



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Alexey Kaliyev

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2020



Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Alexey Kaliyev

ID: 186105

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace vlastností perovskitových fotovoltaických článků

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou fotovoltaických článků a s možnostmi měření jejich zatěžovacích charakteristik. Prostudujte další metody testování fotovoltaických článků, především metodu impedanční spektroskopie a fotoimpedanční spektroskopie. Proveďte měření vybraných vzorků článků a výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 8.6.2020

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

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Práce je zaměřená na problematiku perovskitových fotovoltaických článků. V teoretické části jsou popsány vlastnosti perovskitové struktury, její složení a využití v solárních článcích. V práci je také stručná informace o solárních článcích na bázi křemíku a dále následuje porovnání těchto dvou systémů. Metody měření, které jsou tady uvedeny a popsány, se používají k pochopení problematiky fotovoltaiky, stanovení účinnosti, stability a životnosti solárního článku. Praktická část práce je zaměřena na studium a aplikaci uvedených metod a následné zhodnocení dosažených výsledků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotovoltaický jev, solární článek, perovskit, křemík, impedanční spektroskopie, fotoimpedanční spektroskopie, perovskitová vrstva.

ABSTRACT

The work is focused on the issue of perovskite photovoltaic cells. The theoretical part describes the properties of the perovskite structure, its composition and use in solar cells. The work also provides brief information about silicon-based solar cells, followed by a comparison of these two systems. The measurement methods presented and described here are used to understand the problems of photovoltaics, to determine the efficiency, stability and lifetime of a solar cell. The practical part of the work is focused on the studies and application of these methods and the subsequent evaluation of the achieved results.

KEYWORDS

Photovoltaic effect, solar cell, perovskite, silicon, impedance spectroscopy, photoimpedance spectroscopy, perovskite layer.

KALIYEV, A. *Charakterizace vlastnosti perovskitových fotovoltických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2020. 54 s., Bakalářská práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: Alexey Kaliyev

VUT ID studenta: 186105

Typ práce: Bakalářská práce

Akademický rok: 2019/20

Téma závěrečné práce: Charakterizace vlastností perovskitových fotovoltaických článků

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **8. června 2020**

.....
Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Vítězslavu Novákovi, Ph.D. za velmi užitečnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Také chci poděkovat Ing. Krystýně Jandové, Ph.D. za konzultaci a pomoc v úpravách podle normy mé bakalářské práce.

OBSAH

Úvod	1
1 FOTOVOLTAICKÝ JEV	2
1.1 Fotovoltaický jev	2
1.2 Fotovoltaické články a jejich vlastnosti.....	3
1.3 Křemíkové fotovoltaické články a jejich vlastnosti.....	5
2 Perovskity	7
2.1 Objev a název.....	7
2.2 Charakterizace struktury perovskitu	7
3 Perovskitové solární články	9
3.1 Obecná struktura	9
3.2 Inverzní struktura perovskitového solárního článku.....	10
3.2.1 Planární struktura perovskitového solárního článku.....	11
3.2.2 Mezoporézní struktura perovskitového solárního článku.....	11
3.3 Složení perovskitového solárního článku	12
3.3.1 Transparentní elektroda	12
3.3.2 Mezoporézní vrstva.....	12
3.3.3 Transportní vrstva děr	13
3.3.4 Transportní vrstva elektronů.....	13
3.3.5 Perovskitová vrstva.....	13
3.3.6 Kovová elektroda.....	13
4 Metody měření solárních článků	14
4.1 Impedanční spektroskopie	14
4.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie	14
4.3 Fotoimpedanční spektroskopie	15
4.4 IMVS a IMPS metody	15
4.5 Metoda měření OCVD (The open-circuit voltage decay)	17
5 Praktická část	18
5.1 Statické měření	18

6	Dynamické měření	21
6.1	Dynamické měření Si.....	21
6.2	Dynamické měření krystalu perovskitu	23
6.3	Dynamické měření panelu sestaveného z amorfního křemíku	29
6.4	Dynamické měření obvodu s diodami	35
6.5	Grafy Bodeho diagramů každého změřeného článku pro rozsah amplitud od 10 mV do 1000 mV	45
7	Závěr	49
	Literatura	50
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	53
	Seznam obrázků	54
	Seznam Tabulek	54

ÚVOD

V současné době si nemůžeme představit lidský život bez používání elektrických přístrojů. Ve srovnání s minulým stoletím rozvoj elektrických zařízení udělal velký pokrok a má perspektivu ke zlepšení dosud objevených technologií. Opačnou stranou tohoto rozvoje je potřeba k většímu získávání a využití fosilních paliv. Fosilní paliva v přírodě jsou v omezeném množství a některá mají nežádoucí vlastnosti, což je ekologickým problémem. Pro zlepšení ekologické situace vědci celého světa hledají možnost nahrazení používání fosilních paliv jinými zdroji energie.

Jedním s takovýchto zdrojů energie je sluneční záření. Energie slunce není potřeba získávat, transportovat a její využití není problémem z hlediska ekologie. Sluneční energie každoročně dopadající na Zemský povrch je větší než maximální možná roční spotřeba energie získávána fosilními palivy.

Pro výrobu a využití sluneční energie slouží solární panely. Jejich výhodou je to, že není potřeba je obsluhovat a jsou odolné vůči klimatickým vlivům. Nevýhodou je to, že některé druhy jsou stále ve vývoji a proto jsou drahé. Nejoblíbenější materiál pro solární články je křemík (Si). Vykazuje stabilitu a velkou účinnost. Na druhé straně křemíkové solární články potřebují tzv. "velmi čistý křemík" což je z hlediska výroby náročnější.

Nedávno vědci objevili, že perovskity mají velkou perspektivu pro fotovoltaiku. Od roku 2009 účinnost perovskitových solárních článků byla kolem 3,5 %. Za poslední desetiletí pokrok a účinnost solárních článků na bázi perovskitu stoupla a tyto články mají tendenci odsunout křemík do pozadí. Další otázkou je, jak tyto vlastnosti zlepšit. Hlavní nevýhodou perovskitových solárních článků je jejich krátká doba života, a proto se hledá možnost kombinace perovskitových materiálů s jinými sloučeninami pro zlepšení stability a zvětšení doby života. Na problematiku výzkumu perovskitových solárních článků bude zaměřena tato práce.

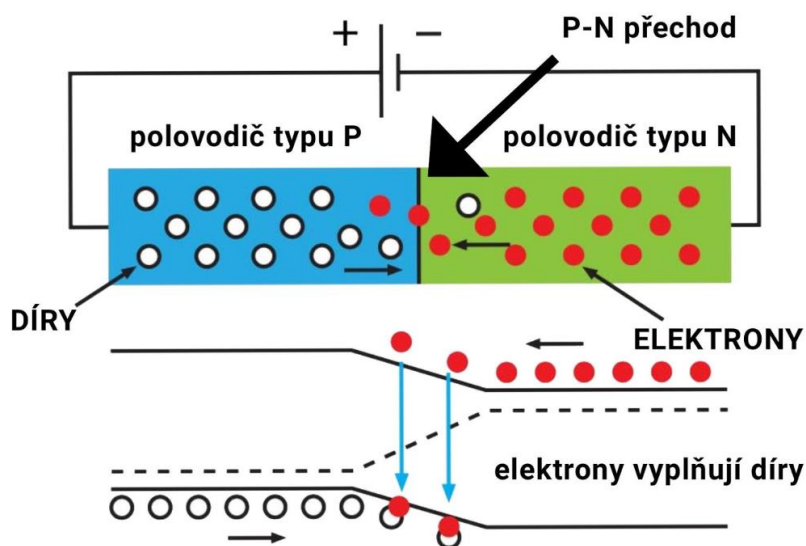
1 FOTOVOLTAICKÝ JEV

1.1 Fotovoltaický jev

Fotovoltaický jev pozoroval v roce 1839 francouzský fyzik Alexander Edmond Becquerel (1820-1891) při přetvoření sluneční energie na elektrickou energii. Dopadající světelné částice uvolňují z N-vrstvy polovodičového materiálu volné elektrony, které se přesouvají k P-vrstvě. N-vrstva je materiál s přebytkem volných elektronů a naopak P-vrstva je materiál s jejich nedostatkem. Důsledkem kombinace těchto dvou typů polovodičů je elektrické pole v oblasti spojení. Pak se elektrony pohybují do kladné strany P a díry do záporné strany N.

Zdrojem světla jsou částice elektromagnetické energie tzv. fotony. Když jsou fotony absorbovány fotovoltaickým článkem, který obsahuje polovodičový materiál, jako křemík, pak energie z fotonů se přenáší na elektron v atomu solárního článku. Následně elektron uniká svému spojení s atomem a generuje elektrický proud. Výsledkem je zanechávání díry. Vnitřní vrstva fotovoltaického článku je tvořena kontakty polovodičů typu P a N, které vzbuzují elektrické pole a následně i elektrický proud.

Článek je v podstatě velkoplošnou polovodičovou diodou, kde PN přechod je orientován kolmo k čelní ploše mezi přední a zadní stranou. Dopadem fotonů na fotovoltaický článek s energií, která je vyšší, než energie šířky zakázaného pásu nastává generace páru elektron-díra. Tímto odevzdávají svou energii a následně její pohlcují. Přebytky energie se přemění do tepla a následně vedou k zbytečnému ohřevu materiálu polovodiče. [21, 22, 23, 27, 31, 32, 35, 36]

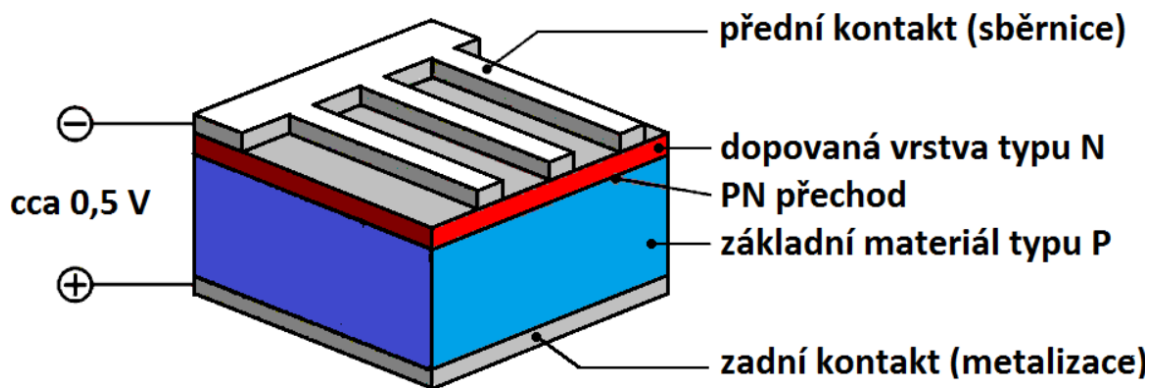


Obrázek 1.1 Pásový diagram PN přechodu při osvětlení dopadajícím zářením. [34]

1.2 Fotovoltaické články a jejich vlastnosti

Podle materiálů použitých pro výrobu fotovoltaických článků je lze rozdělit do 3 hlavních skupin:

- Organické materiály – materiály na bázi uhlíku (plasty). Jsou příjemné na zpracování a mají velmi malou tloušťku. Hlavní výhodou organických solárních panelů je jejich ohebnost a pružnost. Nevýhodou je velmi malá účinnost (3 – 6 %)
- Anorganické materiály – materiály na bázi křemíku. Vykazují dobrou stabilitu a životnost, ale jejich výroba je dražší a komplikovanější záležitost.
- Organicko-anorganické tzv. hybridní materiály pro solární články – perovskity. Výhodou této kombinace je větší účinnost.



Obrázek 1.2 Struktura fotovoltaického článku. [20]

Součásti fotovoltaického článku jsou:

- Napájení
- Přední kontakt – odvádí nosiče náboje z fotovoltaického článku. U krystalických panelů je tvořen sběrníci, která se nanáší sítotiskem. U tenkovrstvých panelů je přední kontakt tvořen TCO (Transparentní vodivý oxid).
- Polovodič typu N – polovodičový materiál s převahou elektronů.
- PN přechod – prostřední oblast mezi polovodiči typu N a P.
- Polovodič typu P – polovodičový materiál s převahou děr.
- Zadní kontakt – stejně jako přední kontakt odvádí nosiče náboje z fotovoltaického článku.

Důležitými parametry pro fotovoltaické články jsou:

- Napětí otevřeného obvodu U_{OC} – je napětí naprázdno, bez připojení jakékoliv zátěže.
- Proud nakrátko I_{SC} – stejnosměrný proud. Maximální možný proud dodaný panelem při dané intenzitě světla. [20, 26]

Účinnost fotovoltaického článku η je to podíl hodnot elektrického výkonu a intenzity dopadajícího záření (W/m^2). Intenzita fotovoltaického panelu je o 2% nižší kvůli optickým ztrátám (odraz na krycí skleněné vrstvě). Jinými slovy je to rekombinační proces nosičů nábojů, který popisuje chování solárních článků.

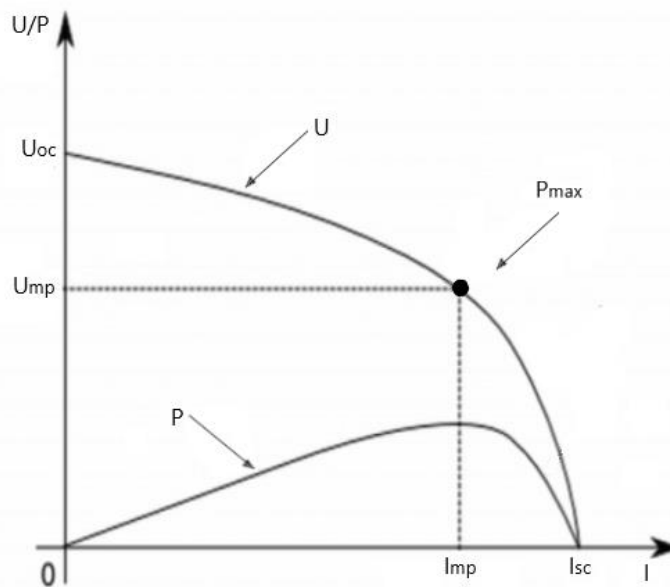
$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{U_{MAX} \cdot I_{MAX}}{P_{IN}} = FF \cdot \frac{U_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{IN}} \quad (1.1)$$

Důležitý je i teplotní koeficient výkonu, který udává změnu výkonu panelu při zvětšení teploty o $1^\circ C$.

$$\frac{1}{P_{MAX}} \cdot \frac{dP_{MAX}}{dT} \approx -0,002 \text{ ppm} \quad (1.2)$$

Dalším parametrem je činitel plnění tzv. Fill Factor (FF), který udává, jak je kvalitní daný solární článek. [25, 22]

$$FF = \frac{P_{MAX}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} = \frac{U_{MAX} \cdot I_{MAX}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (1.3)$$

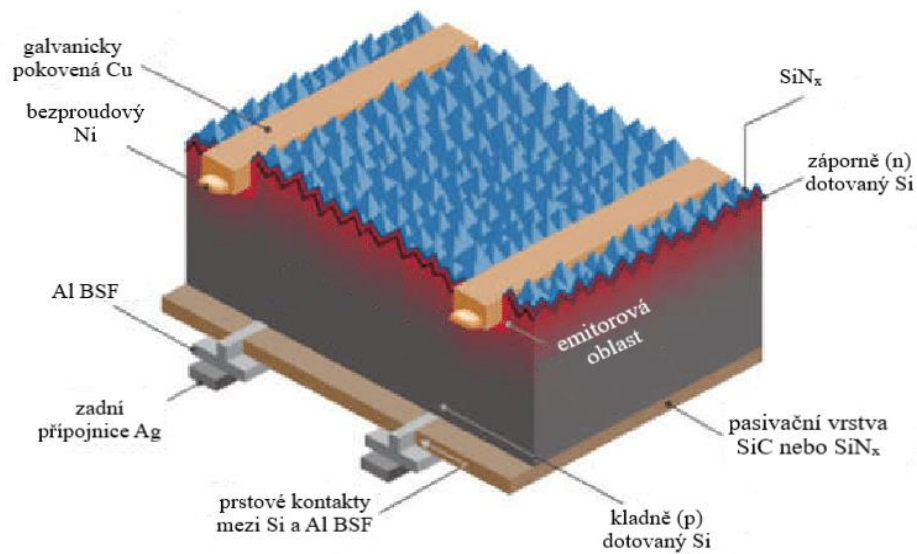


Obrázek 1.3 Zatěžovací charakteristika fotovoltaického článku.

1.3 Křemíkové fotovoltaické články a jejich vlastnosti

Atom křemíku je druhý nejrozšířenější element v zemské kůře. Obsahuje čtrnáct elektronů, je tvrdý krystalický materiál s krystalovou strukturou podobnou diamantu. Vykazuje odolnost vůči vlivům vlhkosti a vzdušného kyslíku a je málo reaktivní za běžných teplot (při vyšších teplotách na vzduchu hoří). Vnější energetická úroveň je obsazena čtyřmi elektrony, které určují valenci prvku. Energie volného elektronu může nabývat libovolných hodnot, protože nepodléhá působení žádných sil. Naproti tomu energie elektronu v krystalu křemíku nabývá pouze určitých hodnot v důsledku pohybu v poli periodického potenciálu. Tyto energetické hladiny jsou rozděleny do pásů dovolených energií. Avšak pásy dovolených energií jsou odděleny pásy zakázaných energií. V tomto případě významnou roli hraje pás valenční, poslední zakázaný pás a vodivostní pás (za velmi nízkých teplot je první neobsazený).

Valenční pás sestává z energetických stavů valenčních elektronů. Kvůli tomu, že těchto stavů je stejný počet jako valenčních elektronů v celém krystalu, všechny obsazené stavy budou na velmi nízkých teplotách. Po valenčním pásu pak bude následovat pás zakázaných energií. Toto znamená, že žádný elektron nemůže mít energii odpovídající stavu v tomto pásu. Dále následuje pás vodivostní. Jeho stavy nejsou obsazené za velmi nízkých teplot. Uvnitř pásů dovolených energií jsou neměřitelně malé rozdíly mezi jednotlivými energetickými hladinami. [46]



Obrázek 1.4 Struktura křemíkového fotovoltaického článku. [19]

Křemík je nejpoužívanější element v mikroelektronice a má velmi široký rozsah použití. Ve fotovoltaice se používá pro výrobu solárních článků. V solárních člancích křemík jako základní prvek vykazuje stabilitu a vysoké hodnoty účinnosti vzhledem k tomu, že z hlediska šířky zakázaného pásu ($E_G \approx 1,1 \text{ eV}$) se dá dosáhnout vysoké generace volných nosičů.

Solární články na bázi křemíku, zejména monokrystalické mají vysokou účinnost přeměny energie (PCE) až 26,1 % a velkou životnost. Avšak výroba křemíkových solárních článků je dost drahá a komplikovanější záležitost. Vzhledem k této problematice se pořád hledají nahrazení struktury křemíku jinými materiály. Jeden z nejlepších ve dnešní době je perovskit. [24, 29]

2 PEROVSKITY

2.1 Objev a název

Perovskit je minerál, který byl objeven v Uralském pohoří Gustavem Rose v roce 1839 a byl pojmenován podle ruského diplomata a sběratele minerálů Lva Alexejeviče Perovského. Perovskit je známý jako CaTiO_3 oxid titaničito-vápenatý. [48]



Obrázek 2.1 Perovskit. [47]

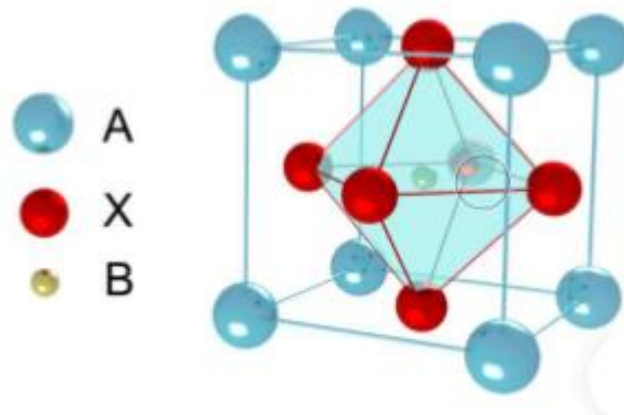
2.2 Charakterizace struktury perovskitu

Jednou z hlavních výhod je to, že perovskit je schopen pohltit mnohém kratší vlnové délky oproti křemíkovým solárním článkům. Takový článek dokáže zachytit širší spektrum a vyrobit více elektriny. Další výhodou spočívá v tom, že globální výroba panelů na bázi perovskitu by mohla být mnohem levnější, protože pro křemíkové panely je nutný velmi čistý křemík pro dosažení maximálního možného výkonu. Tyto požadavky jsou z hlediska výroby náročnější. U perovskitu takovýto požadavky nejsou nutné. [13]

Název perovskit je obecný pro celou skupinu materiálů, využívajících krystalovou strukturu podobnou CaTiO_3 . V solárních článcích se používá z chemického hlediska úplně jiný materiál AM X3.

- Písmeno A tedy označuje anorganickou molekulu,
- Písmeno M označuje molekulu kovu,

- Písmeno X označuje halogen. [43]

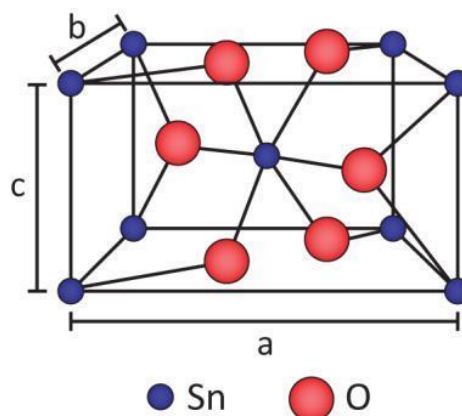


Obrázek 2.2 Krystalová struktura materiálu ABX_3 . [43]

Velké množství efektivnějších perovskitů je složené z olovnatých halogenidů kovů. Solární články na bázi olova je založen na olovnatém perovskitu ($CH_3NH_3PbI_3$). Je schopny pracovat při nízkých teplotách, má silnou absorpci ve viditelném pásmu a dlouhé difúzní délky nosiče nábojů.

Největším problémem perovskitových solárních článků je jejich nestabilita. Vnější nestabilita je způsobená degradačními podmínkami. Tyto podmínky jsou závislé na vnějších faktorech jako kyslík, světlo a voda. Avšak vnitřní nestabilita se vychází z degradace materiálu při zahřání.

Zlepšení vnitřní stability a celkové účinnosti bylo dosaženo přidáním anorganických kationtů (elementy I skupiny periodické tabulky jako je Cs a Rb). Oxid titaničitý TiO_2 je citlivý na degradaci UV záření, proto nahrazení na oxid cínčitý SnO_2 zlepšuje vlastnosti UV-stabilních mezifázových vrstev a taky i stabilitu článku. [44, 45]



Obrázek 2.3 Struktura oxidu cínčitého SnO_2 . [44]

3 PEROVSKITOVÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY

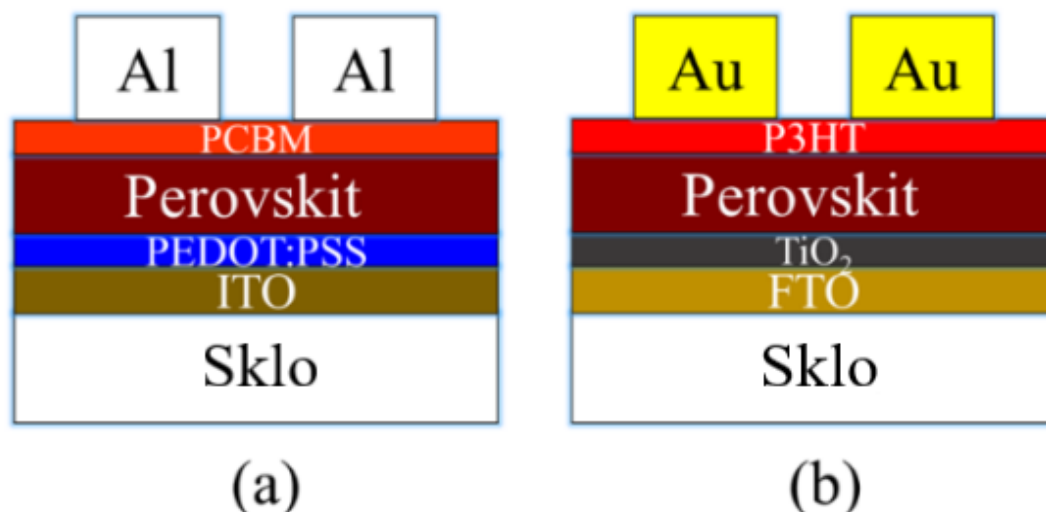
3.1 Obecná struktura

Perovskitové solární články (PSC) patří do skupiny tzv. senzitivovaných barvivem článků. Princip spočívá v absorpci světla pomocí organického barviva. Proces výroby těchto článků je levnější. Dané články mohou být ohebné, masivní, a hlavně nepotřebují křemík. Perovskitové solární články vydrží exploataci při poměrně negativních podmínkách.

Organokovové halogenidy perovskitů na bázi olova jsou nejpoužívanější materiály pro solární panely díky svým skvělým vlastnostem jako je absorpční koeficient, vysoká mobilita nosičů, tolerance k defektům a velmi dlouhá difúzní délka excitace. Takovými panely mohou dosáhnout hodnot účinnosti přeměny energie kolem 25 %. Je nestabilizované kvůli tomu, že jejich provozní životnost je ohraničena vlivem degradace organických složek. [18]

Solární články s jedním PN přechodem mají maximální limit PCE kolem 33,7 %, což je definováno Shockley-Queisserovým limitem, který v solárních člancích určuje maximální dovolený limit přeměny energie slunečního záření na elektrickou energii. Tento limit je závislý na šířce zakázaného pásu použitého polovodiče a spektru slunečního záření.

Multifunkční solární články jsou v současné době nejpoužívanější a mají nejlepší technologii oproti ostatním fotovoltaickým zařízením. Avšak solární články s vysokou účinností mají větší výrobní náklady. [15, 28, 29, 30, 33]



Obrázek 3.1 Struktura perovskitového solárního článku (a) p-i-n (b) n-i-p. [15]

Perovskitový solární článek se skládá z:

- Transparentního vodivého oxidu TCO

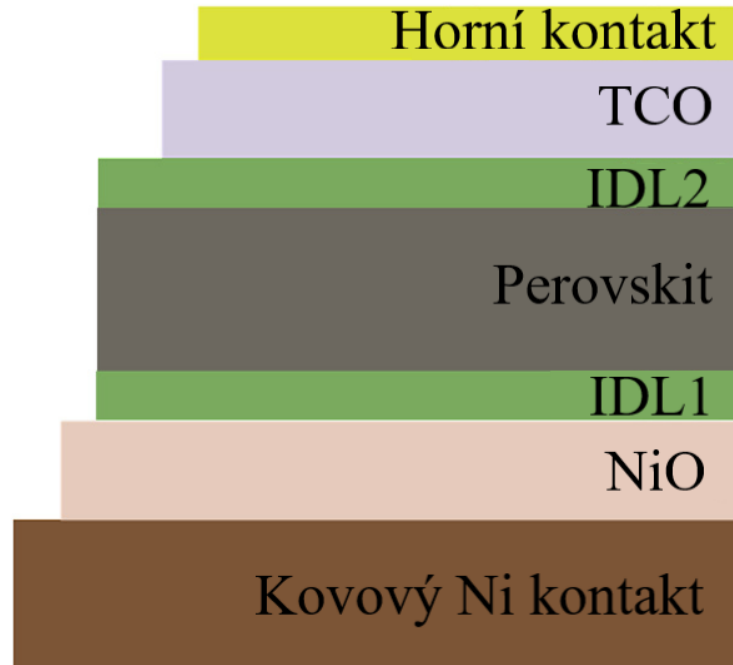
- Vrstvy TiO₂
- Perovskitu
- Děrovaného transportního materiálu
- Kovového kontaktu

Články v dnešní době mohou být buď s vrstvou TiO₂ nebo bez ní.

3.2 Inverzní struktura perovskitového solárního článku

Obrácená struktura perovskitových solárních článků se charakterizuje jejich složením a její princip spočívá v opačně orientovaném hromadění nábojů. Anoda a katoda mění způsob hromadění nosičů náboje vzhledem k solárnímu článku s klasickou strukturou. Materiály používané pro výrobu anody a katody jsou stříbro (Ag) nebo zlato (Au) a oxid indium-cínový (ITO). Jako substrát se používá sklo s ITO povlakem nebo plast. Kvůli výborným vodivostním vlastnostem je ITO velmi používaná sloučenina pro výrobu elektrody, ale je dost drahá. Vzhledem k této situaci vzniklo několik alternativ pro nahrazení ITO, jako grafen, uhlíkové nanotrubičky a hliník dopovaný ZnO.

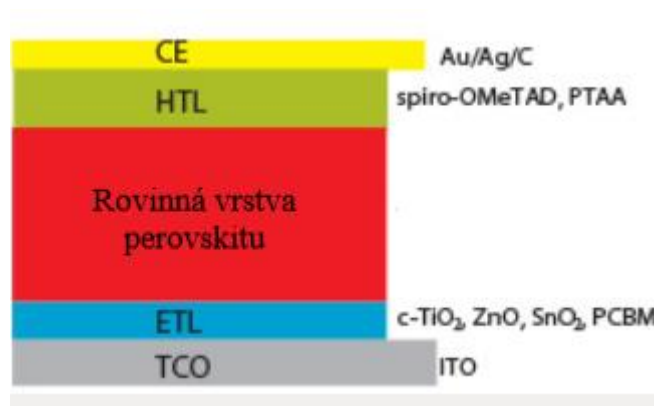
Transportní vrstva elektronů (ETL) v perovskitech je velmi význačná. Difúzní délka elektronu je obvykle kratší vzhledem k difúzní délce díry. Z tohoto důvodu elektrony potřebují delší transport v inverzní struktuře PSC. Tendence výroby perovskitových solárních článků s inverzní strukturou garantuje vysoké hodnoty účinnosti. [40, 41, 42]



Obrázek 3.2 Blokový diagram inverzní struktury perovskitového solárního článku. [41]

3.2.1 Planární struktura perovskitového solárního článku

Planární tzv. rovinná struktura je absorpční vrstva, která je umístěná mezi transportní vrstvou elektronů a transportní vrstvou děr. Je osvětlená ze strany N přechodu a slouží pro vytvoření kontinuálního perovskitového filmu. Přítomnost díry není povolena v této situaci kvůli tomu, že může způsobit nežádoucí svodový proud. Rozdíl od mezoporézní struktury spočívá v tom, že vykazuje velkou I-U hysterezi na bázi TiO_2 a z toho i nižší stabilitu. Toto lze vyřešit zavedením do struktury sloučeniny jodidu olovnatého PbI_2 , která následně vytvoří perovskitovou vrstvu. [1, 4]



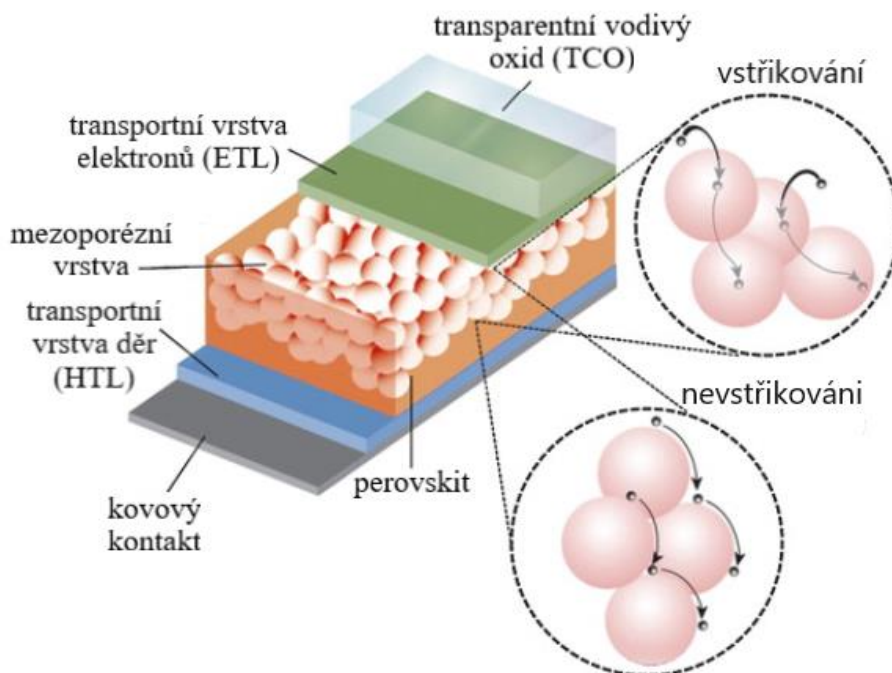
Obrázek 3.3 Přehled rovinné struktury perovskitového solárního článku. [1]

3.2.2 Mezoporézní struktura perovskitového solárního článku

Mezoporézní struktura obsahuje v sobě blokovací vrstvu, jednofázový transparentní vodivý oxid (TCO), transportní vrstvu děr (HTL), kovový kontakt, a hlavně vrstvu oxidu TiO_2 případně Al_2O_3 . Oxidová vrstva TiO_2 slouží jako porézní příspěvek pro nanášení perovskitové podložky, a hlavně pro transport elektronů.

Výroba této struktury je založena na dvoustupňové metodě depozice. Při procesu vysokoteplotního slinování mezoporézní struktura zrychluje extrakci fotoindukovaných elektronů a následně umožňuje zkrácení transportní délky elektronů.

Skoro všechny perovskitové solární články s účinnosti 20 % a vyšší mají mezoporézní architekturu, kvůli lepší hysterezi. Proto je mnohem vhodnější k použití. [4, 5]



Obrázek 3.4 Přehled mezoporézní struktury perovskitového solárního článku. [49]

3.3 Složení perovskitového solárního článku

3.3.1 Transparentní elektroda

Nejčastěji pro vytvoření elektrody se používá skleněný substrát s krycí vrstvou oxidu cínu dopovaného fluorem (FTO) anebo sklo s povlakem indium-cínového oxidu (ITO).

FTO (Fluorine-doped Tin Oxid) je průhledný oxid, který se běžně používá při výrobě transparentní elektrody. Hlavní použití je v oblasti fotovoltaiky a optoelektroniky. Důležitá kritéria jsou dobrá optická propustnost, nízký povrchový odpor, velmi vysoká teplotní odolnost a pevnost oproti mechanickému poškrábání. [2]

ITO (Indium-Tin Oxid) je dražší vzhledem k FTO. Má při pokojové teplotě velmi dobré optické vlastnosti a vysokou elektronovou vodivost. Při zvýšení teploty tyto vlastnosti ztratí kvůli zvětšení hodnoty elektrického odporu. Důvodem tohoto procesu je teorie, že atmosférický kyslík se spojuje s uvolněnými kyslíkem strukturami v ITO. [3]

3.3.2 Mezoporézní vrstva

Mezoporézní oxidová vrstva se využívá při filtraci perovskitového absorbéru a výběrové extrakci elektronu z něj. Fluorem dopovaný oxid cínčitý (FTO) je aplikován společně s vrstvou oxidu titaničitého a mezoporézní vrstvou, pak následuje vrstva absorbéru perovskitu (TiO_2). Tato vrstva slouží k transportování elektronů, které jsou generované z perovskitové vrstvy do vnějšího obvodu. Slouží taky jako bariéra, která nedává fotogenerovaným dírám dosáhnout protější elektrody, tzv. katody. Tyto procesy zvyšují účinnost v panelu.

Mezoporézní oxidové vrstvy a vrstvy TiO_2 se zpracovávají při teplotách větší než $400\text{ }^\circ\text{C}$. Z tohoto důvodu potřebujeme použít oxid cínu dotovaný fluorem (FTO) v průhledné elektrodě, což je drahá záležitost. Proto se bylo rozhodnuto pro použití oxidové vrstvy, která může přenášet páry elektron-díra při nízkých teplotách jako ZnO . Tato vrstva je kvalitní pro vytvoření výkonnějšího solárního článku. [1]

3.3.3 Transportní vrstva děr

Transportní vrstva děr má za funkci přenos děr do kovového kontaktu, který je vytvořen v perovskitové vrstvě. Zabraňuje přímému kontaktu mezoporézní vrstvy TiO_2 s kovovou elektrodou a tím zvětšuje selektivitu kontaktu. Tento jev snižuje rekombinaci nosičů a následně i zvyšuje účinnost luminiscence. Snížením difúzních ztrát nábojů zvětší se vnitřní kvantová účinnost. Zvětšují se taky optické vlastnosti kovové elektrody, která umožní zlepšení cesty dopadajícího světla skrz absorber. Tyto procesy zvyšují hustotu zkratového proudu I_{sc} . [6, 14]

3.3.4 Transportní vrstva elektronů

Transportní vrstva elektronů slouží pro extrakci, a hlavně přenos fotogenerovaných elektronů z vrstvy perovskitu do anody nebo katody. Minimalizuje proces rekombinace nosičů náboje v perovskitové vrstvě a srovnává mezifázové energetické úrovně.

Kvalitní materiál pro transportní vrstvu elektronů musí mít vysokou pohyblivost elektronu pro extrakci a udržovat rovnováhu energetické úrovně s aktivní vrstvou perovskitu. Materiály pro tyto požadavky jsou organické molekuly, vícevrstvé struktury pro transport elektronů a oxidy kovů.

Vícevrstvé materiály, sloužící pro přenos elektronů jsou klíčovou cestou v celkovém rozvoji perovskitových solárních článků. [7]

3.3.5 Perovskitová vrstva

Aktivní vrstvou pro perovskitové solární články je halogenid amino-methyl olovnatý $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, kde X je Br, Cl nebo I, který je nejpoužívanějším materiálem. Hlavní výjimečnost spočívá v tom, že má dlouhou difúzní délku (kolem $100\text{ }\mu\text{m}$) a dostatečnou mezeru energetického pásma ($1,53\text{ eV}$). [8]

3.3.6 Kovová elektroda

Kovová elektroda slouží pro vytváření elektrického kontaktu v solárním článku. Obvykle se vyrábějí z drahých kovů jako jsou stříbro a zlato. Nevýhodami provozu jsou nestabilita stříbra a drahá cena zlata. [9]

4 METODY MĚŘENÍ SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

4.1 Impedanční spektroskopie

Tato metoda je určena k popsání elektrických vlastností materiálu pomocí interpretace komplexních impedančních částí.

Metoda impedanční spektroskopie se dá rozdělit do dvou tříd:

- Dielektrická impedanční spektroskopie (DIS)
- Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Rozdíl mezi třídami záleží na materiálu, použitém zařízení a studovaném systému.

DIS slouží k analýze nevodivých materiálů. Zahrnuje v sobě měření permitivity dielektrika jako funkci frekvence. Má dominantní elektrické vedení.

EIS slouží k určení přenosu a transportu nosičů náboje v elektrochemických soustavách včetně solárních článků citlivých na barvivo. [11]

Impedanční odezva je ve dnešní době nejoblíbenější diskuze vědců a dosud ještě neexistuje přesně dohodnutá interpretace výsledků. [12]

4.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je analytická metoda měření, určující vlastnosti a chování elektrochemického systému. Princip této metody spočívá v přiložení sinusového napětí malé amplitudy a následného změření odezvy systému na daný signál. Postup měření je prováděn několikrát s postupnou změnou frekvence. Pro určení hodnoty rychlosti přenosu nosičů náboje a doby trvání difúzních dějů se realizuje měření v širokém kmitočtovém pásmu od 1 mHz do 1 MHz.

Impedance Z v komplexním tvaru je závislá na frekvenci a projevuje se při odezvě systému na vstupní signál. Výsledkem je impedanční spektrum, které je možné interpretovat graficky pomocí diagramu.

Bodový diagram popisuje závislost fázového posunu a impedance na frekvenci signálu. Nyquistův diagram vyjadřuje závislost imaginární složky dané impedance na složce reálné. Měří se pomocí metody galvanostatické a potenciostatické.

Galvanostatická metoda je metoda měření pro získání impedančního spektra. Malá hodnota proudu je přiváděna na elektrodu. Výsledkem je změřená střídavá složka napěťové odezvy.

Existuje také metoda potenciostatická. Cílem této metody je přivádění malé hodnoty střídavého napětí na elektrodu. V průběhu měření se mění v čase hodnoty napětí a z toho se změní hodnota odezvy proudu. [11, 37]

4.3 Fotoimpedanční spektroskopie

Princip je podobný jako u impedanční spektroskopie. Hlavní rozdíl je v tom, že odezva systému je závislá na světelném záření s určitou hodnotou intenzity. Pomocí této metody určujeme rekombinační a transportní doby nosičů náboje. [10, 12]

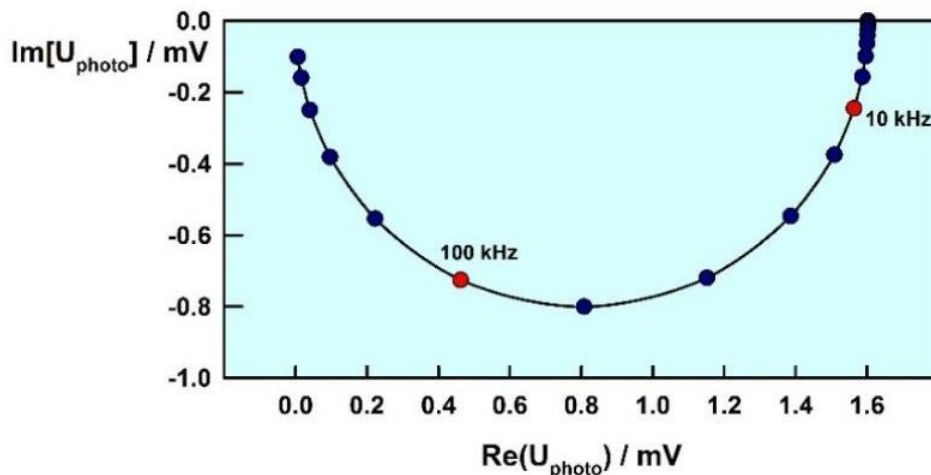
4.4 IMVS a IMPS metody

IMVS (Intenzitou modulované fotonapětí) a IMPS (Intenzitou modulovaný foton proud) – měřicí metody, ve kterých je intenzita zdroje světla modulována o několik procent a její odezva (napětí nebo proud) je změřena jako funkce modulační frekvenční závislosti. IMVS a IMPS se používají pro charakterizaci přenosu nábojů a zpětných reakcí v solárních člancích. IMPS metoda se původně používala ve studiu fotoelektrochemických procesů na hranici polovodiče s elektrolytem. Metoda IMVS dává informace o rekombinaci nosičů, zatím co IMPS metoda poskytuje informace o charakterizaci přenosu dopravcem.

Odezva v případě IMVS metody je definována hodnotou střídavého napětí, vznikajícího interně generovaným foton proudem, který protéká kombinací kapacitní a rekombinační zátěží.

$$U_{photo}(\omega) = \eta q I R_{rec} \frac{1}{1+j\omega RC} \tag{4.1}$$

...kde RC je útlum signálu.

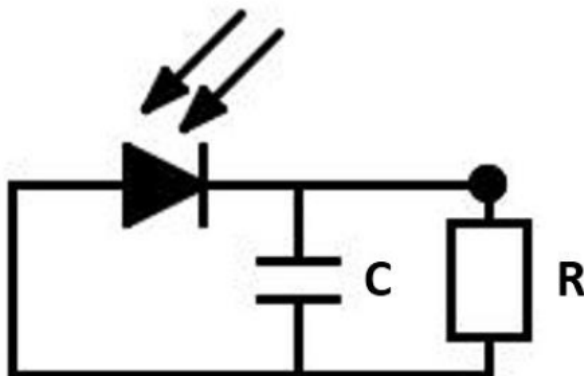


Obrázek 4.1 Odezva IMVS pro fotodiodu. [12]

Metoda IMVS se velmi používá na měření efektivní doby živostnosti elektronů τ_n v solárních buňkách senzitivovaných na barvivo. Metoda je přímého charakteru a její

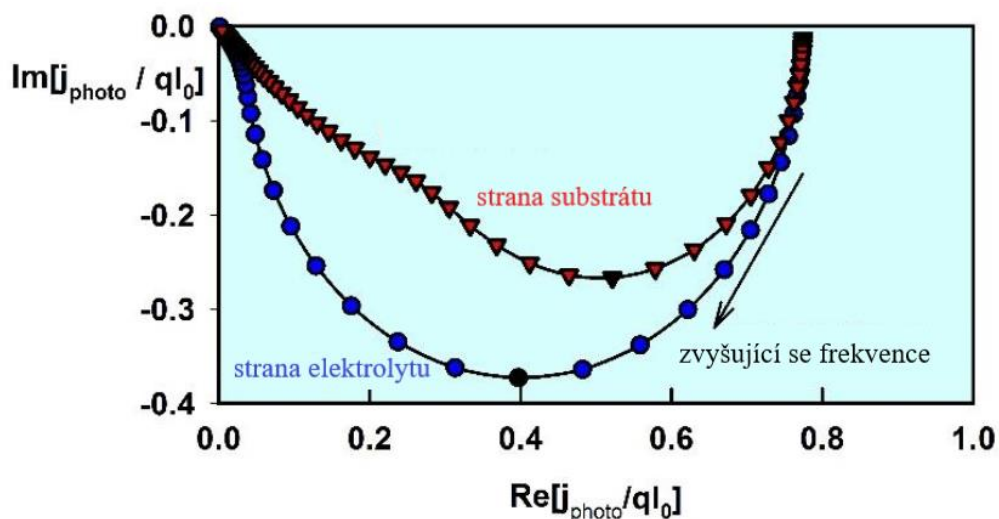
výstupní odezva je půlkruh s minimem při frekvenci:

$$\frac{1}{\tau_n} = 2\pi f_{min} \quad (4.2)$$



Obrázek 4.2 Elektrický ekvivalent obvodu solárního článku. [12]

Průběh odezvy v případě metody měření IMPS je odlišný a komplikovanější kvůli závislosti této odezvy na hloubce průniku dopadajícího světelného záření a na směru osvětlení (přední nebo zadní). U metody IMPC proud měřený ve vnějším obvodu musí procházet zátěží R, která je přemostěna kapacitou C fotodiody.



Obrázek 4.3 Odezva IMPS pro osvětlení přes vodivý skleněný substrát a skrz stranu elektrolytu. [12]

Difúzní koeficient elektronů v monokrystalické sloučenině TiO_2 roste s intenzitou dopadajícího záření. Efektivnost difúzního koeficientu není v celém objemu látky TiO_2

rovnoměrná a konstantní. Tato nerovnoměrnost spočívá v tom, že generování nosičů závisí na vzdálenosti a na úrovni kvazi-Fermiho hladiny elektronů. V perovskitových solárních článcích jsou nižší rekombinační ztráty, vzhledem k ostatním polovodičovým materiálům. [12]

4.5 Metoda měření OCVD (The open-circuit voltage decay)

Další metoda měření, která se používá ve fotovoltaice je metoda OCVD (The open-circuit voltage decay). Cílem této metody je určení rekombinační doby nosičů náboje ve většině diodových struktur. Dopředný proud protéká diodou, pak obvod je prudce otevřen a lze změřit pokles úbytku napětí. Tento úbytek napětí dává informaci o době života minoritních nosičů náboje. [12] [53]

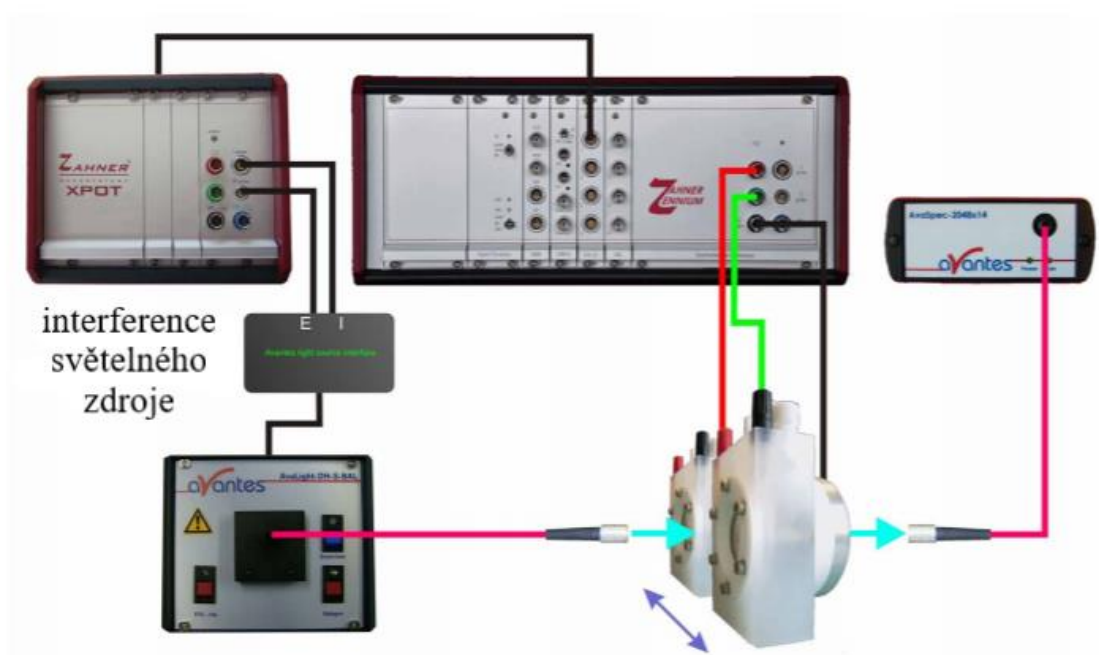
5 PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části je provedeno měření solárních článků pomocí metody statické a metody dynamické.

Hlavním cílem statické metody je měření výkonových a převodových charakteristik solárních článků. Z této metody měření se pak určí hodnota maximálního výkonu, hodnota činitele plnění a z toho i jeho účinnost.

Dynamické měření zahrnuje v sobě využití metod impedanční spektroskopie a fotoimpedanční spektroskopie (IMVS, IMPS, OCVD).

Pro měření solárních článků je použito zařízení Zahner ABS-1 CIMPS společnosti Zahner Ennium.



Obrázek 5.1 Zdroj ABS-1 CIMPS společnosti Zahner Ennium. [zdroj: www.zahner.de]

5.1 Statické měření

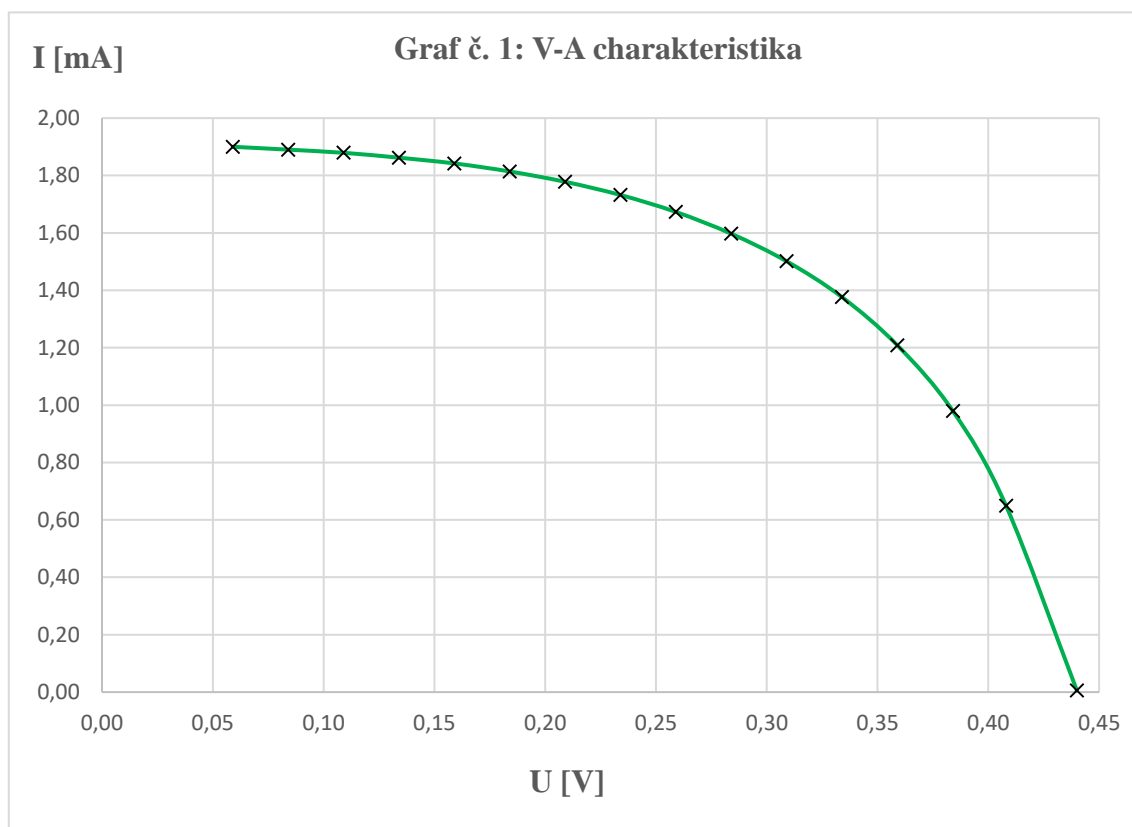
Cílem tohoto měření je definice hodnoty maximálního výkonu P_{MAX} použitého solárního článku na bázi křemíku a následně výpočet činitele plnění FF.

Pomocí zařízení Zahner ABS-1 CIMPS a softwaru Thales XT 5.5.0 bylo provedené měření křemíkového solárního článku s hodnotami napětí od 0 do 0,441 V s krokem 50 mV při intenzitě osvětlení $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Cílem bylo změřeni V-A charakteristiky a stanovení hodnoty napětí naprázdno a hodnoty zkratového proudu.

Tabulka 5.1 Naměřené hodnoty napětí a proudu, vypočtené hodnoty výkonu.

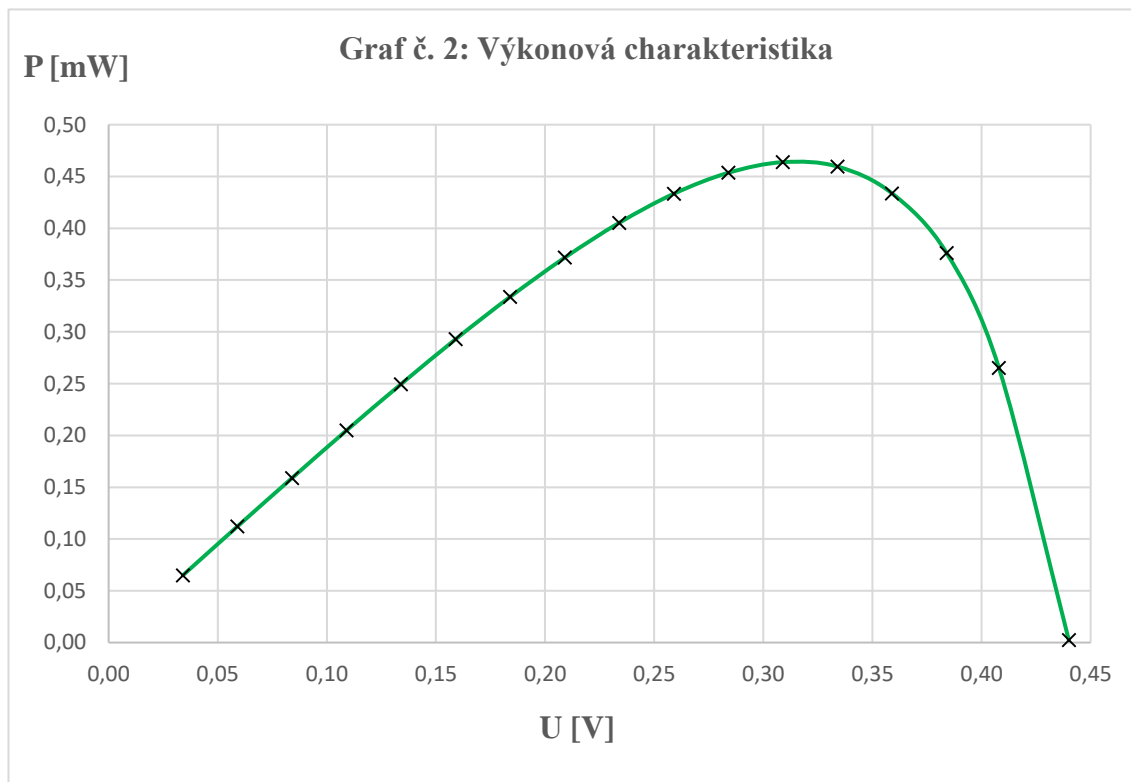
U [V]	I [mA]	P [mW]
0,440	0,005	0,002
0,408	0,649	0,265
0,384	0,979	0,376
0,359	1,208	0,434
0,334	1,376	0,460
0,309	1,501	0,464
0,284	1,597	0,454
0,259	1,673	0,433
0,234	1,732	0,405
0,209	1,778	0,371
0,184	1,814	0,334
0,159	1,842	0,293
0,134	1,862	0,250
0,109	1,879	0,205
0,084	1,890	0,159
0,059	1,900	0,112
0,034	1,908	0,065

Z tabulky č. 5.1 je graf závislosti proudu na napětí



Měření bylo provedeno při normálních pracovních podmínkách o hodnotě intenzity dopadajícího záření $E = 100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Dál následuje výkonová charakteristika křemíkového solárního článku vytvořená z naměřených hodnot napětí a vypočtených hodnot výkonu.



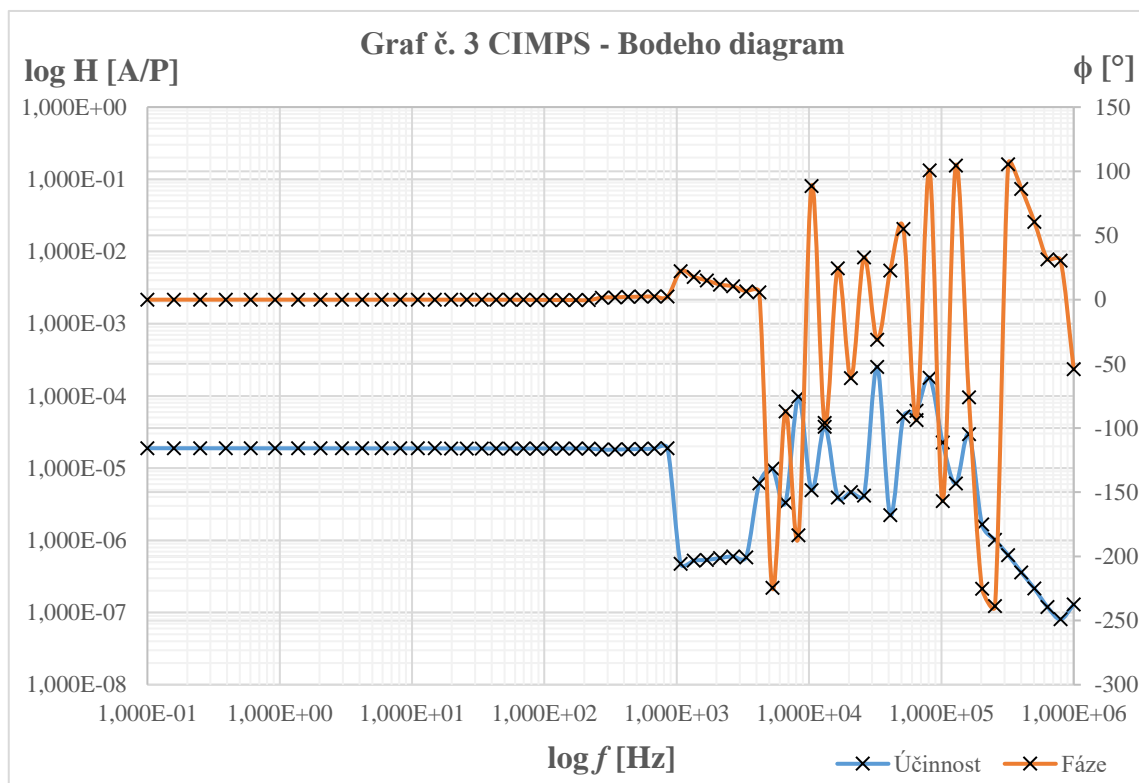
Maximální hodnota výkonu je 0,464 mW. Z tohoto můžeme vypočítat činitel plnění (FF):

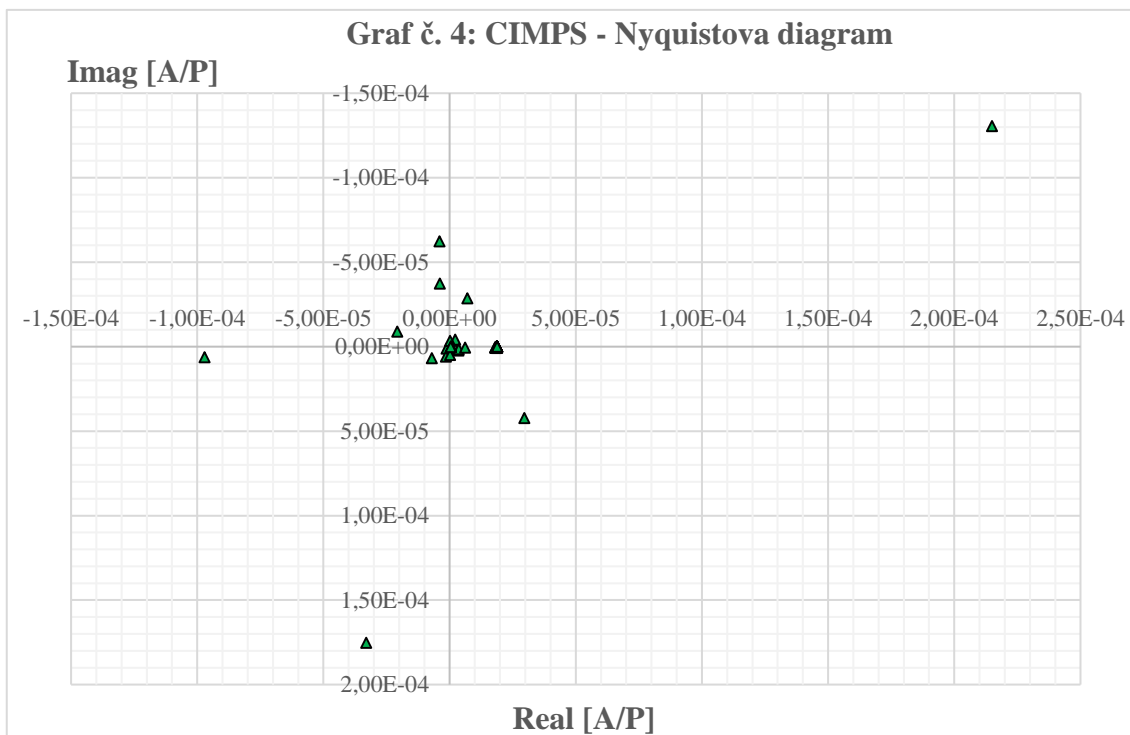
$$FF = \frac{P_{MAX}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} = \frac{0,464 \cdot 10^{-3}}{1,908 \cdot 10^{-3} \cdot 0,440} = 0,553 [-] \quad (5.1)$$

6 DYNAMICKÉ MĚŘENÍ

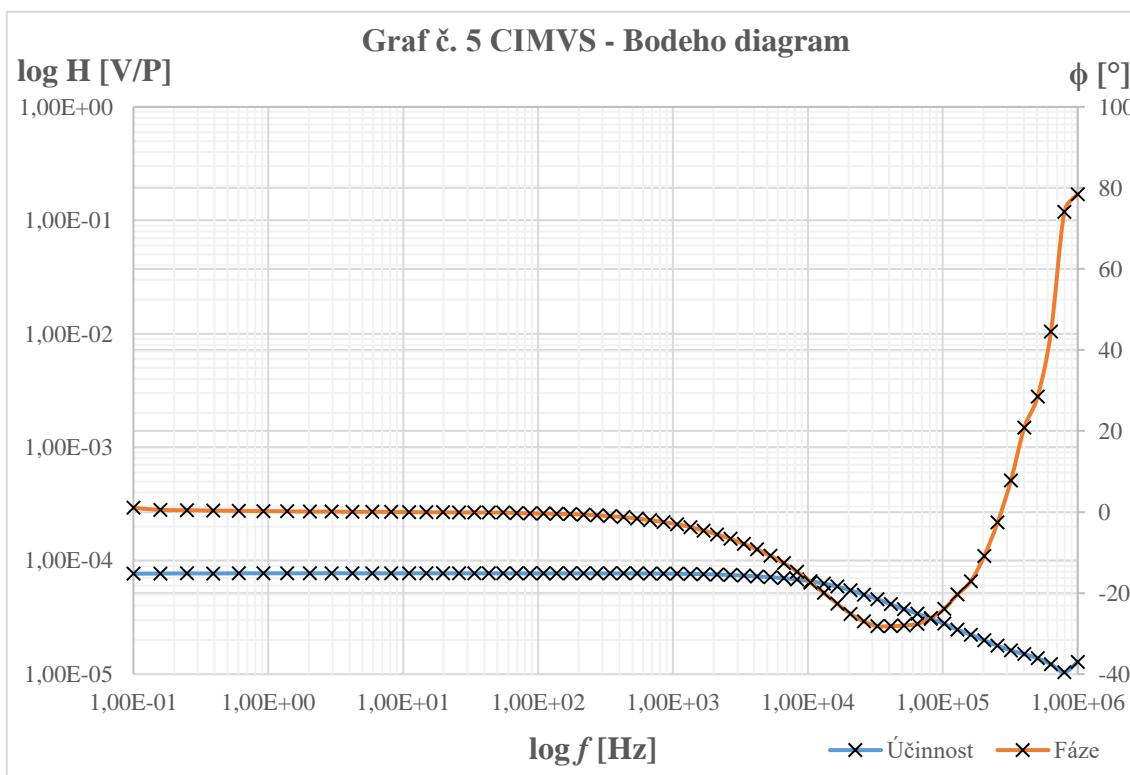
6.1 Dynamické měření Si

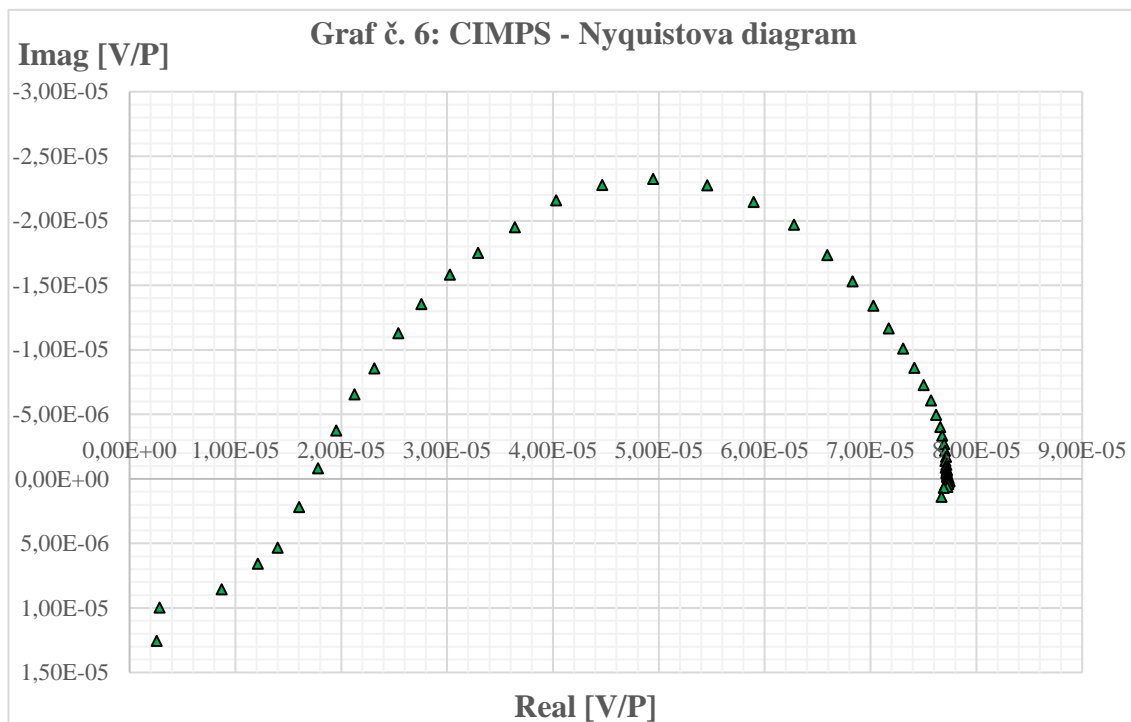
Všechna měření v této práci byla provedena na zařízení Zahner ABS-1 a softwaru Thales XT 5.5.0. Seznamovací měření bylo realizováno na křemíkovém solárním článku CIMPS metodou. Podmínkou pro generování fotoproudu v IMPS měření je nastavení napětí na článku na hodnotu 0 V (též napětí naprázdno). Data IMPS dávají k dispozici informaci o životnosti elektronů a dynamice rekombinace děr. Intenzita záření byla nastavená na hodnotu $E=100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P}=20 \text{ mV}$ při frekvenčním rozsahu od 100 mHz až 1 MHz. Dále následují změřené charakteristiky vzorku, tj. Bodeho a Nyquistova diagram:





Následně bylo provedeno měření CIMVS metodou pro hodnotu intenzity záření $E=500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplitudu $U_{P-P} = 0,505 \text{ V}$ a rozsah frekvence od 100 mHz až 1 MHz.





6.2 Dynamické měření krystalu perovskitu

Princip vytváření krystalů perovskitu spočívá v dalších technologických krocích. Výchozí materiály musí být zahřáty ve vakuové komoře, dokud se nezačnou odpařovat. Následně perovskit kondenzuje na podchlazeném skleněném substrátu, kde začíná růst krystalů. Výhoda této metody spočívá v tom, že každou část procesu lze snadno řídit. Výchozí vrstva je homogenní, tloušťky a složení krystalů lze měnit podle potřeb. [50]

Velkozrnné perovskitové filmy zlepšují krystalickou kvalitu perovskitového materiálu. V monokrystalech methylamonium-olovnatého trijodidu (MAPbI_3) a methylamonium-olovnatého tribromidu (MAPbBr_3) byly stanoveny délky difúze nosiče nad 100 nm a hustoty stavu hromadné pasti řádově 10^9 až 10^{10} cm^{-3} . Perovskitové monokrystaly představují skvelé vlastnosti vůči polykrystalickým tenkým filmům, o 2 až 4 řády nižší hustoty pasti. Následkem je dlouhá životnost nosičů náboje, hodnoty difúzních délek až desítky mikrometrů a povrchová rekombinační rychlost až 3 cm/s.

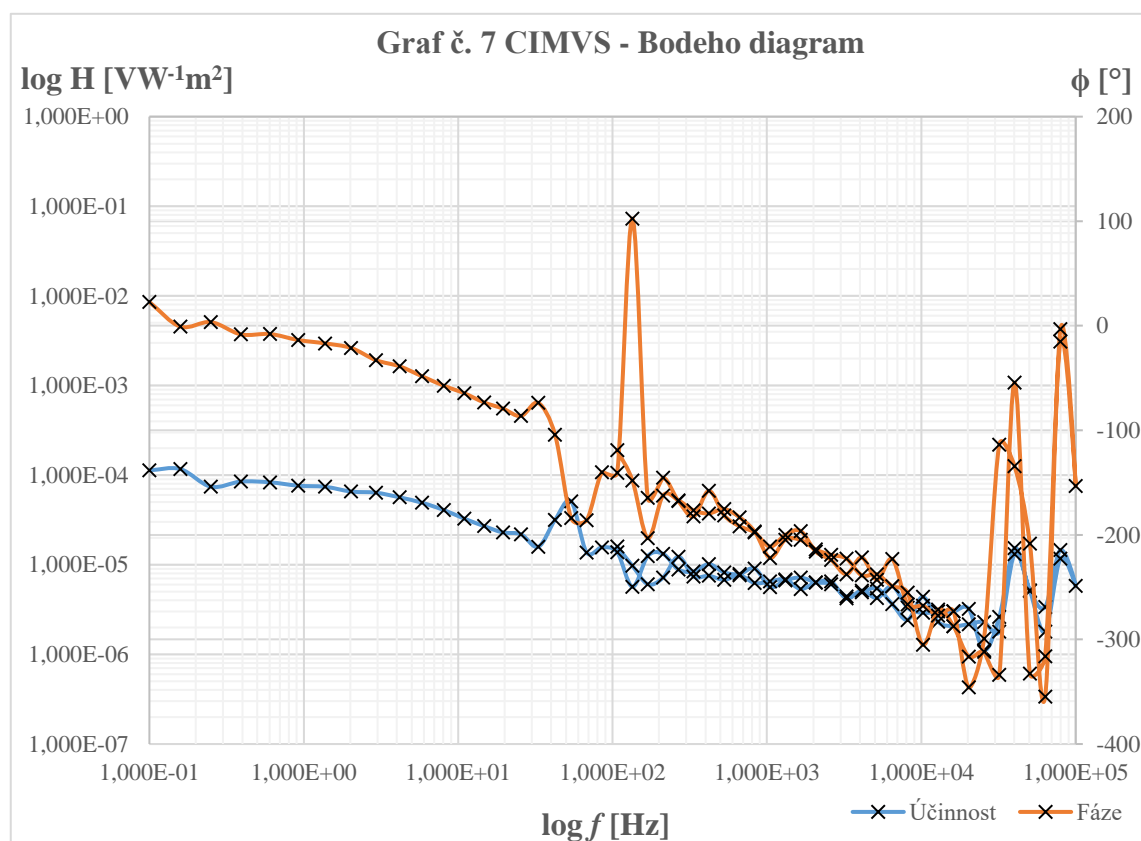
Povrchová rekombinace představuje důležitou ztrátu nosičů náboje a hraje klíčovou roli při určování optoelektronických vlastností polovodičů, kde pro stabilní fungování zařízení jsou klíčová rozhraní mezi různými typy materiálů.

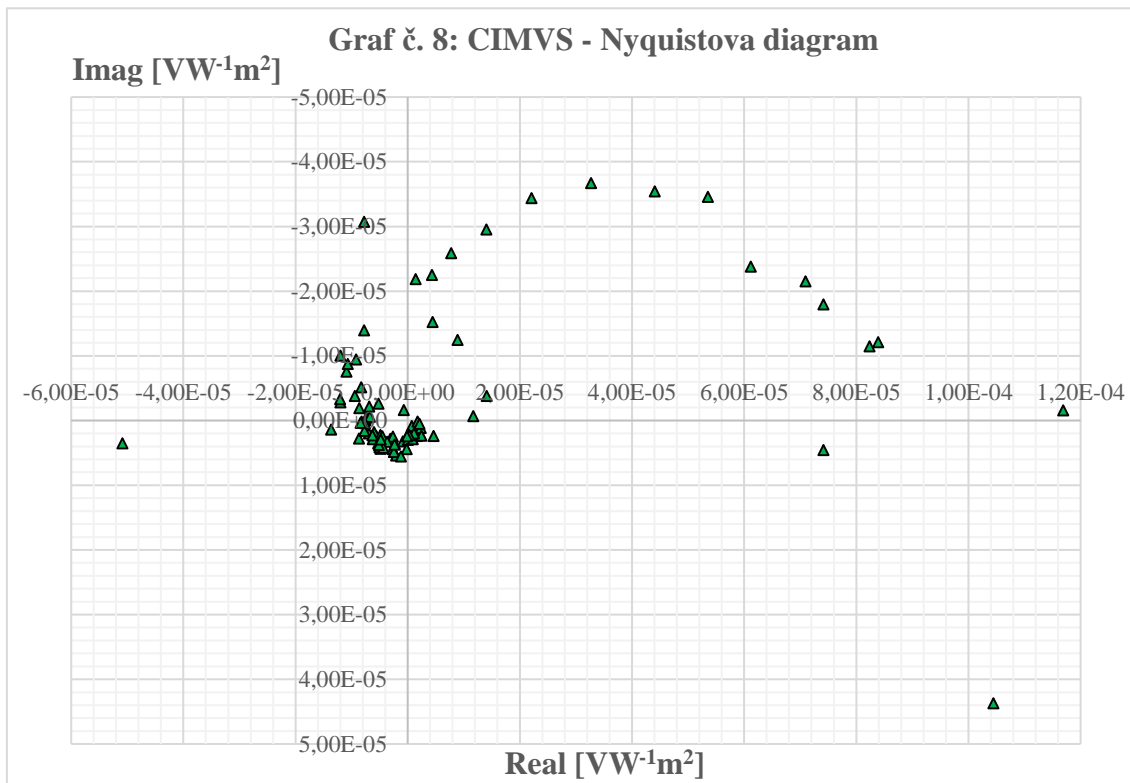
Nízká míra povrchové rekombinace je nutná k pokusu přiblížit se termodynamickým limitům účinnosti pro solární články. Je tedy důležité porozumění a řízení rekombinace nosičů na povrchu perovskitových krystalů. Interakce mezi hybridními perovskitovými materiály a jejich prostředím má významný dopad nejen na morfologii nebo fotostabilitu perovskitu, ale také i na optoelektronické vlastnosti. [51]

Dynamická měření byla provedena na krystalu perovskitu FAPbBr_3 , který byl připraven Fakultou Chemickou VUT v Brně 14.02.2020. Měření bylo realizováno metodou CIMVS (intenzitou modulované fotonapětí) pro hodnotu intenzity světla $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (které odpovídá hodnota napětí 1,402 V), při amplitudě 10 mV (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $1,427 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), intervalu frekvence od 100 mHz až 100 kHz se startovacím kmitočtem 1 kHz. Toto měření lze vidět na grafu č. 7 až č. 8.

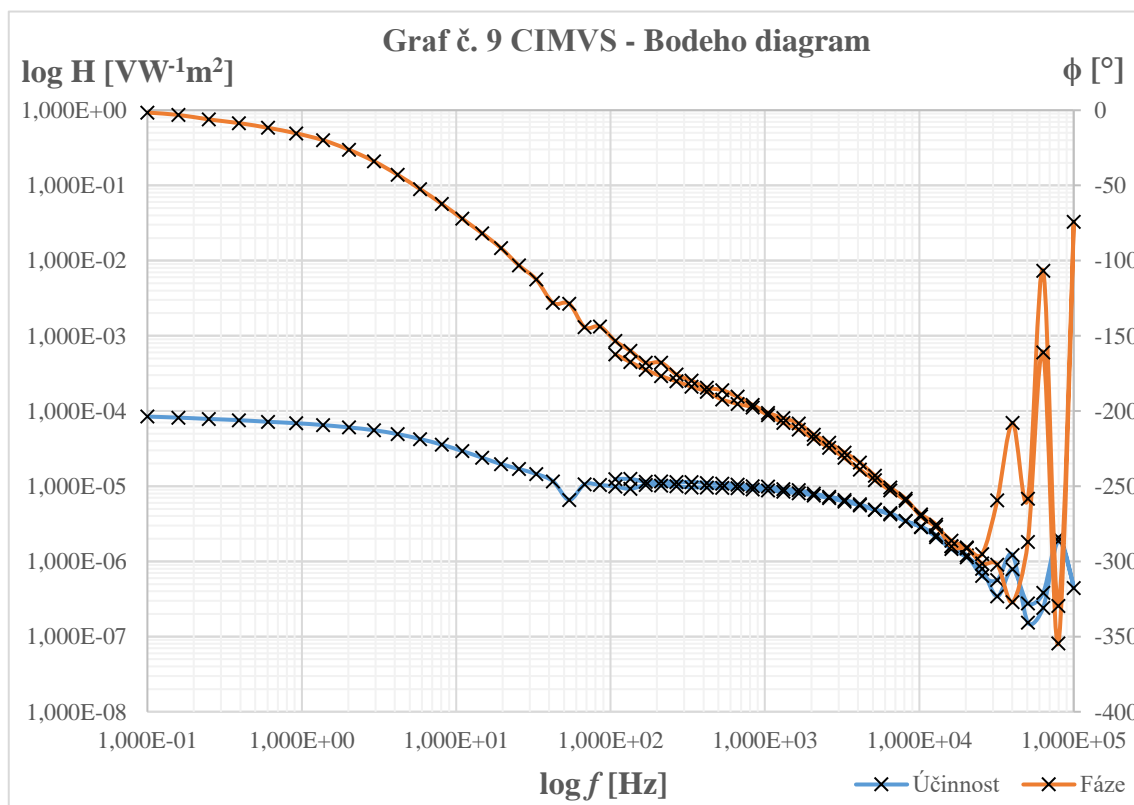
Všechna měření v této práci byla provedena pro rozsah frekvencí od 100 mHz až 100 kHz se startovacím kmitočtem 1 kHz.

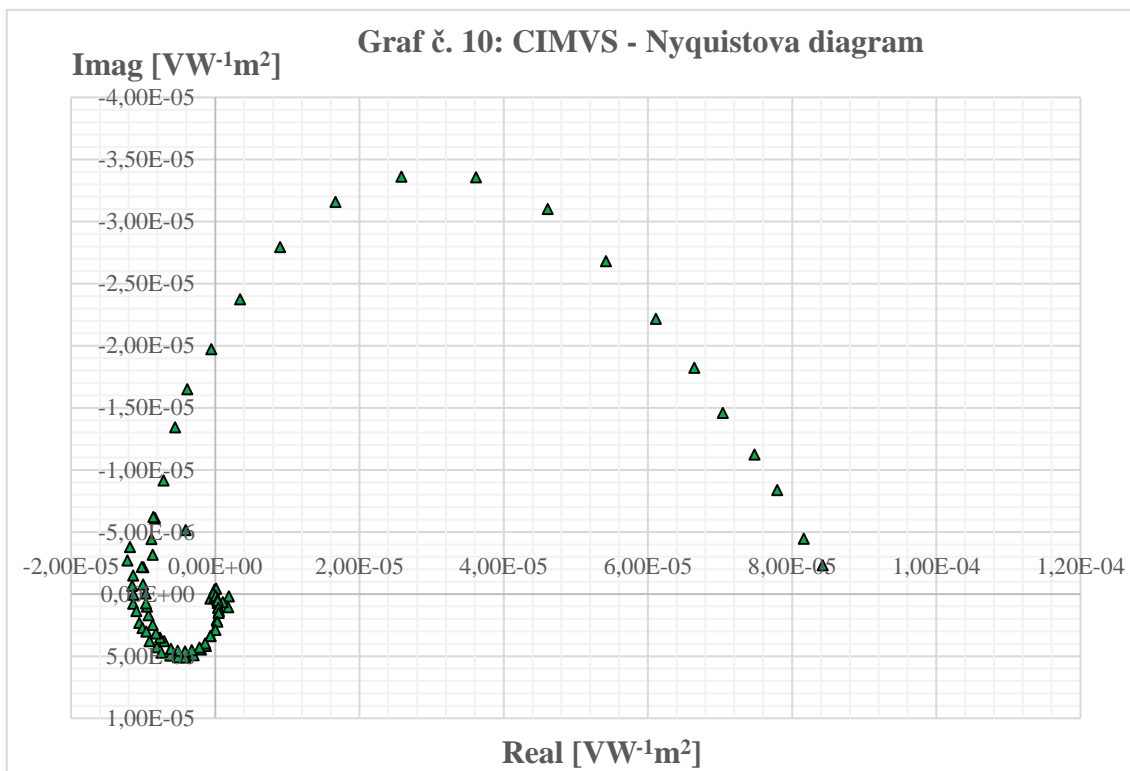
Následně byly taky proměřeny dynamické charakteristiky Bodeho a Nyquistova diagramy pro intenzitu osvětlení $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, avšak pro různé amplitudy vstupního signálu (od 10 mV do 1000 mV). Tyto měření byla provedena metodou CIMVS (intenzitou modulovaný fotonapětí) a CIMPS (intenzitou modulovaný fotoproud).



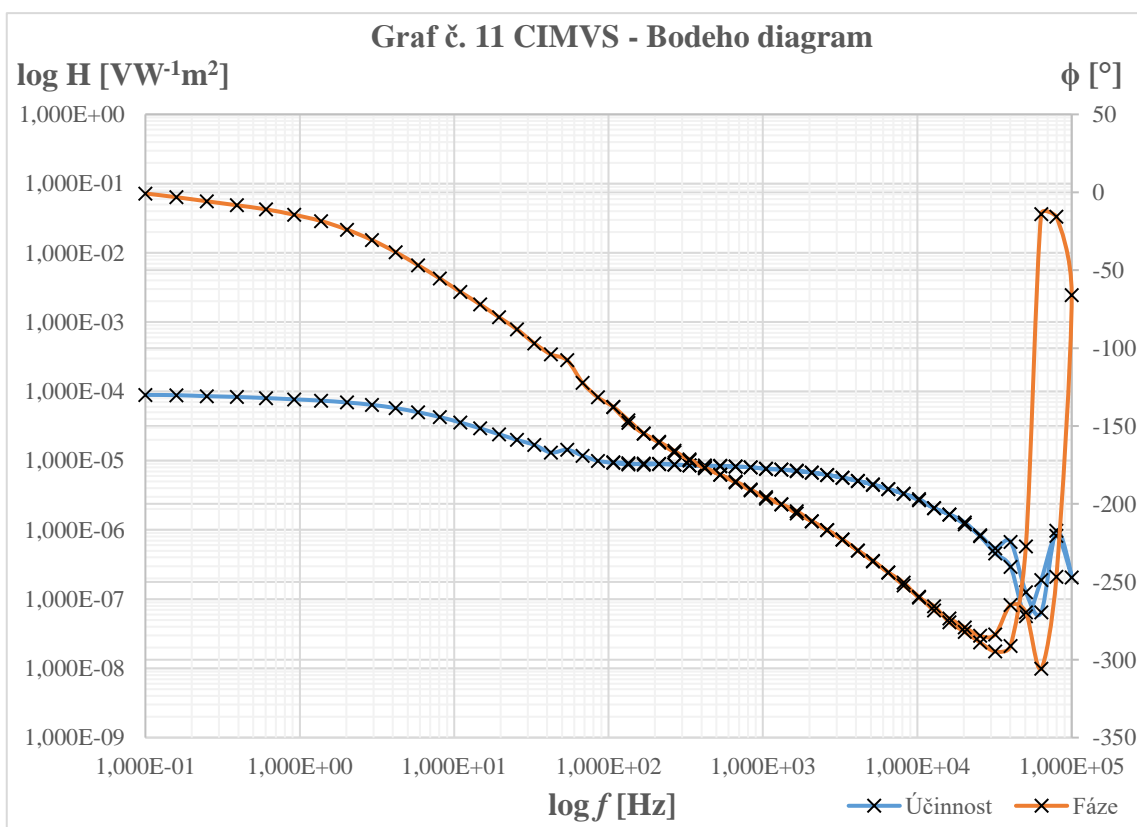


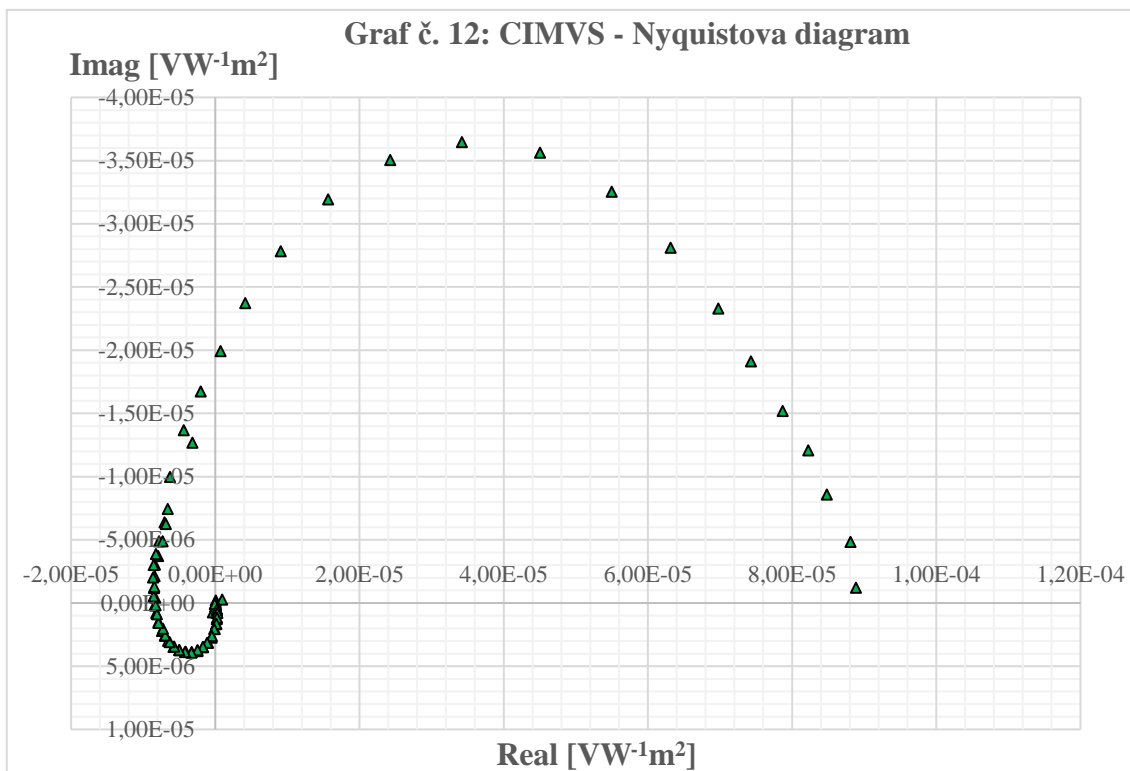
Grafům č.9 a č.10 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 100 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $14,265 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz .



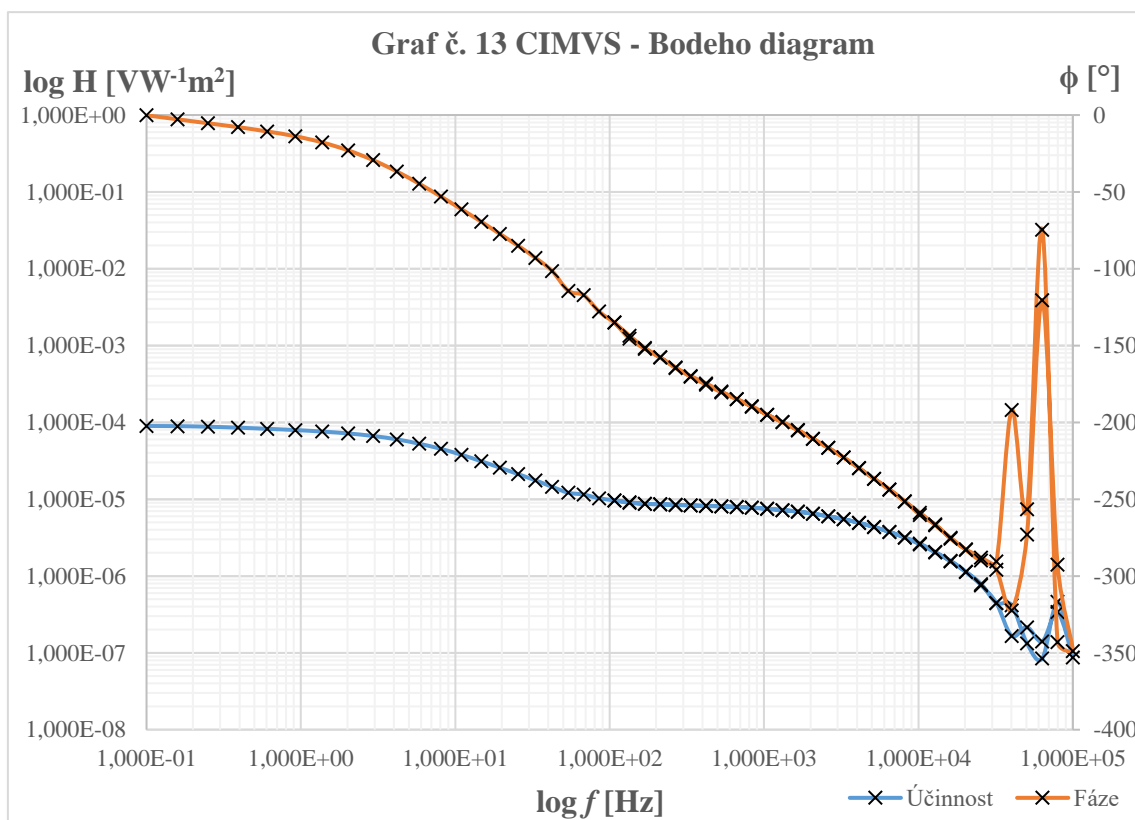


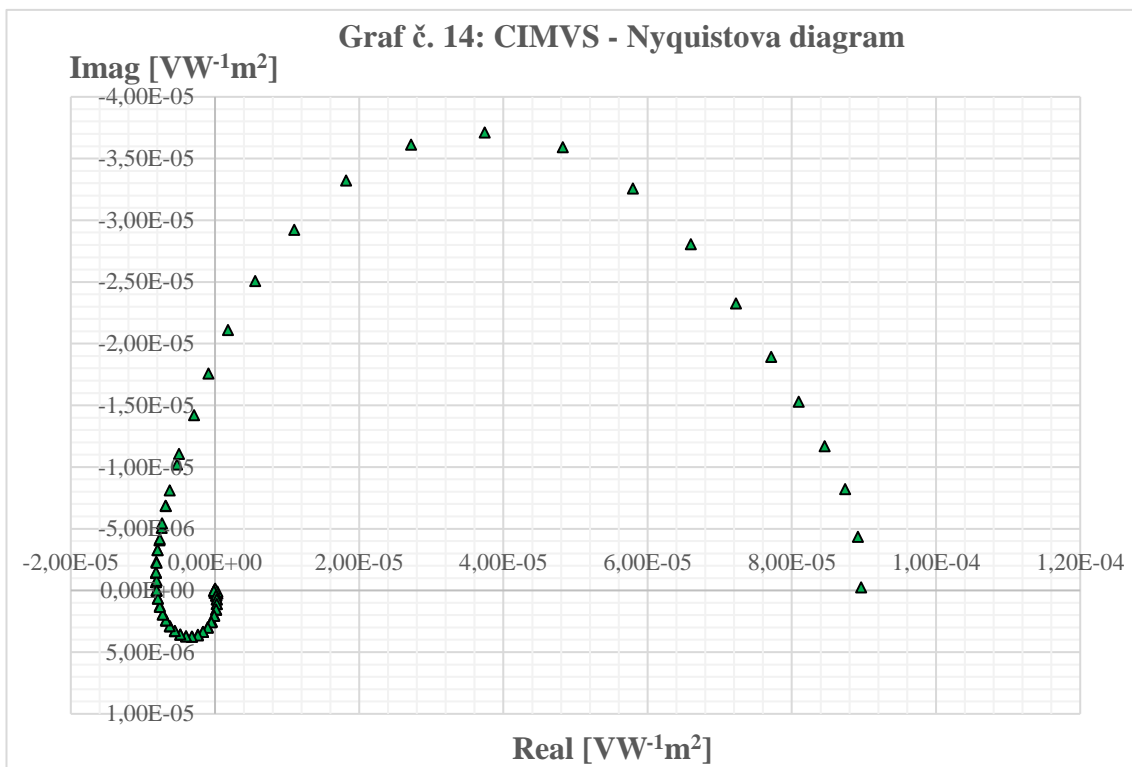
Grafům č.11 a č.12 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 200 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $28,531 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



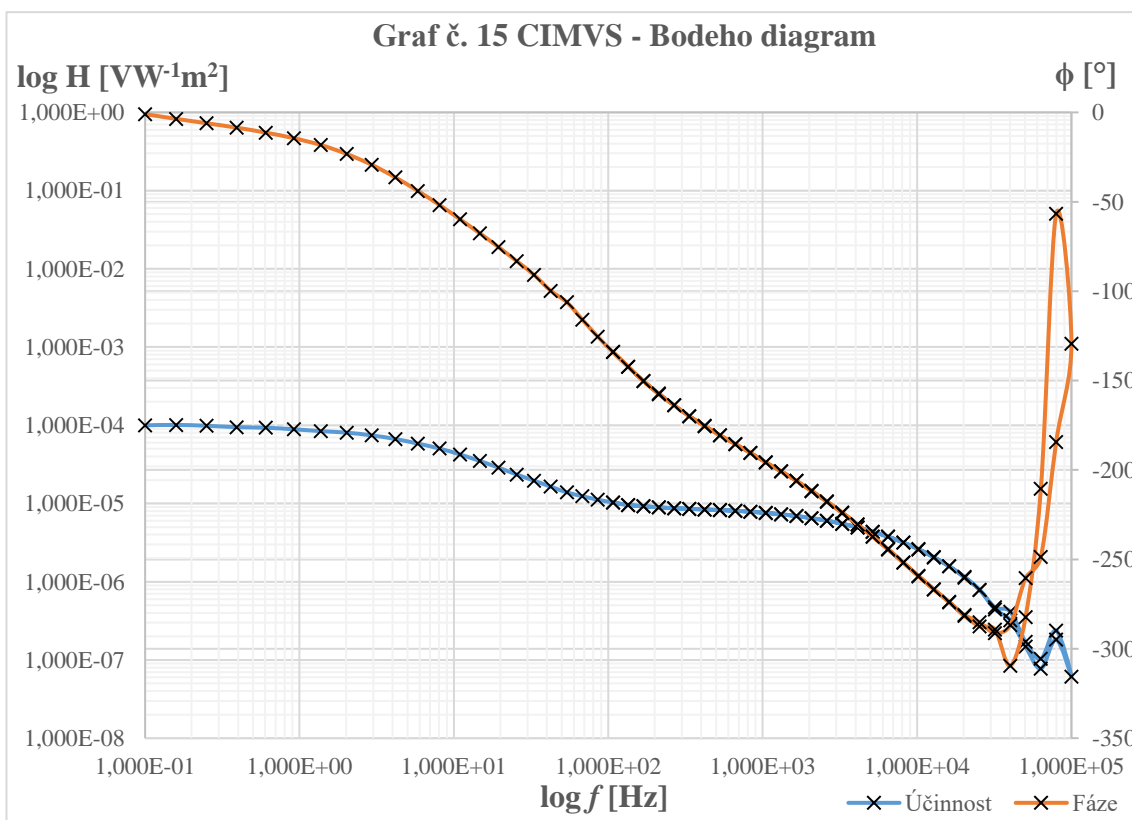


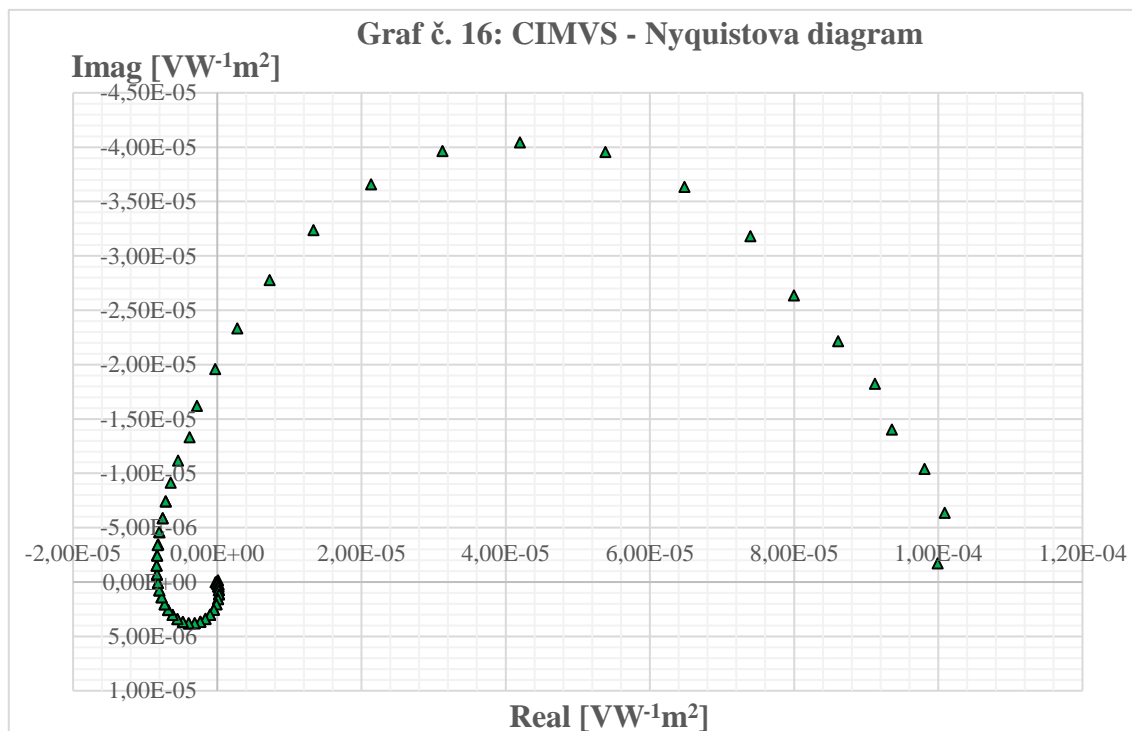
Grafům č.13 a č.14 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 400 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $57,061 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz





Grafům č.15 a č.16 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 1000 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $142,653 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.

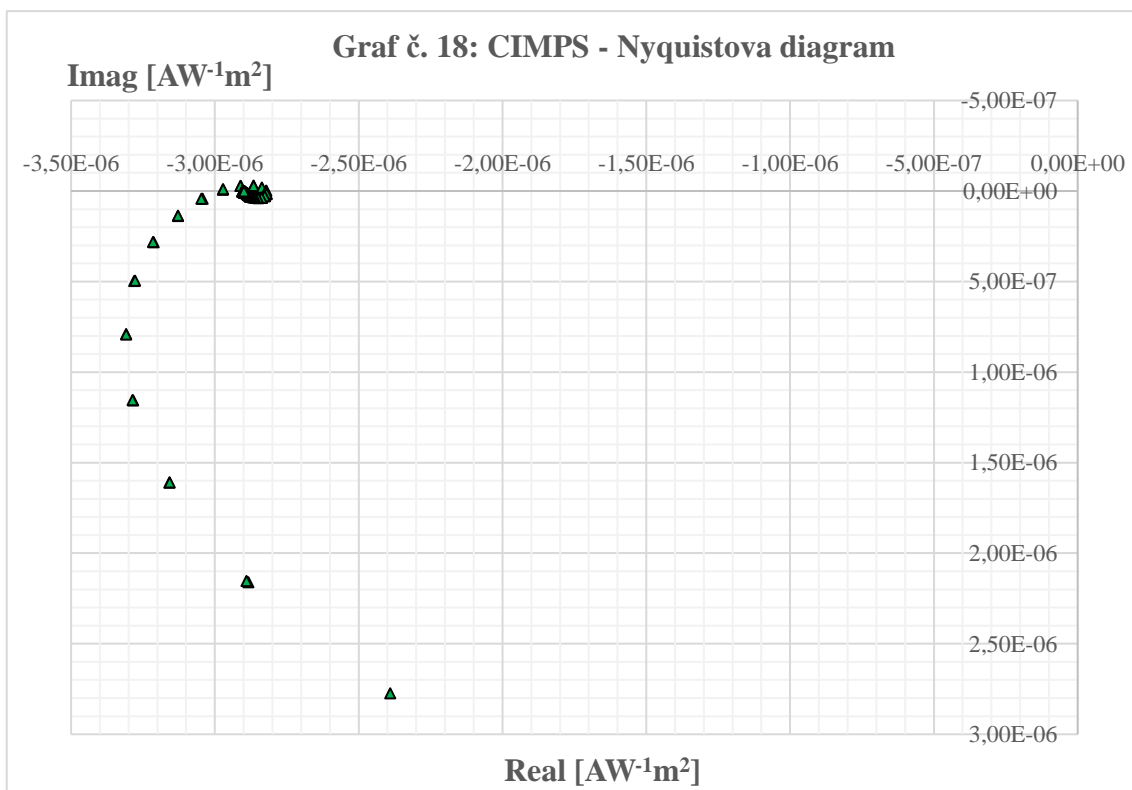
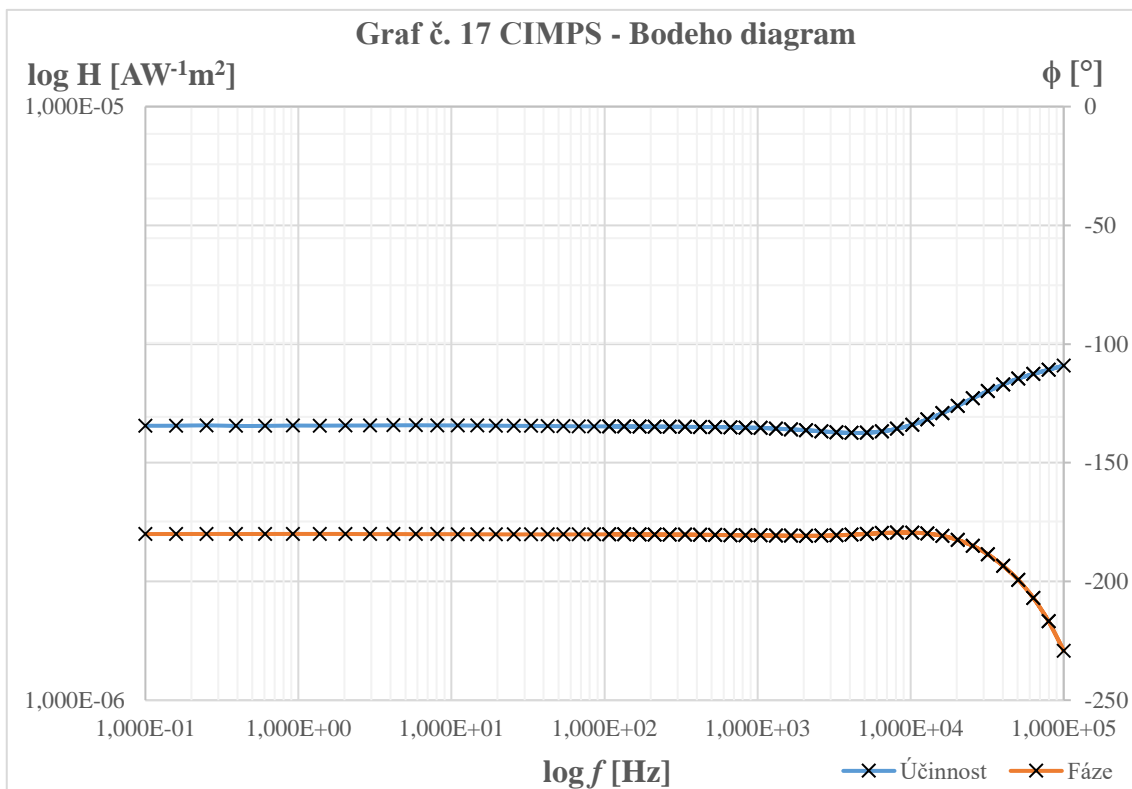




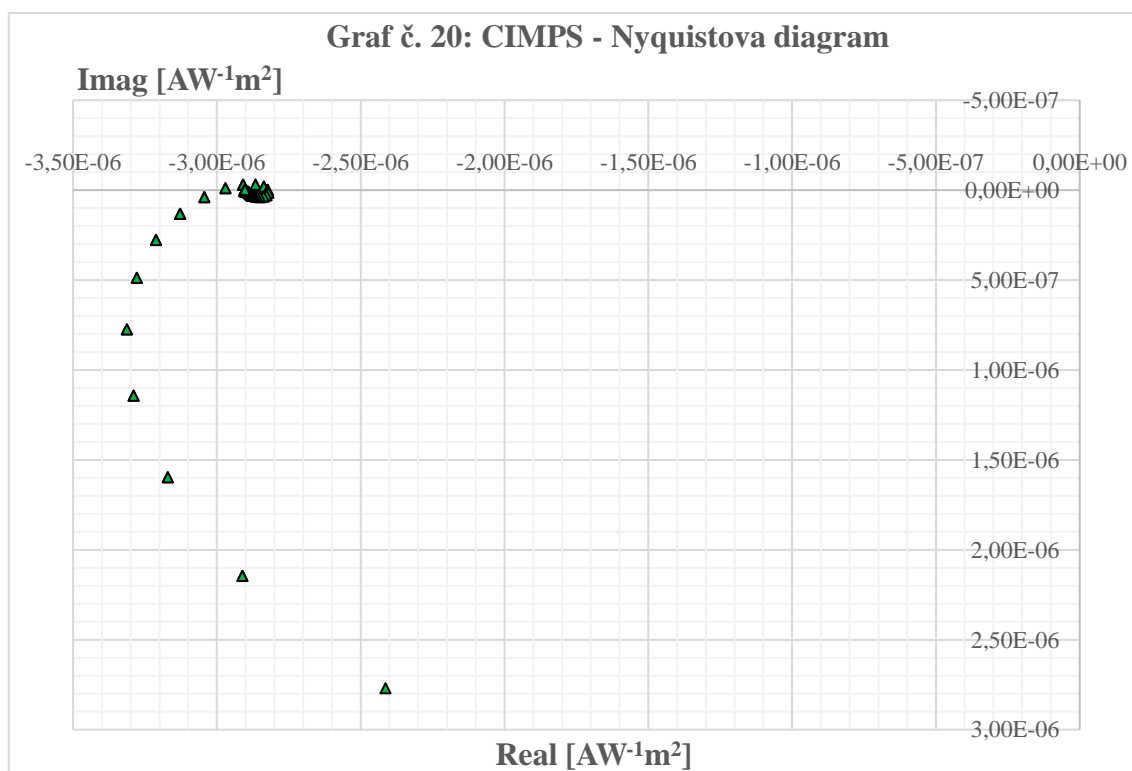
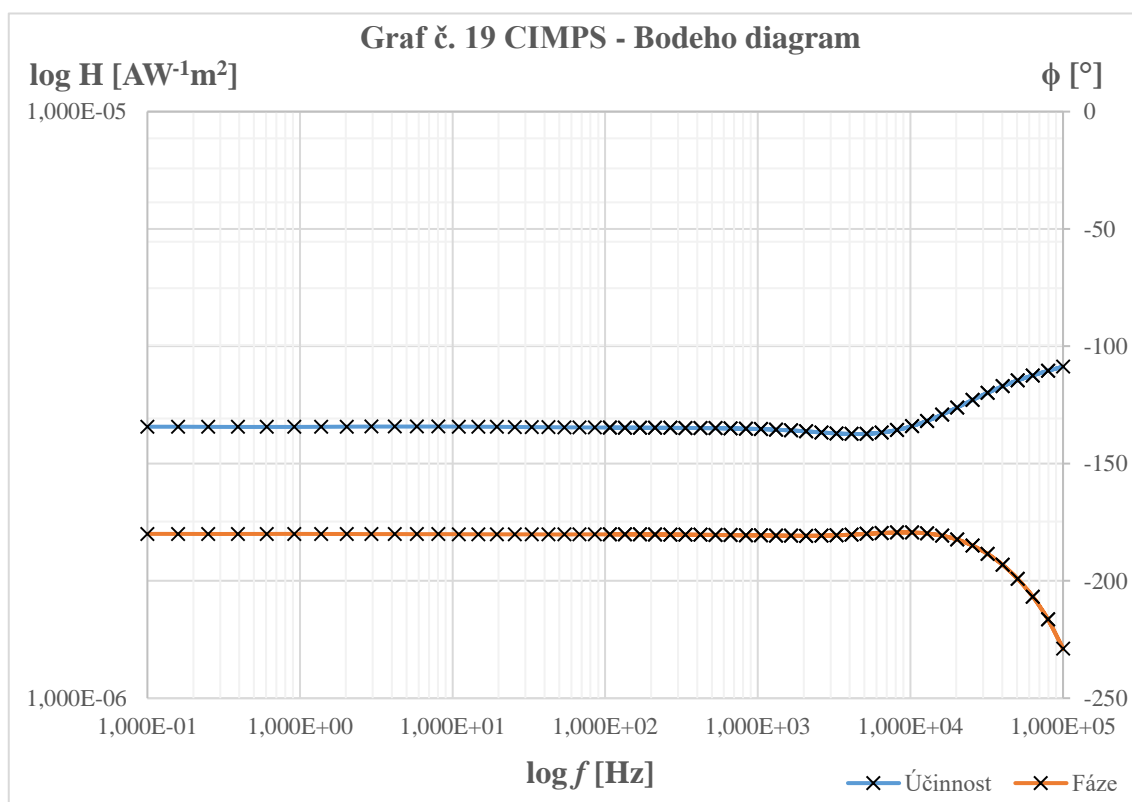
6.3 Dynamické měření panelu sestaveného z amorfního křemíku

V další části následuje měření na panelu sestaveného z devíti článků na bázi amorfního křemíku. Tato měření byla provedena metodou CIMPS při stejném amplitudovém a kmitočtovém rozsahu jako v minulém kroku. Měření metodou CIMVS nebylo možné realizovat kvůli tomu, že panel se skládá z několika článků a jeho napětí je vyšší než je zdroj schopen dodat.

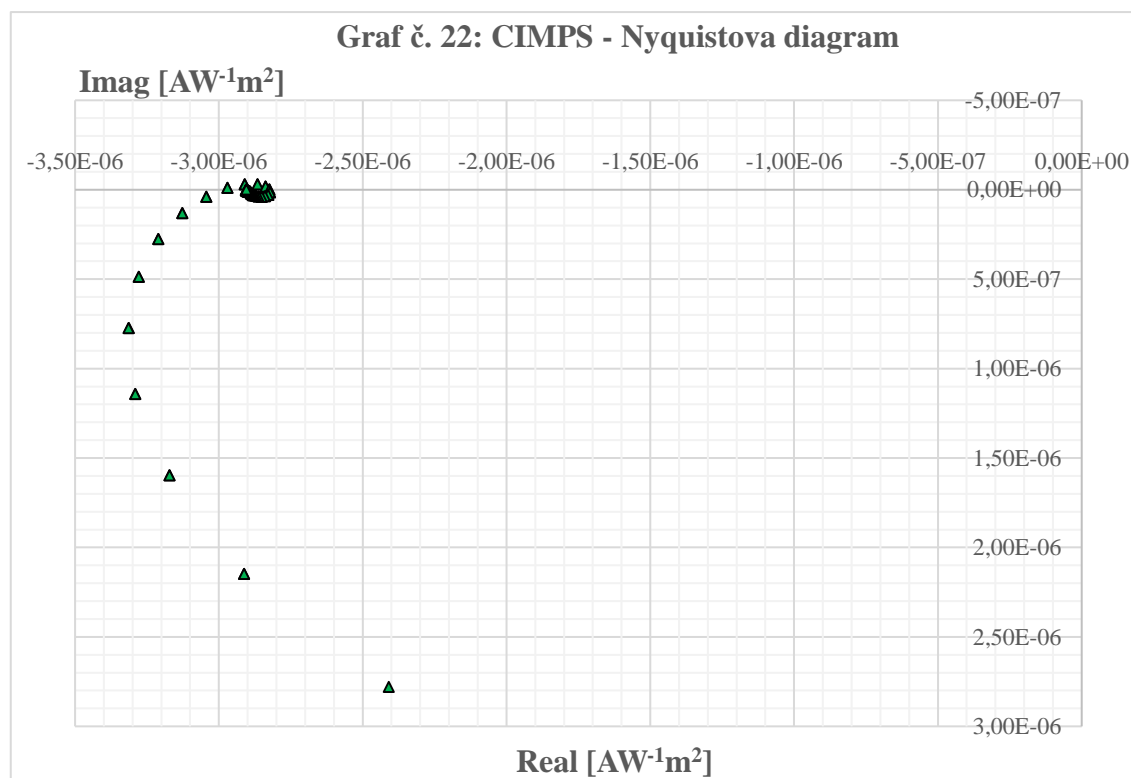
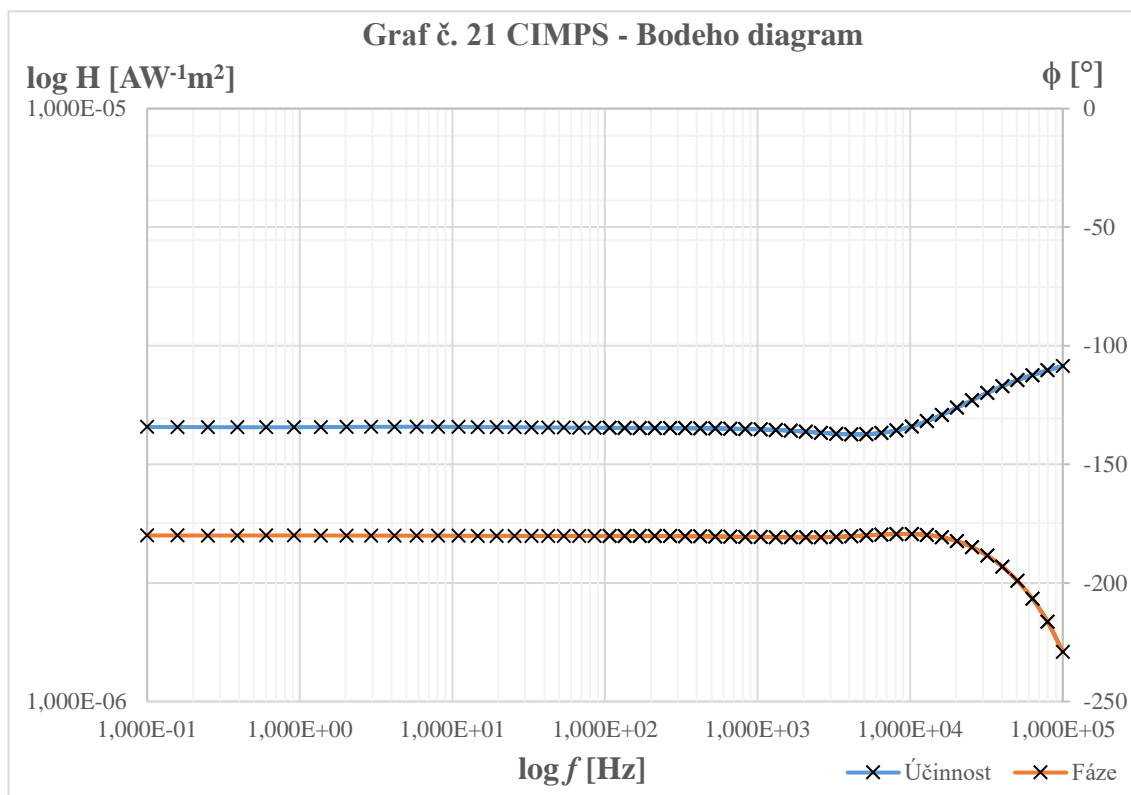
Grafům č. 17 a č. 18 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 10 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $1,427 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



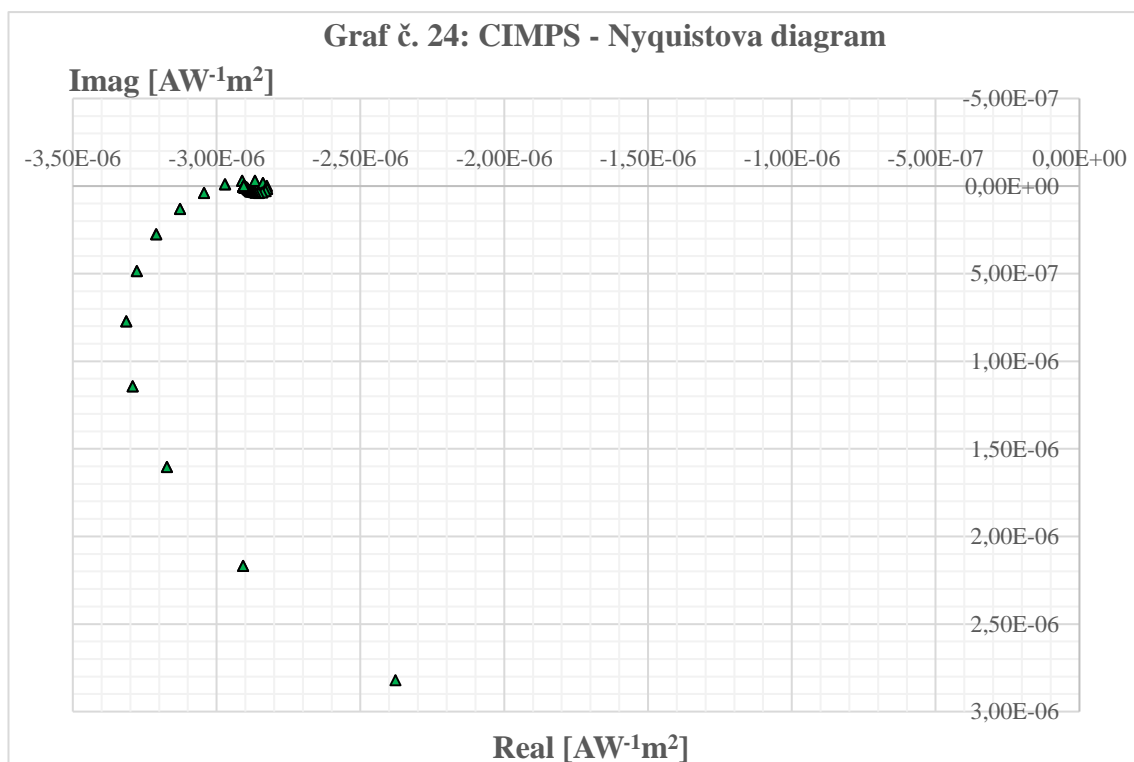
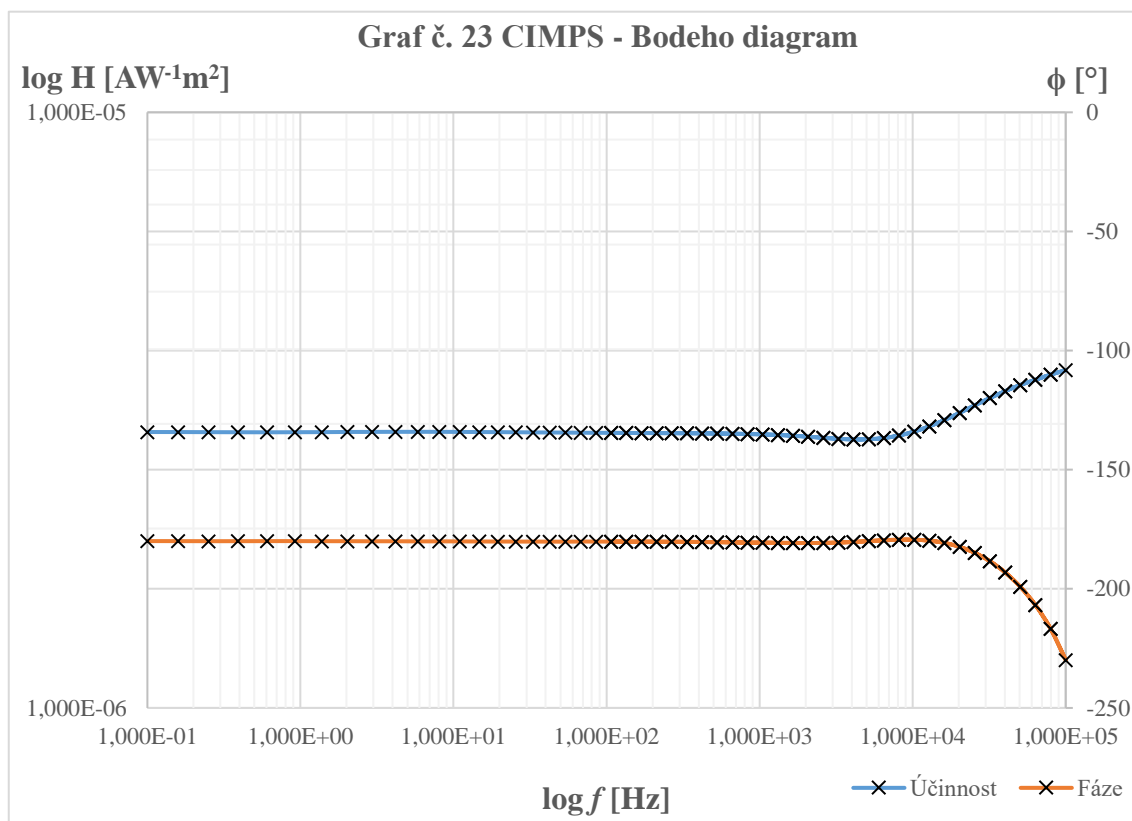
Grafům č. 19 a č. 20 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 100 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $14,265 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



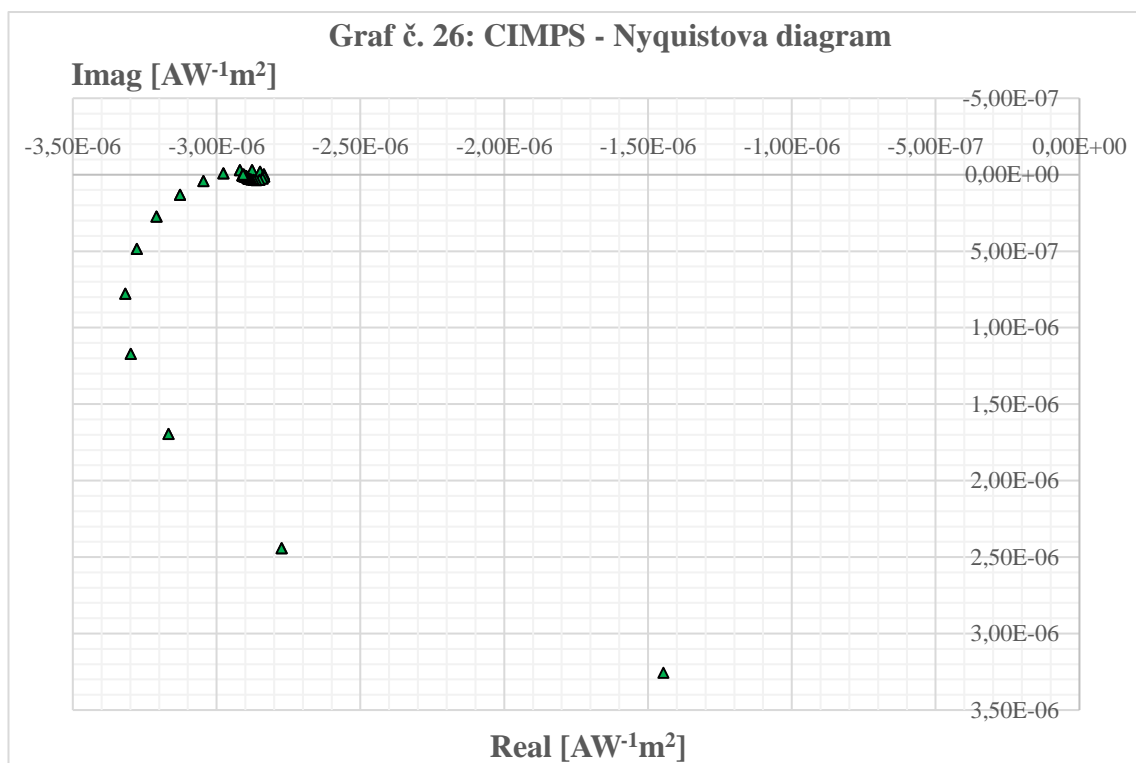
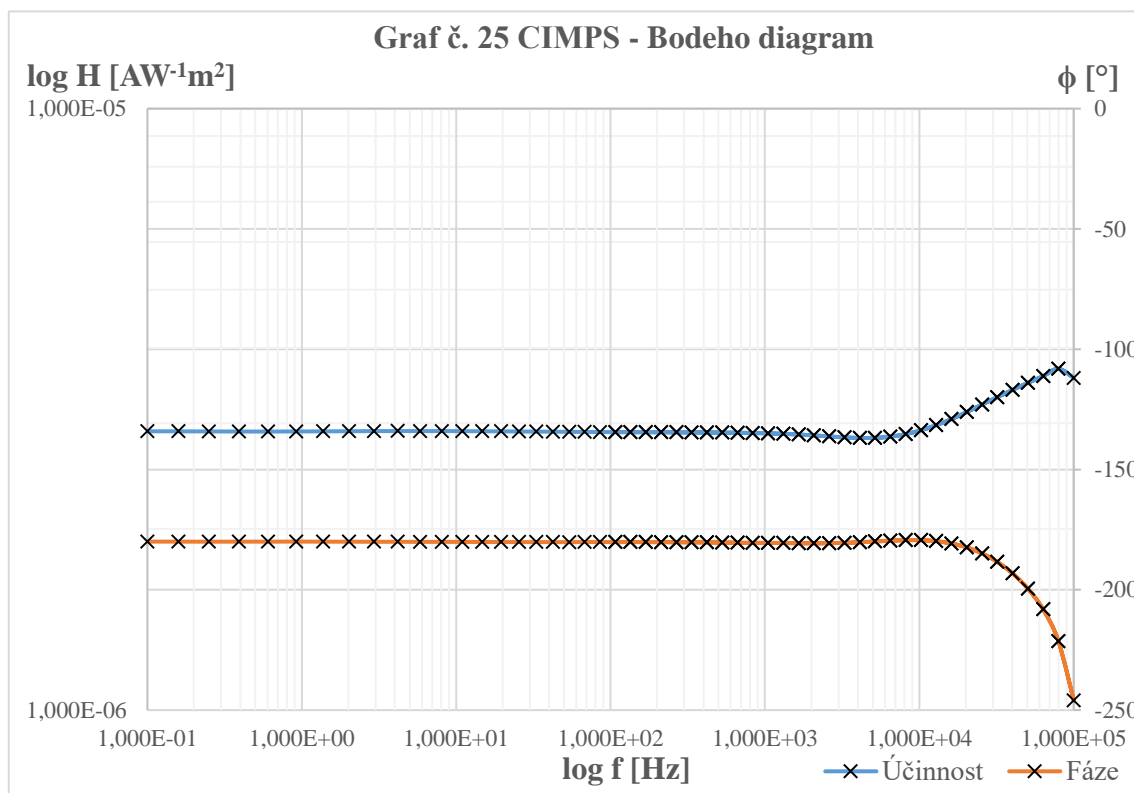
Grafům č. 21 a č. 22 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 200 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $28,531 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



Grafům č. 23 a č. 24 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 400 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $57,061 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



Grafům č. 25 a č. 26 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 1000 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $142,653 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



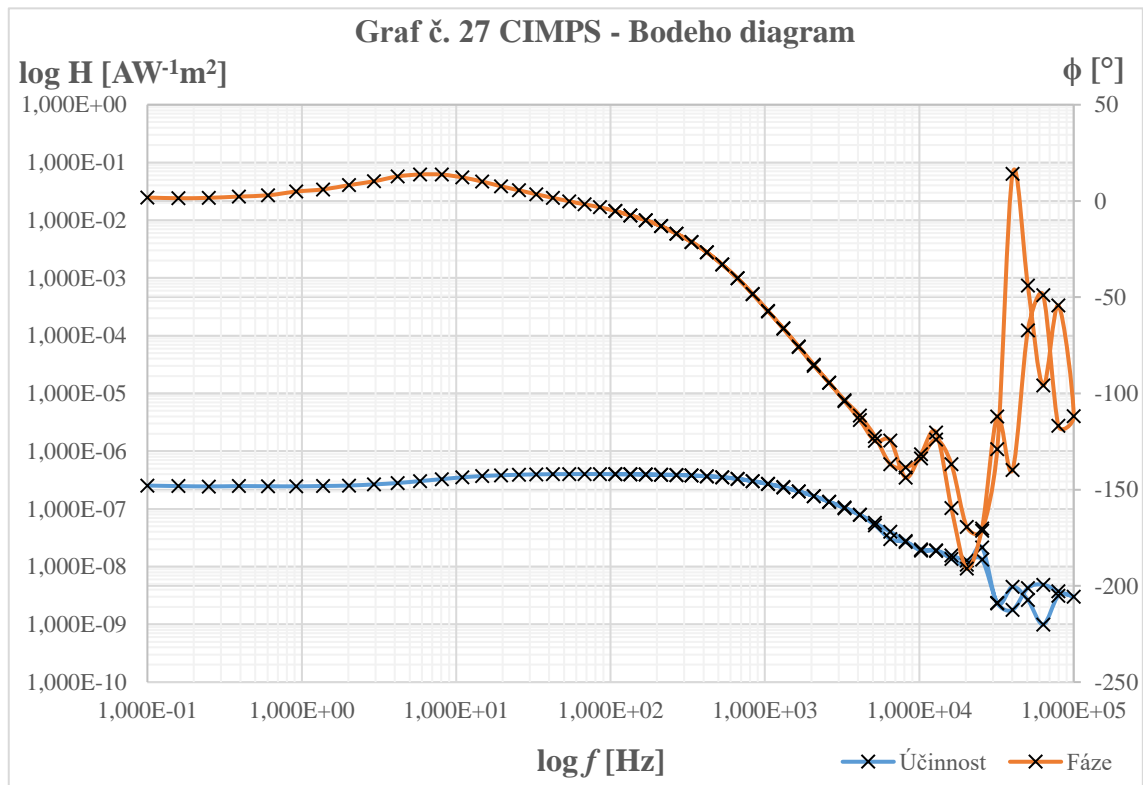
Jak lze vidět z grafů č. 17 až po graf č. 26 nevznikla žádná reakce na měnící se amplitudy intenzity světla, což může být způsobeno konstrukcí panelu a neschopností systému příliš reagovat na změny intenzity světla v tomto frekvenčním rozsahu.

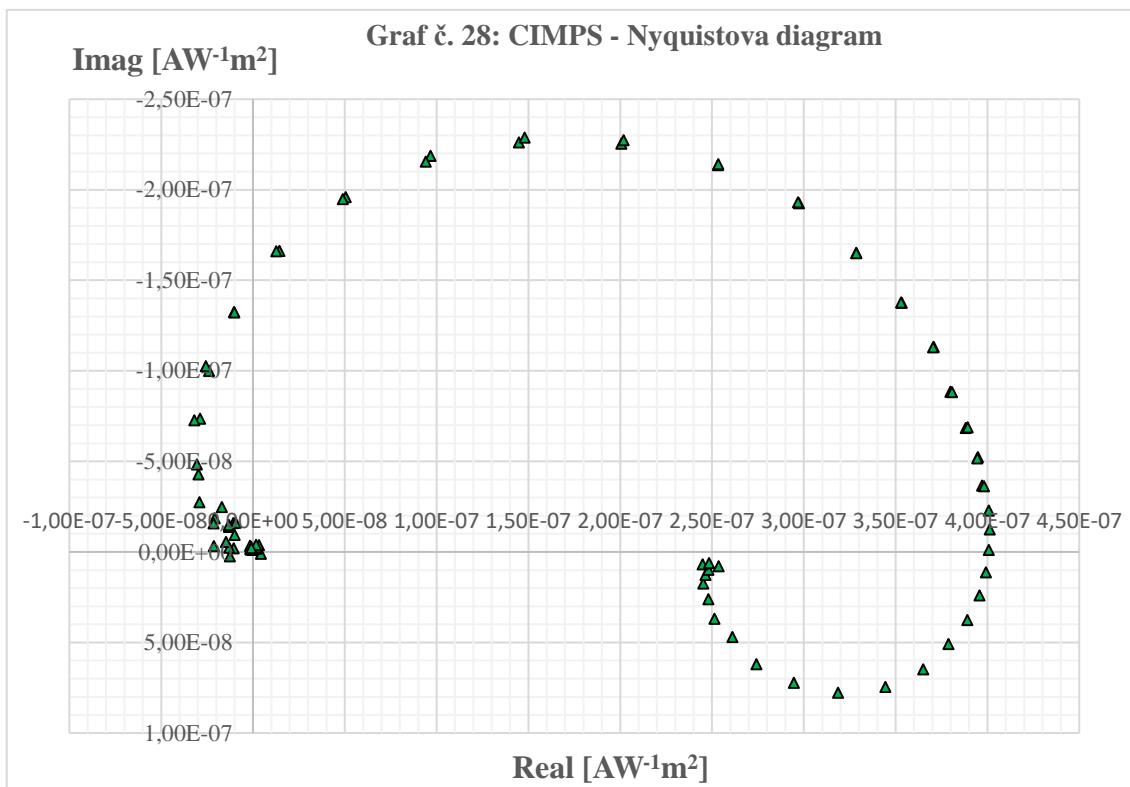
6.4 Dynamické měření obvodu s diodami

Následujícím krokem bylo měření obvodu s diodami metodami CIMPS a CIMVS pro stejné parametry.

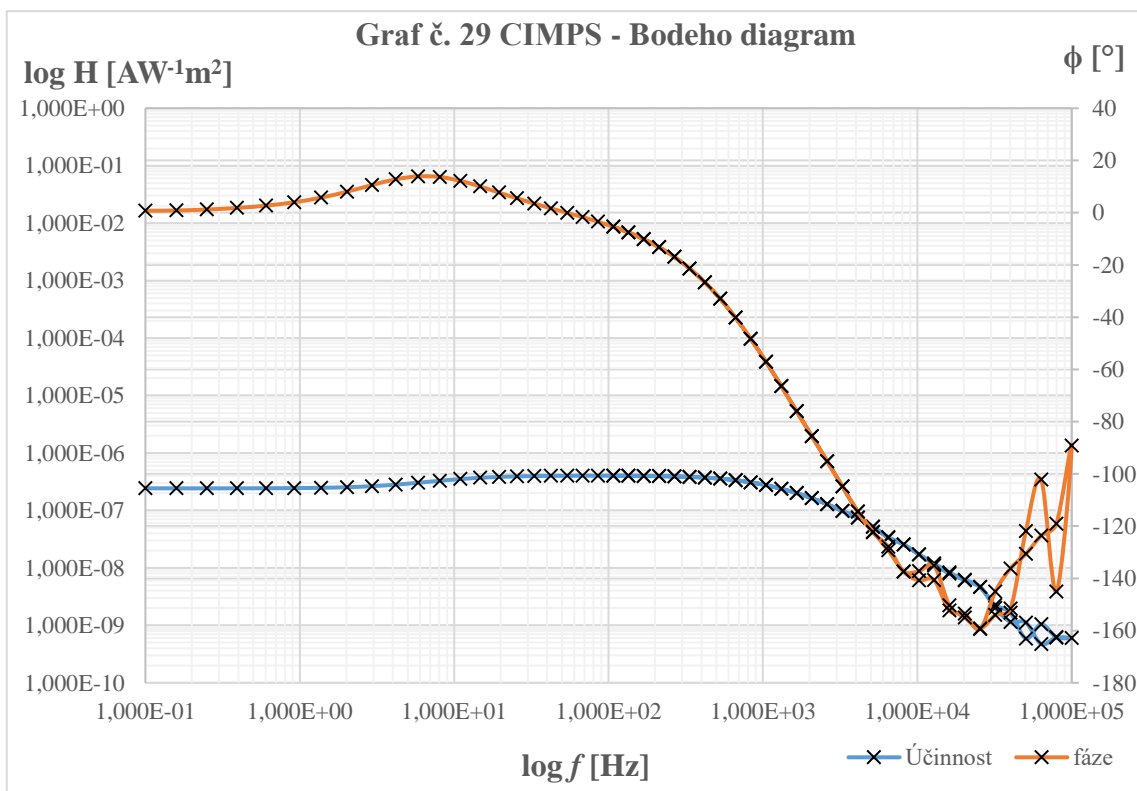
Obvod s diodami SIMPECC s/n 12505 je navržen pro ukázání simulace typického dynamického chování solárního článku. Pro optimální funkčnost tohoto systému je požadováno několik podmínek. Za prvé chemická kapacita, citlivost a dopředný odpor jsou závislé na teplotě a z tohoto důvodu je doporučována teplota 21 °C. Za druhé pro správnou činnost fotodiod mohou být využity zdroje světla jen s bílým světlem nebo jinými viditelnými oblastmi spektra (nikoliv IR nebo UV záření). [52]

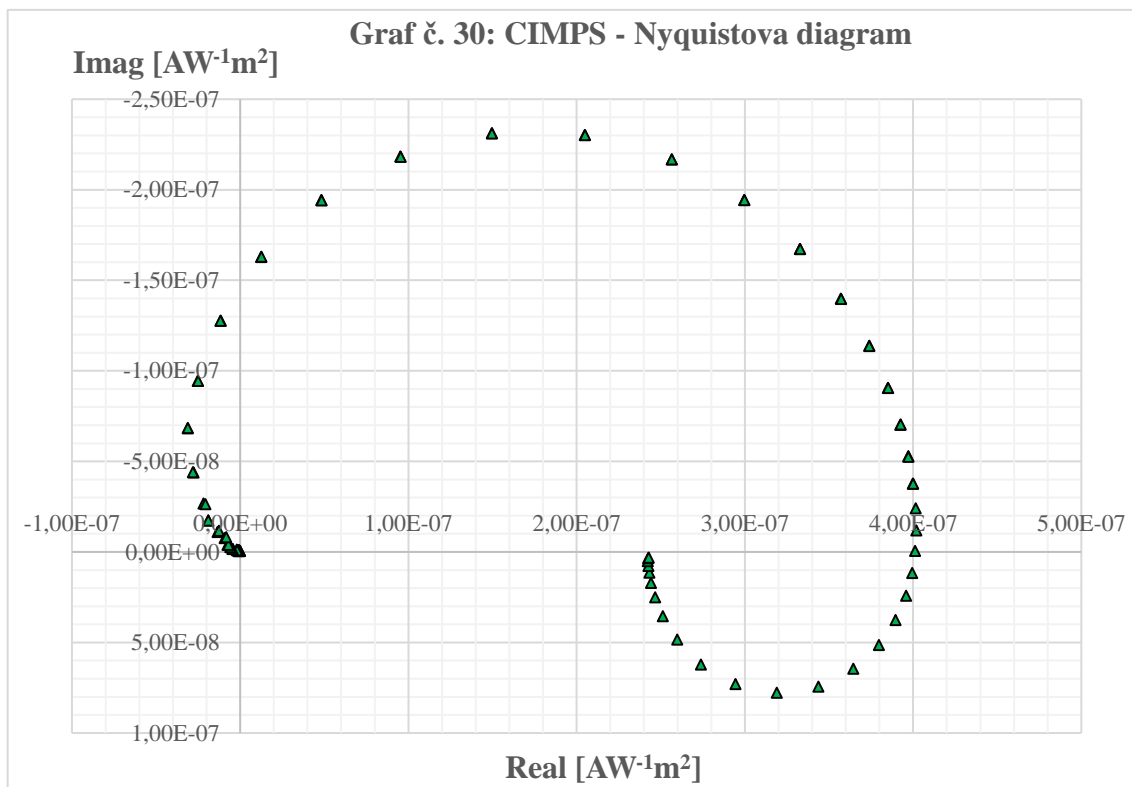
Měření metodou CIMPS. Grafům č. 27 a č. 28 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 10 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $1,427 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



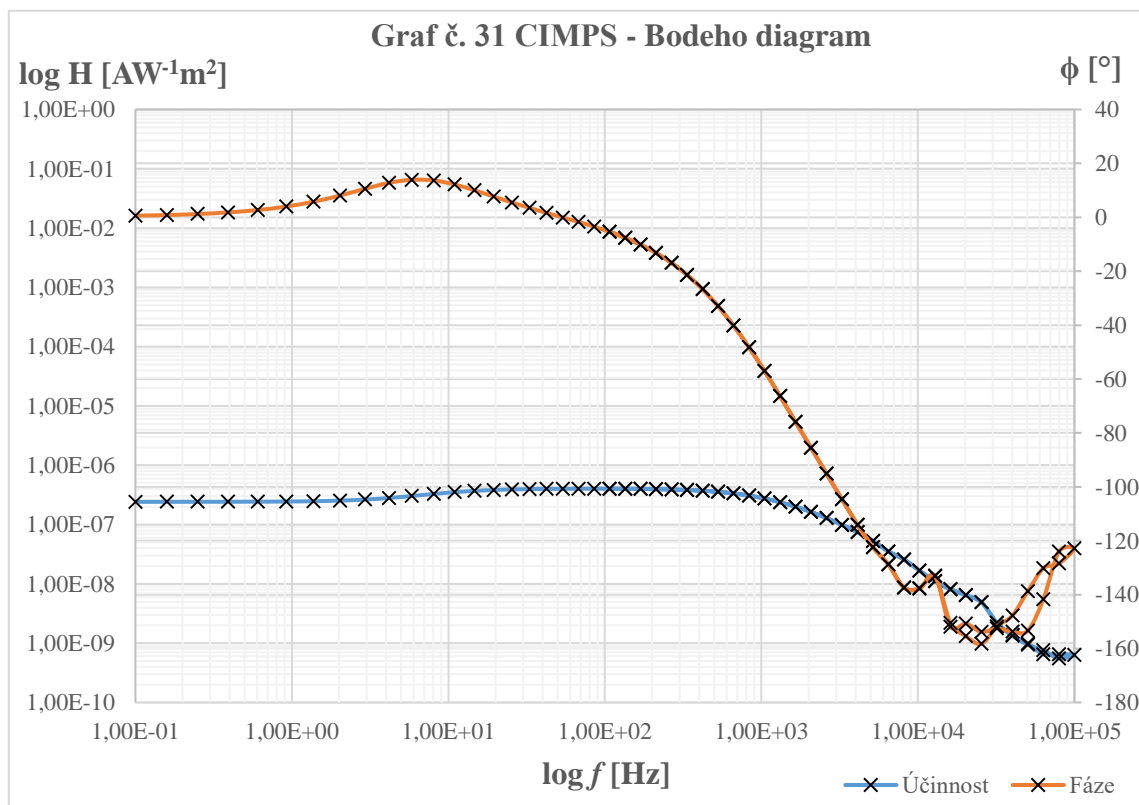


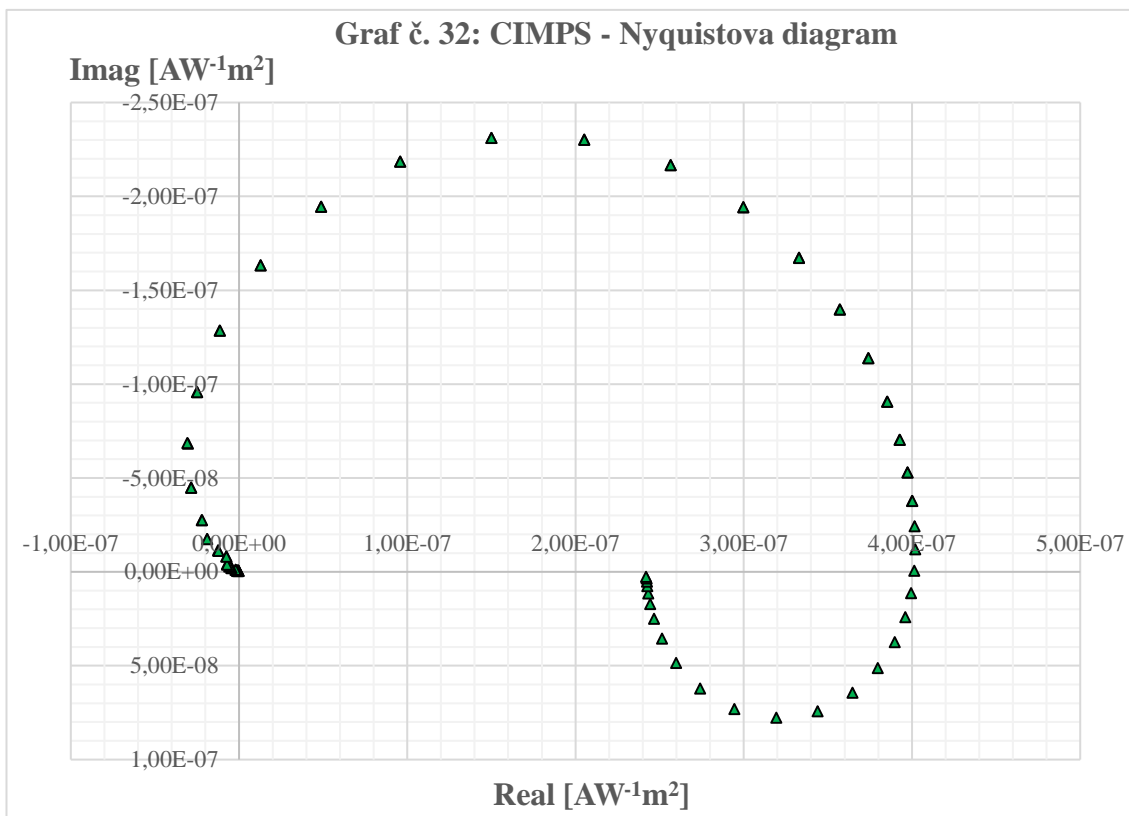
Grafům č. 29 a č. 30 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 100 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $14,265 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



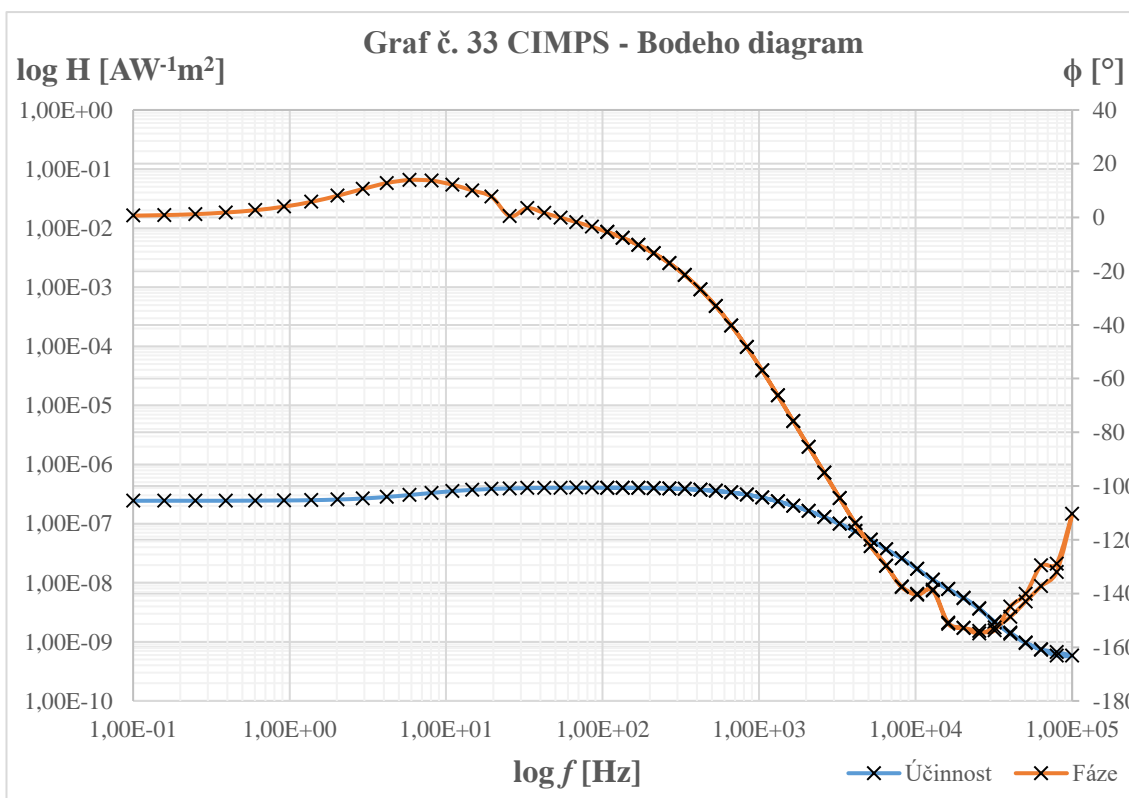


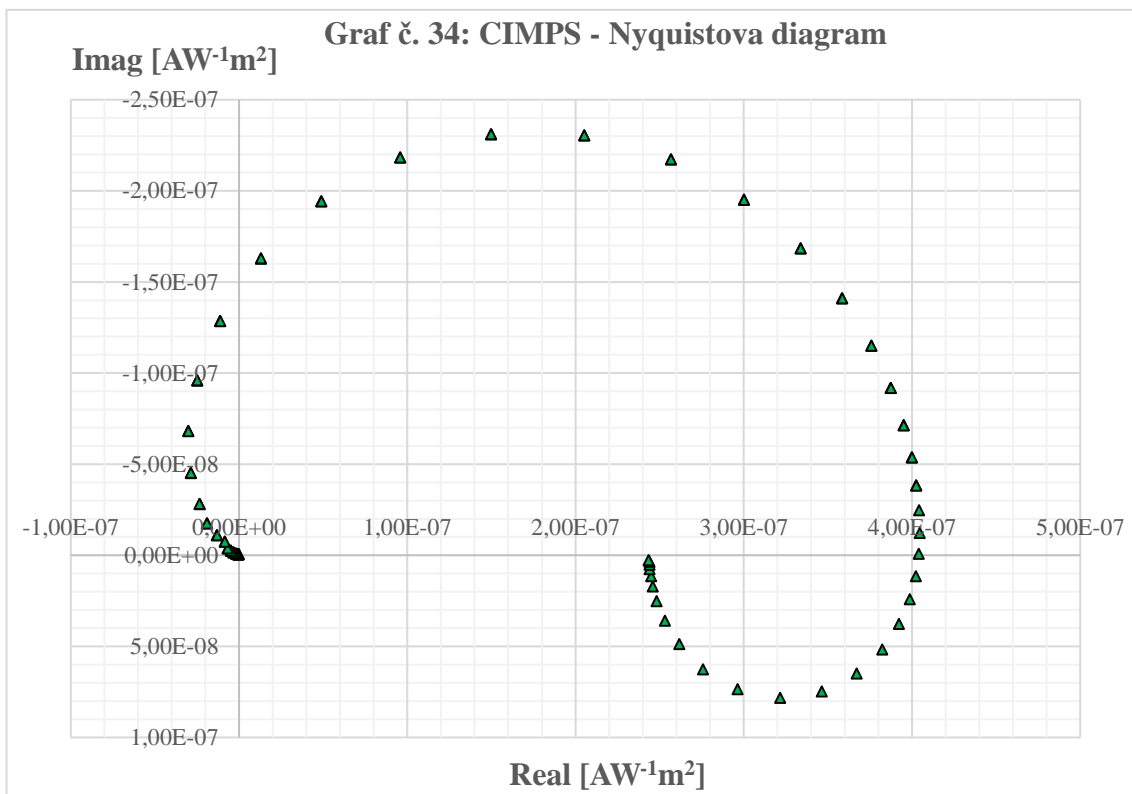
Grafům č. 31 a č. 32 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 200 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $28,531 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



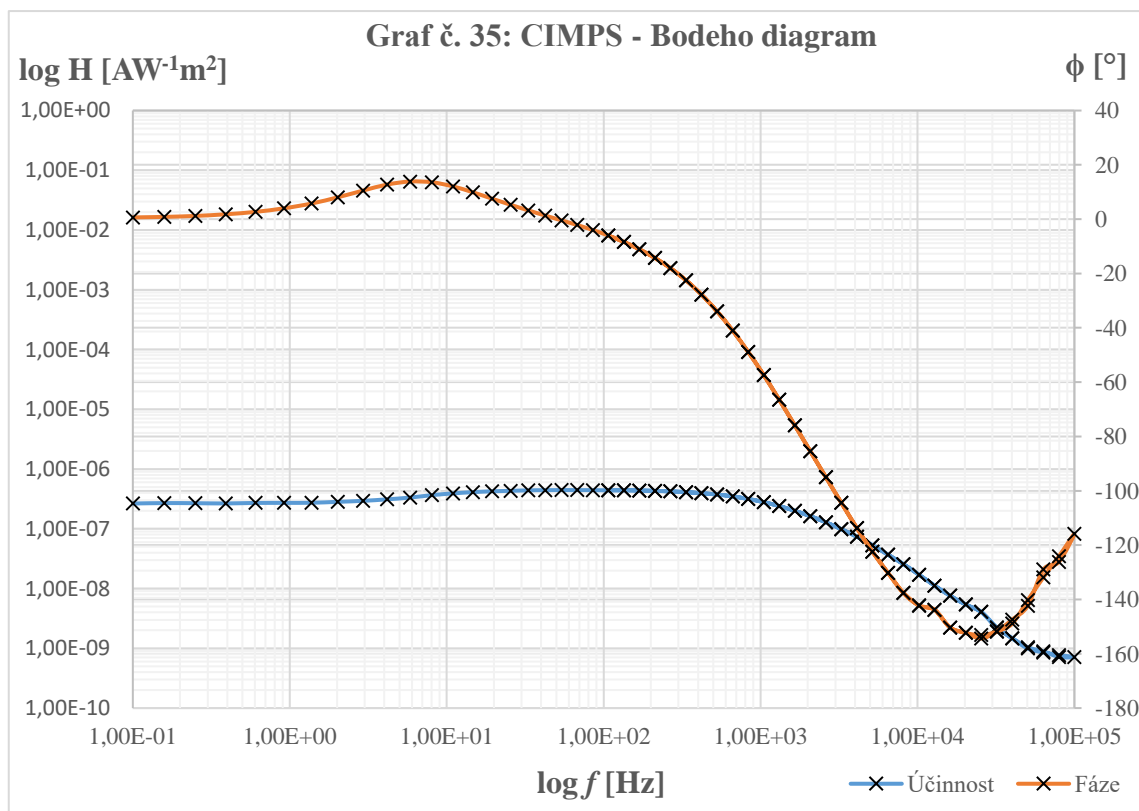


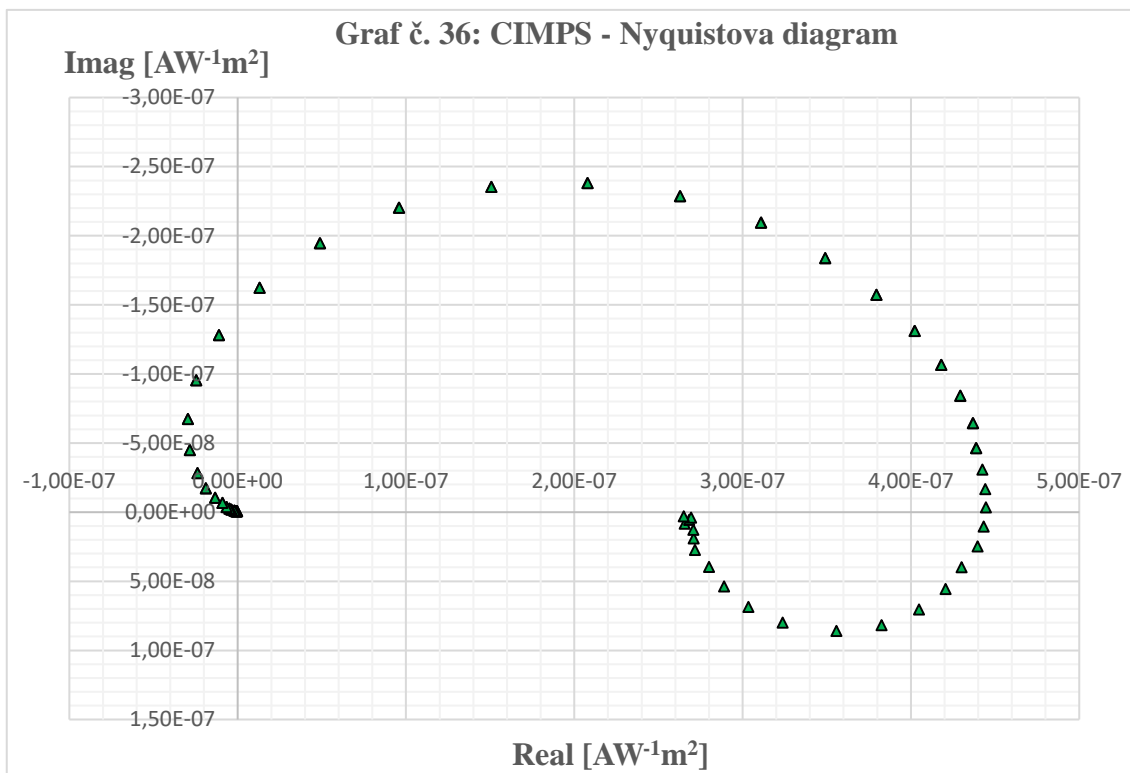
Grafům č. 33 a č. 34 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 400 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $57,061 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



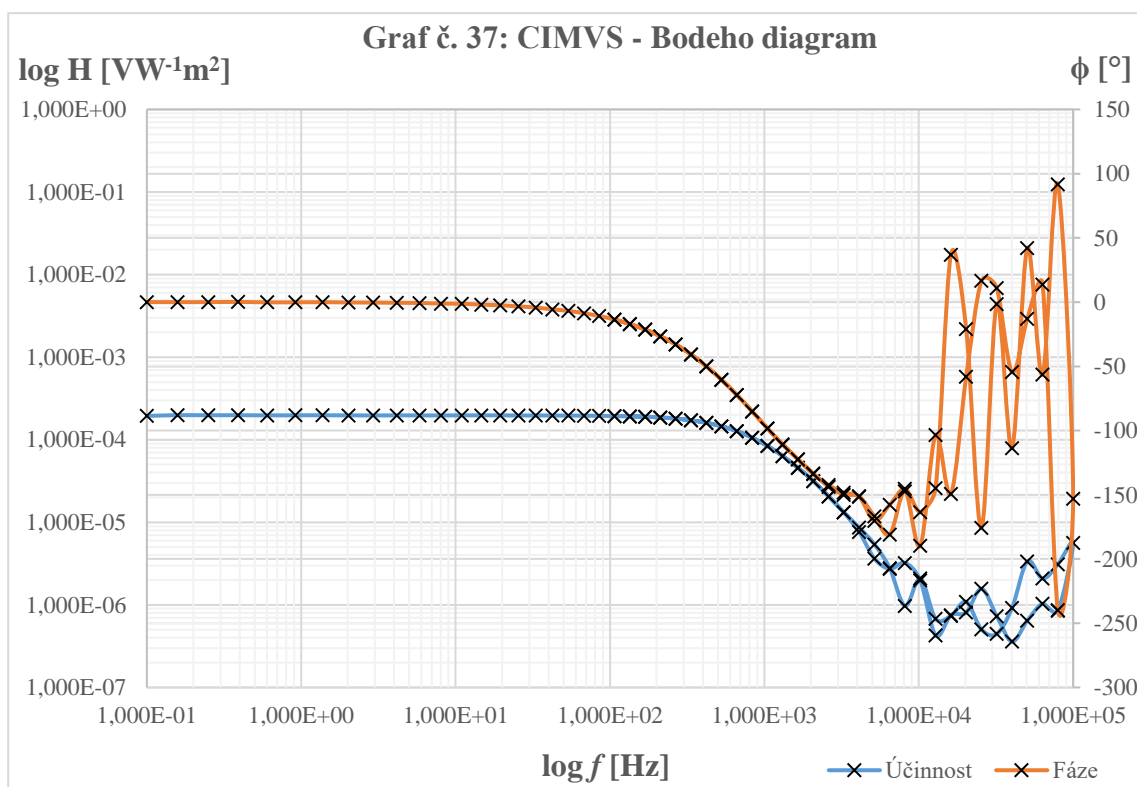


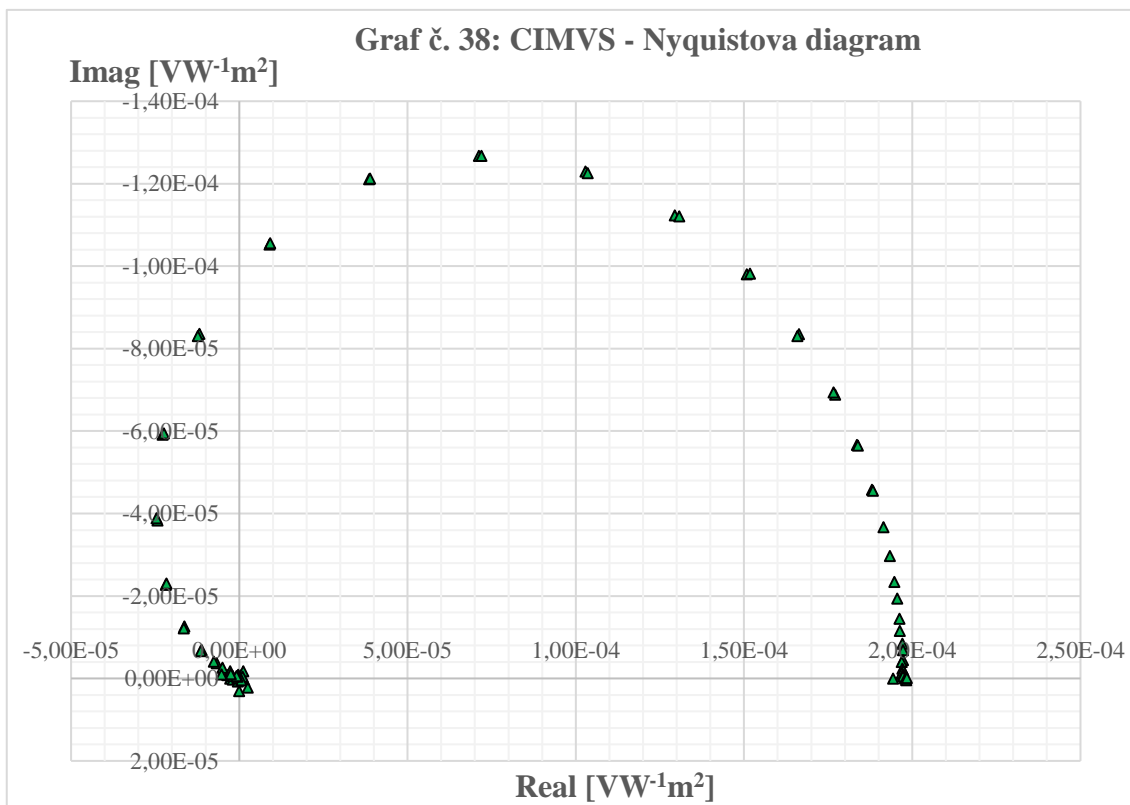
Grafům č. 35 a č. 36 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 1000 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $142,653 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



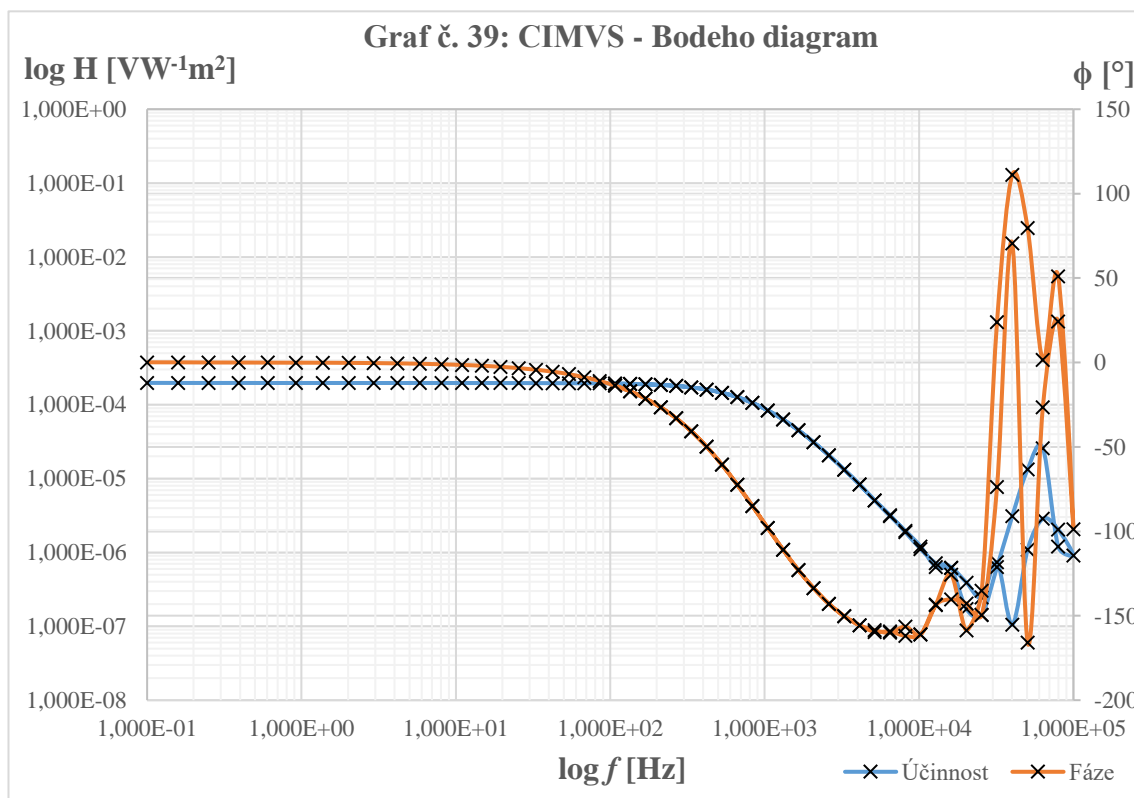


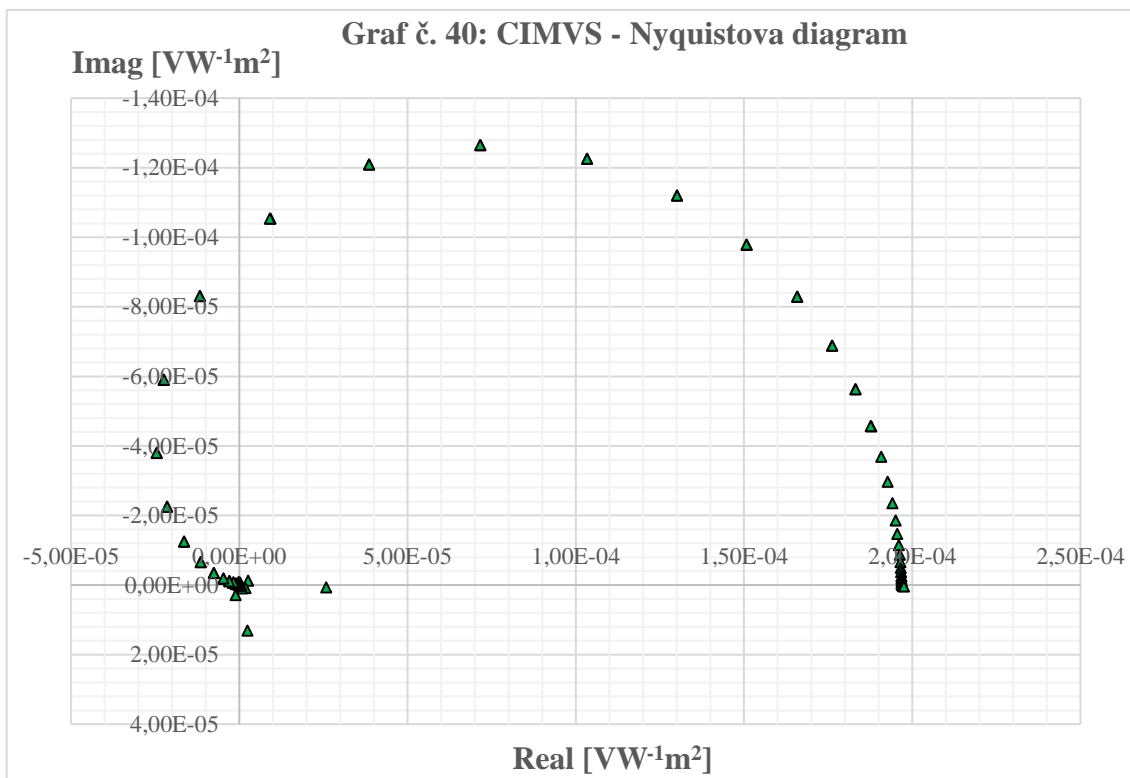
Dále následuje měření stejného článku metodou CIMVS při stejných parametrech jako v minulém kroku. Grafům č. 37 a č. 38 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 10 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $1,427 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



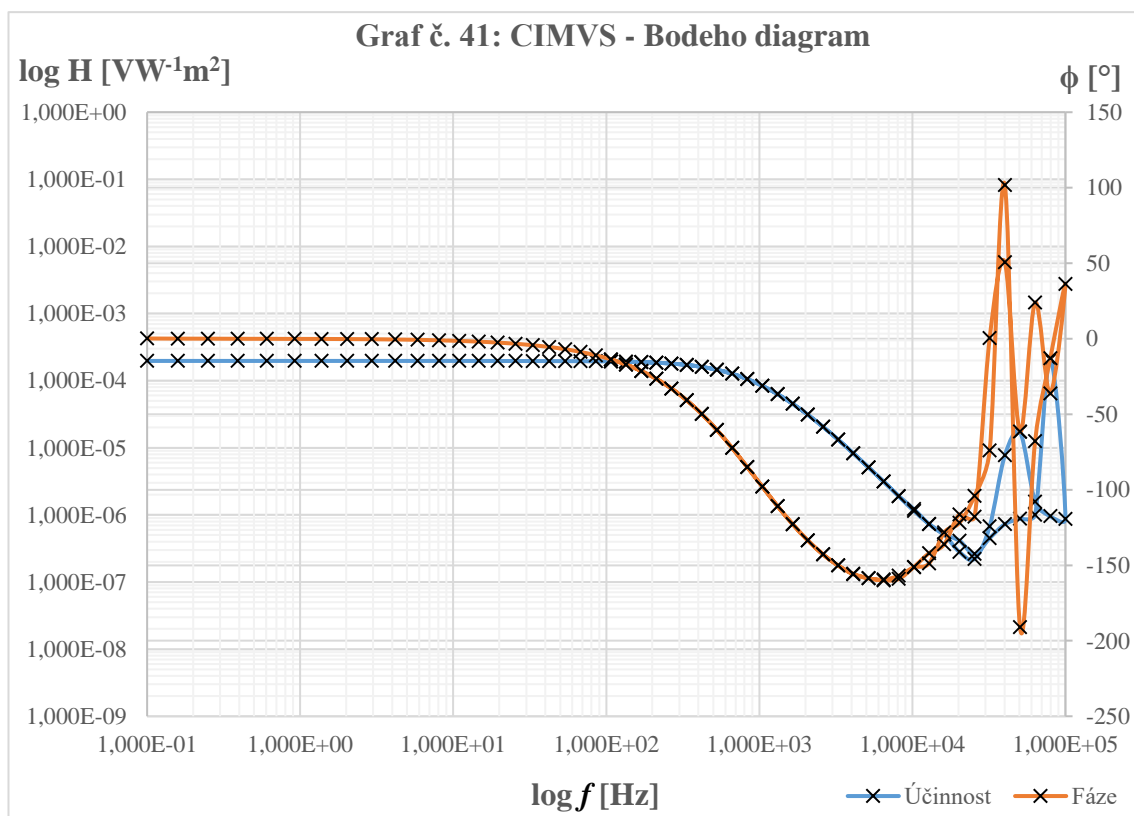


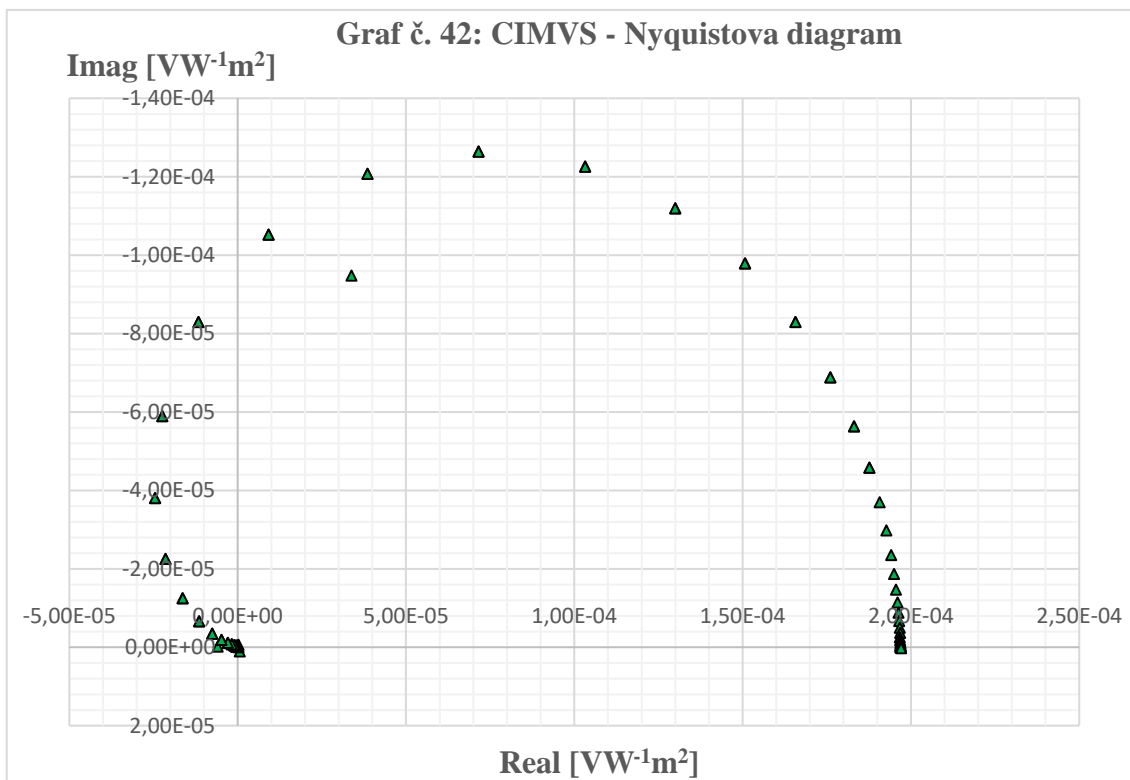
Grafům č. 39 a č. 40 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{\text{P-P}} = 100 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $14,265 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz .



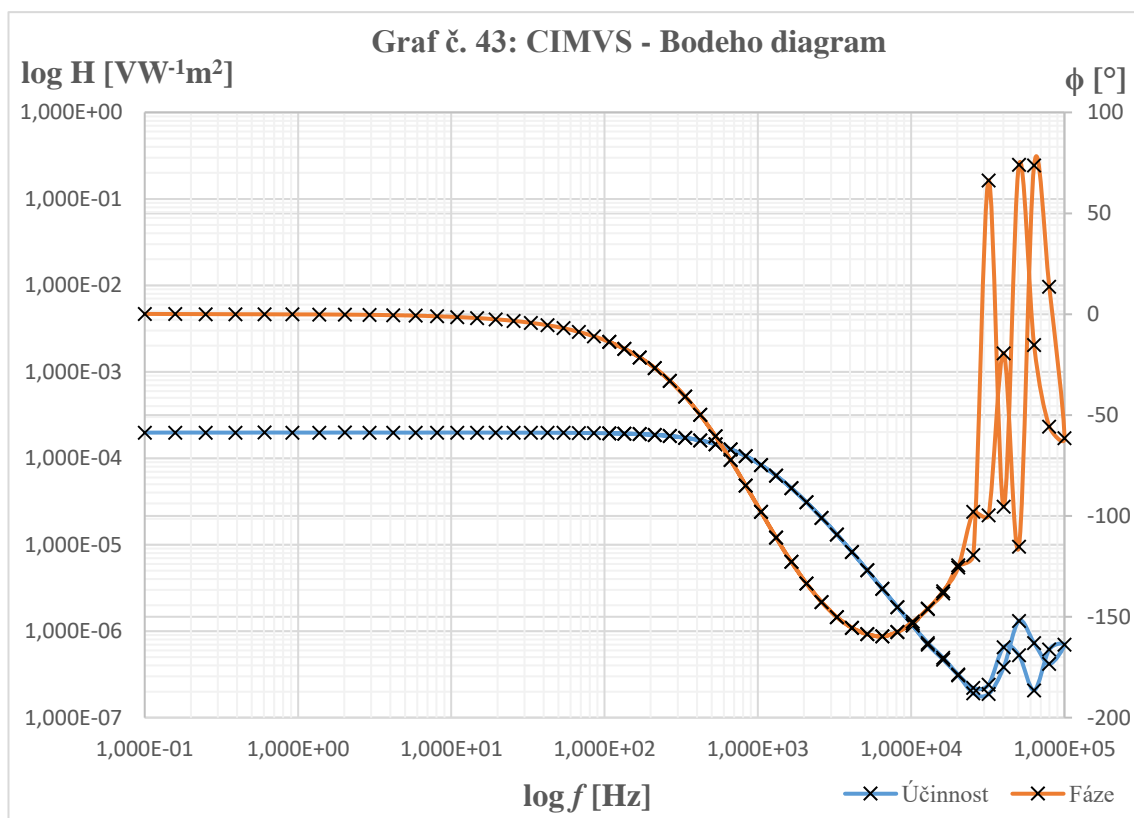


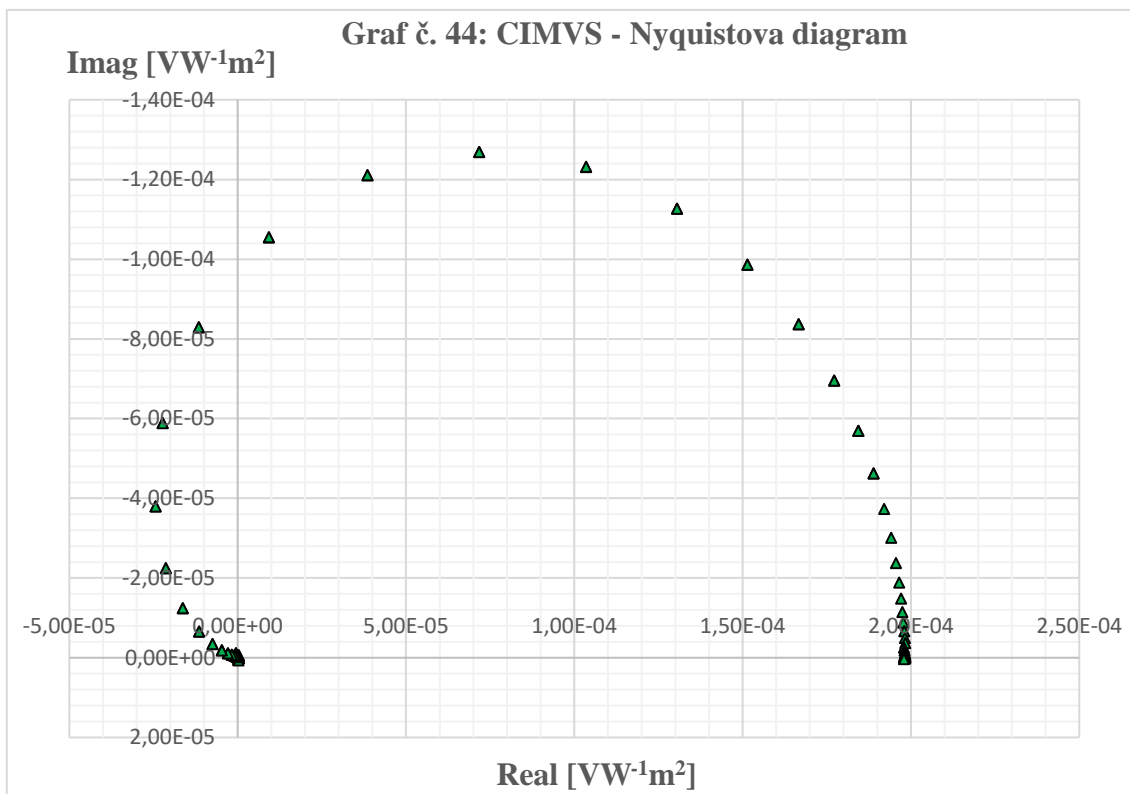
Grafům č. 41 a č. 42 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 200 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $28,531 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.



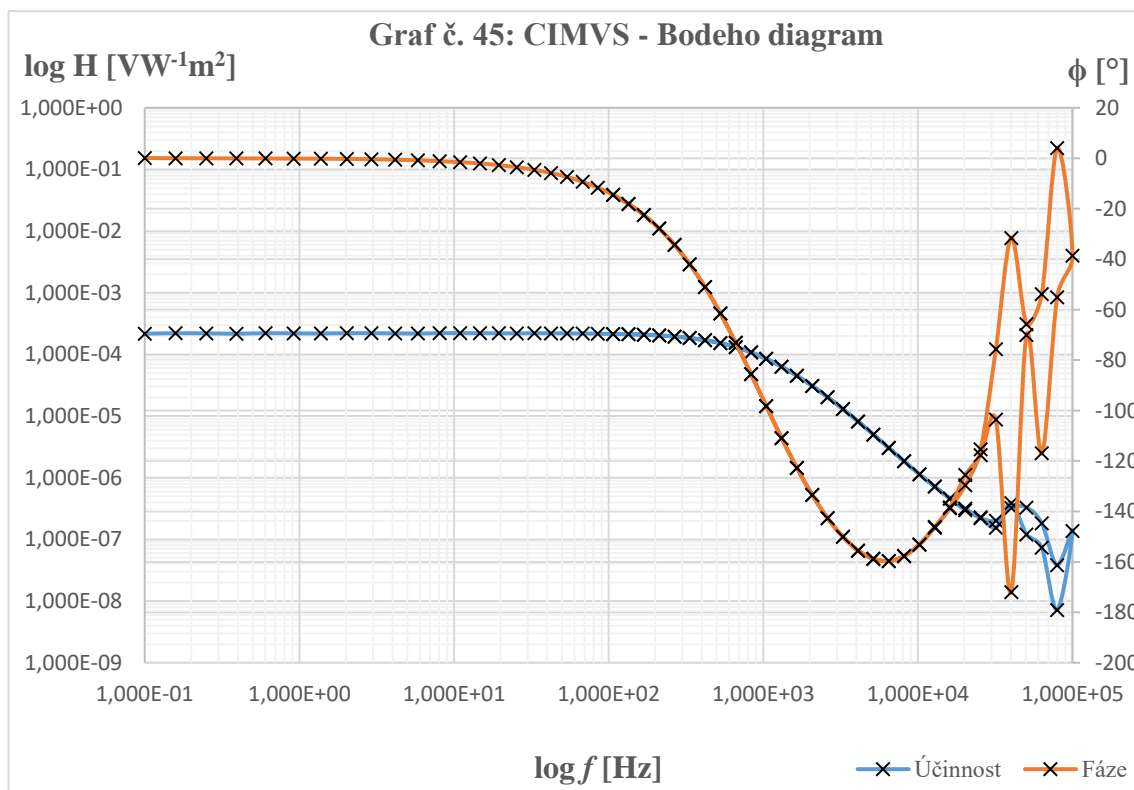


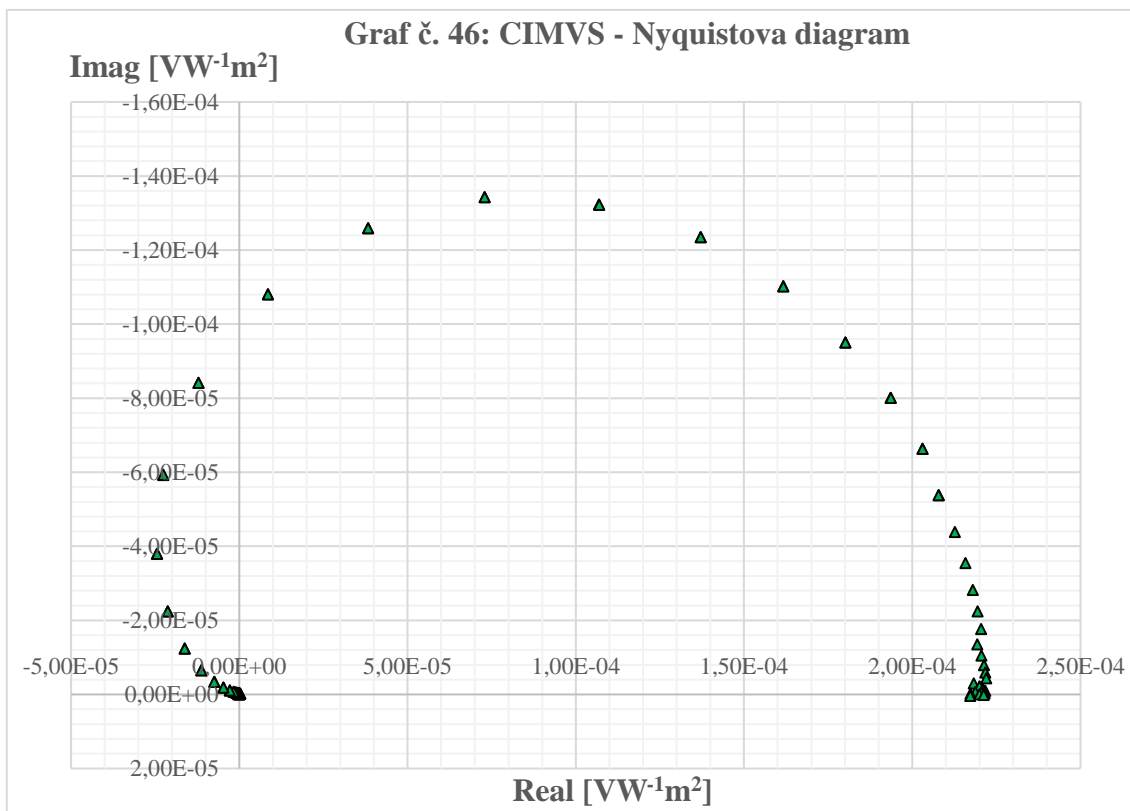
Grafům č. 43 a č. 44 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P-P} = 400 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $57,061 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.





Grafům č. 45 a č. 46 odpovídá hodnota intenzity osvětlení $E = 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, amplituda $U_{P,P} = 1000 \text{ mV}$ (která vyhovuje hodnotě intenzity osvětlení $142,653 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), rozsah frekvence od 100 mHz až 100 kHz.

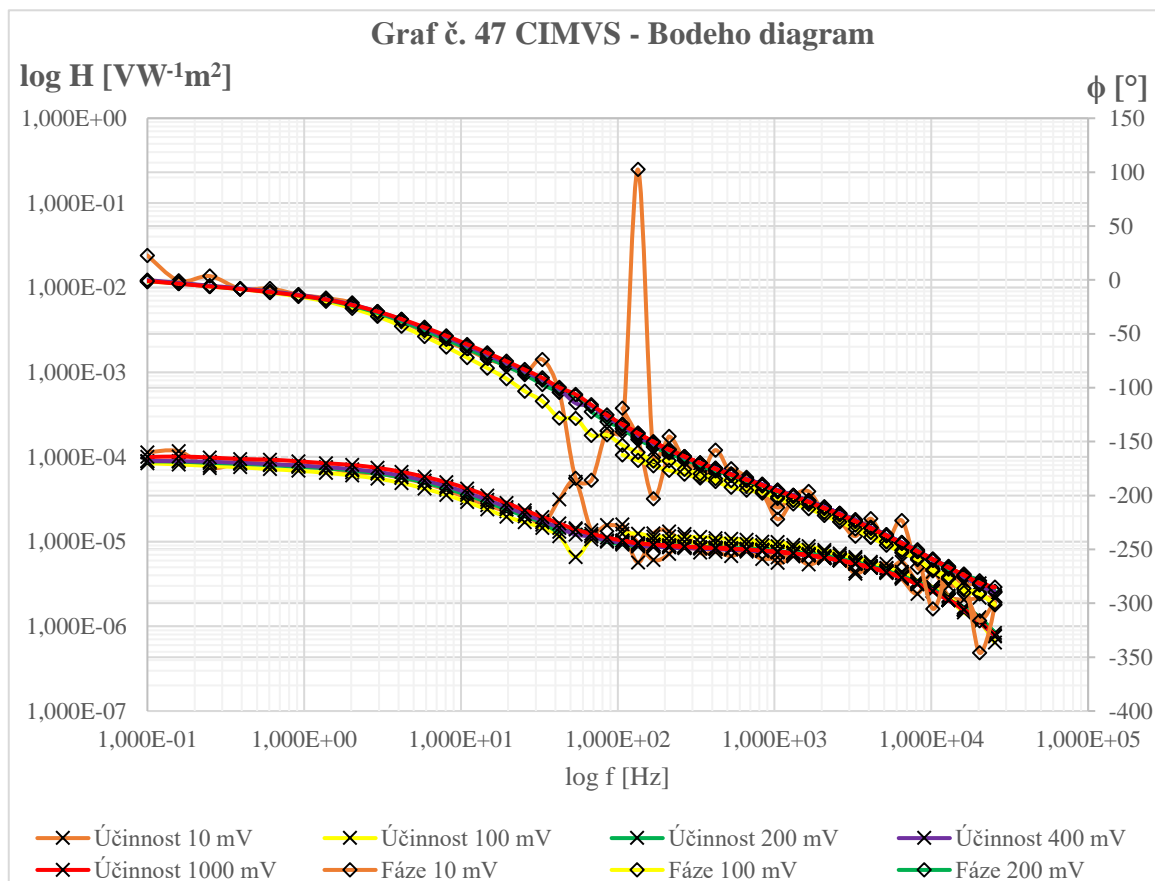




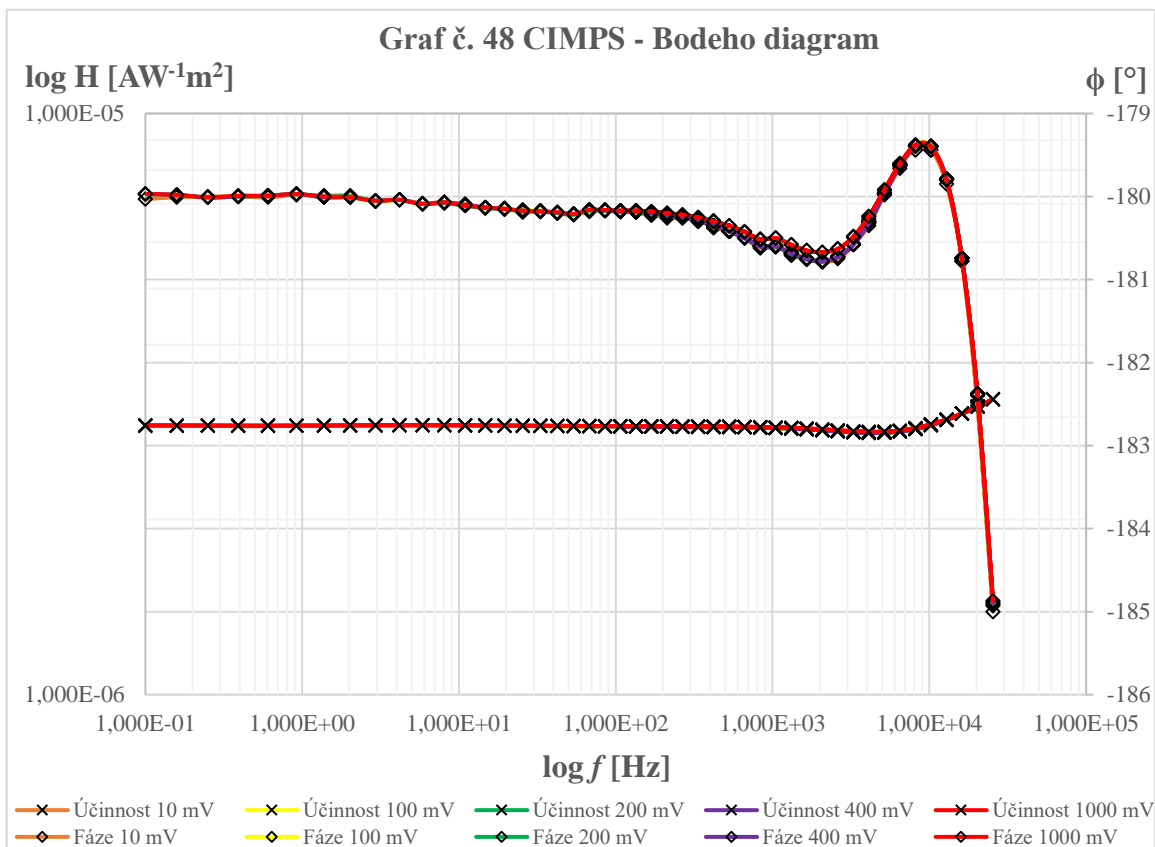
6.5 Grafy Bodeho diagramů každého změřeného článku pro rozsah amplitud od 10 mV do 1000 mV

Dále následují grafy Bodeho diagramů pro celou skupinu amplitud (10 mV až 1000 mV) každého jednotlivého článku. Tyto grafy slouží pro přehled chování účinností a fáze při změně amplitudy. Jak lze vidět pro malé hodnoty amplitudy (10 mV a 100 mV) se ukazují chyby kvůli malé odezvě. Se zvýšením kmitočtu už jsou odezvy obvodů větší a chyby se neprojevují.

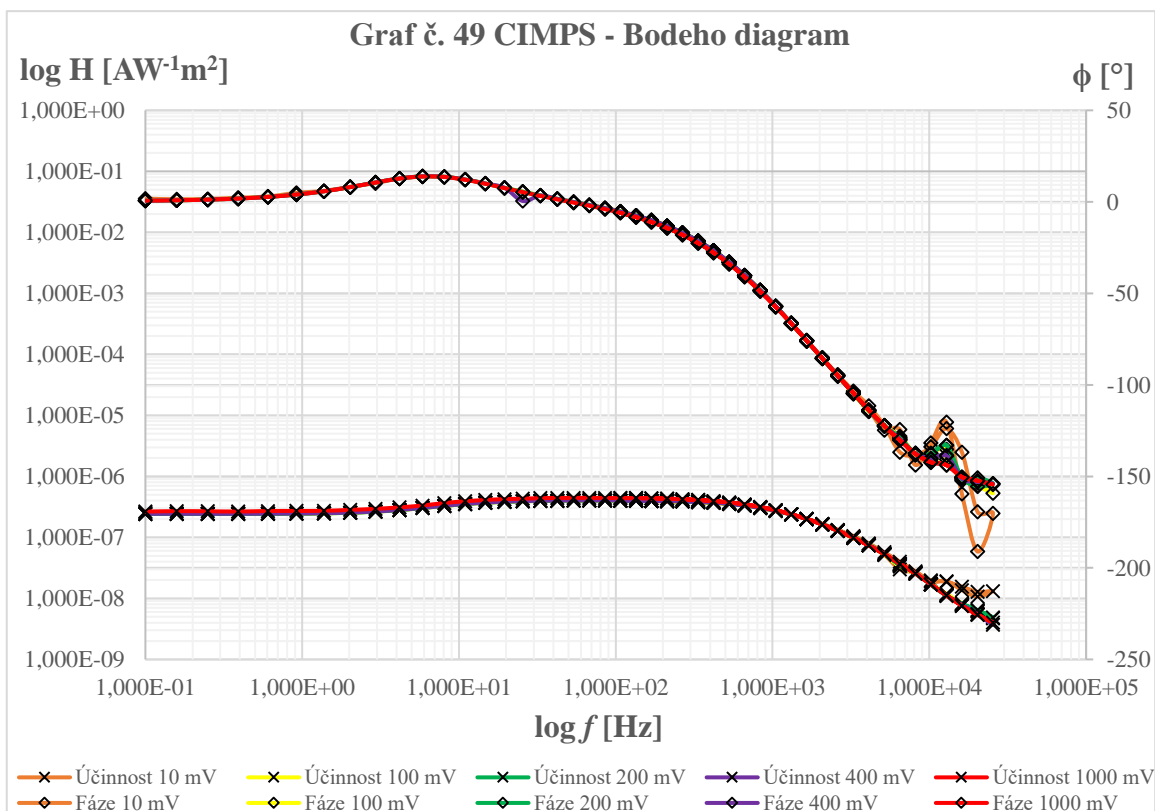
Graf č. 47 odpovídá provedenému měření na krystalu perovskitu.



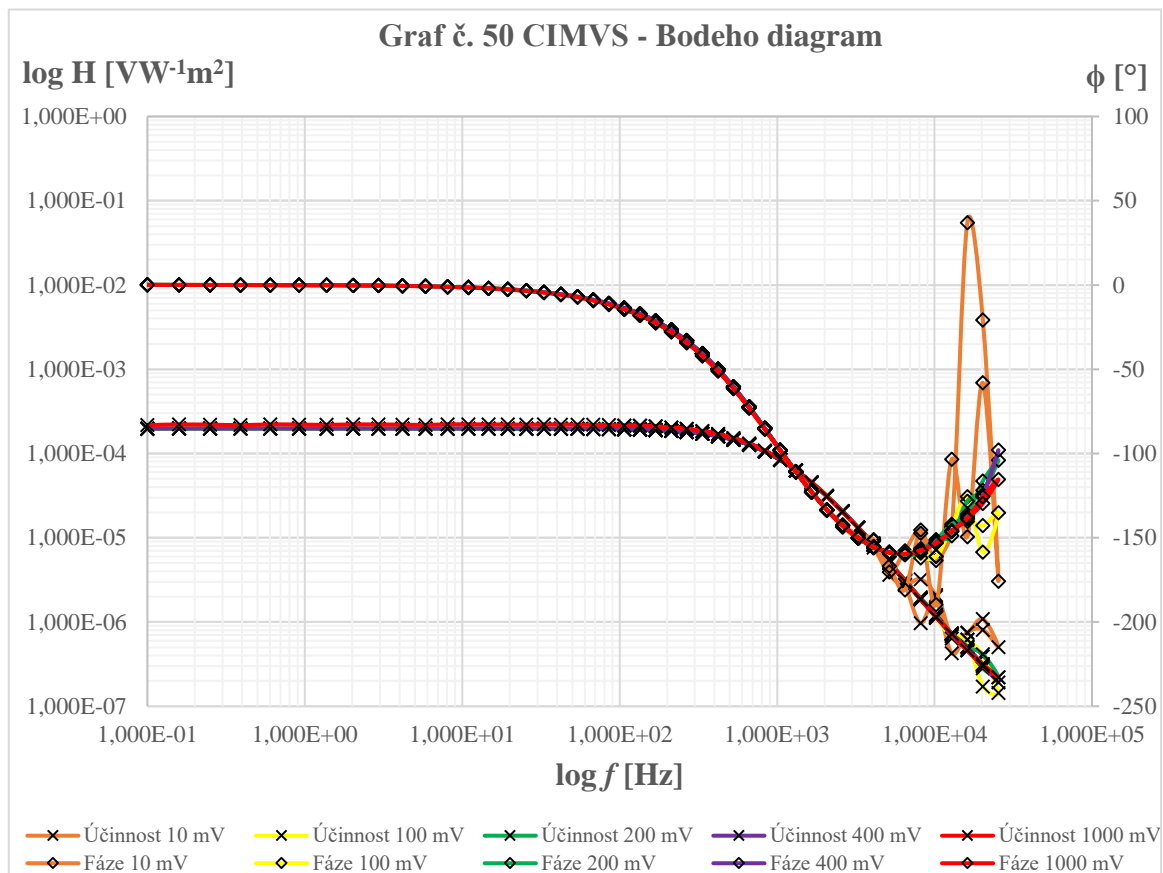
Graf č. 48 odpovídá měření na panelu sestaveného z devíti článků na bázi amorfního křemíku. Lze vidět, že skoro žádná reakce na zvýšení amplitudy není, což je způsobeno konstrukcí obvodu. Jak už bylo popsáno před začátkem měření je možné analýzu tohoto systému realizovat jenom metodou CIMPS z tohoto důvodu, že obvod je sestaven z devíti článků a jeho napětí je mnohem vyšší než zdroj Zahner ABS-1 je schopen dodat.



Graf č. 49 odpovídá měření obvodu s diodami měřeného metodou CIMPS.



Graf č. 50 odpovídá měření obvodu s diodami měřeného metodou CIMVS.



7 ZÁVĚR

V teoretické části této práce byl popsán fotovoltaický jev. Dále se zjišťovaly rozdíly mezi charakteristikami perovskitové struktury a křemíkové struktury. Následně byly porovnány vlastnosti solárního článku na bázi perovskitu a na bázi křemíku a na závěr byly popsány metodiky měření solárních článků.

V praktické části byly využity teoretické znalosti statických a dynamických metod měření a provedeny simulace těchto metod. Kvůli pandemii koronaviru nebylo možné realizovat měření fotovoltaických článků na bázi perovskitu, a proto dynamická měření byla provedena pro krystal perovskitu FAPbBr_3 dodaným Fakultou Chemickou 14.02.2020, panel sestavený z devíti amorfních článků a obvod s diodami. Všechna měření byla realizována při stejných nastavitelných podmínkách, tzn. intenzita osvětlení $E = 200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, frekvenční rozsah v intervalu od 100 mHz do 100 kHz s začátkem měření v 1 kHz (od středu nahoru a pak dolů). Každý článek byl proměřen při hodnotách amplitudy 10 mV, 100 mV, 200mV, 400 mV a 1000 mV.

V prvním případě bylo měření realizováno metodou CIMVS pro krystal perovskitu (viz graf č.7 až graf č. 16). Lze vidět, že při malých amplitudách $U_{P-P} = 10 \text{ mV}$ a $U_{P-P} = 100 \text{ mV}$ jsou velké chyby. Pro větší hodnoty amplitudy se situace zlepšila, obvod nemá takové velké chyby kvůli větší odezvě systému. Opačnou stranou je to, že velká amplituda může vyvolávat chyby nelinearity. Skoky, které lze vidět na grafech jsou důsledkem příliš vysokých kmitočtů.

Měření panelu sestaveného z devíti článků na bázi amorfního křemíku bylo realizováno metodou CIMPS (viz graf č. 17 až graf č. 26). Jak lze z grafů vidět, se zvětšením amplitudy nedošlo k větším změnám. To může být způsobeno vlastní konstrukcí obvodu a neschopností systému příliš reagovat na změny intenzity světla v tomto frekvenčním rozsahu. Jediná reakce systému byla pozorována při hodnotě amplitudy $U_{P-P} = 1000 \text{ mV}$. Napětí panelu sestaveného z devíti článků je mnohem větší než používané měřicí zařízení Zahner ABS-1 je schopno zpracovat, z tohoto důvodu měření metodou CIMVS nebylo provedeno.

Dále následuje obvod s diodami. Při provedeném měření metodou CIMPS (viz graf č. 27 až graf č. 36) lze vidět, že opět jsou skoky při malých hodnotách amplitudy, avšak při hodnotě amplitudy $U_{P-P} = 200 \text{ mV}$ se to začíná ustalovat a při dalším zvětšení amplitudy je velká odezva obvodu a nedochází k chybám. V případě s metodou CIMVS (graf č. 37 až graf č. 46) při hodnotách amplitud $U_{P-P} = 100 \text{ mV}$ a $U_{P-P} = 200 \text{ mV}$ lze vidět, že křivky účinnosti a fáze jsou skoro vedle sebe. To znovu může být způsobeno konstrukcí článku a jeho reakcí na dopadající fotonapětí.

Shrnutím této práce lze říct, že perovskitové solární články mají dobrou perspektivu ve vývoji. S každým rokem vědci neustále hledají možnosti zlepšení technologie výroby perovskitových solárních článků, například zavedením nových sloučenin do struktury článku s cílem zvětšení doby života systému, zlepšení jeho stability, a hlavně vytvoření na základě dosud objevených věcí dostupné kvalitní technologie ukládání energie pro lidstvo.

LITERATURA

- [1] *Recent advanced in hybrid halide perovskites-based solar cells*. [online]. 2016 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.sigmaaldrich.com.
- [2] FTO coated glass (Unpatterned). [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.ossila.com.
- [3] KAWASHIMA, T., EYURE, T., OKADA, K., MATSUI, H., GOTO, K., TANABE, N. *FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 164.1-3: 199-202.
- [4] RAVI, K. MISRA, AHARON, S., LAYANI, M., MAGDASSIA, S., ETGAR, L. *A mesoporous–planar hybrid architecture of methylammonium lead iodide perovskite based solar cells*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4.37: 14423-14429.
- [5] Factors affecting the stability of perovskite solar cells: a comprehensive review. [online] 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.spiedigitallibrary.org
- [6] TRESS, W., INGANÄS, O., MARINOVA, N., GRAETZEL, M., SHAIK, M. ZAKEERUDDIN, MOHAMMAD, K. NAZEERUDDIN. *The role of the hole-transport layer in perovskite solar cells-reducing recombination and increasing absorption*. In: 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). IEEE, 2014. p. 1563-1566.
- [7] ZHENG, S., WANG, G., LIU, T., LOU, L., XIAO, S., YANG, S. *Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells*. *Science China Chemistry*, 2019, 62.7: 800-809.
- [8] SINGH, M., KUMAR, R., SINGH, V., CHAND, F. *A theoretical study of perovskite material for solar cell application*. In: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2018. p. 030018.
- [9] ROOSE, B., ABATE, A., WANG, Q. *The role of charge selective contacts in perovskite solar cell stability*. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9.5: 1803140.
- [10] ROMERO, B., DEL POZO, G., ARREDONDO, B., MARTÍN-MARTÍN, D., HERNÁNDEZ-BALAGUERA E., DEL CARMEN LÓPEZ GONZÁLEZ, M. *Characterization of organic and perovskite solar cells by impedance spectroscopy*. In: Women in Renewable Energy (WiRE). International Society for Optics and Photonics, 2019. p. 110950N.
- [11] SARKER, S., SEO, H., SALEH AHAMMAD A. J., MIN KIM D. *Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: fundamentals and spreadsheet calculation*. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 2014.
- [12] PETER, L. *Studying Solar Cells with the ModuLab XM PhotoEchem Optical and Electrical Measurement System*. 2016.
- [13] Perovskites and perovskite solar cells: An introduction. [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.ossila.com.
- [14] YANG, X., WANG, H., CAI, B., YU, Z., SUN L. *Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells*. *Journal of energy chemistry*, 2018, 27.3: 650-672
- [15] ESFAHANI, M. S. *Device physics of organic and perovskite solar cells*. 2015. PhD Thesis. Iowa State University.
- [16] TONUI, P., OSENI, S. O., SHARMA, G. *Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 1025-1044.

- [17] DHARMADASA, I. M., RAHAQ, Y., ALAM, A. E. *Perovskite solar cells: short lifetime and hysteresis behaviour of current–voltage characteristics*. Journal of materials science: Materials in electronics, 2019, 1-9.
- [18] BHANDARI, K. P., ELLINGSON, R. J. *An Overview of Hybrid Organic–Inorganic Metal Halide Perovskite Solar Cells*. In: *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems*. Academic Press, 2018. p. 233-254.
- [19] Dye sensitized solar cells - a review. [online]. 2017 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.researchgate.net.
- [20] Nejpoužívanější pojmy ve fotovoltaice. [online]. 2014 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: oze.tzb-info.cz.
- [21] BENDA, V., STANĚK, K., WOLF, P. *Fotovoltaické systémy*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Investice do rozvoje vzdělávání, 2011. 60s. Učební texty k semináře.
- [22] RUSIRAWAN, D., FARKAS, I. *Identification of model parameters of the photovoltaic solar cells*. Energy Procedia, 2014, 57: 39-46.
- [23] JORDEHI, A. R. *Parameter estimation of solar photovoltaic (PV) cells: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 61: 354-371.
- [24] Typy solárních panelů: Znáte křemíkový, tenkovrstvý nebo organický? [online]. 2018 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.eon-solar.cz.
- [25] CHANDER, S., PUROHIT, A., SHARMA, A., ARVIND, NEHRA, S. P., DHAKA, M. S.. *A study on photovoltaic parameters of mono-crystalline silicon solar cell with cell temperature*. Energy Reports, 2015, 1: 104-109.
- [26] MACHÁČEK, Z., BENDA, V., BARINKA, R. *Parameters of photovoltaic cells in dependence on irradiance and temperature*. 2007.
- [27] Snímač intenzity osvětlení. [online]. 2003 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/bmms>.
- [28] Historie a perspektivy OZE – fotovoltaika, méně rozšířené technologie. [online]. 2009 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.oze.tzb-info.cz.
- [29] Fotovoltaické články a panely jako prostředek k využití solární energie. [online] 2016 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: <https://www.agrojournal.cz>.
- [30] Solární systémy a jejich využití. [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.pozorovanislunce.eu.
- [31] Princip využití solární energie. [online]. 2011 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.separaeko.cz.
- [32] Co je solární energie a jak ji doma využít? [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.eon.cz.
- [33] Vědci z FEL ČVUT v Praze se s novou technologií solárních článků přiblížili účinnosti 20 %. [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.odbornecasopisy.cz.
- [34] Jak funguje fotovoltaický neboli solární panel? [online]. 2018 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.eon-solar.cz.
- [35] Teorie fotovoltaiky. [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.isofenenergy.cz.
- [36] Becquerelové. [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.cez.cz.
- [37] CHULKIN, P., DATA, P. *Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Electrochemical Rate Constant Estimation*. JoVE (Journal of Visualized Experiments),

- 2018, 140: e56611.
- [38] SAKATA, I., HAYASHI, Y. *Open-Circuit Voltage Decay (OCVD) Measurement Applied to Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells*. Japanese journal of applied physics, 1990, 29.1A: L27.
- [39] ŤAPAJNA, M., PJENČÁK, J., VRBICKÝ, A., HARMATHA, L., KÚDELA, P. *Application Of Open Circuit Voltage Decay To The Characterization Of Epitaxial Layer*. Feedback, 2004, 9: 10.
- [40] Dye solar cells – part 2: Impedance measurements. [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.gamry.com.
- [41] SAHU, A., DIXIT, A. *Inverted structure perovskite solar cells: A theoretical study*. Current Applied Physics, 2018, 18.12: 1583-1591.
- [42] WANG, K., LIU, C., MENG, T., YI, C., GONG, X. Inverted organic photovoltaic cells. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45.10: 2937-2975.
- [43] CHEN, Y., ZHANG, L., ZHANG, Y., GAO, H., YAN, H. *Large-area perovskite solar cells—a review of recent progress and issues*. RSC advances, 2018, 8.19: 10489-10508.
- [44] DEGLER, D. *Spectroscopic insights in the gas detection mechanism of tin dioxide based gas sensors*. 2017. PhD Thesis. Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [45] DENG, J., LI, J., YANG, Z., WANG, M. *All-inorganic lead halide perovskites: a promising choice for photovoltaics and detectors*. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7.40: 12415-12440.
- [46] LIBRA, M., POULEK, V. *Fotovoltaická transformace energie*. ČASOPIS ELEKTRO, 2010, 14 - 17 s.
- [47] What are perovskite? [online]. 2019 [cit. 2019-10-11]. Dostupné z: www.perovskite-info.com.
- [48] Perovskite. [online]. 2019 [cit. 2019-28-11]. Dostupné z: www.wikipedia.org.
- [49] BOIX, Pablo P., NONOMURA, K., MATHEWS, N., MHAISALKAR, Subodh G. *Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells*. Materials today, 2014, 17.1: 16-23.
- [50] Energy of the sun. [online]. 2019 [cit. 2020-14-03]. Dostupné z: <https://hightech.plus/2018/11/09/razrobotan-metod-proizvodstva-stabilnih-perovskitov>
- [51] WEI, H., FANG, Y., MULLIGAN, P., CHUIRAZZI, W., FANG, H., WANG, C., ECKER, B., GAO, Y., LOI, M., CAO, L., HUANG, J. *Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals*. Nature photonics, 2016
- [52] SIMPECC CIMPS Dummy cell [online]. 2012 [cit. 2020-03-06]. Dostupné z: www.zahner.de.
- [53] BENDA, V., NOVÁK, Z. *OCVD Carrier Lifetime Measurements on an Inhomogeneous Diode Structure*. PROC. 23rd International conference on microelectronics, Yugoslavia, 2002

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Symbols:

η	Účinnost
P_{MAX}	Maximální výkon
P_{IN}	Výkon dopadajícího záření
U_{MAX}	Maximální napětí
I_{MAX}	Maximální proud
FF	Činitel plnění (Fill Factor)
U_{OC}	Napětí naprázdno
I_{SC}	Proud nakrátko
dT	Teplota
E_G	Šířka zakázaného pásu
Z	Impedance
f	Frekvence
τ_n	Doba životnosti elektronu

Zkratky:

PSČ	Perovskitový solární článek
PCE	Power conversion efficiency
TCO	Transparentní vodivý oxid
EMC	Electromagnetic compatibility, elektromagnetická kompatibilita.
FTO	Fluorine-doped Tin Oxid
ITO	Indium-Tin Oxid
ETL	Transportní vrstva elektronů
HTL	Transportní vrstva děr
DIS	Dielektrická impedanční spektroskopie
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
IMVS	Intenzitou modulované fotonapětí
IMPS	Intenzitou modulovaný fotoproud
OCVD	Open-circuit voltage decay
CIMPS	Controlled Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy
CIMVS	Controlled Intensity Modulated photovoltage Spectroscopy

IR	Infrared light
UV	Ultraviolet light

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1	Pásový diagram PN přechodu při osvětlení dopadajícím zářením	2
Obrázek 1.2	Struktura fotovoltaického článku.....	3
Obrázek 1.3	Zatěžovací charakteristika fotovoltaického článku.....	5
Obrázek 1.4	Struktura křemíkového fotovoltaického článku.....	6
Obrázek 2.1	Perovskit	7
Obrázek 2.2	Krystalová struktura materiálu AB X ₃	8
Obrázek 2.3	Struktura oxidu cínitého SnO ₂	8
Obrázek 3.1	Struktura perovskitového solárního článku (a) p-i-n (b) n-i-p.....	9
Obrázek 3.2	Blokový diagram inverzní struktury perovskitového solárního článku..	10
Obrázek 3.3	Přehled rovinné struktury perovskitového solárního článku	11
Obrázek 3.4	Přehled mezoporézní struktury perovskitového solárního článku	12
Obrázek 4.1	Odezva IMVS pro fotodiodu	15
Obrázek 4.2	Elektrický ekvivalent obvodu solárního článku.....	16
Obrázek 4.3	Odezva IMPS pro osvětlení přes vodivý skleněný substrát a skrz stranu elektrolytu	16
Obrázek 5.1	Zdroj ABS-1 CIMPS společnosti Zahner Ennium	18

SEZNAM TABULEK

Tabulka 5.1	Naměřené hodnoty napětí a proudu, vypočtené hodnoty výkonu	19
-------------	--	----