



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

VYUŽITÍ PEROVSKITOVÝCH NANOČÁSTIC V OPTOELEKTRONICE

OPTOELECTRONIC APPLICATION OF PEROVSKITE NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Filip Ambro

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1883/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Filip Ambro**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Využití perovskitových nanočástic v optoelektronice

Zadání bakalářské práce:

- Pojednejte o metodách syntézy roztoků perovskitových nanočástic. Pojednejte o přípravě vícevrstvých struktur s těmito nanočásticemi. Pojednejte o metodách charakterizace vlastností těchto vrstev.
- Připravte roztoky vybraných olovnatých a bezolvnatých nanočástic perovskitů a pro různé podmínky (koncentrace, teplota) připravte velkoplošné tenké vrstvy
- Charakterizujte jejich optické, elektrické a dielektrické vlastnosti
- Interpretujte naměřené výsledky a to především z pohledu na aplikace v optoelektronice a elektrooptice.
- Výsledky zpracujte do bakalářské práce práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 3.6.2024:

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

Filip Ambro
student

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá využitím perovskitových nanočástic v optoelektronice. Práce je komponována ze tří hlavních částí. První část se věnuje teoretickým vlastnostem perovskitových materiálů s důrazem na jejich strukturu a vlastnosti ovlivňující jejich elektrické a optické chování. V druhé části je popsán postup při přípravě roztoků těchto nanočástic, jejich následná charakterizace, příprava tenkých vrstev a následná charakterizace optických, elektrických a dielektrických vlastností těchto vrstev. Poslední část je věnována prezentaci výsledků práce a diskusi.

ABSTRAKT

This bachelor thesis deals with the utilization of perovskite nanoparticles in optoelectronics. The thesis is composed of three main parts. The first part focuses on the theoretical properties of perovskite materials, with an emphasis on their structure and properties influencing their electrical and optical behavior. The second part describes the procedure for preparing solutions of these nanoparticles, their subsequent characterization, the preparation of thin layers, and the subsequent characterization of the optical, electrical, and dielectric properties of these layers. The final part is dedicated to presenting the results of the work and discussion.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskitové nanočástice, olovnaté perovskitové nanočástice, bezolovnaté perovskitové nanočástice, LARP, tenké vrstvy.

KEYWORDS

Perovskite nanoparticles, lead perovskite nanoparticles, lead-free perovskite nanoparticles, LARP, thin films.

AMBRO, Filip. *Využití perovskitových nanočástic v optoelektronice*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156363>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Jan Pospíšil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych především poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Janu Pospíšilovi Ph.D. a panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi CSc. za jejich vedení, rady, přístup a trpělivost při zpracovávání mé bakalářské práce. V neposlední řadě jsem vděčný za velikou podporu ze strany rodiny, přítelkyně a mých přátel.

Obsah

Obsah.....	5
1 Úvod.....	7
2 Teoretická část.....	8
2.1. Struktura perovskitových nanočástic.....	8
2.1.1 Prvky základní struktury ABX_3	9
2.1.2 Dimenzionalita	10
2.2. Optické a elektrické vlastnosti perovskitů.....	11
2.2.1 Optické vlastnosti	11
2.2.2 Elektrické vlastnosti	13
2.3 Způsoby přípravy olovnatých a bezolvnatých nanočástic perovskitů.....	14
2.3.1 Precipitace pomocí rozpouštědla	14
2.3.2 LARP metoda	15
2.3.3 Metoda hot-injection.....	16
2.4 Metody nanášení tenkých vrstev	17
2.4.1 Metoda spin-coating	17
2.4.2 Vakuové napařování	17
2.4.3 Inkoustový tisk	18
2.5 Aplikace perovskitových nanočástic	19
2.5.1 Světlo emitující diody.....	19
2.5.2 Fotodetektory.....	20
3 Experimentální část	21
3.1 Příprava roztoků vzorků	21
3.2 Použité přístroje.....	23
3.3 Charakterizace roztoků vzorků.....	23
3.3.1 Dynamický rozptyl světla.....	23
3.3.2 UV-Vis spektrofotometrie	24
3.4. Příprava tenkých vrstev	25
3.5. Charakterizace tenkých vrstev.....	26
4 Výsledky a diskuze.....	26
4.1. Základní charakteristika roztoků perovskitových nanočástic	26
4.1.1 Dynamický rozptyl světla.....	26
4.1.2 UV-Vis spektrofotometrie	28
4.2. Charakteristika tenkých vrstev perovskitových nanočástic.....	29
4.2.1 Pulzní charakter systému	29
4.2.2 Volt-ampérové charakteristiky	32

5 Závěr.....	36
Seznam použitých zdrojů	37

1 Úvod

Perovskitové nanočástice se v posledních letech staly velmi zajímavým výzkumným tématem díky jejich unikátním fyzikálním vlastnostem a schopností být využity v různých aplikacích pro optoelektronická zařízení. Tato třída materiálů je pojmenována po minerálu perovskitu, který byl poprvé popsán v roce 1839 a který má právě tuto charakteristickou krystalovou strukturu. Jedná se o krystalickou strukturu s ABX_3 složením, kde A je monovazebný kation, B je centrální atom a X je halogenidový anion. Perovskity jsou pro oblast v optoelektronice zajímavým přínosem právě pro jejich schopnost měnit své elektrické a optické vlastnosti v závislosti na složení a struktuře. Díky tomu lze nalézt perovskitové materiály s různými vlastnostmi, jako jsou vysoká elektrická vodivost, dobrá optická absorpce nebo vysoká účinnost přeměny světelné energie na energii elektrickou. Jednou z nejzajímavějších vlastností perovskitů je jejich schopnost sloužit jako aktivní materiál ve fotovoltaických solárních článcích. Perovskitové solární články dosahují vysokých účinností a mají potenciál stát se cenově dostupnější alternativou k tradičním křemíkovým solárním článkům. Tato schopnost se odvíjí především od vhodného výběru perovskitového materiálu, jeho struktury a postupů při výrobě. Perovskity poskytují využití i v dalších oblastech, těmi jsou například LED diody, kde jejich optické vlastnosti umožňují efektivní emisi světla v širokém spektru barev. Tato oblast využití perovskitů se rychle rozvíjí a otevírá cestu k novým technologiím v oblasti osvětlení a světlo emitujících článků.

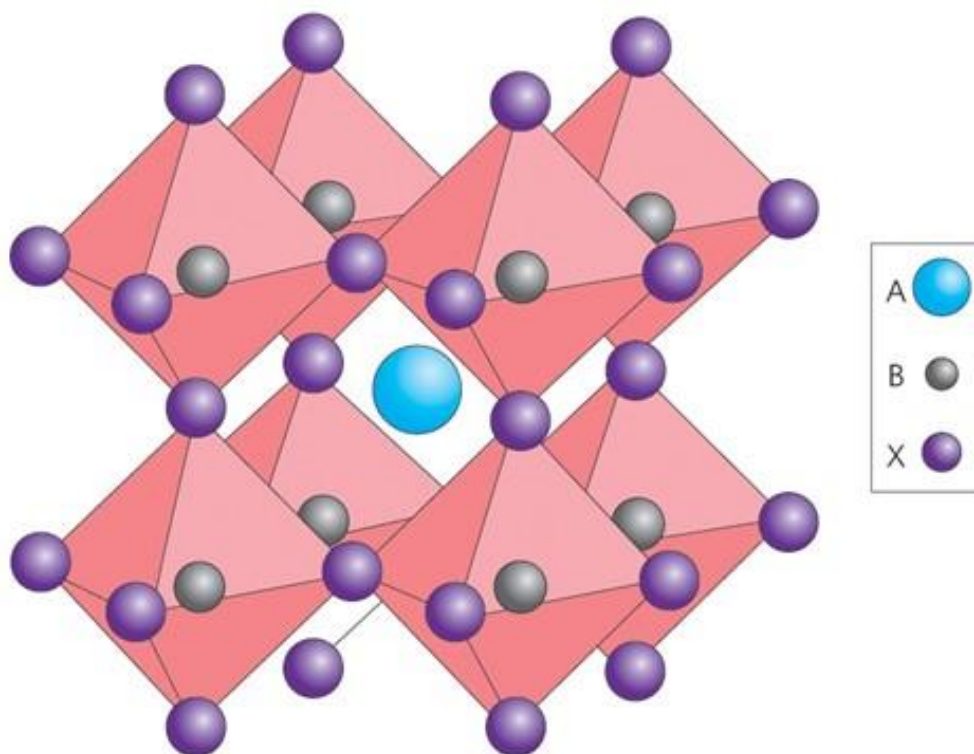
V rámci teoretické části této bakalářské se práce zaměřuje na popis struktury perovskitových nanočástic a jejich optické a elektrické vlastnosti. Dále metodou přípravy a jejich aplikacemi v optoelektronice. V experimentální části práce je popsána příprava roztoků perovskitových nanočástic a jejich následná charakterizace. Následně je popsána příprava tenkých vrstev z připravených roztoků s perovskitovými nanočásticemi a jejich charakterizace.

2 Teoretická část

2.1. Struktura perovskitových nanočástic

Perovskity jsou intenzivně studovanou skupinou materiálů s unikátní krystalickou strukturou. První zmínky se datují od roku 1839 [1], kdy byl název odvozen od minerálu CaTiO_3 , který byl pojmenována podle ruského mineraloga Levova von Perovskiho. Perovskitová struktura byla podrobněji analyzována a popsána v následujících letech. V dnešní době se jako perovskity považuje velká skupina materiálů, která se vyznačuje stejným typem krystalické struktury jako CaTiO_3 .

Perovskitová struktura má obecný vzorec ABX_3 . Perovskity tvoří kubickou nebo tetragonální strukturu, kde B je centrální atom, obklopený oktaedricky uspořádanými monovazebnými kationty A [2]. Kationty A může být kation cesný (Cs^+), formamidinium (FA), methylamonium (MA), nebo i jiné molekuly. Centrální atom B lze obsadit kationem olovnatým (Pb^{2+}), tato skupina perovskitů se označuje jako olovnaté [3]. Vzhledem k toxicitě olova se v současné době vynakládá snaha nahradit tento kation méně toxickými variantami, mezi které patří například ionty (Sn, Ge, Bi...). Písmenem X se označuje halogenidový anion, kterým většinou bývá chloridový (Cl^-), bromidový (Br^-) nebo jodidový (I^-).



Obrázek č. 1: Základní kubická krystalová struktura ABX_3 . Upraveno z [3].

2.1.1 Prvky základní struktury ABX₃

Monovazebný kationt (A)

Na pozici A v perovskitové struktuře se mohou vyskytovat alkalické kovy, včetně rubidia a cesia nebo organické sloučeniny, jako je formamidinium (FA), či methylamoniu (MA). Prvky cesium a rubidium představují pro výzkum v perovskitových materiálech velkou škálu pro vylepšení optických a elektrických vlastností. Díky jejich vysoké reaktivitě se v přírodě vyskytují pouze ve formě Cs⁺ ve sloučeninách. Organické halogenidy formamidinium (FA) a methylammonium (MA) mohou být integrovány do perovskitové struktury též na pozici A. Tyto organické kationty ovlivňují optické a elektronické vlastnosti materiálu [4]. Díky tomu se stávají klíčovými součástmi syntézy perovskitových nanočástic, jelikož jejich integrace do struktury perovskitu umožňuje vytváření materiálu s přizpůsobenými vlastnostmi. Formamidinium je bílá organická sloučenina s obecným vzorcem CH₅XN₂, písmeno X zde vyjadřuje halogenid, přesněji brom, chlor či jod. Formamidinium jodid se řadí mezi nejčastěji používané prekurzory pro syntézu perovskitových optoelektronických systémů. Methylammonium je další z velmi používaných organických halogenidů, jedná se o bílou organickou sloučeninu s obecným vzorcem CH₃NH₃X, stejně jako u formamidinia, tak i zde písmeno X označuje halogenid jako brom, chlor či jod [5]. I v tomto případě se jakožto nejčastější prekurzor pro syntézu optoelektronických systémů využívá methylammonium jodid.

Centrální atom (B)

V úvodní části této kapitoly již padla zmínka o použití prvků pro centrální atom, tím nejvíce rozšířeným je iont olova, který ovšem kvůli své toxicitě bývá nahrazován o méně toxické alternativy. Mezi tyto alternativy patří například (Ge, Sn, Bi, Sb, Cu...). Každý z těchto prvků přináší do perovskitových struktur své specifické vlastnosti, které mohou být klíčové pro konkrétní aplikace v optoelektronice [6]. Jejich výzkum a vývoj poskytují nové možnosti pro design a optimalizaci perovskitových materiálů s cílem dosáhnout lepších výsledků v oblasti optoelektroniky a fotovoltaiky.

Halogenidové anionty (X)

Na okrajových pozicích perovskitové krystalové struktury se mohou vyskytovat anionty chloru, bromu či jodu. Jedná se o anionty patřící do skupiny halogenů. Halogeny disponují elektronovou konfigurací sedmi valenčních elektronů a snahou o doplnění elektronového oktetu, tento fakt zapříčiňuje jejich vysokou elektronegativitu, tím pádem mají tendenci lehce tvořit anionty. Jak popisují ve své práci Soghra Mirershadi a kolektiv [7] **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** díky substituci halogenů na pozici X lze přizpůsobit šířku zakázaného pásu podle potřeby.

2.1.2 Dimenzionalita

Dimenzionalita je klíčovým faktorem v oblasti materiálové struktury, neboť ovlivňuje počet dimenzí, které materiál zabírá ve své struktuře. V kontextu perovskitových materiálů zahrnuje dimenzionalita rozmanité kategorie, jako jsou nulové (0D), jednodimenzionální (1D), dvoudimenzionální (2D) a třídídimenzionální (3D). Díky této kategorizaci můžeme lépe porozumět struktuře, vlastnostem a aplikacím perovskitových materiálů v optoelektronice a dalších oblastech vědy a technologie.

0D perovskity

Jsou perovskity s nízkou morfologickou dimenzionalitou, do této skupiny spadají také kvantové tečky. Díky velkému poměru povrchu ku objemu vynikají vylepšenými vlastnostmi ve srovnání s jejich masivnějšími protějšky. Mezi tyto vlastnosti můžeme řadit například větší optickou absorpci, vyšší kvantový výtěžek a také zvýšená stabilita [8]. Přípravují se jednoduchou syntézou, což otevírá širokou škálu potenciálních využití v pokročilých optoelektronických zařízeních [9].

1D perovskity

Struktura těchto perovskitů se vyznačuje dominantním rozměrem v podobě sloupců nebo vláken, což ovlivňuje jejich fyzikální a chemické vlastnosti, nabízející tak specifické elektronické a optické charakteristiky [8]. Mezi tyto perovskity se řadí nanodráty a nanorody. Ve srovnání s 3D perovskity jsou méně prostorově rozvinuté, tento fakt se projevuje v excitonových interakcích a rychlosti rekombinace [10]. V porovnání s 2D a 3D perovskity mají 1D perovskity specifické výhody zejména v oblasti solárních článků a optoelektroniky.

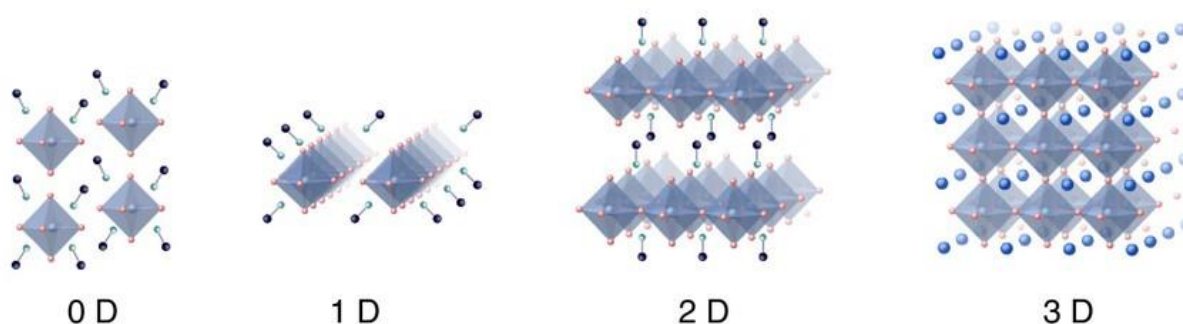
2D perovskity

Struktura se vyznačuje vrstevnatým uspořádáním, kde anorganické a organické vrstvy střídavě interagují. Jsou syntetizovány redukcí tloušťky 3D perovskitů, což vede k vytvoření nanovrstev, nanopelet či nanodisků, nebo přidáním objemných organických kationtů do reakční směsi. Díky hydrofobním organickým složkám jsou přirozeně odolnější vůči vlhkosti a jejich struktura zabraňuje ve tvorbě hydrátů. Navíc lze organické složky upravit tak, aby byly tyto materiály flexibilní, tyto vlastnosti potenciálně zaručují rozsáhlou produkci pro optoelektronická zařízení, nicméně účinnost je zde nižší oproti jejich 3D protějškům [8]. Dvoudimenzionální perovskitové nanopeletky disponují vyšší excitonovou vazebnou energií, což vede k unikátním vlastnostem užitečných ve specifických oblastech, jako například LED diod s vysokým kvantovým výtěžkem [11]. U kvazi-2D perovskitů, kde bylo použito více organických molekul, což vedlo ke zvýšené stabilitě a účinnosti, které se velmi přibližují k 3D perovskitům se předpokládá velké uplatnění.

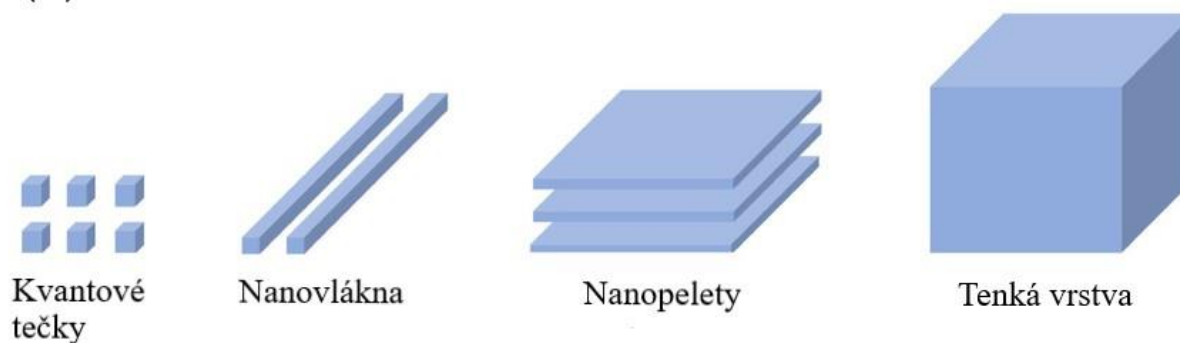
3D perovskity

Jedná se o perovskity s kubickou krystalovou mřížkou, která zapříčiňuje vysokou mobilitu nosičů náboje a široké spektrum absorpce světla. Opticky jsou velmi zajímavé díky schopnosti absorbovat široké spektrum světla včetně viditelného a blízkého infračerveného záření, což je klíčové pro solární aplikace. Značnými nevýhodami bývá jejich nižší stabilita při expozici světla a tepla, náchylnost k degradaci vlivem vlhkosti kvůli jejich hydrofilní povaze, a nižší efektivita ve srovnání s ostatními perovskity, což je značné omezení jejich využitelnosti v praxi [8], [12], [13].

(A)



(B)



Obrázek č. 2: (A) Schématická ilustrace krystalové struktury halogenidových perovskitů.
(B) Morfologie halogenidových perovskitů v nanoměřítku Upraveno z [14].

2.2. Optické a elektrické vlastnosti perovskitů

2.2.1 Optické vlastnosti

Optická šířka zakázaného pásma (bandgap):

Optická šířka zakázaného pásma je zásadní vlastností polovodičových materiálů, která určuje energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásmem. Ve své práci diskutují toto téma Valerio Adinolfi a kolektiv [15]. U olovnatých perovskitů je tento rozdíl obvykle přímý, což znamená, že elektrony mohou přecházet přímo mezi těmito pásmy bez potřeby další energie,

jako je fononový impuls. Tato přímá šířka zakázaného pásma umožňuje efektivní absorpci a emisi světla, což je klíčové pro výkon optoelektronických zařízení, jako jsou solární články, LED diody a lasery. Olovnaté perovskity, které se často skládají z kombinace halogenidů (jako jsou Γ , Br^- , Cl^-) a kationtů (např. MA^+ nebo FA^+), umožňují přesné ladění optické šířky zakázaného pásma. To umožňuje přizpůsobit vlastnosti materiálu specifickým aplikacím, například solárním článkům, které potřebují absorbovat světlo v určitých částech spektra slunečního záření. Pro bezolovnaté perovskity je v práci [16] uvedeno, že optická šířka zakázaného pásma je regulována elektronickými příspěvky jak z anorganického bloku. Pro bezolovnaté perovskity je optická šířka zakázaného pásma nižší, což vede k lepší absorpci světla a pro určité aplikace to znamená vyšší efektivitu.

Absorpční hrana:

Absorpční hrana určuje energii, při které materiál začíná intenzivně absorbovat světlo a je stanovena z lineární oblasti, která následuje po počátečním nárůstu absorpce. Kvalitu materiálu lze hodnotit podle strmosti této hrany; ostrý nástup bez přítomnosti "ocasů" indikuje vysokou čistotu a nízkou hustotu defektů, zatímco přítomnost "ocasů" pod absorpční hranou naznačuje nedokonalosti a defekty v daném materiálu, které vedou k sub-bandgap absorpci, v takové situaci dochází k absorpci i při nižších energiích, než je hlavní absorpční hrana [15]. Absorpční spektrum materiálu lze snadno získat použitím komerčního spektrometru. Pro přesné měření absorpčního spektra pevných vzorků se využívá integrační koule, která zachycuje jak přenesené, tak odražené světlo, aby se určilo množství absorbovaného světla. Jak již bylo zmíněno výše díky nižší optické šířce zakázaného pásma mají bezolovnaté perovskity lepší absorpci světla.

Fotoluminiscenční spektrum:

Toto spektrum je klíčové pro poskytnutí informací o optické šířce zakázaného pásma a kvalitě materiálu. Tento jev nastává, když materiál absorbuje světlo a následně emituje světlo s nižší energií. Rozdíl mezi absorpční hranou a vrcholem fotoluminescence, známý jako Stokesův a anti-Stokesův posun, může naznačovat strukturální neuspořádanost materiálu. Stokesův posun je běžnější a vyskytuje se, když je vrchol fotoluminescence na nižší energii než absorpční hrana, což naznačuje relaxaci energie v důsledku interakce s mřížkovými vibracemi nebo defekty v materiálu. Naopak, anti-Stokesův posun, kdy je vrchol fotoluminescence na vyšší energii než absorpční hrana, může být pozorován v některých specifických situacích, jako je například při vyšší excitační energii nebo specifických defektech. Šířka fotoluminiscenčního spektra, slouží jako indikátor hustoty pastí a morfologické neuspořádanosti materiálu. Široké fotoluminiscenční spektrum nebo přítomnost "ocasů" naznačuje přítomnost opticky aktivních stavů uvnitř zakázaného pásma, což je běžně pozorováno u neuspořádaných materiálů, jako jsou polykrystalické a amorfni formy [15]. Analýza fotoluminiscenčního spektra slouží pro posouzení kvality materiálu. Kvalitní materiál by měl mít užší fotoluminiscenční spektrum se strmou absorpční hranou, což svědčí o nižší hustotě defektů a vyšší morfologické uspořádanosti. Naopak, širší fotoluminiscenční spektrum může indikovat problémy s strukturou a nehomogenitou perovskitového materiálu. Dle poznatků ze článku [16] je laditelnost fotoluminiscenčního spektra jak pro olovnaté, tak bezolovnaté závislá na použití určitého halogenidové iontu na pozici C ve struktuře. U olovnatých se spektrum pohybuje

v oblasti UV, viditelné a infračervené, zatímco u bezolovnatých je možnost ladění v širší vlnové délce.

2.2.2. Elektrické vlastnosti

Difuzní délka

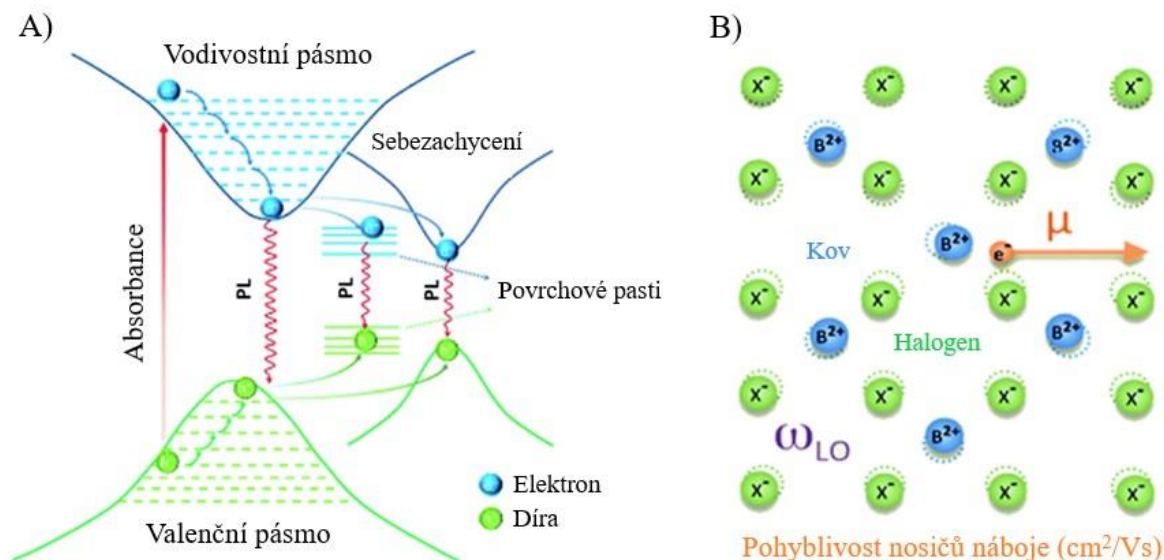
Difuzní délka nosičů náboje, označená jako L_e pro elektrony a L_h pro díry, je zásadním faktorem ovlivňujícím účinnost optoelektronických zařízení, jako jsou solární články a diody. Tato délka popisuje, jak daleko se mohou nosiče náboje pohybovat před svou rekombinací. U olovnatých perovskitů, jako je $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, se díky pokrokům ve výrobních technologiích dosáhlo výrazného prodloužení difuzní délky z méně než 1 μm na více než 10 μm [15]. Toto zlepšení je těsně spojeno s vyšší krystalinitou a větší velikostí zrn ve filmech, což snižuje počet defektů a pastí v materiálu. U bezolovnatých perovskitů dochází k náhradě olova jinými kovy jako například cín nebo germanium. Cínové perovskity vykazují difuzní délky v řádech stovek nanometrů, což je výrazný rozdíl oproti jejich olovnatým protějškům [16]. Hlavním důvodem kratší difuzní délky je vyšší míra defektů a pastí v těchto materiálech.

Pohyblivost nosičů náboje

Pohyblivost nosičů náboje (μ), včetně elektronů (μ_e) a děr (μ_h), je zásadním ukazatelem schopnosti těchto nosičů se pohybovat v materiálu pod vlivem elektrického pole. Tato vlastnost je klíčová pro zařízení, jako jsou tranzistory a fotodetektory, kde je nezbytná rychlá odezva. Pohyblivost se určuje různými technikami, mezi něž patří Hallův efekt, metoda omezeného prostoru proudu (SCLC; Space Charge Limited Current) a technika doby letu (ToF; Time of Flight). Olovnaté perovskity, například MAPbI_3 , vykazují relativně vysokou pohyblivost nosičů náboje. Pohyblivost elektronů a děr v těchto materiálech často přesahuje 10 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a v některých případech může dosáhnout až 100 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [15]. Bezolovnaté perovskity, kde je olovo nahrazeno jinými kovy jako například cín nebo germanium, mají obecně nižší pohyblivost nosičů náboje. Cínové perovskity například vykazují pohyblivost nosičů náboje v řádu jednotek až desítek $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, což je méně než u jejich olovnatých protějšků [16]. Nižší pohyblivost náboje se promítne na výskytu defektů a pastí v těchto materiálech, což brání efektivnímu pohybu náboje.

Životnost nosičů náboje

Doba života nosičů náboje (τ) je čas, po který jsou nosiče náboje schopny zůstat mobilní před jejich rekombinací. Tento parametr je klíčový pro hodnocení kvality materiálu, protože přítomnost pastí a defektů může výrazně ovlivnit dobu života nosičů. Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, olovnaté perovskity disponují lepšími parametry než perovskity bezolovnaté, a i v tomto případě tomu není jinak. U olovnatého perovskitu MAPbI_3 byla naměřena doba života nosičů náboje delší než 1 μs , což naznačuje minimální počet defektů [15]. Bezolovnaté protějšky vykazují obecně kratší dobu života nosičů náboje, což je důsledkem vyšší hustoty defektů a pastí [16].



Obrázek č. 3: A) Ilustrace dynamiky nosičů náboje při fotoluminiscenci v perovskitech na bázi bismutu. B) Ilustrace pohyblivosti nosičů náboje. [17]

2.3 Způsoby přípravy olovnatých a bezolvnatých nanočástic perovskitů

Rozvoj optoelektrických zařízení založených na perovskitech vedl k rostoucímu zájmu o syntézu vysoce luminiscenčních nanočástic perovskitů. Tyto nanočástice nabízejí širokou variabilitu parametrů, jako jsou velikost, dimenzionalita a chemické složení, které umožňují ladění jejich optických a elektronických vlastností. Pomocí manipulace s morfologií, optických a elektrických vlastností nanočástic lze lehce docílit přesného nastavení experimentálních podmínek pro jejich přípravu, mezi které se řadí koncentrace, chemické složení prekursoru, teplota a čas reakce [6].

Pro přípravu koloidního systému perovskitových nanočástic existují různé druhy syntéz, mezi které se řadí například precipitace pomocí rozpouštědla, ligandem asistovaná reprecipitace, syntéza s využitím šablony, emulzní metoda a metoda hot injection. V této práci byla přednostně použita pouze metoda LARP [6].

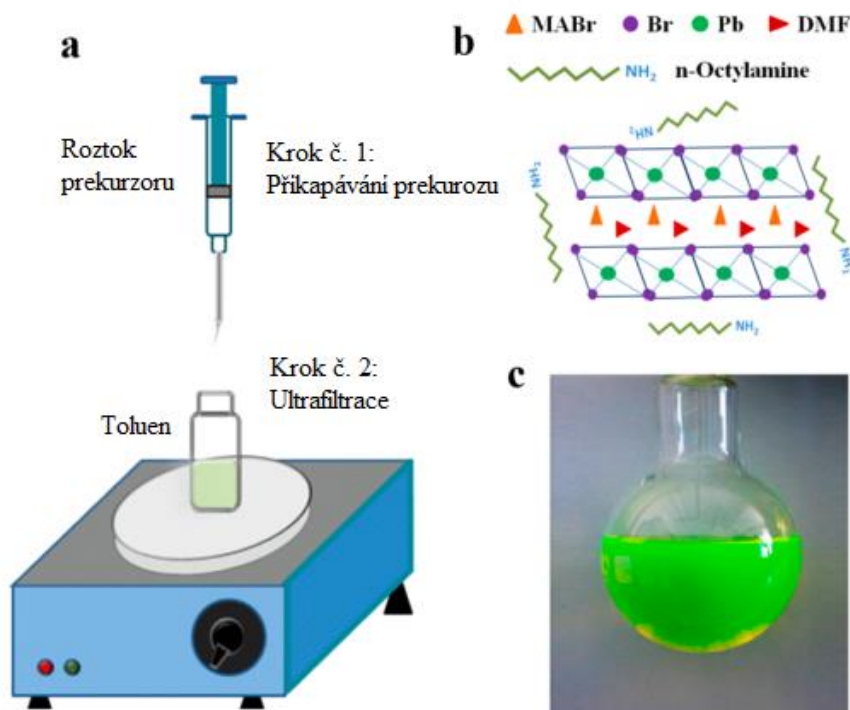
2.3.1 Precipitace pomocí rozpouštědla

Významným krokem v oblasti syntézy perovskitových nanočástic byla metoda reprecipitace rozpouštědlem, první snaha byla zrealizována v článku [18] konkrétně pro MAPbBr₃. Příprava spočívala ve smíchání perovskitových prekursorů, kterými byly bromid olovnatý (PbBr₂) a methylbromid (MABr) spolu s kyselinou olejovou (OAc) a octylaminem. Tato směs byla přidána do nekoordinačního rozpouštědla, konkrétně oktadecylenu (ODE). Pro zahájení precipitace se směs rozpuštěných prekursorů v oktadecylenu přidávala do acetonu při 80 °C. Syntéza perovskitových nanočástic je závislá na kinetice jejich krystalizace, kde amidový ligand s dlouhým řetězcem může ovlivnit velikost výsledných nanočástic, zatímco kyselina olejová potlačuje jejich shlukování a zajišťuje stabilitu koloidního roztoku. Výsledné nanočástice vykazovali kvantový výtěžek 20 % a byly stabilní v koloidním roztoku po dobu tří měsíců. Po dalších optimalizaci molárního poměru OAc:MABr:PbBr₂ na hodnoty 8:12:5 se podařilo kvantový výtěžek zlepšit až na 83 %, zároveň se zachováním molárního poměru

1-oktadecen: PbBr_2 na hodnotě 62,6:1,0. Tento postup, který realizovala Sneha A. Kulkarni s kolektivem [6] dal možnost dalším vědeckým skupinám k přípravám perovskitových nanočástic o velikostech menších než 6,5 nm pro aplikace jako jsou fotodektory, senzory apod.

2.3.2 LARP metoda

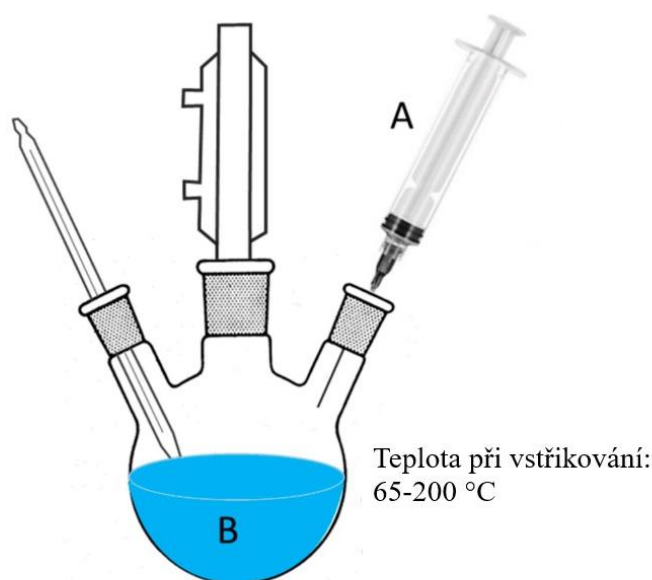
Metoda LARP (Ligand-Assisted Reprecipitation) je reprecipitační syntéza založená na jednoduchém smícháním roztoků prekurzorů perovskitů s nerozpustným polárním rozpouštědlem a následném zavedení do rozpouštědla s dlouhými organickými ligandy, což následně vede ke krystalizaci prekurzorů do koloidních nanočástic. Kinetika krystalizace této syntézy je právě ovlivněna použitím n-octylaminu a olejové kyseliny jako ligandů. Tato kombinace ligandů zvyšuje stabilitu a kvantový výtěžek perovskitových kvantových teček. Směs perovskitových prekurzorů jako například bromid olovnatý (PbBr_2) a methylbromid (MABr) se spolu s kyselinou olejovou (OAc) a n-oktyaminem rozpuštějí v polárním rozpouštědle dimethylformamidu (DMF) namísto roztoku oktadecylenu (ODE), který byl použit v předchozí metodě. Poté je postupně přikapáváno určité množství roztoku perovskitového prekurzoru do toluenu za stálého míchání. Tímto postupem vzniká světle zelený roztok kvantových teček MAPbX_3 (kde X může být Cl, Br, I) s průměrným průměrem $(3,3 \pm 0,7)$ nm a kvantovým výtěžkem v rozmezí (50–70) %, tyto výsledky uvádí ve své práci Feng Zhang a spol. [19]. Díky možnosti změny halogenidových aniontů na pozici X, lze emisní spektra ladit v rozmezí (470–734) nm. Významným faktorem při této syntéze nanočástic je kinetika krystalizace, která je ovlivněna použitím n-octylaminu a olejové kyseliny jako ligandů. Tato kombinace ligandů zvyšuje stabilitu a kvantový výtěžek perovskitových kvantových teček [6].



Obrázek č. 4: (a) Schematická ilustrace metody LARP. (b) Reaktanty a struktura perovskitových nanočástic. (c) Koloidní roztok nanočástic MAPbBr_3 . Upraveno z [19].

2.3.3 Metoda hot-injection

Metoda hot-injection je typický proces komplexní dekompozice, tedy rozklad a transformace chemických prekursorů na konečný perovskit. Proces zahrnuje vytváření nanokrystalů CsPbX_3 úplným smícháním prekursoru PbX_2 s kyselinou olejovou (OAc), oleylaminem (OLA), oktadecylenu (ODE) a následným rychlým ochlazením při vysokých teplotách (140–200) °C [22]. Obecně se prekuzory perovskitu krystalizují do morfologií podobných tenkým vrstvám při nižších teplotách reakce, zatímco při vyšších teplotách často vytvářejí krychlové nanokrystaly. Metoda hot injection obvykle umožňuje získání rozptýlených nanokrychlí CsPbX_3 a složení halidů v nanokrychlích lze snadno upravit změnou poměru prekursoru PbX_2 . Nedelcu a kolektiv [20] poprvé úspěšně provedli syntézu všech anorganických perovskitů olova CsPbX_3 metodou hot injection, což také naznačuje, že CsPbBr_3 a CsPbI_3 měly vyšší kvantový výtěžek fotoluminiscence (PLQY) ve srovnání s CsPbCl_3 . Například kvantový výtěžek fotoluminiscence nanokrystalů CsPbBr_3 dosáhl 90 %. Metoda hot injection nejen syntetizuje čisté CsPbX_3 , ale také kompozity založené na CsPbX_3 [23]. Pro syntézu všech anorganických perovskitových nanokrystalů olova byla metoda hot injection neustále optimalizována pomocí různých prekursorů a ligandů k dosažení požadovaného tvaru, velikosti a lepší stability. Leng a kolegové [21] úspěšně syntetizovali vysoce stabilní nanokrystaly prostřednictvím "modifikované metody hot injection", která maximalizuje počet molekul ligandu a snižuje teplotu (<40 °C) během míchání prekursoru k rozdělení procesů nukleace a růstu. Nicméně při velkovýrobě neschopnost upravit vysokou teplotu při kombinování prekursorových roztoků způsobuje špatnou reprodukovatelnost materiálu. Navzdory svým složitým syntetickým krokům je metoda hot injection efektivním a úspěšným postupem pro vytváření vysoce kvalitních nanokrystalů perovskitu s vysokou krystalinitou a jednotnými rozměry [24].



- A: A kation-oleát / halogenidový prekuzor
B: PbX_2 v oktadecylenu (ODE) s ligandy

Obrázek č. 5: Metoda hot-injection znázorněná schématicky. Upraveno z [25].

2.4 Metody nanášení tenkých vrstev

Nanášení tenkých vrstev perovskitů je klíčovým krokem ve vývoji moderních optoelektronických zařízení, mezi které patří solární články a LED diody. V této kapitole je popsáno několik metod, které se běžně využívají.

2.4.1 Metoda spin-coating

Tato metoda je základní technikou pro přípravu tenkých vrstev perovskitů. Úspěšně byla metoda poprvé využita v roce 2009 Akihirom Kojimou v publikaci [26]. Metoda spočívá v nanesení roztoku perovskitu na střed horizontálně uchyceného a otáčejícího se substrátu [27]. Deska se substrátem se otáčí rychlostí stovek až tisíců otáček za minutu. Během tohoto procesu otáčení je kapalina pomocí odstředivé síly rovnoměrně rozprostřena po povrchu substrátu a vznikne tenká vrstva. V průběhu se z roztoku odpařuje i přebytečné rozpouštědlo, tím se koncentrace prekurzorů perovskitu v roztoku zvyšuje až k dosažení limitu rozpustnosti neboli přesycení, poté začíná perovskit krystalizovat. V některých případech bývá nově vzniklá tenká vrstva vystavena nízkoteplotnímu žhání (obvykle v rozmezí 100–150 °C) po dobu několika minut až hodin, dle potřeby [28]. Navzdory své jednoduchosti má metoda tendenci vytvářet velmi hrubé a nerovnoměrné filmy, kde nedochází k vyplnění veškerých pórů při použití mezopórovitého substrátu. Tato metoda není vhodná pro velkovýrobu vysokovýkonných zařízení, jelikož je náchylná na změny podmínek prostředí [29].

2.4.2 Vakuové napařování

Napařování ve vakuu, někdy nazývané také vakuové odpařování je proces fyzikálního odpařování (PVD), při kterém materiál z termálního zdroje výparu dosáhne substrátu s minimálním nebo žádným srážením s molekulami plynu v prostoru mezi zdrojem a substrátem, jelikož vakuové prostředí také umožňuje snížit plynové znečištění v depozičním systému na nízkou úroveň, tento postup je podrobně popsán v knize [30]. Napařování se provádí typicky v rozmezí tlaku přibližně od 10^{-3} do 10^{-7} Pa v závislosti na úrovni plynové kontaminace, kterou lze v systému tolerovat. Materiál odpařený ze zdroje má složení, které odpovídá relativním tlakům par materiálu v roztaveném zdroji. Většinou v aplikacích vakuové depozice se určité množství materiálu ohřívá. V některých případech je materiál vypařován do úplného vyčerpání, zatímco v jiných je vypařování zastaveno, když bylo deponováno určité množství materiálu. Termální vypařování se obvykle provádí pomocí termálně ohříváných zdrojů, jako jsou cívky z wolframu nebo vysoké energie elektronového paprsku (e-paprsek), který ohřívá samotný zdrojový materiál. Obvykle jsou substráty umístěny v dostatečné vzdálenosti od zdroje vypařování, aby se snížilo záření substrátu způsobené zdrojem vypařování. Odporové ohřevy jsou nejběžnější technikou pro vypařování materiálů při teplotách nižších než přibližně 1500 °C. Tento způsob ohřevu funguje na principu průchodu elektrického proudu materiálem s vysokým odporem, což způsobuje jeho zahřívání. Materiál, který má být odpařen, je v kontaktu s horkým povrchem, což může být drát, loďka, koš nebo jiný vhodný tvar. Ohřívání povrch musí být schopen udržet taveninu bez rozsáhlé chemické reakce s odpařovaným materiálem a zároveň zabránit pádu taveniny z ohřívání povrchu. K tomu se často používají kelímky nebo povrchy, které jsou navlhčené tak, aby tavenina zůstala

na místě. Zatímco soustředěné elektronové paprsky (e-beams) se nejčastěji používají při teplotách nad 1500 °C. Tento způsob ohřevu zahrnuje generování elektronového paprsku, který je zaměřen na materiál, jenž má být odpařen. Elektrony s vysokou energií dopadají na povrch materiálu, což způsobuje jeho zahřívání a následné odpařování. Elektronové paprsky jsou velmi efektivní při dosažení vysokých teplot a umožňují přesnou kontrolu ohřevu. Jejich použití umožňuje odpařování i těch materiálů, které mají velmi vysoké teploty tání nebo sublimace, a proto nejsou vhodné pro odporové ohřevy. Vakuové napařování je klíčovou technologií pro tvorbu tenkých vrstev s vysokou čistotou a přesným složením. Poskytuje flexibilitu pro různé materiály a aplikace, přičemž každá metoda má své specifické výhody a je vhodná pro různé teplotní požadavky a vlastnosti materiálů.

2.4.3 Inkoustový tisk

Inkoustový tisk (IJP) tenkých vrstev perovskitů představuje atraktivní a pokročilou metodu pro přípravu vysoce výkonných perovskitových solárních článků a dalších optoelektronických zařízení díky své schopnosti přesného a kontrolovaného nanášení materiálů. Tato metoda umožňuje dosáhnout homogenních vrstev bez mikroskopických defektů, s velkými zrny a nízkou drsností povrchu, což je klíčové pro fotovoltaické aplikace. Pro osvětlovací a senzorové aplikace jsou zapotřebí dobře definované monokrystaly s vysokou mobilitou a kvalitními optickými vlastnostmi. Inkoustový tisk využívá přesného umístění kapiček k dosažení jednotných vrstev s požadovaným složením. Například, kombinace inkoustu obsahujícího uhlík a methylammonium jodid (MAI) se tiskne na vrstvu PbI_2 , kde po zahřátí vzniká fotoaktivní vrstva MAPbI_3 s vysokou krystalinitou a kvalitním rozhraním. Tento přístup umožňuje současnou chemickou transformaci a depozici uhlíkové elektrody, čímž se výrazně zlepšuje kvalita rozhraní uhlík/ MAPbI_3 a zvyšuje se také i účinnost solárních článků. Vývoj inkoustů pro IJP zahrnuje přípravu prekurzorových roztoků obsahujících rozpuštěné prekurzorové soli v aprotických polárních rozpouštědlech, které tvoří iontové komplexy nebo koloidy ovlivňující krystalizační dynamiku a výslednou morfologii tenkých vrstev. Rozpouštědla s vysokým bodem varu a nízkým tlakem par jsou výhodná pro zabránění ucpávání trysek a předčasné krystalizaci inkoustu. Složení prekurzorů a jejich poměr určují tvorbu meziproduktů, které ovlivňují kinetiku tvorby tenkých vrstev a jejich mikrostrukturu. Přísady do inkoustů, jako jsou polymery, organické molekuly, přebytečné organo-metal halogenidové soli, kyseliny nebo další rozpouštědla, se často používají k úpravě viskozity, tvaru kapek nebo ke zlepšení smáčivosti filmu, čímž ovlivňují i optoelektronické vlastnosti a stabilitu inkoustu. Například přidání MACl do inkoustu zlepšilo morfologii perovskitu a zvýšilo účinnost solárních článků na 12,3 %. Přidání jodid 5-amoniovaleriové kyseliny (5-AVAI) zlepšilo krystalovou strukturu a prodloužilo životnost nosičů náboje, což vedlo k dosažení účinnosti až 8,74 % a mimořádné stability po dlouhodobém osvětlení, tyto výsledky interpretují ve své práci Xiaojin Peng a kolektiv [31]. Inkoustový tisk je tedy velmi perspektivní a flexibilní metodou pro výrobu perovskitových tenkých vrstev, přičemž kontrola složení inkoustu a podmínek tisku hraje klíčovou roli při dosažení požadovaných vlastností finálních vrstev [32].

2.5 Aplikace perovskitových nanočástic

Perovskity, díky svým unikátním vlastnostem, nabízejí široké možnosti využití v optoelektronických zařízeních, přičemž jednou z klíčových oblastí je použití perovskitových kvantových teček QD-LED (quantum dot light-emitting diodes) v displejích. Tyto kvantové tečky, díky své vynikající schopnosti ladění vlnových délek v rozsahu 400–800 nm a poskytování úzkopásmové emise, mohou významně zlepšit barevnou škálu a kvalitu obrazu. Na rozdíl od tradičních CdSe kvantových teček, perovskitové kvantové tečky nabízejí jednodušší výrobní proces a nižší náklady, což je činí atraktivními pro komerční použití. Od roku 2009 se organokovové halidové perovskity intenzivně studují pro fotovoltaické aplikace, přičemž účinnost přeměny energie dosahuje až 20 %, jak ve své práci avizují vědečtí pracovníci Zelong Bai a Haizheng Zhong [33]. V oblasti fotovoltaiky jsou perovskity zkoumány i pro nízkoprahové lasery a světelné diody. Významným pokrokem bylo zjištění, že u tradičních objemných perovskitových materiálů lze vysoké kvantové výtěžnosti a jasné elektroluminiscence dosáhnout pouze při vysoké excitaci nebo proudové hustotě, což omezuje jejich praktické použití. Studie ukázaly, že perovskitové kvantové tečky mohou vykazovat lepší fotoluminiscenční vlastnosti díky malým rozměrům částic a pasivaci povrchových defektů. Metoda ligand-asistované reprecipitace (LARP), představená v roce 2015, se ukázala jako efektivní při syntéze perovskitových kvantových teček $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) při pokojové teplotě, dosahujíc vysoké kvantové výtěžnosti a úzkopásmové emise. Tento jednoduchý a efektivní postup má potenciál pro škálovatelnou výrobu [33]. Kvantové tečky perovskitů se ukázaly jako vysoce účinné ve světelných diodách. Prototypová zařízení dosáhla široké barevné škály, což ukazuje obrovský potenciál perovskitových kvantových teček pro zobrazovací zařízení s vysokou barevnou škálou. Navzdory těmto výhodám je nová strategie syntézy perovskitových kvantových teček metodou LARP stále ve fázi vývoje a čelí výzvám, jako je termální a chemická stabilita organometalických halidových perovskitů. Další výzkum je zaměřen na povrchovou úpravu a kompozitní technologie materiálů, aby se podpořilo širší využití perovskitových kvantových teček v osvětlení, zobrazování a dalších oblastech. S jejich širokou laditelností vlnových délek, úzkopásmovou emisí, vysokou kvantovou výtěžností a nízkými náklady na výrobu se perovskitové kvantové tečky jeví jako slibný kandidát pro různé aplikace. Tyto výzkumy a technologické pokroky v oblasti perovskitů přinášejí nové možnosti a výzvy v širokém spektru aplikací, od solárních energetických systémů po vysoce kvalitní zobrazovací technologie.

2.5.1 Světlo emitující diody

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, perovskitové halogenidové kvantové tečky (QD) díky svým vysokým kvantovým výtěžnostem fotoluminiscence (PLQYs) a úzkému emisnímu spektru jsou vhodné jako barevné konvertory, a to přesněji v pc-wLED. Tyto QD umožňují snadné ladění emisních barev od modré po červenou a jejich úzké emisní pásmo přispívá k široké barevné škále, což z nich činí ideální materiály pro aplikace v zobrazovacích technologiích. Světlo emitující bílé diody (pc-wLED) dominují v oblasti osvětlení díky svému vysokému jasů, účinnosti, energetické úspornosti, jednoduché výrobě a dlouhé životnosti. Pro zajištění příjemného vnitřního osvětlení je zásadní mít světelné zdroje s nastavitelnou teplotou chromatičnosti (CCT – Correlated Color Temperature) a vysokým indexem podání barev

(CRI – Color Rendering Index). Současné pc-wLED jsou nejčastěji tvořeny kombinací modrého čipu InGaN s žlutými fosfory $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$) a dalšími červenými fosfory, jako jsou nitridy dopované Eu^{2+} nebo Ce^{3+} a fluoridy dopované Mn^{4+} , tyto informace uvádějí ve své práci Daqin Chen a Xiao Chen [24]. Wang a spol. [34] navrhli prototyp wLED kombinující zeleně emitující MAPbBr_3 nanočástice a červeně emitující fosfory $\text{Mn}^{4+}:\text{K}_2\text{SiF}_6$ s modrým čipem, což vedlo k bílé světelné luminiscenci s barevnými souřadnicemi (0,33 ; 0,27) a CCT 5772 K, což odpovídá bílému světlu, blízké neutrálnímu, s mírně teplejším nádechem. Naopak K. Zhou a spol. [35] použili červené QD $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ v wLED založeném na YAG, čímž zlepšili optoelektronické parametry s barevnými souřadnicemi (0,32 ; 0,32), CCT 5907 K a CRI 90. Jedná se o bílé světlo s lehkým teplým nádechem, které by mělo poskytovat vysoký stupeň přesnosti barev, což znamená, že objekty by měly vypadat přirozeně, s dobrým kontrastem a detaily.

2.5.2 Fotodetektory

Fotodetektory jsou vysoce účinná zařízení, které mohou převádět dopadající optické signály na signály elektrické, fungují jako senzorké komponenty fotoelektrických systémů. Našli široké uplatnění jako jsou zobrazování, optické komunikace, monitorování životního prostředí a biologické senzory. Současné komerční fotodetektory jsou často vyráběny z křemíkových nebo jiných anorganických polovodičových materiálů, jako je fosfid galia a sulfid olovnatý. Výroba těchto materiálů však vyžaduje složitý a nákladný proces za vakuových podmínek. Mezi zkoumané alternativy se řadí polymery či kvantové tečky, tyto možnosti nabízejí nízkonákladový výrobní proces a široké spektrum detekce. Nevýhodou je ovšem nízká schopnost absorpce světla a nedostatečný elektrický výkon. Geng a spolupracovníci [36] ve svých studiích integrovali MAPbBr_3 s křemíkovými destičkami, což vedlo k vytvoření fotodetektoru s detekovatelným spektrem 405–1064 nm, tento fotodetektor disponoval výhodami rychlé odezvy a vysoké stability. Fotodetektor byl později i kombinován s obrazovým systémem k realizaci typického šedo tónového zobrazení lidských tváří, což má velký význam pro budoucí vývoj technologie rozpoznávání obličejů. Perovskitové fotodetektory lze podle struktury zařízení a pracovního mechanismu rozdělit do tří hlavních typů, toto rozdělení diskutují ve své práci Haiyan Wang a kolektiv [37]. Fotovodivé detektory mají jednoduchou strukturu a jejich mechanismus odezvy na světlo je ekvivalentní procesu přeměny fotonů na elektrony. Tento detektor se obvykle skládá ze dvou kovových elektrod vsazených do polovodiču spojených ohmovým kontaktem. Při dopadu světla na detektor mohou excitované elektron-děrové páry několikrát cyklovat mezi symetrickými kontakty, než dojde k rekombinaci. Jeden dopadající foton může spustit uvolnění více elektronů, což zajišťuje proud. Druhým typem je fotodioda, která je postavena jako p-n nebo p-i-n struktura. Tyto struktury jsou podobné těm u fotovoltaiických zařízení. Díky odlišným pracovním funkcím obou elektrod jsou fotogenerované páry nositelů náboje řízeny vnitřním elektrickým polem a při průchodu rozhraním vrstvy se oddělují, díky tomuto rozhraní lze dosáhnout rychlé odezvy a vysoké míry detekce pouze poskytnutím nízkého provozního napětí. Posledním typem fotodetektorů jsou fototranzistory. Jedná se o zařízení se třemi elektrodami (hradlovou, zdrojovou a odtokovou). Zařízení lze považovat za kondenzátor s paralelními deskami tvořenými hradlem a polovodičovou vrstvou, která se nachází mezi izolační vrstvou. Po

přiložení napětí na hradlo se v polovodičové vrstvě indukují díry nebo elektrony, tím se reguluje přenos náboje a zvyšuje se tím pádem doba života nositelů náboje, snižuje šum signálu a zesiluje jej.

3 Experimentální část

3.1 Příprava roztoků vzorků

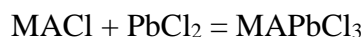
Pro přípravu všech vzorků byla využita metoda LARP, jak již bylo zmíněno v teoretické části, kde je také popsána. Byly připraveny roztoky olovnatých i bezolvnatých perovskitových nanočástic. Pro bezolvnaté byly připraveny vzorky MAPbBr₃ a MAPbCl₃, které se precipitovaly do toluenu a pro bezolvnaté byly připraveny vzorky Cs₃Bi₂I₉, které se precipitovaly do toluenu a ethanolu.

Prvky základní struktury hybridních (organických) perovskitových nanočástic:

- Methylammonium bromid ≥ 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Bromid olovnatý ≥ 99%, Sigma-Aldrich (DEU)

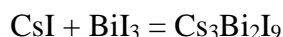


- Methylammonium chlorid ≥ 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Chlorid olovnatý 98%, Sigma-Aldrich (DEU)



Prvky základní struktury anorganických perovskitových nanočástic:

- Jodid cesný ≥ 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Jodid bismutitý ≥ 99%, Sigma-Aldrich (DEU)



Stabilizační povrchová činidla použitá pro tvorbu struktur:

- N-Octylamin 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Kyselina olejová ≥ 99%, Sigma-Aldrich (DEU)

Použitá rozpouštědla:

- N,N-Dimethylformamid ≥ 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Dimethylsulfoxid ≥ 99,7%, Sigma-Aldrich (DEU)

Činidla použitá pro precipitaci:

- Toluén 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Ethanol ≥ 99,9%, Sigma-Aldrich (DEU)

Prvním krokem pro přípravu roztoku prekurzorů byly připraveny navážky základních sloučenin na analytických vahách. Tyto sloučeniny se poté přenesly do vialek, kam byly přidány stabilizační povrchové činidla. Poté bylo pomocí pipety přiděáno 5 ml DMF v případě hybridních perovskitových nanočástic a v případě anorganických perovskitových nanočástic 5 ml DMSO. Následně bylo do vialek přidáno míchadlo, vialky se uzavřely a

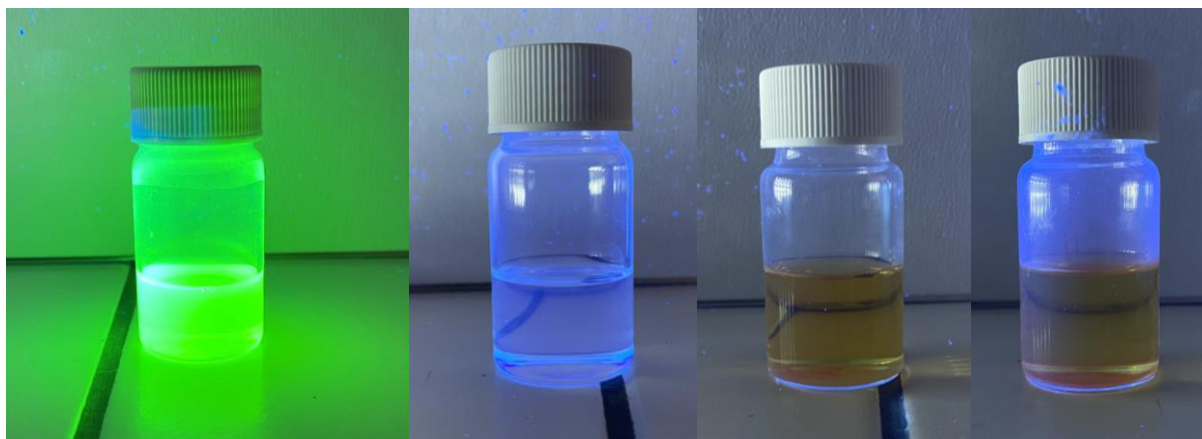
utěsnily parafilmem. Vialky byly umístěny na magnetické míchadlo, kde se míchaly při 250 otáčkách. Mezitím byly v digestoři připraveny vialky s precipitačními činidly, do kterých bylo odpipetováno 10 ml toluenu nebo 10 ml ethanolu. Do vialek bylo vloženo míchadlo a zapnuto míchání. Pomocí injekční stříkačky bylo z vialek prekurzorů odměřeno 200 μ l, které se po kapkách přidávali do precipitačních činidel a tímto krokem byla započatá precipitace. Během přikapávání bylo pozorována barevná změna roztoků, která byla pro každou kombinaci odlišná. Po skončení precipitace bylo z vialek vytáhnuo míchadlo, vialky se vzorky nanočástic uzavřeny a utěsněny parafilmem. Přípravy probíhaly při laboratorní teplotě přibližně 25 $^{\circ}$ C pro roztoky hybridních perovskitových nanočástic a pro anorganické perovskitové nanočástice probíhala příprava za zvýšené teploty v rozmezí (65 – 70) $^{\circ}$ C. Roztoky byly následně odstředěny na centrifuze při 6000 otáčkách po dobu 10 minut. Hmotnosti navážek a množství stabilizačních činidel jsou zapsány v tabulce (Tabulka č. 1).

Tabulka č. 1: Navážky základních sloučenin a objemy stabilizačních činidel

Hybridní	MAPbBr ₃	MAPbCl ₃	Anorganické	Cs ₃ Bi ₂ I ₉
MABr/MACl (mg)	17,8	10,2	CsI	52,0
PbBr ₂ / PbCl ₂ (mg)	88,2	28,9	BiI ₃	118,0
N-Octylamin (μ l)	20	20	N-Octylamin	20
Kyselina olejová (μ l)	500	500	Kyselina olejová	500



Obrázek č. 6: Připravené roztoky perovskitových nanočástic po centrifugaci. Zleva doprava: MAPbCl₃ v toluenu, MAPbBr₃ v toluenu, Cs₃Bi₂I₉ v toluenu, Cs₃Bi₂I₉ v ethanolu.



Obrázek č. 7: Připravené roztoky perovskitových nanočástic po centrifugaci pod UV světlem. Zleva doprava: MAPbCl_3 v toluenu, MAPbBr_3 v toluenu, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ v toluenu, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ v ethanolu.

3.2 Použité přístroje

Pro přípravu vzorků perovskitových nanočástic byly použity následující přístroje:

- Magnetická míchačka, IKA[®] C-MAG HS hotplate stirrers
- Magnetická míchačka, Witeg SMHS-3 Premium Hotplate Stirrer
- Analytické váhy, Scaltec SPB 32
- Centrifuga, Hettich EBA 30

3.3 Charakterizace roztoků vzorků

Připravené roztoky perovskitových nanočástic byly charakterizovány za pomoci dynamického rozptylu světla a UV-Vis spektrofotometrie.

3.3.1 Dynamický rozptyl světla

Nejběžnější metodou pro zjištění velikosti částic v měřítku nanometrů je dynamický rozptyl světla, také znám jako fotonová korelační spektroskopie. Ozařování roztoku obsahujícího částice v Brownově pohybu monochromatickým světelným paprskem, například laserem způsobí náraz světla do pohybujících se částic, což vyvolá Dopplerův posun a dojde tak ke změně vlnové délky dopadajícího světla. Tato změna je přímo úměrná velikosti částic a tím lze vypočítat distribuci částic a dále popsat jejich pohyb v médiu pomocí měření difuzního koeficientu částic a aplikace autokorelační funkce. Princip této metody je popsán v uvedeném zdroji [38].

K měření byl použit přístroj Malvern Pananalytical Zetasizer Nano ZS (Obrázek č. 7). Měření bylo prováděno v plastových kyvetách s optickou dráhou 1 cm. Měření bylo pro každý vzorek provedeno třikrát a poté se hodnoty pro každý vzorek zprůměrovaly. Výstupem měření byla závislost intenzity rozptýleného světla k velikosti částic. Tyto data byla zpracována v tabulkovém procesoru Microsoft Excel.

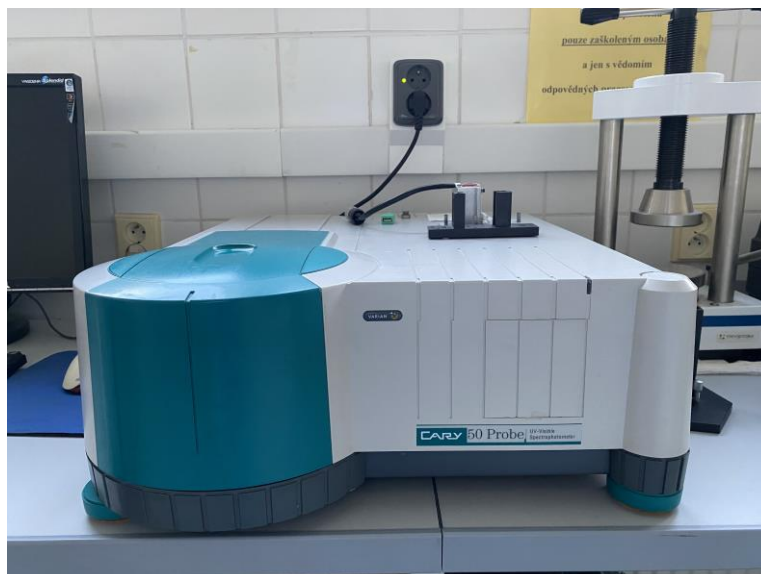


Obrázek č. 8: Malvern Pananalytical Zetasizer Nano ZS

3.3.2 UV-Vis spektrofotometrie

Principem UV-Vis spektrofotometrie je měření množství světla absorbovaného z referenčního paprsku, který prochází vzorkem roztoku. Přítomnost analytu v roztoku ovlivní množství záření procházejícího roztokem, množství absorbovaného světla se nazývá absorbance roztoku, která je závislá na vlnové délce procházejícího elektromagnetické záření a lze použít jako ukazatel koncentrace analytu v roztoku, tento princip je popsán v knize [39].

Přístroj používaný k měření byl Varian Cary 50 Probe UV-Visible spectrophotometer. Měření bylo prováděno v kyvetách z křemenného skla s optickou dráhou 1 cm. Měření bylo pro každý vzorek provedeno třikrát a poté se hodnoty pro každý vzorek zprůměrovaly. Výstupem měření byla závislost absorbance na vlnové délce. Tyto data byla zpracována v tabulkovém procesoru Microsoft Excel.

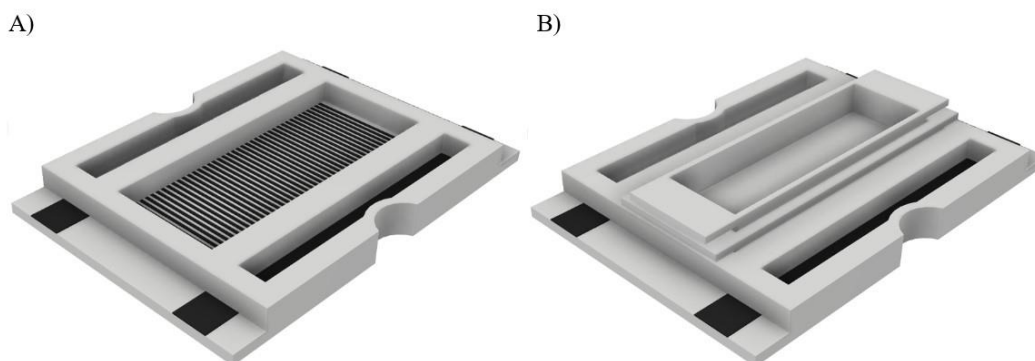


Obrázek č. 9: Varian Cary 50 Probe UV-Visible spectrophotometer

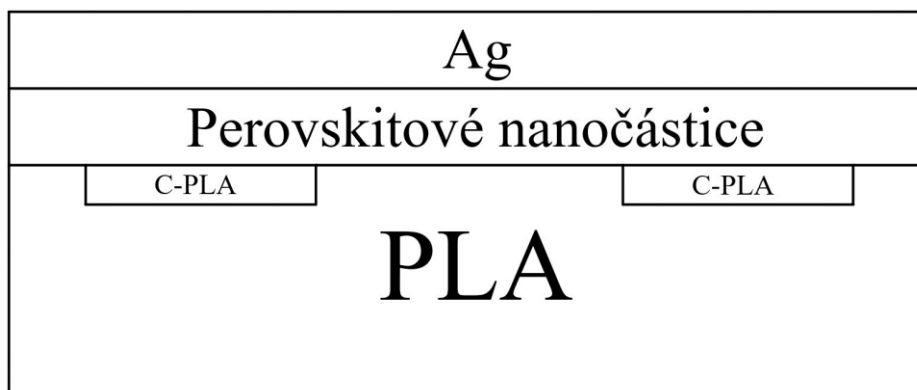
3.4. Příprava tenkých vrstev

Prvotně byly 3D tiskem připraveny kvádrovité elektroodvévodné systémy z PLA, ve kterých byly střídavě umístěny.

Prvotně byl připraven substrát PLA pomocí 3D tisku. Substrát byl hranolového tvaru připomínající „vaničku“, ve které byl dvouelektroodvévodný systém z PLA s příměsí uhlíku, zároveň byla připravena i krytka. Do „vaničky“ byl nalit roztok perovskitových nanočástic a ten se nechal vykrytalizovat. Následně byla vytisknutá krytka obalena tenkou vrstvou stříbra a vložena do systému.



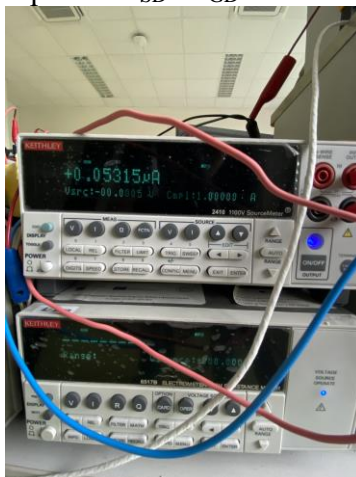
Obrázek č. 10: A) Článek bez krytu B) Článek s krytem



Obrázek č. 11: Schéma PLA článku s perovskitovými nanočásticemi

3.5. Charakterizace tenkých vrstev

Měření tenkých vrstev perovskitů se provádělo na dvou přístrojích, a to přesně zdroji Keithley 2410 Sourcemeter a elektrometru Keithley 6517B Electrometer. Tyto přístroje slouží jako zdroje napětí U_{SD} a U_{GD} a snímače proudů I_{SD} a I_{GD} .



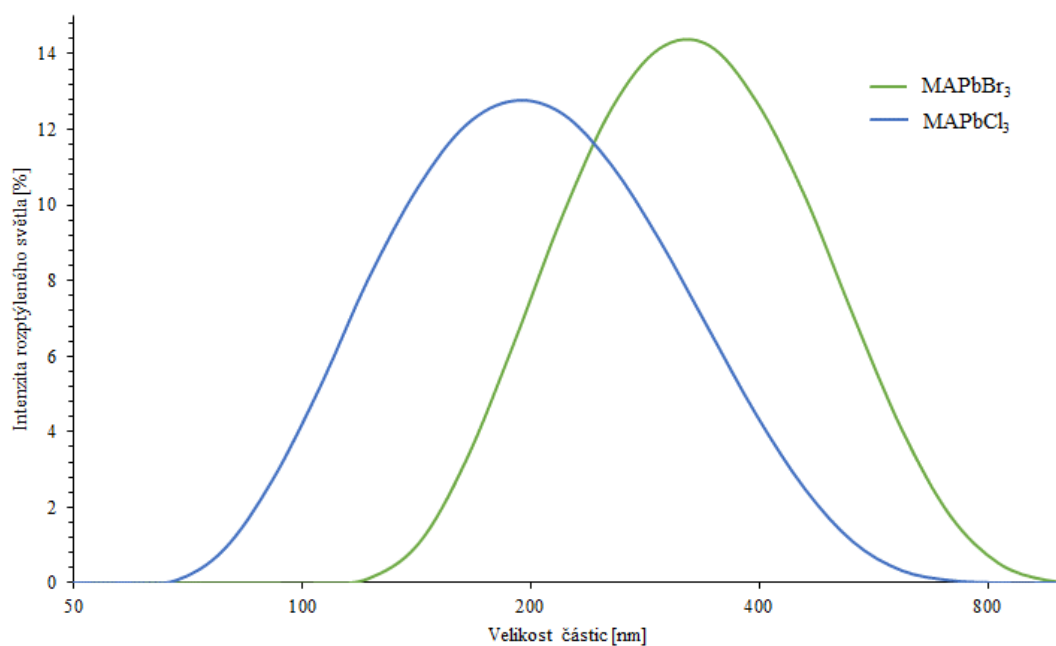
Obrázek č. 12: Nahoře měřící zdroj Keithley 2410 Sourcemeter a dole elektrometr Keithley 6517B Electrometer

4 Výsledky a diskuze

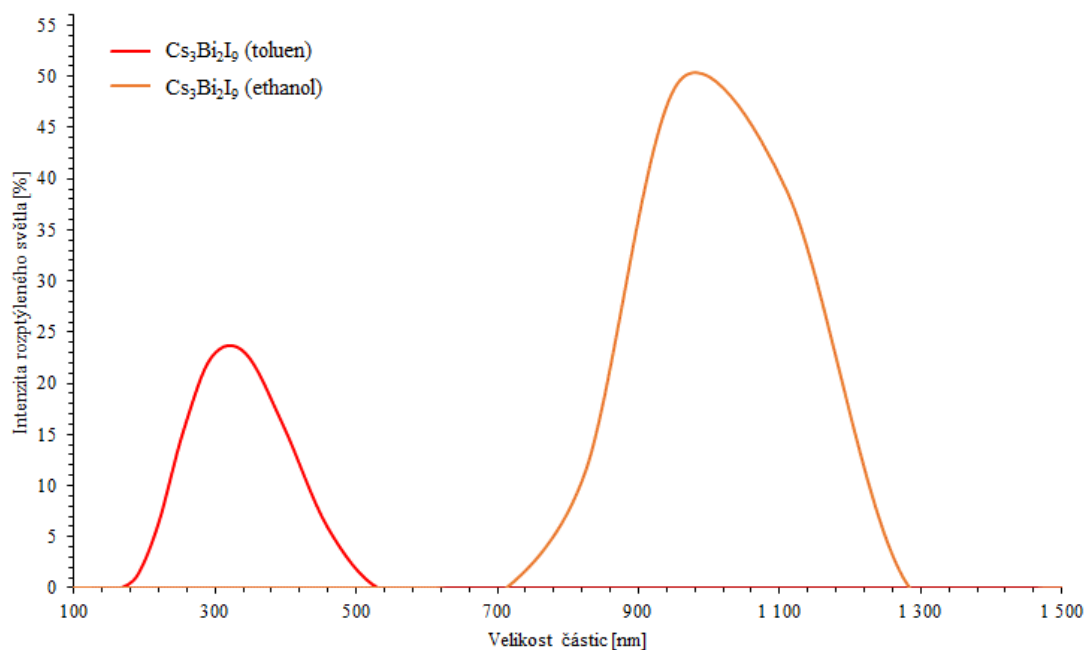
4.1. Základní charakteristika roztoků perovskitových nanočástic

4.1.1 Dynamický rozptyl světla

Pro všechny vzorky roztoků perovskitových nanočástic byla provedena stejná charakterizace pomocí výše uvedených metod. Všechny vzorky byly připraveny z roztoků prekurzorů, které byly míchány po dobu 2 hodin.



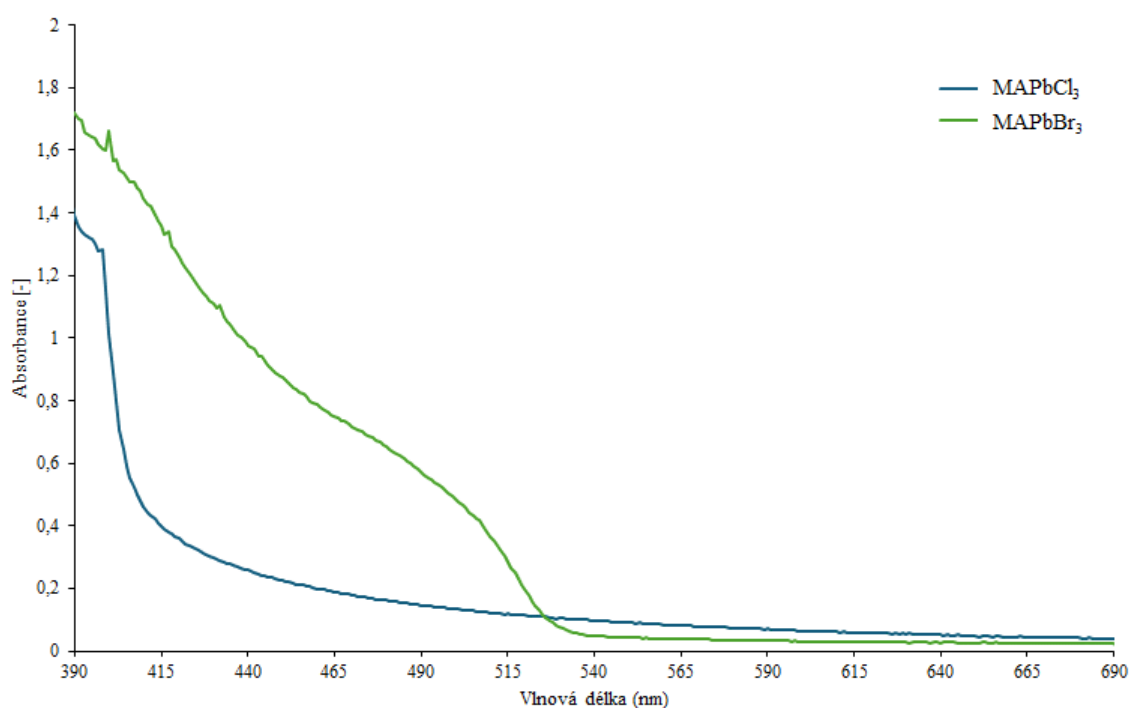
Obrázek č. 13: Průměrná intenzitní distribuce velikosti částic pro vzorky MAPbCl₃ a MAPbBr₃ precipitované v toluenu



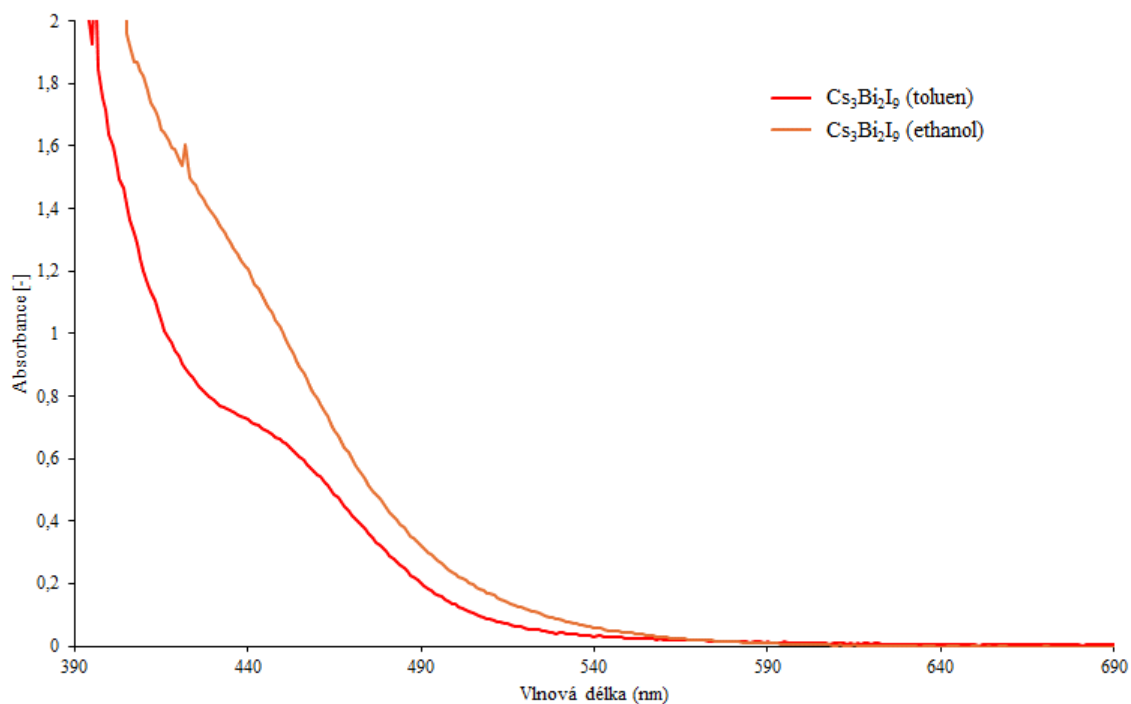
Obrázek č. 14: Průměrná intenzitní distribuce velikosti částic pro vzorky Cs₃Bi₂I₉ precipitované v toluenu a ethanolu

Z Obrázku č. 13 lze pozorovat, že největší zastoupení částic s průměrnou velikostí pro MAPbCl_3 bylo 190 nm a pro MAPbBr_3 bylo 342 nm a mírně větší než u předchozího perovskitu. Z Obrázku č. 14 vyplývá, že největší zastoupení částic s průměrnou velikostí pro $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ precipitovaný v toluenu bylo 342 nm a pro $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ precipitovaný v ethanolu bylo 955 nm. Po porovnání lze říct, že distribuce částic se odvíjí od použitého rozpouštědla, jelikož roztoky perovskitových nanočástic precipitované do toluenu mají podstatně nižší zastoupení částic s průměrnou velikostí, to se pohybuje v rozmezí od 190 nm po 342 nm. Naopak při použití ethanolu lze pozorovat, že zastoupení částic s průměrnou velikostí je větší jak v případě použití toluenu, ale částice mají značně větší velikost, a to nejvíce zastoupenou v 955 nm.

4.1.2 UV-Vis spektrofotometrie



Obrázek č. 15: Naměřená absorpční spektra pro vzorky MAPbCl_3 a MAPbBr_3 precipitované v toluenu



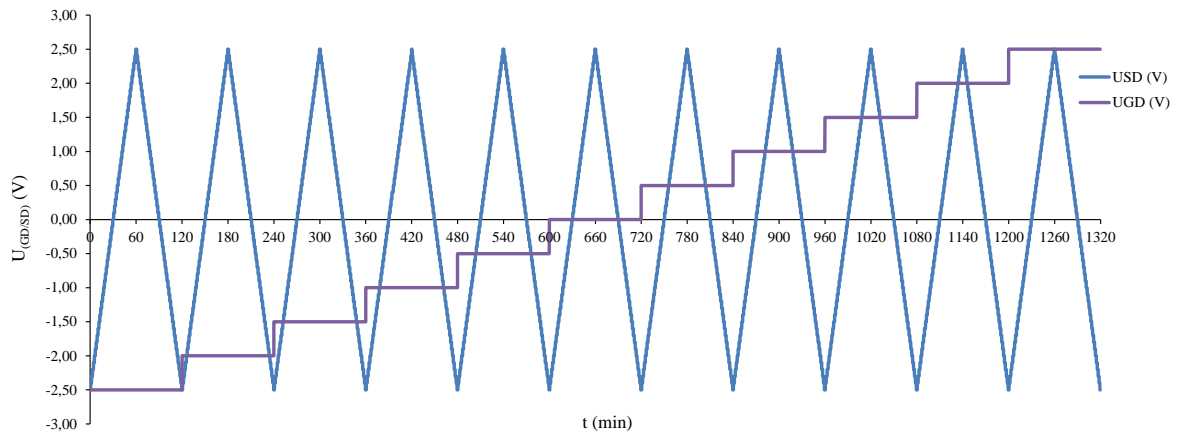
Obrázek č. 16: Naměřená absorpční spektra pro vzorky $Cs_3Bi_2I_9$ precipitované v toluenu a ethanolu

Při porovnání absorpčních spekter vzorků $MAPbCl_3$ a $MAPbBr_3$ v Obrázku č. 15 lze říct, že maximum absorpce pro perovskit $MAPbCl_3$ byla v 398 nm, kdy došlo k ostrému nárůstu do tohoto maxima, toto lze považovat za ostrou absorpční hranu, což indikuje čistotu a nízkou hustotu defektů perovskitu. U perovskitu $MAPbBr_3$ bylo naměřeno maximum absorpce ve 400 nm, u toho perovskitu naopak došlo k pomalému nástupu do absorpčního maxima, což naznačuje, že vzorek perovskitu byl buď znečištěný nebo obsahoval vysokou hustotu defektů nanočástic. Obrázek č. 16 porovnává spektra $Cs_3Bi_2I_9$ precipitovaný v toluenu a ethanolu. V případě perovskitu precipitované v toluenu došlo k absorpčnímu maximu v 431 nm, jelikož zde dochází již k výraznému přelomu v absorpci. U $Cs_3Bi_2I_9$ precipitovaného v ethanolu došlo k absorpčnímu maximu v 421 nm. Oba roztoky perovskitových nanočástic disponují pomalým nástupem do absorpčního maxima, což vypovídá o možném znečištění nebo vysoké hustotě defektů těchto nanočástic.

4.2. Charakteristika tenkých vrstev perovskitových nanočástic

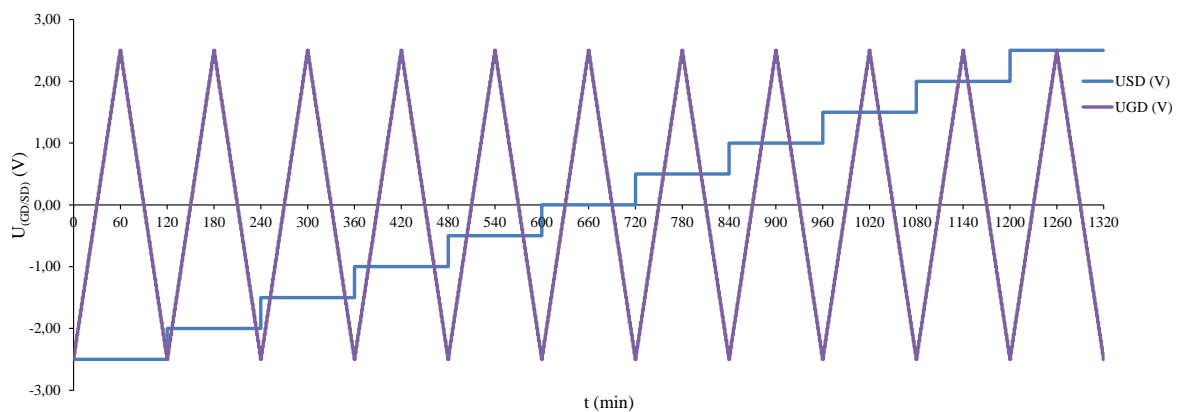
4.2.1 Pulzní charakter systému

Během měření docházelo jak ke skokovým změnám napětí, tak i k jeho oscilaci. Oscilační změny mezi zápornými a kladnými hodnotami znázorňují řízení vodivosti tranzistoru. V kladných hodnotách oscilace se může vytvořit inverzní vrstva, což znamená, že kanál je vodivý, v záporné části se kanál může stát nevodivým. Pulzní charakter znázorňuje zvyšování napětí po určitých intervalech měření.



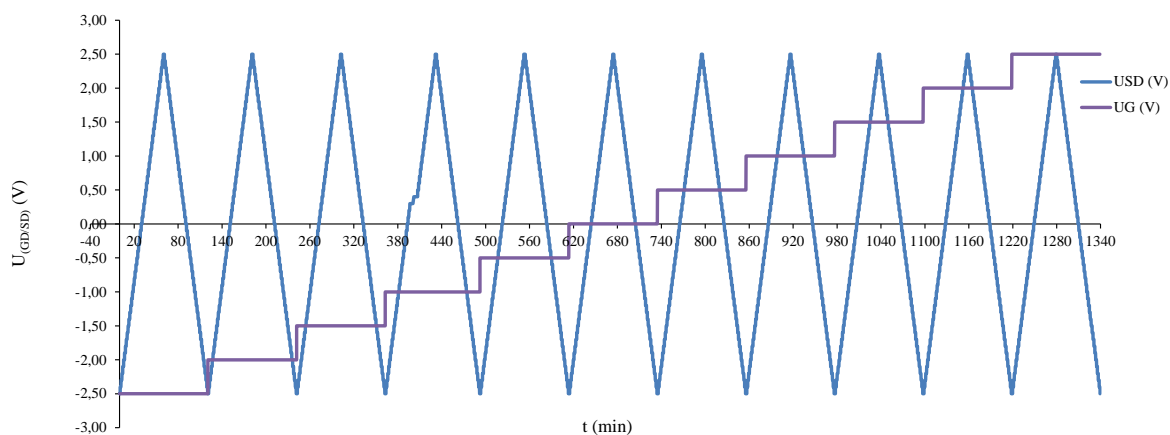
Obrázek č. 17: Závislost napětí (V) na čase (min) pro perovskit $MAPbBr_3$

Na Obrázku č. 17 se nachází pulzní charakteristika, z které je patrné, že napětí U_{SD} má oscilující charakter v rozmezí ($-2,5$ až $2,5$) V . Toto napětí indukuje periodické řízení vodivosti perovskitového tranzistoru, kde se jeho stav mění s časem. Napětí U_{GD} má naopak charakter pulzní, též ve stejném rozmezí ($-2,5$ až $2,5$) V . Pulzní charakter se vykazuje zvyšováním napětí ve skokových krocích, kde každý skok představuje zvýšení napětí o určitou konstantní hodnotu.



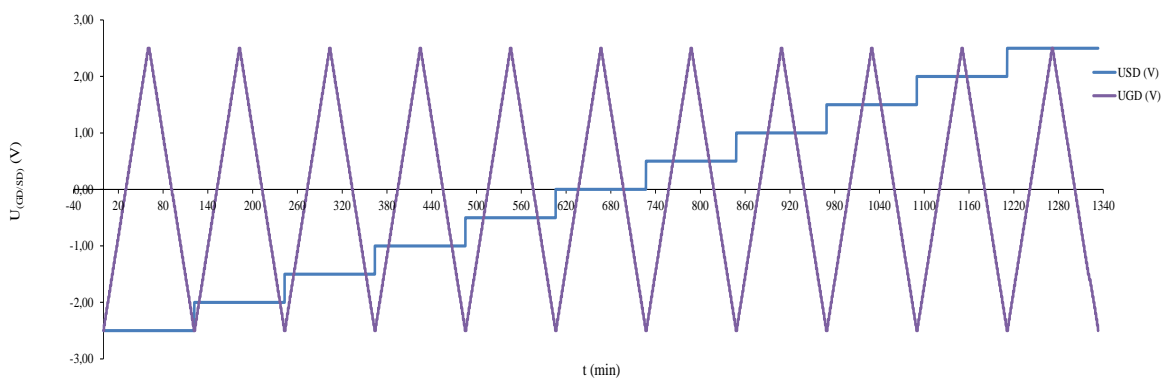
Obrázek č. 18: Závislost napětí (V) na čase (min) pro perovskit $MAPbBr_3$ č. 2

Stejně jak na předchozím obrázku, tak i v Obrázku č. 18 je pulzní charakteristika. Rozdílem v této je, že zde U_{GD} osciluje v rozmezí ($-2,5$ až $2,5$) V , toto napětí zde indukuje periodické řízení vodivosti perovskitového tranzistoru. U_{SD} má naopak charakter pulzní též v rozmezí ($-2,5$ až $2,5$) V .



Obrázek č. 19: Závislost napětí (V) na čase (min) pro perovskit MAPbCl_3

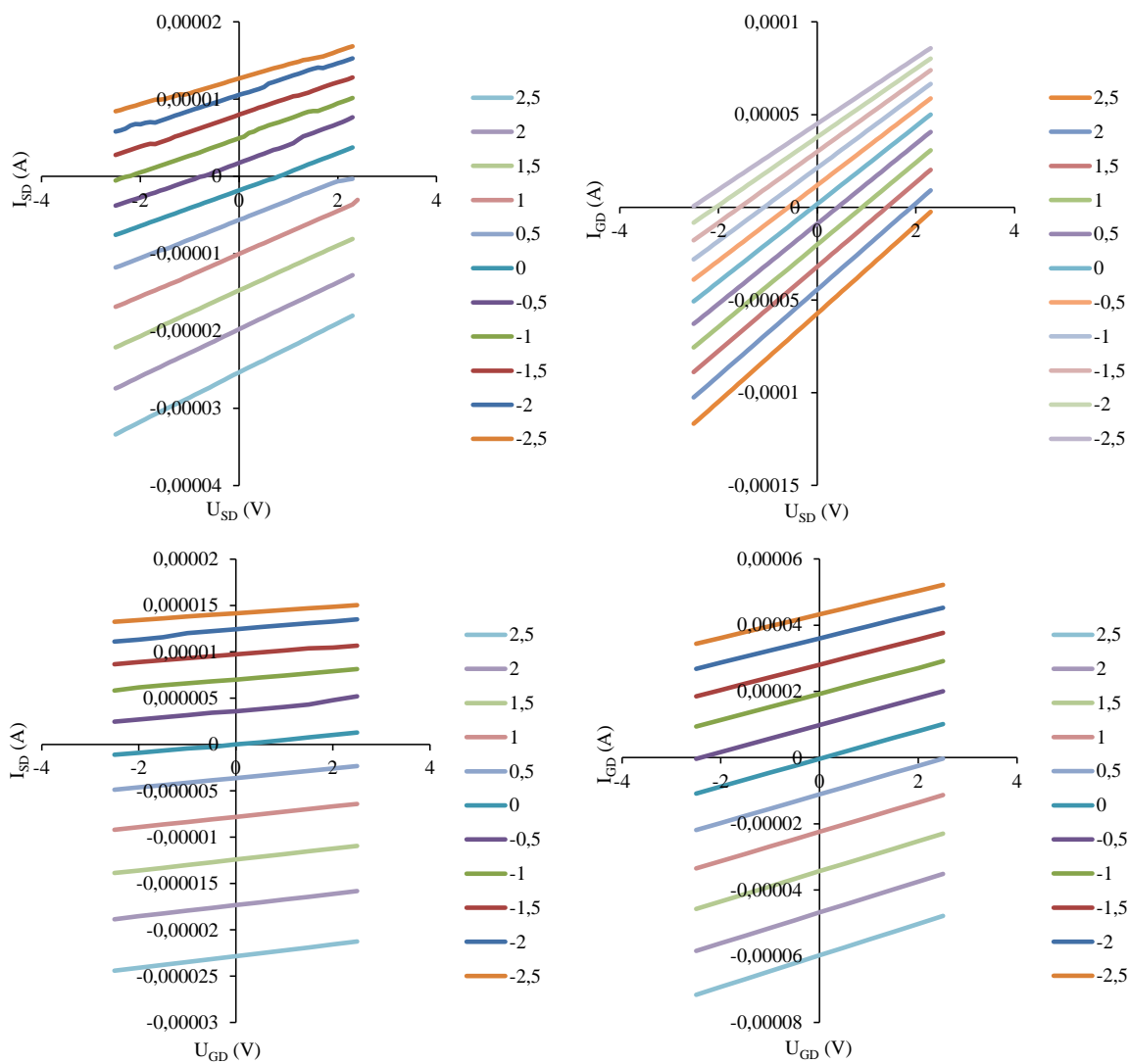
Pulzní charakteristika na Obrázku č. 19 je obdobným případem jako v Obrázku č. 17, akorát je zde zaznamenán menší šum oscilujícího napětí U_{SD} v zhruba 400. minutě měření a čas ukončení měření byl rozdílný.



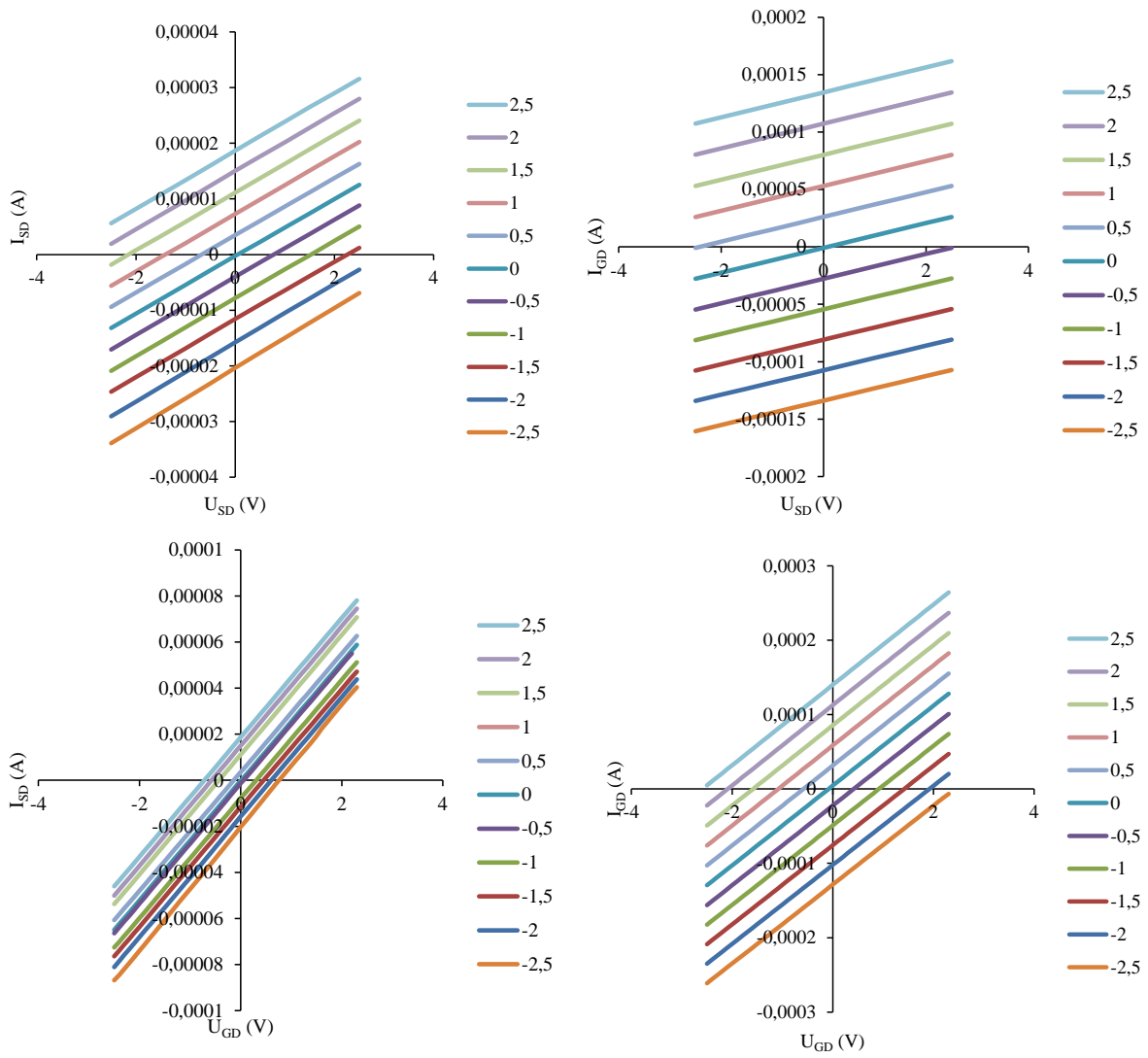
Obrázek č. 20: Závislost napětí (V) na čase (min) pro perovskit MAPbCl_3 č. 2

I v tomto případě je charakteristika na Obrázku č. 20 obdobným případem jako v Obrázku č. 18, pouze doba měření byla odlišná.

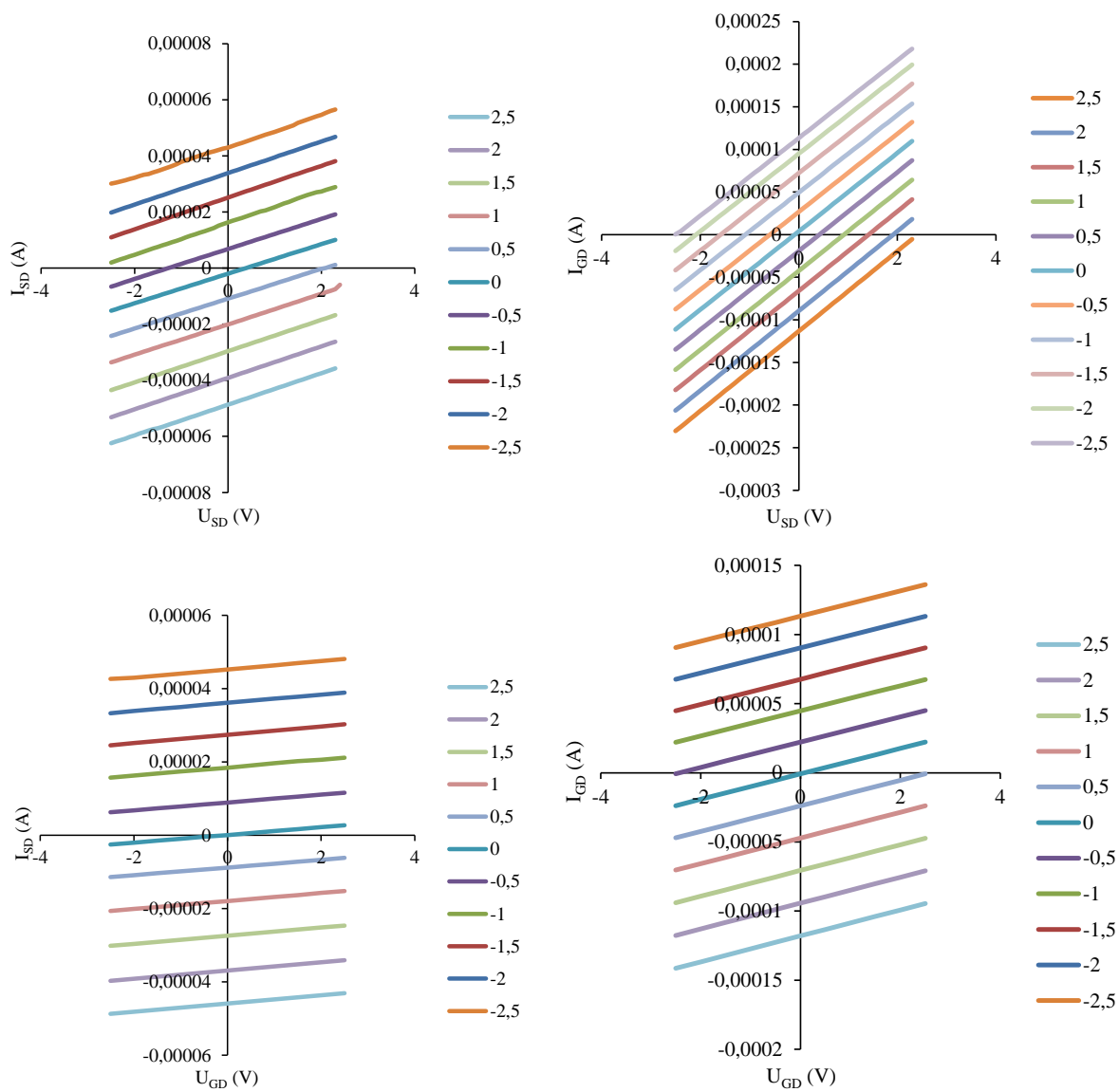
4.2.2 Volt-ampérové charakteristiky



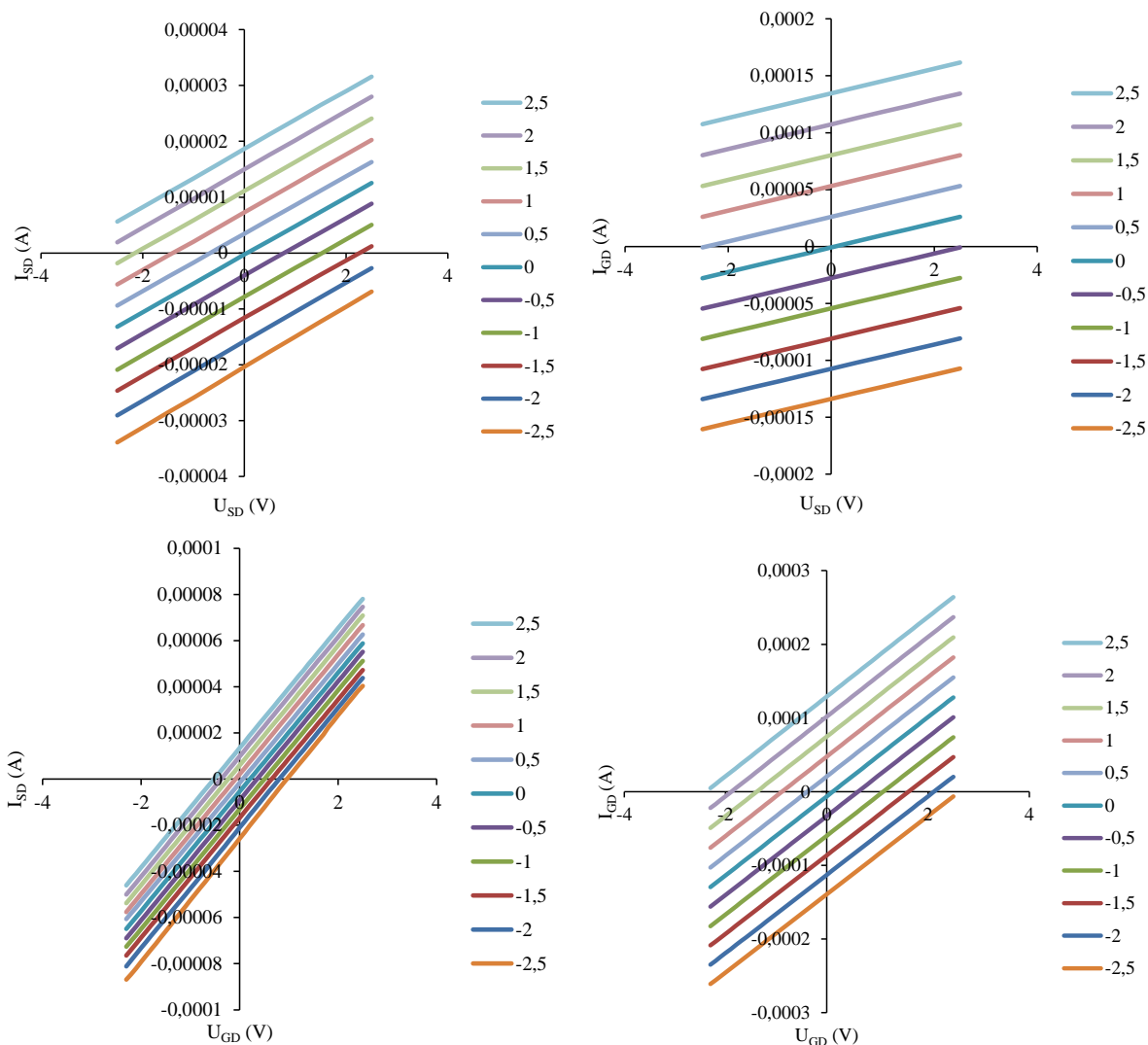
Obrázek č. 21: Volt-ampérové charakteristiky MAPbBr₃ při měření U_{SD} v rozsahu (-2,5 až 2,5) V



Obrázek č. 22: Volt-ampérové charakteristiky MAPbBr₃ při měření U_{GD} v rozsahu (-2,5 až 2,5) V



Obrázek č. 23: Volt-ampérové charakteristiky MAPbCl_3 při měření U_{SD} v rozsahu $(-2,5 \text{ až } 2,5) \text{ V}$



Obrázek č. 24: Volt-ampérové charakteristiky MAPbCl_3 při měření U_{GD} v rozsahu $(-2,5 \text{ až } 2,5) \text{ V}$

Ve všech obrázcích byly obrázky 4 závislosti V-A charakteristik tranzistorů, každá čára specifikuje měření při specifickém I_{GD} či I_{SD} . Vlevo nahoře se nacházely výstupní charakteristiky, vpravo nahoře vstupní charakteristiky, vlevo dole převodní charakteristiky a vpravo dole opět vstupní charakteristiky. Výstupní charakteristiky nám udávali, jak se proud I_{SD} měnil s napětím U_{SD} při různých hodnotách $U_{GD/SD}$. Vstupní charakteristika (vpravo nahoře) udávala, jak se proud I_{SD} mění s napětím U_{GD} při různých hodnotách $U_{GD/SD}$. Převodní charakteristiky udávali, jak se proud I_{GD} mění s napětím U_{SD} . Vstupní charakteristika (vpravo dole) udávala, jak se proud I_{GD} mění s napětím U_{GS} při různých hodnotách $U_{GD/SD}$. Lineární růst vnesených křivek v těchto charakteristikách naznačuje, že při vyšších kladných hodnotách napětí jsou křivky strmější, což znamená větší změny v proudu při malých změnách napětí. Naopak, při záporných hodnotách napětí jsou křivky méně strmé, což naznačuje menší změny v proudu. K tomuto lze diskutovat i rozestupy vnesených křivek. Rozestupy mezi křivkami v těchto charakteristikách ukazují, že při vyšších kladných hodnotách napětí jsou křivky více rozptýlené, což indikuje větší citlivost tranzistoru na změny napětí. Při záporných hodnotách napětí jsou křivky blíže k sobě, což naznačuje menší změny v proudu při změnách napětí.

5 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala přípravou roztoků perovskitových nanočástic a studiem jejich optických vlastností. Následně se práce zabývala přípravou tenkých vrstev z těchto roztoků a jejich charakterizací. V teoretické části práce bylo pojednáváno o struktuře perovskitů, optických a elektrických vlastnostech, způsobech příprav roztoků a tenkých vrstev perovskitových nanočástic a jejich potenciální uplatnění v optoelektrických zařízeních.

Experimentální část byla rozdělena do dvou hlavních částí. První část byla soustředěna na přípravu roztoků perovskitových nanočástic, byly připraveny čtyři vzorky pomocí metody LARP, což je nejméně náročná metoda pro přípravu perovskitových nanočástic. Roztoky byly následně charakterizovány pomocí dynamického rozptylu světla a UV-Vis spektrofotometrie. Z naměřených dat bylo zjištěno, že distribuce částic se odvíjela od použitého rozpouštědla, kde bezolovnatý perovskit $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ precipitovaný v ethanolu disponoval nanočásticemi znatelně větší velikosti i zastoupení. Při měření absorpčních spekter bylo pozorováno, že jediný perovskit, který měl ostrý nástup absorpčního maxima byl MAPbCl_3 , což indikuje čistotu a nízkou hustotu defektů u tohoto perovskitu, zbylé perovskitové nanočástice vykazovaly pomalý nárůst do absorpčních maxim. Druhá část byla věnována přípravě tenkých vrstev a jejich charakterizaci z hlediska elektrických vlastností. Úspěšně se podařilo připravit pouze tenké vrstvy s olovnatými perovskity. Pulzní charakter systému vypovídá o tom, jak probíhalo měření daného třielektrodového systému a schopnosti tranzistoru efektivně přecházet mezi vodivým a nevodivým stavem při oscilujících a skokových změnách napětí, v této práci znázorňoval princip měření tranzistorů. Pulzní charakter podtrhuje robustnost a dynamické vlastnosti tranzistoru, což je klíčové pro aplikace vyžadující rychlé a stabilní přechody mezi provozními stavy. Na základě analýzy voltampérových charakteristik lze konstatovat, že materiál MAPbBr_3 vykazuje lepší vodivostní vlastnosti ve srovnání s MAPbCl_3 . Strmější křivky a větší rozestupy mezi čarami u MAPbBr_3 naznačují vyšší citlivost na změny napětí a lepší dynamické vlastnosti, což je klíčové pro aplikace vyžadující rychlou a spolehlivou odezvu na změny v napětí. Naopak, MAPbCl_3 vykazuje nižší vodivost a citlivost, což může omezit jeho použití v náročnějších elektronických aplikacích.

Již při syntéze bylo pozorováno, že metoda LARP není ideální pro syntézu perovskitových nanočástic s vyšší čistotou a malou hustotou defektů ve struktuře, což bylo zřejmé již při samotné přípravě roztoků a následném měření vlastností roztoků daných perovskitových nanočástic. Metoda LARP navzdory své jednoduchosti a nenáročnosti, vede k širšímu rozptylu velikostí částic a vyšší hustotě defektů, což snižuje kvalitu výsledných materiálů. Dle literatury je pro přípravu perovskitových roztoků nejvhodnější metoda hot-injection. Tato metoda umožňuje lepší kontrolu nad velikostí a homogenitou nanočástic díky přesnému řízení růstových podmínek, což vede k vyšší čistotě a lepším optickým a elektrickým vlastnostem výsledných perovskitových materiálů.

Seznam použitých zdrojů

- [1] KATZ, Eugene A., 2020. Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helvetica Chimica Acta* [online]. **103**(6) [cit. 2023-11-27]. ISSN 0018-019X. Dostupné z: doi:10.1002/hlca.202000061
- [2] LU, Lingwei, Shuang NI, Gang LIU a Xiaoxiang XU, 2017. Structural dependence of photocatalytic hydrogen production over La/Cr co-doped perovskite compound ATiO₃ (A = Ca, Sr and Ba). *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **42**(37), 23539-23547 [cit. 2023-11-27]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.064
- [3] GREEN, Martin A., Anita HO-BAILLIE a Henry J. SNAITH, 2014. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* [online]. **8**(7), 506-514 [cit. 2024-04-25]. ISSN 1749-4885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2014.134
- [4] TANG, Yuanqian, Songzhi TANG, Ming LUO, Yanmei GUO, Yingping ZHENG, Yongbing LOU a Yixin ZHAO, 2021. All-inorganic lead-free metal halide perovskite quantum dots: progress and prospects. *Chemical Communications* [online]. 2021-07-29, **57**(61), 7465-7479 [cit. 2024-11-30]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/D1CC01783G
- [5] WANG, Minghao, Wei WANG, Ben MA, Wei SHEN, Lihui LIU, Kun CAO, Shufen CHEN a Wei HUANG, 2021. Lead-Free Perovskite Materials for Solar Cells. *Nano-Micro Letters* [online]. **13**(1) [cit. 2023-11-30]. ISSN 2311-6706. Dostupné z: doi:10.1007/s40820-020-00578-z
- [6] KULKARNI, Sneha A., Subodh G. MHAISALKAR, Nripan MATHEWS a Pablo P. BOIX, 2019. Perovskite Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Novel Applications in Photovoltaics and LEDs. *Small Methods* [online]. **3**(1) [cit. 2023-12-10]. ISSN 2366-9608. Dostupné z: doi:10.1002/smt.201800231
- [7] MIRERSHADI, Soghra, Farhad SATTARI a Mahmoud Mohamadi SARIDARAGH, 2018. Effects of halogen replacement on the efficiency of luminescent solar concentrator based on methylammonium lead halide perovskite. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. **186**, 365-372 [cit. 2023-12-10]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2018.07.008
- [8] KAHWAGI, Rashad F., Sean T. THORNTON, Ben SMITH a Ghada I. KOLEILAT, 2020. Dimensionality engineering of metal halide perovskites. *Frontiers of Optoelectronics* [online]. **13**(3), 196-224 [cit. 2024-01-31]. ISSN 2095-2759. Dostupné z: doi:10.1007/s12200-020-1039-6
- [9] ALMUTLAQ, Jawaher, Jun YIN, Omar F. MOHAMMED a Osman M. BAKR, 2018. The Benefit and Challenges of Zero-Dimensional Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018-07-19, **9**(14), 4131-4138 [cit. 2024-01-31]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.8b00532
- [10] GE, Chuangye, Jian-Fang LU, Mriganka SINGH, Annie NG, Wei YU, Haoran LIN, Soumitra SATAPATHI a Hanlin HU, 2022. Mixed Dimensional Perovskites Heterostructure for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* [online]. **6**(4) [cit. 2024-02-7]. ISSN 2367-198X. Dostupné z: doi:10.1002/solr.202100879

- [11] MAO, Lingling, Constantin C. STOUMPOS a Mercuri G. KANATZIDIS, 2019. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2019-01-23, **141**(3), 1171-1190 [cit. 2024-02-7]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.8b10851
- [12] GIORGI, Giacomo, Jun-Ichi FUJISAWA, Hiroshi SEGAWA a Koichi YAMASHITA, 2014. Cation Role in Structural and Electronic Properties of 3D Organic–Inorganic Halide Perovskites: A DFT Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014-06-12, **118**(23), 12176-12183 [cit. 2024-03-27]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp504479c
- [13] KIM, Eun-Bi, M. Shaheer AKHTAR, Hyung-Shik SHIN, Sadia AMEEN a Mohammad Khaja NAZEERUDDIN, 2021. A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: Perovskites structures, stability, and photovoltaic performances. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. **48** [cit. 2024-03-27]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2021.100405
- [14] ZHU, Pengchen a Jia ZHU, 2020. Low-dimensional metal halide perovskites and related optoelectronic applications. *InfoMat* [online]. **2**(2), 341-378 [cit. 2024-04-15]. ISSN 2567-3165. Dostupné z: doi:10.1002/inf2.12086
- [15] ADINOLFI, Valerio, Wei PENG, Grant WALTERS, Osman M. BAKR a Edward H. SARGENT, 2018. The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance. *Advanced Materials* [online]. **30**(1) [cit. 2024-06-02]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201700764
- [16] HAZRA, Vishwadeepa, Arnab MANDAL a Sayan BHATTACHARYYA, 2024. Optoelectronic insights of lead-free layered halide perovskites. *Chemical Science* [online]. 2024-05-22, **15**(20), 7374-7393 [cit. 2024-06-02]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/D4SC01429D
- [17] TANG, Yunqi, Chun Hong MAK, Guohua JIA, et al., 2022. Lead-free hybrid perovskite photocatalysts: surface engineering, charge-carrier behaviors, and solar-driven applications. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2022-06-14, **10**(23), 12296-12316 [cit. 2024-06-02]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/D2TA01170K
- [18] SCHMIDT, Luciana C., Antonio PERTEGÁS, Soranyel GONZÁLEZ-CARRERO, et al., 2014. Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014-01-22, **136**(3), 850-853 [cit. 2024-04-27]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja4109209
- [19] ZHANG, Feng, Haizheng ZHONG, Cheng CHEN, et al., 2015. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano* [online]. 2015-04-28, **9**(4), 4533-4542 [cit. 2023-11-29]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nano.5b01154
- [20] PROTESESCU, Loredana, Sergii YAKUNIN, Maryna I. BODNARCHUK, et al., 2015. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano*

- Letters* [online]. 2015-06-10, **15**(6), 3692-3696 [cit. 2024-05-15]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl5048779
- [21] LENG, Junfu, Tian WANG, Zhi-Kuang TAN, Ya-Ju LEE, Chun-Chieh CHANG a Kaoru TAMADA, 2022. Tuning the Emission Wavelength of Lead Halide Perovskite NCs via Size and Shape Control. *ACS Omega* [online]. 2022-01-11, **7**(1), 565-577 [cit. 2024-05-16]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.1c05001
- [22] HUANG, Yajie, Jiaying YU, Zhiyuan WU, Borui LI a Ming LI, 2024. All-inorganic lead halide perovskites for photocatalysis: a review. *RSC Advances* [online]. 2024-01-31, **14**(7), 4946-4965 [cit. 2024-05-16]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D3RA07998H
- [23] VIGHNESH, Kunnathodi, Shixun WANG, Haochen LIU a Andrey L. ROGACH, 2022. Hot-Injection Synthesis Protocol for Green-Emitting Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* [online]. 2022-12-27, **16**(12), 19618-19625 [cit. 2024-05-14]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.2c11689
- [24] CHEN, Daqin a Xiao CHEN, 2019. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2019-02-07, **7**(6), 1413-1446 [cit. 2024-05-14]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C8TC05545A
- [25] MA, Haijiao, Muhammad IMRAN, Zhiya DANG a Zhaosheng HU, 2018. Growth of Metal Halide Perovskite, from Nanocrystal to Micron-Scale Crystal: A Review. *Crystals* [online]. **8**(5) [cit. 2024-05-15]. ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst8050182
- [26] KOJIMA, Akihiro, Kenjiro TESHIMA, Yasuo SHIRAI a Tsutomu MIYASAKA, 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009-05-06, **131**(17), 6050-6051 [cit. 2024-04-29]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja809598r
- [27] DUNLAP-SHOHL, Wiley A., Yuanyuan ZHOU, Nitin P. PADTURE a David B. MITZI, 2019. Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films. *Chemical Reviews* [online]. 2019-03-13, **119**(5), 3193-3295 [cit. 2024-04-29]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.8b00318
- [28] TYONA, M.D., 2013. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in materials Research* [online]. 2013-12-25, **2**(4), 195-208 [cit. 2024-04-29]. ISSN 2234-0912. Dostupné z: doi:10.12989/amr.2013.2.4.195
- [29] HAMUKWAYA, Shindume Lomboleni, Huiying HAO, Zengying ZHAO, Jingjing DONG, Tingting ZHONG, Jie XING, Liu HAO a Melvin Mununuri MASHINGAIDZE, 2022. A Review of Recent Developments in Preparation Methods for Large-Area Perovskite Solar Cells. *Coatings* [online]. **12**(2) [cit. 2024-04-29]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings12020252
- [30] MATTOX, D. M., 2010. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-0-81-552037-5.
- [31] PENG, Xiaojin, Jian YUAN, Shirley SHEN, et al., 2017. Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects. *Advanced Functional*

- Materials* [online]. **27**(41) [cit. 2024-05-16]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201703704
- [32] MATHIES, Florian, Emil J. W. LIST-KRATOCHVIL a Eva L. UNGER, 2020. Advances in Inkjet-Printed Metal Halide Perovskite Photovoltaic and Optoelectronic Devices. *Energy Technology* [online]. **8**(4) [cit. 2024-05-16]. ISSN 2194-4288. Dostupné z: doi:10.1002/ente.201900991
- [33] BAI, Zelong a Haizheng ZHONG, 2015. Halide perovskite quantum dots: potential candidates for display technology. *Science Bulletin* [online]. **60**(18), 1622-1624 [cit. 2024-05-23]. ISSN 20959273. Dostupné z: doi:10.1007/s11434-015-0884-y
- [34] WANG, Xiaoyong, Lianhua QU, Jiayu ZHANG, et al. Surface-Related Emission in Highly Luminescent CdSe Quantum Dots: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Nano Letters* [online]. 2003, 3(8), 1103-1106 [cit. 2024-05-23]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl0342491
- [35] ZHOU, Jiangcong, Feng HUANG, Hang LIN, Zebin LIN, Ju XU a Yuansheng WANG, 2016. Inorganic halide perovskite quantum dot modified YAG-based white LEDs with superior performance. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. **4**(32), 7601-7606 [cit. 2024-05-24]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC02405J
- [36] GENG, Xiangshun, Fangwei WANG, He TIAN, et al., 2020. Ultrafast Photodetector by Integrating Perovskite Directly on Silicon Wafer. *ACS Nano* [online]. 2020-03-24, **14**(3), 2860-2868 [cit. 2024-05-28]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.9b06345
- [37] WANG, Haiyan, Yu SUN, Jin CHEN, et al., 2022. A Review of Perovskite-Based Photodetectors and Their Applications. *Nanomaterials* [online]. **12**(24) [cit. 2024-05-28]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano12244390
- [38] SARTOR, Marta, 2003. *Dynamic light scattering* [online]. San Diego, CA, USA [cit. 2024-06-01]. University of California.
- [39] PENNER, Michael H., 2017. Basic Principles of Spectroscopy. In: NIELSEN, S. Suzanne, ed. *Food Analysis* [online]. Cham: Springer International Publishing, s. 79-88 [cit. 2024-06-01]. Food Science Text Series. ISBN 978-3-319-45774-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-45776-5_6