



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 MATERIÁLŮ PRO PEROVSKITOVÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY IMPEDANČNÍMI METODAMI

IMPEDANCE SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE SOLAR CELL MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jitka Křečková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2020



Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Jitka Křečková

ID: 173588

Ročník: 2

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace materiálů pro perovskitové solární články impedančními metodami

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou perovskitových fotovoltaických článků a s materiály pro jejich aktivní vrstvy. Seznamte se s metodami testování těchto materiálů, zaměřte se na měření pomocí impedančních a fotoimpedančních metod. Vhodnými metodami proměřte vybrané vzorky materiálů, výsledky zpracujte a vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 3.6.2020

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

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

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá problematikou perovskitových solárních článků, zejména materiálem pro jejich aktivní vrstvy. Nejprve jsou popsány elektrické a optické vlastnosti halogenidových perovskitů a dále jsou uvedeny konkrétní příklady krystalů perovskitu. Součástí diplomové práce je také popis impedančních a fotoimpedančních měřicích metod využívané pro charakterizování perovskitových solárních článků. V praktické části bylo provedeno měření elektrochemické impedanční spektroskopie na čtyřech krystalech perovskitu a pro naměřená data byl sestaven náhradní obvod. Pomocí fitování byly získány parametry jednotlivých prvků náhradního obvodu, které byly dále zpracovány a vyhodnocovány.

Klíčová slova

Perovskit, perovskitový solární článek, elektrochemická impedanční spektroskopie, náhradní obvod, fitování

Abstract

The Master's thesis deals with the topic of perovskite solar cells with the main focus on the materials used for the active layer. In the introductory part, the electrical and optical properties of halide perovskites are described and specific examples of perovskite crystals are introduced. The description of impedance and photoimpedance measurement methods used for characterization of perovskite solar cells is also included in the thesis. The measurement of electrochemical impedance spectroscopy was conducted on four perovskite crystals and equivalent circuit was formed to fit the obtained data. Parameters of the circuit elements were acquired using the fitting method and were further evaluated in experimental part of this thesis.

Keywords

Perovskite, perovskite solar cell, electrochemical impedance spectroscopy, equivalent circuit, fitting

Bibliografická citace:

KŘEČKOVÁ, Jitka. Charakterizace materiálů pro perovskitové solární články impedančními metodami [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127585>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Vítězslav Novák.

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Charakterizace materiálů pro perovskitové solární články impedančními metodami* jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího semestrální práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a 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: **3. června 2020**

.....
podpis autora

Poděkování

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

V Brně dne: **3. června 2020**

.....
podpis autora

Obsah

1.	Úvod.....	9
2.	Perovskitové solární články	11
2.1	Princip činnosti PSC	12
3.	Materiály pro aktivní vrstvu perovskitových solárních článků.....	14
3.1	Perovskit.....	14
3.2	Krystalická struktura	15
3.3	Vlastnosti halogenidových perovskitů	17
3.3.1	Elektrické vlastnosti.....	17
3.3.2	Iontová vodivost	18
3.3.3	Optické vlastnosti	19
3.4	Halogenidové perovskitové krystaly	21
4.	Metody měření fotovoltaických článků	24
4.1	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	24
4.1.1	Princip elektrochemické impedanční spektroskopie.....	24
4.1.2	Kritéria správnosti dat EIS.....	27
4.1.3	Elektrické prvky pro interpretaci dat	28
4.1.4	Všeobecně používané modely	35
4.1.5	EIS pro popis perovskitových článků	36
4.2	Metody IMPS a IMVS	40
4.2.1	IMPS	40
4.2.2	IMVS	40
5.	Praktická část	41
5.1	Popis měření.....	41
5.2	Popis měřicích přístrojů	42
5.2.1	ModuLab XM MTS	42
5.2.2	Měřicí sestava Zahner PP221 a IM6.....	43
5.3	Výsledky měření	44
5.3.1	Krystal MAPbCl ₃	44
5.3.2	Krystaly FAPbBr ₃	54
5.3.2.1	Krystal FAPbBr ₃	60

5.3.2.2	Krystal FAPbBr ₃ _new	66
5.3.3	Krystal MAPbBr ₃	72
6.	Závěr	76
	Seznam symbolů a zkratek.....	82
	Seznam obrázků.....	84
	Seznam grafů	87
	Seznam tabulek	89

1. ÚVOD

Zatímco s rostoucí populací roste i celosvětová roční spotřeba energie, zásoby fosilních paliv ubývají, tudíž je snaha nahradit tyto konvenční zdroje energie za nové, a pokud možno ekologické a obnovitelné. Mezi takové zdroje bezesporu řadíme i energii ze Slunce, která na Zemi dopadá ve formě elektromagnetického záření v takovém množství, že několikrát přesahuje roční spotřebu energie celosvětově. Znamá technologie pro získávání energie ze Slunce jsou fotovoltaické, nebo též solární články, které pomocí fotoelektrického efektu umožňují přímou přeměnu sluneční energie na energii elektrickou.

V současné době se v praxi nejvíce využívají fotovoltaické články tzv. první generace, kam řadíme křemíkové články vytvořené technologií tlustých vrstev, které se dále dělí na polykrystalické a monokrystalické. Výhodou článků první generace je jejich dobrá účinnost, která dosahuje 20%, a stabilita výkonu. Nevýhodou ovšem je náročná výroba velmi čistého křemíku, což se odráží na ceně solárních článků.

Právě snaha o snížení množství požadovaného křemíku, a tím i ceny je charakteristická pro druhou generaci fotovoltaických článků, která pro výrobu článků využívá technologii tenkých vrstev. Kromě solárních článků z amorfního křemíku jsou komerčně dostupné například i články CIGS (copper indium gallium diselenide) a CdTe (Cadmium Telluride). Pro zmiňované články je charakteristická nižší účinnost, než které dosahují články první generace. Nicméně mezi výhody, kromě nižší výrobní ceny, patří i nižší hmotnost a vyšší ohebnost článků, což umožňuje nové možnosti použití, například jako fotovoltaická fólie.

Do třetí generace solárních článků řadíme řadu nových technologií, které se zkoumají za účelem zlepšit účinnost a zároveň udržet nízkou výrobní cenu, která je charakteristická pro články druhé generace. Patří sem například tandemové články, články využívající kvantové tečky, organické články, články na bázi organických barviv (tzv. DSSC - Dye-sensitized solar cell) a v neposlední řadě perovskitové články.

Právě zmiňované perovskitové články představují velmi slibnou technologii a výzkumu materiálů pro jejich aktivní vrstvy se věnují odborníci v celém světě. Během pár let se podařilo zvýšit účinnost perovskitových článků z jednociferných čísel až k 23 %, což společně s levnou výrobou představuje ideální vlastnosti pro nahrazení klasických křemíkových článků. K úspěšné komercializaci zmiňované technologie však brání několik skutečností, jako například toxicita použitého materiálu, rychlá degradace perovskitové vrstvy a s tím spojená nízká stabilita perovskitového solárního článku.

V této diplomové práci se tedy věnuji problematice perovskitových fotovoltaických článků, zejména popisu vlastností materiálu pro aktivní vrstvu článků – perovskitu. Součástí teoretické části je také popis impedančních a fotoimpedančních metod, které lze použít pro měření elektrochemických vlastností zmiňovaného materiálu.

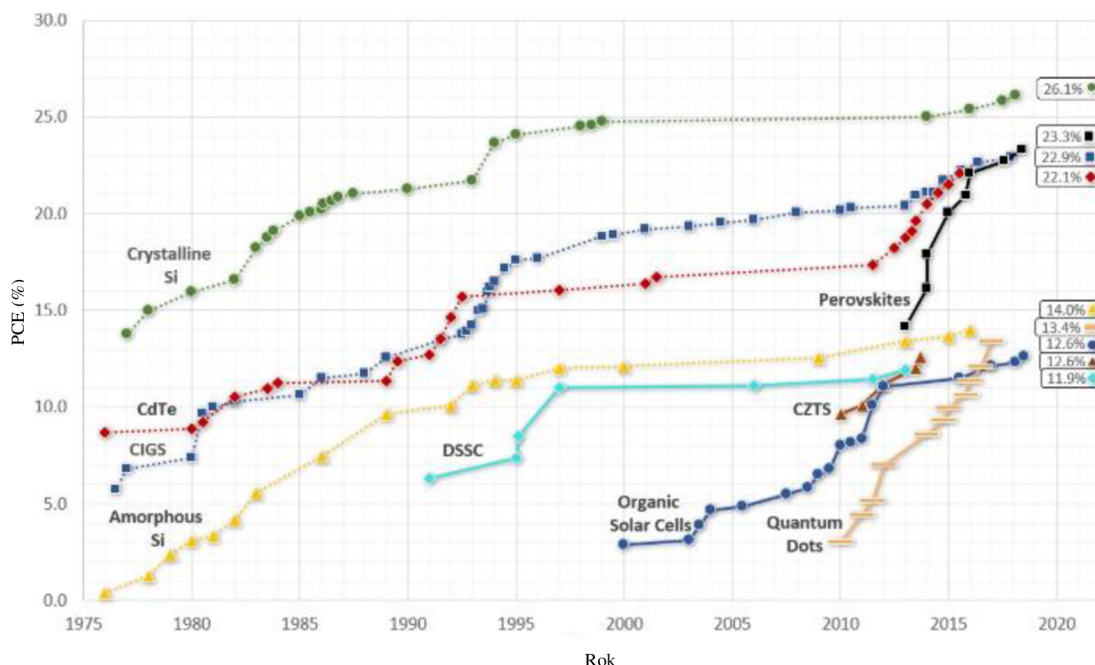
V praktické části jsou shrnuty výsledky měření metodou elektrochemické impedanční spektroskopie na vybraných krystalech perovskitu a následné zpracování a vyhodnocení výsledků.

2. PEROVSKITOVÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY

Během několika let výzkumu perovskitových solárních článků lze pozorovat velmi rychlý nárůst jejich účinnosti, z počátečních 3,8% až k 23% [4], čemuž předcházela velmi rozsáhlý výzkum, jak struktury zařízení perovskitových článků, tak vlastností perovskitu. Ze začátku se výzkum převážně věnoval zdokonalení nanášecích metod pro zajištění velmi kvalitní vrstvy perovskitu, jelikož uniformní, hustá absorpční vrstva s vysokým stupněm krystalinity byl předpoklad pro zvýšení účinnosti. [4]

Naopak v současné době se pozornost výzkumu přesunula na řešení otázky nedostatečné stability perovskitových solárních článků, zejména pomocí zkoumání chemické kompozice perovskitu. Také je mimo jiné snaha nahradit toxické olovo za jiný prvek, vyrobit větší články a nebo také zcela anorganické perovskitové články.

Obr. 2-1 porovnává vývoj účinností pevných perovskitových solárních článků s ostatními technologiemi, jak s články, které se v současné době vyvíjí jako např. DCCS, nebo organické články, tak s běžně dostupnými křemíkovými články.



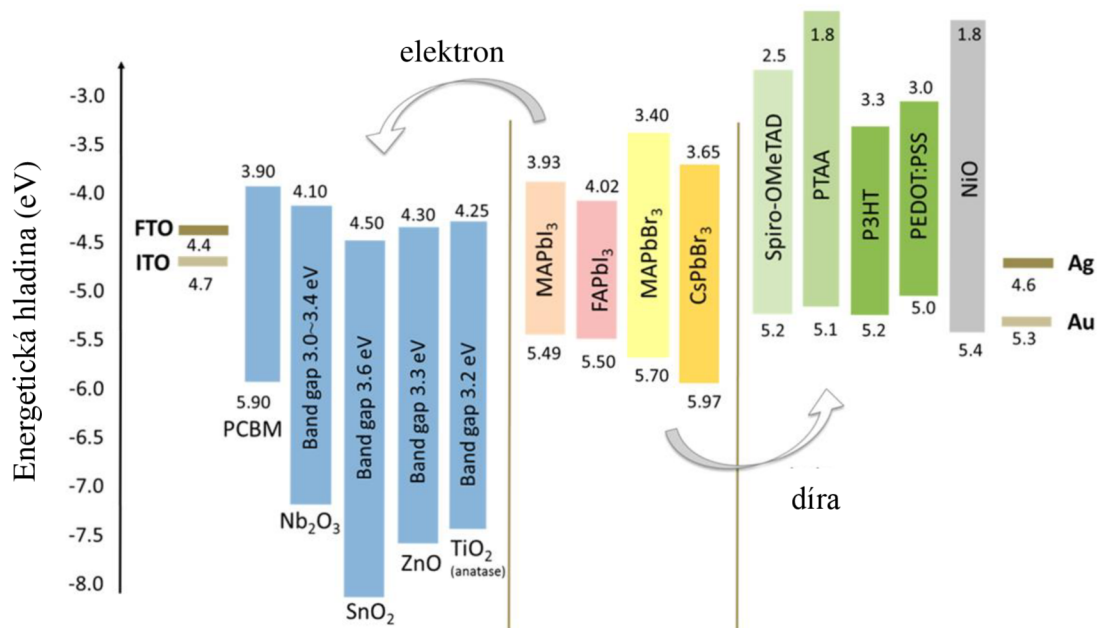
Obr. 2-1 Porovnání vývoje PCE u různých typů fotovoltaických článků [1]

2.1 Princip činnosti PSC

Princip fotovoltaiických článků je založen na fotoelektrickém jevu, který spočívá v excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu v případě, kdy je polovodič ozářen a absorbuje fotony o stejné nebo vyšší energii než je energie jeho zakázaného pásu. Šířka zakázaného pásu perovskitového materiálu je tedy klíčový parametr pro absorpci fotonu o dané energii, která odpovídá určitému spektru záření. Po excitovaném elektronu zůstává ve valenčním pásu kladně nabitá díra. Pro oba náboje je energeticky výhodné spolu rekombinovat, čímž by se elektron vrátil zpět do valenčního pásu a nevznikal by proud. Vhodnou stavbou vrstev fotovoltaiického článku však lze vytvořit vnitřní potenciál, pomocí kterého jsou nosiče nábojů extrahovány z materiálu ven.

U planární struktury p-i-n, a nebo n-i-p, představuje perovskitová vrstva vlastní polovodič vložený mezi dva selektivní kontakty - n a p. Při dopadu fotonů o vhodné energii dojde k jejich absorpci perovskitovou vrstvou, čímž se vytvoří excitony (páry elektron-díra). Excitony se díky slabé vazební energii separují na volné nosiče náboje - elektrony a díry. Volné nosiče mohou v perovskitové vrstvě rekombinovat zpět do excitonu, ale díky několika vlastnostem perovskitových materiálů a díky stavbě článku, jsou volné nosiče efektivně extrahovány do selektivně vodivých vrstev, čímž se tvoří elektrický proud. Díry jsou vedeny HTL vrstvou a shromážděny v kovové elektrodě a současně jsou elektrony vedeny ETL vrstvou do transparentní elektrody (FTO). Elektrony jsou dále vedeny vnějším obvodem až ke kovové elektrodě, kde dochází k rekombinaci volných nosičů. [4, 7]

Pro vytvoření vnitřního potenciálu a energeticky výhodné cesty pro volné nosiče náboje je důležité, aby každá vrstva struktury článku měla vhodné energetické hladiny. Aby vznikla energeticky výhodná cesta pro elektrony, musí být vodivostní pás ETL vrstvy níže než vodivostní pás absorpční vrstvy perovskitu. Následná transparentní elektroda musí mít vodivostní pás níže než ETL vrstva. Obdobné platí i pro pohyb děr ve valenčním pásu. HTL vrstva musí mít valenční pás výše, než se nachází valenční pás aktivního materiálu. Energetické hladiny různých materiálů ve struktuře perovskitových solárních článků, které umožňují pohyb volných nosičů, jsou zobrazeny níže. Šipky znázorňují pohyb nosičů náboje.



Obr. 2-2 Energetické hladiny různých perovskitů a materiálů pro ETL (modře) a HTL (zeleně) vrstvu [4]

3. MATERIÁLY PRO AKTIVNÍ VRSTVU PEROVSKITOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

3.1 Perovskit

Původně pojem perovskit označoval minerál, který se vyskytuje v přírodě a má chemický vzorec CaTiO_3 . Minerál perovskit byl objeven v roce 1839 a byl pojmenován po ruském mineralogovi jménem Lev Perovski. Dále pojem perovskit označuje materiál, který má krystalovou strukturu podobnou původnímu minerálu, jehož obecný stechiometrický vzorec je ABO_3 . V závislosti na chemickém složení krystalu lze u výsledného perovskitového oxidového materiálu pozorovat různé zajímavé vlastnosti. [1,4]

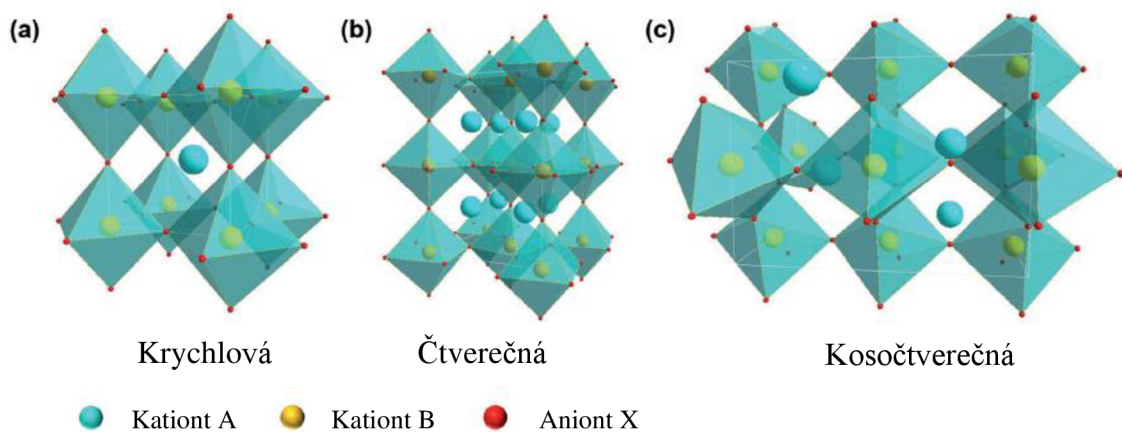
Jelikož oxidové perovskity nevykazují dobré polovodičové vlastnosti, které jsou klíčové pro použití ve fotovoltaike, byl oxidový anion nahrazen halogenidovým aniontem, čímž se vytvořila kategorie halogenidových perovskitů vhodných pro použití ve fotovoltaike. [4]

V případě perovskitových solárních článků se tedy nejčastěji setkáváme s perovskitovými materiály se stechiometrickým vzorcem ABX_3 , kde A představuje velký organický nebo anorganický jednovalný kation, například organické methylammonium (CH_3NH_3^+ , často označované MA^+), nebo formamidinium ($\text{HC}(\text{NH}_2)^{2+}$, označované jako FA^+), anorganické cesium Cs^+ , nebo rubidium (Rb^+). B zastupuje menší kovový dvojjvalný kation, například olovo Pb^{2+} nebo cín Sn^{2+} a X je halogenidový anion, například jodid (I^-), bromid (Br^-) nebo chlorid (Cl^-). [2, 3, 4]

Podle typu atomu v pozici kationtu A rozlišujeme u halogenidových perovskitů dvě kategorie: anorganické perovskity, kde všechny atomy jsou anorganické povahy - např. CsPbBr_3 , a hybridní organicko-anorganické perovskity, kde kationt A má organickou povahu. [2,4]

3.2 Krystalická struktura

Ideální krystalografickou strukturou halogenidových perovskitů tvoří velmi symetrická krychlová struktura, kterou tvoří symetricky propojené anorganické osmistěny BX_6 , které sdílí halogenidové anionty. Mezi propojenou sítí osmistěňů se tvoří mezery, které vyplňuje kationt A a neutralizuje tak náboj vytvořený osmistěny. Nicméně částečným natočením osmistěny BX_6 se struktura změní na méně symetrické struktury, např. čtverečné a kosočtverečné, což může způsobit změnu vlastností. [2]



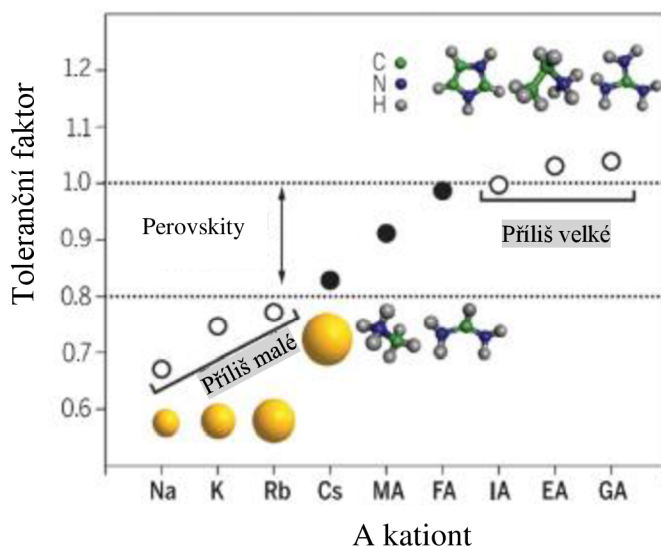
Obr. 3-1 Krychlová (a), čtverečná (b) a kosočtverečná (c) krystalická struktura perovskitu [5]

Typ krystalické struktury perovskitu je ovlivněn několika faktory, přičemž nejdůležitější je materiálové složení krystalu a s tím spojené iontové poloměry iontů A, B a X. Pomocí empirického vzorce Goldschmidta tolerančního faktoru t (rovnice 1) lze určit, zda dané materiály utvoří perovskitovou strukturu a odhadnout míru její stability.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

kde r_A , r_B , r_X jsou iontové poloměry kationtů A a B a aniontu X ve vzorci ABX_3 . Aby byla vytvořena perovskitová struktura, musí být hodnota t v rozmezí $0,8 > t > 1$, což splňují pouze kationty Cs, MA a FA, viz Obr.2-2. Halogenidové anionty X mohou také způsobit změnu struktury, kdy například při pokojové teplotě lze u krystalu $MAPbI_3$

pozorovat čtverečnou strukturu, ale u krystalů MAPbBr_3 a MAPbCl_3 pozorujeme strukturu krychlovou. [2, 3, 4]



Obr. 3-2 Vhodné kationty na pozici A pro perovskit APbI_3 podle tolerančního faktoru t [3]

Okolní teplota je dalším faktorem, který ovlivňuje typ struktury perovskitu, kdy s klesající teplotou zpravidla dochází k přeměně z krychlové struktury nejprve na čtverečnou a dále s poklesem symetrie na kosočtverečnou. Obecně tedy platí, že se stoupající teplotou roste i symetrie perovskitové struktury. [2]

3.3 Vlastnosti halogenidových perovskitů

Od klasických polovodičových materiálů lze halogenidové perovskity odlišit na základě několika vlastností. Za prvé, je pro ně typická dlouhá doba života nosičů a dlouhé difúzní délky nosičů. Dále i přes nízkoteplotní metody syntézy perovskitů se u nich vyskytuje poměrně nízká hustota pastí. V neposlední řadě mají perovskitové materiály vysoký absorpční koeficient pro oblast viditelného světla. [2,4,5]

3.3.1 Elektrické vlastnosti

Princip fotovoltaických článků je založen na fotoelektrickém jevu, který spočívá v excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu v případě, kdy je polovodič ozářen a absorbuje fotony o stejné nebo vyšší energii, než je energie jeho zakázaného pásu. Šířka zakázaného pásu perovskitového materiálu je tedy klíčový parametr pro absorpci fotonu o dané energii, která odpovídá určitému spektru záření. Šířku zakázaného pásu přímo ovlivňuje složení osmistěnu BX_6 , jelikož vodivostní i valenční pás je tvořen kationty olova (kationt B) a halogenidovými ionty ($X = I, Br, Cl$). Kationt na pozici A nemá přímo vliv na pásovou strukturu materiálu, ale přesto může ovlivnit elektrické vlastnosti nepřímo změnou geometrií krystalu. [2, 4, 6, 8]

Doba života nosičů je další důležitý parametr pro navrhování solárních článků. Při excitaci materiálu fotonem dochází k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu, čímž vzniknou dva volné nosiče náboje – elektron a díra. Pro oba náboje je energeticky výhodné spolu rekombinovat, přičemž lze obecně rekombinaci klasifikovat na zářivou a nezářivou. [2, 5]

Zářivá rekombinace je doprovázena vyzářením fotonu a doba zářivé rekombinace je vlastní parametr materiálu. Na druhou stranu při nezářivé rekombinaci nedochází k emisi fotonu a doba této rekombinace závisí na hustotě pastí, přičemž se jedná o nežádoucí jev, který vede k tepelným ztrátám. Dlouhá doba života nosičů v perovskitových krystalech naznačuje nízkou hustotu pastí. [2, 5]

Pomocí doby života nosičů τ a pohyblivosti nosičů μ lze spočítat difúzní délku nosičů L_D :

$$L_D = \sqrt{kT \frac{\mu\tau}{q}} \quad (2)$$

kde T je absolutní teplota, k je Boltzmanova konstanta a q je elementární náboj částice. Ze vztahu (2) je patrné, že vyšší pohyblivost a doba života nosičů povede k delší difúzní délce. Například u krystalu perovskitu FAPbBr_3 dosahuje difúzní délka až $19 \mu\text{m}$, což přibližně dvojnásobně přesahuje difúzní délky u ostatních krystalů perovskitu [4, 5, 24].

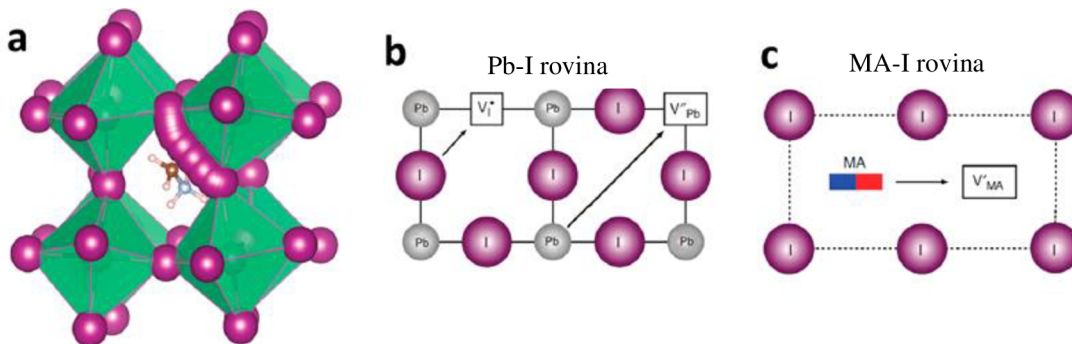
3.3.2 Iontová vodivost

Oxidové perovskity (ABO_3) vykazují značnou iontovou vodivost, tedy pohyb iontů pomocí poruch e krystalové struktury, nejčastěji přes vakance kyslíkových iontů. V případě halogenidových perovskitů lze vedle elektronové vodivosti nalézt i projevy iontové vodivosti, jako například hysterese v J-V charakteristikách. Nicméně zkoumání a popis pohybu iontů v těchto materiálech je poměrně nejednoznačné z několika důvodů. Za prvé, v materiálu je několik možných pohyblivých iontů a je možné, že všechny přispívají k iontové vodivosti. Dále je díky současné elektronové a iontové vodivosti možný sdružený iontově-elektronový pohyb. [2]

Vedle hysterese se v perovskitech setkáváme s dalšími úkazy, které dokazují přítomnost dynamických procesů v perovskitové vrstvě v různých časových horizontech, od milisekund po dny. Zahrnují například vysoké hodnoty kapacitance a velké dielektrické konstanty v nízkých frekvencích. Pohyb iontů je podle některých studií možným vysvětlením pro tyto pomalé jevy, jelikož ionty reagují na elektrické pole pomaleji než elektrony a jejich akumulace na rozhraní materiálu může způsobit chování podobné jako při akumulaci elektronových nosičů nábojů. [2, 13]

V perovskitu MAPbI_3 , který je doposud nejvíce zkoumaný materiál pro perovskitové solární články, mají nejnižší aktivační energii jodidové anionty (I^-), což naznačuje, že jsou v daném perovskitu nejpohyblivější. Pohyb I^- je možný dvěma mechanismy – difúzí vakancí a difúzí intersticiálních pozic, přičemž difúze vakancí má nižší aktivační energii a je tedy pravděpodobnější. Ostatní ionty (MA^+ a Pb^{2+}) v perovskitu mají vyšší

aktivační energii, přesto je možné, že i tyto ionty migrují perovskitovým materiálem. Migrace aniontů Γ je totiž příliš rychlá na to, aby vysvětlovala pomalé děje, které je tedy potřeba připisovat migraci kationtů MA^+ a Pb^{2+} . [2, 4, 13]



Obr. 3-3 Navrhované mechanismy migrace iontů: a) migrace I^- přes hranu osmistěnu v perovskitu $MAPbI_3$ b) migrace I^- a Pb^{2+} v Pb-I rovině c) migrace MA^+ v MA-I rovině [4]

V polykrystalických vrstvách perovskitů dochází k pohybu iontů a k tvorbě poruch (vakancí) především v oblasti hranic zrn, proto lze počet poruch a s tím spojený pohyb iontů do jisté míry potlačit v monokrystalech perovskitů. Přesto však i v monokrystalech $MAPbI_3$ a $MAPbBr_3$ pozorujeme migraci halogenidových iontů. [4, 13]

3.3.3 Optické vlastnosti

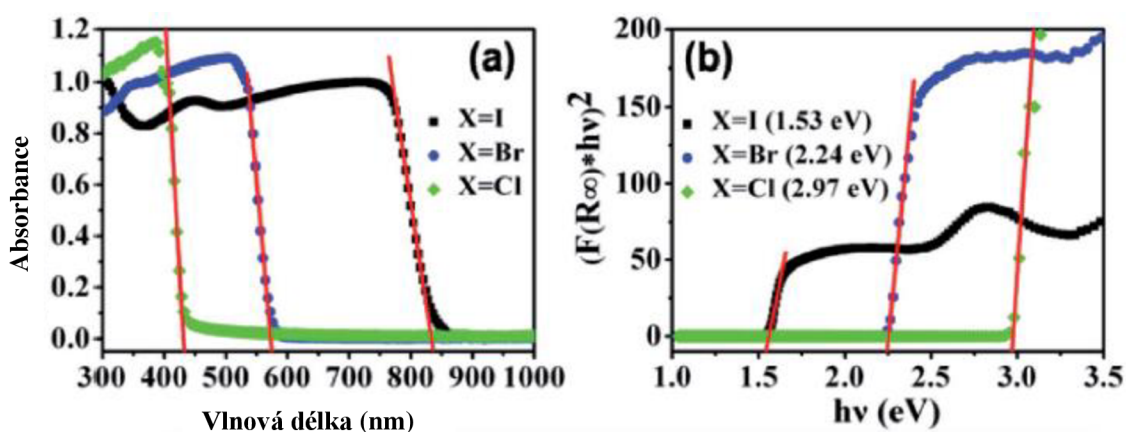
Jak již bylo zmíněno, pro perovskitové materiály je charakteristický vysoký absorpční koeficient ve viditelném spektru, díky kterému i velmi tenká vrstva perovskitu generuje velké množství fotoexcitovaných nábojů. Na rozdíl však od klasických polovodičových materiálů, např. Si, CdTe, které jsou kovalentní sloučeniny, halogenidové perovskity jsou iontové krystaly, které mají polovodičové vlastnosti. Díky současné iontové a polovodičové povaze perovskitových materiálů je možné měnit šířku zakázaného pásu a tím i optické vlastnosti různě změnou kationtů A, B nebo aniontů X. [2,4,6]

Ačkoliv záměna kationtu A přímo neovlivní pásovou strukturu, ovlivní svou velikostí geometrii krystalu, především rozložení osmistěnu BX_6 , čímž změní i šířku zakázaného pásu. Kationty Cs^+ , MA^+ a FA^+ mají v pořadí rostoucí iontové poloměry, čemuž

odpovídá klesající šířka zakázaného pásu, konkrétně 1,67 eV pro CsPbI₃, 1,52 eV pro MAPbI₃ a 1,48 eV pro FAPbI₃. [2]

Změna kovového kationtu B přímo ovlivní pásovou strukturu, konkrétně vodivostní pás. Nahrazení kationtu olova kationtem cínu povede k snížení šířky zakázaného pásu, ale zároveň se sníží stabilita osmistěnu BX₆. [2,4]

Nejzřetelnější změnu šířky zakázaného pásu způsobí změna halogenidového iontu nebo také změna molárního poměru halogenidových iontů. U perovskitu MAPbX₃ dochází k postupnému zvětšení šířky zakázaného pásu změnou X od I po Cl. Konkrétní hodnoty šířky zakázaného pásu odpovídají energiím fotonům, které materiál absorbuje, čímž určují i absorpční spektrum pro daný materiál. [2]

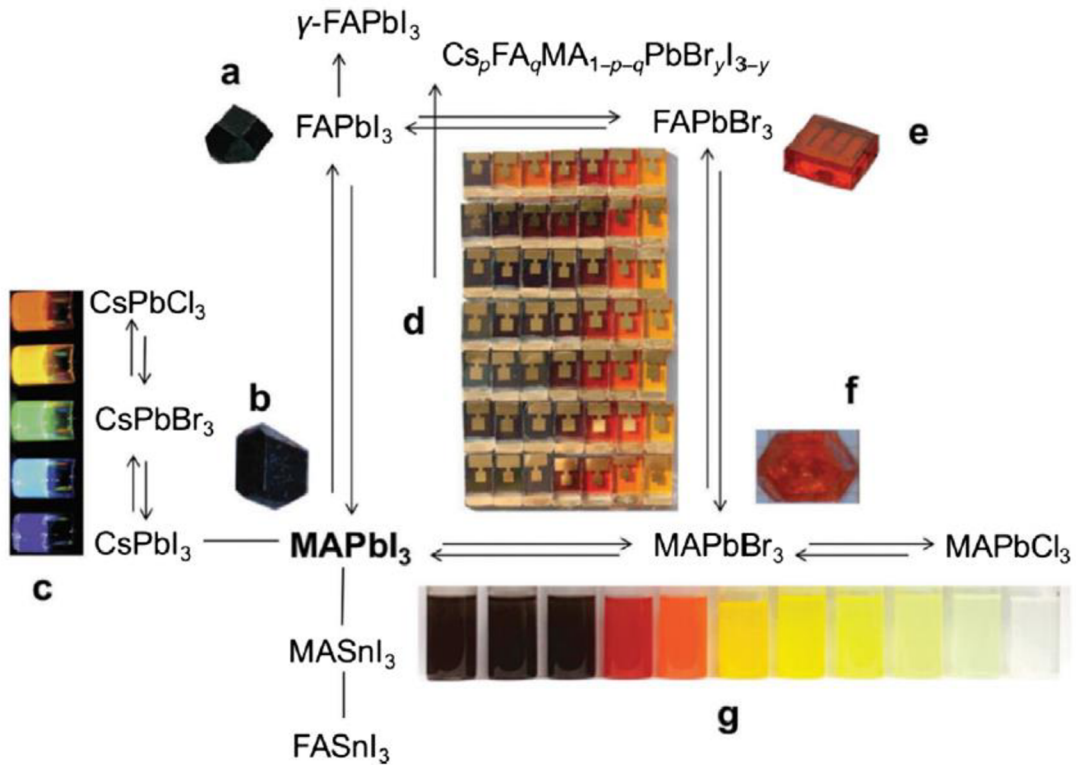


Obr. 3-4 Změna absorpčního spektra (a) a šířky zakázaného pásu (b) vlivem změny halogenidového aniontu X. [5]

Pro perovskity MAPbI₃, MAPbBr₃, MAPbCl₃ jsou postupně hodnoty šířky zakázaného pásu 1,53 eV, 2,24 eV, 2,97 eV, což odpovídá vlnovým délkám 850 nm, 570 nm, 440 nm. Díky laditelnému absorpčnímu spektru lze perovskit přizpůsobit pro různá použití. [2, 5]

3.4 Halogenidové perovskitové krystaly

Halogenidové perovskitové krystaly mohou být různorodé v závislosti na použití materiálu při syntéze krystalu. Ze stechiometrického vzorce ABX_3 lze v podstatě měnit všechny tři pozice a získávat nespočet různých krystalů, které se liší svými vlastnostmi.



Obr. 3-5 Různé krystaly perovskitů: a) krystal $FAPbI_3$ b) krystal $MAPbI_3$ c) koloidní roztok perovskitů $CsPbX_3$ ($X = I, Br, Cl$) d) různé perovskitové články na bázi $Cs_pFA_qMA_{1-p-q}PbBr_yI_{3-y}$ e) krystal $FAPbBr_3$ f) krystal $MAPbBr_3$ g) koloidní nanokrystaly $MAPbX_3$ ($X = I, Br, Cl$) [2]

Vedle krystalů shrnutých v Obr. 2-5 se také syntetizují krystaly, které mají na jednotlivých pozicích smíšené poměry různých iontů, tzv. dvojitě nebo trojitě kationty A a dvojitě nebo trojitě halogenidy X. Také existují perovskity, které mají jak dvojitě kationty A, tak dvojitě halogenidy X, přičemž prostřednictvím různých kombinací materiálů je snaha získat co nejúčinnější aktivní vrstvu pro solární články, např. zařízení s perovskitem $MA_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ dosahuje účinnosti vyšší než 20%. [4]

Zdaleka nejvíce zkoumaný krystal je $MAPbI_3$, který má tmavě hnědou barvu a při pokojové teplotě má čtverečnou strukturu. Výhodou je přímý zakázaný pás o energii 1,53 eV, což odpovídá absorpční hraně o vlnové délce 850 nm. Materiál má

tedy vysoký absorpční koeficient ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) v rozsahu viditelného světla a zaručuje velký počet fotoexcitovaných nábojů i ve velmi tenké vrstvě. Krystal je tedy vhodný pro fotovoltaické aplikace. Nevýhodou je však nízká teplotní stabilita, kdy krystal degraduje již při teplotách kolem $85 \text{ }^\circ\text{C}$. [3, 4, 6]

Záměnou kationtu MA^+ za větší FA^+ , vznikne více teplotně stabilní krystal **FAPbI₃**, který má tmavě hnědou barvu. Větší kationt způsobí zmenšení šířky zakázaného pásu na hodnotu $1,47 \text{ eV}$, takže je pokryto širší absorpční spektrum a generuje se vyšší fotoproud. Nicméně kvůli fázové nestabilitě při pokojové teplotě je účinnost nižší než u **MAPbI₃**. **FAPbI₃** se totiž při pokojové teplotě nachází ve fotoneaktivní žluté fázi, kdy netvoří perovskitovou strukturu a do fotoaktivní černé fáze, tedy do perovskitové struktury, přechází až při teplotách nad $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Přestože mají krystaly **FAPbI₃** a **MAPbI₃** různé struktury při pokojové teplotě, difúzní délky nosičů dosahují podobných hodnot. [3, 4, 6, 24]

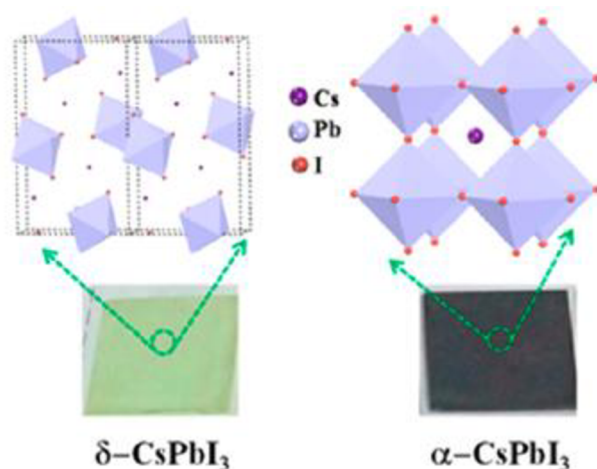
Krystal perovskitu **MAPbBr₃** má sytě oranžovou barvu a při pokojové teplotě krystalizuje do stabilnější křichlové struktury. Změna halogenidového iontu má velký vliv na změnu šířky zakázaného pásu a tím i změnu absorpčního spektra, viz obr. 3-4. Šířka zakázaného pásu u **MAPbBr₃** má vyšší energii než u **MAPbI₃**, konkrétně $2,24 \text{ eV}$, což jej dělá vhodným materiálem pro tandemové solární články. Tandemové uspořádání spolu s křemíkovým fotovoltaickým článkem by vedlo k vyššímu absorpčnímu koeficientu v širokém rozsahu vlnových délek, čímž by se zvýšila i účinnost celého článku. [5, 6, 13]

Také krystal **FAPbBr₃** má sytě oranžovou barvu a při pokojové teplotě má křichlovou strukturu. Díky většímu kationtu FA^+ má šířka zakázaného pásu **FAPbBr₃** nižší energii než u **MAPbBr₃**, a to $2,15 \text{ eV}$. Zajímavou vlastností perovskitu **FAPbBr₃** je velmi nízká hustota pastí, díky čemuž dosahují nosiče nábojů dlouhé životnosti a difúzní délky, která je v porovnání s **MAPbBr₃** až 4x delší. [24]

Dosazením aniontu chlóru vznikne krystal číré barvy **MAPbCl₃**, který se v pokojové teplotě nachází ve stabilní křichlové struktuře. Vzhledem k tomu, že má **Cl** vyšší

elektronegativitu než I a Br, má i vazba Pb-Cl silnější iontovou povahu, což se projeví v nižší pohyblivosti nosičů v porovnání s perovskity MAPbI₃ a MAPbBr₃. Jelikož se jedná o materiál s širokým zakázaným pásem o energii 2,97 eV, je absorpční spektrum poměrně úzké s absorpční hranou 440nm, viz Obr. 3-4. Tím pádem je materiál propustný pro fotony s vlnovou délkou z oblasti viditelného světla, naopak ale dobře reaguje na fotony s vlnovou délkou z oblasti UV záření, což jej dělá vhodným materiálem pro využití v oblasti detekce UV záření. [5, 25]

Ačkoliv solární články na bázi perovskitů s organickými kationty MA⁺ a FA⁺ dosahují poměrně vysokých účinností, jsou organické kationty zároveň původ špatné stability perovskitu vůči okolním podmínkám, zejména vlhkosti a teplotě. Nahrazení organického kationtu anorganickým Cs⁺ by tedy mohlo vést ke zvýšení stability, nicméně účinnosti těchto zařízení jsou poměrně nízké. [4] Další nevýhodou čistě anorganického perovskitu **CsPbI₃** je, že se stejně jako FAPbI₃ nachází ve fotoneaktivní žluté fázi (δ -CsPbI₃) při pokojové teplotě a k stabilní přeměně na fotoaktivní černou fázi (α -CsPbI₃) dochází až při teplotách nad 300 °C. [3,4]



Obr. 3-6 Fázová nestabilita perovskitu CsPbI₃ při pokojové teplotě [4]

Předmětem zkoumání u anorganického perovskitu **CsPbI₃** je tedy stabilizování fotoaktivní černé fáze i při nižších teplotách např. přidáním organického kationtu MA nebo úpravou podmínek při syntetizování perovskitu. [4]

4. METODY MĚŘENÍ FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

Pro získání parametrů a charakteristik fotovoltaických článků je k dispozici několik měřicích metod. V této kapitole budou obecně popsány impedanční a fotoimpedanční metody.

4.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je měřicí metoda, pomocí které lze studovanému elektrochemickému systému přiřadit elektrické vlastnosti. Jedná se o nedestruktivní metodu, která nachází uplatnění při studiu koroze a různých nátěrů, polovodičových materiálů, baterií a jiných elektrochemických systémů.

Výhodou EIS je, že měření probíhá v širokém rozsahu frekvencí, řádově od mHz do MHz, díky čemuž poskytuje informace jednak o rychlých elektronových dějích, jako přenos náboje, tak i o pomalých difúzních dějích. Další výhodou je, že k excitaci systému se využívá signál o malé amplitudě, který nezpůsobí výraznou změnu probíhajícího děje. [14, 15, 16]

Nicméně abychom získali informace o pomalých difúzních dějích, je potřeba měření provést i při nízkých frekvencích (mHz), což značně prodlouží dobu měření. Nevýhodou metody EIS je tedy zmíněná dlouhá doba měření, řádově hodiny, což klade požadavky na dostatečnou stabilitu měřeného systému.

4.1.1 Princip elektrochemické impedanční spektroskopie

Metoda spočívá ve sledování odezvy měřeného elektrochemického systému na přiložený sinusový signál střídavého napětí nebo proudu v závislosti na frekvenci. Základní podmínkou tohoto měření je získání lineární odezvy systému, čehož se v případě nelineárních systémů dosáhne zvolením dostatečně malé amplitudy budicího signálu, zpravidla 5 – 10 mV. [10]

Podle druhu přikládané elektrické veličiny, pomocí které se systém budí, rozlišujeme elektrochemickou impedanční spektroskopii v potenciostatickém režimu a v galvanostatickém režimu.

a) Potenciostatický režim

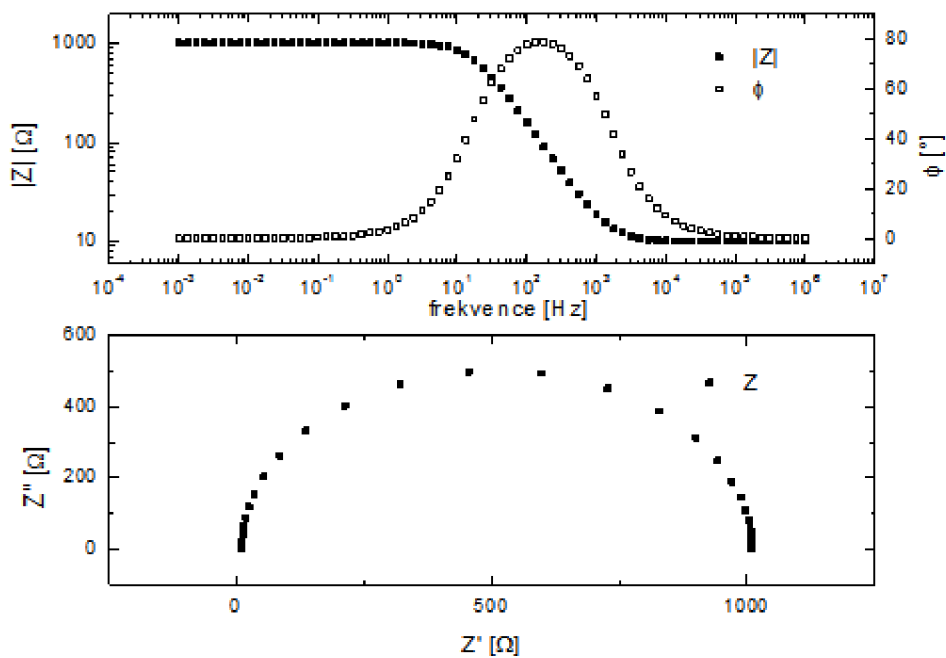
Tento režim se také označuje jako klasický, jelikož je častější. Na měřený systém se vkládá definované konstantní stejnosměrné napětí, na které je superponované střídavé napětí s definovanou amplitudou. Měřenou veličinou je střídavý proud. Během měření se mění frekvence střídavého napětí, obvykle ve směru od vyšších frekvencí k nižším. Běžný rozsah frekvencí je od 1MHz do 0,1mHz. Tento režim je díky velmi širokému rozsahu měřených impedancí vhodný pro většinu měření. [11, 16]

b) Galvanostatický režim

Při této metodě se na měřený systém vkládá definovaný konstantní stejnosměrný proud, na který je superponovaný střídavý proud s definovanou amplitudou. Měřenou veličinou je střídavé napětí. Tato metoda je méně častá, má však své výhody pro měření baterií a palivových článků. Oproti potenciostatickému režimu má tento režim menší rozsah měřených impedancí, takže je vhodný pouze pro systémy s malou změnou impedance na frekvenci. [11, 16]

Analogicky k Ohmově zákonu lze z přiloženého napětí a naměřené proudové odezvy určit odpor systému. Jelikož je však přiloženo střídavé napětí, je odpor závislý na frekvenci a značí se jako impedance systému. Impedance Z [Ω] je vektorová veličina, která současně popisuje odpor součástky při průchodu střídavého proudu a fázový posun napětí oproti proudu. Protože se jedná o veličinu vyjádřenou komplexním číslem, skládá se z reálné a imaginární složky a hodnotu impedance lze znázornit také v komplexní rovině. [16]

Výsledné měření je tedy zobrazeno pomocí grafického vyjádření impedančního spektra buď v komplexní rovině (Nyquistův diagram) nebo v závislosti impedance a fáze na frekvenci (Bodeův diagram).



Obr. 4-1 Příklad Nyquistova (dole) a Bodeova grafu (nahore) [10]

V Bodeově grafu se vynáší absolutní hodnota impedance v závislosti na frekvenci respektive fázový posun v závislosti na frekvenci. Zobrazení je možné do dvou samostatných grafů, nebo do jednoho grafu s dvěma osami Y, jak je vidět na obr. 4-1. Jelikož měření zpravidla probíhá v širokém rozsahu frekvencí, je frekvence zobrazována v logaritmickém měřítku. Také rozdíly v naměřených impedancích mohou být značné, takže i tato veličina je často vynášena v logaritmickém měřítku. Výhodou Bodeova grafu je explicitní zobrazení frekvence, díky čemuž je na první pohled zřejmé, jak se impedance mění s frekvencí. [15,16]

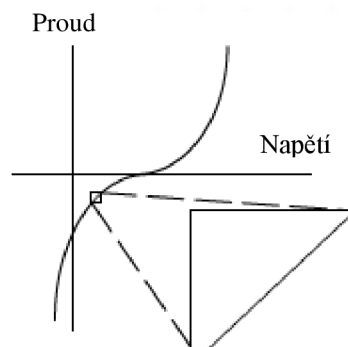
Nyquistův graf zobrazuje impedance v komplexní rovině, tedy imaginární složku impedance proti její reálné složce. Přestože frekvence není přímo zobrazena na ose grafu, nesou vynášené hodnoty impedance informaci o hodnotě frekvence, přičemž frekvence klesá zleva doprava. Oblast vysokých frekvencí je tedy nalevo, blíže imaginární ose a oblast nízkých frekvencí je napravo. Výhodou tohoto zobrazení je, že v průběhu lze snadněji rozpoznat parametry prvků ekvivalentního obvodu. [15,16]

4.1.2 Kritéria správnosti dat EIS

Aby bylo možné naměřená data označit za platná a bylo je možné dále interpretovat, je potřeba, aby měřený systém splňoval několik kritérií, mezi která patří linearita, kauzalita a stabilita systému. [18]

a) Linearita

System je lineární, pokud je celková odezva systému na součet jednotlivých vstupních signálů rovna součtu jednotlivých odezev. [18] Linearitu lze jednoduše ověřit tak, že v lineárním systému zdvojnásobení vstupního signálu způsobí zdvojnásobení odezvy. Nicméně, u většiny měřených systémů není proudová odezva na přiložené napětí lineární, takže se v praxi setkáváme s pojmem pseudolineární systém. Pokud vezmeme v úvahu dostatečně malou část I-V křivky, tak se průběh jeví jako lineární, jak je zobrazeno na Obr.3-1.



Obr. 4-2 Pseudolineární systém [22]

Jak již bylo zmíněno, u metody EIS je přiložený střídavý signál velmi malý, takže lze na systém nahlížet jako na pseudolineární. Při měření EIS, za předpokladu pseudolineárního systému, získanou impedanci neovlivní ani velikost přiloženého střídavého signálu, ani zvolený režim měření. [14, 18]

b) Kauzalita

Kauzalita znamená, že odezva systému je zcela určena přiloženým signálem, tedy výstup je závislý pouze na vstupu. [14, 18]

c) Stabilita

Stabilní systém vykazuje po dokončení měření stejné vlastnosti, jako před jeho zahájením. Stabilita měřeného systému je důležitá, jelikož měření impedančního spektra, zejména v oblasti nízkých frekvencí, trvá poměrně dlouho dobu a pokud by v průběhu měření došlo ke změně vlastností systému, například vlivem degradace, nebylo by možné naměřená data považovat za relevantní. [14]

4.1.3 Elektrické prvky pro interpretaci dat

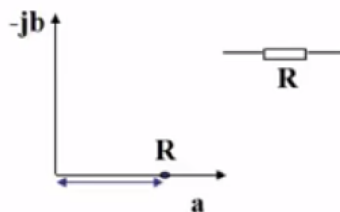
Výstupem z měření elektrochemické impedanční spektroskopie je impedanční spektrum, které je potřeba dále interpretovat. Jednou z možností interpretace je nalézt ekvivalentní obvod, který by popisoval chování systému a svým impedančním spektrem by se blížil naměřeným datům. Každý elektrický prvek v ekvivalentním obvodu nahrazuje a popisuje daný děj a má tedy svou fyzikální interpretaci. Jelikož je měřenou veličinou impedance, je zapotřebí popsat impedanci a grafické zobrazení pomocí Nyquistova a Bodeova grafu jednotlivých elektrických prvků, ale i jejich kombinací.

a) Rezistor

Elektrický prvek rezistor má několik fyzikálních interpretací. Může jít o odpor roztoku mezi pracovní a referenční elektrodou, polarizační odpor nebo odpor přenosu náboje. Hodnota impedance rezistoru není závislá na frekvenci a rovná se hodnotě odporu R a fázový posun je nulový.

$$Z_R = R \quad (3)$$

Jelikož impedance rezistoru nemá imaginární část a nemění se s frekvencí, bude tato hodnota zobrazena na Nyquistově grafu jako bod na reálné ose.



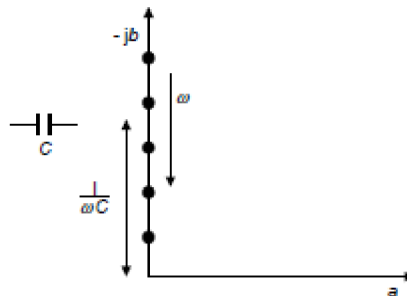
Obr. 4-3 Zobrazení hodnoty impedance rezistoru v Nyquistově grafu [17]

b) Kondenzátor, CPE

Kondenzátor v ekvivalentním obvodu může představovat kapacitu elektrické dvojvrstvy, nebo třeba kapacitu nátěrů. Naopak od rezistoru je impedance kondenzátoru vyjádřena pouze imaginárním číslem. Fázový posun mezi napětím a proudem je -90° , přičemž proud předbíhá napětí. Impedance kondenzátoru je inverzně závislá na frekvenci a klesá tedy s rostoucí frekvencí. [15]

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (4)$$

V Nyquistově grafu bude impedance kondenzátoru zobrazena jako body na imaginární ose a jejich hodnota bude s rostoucí frekvencí klesat.



Obr. 4-4 Zobrazení hodnot impedance kondenzátoru v Nyquistově grafu [17]

Prvek CPE (Constant Phase Element) je specifický přímo pro elektrochemii a často nahrazuje ideální kondenzátor pro znázornění neideálního chování elektrické dvojvrstvy anebo heterogenity povrchu. Matematicky se impedance CPE vyjádří jako:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (5)$$

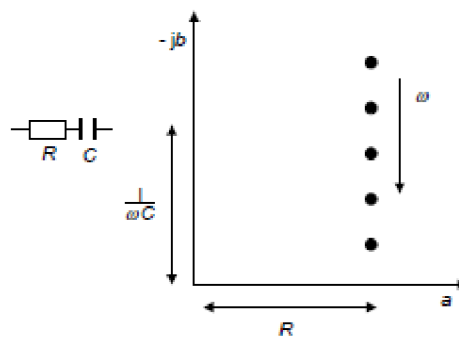
Kde Y_0 je admitance ideálního kondenzátoru a exponent n může nabývat hodnot od 0 do 1. Když platí, že hodnota n je rovna 1, tak impedance CPE je rovna impedanci ideálního kondenzátoru a při $n = 0$ se CPE chová jako rezistor. Pokud je $n = 0,5$, potom je chování CPE shodné s Warburgovým členem pro poloohraničené difúzní děje. Většinou se ale hodnota pohybuje kolem 0,8. [19]

c) Sériová kombinace RC

Impedance dvou prvků zapojených do série se vypočítá jako součet jednotlivých impedancí:

$$Z_S = Z_R + Z_C \quad (6)$$

Zobrazení v Nyquistově grafu sériové kombinace RC bude mít podobu přímky kolmé na reálnou osu v úrovni, která odpovídá hodnotě R.



Obr. 4-5 Zobrazení hodnot impedance sériového zapojení kondenzátoru a rezistoru v Nyquistově grafu [17]

V Bodeově grafu lze vidět změnu fázového posunu, který má při nízkých frekvencích, kde je impedance kondenzátoru vysoká, hodnotu 90° . Naopak při vysokých frekvencích se impedance kondenzátoru blíží nule a fázový posun je určován pouze rezistorem, tedy je roven nule. [18]

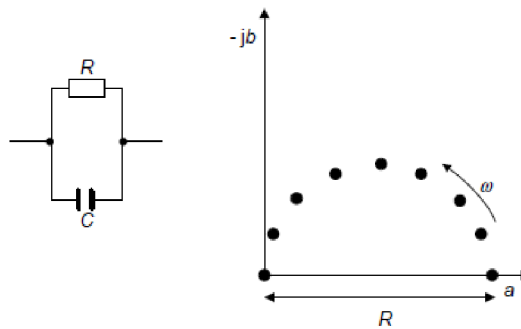
Tento náhradní obvod odpovídá kupříkladu ideálně polarizované elektrodě v roztoku nebo také ideálnímu nátěru. [18]

d) Paralelní kombinace RC

Impedance dvou prvků v paralelním zapojení se vypočítá jako součet převrácených hodnot impedancí jednotlivých prvků, přičemž převrácená hodnota impedance se označuje jako admittance.

$$\frac{1}{Z_P} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (7)$$

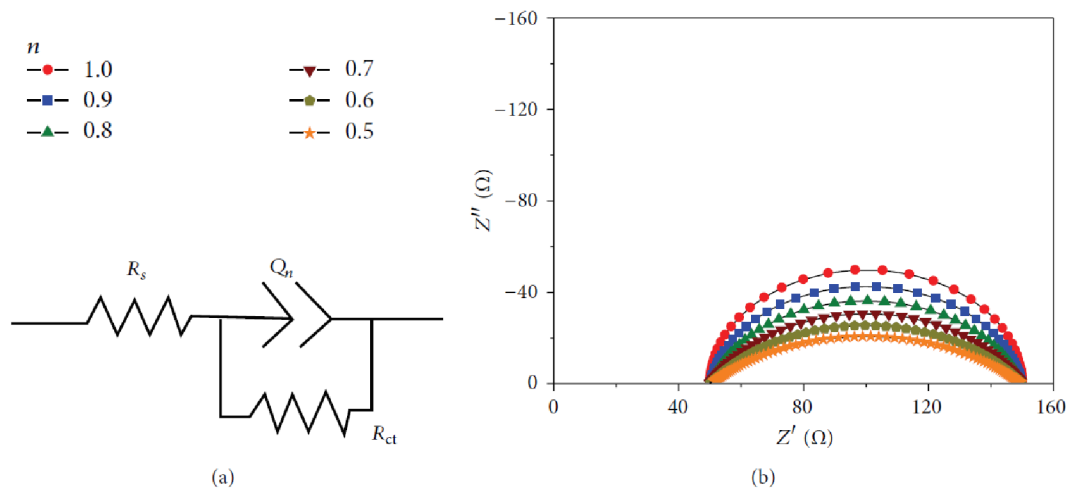
Zobrazení paralelní kombinace RC bude mít podobu půlkruhu, jehož průměr odpovídá hodnotě impedance odporu.



Obr. 4-6 Zobrazení hodnot impedance paralelního zapojení kondenzátoru a rezistoru v Nyquistově grafu [17]

Při nízkých frekvencích, kdy je impedance kondenzátoru vysoká, teče proud přes rezistor. V takovém případě platí, že impedance obvodu je určena impedancí rezistoru a fázový posun je nulový. S rostoucí frekvencí klesá impedance kondenzátoru až k nule, tzn. proud teče přes obvod stejným způsobem, jak by tomu bylo při absenci kondenzátoru v obvodu. Impedance systému je pak určena impedancí kondenzátoru a fázový posun je 90° . [14, 18]

Pokud se u naměřených dat skutečného elektrochemického systému setkáváme s více zploštělým půlkruhem, tedy střed kružnice leží pod reálnou osou, je potřeba při fitování použít prvek CPE namísto ideálního kondenzátoru.



Obr. 4-7 Paralelní zapojení CPE členu s odporem (a) a zobrazení vlivu exponentu n na průběh v Nyquistově grafu (b) [21]

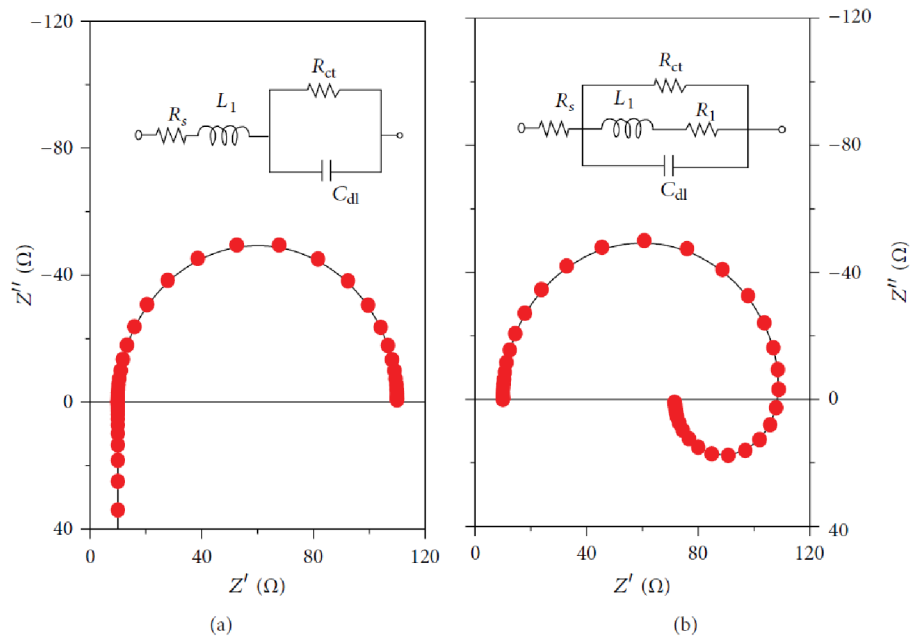
e) Cívka

Fyzikální interpretace indukčnosti je často nejasná, ale může se připisovat adsorpčním procesům nebo také chybám měření, a to zejména parazitním jevům na vodiči při vysokých frekvencích. Impedance cívky má pouze imaginární část a má matematické vyjádření:

$$Z_L = j\omega L \quad (8)$$

Impedance cívky má fázový posun 90° , přičemž napětí předbíhá proud, a je přímo závislá na frekvenci. Tedy s rostoucí frekvencí roste i hodnota impedance cívky. [14]

Indukční charakter se v Nyquistově grafu objeví jako kladné imaginární hodnoty pod reálnou osou, tedy ve čtvrtém kvadrantu grafu.



Obr. 4-8 Zobrazení indukčního charakteru v oblasti vysokých frekvencí (a) a nízkých frekvencí (b) v Nyquistově grafu [21]

f) Warburgovy impedance - W , W_s a W_o

Warburgovy členy jsou další čistě elektrochemické prvky, které se používají pro popis různých difúzních dějů.

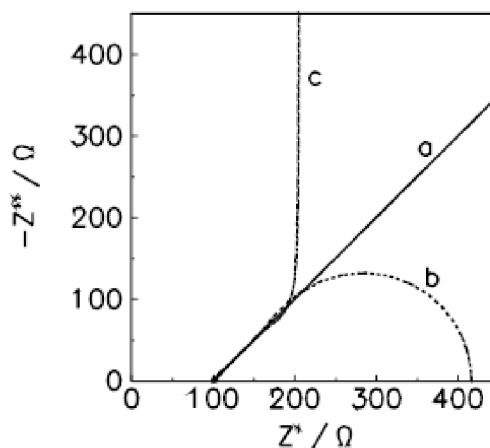
Impedance Warburgova členu W pro difúzi přes vrstvu o nekonečné délce (*semi-infinite diffusion*) má stejnou reálnou i imaginární část a lze ji vyjádřit jako:

$$Z_W = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \quad (9)$$

kde Y_0 je admittance ideálního kondenzátoru. Velikost impedance Z_W je závislá na převrácené hodnotě druhé odmocniny frekvence a dosahuje vysokých hodnot při nízkých frekvencích, kde dochází k difúzím. Fázový posun Warburgova členu je konstantní napříč frekvencemi a má hodnotu 45° . [15, 16, 17]

Pro popsání ohraničené difúze (*finite diffusion*) lze použít další Warburgovy impedance, které se podle typu ohraničení označují jako W_s (*Warburg short,*) a W_o (*Warburg open*).

Průběh Warburgových členů W , W_o i W_s v Nyquistově grafu shrnuje následující obrázek:



Obr. 4-9 Zobrazení průběhu Warburgových členů v Nyquistově grafu a) W (*semi-infinite diffusion*) b) W_s (*propustná vrstva*) c) W_o (*blokuující vrstva*) [18]

Warburgova impedance W se v Nyquistově grafu zobrazí jako přímka, která svírá úhel 45° s reálnou osou.

Vedle označení W_s se v literatuře také můžeme setkat s označením prvek O nebo také FLW (*finite length warburg*), což naznačuje i fyzikální interpretaci prvku. Prvek W_s je totiž připisován difúzi přes vrstvu o konečné délce. Ve vysokých frekvencích má impedance W_s v Nyquistově grafu podobný průběh jako Warburgova impedance W , má tedy podobu přímky, která svírá úhel 45° s reálnou osou. Doba trvání difúze přes tenkou vrstvu je větší než perioda přiloženého střídavého signálu, takže se vrstva jeví jako nekonečná. V nízkých frekvencích se však průběh mění v půlkruh, což je průběh charakteristický pro paralelní kombinaci RC. [23]

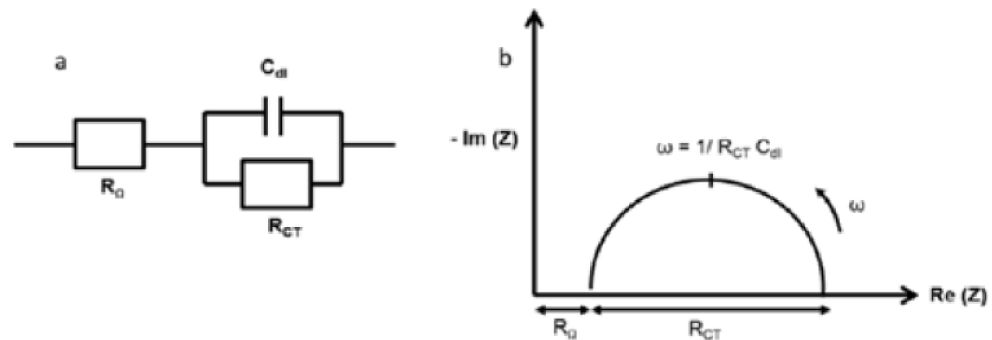
Warburgův člen W_o , který lze v literatuře nalézt také pod označením člen T nebo FSW (*finite space warburg*), je většinou spojován s difúzí, kde je omezené množství elektricky aktivní hmoty, jako například v bateriích nebo superkondenzátorech. Stejně

jako předchozí člen, tak i W_O má ve vysokých frekvencích stejný průběh jako klasický Warburgův člen. V nízkých frekvencích se však průběh mění v přímku kolmou na reálnou osu a přibližuje se tedy průběhu, který je charakteristický pro sériové zapojení RC. [23]

4.1.4 Všeobecně používané modely

Zjednodušený Randlesův model

Randlesův model je nejjednodušším modelem a často bývá základem pro popis elektrochemických systémů. Skládá se z odporu R_Ω v sériovém zapojení s paralelní kombinací odporu k přenosu náboje R_{CT} a kapacity elektrické dvojvrstvy C_{dl} .

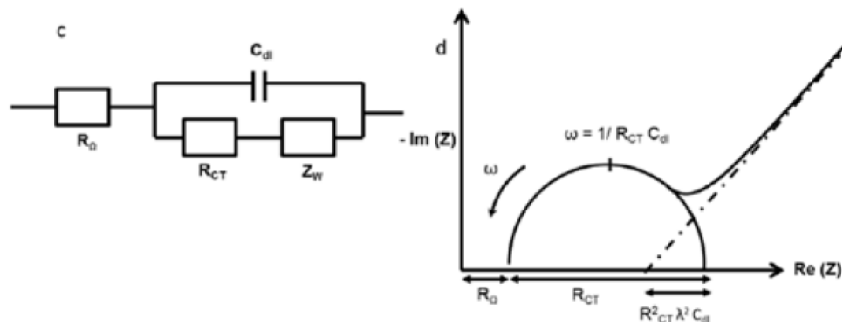


Obr. 4-10 Zjednodušený Randlesův model (a) a jeho průběh v Nyquistově grafu (b) [20]

V Nyquistově grafu je model zobrazován jako půlkruh posunutý na reálné ose o hodnotu R_Ω . Při vysokých frekvencích je impedance kondenzátoru nízká a kondenzátor se chová jako vodič. Impedance modelu je tedy určena pouze hodnotou odporu roztoku R_Ω . Při nízkých frekvencích je naopak impedance kondenzátoru vysoká a chová se jako izolant. Impedance je tedy v této oblasti určena součtem R_Ω a R_{CT} . Odpor R_Ω určuje posun půlkruhu po reálné ose a odpor R_{CT} zase určuje velikost půlkruhu. [16, 17]

Randlesův model s Warburgovým členem

Tento model je rozšířen o Warburgův člen, který popisuje projev difúzních dějů. Model v Nyquistově grafu bude mít v oblasti vysokých frekvencí stejný průběh, jako předchozí model. V oblasti nízkých frekvencí bude však půlkruh pokračovat jako přímka se sklonem 45° . Tato oblast právě popisuje zmiňované difúzní děje. [16,17]



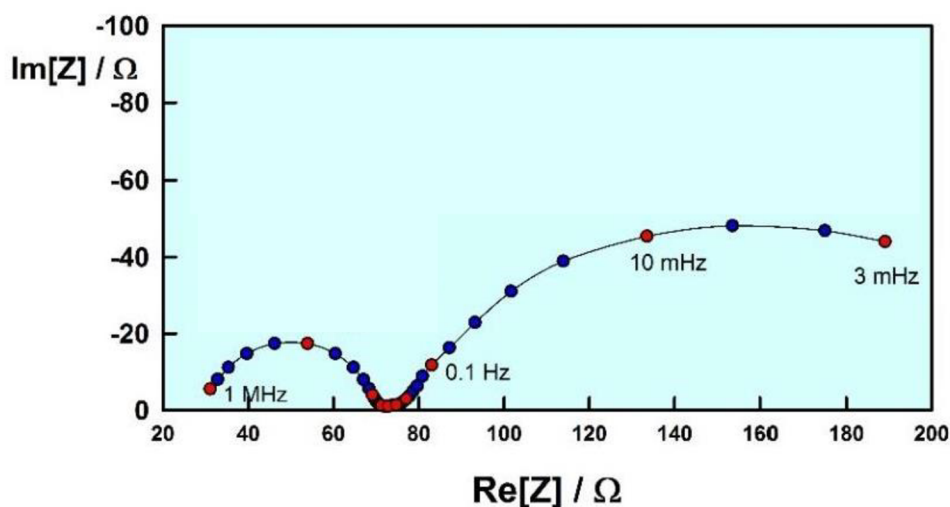
Obr. 4-11 Randlesův model s Warburgovým členem (a) a jeho průběh v Nyquistově grafu (b) [20]

4.1.5 EIS pro popis perovskitových článků

Využití elektrochemické impedanční spektroskopie pro měření perovskitových článků je v poslední době předmětem několika výzkumů, a to především díky možnosti zachytit různé dynamické procesy v různém časovém horizontu a možnosti analyzovat tyto procesy odděleně. Jak již bylo zmíněno, perovskitové materiály používané jako aktivní vrstva v perovskitových solárních článcích, jsou zároveň elektronové a iontové vodiče, což se promítne také v průbězích impedančních spekter. Nicméně interpretace dat naměřených pomocí EIS je doposud velmi nejasná. [2, 9, 27]

Typické průběhy odezvy perovskitového článku zobrazené v Nyquistově i Bodeově grafu zachycují dva různé děje v širokém rozsahu frekvencí. První půlkruh v oblasti vysokých frekvencí zachycuje rychlé elektronové děje jako transport a rekombinaci elektronů, které mají časové konstanty v řádech nanosekund až mikrosekund. Naopak druhý půlkruh v oblasti nízkých frekvencí je důvod nejasné interpretace dat a často se

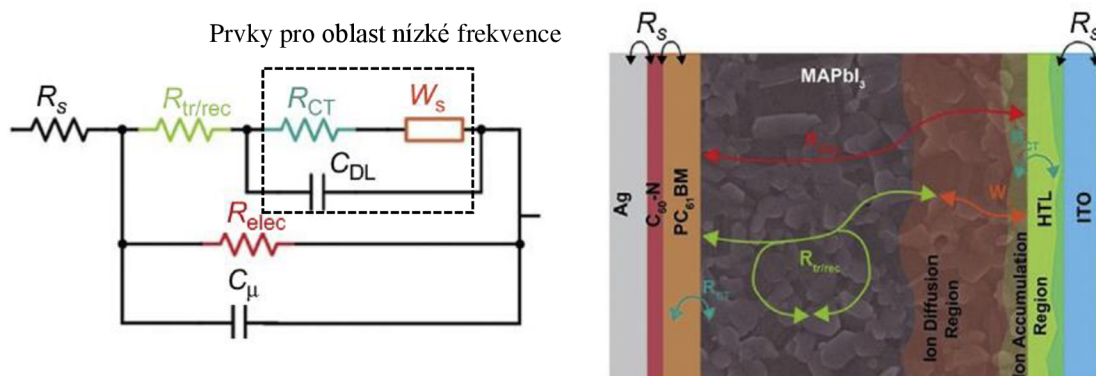
interpretuje různými způsoby, většinou se však připisuje migraci iontů nebo akumulaci nosičů. [2, 9, 27]



Obr. 4-12 Charakteristické impedanční spektrum perovskitového článku [9]

Přesto je možné v odborné literatuře nalézt návrhy modelů náhradních obvodů, které je možné použít pro popis naměřených dat perovskitových solárních článků.

Jeden z nejvýznamnějších modelů byl vyvinut výzkumnou skupinou pod vedením profesora D. Venkataramana, obr 4-4. [2, 27, 30]



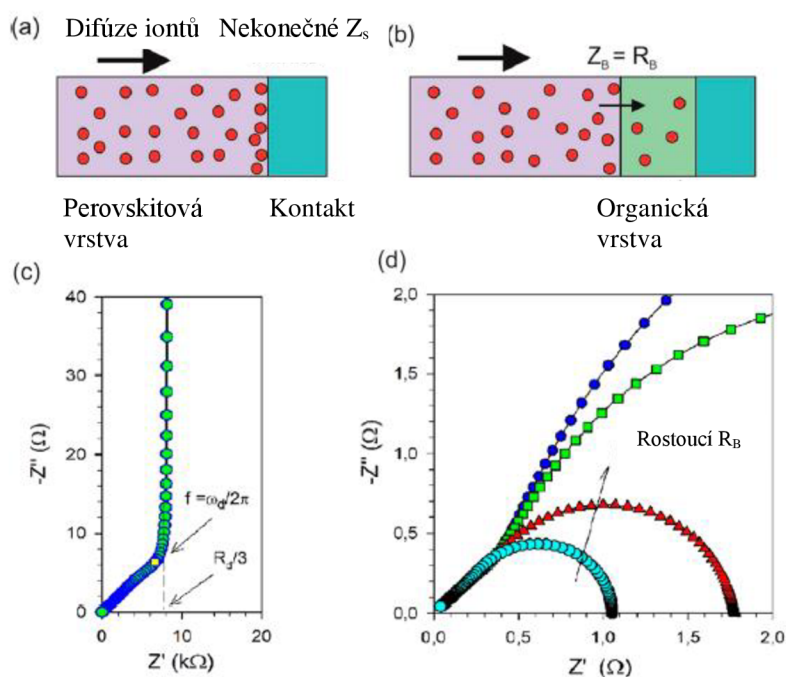
Obr. 4-13 Náhradní obvod pro popis perovskitových solárních článků a fyzická interpretace jednotlivých prvků [2]

V náhradním obvodu je oblast vysokých frekvencí popsána pomocí paralelní kombinace odporu k přenosu elektronu a iontů R_{tr} a chemické kapacity C_{μ} , která se někdy označuje také jako geometrická kapacita C_g a představuje uložený náboj v objemu perovskitové

vrstvy. Odpor R_{elec} představuje odpor k přenosu elektronů oddělený od přenosu iontů. Prvky pro popis oblasti nízkých frekvencí zahrnují odpor k přenosu náboje na rozhraní materiálů R_{CT} v sériovém zapojení s Warburgovým členem W_s , který zde slouží k popisu difúzi iontů skrz perovskitovou vrstvu. Paralelně zapojený kondenzátor C_{DL} reprezentuje kapacitu dvojité vrstvy způsobenou akumulací iontů na rozhraní vrstev. V neposlední řadě odpor R_s představuje odpor kontaktů ETL a HTL vrstev a také odpor měřicího zařízení. [2, 30]

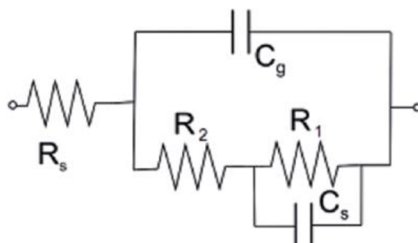
Warburgův člen umožňuje popis difúzních procesů v oblasti nízkých i vysokých frekvencí, a proto je vhodný prvek pro analýzu přenosu iontů v perovskitu. Nicméně tvar impedančního spektra, a tedy i použití Warburgova členu, je velmi ovlivněno typem kontaktní vrstvy.

Pokud vrstva dokonale blokuje difúzi iontů, potom se průběh impedance mění na čistě kapacitní průběh, tedy na přímku kolmou k reálné ose. Nicméně, pokud je vrstva propustná a umožní difúzi iontů do sousední vrstvy, změní se průběh impedance na půlkruh v oblasti nízkých frekvencí, přičemž velikost půlkruhu bude určena celkovým odporem vrstvy k přenosu nábojů. [2, 28]



Obr. 4-14 Difúze iontů a průběh impedančního spektra pro blokující vrstvu (a, c) a pro propustnou vrstvu (b,d) [28]

Další v literatuře [26, 29, 31] často používaný model náhradního obvodu pro fitování perovskitových článků je zobrazen na Obr. 4-5 a nezahrnuje Warburgův člen.



Obr. 4-15 Náhradní obvod pro popis perovskitových solárních článků [31]

Stejně jako v předchozím modelu, i zde R_s představuje odpor spojený se zapojením, tedy odpor kontaktů a drátů. Oblasti vysokých frekvencí zde odpovídají prvky C_g a R_2 , kde C_g odpovídá dielektrické nebo též geometrické kapacitě a R_2 je odpor k přenosu nábojů přes perovskitovou vrstvu. Další dva prvky, R_1 a C_s , popisují oblast nízkých frekvencí a jsou spojené s akumulací náboje na rozhraní. [26, 29, 31]

4.2 Metody IMPS a IMVS

Pomocí metod IMPS (Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy) a IMVS (Intensity-Modulated Photovoltage Spectroscopy) lze získat informace ohledně různých fotoelektrochemických jevů. Tyto metody jsou založeny na podobném principu jako výše popsaná elektrochemická impedanční spektroskopie a mohou ji doplňovat. V tomto případě se však moduluje intenzita záření namísto napětí nebo proudu a měří se generovaný fotoproud (IMPS) nebo fotonapětí (IMVS). Pro zobrazení výsledků měření se stejně jako u impedanční spektroskopie používají Nyquistův a Bodeho diagram.[9, 12]

4.2.1 IMPS

Měření metodou IMPS probíhá za konstantního napětí, které je nulové a odpovídá tedy proudu nakrátko. Článek je osvětlen konstantní intenzitou záření, na kterou je superponovaný sinusový signál o dané amplitudě. Frekvence sinusového signálu se během měření mění a měří se generovaný fotoproud. [9, 12]

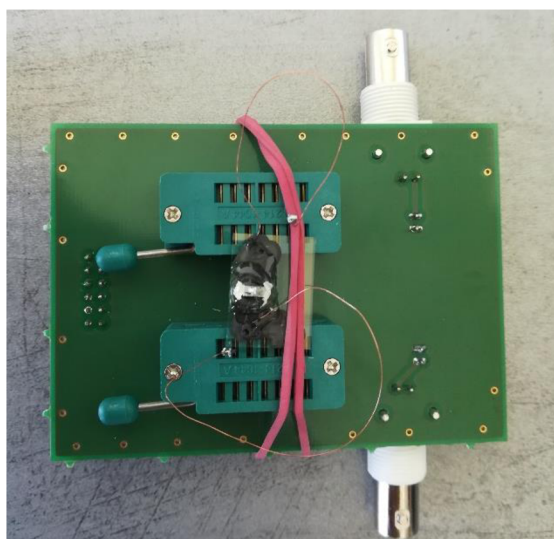
4.2.2 IMVS

Měření metodou IMVS probíhá při obvodu naprázdno, kdy je proud konstantní a odpovídá proudu generovanému článkem. Stejně jako u metody IMPS je článek osvětlen konstantní intenzitou záření, na kterou je superponovaný sinusový signál o dané amplitudě. Frekvence sinusového signálu se během měření mění a měří se generované napětí naprázdno. [9, 12]

■ PRAKTICKÁ ČÁST

Krystaly perovskitů s různým složením syntetizovala a dodala chemická fakulta VUT Brno a pomocí měřicích přístrojů ModuLab XM MTS a Zahner PP211 a IM6 bylo provedeno měření elektrochemické impedanční spektroskopie. Vzorek byl umístěn v zatemňovací komoře, kde bylo dosaženo podmínek pro měření za tmy a také za světla při definované intenzitě záření světelného zdroje.

Měření postupně probíhalo na krystalech MAPbBr₃, FAPbBr₃ a MAPbCl₃, které byly uchyceny a pomocí dvou vývodů nakontaktovány na připravenou základní desku.



Obr. 5-1 Uchycení vzorku

■ Popis měření

Měření elektrochemické impedanční spektroskopie probíhalo v potenciostatickém režimu, kdy se na měřený krystal přikládalo definované konstantní stejnosměrné napětí, na které bylo superponované střídavé napětí s definovanou amplitudou o hodnotě 50 mV. Během měření se měnila hodnota stejnosměrné napětí od -2 V do 2 V s krokem změny 0,4 V. Při změně hodnoty stejnosměrného napětí vždy přístroj držel dané napětí na krystalu po dobu 2 hodin a následně pro každou hodnotu stejnosměrného napětí bylo provedeno měření v rozsahu frekvencí od 1 mHz do 100 kHz. Měření krystalu probíhalo při osvětlení o intenzitě 200 Wm⁻² a také za tmy v zatemňovací komoře.

■ Popis měřicích přístrojů

5.2.1 ModuLab XM MTS

Měřicí přístroj ModuLab XM MAT od firmy Solartron Analytical nabízí několik modulů pro měření vlastností elektrických a dielektrických materiálů. Pro účely měření elektrochemické impedanční spektroskopie byl použit kontrolní modul MFRA 1MHz společně se základním modulem MAT 1MHz, který byl pomocí 4vodičového spojení propojen se zařízením Zahner. Modul MFRA 1MHz umožňuje měření v rozsahu frekvencí od 1 μ Hz po 1 MHz. Další technické parametry měřicího přístroje jsou shrnuty v příložené technické specifikaci výrobce – Příloha A.



Obr. 5-2 Zapojení měřicího přístroje ModuLab XM MTS

K nastavení parametrů měření a ovládání měřicího přístroje byl použit dodávaný obslužný software ModuLab MTS, který sloužil také z vyobrazení průběhů naměřených impedančních spekter. Tento software také umožňuje sestavení náhradního obvodu a provést fitování na naměřená data. Pro sestavení náhradního obvodu software nabízí klasické elektrické prvky (R, C, L), ale také speciální prvky využívané hlavně v elektrochemii, jako například prvek CPE, Gerisherovu impedanci GE, Warburgovy

impedance W_s a W_o a 37 různých druhů distribuovaných členů DE, které jsou popsány v manuálu LEVM. [32]

5.2.2 Měřicí sestava Zahner PP221 a IM6

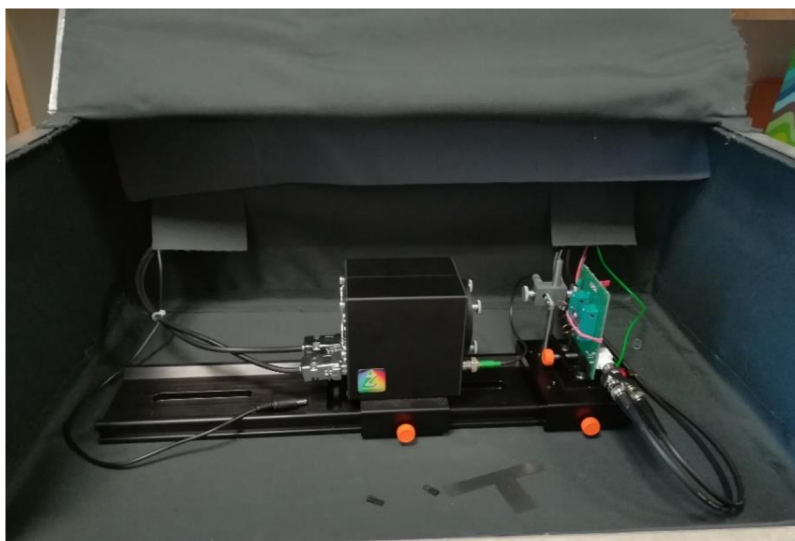
V případě měření elektrochemické impedanční spektroskopie sloužila měřicí sestava Zahner pro nastavení režimu osvětlení. Součástí sestavy Zahner je zatemňovací komora, kde byl umístěn zapojený vzorek na základní desce a také světelný zdroj, který přímo svítil na měřený krystal. Díky zabudované zpětné vazbě pomocí referenční diody dopadá na vzorek světlo o definované intenzitě záření, která se nastavuje v obslužném softwaru Thales. Pro účely tohoto měření byl použit pouze jeden typ světelného zdroje a to bílé širokospektrální světlo s označením WLR02.

Tabulka 1 Parametry světelného zdroje

Označení zdroje	Sériové číslo	λ [nm]	δ [nm]
WLR02	1367	603	104

Definovaná intenzita záření byla nastavena na hodnotu 200 Wm^{-2} .

Zatemňovací komora také umožnila eliminování dopadu okolního světla na měřený krystal při měření za tmy, kdy byl světelný zdroj vypnut a bylo žádoucí, aby na měřený krystal nedopadalo žádné světlo.



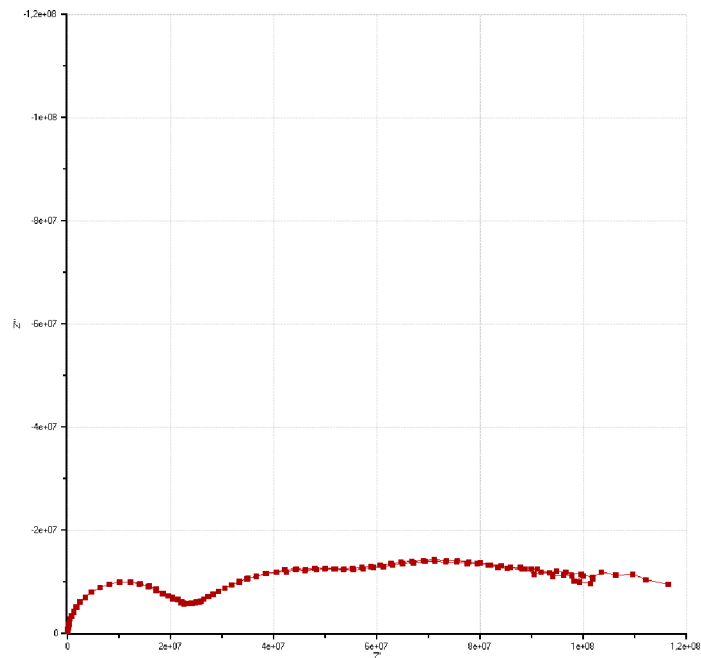
Obr. 5-3 Umístění měřeného vzorku a světelného zdroje na kolejnici v zatemňovací komoře

■ Výsledky měření

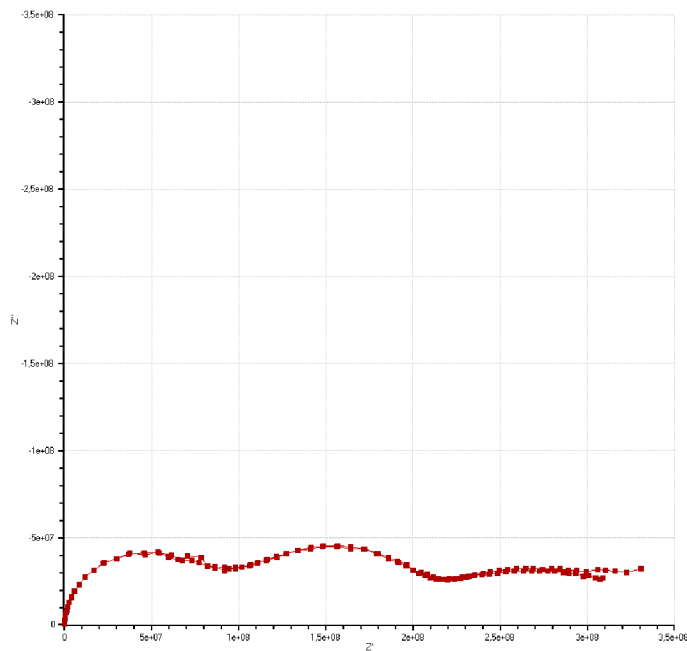
5.3.1 Krystal MAPbCl₃

Chloridový krystal byl dodán chemickou fakultou VUT 4.3.2020 a pomocí měřicího přístroje Modulab MTS bylo provedeno měření elektrochemické impedanční spektroskopie.

Naměřená impedanční spektra při vzestupném směru frekvence se výrazně nelišila od impedanční spektra naměřených při sestupném směru frekvence, čímž se ověřila stálost systému, tedy, že se systémem vlivem měření impedance nemění.



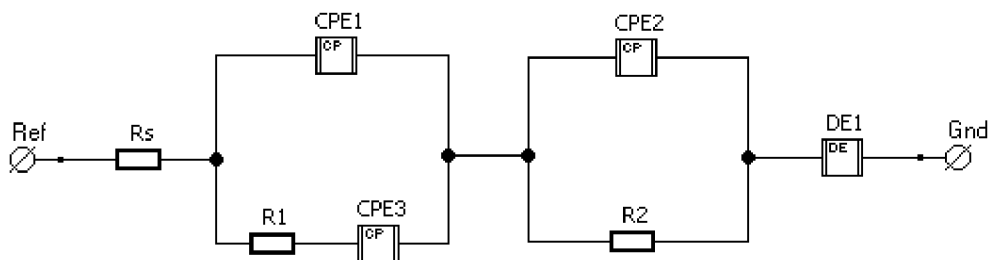
Obr. 5-4 Nyquistův graf – MAPbCl₃, U = -2 V, osvětleno



Obr. 5-5 Nyquistův graf – MAPbCl₃, U = -2 V, tma

U obou průběhů lze pozorovat pouze mírnou odlišnost průběhů v oblasti nízkých frekvencí. Ve zbylém rozsahu frekvencí jsou průběhy totožné.

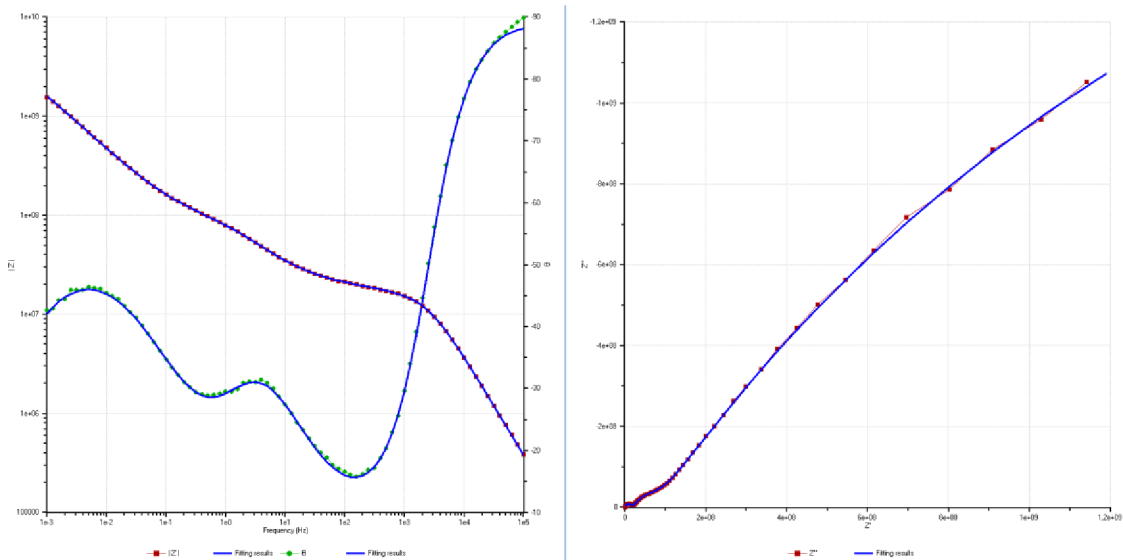
Pro naměřená impedanční spektra byl sestaven náhradní obvod pro fitování všech průběhů daného krystalu. Pro krystal MAPbCl₃ byl sestaven následující obvod:



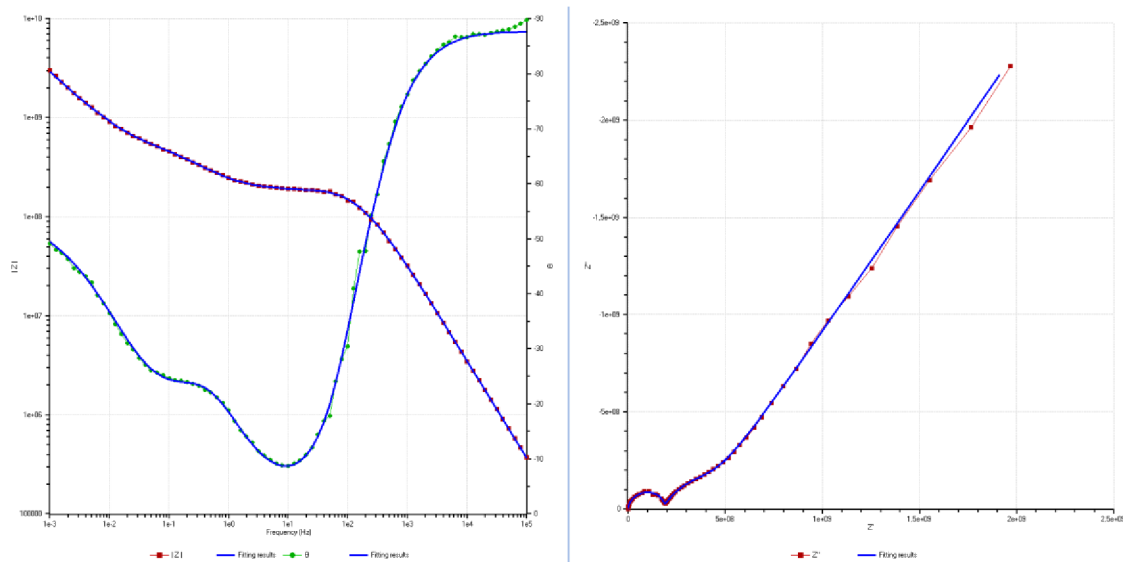
Obr. 5-6 Náhradní obvod pro fitování průběhů krystalu MAPbCl₃

Z naměřených impedančních spekter chloridového krystalu byly zřetelné tři půlkruhy značící různé děje o třech různých časových konstantách. R₁ CPE₁ a CPE₃ odpovídá oblasti vysokých frekvencí, R₂ a CPE₂ oblasti středních frekvencí a DE₁ je tzv. distribuovaný člen, který zde představuje difúzi iontů. Distribuovaný parametr je

vhodný využit pro popis difúze, která je rozptýlená v určitém objemu, jako např. v případě trojrozměrného krystalu. Software ModuLab MTS nabízí pro fitování 37 druhů distribuovaných členů a v navrhovaném náhradním obvodu byl použit distribuovaný člen typu 2, který je složen z paralelní kombinace odporu a CPE členu.

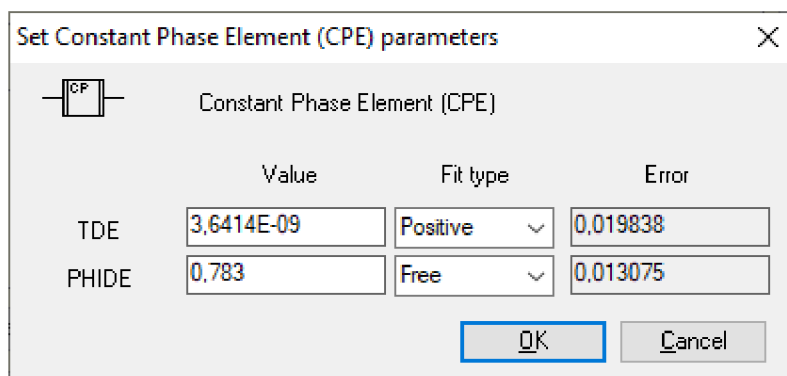


Obr. 5-7 Ukázka výsledku fitování (osvětleno, $U = -0,4$ V)



Obr. 5-8 Ukázka výsledku fitování (tma, $U = -0,4$ V)

Pomocí fitování náhradního obvodu (Obr. 5-6) byly získány hodnoty jednotlivých parametrů pro všechny průběhy. Jelikož v náhradním obvodu byl použit prvek CPE namísto kondenzátoru, je nutné ze získaného parametru TDE vypočítat hodnotu kapacity C.



Obr. 5-9 Ukázka získaných parametrů pro prvek CPE (MAPbCl₃, U = -0,4 V, osvětleno)

Parametr TDE odpovídá parametru Q a parametr PHIDE představuje exponent n v rovnici pro vyčíslení admitance prvku CPE:

$$Y_{CPE} = Q(j\omega)^n \quad (10)$$

Ze získaného parametru Q lze vypočítat hodnotu kapacity C pomocí následujícího vztahu [19, 21]:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} - R^{\frac{1}{n}-1} \quad (11)$$

kde R je hodnota odporu zapojeného paralelně s CPE členem.

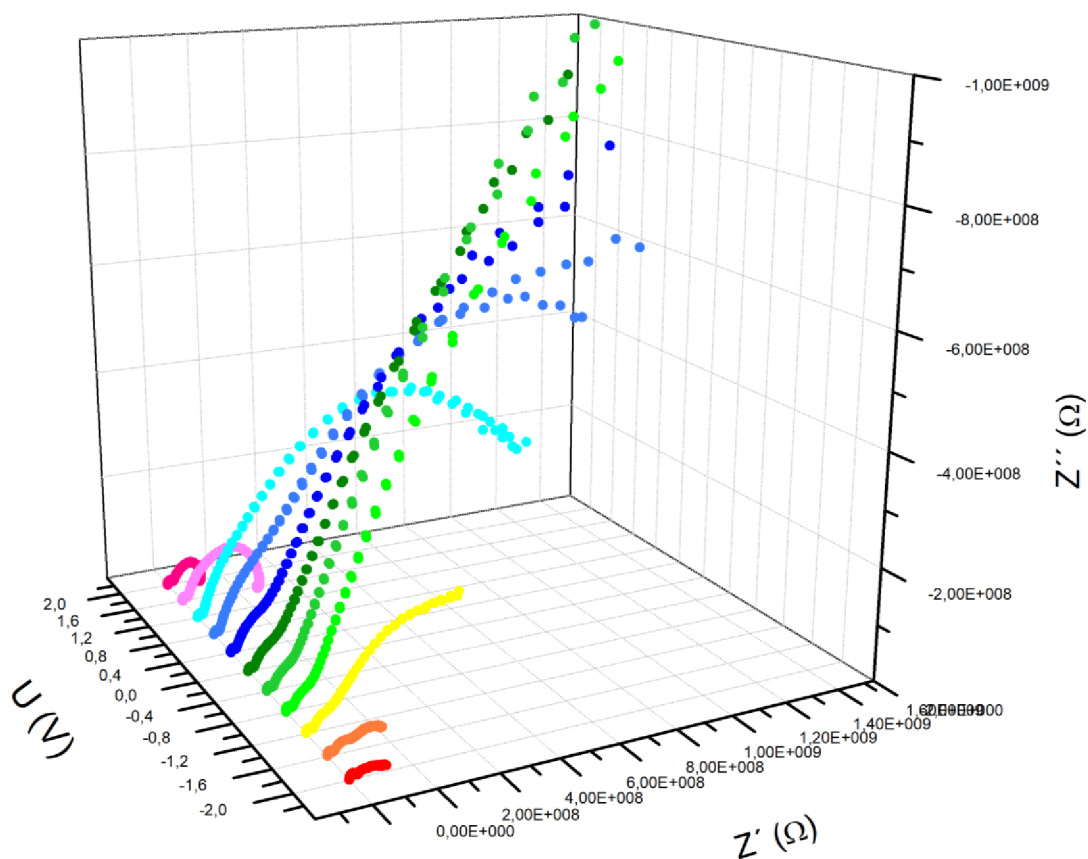
Pro jednotlivé děje v různých časových oblastech lze pomocí následujícího vztahu získat časové konstanty τ [s]:

$$\tau = RC \quad (12)$$

Všechny hodnoty parametrů (R, C i τ) byly následně vyneseny do grafů v závislosti na konstantním napětí na krystalech.

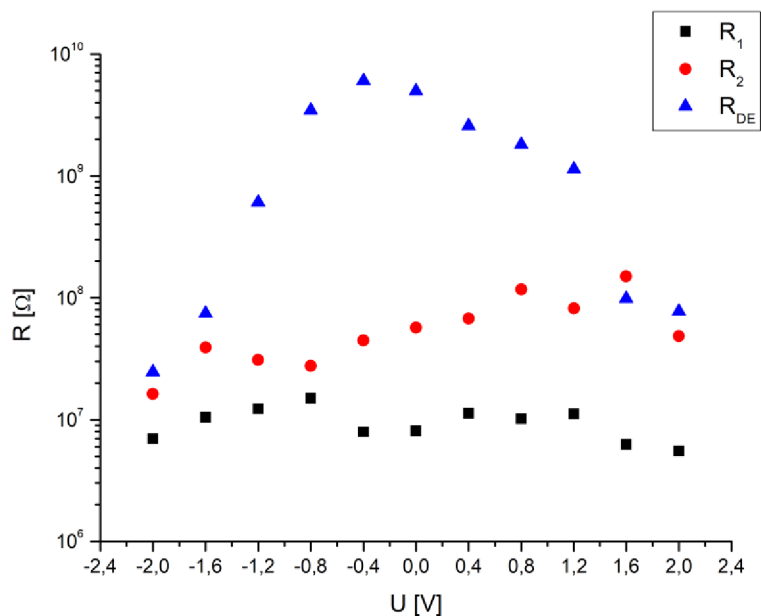
A) Měření při osvětlení

V následujícím 3D grafu jsou shrnuta všechna impedanční spektra krystalu MAPbCl_3 naměřená při různých hodnotách konstantního stejnosměrného napětí. V grafu lze pozorovat změny hodnot imaginární a reálné impedance s rostoucím konstantním napětím, přičemž nejvyšších hodnot je dosaženo při konstantním napětí na krystalu $U = -0,4 \text{ V}$.

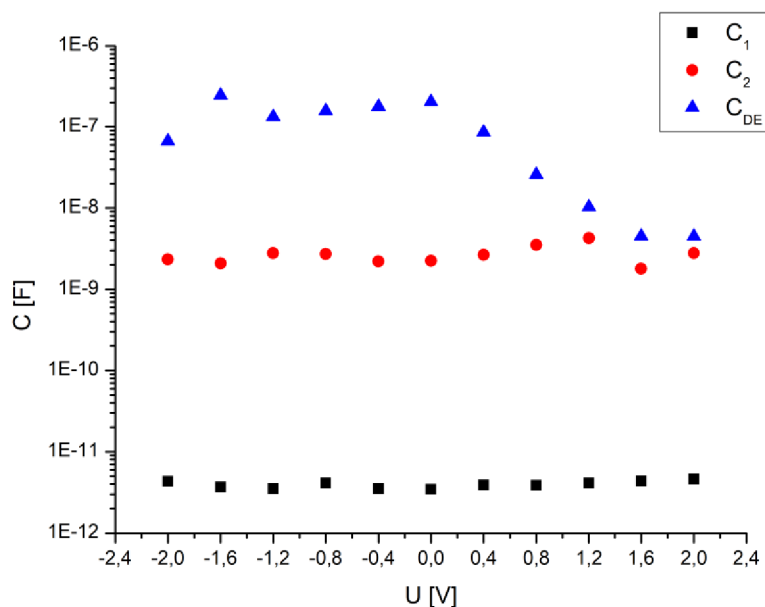


Graf 1 Impedanční spektra krystalu MAPbCl_3 pro různé hodnoty stejnosměrného napětí, při osvětlení

Pomocí fitování za využití sestaveného náhradního obvodu a přepočtu získaného parametru Q na kapacitu pomocí rovnice 11 bylo možné získat hodnoty odporu a kapacity pro jednotlivé děje a vynést jejich závislost na hodnotách stejnosměrného napětí. Všechny tyto parametry jsou shrnuty v příloze B – Tabulka 3.



Graf 2 MAPbCl₃ - Závislost odporů R_1 , R_2 a R_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)



Graf 3 MAPbCl₃ - Závislost kapacit C_1 , C_2 a C_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)

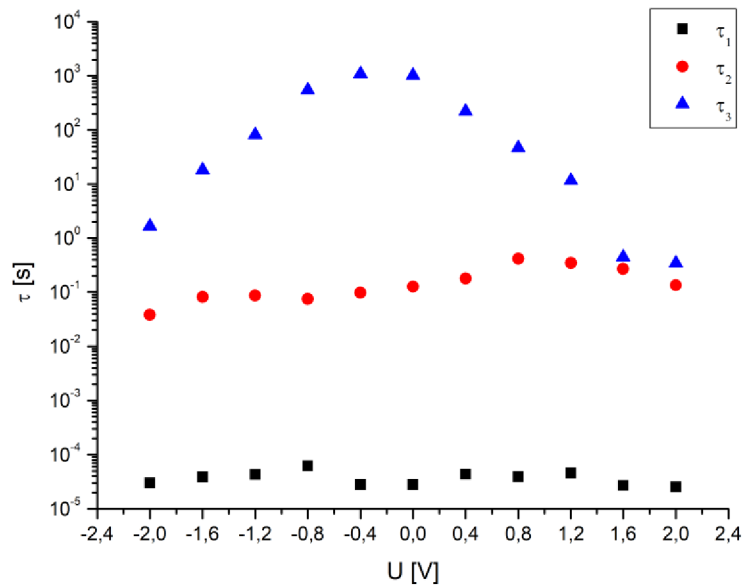
Z naměřených impedančních spekter jsou uvažovány tři děje, pro které byly pomocí rovnice 12 vyčísleny jednotlivé časové konstanty τ_1 , τ_2 a τ_3 .

$$\tau_1 = R_1 C_1$$

$$\tau_2 = R_2 C_2$$

$$\tau_3 = R_{DE} C_{DE}$$

Jednotlivé časové konstanty byly následně vyneseny do grafu v závislosti na napětí.



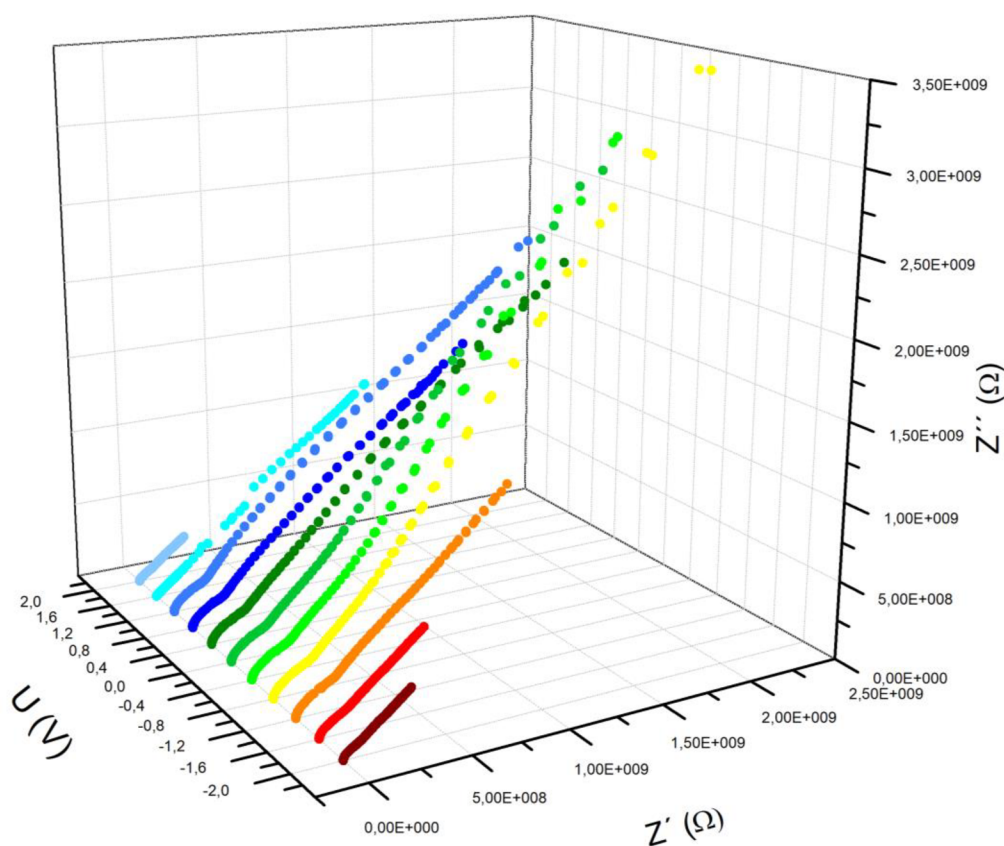
Graf 4 MAPbCl₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (osvětleno)

Z vnesených závislostí na napětí je patrné, že hodnoty odporu R_1 a kapacity C_1 , které odpovídají oblasti vysokých frekvencí, se s měnícím napětím výrazně nemění. U parametrů R_2 a C_2 lze pozorovat mírný nárůst hodnot s rostoucí hodnotou napětí. Nejvýraznější závislost na napětí je patrná u parametrů distribuovaného členu R_{DE} a C_{DE} , které charakterizují pohyb a akumulaci iontů v krystalu. U hodnot R_{DE} je zřetelný nejprve strmý nárůst hodnot odporu až po hodnotu napětí -0,4 V a následně pokles až téměř na původní hodnotu odporu.

Časové konstanty τ_1 a τ_2 , které reprezentují rychlé děje, se v závislosti na napětí příliš nemění, přičemž τ_2 je řádově 10^{-1} s a τ_1 se pohybuje okolo 10^{-5} s. Nejvýraznější závislost je patrná u časové konstanty τ_3 , která představuje pomalé difúzní děje a je v rozmezí 1 až 10^3 s.

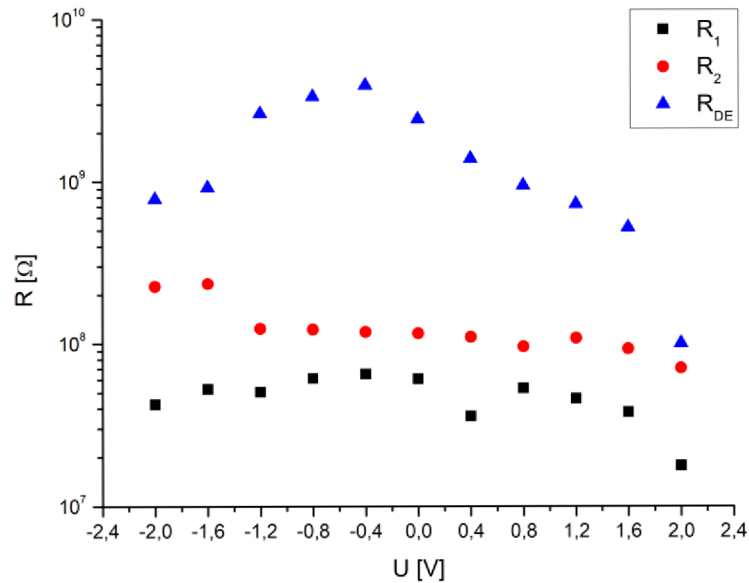
B) Měření za tmy

Impedanční spektra krystalu MAPbCl_3 měřená za tmy jsou shrnuta v 3D Nyquistově grafu, kde je zobrazena změna průběhu v závislosti na konstantním napětí na krystalu. Z grafu je patrná změna poloměru oblouku v oblasti nízkých frekvencí, přičemž nejvyšších hodnot reálné i komplexní složky impedance je dosaženo při hodnotě napětí $U = -0,8 \text{ V}$.

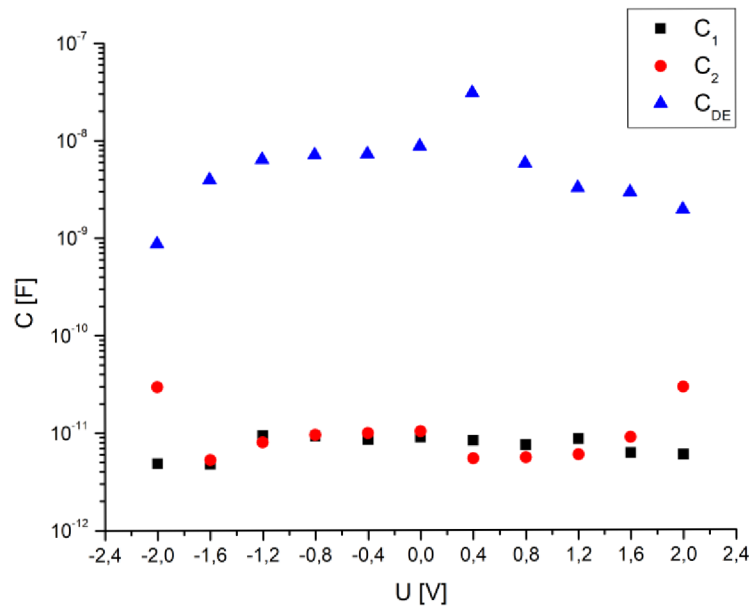


Graf 5 Impedanční spektra krystalu MAPbCl_3 pro různé hodnoty stejnosměrného napětí, za tmy

Pomocí fitování za využití sestaveného náhradního obvodu a přepočtu získaného parametru Q na kapacitu pomocí rovnice 11 bylo možné získat hodnoty odporu a kapacity pro jednotlivé děje a vynést jejich závislost na hodnotách stejnosměrného napětí. Všechny tyto parametry jsou shrnuty v příloze B – Tabulka 2.



Graf 6 MAPbCl₃ - Závislost odporů R_1 , R_2 a R_{DE} na konstantním napětí (tma)



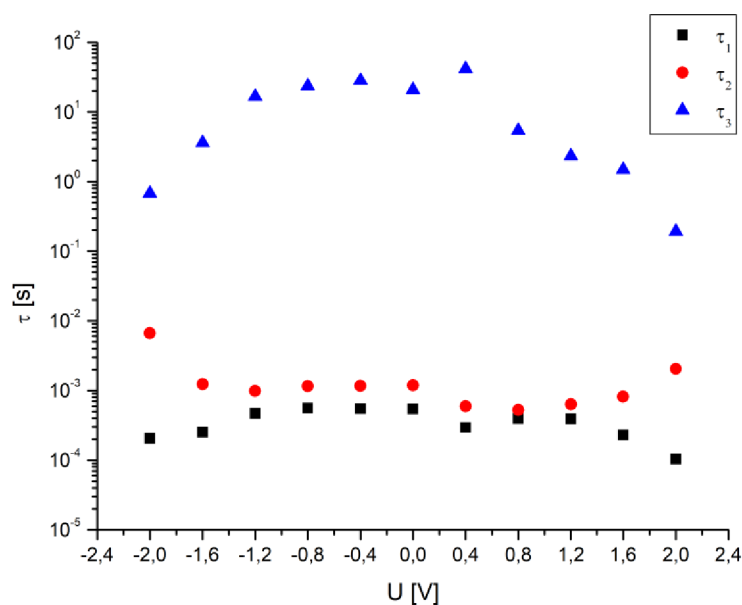
Graf 7 MAPbCl₃ - Závislost kapacit C_1 , C_2 a C_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)

Pro jednotlivé děje byly pomocí rovnic vycházejících z rovnice 12 vypočítány časové konstanty τ_1 , τ_2 a τ_3 a vyneseny do grafu v závislosti na napětí.

$$\tau_1 = R_1 C_1$$

$$\tau_2 = R_2 C_2$$

$$\tau_3 = R_{DE} C_{DE}$$



Graf 8 MAPbCl₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (tma)

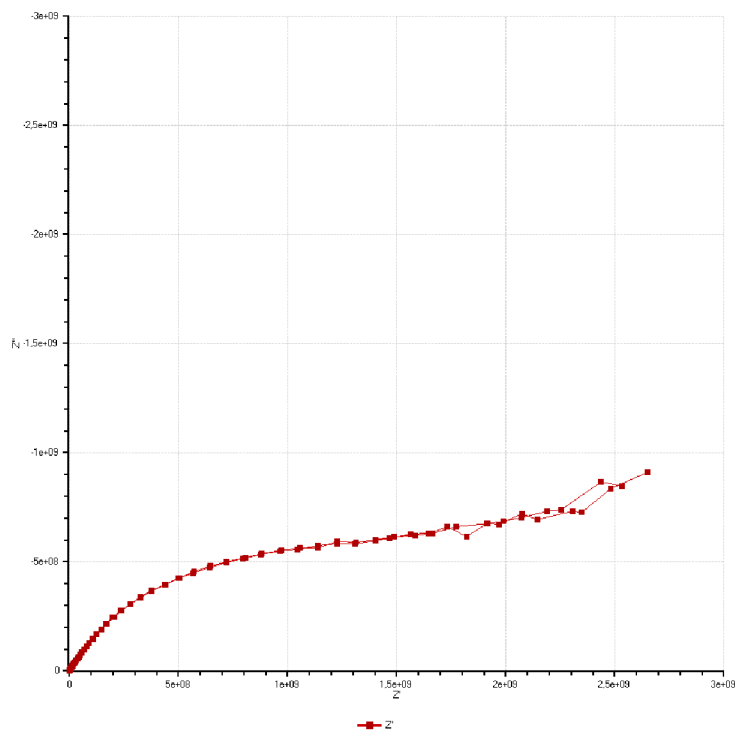
Podobně jako během měření při osvětlení krystalu, je i zde patrné, že se hodnoty odporu R_1 a kapacity C_1 s měnícím napětím příliš nemění. Naopak závislost odporu R_2 na napětí vykazuje klesající trend, což je opak oproti rostoucímu trendu závislosti R_2 při osvětlení. V případě odporu R_{DE} lze i při měření za tmy pozorovat růst hodnot R_{DE} s rostoucím napětím, které následuje postupný pokles hodnot, jako tomu bylo během měření při osvětlení. Nyní však změna není v tak velkém rozsahu hodnot a celkový trend závislosti má klesající charakter. V případě kapacity C_{DE} je patrný nejdříve mírný nárůst hodnot a následný pokles, což je rozdílné od průběhu C_{DE} při osvětlení, který vykazuje jasný klesající trend.

Časová konstanta rychlých dějů τ_1 je poměrně konstantní a pohybuje se řádově kolem 10^{-4} s. U časové konstanty τ_3 nejprve dochází k růstu hodnot a následuje postupný pokles, přičemž se hodnoty τ_3 pohybují v rozsahu od 1 s do 10^2 s.

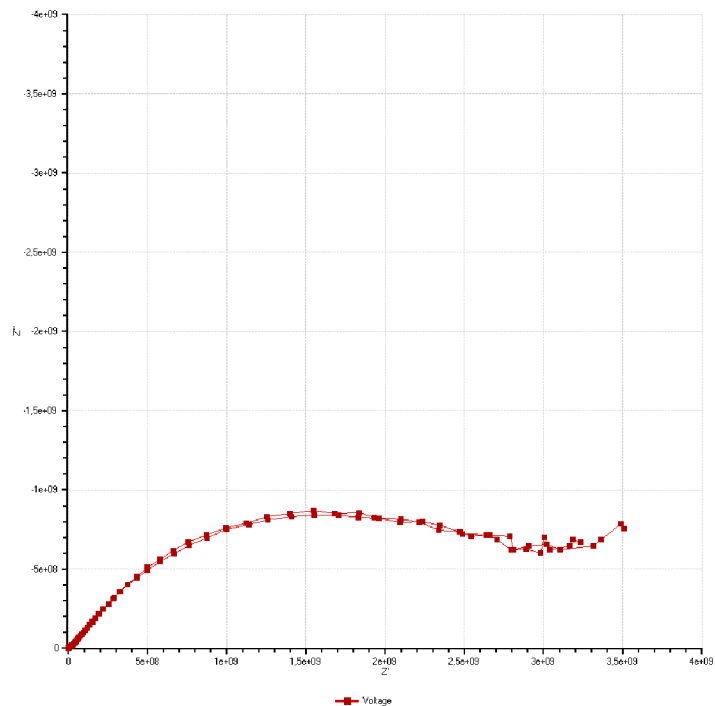
5.3.2 Krystaly FAPbBr₃

Pro účely měření byly chemickou fakultou dodány dva krystaly FAPbBr₃. Oba byly dodány v průběhu ledna a února 2020, přičemž měření elektrochemické impedanční spektroskopie probíhalo bezprostředně po dodání krystalu. Pro snazší rozlišení krystalu se krystal z ledna označuje jako FAPbBr₃ a krystal dodaný v únoru jako FAPbBr_{3_new}.

Ověření stálosti měřeného systému bylo možné provést pouze u krystalu FAPbBr_{3_new}, jelikož u krystalu FAPbBr₃ bylo nastavené měření pouze ve směru od nižších frekvencí po vysoké frekvence v rozsahu od 1 mHz do 100 kHz.



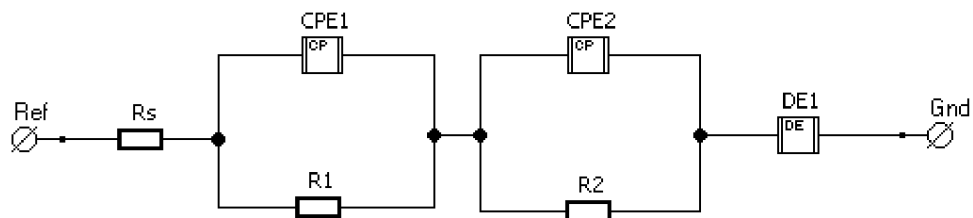
Obr. 5-10 Nyquistův graf: FAPbBr_{3_new} pro U = 0,4 V, osvětleno



Obr. 5-11 Nyquistův graf: FAPbBr₃_new pro U = 0,4 V, tma

Z obr. 5-9 a 5-10 je patrné, že průběh naměřených impedančních spekter krystalu FAPbBr₃_new zůstává stejný při sestupném i vzestupném směru frekvence. Vzhledem ke stejnému materiálovému složení krystalů, lze tuto skutečnosti očekávat i v případě krystalu FAPbBr₃.

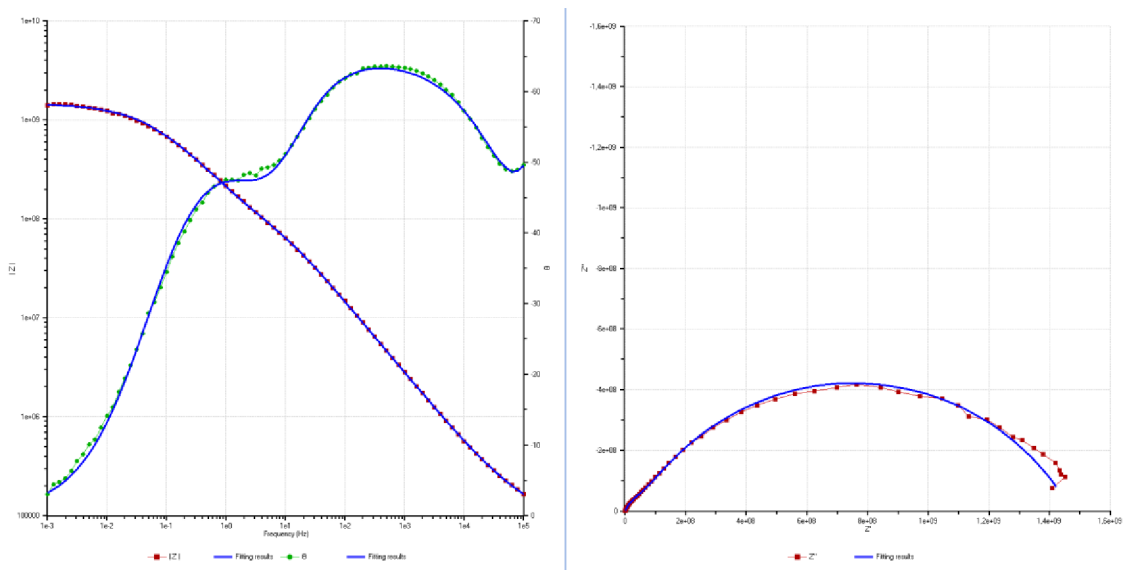
Pro oba krystaly byl sestaven náhradní obvod, pomocí kterého bylo možno fitovat převážnou většinu naměřených impedančních spekter. Náhradní obvod pro krystaly FAPbBr₃_new a FAPbBr₃ vypadá následovně:



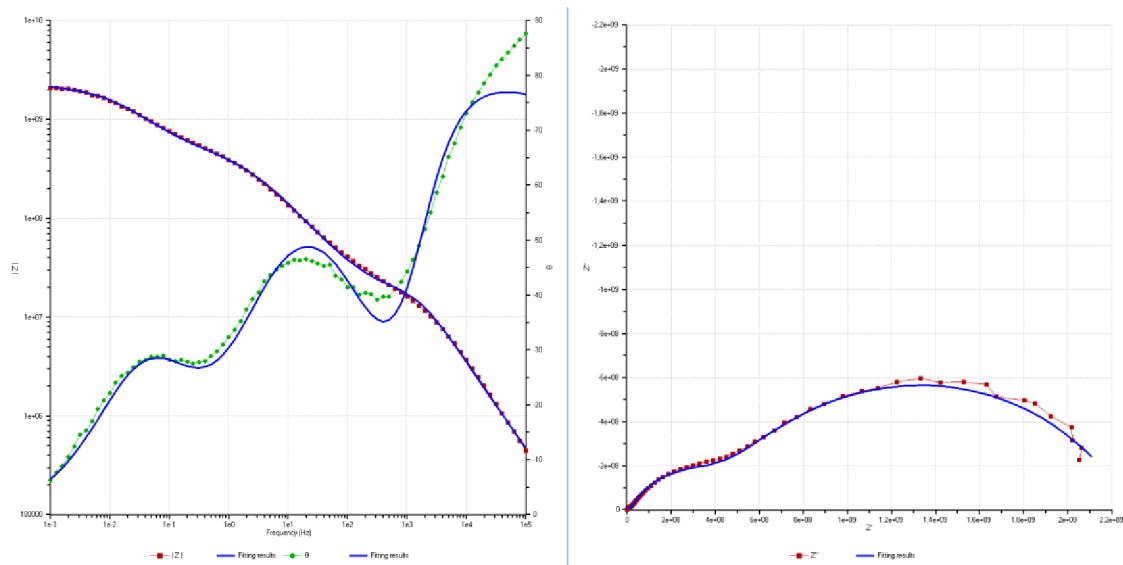
Obr. 5-12 Náhradní obvody pro krystaly FAPbBr₃_new a FAPbBr₃

Náhradní obvod byl sestaven tak, aby popisoval rychlé děje, které zde představují paralelní kombinace R_1 s CPE_1 a R_2 s CPE_2 a současně pomalé difúzní děje, které zde reprezentuje distribuovaný člen DE. Odpor R_S představuje odpor vzniklý zapojením měřicího přístroje.

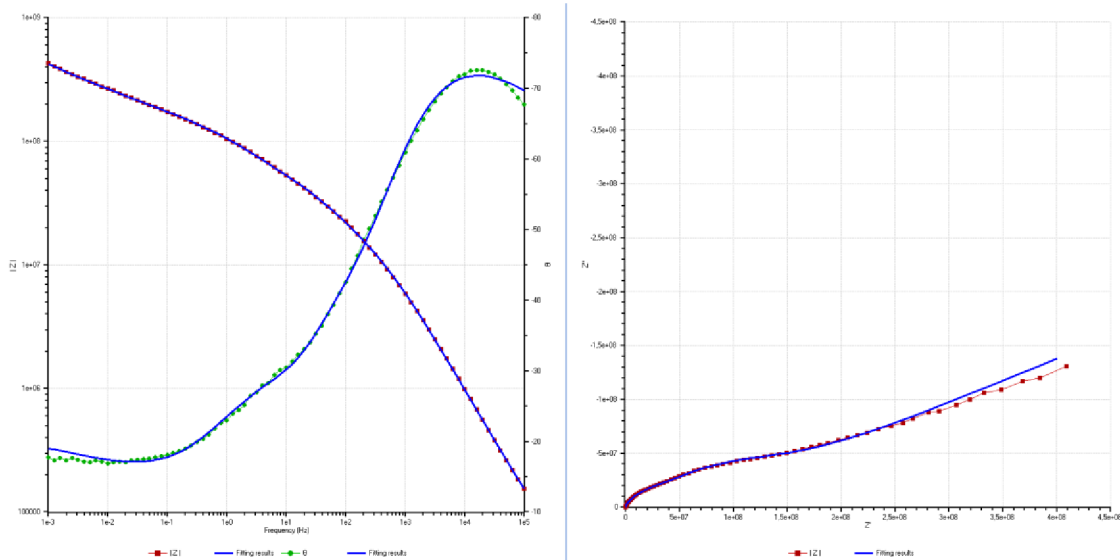
Ukázky fitování krystalů FAPbBr₃_new a FAPbBr₃ při použití náhradního obvodu z Obr. 5-11.



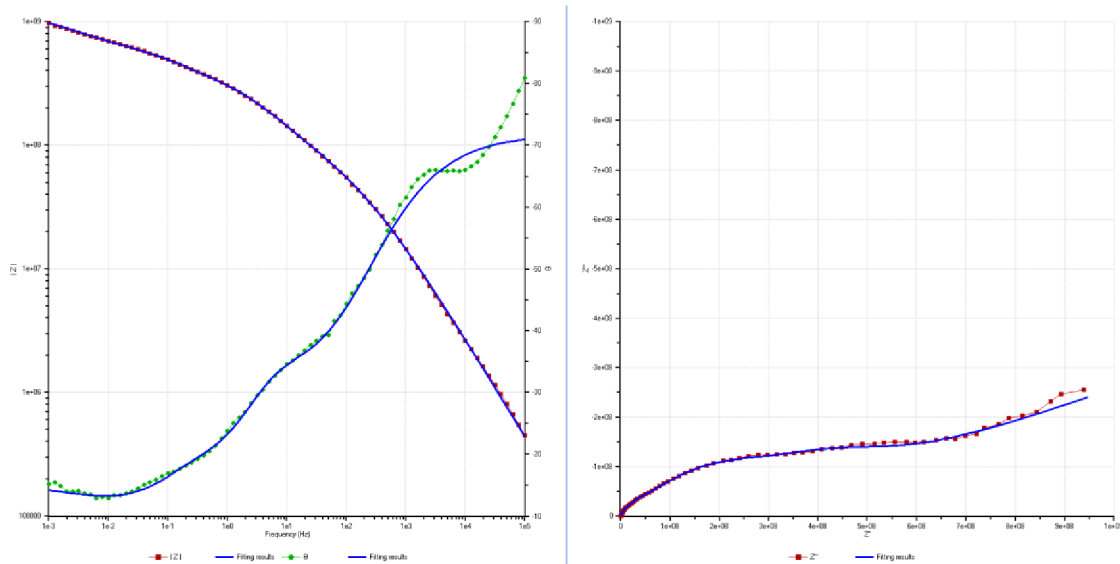
Obr. 5-13 FAPbBr₃_new, U = 1,2 V, osvětleno



Obr. 5-14 FAPbBr₃_new, U = -1,2 V, tma



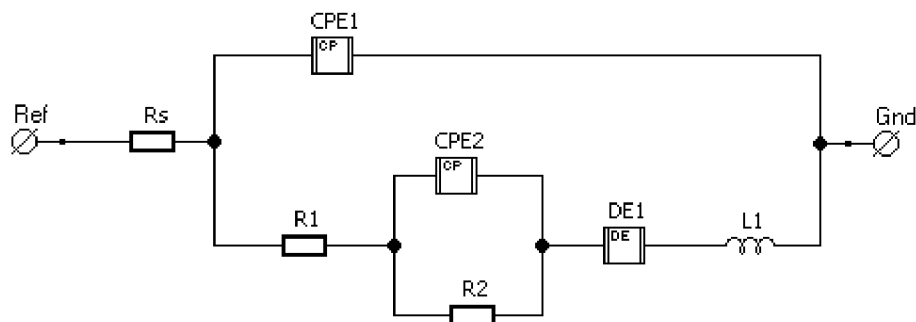
Obr. 5-15 FAPbBr₃, U = -0,8 V, osvětleno



Obr. 5-16 FAPbBr₃, U = -0,8 V, tma

Ačkoliv bylo možné použít náhradní obvod z Obr 5-11 pro většinu průběhů krystalů FAPbBr₃_new a FAPbBr₃, některé průběhy, zejména měřené při okrajových hodnotách stejnosměrného napětí (-2 V, 2 V), byly velmi odlišné a často vykazovaly indukční charakter v oblasti nízkých frekvencí. Bylo tedy nutné sestavit jiný náhradní obvod.

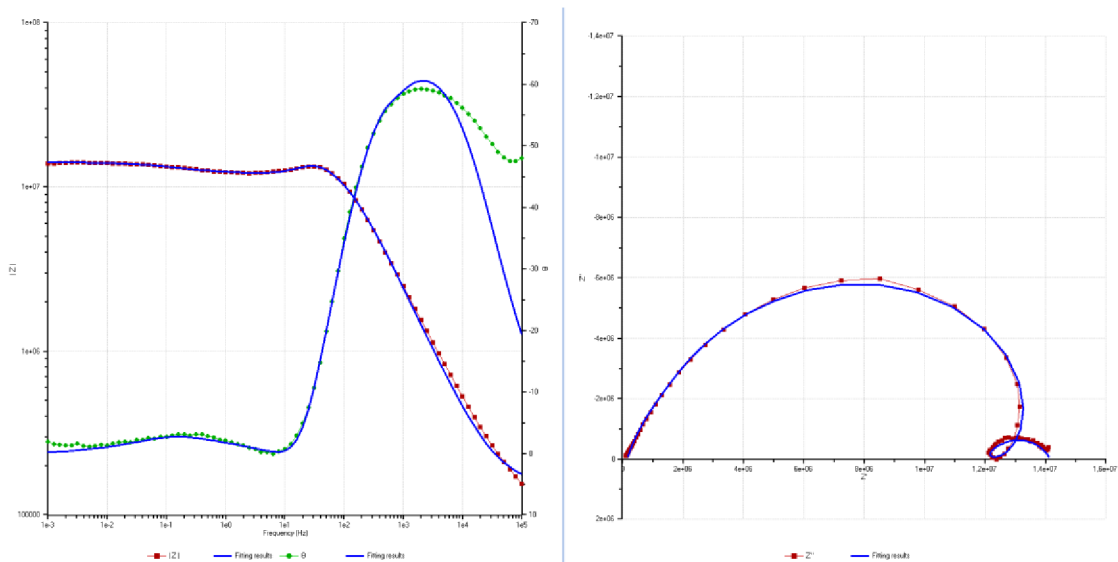
Náhradní obvod pro fitování průběhů s indukčním charakterem v oblasti nízkých oblastí vypadá následovně:



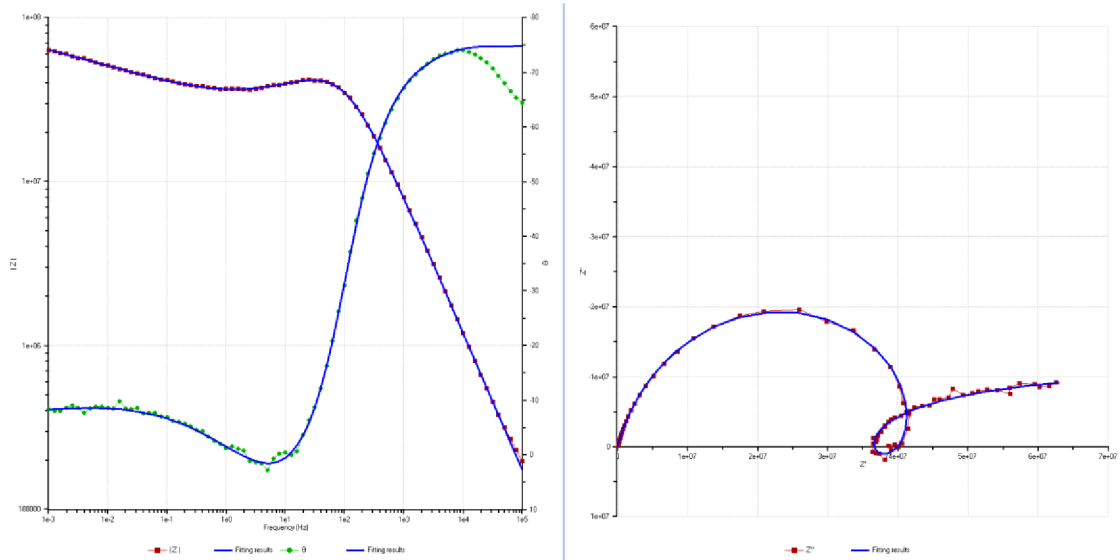
Obr. 5-17 Náhradní obvod pro fitování průběhů s indukčním charakterem

Obdobně jako v předchozím modelu i zde odpor R_S reprezentuje odpor měřícího přístroje a paralelní kombinace R_1 s CPE_1 a R_2 s CPE_2 představují rychlé elektronové děje. Použitý distribuovaný člen DE_1 zastupuje difúzi iontů ve velkém objemu krystalu.

Ukázky fitování průběhů okrajových hodnot stejnosměrného napětí krystalů $FAPbBr_3_new$ a $FAPbBr_3$ pomocí náhradního obvodu z obr. 5-16:



Obr. 5-18 $FAPbBr_3_new$, $U = -2$ V, osvětleno



Obr. 5-19 FAPbBr₃, U = 1,6 V, osvětleno

Pomocí fitování náhradního obvodu (obr. 5-11) byly získány hodnoty jednotlivých parametrů pro většinu průběhů. Jelikož v náhradním obvodu byl použit prvek CPE namísto kondenzátoru, je opět nutné ze získaného parametru Q vypočítat hodnotu kapacity C pomocí rovnice 11:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} - R^{\frac{1}{n}-1} \quad (11)$$

Následně byly pomocí rovnice (12) získány časové konstanty pro jednotlivé děje, a to konkrétně pomocí následujících parametrů:

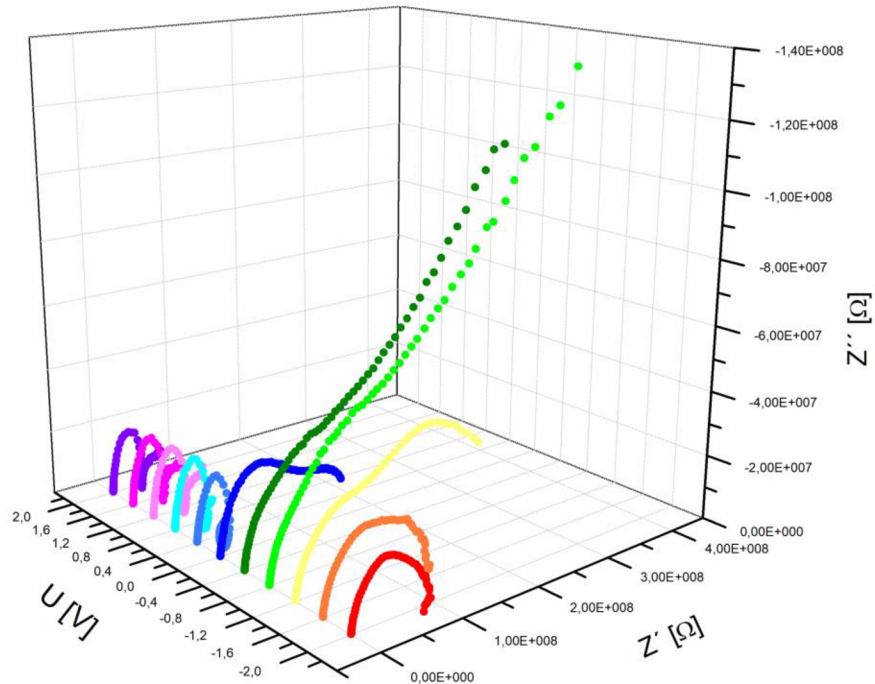
$$\begin{aligned} \tau_1 &= R_1 C_1 \\ \tau_2 &= R_2 C_2 \\ \tau_3 &= R_{DE} C_{DE} \end{aligned}$$

Všechny hodnoty parametrů (R , C i τ) byly následně vyneseny do grafů v závislosti na konstantním napětí na krystalech.

5.3.2.1 Krystal FAPbBr₃

A) Měření při osvětlení krystalu

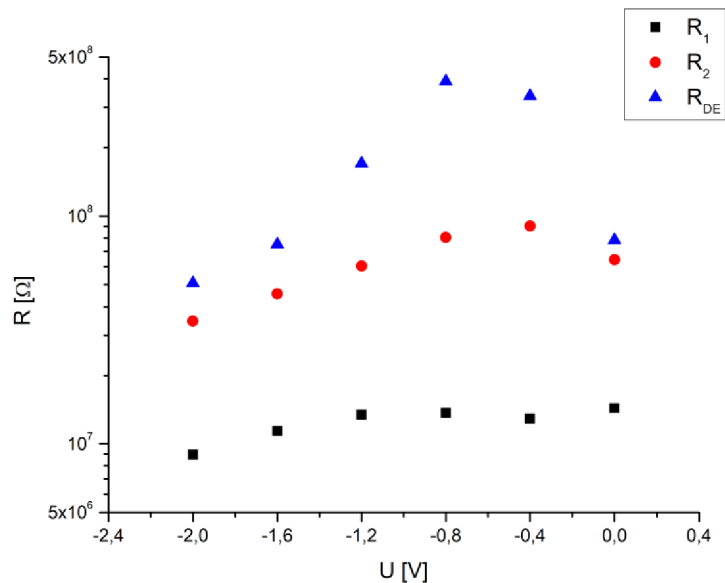
Průběhy impedančních spekter naměřené při různých hodnotách stejnosměrného napětí na krystalu je vhodné vynést do 3D Nyquistova grafu, kde jsou viditelné změny průběhů spekter v závislosti na změně napětí.



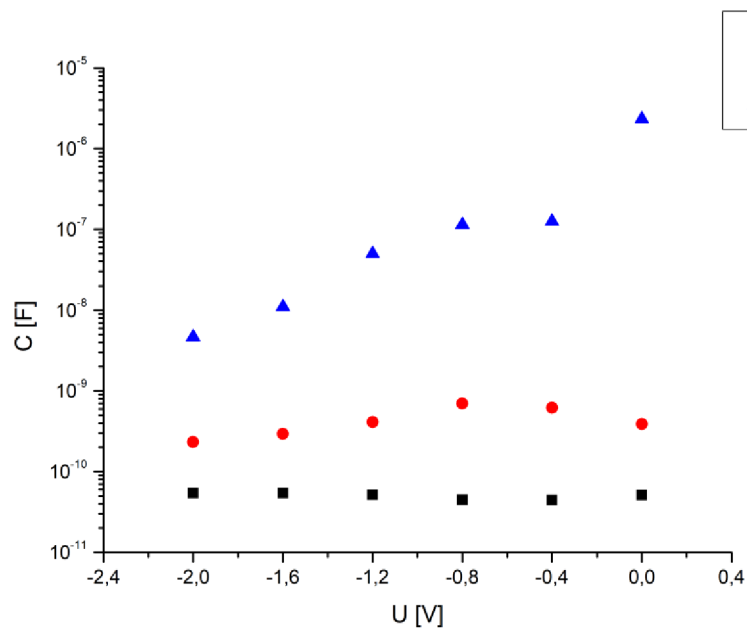
Graf 9 3D Nyquistův graf - FAPbBr₃ - osvětleno

Z grafu lze vyčíst, že nejvyšších hodnot reálné i imaginární složky impedance je dosahováno při hodnotě stejnosměrného napětí $U = -0,8$ V. Také si lze všimnout, že od hodnoty napětí $U = 0,4$ V vykazují průběhy indukční charakter ve formě tzv. smyčky v oblasti nízkých frekvencí, a tudíž pro tyto průběhy je nutné použít model náhradního obvodu zobrazeného v obr. 5-16.

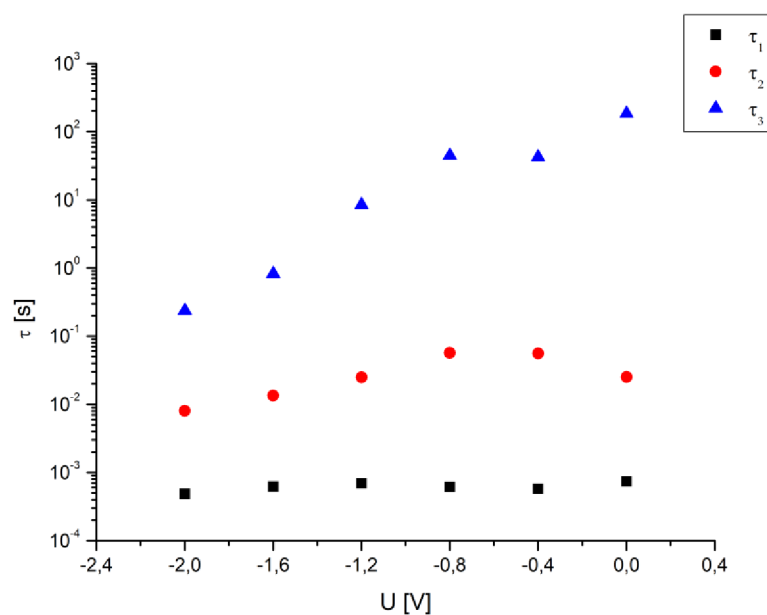
Pro krystal FAPbBr₃ byly získány hodnoty parametrů pouze pro průběhy při konstantním napětí od -2 V po 0 V a hodnoty parametrů jsou shrnuty v příloze B – Tabulka 5.



Graf 10 FAPbBr₃ - Závislost odporů R_1 , R_2 a R_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)



Graf 11 FAPbBr₃ - Závislost kapacit C_1 , C_2 a C_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)

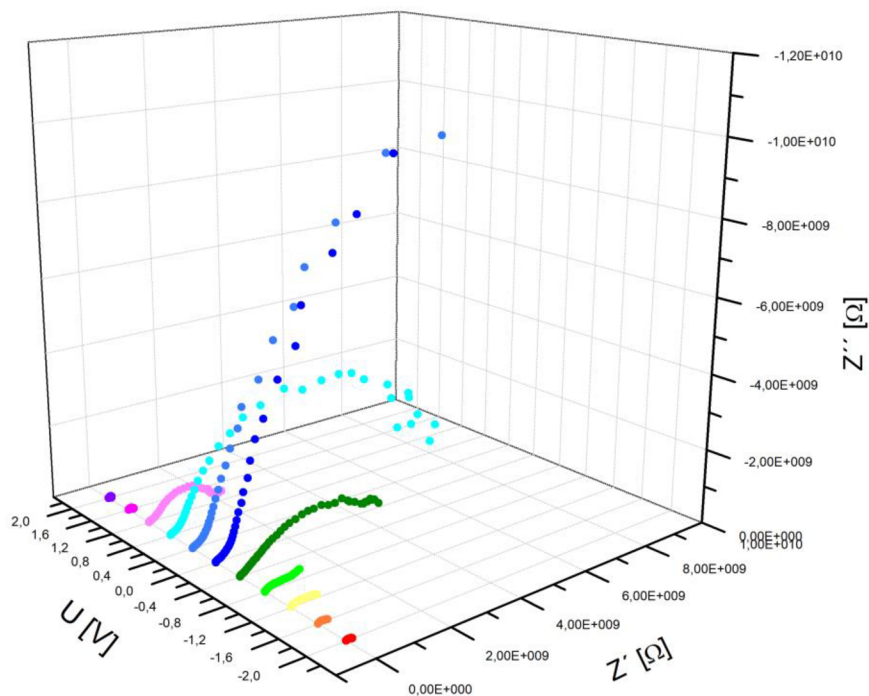


Graf 12 FAPbBr₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (osvětleno)

Závislost na napětí na krystalu je nejzřetelnější u parametrů distribuovaného členu R_{DE} a C_{DE} , které představují pomalé difúzní děje v krystalu. Tomu odpovídá časová konstanta τ_3 , která se řádově pohybuje v jednotkách až desítkách sekund. Naopak parametry R_1 , R_2 , C_1 , C_2 , které odpovídají rychlým dějům s časovými konstantami τ_1 a τ_2 , se v závislosti na napětí výrazně nemění.

B) Měření za tmy

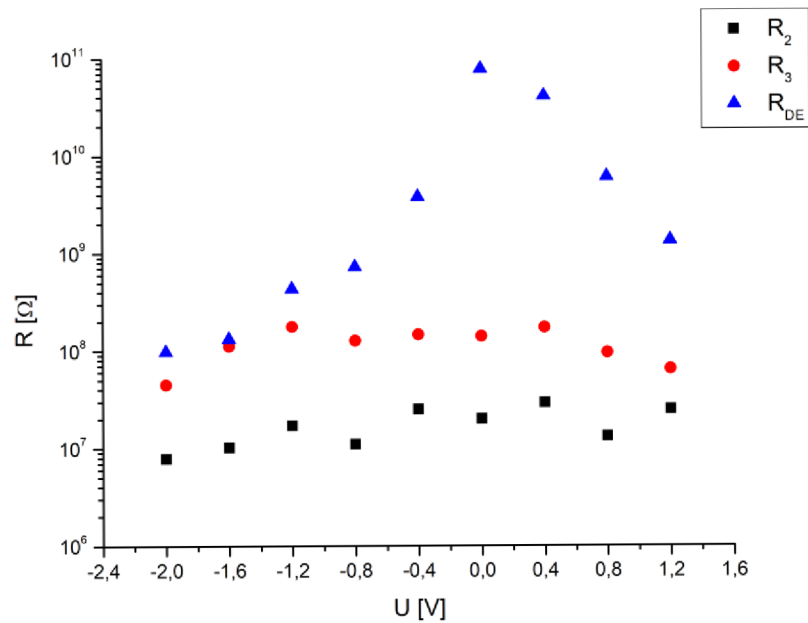
Změnu průběhů impedančních spekter naměřených za tmy v závislosti na hodnotě konstantního napětí shrnuje následující 3D graf.



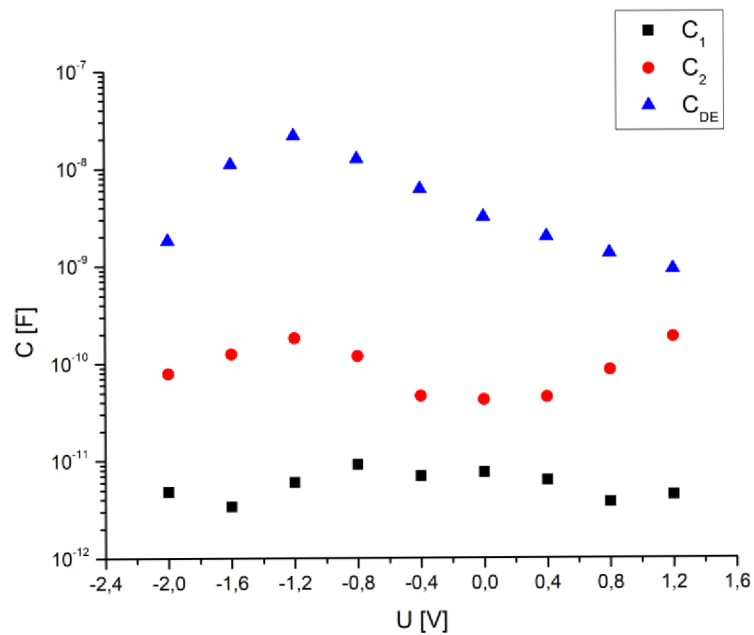
Graf 13 3D Nyquistův graf - FAPbBr₃ – tma

Z grafu lze vyčíst, že nejvyšších hodnot reálné i imaginární složky impedance je dosahováno při hodnotě stejnosměrného napětí $U = 0$ V.

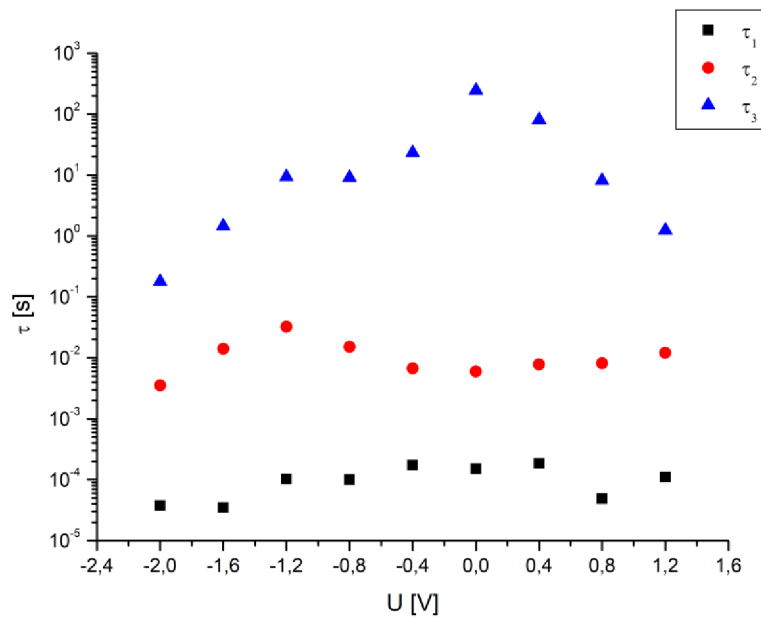
Pro krystal FAPbBr_3 měřený za tmy byly pomocí fitování náhradního obvodu obr. 5-11 získány hodnoty parametrů pro průběhy při konstantním napětí od -2 V po 1,2 V a hodnoty parametrů jsou shrnuty v příloze B – Tabulka 4.



Graf 14 FAPbBr_3 - Závislost odporů R_1 , R_2 a R_{DE} na konstantním napětí (tma)



Graf 15 FAPbBr_3 - Závislost kapacit C_1 , C_2 a C_{DE} na konstantním napětí (tma)



Graf 16 FAPbBr₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (tma)

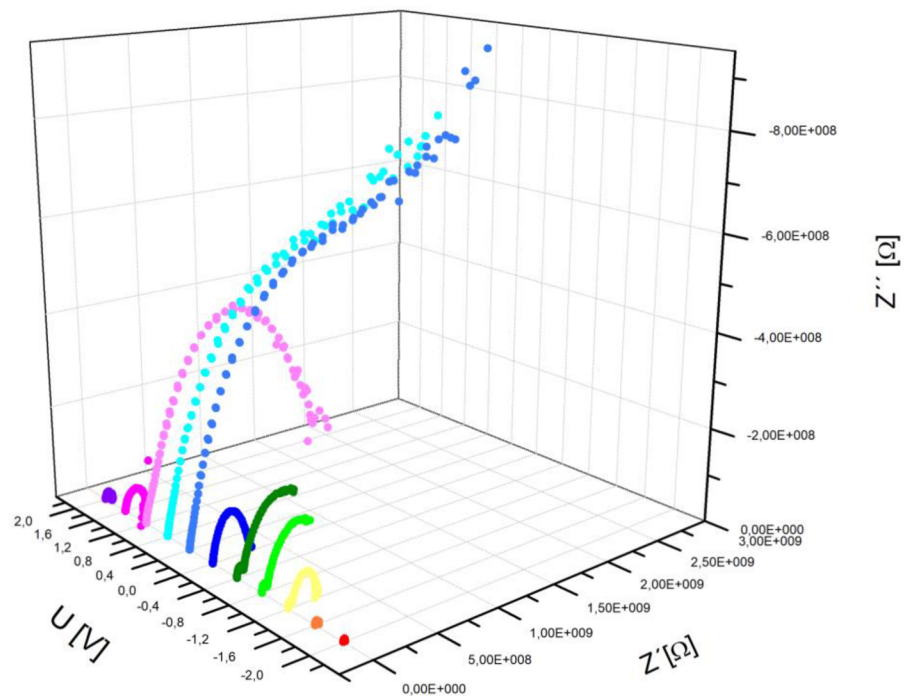
I při měření za tmy je patrné, že parametry R_1 , R_2 , C_1 , C_2 , kterým odpovídají časové konstanty τ_1 a τ_2 , nejsou výrazně závislé na změně napětí. Přesto však lze pozorovat znatelnější změnu hodnot zmiňovaných parametrů, zejména C_2 , než tomu bylo při měření za osvětlení.

Parametry distribuovaného členu, R_{DE} a C_{DE} , i při měření za tmy vykazují nejvýraznější závislost na změně napětí a lze pozorovat podobný trend – nejprve nárůst hodnot a pak pokles hodnot téměř až na původní hodnotu.

5.3.2.2 Krystal FAPbBr₃_new

A) Měření za světla

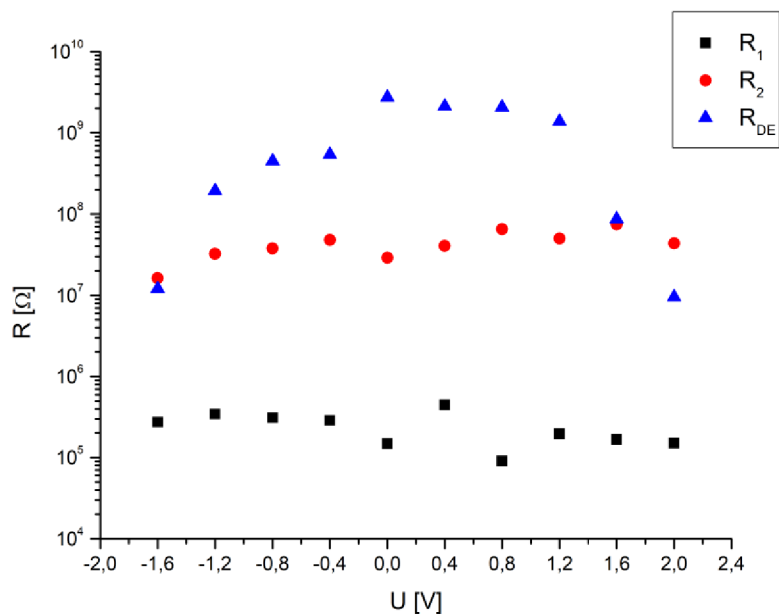
Všechny průběhy impedančních spekter naměřených při osvětleném krystalu FAPbBr₃_new shrnuje následující graf, na kterém je vidět změna tvaru průběhu a dosahovaných hodnot reálné i imaginární složky impedance v závislosti na změně přikládaného napětí na krystal.



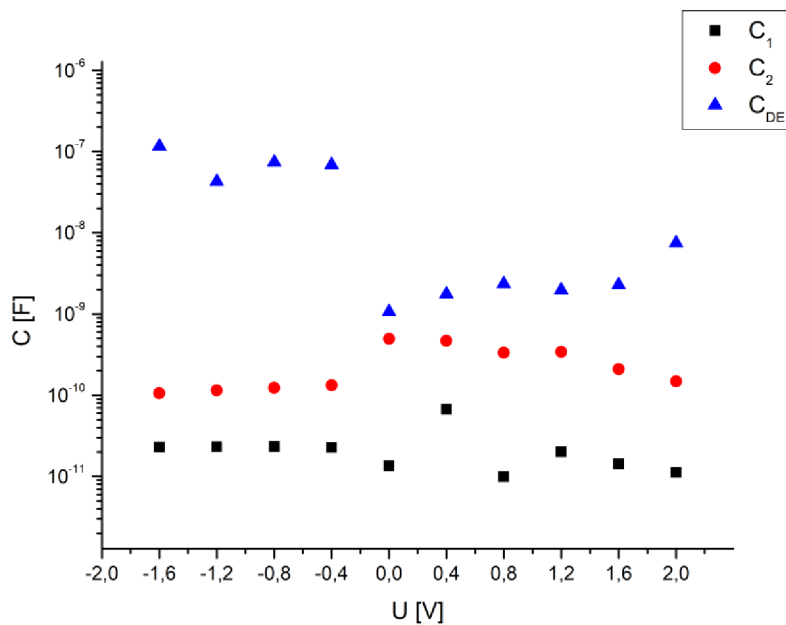
Graf 17 3D Nyquistův graf - FAPbBr₃_new - osvětleno

Nejvyšších hodnot reálné i imaginární složky impedance je dosahováno při přiloženém napětí $U = 0,4 \text{ V}$.

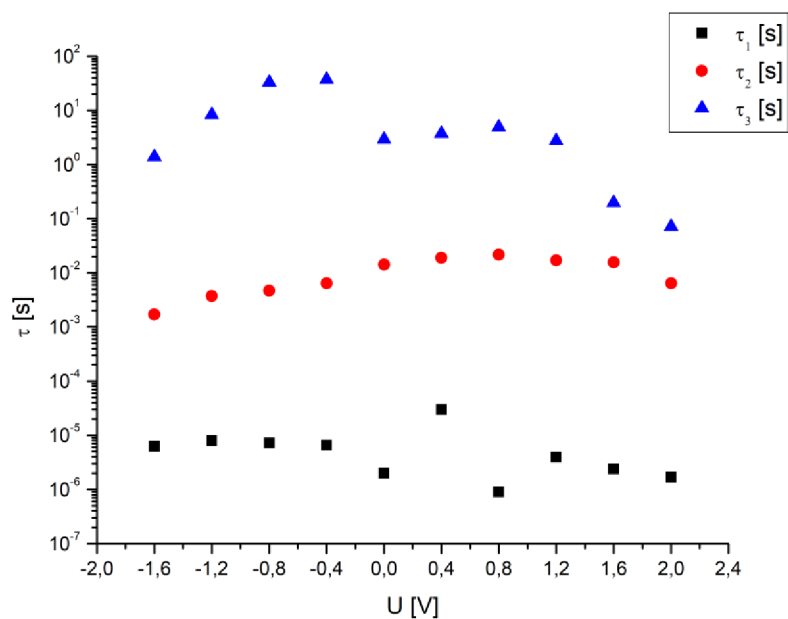
Pro krystal FAPbBr₃_new byly získány hodnoty parametrů pro průběhy při konstantním napětí od -1,6 V po 2 V a hodnoty parametrů jsou shrnuty v příloze B – Tabulka 7.



Graf 18 FAPbBr₃_new - Závislost odporů R₁, R₂ a R_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)



Graf 19 FAPbBr₃_new - Závislost kapacit C₁, C₂ a C_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)

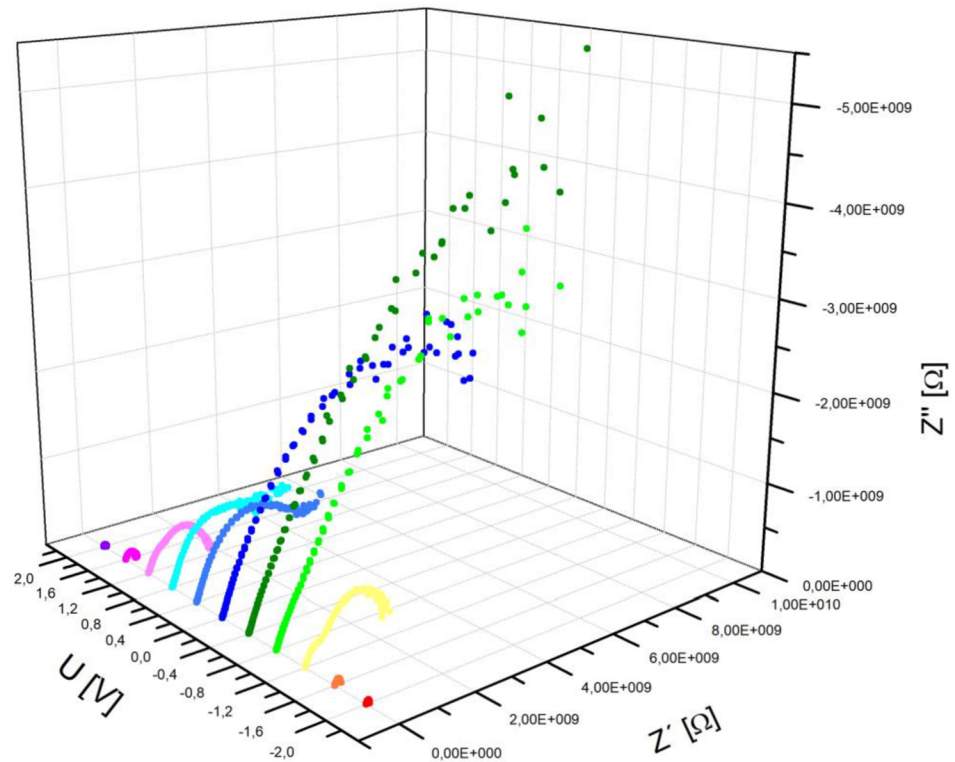


Graf 20 FAPbBr₃_new - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (osvětleno)

Také při osvětleném krystalu FAPbBr₃_new lze pozorovat nejvýraznější závislost na napětí u parametrů distribuovaného členu R_{DE} a C_{DE} , a tím pádem i u časové konstanty τ_3 , která odpovídá difúzním dějům. U ostatních parametrů (R_1 , R_2 , C_1 , C_2) je závislost pouze nepatrná a během měření se jejich hodnota výrazně neměnila.

B) Měření za tmy

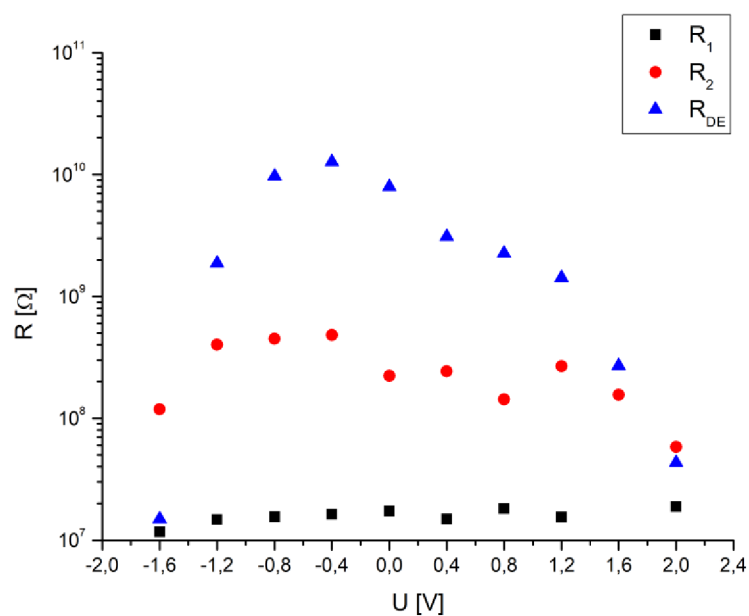
Všechny průběhy impedančních spekter naměřených na krystalu $\text{FAPbBr}_3_{\text{new}}$ za tmy shrnuje následující graf, na kterém je vidět změna tvaru průběhu a dosahovaných hodnot reálné i imaginární složky impedance v závislosti na změně přikládaného napětí na krystal.



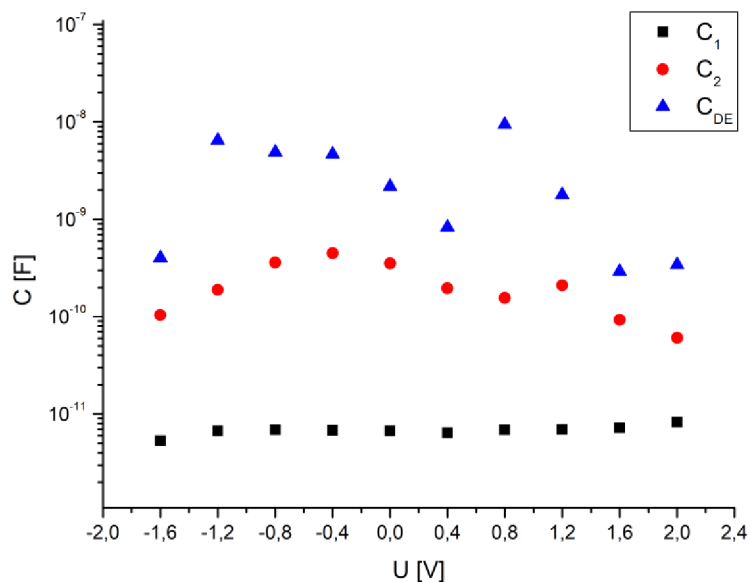
Graf 21 3D Nyquistův graf - $\text{FAPbBr}_3_{\text{new}}$ – tma

Z grafu lze vypočítat, že nejvyšších hodnot reálné i imaginární složky impedance je dosahováno při přiloženém napětí $U = -0,4$ V.

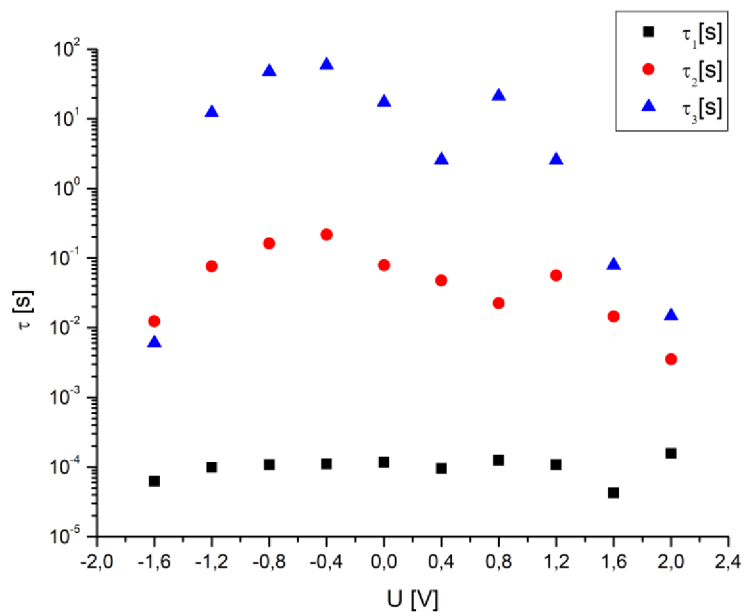
Pro krystal FAPbBr₃_new byly získány hodnoty parametrů pro impedanční spektra měřená za tmy při konstantním napětí od -1,6 V po 2 V a hodnoty parametrů jsou shrnuty v příloze B – Tabulka 6.



Graf 22 FAPbBr₃_new - Závislost odporů R₁, R₂ a R_{DE} na konstantním napětí (tma)



Graf 23 FAPbBr₃_new - Závislost kapacit C₁, C₂ a C_{DE} na konstantním napětí (tma)



Graf 24 FAPbBr₃_new - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (tma)

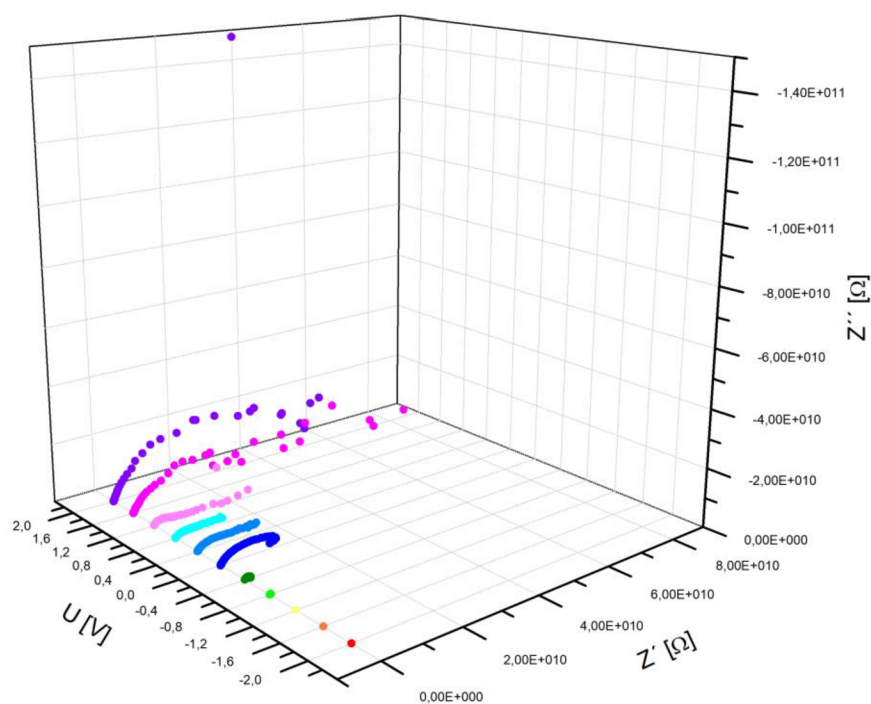
I při měření za tmy je patrné, že parametry R_1 , C_1 , kterým odpovídá časová konstanta τ_1 , nejsou výrazně závislé na změně napětí. U parametrů R_2 , C_2 je však patrná výraznější změnu hodnot, než tomu bylo během měření při osvětlení, a tedy lze předpokládat závislost daného děje na hodnotě napětí na krystalu.

Přesto však parametry distribuovaného členu, R_{DE} a C_{DE} , i při měření za tmy vykazují nejvýraznější závislost na změně napětí a lze pozorovat podobný trend jako u ostatních krystalů – nejprve nárůst hodnot a pak pokles hodnot téměř až na původní hodnotu.

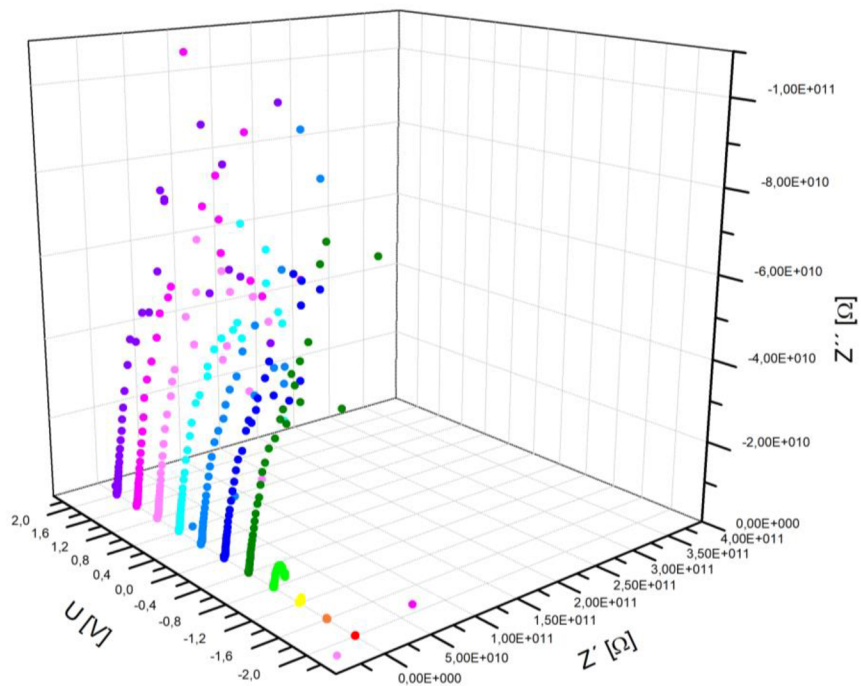
5.3.3 Krystal MAPbBr₃

Krystal perovskitu MAPbBr₃ byl dodán chemickou fakultou v prosinci 2019 a taktéž byl měřen metodou elektrochemické impedanční spektroskopie. Měření probíhalo pouze ve směru od nižších frekvencí po vysoké frekvence v rozsahu od 1 mHz do 100 kHz, přičemž ostatní parametry měření byly stejné jako u ostatních krystalů.

Následující grafy zobrazují průběhy impedančních spekter naměřených při různých hodnotách stejnosměrného napětí na krystalu. Stejně jako u předchozích krystalů, probíhalo měření při osvětlení o intenzitě záření 200 Wm⁻² a také za tmy.

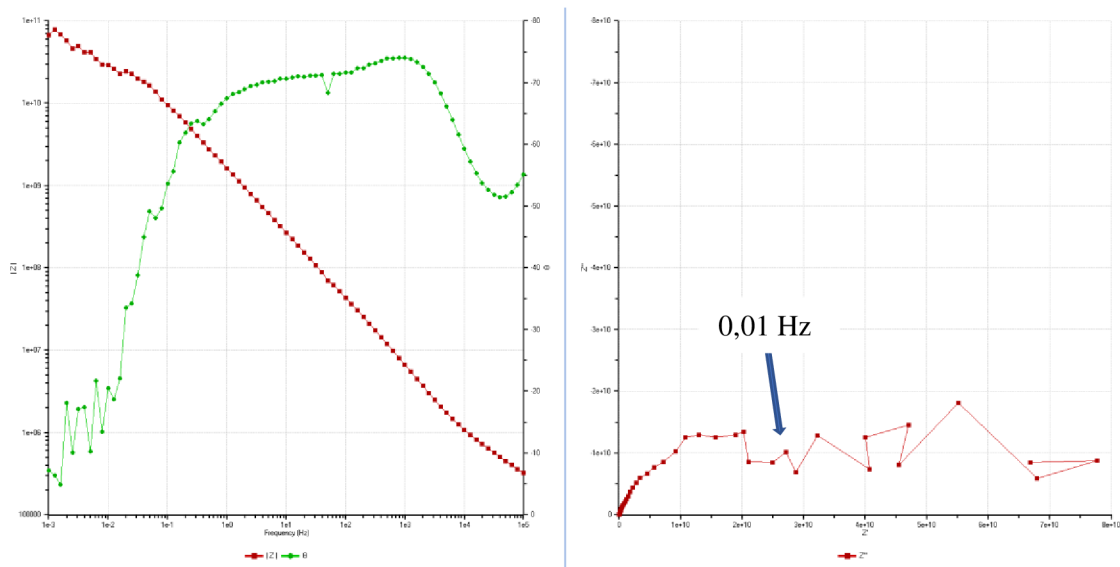


Graf 25 3D Nyquistův graf – MAPbBr₃ - osvětleno



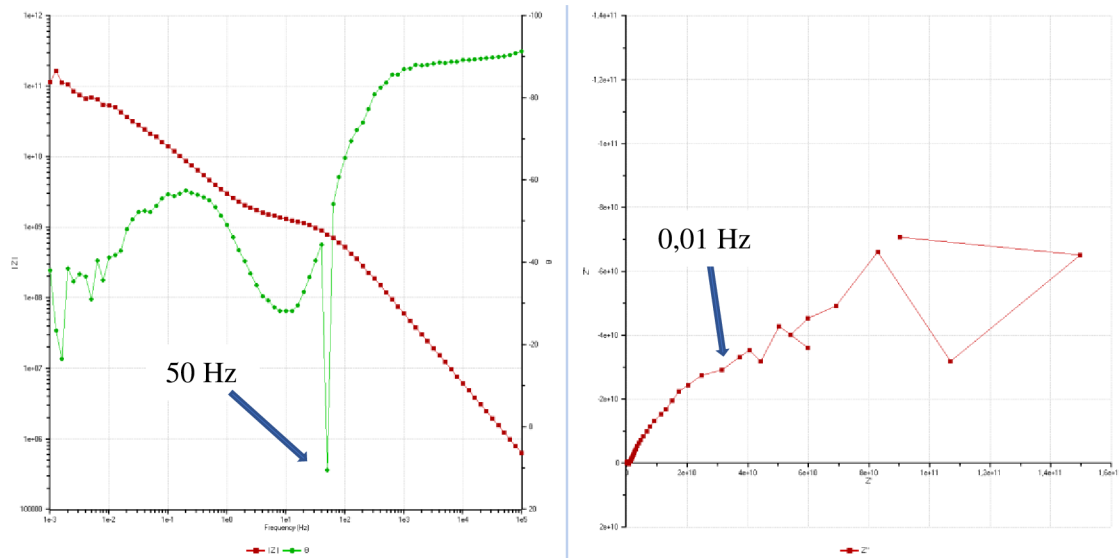
Graf 26 3D Nyquistův graf – MAPbBr₃ - tma

Ačkoliv to není na první pohled z grafů patrné, tak průběhy vykazují poměrně dost odchylek, a to zejména v oblasti nízkých frekvencí okolo 0,01 Hz a níže.

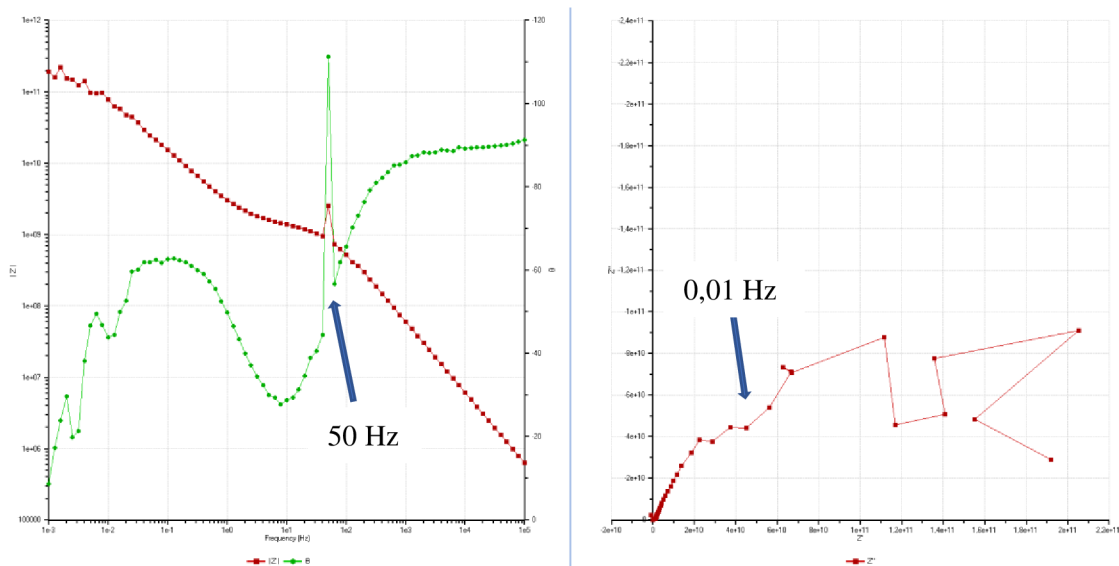


Obr. 5-20 Ukázka nespojitého průběhu impedančního spektra krystalu MAPbBr₃ (U = 1,6 V, osvětleno)

Dále při měření za tmy vznikla chyba měření vlivem frekvence rozvodné sítě, kdy hodnoty při frekvenci 50 Hz jsou vychýleny z průběhu.



Obr. 5-21 Ukázka nespojitého průběhu impedančního spektra krystalu MAPbBr₃ (U = -0,4 V, tma)

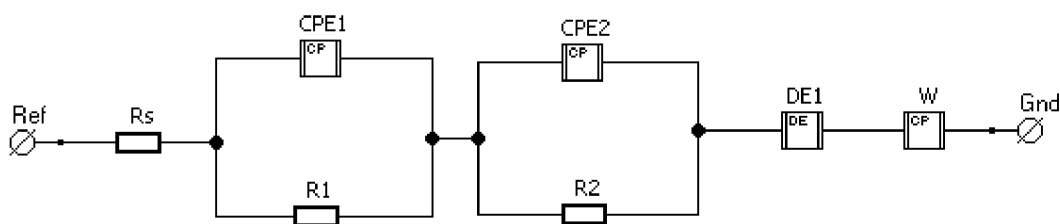


Obr. 5-22 Ukázka nespojitého průběhu impedančního spektra krystalu MAPbBr₃ (U = 1,6 V, tma)

Podobné nespojité průběhy byly naměřeny téměř pro všechny hodnoty stejnosměrného napětí, stejně tak při osvětlení, tak i za tmy.

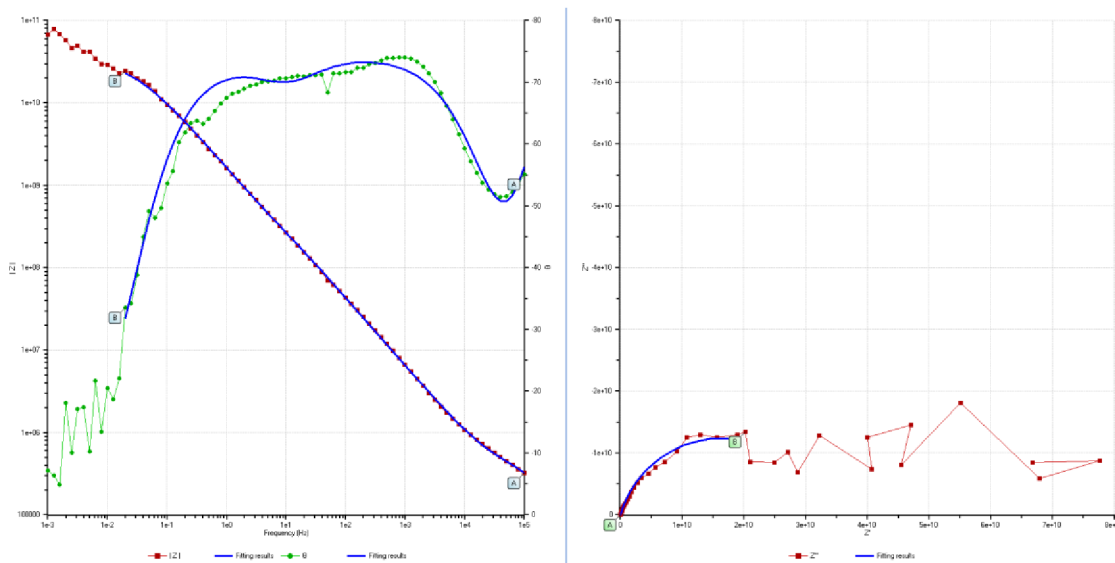
Pro naměřená impedanční spektra se tedy nepodařilo sestavit náhradní obvod, který by odpovídal celému průběhu, a tím pádem nebylo možné zjistit hodnoty parametrů a vynést je do grafu v závislosti na stejnosměrném napětí na krystalu, jako tomu bylo při vyhodnocení ostatních krystalů.

Pokud by byla uvažována pouze hladká část průběhu impedančního spektra, bylo by na některé průběhy možné použít následující náhradní model:



Obr. 5-23 Náhradní obvod pro částečné fitování průběhů impedančních spekter krystalu MAPbBr₃

Obdobně jako v předešlých modelech i zde odpor R_s reprezentuje odpor měřícího přístroje a paralelní kombinace R_1 s CPE_1 a R_2 s CPE_2 představují rychlé elektronové děje. Použitý distribuovaný člen DE_1 zastupuje difúzi iontů ve velkém objemu krystalu. Navíc je přidán další člen CPE s pevně nastavenou hodnotou $n = 0,5$, představuje tedy Warburgův člen.



Obr. 5-24 Ukázka fitování části průběhu pomocí náhradního modelu (U = 1,6 V, světlo)

■ ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo proměřit krystaly perovskitu dodané Fakultou chemickou VUT v Brně metodou elektrochemické impedanční spektroskopie. Pro popis naměřených impedančních spekter byl sestaven náhradní obvod, díky kterému byly získány hodnoty jednotlivých parametrů a ty byly následně vyneseny do grafu v závislosti na napětí přikládaného na krystal.

V úvodu práce je zpracována teoretická část zabývající se problematikou perovskitových fotovoltaických článků s důrazem na popis materiálu pro jejich aktivní vrstvy – perovskitu. V této kapitole jsou také popsány všeobecné vlastnosti halogenidových perovskitů, na které navazují příklady konkrétních krystalů perovskitu včetně jejich základních vlastností a oblasti použití.

V další kapitole teoretické části je popsána metoda elektrochemické impedanční spektroskopie s důrazem na popis zobrazení a význam jednotlivých prvků náhradního obvodu v Nyquistově grafu. V kapitole jsou uvedeny také konkrétní modely náhradních obvodů použité v dostupné literatuře pro popis perovskitových fotovoltaických článků. Součástí kapitoly je také stručný popis fotoimpedančních metod IMVS a IMPS. Tyto metody mají však větší praktické využití při měření perovskitových solárních článků, než při měření samotných krystalů perovskitu. Z toho důvodu bylo provedeno měření pouze pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie.

Chemickou fakultou byly dodány čtyři krystaly perovskitu, a to konkrétně: 1x MAPbBr₃, 1x MAPbCl₃ a 2x krystal FAPbBr₃ (označovány v této diplomové práci jako FAPbBr₃ a FAPbBr_{3_new}). Na všech krystalech bylo provedeno měření elektrochemické impedanční spektroskopie. Konkrétní nastavení parametrů a rozsahů měření je podrobně popsáno v kapitole 5.1 Popis měření.

Pro krystaly FAPbBr₃ a FAPbBr_{3_new} byl sestaven náhradní obvod zobrazený na Obr. 5-12 a náhradní obvod pro krystal MAPbCl₃ je zobrazen na Obr. 5-6. Získané parametry náhradního obvodu byly vyneseny do grafu v závislosti na hodnotě stejnosměrného

napětí, které bylo přikládáno na krystal. Z vynesných závislostí bylo zjištěno, že parametry, které odpovídají rychlým dějům v oblasti vysokých frekvencí, nejsou na hodnotě napětí závislé a během měření zůstávaly poměrně stálé. Naopak parametry, které popisují pomalé děje, nejčastěji difúzi iontů, vykazují značnou závislost na hodnotě napětí, přičemž zjištěná závislost má u všech krystalů podobný trend. Nejprve dochází k růstu hodnot i o několik řádů a od hodnoty napětí kolem 0V následuje pokles hodnot téměř až na původní hodnotu.

Pro krystal MAPbBr_3 se nepodařilo sestavit model náhradního obvodu, který by byl vhodný pro všechny průběhy, a to z důvodu značné nespojitosti naměřených dat zejména v oblasti nízkých frekvencí, od 0,01Hz dále. Pokud by byla uvažována pouze hladká část průběhu v oblasti vyšších frekvencí, pak by na některé průběhy bylo možné použít model uváděný na Obr. 5-23, nicméně pro vyhodnocování závislostí na napětí je lepší pracovat s celým průběhem naměřeného impedančního spektra.

Přestože je v soudobé praxi obvyklejší provádět měření elektrochemické impedanční spektroskopie na hotových perovskitových fotovoltaických člancích, zkoumání elektrochemických vlastností samotného aktivního materiálu může mít také značný přínos pro další rozvoj v této oblasti.

Literatura

- [1] Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction [online], [cit. 2019-11-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
- [2] THOMAS, Sabu a Aparna THANKAPPAN. *Perovskite photovoltaics: basic to advanced concepts and implementation*. San Diego, CA, United States: Academic Press is an imprint of Elsevier, [2018]. ISBN 978-0-12-812915-9 .
- [3] CORREA-BAENA, Juan-Pablo, Michael SALIBA, Tonio BUONASSISI, Michael GRÄTZEL, Antonio ABATE, Wolfgang TRESS a Anders HAGFELDT. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* [online]. 2017, **358**(6364), 739-744 [cit. 2019-12-09]. DOI: 10.1126/science.aam6323. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aam6323>
- [4] JENA, Ajay Kumar, Ashish KULKARNI a Tsutomu MIYASAKA. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews* [online]. 2019, **119**(5), 3036-3103 [cit. 2019-12-09]. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00539>
- [5] LIU, Yucheng, Zhou YANG a Shengzhong Frank LIU. Recent Progress in Single Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications. *Advanced Science* [online]. 2018, 5(1) [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1002/advs.201700471. ISSN 21983844. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/advs.201700471>
- [6] MARINOVA, Nevena, Silvia VALERO a Juan Luis DELGADO. Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2017, 488, 373-389 [cit. 2019-12-09]. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.021. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979716308980>
- [7] Di Zhou, Tiantian Zhou, Yu Tian, Xiaolong Zhu, and Yafang Tu, “Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2018, Article ID 8148072, 15 stran, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8148072>.
- [8] PARK, Nam-Gyu, Michael GRÄTZEL a Tsutomu MIYASAKA, ed. *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1007/978-3-319-35114-8. ISBN 978-3-319-35112-4.
- [9] Laurie, P: *Studying Solar Cell with the ModuLab XM PhotoEchem Optical and Electrical Measurement System*, Application note AMETEK, Universtiy of Bath, 2016.

- [10] Elektrochemická impedanční spektroskopie, www.enpedie.cz, poslední úprava 11.12.2012, [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: http://enpedie.cz/wiki/Elektrochemick%C3%A1_impedan%C4%8Dn%C3%AD_sp_ektroskopie
- [11] Zahner Manual: Electrochemical Impedance Spectroscopy [online], s.73 [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: <http://zahner.de/pdf/EIS.pdf>
- [12] Dye Solar Cells – Part 3: IMPS and IMVS Measurements. [Online] [cit. 2019-12-09]; Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dye-solar-cells-imps-imvs/>
- [13] MURALI, Banavoth, Hema Kumari KOLLI, Jun YIN, Ravi KETAVATH, Osman M. BAKR a Omar F. MOHAMMED. Single Crystals: The Next Big Wave of Perovskite Optoelectronics. ACS Materials Letters [online]. 2020, 2(2), 184-214 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00290. ISSN 2639-4979. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmaterialslett.9b00290>
- [14] AMETEK AMT – Princeton Applied Research and Solartron Analytical, Electrochemistry – Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) theory, 2017, YouTube video. [19.2.2020]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=I3uvugRXHG8&t=1434s>
- [15] Princeton Applied Research, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Application note AC-1 [online] [cit. 2020-02-20]. Dostupné z: <https://www.ameteki.com/library/application-notes/princeton-applied-research>
- [16] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE [online]. Chemické listy 106. 2012 [cit. 2019-12-09]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [17] Solartron Analytical, An introduction to electrochemical impedance measurement, Technical report 06, 1999 [online] [cit. 2020-02-20]. Dostupné z: <https://www.ameteki.com/library/application-notes/solartron-analytical>
- [18] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
- [19] SHOAR ABOUZARI, M.R., F. BERKEMEIER, G. SCHMITZ a D. WILMER. On the physical interpretation of constant phase elements. Solid State Ionics [online]. 2009, 180(14-16), 922-927 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1016/j.ssi.2009.04.002. ISSN 01672738. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273809001283>

- [20] RAMARAJA P RAMASAMY, Narendran Sekar. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization. *Journal of Microbial & Biochemical Technology* [online]. 2013 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.4172/1948-5948.S6-004. ISSN 19485948. Dostupné z: <https://www.omicsonline.org/electrochemical-impedance-spectroscopy-for-microbial-fuel-cell-characterization-1948-5948.S6-004.php?aid=18518>
- [21] SARKER, Subrata, A. J. Saleh AHAMMAD, Hyun Woo SEO a Dong Min KIM. Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation. *International Journal of Photoenergy* [online]. 2014, 2014, 1-17 [cit. 2020-05-27]. DOI: 10.1155/2014/851705. ISSN 1110-662X. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/851705/>
- [22] Gamry Instruments, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, [online] [cit. 2020-02-25]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [23] LACEY, Matt, Diffusion impedance [online]. [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: <http://lacey.se/science/eis/diffusion-impedance/>
- [24] ZHUMEKENOV, Ayan A., Makhsud I. SAIDAMINOV, Md Azimul HAQUE, et al. Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length. *ACS Energy Letters* [online]. 2016, 1(1), 32-37 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00002. ISSN 2380-8195. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.6b00002>
- [25] HSU, Hao-Ping, Liang-Chen LI, Muthaiah SHELLAIAH a Kien Wen SUN. Structural, Photophysical, and Electronic Properties of CH₃NH₃PbCl₃ Single Crystals. *Scientific Reports* [online]. 2019, 9(1) [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1038/s41598-019-49926-z. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-019-49926-z>
- [26] FENG, Yulin, Jiming BIAN, Shi WANG, Chunyang ZHANG, Minhuan WANG a Yantao SHI. Soft interfaces within hybrid perovskite solar cells: real-time dynamic tracking of interfacial electrical property evolution by EIS. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2019, 7(27), 8294-8302 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1039/C9TC01770D. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TC01770D>
- [27] CHEN, Xiaoqing, Yasuhiro SHIRAI, Masatoshi YANAGIDA a Kenjiro MIYANO. Effect of Light and Voltage on Electrochemical Impedance Spectroscopy of Perovskite Solar Cells: An Empirical Approach Based on Modified Randles Circuit. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2019, 123(7), 3968-3978 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10712. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b10712>

- [28] PENG, Wei, Clara ARANDA, Osman M. BAKR, Germà GARCIA-BELMONTE, Juan BISQUERT a Antonio GUERRERO. Quantification of Ionic Diffusion in Lead Halide Perovskite Single Crystals. *ACS Energy Letters* [online]. 2018, 3(7), 1477-1481 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00641. ISSN 2380-8195. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.8b00641>
- [29] CONTRERAS-BERNAL, Lidia, Susana RAMOS-TERRÓN, Antonio RIQUELME, Pablo P BOIX, Jesús IDÍGORAS, Iván MORA-SERÓ a Juan A. ANTA. Impedance analysis of perovskite solar cells: a case study. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2019, 7(19), 12191-12200 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1039/C9TA02808K. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA02808K>
- [30] BAG, Monojit, Lawrence A. RENNA, Ramesh Y. ADHIKARI, et al. Kinetics of Ion Transport in Perovskite Active Layers and Its Implications for Active Layer Stability. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, 137(40), 13130-13137 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/jacs.5b08535. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b08535>
- [31] ZARAZUA, Isaac, Guifang HAN, Pablo P. BOIX, Subodh MHAISALKAR, Francisco FABREGAT-SANTIAGO, Ivan MORA-SERÓ, Juan BISQUERT a Germà GARCIA-BELMONTE. Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2016, 7(24), 5105-5113 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b02193. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.6b02193>
- [32] MACDONALD ROSS, James. LEVM/LEVMW Manual, version 8.13 [online]. 2015. [cit. 2020-04-30]. Dostupné z: <https://jrossmacdonald.com/levmlevmw/>

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

CdTe	...	Kadmium tellurid
CIGS	...	Copper Indium Gallium Diselenide
CPE	...	Prvek s konstantní fází (Constant phase element)
DSSC	...	Články na bázi organických batviv (Dye-sensitized solar cell)
EIS	...	Elektrochemická impedanční spektroskopie
ETL	...	Vrstva pro přenos elektronů (Electron transport layer)
FA	...	Formamidinium
FLW	...	Warburgův člen pro vrstvu o konečné délce (Finite length Warburg)
FTO	...	Oxid cínu dopovaný fluorem (Fluorine doped tin oxide)
FSW	...	Warburgův člen pro vrstvu o konečném objemu (Finite space Warburg)
HTL	...	Vrstva pro přenos děr (Hole transport layer)
IMPS	...	Spektroskopie fotoproudu s modulací intenzity
IMVS	...	Spektroskopie fotonapětí s modulací intenzity
MA	...	Methylammonium
PCE	...	Účinnost přeměny energie
PSC	...	Perovskitový solární článek
UV	...	Ultrafialové záření (Ultra violet)

Symbols:

U	...	napětí	[V]
I	...	proud	[A]
t	...	faktor tolerance	[-]
r_A	...	iontový poloměr kationtu A	[pm]
r_B	...	iontový poloměr kationtu B	[pm]
r_X	...	iontový poloměr kationtu X	[pm]
T	...	absolutní teplota	[K]
τ	...	doba života nosičů	[s]
μ	...	pohyblivost nosičů	[m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]
L_D	...	difúzní délka nosičů	[μ m]
k	...	Boltzmanova konstanta	[JK ⁻¹]
q	...	elementární náboj	[C]
Z	...	impedance	[Ω]
Y	...	admitance	[S]
R	...	odpor	[Ω]
C	...	kapacita	[F]
L	...	indukčnost	[H]
n	...	faktor ideálnosti	[-]
ω	...	úhlová frekvence	[s ⁻¹]
λ	...	vlnová délka	[nm]
δ	...	pásma	[nm]
Q	...	parametr CPE člene	[S]
R_{CT}	...	odpor k přenosu náboje na rozhraní	[Ω]
C_{DL}	...	kapacita elektrické dvojvrstvy	[F]
C_g	geometrická kapacita	[F]
R_{tr}	...	odpor k přenosu elektronů a iontů	[Ω]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2-1 Porovnání vývoje PCE u různých typů fotovoltaických článků [1].....	11
Obr. 2-2 Energetické hladiny různých perovskitů a materiálů pro ETL (modře) a HTL (zeleně) vrstvu [4]	13
Obr. 3-1 Křichlová (a), čtverečná (b) a kosočtverečná (c) krystalická struktura perovskitu [5].....	15
Obr. 3-2 Vhodné kationty na pozici A pro perovskit $APbI_3$ podle tolerančního faktoru t [3]	16
Obr. 3-3 Navrhované mechanismy migrace iontů: a) migrace Γ přes hranu osmistěnu v perovskitu $MAPbI_3$ b) migrace Γ a Pb^{2+} v $Pb-I$ rovině c) migrace MA^+ v $MA-I$ rovině [4].....	19
Obr. 3-4 Změna absorpčního spektra (a) a šířky zakázaného pásu (b) vlivem změny halogenidového aniontu X . [5]	20
Obr. 3-5 Různé krystaly perovskitů: a) krystal $FAPbI_3$ b) krystal $MAPbI_3$ c) koloidní roztok perovskitů $CsPbX_3$ ($X = I, Br, Cl$) d) různé perovskitové články na bázi $Cs_pFA_qMA_{1-p-q}PbBr_yI_{3-y}$ e) krystal $FAPbBr_3$ f) krystal $MAPbBr_3$ g) koloidní nanokrystaly $MAPbX_3$ ($X = I, Br, Cl$) [2].....	21
Obr. 3-6 Fázová nestabilita perovskitu $CsPbI_3$ při pokojové teplotě [4]	23
Obr. 4-1 Příklad Nyquistova (dole) a Bodeova grafu (nahore) [10].....	26
Obr. 4-2 Pseudolineární systém [22]	27
Obr. 4-3 Zobrazení hodnoty impedance rezistoru v Nyquistově grafu [17].....	28
Obr. 4-4 Zobrazení hodnot impedance kondenzátoru v Nyquistově grafu [17].....	29
Obr. 4-5 Zobrazení hodnot impedance sériového zapojení kondenzátoru a rezistoru v Nyquistově grafu [17].....	30
Obr. 4-6 Zobrazení hodnot impedance paralelního zapojení kondenzátoru a rezistoru v Nyquistově grafu [17].....	31
Obr. 4-7 Paralelní zapojení CPE členu s odporem (a) a zobrazení vlivu exponentu n na průběh v Nyquistově grafu (b) [21]	32
Obr. 4-8 Zobrazení indukčního charakteru v oblasti vysokých frekvencí (a) a nízkých frekvencí (b) v Nyquistově grafu [21]	33

Obr. 4-9 Zobrazení průběhu Warburgových členů v Nyquistově grafu a) W (<i>semi-infinite diffusion</i>) b) W_s (propustná vrstva) c) W_o (blokující vrstva) [18].....	34
Obr. 4-10 Zjednodušený Randlesův model (a) a jeho průběh v Nyquistově grafu (b) [20].....	35
Obr. 4-11 Randlesův model s Warburgovým členem (a) a jeho průběh v Nyquistově grafu (b) [20].....	36
Obr. 4-12 Charakteristické impedanční spektrum perovskitového článku [9]	37
Obr. 4-13 Náhradní obvod pro popis perovskitových solárních článků a fyzická interpretace jednotlivých prvků [2].....	37
Obr. 4-14 Difúze iontů a průběh impedančního spektra pro blokující vrstvu (a, c) a pro propustnou vrstvu (b,d) [28].....	38
Obr. 4-15 Náhradní obvod pro popis perovskitových solárních článků [31]	39
Obr. 5-1 Uchycení vzorku	41
Obr. 5-2 Zapojení měřicího přístroje ModuLab XM MTS.....	42
Obr. 5-3 Umístění měřeného vzorku a světelného zdroje na kolejnici v zatemňovací komoře	43
Obr. 5-4 Nyquistův graf – MAPbCl_3 , $U = -2$ V, osvětleno	44
Obr. 5-5 Nyquistův graf – MAPbCl_3 , $U = -2$ V, tma.....	45
Obr. 5-6 Náhradní obvod pro fitování průběhů krystalu MAPbCl_3	45
Obr. 5-7 Ukázka výsledku fitování (osvětleno, $U = -0,4$ V)	46
Obr. 5-8 Ukázka výsledku fitování (tma, $U = -0,4$ V).....	46
Obr. 5-9 Ukázka získaných parametrů pro prvek CPE (MAPbCl_3 , $U = -0,4$ V, osvětleno).....	47
Obr. 5-10 Nyquistův graf: FAPbBr_3_new pro $U = 0,4$ V, osvětleno.....	54
Obr. 5-11 Nyquistův graf: FAPbBr_3_new pro $U = 0,4$ V, tma.....	55
Obr. 5-12 Náhradní obvody pro krystaly FAPbBr_3_new a FAPbBr_3	55
Obr. 5-13 FAPbBr_3_new , $U = 1,2$ V, osvětleno	56
Obr. 5-14 FAPbBr_3_new , $U = -1,2$ V, tma	56
Obr. 5-15 FAPbBr_3 , $U = -0,8$ V, osvětleno.....	57
Obr. 5-16 FAPbBr_3 , $U = -0,8$ V, tma	57
Obr. 5-17 Náhradní obvod pro fitování průběhů s indukčním charakterem.....	58
Obr. 5-18 FAPbBr_3_new , $U = -2$ V, osvětleno	58

Obr. 5-19 FAPbBr ₃ , U = 1,6 V, osvětleno	59
Obr. 5-20 Ukázka nespojitého průběhu impedančního spektra krystalu MAPbBr ₃ (U = 1,6 V, osvětleno).....	73
Obr. 5-21 Ukázka nespojitého průběhu impedančního spektra krystalu MAPbBr ₃ (U = -0,4 V, tma).....	74
Obr. 5-22 Ukázka nespojitého průběhu impedančního spektra krystalu MAPbBr ₃ (U = 1,6 V, tma)	74
Obr. 5-23 Náhradní obvod pro částečné fitování průběhů impedančních spekter krystalu MAPbBr ₃	75
Obr. 5-24 Ukázka fitování části průběhu pomocí náhradního modelu (U = 1,6 V, světlo).....	75

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Impedanční spektra krystalu MAPbCl ₃ pro různé hodnoty stejnosměrného napětí, při osvětlení	48
Graf 2 MAPbCl ₃ - Závislost odporů R ₁ , R ₂ a R _{DE} na konstantním napětí (osvětleno)	49
Graf 3 MAPbCl ₃ - Závislost kapacit C ₁ , C ₂ a C _{DE} na konstantním napětí (osvětleno)	49
Graf 4 MAPbCl ₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (osvětleno)	50
Graf 5 Impedanční spektra krystalu MAPbCl ₃ pro různé hodnoty stejnosměrného napětí, za tmy	51
Graf 6 MAPbCl ₃ - Závislost odporů R ₁ , R ₂ a R _{DE} na konstantním napětí (tma)	52
Graf 7 MAPbCl ₃ - Závislost kapacit C ₁ , C ₂ a C _{DE} na konstantním napětí (osvětleno)	52
Graf 8 MAPbCl ₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (tma)	53
Graf 9 3D Nyquistův graf - FAPbBr ₃ - osvětleno	60
Graf 10 FAPbBr ₃ - Závislost odporů R ₁ , R ₂ a R _{DE} na konstantním napětí (osvětleno)	61
Graf 11 FAPbBr ₃ - Závislost kapacit C ₁ , C ₂ a C _{DE} na konstantním napětí (osvětleno)	61
Graf 12 FAPbBr ₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (osvětleno)	62
Graf 13 3D Nyquistův graf - FAPbBr ₃ – tma	63
Graf 14 FAPbBr ₃ - Závislost odporů R ₁ , R ₂ a R _{DE} na konstantním napětí (tma)	64
Graf 15 FAPbBr ₃ - Závislost kapacit C ₁ , C ₂ a C _{DE} na konstantním napětí (tma)	64
Graf 16 FAPbBr ₃ - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (tma)	65
Graf 17 3D Nyquistův graf - FAPbBr _{3_new} - osvětleno	66
Graf 18 FAPbBr _{3_new} - Závislost odporů R ₁ , R ₂ a R _{DE} na konstantním napětí (osvětleno)	67

Graf 19 FAPbBr ₃ _new - Závislost kapacit C_1 , C_2 a C_{DE} na konstantním napětí (osvětleno)	67
Graf 20 FAPbBr ₃ _new - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (osvětleno).....	68
Graf 21 3D Nyquistův graf - FAPbBr ₃ _new – tma.....	69
Graf 22 FAPbBr ₃ _new - Závislost odporů R_1 , R_2 a R_{DE} na konstantním napětí (tma)	70
Graf 23 FAPbBr ₃ _new - Závislost kapacit C_1 , C_2 a C_{DE} na konstantním napětí (tma)	70
Graf 24 FAPbBr ₃ _new - Závislost časových konstant τ_1 , τ_2 a τ_3 na konstantním napětí (tma).....	71
Graf 25 3D Nyquistův graf – MAPbBr ₃ - osvětleno.....	72
Graf 26 3D Nyquistův graf – MAPbBr ₃ - tma	73

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Parametry světelného zdroje	43
Tabulka 2 Krystal MAPbCl ₃ - tma.....	91
Tabulka 3 Krystal MAPbCl ₃ - osvětleno	91
Tabulka 4 Krystal FAPbBr ₃ - tma.....	92
Tabulka 5 Krystal FAPbBr ₃ – osvětleno.....	92
Tabulka 6 Krystal FAPbBr ₃ _new - tma	92
Tabulka 7 Krystal FAPbBr ₃ _new - osvětleno.....	93

PŘÍLOHY

A – Technická specifikace měřicího zařízení MODULAB MTS

Specifications

General	Control Module	Slave Modules		
	XM MAT 1MHz	100 V High Voltage XM MHV100	Femto Ammeter XM MFA	2 A Booster XM MBST 2A
Chassis slots taken	Single	Single	Single	Double
Measurement mode	2 or 4 terminal	2 or 4 terminal	2 or 4 terminal	2 or 4 terminal
Sample connections from module	Gen, VHi, VLo, I	Gen, VHi, VLo MAT- I	I MAT- Gen, VHi, VLo	Gen- I MAT- VHi, VLo
Sample connection cables (1 M length)	4 x BNC to BNC	MAT cables	Triax to BNC	MAT cables
Floating	Yes	Yes	Yes	Yes
Generator Output - (Gen)	XM MAT 1MHz	XM MHV100	XM MFA	XM MBST 2A
Maximum waveform generator sample rate	64 MS/s interpolated/filtered	Uses MAT	N/A	Uses MAT
Maximum voltage (open-circuit load) DC + peak AC (subject to slew rate limit)	±8 V	±100 V	N/A	±8 V with MAT ±20 V with MHV
Maximum voltage resolution	150 µV (< 3 V) 400 µV (≥ 3 V)	2 mV (< 37 V) 5 mV (≥ 37 V)	N/A	1.5 mV
Maximum output current	±100 mA	±100 mA	N/A	±2 A
Output impedance (nominal)	50 Ω	50 Ω	N/A	< 1 Ω
Applied voltage error (open-circuit load)	±0.2% setting ±800 µV (< 3 V) / ±2 mV (≥ 3 V)	±0.2% setting ±12.5 mV (< 37 V) / ±35 mV (≥ 37 V)	N/A	±0.2% setting + 10 mV (< 3 V) / ±25 mV (≥ 3 V)
Voltage sweep rate	1.6 MV/s to 1 µV/s	10 MV/s to 1 µV/s	N/A	1.6 MV/s to 1 µV/s
Recommended maximum sweep rate (using 1 MS/s acquisition rate)	25 kV/s	150 kV/s	N/A	25 kV/s
Minimum pulse duration	1 µs	Uses MAT	N/A	Uses MAT
Maximum slew rate	>10 V/µs	>15 V/µs	N/A	>10 V/µs
Voltage Measurement - (VHi / VLo)	XM MAT 1MHz	XM MHV100	XM MFA	XM MBST 2A
Maximum voltage	±8 V	±100 V	N/A	N/A
Voltage ranges	8, 3 (V) 300, 30, 3 mV	100, 37.5, 3.75 (V) 375, 37.5 (mV)	N/A	N/A
Voltage measurement error	0.1% reading + 0.05% range + 100 µV	0.1% reading + 0.05% range + 100 µV	N/A	N/A
Maximum time domain measurement rate	1 MS/s	N/A	N/A	N/A
Maximum time record	Unlimited	N/A	N/A	N/A
Current Measurement (I)	XM MAT 1MHz	XM MHV100	XM MFA	XM MBST 2A
Maximum current	±100 mA	N/A	±100 mA	±2 A
Current ranges	100 mA, 30 mA to 30 nA in decades	N/A	100 mA, 30 mA to 3 pA in decades	2 A plus MAT ranges
Maximum resolution	1.5 pA	N/A	0.15 fA	1.5 pA (MAT)
Current measurement error	±0.1% reading + +0.05% range + ±100 pA	N/A	±0.1%** reading + +0.05% range + ±30 fA	±0.1% reading + +0.05% range + ±0.1 mA
Auxiliary Voltage Inputs	XM MAT 1MHz	XM MHV100	XM MFA	XM MBST 2A
Number of auxiliary DC channels	Four	N/A	N/A	N/A
Voltage ranges	8 V, 3 V to 3 mV	N/A	N/A	N/A
Maximum resolution	1 µV	N/A	N/A	N/A
Synchronized to VHi, VLo measurement	Yes	N/A	N/A	N/A

** MFA Femto Ammeter current measurement "reading %" error term is 0.2% for 300 pA range, 2% for 30 pA range and 5% for 3 pA range

B – Parametry náhradních obvodů a dopočítané hodnoty

Tabulka 2 Krystal MAPbCl₃ - tma

U [V]	R2 [Ω]	CPE1 = Q	n	C [F]	τ1 [s]	R3 [Ω]	CPE3 = Q	n	C [F]	τ2 [s]	RDE [Ω]	Q (DE)	n (DE)	C [F]	τ3 [s]
-2	4,23E+07	5,45E-12	0,98609	4,84E-12	2,05E-04	2,25E+08	2,96E-11	1	2,96E-11	6,67E-03	7,80E+08	9,30E-10	0,81708	8,66E-10	6,76E-01
-1,6	5,26E+07	5,62E-12	0,98053	4,78E-12	2,52E-04	2,34E+08	5,26E-12	1	5,26E-12	1,23E-03	9,19E+08	3,50E-09	0,90443	3,96E-09	3,63E+00
-1,2	5,07E+07	1,37E-11	0,94889	9,29E-12	4,71E-04	1,24E+08	7,95E-12	1	7,95E-12	9,87E-04	2,63E+09	4,56E-09	0,88377	6,33E-09	1,66E+01
-0,8	6,12E+07	1,29E-11	0,95422	9,15E-12	5,60E-04	1,22E+08	9,46E-12	1	9,46E-12	1,16E-03	3,33E+09	4,31E-09	0,84332	7,07E-09	2,36E+01
-0,4	6,52E+07	1,17E-11	0,9564	8,45E-12	5,51E-04	1,18E+08	9,87E-12	1	9,87E-12	1,16E-03	3,92E+09	3,69E-09	0,79971	7,20E-09	2,82E+01
0	6,09E+07	1,23E-11	0,95801	8,94E-12	5,44E-04	1,16E+08	1,03E-11	1	1,03E-11	1,18E-03	2,42E+09	4,10E-09	0,75622	8,61E-09	2,09E+01
0,4	3,58E+07	1,07E-11	0,96828	8,24E-12	2,95E-04	1,10E+08	5,39E-12	1	5,39E-12	5,93E-04	1,39E+09	6,96E-09	0,60637	3,03E-08	4,19E+01
0,8	5,33E+07	9,65E-12	0,96655	7,43E-12	3,95E-04	9,57E+07	5,49E-12	1	5,49E-12	5,26E-04	9,46E+08	3,24E-09	0,66278	5,74E-09	5,43E+00
1,2	4,59E+07	1,18E-11	0,95837	8,54E-12	3,92E-04	1,08E+08	5,88E-12	1	5,88E-12	6,37E-04	7,26E+08	2,49E-09	0,7009	3,20E-09	2,32E+00
1,6	3,78E+07	6,99E-12	0,98356	6,09E-12	2,30E-04	9,27E+07	4,55E-11	0,76949	8,85E-12	8,20E-04	5,20E+08	2,51E-09	0,666	2,87E-09	1,50E+00
2	1,77E+07	1,07E-11	0,93424	5,86E-12	1,04E-04	7,07E+07	5,89E-11	0,88554	2,90E-11	2,05E-03	1,00E+08	2,69E-09	0,79463	1,92E-09	1,92E-01

Tabulka 3 Krystal MAPbCl₃ - osvětleno

U [V]	R2 [Ω]	CPE1 = Q	n	C [F]	τ1 [s]	R3 [Ω]	CPE3 = Q	n	C [F]	τ2 [s]	RDE [Ω]	Q (DE)	n (DE)	C [F]	τ3 [s]
-2	6,98E+06	4,53E-12	9,95E-01	4,32E-12	3,01E-05	1,63E+07	4,16E-09	8,24E-01	2,34E-09	3,81E-02	2,46E+07	5,65E-08	0,66628	6,67E-08	1,64E+00
-1,6	1,05E+07	3,68E-12	1,00E+00	3,68E-12	3,86E-05	3,91E+07	4,28E-09	7,13E-01	2,08E-09	8,12E-02	7,47E+07	7,95E-08	0,61119	2,47E-07	1,85E+01
-1,2	1,23E+07	3,53E-12	1,00E+00	3,53E-12	4,32E-05	3,09E+07	4,39E-09	8,15E-01	2,79E-09	8,61E-02	6,08E+08	2,09E-08	0,57762	1,34E-07	8,15E+01
-0,8	1,49E+07	4,14E-12	1,00E+00	4,14E-12	6,18E-05	2,76E+07	4,06E-09	8,46E-01	2,73E-09	7,53E-02	3,45E+09	2,37E-08	0,69797	1,59E-07	5,48E+02
-0,4	7,94E+06	3,53E-12	1,00E+00	3,53E-12	2,80E-05	4,46E+07	3,64E-09	7,83E-01	2,20E-09	9,81E-02	6,05E+09	1,31E-08	0,62612	1,79E-07	1,08E+03
0	8,10E+06	3,45E-12	1,00E+00	3,45E-12	2,79E-05	5,67E+07	3,64E-09	7,65E-01	2,24E-09	1,27E-01	5,00E+09	1,32E-08	0,60399	2,05E-07	1,03E+03
0,4	1,13E+07	3,89E-12	1,00E+00	3,89E-12	4,38E-05	6,76E+07	3,66E-09	8,12E-01	2,65E-09	1,79E-01	2,57E+09	1,13E-08	0,62462	8,59E-08	2,21E+02
0,8	1,02E+07	3,87E-12	1,00E+00	3,87E-12	3,95E-05	1,17E+08	4,20E-09	8,02E-01	3,53E-09	4,13E-01	1,81E+09	6,68E-09	0,64754	2,59E-08	4,70E+01
1,2	1,11E+07	4,13E-12	1,00E+00	4,13E-12	4,60E-05	8,19E+07	4,88E-09	8,68E-01	4,25E-09	3,48E-01	1,13E+09	4,89E-09	0,69691	1,03E-08	1,17E+01
1,6	6,23E+06	4,35E-12	1,00E+00	4,35E-12	2,71E-05	1,50E+08	2,49E-09	7,46E-01	1,79E-09	2,68E-01	9,88E+07	5,49E-09	0,75426	4,50E-09	4,45E-01
2	5,53E+06	5,68E-12	9,80E-01	4,62E-12	2,55E-05	4,83E+07	4,17E-09	8,00E-01	2,79E-09	1,35E-01	7,74E+07	5,82E-09	0,75246	4,48E-09	3,47E-01

Tabulka 4 Krystal FAPbBr₃ - tma

U [V]	R2 [Ω]	CPE1 = Q	n	C [F]	τ1 [s]	R3 [Ω]	CPE3 = Q	n	C [F]	τ2 [s]	RDE [Ω]	Q (DE)	n (DE)	C [F]	τ3 [s]
-2	7,85E+06	5,33E-12	9,90E-01	4,80E-12	3,77E-05	4,49E+07	2,99E-10	7,64E-01	7,88E-11	3,54E-03	9,83E+07	3,80E-09	0,57171	1,82E-09	1,79E-01
-1,6	1,02E+07	8,98E-12	9,05E-01	3,4E-12	3,47E-05	1,12E+08	4,39E-10	7,06E-01	1,25E-10	1,40E-02	1,32E+08	9,33E-09	0,55675	1,10E-08	1,46E+00
-1,2	1,71E+07	1,18E-11	9,26E-01	5,98E-12	1,03E-04	1,77E+08	5,25E-10	6,92E-01	1,82E-10	3,22E-02	4,35E+08	8,65E-09	0,59074	2,16E-08	9,41E+00
-0,8	1,10E+07	5,99E-11	7,96E-01	9,15E-12	1,01E-04	1,27E+08	2,75E-10	7,99E-01	1,19E-10	1,51E-02	7,25E+08	7,41E-09	0,76194	1,25E-08	9,09E+00
-0,4	2,51E+07	8,15E-12	9,81E-01	6,92E-12	1,74E-04	1,45E+08	9,88E-11	8,48E-01	4,62E-11	6,72E-03	3,80E+09	2,22E-09	0,67628	6,15E-09	2,34E+01
0	1,99E+07	1,02E-11	9,66E-01	7,58E-12	1,51E-04	1,40E+08	8,79E-11	8,57E-01	4,23E-11	5,94E-03	7,75E+10	7,54E-10	0,73908	3,17E-09	2,46E+02
0,4	2,93E+07	9,00E-12	9,58E-01	6,28E-12	1,84E-04	1,73E+08	1,12E-10	8,12E-01	4,50E-11	7,77E-03	4,08E+10	7,81E-10	0,78899	1,97E-09	8,04E+01
0,8	1,32E+07	5,29E-12	9,65E-01	3,74E-12	4,93E-05	9,53E+07	1,74E-10	8,53E-01	8,56E-11	8,16E-03	6,06E+09	1,16E-09	0,93132	1,35E-09	8,16E+00
1,2	2,49E+07	7,50E-12	9,42E-01	4,43E-12	1,10E-04	6,44E+07	3,37E-10	8,67E-01	1,87E-10	1,20E-02	1,34E+09	8,92E-10	0,8554	9,19E-10	1,23E+00

Tabulka 5 Krystal FAPbBr₃ – osvětleno

U [V]	R2 [Ω]	CPE1 = Q	n	C [F]	τ1 [s]	R3 [Ω]	CPE3 = Q	n	C [F]	τ2 [s]	RDE [Ω]	Q (DE)	n (DE)	C [F]	τ3 [s]
-2	8,94E+06	1,72E-10	0,84854	5,41E-11	4,84E-04	3,46E+07	7,07E-10	0,76978	2,33E-10	8,05E-03	5,08E+07	7,82E-09	0,64175	4,67E-09	2,37E-01
-1,6	1,13E+07	1,87E-10	0,83278	5,44E-11	6,17E-04	4,56E+07	8,20E-10	0,76165	2,93E-10	1,34E-02	7,50E+07	1,18E-08	0,61334	1,10E-08	8,25E-01
-1,2	1,34E+07	1,61E-10	0,84374	5,16E-11	6,92E-04	6,04E+07	1,13E-09	0,72626	4,11E-10	2,48E-02	1,71E+08	2,00E-08	0,57331	5,00E-08	8,53E+00
-0,8	1,37E+07	1,60E-10	0,82802	4,48E-11	6,12E-04	8,05E+07	1,60E-09	0,71339	7,02E-10	5,65E-02	3,91E+08	2,32E-08	0,58097	1,14E-07	4,45E+01
-0,4	1,29E+07	1,54E-10	0,83384	4,45E-11	5,73E-04	9,04E+07	1,38E-09	0,72076	6,18E-10	5,58E-02	3,37E+08	2,44E-08	0,56251	1,25E-07	4,23E+01
0	1,43E+07	1,39E-10	0,86148	5,13E-11	7,36E-04	6,44E+07	9,09E-10	0,76946	3,89E-10	2,50E-02	7,87E+07	2,31E-07	0,55669	2,33E-06	1,84E+02

Tabulka 6 Krystal FAPbBr₃_new - tma

U [V]	R2 [Ω]	CPE1 = Q	n	C [F]	τ1 [s]	R3 [Ω]	CPE3 = Q	n	C [F]	τ2 [s]	RDE [Ω]	Q (DE)	n (DE)	C [F]	τ3 [s]
-1,6	1,17E+07	7,21E-12	0,96856	5,32E-12	6,22E-05	1,18E+08	1,35E-10	0,94117	1,04E-10	1,24E-02	1,49E+07	2,02E-09	0,6855	4,04E-10	6,00E-03
-1,2	1,47E+07	9,01E-12	0,96801	6,71E-12	9,89E-05	4,01E+08	3,89E-10	0,7204	1,89E-10	7,59E-02	1,87E+09	2,94E-09	0,68306	6,50E-09	1,22E+01
-0,8	1,55E+07	8,19E-12	0,98095	6,88E-12	1,07E-04	4,49E+08	6,23E-10	0,70012	3,61E-10	1,62E-01	9,69E+09	1,34E-09	0,66393	4,91E-09	4,76E+01
-0,4	1,63E+07	7,27E-12	0,99249	6,79E-12	1,11E-04	4,82E+08	7,20E-10	0,69338	4,51E-10	2,18E-01	1,27E+10	1,17E-09	0,66108	4,67E-09	5,93E+01
0	1,73E+07	7,93E-12	0,98153	6,71E-12	1,16E-04	2,23E+08	7,13E-10	0,72374	3,53E-10	7,87E-02	7,93E+09	8,53E-10	0,67146	2,18E-09	1,73E+01
0,4	1,49E+07	6,43E-12	0,99959	6,40E-12	9,55E-05	2,43E+08	3,37E-10	0,82208	1,96E-10	4,78E-02	3,09E+09	6,15E-10	0,68098	8,31E-10	2,57E+00
0,8	1,82E+07	8,14E-12	0,98135	6,88E-12	1,25E-04	1,43E+08	5,30E-10	0,67869	1,57E-10	2,25E-02	2,25E+09	3,46E-09	0,67301	9,40E-09	2,12E+01
1,2	1,55E+07	1,00E-11	0,95953	6,92E-12	1,07E-04	2,68E+08	4,69E-10	0,72173	2,11E-10	5,65E-02	1,43E+09	1,34E-09	0,6933	1,79E-09	2,56E+00
1,6	5,87E+06	7,35E-12	0,99841	7,23E-12	4,24E-05	1,55E+08	1,96E-10	0,8236	9,31E-11	1,45E-02	2,7E+08	6,36E-10	0,69472	2,93E-10	7,90E-02
2	1,89E+07	8,82E-12	0,99227	8,24E-12	1,56E-04	5,82E+07	2,37E-10	0,75816	6,05E-11	3,52E-03	4,32E+07	9,85E-10	0,74983	3,44E-10	1,48E-02

Tabulka 7 Krystal FAPbBr₃_new - osvětleno

U [V]	R2 [Q]	CPE1 = Q	n	C [F]	τ_1 [s]	R3 [Q]	CPE3 = Q	n	C [F]	τ_2 [s]	RDE [Q]	Q (DE)	n (DE)	C [F]	τ_3 [s]
-1,6	2,74E+05	8,65E-09	5,05E-01	2,29E-11	6,27E-06	1,62E+07	1,57E-10	9,38E-01	1,06E-10	1,71E-03	1,21E+07	1,11E-07	0,88173	1,15E-07	1,39E+00
-1,2	3,43E+05	3,15E-09	5,82E-01	2,33E-11	7,99E-06	3,26E+07	3,06E-10	8,24E-01	1,15E-10	3,73E-03	1,94E+08	2,31E-08	0,70866	4,29E-08	8,33E+00
-0,8	3,09E+05	3,01E-09	5,89E-01	2,33E-11	7,20E-06	3,79E+07	3,11E-10	8,27E-01	1,23E-10	4,67E-03	4,49E+08	1,94E-08	0,61862	7,37E-08	3,31E+01
-0,4	2,88E+05	3,44E-09	5,79E-01	2,27E-11	6,54E-06	4,82E+07	3,34E-10	8,18E-01	1,33E-10	6,41E-03	5,43E+08	1,76E-08	0,62473	6,85E-08	3,72E+01
0	1,48E+05	3,70E-09	5,72E-01	1,35E-11	2,00E-06	2,89E+07	1,37E-09	7,59E-01	4,92E-10	1,42E-02	2,74E+09	7,99E-10	0,72935	1,07E-09	2,93E+00
0,4	4,47E+05	3,18E-09	6,30E-01	6,74E-11	3,01E-05	4,06E+07	7,36E-10	8,86E-01	4,68E-10	1,90E-02	2,11E+09	1,18E-09	0,70007	1,75E-09	3,70E+00
0,8	9,07E+04	9,94E-10	6,69E-01	9,93E-12	9,00E-07	6,52E+07	1,07E-09	6,96E-01	3,32E-10	2,17E-02	2,07E+09	1,43E-09	0,68427	2,35E-09	4,87E+00
1,2	1,96E+05	3,02E-09	5,97E-01	2,02E-11	3,95E-06	5,01E+07	7,84E-10	7,95E-01	3,41E-10	1,70E-02	1,39E+09	1,47E-09	0,70453	1,98E-09	2,75E+00
1,6	1,66E+05	4,13E-09	5,62E-01	1,43E-11	2,37E-06	7,44E+07	6,13E-10	7,42E-01	2,10E-10	1,56E-02	8,67E+07	3,00E-09	0,83275	2,29E-09	1,98E-01
2	1,50E+05	3,00E-09	5,79E-01	1,12E-11	1,68E-06	4,35E+07	5,03E-10	7,57E-01	1,48E-10	6,43E-03	9,53E+06	1,19E-08	0,8254	7,51E-09	7,16E-02