou energii, excituje a přeskočí do vodivostního pásu. Toto se děje díky kmitání atomu v uzlových bodech mřížky. Když elektron přejde do vodivostního pásu, na jeho místě vznikne kladná díra, která má také svůj opačný náboj. Díry se pohybují tak, že valenční elektrony ze sousedního atomu přeskočí na místo díry téhož atomu a díky tomu vzniká nová díra. Tímto způsobem dochází k již zmiňovanému pohybu elektronů v jednom směru a k pohybu děr ve směru druhém. Ve stejném směru jako elektrony přeskakující po dírách se pohybují i volné elektrony.

Volné elektrony mají větší pohyblivost než díry, ale materiál zůstává na venek elektricky neutrální, protože koncentrace děr i elektronů je stejná [8]. Se zvyšující se teplotou se bude zvětšovat kmit atomů v mřížce a docházet tak ke zvětšování koncentrace nosičů náboje. Tím se bude zvětšovat i elektrická vodivost. Tuto vlastnost (elektrickou vodivost) také ovlivňuje aktivační energie určeného materiálu. Jedná se o energii, která je potřebná ke vzniku volného elektronu a díry. Čím nižší energie je zapotřebí, tím větší je koncentrace nosičů náboje a s tím je spjata i vyšší vodivost.

Hodnotu aktivační energie lze vypočítat z Arrheniovy rovnice (1.5), která vyjadřuje teplotní závislost elektronové vodivosti,

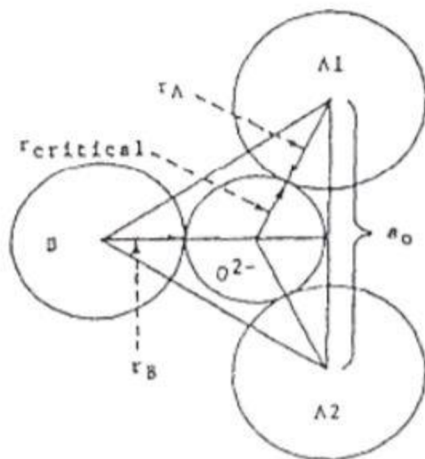
$$\sigma_{\text{elekt}} = \frac{A_m}{kT^3} \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (1.5)$$

kde:

- A_m materiállová konstanta
- E_a aktivační energie (J)
- k Boltzmanová konstanta ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T absolutní teplota. (K)

1.2.3 Iontová vodivost perovskitů

U perovskitů je iontová vodivost založena na difuzí O^{2-} iontů. Migrující kyslíkový iont přechází přes sedlový bod, který je tvořen dvěma ionty A a jedním iontem B [7].



Obrázek 1.2 Sedlový bod v perovskitech a definice i význam Kilnerova kritického poloměru r_{krit} [8]

Kilner zavedl takzvaný kritický poloměr r_{krit} , který je definován podle rovnice,

$$r_{krit} = \frac{\left(r_a + \frac{3}{4}a_0^2 - \sqrt{2}a_0 r_b + r_b^2\right) A_m}{2r_a} + \sqrt{2} \cdot a_0 - 2r_b \quad (1.6)$$

kde:

r_a, r_b iontové poloměry prvku A a B (pm)

a_0 vzdálenost atomů A (m)

Mnoho perovskitů se vyznačuje iontovou vodivostí, která má své praktické využití v zařízeních, jako jsou například kyslíkové senzory. Kritický poloměr je strukturálním parametrem, který předem určuje velikost iontové vodivosti [8].

1.3 Perovskitové fotovoltaické články

V posledních několika letech zaznamenaly fotovoltaické články na bázi perovskitu velký pokrok, a díky tomu, že je lze vyrobit mnohem levněji než křemíkové fotovoltaické články, je jim přisuzován velký potenciál a mohly by se stát již velkým konkurentem stávajících křemíkových článků. U perovskitových článků je velkou výhodou množství kombinací jednotlivých materiálů.



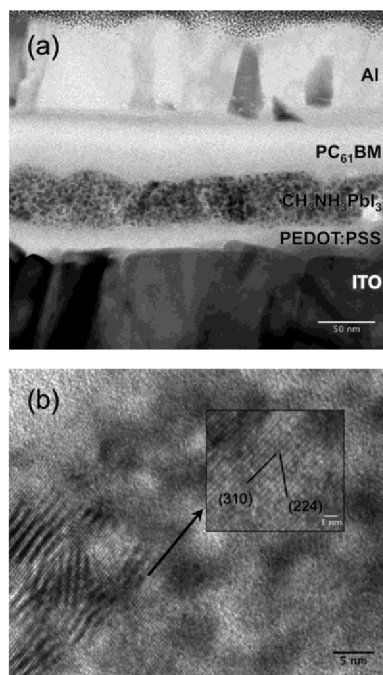
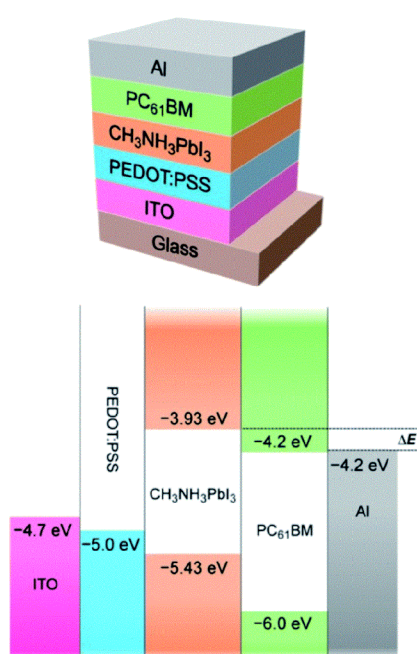
Obrázek 1.3 Krystal perovskitu [9]

Z přílohy A.1, je patrné, že od roku 2013 do roku 2017 došlo k zvýšení účinnosti u perovskitových fotovoltaických článků o 8 %, v současnosti přesahuje účinnost 22%, tato účinnost dělá tedy z těchto článků velice schopného konkurenta stávajícím křemíkovým článkům. Z přílohy A.1, je také jasně vidět velice rychlý vývoj perovskitových článků. Pokud srovnáme, jak dlouho trvalo u křemíkových článků na začátku jejich existence zlepšení o 5%, je tato doba více než dvojnásobná. Vzhledem k dosavadnímu vývoji se tedy perovskitovým článkům předpovídá velká budoucnost [10].

1.3.1 Struktura perovskitových fotovoltaických článků

Perovskitové fotovoltaické články mají několik vrstev. Základní vrstvu tvoří skelný substrát a na něj je nanášena vrstva ITO, jedná se o směs materiálů, které dohromady tvoří vysoce vodivý materiál. Na tento substrát je poté nanášena vrstva PEDOT: PSS, která představuje transparentní antistatickou vodivou vrstvu. Další vrstvou je $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, na které je nanášena vrstva PC_{61}BM . Poslední vrstva je tvořena Al, která představuje katodu.

Pokud perovskitová vrstva absorbuje světlo, tak vznikají elektrony a díry. Tyto nosiče náboje jsou následně vedeny transportními materiály. Transportní materiál přenesení náboje na dvě oddělené elektrody, čímž na nich vzniká napětí [11].



Obrázek 1.4 Struktura dvouvrstvého fotovoltaického článku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{61}\text{BM}$ a schématický diagram energetických úrovní (ITO, PEDOT: PSS, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, PC_{61}BM a Al) [11].

Obrázek 1.5 (a) Průřezový obraz z elektronového mikroskopu v jasném poli fotovoltaických článků ITO / PEDOT: PSS / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / PC_{61}BM / Al [11].

(b) zobrazení vrstvy pomocí elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Mřížkové roviny (310) a (224) jsou identifikovány ve vložce. Vzorek průřezu byl připraven pomocí FIB [11].

1.3.2 ITO – Indium cínový oxid

Jedná se o jeden z nejrozšířenějších průhledných vodivých oxidů. Má dvě velice dobré vlastnosti pro výrobu fotovoltaických článků, a to elektrickou vodivost a optickou průhlednost. Velice snadno se nanáší jako tenký film. Tak jako u ostatních průhledných vodivých fólií musí být proveden kompromis mezi vodivostí a průhledností, protože zvýšení tloušťky a zvýšení koncentrace nosičů náboje zvyšuje vodivost materiálu, ale snižuje jeho průhlednost. ITO se chová jako polovodič typu n, a proto je ve struktuře fotovoltaického článku použit jako anoda.

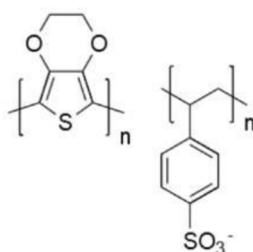
Tenké filmy z oxidu indium cínitého jsou nejčastěji nanášeny na povrchy fyzikálním nanášením pár. Velice často se používá odpařování elektronového paprsku nebo různé techniky naprašování. Nevýhodou použití ITO, je výrobní cena kvůli malému výskytu india [12].



Obrázek 1.6 Laboratorní sklo s ITO [13]

1.3.3 PEDOT: PSS – poly (3,4 - ethyldioxythiofen) polystyren - sulfonát

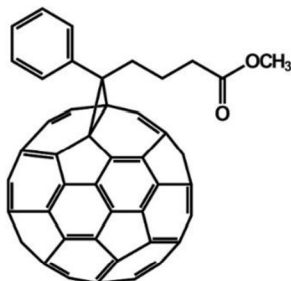
Je transparentní vodivý polymer sestávající ze směsi dvou ionomerů. Jedna složka v této směsi se skládá z polystyrenu sulfonátu sodného, který je sulfonovaný polystyren. Druhá složka je konjugovaný polymer. Díky své jedinečné kombinaci vodivosti, průhlednosti, tvárnosti a snadnosti zpracování se PEDOT: PSS stal referenčním materiálem v tenké elektronické výrobě. PEDOT: PSS lze použít jako mezi vložkovou vrstvu pro přechod děr v organických fotovoltaických zařízeních. Může jej také využít jako náhradu za průhledné vodiče, jako je ITO nebo FTO, a používá se běžně v aplikacích, kde je podkladový substrát flexibilní [14].



Obrázek 1.7 Chemická struktura PEDOTu [14]

1.3.4 PCBM

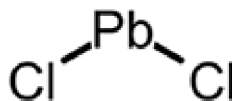
Fenyl C61 máselná kyselina Methyl Ester. Používá se jako transparentní akceptor elektronů. Je dodáván v čistotě 99% - 99,5% [15].



Obrázek 1.8 Chemická struktura PCBM [15]

1.3.5 PbCl₂

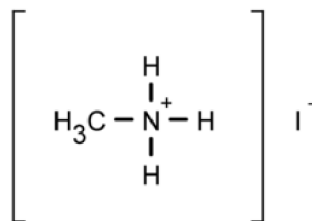
PbCl₂ neboli chlorid olovnatý je bílá tuhá látka, vyskytující se v přírodě v podobě minerálu cotunnit. V experimentu využíváme laboratorně připravený PbCl₂ s čistotou 99,999% uváděnou výrobcem [16].



Obrázek 1.9 Práškový chlorid olovnatý a chemická struktura [16]

1.3.6 MAI

MAI – methyl ammonium jodid je dodáván v práškové podobě s velmi vysokou čistotou 99,99% uváděnou výrobcem [17].



Obrázek 1.10 Práškový methyl ammonium jodid a chemická struktura [17]

1.3.7 PbI_2

PbI_2 – jodid olovnatý je za normálních podmínek v pevném skupenství. Používáme jej v práškové formě, je nažloutlý a tím způsobuje zbarvení výsledného roztoku do žluta [18].



Obrázek 1.11 Práškový jodid olovnatý [18]

1.4 Způsob výroby perovskitů

Perovskit je možné vyrobit čtyřmi různými způsoby, které jsou uvedeny níže.

1.4.1 Nanášení v jednom kroku - (One-step Precursor Deposition – OSPD)

Tento způsob výroby je založen na smíchání práškové směsi RAX,
kde:

RA methyl, amonium nebo formamidium

X jód, bróm

a směsi PbX_2

kde:

X jód, bróm, chlór

v přesném molárním poměru 1:1 pro stechiometrii nebo 3:1 pro nestechiometrii. Dále je tato směs rozpuštěna v polárním rozpouštědle s vysokou hodnotou bodu varu, například (DMF, DMSO, NMP, GBL apod.). Poté se tento roztok udržuje po dobu několika hodin na zvýšené teplotě tak, aby byl čirý.

Následně je roztok použit pro vytvoření halogenid-perovskitu. Roztok je možno nanést dvěma metodami, a to buď pomocí rotační metody nebo pomocí nástřiku na n-typ kontaktní vrstvy. Poté musí být provedeno žihání, které zaručuje úplnou transformaci na perovskitový krystalický film. Na závěr je na tento film přiložena horní tenká vrstva. Tato metoda je díky své jednoduchosti provedení jedna z nejvyžívanějších.

1.4.2 Způsob postupného nanášení - (Sequential Deposition Method – SDM)

U této metody je nanesen film PbI_2 rozpuštěného v DMF rozpouštědle pomocí odstředivého nanášení do nanoporézní struktury TiO_2 , která je transformována do perovskitu, a to ponořením do roztoku methyl-amonium-iodidu v isopropanolu. Při styku obou složek v nanoporézní struktuře okamžitě vzniká perovskit. Dále je provedeno žihání a nanesení tenké vrstvy HTM pomocí odstředování.

Ve srovnání s nanášením v jednom kroku, dvoufázový postup umožňuje lépe kontrolovat perovskitovou strukturu. Tato metoda výroby fotovoltaických článků tedy značně vylepšuje reprodukovatelnost výsledků.

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

Jedná se o výrobu tenkovrstvých perovskitů pomocí napařování ve vakuu. Tenký film směsi halogenidu perovskitu, který slouží jako absorpční vrstva fotovoltaických článků, je nanášen napařovací technikou. Výzkumem bylo zjištěno, že při nanesení této vrstvy napařením mají tyto vrstvy přesné měřítka a neobsahují mezery nebo nerovnosti na povrchu. Materiál je napařován za nízkých teplot, z toho důvodu je tento způsob možné aplikovat i na flexibilní plastové materiály.

1.4.4 Napařovací proces - (Vapor-Assisted Solution Process – VASP)

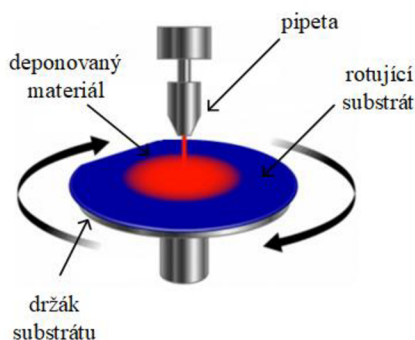
Při tomto typu výroby je nanášena vrstva PbI_2 , která je dotována fluorem a oxidem cínu tzv. FTO sklo, které je potaženo kompaktní vrstvou TiO_2 . Pro následný vznik perovskitové struktury je nutno použít žhání při teplotě 150°C v dusíkové atmosféře po dobu 2 hodin.

Tato perovskitová struktura se vyznačuje plným pokrytím povrchu spolu s jednotnou strukturou. Napařovací proces představuje jednoduchý, kontrolovatelný a také univerzální postup k dosažení výsledné vysoké kvality perovskitové vrstvy s vysokým výkonem [19].

1.4.5 Princip nanášení

Materiál je nanášen pomocí metody Spin Coating, neboli odstředivého nanášení. Tento způsob nanášení tenkých uniformních vrstev (organických, anorganických a směsných materiálů) na ploché substráty je velmi rozšířený a vysoce reprodukovatelný. Tato technologie se řadí mezi ty, které využívají kapalnou fázi, a to proto, že nanášený materiál je rozpuštěn ve vhodně zvoleném rozpouštědle.

Spin coating je založen na odstředivých silách, kdy nanesením předem definovaného objemu materiálu na střed substrátu, který je umístěn na držáku v horizontální poloze viz obrázek 1.12. Odstředivé síly, které působí na rotující substrát, pak rozprostřou od středu nanesený materiál rovnoměrně po celém povrchu substrátu, kde následně vytvoří tenkou vrstvu. Podle toho, jak jsou nastaveny parametry (rychlost otáčení, těkavost rozpouštědla, akcelerace otáčení, viskozita, atd.) lze připravit vrstvy, které mohou mít tloušťku menší než 10 nm [20].



Obrázek 1.12 Princip rotačního nanášení [21]

1.5 Veličiny měřené u fotovoltaických článků

U fotovoltaických článků jsou předmětem měření přímo měřitelné veličiny, které charakterizují fotovoltaické články, jako jsou napětí naprázdno U_{oc} , proud nakrátko I_{sc} , maximální výkon P_{max} a účinnost η , které by měly vypovídat o kvalitě provedení daného fotovoltaického článku.

Další hodnoty, které můžeme určit z jednoduché V-A charakteristiky nebo výkonové charakteristiky jsou, hodnota sériového R_s a paralelního odporu R_{sh} . Tyto stanovené veličiny poslouží k výpočtu faktoru plnění FF [22].

Množství sluneční energie, které dopadá mimo zemskou atmosféru je vyjádřeno tzv. sluneční konstantou a její hodnota je $I_0 = 1360 \text{ Wm}^{-2}$. Pro výpočet energie slunečního záření dopadajícího na zemský povrch musíme uvažovat se znečištěním atmosféry, odrazy od molekul plynů, prachu a absorpci víceatomovými plyny. Tyto vlivy vyjadřuje Součinitel znečištění (Z). Pro výpočet energie dopadající kolmo na určitou plochu slouží vztah [23],

$$I_{PN} = I_0 \cdot A^{-Z}; [W \cdot m^{-2}; W \cdot m^{-2}] \quad (1.7)$$

kde:

I_{PN}	dopadající energie záření na kolmou plochu	$(W \cdot m^{-2})$
I_0	sluneční konstanta	$(W \cdot m^{-2})$
A	součinitel výšky Slunce nad povrchem	$(^\circ)$
Z	součinitel znečištění	$(-)$

Tabulka 1.3 Typické hodnoty znečištění [23]

Typ oblasti	Součinitel znečištění Z
Místa nad 2000 m.n.m.	2,0
Místa nad 1000 m.n.m.	2,5
Venkov bez průmyslových exhalací	3,0
Města a průmyslová střediska	4,0
Silně znečištěné prostředí	5,0

1.5.1 Proud nakrátko

Hodnota proudu nakrátko (I_{SC}) je ve většině případů uváděna na samotném panelu, ale lze ji odečíst z VA charakteristiky. Jedná se o maximální možný proud pro daný fotovoltaický článek, který je závislý na intenzitě osvětlení a teplotě.

1.5.2 Napětí naprázdno

Napětí naprázdno U_{OC} stejně jako proud nakrátko definuje FV článek. Napětí naprázdno je maximální napětí při dané teplotě a intenzitě osvětlení na svorkách FV článku bez připojené zátěže.

1.5.3 Maximální výkon fotovoltaického článku

Jedná se o bod na V-A charakteristice, kde FV článek dosahuje maximálního výkonu. Tento bod je označován jako bod maximálního výkonu (MPP). Vypočte se podle vztahu:

$$P_{max} = U_{max} \cdot I_{max}; [W, V, A] \quad (1.8)$$

kde:

U_{max} maximální napětí (V)

I_{max} maximální proud (A)

1.5.4 Účinnost fotovoltaických článků

Celková účinnost přeměny sluneční energie na energii elektrickou je dána vlastnostmi použitého materiálu a výrobní technologií. Použitým materiálem je ovlivněna spektrální citlivost na dopadající záření a tím pádem může FV článek využívat energii různých vlnových délek s různou účinností. Účinnost můžeme vypočítat pomocí vztahu,

$$\mu = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{A \cdot E} \quad (1.9)$$

kde:

U_{max} maximální napětí (V)

I_{max} maximální proud (A)

A plocha aktivní části článku (m^2)

E intenzita slunečního záření ($W \cdot m^{-2}$)

1.5.5 Faktor plnění - Fill Factor

Faktor plnění udává poměr mezi maximální výkonem P_{max} a výkonem daným součinem proudu nakrátko I_{SC} a napětí naprázdno U_{OC} . Faktor plnění vypočteme podle rovnice [23],

$$FF = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \cdot 100; [\%] \quad (1.10)$$

kde:

U_{OC} napětí naprázdno (V)

I_{SC} proud nakrátko (A)

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část je věnována výrobě fotovoltaických perovskitových článků, popisu měřicího zařízení Zahner CIMPS, popisu měřících metod, které byly využity pro měření časových změn fotovoltaických článků a vyhodnocení naměřených dat.

2.1 Výroba fotovoltaických článků

Pro měření byly na chemické fakultě vysokého učení technického v Brně vyhotoveny dvě série vzorků. Z těchto dvou sérií byly vybrány 3 vzorky, které měly nejlépe vyhovující výsledky pro stanovení časových změn fotovoltaických článků. Z první série byl vybrán vzorek číslo 1 a ten byl proměřován po dobu čtyř týdnů, z druhé série byly vybrány vzorky číslo 4 a 5. Vzorek číslo 4 byl proměřován taktéž po dobu čtyř týdnů, ale vzorek 5 začal hned po prvním týdnu vykazovat nestálost a proto vůbec nebyl použit.

2.1.1 Substrát a jeho úprava

Pro přípravu vzorků byly použity substráty Ossila S101. Vzorek byl nejprve umístěn do ultrazvukové lázně v $\approx 10\%$ roztoku NaOH, a to na dobu 5 minut, následně opláchnut destilovanou vodou a poté umístěn do ultrazvukové lázně v izopropanolu taktéž na dobu 5 minut, opláchnut ethanolem a nakonec osušen stlačeným vzduchem.

2.1.2 Depozice vrstvy PEDOT:PSS

Byl použit PEDOT – Clevios P VP AI 4083 (Heraeus) – byl filtrován přes PVDF filtr ($0,45\ \mu\text{m}$). Statický Spincoater byl nastaven na 4500 otáček za minutu po dobu 30s. Po nanesení byl substrát umístěn na hotplate, který byl vyhřátý na $120\ ^\circ\text{C}$, a to na dobu minimálně 10s. Následoval přesun do glove-boxu se suchým vzduchem, kde byla cca 15% relativní vlhkost.



Obrázek 2.1 Glove-box na chemické fakultě

2.1.3 Depozice vrstvy PVSK

Pro depozici vrstvy PVSK byl využit prekurzor Ossila I101, který je vhodný pro depozici na vzduchu. Před použitím byl substrát cca 2 h na hotplate, který byl vyhřát na 70 °C, pak jej bylo nutno nechat vychladnout na pokojovou teplotu. Dalším krokem bylo nanesení 30 μ l vytvořeného roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{Cl}_2$ nebo roztoku zakoupeného. Proces nanášení probíhal na dynamickém spincoateru při rychlosti otáčení 4000 otáček za minutu po dobu 30s, čímž bylo dosaženo rovnoměrného rozprostření roztoku a také odstředění roztoku přebytečného. Po procesu nanesení byl substrát umístěn na hotplate vyhřátý na 90 °C, zde byl po dobu 110 minut a poté byl otřen katodový pruh pomocí DMF a následně umístěn po dobu dalších 10 minut na hotplate. Na závěr depozice PVSK opět přesunut do N_2 glove-boxu.



Obrázek 2.2 Čištění katodového pruhu

2.1.4 Depozice vrstvy PCBM

Pro depozici vrstvy PCBM byl použit PC_{60}BM Ossila M111. Roztok pro depozici měl koncentraci ~ 50 mg/ml, roztok byl umístěn na hotplate vyhřátý na teplotu 60 °C a pro zajištění dokonalého rozpuštění, následně ochlazen na pokojovou teplotu. 20 μ l roztoku bylo nanášeno pomocí dynamického spincoateru, který měl konečnou rychlost 1000 otáček za minutu a tento rotující pohyb probíhal po dobu 40s.



Obrázek 2.3 Spincoater se skličkem

2.1.5 Napaření elektrody

Pro vytvoření elektrod je nejprve napařeno ~5 nm Ca následně ~130 nm Al.

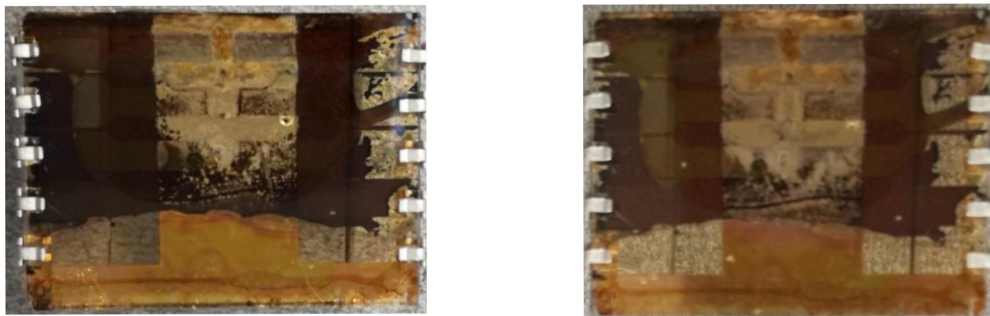


Obrázek 2.4 Napařovací aparatura

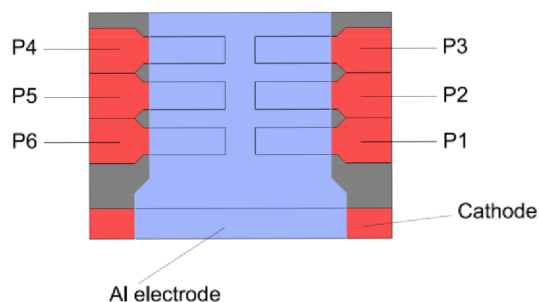
2.1.6 Opouzdření - enkapsulace

Opouzdření bylo provedeno epoxidovou pryskyřicí Ossila E132 a vytvrzeno pomocí UV záření po dobu 20 minut.

2.1.7 Výsledné vzorky pro měření



Obrázek 2.5 Vlevo vzorek číslo 4 ihned po výrobě, vpravo již po jednom týdnu od výroby



Obrázek 2.6 Model fotovoltaického článku s označením jednotlivých elektrod

2.2 Popis měřicího zařízení Zahner CIMPS

Měřicí zařízení Zahner CIMPS slouží pro měření dynamickými a statickými metodami fotocitlivých materiálů a je využíván hlavně pro měření fotovoltaických článků. Z dynamických metod se využívá pro měření intenzity modulovaného fotonapětí a ftoproudu. Lze také měřit statické vlastnosti, a to například závislost napětí nebo proudu na intenzitě osvětlení, zatěžovací charakteristiky, impedanční spektroskopii a také závislost ftoproudu na měnící se vlnové délce světla, které dopadá na vzorek. Zařízení má několik modulů .

2.2.1 Potenciostatický modul Zahner PP211

Potenciostatický modul Zahner PP211, který ovládá zdroj světelného záření. Tento modul je nezbytný pro ovládání jednotlivých světelných zdrojů. Jednotlivé světelné zdroje jsou výrobcem dodávány s kalibračními konstantami. Každý ze zdrojů lze nastavovat dvěma způsoby, a to buď regulací napětí přivedeného ze zdroje napětí, nebo zadáním požadované intenzity osvětlení. Ta je následně přepočtena pomocí dodávaných konstant na požadované napětí. Nastavená intenzita osvětlení je měřena pomocí zpětnovazebně zapojené fotodiody. Modul PP211 umožňuje přidat k stejnosměrné složce napětí nebo proudu složku střídavou s přednastavenou frekvencí sinusového průběhu.

2.2.2 Potenciostat Zahner IM6

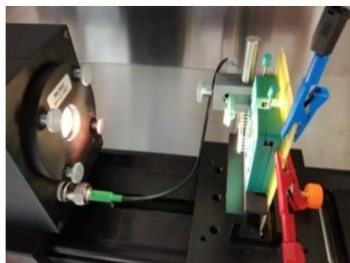
Potenciostat Zahner IM6 je připojen přímo na měřený vzorek. Tento modul měří průběžně napětí a proud a je schopný nastavit na vzorku požadované napětí a proud a to udržovat na této hodnotě. Modul IM6 umožňuje na vzorek přivést střídavou složku napětí nebo proudu s přednastavenou frekvencí sinusového průběhu [24].



Obrázek 2.7 Měřicí zařízení Zahner CIMPS

2.2.3 Světelné zdroje

Pro měření byly využity 2 světelné zdroje. Širokopásmový zdroj s označením WLR02, který svítí bílou barvou, byl použit pro simulaci venkovního osvětlení. Tento zdroj měl zapojen sensor pro měření intenzity dopadajícího světelného záření. Byly jím měřeny voltampérové charakteristiky, statické měření, dynamické měření cimps, cimvs a elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).



Obrázek 2.8 Světelný zdroj WLR02

Druhý zdroj je regulovatelný, monochromatický s označením TLS03, který disponuje dvaceti diskretními vlnovými délkami a také možností spojitého ladění, ale s nižší přesností. Disponuje třemi režimy, širokopásmovým, kontinuálním a smíšeným. Pro naše měření byl používán smíšený režim, který je kombinací širokopásmového a kontinuálního modu. Mimo jednobarevný rozsah jsou použity diskretní LED určité vlnové délky. V rámci rozsahu monochromátoru je naskenována vlnová délka, která je definována v uživatelském prostředí. Kvůli číselnému postupu kombinace obou částí spektra se doporučuje nastavení rozlišení vlnové délky přibližně 10-20 nm, my jsme zvolili rozlišení 10 nm.



Obrázek 2.9 Světelný zdroj TLS03

Při měření je vzorek umístěn v hliníkové komoře, která izoluje okolní světlo. Je upevněn v patici ve svislé poloze proti světelnému zdroji ve vzdálenosti, která je stanovena výrobcem měřícího zařízení, a na kontakty jsou připevněny měřící elektrody [24].

Tabulka 2.1 Základní parametry použitých světelných zdrojů

Zdroj	Vlnová délka	Pásmo	Maximální intenzita
	nm	nm	$W \cdot m^{-2}$
WLR02	608	104	420
TLS03	365 - 1020	15 (410 – 720) 10 – 60 (ostatní)	závisí na konkrétní vlnové délce

2.3 Popis měřících metod systému Zahner Cimps

Tento měřící systém je zaměřen na měření dynamických foto-elektrických vlastností. Automaticky porovnává nastavenou hodnotu a snímanou intenzitu a eliminuje vliv nelinearity, stárnutí a teplotního posunu. Dále umožňuje přímou kalibraci světelného zdroje v jednotkách intenzity ($W \cdot m^{-2}$)

Lze jím měřit například intenzitu modulované fotoproudové spektroskopie IMPS (Intensity Modulated Photo Spectroscopy), kdy se jedná o měření přenosové funkce mezi modulovanou intenzitou světla a generovaným střídavým proudem. Dále pak intenzitu modulované fotovoltaické spektroskopie, IMVS (Intensity modulated photovoltage spectroscopy). Jedná se o měření přenosové funkce mezi modulovanou intenzitou světla a generovaným střídavým napětím. Dále je tento systém schopen měřit elektrochemickou impedanční spektroskopii, extrakci náboje, a jeho funkce jsou rozšířené o měření maximálního výkonu, účinnosti a faktoru plnění.

Měřící systém Zahner Cimps používá širokopásmový bílý světelný zdroj LED TLS03. Používá monochromatické pole LED s vnitřním monochromátorem. Pokrývá rozsah 370 až 1010 nm (minimální), 365 až 1020 nm (typické) [24].

2.3.1 Měření IPCE

Jedná se o jednu z hlavních aplikací CIMPS, při které probíhá měření účinnosti přeměny fotonů vzhledem k vlnové délce záření. Využívá se k měření degračních vlastností. V případě fotovoltaických článků probíhá měření v rozsahu vlnových délek od 290 až 1020 nm, tyto hodnoty jsou reprezentativní pro nejvíce užitečné rozmezí slunečního světla [24].

Účinnost fotoprodu H_{IP} , lze vypočítat podle rovnice 3.1.

$$H_{IP}(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{E \cdot A_{cell}}; [A \cdot W^{-1}] \quad (2.1)$$

kde:

I	proud článku	(A)
E	intenzita záření	($W \cdot m^{-2}$)
A^{cell}	Plocha článku	(m)

Účinnost přeměny fotonů IPCE, lze vypočíst podle rovnice 3.2.

$$IPCE(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{E \cdot A_{cell} \cdot \lambda} \cdot \frac{h \cdot c}{q_e} \cdot 100; [\%] \quad (2.2)$$

kde:

h planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$) ($J \cdot s^{-1}$)

c rychlost světla ($3 \cdot 10^8$) ($m \cdot s^{-1}$)

q_e elementární náboj ($1,602 \cdot 10^{-19}$) (C)

2.3.2 Měření IMVS

Měření fotonapřevové spektroskopie modulované intenzitou osvětlení poskytuje dodatečné informace o vnitřních dynamických vlastnostech článků. Údaje IMVS odpovídají údajům hodnoty funkce přenosu, H_{IMV} , mezi hodnotou modulované intenzity světla a měřeným střídavým potenciálem článků, při napětí naprázdno, tedy při otevřeném obvodu platí,

$$H_{IMVS} = \frac{\Delta V}{\Delta \Phi} \cdot e^{(i \cdot \varphi)} \quad (2.3)$$

kde:

H_{IMVS} přenosová funkce

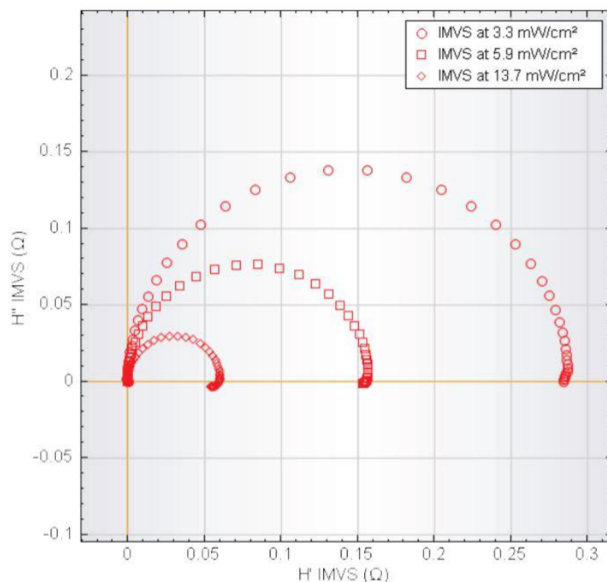
ΔV odchylka napětí článku (V)

$\Delta \Phi$ změna fotonového toku (s^{-1})

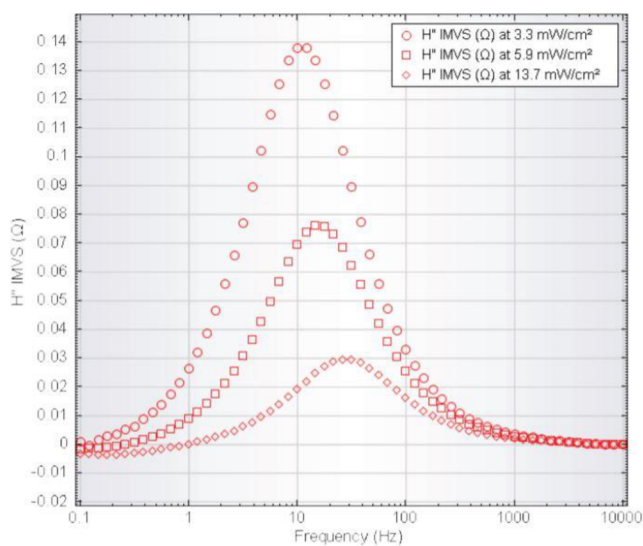
φ fázový úhel ($^\circ$)

Měření IMVS poskytuje informaci o životním čase elektronů a o dynamické rekombinaci elektron – díra, při podmínkách otevřeného obvodu.

Pokud se zvyšuje intenzita osvětlení, tak se rádius půlkruhu snižuje. Frekvence odpovídající minimu v komplexní rovině se zvyšuje s rostoucí intenzitou světla, což naznačuje, že životnost elektronů klesá. Proto je rekombinace elektronů výraznější při vysokých intenzitách osvětlení. Tento jev lze vidět na obrázku 3.1. a 3.2.



Obrázek 2.10 Měření IMVS při 627 nm, pro tři různé intenzity osvětlení [25]



Obrázek 2.11 Charakteristika imaginární složky IMVS na frekvenci, pro tři různé intenzity osvětlení [25]

2.3.3 Měření IMPS

Měření fotoproudové spektroskopie modulované intenzitou osvětlení taktéž poskytuje dodatečné informace o vnitřních dynamických vlastnostech článků. Údaje IMPS odpovídají údajům hodnoty funkce přenosu, H_{IMPS} , mezi hodnotou modulované intenzity světla a měřeným střídavým proudem článků, při proudu nakrátko, tedy při zkratu platí,

$$H_{IMPS} = \frac{\Delta i}{\Delta \Phi} \cdot e^{(i \cdot \varphi)} \quad (2.4)$$

kde:

H_{IMPS} přenosová funkce

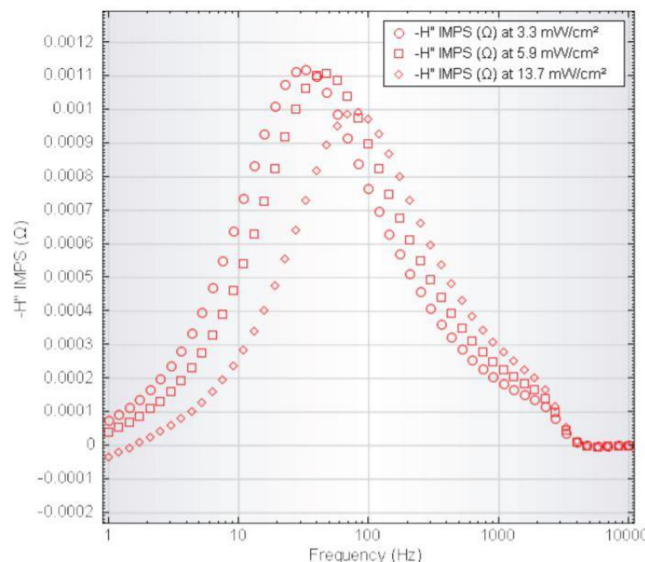
Δi odchylka proudu článku (A)

$\Delta \Phi$ změna fotonového toku (s^{-1})

φ fázový úhel ($^{\circ}$)

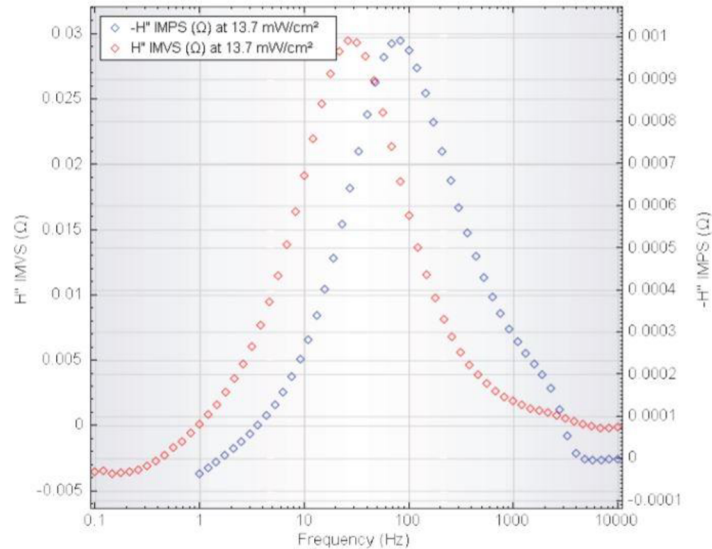
Měření IMPS také poskytuje informaci o délce života elektronů a o dynamické rekombinaci elektron – díra i o přestupu nosičů náboje.

Hodnoty sledované z měření IMPS jsou podobné jako u IMVS. Při vysokých frekvencích se modulovaný fotoproud blíží k nule, což naznačuje, že frekvence modulace je rychlejší, než relaxace nosičů náboje, která je způsobena přechodem ke kontaktům a zpět k reakci. Z obrázku 3.3, lze tedy vyvodit závěr, že pokud intenzita osvětlení roste, tak se doba života elektronů snižuje.



Obrázek 2.12 Charakteristika imaginární složky IMPS na frekvenci, pro tři různé intenzity osvětlení [25]

Porovnáním hodnot charakteristických kmitočtů z IMVS a IMPS se ukazuje, že životnost elektronů je větší v podmínkách otevřeného obvodu ve srovnání s obvodem ve zkratu, viz obrázek 3.4 [25].



Obrázek 2.13 Porovnání charakteristik imaginární složky IMVP a IMPS na frekvenci, pro intenzitu osvětlení $13,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ [25]

2.3.4 Elektro impedanční spektroskopie - EIS

Jedná se o experimentální techniku pro výzkum objemových a mezifázových elektrických vlastností různých druhů pevných nebo kapalných materiálů. Metoda je založena na průchodu systému napětovým signálem sinusového tvaru o malé amplitudě a následným měřením komplexní impedance v závislosti na frekvenci. Systém se obvykle proměřuje v širokém rozsahu frekvencí, aby se zaznamenaly jak rychlé (přenos náboje), tak pomalé (difuzní děje) elektrodové děje.

Doporučuje se začít měření od vyšších frekvencí k nižším, protože některé systémy jsou omezeně stabilní. Frekvence se pohybují od 1 MHz do 0,1 mHz. Podmínkou správného měření je zvolení vhodné amplitudy. Příliš vysoká hodnota amplitudy může způsobit nevratné změny v materiálu. Nízká amplituda může být zkreslena šumem. Pro získání impedančního spektra je možné využít dvě metody.

Potenciostatická

Častěji aplikovaná metoda, kdy se na pracovní elektrodu přivádí konstantní potenciál se superponovaným napětím o určité amplitudě. Potenciál se volí nebo se využívá potenciálu proudově nezatížené elektrody. Frekvence střídavého napětí se při měření mění v čase. Vkládání frekvencí je buď singl-sine (postupné) nebo multi-sine (více najednou). Výhodou singl – sine jsou přesnější hodnoty a možnost měření při vyšších frekvencích. Nevýhodou jsou delší měřicí časy. Multi-sine je rychlejší metoda, ale frekvenčně omezená. Separace jednotlivých signálů je prováděna Fourierovou transformací. Měří se střídavá složka proudové odezvy [26].

Galvanostatická metoda


Méně využívaná metoda. Princip je opačný jako u potenciostatické metody. Na pracovní elektrodu je přiváděn konstantní stejnosměrný proud se superponovaným střídavým proudem o malé amplitudě. Měří se střídavá složka napětí. Pro zobrazení impedančního spektra se využívá dvou typů diagramů.

- Nyquistův diagram – vynáší se imaginární složka impedance oproti reálné složce impedance.
- Bodého diagram – vynáší se absolutní hodnota impedance a fázového posunu oproti frekvenci [26].

2.4 Výsledky měření

Tato část práce obsahuje zhodnocení výsledků měření a grafické znázornění naměřených hodnot. Byly proměřeny dva vzorky perovskitových fotovoltaických článků, u každého z nich 6 elektrod, všemi výše popsányi metodami, které byly zvoleny pro vyhodnocení časových změn vlastností perovskitových fotovoltaických článků. Data, která byla použita pro grafické vyhodnocení, jsou pouze z vybraných vzorků, ostatní data jsou přiložena jako soubor excel.

Tabulka 2.2 Vysvětlivky k legendám v grafech

1. Číslo elektrody je vždy uvedeno za písmenem „p“.

2. Legenda vždy obsahuje informaci, ve kterém týdnu měření proběhlo.
3. U některých grafických závislostí informuje legenda o napětí, které bylo nastaveno a drženo na článku po celou dobu měření.
4. Detailní informace ke každé grafické závislosti jsou uvedeny pod grafem.

2.4.1 Voltampérová charakteristika

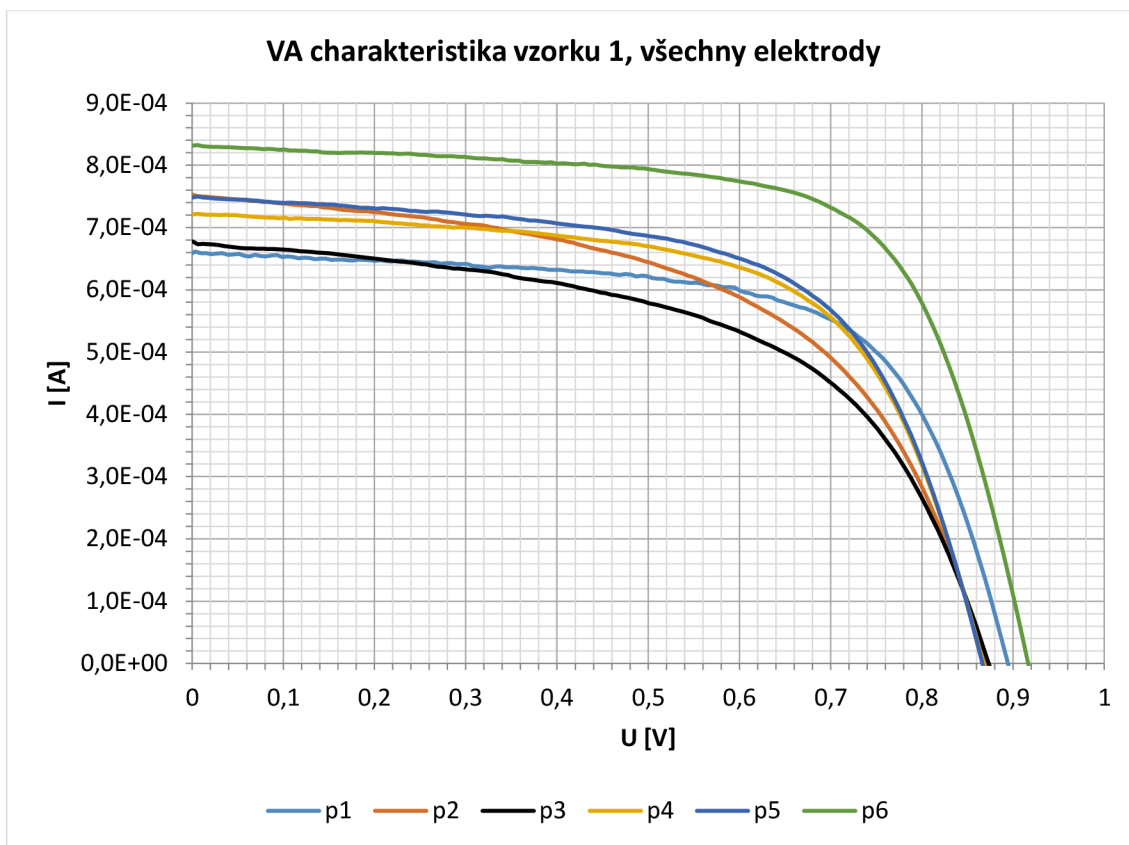
Voltampérová charakteristika znázorňuje závislost proudu na napětí. Charakteristika začíná v bodě U_{OC} tedy napětí naprázdno, které určuje velikost napětí na svorkách bez připojené zátěže. Jedná se o maximální možné napětí na článku. Charakteristika končí v bodě I_{SC} tedy proud nakrátko, který určuje nejvyšší možný protékající proud článkem.

Na charakteristice se nachází také pracovní bod, který je závislý na vlastnostech odběru proudu a napětí a také na teplotě. Je snaha, aby poloha pracovního bodu byla shodná s polohou maximálního výkonu MPP (Maximal Power Point), ve kterém je článek schopen dodávat největší výkon. Pro měření byly nastaveny hodnoty programu na základě manuálu dodávaného s měřicím zařízením. Zdroj byl nastaven na intenzitu záření o hodnotě $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ a rychlost skenování na $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

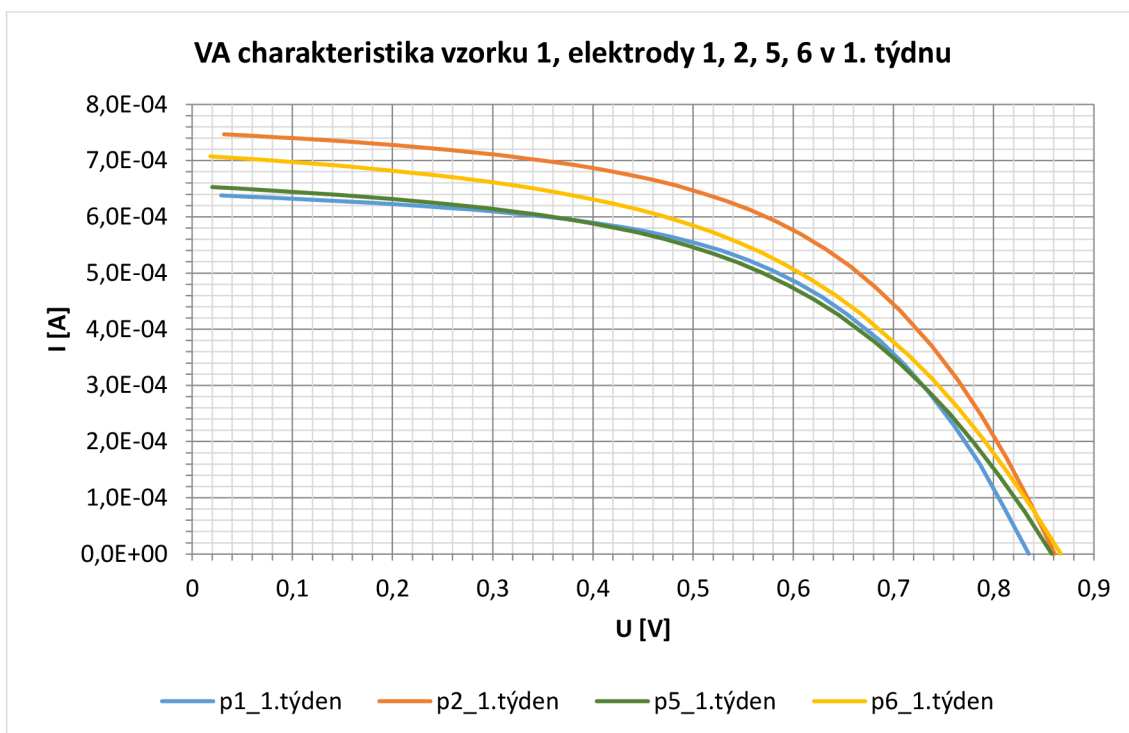
Tabulka 2.3 Příklad naměřených hodnot VA a výpočet poklesu uvedených hodnot mezi 1. a 4. týdnem

vzorek 1, elektroda 1	U_{OC} [V]	I_{SC} [μA]	P_{MAX} [μA]	U_{MAX} [V]	I_{MAX} [μA]	FILL FACTOR
1. týden	0,835	-640	292,7	0,587	-498,8	0,548
2.týden	0,844	-653,7	278,3	0,574	-484,9	0,504
3.týden	0,818	-690,4	280	0,55	-509,4	0,496
4.týden	0,818	-701,9	281,1	0,549	-511,5	0,49
pokles mezi 1. a 4. týdnem [%]	2,04	9,67	3,96	6,47	2,55	10,58

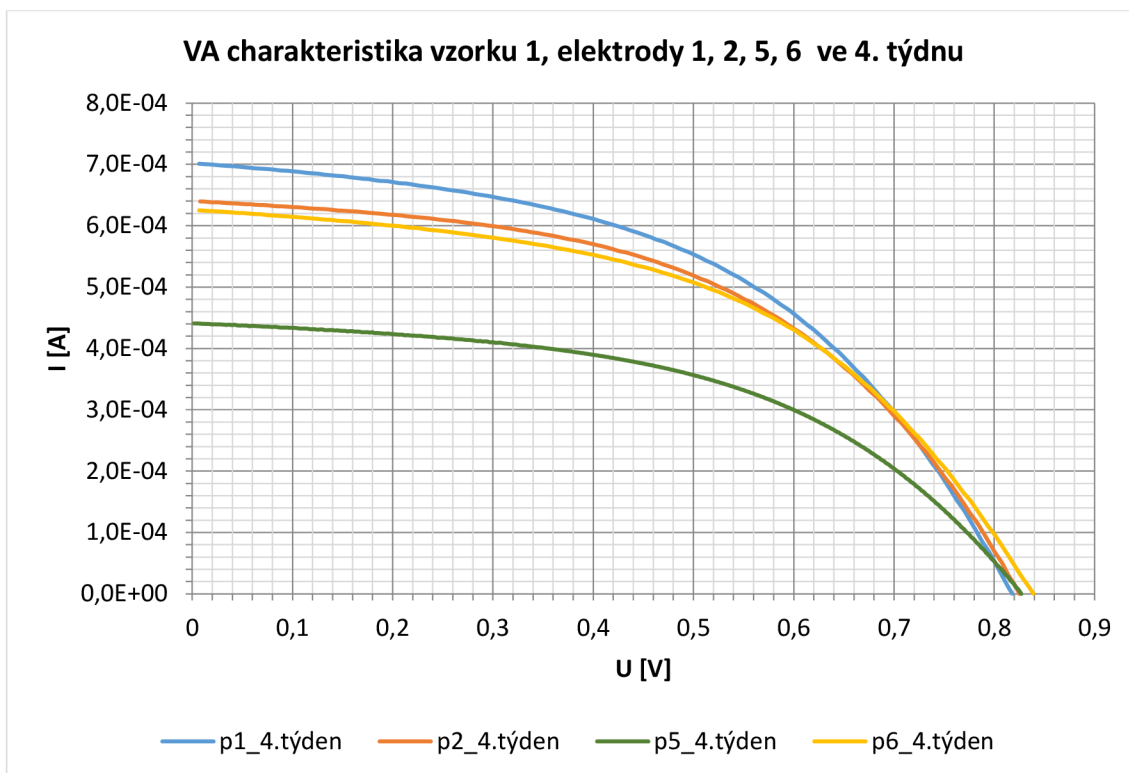
V uvedených grafech VA charakteristik jsou znázorněna měření s týdenním odstupem. Pro znázornění byl vybrán vzorek 1 a vzorek 4. Následně byly proměřeny všechny elektrody ihned po výrobě a následně u obou vzorků elektrody 1, 2, 5, 6 s týdenním odstupem mezi jednotlivými měřeními. Uvedena jsou pouze grafická data, která mají vypovídající hodnotu, ostatní nebyla použita z důvodu kolísání hodnot.



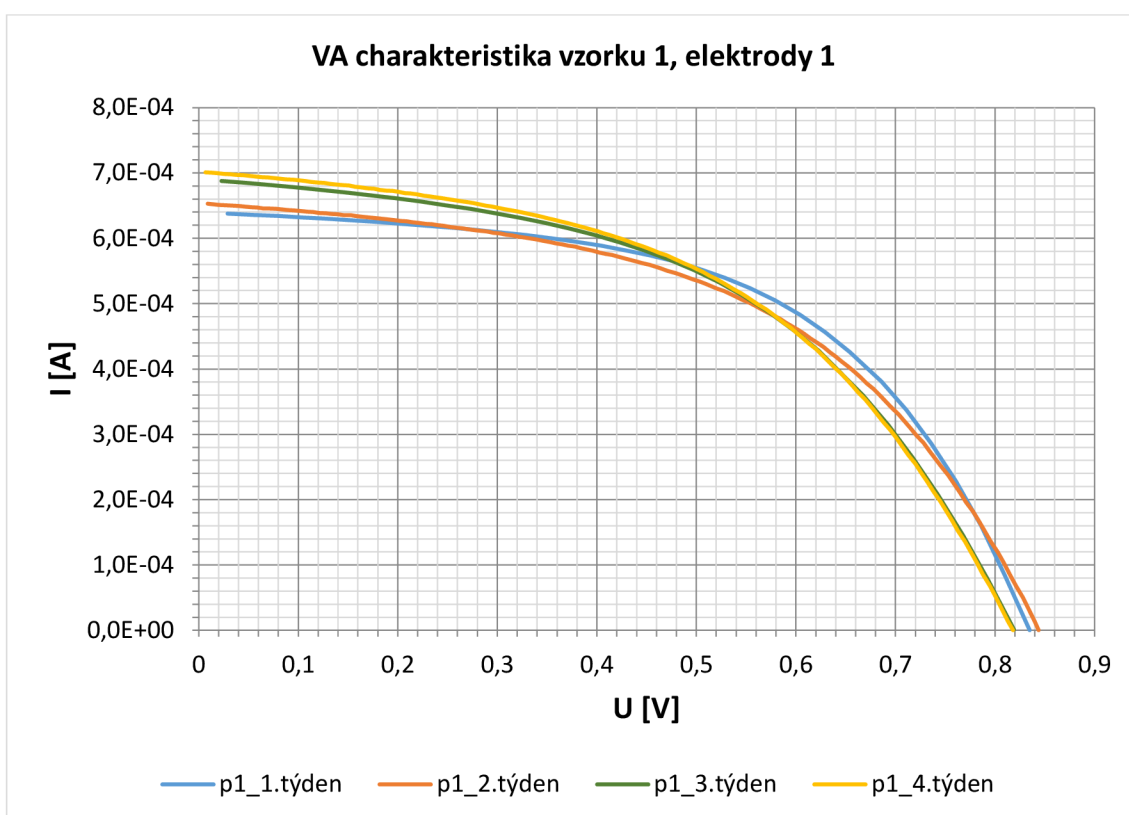
Obrázek 2.14 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, všech elektrod ihned po výrobě



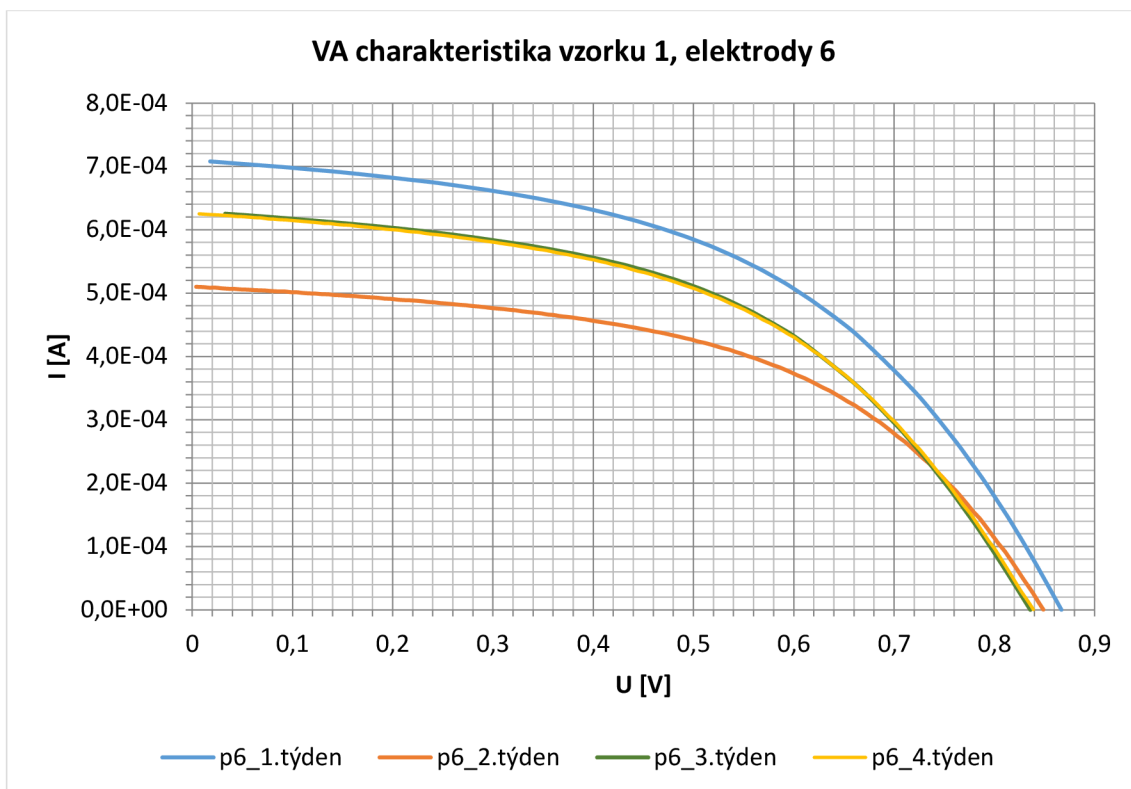
Obrázek 2.15 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrod 1, 2, 5, 6, v prvním týdnu měření



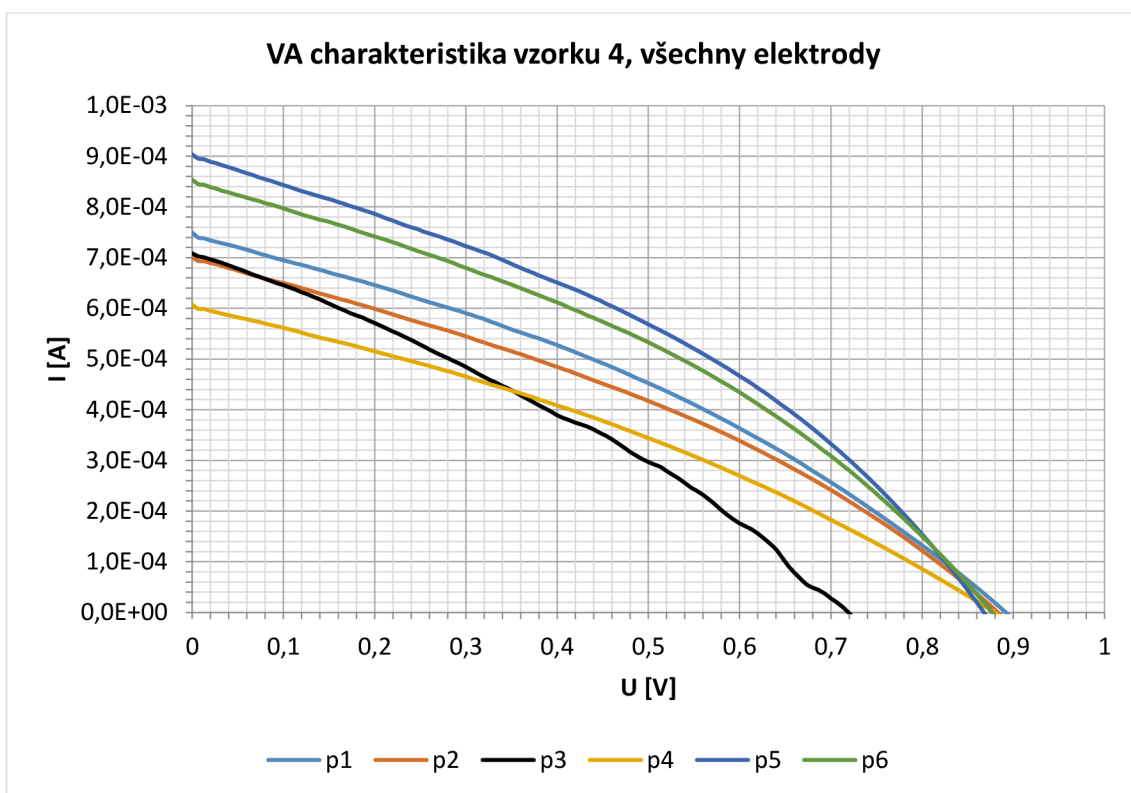
Obrázek 2.16 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrod 1, 2, 5, 6, ve čtvrtém týdnu měření



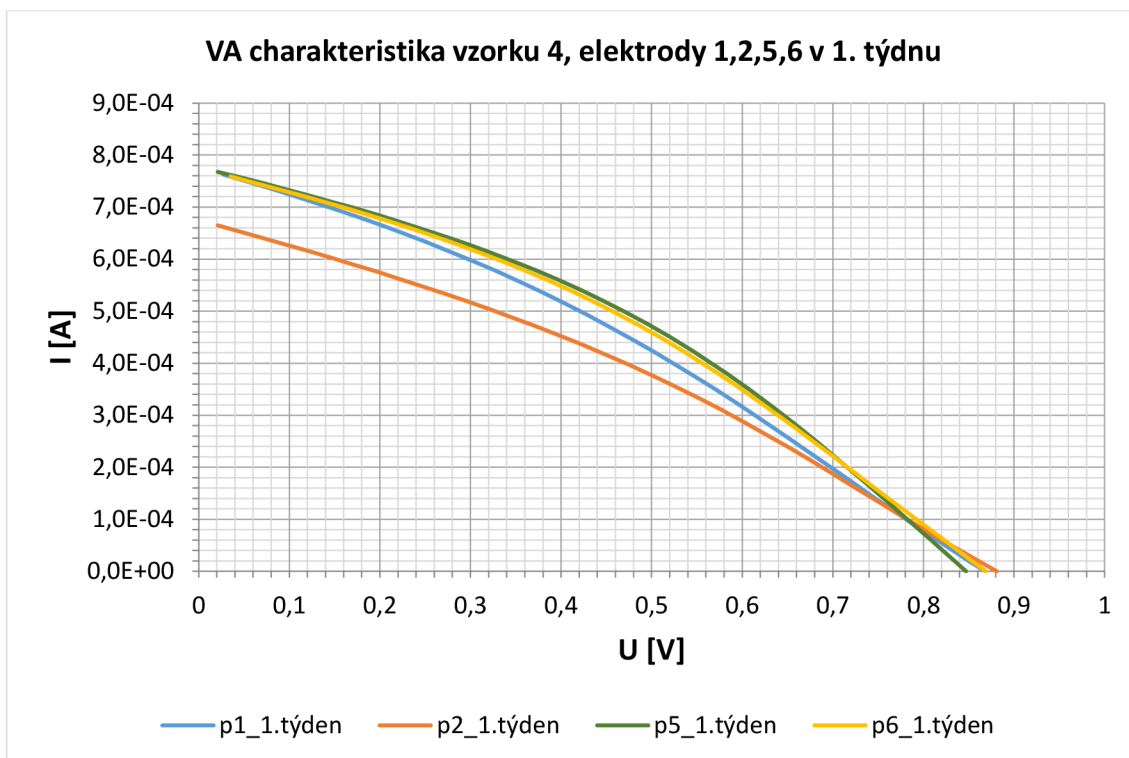
Obrázek 2.17 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrody 1, v jednotlivých týdnech



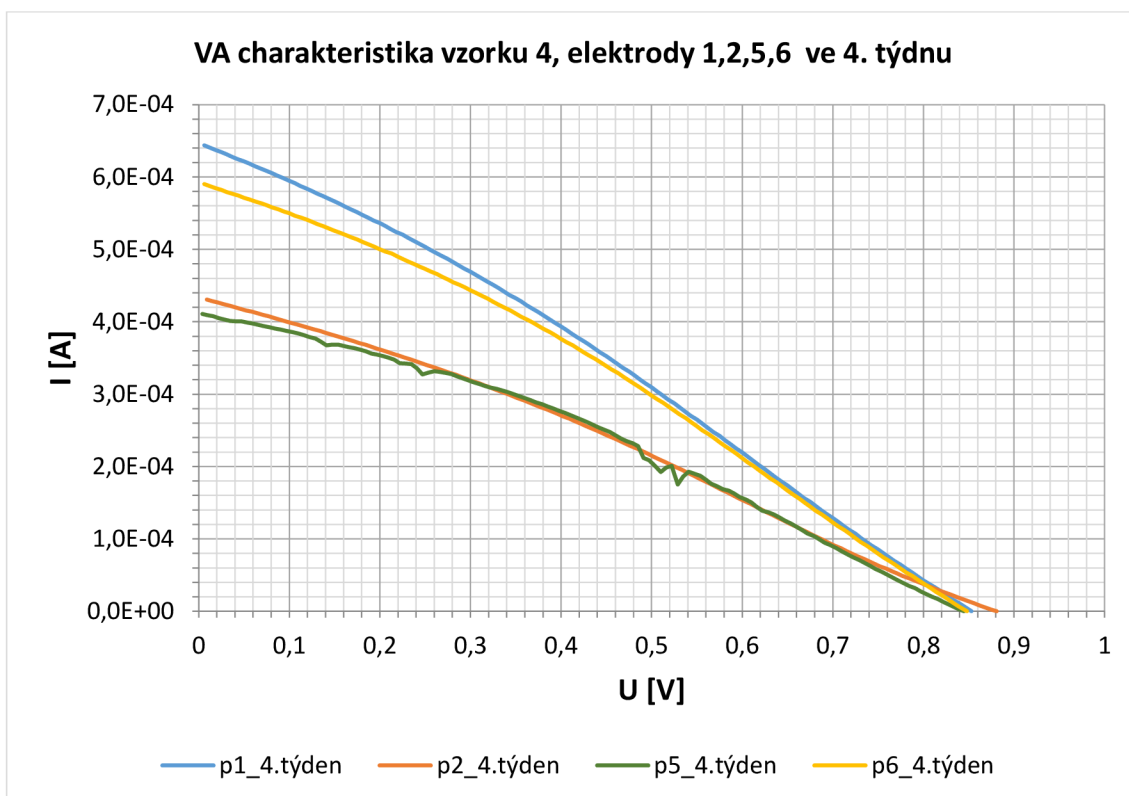
Obrázek 2.18 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrody 6, v jednotlivých týdnech



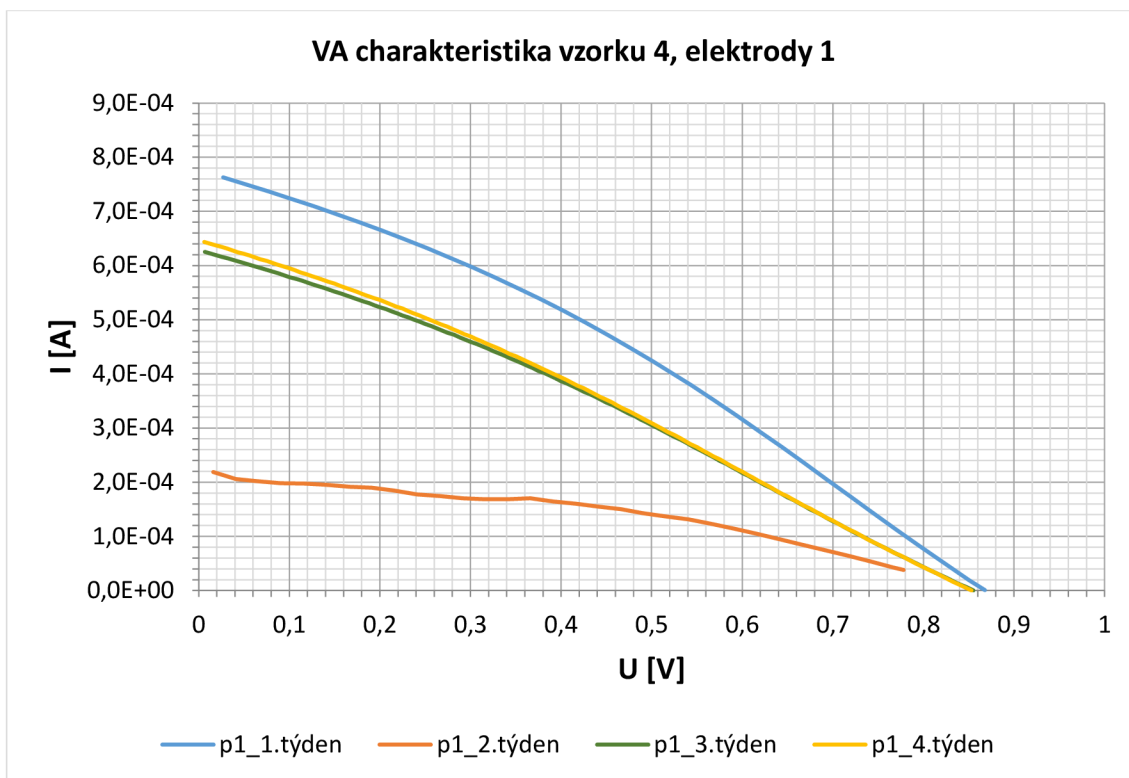
Obrázek 2.19 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, všech elektrod ihned po výrobě



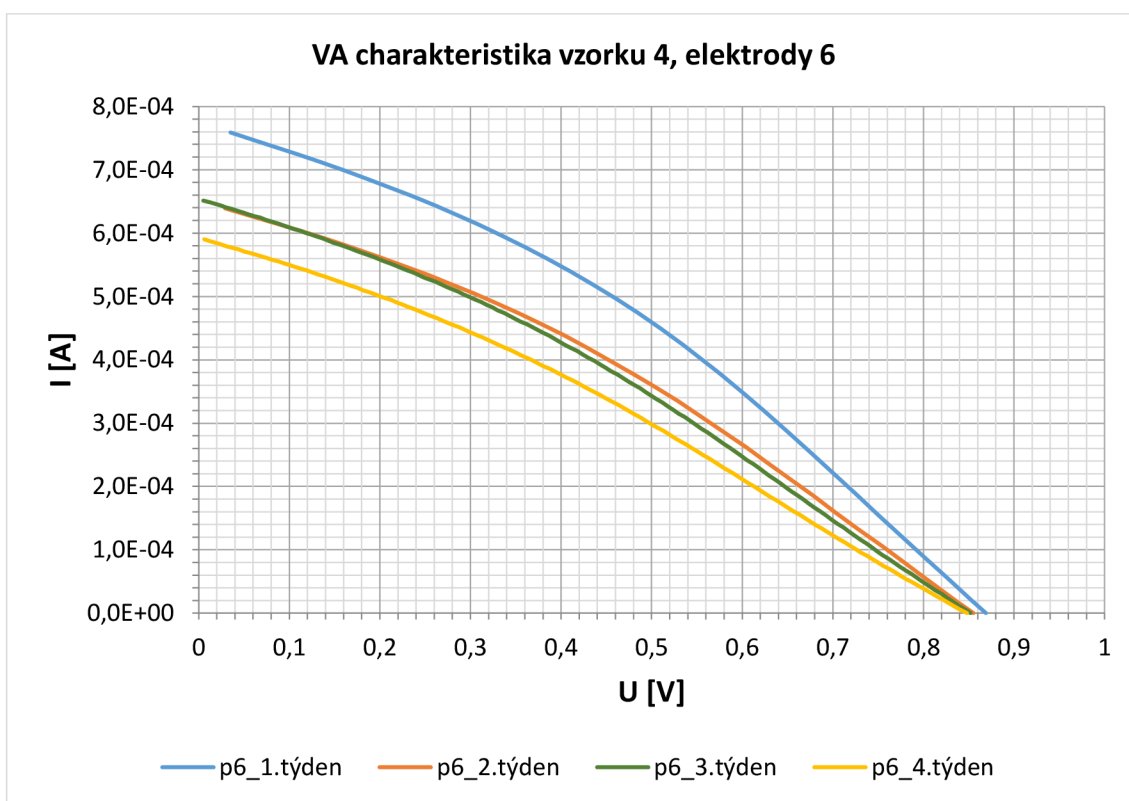
Obrázek 2.20 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrod 1, 2, 5, 6, v prvním týdnu měření



Obrázek 2.21 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrod 1, 2, 5, 6, ve čtvrtém týdnu měření



Obrázek 2.22 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrody 1, v jednotlivých týdnech



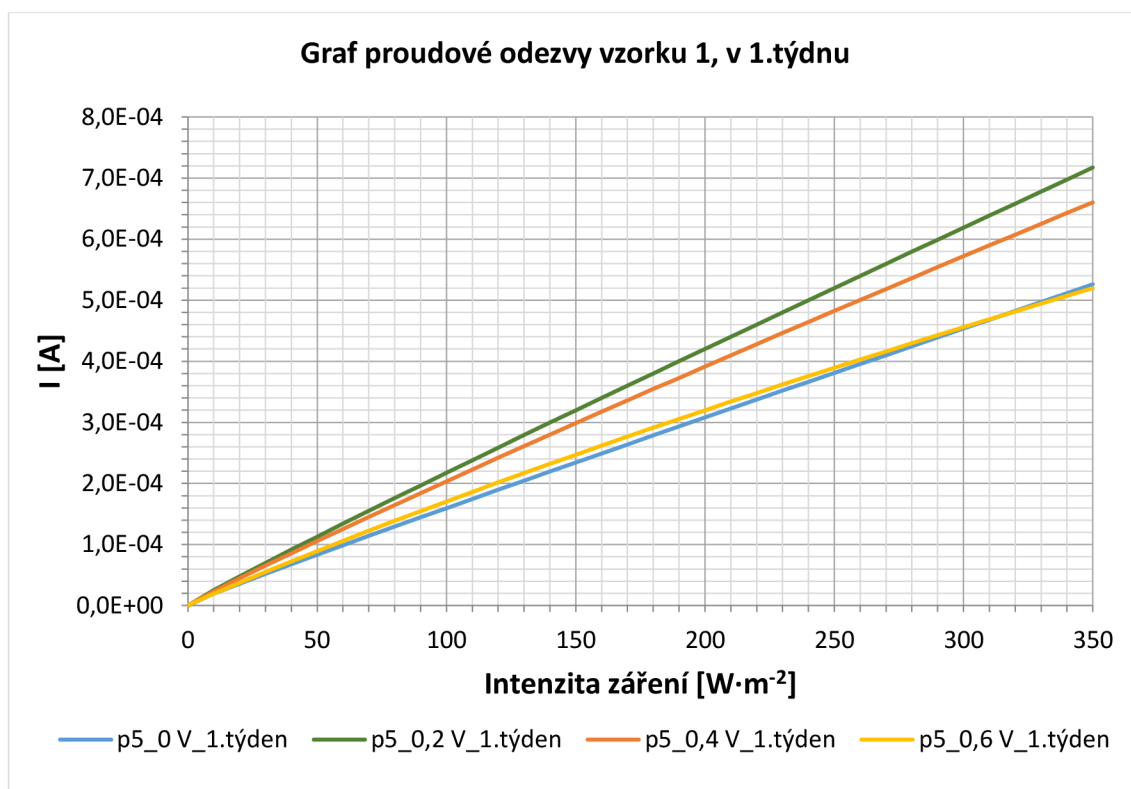
Obrázek 2.23 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrody 6, v jednotlivých týdnech

Z voltampérových charakteristik lze konstatovat, že rozdíly proudu v závislosti na napětí se u jednotlivých elektrod během celého měření liší. Z tabulky 2.3 je patrné, že procentuální pokles u většiny měřených veličin nepřekročil 10 %, pouze proud nakrátko a FILL FACTOR se přiblížil k hranici poklesu 10 %.

Z jednotlivých grafů lze vidět, že u vzorku 1 elektrody 1 není v čase pokles markantní. U vzorku 1 elektrody 6 došlo ve druhém týdnu k poklesu a ve třetím k následnému nárůstu hodnot, a ty zůstaly téměř na stejné hodnotě i při měření ve čtvrtém týdnu. U vzorku 4, to je přesně opačně, elektroda 1 vykázala ve druhém týdnu značný pokles a během třetího a čtvrtého týdne hodnoty vzrostly a po oba týdnu zůstaly téměř shodné. U elektrody 6 došlo také k mírnému poklesu. Ve čtvrtém týdnu vykazovaly obě elektrody téměř totožné hodnoty.

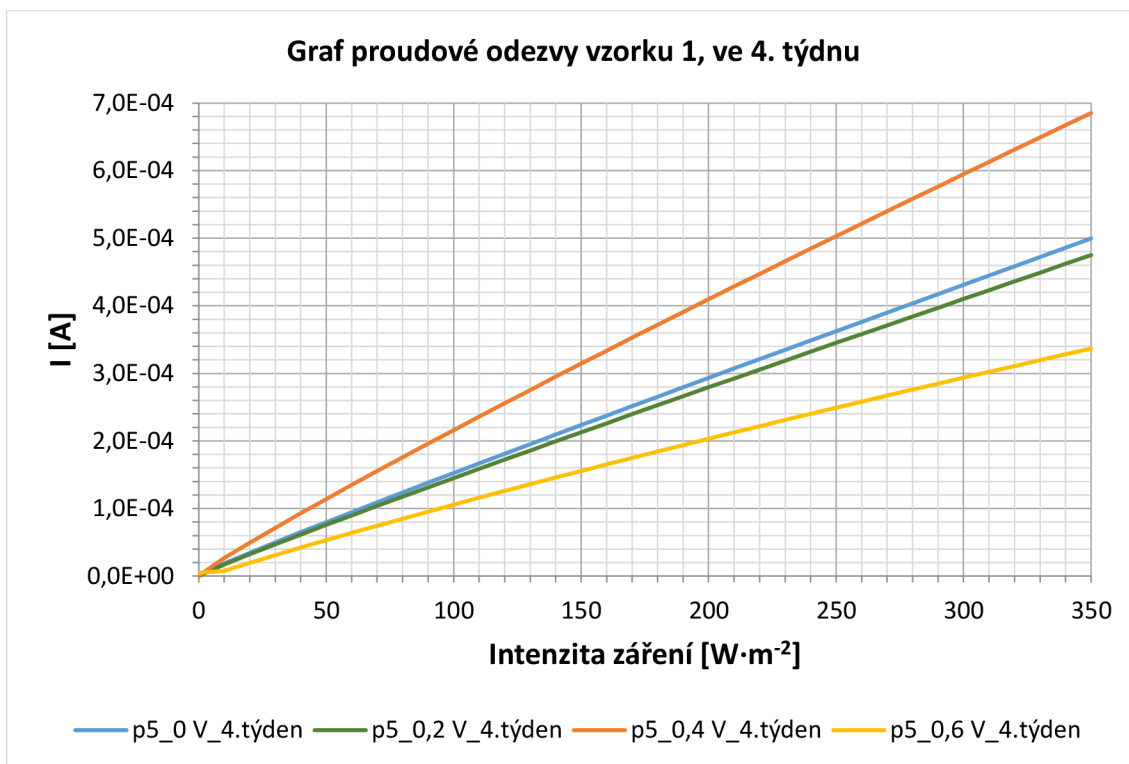
2.4.2 Statické měření

Tato metoda umožňuje určit závislost generace proudu při změně intenzity záření, jedná se tedy o proudovou odezvu v závislosti na intenzitě záření. Postupným zvyšováním intenzity záření dochází ke generaci vyšších proudů. Při měření umožňuje prostředí zvolit požadovaný krok a rozsah v závislosti na použitém světelném zdroji, který má vždy horní omezení intenzity záření. Při měření byl zvolen rozsah 0 až $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ a krok $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. U měření se také nastavovalo napětí na článku, kdy byl zvolen rozsah 0 – 0,8 V s krokem 0,2 V. U vzorku číslo 1 byla zvolena elektroda číslo 5 a u vzorku 4, byla zvolena elektroda číslo 1.

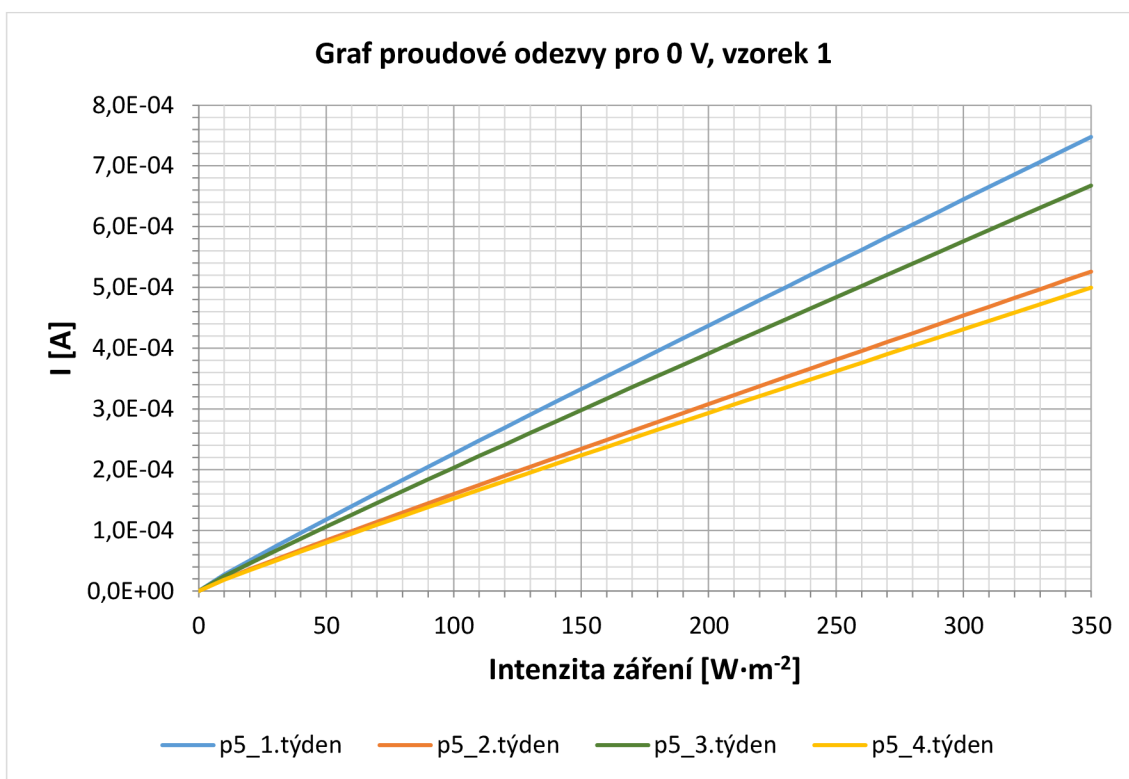


Obrázek 2.24 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, v prvním týdnu, vzorek 1, elektroda 5

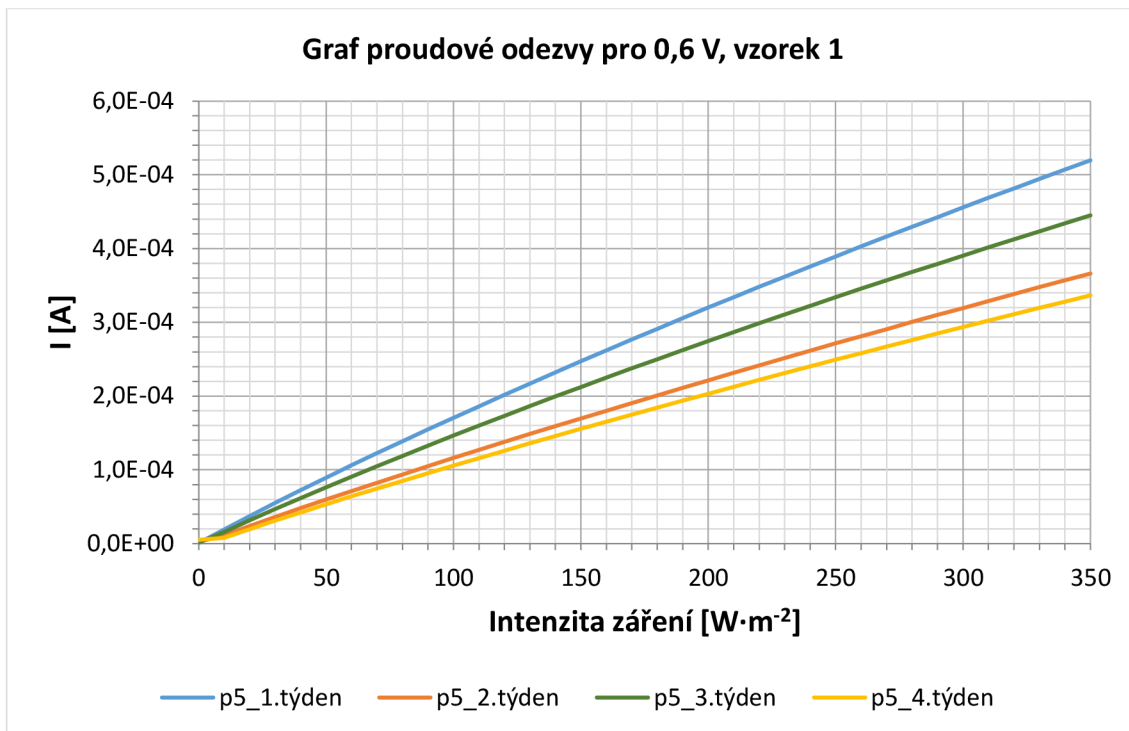
Z grafu vzorku 1, elektrody 5 v prvním týdnu je patrné, že při různých hodnotách napětí na článku se průběhy liší. Je zajímavé, že při napětí na článku 0 V a 0,6 V jsou hodnoty téměř shodné i když při napětí 0 V by měly být z fyzikálního hlediska nejvyšší, protože článek není zatížen. Lze ale vidět, že při zatížení 0,2 V, 0,4 V a 0,6 V jsou závislosti seřazeny sestupně, tedy čím menší zatížení, tím větší proud.



Obrázek 2.25 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, ve čtvrtém týdnu, vzorek 1, elektroda 5



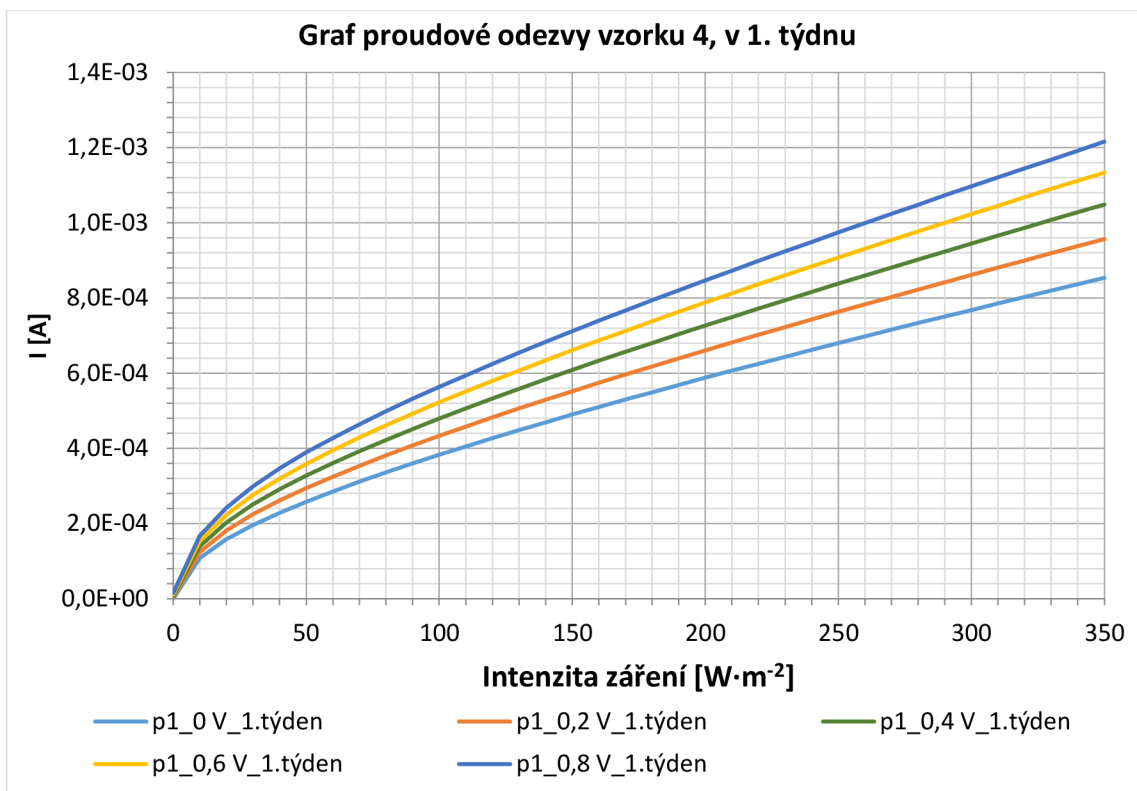
Obrázek 2.26 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 1, elektroda 5



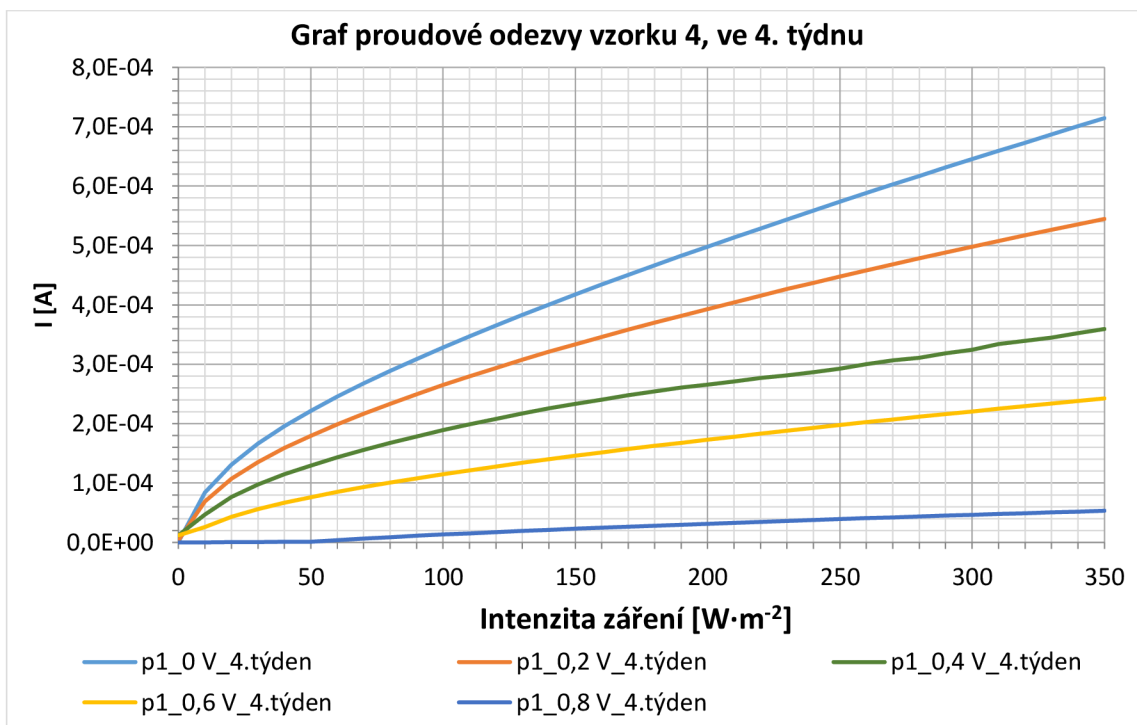
Obrázek 2.27 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,6 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 1, elektroda 5

Z grafu vzorku 1, elektrody 5, ve čtvrtém týdnu pro rozdílné hodnoty zatížení, lze vidět, že při napětí 0 V a 0,2 V je průběh téměř totožný. Naopak při napětí 0,4 V je křivka nad těmito hodnotami a při napětí 0,6 V zase pod těmito hodnotami. Důvod tohoto jevu nelze přesně určit a vzorek by musel být podroben dalšímu měření.

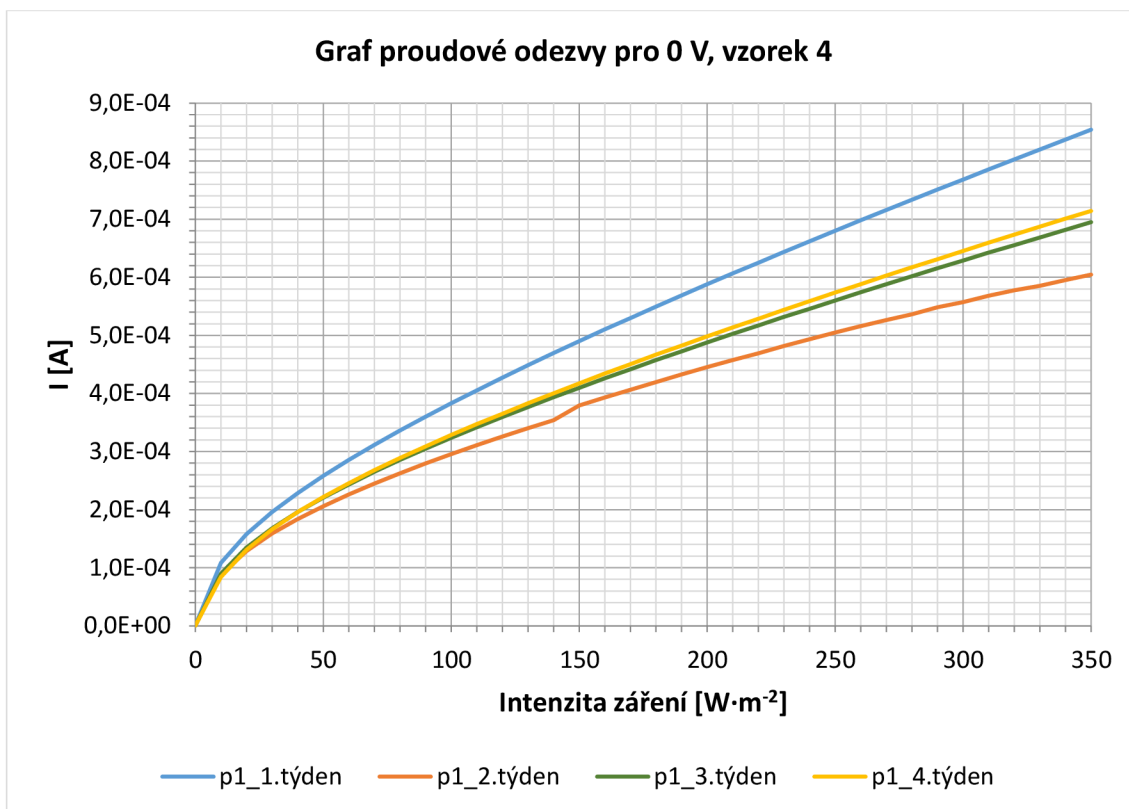
V závislostech pro nezatížený článek a článek zatížený 0,6 V lze vidět, že křivky pro jednotlivé týdny jsou seřazeny totožně, ale u nezatíženého vzorku dosahují při zvolené maximální intenzitě záření $350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ve všech týdnech cca o 150 mA vyšších hodnot.



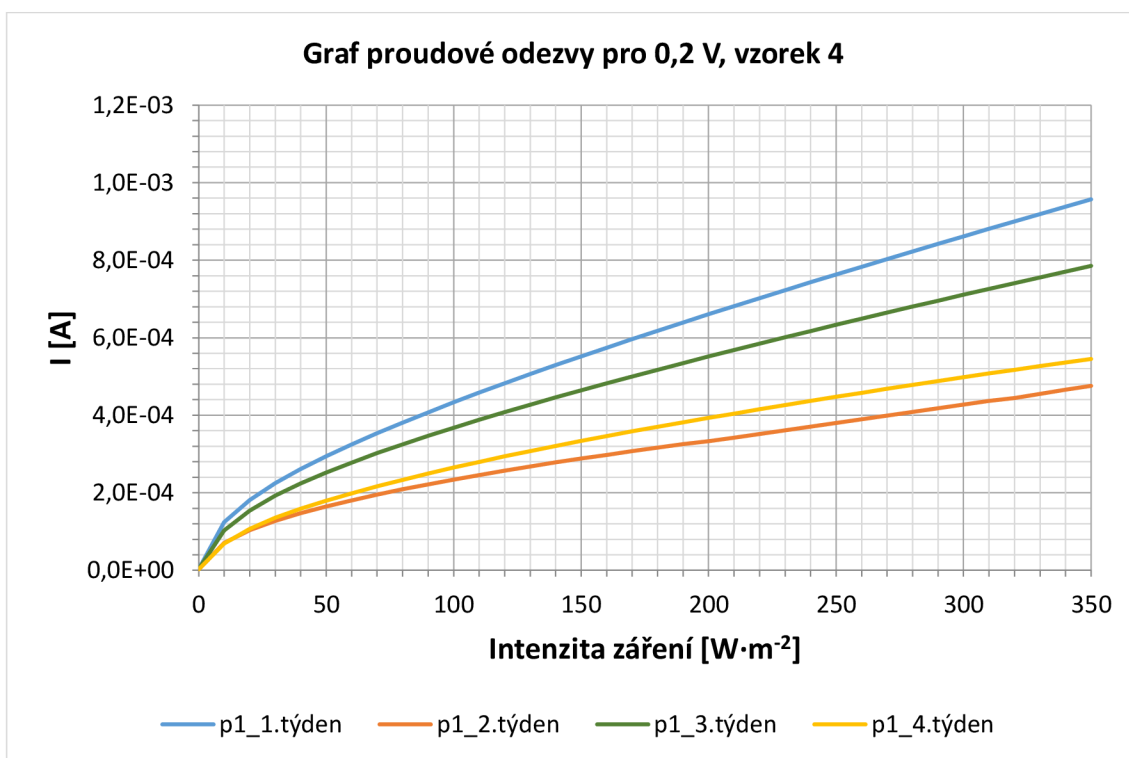
Obrázek 2.28 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, v prvním týdnu, vzorek 4, elektroda 1



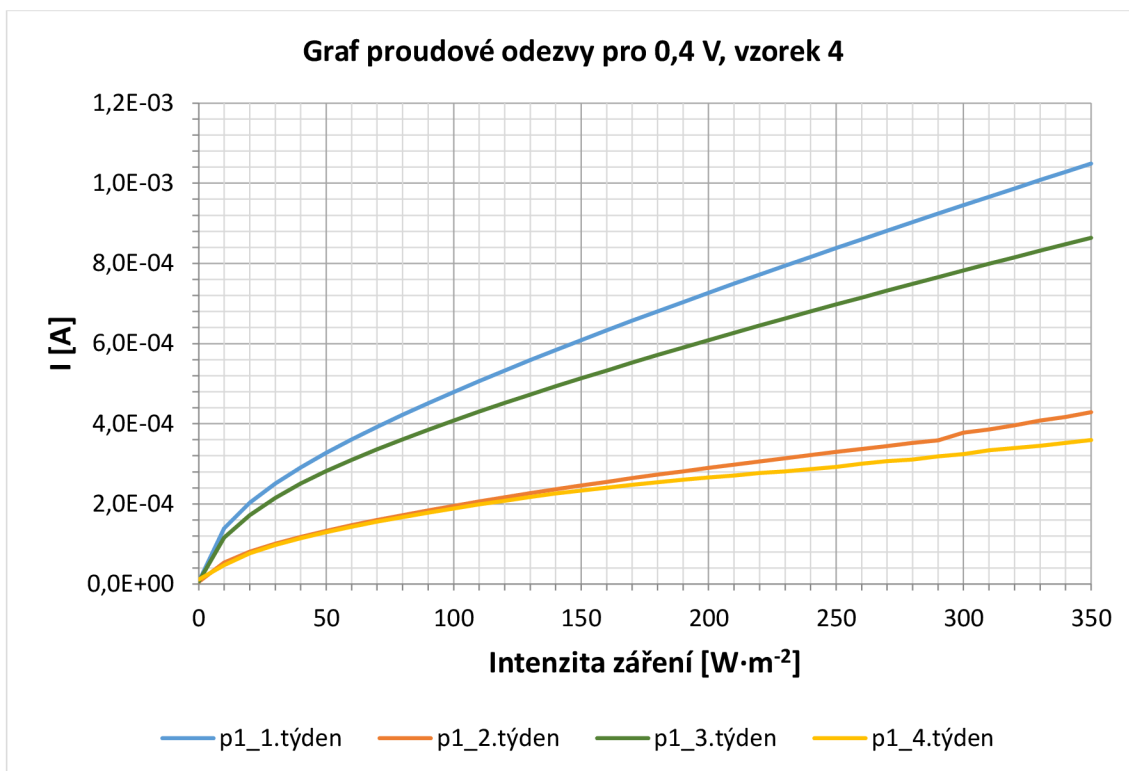
Obrázek 2.29 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, ve čtvrtém týdnu, vzorek 4, elektroda 1



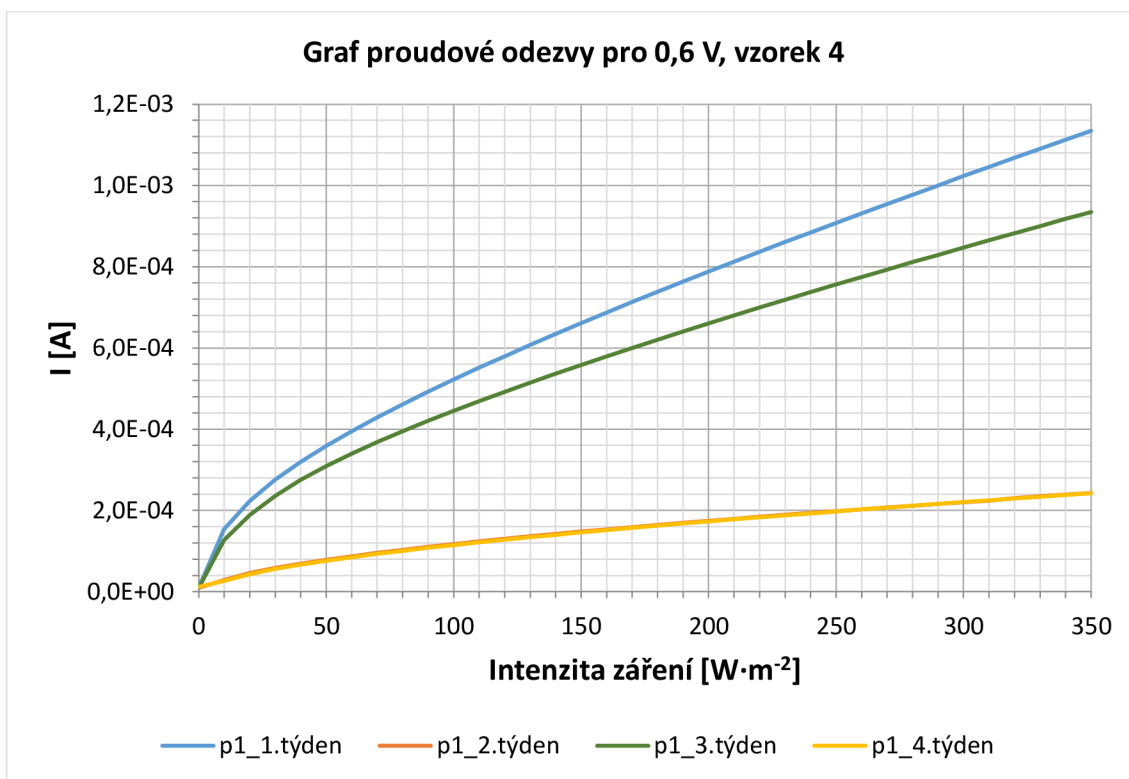
Obrázek 2.30 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



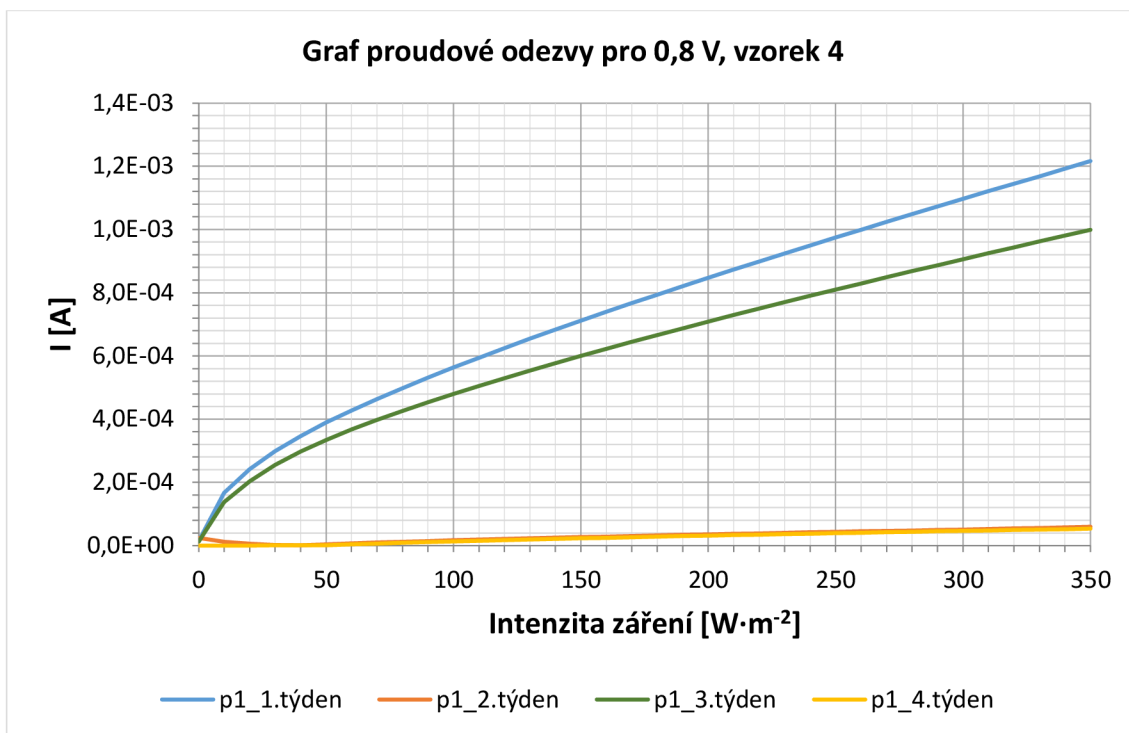
Obrázek 2.31 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,2 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.32 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,4 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.33 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,6 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.34 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,8 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1

Při porovnání grafů vzorku 4, elektrody 1 z prvního a čtvrtého týdne, lze vidět, že zatímco v prvním týdnu dosahuje vzorek maximálních hodnot proudu při maximálním zatížení článku, tak ve čtvrtém týdnu je patrné, že maximálních hodnot proudu dosahuje, pokud není zatížen. Lze také říci, že v prvním týdnu jsou rozestupy mezi křivkami menší než v týdnu čtvrtém.

Z grafů pro jednotlivá zatížení článku, lze konstatovat, že při nezatíženém článku jsou změny maximálních proudů v čase nejmenší, naopak čím více je článek zatěžován, tím větší je pokles maximálního proudu. Z jednotlivých grafů zatížení je patrné, že v prvním a třetím týdnu byly hodnoty maximálního proudu velice podobné, avšak ve druhém a čtvrtém týdnu docházelo ke značnému poklesu, a to hlavně při zatížení 0,6 V a 0,8 V.

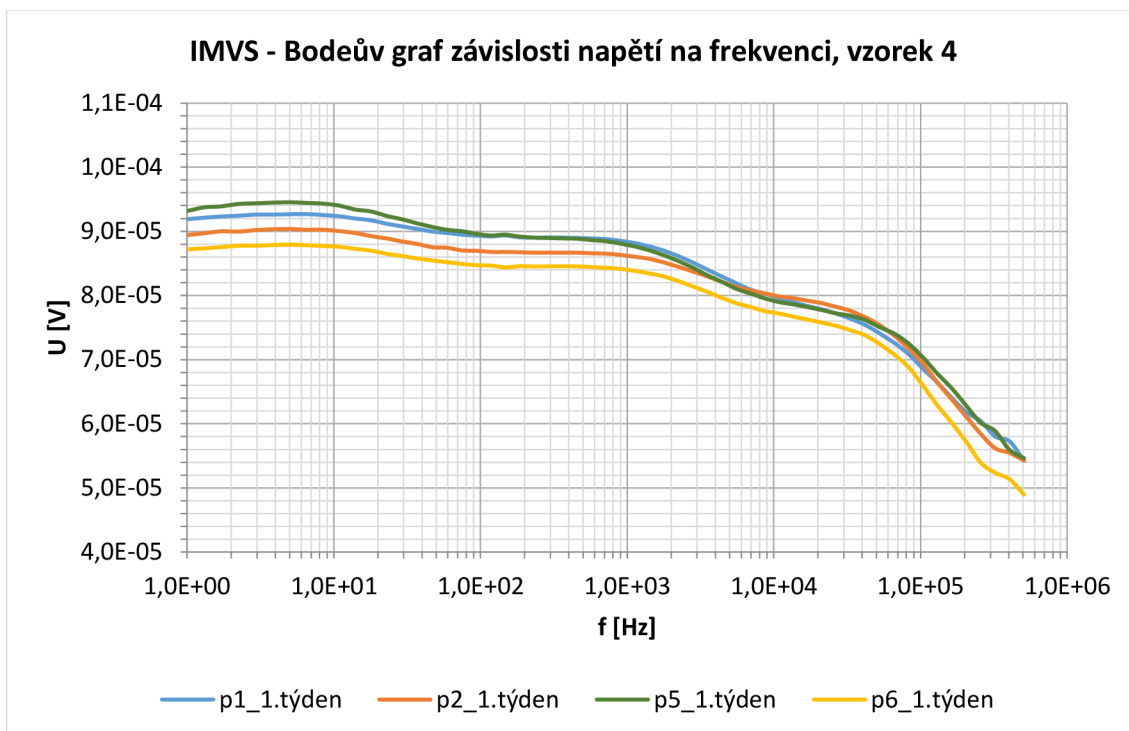
2.4.3 Dynamické měření – metoda IMVS, IMPS

Metodou IMVS (Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy) je měřena přechodová funkce mezi modulovanou intenzitou záření a generovaným střídavým napětím, metodou IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy), je měřena přechodová funkce mezi modulovanou intenzitou záření a generovaným střídavým napětím. Měřicí zařízení vyhodnocuje závislost napěťové a proudové odezvy a jejich fáze na frekvenci.

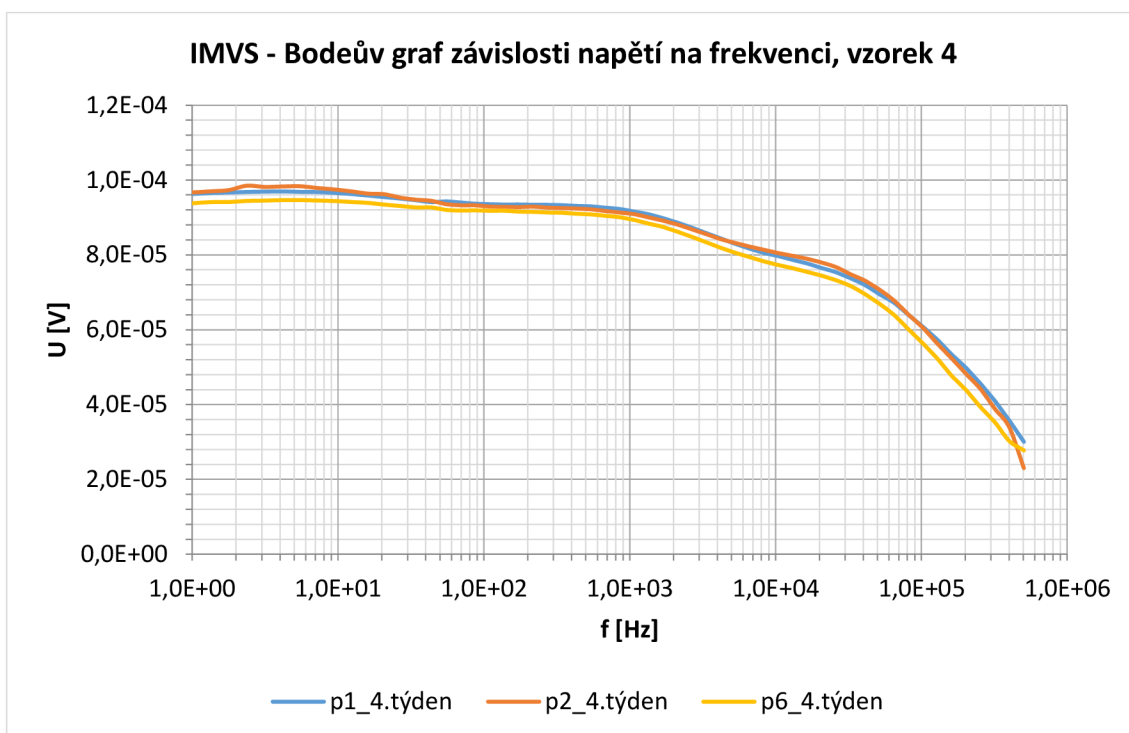
V průběhu měření byl rozsah frekvencí nastaven od 1 Hz po 1 MHz a měření probíhalo shora dolů. V počítačovém prostředí byla rovněž nastavena intenzita záření světelného zdroje, a to na hodnotu $300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, a také frekvence 1kHz s amplitudou 200mV. Při měření IMVS byl na článku držen nulový proud, článek byl tedy ve stavu napětí naprázdno. Při měření IMPS bylo na článku drženo nulové napětí, článek byl tedy ve stavu proudu nakrátko.

Vybraná naměřená data jsou vynesena v následujících dvou typech grafů. První z nich je Bodeův graf, který znázorňuje závislost absolutní hodnoty, v našem případě impedance na frekvenci, která je vynesena v logaritmickém měřítku. Druhým typem je Nyquistův a ten znázorňuje závislost imaginární složky na reálné, v našem případě impedanci.

V uvedených grafech jsou vyobrazeny výsledky pro vzorek 4. Během měření docházelo ve vysokých frekvencích k velkým výkyvům, a proto jsou grafy ořezány tak, aby měly vypovídající hodnotu a byly čitelné.

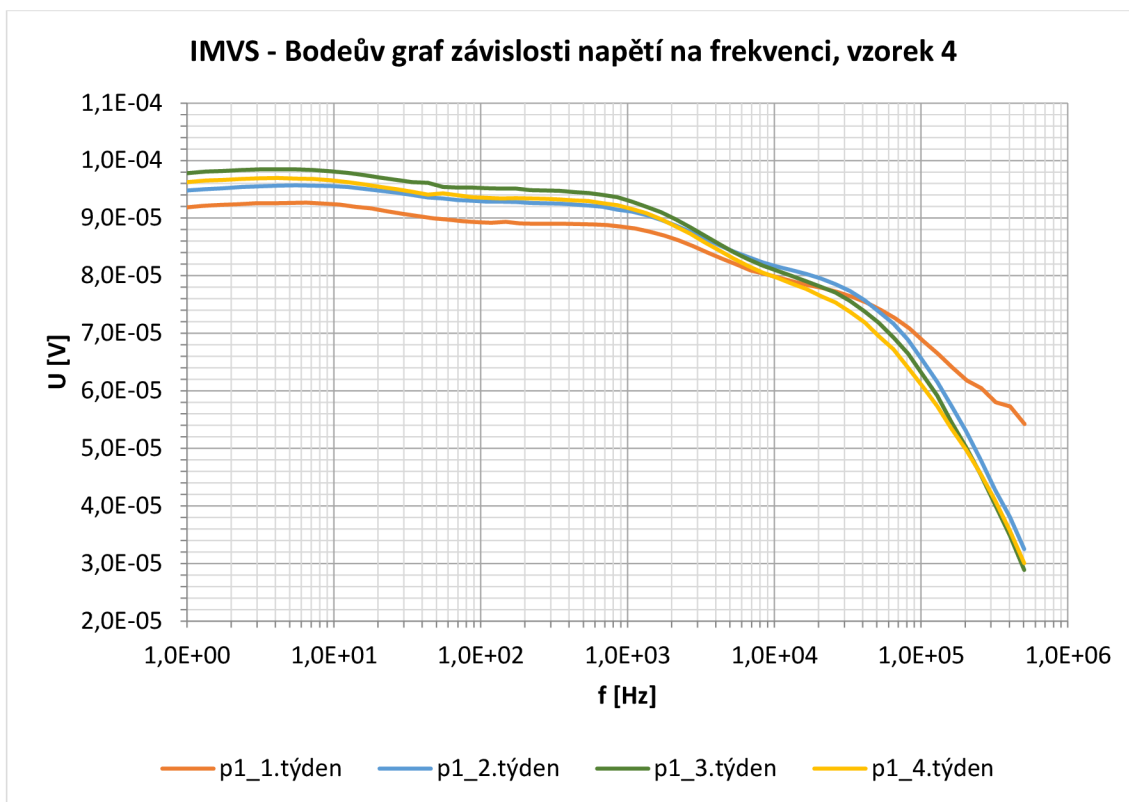


Obrázek 2.35 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6 v prvním týdnu.

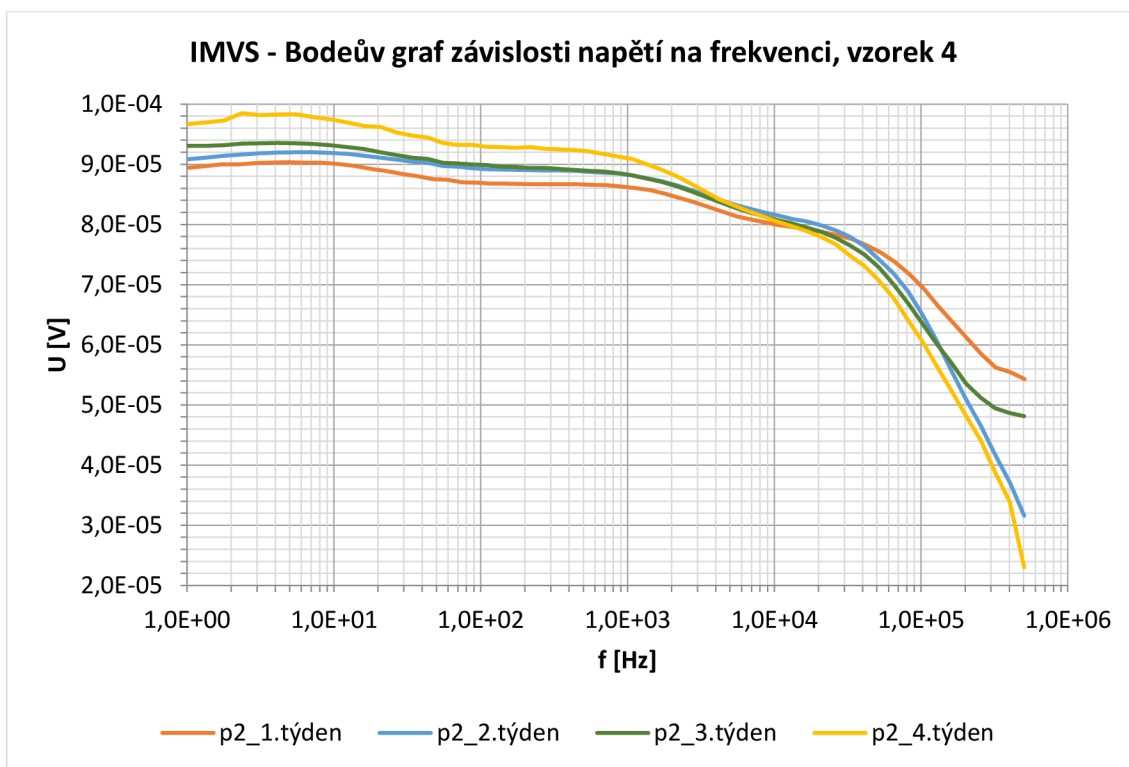


Obrázek 2.36 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, vzorek 4, elektrody 1, 2, 6 ve druhém týdnu.

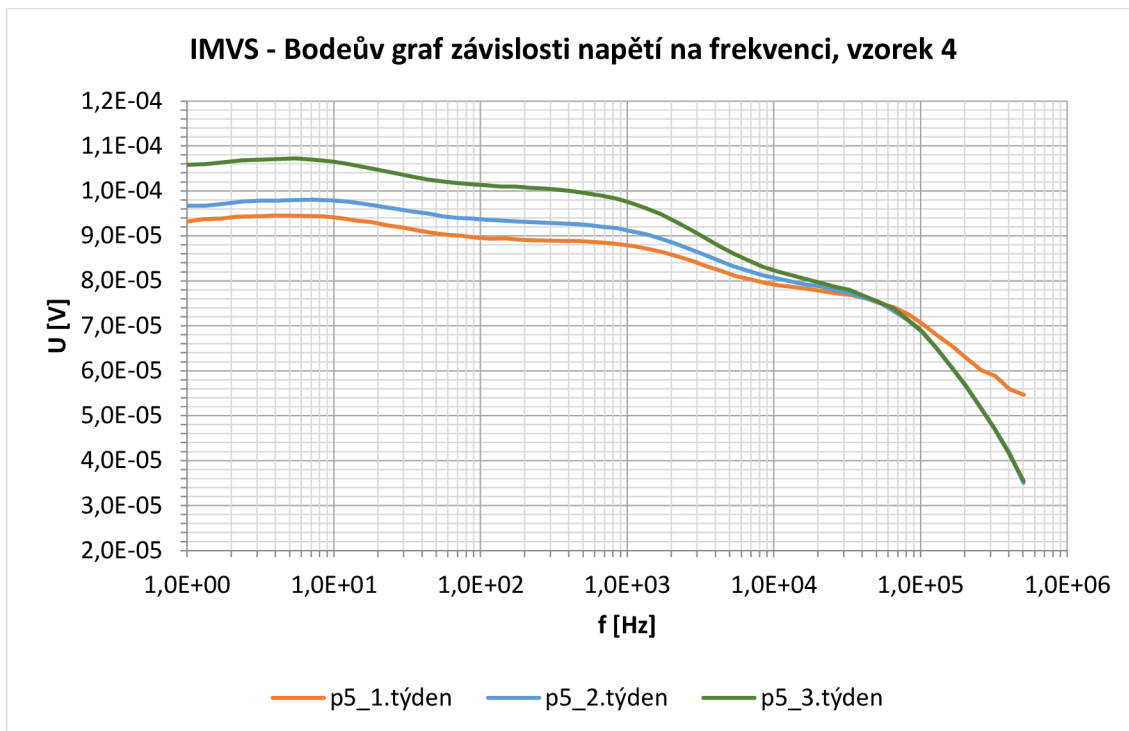
Z předchozích Bodeových grafů, lze vidět, že při stejných frekvencích se během prvního a čtvrtého týdne zvýšila napěťová odezva.



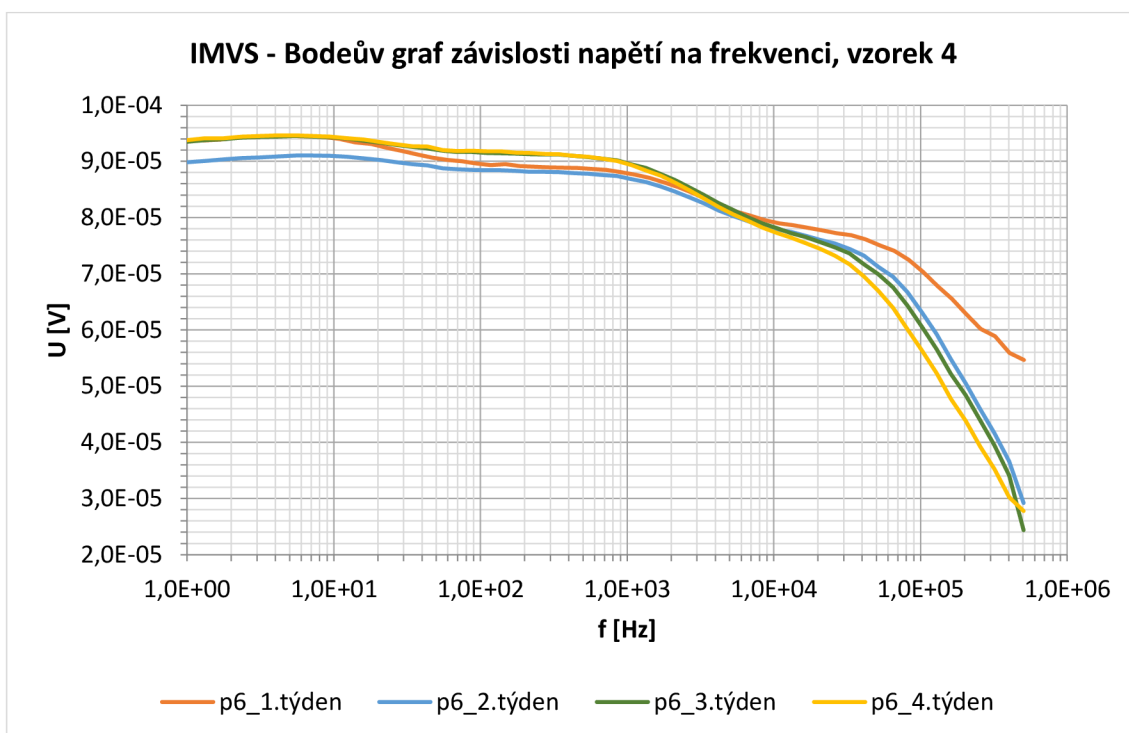
Obrázek 2.37 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.38 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 2

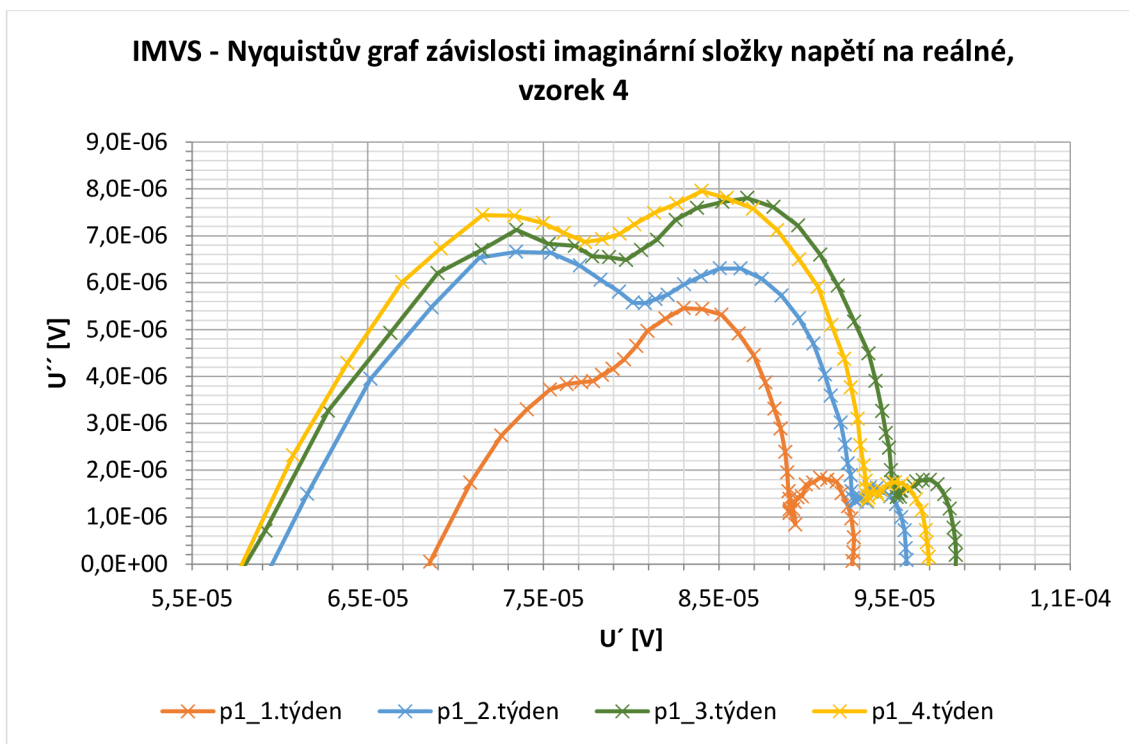


Obrázek 2.39 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 5

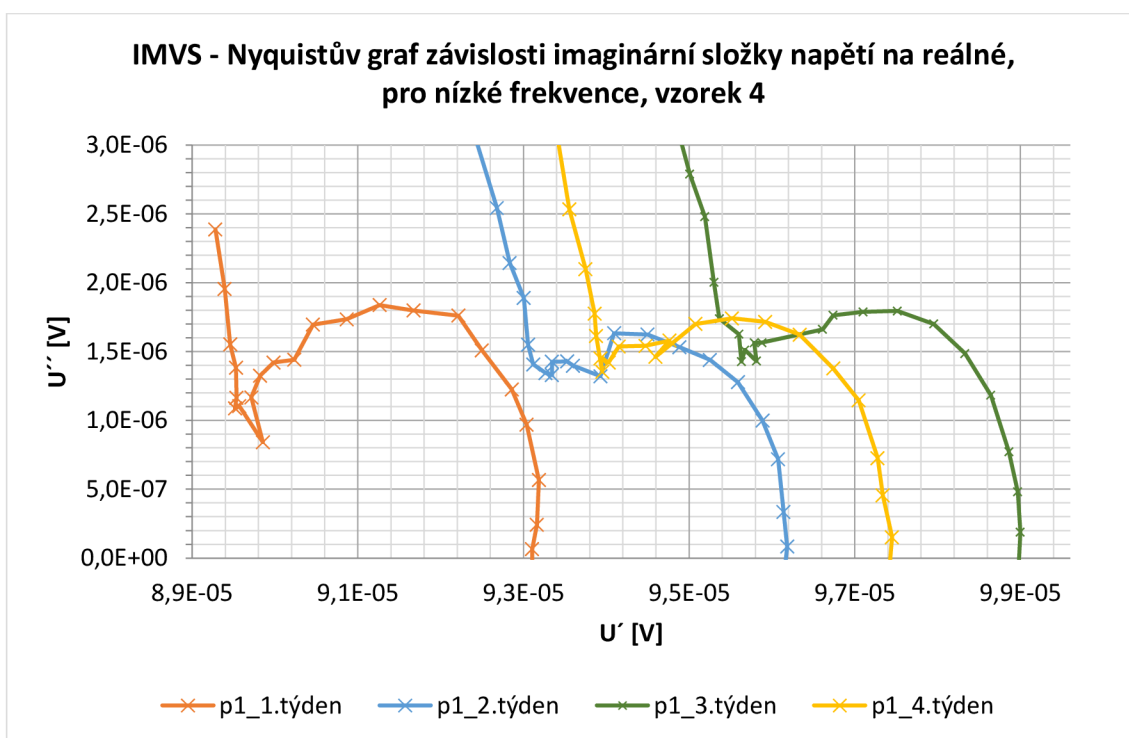


Obrázek 2.40 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 6

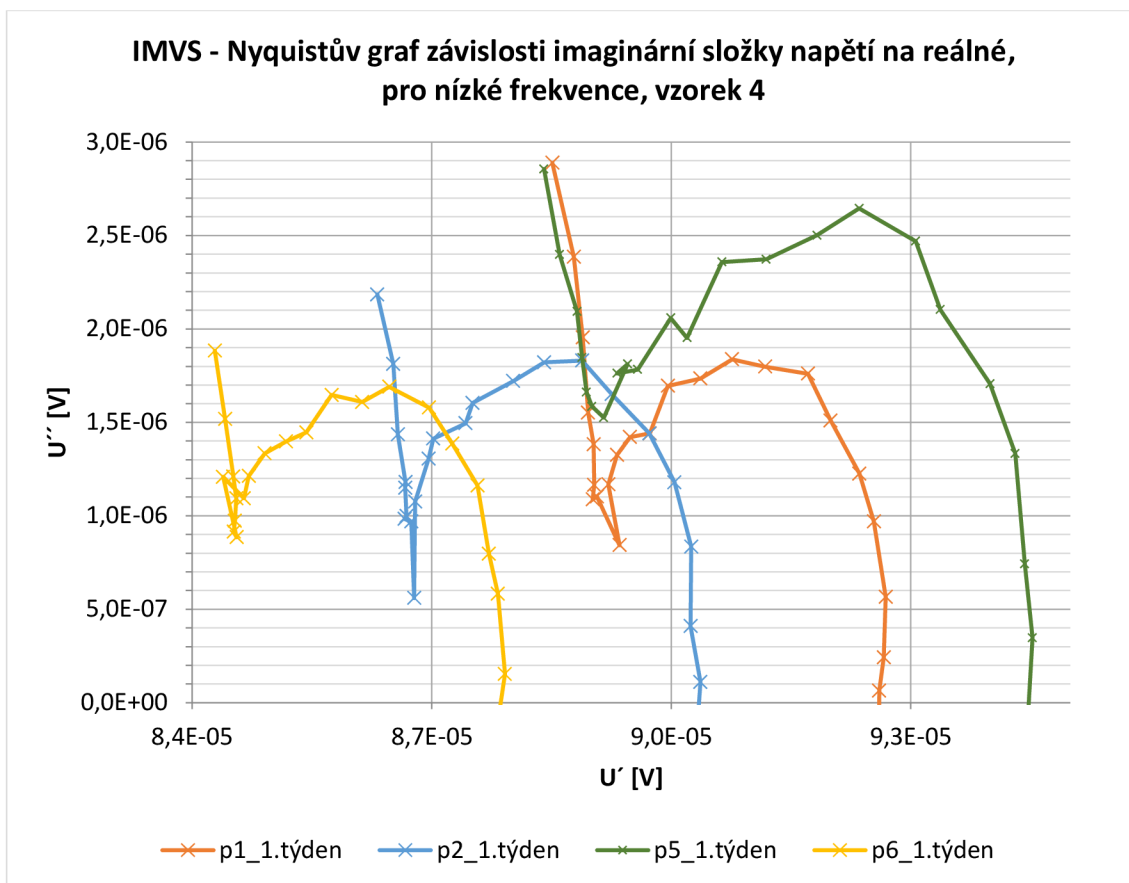
Z Bodeových grafů, pro jednotlivé vzorky, lze říci, že se zvyšující se frekvencí klesá napěťová odezva a také, že hodnoty pro uvedené vzorky jsou velice podobné.



Obrázek 2.41 Nyquistův graf závislosti imaginární složky napětí na reálné, pro frekvence od 0,1 Hz do 0,5MHz – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.42 Nyquistův graf závislosti imaginární složky napětí na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,5kHz – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.43 Nyquistův graf závislosti imaginární složky napětí na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,5kHz – IMVS, pro první týden, vzorek 4, elektroda 1, 2, 5, 6

Z Nyquistových grafů IMVS lze určit střední dobu života nosičů náboje τ_{CT} [27].

$$\tau_{CT} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{min}}; [ms] \quad (2.5)$$

kde:

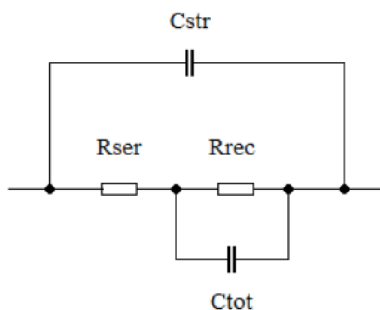
τ_{CT} doba života nosičů náboje (ms)

f_{min} hodnota frekvence v místě vrcholu oblouku křivky (Hz)

[28]

Z vynesných závislosti IMVS Nyquistových grafů, byla určena hodnota f_{min} , a vypočteny doby života viz tabulka 2.4 a 2.5 .

Z měření lze také vyjádřit hodnotu časové konstanty článku. Z Nyquistových grafů se jedná o půlkruh znázorňující nejnižší proměřené frekvence. Pro nízké frekvence se jedná o hodnotu paralelního RC článku.



Obrázek 2.44 Náhradní obvod článku, C_{tot} vyjadřuje celkovou kapacitu článku, R_{rec} je rekombinační rezistence, R_{ser} je celkový odpor článku a C_{str} je parazitní kapacita

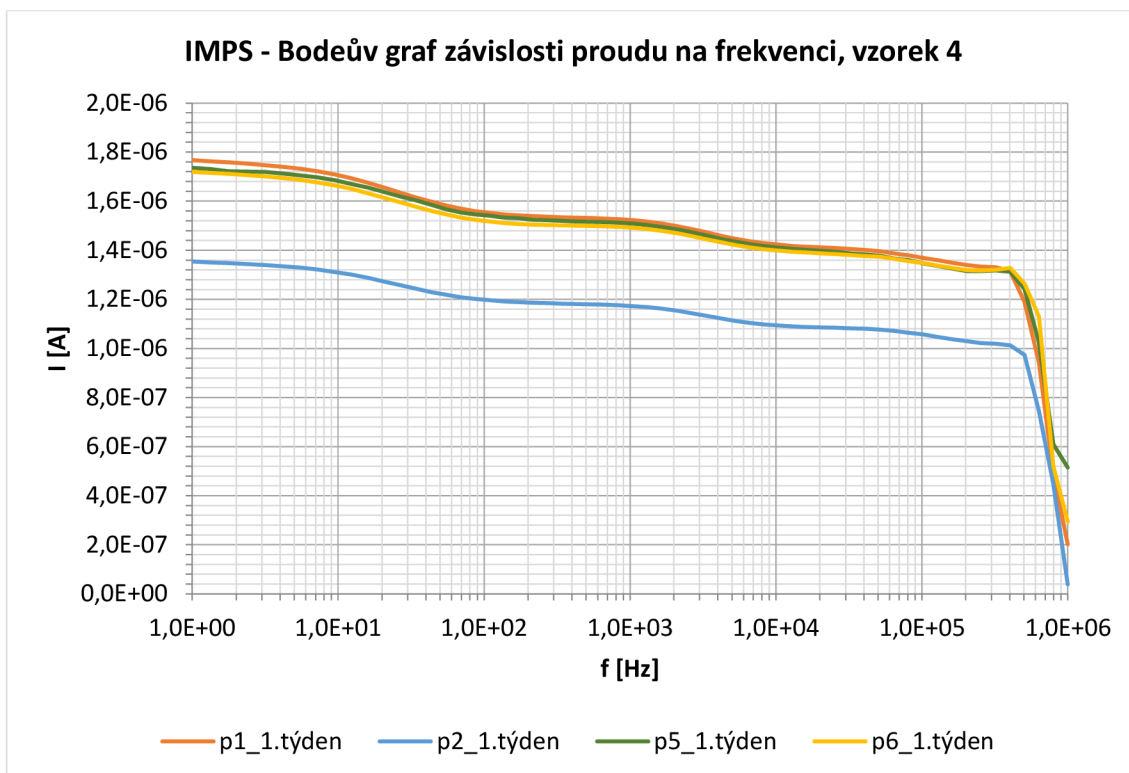
Tabulka 2.4 Doby života vzorku 4, elektrody 1 v průběhu 4 týdnů

vzorek 4, elektroda 1	τ_{TC} [ms]
1. týden	5,41
2. týden	2,68
3. týden	5,93
4. týden	5,93

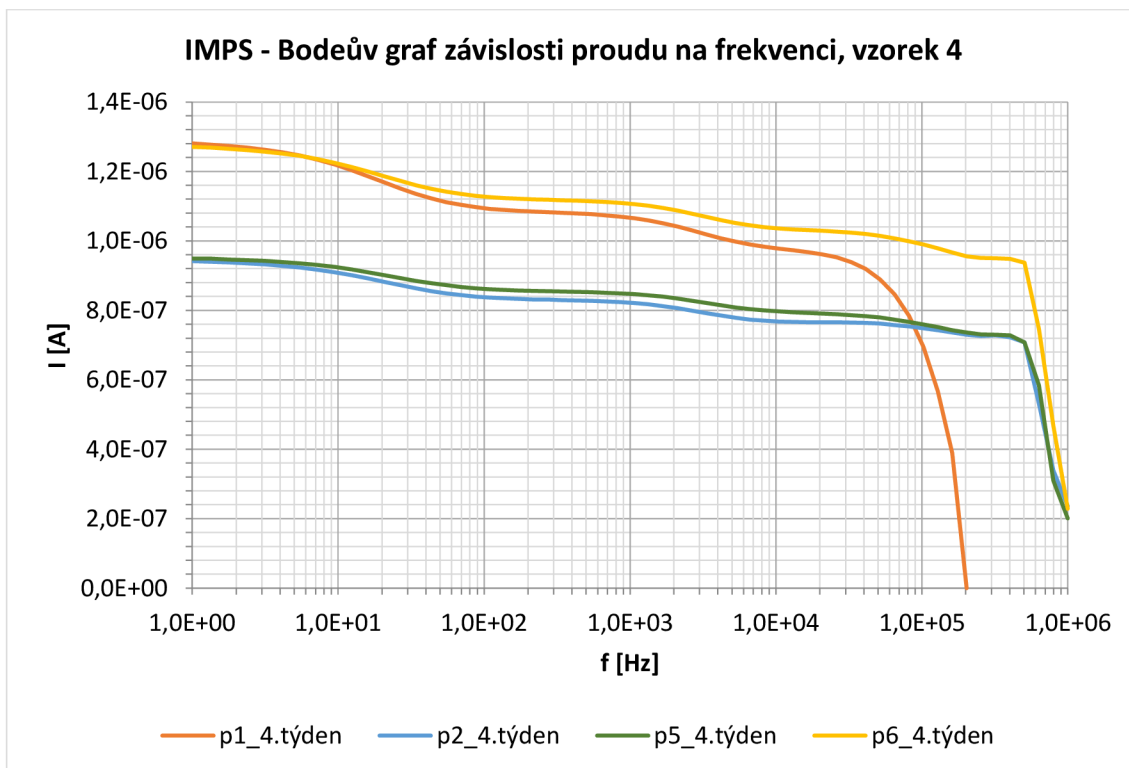
Tabulka 2.5 Doby života vzorku 4, elektrody 1, 2, 5, 6 v 1. týdnu

vzorek 4, 1. týden	τ_{TC} [ms]
elektroda 1	4,26
elektroda 2	6,91
elektroda 5	6,91
elektroda 6	6,91

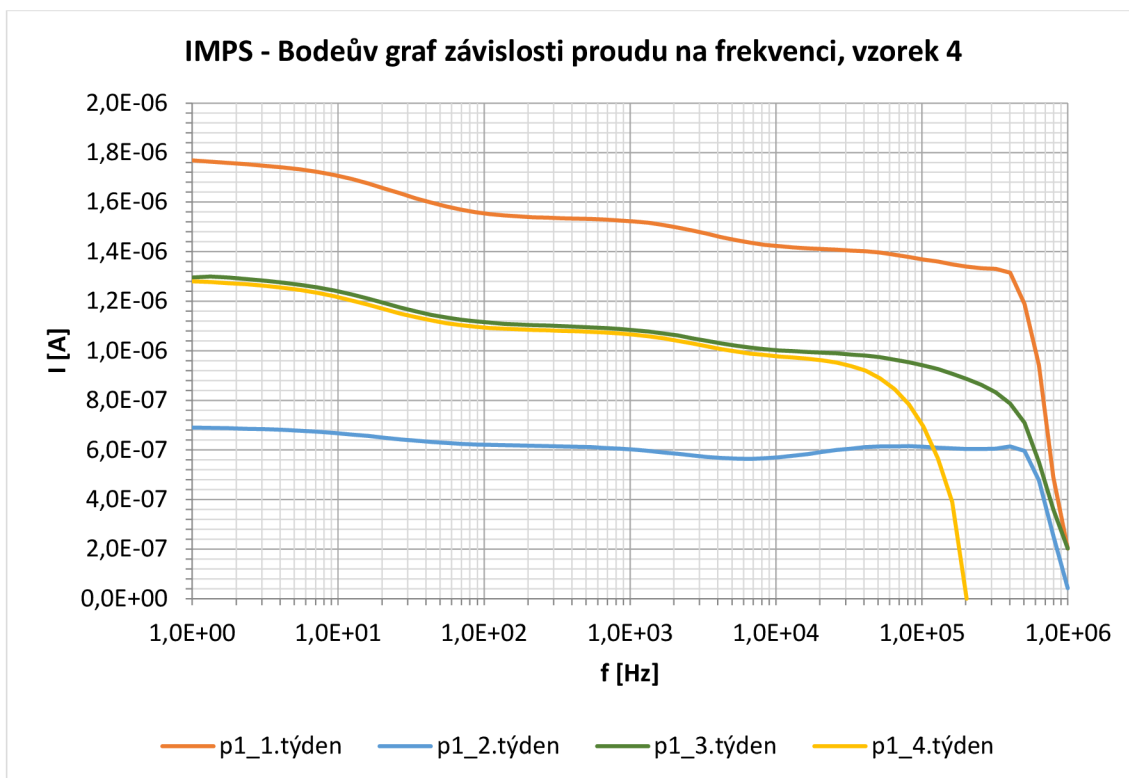
hodnoty f_{min} jsou brány z místa vrcholu půlkruhu, který odpovídá nízkým frekvencím, a to mezi 5 a 100 Hz.



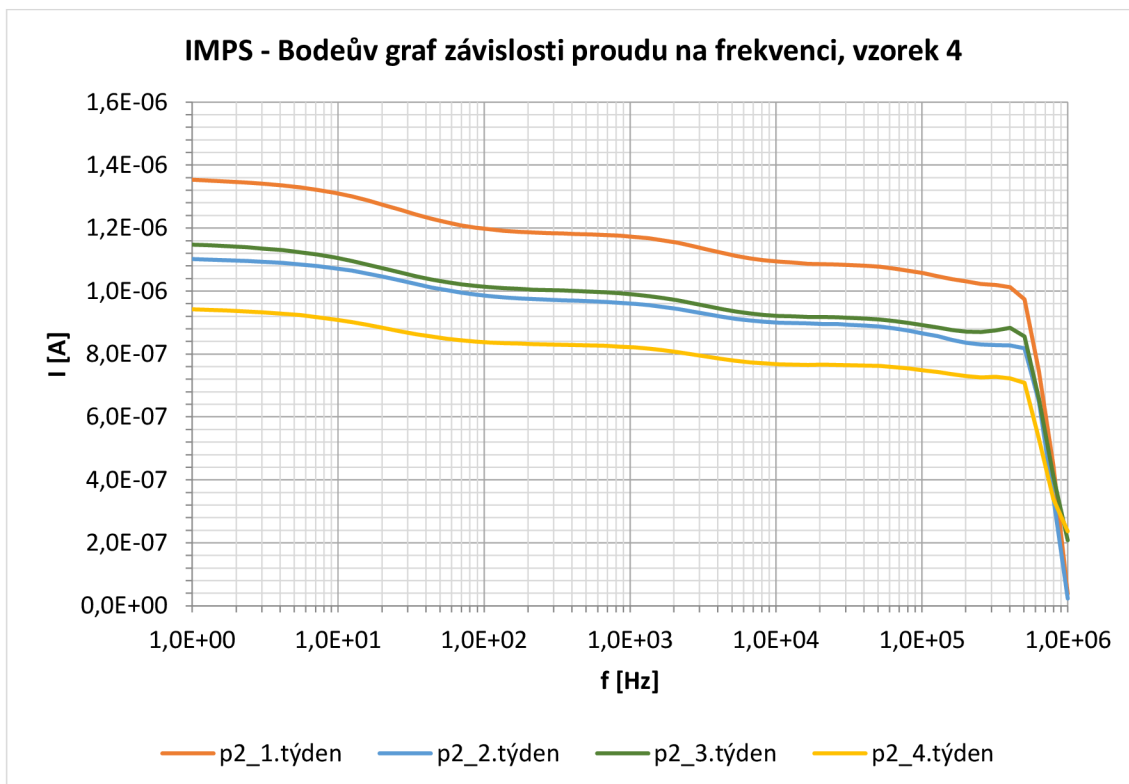
Obrázek 2.45 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, vzorek 4, elektrod 1, 2, 5, 6 v prvním týdnu.



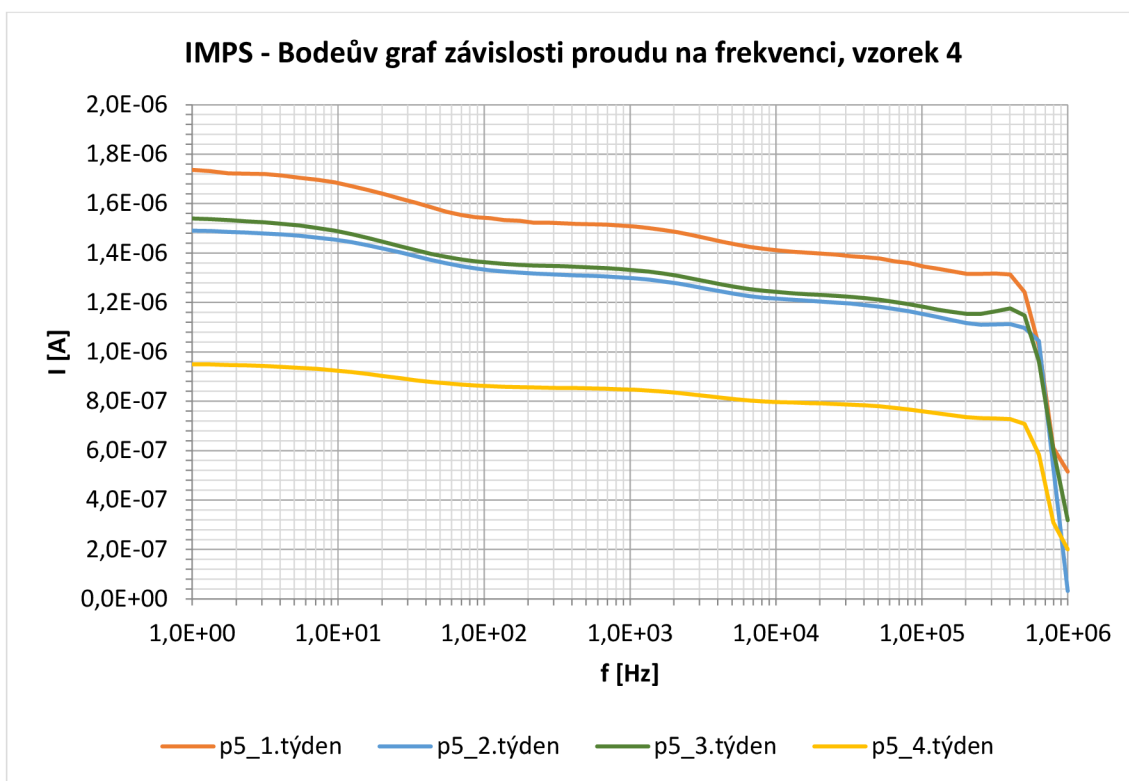
Obrázek 2.46 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6 ve čtvrtém týdnu.



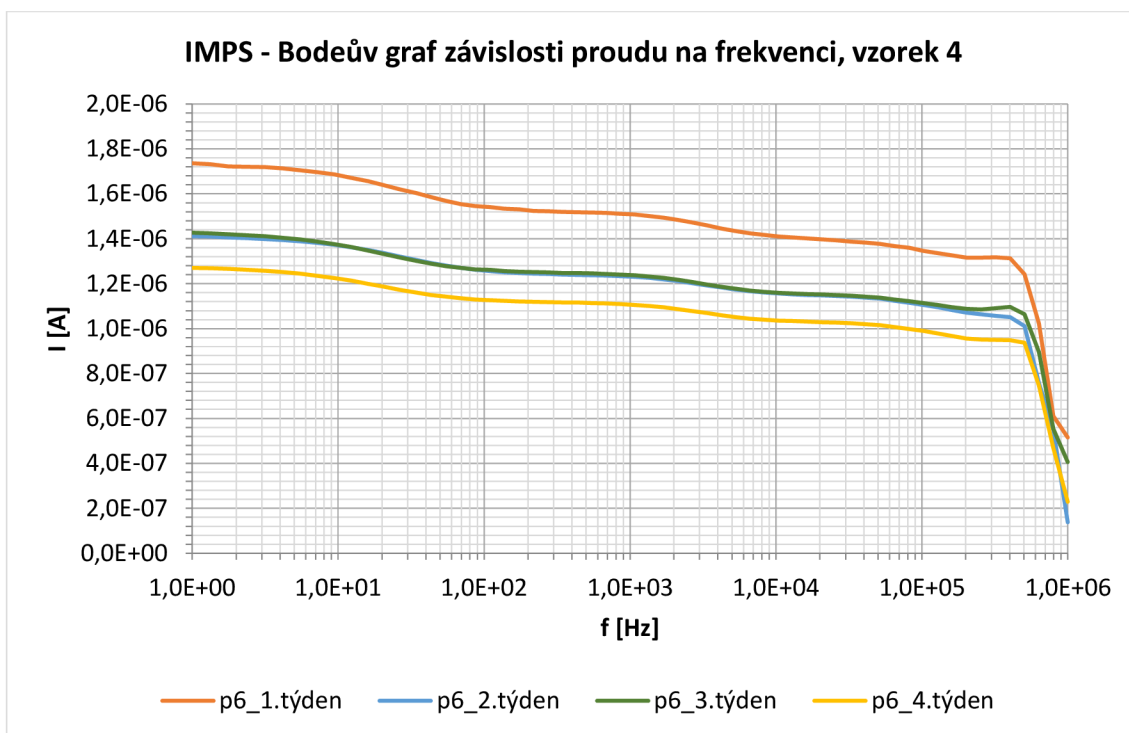
Obrázek 2.47 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



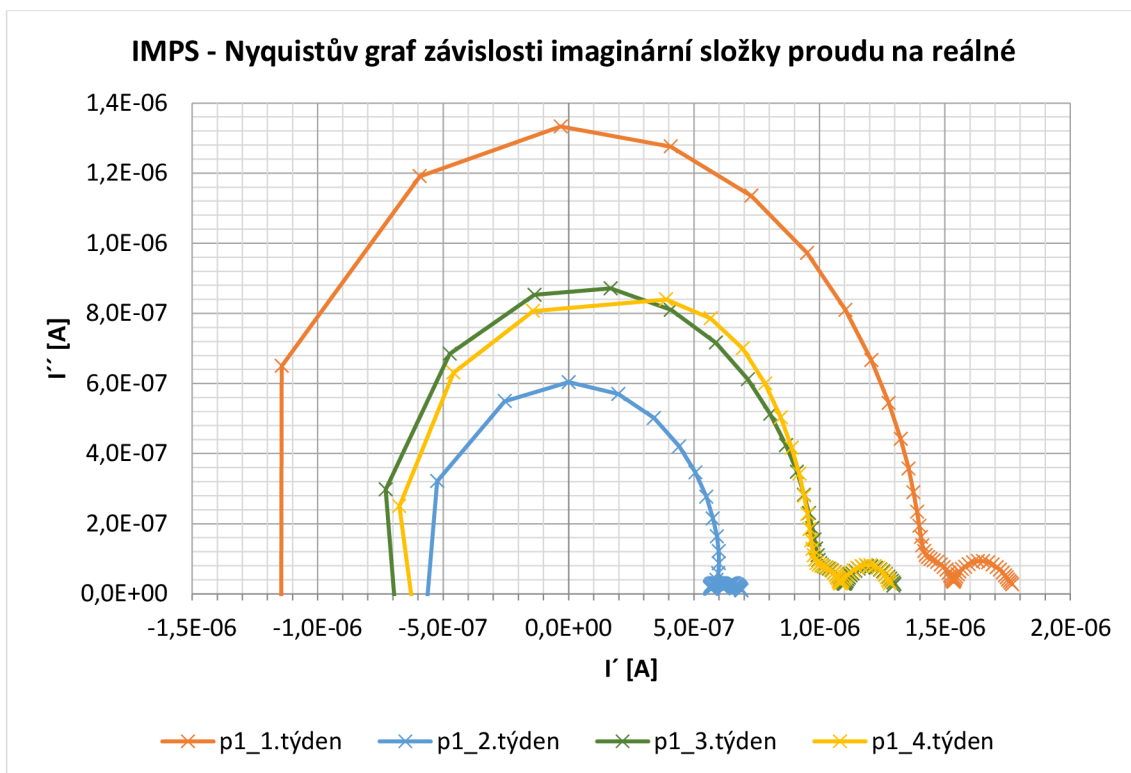
Obrázek 2.48 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 2



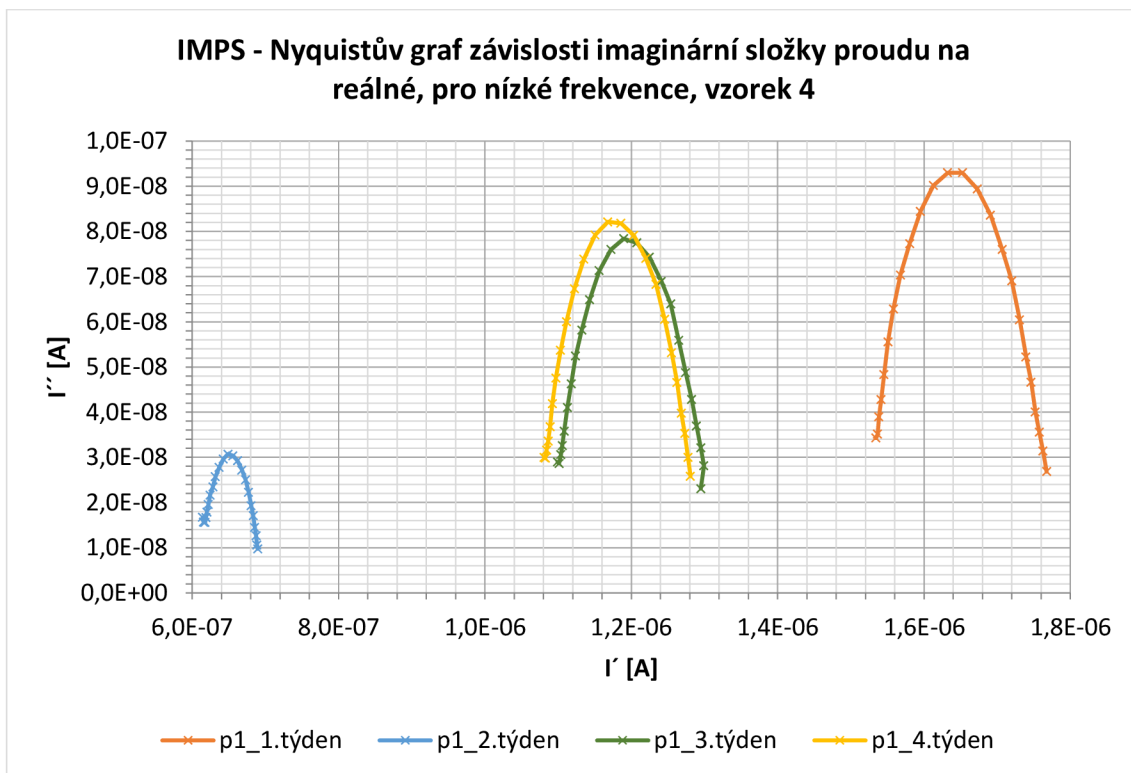
Obrázek 2.49 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 5



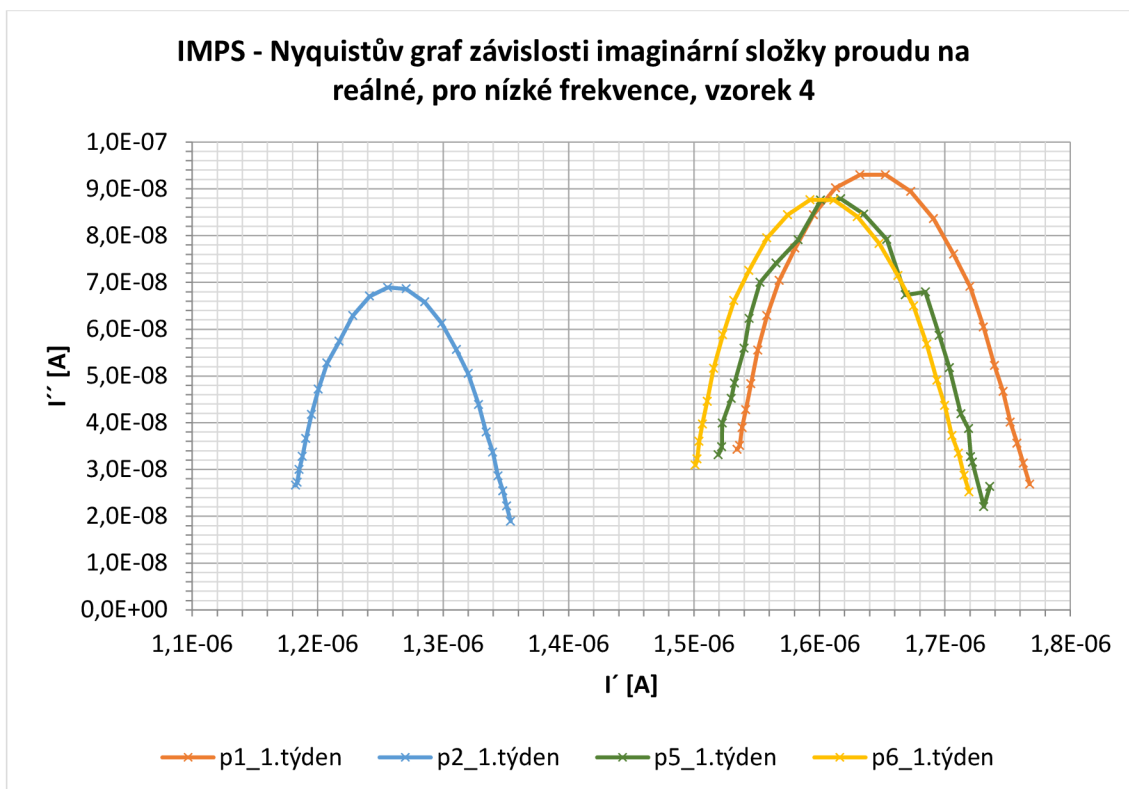
Obrázek 2.50 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 6



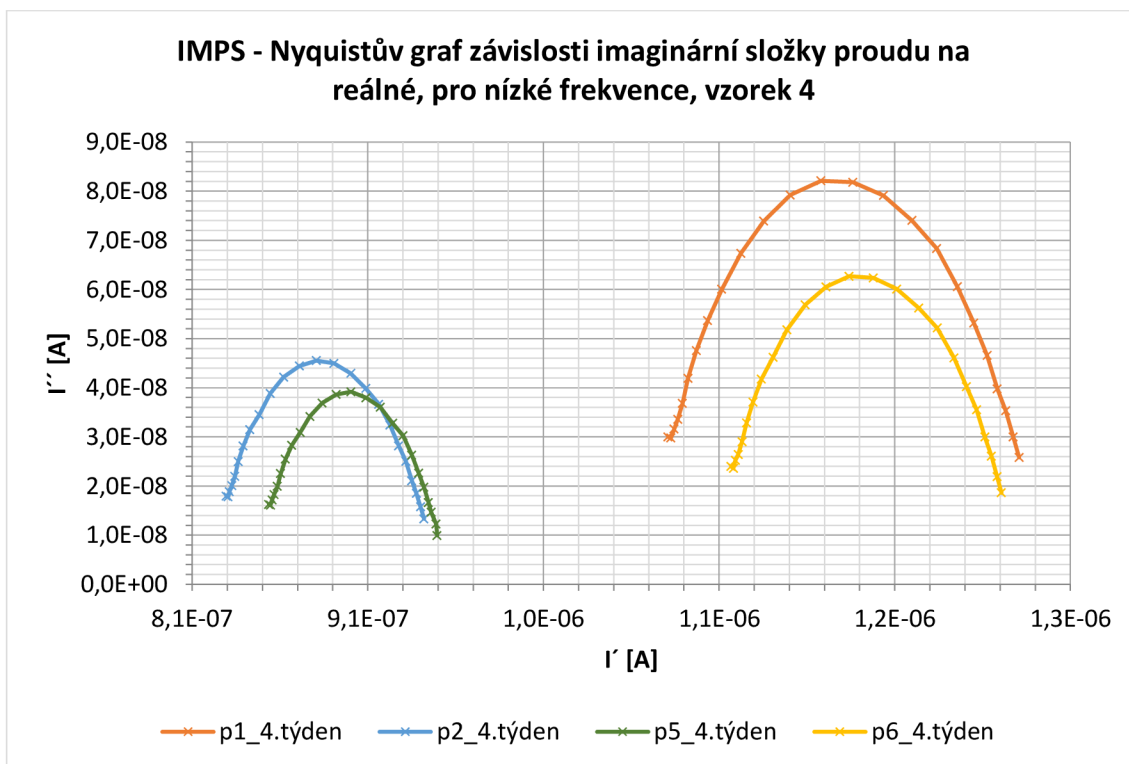
Obrázek 2.51 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro frekvence od 1 Hz do 0,5MHz – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.52 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,34 kHz – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1



Obrázek 2.53 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,34 kHz – IMPS, pro první týden, vzorek 4, elektroda 1, 2, 5, 6

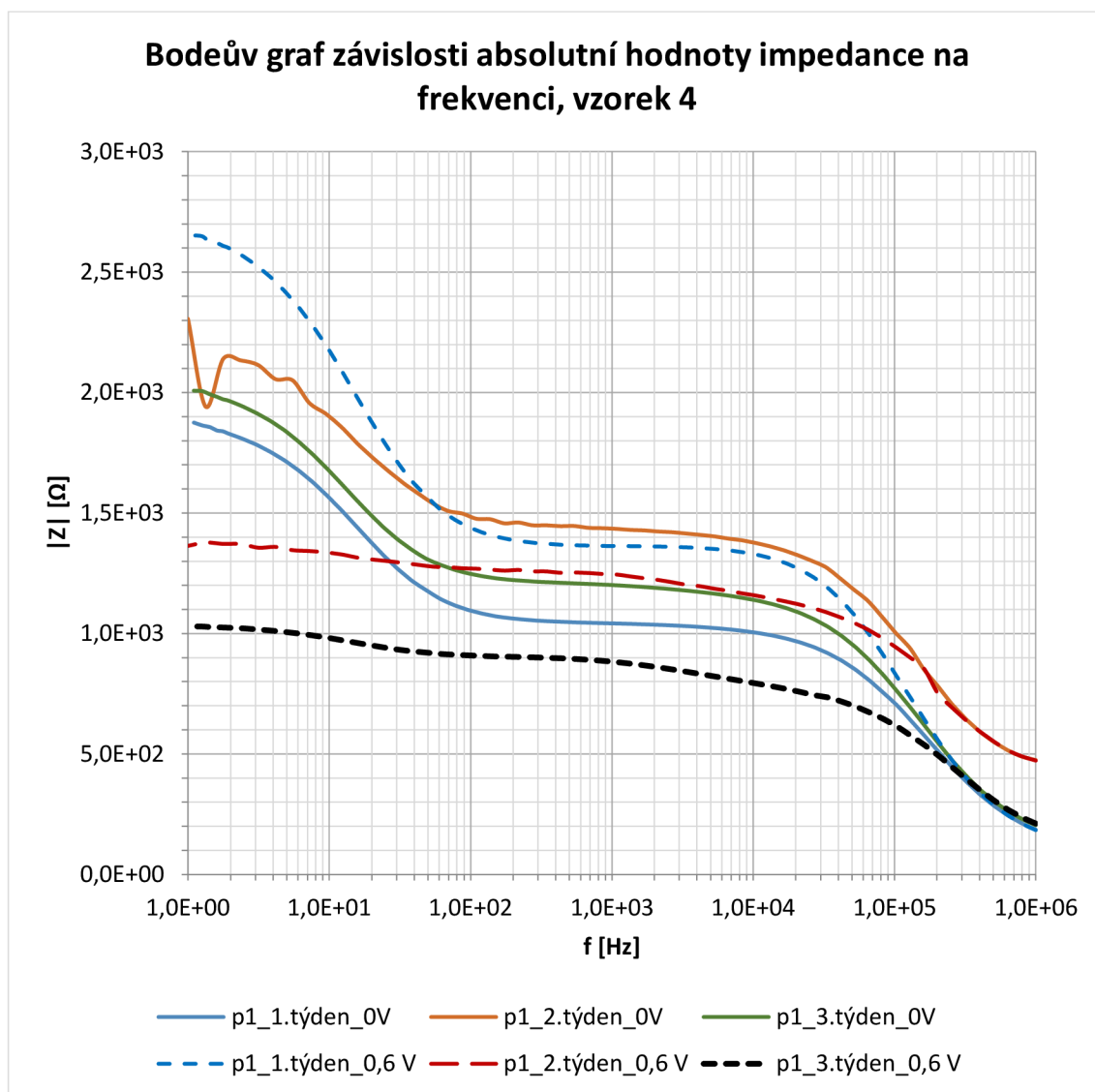


Obrázek 2.54 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,34 kHz – IMPS, pro čtvrtý týden, vzorek 4, elektroda 1, 2, 5, 6

Uvedené Bodeovy grafy pro metodu IMVS znázorňují, že s rostoucí frekvencí klesá proudová odezva. U vzorku 4 a elektrod 1, 5, 6 v prvním týdnu měření lze říci, že dosahovaly totožných hodnot proudové odezvy v závislosti na frekvenci, nižší hodnoty jsou patrné pouze u elektrody 2. Ve čtvrtém týdnu dosahoval elektrody 1 a 6 téměř totožných hodnot proudové odezvy, taktéž elektrody 2 a 5. U elektrod 2 a 5, ale během experimentálního měření došlo k většímu poklesu hodnot. Z ostatních Bodeových grafů je patrné, že s časem stárnutí článků klesá jejich proudová odezva v závislosti na frekvenci.

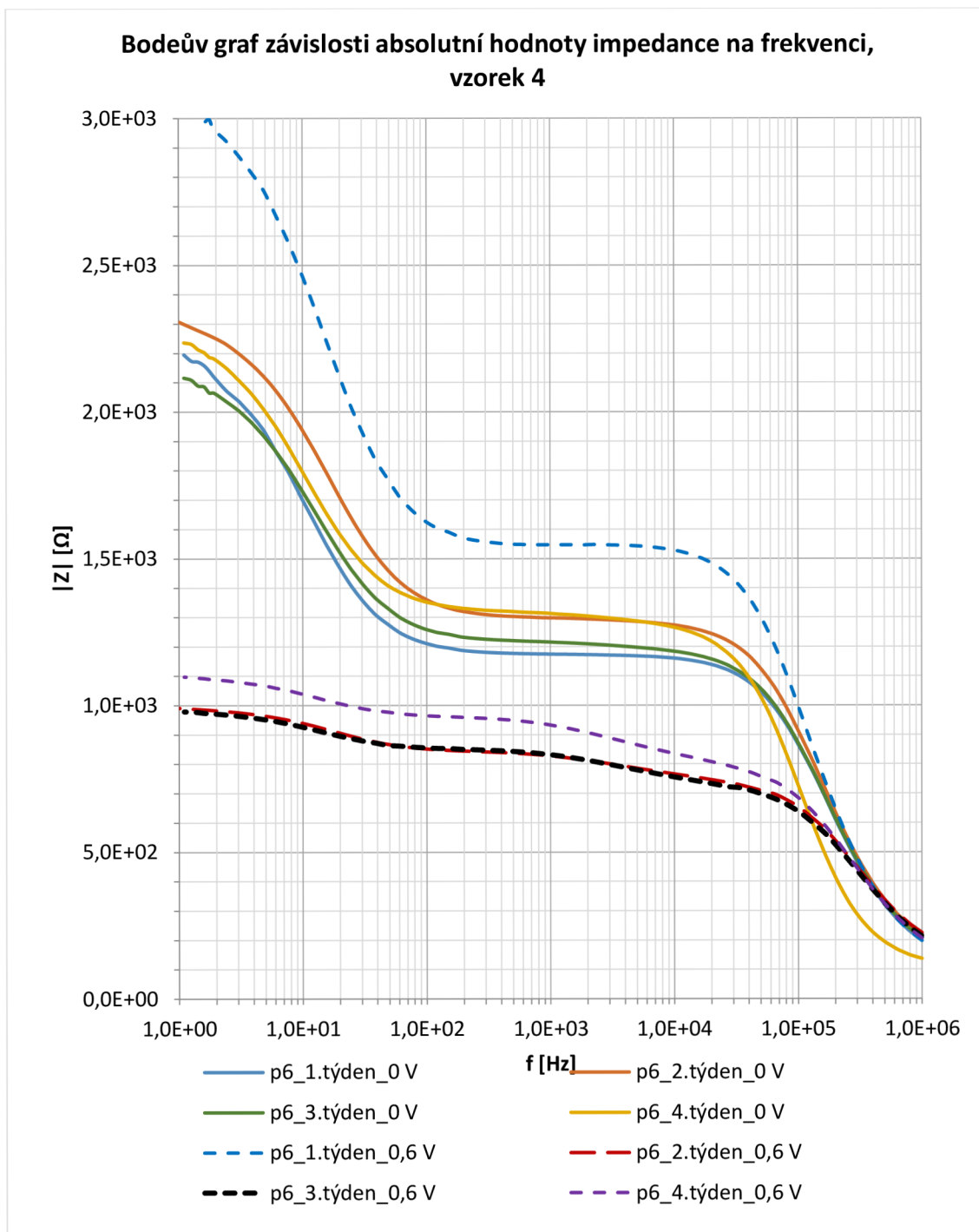
2.4.4 Dynamické měření – metoda EIS

Pro dynamické měření byla také využita EIS (elektrochemická impedanční spektroskopie). Pro měření byl zvolen rozsah od 0,1 Hz do 1 MHz, amplituda střídavého napětí byla nastavena na 10 mV a napětí na článku 0 V a 0,6 V. Pro měření byl zvolen režim multi – sine. Pro měření byl vybrán vzorek 4, na kterém byly proměřovány elektrody 1, 2, 5 a 6.



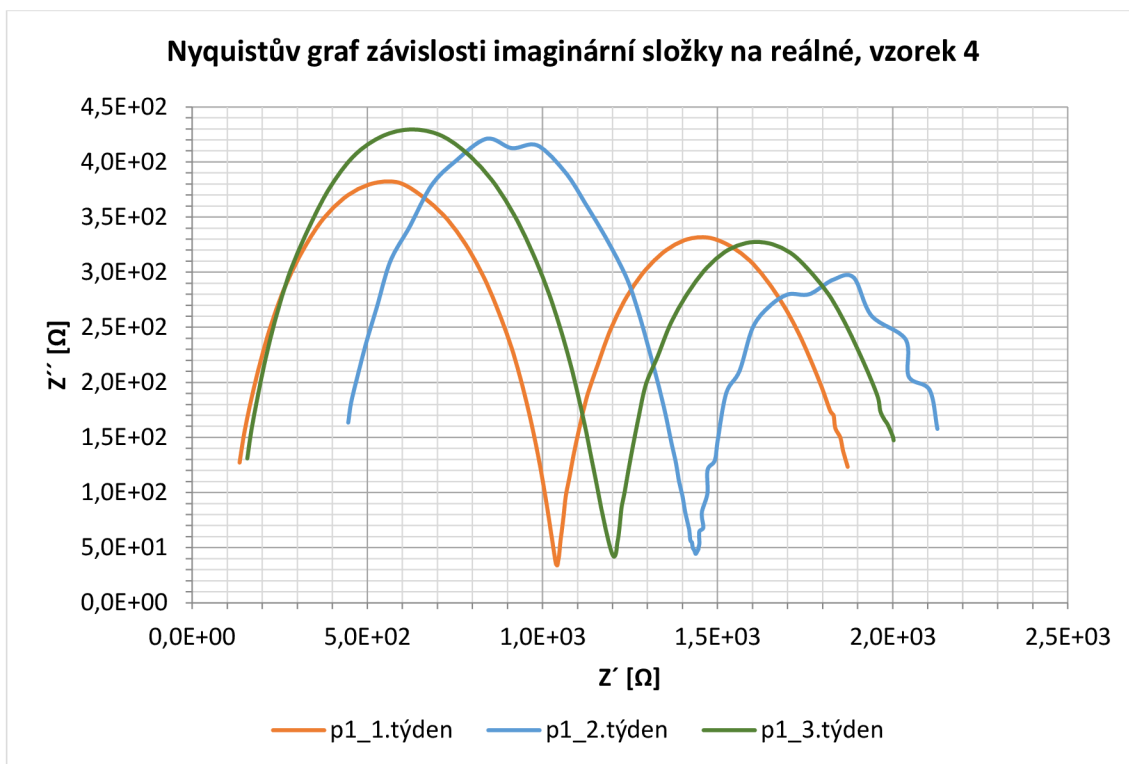
Obrázek 2.55 Bodeův graf závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci v rozsahu od 1 Hz do 1 MHz - EIS, vzorek 4, elektroda 1, napětí na článku 0 V a 0,6 V

Z Bodeova grafu pro 0 V a 0,6 V z prvních tří týdnů je patrný pokles absolutní hodnoty impedance v závislosti na frekvenci, a to hlavně při zatíženém článku 0,6 V. Při nezatíženém článku dochází ve druhém týdnu k nárůstu hodnot a následně ve třetím týdnu k poklesu. Ve čtvrtém týdnu již byly hodnoty natolik zkreslené, že se nedaly vyhodnotit. Zkreslení provázelo v nízkých frekvencích celé měření, a proto jsou uvedeny hodnoty impedancí pouze ve frekvenčním rozsahu od 1 Hz do 1 MHz.

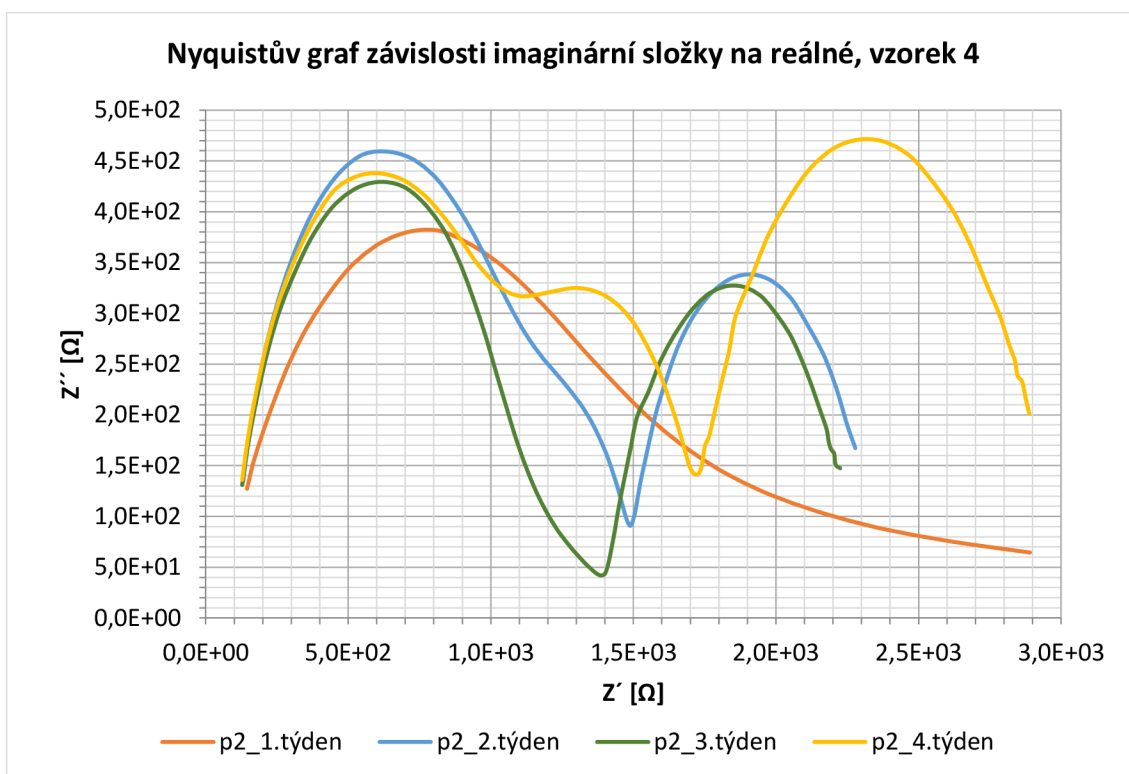


Obrázek 2.56 Bodeův graf závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci v rozsahu od 1 Hz do 1 MHz - EIS, vzorek 4, elektroda 6, napětí na článku 0 V a 0,6 V

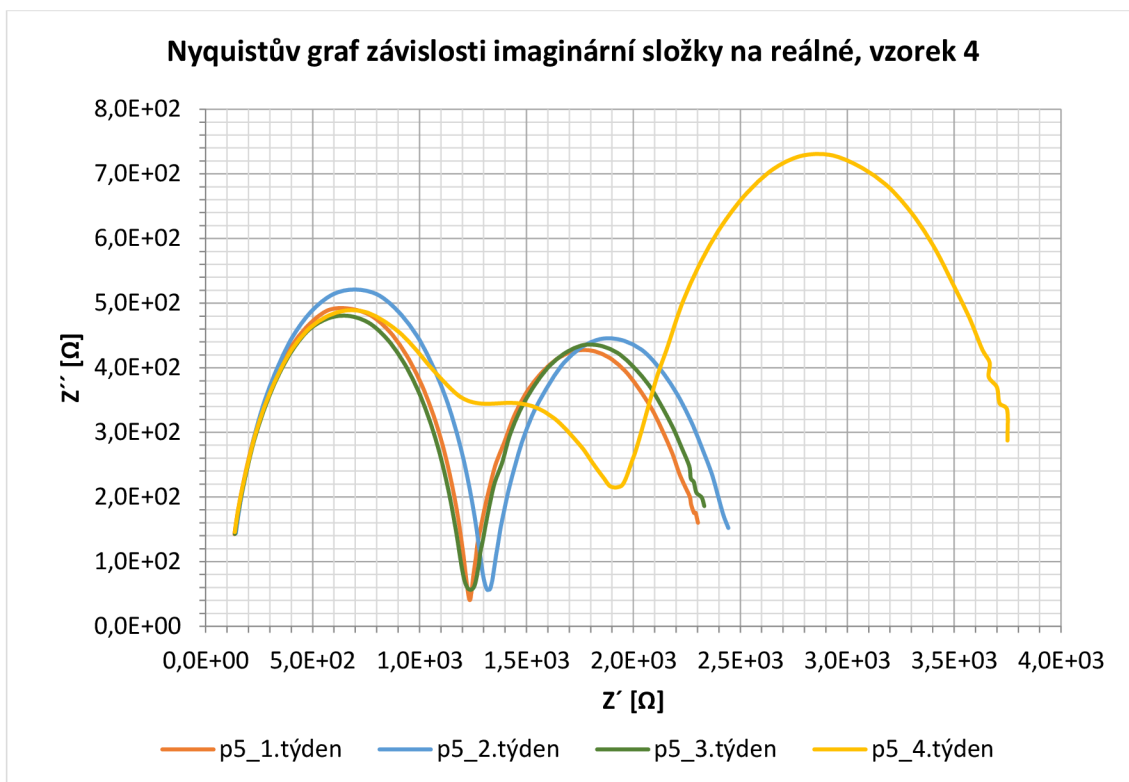
Bodeův graf znázorňuje vzorek 4, elektrodu 6 při nezatíženém stavu a následném zatížení 0,6 V. Z průběhu je patrný u nezatíženého vzorku nárůst i pokles absolutních hodnot impedancí v závislosti na frekvenci, ale průběhy se nijak markantně hodnotami neliší. U zatíženého vzorku je situace jiná, již ve druhém týdnu došlo k velkému poklesu absolutních hodnot impedancí v závislosti na frekvenci, ve třetím byly hodnoty téměř shodné a ve čtvrtém týdnu došlo k minimálnímu nárůstu.



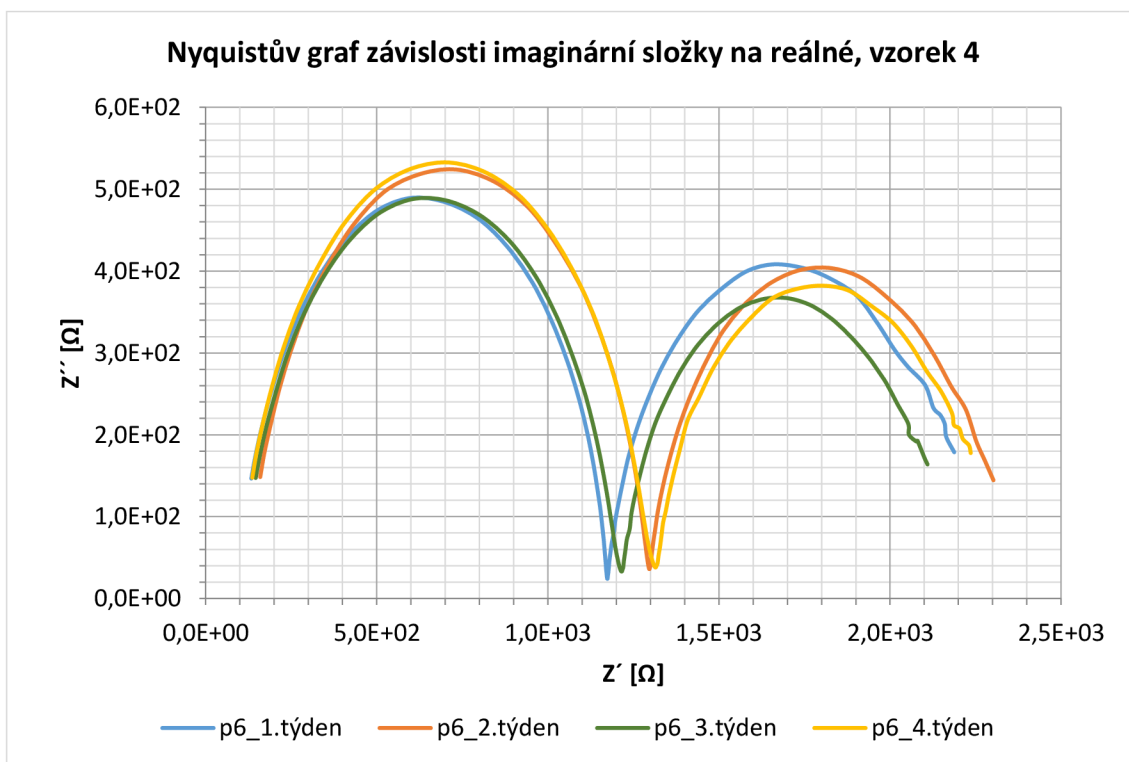
Obrázek 2.57 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 1, napětí na článku 0 V



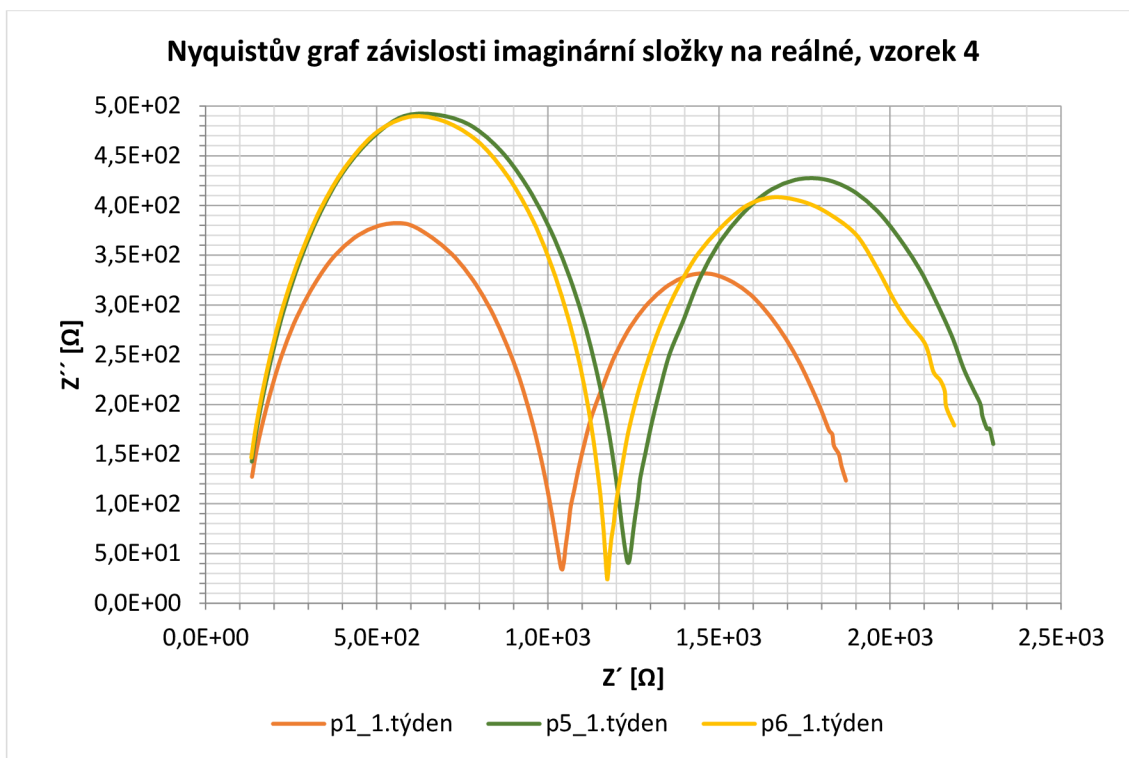
Obrázek 2.58 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 2, napětí na článku 0 V



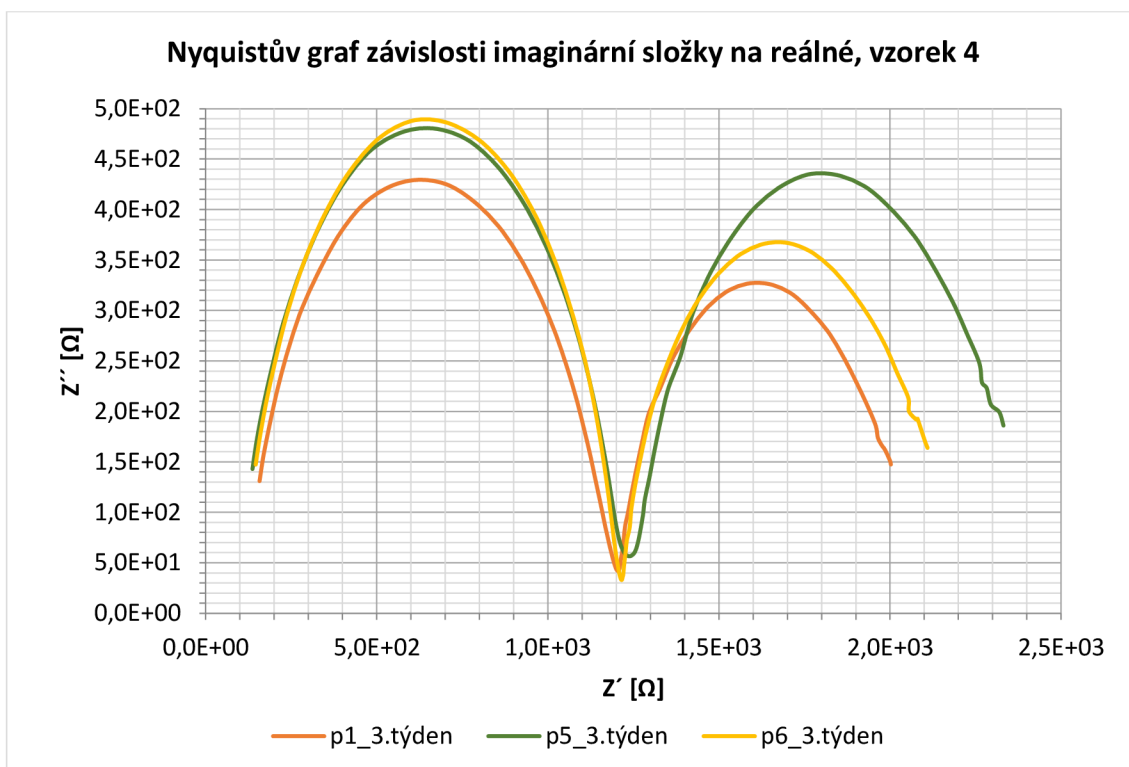
Obrázek 2.59 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 5, napětí na článku 0 V



Obrázek 2.60 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 6, napětí na článku 0 V



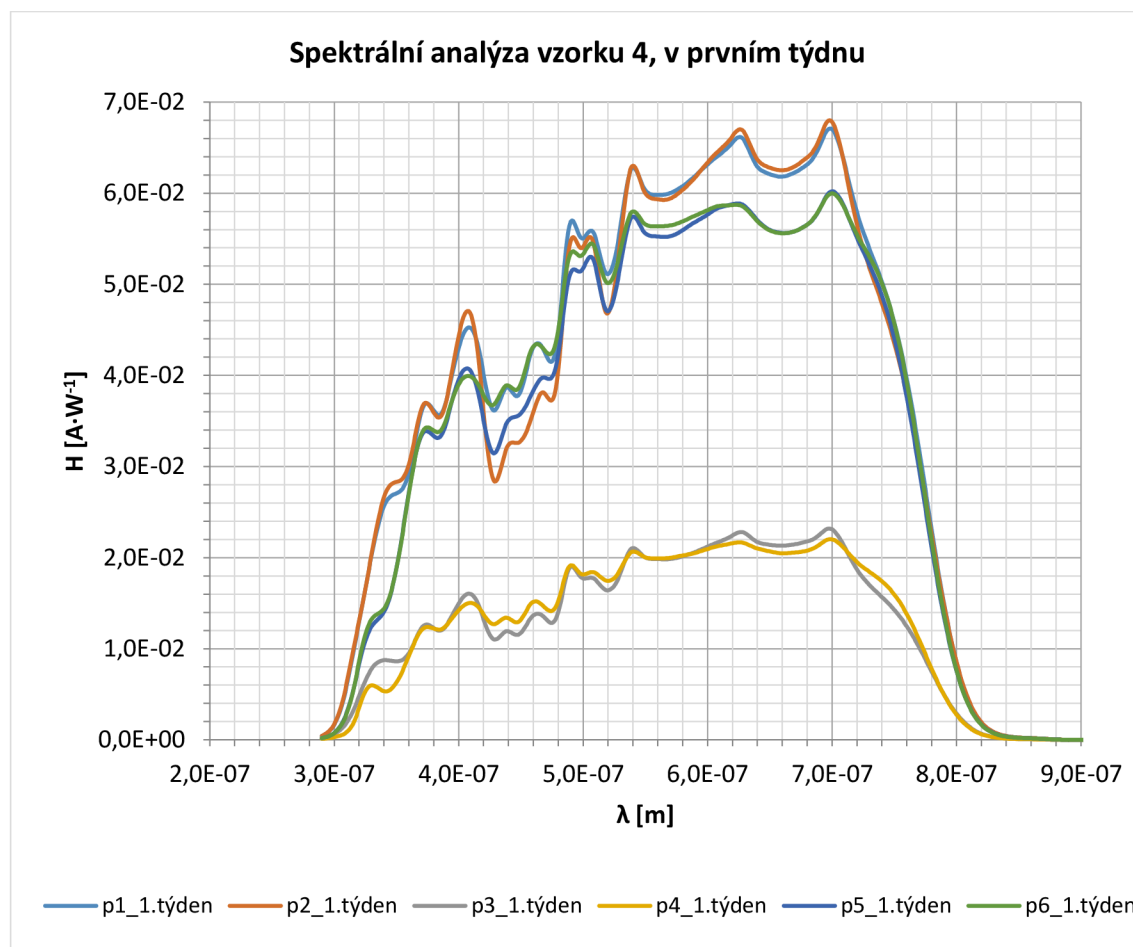
Obrázek 2.61 EIS - Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce, vzorek 4, elektroda 1, 5 a 6, napětí na článku 0 V, 1. týden



Obrázek 2.62 EIS - Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce, vzorek 4, elektroda 1, 5 a 6, napětí na článku 0 V, 3. týden

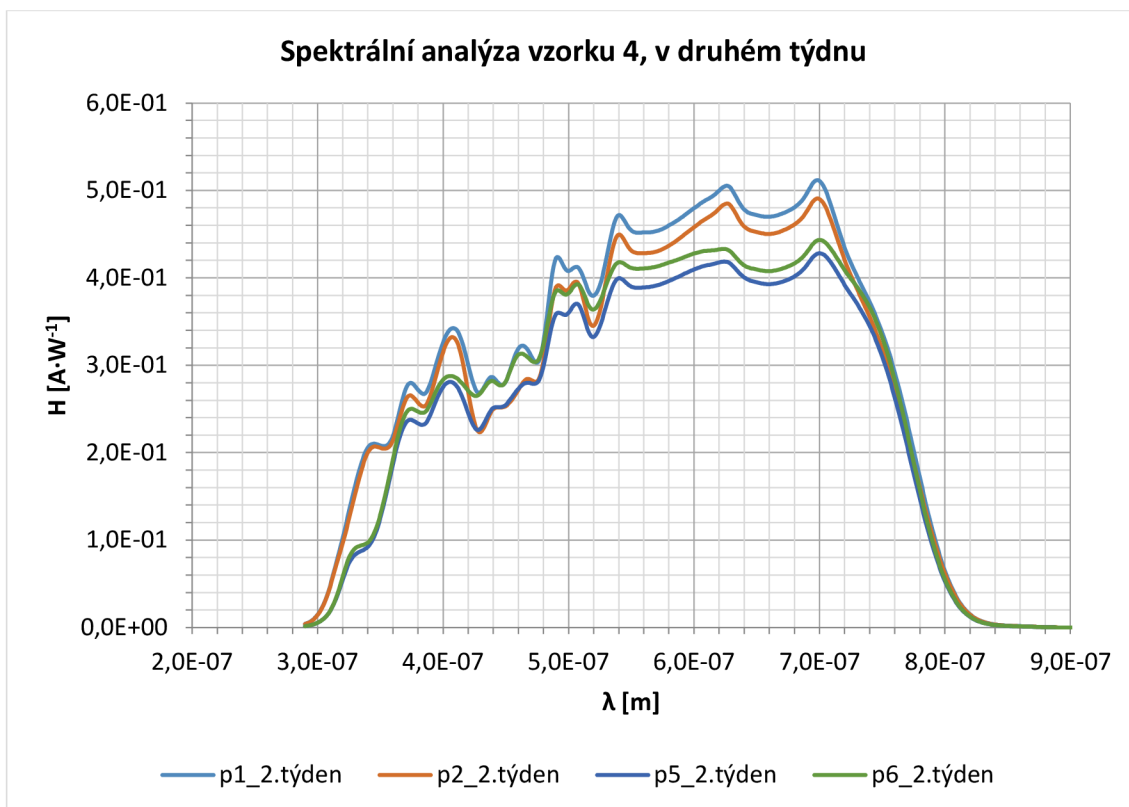
2.4.5 Dynamické měření – metoda PCS

PCS (Photocurrent Spectroscopy), jedná se o spektroskopii, pomocí které jsme schopni zjistit fotoproudovou účinnost v závislosti na měnící se vlnové délce. Všechny měření proběhla v rozsahu od 290 – 1020 nm. Tento rozsah pokrývá barevné spektrum od ultrafialového po infračervené, a tedy i okem viditelné spektrum od 380 – 750 nm. Na článku bylo drženo napětí 0 V a osvětlovaná plocha měla 12 μm , měření probíhalo s krokem 10 nm. Následující grafy vyobrazují chování spektra u jednotlivých elektrod v časovém rozmezí čtyř týdnů.

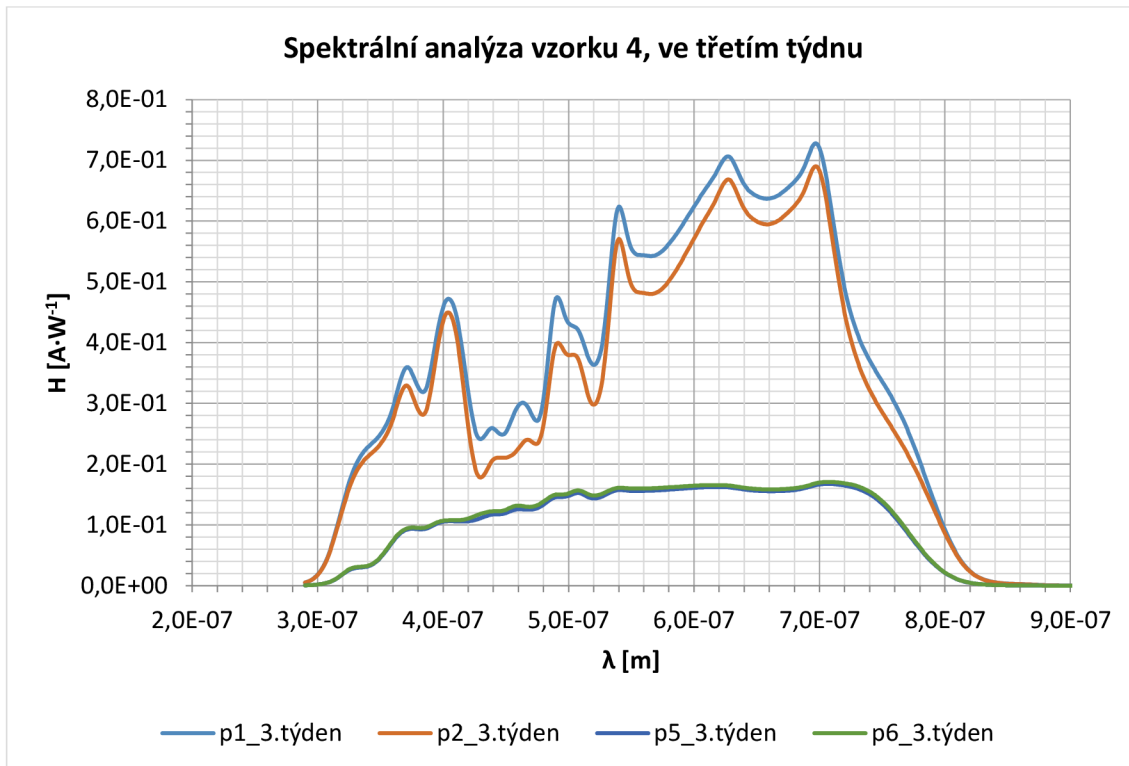


Obrázek 2.63 Fotospektroskopie v prvním týdnu, vzorek 4, elektrody 1, 2, 3, 4, 5, 6

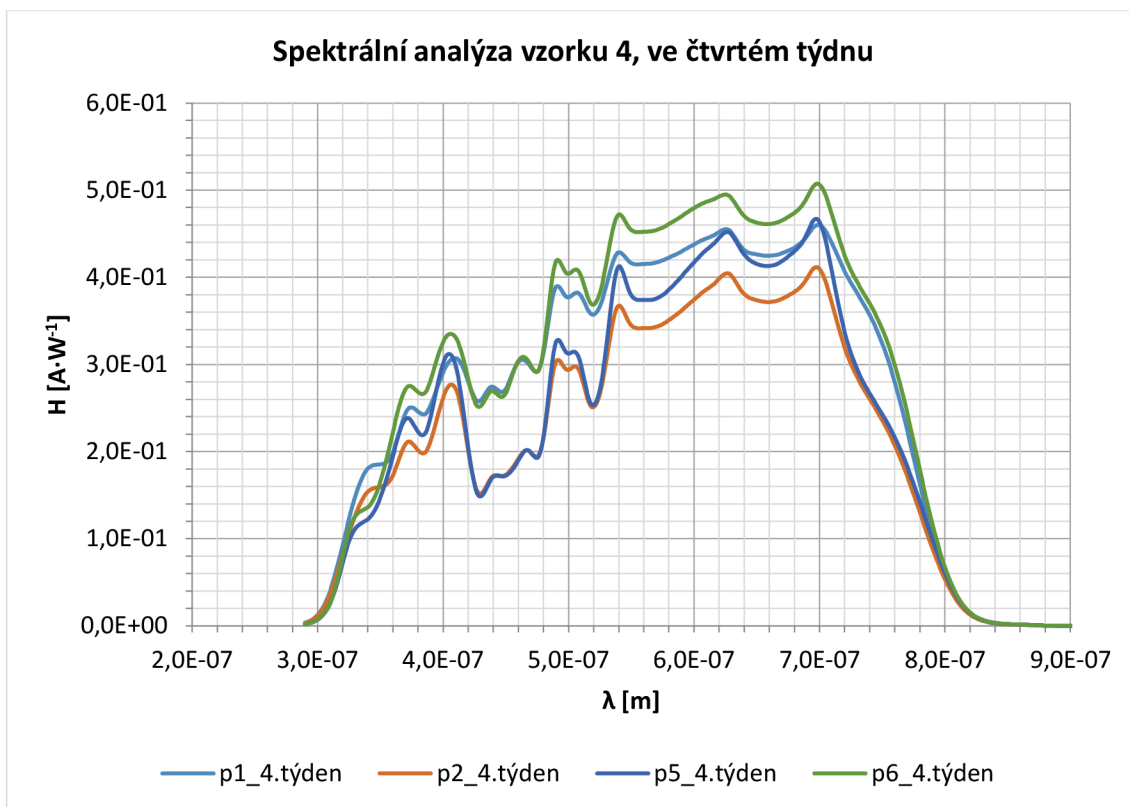
Již v prvním týdnu byly vyhodnoceny velké rozdíly účinnosti fotoprodu v závislosti na vlnové délce. Z obrázku 2.61 je patrné, že nejvyšší hodnoty vykazovaly elektrody 1, 2, 5, 6 oproti tomu elektrody 3, 4 měly velice nízké hodnoty. Měření u všech elektrod proběhlo i v dalších týdnech, ale hodnoty u elektrod 3 a 4 byly tak nízké, že v dalších vyhodnoceních nefigurují.



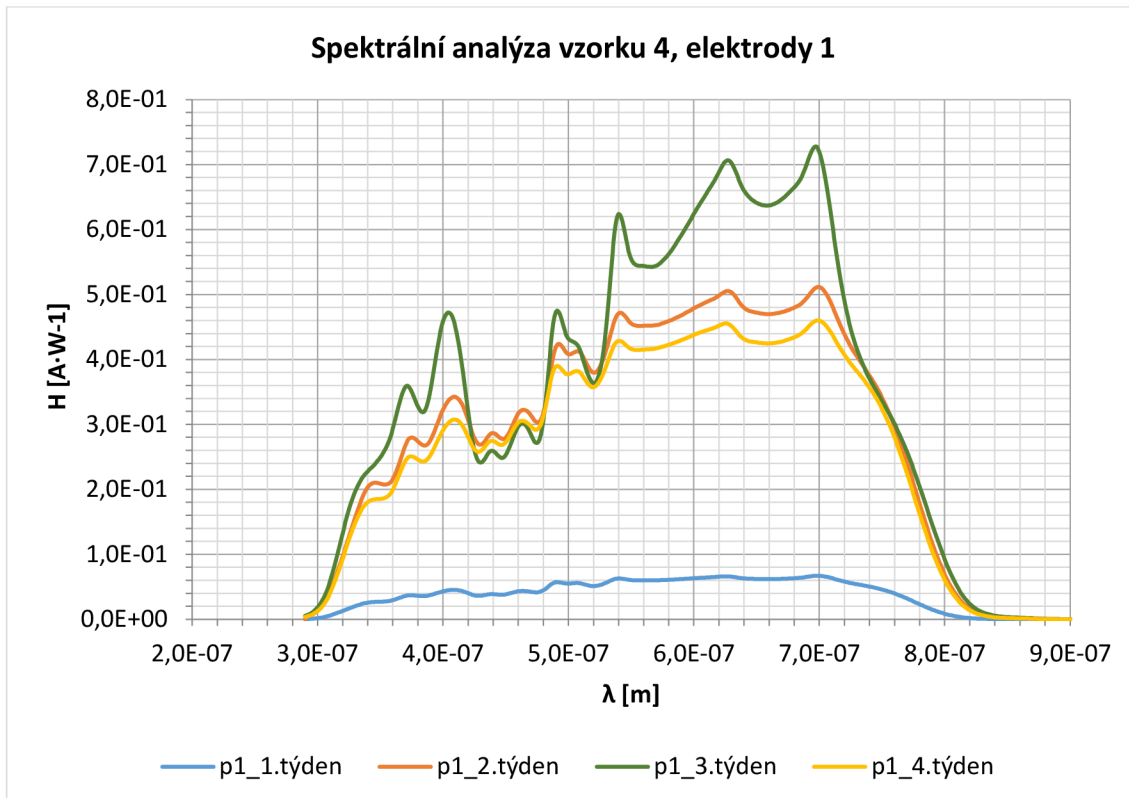
Obrázek 2.64 Fotospektroskopie ve druhém týdnu, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6



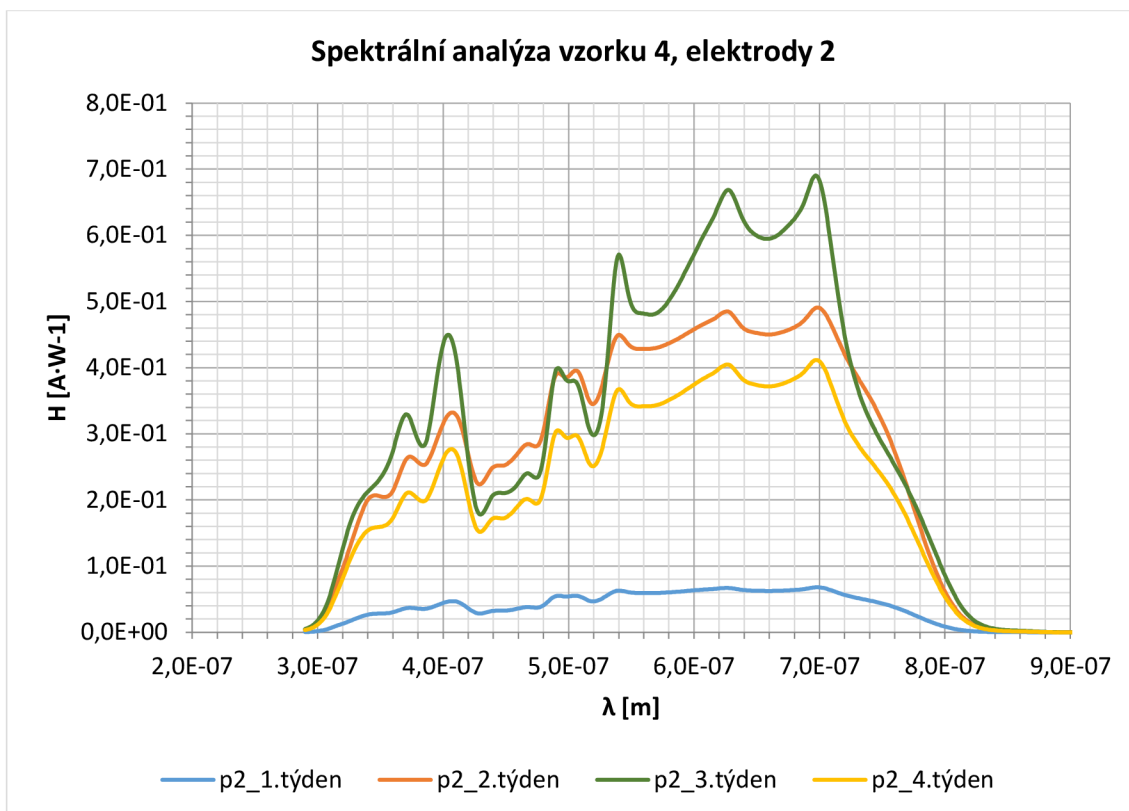
Obrázek 2.65 Fotospektroskopie ve třetím týdnu, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6



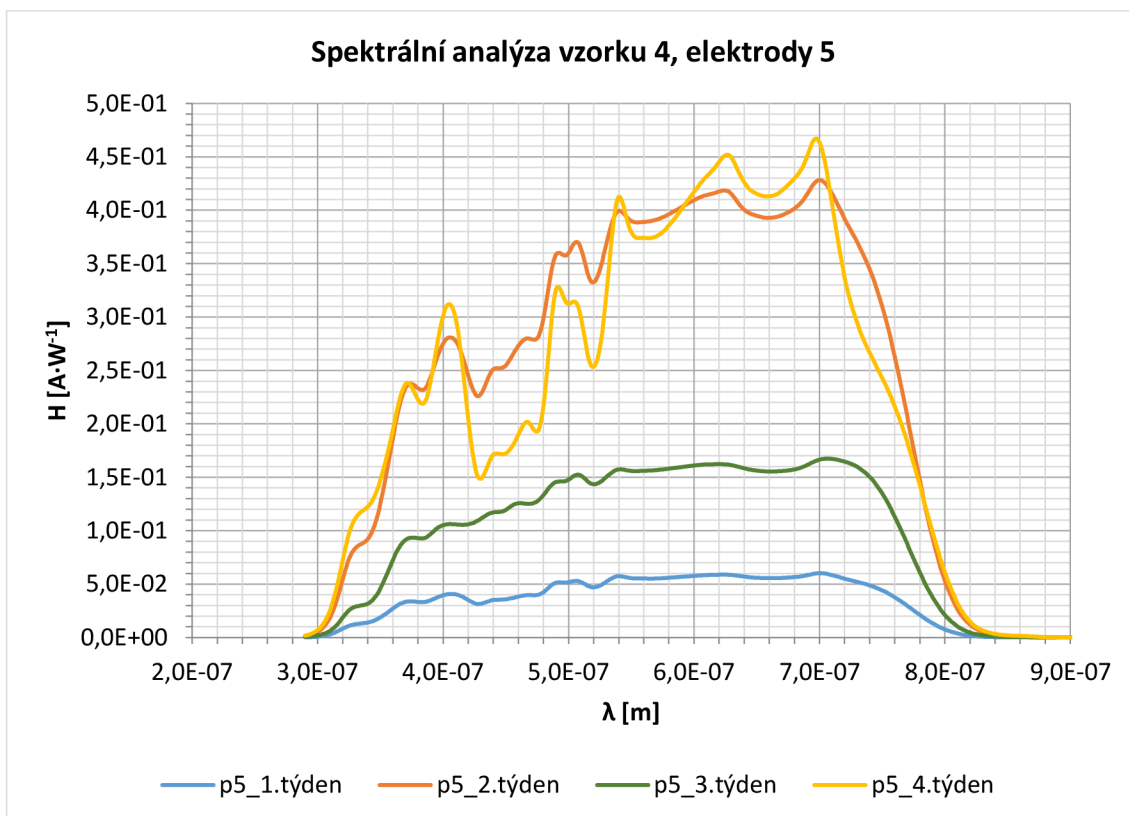
Obrázek 2.66 FOTOSPEKTROSKOPIE VE ČTVRTÉM TÝDNU, VZOREK 4, ELEKTRODY 1, 2, 5, 6



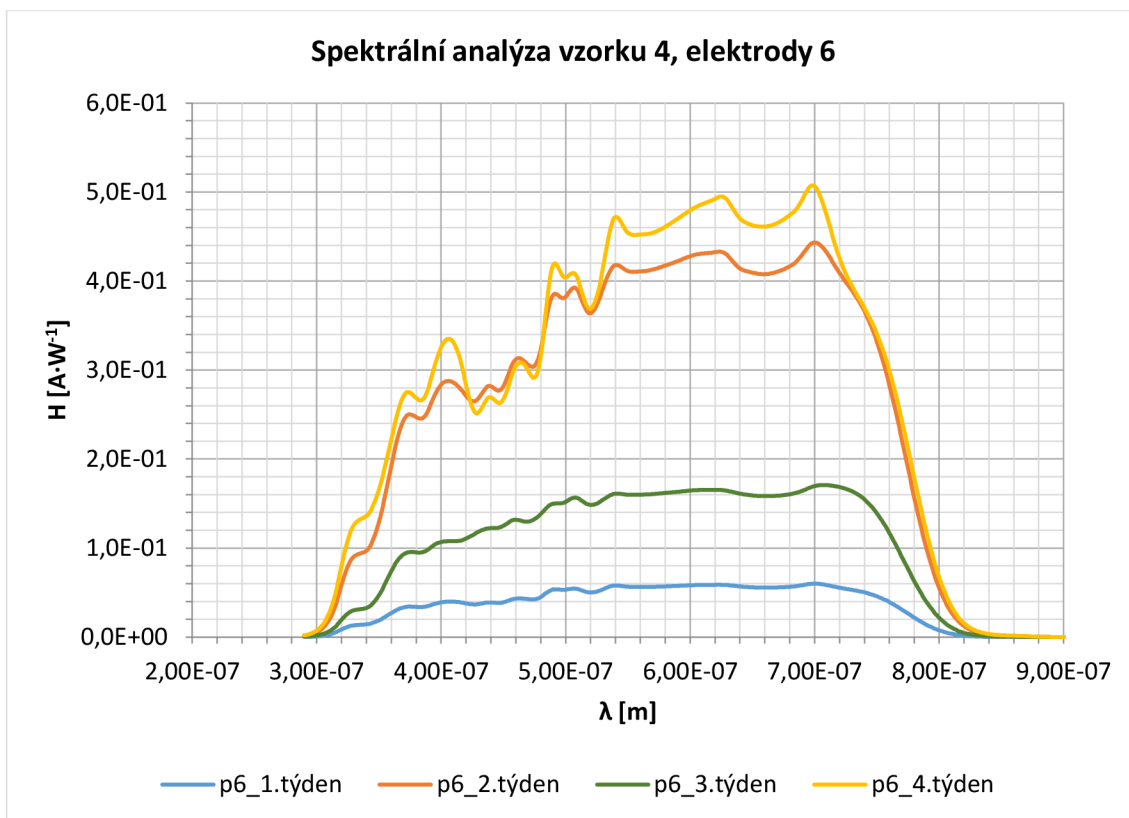
Obrázek 2.67 FOTOSPEKTROSKOPIE PRO JEDNOTLIVÉ TÝDNY, VZOREK 4, ELEKTRODA 1



Obrázek 2.68 Fotospektroskopie pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 2



Obrázek 2.69 Fotospektroskopie pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 5



Obrázek 2.70 FOTOSPEKTROSKOPIE PRO JEDNOTLIVÉ TÝDNY, VZOREK 4, ELEKTRODA 6

Z grafů fotospektroskopie lze určit, že u vlnových délek od 400 do 800 nm je odezva nejpatrnější, maximální odezva nastává při vlnových délkách od 650 do 700 nm.

U elektrody 1 a 2 byly nejnižší hodnoty odezvy v prvním týdnu a maximální v týdnu třetím, oproti tomu u elektrod 5 a 6 byly zaznamenány nejnižší hodnoty v prvním týdnu, ale maximální až v týdnu čtvrtém.

3 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo studovat a experimentálně zkoumat změny vlastností perovskitových fotovoltaických článků v čase.

V úvodu diplomové práce je popsána struktura a vlastnosti perovskitu jako materiálu. Také je zde vysvětlena struktura fotovoltaických perovskitových článků, jejich výroba a veličiny, které se typicky měří u fotovoltaických článků.

V experimentální části jsou graficky znázorněna naměřená data a pro přehlednost je vždy okomentován výsledek každého typu měření v jednotlivých kapitolách příslušející tomuto měření. Pro tuto část byly ve spolupráci s kolegy chemické fakulty Vysokého učení technického v Brně vyhotoveny 2 sady vzorků. Z každé sady byl po prvním měření vybrán jeden vzorek. Ten byl následně podroben dlouhodobému měření pro stanovení změn vlastností.

Pro experimentální sledování vlastností vybraných vzorků byly stanoveny měřicí metody, na základě kterých je možno učinit faktický závěr. Byly využity jak metody statické, tak dynamické a také spektroskopické. Rovněž byly proměřeny voltampérové charakteristiky.

Statické metody využívaly širokopásmový bílý LED zdroj. Nejvyšší hodnoty vykazovala při měření elektroda 1, a to ze vzorku 4. Obecně lze ale z naměřených dat konstatovat, že každý vzorek během proměřovaného období značně degradoval.

Pomocí metod IMVS byly proměřeny závislosti absolutní hodnoty napětí na frekvenci v rozsahu od 1 Hz do 1 MHz. Z vyhodnocených dat jsou sestaveny Bodeovy grafy. Z těch je patrné, že se zvyšující se frekvencí napěťová odezva klesá a také že odezva klesá během doby života článků. Z naměřených dat byly rovněž graficky vyhodnoceny závislosti imaginární složky napětí na reálné složce napětí pomocí Nyquistových grafů a pomocí odečtu hodnot z grafů určeny doby života. Tyto doby byly stanoveny pro vzorek 4 elektrodu 1 ve frekvenčním rozmezí 5 až 100 Hz. Doby života se nijak výrazněji neměnily. V prvním týdnu tato hodnota byla 5,41 ms, ve druhém týdnu došlo k poklesu na 2,68 ms a ve třetím a čtvrtém týdnu byla hodnota shodná 5,93 ms. Pro vzorek 4 byly stanoveny hodnoty, jak v prvním týdnu, tak ve čtvrtém, a to pro elektrody 1, 2, 5, 6. Elektroda 1 měla v prvním týdnu dobu života 4,26 ms a ve čtvrtém 5,93 ms, elektroda 2 v prvním týdnu 6,91 ms a na konci 7,65 ms, elektroda 5 v prvním týdnu 6,91 ms a na konci 5,93 ms a elektroda 6 v prvním týdnu 6,91 ms a na konci 3,65 ms. Hodnoty se tedy opravdu nijak extrémně v nízkých frekvencích neliší.

Metodou IMPS bylo ověřeno na základě vyhodnocení dat pomocí Bodeových grafů, že s rostoucí frekvencí proudová odezva klesá a tento pokles je také doprovázen stárnutím měřeného vzorku.

Pomocí dat naměřených pomocí metody EIS byly sestaveny Bodeovy grafy, pro 0 V a 0,6 V, z prvních tří týdnů je patrný pokles absolutní hodnoty impedance v závislosti na frekvenci, a to hlavně při zatíženém článku 0,6 V. Při nezatíženém článku dochází ve druhém týdnu k nárůstu hodnot a následně ve třetím týdnu k poklesu. Ve 4. týdnu již byly hodnoty natolik zkreslené, že se nedaly vyhodnotit. Zkreslení provázelo v nízkých frekvencích celé měření, a proto jsou uvedeny hodnoty impedancí pouze ve frekvenčním rozsahu od 1 Hz do 1 MHz.

Posledním typem měření, které bylo použito, je fotoproudová spektroskopie modulovaná vlnovou délkou záření. Již v prvním týdnu byly vyhodnoceny velké rozdíly účinnosti fotoproudu v závislosti na vlnové délce. Nejvyšší hodnoty vykazovaly elektrody 1, 2, 5, 6 oproti tomu elektrody 3, 4 měly velice nízké hodnoty. Měření u všech elektrod proběhlo i v dalších týdnech, ale hodnoty u elektrod 3 a 4 byly tak nízké, že v dalších vyhodnoceních nefigurují. U elektrody 1 a 2 byly nejnižší hodnoty odezvy v prvním týdnu a maximální v týdnu třetím. U elektrod 5 a 6 byly zaznamenány nejnižší hodnoty v prvním týdnu, ale maximální až v týdnu čtvrtém.

Z voltampérových charakteristik lze konstatovat, že rozdíly proudu v závislosti na napětí se u jednotlivých elektrod během celého měření liší. Hodnoty napětí naprázdno poklesly o 2 %, proudu nakrátko o necelých 10 %, maximálního výkonu o téměř 4 %, a fill factor o 10 %.

Je zajímavé, že procentuální změny z VA charakteristik nemají až tak velký vliv na dobu života přenosových nosičů náboje, které se téměř nezměnily.

V této diplomové práci tedy byly proměřeny dva vzorky perovskitových fotovoltaických článků a u každého z nich 6 elektrod. Byly použity moderní metody měření, na základě kterých byla stanovena grafická a numerická vyhodnocení časových změn vlastností perovskitových fotovoltaických článků. Každý ze vzorků byl proměřován po dobu 4 týdnů. Dat je velké množství a jsou přiložena jako soubor excel pro možné porovnávání s jinými fotovoltaickými články a dlouhodobějšími statistickými vyhodnoceními.

Během měření bylo nutné nastavovat přesně stanovené vzdálenosti, které jsou dány výrobcem měřicího zařízení. Nastavovány byly vzdálenosti mezi měřeným článkem a světelným zdrojem a také vzdálenost mezi článkem a zpětnovazebním senzorem, který detekoval intenzitu záření, která na článek dopadala. Vzdálenosti byly při každém měření kontrolovány, ale nikdy nebyly nastaveny zcela přesně, protože to použitý mechanismus pro upevnění článků neumožňoval. Pro srovnávací měření to není nijak závažné, protože vždy byly nastaveny stejné vstupní hodnoty měřicího přípravku. Pro vyhodnocení absolutních naměřených hodnot, by pro dosažení správných výsledků bylo vhodné použít přesnější mechanismu, který by umožňoval nastavení přesných vzdáleností pro jakýkoli proměřovaný článek. Pro možnost sestrojení vhodnějšího mechanismu je jako příloha uveden koncepční návrh ve formátu pdf.

LITERATURA

- [1] BECHNÍK, Bronislav. *Nový rekord perovskitových fotovoltických článků* [online]. 2015 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://oze.tzb-info.cz/fotovoltika/12250-novy-rekord-perovskitovych-fotovoltickych-clanku>
- [2] LI, Dan, Peizhe LIAO, Xuxia SHAI, Wenchao HUANG, Shaungshuang LIU, Hao LI, Yan SHEN a Mingkui WANG. *Recent progress on stability issues of organic–inorganic hybrid lead perovskite-based solar cells* [online]. [cit. 2017-12-11]. DOI: 10.1039/C6RA19801E. ISBN 10.1039/C6RA19801E. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA19801E>
- [3] [online]. 2017 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite>
- [4] [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
- [5] FANG, Rui, WenJun ZHANG, ShaSha ZHANG a Wei CHEN. *The rising star in photovoltaics-perovskite solar cells: The past, present and future* [online]. [cit. 2017-12-11]. DOI: 10.1007/s11431-016-6056-8. ISBN 10.1007/s11431-016-6056-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11431-016-6056-8>
- [6] [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_\(structure\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_(structure))
- [7] BECHNÍK, Bronislav. *Technologický vývoj fotovoltických článků a panelů* [online]. 2014 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.solarnovinky.sk/technika/2014/06/06/technologicky-vyvoj-fotovoltickych-clankov-a-panelov>
- [8] WIRTHOVÁ, Michaela. *Reologické vlastnosti gelů pro Pechiniho syntézy* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2009 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/12378>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Zmrzlý.
- [9] O'DONNELL, Benedict. *Perovskites - the wonder materials that are dazzling solar cell scientists* [online]. 2014 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: https://horizon-magazine.eu/article/perovskites-wonder-materials-are-dazzling-solar-cell-scientists_en.html
- [10] VOBOŘIL, David. *Perovskitové FV články zaznamenávají rychlý pokrok ve zvyšování účinnosti* [online]. 2016 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/technologie/obnovitelne-zdroje-energie/perovskitove-fv-clanky-zaznamenavaji-rychly-pokrok-ve-zvysovani-ucinnosti/>
- [11] SUN, Shuangyong, Teddy SALIM, Nripan MATHEWS, Martial DUCHAMP, Chris BOOTHROYD, Guichuan XING, Tze Chien SUM a Yeng Ming LAM. *The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells* [online]. [cit. 2017-12-11]. DOI: 10.1039/C3EE43161D. ISBN 10.1039/C3EE43161D. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3EE43161D>
- [12] *Indium tin oxide* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Indium_tin_oxide
- [13] *ITO Coated Microscope Slides* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/ito-coated-microscope-slide>

- [14] *PEDOT:PSS* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>
- [15] *PCBM* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/pcbm>
- [16] *Lead Chloride* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/lead-chloride>
- [17] *Methylammonium Iodide (MAI)* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/mai-methyl-ammonium-iodide>
- [18] *Lead(II) iodide* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Lead\(II\)_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead(II)_iodide)
- [19] LUNGA, Jiří. *Příprava perovskitového fotovoltaického článku* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/59018>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Michal Kadlec.
- [20] KOPECKÝ, Dušan. *Spin coating: Návod k laboratorní práci. VŠCHT Praha* [online]. VŠCHT Praha, 2014 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://ufmt.vscht.cz/>
- [21] *SOFT LITHOGRAPHY: SU-8 COATING* [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.elveflow.com/microfluidic-tutorials/soft-lithography-reviews-and-tutorials/how-to-get-the-best-process/soft-lithography-su-8-coating/>
- [22] Mastný, P., *Studijní podklady předmětu Malé zdroje elektrické energie*, 2011, Ústav elektroenergetiky FEKT VUT v Brně
- [23] MASTNÝ, Petr. *Obnovitelné zdroje elektrické energie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-80-01-04937-2.
- [24] *Controlled Intensity Modulated Photo Spectroscopy* [online]. 2017 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://zahner.de/pdf/CIMPS.pdf>
- [25] *Dye sensitized solar cells, IMVS and IMPS measurements* [online]. 2012 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_PV03.pdf
- [26] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. *ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE* [online]. Chemické listy 106. 2012 [cit. 2017-12-12]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [27] AMEEN, Sadia, M. Shaheer AKHTAR, Hyung-Kee SEO, Mohammad Khaja NAZEERUDDIN a Hyung-Shik SHIN. Exclusion of metal oxide by an RF sputtered Ti layer in flexible perovskite solar cells: energetic interface between a Ti layer and an organic charge transporting layer. *Dalton Transactions* [online]. 2015, **44**(14), 6439-6448 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1039/C4DT03920C. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4DT03920C>
- [28] IMVS investigation on photovoltaic cell. *Biologic science instruments* [online]. , 5 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/20100608-Application-note-30.pdf>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

ABX ₃	halidové perovskitové struktury
Al	hliník
Ca	Vápník
DCT	Discrete Cosine Transform, diskrétní kosinová transforma
DMF	dimethylformamid
DSVD	Dual-Source Vapor Deposition, nanášení dvojitým napařováním
EIS	Elektrochemická Impedanční Spektroskopie
FF	Fill Factor, faktor plnění
FTO	oxid cínu dopovaný fluorem
FV	Fotovoltaický
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	methylamoniové olověné halogenidy
IMPS	Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy, spektroskopie fotonapětí při modulované intenzitě
IMVS	Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy, spektroskopie fotoproudu při modulované intenzitě
IPCE	účinnost přeměny fotonů na proud
ITO	oxid cínu dopovaný indiem
LED	Light-Emitting Diode, dioda emitující světlo
MAI	Methyl amonium jodid
MPP	Maximal Power Point, bod maximálního výkonu
NaOH	Hydroxid sodný
OSPD	One-step Precursor Deposition, nanášení v jednom kroku
PbCl ₂	Chlorid olovnatý
PbI ₂	Jodid olovnatý
PC ₆₁ BM	Methylester fenyl-C61-butyrové kyseliny
PCBM	fulleren derivátu
PEDOT: PSS	poly (3,4-ethylendioxythiofen) polystyren-sulfonát
PVDF	Polyvinyliden fluorid
PVSK	halidový perovskit
SDM	Sequential Deposition Method, způsob postupného nanášení
VA	Voltampérová
VASP	Vapor-Assisted Solution Process, napařovací proces

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1 Perovskitová struktura s rozmístěním stavebních prvků [2].	9
Obrázek 1.2 Sedlový bod v perovskitech a definice i význam Kilnerova kritického poloměru r_{krit} [8].	14
Obrázek 1.3 Krystal perovskitu [9].	15
Obrázek 1.4 Struktura dvouvrstvého fotovoltaického článku $CH_3NH_3PbI_3/PC_{61}BM$ a schématický diagram energetických úrovní (ITO, PEDOT: PSS, $CH_3NH_3PbI_3$, $PC_{61}BM$ a Al) [11].	16
Obrázek 1.5 (a) Průřezový obraz z elektronového mikroskopu v jasném poli fotovoltaických článků ITO / PEDOT: PSS / $CH_3NH_3PbI_3$ / $PC_{61}BM$ / Al [11].	16
Obrázek 1.6 Laboratorní sklo s ITO [13]	17
Obrázek 1.7 Chemická struktura PEDOTu [14]	17
Obrázek 1.8 Chemická struktura PCBM [15]	18
Obrázek 1.9 Práškový chlorid olovnatý a chemická struktura [16].	18
Obrázek 1.10 Práškový methyl ammonium jodid a chemická struktura [17]	18
Obrázek 1.11 Práškový jodid olovnatý [18]	19
Obrázek 1.12 Princip rotačního nanášení [21].	21
Obrázek 2.1 Glove-box na chemické fakultě.	25
Obrázek 2.2 Čištění katodového pruhu.	26
Obrázek 2.3 Spincoater se sklíčkem	26
Obrázek 2.4 Napařovací aparatura.	27
Obrázek 2.5 Vlevo vzorek číslo 4 ihned po výrobě, vpravo již po jednom týdnu od výroby	27
Obrázek 2.6 Model fotovoltaického článku s označením jednotlivých elektrod.	27
Obrázek 2.7 Měřicí zařízení Zahner CIMPS	28
Obrázek 2.8 Světelný zdroj WLR02	29
Obrázek 2.9 Světelný zdroj TLS03	29
Obrázek 2.10 Měření IMVS při 627 nm, pro tři různé intenzity osvětlení [25]	32
Obrázek 2.11 Charakteristika imaginární složky IMVS na frekvenci, pro tři různé intenzity osvětlení [25]	32
Obrázek 2.12 Charakteristika imaginární složky IMPS na frekvenci, pro tři různé intenzity osvětlení [25]	33
Obrázek 2.13 Porovnání charakteristik imaginární složky IMVP a IMPS na frekvenci, pro intenzitu osvětlení $13,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ [25]	34
Obrázek 2.14 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, všech elektrod ihned po	

výrobě	38
Obrázek 2.15 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrod 1, 2, 5, 6, v prvním týdnu měření	38
Obrázek 2.16 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrod 1, 2, 5, 6, ve čtvrtém týdnu měření	39
Obrázek 2.17 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrody 1, v jednotlivých týdnech.....	39
Obrázek 2.18 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 1, elektrody 6, v jednotlivých týdnech.....	40
Obrázek 2.19 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, všech elektrod ihned po výrobě	40
Obrázek 2.20 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrod 1, 2, 5, 6, v prvním týdnu měření	41
Obrázek 2.21 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrod 1, 2, 5, 6, ve čtvrtém týdnu měření	41
Obrázek 2.22 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrody 1, v jednotlivých týdnech.....	42
Obrázek 2.23 Voltampérová charakteristika vzorku číslo 4, elektrody 6, v jednotlivých týdnech.....	42
Obrázek 2.24 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, v prvním týdnu, vzorek 1, elektroda 5	44
Obrázek 2.25 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, ve čtvrtém týdnu, vzorek 1, elektroda 5	45
Obrázek 2.26 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 1, elektroda 5	45
Obrázek 2.27 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,6 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 1, elektroda 5	46
Obrázek 2.28 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, v prvním týdnu, vzorek 4, elektroda 1	47
Obrázek 2.29 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při různých hodnotách napětí na článku, ve čtvrtém týdnu, vzorek 4, elektroda 1	47
Obrázek 2.30 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	48
Obrázek 2.31 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,2 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	48
Obrázek 2.32 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,4 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	49
Obrázek 2.33 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,6 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	49

Obrázek 2.34 Proudová odezva v závislosti na intenzitě záření, při napětí na článku 0,8 V, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	50
Obrázek 2.35 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6 v prvním týdnu	52
Obrázek 2.36 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, vzorek 4, elektrody 1, 2, 6 ve druhém týdnu.	52
Obrázek 2.37 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	53
Obrázek 2.38 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 2	53
Obrázek 2.39 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 5	54
Obrázek 2.40 Bodeův graf závislosti napětí na frekvenci – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 6	54
Obrázek 2.41 Nyquistův graf závislosti imaginární složky napětí na reálné, pro frekvence od 0,1 Hz do 0,5MHz – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	55
Obrázek 2.42 Nyquistův graf závislosti imaginární složky napětí na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,5kHz – IMVS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	55
Obrázek 2.43 Nyquistův graf závislosti imaginární složky napětí na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,5kHz – IMVS, pro první týden, vzorek 4, elektroda 1, 2, 5, 6	56
Obrázek 2.44 Náhradní obvod článku, C_{tot} vyjadřuje celkovou kapacitu článku, R_{rec} je rekombinační rezistence, R_{ser} je celkový odpor článku a C_{str} je parazitní kapacita	57
Obrázek 2.45 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, vzorek 4, elektrod 1, 2, 5, 6 v prvním týdnu	58
Obrázek 2.46 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6 ve čtvrtém týdnu.	58
Obrázek 2.47 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	59
Obrázek 2.48 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 2	59
Obrázek 2.49 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 5	60
Obrázek 2.50 Bodeův graf závislosti proudu na frekvenci – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 6	60
Obrázek 2.51 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro frekvence od 1 Hz do 0,5MHz – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1	61

Obrázek 2.52 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,34 kHz – IMPS, pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1.....	61
Obrázek 2.53 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,34 kHz – IMPS, pro první týden, vzorek 4, elektroda 1, 2, 5, 6.....	62
Obrázek 2.54 Nyquistův graf závislosti imaginární složky proudu na reálné, pro nízké frekvence od 1 Hz do 0,34 kHz – IMPS, pro čtvrtý týden, vzorek 4, elektroda 1, 2, 5, 6.....	62
Obrázek 2.55 Bodeův graf závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci v rozsahu od 1Hz do 1MHz - EIS, vzorek 4, elektroda 1, napětí na článku 0 V a 0,6 V.....	64
Obrázek 2.56 Bodeův graf závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci v rozsahu od 1Hz do 1MHz - EIS, vzorek 4, elektroda 6, napětí na článku 0 V a 0,6 V.....	65
Obrázek 2.57 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 1, napětí na článku 0 V.....	66
Obrázek 2.58 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 2, napětí na článku 0 V.....	66
Obrázek 2.59 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 5, napětí na článku 0 V.....	67
Obrázek 2.60 Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce - EIS, vzorek 4, elektroda 6, napětí na článku 0 V.....	67
Obrázek 2.61 EIS - Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce, vzorek 4, elektroda 1, 5 a 6, napětí na článku 0 V, 1. týden.....	68
Obrázek 2.62 EIS - Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce, vzorek 4, elektroda 1, 5 a 6, napětí na článku 0 V, 3. týden.....	68
Obrázek 2.63 Fotospektroskopie v prvním týdnu, vzorek 4, elektrody 1, 2, 3, 4, 5, 6...	69
Obrázek 2.64 Fotospektroskopie ve druhém týdnu, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6.....	70
Obrázek 2.65 Fotospektroskopie ve třetím týdnu, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6.....	70
Obrázek 2.66 Fotospektroskopie ve čtvrtém týdnu, vzorek 4, elektrody 1, 2, 5, 6.....	71
Obrázek 2.67 Fotospektroskopie pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 1.....	71
Obrázek 2.68 Fotospektroskopie pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 2.....	72
Obrázek 2.69 Fotospektroskopie pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 5.....	72
Obrázek 2.70 Fotospektroskopie pro jednotlivé týdny, vzorek 4, elektroda 6.....	73

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1.1 Příklady kombinací prvků ABX pro vytvoření perovskitu [4]	10
Tabulka 1.2 Význam jednotlivých písmen	11
Tabulka 1.3 Typické hodnoty znečištění [23]	22
Tabulka 2.1 Základní parametry použitých světelných zdrojů	29
Tabulka 2.2 Vysvětlivky k legendám v grafech	36
Tabulka 2.3 Příklad naměřených hodnot VA a výpočet poklesu uvedených hodnot mezi 1. a 4. týdnem	37
Tabulka 2.4 Doby života vzorku 4, elektrody 1 v průběhu 4 týdnů	57
Tabulka 2.5 Doby života vzorku 4, elektrody 1, 2, 5, 6 v 1. týdnu	57

SEZNAM PŘÍLOH

A	Přílohy teoretické části	85
A.1	Srovnání efektivnosti různých typů fotovoltaických článků	86

A PŘÍLOHY TEORETICKÉ ČÁSTI

A.1 Srovnání efektivnosti různých typů fotovoltaických článků

