



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Příprava a charakterizace fotovoltaických článků obsahujících tenké vrstvy a nanostruktury

Diplomová práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N0719A270001 Nanotechnologie

Bc. Andrii Rishko

Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.

Katedra chemie





Zadání diplomové práce

Příprava a charakterizace fotovoltaických článků obsahujících tenké vrstvy a nanostruktury

Jméno a příjmení: **Bc. Andrii Rishko**
Osobní číslo: M19000148
Studijní program: N0719A270001 Nanotechnologie
Zadávající katedra: Katedra chemie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na téma druhů a fyzikální podstaty fotovoltaických článků.
2. Přehled technik výroby a metod charakterizace fotovoltaických článků.
3. Syntéza vybraných nanostruktur a povlaků pro fotovoltaické aplikace.
4. Charakterizace syntetizovaných materiálů vybranými metodami.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
40 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. WONG-NG, W., BHATTACHARYA, R., PARANTHAMAN, M. 2016. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells, Springer Series in Materials Science, ISBN 978-3-319-20330-0.
2. NAHHAS, A., 2019. Zinc Oxide Based Nano Materials and Devices, ISBN: 978-1-78923-958-4.
3. DITTRICH, T., 2018. Materials Concepts for Solar Cells, 2nd Edition, ISBN: 978-1-78634-448-9.
4. NAYAK, P., MAHESH, S., SNAITH, H., CAHEN, D., 2019. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art, Nature Reviews Materials, volume 4, 269-285, <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0097-0>.
5. Vědecká literatura dostupná z <https://www.acs.org/>, <https://www.sciencedirect.com/>

Vedoucí práce:

Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce:

9. října 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

16. května 2022

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

15. května 2022

Bc. Andrii Rishko

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem lidem, kteří mě pomáhali v průběhu psaní této diplomové práce. Především chci poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Mateuszovi Fijalkowskemu, Ph.D. a Ing. Kindze Adach Ph.D. za to, že mi pomohli vybrat téma, které mě hodně zaujalo, za užitečné rady, za neustálou pomoc a podporu, a také za přátelskou atmosféru mezi námi.

Také jsem velmi vděčný Dr. Aleksandře Drygałe z Slezské Technické univerzity za možnost pracovat a využívat laboratorní přístroje a spolupracovat v rámci diplomové práce. Dozvěděl jsem se hodně nových informací a obdržel jsem neocenitelnou mezinárodní zkušenost.

Také jsem velmi vděčný své rodině a svým blízkým za to, co pro mě udělali v průběhu celého života. Především za to, že můžu studovat na této univerzitě a neustálou pomoc, podporu a víru ve mě.

Abstrakt

V současné době se ve světě spotřebovává obrovské množství energie. Zásoby tradičních zdrojů energie jsou omezené, a proto je potřeba hledat alternativní zdroje energie. Nejrozšířenějším oborem, který se zajímá o obnovitelné zásoby energie je fotovoltaika. Zářným a perspektivním příkladem fotovoltaického článku slouží barvivý senzibilizovaný solární článek.

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu solárních DSSC článků na bázi dvou nanostruktur s využitím alternativních metod přípravy. Byly prověřeny vlivy metody přípravy na výslednou účinnost a kvalitu fotovoltaického článku. Konkrétně byl prozkoumán vliv teploty, způsobu ohřátí, chemického složení a použitého substrátu na výsledné fotovoltaické parametry DSSC. Provedeným výzkumem byla zjištěna neoptimalnější teplota pro přípravu DSSC na bázi TiO_2 elektrody. Byly porovnány ZnO fotovoltaické články připravené hydrotermální metodou.

Klíčová slova: ZnO , TiO_2 , dip-coating, DSSC, nanostruktury, povlaky, fotovoltaický článek, MW ohřev

Abstract

At present, a huge amount of energy is consumed in the world. Stocks of traditional energy sources are limited, and therefore there is a need to look for alternative energy sources. The most widespread field that is interested in renewable energy reserves is photovoltaics. A bright and promising example of a photovoltaic cell is a dye sensitized solar cell.

This thesis is focused on the preparation of solar DSSC cells based on two nanostructures using alternative methods of preparation. The effects of the preparation method on the final efficiency and quality of the photovoltaic cell were examined. In particular, the influence of temperature, heating method, chemical composition and substrate used on the resulting photovoltaic parameters of DSSC were investigated. By the conducted research, the most optimal temperature for the preparation of DSSC on the basis of TiO_2 electrodes was found. ZnO photovoltaic cells prepared by hydrothermal method were compared.

Key words: ZnO , TiO_2 , dip-coating, DSSC, nanostructures, coatings, photovoltaic cell, MW heating

Obsah

| | |
|---|----|
| Seznam zkratk | 9 |
| 1. Úvod..... | 11 |
| 2. Teoretická část | 14 |
| 2.1 Fotovoltaika..... | 14 |
| 2.1.1 Fotovoltaický jev | 15 |
| 2.2 Fotovoltaické články | 20 |
| 2.2.1 Vývoj fotovoltaických článků | 20 |
| 2.2.2 Typy fotovoltaických článků a jejich výroba | 23 |
| 2.2.3 Charakteristika solárního článku | 27 |
| 2.2.4 Aplikace fotovoltaiky | 32 |
| 2.2.5 Příklady fotovoltaických článků..... | 34 |
| 2.3 Barvivy senzibilizované solární články | 36 |
| 2.3.1 Struktura a pracovní princip DSSC | 37 |
| 2.3.2 Metody přípravy pracovní elektrody pro DSSC..... | 40 |
| 3. Experimentální část..... | 47 |
| 3.1. Laboratorní vybavení | 47 |
| 3.2 Příprava pracovní elektrody na bázi ZnO | 49 |
| 3.2.1 Příprava nanočástic pro nukleace | 49 |
| 3.2.2 Příprava substrátu | 52 |
| 3.2.3 Depozice nukleační vrstvy pomocí ponořovací metody | 53 |
| 3.2.4 Růst nanotyčinek na povrchu substrátu pomocí hydrotermální MW syntézy | 54 |
| 3.3 Příprava pracovní elektrody na bázi TiO ₂ | 55 |
| 3.3.1 Příprava substrátu | 55 |
| 3.3.2 Příprava tenkých filmů pomocí sítotisku..... | 55 |
| 3.4 Sestavení DSSC článků..... | 57 |
| 3.4.1 Příprava protielektrody | 57 |
| 3.4.2 Barvení substrátu | 58 |
| 3.4.3 Kompletace DSSC článku. | 59 |
| 4. Výsledky a diskuze | 60 |
| 4.1 Shrnutí výsledků ZnO DSSC článků..... | 60 |
| 4.2 Shrnutí výsledků TiO ₂ DSSC článků | 71 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 5. Závěr | 76 |
| Seznam použité literatury | 78 |
| Seznam tabulek | 85 |
| Seznam grafů | 86 |
| Seznam obrázků | 87 |

Seznam zkratek

| | |
|-------|--|
| AM | air mass koeficient angl. <i>air mass coefficient</i> |
| CCVD | chemické depozice spalovacích par angl. <i>Combustion Chemical Vapor Deposition</i> |
| CIGS | měď-indium-galium-selenid angl. <i>copper indium gallium selenide</i> |
| CIS | měď-indium-selenid angl. <i>copper indium selenide</i> |
| CVD | chemická depozice z plynné fáze angl. <i>Chemical Vapor Deposition</i> |
| DLS | dynamický rozptyl světla angl. <i>Dynamic Light Scattering</i> |
| DSSC | barvivy senzibilizovaný solární článek angl. <i>dye-sensitized solar cell</i> |
| EDX | energieově disperzní X-ray analýza angl. <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> |
| ESCVD | elektrostatické nanášení pomocí spreje CVD angl. <i>Electrostatic Spraying CVD</i> |
| FTO | oxid cínu dopovaný fluorem angl. <i>fluorine doped tin oxide</i> |
| IRENA | Mezinárodní agentura pro obnovitelnou energii angl. <i>International Renewable Energy Agency</i> |
| ITO | oxid cínu dopovaný indiem angl. <i>indium doped tin oxide</i> |
| MW | mikrovlna angl. <i>microwave</i> |
| NIR | blízká infračervená oblast angl. <i>Near Infrared Region</i> |
| OECD | Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj angl. <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> |
| PET | polyethylentereftalát angl. <i>polyethylene terephthalate</i> |
| PV | fotovoltaika angl. <i>photovoltaic</i> |
| PVD | fyzikální depozice z plynné fáze angl. <i>Physical Vapor Deposition</i> |
| SEM | skenovací elektronová mikroskopie angl. <i>Scanning Electron Microscope</i> |

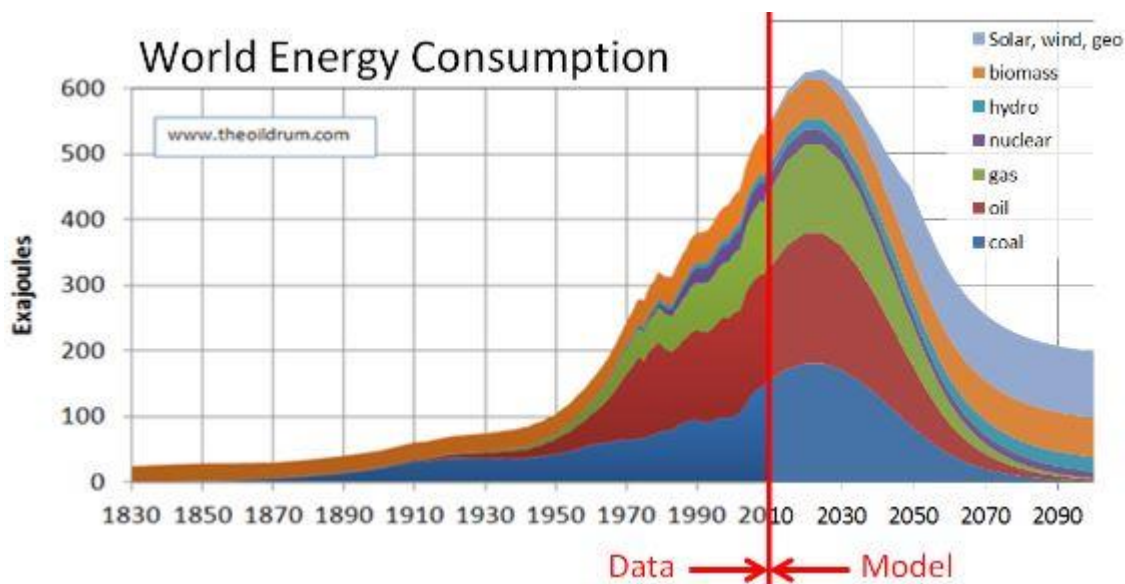
| | |
|-------|--|
| STC | standardní zkušební podmínky angl. <i>standard test conditions</i> |
| TACVD | tepelně aktivované CVD angl. <i>Thermally Activated CVD</i> |
| TCO | transparentní vodivý oxid angl. <i>transparent conductive oxide</i> |
| UV | ultrafialové angl. <i>ultraviolet</i> |
| VIS | viditelné angl. <i>visible</i> |

1. Úvod

Pokud 19. století bylo stoletím uhlí a 20. století – ropy, pak 21. století bude stoletím slunce.

V dnešní době se ve světě spotřebovává kolosální množství energie. Tento vývoj startoval přibližně od počátku 20. století a impulsem pro rychlý nárůst je spotřební způsob života průmyslově rozvinutých zemí. Zásoby tradičních zdrojů energie jsou limitované a ještě před pár lety se odhadovalo, že budou stačit minimálně na dalších 400 let za předpokladu, že spotřeba energie bude pokračovat v současném trendu [1].

Už více než 100 let spotřeba energie vykazuje více méně neměnný růstový trend, který činí průměrně 3% ročně (Graf 1). Takto exponenciální trend znamená zdvojení spotřeby energie každých 24 let. Existují důvody, které prokazují, že trend bude pokračovat. Prvním důvodem je snaha rozvojových zemí, např. Číny, dosáhnout stejné ekonomické úrovně jako v nejrozvinutějších zemích. Druhým důvodem je prudký růst světové populace. Uvedené výše tvrzení prohlašuje, že náš čas pro vývoj a uvedení do masového používání alternativních obnovitelných zdrojů energie je mnohem kratší, než se dříve soudilo [1, 2].

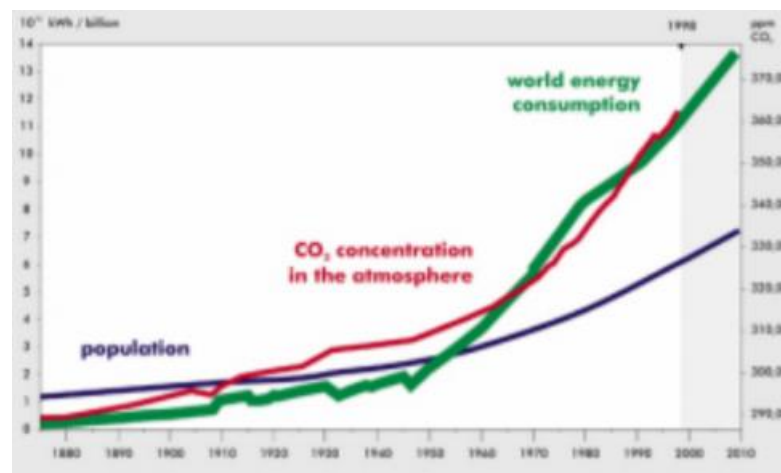


Graf 1: Světová spotřeba energie [3].

Existují tři modely popisující předpokládaný budoucí vývoj spotřeby energie. První model ilustruje velmi dramatický vývoj vybudovaný na předpokladu růstu průměrně 3% ročně, což odpovídá současnému trendu. Takto bychom využili všechny známé zdroje energie již během 90 let. Další model, který se opírá o výrazné zvýšení zásob,

nepříznivou situaci příliš nezlepšuje. Takovým způsobem, když se nám podaří desetinásobně zvýšit zásoby zdrojů energie, získáme jenom dalších 90 let navíc. Třetí model představuje opatření vedoucí k úsporám spotřeby energie. On spočívá ve snížení spotřeby energie na 50% v porovnání s dnešním použitím energie, což by odpovídalo 1,5% ročně. Při takovém scénáři bychom získali pouze 20 let navíc [1].

Jedním z dalších důvodů nutnosti se zajímat o obnovitelné zdroje jsou vedlejší nežádoucí účinky rostoucí spotřeby energie. Hlavním problémem je oteplování atmosféry a jako důsledek – růst koncentrace oxidu uhličitého (CO₂) vznikajícího spalováním fosilních paliv. Růstová křivka koncentrace oxidu uhličitého přesně odpovídá trendu vývoje spotřeby energie a počtu populace (Graf 2) [1, 4].



Graf 2: Vývoj populace, spotřeby energie a obsahu CO₂ v atmosféře [1].

Mezinárodní agentura pro obnovitelnou energii (IRENA) v roce 2019 představila globální energetické možnosti rozvoje do roku 2050. V rámci jejich představy snížení emisí CO₂ souvisejících s energií je jádrem energetické transformace, protože způsobují prudkou změnu klimatu. Celý koncept spočívá v optimalizaci a podstatně rychlejším zavádění nízkouhlíkových technologií, založených na obnovitelných zdrojích energie, což má za následek udržet růst globální teploty v tomto století pod 2 °C a blíže k 1,5 °C oproti úrovni před průmyslovou revolucí [4].

Klíčové příležitosti energetické transformace:

- snížení emisí uhlíku o 70%,
- klesající náklady na energii,
- tvorba o 7 milionů více pracovních míst,
- plný přístup k energii,

- zlepšená energetická bezpečnost, která představuje snížení poptávky po fosilních, palivech o 64%.

Náplní této práce je příprava a charakterizace fotovoltaiických článků obsahujících tenké vrstvy a nanostruktury. V průběhu této práci byly studované a charakterizované vlastnosti těchto materiálů. Pro charakterizaci byly využité takové metody, jako UV-VIS spektroskopie, DLS technika, SEM, EDX a simulátor slunečního světla. Cílem práce bylo určit neoptimálnější teplotu pro přípravu DSSC na bázi TiO_2 elektrody a také porovnat elektrické vlastnosti ZnO fotovoltaiických článků připravených hydrotermální metodou.

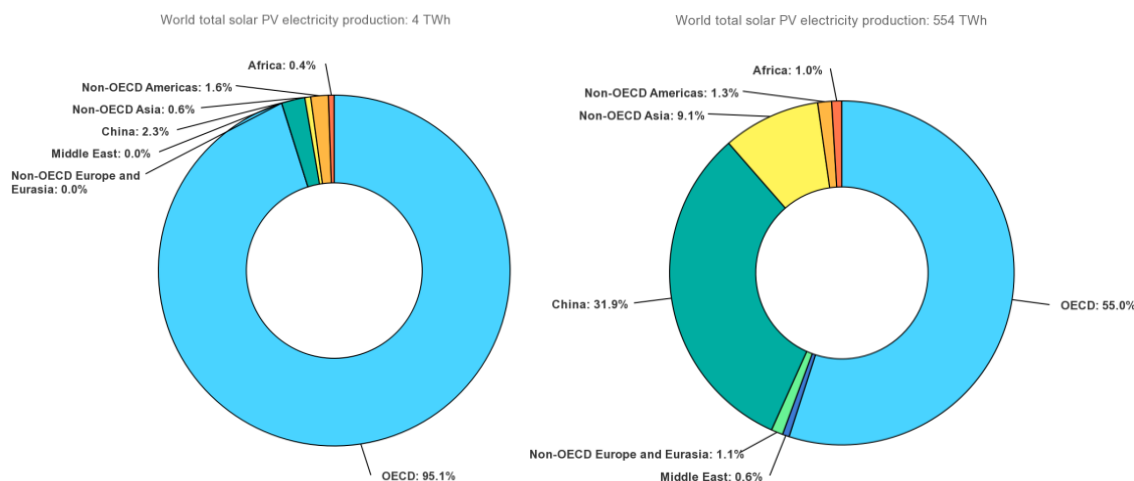
2. Teoretická část

2.1 Fotovoltaika

Fotovoltaika je obor, který umožňuje získávat a využívat elektrickou energii přímo ze slunečního záření. Celý proces přeměny je založen na fotovoltaickém jevu. Elektromagnetické záření (fotony) dopadá na solární článek a „vyrazí“ elektrony ze základní struktury. Ve výsledku se pohyb elektronů "přeměňuje" na využitelný stejnosměrný elektrický proud. Výroba elektřiny pomocí fotovoltaických systémů je spolehlivá a bezpečná, při ní nevzniká nebezpečný odpad. Energie ze "slunce" je považována za ekologicky čistou energii [5, 6].

Energie slunečního záření je jedním z obnovitelných zdrojů energie. Používání obnovitelných zdrojů energie přináší velké množství výhod. Prvním příkladem je snížení znečištění životního prostředí a vzduchu. Další výhodou slouží vyčerpatelnost energetických zásob a nepřetržitě zvýšení spotřeby elektrické energie na Zemi. Ve světě existuje hromada oponentů zelené elektřiny, což znamená, že využití sluneční energie vykazuje kromě spousty výhod, ještě i nějaké nevýhody. Příkladem může být efektivnost výstavby fotovoltaických elektráren. S budoucími stavbami elektráren na výrobu elektřiny z obnovitelných zdrojů klesá jejich účinnost, a to z toho důvodu, že obnovitelné zdroje energie jsou úzce závislé na přírodních podmínkách. Což má za následek, že když nejlepší lokality už budou zastavěny, každá následující představuje nižší účinnost a nižší zájem. Jednou z dalších nevýhod je velká finanční náročnost instalace a následná cena vyrobené energie je dražší, než získaná energie z jiných zdrojů. Další nevýhodou může svědčit to, že pomocí solárních článků se generuje jen stejnosměrný proud, který se převádí na střídavý proud. Při tomto procesu může docházet k ztrátám až v řádech několika procent. Klíčové nevýhody je možné vývojem ovlivnit a vylepšit, proto fotovoltaika je předmětem výzkumů v laboratořích na celém světě. Hlavním cílem je snížit ztráty a získat tím obnovitelný zdroj, který by svou účinností mohl v budoucnu plně nahradit neobnovitelné zdroje [7, 8].

S vývojem a běžnější dostupností nových technologií se začal význam fotovoltaiky jako alternativního zdroje výroby elektřiny zřetelně zvyšovat. Největšího rozvoje dosahuje v poslední dvacetiletí, kdy je považován za jeden z prudce rozvíjejících oborů s potenciální budoucností. Toto tvrzení lze potvrdit porovnáním celkové produkce elektřiny pomocí fotovoltaických systémů za roky 2005 a 2018 (Obrázek 1) [9].



Obrázek 1: Podíl celkové výroby elektřiny pomocí fotovoltaiky [9].

Obrázek 1 ukazuje, že celková produkce elektřiny, vyrobené z fotovoltaických zdrojů za poslední 13 let vzrostla o 138,5 %. Taky je patrné, že podíl výroby elektřiny se výrazně rozšířil, což jednoznačně vypovídá o tom, že zájem o fotovoltaiku roste. V roce 2005 téměř 95% celkové výroby elektřiny pomocí fotovoltaických systémů představovala OECD - Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj. V roce 2018 jejich podíl stanovil pouze 55% [9].

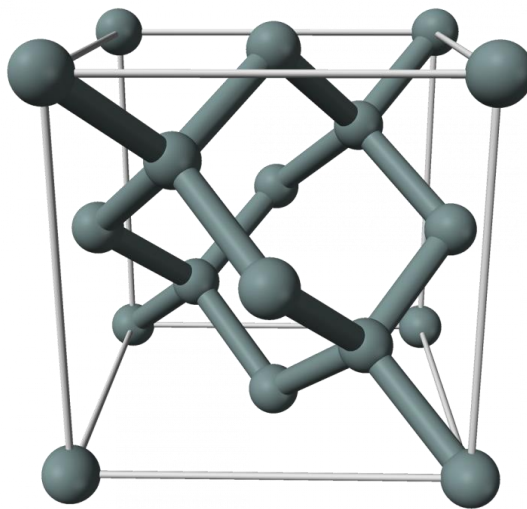
V současné době fotovoltaika patří mezi prudce rostoucí obory posledních desetiletí. Tato progresivní sféra zahrnuje širokou oblast průmyslu: výroba křemíku a jeho opracování, výroba solárních článků a panelů, instalace fotovoltaických systémů a jejich provozování, výroba elektrických přístrojů používajících světlo jako zdroj elektřiny. Zájem o fotovoltaiku se zvyšuje průměrně o 15% ročně, což předpokládá vývoj daného oboru, který se očekává během příštích 10 až 50 let. Což může mít za následek to, že právě fotovoltaické zdroje elektřiny se stanou jednou z výrazných alternativ neobnovitelných zdrojů energie během poměrně krátkého časového úseku [10].

2.1.1 Fotovoltaický jev

Fotovoltaický efekt je základem přeměny světla na elektrickou energii ve fotovoltaických nebo solárních člancích. Jednoduchý popis fotoefektu je následující: při dopadu světla, což je čista energie, odevzdá foton tuto energii elektronu (záporně nabitá částice). Je-li energie, kterou elektromagnetické záření po dopadu předá elektronu, nabývá dostatečné hodnoty, dochází k uvolnění tohoto elektronu z vazby atomu. Hodnota energie potřebné k uvolnění elektronu se nazývá ionizační energie. Existují dva druhy fotoelektrického jevu – vnější a vnitřní. Vnější fotoelektrický jev

probíhá na povrchu látky, elektrony se uvolňují do okolí. Při vnitřním fotoelektrickém jevu uvolněné elektrony zůstávají v látce jako vodivostní elektrony [11, 12].

Nejběžnějším fotovoltaickým článkem je článek na bázi křemíku, proto jeho vezmeme jako model. Porozumění křemíkového článku je dobrým základem pro pochopení jakékoli PV článku. Atom křemíku má čtrnáct elektronů uspořádaných tak, že vnější čtyři mohou být sdíleny s jiným atomem. Tyto čtyři vnější elektrony se nazývají valenční elektrony. Velké množství atomů křemíku se prostřednictvím svých valenčních elektronů může spojit a vytvořit pevnou látku. Jako pevná látka každý atom křemíku zpravidla sdílí každý ze svých čtyř valenčních elektronů s jiným atomem křemíku. Každá základní křemíková jednotka, tvořící čtyřstěnné uspořádání, tedy obsahuje pět atomů. Každý atom v křemíkové pevné látce je umístěn v pevné vzdálenosti a úhlu s každým z atomů, se kterými sdílí vazbu. Tato pravidelná tvorba atomů pevné látky se nazývá krystalová mřížka. Pro křemík jsou atomy umístěny tak, aby tvořily kubickou strukturu. Kubické uspořádání se opakuje v celém krystalu (Obrázek 2) [7].



Obrázek 2: Struktura křemíku [13].

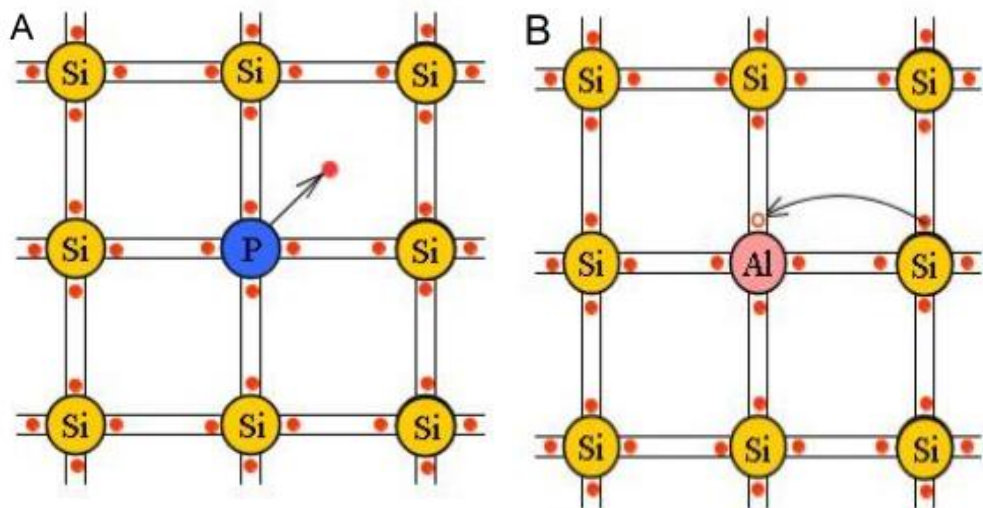
Pokud světlo větší energie dopadne na elektron, ten následně se odtrhne od svého místa v krystalu, což způsobuje vakanci v křemíkové vazbě a uvolnění elektronu. Vzniklá vakance se nazývá díra. Uvolněné elektrony a díry hrají důležitou roli v elektrickém chování fotovoltaických článků. Elektrony a díry uvolněné z jejich pozic v krystalu tímto způsobem jsou považovány za elektron-děrové páry generované světlem. Díra v křemíkovém krystalu se může, jako volný elektron, pohybovat v krystalu. Předpoklad, kterým se díra pohybuje, je následující: elektron z atomu v blízkosti díry může snadno

do ní přeskočit a zanechat na svém místě novou díru. K této situaci dochází rychle a často – elektrony z okolních atomů postupně mění pozice s dírami, čímž se díra pohybuje [7, 14].

Samo o sobě generování elektronů a děr světlem proud nevytváří. V takovém případě, elektrony a díry, generované světlem by náhodně v krystalu nějaký čas pohybovali, postupně ztrácejí svou energii, což by vedlo k tomu, že by se vrátili do původních pozic. K využití elektronů a děr k výrobě elektrického proudu je zapotřebí další mechanismus – potenciální bariéra. Každý fotovoltaický článek obsahuje bariéru, která selektivně odděluje elektrony a díry generované světlem, posílá více elektronů na jednu stranu buňky a více děr na druhou. Takto oddělené elektrony a díry mají menší pravděpodobnost, že dojde k rekombinaci, což má za následek ztrátu elektrické energie. Příkladem takové potenciální bariéry může sloužit PN přechod. Vytvoření PN přechodu docílíme tím, že nějakým způsobem zavedeme nečistotu do jinak čistého křemíkového krystalu [15].

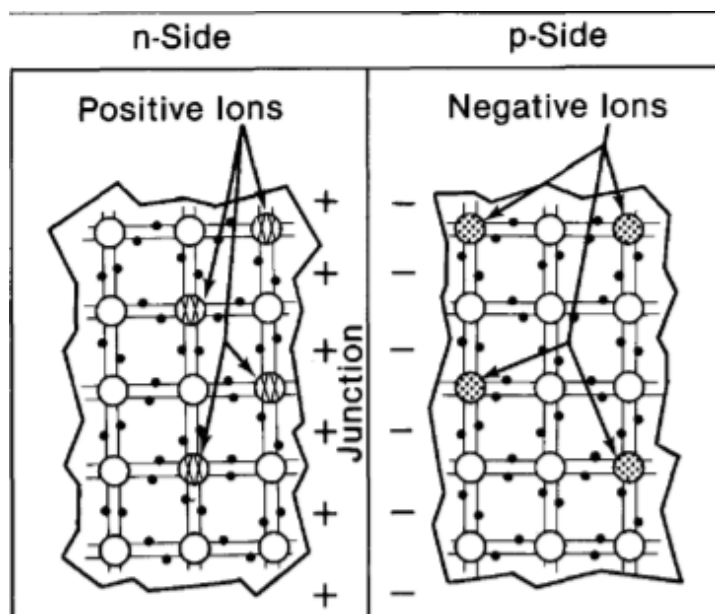
Jsou-li v krystalu křemíku nahrazeny atomy Si atomy prvku V. skupiny Mendělejevovy periodické tabulky prvků (P, As) – vznikne polovodič typu N. Atom nečistot zaujímal by stejnou pozici v krystalu jako normální atom křemíku, dodávající elektron pro každou ze čtyř vazeb křemíku. Ale protože substituční atom má jeden další valenční elektron, byl by jeden elektron bez vazby na sdílení (Obrázek č. 3A). Tímto způsobem má křemíkový krystal dopovaný mnoha takovými atomy mnoho elektronů [15, 16].

Jsou-li v krystalu křemíku nahrazeny atomy Si atomy prvku III. skupiny periodické tabulky prvků (B, Ga) – vznikne polovodič typu P. Atom nečistot se třemi valenčními elektrony se umístí v poloze původního atomu křemíku, ale jedna z jeho vazeb s křemíkem by postrádala elektron (Obrázek č. 3B). Tímto způsobem má křemíkový krystal dopovaný mnoha takovými atomy mnoho děr, které působí, jako by to byly volné kladné náboje pohybující se po krystalové mřížce [15, 16].



Obrázek 3: A – polovodič typu N, B – polovodič typu P [15].

PN přechod vzniká při spojení polovodiče typu P a polovodiče typu N. Volné elektrony v materiálu typu N přiléhající k mnoha díram v materiálu typu P na přechodu skočí do materiálu typu P a vyplní díry. Tento proces přenosu náboje probíhá rychle podél PN přechodu a posílá obrovské množství elektronů na stranu typu P a díry na stranu typu N, což způsobuje okamžitou nerovnováhu náboje: více záporných nábojů podél strany rozhraní typu P, více kladných nábojů podél strany typu N (Obrázek 4) [15].



Obrázek 4: PN přechod [15].

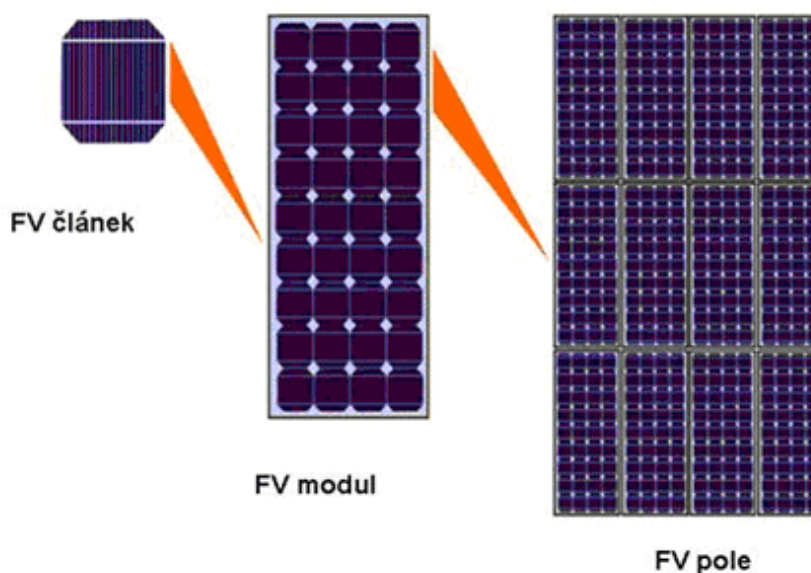
Předpokládejme, že světlo dopadajícího na FV článek má dostatek energie, aby uvolnit elektron z Si atomu. Tím se generují elektron-děrové páry. Nyní můžou nastat 2 situace. Elektron-děrový pár může být generován na straně křemíku s vodivostí typu P nebo na straně s vodivostí typu N [15].

V prvním případě elektron z elektron-děrového páru má jen relativně krátkou dobu, během které je volný, protože s velkou pravděpodobností rekombinuje s jednou z mnoha děr na straně Si typu P. Nicméně solární článek navržen tak, aby elektron dříve se narazil na PN přechod než by došlo k rekombinaci s dírou. Jestli by k tomu nedocházelo a elektron by se spojil s dírou – tak okamžitě by ztratil svou energii a ke generování proudu už nepřispíval. Jakmile je volný elektron v poli PN přechodu, je urychlen přes bariéru (nerovnováhou náboje bariéry) do křemíku typu N. Protože na straně PN přechodu typu N je velmi málo děr, elektron již není ve velkém nebezpečí rekombinace. Navíc, je velmi malá šance, že se vrátí do křemíku typu P. Díra tohoto elektron-děrového páru zůstane na straně PN přechodu typu P, protože je odpuzována bariérou. Ona není v nebezpečí rekombinace, protože na straně typu P již existuje převaha děr. Podobná situace nastává, když elektron-děrový pár je generován na straně typu N. Tentokrát uvolněný elektron zůstává na straně typu N a je odpuzován bariérou. Mezitím, díra narazí na PN přechod a přejde na stranu typu P. Jakmile je na straně typu P, díra se nerušeně pohybuje a k její vyplnění je k dispozici jen velmi málo volných elektronů [15].

Protože osvětlení způsobuje přítomnost nerekombinovaných přebytečných záporných nábojů na straně typu N a přebytečných děr na straně typu P, v systému existuje nerovnováha náboje. Připojíme-li k článku pomocí vodičů spotřebič, začnou se kladné a záporné náboje vyrovnávat a obvodem začne procházet elektrický proud [17].

2.2 Fotovoltaické články

Pro samotný fotovoltaický článek najít využití je docela obtížná záležitost. Důvodem pro takovou situaci je ten fakt, že výstupní napětí a výkon je pro převážnou část aplikací příliš bezvýznamný. Proto se jednotlivé články podle potřebného napětí a odebíraného proudu spojují a vytvářejí fotovoltaický panel (Obrázek 5). Spojením několika panelů vzniká fotovoltaické pole, což umožňuje zvyšovat potenciální aplikace fotovoltaického článků. Příkladem může sloužit instalace na střechu budov. Problém nízké životnosti se řeší takovým způsobem, že se panely ukládají do hermeticky uzavřených pouzder. Tato úprava chrání moduly před poškozením, což zvyšuje životnost na hodnoty 20 - 30 let [17].



Obrázek 5: Ukázka sestavy FV panelu z FV článků a sestavy FV pole z FV panelů [18].

2.2.1 Vývoj fotovoltaických článků

V dnešní době jsou známy tři fáze vývoje fotovoltaických článků. Do první generací patří křemíkové deskové články. Tento druh článků tvoří přibližně 90% současné produkce FV průmyslu. Nejlepší experimentální články dosahují při běžných úrovních slunečního záření účinnosti kolem 75 % teoretického maxima, což odpovídá účinnosti 24%. Co se týče komerčně dostupných článků - je to účinnost na úrovni 50 až 65 % teoretického maxima, což odpovídá 16 až 19%. Hlavní jejich nevýhodou ve srovnání s moderními technologiemi je cena výroby vstupního materiálu, kterým je krystalický křemík. V souvislosti s rychlým vývojem a širokým využitím v poslední době může vzniknout klamný pocit, že výzkum křemíkových fotovoltaických článků už nepřinese

zlomové výsledky, ale ve skutečnosti technologie krystalického křemíku ještě zdaleka nevyčerpala svůj potenciál. Cílem vývoje v nejbližší době je zlepšení poměru získané a vložené energie a také snížení ceny výroby přibližně na třetinu. Toto vylepšení vede ke snížení spotřeby polovodičových materiálů, snížení spotřeby energie ve výrobě, další zvýšení účinnosti a prodloužení životnosti na 40 a více let [19, 20].

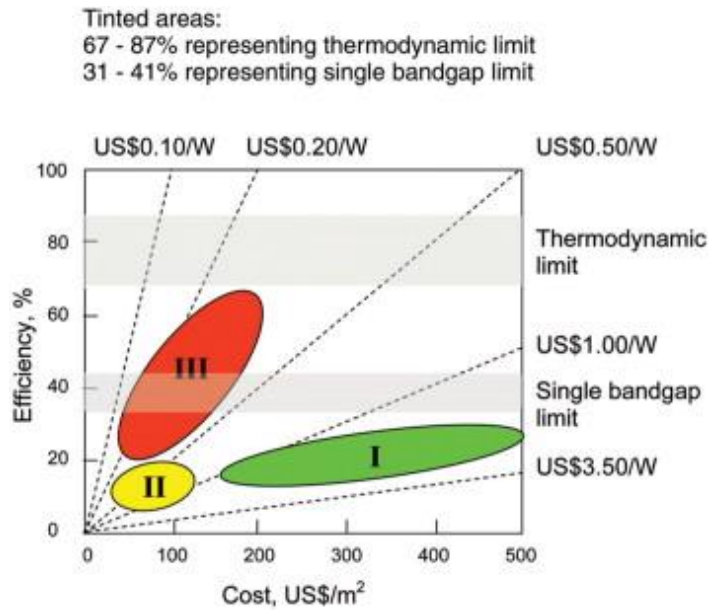
Stimulem pro rozvoj článků druhé generace byla reakce na nevýhody první generace, především úsilí o snížení výrobních nákladů, které spočívají v drahém základním materiálu. Hlavním znakem článků druhé generace jsou 100 krát až 1000 krát tenčí aktivní absorbující polovodičová vrstva. Do této kategorie lze zařadit komerčně dostupné CIS (měď-indium-selen), CdTe (kadmium-telur), a-Si (amorfní křemík), CIGS (měď-indium-galium-selen). Také sem patří ještě barvivy senzibilizované DSSC a články s organickými polymery. Oproti článkům první generace tenkovrstvé články nabízejí pokles výrobních nákladů, což za následek znamená i snížení výrobní ceny. Nicméně tato výhoda je kompenzována účinností, která v případě článků druhé generace je nižší a činí pod 10%. Hlavní výhodou tenkovrstvých článků je možnost volby substrátu, na kterém se vrstva deponuje. Tato skutečnost ve velké míře rozšiřuje spektrum aplikací článků druhé generace [19, 20].

Hlavním cílem třetí generace je snížit náklady na fotovoltaiku na \$0.20/W (v případě 1 generace činí kolem \$1/W, v případě 2 generace na \$0.50/W), zároveň výrazně zvýšit účinnost, ale přitom zachovat ekonomické a environmentální výhody tenkovrstvých depozičních technik (Graf 3). Třetí generace solárních článků představuje spíše plán dalšího výzkumu směřujícího k překročení Shockley-Queisserového limitu omezující účinnost FV přeměny, než samotnou větev generace [21, 22].

V této generaci větší pozornost je věnována:

- tandemové tenkovrstvé články,
- organické články,
- solární články senzibilizované kvantovými tečkami,
- články využívají kvantových jevů v kvantových tečkách nebo kvantových jamách,
- barvivy senzibilizované solární články (DSSC),
- články s vícenásobnými pásy,

- prostorově strukturované články vznikající samoorganizací při růstu aktivní vrstvy.



Graf 3: Odhady účinnosti a nákladů pro fotovoltaické technologie první (I), druhé (II) a třetí generace (III) [21].

Hlavní podstatou omezení je předpoklad, že 1 foton vytváří 1 využitelný exciton o energii, která je rovná zakázanému pásu a přebytečná energie se mění na teplo. K dosažení větší účinnosti je potřeba obejít Shockley-Queisser limit pro jednobandgapové zařízení, které omezuje efektivitu buď 31% nebo 41%, v závislosti na koncentračním poměru [21].

Dva nejpodstatnější mechanismy ztráty energie v jednobandgapových člancích jsou neschopnost absorbovat fotony s energií menší než šířka zakázaného pásu a termalizace fotonových energií přesahujících zakázaný pás. Tyto dva mechanismy samy o sobě představují ztrátu asi poloviny dopadající sluneční energie při přeměně na elektřinu. Několik přístupů mohou v zásadě využít tuto jinak ztracenou energii. Takové přístupy ve skutečnosti nevyvracejí platnost Shockley-Queisserova limitu, spíše se mu vyhýbají využíváním více, než jednoho energetického úrovně pro kterou se limit nevztahuje. Limit, který platí, je termodynamický, znázorněný v grafu 3 (67% nebo 86,8%, v závislosti na koncentraci) [21].

Existují tři přístupy pro realizaci více energetických hladin:

- a) zvýšení počtu energetických hladin,
- b) vícenásobná generace elektron-děrových párů na 1 vysokoenergetický foton nebo generace jednoho elektron-děrového páru s více nízkoenergetickými fotony,
- c) zachycení nosiče před termilazací.

Z nich jsou tandemové články, implementace strategie (a), jediné, které byly dosud realizovány s účinností přesahující Shockley-Queisserův limit.

2.2.2 Typy fotovoltaických článků a jejich výroba

Při přemýšlení o instalaci solárních panelů, obvykle se zvažují faktory, jako jsou náklady, estetika a energetická účinnost. I když se jedná o důležité faktory, ve fotovoltaice existuje faktor, který ovlivní všechny tři z nich – a to je typ solárního článků. Typ solárního článků na současném trhu ovlivňuje, kolik nákladů na instalaci a výrobu a jak budou panely vypadat na střeše. Je to jeden z nejdůležitějších aspektů pro instalaci solárních panelů [23].

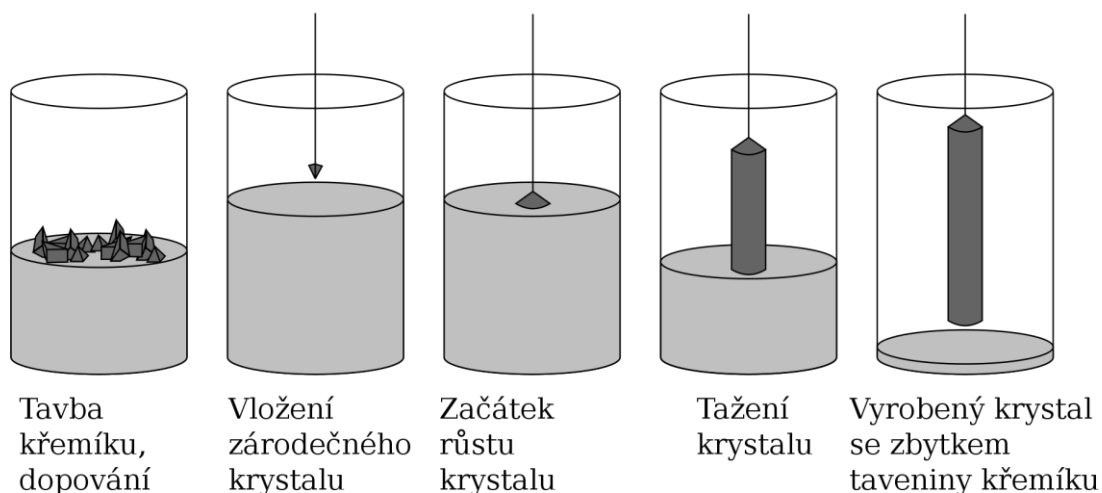
Existují tři typy solárních článků a každý z nich má své klady a zápory. Neexistuje univerzální solární článek, který by byl nejlepší ve všem, správný solární panel vždy bude záviset na konkrétní situaci. Každý z těchto typů solárních článků je vyroben jedinečným způsobem a má jiný estetický vzhled.

V současné době je asi 90% světové fotovoltaiky založeno na určité variaci křemíku a přibližně stejné procento využívá krystalické křemíkové články v domácích solárních panelů. Krystalický křemík také tvoří základ pro mono a polykrystalické články. Křemík, který je v solárních článcích, může mít mnoho různých forem. Nejdůležitější je však čistota křemíku. Je to proto, že přímo ovlivňuje jeho účinnost, a to takovým způsobem, že vede k lepší míře konverze slunečního světla na elektřinu [24, 25].

2.2.2.1 Monokrystalické články

Monokrystalické solární panely jsou nejstarším a nejrozvinutějším typem solárního panelu. Jak název napovídá, celý objem článku je monokrystalický křemík. Je to typ článku, jejichž komerční použití je dnes rozšířenější. Výrobní proces začíná extrakcí křemíku z písku. V této první extrakce, křemík obsahuje velké množství nežádoucích nečistot. Následný proces rafinace nejprve zahrnuje výrobu SiHCl_3 (trichlorsilan), který

v první fázi bude stále obsahovat velké množství nežádoucích prvků. Tento krok se provádí proto, že SiHCl_3 je kapalná sloučenina, přičemž kapaliny se snadněji čistí než pevné látky. Po tomto procesu čištění se získá SiHCl_3 vysoké čistoty. Poté je nutné "obnovit" pevnou formu křemíku. Mícháním SiHCl_3 s H_2 a zahříváním se vytvoří polykrystalický křemík a HCl . Tento polykrystalický křemík, i když je čistější, stále nepředstavuje monokrystal. Konečná výroba monokrystalu může být provedena procesem známým Czochralského metoda (Obrázek 6). Při tomto procesu se do kelímku z velice čistého křemenného skla vloží polykrystalický křemík. Kelímek zahříván nad teplotu tavení křemíku přibližně 1420°C . Po roztavení křemíku se do kontaktu s povrchem taveniny přivede zárodečný křemíkový monokrystal. Krystal je pak velmi pomalu vytažen z kelímku, což umožňuje roztavenému křemíku na jeho konci pozvolna tuhnout a zárodečný krystal tak začíná růst. Ve výsledku krystal je válcového tvaru, a nazývá se ingot. Dále je pak nakrájen na tenké plátky. Z tenkých plátků je vyrobený článek a pak jsou články sestaveny dohromady, aby vytvořily solární panel [26].



Obrázek 6: Výroba monokrystalu Czochralského metodou [27].

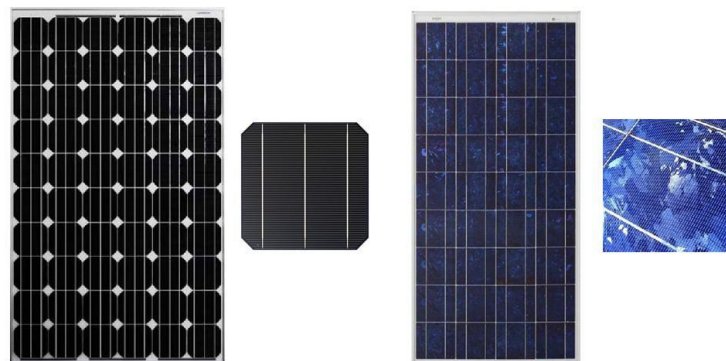
Monokrystalické články jsou velmi snadno identifikovatelné díky své tmavě černé barvě, vypadají černé kvůli způsobu, jakým sluneční světlo interagují s čistým křemíkem (Obrázek 7). Monokrystalické články jsou vyrobeny z velmi čisté formy křemíku, což z nich činí nejučinnější materiál pro přeměnu slunečního světla na elektrinu. Kromě toho, že monokrystalické solární články jsou nejučinnější formou křemíkových solárních článků, další výhodou použití monokrystalických článků je to,

že vydrží nejdéle ze všech křemíkových solárních článků. Mnoho výrobců nabídne záruky, které vydrží až 25 let na tyto typy systémů. Výběr monokrystalických článků je výhodný pro lidi, kteří bydlí v oblačných oblastech, protože mají nejlepší výkon v nízkých úrovních slunečního světla. Tyto vynikající přínosy však mají své nevýhody. Monokrystalické články jsou nejdražší ze všech typů křemíkových solárních článků, především proto, že výrobní proces generuje velké množství odpadu, které může činit dokonce více než polovinu křemíku [24, 25].

2.2.2.2 Polykrystalické články

Polykrystalické solární panely byly poprvé představeny veřejnosti v roce 1981. Polykrystalické solární panely jsou novějším vývojem, ale rychle rostou v popularitě a účinnosti. Stejně jako monokrystalické solární články jsou polykrystalické články vyrobeny z křemíku. Na rozdíl od monokrystalických článků polykrystalické nevyžadují řezání každé ze čtyř stran. Místo toho se křemík roztaví a nalije do čtvercových forem. Polykrystalické články mají modrou barvu kvůli způsobu, jakým se sluneční světlo odráží na krystalech. Sluneční světlo se odráží jinak než u monokrystalických křemíkových článků (Obrázek 7) [23].

Jednou z velkých výhod tohoto procesu je, že solární články jsou mnohem dostupnější, protože během výrobního procesu se téměř žádný křemík neplýtvá. Jsou však méně účinné než monokrystalické články a vyžadují mnohem více místa. To je způsobeno skutečností, že čistota v případě polykrystalických článků je nižší. Polykrystalická látka má navíc nižší tepelnou toleranci než monokrystalická. To znamená, že při vysokých teplotách nemohou fungovat stejně efektivně, což je jejich obrovskou nevýhodou [25].



Obrázek 7: Monokrystalický panel (vlevo), polykrystalický panel (vpravo) [28].

2.2.2.3 Tenkovrstvé články

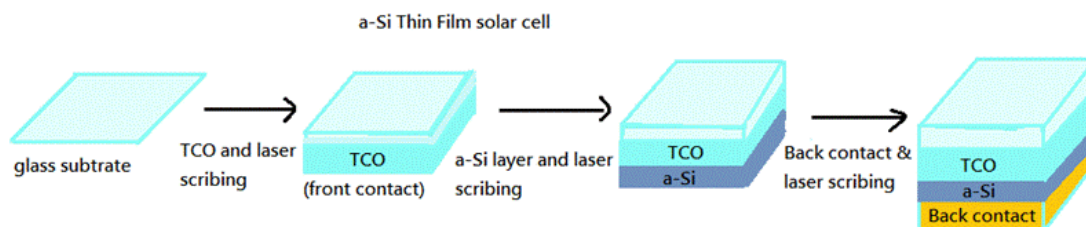
Tenkovrstvé solární panely jsou relativně novým řešením v průmyslu solárních panelů. Nejvýraznějším rysem tenkovrstvých panelů je to, že nejsou vždy vyrobeny z křemíku. Jak jejich název napovídá, tenkovrstvé články lze snadno identifikovat podle jejich tenkého rozměru. Tyto články jsou přibližně 350krát tenčí než ty, které používají křemíkové destičky. Tenkovrstvé články mohou být černé nebo modré, v závislosti na materiálu, ze kterého byly vyrobeny. V závislosti na použité technologii se míra účinnosti tenkovrstvých solárních článků obvykle pohybuje od 7 % do 17 %. Vývoj tenkovrstvých materiálů a jejich aplikace ve fotovoltaických zařízeních je jednoznačně zaměřen na snížení výrobních nákladů s následujícími cíli [26]:

- najít polovodičové materiály, které mohou absorbovat sluneční světlo v extrémně tenkých vrstvách, řádově 1 μm ve srovnání se stovkami mikronů potřebných pro krystalický křemík, takže náklady spojené s materiály musí být sníženy,
- tyto tenké vrstvy materiálu lze uložit na levném a cenově dostupném substrátu, jako je plast, sklo atd.,
- schopnost ukládat tyto tenké vrstvy jednoduchými metodami a snadno se přizpůsobit průmyslovým procesům ve velkém měřítku. Tenčí vrstvy by měly vést k rychlejším procesům a nižším kapitálovým nákladům,
- schopnost vyrábět kompletní moduly během procesu ukládání tenkých vrstev a tím snižovat výrobní náklady.

Několik materiálů splňuje průmyslové požadavky na efektivitu a náklady konkurenčním způsobem. Tyto materiály jsou amorfni křemík, tenkovrstvý polykrystalický křemík, CdTe, CIS a AsGa. Všechny tyto materiály mohou být uloženy na cenově dostupných substrátech velkým počtem metod potenciálně použitelných v průmyslovém měřítku až od vakuových technik po jednoduché metody chemické depozice [26].

Jedním z nejpobulárnějších příkladů tenkovrstvých článků je amorfni křemík. Křemík nalezený v tomto solárním článku není strukturován ani krystalizován na molekulární úrovni, na rozdíl od jiných forem solárních článků na bázi křemíku. V minulosti, tyto solární články byly použity jen pro drobné aplikace, jako kapesní kalkulačky, protože jejich výkon byl výrazně nižší. Bylo však zjištěno, že stohováním několika amorfniích buněk na sebe výkon se zvyšoval až o 8 % [25].

Amorfní křemík (a-Si) se vyrábí v 6 krocích. Nejprve je skleněný substrát pokrytý transparentním vodivým oxidem (TCO), následuje první laserové opracování. Pak se vrstva deponuje a následuje druhé laserové opracování. Dále jako zadní kontakt se používá kovová vodivá vrstva s posledním laserovým opracováním (Obrázek 8) [29].

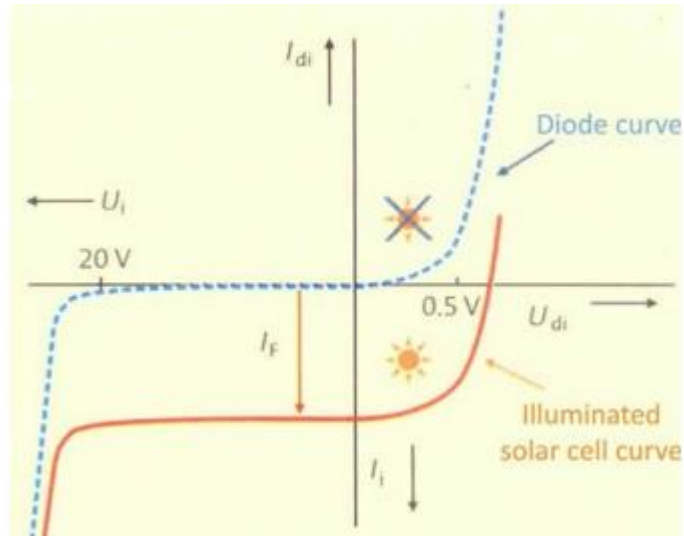


Obrázek 8: Příprava fotovoltaického článku z amorfního křemíku [29].

Náklady na materiály pro přípravu amorfního křemíku jsou nižší, protože tyto články vyžadují pouze asi 1 % křemíku, který by byl použit k výrobě krystalického solárního článku na bázi křemíku. Amorfní křemík je flexibilní a lehký, takže doprava a instalace takových solárních panelů mnohem méně riskantní. Flexibilní, tenký filmovaný modul znamená, že tyto solární články jsou dokonce vhodné pro zakřivené povrchy. Jejich aplikace jsou téměř neomezené. Mají však jednu hlavní nevýhodu, a to je nižší účinnost než jiné solární články na bázi křemíku [29].

2.2.3 Charakteristika solárního článku

Jednotlivé solární články se používají jako primární stavebné bloky pro vytvoření solárního panelu. Klíčovým je snaha vyrábět solární panel pomocí článků, které fungují co nejpodobněji. Za tímto účelem výrobci provádějí rychlá měření sériově vyráběných článků. Klíčovým parametrem je proudově-napěťová charakteristika. Z této křivky lze identifikovat zejména maximální výkon článku, napětí naprázdno a proud nakrátko. Další parametry se používají k úplnější charakterizaci solárního článku. Tyto další charakteristiky zahrnují spektrální odezvu, fill faktor, sériový odpor, teplotní koeficienty a kvantovou účinnost. Znalost těchto dodatečných parametrů je užitečná například při vývoji a hodnocení nového procesu výroby fotovoltaických článků [30, 31].



Graf 4: Proudově-napěťová křivka diody a osvětleného fotovoltaického článku [32].

Proudově-napěťová charakteristika ideálního solárního článku může být získána z odpovídající charakteristiky diody, která je posunutá o hodnotu absorbovaného světla [32]. Matematicky je charakteristická rovnice ideálního solárního článku daná pomocí následující rovnice [33, 34]:

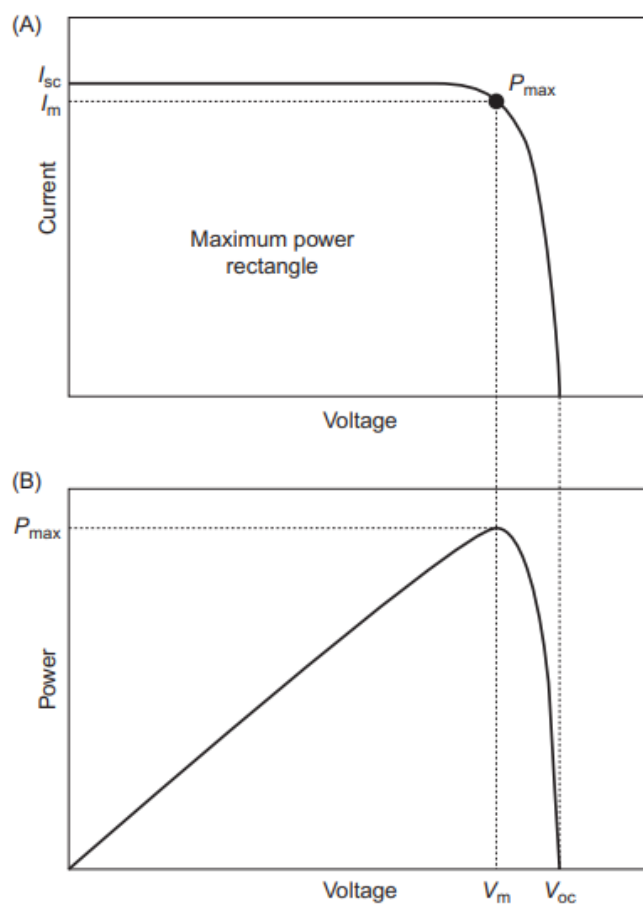
$$I = I_F - I_0 \left(e^{\frac{q \cdot V}{k_B \cdot T}} - 1 \right), \text{ kde} \quad (\text{Rovnice 1})$$

q – náboj, V – napětí, k_B – Boltzmannova konstanta, T – teplota.

Tato rovnice přijímá předpoklad, aby uvažovala pozitivní generace proudu. S tímto předpokladem první kvadrant proudovo-napěťové charakteristiky odpovídá fungování článku, který dodává proud při pozitivním napětí; to znamená, že pracuje jako energetický generátor. Výsledná proudovo-napěťová charakteristika je zobrazena v grafu 5. Jak je vidět na tomto grafu největší hodnoty proudu lze dosáhnout při $V=0$, tomuto proudu se říká proud nakrátko I_{sc} . Dalším důležitým parametrem je napětí naprázdno V_{oc} a představuje napětí na fotovoltaickém panelu bez připojené zátěže [35].

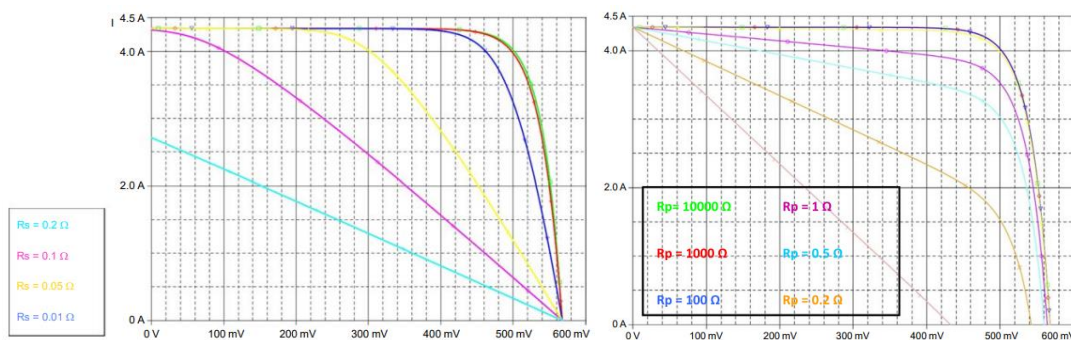
Reálný model se liší od ideálního. Abychom měli model, který odpovídá blíže k realitě, musíme zahrnout do modelu ještě dva prvky, a to jsou sériový a paralelní odpor, které ovlivňují účinnost článku. Sériový odpor článku R_s je vnitřní odpor způsobený faktory, jako je odpor polovodiče, ze kterého je článek vyroben. Paralelní odpor R_p se objevuje v důsledku nedokonalostí kvality PN přechodu. S uvažováním těchto dvou odporů, matematický model se zkomplikuje [32, 34, 35]:

$$I = I_F - I_{01} \left\{ e^{\left(\frac{V+I \cdot R_s}{k_B \cdot T} \right)} \right\} - I_{02} \left\{ e^{\left(\frac{V+I \cdot R_s}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)} - 1 - \frac{V+I \cdot R_s}{R_p} \right\} \quad (\text{Rovnice 2})$$



Graf 5: Proudovo-napěťová charakteristika ideálního solárního článku (A) a výkon produkovaný článkem (B) [33].

V grafu 6 je ukázán vliv sériového a paralelního odporu v proudovo-napěťové křivce.



Graf 6: Vliv sériového (A) a paralelního (B) odporu na proudovo-napěťovou charakteristiku solárního článku [32].

Následujícími parametry, které charakterizují solární článek, jsou výkon solárního článku, který se uvádí v bodě maximálního výkonu a fill faktor [32, 34]. Výkon je dán vztahem:

$$P = V \cdot I \quad (\text{Rovnice 3})$$

V mezních podmínkách výkon bude nulový. V případě I_{sc} , proud je největší, ale napětí je nulové, v případě V_{oc} nastává opačná situace. Existuje provozní bod (I_m , V_m), pro který je dodávaný výkon maximální: je to bod maximálního výkonu. Součin $I_m \cdot V_m$, který dává maximální výkon, dodaný do zařízení, je samozřejmě menší, než součin největšího proudu, který může být získán z článku s využitím nejvyššího napětí, $I_{sc} \cdot V_{sc}$. Parametr ukazující jejich poměr se nazývá fill faktor, a je vždy menší než 1. Fill faktor je parametr velké praktické užitečnosti, který se u jednotlivých zařízení liší jen málo a u mnoha krystalických polovodičových článků činí 0,7 až 0,8 (Si, GaAs, InP) [32, 33].

Nejdůležitějším parametrem ve fotovoltaice je účinnost přeměny energie solárního článku a je definován, jako podíl mezi výkonem v maximálním bodě a výkonem dopadajícího záření G na solární článek [36]:

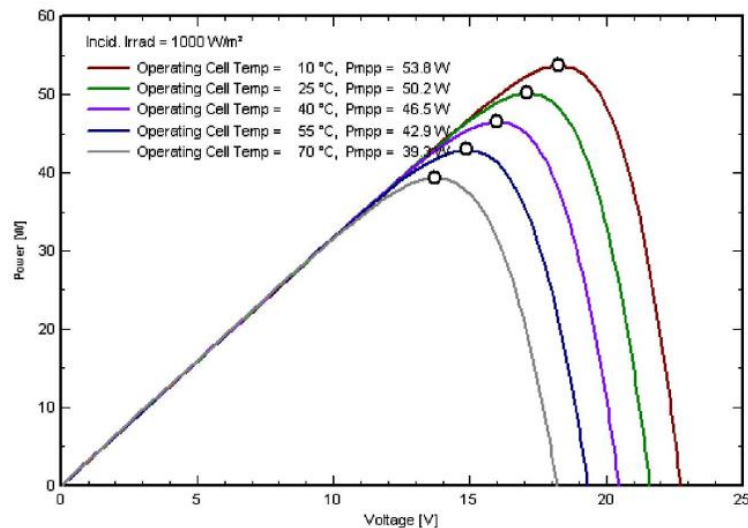
$$\eta = \frac{P_{max}}{G} \cdot 100\% = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_0} \cdot 100\% \quad (\text{Rovnice 4})$$

Například, když řekneme, že komerční článek má účinnost 15%, to znamená, že pokud máme povrch článku o 1 m^2 , za každých 100 W/m^2 dopadajícího záření, pouze 15W by mohlo být získáno.

S ohledem na širokou škálu aplikací fotovoltaického článku je důležité zjistit jak solární článek bude odpovídat různým teplotním podmínkám. Proud nakrátko se mírně zvyšuje s teplotou, v případě napětí naprázdno je tam silný pokles napětí, což za sebou má takové následky, že výkon solárních článků klesá s teplotou (Graf 7). Proto má provozní teplota fotovoltaických solárních článků významný vliv na elektrickou odezvu. Solární články mohou být snadno zahřáté na $70 \text{ }^\circ\text{C}$, což nutí nás, abychom modelovali teplotní koeficienty z toho důvodu, aby obdržet nejlepší elektrické parametry [32, 37].

Jak už bylo ukázáno, elektrické chování fotovoltaického článku, tedy jeho proudovo-napěťová charakteristika, se mění podle podmínek osvětlení a teploty. Aby bylo možné porovnávat články mezi sebou, byly stanoveny standardní zkušební podmínky (STC), univerzálně používané a definované následovně [38]:

- ozařování: 1000 W/m^2 ,
- spektrální rozdělení: AM 1,5,
- teplota článku: 25°C .

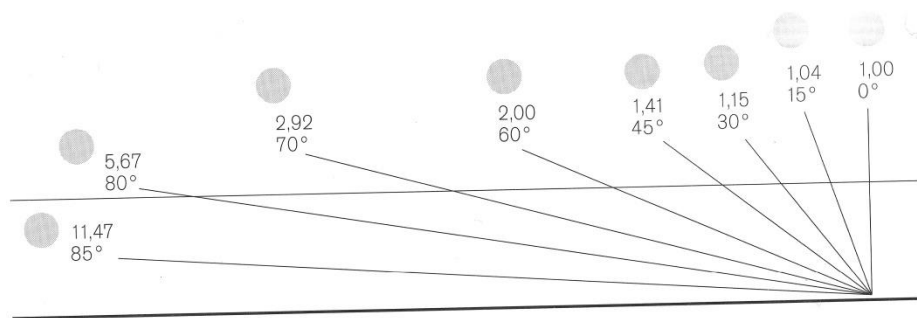


Graf 7: Vliv teploty na výstupní výkon fotovoltaického článku [39].

První bariérou, která stojí slunečnímu záření v cestě, je zemská atmosféra. Na plyných a pevných částicích tam dochází k rozptylu, odrazu a pohlcení části záření, což jednak změní spektrum záření a také sníží i celkovou intenzitu. Vliv atmosféry je dán mnoha faktory [38]:

- výška slunce nad obzorem a tloušťka vrstvy vzduchu, která je dána «Air Mass» (AM) faktorem, který informuje o efektivním množství vzduchu na cestě slunečnímu záření (Obrázek 9),
- nadmořská výška místa,
- míra znečištění atmosféry,
- oblačnost.

Spektrum se mění s AM. Spektrum AM 0 je spektrum, které je mimo atmosféru (paprsek slunečního světla neprochází žádnou hmotou v atmosféře). AM se rovná 1 na hladině moře s bezmračnou oblohou, když je slunce v nadhlavníku. Obecně se uznává, že nejrealističtější pozemské spektrum pro všeobecné použití poskytuje úhel výšky slunce 41,81 (což odpovídá AM 1,5) [38].



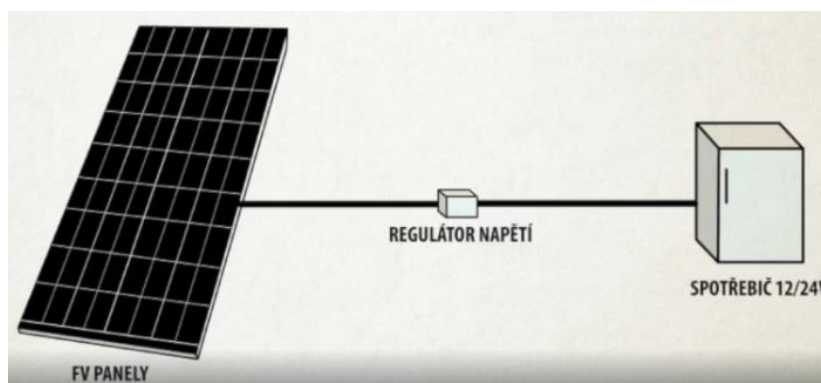
Obrázek 9: Souvislost AM faktoru a výšky slunce nad obzorem [38].

2.2.4 Aplikace fotovoltaiky

Zvýšení účinnosti a snížení nákladů fotovoltaických článků jsou důvody, které vedly k široké škále jejich aplikací. Podle záměrů solární fotovoltaické systémy lze rozdělit do třech druhů aplikací [38, 39]:

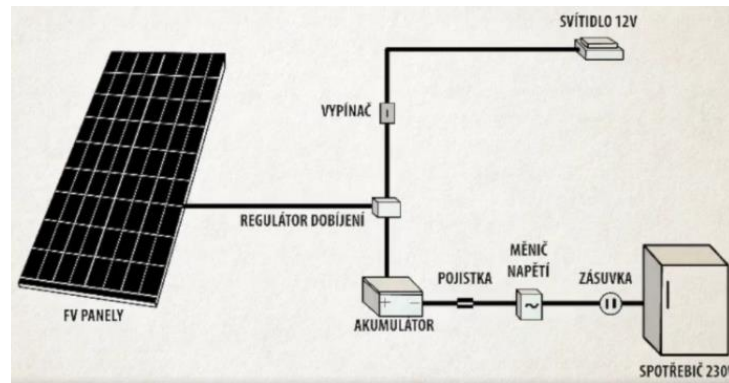
- ostrovní systémy (off-grid),
- síťové systémy (on-grid),
- hybridní systémy.

Ostrovní systémy vždy jsou instalovány v místech, kde nelze postavit elektrickou přípojku. Důvodem může sloužit to, že náklady na vybudování přípojky jsou vysoké nebo, že umístění přípojky za konkrétních podmínek není možné. K tomu může dojít na odlehlých průmyslových objektech, chatách, zahradních domcích. Celkově ostrovní systémy dělíme do dvou skupin: systémy s přímým napájením a systémy s akumulací elektrické energie. První skupina, jak název napovídá, používá se pro samostatné aplikace, jako jsou vodní čerpadla a vodní postřikovací systémy. Ty nevyžadují žádné skladování baterie, protože jsou určeny pro konkrétní účel po zkrácenou dobu, a vzhledem k tomu, eliminuje náklady spojené s baterií (Obrázek 10) [40, 41].



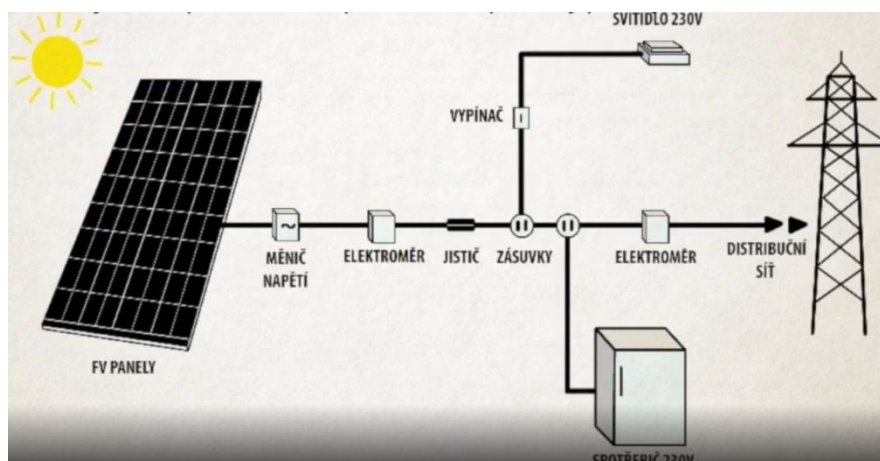
Obrázek 10: FV systém s přímým napájením [41].

Dalším typem ostrovních systému je systém s akumulací elektrické energie. Princip je založen na tom, že fotovoltaický systém ukládá sluneční energii do speciálních akumulátorových baterií. Tento typ systémů se používá v případech, kdy potřeba elektrické energie nastává v době bez slunečního záření, například v noci (Obrázek 11) [40, 41].



Obrázek 11: FV systém s akumulací energie [41].

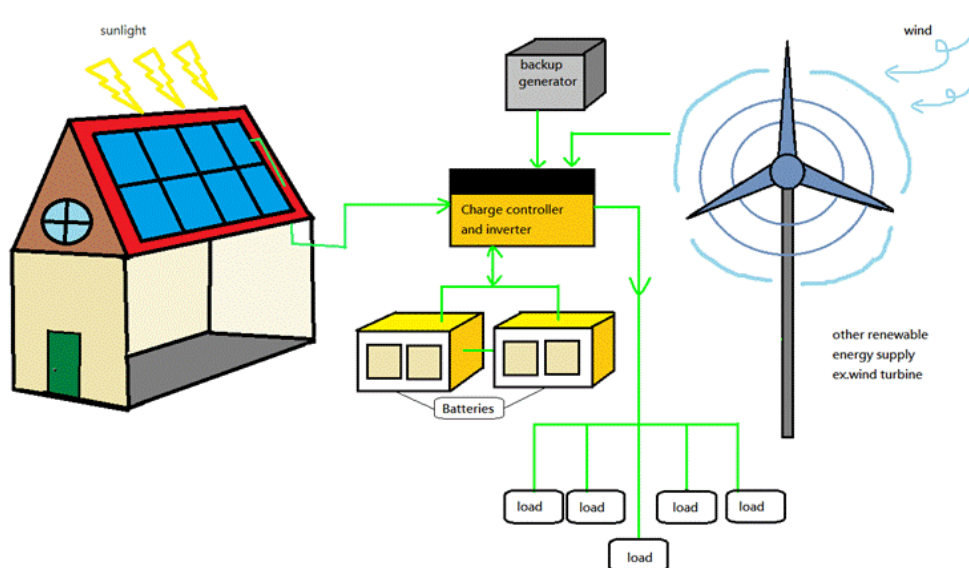
Fotovoltaické systémy připojené k rozvodné síti nejsou instalovány z důvodu nedostatku elektrické energie, jako je tomu u ostrovních systémů, ale z ekologického důvodu, protože při výrobě této elektřiny není emitován oxid uhličitý. Systémy připojené k rozvodné síti jsou obvykle instalovány na rodinných domech nebo v průmyslových objektech. V tomto případě vyrobená energie je přímo spotřebována v daném objektu, nebo prodána do distribuční sítě (Obrázek 12) [40, 41].



Obrázek 12: Systémy připojené k rozvodné síti [41].

Hybridní energetické systémy kombinují dvě nebo více forem výroby energie, a mohou přinést spoustu výhod ve srovnání se systémem s jediným zdrojem. V tomto systému je přidán další generátor obnovitelné energie, který generuje více energie. Příkladem může sloužit větrná turbína, která je přidána k výrobě elektřiny z větru. Tento systém

je užitečný v místech, kde je v létě slunečně a bezvětří, ale v zimě zataženo a větrno. Tento systém je obvykle mimo síť a přebytečná energie může být uložena v bateriích (Obrázek 13) [42, 43].



Obrázek 13: Hybridní systémy [42].

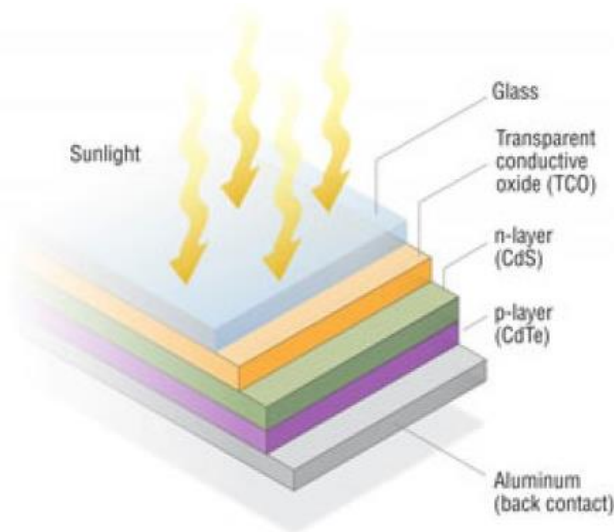
2.2.5 Příklady fotovoltaických článků

Tato kapitola je určena pro seznámení s nejběžnějšími fotovoltaickými články. V této kapitole nebudou rozebrány fotovoltaické články první generace a články, které jsou připravené z amorfního křemíku. Tyto fotovoltaické články jsou podrobněji popsány v kapitole 2.2.2. V této kapitole je představena informace o článcích druhé generace, které se využívají v průmyslu.

2.2.5.1 CdTe

Solární články CdTe jsou po krystalickém křemíku druhou nejběžnější fotovoltaickou technologií na světovém trhu, v současné době představuje 5 % světového trhu. CdTe lze vyrábět rychle a levně, což poskytuje alternativu ke konvenčním technologiím na bázi křemíku. Další výhodou slouží šířka pásma (1,45 eV), která je ideální k pohlcení slunečního záření a delší stabilita. Rekordní účinnost pro CdTe je představena společností First Solar a stanoví 22,1 %. Společnost First Solar také oznámila, že její průměrná účinnost komerčních modulů činí přibližně 18 %. Nejběžnější CdTe solární články se skládají z PN přechodu obsahující P-dopovanou CdTe vrstvu spojenou s N-dopovaným sulfidem kademnatým (CdS) nebo oxidem zinečnatým, který dopovaný hořčíkem (MZO). Typické CdTe tenkovrstvé depoziční techniky zahrnují fyzikální

depozice z plynné fáze a sublimaci. Vrstvy CdTe se obvykle pěstují na vysoce kvalitní vrstvě transparentního vodivého oxidu (TCO) – obvykle oxidu cínu dopovaného fluorem ($\text{SnO}_2:\text{F}$) (Obrázek 14) [44, 45, 46, 47].



Obrázek 14: Příklad CdTe článku [45].

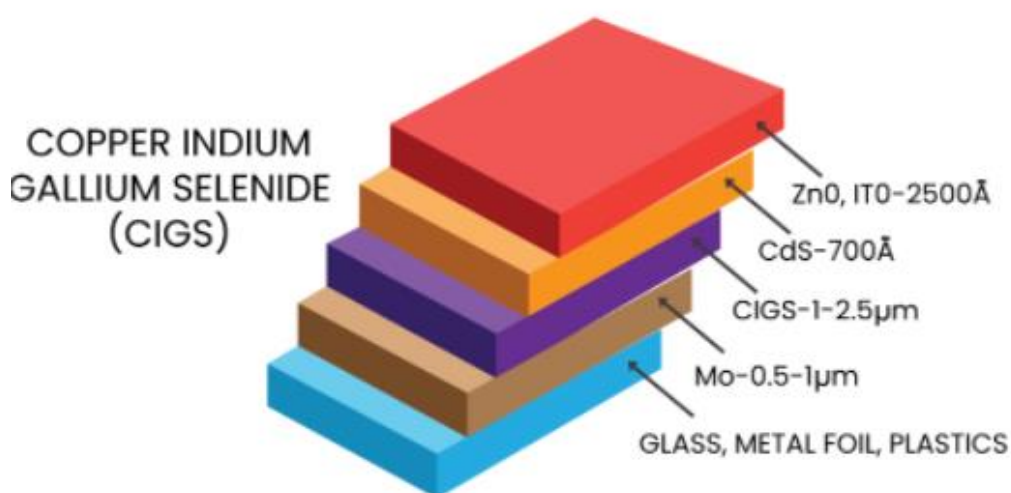
2.2.5.2 GaAs

Gallium arsenid (GaAs) je jednou z nejběžnějších polovodičových sloučenin ve fotovoltaických aplikacích. To je způsobeno mnoha faktory, zejména vysokou mobilitou elektronů a přímým zakázaným pásmem. Tenkovrstvé solární články z arsenidu galia dosáhly v laboratorním prostředí téměř 30% účinnosti. Solární články GaAs stali referenčním systémem pro tenkovrstvé solární články díky svým dobrým vlastnostem: vysoké tepelné odolnosti, účinnosti a výkonu. GaAs představuje výjimečný materiál pro moduly solární energie, tenkovrstvé fotovoltaické systémy a vesmírnou elektroniku ve vysoce výkonných aplikacích díky přímému zakázanému pásmu s následnou odolností vůči poškození zářením. GaAs je běžným příkladem tenkovrstvých fotovoltaických systémů, takže poskytuje stejné výhody typické technologie tenkých vrstev, kterými jsou nižší výrobní náklady, nízká hmotnost článků a kompaktní design, který umožňuje flexibilitu při instalaci. Výrobní cena je hlavním faktorem při omezování trhu se solárními články GaAs [44, 45, 47, 48].

2.2.5.3 CIS/CIGS

CIGS je polovodičový materiál, který se skládá z mědi, india, galia a selenu s chemickým vzorcem: $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$, kde x může mít hodnotu pohybující se od 1 (představuje čistý selenid mědi a india) do 0 (představuje čistý měď-gallium selenid).

Vyrábí se nanesením tenkých vrstev Cu, In, Ga a Se na plastovou nebo skleněnou podložku. Podíl CIGS na trhu představuje téměř 20 % všech tenkovrstvých technologií. Technologie solárních článků CIGS se stále rychle vyvíjí a jak ukázala, může dosáhnout téměř stejné úrovně účinnosti křemíkových článků, při zachování stejných výhod typické technologie tenkých vrstev, kterými jsou nižší náklady a kompaktní design. Tenkovrstvé solární články CIGS dosáhly účinnosti 21,7 % v laboratorních podmínkách a 18,7 % účinnosti v průmyslu. CIGS články jsou tradičně dražší než jiné typy fotovoltaických článků na trhu, a z toho důvodu nejsou široce používány. Příklad CIGS článku je uveden na obrázku 15 [44, 45, 47, 49].



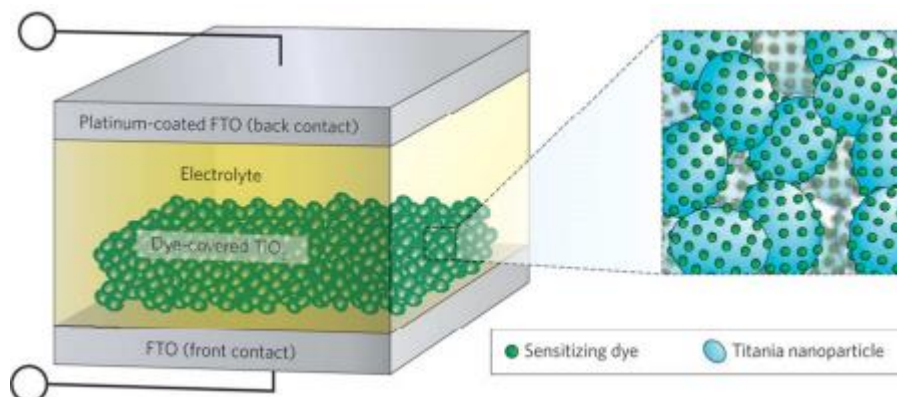
Obrázek 15: CIGS solární článek [49].

2.3 Barvivy senzibilizované solární články

Existuje více než dvě desítky typů solárních fotovoltaických článků. Každá z nich má své vlastní výhody a nevýhody. Jednotková cena energie je jedním z určujících faktorů při výběru solární fotovoltaické technologií. Komerčně vyráběné solární články jsou v současné době založeny na křemíku a jejich výroba je poměrně drahá. Alternativou mohou sloužit barvivy senzibilizované solární články (DSSC). DSSC mají jedinečné vlastnosti ve srovnání s ostatními solární články: mají nízké výrobní náklady, mohou být flexibilní a v různých barvách, mají dobrou účinnost i při nízkém toku slunečního světla. Kromě toho, materiály použité v DSSC jsou technicky jednodušší syntetizovat nebo extrahovat z přírodních zdrojů. V roce 2014 byl globální trh pro DSSC oceněn na přibližně 50 M\$ a odhaduje se, že do roku 2027 vzroste až na 230 M\$. V současné době, nejrozšířenější oblasti použití jsou integrace do budov a přenosné nabíjení, ale v blízké budoucnosti potenciál odvětví vzroste [50, 51, 52].

2.3.1 Struktura a pracovní princip DSSC

Pracovní elektroda, barvivo, elektrolyt a protielektróda jsou čtyři klíčové parametry pro barvivy senzibilizované solární články. DSSC je zkonstruován tak, aby pracovní elektroda s barvivem byla spojená s protielektródou. Mezera je vyplněna elektrolytem (jak je znázorněno na obrázku 16).



Obrázek 16: Schéma zařízení solárních článků senzibilizovaných barvivem [53].

Jednotlivé komponenty, jejich konstrukce jsou uvedené níže [54]:

- **transparentní a vodivý substrát** – transparentní vodivý materiál je obvykle nanesen jak na elektrodu, tak i na protielektródu. Existují dvě hlavní vlastnosti substrátů používaných v DSSC: zaprvé, více než 80% transparentnost, je nutné, aby substrát umožnil průchod optimálního slunečního záření na efektivní plochy článku. Zadruhé, pro efektivní přenos náboje a snížené ztráty energie, substrát by měl mít vysokou elektrickou vodivost. Nejčastěji jako vodivé substráty v DSSC se používají oxid cínu dopovaný fluorem (FTO, $\text{SnO}_2: \text{F}$) a oxid cínu dopovaný indiem (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$),
- **pracovní elektroda** – pracovní elektrody jsou připraveny depozicí tenké vrstvy oxidu polovodivých materiálů, jako jsou TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , SnO_2 a NiO na substrát, dopovaný FTO nebo ITO. Tyto oxidy mají široké energetické pásmo 3-3,3 eV. Vzhledem k tomu, že je netoxický, levný a snadno dostupný, TiO_2 se nejčastěji používá jako polovodičový materiál. Tyto polovodičové vrstvy však absorbují pouze malý zlomek světla, proto jsou tyto pracovní elektrody poté ponořeny do barviva. Vzhledem k vysoce porézní struktuře a velkému povrchu elektrody, vysoký počet molekul barviva se kovalentně vážou na nanokrystalický TiO_2 povrch, což následně vede k zvýšení absorpce světla,

- **barvivo** – barvivo je složka DSSC zodpovědná za maximální absorpci dopadajícího světla. Jakýkoli materiál, který je barvivem, by měl mít následující fyzikální a elektrochemické vlastnosti:
 1. barvivo by mělo být luminiscenční,
 2. absorpční spektra barviva by měla pokrývat oblasti ultrafialového a viditelného záření (UV-VIS) a blízké infračervené oblasti (NIR),
 3. nejvyšší obsazený molekulární orbital by měl být umístěn daleko od povrchu vodivostního pásu TiO₂ a nejnižší neobsazený molekulový orbital by měl být umístěn co nejbližší k povrchu TiO₂,
 4. barvivo by mělo být hydrofobní, aby se zvýšila dlouhodobá stabilita buněk, protože má za následek minimalizovaný přímý kontakt mezi elektrolytem a anodou.
- **elektrolyt** – příkladem můžou sloužit I⁻/I³⁻ a Br⁻/Br²⁻. Elektrolyt by měly mít následující vlastnosti:
 1. měl by být schopen účinně regenerovat barvivo,
 2. měl by mít dlouhodobou chemickou, tepelnou stabilitu,
 3. měl by být nekorozivní s komponenty DSSC,
 4. měl by vytvořit účinný kontakt mezi pracovní elektrodou a protielektrodou,
 5. absorpční spektra elektrolytu by se neměla překrývat s absorpčními spektry barviva.
- **protielektroda** – protielektroda v DSSC je většinou na bázi platiny (Pt) nebo uhlíku (C). Pt se používá ve větší míře jako protielektrodu, protože prokazuje vyšší účinnost. Platina má své nevýhody, vzhledem k vyšší ceně a menšímu výskytu. Proto byly vyvinuté několik alternativ, jako je C, CoS a CoNi_{0,25}.

Pracovní princip DSSC zahrnuje čtyři základní kroky: absorpci světla, transport elektronů, přepravu nosiče a sběr proudu. Následující kroky se podílejí na přeměně fotonů na proud (jak je znázorněno na obrázku 17) [54, 55]:

- dopadající světlo (fotony) je absorbováno barvivem, a vzhledem k fotonové absorpci, elektrony přejdou ze základního stavu (S⁺/S) do excitovaného stavu (S⁺/S^{*}) barviva:



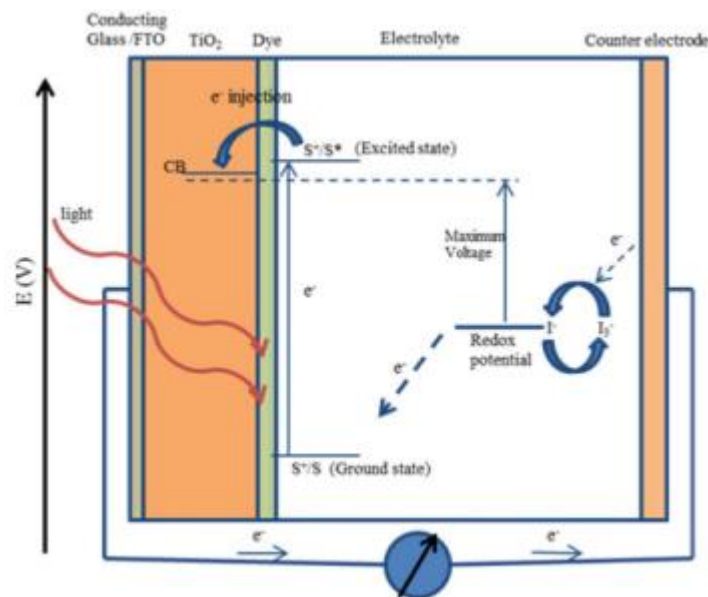
- nyní, excitované elektrony s dobou životnosti v rozsahu nanosekund jsou transportované do vodivostního pásu nanoporézního TiO_2 , který leží pod excitovaným stavem barviva. V následku TiO_2 absorbuje malý zlomek slunečního záření z UV oblasti spektra. V důsledku toho se barvivo oxiduje:



- tyto elektrony jsou transportovány mezi nanočásticemi TiO_2 a difundují směrem k zadnímu kontaktu. Prostřednictvím vnějšího obvodu se elektrony dostávají do protielektrody,
- elektrony na protielektrodě redukují I^{3-} na I^- . Dochází k regeneraci barviva v důsledku přijetí elektronů z I^- , a I^- se oxiduje I^{3-} :



- oxidovaný elektrolyt (I^{3-}) difunduje směrem k protielektrodě a redukuje se na I^- :



Obrázek 17: pracovní princip DSSC [54].

Hlavní výhodou DSSC jsou nízké výrobní náklady. Nevýhodou je stabilita elektrolytu za různých atmosférických podmínek: při nízkých teplotách může elektrolyt zamrznout, což zastaví zařízení v generování energie a může dokonce vést k fyzickému poškození. Vysoké teploty vedou k tepelné roztažnosti elektrolytu, což komplikuje zapouzdření modulů. Další výzvou jsou vysoké náklady na platinové elektrody, proto je nahrazení platiny levnějšími materiály tématem budoucího výzkumu. Také se provádí výzkum pro optimalizaci barviv [50].

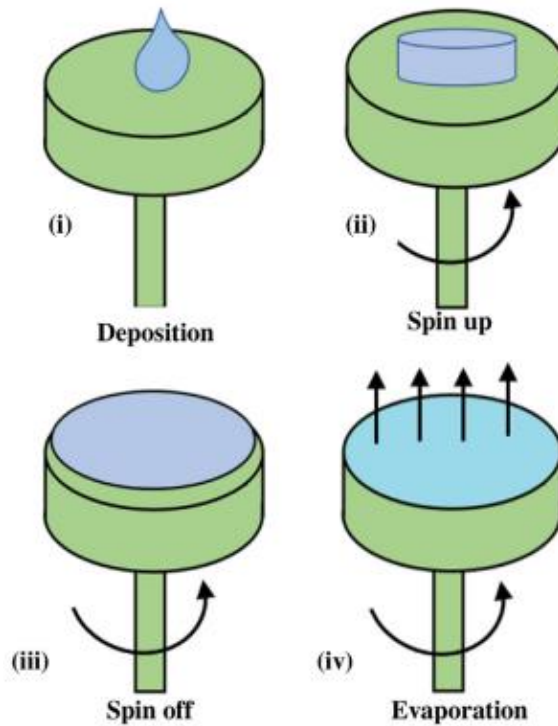
2.3.2 Metody přípravy pracovní elektrody pro DSSC

I když existuje mnoho zajímavých výzkumných zjištění na základě vývoje nanomateriálů a nových barviv, je zde stále prostor pro zlepšení a řešení různých problémů spojených s DSSC. Kromě výše uvedených parametrů, výsledné vlastnosti DSSC jsou spojeny s přípravou a metodou nanášení pracovní elektrody. Pracovní elektroda je připravena pomocí různých depozičních technologií a tyto technologie jsou intenzivně zkoumány díky svým jedinečným výhodám oproti ostatním. V metodách přípravy a depozice existují dvě hlavní kategorie: chemické a fyzikální metody. V metodách přípravy a depozice existují dvě hlavní kategorie: chemické a fyzikální metody. Každá z nich se dále rozdělí podle typu použitého prekurzoru, jako je plyn nebo kapalina. Volba metody přípravy pracovní elektrody vždy závisí na vlastnostech výsledného DSSC. Hlavním cílem této kapitoly je ukázat různé depoziční techniky přípravy pracovní elektrody a zdůraznit jejich výhody a nevýhody [56, 57, 58].

Fyzikální metody kapalné fáze

- spin coating

Spin coating je jednou z nejrozšířenějších metod nanášení tenkých vrstev na ploché substráty. Samotný princip této technologie je relativně jednoduchý (Obrázek 18) a spočívá v nanesení malého objemu prekurzoru na střed substrátu. Odstředivé síly, které vznikají rotací substrátu, mají za následek rovnoměrné rozložení prekurzoru po povrchu substrátu a vytvoří se tenká vrstva. Takovým způsobem lze připravit vrstvy o tloušťce pod 10 nm. Výsledná tloušťka závisí na rychlosti otáčení, viskozitě a koncentraci prekurzoru. Po této fázi následuje sušení vrstvy. Rovnoměrné odpařování rozpouštědla je možné díky rychlé rotaci. Vysoce těkavé složky jsou odstraněny ze substrátu odpařováním. Nízko těkavé složky roztoku zůstávají na povrchu substrátu. Přesnost požadované tloušťky, homogenita vrstvy a jednoduché zařízení jsou výhody této technologie. Hlavní nevýhodou je velikost substrátu. Při zvětšení velikosti substrátu ztenčení vrstvy se stává obtížným. Přitom výrobní účinnost metody je nízká, obecně 95-98 % materiálu je zlikvidováno během procesu a pouze 2-5 % materiálu je uloženo na substrát [56, 59].



Obrázek 18: Princip spin coatingu [59].

- dip-coating

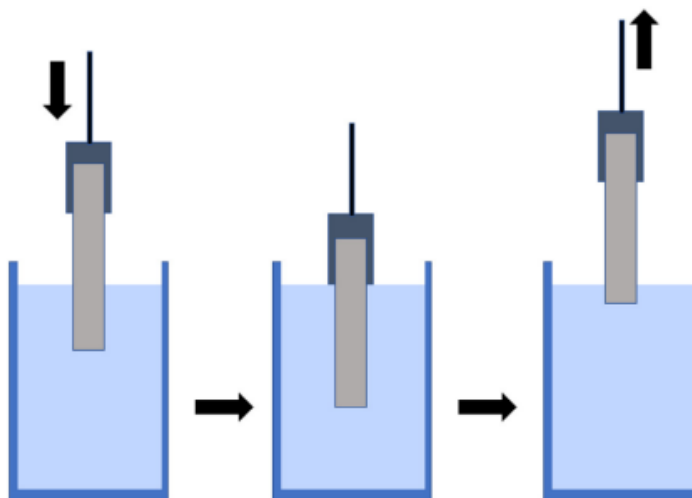
Metodou dip-coating lze připravit rovnoměrné tenké vrstvy na substrát, který může mít plochý, válcový tvar a taky mít složitou geometrii. Tloušťka výsledného filmu závisí na viskozitě, povrchovém napětí, rychlosti vytahování substrátu a gravitaci. Podmínky prostředí široce ovlivňují jak tloušťku, tak i homogenitu vrstvy. Teoretická predikce tloušťky a ovládání procesu jsou některé z problémů, se kterými se můžeme setkat při použití této metody. Tloušťku vrstvy lze vypočítat pomocí Landau-Levichovy rovnice [56]:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{Rovnice 9})$$

kde h je tloušťka povlaku, η je viskozita, v je rychlost vytahování, γ_{LV} je povrchové napětí, ρ je hustota, a g je gravitační konstanta.

Proces může být v zásadě rozdělen do tří kroků (Obrázek 19) [59]:

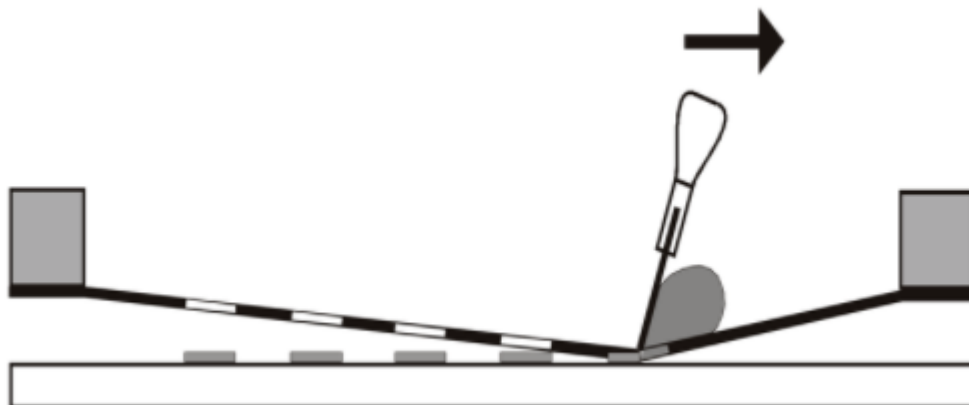
1. ponoření: substrát je ponořen do připraveného prekursoru. Při tomto kroku substrát interaguje s prekurzorem a dochází k vytvoření vazeb mezi substrátem a prekurzorem,
2. depozice: vytahování se provádí konstantní rychlostí, tloušťka povlaku je řízena rychlostí tažení (silnější povlak se vytvoří, pokud se zvýší rychlost tažení). V tomto kroku taky dochází k vysušení přebytečné tekutiny z povrchu,
3. odpařování: zbývající rozpouštědlo se odpařuje z kapaliny, tvoří se tenký film, může být podporováno dalším tepelným opracováním.



Obrázek 19: Princip dip-coatingu [59].

- sítotisk

Technika sítotisku pochází z čínského umění reprodukce malby pomocí šablon. Sítotisk byl poprvé využit v elektronice během druhé světové války při masivní výrobě elektronických obvodů. Princip metody je založen na přenosu tisknutelných materiálů na substrát tlakem šěrky přes šablonu (Obrázek 20). Šablona je umístěna na speciální tkanině napnuté v rámu (síťovina). Výsledkem je určitý obraz vzoru přeneseného na substrát. Vzor je realizován naplněním síta emulzí, které je nepropustné pro inkoust nebo pastu v oblastech, do kterých se tisknutelné materiály nesmí přenášet. Základem tiskové formy slouží kovový rám s pevně napnutou síťovinou. V současné době se většinou vyrábějí z hliníkových slitin s antikorozií úpravou povrchu. Síťovina je obvykle označena dvěma čísly oddělenými tečkou. První označuje počet nití na cm, druhý průměr těchto nití. Sítotiskem lze nastavit tloušťku nanášených materiálů s extrémní přesností (± 500 nm). Na výslednou tloušťku a kvalitu vzniklého povlaku mají vliv rychlost, tlak a úhel šěrky [56, 60, 61].



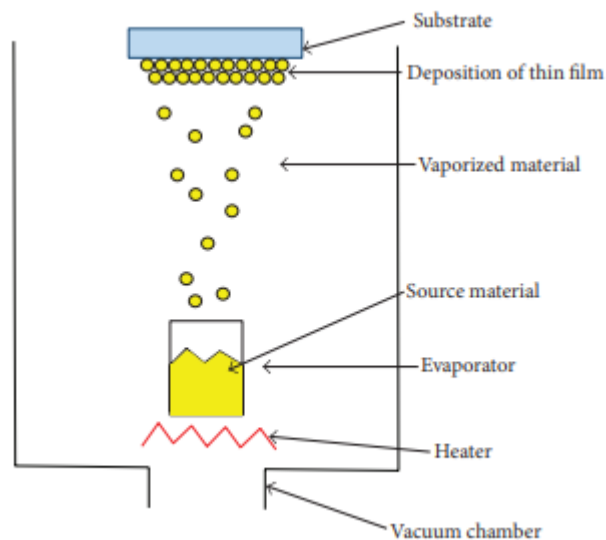
Obrázek 20: Princip sítotisku [61].

Fyzikální metody plynné fáze

Depozice tenkých filmů pomocí PVD je považována za technologii vakuového povlakování a je rozdělena do dvou technik: odpařování a naprašování. Příklady nanostruktur připravených metodou PVD jsou mezoporézní TiO_2 (účinnost 2,1-2,4 %), ZnO nanodráty nanesené na ITO substrát (účinnost (0,1-0,5 %) [56].

- odpařování

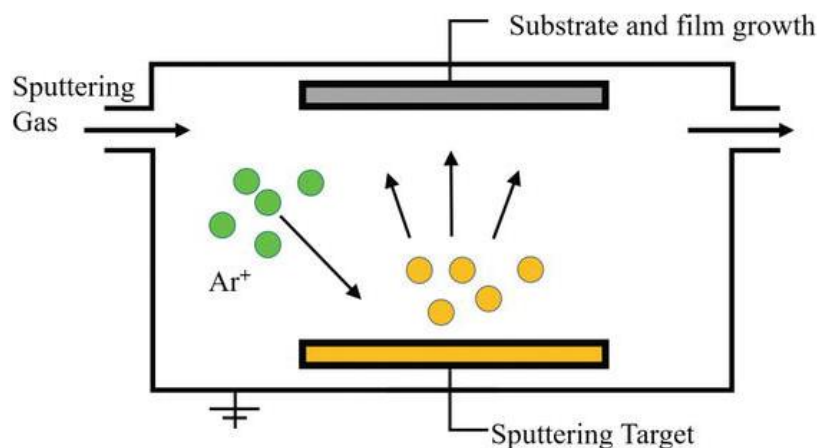
Tepelné odpařování je jednoduchý a ekonomický výhodný způsob výroby tlustých filmů a mikrofilmů (Obrázek 21). Zdrojové materiály jsou roztaveny nebo sublimovány elektrickým ohřevem a přeměněny na plynnou fázi. Páry částic pak dosáhnou určité rychlosti v komoře a kondenzují na substrátu. Substráty jsou umístěny v blízkosti zdrojových materiálů. Vysoký stav vakua ve vakuové komoře působí tak, aby zabránil rozptylu částic a minimalizoval zbytkové nečistoty plynu. Teplota při procesu se udržuje mezi 1000 až 2000 °C. Rychlost depozice ovlivňují teplota a tlak. Tato metoda má své nevýhody, mezi které patří špatná adheze z důvodu nízké afinity s povrchem substrátu, znečištění a volba substrátu [56].



Obrázek 21: Schéma tepelného odpařování [56].

- naprašování

Metodou naprašování jsou deponovány takové materiály, jako kovy, slitiny a jednoduché organické sloučeniny. Naprašování se uskutečňuje za nízkých tlaků v inertní atmosféře, kdy mezi katodou a anodou je doutnavý výboj. Katoda, na které se nachází deponovaný materiál, je bombardována ionty inertního plynu. Tím jsou z deponovaného materiálu vyráženy atomy, které následně dopadají na substrát (Obrázek 22). Postup závisí na dopadající energii částic, úhlu dopadu, energii vázající atomy povrchu a hmotnosti srážejících se částic. Výtěžek rozprašování závisí na depozičním materiálu. Depozice velkého množství materiálů, včetně sloučenin a směsí, homogenita a dobrá adheze jsou některé z výhod této technologie, ale riziko poškození substrátu v důsledku iontového bombardování je všudypřítomné [56, 62].

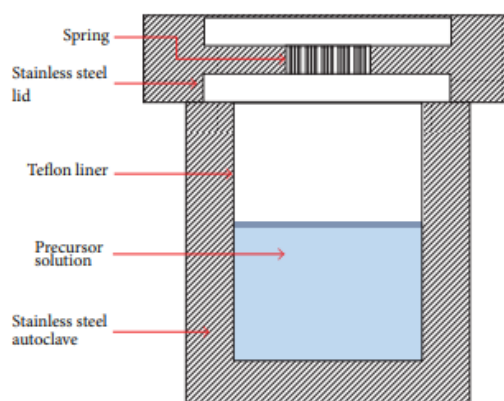


Obrázek 22: Schéma naprašování [62].

Chemické metody kapalné fáze

- solvotermální/hydrotermální metody.

Solvotermální a hydrotermální metody jsou účinnými nástroji při syntézách nanomateriálů. Pomocí těchto metod se vyrábějí polovodičové nanočástice při nízkých teplotách. Hydrotermální a solvotermální metody mají určité výrazné rozdíly. Hydrotermální syntéza se týká syntézy chemickými reakcemi ve vodném roztoku nad bodem varu vody. Solvotermální syntéza probíhá v nevodném roztoku při relativně vysokých teplotách. Tato metoda poskytuje přesnou kontrolu nad velikostí částic úpravou reakčních parametrů. Tento proces se obvykle provádí v uzavřené nádobě pojmenované jako autokláv, který je tvořen ocelí nebo jakoukoli jinou silnou slitinou, takže může tolerovat tlak, který obecně vzniká během reakce. Autokláv se skládá z teflonové vložky, která poskytuje chemicky inertní nádobu pro reakci a také chrání autokláv před korozí. Obrázek 23 ukazuje typický autokláv pro solvotermální a hydrotermální syntézu [57, 63].



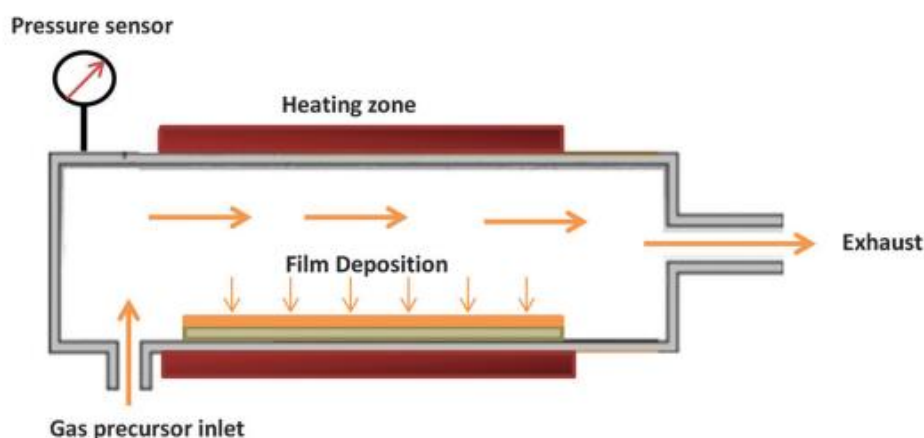
Obrázek 23: Schéma autoklávu používaného při solvotermální a hydrotermální syntéze [57].

Chemické metody plynné fáze

- chemická depozice z plynné fáze

Proces, který se nazývá chemická depozice z plynné fáze, umožňuje vytvořit povlak v důsledku chemických reakcí, které se vyskytují mezi plynným reaktantem v blízkosti povrchu vyhřívaného substrátu (Obrázek 24). Pružná povaha CVD z něj činí jeden z preferovaných způsobů nanášení tenkých vrstev. Aplikace CVD připravených tenkých vrstev jsou polovodiče pro mikroelektroniku, optoelektroniku, žáruvzdorné keramické materiály, antikoroziční ochrana a výroba vláken. Jak konvenční CVD, tak tepelně aktivované CVD (TACVD) spoléhají na tepelnou energii k aktivaci chemických reakcí.

Pro tento účel jsou však životaschopné i jiné zdroje energie, což znamená, že CVD proces se dělí na další procesy v závislosti na typu použité energie. Ale ve všech procesech CVD musí být poskytnuto několik základních funkcí: volný pohyb reaktantů a plynu k povrchu substrátu, využití jiného zdroje k zajištění aktivační energie reaktantu a udržení specifického tlaku a teploty systému, úplné odstranění vedlejších produktů plynů [57].



Obrázek 24: Schéma systému chemická depozice z plynné fáze [64].

Hlavními výhodami CVD procesu jsou schopnost produkovat extrémně čisté materiály a umožnit manipulaci v atomových nebo nanometrových měřítcích, tenké vrstvy jsou vysoce homogenní, mají dobrou reprodukovatelnost a adhezi, vlastnostmi, jako je krystalová struktura a morfologie povrchu lze manipulovat a přizpůsobit pomocí procesních parametrů CVD a také náklady na zpracování CVD jsou poměrně nízké. Hlavními nevýhodami jsou chemické a bezpečnostní rizika, která by mohla být podnícena použitím toxických, žíravých, hořlavých a výbušných prekurzorových plynů. V poslední době však byly tyto problémy zmírněny použitím variant metod CVD, jako je elektrostatické nanášení pomocí spreje (ESCVD) a metody chemické depozice spalovacích par (CCVD), které používají prekurzory šetrnější k životnímu prostředí [57].

3. Experimentální část

3.1. Laboratorní vybavení

Laboratorní pomůcky

Papírky na vážení; teflonový kelímeček se zátkou; válcovité míchadlo; odměrný válec 50 ml, 100 ml; kádinky 250 ml, 500 ml; skleněné lahvičky 50 ml, 100 ml; Pasteurovy pipety; kontejner do dip-coatingu; jednorázové nitrilové rukavice; nůžky; multimetr; skalpel; lepicí páska; přípravek; sklíčka s FTO vrstvou; PET s ITO vrstvou; Petriho miska; pinzeta; kovová klec pro MW syntézu; kovový drát pro manipulaci klecí.

Chemikálie

- Octan zinečnatý dihydrát – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0\%$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 219,50 g/mol, CAS: 5970-45-6,
- Hydroxid sodný – NaOH, $\geq 98,0\%$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 40 g/mol, CAS: 1310-73-2,
- Hydroxid lithný monohydrát – $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,95\%$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 41,96 g/mol, CAS: 1310-66-3,
- Hexamethylentetramin – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\geq 99,5\%$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 140,19 g/mol, CAS: 100-97-0,
- Dusičnan zinečnatý hexahydrát – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,0\%$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 297,49 g/mol, CAS: 10196-18-6,
- Ethanol – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, absolutní, Výrobce: VWR Chemicals, Molární hmotnost: 46,07 g/mol, CAS: 64-17-5,
- Ethanol na proplachování sklíček – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96 %, Výrobce: VWR Chemicals, Molární hmotnost: 46,07 g/mol, CAS: 64-17-5,
- Aceton na proplachování sklíček – CH_3COCH_3 , Výrobce: VWR Chemicals, Molární hmotnost: 58,08 g/mol, CAS: 67-64-1,
- Destilovaná voda – H_2O , molární hmotnost: 18,02 g/mol, CAS: 7732-18-5,
- 18NR-T Titanová pasta – TiO_2 , Výrobce: Greatcell Solar, SKU: MS002010,
- Platinová pasta – Pt, Výrobce: Sigma-Aldrich, SKU: 791612-20G,
- N-719 barvivo – $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_2$, Výrobce: Greatcell Solar, Molární hmotnost: 1188,55 g/mol, CAS: 207347-46-4,
- EL-HSE elektrolyt – Výrobce: Greatcell Solar, SKU: MS005616.

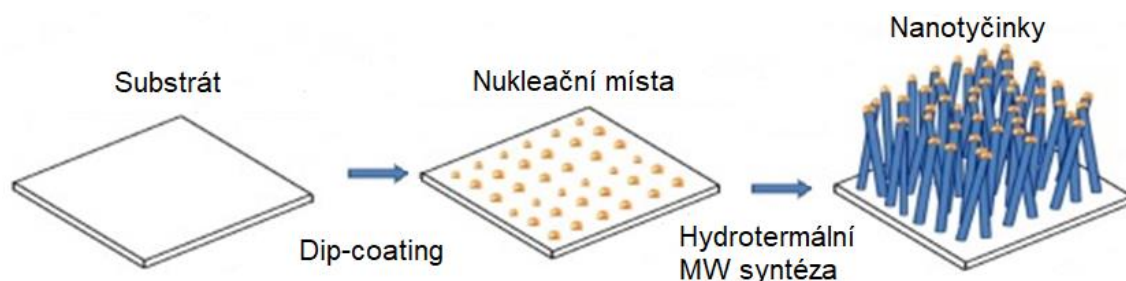
Použité zařízení

- analytická váha Kern,
- Magnum II reactor, 600 W, 2.45 GHz, ERTEC, Poland,
- rotační vakuová odparka Buchi,
- magnetické míchadla Heidolph, IKA,
- ultrazvuková vodní lázeň,
- dip-coater ACE-Dip 2.0 SolgelWay,
- tiskový stroj pro sítotisk M5300FRO,
- retortová pec Classic,
- simulátor slunečního světla SS150AAA firmy Photo Emission Tech,
- UV-VIS spektrofotometr Perkin-Elmer.

3.2 Příprava pracovní elektrody na bázi ZnO

Jak už bylo zmíněno v kapitole 2.3.1, pracovní elektroda a způsob její přípravy, hrají významnou roli na výsledné parametry senzibilizovaných solárních článků. Pracovní ZnO elektrody byly připravené na planárních substrátech pomocí hydrotermální metody. Jako substráty byly použity jednak borosilikátová sklíčka s FTO vrstvou, a také PET s ITO vrstvou. Rozměry substrátů byly vždy stejné pro snazší porovnání výsledných vlastností DSSC a činily 25x25 mm. Všechny substráty byly předem čištěné od výrobce a následně pokryté ochrannou folií.

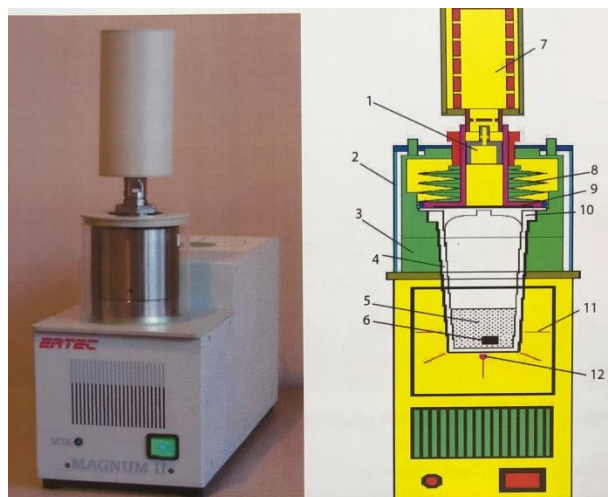
Obecný koncept syntézy spočíval v tom, že na substrát pomocí dip-coating metody byly deponované nanočástice ZnO, které sloužili jako nukleační místa pro růst nanotyčinek. Schematický popis je znázorněn na obrázku 25.



Obrázek 25: Schematický popis přípravy nanotyčinek.

3.2.1 Příprava nanočástic pro nukleace

V této kapitole je popsána příprava sólu na bázi nanočástic oxidu zinečnatého pomocí mikrovlnné a klasické syntézy, které byly připravené podle procedury Muhammad Zaman Khan [65] a Špaňhela [66]. Pro nukleaci povrchu byly zvolené dvě metody syntézy nanočástic. První byl založen na MW ohřevu. V tomto případě proces přípravy nanočástic oxidu zinečnatého se uskutečňoval v mikrovlnném reaktoru Magnum II (viz Obrázek 26).



Obrázek 26: Mikrovlnný reaktor Magnum II (1 – tlumič, 2 – plastový kryt, 3 – ocelový plášť s vodním chlazením, 4 – reakční kelímek, 5 – reagentie, 6 – vzorek, 7 – filtr/lapač výparů, 8 – pružiny umožňující měření tlaku, 9 – tlaková membrána, 10 – víčko, 11 – mikrovlnná energie soustředěná na dno kelímku, 12 – měření teploty).

Nejdříve dihydrát octanu zinečnatého (25 mM) byl rozpuštěn v ethanolu za míchání při pokojové teplotě. Následně bylo přidáno potřebné množství hydroxidu sodného (75 mM). Oba reaktanty byly naváženy pomocí analytických vah Kern. Potřebná navážka byla spočítána pomocí vzorce:

$$m = c \cdot V \cdot M \quad (\text{Rovnice 10})$$

$$m(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = c \cdot V \cdot M = 25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,050 \text{ l} \cdot 219,50 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,27 \text{ g},$$

$$m(\text{NaOH}) = c \cdot V \cdot M = 75 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,050 \text{ l} \cdot 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,15 \text{ g},$$

kde m je hmotnost chemikálie, c je výsledná koncentrace roztoku, V je výsledný objem roztoku, M je molární hmotnost chemikálie.

Poté se 50 ml výsledného roztoku přeneslo do teflonového kelímku reaktoru a nádoba se pevně uzavřela. Reakční nádoba byla umístěna do mikrovlnného reaktoru a reakce byla prováděna při 60 °C (360 W) 10 min. Výsledný molární poměr octanu zinečnatého k hydroxidu činil 1:3. Nakonec byl získán roztok nanočástic ZnO. Vzniklý koloid vykazoval pod UV lampou žlutou fotoluminiscenci (viz Obrázek 27).



Obrázek 27: Koloid získaný MW syntézou pod UV lampou.

Další metoda spočívala v klasickém ohřevu. Příprava nanočástic byla provedena pomocí vakuové odparky. Olejová lázeň byla vyhřátá na 90 °C, otáčky nastaveny na 45 ot/min, teplota chladiče činila 5 °C. Nejdříve bylo naváženo potřebné množství octanu zinečnatého. Potřebná navážka byla spočítána pomocí rovnice 10:

$$m(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = c \cdot V \cdot M = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1\text{l} \cdot 219,50 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,1950\text{g}$$

Mezitím 100 ml ethanolu bylo odměřeno pomocí odměrného válce a přeneseno do hruškovité odpařovací baňky. Následně bylo přidáno navážené množství octanu zinečnatého (0,1 M). Následně odpařovací baňka byla ponořena do oleje vakuové odparky. K úplnému rozpuštění octanu zinečnatého došlo během 40-50 minut. Od této doby začal běžet čas reakce, který trval 3 hodiny a 15 minut. Refluxováním v kombinaci se současnou destilací dochází ke vzniku vysoce koncentrované etanolové suspenzi octanu zinečnatého. Po skončení reakce baňka byla chlazená a přemístěna na magnetické míchadlo s korkovým kruhem. V průběhu reakce došlo k odpaření ethanolu, což znamenalo, že výsledná koncentrace roztoku se změnila. Dalším krokem bylo přidání hydroxidu lithného. Z této skutečnosti, že molární poměr hydroxidu k octanu činil 1:1, byla spočítána jeho potřebná navážka:

$$n_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

$$m(\text{LiOH}) = \frac{m(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2) \cdot M(\text{LiOH})}{M(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)} = \frac{2,1950\text{ g} \cdot 41,96\text{ g/mol}}{219,50\text{ g/mol}} = 0,42\text{ g}$$

Výsledný roztok byl míchán do úplného rozpuštění hydroxidu. Vzniklý koloid vykazoval pod UV lampou žlutou fotoluminiscenci (viz Obrázek 28).



Obrázek 28: Koloid získaný klasickou syntézou pod UV lampou.

3.2.2 Příprava substrátu

V rámci přípravy pracovní elektrody prvním cílem byla příprava a opracování substrátu. Jelikož jakékoliv nečistoty (prachové částice, mastnoty atd.) mohou mít vliv na výsledné parametry DSSC článků – celý tento proces se prováděl co nejrychleji a za použití nitrilových rukavic. Proces opracování substrátu se skládá z několika kroků:

- ověření vodivosti substrátů,
- vytvoření přípravku,
- nanášení přes masku.

Nejdříve se odstranily ochranné folie z obou stran substrátu pomocí pinzety. Jen jedna ze stran substrátu obsahovala vodivou vrstvu. Z toho důvodu se musí ověřit její aplikační správnost pomocí multimetru. Multimetr se nastavil na funkci "Tester continuity", která zvukově signalizuje, jestli jsou zkoušené body obvodu vodivě spojené. Pro správné a přesné porovnání výsledných parametrů senzibilizovaných solárních článků připravených pomocí různých substrátů – je vhodné určit činnou aktivační plochu. Proto byl vytvořen přípravek (viz Obrázek 29).



Obrázek 29: Přípravek.

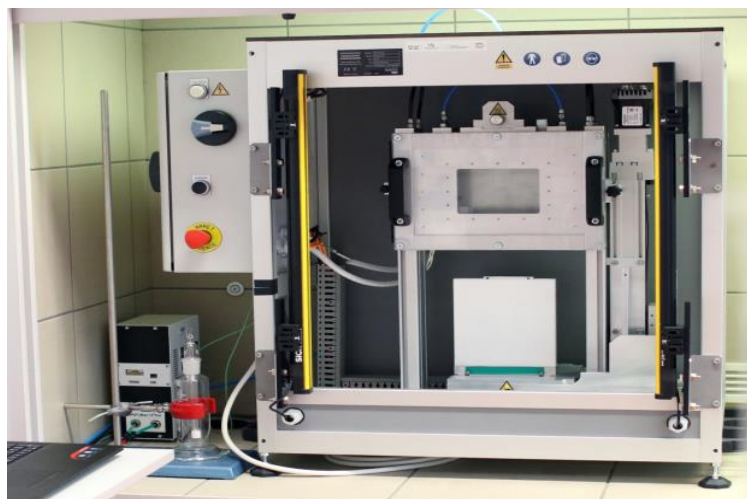
Přípravek se skládá z masky činné aktivační plochy, která činí 1cm^2 a uchycení ve formě pásky. Dále přípravek byl naložen na pásku a pomocí skalpelu se odstranila vnitřní část přípravku. Plochá odstraněné pásky číselně se rovná činné aktivační ploše. Potom zbývající část pásky se nalepila na substrát. V posledním kroku substrát byl zcela oblepen páskou, aby zbytek substrátu nereagoval v průběhu reakce. Substrát připravený k dip-coatingu je znázorněn na obrázku 30.



Obrázek 30: Substrát připravený k dip-coatingu.

3.2.3 Depozice nukleační vrstvy pomocí ponořovací metody

ZnO nanočástice byly nanášeny na substrát pomocí metody dip-coating. Pro tento proces byly zvolené koloidy připravené podle kapitoly 3.2.1. Rychlost vytahování substrátu byla vždy stejná pro zvolený substrát. Důvodem bylo to, že v závislosti na různé rychlosti vytahování se mění tloušťka výsledného povlaku [67]. Při této rychlosti tvořený povlak vykazoval nejlepší homogenitu. Celý proces byl prováděn v dip-coatru, který je představen na obrázku 31.



Obrázek 31: Dip-coater ACE-Dip 2.0 SolgelWay.

Proces dip-coatingu probíhal tak, že substrát se uchytil do speciální polohy. Následně byl ponořen do kontejneru, kde se nacházel předem připravený sol. Dále substrát byl vytahován z kontejneru konstantní rychlostí. Potom substrát byl ponechán odstát na čas, za který se odpařila zbývající část rozpouštědla. Detailní popis metody lze najít v podkapitole 2.3.2.

3.2.4 Růst nanotyčinek na povrchu substrátu pomocí hydrotermální MW syntézy

Posledním krokem v přípravě ZnO pracovní elektrody sloužil růst nanotyčinek ZnO na nukleovaném substrátu. Proces růstu nanotyčinek oxidu zinečnatého se uskutečňoval v mikrovlnném reaktoru Magnum II. Zpočátku hexahydrát dusičnanu zinečnatého (25 ml) byl rozpuštěn ve vodě za míchání při pokojové teplotě. Následně bylo přidáno 25 ml Hexamethylentetraminu (urotropin). Oba reaktanty byly naváženy pomocí analytických vah Kern. Potřebná navážka byla spočítána pomocí vzorce 10. Tabulka 1 představuje potřebnou navážku chemických sloučenin v závislosti na použité koncentraci.

Tabulka 1: Potřebná navážka chemických sloučenin v závislosti na koncentraci.

| Koncentrace [mM] | Navážka $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g] | Navážka $C_6H_{12}N_4$ [g] |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 25 | 0,186 | 0,088 |
| 50 | 0,372 | 0,175 |
| 100 | 0,744 | 0,350 |

Následným krokem bylo smíchání dvou roztoků. Potom byly přemístěny do teflonového reakčního kelímku a nádoba se pevně uzavřela. Do kelímku se umístil nukleovaný substrát. Dále reakční nádoba byla umístěna do mikrovlnného reaktoru. Reakce byla prováděna při 80% výkonu 10 minut a s teplotou 90 °C. Nakonec byla získána pracovní elektroda, která následně byla použita pro sestavení DSSC článku.

3.3 Příprava pracovní elektrody na bázi TiO₂

V této kapitole pracovní elektrody byly připravené na planárních substrátech pomocí metody sítotisku. Jako substrát byla použita borosilikátová sklíčka s FTO vrstvou. Rozměry substrátů byly vždy stejné pro snazší porovnání výsledných vlastností DSSC a činily 25x25 mm. Všechny substráty byly předem čištěné od výrobce a následně pokryté ochrannou folií.

3.3.1 Příprava substrátu

V případě přípravy pracovních elektrod pomocí sítotisku, proces přípravy substrátu, již nebyl tak náročný. Důvodem bylo to, že činná aktivační plocha byla nastavena pomocí velikosti ok použitého síta. Příprava spočívala jen v řezání substrátu na menší plátky, velikosti 25x25mm a následném ověření vodivosti substrátu (viz Kapitola 3.2.2). Vodivá strana substrátu byla označena černou tečkou v pravém dolním rohu sklíčka.

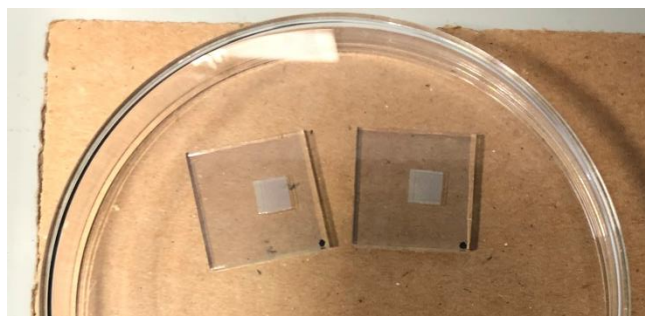
3.3.2 Příprava tenkých filmů pomocí sítotisku

TiO₂ nanočástice byly nanášeny na substrát pomocí metody sítotisku. Jako výchozí materiál byla použita titanová pasta firmy Greatcell. Podmínky tvoření povlaků, včetně rychlosti a tlaku šterky na substrát, byly vždy stejné. Plocha povlaku vzniklého pomocí sítotisku se vždy rovnala 1cm². Samotný proces sítotisku byl prováděn pomocí sítotiskového stroje M5300FRO, který je představen na obrázku 32.



Obrázek 32: Tiskový stroj M5300FRO.

Před začátkem procesu součástky sítotiskového stroje byly nastaveny do správné polohy. Nejdříve se nastavily takové parametry stroje, jako: vzdálenost a poloha kotoučů, umístění dolního a horního stolku, síla namáhání na síto. Nastavení mělo vypadat tak, aby mezi kotouče se umístilo oko síta a výchozí materiál, který byl položen na horní stolek. Kromě toho celá horní soustava měla být v jedné rovině s dolním stolkem, kde se umísťoval substrát. Potom byl udělán kontrolní vzorek pro vyzkoušení, na kterém místě substrátu sítotisk bude probíhat. Důvodem bylo to, že sestavení DSSC článku vyžaduje, aby povlak se vytvořil blíže k libovolnému okraji sklíčka, nikoliv uprostřed. Při kontrolním měření substrát byl nakrýt folií, aby nedocházelo k jeho zašpinění. Po správném nastavení na horní stolek byla položena předem promíchána titanová pasta, substrát byl zachycen páskou do dolního stolku. Potom byl spuštěn proces tlačítkem "start". Následně došlo k tomu, že dolní stolek přijel těsně k hornímu stolku. Dále se stěrka na levém kotouči posunula doprava a nanesla vrstvu TiO_2 na substrát. Po několika vteřinách stěrka se vrátila do původní pozice tak, aby už se nedotýkala substrátu. Mezitím dolní stolek odjel dolů a vypnul se stroj tlačítkem "Stop". Ve výsledku vznikla vrstva o tloušťce 6 μm , která se sušila v průběhu 10 minut na vzduchu (viz Obrázek 33). A následně 5 minut při teplotě 105 °C.



Obrázek 33: Meziprodukt syntézy TiO_2 povlaku.

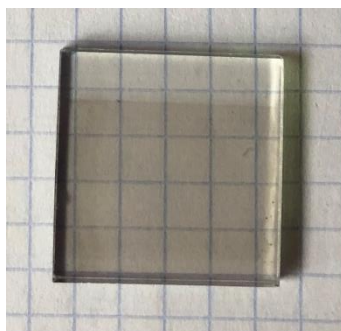
Dalším krokem následovalo sintrování, které trvalo 30 minut. Pro přípravu silnějších povlaků celý proces byl opakován. Při opakování bylo důležité, aby substrát se položil do stejného místa na dolním stolku. Cílem bylo určit optimální teplotu sintrování v rozmezí od 350 °C do 500 °C.

3.4 Sestavení DSSC článků

V této kapitole je popsána sestava barvivy senzibilizovaných solárních článků. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3.1, DSSC článek se skládá z pracovní elektrody, barviva, elektrolytu a protielektrody. Příprava pracovních elektrod byla popsána v kapitolách 3.2 a 3.3, zbývající součásti DSSC článků jsou popsány v této kapitole.

3.4.1 Příprava protielektrody

Prvním komponentem, který byl vyroben po přípravě pracovní elektrody, byla protielektroda. Pro přípravu protielektrody byl použit platinový prekurzor nanesený na povrch substrátu metodou sítotisku. Proces přípravy byl podobný procesu přípravy pracovních elektrod TiO_2 , s několika výjimkami (viz Kapitola 3.3.2). Prvním rozdílem sloužilo síto, které mělo jinou velikost oka. Velikost tohoto oka rovnala se 25x20mm, což znamená, že povlak se vytvořil téměř na celém povrchu substrátu. Dalším rozdílem byla jiná teplota sintrování, která činila 450 °C. Výsledný produkt je představen na obrázku 34.



Obrázek 34: Protielektroda.

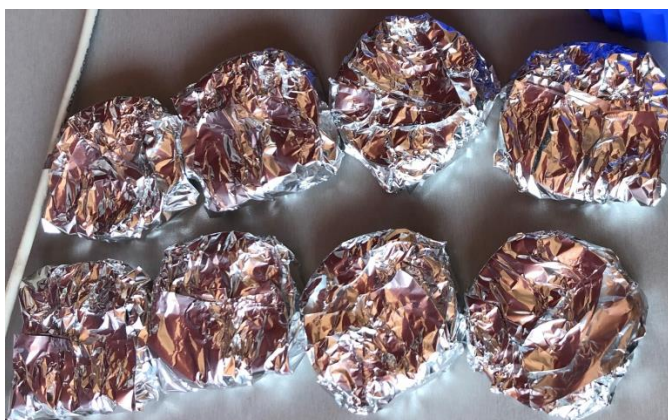
3.4.2 Barvení substrátu

Připravené pracovní elektrody DSSC články byly barvené pomocí komerční látky N-719, jejíž koncentrace činila 10 mg/25 ml ethanolu. Nejdříve byl připraven zásobní roztok 200 ml a ponechán odstát ve tmě. Mezitím substrát byl položen do Petriho misky. Potom se přidalo potřebné množství barviva tak, aby substrát byl zcela ponořen v barvivě. Následně zakrýt zátkou a parafilmem (viz Obrázek 35).



Obrázek 35: Meziprodukt procesu barvení.

V posledním kroku byl zabalen do hliníkové folie a ponechán na 24 hodiny (viz Obrázek 36). Pracovní elektrody, připravené pomocí metody sítotisku byly před barvením ohřáté na 70-75 °C na 5 minut pro lepší absorpci barviva.



Obrázek 36: Výsledný produkt procesu barvení.

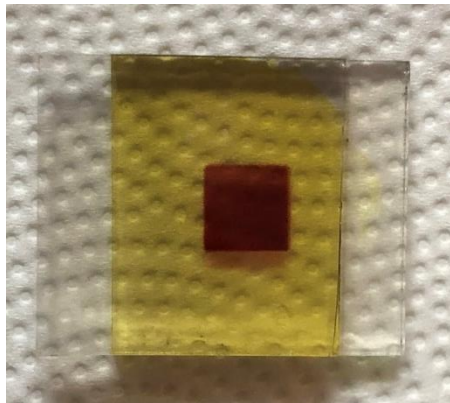
3.4.3 Kompletace DSSC článku.

Posledním krokem následovala samotná sestava DSSC článku. Sestavení bylo prováděno hned po vyjmutí protielektrody z Petriho misky po barvení (viz Obrázek 37).



Obrázek 37: Pracovní elektroda po barvení.

Barvivy senzibilizovaný solární článek byl konstruován tak, aby pracovní elektroda s barvivem byla spojená s protielektrodou. Mezera byla vyplněna EL-HSE elektrolytem. Výsledný DSSC článek je zobrazen na obrázku 38.



Obrázek 38: DSSC článek připravený z TiO_2 elektrody.

4. Výsledky a diskuze

Tato kapitola obsahuje popis postupného vývoje DSSC článků a následná jejich charakterizace.

4.1 Shrnutí výsledků ZnO DSSC článků

Nejdříve je popsán vývoj DSSC článku, obsahujícího ZnO elektrodu. Prvním krokem pro přípravu DSSC článků sloužila příprava nanočástic. Jak už bylo zmíněno v kapitole 3.2.1, byly připravené nanočástice pomocí MW a klasické syntézy. Oba roztoky pod UV lampou vykazují žlutou fotoluminiscenci (viz Obrázek 27, 28). Kromě toho u roztoku, který byl připraven klasickou syntézou, hned po reakci s hydroxidem byla vidět modrá fotoluminiscence (Obrázek 39). Změna barvy je spojená s kvantově-rozměrovým jevem: barva luminiscence silně závisí na velikosti nanočástic.



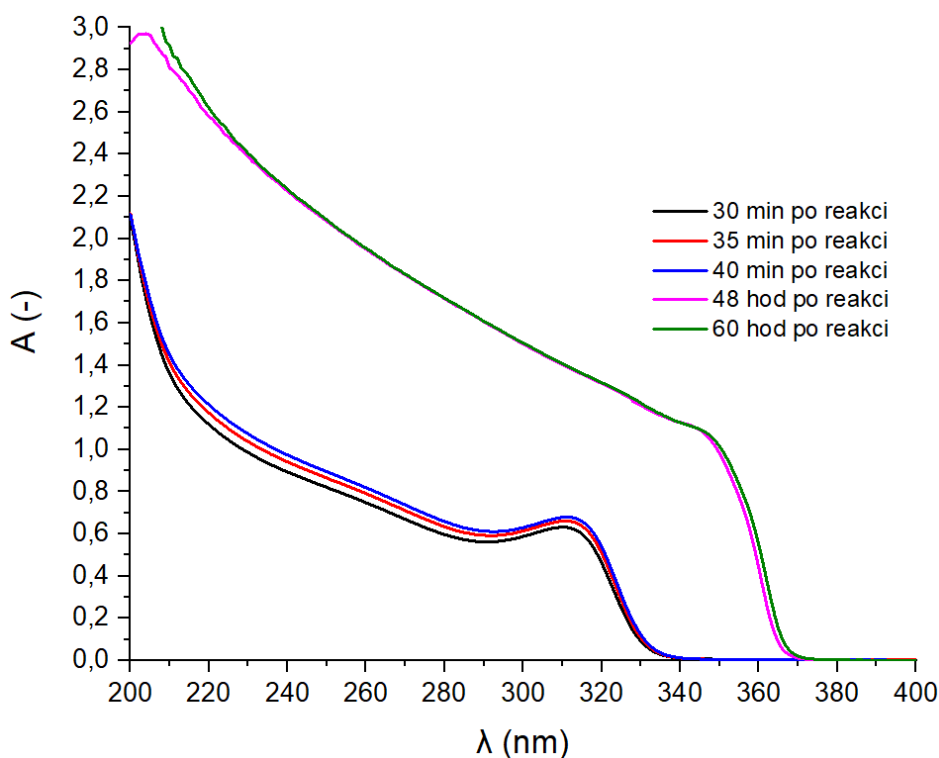
Obrázek 39: Růst nanočástic ZnO získaného klasickou syntézou pod UV lampou.

Obrázek 39 ukazuje, jak dozrávají nanočástice ZnO. Dozrávání nanočástic také lze pozorovat pomocí absorpčních spekter z UV-VIS spektroskopie (Graf 8). Velikost částic může být stanovena experimentálně z absorpčních spekter pomocí modelu efektivní hmotnosti [68]:

$$E^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{Rovnice 11})$$

Velikost částic je získána z šířky zakázaného pásu. Energie zakázaného pásu může být určena z vlnové délky stoupající hrany.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \text{ eV} \quad \text{(Rovnice 12)}$$

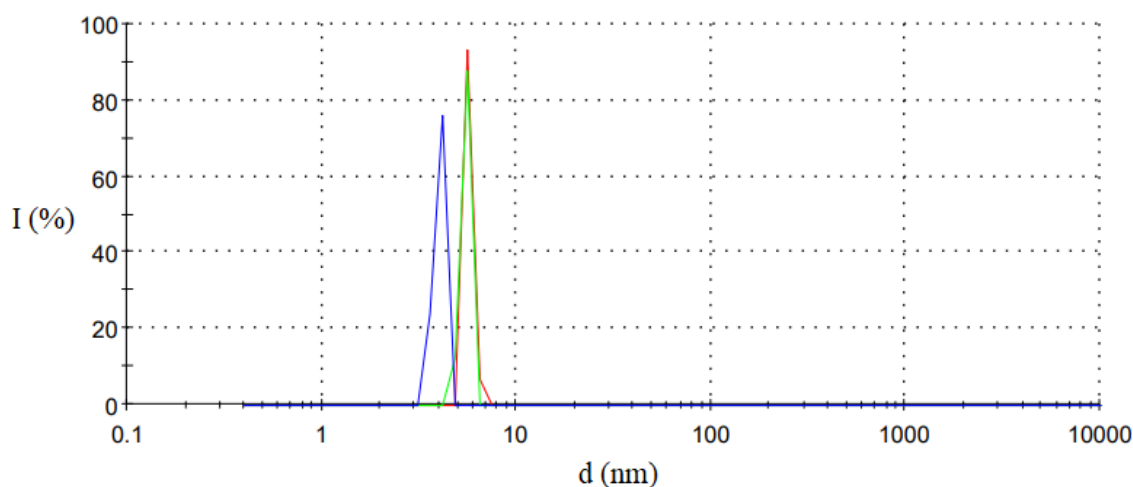


Graf 8: Růst nanočástic v čase.

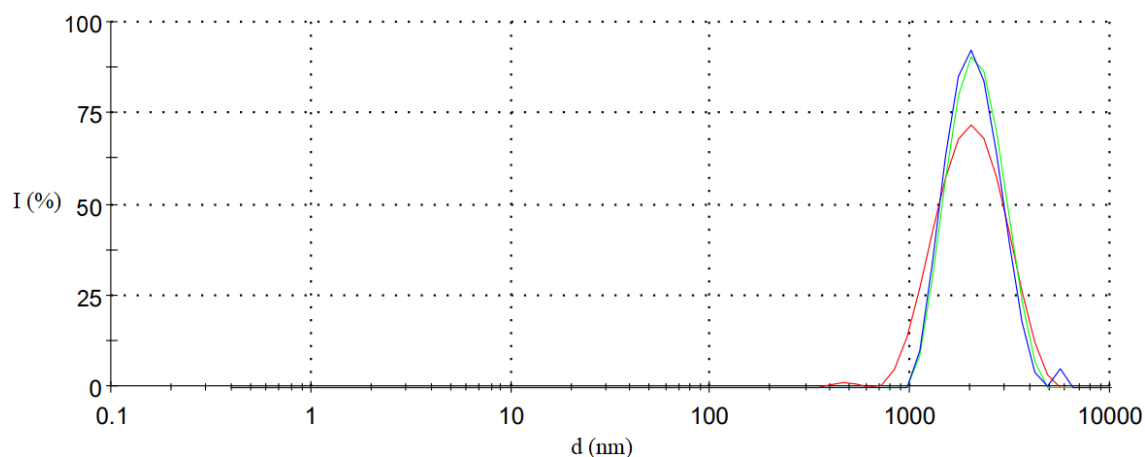
Byly porovnané dvě odlišné metody přípravy nanočástic. Už na první pohled bylo vidět, že koloid, připravený klasickou syntézou je stabilnější. Kromě toho, u roztoku, připraveného MW syntézou došlo k vysrážení už po 1 hodině od přípravy, což mělo za následek jeho náročnější zpracování při vytvoření nukleačních míst. Pro potvrzení odlišnosti nanočástic bylo provedeno měření distribuci částic a zeta potenciálu pomocí DLS techniky. Výsledky měření jsou uvedené v tabulce 2. Z této tabulky je patrné, že nanočástice připravené pomocí klasické syntézy jsou stabilnější, než pomocí MW syntézy. Tento závěr lze potvrdit hodnotou zeta potenciálu nebo také distribucí nanočástic v koloidu. Hodnota zeta potenciálu kvantitativně říká o stabilitě koloidu, a čím je větší jeho absolutní hodnota – tím je stabilnější koloid. Zatímco distribuce částic ukazuje shlukování nanočástic do větších celků v případě MW syntézy. Velikost nanočástic připravených pomocí klasické syntézy stanoví kolem 4-5 nm. Jak už bylo naznačeno, v případě MW syntézy dochází k shlukování nanočástic a jejich velikost se pochybuje kolem 2μm. Distribuci nanočástic lze pozorovat v grafech 9 a 10.

Tabulka 2: Výsledky DLS techniky.

| Číslo měření | Vzorek | Pík 1 [nm] | Pík 2 [nm] | Pík 1 [%] | Pík 2 [%] | Zeta potenciál [mV] |
|--------------|------------------|------------|------------|-----------|-----------|---------------------|
| 1 | Klasická syntéza | 5,676 | - | 100 | - | -5,19 |
| 2 | Klasická syntéza | 5,521 | - | 100 | - | -5,66 |
| 3 | Klasická syntéza | 4,049 | - | 100 | - | -5,26 |
| 4 | MW syntéza | 2116 | 471,2 | 99,4 | 0,6 | 2,73 |
| 5 | MW syntéza | 2189 | - | 100 | - | 2,98 |
| 6 | MW syntéza | 2118 | 5502 | 98,9 | 1,1 | 2,41 |



Graf 9: Distribuce nanočástic připravených pomocí klasické syntézy.

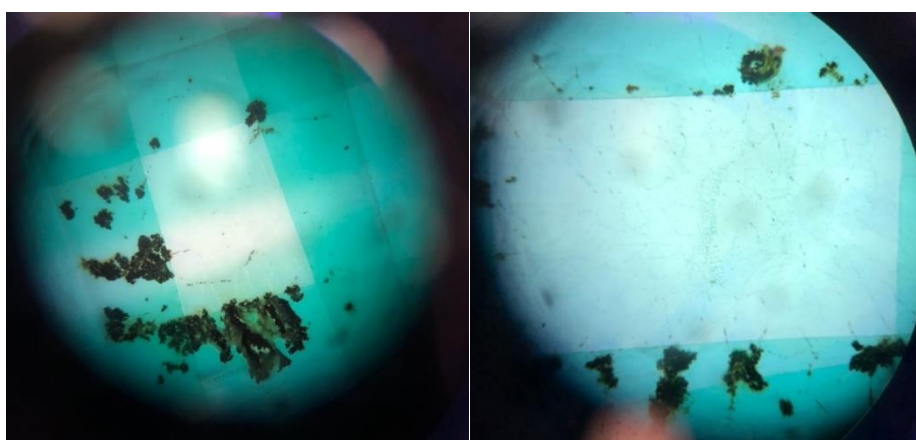


Graf 10: Distribuce nanočástic připravených pomocí MW syntézy.

Dalším krokem pro přípravu pracovní elektrody následovala nukleace. Podrobný proces je popsán v kapitole 3.2.3. Rychlost vytahování byla určena takovým způsobem, že byla připravená sada substrátu, a to jak sklíček, tak i PET a následně bylo nanášeno vrstvy ZnO při různých rychlostech. Následně se porovnávaly klíčové parametry pro další

použití, a to homogenita a tloušťka vytvořené vrstvy. Z výsledků byly určeny **2 mm/s** pro PET s ITO vrstvou a **3 mm/s** pro borosilikátové sklíčko s FTO vrstvou.

Následně byl proveden poslední krok pro přípravu pracovní elektrody na bázi ZnO – růst nanotyčinek. V tomto kroku došlo k výraznému problému, a to z toho důvodu, že na povrchu substrátu se nachází vodivá vrstva. Toto znamená, že není vhodné substrát vložit do MW reaktoru bez ochrany. Počáteční řešení spočívalo ve snížení výkonu MW reaktoru. Následně bylo zkoušeno odvádět elektrický náboj v průběhu syntézy. Ale oba způsoby měly za následek popraskání vodivé vrstvy (Obrázek 40).



Obrázek 40: Prasklý substrát.

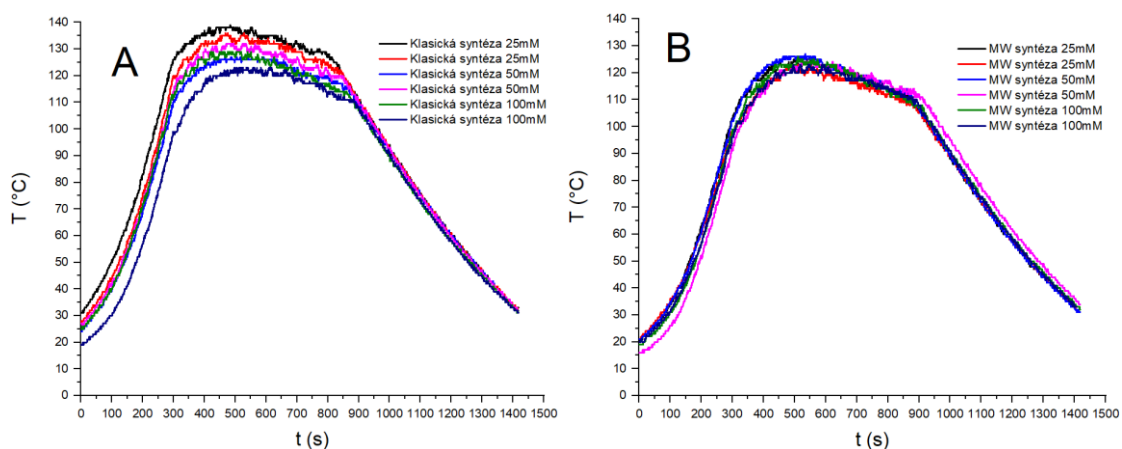
Po několika dalších pokusech bylo zjištěno, že vhodnou ochranou je nerezová klec s určitou velikostí ok, kteří jsou menší než vlnová délka mikrovlny (viz Obrázek 41). Nerezová klec plní funkci Faradayové kleci (blokuje mikrovlnné záření).



Obrázek 41: Nerezová klec.

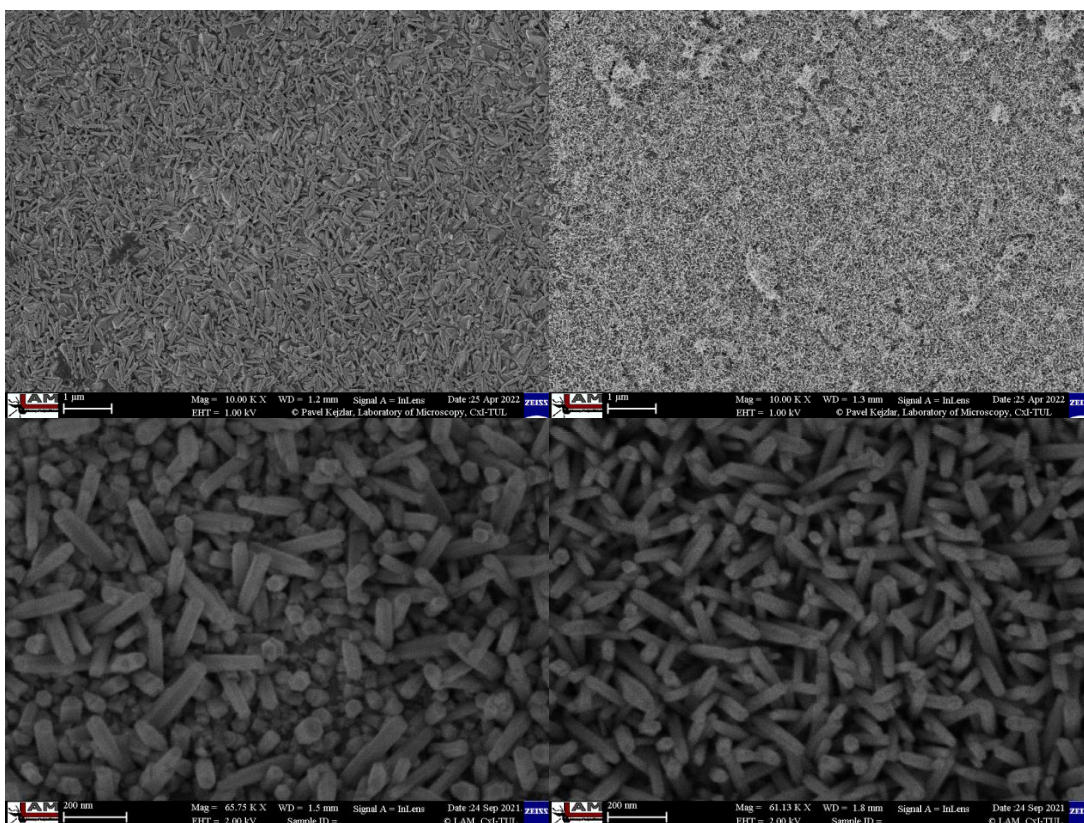
Proces růstu nanotyčinek probíhal podle kapitoly 3.2.4. Nejdříve jsou popsány nanostruktury, které byly deponované na FTO substrát. Průběhy růstu nanotyčinek jsou uvedené v grafu 11. Graf 11A ukazuje průběh růstu nanotyčinek na FTO substrátu

s nukleační vrstvou ZnO připravené pomocí klasické syntézy. Graf 11B ukazuje průběh růstu nanotyčinek na FTO substrátu s nukleační vrstvou ZnO připravené pomocí MW syntézy.



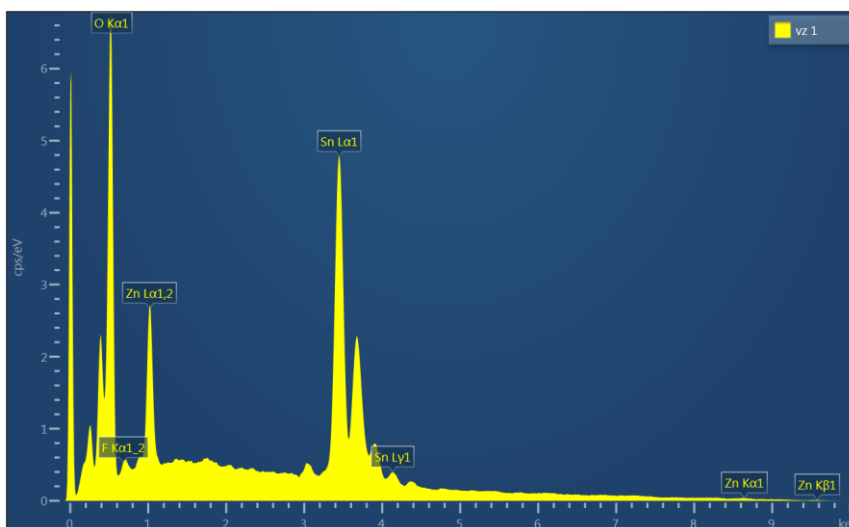
Graf 11: Průběhy růstu nanostruktur: A – nukleační vrstva připravená pomocí klasického koloidu na FTO substrátu, B – nukleační vrstva připravená pomocí MW koloidu na FTO substrátu.

Následně byly porovnané SEM snímky nanostruktur připravených pomocí obou syntéz na FTO substrátu. Na obrázku 42 jsou znázorněné ZnO nanotyčinky. Z obrázku 42 je vidět, že nanotyčinky ZnO jsou homogenně umístěné na substrátu jak v případě MW syntézy, tak i klasické syntézy. Průměr nanotyčinek připravených pomocí MW a klasické syntézy se pohybuje od 20 do 65 nm v závislosti na použité koncentraci.

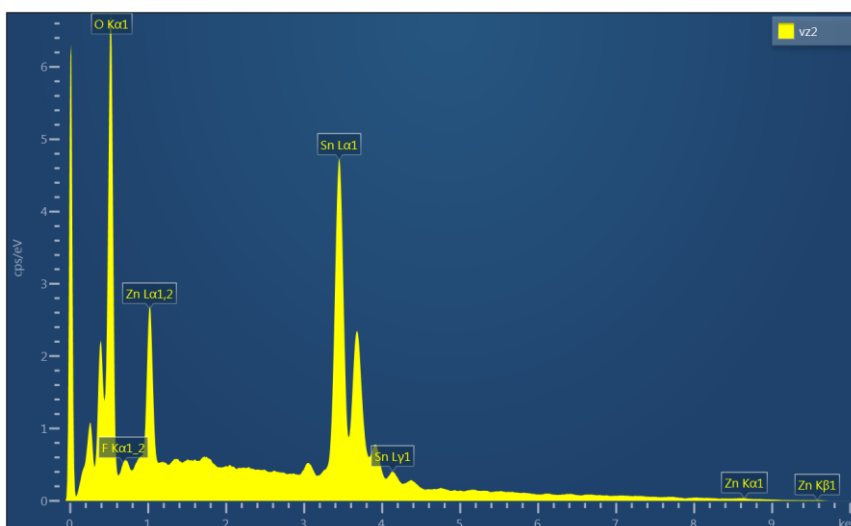


Obrázek 42: SEM snímky nanotyčinek připravených pomocí klasické (vlevo) a MW syntézy na FTO substrátu (vpravo).

Pro potvrzení přítomnosti ZnO nanotyčinek na FTO substrátu byla udělaná EDX analýza. Výsledky jsou uvedené na obrázcích 43, 44. Z obrázků je patrné, že pracovní elektrody připravené pomocí klasické a MW syntézy mají téměř shodné spektrum (odlišnost jen v setinách %). Spektrum obsahuje takové prvky, jako O, Sn, Zn, F, které dávají předpokládané stechiometrické složení: ZnO a SnO₂-F.

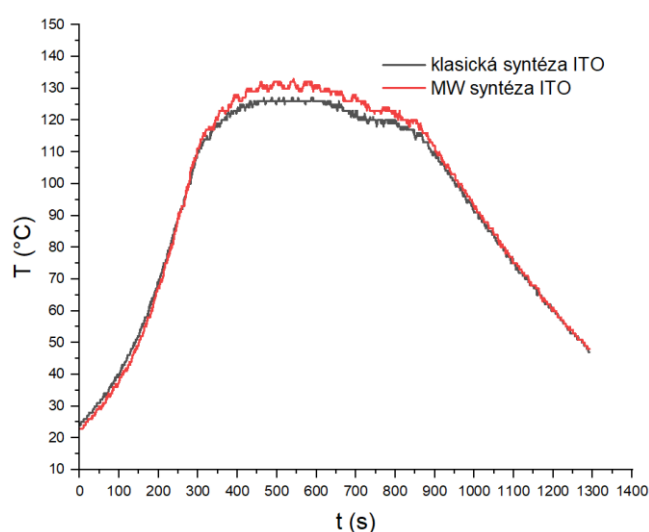


Obrázek 43: EDX analýza ZnO pracovní elektrody připravené pomocí klasické syntézy na FTO substrátu.



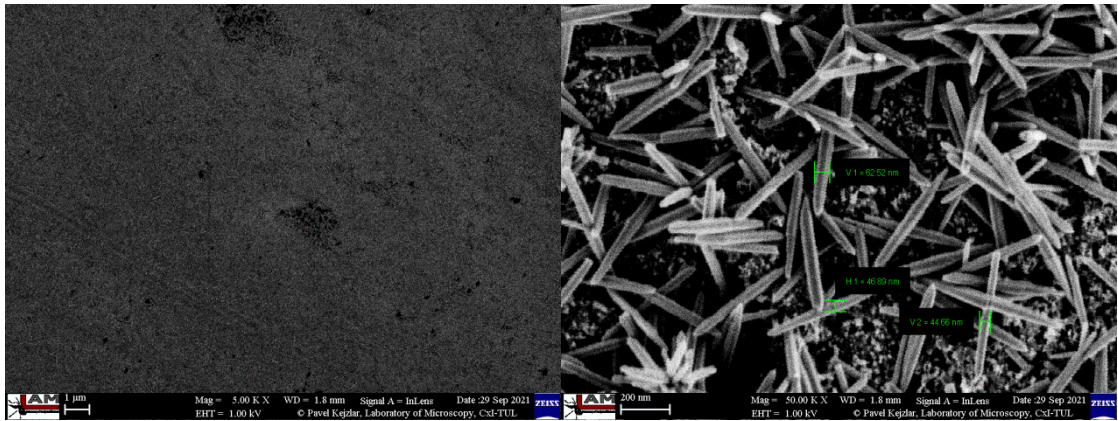
Obrázek 44: EDX analýza ZnO pracovní elektrody připravené pomocí MW syntézy na FTO substrátu.

Stejná analýza nanostruktur byla provedená pro ZnO nanotyčinky deponované na ITO substrátu. V grafu 12 jsou zobrazené průběhy růstu nanostruktur na nukleačních místech připravených pomocí klasické a MW syntézy. Z obrázků je vidět, že průběh růstu nanotyčinek byl téměř shodný.



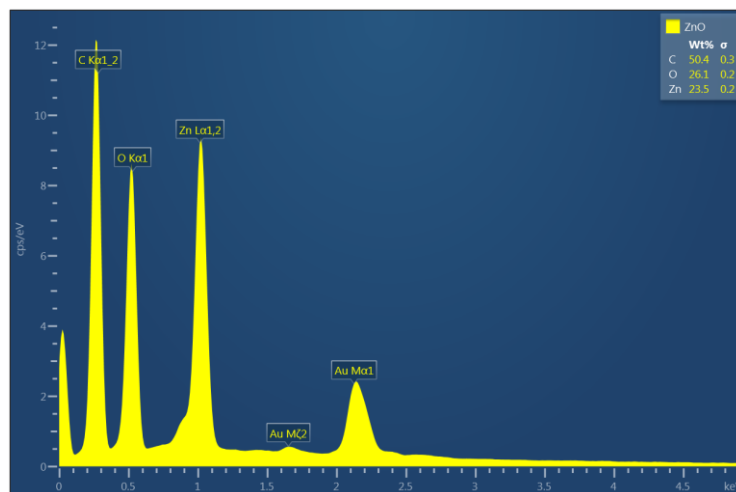
Graf 12: Průběhy růstu nanostruktur: vrstva připravená pomocí klasického koloidu na ITO substrátu (černá barva), vrstva připravená pomocí MW koloidu na ITO substrátu (červená barva).

Povrch ZnO nanotyčinek byl zobrazen pomocí SEM. Výsledek je zobrazen na obrázku 45. Struktura je homogenní. Průměr nanotyčinek se pohybuje v rozmezí 20-65 nm v závislosti na použité koncentraci.



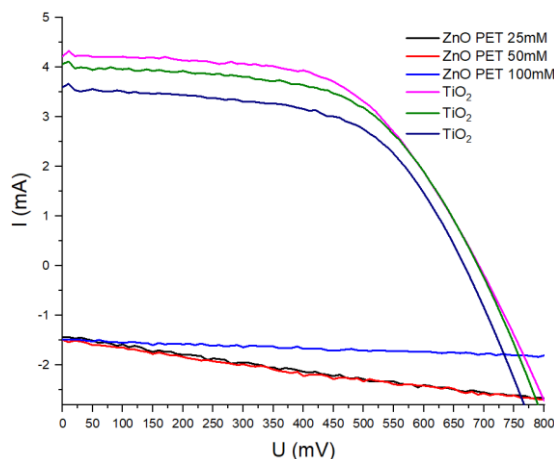
Obrázek 45: SEM snímky nanotyčinek připravených pomocí klasické syntézy na ITO substrátu.

Pro potvrzení přítomnosti ZnO nanotyčinek na ITO substrátu byla provedená EDX analýza. Výsledky jsou uvedené na obrázku 46. Z obrázku 46 je patrné, že spektrum obsahuje takové prvky, jako O, C, Zn, Au, které dávají předpokládané stechiometrické složení ZnO. C je ve spektru z toho důvodu, že byla použita uhlíková páska pro uchycení vzorku. Výskyt Au je spojený s pokovením vzorku vodivou vrstvou zlata.



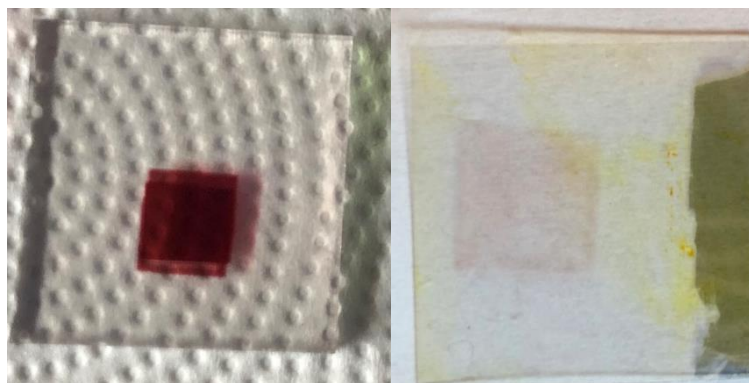
Obrázek 46: EDX spektrum ZnO na ITO.

Studium závislosti koncentrací na velikosti vzniklých nanotyčinek nebylo provedeno. Vycházelo se z výsledků, které jsou uvedené v článku Muhammad Zaman Khan [65], kde při vyšších koncentracích zvyšoval se průměr a délka nanostruktury. Cílem bylo porovnat fotovoltaické parametry v závislosti na použité nukleaci, substrátu a velikosti nanostruktur.

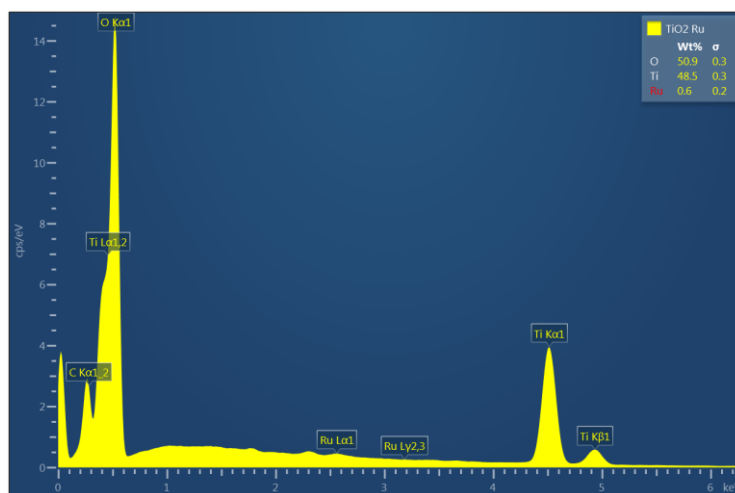


Graf 13: Proudovo-napěťová charakteristika DSSC založených na ZnO pracovních elektrodách připravených na ITO substrátech.

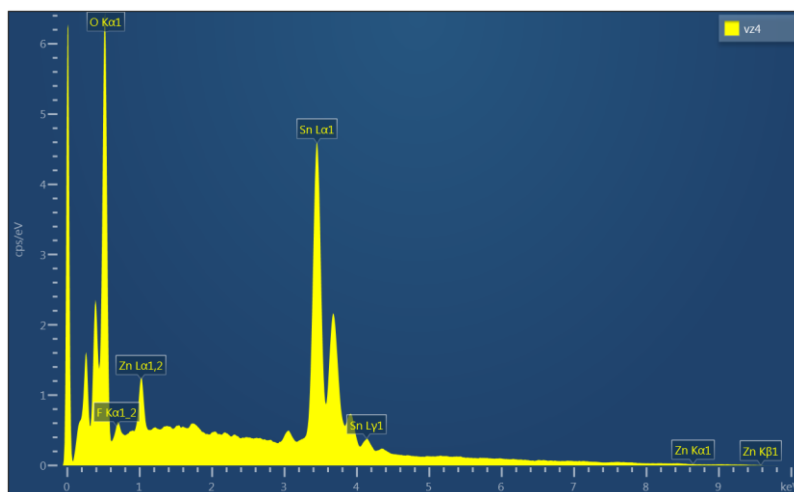
Proudovo-napěťové charakteristiky DSSC založených na ZnO pracovních elektrodách připravených na ITO substrátech jsou uvedeny v grafu 13, kromě toho byly připravené DSSC na bázi TiO_2 pro porovnání. Stanovené fotovoltaiické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3. Během měření došlo k výraznému problému, který spočíval v tom, že použitý elektrolyt byl pro ITO vrstvu agresivní a jí odleptal. Ve výsledku DSSC články nemohly plnit své funkce. Kromě toho bylo zjištěno, že ZnO vrstva po barvení jen mírně změnila svoji barvu, což mohlo souviset se špatnou absorpcí barviva v porovnání s TiO_2 (viz Obrázek 47). Jelikož barvivo N-719 obsahuje ve své struktuře takový prvek jako Ruthenium, tak bylo možné ten fakt ověřit a potvrdit pomocí EDX analýzy. Výsledky jsou znázorněny na obrázku 48 a 49.



Obrázek 47: Vzorek TiO_2 (vlevo) a ZnO (vpravo) po barvení. Vzorek ZnO už je po reakci s elektrolytem.



Obrázek 48: EDX spektrum TiO_2 po barvení.



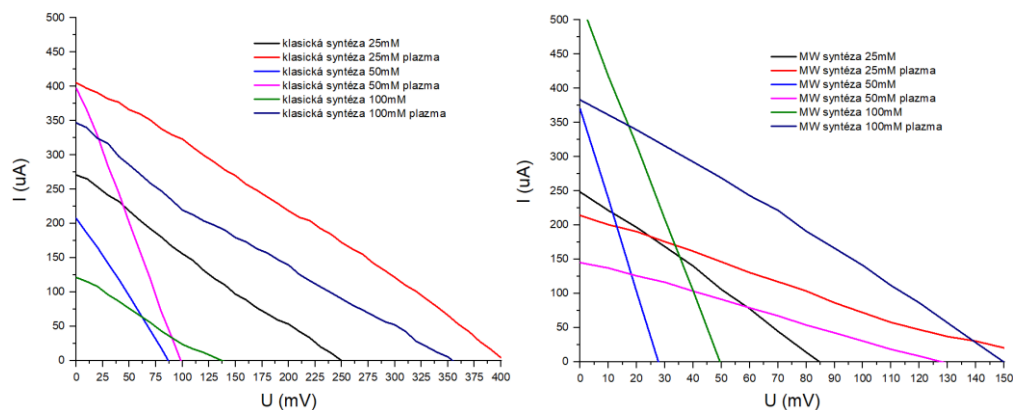
Obrázek 49: EDX spektrum ZnO po barvení.

Tabulka 3: Fotovoltaické vlastnosti DSSC na bázi pracovních elektrod ZnO na ITO substrátech.

| Vzorek | Fotovoltaické parametry | | | |
|----------------|-------------------------|---------------|--------|------------|
| | V_{oc} [mV] | I_{sc} [mA] | FF [-] | η [%] |
| ZnO 25mM | - | - | - | - |
| ZnO 50mM | - | - | - | - |
| ZnO 100mM | - | - | - | - |
| TiO_2 | 692,147 | 4,218 | 0,57 | 4,13 |
| TiO_2 | 690,386 | 4,066 | 0,57 | 3,79 |
| TiO_2 | 667,864 | 3,601 | 0,57 | 3,35 |

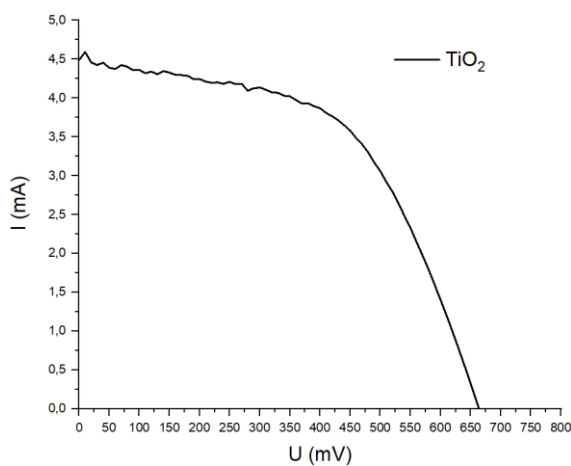
Proudovo-napěťové charakteristiky DSSC založených na ZnO pracovních elektrodách připravených na FTO substrátech jsou uvedeny na obrázku 50. Stanovené fotovoltaické

vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 4. Pro porovnání byl připraven DSSC na bázi TiO_2 (Obrázek 51).



Obrázek 50: Proudovo-napěťová charakteristika DSSC založených na ZnO pracovních elektrodách připravených na FTO substrátech.

Bylo vyzkoušeno plazmaticky upravovat ZnO nanotyčinky proto, aby došlo k zlepšení absorpcí barviva a následně porovnat fotovoltaické vlastnosti.



Obrázek 51: Proudovo-napěťová charakteristika DSSC založená na TiO_2 pracovní elektrodě připravené na FTO substrátu.

Tabulka 4: Fotovoltaické vlastnosti DSSC na bázi pracovních elektrod ZnO na FTO substrátech.

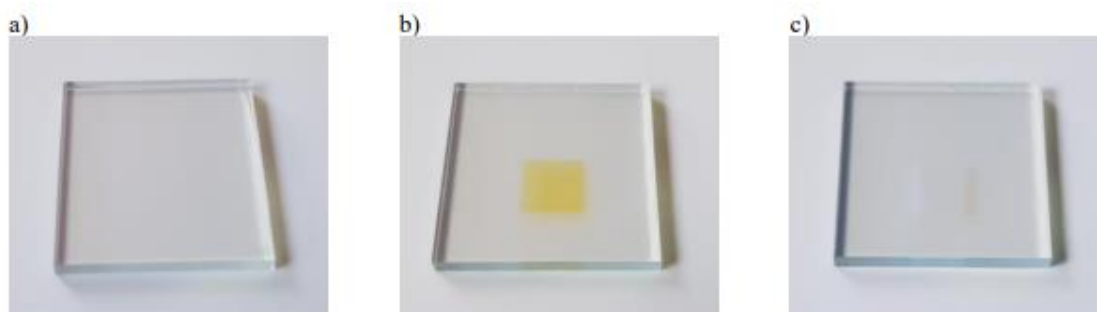
| Vzorek | Fotovoltaické parametry | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------|--------|------------|
| | V_{oc} [mV] | I_{sc} [mA] | FF [-] | η [%] |
| ZnO klasická syntéza 25mM | 250,22 | 0,2638 | 0,24 | 0,0008 |
| ZnO klasická syntéza 25mM plazma | 403,56 | 0,3997 | 0,27 | 0,0022 |
| ZnO klasická syntéza 50mM | 86,57 | 0,2012 | 0,27 | 0,0002 |
| ZnO klasická syntéza 50mM plazma | 96,89 | 0,3874 | 0,27 | 0,0005 |
| ZnO klasická syntéza 100mM | 138,14 | 0,1079 | 0,26 | 0,0002 |
| ZnO klasická syntéza 100mM plazma | 353,50 | 0,3332 | 0,24 | 0,0014 |
| ZnO MW syntéza 25mM | 83,76 | 0,2356 | 0,28 | 0,0003 |
| ZnO MW syntéza 25mM plazma | 176,20 | 0,2008 | 0,23 | 0,0004 |
| ZnO MW syntéza 50mM | 17,64 | 0,2307 | 0,25 | 0,0001 |
| ZnO MW syntéza 50mM plazma | 116,88 | 0,1228 | 0,28 | 0,0002 |
| ZnO MW syntéza 100mM | 39,93 | 0,4091 | 0,25 | 0,0002 |
| ZnO MW syntéza 100mM plazma | 139,80 | 0,3466 | 0,28 | 0,0007 |
| TiO ₂ | 663,98 | 4,49 | 0,54 | 3,89 |

Z tabulky 4 je patrné, že DSSC na bázi ZnO vykazují mizernou účinnost, nicméně plněji svojí funkci (dochází k fotovoltaickému jevu). Také je vidět, že nanotyčinky, které byly plazmaticky upravené, mají vyšší účinnost v porovnání s nanotyčinky, které plazmaticky upravené nebyly. Pracovní elektrody, které byly připravené při 50mM koncentraci vykazují nejnižší účinnost.

4.2 Shrnutí výsledků TiO₂ DSSC článků

Příprava TiO₂ pracovních elektrod pomocí sítotisku, již nebyla tak náročná. Důvodem bylo to, že nanočásticová pasta byly předem zakoupené, kromě toho příprava probíhala jednokrokově. Nejdůležitějším parametrem, který měl vliv na výslednou kvalitu vytvořeného povlaku, byla teplota sintrování. Výrobce uvádí, že neoptimálnější teplota sintrování stanoví 500 °C. Cílem bylo ověřit, jestli tato teplota je nejvhodnější z pohledu fotovoltaických parametrů výsledného DSSC článku. Teplota sintrování tenké vrstvy TiO₂ se pohybovala od 350 °C do 550 °C. Platinová protielektroda byla také připravena sítotiskovou metodou s následným tepelným zpracováním při teplotě 450 °C.

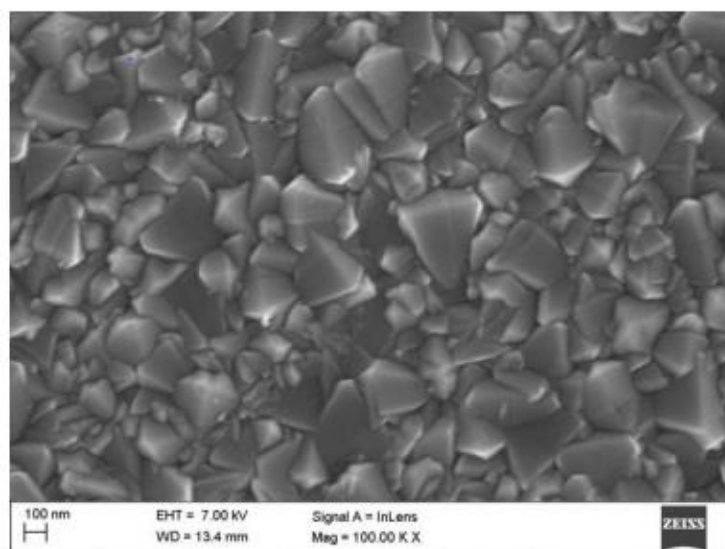
Obrázek 52 znázorňuje substrát (borosilikátové sklíčko s FTO vrstvou) bez a s tenkou vrstvou TiO_2 před a po sintrování. Bylo zjištěno, že povrch tenké vrstvy TiO_2 před zahřátím je homogenní a má světle žlutou barvu. Po sintrování se barva vrstvy změní na poloprůhlednou bílou.



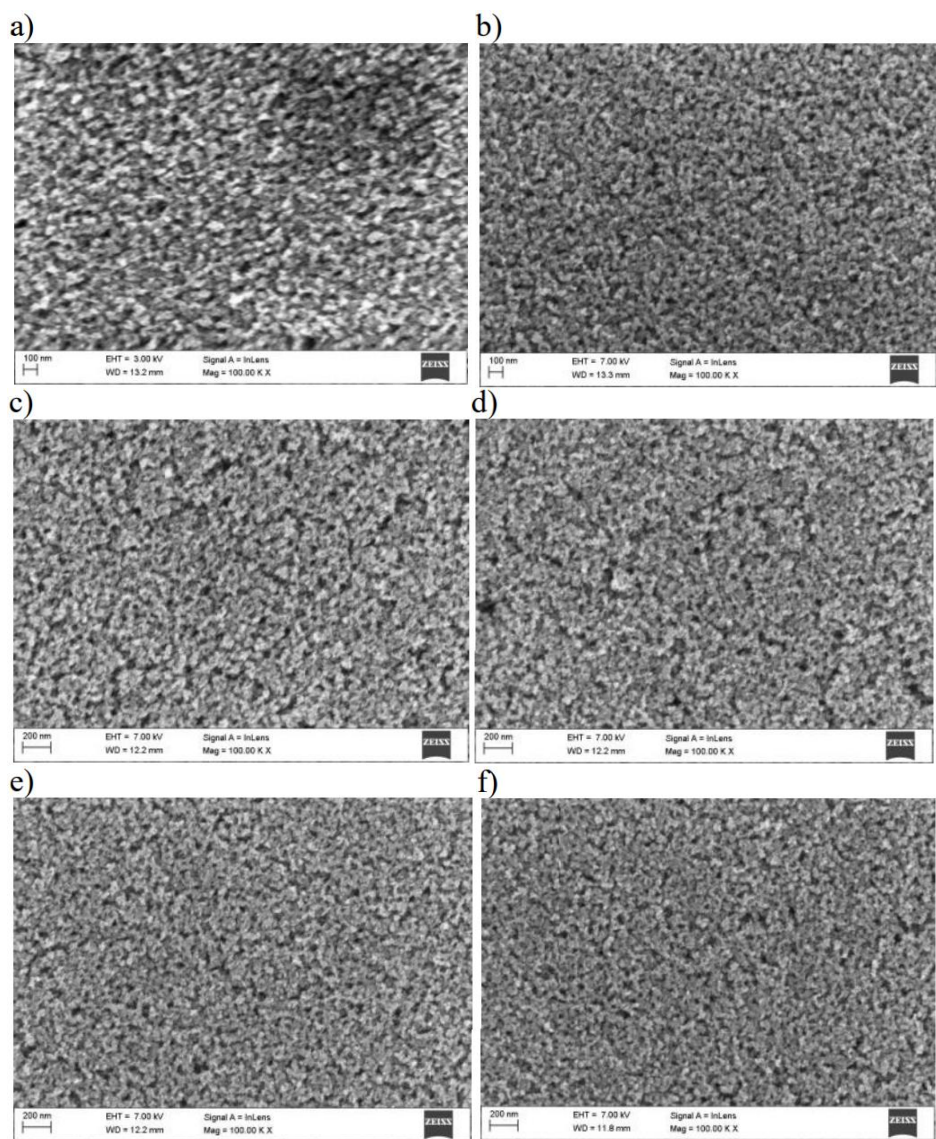
Obrázek 52: Borosilikátové sklíčko s FTO vrstvou a) bez tenké vrstvy TiO_2 b) s tenkou vrstvou TiO_2 (vrstva před sintrováním) c) s tenkou vrstvou TiO_2 po sintrování.

Topografie substrátu bez a s tenkou vrstvou TiO_2 , před a po zahřátí byla zobrazena pomocí skenovací elektronového mikroskopu (SEM) a je znázorněna na obrázku 53 a 54.

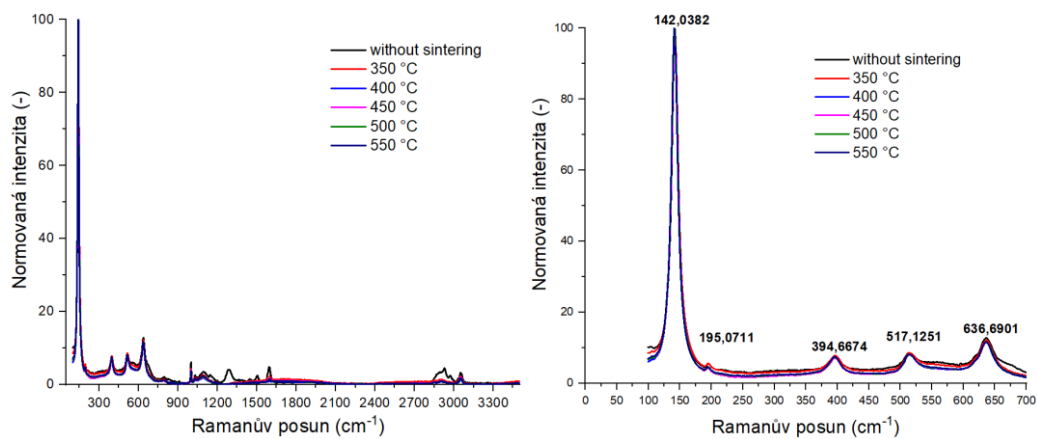
Je možné pozorovat, že velikost zrn FTO je v rozmezí 20-250 nm. Tenká vrstva TiO_2 je rovnoměrně nanesena na substrát, má porézní strukturu. Struktura TiO_2 pro vzorky zahřáté na 500 °C a 550 °C je navíc hustší, velikost pórů je menší. Během procesu barvení všechny vzorky vykazovaly dobrou přilnavost ke sklu potaženému FTO vrstvou. Jednou výjimkou sloužila nesintovaná vrstva TiO_2 – oddělila se od substrátu.



Obrázek 53: Povrchová topografie borosilikátového skla s FTO vrstvou.



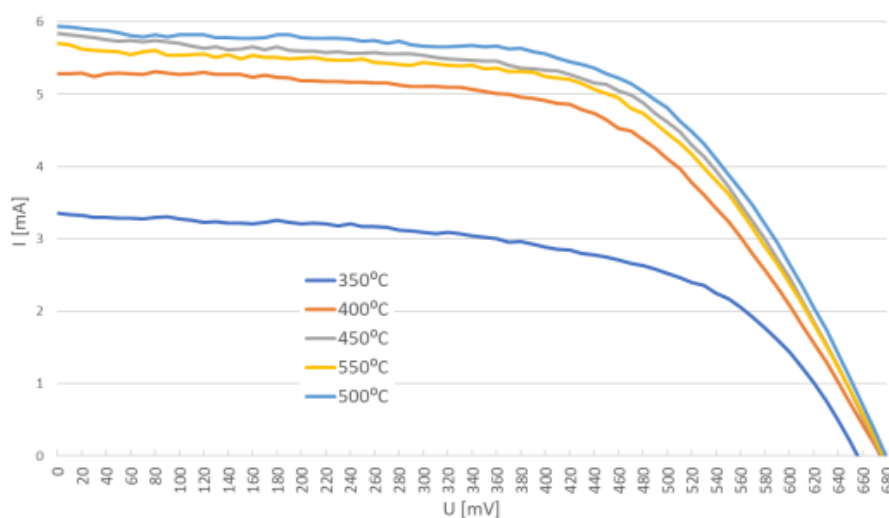
Obrázek 54: Povrchová topografie tenké vrstvy TiO_2 a) bez ohřevu a po zahřátí na teplotu b) 350 °C, c) 400 °C, d) 450 °C, e) 500 °C, f) 550 °C.



Obrázek 55: Ramanova spektra TiO_2 povlaků sintrovaných při různých teplotách (vlevo). Ramanova spektra s polohou píků anatasové fáze (vpravo).

Obrázek 55 ukazuje Ramanova spektra TiO_2 filmů sintrovaných při různých teplotách. Ramanovy píky byly normalizovány na nejvyšší pík 142 cm^{-1} , který byl získán během měření. Ramanovy píky byly obdrženy jako E_g , E_g , B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ a E_g mody anatasové fáze (obrázek 54). Píky odpovídaly následujícím hodnotám: 142 cm^{-1} , 195 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 637 cm^{-1} . Tyto píky se těsně shodují s píky získanými ve studiích [69], kde byly získané 142 cm^{-1} , 195 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 517 cm^{-1} a 639 cm^{-1} . Obrázek 55 ukazuje, že všechny vzorky odpovídají modům anatasové fáze. Na obrázku 55 můžeme vidět velký rozdíl mezi sintrovanými a nesintrovaným vzorkem. Tento rozdíl spočívá v tom, že vzorek, který nebyl sintrován, má větší přítomnost organických fází. Rozdíl mezi sintrovanými vzorky není tak významný, pouze vzorek sintrován při $350 \text{ }^\circ\text{C}$ obsahuje víc organické fáze.

Nejsymboličtějším ukazatelem používaným k posouzení a porovnání fotovoltaických technologií je jistě účinnost konverze, vyjadřující poměr mezi vstupem sluneční energie a výstupem elektrické energie.



Obrázek 56: *I - V charakteristika DSSC založených na TiO_2 pracovních elektrodách sintrovaných při různých teplotách.*

Proudovo-napěťové charakteristiky DSSC založených na TiO_2 pracovních elektrodách sintrovaných při různých teplotách jsou uvedeny na obrázku 56 a stanovené fotovoltaické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 5. Bylo zjištěno, že nejvyšší účinnost 5,62% byla získána pro barvivo senzibilizovaný solární článek s pracovní elektrodou sintrovanou při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Se zvýšením teploty sintrování pracovní elektrody až na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ se zlepšují i další elektrické parametry DSSC.

Tabulka 5: Fotovoltaické vlastnosti DSSC na bázi pracovních elektrod TiO_2 sintrovaných při různých teplotách.

| Teplota sintrování | Fotovoltaické parametry | | | |
|--------------------|-------------------------|---------------|--------|------------|
| | V_{oc} [mV] | I_{sc} [mA] | FF [-] | η [%] |
| 350 °C | 656,15 | 3,37 | 0,57 | 2,94 |
| 400 °C | 674,58 | 5,38 | 0,58 | 4,87 |
| 450 °C | 675,51 | 5,82 | 0,59 | 5,42 |
| 500 °C | 678,91 | 5,86 | 0,61 | 5,62 |
| 550 °C | 677,03 | 5,61 | 0,60 | 5,22 |

5. Závěr

V průběhu této práce byly připravené a charakterizované fotovoltaické články vyrobené z nanostruktur TiO_2 a ZnO .

Pro přípravu nanotyčinek ZnO bylo zvolené nanočásticové zarodkování povrchu. Syntéza nanočástic byla provedena pomocí klasického a MW ohřevu. Při přípravě prekursoru klasickou metodou byl použit LiOH hydroxid, v případě MW syntézy hydroxidem sloužil NaOH . Výsledná kvalita vzniklých koloidů byla proměřena pomocí UV-VIS spektroskopii a DLS techniky. Pomocí UV-VIS spektroskopii byl sledován růst a tvorba nanočástic v čase. Byl potvrzen a ověřen kvantově-rozměrový jev, který spočívá v tom, že nanočástice zvětšují svojí velikost s dobou reakce, což se projevuje ve změně barvy luminiscence. DLS technika sloužila pro stanovení velikosti částic a stability roztoku. Velikost nanočástic připravených pomocí klasické syntézy činila kolem 4-5 nm. V případě MW syntézy docházelo k shlukování nanočástic a jejich velikost stanovila kolem 2 μm . Tento rozdíl spočíval v tom, že nanočástice připravené pomocí MW syntézy měly výrazně horší stabilitu v porovnání s klasickou syntézou, což i bylo potvrzeno pomocí hodnoty zeta potenciálu.

Příprava nukleačních center byla provedena pomocí metody dip-coating s využitím ZnO koloidů získaného klasickou a MW syntézami. Jako substráty byly použité borosilikátové sklo a PET folie. Pro každý substrát byla zvolena jiná rychlost vytahování v závislosti na homogenitě a tloušťce tvořeného povlaku. Z výsledků byly určeny 2 mm/s pro PET a 3 mm/s pro borosilikátové sklíčko.

Nanotyčinky byly připravené pomocí MW ohřevu hydrotermální syntézou na obou substrátech při různé koncentraci. Výsledný průměr nanotyčinek byl prověřen pomocí SEM a činil od 20 do 65 nm. Byla potvrzena přítomnost ZnO vrstvy na substrátech pomocí EDX analýzy.

Byly připravené DSSC pomocí ZnO a TiO_2 pracovních elektrod. Byl prozkoumán vliv teploty sintrování TiO_2 pracovní elektrody na výsledné fotovoltaické parametry. Z výsledků vycházelo, že neoptimálnější teplotou sintrování bylo 500 °C. Při této teplotě účinnost barvivy senzibilizovaného solárního článku činila 5,62 %. S využitím Ramanovy spektroskopie byla potvrzena ananasová fáze TiO_2 nanočástic. U ZnO elektrod byly porovnané fotovoltaické parametry v závislosti na použitém koloidu, substrátu a velikosti nanostruktur. DSSC připravený pomocí PET substrátu nesplňoval

své funkce z důvodu odleptání vodivé vrstvy. DSSC na bázi borosilikátového substrátu vykazovali mizernou účinnost, nicméně plnili svojí funkcí. Malá účinnost byla spojená s horší absorpcí barviva. Pracovní elektrody, které byly připravené při 50mM koncentraci vykazovali nejnižší účinnost. Nanotyčinky, které byly plazmaticky upravené – měli vyšší účinnost.

Seznam použité literatury

- [1] SOLARTEC s.r.o., 2000. FOTOVOLTAIKA A FOTOVOLTAICKÉ SYSTÉMY V PODMÍNKÁCH ČR A JEJICH NAVRHOVÁNÍ. Česká energetická agentura Vinohradská 8, 120 00 Praha 2.
- [2] JÄGER, K., ISABELLA, O., SMETS, A.H.M., VAN SWAAIJ, R.A.C.M.M., ZEMAN, M, 2014. Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems.
- [3] Anon., 2015. *Looking Back 10 Years After Peak Oil | Peak Oil News and Message Boards*. Dostupné z: <https://peakoil.com/consumption/looking-back-10-years-after-peak-oil>.
- [4] IRENA, 2019. Future of Solar Photovoltaic: Deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects (A Global Energy Transformation: paper), International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [5] ODBOR STAVEBNÍHO ŘÁDU, 2019. FOTOVOLTAIKA. Dostupné z: https://www.mmr.cz/getattachment/5fea7bea6918422a9ae84ca36019bf89/Metdika-fotovoltaika_srpen-2019.pdf.aspx?lang=cs-CZ&ext=.pdf.
- [6] PRE, 2013. FOTOVOLTAIKA. Dostupné z: <https://www.premereni.cz/Files/dulezite-informace/ke-stazeni/tiskoviny-ke-stazeni/fotovoltaika/>.
- [7] CHMEL, L., 2015. Fotovoltaika a fototermika. Dostupné z: <https://adoc.pub/fotovoltaika-a-fototermika.html>.
- [8] LEVEK, Ing Petr, nedatováno. Fotovoltaika, zvyšování její efektivity a trendy do roku 2030. 2.
- [9] Anon., 2020. Key World Energy Statistics 2020 – Analysis. IEA. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>.
- [10] GHOSH, Santosh a Ranjana YADAV, 2021. Future of photovoltaic technologies: A comprehensive review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. **47**, 101410. ISSN 2213-1388. Dostupné z: doi:10.1016/j.seta.2021.101410.
- [11] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA, 2006. *Encyklopedie fyziky*. B.m.: Jaroslav Reichl. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/723-fyzikalni-podstata>

- [12] GHOSH, Santosh a Ranjana YADAV, 2021. Future of photovoltaic technologies: A comprehensive review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. **47**, 101410. ISSN 2213-1388. Dostupné z: doi:10.1016/j.seta.2021.101410
- [13] MORAVEC, Z., 2022. *Web o chemii, elektronice a programování*. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/periodicka-soustava-prvku/kremik/>
- [14] Anon., 2021. *PVinsights: Solar PV Principle*. Dostupné z: <http://pvinsights.com/Knowledge/Principle.php>
- [15] HERSCH, P, K ZWEIBEL a Solar Energy Research INSTITUTE, 1982. *Basic Photovoltaic Principles and Methods*. 71.
- [16] PAVLINAC, 2009. *Princip fotovoltaického článku*. Dostupné z: <https://elektrika.cz/data/clanky/princip-fotovoltaickeho-clanku>
- [17] KUSALA, J., 2006. Fotovoltaika. *SOLÁRNÍ ENERGIE*. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/k32.htm>
- [18] Anon., 2009. *VEGA - elektro ... elektroinstalace a solární elektrárny:: informace*. Dostupné z: <http://www.elektrovega.cz/info.php>
- [19] BECHNÍK, B., 2009. Historie a perspektivy OZE - fotovoltaika, méně rozšířené technologie. *TZB-info*. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/fotovoltaika/5517-historie-a-perspektivy-oze-fotovoltaika-mene-rozsirene-technologie>
- [20] FEJFAR, A., 2006. Fotovoltaika druhé a třetí generace. *TZB-info*. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/3506-fotovoltaika-druhe-a-treti-generace>
- [21] CONIBEER, Gavin, 2007. Third-generation photovoltaics. *Materials Today*. **10**(11), 42–50. ISSN 1369-7021. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(07)70278-X
- [22] MINGSUKANG, Muhammad Ammar a Mohd Hamdi Buraidah and Abdul Kariem AROF, 2017. *Third-Generation-Sensitized Solar Cells*. B.m.: IntechOpen. ISBN 978-953-51-2936-3. Dostupné z: doi:10.5772/65290
- [23] *8MSolar*, 2020. *The Three Types of Solar Panels*. Dostupné z: <http://www.8msolar.com/types-of-solar-panels>
- [24] Anon., 2020. Different Types of Solar Cell. *The Renewable Energy Hub*. Dostupné z: <https://www.renewableenergyhub.co.uk/main/solar-panels/types-of-solar-cell/>

- [25] Anon., 2020. What are Silicon Solar Cells. *The Renewable Energy Hub*. Dostupné z: <https://www.renewableenergyhub.co.uk/main/solar-panels/silicon-solar-cells/>
- [26] BAYOD-RÚJULA, Angel Antonio, 2019. Chapter 8 - Solar photovoltaics (PV). In: Francesco CALISE, Massimo Dentice D'ACCADIA, Massimo SANTARELLI, Andrea LANZINI a Domenico FERRERO, ed. *Solar Hydrogen Production*: Academic Press, s. 237–295 ISBN 978-0-12-814853-2. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814853-2.00008-4
- [27] Anon., 2021. *Czochralského metoda*. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Czochralsk%C3%A9ho_metoda&oldid=20291949
- [28] S.R.O, Cybersoft, 2021. Monokrystalický nebo polykrystalický solární panel? Jaký vybrat? *ABCTECH - výpočetní technika a elektronika*. Dostupné z: <http://www.abctech.cz/default.asp?show=wm&wmpart=article&wmaid=99>
- [29] Anon., 2021. *PVinsights: Solar PV Technology*. Dostupné z: <http://pvinsights.com/Knowledge/Technology.php>
- [30] HAMADANI, Behrang H a Brian DOUGHERTY, 2015. Solar cell characterization. 18.
- [31] BOWDEN, S. G., HONSBURG, C. B., 2019. Photovoltaics Education Website. Dostupné z: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/introduction>
- [32] BAYOD-RÚJULA, A. A., 2019. Chapter 8 - Solar photovoltaics (PV). *Solar Hydrogen Production*: Academic Press, s. 237–295. ISBN 978-0-12-814853-2. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814853-2.00008-4
- [33] MARKVART, Tom a Luis CASTAÑER, 2018. Chapter I-1-A - Principles of Solar Cell Operation. *McEvoy's Handbook of Photovoltaics (Third Edition)*: Academic Press, s. 3–28. ISBN 978-0-12-809921-6. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809921-6.00001-X
- [34] WONG-NG, W., BHATTACHARYA, R., PARANTHAMAN, M. 2016. *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*, Springer Series in Materials Science, ISBN 978-3-319-20330-0
- [35] DITTRICH, T., 2018. *Materials Concepts for Solar Cells*, 2nd Edition, ISBN: 978-1-78634-448-9

- [36] FIELD, H., 2017. Methods and Instruments for the Characterization of Solar Cells. *Photovoltaic Solar Energy*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, s. 303–321. ISBN 978-1-118-92749-6. Dostupné z: doi:10.1002/9781118927496.ch29
- [37] FESHARAKI, V. J., M. DEHGHANI a J. J. FESHARAKI, 2011. *The Effect of Temperature on Photovoltaic Cell Efficiency*. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Effect-of-Temperature-on-Photovoltaic-Cell-Fesharaki-Dehghani/4eb139ee8e2cc5d722b14ced834f35a8183b1188>
- [38] MURTINGER, K., BERANOVSKÝ, J., TOMĚŠ, M., 2007. *Fotovoltaika - Elektřina ze slunce*.
- [39] PARIDA, Bhubaneswari, S. INIYAN a Ranko GOIC, 2011. A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **15**(3), 1625–1636. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2010.11.032
- [40] SHANKARAPPA, Naveen a Mufasssireen AHMED, nedatováno. Solar Photovoltaic Systems – Applications & Configurations. **04**(08), 5.
- [41] CHMEL, L., HAMERNÍK, I., 2015. *Fotovoltaické solární systémy s pevným stojanem*. Dostupné z: <https://publi.cz/books/91/04.html>
- [42] Anon., 2021. *PVinsights: Solar PV Types*. Dostupné z: <http://pvinsights.com/Knowledge/Type.php>
- [43] WALKER, K., 2012. Photovoltaics - Technical Specifications and Applications. *AZoCleantech.com*. Dostupné z: <https://www.azocleantech.com/article.aspx?ArticleID=324>
- [44] SARAF, C., 2022. What Materials are Used to Make Solar Panels? *AZoM.com*. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=21383>
- [45] RICHHARIYA, Geetam, Anil KUMAR, a SAMSHER, 2020. Solar cell technologies. In: *Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Elsevier, s. 27–50 ISBN 978-0-12-819610-6. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819610-6.00002-8
- [46] Department of Energy, nedatováno. Cadmium Telluride. *Energy.gov*. Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/solar/cadmium-telluride>
- [47] NAYAK, P., MAHESH, S., SNAITH, H., CAHEN, D., 2019. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art, *Nature Reviews Materials*, volume 4, pages269–285, <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0097-0>

- [48] De ROOJI, D., nedatováno. GaAs Solar Cells. Dostupné z: <https://sinovoltaics.com/learning-center/solar-cells/gaas-solar-cells/>
- [49] NICLAS, N., nedatováno, CIGS solar cells. Dostupné z: <https://sinovoltaics.com/learning-center/solar-cells/cigs-solar-cells/>
- [50] SINGH, Ramkishore, 2018. Dye-sensitized Solar Cell Technology: Recent Development and Advancement. Low Carbon Energy Supply. Singapore: Springer Singapore, Green Energy and Technology, s. 221–250. ISBN 978-981-10-7325-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-7326-7_12
- [51] VALLEJO L., William A., Cesar A. QUINONES S. a Johann A. HERNANDEZ S., 2011. The Chemistry and Physics of Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices* InTech. ISBN 978-953-307-735-2. Dostupné z: doi:10.5772/20609
- [52] Anon., 2020. *Dye Sensitized Solar Cell Market Worth \$231.1 Million By 2027*. Dostupné z: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-dye-sensitized-solar-cell-market>
- [53] MOHAMMAD BAGHER, Askari, 2015. Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*. **3**(5), 94. ISSN 2330-8486. Dostupné z: doi:10.11648/j.ajop.20150305.17
- [54] SHARMA, Khushboo, Vinay SHARMA a S. S. SHARMA, 2018. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters*. **13**(1), 381. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-018-2760-6
- [55] Anon., 2020. *Dye Sensitized Solar Cells-Dye Solar Cells-DSSC-DSC*. Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/>
- [56] AHMADI, Shideh, Nilofar ASIM, M. A. ALGHOUL, F. Y. HAMMADI, Kasra SAEEDFAR, N. A. LUDIN, Saleem H. ZAIDI a K. SOPIAN, 2014. The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*. **2014**, 1–19. ISSN 1110-662X, 1687-529X. Dostupné z: doi:10.1155/2014/198734

- [57] ASIM, Nilofar, Shideh AHMADI, M. A. ALGHOUL, F. Y. HAMMADI, Kasra SAEEDFAR a K. SOPIAN, 2014. Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*: Hindawi. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1155/2014/518156>
- [58] NAHHAS, A., 2019. Zinc Oxide Based Nano Materials and Devices, ISBN: 978-1-78923-958-4
- [59] YILBAS, Bekir Sami, Abdullah AL-SHARAFI a Haider ALI, 2019. Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning. In: Bekir Sami YILBAS, Abdullah AL-SHARAFI a Haider ALI, ed. *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*: Elsevier, s. 45–98. ISBN 978-0-12-814776-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3
- [60] MARIANI, Paolo, Luigi VESCE a Aldo DI CARLO, 2015. The role of printing techniques for large-area dye sensitized solar cells. *Semiconductor Science and Technology*. **30**(10), 104003. ISSN 0268-1242, 1361-6641. Dostupné z: doi:10.1088/0268-1242/30/10/104003
- [61] HÁJEK, V., HRUBÝ, R., MOTUZOVÁ, K., LÁSKA, M., 2015. *ELUC. Mechanika kapalin a plynů, Mechanické kmitání a vlnění, Optika, Astrofyzika*. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/1791>
- [62] SHI, Feng, 2018. *Introductory Chapter: Basic Theory of Magnetron Sputtering*: IntechOpen. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.80550
- [63] KASHYAP, Ankit, Niraj Kumar SINGH, Mahesh SONI a Ajay SONI, 2021. Chapter 3 - Deposition of thin films by chemical solution-assisted techniques. In: Soumen DAS a Sandip DHARA, ed. *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*: Elsevier, s. 79–117. ISBN 978-0-12-819718-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819718-9.00014-5
- [64] ZHANG, Qi, Daniel SANDO a Nagarajan VALANOOR, 2016. Chemical Route derived Bismuth Ferrite Thin films and Nanomaterials. *J. Mater. Chem. C*. **4**. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC00243A

- [65] KHAN, Muhammad Zaman, Jiri MILITKY, Vijay BAHETI, Mateusz FIJALKOWSKI, Jakub WIENER, Lukáš VOLESKÝ a Kinga ADACH, 2020. Growth of ZnO nanorods on cotton fabrics via microwave hydrothermal method: effect of size and shape of nanorods on superhydrophobic and UV-blocking properties. *Cellulose*. **27**(17), 10519–10539. ISSN 1572-882X. Dostupné z: doi:10.1007/s10570-020-03495-x
- [66] SPANHEL, Lubomir, 2006. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 39(1), 7–24. ISSN 1573-4846. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-006-7302-5
- [67] RISHKO, Andrii, 2019. Příprava a charakterizace povlaků na bázi nanočástic oxidu zinečnatého. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/153289/bakalarska_prace_Rishko.pdf
- [68] TALAM, Satyanarayana, Srinivasa Rao KARUMURI a Nagarjuna GUNNAM, 2012. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *ISRN Nanotechnology*. 2012, e372505. Dostupné z: doi:10.5402/2012/372505
- [69] MUSILA, Nicholas, Mathew MUNJI, Justus SIMIYU, Eric MASIKA, Raphael NYENGE, Miriam KINEENE, Nicholas MUSILA, Mathew MUNJI, Justus SIMIYU, Eric MASIKA, Raphael NYENGE a Miriam KINEENE, 2018. Characteristics of TiO₂ Compact Layer prepared for DSSC application. *Path of Science*. 4(10), 3006–3012. ISSN 2413-9009, 2413-9009. Dostupné z: doi:10.22178/pos.39-6

Seznam tabulek

| | |
|---|----|
| <i>Tabulka 1: Potřebná navážka chemických sloučenin v závislosti na koncentraci</i> | 54 |
| <i>Tabulka 2: Výsledky DLS techniky</i> | 62 |
| <i>Tabulka 3: Fotovoltaické vlastnosti DSSC na bázi pracovních elektrod ZnO na ITO substrátech</i> | 69 |
| <i>Tabulka 4: Fotovoltaické vlastnosti DSSC na bázi pracovních elektrod ZnO na FTO substrátech</i> | 71 |
| <i>Tabulka 5: Fotovoltaické vlastnosti DSSC na bázi pracovních elektrod TiO₂ sintrovaných při různých teplotách.....</i> | 75 |

Seznam grafů

| | |
|--|----|
| <i>Graf 1: Světová spotřeba energie</i> | 11 |
| <i>Graf 2: Vývoj populace, spotřeby energie a obsahu CO₂ v atmosféře</i> | 12 |
| <i>Graf 3: Odhady účinnosti a nákladů pro fotovoltaické technologie první (I), druhé (II) a třetí generace (III)</i> | 22 |
| <i>Graf 4: Proudově-napěťová křivka diody a osvětleného fotovoltaického článku</i> | 28 |
| <i>Graf 5: Proudovo-napěťová charakteristika ideálního solárního článku (A) a výkon produkovaný článkem (B)</i> | 29 |
| <i>Graf 6: Vliv sériového (A) a paralelního (B) odporu na proudovo-napěťovou charakteristiku solárního článku</i> | 29 |
| <i>Graf 7: Vliv teploty na výstupní výkon fotovoltaického článku</i> | 31 |
| <i>Graf 8: Růst nanočástic v čase</i> | 61 |
| <i>Graf 9: Distribuce nanočástic připravených pomocí klasické syntézy</i> | 62 |
| <i>Graf 10: Distribuce nanočástic připravených pomocí MW syntézy</i> | 62 |
| <i>Graf 11: Průběhy růstu nanostruktur: A – nukleační vrstva připravená pomocí klasického koloidu na FTO substrátu, B – nukleační vrstva připravená pomocí MW koloidu na FTO substrátu</i> | 64 |
| <i>Graf 12: Průběhy růstu nanostruktur: vrstva připravená pomocí klasického koloidu na ITO substrátu (černá barva), vrstva připravená pomocí MW koloidu na ITO substrátu (červená barva)</i> | 66 |
| <i>Graf 13: Proudovo-napěťová charakteristika DSSC založených na ZnO pracovních elektrodách připravených na ITO substrátech</i> | 68 |

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| <i>Obrázek 1: Podíl celkové výroby elektřiny pomocí fotovoltaiky</i> | 15 |
| <i>Obrázek 2: Struktura křemíku.....</i> | 16 |
| <i>Obrázek 3: A – polovodič typu N, B – polovodič typu P</i> | 18 |
| <i>Obrázek 4: PN přechod</i> | 18 |
| <i>Obrázek 5: Ukázka sestavy FV panelu z FV článků a sestavy FV pole z FV panelů</i> | 20 |
| <i>Obrázek 6: Výroba monokrystalu Czochralského metodou</i> | 24 |
| <i>Obrázek 7: Monokrystalický panel (vlevo), polykrystalický panel (vpravo)</i> | 25 |
| <i>Obrázek 8: Příprava fotovoltaického článku z amorfního křemíku</i> | 27 |
| <i>Obrázek 9: Souvislost AM faktoru a výšky slunce nad obzorem</i> | 32 |
| <i>Obrázek 10: FV systém s přímým napájením</i> | 32 |
| <i>Obrázek 11: FV systém s akumulací energie</i> | 33 |
| <i>Obrázek 12: Systémy připojené k rozvodné síti</i> | 33 |
| <i>Obrázek 13: Hybridní systémy.....</i> | 34 |
| <i>Obrázek 14: Příklad CdTe článku</i> | 35 |
| <i>Obrázek 15: CIGS solární článek</i> | 36 |
| <i>Obrázek 16: Schéma zařízení solárních článků senzibilizovaných barvivem.....</i> | 37 |
| <i>Obrázek 17: pracovní princip DSSC</i> | 39 |
| <i>Obrázek 18: Princip spin coatingu</i> | 41 |
| <i>Obrázek 19: Princip dip-coatingu</i> | 42 |
| <i>Obrázek 20: Princip sítotisku</i> | 43 |
| <i>Obrázek 21: Schéma tepelného odpařování</i> | 44 |
| <i>Obrázek 22: Schéma naprašování</i> | 44 |
| <i>Obrázek 23: Schéma autoklávu používaného při solvotermální a hydrotermální syntéze</i> | 45 |
| <i>Obrázek 24: Schéma systému chemická depozice z plynné fáze.....</i> | 46 |
| <i>Obrázek 25: Schematický popis přípravy nanotyčinek.....</i> | 49 |
| <i>Obrázek 26: Mikrovlnný reaktor Magnum II</i> | 50 |
| <i>Obrázek 27: Koloid získaný MW syntézou pod UV lampou</i> | 51 |
| <i>Obrázek 28: Koloid získaný klasickou syntézou pod UV lampou.....</i> | 52 |
| <i>Obrázek 29: Přípravek.....</i> | 53 |
| <i>Obrázek 30: Substrát připravený k dip-coatingu</i> | 53 |
| <i>Obrázek 31: Dip-coater ACE-Dip 2.0 SolgelWay</i> | 54 |
| <i>Obrázek 32: Tiskový stroj M5300FRO</i> | 56 |
| <i>Obrázek 33: Meziprodukt syntézy TiO₂ povlaku.....</i> | 57 |
| <i>Obrázek 34: Protielektroda</i> | 58 |
| <i>Obrázek 35: Meziprodukt procesu barvení</i> | 58 |
| <i>Obrázek 36: Výsledný produkt procesu barvení.....</i> | 58 |
| <i>Obrázek 37: Pracovní elektroda po barvení.....</i> | 59 |
| <i>Obrázek 38: DSSC článek připravený z TiO₂ elektrody.....</i> | 59 |
| <i>Obrázek 39: Růst nanočástic ZnO získaného klasickou syntézou pod UV lampou</i> | 60 |
| <i>Obrázek 40: Prasklý substrát</i> | 63 |
| <i>Obrázek 41: Nerezová klec</i> | 63 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Obrázek 42: SEM snímky nanotyčinek připravených pomocí klasické (vlevo) a MW syntézy na FTO substrátu (vpravo).....</i> | <i>65</i> |
| <i>Obrázek 43: EDX analýza ZnO pracovní elektrody připravené pomocí klasické syntézy na FTO substrátu.....</i> | <i>65</i> |
| <i>Obrázek 44: EDX analýza ZnO pracovní elektrody připravené pomocí MW syntézy na FTO substrátu.....</i> | <i>66</i> |
| <i>Obrázek 45: SEM snímky nanotyčinek připravených pomocí klasické syntézy na ITO substrátu.....</i> | <i>67</i> |
| <i>Obrázek 46: EDX spektrum ZnO na ITO.....</i> | <i>67</i> |
| <i>Obrázek 47: Vzorek TiO₂ (vlevo) a ZnO (vpravo) po barvení. Vzorek ZnO už je po reakci s elektrolytem.....</i> | <i>68</i> |
| <i>Obrázek 48: EDX spektrum TiO₂ po barvení.....</i> | <i>69</i> |
| <i>Obrázek 49: EDX spektrum ZnO po barvení.....</i> | <i>69</i> |
| <i>Obrázek 50: Proudovo-napěťová charakteristika DSSC založených na ZnO pracovních elektrodách připravených na FTO substrátech.....</i> | <i>70</i> |
| <i>Obrázek 51: Proudovo-napěťová charakteristika DSSC založená na TiO₂ pracovní elektrodě připravené na FTO substrátu.....</i> | <i>70</i> |
| <i>Obrázek 52: Borosilikátové sklíčko s FTO vrstvou a) bez tenké vrstvy TiO₂ b) s tenkou vrstvou TiO₂(vrstva před sintrováním) c) s tenkou vrstvou TiO₂ po sintrování.....</i> | <i>72</i> |
| <i>Obrázek 53: Povrchová topografie borosilikátového skla s FTO vrstvou.....</i> | <i>72</i> |
| <i>Obrázek 54: Povrchová topografie tenké vrstvy TiO₂ a) bez ohřevu a po zahřátí na teplotu b) 350 °C, c) 400 °C, d) 450 °C, e) 500 °C, f) 550 °C.....</i> | <i>73</i> |
| <i>Obrázek 55: Ramanova spektra TiO₂ povlaků sintrovaných při různých teplotách (vlevo). Ramanova spektra s polohou píků anatasové fáze (vpravo).....</i> | <i>73</i> |
| <i>Obrázek 56: I - V charakteristika DSSC založených na TiO₂ pracovních elektrodách sintrovaných při různých teplotách.....</i> | <i>74</i> |