

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Rokas Gegevičius

METALOORGANINIO PEROVSKITO FOTODETEKTORIŲ FORMAVIMAS ANT PERIODIŠKAI
IŠDĖSTYTŲ ELEKTRODŲ MATRICOS IR JŲ OPTOELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminės fizikos
studijų programa

Studentas
Leista ginti
Darbo vadovas
Konsultantas
Instituto direktorius

Rokas Gegevičius
2018 m. gegužės 23 d.
prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas
dr. Marius Franckevičius
prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2018

TURINYS

ANOTACIJA.....	3
TEKSTE NAUDOJAMŲ TRUMPINIŲ SĄRAŠAS.....	4
ĮVADAS	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	7
1.1. Fotodetektorių architektūra.....	7
1.2. Fotodetektorių parametrai.....	7
1.3. Fotodetektorių veikimo principai.....	10
1.4. Alternatyvių puslaidininkinių medžiagų fotodetektoriai	14
1.5. Metaloorganinių perovskitų fotodetektoriai	17
2. APARATŪRA IR TYRIMO METODAI.....	19
3. FOTODETEKTORIŲ GAMYBOS METODAI.....	20
4. REZULTATAI	21
4.1 Suformuoti skirtingų metalų elektrodų MAPbI ₃ fotodetektoriai	21
4.2 Fotodetektorių veikimo charakteristikos	22
4.3 Sistemos metalas – puslaidininkis energijos lygmenys	26
4.4 Palyginamasis Pt/TiO ₂ MAPbI ₃ perovskito fotodetektorius.....	27
4.5 Fotodetektorių fotosrovės kinetika	28
4.6 Veikimo mechanizmai skirtingų elektrodų fotodetektoriuose.....	32
REZULTATŲ APTARIMAS	34
IŠVADOS.....	35
NAUDOTA LITERATŪRA	36
SUMMARY	40
PRIEDAS.....	41

ANOTACIJA

Metaloorganiniai perovskitai – medžiagos, kurių pritaikymas saulės elementų gamyboje leido sukonstruoti ne tik saulės celes, kurių efektyvumas jau viršija 22%, bet ir efektyvius šviesą emituojančius diodus bei jautrius fotodetektorius. Šiame darbe pristatomi plokščios konfigūracijos metaloorganinio perovskito fotodetektoriai, suformuoti ant periodiškai išdėstytų skirtingų metalų elektrodų matricų. Nagrinėjama kai kurių neorganinių oksidų įtaka tokių fotodetektorių veikimo parametrams. Remiantis eksperimentiniais duomenimis detalai išanalizuoti jų veikimo mechanizmai bei pademonstruotos naujos konfigūracijos panaudojimo galimybės plokščių fotodetektorių gamyboje.

TEKSTE NAUDOJAMŲ TRUMPINIŲ SĄRAŠAS

DMSO	dimetilsulfoksidas
EtOH	etanolis
IKN	išorinis kvantinis našumas
MAI	metilamonio jodidas
MAPbI ₃	metilamonio švino jodidas
PC ₆₀ BM	fėnil-C ₆₀ -metilbutanoatas
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilendioksitiofen) polistireno sulfonatas
PTTT	politrimetilen tereftalatas
P3HT	poli(3-heksiltiofen-2,5-diilas)
SEM	skenuojanti elektroninė mikroskopija
TEM	pralaidumo elektroninė mikroskopija
XRD	rentgeno spindulių difrakcija

IVADAS

Pastaraisiais metais mokslo pasaulyje itin aktyviai tyrinėjamos medžiagos – metaloorganiniai perovskitai. Šių medžiagų pritaikymas saulės energetikos srityje davė stebėtinų rezultatų. Pagamintos itin veiksmingos saulės baterijos, kurių efektyvumas viršija 22%.¹ Metaloorganinių perovskitų unikalios savybės, tokios kaip draustinės juostos plotis, sugerties koeficientas, krūvininkų judris^{2,3} yra artimos neorganiniams puslaidininkiams, o tai skatina ieškoti kuo įvairesnio tokių unikalių medžiagų pritaikymo: nuo šviesą emituojančių diodų^{4,5} iki jautrių fotodetektorių.^{4,6} Dar vienas neginčijamas tokių medžiagų privalumas – lengvas paruošimas, nereikalaujantis aukštų temperatūrų ar gilaus vakuomo naudojimo. Kokybiškos plonų sluoksnių plėvelės gali būti gaunamos liejant jas tiesiogiai iš pradinių medžiagų tirpalo. Pradiniai reagentai, kurie naudojami sintezėje, taip pat yra pigūs ir lengvai prieinami.

Fotodetektoriai – prietaisai verčiantys šviesos energiją elektriniu signalu. Jie yra nepakeičiami komponentai šiuolaikinės fotografijos, medicinos, astronomijos, saugumo bei aplinkosaugos srityse naudojamuose prietaisuose.^{7,8} Fotodetektorių gamybai yra bandoma taikyti neorganines, organines ir polimerines medžiagas, tačiau praktinį pritaikymą dažnai riboja tokių medžiagų netinkamas draustinės juostos plotis, ilgas atsako laikas, jų nestabilumas ar gamybos kaštai.^{9,10}

Metaloorganiniai perovskitai buvo pritaikyti ir kuriant fotodetektorius. Tobulinant jų gamybos procesus, pavyksta gauti vis didesnes atsako stiprio, išorinio kvantinio našumo, momentinio atsako bei savitosios aptikimo gebos vertes regimojoje spektro dalyje.^{11–13} Didelis privalumas yra tai, jog šių medžiagų sugerties koeficientas yra 10^4 cm^{-1} . Todėl, gaminant prietaisus, užtenka naudoti labai ploną (~200 nm) fotoaktyvią plėvelę. Atstumas iki kontaktų tokio storio plėvelėje fotogeneruotiems krūvininkams yra pakankamai mažas, todėl tikėtina, kad galima pasiekti labai greitą fotodetektoriaus atsaką.¹¹ Galimybė šias medžiagas gaminti liejimo iš tirpalo būdu dar labiau padidina jų patrauklumą, kuriant pigius optoelektronikos prietaisus.

Pagrindinės metaloorganinių perovskitų fotodetektorių konfigūracijos yra trys: vertikali, lauko fototranzistoriaus (1 pav., a, b) ir plokščia (2 pav.). Kiekviena konfigūracija turi ir savo privalumų, ir trūkumų. Vertikali konfigūracija pasižymi dideliu jautriu ir greitu momentiniu atsaku, tačiau tokių fotodetektorių pagaminimui reikalingos papildomos elektronų ir skylių transportinės medžiagos, kas labai apsunkina tokių prietaisų gamybos procesą bei iškelia kainą.^{6,11,14–17} Lauko fototranzistoriaus konfigūracija pasižymi dar geresniais jautrumo parametrais, tačiau gana lėtu momentiniu atsaku.⁴ Be to, fototranzistorių gamybos procedūra yra nepalyginamai sudėtingesnė, reikalaujanti papildomų medžiagų

bei skirtingų, valdomų kontaktų. Plokščios konfigūracijos fotodetektoriai kol kas yra mažiausiai tyrinėti prietaisai, mokslinėje bendruomenėje, todėl šioje srityje vis dar trūksta nuoseklių, fundamentinių žinių apie jų veikimo mechanizmus bei galimybes. Paprasta tokių fotodetektorių gamybos procedūra, reikalaujanti tik dviejų simetriškų kontaktų ir fotoaktyvios medžiagos tarp jų, skatina intensyviai ieškoti būdų, leidžiančių patobulinti tokių prietaisų veikimo parametrus.

Darbo tikslas. Pagaminti metaloorganinio perovskito MAPbI_3 plokščius fotodetektorius ant periodiškai išdėstytų skirtingų metalų elektrodų matricos ir ištirti galimus jų veikimo mechanizmus.

Darbo užduotys.

1. Suformuoti MAPbI_3 plokščius fotodetektorius ant periodiškai išdėstytų Pt, Au, Cr elektrodų matricos.
2. Įvertinti skirtingų metalų įtaką plokščių fotodetektorių veikimo parametrams.
3. Suprasti kai kurių neorganinių oksidų daromą įtaką fotodetektoriaus veikimo mechanizmui.
4. Ištirti krūvininkų dinamikos procesus MAPbI_3 plokščiuose prietaisuose.
5. Išanalizuoti skirtingų fotodetektorių veikimo mechanizmus.

Pirmajame šio darbo skyriuje pateikiama trumpa apžvalga apie fotodetektorių gamybai naudojamas medžiagas, fotodetektorių konfigūracijas, apibūdinimo parametrus bei veikimo principus. Antrasis skyrius skirtas aparatūros ir naudotų tyrimo metodų aprašymui. Trečiajame – pristatomi fotodetektorių gamybos metodai, o ketvirtasis skyrius skirtas eksperimentinių duomenų analizei ir plokščių fotodetektorių veikimo mechanizmų pristatymui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Fotodetektorių architektūra

Puslaidininkiniai fotodetektoriai gali būti suskirstyti į tris pagrindines kategorijas: fotovaržas, fotodiodus ir lauko fototranzistorius.

Fotovaržose vienos rūšies krūvininkai teka per simetrinius kontaktus išorine grandine, kol rekombinuoja su priešingo ženklo krūvininkais. Tokioje konfigūracijoje naudojamas papildomas išorinis elektrinis laukas, kurio pagalba galima stebėti fotonų sukurto laidumo pokytį medžiagoje. Taip pat galimas ir srovės stiprinimo efektas, kuris atsiranda dėl krūvininkų injekcijos iš metalinių kontaktų.

Fotodioduose dėl naudojamų nesimetrinių kontaktų, sukuriama vidinis potencialų skirtumas, kuris palengvina sugeneruotų krūvininkų atsiskyrimą ir patekimą į kontaktus. Dažnai tokioje konfigūracijoje pridedamas papildomas išorinis neigiamas potencialas, kad būtų pagerintas krūvininkų ištraukimo procesas.

Fototranzistoriai – šviesos signalą stiprinantys prietaisai, kuriuose tekančios srovės charakteristikos gali būti moduluojamos šviesa.

1.2. Fotodetektorių parametrai

1 lentelėje pateikti parametrai, kurie naudojami fotodetektorių veikimo charakteristikoms apibūdinti, susiję su fotodetektoriaus efektyvumu, triukšmo lygiu ir veikimo greičiu. Paprasčiausias parametras – fotodetektoriaus atsako stipris R , kuris sieja fotosrovės stiprį ir kritusios šviesos intensyvumą. Fotosrovės stiprinimo efektą apibūdina parametras G , kuris atsiranda, kai iš vieno fotono sugeneruojama daugiau negu viena krūvininkų pora. Fotodetektoriaus atsakas yra charakterizuojamas jo -3 dB darbinio dažniu (moduliacijos dažnio vertė prie kurios pasiekama pusė atsako stiprio vertės, gaunamos prie nepertraukiamo apšvietimo). Šis dydis priklauso nuo krūvio pernašos greičio t_{tr} ir RC grandinės laiko konstantos.

$$f_{-3dB}^2 = \left(\frac{3,5}{2\pi t_{tr}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\pi RC}\right)^2 \quad (1)$$

Dar viena svarbi charakteristika yra tiesinis dinaminis diapazonas, siejantis kritusios šviesos intensyvumo ribas ($I_{min}-I_{max}$), kuriuose detektoriaus fotoatsakas kinta tiesiškai. Fotodetektoriaus jautrį apibūdina signalo ir triukšmo santykis. Triukšmui ekvivalenti galia parodo, kokios kritusios šviesos galios reikėtų, norint gauti signalo triukšmo santykį, artimą vienetui 1 Hz darbiniam režime. Parametras, apjungiantis dinaminį diapazoną, fotodetektoriaus atsaką ir signalo triukšmo santykį – savitoji aptikimo geba D^* , kuri atitinka signalo triukšmo santykį, kai detektoriaus darbinis režimas 1 Hz, aktyvus plotas 1 cm^2 , o krintančios šviesos galia 1 W. Ji išreiškiama:

$$D^* = \frac{R\sqrt{AB}}{I_N} \quad (2)$$

kur A – aktyvus plotas, B – triukšmų dažnių diapazonas, I_N – triukšmų srovė.

Yra daugelis mechanizmų kurie gali generuoti triukšmus optoelektroniniuose prietaisuose, tačiau dažniausiai nagrinėjami: šratinis, šiluminis bei žemadažnis ($1/f$) triukšmai.

1 lentelė. Pagrindiniai fotodetektorių charakterizavimo parametrai

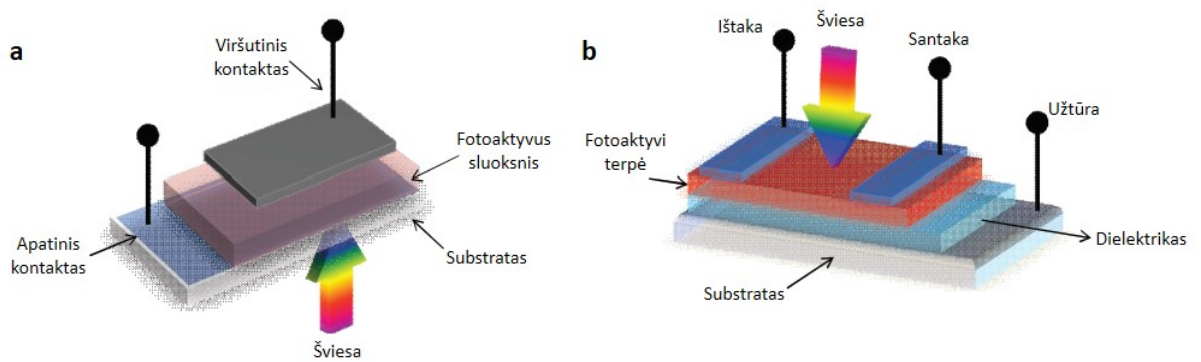
<i>Parametras</i>	<i>Žymėjimas</i>	<i>Dimensija</i>	<i>Apibūdinimas</i>
fotosrovė	I_{ph}	A	apšvietimo metu tekanti srovė
tamsinė srovė	I_d	A	tamsos metu tekanti srovė
atsako stipris	R	AW^{-1}	fotosrovės ir žadinančios šviesos intensyvumo santykis
išorinis kvantinis našumas	IKN	%	sugeneruotų krūvininkų ir kritusių fotonų santykis
srovės stiprinimas	G	bedimensis	sugeneruotų krūvininkų ir sugertų fotonų santykis
-3dB darbinis režimas	BW	Hz	moduliacijos dažnis prie kurio pasiekiamas pusė atsako stiprio vertės gaunamos prie nepertraukiamo apšvietimo
tiesinis dinaminis diapazonas	LDR	dB	šviesos intensyvumo diapazonas prie kurio gaunamas tiesinis fotoatsakas
triukšmų srovė	I_N	$AHz^{-1/2}$	Vidutinė kvadratinė srovės fliuktuacija.
triukšmui ekvivalenti galia	NEP	$WHz^{-1/2}$	Šviesos galia reikalinga sugeneruoti duotą triukšmų srovės spektrinį tankį $I_n/B^{1/2}$
savitoji aptikimo geba	D^*	$cmHz^{1/2}W^{-1}$ (Džonsai)	NEP normuota pagal aktyvų plotą A ir pagal triukšmų dažnio diapazoną B $D^* = A^{1/2}/NEP$ $= R(AB)^{1/2}/I_n$
spektrinis selektyvumas	$FWHM$	nm	Spektrinės juostos pusplotis

1.3. Fotodetektorių veikimo principai

Fotodiodai – gaminami vertikaloje konfigūracijoje, kur fotojautri medžiaga yra patalpinama tarp dviejų skirtingų metalų kontaktų. (Schematinis vaizdas pateikiamas 1 pav.) Tokia pati konfigūracija naudojama ir saulės elementų gamyboje, tačiau fotodetektoriaus darbas vyksta fotodiodiniame režime tai yra prie neigiamų potencialo verčių, skirtingai nei saulės elementuose. Fotodiodai pasižymi maža tamsine srove ir efektyviu krūvininkų ištraukimu, išgaunamu dėl selektyvių kontaktų naudojimo. Tokioje konfigūracijoje fotoaktyvios medžiagos sugertas fotonas gali sugeneruoti tik vieną krūvininkų porą, todėl išorinis kvantinis našumas negali viršyti 100%. Fotodiodo veikimo efektyvumas priklauso nuo krūvininkų savybių. Šviesos sugeneruoti krūvininkai fotoaktyvioje medžiagoje gali būti ištraukiami per kontaktus (skylės – per anodą, o elektronai – per katodą) arba gali įvykti jų rekombinacija. Nagrinėjant krūvininkų ištraukimą, svarbi jų gyvavimo trukmė τ . Ji turi viršyti laiką, reikalingą pasiekti kontaktus $L/\mu E > \tau$, kur L – atstumas tarp elektrodų, E – elektrinis laukas, μ – krūvininkų judris. Jeigu skylių ir elektronų judris panašus, jie ištraukiami tokiu pat greičiu. Todėl fotoaktyvios medžiagos suminis krūvis proceso metu išlieka neutralus ir elektrinio lauko linijos nekinta tiek apšvietimo, tiek ir tamsos metu. Fotosrovė $I_{pc} = qGL$, kur q – elementarusis krūvis, o G – tūrinis fotogeneracijos greitis, susijęs su fotonų sugerties bei krūvininkų poros disociacija. Taigi efektyviausiai fotodiodas veikia tada, kai sugeneruota krūvininkų pora e^-/h^+ yra ištraukiama į išorinę grandinę. Kitu atveju, jeigu krūvininkų judris μ yra skirtingas, tarkime elektronų μ_n daug didesnis negu skylių μ_p , apšvietus fotodiodą, skylės nebus efektyviai ištraukiamos ir pradės kauptis fotoaktyvioje medžiagoje. Todėl medžiagos suminis krūvis įgys teigiamą vertę. Susidaręs teigiamas krūvis turės įtakos elektrinio lauko linijų formai, kurios pakis taip, kad skylių ištraukimas pasidarytų efektyvesnis. Tam, kad būtų pasiekta fotodiodo veikimo sąlyga, pridėta išorinė įtampa U turės kristi visai šalia anodo atstumu L' , o likusioje medžiagos dalyje $L - L'$ susilpnės elektrinis laukas ir pradės spartėti krūvininkų rekombinacija. Vadinasi, skirtingas krūvininkų judris lems fotodiodo aktyvaus ploto sumažėjimą.¹⁸

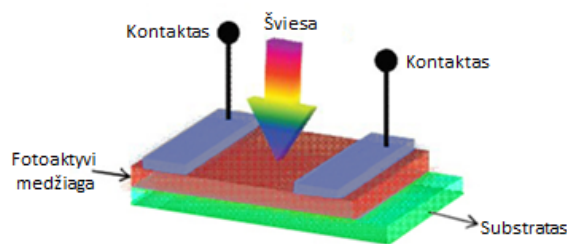
Nagrinėjant krūvininkų rekombinaciją, tarkime, kad elektronai ir skylės yra pilnai charakterizuojami jų gyvavimo trukme τ_n , τ_p , nepriklausomai nuo dominuojančio rekombinacijos mechanizmo. Jeigu krūvininkų generacija įvyksta toli nuo kontaktų, jie iš karto rekombinuoja. Tokiu atveju tiek elektronams, tiek skylėms galioja $L/(\mu E) > \tau$. Kai $\mu_n \tau_n \gg \mu_p \tau_p$, pridėta išorinė įtampa turės kristi visai šalia anodo atstumu L' , kad skylės būtų kuo efektyviau ištraukiamos. Jeigu skylė bus sugeneruota L' dalyje, tai ilgiausias įmanomas laikas per kurį ji turi pasiekti anodą yra jos gyvavimo

trukmė. Taigi $\mu_p E \tau_p = L'$. Kadangi $E \cong U/L'$, tai L' galime apskaičiuoti $L' = (\mu_p \tau_p U)^{0,5}$. O fotosrovė $I_{pc} = qGL' = qG(\mu_p \tau_p U)^{0,5}$ iš ko matyti, kad fotosrovė tiesiškai priklauso nuo fotogeneracijos greičio ir laipsniškai nuo pridėtos išorinės įtampos. Jeigu pridėsime pakankamai didelę įtampą, krūvininkų ištraukimas vyks greičiau nei jų rekombinacija. L' artės į L , o fotosrovė asimptotiškai artės į qGL .¹⁹



1 pav. Fotodetektorių a) vertikali, b) lauko fototranzistoriaus architektūra

Fotovaržos yra gaminamos plokščioje konfigūracijoje, kur fotojautri medžiaga yra uždedama ant arba po simetriškais kontaktais. (Schematinis vaizdas pateikiamas 2 pav.) Privalumas gaminant tokius fotodetektorius yra tiesioginis elektrodų kontaktas su fotojautria medžiaga, tačiau, skirtingai nei fotodiodo atveju, atstumas tarp elektrodų yra gerokai didesnis. Plokščioje konfigūracijoje atstumas tarp kontaktų gali siekti kelias dešimtis mikrometrų, tuo tarpu vertikaloje – kelis šimtus nanometrų. Tai gali riboti efektyvų krūvininkų ištraukimą į kontaktus. Paprasčiausiu atveju, apšvietus fotovaržą iš sugeneruotų krūvininkų porų vienos rūšies krūvininkai, tarkime skylės, patenka į energetiškai galias krūvininkų gaudykles ir tampa praktiškai nemobiliomis.²⁰ Tokiu būdu kiekvienam ištrauktam elektronui, kitas elektronas bus injektuojamas atgal iš kontakto, užtikrinant fotojautrios medžiagos neutralumą. Taip daugiau nei vienas elektronas gali būti ištrauktas į išorinę grandinę iš vieno fotono sugeneruotos krūvininkų poros. Dėl šios priežasties išorinis kvantinis našumas gali gerokai viršyti 100%.²¹ Taip plokščios konfigūracijos fotodetektoriuose pasireiškia fotosrovės stiprinimas, tai yra santykis tarp krūvininkų gyvavimo trukmės τ ir elektrono perėjimo laiko. Fotosrovė yra aprašoma $I_{pc} = qGL \left[L^2 / (\mu I) \right]$. Darbinis dažnis – proporcingas τ^{-1} ir nepriklauso nuo krūvininkų perėjimo laiko.²²



2 pav. Plokščios architektūros fotodetektorius

Fototranzistoriaus konfigūracija atitinka klasikinį lauko tranzistorių. Jis turi tris elektrodus: ištakos (*angl. source*), santakos (*angl. drain*) ir užtūros (*angl. gate*). (Schematinis vaizdas pateikiamas 1 pav., b.) Klasikiniame lauko tranzistoriuje, pratekėjusios srovės kiekis aktyviajame kanale yra reguliuojamas užtūros įtampa, o organiniame fototranzistoriuje kanalo laidis gali būti papildomai valdomas šviesos sugertimi. Apšvietus fototranzistorių, pasireiškia du skirtingi efektai, priklausomai nuo jo darbinio režimo. Kai fototranzistorius dirba fotovoltiniame režime ($I_g > I_{Th}$, p – kanalo fototranzistoriui, kur I_{Th} yra slenkstinė įtampa) apšvietus jį keičiasi I_{Th} vertė.

Nagrinėjant p – kanalo įrenginį, kai fotoaktyvi medžiaga sugeria fotoną, fotogeneruotos skylės laisvai juda link santakos, o elektronai kaupiasi prie ištakos elektrodo, kur jie efektyviai sumažina skylių injekcijos energetinį barjerą tarp ištakos ir aktyvaus puslaidininkinio kanalo. Dėl susidariusio krūvio sumažintas injekcijos barjeras efektyviai sumažina kontakto varžą, pakyla slenkstinė įtampa U_{Th} , taip pat ir srovė I_d .^{23–25} Gali vykti ir elektronų patekimas į puslaidininkio – dielektriko sandūroje esančias energetines gaudykles. Fotosrovė pasireiškianti dėl fotovoltinio efekto išreiškiamas^{23,24}

$$I_{ph,pv} = g_m \Delta V_{Th} = \frac{AkT}{q} \ln \left(1 + \frac{nq\lambda P_{opt}}{I_{pd}hc} \right) \quad (3)$$

kur η – fotogeneracijos kvantinis našumas, P_{opt} – kritusios šviesos galia, I_{pd} – tamsinė srovė, g_m – pereigos laidis, ΔV_{Th} – slenkstinės įtampos pokytis, A – proporcingumo parametras.

Fotodiodiniam režime dirbančio fototranzistoriaus ($V_g > V_{Th}$, p – kanalo fototranzistoriui) fotosrovė I_d tiesiškai priklauso nuo žadinančios šviesos intensyvumo. Veikimo principas toks pat, kaip ir fotovoltiniame režime veikiančio fototranzistoriaus, tik prisideda papildomas užtūros kontaktas, atsakingas už fotosrovės stiprinimą. Fotolaidumo režime fotosrovė galima aprašyti²⁶

$$I_{ph,pd} = (q\mu_p p E) W D = B P_{opt} \quad (4)$$

kur μ_p – krūvininkų judris, p – krūvininkų tankis, E – elektrinio lauko stipris, W – užtūros plotis, D – aktyvus sluoksnio storis, B – proporcingumo parametras.

1.4. Alternatyvių puslaidininkinių medžiagų fotodetektoriai

Organinių puslaidininkinių fotodetektoriai. Pirmą kartą elektrinis laidis organinėse medžiagose buvo pastebėtas 1960 m. legiruotame polipirole. Nuo to laiko imta labai aktyviai ieškoti organinių molekulių, kurios pasižymėtų tokiomis elektrinėmis savybėmis. Neilgai trukus buvo atrastos įvairios molekulių grupės iš kurių buvo pagaminti organiniai puslaidininkiniai prietaisai: organiniai saulės elementai,²⁷ kurių efektyvumas šiomis dienomis jau siekia virš 13%,¹ taip pat organiniai lauko tranzistoriai²⁸ ir fotodetektoriai²⁹.

Pagaminti siaurajuosčius, skirtingiems šviesos dažniams jautrius fotodetektorius, buvo bandyta iš pirmųjų susintetintų organinių puslaidininkinių³⁰. Kadangi organinės medžiagos - eksitoninės, tokie prietaisai dėl didelės eksitonų ryšio energijos, kuri stipriai apriboja efektyvią laisvų krūvininkų generaciją, jų transportą bei išorinį kvantinį našumą, buvo sunkiai pritaikomi realiomis sąlygomis. Ši problema buvo gan greitai išspręsta pasiūlius tūrinės heterosandūros architektūrą, kurioje dviejų tipų (donoras – akceptorius) organiniai puslaidininkiniai sumaišomi tarpusavyje. Naudojant tokią architektūrą, krūvininkų atsiskyrimas buvo gerokai pagerintas, tačiau naudojant medžiagų mišinį, tampa sunku kontroliuoti detektoriaus spektrinį atsaką, nes tiek donoras, tiek akceptorius įneša savo dalį į krūvininkų generacijos procesą.³¹

Organiniai puslaidininkiniai yra netvarkios medžiagos, todėl krūvininkų judris juose nėra didelis palyginus su neorganiniais puslaidininkiais. Ši priežastis lemia prastą krūvininkų ištraukimą, todėl stipriai nukenčia tokių prietaisų veikimo charakteristikos. Mažas krūvininkų judris taip pat riboja fotoaktyvios medžiagos sluoksnio storį < 200 nm, kas iššaukia fotosrovės nuotėkius, padidėjusius triukšmus ir riboja sugeriamos šviesos kiekį.

Tobulėjant organiniams puslaidininkiams buvo susintetintos medžiagos, pasižyminčios geresniu susipakavimu į kristalinę gardelę. Todėl labai pagerėjo skylių judris (10^{-2} cm² V⁻¹ s⁻¹ eilės), tačiau dėl mažo elektronų judrio tokiose medžiagose, krūvininkų ištraukimas vis dar yra sudėtingas.

Organiniuose puslaidininkiuose draustinės juostos plotį galima modifikuoti, keičiant konjuguotos sistemos ilgį. Naudojant tokią techniką buvo pademonstruoti plačiajuosčiai organiniai fotodetektoriai, veikiantys ultravioletinėje, regimojoje ir artimosios infraraudonosios spinduliuotės srityje. Tokie prietaisai pasižymėjo fotosrovės stiprinimo efektu bei dideliu jautriu.^{32,33}

Gerinant organinių saulės elementų efektyvumą, buvo kuriamos ir sintetinės įvairios mažamolekulinės ir polimerinės organinės medžiagos. Daugelis šių medžiagų buvo pritaikyta ir kuriant fotodetektorius. Jos leido sumažinti draustinės juostos plotį ar kitaip modifikuoti fotodetektorių veikimo parametrus.^{34,35} Pademonstruoti organiniai fotodetektoriai, kurių spektrinis jautris siekė 1000 nm.^{33,36,37} Naudojant organinius puslaidininkius, net ir šiomis dienomis, sumažinti draustinės juostos plotį mažiau nei 1 eV išlieka sudėtinga. Panaudojus PTTT polimerą, sumaišytą su PC₆₀BM esterio dariniu, buvo pagamintas detektorius, kurio spektrinis jautris buvo 1450 nm.

Kita kryptis, leidusi tobulinti organinių puslaidininkių fotodetektoriaus spektrinio jautrio charakteristiką, yra nanodalelių priemaišų panaudojimas. Polimerinis fotodetektorius pagamintas iš P3HT:PCBM yra jautrus tik regimoje spektrinėje dalyje, tačiau įvedus PbS nanodalelių priemaišas gautas spektrinis jautris buvo jau 1100 nm.³⁸ O tokiaime polimeriniame detektoriuje panaudojus ZnO nanodaleles buvo pastebėtas fotosrovės stiprinimo efektas.^{32,39,40} Taigi pagaminus jungtinį P3HT:PCBM:PbS:ZnO fotodetektorių gautas išorinis kvantinis našumas buvo artimas 1000%.⁴⁰

Koloidinių kvantinių taškų fotodetektoriai. Unikali kvantinių taškų savybė, kad keičiantis jų dydžiui, keičiasi ir draustinės juostos plotis, buvo panaudota ir šviesos detekcijos tikslais. Pirmieji fotodetektoriai naudojo kvantinius taškus, kaip fotoaktyvią medžiagą, izoliuotą polimerinėje matricoje.⁴¹ Fotofizikiniai CdS tyrimai atskleidė, kad regimosios šviesos energijos eksitonai gali būti perkelti į polimerinę matricą, kur jie disocijuoja ir pasireiškia fotolaidumo reiškinys. Po šių rezultatų iškart buvo pristatyti du kvantinių taškų fotodetektorių pavyzdžiai: CdSe regimosios srities, kurio savitoji aptikimo geba D^* siekė 10^8 Džonsų⁴² ir PbS artimosios infraraudonosios srities.⁴³

2006 m. pirmą kartą buvo pagamintos kvantinių taškų plonų sluoksnių plėvelės. Specifinis tokių plėvelių apdirbimas, taikant kontroliuojamus lydymo ir oksidacijos procesus, labai pagerino plonasluoksnių plėvelių kokybę. Todėl labai sumažėjo energetinių gaudyklių kiekis medžiagoje. Buvo gautas iki 1000 kartų siekiantis fotosrovės stiprinimo efektas, itin didelis atsako stipris 2700 AW^{-1} bei išskirtinė savitoji aptikimo geba 2×10^{13} Džonsų⁴⁴ artimojoje infraraudonojo spektro dalyje. Tokie parametrai lenkia net ir epitaksinio sluoksnio nusodinimo būdu pagaminto neorganinio puslaidininkio InGaAs fotodetektorius. Taip pat buvo pagaminti ir regimojoje spektro dalyje veikiantys kvantinių taškų fotodetektoriai.²⁴ Nors šie fotodetektoriai ir pasižymi itin aukštais jautrumo parametrais, tačiau jų darbinis dažnis siekia tik $< 20 \text{ Hz}$. Tyrinėjant susidariusių gaudyklių energetines būsenas bei naudojant paviršiaus chemijos metodus jų kontrolei darbinį dažnį pavyko pagerinti, tačiau nukentėjo fotosrovės

stiprinimas.^{45,46} Tolimesni medžiagos savybių tobulinimai leido pademonstruoti fotodetektorius, kurio darbinis dažnis 0,4 kHz, stiprinimas $G > 6,5 \times 10^3$, o savitoji aptikimo geba $\sim 10^{13}$ Džonsų.⁴⁷

Be to, įdomi koloidinių kvantinių taškų savybė yra dvifotonė sugertis. Šis procesas pasireiškia tada, kai fotoaktyvi medžiaga yra apšviečiama fotonais, kurių energija kelis kartus viršija draustinės juostos plotį, tokiu būdu yra generuojami iškart keli eksitonai. Toks efektas buvo bandytas taikyti įvairiose koloidinių kvantinių taškų medžiagose bei skirtingose fotodetektorių architektūrose.^{48,49}

Pirmasis koloidinių kvantinių taškų PbS Schottky fotodiodas buvo pagamintas 2007 m. Jo veikimo charakteristikos bei atsako greitis buvo itin geri dėl patobulintos cheminės reakcijos, gaminant fotoaktyvias plėvelės. Gautose aukštos kokybės plėvelėse stipriai padidėjo krūvininkų judris. Taip pat buvo pritaikytos ir naujos krūvio ištraukimo strategijos, kur buvo užtikrinama, kad krūvininkų dreifo procesas dominuotų prieš jų difuziją. Tokio detektoriaus darbinis dažnis siekė 5 MHz artimojoje infraraudonosios spinduliuotės spektro dalyje, o savitoji aptikimo geba viršijo 10^{12} Džonsų.⁵⁰

1.5. Metaloorganinių perovskitų fotodetektoriai

Bendrajai prasme perovskitai yra medžiagos, kurių elementariojo narvelio struktūra yra ABX_3 , kur B yra katijonas, o X – anijonas suformuojantys oktaedrinį kompleksą $[BX_6]^{4-}$, kurį stabilizuoja papildomas katijonas A. Žymiausias tokios klasės medžiagų atstovas – $CaTiO_3$. Metaloorganiniuose perovskituose katijonas A yra mažas organinis darinys, toks kaip metilamonio ($CH_3NH_3^+$) ar formamidinio ($H_2NCHNH_2^+$) katijonas. B yra metalas – Pb arba Sn, o X – halogenidas arba jų mišiniai. Didelis šių medžiagų privalumas yra lengvas jų paruošimas: plėvelės gali būti liejamos iš lengvai prieinamų pradinių medžiagų tirpalų⁵¹ ar dengiamos vakuuminio, garinimo būdu.⁵² Taip pat yra galimybė keisti draustinės juostos plotį, naudojant skirtingus halogenidus ar jų mišinius. Metaloorganinių perovskitų plėvelės pasižymi geromis dengimosi savybėmis ant skirtingos struktūros paviršių, kas leidžia gauti aukštos kokybės plėveles nepriklausomai nuo pasirinkto substrato. Fotoelektrinės medžiagos savybės yra taip pat unikalios: maža eksitonų ryšio energija⁵³ užtikrina laisvųjų krūvininkų egzistavimą kambario temperatūroje, o jų judris yra palyginamas su neorganinių puslaidininkų.

Pirmąjį metaloorganinio perovskito fotodetektorių 2014 metais sukūrė kinų mokslininkai Hu X. et al.⁵⁴ Plokščios architektūros fotodetektorius buvo suformuotas ant lanksčios polimerinės matricos. Detektorius buvo jautrus tiek ultravioletinėje, tiek ir regimojoje spektro dalyje. Jo atsako stipris siekė $3,49 \text{ AW}^{-1}$, o $IKN - 1,19 \times 10^3 \%$ apšviečiant 365 nm bangos ilgio spinduliuote, o naudojant 780 nm, atsako stipris buvo $0,0367 \text{ AW}^{-1}$, o $IKN - 5,84\%$. Kiek vėliau Dou L. et al., pademonstravo pirmąjį vertikalios architektūros metaloorganinio perovskito fotodetektorių, suformuotą iš ITO/PEDOT:PSS/ $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ /PCBM/PFN/Al sluoksnių. Toks detektorius pilnai atitiko saulės elemento konfigūraciją, tačiau veikė fotodiodiniame režime.⁶ Detektorius buvo jautrus 300 – 800 nm bangos ilgių šviesai. Maksimali IKN vertė siekė 80%, o užregistruota savitoji aptikimo geba 350 – 750 nm spektrinėje srityje buvo 10^{14} Džonsų, esant -0,1 V įtampai. Tokios vertės yra eile didesnės, nei tokiam pat spektriniam ruože dirbančio, komerciškai prieinamo, plonasluoksnio Si fotodetektoriaus. Papildomai įvedus dvigubą PCBM/ C_{60} sluoksnį į pasiūlytą struktūrą Fang Y. ir Huang J.,¹⁴ sugebėjo ne tik sumažinti vertikalus fotodetektoriaus tamsinę srovę, bet ir padidinti jautrį. Detektorius generavo atsaką apšviečiant jį regimosios srities, 1 pWcm^{-2} intensyvumo šviesa. Sutherland B., R., et al., publikavo vertikalios struktūros perovskitinį fotodetektorių, kuriame panaudojo kompozitines medžiagas: $TiO_2/Al_2O_3/PCBM$, kaip elektronų transportinį sluoksnį.⁵⁵ Toks sprendimas leido gauti ypač mažą tamsinę srovę, taip padidinat ir fotodetektoriaus atsako stiprį. Šis efektas aiškinamas tuo, jog papildomi elektronų transportiniai sluoksniai pasyvuoja rekombinacijos centrus sluoksnių sandūroje. Maksimalus

užregistruotas atsako stipris, žadinant 600 nm bangos ilgio šviesa, siekė 395 AW^{-1} . Alternatyviai Dong R. et al., sukūrė vertikalios struktūros, ne saulės elemento konfigūracijos MOP fotodetektorių, kuriame elektronų transportinis sluoksnis buvo pašalintas.¹¹ Tai leido realizuoti fotosrovės stiprinimo efektą vertikaloje fotodetektoriaus konfigūracijoje. Fotosrovė buvo sustiprinta 490 kartų, o atsako stipris siekė 200 AW^{-1} regimojoje spektro srityje. Stiprus fotosrovės stiprinimo efektas pasireiškia plokščios architektūros fototranzistoriaus tipo perovskitiniuose fotodetektoriuose. Kuriant papildomas vienos rūšies krūvininkų gaudykles fotoaktyvios medžiagos paviršiuje, buvo pagaminti fotodetektoriai, kurių fotosrovės stiprinimas siekė 300 – 500 kartų. Deja, tokie fotodetektoriai, pasižymi dideliais vidiniais triukšmais, dėl ko stipriai sumažėja fotodetektoriaus jautris. Vienas iš būdų spręsti šia problemą – apjungti metaloorganinį perovskitą su kitomis funkcionaliomis medžiagomis. Lee Y. et al.⁵⁶ pademonstravo, jog inkorporavus metaloorganinį perovskitą į vieno sluoksnio grafeno plokščius fototranzistorius, kurie pasižymi plačia sugerties juosta, labai sustiprėja fotosrovės ir išorinio kvantinio našumo vertės. Šis efektas yra aiškinamas tuo, jog nesant grafeno sluoksniui perovskite, vyksta sparti fotogeneruotų krūvininkų rekombinacija, tačiau įvedus grafeno sluoksnį, elektronai iš grafeno gali judėti į perovskito sluoksnį ir ten rekombinuoti su fotogeneruotomis skylėmis valentinėje juostoje, tuo tarpu užtikrinant elektroninį laidumą perovskito laidumo juostoje. Toks detektorius veikia UV-VIS spektrinio dažnio diapazone. Užregistruotas atsako stipris siekė 180 AW^{-1} , $IKN - 5 \times 10^4 \%$, o savitoji aptikimo geba $\sim 10^9$ Džonsų. Wang Y. et al., pademonstravo plokščią kompozitinį perovskitinį fotodetektorių panaudojant nanokristalinį grafitą.⁵⁷ Detektoriaus atsako stipris buvo 795 mAW^{-1} apšviečiant 500 nm bangos ilgio šviesa, o įsijungimo laikas – 25 ms. Kitame darbe Wang Y. et al., sukūrė plokščią fototranzistorių, kuriam panaudojo ant grafeno sluoksnio išdėstytas metaloorganinio perovskito saleles.⁵⁸ Unikali konfigūracijos fotodetektorius pasižymėjo aukštu fotosrovės stiprinimo koeficientu, kuris siekė $\sim 10^9$ elektronų fotonui. Užregistruotas atsako stipris buvo $6 \times 10^5 \text{ AW}^{-1}$. Veikimo parametrų pagerinamas buvo aiškinamas efektyvesniu krūvio judėjimu tarp grafeno ir perovskito sluoksnių. Prietaisas buvo jautrus plačiame 250 – 700 nm bangų ilgių spektriniame ruože. Tobulinant plokščius hibridinius fotodetektorius Ma C. et al., įterpė WS_2 sluoksnį.⁵⁹ Dėl efektyvaus elektronų transporto iš perovskito į WS_2 , taip pat dėl puikios perovskito/ WS_2 kristalinės sandūros kokybės, sumažėjo plokščio detektoriaus tamsinė srovė ir krūvininkų rekombinacija fotoaktyvioje medžiagoje, dėl ko išaugo fotodetektoriaus atsakas. Išmatuota savitoji aptikimo geba buvo 10^{12} Džonsų. Atsako stipris siekė 17 AW^{-1} , apšvietus detektorių $0,2 \mu\text{Wcm}^{-2}$ intensyvumo šviesa, esant 5 V įtampai.

2. APARATŪRA IR TYRIMO METODAI

Skenuojančioji elektroninė mikroskopija (SEM). Fotodetektorių paviršiaus morfologija, bei prietaisų skerspjūviai buvo įvertinti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu SEM/FIB „Helios Nanolab 650“ su Rentgeno spindulių dispersijos spektrometru „INCA Energy 350 X–Max 20“

Pralaidumo elektroninė mikroskopija (TEM). Cr fotodetektoriaus paviršiaus sandūrų analizė buvo atlikta naudojant pralaidumo elektroninį mikroskopa TECNAI G2 F20 X-Twin (FEI Ltd.), kurio gretinančioji įtampa buvo 200kV, o naudotas didinimas siekė 100000 kartų.

Rentgeno spindulių difrakcija (XRD). Perovskito plėvelės cheminės sudėties analizė atlikta naudojant Rentgeno spindulių difraktometrą „SmartLab (Rigaku)“ su besisukančiu 9 kW Cu anodu. Cheminių fazių indentifikavimui buvo naudotos „PDXL (Rigaku)“ ir „ICDD“ duomenų bazės.

UV – VIS sugertis. Spektras išmatuotas 300 – 800 nm diapazone naudojant „Jasco V–670“ spektrometrą.

Voltamperinės kreivės (I – V). Išmatuotos apšviečiant visą aktyvų fotodetektoriaus plotą 523 nm bangos ilgį emituojančiu fotodiodu. Fotosrovės registracijai naudojamas skaitmeninis pikoampermetras „Keithley 6487“. Šviesos intensyvumui keisti buvo naudojami optiniai filtrai.

Fotosrovės kinetika. Atsakas į Gausinį šviesos impulsą užregistruotas detektoriu, žadinant nanosekundiniu Nd:YAG lazeriu „EKSPLA Ltd“, generuojančiu 532 nm bangos ilgio 500 ps impulsus 10 Hz dažniu. Įtampą pridedama funkciniu generatoriumi Tektronix AFG3000 ir atsakas registruojamas 500 MHz „Agilent Technologies DSO5054A“ osciloskopu, naudojant 50 Ω apkrovos varžą. Atsakas į stačiakampį šviesos impulsą registruojamas naudojant 523 nm bangos ilgį emituojantį šviesos diodą ir moduluojant jo veikimą funkciniu generatoriumi Tektronix AFG3000. Atsakas registruojamas 500 MHz „Agilent Technologies DSO5054A“ osciloskopu, naudojant 1 k Ω apkrovos varžą.

3. FOTODETEKTORIŲ GAMYBOS METODAI

Naudotos medžiagos. Visos cheminės medžiagos naudotos šiame darbe buvo pirktos iš „Sigma – Aldrich“: PbI_2 99%, MAI 98%, EtOH 95%, titano diizopropoksido bis(acetilacetonatas) 75% tirpalas 2-propanolyje, acetilacetonas > 99,3% ir bevandenis DMSO > 99,9% grynumo. Laikomos inertinėje atmosferoje ir naudotos be papildomo gryninimo. Pt ir Au elektrodų matricos ED-IDE3-P1 ir ED-IDE3-Au įsigytos iš „Micrux Technologies“, Cr elektrodų matrica pagaminta pagal užsakymą optinės litografijos būdu.

Kompaktinio TiO_2 sluoksnio gamyba. Darbinis tirpalas gaminamas sumaišant 0,6 ml titano diizopropoksido bisacetilacetonato, 0,4 ml acetilacetonu ir 9 ml EtOH. Ant periodiškai išdėstytų elektrodų matricos paviršiaus 450°C temperatūroje sluoksnis dengiamas atvirame ore, aerozolių pirolizės būdu.

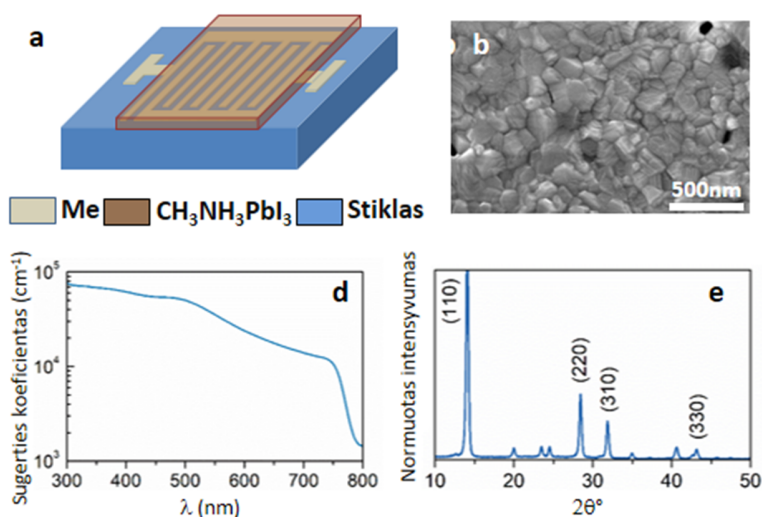
Fotodetektoriaus gamyba. Darbinis metilamonio švino jodido (MAPbI_3) tirpalas, buvo paruoštas sumaišius švino jodido (PbI_2) ir metilamonio jodido (MAI) 1,1 M tirpalus dimetilsulfoksido (DMSO) santykiu 1:1. Iš gauto tirpalo buvo liejama plonasluoksnė plėvelė sukimo – dengimo metodu. Ant deguonies plazmoje nuvalytos elektrodų matricos lašinami 5 μl pradinio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tirpalo ir sukama 1000 aps/min greičiu 10 s, nepertraukiamai pereinant į 6000 aps/min režimą ir išlaikant sukimą papildomas 30 s. Toliau padengta plėvelė 10 min. kaitinama 100°C temperatūroje. Pagamintas prietaisas iškart apsaugomas karštais polimeriniais kljais nuo galimo aplinkos poveikio.

4. REZULTATAI

4.1 Suformuoti skirtingų metalų elektrodų MAPbI₃ fotodetektoriai

Fotodetektorių gamybai buvo pasirinktos trijų skirtingų metalų: Au, Pt ir Cr periodiškai išdėstytų elektrodų matricos. Panaudojus paprastą vieno žingsnio liejimo iš tirpalo metodiką,⁶⁰ ant elektrodų buvo suformuota ~200 nm storio CH₃NH₃PbI₃ plėvelė. Schematinis tokio prietaiso vaizdas pateikiamas 3 pav., a.

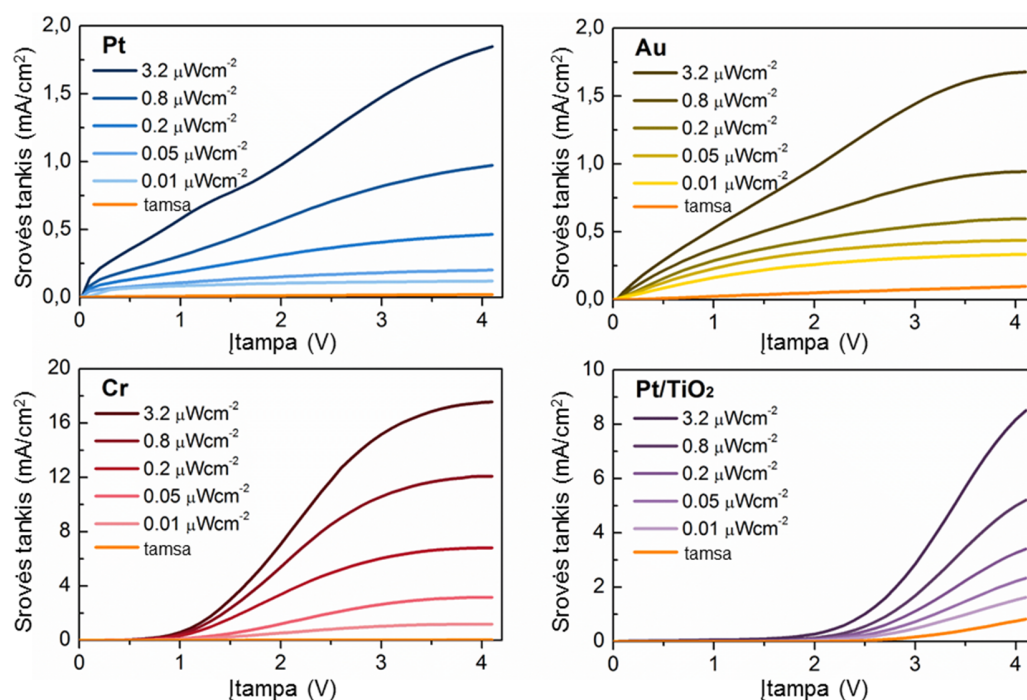
Gautos perovskitinės plėvelės struktūra buvo įvertinta skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu. Plėvelės paviršiaus kristalinis vaizdas pateikiamas 3 pav., b. Stebima tolygi kristalinė struktūra su nereguliariai išsidėsčiusiomis kelių nanometrų skersmens poromis. Plėvelės susiformavimo kokybė buvo tiriama Rentgeno spindulių difrakcinės analizės (XRD) metodu. Užregistruota difraktograma pateikiama 3 pav., d. XRD analizės metu gautos eksperimentinės difrakcinės smailės: 14°, 28,5°, 32°, 43°, kurios pilnai atitinka, literatūroje paskelbtas, pilnai susiformavusios perovskito tetragoninės kristalinės gardelės vertes.^[9,10] Suformuotos plėvelės sugerties spektras pateikiamas 3 pav., c. Stebima plati sugerties juosta per visą regimosios srities spektro dalį iki pat 780 nm, kas atitinka ~1,59 eV draustinės juostos plotį.



3 pav. Prietaiso a) schematinis vaizdas, b) SEM MAPbI₃ suformuotos plėvelės vaizdas, c) plėvelės sugerties spektras ir d) XRD difraktograma.

4.2 Fotodetektorių veikimo charakteristikos

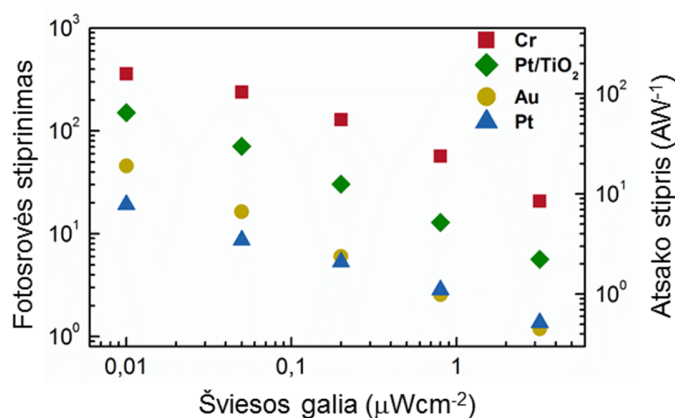
Skirtingų metalų elektrodų įtaka MAPbI₃ fotodetektoriaus veikimui buvo nagrinėta registruojant voltamperines kreives. Šiam tikslui buvo pasirinkta 523 nm žadinanti spinduliuotė. Fotosrovė užregistruota visą prietaiso aktyvų plotą apšviečiant pastovaus intensyvumo šviesa ir pridėdant didėjančią įtampą. Prietaisų, kuriems naudojami skirtingų metalų elektrodai, fotosrovės tankio priklausomybė nuo įtampos bei žadinančios šviesos intensyvumo yra pateikiama 4 pav. Pt ir Au elektrodų atveju fotosrovės tankis apytiksliai tiesiškai priklauso nuo pridėtos įtampos, o nagrinėjat Cr elektrodų detektorių stebima voltamperinių kreivių forma yra neįprasta ominių kontaktus turinčiuose prietaisuose. Atsiranda slenkstinė įtampos vertė, nuo kurios prasideda staigus fotosrovės augimas. Šiame detektoriuje taip pat stebimas ženklus tamsinės srovės sumažėjimas, o fotosrovės vertės yra 10 kartų didesnės, negu Pt ar Au fotodetektorių atveju.



4 pav. Skirtingų elektrodų fotodetektorių srovės tankio priklausomybė nuo įtampos ir žadinančios šviesos intensyvumo.

Iš eksperimentinių voltamperinių kreivių galima įvertinti tokius svarbius fotodetektoriaus veikimo parametrus, kaip atsako stipris ir fotosrovės stiprinimo koeficientas. Šios priklausomybės skirtingiems

prietaisams pateikiamos 5 pav. Iš pateiktų duomenų, Cr atveju stebimos eile padidėjusios fotosrovės stiprinimo ir atsako stiprio vertės, lyginant su Pt ir Au prietaisais. Visose trijose prietaisuose pastebimas veikimo parametrų verčių mažėjimas, didėjant žadinančios šviesos galiai, siejamas su didėjančiu krūvininkų tankiu fotoaktyvioje medžiagoje, kas stipriai padidina rekombinacijos spartą tokio tipo prietaisuose. Skaitinės fotosrovės stiprinimo ir atsako stiprio vertės esant 4V įtampai ir 0,01 μWcm^{-2} žadinančios šviesos galiai skirtingiems prietaisams pateikiamos 2 lentelėje.



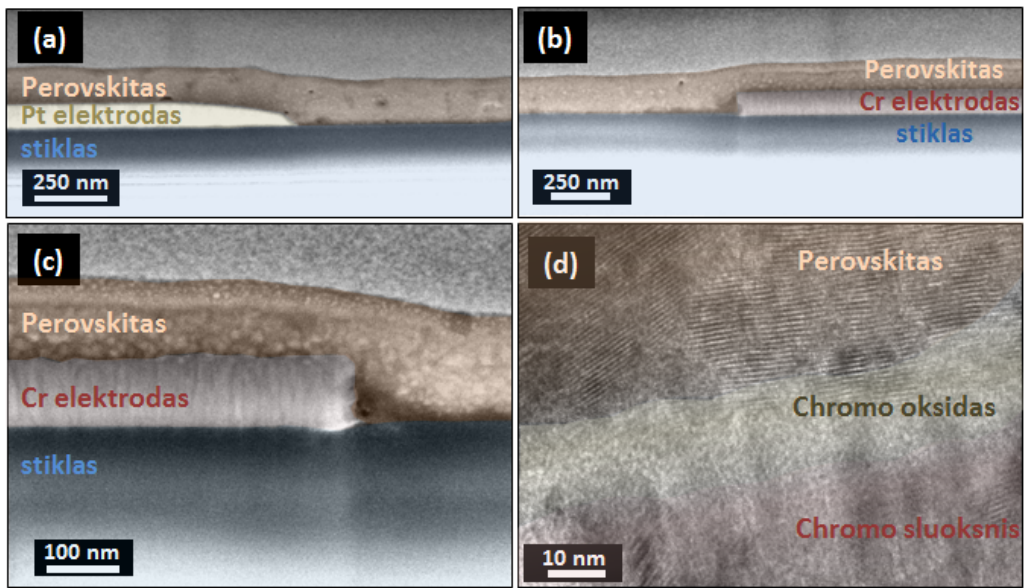
5 pav. Skirtingų elektrodų fotodetektorių fotosrovės stiprinimo ir atsako stiprio priklausomybės nuo žadinančios šviesos galios.

Užregistruotas Cr elektrodų fotodetektoriaus atsako stipris siekė $1,52 \times 10^1 \text{ AW}^{-1}$. Šis parametras yra viena aukščiausių tarp mokslinėje literatūroje publikuotų plokščių polikristalinių perovskitinių fotodetektorių. Aukštesnę atsako stiprio vertę $2,75 \times 10^2 \text{ AW}^{-1}$ pavyko gauti tik Saidaminov M. I., et al., panaudojus vieną 5 μm kanalą tarp ITO elektrodų.⁶¹

2 lentelė. Veikimo parametrų palyginimas skirtingiems prietaisams.

	Fotosrovės stiprinimas	Atsako stipris (A/W)
Cr	360	152
Au	45	19
Pt	19	8
Pt/TiO₂	150	63

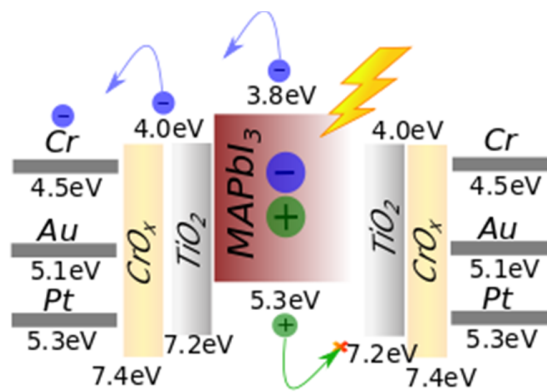
Iš eksperimentinių duomenų analizės galime daryti išvadą, jog MAPbI₃ fotodetektorius, naudojant Cr elektrodus, veikia pagal kitokį mechanizmą, nei Pt ar Au prietaisai. Norint įvertinti to priežastis, pirmiausia buvo atlikta detali prietaiso struktūrinė analizė. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir pralaidumo elektroninės mikroskopijos (TEM) užregistruoti vaizdai pateikiami 6 pav. Atlikus SEM, jokių struktūrinių skirtumų tarp šių prietaisų nebuvo pastebėta, tačiau užregistravus TEM vaizdus, galima matyti ant metalinio Cr elektrodo paviršiaus susidariusį oksido sluoksnį. Kaip numatoma teorijoje, metalinis chromas reaguoja su atmosferos deguonimi, sudarydamas kelių nm storio, didelio tankio, mišrios struktūros chromo oksidą.⁶² Taigi šis oksidas esantis elektrodo ir MAPbI₃ perovskito sandūroje ir yra esminis komponentas, lemiantis skirtingą tokio prietaiso veikimo mechanizmą.



6 pav. Fotodetektorių skerspjūvio SEM vaizdai a) Pt, b) ir c) Cr. d) Cr skerspjūvio TEM vaizdas.

4.3 Sistemos metalas – puslaidininkis energijos lygmenys

Analizuojant skirtingų metalų elektrodų ir MAPbI₃ perovskito energijos lygmenų diagramą, pateiktą 7 pav., galima pastebėti, kad neegzistuoja kitoms medžiagoms tarp metalo ir puslaidininkio, nes susidaro jokių energetinių barjerų krūvininkų judėjimui iš fotoaktyvios medžiagos į kontaktus. Vertinant atsiradusius skirtumus tarp Pt ir Au fotodetektorių, reikia atkreipti dėmesį į Pt išlaisvinimo darbo ir perovskito jonizacijos energijos vertes,⁶³ kurios yra labai artimos, todėl skylių transportui metalo – puslaidininkio riboje perovskitinės plėvelės nehomogeniškumas gali turėti papildomos įtakos energetinio lygmens pokyčiui. Remiantis šiuo pastebėjimu galima paaiškinti atsiradusius veikimo skirtumus tarp Pt ir Au fotodetektorių, esant mažam žadinančios šviesos intensyvumui. Tačiau paaiškinti Cr fotodetektoriaus skirtingą veikimo mechanizmą, remiantis vien tik metalo išlaisvinimo darbo verte, neįmanoma, nes toks fotodetektorius, neegzistuojant papildomiems potencialiems barjerams, veiktų taip pat, kaip ir Pt ar Au prietaisai.



7 pav. Energijos lygmenų diagrama.

Pt ir Au yra inertiški atmosferos poveikiui metalai, tačiau Cr paviršiuje susidaro labai didelio tankio, kelių nanometrų storio mišrios struktūros oksidas (CrO_x). Tokio oksido⁶⁴ išlaisvinimo darbas lygus 7,4 eV, o laidumo juostos krašto energija – -4 eV. Taigi, nagrinėjant energijos lygmenų diagramą, akivaizdu, kad toks oksidas neturės įtakos elektronų transportui iš fotoaktyvios medžiagos, tačiau suformuos potencialinį barjerą skylėms. Iš šių duomenų galima daryti išvadą, kad dėl CrO_x sluoksnio atsiradusio barjero ir yra stebimas eksperimentinės tamsinės srovės sumažėjimas bei fotosrovės stiprinimo koeficiento išaugimas.

4.4 Palyginamasis Pt/TiO₂ MAPbI₃ perovskito fotodetektorius

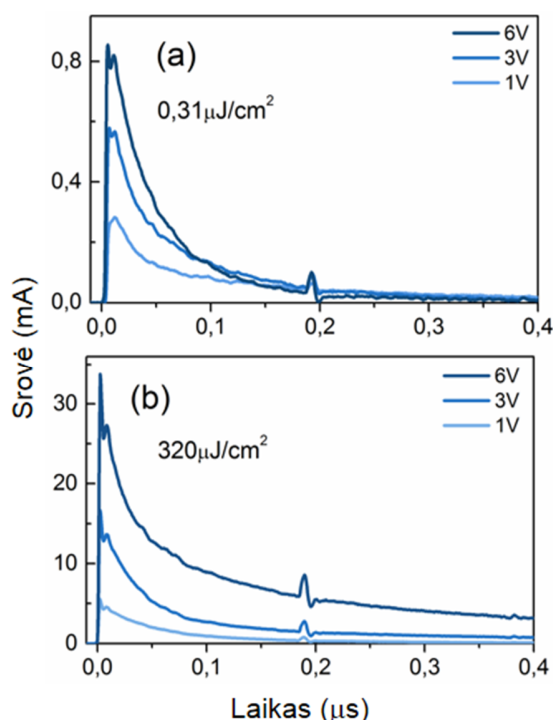


8 pav. Pt/TiO₂ fotodetektoriaus skerspjūvio SEM vaizdas

Tam, kad papildomai įrodyti oksido daromą įtaką MAPbI₃ perovskito plokščio fotodetektoriaus veikimui, Pt elektrodai buvo padengti TiO₂ sluoksniu. (Prietaiso skerspjūvio SEM vaizdas pateiktas 8 pav.) Naudojami Pt elektrodai buvo pasirinkti dėl didelio inertiškumo aplinkos poveikiui, o TiO₂ energijos lygmenų charakteristikos (7 pav.) yra labai artimos CrO_x oksidui. Užregistruotos voltamperinės kreivės pateikiamos 4 pav. Iš eksperimentinių duomenų galima matyti, kaip TiO₂ sluoksnis pakeičia voltamperinių kreivių formą, jos tampa panašios į Cr elektrodų fotodetektoriaus atvejį. Stebint oksido įtaka Pt elektrodų prietaisui, matoma atsirandanti slenkstinė įtampos vertė, nuo kurios prasideda staigus fotosrovės augimas, toks pats efektas stebimas ir Cr elektrodų prietaise. Atliekant eksperimentinius matavimus tomis pačiomis sąlygomis, tai pat stebimos ir padidėjusios fotosrovės vertės, kas leidžia daryti išvadą, jog fotodetektoriaus veikimo mechanizmas pakito. Taip pat įvertinus veikimo parametrus, pateiktus 2 lentelėje, Pt/TiO₂ fotodetektoriaus fotosrovės stiprinimas padidėjo apytiksliai 3 kartus, lyginant su Pt prietaisu. Deja, šio palyginamojo prietaiso atveju pasireiškė ir neigiami efektai. Padidėjo tamsinė srovė, bei atsirado slenkstinės įtampos vertės poslinkis link didesnių įtampos verčių lyginant su Cr elektrodų fotodetektoriumi. Tai galima paaiškinti neoptimaliu TiO₂ sluoksnio storiumi ir galimai atsiradusiais defektais sąlyčio riboje tarp perovskito ir oksido sluoksnių. Tačiau lyginant Pt, Cr ir Pt/TiO₂ fotodetektorių eksperimentinius duomenis, matomas oksido sluoksnio daromos įtakos, fotosrovės stiprinimo efektui, bei prietaiso veikimo mechanizmui neginčijamas įrodymas.

4.5 Fotodetektorių fotosrovės kinetika

Norint ištirti krūvininkų dinamikos procesus MAPbI₃ perovskite, buvo registruojama fotosrovės kinetika, žadinant trumpu 0,5 ns lazeriniu 523 nm bangos ilgio impulsu. Tam buvo pasirinktas fotodetektorius suformuotas ant Pt elektrodų. Fotosrovės kinetikos priklausomybės nuo įtampos ir žadinančio impulso galios yra pateikiamos 9 pav.



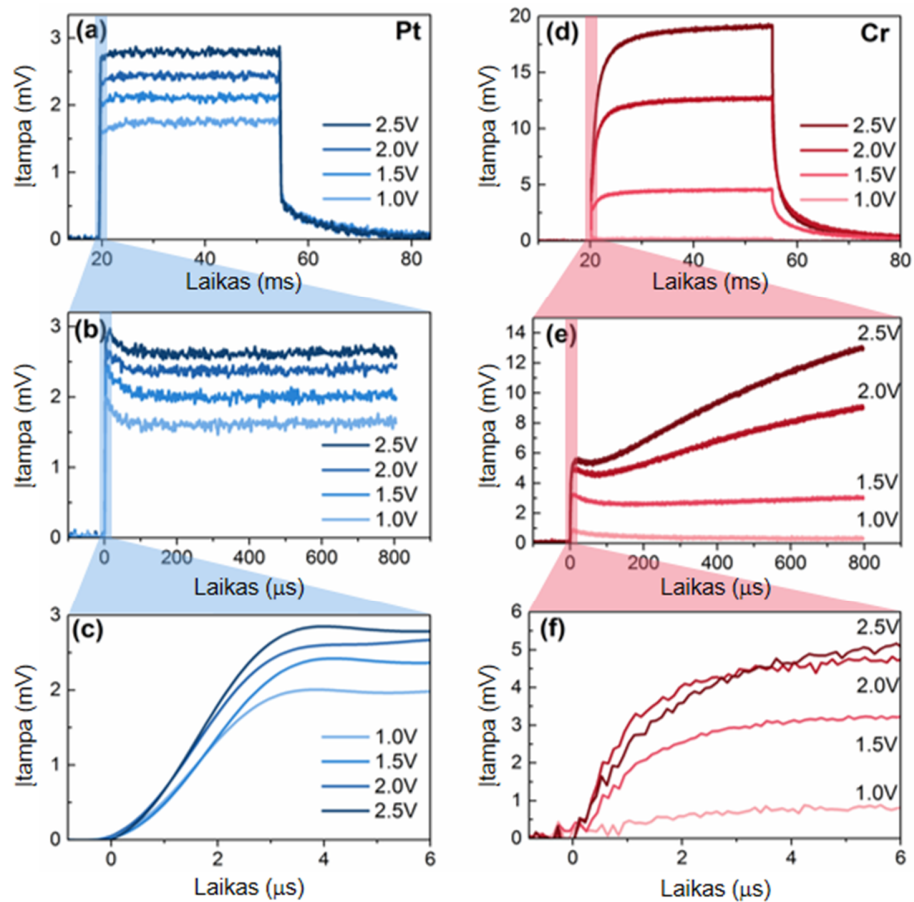
9 pav. Fotosrovės kinetikos, žadinant 0,5 ns trukmės lazeriniu 523 nm impulsu, priklausomybės nuo įtampos ir žadinančio impulso galios.

Analizuojant eksperimentines kreives, pradžioje stebima labai greita krūvininkų generacijos, fotosrovės dalis, besitęsianti dešimtis nanosekundžių, ir daug lėtesnė krūvininkų ištraukimo dalis, kurioje matomos dvi skirtingos fotosrovės komponentės, egzistuojančios mikrosekundžių laiko skalėje. Nagrinėjant fotosrovės kinetiką, matoma jog padidinus žadinančio impulso galia ~1000 kartų pradinė fotosrovės gesimo komponentė praktiškai išlieka nepakitusi. Todėl galima daryti išvada, kad ji yra nulemta krūvininkų ištraukimo į elektrodus, o ne jų rekombinacijos proceso. Egzistuojančias dvi skirtingas krūvininkų ištraukimo komponentes galima priskirti elektronų ir skylių ištraukimo procesams. Deja, iš šių eksperimentinių duomenų, nėra galimybės įvertinti, kurie krūvininkai ištraukiami greičiau.

Remiantis moksline literatūra, žadinant didelės galios impulsais polikristalinėse MAPbI₃ perovskito plėvelėse, skylių patekimas į energetines gaudykles yra labai greitas procesas, tuo tarpu elektronų patekimas į gaudykles vyksta keliomis eilėmis lėtesnėje laiko skalėje.⁶⁵ Taip pat, Dong R. et al., nagrinėdamas srovės stiprinimo mechanizmą MAPbI₃ fotodetektoriuose, rėmėsi prielaida, jog skylių patekimas į gaudykles yra daug efektyvesnis procesas, lyginant su elektronų patekimu.¹¹ Remiantis šiais duomenimis, galima daryti išvadą, jog krūvininkų ištraukimo greitoji komponentė atspindi elektronų ištraukimo procesą. Įvertinus elektronų judrį iš greitosios komponentės, besitęsiančios 30 – 50 ns, gaunama 6 – 10 cm²/Vs vertė, kuri gerai atitinka literatūrinius duomenis.^{3,66–68} Atitinkamai lėtoji fotosrovės komponentė, trunkanti ilgiau nei 0,5 μs, priskiriama skylėms, esančioms energetinėse gaudyklėse. Didinant pridėtos įtampos vertes, stebimas fotosrovės kinetikos greitėjimas, kuris atspindi greitesnį krūvininkų ištraukimo procesą. Esant didelei žadinančio impulso galiai stebima ir neproporcingai padidėjusi lėtoji fotosrovės komponentė. Krūvininkų ištraukimo laikas negali kisti esant skirtingoms žadinimo galioms, todėl šį padidėjimą galima sieti su srovės stiprinimo efekto pasireiškimu, kuris susijęs su krūvininkų injekcija. Prisikaupusios fotogeneruotos skylės gaudyklėse šalia elektrodo sukelia potencinio barjero sumažėjimą elektronų injekcijai, dėl ko stebimas srovės stiprinimo efektas. Detalus srovės stiprinimo mechanizmas aiškinamas 4.6 skyrelyje.

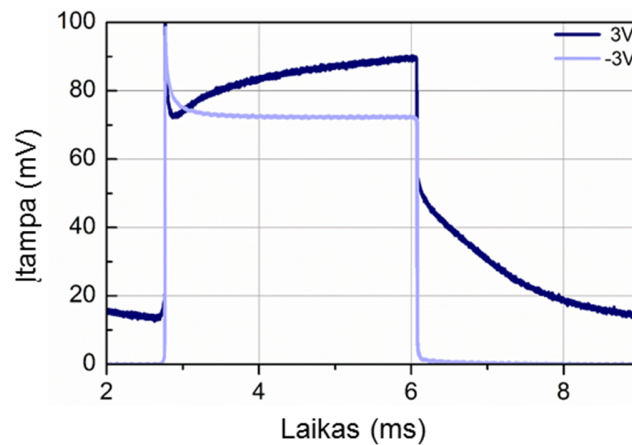
Fotosrovės stiprinimo efektui ištirti, buvo užregistruotos Cr ir Pt prietaisų fotosrovės kinetikos, žadinant stačiakampiais 35 ms trukmės, 523 nm bangos ilgio impulsais. Fotosrovės priklausomybės nuo įtampos skirtingose laiko skalėse pateikiamos 10 pav.

Pt fotodetektoriaus atveju stebimas staigus fotosrovės augimas mikrosekundžių laiko skalėje, kartu matoma ir silpnai, apie 10 ms, auganti komponentė (10 pav., a.). Žadinančio impulso trukmei pasibaigus, fotosrovė greitai sumažėja iki 20-30% pradinės amplitudės vertės. Toliau matoma lėta, eksponentinio gesimo komponentė, kurios laiko konstanta apytiksliai yra 10 ms. Įdomus faktas, jog kelias minutes palaikius pridėtą nuolatinę įtampą, stebimas šios lėtos komponentės augimas, o apkeitus įtampos poliariškumą pasireiškia staigus šios komponentės sumažėjimas. (Eksperimentinės kreivės pateikiamos 11 pav.) Labai panašūs, lėti procesai MAPbI₃ perovskito plėvelėse taip pat buvo pastebėti ir kitų mokslininkų grupių ir buvo priskirti jonų judėjimui fotoaktyvioje medžiagoje. Jie gali difunduoti iki kontaktų ir ten sukurti papildomus dalinius krūvius.⁶⁹ Dėl to gali formuotis papildomos energetinės gaudyklės krūvininkams.^{70–72} Iš šių duomenų lėtąją fotosrovės komponentę galima priskirti krūvininkų kaupimuisi jonų sukurtuose energetinėse gaudyklėse. Šis procesas gali papildomai sumažinti potencinį barjerą elektronų injekcijai.



10 pav. Fotosrovės kinetikos, žadinant stačiakampiais 35 ms trukmės, 523 nm impulsais, priklausomybės nuo įtampos.

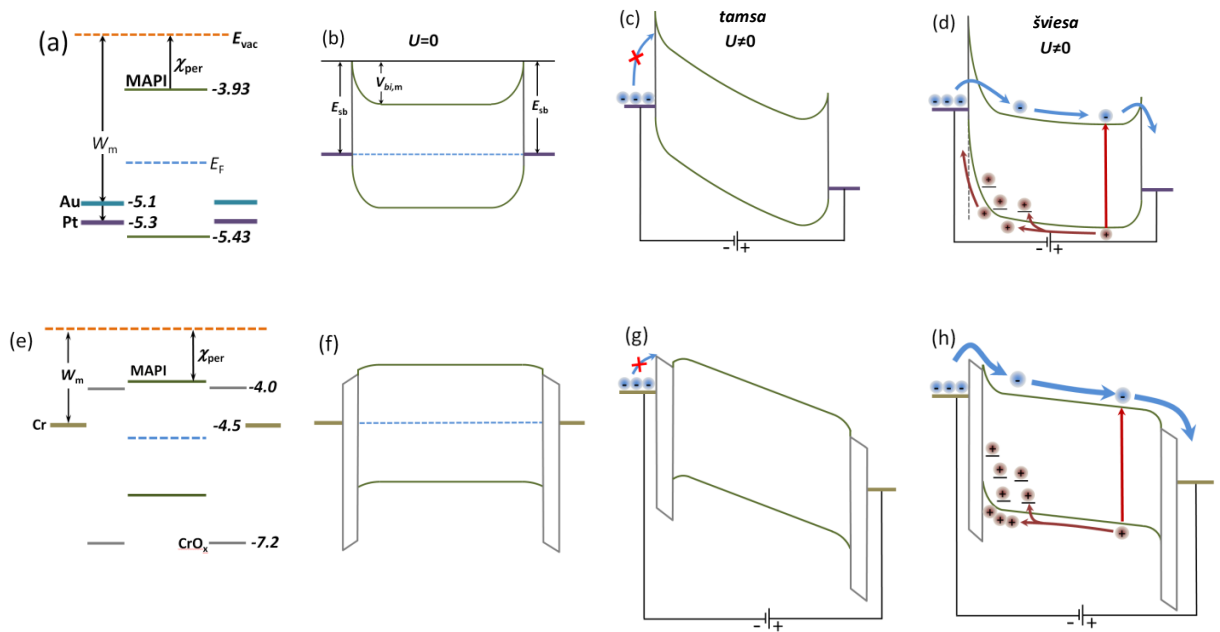
Greitesnėje laiko skalėje (10 pav., b) galima matyti, jog po staigaus fotosrovės užaugimo, per dešimtis mikrosekundžių, stebimas fotosrovės sumažėjimas. Šis procesas sumažina fotosrovės stiprinimo efektą, todėl galima daryti prielaidą, kad šią dalį galima priskirti injektuotų elektronų rekombinacijai su gaudyklėse esančiomis skylėmis. Taip sumažinamas egzistuojančių skylių kiekis, dėl ko sumažėja ir fotosrovės stiprinimas. Fotosrovės užaugimo frontas yra pateikiamas 10 pav. c dalyje, kur matoma, kad fotosrovė maksimalią vertę pasiekia per $\sim 3 \mu\text{s}$. Per šį laiką taip pat pasireiškia ir fotosrovės stiprinimo efektas.



11 pav. Įtampos poliariškumo įtaka lėtai fotosrovės kinetikos komponentei.

Cr elektrodų detektoriaus atveju stebimos visiškai kitokios fotosrovės kinetikos formos (10 pav., d, e, f.). Šie rezultatai, kaip ir voltamperinės kreivės, taip pat patvirtina, jog Cr elektrodų detektorius veikia pagal kitokį mechanizmą, nei Pt elektrodų prietaisas. Analizuojant kreives, matoma gerokai stipresnė srovės priklausomybė nuo pridėtos įtampos. Stebimas lėtas fotosrovės užaugimas, besitęsiantis šimtus mikrosekundžių, taip pat ir papildoma, dar lėtesnė, iki dešimčių milisekundžių auganti komponentė. Fotosrovės gesimas pasibaigus žadinančio impulso trukmei, atitinka Pt elektrodų detektoriaus atvejį, tik Cr atveju lėtoji komponentė išaugo apytiksliai dešimt kartų, o tai atitinka padėjusį fotosrovės stiprinimo efektą, stebimą šio tipo prietaisuose. Greitesnėse laiko skalėse fotosrovės užaugimo frontas ir fotosrovės stiprinimo pasireiškimas sutampa su Pt elektrodų detektoriaus atveju.

4.6 Veikimo mechanizmai skirtingų elektrodų fotodetektoriuose



12 pav. Skirtingų elektrodų perovskitinių fotodetektorių energijos lygmenų diagrama: a), e) prieš kontakto sudarymą, b) ir f) sudarius kontaktą (vaizdas termodinaminėje pusiausvyroje). Prijungus išorinį potencialą tamsoje c), g) ir apšvietus d), h).

Skirtingų prietaisų veikimo mechanizmai iliustruoti 12 pav. pateiktose energijos lygmenų diagramose. Pirmuoju atveju nagrinėjama simetrinė sistema: metalas – puslaidininkis. Konkreti šios sistemos iki kontakto sudarymo energijos lygmenų diagrama pavaizduota 12 pav., a dalyje. Tokioje situacijoje Fermi lygmuo yra draustinės juostos viduryje. Susidarius kontaktui, termodinaminėje pusiausvyroje susiformuoja energetiniai barjerai elektronų ir skylių injekcijai, atsiranda Schottky kontaktas. Tokiu būdu nei elektronai, nei skylės negali patekti iš metalinio kontakto į fotoaktyvią medžiagą (12 pav., b). Pridėjus išorinį potencialų skirtumą, vienas kontaktas tampa katodu, o kitas – anodu. Tamsoje Schottky potencinio barjero aukštis abiem kontaktams yra vienodas, tačiau vidinis potencialas pasikeičia taip, jog jis tampa asimetriniu, padidėja prie anodo ir sumažėja prie katodo 12 pav. c dalis. Apšvietus fotodetektorių (12 pav., d) iš sugertų fotonų generuojami laisvieji krūvininkai, iš kurių skylės užpildo perovskite egzistuojančias energetines gaudykles ir tampa praktiškai nejudriomis. Dėl susikaupusio teigiamo krūvio medžiagoje sumažėja ir Schottky barjero aukštis. Kadangi sumažėja potencinis barjeras elektronų injekcija iš elektrodo į fotoaktyvią medžiagą tampa energetiškai palanki.

Elektronų injekcija, kuri sukelia fotosrovės stiprinimo efektą, vyksta tol, kol pasireiškia rekombinacijos procesas arba skylės ištraukiamos iš energetinių gaudyklių.

Antroji nagrinėjama simetrinė sistema: metalas – metalo oksidas – puslaidininkis. Konkreči šios sistemos, iki kontakto sudarymo, energijos lygmenų diagrama pateikiama 12 pav., e dalyje. Cr metalo išlaisvinimo darbo vertė yra mažesnė, negu Au ar Pt atveju, todėl galima būtų tikėtis mažesnio potencialio barjero elektronų injekcijai. Tokiu atveju turėtume stebėti padidėjusią tamsinę srovę, tačiau visiškai priešinga situacija stebima eksperimentiniuose duomenyse. Cr elektrodo paviršiuje susidaręs CrO_x sluoksnis daro įtaką ne tik tamsinės srovės sumažėjimui, bet ir fotosrovės stiprinimo koeficiento padidėjimui. Laidumo juostos krašto energija šiam oksidui yra ~ 4 eV. Ši vertė yra artima ir perovskito laidumo juostos krašto energijai $\sim 3,8$ eV. Taigi kelių nanometrų storio oksido sluoksnis padidina elektronų injekcijos barjerą. Valentinės juostos energijos kraštas yra $\sim 7,4$ eV, kas sukuria aukštą potencialinį barjerą skylių transportui iš perovskito į anodą. Tokie barjerai skylėms ir elektronams nulemia tamsinės srovės sumažėjimą Cr elektrodų fotodetektoriuose (12 pav., g). Apšvietus fotodetektorių, stebima egzistuojanti įtampos slenkstinė vertė, tol kol prasideda fotosrovės stiprinimo procesas. Žemiau šios įtampos elektronai nėra injektuojami iš metalo elektrodo dėl CrO_x sukurto potencialinio barjero. Tačiau pats svarbiausia šio oksido veiksnys fotodetektoriaus veikimui yra aukštas barjeras skylių transportui apšvietimo metu (12 pav., h). Dėl šios priežasties skylės kaupiasi šalia anodo ir modifikuoja Schottky barjerą taip, jog metalas pavirsta ominių kontaktu. Tokiu būdu kiekvienai sugeneruotai skylei, kuri negali pasišalinti iš fotoaktyvios medžiagos, yra injektuojamas elektronas iš metalo, užtikrinant medžiagos neutralumą. Dėl susidariusių energijos lygmenų išlinkimo vyksta spartus injektuotų elektronų ištraukimas iš fotoaktyvios medžiagos, o skylių gyvavimo trukmė apsprendžiama tik rekombinacijos proceso.

REZULTATŲ APITARIMAS

Šiame darbe buvo pristatyti MAPbI_3 perovskito plokščios konfigūracijos fotodetektoriai, pagaminti ant skirtingų metalų – Pt, Au, Cr periodiškai išdėstytų elektrodų matricos. Buvo ištirta, kad Cr elektrodų detektoriuje eile padidėja atsako stiprio ir fotosrovės stiprinimo koeficiento vertės. Atlikus struktūrinius tyrimus, pastebėta Cr metalo paviršiuje susidariusi metalo oksido plėvelė, kuri ir yra pagrindinis komponentas atsiradusiam fotodetektoriaus veikimo mechanizmo pokyčiui. Plokšti skirtingų metalų fotodetektoriai buvo nuodugnai ištirti, ir remiantis eksperimentiniais duomenimis, išanalizuoti jų veikimo mechanizmai.

Pagaminto naujos konfigūracijos Cr elektrodų detektoriaus veikimo parametrų vertės, tai atsako stipris – 152 A/W ir fotosrovės stiprinimo koeficientas siekiantis 360 kartų, šiuo metu mokslinėje literatūroje yra vienos didžiausių tarp polikristalinių MAPbI_3 plokščių fotodetektorių.

Supratimas apie natūraliai susiformavusio metalo oksido sluoksnio įtaka plokščio fotodetektoriaus veikimo parametrams atveria naują požiūrį į tokių fotodetektorių gamybą. Atsiranda galimybė naudoti pigesnes tauriųjų metalų alternatyvas elektrodų gamybai, tuo pačiu pagerinant fotodetektoriaus veikimą. Ši informacija motyvuoja toliau gilinti fundamentines žinias apie plokščių metaloorganinių perovskitų fotodetektorių veikimo principus bei galimybes, nes dėl savo pagaminimo paprastumo ir žemos kainos jie gali turėti svarų pranašumą alternatyvių prietaisų taikyme bei komercializavime.

IŠVADOS

- Pagaminti metaloorganinio perovskito MAPbI_3 plokščios konfiguracijos fotodetektoriai ant skirtingų metalų – Pt, Au, Cr periodiškai išdėstytų elektrodų matricos, pritaikius paprastą vieno žingsnio liejimo iš tirpalo metodiką.
- Cr elektrodų fotodetektoriuje dėl natūraliai susiformavusio CrO_x sluoksnio padidėja detektoriaus atsako stiprio ir srovės stiprinimo koeficiento vertės.
- CrO_x veikia kaip skylės blokuojantis sluoksnis.
- Dėl elektrinio lauko įtakos judantys jonai sukuria papildomas skylių gaudykles šalia kontaktų.
- Įvedus papildomą oksido sluoksnį į plokščios architektūros perovskitinį fotodetektorių, pakinta jo veikimo mechanizmas.

NAUDOTA LITERATŪRA

- (1) Green, M. A.; Hishikawa, Y.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Ho-Baillie, A. W. Y. Solar Cell Efficiency Tables (Version 51). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2018**, *26*, 3–12.
- (2) Hutter, E. M.; Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Savenije, T. J. Charge Carriers in Planar and Meso-Structured Organic-Inorganic Perovskites: Mobilities, Lifetimes, and Concentrations of Trap States. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3082–3090.
- (3) Motta, C.; El-Mellouhi, F.; Sanvito, S. Charge Carrier Mobility in Hybrid Halide Perovskites. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–8.
- (4) Zhang, Y.; Du, J.; Wu, X.; Zhang, G.; Chu, Y.; Liu, D.; Zhao, Y.; Liang, Z.; Huang, J. Ultrasensitive Photodetectors Based on Island-Structured CH₃NH₃PbI₃ Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21634–21638.
- (5) Zhitomirsky, D.; Voznyy, O.; Hoogland, S.; Sargent, E. H. Measuring Charge Carrier Diffusion in Coupled Colloidal Quantum Dot Solids. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5282–5290.
- (6) Dou, L.; Yang, Y. M.; You, J.; Hong, Z.; Chang, W. H.; Li, G.; Yang, Y. Solution-Processed Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–6.
- (7) Wang, X.; Tian, W.; Liao, M.; Bando, Y.; Golberg, D. Recent Advances in Solution-Processed Inorganic Nanofilm Photodetectors. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1400–1422.
- (8) Konstantatos, G.; Sargent, E. H. Nanostructured Materials for Photon Detection. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 391–400.
- (9) Dualeh, A.; Tétreault, N.; Moehl, T.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3250–3258.
- (10) Liang, K.; Mitzi, D. B.; Prikas, M. T. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 403–411.
- (11) Dong, R.; Fang, Y.; Chae, J.; Dai, J.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Yuan, Y.; Centrone, A.; Zeng, X. C.; Huang, J. High-Gain and Low-Driving-Voltage Photodetectors Based on Organolead Triiodide Perovskites. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1912–1918.
- (12) Guo, Y.; Liu, C.; Tanaka, H.; Nakamura, E. Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 535–539.
- (13) Li, F.; Ma, C.; Wang, H.; Hu, W.; Yu, W.; Sheikh, A. D.; Wu, T. Ambipolar Solution-Processed Hybrid Perovskite Phototransistors. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- (14) Fang, Y.; Huang, J. Resolving Weak Light of Sub-Picowatt per Square Centimeter by Hybrid Perovskite Photodetectors Enabled by Noise Reduction. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2804–2810.
- (15) Lin, Q.; Armin, A.; Lyons, D. M.; Burn, P. L.; Meredith, P. Low Noise, IR-Blind Organohalide Perovskite Photodiodes for Visible Light Detection and Imaging. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2060–2064.
- (16) Lu, H.; Tian, W.; Cao, F.; Ma, Y.; Gu, B.; Li, L. A Self-Powered and Stable All-Perovskite Photodetector-Solar Cell Nanosystem. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 1296–1302.
- (17) Deng, W.; Zhang, X.; Huang, L.; Xu, X.; Wang, L.; Wang, J.; Shang, Q.; Lee, S. T.; Jie, J. Aligned Single-Crystalline Perovskite Microwire Arrays for High-Performance Flexible Image Sensors with Long-Term Stability. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2201–2208.
- (18) Agostinelli, T.; Caironi, M.; Natali, D.; Sampietro, M.; Biagioni, P.; Finazzi, M.; Duò, L. Space Charge Effects on the Active Region of a Planar Organic Photodetector. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*.
- (19) Goodman, A. M.; Rose, A. Double Extraction of Uniformly Generated Electron-Hole Pairs from Insulators with Noninjecting Contacts. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 2823–2830.

- (20) Bube, R. H. *Photoconductivity of Solids*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1960.
- (21) Horowitz, G. Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946–1962.
- (22) Iacchetti, A.; Natali, D.; Binda, M.; Beverina, L.; Sampietro, M. Hopping Photoconductivity in an Exponential Density of States. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 1–5.
- (23) Choi, C. S.; Kang, H. S.; Choi, W. Y.; Kim, H. J.; Choi, W. J.; Kim, D. H.; Jang, K. C.; Seo, K. S. High Optical Responsivity of InAlAs-InGaAs Metamorphic High-Electron Mobility Transistor on GaAs Substrate with Composite Channels. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **2003**, *15*, 846–848.
- (24) Kang, H. S.; Choi, C. S.; Choi, W. Y.; Kim, D. H.; Seo, K. S. Characterization of Phototransistor Internal Gain in Metamorphic High-Electron-Mobility Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3780–3782.
- (25) Xu, Y.; Berger, P. R.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. Photoresponsivity of Polymer Thin-Film Transistors Based on Polyphenyleneethynylene Derivative with Improved Hole Injection. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4219–4221.
- (26) Simon M. Sze, K. K. N. *Physics of Semiconductor Devices*; Wiley & Sons, Wiley-Blackwell, 2006.
- (27) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. Transient Photovoltaic Effects in Metal-Chlorophyll-a-Metal Sandwich Cells. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 953–961.
- (28) Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin Films. *Synth. Met.* **2003**, *18*, 699–704.
- (29) Konstantatos, G.; Clifford, J.; Levina, L.; Sargent, E. H. Sensitive Solution-Processed Visible-Wavelength Photodetectors. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 531–534.
- (30) Harrison, M.; Grüner, J.; Spencer, G. Analysis of the Photocurrent Action Spectra of MEH-PPV Polymer Photodiodes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *55*, 7831–7849.
- (31) Armin, A.; Kassal, I.; Shaw, P. E.; Hambsch, M.; Stolterfoht, M.; Lyons, D. M.; Li, J.; Shi, Z.; Burn, P. L.; Meredith, P. Spectral Dependence of the Internal Quantum Efficiency of Organic Solar Cells: Effect of Charge Generation Pathways. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11465–11472.
- (32) Fang, Y.; Guo, F.; Xiao, Z.; Huang, J. Large Gain, Low Noise Nanocomposite Ultraviolet Photodetectors with a Linear Dynamic Range of 120 DB. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 348–353.
- (33) Li, L.; Huang, Y.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X. Highly Responsive Organic Near-Infrared Photodetectors Based on a Porphyrin Small Molecule. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1372.
- (34) Armin, A.; Velusamy, M.; Wolfer, P.; Zhang, Y.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Pivrikas, A. Quantum Efficiency of Organic Solar Cells: Electro-Optical Cavity Considerations. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 173–181.
- (35) Lupton, J. M.; Koeppe, R.; Müller, J. G.; Feldmann, J.; Scherf, U.; Lemmer, U. Organic Microcavity Photodiodes. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1471–1474.
- (36) Yao, Y.; Liang, Y.; Shrotriya, V.; Xiao, S.; Yu, L.; Yang, Y. Plastic Near-Infrared Photodetectors Utilizing Low Band Gap Polymer. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3979–3983.
- (37) Qi, J.; Ni, L.; Yang, D.; Zhou, X.; Qiao, W.; Li, M.; Ma, D.; Wang, Z. Y. Panchromatic Small Molecules for UV-Vis-NIR Photodetectors with High Detectivity. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2431.
- (38) Rauch, T.; Böberl, M.; Tedde, S. F.; Fürst, J.; Kovalenko, M. V.; Hesser, G.; Lemmer, U.; Heiss, W.; Hayden, O. Near-Infrared Imaging with Quantum-Dot-Sensitized Organic Photodiodes. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 332–336.
- (39) Guo, F.; Yang, B.; Yuan, Y.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Bi, Y.; Huang, J. A Nanocomposite Ultraviolet Photodetector Based on Interfacial Trap-Controlled Charge Injection. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 798–802.
- (40) Dong, R.; Bi, C.; Dong, Q.; Guo, F.; Yuan, Y.; Fang, Y.; Xiao, Z.; Huang, J. An Ultraviolet-to-NIR Broad Spectral Nanocomposite Photodetector with Gain. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 549–554.
- (41) Greenham, N.; Peng, X.; Alivisatos, A. Charge Separation and Transport in Conjugated-Polymer/Semiconductor-Nanocrystal Composites Studied by Photoluminescence Quenching and Photoconductivity. *Phys. Rev. B - Condens.*

Matter Mater. Phys. **1996**, *54*, 17628–17637.

- (42) Oertel, D. C.; Bawendi, M. G.; Arango, A. C.; Bulović, V. Photodetectors Based on Treated CdSe Quantum-Dot Films. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1–3.
- (43) McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. Solution-Processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 138–142.
- (44) Bolto, B. A.; McNeill, R.; Weiss, D. E. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 1090–1103.
- (45) Konstantatos, G.; Sargent, E. H. PbS Colloidal Quantum Dot Photoconductive Photodetectors: Transport, Traps, and Gain. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 10–13.
- (46) Konstantatos, G.; Levina, L.; Fischer, A.; Sargent, E. H. Engineering the Temporal Response of Photoconductive Photodetectors via Selective Introduction of Surface Trap States. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1446–1450.
- (47) Lee, J. S.; Kovalenko, M. V.; Huang, J.; Chung, D. S.; Talapin, D. V. Band-like Transport, High Electron Mobility and High Photoconductivity in All-Inorganic Nanocrystal Arrays. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 348–352.
- (48) Kim, S. J.; Kim, W. J.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N. Multiple Exciton Generation and Electrical Extraction from a PbSe Quantum Dot Photoconductor. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 11–14.
- (49) Nair, G.; Geyer, S. M.; Chang, L. Y.; Bawendi, M. G. Carrier Multiplication Yields in PbS and PbSe Nanocrystals Measured by Transient Photoluminescence. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *78*, 1–10.
- (50) Clifford, J. P.; Konstantatos, G.; Johnston, K. W.; Hoogland, S.; Levina, L.; Sargent, E. H. Fast, Sensitive and Spectrally Tuneable Colloidal-Quantum-Dot Photodetectors. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 40–44.
- (51) Im, J.-H.; Jang, I.-H.; Pellet, N.; Grätzel, M.; Park, N.-G. Growth of CH₃NH₃PbI₃ Cuboids with Controlled Size for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 927–932.
- (52) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501*, 395–398.
- (53) Lin, Q.; Armin, A.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Meredith, P. Electro-Optics of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 106–112.
- (54) Hu, X.; Zhang, X.; Liang, L.; Bao, J.; Li, S.; Yang, W.; Xie, Y. High-Performance Flexible Broadband Photodetector Based on Organolead Halide Perovskite. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7373–7380.
- (55) Sutherland, B. R.; Johnston, A. K.; Ip, A. H.; Xu, J.; Adinolfi, V.; Kanjanaboos, P.; Sargent, E. H. Sensitive, Fast, and Stable Perovskite Photodetectors Exploiting Interface Engineering. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 1117–1123.
- (56) Lee, Y.; Kwon, J.; Hwang, E.; Ra, C. H.; Yoo, W. J.; Ahn, J. H.; Park, J. H.; Cho, J. H. High-Performance Perovskite-Graphene Hybrid Photodetector. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 41–46.
- (57) Wang, Y.; Xia, Z.; Du, S.; Yuan, F.; Li, Z.; Li, Z.; Dai, Q.; Wang, H.; Luo, S.; Zhang, S.; *et al.* Solution-Processed Photodetectors Based on Organic-Inorganic Hybrid Perovskite and Nanocrystalline Graphite. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 0.
- (58) Wang, Y.; Zhang, Y.; Lu, Y.; Xu, W.; Mu, H.; Chen, C.; Qiao, H.; Song, J.; Li, S.; Sun, B.; *et al.* Hybrid Graphene-Perovskite Phototransistors with Ultrahigh Responsivity and Gain. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1389–1396.
- (59) Ma, C.; Shi, Y.; Hu, W.; Chiu, M. H.; Liu, Z.; Bera, A.; Li, F.; Wang, H.; Li, L. J.; Wu, T. Heterostructured WS₂/CH₃NH₃PbI₃ Photoconductors with Suppressed Dark Current and Enhanced Photodetectivity. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3683–3689.
- (60) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. II. Solvent Engineering for High-Performance Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 897–903.
- (61) Saidaminov, M. I.; Haque, M. A.; Savoie, M.; Abdelhady, A. L.; Cho, N.; Dursun, I.; Buttner, U.; Alarousu, E.; Wu, T.; Bakr, O. M. Perovskite Photodetectors Operating in Both Narrowband and Broadband Regimes. *Adv. Mater.* **2016**, 8144–8149.

- (62) Wood, G.; Stott, F. Oxidation of Alloys. *Mater. Sci. Technol.* **1986**, *3*, 519–530.
- (63) Chueh, C.-C.; Li, C.-Z.; Jen, A. K.-Y. Recent Progress and Perspective in Solution-Processed Interfacial Materials for Efficient and Stable Polymer and Organometal Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1160–1189.
- (64) Wang, M.; Tang, Q.; An, J.; Xie, F.; Chen, J.; Zheng, S.; Wong, K. Y.; Miao, Q.; Xu, J. Performance and Stability Improvement of P3HT:PCBM-Based Solar Cells by Thermally Evaporated Chromium Oxide (CrOx) Interfacial Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2699–2702.
- (65) Li, W.; Liu, J.; Bai, F. Q.; Zhang, H. X.; Prezhdo, O. V. Hole Trapping by Iodine Interstitial Defects Decreases Free Carrier Losses in Perovskite Solar Cells: A Time-Domain Ab Initio Study. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1270–1278.
- (66) Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D. Hybrid Organic - Inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors with Intriguing Charge-Transport Properties. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*.
- (67) Ponceca, C. S.; Savenije, T. J.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Pascher, T.; Harlang, T.; Chabera, P.; Pullerits, T.; Stepanov, A.; *et al.* Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5189–5192.
- (68) Wehrenfennig, C.; Eperon, G. E.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1584–1589.
- (69) Zhao, Y.-C.; Zhou, W.-K.; Zhou, X.; Liu, K.-H.; Yu, D.-P.; Zhao, Q. Quantification of Light-Enhanced Ionic Transport in Lead Iodide Perovskite Thin Films and Its Solar Cell Applications. *Light Sci. Appl.* **2016**, *6*, e16243.
- (70) Li, C.; Tscheuschner, S.; Paulus, F.; Hopkinson, P. E.; Kießling, J.; Köhler, A.; Vaynzof, Y.; Huettner, S. Iodine Migration and Its Effect on Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2446–2454.
- (71) Meggiolaro, D.; Motti, S.; Mosconi, E.; Barker, A.; Ball, J.; Perini, C. A. R.; Deschler, F.; Petrozza, A.; De Angelis, F. Iodine Chemistry Determines the Defect Tolerance of Lead-Halide Perovskites. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 702–713.
- (72) Meggiolaro, D.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Modeling the Interaction of Molecular Iodine with MAPbI₃: A Probe of Lead-Halide Perovskites Defect Chemistry. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 447–451.

SUMMARY

OPTOELECTRONIC PROCESSES OF METAL-ORGANIC PEROVSKITE PHOTODETECTORS BASED ON INTERDIGITATED COMB OF ELECTRODES

Rokas Gegevičius

Institute of Chemical Physics, Vilnius University

Metal-organic hybrid perovskites are a new class of semiconducting materials currently yielding high-performance solar cells. They are also attractive for fabrication of photodetectors, which are based on similar operating principles.

In this work a comprehensive analysis of MAPbI₃ perovskite photoconductive photodetectors made on interdigitated combs of electrodes of different metals were presented.

The role of the oxide layer in the performance of planar perovskite photodetectors formed on interdigitated metal electrodes is demonstrated. The oxide layer enhances the photocurrent gain by order of magnitude by hampering hole extraction and increasing its residence in perovskite layer time. Naturally formed CrO_x layer on Cr electrodes enables achievement of about 360 times photocurrent enhancement and about 5 ms response time. Formation of a TiO₂ layer on Pt electrodes also enables the gain enhancement form 19 to 150 times. Based on the relatively long response time, it has been suggested that ion migration plays an essential role in the gain enhancement and explanation of the gain mechanism is proposed. The achieved high photodetector sensitivity, a suggested gain enhancement approach and obtained better understanding of the photocurrent gain mechanism open a way towards the further development of cheap and easily producible planar perovskite detectors based on interdigitated electrode arrays.

PRIEDAS

Magistrantūros studijų baigiamojo darbo tema parengti ir išspausdinti moksliniai straipsniai.

1. Gegevičius, R.; Franckevičius, M.; Pakštas, V.; Augulis, R.; Gulbinas, V. High-Speed, Sensitive Planar Perovskite Photodetector Based on Interdigitated Pt and Au Electrodes. *Phys. Status Solidi A*, **2018**, 1700822.
2. Gegevičius, R.; Treideris, M.; Pakštas, V.; Franckevičius, M.; Gulbinas, V. Oxide Layer Enhances Photocurrent Gain of the Planar MAPbI₃ Photodetector. *Adv. Electron. Mater.* **2018**. (Accepted).

Rezultatai pristatyti fizikos konferencijose.

1. Franckevičius, M.; Gegevičius, R.; Pakštas, V.; Gulbinas, V. Planar Perovskite Photodetectors Based On Interdigitated Electrodes. 3rd International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics, **2017**, Oxford, UK.
2. Gegevičius, R.; Franckevičius, M.; Pakštas, V.; Augulis, R.; Gulbinas, V. Greitas, jautrus, plokščias perovskitinis fotodetektorius suformuotas ant periodinės Pt elektrodų matricos. 42-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, **2017**, Vilnius.