



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# OPTICKÁ CHARAKTERIZACE PEROVSKITŮ POMOCÍ ČASOVĚ ROZLIŠITELNÉ SPEKTROSKOPIE

OPTICAL CHARACTERIZATION OF PEROVSKITES USING TIME-RESOLVED SPECTROSCOPY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Schlor

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Dvořák, Ph.D.

BRNO 2021



# Zadaní bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Michal Schlor</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Petr Dvořák, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Optická charakterizace perovskitů pomocí časově rozlišitelné spektroskopie**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Organicko – anorganické tenké vrstvy perovskitů (např. MAPbI<sub>3</sub>) jsou v posledních letech středem zájmu vědecké společnosti pro svou vysokou účinnost ve fotovoltaice. Jejich optická charakterizace je proto nedílnou součástí při jejich vývoji a aplikaci. Časově rozlišitelná spektroskopie představuje jednu z pokročilých optických metod, která přináší zásadní a nenahraditelné informace při získávání optických vlastností těchto moderních materiálů.

### **Cíle bakalářské práce:**

- 1) Proveďte rešeršní studii na téma perovskity a časově rozlišitelná spektroskopie.
- 2) Experimentálně opticky charakterizujte organicko–anorganické perovskity pomocí časově rozlišitelné spektroskopie.

### **Seznam doporučené literatury:**

WEINACH Thomas a Brett J. PEARSON. Time-Resolved Spectroscopy: An Experimental Perspective, CRC Press, c2019. ISBN 978-1498716734.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## Abstrakt

Tato práce se zabývá experimentální optickou charakterizací moderních organicko–anorganických perovskitů, které slibují brzký posun v technologii fotovoltaických článků pro solární panely. Fotovoltaické články na bázi těchto materiálů přináší levnou a jednoduše vyrobiteľnou alternativu s dobrou účinností oproti konvenčním solárním článkům. První část práce obsahuje základní strukturní vlastnosti perovskitů a přehled spektroskopických metod používaných pro zkoumání vlastností perovskitů, zejména jejich velmi silné úzkopásmové fotoluminiscence. Druhá část je věnována charakteristice vzorků  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbBr}_3$  a  $\text{MAPbI}_3$  z hlediska jejich fotoluminiscenčních vlastností.

## Summary

This bachelor's thesis deals with experimental optical characterization of modern organic-anorganic perovskites, which are promised to improve the technology of photovoltaic cells for solar panels soon. Photovoltaic cells based upon these materials bring not only higher efficiency of solar panels, but also relatively simple and cheap manufacture. The first part of this thesis consists of basic structural qualities of perovskites as well as an overview of spectroscopic methods used to examine the properties of perovskites, especially their strong narrow–band photoluminescence. The second part consists of characterizations of  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbBr}_3$  and  $\text{MAPbI}_3$  samples based on their photoluminescence properties.

## Klíčová slova

halogenidové olovnaté perovskity, fotoluminiscence, časově rozlišitelná spektroskopie

## Key words

lead halide perovskites, photoluminescence, time-resolved spectroscopy

SCHLOR, M. *Optická charakterizace perovskitů pomocí časově rozlišitelné spektroskopie.*

Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021.

39 s. Vedoucí Ing. Petr Dvořák, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Optická charakterizace perovskitů pomocí časově rozlišitelné spektroskopie“ vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

Michal Schlor



Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D. za pomoc, cenné rady a všudypřítomnou podporu při vypracovávání této bakalářské práce. Rád bych také poděkoval Bc. Petru Liškovi za pomoc při měření fotoluminiscenčního mapování a fotoluminiscenčních spekter. Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým přátelům, spolužákům a mé rodině, bez kterých by tato práce nevznikla.

Michal Schlor





# Obsah

<b>Úvod.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Perovskity.....</b>	<b>5</b>
1.1 Halogenidové olovnaté perovskity – LHP .....	5
1.2 Strukturální vlastnosti perovskitů.....	6
1.3 Fotoluminiscence a pásová struktura perovskitů.....	8
1.4 Aplikace a výroba moderních LHP .....	11
<b>2. Časově rozlišitelná spektroskopie .....</b>	<b>14</b>
2.1 Pulzní lasery .....	14
2.2 Metody detekce fotonů.....	15
<b>3. Charakteristika vzorků – klasické nanotechnologie .....</b>	<b>18</b>
3.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	18
3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	19
3.3 Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (EDS) .....	20
3.4 Rentgenová difrakce.....	21
<b>4. Experimentální část.....</b>	<b>23</b>
4.1 Experimentální soustava.....	23
4.2 Fotoluminiscenční spektra MAPbI <sub>3</sub> , MAPbBr <sub>3</sub> a FAPbBr <sub>3</sub> .....	24
4.3 Životnost fotoluminiscence MAPbI <sub>3</sub> , MAPbBr <sub>3</sub> a FAPbBr <sub>3</sub> .....	29
<b>5. Závěr.....</b>	<b>33</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>35</b>



# Úvod

Velkou výzkumnou otázkou posledních let jsou technologie obnovitelných zdrojů elektrické energie, mezi nimiž vyčnívá energie sluneční. [1] Solární panely se těší vysokému a rychlému nárůstu popularity i účinnosti [2] díky podrobnému výzkumu moderních polovodičových materiálů.

Přestože existují solární články s dosažitelnou účinností až 40 % [3], momentálně nejrozšířenějším typem článků na trhu jsou ty křemíkové. V roce 2017 bylo 90 % všech celosvětově používaných solárních panelů právě na bázi křemíku. [4]

Křemík je atraktivním materiálem díky jeho strukturním vlastnostem, které umožnily rychlý vývoj v oblastech fotovoltaických článků. Masově používané křemíkové články v posledních letech dosahují účinností v řádech 18 % - 23 %. [3], [5] Další výhodou křemíkových článků je jejich poměrně levná výroba. Přepočteno na výkon se cena výroby fotovoltaických článků za posledních 20 let zmenšila téměř na desetinu. [6] Avšak zásadní nevýhodou křemíkových článků je jejich neekologická výroba. [4] Proto se řada výzkumných týmů po celém světě zabývá nalezením možné alternativy. Mezi uchazeči vyčnívá jedna specifická skupina materiálů – perovskity. [7]

Fotovoltaické články na bázi perovskitů získávají den ode dne na popularitě, což není překvapivé, vezmeme-li v úvahu pokrok nejen v teoretické účinnosti článků na bázi perovskitů, ale i v technologii výroby. [8] Perovskitové fotovoltaické články se začaly objevovat v hledáčkích výzkumných týmů v roce 2009, kdy byla jejich účinnost v řádech 3 % - 4 %, avšak od té doby jejich účinnost stoupá velmi rychlým tempem až za hranici 22 %. [9] Narůstající popularita perovskitových fotovoltaických článků je zapříčiněna nejen zvyšováním účinnosti, ale také velmi výhodnou a levnou velkoplošnou výrobou. Perovskitové solární panely zdaleka nejsou jen teoretickou vizí budoucnosti, už v dnešní době funguje první solární elektrárna na bázi těchto materiálů [10] a perovskitové články se začínají prodávat pro celosvětové masové využití. [11]

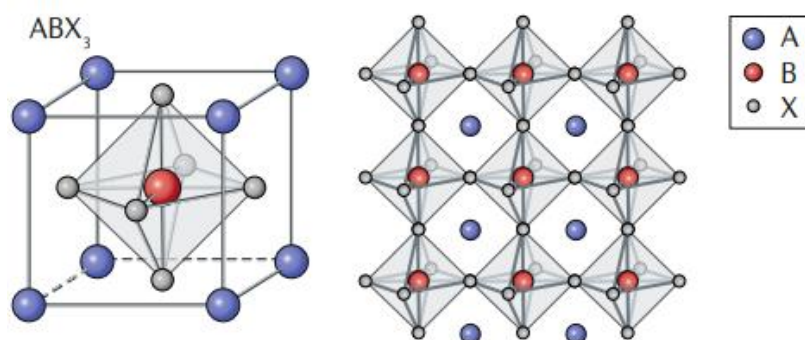
Pro studium a charakterizaci optických vlastností perovskitů se jako ideální technologie jeví časově rozlišitelná spektroskopie [12], což je metoda zkoumání dynamických optických procesů s časovým rozlišením v řádech nanosekund až pikosekund. [13] Technologie časově rozlišitelné spektroskopie využívá množství metod pro co nejlepší kvantifikaci optických procesů na povrchu vzorků.

Tato bakalářská práce se zabývá zástupci ze skupiny hybridních organicko-anorganických perovskitů, které mají díky své krystalové struktuře unikátní optické vlastnosti využitelné nejen pro technologii solárních panelů. [14] Cílem bakalářské práce je opticky charakterizovat vzorky organicko-anorganických perovskitů prostřednictvím zkoumání fotoluminiscence, kterou tyto struktury vykazují.



# 1. Perovskity

Hybridní organicko-anorganické perovskity (HOIP, z angl. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites) jsou skupina materiálů nesoucí svůj název po přírodním minerálu perovskitu  $\text{CaTiO}_3$  [2]. Tato široká skupina materiálů se vyznačuje krystalografickou strukturou, která je kombinací dvou krystalových mřížek FCC (z angl. Face-Centered Cubic) a BCC (z angl. Body-Centered Cubic), nebo obdobnou strukturou v tetragonální či kosočtverečné soustavě, jak je schematicky zobrazeno na obrázcích 1.1 a 1.2. [15] Obecný vzorec pro perovskity lze zapsat jako  $\text{ABX}_3$ , kde A a B reprezentují kationty a X aniont, jenž se na oba kationty váže. Na místě A nemusí být pouze jednotlivý prvek, ale i kationtová skupina, jako je tomu například v případě  $\text{MAPbI}_3$ , kde chemická zkratka MA představuje organickou molekulu methylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ . [16]



**Obrázek 1.1:** Schematické vyobrazení kombinace FCC a BCC mřížek ve struktuře perovskitů. Převzato z [15].

## 1.1 Halogenidové olovnaté perovskity – LHP

Z hlediska aplikací se jeví nejzajímavější podskupinou HOIP tzv. halogenidové olovnaté perovskity (LHP - lead halide perovskites) s obecným chemickým vzorcem  $\text{APbX}_3$ , kde X je halogen tedy jód, bróm nebo chlór (I, Br nebo Cl). V posledních letech jsou středem pozornosti mnoha vědeckých týmů, a to zejména v oblasti nanofotoniky s aplikacemi do fotovoltaiky. Jednou ze zásadních vlastností LHP je v tomto ohledu jejich přímý zakázaný pás (více v kap. 1.3). [17]

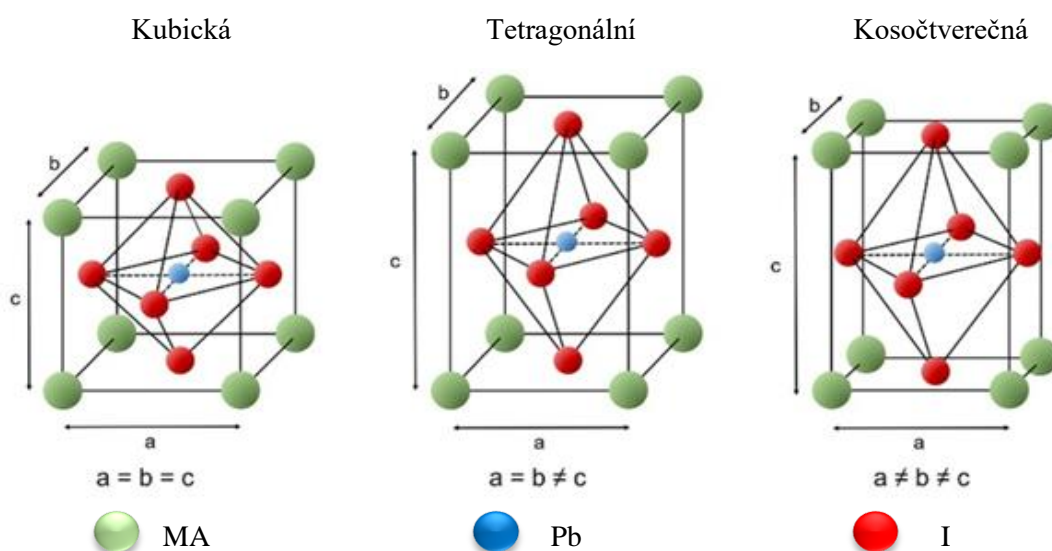
Přestože před pár lety dosahovala účinnost fotovoltaických článků na bázi LHP cca 10 % [18], nyní dosažená účinnost překračuje hranici 22 % [19] oproti cca 18 % - 22 % [3], [5] účinnosti masově používaných křemíkových solárních článků.

Hlavním problémem LHP se ukazuje jejich krátkodobá stabilita a nízká odolnost vůči externím

fyzickým a chemickým vlivům jako je vysoká vlhkost, UV degradace či vysoké teploty. [20] Naopak zásadní výhodou LHP solárních článků, krom vysoké účinnosti, je jejich snadná a levná výroba z chemických roztoků, kde lze díky odstředivému lití (spin-coating) připravit velké plochy tenkých vrstev perovskitů s typickou tloušťkou desítek nanometrů. [21] Tímto způsobem lze vytvořit objemové 3D nanostruktury s limitou velmi tenkých 2D vrstev (viz obrázek 1.3). [20]

## 1.2 Strukturní vlastnosti perovskitů

U 3D struktur můžeme pozorovat tři různé polymorfie – kubickou, kosočtverečnou a tetragonální, viz obrázek 1.2. Kubická fáze je vždy fází s nejvyšší teplotou. [22] Některé přechody mezi fázemi perovskitů v různých podmínkách jsou i dnes velmi nedokonale zmapovány a není u všech jistá jejich přesná příčina. [20]

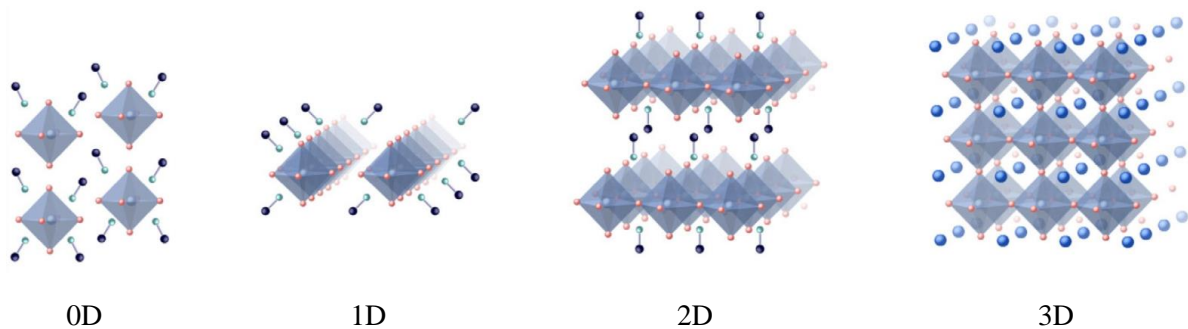


**Obrázek 1.2:** Znázornění tří různých polymorfií LHP  $\text{MAPbI}_3$  – kubická (vlevo), tetragonální (uprostřed) a kosočtverečná (vpravo). Převzato a upraveno z [23].

Poslední výzkumy se ale také zabývají syntetizovanými 1D nanokrystaly (NC), viz obrázek 1.3, které nabízejí široké využití v mnoha oblastech. Jejich výroba je rychlá, velkoplošná a časově i nákladově efektivní díky použití samouspořádávání (self-assembly) nebo pokročilého 3D tisku. [24]

Díky struktuře LHP je výroba nanokrystalů v menším množství (zejména pro výzkum) poměrně jednoduchá, což značně zrychluje všeobecný posun ve znalostech LHP. S nadsázkou se dá říct, že nejjednodušší způsob výroby LHP je smíchání potřebných vstupních sloučenin v kádince.

Přestože je možné vytvořit 1D LHP struktury, jejich využití v elektronice se nenalézá lehce, jelikož v takových strukturách se objevují velké šířky zakázaných pásů a zároveň takovéto struktury nedisponují dostatečnou vodivostí. [20]



**Obrázek 1.3:** Ukázka nízkodimenzionálních perovskitových struktur. 0D struktury si lze v tomto případě představit jako pouhý prach částic s minimálními rozměry ve všech 3 směrech, 1D struktury, o kterých je řeč v kapitole 1.2, poté jako nanodráty. 2D struktury poté představují velmi tenké vrstvy materiálu, zpravidla prakticky nanášený na podklad jiného materiálu. Převzato a upraveno z [25].

Další zajímavostí ohledně struktury LHP (jmenovitě  $\text{FAPbI}_3$  a  $\text{CsPbI}_3$ ) je, že jsou tyto materiály za pokojové teploty metastabilní. [26] Jelikož molekuly na místě A nemají optimální velikost pro skládání 3D struktur, přecházejí tyto soustavy v 1D strukturách do kosočtverečné či hexagonální soustavy. Tento problém se nazývá „perovskite red wall“. [20] [27]

LHP nanokrystaly jsou vhodné pro umístění příměsí, které by mohly nadále zlepšit optické vlastnosti těchto materiálů. Stejně jako se příměsí používají v oblasti polovodičů pro zlepšení vodivosti, můžou se příměsí použít i v případě LHP pro ovlivnění fotoluminiscence. [28]

Většina LHP jsou poměrně vysoce stabilní látky. Tato skutečnost je také jeden z důvodů jejich velkého úspěchu v posledních letech. LHP jsou v jejich krystalové struktuře dost tuhé a relativně teplotně stabilní, čímž splňují požadavky v širokém rozpětí aplikací. [29]

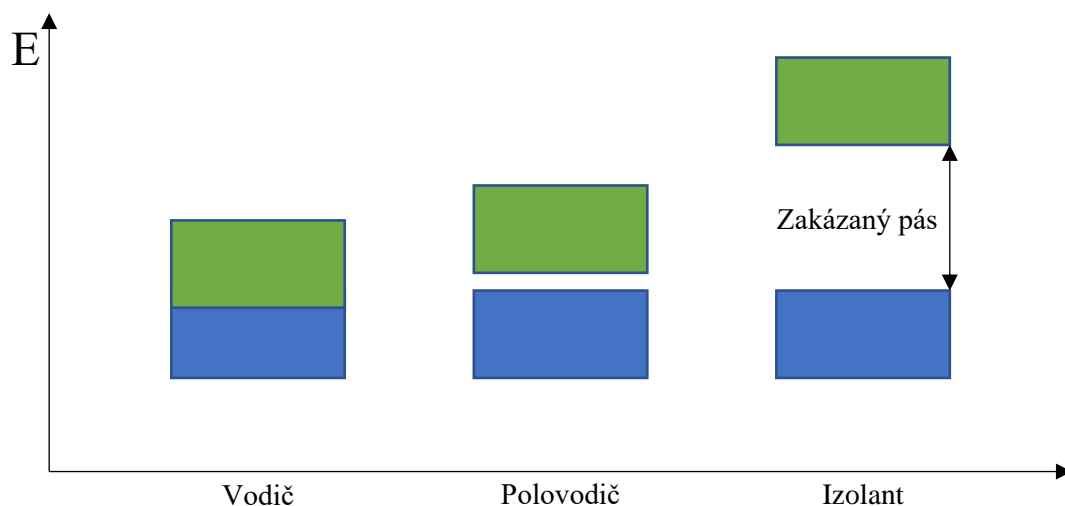
Kromě teplotní stability disponují také velmi nízkou energií nutnou pro vznik vakancí, jenž jsou hlavním typem defektů v LHP krystalech. Tato energie je až  $5\times$  menší v porovnání s minerálem perovskitu  $\text{CaTiO}_3$ . [20] Tato skutečnost samozřejmě způsobuje velké množství vodivostních děr v krystalové struktuře LHP. To zároveň umožňuje jednoduchý pohyb v mřížce halogenidovým aniontům. Doposud nelze jednoznačně říct, zda je tato vlastnost přínosná, či nikoliv. Na jednu stranu možnost pohybu umožňuje jednoduchou výměnu aniontů, zároveň ale přináší jistou míru nejistoty prostřednictvím iontové vodivosti, elektronického šumu, ale i například nežádoucí hystereze ve fotovoltaických článcích. [30] Mnohé z těchto strukturních vlastností se dají zkoumat díky fotoluminiscenci.

Silná úzkopásmová fotoluminiscence je velmi užitečnou vlastností LHP, která může sloužit pro studium a charakterizaci elektronové struktury perovskitů. Velmi důležitou metodou pro výzkum perovskitů je i časově rozlišitelná spektroskopie, která zkoumá dynamické procesy rekombinace excitonů (viz kapitola 1.3), které v LHP vykazují dlouhou životnost (lifetime). Tato životnost se obecně pohybuje v řádech nanosekund a zpravidla je delší, čím je šířka zakázaného pásu menší. [31]

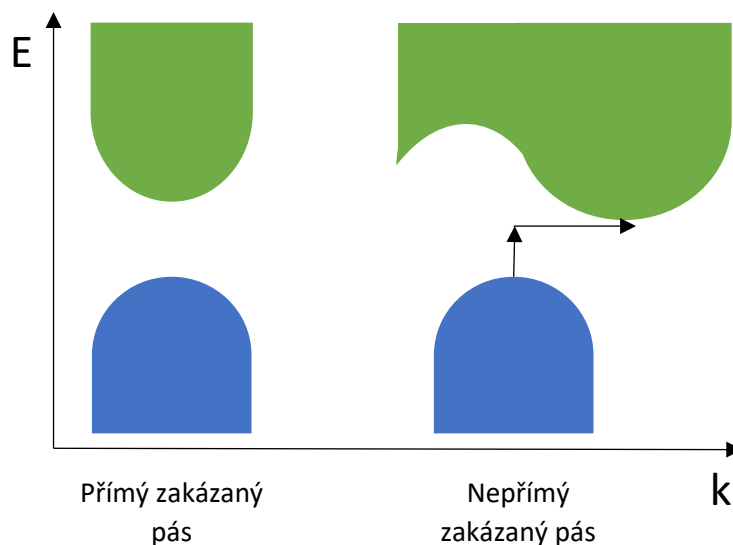
### 1.3 Fotoluminiscence a pásová struktura perovskitů

V pevných krystalických látkách je vodivost dána povolenými energiovými hladinami, které lze u každé látky určit ze Schrödingerovy rovnice. Díky velkému počtu diskrétních hladin energií vzniká v krystalech tzv. pásová struktura. [31] Zaplněné hladiny energie v materiálu patří do tzv. valenčního pásu. Poslední zaplněná hladina se nazývá hrana valenčního pásu elektronů.

Aby látka vykazovala vodivost, musí některé elektrony z valenčního pásu přejít do tzv. vodivostního pásu. Pro to však musí překonat značnou energetickou bariéru, kde se nenachází žádné povolené energiové hladiny, jak je znázorněno na obrázku 1.4. Tato bariéra se nazývá zakázaný pás (angl. band gap). U vodičů je tento zakázaný pás minimální, neexistuje, nebo se dokonce energiový a vodivostní pás překrývají. Polovodiče mají zakázaný pás poměrně malý, v řádech 0,5 – 5 eV, u izolantů je pak tento pás poměrně široký. Tento zakázaný pás se dále dělí na tzv. přímý a nepřímý zakázaný pás, viz obrázek. 1.5.



**Obrázek 1.4:** Jednoduché schéma pásové struktury u vodičů, polovodičů a izolantů. Zelená barva značí vodivostní pás elektronů, modrá barva značí valenční pás elektronů.



**Obrázek 1.5:** Jednoduché schéma přímého a nepřímého zakázaného pásu. Zelená barva značí vodivostní pás elektronů, modrá barva značí valenční pás elektronů. Na vodorovné ose je vynesena k-vektor, tedy vektor v reciproké mřížce krystalu.

Absorbuje-li krystal foton s větší energií, než je velikost zakázaného pásu, některý z elektronů v nejvyšší hladině valenčního pásu může být excitován a přejít tak do pásu vodivostního. Tím za sebou ve vodivostním pásu zanechá prázdné místo – vodivostní díru. Excitovaný elektron může být s touto dírou svázán elektrostatickou interakcí. Tato vazba elektron – díra se nazývá exciton. [31]

V případě přímého zakázaného pásu se nejnižší obsaditelný stav ve vodivostním pásu nachází v k-prostoru (tedy v reciproké mřížce krystalu) přímo nad posledním obsazeným stavem ve valenčním pásu, kdežto v případě nepřímého zakázaného pásu jsou tyto stavy oproti sobě posunuty. Při vytvoření excitonu musí tedy dojít k jakémusi „posunu“ krystalové mřížky. Tento posun, nebo lépe vibrace krystalové mřížky, se nazývá fonon. Fonon je kvazičástice popisující vibrační kvantum v mřížce krystalu. [31] Pro vytvoření fononu je však zapotřebí energie. V důsledku odebrání této energie dojde k energetické ztrátě při vytvoření excitonu.

Vzniklý excitovaný stav však není stabilní, jelikož se částice snaží přejít na stav s co nejnižší celkovou energií. Proto dochází k tzv. rekombinaci excitonu, tedy zpětné deexcitaci elektronu do valenčního pásu. Při tomto ději se uvolňuje energie rovna rozdílu dvou daných energetických hladin. Tato zbytková energie může být vyzařena prostřednictvím fotonu. Míra rychlosti rekombinace excitonů poté udává životnost (angl. lifetime).

Praktickým důsledkem rekombinace excitonů je fotoluminiscence (PL). V případě PL je zdrojem excitační energie ultrafialové či viditelné záření, kterým jsou elektrony excitovány do vyšších stavů. Při rekombinaci poté látka vyzařuje fotony zpravidla o vyšší vlnové délce (tedy nižší energii). V tomto případě mluvíme o tzv. Stokesově luminiscenci. V opačném případě, kdy jsou

elektrony excitovány zářením o vyšší vlnové délce než je vlnová délka výsledné PL, mluvíme o tzv. anti-Stokesově luminiscenci. Tato forma luminiscence je výrazně vzácnější, jelikož výsledná PL má vyšší energii, než excitační záření. Tento nárůst energie je zpravidla dán disipací tepelné energie systému a může být prakticky využití například pro chlazení laserů. [32]

Zásadními charakteristikami PL jsou fotoluminiscenční spektra (PL spektra) a životnostní křivka PL.

PL spektrum určuje intenzitu PL vzorku v závislosti na vlnové délce záření. Základním výstupním parametrem je v tomto případě spektrální poloha maxim intenzity PL, tato vlnová délka značí nejpravděpodobnější energii přímého přechodu v elektronové struktuře vzorku

$$E = \frac{hc}{\lambda} . \quad (1.1)$$

Rovnice pro energii fotonu, kde  $h$  je Planckova konstanta a  $c$  je rychlost světla ve vakuu, nám říká, že potřebná energie je vyšší, čím je nižší vlnová délka. Další důležitou charakteristikou je šířka profilu v polovině maximální hodnoty, takzvaná FWHM. [33] Tato charakteristika udává zejména teplotní nestabilitu vzorku [34], a proto je důležité, aby byla šířka profilu PL co nejmenší.

Životnostní křivka PL pak prakticky udává jakou rychlostí se rekombinují excitony ve vzorku. Tato křivka má exponenciální průběh a lze ji numericky popsat následující rovnicí

$$I(t) = I_0 + Ae^{-k_f t} . \quad (1.2)$$

Zde  $I_0$  značí počáteční hodnotu intenzity v čase  $t = 0$  a konstanta  $A$  je proměnná zjišťována z proložené závislosti. Ze zjištěného koeficientu  $k_f$  lze potom určit

$$\tau_f = \frac{1}{k_f} . \quad (1.3)$$

Koeficient  $\tau_f$  pak udává charakteristickou životnost PL, která říká, za jaký čas se počet excitovaných částic sníží z původní hodnoty  $N_0$  na hodnotu  $N_0/e$ . [35] Tento model může být vhodný pro popis celkové životnosti PL, nicméně pro perovskity lze jako přesnější popis využít dvojitou exponenciálu, jelikož rekombinace je v tomto případě zprostředkovávána dvěma způsoby

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} . \quad (1.4)$$

Koeficient  $\tau_1$  poté udává tzv. non-radiative recombination (neradiační rekombinace), která je

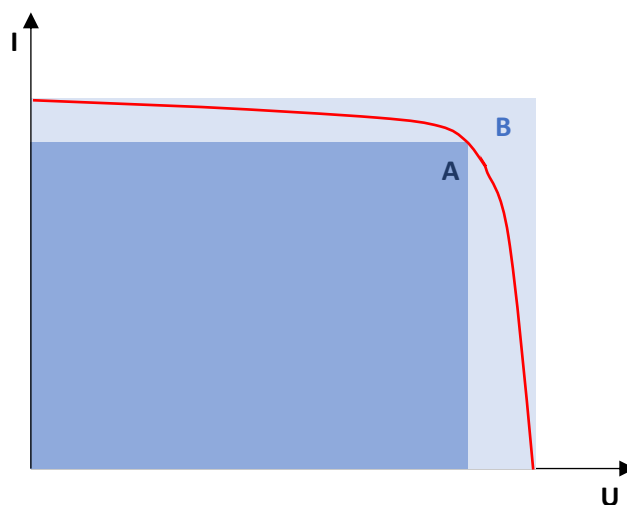
zpravidla kratší, a  $\tau_2$  poté udává tzv. radiative recombination (radiální rekombinace), která zpravidla trvá déle. [36] Oba tyto koeficienty lze vypočítat obdobně jako koeficient  $\tau_f$ . V případě perovskitů hraje hlavní roli rekombinace radiální, která úzce souvisí s vlastností přímého zakázaného pásu. Pro využití ve fotovoltaice je zapotřebí, aby životnost této rekombinace byla co nejdelší, jelikož dlouhá doba rekombinace přináší větší počet nosičů náboje do materiálu za daný časový úsek.

## 1.4 Aplikace a výroba moderních LHP

Aplikace LHP nanokrystalových struktur jsou díky jejich silné PL velmi široké. Jedním z příkladů jsou LCD (liquid-crystal displays) monitory. [37] Symetrická a úzkopásmová luminiscence přináší velké výhody oproti často používaným organickým barevným molekulám, které mají charakteristickou nesymetrickou PL kvůli silnému párování elektronových a vibračních stavů. Oproti nim LHP nanokrystaly nabízejí modré, zelené a červené základní barvy s neobyčejným gamutem (tedy dosažitelnou oblastí barev), který předčí většinu dosavadních standardů. [20] Díky této barevné flexibilitě je možné šetřit energetickou emisí „mícháním“ barev. Například modré světlo může být vygenerováno za využití zeleného a červeného záření, které mají podstatně vyšší vlnovou délku (a tedy nižší potřebnou energii).

Jak již bylo řečeno, hlavní budoucí využití LHP hledáme ve fotovoltaice, tedy ve výrobě solárních článků s vysokou účinností. Pro tento účel je momentálně nejpoužívanější MAPbI<sub>3</sub>. V roce 2019 dosáhly články na bázi MAPbI<sub>3</sub> účinnosti 21,09 % s vyplňovacím faktorem (angl. fill factor - FF) 84,3 %. [19]

Vyplňovací faktor je jedna z veličin charakterizující účinnost solárních článků a je to v podstatě podíl maximální dosažené účinnosti ku teoretické maximální účinnosti článku. Graficky lze vyplňovací faktor definovat dle obrázku. 1.6.



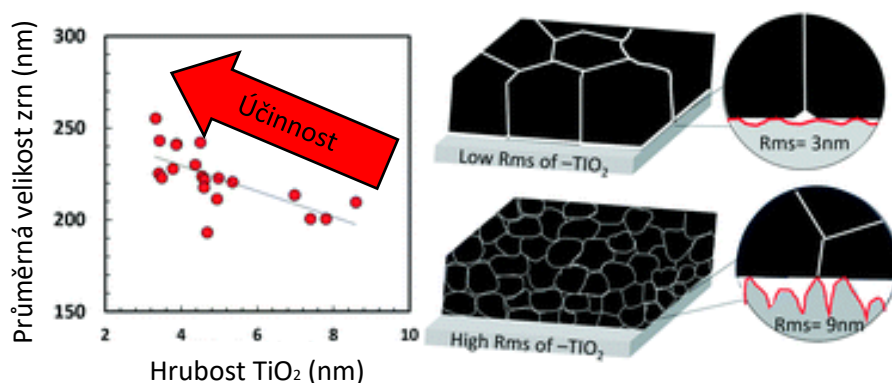
**Obrázek 1.6:** Grafické znázornění výpočtu vyplňovacího faktoru solárních článků z voltampérové charakteristiky.

Vyneseme-li si voltampérovou charakteristiku solárního článku dle obrázku 1.6, pak lze vyplňovací faktor spočítat jako podíl obsahu největšího obdélníku vepsaného křivce charakteristiky ku obsahu nejmenšího obdélníku oboepsaného křivce charakteristiky, tedy

$$FF = \frac{S_A}{S_B} . \quad (1.5)$$

Od roku 2019 se vědecké týmy stále více přibližují teoretické maximální účinnosti zadané tzv. Shockley-Queisserovým limitem, která činí cca 30,5 %. [38]

Jak bylo ukázáno v [39], zásadní parametr pro zvyšování účinnosti článků na bázi MAPbI<sub>3</sub> je velikost zrn. Tento výzkum byl prováděn na vzorku MAPbI<sub>3</sub> s poměrně nízkou účinností, kde bylo nejdříve dokázáno, že čím je větší velikost zrn MAPbI<sub>3</sub>, tím je vyšší i účinnost. Pro zrna o velikostech 220 nm – 230 nm dosahovala účinnost článku zhruba 4 % - 5 %, kdežto v případě zrn o velikosti 280 nm – 310 nm byla výsledná účinnost za hranicí 10 %. Dále bylo také dokázáno, že velikost zrn lze kontrolovat hrubostí podkladové vrstvy (zpravidla TiO<sub>2</sub> – oxid titaničitý) při přípravě fotovoltaických článků. Zde bylo ukázáno, že čím je nižší hrubost podkladové vrstvy, tím je vyšší velikost zrn MAPbI<sub>3</sub>, což tedy vede k vyšší výsledné účinnosti článků.



**Obrázek 1.7:** Ukázka vlivu velikosti zrn a hrubosti podkladové vrstvy na účinnost solárních článků na bázi MAPbI<sub>3</sub>. Na grafu vlevo je na x-ovou souřadnici vynesena hrubost TiO<sub>2</sub> a na y-ovou souřadnici poté průměrná velikost zrn MAPbI<sub>3</sub> v nm. Převzato a upraveno z [39].

Existuje více způsobů výroby MAPbI<sub>3</sub>. Jedním z hlavních postupů je odstředivé lití. Jedná se o způsob usazování velmi tenkých vrstev materiálu na rovnou vrstvu substrátu. Samotný princip této metody je velmi jednoduchý. Krycí materiál je v malém množství nanesen na střed substrátu, který je poté velkou rychlostí rotován. V důsledku odstředivých sil je poté materiál tenkou vrstvou nanesen na celou plochu substrátu. V našem případě se MAI odstředivým litím nanáší na vrstvu PbI<sub>2</sub> (jodid olovnatý).

Jinou možností nanesení vrstvy MAI může být např. naprašování. To probíhá za velmi malých tlaků v inertní atmosféře. Zde je na katodu nanesen deponovaný materiál. Katoda je poté bombardována kladnými ionty, které vyráží z deponovaného materiálu atomy. Ty poté dopadají na určený substrát. [40]

Díky poměrně jednoduchým možnostem výroby LHP je jejich zkoumání výrazně praktičtější, proto jde jejich výzkum v posledních letech velmi rychle kupředu. [41]

## 2. Časově rozlišitelná spektroskopie

Základní zkoumanou charakteristikou perovskitů je jejich PL. Životnost této PL jsou řádově desítky nanosekund, proto je pro její měření zapotřebí metoda schopná rozlišovat dynamické procesy v takovýchto časových intervalech. Jako nejvhodnější technika pro tyto účely se jeví tzv. time-resolved (ultrafast) spectroscopy, tedy (ultrarychlá) časově rozlišitelná spektroskopie. Takto se označuje technika zkoumající procesy rychlejší než cca 1  $\mu$ s. [42]

Pro účely zkoumání optických procesů je nutné „kontrolovat“ světlo velmi přesným způsobem. Pro tento účel se v časově rozlišitelné spektroskopii využívají lasery, u kterých můžeme vysoce přesně kontrolovat jak intenzitu, vlnovou délku, směr, tak i délku pulzu.

### 2.1 Pulzní lasery

Právě délka pulzu může být velkým problémem. Klasický laser vyzařuje kontinuální vlny, tedy velké množství periodických spojitých pulzů po delší časový úsek. Pro účely ultrarychlé spektroskopie se však požaduje nejlépe samostatný pulz v trvání v řádech nanosekund, což je z technického hlediska složité. Moderní lasery tento problém řeší dvojitým způsobem.

Prvním způsobem je tzv. Q-switching. Ten je založen na záměrném zvyšování ztrát v rezonátoru laseru, což vede ke zmenšování tzv. Q-faktoru (faktoru kvality). Tento faktor určuje jistou „stabilitu“ oscilací. Čím menší je faktor, tím rychleji se amplituda oscilací zmenšuje. Zvyšování ztrát se dá provést za pomoci nasyceného absorbátoru – tedy prvku, který pohlcuje laserové záření, dokud není většina jeho vnitřních atomů v excitovaném stavu. V tomto okamžiku začíná záření propouštět. V ostatních případech se používají nastavitelné optické modulátory. [43] Q-switch lasery produkují pulzy o vysoké energii s trváním v řádech nanosekund.

Druhým způsobem pro získávání krátkých pulzů je tzv. modelocking, tedy režim blokování. Ten na rozdíl od Q-switch laserů dokáže vytvořit piko- či femtosekundové pulzy. Abychom pomocí režimu blokování vytvořili velmi krátké pulzy, musíme splnit dvě podmínky. Generovat světlo v co nejširším frekvenčním spektru a zároveň musí mít všechny módy s rozdílnými frekvencemi stejnou fázi. [42]

Kvůli tomuto požadavku můžeme rozhodně vyloučit klasické plynové lasery, které zdaleka nedosahují požadovaného spektra. V tomto ohledu jsou lepší polovodičové lasery, kde ovšem nacházíme jiné problémy, zejména z praktického využití, jako jsou opotřebení a nutnost časté obměny. Z těchto důvodů se používají téměř výhradně Ti:safírové lasery. Tento typ laseru dokáže pokrýt frekvence od 690 až do 1050 nm. [44]

Pro zajištění koherence se používá řada komplikovaných metod. Opět je zapotřebí v rezonátoru

určitým způsobem zavést nucenou ztrátu v případě, kdy se jedná o spojité spektrum vln a naopak zesílit záření v případě vln se stejnou fází.

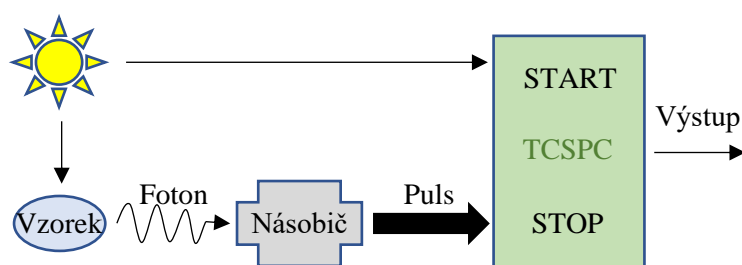
Nejjednodušší taková metoda se nazývá Kerr lens modelocking a je založena na Kerrově efektu, který říká, že index lomu materiálu se mění úměrně k intenzitě procházejícího světla. [45] Díky této metodě lze odfiltrvat spojité spektra vln a do vnějšího záření propustit pouze jednotlivé pulzy se stejnou fází.

Za pomoci těchto zdrojových metod jsme schopni vytvořit velmi krátké pulzy o přesné vlnové délce, které jsou ideální pro vybudění elektronů ve vzorku na excitované stavy – a tedy i k vybudění PL ve vzorcích.

## 2.2 Metody detekce fotonů

Je-li vybuděna PL na vzorku, je nyní potřeba přesným způsobem měřit časový vývoj intenzity záření, tedy počtu fotonů opouštějících vzorek při tomto ději. Pro tyto účely opět existuje několik různých metod.

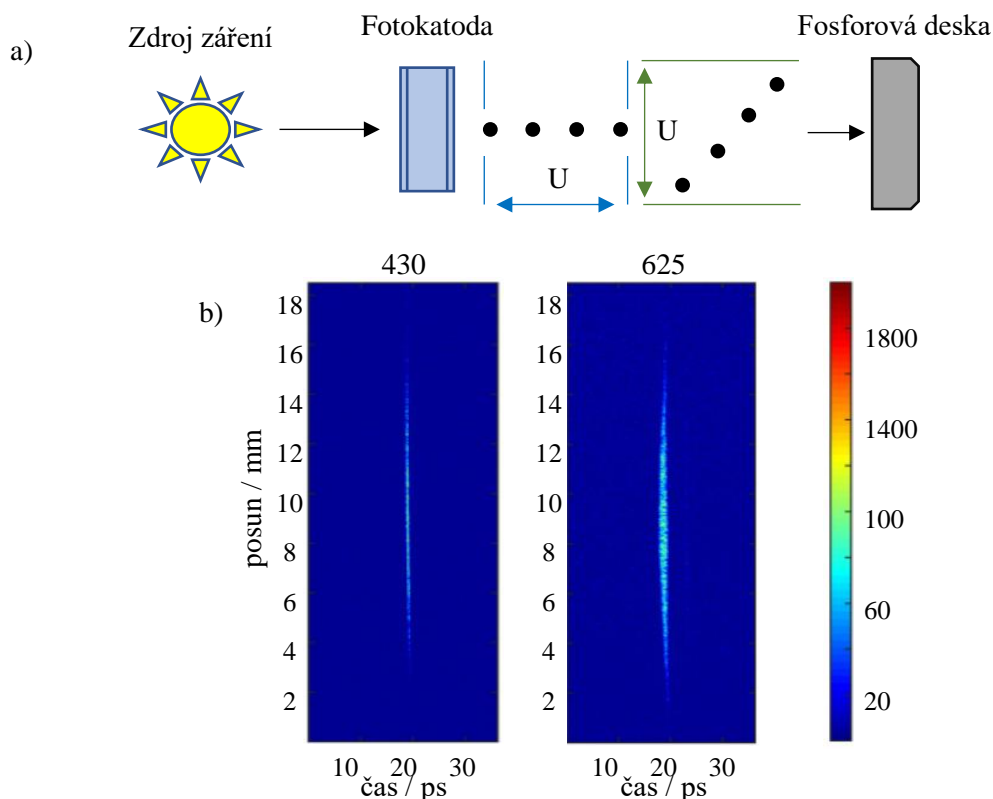
Time-correlated single photon counting (česky systém pro časově korelované fluorescenční jednofotonové sčítání), zkráceně jen TCSPC, je elektronická metoda měření intenzity záření za předpokladu, že použijeme zdroj záření s vysokou frekvencí opakování pulzů. Tento systém je ve své podstatě poměrně jednoduchý. Laserový paprsek je nejdříve zfokusován a poté naveden na dělič svazku, který jej rozdělí na dva svazky. První putuje do fotodiody, která signál převede do měřicího zařízení. Tento svazek je zde zaznamenán jako „START“ signál, kterým je na časové ose dán počátek jevu – tedy vybudění molekuly na excitovaný stav. Toho se dosáhne tak, že v momentě zaznamenání signálu na fotodiodě se aktivuje tzv. TAC – tedy time-to-amplitude (nebo time-to-voltage) converter. Druhý svazek putuje na vzorek, kde vybudí excitované stavy. Záření ze vzorku je poté fokusováno na fotonásobič, který opět přeneše signál do TAC. Takto získáváme pro TAC „STOP“ signál. TAC použije čas mezi „START“ a „STOP“ signálem k převodu na měřitelné napětí, které bude potom tomuto času úměrné. Tímto způsobem, po sečtení mnoha signálů, získáváme časový histogram intenzity záření, kde namísto času měříme napětí. [46]



**Obrázek 2.1:** Princip časově korelovaného fluorescenčního jednofotonového sčítání.

Nevýhodou TCSPC je například to, že je schopný měřit pouze jednu vlnovou délku záření. Pro analýzu spektra je zapotřebí měřit jednotlivé vlnové délky odděleně, ať už zvlášť na jednom přístroji, či společně na více detektorech. Každopádně je to pro praktické využití značný problém. Nicméně nespornou výhodou TCSPC je její jednoduchost a tedy i nízké náklady. Tato metoda je vhodná právě pro měření PL na vzorcích perovskitů, jelikož zásadní výstupní charakteristikou v tomto ohledu je pouze výsledná intenzita záření v daném okamžiku.

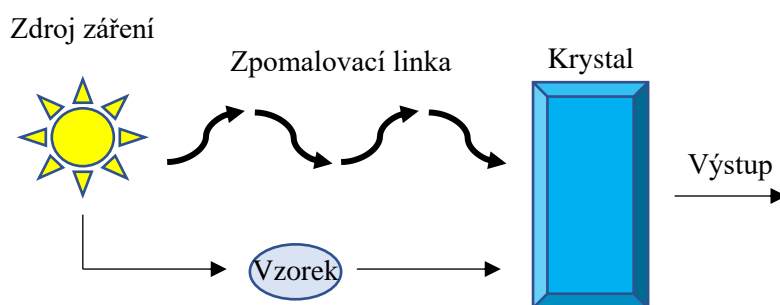
Dalším způsobem měření intenzity záření v závislosti na čase je tzv. pruhová kamera. [42] Opět se jedná o jednoduché uspořádání, kde záření je nejdříve přivedeno na fotokatodu. Dopadající záření zde z fotokatydy vystřeluje elektrony, které jsou poté urychlovány napětím. Tímto způsobem získáme uspořádaný svazek, kde je pozice elektronu ve svazku přímo úměrná době, po které byl původní foton emitován. [47] Následně je celý svazek přiveden ke zdroji časově proměnného napětí, které působí kolmo ke směru rychlosti elektronového svazku. Toto napětí způsobí prostorové odsazení jednotlivých elektronů v závislosti na době, kdy napětím procházely. Tento výsledný svazek elektronů je poté doveden na fosforovou desku, kde je snímán výsledný obraz (viz obrázek 2.2 b)). Na něm je pak zřetelně vidět časová závislost počtu emitovaných fotonů.



**Obrázek 2.2:** a) Princip pruhové kamery se schématem rozmístění elektronů pomocí proměnného napětí, b) ukázka výstupního signálu na fosforové desce pruhové kamery, kde barevná škála představuje počet dopadajících elektronů. Převzato a upraveno z [48].

Nespornou výhodou pruhové kamery je to, že „využívá“ pouze jeden směr (výsledný obraz je pruh s různou intenzitou). Druhý směr lze tedy využít ke zkoumání více vlnových délek najednou pomocí spektrografu, který rozdělí záření na jednotlivé vlnové délky. Pruhová kamera je také velmi rychlá, čas celé operace se pohybuje v řádech pikosekund.

Fotokonverze je dalším příkladem možné metody, která funguje na základě autokorelátoru, který dokáže registrovat intenzitu záření v závislosti na rozdílu v dráze proměnných paprsků. U této metody se opět svazek nejdříve rozdělí děličem svazku a první část svazku putuje do optické „zpomalovací linky“ (tzv. gating nebo gate pulse). Druhá část svazku putuje ke vzorku, který excituje. Záření excitované ze vzorku i gate pulz potom putují na krystal, který propustí pouze záření, které je složeno jak z gate pulzu, tak z PL. Za předpokladu, že vstupní signál bude mít stále stejnou intenzitu, je pak výstupní signál přímo úměrný intenzitě PL. Budeme-li poté měnit délku zpoždění gate pulzu, získáme časovou závislost intenzity PL.



**Obrázek 2.3:** Princip fotokonverze.

Hlavní výhodou fotokonverze je to, že se jedná o čistě optický proces, není tedy jakkoliv limitována odezvou přístrojů. Je tedy vhodná pro ty nejkratší procesy trvající např. 1 ps. Nevýhodou je měření pouze jednoho časového bodu. [42]

## 3. Charakteristika vzorků – klasické nanotechnologie

Před zkoumáním samotné PL je často potřeba dobře znát jak chemické složení, tak topografii vzorku. Obě tyto vlastnosti totiž mohou hrát zásadní roli ve výsledných optických vlastnostech vzorku. Pro tyto účely se nejčastěji používají základní nanotechnologické metody – mikroskopie atomárních sil (AFM), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), energeticky disperzní elektronová mikroskopie (EDS) a rentgenová difrakce.

Charakteristika měřených vzorků perovskitů nebyla v této práci prováděna ani jednou z níže zmíněných metod, nicméně prvotní charakteristika daných materiálů je velmi často prováděna za pomoci právě těchto metod.

### 3.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

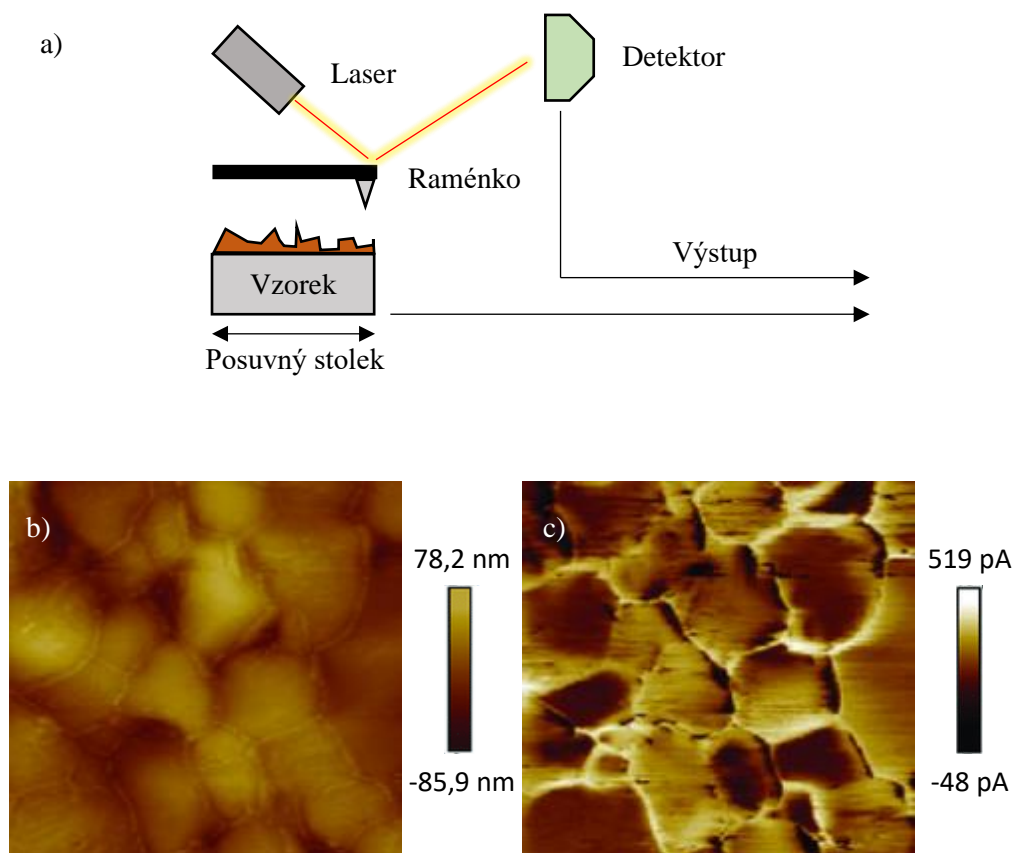
Mikroskopie atomárních sil (AFM) je jedna ze základních metod používaných ke zkoumání topografie vzorku. Jak již název naznačuje, metoda je založena na působení meziatomárních sil. Základní částí AFM je velmi ostrý hrot (až jednotky atomů), který je připevněný na ukotvené raménko a přibližován na povrch vzorku. Po přiblížení se přirozeně mezi špičkou hrotu a povrchem vzorku začínají objevovat velmi slabé atomární síly, které přitahují nebo odpuzují hrot – tedy i raménko. Raménko se ohýbá na základě Hookova zákona a míra ohnutí je poté měřena odrazem laserového svazku, který je po odrazu naveden na fotodetektor. Na tomto detektoru je měřena intenzita záření laseru, která je úměrná dopadovému úhlu svazku, tedy i topografii vzorku. Při kontaktu hrotu se vzorkem však může dojít k poškození jak hrotu, tak vzorku.

Proto se používá i druhý režim, kdy není hrot v kontaktu s povrchem vzorku. Takto vzorek na hrot působí zejména van der Waalsovými silami. Tyto síly bývají na přesnou detekci často příliš malé, proto se hrot nepatrně rozkmitává a měřenou veličinou je amplituda a fáze kmitů. Ty jsou úměrné silám působícím na hrot. I přesto, že je princip této metody poměrně jednoduchý, metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení a je vhodná pro využití i v nanometrové oblasti.

Mikroskopií atomárních sil byl například zkoumán vliv příměsí  $\text{MAPbI}_3$  na velikost a rozložení protékajících proudů. Na obrázku 1.3 c) můžeme vidět zmapované proudy procházející vzorkem  $\text{MAPbI}_3$  s příměsí organické molekuly  $\text{G-NH}_2$  pod napětím 1 V. Z této proudové mapy je viditelné, že proudy vzorkem neprocházely rovnoměrně v celém rozsahu, místo toho byl procházející proud ovlivněn vnitřní strukturou vzorku. [49]

Podobným způsobem lze na vzorcích perovskitů pozorovat nejen vliv příměsí, ale například

i četnost a rozložení strukturních chyb a jejich vliv na celkovou vodivost vzorků.



**Obrázek 3.1:** Princip mikroskopie atomárních sil a) a snímky topografie b) a měřených proudů c) na vzorku  $\text{MAPbI}_3$  z mikroskopu atomárních sil. Převzato a upraveno z [49].

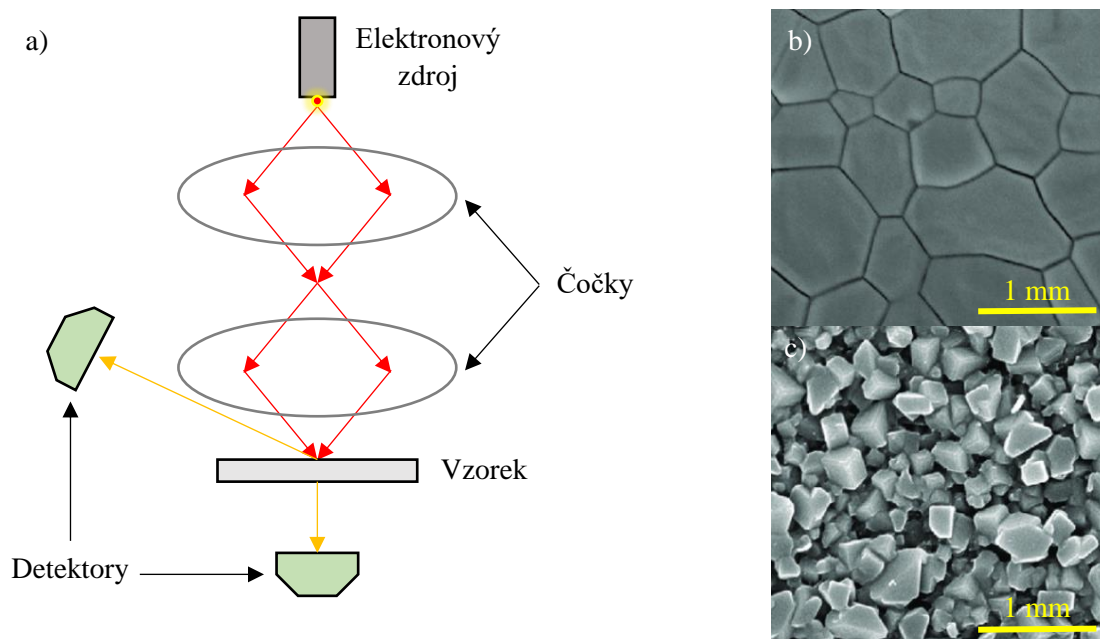
## 3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Metoda SEM (angl. Scanning electron microscopy), neboli rastrovací elektronová mikroskopie, je metoda využívající tenký svazek elektronů k analýze povrchu vzorku. Z elektronového zdroje se svazek urychluje napětím v řádech desítek kilovoltů a odtud putuje na vzorek. Detekovaným signálem je napětí způsobeno elektrony dopadajícími na detektor. Z charakteru a velikosti tohoto napětí je poté sestavován výsledný obraz povrchu vzorku.

Existuje více druhů detektorů, nejčastěji používaným je SE detektor, který detekuje sekundární elektrony – tedy elektrony vyražené z povrchu vzorku při dopadu primárních elektronů (zdrojového svazku). Rozlišení SE detektorů se pohybuje kolem 1 - 10 nm. Mezi další formy detekce patří například BSE detektor (detektor zpětně odražených elektronů) a TE detektor (detektor prošlých elektronů). Oba tyto detektory disponují menším rozlišením než SE detektor - řádově kolem 50 nm.

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byl zkoumán vliv výroby a výsledné morfologie

prvků  $\text{MAPbI}_3$  na excitonové interakce. Na obrázku 3.2 (b-d) je vidět rozdílná morfologie vzorků tenké vrstvy  $\text{MAPbI}_3$  na skleněné destičce s velikostí zrn řádově 500 nm – 900 nm (b) a vzorků jednotlivých krystalů vytvořených technikou dvoustupňového namáčení [50] s velikostí zrn řádově 200 nm – 350 nm. Při zkoumaných dynamických procesech na perovskitech hraje právě morfologie vzorku zásadní roli.



**Obrázek 3.2:** Princip rastrovací elektronové mikroskopie a) se snímky tenké vrstvy  $\text{MAPbI}_3$  na skleněné destičce b) a krystalů  $\text{MAPbI}_3$  c). Převzato a upraveno z [51].

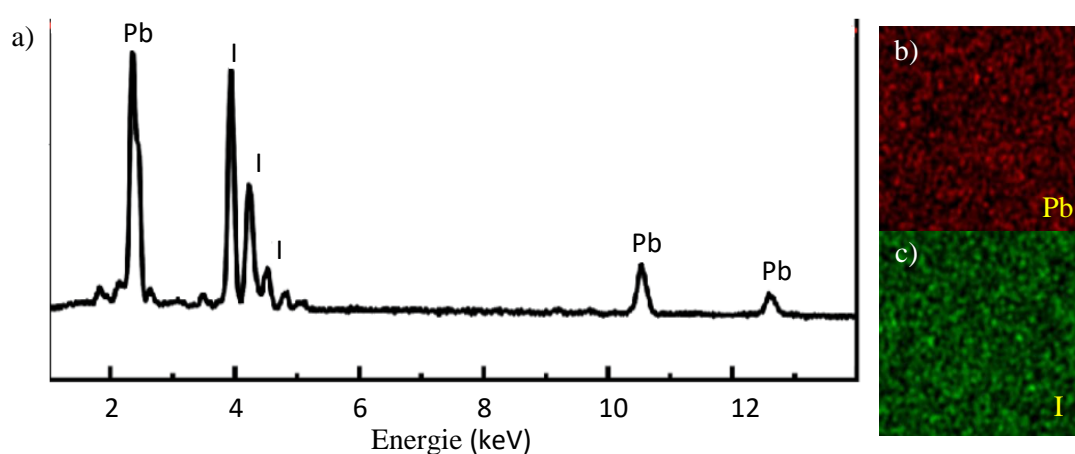
### 3.3 Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (EDS)

Metoda EDS je analytická metoda, která se používá na analýzu chemického složení vzorku pomocí detekce charakteristického rentgenového záření. Toto záření vzniká při dodání dostatečné energie na vyražení elektronů z energetických hladin vzorku. Při dostatečné energii jsou tyto elektrony buď excitovány do vyšších stavů nebo úplně vyraženy z elektronového obalu (tzv. ionizovány). V případě excitace se poté elektron pomalu vrací na svoji původní energetickou hladinu. V případě ionizace je nahrazen novým elektronem z energeticky vyšší hladiny.

V obou případech elektron musí snížit svoji energii, tato energie je poté vyloučena ve formě rentgenového záření, které nazýváme charakteristické rentgenové záření. Detekcí tohoto záření získáme spektrum s několika viditelnými píky. Tyto píky jsou Moseleyovým zákonem přiřazeny

jednotlivým prvkům na základě jejich frekvence či energie.

Pomocí technologie energeticky disperzní rentgenové spektroskopie byly zkoumány případné nežádoucí důsledky při výrobě tenkých vrstev  $\text{MAPbI}_3$  z krystalového prachu  $\text{MAPbI}_3$ . Na výsledné optické vlastnosti vzorků má velký vliv rozložení jednotlivých prvků v materiálu, jelikož optické vlastnosti samostatných prvků jsou rozdílné. Při analýze vzorku tenké vrstvy  $\text{MAPbI}_3$  bylo pozorováno identické rovnoměrné rozdělení jednotlivých prvků, jako v případě vzorků krystalového prachu, což tedy znamená, že při přípravě tenkých vrstev  $\text{MAPbI}_3$  nedojde k porušení vnitřní struktury.



**Obrázek 3.3:** Výstupní charakteristiky energeticky disperzní rentgenové spektroskopie na vzorku  $\text{MAPbI}_3$ . Na ukázce spektra a) vidíme Moseleyovské píky, které jsou dále přiřazeny jednotlivým prvkům. Dále jsou prvky na (b-c) rozděleny do jednotlivých záznamů a mapovány po povrchu vzorku. Převzato a upraveno z [52].

### 3.4 Rentgenová difrakce

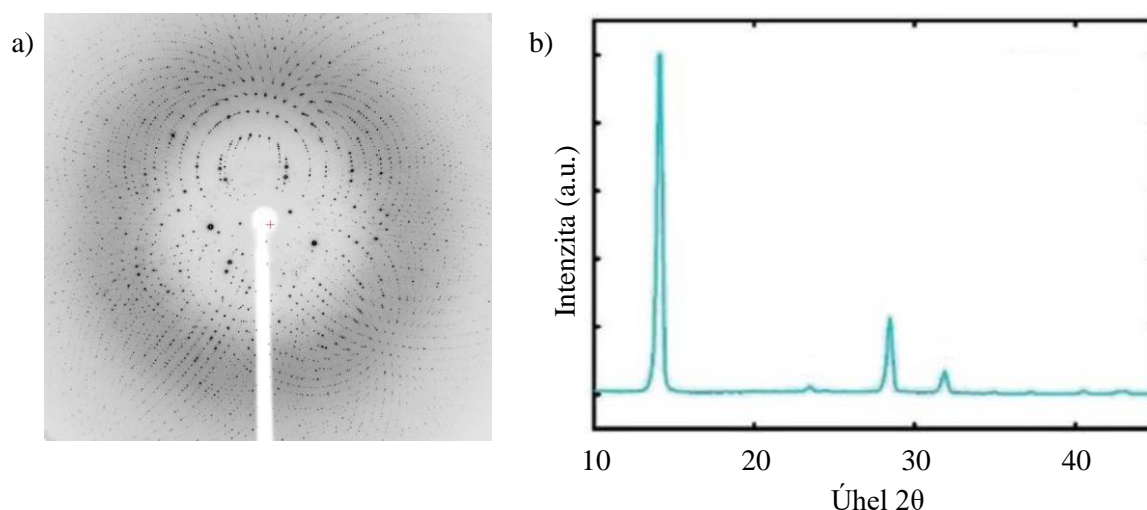
Rentgenová difrakce je metoda zkoumání struktury vzorku na základě jeho strukturálních a optických vlastností. Na vzorek je přivedeno monochromatické rentgenové záření, které má vlnovou délku úměrnou meziatomárním vzdálenostem ve vzorcích, proto na nich může docházet k difrakci. V případě amorfních vzorků je vnitřní atomová struktura náhodná, proto jsou směry difraktovaných vln v každém bodě vzorku odlišné a ve výsledku dojde k destruktivní interferenci. Naopak použijeme-li metodu na strukturně periodický vzorek, krystalová mřížka vzorku působí jako difrakční mřížka a směry difrakce jsou v každém bodě vzorku stejné. Vznikají zřetelně měřitelná maxima a minima do daných směrů. (viz obrázek 3.3 a)) Tyto směry jsou dány difrakčními podmínkami.

Základní taková podmínka se nazývá Braggův zákon

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (3.1)$$

kde  $n$  je celé číslo,  $d$  vzdálenost atomárních rovin,  $\lambda$  je vlnová délka záření a  $\theta$  úhel odklonu, tedy význačný směr difrakce. Zkoumáním směrů těchto maxim lze určit přibližnou krystalovou strukturu vzorku a lze tak zkoumat vliv krystalové struktury na ostatní vlastnosti materiálů.

Pomocí rentgenové difrakce byla například zkoumána nová organicko–anorganická perovskitová struktura složená z organických molekul FA (formamidinium) a MA (methylammonium) a z halogenidů Br a I. [53] U této struktury byly v úhlovém spektru pozorovány charakteristické vrcholy pro jednotlivé molekuly. Na základě těchto analýz lze poté stanovit, která molekula nese hlavní roli v daných zkoumaných procesech.



**Obrázek 3.3:** Výstupní obrazec rentgenové difrakce na vzorku hemoglobinu a). Na vzorku je viditelná periodicita difrakčních obrazců, právě tato periodicita je dále zkoumána. Převzato z [54]. Dále úhlové spektrum difrakčních směrů pro vzorek hybridní perovskitové struktury b). Převzato a upraveno z [53].

Metoda je použitelná i pro vzorky v práškové formě. Vzorek je opět zkoumán z hlediska difraktovaného záření, avšak u práškových vzorků lze jen zřídka zjistit krystalovou strukturu a výsledným obrazem je soubor soustředných kružnic. Je však tímto způsobem možné ověřit, jak dobře se vzorek podobá už známému modelu struktury.

## 4. Experimentální část

V této kapitole jsou zkoumány fotoluminiscenční vlastnosti organicko-anorganických LHP. Pro měření byly vybrány tři vzorky: MAPbI<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub>, na nichž byla zkoumána PL spektra a životnost charakteristické PL. Vzorky MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub> byly vyrobeny napařováním, [55] jsou tedy ve formě malých červených krystalů o velikosti v řádech desetin milimetrů. Oproti tomu vzorky MAPbI<sub>3</sub> jsou ve formě 400nm tenké vrstvy nanesené odstředivým litím na podkladovou vrstvu.

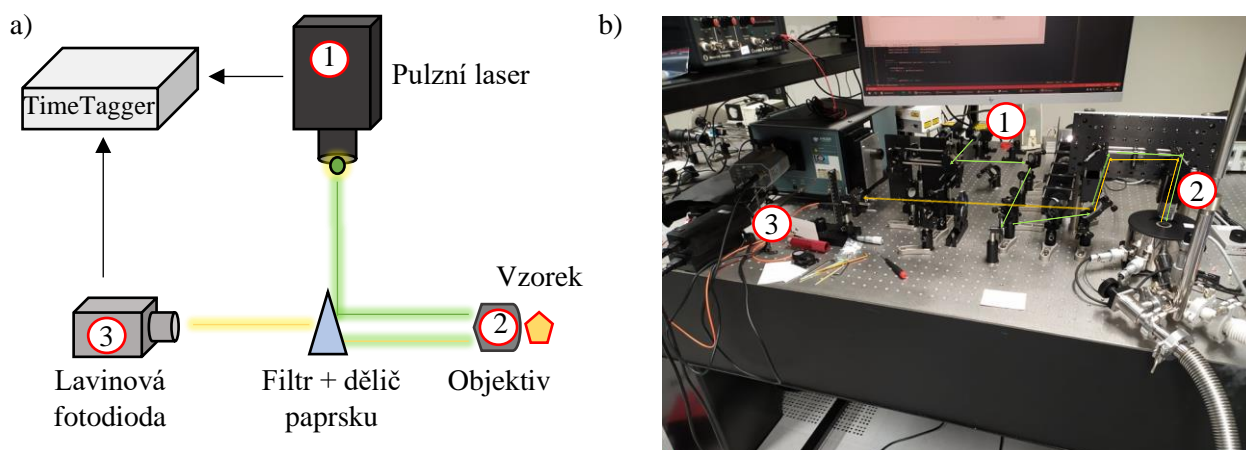
Rozdíl ve výrobním postupu nevedl během experimentů k zásadním nevýhodám, nicméně mohl mít příčinu na rozdílu výsledných intenzit PL zapříčiněného obtížnější fokusací záření excitovaného z nerovného povrchu krystalů.

### 4.1 Experimentální soustava

Měření PL spektra v závislosti na vlnové délce může být prováděno na libovolném přístroji schopném detekovat intenzitu záření v závislosti na vlnové délce. Většina takovýchto měření byla prováděna na komerčním mikroskopu Raman WiTec Alpha 300R. Zde byl vzorek excitován laserem o vhodné vlnové délce, nejčastěji 532 nm, tedy laserem zelené barvy. Přístroj poté detekuje záření excitované ze vzorku a je schopen odflitrovat signál o vlnové délce rovné laserovému záření.

Měření životnosti PL vyžaduje mnohem specifitější soustavu. Měření bylo prováděno na optické lavici a pro vyhodnocení sčítání fotonů byl zvolen přístroj TimeTagger, který je schopný měřit v časovém rozlišení v řádech jednotek pikosekund a je tím pádem vhodný pro časově korelované fluorescenční jednofotonové sčítání. Použitá optická sestava se skládá ze zdroje záření, v našem případě pikosekundový pulzní laser o vlnové délce 510 nm, který je schopný vytvořit soubor pulzů o frekvenci až 40 MHz a šířkou v řádech desítek pikosekund, jehož svazek je dále fokusován na vzorek perovskitu. Skrz objektiv Olympus SLMPLN se zvětšením 50× a pracovní vzdáleností 18 mm je zachyceno fotoluminiscenční záření. To je poté přes zelený filtr navedeno do optického vlákna lavinové fotodiody, která je díky lavinovému efektu schopná převést energii jediného fotonu na měřitelné napětí. Pro měření teplotní závislosti byl k soustavě připojen kryostat CryoVac Konti.

Při vypuštění prvního laserového pulzu je přiveden počáteční signál do TimeTaggeru, který započne měření. Jako výstupní signál je opět na TimeTagger zaznamenána intenzita záření z fotodiody. Výsledná data jsou poté zpracována formou časově rozlišitelného histogramu. Celá optická soustava se nachází v čistých prostorách třídy 100 000 v budově Středoevropského technologického institutu CEITEC Brno.



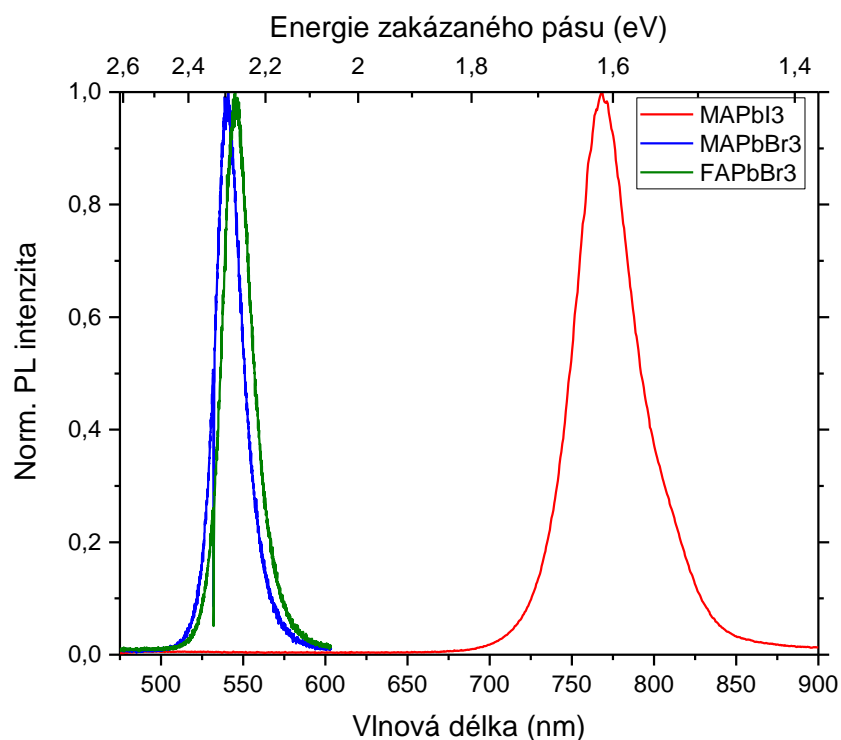
**Obrázek 4.1:** Zjednodušené schéma použité optické soustavy a) a reálná fotka optické soustavy se zaznačenou trasou laserového svazku a fotoluminiscenčního signálu.

## 4.2 Fotoluminiscenční spektra $\text{MAPbI}_3$ , $\text{MAPbBr}_3$ a $\text{FAPbBr}_3$

PL spektra na použitých vzorcích byla měřena na konfokálním mikroskopu Raman WiTec. Již při prvních měřeních byla pozorována podobnost ve výsledcích u vzorků  $\text{MAPbBr}_3$  a  $\text{FAPbBr}_3$ . Tyto vzorky vykazovaly hodnoty fotoluminiscenčního maxima na vlnových délkách 541 nm, respektive 546 nm. To koresponduje s hodnotami energií přímého přechodu 2,28 eV pro  $\text{MAPbBr}_3$  a 2,26 eV pro  $\text{FAPbBr}_3$ . Hodnoty energií přímého přechodu prakticky udávají, jak snadno jsou elektrony excitovány do vodivostního pásu.

Tuto hodnotu můžeme porovnat s hodnotami nejpoužívanějších materiálů pro výrobu solárních panelů. U čistého křemíku se tato energie pohybuje kolem hodnoty 1,14 eV [56], pro polovodiče GaAs (arsenid gallitý) je hodnota této energie rovna 1,48 eV [56] a pro CdTe (tellurid kademnatý) je tato energie rovna 1,61 eV. [57] Hodnoty měřených perovskitů jsou tedy vyšší, nicméně zkoumají se i fotovoltaické články na bázi jiných materiálů, například polovodičů ZnS (sulfid zinečnatý) [58], jejichž energie přímého přechodu je rovna 3,84 eV. [57] Tato vyšší hodnota energií tedy může být nevýhodou, nicméně nejedná se o nevýhodu fatální.

V případě vzorku  $\text{MAPbI}_3$  bylo fotoluminiscenční maximum naměřeno na vlnové délce 768 nm. Tato hodnota koresponduje s hodnotou energie přímého přechodu rovné 1,61 eV. Při porovnání s ostatními typy používaných polovodičů je zřejmé, že tento materiál vykazuje velmi obdobné hodnoty zakázaných energií, mohl by se tedy pro využití ve fotovoltice jevit vhodnějším.

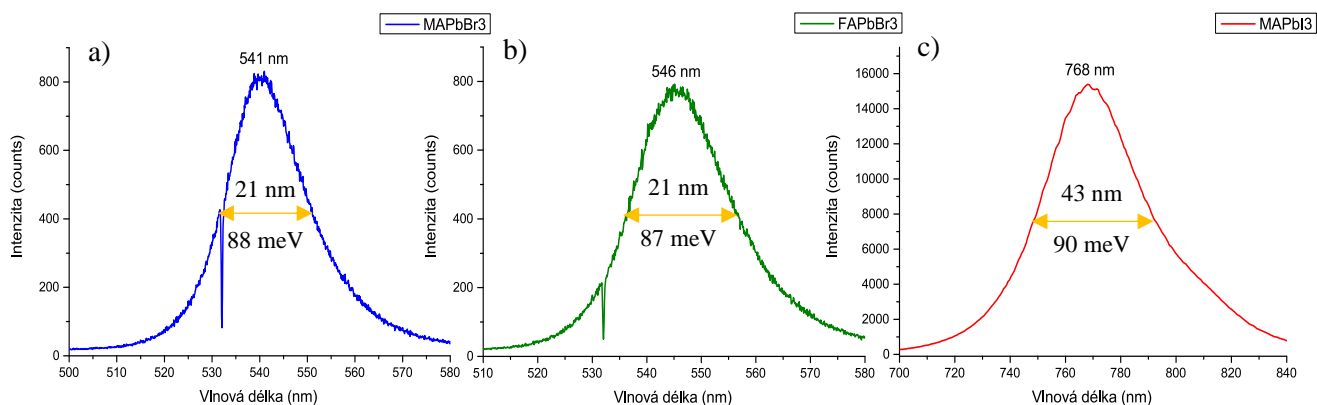


**Obrázek 4.2:** Porovnání PL spekter jednotlivých vzorků na základě fotoluminiscenčních maxim a energií přímého přechodu.

Na vzorcích bylo dále zkoumáno teplotní nestabilita a nehomogenita vzorků metodou FWHM (viz kapitola 1.3). Při aplikování metody byly naměřeny šířky profilů o hodnotách 21 nm pro MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub> a 43 nm pro MAPbI<sub>3</sub> (viz obrázek 4.3 (a-c)). Jelikož je toto rozmazání závislé na vlnové délce, převádí se tato hodnota na rozdíl energií. Hodnota rozdílu energií je poté rovna 88 meV pro vzorek MAPbBr<sub>3</sub>, 87 meV pro FAPbBr<sub>3</sub> a 90 meV pro MAPbI<sub>3</sub>.

Jak je viditelné při porovnání, tyto hodnoty jsou u všech tří vzorků velmi podobné. Nejnižší hodnoty rozmazání v řádech jednotek meV byly zjištěny u vzorků hybridních polovodičů na bázi GaAs a křemíku [34], nicméně tyto materiály nejsou doposud používány pro masovou výrobu.

Běžně používané polovodičové materiály vykazují hodnoty rozmazání 30 meV – 150 meV. [59]–[61] Hodnoty v řádech 85 meV – 90 meV jsou tedy v normě pro potenciální využití ve fotovoltaických článcích.



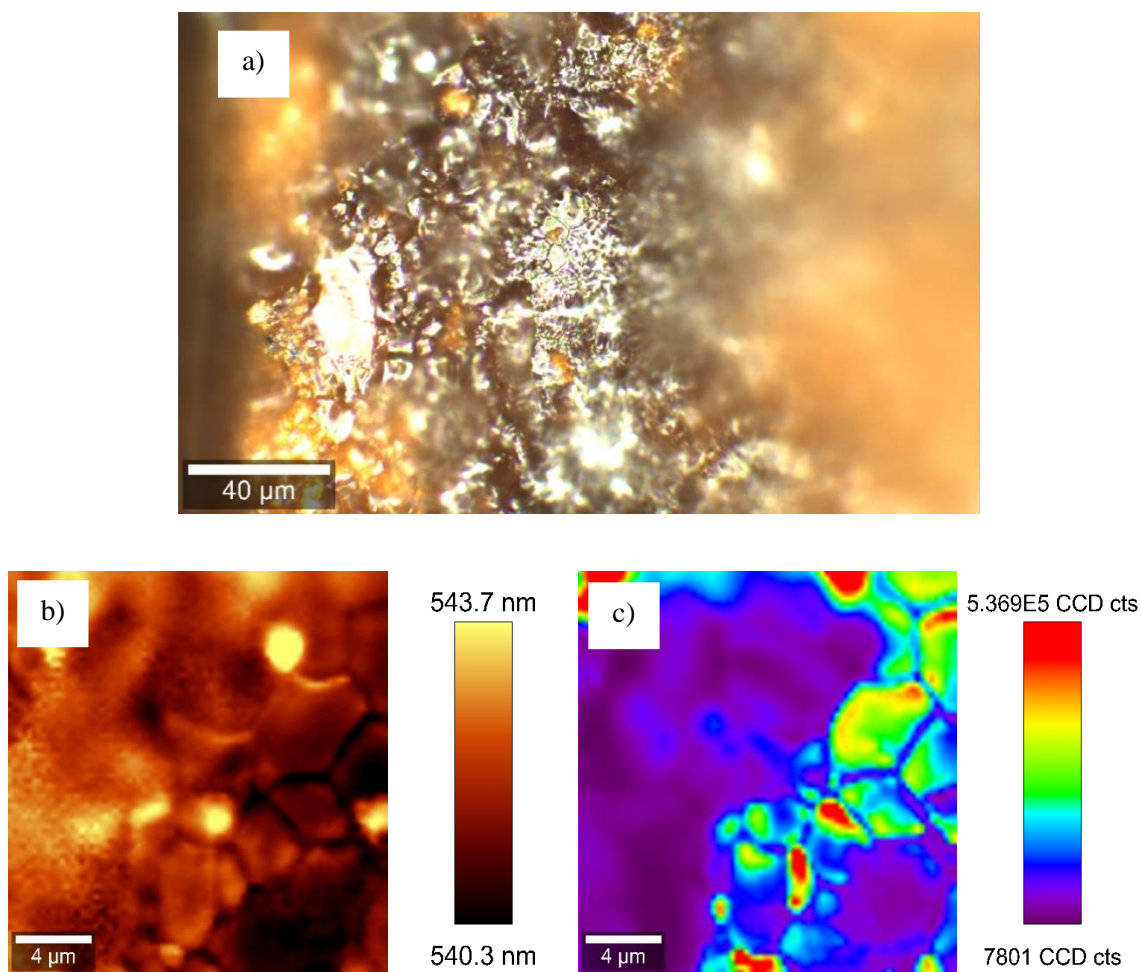
**Obrázek 4.3:** Graf jednotlivých PL spekter vzorků MAPbBr<sub>3</sub> a), FAPbBr<sub>3</sub> b) a MAPbI<sub>3</sub> c) spolu s vepsanými šířkami profilů v polovině maximální hodnoty intenzity.

PL není konstantní na celém povrchu vzorku a s měnící se polohou na vzorku se mění jak intenzita PL tak vlnová délka fotoluminiscenčního maxima. Na mikroskopu Raman WiTec Alpha 300R byla pořízena fotoluminiscenční mapa vybraného krystalu MAPbBr<sub>3</sub>. I přesto že byl pro měření vybrán velký krystal s co nejrozsáhlejší plochou, je nutno brát v potaz nerovnosti na povrchu vzorku.

Jak je na obrázku 4.4 a) viditelné, pozice fotoluminiscenčního maxima se na vzorku posouvala v rozsahu 540,3 nm – 543,7 nm. Tento posun je pravděpodobně z největší části dán chybami v krystalové struktuře perovskitu. Možným důsledkem těchto posuvů by mohlo být nepatrné kolísání účinnosti fotovoltaických článků z důvodu rozdílných energií přímého přechodu měnících se vlnovou délkou.

Samotná intenzita PL se také značně lišila v různých místech vzorku, to však bylo zapříčiněno zejména nerovnostmi na povrchu, které měly za důsledek nemožnou dokonalou fokusaci na povrch vzorku, proto jsou na obrázku 4.4 a) viditelné oblasti, kde je mikroskop zřetelně mimo fokusační rovinu.

Při pohledu na PL spektra vzorků MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub> na obrázku 4.3 (a,b) se může zdát, že je jejich intenzita podstatně menší než MAPbI<sub>3</sub>, avšak tato skutečnost je dána tím, že měření spekter těchto dvou vzorků byla prováděna na jiném zařízení, kde byl integrační čas jednoho spektra nastaven na 1 ms oproti několikavteřinovému integračnímu času na vzorku MAPbI<sub>3</sub>. Porovnáme-li však intenzitu záření v průběhu PL s intenzitou šumu, která při tomto měření odpovídá rozsahu zhruba 5 jednotek, je intenzita PL dostatečně vysoká.



**Obrázek 4.4:** Analýza povrchu krystalu  $\text{MAPbBr}_3$  zachycená na mikroskopu Raman WiTec Alpha 300R. Fotografie povrchu vzorku b) pořízena mikroskopem a fotoluminiscenční mapování posunu fotoluminiscenčního maxima b) a měnící se intenzity PL c) na povrchu vzorku.

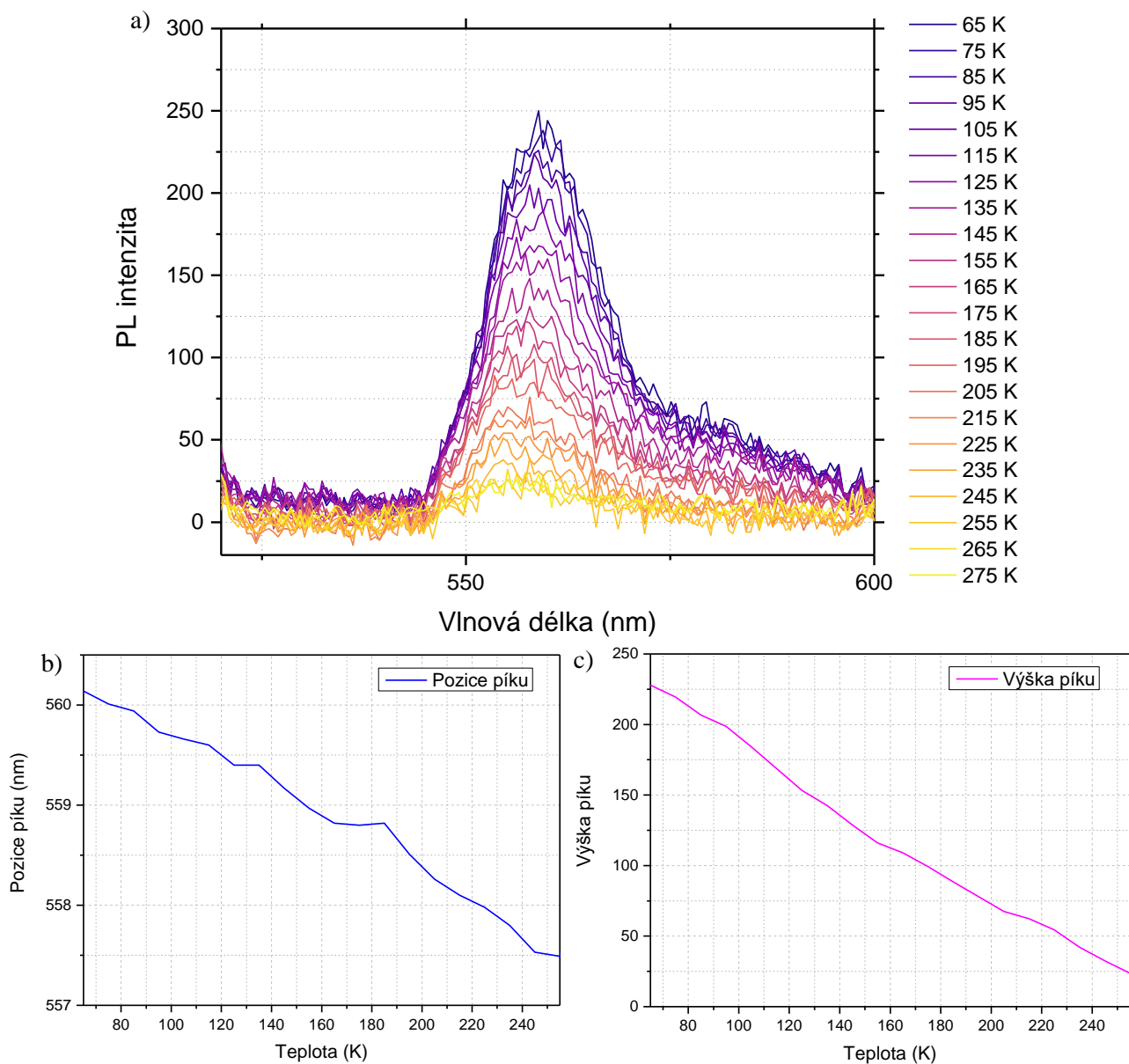
Poslední zkoumanou charakteristikou byla teplotní závislost PL spektra  $\text{FAPbBr}_3$ . Teplotní stabilita je velmi důležitou vlastností polovodičových materiálů pro praktické použití, a to zejména v oblasti fotovoltaiky, je proto dopodrobna zkoumána u každého takového materiálu.

U většiny polovodičových materiálů se setkáváme s tím, že intenzita PL velmi výrazně roste s klesající teplotou. [62], [63] To je z velké části způsobeno jednodušší tvorbou excitonů za nižších teplot. [31] Toto platí i v případě čistě anorganických perovskitů, jako je například materiál  $\text{CsPbBr}_3$ . [64] Měřený vzorek vykazoval stejnou vlastnost, kdy jeho intenzita s klesající teplotou podstatně rostla (viz obrázek 4.5 c)).

Se změnou intenzity PL souvisí také šířka profilu měřená metodou FWHM, která by se se snižující teplotou měla zmenšovat. [65] Tato skutečnost se na vzorku  $\text{FAPbBr}_3$  taktéž projevila.

Dalším častým fenoménem u klasických polovodičů je zvyšování potřebné energie přímého

přechodu (tedy snižování vlnové délky záření) při snižování teploty [63], což může být z velké části způsobeno tepelnou energií částic, naopak charakteristikou perovskitů je to, že mají opačnou vlastnost, tedy že se vlnová délka PL s sklesající teplotou zvětšuje [64]. To platí i pro zkoumaný vzorek FAPbBr<sub>3</sub>, který při snižování teploty zvyšoval vlnovou délku PL v řádech jednotek nm.



**Obrázek 4.5:** Teplotní závislost PL spektra vzorku FAPbBr<sub>3</sub> v rozmezí teplot 65 K – 275 K a) a závislost pozice píku b) a výšky píku c) PL spektra na teplotě.

### 4.3 Životnost fotoluminiscence MAPbI<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub>

Životnost PL byla zkoumána na všech třech vzorcích za stejných podmínek a dále vyhodnocena metodou popsanou v kapitole 1.3. Životnostní křivka PL každého vzorku byla proložena exponenciální závislostí (viz obrázek 4.6 (a-c)), dále v tabulce 4.1 jsou zaznamenány vypočtené koeficienty  $\tau_1$  a  $\tau_2$  charakteristické PL u všech vzorků.

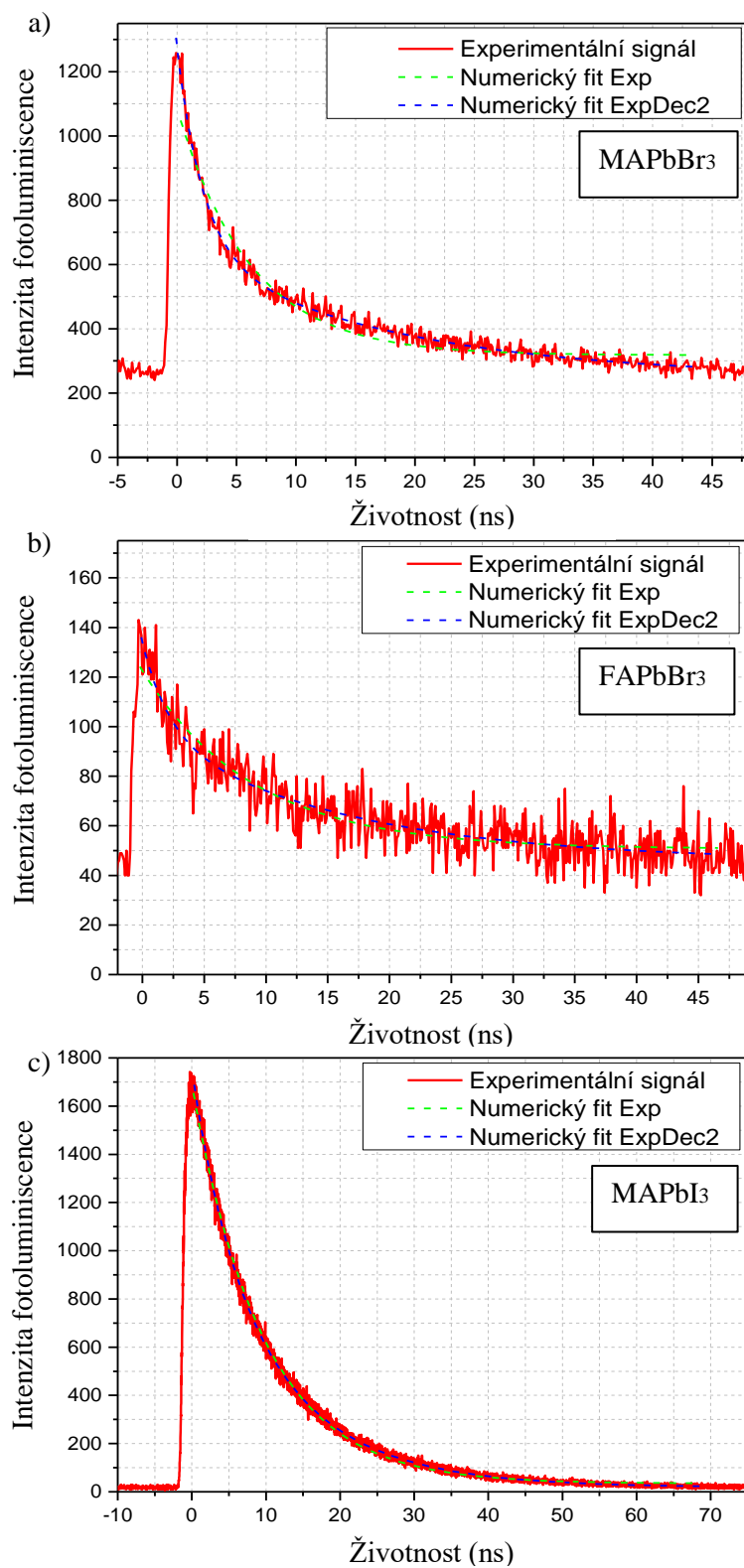
Vzorek	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)
MAPbBr <sub>3</sub>	5,4	12,7
FAPbBr <sub>3</sub>	2,2	17,7
MAPbI <sub>3</sub>	2,1	15,8

**Tabulka 4.1:** Tabulka naměřených hodnot koeficientů  $\tau_1$  a  $\tau_2$  pro dané vzorky.

Na první pohled je z tabulky zřejmé, že koeficienty  $\tau_2$  jsou skutečně dle předpokladu ve všech případech řádově vyšší než koeficienty  $\tau_1$ . Také si můžeme všimnout, že přestože při zkoumání PL spekter v kapitole 4.2 byla jasná podobnost mezi vzorky MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub>, v případě životnostních křivek jsou si naopak podobnější vzorky FAPbBr<sub>3</sub> a MAPbI<sub>3</sub>. U těchto vzorků je oproti vzorku MAPbBr<sub>3</sub> zřejmá podstatně kratší doba radiační rekombinace, naopak podstatně delší doba rekombinace zprostředkovaná pastmi. Je tedy možné usoudit, že rozložení zprostředkovatelů rekombinace jen málo souvisí s rozdílnými metodami výroby a morfologií vzorku.

Časové koeficienty rekombinace byl zjišťován také na vzorcích GaAs ve studii [66], kde byly výsledné koeficienty ne-radiační rekombinace stanoveny v řádech jednotek nanosekund, kdežto koeficienty radiační rekombinace až do řádů stovek nanosekund. Jak bylo řečeno v kapitole 1.3, tyto poměrně dlouhé doby rekombinací jsou vhodné pro využití ve fotovoltaice, jelikož se tak zvyšuje výsledný počet nosičů náboje v materiálu v daný moment. Podobný výzkum byl prováděn také například na hybridních LHP s příměsí chloru, který drasticky zvyšoval dobu rekombinace, což může být pro potenciální využití velmi příhodné. [67] V této studii vykazovaly vzorky na bázi MAPbBr<sub>1-3</sub> s příměsí chloru rekombinační koeficienty v řádech 100 ns – 450 ns. Naopak vzorek MAPbI<sub>3</sub> s příměsí chloru vykazoval hodnotu rekombinačního koeficientu 44 ns. Při studii vlivu podkladových vrstev na rekombinační dobu MAPbI<sub>3</sub> [68] byly naměřeny hodnoty ne-radiačních rekombinačních koeficientů v řádech 1 nm – 10 nm a hodnoty radiačních rekombinačních koeficientů v řádech desítek až tisíc nanosekund. Při porovnání je tedy možné usoudit, že námi zkoumané vzorky mají většinou podstatně rychlejší dobu rekombinace, což by mělo negativní důsledek na případné využití pro fotovoltaiku. Při porovnání s ostatními články je možné usoudit, že pro zpomalení radiační

rekombinace ve vzorku je možné jej buď dopovat o příměsy jiných prvků nebo použít podkladovou vstvy jiného materiálu.



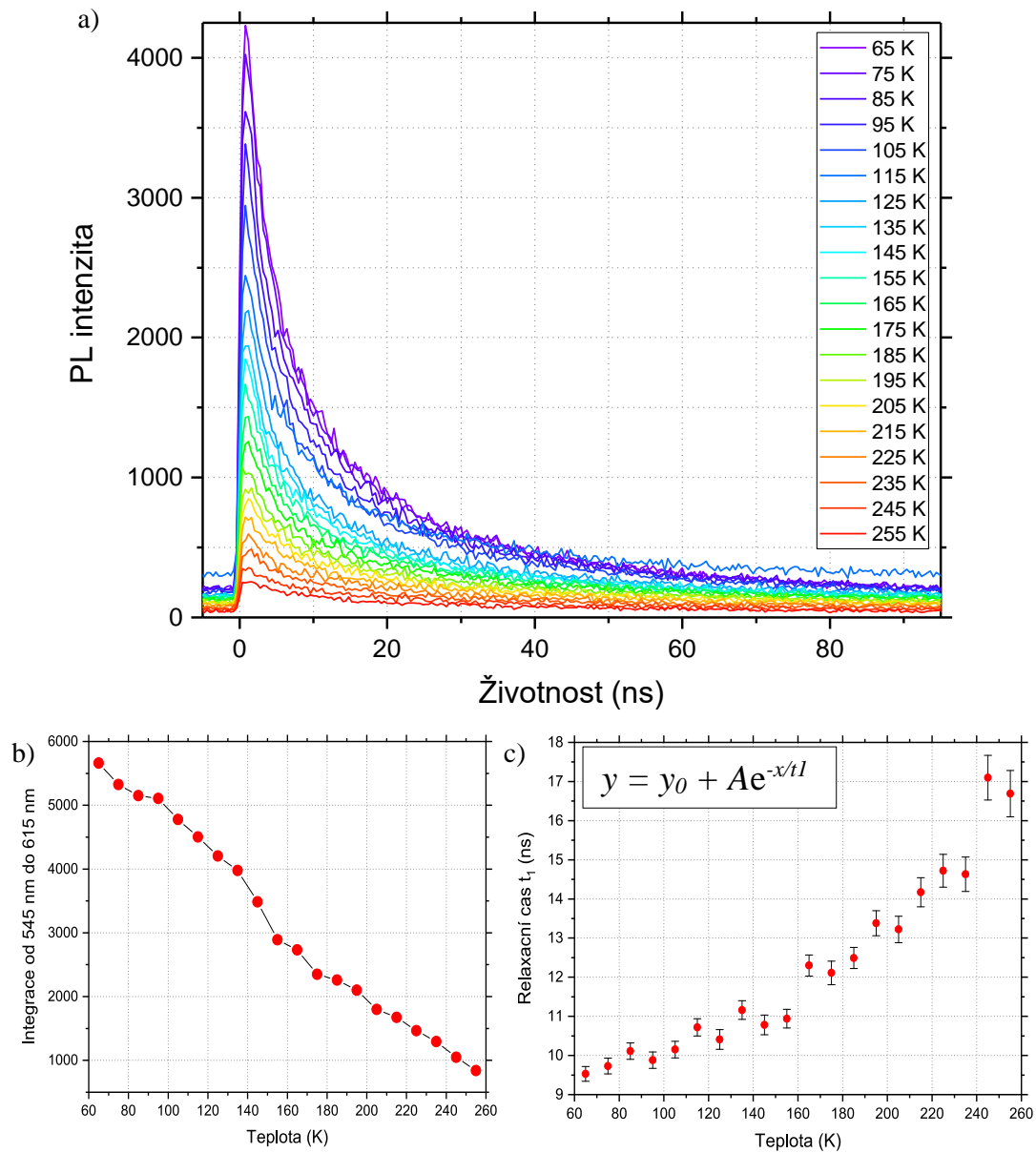
**Obrázek 4.6:** Životnostní křivky PL na vzorcích MAPbBr<sub>3</sub> a), FAPbBr<sub>3</sub> b) a MAPbI<sub>3</sub> c) s proloženými exponenciálními závislostmi.

Na vzorku  $\text{FAPbBr}_3$  byla taktéž zkoumána teplotní závislost životnosti PL. V kapitole 4.2 bylo dokázáno, že intenzita fotoluminiscence stoupá s klesající teplotou z důvodu jednodušší tvorby excitonů. Vzorek byl zkoumán z hlediska celkové charakteristické životnosti PL, použit byl tedy model zadaný rovnicí 1.2 v kapitole 1.3.

Nejdříve byla naměřena teplotní závislost životnostní křivky PL v rozmezí teplot 65 K – 255 K, viz obrázek 4.7 a). Pro potvrzení teorie, že intenzita PL stoupá s klesající teplotou, byla poté vyhotovena závislost integrace detekovaných jednotek intenzity záření v rozmezí vlnových délek 545 nm – 615 nm na teplotě, viz obrázek 4.7 b). Jak je z obrázku viditelné, tato teorie se i tentokrát potvrdila. Intenzita PL se zvyšující se teplotou lineárně klesá, a to rychlostí zhruba 26 detekovaných jednotek intenzity na jeden Kelvin.

Časové závislosti při daných teplotách byly proloženy exponenciální závislostí zadanou rovnicí 1.2 v kapitole 1.3. Časová závislost charakteristické životnosti  $\tau_f$  je vyobrazena na obrázku 4.7 c). Charakteristická životnost PL na vzorku  $\text{FAPbBr}_3$  tedy výrazně roste s rostoucí teplotou. Obdobnou závislost lze pozorovat i na vzorcích anorganických perovskitů  $\text{CsPbBr}_3$ . [64] V případě vzorku  $\text{FAPbBr}_3$  charakteristická životnost PL stagnovala v rozmezí teplot 65 K až 115 K na hranici 10 ns a poté rostla téměř lineárně až na hodnotu 17 ns za teploty 255 K. Tato závislost je tedy v souladu s předpokladem, že PL je dána rekombinací excitonů, jejichž počet klesá se zvyšující se teplotou. [69]

Zvyšování teplotní stability při pokojových a vyšších teplotách může být jeden ze zásadních kroků ke zdokonalení technologie fotovoltaických článků na bázi perovskitů.



**Obrázek 4.7:** Teplotní závislost životnosti PL vzorku FAPbBr<sub>3</sub> pro rozmezí teplot 65 K až 255 K a). Teplotní závislost integrace detekovaných jednotek intenzity záření v rozmezí vlnových délek 545 nm - 615 nm pro rozmezí teplot 65 K až 255 K b). Teplotní závislost charakteristické životnosti PL vzorku FAPbBr<sub>3</sub> pro rozmezí teplot 65 K až 255 K c). Relaxační čas  $t_1$  zde značí koeficient charakteristické PL  $\tau_f$ .

## 5. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala metodami časově rozlišitelné spektroskopie a optickou charakterizací organicko-anorganických perovskitů ze skupiny halogenidových olovnatých perovskitů, které přináší slibnou budoucnost v technologii fotovoltaických článků pro solární panely. Zkoumány byly vzorky MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub> ve formě krystalů vyrobených napařováním a vzorky MAPbI<sub>3</sub> ve formě 400nm tenké vrstvy nanesené odstředivým litím na podkladovou destičku.

Vzorky byly dále zkoumány na základě jejich silné úzkopásmové fotoluminiscence, kterou tato skupina materiálů typicky vykazuje. Nejdříve bylo stanoveno fotoluminiscenční spektrum pro každý vzorek spolu s pozicí fotoluminiscenčního maxima. Fotoluminiscenční maximum pro vzorek MAPbBr<sub>3</sub> bylo naměřeno na hodnotě 541 nm, pro vzorek FAPbBr<sub>3</sub> na hodnotě 546 nm a pro MAPbI<sub>3</sub> na hodnotě 768 nm.

Tyto fotoluminiscenční maxima korelují s energiemi přímého přechodu v pásové struktuře vzorků. Tyto energie byly spočteny pro vzorek MAPbBr<sub>3</sub> na hodnotě 2,28 eV, pro vzorek FAPbBr<sub>3</sub> na hodnotě 2,26 eV a pro vzorek MAPbI<sub>3</sub> na hodnotě 1,61 eV. Vzorek MAPbI<sub>3</sub> tedy vykazuje podstatně menší hodnotu energie přímého přechodu, která je úměrná s hodnotami naměřenými na ostatních polovodičových materiálech používaných pro výrobu fotovoltaických článků.

Dále byla metodou FWHM stanovena šířka profilu spekter v polovině maximální hodnoty intenzity, která koresponduje s teplotním rozmazáním a nehomogenitou vzorků. Tento rozdíl vlnových délek po přepočtu na energii vyšel u všech vzorků v rozmezí 87 meV – 90 meV. Podobné hodnoty teplotního rozmazání byly pozorovány i u vzorků ostatních polovodičových materiálů. Pro vzorek MAPbBr<sub>3</sub> byla také vyhotovena fotoluminiscenční mapa na základě dvou parametrů, a to pozice fotoluminiscenčního maxima a intenzity fotoluminiscence v daném bodě vzorku.

Bylo ukázáno, že fotoluminiscenční maximum se v různých místech vzorků pohybuje v rozmezí jednotek nanometrů, což může být zapříčiněno chybami v krystalové struktuře vzorku a může mít za následek lehkou oscilaci ve výsledné účinnosti z důvodu rozdílných energií přímého přechodu.

Poslední zkoumanou charakteristikou fotoluminiscenčních spekter byla teplotní závislost, která byla měřena pro vzorek FAPbBr<sub>3</sub>. Vzorek vykazoval předpokládané charakteristiky na základě studií ostatních perovskitových struktur. S klesající teplotou se zvyšuje jak intenzita PL, tak vlnová délka fotoluminiscenčního maxima. Při teplotách blízcím se pokojové teplotě vzorek vykazoval několikanásobně slabší intenzitu záření.

V průběhu celého procesu charakterizace fotoluminiscenčních spekter vykazovaly vzorky MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub> velmi úzkou podobnost, z čehož můžeme usoudit, že organická molekula má jen malý vliv na profil fotoluminiscenčních spekter organicko-anorganických perovskitů, zatímco halogenový atom výrazně ovlivňuje šířku zakázaného pásu a tím i pozici fotoluminiscenčního

maxima.

Druhou zkoumanou charakteristikou byla životnostní křivka fotoluminiscence u daných vzorků. Životnost fotoluminiscence byla popsána exponenciální závislostí, ze které vychází 2 časové rekombinační koeficienty  $\tau_1$  a  $\tau_2$ . Pro popis životnosti byla použita dvojitá exponenciála složená z rekombinačních koeficientu  $\tau_1$ , který popisuje ne-radiační rekombinaci, a koeficientu  $\tau_2$ , který popisuje radiační rekombinaci. Radiační rekombinace je zpravidla vždy delší než ne-radiační rekombinace. Koeficienty  $\tau_1$  a  $\tau_2$  pro dané vzorky byly spočteny jako 5,4 ns respektive 12,7 ns pro MAPbBr<sub>3</sub>, 2,2 ns respektive 17,7 ns pro FAPbBr<sub>3</sub> a 2,1 ns respektive 15,8 ns pro MAPbI<sub>3</sub>. Tyto rekombinační koeficienty byly podstatně menší v porovnání s ostatními studii. Pro aplikaci ve fotovoltaice je vyžadována delší doba rekombinace. Při charakterizaci životnosti nebyly nalezeny stejné podobnosti mezi MAPbBr<sub>3</sub> a FAPbBr<sub>3</sub> jako v případě charakterizace fotoluminiscenčních spekter.

Pro vzorek FAPbBr<sub>3</sub> byla naměřena i teplotní závislost životnosti fotoluminiscence. I zde vzorek vykazoval stoupající intenzitu fotoluminiscence pro klesající teploty. Zároveň byla proměřena teplotní závislost koeficientu charakteristické fotoluminiscence  $\tau_f$ . Životnost fotoluminiscence vzorku rostla téměř lineárně se zvyšující se teplotou pro rozmezí teplot 115 K – 265 K.

Organicko-anorganické perovskity budou i nadále cílem mnoha studií, jelikož nelze popřít jejich potenciální přínosy v odvětví fotovoltaiky nejen z hlediska účinnosti, ale i dostupnosti a ekologie.

# Literatura

- [1] P. G. Vasconcelos Sampaio *et al.*, "Prospecting technologies for photovoltaic solar energy: Overview of its technical-commercial viability," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 2. 2020, doi: 10.1002/er.4957.
- [2] M. Antonietta Loi and J. C. Hummelen, "Perovskites under the Sun," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 12, 2013, doi: 10.1038/nmat3815.
- [3] M. A. Green, "Tracking solar cell conversion efficiency," *Nature Reviews Physics*, vol. 2, no. 4. 2020, doi: 10.1038/s42254-020-0163-y.
- [4] K. Sopian, S. L. Cheow, and S. H. Zaidi, "An overview of crystalline silicon solar cell technology: Past, present, and future," in *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1877, doi: 10.1063/1.4999854.
- [5] Y. Zhang *et al.*, "A large-volume manufacturing of multi-crystalline silicon solar cells with 18.8% efficiency incorporating practical advanced technologies," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 63, 2016, doi: 10.1039/c6ra05765a.
- [6] J. Liu, Y. Yao, S. Xiao, and X. Gu, "Review of status developments of high-efficiency crystalline silicon solar cells," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, no. 12. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aac6d.
- [7] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z. K. Wang, J. Xue, and Y. Yang, "A Review of Perovskites Solar Cell Stability," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 47. 2019, doi: 10.1002/adfm.201808843.
- [8] L. Qiu, L. K. Ono, and Y. Qi, "Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology," *Materials Today Energy*, vol. 7. 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2017.09.008.
- [9] Y. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, and H. Yan, "Large-area perovskite solar cells—a review of recent progress and issues," *RSC Advances*, vol. 8, no. 19. 2018, doi: 10.1039/c8ra00384j.
- [10] "World's first graphene-enabled perovskite solar farm trial up and running | News | Chemistry World." <https://www.chemistryworld.com/news/worlds-first-graphene-enabled-perovskite-solar-farm-trial-up-and-running/4012514.article> (accessed May 17, 2021).
- [11] "Perovskite Solar Out-Benches Rivals in 2021 - IEEE Spectrum." <https://spectrum.ieee.org/tech-talk/energy/renewables/oxford-pv-sets-new-record-for-perovskite-solar-cells> (accessed May 17, 2021).
- [12] M. Jones and G. D. Scholes, "On the use of time-resolved photoluminescence as a probe of nanocrystal photoexcitation dynamics," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 18, 2010, doi: 10.1039/c000165a.
- [13] E. P. Farr, J. C. Quintana, V. Reynoso, J. D. Ruberry, W. R. Shin, and K. R. Swartz, "Introduction to Time-Resolved Spectroscopy: Nanosecond Transient Absorption and Time-Resolved Fluorescence of Eosin B," *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 5, 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00941.

- [14] S. R, V. Nayak, M. S. Jyothi, and R. Geetha Balakrishna, "Review on recent advances of core-shell structured lead halide perovskites quantum dots," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 834. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155246.
- [15] G. Grancini and M. K. Nazeeruddin, "Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics," *Nature Reviews Materials*, vol. 4, no. 1. 2019, doi: 10.1038/s41578-018-0065-0.
- [16] F. F. Targhi, Y. S. Jalili, and F. Kanjouri, "MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties," *Results Phys.*, vol. 10, 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.07.007.
- [17] V. Sarritzu *et al.*, "Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites?," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, no. 10, 2018, doi: 10.1002/adom.201701254.
- [18] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, and H. J. Snaith, "Low-temperature processed meso-structured to thin-film perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, 2013, doi: 10.1039/c3ee40810h.
- [19] Z. Chen *et al.*, "Single-Crystal MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Exceeding 21% Power Conversion Efficiency," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 6, 2019, doi: 10.1021/acseenergylett.9b00847.
- [20] M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, "Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals," *Science*, vol. 358, no. 6364. 2017, doi: 10.1126/science.aam7093.
- [21] S. M. Jassim, N. A. Bakr, and F. I. Mustafa, "Synthesis and characterization of MAPbI<sub>3</sub> thin film and its application in C-Si/perovskite tandem solar cell," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 19, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04084-1.
- [22] L. Q. Xie *et al.*, "Understanding the Cubic Phase Stabilization and Crystallization Kinetics in Mixed Cations and Halides Perovskite Single Crystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 9, 2017, doi: 10.1021/jacs.6b12432.
- [23] "Halide Perovskite: Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite." <https://www.edinst.com/phase-transitions-halide-perovskite/> (accessed May 04, 2021).
- [24] X. Chen *et al.*, "Self-Assembly of 2D/3D Perovskites by Crystal Engineering for Efficient Air-Processed, Air-Stable Inverted Planar Perovskite Solar Cells," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 3, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00063.
- [25] P. Zhu and J. Zhu, "Low-dimensional metal halide perovskites and related optoelectronic applications," *InfoMat*, vol. 2, no. 2, 2020, doi: 10.1002/inf2.12086.
- [26] Y. Wei, Z. Cheng, and J. Lin, "An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 1. 2019, doi: 10.1039/c8cs00740c.
- [27] L. Protesescu *et al.*, "Dismantling the 'red Wall' of Colloidal Perovskites: Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium-Cesium Lead Iodide Nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 11, no. 3, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b00116.
- [28] S. Liu *et al.*, "A Review on Additives for Halide Perovskite Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 13. 2020, doi: 10.1002/aenm.201902492.
- [29] Q. A. Akkerman, G. Rainò, M. V. Kovalenko, and L. Manna, "Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals," *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 5, 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0018-4.

- [30] H. J. Snaith *et al.*, "Anomalous hysteresis in perovskite solar cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 9, 2014, doi: 10.1021/jz500113x.
- [31] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 8th edition," *Wiley Sons, New York, NY*, 2004.
- [32] W. Zhang *et al.*, "Two-Step Anti-Stokes Photoluminescence of CsPbX<sub>3</sub> Nanocrystals," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 9, no. 6, 2021, doi: 10.1002/adom.202001885.
- [33] K. Mukai and M. Sugawara, "Chapter 4 Optical Characterization of Quantum Dots," in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 60, no. C, 1999.
- [34] A. Mohan *et al.*, "Record-low inhomogeneous broadening of site-controlled quantum dots for nanophotonics," *Small*, vol. 6, no. 12, 2010, doi: 10.1002/smll.201000341.
- [35] M. E. D. García and R. Badía-Laíño, *Fluorescence | Time-resolved fluorescence*, 3rd ed., no. January. Elsevier Inc., 2019.
- [36] E. V. Peán, S. Dimitrov, C. S. De Castro, and M. L. Davies, "Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 48, 2020, doi: 10.1039/d0cp04950f.
- [37] N. Chen *et al.*, "Low cost perovskite quantum dots film based wide color gamut backlight unit for LCD TVs," in *Digest of Technical Papers - SID International Symposium*, 2018, vol. 49, no. 1, doi: 10.1002/sdtp.12303.
- [38] W. E. I. Sha, X. Ren, L. Chen, and W. C. H. Choy, "The efficiency limit of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 22, 2015, doi: 10.1063/1.4922150.
- [39] M. Nukunodompanich, G. Budiutama, K. Suzuki, K. Hasegawa, and M. Ihara, "Dominant effect of the grain size of the MAPbI<sub>3</sub> perovskite controlled by the surface roughness of TiO<sub>2</sub> on the performance of perovskite solar cells," *CrystEngComm*, vol. 22, no. 16, 2020, doi: 10.1039/d0ce00169d.
- [40] J. M. C. Da Silva Filho, V. A. Ermakov, and F. C. Marques, "Perovskite Thin Film Synthesised from Sputtered Lead Sulphide," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-19746-8.
- [41] A. A. M. Brown *et al.*, "Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Room Temperature Syntheses toward Commercial Viability," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 34, 2020, doi: 10.1002/aenm.202001349.
- [42] M. Vengris, "Introduction to time-resolved spectroscopy," 2014, [Online]. Available: [http://web.vu.lt/ff/m.vengris/images/TR\\_spectroscopy02.pdf](http://web.vu.lt/ff/m.vengris/images/TR_spectroscopy02.pdf).
- [43] S. Kimura, S. Tani, and Y. Kobayashi, "Q-switching stability limits of Kerr-lens mode locking," *Phys. Rev. A*, vol. 102, no. 4, 2020, doi: 10.1103/PhysRevA.102.043505.
- [44] M. V. Arkhipov, A. A. Shimko, N. N. Rosanov, I. Babushkin, and R. M. Arkhipov, "Self-induced-transparency mode locking in a Ti:sapphire laser with an intracavity rubidium cell," *Phys. Rev. A*, vol. 101, no. 1, 2020, doi: 10.1103/PhysRevA.101.013803.
- [45] P. Weinberger, "John Kerr and his effects found in 1877 and 1878," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 88, no. 12, 2008, doi: 10.1080/09500830802526604.
- [46] A. Cominelli, G. Acconcia, P. Peronio, I. Rech, and M. Ghioni, "Readout architectures for high efficiency in time-correlated single photon counting experiments-analysis and review," *IEEE Photonics J.*, vol. 9, no. 3, 2017, doi: 10.1109/JPHOT.2017.2695519.

- [47] M. Allgaier *et al.*, "Streak camera imaging of single photons at telecom wavelength," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 3, 2018, doi: 10.1063/1.5004110.
- [48] S. Patankar *et al.*, "Absolute calibration of optical streak cameras on picosecond time scales using supercontinuum generation," *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 24, 2017, doi: 10.1364/ao.56.006982.
- [49] Y. Wang *et al.*, "Integration of a functionalized graphene nano-network into a planar perovskite absorber for high-efficiency large-area solar cells," *Mater. Horizons*, vol. 5, no. 5, 2018, doi: 10.1039/c8mh00511g.
- [50] K. Liang, D. B. Mitzi, and M. T. Prikas, "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 1, 1998, doi: 10.1021/cm970568f.
- [51] A. Mahboubi Soufiani *et al.*, "Impact of microstructure on the electron-hole interaction in lead halide perovskites," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, 2017, doi: 10.1039/c7ee00685c.
- [52] P. Fan *et al.*, "High-performance perovskite CH<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> PbI<sub>3</sub> thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition," *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016, doi: 10.1038/srep29910.
- [53] L. Chen *et al.*, "Efficient air-stable perovskite solar cells with a (FAI)<sub>0.46</sub>(MAI)<sub>0.40</sub>(MABr)<sub>0.14</sub>(PbI<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(PbBr<sub>2</sub>)<sub>0.14</sub> active layer fabricated: Via a vacuum flash-assisted method under RH > 50%," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 18, 2019, doi: 10.1039/c9ra01625b.
- [54] R. Henning, I. Kim, and V. Srajer, "Time-Resolved Crystallography | BioCARS," 2019. <https://biocars.uchicago.edu/scientific-program/time-resolved-crystallography/> (accessed May 05, 2021).
- [55] J. Pospisil *et al.*, "Reversible Formation of Gold Halides in Single-Crystal Hybrid-Perovskite/Au Interface upon Biasing and Effect on Electronic Carrier Injection," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 32, 2019, doi: 10.1002/adfm.201900881.
- [56] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Calculation of semiconductor band gaps with the M06-L density functional," *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 7, 2009, doi: 10.1063/1.3076922.
- [57] X. Hai, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard, "Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 3, 2011, doi: 10.1021/jz101565j.
- [58] S. Ummartyotin and Y. Infahsaeng, "A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.120.
- [59] J. Valenta, R. Juhasz, and J. Linnros, "Photoluminescence from single silicon quantum dots at room temperature," in *Journal of Luminescence*, 2002, vol. 98, no. 1–4, doi: 10.1016/S0022-2313(02)00246-6.
- [60] Y. G. Sadofyev and N. Samal, "Photoluminescence and band alignment of strained GaAsSb/GaAs QW structures grown by MBE on GaAs," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 3, 2010, doi: 10.3390/ma3031497.
- [61] S. Arab, M. Yao, C. Zhou, P. Daniel Dapkus, and S. B. Cronin, "Doping concentration dependence of the photoluminescence spectra of n-type GaAs nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 18, 2016, doi: 10.1063/1.4947504.

- [62] A. E. Saunders, B. Koo, X. Wang, C. K. Shih, and B. A. Korgel, "Structural characterization and temperature-dependent photoluminescence of linear CdTe/CdSe/CdTe heterostructure nanorods," *ChemPhysChem*, vol. 9, no. 8, 2008, doi: 10.1002/cphc.200800008.
- [63] Y. Gu *et al.*, "Optical properties of InGaAsBi/GaAs strained quantum wells studied by temperature-dependent photoluminescence," *Chinese Phys. B*, vol. 22, no. 3, 2013, doi: 10.1088/1674-1056/22/3/037802.
- [64] X. Yuan *et al.*, "Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 82, 2016, doi: 10.1039/c6ra17008k.
- [65] H. C. Woo, J. W. Choi, J. Shin, S. H. Chin, M. H. Ann, and C. L. Lee, "Temperature-Dependent Photoluminescence of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots and Bulk Counterparts," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 14, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b01593.
- [66] M. Niemeyer *et al.*, "Measurement of the non-radiative minority recombination lifetime and the effective radiative recombination coefficient in GaAs," *AIP Adv.*, vol. 9, no. 4, 2019, doi: 10.1063/1.5051709.
- [67] M. Zhang, H. Yu, M. Lyu, Q. Wang, J. H. Yun, and L. Wang, "Composition-dependent photoluminescence intensity and prolonged recombination lifetime of perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>films," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 79, 2014, doi: 10.1039/c4cc04973j.
- [68] C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stolterfoht, and D. Neher, "Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 52, 2019, doi: 10.1002/adma.201902762.
- [69] H. Wang, K. S. Wong, G. K. L. Wong, and K. K. Law, "Temperature dependence of localized and free exciton lifetime in CdZnSSe/ZnSSe single quantum wells," *Superlattices Microstruct.*, vol. 24, no. 1, 1998, doi: 10.1006/spmi.1998.0574.