



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA NÍZKODIMENZIONÁLNÍCH INORGANICKÝCH PEROVSKITŮ

PREPARATION OF LOW-DIMENSIONAL INORGANIC PEROVSKITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Matěj Nedvěd

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Musálek

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Matěj Nedvěd**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Musálek**
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:

Příprava nízkodimenzionálních inorganických perovskitů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Materiály s tzv. perovskitovou strukturou jsou v současnosti intenzivně zkoumány, neboť vykazují vlastnosti předurčující je k použití v optoelektronice, zejména v solárních článcích. Student se zaměří na přípravu nízkorozměrných (nanotečky, nanodráty) struktur z CsPbBr₃, jakož i na možnosti nahrazení olova cínem. K přípravě bude použito výhradně fyzikálních metod ve vysokém vakuu (napařování, příp. depozice z par) a v případě úspěchu bude testována možnost pozorovat tvorbu perovskitových nanomateriálů v elektronovém mikroskopu.

Cíle bakalářské práce:

1. Najděte experimentální podmínky pro přípravu CsPbBr₃ nanokrystalů a nanodrátů.
2. Charakterizujte připravené vzorky vhodnými analytickými technikami.

Seznam doporučené literatury:

ZHANG, Xuehong, Shula CHEN, Xiao WANG a Anlian PAN. Controlled Synthesis and Photonics Applications of Metal Halide Perovskite Nanowires. Small Methods [online]. 2019, 3(1) [cit. 2020-1-15]. ISSN 23669608. Dostupné z: doi:10.1002/smt.201800294

OKSENBERG, Eitan, Ella SANDERS, Ronit POPOVITZ-BIRO, Lothar HOUBEN a Ernesto JOSELEVICH. Surface-Guided CsPbBr₃ Perovskite Nanowires on Flat and Faceted Sapphire with Size-Dependent Photoluminescence and Fast Photoconductive Response. Nano Letters [online]. 2017, 18(1), 424-433 [cit. 2020-10-15]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.7b04310

OKSENBERG, Eitan, Aboma MERDASA, Lothar HOUBEN, Ifat KAPLAN-ASHIRI, Amnon ROTHMAN, Ivan G. SCHEBLYKIN, Eva L. UNGER a Ernesto JOSELEVICH. Large lattice distortions and size-dependent bandgap modulation in epitaxial halide perovskite nanowires. Nature Communications [online]. 2020, 11(1) [cit. 2020-10-15]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-020-14365-2

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

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá perovskitem CsPbBr₃. V práci jsou představeny jeho vlastnosti a různé způsoby přípravy nanostruktur tohoto anorganického perovskitu. Důraz je kladen zejména na fyzikální depozici napařováním pomocí efúzních cel. Jsou zde popsány provedené experimenty, jejichž cílem je příprava nanokrystalů a nanodrátů, a následná analýza jejich morfologie, složení a optických vlastností. Je zde studován vliv elektronového paprsku a dlouhodobé působení vzduchu na optické vlastnosti. Zároveň je zde představen koncept experimentu, jehož výsledkem by mělo být nahrazení olova v perovskitové struktuře cínem.

Summary

This bachelor thesis deals with the perovskite CsPbBr₃. The thesis presents properties and different ways of preparing nanostructures of this inorganic perovskite. The emphasis is placed on physical vapor deposition using effusion cells. The experiments carried out to prepare nanocrystals and nanowires and the subsequent analysis of their morphology, composition and optical properties are described. The effect of the electron beam and long-term exposure to air on the optical properties is studied. Also, the concept of an experiment that should result in the replacement of lead in the perovskite structure by tin is presented.

Klíčová slova

Perovskity, CsPbBr₃, příprava nízkodimenzionálních struktur, nanokrystal, napařování, fotoluminiscence.

Keywords

Perovskites, CsPbBr₃, preparation of low-dimensional nanostructures, nanocrystals, evaporation, photoluminiscence.

NEDVĚD, M. *Příprava nízkodimenzionálních inorganických perovskitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 46 s. Vedoucí práce Ing. Tomáš Musálek.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci *Příprava nízkodimenzionálních inorganických perovskitů* vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Tomáše Musálka s použitím materiálů uvedených v seznamu použité literatury.

Matěj Nedvěd

Děkuji Ing. Tomáši Musálkovi za klidnou a přátelskou pomoc při vedení a také doc. Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za cenné rady. Bez jejich trpělivosti, připomínek a hodin strávených kvůli mně v laboratoři by tato práce vznikala o poznání déle. Dále děkuji mé rodině a přátelům za mnohostrannou podporu a pochopení. Děkuji všem těm, kteří přispěli jakoukoliv formou k vzniku této práce. Děkuji Karlu Krylovi za složení písně Děkuji s trefným textem. Výňatek textu přikládám:

*Stvořil Bůh, stvořil Bůh ratolest,
bych mohl věnce vázat,
děkuji, děkuji za bolest,
jež učí mne se tázat.
Děkuji, děkuji za nezdar,
jenž naučí mne pítí,
bych mohl, bych mohl přinést dar,
byť nezbývalo síly.
Děkuji, děkuji, děkuji.
Děkuji, děkuji za slabost,
jež pokoře mne učí...
Pro sladkost, pro sladkost usnutí
děkuji za únavu,
děkuji, za ohně vzplanutí
i za šumění splavu.
Děkuji, děkuji, děkuji,
Děkuji, děkuji za žízeň,
jež slabost prozradila,
děkuji, děkuji za trýzeň,
jež zdokonalí díla.
Za to, že, za to, že miluji,
byť strach mi srdce svíral,
Beránku, děkuji,
marně jsi neumíral.
Děkuji, děkuji, děkuji, děkuji, děkuji.*

Matěj Nedvěd

Obsah

Úvod	3
1 Perovskit CsPbBr₃	5
1.1 Perovskitová krystalová struktura Pm $\bar{3}$ m	5
1.2 Optoelektronické vlastnosti	7
1.2.1 Optoelektronické vlastnosti perovskitu CsPbBr ₃	8
2 Příprava nízkodimenzionálních struktur	11
2.1 Příprava perovskitových tenkých vrstev a nanodrátů v literatuře	11
2.1.1 Metoda syntézy z roztoku	11
2.1.2 Metoda syntézy z plynné fáze	13
2.2 Princip fyzikální depozice z plynné fáze	16
2.2.1 Depozice efúzními celami	19
2.2.2 VLS mechanismus přípravy nanodrátů	20
2.2.3 Experimentální podmínky přípravy nanostruktur	22
3 Experimentální část	25
3.1 Hledání experimentálních podmínek pro přípravu nanostruktur	26
3.2 Nahrazení olova cínem a metoda VLS	30
Závěr	33
Literatura	35
Seznam zkratk	43
Seznam obrázků	45

Úvod

Anorganické perovskity, jakým je i perovskit CsPbBr_3 , jsou v současnosti stále častěji předmětem zájmu, protože ve srovnání s hybridními organicko-anorganickými perovskity vykazují lepší stabilitu a zároveň si zachovávají zajímavé optické a optoelektronické vlastnosti [1–3]. Ve formě nízkodimenzionálních struktur, jako jsou například nanodráty, jsou tyto vlastnosti o to zajímavější, protože se více projevují jevy kvantové mechaniky. V současné době je používáno široké spektrum metod přípravy nízkodimenzionálních struktur [4]. Ty se dělí na fyzikální a chemické, ale v rámci této bakalářské práce byla k přípravě takovýchto nízkorozměrných struktur použita výhradně fyzikální metoda napařování. Cílem tedy bylo jednak nalézt experimentální podmínky pro přípravu CsPbBr_3 nanokrystalů a nanodrátů, ale také tyto vzorky analyzovat tak, aby se potvrdily vlastnosti uvedené v literatuře [5, 6].

V první kapitole této bakalářské práce je popsána struktura perovskitů a základní popis zakázaného pásu polovodičů. Důraz je kladen především na popis perovskitu CsPbBr_3 a jeho optoelektronických vlastností. V další kapitole jsou shrnuty nejvýznamější způsoby přípravy perovskitových nanostruktur popsané v literatuře, přičemž je následně vysvětlen princip mechanismů přípravy použitých v této bakalářské práci a také popsána aparatura použitá k přípravě vzorků.

V experimentální části je představen způsob napařování perovskitu a nutné přípravné fáze, které zahrnují kalibraci teplot a ověřování správné polohy vzorku vůči efúzní cele. Je představeno několik sérií vzorků pro srovnání a na nich demonstrován vliv rychlosti napařování a teploty vzorku na morfologii výsledných struktur. Tyto struktury jsou následně podrobeny testům odolnosti vůči elektronovému svazku a oxidaci na vzduchu. Vzhledem k tomu, že se v poslední době ve velkém upouští od používání olova, jsou dále provedeny pokusy směřující k jeho náhradě za netoxický cín. K tomu byla využita efúzní cela sestavená v rámci bakalářské práce Jiřím Jedličkou.

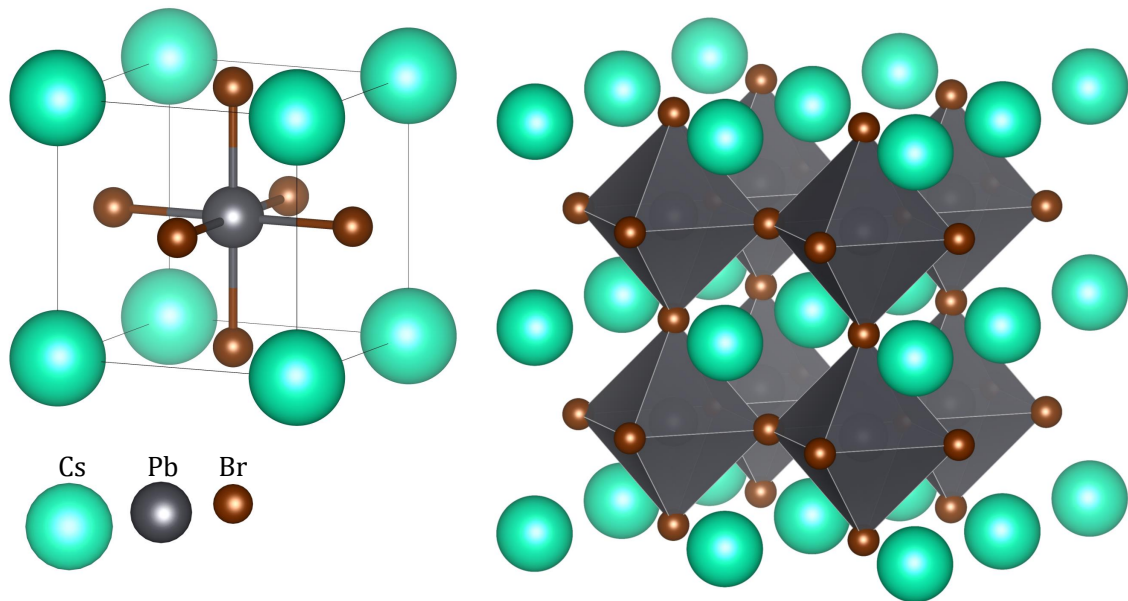
1. Perovskit CsPbBr_3

Perovskity jsou sloučeniny, které mají krystalickou strukturu stejnou nebo odvozenou od minerálu perovskit, což je oxid titaničito-vápenatý CaTiO_3 . Perovskity mohou být anorganické i hybridní organicko-anorganické a mohou mít i jiné stechiometrické vzorce. Jejich výhodnou vlastností je poměrně snadná příprava i za nízkých teplot a výborné optoelektronické vlastnosti. Perovskit CsPbBr_3 je jedním z anorganických perovskitů, jejichž stabilita vůči vnějším podmínkám, jako je vlhkost a zvýšená teplota, je lepší než u dříve hojněji zkoumaných hybridních organicko-anorganických perovskitů (dále jen organické perovskity). Také jejich optoelektronické vlastnosti nejsou výrazně horší. V posledních letech se tedy intenzivně zkoumají jak samotné anorganické perovskity, tak možnosti stabilizace organických perovskitů těmi anorganickými [1, 2, 7].

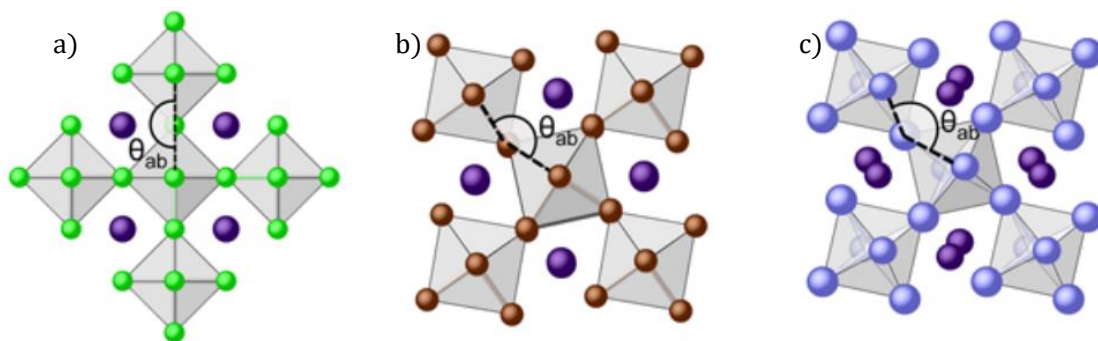
1.1 Perovskitová krystalová struktura $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

Oba výše zmíněné perovskity mají stechiometrický vzorec typu ABX_3 , kde A a B jsou kationy a X anion. Anionem musí být nějaký silně elektronegativní prvek. V přírodním perovskitu je to dvojmocný anion kyslíku, u syntetických potom i aniony halogenů, označované jako X (odtud i X ve vzorci). Kation typu A má obvykle mnohem větší atomový průměr než kation typu B. Kationem A je často prvek z první nebo druhé skupiny periodické tabulky, např. Cs, Sr, Ca, nebo jím může být poměrně jednoduchá organická molekula jako formamidin [8]. Tímto se tedy syntetické perovskity dělí na organické a anorganické. Kationem B může být např. Ti, Sn, Pb nebo Mn [9].

Pro snazší popis struktury perovskitu typu ABX_3 se často zobrazuje idealizovaná kubická mřížka, která má mezinárodní symbol $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, případně Pearsonův symbol $\text{cP}5$ (obr. 1.1). Kation A je potom v rozích elementární buňky, kation B je ve středu krychle a aniony ve středu stran krychle. Toto rozvržení se znázorňuje tak, že je kation B obklopen aniony. Tím tvoří oktaedry, mezi kterými jsou kationy A, jak je to znázorněno na obrázku 1.1. Takto ideální kubická mřížka ve skutečnosti není příliš běžná, ale vyskytuje se u řady perovskitů jako vysokoteplotní fáze. Při nižších teplotách je pravidelnost narušena. U perovskitu CsPbBr_3 se do teploty $88\text{ }^\circ\text{C}$ vyskytuje orthorombická (kosočtverečná) symetrie, mezi 88 a $130\text{ }^\circ\text{C}$ se objeví tetragonální (čtverečná) symetrie a nad teplotou $130\text{ }^\circ\text{C}$ je výše popsána kubická symetrie (obr. 1.2) [2, 7, 10]. Podobně je to také u dalších perovskitů [2].



Obrázek 1.1: Detail zidealizované kubické mřížky perovskitu CsPbBr₃ (vlevo) a černě zvýrazněných bromových oktaedrů okolo olova (vpravo).



Obrázek 1.2: Srovnání a) kubické, b) tetragonální a c) orthorombické symetrie krystalu perovskitu CsPbBr₃ (převzato z [11]). Atomy cesia jsou vyznačeny fialově, bromu a) zeleně, b) hnědě a c) modře. Úhel θ_{ab} ukazuje natočení buněk krystalu vůči sobě.

1.2 Optoelektronické vlastnosti

Podle Pauliho vylučovacího principu nemohou být v jednom systému dva elektrony ve stejném kvantovém stavu. Elektrony se v atomu nacházejí na diskrétních energiových hladinách. Hodnoty těchto energií plynou z řešení stacionární Schrödingerovy rovnice. Pro víceatomový systém potom platí, že pokud by v něm měly být elektrony na stejné energiové hladině, hladina se rozštěpí. V krystalech, kde je obrovský počet stejných atomů, vznikají tzv. energiové pásy. Tyto pásy jsou obsazovány elektrony od stavů s nejnižší energií až po tzv. valenční pás. Další pás povolených energií je potom tzv. vodivostní pás, který je v základním stavu neobsazený. Pokud se v něm objeví elektron, není vázán ke konkrétnímu atomu, může se volně pohybovat a systém tak může vést elektrický proud. Mezi valenčním a vodivostním pásem může být pás zakázaných energií (zakázaný pás). Elektron s energií odpovídající tomuto pásu se nemůže v systému vyskytovat.

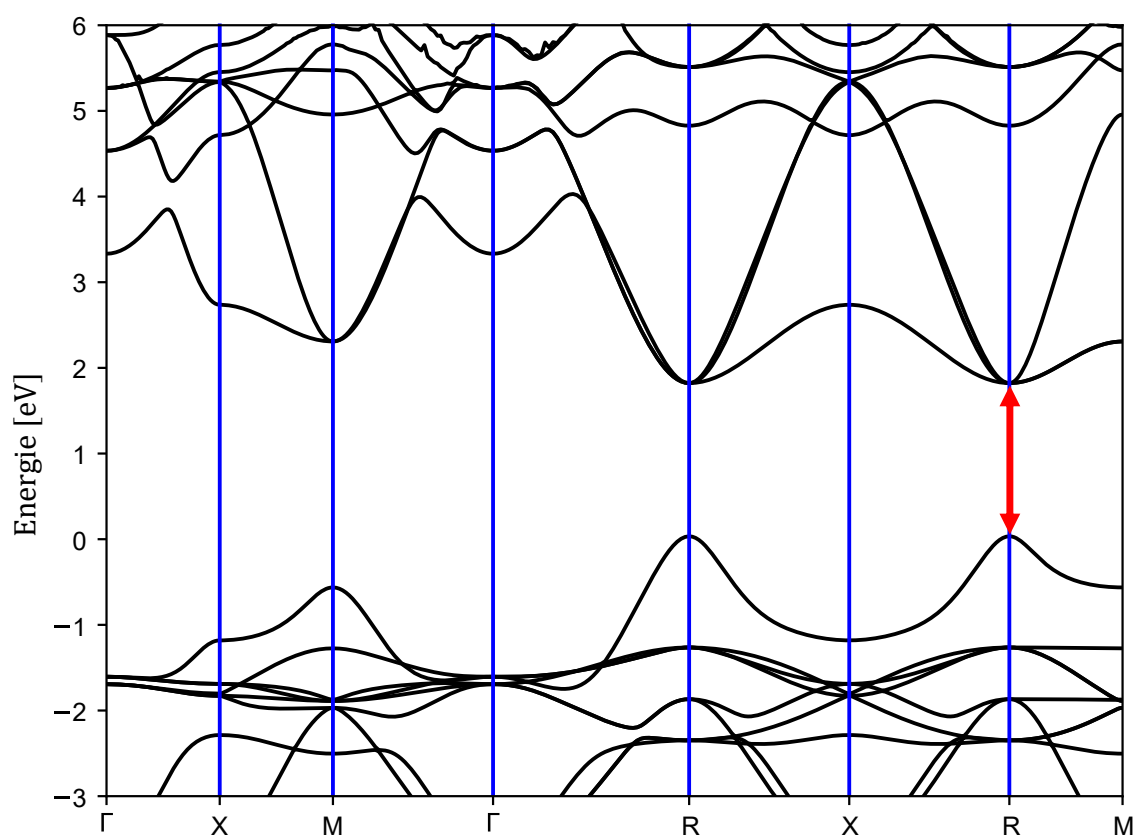
Podle šířky zakázaného pásu E_g potom dělíme materiály na vodiče, polovodiče a izolanty. Ve vodiči je šířka zakázaného pásu E_g nulová, tudíž stačí elektronům dodat minimální energii, aby se dostaly do vodivostního pásu a vodič vedl elektrický proud. Izolanty naopak za běžných podmínek proud nevedou, protože šířka zakázaného pásu je větší než 5 eV (podle úmluvy). Pokud je hodnota šířky zakázaného pásu pro daný materiál mezi 0 a 5 eV, nazýváme ho polovodič. Dodáme-li elektronu dostatečnou energii, dostane se do vodivostního pásu a bude se podílet na vedení proudu.

Pokud ozáříme polovodič elektromagnetickým zářením o dostatečné frekvenci ω , tedy fotonem o energii $E_f = \hbar\omega \geq E_g$, kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta, elektron se vyváže z valenčního pásu a dostane se do vodivostního pásu. Tím, že elektron chybí ve valenčním orbitalu, objeví se v tomto orbitalu místo s kladným elektrickým potenciálem, jež nazýváme dírou. Zde rozlišujeme elektronický a optický zakázaný pás. Šířka elektronického zakázaného pásu odpovídá takové energii fotonu, že se díky ní elektron dostane do vodivostního pásu, a navíc se vyváže z coulombovské interakce, kterou na něj působí vzniklá díra. Pokud elektron má energii dostatečnou pouze k přechodu do vodivostního pásu, ale ne na to, aby se uvolnil z interakce s dírou, vznikne vázaný pár elektron-díra, který se může chovat jako samostatná částice bez náboje, tzv. exciton. Této energii potom odpovídá šířka optického pásu, přičemž se liší od šířky elektronického pásu jen o vazebnou energii excitonu. To je tedy taková energie, která je třeba k rozbití coulombovské interakce mezi vázaným párem elektron-díra. Toho může být docíleno například vnějším elektrickým polem. Hodnoty této energie byly u perovskitu CsPbBr_3 určeny jako $E_B = (37 \pm 2,7) \text{ meV}$ [12]. V případě rozpadu excitonu se mohou pohybovat jak elektron, tak díra nezávisle na sobě a přispívat tak k vodivosti polovodiče.

K charakterizaci každého stavu elektronu, ať už ve valenčním nebo ve vodivostním pásu, je potřeba nejenom energie, ale také hybnosti. Vzájemná závislost mezi energií a hybností je řešením Schrödingerovy rovnice pro jeden elektron v potenciálu příslušné krystalové mřížky vyjádřené v reciprokových souřadnicích v tzv. k-prostoru. Vykreslením této závislosti obdržíme graf pásové struktury pro daný materiál. Graf pásové struktury perovskitu CsPbBr_3 je na obrázku 1.3. Z něj se dá poznat, zda bude přechod

přes zakázaný pás přímý, či nepřímý.

K přímému přechodu dochází tehdy, pokud je souřadnice nejnižšího energiového stavu ve vodivostním pásu a nejvyššího energiového stavu ve valenčním pásu shodná. Elektron potom může mezi těmito stavy přejít za současné emise fotonu. Naopak při rozdílných souřadnicích nejnižšího stavu vodivostního pásu a nejvyššího stavu valenčního pásu se jedná o nepřímý přechod. Aby mohl elektron přejít, nestačí zde jen emise fotonu, ale musí se emitovat také fonon, tedy kvantum vibrací krystalové mřížky. Tím se spotřebuje část energie získaná deexcitací elektronu a foton si odnáší energii $\hbar\omega = E_g - E_o$, kde E_o je energie fononu. Protože k oběma emisím musí dojít současně, je jednodušší a efektivnější emise fotonů právě při přechodu přímém. Materiály s přímým přechodem tak často vykazují dobrou fotoluminiscenci, tedy emisi fotonu po ozáření jiným světlem.



Obrázek 1.3: Graf pásové struktury perovskitu CsPbBr₃ s vyznačeným přímým přechodem v bodě R. Spočteno pomocí softwaru VASP pro elementární buňku Ing. Davidem Nezvačem.

1.2.1 Optoelektronické vlastnosti perovskitu CsPbBr₃

Perovskit CsPbBr₃ má, jak je vidět z pásové struktury na obrázku 1.3, přímý zakázaný pás. Maximum valenčního pásu je tvořeno hybridizací 6s orbitalu olova a 4p orbitalu bromu, minimum vodivostního pásu potom orbitalem 6p olova [12]. Hodnota šířky zakázaného pásu je závislá na teplotě, tedy na symetrii krystalové mřížky, a na velikosti a tvaru krystalů [13]. Obvykle se uvádí $E_g = 2,33$ eV [7, 12]. Tuto hodnotu lze

modulovat náhradou části atomů bromu jiným halogenidem, tedy jódem či chlórem [14].

U perovskitu CsPbBr_3 byly sledovány některé nepříliš běžné vlastnosti. Při teplotách mezi 87 a 223 K je možné sledovat tzv. modrý posuv, tedy že se vlnová délka fotonů vyzařovaných při fotoluminiscenci zkrátí. Nad teplotou 223 K dochází k běžnějšímu červenému posuvu – vlnová délka se prodlouží. Podle [12] k modrému posuvu dochází díky tomu, že je s rostoucí teplotou oslabována interakce mezi orbitály bromu a olova, které tvoří maximum valenčního pásu. Energie tohoto pásu se tak zvyšuje a s tím se zmenšuje hodnota zakázaného pásu.

Jak již bylo zmíněno, vliv na šířku zakázaného pásu, a tedy i vlnovou délku vyzařovaného světla při fotoluminiscenci, má i velikost krystalů. Velké krystaly mají tendenci vyzařovat světlo na vyšších vlnových délkách, tedy na nižších energiích než krystaly malé. To je přisuzováno mimo jiné také tzv. samoabsorpci, což je proces, kdy při průchodu emitovaného fotonu o vyšší energii materiálem dojde k jeho absorpci a následné emisi jiného fotonu o menší energii. Čím je krystal větší, tím je větší pravděpodobnost této absorpce a zároveň širší možnosti energií pro vznikající fonony [5, 15, 16]. Hlavní podíl na posuv vyzařované vlnové délky má ale podle [5] především napětí v krystalu.

S reabsorpcí souvisí také zaznamenané zvýšení energie fotonů vyzařovaných z nanokrystalů pomocí absorpce fononu, čímž dochází ke snižování teploty. Toho lze využít zejména při konstrukci tzv. „self-cooling“, tedy samoochlazovacích laserů [17].

U kvantových teček CsPbBr_3 byla sledována silná nasycená absorpce („saturable absorption“), což je snížená schopnost absorpce při zvýšené intenzitě dopadajícího světla [18]. Této vlastnosti se využívá především v optických rezonátorech laserů. I díky tomu je perovskit CsPbBr_3 potenciálně výborným kandidátem pro lasery, perovskitové LED diody (PeLED) a další aplikace v optoelektronice. Mimoto by především v solární energetice mohl být použit pro stabilizaci jiných perovskitů a pro jejich možnost ladění na požadovanou vlnovou délku.

2. Příprava nízkodimenzionálních struktur

Za nízkodimenzionální struktury považujeme především nanodráty a nanotrubičky (1D) a kvantové tečky (0D). Obojí v současné době patří mezi hojně studovaná témata, protože vykazují značně odlišné vlastnosti, než mají objemové struktury stejného prvkového složení. Navíc se zájem o ně logicky zvyšuje s minimalizací elektroniky a optoelektroniky. Jako nanodrát lze označit strukturu, která má šířku v řádu nanometrů, přičemž se udává hranice 100 nm, a délku má mnohonásobně delší (alespoň v řádu mikrometrů) [19]. Takto se elektrony mohou pohybovat podél drátu volně jako obvykle, ale ve dvou směrech mají možnosti pohybu omezené a silně se zde projevují výsledky kvantové mechaniky, tedy kvantové jevy, které mají vliv na fyzikální vlastnosti. Zároveň začínají převládat vlastnosti povrchu nad vlastnostmi objemu, protože počet atomů na povrchu je srovnatelný, nebo dokonce větší než počet atomů uvnitř struktury. U kvantových teček je navíc omezena i délka, a proto jsou stavy elektronů ještě silněji kvantovány a kvantová tečka se chová podobně jako samostatný atom. Někdy proto bývají kvantové tečky označovány jako umělé atomy.

2.1 Příprava perovskitových tenkých vrstev a nanodrátů v literatuře

Nanodráty a tenké vrstvy připravené z perovskitů vynikají výbornými optoelektrickými vlastnostmi, kvůli kterým jsou perovskity v poslední době intenzivně zkoumány. Z výzkumu vyplývá, že tyto struktury jsou vhodné k přípravě laserů, světelných diod či fotodetektorů [20]. Pro jednotlivé aplikace byly použity různé techniky přípravy. V této kapitole shrnu nejvýznamnější techniky použité v posledních letech. Obecně pro přípravu perovskitových nanodrátů platí, že tvorba probíhá především ve směru $\langle 001 \rangle$, čímž vzniká 1D struktura nanodrátu [10, 20].

2.1.1 Metoda syntézy z roztoku

Metoda syntézy nanostruktur z roztoku je poměrně jednoduchou technikou, jejíž hlavní výhodou je vysoký výtěžek a snadná manipulace. Také není na syntézu potřeba nijak vysokých teplot a příprava struktur je možná i na velkých plochách. Naopak nevýhodou je potom velký vliv úpravy povrchu na uspořádanost struktur a na koncen-

traci defektů v připravovaném materiálu, což má často negativní dopad na výsledné fyzikální a optické vlastnosti. Podstatou je reakce chemických látek, tzv. prekurzorů, které obsahují atom, či část molekuly, které jsou potřeba k syntéze žádaného produktu.

Úspěšná příprava nanostruktur, především pak nanodrátů, je popsána v [3, 4, 21–31], nicméně jednotlivé skupiny zvolily různé přístupy. V některých případech byly připraveny útvary natolik velké, že místo slova „nanodrát“ je dále použito prosté „drát“. Zhu a kol. v [4] popsali postup přípravy organických perovskitových drátů – nejprve je nanosená tenká vrstva octanu olovnatého na skleněný substrát a následně je přidán rozpuštěný $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ v isopropylalkoholu (IPA). Bylo zjištěno, že na správné vytváření drátů má velký vliv koncentrace roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, přičemž mohou být použity i roztoky sloučenin jiných halogenidů, tedy konkrétně $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Všechny takto připravené perovskitové dráty ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) se vyznačují dobrou krystalinitou a jejich rozměry jsou na šířku v řádu stovek nanometrů a na délku až 20 μm .

He a kol. v [21] zase našli způsob jak připravit především dráty spíš než destičkové útvary. Tok par toluenu, který je zde použit jako přídavné rozpouštědlo, kineticky usměrňuje krystalizaci v roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ a PbCl_2 v dimethylformamidu (DMF). Nakonec se jim podařilo, že poměr mezi dráty a destičkami byl až 97:3 a dráty s obdélníkovým průřezem dosahovaly délky mezi 5 a 45 μm a šířky kolem 500 nm. Protože perovskity na bázi chloru nemají tak dobré optoelektrické vlastnosti, byly dráty při teplotě 60 °C vystaveny bromovodíku HBr , a tak došlo k výměně chloru a bromu, případně následně ještě jodovodíku HI , aby se vyměnil jód s bromem. Tato reakce neměla vliv na morfologii drátu, jen se dráty mírně prodloužily. Výměnou aniontů se změnily optické vlastnosti drátů, tudíž byly vhodné k dalšímu použití v aplikacích.

Kromě přípravy jednotlivých drátů se podařilo v [22, 23, 27] připravit síť z perovskitových nanodrátů. Horváth a kol. v [22] využili k syntéze sítě drátů $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ působení roztoku na krystalizaci při tzv. slip-coating metodě. Roztok $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ v DMF byl nakapán na podložní sklíčko, které bylo následně překryto dalším podložním sklíčkem, a přebytečný roztok, který z mezery mezi sklíčky vytekl, byl odstraněn. Posouváním horního sklíčka byl roztok vystavován vzduchu. Po odpaření zůstala na sklíčku síť drátů, které měly délku několik μm . Touto metodou připravili také dráty s anizotropním tvarem, které díky tomu vykazovaly větší vodivost. Stejný postup byl využit v [27], přičemž zde byla optickým mikroskopem sledována kinetika růstu. Navíc při použití substrátu, na kterém byly rovnoběžné rýhy, autoři docílili přípravy rovnoběžně uspořádaných drátů, jejichž rozměry byly dány rozměry rýh.

Zhu a kol. popsali v [23] přeměnu tenké vrstvy perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na síť drátů pomocí kinetického procesu. Na skleněný substrát byla nanosená tenká vrstva perovskitu z roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ a PbCl_2 v DMF. Rovnoměrného nanesení se docílilo díky použití odstředivého lití. Na povrch substrátu, který byl během lití zahříván, byla nakapána směs DMF a IPA. V ní se tenká vrstva perovskitu rozpustila a současně s rychlým odpařováním došlo k nasycení roztoku, nukleaci a následné rekystalizaci perovskitu. Morfologie a rozměry nanodrátů lze podle [23] dobře ovládat koncentrací DMF v IPA a rychlostí otáčení, konkrétně lze hustotu nanodrátů snížit zvýšením koncentrace DMF a snížením rychlosti otáčení.

Eaton a kol. v [3] objevili možnost přípravy monokrystalických anorganických perovskitových drátů jednoduchým ponořením tenké vrstvy PbBr_2 do roztoku CsBr v methanolu, nicméně kromě drátů byl po reakci substrát pokrytý také množstvím dalších struktur, a proto bylo nutné dráty izolovat. Takto odizolované dráty měly délku 2–40 μm a šířku 0,2–2,3 μm , což je značně víc než u nanodrátů připravených stejnou skupinou z koloidního roztoku o rok dříve [30]. Tam se šířka pohybovala kolem 20 nm, což se zdálo pro jejich následnou aplikaci v laserech málo. Potom byla úspěšně provedena změna složení nanodrátů výměnou halogenidu bez přístupu vzduchu, aniž by se změnila morfologie a krystalická struktura. To se provádí použitím Schlenkovy techniky, jejíž detailní popis je např. v [32]. Různými poměry použitých reakčních činidel bylo docíleno široké škály výsledných maxim fotoluminiscence (409–680 nm), která měla kvantový výtěžek 20–80 % [26]. Kromě syntézy drátů s přesně určeným složením lze podle [31] toto složení dále měnit se stejně dobrou přesností i v rámci jednoho drátu. Po potažení substrátu s nanodrátů tenkou vrstvou polymethylmethakrylátu se za pomoci litografie elektronovým svazkem odhalila část drátu, ve které byla výměna halogenidu realizována podobným postupem jako v [26]. Tím lze jednak přesně ladit fotoluminiscenční maximum, ale zároveň i velikost takto upravené části drátu, čímž by se dalo docílit velmi dobrého rozlišení a zároveň vysoké barevné škály displejů a obecně LED diod vyrobených z těchto nanodrátů. Jak šířku, tak délku se pak úpravou kinetické rovnováhy při přípravě povedlo ovlivnit v [25], přičemž nejtenčí nanodrátů měly v průměru 3,3 nm, což odpovídá 5–6 základním buňkám krystalu. Také se povedlo ovlivnit poměr halogenů v nanodrátěch již při samotné přípravě, čímž se docílilo možnosti laditelné fotoluminiscence v rozsahu 423–505 nm.

V reálných aplikacích je potřeba, aby byly nanodrátů srovnány do pravidelného uspořádání. Fotorezist připravený optickou litografií, případně litografií elektronovým svazkem, může fungovat jako šablona pro přípravu nanodrátů, přičemž zároveň pomáhá při procesu krystalizace. Po odplavení rezistu tak zůstávají na substrátu nanodrátů s dobrou krystalinitou. Složení drátů se dá zvolit použitím příslušných chemikálií a samotná příprava v [24, 28] probíhala podle [29], tedy iniciací prekurzorů acetonem, a v [27] výše zmíněnou slip-coating metodou. Další možnost přípravy uspořádaných drátů nabízí použití šablony jako jakéhosi razítka, kterým se vytlačí roztok z míst, kde se nic nemá vytvářet, na místa, kde je naopak tvorba žádoucí [28]. Stejného rozmístění krystalujícího roztoku se dá docílit také úpravou smáčivosti povrchu tak, že v drážkách šablony je povrch smáčivý, ale vršek šablony smáčivý není. Roztok má proto tendenci se dostávat do drážek a zde postupně krystalizovat [33]. Těmito způsoby se již podařilo sestavit funkční spektrometry a fotodetektory citlivé na polarizaci světla [24, 33].

2.1.2 Metoda syntézy z plynné fáze

Ještě lepší kontrolu nad velikostí krystalů, jejich tvarem, hustotou, složením a krystalinitou nabízí některé metody syntézy z plynné fáze. Navíc je tato metoda dnes v polovodičovém průmyslu více zastoupená, proto dává smysl hledat způsoby přípravy funkční a uspořádané nanostruktury právě z plynné fáze.

Organické perovskity byly připravovány především použitím dvoufázové přípravy.

Nejprve jsou na slídkovém [34, 35] nebo křemíkovém [36] substrátu připraveny nanodráty jodidu olovnatého PbI_2 a následně připuštěním plynného methylamonium jodidu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ dojde ke vzniku perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, přičemž původní tvar struktury zůstane přibližně zachován. Příprava nanodrátů PbI_2 může probíhat pomocí metody CVD (*Chemical vapor deposition*, neboli chemická depozice z plynné fáze) [34] nebo mechanismem VLS (*Vapor-Liquid-Solid*, tedy plyn-kapalina-pevná látka) [35, 36], které budou podrobněji rozebrány v kapitole 2.2. Výhoda CVD metody je podle [34] ta, že se stejným způsobem dají připravit i další perovskity, které budou obsahovat místo jódu jiný halogenid (chlor, brom), případně jejich různé kombinace, čímž se stejně jako v [3, 4, 21, 23, 26] dají ovlivnit optoelektronické vlastnosti připravených nanodrátů. Tyto nanodráty mohou vykazovat vlastnosti optické antény, což mimo jiné znamená, že mají značně vyšší absorpci i rozptyl než srovnatelně velké tenké vrstvy [36].

Větší pozornost než organické perovskity ale i při syntéze z plynné fáze mají v posledních letech anorganické perovskity [10, 37–41]. Příprava perovskitů CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) potom může probíhat například v tzv. křemenném trubicovém reaktoru („Quartz tube reactor“), který tvoří dlouhá křemenná trubice, na jejímž jednom konci je ohřívána směs CsX a PbX_2 , čímž dochází k jejímu odpařování (resp. sublimaci). V některých případech jsou halogenidy cesia a olova rozděleny, protože halogenidy olova mají nižší bod tání než halogenidy cesia, a proto sublimují při stejné teplotě rychleji. Na druhém konci trubice je potom substrát (obvykle slída nebo Al_2O_3), jehož teplota se dá měnit pomocí topného tělesa. Trubicí proudí směs plynů, většinou dusík N_2 či argon Ar , případně vodík H_2 . Ten se sice může podílet na reakci odpařovaných materiálů, ale obecně je odpařený materiál plynem jen unášen trubicí na substrát, na kterém se atomy shlukují a vytvářejí nanostruktury. Takto získané nanodráty měly podle [37] hladký povrch a rovné fazety na koncích bez známek amorfních vrstev, tudíž mohly fungovat jako velmi dobrý Fabryho–Perotův (FP) rezonátor, což je jeden ze základních optických prvků v interferometrii, spektroskopii a především součást laserů. Dále se podobným způsobem podařilo získávat nanodráty s laditelným poměrem halogenidů (Cl , Br , I). Tyto nanodráty měly trojúhelníkový průřez, dobrou morfologii, a především rovnoměrně zastoupené halogenidy. Pomocí rentgenové difrakce byla určena tetragonální (čtverečná) krystalická soustava u CsPbCl_3 a monoklinická (jednoklonná) soustava u CsPbBr_3 . Nepodařilo se ovšem připravit čistý perovskit CsPbI_3 , protože je při pokojové teplotě jeho perovskitová krystalová struktura nestabilní. Částečně však lze zvýšením teploty na $300\text{ }^\circ\text{C}$ perovskitovou strukturu obnovit [10].

Jak už bylo uvedeno v předchozí kapitole, k reálným aplikacím, jako třeba v elektrických obvodech, je potřeba uspořádaného systému nanodrátů. Při syntéze z plynné fáze se často využívá struktury substrátu, protože některé krystalografické směry jsou z hlediska povrchové energie výhodnější. Podrobněji se návaznosti nanášené vrstvy na substrát věnuje kapitola 2.2. Horizontální anorganické perovskitové nanodráty, tedy nanodráty tvořící se po povrchu substrátu, se povedlo připravit v [10, 38–41]. Wang a kol. v [38] připravili síť nanodrátů s trojúhelníkovým průřezem o délkách od desítek μm až po jednotky mm . Stejně jako v [10] se jim podařila syntéza hned celé škály perovskitů s různými poměry halogenidů. Poté pomocí strukturální analýzy potvrdili, že

perovskit roste pseudomorfně (podrobně vysvětleno v kapitole 2.2) ve směrech symetrie substrátu, kterým zde byla slída. Dále naměřili závislost fotoluminiscence na teplotě a také to, jak se mění podél drátu, který funguje jako výborný vlnovod. Při tom pozorovali reabsorpci fotonů, což je vlastnost výhodná především pro případné využití těchto nanodrátů v optoelektronice.

Podobných výsledků také dosáhl Sun a kol. v [39], kde navíc připravenou síť nanodrátů pokryli tenkou vrstvou InGaZnO, což je polovodič typu n. Vyrobiti tak fotodetektor, který vykazoval lepší optoelektronické vlastnosti než samotná síť z perovskitových nanodrátů a zároveň se ještě zlepšila stabilita perovskitu na atmosféře.

Kromě slídového substrátu lze použít i substrát safírový (monokrystal Al_2O_3), řezaný rovnoběžně s povrchem s orientací M, tedy v rovině (1010) [40]. Zde se podařilo připravit několik milimetrů dlouhé dráty s průměrem několika set nanometrů, které se vytvářely podél drážky řezu po povrchu substrátu. Tím Shoaib a kol. získali rovnoběžně srovnané monokrystalické dráty, ze kterých následně vytvořili fotodetektory s vysokou rychlostí a kvalitou odezvy. Oksenberg a kol. v [41] také použili safírový substrát, přičemž porovnali různé dva typy substrátu. První měl řez provedený rovnoběžně s povrchem s orientací M, druhý s orientací C, tedy v rovině (0001). Perovskitové nanodráty se na prvním, navíc žíhaném substrátu vytvářely stejně jako v [40], tedy ve shodě s dvojnásobnou symetrií substrátu. Na druhém substrátu se tvořily ve shodě s šestinásobnou symetrií substrátu, tedy velmi podobně, jako v [38, 39] na slídě, a vytvořila se tak síť nanodrátů. Rovnoběžně připravené dráty byly poté pokryty tenkou vrstvou Al_2O_3 , na kterou se následně umístil kontakt pro hradlo, a byly z nich vyrobeny tranzistory řízené polem. Pomocí následného měření voltampérové charakteristiky pro různě velká hradlová napětí bylo ukázáno, že tyto nanodráty se chovají jako polovodiče typu p. V [5] potom využívají dobře zvládnuté techniky přípravy k podrobnějšímu výzkumu vlivu napětí, které vzniká heteroepitaxním růstem (podrobněji vysvětleno v kapitole 2.2), na změnu šířky zakázaného pásu. Z jejich pozorování a výpočtů vyplývá, že tenčí krystaly jsou znatelněji deformovány, a proto je u nich silnější změna šířky zakázaného pásu než u větších krystalů. Zároveň dokázali, že reabsorpce má na tomto posunu jen malý podíl.

Při přípravě v křemenné trubici se netvoří na připravených substrátech jen dráty, ale dále od zdroje sublimujících perovskitů i destičkovité a pyramidové útvary. Proto byly z hlediska optoelektronických vlastností porovnány zařízení založená na mikrodrátech se zařízeními založenými právě na mikrodestičkách. V tomto porovnání jednoznačně zvítězily mikrodráty, přičemž vysvětlení jsou podle [42] hned dvě. Dráty měly při přípravě vyšší teplotu než destičky, což ovlivnilo výslednou krystalinitu a koncentraci defektů v krystalové mřížce. Zároveň jsou dráty lepšími FP rezonátory, a tak snáze absorbují světlo, což zároveň zvyšuje koncentraci generovaných nosičů náboje [42].

Mimo široké spektrum připravovaných drátů a podobných nanostruktur je možné připravit i tenké vrstvy perovskitu, a to pomocí napařování ve vakuu, kdy se dá substrát nad zahřívání materiál. Teplota, na kterou ohříváme tento materiál, určuje, jak rychle se bude odpařovat, tedy i jaké množství bude dopadat na substrát. Ten lze také ohřívát na určitou teplotu, což může ovlivnit vlastnosti vznikajících nanostruktur. Shin a kol. v [43] a následně i Chen a kol. v [6] ukázali, že této metody lze s výhodou použít pro pří-

pravu tenkých vrstev CsPbBr₃. Ohříváním zvláště bromidu cesia a bromidu olovnatého kvůli rozdílným rychlostem odpařování docílili depozice souvislé plochy perovskitu. Potvrdili, že laděním teploty substrátu i teploty jednotlivých materiálů, tedy rychlosti napařování, lze dobře ovlivnit strukturní vlastnosti a od nich odvozené optoelektronické vlastnosti struktur. S rostoucí teplotou substrátu se podle [6] zvyšoval i průměr krystalů. Zároveň však přibývaly shluky vakancí, které celkovou krystalinitu hodně snížily. Nakonec se jako nejvhodnější teplota pro přípravu při daných podmínkách ukázala teplota 60 °C, při které bylo dosaženo nejlepší celkové krystalinity. Podle [43] se zase při rychlosti napařování 0,9 Å/s vytvořily díky velmi podobným mezirovinným vzdálenostem rovin (002) a (110) v orthorombické symetrii jen velmi malé poruchy na hranicích zrn. To snížilo možnost difúze excitonů, čímž se zvýšila účinnost rekombinace. Přestože krystalinita ani tak nebyla v porovnání s ostatními výše zmíněnými metodami příliš vysoká, je tento způsob přípravy tenké vrstvy vhodný pro dnešní typ výroby ohebných LED diod. Hlavní výhodou je tedy nízká teplota substrátu při přípravě a dále možnost nanášení stejným způsobem na velkou plochu najednou. Tento způsob se tak i přes zatím nízkou účinnost takto vyrobených PeLED jeví jako velmi slibný.

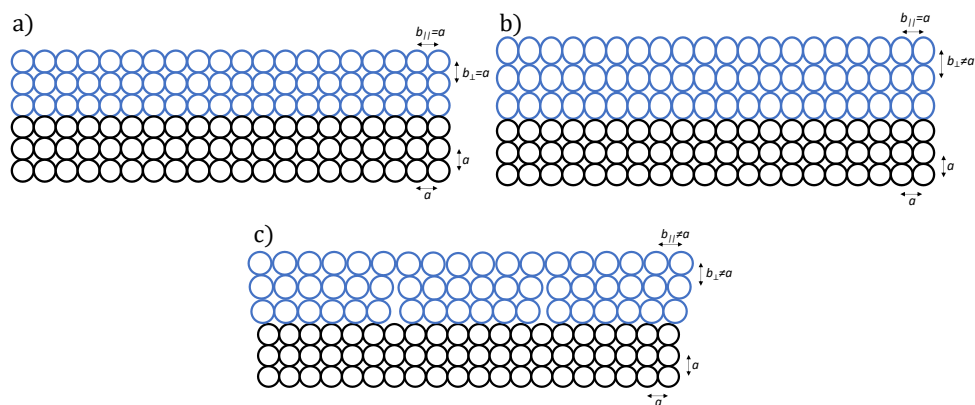
2.2 Princip fyzikální depozice z plynné fáze

Přístupy k výrobě nízkomolekulárních struktur, především tenkých vrstev, metodou syntézy z plynné fáze rozdělujeme podle procesů nanášení částic na chemický (*Chemical vapor deposition*, CVD) a fyzikální (*Physical vapor deposition*, PVD). Chemická cesta spočívá v tom, že se nad substrát přivede směs plynů, které obsahují příslušné prvky. Na zahřátém substrátu dochází k dekompozici plynů a část takto uvolněných atomů se naváže na substrát. Výběrem kombinace použitých plynů, jejich tlaku a teploty substrátu lze ovlivnit povrchovou energii, a tím tvar a velikost výsledné struktury od nanodrátů přes tenké vrstvy až po trojrozměrný krystal. Tento přístup je instrumentálně poměrně levný, ale je problematický v tom, že není snadné tyto struktury následně srovnat do funkčního celku. Nicméně v rámci experimentální části této bakalářské práce byla k přípravě vzorků využita fyzikální cesta.

Příprava pomocí fyzikálních principů většinou vyžaduje vakuum a často se využívají nukleární centra na substrátu a s nimi spojená povrchová energie a povrchové napětí např. ve formě defektů na substrátu nebo předpřipravených nanočástic. Jedním ze základních principů je epitaxe (z řeckého epi ($\varepsilon\pi\iota$), což znamená „nahore“, a taxis ($\tau\alpha\xi\iota\varsigma$), což znamená „uspořádat“). Je to proces, při kterém se na povrchu substrátu tvoří vrstva, případně vrstvy atomů, jejichž krystalová mřížka přímo navazuje na krystalovou mřížku substrátu. V případě, že by nanášená vrstva byla amorfní, nebo by spolu nanášený materiál a materiál substrátu reagovaly, není to již epitaxe, nicméně se takovéto procesy také dají využít.

Podle toho, jakou mřížku mají materiály, které při epitaxi kombinujeme, rozlišujeme tři základní možnosti růstu nových vrstev (obr. 2.1). Pokud mají oba materiály stejnou mřížkovou konstantu i krystalovou strukturu, jedná se o mód se shodou mřížky

(obr. 2.1 a)). Tento případ je poměrně nepravděpodobný, pokud se liší materiál substrátu od toho nanášeného (tzv. heteroepitaxe). Naopak při shodě materiálů (heteroepitaxe) je v podstatě výlučně zastoupen. Další možností je pseudomorfní růst, což je případ, kdy se mřížková konstanta nanášeného materiálu přibližně shoduje s mřížkovou konstantou substrátu, nicméně přizpůsobením mřížkových konstant vzniká pnutí, které je kompenzováno změnou výšky nanosené vrstvy (obr. 2.1 b)). Pseudomorfní růst také nastává v případě, kdy se jedná o jinou krystalovou strukturu. Tento typ epitaxního růstu byl zjištěn například u přípravy perovskitových nanodrátků na slídě v [10, 38] a na safíru v [41]. Vůbec nejčastější je růst dislokační, kde nemusí mít materiály společnou krystalovou strukturu ani mřížkovou konstantu (obr. 2.1 c)). Atomy nanášeného materiálu se snaží přizpůsobit substrátu, nicméně zde vznikají dislokace, aby se uvolnilo pnutí v materiálu. V některých případech je pnutí způsobené rozdílem mřížkových konstant natolik velké, že se dislokacemi přerušuje tvorba jednodílné vrstvy.

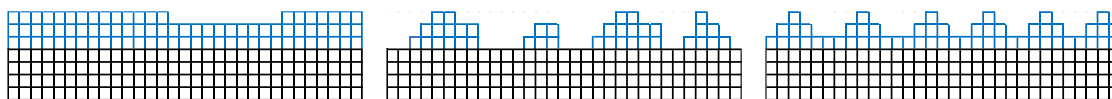


Obrázek 2.1: Schéma tří základních epitaxních růstů: a) růst se shodnou mřížkovou konstantou b) pseudomorfní růst c) dislokační růst.

S tvorbou jednotlivých vrstev a jejím přerušením souvisí tři primární módy růstu:

- Růstový mód vrstva po vrstvě (*Layer by layer growth*) nebo také Frankův–van der Merweův růst, při kterém je vazebná energie mezi nanášenými atomy a substrátem větší než mezi nanášenými atomy navzájem. Nanášené atomy tedy mají tendenci pokrýt celou plochu substrátu před vytvořením další vrstvy. Dochází tak k přísně dvojrozměrnému růstu. (Obr. 2.2 a))
- Ostrůvkový růstový mód (*Island growth*) nebo také Volmerův–Weberův růst, kde je naopak vazebná energie mezi nanášenými atomy navzájem silnější než mezi nanášenými atomy a substrátem. Nanášené atomy se shlukují a nechávají části substrátu nepokryté. Místo jednodílné vrstvy tak vznikají trojrozměrné ostrůvky přímo na substrátu. (Obr. 2.2 b))
- Růstový mód vrstva a ostrůvky (*Layer + island growth*) nebo také Stranskiho–Krastanovův růst, kdy se nejprve nanese jedna, případně několik vrstev, a poté, když už převládne pnutí, dislokace přerušuje tvorbu vrstvy a následuje tvorba ostrůvků. Konkrétní vlastnosti a tloušťka vrstvy (někde označovaná jako Stranskiho–

Krastanovova) závisí na konkrétní kombinaci materiálů i podmínkách přípravy. (Obr. 2.2 c))



Obrázek 2.2: Schématické zobrazení tří hlavních růstových módů: a) *Layer by layer growth* b) *Island growth* c) *Layer + island growth*.

Kvalitativně lze tyto režimy popsat pomocí povrchového napětí nebo napětí na rozhraní. Napětí, značené γ , zde lze chápat jako práci potřebnou k vytvoření povrchu či rozhraní o jednotkové ploše, ale i jako sílu působící na jednotkovou délku rozhraní mezi substrátem a nanášenou vrstvou (obr. 2.3). Pokud dále označíme úhel smáčení φ , můžeme podmínku rovnováhy napsat pomocí Youngovy rovnice:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \varphi, \quad (2.1)$$

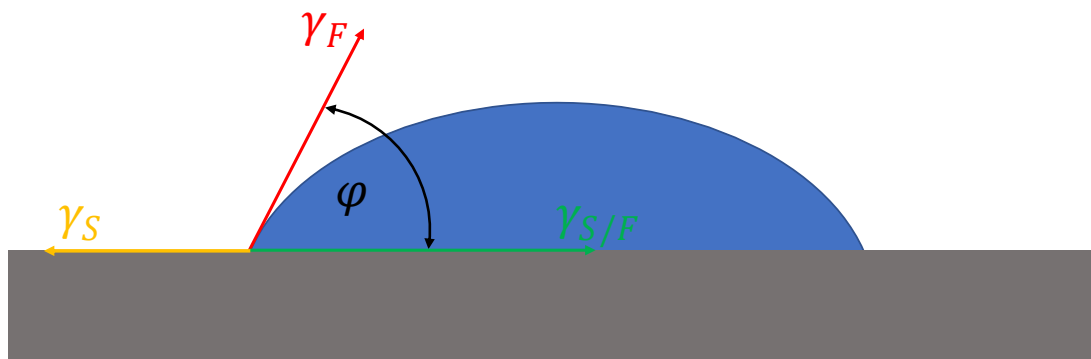
kde γ_S je povrchové napětí substrátu, γ_F povrchové napětí nanesené vrstvy („film“) a $\gamma_{S/F}$ povrchové napětí rozhraní substrát/vrstva. V případě růstového módu vrstva po vrstvě je $\varphi = 0$, a z rovnice 2.1 vychází následující podmínka:

$$\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F. \quad (2.2)$$

Při ostrůvkovém růstovém módu je $\varphi > 0$ a navíc se zde objeví člen γ_P značící vzniklé pnutí. Tento člen zapříčiní změnu znaménka nerovnosti, a výsledná podmínka potom vychází následovně:

$$\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \varphi + \gamma_P. \quad (2.3)$$

Na začátku růstu v růstovém módu vrstva a ostrůvky je splněna podmínka 2.2, ale tím, že se na substrátu vytvoří mezivrstva, která vytváří pnutí, začne v jistém okamžiku platit podmínka 2.3, a proto se dále tvoří ostrůvky [44, s. 257–259].



Obrázek 2.3: Schéma zobrazující povrchové napětí substrátu γ_S , povrchové napětí nanášené vrstvy γ_F směřující pod úhlem smáčení φ a povrchové napětí rozhraní $\gamma_{S/F}$.

2.2.1 Depozice efúzními celami

Aby docházelo k epitaxi, je třeba mít nad substrátem volné molekuly daného materiálu. Toho můžeme docílit hned několika způsoby. Kromě již zmíněné CVD techniky to může být například laserová ablace, různé typy naprašování nebo napařování [44, s. 259–269]. Tu také využívá jedna z metod epitaxe, tzv. epitaxe z molekulárních svazků (*Molecular beam epitaxy*, MBE), tedy epitaxe za podmínek velmi vysokého vakua (UHV). Molekulární svazek tedy vzniká zahříváním a odpařováním materiálu v tzv. „efúzních celách“. Tyto cely slouží jako zásobníky materiálu, které lze definovaně zahřívát, a tím řídit rychlost odpařování. Otvorem v cele je potom svazek zkolimován a měl by se dostat přímou cestou k substrátu, na kterém odpařovaný materiál zkondenzuje. Některé struktury potřebují ke své tvorbě více jednotlivých materiálů. K jejich přípravě je tedy potřeba i více efúzních cel, přičemž teplota každé cely je nastavitelná, tudíž lze docílit potřebného poměru jednotlivých složek. Efúzní cely musí být vyrobeny z nereaktivního žáruvzdorného materiálu, aby vydržely vysoké provozní teploty a nezneškodily velmi čistý materiál v celách. Nad otvorem efúzní cely je stínítko („shutter“), které umožňuje rychlé změny v tom, jaký svazek bude pouštěn na substrát. Tím se dá ovládat průběh složení nanášené vrstvy.

Substrát bývá umístěn na molybdenovém držáku s možností ohřevu na vysoké teploty. Některé depoziční systémy umožňují rotaci držáků se vzorky, čímž dochází k rovnoměrnějšímu nanesení vrstvy. Běžně se používá rychlost otáčení do třiceti otáček za minutu [44, s. 269].

Výjimečnou vlastností metody MBE je to, že je vytváření vrstev či struktur velmi pomalé (jednotky až desítky Å/s), a tedy vhodné pro studium základních procesů tvorby nanostruktur. Také je tento způsob přípravy velmi čistý, není k němu potřeba zvláštních prekurzorů jako v případě jiných metod a lze velmi přesně kontrolovat jednotlivé podmínky přípravy a podle potřeby je při ní měnit. Navíc může být povrch díky vysokému vakuu již během přípravy analyzován difrakcí odražených rychlých elektronů (*Reflection high-energy electron diffraction*, RHEED) a v některých případech i Augerovou elektronovou spektroskopií (*Auger electron spectroscopy*, AES) či skenovacím elektronovým mikroskopem (*Scanning electron microscope*, SEM). Na druhou stranu jsou ke kvalitní depozici potřeba velmi čisté materiály a pro mnoho aplikací je rychlost napařování nedostatečná [44, s. 268–269].

Tlak v depoziční komoře ovlivňuje jednak rychlost kontaminace vzorku, ale také to, zda částice uvolněné ze zdroje dopadnou na substrát. Srážka s částicemi zbytkové atmosféry během letu by znamenala odklon od původního směru a změnu kinetické energie, a částice by se proto na tvorbě struktury nepodílela. Je tedy potřeba, aby střední volná dráha částic λ byla mnohem větší, než je vzdálenost mezi efúzní celou a substrátem. Střední volná dráha závisí právě na tlaku p , dále na teplotě T a účinném průřezu srážky σ , přičemž závislost vychází z kinetické teorie plynů:

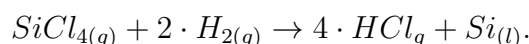
$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi p\sigma^2}}, \quad (2.4)$$

kde k je Boltzmannova konstanta.

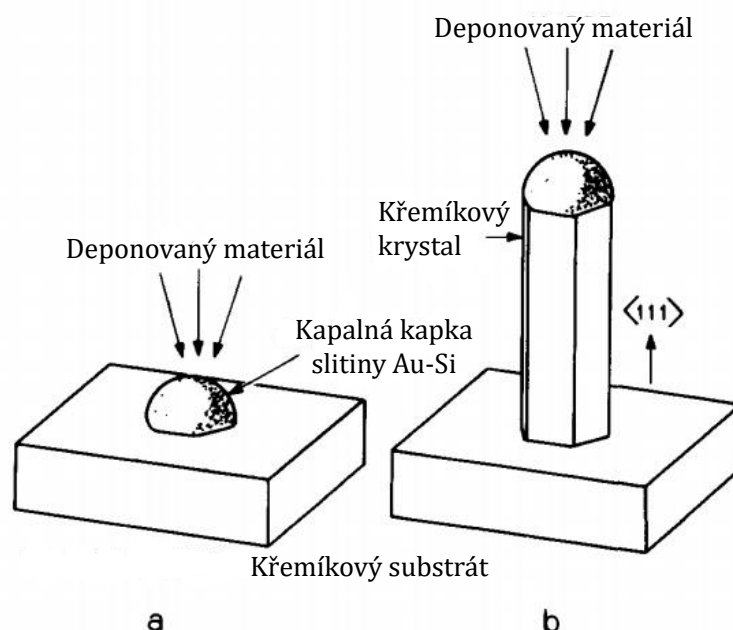
Mezi další metody přípravy nanostruktur, které jsou také často používané, patří chemická depozice z plynné fáze pomocí organokovových prekurzorů (*Metal-organic chemical vapor deposition*, MO-CVD) nebo depozice atomárních vrstev (*Atomic layer deposition*, ALD). V technikách přípravy nanodrátů potom vyniká VLS mechanismus přípravy, který je předmětem následující kapitoly.

2.2.2 VLS mechanismus přípravy nanodrátů

VLS podle anglického „Vapor–Liquid–Solid“, tedy plynná–kapalná–pevná fáze, je mechanismus přípravy nanodrátů, který byl poprvé popsán v roce 1964 R. S. Wagnerem a W. C. Ellisem na křemíkových monokrystalických drátech, tzv. whiskerech. Schéma přípravy tak, jak jej publikovali v [45], je vidět na obrázku 2.4. Na křemíkovém substrátu ohřátém na 950 °C měli kapku zlata a do prostoru nad substrát přiváděli směs chloridu křemičitého SiCl_4 a vodíku. Tato směs na ohřátém povrchu reaguje podle rovnice popsané v [44, s. 72–75]:



Atomární křemík se tedy dostane do kapky zlata, ve které se rozpustí. Po přesycení následně atomy křemíku precipitují na rozhraní se substrátem a zde se postupně ukládají, čímž dochází k žádoucímu vytváření monokrystalu křemíku [45].



Obrázek 2.4: Schéma přípravy křemíkového krystalu metodou VLS. a) Na začátku je kapka zlata přímo na substrátu a postupně se v ní rozpouští atomy křemíku. b) Po nasycení dochází k vyloučení atomů křemíku pod kapku, a tak vzniká na rozhraní kapky a substrátu vrstva křemíku. Pokud proces pokračuje, dochází k vertikálnímu vytváření křemíkových drátů. Převzato z [45].

Obecněji byly zformulovány předpoklady pro funkční VLS mechanismus v [46]. Základem VLS mechanismu je samozřejmě kovová kapka katalyzátoru. Deponovaný materiál musí mít velkou rozpustnost v kapalně fázi tohoto kovu, respektive s ním musí tvořit eutektickou směs. To zároveň znamená, že nesmí s žádnou z látek přítomných při VLS přípravě proběhnout taková chemická reakce, jejímž meziproduktem by byla pevná látka. Samotný kovový katalyzátor tak musí být vůči všem zaváděným plynům inertní, protože by se tím znehodnotila jeho katalytická funkce. Všem těmto požadavkům ve většině případů odpovídá zlato, které se proto také velmi často používá. Dalšími výhodami je, že zlato nereaguje se vzdušným kyslíkem a není toxické, a proto se s ním dobře pracuje. Navíc je velmi snadné připravit a nanést částice zlata o požadovaném průměru. Mimo zlato se pro VLS mechanismus používají další kovy s nízkou teplotou tání, jako je např. Ga, Bi a Sn [47].

Pro samotný popis mechanismu se nejlépe hodí termodynamický chemický potenciál μ definovaný vztahem:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}, \quad (2.5)$$

tedy jako parciální derivace volné entalpie G podle počtu částic N při konstantní teplotě T a tlaku p . Částice proto mají tendenci pohybovat se ve směru záporně vzatého gradientu chemického potenciálu, tedy do míst s menší koncentrací částic.

Dále je vhodné definovat supersaturaci, tedy přesycenost. Je to rozdíl chemického potenciálu mezi plynnou fází a fází, ve které se plyn rozpouští, případně pevnou fází:

$$\Delta\mu_{pk} = \mu_p - \mu_k, \Delta\mu_{pd} = \mu_p - \mu_d, \quad (2.6)$$

kde μ_p je chemický potenciál v plynné fázi, μ_k chemický potenciál v kapalně fázi v katalyzátoru a μ_d chemický potenciál v pevně fázi vytvářeného drátu. Pokud je $\Delta\mu < 0$, dochází k přesunu částic do plynu, naopak při $\Delta\mu > 0$ jsou částice absorbovány z plynné fáze do kapalně nebo pevně. Případ, kdy je $\Delta\mu = 0$, znamená, že je na rozhraní rovnováha.

Aby tedy VLS mechanismus fungoval, musí platit, že chemické potenciály jednotlivých fází splňují následující nerovnost:

$$\mu_p > \mu_k > \mu_d. \quad (2.7)$$

To znamená, že atomy mají tendenci se z plynného skupenství dostávat do kapalného, a ještě lépe do pevného skupenství. Nevylučuje to ovšem možnost, že by se částice z plynu rovnou podílely na tvorbě drátu. Ke správnému zdůvodnění je třeba nejprve definovat totální diferenciál volné entalpie dG , tedy:

$$dG = V dp - S dT + \mu dN + \gamma dA, \quad (2.8)$$

kde V je objem, dp diferenciál tlaku, S entropie, dT diferenciál teploty, μ chemický potenciál v kapalně fázi pro velký objem, dN diferenciál počtu částic, γ povrchové napětí a dA diferenciál povrchu kapky katalyzátoru. Konstantní tlak a teplota tento vztah zjednoduší. Protože můžeme kapku uvažovat jako polokouli o poloměru r a objemu Ω ,

$dA = 8\pi r dr$ a $dV = 4\pi r^2 dr = \Omega dN$, lze vyjádřit dA jako:

$$dA = \frac{2\Omega}{r} dN \quad (2.9)$$

a odtud

$$dG = \left(\mu + \frac{2\Omega}{r} \right) dN. \quad (2.10)$$

Spojením vztahů 2.5 a 2.10 potom můžeme vyjádřit chemický potenciál pro kapalnou fázi takto:

$$\mu_k = \mu + \frac{2\Omega}{r}, \quad (2.11)$$

což bývá označováno jako Gibbsův–Thompsonův efekt [48]. Dosazením do nerovnosti 2.7 nakonec získáme:

$$\mu_p > \mu + \frac{2\Omega}{r} > \mu_d. \quad (2.12)$$

Vliv na způsob precipitace částic má tedy i poloměr kapky katalyzátoru, a tím i smáčivý úhel φ , na kterém závisí povrchové napětí.

To, že na změnu volné entalpie má vliv povrchová energie závisející na interakcích mezi fázemi na rozhraních, vysvětluje způsob depozice částic přes katalyzátor. K nukleaci dochází v místě, kde se setkávají všechny tři fáze a vrstva se tvoří na rozhraní kapalně a pevné fáze [49].

VLS mechanismus přípravy je v poslední době hojně používaná metoda přípravy jednodimenzionálních nanostruktur polovodičů nejen z křemíku, ale i germánia nebo arsenidu india a fosfidu gallia. Kromě těchto nejpoužívanějších polovodičů lze tímto mechanismem připravit i nanodráty jodidu olovnatého a následnou konverzí tak připravit perovskitové nanodráty [35].

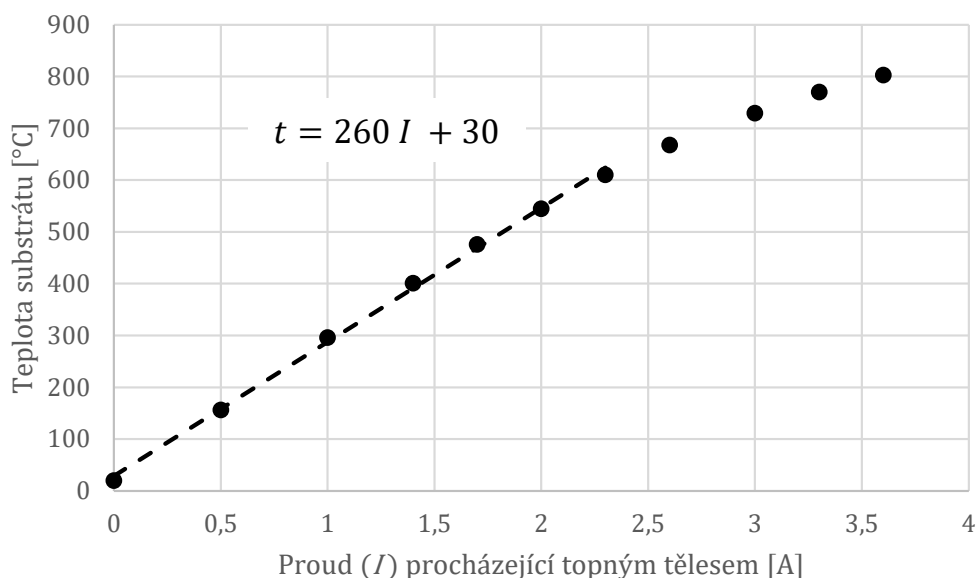
2.2.3 Experimentální podmínky přípravy nanostruktur

V našem případě nejde mluvit přímo o metodě MBE, protože depoziční komora byla vyčerpána pouze na tlak okolo 10^{-5} – 10^{-6} Pa a celkově je aparatura poměrně jednoduchá. Stále by však vycházela střední volná dráha větší, než je vzdálenost mezi dnem kalíšku v efúzní cele a držákem substrátu (asi 10 cm). Konstrukce používaná k depozici perovskitů v laboratoři Ústavu fyzikálního inženýrství VUT sestává ze zakládací komory, která je propojena se samotnou depoziční komorou. Zakládací komora je zde proto, aby se tlak v depoziční komoře při vkládání vzorku příliš nezvýšil. Do zakládací komory se na magnetickou manipulační tyč vloží držák vzorku, komora se uzavře a vyčerpá turbomolekulární vývěvou na tlak přibližně 10^{-3} Pa, což trvá v řádu jednotek minut. Poté se otevře deskový ventil oddělující zakládací a depoziční komoru, vzorek se pomocí manipulační tyče dopraví na manipulátor a tlak se v depoziční komoře zvýší maximálně na 10^{-3} Pa. Díky zakládací komoře tak není nutné odplyňovat efúzní cely tak, jako by se to muselo provést při úplném zavzdušnění. Po uzavření deskového ventilu se tlak v depoziční komoře znovu ustálí na 10^{-5} – 10^{-6} Pa. Toho je docíleno díky stálému odčerpávání samostatnou turbomolekulární vývěvou a skutečnosti, že všechny příruby na depoziční komoře mají CF (*ConFlat*) těsnění. To sestává z příruby z nere-

zové ocele s břitem, který se při utažení zařízne do měděného těsnění, čímž se vytvoří téměř dokonalá bariéra. Na zakládací komoře je v místě nejčastějšího otevírání kvůli snadné manipulaci těsnění gumové, které se po každém otevření nemusí měnit, ale je oproti CF o něco méně nepropustné.

Na depoziční komoru je dále napojena měrka tlaku, perovskitová a cínová efúzní cela a přívod vodíku. Držák vzorku je připojen k manipulátoru pomocí kolejniček a kontaktů, které slouží k napájení topného tělesa. To je vyrobeno z pyrolytického nitridu boru a s jeho pomocí se ohřívá substrát.

Teplotu substrátu lze nastavovat změnou proudu procházejícího topným tělesem. Kalibrace na teplotu je shrnuta grafem na obrázku 2.5. Vzhledem k tomu, že většina mých vzorků byla připravována při teplotách do 600 °C, byla tato závislost při nastavování proudu považována za lineární s rovnicí $t = 260 \cdot I + 30$.

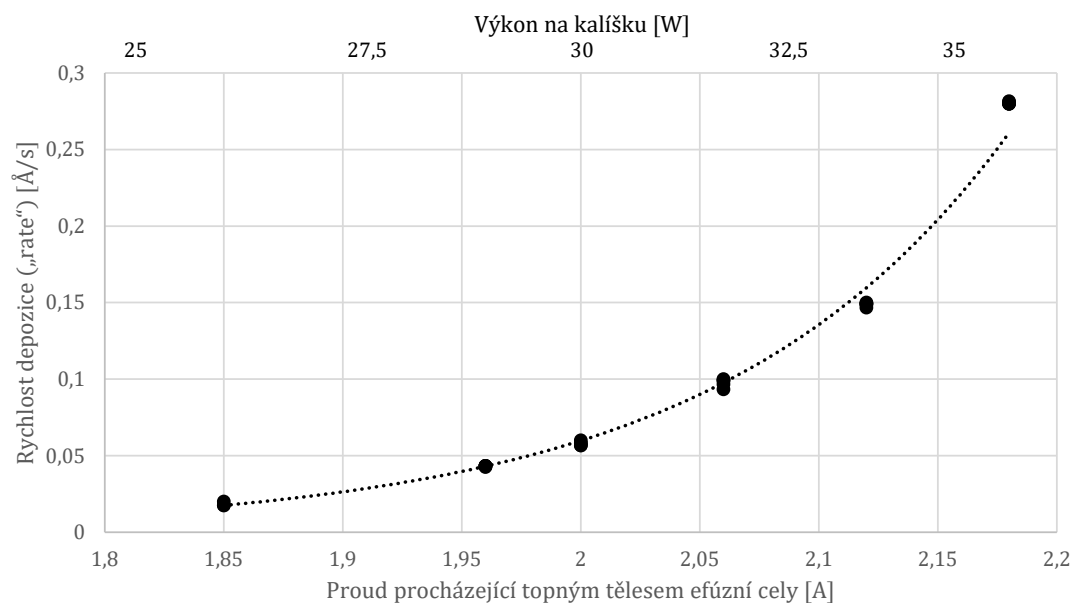


Obrázek 2.5: Naměřená závislost teploty substrátu na proudu procházejícím topným tělesem se spojnicí trendu pro teploty 0–600 °C, která ukazuje lineární závislost teploty na proudu a od naměřených hodnot téměř není odchýlena.

Na rozdíl od vzorků většiny skupin zmíněných v kapitole 2.1.2 nebyly mé vzorky připraveny sloučením dvou odpařených bromidů, ale nejdříve byl syntetizován samotný perovskit, a teprve potom byl napařován. Podle [41] se tímto postupem dají připravit perovskitové nanodráty o srovnatelné kvalitě jako ze směsi bromidů. Výhodou je pak jednodušší manipulace i samotná příprava vzorků, protože je potřeba jen jedna efúzní cela. Výroba peletky perovskitu probíhala tak, jak je popsáno v [41]. Smíchal se práškový bromid cesný CsBr a bromid olovnatý PbBr₂ ve stechiometrickém poměru, a poté byla tato směs 20 minut žíhána v atmosféře vodíku a dusíku, tedy bez přístupu kyslíku, na 390 °C.

Perovskitová efúzní cela funguje na principu vypařování, resp. sublimace peletky perovskitu pomocí topného tělesa. To je napájeno ze zdroje stejnosměrného proudu a zároveň chlazeno vodou. Rychlost napařování („growth rate“ nebo zkráceně „rate“) byla zkalibrována na protékající proud, ačkoli by bylo lepší rychlost kalibrovat pomocí

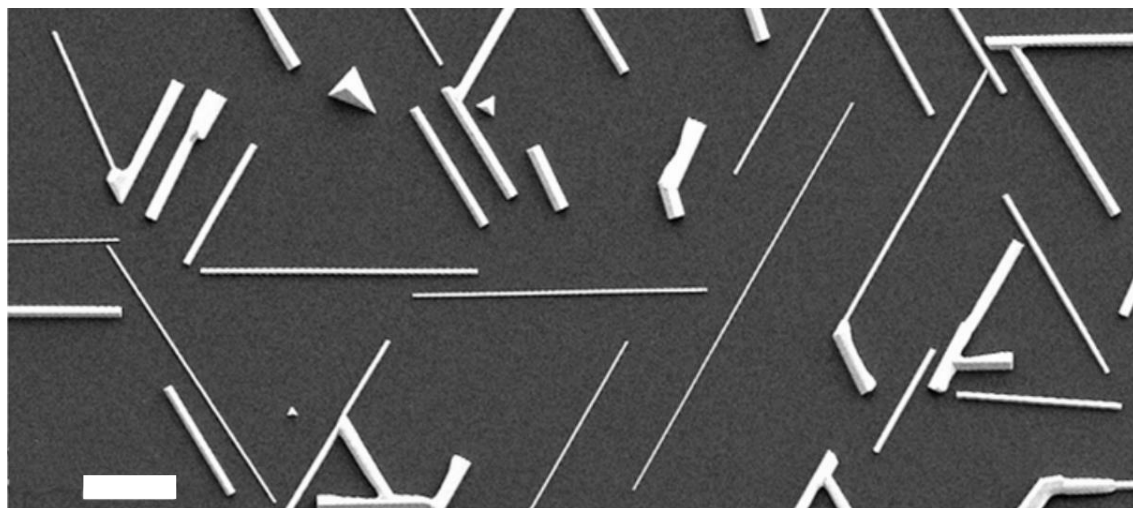
fluxmeteru. Tato cela jím ovšem není vybavena. Výsledek kalibrace je shrnut na obrázku 2.6.



Obrázek 2.6: Naměřená závislost rychlosti napařování („rate“) na proudu procházejícím topným tělesem v perovskitové efúzní cele a proložení výslednou kalibrační rovnicí ve tvaru: $rate = A + B \cdot e^{C \cdot I}$, kde I je proud v ampérech a $rate$ je v Å/s a hodnoty parametrů $A = 0,0161$, $B = 5 \cdot 10^{-5}$ a $C = 8,19$.

3. Experimentální část

Cílem mé bakalářské práce bylo najít experimentální podmínky pro přípravu CsPbBr₃ nanokrystalů a nanodrátů podle [41]. Oksenberg a kol. zde připravili dráty perovskitu CsPbBr₃ na safíru řezaném v rovině (1010) (obr. 3.1). Stejně dráty by byly dobrým předmětem studia interakce perovskitu s plazmonovým polem při nízkých teplotách nebo základem pro výrobu prototypů fotodetektorů s vysokou rychlostí odezvy.



Obrázek 3.1: Nanodráty CsPbBr₃ na safírovém substrátu, jež byly předlohou pro moji práci. Měřítko 1 μm . Převzato z [41].

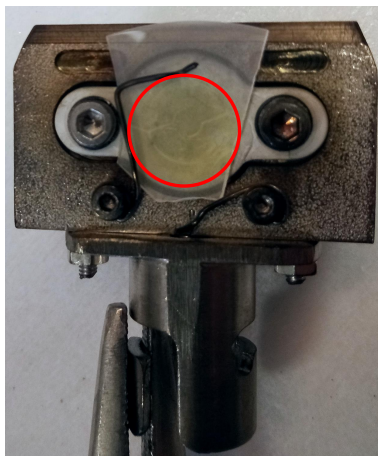
Jak již bylo uvedeno výše, naše aparatura nesestává z křemenné trubice, ale z efúzních cel napojených na depoziční komoru. Protože nejsou známy přesné termodynamické podmínky přímo v místě tvorby nanostruktur a samozřejmě nelze naší aparaturou přesné podmínky jednoduše nastavit, bylo třeba vyzkoušet velký rozsah experimentálních parametrů rozebraných výše. Vzorky byly připravovány na safírový substrát řezaný v rovině (1010). Větší část vzorků byla napařena na jednostranně leštěný, menší část potom kvůli následným měřením jiných skupin na oboustranně leštěný safírový substrát. Kvůli tomu, že je safír nevodivý, tudíž se v elektronovém mikroskopu špatně analyzují vzorky na něm napařené, byly některé vzorky připraveny také na křemíkový substrát řezaný s orientací (111).

3.1 Hledání experimentálních podmínek pro přípravu nanostruktur

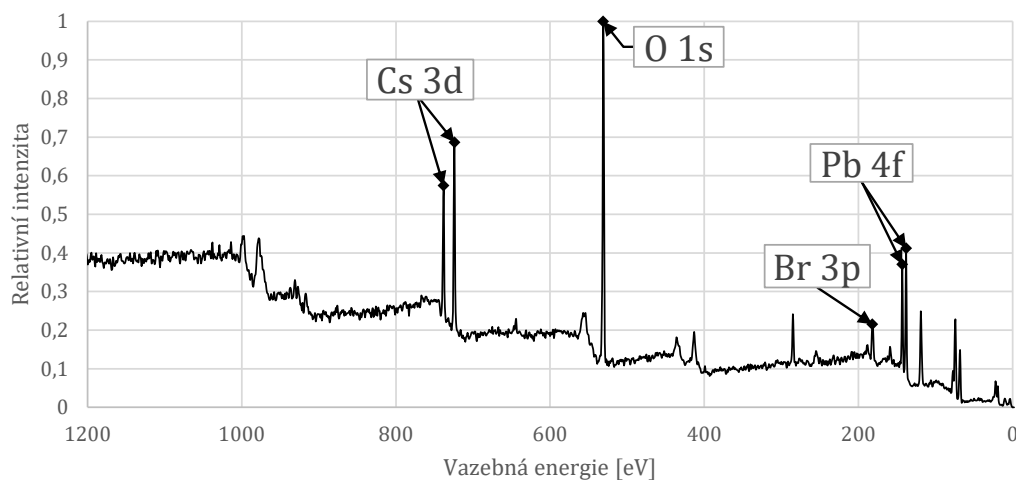
Mým prvním úkolem bylo ověřit, kam směřuje tok z efúzní cely, a tedy pozici depozice na manipulátor. První vzorek byl deponován příliš krátce (30 min) s příliš malým tokem ($I = 2,1 \text{ A}$, $rate = 0,16 \text{ \AA/s}$) na to, aby se bez použití analytických technik dalo rozhodnout, zda je cela správně funkční. Druhý vzorek byl proto deponován 75 minut s tokem vyšším ($I = 2,25 \text{ A}$, $rate = 0,52 \text{ \AA/s}$), celková tloušťka perovskitu tak byla přes 2 \mu m . Zde již byla pouhým okem viditelná oranžovožlutá skvrna, která měla nejvyšší kontrast asi 5 mm mimo střed držáku. Potvrdil se tím předpoklad, že cela napařuje, a zároveň jsme získali informaci, o kolik je třeba další vzorky na držáku posunout, aby byla pravděpodobnost dopadu atomů na substrát perovskitu co nejvyšší. Následně byla cela pootočena a dále již napařovala na střed manipulátoru, jak je vidět na obrázku 3.2.

Dále bylo potřeba ověřit, že cela napařuje všechny tři prvky, které tvoří perovskit CsPbBr_3 , a zda jsou ve správném poměru a mají správnou krystalovou strukturu. Přítomnost všech tří prvků byla ověřena pomocí XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, tedy rentgenová fotoelektronová spektroskopie). Výsledky měření jsou na obrázku 3.3, ze kterého je jasně vidět, že jsou zastoupeny všechny tři prvky – jasně zřetelný 3d orbital cesia, zřetelný 4f orbital olova a viditelný 3p orbital bromu. Poměr jednotlivých komponent a krystalová struktura perovskitu byly ověřovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Podle dostupné literatury (např. [5, 6]) by se měl ve stechiometricky správném perovskitu CsPbBr_3 nacházet silný fotoluminiscenční peak okolo 520 nm , což zde bylo experimentálně ověřeno (obr. 3.4).

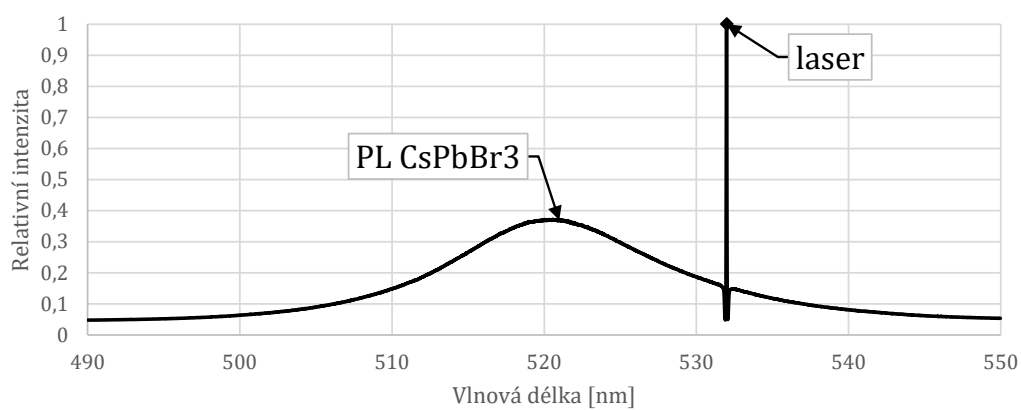
Následně byla vytvořena série vzorků s různými teplotami jednostranně leštěného safírového substrátu: 20 , 200 , 350 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky připravené při dvou vyšších teplotách na sobě podle následného měření XPS neměly ani stopu bromu a ani nesvítily tak, jako druhé dva vzorky. Je tedy zřejmé, že brom při teplotě vyšší než $350 \text{ }^\circ\text{C}$, což je nad kritickou teplotou elementárního bromu ($315 \text{ }^\circ\text{C}$), na substrátu nezůstane



Obrázek 3.2: Fotografie držáku s napařeným referenčním vzorkem, ve středu je červeným kruhem označená nažloutlá stopa napařeného perovskitu.



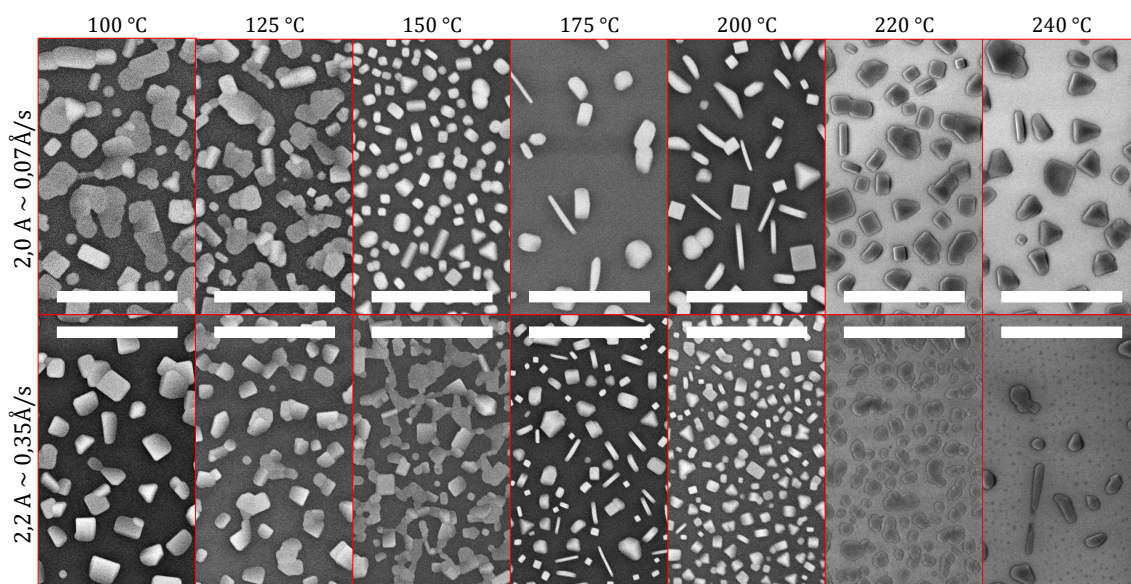
Obrázek 3.3: Výsledky měření XPS vzorku napařovaného při pokojové teplotě se zřetelnými vrcholy s energií, která odpovídá referenčnímu orbitalu kyslíku 1s, cesia 3d, olova 4f a bromu 3p.



Obrázek 3.4: Výsledky měření fotoluminiscence vzorku napařovaného při pokojové teplotě, na kterých je vidět zřetelná luminiscence na 520 nm.

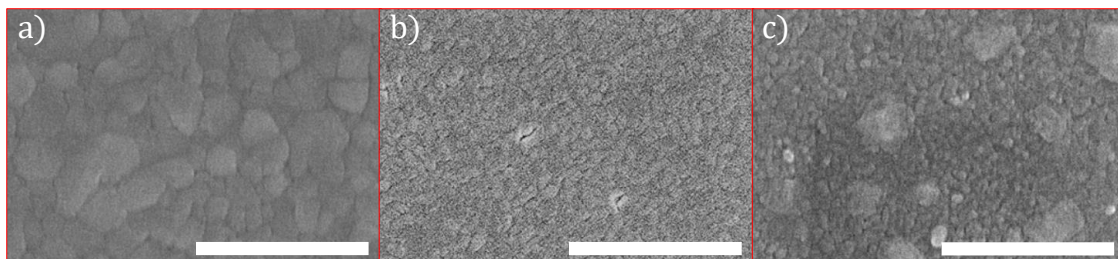
a napařování za tak vysokých teplot substrátu nemá smysl, nicméně Oksenberg a kol. v [41] substrát ohřívali dokonce na 350–390 °C. Hlavní rozdíl v postupech je kromě rychlosti napařování, která je u nás podstatně nižší, ten, že Oksenberg a kol. schladili substrát ihned po dokončení přípravy na pokojovou teplotu, což naše aparatura neumožňuje. Z toho vyplývá, že nanodráty perovskitu jsou termodynamicky metastabilní stav, a pokud jsou delší dobu při vyšších teplotách, rozpadají se nejen strukturně, ale i stechiometricky.

Protože teplota substrátu při přípravě i rychlost napařování mají podle [6, 43] vliv na strukturu vrstvy, byly připraveny dvě teplotní řady pro různé rychlosti napařování. Teploty vzorků byly 100, 125, 150, 175, 200, 220 a 240 °C a rychlost napařování 0,07 a 0,35 Å/s, což odpovídá proudům v perovskitové cele o velikostech 2,0 a 2,2 A. Doba napařování byla 12 minut pro proud 2,2 A a 65 minut pro 2,0 A. Teoreticky by tedy měla mít v obou případech výsledná vrstva tloušťku asi 250 nm. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu jsou na obrázku 3.5.

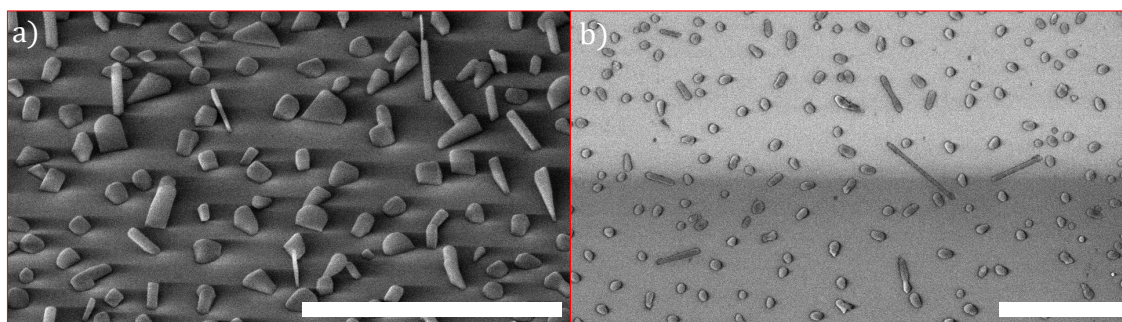


Obrázek 3.5: Tabulka SEM snímků vzorků připravených při teplotách 100–240 °C a rychlosti napařování 0,07 a 0,35 Å/s. Měřítko 1 µm.

Jak je vidět, nikde se nepodařilo docílit správných podmínek pro přípravu nanodrátů. Podařilo se připravit pouze nanokrystalky o velikostech od 50 do 500 nm, případně podlouhlé asi 400nm útvary jako například u vzorku 2,0 A, 200 °C. Tyto podlouhlé krystaly však nejsou ani zárodky nanodrátů, ale jen jakési šupinky „vyrůstající“ převážně kolmo ze substrátu. To bylo jasně poznat až při změně úhlu, pod kterým byl vzorek v mikroskopu skenován. Detailní pohled na šupinky na vzorku připraveném při podmínkách 2,2 A, 175 °C je možno vidět na obrázku 3.7 a). Obecně lze říci, že u vzorků připravených při teplotách vyšších než 150 °C se tvoří krystaly s viditelnými fázetami, ale tyto krystaly nemají jednotnou orientaci, tedy není preferovaný směr tvorby nanostruktur ve shodě s šestinásobnou symetrií substrátu. Pro nižší rychlost napařování se kvůli větší difúzní délce tvoří větší krystaly. Pokud by se připravovaly vzorky při nižších teplotách delší dobu, vytvořily by jednolitou vrstvu podobné té na obrázku



Obrázek 3.6: SEM snímek jednorodé vrstvy napařeného perovskitu o různých rychlostech napařování: a) 0,4, b) 0,9, c) 2,4 Å/s. Převzato z [43]. Měřítko 1 µm.



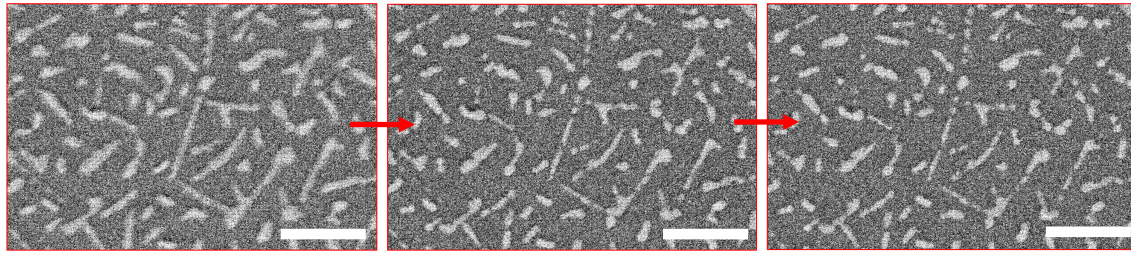
Obrázek 3.7: a) SEM snímek snímáný pod úhlem 52°, na kterém je vzorek připravený při teplotě 175 °C a rychlosti napařování 0,07 Å/s s rozpoznatelnými šupinkami. b) Snímek vzorku připraveného při teplotě 240 °C a rychlosti napařování 0,35 Å/s s nanodrátý. Měřítko 2 µm.

3.6, převzatého z [43].

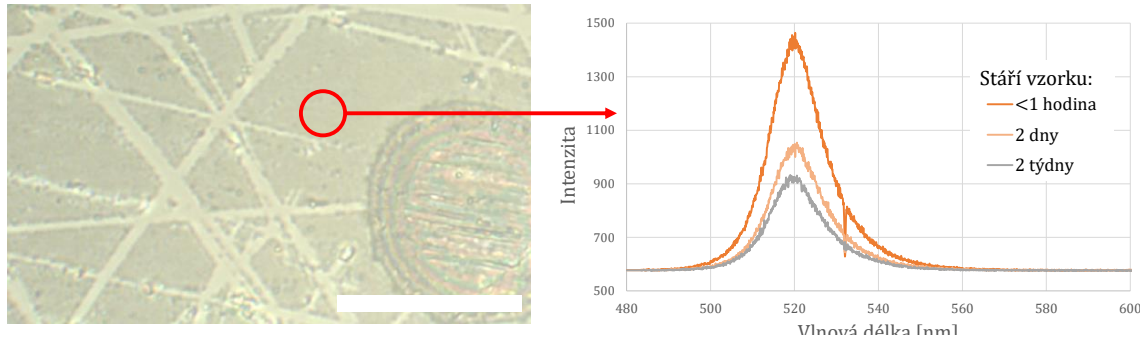
Poslední vzorek (2,2 Å, 240 °C) na obrázku 3.5 se poněkud vymyká v tom, že je substrát posetý malinkými tečkami. Především ale je zde vidět zbytek zárodku většího nanodrátu. Na obrázku 3.7 b) je vidět více takovýchto útvarů. Nevypadá to však tak, že by sledovaly symetrii substrátu, jako tomu bylo na obrázku 3.1 z [41].

Poté se pozornost upřela k možné úpravě povrchu safírového substrátu, ačkoli v [41] žádná úprava prováděna nebyla. Prvním pokusem bylo žíhat substrát jednu hodinu na teplotu 600 °C při tlaku kolem 10^{-5} Pa, protože teplota substrátu při přípravě je v [41] vyšší než ta, která je použita v mém případě. Na takto upraveném substrátu se vytvořily struktury, které se nijak nelišily od těch na obrázku 3.5. Protože příprava v [41] probíhá v atmosféře dusíku a vodíku v poměru 7:1, byl do aparatury následně přiveden vodík a při tlaku kolem 10^{-2} Pa byl vzorek žíhán znovu stejnou dobu na stejnou teplotu. Ani žíhání ve vodíku, ani samotná příprava s připouštěným vodíkem neměly vliv na výslednou strukturu perovskitu, proto se i od úpravy povrchu substrátu upustilo.

Podmínky tvorby nanodrátů metodou napařování tedy nebyly nalezeny, nicméně se během těchto experimentů objevily nové možné směry následujícího výzkumu. Zaprvé jde o vliv elektronového svazku na perovskitové nanostruktury, tedy jejich poměrně rychlou degradaci (obr. 3.8). To mimo jiné vylučuje možnost pozorovat tvorbu perovskitových nanomateriálů v elektronovém mikroskopu. Zadruhé jde o snížení intenzity fotoluminiscence po delším vystavení vzorku působení volné atmosféry. Srovnání in-



Obrázek 3.8: Průběh degradace perovskitových nanostruktur při sledování v elektronovém mikroskopu. Měřítko 4 μm .



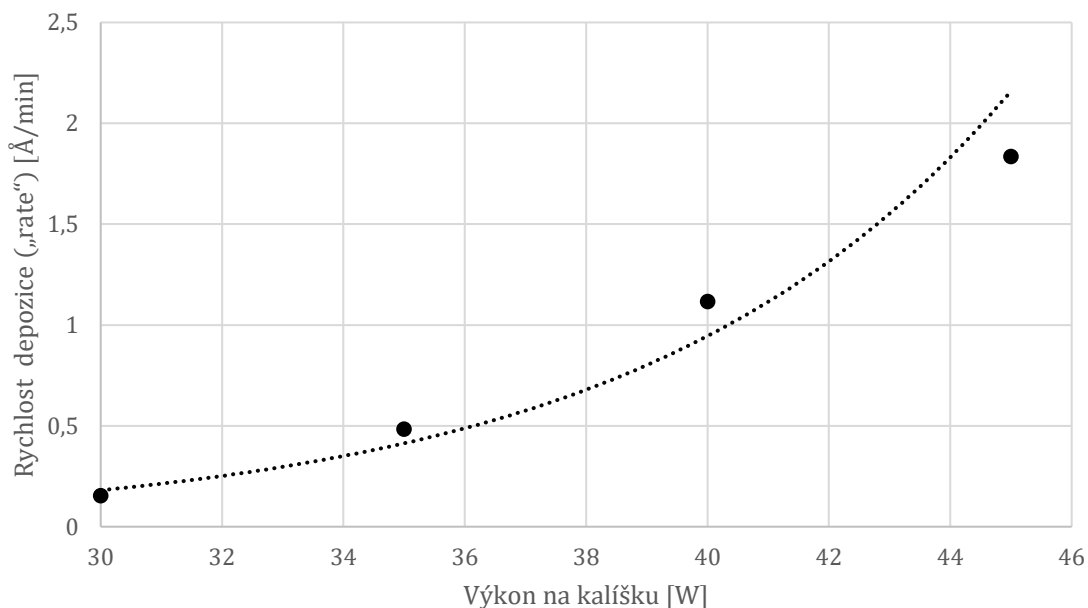
Obrázek 3.9: Srovnání intenzity fotoluminiscence stejného místa na vzorku, který byl vystaven působení atmosféry různě dlouhou dobu. Měřítko 20 μm .

tenzity fotoluminiscence právě připraveného, dva dny a dva týdny starého vzorku je na obrázku 3.9. Na něm lze vidět, že se nezměnila vlnová délka maxima luminiscence, ale pouze intenzita. Oběma těmito procesům, tedy jak degradaci pod elektronovým svazkem, tak oxidaci na atmosféře, by se mohlo dát zabránit, případně alespoň tyto procesy zpomalit pasivací povrchu perovskitu pomocí nanosení tenké vrstvy Al_2O_3 pomocí ALD nebo podobnými metodami.

3.2 Nahrazení olova cínem a metoda VLS

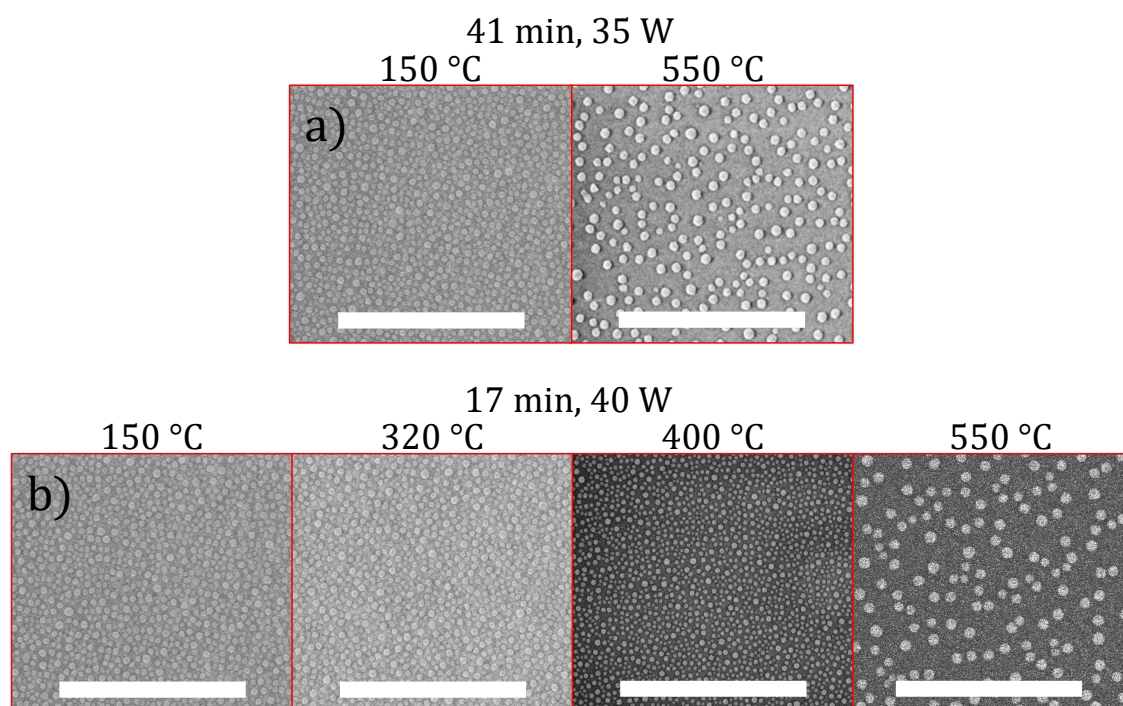
Protože podle [35] lze připravit nanodráty organických perovskitů na bázi jódu metodou VLS, byla provedena série pokusů o přípravu nanodrátů CsPbBr_3 pomocí katalýzy cínem. Cínová cela, která sloužila jako zdroj cínu pro katalytické částice, byla sestrojena v rámci bakalářské práce Ing. Jiřího Jedličky [52]. Kalibraci rychlosti napařování v závislosti na výkonu na kalíšku (dále jen výkon) provedl Ing. Tomáš Musálek pomocí krystalového měřiče tloušťky a její výsledek je na obrázku 3.10.

Následně bylo třeba vyzkoušet, jaké podmínky jsou vhodné k přípravě cínových nanočástic takových, aby nebyly příliš hustě na sobě a měly průměr do 100 nm. Odhadem byla zvolena cílová tloušťka vrstvy 2 nm. Následně byly vyzkoušeny dvě tomu odpovídající kombinace rychlosti a doby přípravy: 17 minut pro výkon 40 W a 41 minut pro výkon 35 W. Ukázalo se však, že obě tyto kombinace dávají srovnatelné výsledky a hlavní vliv na výslednou hustotu a velikost částic má především teplota substrátu. Na obrázku 3.11 je potom srovnání vzorků připravených výše uvedenými kombinacemi doby přípravy a výkonu pro různé teploty substrátu.

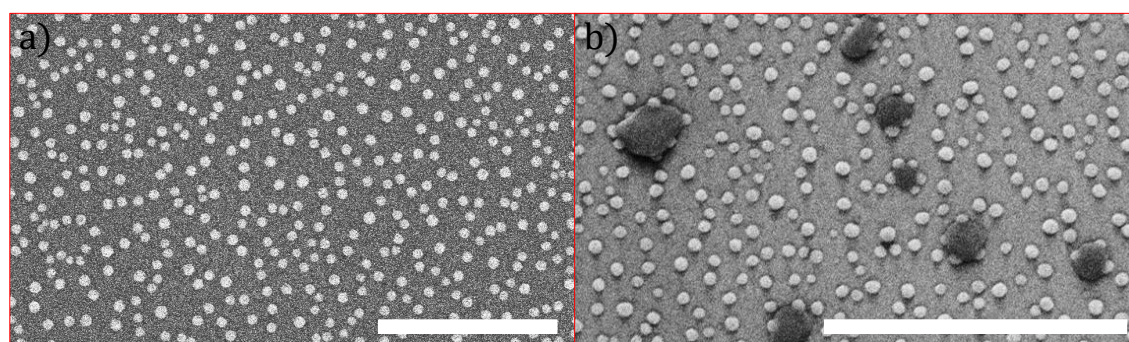


Obrázek 3.10: Naměřená závislost rychlosti napařování („rate“) na výkonu na kalíšku cínové efúzní cely a proložení výslednou kalibrační rovnicí ve tvaru: $rate = A \cdot e^{B \cdot P}$, kde P je výkon ve watech, $rate$ je v $\text{Å}/\text{min}$ a hodnoty parametrů jsou $A = 0,0013$ a $B = 0,17$.

Jako vhodná teplota substrátu se tedy zdá být 550 °C , přičemž doba depozice byla z praktických důvodů vybrána ta kratší (17 minut). Na obrázku 3.12 a) je znovu vidět takto připravený vzorek s dostatečnou hustotou pokrytí substrátu roztroušenými nanočásticemi s průměrem okolo 60 nm . Dále byly stejným způsobem připraveny nanočástice cínu a po vychladnutí substrátu na teploty v rozsahu $20\text{--}250\text{ °C}$ byl na tyto vzorky napařován perovskit. Výsledek byl pro všechny teploty substrátu velmi podobný. Na obrázku 3.12 b) je konkrétně snímek vzorku připraveného při teplotě 150 °C po dobu 12 minut při rychlosti napařování $0,35\text{ Å}/\text{s}$. Mezi cínovými nanočásticemi jsou poměrně velké částice perovskitu. Cín tak pravděpodobně umožňuje perovskitu snadněji difundovat po povrchu na termodynamicky výhodná místa. Vzhledem k tomu, že byl připraven i vzorek při teplotě 250 °C , tedy vyšší, než je teplota tání cínu, je pravděpodobné, že perovskit CsPbBr_3 s cínem netvoří eutektickou směs, a proto zde mechanismus VLS nebude fungovat. Dále je proto v plánu nahradit perovskit CsPbBr_3 bromidem cesným CsBr , který s cínem eutektickou směs tvoří [53]. Pravděpodobnost tvorby nanodrátů by tak byla vyšší. Navíc by v tomto případě nebylo přítomné olovo, které je v poslední době často zamítáno kvůli svému nepříznivému vlivu na životní prostředí.



Obrázek 3.11: Srovnání SEM snímků vzorků připravených při teplotách 150–550 °C. Měřítko 1 μm .



Obrázek 3.12: a) SEM snímek cínových nanočástic nanesených napařováním po dobu 17 minut při výkonu na kalíšku 40 W a teplotě substrátu 550 °C. b) Snímek připravených nanočástic s následně napařeným perovskitem. Měřítko 1 μm .

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala přípravou nanostruktur perovskitu CsPbBr_3 . Jedním z cílů práce bylo nalezení experimentálních podmínek pro přípravu CsPbBr_3 nanokrystalů a nanodrátů, proto zde byly srovnány výsledky přípravy za různých podmínek.

V teoretické části je popsána struktura perovskitu CsPbBr_3 a zmíněny jeho zvláštní vlastnosti, které z něj dělají slibný materiál pro výrobu solárních článků, laserů i PeLED. Depozice perovskitu byla realizována výhradně metodou napařování a k následné analýze byly využity techniky SEM, XPS a Ramanovy spektroskopie.

Druhá kapitola se zaměřila na teorii přípravy nízkodimenzionálních struktur. Nejprve byly shrnuty významné používané techniky přípravy perovskitových nízkodimenzionálních struktur jak chemickou cestou z roztoku či plynu, tak cestou fyzikální. Potom byly především fyzikální techniky podrobně vysvětleny. Hlavní důraz zde byl na metodu napařování pomocí efúzních cel, VLS mechanismus přípravy a samotnou depoziční aparaturu použitou v experimentální části.

Experimentální část byla věnována ověření správného fungování perovskitové efúzní cely, a poté i popisu přípravy a následného srovnání připravených vzorků. Zde se podařilo nalézt experimentální podmínky pro růst nanokrystalů, případně polykrystalických tenkých vrstev. Podmínky pro přípravu nanodrátů však nebyly nalazeny. Na výslednou strukturu připravených nanokrystalů neměly vliv ani jiné úpravy substrátu, ani vodík zavedený při samotné depozici. Přesto perovskity připravené napařováním vykazovaly fotoluminiscenci na 520 nm, což je podle literatury očekávaná vlnová délka. Delší vystavení perovskitu působení volné atmosféry mělo za následek snížení intenzity fotoluminiscence. Dále byla pozorována degradace perovskitových struktur při ozáření elektronovým svazkem. Zabránění či zpomalení obou těchto nežádoucích procesů by mohlo být předmětem navazujícího výzkumu.

Nakonec byla testována možnost využití VLS mechanismu růstu k přípravě perovskitových nanodrátů pomocí cínového katalyzátoru. Perovskit CsPbBr_3 zřejmě s cínem netvoří eutektickou směs. Tímto způsobem tedy nelze nanodráty připravit. Překvapivý výsledek je, že difúzní délka tohoto perovskitu je za přítomnosti cínu mnohem vyšší než na čistém substrátu. Dalším rozšířením těchto aktivit bude napařování prášku CsBr_2 na cínové katalytické částice, což by mohlo vést k VLS přípravě nanodrátů.

Literatura

- [1] YU, Jiaoxian, Guangxia LIU, Chengmin CHEN, Yan LI, Meirong XU, Tailin WANG, Gang ZHAO a Lei ZHANG. Perovskite CsPbBr₃ crystals: growth and applications. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2020, roč. 8, č. 19, s. 6326–6341. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/d0tc00922a
- [2] JENA, Ajay Kumar, Ashish KULKARNI a Tsutomu MIYASAKA. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews* [online]. 2019, 119(5), 3036–3103. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.8b00539
- [3] EATON, Samuel W., Minliang LAI, Natalie A. GIBSON, Andrew B. WONG, Letician DOU, Jie MA, Lin-Wang WANG, Stephen R. LEONE a Peidong YANG. Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2016, 113(8), 1993–1998. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1600789113
- [4] ZHU, Haiming, Yongping FU, Fei MENG, Xiaoxi WU, Zizhou GONG, Qi DING, Martin V. GUSTAFSSON, M. Tuan TRINH, Song JIN a X-Y. ZHU. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors. *Nature Materials* [online]. 2015, 14(6), 636–642. ISSN 1476-1122, 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4271
- [5] OKSENBERG, Eitan, Aboma MERDASA, Lothar HOUBEN, Ifat KAPLAN-ASHIRI, Amnon ROTHMAN, Ivan G. SCHEBLYKIN, Eva L. UNGER a Ernesto JOSELEVICH. Large lattice distortions and size-dependent bandgap modulation in epitaxial halide perovskite nanowires. *Nature Communications* [online]. 2020, 11(1), 489. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-020-14365-2
- [6] CHEN, Chen, Tae-Hee HAN, Shaun TAN, Jingjing XUE, Yepin ZHAO, Yunfei LIU, Haoran WANG, Wei HU, Cong BAO, Marco MAZZEO, Rui WANG, Yu DUAN a Yang YANG. Efficient Flexible Inorganic Perovskite Light-Emitting Diodes Fabricated with CsPbBr₃ Emitters Prepared via Low-Temperature in Situ Dynamic Thermal Crystallization. *Nano Letters* [online]. 2020, 20(6), 4673–4680. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.0c01550
- [7] GHAITHAN, Hamid M., Zeyad A. ALAHMED, Saif M. H. QAID, Mahmoud HEZAM a Abdullah S. ALDWAYYAN. Density Functional Study of Cubic, Tetragonal,

- and Orthorhombic CsPbBr₃ Perovskite. *ACS Omega* [online]. 2020, roč. 5, č. 13, s. 7468–7480. ISSN 2470–1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c00197
- [8] MURUGADOSS, Govindhasamy, Rangasamy THANGAMUTHU a Manavalan RAJESH KUMAR. Formamidinium lead iodide perovskite: Structure, shape and optical tuning via hydrothermal method. *Materials Letters* [online]. 2018, 231, 16–19. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2018.08.003
- [9] AMOW, G., P.S. WHITFIELD, I.J. DAVIDSON, R.P. HAMMOND, C.N. MUNNINGS a S.J. SKINNER. Structural and sintering characteristics of the La₂Ni_{1-x}CoxO₄ series. *Ceramics International* [online]. 2004, 30(7), 1635–1639. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.164
- [10] CHEN, Jie, Yongping FU, Leith SAMAD, Lianna DANG, Yuzhou ZHAO, Shaohua SHEN, Liejin GUO a Song JIN. Vapor-Phase Epitaxial Growth of Aligned Nanowire Networks of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Letters* [online]. 2017, roč. 17, č. 1, s. 460–466. ISSN 1530–6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.6b04450
- [11] BERTOLOTI, Federica, Loredana PROTESESCU, Maksym V. KOVALENKO, Sergii YAKUNIN, Antonio CERVELLINO, Simon J. L. BILLINGE, Maxwell W. TERBAN, Jan Skov PEDERSEN, Norberto MASCIOCCHI a Antonietta GUAGLIARDI. Coherent Nanotwins and Dynamic Disorder in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* [online]. 2017, 11(4), 3819–3831. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.7b00017
- [12] YUAN, Youwen, Mingming CHEN, Shuaiheng YANG, Xuemin SHEN, Yuan LIU a Dawei CAO. Exciton recombination mechanisms in solution grown single crystalline CsPbBr₃ perovskite. *Journal of Luminescence* [online]. 2020, 226, 117471. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2020.117471
- [13] LI, Jiaming, Xi YUAN, Pengtao JING, Ji LI, Maobin WEI, Jie HUA, Jialong ZHAO a Lianhua TIAN. Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films. *RSC Advances* [online]. 2016, 6(82), 78311–78316. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA17008K
- [14] YE, Fanghao, Huijun ZHANG, Pang WANG, Jinlong CAI, Liang WANG, Dan LIU a Tao WANG. Spectral Tuning of Efficient CsPbBr_xCl_{3-x} Blue Light-Emitting Diodes via Halogen Exchange Triggered by Benzenesulfonates. *Chemistry of Materials* [online]. 2020, roč. 32, č. 7, s. 3211–3218. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.0c00312
- [15] BARANOV, Dmitry, Stefano TOSO, Muhammad IMRAN a Liberato MANNA. Investigation into the Photoluminescence Red Shift in Cesium Lead Bromide Nanocrystal Superlattices. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2019, 10(3), 655–660. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.9b00178

- [16] SCHÖTZ, Konstantin, Abdelrahman M. ASKAR, Wei PENG, Dominik SEEBERGER, Tanaji P. GUJAR, Mukundan THELAKKAT, Anna KÖHLER, Sven HUETTNER, Osman M. BAKR, Karthik SHANKAR a Fabian PANZER. Double peak emission in lead halide perovskites by self-absorption. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2020, roč. 8, č. 7, s. 2289–2300. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/c9tc06251c
- [17] MOROZOV, Yurii V., Shubin ZHANG, Michael C. BRENNAN, Boldizsar JANKO a Masaru KUNO. Photoluminescence Up-Conversion in CsPbBr₃ Nanocrystals. *ACS Energy Letters* [online]. 2017, roč. 2, č. 10, s. 2514–2515. ISSN 2380-8195. Dostupné z: doi:10.1021/acseenergylett.7b00902
- [18] LI, Jingzhou, Hongxing DONG, Bin XU, Saifeng ZHANG, Zhiping CAI, Jun WANG a Long ZHANG. CsPbBr₃ perovskite quantum dots: saturable absorption properties and passively Q-switched visible lasers. *Photonics Research* [online]. 2017, 5(5), 457. ISSN 2327-9125. Dostupné z: doi:10.1364/PRJ.5.000457
- [19] ISO/TS 80004-2:2015(en), *Nanotechnologies–Vocabulary–Part 2: Nano-objects*. [online] Dostupné z: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-2:ed-1:v1:en:term:2.1>.
- [20] ZHANG, Xuehong, Shula CHEN, Xiao WANG a Anlian PAN. Controlled Synthesis and Photonics Applications of Metal Halide Perovskite Nanowires. *Small Methods* [online]. 2019, 3(1), 1800294. ISSN 23669608. Dostupné z: doi:10.1002/smt.201800294
- [21] HE, Xianxiong, Peng LIU, Suning WU, Qing LIAO, Jiannian YAO a Hongbing FU. Multi-color perovskite nanowire lasers through kinetically controlled solution growth followed by gas-phase halide exchange. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2017, 5(48), 12707–12713. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C7TC03939E
- [22] HORVÁTH, Endre, Massimo SPINA, Zsolt SZEKRÉNYES, Katalin KAMARÁS, Richard GAAL, David GACHET a László FORRÓ. Nanowires of Methylammonium Lead Iodide (CH₃NH₃PbI₃) Prepared by Low Temperature Solution-Mediated Crystallization. *Nano Letters* [online]. 2014, 14(12), 6761–6766. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl5020684
- [23] ZHU, Pengchen, Shuai GU, Xinpeng SHEN, Ning XU, Yingling TAN, Shendong ZHUANG, Yu DENG, Zhenda LU, Zhenlin WANG a Jia ZHU. Direct Conversion of Perovskite Thin Films into Nanowires with Kinetic Control for Flexible Optoelectronic Devices. *Nano Letters* [online]. 2016, 16(2), 871–876. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.5b03504
- [24] DENG, Wei, Liming HUANG, Xiuzhen XU, Xiujuan ZHANG, Xiangcheng JIN, Shuit-Tong LEE a Jiansheng JIE. Ultrahigh-Responsivity Photodetectors from Perovskite Nanowire Arrays for Sequentially Tunable Spectral Measurement. *Nano*

- Letters [online]. 2017, 17(4), 2482–2489. ISSN 1530-6984, 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.7b00166
- [25] AMGAR, Daniel, Avigail STERN, Dvir ROTEM, Danny PORATH a Lioz ETGAR. Tunable Length and Optical Properties of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanowires with a Few Unit Cells. *Nano Letters* [online]. 2017, 17(2), 1007–1013. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.6b04381
- [26] ZHANG, Dandan, Yiming YANG, Yehonadav BEKENSTEIN, Yi YU, Natalie A. GIBSON, Andrew B. WONG, Samuel W. EATON, Nikolay KORNIENKO, Qiao KONG, Minliang LAI, A. Paul ALIVISATOS, Stephen R. LEONE a Peidong YANG. Synthesis of Composition Tunable and Highly Luminescent Cesium Lead Halide Nanowires through Anion-Exchange Reactions. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2016, 138(23), 7236–7239. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.6b03134
- [27] SPINA, Massimo, Eric BONVIN, Andrzej SIENKIEWICZ, Bálint NÁFRÁDI, László FORRÓ a Endre HORVÁTH. Controlled growth of CH₃NH₃PbI₃ nanowires in arrays of open nanofluidic channels. *Scientific Reports* [online]. 2016, 6(1), 19834. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep19834
- [28] LIU, Peng, Xianxiong HE, Jiahuan REN, Qing LIAO, Jiannian YAO a Hongbing FU. Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Nanowire Laser Arrays. *ACS Nano* [online]. 2017, 11(6), 5766–5773. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.7b01351
- [29] AKKERMAN, Quinten A., Silvia Genaro MOTTI, Ajay Ram SRIMATH KANDADA, Edoardo MOSCONI, Valerio D’INNOCENZO, Giovanni BERTONI, Sergio MARRAS, Brett A. KAMINO, Laura MIRANDA, Filippo DE ANGELIS, Annamaria PETROZZA, Mirko PRATO a Liberato MANNA. Solution Synthesis Approach to Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets with Monolayer-Level Thickness Control. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2016, 138(3), 1010–1016. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b12124
- [30] ZHANG, Dandan, Samuel W. EATON, Yi YU, Letian DOU a Peidong YANG. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, 137(29), 9230–9233. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b05404
- [31] DOU, Letian, Minliang LAI, Christopher S. KLEY, Yiming YANG, Connor G. BISCHAK, Dandan ZHANG, Samuel W. EATON, Naomi S. GINSBERG a Peidong YANG. Spatially resolved multicolor CsPbX₃ nanowire heterojunctions via anion exchange. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2017, 114(28), 7216–7221. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1703860114
- [32] BOHÁČOVÁ, Zdeňka. *Speciální laboratorní technika* [online]. Brno, 2008. 41s. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/13668>. Bakalářská práce. Vysoké učení

technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Lukáš Richtera.

- [33] FENG, Jiangang, Xiaoxu YAN, Yun LIU, Hanfei GAO, Yuchen WU, Bin SU a Lei JIANG. Crystallographically Aligned Perovskite Structures for High-Performance Polarization-Sensitive Photodetectors. *Advanced Materials* [online]. 2017, 29(16), 1605993. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201605993
- [34] XING, Jun, Xin Feng LIU, Qing ZHANG, Son Tung HA, Yan Wen YUAN, Chao SHEN, Tze Chien SUM a Qihua XIONG. Vapor Phase Synthesis of Organometal Halide Perovskite Nanowires for Tunable Room-Temperature Nanolasers. *Nano Letters* [online]. 2015, roč. 15, č. 7, s. 4571–4577. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.5b01166
- [35] SHIM, Hyewon a Naechul SHIN. VLS Homoepitaxy of Lead Iodide Nanowires for Hybrid Perovskite Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2019, roč. 10, č. 21, s. 6741–6749. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.9b02543
- [36] MEYERS, Jonathan K., Seokhyoung KIM, David J. HILL, Emma E. M. CATING, Lenzi J. WILLIAMS, Amar S. KUMBHAR, James R. MCBRIDE, John M. PAPANIKOLAS a James F. CAHOON. Self-Catalyzed Vapor–Liquid–Solid Growth of Lead Halide Nanowires and Conversion to Hybrid Perovskites. *Nano Letters* [online]. 2017, roč. 17, č. 12, s. 7561–7568. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.7b03514
- [37] PARK, Kidong, Jong Woon LEE, Jun Dong KIM, Noh Soo HAN, Dong Myung JANG, Seonghyun JEONG, Jeunghye PARK a Jae Kyu SONG. Light–Matter Interactions in Cesium Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2016, 7(18), 3703–3710. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.6b01821
- [38] WANG, Yiping, Xin SUN, Ravichandran SHIVANNA, Yunbo YANG, Zhi-zhong CHEN, Yuwei GUO, Gwo-Ching WANG, Esther WERTZ, Felix DESCHLER, Zhonghou CAI, Hua ZHOU, Toh-Ming LU a Jian SHI. Photon Transport in One-Dimensional Incommensurately Epitaxial CsPbX₃ Arrays. *Nano Letters* [online]. 2016, 16(12), 7974–7981. ISSN 1530-6984, 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.6b04297
- [39] SUN, Mengxing, Qiyi FANG, Zhepeng ZHANG, Dan XIE, Yilin SUN, Jianlong XU, Weiwei LI, Tianling REN a Yanfeng ZHANG. All-Inorganic Perovskite Nanowires–InGaZnO Heterojunction for High-Performance Ultraviolet–Visible Photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2018, roč. 10, č. 8, s. 7231–7238. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b17935
- [40] SHOAIIB, Muhammad, Xuehong ZHANG, Xiaoxia WANG, Hong ZHOU, Tao XU, Xiao WANG, Xuelu HU, Huawei LIU, Xiaopeng FAN, Weihao ZHENG, Tiefeng YANG, Shuzhen YANG, Qinglin ZHANG, Xiaoli ZHU, Litao SUN a Anlian

- PAN. Directional Growth of Ultralong CsPbBr₃ Perovskite Nanowires for High-Performance Photodetectors. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2017, 139(44), 15592–15595. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.7b08818
- [41] OKSENBERG, Eitan, Ella SANDERS, Ronit POPOVITZ-BIRO, Lothar HOUBEN a Ernesto JOSELEVICH. Surface-Guided CsPbBr₃ Perovskite Nanowires on Flat and Faceted Sapphire with Size-Dependent Photoluminescence and Fast Photoconductive Response. *Nano Letters* [online]. 2018, 18(1), 424–433. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.7b04310
- [42] MO, Xindi, Xing LI, Guozhang DAI, Pei HE, Jia SUN, Han HUANG a Junliang YANG. All-inorganic perovskite CsPbBr₃ microstructures growth via chemical vapor deposition for high-performance photodetectors. *Nanoscale* [online]. 2019, roč. 11, č. 44, s. 21386–21393. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/c9nr06682a
- [43] SHIN, Mingue, Ho Seung LEE, Young Chul SIM, Yong-Hoon CHO, Kyung CHEOL CHOI a Byungha SHIN. Modulation of Growth Kinetics of Vacuum-Deposited CsPbBr₃ Films for Efficient Light-Emitting Diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2020, 12(1), 1944–1952. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.9b20094
- [44] BHAT, H.L.. Introduction to Crystal Growth [online]. 2014. ISBN 978-1-4398-8330-3. Dostupné z: doi:10.1201/b17590
- [45] WAGNER, Richard S. a William C. ELLIS. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters* [online]. 1964, 4(5), 89–90. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1753975
- [46] CHOI, Heon-Jin. Vapor–Liquid–Solid Growth of Semiconductor Nanowires. In: Gyu-Chul YI, ed. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012 [vid. 2021-04-20], *NanoScience and Technology*, s. 1–36. ISBN 978-3-642-22480-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-22480-5_1
- [47] IACOPI, Francesca, Philippe M. VEREECKEN, Marc SCHAEKERS, Matty CAYMAX, Nele MOELANS, Bart BLANPAIN, Olivier RICHARD, Christophe DETAVERNIER a H. GRIFFITHS. Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of Si nanowires with low melting point metal catalysts: an effective alternative to Au-mediated growth. *Nanotechnology* [online]. 2007, 18(50), 505307. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/18/50/505307
- [48] SHEN, Youde, Renjie CHEN, Xuechao YU, Qijie WANG, Katherine L. JUNGJOHANN, Shadi A. DAYEH a Tom WU. Gibbs–Thomson Effect in Planar Nanowires: Orientation and Doping Modulated Growth. *Nano Letters* [online]. 2016, roč. 16, č. 7, s. 4158–4165. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.6b01037

- [49] WACASER, Brent A., Kimberly A. DICK, Jonas JOHANSSON, Magnus T. BORGSTRÖM, Knut DEPPERT a Lars SAMUELSON. Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Advanced Materials* [online]. 2009, 21(2), 153–165. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200800440
- [50] DANG, Zhiya, Javad SHAMSI, Francisco PALAZON, Muhammad IMRAN, Quentin A. AKKERMAN, Sungwook PARK, Giovanni BERTONI, Mirko PRATO, Rosaria BRESCIA a Liberato MANNA. In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electron Beam-Induced Transformations in Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* [online]. 2017, roč. 11, č. 2, s. 2124–2132. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.6b08324
- [51] ROTHMANN, Mathias Uller, Wei LI, Ye ZHU, Amelia LIU, Zhiliang KU, Udo BACH, Joanne ETHERIDGE a Yi-Bing CHENG. Structural and Chemical Changes to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Induced by Electron and Gallium Ion Beams. *Advanced Materials* [online]. 2018, roč. 30, č. 25, s. 1800629. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201800629
- [52] JEDLIČKA, J. *Příprava GeSn nanostruktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 32 s. Vedoucí práce doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
- [53] ANDREWS, Robert H., Stephen J. CLARK, John D. DONALDSON, John C. DEWAN a Jack SILVER. Solid-state properties of materials of the type Cs_4MX_6 (where $\text{M} = \text{Sn}$ or Pb and $\text{X} = \text{Cl}$ or Br). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* [online]. 1983, (4), 767–770. Dostupné z: doi:10.1039/DT9830000767

Seznam zkratek

AES	Auger Electron Spectroscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
CF	ConFlat
CVD	Chemical Vapor Deposition
DMF	Dimethylformamidium
FP	Fabryho–Perotův
IPA	Isopropyl Alcohol
LED	Light Emitting Diod
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MO–CVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
PeLED	Perovskite Light Emitting Diod
PVD	Physical Vapor Deposition
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
UHV	Ultra High Vacuum
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
VLS	Vapor–Liquid–Solid
VUT	Vysoké učení technické
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Seznam obrázků

1.1	Detail zidealizované kubické mřížky perovskitu CsPbBr ₃ (vlevo) a černě zvýrazněných bromových oktaedrů okolo olova (vpravo).	6
1.2	Srovnání a) kubické, b) tetragonální a c) orthorombické symetrie krystalu perovskitu CsPbBr ₃ (převzato z [11]). Atomy cesia jsou vyznačeny fialově, bromu a) zeleně, b) hnědě a c) modře. Úhel θ_{ab} ukazuje natočení buněk krystalu vůči sobě.	6
1.3	Graf pásové struktury perovskitu CsPbBr ₃ s vyznačeným přímým přechodem v bodě R. Spočteno pomocí softwaru VASP pro elementární buňku Ing. Davidem Nezvačem.	8
2.1	Schéma tří základních epitaxních růstů: a) růst se shodnou mřížkovou konstantou b) pseudomorfní růst c) dislokační růst.	17
2.2	Schématické zobrazení tří hlavních růstových módů: a) <i>Layer by layer growth</i> b) <i>Island growth</i> c) <i>Layer + island growth</i>	18
2.3	Schéma zobrazující povrchové napětí substrátu γ_S , povrchové napětí nanášené vrstvy γ_F směřující pod úhlem smáčení φ a povrchové napětí rozhraní $\varphi_{S/F}$	18
2.4	Schéma přípravy křemíkového krystalu metodou VLS. a) Na začátku je kapka zlata přímo na substrátu a postupně se v ní rozpouští atomy křemíku. b) Po nasycení dochází k vyloučení atomů křemíku pod kapku, a tak vzniká na rozhraní kapky a substrátu vrstva křemíku. Pokud proces pokračuje, dochází k vertikálnímu vytváření křemíkových drátů. Převzato z [45].	20
2.5	Naměřená závislost teploty substrátu na proudu procházejícím topným tělesem se spojnicí trendu pro teploty 0–600 °C, která ukazuje lineární závislost teploty na proudu a od naměřených hodnot téměř není odchýlena.	23
2.6	Naměřená závislost rychlosti napařování („rate“) na proudu procházejícím topným tělesem v perovskitové efúzní cele a proložení výslednou kalibrační rovnicí ve tvaru: $rate = A + B \cdot e^{C \cdot I}$, kde I je proud v ampérech a $rate$ je v Å/s a hodnoty parametrů $A = 0,0161$, $B = 5 \cdot 10^{-5}$ a $C = 8,19$	24
3.1	Nanodráty CsPbBr ₃ na safírovém substrátu, jež byly předlohou pro moji práci. Měřítko 1 μm . Převzato z [41].	25
3.2	Fotografie držáku s napařeným referenčním vzorkem, ve středu je červeným kruhem označená nažloutlá stopa napařeného perovskitu.	26

3.3	Výsledky měření XPS vzorku napařovaného při pokojové teplotě se zřetelnými vrcholy s energií, která odpovídá referenčnímu orbitalu kyslíku 1s, cesia 3d, olova 4f a bromu 3p.	27
3.4	Výsledky měření fotoluminiscence vzorku napařovaného při pokojové teplotě, na kterých je vidět zřetelná luminiscence na 520 nm.	27
3.5	Tabulka SEM snímků vzorků připravených při teplotách 100–240 °C a rychlosti napařování 0,07 a 0,35 Å/s. Měřítka 1 µm.	28
3.6	SEM snímek jedolitě vrstvy napařovaného perovskitu o různých rychlostech napařování: a) 0,4, b) 0,9, c) 2,4 Å/s. Převzato z [43]. Měřítka 1 µm.	29
3.7	a) SEM snímek snímaný pod úhlem 52°, na kterém je vzorek připravený při teplotě 175 °C a rychlosti napařování 0,07 Å/s s rozpoznatelnými šupinkami. b) Snímek vzorku připraveného při teplotě 240 °C a rychlosti napařování 0,35 Å/s s nanodráty. Měřítka 2 µm.	29
3.8	Průběh degradace perovskitových nanostruktur při sledování v elektronovém mikroskopu. Měřítka 4 µm.	30
3.9	Srovnání intenzity fotoluminiscence stejného místa na vzorku, který byl vystaven působení atmosféry různě dlouhou dobu. Měřítka 20 µm.	30
3.10	Naměřená závislost rychlosti napařování („rate“) na výkonu na kalíšku cínové efúzní cely a proložení výslednou kalibrační rovnicí ve tvaru: $rate = A \cdot e^{B \cdot P}$, kde P je výkon ve watech, $rate$ je v Å/min a hodnoty parametrů jsou $A = 0,0013$ a $B = 0,17$	31
3.11	Srovnání SEM snímků vzorků připravených při teplotách 150–550 °C. Měřítka 1 µm.	32
3.12	a) SEM snímek cínových nanočástic nanesených napařováním po dobu 17 minut při výkonu na kalíšku 40 W a teplotě substrátu 550 °C. b) Snímek připravených nanočástic s následně napařeným perovskitem. Měřítka 1 µm.	32