



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STUDIUM KINETIKY PROCESU KRYSTALIZACE  
PEROVSKITŮ A JEJICH PREKURZORŮ**

STUDY OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS KINETICS OF PEROVSKITES AND THEIR PRECURSORS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bohdan Sršeň**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

**BRNO 2023**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1844/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bohdan Sršeň**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

### Název bakalářské práce:

Studium kinetiky procesu krystalizace perovskitů a jejich prekurzorů

### Zadání bakalářské práce:

- Pojednejte o využití perovskitů v opto–elektrických, resp. elektro–optických aplikacích. Popište vhodné metody přípravy vrstev a krystalů pro uvedené aplikace. Pojednejte o metodách charakterizace těchto materiálů (elektrické, dielektrické, optické).
- Připravte roztoky vybraných perovskitů a jejich prekurzorů, pomocí vybraných charakterizačních metod popište proces jejich krystalizace
- Interpretujte naměřené výsledky a to především z pohledu na aplikace v optoelektronice.
- Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

-----  
Bohdan Sršeň  
student

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.  
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zaměřuje na vlastnosti perovskitových materiálů a zkoumá postupy přípravy vrstev, popřípadě monokrystalů těchto materiálů. Důraz je kladen na analýzu elektrických a optických vlastností perovskitů. Experimentální část práce se zaměřuje na přípravu vrstev perovskitových materiálů a následné měření jejich elektrických vlastností v průběhu krystalizace a po dokončení procesu krystalizace. Připravené vzorky jsou makroskopické, díky interdigitální struktuře elektrod, kvůli které se zajistí velká aktivní plocha.

Zvláštní pozornost je věnována vlivu nanočástic na krystalizační proces a výsledné voltampérové (VA) charakteristice připravených vzorků. Důležité je porozumět, jak přítomnost nanočástic ovlivňuje krystalizaci a elektrické vlastnosti perovskitových vrstev. Tyto informace jsou nutné pro další optimalizaci procesů přípravy a vylepšení výkonu perovskitových materiálů v jejich výsledných aplikacích. Práce přináší přehled o vlastnostech perovskitů a jejich přípravě. Výsledky experimentů poskytují důležité poznatky o vztahu mezi nanočásticemi, krystalizací a elektrickými charakteristikami perovskitových vrstev.

## **ABSTRACT**

This thesis focuses on the properties of perovskite materials and examines the methods for preparing layers and potentially monocrystals of these materials. Emphasis is placed on analyzing the electrical and optical properties of perovskites. The experimental part of the thesis is dedicated to the preparation of perovskite material layers and subsequent measurement of their electrical properties during the crystallization process and after its completion. The prepared samples exhibit a macroscopic size due to the interdigitated electrode structure, ensuring a large active surface area.

Special attention is given to the influence of nano-particles on the crystallization process and the resulting current-voltage (I-V) characteristics of the prepared samples. Understanding how the presence of nano-particles affects the crystallization and electrical properties of perovskite layers is crucial. These insights are necessary for further optimization of the preparation processes and enhancing the performance of perovskite materials in their final applications. The thesis provides an overview of the properties of perovskites and their preparation. The experimental results yield important insights into the relationship between nano-particles, crystallization, and electrical characteristics of perovskite layers.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Perovskit, krystalizace, vrstva, metody přípravy, elektrické a optické vlastnosti, nanočástice, VA charakteristika, aplikace, makroskopický vzorek

## **KEYWORDS**

Perovskite, crystallization, layer, preparation methods, (I-V) characteristic, electrical and optical properties, nanoparticles, applications, macroscopic sample

SRŠEŇ, Bohdan. *Studium kinetiky procesu krystalizace perovskitů a jejich prekurzorů* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-05-21].

Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/145046>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Moc rád bych chtěl poděkovat panu prof. Ing. Oldřichovi Zmeškalovi, CSc. Především za jeho trpělivost, ochotu, vynikající schopnost předávat jeho široké znalosti a velmi užitečné konzultace jak k teorii, tak k experimentu. Stejně tak bych chtěl poděkovat Ing. Stevanu Gavranovičovi za předání nejen postupů v laboratorní práci, ale také za jeho znalosti v problematice perovskitových materiálů.

# OBSAH

1 Úvod .....	7
2 Teorie.....	8
2.1 Perovskit.....	8
2.2 Krystalická struktura perovskitu.....	8
2.3 Krystalizace a nukleace perovskitů .....	9
2.3.1 Proces nukleace.....	9
2.3.2 Proces růstu krystalu .....	11
2.4 Vlastnosti perovskitů .....	12
2.4.1 Optoelektronické vlastnosti.....	12
2.4.2 Vliv rozměrů na vlastnosti .....	13
2.4.3 Pásová struktura .....	13
2.4.4 Fotoluminiscence .....	14
2.5 Aplikace perovskitů.....	14
2.5.1 Perovskitové solární články (PSC) .....	15
2.5.2 Světelné diody (Light-Emitting Diode – LED) .....	16
2.6 Příprava perovskitových mono-krystalů.....	17
2.6.1 Inverzní teplotní krystalizace (ITC).....	17
2.6.2 Krystalizace pomocí anti-rozpouštědla (AS) .....	17
2.6.3 Krystalizace na základě snižování teploty .....	18
2.7 Příprava tenkých perovskitových vrstev .....	18
2.7.1 Rotační nanášení .....	18
2.7.2 Řízená krystalizace pomocí vakua (VAGC).....	19
2.7.3 Příprava pomocí par (VASP) .....	19
2.7.4 Technika nástřikového povlakování (Spray-coating) .....	20
2.7.5 Technika štěrbinového potahování .....	20
2.7.6 Sítotisk .....	21
3 Experiment .....	22
3.1 Použité materiály .....	22
3.2 Příprava vzorků .....	22
3.2.1 Příprava perovskitových roztoků .....	22
3.2.2 Substrát .....	22
3.3 Způsoby přípravy tenkých vrstev .....	24
3.3.1 Krystalizace pomocí ITC .....	24
3.3.2 Příprava tenkých vrstev s přidáním nanočástic.....	25

3.4	Charakterizace .....	26
3.4.1	Voltampérové charakteristiky a studium procesu krystalizace.....	26
3.4.2	Optická analýza vrstev .....	27
4	Výsledky a diskuze.....	28
4.1	Kinetika krystalizace .....	28
4.2	VA charakteristika.....	30
4.3	Vyhodnocení SCLC a tvorba modelu.....	32
5	Závěr.....	37
6	Zdroje .....	38
7	Seznam použitých zkratek a symbolů .....	41

# 1 ÚVOD

Přestože perovskity byly objeveny již v roce 1839 [1], tak v současné době přitahují pozornost vědců. Důvod je ten, že díky jejich výjimečným optoelektrickým vlastnostem mají velký potenciál pro aplikace v elektronických technologiích. Také je velmi žádoucí možnost záměny iontů v krystalické struktuře perovskitu a tím modifikovat jeho vlastnosti pro potřebnou aplikaci. Zároveň se v dnešní době odklání od fosilních paliv, která znečišťují naše životní prostředí, k zelenějším a obnovitelným zdrojům energie. Příkladem zdroje elektrické energie, který je šetrnější k našemu životnímu prostředí je solární energie. Právě solární články, jež jsou připravené z perovskitových materiálů dosahují vysokých hodnot účinnosti přeměny energie [2]. Pokrok ve výzkumu v tomto směru postupuje velmi vysokým tempem. V roce 2012 byly připraveny perovskitové solární články s účinností 9,7 % [3], zatímco v současné době účinnost přeměny energie dosahuje až 25,7 % [2]. Takový pokrok je také možný kvůli lepšímu porozumění procesů, které se odehrávají při růstu krystalů a nukleaci. Díky tomu se dají optimalizovat metody pro přípravu vzorků a následně slibné metody převést do komerčních měřítek [4]. Solární články však nejsou jedinou aplikací perovskitů. Perovskitové materiály nacházejí použití také jako světelné diody (LED) a fotodetektory [2]. Nevýhodou těchto materiálů je bohužel jejich náchylnost k degradaci a také to, že většina perovskitů s vyhovujícími vlastnostmi obsahují v krystalické struktuře olovnatý kation. Přítomnost tohoto prvku způsobuje, že materiál je toxický a je tak nebezpečný pro životní prostředí a lidské zdraví. Zmíněné problémy brání komerčně aplikovat perovskity. V současné době je snaha tato negativa eliminovat a vyvinout tak bezolovnatý stabilní perovskit s vyhovujícími vlastnostmi pro vybranou aplikaci [2], [4]. Kvůli různé kombinaci iontů ve struktuře perovskitu či způsobů přípravy není snadné popsat veškeré vlastnosti těchto materiálů. Jelikož tyto materiály mají velký potenciál v elektronických aplikacích, je důležité věnovat pozornost výzkumu a studiu chemických vlastností perovskitových krystalů. Jednak kvůli toxicitě přítomného olova, či zamezením degradace. Neméně důležité je zkoumat i vlastnosti fyzikální, pro přesnější definování jejich optoelektronických vlastností.

Tato práce začíná popisem krystalické struktury, na který navazuje rozebrání procesu nukleace a růstu krystalu. Poté jsou uvedeny elektrické a optoelektrické vlastnosti perovskitů a možnosti, jak je modifikovat. Následují jejich potenciální aplikace v optoelektronice jako perovskitové solární články a perovskitové světlo emitující diody. Na použití navazují různé způsoby, kterými lze připravit perovskitové monokrystaly či vrstvy. Popsány jsou i metody, které jsou vyhovující pro aplikace na výrobu ve větším měřítku čili v průmyslu. V experimentu je uveden postup přípravy perovskitových makroskopických vzorků s použitím krystalizačních metod ITC (inverzní teplotní krystalizace) a AS (krystalizace pomocí anti-rozpouštědla). Zmíněny jsou i použité přístroje pro charakterizaci měřených vzorků. Dále je rozebrána kinetika krystalizace a voltampérová (VA) charakteristika a jakým způsobem je ovlivňují nanočástice. Následuje vyhodnocení VA charakteristiky, ze které se získají elektrické vlastnosti materiálu. Nakonec ze získaných dat byl vytvořen model stavů v zakázaném pásu.

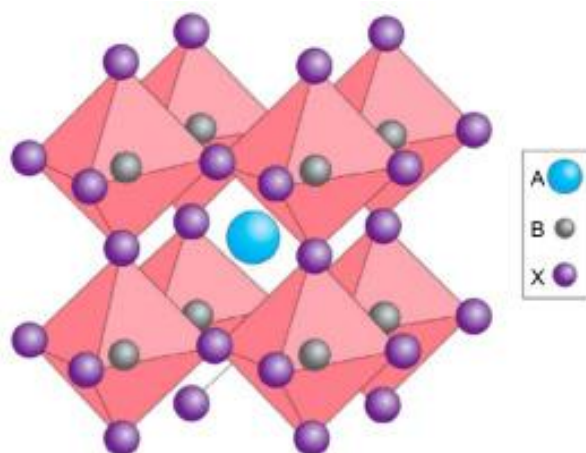
## 2 TEORIE

### 2.1 Perovskit

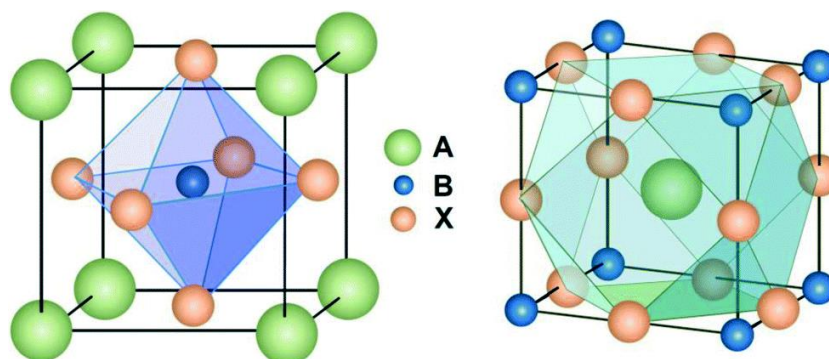
Perovskit je látka s univerzální krystalickou strukturou, poprvé objevena v roce 1839 jako minerál oxid vápenato-titaničitý ( $\text{CaTiO}_3$ ). Tato struktura má schopnost pojmout širokou škálu kationtů, což umožňuje vývoj mnoha materiálů. Například pro optoelektroniku jsou vhodné anorganické perovskity, jelikož se vyznačují úzkopásmovou fotoluminiscencí [1]. Organicko-anorganické perovskity vynikají účinností přeměny energie dosahující 25,7 % [2]. To z nich dělá žádoucí materiály pro fotovoltaické aplikace [3].

### 2.2 Krystalická struktura perovskitu

Perovskity mají 3D krystalickou strukturu. Obecný vzorec perovskitu je  $\text{ABX}_3$ , kde A je organický nebo anorganický jednomocný kation, B je dvojmocný kation kovu a X je halogenid [4]. Základní jednotka perovskitového krystalu  $\text{ABX}_3$  obsahuje oktaedrické  $\text{BX}_6$  jednotky, kde centrální atom je anorganický dvojmocný kation, a kubo-oktaedrické  $\text{AX}_{12}$  jednotky, u nichž je centrem organický kation [3].



Obr. 1 Schéma krystalické struktury perovskitu  $\text{ABX}_3$  [5]



Obr. 2 Schéma krystalických jednotek ve struktuře perovskitu, kde oktaedrická  $\text{BX}_6$  je vlevo a v pravo je kubo-oktaedrická  $\text{AX}_{12}$  [3]



Nejčastější jednomocné kationty A bývají methylamonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{MA}^+$ ), formamidinium ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ,  $\text{FA}^+$ ) nebo cesium ( $\text{Cs}^{2+}$ ), pro kovové kationty B jsou typické  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{2+}$ . Halogenidové anionty X jsou hlavně  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  a  $\text{I}^-$  [6]. Jelikož je olovo toxické a zařízení z něho mají špatnou odolnost vůči vyšším teplotám a vlhkosti, je snaha jej nahradit zcela nebo aspoň částečně jinými více vhodnými ionty. Kandidáty jsou dříve zmíněný  $\text{Sn}^{2+}$ , dále  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{2+}$  a  $\text{Bi}^{3+}$  [7].

## 2.3 Krystalizace a nukleace perovskitů

Procesu nukleace a mechanismu růstu krystalů perovskitů je nutné porozumět, jelikož jsou velmi důležité pro jejich morfologii a následkem i pro jejich vlastnosti. Znamená to, že tímto lze ovlivnit jejich výsledné aplikace [4].

### 2.3.1 Proces nukleace

Pro snadnější porozumění procesu nukleace je v klasické teorii tvar částice definován jako sférická koule. Tudíž celková volná energie pro sférickou částici je suma povrchové volné energie  $\Delta G_s$  (Gibbsova volná energie mezi povrchem částice a objemem částice) a objemové volné energie  $\Delta G_v$  (Gibbsova volná energie mezi velkou částicí a rozpouštěnou látkou v roztoku). Jakmile roztok dosáhne bodu přesycení, tak  $\Delta G_s$  nabývá kladných hodnot, a naopak  $\Delta G_v$  nabývá záporných hodnot. Celkovou Gibbsovu energii lze vyjádřit rovnicí

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (1)$$

kde  $r$  je poloměr sférické částice a  $\gamma$  je mezifázová nebo povrchová energie mezi přesyceným roztokem a krystalickým povrchem [4].

Objemová volná energie  $\Delta G_v$  se definuje jako

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T \ln S}{v}. \quad (2)$$

Z rovnice plyne, že  $\Delta G_v$  je závislá na Boltzmannově konstantě  $k_B$ , termodynamické teplotě  $T$ , stupni saturace  $S$  a molárním objemu jádra  $v$  [4].

Stupeň saturace je definován jako poměr koncentrace rozpouštěné látky  $C$  a mez rozpustnosti  $C_s$ . ( $C > C_s$ )

$$S = \frac{C}{C_s}. \quad (3)$$

Lze tedy říci, že proces formace nukleačního centra přímo závisí na poloměru jádra. Když má nukleus menší poloměr než  $r^*$ , tak dochází k jeho rozpouštění zpět do roztoku. Pokud je ale jeho poloměr větší, tak je termodynamicky stabilní a může tak existovat v roztoku, a tudíž i nadále růst. Z toho plyne, že existuje minimální možný poloměr jádra  $r^*$ . U homogenní nukleace proces probíhá bez preference určitých nukleačních míst, vzniká tedy jednotná formace krystalizačních center přes celou fázi. V reálných roztocích ovšem mohou vznikat aktivní centra kvůli nečistotám v rozpouštědle, proto se energie k procesu nukleace sníží, čímž se liší od homogenní nukleaci. K heterogenní nukleaci dochází snadněji právě v těchto podmínkách [4].

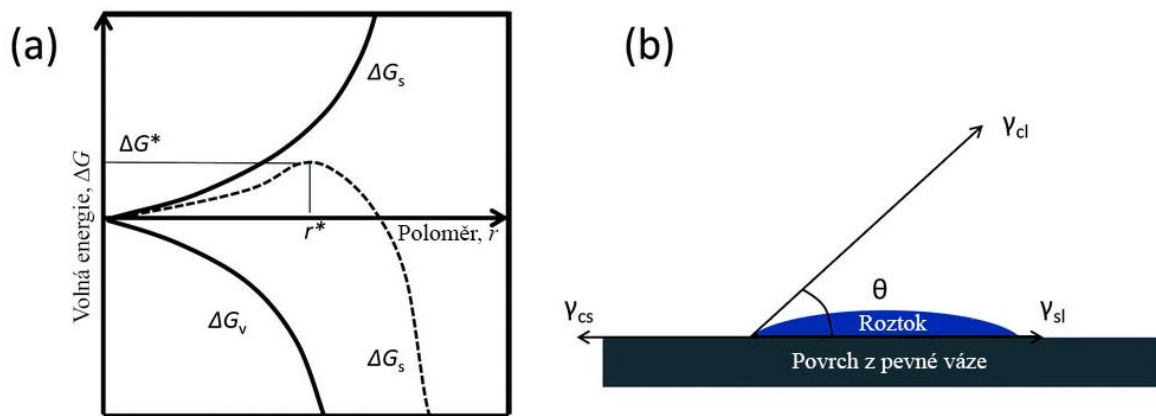
Nukleace je ovlivňována povrchovým napětím  $\gamma$ . Mezifázový diagram má tři fáze, kapalnou a dvě pevné.  $\gamma_{cl}$ ,  $\gamma_{cs}$  a  $\gamma_{sl}$  jsou mezifázové energie mezi kapalnou a krystalickou fází, krystalickou a pevnou fází a pevnou a kapalnou fází. Pokud kontaktní úhel  $\theta$  mezi roztokem a povrchem z pevné fáze je  $\theta < \pi$ , dochází ke snížení energetické bariéry pro nukleaci protože, nukleační a aktivní centra vykazují vysokou afinitu. Aby se energie homogenního a heterogenního procesu rovnaly, zavádí se faktor  $\varphi$ , který je závislý na  $\theta$

$$\Delta G_{\text{hetero}}^* = \varphi \Delta G_{\text{homo}}^* \quad (4)$$

Faktor  $\varphi$  je vyjádřen jako

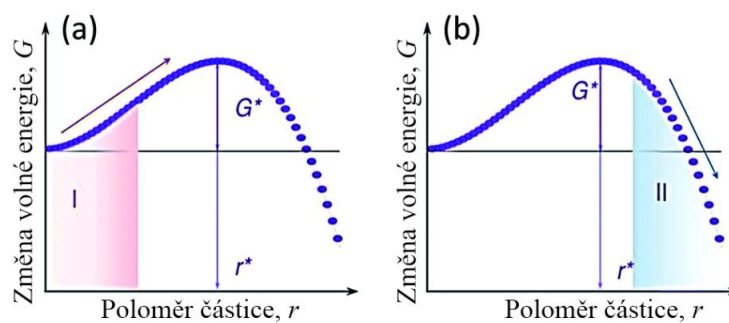
$$\varphi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (5)$$

Z této rovnice plyne, že pokud je  $\theta$  rovno nule nebo  $180^\circ$ , tak se kritické energie nukleací sobě rovnají [4].



**Obr. 3** (a) Graf závislosti Gibbsovy volné energie  $\Delta G$  na poloměru jádra  $r$ , kde je znázorněna existence kritického poloměru jádra  $r^*$  s kritickou volnou energií  $\Delta G^*$ ; (b) znázornění kontaktního úhlu pro heterogenní nukleaci, kde  $\gamma_{cl}$ ,  $\gamma_{cs}$  a  $\gamma_{sl}$  jsou mezifázové energie mezi tekutinou a krystalickou fází, krystalickou fází a povrchem (z pevné fáze) a mezi povrchem (pevná fáze) a tekutinou, upraveno z [4]

Kritické volné energie  $\Delta G^*$  je dosaženo, pokud volná energie dosáhne maxima, pak  $d\Delta G/dr$  je nula [4].



**Obr. 4** (a) Vývoj volné energie během krystalizace v závislosti na průměru částice krystalu, pokud nejsou přítomny zárodky krystalů. (b) Vývoj volné energie za přítomnosti zárodků krystalů, upraveno z [4]

Na Obr. 4 je vidět, že pokud nejsou přítomny krystalické zárodky, nejprve se musí vytvořit krystalické jádro, a to musí překonat kritickou volnou energii  $G^*$  aby překonalo kritický poloměr  $r^*$ . Pokud jsou krystalické zárodky přítomny, ke krystalizaci dochází spontánně. V tomto případě je to proto, že pro krystalizaci perovskitu byly použity  $\text{PbI}_2$  krystaly, které už mají větší poloměr než  $r^*$  [4].

### 2.3.2 Proces růstu krystalu

Proces závisí zejména na difúzi monomeru na povrchu a reakci povrchu. K popisu růstu krystalu pomocí difúze se používá Fickův první zákon

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx}, \quad (6)$$

kde  $J$  je přísun rostoucích monomerů pohybujících se přes sférickou rovinu,  $D$  je difúzní koeficient,  $x$  je vzdálenost od vrcholu zárodka krystalu a  $C$  je koncentrace disperzních částic, které fungují jako růstová centra ve vzdálenosti  $x$  [4].

Zákon se dá dále modifikovat, aby lépe vyhovoval procesu krystalizace v roztoku

$$J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i), \quad (7)$$

kde  $\delta$  je vzdálenost od objemové koncentrace růstových center k povrchu částice pevné fáze,  $C_i$  je koncentrace disperzních částic na rozhraní kapalně a pevné fáze a  $C_b$  je objemová koncentrace disperzních částic [4].

Pokud  $J$  je konstantní,  $x$  lze zanedbat, jelikož difúze disperzních částic probíhá ustáleně, tak integrací  $C(x)$  od  $(r + \delta)$  do  $r$  dává výraz

$$J = 4\pi D r (C_b - C_i). \quad (8)$$

Jestliže rychlost povrchové reakce  $k$  nezávisí na rozměrech částic v roztoku, lze  $J$  vyjádřit rovnicí

$$J = 4\pi r^2 k (C_b - C_i). \quad (9)$$

Z těchto rovnic plyne, že proces difúze monomerů k povrchu a rychlost reakce disperzních částic na povrchu, jsou limitními faktory pro růst krystalů. Pokud je difúzní proces hlavní omezující faktor, tak se změna velikosti částice v čase dá vyjádřit jako

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{r} (C_b - C_r), \quad (10)$$

kde  $C_r$  je koncentrace disperzních částic ve vzdálenosti  $r$  po povrch krystalu [4].

Naopak, pokud je hlavním omezujícím faktorem rychlost reakce tak dostaneme rovnicí [4]

$$\frac{dr}{dt} = kv(C_b - C_r). \quad (11)$$

### *Ostwaldovo zrání*

Během jevu Ostwaldova zrání se koncentrace disperzních částic snižuje a zároveň probíhá růst větších částic. Rozpustnost disperzních částic závisí na jejich velikosti. Čím menší částice bude, tím větší bude její povrchová energie a rozpustnost. Proto u menších disperzních částic

dochází k jejich rozpuštění v roztoku a následnému vykrytalizování na povrchu větší částice, důsledkem čehož je růst již existujících větších částic [4].

## 2.4 Vlastnosti perovskitů

Perovskitové materiály poutají pozornost hlavně díky jejich vlastnostem v optoelektronické oblasti. Různým zasahováním do složení krystalické struktury či jejich rozměrů lze jejich vlastnosti upravovat na míru pro výsledné aplikace. Krystalická mřížka u perovskitů se mění v závislosti na teplotě, a tak dochází k fázovým přechodům. Při nízkých teplotách je stabilní orthorombická fáze a za vyšších teplot perovskit zaujímá tetragonální fázi [8], [9]. Mřížka má vliv na elektronickou strukturu a geometrickou stabilitu, zatímco na velikost maxima valenčního pásu a minima vodivostního pásu žádný vliv nemá. Je to z toho důvodu, že se mění délka a úhel vazeb B-X-B a energie zakázaného pásu [10]. U polykrystalických perovskitů dochází k defektům v jejich struktuře. To má za následek zhoršení jejich vlastností. Oproti tomu jedno-krystalové perovskity mají hustotu těchto defektů mnohem nižší a tím pádem mají lepší požadované vlastnosti [9].

### 2.4.1 Optoelektronické vlastnosti

**Difúzní délka** popisuje pohyb nábojů difúzí z oblasti s vysokou koncentrací nosičů náboje do oblasti s menší koncentrací. Difúzní délka ovlivňuje vlastnosti diod a solárních článků, je tak významná pro materiály, které se používají v optoelektronice, kde světelná excitace způsobuje lokální přebytky náboje. V posledních letech se podařilo výrazně zvětšit hodnoty difúzní délky, ta nyní přesahuje 10  $\mu\text{m}$ , a která byla naměřena u perovskitového monokrystalu. Difúzní délka přesahující 1  $\mu\text{m}$  byla naměřena u vrstev s průměrnou velikostí zrn přesahující 2  $\mu\text{m}$  [11].

**Pohyblivost nosičů náboje** je důležitá vlastnost pro aplikace, kde je nutná nízká odezva, což je v tranzistorech a fotodektorech. Tato veličina vyjadřuje schopnost elektronů nebo děr (nosičů náboje) se pohybovat v polovodiči vlivem elektrického pole. U perovskitových vrstev byla naměřena pohyblivost přesahující 10  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a u monokrystalů překonala i 100  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Pohyblivost nosičů elektrického náboje není tolik ovlivňována složením materiálu, ale hlavně závisí na morfologii. Elektrickou pohyblivost lze měřit metodou proudu s omezeným prostorovým nábojem (SCLC; Space Charge Limited Current). Stejnou metodou lze zjistit i například **koncentraci stavů pastí**. Podmínkou je, že k přenosu náboje dochází pouze elektrony nebo dírami, kdy jeden ze dvou kontaktů musí být ohmický [11].

**Doba života nosičů náboje** vyjadřuje dobu, za kterou se náboje rekombinují například při fotoexcitaci. Zároveň souvisí s difúzní délkou a koncentrací pastí v polovodiči. Měření doby života fotoluminiscence byly naměřeny hodnoty přesahující 1  $\mu\text{s}$ . Jinými technikami, zahrnujícími elektrická měření, se dosáhlo i vyšších hodnot [11].

Přenos náboje je ovlivňován stavy pastí. Stavy, které jsou hluboko v zakázaném pásu mají negativní dopad na přenos náboje, jelikož mohou působit jako centra nežárlivé rekombinace a tím dochází ke zkrácení doby života nosičů náboje. Mělké stavy pastí zase působí jako centra rozptylu, a to má opět negativní vliv na transport náboje. Je tedy snaha připravit materiály s nízkou koncentrací pastí. Koncentrace pastí v perovskitových materiálech se pohybuje v hodnotách ( $10^{14}$ – $10^{17}$ )  $\text{cm}^{-3}$  [11].

U perovskitových vrstev z  $\text{MAPbI}_3$  připravených z roztoku byly určeny hodnoty absorpčního koeficientu v rozmezí ( $2,5 \cdot 10^4$ – $8,9 \cdot 10^4$ )  $\text{cm}^{-1}$  při vlnové délce 620 nm. Index lomu byl určen

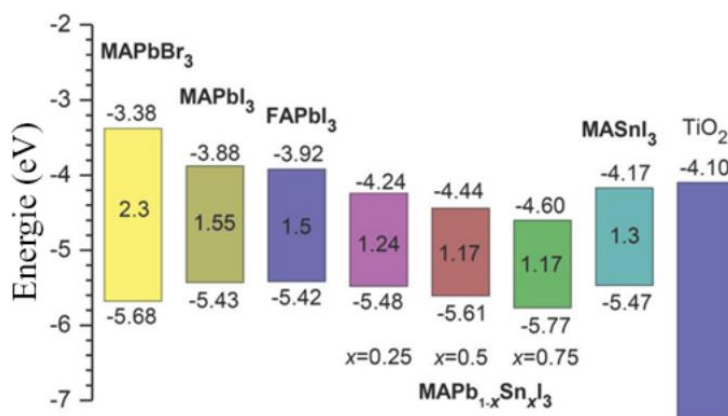
v rozmezí 2,3–2,6. Relativní permitivita byla určena v rozmezí 5–7. Efektivní hmotnosti elektronů a děr se odhadují na  $0,23 \cdot m_e$  a  $0,29 \cdot m_e$ , kde  $m_e$  je reálná hmotnost elektronu [3].

## 2.4.2 Vliv rozměrů na vlastnosti

Různé dimenze (rozměry) perovskitového materiálu mají vliv na jeho vlastnosti. U 0D perovskitů, tzv. „Quantum Dots“, dochází k jevu kvantového vězení, a díky tomu vynikají vysokým fotoluminiscenčním kvantovým výtěžkem a laditelným emisním spektrem. Jedno-krytalová nanovlákná a nanodráty, jsou 1D perovskity a mají tedy veliký poměr stran (poměr délky a šířky je víc než 1000). Jsou schopny usměrňovat světlo a excitony, a tudíž jsou schopny přenášet fotony a nosiče náboje v určitém směru vysokými rychlostmi. Perovskitové vrstvy a mikro-pláty mají dvě prostorové dimenze (2D), to usnadňuje rozdělení nosičů náboje. 2D perovskity v podobě tenkých vrstev a mikro-plátů mohou oproti 1D perovskitům dosáhnout menší tloušťky díky řízení růstu krystalu do druhé boční dimenze. Má to za důsledek snadnější rozdělení nosičů náboje a tudíž zvýšení výkonu elektrického zařízení. 3D perovskity v podobě mikro a nano krystalů nejsou limitovány v žádném směru a mohou tak růst libovolně, díky čemuž je možná jejich aplikace pro optoelektroniku na míru [9].

## 2.4.3 Pásová struktura

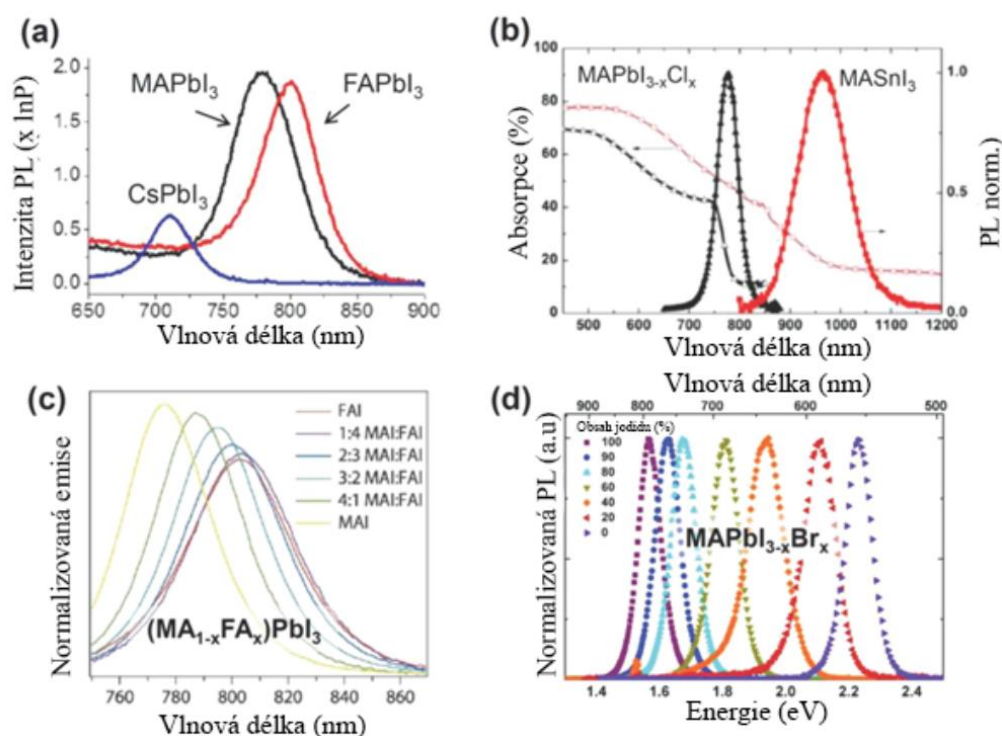
Velikost zakázaného pásu u perovskitů lze modifikovat. Jako příklad šířka zakázaného pásu pro  $\text{MAPbBr}_3$  byla stanovena v intervalu (1,5–1,55) eV pomocí metod UV fotoelektronové spektroskopie, UV-VIS spektroskopie a IPCE (spektrální účinnosti přeměny dopadajících fotonů na elektrony). To není vyhovující pro panchromatickou absorpci kvůli krátké vlnové délce omezené na 800 nm. Nahrazením  $\text{MA}^+$  za jiné organické ionty dojde ke změně velikosti zakázaného pásu, jelikož dochází ke změně délce a úhlu vazeb A-X-A ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), zároveň se tak zachová maximum valenčního pásu. Pokud tedy dojde k výměně  $\text{MA}^+$  za  $\text{FA}^+$  sníží se velikost zakázaného pásu přibližně o 0,07 eV a zároveň se tak prodlouží absorpční vlnová délka o 40 nm. Změnou aniontu  $X^-$  ve struktuře se také ovlivní velikost zakázaného pásu [10]. Zároveň nahrazením halogenidového iontu ve struktuře  $\text{MAPbX}_3$  dochází ke změně barvy. Chloridové perovskity jsou bezbarvé, bromidové jsou oranžové, mix Br a I je červený a jodidové jsou černé. To naznačuje že, čím je větší aniont, tím je větší šířka zakázaného pásu [3]. Dále výměnou části  $\text{Pb}^{2+}$  iontů za  $\text{Sn}^{2+}$  ionty dochází k přímé modifikaci vazby M-X. Pásová mezera se tak dá snížit až na 1,17 eV, je tedy možné u tohoto perovskitu ladit velikost zakázaného pásu v rozsahu 1,17–1,55 eV. Zároveň ale dochází ke změně maxima valenčního pásu a minima vodivostního pásu kvůli tomu, že okraje těchto pásů jsou ovlivněny kovovým iontem ve struktuře perovskitu [10].



**Obr. 5** Schéma energetických mezer (zakázaných pásů) pro  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{FAPbI}_3$  a modifikacích s  $\text{Sn}^{2+}$  ionty ( $x$ ),  $\text{MASnI}_3$  a  $\text{TiO}_2$ , upraveno z [10]

## 2.4.4 Fotoluminiscence

U polovodičů při absorpci fotonů dochází k elektronickým excitacím a následnému vrácení do základního stavu, kdy tato radiální relaxace se nazývá fotoluminiscence (PL). To je důležitá optická vlastnost, pomocí které se dají určit další vlastnosti jako je šířka zakázaného pásu, chemická čistota či rozdělení náboje. Složení perovskitů obecně ovlivňuje, při jaké vlnové délce a jakého maxima PL lze dosáhnout, jak lze vidět na Obr. 6. Například u  $\text{MAPbI}_3$  je maximum PL při vlnové délce 775 nm a u  $\text{FAPbI}_3$  je maximum PL při 800 nm. U bezolovnatého perovskitu  $\text{MASnI}_3$  dochází k červenému posunu a nejvyšší intenzita PL je přibližně při 980 nm, což je způsobeno menší šířkou zakázaného pásu. Dále bylo pozorováno, že nahrazováním MA za FA se PL píky rozšiřovaly a postupným zaměňováním jodu za brom docházelo k modrému posunu [10].



**Obr. 6** Zobrazení závislosti PL charakteristiky na složení perovskitů, (a) závislost intenzity PL na vlnové délce pro olovnaté perovskity  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{FAPbI}_3$  a  $\text{CsPbI}_3$ , (b) porovnání PL pro olovnatý a cínatý perovskit, (c) zobrazení ovlivňování PL při postupném zaměňování  $\text{MA}^+$  za  $\text{FA}^+$ , (d) vliv postupné záměny bromidových aniontů na vlnovou délku PL, upraveno z [10]

## 2.5 Aplikace perovskitů

Organo-kovové perovskity jsou vhodné pro optoelektrické aplikace díky jejich vlastnostem, jako je jejich vysoký koeficient optické absorpce, upravitelná šířka zakázaného pásu, vysoká pohyblivost nosiče náboje a velká difúzní délka nosiče náboje. Proto mají potenciál být budoucí materiál pro výrobu solárních článků, jelikož momentálně nejvyšší naměřená hodnota účinnosti přeměny energie perovskitového solárního článku činí 25,7 %. Dále se dají použít ve světelných diodách, jako luminiscenční materiály, jejichž externí kvantová účinnost přesahuje 28 % [2].

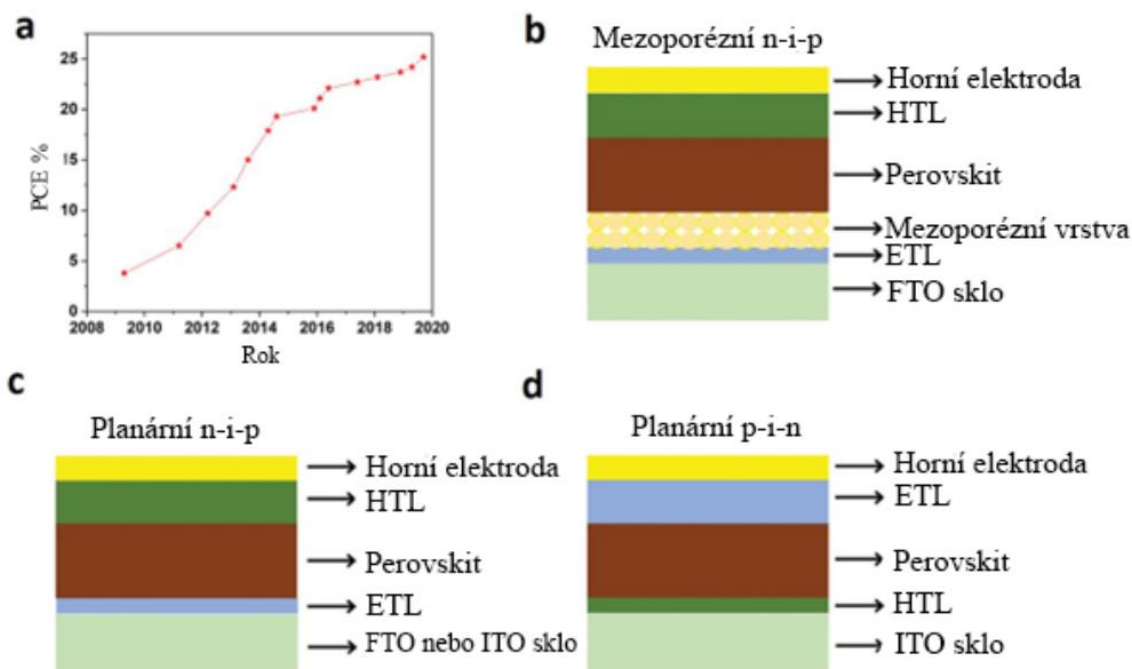
Jelikož v perovskitech je přítomno olovo ve formě olovnatých iontů ( $\text{Pb}^{2+}$ ), vykazujících toxické vlastnosti nežádoucí jak pro lidské zdraví, tak pro životní prostředí, je klíčová snaha o jeho nahrazení. Způsob, jak získat bezolovnatý perovskit je nahrazením  $\text{Pb}^{2+}$  iontu

v krystalické struktuře  $ABX_3$  jiným netoxickým kovovým iontem. Nahrazení olova jinými ionty ovšem ovlivňuje vlastnosti výsledného perovskitu, a vede například k různým defektům spojeným se změnou v krystalické struktuře, které vedou k rozdílným optickým a elektrickým charakteristikám [2].

### 2.5.1 Perovskitové solární články (PSC)

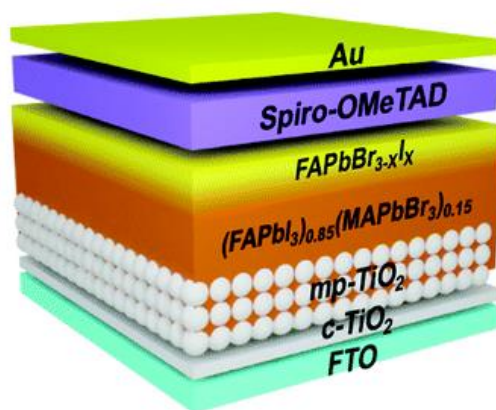
Perovskity jsou vhodné pro aplikaci v solárních článcích díky jejich vysokému absorpčnímu koeficientu, dobré pohyblivosti a dlouhé difúzní délce nosičů náboje, nízké míře rekombinace spolu s možností optimalizace zakázaného pásu pomocí úpravy množství jednotlivých složek v perovskitu [12]. Zároveň se v posledních letech rapidně zvyšuje jejich účinnost přeměny energie (PCE) jak je vidět na Obr. 8 [13].

PSC se skládá z aktivní perovskitové vrstvy, která je umístěna mezi elektron-transportní vrstvou (ETL) a děrově-transportní vrstvou (HTL). Na okrajích jsou umístěny elektrody, jedna je transparentní, obvykle fluorem dopovaný oxid cínčitý (FTO) nebo podvojný oxid india a cínu (ITO) a druhá elektroda bývá nejčastěji ze zlata či stříbra. Mezi obecné architektury patří mezoporézní n-i-p, planární n-i-p a planární p-i-n. Písmena n, i a p značí ETL, perovskit a HTL [13].



**Obr. 7** (a) Vývoj v posledních letech ve zlepšování konverze energie u PSC, (b) schéma mesoporezního n-i-p PSC, (c) schéma planárního n-i-p PSC, (d) schéma planárního p-i-n PSC, upraveno z [13].

Jako příklad experimentálně použité architektury, která byla připravena postupným nanášením dvou různých perovskitů je zobrazena na Obr. 8. Kde Spiro OMeTAD funguje jako HTL a c-TiO<sub>2</sub> (compact) a mp-TiO<sub>2</sub> (mesoporous) funguje jako ETL. U této architektury bylo průměrně dosaženo 20% konverze energie [12].



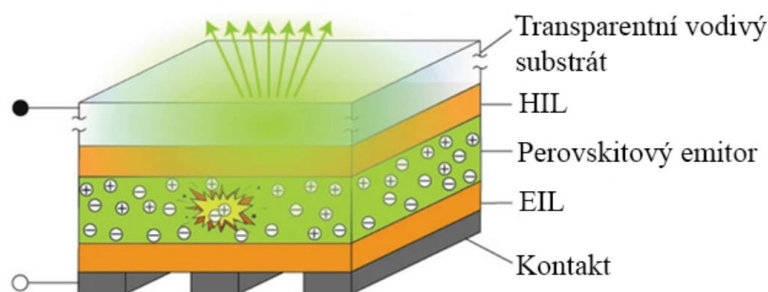
**Obr. 8** Schéma PSC s architekturou FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/perovskit [(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0,85</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0,15</sub>]-[FAPbBr<sub>(3-x)</sub>I<sub>x</sub>]/Spiro-OMeTAD/Au [12]

Fotovoltaika se dá považovat za jeden z neekologičtějších a neudržitelnějších zdrojů energie a perovskitové solární články jsou velmi účinné a praktické ve využívání sluneční energie, kterou přemění na elektřinu. Jejich nevýhodou je však značná náchylnost vůči vodě, kdy dochází k její absorpci a tvorbě hydrátů, které degradují jejich vlastnosti. Dále pak dochází k oxidaci na vzduchu, a degradaci UV zářením. Tyto nežádoucí vlastnosti v současné době představují překážku k jejich komerčnímu využití [14].

### 2.5.2 Světelné diody (Light-Emitting Diode – LED)

Nanočástice halogenidových perovskitů jsou slibnými materiály pro aplikace ve světelných diodách, a to díky jejich vysoké PLQE (photoluminescence quantum efficiency) a malé šířce emisního pásu. Konkrétně CsPbX<sub>3</sub> je nejvhodnější pro tuto aplikaci. U tohoto materiálu lze vyladit fotoluminiscenci v celém viditelném spektru s vysokým PLQE dosahujícími hodnot 50–90 % [15].

Typická PeLED (perovskitová světlo emitující dioda) (Obr. 9) se skládá ze skleněného substrátu, který je pokryt průhlednou vodivou elektrodou z ITO nebo FTO a perovskitu umístěného mezi EIL (Electron-injection layer) a HIL (Hole-injection layer). Obě vrstvy EIL a HIL jsou podstatné pro správnou funkci, protože EIL usnadňuje vstup elektronů a HIL zase vstup děr do aktivní vrstvy, ta je v tomto případě vrstva perovskitu. Jako kontakt se obvykle používá kovová fólie. Aby docházelo k elektroluminiscenci jsou PeLEDs navrženy tak, aby docházelo k rekombinaci elektronů a děr v perovskitové emisní vrstvě doprovázené světelnou emisí [15].



**Obr. 9** Schéma p-i-n PeLED, upraveno z [15]

Nevýhodou v současné době je krátká životnost PeLED, která je pod 50 hodin provozu. Další problémy způsobují vlhkost, teplota, fotodegradace a degradace způsobená průchodem proudem, to vše zhoršuje stabilitu PeLED [15].

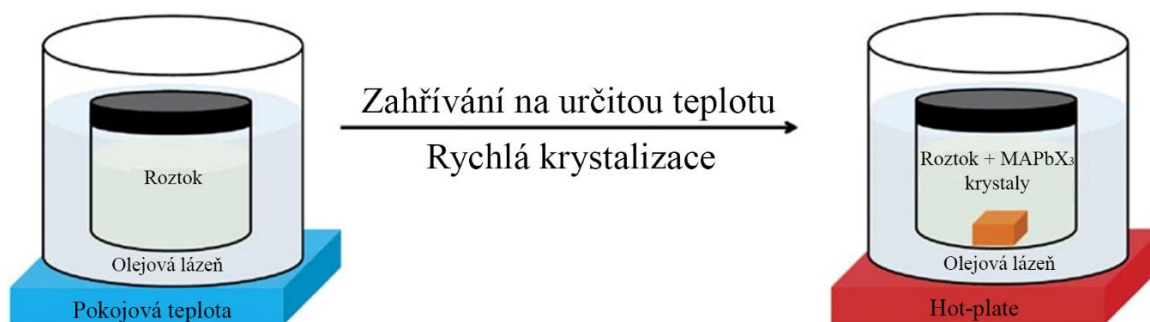


## 2.6 Příprava perovskitových mono-krytalů

### 2.6.1 Inverzní teplotní krystalizace (ITC)

V této metodě se využívá abnormální rozpustnosti perovskitů v určitých organických rozpouštědlech, kdy s vyšší teplotou klesá rozpustnost a dochází tak k růstu krystalů. [16]. Jako rozpouštědla lze použít dimethylformamid (DMF), dimethylsulfoxid (DMSO),  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) a jejich směsi [17].

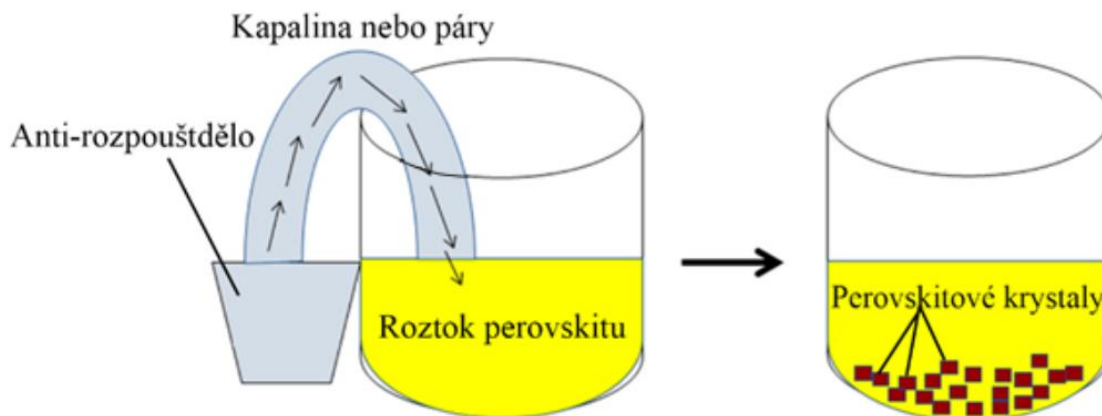
Roztok perovskitu se připraví do lahvičky, která se uzavře a umístí do ohřívací lázně. Jako teplosměnné medium se použije olej. Následně dochází k zahřívání roztoku z pokojové teploty na určitou teplotu, při které dochází ke krystalizaci určitého roztoku perovskitu tak, aby docházelo ke vzniku monokrystalu (80 °C pro MAPbBr<sub>3</sub> a 110 °C pro MAPbI<sub>3</sub> v DMF). Dalšího růstu monokrystalu se dá dosáhnout tak, že vzniklý monokrystal se umístí do dalšího roztoku stejného perovskitu. Geometrii tvaru krystalu lze ovlivnit tvarem krystalizační nádoby, je tedy možné připravit perovskitové krystaly různých tvarů [18].



**Obr. 10** Schéma metody ITC, kde dochází ke krystalizaci perovskitu z roztoku, který je umístěn v olejové lázni a ta se zahřívá na určitou teplotu, upraveno z [18]

### 2.6.2 Krystalizace pomocí anti-rozpouštědla (AS)

Pokud se roztok s perovskitem vystaví jinému rozpouštědлу (či více rozpouštědlům), ve kterém je daný perovskit velmi málo rozpustný (tzv. anti-rozpouštědlo), dochází k přesycení roztoku. Ke střetu anti-rozpouštědla s roztokem může dojít pomocí výparů anti-rozpouštědla nebo přímým smícháním. Ke srážení dochází z důvodu, že významně klesne rozpustnost v roztoku, který vznikl smícháním těchto dvou složek. Kvalita připravených krystalů závisí na parametrech jako je povaha použitého anti-rozpouštědla, objemový poměr mezi rozpouštědly, rychlost a doba difúze [19].



**Obr. 11** Schéma metody krystalizace perovskitu za použití anti-rozpouštědla, upraveno z [19]

### 2.6.3 Krystalizace na základě snižování teploty

Rozpustnost perovskitu v roztocích halogenvodíkových kyselin (HX; X = Cl, Br a I) se snižuje s klesající teplotou. Pokud se tedy připraví nasycený perovskitový roztok ve vodném roztoku HX kyseliny za zvýšené teploty, tak jeho ochlazením na pokojovou či nižší teplotu dojde ke vzniku perovskitových krystalů [20].

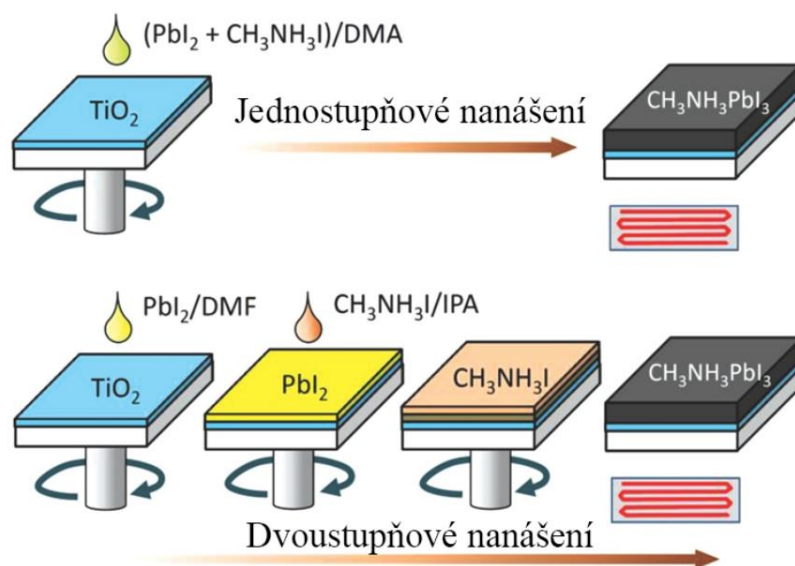
Když se ponoří krystal perovskitu do roztoku dojde k tomu, že krystalizace bude probíhat právě na tomto krystalu. Pomocí této metody je možné získat krystaly centimetrové velikosti. Podle polohy krystalu jsou odvozeny názvy metod růstu zespodu roztoku (BSSG) a shora roztoku (TSSG) [21].

## 2.7 Příprava tenkých perovskitových vrstev

### 2.7.1 Rotační nanášení

Metoda rotačního nanášení (spincoating) se používá k přípravě rovnoměrných tenkých vrstev. Dochází k rotaci substrátu, na který je kápnut roztok, a odstředivá síla posouvá roztok od středu ven. Odpařováním pak dochází ke vzniku tenké vrstvy na povrchu substrátu [22].

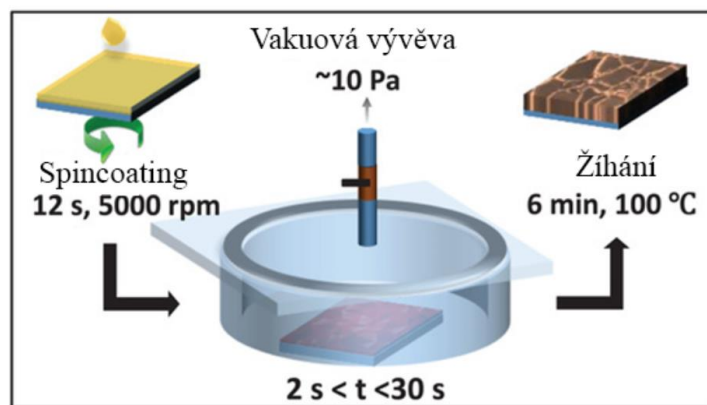
Perovskit (například  $\text{MAPbI}_3$ ) lze nanášet buď jednostupňovým nebo dvoustupňovým nanášením. Při jednostupňovém se směs prekurzorů MAI a  $\text{PbI}_2$  rozpustí v rozpouštědle, vhodná jsou polární aprotická rozpouštědla, například DMF (N,N-dimethylformamid), DMSO (dimethylsulfoxid) nebo GBL ( $\gamma$ -butyrolakton). Při dvoustupňovém nanášení se nejprve na substrát nanese roztok  $\text{PbI}_2$ , tím se vytvoří vrstva, na kterou se pak nanáší MAI. Bylo zjištěno, že vzorek připravený dvoustupňovým spin-coatingem vykazuje lepší fotovoltaické vlastnosti, a to díky lepší morfologii. Při nanášení hrají důležitou roli faktory jako je rychlost a doba odstředování, teplota, smáčivost a viskozita roztoku. Všechny tyto parametry je důležité vyladit, aby došlo ke kvalitní přípravě perovskitové vrstvy [23].



**Obr. 12** Schéma pro jednostupňové a dvoustupňové nanášení roztoků pro výrobu perovskitové vrstvy, upraveno z [23]

### 2.7.2 Řízená krystalizace pomocí vakua (VAGC)

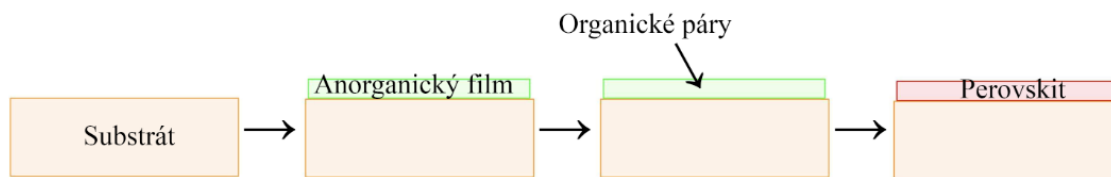
Tato metoda spočívá v tom, že se nejprve pomocí spin-coatingu připraví tenká vrstva a ke krystalizaci následně dochází odpařením rozpouštědla ve vakuové komoře (většinou 10 Pa). Následuje žihání na hot-plate (přibližně 100 °C), čímž vzniká tenká perovskitová vrstva. Dobou ve vakuu se ovlivní množství odpařeného rozpouštědla, a tak lze řídit výslednou velikost zrn v mikrokrytalických perovskitových vrstvách. Touto metodou byly připraveny PSC s účinností přeměny energie dosahující 18,2 % [24].



**Obr. 13** Schéma metody VAGC, upraveno z [24]

### 2.7.3 Příprava pomocí par (VASP)

Příprava perovskitové vrstvy metodou VASP (Vapor-assisted solution process) spočívá v tom, že anorganická vrstva (například  $\text{PbI}_2$ ) se připraví nanášením roztoku prekursoru na substrát a následně dochází k reakci s organickými parami (například MAI). Využívá se reaktivity organické fáze a termodynamické stability perovskitu během procesu růstu a vznikají tak vrstvy s dobře definovanou strukturou. Výhodou je, že metodu lze použít in situ. Perovskity připravené touto metodou jsou vhodné pro fotovoltaické aplikace. Dochází k zabránění společné depozici organických a anorganických látek [25].

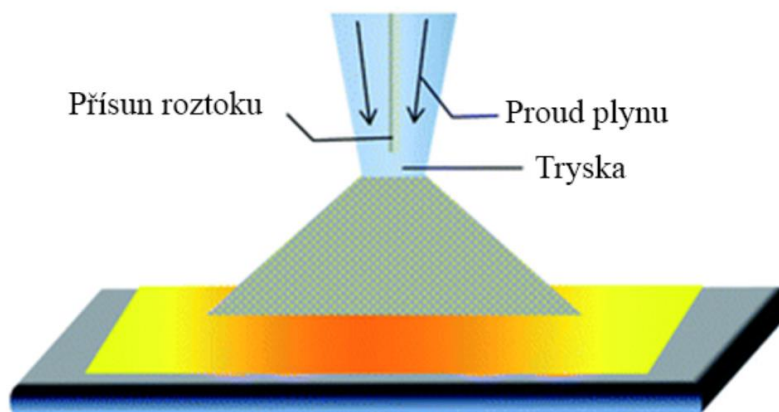


**Obr. 14** Schéma přípravy perovskitové vrstvy metodou VASP, upraveno z [25]

Příkladem této metody bylo nanesení vrstev  $\text{PbI}_2$  na sklo z oxidu cínu dopovaného fluorem (FTO) potažené vrstvou  $\text{c-TiO}_2$ , následovalo žihání v parách  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  při teplotě  $150\text{ }^\circ\text{C}$  v inertní atmosféře  $\text{N}_2$  po dobu 2 h. Výsledkem byl vznik perovskitových vrstev [25]

#### 2.7.4 Technika nástřikového povlakování (Spray-coating)

Využívá se zařízení, které rozptýlí nátěrový roztok na jemnou mlhu a následně dochází k nástřiku na substrát. Metodu lze různě optimalizovat, dá se tak upravovat na míru pro určitou aplikaci. Je možné touto metodou připravit solární články, polovodičové fotorezisty či transparentních vodivých fólií pro dotykové panely. Tento způsob přípravy perovskitových vrstev má výhodou, že jej lze škálovat do vyšších měřítek, metoda tak může být vhodná pro průmyslovou výrobu. Také možnost nanášení na nerovnoměrné a zakřivené povrchy je důležitá při aplikacích. Nevýhodou je, že při nanášení dochází k velkým ztrátám roztoku a to až 90 %. Výslednou morfologii tenké vrstvy lze ovlivňovat parametry jako je teplota substrátu, pracovní vzdálenost mezi stříkací hlavou a substrátem, rychlost pohybu stříkací hlavy a rychlost dávkování roztoku prekurzoru. Podle mechanismu generování kapiček se nanášení povlaku nástřikem dělí do několika kategorií: pneumatický nástřik s asistencí proudění plynu, ultrazvukový nástřik s asistencí vibrací a vysokonapěťový nástřik s asistencí elektrického pole [26].

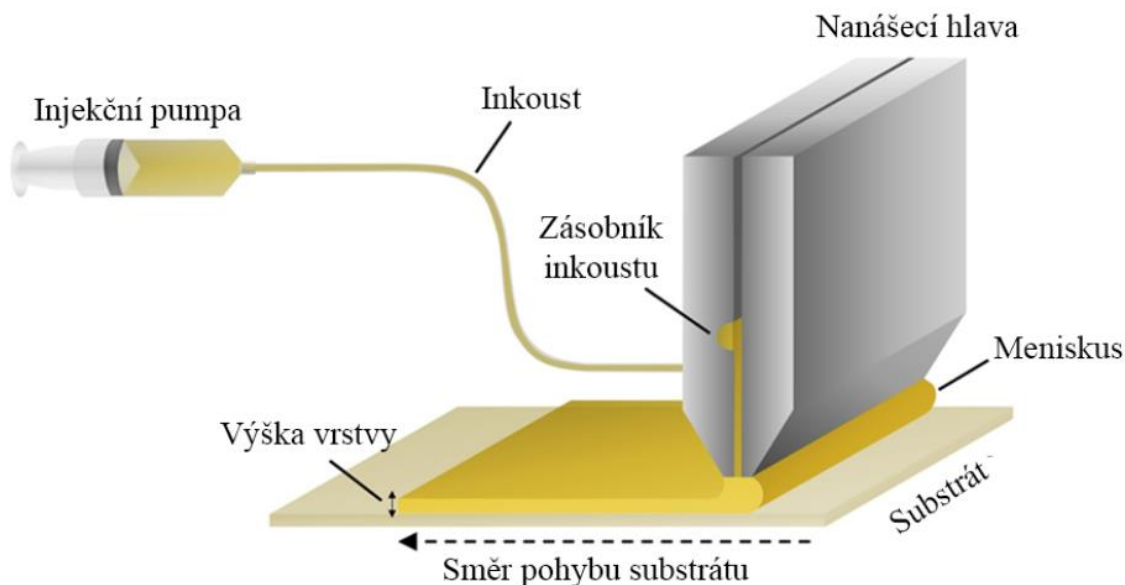


**Obr. 15** Schéma nanášení perovskitové vrstvy pomocí metody spray-coating, upraveno z [4]

#### 2.7.5 Technika štěrbinového potahování

Pomocí této metody lze připravit perovskity s vysokou účinností přeměny energie. Během nanášení na substrát téměř nedochází ke ztrátám čili tento způsob přípravy je velmi efektivní z hlediska využití materiálu. Metoda spočívá v tom, že inkoust je přiváděn do nanášecí hlavy, kde dochází ke vzniku mokrého vrstvy mezi stěnami. Mezi hlavou a substrátem se vytváří meniskus a pohybem substrátu dochází k nanášení inkoustu [27].

Přípravou perovskitových vrstev litím tenké vrstvy pomocí štěrbinového potahování (slot-die coating) lze dobře řídit tloušťku výsledné vrstvy s přesností až na několik nanometrů přes ovládání průtoku inkoustu do nanášecí hlavy nebo rychlosti pohybu substrátu. Různým optimalizováním těchto parametrů lze připravit vrstvy jak s tloušťkou v desítkách mikrometrů, tak i v desítkách nanometrů. Výhodou je možnost zvětšit výrobu do velkých měřítek a použít ji při průmyslové výrobě [27].



**Obr. 16** Schéma zařízení pro přípravu tenké vrstvy pomocí metody slot-die coating, upraveno z [27]

### 2.7.6 Síťotisk

Touto metodou byly připraveny PSC s aktivní plochou až  $70 \text{ cm}^2$  s účinností přeměny energie přes 10 %. Metoda vyniká v přípravě vzorů s laterálním rozlišením přibližně  $100 \mu\text{m}$ . Principem je, že se viskózní perovskitový inkoust drží v otvorech v síti, inkoust se rozetře a přes tuto síť se nanáší na povrch substrátu. Síť může mít určitý vzor. V praxi se nejprve síťotiskem nanese  $\text{TiO}_2$  na substrát, následuje tisk  $\text{ZrO}_2$  a uhlíkových elektrod,  $\text{ZrO}_2$  má funkci porézní izolační vrstvy, aby nedocházelo ke kontaktu mezi substrátem  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  a uhlíkovou elektrodou. Nakonec se nanese perovskitový roztok na mezoporezní uhlíkovou elektrodu tak, aby pronikl do mezoporezních  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ . Výsledkem je mezoporezní n-i-p struktura [4].

## 3 EXPERIMENT

Pro studium kinetiky krystalizace a elektrických vlastností byly použity organické perovskity, konkrétně  $\text{MAPbCl}_3$  a  $\text{MAPbBr}_3$ . Roztok byl nanášen na substrát z PLA, kde byl elektrodový systém z uhlíkových elektrod.

### 3.1 Použité materiály

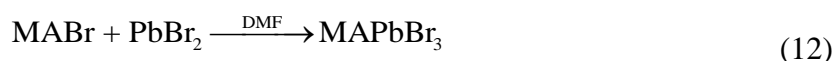
Prekurzor  $\text{MACl}$  je bílá krystalická látka, která je zdraví škodlivá při požití. Další organický prekurzor  $\text{MABr}$  je v podobě bílého prášku, který dráždí kůži, oči a může i způsobit podráždění dýchacích cest, při požití je zdraví škodlivý. Anorganické prekurzory  $\text{PbCl}_2$  a  $\text{PbBr}_2$  jsou v podobě prášku. Obě látky jsou zdraví škodlivé při požití, mohou poškodit reprodukční schopnost či plod v těle matky, mohou způsobit poškození orgánů při opakované expozici a jsou vysoce toxické pro vodní organismy. Použité rozpouštědlo DMF je kapalina, která je hořlavá a stejně tak i její páry, dále vážně dráždí oči, je zdraví škodlivá při styku s kůží nebo při vdechování a může poškodit plod v těle matky. Druhé použité rozpouštědlo DMSO není považováno jako nebezpečná látka. Perovskitové nanočástice  $\text{MAPbBr}_3$  v toluenu a  $\text{CsPbBr}_3$  v ethanolu.

Nanočástice byly již připraveny a jsou považovány za nebezpečné látky [30].

### 3.2 Příprava vzorků

#### 3.2.1 Příprava perovskitových roztoků

K přípravě roztoku perovskitu byly použity prekurzory  $\text{MABr}$  a  $\text{PbBr}_2$  nebo  $\text{MACl}$  a  $\text{PbCl}_2$ . Jednotlivé prekurzory byly přesně naváženy v ekvimolárním poměru 1 : 1 na analytické váze, organický prekurzor byl umístěn do rozpouštědla a následně byl přidán anorganický. Byly připraveny 0,5M a 1M roztoky. Pro bromidový perovskit bylo použito rozpouštědlo DMF a pro chloridový byla použita rozpouštědla DMF a DMSO v poměru 1 : 1.



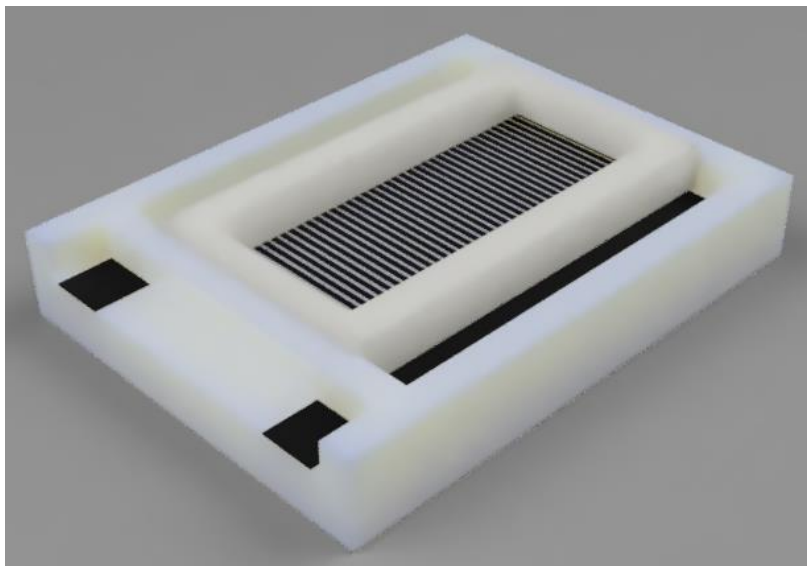
Pro rychlejší a lepší rozpouštění se do roztoku umísťovalo magnetické míchadlo a vzorky byly míchány, dokud nedošlo k úplnému rozpuštění v rozpouštědle. Následovalo nanesení roztoku perovskitu na podložku, na které byly elektrody.

#### 3.2.2 Substrát

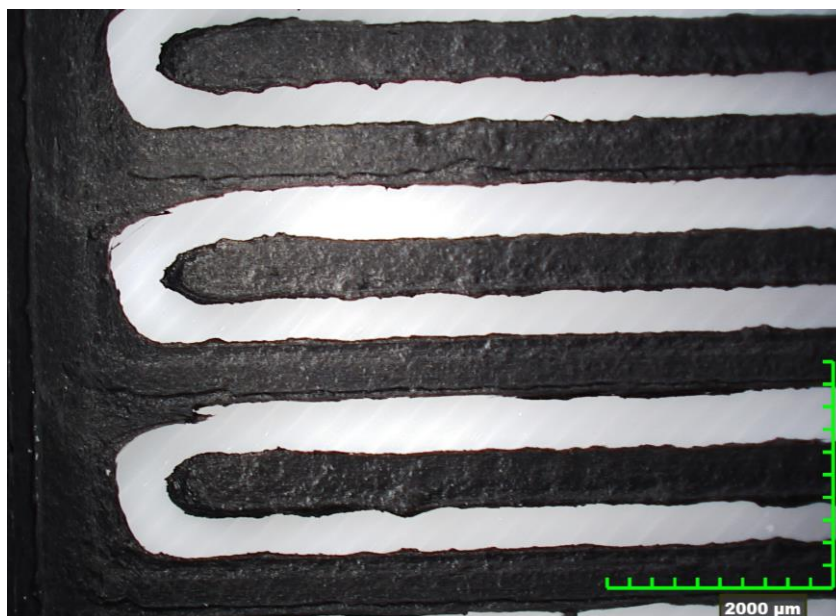
Pro první měření byly připraveny 3D tiskem kvádrovité „vaničky“ z PLA, ve kterých byly drážky na umístění tenkých destiček z PLA s dispergováním uhlíkem. Do této „vaničky“ opatřené uhlíkovými destičkami byl nalit roztok perovskitu a nechal se krystalizovat. Od přípravy vzorků tímto způsobem se odstoupilo, jelikož byla příliš velká spotřeba perovskitového roztoku a připravené vzorky nebyly vhodné pro měření.

Pozdější přípravy vzorků probíhaly tak, že se roztok perovskitu nanášel na podložku z PLA, na které byl dvouelektrodový systém z PLA s příměsí uhlíku. Substrát je znázorněn na Obr.

17. Podložka měla vyvýšené okraje, aby při nanášení roztoku nedocházelo k rozlívání mimo ni. Rozměry vaničky jsou 16 mm × 38 mm × 3 mm, do té je tedy možné nalít maximálně 1,8 ml roztoku. Elektrody na podložce měly interdigitální strukturu (41 × 16 mm × 0.1 mm). Díky této struktuře se zajistí velká aktivní plocha ( $S = 65,6 \text{ mm}^2$ ) a vzorky lze považovat za makroskopické. Zároveň byly mezi elektrodami mezery, elektrody nebyly propojené (Obr. 18). Vzdálenost mezi elektrodami činila  $L = 0,4 \text{ mm}$ . Tudíž lze pozorovat, kdy dojde k jejich propojení přes vykrystalizovaný perovskit (Obr. 19), jelikož se změní procházející proud při stejném napětí [31].



**Obr. 17** Vizualizace bílé PLA podložky s černým uhlíkovým interdigitálním elektrodovým systémem



**Obr. 18** Vzhled elektrod na PLA podložce pod mikroskopem *Hirox RH-200 Microscope*



**Obr. 19** Propojení dvou elektrod přes krystaly perovskitu  $\text{MAPbCl}_3$  pod mikroskopem *Hirox RH-200 Microscope*

### 3.3 Způsoby přípravy tenkých vrstev

Pro přípravu perovskitových vrstev byly použity metody inverzní teplotní krystalizace (ITC) a kombinace ITC s krystalizací pomocí anti-rozpouštědla (AS). Je to z toho důvodu, že jsou pro tuto aplikaci nejvhodnější, jelikož se dá snadno připravit tenká polykrystalická vrstva s velkou plochou. Přes tuto vrstvu dojde k propojení elektrod na podložce a může probíhat měření.

#### 3.3.1 Krystalizace pomocí ITC

Při tomto způsobu přípravy tenké vrstvy byla podložka umístěna na topné zařízení. Zde byl vzorek opatřen termočlánky a upevněn, aby se mohla přesně monitorovat teplota během měření. Teplota byla řízena termostatem *Lauda ECO RE 415S*. Následovalo nanesení roztoku perovskitu na podložku tak, aby došlo k pokrytí co největší plochy na podložce a propojení elektrod. Ke krystalizaci za pomoci této metody docházelo právě díky zahřívání vzorku na zvýšenou teplotu, která byla konstantní po celou dobu měření. Zahřívalo se na teplotu  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , teplota nesměla být vyšší, jelikož pak dochází k deformacím PLA substrátu. Při této zvýšené teplotě se snižovala rozpustnost perovskitu v rozpouštědle a zároveň docházelo k odpařování rozpouštědla a probíhala krystalizace.



**Obr. 20** Oběhový termostát *Lauda ECO RE 415S* [28]

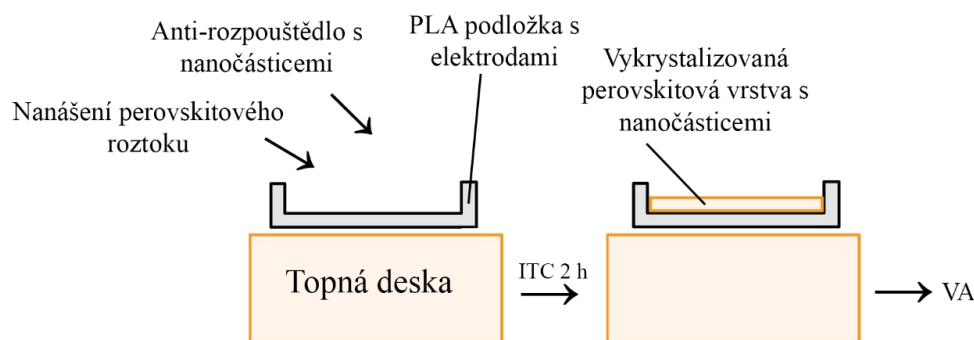


### 3.3.2 Příprava tenkých vrstev s přidáním nanočástic

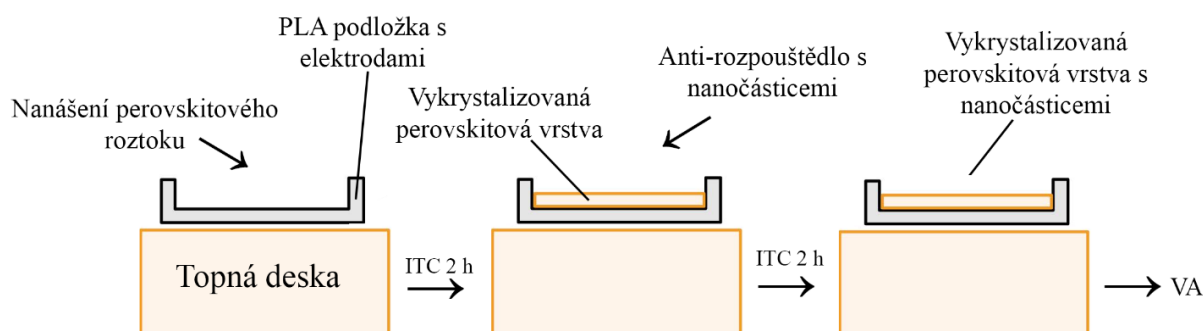
U pozdějších experimentů se používalo anti-rozpouštědlo s dispergovanými nanočásticemi perovskitu. Byly použity dvě kombinace anti-rozpouštědla s nanočásticemi. V prvním případě byl použit ethanol jako anti-rozpouštědlo s rozptýlenými nanočásticemi perovskitu CsPbCl<sub>3</sub>. Tato kombinace byla použita pro krystalizaci perovskitu MAPbCl<sub>3</sub>. Jako druhá kombinace se použily nanočástice MAPbBr<sub>3</sub>, které byly rozptýleny v toluenu a nanášely se na perovskit MAPbBr<sub>3</sub>. U tohoto způsobu přípravy se používaly následující metody:

- nanesení roztoku perovskitu na PLA podložku s elektrodami, perovskit se nechal po dobu 2 hodin krystalizovat metodou ITC. Poté byly přidány perovskitové nanočástice v anti-rozpouštědle a vzorek se opět nechal 2 hodiny. Nesladovalo měření voltampérové (VA) charakteristiky: **vzorek S07 (p+n)**,
- příprava vzorku kombinací metody ITC s metodou krystalizace pomocí anti-rozpouštědla (AS). Princip AS spočívá v tom, že dochází ke krystalizaci pomocí snížení rozpustnosti smícháním roztoku perovskitu s anti-rozpouštědlem a následnému vyloučení krystalů. Na podložku, která byla zahřívána se nanasíl roztok perovskitu, na který se hned přidalo anti-rozpouštědlo s nanočásticemi, tak aby došlo k rozliti po celé vnitřní ploše PLA podložky. Vzorek se nechal 2 hodiny krystalizovat a následovalo měření VA: **vzorek S05 (p+n)**,
- perovskitové nanočástice dispergované v anti-rozpouštědle se nanasíl na PLA podložku a anti-rozpouštědlo se nechalo odpařit metodou ITC. Následně se měřila VA charakteristika: **vzorek S08 (n)**. Poté byl přidán roztok perovskitu a krystalizace probíhala metodou ITC po dobu 2 hodin. Následovalo měření VA charakteristiky: **vzorek S08 (n)**.

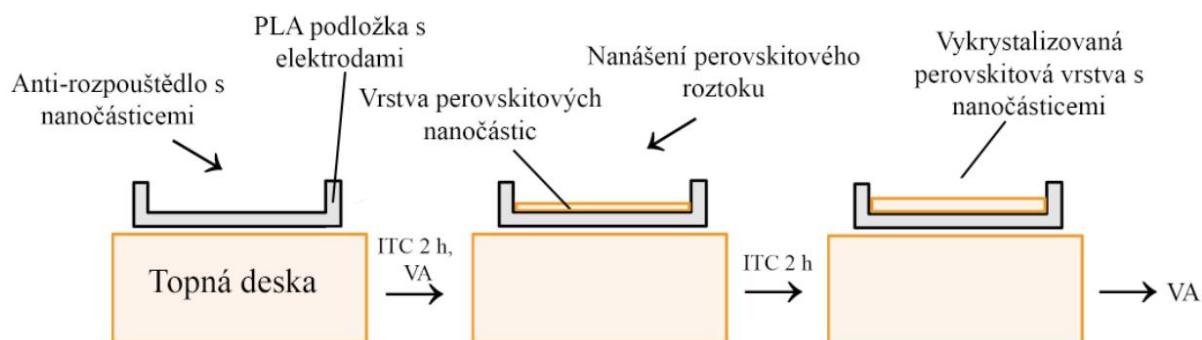
Tyto charakteristiky se vždy měřily po dobu 20 hodin.



**Obr. 21** Schéma přípravy vzorku s nanočásticemi metodou ITC+AS vzorek: S05 (p+n)

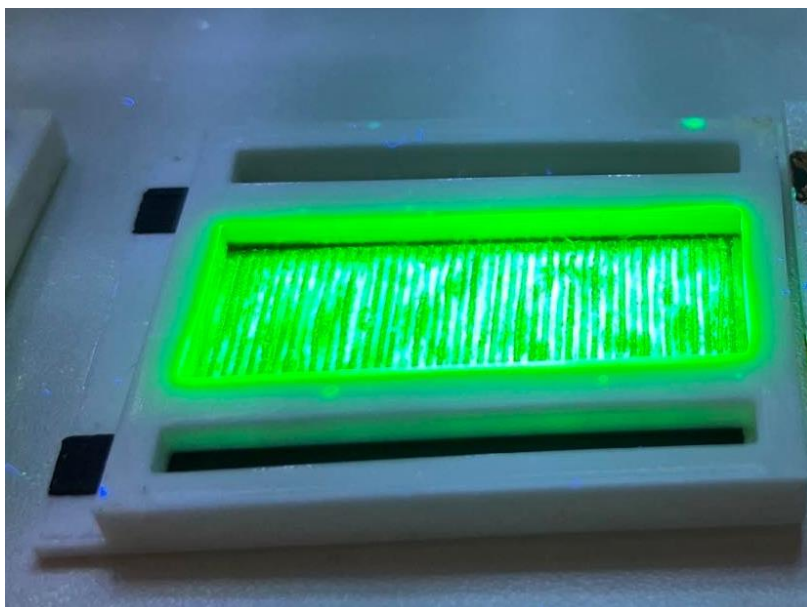


**Obr. 22** Schéma přípravy vzorku s přidáním nanočásticemi metodou ITC + ITC: vzorek S07 (p+n)



**Obr. 23** Schéma přípravy vzorku s přidávanými nanočásticemi metodou ITC + ITC: vzorek S08 (n+p)

U nanočástic dispergovaných v anti-rozpouštědle bylo možné pozorovat fluorescenci. U připravených vzorků byla zachována fluorescence a šlo ji snadno pozorovat pomocí UVA lampy, (365 nm, 395 nm) (Obr. 24).



**Obr. 24** Fluorescence vzorku S07 (p+n) pod UV lampou

## 3.4 Charakterizace

### 3.4.1 Voltampérové charakteristiky a studium procesu krystalizace

Pomocí elektrometru *Keithley 6517B* se nastavovalo napětí ( $U$ ) na vzorku a zároveň tímto elektrometrem byl měřen procházející proud ( $I$ ). Nanovoltmetrem *Agilent 34420A* byla měřena teplota vzorku pomocí termočlánku, který byl umístěn na podložce. Po nanesení roztoku perovskitu nebo perovskitových nanočástic byl měřen procházející elektrický proud  $I$  při napětí  $U = 1$  V v závislosti na čase. Měření probíhalo po dobu 2 hodin. Tento čas stačil na úplnou krystalizaci vzorku, resp. odpaření rozpouštědla. Po krystalizaci následovalo měření VA charakteristiky. Toto měření probíhalo ve čtyřech intervalech, které byly (0, 20) V, (20, 0) V, (0, -20) V a (-20, 0) V. Každý interval byl měřen po dobu 5 hodin, celková doba měření VA charakteristiky byla 20 hodin.



© Artisan Technology Group

**Obr. 25** (vlevo) Elektrometr *Keithley 6517B*, (vpravo) nanovoltmetr *Agilent 34420A*

### 3.4.2 Optická analýza vrstev

Připravené perovskitové vrstvy byly pozorovány digitálním mikroskopem *Hirox RH-200 Microscope*. Bylo pozorováno propojení elektrod perovskitovými krystaly na PLA substrátu (např. viz Obr. 19). Sledovala se velikost a struktura krystalů připravených použitými metodami a také barevné rozdíly mezi  $\text{MAPbCl}_3$  a  $\text{MAPbBr}_3$ . Chloridové perovskity byly bezbarvé (bílé), a bromidové byly oranžové. Mikroskop byl také použit k pořízení snímků interdigitálních elektrod (viz Obr. 18).



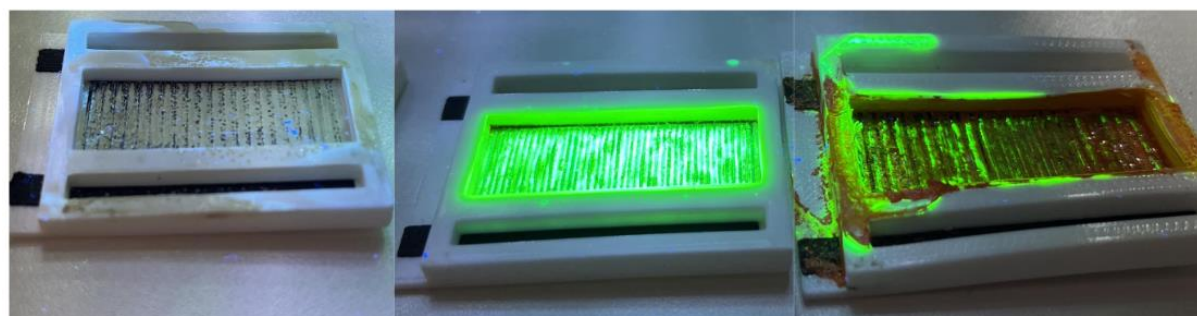
**Obr. 26** Mikroskop *Hirox RH-200 Microscope* [29]

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Byly měřeny a analyzovány 3 vzorky S05, S07 a S08. Vzorek S05 byl připraven metodou ITC + AS a byl použit perovskit (p)  $\text{MAPbCl}_3$  a nanočástice (n)  $\text{CsPbCl}_3$ . Vzorek S07 byl připraven metodou ITC, byl použit perovskit  $\text{MAPbBr}_3$  a poté nanočástice  $\text{MAPbBr}_3$ . Vzorek S08 byl připraven tak, že se nejprve nanese roztok nanočástic  $\text{MAPbBr}_3$  na podložku a následovalo ITC a měření VA. Po měření se na vzorek S08 nanese perovskit  $\text{MAPbBr}_3$ , krystalizovalo se metodou ITC a následovalo měření VA charakteristiky. Přehled vzorků je zaznamenán v následující tabulce (Tabulka 1). Všechny roztoky měly koncentraci 1 M.

**Tabulka 1** Seznam zpracovaných vzorků, jejich označení, metoda přípravy, jaký byl aplikován perovskit, množství 1M roztoku perovskitu, použité nanočástice a množství s 1M koncentrací

Vzorek	Metoda	Perovskit	Množství (ml)	Nanočástice	Množství (ml)
S05 (p+n)	ITC + AS	$\text{MAPbCl}_3$	0,04	$\text{CsPbCl}_3$	1,2
S07 (p+n)	ITC, ITC	$\text{MAPbBr}_3$	0,04	$\text{MAPbBr}_3$	1,2
S08 (n)	ITC	-	-	$\text{MAPbBr}_3$	1,2
S08 (n+p)	ITC	$\text{MAPbBr}_3$	0,96	-	-



S05 (p+n)

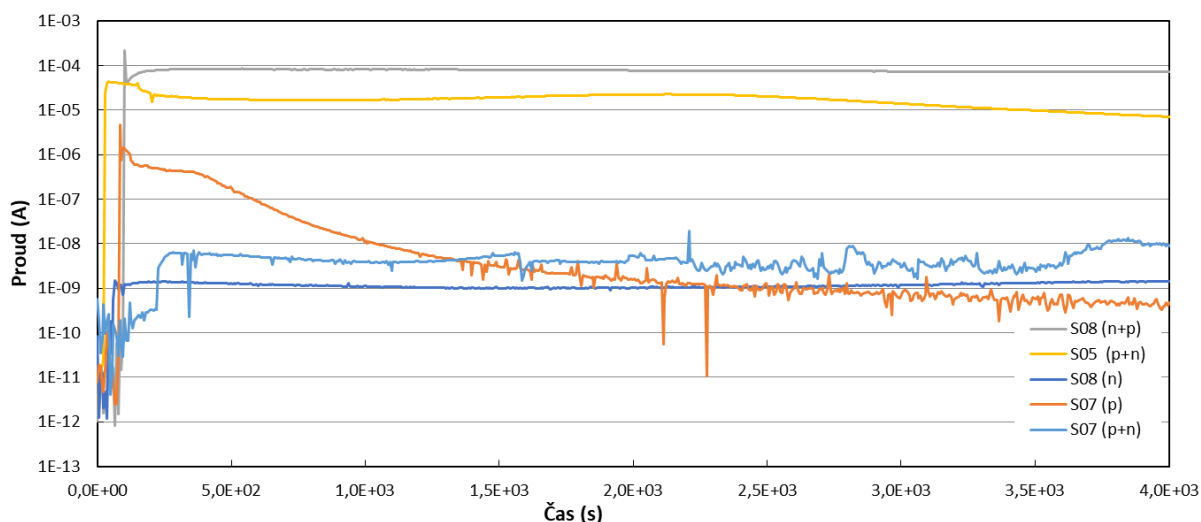
S07 (p+n)

S08 (n+p)

**Obr. 27** Foto připravených vzorků S05 (p+n), S07 (p+n) a S08 (n+p) pod UV lampou, kde lze pozorovat fluorescenci perovskitových nanočástic

### 4.1 Kinetika krystalizace

Po nanesení přesného množství perovskitového roztoku nebo perovskitových nanočástic na zahřívanou podložku pomocí pipety se vzorek nechal krystalizovat po dobu 2 hodin. Během této doby byla měřena VA charakteristika. Napětí bylo konstantní ( $U = 1 \text{ V}$ ) a byla monitorována změna velikosti procházejícího proudu.



**Obr. 28** Závislost změny procházejícího proudu  $I$  na čase  $t$  za konstantního napětí 1 V při krystalizaci vzorků S05 (p+n), S07 (p), S07 (p+n), S08 (n) a S08 (n+p)

Z naměřených dat lze pozorovat že při nanesení samotného perovskitového roztoku u vzorku S07 (p) dochází k prudkému nárůstu procházejícího proudu, vzniká maximum a následuje klesání. To je způsobeno přítomností volných iontů v roztoku, kdy jejich vodivost je vyšší než vodivost vykrystalizované perovskitové vrstvy. S postupem času klesá koncentrace iontů v roztoku, jelikož probíhá krystalizace a zároveň klesá vodivost. Následným nanesením nanočástic byl připraven vzorek S07 (p+n). U tohoto vzorku lze pozorovat pouze mírně vyšší vodivost.

Při nanesení samotných nanočástic u vzorku S08 (n) lze pozorovat na začátku nárůst, ale zároveň velmi nízké hodnoty procházejícího proudu po celou dobu měření. U perovskitových nanočástic to je způsobeno jejich zapouzdřením, kvůli kterému mají velký odpor. Následným nanesením perovskitového roztoku na podložku se připravil vzorek S08 (n+p). Tento vzorek má nejmenší odpor, respektive nejvyšší vodivost, která je konstantní po celou dobu měření. Vysokou vodivost, lze vysvětlit tím, že nanočástice, které již byly nanесeny na podložce fungují jako krystalizační centra, a to má za následek větší výslednou vodivou plochu a lepší propojení elektrod.

Vzorek S05 (p+n) má vysokou vodivost, která mírně klesá. U tohoto vzorku byl na podložku nalit roztok perovskitu a hned poté anti-rozpouštědlo s nanočásticemi. Tudíž docházelo k okamžité krystalizaci perovskitu, proto tu není takové maximum, jak u samotné krystalizace perovskitu metodou ITC. Zároveň je malý odpor, jelikož nanočástice opět působí jako krystalizační centra. Mírné klesání vodivosti lze vysvětlit tím, že anti-rozpouštědlo pouze sníží rozpustnost perovskitu v rozpouštědle, ale nevykrystalizuje veškerý perovskit. To znamená, že je přítomna stále iontová vodivost. S postupem času se ale rozpouštědla odpařují a krystalizuje zbylý perovskit, a tak mírně klesá procházející proud. U tohoto vzorku byl zaznamenán menší proud oproti S08 (n+p). Pravděpodobně z toho důvodu, že u vzorku S05 (p+n) byly nanočástice rozptýleny v kapalině a postupně se usazovaly. Nedocházelo tedy ke krystalizaci přímo na usazených nanočásticích, které byly na elektrodách.

Z experimentálních dat naměřeného proudu je vidět, že záleží, zda se nejprve nanese perovskit a pak nanočástice nebo naopak. Zároveň lze pozorovat tento rozdíl i ve fluorescenci na Obr. 27. Když nanočástice byly nanесeny po perovskitu, vzorek S07 (p+n), tak fluorescence je výraznější, jelikož jsou na povrchu. Zatímco když jsou nanесeny před perovskitem u vzorku S08 (n+p), tak jsou pod vykrystalizovanou vrstvou a fluorescence je

méně pozorovatelná. Při nanesení perovskitu zároveň s nanočásticemi na vzorku S05 (p+n), dochází k tomu, že nanočástice jsou jak na povrchu, tak i pod vrstvou. U tohoto vzorku se fluorescence pozoruje hůře, kvůli slabší fluorescenci nanočástic CsPbCl<sub>3</sub>.

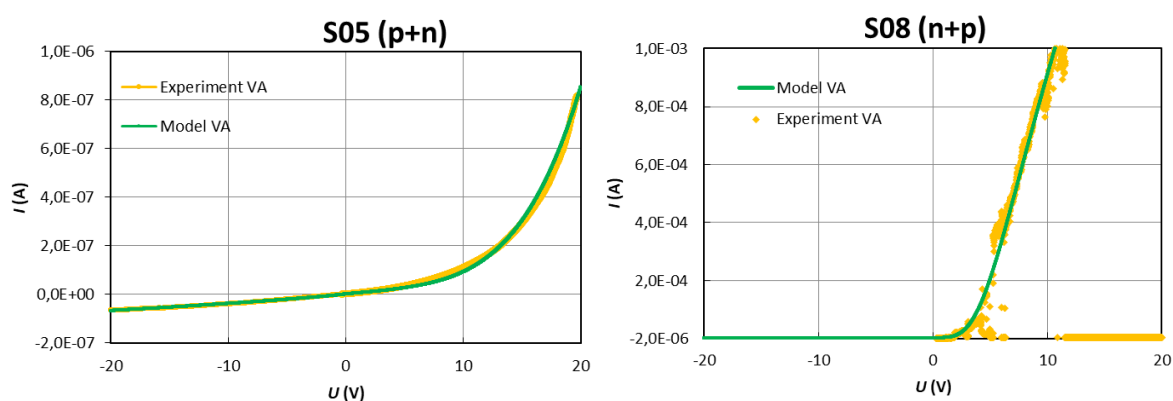
Přehled těchto poznatků byl zaznamenán do následující Tabulka 2. Jednotlivé sloupce označují vzorek, typ vrstvy, kde (p) je perovskit, (n) jsou nanočástice a (p+n) nebo (n+p) je kombinace těchto vrstev, změna odporu během relaxace ( $R_k$  je odpor kapaliny a  $R_p$  je odpor pevné látky, respektive perovskitu), komentář k průběhu krystalizace a velikost odporu

**Tabulka 2** Charakterizace velikosti odporu v průběhu krystalizace

vzorek	vrstvy	$R_k \xrightarrow{2h} R_p$	komentář	odpor
S05 (ITC+AS)	(p+n)	$10^4 \Omega \xrightarrow{2h} 10^6 \Omega$	okamžitá krystalizace	malý
S07 (ITC)	(p)	$10^5 \Omega \xrightarrow{2h} 10^{10} \Omega$	krystalizace, malá plocha (málo krystalizačních center)	velký
S07 (ITC, ITC)	(p+n)	$10^8 \Omega \xrightarrow{2h} 10^8 \Omega$	rekrytalizace, zvětšení plochy	zmenšení odporu
S08 (ITC)	(n)	$10^9 \Omega \xrightarrow{2h} 10^9 \Omega$	odpaření anti-rozpouštědla (mnoho krystalizačních center)	velký
S08 (ITS, ITC)	(n+p)	$10^9 \Omega \xrightarrow{2h} 10^4 \Omega$	Rovnoměrná krystalizace na celé ploše	zmenšení odporu

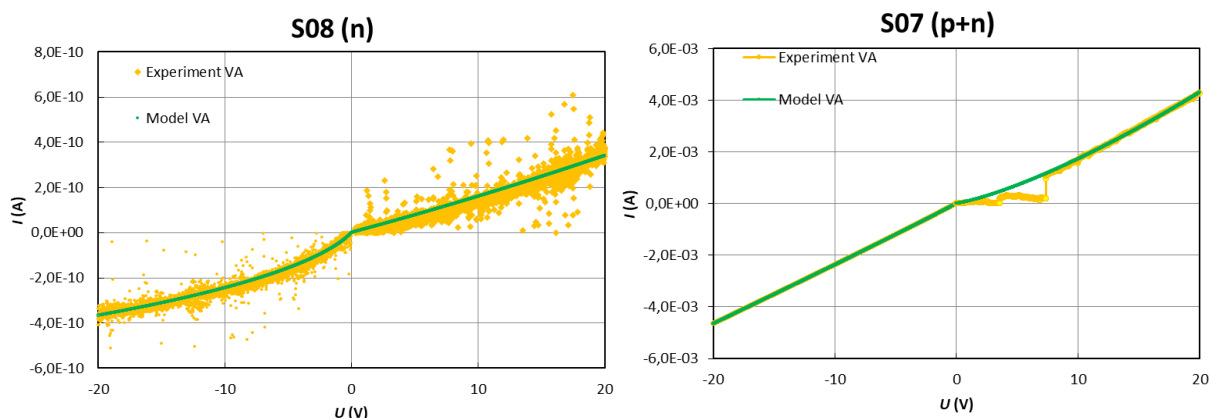
## 4.2 VA charakteristika

Byla měřena VA charakteristika vzorků, která byla upravena vyhlazovací metodou pro eliminaci šumu a přesnější vyhodnocení dat.



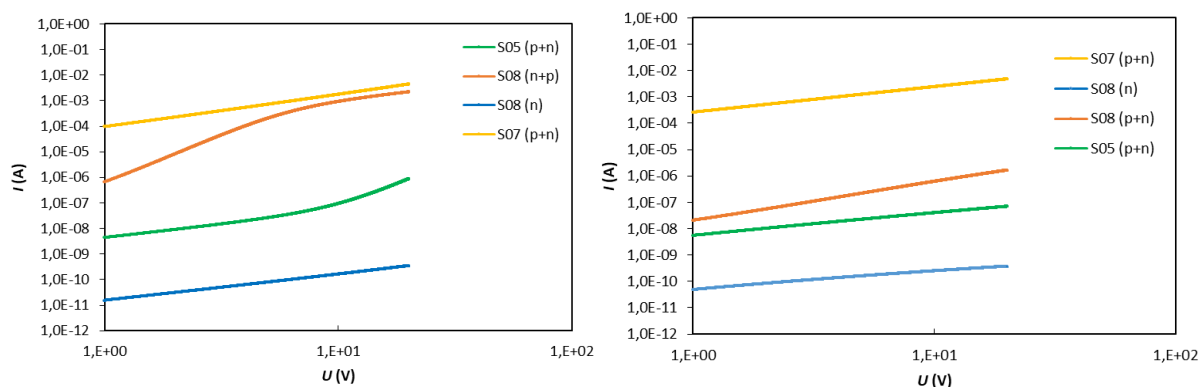
**Obr. 29** VA charakteristika vzorku S05 (p+n) a S08 (n+p)

Na Obr. 29 lze pozorovat, že proud v jednom směru prochází snadněji (0, 20), zatímco ve druhém směru (0, -20) dochází ke zvýšení odporu. Prochází tak velmi nízký proud. To znamená, že vzorky S05 (p+n) a S08 (n+p) mají diodový charakter.



**Obr. 30** VA charakteristika vzorku S08 (n) a S07 (n+p)

Vzorky S08 (n) a S07 (p+n) nevykazují žádné diodové charakteristiky. Na Obr. 30 je vidět, že proud prochází v obou směrech téměř stejně. U samotných nanočástic na vzorku S08 (n) je odpor po celou dobu měření velmi vysoký. Vzorek S07 (p+n) vykazuje dobrou vodivost.



**Obr. 31** Logaritmičké zobrazení obou polarit VA charakteristiky pro jednotlivé vzorky

**Tabulka 3** Shrnutí VA charakterizace

vzorky	vrstvy	$R_k \xrightarrow{2h} R_p$	$R_p$ (1 V)	$R_p$ (20 V)	režim
S05 (ITC+AS)	(p+n)	$10^4 \Omega \xrightarrow{2h} 10^6 \Omega$	$\approx 10^8 \Omega$	$\approx 3 \cdot 10^7 \Omega$	SCLC
S07 (ITC, ITC)	(p+n)	$10^8 \Omega \xrightarrow{2h} 10^8 \Omega$	$\approx 10^4 \Omega$	$\approx 5 \cdot 10^3 \Omega$	ohmický
S08 (ITC)	(n)	$10^9 \Omega \xrightarrow{2h} 10^9 \Omega$	$\approx 10^{10} \Omega$	$\approx 5 \cdot 10^{10} \Omega$	ohmický
S08 (ITS, ITC)	(n+p)	$10^9 \Omega \xrightarrow{2h} 10^4 \Omega$	$\approx 10^6 \Omega$	$> \sim 1 \cdot 10^2 \Omega$	SCLC

Z naměřených dat je vidět, že diodový charakter mají pouze vzorky S05 (p+n) a S08 (n+p), ostatní tyto vlastnosti nevykazují. U vzorku S08 (n) to je způsobeno, že proud je veden přes nanočástice, které mají vysoký odpor. Zatímco S07 (p+n) má sice nízký odpor, tak nemá diodový charakter. Tento rozdíl mezi charakteristikou vzorků S05 (p+n), S07 (p+n) a S08 (n+p) je způsoben metodou přípravy. Jelikož na vzorku S08 (n+p) nanočástice fungovaly jako krystalizační centra a došlo ke kvalitnější krystalizaci perovskitu. Zároveň rozhraní mezi nanočásticí a krystalem je heterogenní a může se tak jednat o PN přechod. Podobně tomu bylo

u vzorku S05 (p+n), kde diodový charakter byl slabší, jelikož došlo k méně kvalitní krystalické vrstvě. U vzorku S07 (p+n) se diodový charakter vytratil, protože nedošlo k obalení nanočástic perovskitovými krystaly. Došlo pouze ke zvýšení aktivní plochy, což způsobilo snížení odporu.

### 4.3 Vyhodnocení SCLC a tvorba modelu

Elektrické vlastnosti vzorků byly popsány následujícími vztahy. Pomocí Ohmova zákona se vyjádřila závislost hustoty proudu na napětí

$$j = e\mu_0 n_{\text{TL}} (2 - \gamma) \frac{U}{L}, \quad (14)$$

kde  $e$  je elementární náboj ( $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$  C),  $\mu_0$  je mikroskopická pohyblivost,  $n_{\text{TL}}$  je koncentrace volných nosičů náboje,  $L$  je tloušťka vzorku a  $\gamma = 1/m = d \ln U / d \ln j$  vyjadřuje sklon logaritmické závislosti VA charakteristiky. V ohmické oblasti je  $\gamma$  rovno jedné ( $\gamma = 1$ ), pro oblast SCLC platí  $0 < \gamma < 1$  a pro stav, kdy jsou pasti v polovodiči plně obsazeny se  $\gamma$  blíží k nule ( $\gamma \rightarrow 0$ ). Když je  $\gamma$  větší než 1 ( $1 < \gamma < 2$ ), tak je sklon logaritmické VA charakteristiky opačný. Znamená to, že v tomto intervalu je Schottkyho bariéra [32].

Kombinací Poissonovy rovnice a Ohmova zákona se získá rovnice

$$j = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \Theta_L (1 - \gamma) (2 - \gamma)^2 \frac{U^2}{L^3}, \quad (15)$$

kde  $\varepsilon_0$ , je permitivita ve vakuu ( $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m) a  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita. Parametr  $\Theta_L$  vyjadřuje podíl koncentrace volných nosičů náboje  $n_{\text{TL}}$  a koncentrace celkových nosičů náboje  $n_{\text{SL}}$

$$\Theta_L = n_{\text{TL}} / n_{\text{SL}} = n_{\text{TL}} / (n_{\text{TL}} + n_{\text{TL}}), \quad (16)$$

kde celkovou koncentraci nosičů náboje lze vyjádřit jako  $n_{\text{SL}} = n_{\text{TL}} + n_{\text{TL}}$ ,  $n_{\text{TL}}$  je koncentrace zachycených nosičů náboje. V ohmické oblasti parametr  $\Theta_L$  je roven 1 ( $\Theta_L = 1$ ), to znamená že  $n_{\text{TL}} = 0$ . Driftová pohyblivost nosičů náboje  $\mu_d$  se vyjádří jako

$$\mu_d = \mu_0 \Theta = \frac{jL^3}{\varepsilon_0 \varepsilon_r (1 - \gamma) (2 - \gamma)^2 U^2} = \frac{L^3}{\varepsilon_0 \varepsilon_r (1 - \gamma) (2 - \gamma)^2} \frac{j}{V_L^2}. \quad (17)$$

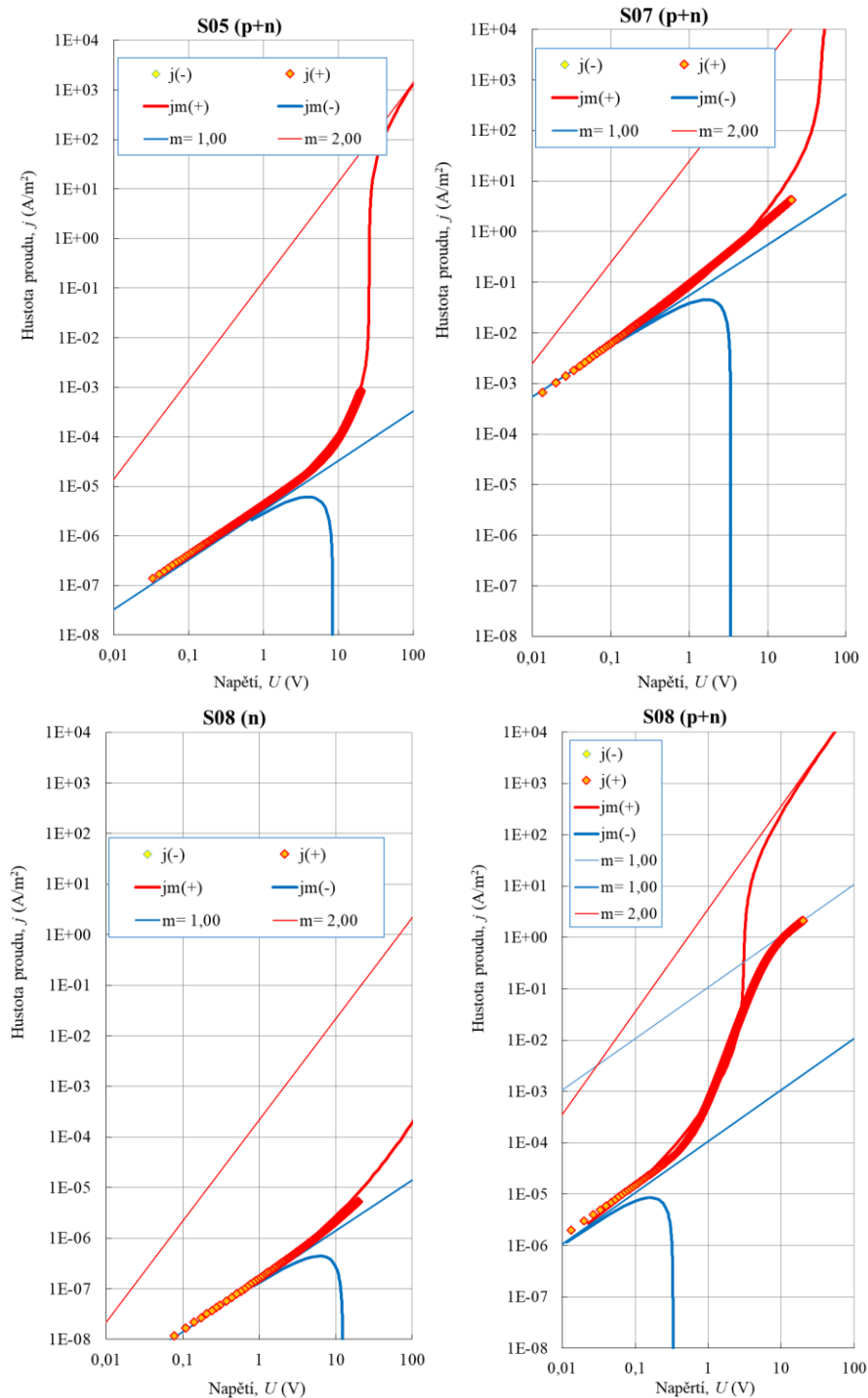
Koncentraci volných nosičů náboje  $n_{\text{TL}}$  lze určit z rovnice (14). Následným dosazením do rovnice (15) se získá celková koncentrace nosičů náboje  $n_{\text{SL}}$  zároveň s koncentrací zachycených nosičů náboje  $n_{\text{TL}}$  [32]

$$n_{\text{TL}} = \frac{L}{e\mu_0} \cdot \frac{j}{(2 - \gamma)U}, \quad n_{\text{SL}} = n_{\text{TL}} + n_{\text{TL}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r (1 - \gamma) (2 - \gamma) U}{eL^2}. \quad (18)$$

Naměřené VA charakteristiky pro vzorky byly vyhodnoceny s využitím těchto rovnic.

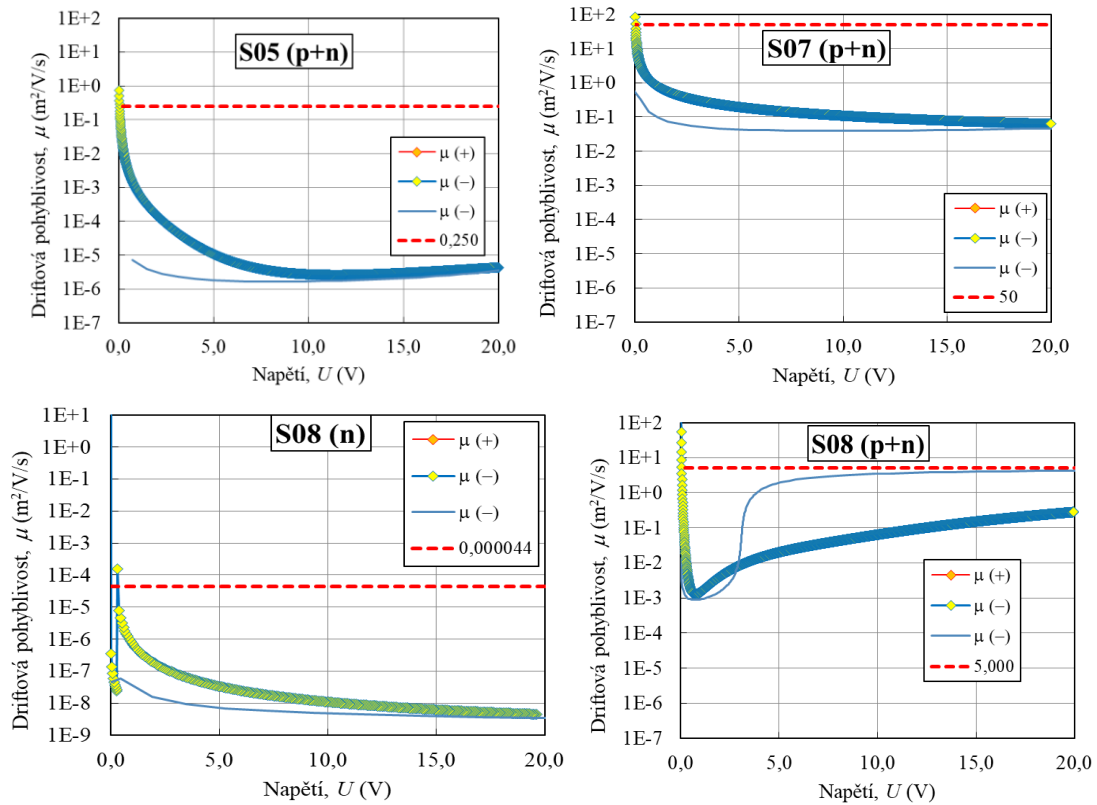
**Hustota proudu  $j$**  v závislosti na napětí byla v logaritmickém měřítku zaznamenána do grafů pro jednotlivé vzorky (viz Obr. 32). Přímkou v grafech zobrazují ohmickou oblast (modrá,  $m = 1$ ) a SCLC oblast (červená,  $m = 2$ ). Červené a modré křivky ( $j_m$ ) jsou závislosti modelu vypočítané pro hodnoty v Tabulka 4.





**Obr. 32** Závislost hustoty proudu  $j$  na napětí  $U$  v logaritmickém měřítku pro vzorky S05 (p+n), S07 (p+n), a S08 (n+p)

Na Obr. 33 je vynesena závislost **driftové pohyblivosti nosičů náboje**  $\mu_d$  na napětí (žluté body propojené modrou křivkou). Červená čárkovaná čára je **mikroskopická pohyblivost**  $\mu_0$ , která koreluje s nejvyšší hodnotou  $\mu_d$ . Modrá tenká křivka je závislost modelové driftové pohyblivosti na napětí. V grafech je vidět, že samotné nanočástice mají nejnižší pohyblivost.

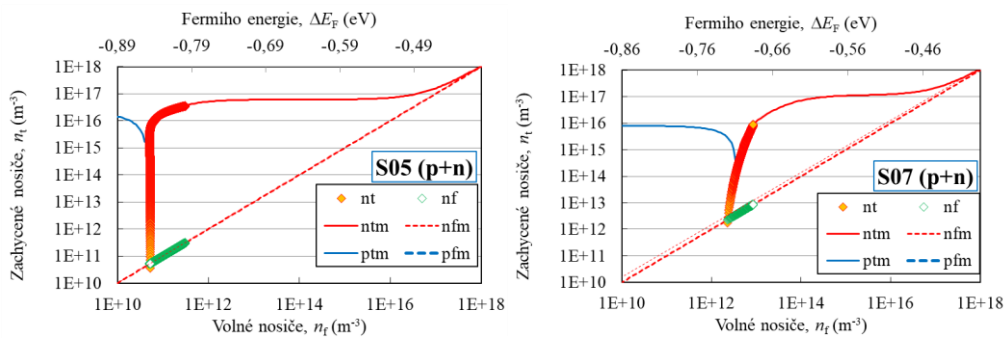


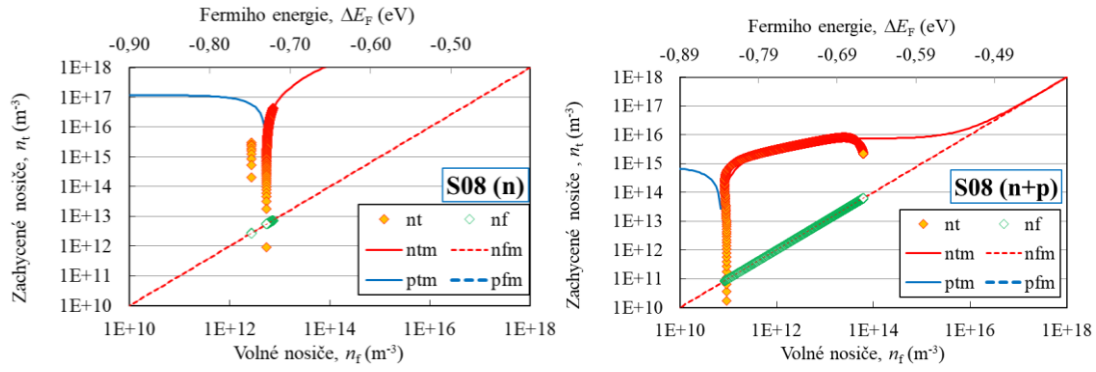
**Obr. 33** Závislost driftové pohyblivosti na napětí pro vzorky S05 (p+n), S07 (p+n), a S08 (n+p)

Na Obr. 34 je pro analyzované vzorky vynesena závislost **koncentrace zachycených nosičů náboje  $n_{IL}$**  na **koncentraci volných nosičů náboje  $n_{FL}$** . Zelené body vytvářející přímku v grafech vyjadřují závislost koncentrace volných nosičů na koncentraci volných nosičů. Nejnižší možná koncentrace celkových nosičů náboje (červené body) je tedy v termodynamické rovnováze (bez prostorového náboje) rovna koncentraci volných nosičů. Zachycené nosiče, které jsou pod touto přímkou lze považovat za odchylku způsobenou při měření a výpočtech. při injekci náboje do materiálu dochází k prudkému nárůstu prostorového náboje při Fermiově hladině za termodynamické rovnováhy. K saturaci prostorového náboje dochází, pokud dojde k zaplnění pasti. Změna polohy Fermiho hladiny  $\Delta E_F$  se určí z rovnice

$$n_{IL} = N_{c,v} \exp(\Delta E_F / k_B T), \quad (19)$$

kde  $\Delta E_F = E_{c,v} - E_F < 0$ ,  $E_{c,v}$  a  $N_{c,v}$  je poloha a koncentrace vodivostního nebo valenčního pásu.





**Obr. 34** Závislost koncentrace zachycených nosičů náboje na volných nosičích náboje pro vzorky S05 (p+n), S07 (p+n), a S08 (n+p)

Z předchozích závislostí byly získané veličiny zaznamenány do Tabulka 4. V této tabulce je přehled mikroskopické pohyblivosti  $\mu_0$ , koncentrace zachycených  $n_t$  a volných nosičů  $n_{f0}$  náboje a poloha Fermiho hladiny  $\Delta E_{F0}$  pro všechny analyzované vzorky.

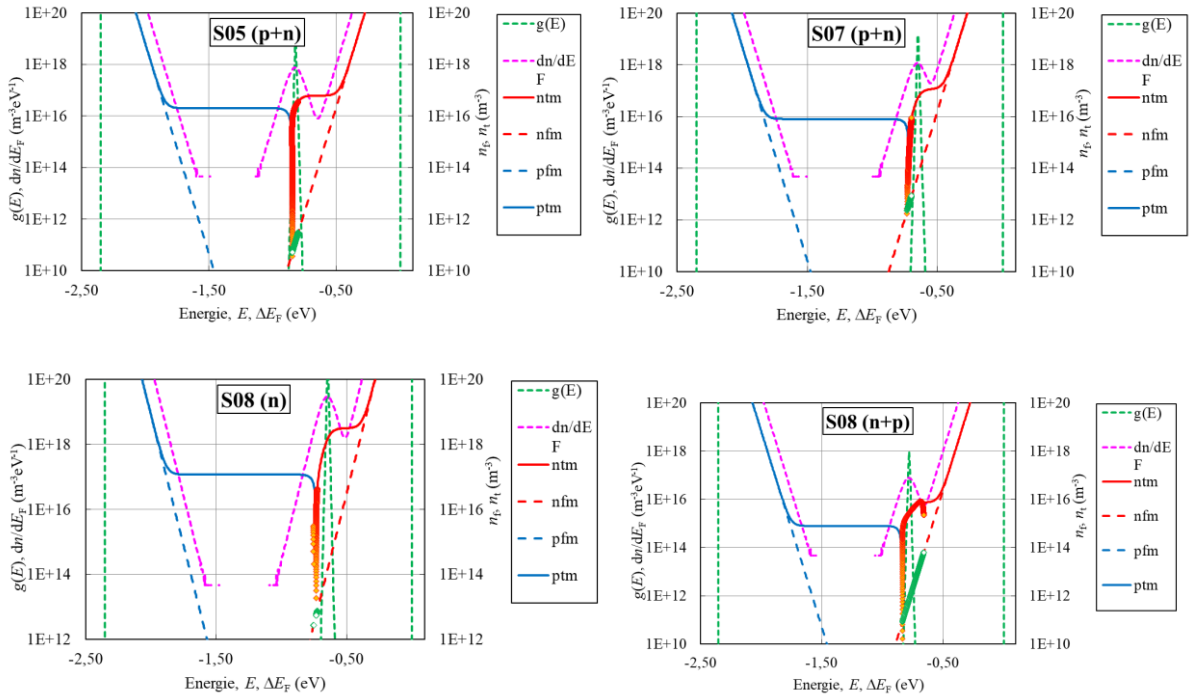
**Tabulka 4** elektrické vlastnosti získané z vyhodnocení SCLC pro vzorky S05 (p+n), S07 (p+n), a S08 (n+p)

vzorek	$T$ (K)	$\mu_0$ (m <sup>2</sup> /V/s)	$n_t$ (m <sup>-3</sup> )	$n_{f0}$ (m <sup>-3</sup> )	$\Delta E_{F0}$ (eV)
S05 (p+n)	309	$2,50 \cdot 10^{-1}$	$6,12 \cdot 10^{16}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	-0,850
S07 (p+n)	304	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{17}$	$5,70 \cdot 10^{12}$	-0,720
S08 (n)	314	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{17}$	$1,24 \cdot 10^{13}$	-0,734
S08 (n+p)	310	$5,00 \cdot 10^0$	$7,96 \cdot 10^{15}$	$1,87 \cdot 10^{11}$	-0,840

Pro takto stanovená data byl vytvořen model stavů v zakázaném pásu. Model byl přes následující závislosti vytvořen tak, aby koreloval s experimentálně naměřenými hodnotami (odmocninová závislost rozdělení vodivostního a valenčního pásu, bi-exponenciální rozdělení stavů).

$$g(E) = C \sqrt{E - E_{c,v}}, \quad g(E) = \frac{N_t e^{(E-E_t)/k_B T}}{\left[1 + e^{(E-E_t)/k_B T}\right]^2}, \quad (20)$$

kde  $E > E_{c,v}$ , a  $C = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} (m_{e,h}^*)^{3/2}$ ,  $N_{c,v} = \frac{C\sqrt{\pi}}{2(k_B T)^{3/2}}$ , kde  $m_{e,h}^* \approx 0,25$  je efektivní hmotnost elektronů a děr,  $h$  je Planckova konstanta, a tedy  $C \approx 8,5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-3/2}$ ,  $N_{c,v} \approx 3,2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  [33].



**Obr. 35** Modelové energetické rozdělení lokalizovaných stavů v zakázaném pásu polovodiče odpovídající experimentálně zjištěným koncentracím volných (závislost vyjádřena zelenými body) zachycených nosičů náboje (závislost vyjádřena červenými body)

## 5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit roztoky perovskitů, konkrétně MAPbCl<sub>3</sub> a MAPbBr<sub>3</sub> a analyzovat proces krystalizace a jakým způsobem jej ovlivní jejich nanočástice. Použité nanočástice byly CsPbCl<sub>3</sub> a MAPbBr<sub>3</sub>. Roztoky byly nanášeny na substrát připravený 3D tiskem z PLA, na kterém byly vytisknuty interdigitální elektrody. Díky této struktuře se zajistila velká aktivní plocha a vzorky lze považovat za makroskopické. Pro přípravu byly použity metody ITC a AS. Krystalizace byla studována pomocí závislosti procházejícího proudu na čase při konstantním napětí. Z naměřených dat lze pozorovat, že samostatné nanočástice mají velký odpor, kvůli zapouzdření a malé aktivní ploše. Samotný perovskit má během krystalizace nízký odpor, který se zvyšuje. Příčinou je přítomnost iontové vodivosti, která s časem vymizí a vykrytalizovaný perovskit má malou aktivní plochu. Při kombinaci s nanočásticemi, které fungují jako krystalizační centra, dochází ke zvětšení aktivní plochy a snížení odporu. Perovskitové nanočástice vynikají optickou vlastností a tou je fluorescence. Pod UVA lampou bylo pozorováno, že chloridové nanočástice vykazují slabou fluorescenci (modrá). Fotoluminiscence bromidových je mnohem intenzivnější a je zelené barvy. V experimentu bylo pozorováno, že záleží na tom, jaký se zvolí postup při nanášení. Když byly nanášeny nejprve nanočástice, tak fluorescence byla slabá. Důvodem bylo obalení nanočástic perovskitovými krystaly. Dále v experimentu byly měřeny VA charakteristiky připravených materiálů, ze kterých byl eliminován šum. Pomocí optimalizovaných VA charakteristik byly stanoveny vlastnosti jako je driftová pohyblivost, koncentrace volných a zachycených nosičů náboje a poloha Fermiho hladiny. Z vypočítaných hodnot vlastností byl vytvořen model stavů v zakázaném pásu polovodiče tak, aby byla shoda s experimentálními daty.

Na základě provedených experimentů bude při dalším studiu této problematiky provedena optimalizace modelu a metod přípravy makroskopických vzorků. V tomto studiu bude cílem připravit velkoplošné vzorky a popsat podrobněji elektroluminiscenci, fotovodivost, transport nosičů náboje. Výroba vzorků s velkou aktivní plochou bude zajištěna díky rozsáhlým možnostem 3D tisku z PLA. Závěrem lze konstatovat, že výsledky této práce poskytují cenné poznatky a hlubší porozumění o přípravě, krystalizaci a o elektrických vlastnostech perovskitových materiálů. Zjištěné poznatky pokládají základ pro další výzkum a optimalizaci perovskitových zařízení, jenž mají potenciál způsobit značný pokrok v oblasti elektronických, respektive optoelektronických technologiích.

## 6 ZDROJE

- [1] SZUROMI, Phillip a Brent GROCHOLSKI. Natural and engineered perovskites. *Science* [online]. 2017, **358**(6364), 732-733 [cit. 2023-05-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.358.6364.732
- [2] WANG, Aili, Chuantian ZUO, Xiaobin NIU, Liming DING, Jianning DING a Feng HAO. Recent promise of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2023, **451** [cit. 2023-05-10]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2022.138926
- [3] PARK, Nam-Gyu. Crystal growth engineering for high efficiency perovskite solar cells. *CrystEngComm* [online]. 2016, **18**(32), 5977-5985 [cit. 2023-05-21]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C6CE00813E
- [4] HU, Hanlin, Mriganka SINGH, Xuejuan WAN, Jiaoning TANG, Chih-Wei CHU a Gang LI. Nucleation and crystal growth control for scalable solution-processed organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2020, **8**(4), 1578-1603 [cit. 2023-05-10]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA11245F
- [5] LUO, Qun. Applications in photovoltaics. *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications* [online]. Elsevier, 2020, 2020, 109-140 [cit. 2023-05-10]. ISBN 9780128149300. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814930-0.00008-6
- [6] KE, Lili, Shiqiang LUO, Xiaoxue REN a Yongbo YUAN. Factors influencing the nucleation and crystal growth of solution-processed organic lead halide perovskites: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2021, **54**(16) [cit. 2023-05-10]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/abd728
- [7] CAO, Wenying, Zhaosheng HU, Zhenhua LIN, Xing GUO, Jie SU, Jingjing CHANG a Yue HAO. Defects and doping engineering towards high performance lead-free or lead-less perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry* [online]. 2022, **68**, 420-438 [cit. 2023-05-10]. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2021.12.002
- [8] ASSIREY, Eman Abdul Rahman. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal* [online]. 2019, **27**(6), 817-829 [cit. 2023-05-10]. ISSN 13190164. Dostupné z: doi:10.1016/j.jsps.2019.05.003
- [9] LOU, Yunjie, Shasha ZHANG, Zhenkun GU, Na WANG, Shiheng WANG, Yiqiang ZHANG a Yanlin SONG. Perovskite single crystals: Dimensional control, optoelectronic properties, and applications. *Materials Today* [online]. 2023, **62**, 225-250 [cit. 2023-05-10]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2022.11.009
- [10] JUNG, Hyun Suk a Nam-Gyu PARK. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small* [online]. 2015, **11**(1), 10-25 [cit. 2023-05-10]. ISSN 16136810. Dostupné z: doi:10.1002/sml.201402767
- [11] ADINOLFI, Valerio, Wei PENG, Grant WALTERS, Osman M. BAKR a Edward H. SARGENT. The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance. *Advanced*

- Materials* [online]. 2018, **30**(1) [cit. 2023-05-10]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201700764
- [12] CHO, Kyung Taek, Sanghyun PAEK, Giulia GRANCINI, Cristina ROLDÁN-CARMONA, Peng GAO, Yonghui LEE a Mohammad Khaja NAZEERUDDIN. *Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface* [online]. 2017, **10**(2), 621-627 [cit. 2023-05-10]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C6EE03182J
- [13] ZHANG, Fei a Kai ZHU. Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2020, **10**(13) [cit. 2023-05-10]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201902579
- [14] ALHAMADA, T.F., M.A. AZMAH HANIM, R. SAIDUR, A. NURAINI, W.Z. WAN HASAN a D.W. JUNG. Recent advances in polymer and perovskite based third-generation solar cell devices. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2023, **74**, 533-539 [cit. 2023-05-10]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.12.158
- [15] JI, Kangyu, Miguel ANAYA, Anna ABFALTERER a Samuel D. STRANKS. Halide Perovskite Light-Emitting Diode Technologies. *Advanced Optical Materials* [online]. 2021, **9**(18) [cit. 2023-05-10]. ISSN 2195-1071. Dostupné z: doi:10.1002/adom.202002128
- [16] YU, Jiaoxian, Guangxia LIU, Chengmin CHEN, Yan LI, Meirong XU, Tailin WANG, Gang ZHAO a Lei ZHANG. Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> crystals: growth and applications. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2020, **8**(19), 6326-6341 [cit. 2023-05-10]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/D0TC00922A
- [17] DIRIN, Dmitry N., Ihor CHERNIUKH, Sergii YAKUNIN, Yevhen SHYNKARENKO a Maksym V. KOVALENKO. Solution-Grown CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chemistry of Materials* [online]. 2016, **28**(23), 8470-8474 [cit. 2023-05-10]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.6b04298
- [18] SAIDAMINOV, Makhsud I., Ahmed L. ABDELHADY, Banavoth MURALI, et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Communications* [online]. 2015, **6**(1) [cit. 2023-05-10]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms8586
- [19] KONSTANTAKOU, Maria, Dorothea PERGANTI, Polycarpos FALARAS a Thomas STERGIOPOULOS. Anti-Solvent Crystallization Strategies for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Crystals* [online]. 2017, **7**(10) [cit. 2023-05-10]. ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst7100291
- [20] LIU, Yucheng, Zhou YANG a Shengzhong Frank LIU. Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications. *Advanced Science* [online]. 2018, **5**(1) [cit. 2023-05-10]. ISSN 21983844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.201700471
- [21] DANG, Yangyang, Dianxing JU, Lei WANG a Xutang TAO. Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals. *CrystEngComm* [online]. 2016, **18**(24), 4476-4484 [cit. 2023-05-10]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C6CE00655H
- [22] MISHRA, Abhilasha, Neha BHATT a A.K. BAJPAI. Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. *Nanomaterials-Based Coatings* [online]. Elsevier, 2019, 2019, 397-424 [cit. 2023-05-10]. ISBN 9780128158845. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0

- [23] ALHAMADA, T.F., M.A. AZMAH HANIM, R. SAIDUR, A. NURAINI, W.Z. WAN HASAN a D.W. JUNG. Recent advances in polymer and perovskite based third-generation solar cell devices. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2023, **74**, 533-539 [cit. 2023-05-10]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.12.158
- [24] ABDOLLAHI NEJAND, Bahram, Ihtezaz M. HOSSAIN, Marius JAKOBY, et al. Vacuum-Assisted Growth of Low-Bandgap Thin Films (FA 0.8 MA 0.2 Sn 0.5 Pb 0.5 I 3 ) for All-Perovskite Tandem Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. 2019, **10**(5) [cit. 2023-05-10]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201902583
- [25] CHEN, Qi, Huanping ZHOU, Ziruo HONG, et al. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, **136**(2), 622-625 [cit. 2023-05-10]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja411509g
- [26] BISHOP, James E., Joel A. SMITH a David G. LIDZEY. *Development of Spray-Coated Perovskite Solar Cells* [online]. 2020, **12**(43), 48237-48245 [cit. 2023-05-10]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.0c14540
- [27] PATIDAR, Rahul, Daniel BURKITT, Katherine HOOPER, David RICHARDS a Trystan WATSON. Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview. *Materials Today Communications* [online]. 2020, **22** [cit. 2023-05-10]. ISSN 23524928. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtcomm.2019.100808
- [28] Lauda Brinkmann Lp LAUDA ECO RE 415S. In: *Fishersci* [online]. [cit. 2023-05-20]. Dostupné z: <https://www.fishersci.com/shop/products/lauda-eco-re-415s/50305667>
- [29] RH-2000 System: Complete Portable 3D Digital Microscopy Setup compatible with PC featuring high quality hardware and software, contactless inspection of any samples from 0.1x up to 10,000x. In: *Hirox Europe* [online]. Limonest: Hirox Europe ©, 2023 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: <https://hirox-europe.com/products/3d-digital-microscope/rh-2000/>
- [30] HOLEČKOVÁ, Jana. Studium vlastností olovnatých a bezolvnatých perovskitových nanočástic. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/145579>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav
- [31] O. Zmeskal, L. Marackova, T. Lapciková, P. Mencik, and R. Prikryl, Thermal properties of samples prepared from polylactic acid by 3D printing, in Thermophysics 2020, *AIP Conference Proceedings* **2305**, 020022 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0033857>
- [32] Stevan Gavranovic, Jan Blahut, Oldrich Zmeskal, Jan Pospisil, Ivaylo Zhivkov; Charge density in MAPbBr<sub>3</sub> perovskite: Application of thermomodulated SCLC. *AIP Conference Proceedings* 21 July 2022; 2488 (1): 020006. <https://doi.org/10.1063/5.0101646>
- [33] B. Van Zeghbroeck, Principles of Semiconductor Devices, 2002, University of Colorado at Boulder, e-book, <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book>



## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKTRATEK A SYMBOLŮ

### Zkratky

<b>Zkratka</b>	<b>Význam</b>
(n)	nanočástice
(p)	perovskit
0D	nula dimenzionální
1D	jednorozměrný
2D	dvojměrný
3D	trojměrný
A	jednomocný kation
AS	krystalizace pomocí anti-rozpouštědla
B	dvojmocný kation kovu
Bi	bismut
Br	brom
BSSG	metoda růstu zesponu roztoku
C	uhlík
c	kompaktní (compact)
Ca	vápník
Cl	chlor
Cs	cesium
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
EIL	Electron-Injection Layer
ETL	elektron-transportní vrstva
FA	formamidinium
FTO	fluorem dopovaný oxid cíničitý
GBL	$\gamma$ -butyrolactone
Ge	germanium
H	vodík
HIL	Hole-Injection Layer
HTL	děrově-transportní vrstva
I	jód
IPCE	spektrální účinnosti přeměny dopadajících fotonů na elektrony
ITC	inverzní teplotní krystalizace
ITO	podvojný oxid india a cínu
LED	světlo emitující dioda
MA	methylamonium
mp	mezoporézní (mesoporous)
N	dusík

O	kyslík
Pb	olovo
PCE	účinnost přeměny energie
PED	perovskitová světlo emitující dioda
PL	fotoluminiscence
PLA	kyselina polymléčná
PSC	perovskitové solární články
Sb	antimon
SCLC	Space Charge Limited Current
Sn	cín
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene
Ti	titan
TSSG	metoda růstu shora roztoku
UV	ultrafialové záření
UVA	ultrafialové záření A
VA	voltampérová charakteristika
VAGC	řízená krystalizace pomocí vakua
VASP	příprava pomocí par
VIS	viditelné záření
X	halogenid
Zr	zirkonium

## Symboly

Symbol	Význam
$C$	koncentrace rozpouštěné látky, popřípadě disperzních částic
$C_b$	objemová koncentrace disperzních částic
$C_i$	koncentrace disperzních částic na rozhraní kapalné a pevné fáze
$C_r$	koncentrace disperzních částic ve vzdálenosti $r$ po povrch krystalu
$C_s$	mez rozpustnosti
$D$	difúzní koeficient
$e$	elementární náboj
$\epsilon_0$	permitivita ve vakuu
$\epsilon_r$	relativní permitivita
$I$	proud
$J$	přísun rostoucích monomerů pohybujících se přes sférickou rovinu
$j$	hustota proudu
$k$	rychlost povrchové reakce
$k_B$	Boltzmannova konstanta
$L$	tloušťka vzorku
$\mu_0$	mikroskopická pohyblivost
$\mu_d$	driftová pohyblivost nosičů náboje

$n_{fL}$	koncentrace volných nosičů náboje
$n_{sL}$	koncentrace celkových nosičů náboje
$n_{iL}$	koncentrace zachycených nosičů náboje
$r$	poloměr sférické částice
$R$	odpor
$r^*$	kritický poloměr jádra
$S$	stupeň saturace
$T$	termodynamická teplota
$U$	napětí
$v$	molární objem jádra
$x$	vzdálenost od vrcholu zárodku krystalu
$\gamma$	povrchová energie (nukleace); sklon logaritmické VA charakteristiky (SCLC)
$\gamma_{cl}$	mezifázová energie mezi kapalnou a krystalickou fází
$\gamma_{cs}$	mezifázová energie mezi krystalickou a pevnou fází
$\gamma_{sl}$	mezifázová energie mezi pevnou a kapalnou fází
$\delta$	vzdálenost od objemové koncentrace růstových center k povrchu částice pevné fáze
$\Delta E_{F0}$	energetická poloha Fermiho hladiny
$\Delta E_F$	změna polohy Fermiho hladiny
$\Delta G$	celková Gibbsova energie
$\Delta G^*$	kritická volná energie
$\Delta G_s$	povrchová volná energie (Gibbsova volná energie mezi povrchem částice a objemem částice)
$\Delta G_v$	objemová volná energie (Gibbsova volná energie mezi velkou částicí a rozpouštěnou látkou v roztoku)
$\theta$	kontaktní úhel
$\theta_L$	podíl koncentrace volných nosičů náboje a koncentrace celkových nosičů náboje
$\Phi$	zavedený faktor, aby se energie homogenního a heterogenního procesu rovnaly