



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**OPTICKÉ SENZORY NA BÁZI
PEROVSKITOVÝCH MATERIÁLŮ**

PEROVSKITE-BASED OPTICAL SENSOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Frkán

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2022

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Lukáš Frkáň

ID: 200156

Ročník: 2

Akademický rok: 2021/22

NÁZEV TÉMATU:

Optické senzory na bázi perovskitových materiálů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou perovskitových materiálů pro fotovoltaické aplikace. Proveďte rešerši na využití těchto materiálů pro optické senzory. Seznamte se s metodami testování a vyhodnocování elektrických a elektrooptických vlastností těchto materiálů. Předložené vzorky proměřte a vyhodnoťte výsledky z hlediska dlouhodobé stability.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2022

Termín odevzdání: 25.5.2022

Vedoucí práce: doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Cieľom tejto diplomovej práce je zoznámiť sa s problematikou perovskitových materiálov, poskytnúť základné údaje o perovskitových materiáloch a preskúmať ich potenciálne využitie v optických senzoch. Diplomová práca sa taktiež zaoberá sledovaním vzorky z hľadiska dlhodobej stability. Rozbor nameraných charakteristík a vlastností perovskitov je takisto obsiahnutý v tejto práci, spolu s popisom metód, ktoré sa používajú na testovanie a vyhodnocovanie perovskitov.

KLÍČOVÁ SLOVA

detektor, charakteristika, fotoprúd, perovskit, štruktúra, minerál, materiál, oxidy, halidy, optoelektronika, optické senzory

ABSTRACT

The aim of this Master's thesis is to frame the concept of perovskite-based materials, provide basic information about perovskite-based materials and scrutinize their potential in terms of optical sensors manufacturing. The thesis also deals with monitoring of the sample in terms of long-term stability. The analysis of measured characteristics and their properties is included in this semester thesis as well, along with the methodology of testing and evaluating of the results.

KEY WORDS

detector, characteristic, perovskite, photocurrent, structure, mineral, material, oxides, halides, optoelectronics, optical sensors

FRKÁŇ, L. (2022). *Optické senzory na bázi perovskitových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2022. 70 s., 24 s. příloh. Diplomová práce. Vedúci diplomovej práce: doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

PREHLÁSENIE AUTORA

Meno a priezvisko študenta: *Bc. Lukáš Frkáň*

VUT ID študenta: *200156*

Typ práce: *Diplomová práca*

Akademický rok: *2021/22*

Téma záverečnej práce: *Optické senzory na bázi perovskitových materiáľů*

Prehlasujem, že diplomovú prácu na tému *Optické senzory na bázi perovskitových materiáľů* som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto práce som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich zákona č. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia časť druhá, hlava VI. diel 4 Trestného zákonníka č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa

.....

Bc. Lukáš Frkáň

POĎAKOVANIE

Týmto chcem vyjadriť poďakovanie môjmu vedúcemu práce doc. Ing. Vítězslavovi Novákovi, Ph.D. za poskytnutie cenných rád, odbornej pomoci a materiálov pri písaní tejto diplomovej práce.

V Brne dňa

.....

Bc. Lukáš Frkáš

OBSAH

1 ÚVOD.....	9
2 TEORETICKÁ ČASŤ.....	11
2.1 Fotodetektory.....	11
2.1.1 Fotodiódy.....	11
2.1.1.1 Mechanizmus.....	12
2.1.1.2 Konvenčné materiály.....	13
2.1.1.3 Nové materiály.....	15
2.2 Perovskity.....	17
2.2.1 Perovskit – minerál.....	17
2.2.2 Perovskity – štruktúra.....	17
2.2.3 Kľúčové parametre výroby fotodetektorov z perovskitov.....	20
2.2.3.1 Stabilita.....	20
2.2.3.2 Detekcia.....	21
2.2.3.3 Rýchlosť odozvy.....	22
2.2.4 Vlastnosti perovskitových štruktúr.....	22
2.2.4.1 Elektrické vlastnosti oxidových perovskitových štruktúr.....	23
2.2.4.2 Optoelektrické vlastnosti halidových perovskitových štruktúr.....	23
2.3 Meracie metódy.....	28
2.3.1 Impedančná spektroskopia (EIS).....	28
2.3.1.1 Potenciostatický variant.....	28
2.3.1.2 Galvanostatický variant.....	29
2.3.2 Fotoprúdová spektroskopia.....	29
2.3.3 Metóda CLV.....	31
2.3.4 Metódy CIMPS a CIMVS.....	31
2.3.4.1 CIMPS.....	32
2.3.4.2 CIMVS.....	32
3 PRAKTICKÁ ČASŤ.....	33
3.1 Použité zariadenia.....	34
3.2 Namerané charakteristiky a výsledky merania.....	36
3.2.1 Spektrálna odozva.....	36
3.2.2 CLV – napät'ová charakteristika.....	38

3.2.3 CLV – prúdová charakteristika.....	40
3.2.4 Impedančné charakteristiky.....	47
3.2.4.1 CIMPS charakteristika.....	47
3.2.4.2 CIMVS charakteristika.....	49
3.2.4.3 EIS charakteristika – režim svetlo a tma.....	50
4 ZÁVER.....	54
5 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV.....	56
6 ZOZNAM SYMBOLOV, VELIČÍN A SKRATIEK.....	59
6.1 Chemické prvky.....	59
6.2 Chemické vzorce.....	59
6.3 Jednotky.....	60
6.4 Skratky.....	61
6.5 Veličiny a symboly.....	61
7 ZOZNAM OBRÁZKOV.....	63
8 ZOZNAM GRAFOV.....	64
9 ZOZNAM TABULIEK.....	69
10 ZOZNAM PRÍLOH.....	70

1 ÚVOD

S hrozbou blížiacou sa veľkej ekologickej krízy vo forme globálneho otepľovania sa ľudstvo čoraz viac snaží predísť tejto katastrofe, ak je to ešte vôbec možné, prípadne ju spomaliť. Rok čo rok prichádzajú nové nariadenia a regulácie v snahe znížiť skleníkové plyny, ktoré majú za následok postupné otepľovanie zemského povrchu.

Podobná ideológia platí aj v oblasti technológií, kde sa vedci snažia prísť s novými materiálmi a súčiastkami, ktoré nebudú zaťažovať už tak mimoriadne zaťažené životné prostredie.

Z hľadiska aplikačných využití sa štruktúry z perovskitov, vďaka svojim jedinečným vlastnostiam, stávajú čoraz viac atraktívnejšie a ich rozmach je viditeľný v rôznych sférach. Od roku 2009 sa ale vedci sústreďujú predovšetkým na výrobu solárnych článkov a LED z perovskitov. Perovskity sú avšak využiteľné nielen vo fotovoltaike, ale aj v optoelektronike. Výskumník Feng Gao¹ zo švédskej univerzity v meste Linköping dodáva, že „perovskity sú materiály budúcnosti v oblasti rýchlej optickej komunikácie“. Optická komunikácia je založená na rýchlych a spoľahlivých fotodetektoroch. Fotodetektory sú definované ako zariadenia, ktorých funkcia je zachytiť svetelný signál a premeniť ho na elektrický signál. V súčasnosti sa preferuje používanie materiálov na kremíkovej báze alebo zliatiny arzenidu gália a arzenidu india. Tieto materiály sú ale kvôli zložitej výrobe a spracovaniu drahšie, čo má čiastočne za následok aj rast ceny zariadení. Perovskity sú však dostupnejšie na výrobu, stabilnejšie, a taktiež aj majú rýchle časy odozvy. [1]

Práca je rozdelená na dve hlavné časti, na teoretickú časť a praktickú časť. V teoretickej časti sú popísané fotodetektory, ich princíp, a materiály, ktoré sa pri ich výrobe v súčasnosti používajú. V tejto časti sú taktiež spomenuté aj materiály, ktoré sú aktuálne v štádiu hlbšieho skúmania pre ich špecifické vlastnosti. Nasleduje veľká kapitola s prehľadom teoretických znalostí o perovskitoch, o ich pôvode, vlastnostiach a taktiež kľúčových parametrov. Na záver teoretickej časti sú opísané meracie metódy, pomocou ktorých sa zisťujú vlastnosti perovskitov.

¹ Feng Gao je jeden z výskumných pracovníkov a docentov na univerzite vo švédskom Linköpingu. Doc. Feng Gao bol nominovaný na účasť v iniciatíve „Wallenberg Academic Fellows“, ktorá je zameraná na udržanie Švédska na popredných priečkach v oblasti vedy a výskumu. Dostupné z <https://liu.se/en/news-item/feng-gao-wallenberg-academy-fellow>

V praktickej časti sú následne interpretované a spracované výsledky meraní. Súčasťou tejto časti je taktiež zosumarizovanie parametrov merania, získané hodnoty a taktiež grafické zobrazenie týchto hodnôt. Výsledné charakteristiky boli vytvorené z meraní na konkrétnej vzorke dodanou chemickou fakultou VUT. Cieľom praktickej časti je sledovať a zistiť, do akej miery podlieha skúmaný detektor dlhodobej stabilite, čo je hlavným cieľom diplomovej práce.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Fotodetektory

Fotosenzory, známe tiež ako fotodetektory, sú optické prijímače, ktoré konvertujú svetlo alebo iné elektromagnetické žiarenie na elektrický signál. Tieto zariadenia majú široké využitie v modernej elektronickej komunikácii, v dopravnom a automobilovom priemysle, ale taktiež aj v zdravotníctve a v analytickej sfére. Sú schopné pracovať na základe rôznych princípov a javov, akými sú napríklad fotoemisia, fotoelektrický jav, tepelný efekt, polarizačný efekt, alebo fotochemický jav, podľa čoho sa následne fotodetektory aj rozdeľujú. Fotodetektory, ktoré sú v súčasnosti na trhu, sú vo veľkej miere na kremíkovej báze, pretože sú výkonné, lacné a ľahko integrovateľné. Najčastejšie využívajú práve fotoelektrický jav. Čo sa týka ich aplikačnej energie, nie sú vhodné na detegovanie infračerveného svetla (s výnimkou blízkeho infračerveného) čo predstavuje jednu z ich najväčších aplikačných nevýhod. Tá vychádza z faktu, že kremík má šírku zakázaného pásu približne na hladine 1,12 eV, následkom čoho fotóny s energiou nižšou ako 1,12 eV prejdú materiálom bez interakcie. [2,3]

2.1.1 Fotodiódy

Fotodiódy sú jedným z najbežnejších zariadení, ktorý využívajú vnútorný fotoelektrický jav. Pre fotodiódy je vstupným signálom svetlo, ktoré následne generuje elektrický prúd, čo predstavuje výstupný signál. Jednou z výhod je rýchla reakcia na zmeny osvetlenia. Z technologického hľadiska je tento optický senzor typ polovodičového zariadenia, ktoré využíva PN prechod. Osobitným typom fotodiódy je PIN fotodióda, ktorá má okrem pozitívnej (P) a negatívnej (N) vrstvy aj doplnujúcu vrstvu (I z anglického intrinsic), ktorá má vysokú elektrickú pevnosť. PIN fotodióda môže vďaka tejto vrstve fungovať v elektrickom poli s vysokou intenzitou. Fotodiódy fungujú v závernom smere, kde P vrstva je pripojená na záporný terminál elektrického zdroja a N vrstva je pripojená na kladný terminál. Takéto pasívne diódy sa často označujú aj termínom odporové fotodiódy. [4]

2.1.1.1 Mechanizmus

Začiatky popisu tohto mechanizmu sa datujú približne na rok 1887, kedy Heinrich Hertz spozoroval, že pri osvetlení elektród ultrafialovým žiarením sa na elektródach vytvárali iskry. V roku 1900 Max Planck (popri štúdiu žiarenia absolútne čierneho telesa) sformuloval hypotézu, ktorá predpokladala, že energia prenášaná elektromagnetickým vlnením je absorbovaná a emitovaná v tzv. kvantách. Táto hypotéza taktiež predpokladala, že tieto kvantá sú energeticky diskkrétne hodnoty žiarenia a sú priamoúmerné frekvencií žiarenia. V štúdiu pokračoval aj Albert Einstein, ktorý využil Planckovu hypotézu na interpretovanie experimentálnych výsledkov, ktoré súviseli s dnes už známym fotoelektrickým javom. [2]

Fotoelektrický jav, často nazývaný aj fotoelektrický efekt, nastáva pri dopade elektromagnetického žiarenia na kov, prípadne na polovodič. Energia fotónov tohto žiarenia, ak je dostatočne veľká, následne spôsobí vyrazenie elektrónov z atómov materiálu. Takto uvoľnené elektróny zostávajú v látke a zvyšujú jej vodivosť (nazývanú aj fotoelektrická vodivosť – zvýšenie kinetickej energie voľného elektrónu), čo je označovaný ako vnútorný fotoelektrický jav. Opakom je vonkajší fotoelektrický jav, kedy elektróny majú dostatočnú energiu na výstup z materiálu (fotoemisía elektrónov). Kinetická energia fotoelektrónov je závislá od frekvencie žiarenia, avšak ich rýchlosť (veľkosť fotoelektrického prúdu) priamoúmerne ovplyvňuje intenzita dopadajúceho žiarenia. Fotoprúd je následne odvodený ako časť fotogenerovaných nosičov náboja, ktoré sa zhromaždia na elektródach fotodetektora. [2]

Fotodetektory, ktoré využívajú na svoje fungovanie polovodiče, sú schopné po osvetlení materiálu vytvoriť pár – elektrón-diera. Keď je energia fotónov väčšia ako je energia zakázaného pásu, absorbované fotóny budú podnecovať elektróny vo valenčnom páse na prestup do vodivostného pásu. Tie elektróny, ktoré prejdú do vodivostného pásu, zanechajú za sebou vo valenčnom páse kladne nabitú dieru. Pohyb týchto elektrónov je popisovaný podobne ako pri voľných elektrónov, čo znamená že môžu vplyvom vlastného alebo externého elektrického poľa driftovať, prípadne vplyvom koncentrácie nosičov náboja difundovať. Takto fotogenerované páry elektrón-diera môžu taktiež rekombinovať a tým emitovať svetlo. [2]

2.1.1.2 Konvenčné materiály

2.1.1.2.1 Kremík

Kremíkové fotodetektory sú detektory z polovodičového materiálu, ktoré interagujú (detegujú) žiarenie v oblasti UV, viditeľného a čiastočne infračerveného svetla. Jedná sa teda o spektrum v rozmedzí od 200 nm až do oblasti približne 1 200 nm, čo značí, že sú schopné zachytiť to čo ľudské oko, a ešte aj niečo navyše. Ich prednosťami sú predovšetkým malá veľkosť, slabý šum, rýchlosť detekcie a taktiež aj spektrálne odozvy. Sú schopné detegovať prítomnosť (prípadne absenciu) intenzity žiarenia v rozsahu od $10^{-13} \text{ Wcm}^{-2}$ až k väčším intenzitám, a teda nad 10 mWcm^{-2} . Vďaka týmto vlastnostiam sú bežne používané v civilných, ale aj obranných odvetviach. Príkladmi môžu byť fotografovanie, monitorovanie úrovne znečistenia, meranie vzdialenosti (prípadne rýchlosti), v optickej komunikácii a iné. [5]

Ionizačná energia fotónov, potrebná na excitovanie elektrónov z valenčného pásu do vodivostného pásu, by mala byť väčšia (alebo rovná) ako 1,119 eV pri teplote 300 K. Týmto parametrom zodpovedá svetelné žiarenie o vlnovej dĺžke približne $\lambda = 1500 \text{ nm}$. Avšak pri v prípade použitia kremíkových fotodetektorov pri izbovej teplote musí byť vlnová dĺžka menšia ako je $\lambda = 1200 \text{ nm}$. Z tohto dôvodu sa za účelom detegovania vyššej vlnovej dĺžky zvyšuje teplota, čo spôsobuje zníženie šírky zakázaného pásu. [5]

Na tmavom prúde, ktorý prúdi detektorom, sa podieľajú štyri zložky: difúzny prúd, lavínový prieraz, generačno-rekombinačný prúd a povrchový prúd. Pre difúzny prúd platí, že sa zvyšuje pri rastúcej teplote. Taktiež na difúzny prúd má priamoúmerne vplyv aj odpor substrátu a nepriamoúmerne životnosť minoritného nosiča náboja. Generačno-rekombinačný prúd je závislý od defektov a nečistôt v kryštalickej štruktúre materiálu, ktoré vytvárajú generačno-rekombinačné centrá (nazývané tiež záchytné centrá) v zakázanom páse. Tento prúd je generovaný v oblasti, kde je nedostatok nosiča náboja, nazývaného tiež ako ochudobnená oblasť (alebo oblasť priestorového náboja), pretože v tejto oblasti zostávajú ionizované prímеси, ktorú sú nepohyblivé. Veľkosť generačno-rekombinačného prúdu sa zväčšuje pre všetky difúzne oblasti, taktiež pri kratšej životnosti minoritných nosičov náboja, ale aj pri vyššom odpore substrátu. Povrchový prúd je možné ovplyvniť pasiváciou oxidovej alebo nitridovej vrstvy na zabránenie postupnej difundácie nečistôt z povrchu materiálu. Lavínový prieraz, resp. jeho prúd, nastáva, keď elektrické pole v niektorej časti diódy presiahne hodnotu $30 \text{ V}\mu^{-1}\text{m}^{-1}$. Takáto hodnota sa zväčša objavuje na hranách prechodu, prípadne v okolí nečistoty alebo defektu. Pre nižšie

hodnoty napätia platí, že väčšiu časť tmavého prúdu tvorí práve difúzny prúd. Avšak pre vyššie hodnoty napätia ($U > 30 \text{ V}\mu^{-1}\text{m}^{-1}$), lavínový prúd má dominantnú časť tmavého prúdu. [5]

Tmavý prúd je teplotne závislý na základe koncentrácie nosičov náboja vlastného polovodiča, kdežto pri difúznom prúde je závislý na druhej mocnine koncentrácie, a pri generačno-rekombinačnom prúde a povrchovom prúde je závislý na prvej mocnine. [5]

Odozva kremíkových senzorov sa pohybuje vo svojich maximách v rozmedzí $\lambda = 850 \text{ nm}$ a 950 nm , s maximálnou hodnotou odozvy na úrovni približne $0,6 \text{ AW}^{-1}$. Odozva senzorov je závislá od absorpčného koeficientu, ktorý sa pri zvyšujúcej sa vlnovej dĺžke znižuje. Znamená to teda, že pri absorbovaní veľkej vlnovej dĺžky žiarenia je potrebné mať hrubší silikónový substrát. Pri nízkych vlnových dĺžkach však dochádza ku generácií jedného páru elektrón-diera na každý dopadajúci fotón (Stark-Einsteinov fotochemický zákon o ekvivalencii). Zvyšok energie fotónov je vo forme tepla. Toto má za následok menší generovaný fotoprúd na jednotku dopadajúceho žiarenia. Tento efekt je taktiež spôsobený krátkou životnosťou nosičov náboja a vysokou rýchlosťou povrchovej rekombinácie. [5]

2.1.1.2 Germánium

Prvé technologické využitie germánia sa datuje na 50 rokov 20. storočia, kedy bol tento materiál v rozsiahlej miere študovaný na použitie v tranzistoroch. Popri študovaní tohto materiálu pre tranzistory boli kryštály použité aj na skúmanie fotoelektrických a optických vlastností. V súčasnosti sa germániové fotodiódy komerčne využívajú vo veľkej miere aj vďaka ich cenovej dostupnosti, v porovnaní s inými diódami (napr. InGaAs). Z hľadiska využitia je ich uplatnenie najmä v rádiometrických meraniach v oblasti blízkeho infračerveného žiarenia. [6]

Najvýraznejšími nevýhodami, ktoré majú germániové detektory, sú nízke bočníkové odpory a veľké tmavé prúdy. Oba tieto parametre sú taktiež teplotne závislé veličiny, čo ale znamená, že sa dajú ovplyvniť, a to monitorovaním a stabilizáciou konštrukčnej teploty. Pri zapojení v tzv. „detekčnej pasci“² sa odrazivosť týchto zariadení pohybuje pod hodnoty 10^{-4} v oblasti blízkeho infračerveného žiarenia. [6]

Detektory dosahujú najvyššej odozvy pri vlnovej dĺžke približne $\lambda = 1500 \text{ nm}$, s hodnotou 1 AW^{-1} . Táto hodnota zodpovedá meraniu odozvy pri izbovej teplote.

² „Detekčná pasca“ je zapojenie troch fotodiód, pričom dve z nich sú zapojené tak, aby došlo k ožiareniu pod 45° uhlom. [6]

Absorpčný koeficient a hĺbka prieniku sú závislé od vlnovej dĺžky, pričom germániový detektor dokáže prijať fotón s väčšou vlnovou dĺžkou hlbšie do materiálu, ako je to v prípade prijatia fotónu s kratšou vlnovou dĺžkou. S rôznou vlnou dĺžkou je teda aj rôzna absorpcia fotónu. Vzhľadom na fakt, že germánium nedisponuje žiadnou prirodzenou pasivačnou a antireflexnou vrstvou (nemá žiadny prirodzený oxid), koncentrácia rekombinančných centier na rozhraní germániovej doštičky a pasivačnej vrstvy je výrazne väčšia, v porovnaní s kremíkovými detektormi, kde pasivačnú vrstvu tvorí predovšetkým oxid kremičitý – SiO₂. Znamená to, že pomer nosičov nábojov ku absorbovaným fotónom (označovaným taktiež ako IQE z anglického Internal Quantum Efficiency) sa s kratšou vlnovou dĺžkou znižuje, pretože na rozhraniach dochádza k väčšej rekombinácii. IQE dosahuje svojej najvyššej hodnoty opäť pri vlnovej dĺžke približne $\lambda = 1500$ nm. Táto vnútorná strata môže predstavovať problém z hľadiska dlhodobej stability detektora. Okrem týchto strát, je vhodné vziať do úvahy aj poškodenie žiarením. To by nemalo nastávať v oblastiach vlnových dĺžkach $\lambda > 900$ nm, v ktorých bežne germániové detektory pracujú (spolu s výkonom na úrovni približne 20 mW). [6]

2.1.1.3 Nové materiály

V posledných rokoch sa štúdie zamerali primárne na skúmanie 2D materiálov a perovskitoch, pre ich výnimočné vlastnosti, ktoré sú vhodné a využiteľné pre fotodetektory. Vzhľadom na tému práce sa budú perovskity analyzovať v samostatnej kapitole, pričom v tejto sa budú riešiť predovšetkým 2D materiály.

2.1.1.3.1 Grafén

Grafén je považovaný za jeden z najznámejších 2D materiálov. Z pohľadu štruktúry, jeho atóm má hexagonálne usporiadanie. Z geometrického pohľadu, je to rovinný materiál, na rozdiel od iných 2D materiálov (napr. Xenes materiálov³), ktoré majú dve podmriežky mierne odchýlene voči sebe. Grafén je schopný absorbovať vlnové dĺžky v rozmedzí od UV až po strednevlňové infračervené žiarenie. Avšak vzhľadom na ich štruktúru, dosahujú

³ Xenes materiály patria do novo-vznikajúcej podskupiny 2D materiálov. Jedná sa napríklad o borofén, silicén, fosforén, germanén a iné. Vo svojej podstate sú tieto materiály jednoatómové vrstvy. Sú schopné tvoriť ultra tenké skladacie štruktúry, majú veľmi vysoký pomer povrchu a objemu, vykazujú vysokú flexibilitu a mechanickú pevnosť. Štúdie sa momentálne zaoberajú využitím týchto materiálov na elektródy. [8]

malé optické absorpcie. Ich tenká atómová štruktúra taktiež značne limituje fotoodozvu. Frekvenčné pásmo sa pohybuje v okolí 500 GHz s odozvou približne $0,5 \text{ mAW}^{-1}$. Tieto vlastnosti sa podľa viacerých štúdií dajú zlepšiť použitím grafénu v štruktúre MGM (metal-graphene-metal) s asymetrickými elektródami. Takýto fotodetektor vykazuje odozvu na úrovni približne $6,1 \text{ mAW}^{-1}$. [7]

Výhody použitia tohto materiálu vo fotodetektoroch sú predovšetkým rýchlosť, veľmi široký frekvenčný rozsah a kompatibilita. Avšak nevýhodou použitia grafénových fotodetektorov, v porovnaní s konvenčnými fotodetektormi, sú už práve spomínané odozvy, ktoré sú nízke. Na minimalizovanie tejto nevýhody sa používa tzv. plazmonická rezonancia (zvýšená koncentrácia svetla), čo má za následok zlepšenie lokálneho elektrického poľa. Plazmonická rezonancia sa taktiež používa na dosiahnutie viacfarebnej detekcie. Použitie plazmonických nanoantén, ktoré sú vtlačené medzi dve grafénové vrstvy, sa zvyšuje kvantová účinnosť o približne 20%, avšak za cenu zníženia frekvenčného pásma (rezonančné nanoštruktúry primárne určujú pracovnú vlnovú dĺžku zariadenia). Inou metódou na vylepšenie odozvy je spojenie kvantových bodov do grafénu. Takto integrovaný systém dosahuje fotoodozvu v rádoch 10^7 až 10^8 AW^{-1} . Nevýhodou takéhoto systému je ale nízka rýchlosť, a taktiež aj malé frekvenčné pásmo. Poslednou metódou na zlepšenie odozvy je použitie tzv. mikrokavít. Tieto zariadenia sa vyznačujú vysokou rýchlosťou a účinnosťou, širokým frekvenčným pásmom, ale aj zvýšenou fotoodozvou. Nevýhoda tejto metódy je zväčšenie rozmerov zariadenia, v porovnaní s konvenčnými fotodetektormi. [7]

2.2 Perovskity

2.2.1 Perovskit - minerál

Perovskit je minerál (viď Obr. 2.1), ktorý je zložený z vápnika, titánu a kyslíka vo forme oxidu titaničito-vápenatého (CaTiO_3 je chemicky zápis vzorca perovskitov). Tento minerál bol nájdený v ruskom pohorí Ural v roku 1839 nemeckým mineralógom, ktorého meno je Gustav Rose. Názov však nesie po inom mineralógovi ruského pôvodu, menom Lev Perovski. [9]

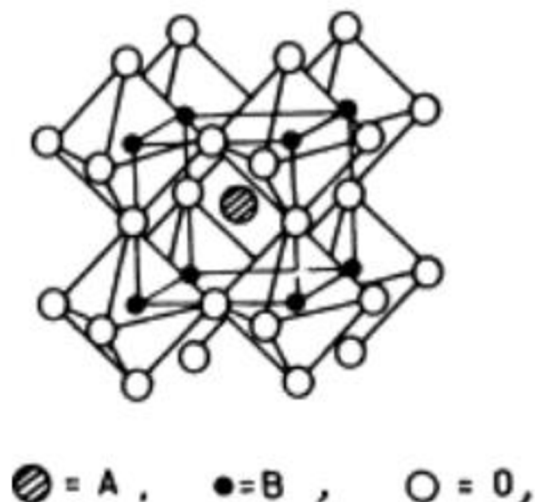


Obr. 2.1: Oxid titaničitanu-vápenatého – minerálna forma perovskitu. Prevzaté z [24]

2.2.2 Perovskity – štruktúra

Názov perovskit a perovskitová štruktúra je často verejnosťou zamieňaný, avšak vedci rozlišujú perovskit ako minerál (vo forme už spomínaného oxidu titaničito-vápenatého) a perovskitovú štruktúru (akúkoľvek štruktúru so všeobecným vzorcom ABX_3), ktorá má taktiež rovnakú kryštalickú štruktúru ako samotný minerál. [9]

Perovskitová štruktúra, ktorá je zobrazená na Obr. 2.2, je ukázkou ideálnej kryštalickej štruktúry, ktorá je kubická a tvorená z oxidov. Vo všeobecnom vzorci ABX_3 , A a B prvok predstavujú dva odlišné katióny prvkov. Typická štruktúra zložená z oxidov má 12 koordinovaných katiónov z prvku A (molekulárnych alebo atómových), ktoré sa nachádzajú v strede kubickej štruktúry a sú pozitívne nabité, 6 koordinovaných katiónov z prvku B, ktoré sú taktiež pozitívne nabité, avšak veľkostne menšie a umiestnené na roh kubickej štruktúry, a X prvok, ktorého atómy sú malé s negatívnym nábojom.



Obr. 2.2: Ideálna perovskitová štruktúra tvorená z oxidov. Prevzaté z [10]

Nie však každá perovskitová štruktúra má ideálne kryštalické rozloženie ako je vyobrazené na Obr. 2.2, ale veľa oxidových štruktúr má mierne vykrivenia alebo sklony (tzv. oktaédrické sklony) a nemajú veľkú mieru symetrie (zväčša sa jedná o hexagonálnu alebo o rómbickú štruktúru). Perovskitové štruktúry však nemusia byť len z oxidov, ale X prvky môžu byť napríklad halidy alebo nitridy. Z tabuľky na Obr. 2.3 je potom možné vidieť, ktoré prvky z periodickej tabuľky chemických prvkov je možné použiť na vytvorenie perovskitových štruktúr. Z tejto tabuľky sa dá usúdiť, že na vytvorenie štruktúr je možné použiť veľké množstvo prvkov okrem vzácnych plynov. [10]

	IA																		0		
1	H	IIA																	He		
2	Li	Be																	Ne		
3	Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VA	VA	VI	VII	VIII	IX	X	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VB	VI	VI	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Obr. 2.3: Tabuľka chemických prvkov, s vyznačenými A a B atómami, ktoré sa vyskytujú v perovskitových štruktúrach. Upravené z [10]

Ideálna kubická perovskitová štruktúra má atómy veľmi blízko pri sebe. Vzďialenosť prvku B ku X je približne $a/2$, a vzďialenosť A ku X je daná vzťahom $\sqrt{2}(a/2)$, kde a je dĺžka strany kubickej štruktúry. Vzorec na polomer iónov je daný vzťahom (1).

$$r_a + r_x = \sqrt{2}(r_b + r_x) \quad (1)$$

Victor Moritz Goldschmidt⁴ neskôr zistil, že tento vzťah nemusí byť nutne dodržaný, aby boli štruktúry ABX_3 vytvorené. Goldschmidt preto zaviedol tolerančný faktor t , ktorý je daný vzťahom (2) a ktorý udáva, v akých prípadoch je možné vytvoriť perovskitové štruktúry.

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (-) \quad (2)$$

Ideálne štruktúry majú tolerančný faktor rovný 1. Perovskitové štruktúry tvorené z oxidov môžu nadobúdať aj menšie hodnoty tolerančného faktora, podmienkou ale je, aby boli

⁴ Narodný v roku 1888 vo Švajčiarsku, Victor Moritz Goldschmidt sa považuje za zakladateľa modernej geochemie. Počas svojho života študoval práve aj chemickými vlastnosťami kryštálov. Dostupné z <https://www.geochemsoc.org/honors/awards/vmgoldschmidtaward/victor-moritz-goldschmidt>

v rozhraní od $t > 0,75$ a zároveň $t \leq 1,0$. Tieto štruktúry majú buď tetragonálnu, rómbickú alebo rómboédrickú kryštalickú štruktúru. Perovskitové štruktúry tvorené z halidov sú tvorené pri tolerančnom faktore t v rozmedzí $0,81 < t < 1,1$. [11]

Pre kubické štruktúry ďalej platí podmienka, že tolerančný faktor t musí byť v intervale $0,8 < t < 0,9$. Pri splnení tejto podmienky je zabezpečená aj stabilita kubickej štruktúry. [12], [13]

Goldschmidtov tolerančný faktor však nie je jedinou podmienkou, ktorú je potrebné sledovať pri vývoji a výrobe štruktúr. Spolu s tolerančným faktorom mnohí vedci zaviedli tzv. oktaédralný faktor μ . Je definovaný vo vzťahu (3) a je závislý od polomerov iónov prvkov B a X vo všeobecnom vyjadrení štruktúry a ich pomeru.

$$\mu = \frac{r_b}{r_x} (-) \quad (3)$$

Na vytvorenie stabilnej halidovej perovskitovej štruktúry hodnoty oktaédrického faktoru μ musia spĺňať podmienky $0,44 < \mu < 0,90$. [14]

Oxidové perovskitové štruktúry majú podobný dolný limit, a tým je $\mu > 0,425$. [15]

2.2.3 Kľúčové parametre výroby fotodetektorov z perovskitov

Perovskitové fotodetektory sú vďaka unikátnym vlastnostiam použitého materiálu veľmi žiadané, avšak pri ich výrobe je potrebné dbať na faktory, ktoré dokážu limitovať využitie týchto zariadení pre bežné spotrebiteľské účely. V blízkej budúcnosti sa ale očakávajú prelomové štúdie a výskumy ponúkajúce riešenia na tieto limitujúce faktory.

2.2.3.1 Stabilita

Stabilita je jeden z hlavných faktorov, prečo perovskitové štruktúry nie sú tak značne komerčne využívané. Fotocitlivé vrstvy tvorené z perovskitov sú veľmi náchylné na degradáciu, ak sú vystavené vode alebo kyslíku. Vzhľadom na fakt, že perovskitové štruktúry sa už v určitej miere používajú vo výrobe solárnych článkov, vedci sa touto otázkou už zaoberali. Štúdie sa zamerali predovšetkým na optimalizáciu samotného zloženia štruktúry, skúmaním prídavných ochranných vrstiev, ale aj reguláciou kryštálovej

štruktúry. Tieto štúdie boli vykonané na solárnych článkoch, avšak ich uplatnenie sa predpokladá aj pri fotodetektoroch. V bežnej praxi sa na zvýšenie stability používa zapuzdrenie zariadenia za pomoci živcových filmov. V perovskitových štruktúrach boli tieto filmy doplnené o ultra tenkú vrstvu Al_2O_3 , ktorá bola schopná predĺžiť životnosť fotodetektorov vystavených vzduchu o približne 2 týždne. Z tohto dôvodu sa dá usúdiť, že skúmanie prídavných ochranných vrstiev v budúcnosti prinesie pozitívny vplyv na zlepšenie stability zariadení. [16]

Okrem ochranných vrstiev vedci taktiež skúmali morfológiu perovskitov a ich reguláciu. Zamerali sa predovšetkým na vytvorenie a využitie 2D perovskitových štruktúr a nanodrôtov namiesto tých priestorových, čo prinieslo výsledky vo forme až 60% účinnosti (viac ako 2250 hodín) a zníženej náchylnosti voči vonkajšiemu prostrediu (hlavne z pohľadu vysokej vlhkosti). Problémom použitia 2D štruktúr je ten, že vykazujú zvýšenú stabilitu ale na úkor účinnosti alebo fotocitlivosti. Preto je potrebné brať do úvahy, v akých aplikačných sférach sa bude zariadenie používať, aby sa dosiahla rovnováha medzi stabilitou a výkonom zariadenia. [16]

2.2.3.2 Detekcia

Detekcia zariadenia úzko súvisí s pojmom ako je citlivosť zariadenia, a veličinami akými sú tzv. „tmavý prúd (t.j. keď sa vo fotoelektrickom zariadení nachádza zostatkový prúd po odstránení svetla), a prúdom z elektrického šumu, ktorý je spôsobený pohybom elektrónov bez priloženého napätia. Tento tmavý prúd je primárne spôsobený zo zostatkového prúdu, ktorý je ovplyvnený množstvom zachytených nosičov náboja. Čím je tento prúd menší, tým je menší elektronický šum, a tým sa zvyšuje jeho citlivosť zariadení. Snahou pri výrobe zariadení je znížiť tento tmavý prúd na čo najnižšie hodnoty bez obmedzení na schopností detekcie zariadení. Z hľadiska materiálov sa tento prúd vyskytuje pri polovodičových materiáloch použitých v optoelektronike vykazujúcich poruchy kryštálov. Jedná sa predovšetkým o povrchové chyby na rozhraní perovskitovej vrstvy a vrstvy, na ktorej sú umiestnené elektródy. Tieto chyby majú negatívny dopad na detekciu zariadení. Nevyhnutnou podmienkou je obmedziť defekty a ich hustotu na dosiahnutie požadovaných výsledkov. Taktiež je potrebné prispôsobiť energetické hladiny oboch vrstiev aby sa predišlo stratám v dôsledku rekombinácie. [16]

Jednou z metód na obmedzenie chýb je vhodná úprava stochiometrického zloženia perovskitov. Štúdie poukazujú na pozitívny vplyv využitia nestochiometrického prekursorového roztoku, ktorý obsahuje olovený halogenid alebo jednomocný halogenid na zníženie hustoty defektov perovskitov. [16]

2.2.3.3 Rýchlosť odozvy

Posledný kľúčový parameter, na ktorý treba brať ohľad pri výrobe fotodetektorov na báze perovskitov, je rýchlosť odozvy. Je to čas potrebný na reakciu systému na vstupný signál alebo podnet, v tomto prípade na detekciu fotónu. V teoretickej rovine sa jedná primárne o faktory ako sú vzdialenosť medzi dvomi elektródami a pohyblivosť náboja vo svetlocitlivom materiáli. Tenké filmy o veľkosti pár nanometrov, ktoré sú tvorené z perovskitov, využívajú hlavne vysoký absorpčný koeficient a priamy prechod nosičov zakázaným pásom, ktorý je medzi vodivostným a valenčným pásmom (bez zmeny hybnosti, so zmenou energie). Nosiče náboja generované svetelným zdrojom majú vďaka ich pohyblivosti podstatne menší čas na extrakciu, čím sa zabezpečí vyššia rýchlosť odozvy. Vertikálne štruktúry majú taktiež vďaka svojim vlastnostiam vyššie rýchlosti odozvy. Naopak, pri zariadeniach akými sú napríklad fotorezistory s laterálnou štruktúrou hovoríme o zhoršených odozvách, a to najmä vďaka vzdialenosti medzi elektródami, ktoré nie sú konštrukčne vybavené na veľmi rýchle odozvy. V snahe zrýchliť extrakciu nábojov a ich prenos je odporúčané implementovať PN prechod alebo Schottkyho prechod. [16]

2.2.4 Vlastnosti perovskitových štruktúr

Vzhľadom na rozmanitosť perovskitových štruktúr, ich vlastnosti sa menia v závislosti od chemických prvkov, ktoré ich tvoria. Menovite môžu nadobúdať feroelektrické vlastnosti (predstaviteľ BaTiO_3 – titaničitan bárnatý), feromagnetické vlastnosti (napríklad SrRuO_3) alebo supravodivé vlastnosti ($\text{YBa}_2\text{-Cu}_3\text{O}_7$). Z hľadiska výroby fotodetektorov, v tejto práci bude zameraná pozornosť hlavne na elektrické a optické vlastnosti. [17]

2.2.4.1 Elektrické vlastnosti oxidových perovskitových štruktúr

Podľa použitého prvku sa hovorí taktiež o variáciách elektrických vlastností. Kým určité štruktúry vykazujú dielektrické vlastnosti, iné vykazujú vodivosť (elektrónovú). Mechanizmus je podobný ako pri iných zlúčeninách – najvzdialenejšie elektróny určujú, aké elektrické vlastnosti budú mať perovskity. [17]

Príkladmi môžu byť LaNiO_3 alebo LaTiO_3 , ktoré majú vodivosť podobnú tým v kovoch (spolu s Pauliho paramagnetizmom). Avšak, zlúčeniny tvorené z lantanoidov (LaCrO_3) sa používajú najmä ako polovodiče, pričom vodivosť sa rozdeľuje podľa teploty. Pri nízkych teplotách, energia potrebná na aktivovanie materiálu začína na hodnote 0,27 eV (v prípade dysprózia - Dy), a zvyšuje sa s narastajúcim atómovým číslom lantanoidov (v prípade yterbia – Yb je hodnota energie 0,37 eV). V oblasti vysokých teplôt je táto hodnota nižšia, a to približne 0,23 eV. Táto vodivosť je spôsobená najmä vysokou pohyblivosťou Cr^{4+} iónov, čím sa zvyšuje nevlastná vodivosť polovodičov typu P. Naopak, zníženie vodivosti sa pripisuje zmenou kovalencie Cr-O väzby (zníženie) a kovalencie Ln-O väzby (zvýšenie). LaMnO_3 perovskitová štruktúra vykazuje prudkú zmenu ako z hľadiska vodivosti, tak aj magnetickej susceptibility pri teplotnej hranici približne 720 K (nosičmi náboja sú diery, ktoré preskakujú medzi záchytnými hladinami). Tento mechanizmus však nie je zďaleka tak komplexný ako je to v prípade použitia LaCoO_3 . LaCoO_3 vykazuje polovodičové vlastnosti v teplotných oblastiach do 400 K. Zvýšením teploty sa zvýši vodivosť materiálu ($T < 823$ K). Pri teplote 823 až 1200 K dosahuje vodivosť svoje maximum, a pri dosiahnutí teploty vyššej ako 1200 K sa materiál chová ako kov. [17]

2.2.4.2 Optoelektrické vlastnosti halidových perovskitových štruktúr

2.2.4.2.1 Dynamika nosičov náboja

Dynamika generovania a rekombinácie nosičov náboja v perovskitových štruktúrach je závislá od ich zloženia, kryštalickej štruktúry, ale aj od veľkosti štruktúr. Táto dynamika je opísaná vo vzťahu (4), ktorým sa určuje difúzny koeficient $D_{n,p}$ a pohyblivosť nábojov $\mu_{n,p}$. [18]

$$\mu_{n,p} = \frac{q_e D_{n,p}}{k_B T} \quad (\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (4)$$

Vplyv na túto dynamiku má okrem vyššie uvedených veličín taktiež aj efektívna hmotnosť nosičov náboja m_{ef} , ktorá je daná druhou deriváciou energie podľa vlnového vektoru (inými slovami, zakrivenie hladiny dovolených energií určuje efektívnu hmotnosť m_{ef}). Čím je nosič nižšie (pri dne) dovolenej energie, tým je jeho hmotnosť nižšia. Avšak v prípade halidových perovskitových štruktúr bolo zistené, že závislosť efektívnej hodnoty a dovolených energií neplatí. Taktiež bolo experimentálne zistené, že hodnoty efektívnej hmotnosti dier a elektrónov sú približne rovnaké, čím dostávame aj rovnaké difúzne dĺžky (pre diery aj pre elektróny). Zo vzťahu (4) je následne možné vyjadriť vzťah na určenie difúznej dĺžky nosičov náboja (5). [18]

$$L_d = \left(\frac{k_B T \mu_{n,p} \tau}{q_e} \right)^{1/2} = (D_{n,p} \tau)^{1/2} \text{ (m)} \quad (5)$$

Zo vzťahu (5) je možné pozorovať priamu úmernosť medzi pohyblivosťou nosičov náboja (a ich doby života) a veľkosťou difúznej dĺžky. So zväčšujúcimi hodnotami týchto parametrov sa taktiež zväčšujú aj hodnoty difúzných dĺžok. Vysoké hodnoty difúzných dĺžok predstavujú v oblasti fotovoltaiiky kľúčovú podmienku na vytvorenie vrstvy, ktorá prenáša nosiče nábojov z jednej elektródy na druhú. [18]

Rekombinácia nosičov náboja je následne tvorená z konštánt k (monomolekulárnej, bimolekulárnej a Augerovej rekombinácie) a celkovej koncentrácií nosičov náboja. Matematicky je rekombinačná dynamika vyjadrená pomocou vzťahu (6). [18]

$$-\frac{dn}{dt} = k_m n + k_b n^2 + k_a n^3 \quad (6)$$

Príkladom monomolekulárnej rekombinácia môže byť rekombinácia cez záchytné centrá. Pri bimolekulárnej rekombinácií sa hovorí predovšetkým o medzipásmovom generačno-rekombinačnom procese. Pri Augerovej rekombinácií, nosiče náboja zrekombinovaním prenesú svoju energiu alebo hybnosť ďalšiemu náboju. Všetky tieto rekombinačné procesy v perovskitových štruktúrach majú priamy vplyv na celkovú rýchlosť rekombinačného procesu, a tým aj na dobu života a difúznu dĺžku. [18]

Ako už bolo spomenuté, monomolekulárna rekombinácia je riadená cez záchytné centrá, a teda ich rozmiestnenie, hustota a energetické hladiny, na ktorých sa nachádzajú, budú meniť rýchlosť monomolekulárnej rekombinácie. Táto rekombinácia je taktiež do značnej miery ovplyvnená čistotou materiálu a stupňom kryštalinity. Rýchlosť monomolekulárnej rekombinácie sa pohybuje na úrovni približne 10^6 s^{-1} , ak sa jedná o halidovo-olovnaté perovskitové štruktúry (MAPbI_3). V prípade, že sa jedná o bezolovnaté halidové perovskitové štruktúry, rýchlosť monomolekulárnej rekombinácie sa pohybuje približne o tri rady vyššie ($\text{MASnI}_3 - 10^9 \text{ s}^{-1}$). Tento jav je pripisovaný hlavne dotácií Sn^{4+} iónov. Čo sa týka kryštálovej štruktúry, vyššia rýchlosť rekombinácie je pri kubickej a tetragonálnej štruktúre, a nižšia pri rómbickej štruktúre. Rozdiel medzi týmito štruktúrami je spôsobený hlavne v rozdielnej aktivačnej energii, ktorá je potrebná na formovanie záchytných centier. [18]

Bimolekulárna rekombinácia je určená predovšetkým rozložením halidových a kovových iónov. Experimentami bolo zistené, že pri perovskitových štruktúrach, ktoré obsahujú prvky olova platí, že s vyššou pohyblivosťou nábojov sa bimolekulárna rekombinácia rýchlosť znižuje. Na dosiahnutie vyššej rýchlosti je potrebné zmeniť halid a kov za ľahšie prvky (použitie brómu namiesto jódu alebo cínu namiesto olova) v perovskitových štruktúrach. Táto zmena rýchlosti je spojená so zmenou pásového modelu a väzobnej energie excitónu.

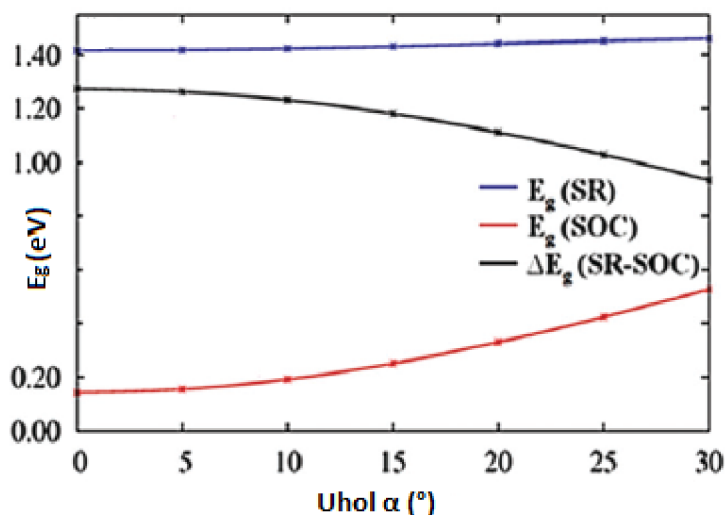
Kým pri stredných hodnotách koncentrácie nosičov náboja sú dominantné monomolekulárne a bimolekulárne rekombinácie, pri zvýšenej koncentracii nosičov náboja sa príspevok Augerovej rekombinácie do značnej miery zvyšuje. Rýchlosť Augerovej rekombinácie sa taktiež mení aj s kryštálovou sústavou a teplotou. Ako príklady je možné uviesť zvýšenie Augerovej rekombinácie rýchlosti, ktorá nastáva v rómbickej sústave a pri nízkej teplote, a zníženie rýchlosti, ktoré nastáva pri tetragonálnej alebo kubickej sústave a pri vysokých teplotách. Ďalším dôvodom na zmeny Augerovej rekombinácie je prítomnosť nečistôt a fonónov.

Dynamika rekombinácie nosičov náboja má taktiež vplyv na dobu fotoluminiscencie perovskitov. Pri nanoštruktúrach sa doba fotoluminiscencie pohybuje v rozmedzí od pikosekúnd až po niekoľko desiatok nanosekúnd. Monokryštály majú túto dobu zvýšenú (až niekoľko mikrosekúnd). [18]

2.2.4.2.2 Fotoluminiscencia a absorpcia

Spektrum absorpcie a fotoluminiscencie je možné prispôbiť zmenou halidového prvku použitého v perovskitových štruktúrach, prípadne aj externými faktormi akými sú napríklad teplota a tlak. So znalosťou faktu, že maximálna energia valenčného pásu pri perovskitoch je daná kombináciou halidového p-orbitálu a kovového s-orbitálu, zmenou halidového iónu, napríklad z Cl^- na Br^- , prípadne z Br^- na I^- sa dosiahne zvýšenie vplyvu halidového p-orbitálu na maximálnu energiu valenčného pásu. So zvýšením šírky valenčného pásu sa taktiež nepriamoúmerne mení aj šírka zakázaného pásu, čo má za následok, že spektrum fotoluminiscencie sa posúva k vyšším vlnovým dĺžkam (tzv. „červený posun“). [18]

Šírka zakázaného pásu sa dá meniť aj pomocou oktaédralneho sklonu, čo je možné sledovať na Obr. 2.4. Oktaédralny sklon nastáva, keď oktaéder BX_6 mení svoj dihedrálny uhol⁵ (v perovskitoch na báze olova sa jedná o uhol medzi Pb-X-Pb). Dihedrálny uhol je možné zmenšiť pomocou výmeny veľkého A katiónu (napríklad FA^+) za menšie A katióny (Cs^+) vo všeobecnom vzorci pre perovskity ABX_3 . Toto zmenšenie sa pripisuje zmene kovalentných a iónových vlastností väzby B-X. K oktaédralnému sklonu dôjde aj zmenou kryštalickej štruktúry, napríklad z kubickej na tetragonálnu. [18]



Obr. 2.4: Zmenšenie šírky zakázaného pásu cez oktaédralny uhol. Upravené z [18]

⁵ Dihedrálny uhol je uhol medzi dvomi rovinami.

Optoelektrické vlastnosti udáva aj veľkosť kryštálov. Ak je veľkosť kryštálu menšia ako Bohrov polomer excitónu, dochádza k efektu kvantového obmedzenia (limitovanie pohybu excitónu), pričom sa tento efekt prejaví napríklad na zúžení fotoluminiscenčného pásu, prípadne na „modrom posune“ absorpčného a fotoluminiscenčného spektra (k nižším vlnovým dĺžkam). Nielen veľkosť kryštálu, ale aj použitý halogén má vplyv na kvantové obmedzenie, ku ktorému dochádza v perovskitových štruktúrach. Každý z halogénov má presne daný Bohrov polomer excitónu. Najväčší polomer v štruktúre CsPbX_3 vykazuje jód (približne 6 nm), následne bróm (s hodnotou 3,5 nm) a najmenší chlór (2,5 nm), z čoho vyplýva, že pri štruktúre CsPbI_3 bude efekt kvantového obmedzenia najnižší. [18]

Vlastnosti spektier fotoluminiscencie a absorpcie sú teplotne závislé. Teplota vplýva na štruktúrne zmeny kryštálu, a tým teda aj na interakcie medzi excitónmi a fonónmi, čím sa dosahujú odlišné spektrálne odozvy. Tieto zmeny sa dejú za pomoci teplotnej expanzie (zvýšenia objemu materiálu). Ako príklad sa dá uviesť jodido-olovnatý perovskit, ktorý má tri odlišné fotoluminiscenčné vlastnosti pri troch rôznych teplotách. Pri nízkych teplotách je štruktúra kryštálu rómbická, pri izbovej teplote je tetragonálna, a pri vysokých teplotách kubická štruktúru (a teda najsymetrickejšia). Pri ustálení sa na symetrickej - kubickej štruktúre je oktaédralny sklon minimálny, čím je teda nízka aj šírka zakázaného pásu, a spektrum absorpcie a fotoluminiscencie sa posúva k vyšším hodnotám vlnovej dĺžky. Rozšírenie spektra absorpcie a fotoluminiscencie je taktiež spôsobené silnejším vzájomným pôsobením medzi excitónmi a fonónmi, ktoré bolo vyvolané práve zvýšením teploty. [18]

Podobne ako teplota, tak aj tlak dokáže modifikovať elektrické a optoelektrické vlastnosti perovskitov. V tomto prípade má tlak kompresné účinky na väzbu Pb-X, čo vyvoláva zmenšenie dihedrálneho uhla medzi Pb-X-Pb, prípadne v opačnom prípade dôjde k zvýšeniu oktaédralneho sklonu, čo vedie k amorfizácii kryštálovej štruktúry. [18]

2.3 Meracie metódy

Pri meraní charakteristík fotodetektoroch sa najčastejšie používajú metódy, ktoré sú spomenuté v nasledujúcich kapitolách. Menovite sa jedná o fotoprúdovú, impedančnú a fotoimpedančnú spektroskopiu.

2.3.1 Impedančná spektroskopia (EIS)

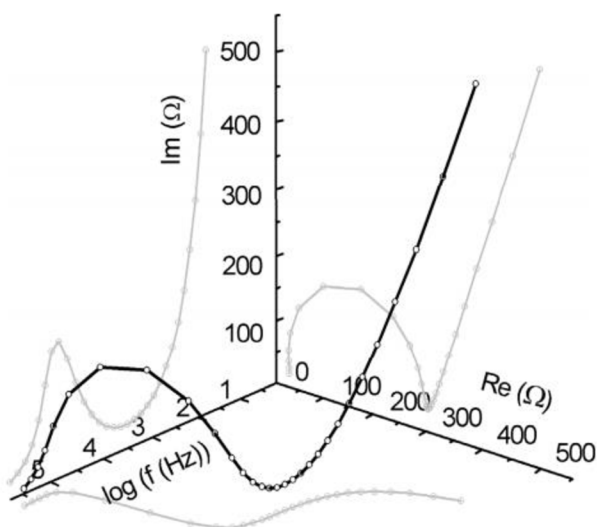
Impedančná spektroskopia, alebo taktiež nazývaná aj elektrochemická impedančná spektroskopia (skrátene EIS), je metóda merania elektrických vlastností pevných alebo kvapalných látok. Táto metóda je perspektívna pri vyhodnocovaní kontroly batérií, polovodičov, ale taktiež aj pri implementácií senzorových systémov. [19]

2.3.1.1 Potenciostatický variant

Pri použití potenciostatickej metódy sa na elektródu privedie striedavý potenciál, ktorý je superponovaný a konštantný (s hodnotami približne 5-10 mV). Meraním sa zisťuje striedavá zložka prúdu. Veľkosť potenciálu je buď určená na začiatku merania, alebo sa meria potenciál elektródy, ktorá je v prúdovo nezaťaženom stave (označovaný ako OCP – Open Circuit Potential). Toto meranie sa nerobí pri konštantnej frekvencii, ale s časom sa mení. Najčastejšie je smer zmeny frekvencie zostupný, a ich hodnoty sú v rozpätí od 1 MHz až do 0,1 mHz. Ďalšou charakteristickou črtou tejto metódy je použitie potenciostatu v trojelektrodovom zapojení. Podľa vloženia frekvencia sa metóda rozdeľuje na single-sine metódu (postupné vkladanie) alebo na multi-sine metódu (za využitia superpozície približne 5 až 15 frekvencií). Single-sine metóda je priaznivejšia pri použití vyšších frekvencií, taktiež kvalita meranie je podstatne vyššia, no rýchlosť merania vzhľadom na nízke frekvencie nie až tak vysoká. Pre porovnanie, multi-sine metóda dosahuje rýchlejšie výsledky, avšak rozsah frekvencií je obmedzený počtom vkladáných frekvencií (nepriama úmernosť s rozsahom frekvencií). Oproti single-sine je taktiež táto metóda vhodnejšia aj pri nie príliš stabilných systémoch (hlavne z dôvodu rýchleho merania). [19]

Výsledky sa následne interpretujú zo získaných prúdových odoziev po priložení napätia na elektródu. Podľa Ohmovho vzťahu je potom vypočítaný odpor daného systému. S poznatkom, že sa jedná o striedavý prúd, odpor bude závislý od frekvencie a bude sa označovať ako impedancia (vzhľadom na vyjadrenie odporu pomocou komplexných čísel).

Po získaní týchto dát nastáva vyobrazenie dát v niekoľkých grafoch, ktoré však treba uvážlivo vybrať, vzhľadom na to, že tieto grafy dokážu vyzdvihnúť iné zložky merania. Typickým príkladom môže byť použitie Nyquistovho alebo Bodeho grafu. Pri Nyquistovom grafe sa vyzdvihuje práve vzťah medzi imaginárnou a reálnou zložkou impedancie. Naopak, Bodeho graf sa zameriava na vyobrazenie absolútnej hodnoty impedancie, ktorá je závislá od hodnoty frekvencie (upravenej podľa logaritmu). Tieto hodnoty môžu byť vyobrazené buď do dvoch osobitných grafov, alebo do jedného spoločného, ktorý je ilustrovaný na Obr. 2.5. [19]



Obr. 2.5: Ilustrácia impedančného spektra vyobrazeného v 3D priestore. Prevzaté z [19]

2.3.1.2 Galvanostatický variant

Táto metóda je principiálne podobná ako potenciostatická. Jedným z mála rozdielov je použitie jednosmerného prúdu na elektródu namiesto striedavého napätia. Aj tento prúd je však superponovaný striedavým prúdom, no s malými hodnotami amplitúdy. Rozšírenosť tejto metódy nie je až v takom rozsahu, ako je to v prípade potenciostatickej metódy. [19]

2.3.2 Fotoprúdová spektroskopia

Najdôležitejším parametrom tejto metódy je fotoprúd, označovaný ako I_{pc} . Vo fotovoltaike sa na jeho meranie používa spektrálna odozva, čo predstavuje závislosť viditeľného žiarenia a jeho vlnovej dĺžky od množstva svetlom generovaných nosičov náboja, ktoré sú vyrazené z kryštalickej mriežky. [20]

Matematické vyjadrenie fotoprúdu, ktorý vzniká pri fotoelektrickom jave je možné pomocou vzťahov (7), (8), (9), (10) a (11). Tieto vzťahy opisujú veličiny IPCE (z anglického Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency) a fotoprúdová účinnosť. [21]

Veľkosť fotoprúdovej účinnosti sa dá matematicky vyjadriť ako pomer veľkosti fotoprúdu ku veľkosti žiarivého výkonu P (W) a plochy ožiarenia A (m²):

$$H_{ph} = \frac{I_{pc}}{PA} \quad (AW^{-1}) \quad (7)$$

IPCE udáva pomer medzi vygenerovanými fotoelektrónmi a fotónmi, ktoré na materiál dopadnú.

$$IPCE = \frac{n_e}{n_{ph}} \quad (\%) \quad (8)$$

Pre výpočet fotoelektrónov, ktoré boli vygenerované žiarením sa použije vzťah (9), ktorého matematické vyjadrenie je:

$$n_e = \frac{I_{pc}t}{q_e} \quad (-), \quad (9)$$

pričom t je čas, za ktorý sú fotoelektróny vygenerované a q_e je elementárny náboj.

Fotóny, ktoré na materiál dopadnú sa dajú vypočítať cez vzorec (10), ktorý je daný ako:

$$n_{ph} = \frac{PA\lambda}{hc} \quad (-), \quad (10)$$

kde $h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$ (Planckova konštanta) a $c=3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ (rýchlosť svetla).

Dosadením (9), (10) do vzorca (8) dostávame rozšírený vzorec pre výpočet IPCE (11). [17]

$$IPCE = \frac{I_{pc}}{PA\lambda} \frac{hc}{q_e} \quad (\%) \quad (11)$$

2.3.3 Metóda CLV

Cieľom tejto spektroskopie je meranie fotoelektrickej odozvy testovaného systému, pri ktorom nie je jednoznačne určené, že sa jedná o svetlocitlivý materiál (systém). Pri fotocitlivom materiáli aj malá zmena potenciálu môže spôsobiť zmenu veľkosti a smeru fotoprúdu. [22]

Metóda CLV (z anglického Chopped Light Voltammetry) sa zameriava na zisťovanie V-A charakteristík vzoriek pri striedavej zmene svetelného zdroja z režimu zapnutia do režimu vypnutia zdroja. V prípade, že sa jedná o vzorku, ktorá nie je fotocitlivá, táto charakteristika zostáva nemenná. Pokiaľ však táto metóda skúma fotocitlivý materiál, táto charakteristika je periodicky superponovaná s ohľadom na svetelný zdroj. Cieľom tejto metódy je taktiež zistiť rozsahy potenciálov, ktoré sa aplikujú na fotocitlivý materiál a porovnať ju s charakteristikou pri jednosmernom prúde. Pri osvetľovaní vzorku je možné pozorovať zmenu smeru prúdu, z čoho sa dá vyvodiť, že ak je osvetľovaný polovodič typu N, fotoprúd pôsobí anodicky. Pokiaľ je však použitý polovodič typu P, osvetľovanie spôsobí tok katodického fotoprúdu. Ak sa smer prúdu mení podobne ako je to v prípade použitia jednosmerného prúdu, hovorí o tzv. fotokonduktivite. [22]

Sledovanie časovej závislosti fotoelektrickej odozvy sa nemusí nutne zameriavať na sledovanie vplyvu potenciálu (a driftu nosičov náboja), starnutiu vzorku, alebo zmenám spôsobeným externým prostredím. Metóda CLV môže byť nastavená na sledovanie závislosti fotoprúdu od času pri konštantnom polarizačnom potenciáli, rovnako ako aj na sledovanie napätia vyvolaného svetelným zdrojom v čase pri OCP móde. [22]

2.3.4 Metódy CIMPS a CIMVS

Tieto metódy sú principiálne podobné elektrochemickej spektroskopii (EIS). Pri EIS je na vzorku privedené konštantné napätie alebo prúd, pričom tento parameter je superponovaný striedavým signálom, čím sa dosiahne, že výstupný signál má rovnakú frekvenciu ako priložený striedavý signál, ale má posunutú fázu. Následne sa dá dopočítať impedančná závislosť na frekvencií. Pri metódach CIMPS a CIMVS sa však aplikuje striedavý signál na vstupný signál zo zdroja – svetelný lúč, ktorý je modulovaný (modulácia intenzity žiarenia). Podobne ako pri EIS, aj v tomto prípade má výstupný signál rovnakú frekvenciu ako superponovaný signál, avšak posunutú fázu. So zmenou frekvenčného parametra

na vstupe sme schopný následne dopočítať ďalšie časovo závislé parametre, akými sú napríklad difúzna dĺžka alebo difúzny koeficient. [23]

2.3.4.1 CIMPS

Metóda CIMPS (Controlled Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) prebieha za predpokladu, že nastavené napätie je $U = 0$ V, pričom výstupným signálom (meraným parametrom) je generovaný fotoprúd. Meranie zodpovedá podmienkam merania prúdu nakrátko, kde prevažná časť reakcií (migrácia elektrónov) prebieha za čas τ_{tr} , ktorý popisuje rovnica (12). Elektróny migrujú z miesta, kde sú generované, na elektródu, pričom pomocou metódy CIMVS sa dá dopočítať čas τ_{tr} , za ktorý táto migrácia nastane, ak je známa frekvencia f_{imps} , pri ktorej dosahuje nameraná CIMPS charakteristika svoje maximum. [23]

$$\tau_{tr} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{imps}} \text{ (s)} \quad (12)$$

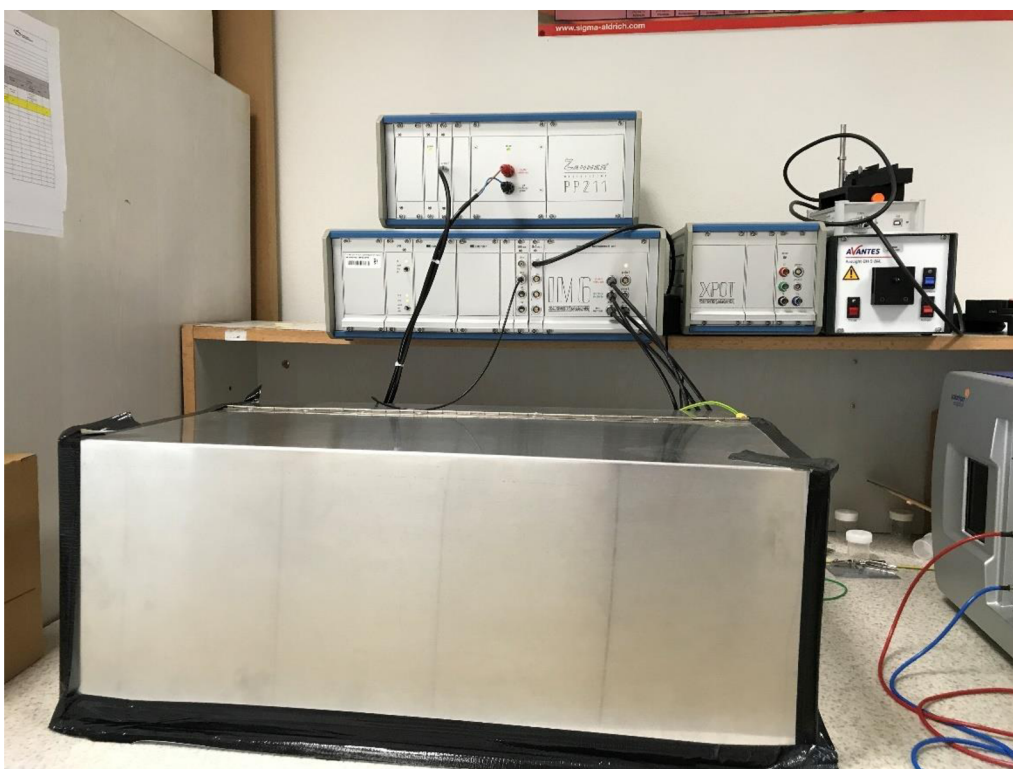
2.3.4.2 CIMVS

Metóda CIMVS (Controlled Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy) prebieha za podmienky, že obvod je naprázdno (prúd I je nastavený na nulu). Prúd v obvode je teda generovaný materiálom pri osvetlení. S metódou CIMVS sa dá určiť rýchlosť rekombinácie spolu s dĺžkou života elektrónu. Matematické vyjadrenie tejto závislosti je uvedené v rovnici (13). Podobne ako v prípade CIMPS, ak je známa frekvencia f_{rec} , ktorá súvisí s minimálnou hodnotou meranej CIMVS charakteristiky, je možné dopočítať časovú premennú rekombinačného procesu. [23]

$$\tau_{rec} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{imvs}} \text{ (s)} \quad (13)$$

3 PRAKTICKÁ ČASŤ

Praktická časť je zameraná na meranie charakteristík pre nami zvolený fotodetektor. Pozorovaná perovskitová vzorka je z materiálu MAPbBr_3 . Vzorka bola dodaná chemickou fakultou a vyrobená bola dňa 18.5.2021. Jedná sa o dynamické meranie, a to za pomoci metód CIMPS, CIMVS, EIS, CLV (napät'ový sken a sledovanie prúdu v závislosti od času) a spektroskopie, ktorých princíp bol približne špecifikovaný v kapitole 2.3. Merania prebiehali pravidelne v laboratóriu T10/N0.62 na fakulte elektrotechniky a komunikačných technológií počas zimného semestru. V nasledujúcom semestri už vzorka nebola dostupná na pokračovanie meraní, z dôvodu iných prebiehajúcich meraní na chemickej fakulte, ktorá poskytovala vzorku pre túto prácu. Cieľom týchto meraní bolo pozorovať z nameraných charakteristík dlhodobú stabilitu vzorky. S ohľadom na čas, ktorý bol potrebný na osvojenie meracích metód, nie všetky merania začali v rovnakom dátume. Merné pracovisko je možné vidieť nižšie na Obr. 3.1. Zatemňovací box, v ktorom boli umiestnené svetelné zdroje a vzorka, by mal byť v ideálnom prípade zatesnený, čím sa eliminujú vplyvy z externého prostredia (externé zdroje svetla).



Obr. 3.1: Merné pracovisko v laboratóriu na FEKT VUT

3.1 Použité zariadenia

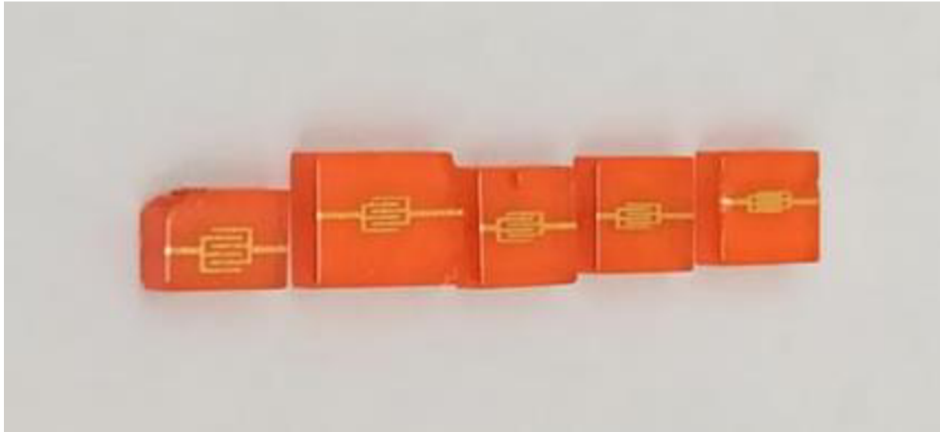
Počas merania boli použité prístroje od spoločnosti Zahner, konkrétne sa jedná o zariadenia PP211, IM6 a svetelné zdroje, ktoré boli napojené na školský počítač s inštalovaným programom Zahner ThalesXT5.5.0 a Zahner Analysis na analyzovanie a exportovanie nameraných dát.

Zariadenie PP211 je potenciostat, ktorého úlohou je udržiavať zadané parametre počas merania bez výkyvov v napätí, prípadne v prúde. Toto zariadenie je schopné pracovať ako v potenciostatickom režime, tak galvanostatickom, a taktiež aj v režime OCP. Rozsah napätí, v ktorom pracuje sa pohybuje v rozmedzí ± 20 V s presnosťou $\pm 0,1$ % na ± 2 mV. Prúdový rozsah je v rozmedzí ± 10 A s presnosťou $\pm 0,25$ % na ± 1 mA. Frekvenčný rozsah je od 10 μ Hz až do 200 kHz a impedančný rozsah je od 1 $\mu\Omega$ až do 1 k Ω . [25]

Zariadenie IM6 je viacúčelové zariadenie, ktoré je možné použiť na meranie ako vo vysoko impedančnom prostredí (rôzne materiály s koróziou, lamináty, nátery a pod.), tak aj v nízko impedančnom prostredí (palivové články, batérie a pod.). Má 8 slotov, na ktoré je možné pripojiť iné merania, akými sú napr. meranie teploty, pH a iné. Rozsahy, s ktorými je zariadenie schopné pracovať, sú nasledovné: $f = 10 \mu\text{Hz} - 8 \text{MHz}$, $Z = 30 \mu\Omega - 1 \text{G}\Omega$ (v závislosti od režimu). IM6 je taktiež schopné generovať AC amplitúdu v rozsahu od 1 mV do 1 V. [26]

Svetelné zdroje, ktoré boli použité, sú dva. Prvý typ zdroja je označený ako CIMPS TLS03. Tento zdroj bol použitý na meranie spektrálnej odozvy vzorky z dôvodu jeho ladiťelnosti. Zdroj pracuje s vlnovými dĺžkami $\lambda = 365 - 1020$ nm. Vnútri zariadenia sa nachádzajú LED spolu s lineárnym monochromátorom. Pracovná vzdialenosť svetelného zdroja TLS03 a vzorky je približne 1 mm. Druhým použitým svetelným zdrojom bol monochromatický zdroj LS530 s LED pracujúcou vo vlnovej dĺžke 530 nm (zelená „farba“). Výrobca zariadenia uvádza, že tento zdroj je schopný generovať žiarenie s intenzitou maximálne 300Wm^{-2} , ak je tento zdroj použitý spolu so zariadením PP211. Odchýlka vlnovej dĺžky predstavuje hodnotu približne 2%. [27], [28]

Ako meracia vzorka bola použitá vzorka MAPbBr_3 , ktorú je možné vidieť na nasledujúcej strane ako Obr. 3.2.



Obr. 3.2: Ukážka použitej vzorky - MAPbBr₃ s rozličnými dĺžkami kanálu. Prevzaté z [29]

Podľa publikácie [29] je materiál MAPbBr₃ označovaný ako hybridný polovodičový materiál, ktorého perspektíva je daná predovšetkým jeho schopnosťou vysoko citlivej fotodetekcie elektromagnetického žiarenia, spolu so širokým absorpčným spektrom. Patrí do skupiny HOIP (hybrid organic-anorganic perovskite) so všeobecným vzorcom ABX₃, pričom A kation je zastúpený z organiky – metylamónium, B kation je zastúpený dvojmocným olovom, a X anión je z halidovej skupiny – v tomto prípade bróm. Praktické využitie HOIP skupiny sa nachádza vo väčšej miere v solárnych článkoch, ale taktiež aj v optoelektronike. Meraná vzorka mala dĺžku kanála (rozstup medzi elektródami) 75 μm. Kryštál, z ktorého bol detektor vyrobený, má rozmery 4,5x4,5x1,2 mm. [29,30,31]

3.2 Namerané charakteristiky a výsledky merania

V nasledujúcich podkapitolách budú interpretované charakteristiky, ktoré boli namerané v priebehu semestra.

3.2.1 Spektrálna odozva

Parametre boli nastavené podľa tabuľky 3.1. a 3.2.

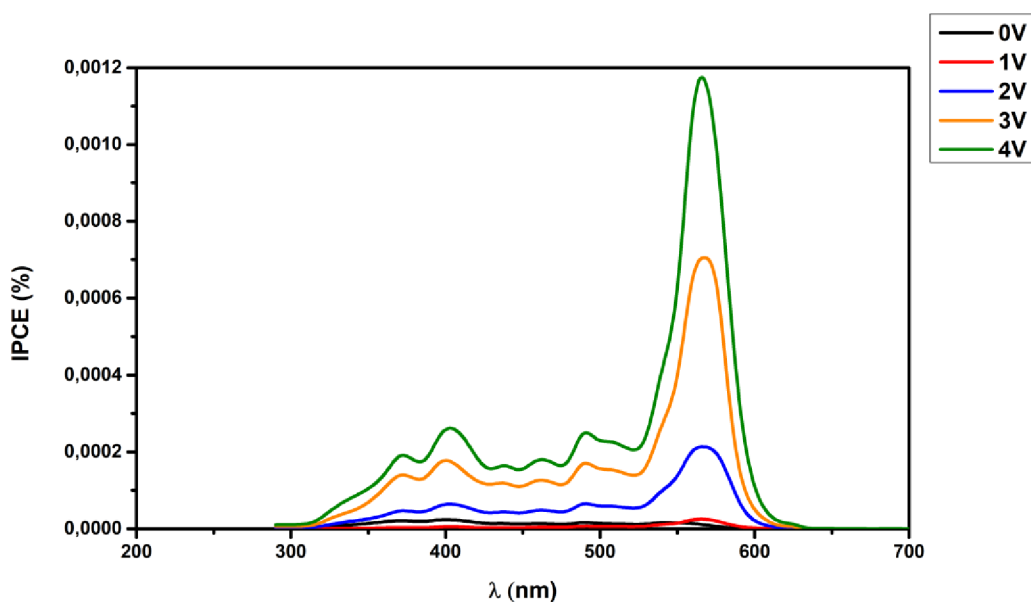
Tab. 3.1: Parametre zdroja nastavené na meranie spektrálnej odozvy

Intenzita zdroja	50%
Použitý mód	Mixed mode

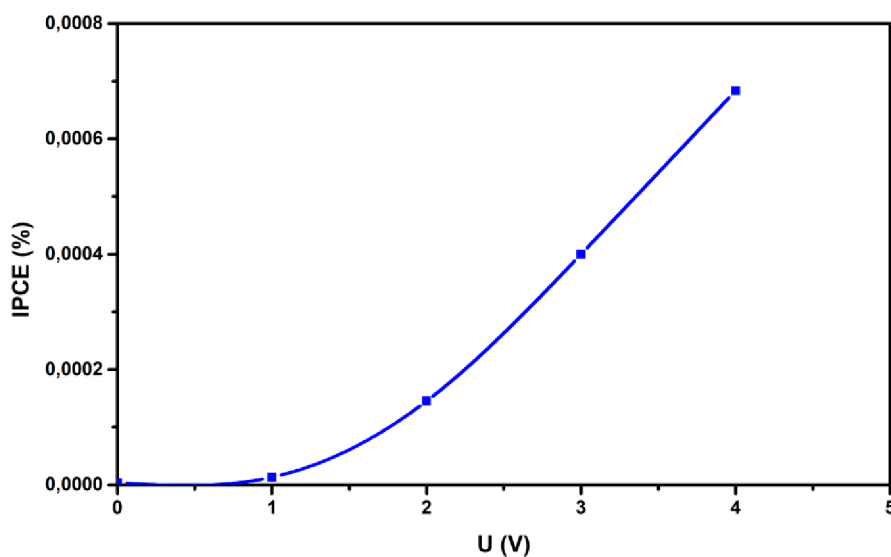
Tab. 3.2: Parametre merania nastavené na meranie spektrálnej odozvy

Default	535 nm
Range	290-1020 nm
Resolution	10 nm
Settling	1 s

Z nameraných dát, ktoré boli získané po nastavení parametrov uvedených vyššie, boli spracované výsledky v podobe grafov 3.1 a 3.2.



Graf 3.1: Spektrálne odozvy meranej vzorky pre rôzne napätia



Graf 3.2: Závislosť IPCE na napätí

Z grafu 3.1 a 3.2 je možné vidieť, že so zvyšujúcim sa napätím narastá (lineárne) aj hodnota IPCE, čo znamená, že konverzia fotónu na elektrón je efektívnejšia pri vyššom napätí a pri vyšších vlnových dĺžkach. Členitosť vrcholov tejto spektrálnej odozvy môže byť ovplyvnená procesom kryštalizácie perovskitu. Taktiež je možné pozorovať, že vzorka nadobúda maximálne hodnoty konverzie pri všetkých napätiach približne vo vlnovej dĺžke 500-600 nm, pričom začne výrazne reagovať už vo vlnovej dĺžke približne 380 nm, čo by zodpovedalo teoretickej hodnote (perovskity reagujú na vlnovú dĺžku svetla $\lambda = 400$ nm). Na ďalšie merania následne z tejto oblasti maximálnych hodnôt vybraná jedna vlnová dĺžka, pri ktorej sa uskutočňovali ďalšie merania na vzorke. Z dostupných svetelných zdrojov bol vybraný zdroj s vlnovou dĺžkou $\lambda = 530$ nm, ktorý sa hodnotou vlnovej dĺžky najviac priblížil k maximu.

Graf 3.2 bol vytvorený z údajov z grafu 3.1, pričom vstupné informácie pre graf 3.2 boli získané pre $\lambda = 570$ nm (v tejto vlnovej dĺžke hodnota IPCE dosahuje svoje maximum). Na grafe 3.1 je možné sledovať závislosť hodnoty konverzie – IPCE na vlnovej dĺžke, pričom graf 3.2 zobrazuje závislosť na napätí.

3.2.2 CLV – napät'ová charakteristika

Na meranie napät'ovej CLV charakteristiky boli nastavené parametre podľa tabuľky 3.3. a 3.4.

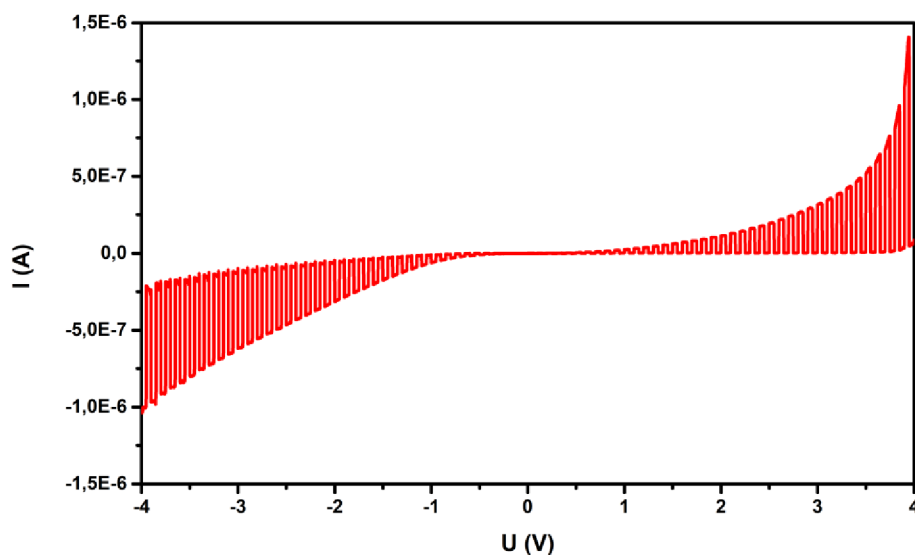
Tab. 3.3: Parametre zdroja nastavené na meranie napät'ovej CLV charakteristiky

Intenzita žiarenia	1 Wm⁻²
Počiatočný režim	OFF

Tab. 3.4: Skenovacie parametre nastavené na meranie napät'ovej CLV charakteristiky

Horný hraničný potenciál	4 V
Dolný hraničný potenciál	-4 V
Rýchlosť skenu	10 mVs⁻¹
Počet vzoriek za sekundu	10
Doba ožiarenia vzorky	10 s

Získané dáta boli následne spracované do výsledného grafu 3.3., ktorý je uvedený nižšie.

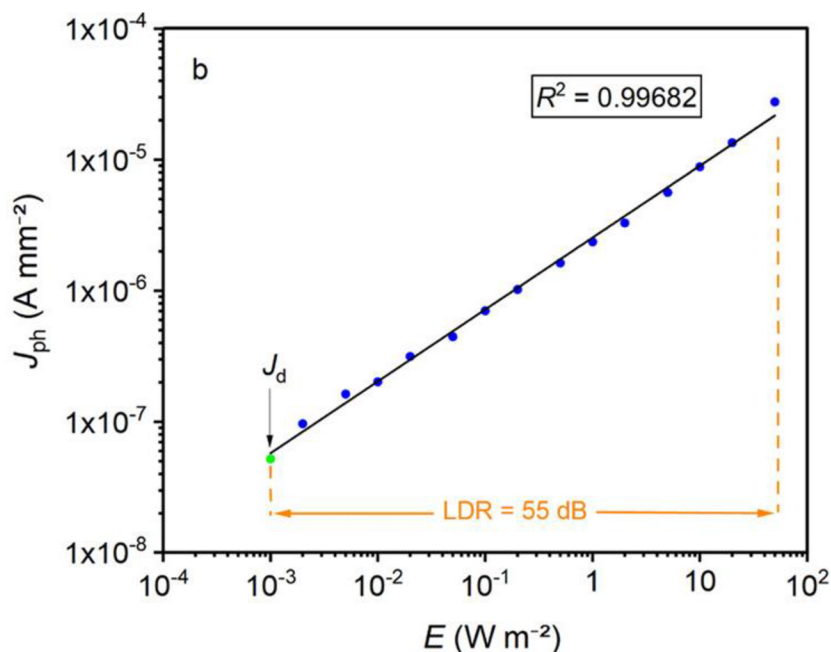


Graf 3.3: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 16.11.2021

Z grafu 3.3 je možné vidieť, že V-A charakteristika meraná dňa 16.11.2021 vykazuje známky osovej súmernosti (prúd je približne na rovnakej úrovni ako pri $U = 1 \text{ V}$ tak aj pri $U = -1 \text{ V}$). Taktiež sa dá usúdiť, že zdanlivo nezáleží na polarite merania. Je tu však predpoklad, že pri meraní v opačnej polarite by mohlo dochádzať k hysteréziám v oblasti nulového napätia. Z tejto charakteristiky je ďalej možné usúdiť, že sa v skutočnosti jedná o fotocitlivý materiál, pretože charakteristika vykazuje periodické zmeny pri striedaní režimu (tma-svetlo). V prípade, že by nešlo o fotocitlivý materiál by sa tieto zmeny neprejavovali na charakteristike. Z charakteristiky bola následne vybraná hodnota napätia, pri ktorom prebiehali ďalšie merania. Konkrétne sa jedná o hodnotu $U = 4 \text{ V}$, pri ktorom vzorka dosahuje najväčšie prúdy. Ostatné merané charakteristiky je možné nájsť v Prílohe A. Materiál bol taktiež skúmaný v pravidelnom intervale, pričom neboli zaznamenané výrazne zmeny v hodnotách prúdu a napätia.

3.2.3 CLV – prúdová charakteristika

Na úvod meraní prúdových charakteristík sa zistovala závislosť generovaného fotoprúdu na intenzite žiarenia. Podľa publikácie [29] sa jedná o lineárnu závislosť. Výsledok meraní z tejto publikácie je uvedený na Obr. 3.3.



Obr. 3.3: Závislosť fotoprúdovej hustoty na intenzite žiarenia. Prevzaté z [29]

Parametre na overenie tejto závislosti boli nastavené podľa tabuľky 3.5. a tabuľky 3.6.

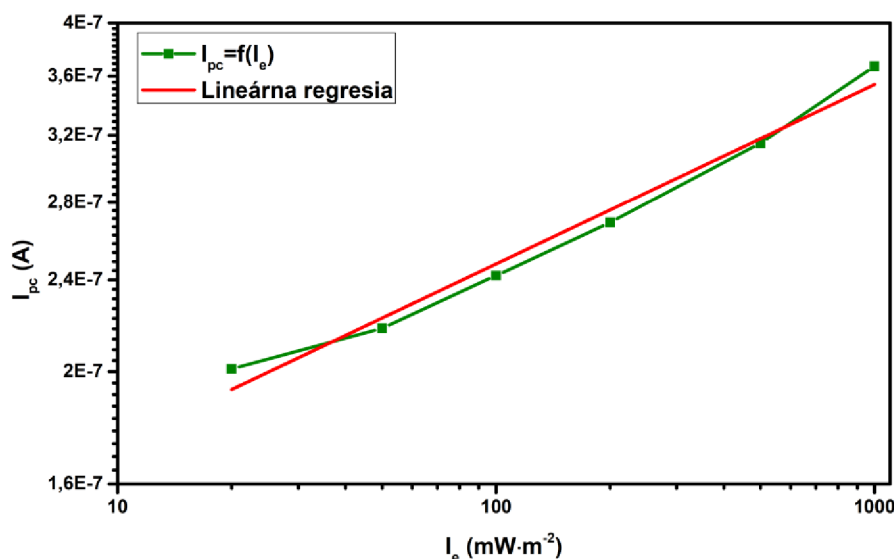
Tab. 3.5: Parametre zdroja nastavené na meranie prúdovej CLV charakteristiky

Intenzita žiarenia	1 Wm⁻², 500 mWm⁻², 200 mWm⁻², 100 mWm⁻², 20 mWm⁻², 10 mWm⁻²
Počiatočný režim	OFF

Tab. 3.6: Skenovacie parametre nastavené na meranie prúdovej CLV charakteristiky

Napätie na vzorke	4 V
Počet vzoriek za sekundu	10
Doba ožiarenia vzorky	60 s
Čas skenu	00:10:00

Výsledok merania je uvedený na grafe 3.4.



Graf 3.4: Závislosť fotoprúdu na intenzite žiarenia – prúdová CLV charakteristika pre zvolený rozsah intenzít žiarenia

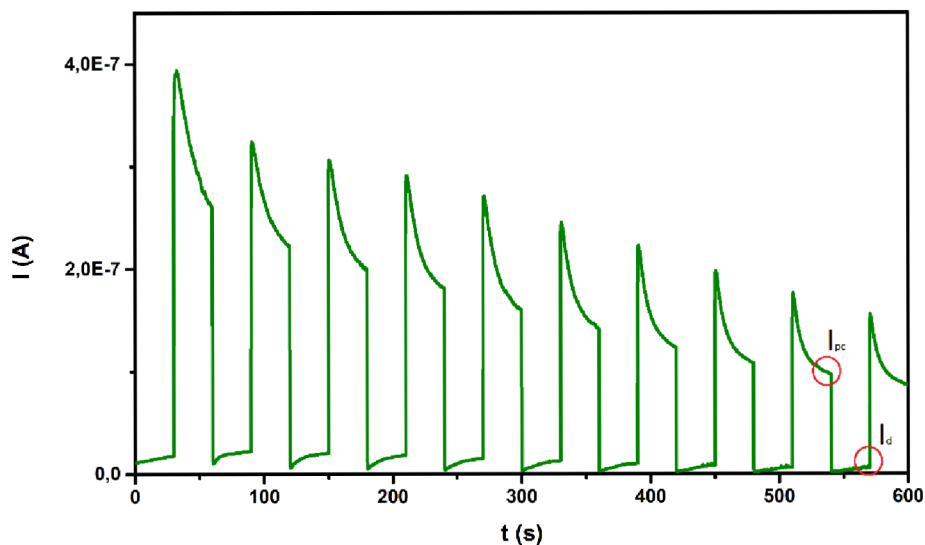
Z tohto grafu je možné vidieť, že v meranom rozsahu od intenzity $I_e = 20 \text{ mWm}^{-2}$ do hornej hranice $I_e = 1000 \text{ mWm}^{-2}$ vzorka vykazuje linearitu (s miernymi odchýlkami), pričom tento poznatok je podporený publikáciou [29]. V nej sa uvádza, že veľkosť fotoprúdovej hustoty je priamoúmerná veľkosti intenzity žiarenia. Z dôvodu tejto linearitý sa pre ďalšie merania vybrali 3 hodnoty intenzít žiarenia, pre ktoré sa pravidelne merali prúdové charakteristiky. Konkrétne sa jedná o hodnotu z oblasti jednotiek wattov (1 Wm^{-2}), z oblastí mili jednotiek wattov (100 mWm^{-2}), a jednu hraničnú hodnotu intenzity (20 Wm^{-2}), pri ktorej vzorka nepravidelne reagovala na vstupný signál.

Na pravidelné meranie prúdových CLV charakteristík pre vybrané intenzity boli nastavené parametre podľa tabuľky 3.6. a tabuľky 3.7.

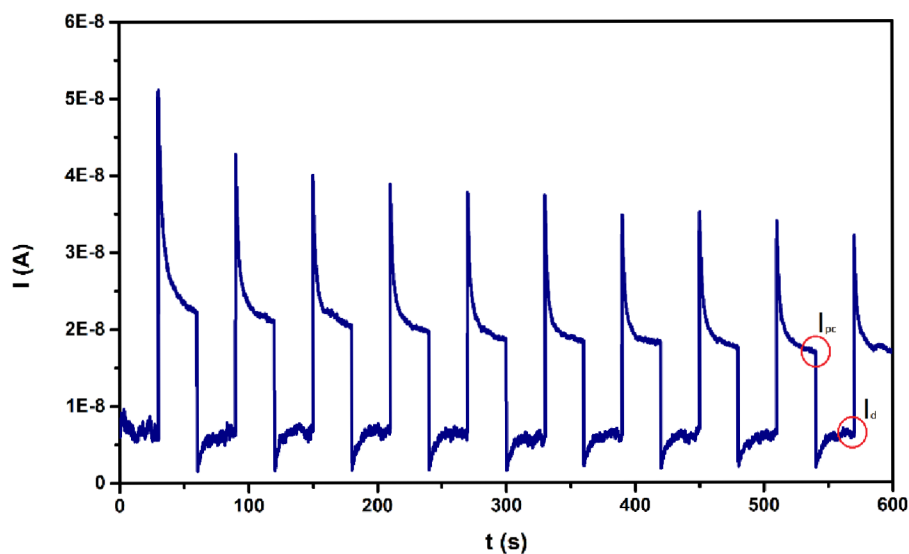
Tab. 3.7: Parametre zdroja nastavené na meranie prúdovej CLV charakteristiky

Intenzita žiarenia	1Wm^{-2}, 100 mWm^{-2}, 20 mWm^{-2}
Počiatočný režim	OFF

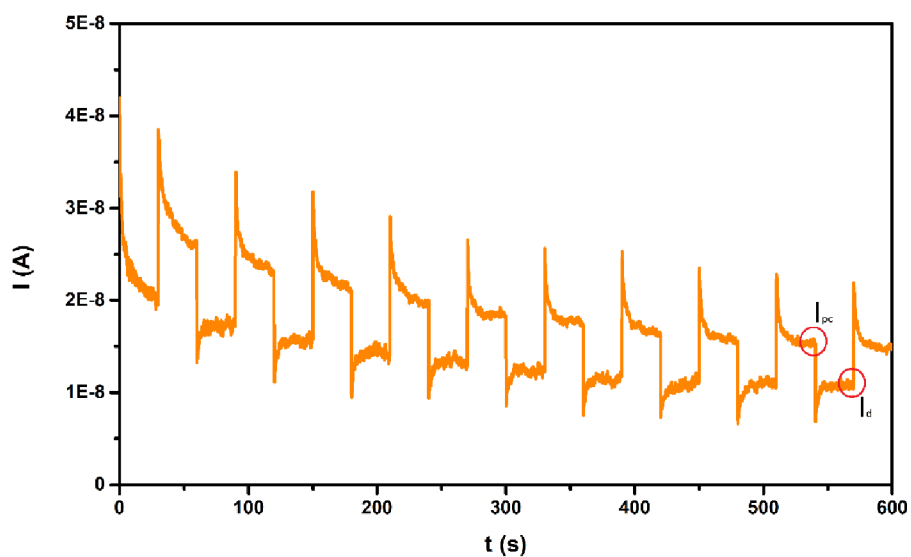
Výsledky meraní sú uvedené v grafoch 3.5 až 3.10, pričom ukážka jednotlivých grafov meraní sú taktiež súčasťou tejto kapitoly. Všetky ostatné grafy, z ktorých sa neskôr získavali dáta pre súhrnné grafy, sú uvedené v Prílohe B.



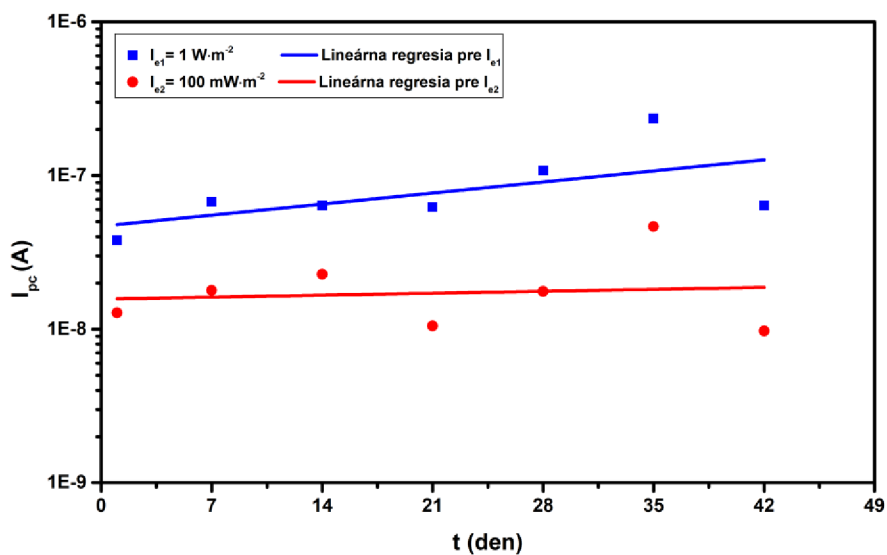
Graf 3.5: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 23.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$ s vyznačenými hodnotami fotoprúdu a tmavého prúdu



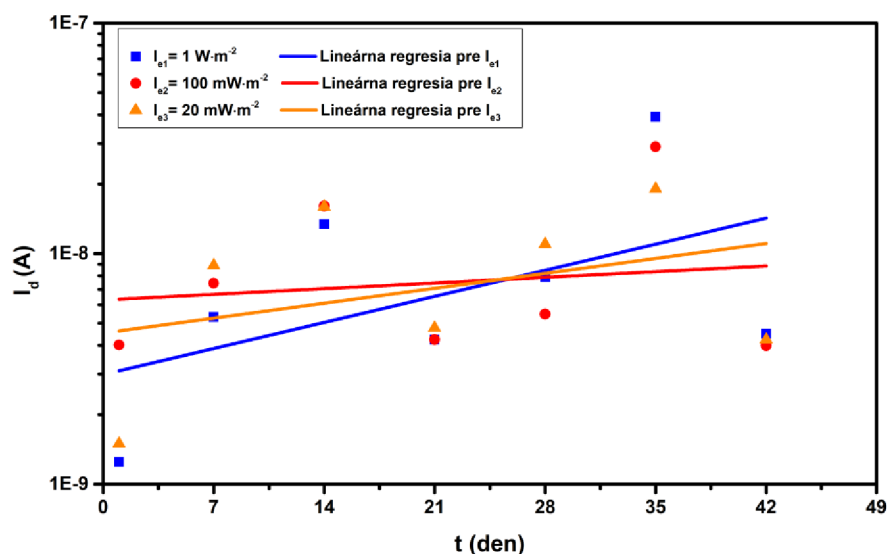
Graf 3.6: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 23.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$ s vyznačenými hodnotami fotoprúdu a tmavého prúdu



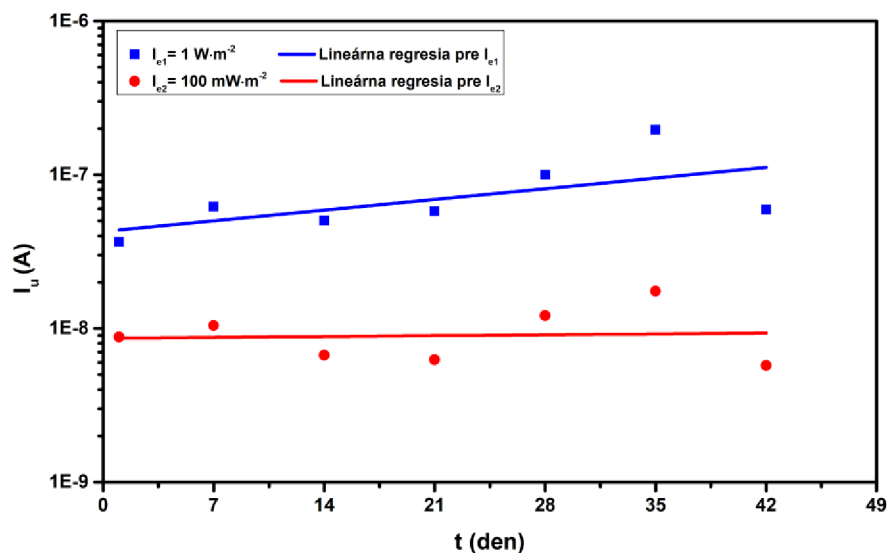
Graf 3.7: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 23.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$ s vyznačenými hodnotami fotoprúdu a tmavého prúdu



Graf 3.8: Závislosť fotoprúdu na dni merania – prúdová CLV charakteristika pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$ a $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$



Graf 3.9: Závislosť tmavého prúdu na dni merania – prúdová CLV charakteristika pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$, $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$ a $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$



Graf 3.10: Závislosť užitočného fotoprúdu na dni merania – prúdová CLV charakteristika pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$ a $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$

Z grafov uvedených v tejto podkapitole môžeme vidieť priebeh charakteristík vzhľadom na ich pravidelné meranie v laboratóriu. Vstupné dáta pre vytvorenie a vyhodnotenie grafov 3.8-3.10 boli extrahované z grafov jednotlivých meraní, ktoré sú uvedené v tejto kapitole

a v Prílohe B. Hodnoty prúdu boli porovnávané z posledných období, z dôvodu ustálenosti väčšiny meraných charakteristík v týchto časoch. Hodnota na osi x teda predstavuje počet dní, ktoré boli medzi meraniami. Extrahované hodnoty merania pre tvorbu grafu 3.8 až 3.10 sú uvedené v tabuľkách nižšie. Hodnota užitočného fotoprúdu bola získaná odčítaním hodnoty tmavého prúdu od fotoprúdu.

Tab. 3.8: Hodnoty generovaného fotoprúdu I_{pc} a tmavého prúdu I_d v závislosti na intenzite žiarenia

I_e (mWm^{-2})	I_{pc} (A)	I_d (A)
1000	2,63E-07	1,04E-07
500	1,82E-07	1,33E-07
200	8,60E-08	1,83E-07
100	4,40E-08	1,98E-07
50	2,50E-08	1,93E-07
20	1,10E-08	1,90E-07
10	0,00E+00	1,73E-07

Tab. 3.9: Hodnoty fotoprúdu I_{pc} , tmavého prúdu I_d , a užitočného prúdu I_u v závislosti na dni merania pre intenzitu žiarenia $I_e=1 Wm^{-2}$

1 Wm^{-2}			
t (deň)	I_{pc} (A)	I_d (A)	I_u (A)
1	3,78E-08	1,25E-09	3,66E-08
7	6,73E-08	5,31E-09	6,20E-08
14	6,37E-08	1,34E-08	5,03E-08
21	6,23E-08	4,23E-09	5,81E-08
28	1,08E-07	7,92E-09	1,00E-07
35	2,35E-07	3,92E-08	1,96E-07
42	6,38E-08	4,49E-09	5,93E-08

Tab. 3.10: Hodnoty fotoprúdu I_{pc} , tmavého prúdu I_d , a užitočného prúdu I_u v závislosti na dni merania pre intenzitu žiarenia $I_e=100 mWm^{-2}$

100 mWm^{-2}			
t (deň)	I_{pc} (A)	I_d (A)	I_u (A)
1	1,28E-08	4,02E-09	8,78E-09
7	1,79E-08	7,44E-09	1,05E-08
14	2,28E-08	1,61E-08	6,70E-09
21	1,05E-08	4,24E-09	6,26E-09
28	1,76E-08	5,47E-09	1,21E-08
35	4,66E-08	2,91E-08	1,75E-08
42	9,74E-09	3,99E-09	5,75E-09

Tab. 3.11: Hodnoty fotoprúdu I_{pc} , tmavého prúdu I_d , a užitočného prúdu I_u v závislosti na dni merania pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$

20 mWm ⁻²			
t (deň)	I_{pc} (A)	I_d (A)	I_u (A)
1	0	1,50E-09	0
7	1,35E-08	8,90E-09	4,60E-09
14	0	1,60E-08	0
21	0	4,77E-09	0
28	1,71E-08	1,10E-08	6,10E-09
35	0	1,91E-08	0
42	0	4,24E-09	0

Z grafov, ktoré boli uvedené na predošlých stranách je vidieť, že trend charakteristík je z celkového hľadiska relatívne stály a konštantný. Dá sa teda predpokladať, že stabilita detektoru je na požadovanej úrovni. Výrazne rádové zmeny veľkosti fotoprúdov nie sú prítomné, z čoho sa dá vyvodiť relatívne stabilná odozva. Tomuto zisteniu predovšetkým pripadajú intenzity pre ktoré materiál pravidelne reagoval na podnet, s dôrazom na intenzitu 100 mWm^{-2} , kedy lineárna predpoveď z grafu je konštanta.

Výnimkou týchto linearít sú merania v 35. a 42 deň, kedy boli zaznamenané znateľné zmeny hodnôt generovaného fotoprúdu v porovnaní s predošlými meraniami, najmä pre intenzitu žiarenia 1 Wm^{-2} . Stále je však hodnota fotoprúdu rádovo zhodná s ostatnými meraniami. Tieto odchýlky boli s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobené chybou meracích zariadení a prístrojov, keďže podobný prípad nastal aj pri nižšej intenzite, no zmena nie tak veľká ako pri vyššej intenzite.

Z grafu 3.9 je taktiež možné sledovať závislosť tmavého prúdu na dni merania. V tomto prípade sa už nejedná o lineárnosť z časového hľadiska. Každé meranie malo iné hodnoty tmavého prúdu. Z grafe je taktiež možné usúdiť, že veľkosť tmavého prúdu nezávisí do veľkej miery od intenzity žiarenia, pretože veľkosť tmavého prúdu bola v daný deň merania rádovo relatívne zhodná pre všetky tri skúmané intenzity. Hraničná intenzita, pri ktorej vzorka reagovala na svetelný podnet, bola 20 mWm^{-2} . Pri tejto nízkej intenzite nedochádzalo k výrazným zmenám generovaného fotoprúdu, a to z dôvodu, že na vzorke boli s najväčšou pravdepodobnosťou zaznamenávané šumy (podrobnejšie grafy pre každé meranie je možné vidieť v Prílohe B).

3.2.4 Impedančné charakteristiky

V snahe overiť zistenia vyplývajúce z prúdových charakteristík boli nad rámec zadania práce zaradené do merania aj impedančné charakteristiky. Cieľom týchto meraní bolo zostaviť náhradný obvod a nájsť parametre prvkov použitých v náhradných obvodoch, pričom následne by bolo sledované ich zmeny časového hľadiska. Použité boli metódy CIMPS, CIMVS a EIS.

3.2.4.1 CIMPS charakteristika

Parametre merania boli nastavené podľa tabuľky 3.12. a 3.13., ktoré sú uvedené nižšie.

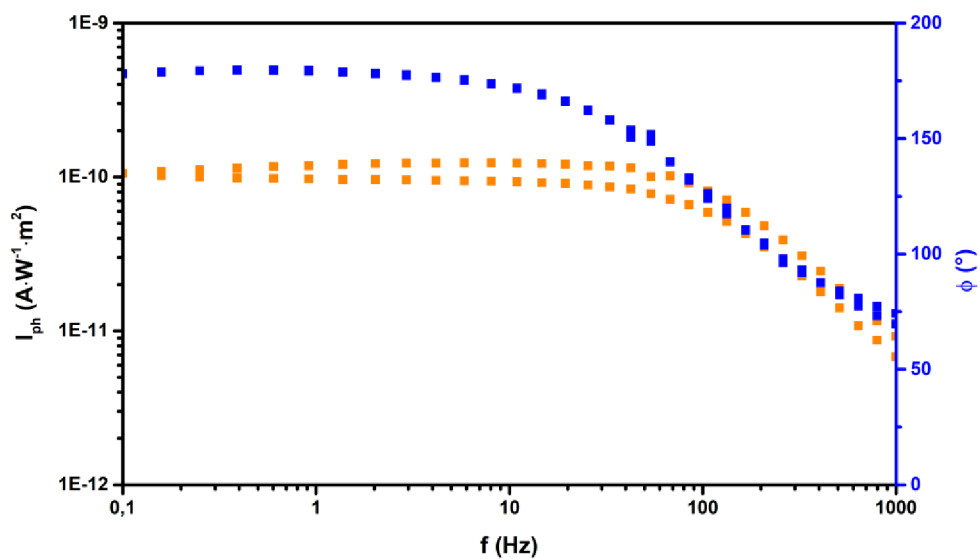
Tab. 3.12: Parametre zdroja nastavené na meranie IMPS/IMVS charakteristiky

Požadovaná intenzita žiarenia	100 Wm⁻²
AC amplitúda	400 mV

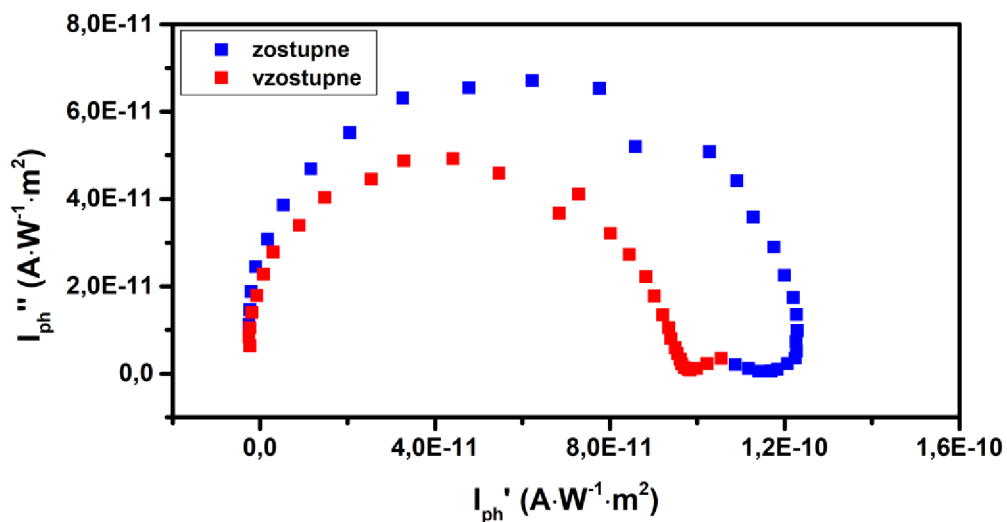
Tab. 3.13: Parametre Sweep&EIS nastavené na meranie IMPS/IMVS charakteristiky

Frekvenčný rozsah	100 mHz – 1 kHz
Smer merania	zhora nadol

Výsledok je možné vidieť na nasledujúcej strane na grafe 3.11, grafe 3.12 a grafoch, ktoré sú uvedené v Prílohe C.



Graf 3.11: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencii (CIMPS charakteristika meraná dňa 23.11.2021)

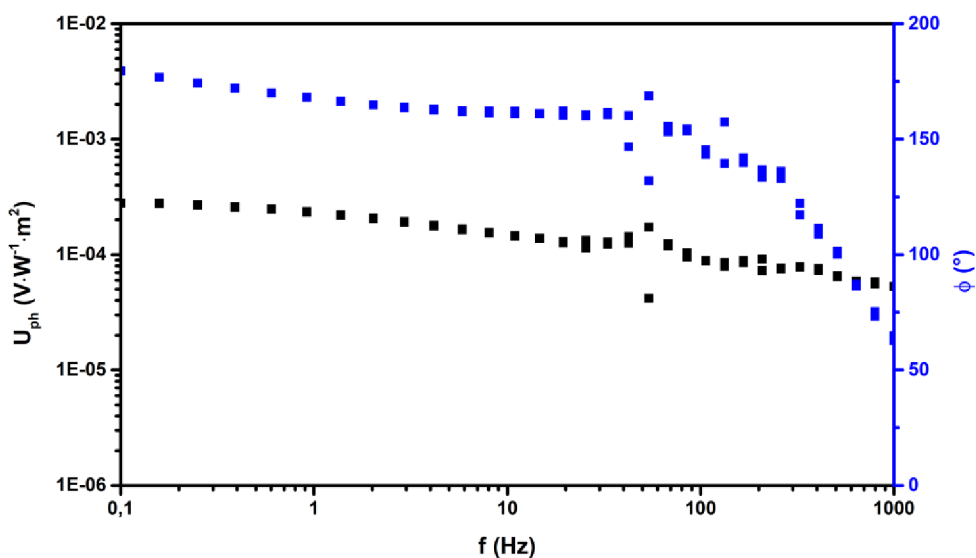


Graf 3.12: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 23.11.2021)

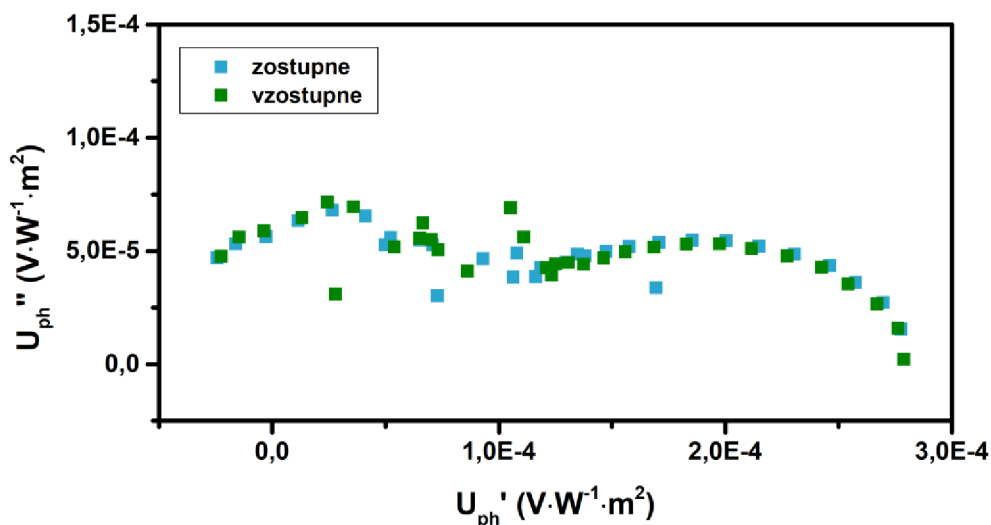
Ako je možné vidieť, merania vykazovali značné chyby merania. Z dôvodu ich chybovosti nemohli byť tieto dáta použité na ďalšiu analýzu. V prípade skoro každého merania boli zaznamenané značné odchýlky pri frekvencií približne $f=50$ Hz, čo bolo s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobená vplyvom bežných elektrických spotrebičov (menovite žiarivkami v okolí pracoviska, prípadne iných zariadení s pracovnou frekvenciou 50 Hz). Ako bude možné vidieť ďalej v tejto kapitole, tieto odchýlky sa neobjavili výlučne pri meraní CIMPS charakteristiky. Všetky ostatné CIMPS charakteristiky sú uvedené v Prílohe C.

3.2.4.2 CIMVS charakteristika

Meranie CIMVS charakteristiky prebiehalo podľa nastavených parametrov, ktoré sú zhodné s parametrami uvedenými v tabuľkách 3.12 a 3.13. Prenosová funkcia bola prenasťavená na meranie fotonapätia vzniknutého na vzorke. Výsledok je možné vidieť na grafe 3.13 a grafe 3.14.



Graf 3.13: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencii (CIMVS charakteristika meraná dňa 23.11.2021)



Graf 3.14: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 23.11.2021)

Podobne ako tomu bolo pri meraní CIMPS charakteristiky, charakteristiky CIMVS taktiež vykazujú značnú chybovosť. Ako už bolo spomenuté, znova je možné pozorovať veľké odchýlky pri $f=50$ Hz, čiastočne zdôvodnené v predošlej podkapitole. Avšak v tomto prípade sú chyby značné aj pri fázových posunoch. Tieto chyby v meraniach mohli byť spôsobené z dôvodu veľkej chybovosti v oblasti nízkych hodnôt meracích veličín (pravdepodobnosť chybovosti v týchto hladinách narastá). Chyby taktiež mohli nastať prípadným nepatrným zvýšením teploty v boxe. Všetky ostatné CIMVS sú súčasťou Prílohy D.

3.2.4.3 EIS charakteristika – režim svetlo a tma

Na meranie EIS charakteristiky v režime tma boli nastavené parametre podľa tabuľky 3.14. a 3.15.

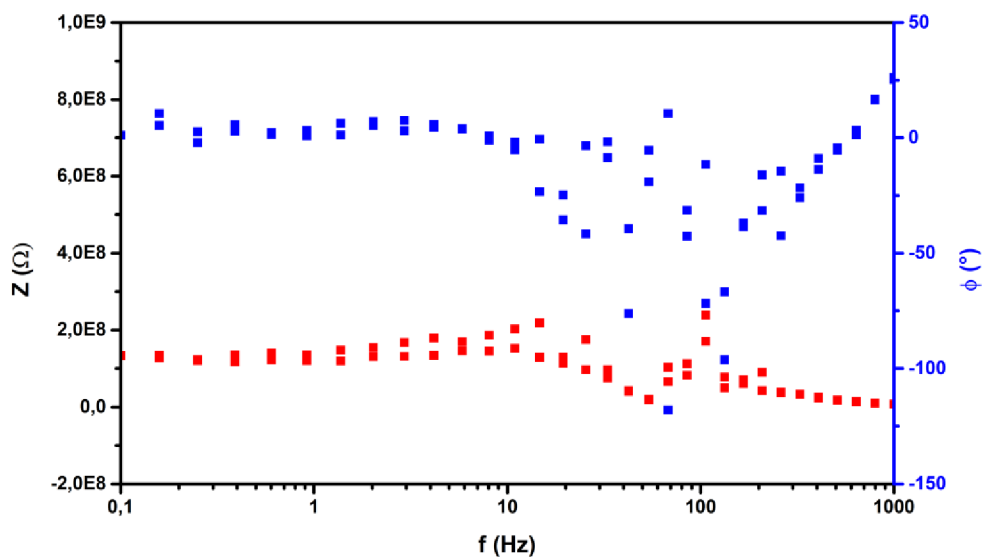
Tab. 3.14: Parametre zdroja a vzorky nastavené na sériové meranie EIS charakteristiky

Intenzita žiarenia	0 Wm⁻² / 100 Wm⁻²
AC amplitúda	10 mV

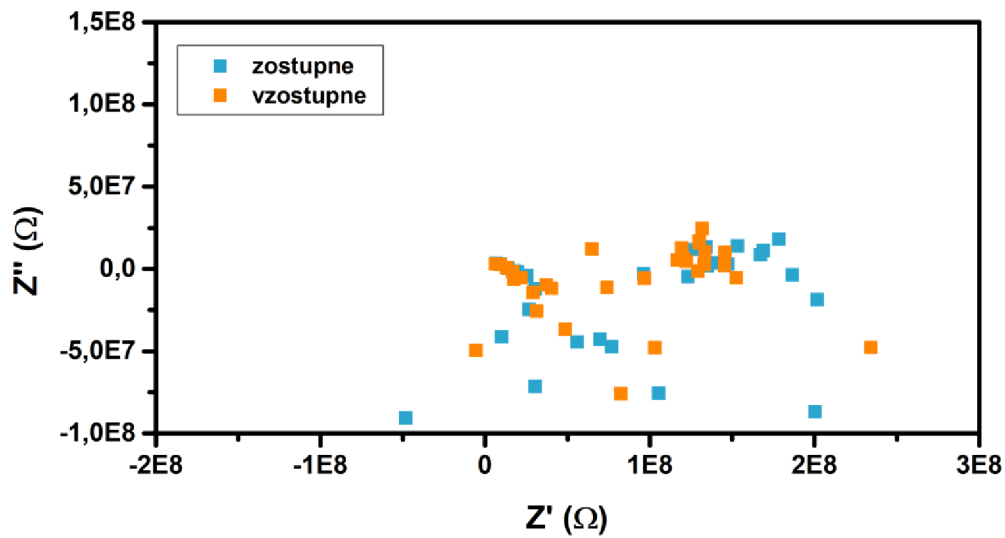
Tab. 3.15: Parametre Sweep&EIS nastavené na sériové meranie EIS charakteristiky

Frekvenčný rozsah	100 mHz – 1 kHz
Smer merania	zhora nadol
Horný hraničný potenciál	2 V
Dolný hraničný potenciál	-2 V
Krok	-0,4 V
Oneskorenie	10 s

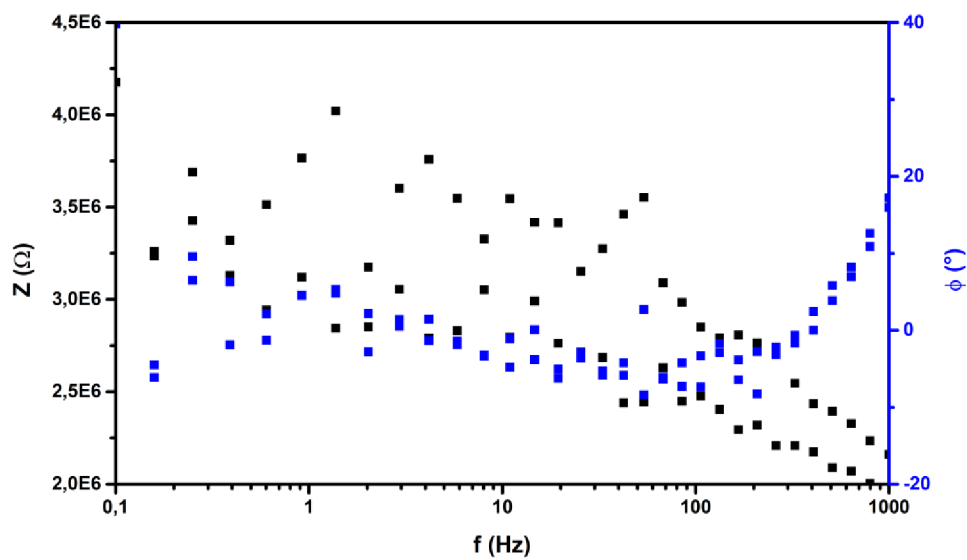
Výsledok merania je možné vidieť na grafe 3.15 až grafe 3.18



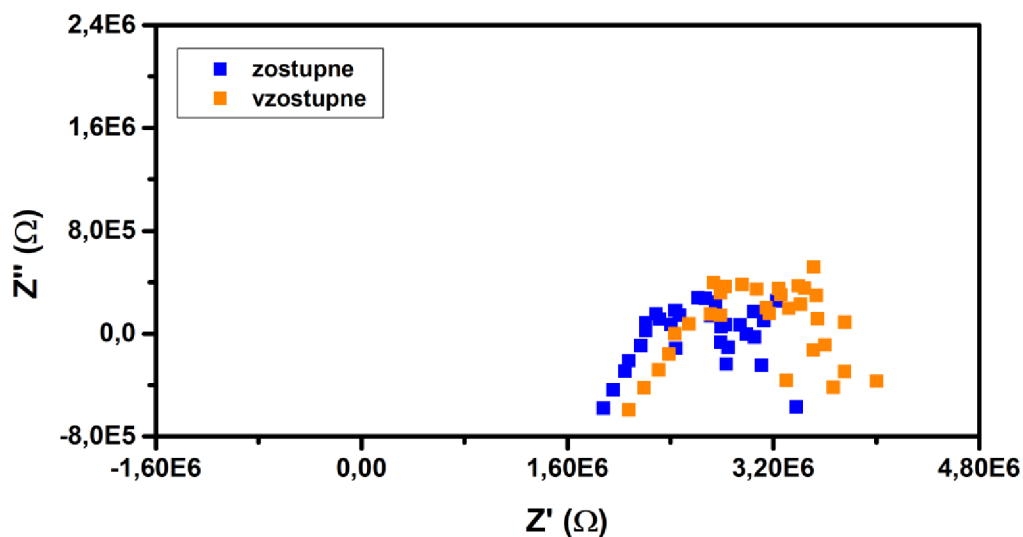
Graf 3.15: Bodeho graf - závislosť impedancie na frekvencií (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U = 2\text{ V}$ v režime tma)



Graf 3.16: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou impedancie (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U = 2\text{ V}$ v režime tma)



Graf 3.17: Bodeho graf - závislosť impedancie na frekvencii (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U = 2\text{ V}$ v režime svetlo)



Graf 3.18: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou impedancie (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U = 2\text{ V}$ v režime svetlo)

V nasledujúcich grafoch 3.15 až 3.18 je možné vidieť výsledky meraní EIS charakteristík pre neosvetlenú a osvetlenú vzorku v Bodeho a Nyquistovom zobrazení. V týchto grafoch je možné sledovať výrazne odchýlky merania a neusporiadanosť nameraných hodnôt. Z tohto dôvodu sa ďalej nepokračovalo v meraní v plánovanom rozsahu, a sériové meranie bolo ukončené. Taktiež nebolo možné zostaviť náhradný obvod, čím teda taktiež nebolo možné zistiť parametre tohto obvodu a vyobraziť ich v grafe ako závislosť na napätí a čase. Jedným z možným faktorom, ktorý mohol spôsobiť značné chyby pri meraní, mohli byť nevhodne zvolené meracie parametre v programe ThalesXT5.5.0.

4 ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo zamerať sa na problematiku optických senzorov na báze perovskitov v teoretickej rovine, spravením rešerše dostupnej literatúry, ktorá sa zaoberá danou problematikou a poskytuje definície a popisy týchto materiálov. Následne, so spracovaním teoretickej časti, dané poznatky boli použité pri meraní charakteristík vybraného detektoru, konkrétne vzorky MAPbBr₃, kde bolo cieľom pozorovať zmeny charakteristík s ohľadom na ich pravidelné meranie.

Práca sa v prvých kapitolách zaoberá predovšetkým teóriou, ktorá bola rozdelená na niekoľko podkapitol. Prvá podkapitola sa sústredila na opis fotodetektorov, ich mechanizmov, a materiálov, ktoré sa v súčasnosti buď aktívne využívajú alebo sú v štádiu pozorovania. V ďalšej väčšej podkapitole sa riešila téma perovskitov z minerálneho hľadiska, perovskitov ako štruktúry a prvkov, z ktorých sa skladajú. Nasledujúca podkapitola rozoberá kľúčové parametre, ktoré sú vo výrobných procesoch optických senzorov brané do úvahy, menovite sa jedná o stabilitu, rýchlosť odozvy a detekcia. Ďalšia podkapitola pojednáva o elektrických a optoelektrických vlastnostiach perovskitov. Posledná podkapitola teoretickej časti tejto práce rieši metodiku testovania a vyhodnocovania fotocitlivých materiálov.

Praktická časť sa zamerala na využitie teoretických znalostí v súvislosti s meracími metódami na meranie vzorky MAPbBr₃, ktorá bola dodaná chemickou fakultou. Využili sa primárne metódy merania spektrálnej odozvy pri zmene napätia, CLV (prúdová aj napäťová), a následne boli nad rámec zadania použité aj metódy CIMPS, CIMVS, ale taktiež aj EIS slúžiace ako podporné (sekundárne) meranie na overenie zistení z prúdových charakteristík. Avšak z dôvodu značnej chybovosti sekundárnych meracích metód sa ďalej tieto dáta neanalyzovali pre účely práce. Všetky výsledné charakteristiky sú súčasťou tejto práce a sú uvedené v prílohách. Z meraní, ktoré využili metódu CLV - prúdového skenu, bolo zistené, že vzorka vykazuje z dlhodobého hľadiska konštantné charakteristiky a lineárnosť, čím sa teda nepotvrdili predpoklady, že vzorka bude vykazovať zmeny charakteristík súvisiace s degradačnými účinkami. Práve degradačné účinky sú jedným z faktorov, pre ktoré nemajú aktuálne perovskitové detektory využitie v komerčnej sfére.

Z vyhodnotenia prúdovej CLV je taktiež možné usúdiť, že vzorka môže mať potenciálne komerčné využitie v oblastiach intenzít, pre ktoré boli merania uskutočňované. Konkrétne sa jedná o intenzitu s veľkosťou 1 Wm^{-2} a $0,1 \text{ Wm}^{-2}$, pri ktorých vzorka vykazovala z celkového hľadiska relatívnu stabilitu. Dlhodobá stability vzoriek je jeden z kľúčových faktorov na dosiahnutie rozsiahleho zapojenia týchto fotodetektorov do komerčného sveta.

Táto diplomová práce môže slúžiť ako východisko pre ďalšie skúmanie stability fotodetektorov, pričom výskum sa môže zamerať na meranie charakteristík vo výrazne dlhšom časom úseku, než bolo predmetom tejto diplomovej práce. Taktiež je možné sledovať vplyv zvyšovania stability zapuzdrením alebo pridávaním ochranných vrstiev na celkovú účinnosť detektoru. Ďalší z návrhov na pokračovanie výskumu je porovnávanie parametrov získaných z náhradných obvodov z elektrochemických impedančných charakteristík, čo sa pre rozsiahle odchýlky merania nepodarilo spracovať nad rámec zadania tejto práce.

5 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] Linköping University. (2018, October 15). Perovskites: Materials of the future in optical communication [online]. *ScienceDaily*. [cit. 2021-03-29]. Dostupné z www.sciencedaily.com/releases/2018/10/181015104528.htm
- [2] CHEE, K. (2018). *Advances in Photodetectors: Research and Applications*. IntechOpen: United Kingdom.
- [3] KONSTANTATOS, G. (2018). *Current status and technological prospect of photodetectors based on two-dimensional materials*. Springer Nature: United Kingdom.
- [4] What is a Photodiode? Working, A-V Characteristics, Applications [online]. *Electronics Hub*. [cit. 2021-11-20]. Dostupné z: <https://www.electronicshub.org/photodiode-working-characteristics-applications/>
- [5] Silicon Photodiodes: Physics and Technology [online]. *Universität Wien*. [cit. 2021-11-25]. Dostupné z https://www.univie.ac.at/photovoltaik/praktikum/ws2017/silicon_photodiodes.PDF
- [6] LAMMINPÄÄ, A., et al. (2006). Characterization of Germanium Photodiode and Trap Detector [online]. *Measurement Science and Technology*. [cit. 2021-11-25] 17. 908. Dostupné z <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/4/041>.
- [7] CASALINO, M., & THIRUMALAI, J. (2021). *Light Emitting Diodes and Photodetectors: Advances and Future Directions*. IntechOpen: United Kingdom.
- [8] WANG, T., et al. (2020). Xenon as an Emerging 2D Monoelemental Family: Fundamental Electrochemistry and Energy Applications [online]. *Advanced Functional Materials*. [cit. 2021-12-01]. 30. 2002885. Dostupné z <https://doi.org/10.1002/adfm.202002885>.
- [9] Perovskite Introduction. *Perovskite-info* [online]. [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <https://www.perovskite-info.com/perovskite-introduction>
- [10] ISHIHARA, T. (2009). *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer: New York.
- [11] HUSSAIN, I., et al. *Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. emergent mater* [online]. 1, 133–154 (2018). [cit. 2021-03-29]. Dostupné z <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0013-1>.

- [12] C.N.R. Rao. Perovskites. Editor(s): Robert A. Meyers. *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. [online]. 707-714 (2003). [cit. 2021-03-29]. Academic Press. Dostupné z <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00554-8>.
- [13] GALLASO, F.S., SMOLUCHOWSKI, R., KURTI, N. (2013). *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. Pergamon Press: Hungary
- [14] GAO, F. (2019). *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*. Elsevier: Oxford.
- [15] TRAVIS, W., et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system [online]. *Chemical Science*. [cit. 2021-03-30]. Dostupné z <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/sc/c5sc04845a#!divAbstract>
- [16] Li, C., Ma, Y., Xiao, Y., Shen, L., Ding, L. Advances in perovskite photodetectors [online]. *InfoMat*. [cit 2021-03-30]. 2020; 2: 1247– 1256. Dostupné z <https://doi.org/10.1002/inf2.12141>.
- [17] PENA, M.A., FIERRO, J.L.G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides [online]. *Chemical Reviews*. [cit. 2021-03-31]. 101 (7), 1981-2018 Dostupné z <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- [18] CHOUHAN, L., GHIMIRE, S., CHALLAPPALLI, S., et al. (2020). Synthesis, optoelectronic properties, and applications of halide perovskites [online]. *Chemical Society Reviews*. [cit. 2021-04-05]. 49. <https://doi.org/10.1039/C9CS00848A>.
- [19] TATARKOVIČ, M., BRONCOVÁ, G. a KRONĎÁK, M. (2012). Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze [online]. *Chemické Listy*. [cit. 2021-04-06]. 1067-1074. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [20] GARCIA, J., DELGADO, F. J., et al. (2018). Photovoltaic and fuel cells in power microelectromechanical systems for smart energy management [online]. *ScienceDirect*. [cit. 2021-04-07]. 461-498. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102055-5.00017-6>.
- [21] Photo Current Spectroscopy [online]. *Zahner*. [cit. 2021-04-08]. Dostupné z <http://zahner.de/pdf/CIMPS-pcs.pdf>
- [22] Chopped Light Voltammetry [online]. *Zahner*. [cit. 2021-04-09]. Dostupné z http://zahner.de/files/clv_2.pdf
- [23] Dye Solar Cells – Part 3: IMPS and IMVS Measurements [online]. *Gamry*. [cit. 2021-12-06]. Dostupné z <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dye-solar-cells-imps-imvs/>

- [24] NACE, T. (2017, November 27). Scientists discover 'miracle' mineral that could make Internet 1000-times faster [online]. *Forbes*. [cit. 2021-03-30]. Dostupné z <https://www.forbes.com/sites/trevornace/2017/11/27/scientists-discover-miracle-mineral-that-could-make-internet-1000-times-faster/?sh=35fed2a77f45>
- [25] PP211 [online]. *Zahner*. [cit. 2021-11-23]. Dostupné z <https://zahner.de/products/external-potentiostat/pp-211.html>
- [26] Electrochemical Workstation IM6 [online]. *Zahner*. [cit. 2021-11-23]. Dostupné z https://zahner.de/pdf/b_im6.pdf
- [27] CIMPS-QE/IPCE System [online]. *Zahner*. [cit. 2021-11-23]. Dostupné z <https://zahner.de/products/photoelectrochemistry/cimps-qeipce-system.html>
- [28] Light Sources [online]. *Zahner*. [cit. 2021-11-23]. Dostupné z <https://zahner.de/products/photoelectrochemistry/light-sources.html>
- [29] GAVRANOVIC, S., POSPISIL, J., et al. (2022). Electrode spacing as a determinant of the output performance of planar-type photodetectors based on methylammonium lead bromide perovskite single crystals [online]. ACS Publications. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscami.1c24362>
- [30] NAIDU, K. CH. B., et al. (2021). Development of hybrid organic-inorganic perovskite (HOIP) composites [online]. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*. [cit. 2022-05-01]. 2021, 10, 225-237. Dostupné z <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819977-0.00010-X>.
- [31] MEHDI, H., MHAMDI, A., et al. (2019). MAPbBr₃ perovskite solar cells via a two step deposition process [online]. *RSC Adv*. [cit. 2022-05-01]. 2019, 9, 12906. Dostupné z <https://doi.org/10.1039/C9RA02036E>.

6 ZOZNAM SYMBOLOV, VELIČÍN A SKRATIEK

6.1 Chemické prvky

Br.....	bróm
Cl.....	chlór
Cs.....	céziium
Dy.....	dyspróziium
FA.....	formamidinium
Ge.....	germánium
I.....	jód
Sn.....	cín
MA.....	methylammonium
Yb.....	yterbium

6.2 Chemické vzorce

Al_2O_3	oxid hlinitý
BaTiO_3	titaničitan bárnatý
CaTiO_3	oxid titaničito-vápenatý
CsPbI_3	olovičitan cézny
CsPbX_3	olovnato-cézny halogenid
InGaAs	indium-gálium arzenid
LaCoO_3	kobaltitan lantanitý
LaCrO_3	chromit lantanitý
LaMnO_3	manganit lantanitý
LaNiO_3	oxid lantano-nikelnatý
LaTiO_3	titaničitan lantanitý
MAPbI_3	jodid metylamónny
MASnI_3	bezolovnatý metylamónium cín-jodid
SiO_2	oxid kremičitý
SrRuO_3	strontnatý ruthenát
$\text{YBa}_2\text{-Cu}_3\text{O}_7$	oxid barnato-mednato-ytritý

6.3 Jednotky

A.....	ampér
AW^{-1}	ampér na watt
eV.....	elektrónvolt
C.....	coulomb
cm^2	centimeter štvorcový
GHz.....	gigahertz
J.....	joule
K.....	kelvin
kg.....	kilogram
m.....	meter
m^2	meter štvorcový
m^3	meter kubický
Mhz.....	megahertz
mAW^{-1}	miliampér na watt
mHz.....	milihertz
mV.....	milivolt
mW.....	miliwatt
$mWcm^{-2}$	miliwatt na centimeter štvorcový
nm.....	nanometre
s.....	sekunda
V.....	volt
$V\mu^{-1}m^{-1}$	volt na mikrometer
W.....	watt
Wcm^{-2}	watt na centimeter štvorcový

6.4 Skratky

2D.....	dvojmerný priestor
CLV.....	Chopped Light Voltammetry
EIS.....	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FEKT.....	Fakulta elektrotechniky a komunikačných technológií
HOIP.....	Hybrid Organic-Inorganic Perovskite
IQE.....	Internal Quantum Efficiency
MGM.....	metal-graphene-metal
NIR.....	Near Infrared
OCP.....	Open Circuit Potential
UV.....	Ultra Violet
VUT.....	Vysoké učení technické
V-A.....	závislosť prúdu od napätia

6.5 Veličiny a symboly

A.....	(m^2).....	plocha ožiarenia
a.....	(m).....	dĺžka strany kubickej štruktúry
c.....	(ms^{-1}).....	rýchlosť svetla
$D_{n,p}$	(m^2s^{-1}).....	difúzny koeficient (dier alebo elektrónov)
d_n/d_t	(-).....	derivácia koncentrácie nosičov náboja podľa času
h.....	(Js^{-1}).....	Planckova konštanta
H_{ph}	(AW^{-1}).....	fotoprúdová účinnosť
I_e	(Wm^{-2}).....	intenzita žiarenia
I_{ph}	(A).....	fotoprúd
IPCE.....	(%).....	Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency
k_B	($J.K^{-1}$).....	Boltzmanova konštanta
k_a	(-).....	rýchlostná konštanta Augerovej rekombinácie
k_b	(-).....	rýchlostná konštanta bimolekulárnej rekombinácie
k_m	(-).....	rýchlostná konštanta monomolekulárnej rekombinácie

L_d(m).....difúzna dĺžka
m_{ef}(kg).....efektívna hmotnosť nosičov náboja
n_e(m^3).....koncentrácia svetlom generovaných elektrónov
n_{ph}(m^3).....koncentrácia fotónov dopadajúcich na materiál
P(W).....žiarivý výkon telesa
q_e(C).....elementárny náboj
r_a(m).....polomer iónu prvku A vo vzorci ABX_3
r_b(m).....polomer iónu prvku B vo vzorci ABX_3
r_x(m).....polomer iónu prvku X vo vzorci ABX_3
T(K).....teplota
t(-).....Goldschmidt tolerančný faktor
λ(m).....vlnová dĺžka
μ(-).....oktaédralny faktor
$\mu_{n,p}$($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$).....pohyblivosť nosičov náboja (dier alebo elektrónov)
τ(s).....fotoluminiscenčná životnosť nosičov náboja

7 ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 2.1: Oxid titaničitanu-vápenatého – minerálna forma perovskitov. Prevzaté z [24].....	17
Obr. 2.2: Ideálna perovskitová štruktúra tvorená z oxidov. Prevzaté z [10].....	18
Obr. 2.3: Tabuľka chemických prvkov, s vyznačenými A a B atómami, ktoré sa vyskytujú v perovskitových štruktúrach. Upravené z [10].....	19
Obr. 2.4: Zmenšenie šírky zakázaného pásu cez oktoédralny uhol. Upravené z [18].....	26
Obr. 2.5: Ilustrácia impedančného spektra vyobrazeného v 3D priestore. Prevzaté z [19].....	29
Obr. 3.1: Merné pracovisko v laboratóriu na FEKT VUT.....	33
Obr. 3.2: Ukážka použitej vzorky – MAPbBr ₃ s rozličnými dĺžkami kanálu. Upravené z [29].....	35
Obr. 3.3: Závislosť fotprúdovej hustoty na intenzite žiarenia. Prevzaté z [29].....	40

8 ZOZNAM GRAFOV

Graf 3.1: Spektrálne odozvy meranej vzorky pre rôzne napätia.....	36
Graf 3.2: Závislosť IPCE na napätí.....	37
Graf 3.3: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 16.11.2021.....	38
Graf 3.4: Závislosť fotoprúdu na intenzite žiarenia – prúdová CLV charakteristika pre zvolený rozsah intenzít žiarenia.....	41
Graf 3.5: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 23.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$ s vyznačenými hodnotami fotoprúdu a tmavého prúdu.....	42
Graf 3.6: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 23.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$ s vyznačenými hodnotami fotoprúdu a tmavého prúdu.....	42
Graf 3.7: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 23.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$ s vyznačenými hodnotami fotoprúdu a tmavého prúdu.....	43
Graf 3.8: Závislosť fotoprúdu na dni merania – prúdová CLV charakteristika pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$ a $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$	43
Graf 3.9: Závislosť tmavého prúdu na dni merania – prúdová CLV charakteristika pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$, $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$ a $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	44
Graf 3.10: Závislosť užitočného fotoprúdu na dni merania – prúdová CLV charakteristika pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$ a $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$	44
Graf 3.11: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencií (CIMPS charakteristika meraná dňa 23.11.2021).....	48
Graf 3.12: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 23.11.2021).....	48
Graf 3.13: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencií (CIMVS charakteristika meraná dňa 23.11.2021).....	49
Graf 3.14: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 23.11.2021).....	50
Graf 3.15: Bodeho graf - závislosť impedancie na frekvencií (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U=2 \text{ V}$ v režime tma).....	51

Graf 3.16: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou impedancie (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U=2\text{ V}$ v režime tma).....	52
Graf 3.17: Bodeho graf - závislosť impedancie na frekvencií (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U=2\text{ V}$ v režime svetlo).....	52
Graf 3.18: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou impedancie (EIS charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre $U=2\text{ V}$ v režime svetlo).....	53
Graf A.1: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 27.10.2021.....	71
Graf A.2: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 3.11.2021.....	71
Graf A.3: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 10.11.2021.....	72
Graf A.4: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 23.11.2021.....	72
Graf A.5: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 30.11.2021.....	73
Graf A.6: V-A charakteristika vzorky pri striedaní režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 7.12.2021.....	73
Graf B.1: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1\text{ Wm}^{-2}$	74
Graf B.2: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 3.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1\text{ Wm}^{-2}$	74
Graf B.3: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 10.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1\text{ Wm}^{-2}$	75
Graf B.4: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 16.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1\text{ Wm}^{-2}$	75
Graf B.5: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 30.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1\text{ Wm}^{-2}$	76
Graf B.6: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 7.12.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1\text{ Wm}^{-2}$	76
Graf B.7: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100\text{ mWm}^{-2}$	77

Graf B.8: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 3.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$	77
Graf B.9: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 10.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$	78
Graf B.10: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 16.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$	78
Graf B.11: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 30.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	79
Graf B.12: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 7.12.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	79
Graf B.13: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	80
Graf B.14: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 3.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	80
Graf B.15: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 10.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	81
Graf B.16: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 16.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	81
Graf B.17: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 30.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	82
Graf B.18: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 7.12.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	82
Graf C.1: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencií (CIMPS charakteristika meraná dňa 27.10.2021).....	83
Graf C.2: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 27.10.2021).....	83
Graf C.3: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencií (CIMPS charakteristika meraná dňa 3.11.2021).....	84
Graf C.4: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 3.11.2021).....	84
Graf C.5: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencií (CIMPS charakteristika meraná dňa 10.11.2021)	85

Graf C.6 Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 10.11.2021).....	85
Graf C.7: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencií (CIMPS charakteristika meraná dňa 16.11.2021).....	86
Graf C.8: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 16.11.2021).....	86
Graf C.9: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencií (CIMPS charakteristika meraná dňa 30.11.2021).....	87
Graf C.10: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 30.11.2021).....	87
Graf C.11: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencií (CIMPS charakteristika meraná dňa 7.12.2021).....	88
Graf C.12: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 7.12.2021).....	88
Graf D.1: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencií (CIMVS charakteristika meraná dňa 27.10.2021).....	89
Graf D.2: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 27.10.2021).....	89
Graf D.3: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencií (CIMVS charakteristika meraná dňa 3.11.2021).....	90
Graf D.4: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 3.11.2021).....	90
Graf D.5: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencií (CIMVS charakteristika meraná dňa 10.11.2021).....	91
Graf D.6: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 10.11.2021).....	91
Graf D.7: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencií (CIMVS charakteristika meraná dňa 16.11.2021).....	92
Graf D.8: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 16.11.2021).....	92
Graf D.9: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencií (CIMVS charakteristika meraná dňa 30.11.2021).....	93

Graf D.10: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 30.11.2021).....	93
Graf D.11: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencií (CIMVS charakteristika meraná dňa 7.12.2021).....	94
Graf D.12: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 7.12.2021).....	94

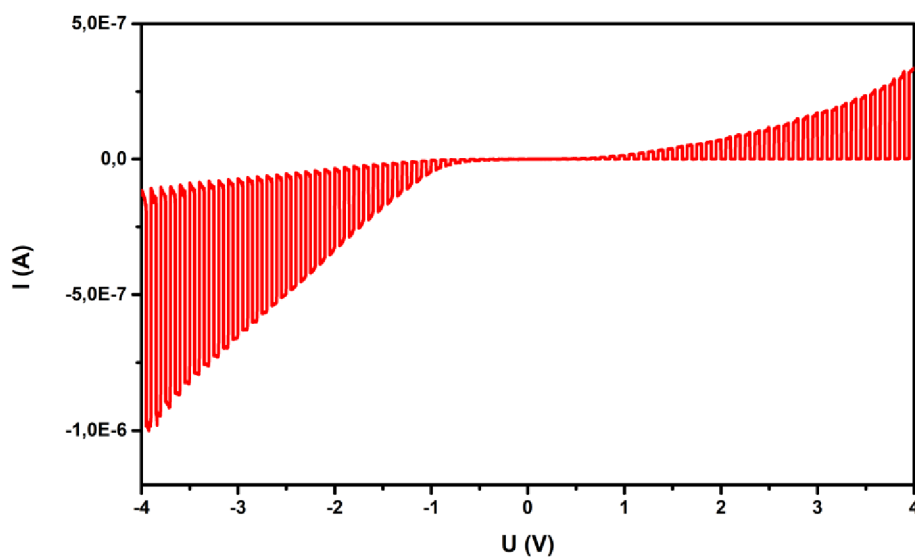
9 ZOZNAM TABULIEK

Tab. 3.1: Parametre zdroja nastavené na meranie spektrálnej odozvy	36
Tab. 3.2: Parametre merania nastavené na meranie spektrálnej odozvy	36
Tab. 3.3: Parametre zdroja nastavené na meranie napät'ovej CLV charakteristiky	38
Tab. 3.4: Skenovacie parametre nastavené na meranie napät'ovej CLV charakteristiky	38
Tab. 3.5: Parametre zdroja nastavené na meranie prúdovej CLV charakteristiky	40
Tab. 3.6: Skenovacie parametre nastavené na meranie prúdovej CLV charakteristiky	40
Tab. 3.7: Parametre zdroja nastavené na meranie prúdovej CLV charakteristiky	41
Tab. 3.8: Hodnoty generovaného fotoprúdu I_{pc} a tmavého prúdu I_d v závislosti na intenzite žiarenia	45
Tab. 3.9: Hodnoty fotoprúdu I_{pc} , tmavého prúdu I_d , a užitočného prúdu I_u v závislosti na dni merania pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$	45
Tab. 3.10: Hodnoty fotoprúdu I_{pc} , tmavého prúdu I_d , a užitočného prúdu I_u v závislosti na dni merania pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$	45
Tab. 3.11: Hodnoty fotoprúdu I_{pc} , tmavého prúdu I_d , a užitočného prúdu I_u v závislosti na dni merania pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$	46
Tab. 3.12: Parametre zdroja nastavené na meranie IMPS/IMVS charakteristiky	47
Tab. 3.13: Parametre Sweep&EIS nastavené na meranie IMPS/IMVS charakteristiky	47
Tab. 3.14: Parametre zdroja a vzorky nastavené na sériové meranie EIS charakteristiky ..	50
Tab. 3.15: Parametre Sweep&EIS nastavené na sériové meranie EIS charakteristiky	51

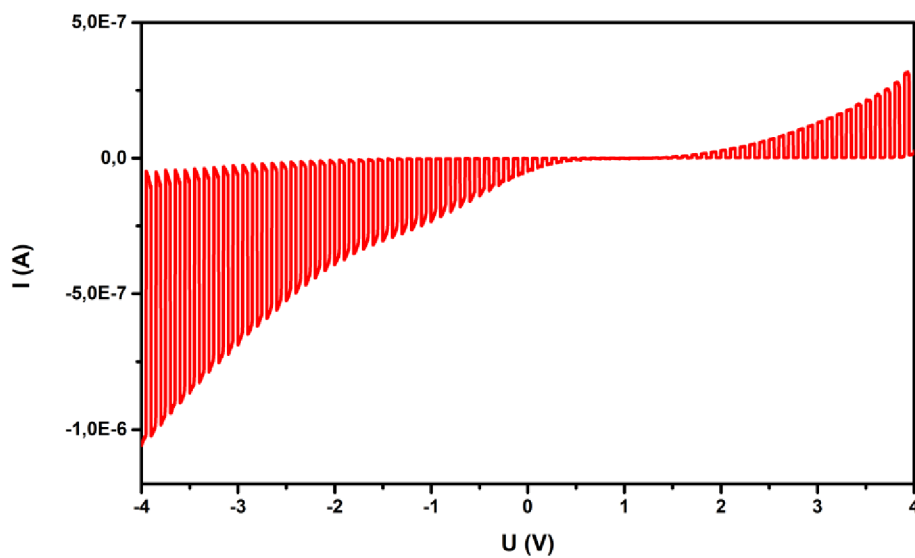
10 ZOZNAM PRÍLOH

Príloha A – CLV charakteristiky.....	71
Príloha B – CLV prúdové charakteristiky.....	74
Príloha C – CIMPS charakteristiky.....	83
Príloha D – CIMVS charakteristiky.....	89

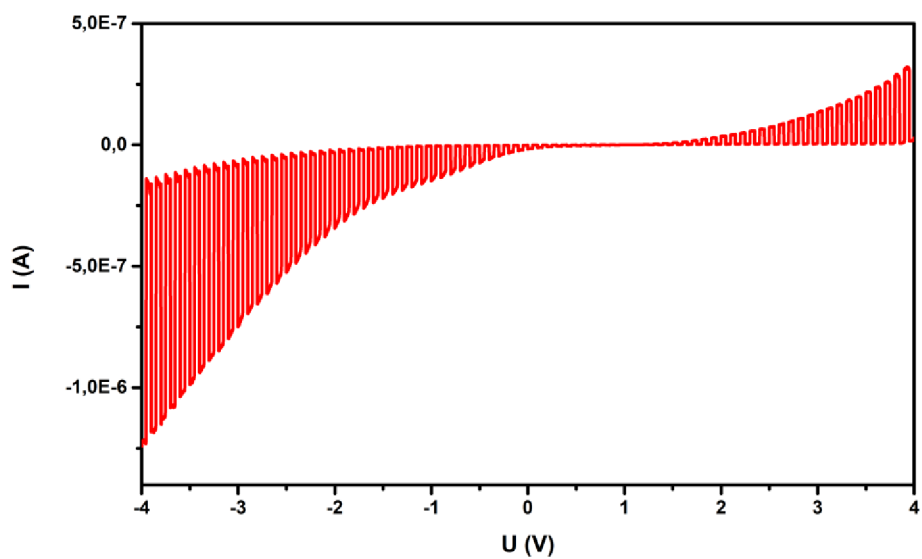
PRÍLOHA A – CLV charakteristiky



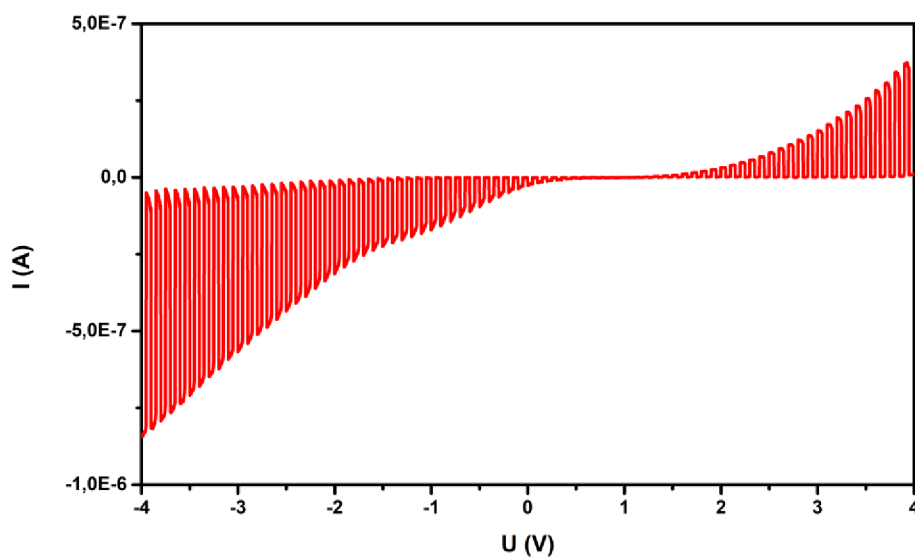
Graf A.1: V-A charakteristika vzorky pri striedani režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 27.10.2021



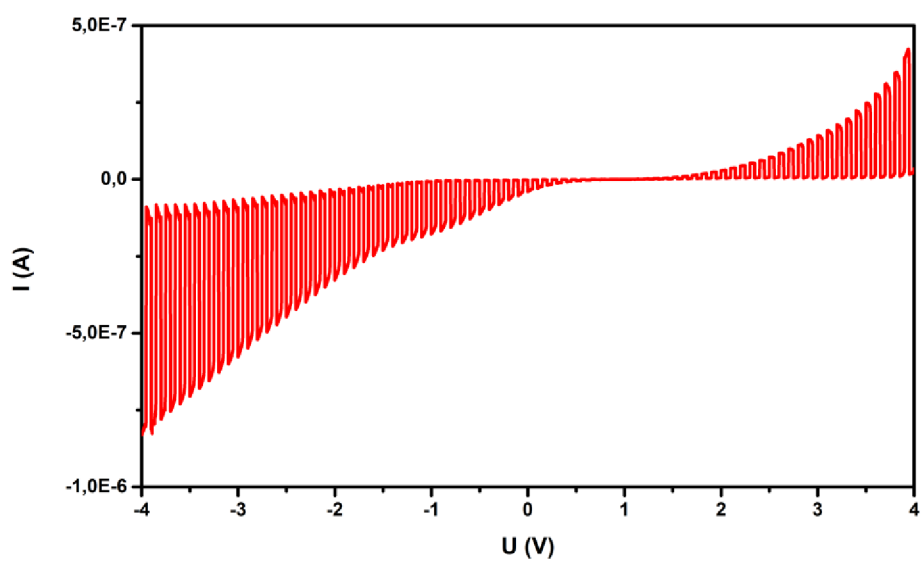
Graf A.2: V-A charakteristika vzorky pri striedani režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 3.11.2021



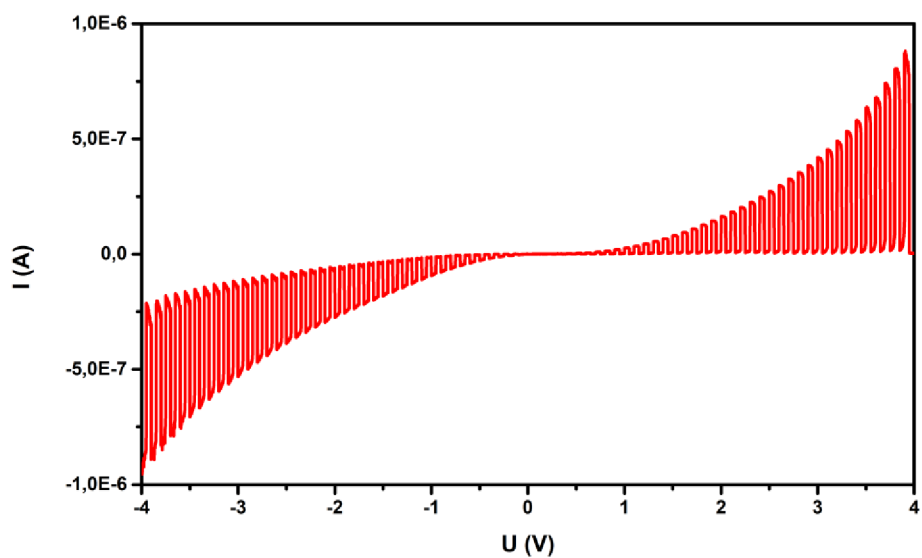
Graf A.3: V-A charakteristika vzorky pri striedani režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 10.11.2021



Graf A.4: V-A charakteristika vzorky pri striedani režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 23.11.2021

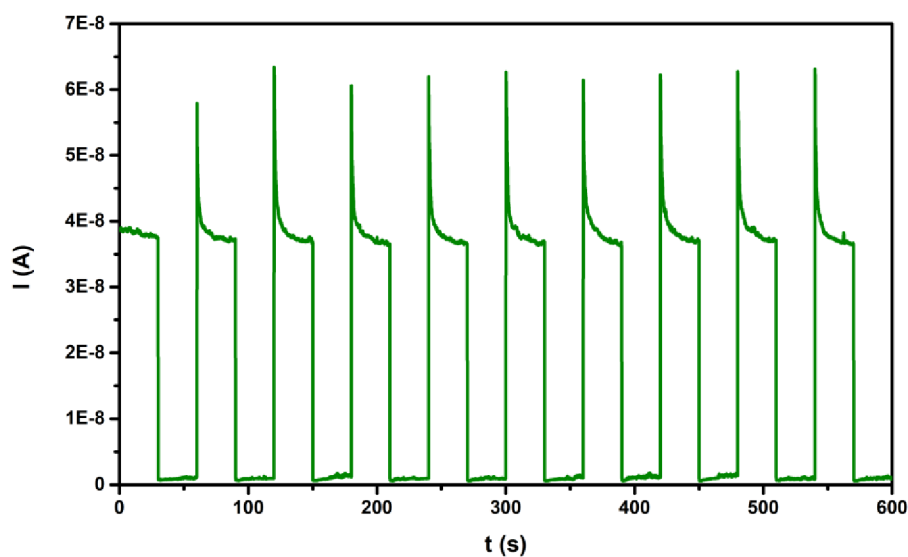


Graf A.5: V-A charakteristika vzorky pri striedani režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 30.11.2021

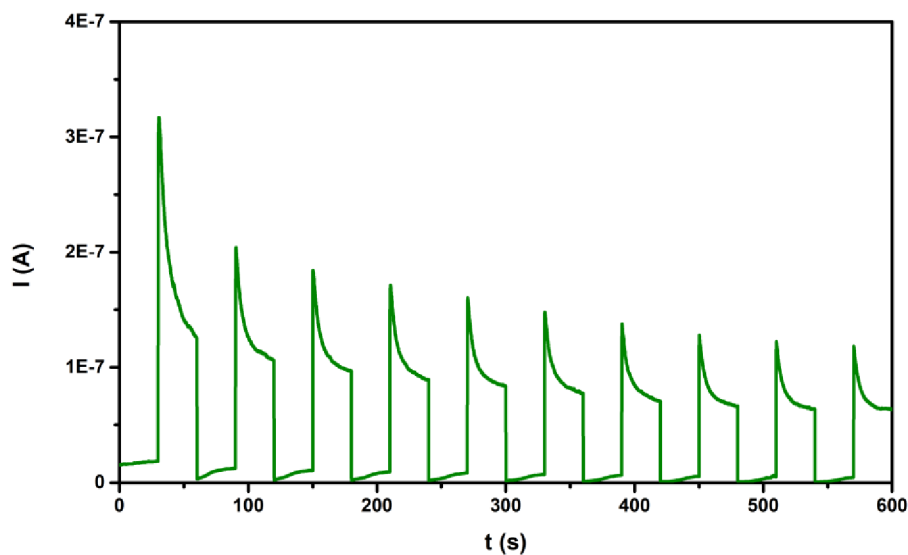


Graf A.6: V-A charakteristika vzorky pri striedani režimu tma-svetlo (metóda CLV) – merané dňa 7.12.2021

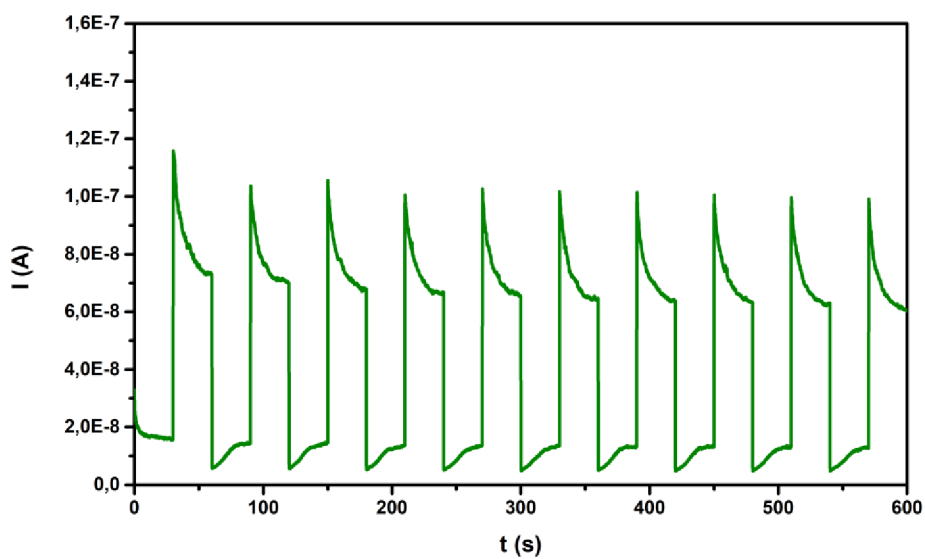
PRÍLOHA B – CLV – prúdové charakteristiky



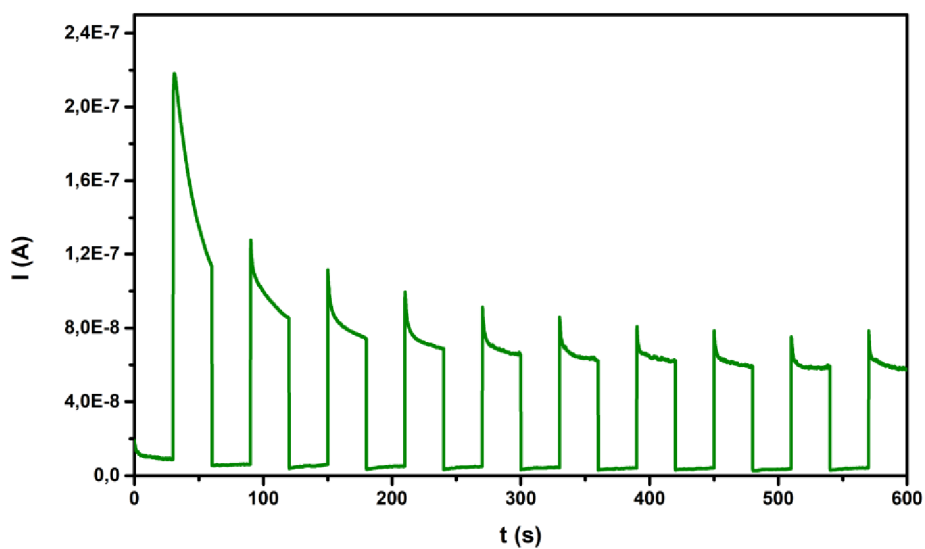
Graf B.1: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$



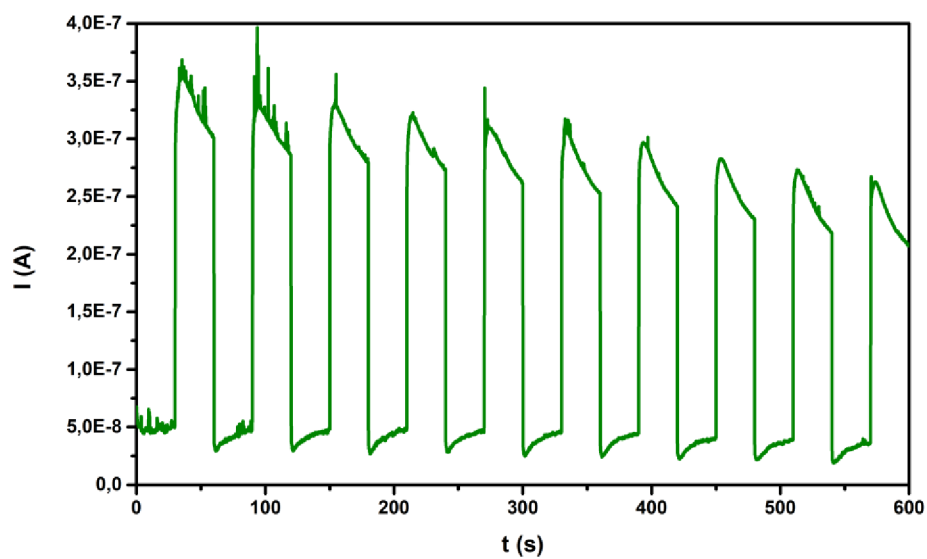
Graf B.2: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 3.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$



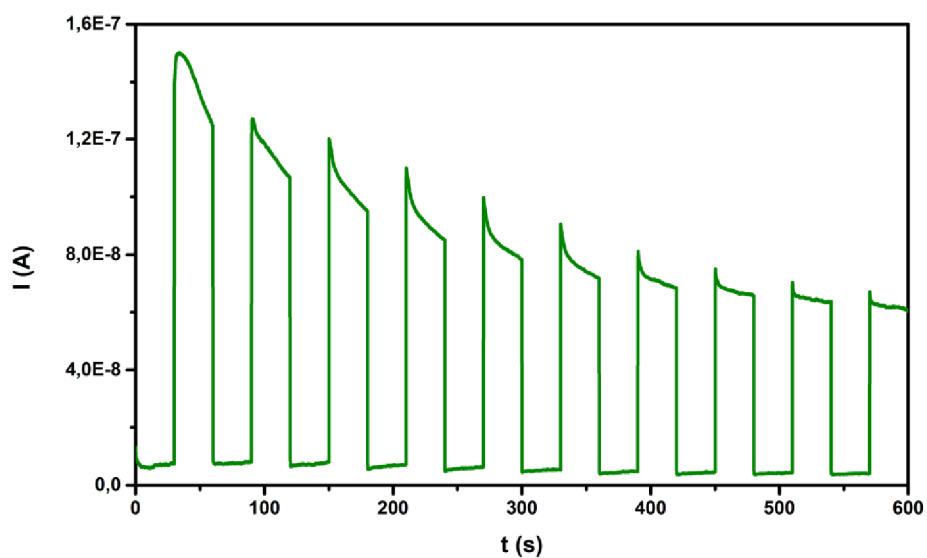
Graf B.3: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 10.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$



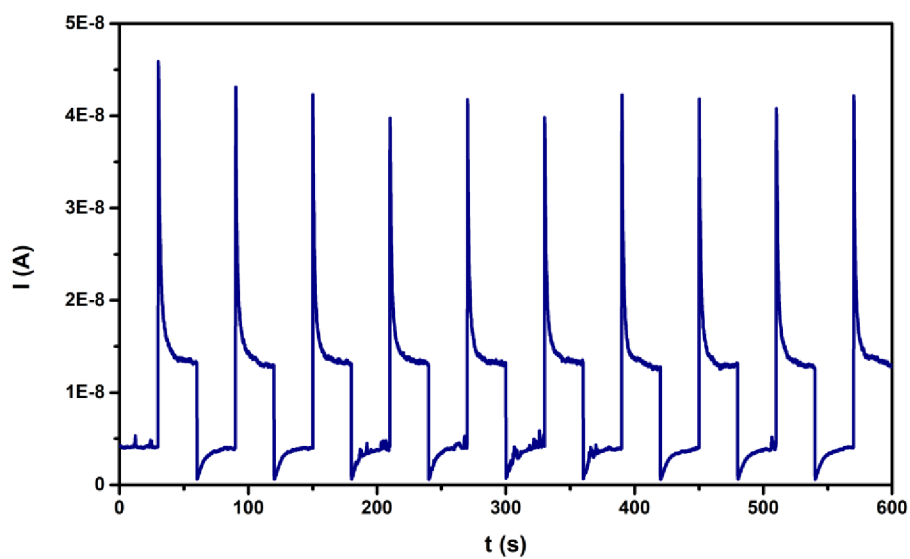
Graf B.4: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 16.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$



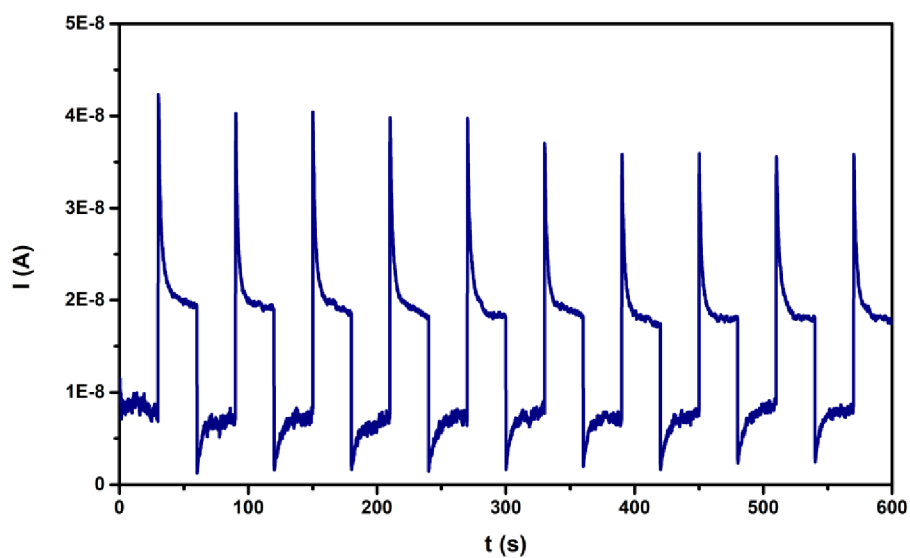
Graf B.5: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 30.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$



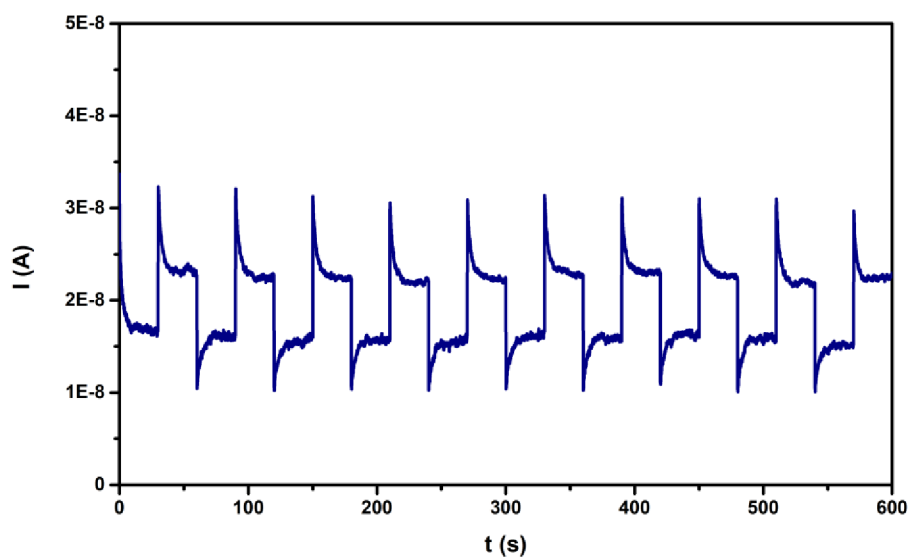
Graf B.6: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 7.12.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=1 \text{ Wm}^{-2}$



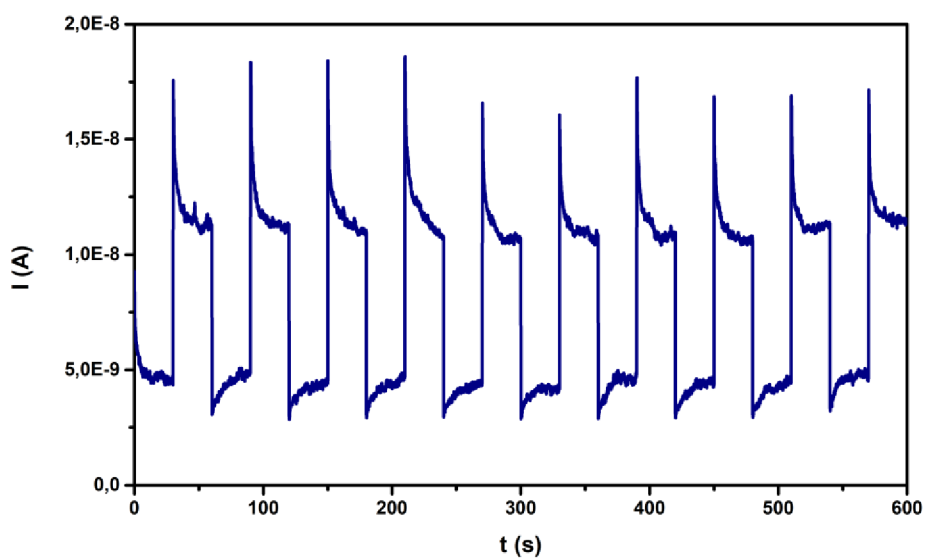
Graf B.7: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$



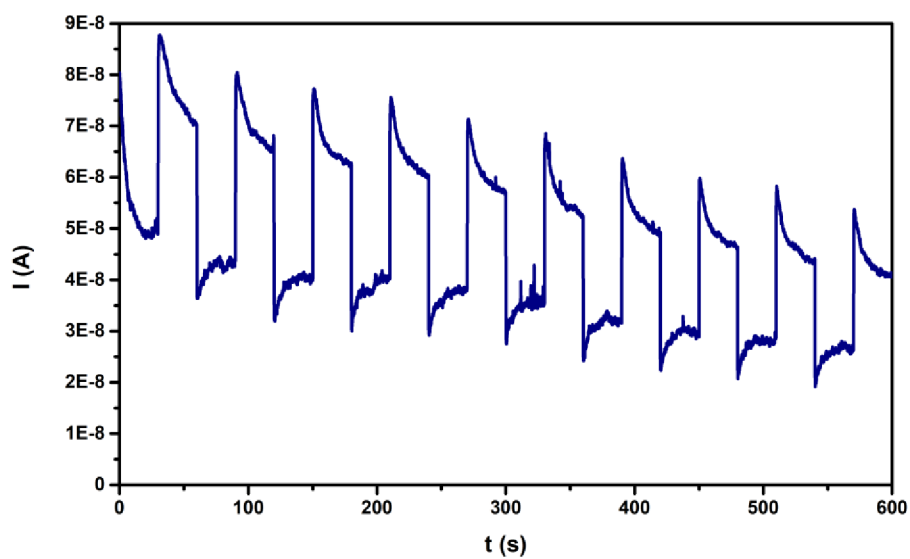
Graf B.8: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 3.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$



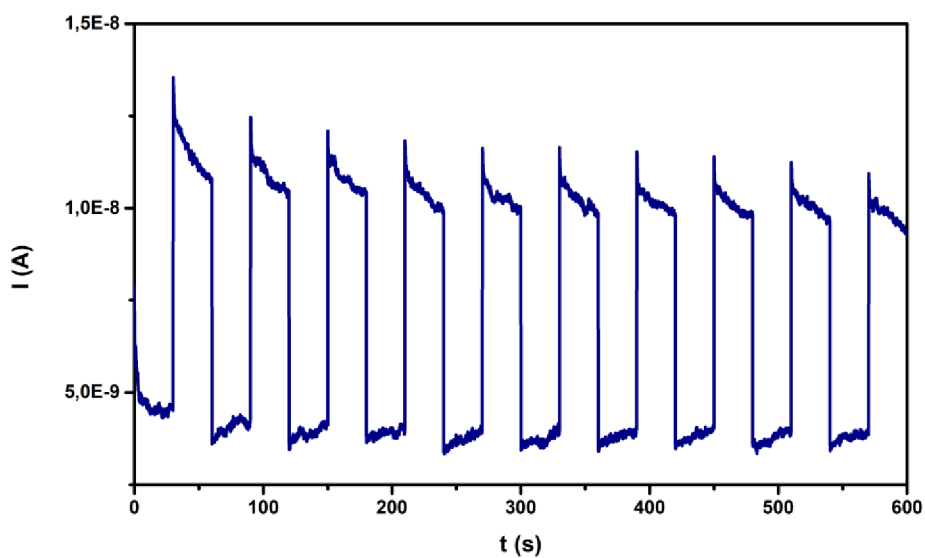
Graf B.9: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 10.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$



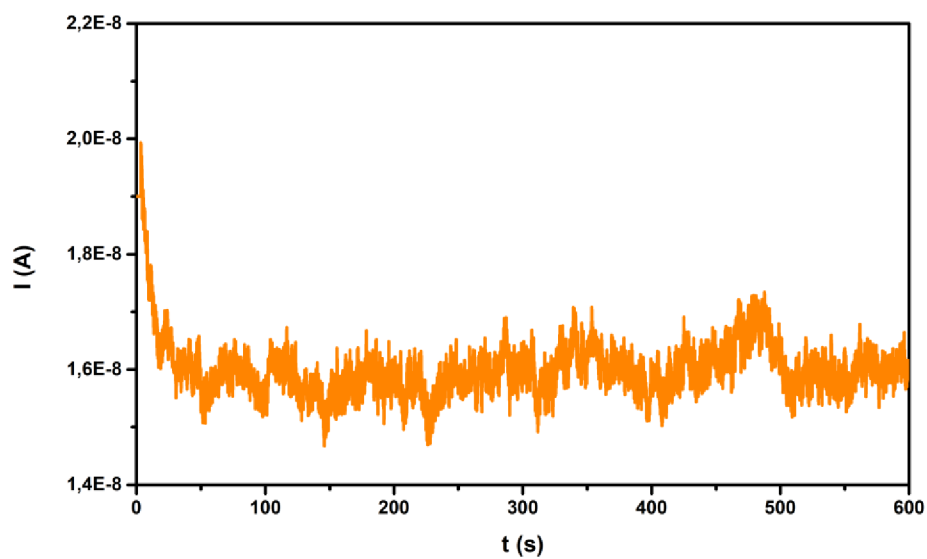
Graf B.10: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 16.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$



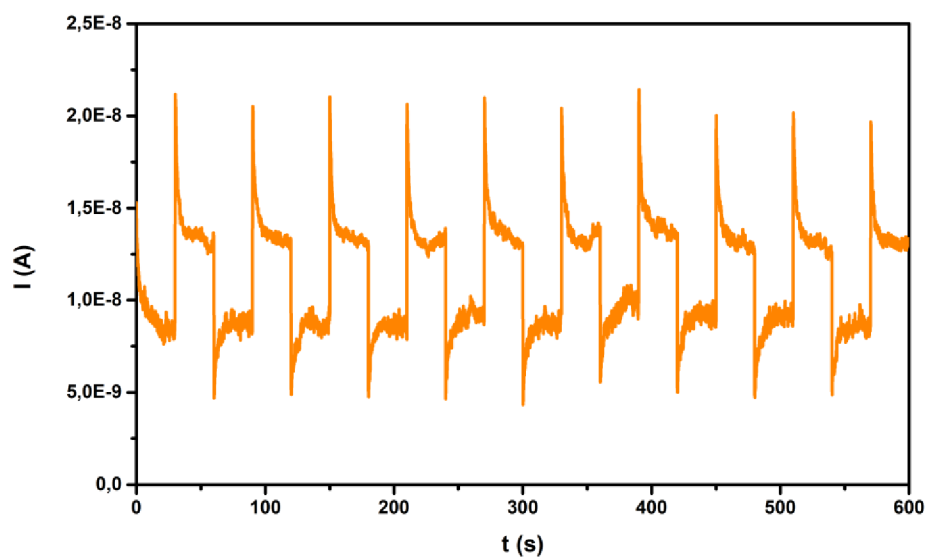
Graf B.11: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 30.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$



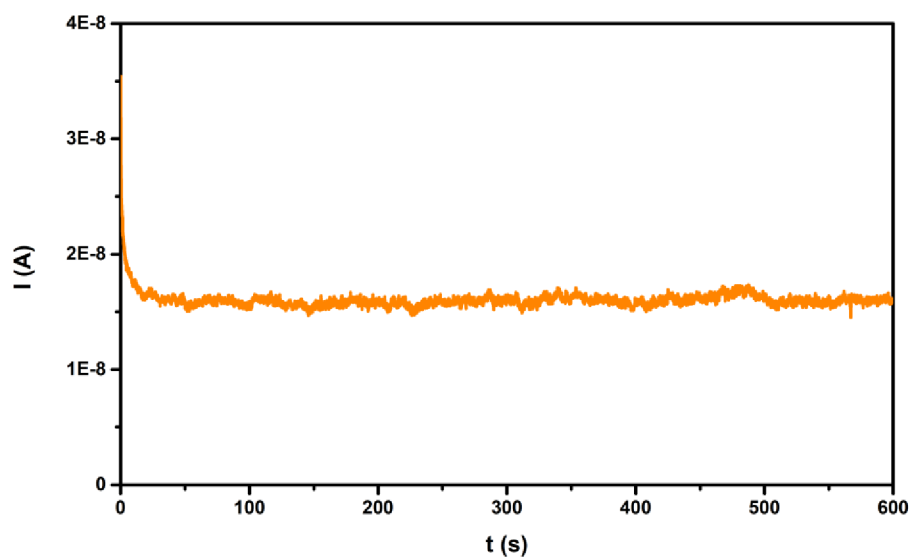
Graf B.12: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 7.12.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=100 \text{ mWm}^{-2}$



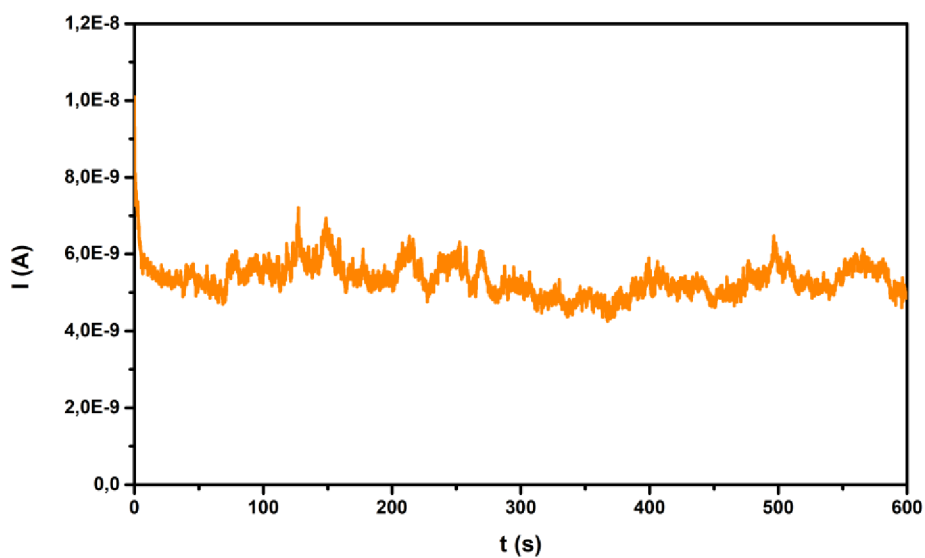
Graf B.13: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 27.10.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$



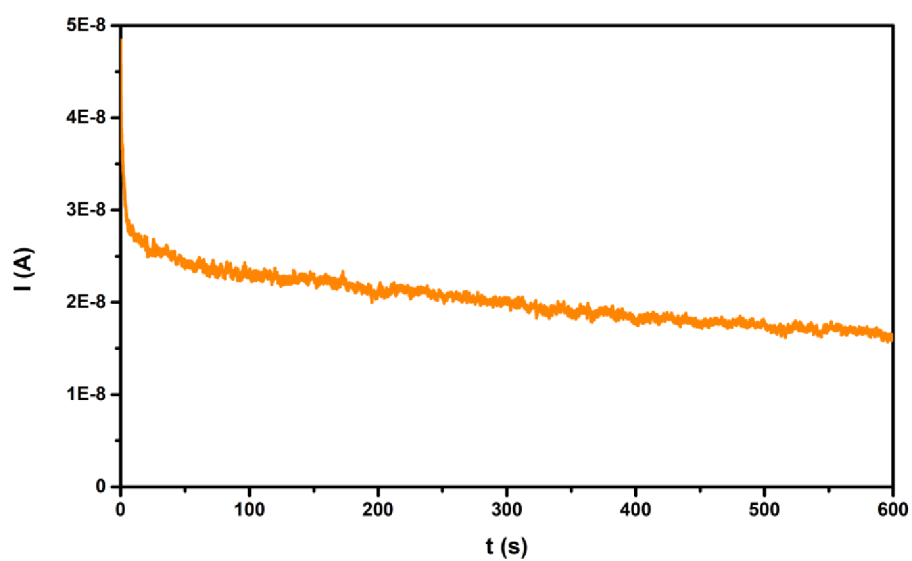
Graf B.14: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 3.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$



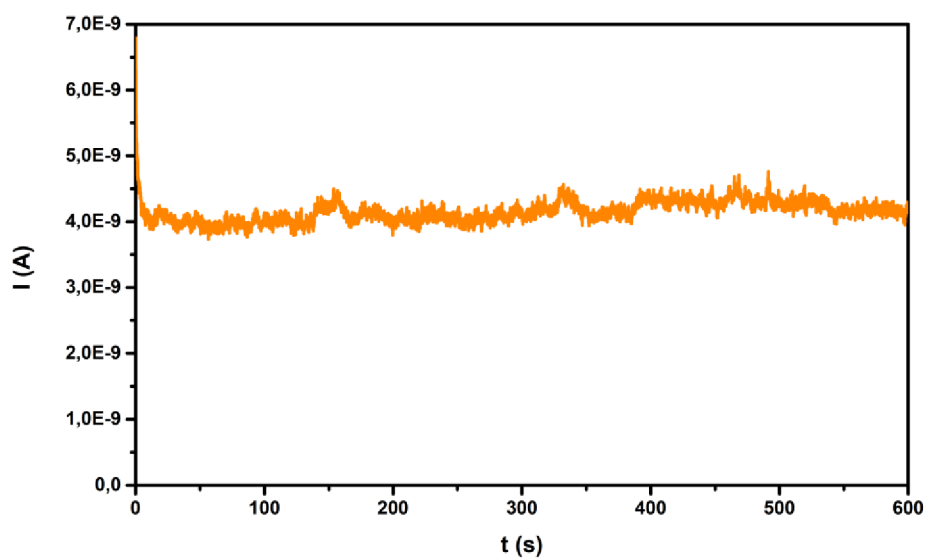
Graf B.15: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 10.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$



Graf B.16: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 16.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$

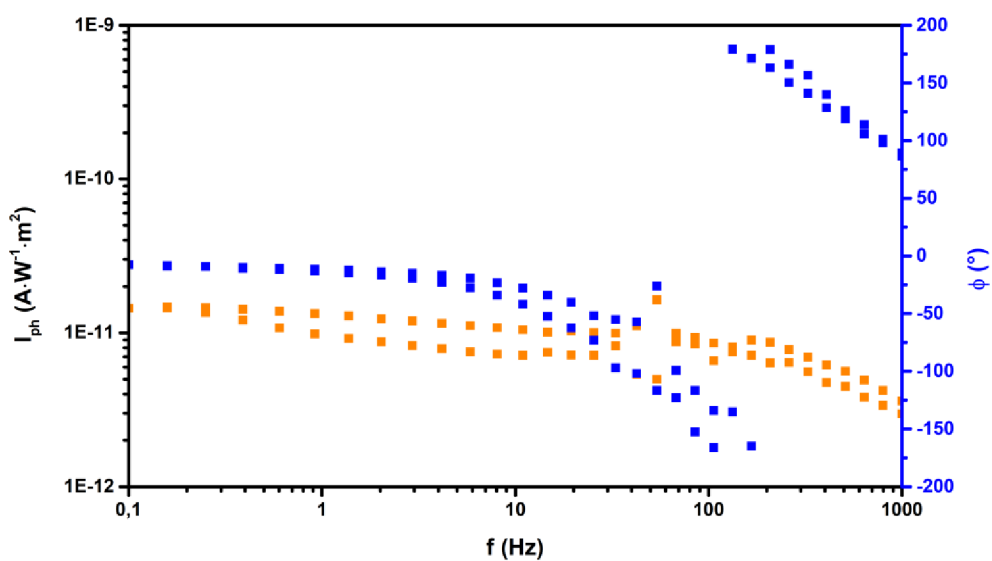


Graf B.17: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 30.11.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$

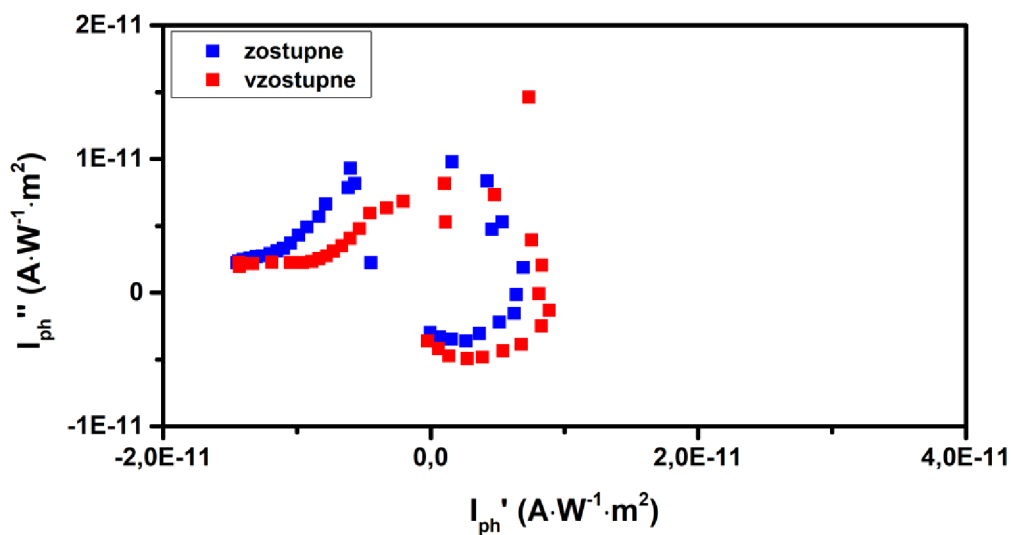


Graf B.18: Závislosť prúdu od času – prúdová CLV charakteristika meraná dňa 7.12.2021 pre intenzitu žiarenia $I_e=20 \text{ mWm}^{-2}$

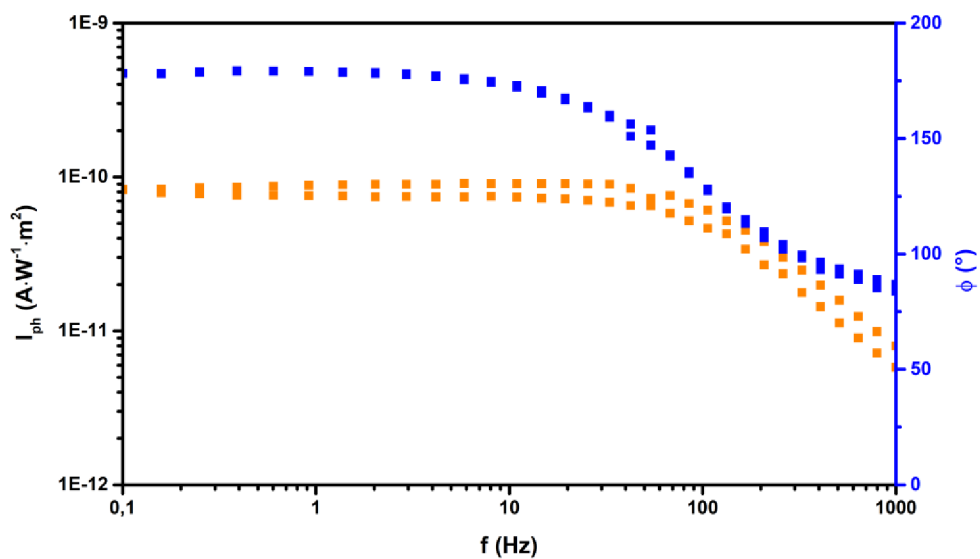
PRÍLOHA C – CIMPS charakteristiky



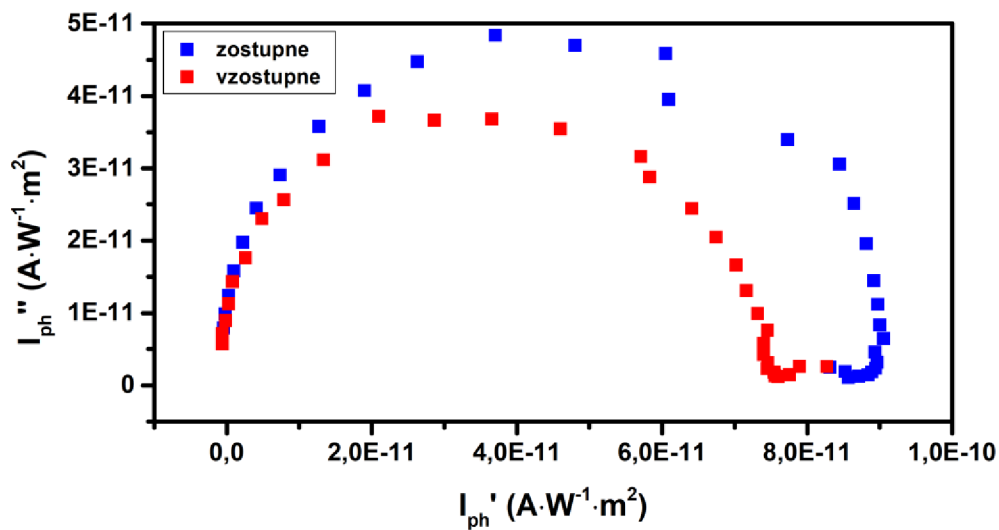
Graf C.1: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencii (CIMPS charakteristika meraná dňa 27.10.2021)



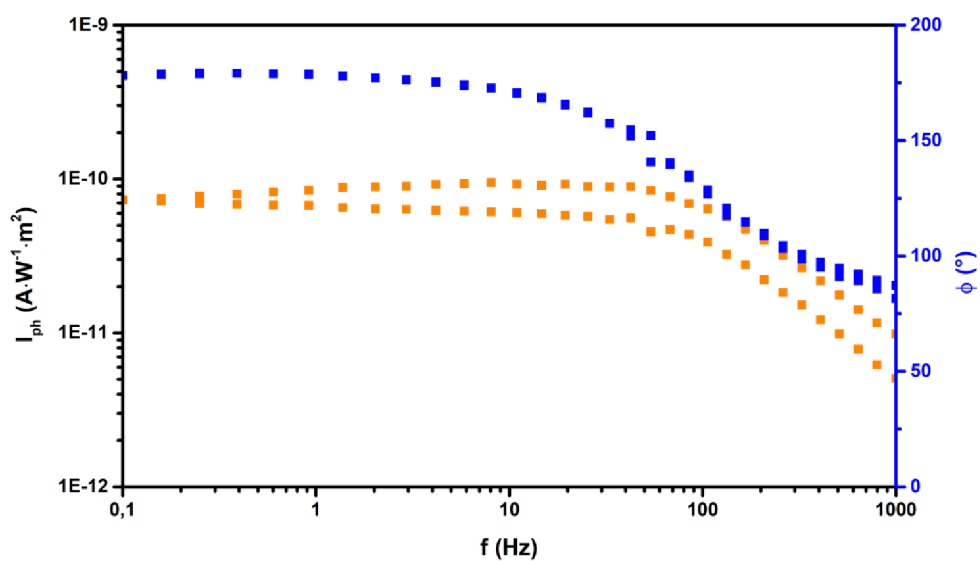
Graf C.2: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 27.10.2021)



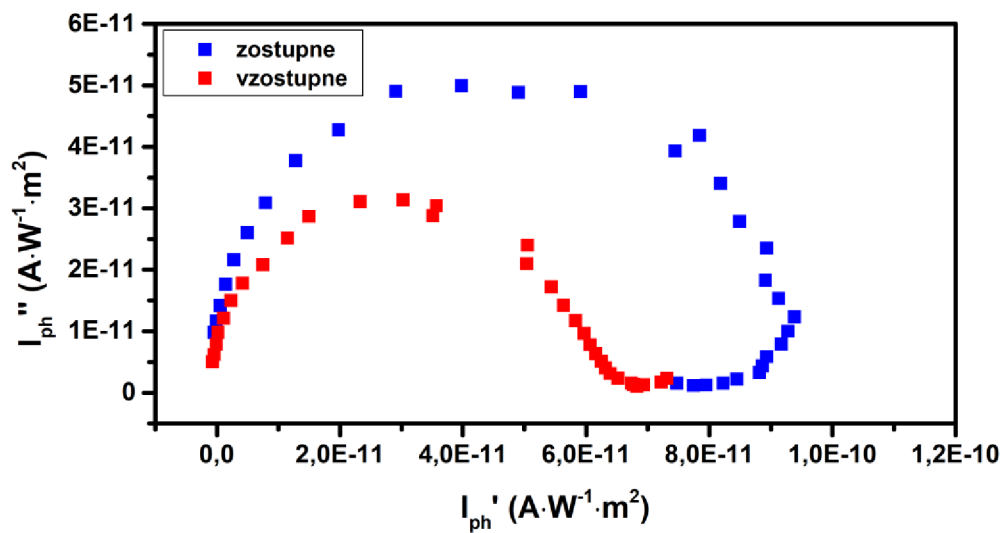
Graf C.3: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencii (CIMPS charakteristika meraná dňa 3.11.2021)



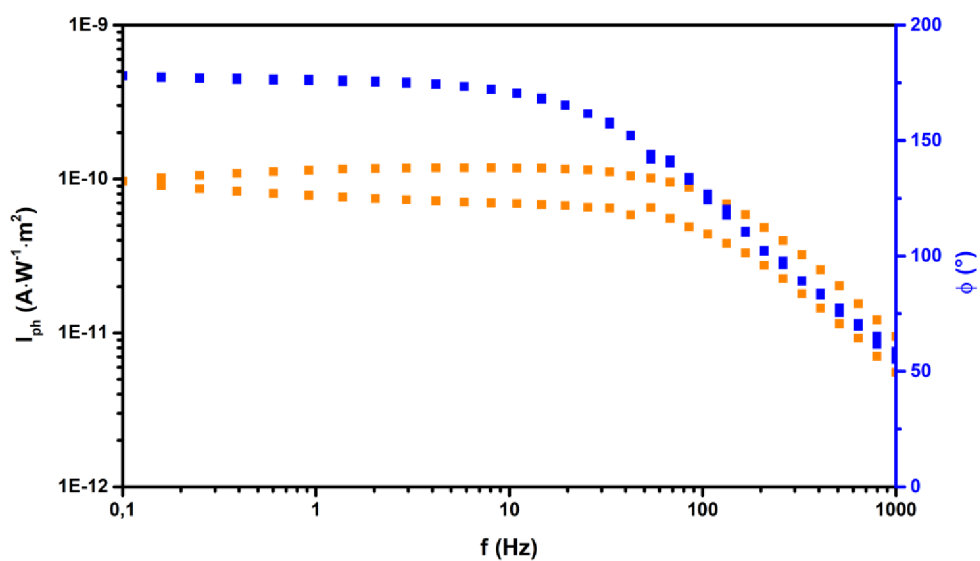
Graf C.4: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 3.11.2021)



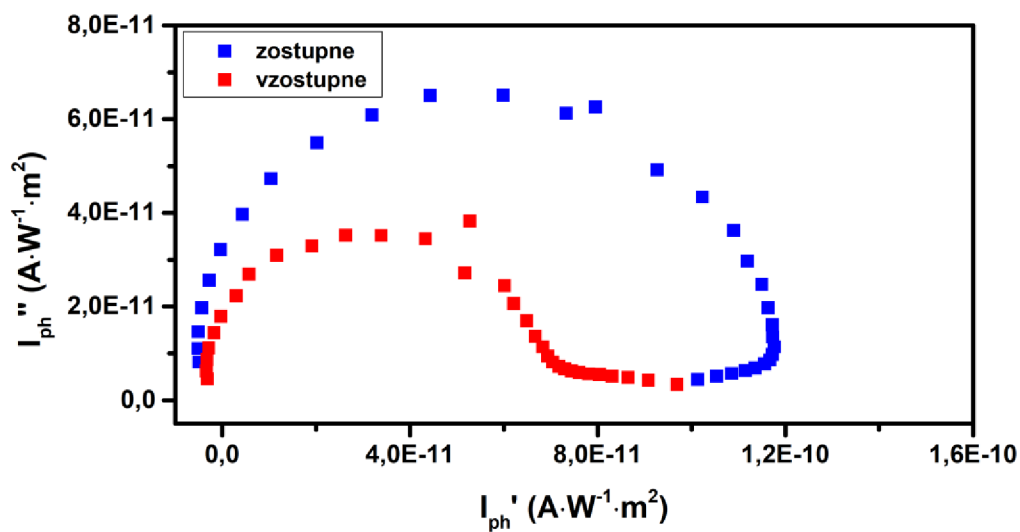
Graf C.5: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencii (CIMPS charakteristika meraná dňa 10.11.2021)



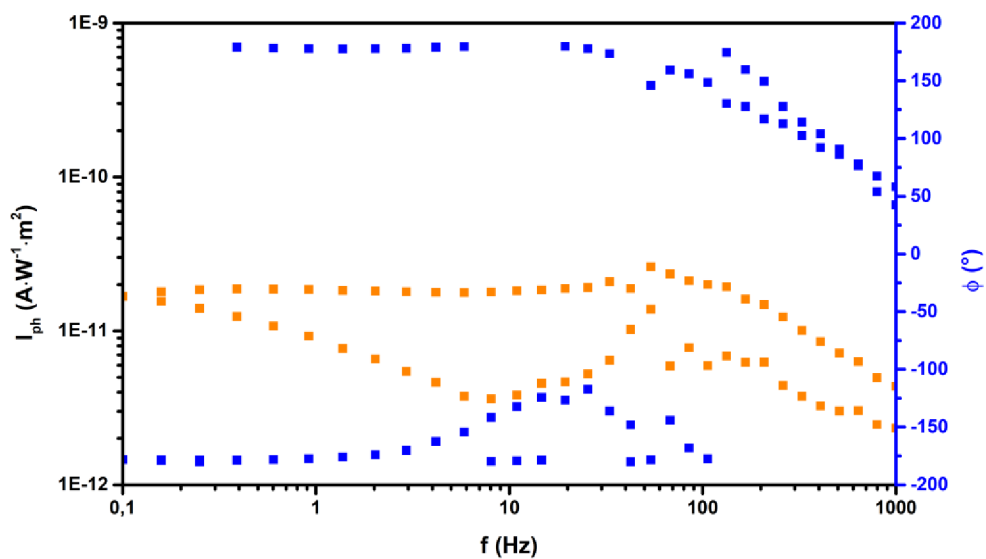
Graf C.6: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 10.11.2021)



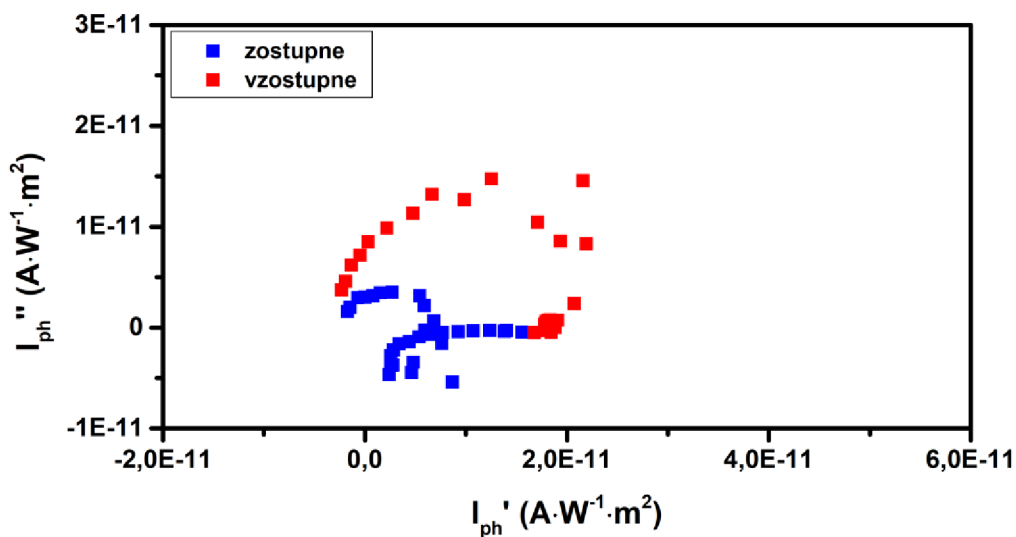
Graf C.7: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencii (CIMPS charakteristika meraná dňa 16.11.2021)



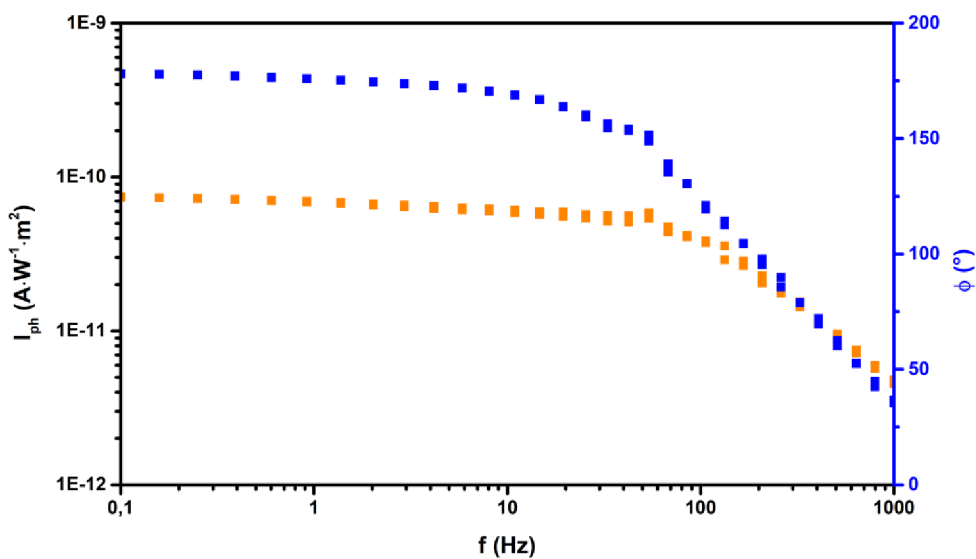
Graf C.8: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 16.11.2021)



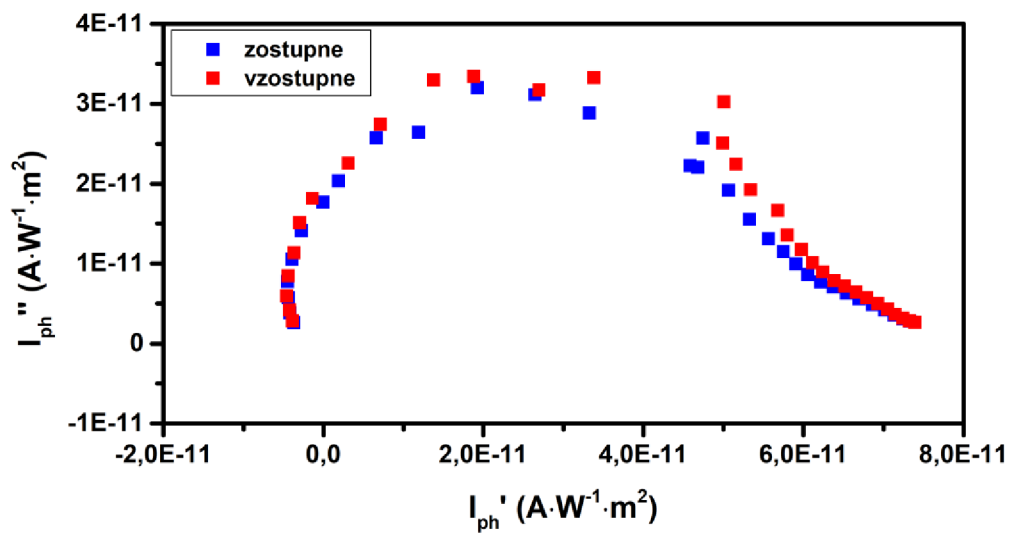
Graf C.9: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencii (CIMPS charakteristika meraná dňa 30.11.2021)



Graf C.10: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 30.11.2021)

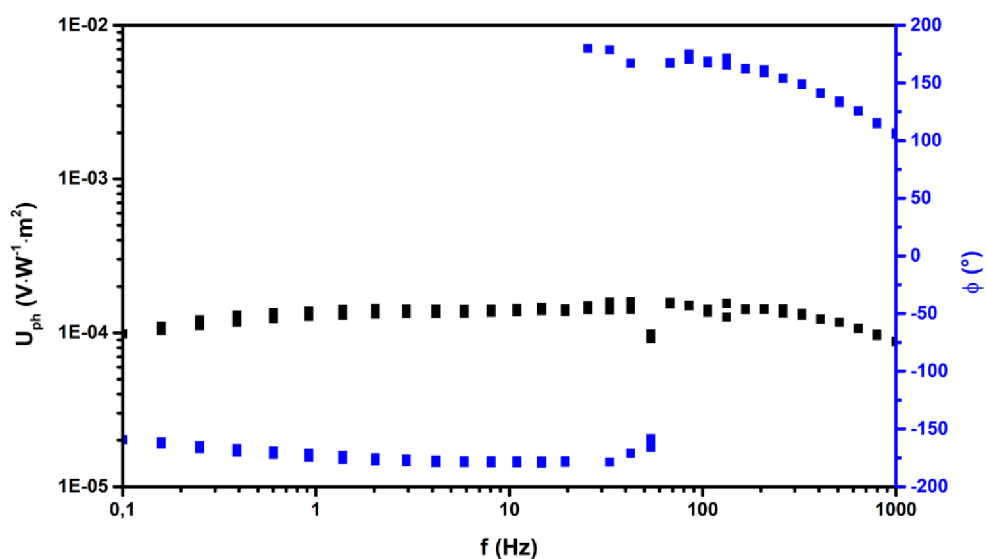


Graf C.11: Bodeho graf - závislosť fotoprúdu na frekvencii (CIMPS charakteristika meraná dňa 7.12.2021)

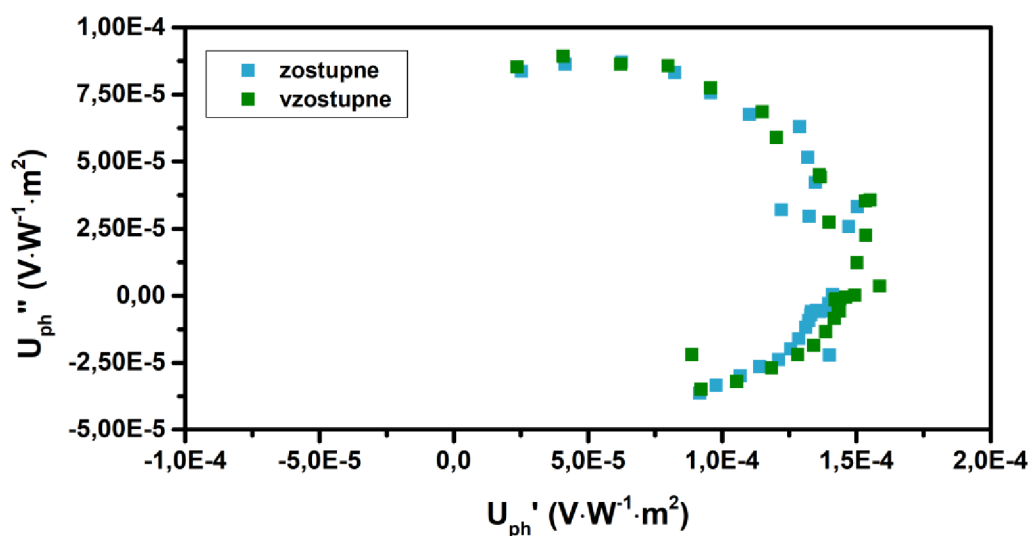


Graf C.12: Nyquistov graf – závislosť imaginárnej a reálnej časti fotoprúdu (CIMPS charakteristika meraná dňa 7.12.2021)

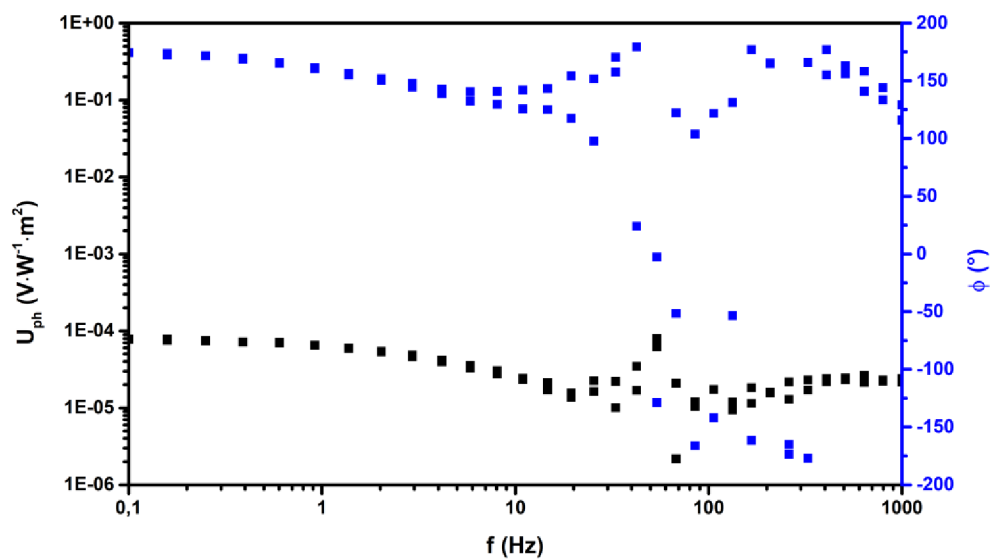
PRÍLOHA D – CIMVS charakteristiky



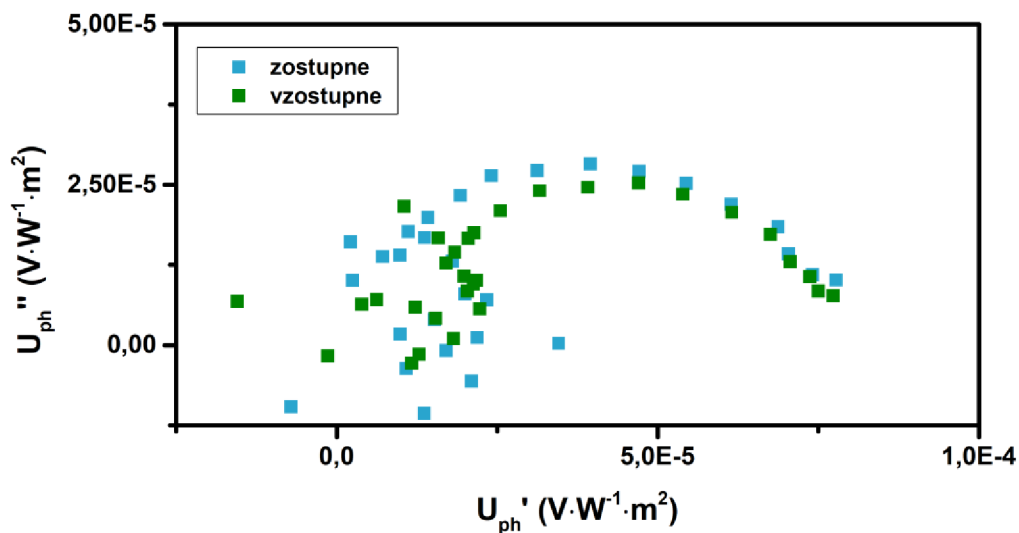
Graf D.1: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencii (CIMVS charakteristika meraná dňa 27.10.2021)



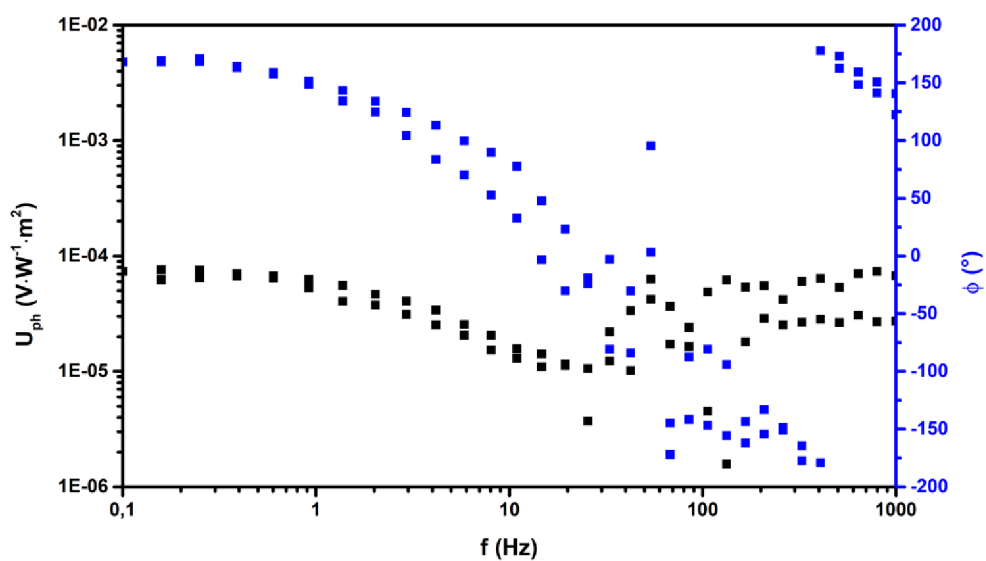
Graf D.2: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 27.10.2021)



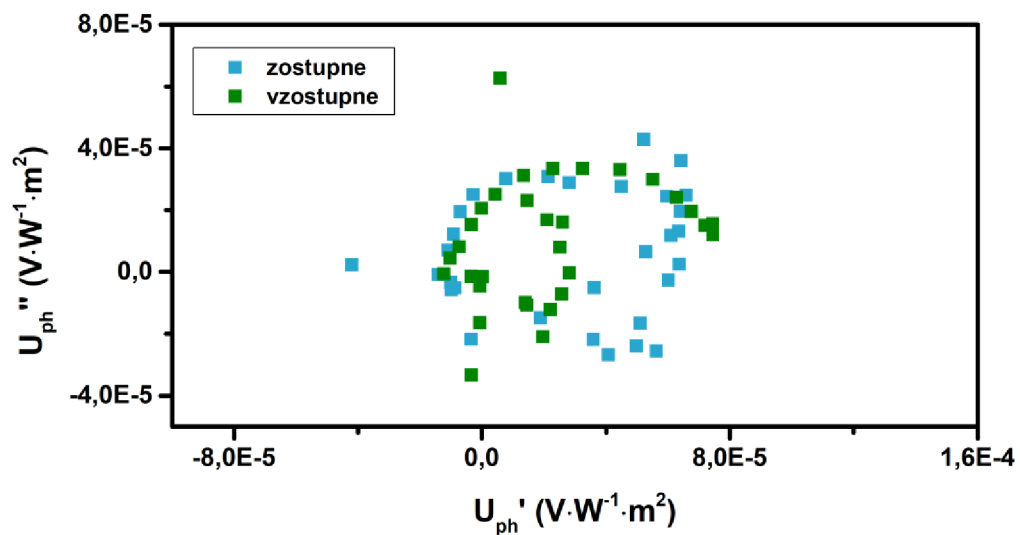
Graf D.3: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencii (CIMVS charakteristika meraná dňa 3.11.2021)



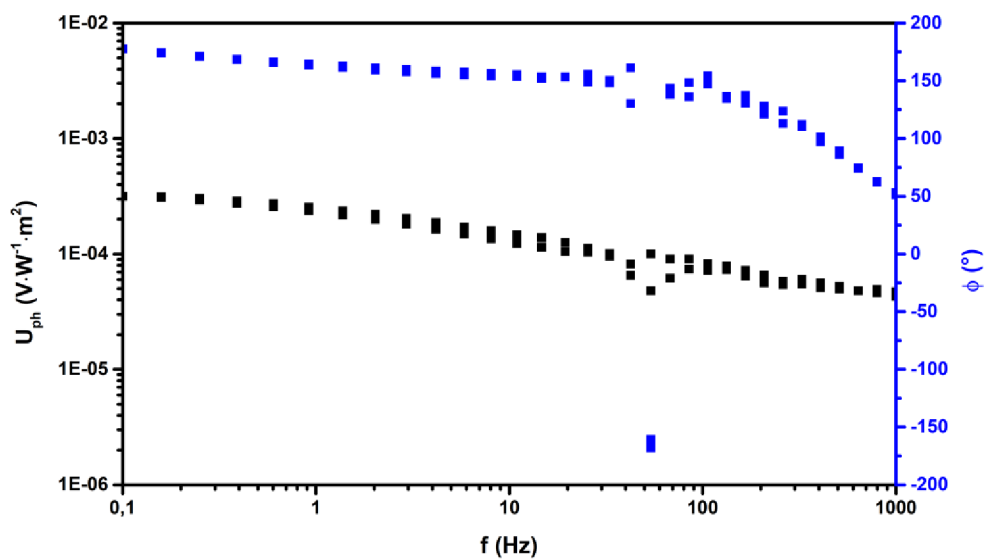
Graf D.4: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 3.11.2021)



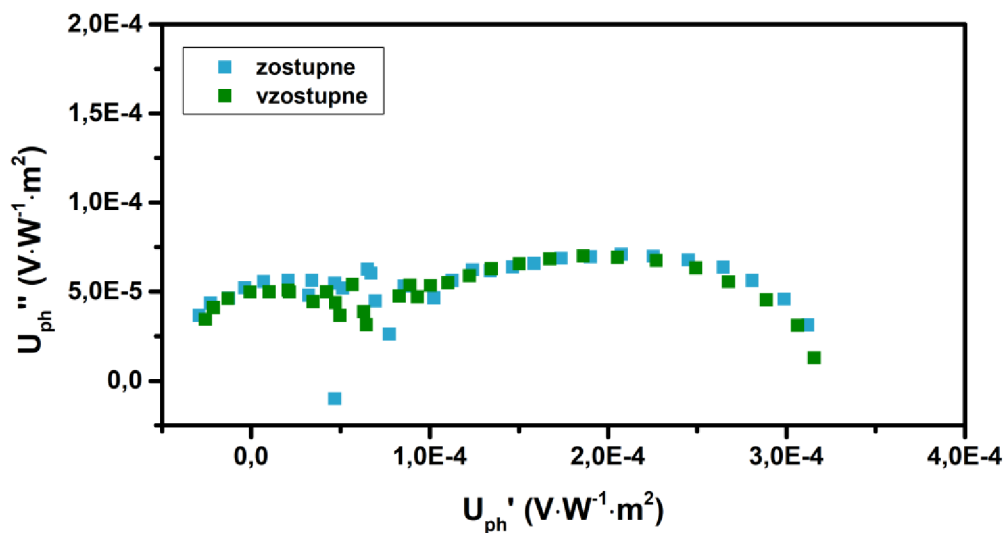
Graf D.5: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencii (CIMVS charakteristika meraná dňa 10.11.2021)



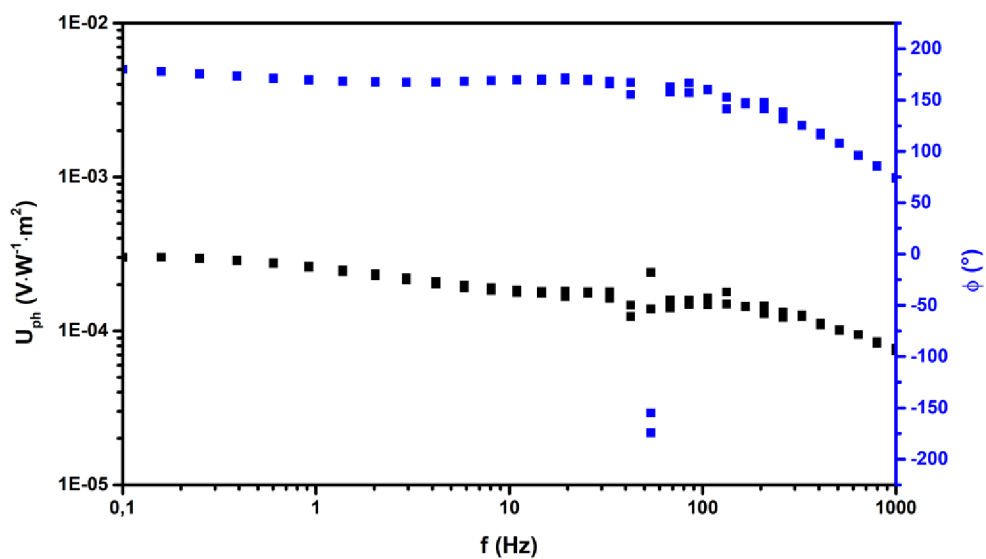
Graf D.6: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 10.11.2021)



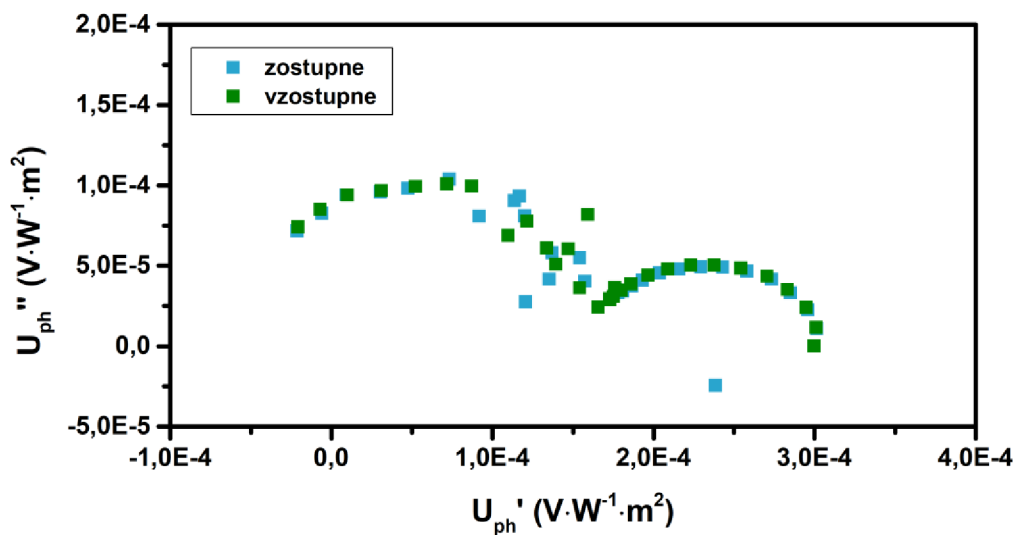
Graf D.7: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencii (CIMVS charakteristika meraná dňa 16.11.2021)



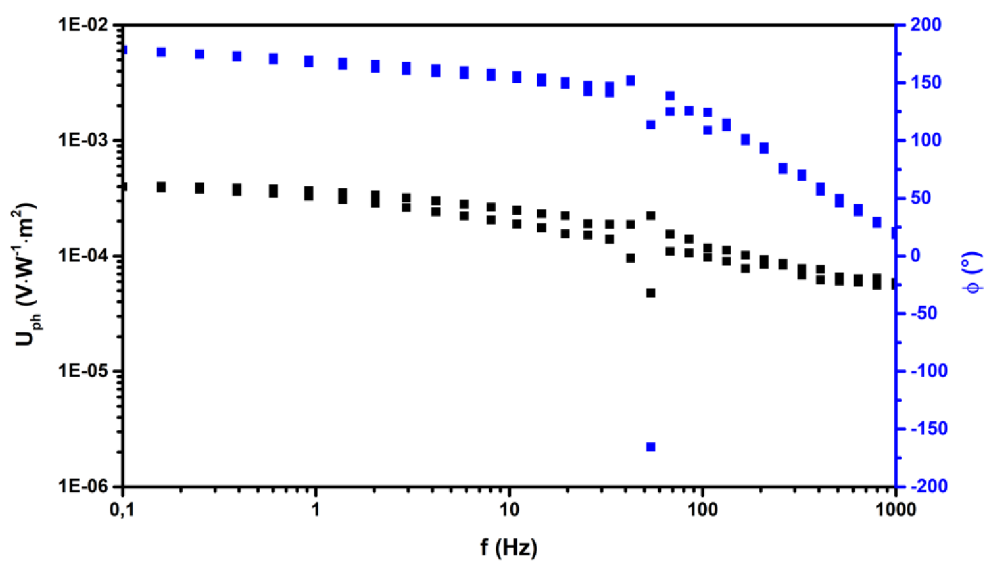
Graf D.8: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 16.11.2021)



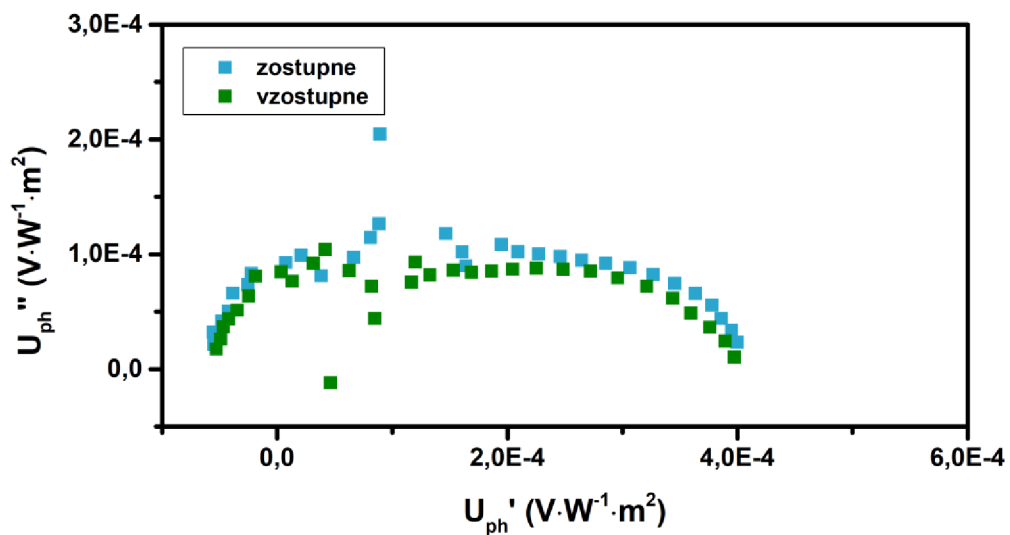
Graf D.9: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencii (CIMVS charakteristika meraná dňa 30.11.2021)



Graf D.10: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 30.11.2021)



Graf D.11: Bodeho graf - závislosť fotonapätia na frekvencii (CIMVS charakteristika meraná dňa 7.12.2021)



Graf D.12: Nyquistov graf – závislosť medzi imaginárnou a reálnou časťou fotonapätia (CIMVS charakteristika meraná dňa 7.12.2021)