



**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 FAPBBR3**

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF PEROVSKITEFAPBBR3 PRECURSORS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Denisa Smolková**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1622/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Denisa Smolková**  
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 FAPbBr<sub>3</sub>

### Zadání diplomové práce:

- Pojednejte o přípravě tenkých vrstev materiálů pro fotovoltaické aplikace (rotační nanášení, materiálový 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 FAPbBr<sub>3</sub> a proměřte jejich elipsometrická spektra. Seznamte se s SW pro vyhodnocení 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. Denisa Smolková  
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 práca sa zaoberá prípravou tenkých vrstiev materiálu pre fotovoltaické aplikácie so zameraním na perovskity a štúdiom ich optických parametrov. V teoretickej časti sú zhrnuté informácie o fotovoltaických článkoch, perovskitoch a príprave tenkých vrstiev. Nasleduje popis optických vlastností so zameraním na metódu ich štúdia, spektroskopickú elipsometriu.

Experimentálna časť práce sa zaoberá prípravou tenkých vrstiev perovskitu  $\text{FAPbBr}_3$  a jeho prekursorov pomocou metódy rotačného nanášania. Optické vlastnosti sú stanovené pomocou profilometrie, UV VIS spektrometrie a spektroskopickej elipsometrie. Pre štúdium štruktúr materiálov sú vytvorené nové elipsometrické modely. V závere práce sú zhrnuté výsledky experimentu so zameraním na porovnanie elipsometrických spektier perovskitu a jeho prekursorov.

## **Abstract**

This thesis examines the preparation of thin layers of material for photovoltaic applications with focused on perovskites and determining their optical properties. Basic information about the photovoltaic panels, especially about the perovskites, and the preparation of thin layers is supplied in the theoretical section. This section includes description of optical properties and the main method of study of optical properties, spectroscopic ellipsometry.

Experimental section is focused on the preparation of thin layers of perovskites  $\text{FAPbBr}_3$  and its precursors by spin-coating. Optical properties are evaluated using profilometry, UV VIS spectrometry and spectroscopic ellipsometry. The conclusion summarizes the results of this experiment with focused on comparison of ellipsometric spectrums of perovskites and its precursors.

## **Kľúčové slová**

Perovskity,  $\text{FAPbBr}_3$ , fotovoltaické články, spektroskopická elipsometria, profilometria, UV VIS spektrometria, optická mikroskopia, tenké vrstvy, optické vlastnosti

## **Keywords**

Perovskites,  $\text{FAPbBr}_3$ , photovoltaic panels, spectroscopic ellipsometry, profilometry, UV VIS spectrometry, optical microscopy, thin layers, optical properties

SMOLKOVÁ, Denisa. *Studium optických vlastností tenkých vrstev prekurzorů pro přípravu monokrystalů perovskitů FAPbBr3*. Brno, 2021. 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 FCHVUT.

podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Moje veľké poďakovanie patrí môjmu vedúcemu práce prof. Ing. Oldřichovi Zmeškalovi, CSc.. Rada by som sa tiež poďakovala mojím skvelým spolubojovníkom v laboratóriu Patrícii Rackovskej a Stevanovi Gavraničovi, s ktorými sme to zvládli spolu až do konca. Moje poďakovanie patrí samozrejme mojej blízkej rodine, ktorá ma počas celého štúdia podporovala a dodávala mi odvalu. Poďakovanie si zaslúžia aj účastníci čajových dýchankov, predovšetkým v temných covidových časoch. Na záver by som chcela poďakovať môjmu priateľovi, že pri mne stojí a je mojou oporou.

## OBSAH

1 Úvod .....	6
2 Teoretická časť .....	8
2.1 Tenké vrstvy .....	8
2.1.1 Perovskity .....	8
2.1.2 Metódy prípravy tenkých vrstiev .....	10
2.2 Fotovoltaické články .....	13
2.2.1 Perovskitové fotovoltaické články .....	14
2.2.2 Princíp funkcie fotovoltaických článkov .....	16
2.3 Optika .....	21
2.3.1 Polarizácia svetla.....	22
2.3.2 Interakcia svetla s tenkými vrstvami.....	27
2.4 Spektroskopická elipsometria.....	29
2.4.1 Princíp merania .....	29
2.4.2 Inštrumentácia spektroskopickej elipsometrie .....	31
2.4.3 Charakterizácia materiálu .....	32
3 Experimentálna časť .....	34
3.1 Príprava materiálu .....	34
3.2 Nanášanie vrstiev materiálu .....	35
3.3 Metódy merania.....	36
3.3.1 Optická mikroskopia .....	36
3.3.2 Digitálna mikroskopia.....	37
3.3.3 Profilometria .....	38
3.3.4 UV VIS spektrometria .....	40
3.3.5 Spektroskopická elipsometria .....	42
4 Výsledky a diskusia .....	47
5 Záver.....	56
6 Použitá literatúra a zdroje .....	58
7 Zoznam použitých skratiek a symbolov .....	63

# 1 ÚVOD

Vo svete je potreba nahradiť doteraz najviac používané zdroje energie ako sú uhlie, ropa, jadrová energia a začať využívať nové zdroje energie. Nové možnosti nám otvára využívanie alternatívnych energií ako je napríklad slnečná, vodná, veterná energia a podobne. Tieto nové alternatívy nám ponúkajú energiu, ktorá bude mať oveľa priaznivejšie účinky na našu planétu. Predovšetkým v znížení produkcie CO<sub>2</sub> a mnoho ďalších skleníkových plynov. Je potrebné aby sme už dnes, keď má väčšina ľudí na Zemi dostatok jedla a pitnej vody, začali myslieť na znižovanie znečistenia a tým zabezpečili dostatok jedla a pitnej vody pre budúce generácie.

Využívanie slnečnej energie vďaka fotovolatickým článkom je známe a aktívne využívané posledné desiatky rokov. Fotovoltaické články sú schopné konvertovať slnečnú energiu na inú formu energie, ktorú dokážu ľudia využiť. Najznámejšia podoba fotovolatických článkov je práve na báze kremíka. Napriek tomu, že sú veľmi efektívne, majú aj niekoľko nedostatkov. Jedným z hlavných nedostatkov je cena týchto článkov, ktorá je pre väčšinu obyvateľstva stále príliš vysoká. Ďalším je hmotnosť, prípadne veľmi nízka flexibilita a krehkosť. Preto sa vedci stále snažia tieto fotovoltaické články neustále vylepšovať. Tretia generácia fotovoltaických článkov je najmladšia a najmenej otestovaná. Patria k nim práve fotovoltaické články na báze perovskitov. Tieto články predstavujú potenciálnu budúcnosť využitia solárnej energie. Dokážu byť veľmi ľahké, flexibilné a kompaktné. Vďaka ich vlastnostiam by bolo možné umiestnenie solárnych článkov nie len na rovných povrchoch, napríklad striech budov alebo poliach. Otvárajú sa nimi možnosti zakomponovania solárnych článkov do oblečenia, vďaka čomu by bolo možné nabíjať mobilný telefón priamo energiou z tohto oblečenia, alebo súčasťou stanov, čo je prínosné hlavne pre vojenské zložky v tropických krajinách. Je potrebné si uvedomiť, že využitie solárnej energie znamená zníženie znečistenia prostredia z pohľadu výroby energie, ale je dôležité sa na to pozrieť aj zo širšieho pohľadu. Predovšetkým na znečistenie, ktoré spôsobí ich výroba, aká je ich životnosť a aké znečistenie spôsobí ich recyklácia. Častokrát ľudia nevidia to, čo sa skrýva za výrobnou technológiou. Snaha vedcov je vytvorenie fotovoltaických článkov, ktoré znížia na minimum znečistenie spojené s ich výrobou a budú sa vyznačovať dlhou životnosťou a vysokou účinnosťou.

Táto práca sa zameriava predovšetkým na priblíženie fotovoltaických článkov na báze perovskitov, konkrétne FAPbBr<sub>3</sub>. Je potrebné pri výskume takýchto fotovoltaických článkov nepochybne detailne preštudovať ich optické vlastnosti. Zahŕňajúce absorpčný koeficient, index lomu, homogenitu, hrúbku vrstvy. Sú to faktory, ktoré nám výrazne ovplyvnia účinnosť daného solárneho článku. Je potrebné zistiť, v akej oblasti vlnových dĺžok daný materiál absorbuje, kde sa nachádza jeho maximum absorpcie a aká je hodnota jeho maxima, pretože ak absorbuje vo vlnových dĺžkach, ktoré dopadajú na Zem s nízkou, prípadne žiadnou intenzitou nemá zmysel sa pokúšať o výrobu takéhoto solárneho článku. Je tiež dôležité, aké množstvo svetla vzorka odrazí, pretože z tohto svetla sa už energia nezíska. Hrúbka vrstvy môže ovplyvňovať absorpčné vlastnosti vzorky. Homogenita povrchu je potrebná, preto

aby jednotlivé články pracovali s rovnakou účinnosťou. Napríklad pri finálnom zapojení kremíkových doštičiek do výsledného článku môže len jedna mierne poškodená, nefunkčná, doštička výrazne znížiť celkovú účinnosť článku, čo je veľmi nežiadúci jav.

Optické vlastnosti sa budú skúmať predovšetkým spektroskopickým elipsometrom, UV VIS spektrometrom, profilmetrom a optickým mikroskopom. Optickým mikroskopom bude overovaná homogenita povrchu a profilometrom stanovená hrúbka vrstvy. Spektroskopickým elipsometrom závislosti extinkčného koeficientu a indexu lomu na vlnovej dĺžke. UV VIS spektroskopometria bude využitá na zistenie absorpčného spektra, ktoré by mohlo uľahčiť nastavenie spektroskopického elipsometra, ale aj overiť výsledky.

Nebude sa jednať len o prácu zameranú na tenké vrstvy perovskitov  $\text{FAPbBr}_3$  ale aj ich organických a anorganických prekursorov. Náplňou tejto práce bude okrem ich štúdia optických vlastností vytvoriť práve ich matematický model v programe DeltaPsi2, ktorý nám umožní ich charakterizáciu spektroskopickou elipsometriou. Budú vytvorené modely pre jednotlivé prekuzory so snahou využiť tieto modely pri charakterizácii finálneho perovskitu. Na základe toho budú posúdené prípadne rozdiely alebo podobnosti optických vlastností organických, anorganických prekuzov a výsledného perovskitu.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Tenké vrstvy

Tenké vrstvy sú definované hrúbkou niekoľkých nanometrov až mikrometrov. Tenkovrstevné materiály významne prispeli k technologickému rozvoju predovšetkým v oblasti optoelektroniky, fotoniky, magnetických a elektrických zariadení. Podporili rozvoj nových oblastí výskumu vďaka ich jedinečným vlastnostiam, ktoré sú spôsobené ich hrúbkou, geometrickým usporiadaním a štruktúrou. Anorganické tenké vrstvy sú vo väčšine prípadov termicky stabilné, tvrdé, ale krehké. Organické tenké vrstvy majú nižšiu termickú stabilitu a sú mäkšie. Tenké vrstvy dnes nachádzajú veľmi široké uplatnenie napríklad v polovodičových zariadeniach, bezdrôtovej komunikácii, telekomunikácii, integrovaných obvodoch, tranzistoroch, solárnych článkoch, svetlo emitujúcich diódach, mikroelektromechanických systémoch a podobne. [1]

V tenkých vrstvách sa začína výrazne objavovať vplyv hrúbky vrstvy na jej vlastnosti. Pri použití tenkých vrstiev v solárnych článkoch je dôležité určenie ich optických vlastností. Dôležitým parametrom je absorpčný koeficient pre rôzne vlnové dĺžky, z ktorého je možné určiť šírku zakázaného pásma a tým stanoviť aj elektrické vlastnosti vrstvy. Hrúbka vrstvy, rozmery jej mriežky, čistota vzorky, drsnosť povrchu a nedokonalosť vrstvy sú parametre, ktoré určujú typ, mechanizmus a stabilitu elektrického transportu. Vďaka typicky vysokej medzi pevnosti môžu tenké vrstvy dosahovať veľmi vysoké zvyškové napätia. Toto zvyškové napätie môže byť uvoľnené neskôr počas spracovania alebo pri fungovaní zariadenia prostredníctvom plastickej deformácie, prasknutia alebo delaminácie tenkej vrstvy. [1]

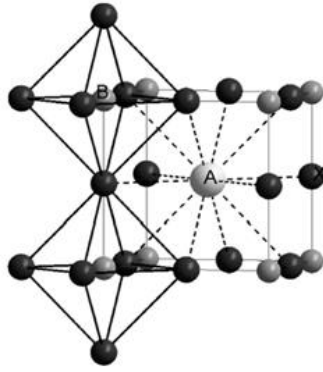
#### 2.1.1 Perovskity

Perovskity sú zlúčeniny, štruktúrne podobné minerálu perovskitu  $\text{CaTiO}_3$  [1]. Minerál perovskit bol objavený v roku 1839 ruským vedcom Gustavom Rosem, ale v tomto výskume ďalej pokračoval mineralóg Lev Perovski, a preto dostal tento minerál pomenovanie práve po ňom [2]. Jedná sa o veľmi široké spektrum zlúčenín. Medzi najviac študované perovskity patria práve oxidy. Dôvodom je veľká rozmanitosť vlastností, ktoré vykazujú aj možnosť umiestnenia takmer všetkých prvkov periodickej tabuľky do ich štruktúry. [1]

Minerál perovskitu má schopnosť vysokej absorpcie svetla [2]. Jeho syntéza nie je náročná, preto je považovaný za vhodný materiál pre výrobu lacnejších fotovoltaiických článkov [3].

Kryštalická štruktúra kubického  $\text{ABX}_3$  je v ideálnom prípade popísaná ako oktaéder  $\text{BX}_6$  s katiónom A, ktorý vytvára koordinačné miesto umiestnené uprostred kocky, vytvorenej z 8 oktaédrov. Perovskitová štruktúra je zobrazená na obrázku (Obr. 1). V skutočnosti ideálne kubická štruktúra perovskitov sa bežne nevyskytuje, dokonca ani v prípade samotného minerálu perovskitu  $\text{CaTiO}_3$ . [1]





Obr. 1 Náčrt ideálnej kubickej perovskitovej štruktúry[4]

V prípade ideálnej kubickej perovskitovskej štruktúry sa atómy navzájom dotýkajú jeden druhého, B–X vzdialenosť je rovná  $l/2$  a A–X vzdialenosť je rovná  $\sqrt{2}(l/2)$ , kde  $l$  je kubická jednotková dĺžka bunky. Vzťah medzi polomerami iónov je daný ako  $R_A + R_X = \sqrt{2}(R_B + R_X)$ . Goldschmidt zistil, že štruktúra perovskitov sa zachováva v  $ABX_3$  podobe dokonca aj v prípade, ak tento vzťah nie je presne dodržaný a definoval preto faktor tolerancie, ktorý je popísaný rovnicou (1). [5]

$$t_G = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}. \quad (1)$$

Pre ideálnu štruktúru perovskitu je hodnota faktoru tolerancie 1. Ale za štruktúru perovskitu sa považuje aj štruktúra, ktorá vykazuje hodnotu  $t_G$  v rozmedzí 0,75 až 1,0. V takomto prípade je štruktúra zdeformovaná do tetragonálnej, rhomboedrickej alebo orthorhombickej symetrie. Táto deformácia sa zvyšuje so zmeňujúcou sa veľkosťou iónu A, ktorá spôsobuje nakláňanie oktaédra  $BX_6$  s cieľom optimalizovať väzbu A–X. [5]

Perovskity vykazujú vynikajúce vlastnosti ako napríklad superkonduktivita, dielektrické vlastnosti, magnetická rezistencia, iónová vodivosť, pre ktoré sa dajú využiť v mikroelektronike, telekomunikácii a podobne [2].

Majú tiež vlastnosti, ako je široké absorpčné spektrum, rýchla separácia náboja, veľká transportná vzdialenosť elektrónov a otvorov, dlhá životnosť separácie nosiča a ďalšie, čo z nich robí veľmi sľubné materiály pre solárne články v pevnom stave [3].

Perovskity s iónom prechodného kovu na pozícii B, vykazujú obrovskú variabilitu zaujímavých elektronických a magnetických vlastností. Táto variabilita nie je spojená len s ich chemickou flexibilitou, ale vo väčšej miere súvisí so zložitým charakterom, ktorý ióny prechodných kovov vykazujú v určitých koordináciách s kyslíkom alebo halogénmi. Na druhej strane magnetizmus a elektronická korelácie sú obvykle spojené s nezaplneným 3d elektronovým orbitálom iónu prechodného kovu, výrazné dielektrické vlastnosti sú spojené so zaplneným 3d elektronovým orbitálom. [6]

### 2.1.2 Metódy prípravy tenkých vrstiev

Jedna z hlavných výhod perovskitov je ich dobrá rozpustnosť, vďaka ktorej je možná ich príprava nízko nákladnými technikami, založenými na depozícii z roztoku alebo v plynnej fáze. Medzi presnejšie metódy prípravy s výrazne lepšou reprodukovateľnosťou patrí materiálová tlač.

K zlepšeniu vlastností perovskitových článkov môže prispieť dodatočná úprava plazmou. Plazmové ošetrovanie halogenidových perovskitových článkov sa ukazuje ako sľubná dodatočná úprava v úsilí o vysokoúčinné solárne články. Kvalita perovskitových vrstiev je jedným z kritických parametrov ovplyvňujúcich účinnosť solárneho článku. Morfológia povrchu a pokrytie môžu významne ovplyvniť výkon hotového zariadenia. Výsledky ukazujú, že plazmové ošetrovanie už pri atmosférickom tlaku vedie k vzniku perovskitových filmov s homogénnymi povrchmi a k zlepšeniu celkovej účinnosti týchto článkov. [7]

#### Depozícia z roztoku

Rotačné nanášanie (*Spin coating*) je jednou z najviac používaných, známych techník prípravy v oblasti organickej elektroniky. Ide o nanášanie vrstvy roztoku na substrát pomocou rýchlej rotácie a následného sušenia. Hrúbka vrstvy sa dá kontrolovať na základe rýchlosti otáčania, teploty a viskozity roztoku. Výhodou rotačného nanášania je nízka cena, možnosť deponovania viacvrstvových materiálov a rýchlosť. Na druhej strane, pri tejto metóde dochádza k veľkým stratám nanášaného materiálu a táto metóda je citlivá k podmienkam pracovného prostredia. [2]

Nanášanie nástrekom (*Spray coating*), jedná sa o techniku nanášania materiálu na substrát nastriekaním roztoku daného materiálu. Z nanesej vrstvy sa odparením pri určitej teplote odparí rozpúšťadlo, prípadne aj iné nestabilné látky, ktoré nie sú potrebné vo výslednej vrstve. Pomocou vysokej teploty sa môže podať dosiahnuť, u takto pripravovaných perovskitov, zvýšenie stupňa konverzie energie. Výhodou tejto metódy je predovšetkým nízka cena a uniformná hrúbka vrstiev. Za nevýhodu sa dá považovať veľmi náročné kontrolovanie ďalších parametrov vrstvy v priebehu procesu. [2]

Nanášanie ponáraním (*Dip coating*) je veľmi efektívny proces prípravy perovskitov. Substrát je ponorený do roztoku materiálu. Následne je substrát vytiahnutý a prípadne dosušený. Dôležitými silami v tomto procese sú sila zotrvačnosti, viskózný odpor, gravitačná sila a povrchové napätie. Ide opäť o nízkonákladnú metódu, pri ktorej hrúbka vrstvy môže byť jednoducho prispôbená. Nevýhodou je jej nízka rýchlosť nanášania. [2]

#### Depozícia z plynnej fázy

Fyzikálna depozícia z plynnej fázy (*Physical vapour deposition*), táto metóda patrí k významným výrobným procesom. Materiál je priamo nanášaný v plynnej fáze na substrát. Používa sa na depozíciu jednej vrstvy alebo viacerých vrstiev na sebe. Pri nanášaní jednej vrstvy je perovskitový materiál odparovaný z kovu. Aplikovaním vysokého prúdu na tento kov, dochádza k zvýšeniu teploty a odpareniu materiálu. Po nanesení vrstiev je obvykle potrebná

dodatočná úprava vzorky žihaním. Výhodou je uniformnosť hrúbky vrstvy, fixný vzor a jednoduché monitorovanie procesu. Nevýhodou je nízka rýchlosť a určitá náročnosť syntézy viacerých vrstiev materiálov. [2]

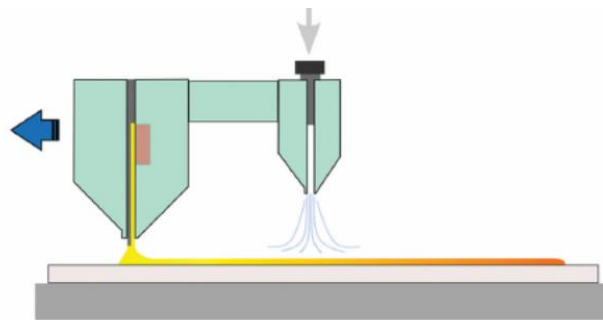
Chemická depozícia z plynnej fázy (*Chemical vapour deposition*) je bohato využívaná v spracovaní materiálov a nanášaní tenkých vrstiev. Pozostáva z prúdu plynu alebo plynov jednotlivých prekursorov do komory, v ktorej sa nachádzajú objekty, na ktoré sa vrstva nanáša. V komore sa udržiava stály tlak prispôsobený podľa potreby reakcie a komora je vyhrievaná na určitú teplotu, obvyčajne medzi 200–1600 °C. Chemická reakcia prekursorov nastane v blízkosti alebo až na povrchu objektu a vytvára výslednú tenkú vrstvu. Existuje veľká rozmanitosť prevedenia tejto depozície, môže zahrňovať použitie plazmy, iónov, fotónov a podobne. Nevýhoda chemickej depozície z plynnej fázy spočíva vo vlastnostiach prekursorov. V ideálnom prípade by mali byť prekursori prchavé už pri laboratórnej teplote, to však nie je bežné u väčšiny prvkov v periodickej tabuľke. Výnimku tvoria prekursori zlúčenín kovov a organických látok. [8] Pri príprave perovskitov sa využívajú dva prístupy: dvojkroková a jednokroková metóda. Dvojkroková metóda začína depozíciou kovu alebo halogénidu kovu na substrát a v nasledujúcom kroku je tento substrát vystavený pare organického prekursoru ako MABr, MAI, FAI a pod. Dochádza ku konverzii vrstvy na perovskit. Jednokroková metóda je založená na syntéze perovskitu jednou reakciou medzi prekursorami v plynnej fáze a následnej depozícii perovskitu na substrát. [9]

### **Materiálová tlač**

Materiálová tlač predstavuje do budúca možnosť veľkokapacitnej výroby perovskitových solárnych článkov. Takáto výroba by mohla znížiť náklady na výrobu článkov a zároveň zrýchliť výrobný proces. Ak by sa podarilo zabezpečiť takúto výrobu a neznižovať efektívnosť, solárne články na báze perovskitov by predstavovali najslúbnejšiu technológiu solárnych článkov. Je potrebné previesť laboratórnu výrobu, zameranú predovšetkým na depozíciu z roztokov a plynnej fázy, do priemyselnej výroby zameranej na valcové techniky (*Roll to roll printing*) a tlač na báze atramentových tlačiarní (*Inject printing*). [10] Bolo študovaných mnoho príprav perovskitových článkov na báze valcových techník. Medzi najviac rozšírené patrí nanášanie vrstvy cez štrbinu (*Slot-die coating*), flexografia (*Flexographic printing*) a hĺbkotlač (*Gravure printing*). [11]

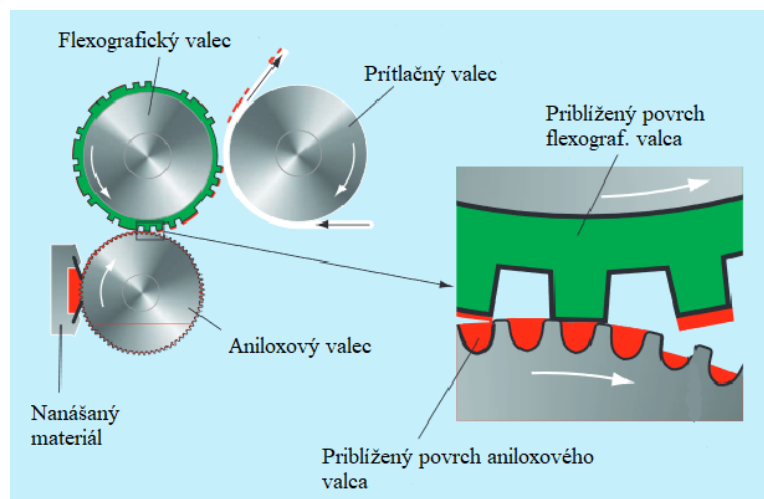
Nanášanie vrstvy cez štrbinu (*Slot-die coating*) dosiahlo zatiaľ najväčšie úspechy vo veľkokapacitnej výrobe spomedzi ostatných valcových techník. K nanášaniu materiálu dochádza pomocou štrbiny s presne definovanou šírkou. Týmto procesom je možné vytvoriť články s uniformnými vrstvami s dobre definovateľnými okrajmi, čo je nevyhnutné pri dizajne konvenčného modulu. Táto metóda zabezpečuje jednoduchú kontrolu hrúbky vrstiev pomocou množstva privádzaného roztoku. Na rozdiel od metód nanášania z roztoku ako je napríklad rotačné nanášanie, nedochádza k veľkým stratám nanášaného roztoku, čo môže viesť k zníženiu nákladov výroby. K zlepšeniu vlastností a uniformity perovskitu môže viesť pridanie

trysky s plynom, napríklad dusíkom, ktorá zabezpečí rýchlejšie schnutie materiálu. Obrázok (Obr. 2) znázorňuje nanášanie vrstvy cez štrbinu s dodatočným sušením pomocou trysky s plynom. [11]



Obr. 2 Znáznornenie nanášania vrstvy cez štrbinu [11].

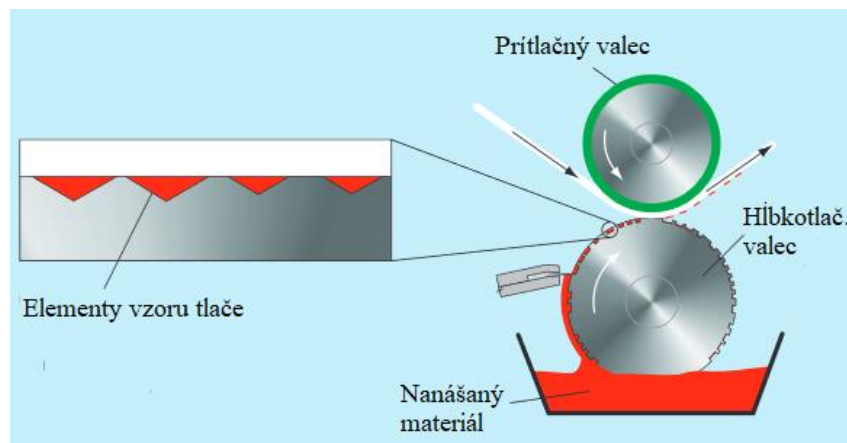
Flexografia (*Flexographic printing*) je založená na tlači s použitím mäkkého, flexibilného valca s požadovaným vzorom. Touto technikou je možné tlačiť na veľké množstvo substrátov. Dnes má predovšetkým využitie pri tlači obalových materiálov a novín. Obrázok (Obr. 3) schematicky približuje usporiadanie valcov pri flexografii. Dôležitá je viskozita nanášaného materiálu. Je potrebné, aby bola dostatočne nízka. Tento materiál je nanášaný na aniloxový valec, ktorý obsahuje veľké množstvo malých otvorov, v ktorých je nanášaný materiál zachytený. Z tohto valca je materiál naberaný valcom z mäkkého gumového materiálu, na ktorom je vytvorený vzor tlače a následne potláčaný na výsledný substrát. [12]



Obr. 3 Flexografia [12].

Hĺbkotlač (*Gravure printing*), dôležitým rozdielom tejto metódy je fakt, že elementy vzoru tlače sú vyryté do povrchu hlavného valca ako je znázornené na obrázku (Obr. 4). Tento valec je z časti ponorený do nanášaného materiálu, následne je odstránený prebytočný materiál z oblastí mimo elementov vzoru tlače a materiál je prenesený na substrát. Materiál je prenášaný na základe vysokého tlaku tlače a adhézných síl medzi substrátom a materiálom. Výhodou je možnosť vytvárania veľmi presných a jemných štruktúr. Nevýhodou je veľmi vysoká cena

valca s rytinami, ktoré sú obvykle vytvárané mechanicky pomocou diamantového hrotu, vypaľované laserom alebo pomocou fotochemického postupu. [12]



Obr. 4 Hĺbkotlač [12].

Tlač na báze atramentovej tlače (*Inject printing*) je bezkontaktná metóda, ktorá umožňuje prenos materiálu priamo na substrát za pomoci sústavy trysiek. Nanášaný materiál je v roztoku a sú na neho kladené špeciálne požiadavky, aby nedochádzalo k upchávaniu trysiek, napríklad veľkosť kryštálov v roztoku musí byť výrazne menšia ako priemer trysiek. [12] Jedná sa o jednu z najviac efektívnych spôsobov veľkovýroby perovskitových solárnych článkov. Hlavnou nevýhodou je rýchla kryštalizácia roztoku perovskitu počas procesu, čo môže viesť k upchávaniu trysiek a zvyšovať neuniformosť tenkej vrstvy. [13]

## 2.2 Fotovoltaické články

Fotovoltaické články sú používané na konverziu svetelnej energie v podobe fotónov do elektrickej energie. Ich výhodou je výroba elektrickej energie bez relatívne žiadneho znečistenia, skleníkových plynov a emisií. [2] Problém ale nastáva v prípade hmly, mrakov, prachu, kedy dochádza k stratám energie. Ich výkon je najlepší pri dopade priameho slnečného žiarenia, preto pri fixne nastavených solárnych paneloch, to znamená bez systému sledovania Slnka (*Tracking system*), dochádza k stratám 10–25 % energie. [14]

Fotovoltaická konverzia energie pozostáva z dvoch nevyhnutných krokov. Prvým krokom je absorpcia svetelnej energie, čo spôsobí vytvorenie páru elektrón-diera. Následne dochádza k separácii tohto páru na základe štruktúry článku. Elektrón odchádza k pozitívne nabitej časti článku a diera k negatívnej časti. To spôsobí generovanie elektrickej energie. [14]

**Prvá generácia** fotovoltaických článkov je založená na kremíkových doštičkách. Celkovo sú vo svete zatiaľ stále najviac používané. Dajú sa rozdeliť na dve hlavné kategórie podľa použitého typu kremíka: monokryštalické a polykryštalické. Štruktúra monokryštalického kremíka je homogénna, to znamená, že parametre mriežky, elektronické vlastnosti a orientácia kryštálu je rovnaká. Vďaka tomu sa zvyšuje účinnosť konverzie energie. Monokryštalický kremík sa vyrába Czochralského postupom, po ktorom sú však nutné dodatočné úpravy

aby výsledné doštičky nemali kruhovitý tvar. Cena takejto výroby je však veľmi vysoká. Výroba polykryštalického kremíka je cenovo výrazne nižšia, ale klesá s ňou aj homogenita, kvalita materiálu a tým aj množstvo získanej energie. [14]

**Druhá generácia** je nástupcom prvej generácie. Jedná sa o rôzne technológie tenkých vrstiev. Fotovoltaické články sú tvorené kombináciou jednej alebo viacerých vrstiev polyméru, skla alebo kovu. Takto vyrobené články sú výraznejšie lacnejšie ako pôvodné fotovoltaické články na báze kremíka. Problém je s ich účinnosťou, ktorá je stále relatívne nízka oproti kremíkovým solárnym článkom. Najviac používanými materiálmi druhej generácie sú selenid meďnatý, indium gálnatý, tellurid kadmia a amorfný kremík. [2] Tabuľka 1 prehľadne porovnáva výhody a nevýhody prvej a druhej generácie fotovoltaických článkov.

Tabuľka 1: Porovnanie prvej a druhej generácie solárnych článkov [2]

Typy solárnych článkov	Výhody	Nevýhody
Prvá generácia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Výborne otestovaná technológia</li> <li>• Jednoduchý proces výroby</li> <li>• Spoľahlivá</li> <li>• Netoxická</li> <li>• Vysoký stupeň konverzie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nízky absorpčný koeficient</li> <li>• So zvyšujúcou teplotou klesá efektívnosť</li> <li>• Požiadavka prevyšuje dodávku</li> <li>• Vysoká cena</li> </ul>
Druhá generácia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jednoduchá výroba vo veľkom množstve</li> <li>• Efektívnejšia pri vyššej teplote</li> <li>• Flexibilná</li> <li>• Nízka hmotnosť</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efektívnosť konverzie je nízka</li> <li>• Toxický materiál</li> <li>• Nízka stabilita</li> <li>• Krátka životnosť</li> </ul>

**Tretia generácia** je najmladšou kategóriou solárnych článkov. Väčšina materiálov a potenciálnych solárnych článkov je zatiaľ ešte len vo forme výskumu a vývoja. Táto generácia označuje solárne články využívajúce technológie, ktoré majú potenciál prekonať súčasné limity účinnosti a výkonu, alebo sú založené na nových materiáloch. Zahŕňa kvantové bodky, organické fotovoltaické články, články so senzibilizovaným farbivom a perovskity. [3]

Pri tejto generácii fotovoltaických článkoch prebieha príprava v niekoľkých krokoch, cez rôzne syntézy až po finálnu depozíciu aktívneho materiálu. To je práve rozdiel s predchádzajúcou generáciou, kedy sa celý proces uskutočňoval v jednom kroku. V tejto generácii sa objavujú tenkovrstvé solárne články, ktoré môžu byť používané vo flexibilných aplikáciách a ľahkých materiáloch. [2]

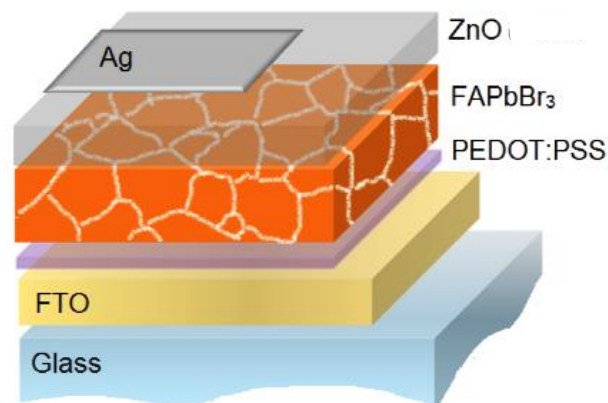
### 2.2.1 Perovskitové fotovoltaické články

Perovskitový solárny článok je typ solárneho článku, ktorý ako aktívnu vrstvu zbierajúcu svetlo obsahuje perovskitovú zlúčeninu, najčastejšie hybridný organicko-anorganický materiál na báze halogenidu olova alebo cínu [3]. V posledných rokoch boli skúmané mnohé spôsoby

vylepšenia výkonnosti týchto článkov, napríklad zavedením kompozitu kvantových bodiek a PCBM ako vrstvu transportu elektrónov a podobne [14, 15].

Perovskitové solárne články sú bezpochyby budúcnosťou v oblasti fotovoltaiky. Majú schopnosť absorbovať svetlo takmer na všetkých viditeľných vlnových dĺžkach, výnimočnú účinnosť premeny energie v laboratóriu presahujúcu 20 % a relatívnu jednoduchosť výroby. Cieľom perovskitových solárnych článkov je zvýšiť účinnosť a znížiť náklady na solárnu energiu. Veľkú výhodu, ktorú majú perovskitové fotovoltaické panely v porovnaní s konvenčnou solárnou technológiou je to, že môžu reagovať na rôzne vlnové dĺžky svetla, čo im umožňuje premeniť na elektrinu viac slnečného žiarenia, ktoré sa k nim dostane. Okrem toho ponúkajú flexibilitu, polotransparentnosť, tvarové prispôsobenie, nízku hmotnosť a ďalšie. [3] Perovskitový materiál vykazuje dlhé difúzne dĺžky excitónu, difúzne konštanty a životnosť, od ktorých sa očakáva, že budú slúžiť ako dominantné mechanizmy podporujúce vysoký výkon organicko–anorganického perovskitového solárneho článku [15].

Obrázok (Obr. 5) znázorňuje návrh štruktúry perovskitového solárneho článku s použitím architektúry inverzného zariadenia (p-i-n). Ako perovskit bol použitý  $\text{FAPbBr}_3$ . Na sklenený substrát bola nanosená vrstva FTO ako jedna elektróda, jeho alternatívou môže byť vrstva ITO. Druhou elektródou je strieborná elektróda na povrchu.  $\text{FAPbBr}_3$  slúži ako absorpčný materiál s vrstvou PEDOT:PSS ako transportným materiálom dier a rozprášenou vrstvou ZnO ako transportnou vrstvou elektrónov. [16]

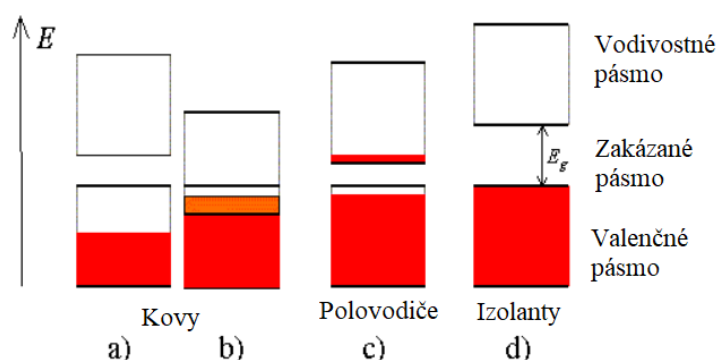


Obr. 5 Schematický náčrt návrh štruktúry solárneho článku perovskitu  $\text{FAPbBr}_3$  [16].

Napriek veľkému potenciálu je technológia perovskitových solárnych článkov stále v počiatočných štádiách komercializácie v porovnaní s inými vyspelými solárnymi technológiami. Stále existuje veľa obáv. Jedným z problémov sú ich celkové náklady a ďalším je, že lacnejšie perovskitové solárne články majú krátku životnosť. Ich vlastnosti sa zhoršujú v prítomnosti vlhkosti a produkty rozpadu napádajú kovové elektródy. Silné zapuzdrenie na ochranu perovskitu môže zvýšiť náklady a celkovú váhu článku. Ďalším problémom je toxicita, bromid olovnatý je jedným z produktov rozkladu perovskitu. Je to toxická látka a existujú obavy, že môže byť karcinogénna. [3]

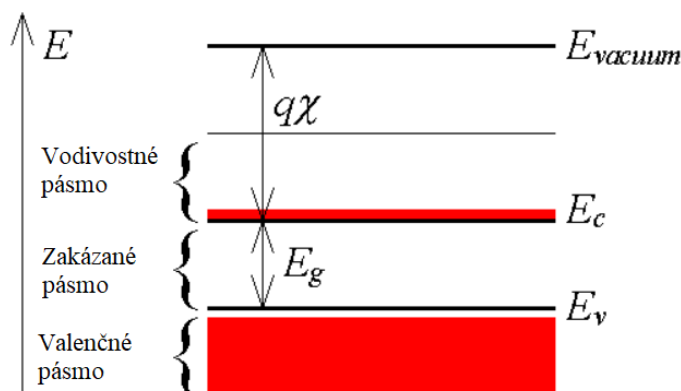
## 2.2.2 Princíp funkcie fotovoltaických článkov

Základ fotovoltaických článkov tvorí polovodičový materiál [17]. Ako zobrazuje obrázok (Obr. 6) materiály môžeme rozdeliť na základe vodivosti na tri základné kategórie: kovy (vodiče), polovodiče a izolanty. Pri vodičoch môžu nastať dve situácie: a) materiál má čiastočne zaplnenú valenčnú vrstvu, to nastáva v prípade, že materiál pozostáva z atómov s jedným valenčným elektrónom. Druhá situácia b) nastáva v materiáloch s atómami s dvoma valenčnými elektrónmi, pri ktorých dochádza k prekrytiu pásiem. Izolanty d) nevykazujú žiadnu vodivosť, pretože šírka zakázaného pásma je príliš veľká, aby ju dokázali elektróny z valenčného pásma prekonať. Situácia u polovodičov c) je podobná, a však takmer kompletne zaplnené valenčné pásmo je výrazne bližšie k takmer prázdnej vodivostnému pásmu, preto môžu elektróny prestupovať do tohto pásma a prispievať k vodivosti materiálu. [18]



Obr. 6 Diagram energetických pásov rôznych typov materiálov: a) polovične zaplnený valenčný pás, b) prekrývajúce sa energetické pásy, c) takmer plný valenčný pás oddelený zakázaným pásmom od takmer prázdneho vodivostného pásu, d) plný valenčný pás oddelený od vodivostného pásu širokým zakázaným pásmom [18].

Energetický diagram polovodičov je veľmi komplexný, obsahuje niekoľko úplne zaplnených, úplne prázdnych a niekoľko čiastočne zaplnených pásiem. Je však možné tento energetický diagram zjednodušiť, pretože predmetom záujmu sú predovšetkým valenčné elektróny, ktoré výrazne ovplyvňujú vlastnosti materiálu. Elektróny v jadre atómu sú viazané pevnou väzbou k atómu a je nepravdepodobné, že sa budú voľne pohybovať v materiály. [18]



Obr. 7 Zjednodušený energetický diagram popisujúci polovodiče [18].



Obrázok (Obr. 7) predstavuje zjednodušený diagram, popisujúci energetické pásma polovodičov. Je na ňom znázornené takmer prázdne vodivostné pásmo a takmer plné valenčné pásmo, ktoré sú oddelené zakázaným pásmom. Vzďialenosť medzi spodnou hladinou vodivostného pásma  $E_c$  a energiou voľného elektrónu mimo kryštálovej mriežky  $E_{\text{vacuum}}$ , je kvantifikovaná elektrónovou afinitou  $\chi$  násobenou elektrónovým nábojom  $q$ . Dôležitý prvok, ktorý nie je možné zistiť zo zjednodušeného diagramu je, aký je kryštálový moment (k-vektor) minima vodivostného pásma a aký je k-vektor maxima valenčného pásma. Pokiaľ sú k-vektory minima vodivostného pásma a maxima valenčného pásma rovnaké, jedná sa o priame zakázané pásmo (*Direct Bandgap*). Pokiaľ nie sú, ide o nepriame (*Indirect Bandgap*). Je to dôležitý poznatok pre fotovoltaičné články, pretože materiály s priamym zakázaným pásmom efektívnejšie absorbujú a emitujú svetlo. [18] Perovskitové fotovoltaičné články na báze halogenidu olova vykazujú priame zakázané pásmo. [19]

Pre zjednodušenie popisu polovodičov sa zaviedol koncept dier a elektrónov. Diery sú chýbajúce elektróny, ktoré sa správajú ako častice s rovnakými vlastnosťami, ako by mali elektróny v danom stave, avšak nesú pozitívny náboj. Elektróny sú negatívne nabité častice, preto sa pohybujú v opačnom smere ako je smer elektrického poľa. [17]

Hustota elektrónov v polovodiči je závislá na hustote dostupných stavov a pravdepodobnosti obsadenosti týchto stavov. Hustota obsadenosti stavov  $n(E)$  je vyjadrená ako

$$n(E) = g_c(E)f(E), \quad (2)$$

kde  $g_c(E)$  je hustota stavov vo vodivostnom páse a  $f(E)$  je Fermi-Diracova pravdepodobnostná funkcia [19]. Pretože diery korešpondujú s prázdnyimi stavmi vo valenčnej vrstve, pravdepodobnosť výskytu diery sa rovná pravdepodobnosti, že daný stav nie je zaplnený, preto sa hustota dier  $p(E)$  rovná

$$p(E) = g_v(E)[1 - f(E)]. \quad (3)$$

Hustota stavov v polovodiči sa získava riešením Schrödingerovej rovnice pre častice v polovodiči. Namiesto využitia skutočného a veľmi komplexného modelu potenciálu v polovodičoch, sa využíva jednoduchý model častice v krabici, voľného elektrónu. [19]

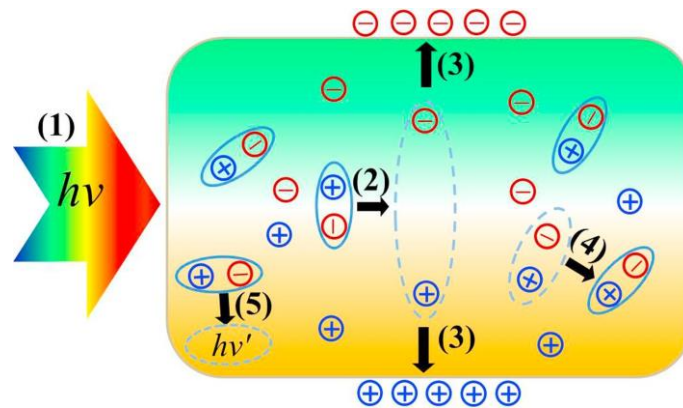
Pre elektrón, ktorý sa správa ako voľná častica s efektívnou hustotou  $m^*$ , je hustota stavov vo vodivostnom pásme vyjadrená rovnicou (4) [19].

$$g_c(E) = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m_e^{*3/2} \sqrt{E - E_c}, \text{ pre } E \geq E_c, \quad (4)$$

kde  $E_c$  je energetický spodný okraj vodivostného pásma, pod ktorým je hustota stavov rovná nule. Hustota stavov pre diery vo valenčnom pásme je popísaná ako [19]

$$g_v(E) = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m_h^{*3/2} \sqrt{E_v - E}, \text{ pre } E \leq E_v. \quad (5)$$

Pri funkcii solárneho článku sú dôležité štyri základne procesy: generácia náboja, prenos náboja, separácia náboja (pn priechod) a rekombinácia náboja. Článok absorbuje svetlo a dochádza k vytvoreniu páru elektrón-diera, inak nazývaného excitón. [20] Pri separácii a transporte nábojov môže ale dôjsť k zániku excitónu alebo rekombinácii nábojov. Obrázok (Obr. 8) znázorňuje proces prenosu voľného elektrónu v organicko-anorganickom perovskitovom solárnom článku: (1) svetlo je absorbované a vytvára sa excitón, (2) disociácia excitónu na voľný náboj, (3) prenos a zber voľného náboja, (4) rekombinácia voľného náboja na excitón, (5) zánik excitónu. Prvé štyri procesy budú viesť k vylepšeniu výkonu a účinnosti konvencie solárneho článku. Perovskit ako vynikajúci absorpčný materiál vykazuje absorpciu fotónov vyššiu ako 90 %, preto kľúčovým faktorom určujúcim účinnosť je proces transportu a zberu náboja elektródami, ktorý je riadený generovaním, difúziou a rekombináciou voľného náboja. [15]



Obr. 8 Schematický náčrt procesu prenosu voľného elektrónu v organicko-anorganickom perovskitovom solárnom článku: (1) svetlo je absorbované a vytvára sa excitón, (2) disociácia excitónu na voľný náboj, (3) prenos a zber voľného náboja, (4) rekombinácia voľného náboja na excitón, (5) zánik excitónu [15].

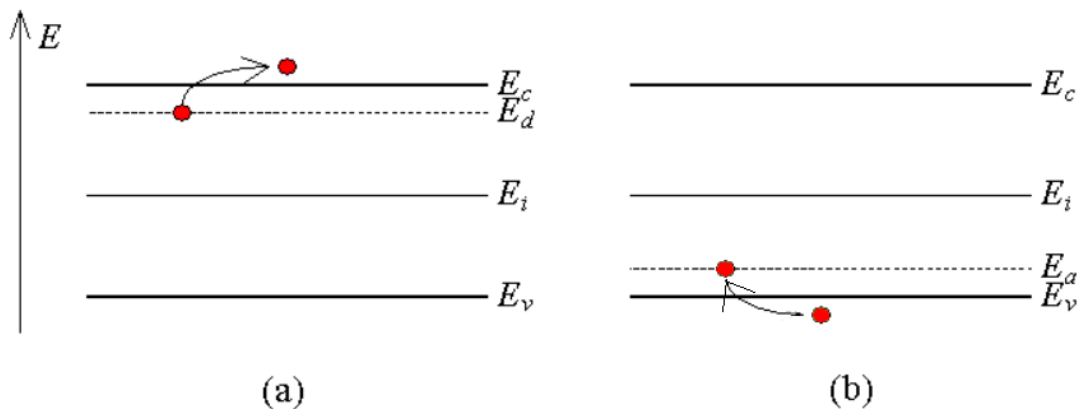
Ku generácii náboja dochádza po absorpcii fotónu. Fotón, ktorý dopadne na povrch polovodiča môže byť odrazený od povrchu, absorbovaný materiálom, alebo prejde materiálom bez zmeny. Pre fotovoltaické články sú nežiadúcimi javmi odraz fotónu alebo prechod materiálom, pretože fotón, ktorý nie je absorbovaný, negeneruje náboj. Žiadúcim javom je absorpcia fotónu s dostatočnou energiou na excitáciu elektrónu do vodivostného pásma. [17]

Absorpčný koeficient je faktor, ktorý hovorí o tom, ako hlboko do materiálu môže preniknúť svetlo danej vlnovej dĺžky predtým ako bude absorbované. Hodnota absorpčného koeficientu závisí od typu materiálu a vlnovej dĺžky. Vzťah absorpčného koeficientu  $\alpha$  s extinkčným koeficientom  $k$  je

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (6)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka. Znalosť absorpčného koeficientu uľahčuje výber vhodného materiálu [17].

Dopované polovodiče sú polovodiče, ktoré obsahujú prímеси iných materiálov, do ich kryštálovej mriežky sú inkorporované iné atómy. Môže to byť spôsobené chybami pri výrobe, alebo ide o úmyselné dopovanie s cieľom pozmeniť vlastnosti polovodiča. Tieto prímеси môžu jednoducho uvoľňovať elektróny do vodivostného pásma, vtedy sa nazývajú donory. Alebo môžu uvoľňovať diery do valenčného pásma, vtedy sa nazývajú akceptory. Obrázok (Obr. 9) znázorňuje energetické hladiny donoru  $E_d$  a akceptoru  $E_a$  sú pred ionizáciou plné. Pri ionizácii prechádzajú elektróny z energetickej hladiny  $E_d$  do energetickej hladiny vodivostného pásma a naopak diery prechádzajú z donorovej energetickej hladiny do valenčného pásma. [19]



Obr. 9 Znázornenie ionizácie a) povrchových donorov a b) povrchových akceptorov [19].

Ionizované donory poskytujú voľné elektróny v polovodiči, ktorý sa následne nazýva n-typ a obsahuje prebytok elektrónov. Ionizované akceptory poskytujú voľné diery v polovodiči, ktorý je označovaný ako p-typ a obsahuje prebytok dier. [19]

PN priechod zabezpečuje separáciu páru elektrón-diera. Vzniká spojením polovodiča n-typu a polovodiča p-typu. Toto spojenie spôsobí rozdielom v koncentráciách, že elektróny z n-typu polovodiča putujú smerom k p-typu polovodiča, na druhej strane diery z p-typu polovodiča putujú smerom k n-typu polovodiča [17]. Tento jav sa nazýva difúzia a pre elektróny platí

$$J_e^{dif} = qD_e \frac{dn}{dx}, \quad (7)$$

pre diery platí

$$J_h^{dif} = -qD_h \frac{dp}{dx}, \quad (8)$$

kde  $q$  je náboj častice,  $D$  je difúzny koeficient a  $\frac{dc}{dx}$  vyjadruje koncentračný gradient [20].

Týmto vznikne na strane n-typu polovodiča kladný náboj a na strane p-typu vodiča negatívny náboj. Medzi jadrami pozitívnych iónov a jadrami negatívnych iónov sa začne formovať elektrické pole. [17]

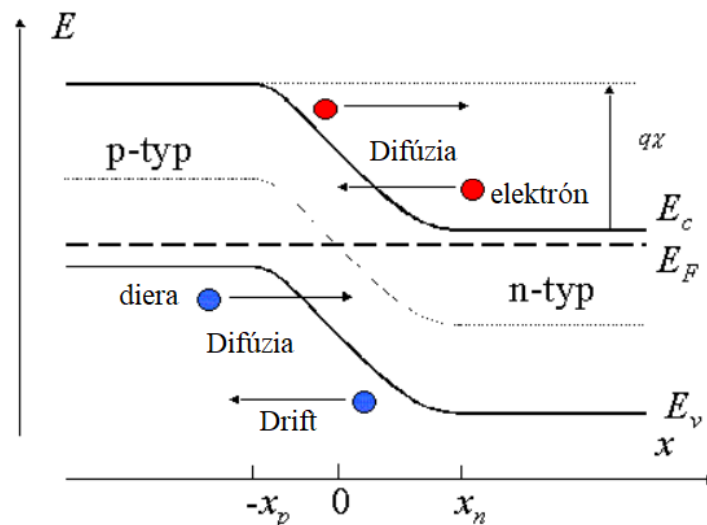
Elektrické pole spôsobuje ďalší transport elektrónov a dier, ktorý sa nazýva drift a je popísaný pre elektróny ako

$$J_e^{drif} = qn\mu_e E, \quad (9)$$

pre diery platí

$$J_h^{drif} = qp\mu_h E, \quad (10)$$

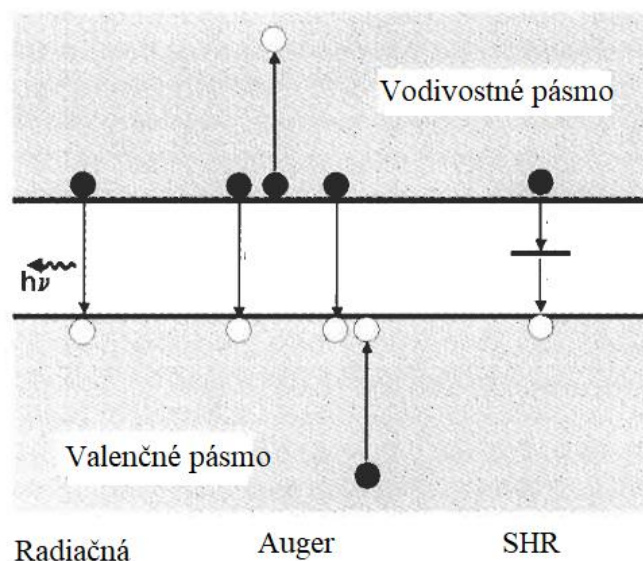
kde  $n$  je koncentrácia elektrónov,  $p$  je koncentrácia dier,  $E$  je elektrické pole,  $\mu_e$  a  $\mu_h$  je mobilita pre elektróny a diery. Rovnováha je dosiahnutá vtedy, keď je veľkosť driftového a difúzného prúdu rovnaká. [20]



Obr. 10 Schematické znázornenie pn prechodu v tepelnej rovnováhe [21].

Obrázok (Obr. 10) znázorňuje pn prechod pri tepelnej rovnováhe, kedy je Fermiho hladina konštantná [21]. Fermiho hladina  $E_F$  je najvyššia energetická hladina, ktorú môžu obsadzovať elektróny v materiály pri teplote absolútnej nuly [20]. Tento obrázok tiež znázorňuje oblasť od  $x_n$  po  $x_p$ , v ktorej nie sú takzvané žiadne voľné nosiče náboja a nazýva sa hradlová vrstva (*Depletion region*). Elektróny, ktoré chcú prechádzať z polovodiča n-typu do polovodiča p-typu narážajú na túto vrstvu. Rovnako aj diery, ktoré chcú prechádzať z polovodiča p-typu do polovodiča n-typu. Táto vrstva vytvára potenciálovú bariéru, ktorá môže byť priložením napätia znížená alebo zvýšená. [20, 21]

Žiarenie vyvolá vo fotovoltaických článkoch generáciu náboja, zvýšenú koncentráciu dier a elektrónov v polovodičoch, to spôsobí zvýšenie prúdu minoritných nosičov cez pn priechod. Minoritné nosiče sú v p-type polovodiča elektróny a v n-type polovodiča diery. Pri zameraní sa na článok, ktorý nie je zapojený v obvode, jeho celkový prúd musí byť rovnako ako po ožiarení aj pred ožiarení nulový. Nulový prúd môže byť dosiahnutý poklesom potenciálovej bariéry, čo umožní zvýšenie prúdu majoritných nosičov cez pn priechod, to spôsobí deformáciu Fermiho hladiny a vytvorenie napätia. [17, 20]



Obr. 11 Typy rekombinácie [14].

Akýkoľvek elektrón, ktorý existuje vo vodivostnom pásme je v metastabilnom stave a bude stabilizovaný presunom na nižšiu energetickú hladinu vo valenčnom pásme. Pri tejto stabilizácii dochádza k rekombinácii s dieram. [17] Sú tri základne typy rekombinácie: radiačná, Augerova a rekombinácia na základe defektov (Shockley Read *Hall recombination*) [20]. Tieto rekombinácie sú schématicky znázornené na obrázku (Obr. 11). Radiačná rekombinácia dominuje u polovodičov s priamym zakázaným pásmom. Pri tejto rekombinácii dochádza k priamemu spojeniu elektrónu s dierou a uvoľneniu fotónu, ktorý má energiu približne rovnakú ako energia zakázaného pásma. Augerova rekombinácia zahrňa tri častice. Elektrón sa rekombinuje s dierou, ale prebytočná energie sa uvoľní v podobe fotónu alebo tepla, ale je predaná tretej častici, elektrónu vo vodivostnom pásme. Rekombinácia na základe defektov, SHR, je založená na defekte na energetickej hladine v zakázanom pásme. Elektrón, alebo diera, je chytený v energetickom stave v zakázanom pásme vďaka defektom v kryštálickej mriežke. Existuje ešte rekombinácia na povrchu, ktorá je spôsobená narušenou kryštálovou mriežkou na povrchu materiálu. [17]

## 2.3 Optika

Na svetlo sa dá pozerat' ako na elektromagnetické vlnenie s rozmedzím od niekoľkých metrov po niekoľko pikometrov [22]. Vektory elektrickej a magnetickej zložky sú na seba kolmé a spoločne sú kolmé na smer šírenia vlnenia. Pri popise svetla je predovšetkým dôležitá elektrická zložka svetla, pretože indukované magnetické pole je možné zanedbať v prípade, keď je pohyb magnetického momentu jadra a elektrónov výrazne nižšej rýchlosti ako je pohyb rýchleho optického kmitania. [23] Svetlo je podrobne ako elektromagnetické vlnenie popísané Maxwellovými rovnicami

$$\nabla \mathbf{E} = \rho, \quad (11)$$

$$\nabla \mathbf{B} = 0, \quad (12)$$

kde  $\mathbf{E}$  a  $\mathbf{B}$  popisujú elektrickú a magnetickú indukciu a  $\rho$  popisuje hustotu náboja. Obecne sú všetky veličiny Maxwellových rovníc závislé na polohe v priestore a čase. [22] Vo vákuu, za neprítomnosti elektrického náboja a prúdu prechádzajú Maxwellové rovnice do tvaru

$$\nabla \mathbf{E} = 0, \quad (13)$$

$$\nabla \mathbf{B} = 0, \quad (14)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (15)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{\mu \varepsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0, \quad (16)$$

kde  $\mu$  je permeabilita,  $\varepsilon$  je permitivita a  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu [23]. Spojenie rovníc (13) až (16) vedie k popisu vlnenia elektrického poľa

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (17)$$

kde  $v$  je optická impedancia

$$v = \frac{c}{\sqrt{\mu \varepsilon}}. \quad (18)$$

To vedie k popisu elektromagnetickej rovinnej vlny

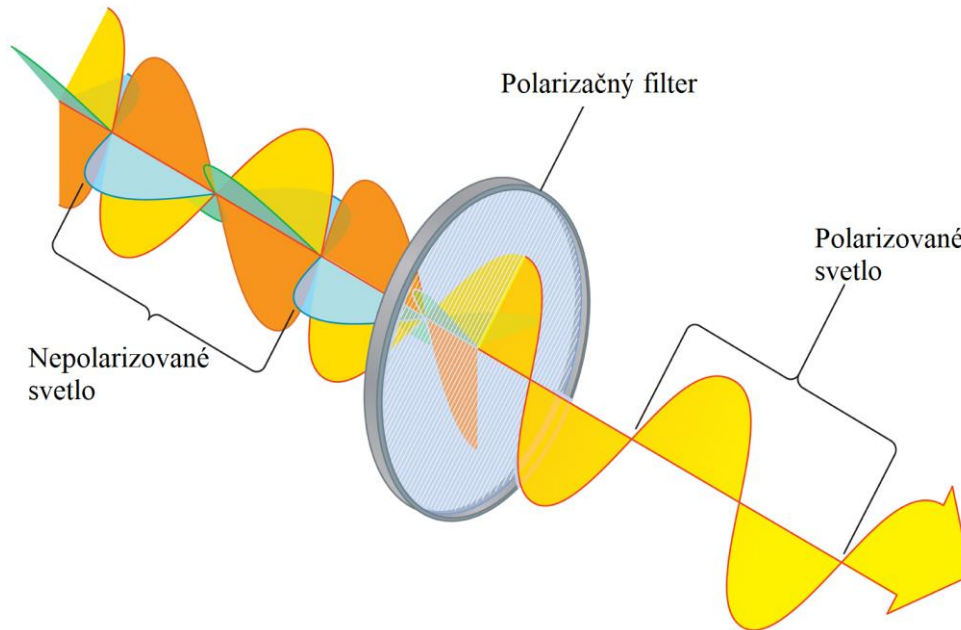
$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\left(\frac{i2\pi \cdot \tilde{n}}{\lambda} \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\right) \exp(-i\omega \cdot t), \quad (19)$$

kde  $\mathbf{q}$  je jednotkový vektor šírenia vlny,  $\mathbf{r}$  je vektor pozície pozdĺž smeru šírenia vlny,  $\tilde{n}$  je komplexný index lomu a  $t$  je čas. [23]

### 2.3.1 Polarizácia svetla

Polarizácia svetla je jav, pri ktorom dochádza k obmedzeniu veľkosti alebo smeru kmitania elektrického a magnetického vektora [24]. V rovine kolmej na smer šírenia má nepolarizované svetlo vektor s rozličnou a náhodnou frekvenciou, amplitúdou a smerom. K polarizácii môže dôjsť niekoľkými spôsobmi. Jednou z možností je polarizácia odrazom, kedy pri presnom konkrétnom uhle, Brewsterovom uhle, dochádza k úplnej polarizácii. Tento uhol závisí na indexe lomu a vlnovej dĺžke. Ďalšou možnosťou je polarizácia lomom, táto polarizácia je len čiastočná. Vďaka anizotropii niektorých kryštálov, kedy optické vlastnosti závisia na smere lúča, dochádza k dvojlomu. Dvojlom umožňuje úplnú polarizáciu oboch lúčov, ktoré vzniknú po prechode takýmto kryštálom. Jeden lúč je riadny, ktorý sa riadi zákonom lomu a mimoriadny, ktorý sa neriadi zákonom lomu a index lomu závisí na uhle, pod akým lúč prechádza. Predstaviteľom absorpčných polarizátorov je polaroid. Jedná sa o polarizačný filter,

ktorý pozostáva z rovnobežne usporiadaných molekúl. Svetlo s vektorom rovnobežným s dlhými osami molekúl takýmto prostredím prechádza čiastočne, ale svetlo s vektorom nerovnobežným s dlhými osami molekúl neprechádza vôbec, je absorbované. [25] Obrázok (Obr. 12) znázorňuje polarizáciu svetla pomocou polarizačného filtra. Dochádza k zmene nepolarizovaného svetla, ktoré kmitá v rôznych rovinách, na polarizované, ktoré kmitá už iba v jednej rovine.



Obr. 12 Polarizácia svetla [26].

Dve vlnenia  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$  s rovnakou frekvenciou šíriace sa v smere osy  $z$ , ktorých elektrické vektory kmitajú v navzájom kolmých rovinách môžu byť popísané

$$\varepsilon_{1x}(z,t) = E_{10} \cos(\omega t - kz), \quad \varepsilon_{1y} = \varepsilon_{1z} = 0, \quad (20)$$

$$\varepsilon_{2y}(z,t) = E_{20} \cos(\omega t - kz + \varphi), \quad \varepsilon_{2x} = \varepsilon_{2z} = 0, \quad (21)$$

kde  $E_{10}$  a  $E_{20}$  sú amplitúdy, ktoré sú konštantné a  $\varphi$  je fázový rozdiel [27]. Na základe princípu superpozície sa dá určiť výsledná intenzita elektrického poľa ako

$$\varepsilon = \varepsilon_1(z,t) + \varepsilon_2(z,t). \quad (22)$$

Kombináciou a úpravou rovníc (20) až (22) je možné získať všeobecnú rovnicu polarizácie [27]

$$\left(\frac{\varepsilon_{1x}}{E_{10}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{2y}}{E_{20}}\right)^2 - 2\left(\frac{\varepsilon_{1x}}{E_{10}}\right)\left(\frac{\varepsilon_{2y}}{E_{20}}\right)\cos\varphi = \sin^2\varphi. \quad (23)$$

Polarizáciu delíme na 3 základné druhy: lineárna, kruhová a eliptická [25]. Obrázok (Obr. 13) znázorňuje jednotlivé druhy polarizácie a priemet jednotlivých kriviek, ktoré opisuje koniec svetelného vektora do roviny kolmej na smer šírenia vlnenia.

**Lineárna polarizácia** nastáva v prípade, že  $\varphi$  sa rovná 0, čo znamená, že obe zložky sú v rovnakej fáze alebo v prípade, že  $\varphi = \pm m\pi$  ( $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ ), zložky sú v protifáze. Dostávame tvar rovníc lineárnej polarizácie so zložkami vo fáze [28]

$$\frac{\varepsilon_{1x}}{E_{10}} = \frac{\varepsilon_{2y}}{E_{20}}, \quad (24)$$

a so zložkami v protifáze [28]

$$\frac{\varepsilon_{1x}}{E_{10}} = -\frac{\varepsilon_{2y}}{E_{20}}. \quad (25)$$

**Kruhová polarizácia** je v prípade, že platí  $\varphi = \pm \pi/2 + m\pi$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Zároveň musí platiť, že  $E_{10} = E_{20} = E_0$ . Zo všeobecnej rovnice polarizácie získavame po úpravách rovnicu popisujúcu kružnicu [28]

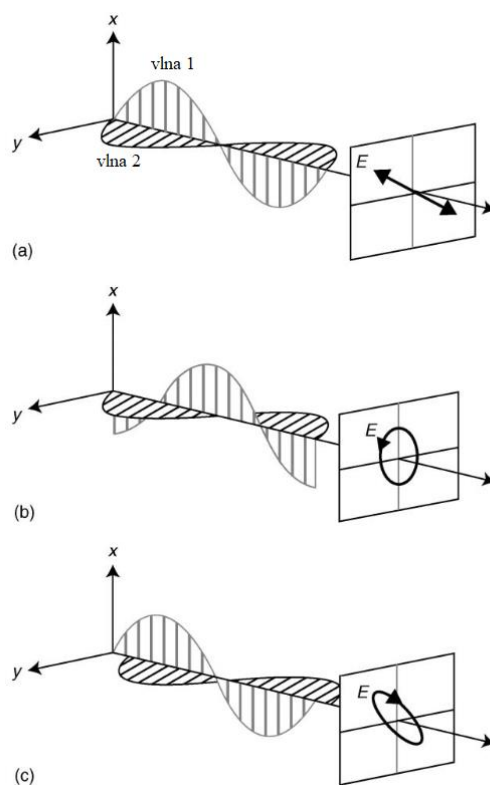
$$\varepsilon_{1x}^2 + \varepsilon_{2y}^2 = E_0^2. \quad (26)$$

Pri kruhovej polarizácii dochádza k zmene smeru šírenia, ale veľkosť vektorov sa nemení. [27]

**Eliptická polarizácia** nastáva v prípade, že platí  $\varphi = \pm \pi/2 + m\pi$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) ale nemôže platiť, že  $E_{10} = E_{20}$ . Všeobecnú rovnicu polarizácie tým upravujeme na tvar rovnice popisujúcej elipsu [28]

$$\left(\frac{\varepsilon_{1x}}{E_{10}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{2y}}{E_{20}}\right)^2 = 1. \quad (27)$$





Obr. 13 Znáznornenie polarizácie svetla: a) lineárne polarizované svetlo, b) kruhovo polarizované svetlo, c) elipticky polarizované svetlo. [24]

**Jonesov vektor** je jedným z najvyužívanejších spôsobov popisu polarizácie svetla. Elektromagnetické žiarenie môže byť popísané pomocou dvoch zložiek, jednej paralelnej s plochou dopadu ( $\mathbf{p}$ ) a druhou kolmou na plochu dopadu ( $\mathbf{s}$ ). [23]

$$\mathbf{E} = E_s \mathbf{s} + E_p \mathbf{p}. \quad (28)$$

V tvare Jonesovho vektora to môže byť zapísané nasledovne

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_s(t) \\ E_p(t) \end{pmatrix}, \quad (29)$$

kde  $E_p(t)$  a  $E_s(t)$  sú okamžité skalárne komponenty vektoru  $\mathbf{E}$ . [23] Pri zachovaní informácii o fázach je možné koherentné vlnenie zapísať ako

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{0s} e^{i\varphi_s} \\ E_{0p} e^{i\varphi_p} \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Nevýhodou Jonesovho vektora je to, že sa dá použiť iba v prípade popisu úplne polarizovaného žiarenia. [28]

**Stokesov vektor** pozostáva zo Stokesových parametrov. Všetky možné stavy polarizácie môžu byť popísané tromi reálnymi číslami. Spolu s celkovou intenzitou svetla sa jedná o štyri Stokesove parametre. [23]

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_0 \\ I_x - I_y \\ I_{\pi/4} - I_{-\pi/4} \\ I_R - I_L \end{pmatrix}, \quad (31)$$

kde  $I_0$  je celková intenzita svetla,  $I_x$  je intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom  $0^\circ$ ,  $I_y$  je intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom  $90^\circ$ ,  $I_{\pi/4}$  je intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom  $45^\circ$ ,  $I_{-\pi/4}$  je intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom  $-45^\circ$ ,  $I_R$  je intenzita svetla pri prechode pravotočivým kruhovým polarizátorom a  $I_L$  je intenzita svetla pri prechode ľavotočivým kruhovým polarizátorom. [23] Základný vzťah medzi jednotlivými intenzitami je

$$I_0 = I_x + I_y = I_{\pi/4} + I_{-\pi/4} = I_R + I_L. \quad (32)$$

Pre úplne polarizované svetlo platí

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2. \quad (33)$$

Pre čiastočne polarizované svetlo je možné vypočítať stupeň polarizácie  $P_{pol}$  [23, 28]

$$P_{pol} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}. \quad (34)$$

**Mullerove matice** sa používajú podobne ako Jonesov vektor na popis polarizácie svetla. Jedná sa o matice, pre ktoré platí [23]

$$S_i = M S_j, \quad (35)$$

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Tabuľka 2: Prehľad typov polarizácie žiarenia s ich matematickým popisom [23, 28]

Typy polarizácie	Jonesov vektor	Stokesov vektor	Mullerove matice
Lineárna horizontálna	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Lineárna vertikálna	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Lineárna s polarizátorom 45°	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Lineárna s polarizátorom -45°	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Obecná lineárni polarizácia v uhle $\alpha$	$\begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \pm \sin \alpha \end{bmatrix}$	–	–
Pravotočivá kruhová	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Ľavotočivá kruhová	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Eliptická	$\begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \exp(-i\Delta) \end{bmatrix}$	–	–

### 2.3.2 Interakcia svetla s tenkými vrstvami

Po dopade svetla na materiál dochádza k niekoľkým javom. Svetlo môže byť rozptýlené, odrazené, prepustené alebo absorbované.

Pri vzorkách s viacerými tenkými vrstvami, ako znázorňuje obrázok (Obr. 14), sa na každom rozhraní časť svetla odráža a časť prestupuje ďalej do ďalších vrstiev, to vedie k vzniku viacerých lúčov v tenkom filme. Interferencia medzi lúčmi závisí od relatívnej fázy a amplitúdy elektrických polí. Fresnelove reflexné a transmisné koeficienty sa používajú na výpočet odozvy

z každého prispievajúceho lúča. [24] Vektor elektrického poľa svetla, ktoré dopadá a je odrazené od vzorky, môže byť rozložený na 2 komponenty. Jedna zložka  $E_s$  kolmá na rovinu dopadu a druhá zložka  $E_p$  paralelná na rovinu dopadu. Z toho vyplýva, že koeficient  $r_p$  vyjadruje odrazivosť svetla polarizovaného paralelne na rovinu dopadu a koeficient  $r_s$  vyjadruje odrazivosť svetla polarizovaného kolmo na rovinu dopadu. [23] Pokiaľ predpokladáme homogénnu vzorku, platí Snellov zákon:

$$n_i \sin \alpha_i = n_t \sin \beta, \quad (37)$$

kde  $\alpha_i$  je uhol dopadu svetla na rozhranie,  $\beta$  je uhol odrazu,  $n_i$  a  $n_t$  sú indexy lomu okolia a meranej vzorky. Fresnelov koeficient odrazivosti svetla polarizovaného paralelne na rovinu dopadu je vyjadrený ako [29]

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{n_t \cos \alpha - n_i \cos \beta}{n_t \cos \alpha + n_i \cos \beta} = \frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)}. \quad (38)$$

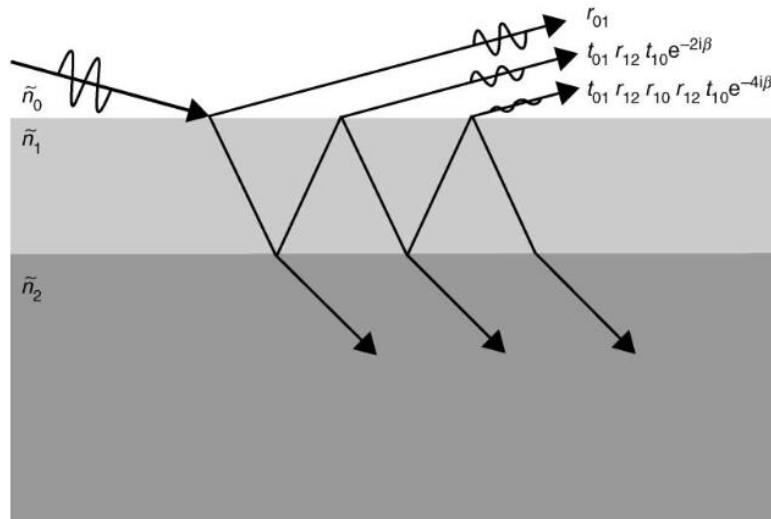
Fresnelov koeficient priepustnosti svetla polarizovaného paralelne na rovinu dopadu je popísaný rovnicou (39) [29].

$$t_p = \frac{E_p^t}{E_p^i} = \frac{2n_i \cos \alpha}{n_i \cos \alpha + n_t \cos \beta} = \frac{2 \cos \alpha \sin \beta}{\sin(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta)}. \quad (39)$$

Obdobné vzťahy platia pre koeficient odrazivosti  $r_s$  a priepustnosti  $t_s$  svetla polarizovaného kolmo na rovinu dopadu [29]

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{n_i \cos \alpha - n_t \cos \beta}{n_i \cos \alpha + n_t \cos \beta} = \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)}, \quad (40)$$

$$t_s = \frac{E_s^t}{E_s^i} = \frac{2n_i \cos \alpha}{n_i \cos \alpha + n_t \cos \beta} = \frac{2 \cos \beta \sin \alpha}{\sin(\alpha + \beta)}. \quad (41)$$



Obr. 14 Šírenia svetla v systéme s niekoľkými tenkými vrstvami [24].

Superpozícia viacerých svetelných vln zavádza interferenciu, ktorá závisí od relatívnej fázy každej svetelnej vlny. Obrázok (Obr. 14) zobrazuje kombináciu svetelných vln v odrazenom lúči a ich zodpovedajúce Fresnelove koeficienty. [24]

## 2.4 Spektroskopická elipsometria

Presná kontrola systému a optimalizácie je kritickým bodom pre nízko nákladnú, vysoko kvalitnú tenkovrstevnú technológiu, používanú napríklad v obalovej technike pre potraviny alebo pri výrobe tenkovrstevných solárnych článkov. Jednou z užitočných metód pre určenie hrúbky vrstvy a optických konštánt počas nanášania tenkých vrstiev (*in-situ*) alebo po ich nanesení (*ex-situ*) je spektroskopická elipsometria. Ide o nedeštruktívnu, nekontaktnú, optickú techniku. [30] Pri dopade alebo odraze svetla dochádza k jeho eliptickej polarizácii, od čoho je odvodený aj názov tejto metódy.

### 2.4.1 Princíp merania

Spektroskopická elipsometria meria zmenu stavu polarizovaného svetla po odraze od vzorky. Táto zmena je zvyčajne vyjadrená dvoma parametrami: fázový rozdiel  $\Delta$  a pomer amplitúd  $\Psi$ , v závislosti na vlnovej dĺžke. Tieto parametre sú vo vzťahu s Fresnelovými refrakčnými koeficientmi  $r_p$  a  $r_s$

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta}, \quad (42)$$

kde  $\rho$  vyjadruje komplexnú odrazivosť [30].

V prípade fázovo modulovanej elipsometrie je intenzita meraného prúdu vyjadrená ako

$$I(t) = I [I_0 + I_s (\delta_0 + A_m \sin \omega t) + I_c \cos (\delta_0 + A_m \sin \omega t)], \quad (43)$$

s  $A_m$  ako amplitúdou modulácie,  $\omega$  ako frekvenciou modulácie a  $\delta_0$  ako doplnkový dvojlom modulátora.  $I$  je faktor, ktorý zahrňuje intenzitu lampy, priepustnosť optických elementov, odrazivosť vzorky, a podobne, v ďalších výpočtoch sa zanedbáva. Hodnoty  $A_m$  a  $\delta_0$  sú určené počas kalibrácie prístroja. [23] Detegovaný signál môže byť tiež vyjadrený pomocou Stokesových parametrov:

$$S(t) = S_0 + S_1 e^{it} + S_2 e^{2it} + \dots, \quad (44)$$

spojením rovnice (43) a rovnice (44) získavame vzťahy, vyjadrujúce jednotlivé parametre  $S$  [23].

Pri fázovo modulovanej elipsometrii dochádza k určeniu elipsometrických uhlov z detekovaného signálu pomocou niekoľkých krokov, ktoré sú prehľadne zobrazené v rovnici (45) [23].

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} S_\omega \\ S_{2\omega} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} I_s \\ I_c \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \Psi \\ \Delta \end{pmatrix}. \quad (45)$$

Platí, že

$$S_\omega = \frac{S_1}{S_0}, \quad (46)$$

$$S_{2\omega} = \frac{S_2}{S_0}. \quad (47)$$

$I_s$  a  $I_c$  môže byť následne vypočítané pomocou úprav a inverzie rovníc pre parameter  $S_\omega$  a  $S_{2\omega}$  [23].

Vzťah meraných prúdov  $I_0$ ,  $I_s$  a  $I_c$  s elipsometrickými uhlami  $\Psi$  a  $\Delta$ , je vyjadrený nasledujúcimi rovnicami

$$I_0 = 1 + \cos 2A \cos 2M \cos 2(P-M) - [\cos 2A + \cos 2M \cos 2(P-M)] \cos 2\Psi, \quad (48)$$

$$I_s = \sin 2(P-M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta, \quad (49)$$

$$I_c = \sin 2(P-M) [\sin 2M (\cos 2\Psi - \cos 2\Delta) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta], \quad (50)$$

kde sú dôležitými parametrami uhly nastavenia polarizátora  $P$ , analyzátora  $A$  a modulátora  $M$  [23]. Kombinácia  $I_s$  a  $I_c$  poskytuje presné meranie  $\Delta$  v celom rozsahu od  $0^\circ$  do  $360^\circ$  [30, 31]. Pre analýzu výsledkov je potrebné vytvoriť alebo nájsť model pre daný materiál tenkej vrstvy. Následne je potrebné využiť regresnú analýzu na modelovanie vzorky a určeniu jej vlastností ako je hrúbka vrstvy a optické konštanty. Ďalšou analýzou môžu byť zistené doplnkové informácie o vzorke ako je drsnosť povrchu, kompozícia, šírka zakázaného pásma, dielektrické vlastnosti a podobne. [30]

### 2.4.2 Inštrumentácia spektroskopickkej elipsometrie

Typický elipsometer vyžaduje zdroj svetla, polarizátor, analyzátor, modulátor a fotodetektor. Modulátor môže byť umiestnený pred alebo po odraze svetla od vzorky. [32] Obrázok (Obr. 15) znázorňuje usporiadanie elipsometrie s modulátorom umiestnením za vzorkou.

**Zdroj svetla** musí byť taký, aby poskytoval nepolarizované svetlo s kolimovaným lúčom [32]. Typickým zdrojom je xenónová žiarovka so spektrom v rozmedzí od blízkej infračervenej oblasti až do UV oblasti [23]. Existuje aj laserová elipsometria, kde prebieha meranie pomocou laseru, vždy len jednej vlnovej dĺžky. Je považovaná za menej výhodnú, pretože sa ňou dajú zistiť iba 2 parametre, hrúbka jednej vrstvy, ale nie je možné ju použiť pri viacvrstevnom systéme, a refrakčný index pri vlnovej dĺžke použitého laseru. [31]

**Polarizátor** zabezpečuje konverzáciu nepolarizovaného svetla na lineárne polarizované [32]. Je nazývaný tiež ako generátor polarizovaného svetla [25]. Lineárne polarizované svetlo dopadá na vzorku a po odraze vstupuje do modulátora [32].

**Vzorka** musí spĺňať určité požiadavky na meranie, ktoré závisia od typu elipsometru. Predovšetkým musí byť rovinná, dostatočne homogénna a poskytovať dostatočný signál, aby bolo možné merať relevantné výsledky. Pri vysokej nehomogenite môže dochádzať k skresľovaniu výsledkov.

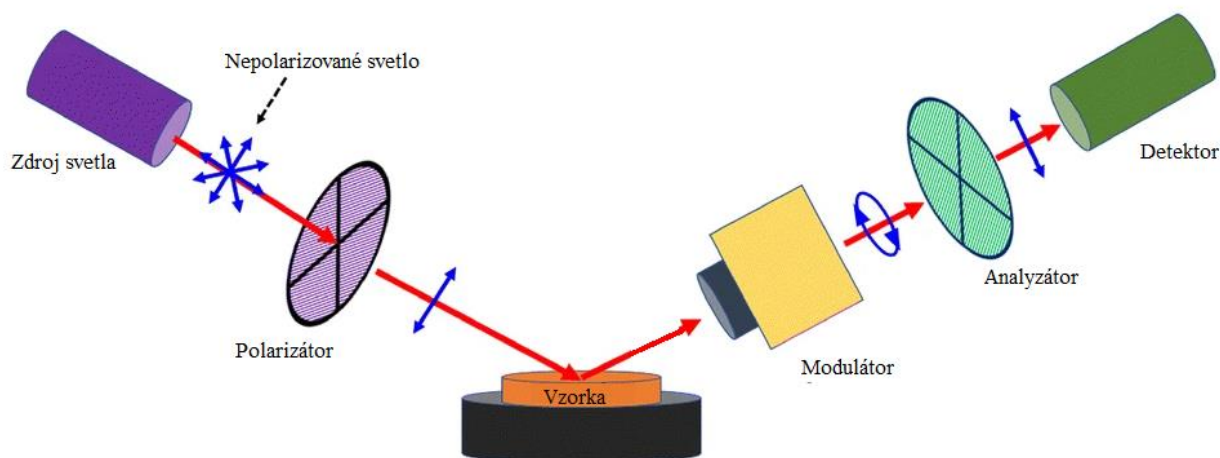
**Modulátor** zabezpečuje zmenu fázy svetla, produkuje elipticky polarizované svetlo [32]. Fotoelastický modulátor môže byť kryštál  $\text{SiO}_2$ , ktorý bez vystavenia napätiu vykazuje isotropické chovanie. Pomocou piezoelektrického prevodníka je možné na neho aplikovať napätie a tým sa kryštál stáva dvojlomným. To znamená, že vykazuje rôzne optické vlastnosti v rôznych smeroch, svetlo sa šíri rôznou rýchlosťou v rôznych smeroch. Na základe rozdielu vo fázových rýchlostiach dochádza k modulácii svetla. [31] Aplikované napätie je závislé na vlnovej dĺžke. Modulátor vyžaduje veľmi stabilnú teplotu. Jeho výhodou je vysoká presnosť a rýchlosť. [23]

**Analyzátor**, obdobne ako polarizátor, lineárne polarizuje svetlo, ktoré bolo modulátorom upravené na elipticky polarizované [32].

Koeficient komplexného odrazu  $r$  je získaný obmeňovaním azimutov polarizátora a analyzátoru s fixným nastavením modulátora kým dôjde k nulovej detekcii svetla. V tomto bode hodnoty polarizátora, analyzátoru a modulátora priamo súvisia s hodnotami fázového rozdielu  $\Delta$  a pomeru amplitúd  $\Psi$ . [32]

**Fotodetektor** umožňuje detekciu lineárne polarizovaného svetla. Obvykle sa používa ako detektor fononásobič alebo CCD snímač (*Charge-Coupled Device*). [32] Fotonásobič je v spojení s monochromátorom, ktorý separuje svetlo na jednotlivé vlnové dĺžky pred vstupom do detektora [23]. CCD snímač zbiera informácie o všetkých vlnových dĺžkach naraz na rozdiel od systému fotonásobič a monochromátor, ktorý postupne skenuje jednotlivé vlnové dĺžky. CCD systém funguje veľmi rýchle ale tým, že meria celé spektrum naraz,

do merania prináša viac šumu. Fotonásobič pracuje pomalšie ale jeho meranie je presnejšie, citlivejšie a s lepším rozlíšením. [31]



Obr. 15 Znáznornenie inštrumentácie spektroskopickje elipsometrie [33].

### 2.4.3 Charakterizácia materiálu

Spektroskopickou elipsometriou je možné popísať hneď niekoľko rôznych vlastností materiálu. Najviac je využívané stanovovanie hrúbky vrstvy a optických konštant.

**Hrúbka vrstvy** je definovaná pomocou interferencie medzi svetlom odrážajúcim sa od povrchu vzorky a svetlom prechádzajúcim cez vrstvu. V závislosti od relatívnej fázy opätovného svetla k povrchovému odrazu môže dochádzať ku konštruktívnej alebo deštruktívnej interferencii. Elipsometria sa obvykle používa pre meranie vrstvy s hrúbkou od nanometrov do niekoľkých mikrometrov. V prípade, že sú vrstvy hrubé viac ako niekoľko desiatok mikrometrov, je čoraz ťažšie vyriešiť interferenčné oscilácie a uprednostňujú sa iné charakterizačné techniky. Merania hrúbky tiež vyžadujú, aby časť svetla prešla vzorkou a vrátila sa späť na povrch. Ak je materiál absorbujúci, merania hrúbky optickými prístrojmi budú obmedzené na tenké polopriehľadné vrstvy. Toto obmedzenie je možné obísť meraním v spektrálnej oblasti, kde je nižšia absorpcia. Napríklad organický film môže silne absorbovať UV a IR svetlo, ale zostáva priehľadný pri stredných viditeľných vlnových dĺžkach. [24]

**Optické konštanty** nie sú nezávislé od hrúbky vrstvy. Hrúbka vrstvy ovplyvňuje dĺžku, ktorou svetlo putuje cez vrstvu, ale optické konštanty ovplyvňujú fázovú rýchlosť a uhol odrazu. [24] Preto musia byť zistené hodnoty indexu lomu  $n$ , extinkčného koeficientu  $k$  a hrúbky vrstvy aby sa získali správne výsledky optického merania. Komplexný index lomu závisí na indexe lomu  $n$  a extinkčnom koeficient  $k$  [34]

$$\tilde{n} = n + ik . \quad (51)$$

Iný spôsob akým môžu byť optické vlastnosti vyjadrené je komplexná dielektrická funkcia [34]

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 . \quad (52)$$



Vzťah medzi komplexnou dielektrickou funkciou a komplexným indexom lomu je

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2. \quad (53)$$

Optické konštanty materiálu sa líšia s vlnovou dĺžkou a preto musia byť namerané v celom sledovanom rozsahu vlnových dĺžok. Na predpovedanie reakcie materiálu pri každej vlnovej dĺžke je možné použiť matematický model, ktorý opisuje tvar optickej konštanty v závislosti na vlnovej dĺžke. Nastaviteľné parametre rozptylového modelu umožňujú, aby sa celkový optický tvar modelu zhodoval s experimentálnymi výsledkami. V porovnaní s fitovaním jednotlivých hodnôt  $n$ ,  $k$  na každú vlnovú dĺžku to výrazne znižuje počet neznámych parametrov. [34]

**Zloženie** rôznych zliatin výrazne ovplyvňuje optické konštanty. Najsilnejšie zmeny sa často vyskytujú v oblasti absorpcie, s posunmi polohy a amplitúd absorpčných prvkov. Napríklad elektronické prechody v  $\text{Hg}_{12x}\text{Cd}_x\text{Te}$  sa posúvajú k vyššej energii so zvyšovaním koncentrácie Cd. Tento materiál sa používa pre infračervené detektory, ktoré si vyžadujú presnú kontrolu zloženia. Spektroskopická elipsometria vykonáva túto úlohu v okamžitej spätnej väzbe v reálnom čase, aby opravila zloženie počas spracovania. [24]

**Homogenita vrstvy** charakterizuje povrch tenkých vrstiev. Za homogénnu vrstvu sa považuje vrstva, ktorá má na rôznych miestach rovnakú drsnosť, hrúbku a jej index lomu je nemenný. [27]

**Kryštalinita**, predovšetkým u polovodičov, ako je Si, silne ovplyvňuje ich vlastnosti. Čím je kremík viac amorfný, tým je jeho schopnosť absorpcie UV zosilnená a posunutá. Táto zmena optických vlastností súvisiacich so stupňom kryštalinity sa využíva pri elipsometrickom meraní na sledovanie polovodičov a iných filmov. Stupeň kryštalinity sa za rôznych podmienok procesu líši a je možné ho opticky monitorovať, aby sa zaistili konzistentné vlastnosti materiálu. [24]

**Optická anizotropia** je vlastnosť materiálov, kedy v rôznych smeroch vykazujú rôzne optické vlastnosti. Typické elipsometrické merania nepredpokladajú krížovú väzbu medzi p- a s- polarizáciou. To sa nedá predpokladať pri anizotropných materiáloch, ktoré vedú k zovšeobecneným elipsometrickým meraniam. Generalizovaná elipsometria meria ďalšie informácie týkajúce sa konverzie p- na s- a s- na p- po odraze. To umožňuje charakterizáciu anizotropných materiálov, ktoré obsahujú smerovo závislé optické konštanty. [24]

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

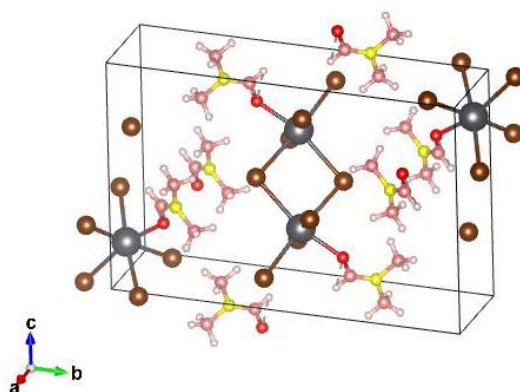
#### 3.1 Príprava materiálu

**FABr**, celým názvom formamidínium bromid, je látka predovšetkým používaná ako organický prekursor pre výrobu perovskitových materiálov. Pri kombinácii tejto látky s rôznymi halogenidmi v rôznom pomere je možné dosiahnuť rozmedzie zakázaného pásma od 1,6 eV po 2,3 eV, čo umožní predĺžiť životnosť fotoexcitovaných častíc, zvýšiť transport náboja cez vrstvu a optimalizovať perovskit pre aplikácie vo viacvrstvových solárnych článkoch. [35]

Táto látka je dodávaná od firmy Aldrich v podobe bieleho prášku s jemnými kryštálkami. Na rozpustenie tejto látky bolo použité organické rozpúšťadlo dimetylformamid v rôznom pomere. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté s rozpustením 0,1 g FABr v 0,5 ml DMF. Pre rozpustenie nebola potrebná zvýšená teplota a roztok bol bezfarebný.

**PbBr<sub>2</sub>**, bromid olovnatý, predstavuje anorganický prekursor pripravovaného perovskitu. Je toxický pre životné prostredie a škodlivý pre človeka. Je považovaný za pravdepodobne karcinogénny. [36]

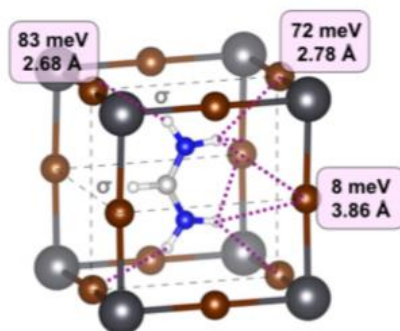
Bromid olovnatý je dodávaný od firmy Aldrich v podobe bieleho prášku. Na rozpustenie bolo opäť použité rozpúšťadlo dimetylformamid. Obrázok (Obr. 16) znázorňuje kryštalickú štruktúru bromidu olovnatého, kedy každý ión olova vytvára väzbu s piatimi iónmi bromidu a jedným atómom kyslíka z použitého rozpúšťadla DMF ako liganda. [37] Bolo otestovaných niekoľko pomerov pre prípravu homogénnej vrstvy. Za najvhodnejší bol stanovený pomer 0,2 g v 1 ml DMF. Následne bolo potrebné vzorku rozpúšťať za zvýšenej teploty 70 °C za občasného miešania po dobu 2 hodín. Výsledný roztok bol číry.



Obr. 16 Štruktúra bromidu olovnatého s rozpúšťadlom: sivá farba znázorňuje  $Pb^{2+}$ , hnedá farba Br, červená farba O, žltá farba N, ružová farba C a biela farba H [37].

**FAPbBr<sub>3</sub>** je perovskit, ktorého kubická štruktúra je znázornená na obrázku (Obr. 17). Jedná sa o jeden z najpoužívanejších perovskitov pre prípravu solárnych článkov. Energia zakázaného pásma sa uvádza niekde v rozmedzí 2,2 a 2,3 eV [38]. Veľa štúdií porovnáva vlastnosti

MAPbBr<sub>3</sub> s FAPbBr<sub>3</sub> v perovskitovom solárnom článku [16]. Zabudovanie organického kationu správnej štruktúry a tvaru, ktorý je schopný vodíkových väzieb v perovskitovom kryštály je prospešné pre potlačanie migrácie iónov Br<sup>-</sup> a zlepšovanie výkonnosti perovskitových solárnych článkov. Napriek tomu, že FA<sup>+</sup> má o 23 % väčší objem ako MA<sup>+</sup>, celkový objem FAPbBr<sub>3</sub> je len o 4 % väčší ako objem MAPbBr<sub>3</sub>. To indikuje, že MA poskytuje viac miesta na migráciu iónov v kryštálovej mriežke. [39] FAPbBr<sub>3</sub> tiež vykazuje vyššiu stabilitu na vzduchu, pretože jeho Goldschmidtov tolerančný faktor je vyšší, takmer 1. Je preto možné predpokladať, že FAPbBr<sub>3</sub> bude výkonnejší fotodetektor ako MAPbBr<sub>3</sub>. [40]



Obr. 17 Kryštalická štruktúra FAPbBr<sub>3</sub> s vodíkovými väzbami (fialová bodkovaná čiara): sivá farba znázorňuje Pb, hnedá farba Br, modrá farba N, strieborná C a biela H [39].

FAPbBr<sub>3</sub> bol získaný zmiešaním a rozpustením prekursorov v rozpúšťadle DMF. Pomer prekursorov bol stanovený na 0,18 mg PbBr<sub>2</sub> s 0,06 mg FA v 1 ml DMF. Na rozpustenie nebola potrebná zvýšená teplota a roztok vykazoval mierne žlté sfarbenie.

### 3.2 Nanášanie vrstiev materiálu

Správna optimalizácia prípravy vzoriek je dôležitá, aby výsledná vrstva vykazovala dostatočnú homogenitu a transparentnosť potrebnú pre ďalšie merania. Nesprávne pripravené vrstvy môžu výrazne skresľovať výsledky. Čisté substráty vykazovali veľmi nízku zmačkanlivosť, preto bolo potrebné znížiť ich povrchové napätie pomocou tenzidov. Substráty ponorené v tenzide boli umiestnené do ultrazvuku po dobu 30 minút.



Obr. 18 Spin-coater Chemat technology KW-4A [41].

Pripravené substráty boli pevne umiestnené na spin-coater Chemat technology KW-4A. Použitý spin-coater je zobrazený na obrázku (Obr. 18). Následne sa na substrát nanieslo požadované množstvo roztoku pripravovaného materiálu a bola nastavená rýchlosť otáčok a doba otáčania. Vzorky boli po nanosení na substrát umiestnené na vyhrievanú podložku pre úplné vyparenie rozpúšťadla. Príprava vzoriek jednotlivých materiálov vyžadovala optimalizáciu a prispôsobenie celého procesu prípravy na základe ich vlastností a správania, aby boli získané vzorky čo najlepšej kvality. Tabuľka 3 predstavuje prehľad optimalizovaných spôsobov prípravy jednotlivých materiálov, ktoré boli získané experimentálne.

Tabuľka 3: Prehľad parametrov prípravy vzoriek

Materiál	Množstvo naneseného materiálu ( $\mu\text{l}$ )	Rýchlosť otáčok (mph)	Doba otáčania (s)	Teplota vyhrievanej podložky ( $^{\circ}\text{C}$ )
FABr	50	2000	30	70
PbBr <sub>2</sub>	50	6000	20	70
FAPbBr <sub>3</sub>	50	4000	30	70

### 3.3 Metódy merania

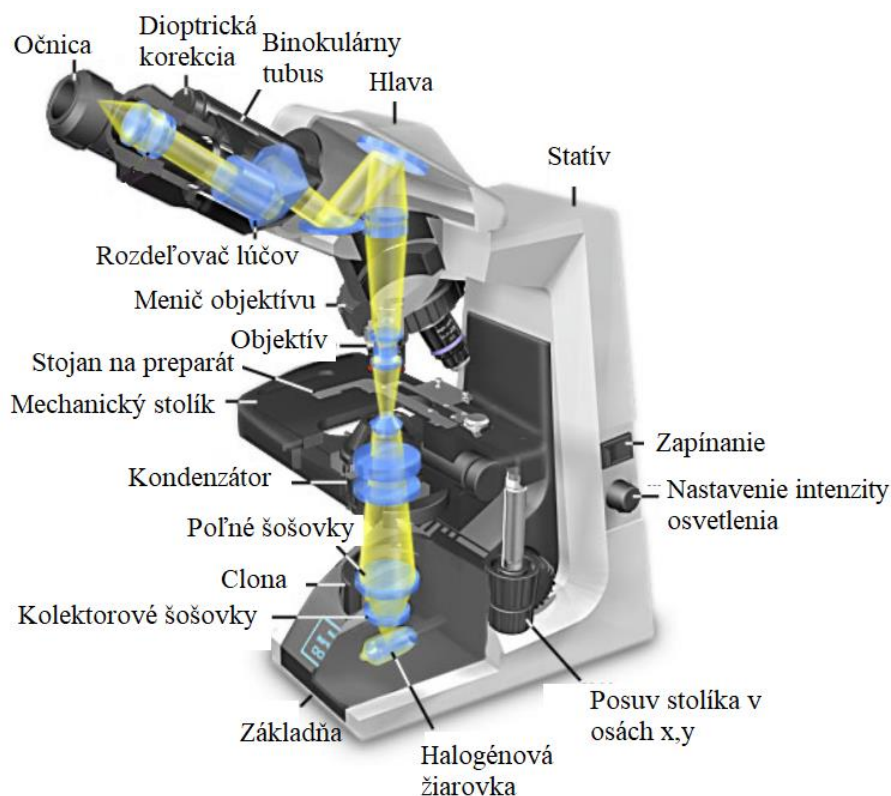
Na meranie vlastností materiálov bolo použitých niekoľko metód. Jednalo sa s výnimkou profilometrie o nedeštruktívne metódy, ktorých cieľom bolo získať informácie o homogenite, hrúbke a optických vlastnostiach vzoriek.

#### 3.3.1 Optická mikroskopia

Ide o široko rozšírenú a cenovo dostupnú techniku, ktorá umožňuje pozorovať malé objekty, častokrát neviditeľné okom. Optický mikroskop sa skladá z troch hlavných častí: optická sústava, osvetľovacia sústava a mechanické časti ako sú podstavec, stojan a posuvný stolík [42].

Na meranie bol použitý mikroskop Eclipse E200 od firmy Nikon. Obrázok (Obr. 19) zobrazuje použitý mikroskop s popisom jednotlivých častí. Ide o mikroskop s optickým systémom CFI so zaostrením do nekonečna. Tento systém umožňuje dlhé pracovné vzdialenosti, ploché obrazy v celom zornom poli bez toho, aby došlo k ich zakriveniu a vysoké číslo numerickej aparatury. [43]

Laboratórny mikroskop má v sebe zabudovaný fotoaparát Nikon D200, ktorým je možné vyhotoviť snímky preparátov. Sledovanie vzorky prebiehalo pri štvornásobnom, desaťnásobnom a dvadsaťnásobnom zväčšení. Osvetlenie bolo podľa potreby požitie vrchné alebo spodné. Pomocou optického mikroskopu bola stanovená homogenita a kvalita vzorky.



Obr. 19 Optický mikroskop Eclipse E200 [43].

### 3.3.2 Digitálna mikroskopia

Jedná sa o optickú mikroskopiu, ktorá využíva digitálnu kameru alebo fotoaparát na výstup obrazu na monitore počítača. Digitálny mikroskop využíva optický systém šošoviek rovnako ako optický mikroskop. Prepojenie s počítačovým softwarom umožňuje rôzne pokročilé nastavenia ako je video záznam, meranie hrúbky vrstvy, vytváranie 3D máp a podobne. Je využívaný hlavne vo výskume, medicíne, vzdelávaní ale aj pri priemyselnej výrobe [44].

Na rozdiel od optického mikroskopu, poskytuje digitálny mikroskop lepší komfort pri práci, pretože nie je potrebné pozeráť do okuláru. Ďalšou výhodou je jednoduchšia obsluha zariadenia, pretože všetko potrebné je možné nastaviť predovšetkým pomocou softwaru s užívateľsky priateľským prostredím. Záznamy vzoriek sú vysokej kvality a je možné ich uložiť a zdieľať priamo v počítači. [44]

V tejto práci bol použitý digitálny mikroskop Hirox RH-2000, ktorý je zobrazený na obrázku (Obr. 20). Ako je vidieť na obrázku (Obr. 20) niektoré nastavenia je možné realizovať nielen pomocou softwaru alebo interaktívneho ovládača, ale aj manuálne. Tento mikroskop má zabudovanú kameru CMOS, ktorá umožňuje zachytenie 50 snímok za sekundu s vysokým rozlíšením. Obsahuje LED zdroj svetla s 5700 K, ktorý reprodukuje denné svetlo. Tento systém umožňuje okrem klasického zobrazenia a fotografii mikroskopom aj vytváranie 3D obrazov, profilovanie vzoriek, stanovenie drsnosti a výpočet ich objemu a plochy. [45] Tento mikroskop bol využitý na sledovanie vlastností vrstiev a vytvorenie snímok jednotlivých vzoriek.



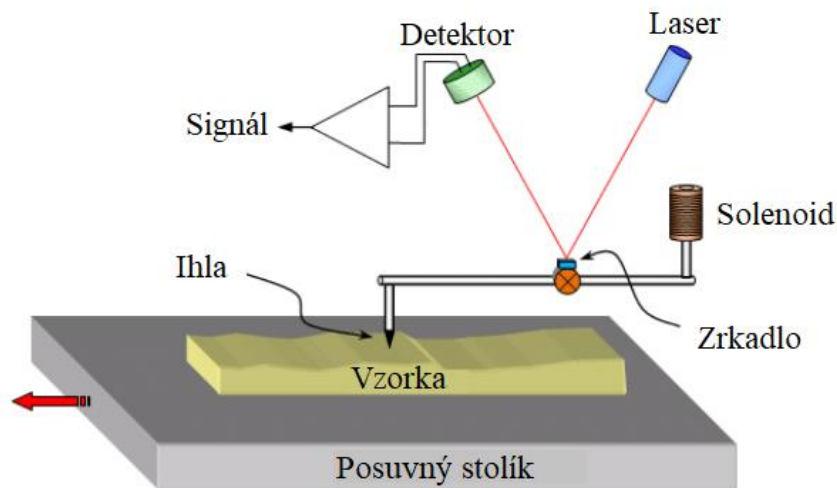
Obr. 20 Digitálny mikroskop Hirox [45].

### 3.3.3 Profilometria

Profilometria sa delí na dva typy: kontaktná a nekontaktná (optická). V tejto práci sme pracovali s kontaktným profilometrom. Táto profilometria je jednou z najstarších sondovacích techník a je podobná práve gramofónovej technike, v ktorej ihla reaguje na tvar spodnej časti záznamovej drážky. Informácia získaná z profilometra je dvojdimenzionálna: výška povrchu a vzdialenosť v horizontálnej ose. [46]

Kontaktná profilometria používa ihlu, ktorá sa fyzicky posúva po povrchu, aby stanovila jeho výšku a drsnosť. Monitoruje sa sila, ktorá tlačí ihlu hore a tieto vertikálne zmeny sa dajú použiť na rekonštrukciu povrchu. [47]

Profilometrická ihla má obvykle polomer 25  $\mu\text{m}$  a je v kontakte s vzorkou [46]. Veľkosť špičky ihly môže ovplyvniť meranie a limitovať rozlíšenie [47]. Množstvo rôznych senzorov je používaných ako detektory vertikálneho pohybu ihly, napríklad lineárny premenný diferenciálny transformátor, doskové kapacitné snímače a optické snímače. Obrázok (Obr. 21) znázorňuje profilometer s optickým snímačom. Pri meraní posuvný stolík ťahá vzorku, ktorá je v kontakte s ihlou profilometra. Ako sa ihla pohybuje vertikálne, dochádza k posunu zrkadla, od ktorého sa odráža laserové žiarenie do detektora. Týmto spôsobom sa deteguje pohyb ihly po povrchu vzorky. Amplitúdový signál z detektora je pomocou počítača digitalizovaný a umožňuje grafickú reprezentáciu povrchu vzorky. [46]

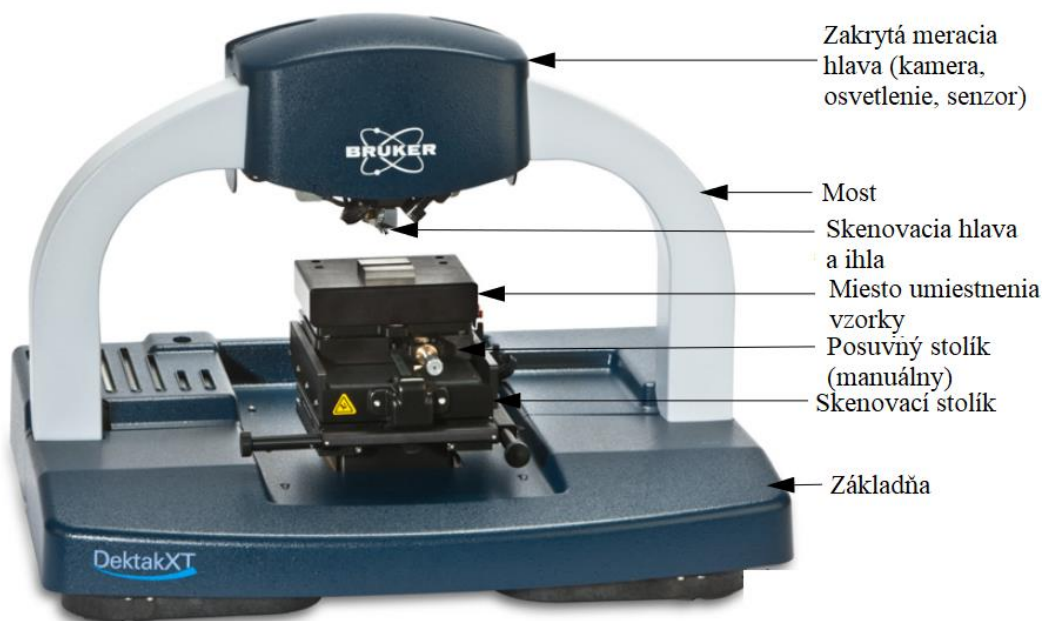


Obr. 21 Schematické znázornenie kontaktného profilometra [46].

Kontaktná profilometria vyžaduje fyzický dotyk povrchu, čo spôsobuje, že je citlivá na mäkké povrchy, môže kontaminovať materiál vzorky a dokonca je pre niektoré povrchy deštruktívna. Táto metóda je aj výrazne pomalšia ako optická profilometria. Na druhej strane je extrémne citlivá a poskytuje vysoké rozlíšenie. [47]

Na meranie bol použitý kontaktný profilometer Dektak XT od firmy Bruker. Profilometer bol použitý na stanovenie hrúbky vrstiev a posúdenie nerovnosti a drsnosti povrchu vzoriek. Tento systém meria elektromechanicky pomocou ihly s diamantovým koncom. V tomto profilometri je použitý lineárny premenný diferenciálny transformátor (*Linear Variable Differential Transformer*), ktorý vytvára a spracováva elektrický signál na základe zmeny povrchu vzorky [48].

Meranie je riadené pomocou programu Vision 64. Tabuľka 4 zobrazuje jednotlivé nastaviteľné parametre merania a ich nastavené hodnoty. Dĺžka merania závisí od veľkosti vzorky a spolu s dobou merania stanovuje rýchlosť merania. Veľkosť prítlaku ihly závisí od materiálu povrchu vzorky, čím je tvrdší materiál, tým väčší prítlak môže byť nastavený bez toho, aby dochádzalo k poškodeniu vzorky. Tento systém umožňuje meranie 3D máp povrchu, kde je možné digitálne detailne zobrazit' povrch vzorky.



Obr. 22 Profilometer Bruke [48].

Namerané výsledky sú následne vyhodnocované opäť v programe Vision 64. Okrem stanovenia hrúbky vrstvy sa dá stanoviť aj priemerná drsnosť, textúra povrchu a podobne.

Tabuľka 4: Nastavenie parametrov merania profilometrom

Parametre merania	Zadané hodnoty
Nastavenie vertikálneho rozlíšenia	6,5 $\mu\text{m}$
Nastavenie profilu	Kopce a údolia ( <i>Hills &amp; Valleys</i> )
Nastavenie veľkosti prítlaku ihly	3 mg
Nastavenie dĺžky merania	800 $\mu\text{m}$
Nastavenie doby merania	60 s
Nastavenie rozlíšenia	0,04 $\mu\text{m}/\text{pt}$

### 3.3.4 UV VIS spektrometria

UV VIS spektrometria umožňuje zaznamenávať absorpciu svetla vzorkou v závislosti na vlnovej dĺžke. Molekuly absorbujú fotóny elektromagnetického žiarenia a vďaka tejto energii prechádzajú zo základného stavu do vyššieho excitovaného stavu. Tieto molekuly sa môžu následne vrátiť do základného stavu žiarivými a nežiarivými prechodmi. Absorpcia svetla je popísaná Beer Lambertovým zákonom, kde absorpcia je priamo úmerná optickej dĺžke, molárnemu absorpčnému koeficientu a koncentrácii vzorky, ktorá musí byť dostatočne nízka, aby platil tento zákon. [49]

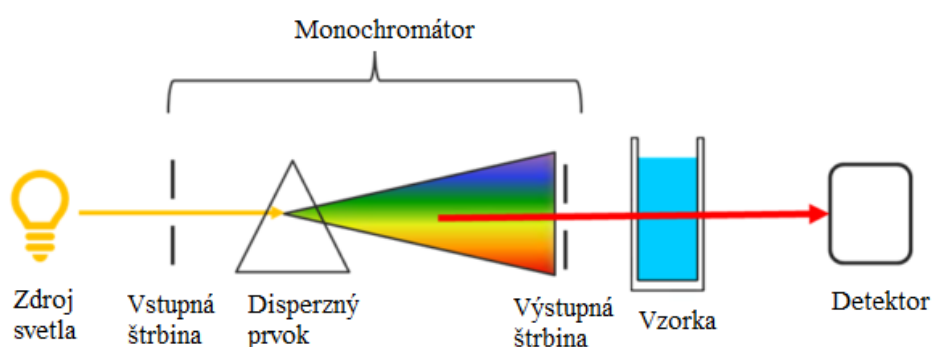
Dôležité časti spektrometru sú zobrazené na obrázku (Obr. 23). Je potrebné, aby sa absorpčné maximum meranej látky nachádzalo v oblasti emisného spektra daného zdroja žiarenia.



Ako zdroj žiarenia sa využíva napríklad deuteriová, halogénova alebo xenónová žiarovka. Deuteriová lampa umožňuje meranie v UV oblasti od 190 po 350 nm [49].

Monochromátor sa skladá zo zrkadiel, mriežky alebo hranola, vstupnej a výstupnej štrbiny. Svetlo vchádza do monochromátora cez vstupnú štrbinu, pomocou zrkadiel je sústredené na mriežku. Mriežka rozkladá svetlo na jednotlivé vlnové dĺžky a jej pootočením je možné vybrať konkrétnu vlnovú dĺžku svetla, ktorá následne pomocou zrkadiel prechádza výstupnou štrbinou a dopadá na vzorku. [49]

Detektory zaznamenávajú svetlo prechádzajúce alebo odrazené od vzorky a konvertujú ho na elektrický signál. Najčastejšie používané detektory sú fotonásobič a pole fotodiód (CCD). Tieto detektory umožňujú meranie v UV a VIS oblasti spektra.



Obr. 23: Schematické znázornenie UV VIS spektrometru [49].

Absorpčné spektrum vzoriek bolo namerané spektrometrom Varian Cary Probe 50 od firmy Agilent Technology. Tento spektrometer má ako zdroj žiarenia xenónovú lampu, ktorá umožňuje meranie od UV do VIS oblasti. Ako monochromátor je použitý najrozšírenejší typ Czerny-Turner. Meranie prebiehalo v oblasti od 300–1000 nm, v závislosti na substráte, na ktorom bola vzorka pripravená.

Z absorpčného spektra bola Taucovou grafickou metódou určená hodnota energie zakázaného pásma pre vzorky perovskitu. Táto metóda vychádza z Taucovho základného vzťahu:

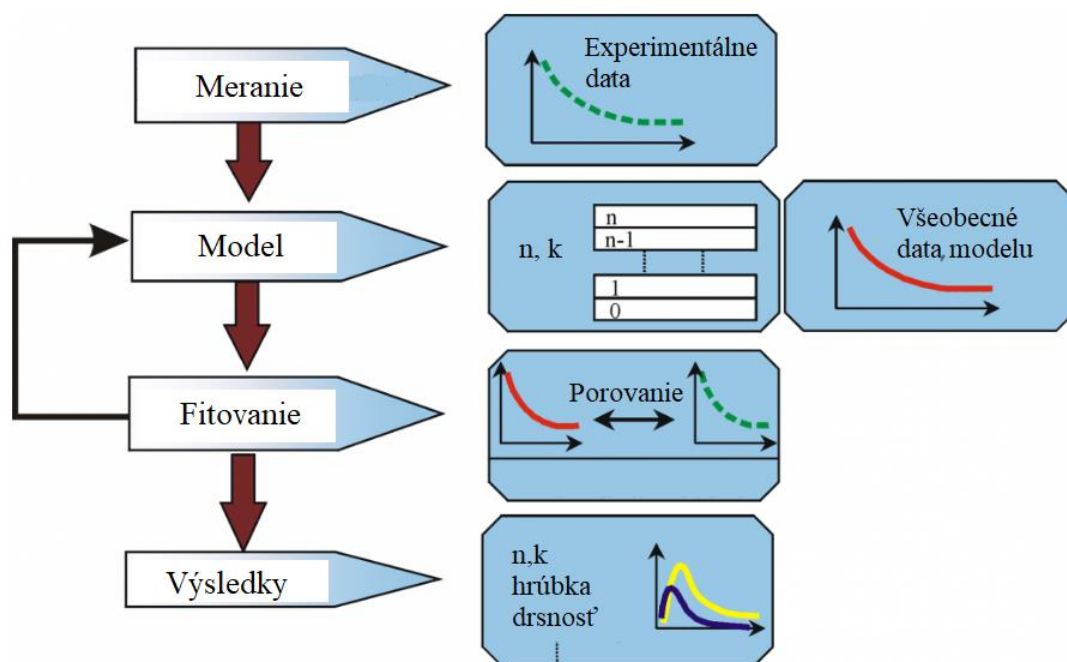
$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{b}} = B(h\nu - E_g), \quad (54)$$

kde  $\alpha$  je absorpčný koeficient,  $h$  je Plankova konštanta,  $\nu$  je vlnové číslo a  $B$  je konštanta [50]. Hodnota  $b$  je 2 pre polovodiče s nepriamym zakázaným pásmom a 0,5 pre polovodiče s priamym zakázaným pásmom. Hodnota absorpčného koeficientu bola vypočítaná z absorpcie vzorky na základe Beer Lambertovho zákona. Výsledky boli vynesené do grafu závislosti  $(\alpha E)^{\frac{1}{b}}$  na  $E$  a graficky bola stanovená hodnota  $E_g$ .

### 3.3.5 Spektroskopická elipsometria

Teoretické poznatky o tejto metóde sú detailne popísane v teoretickej časti. Na meranie bol použitý elipsometer Uvisel od firmy Horiba. V usporiadaní prístroja bol modulátor umiestnený na  $0^\circ$  a analyzátor na  $45^\circ$ . Uhol dopadu bol nastavený na približne  $70^\circ$ . Rozsah merania bol od 290 nm po 830 nm.

Výsledky merania boli vyhodnocované programom DeltaPsi 2. Vyhodnocovanie výsledkov prebieha v niekoľkých krokoch ako to znázorňuje obrázok (Obr. 24). Po meraní sú získané experimentálne dáta, ktoré je veľmi náročné reprodukovat' a preto je potrebné ich ďalej spracovávať.



Obr. 24 Postup vyhodnocovania výsledkov [34].

Základom sú matematické modely jednotlivých materiálov. Väčšina bežne používaných materiálov má svoje modely priamo od výrobcu v užívateľskej knižnici. V tomto prípade je potrebné tieto modely materiálov len nájsť a vytvoriť z nich celkový model vzorky. Z knižnice materiálov bol v tejto práci využitý model pre substrát, pre okolie vzorky, pre kremíkové plátky a pre oxid kremíka.

Ak sa tieto modely materiálov nenachádzajú v knižnici, je potrebné ich vytvoriť. V prípade vzoriek perovskitu a jeho prekurzorov bolo potrebné vytvoriť nové modely materiálov. Pri vytváraní nových modelov sa vychádzalo zo všeobecných matematických modelov od firmy Horiba Jobin Yvon. Boli použité matematické modely na základe oscilátorov pre amorfné materiály *New Amorphous* a *Tauc Lorentz*. Ich optické vlastnosti sú silne ovplyvnené podmienkami prípravy a môžu viesť k variáciám optických parametrov.

*New Amorphous* je pravdepodobne najviac používaný disperzný model pre amorfné materiály, ktorý je popísaný ako

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}; & \text{pre } \omega > \omega_g \\ 0 & ; \text{pre } \omega < \omega_g \end{cases}, \quad (55)$$

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B \cdot (\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_g)^2 + \Gamma_j^2}, \quad (56)$$

kde

$$B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} \cdot (\Gamma_j^2 - (\omega - \omega_j)^2), \quad (57)$$

$$C_j = 2 \cdot f_j \cdot \Gamma_j \cdot (\omega_j - \omega_g). \quad (58)$$

Fitovanými parametrami sú: index lomu pri nízkej energii (dlhých vlnových dĺžkach)  $n_\infty$ , energia absorpčného maxima  $\omega_j$ , energia zakázaného pásma  $\omega_g$ , sila oscilátora  $f_j$  a faktor rozšírenia  $\Gamma_j$ . Tento model môže byť rozšírený na 2 až 3 oscilátory. Napriek tomu, že je tento model veľmi používaný v spektroskopicknej elipsometrii, jeho výsledky môžu byť v rozpore s fyzicky reálnymi výsledkami. [23]

*Tauc Lorentz* disperzný model koriguje vyššie spomenuté problémy s modelom *New Amorphous*. Je založený na Lorentzovom oscilátore a Taucovým vzťahom. Imaginárna časť dielektrickej funkcie blízko hrany zakázaného pásma je vyjadrená ako

$$\varepsilon_2(E) = 2n(E)k(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \cdot \frac{A \cdot E_0 \cdot C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} & E > E_g \\ 0 & E < E_g \end{cases}. \quad (59)$$

Tento model má 5 fitovaných parametrov: energia zakázaného pásma  $E_g$ , vrchol spoločnej hustoty stavov  $E_0$ , faktor  $A$ , ktorý obsahuje prvky optickej prechodovej matice,  $C$  rozširujúci faktor a vysokofrekvenčná dielektrická konštanta  $\varepsilon_\infty$  vo výraze  $\varepsilon_1$  [23]

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \cdot P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi. \quad (60)$$

Model materiálu  $\text{PbBr}_2$  bol vytvorený na základe modelov *New Amorphous* a *Tauc Lorentz* a jeho parametre sú zaznamenané v tabuľke (Tabuľka 5). Tento model je graficky znázornený na obrázku (Obr. 25).

Tabuľka 5: Model pre materiál  $PbBr_2$

	Fitované parametre	
<i>New Amorphous</i>	$f_j$	0,01
	$\omega_j$	4,00
	$\Gamma_j$	0,16
<i>Tauc Lorentz</i>	A	100,00
	E	8,00
	C	2,30

Tabuľka 6 popisuje hodnoty parametrov pre model materiálu  $FABr$  (Obr. 25). V tomto prípade bol použitý len Tauc Lorentz rozšírený na 2 oscilátory.

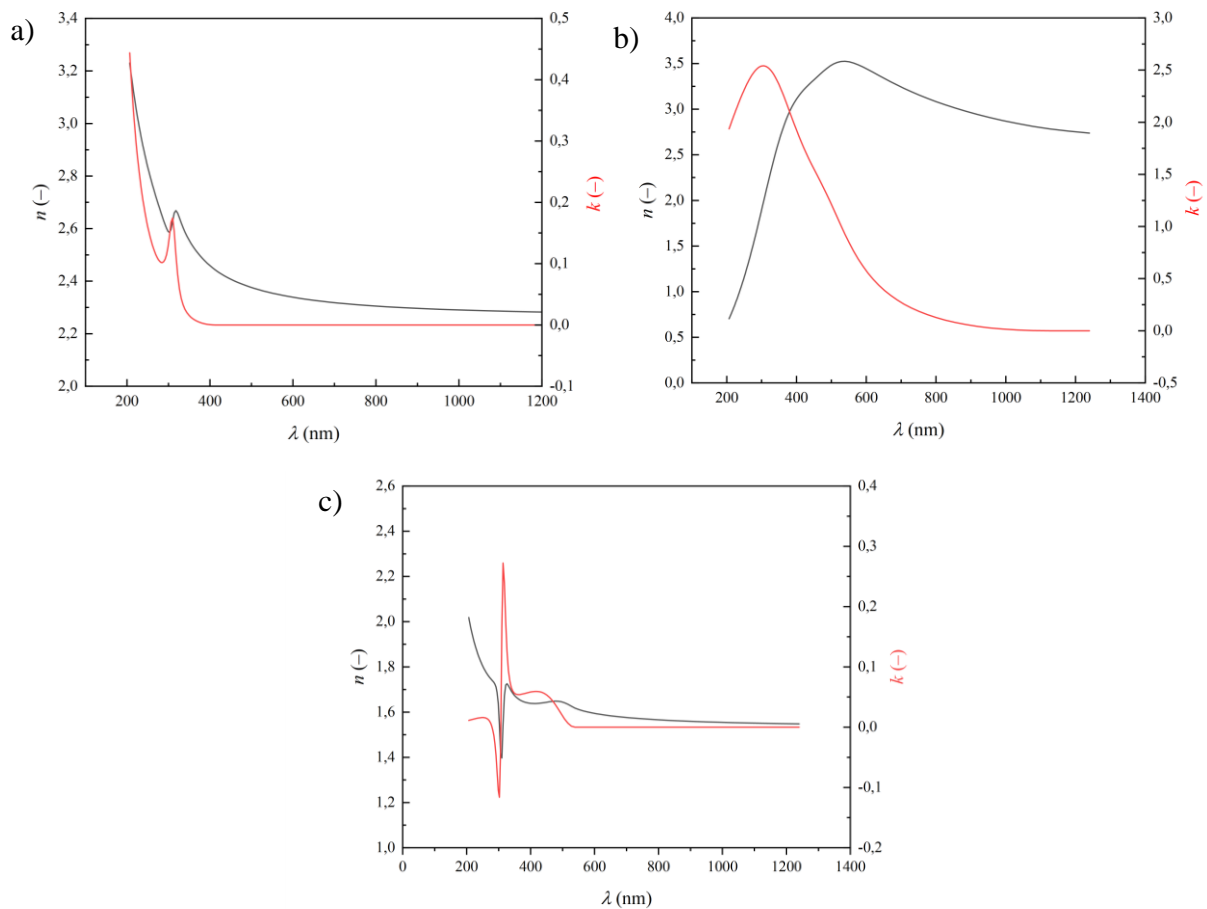
Tabuľka 6: Model pre materiál  $FABr$

	Fitované parametre	
<i>Tauc Lorentz 1</i>	A	60,0
	E	3,5
	C	2,4
<i>Tauc Lorentz 2</i>	A	10,0
	E	2,5
	C	1,0

Pre model materiálu  $FAPbBr_3$  (Obr. 25) bol vytvorený model na základe *New Amorphous* a *Tauc Lorentz* rozšíreného na 2 oscilátory vid' Tabuľka 7.

Tabuľka 7: Model pre materiál  $FAPbBr_3$

	Fitované parametre	
$\omega_g$ (eV)	min. 2,2	max. 2,3
<i>New Amorphous</i>	$f_j$	0,01
	$\omega_j$	4,00
	$\Gamma_j$	0,16
<i>Tauc Lorentz 1</i>	A	10,00
	E	2,40
	C	0,80
<i>Tauc Lorentz 2</i>	A	37,00
	E	9,00
	C	0,01



Obr. 25 Grafické znázornenie modelu: a)  $PbBr_2$ , b)  $FABr$  a c)  $FAPbBr_3$ .

Po vytvorení modelov jednotlivých materiálov boli vytvorené celkové spektroskopické elipsometrické modely vzoriek. Obrázky (Obr. 26–Obr. 29) znázorňujú vytvorené modely v programe Delta Psi 2. Všetky vzorky až na  $FABr$  boli pripravené na substrát, pre ktorý bol použitý model *Quartz* a ako základ bol pridaný *Void*, ktorý odstraňuje odraz od spodnej strany. Obrázok (Obr. 29) znázorňuje model  $FAPbBr_3$ , ktorý sa skladá z modelov materiálov prekursorov, výsledky takého to fitovania môžu dokázať koreláciu medzi spektrami prekursorov a výsledného spektra perovskitu. Materiál  $FABr$  (Obr. 26) bol pre problémy s nedostatočným signálom potrebným pre meranie, pripravený na špeciálne plátky kremíka, ktorý prepúšťa infračervené žiarenie (*C-Si*) s tenkou vrstvou oxidu kremíka ( $SiO_2$ ). Presnosť fitovania výsledkov je určená pomocou odchýlky, ktorá je vyjadrená parametrom  $\chi^2$ .

x nm	FABr
3 nm	Oxid kremíka ( $SiO_2$ )
	<i>C-Si</i>

Obr. 26 Model vzorky  $FABr$ .

$x$ nm	PbBr <sub>2</sub>
1 mm	Substrát
Okolie vzorky	

Obr. 27 Model vzorky PbBr<sub>2</sub>.

$x$ nm	FAPbBr <sub>3</sub>
1 mm	Substrát
Okolie vzorky	

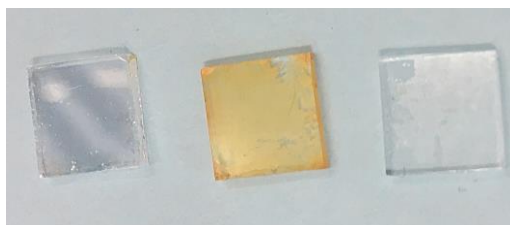
Obr. 28 Model vzorky FAPbBr<sub>3</sub>.

$x$ nm	66 %	PbBr <sub>2</sub>	33 %	FABr
1 mm	Substrát			
Okolie vzorky				

Obr. 29 Model vzorky FAPbBr<sub>3</sub> spojením modelov prekurzorov.

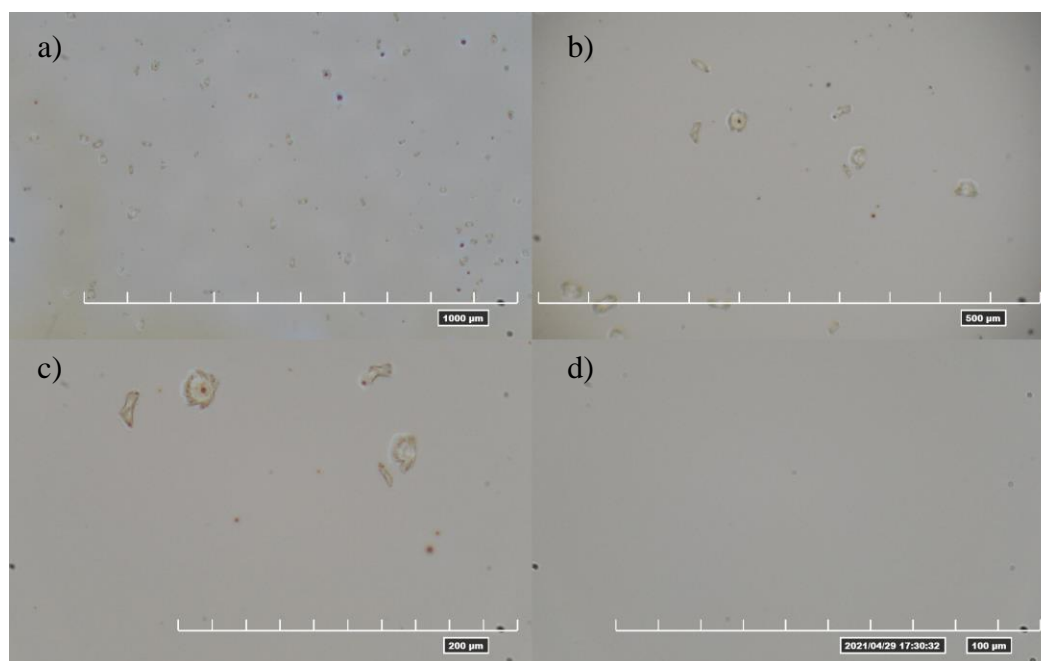
## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledné pripravené vzorky je vidieť na obrázku (Obr. 30). Vrstva  $\text{PbBr}_2$  vytvárala na substráte transparentný povrch so zrkadlovým odrazom s dúhovými odleskami. Vzorka  $\text{FAPbBr}_3$  bola tiež transparentná, ale mala jemný biely nádych s výrazne matným povrchom. Vzorka perovskitu mala svoje charakteristické oranžové sfarbenie. Vzorky boli po príprave preskúmané optickým mikroskopom, ktorým bola overená homogenita a kvalita pre ďalšie merania.



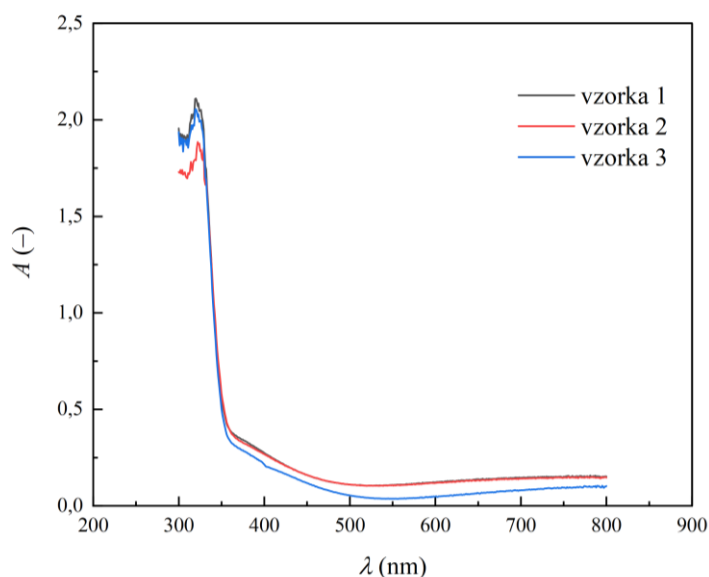
Obr. 30 Pripravené vzorky:  $\text{PbBr}_2$  (vľavo),  $\text{FAPbBr}_3$  (stred) a  $\text{FABr}$  (vpravo).

Homogenita, kvalita a drsnosť povrchu bola tiež overená pomocou digitálneho mikroskopu. Týmto mikroskopom boli tiež vytvorené nasledujúce fotografie vzoriek. Obrázok (Obr. 27) zobrazuje povrch vzorky  $\text{PbBr}_2$  s postupným priblížením až na  $100\ \mu\text{m}$ . Je vidieť, že týmto materiálom bola vytvorená veľmi homogénna jednoliata vrstva bez vytvárania drobných kryštálikov.



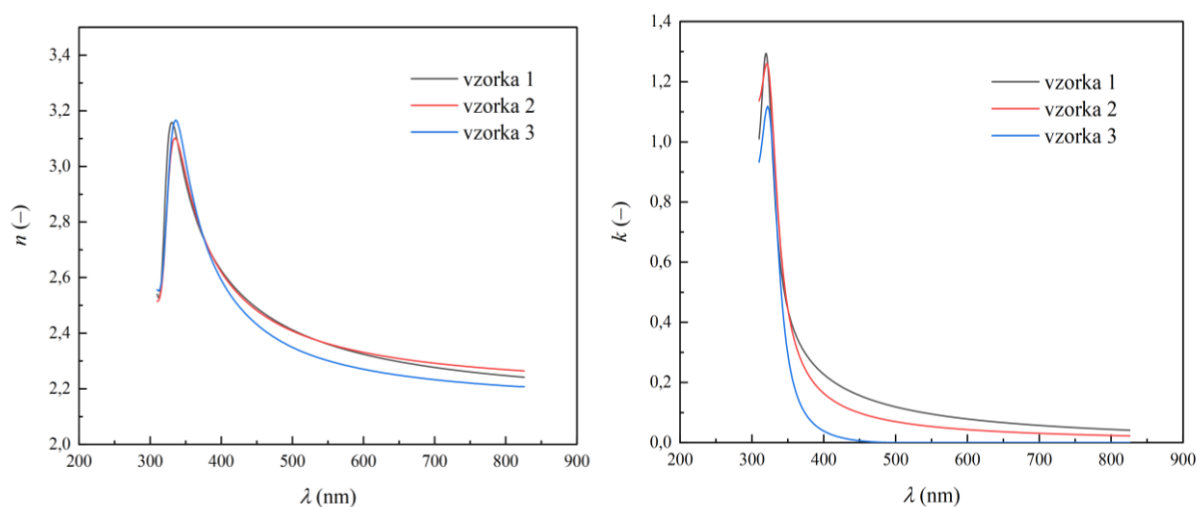
Obr. 31  $\text{PbBr}_2$  so škálou: a)  $1000\ \mu\text{m}$ , b)  $500\ \mu\text{m}$ , c)  $200\ \mu\text{m}$  a d)  $100\ \mu\text{m}$  (Mikroskop Hirox).

Materiál  $\text{PbBr}_2$  (Obr. 32) výrazne absorbuje v UV oblasti, jeho absorpčný pík sa nachádza okolo  $320\ \text{nm}$ . Hodnota absorpcie v maxime je vo všetkých vzorkách približne 2. Jeho nízka absorpcia pod  $0,25$  vo viditeľnej oblasti spektra zodpovedá výrazne transparentnému povrchu vzorky. Vzorky  $\text{PbBr}_2$  boli stabilné a ani po dlhšom čase od prípravy nevykazovali výrazné zmeny spektra.



Obr. 32 Absorpčné spektrum  $PbBr_2$  (UV VIS spektrometer).

Namerané výsledky zo spektroskopickkej elipsometrie boli nafiťované pomocou vytvorených modelov vzoriek. Výsledné spektra  $PbBr_2$  (Obr. 33) závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke sú spektrá vzoriek po odstránení nežiadúcich interferencií. Spektrum extinkčného koeficientu je veľmi podobné s absorpčným spektrom z UV VIS spektrometru, to potvrdzuje správnosť nameraných výsledkov. Pík absorpčného maxima sa nachádza rovnako okolo 320 nm. Po prepočítaní hodnôt extinkčného koeficientu, absorpčné maximum dosahuje hodnoty do 2,2, čo je zhodné s hodnotami získanými z UV VIS spektrometrie. Pôvodné výsledky namerané elipsometrom vykazovali hodnoty maxima extinkčného koeficientu až k 3, ale po výslednom spracovaní a odstránení nežiadúcich interferencií tieto hodnoty klesli na 1,3.



Obr. 33 Výsledné spracovanie závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžka pre  $PbBr_2$  (Spektroskopický Elipsometer).



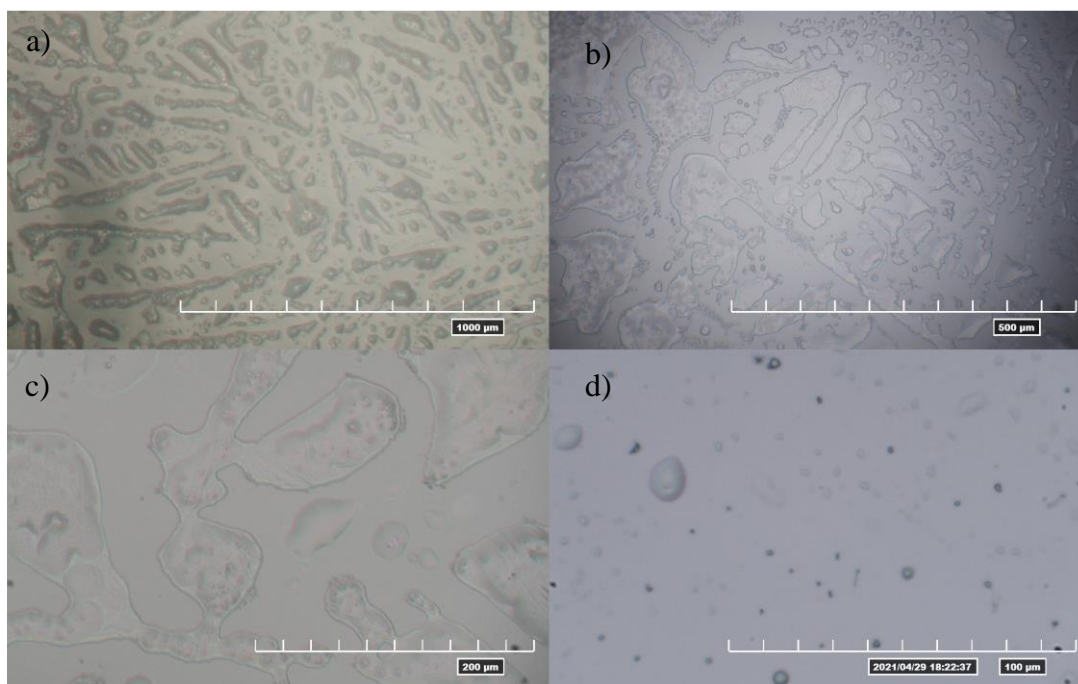
Hodnoty indexu lomu pre  $\text{PbBr}_2$  (Obr. 33) dosahujú svoje maximum okolo 340 nm. Index lomu dosahuje hodnôt až 3,15. Vyšší index lomu zodpovedá vyššej lámavosti svetla, čo bolo možné vidieť na povrchu vzorky v podobe dúhových odleskov. Hodnoty indexu lomu pri vysokých vlnových dĺžkach  $n_\infty$  boli stanovené pomocou elipsometru na  $(1,35 \pm 0,4)$ .

Tabuľka 8 porovnáva najdôležitejšie parametre jednotlivých meraní pre  $\text{PbBr}_2$ . Pomocou profilometrie boli stanovené hodnoty hrúbky vrstiev jednotlivých vzoriek na základe opakovania meraní jednotlivých vzoriek, z ktorých bol štatisticky určený priemer hodnôt a odchýlka. V tabuľke je vidieť, že hodnota hrúbky vrstvy bola profilometriou a spektroskopickou elipsometriou stanovená na približne rovnakú hodnotu okolo 100 nm. Polohy a hodnoty absorpčných maxím z UV VIS spektrometrie a spektroskopickéj elipsometrie sú tiež zhodné.

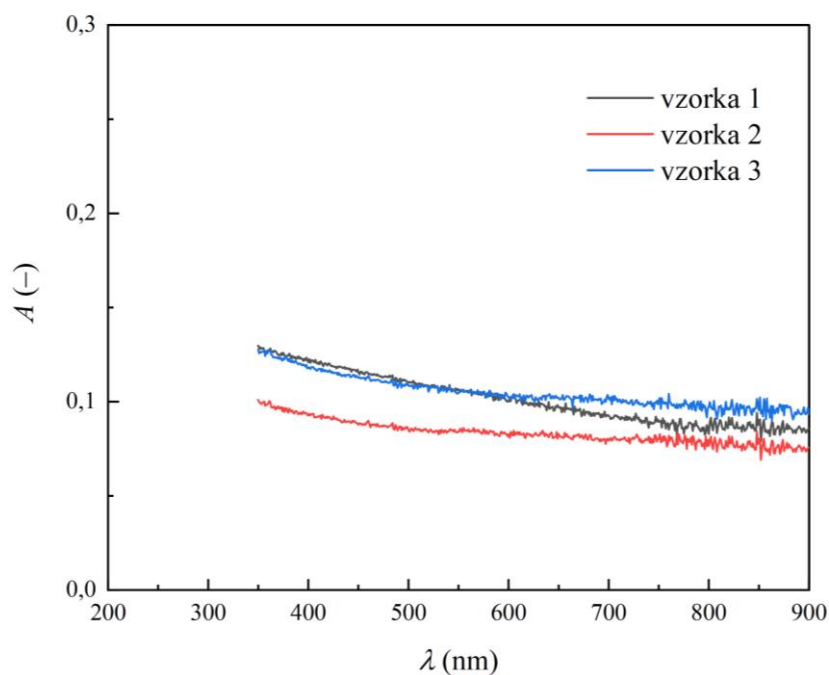
Tabuľka 8: Prehľad porovnania výsledkov merania pre  $\text{PbBr}_2$

Vzorka	Spektroskopická elipsometria				UV VIS Spektrometria		Profilometria
	Hrúbka (nm)	Abs. maximum (-)	Poloha abs. maxima (nm)	$\chi^2$ (-)	Abs. maximum (-)	Poloha abs. maxima (nm)	Hrúbka (nm)
1	$95,6 \pm 0,1$	2,2	320	1,8	2,1	319	$97 \pm 1$
2	$98,8 \pm 0,2$	2,2	321	4,0	1,9	324	$99 \pm 2$
3	$97,5 \pm 0,2$	1,9	322	2,6	2,1	319	$102 \pm 1$
Priemer	$96 \pm 1$	$2,1 \pm 0,2$	$321 \pm 1$	-	$2,0 \pm 0,1$	$321 \pm 3$	$99 \pm 3$

Obrázok (Obr. 34) zobrazuje vrstvu FABr. Už na prvý pohľad je vidieť, že vrstvy FABr vytvárajú drobné kryštáliky, ktoré v priebehu niekoľkých minút degradujú a menia sa na kvapalné. Degradáciu je možné vidieť už na obrázku (Obr. 34), kedy vrstva v priebehu merania jednotlivých priblížení prešla z tuhého skupenstva (priblíženie 1000  $\mu\text{m}$ ) na kvapalné (100  $\mu\text{m}$ ), v podobe malých kvapôčok. Pravdepodobnou príčinou môže byť práve vzdušná vlhkosť a interakcia vzorky so vzduchom. Vodíkové väzby  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  sú považované za silnejšie ako väzby  $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ . Slabšie vodíkové väzby  $\text{N-H}\cdots\text{Br}$  spôsobujú nižšie teploty prechodu z usporiadaného do neusporiadaného stavu, preto pravdepodobne dochádzalo k tomu, že vzorka za zvýšenej teploty vykazovala stabilitu. Zlúčeniny na základe  $\text{MA}^+$  sú na vzduchu stabilné a ich interakcie sú silnejšie aj napriek tomu, že  $\text{FA}^+$  poskytuje viac donorových skupín  $\text{N-H}$  [51]. Dôvodom môže byť väčší permanentný elektrický dipól v  $\text{MA}^+$ , ktorý vedie k väčšiemu indukovanému dipólu na polarizovanom anióne, rovnako tiež prispieva k silnejším interakciám medzi dipólmi. Pre ďalšie experimenty by bolo potrebné pracovať so vzorkou v ochrannnej atmosfére.



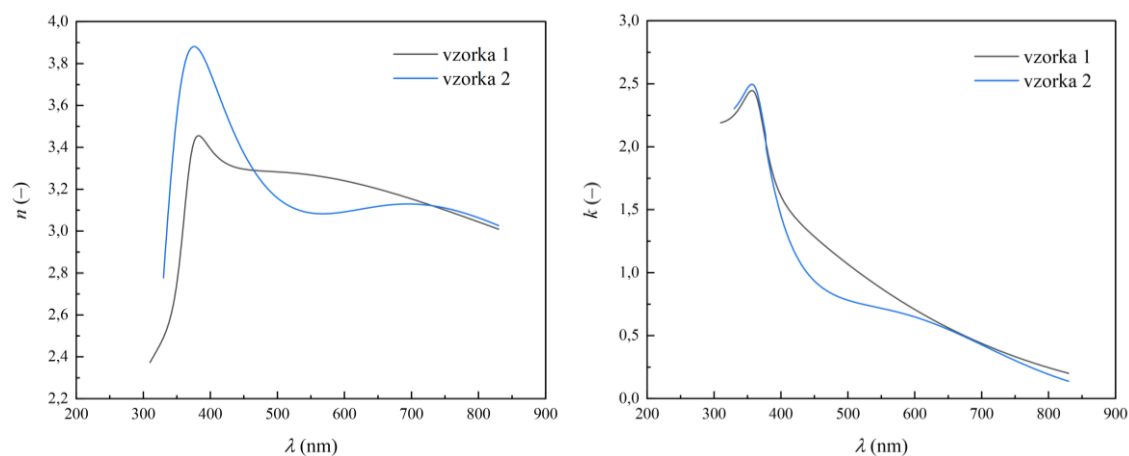
Obr. 34 FABr so škálou: a) 1000  $\mu\text{m}$ , b) 500  $\mu\text{m}$ , c) 200  $\mu\text{m}$  a d) 100  $\mu\text{m}$  (Mikroskop Hirox).



Obr. 35 Absorpčné spektrum FABr (UV VIS spektrometer).

Na obrázku (Obr. 35) je zobrazené absorpčné spektrum pre FABr namerané pomocou UV VIS spektrometra. Vyplýva z neho, že FABr neabsorbuje vo viditeľnej oblasti takmer vôbec. Vzorka bola čiastočne transparentná, preto je možné predpokladať nízku absorpciu vo viditeľnej oblasti. Výsledky z UV VIS spektrometrie sú však v rozpore s výsledkami zo spektroskopického elipsometra (Obr. 36). Príčinou môže byť práve rýchla degradácia vzorky na vzduchu pri meraní UV VIS spektrometrom. Meranie spektroskopickým elipsometrom prebiehalo vo vákuu, preto nemohlo dochádzať k interakcii vzorky so vzduchom a tieto

výsledky sa dajú považovať za dôveryhodnejšie. Z týchto výsledkov vyplýva, že absorpcia vzorky dosahuje svoje maximum pri 357 nm v hodnote približne 2,3.



Obr. 36 Výsledné spracovanie závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke pre FABr (Spektroskopický Elipsometer).

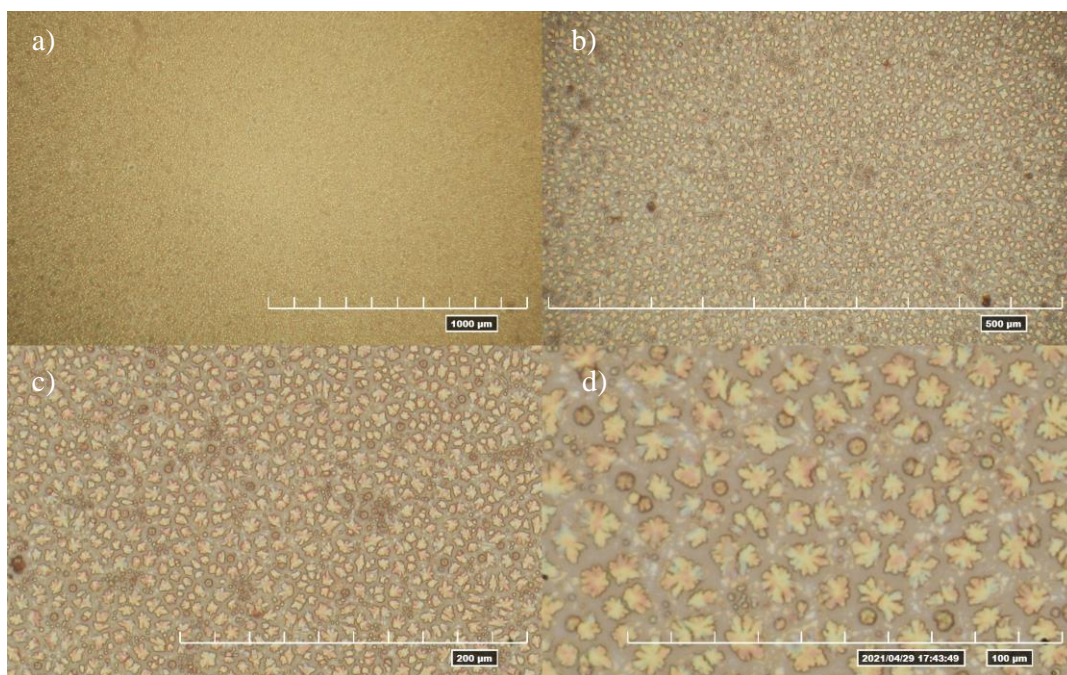
Výsledné spektrum indexu lomu (Obr. 36) zobrazuje maximum pre vzorku 1 pri 382 nm s hodnotou 3,5 a pre vzorku 2 pri 376 nm s hodnotou 3,9. Výsledky indexu lomu sú vyššie ako by sa očakávalo, čo môže byť spôsobené nedokonalým nafitovaním z dôvodu rozptýleného nameraného spektra. Pri meraní spektroskopickým elipsometrom dochádzalo k problémom so slabým signálom zo vzorky, čo malo vplyv aj na namerané spektrum.

Pre vyššie spomínané problémy so stabilitou vzorky FABr nebolo možné túto vzorku namerať pomocou kontaktného profilometru. Hodnoty hrúbky sú preto stanovené len pomocou spektroskopickkej elipsometrie. Tabuľka 9 zhrňuje zistené výsledky o vzorke FABr. Vyplýva z nej, že vzorka má hrúbku  $(61 \pm 2)$  nm a jeho absorpčné maximum sa nachádza v UV oblasti pri 357 nm. Tieto hodnoty je možné pokladať za vysoko pravdepodobné, avšak pre potvrdenie výsledkov by bolo potrebné pracovať so vzorkami v ochrannej atmosfére a premerať ich vlastnosti ďalšími metódami.

Tabuľka 9: Prehľad výsledkov merania pre FABr (Spektroskopická elipsometria)

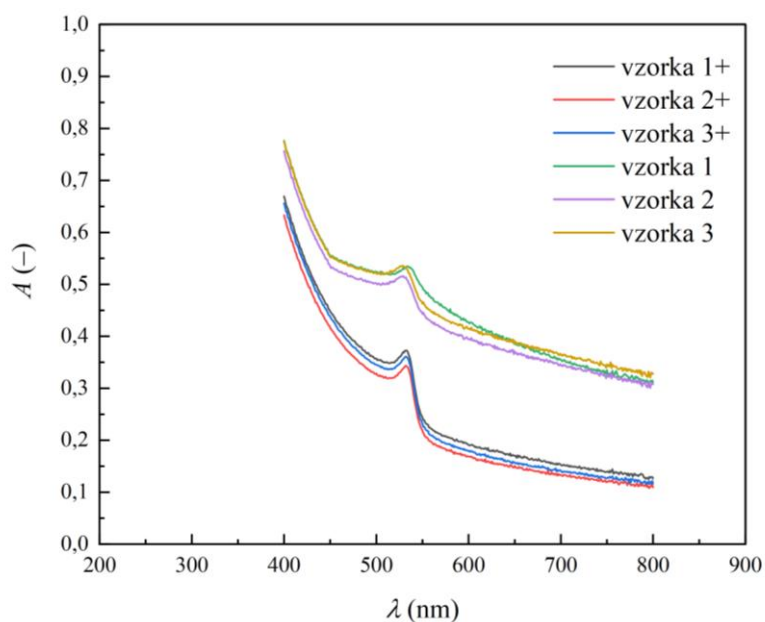
Vzorka	Hrúbka (nm)	Abs. maximum (-)	Poloha abs. maxima (nm)	$\chi^2$ (-)
1	$60 \pm 1$	2,3	357	2,6
2	$64 \pm 2$	2,3	357	5,9
Priemer	$61 \pm 2$	2,3	357	–

Vrstva FAPbBr<sub>3</sub> je zobrazená na obrázku (Obr. 37). S postupným priblížením je vidieť charakteristickú štruktúru perovskitu v podobe drobných žlté až oranžových kryštálikov. Takáto štruktúra je typická pre perovskity. Táto vzorka, na rozdiel od prekursoru FABr, vykazovala dostatočnú stabilitu. Dôvodom pravdepodobne bude stabilné umiestnenie FABr do perovskitovej kryštalickej štruktúry ako to zobrazuje obrázok (Obr. 17).



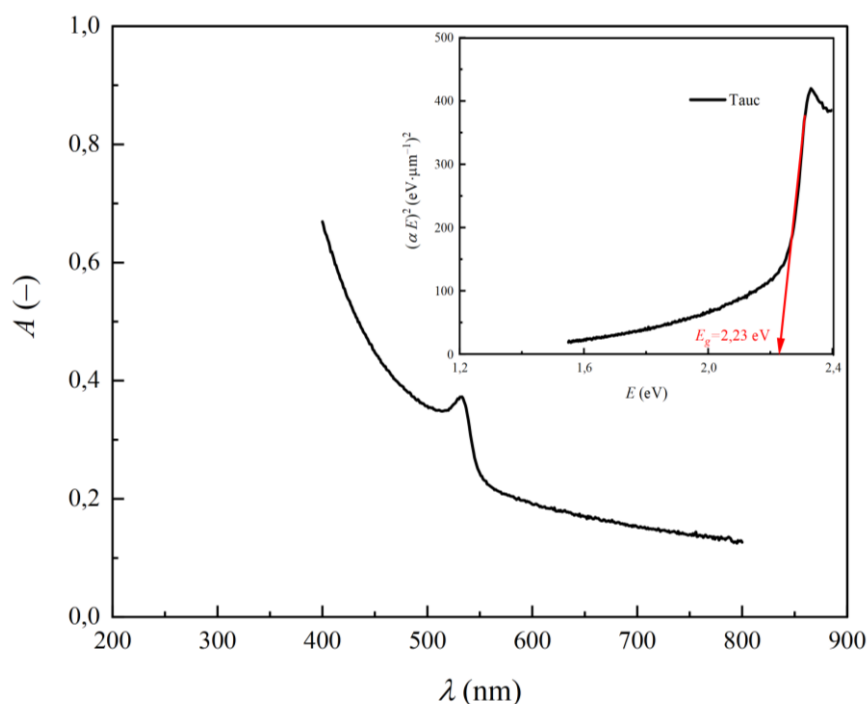
Obr. 37 FAPbBr<sub>3</sub> so škálou: a) 1000 μm, b) 500 μm, c) 200 μm, a d) 100 μm (Mikroskop Hirox).

Výsledný perovskit má charakteristický absorpčný pík v oblasti 530 nm a jeho absorpcia sa postupne zvyšuje smerom k UV oblasti. To potvrdzuje aj oranžová farba perovskitu z dôvodu, že táto časť spektra nie je absorbovaná. Obrázok (Obr. 38) porovnáva degradáciu vzoriek v čase. Vzorky 1,2 a 3 sú namerané tesne po ich príprave. Vzorky 1+,2+ a 3+ sú tie isté vzorky namerané po týždni od prípravy. Je vidieť, že absorpčné spektrum má rovnaký tvar, ale absorpcia sa znížila takmer o polovicu. Vzorky boli skladované za laboratórnej teploty prikryté Petriho miskou.



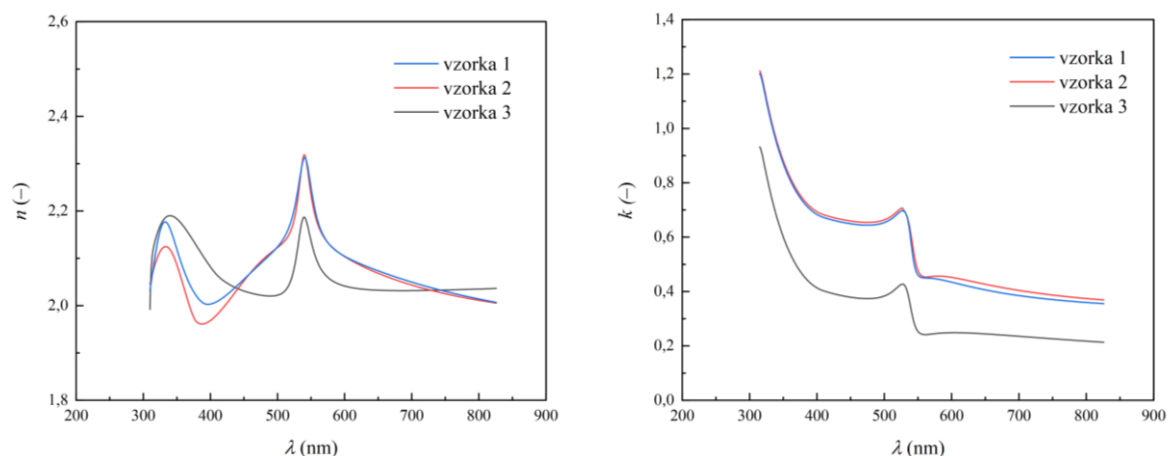
Obr. 38 Absorpčné spektrum FAPbBr<sub>3</sub> (UV VIS spektrometer): vzorka 1,2 a 3 sú namerané okamžite po príprave a vzorka 1+,2+ a 3+ sú namerané týždeň po príprave.

Obrázok (Obr. 39) zobrazuje ukážku absorpčného spektra z UV VIS spektrometru spoločne s Taucovým grafom pre vyhodnocovanie energie zakázaného pásma. V tomto grafe je vidieť závislosť  $\alpha E^2$  na  $E$  pre vzorku 1+. Po predĺžení absorpčnej hrany bola získaná hodnota energie zakázaného pásma. Obdobným spôsobom boli vyhodnocované aj ďalšie vzorky, ktorých hodnoty  $E_g$  sú zapísané v tabuľke (Tabuľka 10). Je vidieť, že čerstvo pripravené vzorky 1, 2 a 3, ktorých absorpčné maxima sú viac sploštené vykazujú hodnotu  $E_g$  nižšiu ako vzorky 1+, 2+ a 3+, ktoré vykazujú ostrejšiu absorpčnú hranu.



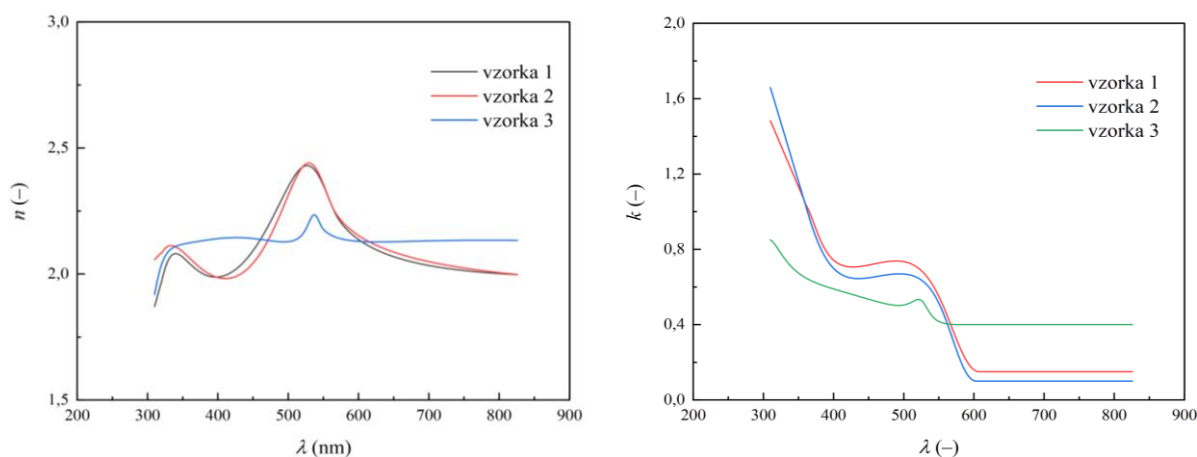
Obr. 39 Absorpčné spektrum s Taucovou metódou vyhodnocovanie energie zakázaného pásma.

Pri fitovaní výsledkov  $\text{FAPbBr}_3$  pomocou modelov prekursorov bolo tiež vyhodnocované percentuálne zastúpenie prekursorov vid' (Obr. 29). Výsledky vykazovali, že vzorky obsahujú okolo 20 %  $\text{FABr}$ , čo približne zodpovedá roztoku perovskitu, ktorý bol pripravený ak predpokladáme určité straty nezreagovaného materiálu. Elipsometrická odchýlka do 1,5 vypovedá, že existuje nejaká korelácia medzi optickými vlastnosťami materiálov prekursorov a výsledným perovskitom. Pri fitovaní výsledkov pomocou modelu zloženého z prekursorov sú výsledné výsledky zobrazené na obrázku (Obr. 41). Absorpčné maximum sa nachádza okolo 530 nm a dosahuje hodnôt až 0,7 pre vzorku 1 a vzorku 2. Vzorka 3 vykazovala viac rozptýlené namerané spektrum a to mohlo spôsobiť, že jej hodnoty dosahujú maximum len 0,4. Po fitovaní výsledkov pomocou modelu vytvoreného pre  $\text{FAPbBr}_3$  (Obr. 40) je možné vidieť podobné spektrum, ktoré má však absorpčné maxima viac sploštené a vykazujú maximum okolo 520 nm. Hodnoty absorpčného maxima sú pre vzorku 1 a vzorku 2 rovnako okolo 0,7 ale pre vzorku 3 nižšie. Absorpčné spektra namerané pomocou UV VIS potvrdzujú správnosť merania elipsometrom. Absorpčné spektrá  $\text{FAPbBr}_3$  zobrazujú zvyšovanie sa absorpcie smerom k UV oblasti obdobne ako absorpčné spektrá prekursorov.



Obr. 40 Výsledné spracovanie závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke pre FAPbBr<sub>3</sub> (Spektroskopický Elipsometer).

Spektrum indexu lomu nafitované pomocou modelu FAPbBr<sub>3</sub> vykazuje maximum 2,4 približne pri 530 nm pre vzorku 1 a vzorku 2. Tieto vzorky tiež vykazujú druhé lokálne maximum pri 340 nm. To môže byť spôsobené interferenciami, ktoré mohli vzniknúť nečistotou alebo nehomogenitou vzorky. Vzorka 3 vykazuje opäť nižšie hodnoty a nevykazuje iné lokálne maximum. Výsledné spektra po fitovaní spojením modelov PbBr<sub>2</sub> a FAPbBr<sub>3</sub> vykazujú pre vzorky jedno lokálne maximum pri 540 nm a druhé pri 330 nm. Je však pravdepodobne, že druhé maximum vzniklo v dôsledku interferencií.



Obr. 41 Výsledné spracovanie závislosti indexu lomu a extinkčného koeficientu na vlnovej dĺžke pre FAPbBr<sub>3</sub>+PbBr<sub>2</sub> (Spektroskopický Elipsometer).

Výsledky v tabuľke (Tabuľka 10) porovnávajú namerané hodnoty z jednotlivých metód meraní. Výsledky sa dajú považovať za reálne, pretože výsledky z rôznych metód meraní sa líšia minimálne. Vzorky vykazovali hrúbky okolo 85 nm a energia zakázaného pásma v prípade elipsometrie ale aj UV VIS spektrometrie vykazuje hodnotu okolo 2,2 až 2,3 eV rovnako ako je to referované v literatúre [52]. Výnimku tvoria hodnoty  $E_g$  pre čerstvo pripravené vzorky namerané UV VIS spektrometrom v dôsledku príliš sploštenej absorpčnej hrany.

Hrúbky jednotlivých vrstiev boli namerané tiež profilometriou a ich výsledky sa zhodujú s výsledkami z jednotlivých fitovaní v Delta Psi2.

Tabuľka 10: Prehľad porovnania výsledkov merania pre  $FAPbBr_3$

Vzorka	Spektroskopická elipsometria					UV VIS Spektrometria		Profil..
	Model $FAPbBr_3$			Model $FABr + PbBr_2$		$E_g$ (eV)	$E_{g+}$ (eV)	Hrúbka (nm)
	Hrúbka (nm)	$E_g$ (eV)	$\chi^2$ (-)	Hrúbka (nm)	$\chi^2$ (-)			
1	$86,0 \pm 0,3$	2,24	1,4	$78,2 \pm 0,4$	0,7	2,05	2,24	$84 \pm 3$
2	$83,9 \pm 0,3$	2,24	1,4	$80,4 \pm 1,4$	1,3	2,09	2,25	$82 \pm 1$
3	$83,7 \pm 0,3$	2,26	0,9	$81,5 \pm 1,5$	1,5	2,10	2,22	$87 \pm 1$
Priemer	$84,5 \pm 0,6$	$2,25 \pm 0,01$	–	$78,6 \pm 0,4$	–	$2,08 \pm 0,03$	$2,23 \pm 0,01$	$84 \pm 3$

## 5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo stanoviť a porovnať optické vlastnosti perovskitu a jeho anorganického a organického prekursoru pomocou profilometrie, UV VIS spektrometrie a spektroskopickej elipsometrie. Perovskity sú dnes predmetom mnohých štúdií s cieľom ich využitia predovšetkým v solárnych článkoch. Preto je potrebné dôkladne poznať ich optické vlastnosti. Poznať koreláciu medzi spektrami ich prekursorov a výsledným spektrom môže byť dôležité nie len pre pochopenie tvorby perovskitu, ale aj v prípade jeho degradácie. Perovskity zatiaľ nevykazujú extrémnu stabilitu a preto je možné predpokladať, že sa budú rozkladať aj na pôvodné prekursor. Práca mala byť zameraná na premeranie perovskitov na základe kationu  $\text{FA}^+$  a  $\text{Pb}^{2+}$  s rôznymi halogénidmi. Z dôvodu momentálnej pandémie situácie došlo len k práci s perovskitmi a ich prekuzormi s bromidmi.

V prípade anorganického prekursoru  $\text{PbBr}_2$  bola zistená vysoká stabilita, kedy nedochádzalo k zmene absorpčného spektra ani po dlhšom čase od prípravy vzoriek. Išlo o veľmi odolné transparentné vrstvy s dúhovým odleskom. Ich hrúbka bola stanovená pomocou profilometra a elipsometra na približne 100 nm. Absorpčné maximum vykazovali pri 321 nm a dosahovalo hodnôt blížiacim sa k 2 pri meraní UV VIS spektrometrom a aj spektroskopickým elipsometrom.

Organický prekursor  $\text{FABr}$  vykazoval nízku stabilitu, pravdepodobne z dôvodu interakcii vzoriek so vzduchom. Bolo by potrebné s týmto materiálom pracovať v ochrannej atmosfére. Z tohoto dôvodu nebolo možné stanoviť hrúbku vzorky kontaktným profilometrom. Absorpčné spektrum z UV VIS spektrometru nevykazovalo žiadne adekvátne výsledky, aj keď je možné predpokladať, že vzorka vo viditeľnej časti spektra neabsorbuje. Vzorky  $\text{FABr}$  boli preto namerané len pomocou spektroskopického elipsometra, kde sa nachádzali vo vakuu a nedochádzalo preto k ich degradácii. Vzorky vykazovali absorpčné maximum v UV oblasti pri 357 nm. Hrúbka vrstiev bola stanovená len spektroskopickým elipsometrom na  $(61 \pm 2)$  nm.

Absorpčné spektrum perovskitu  $\text{FAPbBr}_3$  vykazovalo charakteristické maximum v zelenej oblasti spektra a postupne sa absorpcia zvyšovala smerom k UV oblasti, čo zodpovedá oranžovému sfarbeniu vzoriek. Absorpčné spektrum vzoriek bolo namerané aj po týždni od ich prípravy a ako to je vidieť na obrázku (Obr. 38), došlo k poklesu absorpcie takmer na polovicu. To znamená, že pre zabezpečenie stability a vysokej absorpcie tohto materiálu je potrebná ochranná vrstva. Výsledná hrúbka vrstiev bola stanovená na hodnotu približne 80 nm. Energia zakázaného pásma bola zo spektroskopickej elipsometrie stanovená v  $\Delta \Psi_2$  na  $(2,25 \pm 0,01)$  eV. Taucovou grafickou metódou z UV VIS spektrometru na  $(2,08 \pm 0,03)$  eV pre čerstvo pripravené vzorky a  $(2,23 \pm 0,01)$  eV pre vzorky namerané týždeň po príprave, ktoré vykazovali strmšiu absorpčnú hranu. Hodnoty energie zakázaného pásma a charakter absorpčného spektra sa zhodujú s výsledkami publikovanými v literatúre, kde bola hodnota energie zakázaného pásma stanovená na 2,23 eV [52]. Index lomu  $\text{FAPbBr}_3$  vykazoval svoje maximum okolo 530 nm s hodnotami približne 2,3. Tieto hodnoty zodpovedajú hodnotám



publikovaným v literatúre, kde index lomu dosahoval svoje maximum 2,4 pri približne 540 nm [53].

Výsledky meraní ukazujú, že optické vlastnosti prekurzorov majú určitú zhodu s vlastnosťami výsledného perovskitu. Absorpčným spektrám prekurzorov chýba absorpčný pík vo viditeľnej oblasti charakteristický pre  $\text{FAPbBr}_3$ . Na druhej strane všetky vzorky vykazujú výrazne sa zvyšujúcu absorpciu smerom k UV oblasti. Reakciou prekurzorov sa vytvorí špecifická kryštalická štruktúra perovskitu, ktorá pravdepodobne bude viesť k absorpcii viditeľnej časti spektra a sfarbeniu materiálu. Určitú koreláciu medzi spektrami tiež nemožno poprieť, pretože použitím modelov materiálov prekurzorov došlo k nafitovaniu perovskitových spektier s minimálnou elipsometrickou odchýlkou.

## 6 POUŽITÁ LITERATÚRA A ZDROJE

- [1] RAO, M. C. a kol. A brief survey on basic properties of thin films for device application. *International Journal of Modern Physics: Conference Series* [online]. 2013, **22**, 576-582 [cit. 2021-05-02]. DOI: 10.1142/S2010194513010696. Dostupné z: <https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/S2010194513010696>
- [2] SAHOO, S. K. a kol. *Perovskite Photovoltaics: Why Perovskite and Perovskite Solar Cells?* [online]. Academic Press, 2018, s. 1-24 [cit. 2021-01-10]. DOI: 10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0. ISBN 978-0-12-812915-9. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/325961349\\_Introduction\\_Why\\_Perovskite\\_and\\_Perovskite\\_Solar\\_Cells](https://www.researchgate.net/publication/325961349_Introduction_Why_Perovskite_and_Perovskite_Solar_Cells)
- [3] *Perovskite info* [online]. ©2015 [cit. 2021-01-07]. Dostupné z: <https://www.perovskite-info.com>
- [4] KUMAR, A. Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides. *The Open Applied Physics Journal* [online]. 2008, **1**, 11-19 [cit. 2021-01-10]. DOI: 10.2174/1874183500801010011. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/243756192\\_Prediction\\_of\\_Formability\\_in\\_Perovskite-Type\\_Oxides2008-08-052008-10-082008-12-05](https://www.researchgate.net/publication/243756192_Prediction_of_Formability_in_Perovskite-Type_Oxides2008-08-052008-10-082008-12-05)
- [5] MEYERS, R. a kol. Perovskites. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* [online]. New York: Academic Press, 2003, s. 707-714 [cit. 2021-01-07]. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00554-8. ISBN 978-0-12-227410-7. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122274105005548>
- [6] KRONMÜLLER, H. a kol. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* [online]. Wiley, 2007 [cit. 2021-01-07]. DOI:10.1002/9780470022184. ISBN 978-047-002-2177. Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0506/0506606.pdf>
- [7] SHEKARGOFTAR, M. a kol. Low-cost and high-speed atmospheric plasma processing of perovskite thin films. In: *Proceedings 11th International Conference on Nanomaterials - Research & Application* [online]. Brno, 2019, s. 38-42 [cit. 2021-01-11]. DOI: 10.37904/nanocon.2019.8588. ISBN 978-80-87294-95-6. Dostupné z: <https://www.confer.cz/nanocon/2019/read/5-low-cost-and-high-speed-atmospheric-plasma-processing-of-perovskite-thin-films.pdf>
- [8] PARK, J. a kol. Chemical Vapor Deposition. *Surface Engineering Series, Vol. 2*. USA: ASM International, 2001. ISBN 0-87170-731-4 476.
- [9] RAIFORD, J. a kol. Applications of atomic layer deposition and chemical vapor deposition for perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* [online]. The Royal Society of Chemistry, 2020, **13**(7), 1997-2023 [cit. 2021-02-10]. DOI: 10.1039/D0EE00385A. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ee/d0ee00385a#!divAbstract>

- [10] DOU, B. a kol. Roll-to-Roll Printing of Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* [online]. American Chemical Society, 2018, **3**(10), 2558-2565 [cit. 2021-02-10]. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b01556. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsenergylett.8b01556>
- [11] HWANG, K. a kol. Toward Large Scale Roll-to-Roll Production of Fully Printed Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2015, **27**(7), 1241-1247 [cit. 2021-03-09]. DOI: 10.1002/adma.201404598. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adma.201404598>
- [12] KIPPHAN, H. *Handbook of print media: technologies and production methods*. New York: Springer, 2001. ISBN 3-540-67326-1.
- [13] LI, Z. a kol. Ink Engineering of Inkjet Printing Perovskite. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. American Chemical Society, 2020, **12**(35), 39082-39091 [cit. 2021-03-06]. DOI: 10.1021/acsami.0c09485. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c09485>
- [14] MARKVART, T. a kol. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications* [online]. Oxford, UK: Elsevier, 2003 [cit. 2021-01-11]. DOI: 10.1016/B978-185617390-2/50007-6. ISBN 1856173909. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/291919330\\_Practical\\_Handbook\\_of\\_Photovoltaics\\_Fundamentals\\_and\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/291919330_Practical_Handbook_of_Photovoltaics_Fundamentals_and_Applications)
- [15] LU, N. a kol. Understanding the transport mechanism of organic-inorganic perovskite solar cells: The effect of exciton or free-charge on diffusion length. *Organic Electronics* [online]. 2019, **66**, 163-168 [cit. 2021-02-01]. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.12.007. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119918306396>
- [16] SUBBIAH, A. a kol. Stable p-i-n FAPbBr<sub>3</sub> Devices with Improved Efficiency Using Sputtered ZnO as Electron Transport Layer. *Advanced Materials Interfaces*. 2017 [cit. 2020-01-12]. DOI: 10.1002/admi.201601143. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.201601143>
- [17] *PV education* [online]. ©2019 [cit. 2021-5-3]. Dostupné z: <https://www.pveducation.org/>
- [18] ZEGHBROECK, B. Energy bands. *College of Engineering and Applied Science* [online]. 2011 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: [https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2\\_3.htm#2\\_3\\_1](https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2_3.htm#2_3_1)
- [19] ZEGHBROECK, B. Carrier densities. *College of Engineering and Applied Science* [online]. 2011 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: [https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2\\_6.htm#2\\_6\\_1](https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2_6.htm#2_6_1)
- [20] DI SABATINO, M. *P-N junctions*. [přednáška]. Trondheim: NTNU, 2020.
- [21] ZEGHBROECK, B. Structure and principle of operation. *College of Engineering and Applied Science* [online]. 2011 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: [https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter4/ch4\\_2.htm#fig4\\_2\\_3](https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter4/ch4_2.htm#fig4_2_3)
- [22] KALUS, R. *Trivium z optiky*. Ostrava: Ostravská univerzita, 2004. ISBN 80-7042-999-2.

- [23] HORIBA, J.Y. *Spectroscopic Ellipsometry: User Guide*. France, 2008. ISBN P/N 31 087 134.
- [24] HILFIKER, J. a kol. Ellipsometry. *Encyclopedia of Modern Optics*. Oxford: Elsevier, 2005, s. 297-307. ISBN 978-0-12-369395-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123693950008332>
- [25] KUBATOVA, S. *Biofot* [online]. [cit. 2021-01-31]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Polarizace\\_sv%C4%9Btla](https://www.wikiskripta.eu/w/Polarizace_sv%C4%9Btla)
- [26] Polarization. *Encyclopedia Britannica* [online]. [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polarization-physics>
- [27] ŠTRBA, A. a kol. *Svetlo: vlny, lúče, fotóny*. Nitra: Enigma, 2011. ISBN 978-80-89132-83-6.
- [28] *Polarizace* [online]. 2007 [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Polarizace.pdf>
- [29] *Fresnelovy vzorce a jevy na rozhraní dvou prostředí* [online]. 2007 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: [http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Fresnelovy\\_vzorce\\_I.pdf](http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Fresnelovy_vzorce_I.pdf)
- [30] SESTAK, M. Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Thin Films Used in the Food Packaging Industry. *American Laboratory* [online]. CompareNetworks, 2013 [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <https://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/138874-Spectroscopic-Ellipsometry-Characterization-of-Thin-Films-Used-in-the-Food-Packaging-Industry/>
- [31] Spectroscopic Ellipsometry. In: *Horiba* [online]. [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: [https://www.horiba.com/en\\_en/spectroscopic-ellipsometry/](https://www.horiba.com/en_en/spectroscopic-ellipsometry/)
- [32] GONÇALVES, D. a kol. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. *Química Nova* [online]. 2002, **25**(5), 794-800 [cit. 2021-03-09]. DOI: 10.1590/S0100-40422002000500015. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000500015](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000500015)
- [33] MAZUMDER, M. a kol. Spectroscopic Ellipsometry of Asphalt Binder: A Study of Optical Constants. *International Journal of Civil Engineering* [online]. 2020, **18**(3), 251-259 [cit. 2021-03-09]. DOI:10.1007/s40999-019-00468-5. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40999-019-00468-5>
- [34] Ellipsometry Tutorial. *J.A. Woollam* [online]. ©2021 [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial>
- [35] Formamidinium Bromide. *Ossila* [online]. ©2021 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/formamidinium-bromide-fabr?variant=21625455361>
- [36] Lead(II) bromide. *PubChem* [online]. [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lead\\_II\\_-bromide#section=GHS-Classification](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lead_II_-bromide#section=GHS-Classification)

- [37] LIU, M. a kol. Unveiling Solvent-Related Effect on Phase Transformations in CsBr–PbBr<sub>2</sub> System: Coordination and Ratio of Precursors. *Chemistry of Materials* [online]. 2018 [cit. 2021-05-01]. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00537. Dostupné z: [https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.chemmater.8b00537/suppl\\_file/cm8b00537\\_si\\_003.pdf](https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.chemmater.8b00537/suppl_file/cm8b00537_si_003.pdf)
- [38] ZHANG, Y. a kol. Planar FAPbBr<sub>3</sub> Solar Cells with Power Conversion Efficiency above 10%. *ACS Energy Letters* [online]. 2018 [cit. 2021-05-03]. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00540. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenergylett.8b00540>
- [39] ORANSKAIA, A. a kol. Halogen Migration in Hybrid Perovskites: The Organic Cation Matters. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. American Chemical Society, 2018, **9**(18), 5474-5480 [cit. 2021-04-30]. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02522. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcclett.8b02522?src=recsys>
- [40] ZHANG, F. a kol. Formamidinium Lead Bromide (FAPbBr<sub>3</sub>) Perovskite Microcrystals for Sensitive and Fast Photodetectors. *Nano-Micro Letters* [online]. 2018 [cit. 2021-05-01]. DOI: 10.1007/s40820-018-0196-2. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40820-018-0196-2>
- [41] Chemat Technology KW-4A-1 SpinCoater. *PicClick* [online]. ©2008-2021 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <https://picclick.com/Chemat-Technology-KW-4A-1-Spin-Coater-332818250973.html>
- [42] Popis mikroskopu. *Intraco Micro* [online]. ©2021 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://www.intracomicro.cz/teorie/popis-mikroskopu/>
- [43] DAVIDSON, M. *Nikon Eclipse E200 Microscope Cutaway Diagram* [online]. 2003 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/anatomy/nikone200cutaway.html>
- [44] BELLINGER, R. What Is a Digital Microscope? *Quality Magazine* [online]. 2020 [cit. 2021-05-02]. Dostupné z: <https://www.qualitymag.com/articles/95957-what-is-a-digital-microscope>
- [45] *Hirox* [online]. ©2021 [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://hirox-europe.com/>
- [46] Stylus Profilometry. *Australia Surface Metrology Lab* [online]. [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page?fbclid=IwAR3TPm4Wyba7I3bF4m9ryfHqNAKI9pHvcbdpXrMA4yMjDTpRpVi6wjiPZCQ>
- [47] Stylus Profilometry. *Nano Science Instruments* [online]. [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/stylus/>
- [48] *DektakXT Bruker: User Manual* [online]. [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://mmrc.caltech.edu/DektakXT/Manuals/User%20Manual%20Dektak%202011-05-31.pdf>

- [49] Theory of UV-Visible Spectroscopy (The Basics). *Jasco* [online]. ©2021 [cit. 2021-05-18]. Dostupné z: <https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/>
- [50] MAKUŁA, P. a kol. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. American Chemical Society, 2018, **9**(23) [cit. 2021-05-18]. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- [51] SVANE, K. a kol. How Strong Is the Hydrogen Bond in Hybrid Perovskites? *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. American Chemical Society, 2017, **8**(24) [cit. 2021-05-18]. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b03106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.7b03106>
- [52] HANUSCH, F. a kol. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Formamidinium Lead Bromide. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. American Chemical Society, 2014, **5**(16) [cit. 2021-05-14]. DOI:10.1021/jz501237m. Dostupné z: <https://sci-hub.se/https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jz501237m>
- [53] NDIONE, P. a kol. Effects of alloying on the optical properties of organic–inorganic lead halide perovskite thin films. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. The Royal Society of Chemistry, 2016, **4**(33) [cit. 2021-05-18]. DOI: 10.1039/C6TC02135B. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/tc/c6tc02135b/unauth#!divAbstract>

## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

### Skratky

CCD	snímač s viazanými nábojmi ( <i>Charge-Coupled Device</i> )
CVD	chemická depozícia z plynnej fázy ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
DMF	dimetylformamid
FABr	formamidínium bromid ( <i>Formamidinium Bromide</i> )
FAPbBr	formamidínium bromid olova ( <i>Formamidinium Lead Bromide</i> )
FTO	oxid ciničitý dopovaný fluoridom ( <i>Fluorine Doped Tin Oxide</i> )
ITO	oxid ciničitý dopovaný indiom ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
PCBM	[6,6]-fenyl-C61-máslovej kyseliny
PEDOT:PSS	poly(3,4-etyléndioxythiofén) polystyrén-sulfonát
PVD	fyzikálne metódy depozície ( <i>Physical Vapor Deposition</i> )

### Symboly

$A$	uhol nastavenia analyzátora
$A$	faktor obsahujúci prvky optickej matice ( <i>Model Tauc Lorentz</i> )
$A_m$	amplitúdová modulácia
$B$	magnetická indukcia
$B$	konštanta nezávislá na energii ( <i>Taucová metóda</i> )
$b$	konštanta zakázaného pásma ( <i>Taucová metóda</i> )
$C$	rozširujúci faktor obsahujúci prvky optickej matice ( <i>Model Tauc Lorentz</i> )
$c$	rýchlosť svetla vo vákuu
$D_{e,h}$	difúzny koeficient elektrónov, dier
$E$	elektrické pole
$E$	elektrická indukcia
$E_c$	minimálna energia vodivostného pásma
$E_F$	Fermiho energetická hladina
$E_g$	energia zakázaného pásma
$E_p^i$	dopadajúce svetlo polarizovaného paralelne na rovinu dopadu
$E_p^r$	odrazené svetlo polarizovaného paralelne na rovinu dopadu

$E_p^t$	prepustené svetlo polarizovaného paralelne na rovinu dopadu
$E_s^i$	dopadajúce svetlo polarizovaného kolmo na rovinu dopadu
$E_s^r$	odrazené svetlo polarizovaného kolmo na rovinu dopadu
$E_s^t$	prepustené svetlo polarizovaného kolmo na rovinu dopadu
$E_{s,p}$	zložka elektromagnetického žiarenia paralelná a plochá s plochou dopadu
$E_v$	maximálna energia valenčného pásma
$E_{vacuum}$	minimálna energia voľného elektrónu (mimo kryštálovej mriežky)
$E_0$	vrchol spoločnej hustoty stavov ( <i>Model Tauc Lorentz</i> )
$E_{10,20}$	amplitúdy vlnenia 1 a 2
$f(E)$	Fermi-Diracova pravdepodobnostná funkcia
$f_j$	sila oscilátora ( <i>Model New Amorphous</i> )
$g_c(E)$	hustota vyskytujúcich sa elektrónových stavov vo vodivostnom pásme
$h$	Plankova konštanta
$I(t)$	intenzita meraného prúdu
$I_R$	intenzita svetla pri prechode pravotočivým kruhovým polarizátorom
$I_R$	intenzita svetla pri prechode ľavotočivým kruhovým polarizátorom
$I_{s,c}$	merané elipsometrické prúdy
$I_x$	intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom $0^\circ$
$I_y$	intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom $90^\circ$
$I_0$	celková intenzita svetla
$I_{\pi/4}$	intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom $45^\circ$
$I_{-\pi/4}$	intenzita svetla pri prechode lineárnym polarizátorom $-45^\circ$
$J_{e,h}^{dif}$	difúzia elektrónov, dier
$J_{e,h}^{drif}$	drift elektrónov, dier
$k$	extinkčný koeficient
$l$	kubická jednotka dĺžky bunky
$M$	uhol nastavenia modulátora
$m_{e,h}^*$	efektívna hustota elektrónov, dier



$M_{xy}$	parametre mullerovej matice
$n(E)$	hustota elektrónov
$n$	index lomu
$\tilde{n}$	komplexný index lomu
$n_\infty$	index lomu pri nízkej energii ( <i>Model New Amorphous</i> )
P	uhol nastavenia polarizátora
$p(E)$	hustota dier
$P_{pol}$	stupeň polarizácie
$q$	elektrónový náboj
$\mathbf{q}$	jednotkový vektor šírenia vlny
$\mathbf{r}$	vektor pozície pozdĺž smeru šírenia vlny
$R_A, R_B, R_X$	polomery iónov v štruktúre perovskitu
$r_p$	Fresnelov koeficient odrazivosti svetla polarizovaného paralelne na rovinu dopadu
$r_s$	Fresnelov koeficient odrazivosti svetla polarizovaného kolmo na rovinu dopadu
$S_0, S_1, S_2, S_3$	Stokesové parametre
$S_{\omega, 2\omega}$	upravené Stokesove parametre pre elipsometrické výpočty
$t$	čas
$t_G$	Goldshimdtov faktor tolerancie
$t_p$	Fresnelov koeficient priepustnosti svetla polarizovaného paralelne na rovinu dopadu
$t_s$	Fresnelov koeficient priepustnosti svetla polarizovaného kolmo na rovinu dopadu
$\alpha$	absorpčný koeficient
$\beta$	uhol odrazu
$\Gamma_j$	faktor rozšírenia ( <i>Model New Amorphous</i> )
$\Delta$	fázový rozdiel v elipsometrii
$\delta_0$	doplňkový dvojlom modulátora ( <i>Rest-birefringence of the Modulator</i> )

$\varepsilon$	permitivita
$\varepsilon_{1,2}$	elektrické vlnenie 1 a 2 s rovnakou frekvenciou šíriace sa v smere osy z
$\tilde{\varepsilon}$	komplexná dielektrická funkcia
$\varepsilon_{\infty}$	vysokofrekvenčná dielektrická konštanta ( <i>Model Tauc Lorentz</i> )
$\lambda$	vlnová dĺžka
$\mu$	permeabilita
$\mu_{e,h}$	mobilita elektrónov, dier
$\nu$	optická impedancia
$\nu$	vlnové číslo ( <i>Taucová metóda</i> )
$\chi$	elektrónová afinita
$\chi^2$	elipsometrická odchýlka
$\rho$	komplexná odrazivosť
$\varphi$	fázový rozdiel
$\Psi$	pomer amplitúd
$\omega$	frekvencia modulácie
$\omega_g$	energia zakazaného pásma ( <i>Model New Amorphous</i> )
$\omega_j$	energia absorpčného maxima ( <i>Model New Amorphous</i> )