



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV
PREKURZORŮ PRO PŘÍPRAVU MONOKRYSTALŮ
PEROVSKITŮ MAPBBR3**

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF PEROVSKITE MAPBBR3 PRECURSORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Anna Patrícia Rackovská

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1621/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Anna Patrícia Rackovská**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název diplomové práce:

Studium optických vlastností tenkých vrstev prekurzorů pro přípravu monokrystalů perovskitů MAPbBr₃

Zadání diplomové práce:

- Pojednejte o přípravě tenkých vrstev materiálů pro fotovoltaické aplikace (rotační nanášení, materiálůvý tisk) a o studiu jejich optických parametrů (profilometrie, elipsometrie, UV VIS spektroskopie). Seznamte se s měřením optických parametrů a programovým vybavením pro jejich stanovení.
- Připravte tenké vrstvy prekurzorů a roztoků perovskitů MAPbBr₃ a proměřte jejich elipsometrická spektra. Seznamte se s SW pro vyhodnocení elipsometrických spekter, pokuste se vytvořit elipsometrické modely studovaných struktur.
- Interpretujte naměřené výsledky, především se zaměřte na vzájemnou souvislost mezi spektry prekurzorů a roztoku perovskitu.
- Výsledky zpracujte do diplomové práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Anna Patrícia Rackovská
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa zameriava na prípravu tenkých vrstiev perovskitovej látky metylamóniumbromid olovnatý MAPbBr_3 , ako aj na prípravu tenkých vrstiev jej prekursorov – bromidu metylamónia MABr a bromidu olovnatého PbBr_2 , rotačným nanášaním z roztoku. Ďalej boli vrstvy podrobené optickej charakterizácii prostredníctvom UV-VIS spektrometrie a spektroskopickje elipsometrie. Bromid metylamónia vo viditeľnej ani ultrafialovej oblasti neabsorboval, maximum absorpcie bromidu olovnatého nastávalo v UV oblasti, metylamóniumbromid olovnatý absorboval vo viditeľnej oblasti. Šírky zakázaného pásu boli Taucovou metódou určené na $(3,5 \pm 0,1)$ eV pre bromid olovnatý a 2,15 eV, resp. 2,25 eV pre perovskitovú látku. Elipsometriou boli určené závislosti indexov lomov a extinkčných koeficientov všetkých skúmaných látok na vlnovej dĺžke v rozmedzí 290 nm – 830 nm a ich súvislosť s hrúbkami vrstiev. Elipsometrické modely pozostávali z oscilátorov typu Tauc-Lorentz pre bromid metylamónia, metylamóniumbromid olovnatý a čiastočne bromid olovnatý, ktorého druhú časť modelu tvoril oscilátor typu New Amorphous.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on preparation of perovskite methylammonium lead bromide thin film layers and also thin film layers of its precursors, namely methylammonium bromide and lead(II) bromide, by spin-coating from the solution; and optical characterisation of the prepared thin film layers by UV-VIS spectroscopy and spectroscopical ellipsometry. Methylammonium bromide does not absorb in visible nor ultraviolet region, the maximum absorption of lead(II) bromide occurred in ultraviolet region, methylammonium lead bromide absorbs in visible region. Optical band gaps were determined by Tauc method to $(3,5 \pm 0,1)$ eV for lead(II) bromide and 2,15 eV, respectively 2,25 eV for perovskite. Refractive indices and extinction coefficients were determined by ellipsometry in range of wavelengths from 290 nm to 830 nm and their dependence with layer thickness was discussed. Ellipsometry model used in this thesis consist on Tauc-Lorentz oscillators for methylammonium bromide, methylammonium lead bromide and partially for lead(II) bromide, which another part is formed by New Amorphous oscillator.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

tenké vrstvy, perovskity, metylamóniumbromid olovnatý, rotačné nanášanie, optické vlastnosti, spektroskopická elipsometria, Tauc-Lorentzov model, model New Amorphous

KEYWORDS

thin film layers, perovskites, methylammoniumlead bromide, spincoating, optical properties, spectroscopic ellipsometry, Tauc-Lorentz formula, New Amorphous formula

RACKOVSKÁ, Anna Patrícia. *Studium optických vlastností tenkých vrstev prekursorů pro přípravu monokrystalů perovskitů MAPbBr₃*. Brno, 2021. 81 strán. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130765>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Týmto by som chcela poďakovať môjmu vedúcemu diplomovej práce, prof. Ing. Oldřichovi Zmeškalovi, CSc., za jeho ústretové vedenie a smerovanie tejto práce. Ďalej Bohu, svojej rodine, priateľovi Martinovi a všetkým blízkym kamarátom, ktorí pri mne stáli a boli mi oporou v lepších, ale aj horších chvíľach celého vysokoškolského štúdia. V neposlednom rade ďakujem Ing. Janovi Pospíšilovi, PhD. za pomoc pri príprave vzoriek a niektorých meraniach a Ing. Naghmeah Aboualigaedari, PhD. za elipsometrické meranie. Špeciálne by som chcela poďakovať kolegom Denise Smolkovej a Stevanovi Gavranovičovi za vynikajúcu spoluprácu a príjemnú spoločnosť pri hodinách času strávených prípravami vzoriek a meraním v laboratóriu, ale aj za čas strávený mimo fakultu.

OBSAH

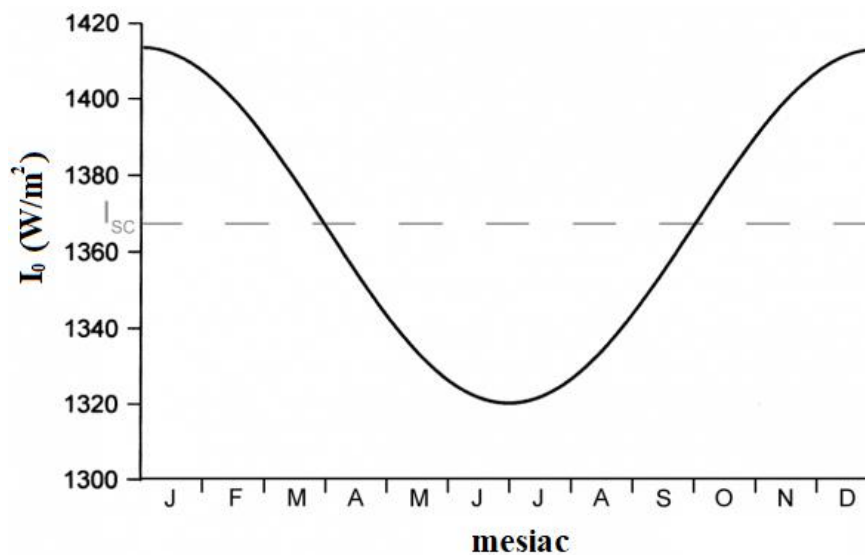
1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	11
2.1	Svetlo.....	11
2.1.1	Polarizácia svetla.....	12
2.1.2	Lineárne polarizované svetlo	13
2.1.3	Kruhovo polarizované svetlo	14
2.1.4	Eliptická polarizácia	15
2.1.5	Nepolarizované svetlo	16
2.1.6	Jonesov vektor, Stokesove vektory a Muellerove matice	17
2.2	Odraz a lom svetla	21
2.2.1	Dielektrická konštanta.....	23
2.3	Tenké vrstvy	24
2.4	Odraz a lom svetla na tenkej vrstve.....	24
2.5	Využitie tenkých vrstiev	25
2.5.1	Tenké vrstvy vo fotovoltaike.....	27
2.6	Príprava tenkých vrstiev	28
2.6.1	Rotačné nanášanie	31
2.6.2	Materiálová tlač.....	31
2.7	Metódy charakterizácie tenkých vrstiev	34
2.7.1	Profilometria.....	34
2.7.2	UV – VIS spektroskopia	34
2.7.3	Elipsometria	35
2.8	Perovskitové materiály	36
2.8.1	MAPbBr ₃	39
2.8.2	MAPbCl ₃	40
2.8.3	MAPbI ₃	41
2.8.4	MAPbI _{3-x} Br _x	45
2.8.5	MAPbI _{3-x} Cl _x	45
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	47
3.1	Príprava vzorky.....	47

3.2	Charakterizácia vlastností vzoriek.....	48
3.2.1	Optická mikroskopia	48
3.2.2	Profilometria.....	48
3.2.3	UV-VIS spektroskopia	49
3.2.4	Spektroskopická elipsometria	50
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	53
5	ZÁVER.....	69
6	POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE	71
	ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV	79

1 ÚVOD

Najbližšou hviezdou k planéte Zem je Slnko, ktoré je zároveň centrálnou hviezdou a najhmotnejším objektom slnečnej sústavy. V jeho jadre prebieha termonukleárna reakcia, pri ktorej fúziou dvoch atómov vodíka vzniká hélium. Reakcia je sprevádzaná emisiou elektromagnetického žiarenia, najmä viditeľného svetla a infračerveného žiarenia, ktoré vnímame ako teplo. [1]

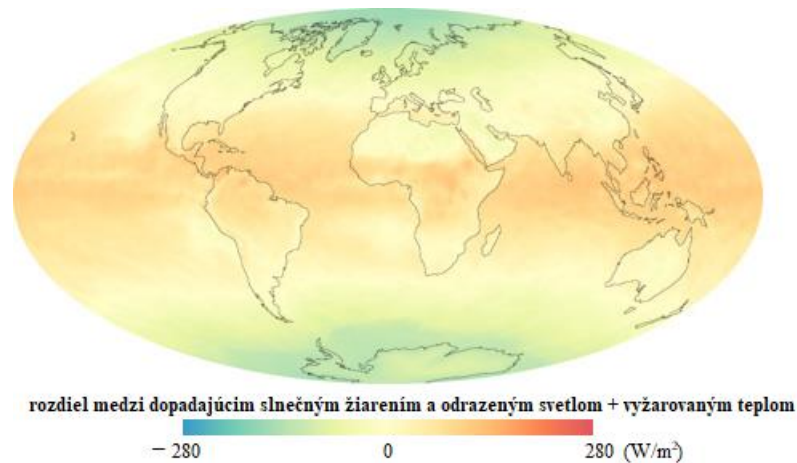
Hustota toku žiarenia na povrchu Slnka je približne $6,33 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. K zemskej atmosfére sa dostane len časť žiarenia, na pomyselnú plochu kolmú na dopad slnečných lúčov pripadá približne $1367 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Táto hodnota sa zvykne označovať ako slnečná konštanta (I_{sc}), nie je však v skutočnosti tak úplne konštantou. Jej aktuálna hodnota (I_0) sa počas roka mení v závislosti na vzdialenosti Zeme od Slnka, ako uvádza obrázok vľavo (Obr. 1). [2]



Obr. 1 Príklad priebeh hodnôt slnečnej konštanty (južná pologuľa). Prevzaté z [2].

Záleží tiež na zemepisnej šírke – zatiaľ čo na okolie rovníka dopadne najviac slnečného žiarenia, v okolí pólů dochádza k jeho veľkému rozptylu, ako to je možné vidieť na obrázku (Obr. 2). Navyše, v každej chvíli je osvetlená len jedna polovica zemegule a počas dňa nie je intenzita dopadajúceho žiarenia na akékoľvek miesto na Zemi rovnaká. Kvôli týmto okolnostiam musíme hodnotu slnečnej konštanty znížiť na jej štvrtinu, teda počítať s hodnotou približne $340 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Ide však len o žiarenie, ktoré dopadá na atmosféru Zeme – z neho 23 % sa atmosférou ešte absorbuje a 29 % je odrazených. Ostáva teda 48 % percent žiarenia (približne $163 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), ktoré je možné absorbovať pri zemskom povrchu. [3] Tieto údaje sú vzťahnuté na jednu hodinu. Po prepočítaní na rok a celkovú plochu Zeme sa dostaneme k údaju $2,63 \cdot 10^{24} \text{ J}$. Podľa každoročného zhrnutia spoločnosti BP, týkajúceho sa energetickej spotreby sveta, boli za rok 2019 využité palivá o celkovej energii $583,9 \cdot 10^{18} \text{ J}$ [4]. Táto skutočne veľmi zjednodušená úvaha (neberúca do úvahy napríklad podiel elektromagnetického žiarenia, ktoré je solárnymi článkami možné využiť; ich účinnosť;

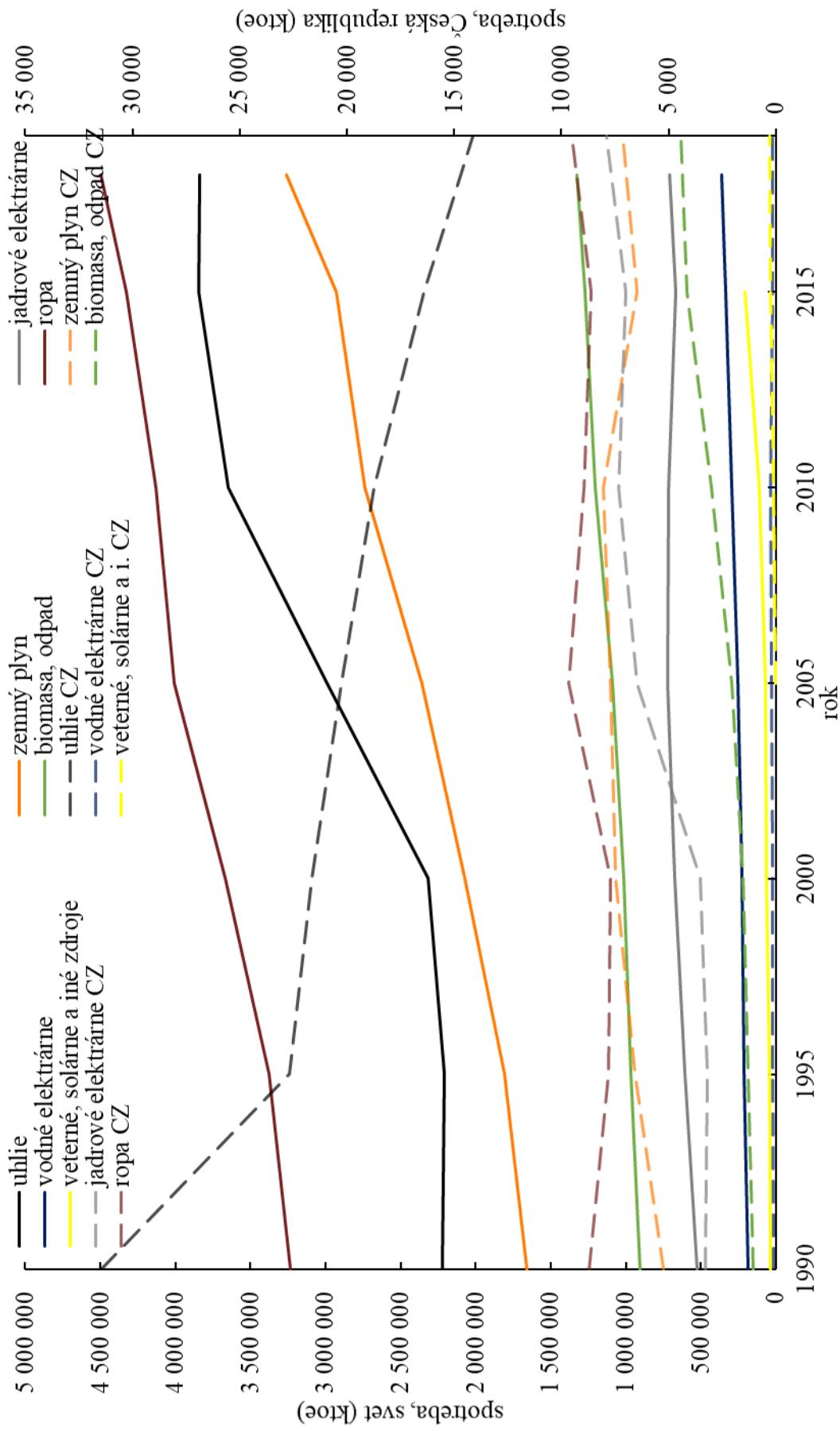
skutočnosť, že plocha solárnych článkov môže byť pri správnom rozmiestnení väčšia než plocha zemského povrchu, na ktorej sú umiestnené; podiel plochy Zeme, ktorú nemožno využiť, ako napríklad pralesy či oceány a mnoho ďalších faktorov) má však demonštrovať, že slnečná energia má obrovský potenciál ako „hnací motor“ budúcnosti.



Obr. 2 Rozloženie dopadu slnečného žiarenia voči odrazenému žiareniu a vyžarovanému teplu na planéte Zem. Prevzaté z [3].

Musíme tiež mať na pamäti, že pri dnešnej spotrebe sa fosílna palivá čoskoro minú. Podľa predpovede geológa M. Kinga Hubberta nám dnes ostáva približne 50 rokov do momentu, kým minieme všetku ropu a zemný plyn a približne 115 rokov do minútia zásob uhlia [5]. Ďalšie organizácie či výskumné tímy sa vo svojich predpovediach rôznia, pretože nie je jasné, aké veľké zásoby fosílnych palív sa na Zemi skutočne nachádzajú [6]. Navyše, spotreba zdrojov energie celosvetovo každým rokom stúpa [7], čo je zrejmé z obrázku (Obr. 3), pričom svetovo dominuje ropa a uhlie. Slnečná, veterná a podobné druhy energie zaznamenávajú približne od roku 2005 nárast, nie je však o nič strnší ako u dvoch spomínaných zdrojov. V Českej republike je trend podobný, pozvoľna sa upúšťa od využívania uhlia, veterné či solárne zdroje elektrickej energie sú však stále skôr raritou [8].

Samozrejme, aj s výrobou, výskumom a ďalšími aktivitami spojenými s obnoviteľnými zdrojmi energie sa spája istá miera využívania doposiaľ konvenčných energetických zdrojov, vznik emisií či určitého množstva odpadu, ktoré sú záťažou pre našu planétu. Bolo by však prehreškom voči budúcej (a zrejme už i našej) generácii, keby sme neinvestovali svoje zdroje, čas a intelekt na rozšírenie možností a výskum v tejto oblasti, do ktorej slnečná energia a s ňou spojená fotovoltaika patrí.



Obr. 3 Spotreba jednotlivých zdrojov energie vo svete a v Českej republike v rozmedzí rokov 1990 až 2019 v kilotonách ropného ekvivalentu (1 ktce \approx 42 GJ). Prevzaté z [7] a [8].

Keď sa v roku 2005 začal tím vedcov z Miyasakaho laboratória na Toin University v Japonsku venovať doposiaľ málo prebádanej skupine látok organokovových halogenidov s kryštalickou štruktúrou minerálu perovskitu (CaTiO_3), ktoré sú vďaka svojim optickým a excitonickým vlastnostiam a elektrickej vodivosti vhodné pre fotovoltaiku, a v roku 2009 svoje poznanie zhrnuli v článku [9], ani sami nečakali, s akým úspechom sa táto téma stretne v budúcnosti. Efektivita solárneho článku okolo 3 %, ktorú vtedy dosiahli, bola ďaleko prekonaná a dnešné perovskitové solárne články môžu (aj keď zatiaľ len v laboratórnom merítku) s efektivitou viac ako 20 % konkurovať najrozšírenejším kremíkovým solárnym článkom. Teoretické výpočty však ukazujú, že najvyššia dosiahnuteľná efektivita bude zhruba 27 %.

Existuje viacero skupín zlúčenín s vyššie uvedenými výhodnými vlastnosťami. Líšia sa od seba kationóm, ktorým sú tvorené (metylamóniový – MA, formamidiniiový – FA, cézny – Cs) a tiež aniónóm. Z dôvodu obsahu toxického olova sa tiež hľadajú bezolovnaté alternatívy, preto sa v týchto zlúčeninách uplatňuje dnes aj cín či germánium, prípadne ich kombinácia či kombinácia s olovom. [10] Viac o štruktúre perovskitových materiálov a optických vlastnostiach skupiny tvorenej halogenidmi metylamóniumolova je uvedené v kapitole 2.8.

Častým spôsobom určovania hrúbky a optických vlastností tenkých vrstiev rôznych látok je spektroskopická elipsometria. Dôležité je pri tom použiť správny model. Keďže optické vlastnosti a modely zlúčenín MAPbI_3 a MAPbCl_3 boli už preskúmané a publikované, táto práca sa zameriava na prípravu, tvorbu modelu, meranie a samotné určenie optických vlastností perovskitovej zlúčeniny MAPbBr_3 , ako aj prekurzorov jej prípravy – PbBr_2 a MABr .

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Svetlo

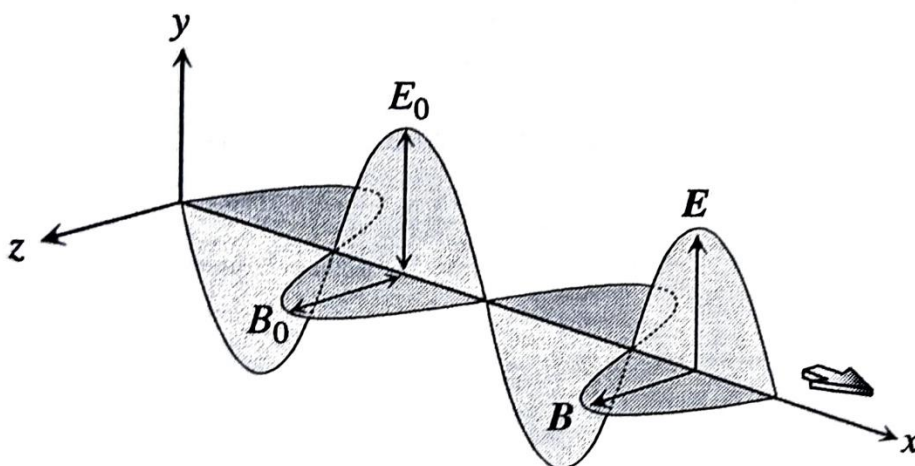
Optické vlastnosti látok priamo súvisia s ich interakciou so svetlom, čo je dôvodom, prečo sa mu bude venovať prvá časť práce. Na tieto základné informácie budú neskôr nadväzovať vzťahy v ďalších častiach práce.

Svetlo môžeme definovať ako druh elektromagnetického vlnenia, pozostávajúceho z dvoch na seba kolmých vektorových zložiek, a to vektoru elektrickej intenzity \mathbf{E} a vektoru magnetickej indukcie \mathbf{B} , ako je ukázané na obrázku (Obr. 4). Tieto zložky sú zároveň sú kolmé na vlnový vektor \mathbf{K} , teda smer šírenia vlny. Ich vzájomný vzťah je určený ako

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{K} \times \mathbf{E}}{\omega}, \quad (1)$$

v ktorom je ω uhlová frekvencia vlny, definovaná pomocou jej periódy T , prípadne frekvencie ν , čiže obrátenej hodnoty periódy podľa vzťahu

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu. \quad (2)$$



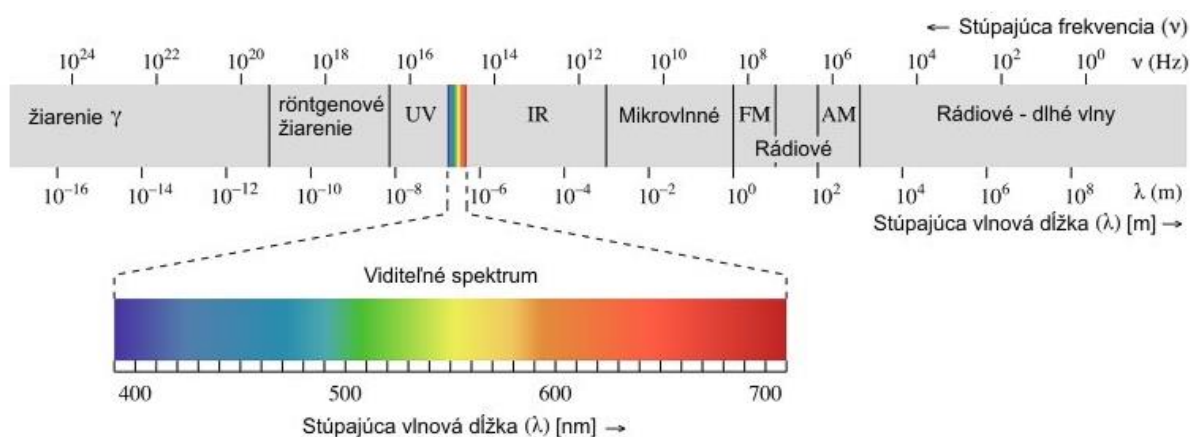
Obr. 4 Elektromagnetická vlna pozostávajúca z vektoru elektrického poľa \mathbf{E} a vektoru magnetického poľa \mathbf{B} , šíriaca sa pozdĺž osi x . Prevzaté a upravené z [11].

Spektrum elektromagnetického žiarenia delíme podľa jeho vlnovej dĺžky do viacerých kategórií, zobrazených na obrázku (Obr. 5). V rozmedzí od približne 390 nm do 760 nm je toto vlnenie, respektíve jeho interakcia s elektrónmi materiálu vnímaná zdravým ľudským okom, takže ide o viditeľné žiarenie. Oblasť nižších vlnových dĺžok, od približne 100 nm do 400 nm, sa nazýva ultrafialová (ultraviolet, UV) oblasť. Ďalej sa delí na tri podskupiny, a to

UV-A oblasť s rozsahom vlnových dĺžok 315 nm až 400 nm, UV-B oblasť v rozmedzí 280 nm až 315 nm a UV-C oblasť s charakteristickými vlnovými dĺžkami ležiacimi medzi 100 nm a 280 nm. Oblasť vyšších vlnových dĺžok, než sú vlnové dĺžky viditeľného svetla, v rozmedzí približne od 700 nm do 10^6 nm, sa nazýva infračervená oblasť (infrared, IR). Energia jednotlivých fotónov, teda kvánt elektromagnetického žiarenia, nepriamo úmerne závisí na ich vlnovej dĺžke podľa vzťahu

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3)$$

v ktorom h je Planckova konštanta (približne $6,623 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$) a c je rýchlosť svetla vo vákuu (približne $2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Z toho vyplýva, že ultrafialové a viditeľné fotóny majú vyššiu energiu než fotóny infračerveného žiarenia. Môžu sa teda podieľať na elektrónových prechodoch, ktoré sú spojené s optickými vlastnosťami látok. Všetky tri uvedené skupiny žiarení sa však podieľajú na charakterizácii materiálov, a to nielen optickej, ale aj kvalitatívnej. [12]



Obr. 5 Elektromagnetické spektrum. Prevzaté z [13].

2.1.1 Polarizácia svetla

Významnou charakteristikou svetla je spôsob jeho polarizácie. Polarizácia svetla zohráva úlohu v chemických analytických metódach identifikujúcich jednotlivé stereoizoméry, ďalej v laserovej technike, polarizačnej mikroskopii, metrológii, fotografii ale aj v LCD obrazovkách. [14]

Elektrický vektor svetla, ktoré sa šíri v smere osi z izotropnou látkou je vyjadrený rovnicou

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - Kz + \theta)}, \quad (4)$$

pričom \mathbf{E}_0 je amplitúda, i je imaginárna jednotka komplexných čísel, pre ktorú platí

$$i^2 = -1, \quad (5)$$

t je čas, z , θ je počiatočná fáza a K je vlnové číslo definované ako

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (6)$$

kde λ je vlnová dĺžka.

Jeho amplitúda je v dvojrozmernom súradnicovom systéme lineárnou kombináciou x - a y -zložky. Svetlo šíriace sa v smere osi z je možné popísať čiastočnými rovnicami

$$\mathbf{E}_0(z, t) = E_{0x}\mathbf{i} + E_{0y}\mathbf{j}, \quad (7)$$

$$E_{0x}(z, t) = A_x \cos(\omega t - Kz + \theta_x), \quad (8)$$

$$E_{0y}(z, t) = A_y \cos(\omega t - Kz + \theta_y), \quad (9)$$

v ktorých A_x, A_y sú amplitúdy jednotlivých zložiek a θ_x a θ_y počiatkové fázy zložiek svetelnej vlny.

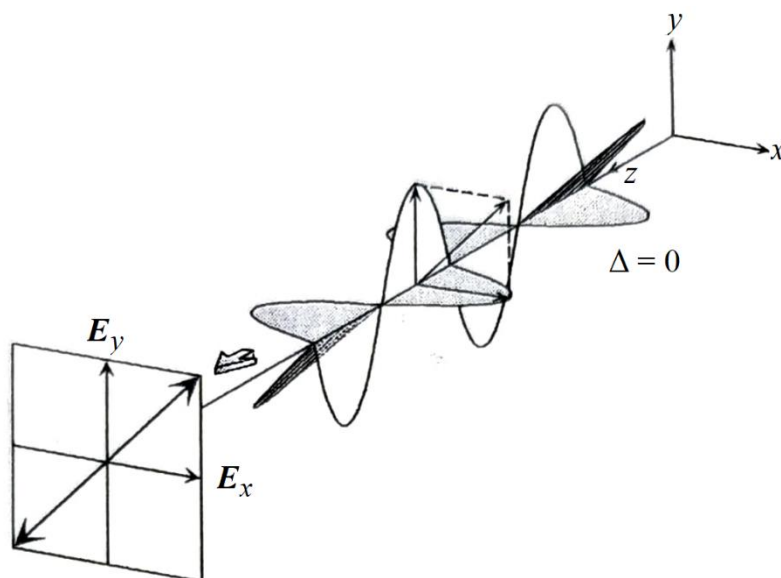
Pomer amplitúdy a fázového rozdielu zložiek x - a y - určuje, či je svetlo lineárne, elipticky, kruhovo polarizované alebo nepolarizované. [11]

2.1.2 Lineárne polarizované svetlo

Tento typ polarizácie je zobrazený na obrázku (Obr. 6).

Rozdiel počiatkových fáz zložiek x - a y - nulový, respektíve rovný celočíselnému násobku π ,

$$\Delta = \theta_x - \theta_y = \pm N\pi, N = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (10)$$



Obr. 6 Lineárne polarizované svetlo. Prevzaté a upravené z [11, 1].

Smer výsledného vektoru elektrickej zložky sa v rovine kolmej na smer šírenia vlny nebude meniť a bude daný pomerom amplitúd jednotlivých zložiek. Popísať ho možno rovnicou

$$E_{0y} = \pm \frac{A_x}{A_y} E_{0x} . \quad (11)$$

Z toho vyplýva, že v prípade rovnakých počiatkových fáz aj amplitúd jednotlivých zložiek elektrického vektora bude orientácia výsledného vektora v rovine $x - y$ stále 45° a jeho amplitúda bude $\sqrt{2}$ -násobne väčšia než amplitúda zložky E_{0y} , rovnako ako E_{0x} . [11]

2.1.3 Kruhovo polarizované svetlo

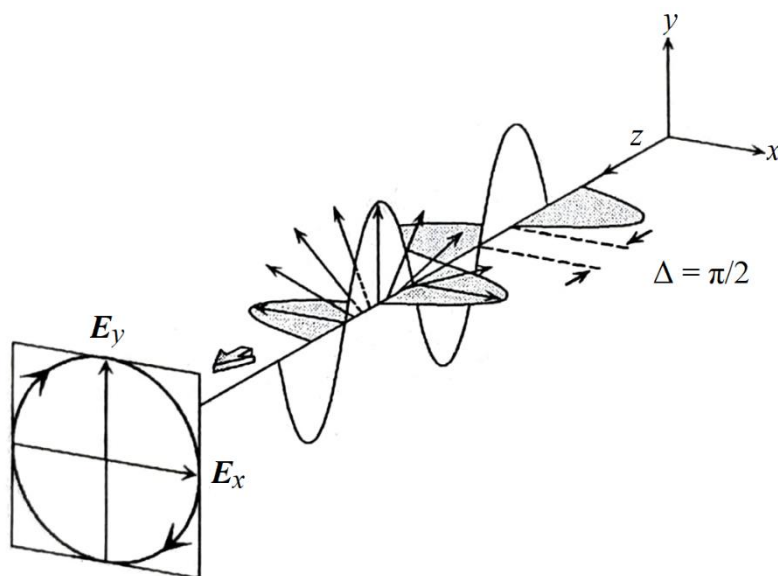
V tomto prípade majú zložky rovnakú amplitúdu a ich fázový rozdiel je rovný presne $\pi/2$ radiánov, resp. posunu o celočíselný násobok π ,

$$\Delta = \theta_x - \theta_y = \frac{\pi}{2} + N\pi , \text{ kde } N = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (12)$$

Smer výsledného elektrického vektora popisuje rovnica kružnice

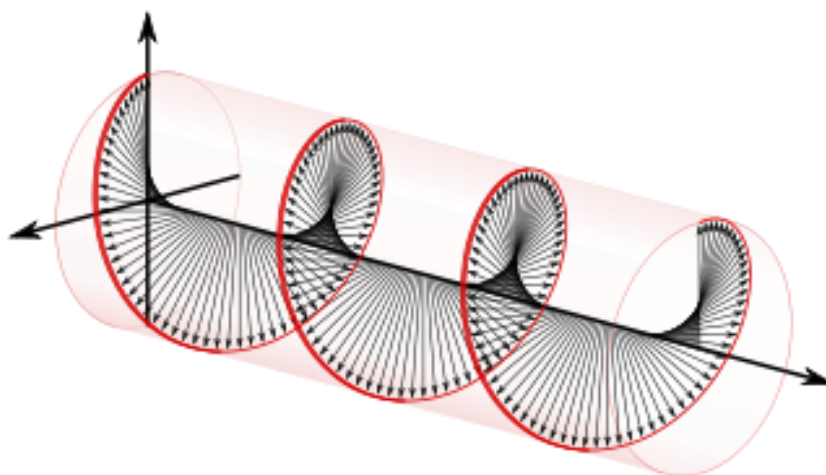
$$E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = A^2 . \quad (13)$$

Jednoduché znázornenie kruhovej polarizácie je možné vidieť na obrázku (Obr. 7).

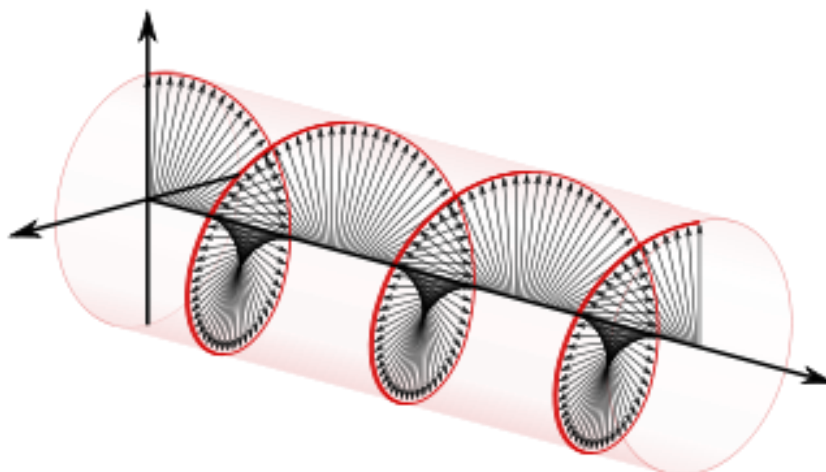


Obr. 7 Kruhovo polarizované svetlo. Prevzaté a upravené z [11].

Z pohľadu na to, ktorá zo zložiek elektrického vektora je v popredí, môžu nastať dve situácie. V jednom prípade zložka x - predbieha o $\pi/2$ radiánov zložku y -, vtedy hovoríme o pravotočivej polarizácii (alebo polarizácii v smere hodinových ručičiek), ktorú znázorňuje obrázok (Obr. 8). V druhom prípade môže nastať situácia opačná, vtedy ide o ľavotočivú polarizáciu (alebo polarizáciu proti smeru hodinových ručičiek), ako je možné vidieť na obrázku (Obr. 9). [11]



Obr. 8 Pravotočivá polarizácia. Prevzaté z [15].



Obr. 9 Ľavotočivá polarizácia. Prevzaté z [15].

2.1.4 Eliptická polarizácia

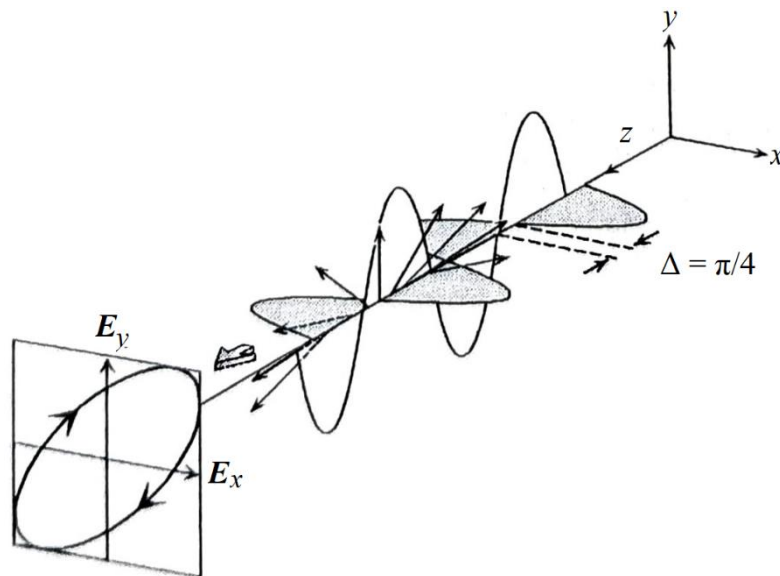
Najvšeobecnejším prípadom polarizácie je eliptická polarizácia, pretože z rovnice smeru jej vektoru, čiže rovnice 14, možno získať dosadením správnych hodnôt ako rovnicu smeru vektoru lineárne polarizovaného, tak kruhovo polarizovaného svetla.

Za eliptickú polarizáciu je považovaný stav, v ktorom je fázový rozdiel iný ako 0 a $\pi/2$, respektíve ich posun o celočíselný násobok π , ale amplitúdy v smere x a y sú rovnaké, prípadne ak sú amplitúdy rôzne veľké (tu fázový rozdiel nehrá rolu). Smer výsledného vektoru opisuje elipsu danú rovnicou

$$\frac{E_{0y}^2}{A_y^2} + \frac{E_{0x}^2}{A_x^2} - 2 \frac{E_{0x} E_{0y}}{A_x A_y} \cos \Delta + \cos^2 \Delta = 1. \quad (14)$$

Tak ako v prípade kruhovo polarizovaného svetla, aj elipticky polarizované môže byť na základe rovnakých podmienok pravotočivé alebo ľavotočivé. Príklad ľavotočivého elipticky

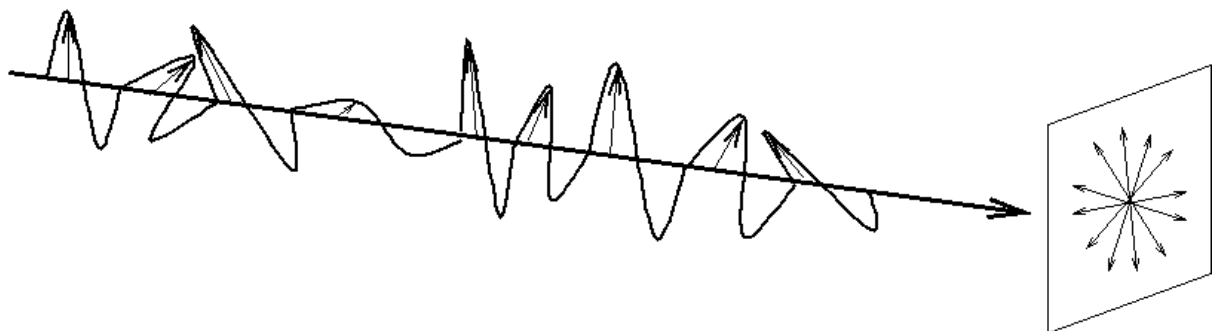
polarizovaného svetla s rovnakou veľkosťou amplitúd jednotlivých zložiek a fázovým posunom $\pi/4$ možno vidieť na obrázku (Obr. 10). [11]



Obr. 10 Elipticky polarizované svetlo. Prevzaté a upravené z [11].

2.1.5 Nepolarizované svetlo

U nepolarizovaného svetla nenájdeme už žiadnu zákonitosť vo fázovom posune či veľkosti amplitúd jednotlivých zložiek elektrického vektora svetla. Preto dochádza k tomu, že výsledný vektor elektrického poľa nepolarizovaného svetla kmitá v čase v rovine kolmej na smer šírenia svetla náhodne. Zjednodušenú predstavu tejto skutočnosti môžeme vidieť na obrázku (Obr. 11).

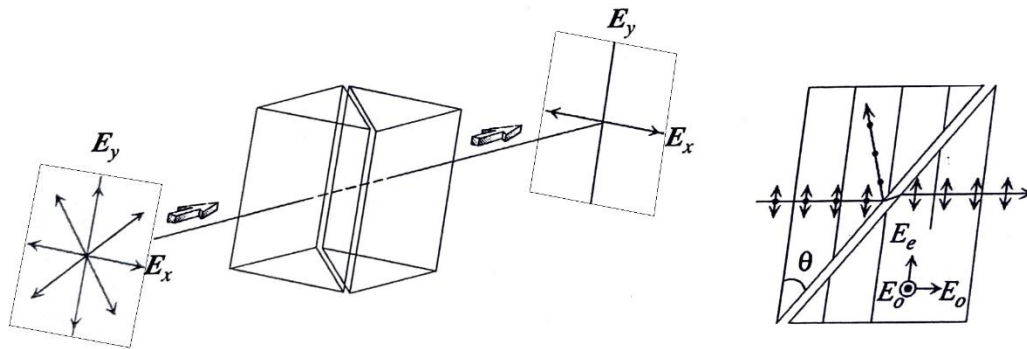


Obr. 11 Nepolarizované svetlo. Prevzaté z [16].

Vo všeobecnosti je svetlo emitované rôznymi svetelnými zdrojmi nepolarizované (výnimkou je laser). V rade aplikácií je však nutné používať lineárne polarizované svetlo. To je možné zabezpečiť použitím optického prvku zvaného polarizátor. Existuje viacero mechanizmov, na základe ktorých polarizátory pracujú. V jednoduchosti ich môžeme rozdeliť na tie, ktoré využívajú absorpciu určitej časti svetla, alebo delenie svetelného zväzku na základe lomu či odrazu svetla. Napríklad v UV a viditeľnej oblasti elipsometrov sa využíva lom svetla v kryštáloch, akými sú kalcit či kremeň. Vykazujú totiž optickú anizotropiu – index lomu, a teda aj pohyb svetla v smere jednej z osí kolmej na os šírenia sa dopadajúceho svetla, je väčší než v smere druhej kolmej osi. Lúč svetla dopadajúceho na takýto kryštál sa v ňom rozdelí

na riadny a mimoriadny lúč a jeden z týchto lúčov sa pohybuje rýchlejšie a pod iným uhlom než druhý (napríklad v prípade kalcitu je rýchlejší mimoriadny lúč, v prípade kremeňa riadny lúč). Samotné telo polarizátora potom pozostáva z dvoch trojbokých hranolov uložených jednou stenou oproti sebe tak, že medzi stenami je tenká medzierka vyplnená buď vzduchom alebo iným médiom. Na rozhraní kryštál – médium medzierky dochádza k lomú lúčov a do druhého hranolu prenikne už len ten, ktorý sa nevychýlil. Na obrázku (Obr. 12) je zobrazená jednoduchá schéma takéhoto polarizátora.

Pre infračervenú oblasť sa ale takýto polarizátor nehodí, využíva sa skôr drôt-mriežka polarizátor (wire-grid polarizer, WGP). [11, 17]



Obr. 12 Vľavo polarizátor typu Glan-Taylorovho hranolu, vpravo schéma šírenia sa lúčov svetla v ňom (E_o – ordinary, riadny lúč; E_e – extraordinary, mimoriadny lúč). Prevzaté z [11].

2.1.6 Jonesov vektor, Stokesove vektory a Muellerove matice

Matematicky popisuje polarizáciu svetla **Jonesov vektor**. Rovnicu (4) môžeme na základe rovnice (7) rozpísať ako

$$\mathbf{E}(z, t) = (E_{0x}\mathbf{i} + E_{0y}\mathbf{j})e^{i(\omega t - Kz)}, \quad (15)$$

alebo aj

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i(\omega t - Kz + \theta_x)} \\ E_{0y}e^{i(\omega t - Kz + \theta_y)} \end{bmatrix}, \quad (16)$$

čo možno zjednodušiť odstránením exponentu, ktorý je v oboch prípadoch rovnaký, len na

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Keďže v optických meraniach zväčša nie je dôležitá konkrétna hodnota, ale zmeny meraných veličín, tak intenzita svetla, súvisiaca s jednotlivými zložkami elektrického vektora svetla vzťahom

$$I = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = |E_x|^2 + |E_y|^2, \quad (18)$$

je normalizovaná na hodnotu 1. Z toho vyplýva, že pre svetlo lineárne, rovnobežne s osou x polarizované svetlo, bude Jonesov vektor nadobúdať hodnotu

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix},$$

a tak ďalej, vid' tabuľka (Tab.1), pričom ψ je pomer amplitúd jednotlivých zložiek a Δ je ich fázový rozdiel.

Tabuľka 1: Jonesove vektory pre rôzne polarizované svetlo. Prevzaté z [11].

lineárne polarizované			kruhovo polarizované		elipticky polarizované
rovnobežne s osou x	rovnobežne s osou y	v uhle α od osi x	pravotočivo	ľavotočivo	
$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \sin \psi \exp(i\Delta) \\ \cos \psi \end{bmatrix}$

Pre nepolarizované svetlo Jonesov vektor nemožno určiť.

Prechodom z kartézskej súradnicovej sústavy do polárnych súradníc je nutná úprava jednotlivých zložiek vektoru elektrického poľa svetla na

$$E_{x'} = E_x \cos \alpha + E_y \sin \alpha, \quad (19)$$

$$E_{y'} = -E_x \sin \alpha + E_y \cos \alpha, \quad (20)$$

alebo aj vo forme matice

$$\begin{bmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}. \quad (21)$$

Keďže už nejde o vektory, ale o matice 2×2 , hovoríme o Jonesových maticiach. [11]

Stokesove vektory, na rozdiel od Jonesovych vektorov, dokážu popísať polarizované, čiastočne polarizované aj nepolarizované svetlo. Pozostávajú zo štyroch zložiek, v ktorých figurujú intenzity lineárne polarizovaného svetla v smere osi x (I_x) a v smere osi y (I_y), lineárne polarizované svetla, ktoré je od osi x vychýlené o $\pm 45^\circ$ (I_{+45° , I_{-45°) a tiež ľavotočivo (I_L) a pravotočivo (I_R) polarizovaného svetla:

$$S_0 = I_x + I_y, \quad (22)$$

$$S_1 = I_x - I_y, \quad (23)$$

$$S_2 = I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ}, \quad (24)$$

$$S_3 = I_R - I_L. \quad (25)$$

Parameter S_0 nadobúda vždy hodnotu 1, keďže ide o celkovú intenzitu svetla, ktorá je, ako už bolo spomenuté, normalizovaná.

Stokesov vektor pre nepolarizované svetlo bude podľa uvedených poznatkov

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix},$$

pre svetlo v rôznych polarizáciách sú jeho hodnoty uvedené v tabuľke (Tab. 2).

Tabuľka 2: Stokesove vektory pre rôzne polarizované svetlo. Prevzaté z [11].

lineárne polarizované			kruhovo polarizované		elipticky polarizované
rovnobežne s osou x	rovnobežne s osou y	v uhle 45°	pravotočivo	ľavotočivo	
$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi \\ \sin 2\psi \cos \Delta \\ -\sin 2\psi \sin \Delta \end{bmatrix}$

Kroneckerovým súčinom Jonesových matic sa získa matica 4×4 , označovaná podľa Hansa Muellera, ktorý ju zaviedol, ako Muellerova matica. Pre každý optický prvok možno vytvoriť takúto maticu, niektoré vybrané príklady uvádza tabuľka (Tab. 3). Zmeny v polarizácii svetla, ktoré nastanú interakciou s optickým prvkom, sa dajú vyjadriť rovnicou

$$S' = MS, \quad (26)$$

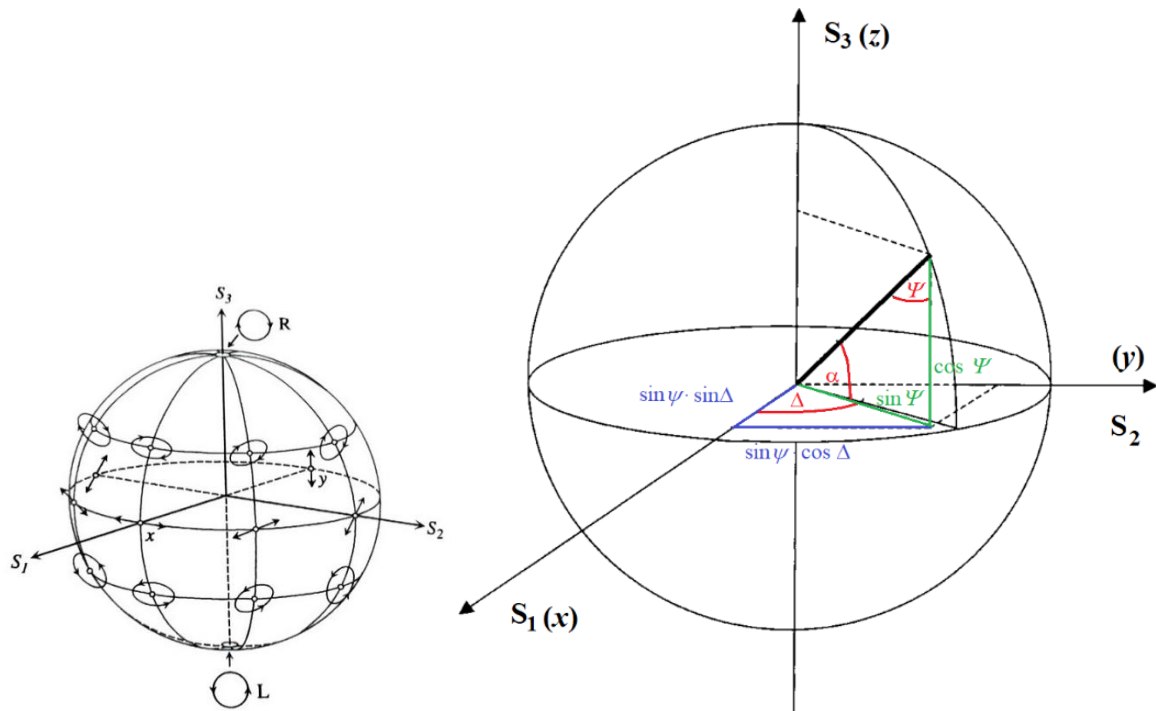
v ktorej S' a S sú Stokesove vektory odrazeného, respektíve dopadajúceho svetla a M je Muellerova matica optického prvku.

Nemusí však ísť len o optický prvok, táto rovnica rovnako platí aj pre zmeny polarizačného stavu svetla pri odraze svetla od iných predmetov, ako napríklad meranej vzorky, čo sa využíva v elipsometrických a iných optických meraniach. [18]

Na prevod Stokesových parametrov do priestoru slúži Poincarého guľa. Jej priemer je určený parametrom S_0 a ostatné parametre sú na nej orientované podľa obrázku (Obr. 13). Polarizované svetlo bude predstavovať na tejto guli bod, nepolarizované celý jej povrch a čiastočne polarizované plôšku na jej povrchu. Vďaka prepočtu zo sférických súradníc tak možno určiť aj Stokesov vektor čiastočne polarizovaného svetla. [11]

Tabuľka 3: Muellerove matice pre vybrané optické prvky. Prevzaté z [11] a [19].

optický prvok		Muellerova matica	
polarizátor	lineárny	vertikálny	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
		horizontálny	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
		+45°	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
	kruhový	pravotočivý	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
		ľavotočivý	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
depolarizátor		$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	
modulátor	$\delta = F \sin(\omega t)$ $\omega = 2\pi \nu$ <p>F je úmerné pomeru prúdu vloženého na piezo snímač V a vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla λ</p>	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \delta & -\sin \delta \\ 0 & 0 & \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix}$	



Obr. 13 Vľavo Poincarého guľa a orientácia jednotlivých členov Stokesovho vektoru na nej. Vpravo určenie uhlov Δ a ψ v Poincarého guli. Prevzaté z [11].

Uhly Δ a ψ uvedené v tabuľkách (Tab.1, Tab. 2) sa v Poincarého guli nachádzajú tak, ako je uvedené na obrázku (Obr. 13), čiže uhol Δ je uhol k osi x , uhol ψ je doplnkový uhol k rovine xy , $\alpha = 90^\circ - \psi$. U lineárnej polarizácie svetla platí $\Delta = 0$ a pre prípad polarizácie rovnobežnej s osou x nadobúda ψ uhol 90° , u rovnobežnosti s osou y nadobúda ψ uhol 0° . V kruhovej polarizácii má uhol Δ hodnotu 90° a pre pravotočivú polarizáciu platí $\psi = 45^\circ$, pre ľavotočivú zas $\psi = -45^\circ$.

2.2 Odraz a lom svetla

Svetelný lúč, ktorý dopadá na rozhranie dvoch opticky rôznych prostredí, sa môže čiastočne odraziť, rozptýliť, šíriť sa druhým optickým prostredím alebo sa absorbovať.

V prvom prípade, teda pri odraze svetla, bude platiť, že uhol dopadu je rovný uhlu odrazu,

$$\theta_r = \theta_i \quad (27)$$

kde θ_r je uhol odrazu (z anglického reflection) a θ_i je uhol dopadu (z anglického incidence).

Ak svetlo prechádza z jedného optického prostredia do druhého, mení sa jeho rýchlosť. To popisuje veličina index lomu, definovaná ako

$$n = \frac{c}{v}, \quad (28)$$

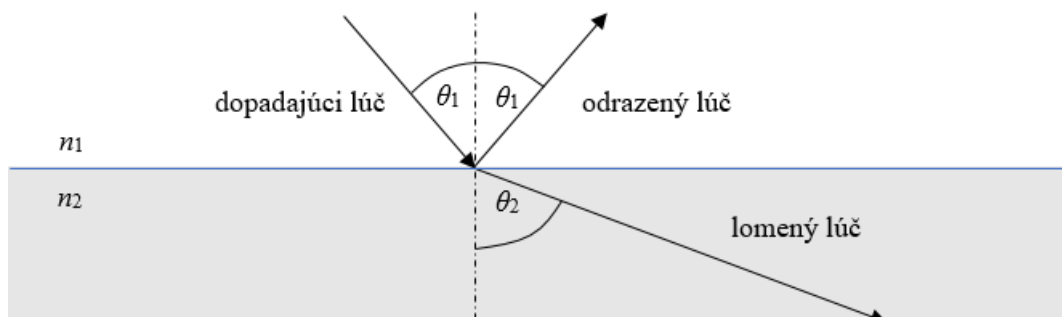
kde c je rýchlosť svetla vo vákuu a v je rýchlosť svetla v danom prostredí. Čo sa týka uhlu, pod ktorým sa bude svetlo ďalej šíriť (takzvaný uhol lomu, θ_t), nebude už rovnaký, ako to bolo v prípade odrazu svetla, ale z dôvodu zmeny rýchlosti sa zmení aj jeho uhol (vzhľadom k normále), a to podľa Snellovho zákona

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t. \quad (29)$$

Vzťah (28) je však zjednodušený, čiže platí len pre transparentné prostredie. Zanedbáva skutočnosť, že niektoré prostredia dopadajúce svetlo absorbujú. Z tohoto dôvodu bol zavedený komplexný index lomu

$$N = n - ik, \quad (30)$$

v ktorom k je extinkčný koeficient, ktorý vyjadruje absorpčné vlastnosti prostredia. Pre komplexný index lomu platí Snellov zákon rovnako, ale uhol dopadu θ_i a uhol lomu θ_t sú komplexnými číslami.



Obr. 14 Odraz a lom na jednoduchom rozhraní, pričom θ_1 môžeme považovať za θ_i , resp. θ_r , θ_2 za θ_t .

V závislosti na tom, či elektrický vektor svetla kmitá v rovine rovnobežnej s rovinou dopadu, alebo v rovine kolmej na rovinu dopadu svetla, hovoríme o p- polarizácii svetla, respektíve s- polarizácii svetla. Intenzitu odrazeného a prechádzajúceho svetla v jednotlivých polarizáciách udávajú takzvané Fresnelove koeficienty. Vychádzajúc z obrázku (Obr. 14), pre s- polarizáciu svetla budú transmisný koeficient t_s a odrazový koeficient r_s

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = \frac{2 \sin \theta_2 \cos \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2)}, \quad (31)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = \frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)}. \quad (32)$$

Pre p- polarizáciu transmisný koeficient t_p a odrazový koeficient r_p sú

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{2 \cos \theta_1 \sin \theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2)}, \quad (33)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)}. \quad (34)$$

Pre elipsometriu je dôležitý pomer odrazových koeficientov pre s- a p- polarizované svetlo. Nazýva sa tiež komplexná odrazivosť (ρ) je vo vzťahu s takzvanými elipsometrickými parametrami ψ a Δ podľa rovnice

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot \exp(i\Delta). \quad (35)$$

Najväčšia citlivosť merania je zabezpečená pri najväčšom rozdiel hodnôt odrazivosti, ktorý nastáva pri Brewstrovom uhle. Je to uhol dopadu, pri ktorom je lúč odrazený od rozhrania dvoch opticky rôznych prostredí úplne polarizovaný. Určuje ho vzťah

$$\tan \theta_B = \frac{n_t}{n_i}. \quad (36)$$

Keďže index lomu je veličina závislá na vlnovej dĺžke, Brewsterov uhol sa bude v závislosti na nej meniť. [11, 21]

2.2.1 Dielektrická konštanta

S indexom lomu sú priamo prepojené aj materiálové konštanty relatívna permitivita ε_r a relatívna permeabilita μ_r

$$n = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}. \quad (37)$$

Ak vezmeme do úvahy len prípady, keď sa nejedná o magnetické materiály, ku ktorým sa permeabilita vzťahuje a index lomu, ako aj permitivitu, budeme považovať za komplexné číslo, pričom pre samotnú komplexnú permitivitu platí

$$\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i, \quad (38)$$

na základe vzťahov (30) a (38) získame rovnosť členov

$$n - ik = \sqrt{\varepsilon_r - i\varepsilon_i}. \quad (39)$$

Priame vzťahy medzi indexom lomu, extinkčným koeficientom, reálnou a imaginárnou zložkou permitivity teda budú

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2, \quad (40)$$

$$\varepsilon_i = 2nk. \quad (41)$$

Prakticky možno povedať, že čím vyššia je permitivita, tým pomalšie sa svetlo šíri materiálom. [11, 22]

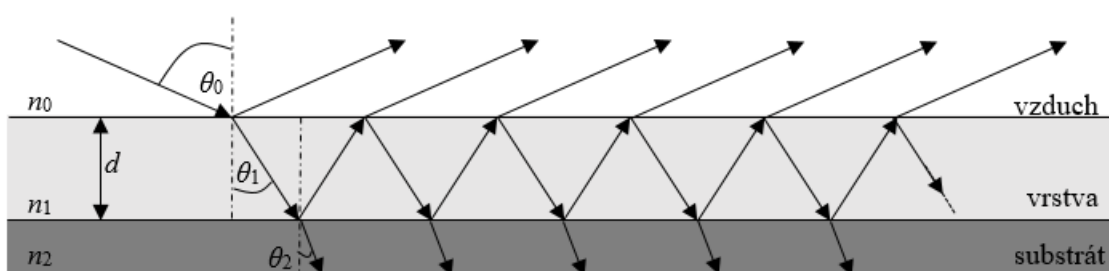
2.3 Tenké vrstvy

Tenké vrstvy možno definovať ako organizované jednovrstvové (pozostávajúce z jednej vrstvy atómov alebo molekúl) alebo mnohovrstvové vrstvy nanesené na pevnom substráte, ktoré vykazujú určitý stupeň usporiadania [23].

Vzhľadom na počet atómov v monovrstvách dosahujú hrúbku niekoľko jednotiek nanometrov až po niekoľko mikrometrov v mnohovrstvových systémoch. Kvôli svojej hrúbke vykazujú iné vlastnosti (napríklad optické), než objemové materiály, napríklad kryštály, z rovnakého materiálu. Taktiež nemožno zanedbať vplyv substrátu.

2.4 Odraz a lom svetla na tenkej vrstve

Názorný model odrazu a lomu svetla na tenkovrstvom systéme vzduch/vrstva/substrát je zobrazený na obrázku (Obr. 15). Svetlo, ktoré dopadá na tenkú vrstvu, sa čiastočne odráža na rozhraní vzduch/vrstva a čiastočne vstupuje do vrstvy. Ak materiál považujeme za málo absorbujúci svetlo, tak k ďalšiemu odrazu dochádza na rozhraní vrstva/substrát. Lúč svetla, ktorý sa odráža na rozhraní vzduch/vrstva, takzvaný primárny lúč, sa prekrýva s lúčom, ktorý bol odrazený na rozhraní vrstva/substrát, takzvaným sekundárnym lúčom, ktorý vystupuje z vrstvy. Takto dochádza k interferencii žiarenia.



Obr. 15 Jednoduchý vrstevnatý systém.

Koeficient β popisuje fázovú zmenu medzi dopadajúcim a sekundárnym lúčom,

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_1 \cos \theta_1, \quad (42)$$

kde d je hrúbka vrstvy, N_1 komplexný index lomu vrstvy a θ_1 uhol lomu vo vrstve.

Fresnelove koeficienty (31) až (34) pre transmisné a odrazové koeficienty sa v prípade tenkých vrstiev upravujú s použitím koeficientu β na

$$r_{012, s} = \frac{r_{01, s} + r_{12, s} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01, s} r_{12, s} \exp(-i2\beta)}, \quad (43)$$

$$r_{012, p} = \frac{r_{01, p} + r_{12, p} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01, p} r_{12, p} \exp(-i2\beta)}, \quad (44)$$

$$t_{012, s} = \frac{t_{01, s} t_{12, s} \exp(-i\beta)}{1 + r_{01, s} r_{12, s} \exp(-i2\beta)}, \quad (45)$$

$$t_{012, p} = \frac{t_{01, p} t_{12, p} \exp(-i\beta)}{1 + r_{01, p} r_{12, p} \exp(-i2\beta)}, \quad (46)$$

pričom $r_{01, s}$ a $r_{01, p}$ sú odrazové koeficienty pre rozhranie vzduch/ vrstva, $t_{01, s}$ a $t_{01, p}$ sú transmisné koeficienty pre rozhranie vzduch/vrstva, $r_{12, p}$ a $r_{12, s}$ sú odrazové koeficienty pre rozhranie vrstva/substrát a $t_{12, s}$ a $t_{12, p}$ sú transmisné koeficienty pre rozhranie vrstva/substrát.

Na rovnakom princípe možno vyjadriť aj koeficienty v mnohovrstvových systémoch. Ako prvé sa vždy vyjadria koeficienty na rozhraní substrát a vrstva najbližšie k nemu, ktoré sa potom dosadia do vzťahov pre koeficienty rozhrania vrstvy najbližšie k substrátu a vrstvy nad ňou a tak ďalej, postupujúc smerom k najvyššej vrstve. [11, 22]

2.5 Využitie tenkých vrstiev

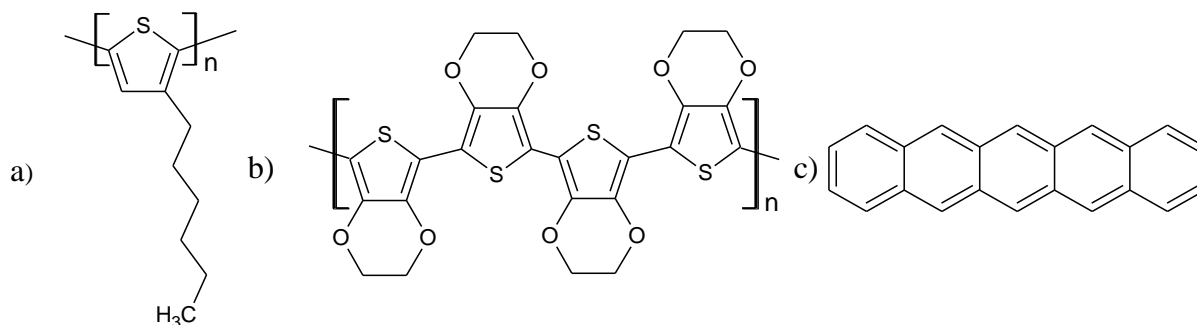
Tenké vrstvy sú známe už od staroveku, kedy plnili skôr dekoratívnu funkciu na keramike. Z archeologických nálezov sú známe napríklad glazúrované tehly z asýrskeho mesta Nimrúd. V 17. storočí narástol záujem o optické vlastnosti tenkých vrstiev, neskôr aj o elektrické, mechanické či magnetické. [22]

Dnes sú tenké vrstvy využívané bežne a hojne, napríklad obyčajné zrkadlo nie je nič iné ako tenká vrstva hliníku nanosená na sklenenej tabuli. Samozrejme, zastávajú miesto aj v pokročilejších optických aplikáciách, ako polopriepustné alebo vysoko reflexné zrkadlá (napríklad v laserovej technike [24]), dichorické filtre [25], selektívne prepúšťajúce a odrážajúce určité vlnové dĺžky, tenkovrstvé polarizátory [26], antireflexné vrstvy a ďalšie optické vrstvy. Medzi materiály používané v týchto aplikáciách patria napríklad fluorid horečnatý MgF_2 , oxid tantaličný Ta_2O_5 alebo oxid hafničitý HfO_2 . [27, 28]

Ďalším odvetvím, v ktorom sa tenké vrstvy hojne využívajú, je strojárstvo, v ktorých sa tenké vrstvy aplikujú na ostrie rezných nástrojov, čím sa zlepšujú ich mechanické vlastnosti (tvrdosť a oteruvzdornosť). Prvými takto aplikovanými materiálmi boli v šesťdesiatych rokoch minulého storočia karbidy a nitridy titánu, neskôr oxid hlinitý. V súčasnosti sa k nim pridávajú aj oxid zirkoničitý, karbid a nitrid chrómu či hafnia a iné. [29]

Veľkou a dynamicky sa rozvíjajúcou skupinou aplikácií tenkých vrstiev je tenkovrstvá elektronika, v ktorej sa uplatňujú tenkovrstvé tranzistory a diódy. Prvé aplikácie, v ktorých našli uplatnenie tenkovrstvé tranzistory využívajúce sulfid kademnatý, boli v šesťdesiatych rokoch LCD displeje. O desať rokov neskôr ich vystriedal amorfný kremík. Na prelome tisícročí sa však začali hľadať nové možnosti, ktoré by kremík mohli nahradiť. Dôvodov na to

bolo viacero – keďže rástla plocha displejov, v ktorých boli tieto tranzistory použité, bolo nutné znížiť náklady na proces ich výroby; kvôli svojim mechanickým vlastnostiam nie je amorfný kremík vhodným na použitie vo flexibilných elektronických zariadeniach, ktoré je možné rôzno ohýbať či rolovať a vyrábať metódou materiálovej tlače; pre OLED displeje, ktoré pomaly nahrádzajú LCD, tento typ tranzistorov nie je vhodný. Z organických látok sa začali využívať napríklad poly(3-hexyltiofén) (P3HT), poly(2,3-dihydrotieno[3,4-b][1,4]dioxán-5,7-diyl) (PEDOT) alebo pentacén, uvedené na obrázku (Obr. 16), z anorganických látok oxidy cínu, zinku, india, gália alebo ich zliatiny [30], prípadne oxidy niklu pre tenkovrstvé diódy. [31]



Obr. 16 Chemická štruktúra a) P3HT, b) PEDOT, c) pentacén.

V niektorých elektronických zariadeniach sa tiež využívajú tenkovrstvé batérie. Líšia sa materiálom anódy (napríklad lítium) a katódy (napríklad oxid kobaltito-lítový LiCoO_2 , fosforečnan lítovo-železnatý LiFePO_4 alebo oxid vanadičný V_2O_5), medzi ktorými sa nachádza elektrolyt, najčastejšie dusíkom dopovaný fosforečnan lítový Li_3PO_4 , známy ako LiPON, ale aj iné látky, napríklad iónová kvapalina 1-etyl-3-metylimidazolium dikyanamid v matrici, ktorú tvorí z poly(vinylidénfluorid-co-hexafluoropropén). [32, 33]

Ďalšou významnou skupinou sú senzory na báze tenkých vrstiev. Ich výhodou je, že sú lacné a jednoduché na prípravu. Z veľkého množstva rôznych senzorov možno uviesť senzor formaldehydu na báze lítium dopovaného oxidu nikelnatého, (citlivý tiež na metanol a acetón v rozmedzí koncentrácií 25 – 100 ppm) [34] alebo na báze sieťovaného chitosanu [35]; senzor pár amoniaku na báze oxidu titaničitého [36]; senzor na báze oxidu zinočnatého citlivý na výbušné a toxické plyny, ako sú vodík, metán alebo sulfán, senzibilizovaný paládiom (limit detekcie u CH_4 50 ppm a u H_2S 15 ppm) [37] alebo oxidu dusnatého (limit detekcie 2,75 ppm) [38]; platínový a paládiový tenkovrstvý senzor vodíku (limit detekcie 1 ppm a menej) [39]; chrómom senzibilizovaný detektor benzénu ako jedného z prchavých organických zlúčenín (VOC, volatile organic compound) na báze zmesi oxidu ciničitého a inditého (ITO) [40]; senzor vlhkosti pozostávajúci z tenkej vrstvy nanoplátkov sulfidu molybdeničitého [41] a mnohé ďalšie.

Nemenej zaujímavou v oblasti výskumu je oblasť tenkovrstvých solárnych článkov, ktorej bude venovaná nasledujúca samostatná podkapitola.

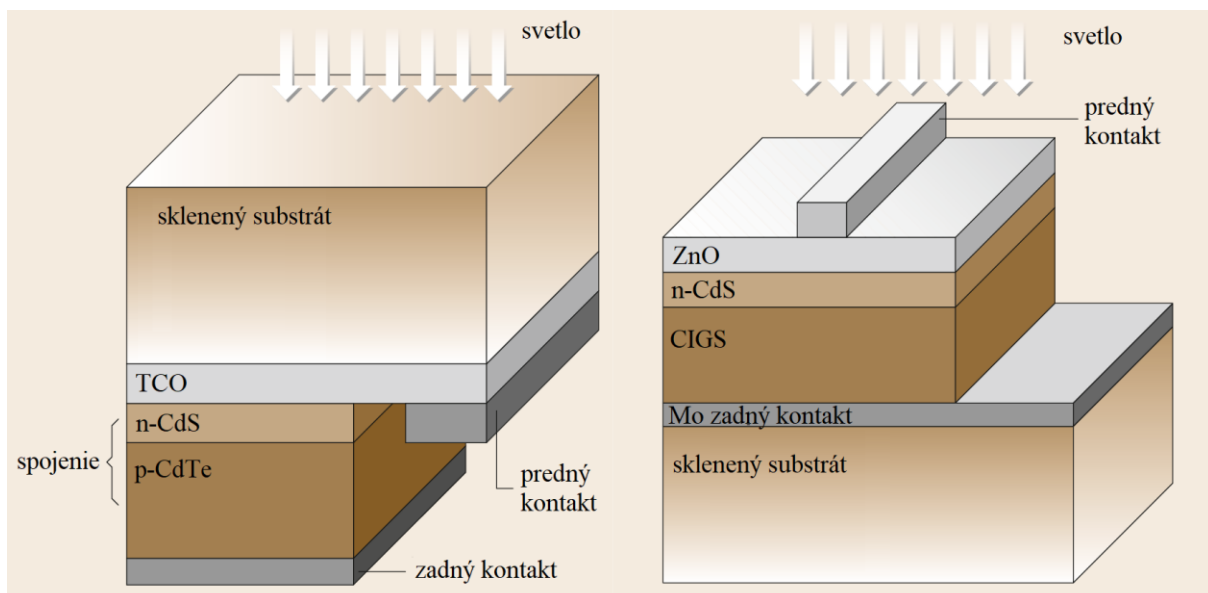
Toto bol len stručný prehľad aplikácií, v ktorých sa dnes s tenkými vrstvami možno stretnúť. Na prvý pohľad je jasné, že ide o aktuálnu, významnú a dynamicky sa rozvíjajúcu oblasť, ktorej je vhodné venovať pozornosť.

2.5.1 Tenké vrstvy vo fotovoltaike

Popredné miesto získali tenké vrstvy pri vytváraní solárnych článkov. Tie sú typicky mnohvrstvovým systémom, obsahujúcim elektródy, vrstvy transportujúce elektróny a diery a prípadne aktívnu vrstvu, nanesené na substráte.

Prvým materiálom, používaným v tejto oblasti v sedemdesiatych a osemdesiatych rokoch dvadsiateho storočia bol hydrogenovaný amorfny kremík ($a\text{-Si:H}$), ktorý vynikal výbornými absorpčnými vlastnosťami aj pri vrstvách tenších než 300 nm. Schéma tohto typu solárneho článku je uvedená na obrázku (Obr. 18). Problémom bola efektívnosť, ktorá sa pohybovala v tej dobe okolo 6 % a len veľmi pomaly sa ju darilo v nasledujúcich rokoch zlepšovať. O čosi lepšie na tom boli v deväťdesiatych rokoch mikrokryštalické kremíkové solárne články ($\mu\text{-Si:H}$). Oba druhy sa neskôr uplatnili v tandemových solárnych článkoch.

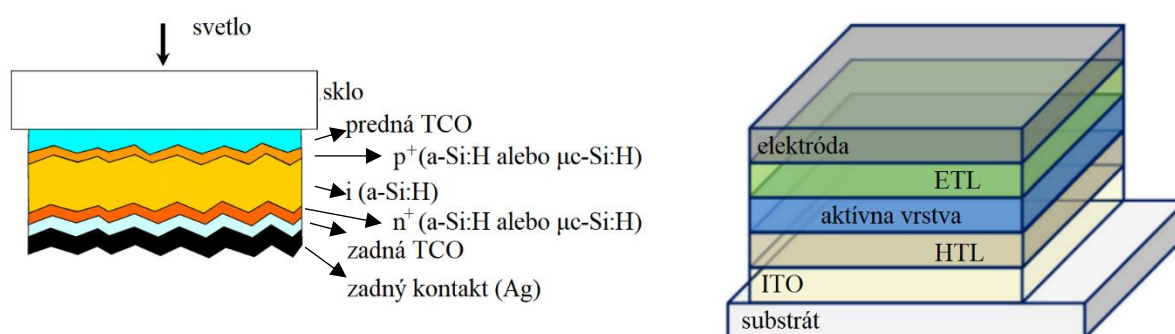
Ďalšie typy tenkovrstvých solárnych článkov, ktoré sú úspešne využívané, sú kadmium-teluridové, ktoré využívajú polovodičové vrstvy teluridu a sulfidu kademnatého (CdTe/CdS) s účinnosťou konverzie okolo 16 % a takzvané CIS (copper indium selenide) solárne články pozostávajúce z vrstiev molybdénu (zadný kontakt), medi, india, gália, selénu a síry, ktoré tvoria oveľa komplexnejší systém než CdTe , čo so sebou nesie určite vyššie požiadavky na kontrolu výrobného procesu, na druhej strane aj vyššiu účinnosť konverzie okolo 20 %. [42] Schéma oboch typov je zobrazená na obrázku (Obr. 17).



Obr. 17 Kadmium-teluridový (vľavo) a CIGS (vpravo) solárny článok. Prevzaté z [22].

Postupne sa rozšírili možnosti, aké materiály pre jednotlivé vrstvy solárnych článkov použiť. Konvenčnými pre transport elektrónov sa stali vrstvy oxidu zinočnatého, titaničitého a ciničitého.

V snahe o nájdenie lacnejších alternatív sa výskum začal orientovať na organické látky. Ako prvé boli úspešne pripravené farbivom senzibilizované solárne články (dye sensitized solar cells, DSSC), u ktorých sa elektróny generovali po ožiarení v organickom farbive a ďalej boli transportované oxidom titaničitým. Ďalšou alternatívou sa stali organické solárne články, kde viazaný pár elektrón-diera vzniká na rozhraní materiálu s vysokou elektrónovou afinitou (napr. fullerény) a materiálu, ktorý je schopný transportu dier (napríklad dopovaný vodivý polymér ako PEDOT:PSS – kopolymér PEDOTu uvedeného na obrázku (Obr. 16) a polystyrénsulfónovej kyseliny). Veľký úspech zaznamenali perovskitové solárne články, ktorých účinnosť sa približuje k dnešnej účinnosti kremíkových solárnych článkov, teda okolo 20 %. [22] Schéma takýchto solárnych článkov je uvedená na obrázku (Obr. 18).



Obr. 18 Kremíkový (vľavo) a organický (vpravo) solárny článok (TCO – transparentná elektróda, ETL – vrstva transportujúca elektróny, HTL – vrstva transportujúca diery, ITO – zmes oxidu cínu a india) . Prevzaté z [42], resp. [43].

2.6 Príprava tenkých vrstiev

Všeobecne môžeme prípravu tenkých vrstiev rozdeliť na tri druhy – fyzikálna depozícia z plynnej fázy, chemická depozícia z plynnej fázy a nanášanie z roztokov.

K fyzikálnej depozícii z plynnej fázy (PVD) môžeme zaradiť vákuové naparovanie a naprašovanie. Vákuové naparovanie sa uskutočňuje za tlaku rádovo 10^{-4} Pa zahrievaním nanášaného materiálu, ktorý následne kondenzuje na substráte. Využíva sa napríklad pri vrstvách kovov a oxidov, ktoré sú za vysokých teplôt stabilné (CdS, CdTe, SnO, GeO, MgO a iné). Princíp naprašovania zasa spočíva v bombardovaní katódy, ktorá je nanášaným materiálom, nabitými časticami plazmy s vysokou energiou. V prípade reaktívneho naprašovania je možné pripraviť vrstvy, u ktorých to konvenčným spôsobom nejde. Do prostredia je privádzaný okrem inertného plynu (napríklad argón) aj plyný reaktant, ktorý reaguje s deponovaným materiálom. Znova sa využíva znížený tlak, jeho hodnota však závisí na konkrétnom prevedení – dutnavý výboj si vystačí s tlakom rádovo v 1 až 10 Pa, iónový zväzok už potrebuje ultravysoké vákuum.

Pri chemickej depozícii z plynnej fázy (CVD) sú do reakčnej komory privádzané plyné reaktanty, ktoré po reakcii kondenzujú na substráte. V porovnaní s PVD metódami nie je nutné

používať vákuum, avšak reakčná teplota býva oveľa vyššia. Táto metóda je vhodnejšia pre depozíciu na zložitejšie a plošne väčšie substráty. Existuje tiež viacero modifikácií tejto metódy ako nízkotlaková CVD (low pressure CVD, LPCVD), plazmochemická CVD (plasma-enhanced CVD, PECVD), metaloorganická CVD (metaloorganic CVD, MOCVD). Medzi vrstvy pripravované týmto spôsobom patria Si, Ni, GaAs, GaP, InP a iné.

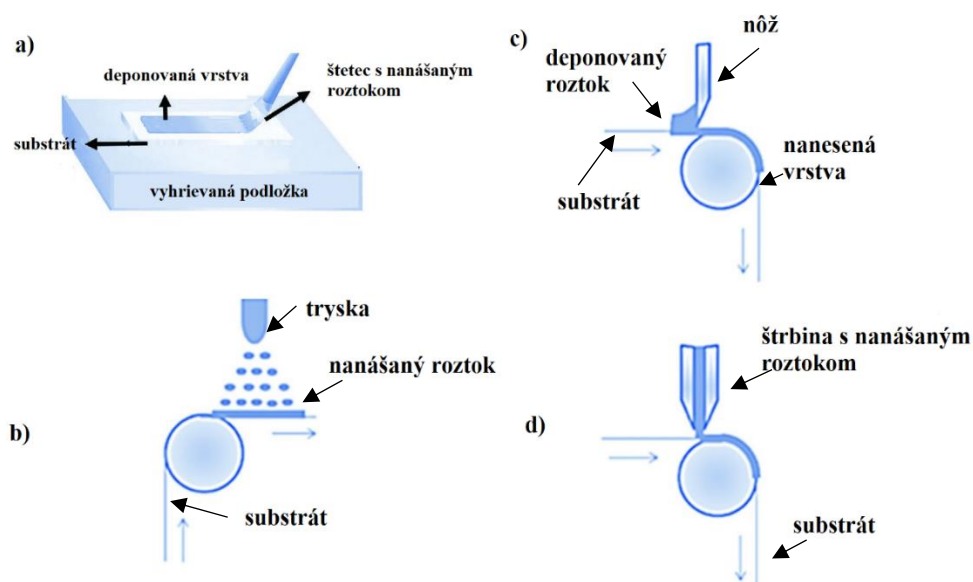
Treťou veľkou skupinou možností nanášania tenkých vrstiev je nanášanie z roztokov. Tento typ depozície sa uplatňuje najmä u organických, polymérnych a perovskitových solárnych článkov. Môžeme ich rozdeliť na tlačové a ovrstvovacie techniky, pričom sa v zásade líšia tým, že tlačovými technikami možno vytvoriť komplexnejšie vzory.

Najjednoduchšou ovrstvovacou technikou je liatie roztoku deponovanej vrstvy na substrát. Ide však o málo kontrolovateľnú metódu, ktorá vo výsledku tvorí nehomogénne vrstvy. [44]

O niečo zložitejšou, ale kontrolovateľnejšou metódou je rotačné nanášanie, ktorému je venovaná podkapitola 2.6.1.

Ďalšou jednoduchou metódou je vyťahovanie z roztoku (dip coating). Vplyv na výslednú hrúbku vrstvy má rýchlosť vyťahovania aj viskozita roztoku. Veľkosť novej ovrstvenej plochy je väčšia ako u rotačného nanášania. Keďže ide o pomalší proces, než je rotačné nanášanie, vrstvy pripravené týmto spôsobom môžu mať lepšie optoelektronické vlastnosti. [45]

K ovrstvovacím technikám ešte možno zaradiť nanášanie štetcom (brush coating), sprejom (spray coating), nožový (knife coating) alebo štrbinový spôsob nanášania (slot-die coating), ktorých princíp je uvedený na obrázku (Obr. 19). [46]



Obr. 19 Princíp a) nanášania štetcom, b) nanášania sprejom, c) nožového ovrstvovania, d) štrbinového ovrstvovania. Prevzaté a upravené z [46].

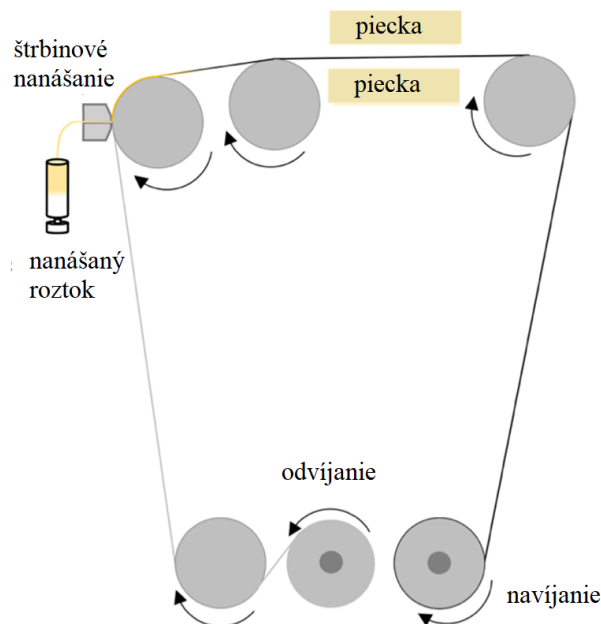
Medzi tlačové techniky najčastejšie používané na prípravu tenkých vrstiev pre fotovoltaiku patrí tampónová tlač, sieťotlač a materiálová tlač.

Tampónová tlač je vhodná na nanášanie aktívnych vrstiev alebo kovových elektród na nerovné povrchy. Umožňuje tvorbu vzorovaných (nejednoliatych) vrstiev, použiteľná je však len na malé povrchy. [44]

Sieťotlačou možno pripraviť vo viacerých krokoch všetky potrebné vrstvy solárneho článku. Princíp spočíva v pretláčaní roztoku nanášanej vrstvy stierkou cez sito (môže obsahovať aj vzor) na substrát [47]. Substrátom môže byť aj tkanina, napríklad textilná alebo z uhlíkových či sklenených vlákien [48].

Materiálovej tlači bude venovaná podkapitola 2.6.2.

Očakáva sa, že perovskitové solárne články budú v budúcnosti masovo vyrábané. K tomu bude nutné zapojiť do procesu priemyselné metódy, ako je prevíjanie substrátu (roll-to-roll processing). Ako už z názvy vyplýva, substrát je prevíjaný valcami a v určitých úsekoch je naň nanášaný roztok materiálu, vid' obrázok (Obr. 20). Neskôr prechádza pecou, v ktorej dochádza k vysušeniu a kryštalizácii. Ako potenciálne najvyužiteľnejšie sa javí štrbinové, nožové, sprejové nanášanie vrstiev [49, 50, 51] a hĺbkotlač. Tá spočíva v prechode substrátu medzi dvoma valcami – protitlakového a tlačovej formy. Na valci tlačovej formy sa nachádzajú zahĺbené miesta, ktoré sa pri namáčaní v zásobníku roztoku nanášanej látky zaplnia. Zvyšný roztok je z vystúpených (netlačiacich) miest zotretý čepeľou. Prechodom substrátu medzi valcami sa tvorí na substráte vzorovaná vrstva. Roztok nanášanej látky musí byť svojimi vlastnosťami (napríklad povrchová energia alebo viskozita) prispôsobený tejto technike. [52]



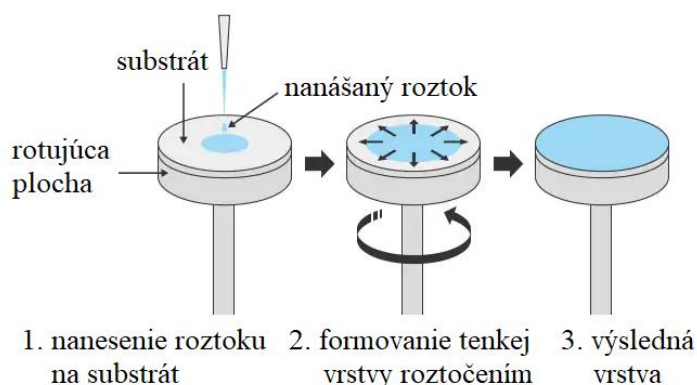
Obr. 20 Jednoduchý princíp techniky prevíjania substrátu (roll-to-roll processing). Prevzaté a upravené z [49].

2.6.1 Rotačné nanášanie

Rotačné nanášanie (spincoating) je veľmi jednoduchou a zároveň efektívnou metódou nanášania tenkých vrstiev na malé povrchy substrátov. Využíva sa hlavne v laboratórnom merítku. Spočíva v roztočení substrátu, na ktorom je buď už naliaty roztok materiálu (statická metóda), alebo sa nalieva počas rotácie substrátu (dynamická metóda). Vplyvom odstredivých síl sa substrát rovnomerne pokryje a zároveň sa odparí rozpúšťadlo, ako to je uvedené na obrázku (Obr. 21). Odpadovosť procesu je veľmi vysoká, na druhej strane objem nanášaných roztokov nie je tak veľký, rádovo sú to desiatky až stovky mikrolitrov. Polomer plochy, na ktorú možno nanášať, sa pohybuje rádovo v centimetroch a hrúbku nanesej vrstvy d možno popísať empirickým vzťahom

$$d = k\omega^\alpha, \quad (47)$$

v ktorom ω je uhlová rýchlosť a k , α sú empirické koeficienty, ktoré obsahujú fyzikálne vlastnosti substrátu a roztoku. Hrúbka, morfológia a povrch vrstvy okrem toho závisia na prchavosti rozpúšťadla, koncentrácii roztoku, difuzivite a molekulovej hmotnosti nanášaného materiálu. [44]



Obr. 21 Princíp rotačného nanášania. Prevzaté a upravené z [53].

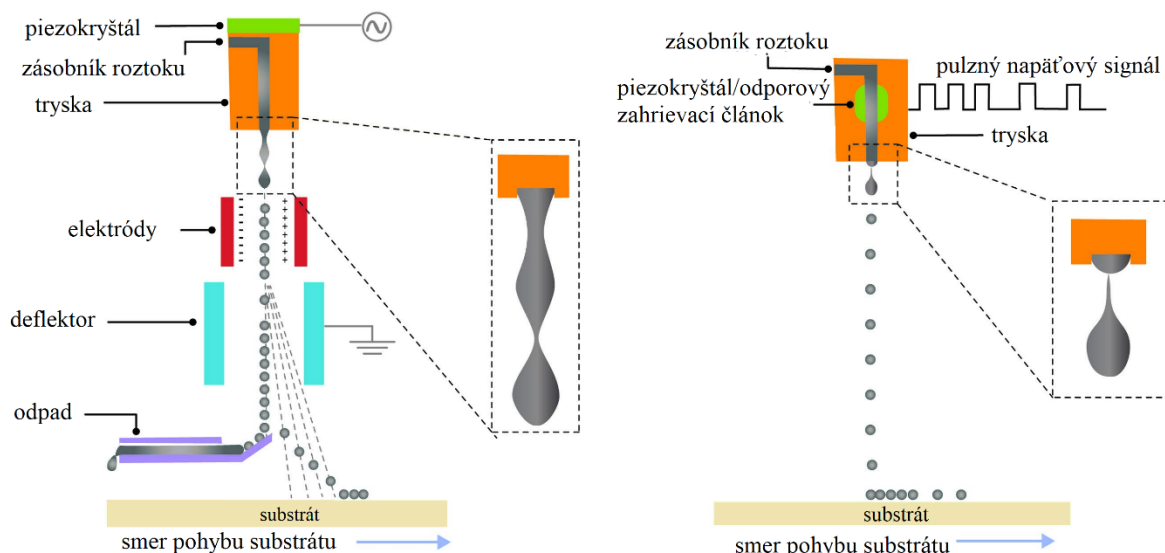
2.6.2 Materiálová tlač

Materiálová tlač je častý laboratórny spôsob depozície tenkých vrstiev. Vyniká predovšetkým kontrolovateľnosťou procesu, je rýchla, jednoduchá a možno ju použiť na rôzne druhy substrátov. V princípe ide o rovnaké zariadenia, ako sú tlačiarne známe z kancelárií a domácností, len namiesto atramentu sa používa funkčný roztok.

Existujú dva druhy materiálovej tlače – kontinuálna na tzv. drop on demand. U kontinuálnej tlače sú kvapky nanášaného roztoku neustále vytlačané tryskou a elektricky nabíjané. Na základe privádzaného signálu potom smerujú na substrát, alebo sú deflektorom odvádzané do odpadu. Recyklácia tohto roztoku sa neodporúča, pretože môže obsahovať nečistoty.

Druhým a oveľa rozšírenejším prístupom je drop on demand (DOD), vo voľnom preklade kvapka na požiadanie, čo vystihuje princíp tejto metódy. Na trysku je privádzaný pulzný signál,

na základe ktorého sú kvapky vymršťované tlakom smerom k substrátu. Takýto tlak môže byť spôsobený lokálnym zahrievaním roztoku (termálna DOD tlač) alebo kmitaním piezokryštálu (piezo DOD tlač) s frekvenciou typicky 1 kHz – 20 kHz. Schémy oboch typov tlače sú zobrazené na obrázku (Obr. 22). [54]



Obr. 22: Vľavo schéma kontinuálnej tlače, vpravo schéma drop-on-demand tlače. Prevzaté a upravené z [54].

Hrúbka suchej vrstvy d pripravenej touto metódou je daná vzťahom

$$d = N_d V_d \frac{c}{\rho}, \quad (48)$$

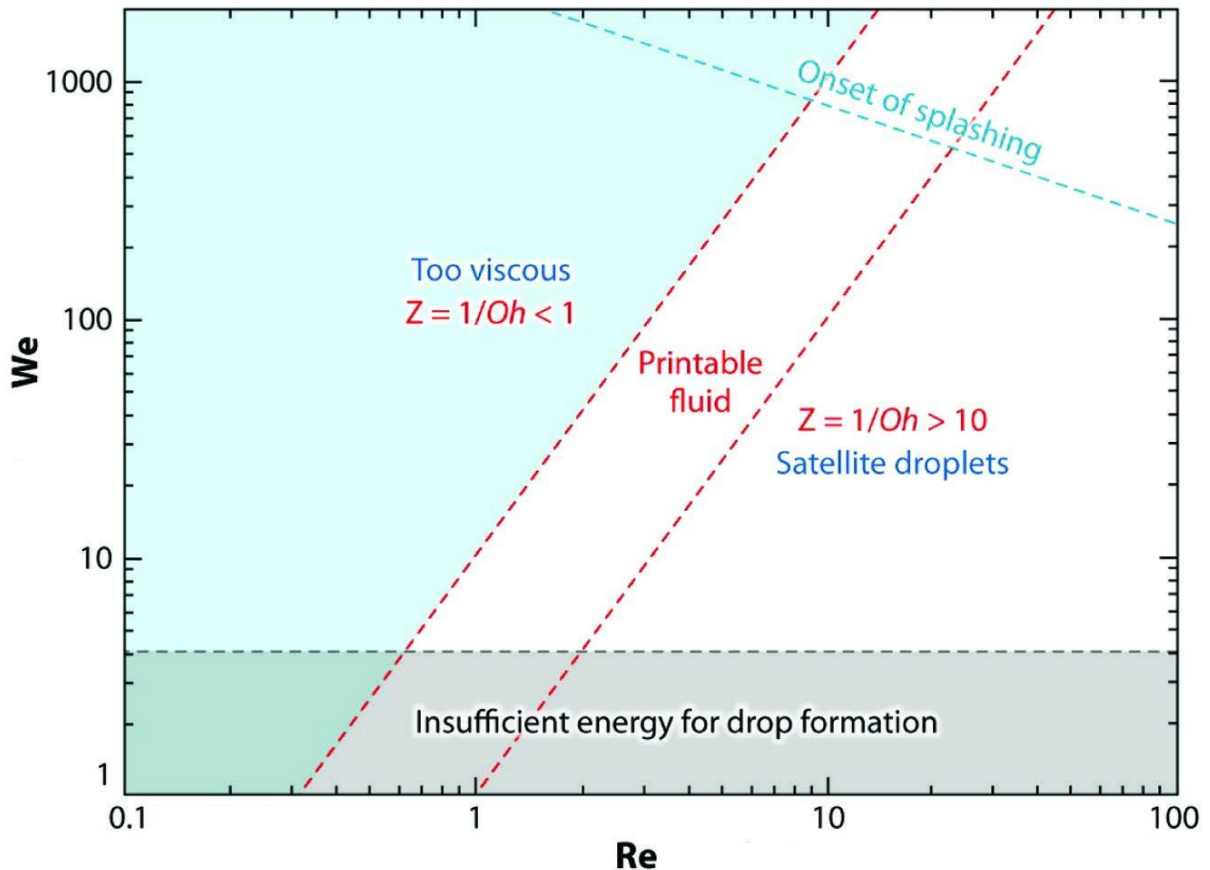
v ktorom N_d je počet kvapiek na jednotku plochy, V_d je ich objem, c je koncentrácia nanášaného roztoku a ρ jeho hustota. [44]

K správnej formácii vrstvy nepochybne patrí optimalizácia vlastností tlačového roztoku, napríklad viskozity či povrchovej energie. Stabilitu kvapiek popisuje parameter Z , ktorý je obráteným číslom Ohnesorgovho čísla (Oh). To vychádza z Reynoldsovho čísla (Re), popisujúceho pomer zotrvačných a viskózných síl, a Weberovho čísla (We), popisujúceho pomer medzi zotrvačnými silami a povrchovým napätím. Vzťahy medzi všetkými uvedenými veličinami teda sú

$$Z = \frac{1}{\text{Oh}} = \frac{\text{Re}}{\sqrt{\text{We}}} = \frac{\sqrt{\rho a \gamma}}{\eta}, \quad (49)$$

kde a je charakteristický rozmer, γ povrchové napätie a η dynamická viskozita. Udáva sa, že pre stabilnú formáciu kvapky platí $Z > 2$. Pod túto hodnotu je roztok príliš viskózný, nad hodnotu 10 sú zas kvapky nestabilné a na substráte sa príliš roztekajú, tvoria takzvané satelitné kvapky. Rozsah „tlačiteľnosti“ roztoku v závislosti na jeho Reynoldsovom

a Weberovom čísle je uvedený na obrázku (Obr. 23). S veľmi nízkym Weberovým číslom by bola povrchová energia príliš nízka na tvorbu kvapky, s oboma veľmi vysokými číslami by dochádzalo k špliechaniu tekutiny. [54] Z tohto dôvodu sa do roztoku pripraveného na tlačenie pridávajú aditíva, ktoré tvoria asi 1 % objemu. [44]



Obr. 23 Tlačiteľnosť roztoku na základe jeho Reynoldsovo a Weberovho čísla. Prevzaté z [54].

Materiálová tlač je použiteľná vo všetkých druhoch tenkovrstvých solárnych článkov. Ich maximálna efektívnosť podľa rôznych druhov aktívnych vrstiev pripravených touto metódou je uvedená v tabuľke (Tab. 4). U kremíkových solárnych článkov sa touto metódou pripravujú napríklad elektródy z roztoku obsahujúceho nanočastice striebra a oxidu zinočnatého alebo zadný kontakt zo zliatiny hliníku. [55] U CIGSSe solárnych článkov to je buď absorpčná vrstva tvorená z roztoku hydratovaného acetátu meďnatého a chloridu galitého v rozpúšťadlách, nanášaná na substrát pokrytý vrstvou molybdénu [56] alebo strieborný predný kontakt. [55] Pri farbivom senzibilizovaných solárnych článkoch to môže byť metódou materiálovej tlače veľmi často pripravovaná vrstva oxidu titaničitého ako fotoanódy alebo aj vrstva farbiva. [57] Organické a perovskitové solárne články sú touto metódou pripraviteľné celé. [55, 58]

Tabuľka 4: Maximálne efektivity rôznych typov solárnych článkov pripravených materiálovou tlačou. Prevzaté z [55].

typ solárneho článku	efektivita (%)
kremíkový (Si)	20,60
CIGSSe (meď-indium-gálium-síra-selén)	11,30
farbivom senzibilizovaný (DSSC)	5,72
organický (OSC)	4,10
perovskitový (PVSC)	18,64

2.7 Metódy charakterizácie tenkých vrstiev

Ako metódy určujúce optické vlastnosti boli vybrané spektroskopická elipsometria, keďže jedným z bodov zadania diplomovej práce je vytvoriť elipsometrické modely daných materiálov, a UV-VIS spektrometria, ktorou boli doplnené a potvrdené informácie o absorpčnom koeficiente. Keďže vlastnosti tenkých vrstiev sú závislé na ich hrúbke, bolo dôležité tiež ich určenie. Z mechanických metód bola použitá profilometria a z optických spektroskopická elipsometria, ktorá je s interferometriou najbežnejšie využívanou metódou určovania hrúbky tenkých vrstiev.

2.7.1 Profilometria

Profilometria je technika, ktorou možno zistiť informácie o morfológii povrchu vzorky, drsnostiach aj hrúbke tenkej vrstvy. Podľa spôsobu merania ju možno rozdeliť na mechanickú a optickú. Základným princípom mechanickej profilometrie je prechod hrotu po povrchu vzorky vo vertikálnom smere a vyhodnotenie jeho polohy voči nulovej polohe v horizontálnom smere. Hrot je v priamom kontakte s povrchom vzorky, čo so sebou nesie nevýhodu možného poškodenia takej vzorky, ktorá nie je dostatočne mechanicky odolná voči prechodu hrotu, vysokú citlivosť techniky na vibrácie a tiež vysokú mieru šumu u vzoriek s drsným povrchom. Na druhej strane optické profilometre využívajú ako sondu lúč svetla, čiže vzorkám nehrozí mechanické poškodenie a meranie je rýchlejšie. [59, 60]

2.7.2 UV – VIS spektrometria

Ide o optickú metódu, ktorej podstata spočíva v absorpcii kvánt elektromagnetického žiarenia s vlnovými dĺžkami spadajúcimi do UV a viditeľnej oblasti, čiže v rozmedzí vlnových dĺžok približne 200 nm až 800 nm. Tie majú dostatočnú energiu na to, aby excitovali elektróny zo základných stavov do vyšších energetických hladín.

Na vzorku dopadá zo zdroja žiarenia žiarivý tok Φ_0 , jeho časť je absorbovaná molekulami skúmanej látky (rozptýlené a odrazené žiarenie zanedbáme) a zvyšná časť Φ prechádza ďalej na detektor. Ich pomer udáva transmitanciu (priepustnosť) T ,

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (50)$$

ktorej záporným dekadickým logaritmom je absorbanca A ,

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}. \quad (51)$$

Tá je v oblasti nízkych koncentrácií podľa Lambert-Beerovho zákona priamo úmerná koncentrácii absorbujúcej látky c a hrúbke absorbujúcej vrstvy l ,

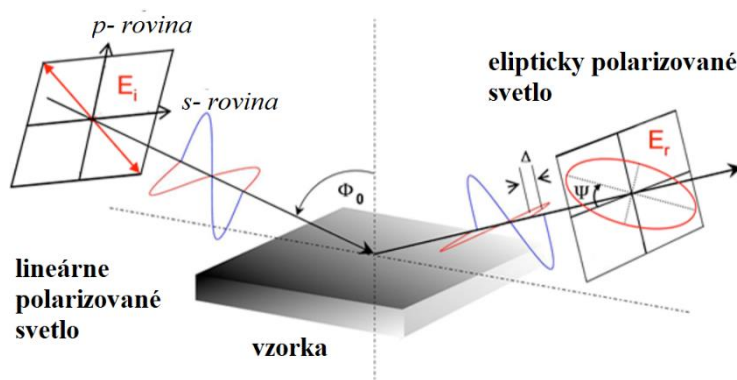
$$A = \varepsilon_\lambda c l. \quad (52)$$

Koeficientom úmernosti je molárny absorpčný koeficient ε_λ , ktorý nadobúda pre každú vlnovú dĺžku špecifickú hodnotu. Súvisí zároveň s pravdepodobnosťou prechodu elektrónu zo základného do excitovaného stavu – vysoké hodnoty ($\varepsilon_{\max} > 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) značia povolený prechod, omnoho nižšie hodnoty (rádovo 10^2 až $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sú vyvolávané zakázanými prechodmi. [61]

2.7.3 Elipsometria

Elipsometria je nedeštruktívna optická metóda, ktorou možno určiť viacero veličín, ako hrúbka vrstvy, index lomu, extinkčný koeficient, komplexná permitivita.

Na vzorku dopadá pod Brewstrovym uhlom lineárne polarizované svetlo. V dôsledku jeho interakcie s tenkovrstvým systémom dochádza k zmene veľkosti amplitúd a fázovému posunu u p- a s- zložky odrazeného svetla. Fázový posun charakterizuje parameter Δ , ktorý súvisí s extinkčným koeficientom k , pomer amplitúd parameter ψ , ktorý súvisí s indexom lomu n .



Obr. 24: Princíp elipsometrického merania.

Ako už bolo uvedené vo vzťahu (35), parametre Δ a ψ , ktoré sú tiež nazývané elipsometrickými parametrami, udávajú komplexnú odrazivosť ρ , danú pomerom odrazivosti p- zložky r_p k odrazivosti s- zložky r_s . Tento vzťah navyše možno prostredníctvom zložiek elektrických vektorov dopadajúceho svetla (E_{ip} , E_{is}) a odrazeného svetla (E_{rp} , E_{rs}), ktoré sú zobrazené aj na obrázku (Obr. 24), možno rozpísať ako [11]

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) = \frac{E_{ip} / E_{ip}}{E_{rs} / E_{rs}}. \quad (53)$$

Veličina, ktorá sa v skutočnosti meraná, je modulovaná intenzita svetla I , daná vzťahom

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t), \quad (54)$$

v ktorom λ je vlnová dĺžka svetla, t je čas, δ je fázová amplitúda, I_0 je optická intenzita dopadajúcej svetelnej vlny a I_s , I_c sú pridružené elipsometrické parametre, z ktorých na základe vzťahov

$$I_s = \sin(2\psi) \sin(\Delta), \quad (55)$$

$$I_c = \sin(2\psi) \cos(\Delta) \quad (56)$$

možno získať hodnoty elipsometrických parametrov Δ a ψ . [19]

2.8 Perovskitové materiály

Pod pojmom perovskitové materiály si možno predstaviť skupinu materiálov, ktorých kryštalická štruktúra je analogická s oxidom titaničito-vápenatým CaTiO_3 , nazvanom po svojom objaviteľovi, grófovi Levovi Alexandrejevičovi Perovskom – perovskit. Všeobecne ide o látky s chemickou štruktúrou ABX_3 , kde A a B sú katióny (pričom A je väčší než B) a X je anión, usporiadané v kryštálovej mriežke ako je zobrazené na obrázku vľavo (Obr. 25). Ak perovskit obsahuje halogenidový anión (Cl^- , Br^- , I^-), vykazuje polovodičové vlastnosti. Pre fotovoltaické aplikácie sú najvhodnejšie perovskity, ktoré majú na mieste katiónu A metylamóniový CH_3NH_3^+ , formaminidiový $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ alebo cézny Cs^+ katión a na mieste katiónu B olovnatý Pb^{2+} či cínatý Sn^{2+} katión, ako ilustruje obrázok vpravo (Obr. 25). [10]

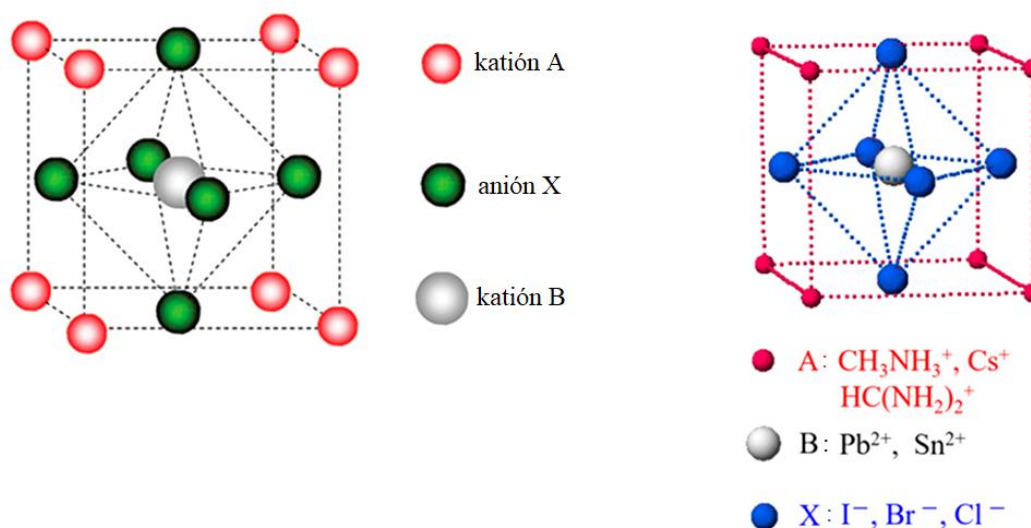
Geometriu, a tým aj vlastnosti týchto látok popisuje tolerančný faktor τ , ktorý závisí na efektívnych iónových polomeroch katiónov a aniónov v danej mriežke R_A , R_B a R_X [62],

$$\tau = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}. \quad (57)$$

Hodnoty týchto polomerov pre najčastejšie používané ióny uvádza tabuľka (Tabuľka 5). Najstabilnejšími mriežkami s najvýhodnejšími optickými aj elektronickými vlastnosťami sú také, ktorých tolerančný faktor dosahuje alebo sa blíži k hodnote 1. V takomto prípade sa formuje ideálna kubická mriežka. Ak je hodnota vyššia, ide o hexagonálnu štruktúru. Hodnoty blízke 1 (na úrovni 0,97 – 0,99) možno získať aj pri kombinácii troch rôznych katiónov A v mriežke. [10]

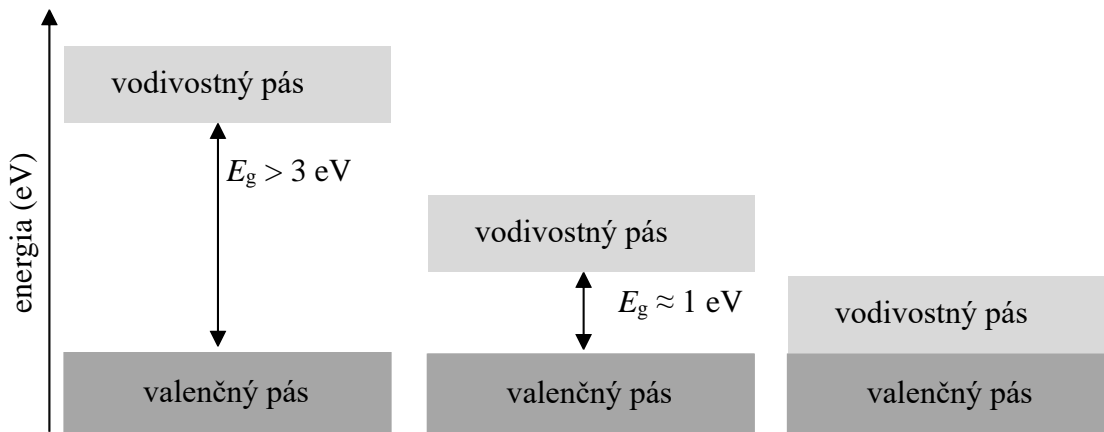
Tabuľka 5: Hodnoty efektívnych iónových polomerov vybraných látok. Prevzaté z [62].

	typ iónu	efektívny iónový polomer R (pm)
A katión	metylamónium $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]^+$	217
	formamidinium $[\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2]^+$	253
	Cs^+	167
	Rb^+	152
B katión	Pb^{2+}	119
	Sn^{2+}	69
X anión	Cl^-	181
	Br^-	196
	I^-	220



Obr. 25: Vľavo kryštalická štruktúra perovskitov všeobecne, vpravo možnosti jednotlivých aniónov a katiónov tvoriacich perovskity s polovodičovými vlastnosťami. Prevzaté z [10].

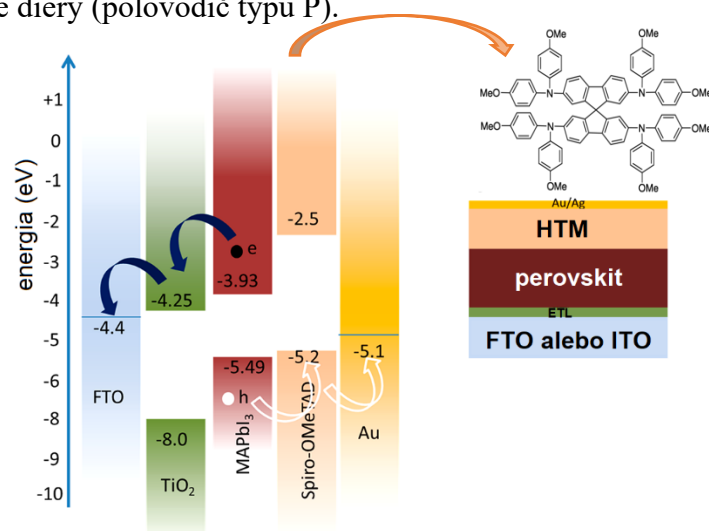
Polovodič môžeme definovať na základe pásovej teórie pevných látok. V kryštalickej mriežke sa prekrývajú orbitály jednotlivých atómov a tvoria súvislý energetický pás. V páse s nižšou energiou – valenčnom páse, sa nachádzajú elektróny, ktoré sa podieľajú na väzbe. V páse s vyššou energiou – vodivostnom páse, sa pohybujú len elektróny, ktorým bola dodaná dostatočná energia na to, aby prekonal zakázaný pás. Práve energia zakázaného pásu E_g je faktorom určujúcim to, či je látka vodičom, polovodičom alebo izolantom. Udáva sa, že E_g izolantov dosahuje hodnoty viac ako 3 eV, u vodičov sa zakázaný pás nenachádza, keďže sa ich vodivostný a valenčný pás prakticky prekrýva, ako možno vidieť na obrázku (Obr. 26) vpravo a E_g má teda hodnotu 0 eV. Šírka zakázaného pásu polovodičov sa nachádza niekde medzi uvedenými hodnotami. [63]



Obr. 26 Energetický diagram valenčného a vodivostného pásu pre nevodiče, polovodiče a vodiče (zľava doprava).

Podľa typu vodivosti môžeme polovodiče rozdeliť na prímesové a vlastné (intrinžické). Prímesové polovodiče obsahujú vo svojej kryštalickej mriežke buď atómy prvku, ktoré majú vo valenčnej vrstve o elektrón viac, než ony samy (prevláda teda elektrónová vodivosť, ide o polovodiče typu N) alebo o elektrón menej, než má prvok dominantne tvoriaci mriežku (prevláda dierová vodivosť, ide o polovodiče typu P). Vlastné polovodiče prímеси neobsahujú. Na prekonanie zakázaného pásu majú niektoré elektróny dostatočnú vlastnú tepelnú energiu, prípadne im môže byť dodaná iná forma energie, napríklad energia svetelného žiarenia.

Perovskitové materiály sa radia k vlastným polovodičom. V princípe tvoria v solárnych článkoch aktívnu vrstvu, v ktorej sa po ožiarení svetlom s energiou odpovedajúcou šírke zakázaného pásu daného materiálu generuje elektrón a diera. Táto aktívna vrstva sa nachádza medzi vrstvou, ktorá odvádza generované elektróny (polovodič typu N) a z opačnej strany vrstvou, ktorá vedie diery (polovodič typu P).



Obr. 27: Energetický diagram perovskitového solárneho článku typu n-i-p vľavo, vpravo jeho model. Prevzaté z [10].

Na obrázku (Obr. 27) vpravo možno vidieť jednoduchý model perovskitového solárneho článku typu n-i-p. Tento typ sa vyznačuje tým, že vrstva, ktorá vedie elektróny (electron transport layer, ETL) sa nachádza pod aktívnou vrstvou, vrstva vedúca diery (hole transport layer/material, HTM) nad aktívnou vrstvou. Medzi elektródami tak vzniká zdola hore sendvič polovodiču typu N, intrinzického polovodiču a polovodiču typu P, odtiaľ skratka n-i-p. Na obrázku vľavo je zobrazený energetický diagram takéhoto solárneho článku. Elektrón a diera sú generované v aktívnej vrstve MAPbI₃. Elektrón sa ďalej pohybuje v smere modrej šípky (teda klesajúcej energie spodnej hrany vodivostného pásu) cez ETL, ktorým je v tomto prípade oxid titaničitý až na anódu tvorenú fluórom dopovaným oxidom ciničitým (FTO). Diery sa, naopak, pohybuje v smere rastúcej energie vrchnej hrany valenčného pásu (v smere bielej šípky) cez vrstvu transportujúcu diery, v tomto prípade organickej zlúčeniny spiro-OMeTAD, ktorej štruktúra je zobrazená na obrázku vpravo hore. Ďalej sa diery transportuje na kovovú (v tomto prípade zlatú) katódu.

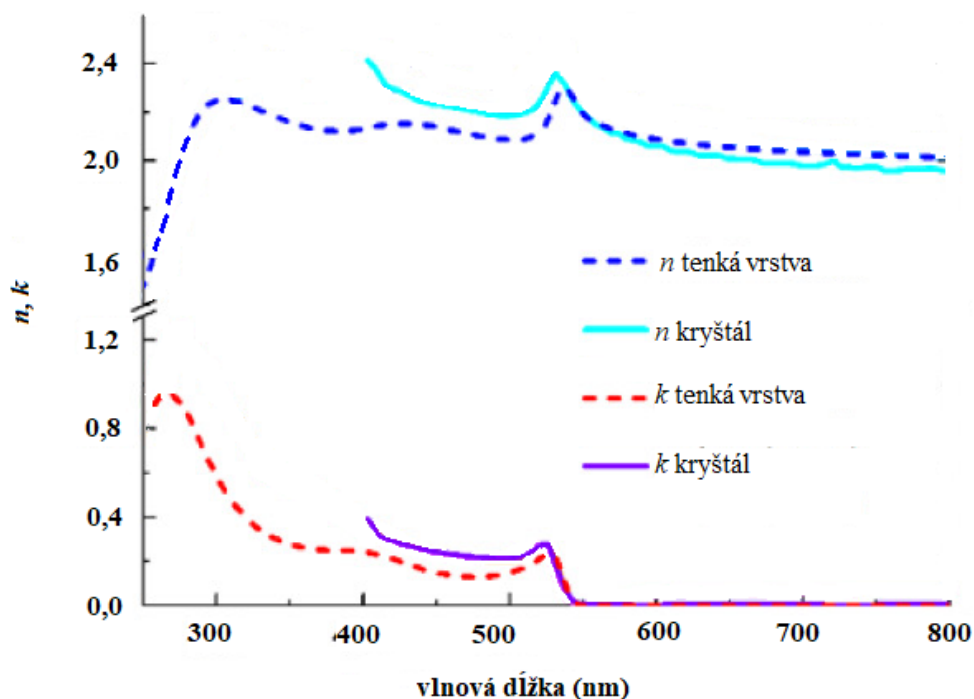
Existujú tiež solárne články s opačnou štruktúrou, teda p-i-n, ktorého štruktúra môže byť napríklad FTO/PEDOT-PSS/perovskit/PCBM/kovová elektróda. [10]

2.8.1 MAPbBr₃

Energia zakázaného pásu tohto materiálu je približne 2,3 eV, takže využitie ako aktívna vrstva solárneho článku nachádza skôr v kombinácii s jodidom [64]. Vo forme tenkej vrstvy bol použitý v spojení s chloridom na výrobu LED zariadení [65, 66]. Potenciálne môže nájsť využitie vo fotoelektrochemickej katalýze [67].

Viacerí autori skúmali pomocou elipsometrie kryštály tohto bromidového perovskitu (napr. [68] a [69]), tenkú vrstvu však študovali len Alias a kolektív. Rozdiely medzi kryštálmi a tenkými vrstvami tejto látky nie sú veľké, určité odlišnosti však môžeme nájsť, hlavne čo sa týka drsnosti a homogenity povrchu. Tiež sa uvádza, že tenké vrstvy nebývajú vo svojom objeme úplne homogénne a obsahujú vzduchové bubliny, ktorým sa z princípu depozície jednoducho nedá predísť.

Elipsometrický model autori modelovali s využitím troch oscilátorov popísaných Tauc-Lorentzovým vzorcom, okrem polohy ich pík ale neuvádzajú bližšie parametre, s ktorými pracovali. Spektrálne závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu uvádza obrázok (Obr. 28). Z nich je zrejmé, že sa vyskytuje rovnaký pík pri približne 530 nm pre index lomu aj extinkčný koeficient.



Obr. 28: Spektrálne závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ po fitovaní. Prevzaté a upravené z [70].

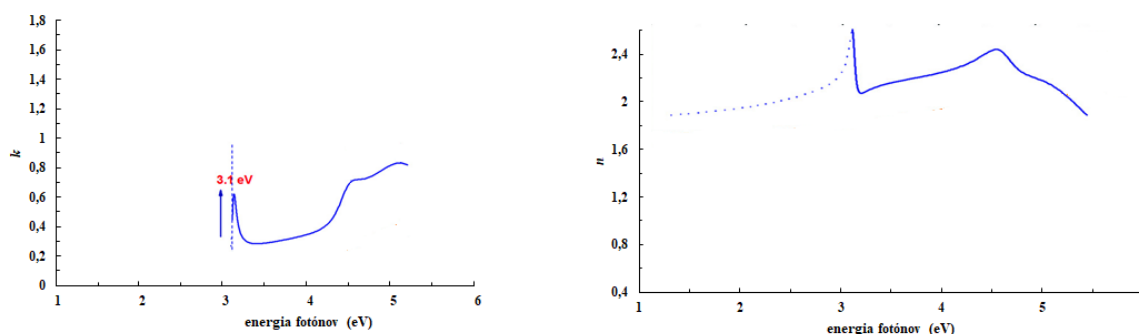
Fitovaním získali autori informáciu o šírke zakázaného pásma (2,309 eV) a maxime píku indexu lomu (2,29), ktorý je v ich prípade o čosi menší, než u samotného kryštálu. Pre vyššie spomínané nehomogenity autori využili takzvanú EMA metódu (z angl. Effective Medium Approximation), teda pri fitovaní rátali s tým, že určitý podiel vrstvy tvorí samotný materiál a určitý podiel vzduch (void). V tomto konkrétnom prípade to bolo 95 % $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a 5 % voidu. [70]

Možnosti prípravy tenkých vrstiev tejto látky budú uvedené v kapitole 3.1.

2.8.2 MAPbCl₃

Tento typ perovskitu sa využíva hlavne v detektoroch UV žiarenia [71, 72], v LED diódach a v zmesi s jodidovým perovskitom vo fotovoltaických článkoch [73]. Šírka zakázaného pásu materiálu je 3,15 eV [74].

Vďaka využitiu v solárnych článkoch spolu s jodidovým perovskitom boli viacerými autormi skúmané optické vlastnosti práve tejto zmesnej zlúčeniny, nie samotnej vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$. Leguy a kolektív však publikovali štúdiu optických parametrov kryštálu tejto látky. Podobný priebeh spektra ako na obrázku (Obr. 29) je možné očakávať aj u tenkej vrstvy. U indexu lomu možno pozorovať dva píky, u extinkčného koeficientu tri – pri 3,1 eV (zároveň udáva šírku zakázaného pásu), 4,6 eV a 5,6 eV. Maximum indexu lomu je približne 2,55. [75]



Obr. 29: Spektrálne závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu pre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ po fitovaní. Prevzaté a upravené z [75].

V literatúre je možné stretnúť sa s jedнокrokovou prípravou z roztoku alebo substitúciou z $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. V prípade rotačného liatia z roztoku sa rozpustí ekvimolárne množstvo prekursorov $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ a PbCl_2 tak, aby vznikol 1,25M roztok. Ako rozpúšťadlo je použitá zmes dimetylformamidu (DMF) a dimetylsulfoxidu (DMSO) v objemovom pomere 3:5. Roztok sa zahrieva počas 15 až 17 hodín a nanáša sa na vyčistený sklenený substrát. Následne sa odparí rozpúšťadlo pri 100 °C po dobu 10 minút. [76] Pre substitučný postup sa najprv pripraví 1M roztok PbI_2 v DMF, ktorý sa nanesie na vyčistený substrát. Po zahriatí na 70 °C počas 30 minút je substrát s jodidovou vrstvou priemiestnený do uzavretej Petriho misky práškovým $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ a tá je priemiestnená do vákuovej piecky, kde je zahrievaná na 170 °C počas 90 minút. [77]

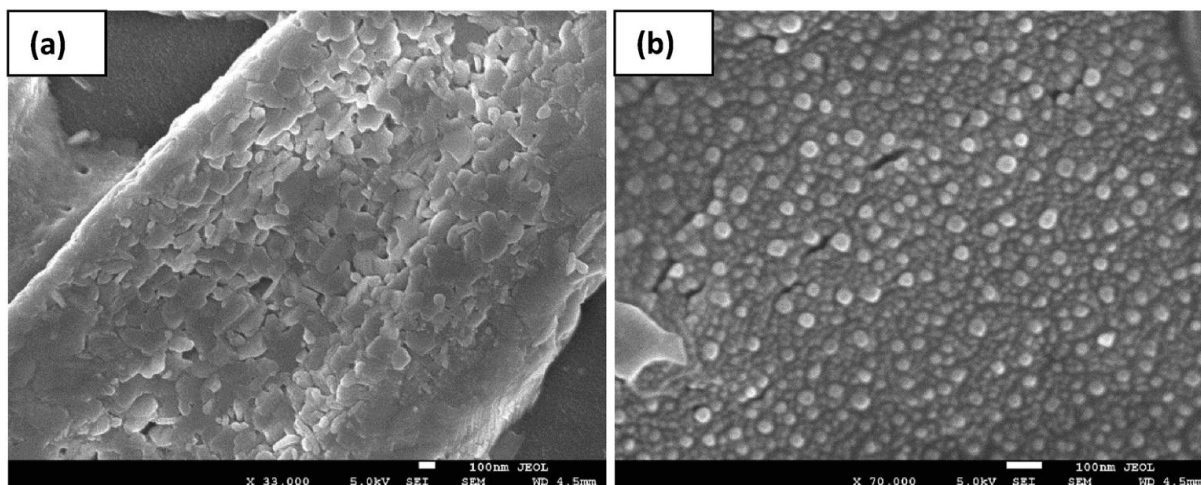
2.8.3 MAPbI₃

Ďaleko najprebádanejšou látkou z tria halogenidov metylamónium-olova je jeho jodid. Keďže mnoho autorov sa venuje príprave solárnych článkov využívajúcich túto látku, je logický nárast záujmu o optickú charakterizáciu týchto vrstiev. Okrem solárnych článkov (napr. [78]) sa využíva aj vo fotodetektoroch (napr. [79]) a LED technológii (napr. [66]).

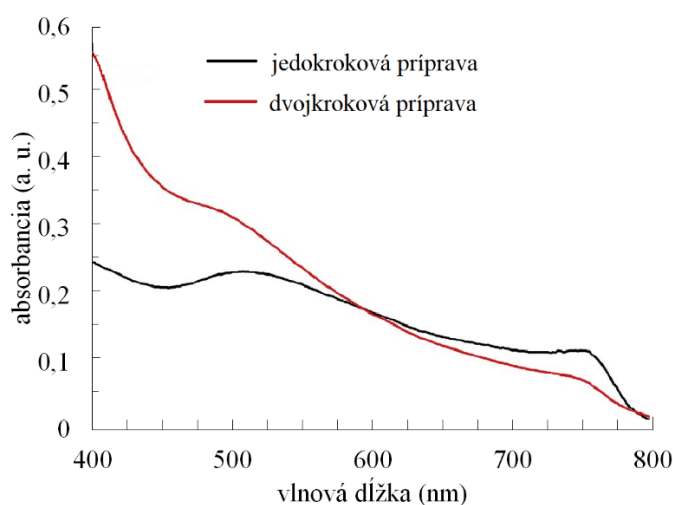
Variabilita prípravy týchto vrstiev je veľká. Jedná sa väčšinou o klasické jedнокrokové alebo dvojkrokové rotačné liatie, ale aj vapor-assisted metódy. Löper, resp. Yang použili jedнокrokový spôsob rotačného liatia roztoku o koncentrácii 1,4 M, resp. 1 M (prekurzory boli v pomere 1:1) Ako rozpúšťadlo boli použité γ -butyrolaktón (GBL) a DMSO v pomere 7:3. [80] [81] Iný roztok použil Hasan – v DMF rozpustil v pomere 1:1:1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, PbI_2 a metylamónium acetát [82]. Ako rozpúšťadlo bolo použité aj DMF spolu s DMSO v pomere 9:1 [83], respektíve 4:1 [84].

Rozdiel v optických vlastnostiach jedнокrokovvej a dvojkrokovvej metódy popísal Al-Asbahi. Jedнокrokový prístup je síce jednoduchší, tvorí sa ním však menej uniformná vrstva. Prekurzory v ekvimolárnom pomere boli rozpustené v DMF, roztok bol rotačným liatím nanesený na substrát a nakoniec zahrievaný. V dvojkrokovvej príprave bol na substrát najskôr nanesený 1M roztok PbI_2 v DMF za rovnakých podmienok ako v jedнокrokovvej príprave. Následne bola rotačným liatím (znovu za rovnakých podmienok) nanesená vrstva $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

v propán-2-ole, ktorým bola ešte vzorka po ukončení rotácie opláchnutá. V poslednom kroku bolo odparené rozpúšťadlo. Rozdiel v štruktúre vzniknutých vrstiev je patrný zo SEM (skenovacia elektrónová mikroskopia) snímok na obrázku (Obr. 30). Pri jedнокrokovvej príprave má vrstva charakter veľkých zrn, medzi ktorými sa nachádzajú veľké medzery. Na rozdiel od toho, u dvojkrokovvej prípravy je povrch menej pórovitý, so sférickými kryštálkami.



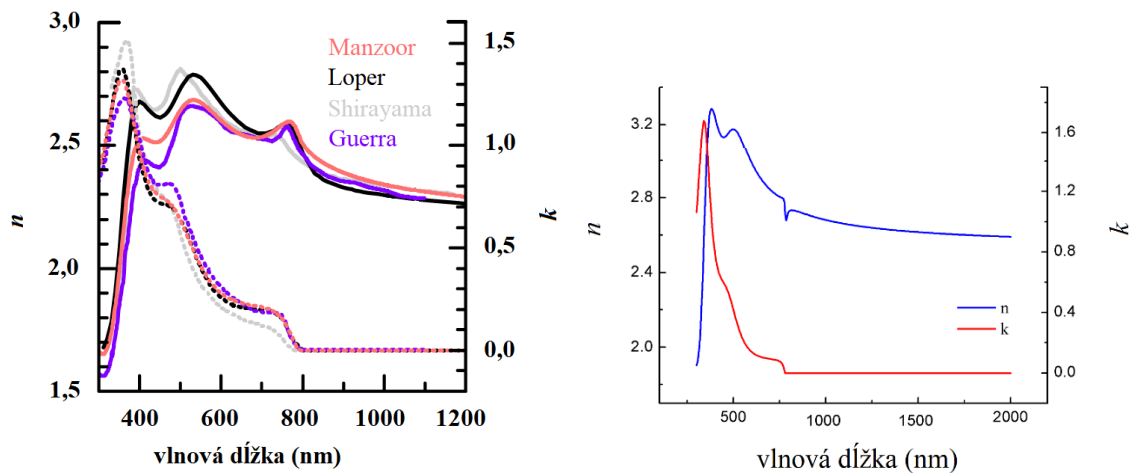
Obr. 30: SEM snímky vrstiev $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pripravených a) jedнокrokovým, b) dvojkrokovým rotačným liatím. Prevzaté z [85].



Obr. 31: Absorpčné spektrá vrstiev pripravených jedнокrokovou a dvojkrokovou metódou. Prevzaté a upravené z [85].

Štruktúra vrstiev sa odráža aj v optických vlastnostiach. Na veľkých zrnách dochádza k veľkému rozptylu žiarenia, čo vedie k zníženej absorpcii tejto vzorky. Absorpčné maximá (pri 500 nm a 755 nm) sú voči maximám vzorky pripravenej dvojkrokovou metódou (485 nm a 745 nm) posunuté k vyšším vlnovým dĺžkam, ako je možné vidieť na obrázku (Obr. 31). Pík pri nižšej vlnovej dĺžke odpovedá prechodu z vyššej hladiny valenčného pásu do vodivostného pásu a nadobúda hodnotu 1,58 eV pre jedнокrokovú a 1,59 eV pre dvojkrokovú prípravu. Pík

pri vyššej vlnovej dĺžke odpovedá prechodu z nižšej hladiny valenčného pásu do vodivostného pásu a nadobúda hodnotu 1,88 eV pre jednokrokovú prípravu a 2,08 eV pre dvojkrokovú prípravu.



Obr. 32 Porovnanie indexu lomu a extinkčného koeficientu podľa rôznych autorov (vľavo, prevzaté a upravené z [86]) b) Zianga (vpravo, prevzaté a upravené z [87]).

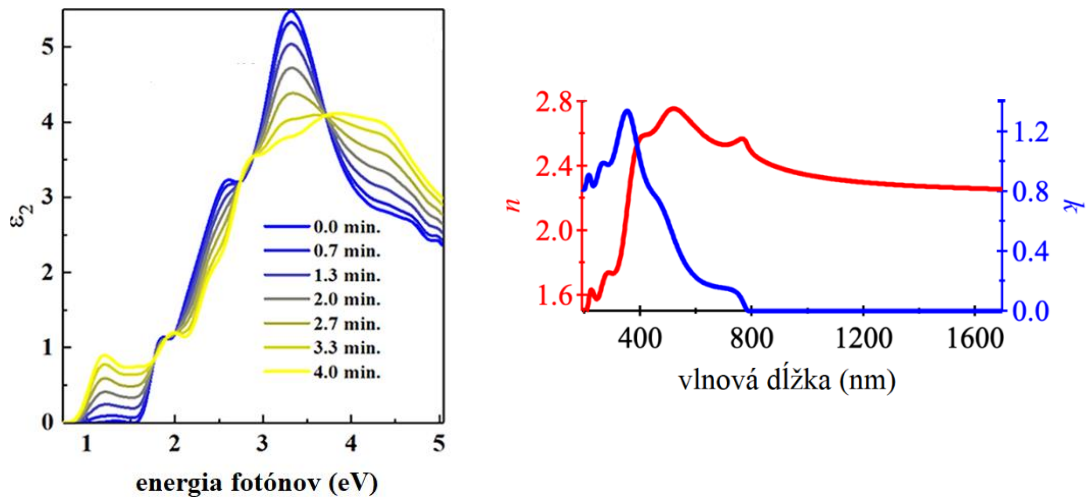
Na fitovanie údajov využili autori tiež rôzne modely. Löper použil Forouhi-Bloomerov model, v softvéri DeltaPsi2 známy tiež pod názvom „New Amorphous“ s tromi oscilátormi na 1,5 eV, 2,5 eV a 3,5 eV. Uvádza tiež fakt, že na fitovanie menšej oblasti je v dobrej zhode s nameranými údajmi možné využiť len dva oscilátory. Pri vlnovej dĺžke 633 nm udáva maximum indexu lomu 2,61. [80]

Rovnaký model použili aj Guerra [88] a Ziang, ktorý na rozdiel od Guerru (pomocou EMA modeloval len drsný povrch vzorky v pomere 50:50 pre perovskit:void) považoval svoju vzorku za homogénnu len vo vrstve najbližšej substrátu, v strednej vrstve zohľadnil prítomnosť dutiniek a na povrchu drsnosť [87].

Ďalší model, ktorí autori používali, bol Tauc Lorentzov model. Tri oscilátory pri tomto typu 1,57 eV, 2,50 eV a 3,33 eV použil Manzoor [86], ktorý energiu zakázaného pásu určil na 1,56 eV, ďalej Shirayama [89], ktorý ju určil na 1,6 eV. Porovnanie optických parametrov získaných autormi ponúka obrázok (Obr. 32).

Aj vďaka Ziangovmu zahrnutiu nehomogenity vrstvy má jeho spektrum iný priebeh než u ostatných autorov.

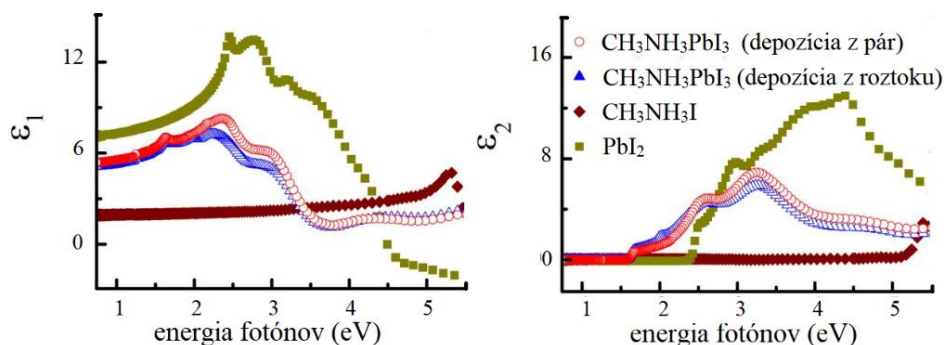
Tri Tauc-Lorentzovské oscilátory uvádza aj Wang, ktorý zároveň podáva informáciu o tom, ako sa mení dielektrická funkcia v čase, graficky znázornené na obrázku (Obr. 33) vľavo. Je možné vidieť, že za pomerne krátku dobu dochádza k značnej degradácii a tým aj zmene optických vlastností, nielen čo sa týka intenzity, ale aj polohy maxima. [84]



Obr. 33: Vľavo: časová zmena imaginárnej časti dielektrickej funkcie vzorky pri 20 °C. Prevzaté a upravené z [84]. Vpravo: index lomu a extinkčný koeficient vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v závislosti na vlnovej dĺžke podľa Baileyho a spol. Prevzaté a upravené z [83].

Až šesť Tauc-Lorentzovských oscilátorov spolu s parametrami fitovania uvádza Bailey, avšak je nutné podotknúť, že sa zaoberá väčším rozsahom hodnôt než predošlí autori na obrázku (Obr. 32). Spektrá ním získané uvádza obrázok (Obr. 33) vpravo. Ich charakter sa od spektier ostatných autorov veľmi nelíši, sú znateľné píky indexu lomu pri približne 400 nm, 560 nm a 780 nm a extinkčného koeficientu pri zhruba 390 nm, 500 nm a 800 nm. Lepšie však zachytávajú hodnoty v oblasti menšej než 400 nm. E_g určil na 1,574 eV. [83]

Ghimire a kol. skúmali okrem optických vlastností samotného perovskitu aj optické vlastnosti jeho prekursorov. Energiu zakázaného pásu pre PbI_2 určili na 2,4 eV, pre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ na 5,2 eV a pre výsledný $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na hodnotu približne 1,5 eV. Na obrázku (Obr. 34) je znázornený priebeh reálnej a imaginárnej časti dielektrickej funkcie vrstiev $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ pripravených buď metódou depozície pár alebo depozície z roztoku a tiež priebeh dielektrických funkcií jednotlivých prekursorov. Zatiaľ čo priebeh spektra metylamónium jodidu je takmer bez extrémov, maximum vykazuje až pri viac než 5 eV, jodid olovnatý i výsledný perovskit vykazujú tri maximá. Z uvedených spektier tiež vyplýva, že typ depozície významne neovplyvňuje optické vlastnosti.

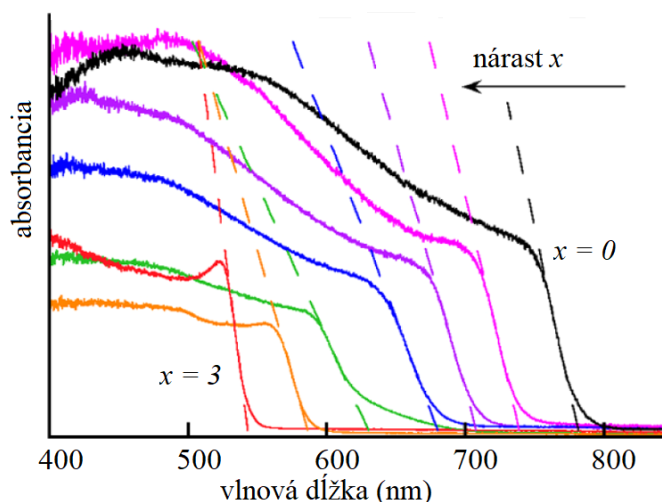


Obr. 34: Reálna (vľavo) a imaginárna (vpravo) časť dielektrickj funkcie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a jeho prekurzorov. Prevzaté a upravené z [90].

2.8.4 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$

Použitie jodidu a bromidu olovnatého v správnom pomere ako prekurzorov viedlo k tvorbe tenkej vrstvy, ktorá je vhodná ako na absorpciu svetla, tak aj na transport náboja v solárnych článkoch. [91]

Na obrázku (Obr. 35) je znázornené, ako sa mení absorbanca jednotlivých vrstiev v závislosti na pomere obsahu brómu a jódu vo vzorke. Extrapoláciou lineárnej časti na nulovú hodnotu sa možno dopracovať k optickej energii zakázaného pásu – je teda jasné, že s klesajúcim obsahom brómu a zároveň narastajúcim obsahom jódu vo vrstve jej hodnota klesá (rastie hodnota vlnovej dĺžky). [92]



Obr. 35: Schéma zmeny absorbancie v závislosti na rôznom obsahu Br (x) a I ($3-x$) v zlúčenine (krivky zľava doprava: červená $x = 3$; oranžová $x = 2,73$; zelená $x = 1,98$; modrá $x = 1,11$; fialová $x = 0,57$; ružová $x = 0,42$; čierna $x = 0$). Prevzaté a upravené z [92].

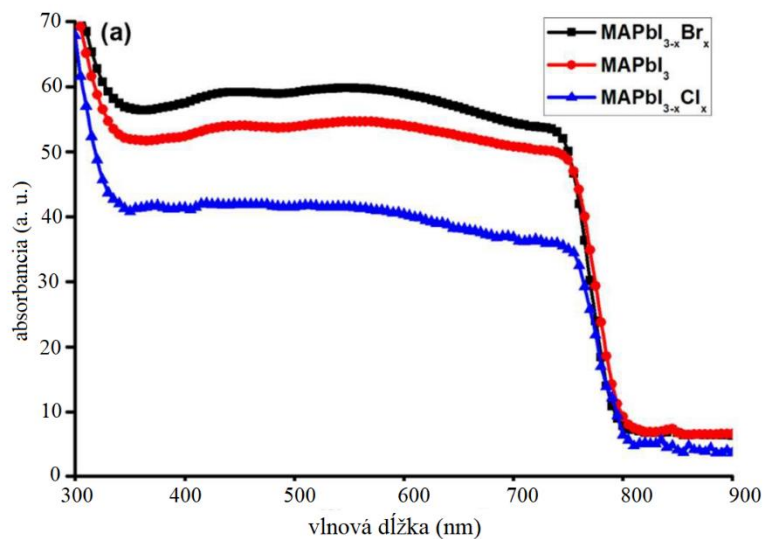
Potvrdzujú to aj výsledky Suzukiho, ktorý uvádza E_g pre čistý $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hodnotu 1,53 eV, zatiaľ čo pre zlúčeninu dopovanú brómom hodnotu 1,57 eV [93].

2.8.5 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

S využitím tejto zlúčeniny sa už dávnejšie podarilo pripraviť solárny článok s účinnosťou okolo 19 %. [94] Rôznou metódou prípravy možno získať rôzne závislosti absorbancie

na zložení vrstvy. Zatiaľ čo Zhangov tím najprv zmiešal spolu organický a anorganický prekursor a z týchto roztokov namiešali roztok s požadovaným molárnym pomerom jódu a chlóru, čím sa s rastúcim zastúpením chlóru posúvala absorpčná hrana do červenej oblasti [95], Li a kolektív zmiešali olovnaté prekursor v požadovanom pomere a až tento roztok zmiešali spolu s organickým prekursorom. Ich vzorky vykazovali s rastúcim obsahom chlóru posun do modrej oblasti [96].

Porovnanie absorpcie zmesných jodidových so základným jodidovým perovskitom podáva obrázok (Obr. 36). Je vidieť, že absorpčná hrana jednotlivých zlúčenín sa líši len o malú hodnotu. Chlórom dopovaná modifikácia perovskitu vykazuje menšiu absorpciu než čistá alebo brómom dopovaná zlúčenina [97].



Obr. 36: Porovnanie absorpcií jodidového perovskitu (MAPbI_3) s jeho formami dopovanými brómom a chlóróm. Prevzaté a upravené z [97].

Suzuki uvádza pre túto zlúčeninu hodnotu E_g 1,55 eV, čo je viac ako pre čisto jodidový perovskit, ale menej než pre brómom dopovaný perovskit. Uvádza tiež hodnotu pre jodidový perovskit dopovaný zároveň brómom a jódóm (pomer prekursorov $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ je 1,00:0,90:0,05:0,05) 1,60 eV, čo je najviac z uvedených typov zmesných jodidových perovskitov. [93]

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Príprava vzorky

Vzorky prekursorov aj samotného perovskitu boli pripravené metódou rotačného nanášania roztoku (spincoating, prístroj Chemat Technology Spin-Coater KW 4A) za laboratórnej teploty, tlaku a vlhkosti. Zahrievanie prebiehalo na vyhrievanej doske („hot plate“) za laboratórnych podmienok.

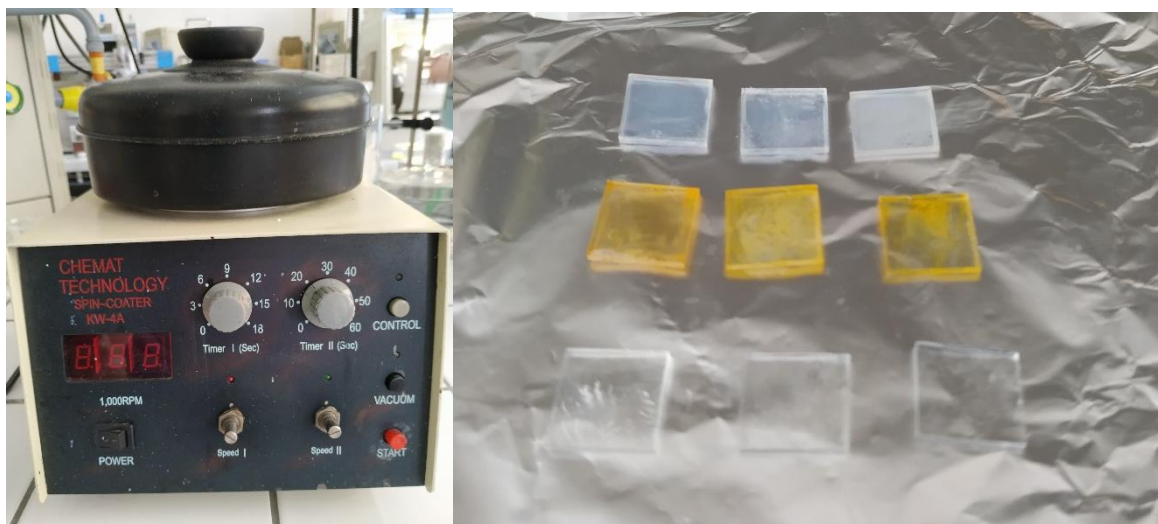
Každá vrstva bola nanesená na sklenený substrát s rozmermi 1 cm × 1 cm, ktorý bol vopred vyčistený tenzidom za použitia ultrazvuku, opláchnutý etanolom a destilovanou vodou a vysušený stlačeným vzduchom.

Príprava vzoriek bromidu olovnatého (PbBr_2) a metylamóniumbromidu olovnatého (MAPbBr_3) bola prevzatá od Belarbi [98]. Vzniknuté vrstvy a použitý spincoater zobrazuje obrázok (Obr. 37).

Vzorky tenkých vrstiev bromidu olovnatého (PbBr_2) boli pripravené nasledovne: 0,1900 g PbBr_2 (99,999 %, Sigma-Aldrich) bolo rozpustených v 750 μl dimetylformamidu (99,8 %, Sigma-Aldrich) počas zahrievania na 70 °C a miešania na magnetickej miešačke po dobu 30 minút. Na substrát bolo nanesených 30 μl pripraveného roztoku a následne bol substrát uvedený do pohybu (jedná sa teda o statické nanášanie). Počas prvých piatich sekúnd bola frekvencia otáčok 500 min^{-1} , počas nasledujúcich dvadsiatich 6000 min^{-1} . Po nanesení bola vzorka zahriata na 40 °C počas troch minút a následne na 100 °C počas desiatich minút. Výsledné vzorky boli transparentné až mliečne biele, s jemnými modrými odleskami.

Vzorky tenkých vrstiev metylamónium bromidu (MABr) boli pripravené nasledovne: 0,0950 g MABr (≥ 99 %, Sigma-Aldrich) bolo rozpustených v 500 μl dimetylformamidu (99,8 %, Sigma-Aldrich) počas zahrievania na 70 °C počas tridsiatich minút. Tri pripravené vzorky sa líšili nanášaným objemom roztoku (20, 30 a 50 μl). Vzorky boli následne uvedené do pohybu s frekvenciou 3000 min^{-1} po dobu dvadsiatich sekúnd. Výsledné vrstvy boli bezfarebné, transparentné, s občasnými bielymi kryštálkami.

Vzorky výsledného perovskitu MAPbBr_3 boli pripravené nasledovne: najskôr bola pripravená vrstva bromidu olovnatého vyššie uvedeným postupom. Takáto vzorka bola ponorená do kadičky s roztokom MABr v propán-2-ole. Jednotlivé roztoky sa od seba líšili koncentráciou (0,091 M; 0,096 M; 0,098 M). Po piatich minútach boli vzorky vytiahnuté z kadičky, opláchnuté propán-2-olom a zahriate na 100 °C po dobu desiatich minút. Takto pripravené vzorky boli homogénnejšie než vzorky pripravené rotačným nanášaním roztoku perovskitu, prípadne rotačným nanášaním roztoku jedného z prekursorov na pripravenú vrstvu druhého prekursoru. Výsledné vrstvy mali oranžovú farbu.



Obr. 37 Vľavo použitý laboratórny spincoater, vpravo merané sady vzoriek (zhora dole $PbBr_2$, $MAPbBr_3$, $MABr$)

3.2 Charakterizácia vlastností vzoriek

3.2.1 Optická mikroskopia

Prvotne bola každá vzorka skontrolovaná z hľadiska homogénosti povrchu a jeho kryštalizácie za účelom zhodnotenia vhodnosti k elipsometrickému meraniu. Ako vhodné boli považované vzorky čo najhomogénnejšie, prípadne s pravidelnou kryštalickou štruktúrou. Použitý bol optický mikroskop Nikon E200 Eclipse so zabudovaným fotoaparátom, prepojeným s PC a ovládaným prostredníctvom softvéru Camera Control Pro 2.

Z halogenovej lampy v spodnej časti mikroskopu smeruje svetlo kolektorovou šošovkou cez clonu do sústavy šošoviek, ktorá tvorí kondenzor. Ten zaostruje svetlo na preparát. Za ním nasleduje objektív, ktorý pozostáva z niekoľkých šošoviek a sériou ďalších šošoviek prechádza do okuláru, ktorý je tubusom prepojený s fotoaparátom.

Lepší obraz o vzhľade povrchu poskytol digitálny mikroskop Hirox RH-200. Zdrojom svetla je LED lampa s teplotou chromatičnosti 5700 K, ktorá je blízka dennému svetlu. Tri objektívy s integrovaným osvetlením šošoviek postupne poskytujú možnosť 35- až 2500-násobného zväčšenia. Obraz je snímaný CMOS kamerou a prenášaný do pripojeného počítača.

3.2.2 Profilometria

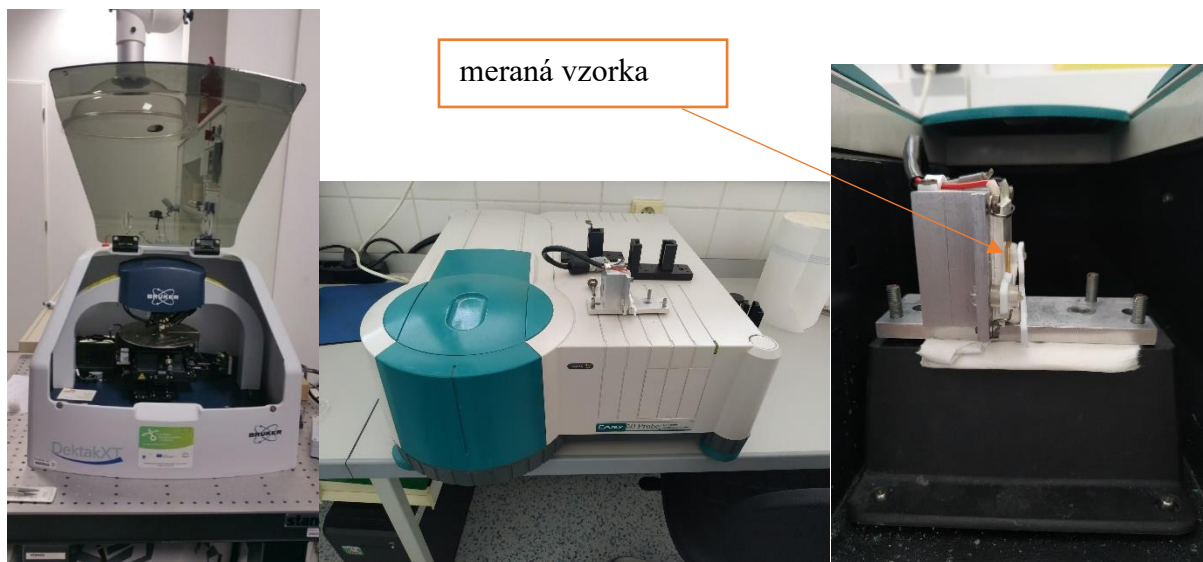
Vzorky boli merané mechanickým profilometrom DektakXT od značky Bruker, ktorý je možné vidieť na obrázku (Obr. 38). Meranie prebehlo ako posledné, keďže pri ňom došlo k mechanickému poškodeniu každej vzorky, a to z dôvodu vrypu do vrstvy, aby následným prechodom hrotu mohla byť od jeho vertikálnej polohy na vzorke odčítaná vertikálna poloha vo vrype (teda na substráte), a tak určená hrúbka vrstvy. Na každej vzorke prebehlo 10 meraní na rôznych miestach kolmo na vryp. Z nameraných údajov bola pre každú vzorku určená pomocou Excelu priemerná hodnota hrúbky a odchýlka.

Nastavený typ skenu bol Standard scan, profil Hills & Valleys, trvanie skenu 10 sekúnd, prítlak hrotu 3 mg a polomer hrotu 12,5 µm. Rozsah každého z meraní bol individuálny.

3.2.3 UV-VIS spektrometria

UV-VIS spektrá boli merané na prístroji Varian Cary Probe 50 od spoločnosti Agilent Technologies. Ide o jednolúčový spektrofotometer s usporiadaním zdroj svetla (Xe lampa), monochromátor (Czerny-Turner), vzorka a detektor (2 kremíkové diódy). Nastavená bola stredná miera citlivosti merania (Medium), rozsah bol 280 – 800 nm, pričom niektoré spektrá prezentované neskôr boli upravené tak, že začínajú pri vyšších vlnových dĺžkach.

Na meranie pevných vzoriek slúži nástavec, ktorý musel byť nastavený do presnej polohy tak, aby bol lúč zo zdroja svetla, vzorka a vstup do detektoru v jednej rovine. Spolu s meracím prístrojom je zobrazený na obrázku (Obr. 38).



Obr. 38 Zľava doprava profilometer DektakXT, spektrofotometer Varian Cary Probe 50 a nástavec na meranie pevných vzoriek s vyznačeným miestom uloženia vzorky.

K určeniu šírky optického zakázaného pásu sa používa Taucova metóda, pri ktorej bývajú použité hodnoty absorpčného koeficientu, získaného napríklad touto metódou. Je založená na vzťahu

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} \approx (h\nu - E_g), \quad (58)$$

v ktorom α značí absorpčný koeficient, $h\nu$ je energia dopadajúceho fotónu, n udáva povahu elektrónového prechodu (pre priamy nadobúda hodnotu 0,5 a pre nepriamy prechod 2) a E_g je šírka zakázaného pásu. Prakticky sa vynáša hodnota na ľavej strane rovnice proti príslušnej energii fotónov a extrapoláciou lineárnej časti závislosti na nulovú hodnotu je možné zistiť hodnotu E_g .

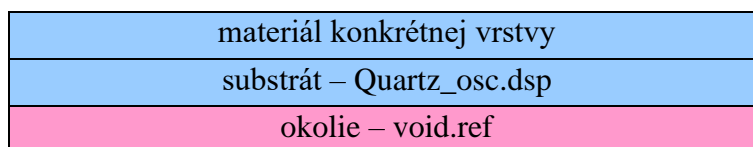
3.2.4 Spektroskopická elipsometria

Vzorky boli merané prístrojom UVISEL od firmy Horiba Jobin-Yvon, pozostávajúceho zo xenónovej výbojky s výkonom 75 W ako zdroja svetelného žiarenia, ktoré je ďalej polarizované v modulátore, z ktorého dopadá na vzorku. Po odraze od vzorky prechádza fotoelastickým modulátorom (ktorého úlohou je spomaliť rýchlosť šírenia svetla v jednej osi, čo má za následok eliptickú polarizáciu svetla) a ďalej analyzátorom. Potom optickým vláknom prechádza do detektoru (spektrograf FUV 200), ktorého rozsah merateľných vlnových dĺžok je 240 – 800 nm. Uhol dopadu svetla na vzorku pri meraní bol nastavený na $70^{\circ}30'$. Uhol modulátoru a analyzátoru boli 0° a 45° . Meranie prebiehalo s krokom 2 nm.

Namerané dáta boli ďalej spracované prostredníctvom softvéru DeltaPsi2, ktorý umožňuje tvorbu optického modelu, fitovanie a vyhodnotenie získaných údajov.

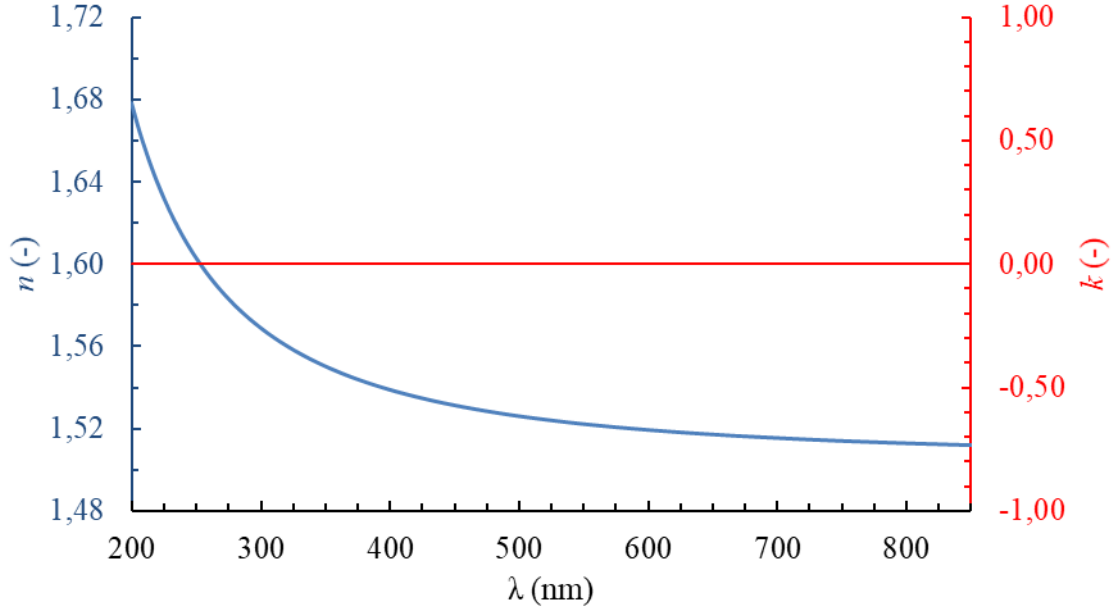
Pre fitovanie je nutné vytvoriť v programe model vzorky. Ten spravidla pozostáva z prostredia (tzv. „void“), substrátu a samotných vrstiev. Ak vrstva pozostáva z viacerých materiálov, je možné ich na úrovni jednej vrstvy skombinovať. Každá z vrstiev je popísaná optickým modelom – súborom rovníc, ktoré na základe fyzikálnych vlastností popisujú daný materiál.

Pre fitovanie vzoriek opisovaných v tejto práci bol zvolený jednoduchý model, ktorý je zobrazený na obrázku (Obr. 39). V prípade fitovania výsledného perovskitu bol na úrovni materiálu konkrétnej vrstvy použitý ako model MAPbBr_3 , tak spojenie modelov prekursorov PbBr_2 a MABr .



Obr. 39 Model fitovanej vzorky v softvéri DeltaPsi2.

Optické modely pre okolie a substrát boli vybrané z knižnice materiálov, ktorá bola dostupná v softvéri. Pre void je v celom rozmedzí vlnových dĺžok prednastavená hodnota 1 pre index lomu a hodnota 0 pre extinkčný koeficient, čím simuluje vlastnosti vákuu. Model substrátu je založený na Drudeho modeli. Extinkčný koeficient je v celom rozsahu vlnových dĺžok rovný 0, priebeh indexu lomu zobrazuje obrázok (Obr. 40).



Obr. 40 Priebeh indexu lomu a extinkčného koeficientu modelu substrátu v závislosti na vlnovej dĺžke.

Pre materiály prekursorov a výsledného perovskitu bolo nutné definovať hodnoty jednotlivých oscilátorov tak, aby bola odchýlka nameraných ($\psi_{\text{exp}}, \Delta_{\text{exp}}$) a fitovaných údajov (ψ_t, Δ_t) χ^2 , definovaná ako

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\psi_t - \psi_{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{\psi,i}} + \frac{(\Delta_t - \Delta_{\text{exp}})_i^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right], \quad (59)$$

čo najmenšia a zároveň aby boli výsledné hodnoty zmysluplné. $\Gamma_{\psi}, \Gamma_{\Delta}$ sú smerodajné odchýlky v každom bode nameraných hodnôt [19].

Model materiálu PbBr_2 pozostával sčasti z oscilátorov popísaných súborom rovníc

$$n(\omega) = \frac{B \cdot (\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, \quad (60)$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j \cdot (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g, \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases}, \quad (61)$$

$$B = \frac{f_j}{\Gamma_j} \cdot (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2), \quad (62)$$

$$C = 2 \cdot f_j \cdot \Gamma_j \cdot (\omega_j - \omega_g), \quad (63)$$

pričom význam jednotlivých premenných je nasledovný:

- f_j je amplitúda j -tého píku extinkčného koeficientu v eV, pričom $j = 1, 2, 3$, nadobúda hodnoty v rozmedzí $0 < f_j < 1$;
- Γ_j je šírka píku v eV, pričom $j = 1, 2, 3$ a nadobúda hodnoty v rozmedzí $0,2 < \Gamma_j < 8$;
- ω_j v eV je približná hodnota energie, pri ktorej dosahuje extinkčný koeficient maximum, nadobúda hodnôt $1,5 < \omega_j < 10$;
- ω_g je šírka zakázaného pásu v eV, pri tejto hodnote začína byť absorpcia nenulová a vždy dosahuje menších hodnôt než ω_j .

V programe DeltaPsi je ich možné nájsť pod názvom *New Amorphous* a používajú sa na popis amorfných dielektrík, polymérov a polovodičov absorbujúcich vo viditeľnej a UV oblasti. Sú odvodené z modelu Forouhi-Bloomer, opierajúceho sa o kvantovo-mechanickú teóriu absorpcie, pričom jednotlivé píky predstavujú prechod elektrónov medzi väzbovým stavom valenčnej vrstvy a anitiväzbovým stavom vodivostnej vrstvy. [19]

Z druhej časti bol pre bromid olovnatý, ale aj pre MABr, vybraný model Tauc-Lorentz, ktorého dielektrická funkcia je popísaná vzťahmi

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_i, \quad (64)$$

$$\varepsilon_i = \begin{cases} \frac{1}{E} \cdot \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2) + C^2 \cdot E^2} E_g & E_g < E \\ 0 & E_g \geq E \end{cases}, \quad (65)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad (66)$$

kde P je hlavná hodnota Cauchyho integrálu a riešenie uvedeného integrálu je uvedené v [99]. Fitované parametre sú A , C , E , E_g , udávajú sa v eV a ich význam je nasledovný:

- A je spojené s amplitúdou píku a nadobúda hodnoty medzi 10 až 200;
- C je spojené so šírkou píku v polovici jeho výšky a nadobúda hodnoty medzi 0 až 10;
- E závisí na pravdepodobnosti elektrónového prechodu pri danej vlnovej dĺžke, čiže s polohou píku;
- E_g je optická šírka zakázaného pásu a pri fitovaní môže byť jej hodnota, ak ju poznáme, fixovaná.

Tento model je možné využiť pre rovnaké typy látok, ako to bolo v prípade modelu *New Amorphous*.

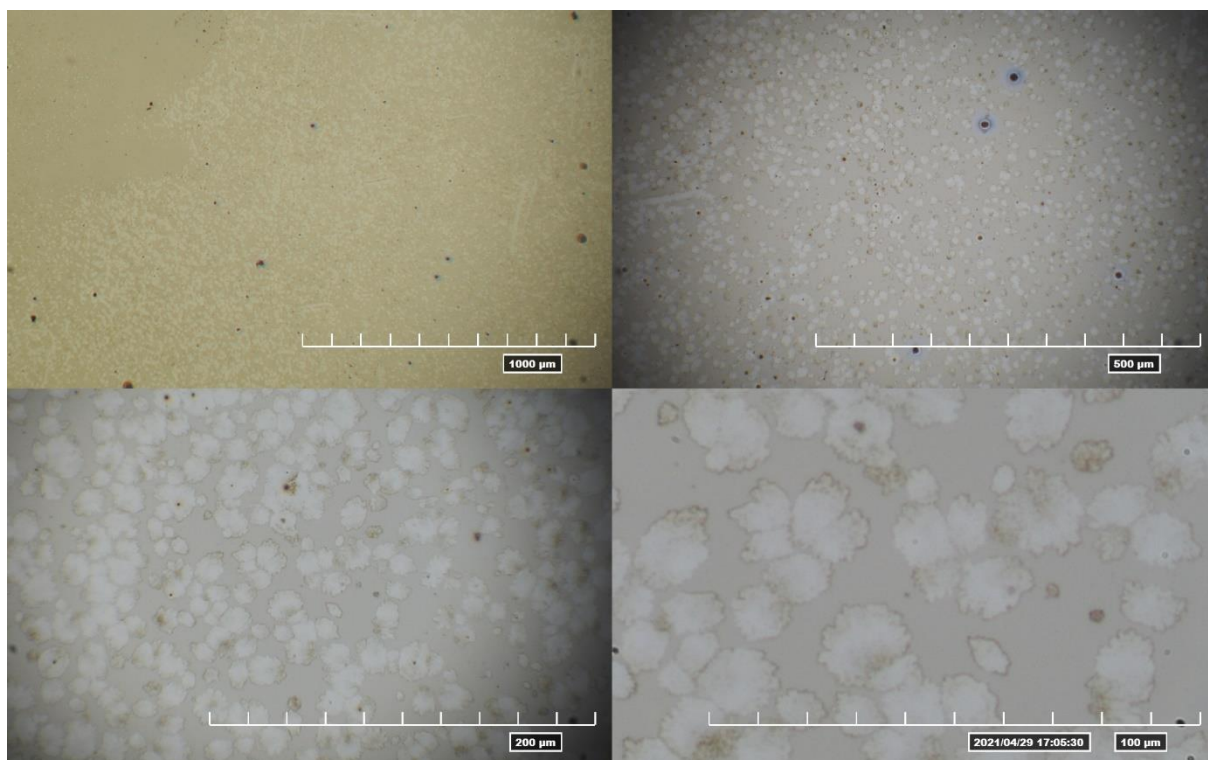
Výsledný perovskit MAPbBr₃ bol fitovaný modelom Tauc-Lorenz.

Pre každú vzorku však boli vyskúšané oba uvedené modely a podľa vhodnosti sa rozhodlo, ktorý v danom prípade vyhovuje viac.

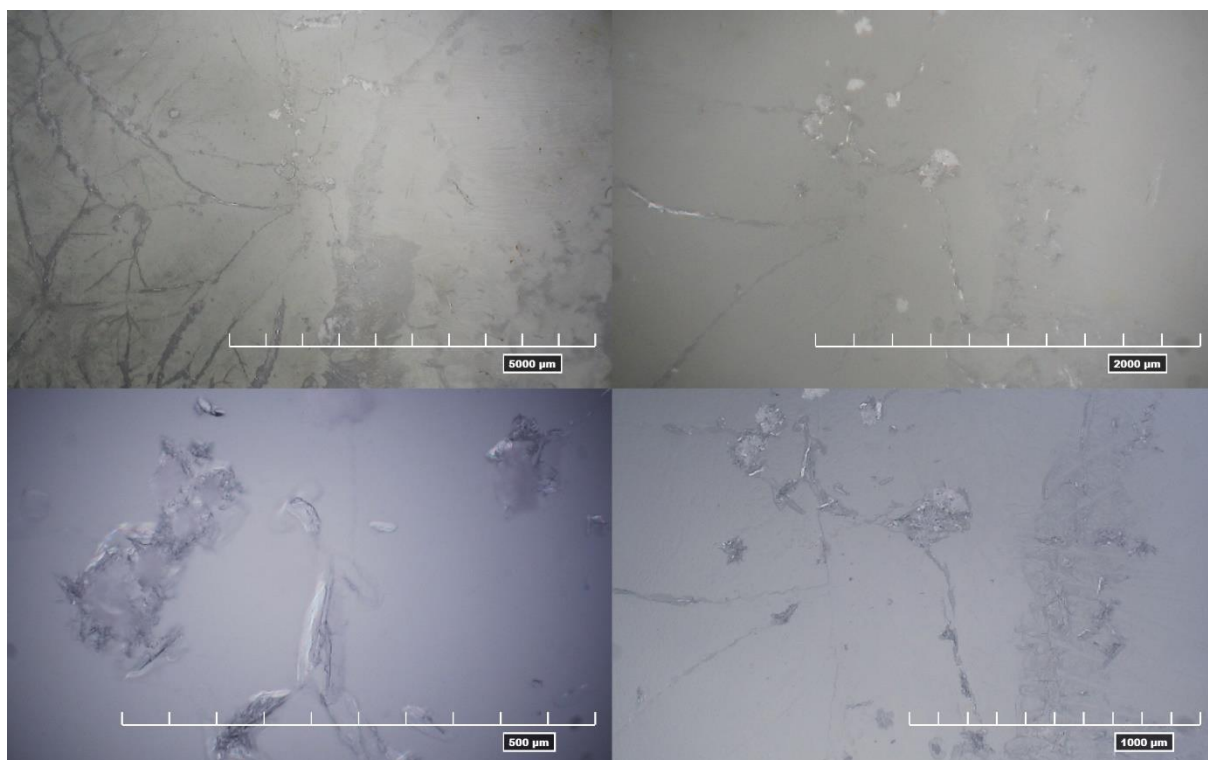
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prvým nástrojom charakterizácie jednotlivých vzoriek bol optický a neskôr digitálny mikroskop. Z fotografií uvedených na obrázkoch (Obr. 41, Obr. 42, Obr. 43) je možné usudzovať, že vrstvy, na prvý pohľad homogénne a kompaktné, sú tvorené veľkým počtom malých kryštalických miest. Ďalej je možné vidieť možné znečistenie, ktoré môže negatívne ovplyvniť určovanie optických vlastností daných tenkých vrstiev. To sa odráža aj na topografii povrchu. Tá bola skúmaná aj profilometriou, zároveň boli určené hrúbky jednotlivých vrstiev, uvedené v tabuľke (Tab. 6). Zatiaľ čo povrch vzoriek bromidu olovnatého bol z veľkej časti rovný, s občasnými vyvýšeninami, o povrchu vzoriek metylamónium bromidu a perovskitu to nemožno tvrdiť. Pre porovnanie sú uvedené obrázky (Obr. 44, Obr. 45), ktoré vznikli v softvéri pre určenie hrúbky vrstvy (zelenou a červenou farbou je označená oblasť, z ktorej boli výška substrátu a výška vrstvy odčítané).

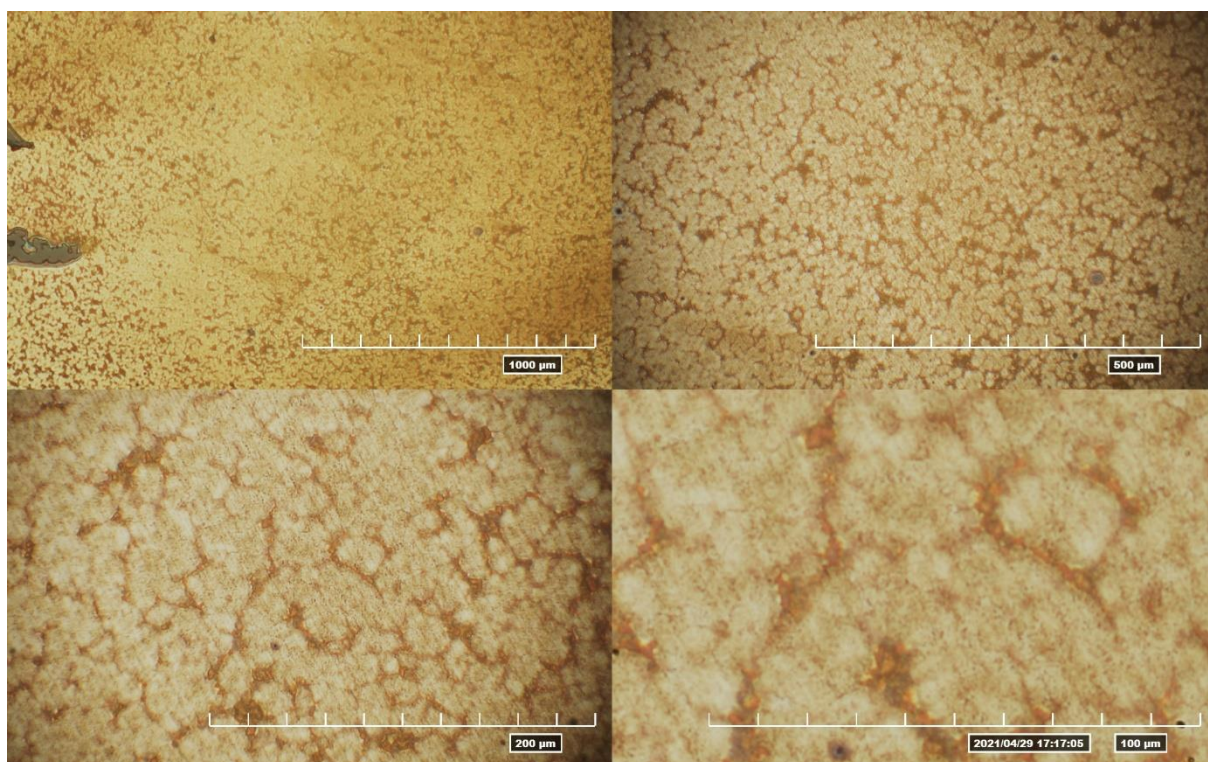
Čo sa týka hrúbky vrstiev, vzorky MABr sa pri príprave líšili nanášaným objemom roztoku, čo sa prejavilo v troch rozdielnych hrúbkach, pričom vzorka s najhrubšou vrstvou odpovedá najvyšší nanášaný objem roztoku. Naopak, vzorky PbBr_2 boli pripravované všetky za rovnakých podmienok a ako je možné vidieť, ich hrúbky sa líšia len v jednotkách nanometrov, vďaka čomu môžeme túto metódu prípravy označiť za dobre opakovateľnú. Hrúbky vzoriek výsledného perovskitu sa od seba líšili taktiež len v jednotkách nanometrov.



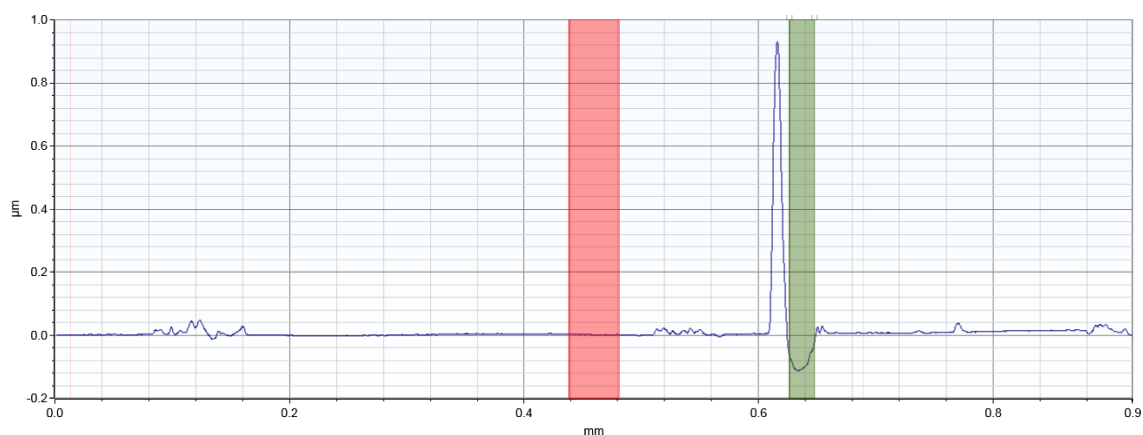
Obr. 41 Vzorka bromidu olovnatého (PbBr_2) pri rôznych zväčšeniach.



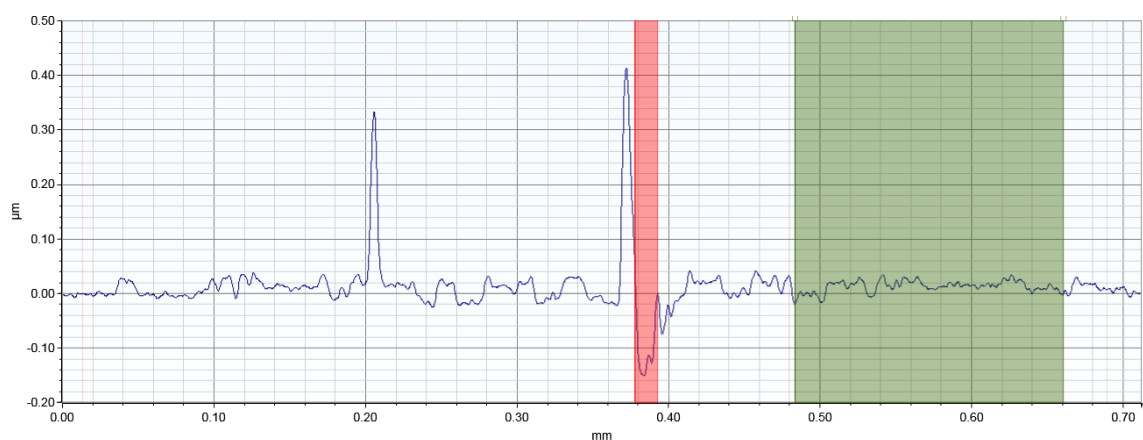
Obr. 42 Vzorka metylamónium bromidu (MABr) pri rôznych zväčšeniach.



Obr. 43 Vzorka metylamóniumbromidu olovnatého (MAPbBr₃) pri rôznych zväčšeniach.



Obr. 44 Repräsentácia povrchu vzorky bromidu olovnatého ($PbBr_2$).



Obr. 45 Repräsentácia povrchu vzorky perovskitu ($MAPbBr_3$).

Tabuľka 6: Hrúbky vrstiev jednotlivých vzoriek zistené profilometrom.

materiál	vzorka	hrúbka vrstvy (nm)
MABr	1	170 ± 4
	2	160 ± 6
	3	155 ± 4
$PbBr_2$	1	74 ± 4
	2	75 ± 5
	3	79 ± 4
$MAPbBr_3$	1	103 ± 2
	2	110 ± 4
	3	116 ± 5

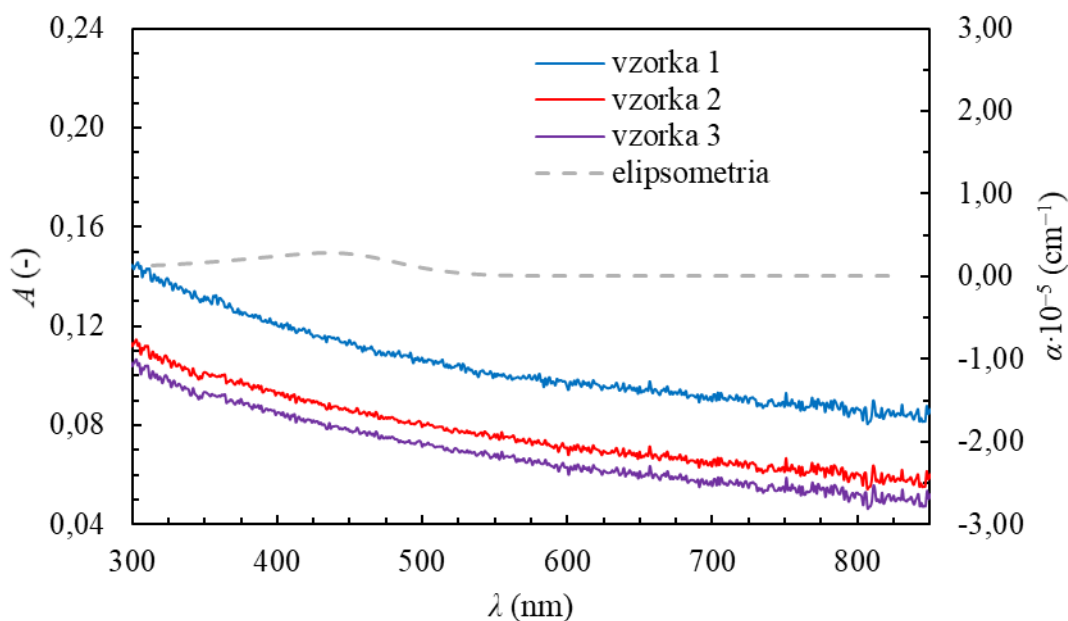
Ďalej boli vzorky preskúvané UV-VIS spektrometrom, ktorým bola určená ich absorpcia pri rôznych vlnových dĺžkach a tiež absorpčná hrana Taucovou metódou. Na nasledujúcich

obrázkoch (Obr. 46, Obr. 47, Obr. 48) sú uvedené namerané absorpčné závislosti jednotlivých vzoriek a pre každý materiál je tiež pridané porovnanie so závislosťou absorpčného koeficientu α na vlnovej dĺžke. Ten bol získaný prepočítaním extinkčného koeficientu k z fitovania elipsometrických údajov vzťahom

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (67)$$

v ktorom λ je príslušná vlnová dĺžka dopadajúceho svetla. Hodnota absorpcie A je priamo úmerná absorpčnému koeficientu α a hrúbke vrstvy. V každom z prípadov boli na účel porovnania použité hodnoty vzorky s najvyššou intenzitou α .

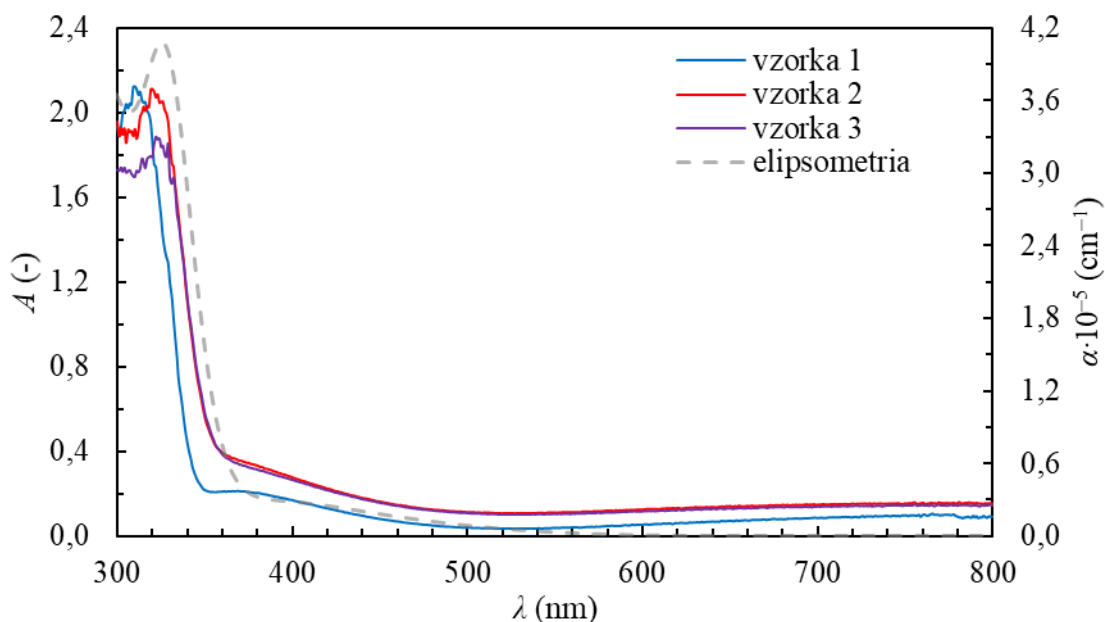
Na obrázku (Obr. 46) sú uvedené spektrá vzoriek MABr. Tento materiál v merateľnom rozsahu prístroja nevykazoval vyššiu absorpciu pri žiadnej vlnovej dĺžke z UV ani viditeľnej oblasti. U absorpčného koeficientu α sa vyskytuje pík pri približne 445 nm, jeho intenzita je však tiež veľmi nízka, o niečo vyššia než 0,1.



Obr. 46 Absorpčné spektrá jednotlivých vzoriek MABr a porovnanie s priebehom absorpčného koeficientu (šedá prerušovaná čiara, vedľajšia os).

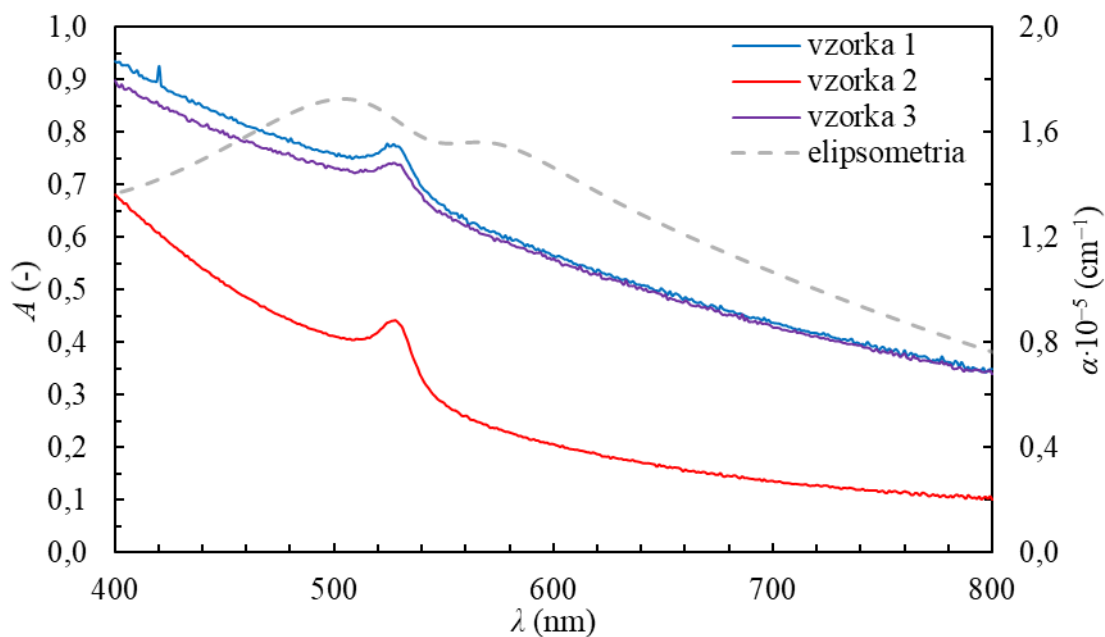
V prípade bromidu olovnatého je už absorpčné spektrum o čosi zaujímavejšie. Namerané absorpčné závislosti sa so závislosťou absorpčného koeficientu α tvarom líšia len málo. Ako je možné vidieť na obrázku (Obr. 47), maximum vzoriek je v UV oblasti, pri približne 309 nm až 320 nm. Líšia sa však mierou absorpcie – zatiaľ čo absorbancia vzoriek 1 a 2 je približne totožná, u vzorky 3 je to o čosi menej. Vo viditeľnej oblasti absorpcia mierne klesá pri 550 nm, inak nevykazuje žiadne extrémny. Šírky optického zakázaného pásu boli určené

na $(3,6 \pm 0,1)$ eV, ich rozdielnosť mohla byť zapríčinená znečistením či vnútornými poruchami vzoriek.

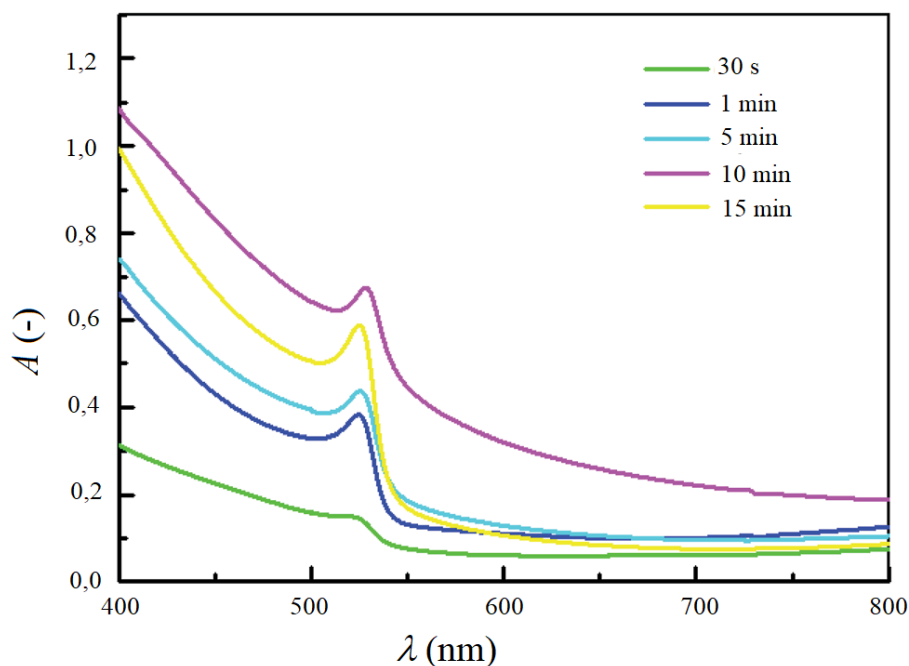


Obr. 47 Absorpčné spektrá jednotlivých vzoriek PbBr_2 a porovnanie s priebehom absorpčného koeficientu získaného fitovaním elipsometrických údajov (šedá prerušovaná čiara, vedľajšia os).

Na obrázku (Obr. 48) sú uvedené absorpčné spektrá vzoriek výslednej perovskitovej látky. Zatiaľ čo vzorky 1 a 3 majú približne rovnaký priebeh, vzorka 2 sa vymyká z tohto trendu. U vzorky 1 môžeme pozorovať menší pík pri 420 nm, pôjde zrejme o niektorú z nečistôt, ktoré sa na vzorke vyskytovali, ako je možné vidieť na fotografii z mikroskopu. Rôzna je tiež hodnota absorbancie v maxime, ktoré je dosiahnuté v oblasti 524 nm až 527 nm a dosahuje hodnoty približne 0,76. Hodnoty absorpčných hrán vzoriek 1 (2,15 eV) a 3 (2,11 eV) sú si blízke, hodnota pre vzorku 2 je o čosi vyššia (2,25 eV) a zároveň najbližšia k hodnote uvádzanej v literatúre [70]. Keďže vzorka 2 bola pripravená z roztoku, ktorého koncentrácia nebola neprimerane nižšia, než koncentrácia ostatných dvoch roztokov prekursorov, môžeme sa domnievať, že nedošlo k správne zreagovaniu východiskových látok. Avšak, ak porovnáme namerané údaje s publikáciou [100], v ktorej použili rovnaký postup prípravy vzoriek a skúmali vplyv dĺžky zotrvania vrstvy PbBr_2 v roztoku MABr na mieru absorpcie, zistíme, že práve absorpcia vzorky 2 odpovedá 5 minútam, ktoré boli skutočne použité v experimente tejto práce. Pre porovnanie je uvedený obrázok (Obr. 49). Absorpcia vzoriek 1 a 3 je niečo menšia ako absorpcia odpovedajúca desiatim minútam zotrvania v roztoku prekursoru, otázkou teda je, či tieto vzorky reagovali nad mieru alebo boli vzorky v roztoku ponechané o málo dlhší časový interval a to malo za následok nárast hodnôt absorbancie. Je však možné konštatovať, že doba, počas ktorej prekursory môžu spolu reagovať, by mala na hodnoty väčší vplyv než koncentrácia východiskového prekursoru v oblasti nie veľmi rozdielných koncentrácií.



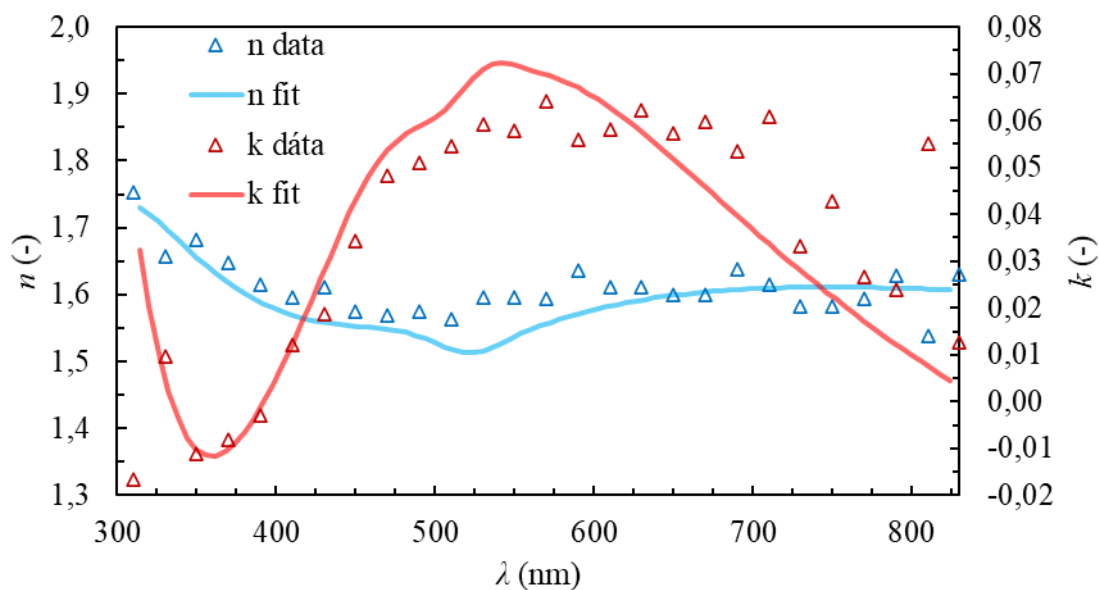
Obr. 48 Absorpčné spektrá jednotlivých vzoriek MAPbBr₃ a porovnanie s priebehom absorpčného koeficientu získaným fitovaním elipsometrických údajov (šedá prerušovaná čiara).



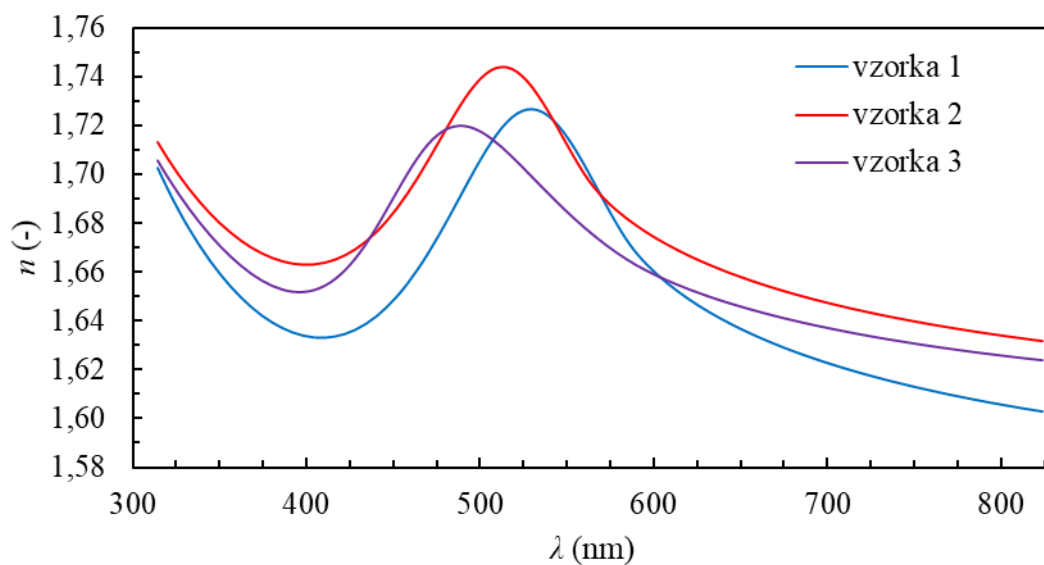
Obr. 49 Absorpčné spektrá MAPbBr₃ pri rôznych dĺžkach zotrvania v roztoku prekursoru MABr. Prevzaté z [100].

Spektroskopickou elipsometriou boli zistené hodnoty hrúbky, šírky zakázaného pásu vzoriek a ich závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke. Zhodu fitovania nameraných údajov s modelom pozostávajúcim z dvoch oscilátorov typu Tauc-Lorentz pre metylamónium bromid reprezentuje obrázok (Obr. 50).

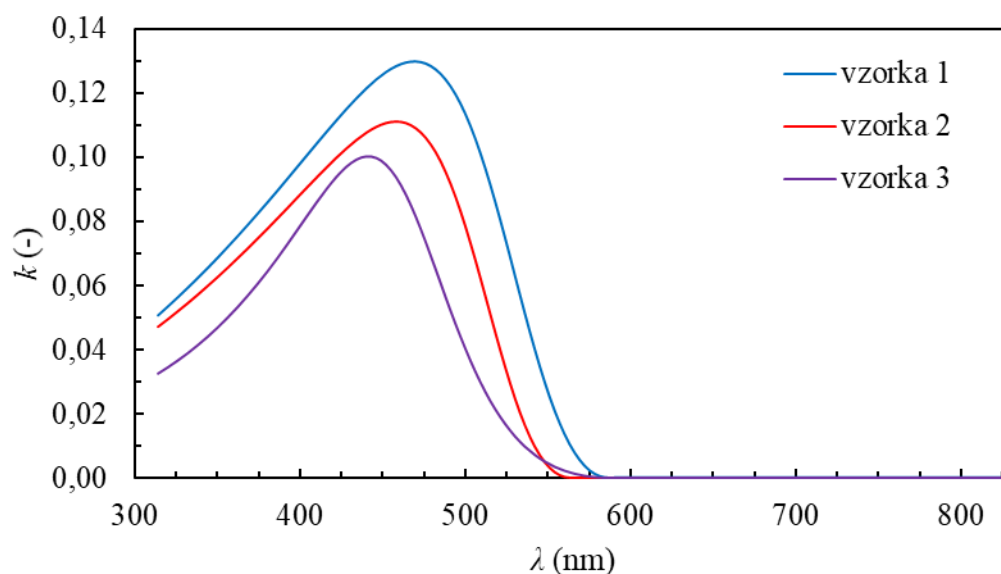
Výsledné závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke uvádzajú obrázky (Obr. 51, Obr. 52).



Obr. 50 Porovnanie nameraných a fitovaných hodnôt pre MABr (konkrétne pre vzorku č. 2).



Obr. 51 Závislosť indexu lomu jednotlivých vzoriek MABr na vlnovej dĺžke.



Obr. 52 Závislosť extinkčného koeficientu jednotlivých vzoriek MABr na vlnovej dĺžke.

Ako je možné vidieť z obrázku (Obr. 51), vzorka 1 a 3 dosahujú podobných hodnôt maximálnemu indexu lomu, pri ktorej túto hodnotu dosahujú – zatiaľ čo vzorka 1 pri 530 nm, vzorka 3 pri 488 nm. Medzi týmito hodnotami leží maximum indexu lomu vzorky 2, konkrétne pri 512 nm. Tieto hodnoty nie je však možné porovnať s akýmikoľvek referenčnými hodnotami, keďže hodnoty indexu lomu tejto látky doposiaľ neboli publikované. Zároveň porovnaním s hodnotami hrúbok jednotlivých vrstiev, ktoré sú uvedené v tabuľke (Tab. 7), môžeme usudzovať, že s klesajúcou hrúbkou však nastáva posun maxima smerom k menším vlnovým dĺžkam. Priemerná hodnota indexu lomu v maxime bola určená na $(1,73 \pm 0,01)$.

Jemný posun do modrej oblasti v závislosti na hrúbke vrstvy je možné pozorovať aj v prípade extinkčného koeficientu. Maximum nadobúda v oblasti 470 nm – 430 nm a jeho priemerná hodnota je $(0,11 \pm 0,01)$.

Hrúbka vrstvy MABr bola určená spektroskopickou elipsometriou aj profilometriou zhodne na (162 ± 7) nm, resp. (162 ± 8) nm. Odchýlky majú pôvod v nehomogenite vrstiev.

Tabuľka 7: Porovnanie hodnôt hrúbok vrstiev MABr zistených spektroskopickou elipsometriou (SE) a profilometriou.

vzorka	hrúbka zistená SE (nm)	hrúbka zistená profilometriou (nm)
1	172 ± 3	170 ± 4
2	158 ± 2	160 ± 6
3	157 ± 2	155 ± 4
priemerná hodnota	162 ± 7	162 ± 8

Hodnoty parametrov zistených fitovaním s použitím modelu typu Tauc-Lorentz uvádza tabuľka (Tab.8).

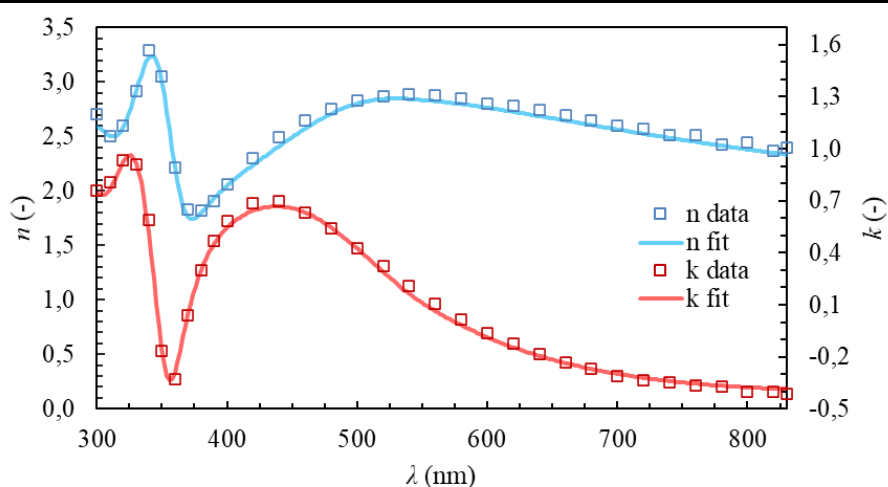
Tabuľka 8: Hodnoty parametrov po fitovaní pre jednotlivé vzorky MABr (model Tauc-Lorentz).

vzorka	A_1	E_1	C_1	A_2	E_2	C_2
1	15	2,3	0,64	34	8,3	0,001
2	15	2,4	0,60	39	9,1	0,072
3	5	2,6	0,70	39	9,5	0,236
priemerná hodnota	11 ± 6	$2,4 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,05$	37 ± 3	$9 \pm 0,6$	$0,1 \pm 0,1$

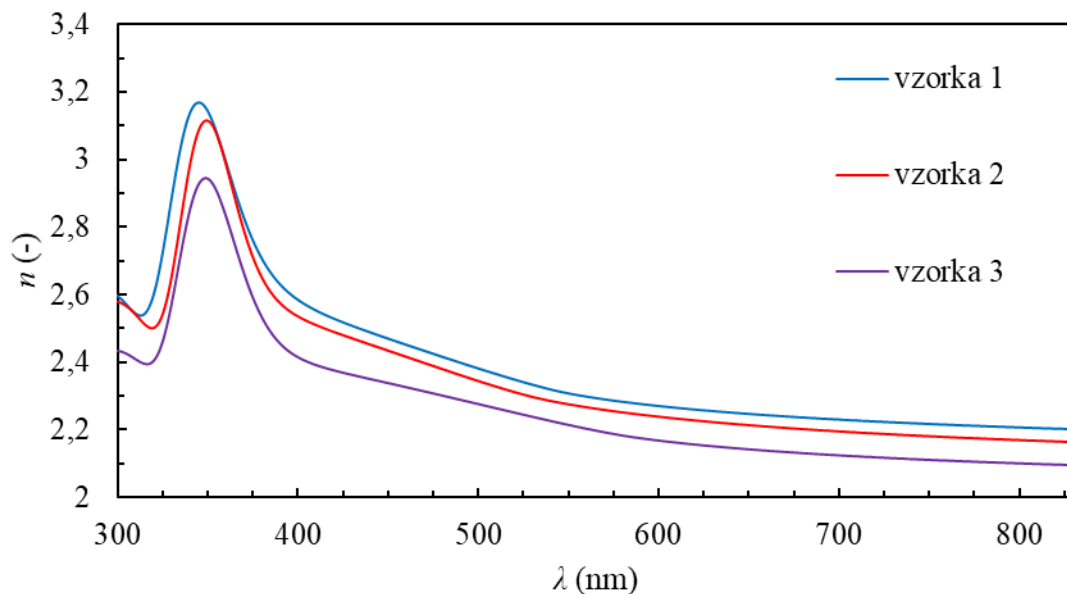
Zhodu nameraných a fitovaných hodnôt pre bromid olovnatý reprezentuje obrázok (Obr. 53). Závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu jednotlivých vzoriek na vlnovej dĺžke, ktoré vyplývajú z fitovania, uvádzajú obrázky (Obr. 54, Obr. 55). V tabuľke (Tab. 9) sú uvedené hrúbky vrstiev bromidu olovnatého, ktoré boli zistené spektroskopickou elipsometriou, v porovnaní s hrúbkami nameranými profilometrom. Priemerná hrúbka vrstvy tohto materiálu bola určená na (73 ± 4) nm spektroskopickou elipsometriou a (76 ± 5) nm profilometriou. Rozdiel medzi týmito hodnotami nie je veľký, rovnako ako odchýlky. Tie budú spôsobené nečistotami, ktoré tvorili vyvýšeniny na povrchu vzoriek.

Tabuľka 9: Porovnanie hodnôt hrúbok vrstiev $PbBr_2$ zistených spektroskopickou elipsometriou a profilometriou.

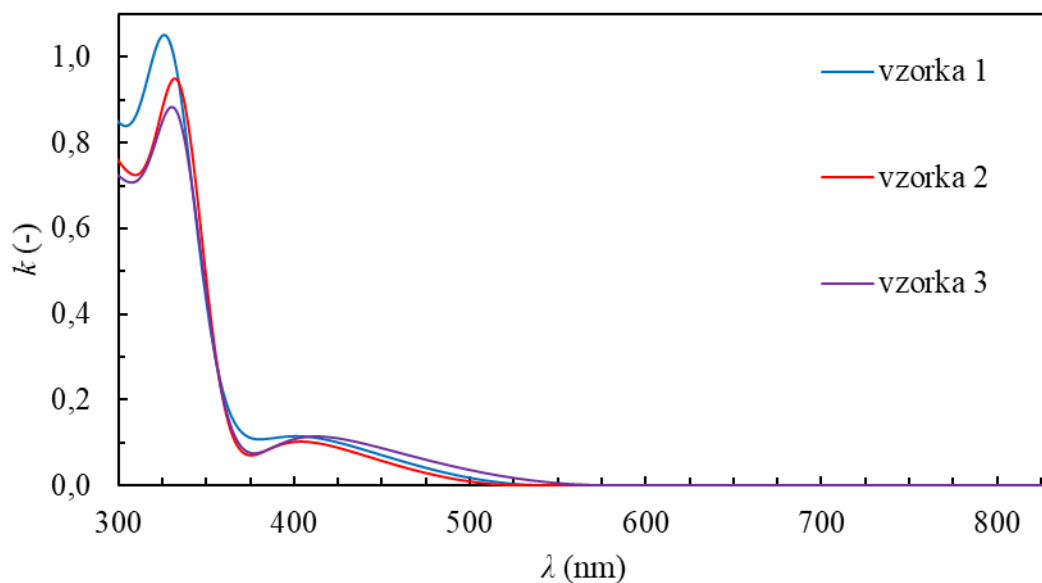
vzorka	hrúbka zistená SE (nm)	hrúbka zistená profilometriou (nm)
1	$69,04 \pm 0,09$	74 ± 4
2	$72,9 \pm 0,1$	75 ± 5
3	$78,2 \pm 0,1$	79 ± 4
priemerná hodnota	73 ± 4	76 ± 5



Obr. 53 Porovnanie nameraných a fitovaných hodnôt pre $PbBr_2$ (konkrétne pre vzorku č. 1).



Obr. 54 Závislosť indexu lomu jednotlivých vzoriek $PbBr_2$ na vlnovej dĺžke.



Obr. 55 Závislosť extinkčného koeficientu jednotlivých vzoriek $PbBr_2$ na vlnovej dĺžke.

Z obrázku (Obr. 54) vyplýva, že bromid olovnatý dosahuje maximálnu hodnotu indexu lomu v ultrafialovej oblasti pri približne 346 nm. Vzhľadom na hrúbky vrstiev, ktoré sú uvedené v tabuľke (Tab. 9), nie je pozorovateľný vzťah medzi hrúbkou vrstvy a posunom maxima k vyšším či nižším vlnovým dĺžkam. Možno však nájsť súvislosť medzi hrúbkami vrstiev a hodnotou maxima indexu lomu, ktorá v tomto prípade s rastúcou hrúbkou klesá. Všeobecne neexistuje vzťah medzi hrúbkou tenkej vrstvy a hodnotou indexu lomu, takže v tomto prípade ide skôr o náhodu. Priemerná hodnota maxima indexu lomu dosahuje $(3,0 \pm 0,1)$. Vo viditeľnej oblasti priebeh indexu lomu zo začiatku klesá a od približne 590 nm je u všetkých vzoriek konštantný. Keďže hodnoty indexu lomu tejto látky neboli doposiaľ publikované, rovnako

ako v prípade MABr, aspoň pre porovnanie je možné uviesť hodnotu indexu lomu n_d pri 587,6 nm (žltá spektrálna čiara hélíovej výbojky). Hodnoty pre jednotlivé vzorky sú uvedené v tabuľke (Tab. 10), ich priemerná hodnota je $(2,23 \pm 0,04)$, čo je napríklad hodnota o čosi nižšia než n_d diamantu 2,42 alebo o čosi vyššia než n_d vysoko olovnatého skla 1,72 [101]. Rovnako ako oba spomenuté príklady, aj pripravené vzorky vykazovali veľkú mieru rozptylu svetla.

V tabuľke je tiež uvedená priemerná hodnota n_∞ a hodnota pre jednotlivé vzorky, ktorá bola získaná fitovaním a udáva teoretickú hodnotu indexu lomu, ak by šírka zakázaného pásu nadobúdala hodnotu nekonečna. Pre porovnanie, napríklad pre sklo bola táto hodnota určená na 1,130 [19].

Tabuľka 10: Prehľad indexov lomu pri 587,6 nm (n_d) a teoretickej hodnoty n_∞ získanej fitovaním pre jednotlivé vzorky.

vzorka	n_d (-)	n_∞ (-)
1	2,278	1,3
2	2,245	1,0
3	2,178	1,0
priemerná hodnota	$2,23 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,1$

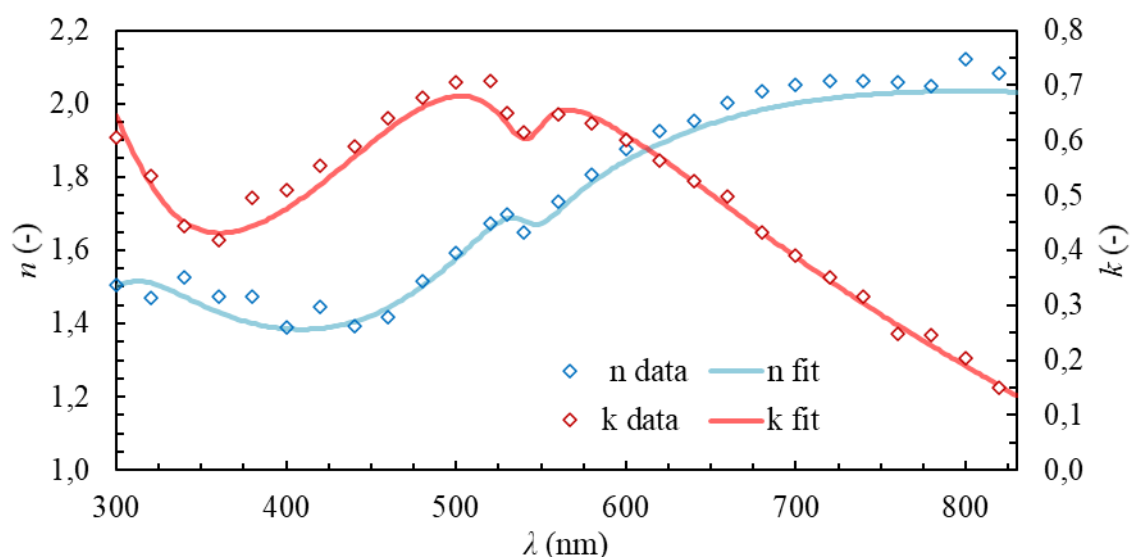
Na obrázku (Obr. 55) možno vidieť závislosti extinkčného koeficientu vzoriek bromidu olovnatého na vlnovej dĺžke. Tie sa zo všetkých skúmaných materiálov najviac zhodujú s nameranými UV-VIS spektrami. Maximá extinkčného koeficientu sa nachádzajú medzi 326 nm a 330 nm. Ich hodnoty priemerná hodnota je $(0,96 \pm 0,09)$. Možno usudzovať, že na základe hrúbky nedochádza k žiadnemu veľkému posunu do červenej či modrej oblasti. Každá zo vzoriek dosahuje ešte menšie maximum pri približne 410 nm. To sa objavuje aj v UV-VIS spektrách, avšak pri hodnote menšej než 400 nm. Od zhruba 530 – 580 nm je už extinkčný koeficient všetkých vzoriek nulový, čo sa zhoduje aj s UV-VIS spektrami, ktorých absorpcia v tejto oblasti je skoro konštantná a veľmi nízka.

Parametre vyplývajúce z fitovania uvádza tabuľka (Tab. 11). Hodnoty ω_j získané fitovaním za použitia modelu *New Amorphous* pri ktorých by mali byť elektrónové prechody najpravdepodobnejšie, boli určené na $(3,6 \pm 0,1)$ eV a $(3,5 \pm 0,2)$ eV, zároveň sa zhodujú s hodnotou šírky zakázaného pásu určeného z absorpčných spektier. Posledný oscilátor vyplývajúci z modelu Tauc-Lorentz nadobúda hodnotu $(6,3 \pm 0,4)$ eV, takže s grafickými údajmi ho nie je možné porovnať.

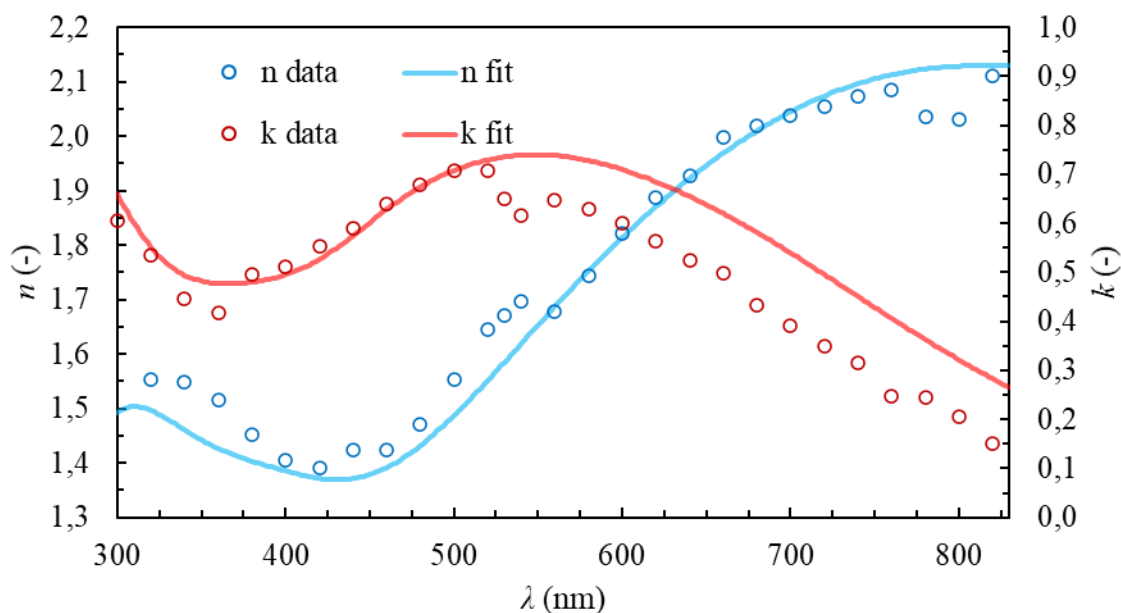
Tabuľka 11: Hodnoty parametrov po fitovaní $PbBr_2$.

model	parameter	vzorka 1	vzorka 2	vzorka 3
New Amorphous	f_1	0,71	0,27	0,16
	ω_1	3,45	3,66	3,69
	Γ_1	0,77	0,38	0,38
	f_2	0,24	0,57	0,43
	ω_2	3,74	3,45	3,40
	Γ_2	0,41	0,58	0,67
Tauc-Lorentz	A_1	177,54	159,81	133,88
	E_1	6,14	5,99	6,66
	C_1	9,54	8,97	10,25

Perovskitový materiál $MAPbBr_3$ bol fitovaný ako samostatným modelom, tak spojením modelov prekursorov. Zhodu nameraných a fitovaných údajov uvádzajú obrázky (Obr. 56, Obr. 57), lepšia je v prípade použitia samostatného modelu, čo potvrdzujú aj údaje o χ^2 v tabuľke (Tab. 12). Ako môžeme vidieť, samostatný model perovskitu lepšie zachytáva dva charakteristické píky extinkčného koeficientu pri 520 nm a 560 nm a pík indexu lomu pri 530 nm. Hrúbku vrstiev zistených fitovaním oboma spôsobmi v porovnaní s hrúbkou zistenou profilometriou udáva taktiež tabuľka (Tabuľka 12). Fitovaním bol tiež zistený podiel $MABr$ vo vzorkách, a to 30 %. U vzorky 2 je približne o polovicu menší, než u ostatných vzoriek, s čím zrejme súvisí nižšia intenzita v UV-VIS spektre.



Obr. 56 Zhoda nameraných a fitovaných hodnôt pre $MAPbBr_3$ pri použití samostatného modelov (konkrétne pre vzorku 1).



Obr. 57 Zhoda nameraných a fitovaných hodnôt pre MAPbBr₃ pri použití spojenia modelov prekursorov (konkrétne pre vzorku 1).

Tabuľka 12: Porovnanie hodnôt hrúbok vrstiev MAPbBr₃ zistených spektroskopickou elipsometriou a profilometriou, porovnanie odchýlok fitovania.

vzorka	hrúbka zistená SE (nm)		odchýlka fitovania χ^2		hrúbka zistená profilometriou (nm)
	samostatný model	spojenie modelov	samostatný model	spojenie modelov	
1	92 ± 8	108 ± 4	0,875	0,881	103 ± 2
2	108 ± 3	114 ± 4	3,515	3,368	110 ± 4
3	113 ± 5	113 ± 5	1,745	2,011	116 ± 5
priemerná hodnota	100 ± 10	112 ± 5	-		110 ± 7

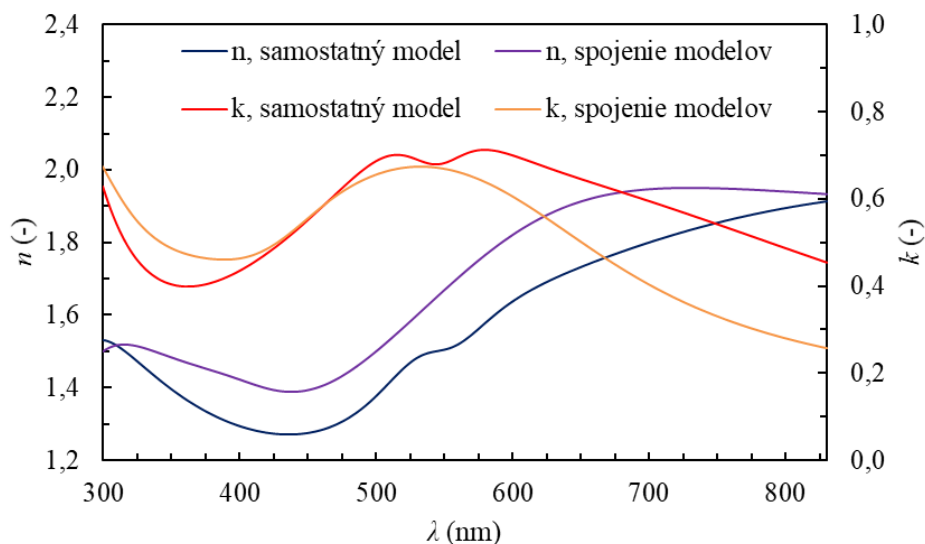
Pre lepšiu predstavu sú na obrázkoch (Obr. 58, Obr. 59) uvedené schémy elipsometrických modelov pri týchto fitovaniach.

? nm	MAPbBr ₃	100 %
1 mm	substrát	
okolie		

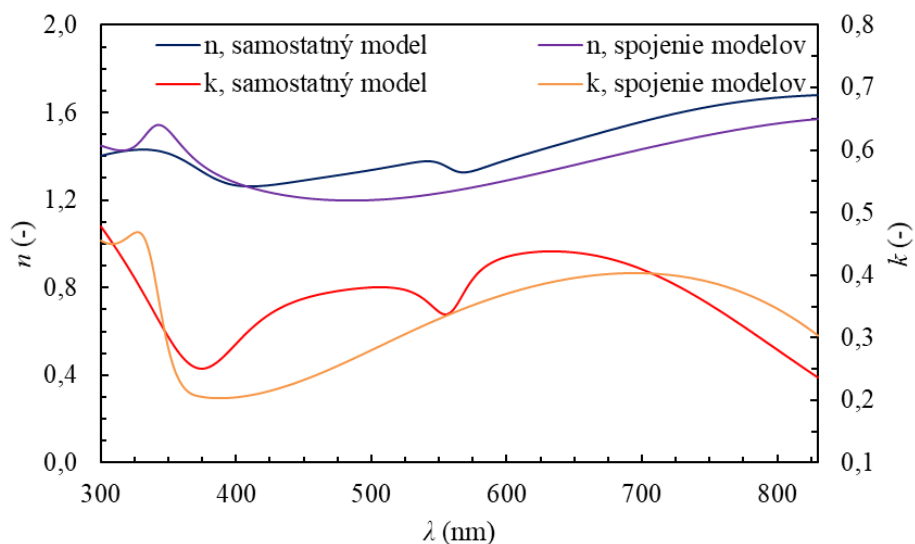
Obr. 58: Elipsometrický model pri fitovaní samostatným modelom perovskitu. Otáznik označuje veličiny, ktoré majú byť zistené fitovaním.

? nm	MABr	? %	PbBr ₂	? %
1 mm	substrát			
okolie				

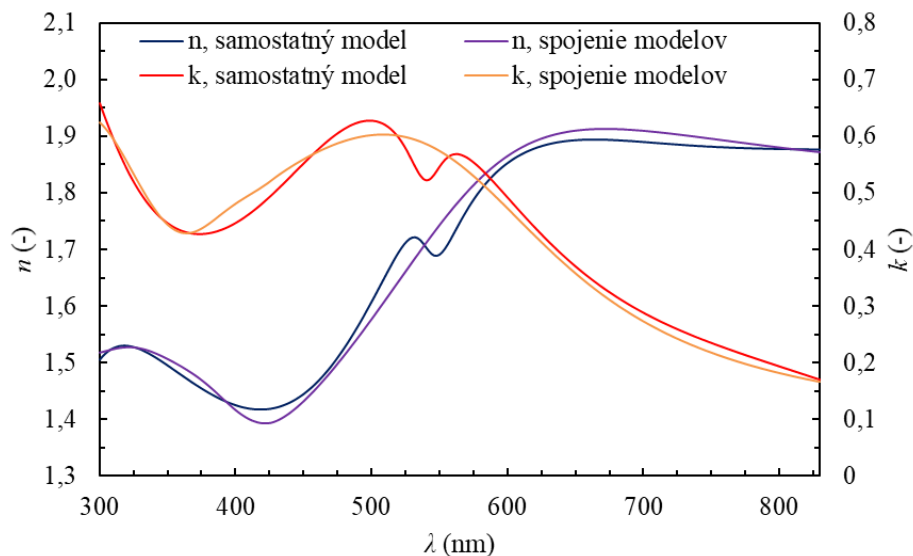
Obr. 59: Elipsometrický model pri fitovaní samostatným modelom perovskitu. Otáznik označuje veličiny, ktoré majú byť zistené fitovaním.



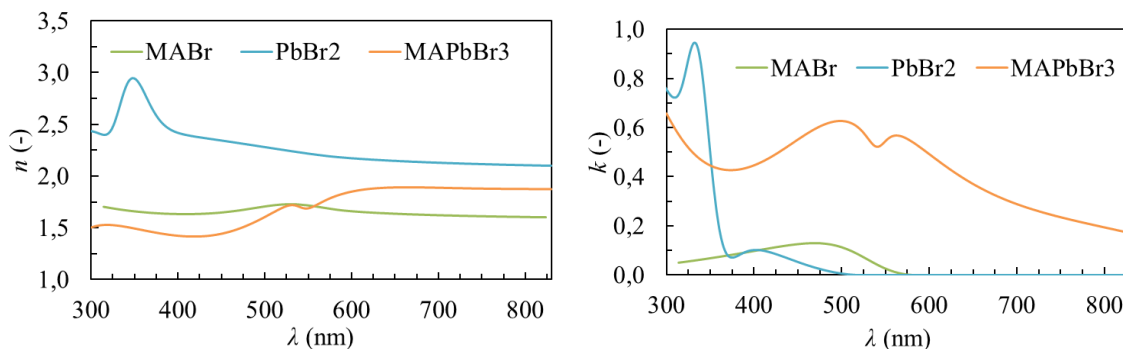
Obr. 60: Porovnanie údajov o indexe lomu a extinkčnom koeficiente v závislosti na vlnovej dĺžke, získaných fitovaním s použitím samostatného modelu perovskitu a modelu získaného spojením modelov prekursorov pre vzorku 1.



Obr. 61: Porovnanie údajov o indexe lomu a extinkčnom koeficiente v závislosti na vlnovej dĺžke, získaných fitovaním s použitím samostatného modelu perovskitu a modelu získaného spojením modelov prekursorov pre vzorku 2.



Obr. 62 Porovnanie údajov o indexe lomu a extinkčnom koeficiente v závislosti na vlnovej dĺžke, získaných fitovaním s použitím samostatného modelu perovskitu a modelu získaného spojením modelov prekursorov pre vzorku 3.



Obr. 63: Súhrnné porovnanie údajov o indexe lomu a extinkčnom koeficiente pre prekursorov a výslednú látku.

Obrázky (Obr. 60, Obr. 61, Obr. 62) prezentujú závislosť indexu lomu a extinkčného koeficientu jednotlivých vzoriek na vlnovej dĺžke, ktoré bola získaná fitovaním s použitím samostatného modelu perovskitu a spojením modelov prekursorov. Súhrnné porovnanie údajov získaných fitovaním uvádza obrázok (Obr. 63). Hlavne z extinkčného koeficientu je patrné, že pri formovaní perovskitu sa posúvajú extinkčné maximá smerom do červenej oblasti a redukuje sa ich počet.

Samostatný model pozostával zo štyroch počiatočných oscilátorov typu Tauc Lorentz, z ktorých dva ležia na rovnakej hodnote 2,1 eV, ale ich amplitúda a šírka píku je rozdielna. Použitie len troch oscilátorov nevedlo k tak dobrej zhode medzi nameranými a fitovanými hodnotami, preto boli použité štyri oscilátory. Index lomu dosahuje dva maximá, a to menšie

maximum v UV oblasti, pri (300 – 330) nm a ďalšie neskôr pri 532 nm až 542 nm s priemernou hodnotou ($1,5 \pm 0,2$). U vzorky 2 sa prejavila malá miera reakcie, ako to už bolo spomenuté skôr, a tak nadobúda malé hodnoty indexu lomu, zároveň môžeme tvrdiť, že s postupujúcou mierou zreagovania sa pík indexu lomu posúva smerom k nižším vlnovým dĺžkam. Po menšom poklese pri približne 550 nm až 570 nm index lomu všetkých vzoriek s narastajúcou vlnovou dĺžkou stúpa. Situácia je mierne iná, ak fitujeme s použitím modelov prekurzorov. V tomto prípade sa prejavil vysoký podiel PbBr_2 vo vzorke 2, a to výrazným píkom pri 344 nm. Po poklese v oblasti približne (400 – 500) nm index lomu tejto vzorky mierne rastie. Priebeh vzoriek 1 a 3 je približne rovnaký, ako u fitovania so samostatným modelom, s tým rozdielom, že po fitovaní sa nezachoval charakteristický pík pri 532 nm, resp. 536 nm. Index lomu len lineárne rastie v oblasti približne pri 440 nm až 640 nm, potom mierne klesá.

Extinkčný koeficient vzoriek po fitovaní samostatným modelom perovskitu, zachytáva charakteristické píky v oblasti okolo 500 nm a 570 nm. Ako je možné vidieť, s rastúcou hrúbkou vrstvy sa maximum extinkčného koeficientu posúvalo smerom do modrej oblasti. U vzorky 2 je možné pozorovať dva široké málo intenzívne píky, jeden v oblasti približne 410 nm až 545 nm a druhý v oblasti približne 570 nm až 710 nm. To môže nahrávať fakt, že vo vzorke sa nachádzal málo zreagovaný perovskit spoločne s pozostatkami prekurzorov, takže vyššiu pravdepodobnosť elektrónových prechodov možno nájsť v širších oblastiach spektra.

Pri fitovaní s použitím modelov prekurzorov, je znova možné pozorovať pri vzorke 2 silný vplyv modelu bromidu olovnatého, s píkom extinkčného koeficientu pri 326 nm. Pri vzorkách 1 a 3 boli fitovaním dva píky „zlúčené“ do jedného, s maximom 508 nm až 548 nm. Rozdielne výsledky mohli byť zapríčinené nehomogenitou vzoriek a tiež rôznou drsnosťou povrchov, ktorá sa prejavila pri elipsometrickom meraní.

Fitovaním s použitím samostatného modelu perovskitu boli zistené hodnoty oscilátorov 1,62 eV; 2,27 eV (táto hodnota bola spoločná pre oba už spomínané oscilátory na počiatkovej hodnote 2,1 eV) a 4,55 eV. V porovnaní s publikovanými údajmi o ich polohách (napríklad [70]) pri 2,36 eV; 3,58 eV a 4,55 eV sú to o čosi väčšie hodnoty, úplne sa zhodujú len v poslednom oscilátore.

Pri fitovaní s použitím oboch modelov prekurzorov boli pre oscilátory typu Tauc-Lorentz, prislúchajúce MABr , zistené hodnoty 1,92 eV a 4,10 eV a vysoké hodnoty amplitúd. Naopak, amplitúdy oscilátorov pochádzajúcich z modelu PbBr_2 dosahovali veľmi nízke hodnoty. Za významnejšie možno považovať dva oscilátory typu New Amorphous, ktoré dosahovali hodnotu 3,14 eV (resp. 3,65 eV pre vzorku 2). Oscilátor typu Tauc-Lorentz dosahoval hodnotu 1,34 eV, príslušný parameter opisujúci amplitúdu bol však tak malý že ho nie je možné brať do úvahy. Celkovo boli teda fitovaním s použitím spojení modelov určené tri oscilátory, ktorým prislúchajú hodnoty 1,92 eV; 3,14 eV a 4,10 eV.

5 ZÁVER

Diplomová práca sa zaoberá určením optických vlastností tenkých vrstiev prekursorov bromidu metylamónia (MABr) a bromidu olovnatého (PbBr_2) a tenkej vrstvy výsledného perovskitu (MAPbBr_3).

V teoretickej časti boli popísané základné informácie o svetle, jeho polarizácii, Stokesových vektoroch a Muellerových maticiach, ktoré definujú konkrétne polarizačné stavy. Ďalej bol popísaný odraz a lom svetla na rozhraní dvoch fáz, na tenkej vrstve a systéme viacerých tenkých vrstiev, k jednotlivým situáciám boli definované Fresnelove odrazové koeficienty. Zároveň bol definovaný komplexný index lomu pozostávajúci z reálnej časti – indexu lomu a imaginárnej časti – extinkčného koeficientu, a tiež jeho vzťah s dielektrickou konštantou. Nasledovala časť rešeršného charakteru, v ktorej boli opísané tenké vrstvy, ich využitie v rôznych oblastiach života a predovšetkým vo fotovoltaických aplikáciách, v rámci ktorých boli popísané rôzne typy solárnych článkov. Ďalšia podkapitola sa venovala príprave tenkých vrstiev, stručne popísala PVD, CVD metódy a nanášanie z roztoku, v rámci ktorého bolo obširnejšie rozobraté rotačné nanášanie a materiálová tlač. V nasledujúcej časti boli opísané teoretické základy metód charakterizácie vzoriek skúmaných v tejto práci, konkrétne profilometrie, UV-VIS spektroskopie a spektroskopické elipsometrie. Na záver teoretickej časti boli popísané perovskitové materiály a stav súčasného poznania v oblasti optických vlastností skupiny perovskitov obsahujúcich katión metylamónia.

V experimentálnej časti boli popísané prípravy jednotlivých vzoriek, prístroje a metódy merania jednotlivých veličín.

Vzorky bromidu metylamónia (MABr) boli zo všetkých pripravených vzoriek najhrubšie, s hrúbkou (162 ± 7) nm. Zatiaľ čo prostredníctvom UV-VIS spektrometrie nebola pozorovaná žiadna absorpcia v meranej oblasti, spektroskopickou elipsometriou bol určený málo intenzívny elektrónový prechod pri 2,4 eV a intenzívnejší pri 9 eV, tieto hodnoty sú však mimo meraný rozsah. Najvyššie hodnoty indexu lomu boli približne 1,73; dosiahnuté v rozmedzí 488 nm – 530 nm, s klesajúcou sa hrúbkou vrstvy nebol pozorovaný pokles maxima, ale jeho posun do modrej oblasti. Rovnaký posun sa objavil pri extinkčnom koeficiente, ktorý dosahoval maximum pri 440 nm – 470 nm.

Vzorky bromidu olovnatého (PbBr_2) boli, na rozdiel od prvého uvedeného prekursoru, najtenšie a ich povrch bol najhladší, dosahovali hrúbky (73 ± 4) nm. Absorpčné maximum, určené UV-VIS spektrometriou, nastáva v 309 nm až 320 nm. Šírky optických zakázaných pásov boli Taucovou metódou určené priemerne na ($3,5 \pm 0,1$) eV. Maximum extinkčného koeficientu bolo určené na 326 nm až 330 nm. Hodnoty dvoch oscilátorov typu New Amorphous sa pohybovali na ($3,6 \pm 0,1$) eV a ($3,5 \pm 0,2$) eV, pričom druhý uvedený bol oveľa menej intenzívny než prvý. Hodnota tretieho oscilátoru, typu Tauc-Lorentz, sa pohybovala na ($6,3 \pm 0,4$) eV, čo je však mimo merací rozsah prístroja. Najvyššie hodnoty indexu lomu boli pozorované pri približne 346 nm, s hodnotou 3,170 až 2,945. Pri referenčnej hodnote vlnovej

dĺžky 587,6 nm bola určená priemerná hodnota indexu lomu na $(2,23 \pm 0,04)$. Táto pomerne vysoká hodnota sa prejavovala na rozptyle svetla na vzorke a pozorovateľných dúhových odleskoch.

Hrúbky vrstiev metylamóniumbromidu olovnatého (MAPbBr_3) dosahovali hrúbky (110 ± 7) nm. Maximum absorpcie svetla nastávalo pri 524 nm – 528 nm. Na hodnotu absorpcie mal vyšší vplyv čas reakcie medzi prekursorami, než východisková koncentrácia roztoku prekursoru. Pre vzorky s vyššou hodnotou absorpcie v maxime boli určené hodnoty E_g na 2,15 eV a 2,11 eV a pre vzorku s nižšou hodnotou absorpcie 2,25 eV, čo je porovnateľné s hodnotou 2,3 eV, ktorú uvádzajú iní autori. Extinkčný koeficient vykazoval dva maximá, jedno v oblasti okolo 510 nm a druhé okolo 570 nm, ak bol fitovaný samostatným modelom perovskitu. Pri použití spojenia modelov prekursorov bolo získané len jedno maximum pri 508 nm, resp. 548 nm. S rastúcou hrúbkou vrstvy sa maximum posúvalo do modrej oblasti. Index lomu pri použití samostatného modelu nadobúdal maximum pri 536 nm – 542 nm s hodnotami približne 1,4; pri použití spojenia modelov len rástol v oblasti 440 nm – 620 nm a ďalej pozvoľna klesal. Skrze samostatný model perovskitu boli získané hodnoty štyroch oscilátorov typu Tauc- Lorentz, a to pri 1,62 eV, dvakrát pri 2,27 eV a pri 4,55 eV. Spojením modelov prekursorov boli získané hodnoty oscilátorov s najvyššou amplitúdou pri 1,92 eV, 3,14 eV a 4,10 eV, pričom prvý a posledný pochádzal z modelu metylamónium bromidu a prostredný z modelu bromidu olovnatého. Do žiadneho z fitovaní nebola zarátaná povrchová drsnosť ani prípadné vzduchové bubliny v objeme vrstiev. Rozdiely medzi jednotlivými vzorkami boli zapríčinené nehomogenitou, veľkou drsnosťou a nečistotami vzoriek. Modelmi prekursorov možno substituovať model výsledného perovskitu, avšak získané výsledky sú menej presné.

6 POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

- [1] Our Sun. *NASA Science: Solar system exploration* [online]. 19. 12. 2019 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/solar-system/sun/in-depth/>
- [2] The Sun As A Source Of Energy: Part 2: Solar Energy Reaching The Earth's Surface. *Itaca* [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.itacanet.org/the-sun-as-a-source-of-energy/part-2-solar-energy-reaching-the-earths-surface/>
- [3] Climate and Earth's Energy Budget. *NASA: Earth observatory* [online]. 14. 09. 2009 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance>
- [4] Statistical Review of World Energy, 2020. *bp* [online]. Londýn, 2020 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
- [5] RITCHIE, H. How long before we run out of fossil fuels? *Our World in Data* [online]. 08. 08. 2017 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/how-long-before-we-run-out-of-fossil-fuels>
- [6] PUIU, T. How long before the world runs out of fossil fuels? *ZME Science* [online]. 28. 01. 2021 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.zmescience.com/science/news-science/how-long-fossil-fuels-last-43432/>
- [7] Data and statistics: Total energy supply (TES) by source, World 1990-2018. *IEA - International Energy Agency* [online]. [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TPESbySource>
- [8] Czech Republic: Total energy supply (TES) by source, Czech Republic 1990-2019. *IEA - International Energy Agency* [online]. [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.iea.org/countries/czech-republic>
- [9] KOJIMA, A. a kol. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(17), 6050-6051 [cit. 2021-4-24]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja809598r
- [10] JENA, A. K. a kol. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews* [online]. 2019, **119**(5), 3036-3103 [cit. 2021-03-28]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.8b00539
- [11] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [12] RYER, A. D.: *Light Measurement Handbook*. Newburyport: International Light Inc., 1998, 64 s. ISBN 0-9658356-9-3.
- [13] *Interakcia žiarenia a človeka* [online]. [cit. 2021-02-15]. Dostupné z: <http://www.neod32.euweb.cz/html-kvantova%20fyzika/interakcia.htm>
- [14] Introduction to Polarization. *Edmund Optics* [online]. York [cit. 2021-02-15]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/optics/introduction-to-polarization/>

- [15] Circular polarization. *Wikipedia* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Circular_polarization?fbclid=IwAR0Uu-rfa7u6GXel4kC_56vwiqLbs8PnzZe4kzxDGQnB1sS-IVy2kafyyJU
- [16] Non-polarised light. *Physics* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://physics.stackexchange.com/questions/154121/non-polarised-light?fbclid=IwAR1k-aHCslxMWJUzXO30jHpFxSMQiXBijEzchlU-UB0P3BL8TwU3cK5jRDI>
- [17] Polarizer. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 31.12.2020 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polarizer>
- [18] AZZAM, R. M. A.: Stokes-vector and Mueller-matrix polarimetry [Invited]. *Journal of the Optical Society of America A* [online]. 2016, **33**(7), 1396-1408 [cit. 2021-02-22]. ISSN 1084-7529. Dostupné z: doi:10.1364/JOSAA.33.001396
- [19] HORIBA Jobin Yvon: *Spectroscopic ellipsometry: User Guide*. France, 2008. ISBN P/N 31 087134
- [20] Fresnelovy koeficienty a jevy na rozhraní dvou prostředí I. *Oddělení fyziky biomolekul Fyzikální ústav UK* [online]. Praha [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Fresnelovy_vzorci_I.pdf
- [21] Brewster's angle. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 13. 01. 2021 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Brewster%27s_angle
- [22] KASAP, S. a P. CAPPER, ed.: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. 2nd edition. Cham: Springer, 2017. ISBN 978-3-319-48931-5.
- [23] TER MINASSIAN-SARAG, L.: Thin films including layers: Terminology in relation to their preparation and characterization IUPAC Recommendations 1994. *Thin Solid Films* [online]. 1996, **277**(1-2), 7-78 [cit. 2021-03-01]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6090(95)08148-8
- [24] Nd:YAG Laser Mirrors. *Edmund optics* [online]. Barrington, USA, 2021 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/c/ndyag-laser-mirrors/1205/>
- [25] What is a Dichroic Filter? *Abrisa technologies* [online]. 2010 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://abrisatechnologies.com/2014/10/what-is-a-dichroic-filter/>
- [26] Thin Film Plate Polarizer. *Semrock* [online]. Rochester, New York [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.semrock.com/thin-film-plate-polarizers.aspx>
- [27] WILLEY, R. R.: Thin-film Coatings: Understanding key design principles of antireflection coatings. *Laser Focus World* [online]. 13. 10. 2016 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.laserfocusworld.com/optics/article/16547029/thin-film-coatings-understanding-key-design-principles-of-antireflection-coatings>
- [28] An Introduction to Optical Coatings. *Edmund Optics* [online]. Barrington, USA, 2021 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/lasers/an-introduction-to-optical-coatings/>
- [29] KŘÍŽ, A.: Nové trendy vývoje tenkých vrstev vytvořených PVD a CVD technologií v aplikaci na řezné nástroje. *Oddělení povrchového inženýrství: Fakulta strojní*

- Západočeské univerzity v Plzni* [online]. Plzeň [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/Nove_trendy.pdf
- [30] STREET, R. A.: Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* [online]. 2009, **21**(20), 2007-2022 [cit. 2021-03-03]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200803211
- [31] PARK, J.-W. a kol.: Rectification Mechanism of a P-type Oxide-based Metal–Insulator–Oxide Semiconductor–Metal Thin-Film Diode. *ACS Applied Electronic Materials* [online]. 2020, **2**(12), 3946-3952 [cit. 2021-03-03]. ISSN 2637-6113. Dostupné z: doi:10.1021/acsaelm.0c00789
- [32] DUDNEY, Nancy J.: Thin Film Micro-Batteries. *The Electrochemical Society Interface* [online]. 2008, **17**(3), 44-48 [cit. 2021-03-03]. ISSN 1064-8208. Dostupné z: doi:10.1149/2.F04083IF
- [33] LI, Q. a H. ARDEBILI.: Flexible thin-film battery based on solid-like ionic liquid-polymer electrolyte. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **303**, 17-21 [cit. 2021-03-03]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.099
- [34] DIRKSEN, J. A. a kol.: K. DUVAL a T. A. RING. NiO thin-film formaldehyde gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2001, **80**(2), 106-115 [cit. 2021-03-02]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(01)00898-X
- [35] NAINGGOLAN, I. a kol.: Formaldehyde Detection using Thin Film Sensor based on Chitosan Crosslinked with Glutaraldehyde. *Proceedings of the International Conference of Science, Technology, Engineering, Environmental and Ramification Researches* [online]. SCITEPRESS - Science and Technology Publications, 2018, 1039-1041 [cit. 2021-03-02]. ISBN 978-989-758-449-7. Dostupné z: doi:10.5220/0010096610391041
- [36] KARUNAGARAN, B.: TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization* [online]. 2007, **58**(8-9), 680-684 [cit. 2021-03-02]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2006.11.007
- [37] CHATTERJEE, A. P. a kol.: Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor. *Journal of Materials Science* [online]. 34(17), 4225-4231 [cit. 2021-03-02]. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1004694501646
- [38] BHAT, P. a kol.: Fabrication of ultrasensitive hexagonal disc structured ZnO thin film sensor to trace nitric oxide. *Journal of Asian Ceramic Societies* [online]. 2021, **9**(1), 73-82 [cit. 2021-03-02]. ISSN 2187-0764. Dostupné z: doi:10.1080/21870764.2020.1848036
- [39] KILINC, N.: Palladium and platinum thin films for low-concentration resistive hydrogen sensor: a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2021 [cit. 2021-03-02]. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-021-05279-w
- [40] VAISHNAV, V.S. a kol. Development of ITO thin film sensor for detection of benzene. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **206**, 381-388 [cit. 2021-03-02]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2014.07.037

- [41] ZHANG, S. L. a kol. Controlled exfoliation of molybdenum disulfide for developing thin film humidity sensor. *Current Applied Physics* [online]. 2014, **14**(3), 264-268 [cit. 2021-03-02]. ISSN 15671739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2013.11.031
- [42] ABERLE, A. G. Thin-film solar cells. *Thin Solid Films* [online]. 2009, **517**(17), 4706-4710 [cit. 2021-03-03]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2009.03.056
- [43] LUO, Q.: Applications in photovoltaics. *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications* [online]. Elsevier, 2020,109-140 [cit. 2021-03-09]. ISBN 9780128149300. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814930-0.00008-6
- [44] KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, **93**(4), 394-412 [cit. 2021-03-06]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2008.10.004
- [45] HU, Z. a kol.: Performance of polymer solar cells fabricated by dip coating process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2012, **99**, 221-225 [cit. 2021-03-06]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2011.12.002
- [46] WANG, G. a kol.: Large-Area Organic Solar Cells: Material Requirements, Modular Designs, and Printing Methods. *Advanced Materials* [online]. 2018, **31**(45) [cit. 2021-03-06]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201805089
- [47] ZI, W. a kol.: Flexible perovskite solar cells based on green, continuous roll-to-roll printing technology. *Journal of Energy Chemistry* [online]. 2018, **27**(4), 971-989 [cit. 2021-03-06]. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2018.01.027
- [48] EHRMANN, A. a T. BLACHOWICZ. Recent coating materials for textile-based solar cells. *AIMS Materials Science* [online]. 2019, **6**(2), 234-251 [cit. 2021-03-07]. ISSN 2372-0484. Dostupné z: doi:10.3934/mat.2019.2.234
- [49] DOU, B. a kol.: Roll-to-Roll Printing of Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* [online]. 2018, **3**(10), 2558-2565 [cit. 2021-03-06]. ISSN 2380-8195. Dostupné z: doi:10.1021/acscenergylett.8b01556
- [50] GALAGAN, Yulia. Perovskite Solar Cells: Toward Industrial-Scale Methods. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018, **9**(15), 4326-4335 [cit. 2021-03-06]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcllett.8b01356
- [51] REALE, A. Spray Coating for Polymer Solar Cells: An Up-to-Date Overview. *Energy Technology* [online]. 2015, **3**(4), 385-406 [cit. 2021-03-06]. ISSN 21944288. Dostupné z: doi:10.1002/ente.201402180
- [52] KIM, Y. Y. a kol.: Gravure-Printed Flexible Perovskite Solar Cells: Toward Roll-to-Roll Manufacturing. *Advanced Science* [online]. 2019, **6**(7) [cit. 2021-03-06]. ISSN 2198-3844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.201802094
- [53] Spin Coating: Overview of spin coaters. In: *Keyence* [online]. [cit. 2021-03-07]. Dostupné z: <https://www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/spin.jsp>
- [54] PENG, X. a kol.: Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects. *Advanced Functional Materials* [online]. 2017, **27**(41) [cit. 2021-03-06]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201703704

- [55] KARUNAKARAN, S. K. a kol.: Recent progress in inkjet-printed solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2019, 7(23), 13873-13902 [cit. 2021-03-07]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA03155C
- [56] WANG, W. a kol.: Inkjet printed chalcopyrite $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2011, 95(9), 2616-2620 [cit. 2021-03-07]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2011.05.011
- [57] RAÏSSI, M. a kol.: Digital printing of efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy* [online]. 2020, 199, 92-99 [cit. 2021-03-07]. ISSN 0038092X. Dostupné z: doi:10.1016/j.solener.2020.02.004
- [58] LUO, J. a kol.: Making fully printed perovskite solar cells stable outdoor with inorganic superhydrophobic coating. *Journal of Energy Chemistry* [online]. 2020, 50, 332-338 [cit. 2021-03-07]. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2020.03.082
- [59] Optical Profilometry. *Nanoscience Instruments* [online]. [cit. 2021-03-27]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/>
- [60] OHRING, M. Characterization of Thin Films and Surfaces. *Materials Science of Thin Films* [online]. Elsevier, 2002, 559-640 [cit. 2021-03-27]. ISBN 9780125249751. Dostupné z: doi:10.1016/B978-012524975-1/50013-6
- [61] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [62] KIM, J. Y. a kol. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chemical Reviews* [online]. 2020, 120(15), 7867-7918 [cit. 2021-4-24]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.0c00107
- [63] KLIKORKA, J. a kol. *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989.
- [64] BI, Ch. a kol. Low-Temperature Fabrication of Efficient Wide-Bandgap Organolead Trihalide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2015, 5(6) [cit. 2020-05-07]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201401616
- [65] SADHANALA, A. a kol. Blue-Green Color Tunable Solution Processable Organolead Chloride–Bromide Mixed Halide Perovskites for Optoelectronic Applications. *Nano Letters* [online]. 2015, 15(9), 6095-6101 [cit. 2020-05-07]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.5b02369
- [66] TAN, Z. K. a kol. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nature Nanotechnology* [online]. 2014, 9(9), 687-692 [cit. 2020-05-07]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2014.149
- [67] ZHENG, X. a kol. Room temperature fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ by anti-solvent assisted crystallization approach for perovskite solar cells with fast response and small J–V hysteresis. *Nano Energy* [online]. 2015, 17, 269-278 [cit. 2020-05-07]. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2015.08.023
- [68] PARK, J.-S. a kol. Electronic Structure and Optical Properties of $\alpha\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2015, 6(21), 4304-4308 [cit. 2020-05-07]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01699

- [69] BRITTMAN, S. a E. C. GARNETT. Measuring n and k at the Microscale in Single Crystals of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2016, **120**(1), 616-620 [cit. 2020-05-07]. ISSN 1932-7447.
Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.5b11075
- [70] ALIAS, M. S. a kol. Optical constants of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite thin films measured by spectroscopic ellipsometry. *Optics Express* [online]. 2016, **24**(15) [cit. 2020-05-07]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.24.016586
- [71] WANG, W. a kol. Visible blind ultraviolet photodetector based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ thin film. *Optics Express* [online]. 2016, **24**(8) [cit. 2021-03-28]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.24.008411
- [72] CUI, L. a kol. Ultraviolet Photodetectors Based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ Perovskite Quantum Dots-Doped Poly(triarylamine). *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* [online]. 2020, 14(4) [cit. 2021-03-28]. ISSN 1862-6254. Dostupné z: doi:10.1002/pssr.201900653
- [73] XU, F. Synergetic Effect of Chloride Doping and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskite-Based Solar Cells: Photon Recycling of Excitonic Luminescence. *ChemSusChem* [online]. IEEE, 2017, 2019, **10**(11), 2365-2369 [cit. 2020-05-07]. ISBN 978-1-7281-2779-8. ISSN 18645631.
Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201700487
- [74] YAMADA, T. Near-Band-Edge Optical Responses of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ Single Crystals: Photon Recycling of Excitonic Luminescence. *Physical Review Letters* [online]. 2018, **120**(5) [cit. 2021-03-28]. ISSN 0031-9007.
Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.120.057404
- [75] LEGUY, A. M. A. a kol. Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites. *Nanoscale* [online]. 2016, **8**(12), 6317-6327 [cit. 2020-05-08]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C5NR05435D
- [76] ZHANG, Z. a kol. Bandgap Narrowing in Bi-Doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ Perovskite Single Crystals and Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2017, **121**(32), 17436-17441 [cit. 2021-03-28]. ISSN 1932-7447.
Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.7b06248
- [77] XIAO, L. a kol. Preparation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ film with a large grain size using PbI_2 as Pb source and its application in photodetector. *Materials Letters* [online]. 2018, **220**, 108-111 [cit. 2020-05-07]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2018.03.002
- [78] HASSAN, H. M. A. a kol. Graphene doped with silver nanoparticle as p-type dopants in efficient perovskite solar cells. *Frontiers in Scientific Research and Technology* [online]. 2020, [cit. 2021-03-28]. ISSN 2682-2970.
Dostupné z: doi:10.21608/fsrt.2020.25159.1010
- [79] SUBRAMANIAN, A. a kol. High-Performance Photodetector Based on a Graphene Quantum Dot/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Hybrid. *ACS Applied Electronic Materials* [online]. 2019, **2**(1), 230-237 [cit. 2021-03-28]. ISSN 2637-6113. Dostupné z: doi:10.1021/acsaelm.9b00705
- [80] LÖPER, P. a kol. Complex Refractive Index Spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry. *The Journal of*

- Physical Chemistry Letters* [online]. 2014, **6**(1), 66-71 [cit. 2021-03-28]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz502471h
- [81] YANG, A. a kol. Investigation of Optical and Dielectric Constants of Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Thin Films [online]. 2016, **07**(05) [cit. 2021-03-28]. ISSN 21577439. Dostupné z: doi:10.4172/2157-7439.1000407
- [82] HASAN, M. a kol. Thickness measurement of multilayer film stack in perovskite solar cell using spectroscopic ellipsometry. *AIP Advances* [online]. 2019, **9**(12) [cit. 2021-03-28]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.5125686
- [83] BAILEY, CH. G. a kol. High-Energy Optical Transitions and Optical Constants of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Measured by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2019, **123**(47), 28795-28801 [cit. 2020-05-09]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.9b08903
- [84] WANG, X. a kol. In Situ Monitoring of Thermal Degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films by Spectroscopic Ellipsometry. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2018, **123**(2), 1362-1369 [cit. 2020-05-09]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.8b12275
- [85] AL-ASBAHI, B. A. a kol. Effect of deposition method on the structural and optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films. *Optical Materials* [online]. 2020, **103** [cit. 2020-05-08]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2020.109836
- [86] MANZOOR, S. a kol. Optical modeling of wide-bandgap perovskite and perovskite/silicon tandem solar cells using complex refractive indices for arbitrary-bandgap perovskite absorbers. *Optics Express* [online]. 2018, **26**(21) [cit. 2020-05-08]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.26.027441
- [87] ZIANG, X. a kol. Refractive index and extinction coefficient of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ studied by spectroscopic ellipsometry. *Optical Materials Express* [online]. 2015, **5**(1) [cit. 2020-05-09]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.5.000029
- [88] GUERRA, J. A. a kol. Determination of the complex refractive index and optical bandgap of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics* [online]. 2017, **121**(17) [cit. 2020-05-08]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4982894
- [89] SHIRAYAMA, M. a kol. Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Physical Review Applied* [online]. 2016, **5**(1) [cit. 2020-05-09]. ISSN 2331-7019. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevApplied.5.014012
- [90] GHIMIRE, K. a kol. Optical properties and degradation monitoring of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* [online]. IEEE, 2016, 0089-0094 [cit. 2020-05-08]. ISBN 978-1-5090-2724-8. Dostupné z: doi:10.1109/PVSC.2016.7749555
- [91] BALL, J. M. a kol. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells [online]. 2013, **6**(6) [cit. 2020-05-10]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c3ee40810h
- [92] FEDELI, P. a kol. Influence of the Synthetic Procedures on the Structural and Optical Properties of Mixed-Halide (Br, I) Perovskite Films. *The Journal of Physical Chemistry*

- C [online]. 2015, **119**(37), 21304-21313 [cit. 2020-05-10]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.5b03923
- [93] SUZUKI, A. a kol. Fabrication and Characterization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x-y}\text{Br}_x\text{Cl}_y$ Perovskite Solar Cells. *Energies* [online]. 2016, **9**(5) [cit. 2020-05-10]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en9050376
- [94] ZHOU, H. a kol. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* [online]. 2014, **345**(6196), 542-546 [cit. 2020-05-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1254050
- [95] ZHANG, K. Improve the crystallinity and morphology of perovskite films by suppressing the formation of intermediate phase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$. *Organic Electronics* [online]. 2019, **68**, 96-102 [cit. 2020-05-10]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2019.01.044
- [96] LI, Y. a kol. High-Performance Planar Solar Cells Based On $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskites with Determined Chlorine Mole Fraction. *Advanced Functional Materials* [online]. 2015, **25**(30), 4867-4873 [cit. 2021-03-30]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201501289
- [97] TOMBE, S. a kol. Optical and electronic properties of mixed halide (X = I, Cl, Br) methylammonium lead perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2017, **5**(7), 1714-1723 [cit. 2020-05-10]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC04830G
- [98] BELARBI, E. a kol. Transformation of PbI_2 , PbBr_2 and PbCl_2 salts into MAPbBr_3 perovskite by halide exchange as an effective method for recombination reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2017, **19**(17), 10913-10921 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C7CP01192J
- [99] JELLISON, G. E. a F. A. MODINE. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters* [online]. 1996, **69**(3), 371-373 [cit. 2021-4-30]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.118064
- [100] MEHDI, H. a kol. MAPbBr_3 perovskite solar cells via a two-step deposition process. *RSC Advances* [online]. 2019, **9**(23), 12906-12912 [cit. 2021-5-13]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C9RA02036E
- [101] HAVEL, P. Význam indexu lomu skel a dalších materiálů. *Glass revue* [online]. Hradec Králove, 2002 [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=709&cid=6.html>

ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

<i>A</i>	absorbancia
<i>I</i> ₀	aktuálna hodnota slnečnej konštanty [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]
cm	centimeter, 10^{-2} metra
DMF	dimetylformamid
DMSO	dimetylsulfoxid
LCD	displej z tekutých kryštálov
eV	elektrónvolt
<i>k</i>	extinkčný koeficient
DSSC	farbivom senzibilizované solárne články
FTO	fluórom dopovaný oxid cínatý
FA ⁺	formaminidiový kation
PVD	fyzikálna depozícia tenkých vrstiev z pár
GBL	γ -butyrlaktón
CVD	chemická depozícia tenkých vrstiev z pár
ϵ_i	imaginárna zložka dielektrickej konštanty
<i>n</i>	index lomu
J	joule
kHz	kilohertz, 10^3 hertzov
ktoe	kilotona ropného ekvivalentu
CIS	medeno-indium-selénové solárne články
CIGSSe	medeno-indium-gálium-síra-selénové solárne články
MOCVD	metaloorganická depozícia tenkých vrstiev
m	meter
MA ⁺	metylamóniový kation
PCBM	metylester [6,6]fenyl- C_{61} -maslovej kyseliny
μm	mikrometer, 10^{-6} metra
ppm	milióntina (z anglického parts per milion)

min	minúta
M	mol
nm	nanometer, 10^{-9} metra
LPCVD	nízkotlaká chemická depozícia tenkých vrstiev
Oh	Ohnesorgovo číslo
OLED	organická svetlo emitujúca dióda
OSC	organické solárne články
f_i	parameter modelu New Amorphous spojený s amplitúdou píku
ω_i	parameter modelu New Amorphous spojený s polohou píku
Γ_i	parameter modelu New Amorphous spojený so šírkou píku
A_i	parameter modelu Tauc-Lorentz spojený s amplitúdou píku
E_i	parameter modelu Tauc-Lorentz spojený s polohou píku
C_i	parameter modelu Tauc-Lorentz spojený so šírkou píku
PVSC	perovskitové solárne články
PECVD	plazmochemická depozícia tenkých vrstiev
PEDOT	poly(2,3-dihydrotieno[3,4-b][1,4]dioxán-5,7-diyl)
P3HT	poly(3-hexyltiofén)
PSS	polystyrén-sulfónová kyselina
VOC	prchavé organické látky
ϵ_r	reálna zložka dielektrickej konštanty
Re	Reynoldsovo číslo
s	sekunda
I_{sc}	slniečna konštanta [$W \cdot m^{-2}$]
SE	spektroskopická elipsometria
LED	svetlo emitujúca dióda
DOD	system tlače „kvapka na požiadanie“
E_g	šírka zakázaného pásu [eV]
ω_g	šírka zakázaného pásu v modeli New Amorphous [eV]

UV	ultrafialové (žiarenie)
VIS	viditeľné (žiarenie)
HTL	vrstva transportujúca diery
ETL	vrstva transportujúca elektróny
W	watt
We	Weberovo číslo
Xe	xenón
ITO	zmesný oxid cínu a india