

MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTA Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jakub Dřevo

Elektrické a optické vlastnosti halogenidového perovskitu CsPbBr3.

Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Eduard Belas, CSc. Studijní program: Fyzika Studijní obor: Fyzika

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Chtěl bych zde poděkovat především vedoucímu své práce doc. Ing. Eduardu Belasovi, CSc. za rady, trpělivost a obětavou pomoc při vysvětlování teorie, analýze a interpretaci výsledků. Dále bych rád poděkoval RNDr. Marianu Betušiakovi za seznámení s experimentální aparaturou a časté rady. Nakonec bych rád poděkoval své rodině za jejich podporu ve všem, co dělám. Název práce: Elektrické a optické vlastnosti halogenidového perovskitu CsPbBr3.

Autor: Jakub Dřevo

Ústav: Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Eduard Belas, CSc., Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Abstrakt: Bromid cesno-olovnatý (CsPbBr₃) patří mezi polovodičové materiály se širokou škálou možných aplikací ve fotovoltaice, jako světelné zdroje nebo jako detektory záření. Tato práce se zaměřuje na studium elektrických a oprických vlastností CsPbBr₃ pomocí měření voltampérových charakteristik a fotoproudů. Dále byl zkoumán vliv závislosti těchto veličin na čase, tlaku a teplotě.

Klíčová slova: Perovskity, Generace náboje, Polovodičové detektory, Fotovodivost

Title: Electrical and optical properties of CsPbBr3 halide perovskite.

Author: Jakub Dřevo

Institute: Institute of Physics of Charles University

Supervisor: doc. Ing. Eduard Belas, CSc., Institute of Physics of Charles University

Abstract: Cesium-lead bromide $(CsPbBr_3)$ is a semiconductor material with a wide range of possible applications in photovoltaics, as light sources or as radiation detectors. This work focuses on the study of the electrical and optical properties of CsPbBr₃ by measuring the current-voltage characteristics of a photocurrents. Furthermore, the influence of the dependence of these quantities on time, pressure and temperature was investigated.

Keywords: Perovskites, Charge generation, Semiconductor detectors, Photoconductivity

Obsah

Ú٧	vod		2
1	Teo	retická část	3
	1.1	Elektrické vlastnosti látek	3
		1.1.1 Ohmův zákon	3
		1.1.2 Elektrické kontakty	3
	1.2	Interakce elektromagnetického záření s látkou	7
		1.2.1 Fotoelektrický jev	7
		1.2.2 Lambertův-Beerův zákon	.7
		1.2.3 Fotovodivost	8
		1.2.4 Doba života	8
		1.2.5 Hechtova relace	9
2	\mathbf{Exp}	eriment	10
	2.1	Bromid cesno-olovnatý	10
	2.2	Vzorky	10
	2.3	Aparatura pro měření foto-VA/VA charakteristiky	12
	2.4	Vyhodnocované veličiny z VA charakteristik	13
	2.5	Měření fotoproudů	15
ર	Vúc	lodky měřoní a diskuzo	18
J	• y 5 3 1	Česový vývoj olektrických vlastností	18
	0.1	3.1.1 CDBM1	18
		2.1.1 OI DIMI	10
		3.1.2 OF DIM2	19
		5.1.5 Casovy vyvoj rezistivity a miry nystereze	20
	2.0	$3.1.4 \text{OPB-P4D-G} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	21 02
	3.2		23
		3.2.1 CPBM1 a CPBM2	23
		3.2.2 CPB-P45-1	24
	3.3	Tlaková závislost elektrických vlastností	27
		3.3.1 CPB-P29-G v konfiguraci bez GR	27
		3.3.2 CPB-P29-G v konfiguraci s GR	31
		3.3.3 CPB-P45-G v konfiguraci s GR	32
		3.3.4 CPB-P45-L v konfiguraci s GR	36
	3.4	Teplotní závislost VA charakteristiky	41
		3.4.1 CPB-P45-G	41
		3.4.2 CPB-P37-H	45
Zá	věr		49
C			-
Se	znan	1 pouzite literatury	50
Se	znan	n obrázků	52
Se	znan	n tabulek	54

Úvod

Halogenidové perovskity v posledních letech vzbudily velký zájem o výzkum pro své výborné optoelektronické vlastnosti a široké pole možných aplikací. Významné uplatnění mohou najít ve fotovoltaice [1], jako fotodetektory [2] nebo jako světelné zdroje [3]. Základní perovskitovou strukturu lze popsat pomocí obecného vzorce ve tvaru AMX₃, kde A představuje jednomocný kation (např. methylamonium (MA), formamidinium (FA) nebo Cs), M lehčí kovový vícemocný kation (např. Pb, Sn nebo Bi) a X halogenidový anion (např. Br, I nebo Cl). Na základě svého chemického složení se perovskity dělí do dvou hlavních skupin - anorganické a hybridní.

Halogenidový perovskit CsPbBr₃ patří do skupiny anorganických perovskutů a vyznačuje se vlastnostmi jako přizpůsobitelná šířka zakázaného pásu, vysoký měrný odpor nebo velký součin pohyblivosti nosičů náboje s jejich dobou života. Různé studie byly zaměřeny na výzkum tenkých vrstev tohoto materiálu, v nedávné době začal narůstat zájem o výzkum monokrystalů CsPbBr₃. Dobré stability vzorku na vzduchu a vhodných transportních vlastností náboje by bylo možné dosáhnout při pěstování monokrystalu z roztoku za nízkých teplot, nicméně tento proces je technologicky náročný na přípravu homogenní fáze a vznikají při něm různé další materiály [2]. Jako nejefektivnější způsob přípravy monokrystalů se doposud ukázala být Bridgmanova metoda [4].

Mezi časté metody výzkumu porovskitů patří měření fotoproudů [5]. Prozatím se jen málo článků zabývalo studiem voltampérových (VA) charakteristik, které typycky vykazují různé nelinearity a změny průběhu napětové závislosti (hysterezi) [6]. Tato práce se využívá měření VA charakteristik a měření fotoproudů halogenidového perovskitu CsPbBr₃ a následné vyhodnocování veličin charakterizujících elektrické a optické vlastnosti tohoto materiálu.

1. Teoretická část

1.1 Elektrické vlastnosti látek

1.1.1 Ohmův zákon

Elektrické pole **E** může být příčinou přesunu volných nosičů elektrického náboje (tedy vzniku elektrického proudu I) v látce mezi dvěma body s rozdílným potenciálem ϕ_1 a ϕ_2 , kde $\phi_1 > \phi_2$. Rozdíl potenciálů mezi dvěma body označujeme jako napětí U [7].

$$U = \phi_1 - \phi_2 = \int_{(1)}^{(2)} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}$$
 (1.1)

Závislost mezi napětím a proudem je dána Ohmovým zákonem [7]

$$I = \frac{U}{R},\tag{1.2}$$

kdeR je elektrický odpor, který závisí na geometrickém tvaru vodiče a druhu látky, z níž je vyroben.

Pro vzájemné porovnání různých látek se zavádí měrný odpor ρ , který nezávisí na tvaru vodiče. Odpor a měrný odpor spolu souvisejí vztahem [7]

$$R = \rho \frac{L}{A_E},\tag{1.3}$$

kde L je délka vodiče a A_E jeho průřez.

K popisu látek při vedení elektrického proudu se také užívá měrná vodivost σ dána vztahem [7]

$$\sigma = \frac{1}{\rho}.\tag{1.4}$$

Proud tekoucí trubicí s průřezem $\mathbf{A}_{\mathbf{E}}$ lze vyjádřit pomocí proudové hustoty J vztahem [7]

$$I = \mathbf{J} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{E}}.\tag{1.5}$$

Dosazením nově definovaných veličin do (1.2) dostaneme Ohmův zákon v diferenciálním tvaru, který nezávisí na tvaru uvažovaného vodiče [7]

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}.\tag{1.6}$$

1.1.2 Elektrické kontakty

Polovodičové součástky jsou významně ovlivněny svými elektrickými kontakty. Na polovodičích existují dva základní typy elektrických kontaktů [8]: lineární ohmický kontakt a usměrňující Schottkyho kontakt. Ohmické kontakty neomezují proud v závislosti na jeho směru, zatímco Shottkyho kontakty obsahují na rozhraní kov-polovodič potenciálovou bariéru, která v polovodiči generuje oblast prostorového náboje. Prostorový náboj omezuje injekci volných nosičů v jednom směru a brání toku proudu ve směru druhém. Tyto druhy kontaktů jsou pouze ideálními modely, reálná rozhraní kov-polovodič jsou tvořená jejich určitou kombinací.



Obrázek 1.1: Pásový diagram odděleného kovu (vlevo) a polovodiče (vpravo), upraveno z [8]

Na obrázku 1.1 je znázorněno energetické schéma odděleného kovu a polovodiče. E značí energii, q elementární elektrický náboj, E_{FM} je Fermiho hladina pro kov, E_{FS} Fermiho hladina pro polovodič, Φ_M výstupní práce z kovu, Φ_S výstupní práce z polovodiče, $\Phi_K = \Phi_M - \Phi_S$ kontaktní potenciál, E_0 klidová energie elektronu ve vakuu, E_V energie valenčního pásu, E_C energie vodivostního pásu a χ elektronová afinita.

Ideální ohmický kontakt

Ideální ohmický kontakt je demonstrován na příměsovém polovodiči typu N. Na obrázku 1.2 je znázorněno schéma pásové struktury energetického rozhraní kov-polovodič pro ohmický kontakt. V_D značí difúzní napětí a Φ_B výšku potenciálové bariéry mezi kovem a polovodičem. Pro výšku potenciálové bariéry platí vztah [8]

$$q\Phi_B = q\Phi_M - \chi. \tag{1.7}$$

Kontakt má výstupní práci kovu menší než výstupní práci polovodiče. Po přivedení napětí existuje dostatečné množství volných nosičů náboje pro obě polarity napětí, tyto nosiče jsou schopny přecházet v obou směrech mezi kovem a polovodičem. VA charakteristika v tomto případě splňuje Ohmův zákon a je pro obě polarity napětí lineární.



Obrázek 1.2: Pásový diagram rozhraní kov-polovodič pro ohmický kontakt, upraveno z [8]

Ideální Schottkyho kontakt

Ideální Schottkyho kontakt je demonstrován na příměsovém polovodiči typu N. Na obrázku 1.3 je znázorněno schéma pásové struktury energetického rozhraní kov-polovodič pro Schottkyho kontakt.

Kontakt má výstupní práci kovu větší než výstupní práci polovodiče. V kontaktu se tvoří Schottkyho bariéra výšky Φ_B , která je tvořená přítomností nehybného prostorového náboje šířky w. Pokud přivedeme napětí na Schottkyho kontakt s kladným potenciálem na kovu a záporným na polovodiči, dojde ke snížení šířky oblasti prostorového náboje a zmenšení potenciálové bariéry. Toto zapojení se nazívá polarizace v propustném směru. V opačném případě dochází k rozšíření oblasti prostorového náboje, čemuž se říká polarizace v závěrném směru [8].



Obrázek 1.3: Pásový diagram rozhraní kov-polovodič pro Schottkyho kontakt, upraveno z[8]

1.2 Interakce elektromagnetického záření s látkou

1.2.1 Fotoelektrický jev

Pokud elektromagnetické záření dopadá na látku, za určitých podmínek v ní dochází k uvolnění elektronů. Maximální kinetická energie uvolněných fotoelektronů je závislá na frekvenci (vlnové délce) dopadajícího záření a vzájemně se liší pro různé materiály. Na intenzitě dopadajícího záření kinetická energie fotoelektronů nezávisí, s rostoucí intenzitou se však zvyšuje počet fotoelektronů. K uvolňování fotoelektronů navíc dochází až od určité prahové frekvence (energie) dopadajícího záření. Pokud je energie dopadajícího záření dostatečně vysoká, může docházet k fotoelektronové emisi z povrchu látky. V takovém případě se děj nazývá vnější fotoelektrický děj, neboli vnější fotoefekt. Pokud záření namá dostatečnou energii pro fotoelektrovou emisi, může docházet k vnitřním přechodům mezi energetickými hladinami, při kterých uvolněné nosiče náboje zůstávají uvnitř látky. Tomuto ději se říká vnitřní fotoelektrický jev, neboli vnitřní fotoefekt. Energie dopadajícího záření je dána vztahem [9]

$$E = h\nu, \tag{1.8}$$

kde h je Planckova konstanta a ν frekvence záření.

Maximální kinetická energie E_{max} fotoelektronů je pak dána Einsteinovým vztahem [9]

$$h\nu = E_{max} + W,\tag{1.9}$$

kde W je výstupní práce.

U kovů je výstupní práce dána rozdílem mezi klidovou energií elektronu ve vakuu E_0 a energií elektronu na Fermiho hladině E_F .

Pro polovodiče je výstupní práce dána jejich elektronovou afinitou χ , která je charakteristická pro daný materiál. Aby u polovodičů došlo k vnitřnímu fotoefektu, musí být energie dopadajícího záření vyšší než šířka jejich zakázaného pásu E_g , která je dána jako energetický rozdíl mezi energetickou hladinu valenčního pásu E_V a energetickou hladinu vodivostního pásu E_C . Schéma pásového diagramu je znázorněno na obrázku 1.1.

1.2.2 Lambertův-Beerův zákon

Při šíření světla v homogenním vodivém prostředí vyplývá z úpravy vlnové rovnice, že amplituda rovinné vlny je tlumena. Dopadá-li tedy na látku záření intenzity I_0 , po průchodu vrstvou látky tloušťky z bude jeho intenzita dána vztahem [10]

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \qquad (1.10)$$

kde α je absorpční koeficient.

Absorpční koeficient závisí na vlnové délce dopadajícího záření a na konkrétním materiálu. Jelikož absorpční koeficient závisí pouze na nezáporných veličinách, nemůže být záření v látce zesilováno, nýbrž vždy odevzdává svůj výkon. Rovnice (1.10) se nazývá absorpční nebo také Lambertův-Beerův zákon.

1.2.3 Fotovodivost

Na transportu elektrického náboje v polovodičích se podílejí dva základní typy nosičů, záporně nabité elektrony a kladně nabité díry. Měrná vodivost σ polovodičů je dána vztahem [11]

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p),\tag{1.11}$$

kde q je elementární náboj, n a p hustota volných elektronů a děr a μ_n a μ_p pohyblivost elektronů a děr.

V případě, že homogenní materiál absorbuje elektromagnetické záření o dostatečné energii, dochází vlivem fotoelektrického jevu k navýšení hustoty volných nosičů náboje Δn a Δp . U izolantů obvykle bývají hodnoty Δn a Δp výrazně vyšší než příslušné hustoty volných nosičů náboj za tmy n_0 a p_0 . Pro polovodiče tomu typický bývá naopak a efekt dopadajícího záření tvoří pouze malý příspěvek k vysoké temné hustotě nosičů náboje. Fotovodivost v homogenních materiálech je dána vztahem [11]

$$\Delta \sigma = q(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p). \tag{1.12}$$

Nehomogenní materiály mají ve svém objemu různá n a p, uvažujme například, že se v materiálu vyskytují oblasti s vysokou měrnou vodivostí, které oddělují oblasti nízké měrné vodivosti fungující jako odporové bariéry, co brání toku proudu mezi oblastmi vysoké měrné vodivosti. Záření absorbované v oblastech s nízkou měrnou vodivostí snižuje odpor těchto bariér a výsledný proud protékající celým materiálem je mnohem vyšší než za tmy. Vliv odporových bariér v materiálu popisuje efektivní pohyblivost nosičů náboje μ_b^* , která odpovídá pohyblivosti nosičů náboje v oblastech s vysokou měrnou vodivostí. Pomocí této veličiny je možné popsat fotovodivost nehomogenních materiálů do tvaru [11]

$$\Delta \sigma = q(n\mu_{bn}^* + p\mu_{bp}^*). \tag{1.13}$$

1.2.4 Doba života

Důležitým parametrem pro popis fotovodivosti je volná doba života nosičů náboje τ . Jedná se o dobu, po níž excitovaný elektron zůstává ve vodivostním pásu nebo excitovaná díra zůstává ve valenčním pásu. Tento stav může být ukončen rekombinací elektron-děrového páru nebo vyjmutím volného nosiče z materiálu elektrickým polem; přerušen zadržením nosiče v pasti a opětovně nastolen jeho uvolněním; nebo nepřerušen, pokud je v okamžiku vyjmutí nosiče do materiálu dodán nový identický nosič na opačné elektrodě.

Pokud dopadající záření vygeneruje f elektron-děrových párů za sekundu na jednotku objemu, platí vztahy [11]

$$f\tau_n = \Delta n, \tag{1.14a}$$

$$f\tau_p = \Delta p. \tag{1.14b}$$

Rovnici (1.12) je pak možné přepsat do tvaru [11]

$$\Delta \sigma = fq(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p). \tag{1.15}$$

Rozlišujeme také několik dalších různých druhů doby života. Excitovaná doba života značí celkový čas od excitace do rekombinace nebo vyjmutí nosiče z materiálu a zahrnuje i veškerý čas, po který může být nosič zadržen v pastech. Doba života elektron-děrového páru zahrnuje čas, dokud jeden z nosičů není zachycen nebo vyjmut z materiálu.

1.2.5 Hechtova relace

Rovnice (1.15) využívá k popisu fotovodivosti součin pohyblivosti a doby života volných nosičů náboje $\mu\tau$. Tuto veličinu je možné snadno experimentálně určit při měření silně absorbujícího záření. Na detektor o tloušťce L přiložíme napětí U a necháme na elektrodu dopadat záření o dostatečné energii. Pro silně absorbující záření dochází ke generaci elektron-děrového páru těsně pod elektrodou, na níž téměř okamžitě zaniká jeden typ nosičů náboje, zatímco druhý putuje skrz objem vzorku k opačné elektrodě. Sebraný náboj Q(U) na opačné elektrodě popisuje jednočásticová Hechtova relace [12]

$$Q(U) = Q_0 \frac{\mu \tau U}{L^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-L^2}{\mu \tau U}\right) \right], \qquad (1.16)$$

kde Q_0 je vygenerovaný náboj.

Rovnici (1.16) je možné upravit pro další elektrické veličiny a místo sebraného náboje použít například velikost proudu [13] nebo energie [14]. V rámci této práce byla používána Hechtova relace upravená pro proudovou hustotu

$$J(U) = J_0 \frac{\mu \tau U}{L^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-L^2}{\mu \tau U}\right) \right].$$
(1.17)

2. Experiment

2.1 Bromid cesno-olovnatý

Materiálem zkoumaným v rámci této práce je bromid cesno-olovnatý CsPbBr₃. Patří mezi perovskity, což je třída materiálů, které mají souhrnný vzorec AMX₃ a stejnou krystalografickou strukturu jako minerál CaTiO₃. Na obrázku 2.1 je znázorněno schéma jeho krystalografické struktury.



Obrázek 2.1: Schéma krystalografické struktury CsPbBr₃, převzato z [15]

CsPbBr₃ má šířku zakázaného pásu $E_g = 2,33 \ eV$, fotovoltaickou účinnost až 10,7 % a fill factor 83,5 % [1].

2.2 Vzorky

Měření probíhala na vzorcích halogenidového perovskitu CsPbBr₃, které byly připravovány dvěma metodami. První způsob přípravy bylo sintrování z perovskitového prášku připraveného mechanicko-chemickou syntézou CsBr a PbBr₂, přičemž tyto vzorky byly dodány z Německa z Helmholtz-Zentrum Berlin [16]. Druhým způsobem přípravy byl růst monokrystalu pomocí vertikální Bridgmanovy metody na Fyzikálním ústavu Univerzity Karlovy z práškových materiálů CsBr a PbBr₂. Vzorky typu CPB-P45 byly pěstovány z velmi čistých (5N) vstupních materiálů, zbylé vzorky byly připravovány z méně čistého (2N) materiálu. Na vzorky byla jako kontakt nanesena tenká vrstva chromu s přibližkou tlouštkou 50 nm. Na některých vzorcích byly připraveny kontakty s ochranným guard ringem (GR). Přehled použitých vzorků shrnuje tabulka 2.1. Jednotlivé vzorky jsou popsány svým pracovním označením, tvarem vzorku, tvarem kontaktu, tlouštkou vzorku L, plochou elektrody (respektive vnitřní elektrody) A_E , případně plochou guard ringu A_{GR} a metodou přípravy. Na obrázku 2.2 jsou zobrazena schémata všech použitých kombinací tvaru vzorku a tvaru kontaktu.

Volné nosiče náboje v monokrystalu se po přiložení napětí mohou pohybovat skrz objem vzorku, kde urazí vzdálenost L, nebo po jeho povrchu, případně po hranicích zrn. Klasické polovodiče mohou mít povrchovou proudovou hustotu výrazně vyšší než objemovou proudovou hustotu, kvůli neustálému dopování

označení	tvar	kontakt	L/cm	A_E/cm^2	A_{GR}/cm^2	příprava
CPBM1	kruh	kruh	0,06	0,64	-	sintrování
CPBM2	kruh	kruh	0,06	0,64	-	sintrování
CPB P20 C	kruh	čtverec	0.10	0,64	-	Bridgman
OI D-I 29-G	KIUII	GR	0,19	0,3025	$0,\!15$	Drugman
CPB-P37-H	kruh	GR	0,2	0,5625	0,19	Bridgman
CPB-P45-G	kruh	GR	0,19	0,2025	0,13	Bridgman
CPB-P45-I	čtverec	GR	0,15	0,3025	0,15	Bridgman
CPB-P45-L	čtverec	GR	0,18	0,3025	0,15	Bridgman

Tabulka 2.1: Přehled zkoumaných vzorků



Obrázek 2.2: Schémata různých konfigurací vzorku (a) kruhový vzorek s kruhovou elektrodou, (b) kruhový vzorek se čtvercovou elektrodou, (c) kruhový vzorek s GR, (d) čtvercový vzorek s GR

náboje na svém povrchu. Struktura GR umožňuje měřit objemové a povrchové proudové hustoty odděleně. Vnitřní elektroda i GR mají stejný elektrostatický potenciál, tudíž mezi nimi nemůže protékat proud. Díky geometrickému uspořádání se povrchové proudy vysbírají na GR a vnitřní elektroda sbírá pouze objemové proudy [17].

Struktura GR a plochy elektrod byly připraveny pomocí masky z kaptonové pásky, která byla po napaření odlepena v toluenu. Monokrystalické vzorky byly před přípravou kontaktů leštěné v oleji s korundem o tlouštce zrna $0,3 \ \mu m$ a následně chemicko-mechanicky leštěné na hedvábné podložce v roztoku metanolu a dimetylsulfoxidu. Pro klasické měření byly vzorky hranou nalepené toluenovým lakem na podložku. Kontakty vzorku byly propojené s podložkou stříbrnými drátky a koloidním stříbrem.

Měření teplotních závislostí vyžaduje lepší tepelný kontakt vzorku s podložkou. V tomto typu měření byly vzorky nalepeny plochou elektrody pomocí termopasty a koloidního stříbra.

Na obrázku 2.3 je vlevo znázorněna podložka používaná pro klasická měření a vpravo podložka používaná pro měření teplotních závislostí.

Mezi jednotlivými měřeními byly vzorky ukládány do exsikátoru s0,2~%vlhkosti.



Obrázek 2.3: Podložka používaná pro klasické měření (vlevo) a podložka používaná pro měření teplotních závislostí (vpravo)

2.3 Aparatura pro měření foto-VA/VA charakteristiky

Pro měření VA charakteristiky vzorku byla zapojena aparatura podle schématu na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma zapojení aparatury pro měření VA charakteristiky

Přiložené napětí na vzorku bylo generováno pomocí generátoru waveforem AFG31252 a napětového zesilovače Falco WMA300 se zesílením $50 \times$, maximálním napětí na vstupu 2 $kV/\mu s$ a náběžnou hranou 2 $kV/\mu s$. Pro měření fotoproudů byl vzorek osvětlen laserovou diodou o vlnové délce 520 nm (2,38 eV). Dioda byla napájaná pulzním proudovým zdrojom ITC4001.

Na rozdíl od klasických měření VA charakteristik v DC režimu, VA charakteristiky na perovskitech měříme v bipolárním pulzním režimu pro potlačení iontového driftu, který může způsobit deformaci vnitřního elektrického pole vzorku, případně změnu vlastností kontaktu. Průběh proudu byl zaznamenáván na osciloskopu LeCroy WaveRunner 640Zi.

Osciloskop umožňuje současné měření více signálů paralelně na různých kanálech. Pro měření signálu ze vzorku v konfiguraci bez GR nebo pro měření signálu z vnitřní elektrody pro vzorek v konfiguraci s GR byl používán kanál C1. Pro měření signálu z GR byl používán kanál C2. Bylo zjištěno, že bez vloženého vzorku měřicí aparatura vykazuje napětový ofset, proto byly všechny měřené veličiny vztažené k referenčnímu napětí, které se měřilo na kanálu C3. Tato systematická chyba byla odstraněna odečtením od změřených dat. Na kanálu C4 bylo snímáno napětí přiložené na vzorku. Aparatura umožňuje jednoduchou výměnu rezistorů s vyčítacím odporem pro změnu citlivosti. Vyšší vyčítací odpory způsobují delší relaxační dobu po zapnutí napětí. Nejlepší proudová a časová citlivost byla dosažena pro vyčítací odpor 10 $k\Omega$.

Teplotní a tlakové závislosti byly měřeny v optickém kryostatu. Kryostat je chlazený průtokem kapalého dusíku a teplota je stabilizovaná PID ovladačem Lakeshore 335. Kryostat je čerpaný pomocí kombinované membránové a turbo-molekulové pumpy.

2.4 Vyhodnocované veličiny z VA charakteristik

Během jednotlivých experimentů byla proměřena VA charakteristika příslušného vzorku pro napětí v rozsahu od -150 V do 150 V. V jednotlivých experimentech byl studován vývoj VA charakteristiky v čase t, tlaku p a teplotě T. Po změně přiloženého napětí docházelo na vzorku k přechodovým jevům, z tohoto důvodu byl pro sestrojení VA charakteristiky použitý již ustálený signál z doby před změnou napětí. Na obrázku 2.5 je znázorněn časový průběh napětí a proudu při měření VA charakteristiky.

Ze změřeného proudu byla vydělením plochou kontaktu určena proudová hustota J. Zatímco velikost proudu popisuje konkrétní měřený vzorek, proudová hustota umožňuje obecnou charakteristiku materiálu, z něhož je vzorek vyroben. V grafech znázorňujících VA charakteristiky je proto uváděna závislost proudové hustoty na napětí.

Pro nízké hodnoty napětí lze z VA charakteristiky pomocí Ohmova zákona (1.2) určit vnitřní odpor R měřeného vzorku. Hodnota vnitřního odporu vzorku byla určována pomocí metody lineární regrese změřených dat jako převrácená hodnota směrnice regresní přímky závislosti proudu na napětí. Z vnitřního odporu vzorku se vynásobením plochou kontaktu a vydělením tloušťkou vzorku získá rezistivita ρ_R .



Obrázek 2.5: Schéma časového průběhu napětí a proudu, zeleně je označen časový úsek použitý pro sestrojení VA charakteristiky

$$\rho_R = \frac{R \cdot A_E}{L} \tag{2.1}$$

Při některých experimentech byla zkoumána také hystereze VA charakteristiky příslušného vzorku. Míra hystereze H byla v práci definována jako podíl integrálu z naměřeného proudu ku ploše dané maximální změřenou velikostí proudu. Hodnoty míry hystereze jsou měřeny v procentech. Míra hystereze je uváděna zvlášť pro kladnou a zápornou polaritu napětí a označována horním indexem ⁺ respektive ⁻. Při různých měřeních se může lišit maximální hodnota proudové hustoty i o několik řádů, pro dvě podobně úzké hysterezní křivky by byl pak integrál z vyšší proudové hustoty mnohem větší, proto je pro názornější popis míra hystereze integrál normovaný plochou obdélníku opisující maximální napětí a proudovou hustotu. Na obrázku 2.6 je znázorněn jeden z průběhů VA charakteristiky vzorku CPBM2. Červenou barvou je vyznačen integrál a plocha obdélníku daného maximální velikostí napětí a proudové hustoty při kladné polaritě napětí, z nichž se určí H^+ , a zelenou barvou je vyznačen integrál a plocha obdélníku daného maximální velikostí napětí a proudové hustoty při záporné polaritě napětí, z nichž se určí H^- . Pokud se při měření VA charakteristiky vyhodnocovala míra hystereze, bylo přiložené napětí nejdříve zvyšováno od 0 V do 150 V, poté bylo snižováno do hodnoty - 150Va znovu zvyšováno do 0V. Pokud se míra hystereze neměřila, přiložené napětí se zvyšovalo od 0Vdo 150Va následně se snižovalo od 0 V do -150 V.

Měření v konfiguraci s GR byla dále popsána proudovým zlomkem Z, jenž byl zaveden jako podíl proudové hustoty povrchu vzorku ku proudové hustotě objemu vzorku při přiloženém napětí o velikosti 150 V. Proudový zlomek byl rozlišován pro kladnou polaritu přiloženého napětí jako Z^+ a pro zápornou polaritu přiloženého napětí jako Z^- .



Obrázek 2.6: Určení míry hystereze

2.5 Měření fotoproudů

Pro měření fotoproudů byla v práci použita stejná aparatura, jako pro měření VA charakteristik, jejíž schéma je znázorněno na obrázku. Vzorky byly osvětlovány laserovou diodou o vlnové délce 520 nm (2,38 eV). Dioda byla napájaná pulzním proudovým zdrojom ITC4001.

Měření fotoproudů patří mezi významné způsoby studia generace a transportu elektrického náboje v polovodičových detektorech. Při této metodě je jedna z elektrod polovodičového detektoru vystavena dopadu záření (např. α -částice, elektrony, laserové pulsy). Nejčastěji se jako zdroj záření využívají laserové pulsy o vlnové délce odpovídající vyšší energii než šířka zakázaného pásu příslušného polovodičového detektoru. Využití laserových pulsů významně zpřesňuje měření, jelikož umožňuje synchronizovat osciloskop s laserovými pulsy, což výrazně ulehčuje akumulaci dat. Dopad záření způsobuje vlivem vnitřního fotoelektrického jevu pod povrchem ozářené elektrody generaci elektron-děrových párů. Na elektrodu je přivedeno napětí. Jelikož absorpce záření probíhá těsně pod povrchem, v závislosti na polaritě přiloženého napětí jeden z nosičů náboje téměř okamžitě zaniká na ozářené elektrodě, zatímco druhý nosič driftuje k opačné elektrodě. Na obrázku 2.7 je znázorněno schéma polovodičového detektoru při měření fotoproudů.

Měření fotoproudů může probíhat ve dvou rozdílných režimech. Ve stejnosměrném režimu je přiložené napětí na detektoru konstantní, zatímco v pulsním režimu dochází k periodickému střídání hodnot přiloženého napětí. Fotoproudy na perovskitech měříme v bipolárním pulzním režimu pro potlačení iontového driftu, který může způsobit deformaci vnitřního elektrického pole vzorku, případně změnu vlastností kontaktu.

Na obrázku 2.8 je znázorněno schéma pulsování v bipolárním pulsním režimu. Perioda pulsu T_c se skládá ze dvou konstantních napěťových pulsů opačné pola-



Obrázek 2.7: Schéma polovodičového detektoru při měření fotoproudů, upraveno z $\left[18\right]$

rity, z nichž každý má šířku T_0 , a depolarizačního času, během něhož je přiložené napětí nulové. Laserový puls je spuštěn se zpožděním T_p od začátku periody a má šířku T_w .



Obrázek 2.8: Schéma pulsování v bipolárním pulsním režimu

3. Výsledky měření a diskuze

3.1 Časový vývoj elektrických vlastností

V této kapitole byl zkoumán časový vývoj elektrických vlastností vzorků CPBM1, CPBM2 a CPB-P45-G, jejichž vlastnosti a rozměry jsou shrnuty v tabulce 2.1. Na vzorcích CPBM1 a CPBM2 byly v dlouhodobém časovém rámci opakovaně proměřovány VA charakteristiky v rozsahu napětí od – 150 V do 150 V s cílem zjistit, zda se vlastnosti vzorků postupně mění v čase. Mezi některými měřeními VA charakteristiky probíhala na vzorcích také měření fotoproudů. Všechna měření probíhala za atmosferického tlaku 10⁵ Pa a pokojové teploty přibližně 295 K. Při měření VA charakteristiky byl vzorek zakryt, aby se zamezilo vlivům fotoelektrického jevu. Pomocí lineární regrese z dat v rozsahu napětí od – 20 V do 20 V byla stanovena rezistivita vzorku ρ_R . Z VA charakteristiky byla dále určena míra hystereze pro kladnou polaritu napětí H^+ a míra hystereze pro zápornou polaritu napětí H^- .

3.1.1 CPBM1

Jako první byl měřen vzorek CPBM1. Kompletní časová osa experimentů, které na vzorku proběhly, je znázorněna na obrázku 3.1.

měření	í1 měře	ní 2 měření	3 fotoproud	1 měření 4	fotoproud 2	měření 5	měření 6	
0 hod	i lho	od 93 hod	95 hod	95,5 hod	96 hod	337 hod	841 hod	

Obrázek 3.1: Časová osa měření proběhlých na vzorku CPBM1



Obrázek 3.2: Časový vývoj závislosti absolutní hodnoty proudové hustoty na napětí vzorku CPBM1 (bez GR)

Na obrázku 3.2 je v logaritmickém měřítku znázorněn časový vývoj VA charakteristiky vzorku CPBM1 za tmy. V čase 95 hod a 96 hod byly měřeny foto-VA charakteristiky a v obrázku 3.2 byly použity pouze temné proudové hustoty získané při měření fotoproudů. Pro temné VA charakteristiky při měření fotoproudů nebyla změřena míra hystereze vzorku. Tabulka 3.1 shrnuje časový průběh jednotlivých měřeních a výsledné hodnoty rezistivity a míry hystereze.

měření	hodina	$\rho_R/M\Omega.cm$	$H^{+}/\%$	$H^{-}/\%$
1	0	2604	2,74	4,84
2	1	1131	9,23	$5,\!53$
3	93	452	1,30	2,37
fotoproud 1	95	125	-	-
4	95,5	118	0,26	0,34
fotoproud 2	96	155	-	-
5	337	1898	1,54	1,26
6	841	5075	3,69	2,06

Tabulka 3.1: Stanovení rezistivity a míry hystereze vzorku CPBM1

Z obrázku 3.2 je zřejmé, že proudová hustota v celém intervalu napětí nejdříve roste a dosahuje maxima v čase 95,5 hod, potom následně klesá. Zdá se, že jednotlivá měření fotoproudů výrazně neovlivňují časovou závislost velikosti proudové hustoty.

3.1.2 CPBM2

Jako druhý byl zkoumán vzorek CPBM2. Kompletní časová osa experimentů, které na vzorku proběhly, je znázorněna na obrázku 3.3.

měření 1	měření 2	měření 3	fotoproud 1	měření 4	měření 5	měření 6	měření 7	
0 hod	2 hod	93 hod	93,5 hod	94 hod	337 hod	841 hod	1609 hod	

Obrázek 3.3: Časová osa měření proběhlých na vzorku CPBM2

Na obrázku 3.4 je v logaritmickém měřítku znázorněn časový vývoj VA charakteristiky vzorku CPBM2 za tmy. V čase 93,5 hod byly měřeny foto-VA charakteristiky a v obrázku 3.4 byly použity temné proudové hustoty získané při měření fotoproudů. Pro temné VA charakteristiky při měření fotoproudů nebyla změřena míra hystereze vzorku. Tabulka 3.2 shrnuje časový průběh jednotlivých měřeních a výsledné hodnoty rezistivity a míry hystereze.

Z obrázku 3.4 je zřejmé, že proudová hustota v celém intervalu napětí nejdříve roste a dosahuje maxima v čase 94 hod, potom následně klesá a v čase 1609 *hod* opět mírně roste. Je vidět, že měření fotoproudů opět výrazně neovlivňují časovou závislost velikosti proudové hustoty. Bylo zjišěno, ž časový vývoj proudové hustoty vzorků CPBM1 a CPBM2 je zcela analogický.



Obrázek 3.4: Časový vývoj závislosti absolutní hodnoty proudové hustoty na napětí vzorku CPBM2 (bez GR)

měření	hodina	$\rho_R/M\Omega.cm$	$H^{+}/\%$	$H^-/\%$
1	0	1915	6,39	4,78
2	2	740	13,96	$14,\!16$
3	93	114	6,76	10,14
fotoproud 1	93,5	18	-	-
4	94	10	1,79	1,11
5	337	1097	26,53	0,96
6	841	3887	3,05	0,64
7	1609	1530	0,01	0,06

Tabulka 3.2: Stanovení rezistivity a míry hystereze vzorku CPBM2

3.1.3 Časový vývoj rezistivity a míry hystereze

Z měření časového vývoje VA charakteristiky byla určena rezistivita ρ_R a míra hystereze H, které pro vzorek CPBM1 shrnuje tabulka 3.1 a pro vzorek CPBM2 tabulka 3.2.

Na obrázku 3.5 je znázorněn graf časové závislosti rezistivity vzorků. Z grafu je zřejmé, že rezistivita vzorku CPBM1 nejdříve s časem klesá a dosahuje minima v čase 95,5 *hod*, následně roste. Rezistivita vzorku CPBM2 také s časem nejdříve klesá, dosahuje minima v čase 94 *hod* a poté roste. V čase 1609 *hod* její hodnota znovu mírně poklesne. Bylo zjištěno, že časový vývoj rezistivity obou vzorků má zcela obdobný průběh jako časový vývoj proudové hustoty, který je pro vzorek CPBM1 znázorněný na obrázku 3.2 a pro vzorek CPBM2 na obrázku 3.4.

Na obrázku 3.6 je znázorněn graf časové závislosti míry hystereze vzorků. Do grafu nebyla zahrnuta hodnota H^+ z měření 5 vzorku CPBM2, která silně nekoresponduje se zbylými výsledky. Z grafu vyplývá, že pro oba vzorky míra hystereze nejdříve roste, dosahuje maxima při měření 2, poté klesá a po cca 95 hodinách dosahuje saturované hodnoty. Dosažení saturované hodnoty časově koresponduje s minimem rezistivity na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Časový vývoj rezistivity vzorků CPBM1 a CPBM2



Obrázek 3.6: Časový vývoj míry hystereze vzorků CPBM1 a CPBM2

3.1.4 CPB-P45-G

Dalším zkoumaným vzorkem byl CPB-P45-G. Tabulka 3.3 shrnuje časový průběh jednotlivých měření a výsledné hodnoty rezistivity.

Na obrázku 3.7 je znázorněn graf časové závislosti rezistivity vzorku. Z grafu vyplývá, že v průběhu experimentu rezistivita vzorku s časem rostla. Během experimentu nebyl nalezen žádný extrém a časový vývoj rezistivity byl po celou dobu monotónní.

Bylo zjištěno, že na všech zkoumaných vzorcích se projevuje časová závislost jejich elektrických vlastností. Časový vývoj proudové hustoty J, rezistivity ρ_R a míry hystereze H byl na vzorcích CPBM1 a CPBM2 pro všechna měření zcela analogický. Ukázalo se, že v čase přibližně 95 *hodin* po prvním měření dosáhla na vzorcích CPBM1 a CPBM2 proudová hustota globálního maxima (obrázek

měření	hodina	$\rho_R/M\Omega.cm$
1	0	324
2	1	460
3	2	510
4	4	541
5	5	591
6	6	663
7	7	762
8	8	802

Tabulka 3.3: Měření časového vývoje rezistivity vzorku CPB-P45-G



Obrázek 3.7: Časová závislost rezistivity vzorku CPB-P45-G

3.2 a 3.4), rezistivita globálního minima (obrázek3.5) a míra hystereze nabyla saturované hodnoty (obrázek3.6).

Na vzorku CPB-P45-G byla měřena časová závislost rezistivity. V průběhu celého experimentu rezistivita monotónně rostla s časem (obrázek 3.7).

3.2 Měření fotoproudů

Zkoumanými vzorky byly halogenidové perovskity s pracovním označením CPBM1, CPBM2 a CPB-P45-I. Vlastnosti a rozměry vzorků jsou shrnuty v tabulce 2.1. Tabulka 3.4 shrnuje parametry experimentu pro jednotlivá měření. Vzorky byly osvětlovány laserovou diodou o vlnové délce 520 nm (2,38 eV).

měření	T_c/ms	T_0/ms	T_p/ms	T_w/ms	počet waveforem
CPBM1 fotoproud 1	300	1	0,25	0,5	50
CPBM1 fotoproud 2	300	10	3	5	50
CPBM2	300	1	0,25	0,5	50
CPB-P45-I	15	5	2,5	1	200

Tabulka 3.4: Nastavení parametrů pro měření fotoproudů

Během experimentu byl nejdříve změřen proud protékající vzorkem při osvětlení. Měření bylo opakováno pro počet waveforem zadaný v parametrech experimentu a změřená data byla zprůměrována. Následně probíhalo stejné měření za tmy. Velikost fotoproudu byla určena rozdílem signálu proudů při osvětlení a za tmy. Velikost fotoproudu byla vydělením osvětlenou plochou (\sim plochou kontaktu) převedena na hustotu fotoproudu.

3.2.1 CPBM1 a CPBM2



Obrázek 3.8: Napětová závislost děrové (kladná polarita napětí) a elektronové (záporná polarita napětí) hustoty fotoproudů na vzorku CPBM1 pro stejné intenzity a různé délky laserového pulsu. Pro fotoproud 1 byl vzorek osvětlen 0.5 ms a pro fotoproud 2 osvětlen 5 ms dlouhými optickými pulsy. Plné čáry představují experimentální fit.



Obrázek 3.9: Napěťová závislost děrové (kladná polarita napětí) a elektronové (záporná polarita napětí) hustoty fotoproudů na vzorku CPBM2. Plná čára představuje experimentální fit.

Na obrázku 3.8 jsou znázorněny proudové hustoty fotoproudů vzorku CPBM1 a na obrázku 3.9 vzorku CPBM2. Měření bylo provedeno pro přiložené napětí v rozsahu od -150 V do 10 V s krokem 10 V. Temné proudové hustoty z příslušných měření již byly zahrnuty do časového vývoje závoslosti závislosti absolutní hodnoty proudové hustoty na napětí v grafu 3.2 pro vzorek CPBM1 a v grafu 3.4 pro vzorek CPBM2. Při ozáření světlem o vlnové délce 520 nm dochází ke generaci elektron-děrových párů těsně pod elektrodou, na níž téměř okamžitě zaniká jeden typ nosičů, zatímco druhý typ nosičů putuje skrz celý objem vzorku a tvoří měřený fotoproud. Podle polarity napětí tedy měříme buď děrové (kladná polarita) nebo elektronové fotoproudy (záporná polarita). V obou polaritách osvětlujeme vždy tutéž elektrodu konstantním fotonovým tokem. Ve vzorku s nekonečnou dobou života očakáváme stejný děrový a elektronový fotoproud.

V případě sintrovaných vzorků je elektronový fotoproud prakticky neměřitelný, což nasvědčuje vysoké povrchové rekombinaci, nízké pohyblivosti nebo nízké době života elektronů (případně kombinaci těchto jevů). Oproti tomu děrový fotoproud roste kvadraticky s napětím, ale nesaturuje, jak bychom očekávali podle Hechtovy relace. Pro ilustraci kvadratického růstu byly děrové hustoty fotoproudů vzorku CPBM1 na obrázku 3.8 a vzorku CPBM2 na obrázku 3.9 proloženy kvadratickou funkcí $J = A \cdot U^2 + B \cdot U$. Doba života děr je tedy větší než u elektronů, ale stále nestačí na úplný sběr děr.

Toto chování lze od sintrovaných vzorků očakávat, neboť jsou tvořené mnoha malými krystalky, na jejichž hranici se nachází množství defektů, kde se mohou elektrony a díry zachytávat a případně rekombinovat.

3.2.2 CPB-P45-I

Na monokrystalu CPB-P45-I byly měřeny fotoproudy pro přiložené napětí, které s krokem 5 V rostlo od 0 V do 150 V, následně klesalo do hodnoty – 150 V a nakonec opět rostlo do hodnoty 0 V. Na obrázku 3.10a je znázorněna napětová

závislost temné proudové hustoty a na obrázku 3.10b napěťová závislost hustoty fotoproudu, které byly obě určeny při stejném měření.



Obrázek 3.10: Napěťová závislost (a) temné proudové hustoty a (b) závislost děrové (kladná polarita napětí) a elektronové (záporná polarita napětí)hustoty fotoproudu vzorku CPB-P45-I (s GR). Plné čáry představují experimentální fit.

Z napěťové závislosti temné proudové hustoty byla stanovena rezistivita ρ_R a míra hystereze vzorku pro kladnou H^+ a zápornou H^- polaritu přiloženého napětí.

 $\begin{array}{l} \rho_R = 296 \ M\Omega.cm \\ H^+ = 23,66 \ \% \\ H^- = 20,17 \ \% \end{array}$

Na rozdíl od sintrovaných vzorků pozorujeme saturaci děrového i elektronového fotoproudu. Děrový fotoproud saturuje už při napětí 10 V zatímco elektronový fotoproud saturuje při napětí -90 V.

Záskaná data byla fitována Hechtovou relací (1.17), jejíž pomocí byl určen součin pohyblivosti a doby života $\mu\tau$ příslušného nosiče náboje.

Fit 1: $\mu \tau = 2.10^{-2} \ cm^2 V^{-1}$ (díry)

Fit 2: $\mu \tau = 1, 1.10^{-2} \ cm^2 V^{-1}$ (díry)

Fit 3: $\mu \tau = 2, 2.10^{-4} \ cm^2 V^{-1}$ (elektrony)

 $\mu\tau$ děr je překvapivě vysoké a srovnatelné s $\mu\tau$ ve velmi kvalitním materiálu CdZnTe ($\mu\tau > 10^{-2} \ cm^2 N^{-1}$) [19] určeném na detekci rentgenového záření.

Při snižování velikosti napětí se v obou fotoproudech objevuje hystereze způsobená tvorbou prostorového náboje v důsledku záchytu fotogenerovaných nosičů, který snižuje pole pod osvětlenou elektrodou. Druhá možnost je, že samotné osvětlení mění chemické/elektrické vlastnosti kontaktu a mení tak povrchovou rekombinaci. Měřením fotoproudů ale nejsme schopni tyto mechanizmy odlišit.

Na vzorcích CPBM1 (obrázek 3.8) a CPBM2 (obrázek 3.8) téměř nepozorujeme elektronové fotoproudy, zatímco děrové fotoproudy rostou kvadraticky s napětím, přičemž pro ani jeden typ nosičů nedochází k saturaci. Fotoproudy na vzorku CPB-P45-I (obrázek 3.10b) jsou pro oba typy nosičů měřitelné a saturují. Pomocí Hechtovy relace byl určen součin pohyblivosti a doby života nosičů.

Ze změřených výsledků na obrázku 3.8, 3.9 a 3.10b je tedy zřejmé, že pro radiační detektory je vhodnější monokrystalický materiál než sintrovaný. Sintrovaný materiál je ale jednodušší a levnější na přípravu a navzdory horšímu sběru náboje je ho možné použit na základní detekci rentgenového záření.

3.3 Tlaková závislost elektrických vlastností

Oproti ostatním bežným polovodičům jsou perovskity méně stabilní, a proto nelze očakávat, že se budou ve vakuu chovat stejně jako při atmosférickém tlaku (případně různých atmosférách). Tento fakt již byl prezentován v [20], kde ukázali nárůst vodivosti ve sníženém tlaku. Tyto závislosti musejí být způsobeny změnou vodivosti povrchu, jelikož na změnu objemových vlastností (mřížkové parametry, měrný odpor) jsou potřebné tlaky aspoň 100 MPa [21].

V této časti bakalářské práce budeme zkoumat tlakovou závislost elektrických veličin za pokojové teploty (295 K) na vzorcích CPB-P29-G, CPB-P45-G a CPB-P45-L, jejichž vlastnosti a rozměry jsou shrnuty v tabulce 2.1. Měření probíhala v optickém kryostatu, který byl čerpaný pomocí kombinované membránové a turbomolekulové pumpy. Tlak byl stabilizovaný pomocí regulovatelného ventilu. Jednotlivá měření v rámci stejného experimentu po sobě probíhala okamžitě po stabilizaci tlaku. Tato prodleva trvala v řádu jednotek minut.

3.3.1 CPB-P29-G v konfiguraci bez GR

Jako první byl měřený vzorek CPB-P29-G bez struktury GR. Vzorek byl měřený ve vzduchu za různých tlaků. Na obrázku 3.11 je znázorněn tlakový vývoj VA charakteristiky vzorku.



Obrázek 3.11: Tlakový vývoj závislosti proudové hustoty na napětí vzorku CPB-P29-G (bez GR)

Z grafu na obrázku 3.11 je patrné, že pro záporné hodnoty přiloženého napětí je tlaková závislost proudové hustoty téměř zanedbatelná.

Pomocí lineární regrese z dat v rozsahu napětí od -3 V do 3 V byla stanovena rezistivita vzorku. Tabulka 3.5 shrnuje velikost tlaku pro jednotlivá měření a výsledné hodnoty rezistivity.

pořadí	p/Pa	$\rho_R/M\Omega.cm$
1	10^{5}	306
2	360	280
3	0,8	195
4	0,55	209
5	10^{5}	331
6	270	286
7	0,72	262
8	10^{5}	330

Tabulka 3.5: Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P29-G

Při měření časového vývoje elektrických vlastností v kapitole 3.1 jsme zjistili, že námi zkoumané veličiny jako proudová hustota a rezistivita se v čase mění. Aby bylo možné určit rozptyl hodnot daný časovým vývojem vzorku, byly VA charakteristiky vzorku CPB-P29-G v rámci tohoto experimentu proměřovány vícekrát za řádově stejných tlaků. Na obrázcích 3.12 a 3.13 jsou znázorněny grafy časové a tlakové závislosti velikosti proudové hustoty při napětí + 150 V/ - 150 V. Na obrázku 3.12 jsou znázorněna všechna naměřená data, zatímco na obrázku 3.13 znázorněné body představují průměrné hodnoty změřený za příslušného řádu tlaku a chybová úsečka je dána jejich rozptylem.



Obrázek 3.12: Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí +150V/-150V vzorku CPB-P29-G (bez GR)

Z grafu na obrázku 3.11 lze vidět, že pro zápornou polaritu napětí mají všechny VA charakteristiky téměř totožný průběh. Velikost proudové hustoty při napětí o velikosti – 150 V je dle obrázku 3.12 přibližně konstantní v čase a dle obrázku 3.13 přibližně konstantní závislosti na tlaku. V grafu 3.12 jeví proudová hustota pro napětí + 150 V silnou tlakovou závislost, oproti níž není znatelná časová závislost.



Obrázek 3.13: Tlaková závislost absolutní hodnoty proudové hustoty při napětí +150V/-150V vzorku CPB-P29-G (bez GR). Chybové úsečky jsou dány rozptylem opakovaných měření za řádově stejného tlaku

V grafu 3.13 se zdá být patrná závislost velikosti proudové hustoty na tlaku. Pro napětí o velikosti – 150 V byla velikost proudové hustoty fitována metodou lineární regrese. Z fitu byla určena konstantní velikost proudové hustoty při napětí –150 V jako $0.56 \mu A.\mathrm{cm}^{-2}$.

Výsledek lineární regrese dokazuje, že pro zápornou polaritu napětí o velikosti – 150 V je proudová hustota konstantní v tlaku i v čase. Hodnoty proudové hustoty pro kladnou polaritu napětí byly fitovány logaritmickou funkcí $J = A \cdot \ln(B \cdot p) + C$.

$$A = -0.25 \ \mu A.\mathrm{cm}^{-2}, \quad B = 4.06 \ \mathrm{Pa}^{-1}, \quad C = 4.18 \ \mu A.\mathrm{cm}^{-2}$$

Na obrázku 3.14 je znázorněna závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí +150V/ - 150V. Z grafu není znatelná závislost rezistivity na čase, nicméně průběh rezistivity silně koreluje s hodnotami tlaku.

Na obrázku 3.14 je znázorněna závislost rezistivity na tlaku. Z grafu vyplývá, že s rostoucím tlakem přibližně logaritmicky narůstá rezistivita vzorku. Hodnoty rezistivity byly fitovány logaritmickou funkcí $\rho_R = A \cdot \ln(B \cdot p) + C$.

$$A = 10 \ M\Omega.cm, \quad B = 102 \ \mathrm{Pa}^{-1}, \quad C = 167 \ M\Omega.cm$$



Obrázek 3.14: Závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí+150V/-150Vvzorku CPB-P29-G (bez GR)



Obrázek 3.15: Tlaková závislost rezistivity vzorku CPB-P29-G (bez GR)

3.3.2 CPB-P29-G v konfiguraci s GR

Při předchozím experimentu jsme odhalili, že velikost proudové hustoty vzorku je závislá na tlaku. Otázkou však zůstává, zda je za tlakovou závislost zodpovědný pouze volný povrch, nebo i povrch vzorku překrytý kontaktem. Z tohoto důvodu jsme na vzorku odstranili staré kontakty a připravili kontakt se strukturou GR, která je znázorněna na obrázku 2.2c. Tato struktura umožňuje rozlíšit proudy tekoucí po volném povrchu (GR) a proudy tekoucí objemem vzorku (vnitřní elektroda). V nové konfiguraci byla změřena VA charakteristika objemu vzorku a povrchu vzorku nejdříve dvakrát ihned po sobě za tlaku $10^5 Pa$ a následně po snížení a stabilizaci tlaku v kryostatu dvakrát ihned po sobě za tlaku $3.10^3 Pa$. Měření opět probíhalo ve vzduchu. Na obrázku 3.16a je znázorněna VA charakteristika objemu vzorku.



Obrázek 3.16: Napěťová závislost (a) objemové a (b) povrchové proudové hustoty vzorku CPB-P29-G (s GR)

Rezistivita je určena pomocí tloušťky vzorku, proto ji stanovujeme z VA cha-

rakteristiky objemu (a nikoliv povrchu) vzorku pomocí lineární regrese z dat v rozsahu napětí od -10 V do 10 V. Tabulka 3.6 shrnuje velikost tlaku a hodnoty stanovené rezistivity, míry hystereze a proudového zlomku vzorku pro jednotlivá měření.

měření	p/Pa	$\rho_R/M\Omega.cm$	$H_{o}^{+}/\%$	$H_{o}^{-}/\%$	$H_{p}^{+}/\%$	$H_{p}^{-}/\%$	Z^+	Z^-
1	10^{5}	181	11,51	2,14	20,31	5,31	2,5	1,1
2	10^{5}	116	33,57	1,83	36,98	6,74	2,9	1,2
3	3.10^{3}	139	33,97	14,47	$36,\!45$	27,70	5,5	4,5
4	3.10^{3}	224	13,42	5,59	10,33	21,47	11,2	12,3

Tabulka 3.6: Měření VA charakteristiky vzorku CPB-P29-G (s GR)

Na grafech 3.16a a 3.16b je pro zápornou polaritu napětí při měření za tlaku 10^5 průběh proudové hustoty téměř shodný a odpovídá výsledkům měření bez GR na obrázku 3.11. Za tlaku 3.10³ objemová proudová hustota mírně narůstá, zatímco povrchová proudová hustota se mění již výrazně. Pro kladnou polaritu napětí se objemová i povrchová proudová hustota výrazně mění v čase.

Z tabulky 3.6 nelze vyčíst očividnou závislost rezistivity vzorku na čase nebo na tlaku.

U všech měření objemové proudové hustoty se pro kladná napětí objevuje silná míra hystereze popsaná v tabulce 3.6. Ve vývoji míry hystereze VA charakteristiky vzorku nebyla zřejmá žádná závislost na čase ani tlaku. Pro kladnou polaritu napětí byla míra hystereze vyšší než pro zápornou polaritu napětí a povrchová míra hystereze vzorku byla obecně větší než oběmová.

V tabulce 3.6 je možné nahlédnout, že velikost proudového zlomku se s každým dalším měřením zvyšovala, proudový zlomek by mohl jevit časovou závislost.

Z měření vyplývá, že elektrické vlastnosti objemu vzorku zůstávaly stabilnější než elektrické vlastnosti jeho povrchu.

3.3.3 CPB-P45-G v konfiguraci s GR

První experiment

Následujícím zkoumaným vzorkem byl CPB-P45-G. Tlaková závislost VA charakteristiky objemu a povrchu vzorku jse zobrazena na obrázku 3.17a a 3.17b. Měření probíhalo při teplotě přibližně 295 K ve vzduchu.

Během experimentu nebyla proměřena hysterezní smyčka. Rezistivita vzorku byla stanovena pomocí lineární regrese z dat v rozsahu napětí od -10 V do 10 V. Parametry jednotlivých měření a velikost určené rezistivity a proudového zlomku vzorku shrnuje tabulka 3.7.

Ze získaných hodnot byl sestrojen graf časové závislosti velikosti proudové hustoty a aplikovaného tlaku při napětí o velikosti + 150 V/ - 150 V 3.18.

Na obrázku 3.18 nebyla prokázána tlaková závislost velikosti proudové hustoty. Objemová proudová hustota se v čase ani v tlaku téměř nemění. Na povrchu dochází ke snížení proudové hustoty při snižování tlaku a k saturaci povrchu, kdy při následném zvýšení tlaku se již povrchová proudová hustota nemění.

V grafu 3.19 je znázorněn časový průběh rezistivity a aplikovaného tlaku. V grafu dochází k různým výkyvům hodnot rezistivity, které nelze jednoznačně



Obrázek 3.17: Tlakový vývoj závislosti (a) objemové a (b) povrchové proudové hustoty na napětí vzorku CPB-P45-G (s GR)

přisoudit závislosti na čase nebo na tlaku. Celkový charakter vývoje rezistivity se jeví jako rostoucí v čase, což je ve shodě s výsledky měření časové závislosti rezistivity vzorku, která je znázorněna na obrázku 3.7.

Z tabulky 3.7 lze vyčíst, že v průběhu celého experimentu postupně klesala velikost proudového zlomku. Výsledek experimentu je tedy obdobný výsledku měření VA charakteristiky vzorku CPB-P29-G v konfiguraci s GR, kdy nebyla pozorována závislost velikosti proudové hustoty a rezistivity na čase ani tlaku, nicméně proudový zlomek vzorku CPB-P29-G se s časem zvyšoval. Prokazatelnější výsledky by mohl přinést experiment, během něhož zůstává proudový zlomek ustálený.

pořadí	p/Pa	$\rho_R/M\Omega.cm$	Z^+	Z^-
1	10^{5}	723	10,5	43,8
2	400	855	$5,\!8$	16,8
3	0,42	887	6,4	7,0
4	5,5	811	4,9	7,0
5	21	976	4,4	6,0
6	1800	844	3,8	5,4
7	24500	933	3,7	5,1

Tabulka 3.7: Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G (s GR)



Obrázek 3.18: Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí +150V/-150V vzorku CPB-P45-G (s GR)

Druhý experiment

Pro ověření opakovatelnosti výsledků jsme tlakovou závislost VA charakteristiky na vzorku CPB-P45-G přeměřili znovu po devatenácti dnech. Mezi jednotlivými experimenty byl vzorek uložen v exsikátoru s 0,2 % vlhkosti. Před spuštěním měření byl kryostat evakuován a následně napuštěn atmosférou tvořenou plynným N_2 . Výsledné VA charakteristiky objemu a povrchu vzorku jsou zobrazeny na obrázku 3.20a a 3.20b.

Během experimentu nebyla určena rezistivita vzorku, jelikož byl zvolen napětový krok 50 V, který není pro stanovení rezistivity dostatečně detailní. Tentokrát byla při experimentu měřena hysterezní smyčka. Parametry jednotlivých měření a velikost určené míry hystereze a proudového zlomku vzorku shrnuje tabulka 3.8.

Z tabulky 3.10 vyplývá, že proudový zlomek zůstává během jednotlivých měření přibližně konstantní, na rozdíl od předchozího experimentu, při kterém byl



Obrázek 3.19: Závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí vzorku CPB-P45-G (s GR)

proudový zlomek klesající v čase, jak ukazuje tabulka 3.7. Průměrná hodnota proudového zlomku při kladné polaritě napětí u současného experimentu činí 2,2 a průměrná hodnota proudového zlomku při záporné polaritě napětí činí 1,6.

Ze získaných hodnot byl sestrojen graf závislosti velikosti proudové hustoty a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí o velikosti + 150 V/ - 150 V 3.21. Velikost oběmové proudové hustoty odpovídá výsledkům z předchozího měření (obrázek 3.18), zatímco povrchová proudová hustota se oproti předchozímu experimentu výrazně snížila. Během tohoto experimentu se již proudová hustota neměnila řádově poté, co došlo k saturaci proudového zlomku. V grafu 3.21 je zřetelná náhlá změna velikosti proudové hustoty při měření 7. Během měření prvních šesti měření byl postupně snižován tlak uvnitř kryostatu a před měřením 7 byla do kryostatu opět napuštěna atmosféra N_2 o tlaku 10⁵ Pa. Při této skokové změně tlaku došlo k výkyvu ve vývoji proudové hustoty, po němž se však proudová hustota opět ustálila a další výkyvy tlaku při měření 8 a 9 již nezpůsobily výrazné změny.

Ve shodě s předchozím experimentem neměly změny tlaku vliv na objemovou proudovou hustotu. Na vzorku již došlo k saturaci a změny tlaku již neovlivňovaly ani povrchovou proudovou hustotu.

Na obrázku 3.22 je znázorněna závislost míry hystereze a aplikovaného tlaku pořadí. Vidíme, že v průběhu celého experimentu zůstávala míra hystereze VA charakteristiky vzorku pro zápornou polaritu napětí přibližně konstantní a nižší než 4 %. Míra hystereze VA charakteristiky vzorku pro kladnou polaritu napětí zaznamenala v průběhu experimentu různé výkyvy, z nichž není možné spolehlivě stanovit závislost na čase nebo tlaku. Vysokých hodnot míra hystereze opět dosahovala pro kladnou polaritu napětí, podobně jako u vzorku CPB-P29-G (tabulka 3.6).

Použitá atmosféra N_2 neměla znatelný vliv na průběh experimentu.



Obrázek 3.20: Tlakový vývoj závislosti (a) objemové a (b) povrchové proudové hustoty na napětí vzorku CPB-P45-G v N_2 (s GR)

3.3.4 CPB-P45-L v konfiguraci s GR

Třetím zkoumaným vzorkem by CPB-P45-L. Na vzorku byly měřeny VA charakteristiky za různých tlaků ve vzduchu při pokojové teplotě přibližně 295 K. VA charakteristiky objemu a povrchu vzorku jsou zobrazena na obrázku 3.23a a 3.23b.

Během experimentu nebyla proměřena hysterezní smyčka. Rezistivita vzorku byla určena pomocí lineární regrese z dat v rozsahu napětí od -10 V do 10 V. Parametry jednotlivých měření a velikost určené rezistivity a proudového zlomku vzorku shrnuje tabulka 3.9.

pořadí	p/Pa	H_o^+	H_o^-	H_p^+	H_p^-	Z^+	Z^{-}
1	10^{5}	5,71	6,16	0,04	1,33	2,9	1,2
2	4500	6,10	2,61	0,78	2,42	2,2	1,6
3	450	10,05	3,25	3,77	1,60	1,9	1,6
4	20	2,33	3,07	14,36	3,58	2,0	1,5
5	2	16,97	2,24	1,78	3,63	1,6	1,5
6	0,55	5,47	2,77	0,15	0,12	2,4	1,6
7	10^{5}	0,89	1,53	3,42	1,89	2,5	1,2
8	0,05	16,42	3,94	31,80	0,55	2,0	1,9
9	10^{5}	2,52	2,78	1,81	2,02	2,4	2,1

Tabulka 3.8: Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G v $N_2~({\rm s~GR})$



Obrázek 3.21: Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí +150V/-150Vvzorku CPB-P45-G v $N_2~({\rm s~GR})$

pořadí	p/Pa	$\rho_R/M\Omega.cm$	Z^+	Z^-
1	0,1	356	2,7	2,8
2	0,1	89	2,5	2,3
3	10^{5}	115	1,9	1,7
4	2000	193	2,5	$1,\!3$
5	400	203	1,9	2,4
6	20	413	2,8	1,9
7	3,2	231	2,0	2,2
8	1400	122	2,2	3,0
9	10^{5}	145	2,8	2,2

Tabulka 3.9: Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-L (s GR)



Obrázek 3.22: Závislost míry hystereze a aplikovaného tlaku na pořadí vzorku CPB-P45-G v ${\cal N}_2$

Jednotlivé VA charakteristiky tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-L na obrázku 3.23a a 3.23b jeví silný šum a nemají tolik hladký průběh jako VA charakteristiky předchozích vzorků. Průběh VA charakteristik je asymetrický pro kladnou a zápornou polaritu napění. Z tabulky 3.9 vyplývá, že proudový zlomek zůstává během jednotlivých měření přibližně konstantní. Průměrná hodnota proudového zlomku při kladné polaritě napětí činí 2,4 a průměrná hodnota proudového zlomku při záporné polaritě napětí činí 2,2.

Na obrázku3.24 je znázorněna závislost proudové hustoty a aplikovaného tlaku na pořadí. Z grafu vyplývá, že objemová proudová hustota vzorku zůstává v rámci šumu po celý průběh experimentu přibližně konstantní. Povrchová proudová hustota po prvních dvou měřeních skokově klesne, když dojde k prudkému nárůstu tlaku. Analogický pokles povrchové proudové hustoty při nárůstu tlaku byl již pozorován na vzorku CPB-P45-G na obrázku 3.21. Po zbytek experimentu povrchová proudová hustota vzorku CPB-P45-L rostla v čase a další prudké výkyvy tlaku na tento průběh již neměly vliv. Časový a tlakový vývoj proudové hustoty oběmu i povrchu vzorku CPB-P45-L je tedy analogický průběhu proudové hustoty vzorku CPB-P45-G.

Na obrázku 3.25 je znázorněna závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí. Rezistivita vzorku v čase jeví různé výkyvy, které však nekorespondují se změnami tlaku. Výkyvy rezistivity mohou být způsobeny silným šumem při měření VA charakteristiky. Časová ani tlaková závislost rezistivity z měření nevyplývá.

Při měření vzorku CPB-P29-G v konfiguraci bez GR byla odhalena závislost proudové hustoty při kladné polaritě napětí na tlaku, zatímco při záporné polaritě napětí zůstávala proudová hustota napětí. Abychom zjistili, zda je za změny



Obrázek 3.23: Tlakový vývoj závislosti (a) objemové a (b) povrchové proudové hustoty na napětí vzorku CPB-P45-L (s GR)

tlaku zodpovědný pouze volný povrch nebo i povrvh vzorku přikrytý kontaktem, byl na vzorku CPB-P29-G připraven nový kontakt v konfiguraci s GR. Měření proběhlá na vzorcích CPB-P29-G, CPB-P45-G a CPB-P45-L značí, že objemová proudová hustota je na všech vzorcích přibližně konstantní.

Na vzorcích CPB-P45-G a CPB-P45-L (s čistotou 5N) se povrchová proudová hustota a retistivita vzorku zdály být nezávislé na tlaku, pokud nedocházelo k jeho skokovým změnám. Po určité době však docházelo k saturaci a změny tlaku již výsledky neovlivňovaly. Aplikace struktury GR je tedy prokazatelně nezbytná pro studium objemových vlastností vzorků, které na tlaku nezávisí. Proudová hustota při kladné polaritě napětí vzorku CPB-P29-G (čistota 2N) jevila silnou klesající závislost na tlaku.

Obdobné výsledky jsme pozorovali také u rezistivity, kde u méně čistého vzorku CPB-P29-G logaritmicky rostla s tlakem, zatímco rezistivita čistších vzorků CPB-P45-G a CPB-P45-L na tlaku nezávisela.



Obrázek 3.24: Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí +150V/-150Vvzorku CPB-P45-L (s GR)



Obrázek 3.25: Závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí vzorku CPB-P45-L (s $\mathrm{GR})$

Při měření míry hystereze byly systematicky měřeny vyšší hodnoty pro kladnou polaritu napětí. Nebyla však zjištěna zřejmá závislost míry hystereze na čase nebo na tlaku.

3.4 Teplotní závislost VA charakteristiky

V této časti bakalářské práce se zaměřujeme na výzkum teplotní závislosti elektrických veličin za sníženého tlaku na vzorcích CPB-P45-G a CPB-P45-H, jejichž vlastnosti a rozměry jsou shrnuty v tabulce 2.1. Nízkoteplotní měření v kryostatu vyžadují poměrně vysoké (termo-) izolační vakuum. Vakuum taktéž chrání vzorek před kondenzací vodních par na jeho chladném povrchu. Vzorky byly ochlazeny pomocí kapalného dusíku. Jednotlivá měření probíhala s teplotním krokem 20 K, přičemž mezi měřeními byla teplota postupně zvyšována a stabilizována.

3.4.1 CPB-P45-G

Prvním zkoumaným vzorkem byl CPB-P45-G. Měření probíhala v rozmezí teplot 160 K až 320 K za tlaku 10^{-3} Pa. Na obrázku 3.26a je znázorněn teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty objemové proudové hustoty na napětí a na obrázku 3.26b teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty povrchové proudové hustoty na napětí.

Pomocí lineární regrese z dat pro přiložené napětí v rozmezí od -10 V do 10 V byla stanovena rezistivita vzorku. Tabulka 3.10 shrnuje teplotní průběh jednotlivých měření a určenou rezistivitu, míru hystereze a proudový zlomek vzorku.

T/K	$\rho_R/M\Omega.cm$	$H_{o}^{+}/\%$	$H_{o}^{-}/\%$	$H_{p}^{+}/\%$	$H_{p}^{-}/\%$	Z^+	Z^-
160	34929	$0,\!62$	1,96	1,35	1,58	3,2	3,7
180	18799	$0,\!27$	4,79	2,46	0,61	3,4	3,3
200	8440	$5,\!08$	3,10	2,24	0,57	3,5	2,5
220	4933	2,76	0,43	0,68	2,09	3,2	3,5
240	4575	2,98	0,69	1,92	2,30	3,3	3,8
260	3189	$0,\!83$	$0,\!43$	1,33	0,69	3,6	$3,\!8$
280	1763	$1,\!23$	0,06	1,01	$0,\!65$	3,4	3,6
300	839	$0,\!64$	0,14	0,63	0,16	3,2	3,4
320	421	$0,\!45$	0,19	0,15	0,19	2,8	3,1

Tabulka 3.10: Teplotní vývoj VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G

Z tabulky 3.10 vyplývá, že proudový zlomek zůstává během jednotlivých měření přibližně konstantní, na rozdíl od experimentu zkoumajícího VA charakteristiky vzorku CPB-P29-G v konfiguraci s GR, při kterém byl proudový zlomek rostoucí v čase, jak ukazuje tabulka 3.6. Průměrná hodnota proudového zlomku při kladné polaritě napětí u měření teplotní závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G činí 3,3 a průměrná hodnota proudového zlomku při záporné polaritě napětí činí 3,4.

Na obrázku 3.27 je v logaritmickém měřítku vynesena teplotní závislost velikosti proudové hustoty při napětí o velikosti + 150 V/-150 V na teplotě. I po vykreslení v logaritmickém měřítku se funkce stále jeví jako exponenciální. K velikosti proudové hustoty tedy musí přispívat závislost na dalším členu, než pouze na teplotě.

Je vidět, že hodnoty velikosti proudové hustoty při kladné polaritě napětí jsou velmi blízké hodnotám velikosti proudové hustoty při záporné polaritě napětí,



Obrázek 3.26: Teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty (a) objemové a (b) povrchové proudové hustoty vzorku CPB-P45-G (s GR)



Obrázek 3.27: Teplotní závislost absolutní hodnoty proudové hustoty při napětí 150 V vzorku CPB-P45-G



Obrázek 3.28: Teplotní závislost rezistivity vzorku CPB-P45-G



Obrázek 3.29: Teplotní závislost míry hystereze vzorku CPB-P45-G

což svědčí o symetrii průběhu VA charakteristiky, kterou potvrzuje graf 3.26a a 3.26b.

Na obrázku 3.28 je znázorněna teplotní závislost rezistivity vzorku. Z grafu je patrné, že s rostoucí teplotou klesá rezistivita vzorku. Závislost byla v logaritmickém měřítku fitována pomocí metody lineární regrese..

Fitovaná závislost v grafu 3.28 odpovídá naměřeným datům lépe než u fitu proudové hustoty. Výsledky měření jasně prokazují exponenciální závislost rezistivity na teplotě.

Na obrázku 3.29 je znázorněna teplotní závislost míry hystereze VA charakteristiky vzorku. Z grafu vyplývá, že při všech měřeních byla míra hystereze vzorku relativně nízká. Hodnoty míry hystereze jsou zašuměné, ale lze z nich odhadnout mírně klesající závislost na rostoucí teplotě.

3.4.2 CPB-P37-H

Dalším zkoumaným vzorkem byl CPB-P37-H. Experiment probíhal v rozmezí teplot 160 K až 310 K za tlaku 0,1 Pa. Na obrázku 3.30a je znázorněn teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty objemové proudové hustoty na napětí a na obrázku 3.30b teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty povrchové proudové hustoty na napětí.

Pomocí lineární regrese z dat pro přiložené napětí v rozmezí od -10 V do 10 V byla stanovena rezistivita vzorku. Tabulka 3.11 shrnuje teplotní průběh jednotlivých měření a určenou rezistivitu, míru hystereze a proudový zlomek vzorku.

T/K	$\rho_R/M\Omega.cm$	$H_{o}^{+}/\%$	$H_{o}^{-}/\%$	$H_{p}^{+}/\%$	$H_{p}^{-}/\%$	Z^+	Z^-
190	9113	2,51	12,22	3,64	7,57	2,3	1,5
210	6255	8,11	9,64	$4,\!37$	6,90	2,4	2,4
230	3275	0,09	3,16	3,12	4,05	2,3	2,4
250	1778	2,85	7,53	1,14	0,31	2,6	2,1
270	584	0,21	1,84	0,12	1,08	2,1	2,2
290	182	0,35	0,25	0,29	0,93	2,0	2,2
310	65	0,08	$0,\!05$	1,97	1,05	2,1	2,8

Tabulka 3.11: Teplotní vývoj VA charakteristiky vzorku CPB-P37-H

Měření bylo provedeno i pro teploty 170 K, 150 K a 130 K, avšak výsledná VA charakteristika pro tyto teploty obsahovala silný šum. Rezistivita vzorku v těchto teplotách byla již příliš vysoká a VA charakteristika se dostala mimo rozlišovací schopnost experimentálního uspořádání.

Z tabulky 3.11 vyplývá, že proudový zlomek zůstává během jednotlivých měření přibližně konstantní. Průměrná hodnota proudového zlomku při kladné polaritě napětí u měření teplotní závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G činí 2,3 a průměrná hodnota proudového zlomku při záporné polaritě napětí činí 2,2.

Na obrázku 3.31 je v logaritmickém měřítku vynesena teplotní závislost velikosti proudové hustoty při napětí + 150 V/-150 V. Data opět přesně netvoří exponenciální závislost na teplotě jako u vzorku CPB-P45-G (obrázek 3.27), k velikosti proudové hustoty opět přispívá ještě další člen.



Obrázek 3.30: Teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty (a) objemové a (b) povrchové proudové hustoty vzorku CPB-P37-H (s GR)

Na obrázku 3.32 je znázorněna teplotné závislost rezistivity vzorku. Je zřejmé, že s rostoucí teplotou klesá rezistivita vzorku. Závislost byla v logaritmickém měřítku fitována pomocí metody lineární regrese. Fitovaná závislost v grafu dobře odpovídá naměřeným datům. Výsledky měření jasně prokazují závislost rezistivity na teplotě. Výsledná závislost se shoduje s výsledky měření na vzorku CPB-P45-G na obrázku 3.32.

Na obrázku 3.33 Při všech měřeních byla míra hystereze VA charakteristiky vzorku relativně nízká. Hodnoty míry hystereze jsou zašuměné, ale lze z nich odhadnout mírně klesající závislost na rostoucí teplotě.

Výsledky na vzorcích CPB-P45-G a CPB-P45-L jednoznačně prokazují teplotní závislost proudové hustoty a rezistivity vzorků. Závislosti téměř odpoví-



Obrázek 3.31: Teplotní závislost absolutní hodnoty objemové a povrchové proudové hustoty při napětí + 150 V/- 150 V vzorku CPB-P37-H. Plné čáry představují experimentální fit.



Obrázek 3.32: Teplotní závislost rezistivity vzorku CPB-P37-H

dají exponenciální funkci, ale kromě teploty má na proudovou hustotu vliv ještě další faktor. S rostoucí teplotou může docházet k přeskokům elektronů na vyšší energetické hladiny v pásové struktuře materiálu, takže jsme při měření mohli zaznamenat kombinovaný příspěvek z více hladin.

Míra hystereze obou vzorků s rostoucí teplotou klesá. Jednotlivé hodnoty jsou poměrně zašuměné. Na rozdíl od měření tlakové závislosti, kdy míra hystereze při kladné polaritě napětí znatelně převyšovala míru hystereze při záporné polaritě napětí, byly si při měření teplotní závislosti hodnoty míry hystereze pro obě polarity napětí blízké.



Obrázek 3.33: Teplotní závislost míry hystereze vzorku CPB-P37-H

Závěr

V rámci této bakalářské práce byly zkoumány VA charakteristiky a fotoproudy na vzorcích halogenidového perovskitu CsPbBr₃. Na vzorcích připravených sintrováním z perovskitového prášku byly v dlouhodobém časovém rámci opakovaně proměřovány VA charakteristiky s cílem zjistit, zda se vlastnosti vzorků postupně mění v čase. Bylo zjištěno, že na všech zkoumaných vzorcích se projevuje časová závislost jejich elektrických vlastností. Časový vývoj proudové hustoty J, rezistivity ρ_R a míry hystereze H byl na vzorcích CPBM1 a CPBM2 pro všechna měření zcela analogický. Tento průběh však nebyl během celého měření monotónní, takže se sintrované vzorky ukázaly jako nepříliš vhodné pro další měření. Monotónní časový vývoj rezistivity byl proměřen na monokrystalickém vzorku CPB-P45-G s vysokou čistotou.

V dalším experimentu jsme na vzorcích měřili fotoproudy. Na sintrovaných vzorcích CPBM1 a CPBM2 téměř nepozorujeme elektronové fotoproudy, zatímco děrové fotoproudy rostou kvadraticky s napětím, přičemž pro ani jeden typ nosičů nedochází k saturaci. Fotoproudy na monokrystalickém vzorku CPB-P45-I jsou pro oba typy nosičů měřitelné a saturují. Pomocí Hechtovy relace byl určen součin pohyblivosti a doby života nosičů. $\mu \tau$ děr je překvapivě vysoké a srovnatelné s $\mu \tau$ ve velmi kvalitním materiálu CdZnTe určeném na detekci rentgenového záření. Ze změřených výsledků je tedy zřejmé, že pro radiační detektory je vhodnější monokrystalický materiál než sintrovaný. Sintrovaný materiál je ale jednodušší a levnější na přípravu a navzdory horšímu sběru náboje je ho možné použit na základní detekci rentgenového záření.

Při dalších experimentech jsme již zkoumali pouze monokrystalické vzorky. Oproti ostatním bežným polovodičům jsou perovskity méně stabilní, proto jsme se je rozhodli zkoumat za různých tlaků. Při měření vzorku CPB-P29-G v konfiguraci bez GR byla odhalena závislost rezistivity a proudové hustoty při kladné polaritě napětí na tlaku. Abychom zjistili, zda je za změny tlaku zodpovědný pouze volný povrch nebo i povrvh vzorku přikrytý kontaktem, probíhala další měření s kontakty v konfiguraci s GR. Měření proběhlá na vzorcích se strukturou GR značí, že objemová proudová hustota je na všech vzorcích přibližně konstantní, zatímco povrchová proudová hustota se mění v čase a částečně může být ovlivněna i tlakem. Aplikace struktury GR se tedy prokazatelně ukázala jako nezbytná pro studium objemových vlastností vzorků.

Při měření míry hystereze byly systematicky měřeny vyšší hodnoty pro kladnou polaritu napětí než pro zápornou. Určitý vliv na tento jev mohlo mít přilepení kontaktu stříbrem, během práce však tyto kontakty nebyly předělávány, abychom si ověřili jejich vliv. Vliv kontaktu na elektrické veličiny si žádá další budoucí výzkum.

Nakonec jsme zkoumali závislost elektrických vlastností na teplotě. Výsledky jednoznačně prokazují teplotní závislost proudové hustoty, rezistivity i míry hystereze studovaných vzorků.

Seznam použité literatury

- Almora O.; Baran D.; Bazan G. C.; Berger C.; Cabrera C. I.; Catchpole K. R.; Erten-Ela S.; Guo F.; Hauch J.; Ho-Baillie A. W. Y. Device performance of emerging photovoltaic materials (version 2). Adv. Energy Mater., 11(48):2102526, 2021.
- [2] Peng J.; Xia C. Q.; Xu Y.; Li R.; Cui L.; Clegg J. K.; Herz L. M.; Johnston M. B.; Lin Q. Crystallization of cspbbr3 single crystals in water for x-ray detection. *Nat. Commun.*, 12:1531, 2021.
- [3] Song Y. H.; Park S.-Y.; Yoo J. S.; Park W. K.; Kim H. S.; Choi S. H.; Kwon S. B.; Kang B. K.; Kim J. P.; Jung H. S. Efficient and stable green-emitting cspbbr3 perovskite nanocrystals in a microcapsule for light emitting diodes. *Chem. Eng.*, 352:957–963, 2018.
- [4] Rakita Y.; Kedem N.; Gupta S.; Sadhanala A.; Kalchenko V.; Böhm M. L.; Kulbak M.; Friend R. H.; Cahen D.; Hodes G. Low-temperature solutiongrown cspbbr3 single crystals and their characterization. *Crystal Growth & Design*, 16(10):5717–5725, 2016.
- [5] Ullah S.; Wang J.; Yang P.; Liu L.; Yang S.-E.; Xia T.; Guo H.; Chen Y. Allinorganic cspbbr3 perovskite: a promising choice for photovoltaics. *Mater. Adv.*, 576(2):646–683, 2021.
- [6] Chen Ch.; Fu Q.; Guo P.; Chen H.; Wang M.; Luo W.; Zheng Z. Ionic transport characteristics of large-size cspbbr3 single crystals. *Materials Research Express*, 6(11):115808, 2019.
- [7] Sedlák B.; Štoll I. Elektřina a magnetismus. 3. vydání. Karolinum, 2012.
- [8] Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices. 2th edition. John Wiley and Sons, Inc., 1981.
- [9] Daniš S. Atomová fyzika a elektronová struktura látek. 2. vydání. MatfyzPrass, 2022.
- [10] Malý P. Optika. 2. vydání. Karolinum, 2013.
- [11] Bube R. H. Photoconductivity of Solids. 1st edition. Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., 1978.
- [12] Hecht K. Zum mechanismus des lichtelektrischen primärstromes in isolierenden kristallen. Zeitschrift für Physik, 77:235–245, 1932.
- [13] Mycielski A.; Kochanowska D. M.; Wardak A.; Gościński K.; Szot M.; Dobrowolski W.; Janusz G.; Górska M.; Janiak Ł.; Czarnacki W.; Świderski Ł.; Iwanowska-Hanke J.; Moszyński M. Surface recombination and space-charge-limited photocurrent-voltage (pc-v) measurements in (cd,mn)te samples-kinetics of photocurrent (pc). Sensors, 22(8):2941, 2022.

- [14] Wu R.; Kang Y.; Fan D.; Li P.; Li Y.; Wei D.; Wu S.; Tan T.; Zha G. The modified hecht equation for pixel detectors: A methodological approach to evaluating mobility-lifetime products. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 71(3):352–359, 2024.
- [15] Welyab G.; Abebe M.; Mani D.; Thankappan A.; Thomas S.; Aga F. G.; Kim J. Y. All-inorganic cspbbr3 perovskite nanocrystals synthesized with olive oil and oleylamine at room temperature. *Micromachines*, 14(7):1332, 2022.
- [16] Maslyanchuk O.; Starkholm A.; Dagar J.; Maticiuc N.; Unger E.; Al-Sabbagh D.; Emmerling F.; Sarisoezen S.; Heuer A.; Stolterfoht M.; Neher D.; Lang F. P-rad 2023. In *Room-temperature semiconductor detectors conference*, Zurich, 2023.
- [17] Almora O.; Matt G. J.; These A.; Kanak A.; Levchuk I.; Shrestha S.; Osvet A.; Brabec Ch. J.; Garcia-Belmonte G. Surface versus bulk currents and ionic space-charge effects in cspbbr3 single crystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(17):3824–3830, 2022.
- [18] Pipek J. Charge transport in semiconducting radiation detectors. Master's thesis, Charles University, 2018.
- [19] Kim K.; Bolotnikov A. E.; James R. B. Evaluation of electron lifetime for te inclusions free cdznte. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1055:168487, 2023.
- [20] Bennett S. H.; Sharpe Z.; Alghamdi S. S.; Reynolds T.; Ghosh J.; O'Neill J.; Braddock I. H.; Sellin P. J. Synthesis, polishing and device performance of formamidinium lead halide single crystals for radiation detection. In *Room*temperature semiconductor detectors conference, Milan, 2022.
- [21] Jaffe A.; Lin Y.; Beavers Ch. M.; Voss J.; Mao W. L.; Karunadasa H. I. High-pressure single-crystal structures of 3d lead-halide hybrid perovskites and pressure effects on their electronic and optical properties. ACS Central Science, 2(4):201–209, 2016.

Seznam obrázků

1.1	Pásový diagram odděleného kovu (vlevo) a polovodiče (vpravo), upraveno z [8]	4
1.2	Pásový diagram rozhraní kov-polovodič pro ohmický kontakt, upraveno z [8]	5
1.3	Pásový diagram rozhraní kov-polovodič pro Schottkyho kontakt, upraveno z [8]	6
2.1	Schéma krystalografické struktury CsPbBr ₃ , převzato z [15]	10
2.2	Schémata různých konfigurací vzorku (a) kruhový vzorek s kruho- vou elektrodou, (b) kruhový vzorek se čtvercovou elektrodou, (c)	
2.3	kruhový vzorek s GR, (d) čtvercový vzorek s GR Podložka používaná pro klasické měření (vlevo) a podložka použí-	11
	vaná pro měření teplotních závislostí (vpravo)	12
$2.4 \\ 2.5$	Schéma zapojení aparatury pro měření VA charakteristiky Schéma časového průběhu napětí a proudu, zeleně je označen ča-	12
	sový úsek použitý pro sestrojení VA charakteristiky $\ . \ . \ . \ .$	14
2.6	Určení míry hystereze	15
2.7	Schéma polovodičového detektoru při měření fotoproudů, upraveno z [18]	16
2.8	Schéma pulsování v bipolárním pulsním režimu	17
31	Časová osa měření proběhlých na vzorku CPBM1	18
3.2	Časový vývoj závislosti absolutní hodnoty proudové hustoty na	10
	napětí vzorku CPBM1 (bez GR)	18
3.3	Časová osa měření proběhlých na vzorku CPBM2	19
3.4	Časový vývoj závislosti absolutní hodnoty proudové hustoty na napětí vzorku CPBM2 (bez GB)	20
3.5	Časový vývoi rezistivity vzorků CPBM1 a CPBM2	21
3.6	Časový vývoj míry hystereze vzorků CPBM1 a CPBM2	21
3.7	Časová závislost rezistivity vzorku CPB-P45-G	22
3.8	Napěťová závislost děrové (kladná polarita napětí) a elektronové	
	(záporná polarita napětí) hustoty fotoproudů na vzorku CPBM1 $$	
	pro stejné intenzity a různé délky laserového pulsu. Pro fotoproud 1	
	byl vzorek osvětlen 0,5 ms a pro fotoproud 2 osvětlen 5 ms dlou-	
0.0	hými optickými pulsy. Plné čáry představují experimentální fit	23
3.9	Napetova zavislost derove (kladna polarita napeti) a elektronove	
	(zaporna polarita napeti) nustoty lotoproudu na vzorku CPDM2.	94
3 10	r ma cara predstavuje experimentam nt	24
0.10	rové (kladná polarita napětí) a elektronové (záporná polarita na-	
	pětí)hustoty fotoproudu vzorku CPB-P45-I (s GR). Plné čárv před-	
	stavují experimentální fit.	25
3.11	Tlakový vývoj závislosti proudové hustoty na napětí vzorku CPB-	
	P29-G (bez GR)	27

3.12	Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku	
	na pořadí při napětí $+150V/-150V$ vzorku CPB-P29-G (bez GR)	28
3.13	Tlaková závislost absolutní hodnoty proudové hustoty při napětí	
	+150V/– $150V$ vzorku CPB-P29-G (bez GR). Chybové úsečky	
	jsou dány rozptylem opakovaných měření za řádově stejného tlaku	29
3.14	Závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí při napětí $+150V/$	_
	150 V vzorku CPB-P29-G (bez GR)	30
3.15	Tlaková závislost rezistivity vzorku CPB-P29-G (bez GR) \ldots	30
3.16	Napěťová závislost (a) objemové a (b) povrchové proudové hustoty	
	vzorku CPB-P29-G (s GR)	31
3.17	Tlakový vývoj závislosti (a) objemové a (b) povrchové proudové	
	hustoty na napětí vzorku CPB-P45-G (s GR)	33
3.18	Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku	
	na pořadí při napětí $+150V/-150V$ vzorku CPB-P45-G (s GR).	34
3.19	Závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí vzorku CPB-	
	P45-G (s GR)	35
3.20	Tlakový vývoj závislosti (a) objemové a (b) povrchové proudové	
	hustoty na napětí vzorku CPB-P45-G v N_2 (s GR)	36
3.21	Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku	
	na pořadí při napětí $+150V/-150V$ vzorku CPB-P45-G v N_2 (s	
	GR)	37
3.22	Závislost míry hystereze a aplikovaného tlaku na pořadí vzorku	
	CPB-P45-G v N_2	38
3.23	Tlakový vývoj závislosti (a) objemové a (b) povrchové proudové	
	hustoty na napětí vzorku CPB-P45-L (s GR)	39
3.24	Závislost absolutní hodnoty proudové hustoty a aplikovaného tlaku	
	na pořadí při napětí $+150V/-150V$ vzorku CPB-P45-L (s GR).	40
3.25	Závislost rezistivity a aplikovaného tlaku na pořadí vzorku CPB-	
	P45-L (s GR)	40
3.26	Teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty (a) objemové a (b) po-	
	vrchové proudové hustoty vzorku CPB-P45-G (s GR)	42
3.27	Teplotní závislost absolutní hodnoty proudové hustoty při napětí	
	150 V vzorku CPB-P45-G	43
3.28	Teplotní závislost rezistivity vzorku CPB-P45-G	43
3.29	Teplotní závislost míry hystereze vzorku CPB-P45-G	44
3.30	Teplotní vývoj závislosti absolutní hodnoty (a) objemové a (b) po-	
	vrchové proudové hustoty vzorku CPB-P37-H (s GR)	46
3.31	Teplotní závislost absolutní hodnoty objemové a povrchové prou-	
	dové hustoty při napětí $+$ 150 V/- 150 V vzorku CPB-P37-H. Plné	
	čáry představují experimentální fit.	47
3.32	Teplotní závislost rezistivity vzorku CPB-P37-H	47
3.33	Teplotní závislost míry hystereze vzorku CPB-P37-H	48

I

Seznam tabulek

2.1	Přehled zkoumaných vzorků	11
3.1	Stanovení rezistivity a míry hystereze vzorku CPBM1	19
3.2	Stanovení rezistivity a míry hystereze vzorku CPBM2	20
3.3	Měření časového vývoje rezistivity vzorku CPB-P45-G	22
3.4	Nastavení parametrů pro měření fotoproudů	23
3.5	Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P29-G .	28
3.6	Měření VA charakteristiky vzorku CPB-P29-G (s GR)	32
3.7	Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G	
	$(s GR) \ldots \ldots$	34
3.8	Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G v	
	N_2 (s GR)	37
3.9	Měření tlakové závislosti VA charakteristiky vzorku CPB-P45-L	
	$(s GR) \ldots \ldots$	37
3.10	Teplotní vývoj VA charakteristiky vzorku CPB-P45-G	41
3.11	Teplotní vývoj VA charakteristiky vzorku CPB-P37-H	45