

Doktori bírálatra adott válaszok

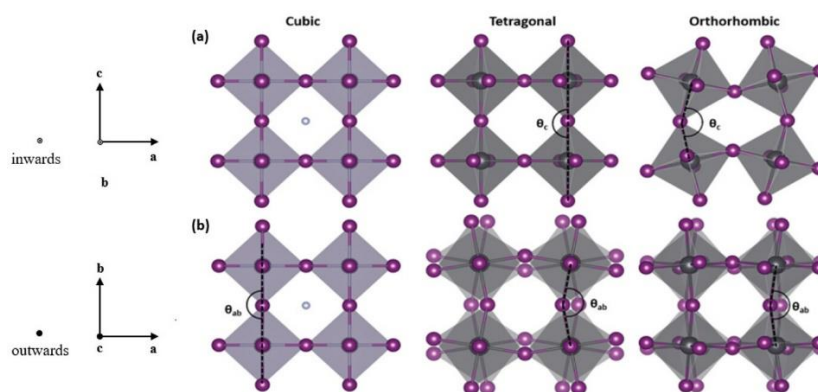
Szeretném megköszönni Prof. Dr. Battistig Gábornak, hogy elvállalta a PhD dolgozatom bírálatát. A bírálatot a szűk határidő ellenére időben megkaptam, így lehetővé vált a nyilvános védés megtartása a december 16-20 időszámban. A feltett kérdéseket és megjegyzéseket jogosnak tartom, ezekre legjobb tudásom szerint válaszoltam. A kérdések nagyban hozzájárultak számomra is több kérdés mélyebb megértésében és ezek bemutatása érzésem szerint javítja a dolgozat bemutatásának színvonalát is. Köszönöm továbbá, hogy a bíráló javasolja a PhD fokozat megítélését sikeres védés esetén.

Jelmagyarázat: a bírálói kérdések feketén, dőlt betűkkel szerepelnek. A válaszok kékek és félkövérek.

A mikrohullámú mérésekhez kapcsolódó kérdéseim:

1.: Van-e jelentősége, hogy a kristályos minták hogyan, milyen orientációval helyezkednek el a mikrohullámú elektromágneses térben – a fő kristálytani tengelyek merőlegesek vagy párhuzamosak az elektromos vagy mágneses erőterre?

A reflektált mikrohullámú jel nem függ a kristálytani tengelyektől. A mikrohullámú reflexió mérése a vezetőképességgel, azon keresztül a töltéshordozó koncentrációval van kapcsolatban. Ezek a mennyiségek ideális esetben irányfüggetlenek. A jósági tényező elhangolódása a gerjesztett töltéshordozók koncentrációjától függ, mely mennyiségfüggetlen a minta orientációjától, természetesen feltételezve, hogy a minta orientációja a gerjesztést nem befolyásolja. Fontos megjegyezni továbbá, hogy a mért jelet és a felületi impedancia megváltozását összeköti egy geometriai faktor is, így a minta elforgatása okozhat változást a mért jelben. Emellett megjegyzem, hogy a perovszkit struktúra magas hőmérsékleten köbös szerkezetű, ami kellően magas szimmetria ahhoz, hogy ne mutasson a mérhető fizikai mennyiségekben (pl. vezetőképesség) anizotrópiát. Azonban ismert, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken ez előbb tetragonális, majd ortorombos szerkezetbe megy át. Elvben ezekben a fázisokban lehetne vezetőképesség anizotrópia, azonban az átalakulás legvalószínűbben úgy megy végbe, hogy a kristály ikresedett, ezért ezen anizotrópia hatása is kiátlagolódik.



2.: *A mikrohullámú energia egy része a mintában disszipálódik. Befolyásolja ez a minta lokális hőmérsékletét a vizsgált anyagrészben?*

Természetesen mind a mikrohullámú sugárzás, mind a lézerrel történő gerjesztés változtat az anyag lokális hőmérsékletén. A hőmérsékletfüggő mérések során azt feltételezzük, hogy a minta hőmérséklete nagy pontossággal megegyezik a mért hőmérséklettel. Ez a MAPbX_3 mintákon folytatott mérések esetén megfigyelhető, hiszen a fázisátalakulásokhoz kapcsolódó ugrást a fázisátalakulások irodalomban található hőmérsékleténél figyelhetjük meg. A minta hőmérsékletének kis mértékű változása nem okoz problémát addig, amíg a mért rekombinációs idők nem egy hőmérsékletváltozásból származó fals jel eredményei. Pont ennek kizárása érdekében vizsgáltam a CsPbBr_3 egykristályok mérése esetén a teljesítményfüggést és a folytonos üzemi lézerrel kialakuló fotovezetést.

A minta hűtése messzemenőig különböző technikával van a két mérés esetén megvalósítva. Míg az üreg segítségével végzett mérések esetén a minták hőmérséklete az üregeken átfolyó héliummal és a mintatér fűtésének segítségével van szabályozva, addig a koplanáris hullámvezető segítségével folytatott mérések esetén a minta a hidegújjal van termikus kapcsolatban, amelynek hőmérsékletét egy fűtőellenállással és egy zárt rendszerű hélium kompresszorral szabályozunk.

A mintát ezen felül nem túl nagy, kb 1mW mikrohullámú teljesítménnyel sugározzuk be, melynek csak kis része disszipálódik a mintában a reflexiós technikát használva. Ez a legtöbb gerjesztés esetén akkor is kevesebb, mint a gerjesztő lézer teljesítménye, ha az egész mikrohullámú sugárzást elnyelné a minta.

A mintákhoz tartozó kérdéseim:

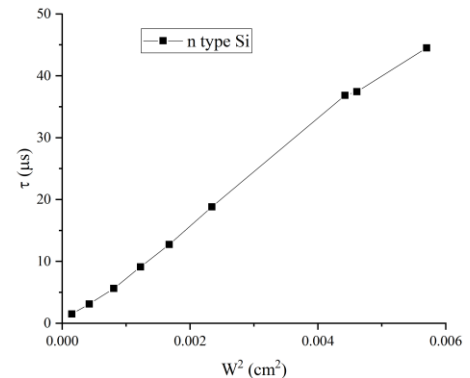
3.: *Vizsgálta-e a perovszkit kristályok szerkezetét, egykristályosságát, az esetlegesen jelen lévő kristályhibákat alkalmas anyagvizsgáló módszerekkel? A vizsgált minták homogén összetételűek, vagy esetleg eltérő összetételű fázisok is jelen lehetnek a mintákban? Előfordulhatnak-e eltérő kristálymódosulatok is az egyes mintákban?*

Nem vizsgáltam a kristályok szerkezetét. Az kristályokhoz hasonló mintákat XRD, SEM és további vizsgálati módszerek segítségével előzőleg vizsgálta és publikálta a mintákat előállító csoport, azonban a konkrét anyagokat, amelyeken a prezentált méréseket elvégeztük, nem vizsgáltuk ezekkel a technikákkal. A kristályok összetétel szempontjából homogének, az egykristályosságukról azonban nem rendelkezem információval. A kristályok tisztaságának uniformitását sem ismerem, így elvileg lehetséges inhomogén hibahely eloszlás bennük, mely eltérő összetételű fázisokhoz vezetne. A különböző előállítási módszerrel készített kristályok a Figure 4.8 jelzéssel ellátott ábrán bemutatott módon szemmel látható különbséget mutatnak. Az egyes mintákat kristálymódosulat szempontjából homogénnek feltételezném, azonban XRD mérések hiányában ezzel kapcsolatban nem rendelkezem mérési eredményekkel. A mintákat előállító svájci kutatócsoport és ipari cég, akikkel szorosan együttműködtünk, a nagyszámú rangos publikációja alapján az egyik legjobb minőségű mintacsalláddal rendelkezik a területen.

4.: A nominálisan azonos összetételű, de más-más módszerrel előállított minták esetében mennyire összehasonlíthatók a mérések?

Amennyiben a vizsgált minták optikai gerjesztése hasonló, a mérések összehasonlíthatóak. Ha jelentős mértékben eltér a minták mérete és optikai tulajdonsága, a fotoindukált változás összehasonlítása nehézkes lehet. Amennyiben a vizsgált tartományban a töltéshordozók rekombinációs ideje nagy mértékben változik a gerjesztett töltéshordozó koncentráció függvényében, a vizsgálat során fontos a megfelelő gerjesztés alkalmazása az összehasonlíthatóság érdekében. Amennyiben a mérés körülményei megegyeznek, a mérési eredmények összehasonlíthatóak akár azonos összetételű, különböző módszerrel előállított, akár különböző összetételű minták esetén. A mérési eljárás összehasonlíthatósága és annak feltételei hasonlóak egyéb technikák, mint például a tranziens fotolumineszcencia vizsgálatok összehasonlíthatóságához. Ezt támasztja alá az is, hogy a tisztaság és minőség ellenőrzésére a félvezetőiparban használják a mikrohullámú reflexión alapuló élettartam mérést.

A mérés technikával végzett vizsgálatok során a minták összehasonlíthatóságára jó példa egy mérés, melyet a laboratóriumban fejlesztett eszköz tesztelésére végeztünk és Krisztián Dávid előkészítés alatt álló publikációja fogja tartalmazni. A mérés során különböző vastagságú szilícium mintákat vizsgáltunk, melyeknek a vastagsághoz tartó rekombinációs idejét vizsgáltuk. A jobb oldalt látható ábrán megfigyelhető a rekombinációs idő lineáris változása a mintavastagság négyzetével. A mérések segítségével sikerült reprodukálnunk a diffúziós koefficiens és töltéshordozó mozgékonyaság irodalmi értékeit is.



MAPbX3 - Kérdéseim:

5.: Az 56. oldal utolsó bekezdésében leírtakat kérem világítsa meg jobban. („The photoconductivity of the quenched sample is higher in the orthorhombic phase and the same in the tetragonal and cubic phases as the slowly cooled sample. I believe the increased photoconductivity is caused by the presence of smaller domains with ferroelectric ordering. The lower symmetry of the material increases the photoconductivity.”)

Egy lehetséges magyarázat lehet a megnövekedett fotovezetésre a ferroelektromos domének mérete. Amennyiben gyors hűtés hatására sok kis méretű domén alakul ki szemben a lassú hűtés esetén megjelenő kevés, nagyobb méretű doménnel, ez befolyásolhatja a töltések szétválasztását. Habár a kialakuló domének térfogata megegyezik, a doméneket elválasztó határfelület lényegesen eltérhet. A határfelületeken történő szóródás csökkentheti a rekombinációs időt, ahogy megfigyelhető ez a rekombinációs időt bemutató grafikonon (Figure 4.7 jelzéssel ellátott ábra bal oldala). Amennyiben az előző következtetés helytálló, a megnövekedett fotovezetés oka lehet a kisebb méretű domének kialakulása.

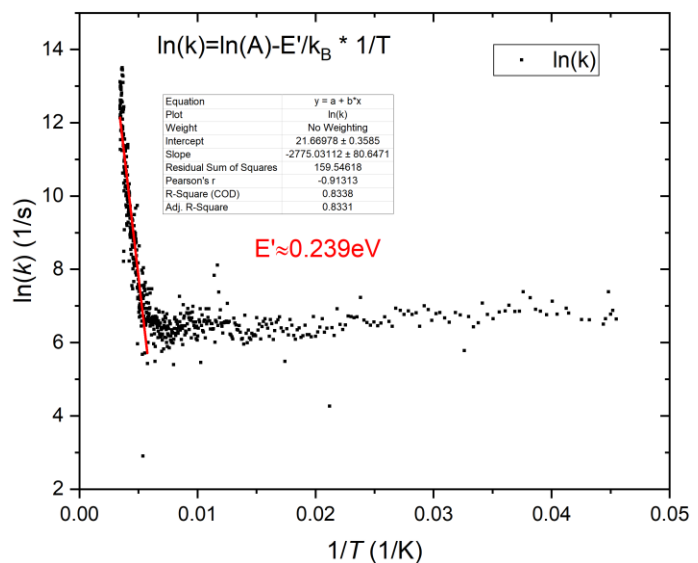
6.: Mennyire reprodukálhatóak ezek az eredmények, ha több, azonos összetételű és szerkezetű mintát hasonlítunk össze? Mennyire függenek a mért értékek az adott minta szerkezeti tökéletlenségétől, a mintákban található eltérő hibastruktúráktól?

Egy adott minta többszöri mérése esetén reprodukálhatóak az eredmények, ahogy látszik az a Figure 4.6 ábrán is. A szerkezeti tökéletlenségtől, hibastruktúrától és morfológiától nagy mértékben függ a mért eredmény. Habár azonos előállítási módszer esetén a különbség nem lenne ilyen drasztikus, ezt a hatást bizonyítja a különböző előállítási módszerekkel készített minták összehasonlítása a 4.8-as ábrán. A perovszkit minták esetén figyelembe kell venni a minták degradációját, mely a MAPbX_3 módosulatokat nagy mértékben érinti. Különböző időpontokban, azonos módszerrel készített minták a tárolás tökéletlensége okán is mutathatnak jelentős különbséget. A minta előállítása során a legkisebb különbségek is jelentős eltérésekhez vezethetnek, ilyen például az oldat hőmérsékletének változtatása során alkalmazott pontos protokoll. A CsPbBr_3 minták esetén megfigyelhető, hogy az azonos előállítási módszerrel készített minták nagy mértékben megegyező eredményt adnak, mint ahogy a Figure 5.6 és Figure 5.7 ábrákon is látható.

CsPbBr₃ fejezet - Kérdéseim:

7.: A mérésekből lehet-e következtetést levonni a rekombinációban szerepet játszó csapdák milyenségéről vagy elhelyezkedésükről a tilos sávban?

A mérések segítségével nem lehet a csapdák helyére következtetést levonni, azonban a csapdák tiltott sávban való elhelyezkedésére egy további vizsgálatot alkalmazhatunk. Alapvetően ez a kémiai folyamatok rátájának hőmérsékletfüggését írja le, az Arrhenius egyenlet segítségével lehetne a csapdák tiltott sávban való elhelyezkedését további mérési eredményekkel támogatni. Ugyanakkor ezt nagy mértékben nehezíti a sok folyamat, amely szerepet játszik a rekombinációban. Az Arrhenius egyenlet: $k=A \cdot e^{-(E/RT)}$, melyet átrendezve az: $\ln(k)=\ln(A)-E/(RT)$ összefüggést kapjuk, ahol k a folyamat rátája, A egy konstans faktor, E a moláris aktivációs energia, R pedig a Boltzmann állandó és az Avogadro szám szorzata. Egy átmenet aktivációs energiája, E' , az $\ln(k)=\ln(A)-E'/(k_B T)$ összefüggéssel megkapható, ahol k_B a Boltzmann állandó. Ez alapján a leghosszabb rekombinációs idő reciprokát logaritmikusan ábrázolva a hőmérséklet reciprokának függvényében megkaphatjuk az aktivációs energiát a görbe illesztésén keresztül.



Az így kapott 0.239eV a szakirodalomban talált feltételezések (J. Phys. Chem. C 2018, 122, 19, 10309–10315) alapján a csapdahelyek lehetséges aktivációs energia tartományában található. Habár ez alapján kijelenthetnénk, hogy ez az aktivációs energia érték az „intersticiális ólom” ponthiba jelenlétét támasztja alá, melynek aktivációs energiája 0.2-0.3 eV tartományban található, ez a mérés nem alkalmas arra, hogy a pontos folyamatot meghatározzuk, mivel reálisan nézve több lehetséges folyamat együttes hatását figyeljük meg a mérés során. Ez alapján elegendő további megerősítésnek tekinteném a mérést arra, hogy a folyamat a csapdahellyel hozható összefüggésbe, de a csapdahely beazonosítása nem lehetséges.

A csapdahelyek pontos megfigyelése és azonosítása lehetséges lenne például a deep level transient spectroscopy (DLTS) mérési technika segítségével. Hátránya, hogy a minták kontaktálását igényli. A kutatás során nem végeztünk ilyen méréseket, azonban a jövőbeli kutatások során érdekes lehet ennek a további vizsgálata. Egy másik lehetőség a csapdahelyek szisztematikus vizsgálatára, a szándékos előidézésük révén történő vizsgálat. Ehhez tipikusan elektron vagy neutron besugárzásos roncsolást szoktak alkalmazni, azonban nekem ilyen vizsgálatok elvégzésére nem volt módom, a jövőben ez is egy érdekes lehetőség lehet.

8.: *Kérem értékelje a mérési eredményeit a vizsgált félvezető anyagok lehetséges alkalmazásainak szempontjából. Milyen alkalmazásokban és mely itt vizsgált anyagtulajdonság miatt lehet érdekes perovszkitok alkalmazása?*

A perovszkitok legérdekesebb tulajdonsága a könnyű és olcsó kristályosítási folyamaton túl a hangolható optikai tulajdonságuk. Ennek a hangolhatóságnak köszönhetően rendkívül ideális anyagok a tandem napelem cellák alkalmazási területén. Az egyes cellák abszorpciós hullámhosszát megválasztva könnyen növelhető a teljes napelem cella határfoka. Az ipari felhasználás most már nem csak a távoli jövőben lehetséges. Már gyártás alatt vannak az első perovszkit alapú napelem cellák. Az „Oxford PV” gyárt szilícium-perovszkit napelem cellákat, míg a „Renshine Solar” gyárt tisztán perovszkit alapú tandem cellákat, melyeket már szállítanak is vevőknek. Ezen túl továbbra is alkalmasnak tartom felhasználásukat röntgen és gamma detektorként, gáz szenzorként, LED és lézer alapanyagként, valamint a látható tartományban alkalmazott fotodetektorként.

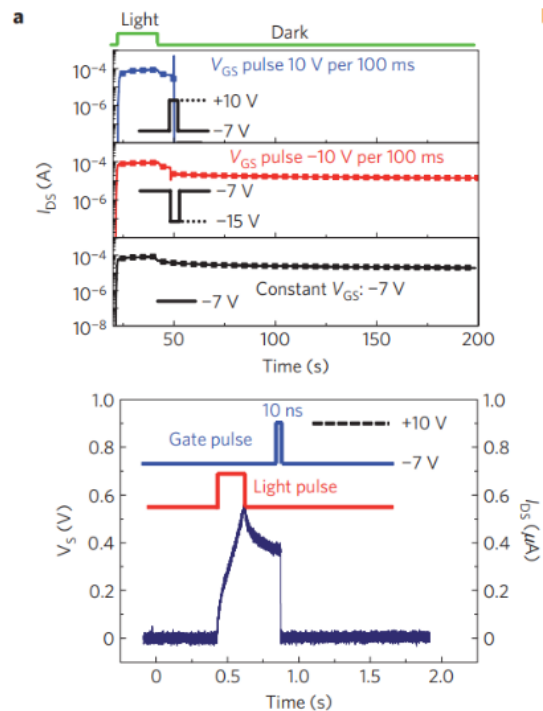
A mérési eredményeim támpontot adhatnak a gyártók számára. A töltéshordozó élettartam és fotovezetés optimalizálásánál figyelembe vehetik a prezentált eredményeket a töltéshordozók csapdázódásáról, valamint a metilammónium csoport rendeződéséről, ennek segítségével olyan alapanyagok gyártása felé fordulhatnak, melyek a preferált tulajdonságokkal rendelkeznek. Habár az eszközök kriogénus környezetben történő alkalmazása kevésbé valószínű, az eredmények alapján olyan anyagok irányába fordulhat a kutatási tevékenység, melyek a tervezett üzemi hőmérsékleten rendelkeznek a kívánt tulajdonságokkal.

A töltéshordozók szétválasztása, a hosszú rekombinációs idő, melyet a ferroelektromos rendeződés megvalósít segíthet az alapanyagból készített napelem cellák határfokának növelésében, a gerjesztett töltéshordozók csapdázódása pedig például a fotodetektor felhasználások esetén segíthet a megvalósult eszközök működésében.

Széles tiltott sávú félvezetők

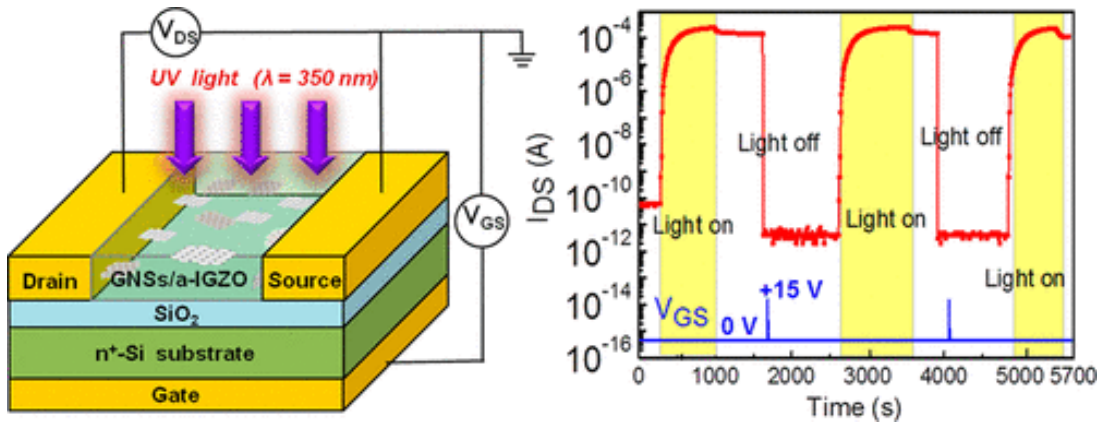
9.: Hogyan látja a kapott eredmények fényében is ezen anyagok elektronikai alkalmazhatóságát? Milyen alkalmazásokban jelenthetnek számottevő előrelépést a hagyományos félvezetőkhez képest?

A nagy teljesítményű elektronikai eszközöknél, nagy hőmérsékletű alkalmazások területén ideális a széles tiltott sáv a hagyományos félvezetőkhez képest. Ezen túl a látható tartományban transzparensnek, melynek köszönhetően a hagyományos elektronikáktól merőben eltérő, átlátszó elemeket tartalmazó eszközök megvalósítását is lehetővé teszik. A hagyományos felhasználási területeken történő alkalmazás érdekében a perzisztens fotovezetés hatását csökkenteni és elkerülni igyekeznek. A perzisztens fotovezetés jelenségét áthidaló alkalmazási területek esetén a hatással nem kell számolni, és az anyagok pozitív tulajdonságai kapják a főszerepet. Egyes tervezett felhasználási területeknél, mint például nagy hőmérsékletű környezetben történő alkalmazás vagy folyamatos megvilágítással rendelkező környezet esetén, az anyag paraméterei az eszköz üzemelése során állandó szinten tarthatóak. Lehetséges továbbá a perzisztens fotovezetés jelenségének kioltása egy rövid feszültség pulzus segítségével. A feszültség pulzusos megoldással egy IGZO vékonyréteg alapú tranzisztorral létrehozott fotoszenzort 150Hz frekvenciával tudtak üzemeltetni (<https://www.nature.com/articles/nmat3256>).



A csatornán folyó áram változása fény és kapufeszültség hatására (<https://doi.org/10.1038/nmat3256>)

Habár a legtöbb eszköz esetén a perzisztens fotovezetés jelenségét elkerülni igyekeznek, további lehetséges felhasználási terület a perzisztens fotovezetés kiaknázása. Jelenleg aktívan kutatottak (<https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c01549>) a perzisztens fotovezetés jelenségének segítségével megalkotott eszközök. Az optikai adattárolás (<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106375>) egy lehetséges alkalmazás a perzisztens fotovezetés segítségével, mely során UV megvilágítással történik az elem írása, míg az információt a kapu elektródára adott pulzusszerű feszültség segítségével lehet törölni.



IGZO alapú fototranzisztor optikai adattárolásra (<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00084>)

10.: Milyen lehetőséget lát a kidolgozott mérési eljárások félvezető fizikai és technológiai ipari hasznosítására?

A mérési eljárás időigényes mivoltából fakadóan nem látok rá reális esélyt, hogy a gyártási folyamat során az eszközök tesztelésére, minőségének ellenőrzésére használnák a módszert. Potenciális felhasználást inkább a kutatás fejlesztésben, alapkutatásban látok. Véleményem szerint a széles tiltott sávú félvezetők anyagcsaládjába tartozó minták előállításának kezdeti szakaszában, a mintanövesztés optimalizálásánál lehet érdemes a módszer segítségével vizsgálni a legalkalmasabb mintanövesztési beállításokat az ideális anyagparaméterek, preferált fizikai tulajdonságok elérésének érdekében.

Budapest, 2024.12.07.

Bojtor András
Bojtor András