

Dr. Mykhailo Solovan

Wydział Fizyki i Astronomii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

*Wpływ krótkoimpulsowego, wysokoenergetycznego napromieniowania protonowego na
nieorganiczne, organiczne i perowskitowe urządzenia optoelektroniczne.*

Podsumowanie osiągnięć zawodowych

Poznań, 2025

1. Imię i nazwisko

Mykhailo Solovan

2. Edukacja

09.02.2021	Doktor nauk (DSc) Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy im. Jurija Fedkowycza, Czerniowce, Ukraina Dziedzina naukowa: Fizyka półprzewodników i dielektryków Tytuł rozprawy: Zjawiska elektroniczne w strukturach z barierami powierzchniowymi opartych na krzemie, związkach zawierających krzem i związkach chalcogenidowych
22.12.2014	Kandydat nauk (PhD) Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy im. Jurija Fedkowycza, Czerniowce, Ukraina Dziedzina naukowa: Elektronika półprzewodnikowa Tytuł rozprawy: Projektowanie heterozłączy opartych na cienkich warstwach azotku tytanu do zastosowań w elektronice i fotowoltaice
11.2011 – 10.2014	Studia doktoranckie Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy im. Jurija Fedkowycza, Czerniowce, Ukraina Praca doktorska realizowana w ramach programu studiów doktoranckich
09.2010 – 06.2011	Magister nauk ścisłych (MSc) w dziedzinie Elektroniki Fizycznej i Biomedycznej Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy im. Jurija Fedkowycza, Czerniowce, Ukraina
09.2006 – 06.2010	Licencjat nauk ścisłych (BSc) w dziedzinie Urządzeń i Systemów Elektronicznych Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy im. Jurija Fedkowycza, Czerniowce, Ukraina
3. Zatrudnienie 10/2024 – obecnie	Adiunkt badawczy (Kierownik projektu OPUS NCN) Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Polska
10/2022 – 09/2024	Stypendysta podoktorski (Projekt Ulam NAWA) Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Polska
01/2022 - 09/2022	Asystent naukowy Wydział Fizyki, Uniwersytet Nazarbajewa, Kazachstan
11/2020 - 01/2022	Profesor uczelni Zakład Elektroniki i Inżynierii Energetycznej, Uniwersytet Narodowy im. Jurija Fedkowycza w Czerniowcach, Ukraina
04/2016 - 11/2020	Adiunkt Zakład Elektroniki i Inżynierii Energetycznej, Uniwersytet Narodowy im. Jurija Fedkowycza w Czerniowcach, Ukraina
11/2015 - 04/2016	Erasmus Mundus Post-doc (Projekt EUROEAST) Zakład Nauk Stosowanych i Technologii, Politechnika w Turynie, Turyn, Włochy
07/2015 - 09/2015	Naukowiec Wizytujący Kennedy College of Sciences, Uniwersytet Massachusetts w Lowell, Lowell, USA
10/2014 - 11/2015	Kierownik Laboratorium Katedra Elektroniki i Inżynierii Energetycznej, Narodowy Uniwersytet w Czerniowcach, Ukraina

4. Opis osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego

Przedstawione osiągnięcie naukowe koncentruje się na opracowaniu oraz kompleksowym zbadaniu nowatorskich urządzeń optoelektronicznych – w tym fotodiod i ogniw fotowoltaicznych opartych na materiałach nieorganicznych, organicznych oraz hybrydowych perowskitach – o wyjątkowej odporności na wysokointensywną impulsową wiązkę protonów. Badania obejmowały modelowanie teoretyczne, opracowanie materiałów, wytwarzanie urządzeń oraz zaawansowaną charakteryzację optoelektroniczną, przyczyniając się w istotny sposób do rozwoju nowej dziedziny elektroniki odpornej na promieniowanie do zastosowań kosmicznych i w trudnych warunkach środowiskowych.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Wpływ krótkoimpulsowego, wysokoenergetycznego napromieniowania protonowego na nieorganiczne, organiczne i perowskitowe urządzenia optoelektroniczne.

b) Lista publikacji wspierających osiągnięcie naukowe

- H1 V.V. Brus, **M.M. Solovan**, N. Schopp, M. Kaikanov, A.I. Mostovyi, *Visible to Near-Infrared Photodiodes with Advanced Radiation Resistance*, **Adv. Theory Simul.** 5 (2022). (IF = 2.9, liczba cytowań: 12)

Mój wkład:

Mój wkład w tę publikację obejmował zaproponowanie części koncepcyjnego podejścia do projektowania fotodiod MSM odpornych na promieniowanie oraz udział w doborze materiałów funkcjonalnych o wysokiej odporności na promieniowanie. Przeprowadziłem szczegółowy przegląd literatury dotyczącej wpływu promieniowania na materiały optoelektroniczne i pomogłem w sformułowaniu strukturalnych i materiałowych podstaw modeli urządzeń. Byłem odpowiedzialny za przygotowanie wszystkich rysunków i wizualizacji zamieszczonych w manuskrypcie oraz przeprowadziłem obliczenia zewnętrznej kwantowej wydajności (EQE), czułości i detektywności na podstawie wyników symulacji. Dodatkowo uczestniczyłem w redagowaniu pierwotnej wersji manuskryptu oraz w interpretacji danych symulacyjnych w kontekście działania urządzeń.

- H2 **M.M. Solovan**, A.I. Mostovyi, H.P. Parkhomenko, M. Kaikanov, N. Schopp, E.A. Asare, T. Kovaliuk, P. Veřtát, K.S. Ulyanytsky, D.V. Korbutyak, V.V. Brus, *A High-Detectivity, Fast-Response, and Radiation-Resistant TiN/CdZnTe Heterojunction Photodiode*, **Adv. Opt. Mater.** 11 (2023). (IF = 8, liczba cytowań: 22)

Mój wkład:

Ta publikacja stanowi jedno z moich kluczowych osiągnięć w dziedzinie optoelektroniki odpornej na promieniowanie. Opisuje, po raz pierwszy, opracowanie fotodiod heterozłączowych TiN/CdZnTe, które osiągają rekordowy poziom detektywności i szybkości reakcji wśród porównywalnych urządzeń opartych na związkach półprzewodnikowych. Zaproponowałem koncepcję i projekt szybkiej, bardzo czułej i odpornej na promieniowanie fotodiody, zoptymalizowałem warunki osadzania cienkich warstw azotku tytanu oraz wykonałem kompletną strukturę urządzenia przy użyciu technik próżniowych. Przeprowadziłem kluczowe badania eksperymentalne, w tym pomiary prądowo-napięciowe ($J-V$) przy różnych natężeniach oświetlenia, widma EQE, odpowiedź przejściową, widmową czułość oraz charakterystykę szumów elektrycznych, wraz z obliczeniami parametrów detektywności. Ponadto, przeanalizowałem wpływ napromieniowania protonami na działanie urządzenia i zinterpretowałem mechanizmy leżące u podstaw odporności na promieniowanie. Przygotowałem również wstępną wersję manuskryptu oraz wszystkie rysunki i wizualizacje danych.

- H3 A.I. Mostovyi, S.I. Kuryshchuk, N. Asanov, H.P. Parkhomenko, T.T. Kovaliuk, I.G. Orletskyi, **M.M. Solovan***, V.V. Brus, *A self-powered UV-vis-NIR graphite/CdZnTe Schottky junction photodiode*, **Semicond. Sci. Technol.** 38 (2023). (IF = 1.9, liczba cytowań: 1)

Mój wkład:

Mój wkład w tę publikację obejmował wytworzenie fotodiody Schottky'ego grafit/CdZnTe czułej na zakres UV-vis-NIR oraz współtworzenie koncepcji badawczej. Zaproponowałem

pełną strukturę oraz logiczny układ manuskryptu, a także aktywnie uczestniczyłem w pisaniu i redagowaniu tekstu. Jako współautor korespondencyjny (wraz z prof. Viktorem Brussem) byłem odpowiedzialny za kontakt z czasopismem, odpowiadanie na uwagi recenzentów oraz koordynację procesu rewizji. Ponadto przyczyniłem się do przeprowadzenia pomiarów eksperymentalnych i interpretacji uzyskanych charakterystyk optoelektronicznych.

- H4 H.P. Parkhomenko, A.I. Mostovyi, G. Akhtanova, **M.M. Solovan**, M. Kaikanov, N. Schopp, V.V. Brus, *Self-healing of Proton-Irradiated Organic Photodiodes and Photovoltaics*, **Adv. Energy Mater.** 13 (2023). (IF = 24.4, liczba cytowań: 19)

Mój wkład:

Mój wkład w tę publikację obejmował udział w wytwarzaniu organicznych fotodiod i ogniw fotowoltaicznych oraz przeprowadzenie kluczowych pomiarów, w tym charakterystyk $J-V$, widm EQE i spektroskopii impedancyjnej. Współtworzyłem koncepcję badawczą oraz aktywnie uczestniczyłem w analizie i interpretacji wyników eksperymentalnych, szczególnie w odniesieniu do mechanizmów samonaprawy po napromieniowaniu protonami. Dodatkowo pomagałem w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje oraz brałem udział w dyskusji naukowej podczas procesu rewizji manuskryptu.

- H5 **M.M. Solovan**, A.I. Mostovyi, D. Aidarkhanov, H.P. Parkhomenko, G. Akhtanova, N. Schopp, E.A. Asare, D. Nauruzbayev, M. Kaikanov, A. Ng, V.V. Brus, *Extreme Radiation Resistance of Self-Powered High-Performance $\text{Cs}_{0.04}\text{Rb}_{0.04}(\text{FA}_{0.65}\text{MA}_{0.35})_{0.92}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.14}\text{Cl}_{0.01})_3$ Perovskite Photodiodes*, **Adv. Opt. Mater.** 11 (2023). (IF = 8, liczba cytowań: 14)

Mój wkład:

Ta publikacja stanowi jeden z moich kluczowych wkładów w dziedzinę odpornej na promieniowanie optoelektroniki. Byłem odpowiedzialny za wszystkie główne pomiary i analizy, w tym charakterystyki $J-V$, widma EQE, pomiary szumów elektrycznych oraz analizę czasowej odpowiedzi fotodiod perowskitowych. Przeprowadziłem pełną analizę danych, opracowałem interpretację wyników i przygotowałem wszystkie rysunki oraz materiały wizualne do manuskryptu. Byłem także głównym autorem publikacji oraz odpowiadałem za naukową narrację i organizację strukturalną pracy. Chociaż nie uczestniczyłem w procesie wytwarzania urządzeń ani w napromieniowaniu protonami, odegrałem kluczową rolę w eksperymentalnych wynikach badań, interpretacji teoretycznej oraz ogólnym przedstawieniu wyników.

- H6 H.P. Parkhomenko, **M.M. Solovan (co-first author)**, S. Sahare, A.I. Mostovyi, D. Aidarkhanov, N. Schopp, T. Kovaliuk, M. Kaikanov, A. Ng, V.V. Brus, *Impact of a Short-Pulse High-Intense Proton Irradiation on High-Performance Perovskite Solar Cells*, **Adv. Funct. Mater.** 34 (2024). (IF = 19, liczba cytowań: 13)

Mój wkład:

Jako współautor tej publikacji (o wkładzie równym z pierwszym autorem), zainicjowałem badania i odegrałem wiodącą rolę w ich rozwoju koncepcyjnym i realizacji. Wykonałem niemal wszystkie pomiary eksperymentalne, w tym charakterystykę prądowo-napięciową, wyznaczenie wydajności kwantowej oraz analizę degradacji perowskitowych ogniw słonecznych pod wpływem promieniowania. Byłem odpowiedzialny za analizę danych, ze szczególnym uwzględnieniem wyznaczenia parametrów transportu i rekombinacji ładunku oraz ich ewolucji pod wpływem promieniowania protonowego. Napisałem pierwszą wersję manuskryptu oraz opracowałem argumentację naukową i strukturę artykułu. Mój wkład obejmował również przygotowanie materiałów wizualnych, interpretację kluczowych wyników oraz prowadzenie dyskusji na temat mechanizmów degradacji i wpływu promieniowania.

Lista wszystkich publikacji została podsumowana w załączniku nr 6. Oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w wyniki wykluczenia z publikacji zostały podsumowane w załączniku nr 7.

c) Opis osiągnięcia naukowego

Promieniowanie jonizujące jest znane z tego, że ma znaczący, degradacyjny wpływ na konwencjonalne komponenty elektroniczne i obwody.^[1] Typowa misja kosmiczna na niskiej orbicie okołoziemskiej, nawet o najniższym poziomie promieniowania, jest narażona na skumulowaną dawkę protonów rzędu około $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ rocznie w zakresie energii od 1 do 100 MeV.^[2] Szybki rozwój zaawansowanych misji naukowych w przestrzeni kosmicznej oraz powstający sektor globalnych, komercyjnych, internetowych sieci satelitarnych nieuchronnie zwiększą zapotrzebowanie na odporne na promieniowanie, lekkie i niskokosztowe ogniwa słoneczne, czujniki optoelektroniczne oraz systemy komunikacji optycznej, które umożliwią długotrwałą niezawodność w trudnych warunkach radiacyjnych w przestrzeni kosmicznej.^[3,4] Na przykład Starlink, Amazon, OneWeb i Telesat wysyłają tysiące satelitów w ramach początkowej fazy rozwoju szerokiego rynku komunikacji satelitarnej.^[3-6]

Urządzenia elektroniczne mogą również być narażone na wysokie dawki promieniowania jonizującego w środowisku naziemnym.^[7,8] Historia Czarnobyla (1986) i Fukushima (2011) jako głównych katastrof elektrowni jądrowych ujawniła, że nasze społeczeństwo nie jest przygotowane na wynikające z tego wyzwania technologiczne, takie jak zdalny monitoring oraz likwidacja zniszczonych i silnie skażonych obszarów.^[7-9] Dlatego opracowanie półprzewodnikowych urządzeń i zdalnie sterowanych systemów robotycznych, które są zdolne do długoterminowego monitorowania i pracy w najbardziej niebezpiecznych obszarach w pobliżu uszkodzonych reaktorów jądrowych, stanowi również istotną część wielomiliardowych wysiłków na rzecz bezpieczeństwa jądrowego, które będą potrzebne przez wiele nadchodzących dekad.^[10,11]

Ogólnie rzecz biorąc, istnieją dwa typy uszkodzeń radiacyjnych w urządzeniach półprzewodnikowych: uszkodzenia na skutek pojedynczych zdarzeń (powstające z naładowanego toru jonowego i związanych z nim prądów zakłócających), oraz skumulowane uszkodzenia materiału półprzewodnikowego, określane mianem całkowitej dawki jonizującej. Skutki pojedynczych zdarzeń mogą być łagodzone poprzez zmniejszenie grubości warstwy aktywnej półprzewodnika, co statystycznie zmniejsza prawdopodobieństwo interakcji promieniowania z materiałem. W optoelektronice może to być skutecznie realizowane w architekturze urządzenia metal–półprzewodnik–metal (MSM), która jest powszechnie stosowana w organicznych i perowskitowych ogniwach słonecznych oraz fotodiodach.^[12-14] Urządzenia te charakteryzują się bardzo cienką warstwą aktywną półprzewodnika, mieszczącą się w zakresie od 50 do 300 nm, umieszczoną pomiędzy warstwami transportującymi dziury i elektrony o grubości 5-30 nm. Choć architektura MSM może zmniejszać prawdopodobieństwo interakcji promieniowania z materiałem, uszkodzenia związane z każdym oddziaływaniem promieniowania stają się bardziej dotkliwe z powodu degradacji stosunkowo dużej części cienkiej warstwy aktywnej. Dlatego kluczowy jest staranny dobór elektrod odpornych na promieniowanie oraz materiałów warstwy aktywnej tolerujących wysokie całkowite dawki jonizacji.

Moje osiągnięcie naukowe demonstruje wdrożenie i synergii różnych systemów materiałowych – w tym nieorganicznych półprzewodników związkowych (takich jak CdZnTe), azotków metali przejściowych (TiN), półprzewodników organicznych oraz zaawansowanych

wieloskładnikowych perowskitów hybrydowych – w rozwój nowej generacji fotodiod i urządzeń fotowoltaicznych o wyjątkowej odporności na promieniowanie. Każdy z tych systemów materiałowych oferuje unikalne zalety: wysokie współczynniki absorpcji, tolerancję na defekty oraz stabilność jonową w przypadku perowskitów, doskonałe przewodnictwo elektryczne i odporność radiacyjną w przypadku TiN oraz trwałość chemiczną i strukturalną w przypadku grafitu.

Poprzez strategiczną integrację tych materiałów w zaprojektowanych architekturach urządzeń – w tym w fotodiodach heterozłączowych, fotodiodach Schottky’ego oraz strukturach MSM – wykazano, że można jednocześnie osiągnąć wysoką detektywność, szybką reakcję i doskonałą odporność na promieniowanie. To kompleksowe podejście ustanawia solidne ramy naukowe i technologiczne dla przyszłych zastosowań w ekstremalnych warunkach, takich jak przestrzeń kosmiczną i obszary skażone jądrowo. Co więcej, zapewnia ono wszechstronną platformę do dalszego rozwoju systemów optoelektronicznych odpornych na promieniowanie, łącząc podstawową naukę o materiałach z praktycznymi rozwiązaniami inżynierskimi.

Cel pracy

Celem tego osiągnięcia naukowego jest opracowanie, dokładne zbadanie i teoretyczne zinterpretowanie nowatorskich urządzeń optoelektronicznych – w tym nieorganicznych (np. heterozłącza na bazie CdZnTe), organicznych (organiczne fotodiody i ogniwa fotowoltaiczne bez fulerenów) oraz hybrydowych perowskitowych (fotodiody i ogniwa słoneczne z perowskitów wielokationowych) – które wykazują wyjątkową odporność na krótkoimpulsowe, wysokointensywne napromieniowania protonami. Celem nie jest jedynie maksymalizacja parametrów wydajnościowych (takich jak czułość czy detektywność); praca ta dąży do ustanowienia fundamentalnego zrozumienia ograniczeń fizycznych i materiałowych, które warunkują stabilność pracy i wydajność w trudnych środowiskach radiacyjnych.

Główną hipotezą leżącą u podstaw tych badań jest to, że odporność na promieniowanie w urządzeniach optoelektronicznych można systematycznie projektować poprzez staranny dobór materiałów, inżynierię interfejsów oraz optymalizację architektury urządzeń – pod warunkiem, że procesy tworzenia defektów, transportu ładunku oraz rekombinacji zostaną dobrze zrozumiane i będzie można je zastosować w celu minimalizacji degradacji.

Zakres pracy obejmuje trzy powiązane problemy badawcze (KSP), z których każde dotyczy innej klasy materiałów funkcjonalnych i architektur urządzeń:

➤ KSP-1: Nieorganiczne urządzenia optoelektroniczne (heterozłącza TiN/CdZnTe)

Celem jest określenie, w jaki sposób właściwości wewnętrzne materiałów nieorganicznych, takie jak stechiometria, mikrostruktura, tolerancja na defekty oraz wyrównanie pasm na interfejsach, wpływają na: tworzenie się defektów pod wpływem promieniowania, transport ładunku oraz długoterminową stabilność. Obejmuje to korelację parametrów strukturalnych i elektronicznych z ewolucją charakterystyk urządzeń pod wpływem napromieniowania protonami.

➤ **KSP-2: Organiczne urządzenia optoelektroniczne (fotodiody i ogniwa fotowoltaiczne bez fulerenów)**

Celem jest zbadanie, czy organiczne fotodiody i ogniwa fotowoltaiczne mogą wykazywać samonaprawę lub odzyskiwanie defektów po napromieniowaniu dużymi dawkami protonów oraz zidentyfikowanie strategii projektowania cząsteczek, morfologii i inżynierii interfejsów, które wspierają te efekty.

➤ **KSP-3: Hybrydowe perowskitowe urządzenia optoelektroniczne (fotodiody i ogniwa słoneczne z perowskitów wieloskładnikowych)**

Celem jest zrozumienie, w jaki sposób unikalna tolerancja na defekty oraz elastyczna sieć krystaliczna wieloskładnikowych perowskitów hybrydowych przyczyniają się do wyjątkowej odporności na promieniowanie oraz jaki jest wpływ tych czynników na procesy transportu ładunku i rekombinacji pod wpływem bombardowania protonami.

Kompleksowe podejście zastosowane do rozwiązania powyższych problemów obejmuje:

- Zaawansowane metody teoretyczne i symulacyjne (SRIM, metoda macierzy transferowej, formalizm Hechta) do przewidywania i interpretacji zachowania urządzeń pod wpływem promieniowania;
- Systematyczną charakterystykę eksperymentalną (pomiar $J-V$, EQE, szумы, odpowiedź czasowa, spektroskopia impedancyjna) w celu monitorowania zmian wydajności urządzeń i ich korelacji z właściwościami materiałów;
- Innowacyjne strategie wytwarzania urządzeń (w tym wykorzystanie heterozłączy i złączy Schottky'ego) w celu optymalizacji równowagi między odpornością na promieniowanie, szybkością działania i detektywnością.

Wyniki tej rozprawy dowodzą, że wysokowydajne i odporne na promieniowanie urządzenia optoelektroniczne można osiągnąć poprzez synergiczne podejście, które łączy tolerancję materiałów na defekty, precyzyjną inżynierię interfejsów oraz modelowanie predykcyjne. Wyniki te stanowią solidną podstawę do rozwoju nowej generacji systemów optoelektronicznych do krytycznych zastosowań w misjach kosmicznych, komunikacji satelitarnej, obszarach skażonych jądrowo oraz innych środowiskach o wysokim poziomie promieniowania.

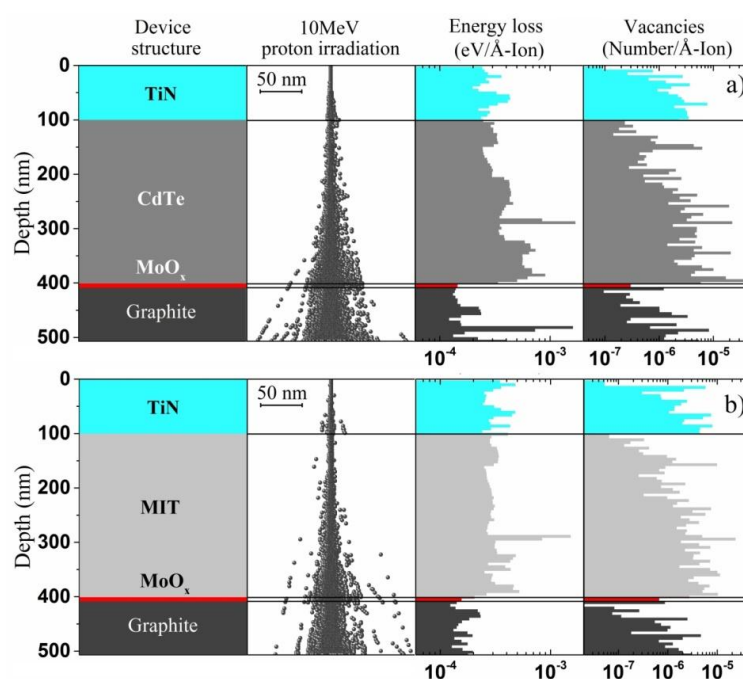
WYNIKI NAUKOWE

Poniżej przedstawię szczegółowo uzyskane przeze mnie wyniki w ramach poszczególnych trzech problemów badawczych. Wszystkie zaprezentowane poniżej wyniki stanowią wyodrębnioną z wieloautorskich prac **H1-H6** część, w której byłem autorem koncepcji oraz wykonywałem osobiście lub nadzorowałem pomiary i analizę wyników. W szczególności wszystkie rysunki w niniejszym referacie zostały przygotowane przeze mnie.

KSQ-1: Nieorganiczne urządzenia optoelektroniczne

Ta część mojego osiągnięcia naukowego koncentruje się na opracowaniu i badaniu nieorganicznych urządzeń optoelektronicznych odpornych na promieniowanie, opartych na architekturze MSM. Celem jest w szczególności oszacowanie charakterystyk odpowiedzi spektralnej i czasowej nowatorskich fotodiod MSM, składających się wyłącznie z materiałów funkcjonalnych o wysokiej odporności na promieniowanie, takich jak szafir, TiN, CdTe, $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ (MIT), MoO_x i grafit. Praca **H1** przedstawia kompleksowe badanie tych architektur urządzeń poprzez szczegółowe modelowanie i symulacje fotoelektryczne.

Straty energii 10 MeV protonów (średnia energia protonu na niskiej orbicie okołoziemskiej) w wyniku zderzeń z jądrami i powstawania odpowiadających im wakansów w warstwach funkcjonalnych stosów urządzeń z CdTe i MIT zostały oszacowane przy użyciu oprogramowania symulacyjnego SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) z całkowitą liczbą 10^7 protonów (patrz Rysunek 1).

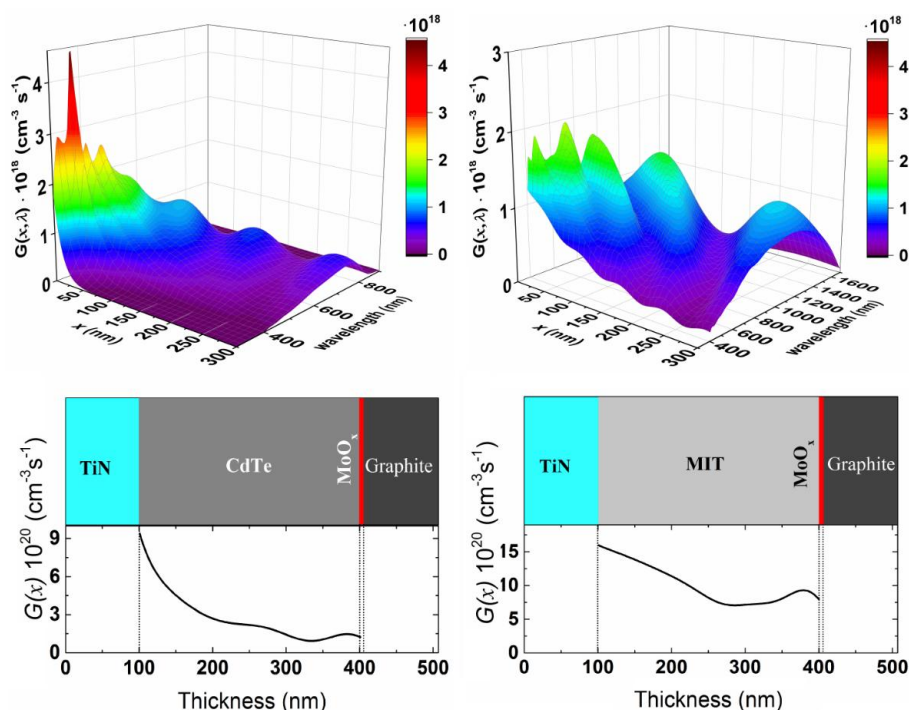


Rysunek 1. Profil głębokościowy wyników symulacji SRIM dla stosów urządzeń fotodiod CdTe i MIT. [H1]

Protony o energii 10 MeV uszkadzają wszystkie warstwy stosów, jednak większość strat energii i generacji wakansów występuje w przedniej warstwie transportu elektronów (TiN) oraz w warstwie aktywnej (CdTe lub MIT). W związku z tym materiały pierwszych dwóch warstw funkcjonalnych powinny charakteryzować się najwyższą odpornością na promieniowanie, co dobrze koreluje z ich właściwościami omówionymi w [H1].

Współczynnik generacji swobodnych nośników ładunku $G(x,\lambda)$ w warstwie aktywnej fotodetektora pod wpływem oświetlenia jest określany przez właściwości optyczne wszystkich warstw, współczynniki załamania $n(\lambda)$ oraz współczynniki ekstynkcji $k(\lambda)$, w połączeniu z architekturą urządzenia i grubościami warstw^[15,16]. Mając podane parametry architektury urządzenia,

grubości warstw oraz wszystkie stałe optyczne, zasympulowaliśmy rozkład współczynnika generacji $G(x, \lambda)$ w zależności od położenia i długości fali przy stałym natężeniu widmowym oświetlenia, wykorzystując dostępne, dobrze znane oprogramowanie metody macierzy transferu (patrz Rysunek 2) [15,17]. Oświetlenie o stałym natężeniu widmowym wybrano w celu porównania szybkości generacji pochodzącej z różnych długości fal. Maksymalny współczynnik fotogeneracji (300–700 nm) jest zlokalizowany w przedniej części warstwy aktywnej, w pobliżu interfejsu TiN/CdTe. Współczynnik generacji inicjowany przez długości fal > 700 nm jest bardziej przestrzennie rozproszony ze względu na efekty interferencyjne w obrębie warstwy aktywnej. Ze względu na nieco niższy współczynnik absorpcji i znacznie szerszy zakres spektralny czułości, wzorec współczynnika generacji w strukturze urządzenia opartego na MIT wydaje się bardziej jednolity w całej grubości warstwy aktywnej. Jest to wyraźnie widoczne, jeśli porównamy zintegrowane po długości fali współczynniki generacji $G(x)$ dla obu analizowanych struktur urządzeń.



Rysunek 2. Szybkość generacji par elektron-dziura w warstwach aktywnych badanych fotodiod, zależna od przestrzeni i długości fali. [H1]

Omawiane współczynniki generacji swobodnych nośników ładunku $G(x, \lambda)$ ilościowo opisują fotogenerację swobodnych par elektron-dziura w warstwie aktywnej pod wpływem oświetlenia. Jednak nie wszystkie fotogenerowane elektrony i dziury mogą zostać wyodrębnione z powodu strat rekombinacyjnych i ograniczeń związanych z ekstrakcją. Straty te można ilościowo opisać za pomocą iloczynu ruchliwości i czasu życia $\mu_{n,p}\tau$ (przy założeniu, że czas życia wynikający z rekombinacji w objętości warstwy aktywnej τ jest taki sam dla elektronów i dziur) oraz prędkości rekombinacji powierzchniowej S [18,19]. $\mu_{n,p}\tau$ jest proporcjonalne do średniej drogi swobodnej $w_{n,p}$ jaką nośnik ładunku pokonuje przed rekombinacją. Długość ta powinna być porównana z grubością warstwy aktywnej L . Należy również uwzględnić fakt, że fotodiody pracują przy odwróconej polaryzacji oraz że fotodiody MSM posiadają bardzo cienką warstwę aktywną. W związku z tym w warstwie aktywnej

podczas pracy występuje silne, jednorodne pole elektrostatyczne, które ułatwia rozdzielanie fotogenerowanych swobodnych elektronów i dziur w kierunku odpowiednich elektrod. Dlatego współczynnik ekstrakcji w zależności od położenia $\eta(x,V)$ przy dowolnym napięciu wstecznym można obliczyć za pomocą dobrze znanego równania Hechta z uwzględnieniem współczynnika rekombinacji powierzchniowej [20,21]:

$$\eta(x,V) = \left(1 + \frac{SL}{\mu_p(V_{bi}-V)}\right)^{-1} \left[\frac{w}{L} \left(1 - \exp\left(-\frac{(L-x)}{w}\right)\right) + \frac{w}{L} \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{w}\right)\right) \right] \quad (1)$$

gdzie $w_{n,p} = \frac{\mu_{n,p}\tau(V_{bi}-V)}{L}$, przy czym V to przyłożone napięcie wsteczne, a V_{bi} to napięcie wbudowane.

Pierwszym parametrem fotodiod, który należy rozważyć, jest zewnętrzna sprawność kwantowa (EQE) w funkcji długości fali. EQE definiuje się jako stosunek strumienia nośników ładunku w obwodzie zewnętrznym, generowanego pod wpływem promieniowania, $\left[\int_0^L G(x, \lambda) \eta(x, V) dx\right]$ do strumienia padających fotonów przy danej długości fali $I(\lambda)$ i może być obliczona według następującego równania: [19]

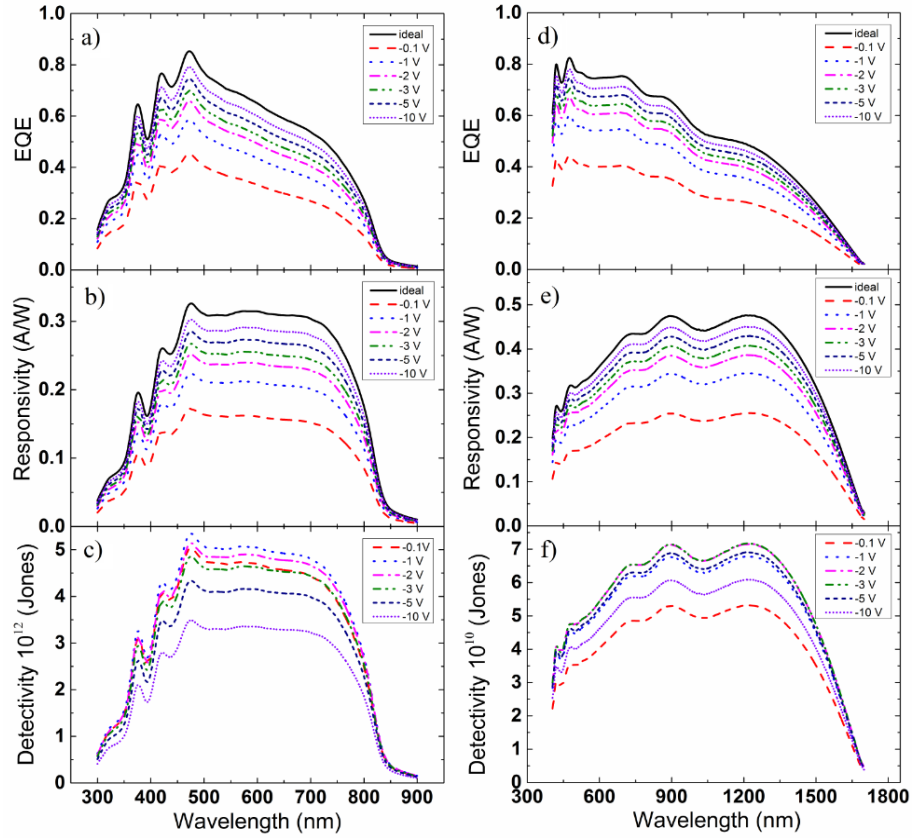
$$EQE = \frac{J_{ph}(\lambda, V) h \nu}{I(\lambda) q} = \frac{\int_0^L G(x, \lambda) \eta(x, V) dx h \nu}{I(\lambda) q} \quad (2)$$

Drugim ważnym parametrem fotodiody jest czułość spektralna (R), która jest określana na podstawie widma EQE i dostarcza informacji o tym, ile prądu fotoelektrycznego może zostać wygenerowane na każdy wat padającego monochromatycznego światła: [14,19]

$$R = q \frac{EQE}{h \nu} \quad (3)$$

Jak wynika z równań (1), (2) i (3), zarówno EQE , jak i R rosną przy wyższym napięciu polaryzacji wstecznej z powodu zależności wydajności ekstrakcji $\eta(x,V)$ od pola elektrycznego. Dlatego konieczna jest analiza zbioru krzywych dla widm EQE i czułości, symulowanych przy różnych napięciach polaryzacji wstecznej od -0,1 do -10 V, jak pokazano na Rysunku 3. Wartości wszystkich niezbędnych parametrów do symulacji podano w pracy **H1**, opierając się na doniesieniach literaturowych i założeniach fizycznych uwzględniających cienkowarstwową polikrystaliczną naturę warstw aktywnych.

Czarne linie ciągłe na rysunkach 3a, 3b, 3d i 3e odpowiadają idealnemu przypadkowi całkowitego zebrania wszystkich fotogenerowanych nośników ładunku, z pominięciem strat związanych z rekombinacją i ekstrakcją. Zarówno EQE , jak i czułość wzrastają wraz z napięciem polaryzacji wstecznej z powodu bardziej efektywnego zbierania fotogenerowanych nośników przez silniejsze pole elektrostatyczne w obrębie warstwy aktywnej. Jednakże, nawet przy najwyższym napięciu polaryzacji wstecznej wynoszącym -10 V, EQE i czułość pozostają nieco niższe niż ich wartości idealne, co wskazuje na występowanie reszkowych strat rekombinacyjnych. Większych napięć polaryzacji wstecznej nie brano pod uwagę w symulacji, ponieważ pole elektrostatyczne w warstwie aktywnej przy -10 V już osiąga $3,33 \times 10^5$ V/cm, zbliżając się do wartości przebicia dla typowych materiałów półprzewodnikowych. [19]



Rysunek 3. a), b), c) Widma *EQE*, czułości i detektywności fotodiody CdTe działającej w zakresie widzialnym. d), e), f) Widma *EQE*, czułości i detektywności fotodiody MIT działającej w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni. [H1]

Trzecim parametrem fotodiody, który należy określić, jest deektywność właściwa D^* , która opisuje znormalizowaną moc promieniowania potrzebną do uzyskania sygnału z fotodetektora na poziomie szumu. Aby obliczyć D^* , należy uwzględnić szereg dodatkowych parametrów materiałowych oraz dominujący mechanizm transportu ładunku przy polaryzacji wstecznej. Najwyższą możliwą wartość D^* dla fotodiod CdTe i MIT można obliczyć zakładając, że ciemny prąd wsteczny jest określony jedynie przez sumę prądów generacji i upływu, które są opisane następującymi równaniami: ^[14]

$$J_d = J_g + J_{sh} = q \frac{n_i L}{\tau_g} + \frac{V}{R_{sh}} \quad (4)$$

gdzie $\tau_g = 2\tau$ oznacza czas życia nośnika generacyjnego, a n_i to własna koncentracja nośników ładunku:

$$n_i = (N_c N_v)^{0.5} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (5)$$

N_c i N_v oznaczają efektywną gęstość stanów odpowiednio w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym:

$$N_{c,v} = 2 \left(\frac{2\pi m_{n,p}^* kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (6)$$

Prąd generacji J_g jest minimalnym prądem ciemnym w kierunku zaporowym, który zawsze musi płynąć przez fotodiodę w wyniku termicznego generowania elektronów i dziur w warstwie

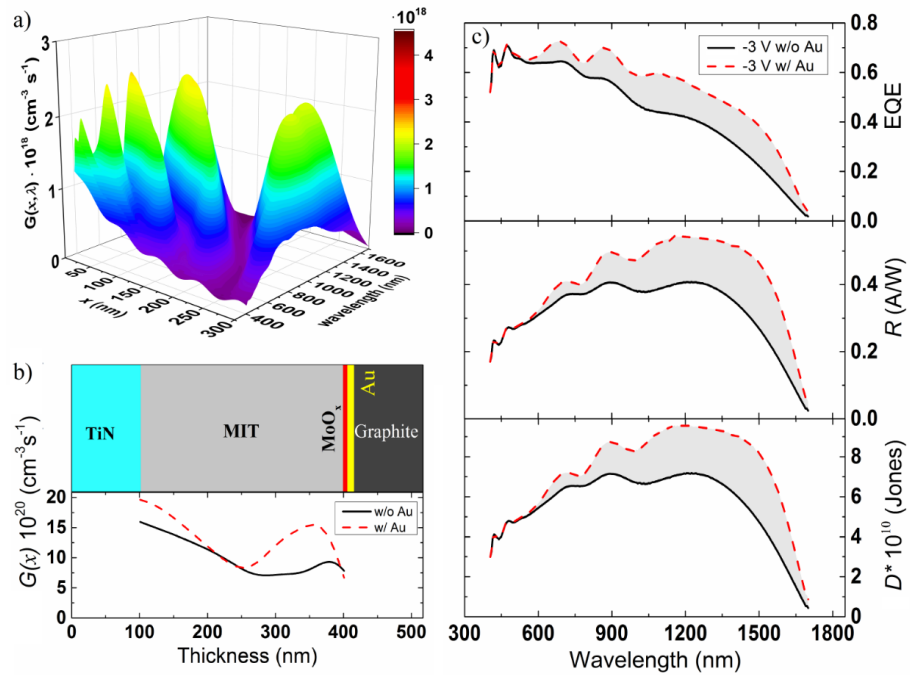
aktywnej w danej temperaturze pracy. Warto wspomnieć, że w zależności od stężeń elektronów (n) i dziur (p), czas życia generacji τ_g może być znacznie dłuższy niż τ , a jego minimalna wartość wynosi 2τ , gdy n i p są znacznie mniejsze niż: $\tau_g = \left[\left(1 + \frac{n}{n_i}\right) + \left(1 + \frac{p}{n_i}\right) \right] \tau$. Minimalna wartość $\tau_g = 2\tau$, przyjęta w tym badaniu, zakłada skuteczne wyodrębnianie termicznie równowagowych wolnych nośników ładunku przez silne pole elektryczne w warstwie aktywnej.

Gdy minimalny prąd wsteczny w ciemności zostanie określony, można go użyć do obliczenia detektywności D^* w granicy szumu strzałowego (shot-noise limit): ^[19]

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qI_d}} \quad (7)$$

Jak wynika z rysunków 3c i 3f, pomimo porównywalnej czułości (*responsivity*), detektywność (D^*) fotodiody CdTe jest o dwa rzędy wielkości wyższa niż w przypadku fotodiody MIT, co wynika z różnicy w ciemnym prądzie wstecznym. Zależności D^* od napięcia wstecznego wykazują maksima, które wyznaczają optymalne napięcie pracy dla rozważanych fotodiod: -1 V dla CdTe oraz -3 V dla MIT.

Warto wspomnieć, że omawiane urządzenia charakteryzują się dużym potencjałem optymalizacyjnym. Na przykład, biorąc pod uwagę czułość fotodiody MIT w zakresie spektralnym NIR, dodanie zaledwie 10 nm cienkiej warstwy złota (Au) pomiędzy warstwy MoO_x i grafitu prowadzi do znacznego wzrostu parametrów fotodiody (zob. rysunek 4). Współczynnik generacji fotoładunków w zakresie NIR znacznie wzrasta dzięki wysokiemu odbiciu światła podczerwonego na granicy MoO_x/Au (zob. rysunek 4a). Odbijające światło NIR tylne złącze zwiększa $G(x)$ w warstwie aktywnej (zob. rysunek 4b), a tym samym poprawia główne parametry fotodiody w szerokim zakresie spektralnym powyżej 600 nm (zob. rysunek 4c).



Rysunek 4. a) – spektralne i przestrzenne rozkłady współczynnika generacji fotoprądów; b) – przestrzennie zależny (całkowany względem długości fali) współczynnik generacji fotoprądów $G(x)$; c) – EQE , R i D^* fotodiody MIT z oraz bez 10 nm warstwy pośredniej Au. [H1]

Warto także wspomnieć, że wprowadzenie ultracienkiej warstwy pośredniej Au może nieznacznie osłabić zdolności odporności na promieniowanie, co można przypuszczać na podstawie zmodyfikowanego profilu strat energii oraz generacji wakansów. Widać na rysunku 4, że oba profile wzrastają w pobliżu wprowadzonej warstwy Au, ale ogólnie, ze względu na małą grubość tej warstwy, nie ma to istotnego wpływu na profile w całym stosie urządzenia. W związku z tym potencjalny wzrost wydajności fotodiody przeważa nad tymi obawami.

Kolejnym parametrem fotodiody rozważanym w tym badaniu jest czas odpowiedzi. Wiadomo, że im szybciej fotodioda reaguje na przejściowy sygnał świetlny, tym szerszy jest zakres jej zastosowań. Dlatego zachowanie fotodiody w odpowiedzi na sygnał przejściowy jest jednym z kluczowych parametrów eksploatacyjnych. Istnieją dwa najczęstsze czynniki ograniczające czas odpowiedzi fotodiod związane z ekstrakcją nośników ładunku z warstwy aktywnej oraz z ładowaniem i rozładowywaniem pojemności złącza.

Ważnym parametrem oceniającym czas odpowiedzi, a co za tym idzie – pasmo pracy fotodiody – jest częstotliwość odcięcia (f_{3dB}), definiowana jako częstotliwość, przy której sygnał wyjściowy fotodiody jest tłumiony o 3 dB w stosunku do sygnału wyjściowego przy niskiej częstotliwości. Częstotliwość odcięcia f_{3dB} fotodiody jest ograniczana albo przez czas przelotu nośników ładunku τ_{tr} , albo przez stałą czasową τ_{RC} albo przez synergiczny wkład obu czynników: [22,23]

$$\frac{1}{f_{3dB}^2} = \frac{1}{f_{tr}^2} + \frac{1}{f_{RC}^2} \quad (8)$$

gdzie:

$$f_{tr} = \frac{3.5}{2\pi\tau_{tr}} = \frac{3.5\mu_p(V_{bi}-V)}{2\pi L^2} \quad (9)$$

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi\tau_{RC}} = \frac{1}{2\pi(R_S+R_I)C} \quad (10)$$

Częstotliwość graniczna związana z czasem przelotu f_{tr} jest obliczana, biorąc pod uwagę ekstrakcję nośnika ładunku o najniższej ruchliwości. W obu przypadkach nośnikiem o najniższej ruchliwości są dziury, dlatego μ_p znajduje się w liczniku równania (9). Podstawiając wartości wszystkich wyrazów w równaniu (8), uwzględniając optymalne napięcie polaryzacji wstecznej V zdefiniowane wcześniej (patrz Rysunek 3c i 3f), otrzymujemy f_{tr} równe odpowiednio 6,1 GHz i 11,1 GHz dla fotodiod CdTe i MIT. Pomimo założenia tej samej wartości μ_p , fotodioda MIT przewyższa fotodiodę CdTe pod względem f_{tr} ze względu na wyższe napięcie polaryzacji wstecznej wynoszące - 3 V.

Jak wspomniano wcześniej, fotodiody pracują przy napięciu wstecznym i dlatego, nawet jeśli aktywny materiał półprzewodnikowy jest domieszkowany, warstwa zubożona obejmuje całą cienką warstwę aktywną. Zjawisko to zostało udowodnione zarówno w przypadku organicznych, jak i perowskitowych urządzeń optoelektronicznych MSM.^[24] Dlatego, wyłączając jakiekolwiek wstrzykiwanie ładunku w blokujących kontaktach elektrycznych przy napięciu wstecznym (rozważamy tylko ciemne prądy generacji i upływu), pojemność złącza C w równaniu (10) powinna być geometryczną pojemnością warstwy aktywnej, którą można obliczyć następująco:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{L} \quad (11)$$

gdzie ε oraz ε_0 oznaczają odpowiednio stałą dielektryczną materiału warstwy aktywnej oraz przenikalność elektryczną próżni. Zakładając, że suma rezystancji szeregowej R_s oraz rezystancji obciążenia R_l podczas pracy fotodiod wynosi 50Ω , a aktywny obszar fotodiody ma powierzchnię $1,0 \text{ mm}^2$, można obliczyć częstotliwość graniczną RC (f_{RC}) dla rozważanych urządzeń, korzystając z równania (10): $f_{RC(\text{CdTe})} = 10.6 \text{ MHz}$ oraz $f_{RC(\text{MIT})} = 7.2 \text{ MHz}$. Fakt, że wartości f_{RC} są ponad dwa rzędy wielkości mniejsze od f_{tr} , oznacza, że ograniczenie czasu odpowiedzi związane z wyodrębnianiem nośników dla modelowanych fotodiod jest znikomo małe w porównaniu do ograniczenia związanego ze stałą czasową RC . Z równania (8) wynika, że efektywna częstotliwość graniczna f_{3dB} będzie prawie równa f_{RC} dla fotodiod CdTe oraz MIT, co spełnia wymagania dla szerokiego zakresu potencjalnych zastosowań w układach optoelektronicznych zaprojektowanych do pracy w trudnych warunkach promieniowania.

Opierając się na teoretycznych podstawach przedstawionych w pracy **H1**, moje badania w publikacji **H2** koncentrują się na wytwarzaniu oraz kompleksowej charakteryzacji nowego fotodiody heterozłączowej UV-vis-NIR TiN/CdZnTe. Praca ta analizuje połączenie dwóch uzupełniających się materiałów funkcjonalnych odpornych na promieniowanie, mianowicie TiN jako przezroczystej warstwy okiennej oraz CdZnTe jako warstwy aktywnej. Taka kombinacja skutkuje wyjątkową detektywnością oraz szybkim czasem odpowiedzi. Co istotne, te wysokie parametry wydajnościowe osiągane są nawet przy braku wewnętrznych mechanizmów wzmocnienia, ustanawiając nowe standardy dla nieorganicznych fotodiod zaprojektowanych do pracy w warunkach napromieniowania protonowego.

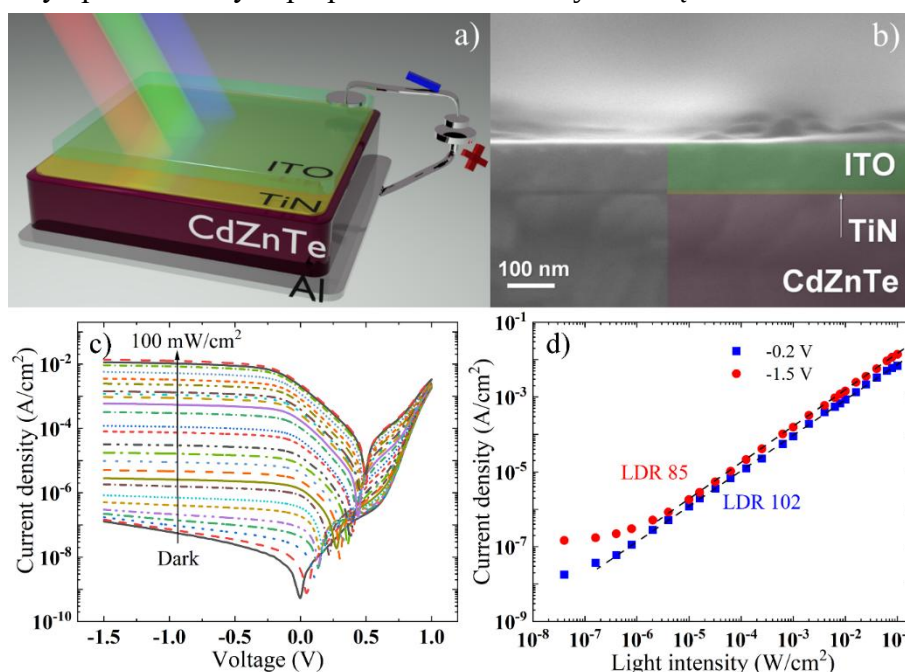
Schematyczne przedstawienie struktury urządzenia zostało pokazane na rysunku 5a. Obraz przekroju poprzecznego fotodiody wykonany za pomocą mikroskopii skaningowej (SEM) wskazuje, że zdeponowane warstwy funkcjonalne są jednorodne i zgodne, tworząc ostre granice między sobą oraz podłożem CdZnTe (rysunek 5b). Jakość 10-nanometrowej cienkiej warstwy TiN została dodatkowo sprawdzona poprzez wykonanie obrazu SEM jej powierzchni, który ujawnił wysoką jednorodność oraz niską gęstość mikroporów. W celu uzyskania informacji na temat struktury warstw funkcjonalnych zastosowano technikę spektroskopii Ramana. Polaryzacja wsteczna jest realizowana poprzez przyłożenie potencjału ujemnego do TiN, a dodatniego do CdZnTe.

Figure 5c przedstawia wykres półlogarytmiczny zależności gęstości prądu od napięcia ($J-V$) w ciemności oraz pod oświetleniem dla fotodiod heterozłącza TiN/CdZnTe, mierzonych kolejno od ciemności do oświetlenia białym światłem o natężeniu 100 mW/cm^2 . Fotodiody zazwyczaj pracują w polaryzacji zaporowej lub czasami są używane w trybie zasilania własnego w warunkach zwarcia.[25] W tej pracy rozważono głównie małe oraz duże napięcia zaporowe, odpowiednio -0.2 oraz -1.5 V . Wielkość prądu ciemnego jest kluczowym parametrem definiującym czułość fotodiod w wykrywaniu słabych sygnałów elektromagnetycznych. Jak widać na Rysunku 5c, fotodiody heterozłącza TiN/CdZnTe przewodzą prąd ciemny o gęstości 10 nA/cm^2 przy -0.2 V oraz 130 nA/cm^2 przy -1.5 V . Pod oświetleniem białą diodą LED o natężeniu 100 mW/cm^2 , gęstość prądu wzrasta o pięć rzędów wielkości w porównaniu do wartości w ciemności.

Liniowy zakres dynamiczny (LDR) został określony w zakresie natężeń światła, w którym fotodiody TiN/CdZnTe wykazywały liniową zmianę fotoprądu. Rysunek 5d przedstawia gęstość fotoprądu (J_{ph}) fotodiody TiN/CdZnTe, mierzoną pod białym światłem o różnych natężeniach (od 100 do 10^{-6} mW/cm², uzyskanych za pomocą zestawu filtrów neutralnych). LDR został obliczony za pomocą równania (12):[26]

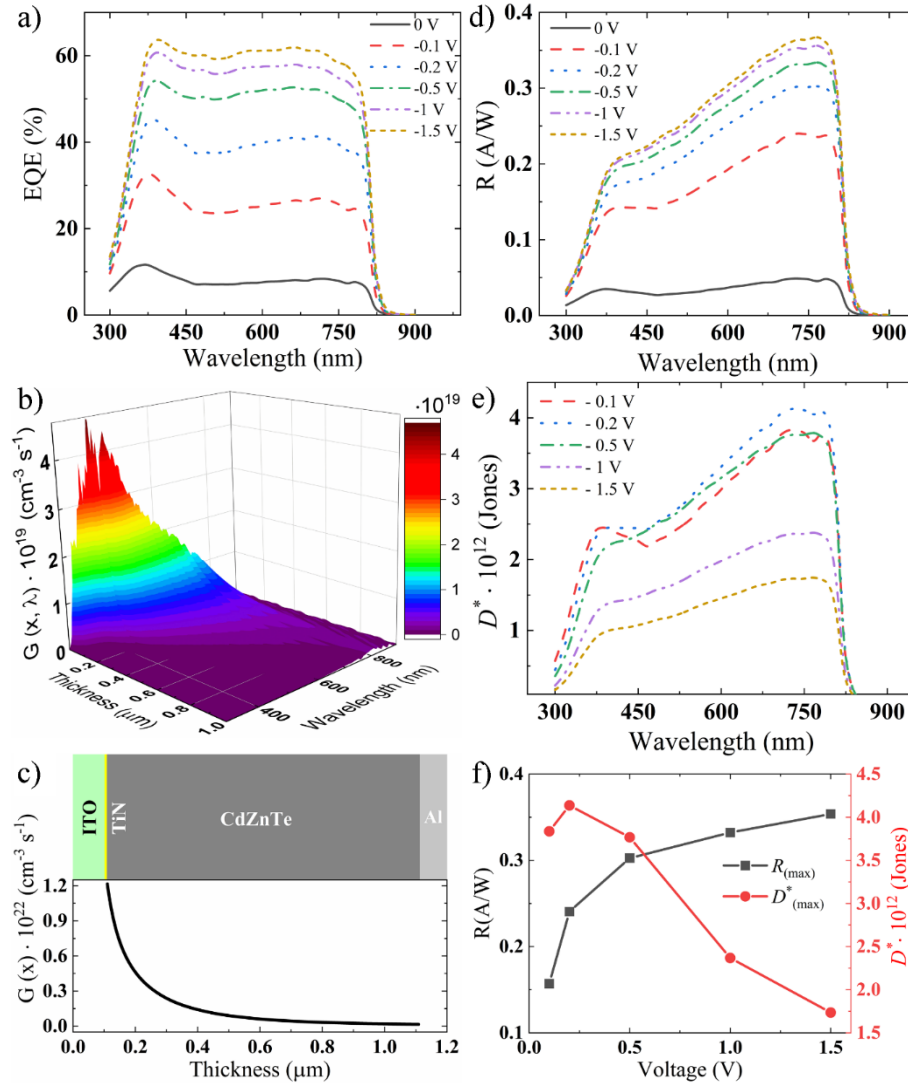
$$\text{LDR} = 20 \log \frac{I_u}{I_l} = 20 \log \frac{J_u}{J_l} \text{ (dB)} \quad (12)$$

I_u i I_l to maksymalne i minimalne natężenia światła, przy których gęstość fotoprądu odbiega od liniowości. J_u i J_l oznaczają gęstość fotoprądu mierzoną przy odpowiadających natężeniach światła. Liniowy zakres dynamiczny (LDR) fotodiod TiN/CdZnTe przy napięciach -0.2 V i -1.5 V wynosi odpowiednio 102 dB i 82 dB. Zredukowany LDR przy dużym napięciu zaporowym -2 V wynika z odchylenia od liniowości przy bardzo niskich natężeniach światła z powodu stosunkowo dużego prądu ciemnego 130 nA/cm². Określony LDR dla fotodiod TiN/CdZnTe przewyższa analogiczne fotodiody oparte na innych półprzewodnikach innych związków.[27–29]



Rysunek 5. a) Schematyczne przedstawienie struktury urządzenia. b) Obraz SEM warstwy urządzenia fotodiodowego ITO/TiN/CdZnTe. c) Charakterystyki J-V w ciemności i pod oświetleniem. d) Liniowy zakres dynamiczny fotodiod TiN/CdZnTe.[H2]

Spektralną odpowiedź fotodiod TiN/CdZnTe zbadano poprzez pomiar zewnętrznej kwantowej wydajności (EQE) w funkcji długości fali przy różnych napięciach zaporowych (patrz rysunek 6a). Widma EQE charakteryzują się szerokim zakresem wysokiej czułości w zakresie UV-vis-NIR od 300 do 820 nm. Ostra krawędź w zakresie długich fal w widmach kwantowej wydajności wskazuje na dobrą jakość fotoaktywnego monokryształu CdZnTe i dobrze pokrywa się z pozycją jego krawędzi autoabsorpcji.[30] Krawędź w zakresie krótkich fal jest określona przez przezroczystość optyczną elektrody ITO oraz warstwy funkcjonalnej „okna” (heterozłącza TiN).



Rysunek 6. a) Widma EQE fotodiod TiN/CdZnTe. b) Położenie i zależność współczynnika generacji $G(x, \lambda)$ w warstwie aktywnej w warunkach oświetlenia AM1.5G. c) Rozkład współczynnika generacji $G(x)$, zintegrowany po wszystkich długościach fal. d) i e) Widma czułości (*responsivity*) i detektywności (*detectivity*) fotodiod TiN/CdZnTe. f) Zależność napięciowa maksymalnej czułości i detektywności fotodiod TiN/CdZnTe przy 750 nm. [H2]

Numeryczne symulacje macierzy transferu pola optycznego w stosie urządzenia ITO/TiN/CdZnTe/Al zostały przeprowadzone z uwzględnieniem stałych optycznych oraz grubości wszystkich warstw funkcjonalnych.^[31,32] Symulacje ujawniają, że większość par elektron-dziura jest generowana w pobliżu interfejsu heterozłącza TiN/CdZnTe, w około 0.5- μm warstwie wierzchniej podłoża CdZnTe (patrz Rysunek 6b i Rysunek 6c). Zakładając, że stężenie niezrównoważonych centrów donorowych w CdZnTe jest równe gęstości wolnych elektronów $N_D - N_A = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, obszar zubożony w podłożu CdZnTe zmienia się odpowiednio od 50 nm do 100 nm przy napięciach zerowym i -1.5 V . Oznacza to, że fotoprąd składa się z komponentów dryftu (obszar zubożony) oraz dyfuzji (obszar neutralny). Przy wysokim stężeniu niezrównoważonych centrów donorowych $N_D - N_A \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, prawdopodobieństwo ekstrakcji fotogenerowanych

nośników ładunku w obszarze zubożonym zbliża się do jedności.^[33] Z tego powodu głównymi czynnikami ograniczającymi wydajność urządzenia są straty rekombinacyjne przez pułapki na interfejsie TiN/CdZnTe oraz w objętości obszaru neutralnego.^[34–37] Warto zwrócić uwagę na niskie wartości *EQE* zmierzone przy napięciu zerowym, kontrastujące z istotnym wzrostem *EQE* przy zastosowaniu niewielkiego napięcia zaporowego ≤ 0.5 V (Rysunek 6a). Umiarkowany wzrost wewnętrznego pola elektrycznego oraz szerokości obszaru zubożonego wystarcza do skutecznego zbierania fotogenerowanych nośników ładunku, zapobiegając ich stratom poprzez rekombinację wspomaganą przez pułapki na interfejsie heterozłącza i w obszarze neutralnym. Te wyniki wskazują na możliwość dalszej optymalizacji interfejsu heterozłącza TiN/CdZnTe oraz właściwości objętościowych kryształów CdZnTe, co obiecuje jeszcze lepsze właściwości fotodiod, szczególnie w trybie pracy zasilania własnego.

Czułość (*responsivity*) jest kolejną ważną charakterystyką fotodiody, obliczaną według równania (3). Czułość wzrasta wraz ze wzrostem napięcia zaporowego z powodu wzrostu *EQE* i osiąga maksymalną wartość 0.352 A/W przy 750 nm i napięciu zaporowym -1.5 V (rysunek 6d). Połączenie widm czułości z charakterystykami *J-V* w ciemności fotodiod TiN/CdZnTe pozwala na określenie ograniczonej przez *shot-noise* swoistej detektywności D^* .^[38]

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{2qI_d}} = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} \quad (13)$$

gdzie $A = 0.2 \text{ cm}^2$ oznacza aktywny obszar urządzenia, a I_d to prąd ciemny. Rysunek 6e ukazuje zależność R oraz D^* od napięcia zaporowego przy maksymalnej długości fali (750 nm). Wartość D^* rośnie przy niewielkim napięciu zaporowym z powodu znacznego wzrostu R , osiąga maksimum $D^*_{\max} = 4.14 \times 10^{12}$ Jones przy -0.2 V i stopniowo maleje przy dalszym wzroście napięcia zaporowego z powodu większego prądu ciemnego.

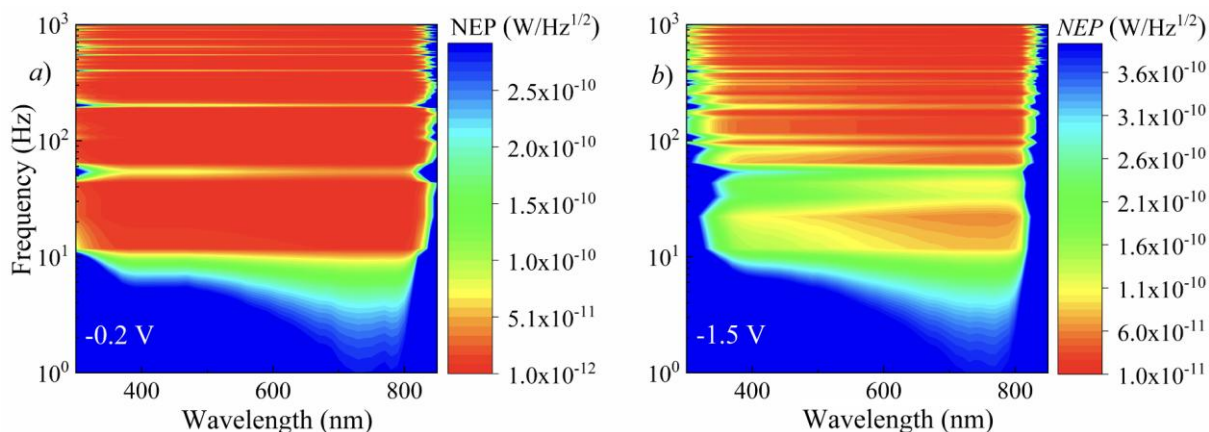
Moc równoważna szumowi (*NEP*) jest standardową metryką, która określa stosunek sygnału do szumu fotodiody równy jedności przy szerokości pasma jednego herca. Aby obliczyć *NEP*, użyto następującego równania:^[27]

$$NEP = \frac{S_n}{R} \quad (14)$$

gdzie S_n oznacza gęstość widmową prądu szumowego. Zmierzona gęstość widmowa mocy szumowej dla fotodiod TiN/CdZnTe użyta do wyznaczenia *NEP* została przedstawiona w **H2** w materiałach uzupełniających. Przy częstotliwości 100 Hz urządzenia wykazują najniższy *NEP* równy 3.2×10^{-12} W Hz^{-1/2} przy -0.2 V, a nadal utrzymują niski poziom 3.6×10^{-11} W Hz^{-1/2} przy -1.5 V. Zależność *NEP* od częstotliwości (1 Hz – 1 kHz) oraz długości fali (300 – 850 nm) została przedstawiona w formie wykresu konturowego dla napięć zaporowych -0.2 oraz -1.5 V na rysunku 7.

Następnie, uwaga zostanie poświęcona szybkości odpowiedzi fotodiod TiN/CdZnTe na szybko zmieniające się sygnały optyczne, które stanowią istotną charakterystykę tego typu urządzeń optoelektronicznych i definiują ich potencjalne zastosowania. Częstotliwość odcięcia to moment, w którym sygnał wyjściowy detektora jest tłumiony do -3 dB, co odpowiada 70.8% amplitudy sygnału wyjściowego.^[39] Czasowo zależna odpowiedź fotoprądowa fotodiod TiN/CdZnTe przy -1.5 V została zmierzona przy modulowanym oświetleniu szybką diodą LED 460 nm (rysunek 8a). Przy

niskiej częstotliwości 20 kHz badane fotodiody osiągają nasycenie fotoprądu, gdy sygnał optyczny jest włączony, i powracają do prądu ciemnego po wyłączeniu sygnału. Przy wysokiej częstotliwości 200 kHz fotodiody nie nadążają za szybko zmieniającym się sygnałem optycznym, co skutkuje brakiem zarówno nasycenia fotoprądu, jak i prądu ciemnego w czasie odpowiednio załączenia i wyłączenia światła. Opóźnienie pomiędzy fotoprądem a sygnałem świetlnym skutkuje ograniczonym czasem odpowiedzi fotodiod. Znormalizowany sygnał fotoprądowy w funkcji różnych częstotliwości modulacji światła dla fotodiod TiN/CdZnTe przedstawiono na rysunku 8b. Sygnał wyjściowy fotodiod jest tłumiony do -3 dB przy częstotliwości 330 kHz.



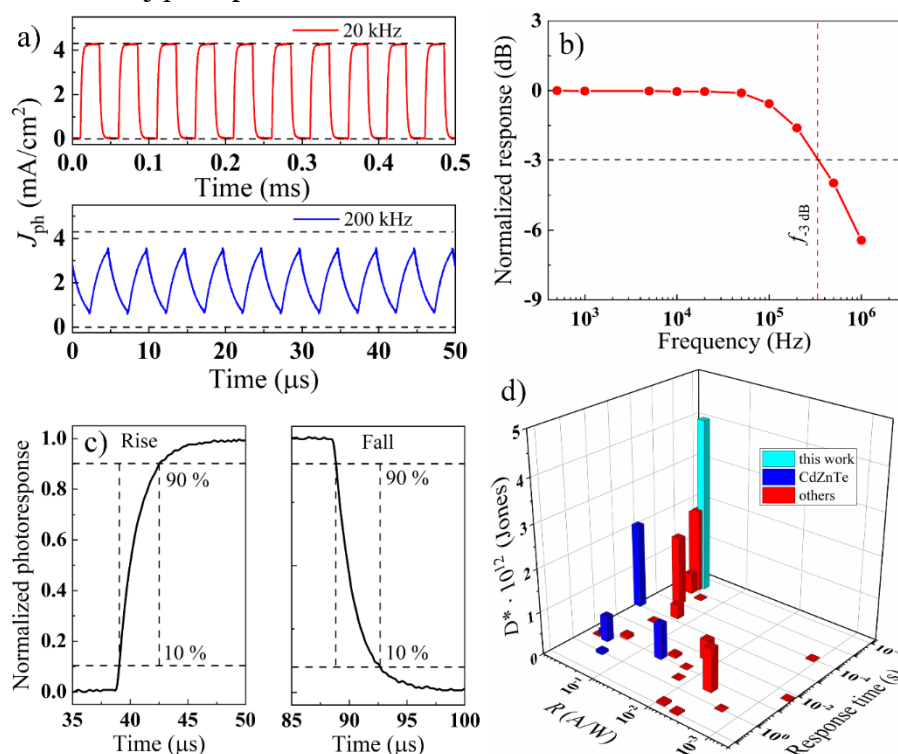
Rysunek 7. NEP dla fotodiod TiN/CdZnTe w funkcji częstotliwości i długości fali przy -0.2 V oraz -1.5 V. [H2]

Czasy narastania t_r i opadania t_f to inne istotne parametry określające szybkość odpowiedzi fotodetektora. Są to dwie wartości najczęściej używane przez producentów do opisu parametrów fotodiod. T_r i t_f definiuje się jako przedziały czasowe przełączania odpowiednio pomiędzy 10% a 90% oraz 90% a 10% maksymalnego fotoprądu.^[40] Fotodiody z heterozłącem TiN/CdZnTe wykazały krótkie i dobrze zrównoważone czasy narastania $t_r = 3.5$ μ s oraz opadania $t_f = 3.8$ μ s (patrz rysunek 8c).

Należy podkreślić, że fotodiody z heterozłącem TiN/CdZnTe osiągnęły jednocześnie znakomite wartości detektywności oraz czasów narastania/opadania w porównaniu do innych ostatnio zaproponowanych urządzeń optoelektronicznych bez wewnętrznego wzmocnienia w dwuzaciskowej architekturze fotodiody lub fotorezystora opartej na warstwach fotoaktywnych związkowych półprzewodników nieorganicznych w postaci objętościowej/cienkowarstwowej/nanostrukturalnej, działających w trybie fotodiody przy napięciu zaporowym (patrz rysunek 8d).

Na koniec przedstawiona zostanie odporność zaproponowanych fotodiod heterozłącza TiN/CdZnTe na impulsowe promieniowanie protonowe o energii 170 keV i łącznej dawce $(2 \pm 0.05) \times 10^{12}$ protonów/cm² (patrz rysunek 9a). Dla porównania wytworzono referencyjne fotodiody z heterozłącem TiN/Si. Rysunek 9b przedstawia przebiegi napięcia przyspieszającego oraz gęstości prądu wiązki protonowej. Amplituda napięcia przyspieszającego wynosiła 180 kV, szczytowa gęstość prądu wiązki protonowej wynosiła około 4.5 A/cm², a pełna szerokość impulsu prądu wiązki protonowej (FWHM) wynosiła 100 ns. Zakumulowana intensywność wiązki protonowej została

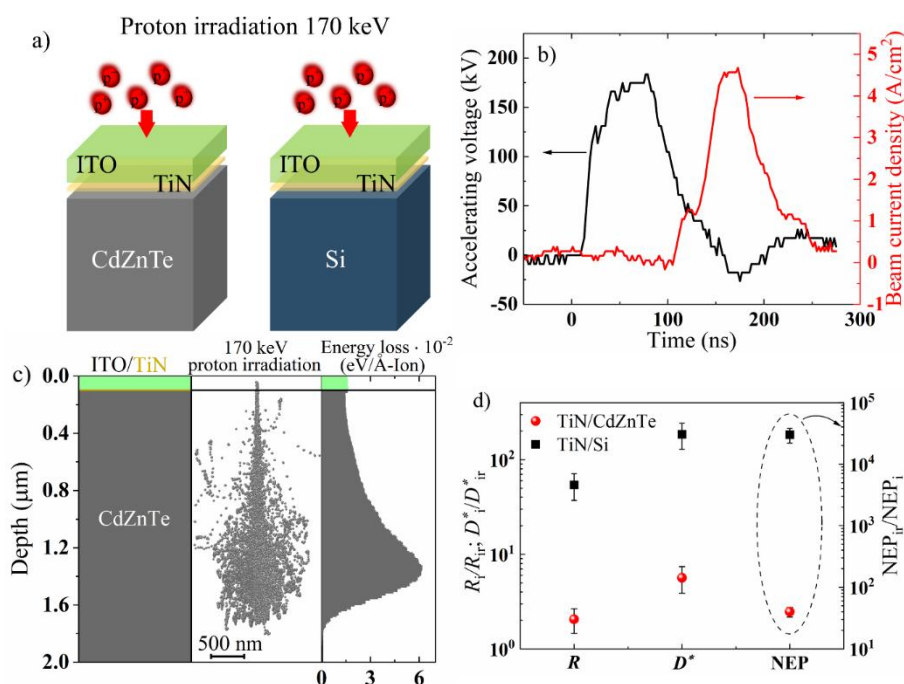
obliczona z oscylogramu gęstości prądu wiązki protonowej przez całkowanie w czasie, co dało $(2 \pm 0.05) \times 10^{12}$ protonów/cm², zgromadzonych przez fotodiody w trakcie zaledwie 150 ns impulsu prądu wiązki protonowej. Zastosowane warunki promieniowania protonowego są wyjątkowo trudne, ponieważ całkowita dawka 2×10^{12} protonów/cm² jest zwykle akumulowana w ciągu około 6 lat na niskiej orbicie okołoziemskiej poza pasami Van Allena.^[41]



Rysunek 8. a) Przebieg przejściowy fotoodpowiedzi fotodiod TiN/CdZnTe przy częstotliwości modulacji światła 20 kHz oraz 200 kHz przy -1.5 V. b) Znormalizowana odpowiedź w funkcji częstotliwości. Przerywana czerwona linia wskazuje częstotliwość odcięcia. c) Czasowo rozdzielona fotoodpowiedź fotodiod heterozłącza TiN/CdZnTe z określonymi czasami narastania i opadania. d) Porównanie detektywności, czułości oraz czasu odpowiedzi osiągniętych w tej pracy z różnymi fotodiodami i fotodetektorami opartymi na półprzewodnikach związkowych, działających przy napięciu zaporowym. [H2]

Symulacje SRIM ujawniły, że protony o energii 170 keV penetrują do głębokości $1.6 \mu\text{m}$ w podłożu CdZnTe (rysunek 9c). Szacowana głębokość penetracji protonów jest ponad trzykrotnie większa niż grubość warstwy wstępnej podłoża CdZnTe, w której generowana jest większość par elektron–dziura (patrz rysunek 9b oraz 9c). W związku z tym cały obszar fotoaktywny heterozłącza TiN/CdZnTe ulega uszkodzeniom w zastosowanych warunkach napromieniowania. Protony o znacznie wyższych energiach przeniknęłyby przez cienką warstwę fotoaktywną heterozłącza TiN/CdZnTe bez wystarczającej utraty energii (uszkodzenia indukowane promieniowaniem), co uniemożliwiłoby wiarygodną analizę odporności na promieniowanie.^[42] Ponadto protony o niskich energiach ($100 \text{ keV} < E < 500 \text{ keV}$) tworzą największy strumień na orbicie Międzynarodowej Stacji Kosmicznej.^[43]

Względne zmiany trzech głównych parametrów fotodiody: R , D^* oraz NEP (100 Hz) przy -0.2 V po napromieniowaniu protonami fotodiod heterozłącza TiN/CdZnTe (750 nm) oraz TiN/Si (950 nm) przedstawiono na rysunku 9d. Wyniki pokazują znacznie wyższą odporność radiacyjną fotodiod TiN/CdZnTe. Czułość (*responsivity*) oraz detektywność (*detectivity*) fotodiody TiN/Si spadły odpowiednio 56- i 185-krotnie, w porównaniu do jedynie 2- i 5-krotnego spadku w przypadku fotodiody TiN/CdZnTe. NEP urządzenia TiN/Si wzrosło o cztery rzędy wielkości w porównaniu do zaledwie jednego rzędu wzrostu dla fotodiody TiN/CdZnTe. Ujawniona wysoka odporność radiacyjna fotodiod TiN/CdZnTe w porównaniu do ich odpowiedników TiN/Si wynika z faktu, że właściwości fotoelektryczne roztworu stałego $Cd_{1-x}Zn_xTe$ są odporne na defekty wywołane promieniowaniem jonizującym.^[44,45]



Rysunek 9. a) Schematyczne przedstawienie fotodiod TiN/CdZnTe oraz TiN/Si pod wpływem bombardowania protonami. b) Przebiegi napięcia przyspieszającego oraz gęstości prądu wiązki protonowej. c) Symulacje SRIM interakcji protonów o energii 170 keV ze stosem warstw fotodiody TiN/CdZnTe. d) Względna zmiana czułości (*responsivity*), detektywności (*detectivity*) oraz NEP fotodiod po napromieniowaniu protonami, mierzona przy -0.2 V. [H2]

W kolejnej pracy **H3** przedstawiono architekturę fotodiody Schottky’ego w trybie zasilania własnego (self-powered) w zakresie UV-vis-NIR, opartą na unikalnym połączeniu materiałów odpornych na promieniowanie: grafitu oraz monokryształu CdZnTe. Urządzenia te wykazują znakomitą czułość, detektywność, krótkie czasy odpowiedzi oraz szeroki liniowy zakres dynamiczny, z wynikami porównywalnymi do fotodiod heterozłącza przedstawionych w **H2**. Podobieństwo to wzmacnia wnioski z **H2** dotyczące potencjału struktur opartych na CdZnTe w osiąganiu wysokiej odporności radiacyjnej oraz wydajności optoelektronicznej w zastosowaniach kosmicznych i naziemnych w środowiskach narażonych na promieniowanie.

Podsumowując, w ramach **KSP-1** wykazałem, że:

✓ Połączenie półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną *II-VI* (np. CdZnTe) z warstwami okiennymi odpornymi na promieniowanie (np. TiN) prowadzi do rekordowo wysokiej detektywności oraz szybkości odpowiedzi fotodiod, jak pokazano w publikacji **H2**.

✓ Fotodiody Schottky'ego Grafit/CdZnTe w trybie zasilania własnego zaprezentowane w publikacji **H3** wykazują porównywalne właściwości optoelektroniczne (czułość, detektywność oraz czas odpowiedzi), co potwierdza niezawodność oraz wszechstronność urządzeń opartych na CdZnTe i wspiera wnioski z **H2**.

✓ Napromieniowanie protonami o impulsowym, wysokim natężeniu strumienia powoduje powstawanie defektów głównie na interfejsie oraz w warstwie aktywnej, jednak architektura urządzenia może łagodzić te efekty dzięki zaawansowanej inżynierii heterozłącza [**H2**].

✓ Symulacje SRIM oraz modelowanie oparte na równaniu Hechta dostarczają cennych przewidywań dotyczących profili jonizacji oraz efektywności zbierania nośników ładunku, umożliwiając optymalizację architektury urządzeń w celu poprawy odporności radiacyjnej [**H1**, **H2**].

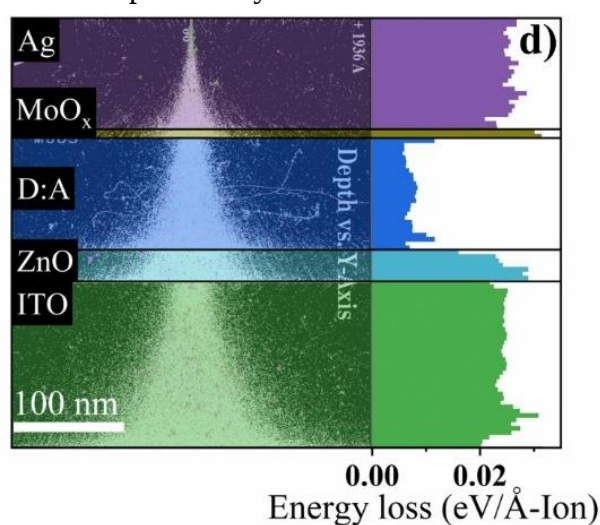
Mój wkład w badania opisane w KSP-1 obejmował: zaproponowanie koncepcji badawczej, optymalizację konstrukcji urządzeń (w szczególności heterozłączy TiN/CdZnTe oraz złączy Schottky'ego grafit/CdZnTe), wykonywanie pomiarów eksperymentalnych ($J-V$, EQE , szumów oraz szybkości odpowiedzi) oraz analizę związku pomiędzy mikrostrukturą materiału a transportem ładunku. Przygotowałem również wstępne wersje manuskryptu, stworzyłem wizualizacje oraz koordynowałem interpretację wyników dotyczących odporności radiacyjnej urządzeń.

KSP-2: Organiczne urządzenia optoelektroniczne

Następna praca **H4** bada wydajność optoelektroniczną oraz unikalne efekty samonaprawy organicznych fotodiod i ogniw fotowoltaicznych opartych na mieszkankach PCE10:ITIC-4F, poddanych krótkopulsowemu napromieniowaniu protonami, ujawniając obiecujące perspektywy dla organicznych urządzeń w środowiskach bogatych w promieniowanie. W tym badaniu zastosowano organiczne heterozłącze objętościowe (BHJ) jako warstwę aktywną, składającą się z konwencjonalnego polimerowego donora (PCE10) oraz niefulerenu akceptora (ITIC-4F). Schemat, przekrój poprzeczny i diagram energetyczny urządzeń pokazane są na rysunkach 10a-10c.

Aby określić profil uszkodzeń i głębokość penetracji protonów w organicznych urządzeniach, przeprowadzono symulacje SRIM z wykorzystaniem eksperymentalnie zmierzonych grubości warstw oraz gęstości z literatury ^[46,47] i bibliotek SRIM. Wyniki modelowania przedstawione na rysunku 10 pokazują, że protony przenikają przez wszystkie warstwy funkcjonalne struktury urządzenia z istotną stratą energii, co wskazuje na optymalne warunki do badań odporności na promieniowanie ^[48].

Fotodiody (PD) mogą pracować w dwóch trybach: w trybie fotoprzewodnictwa przy przyłożonym napięciu zaporowym oraz w trybie zasilania własnego (self-powered) w warunkach zwarcia [49,50]. W obu trybach istotny jest prąd ciemny płynący przez fotodiode, ponieważ niski prąd ciemny pozwala na wykrywanie sygnałów o małej mocy [49]. Rysunek 11a przedstawia charakterystyki prądowo-napięciowe (J - V) urządzeń w skali półlogarytmicznej: przed napromieniowaniem (Reference), bezpośrednio po napromieniowaniu ($2 \cdot 10^{12}$ p cm⁻²), po napromieniowaniu i przechowywaniu przez dwa dni ($2 \cdot 10^{12}$ p cm⁻² (2 days)) oraz po napromieniowaniu i przechowywaniu przez siedem dni ($2 \cdot 10^{12}$ p cm⁻² (7 days)). Urządzenia przechowywano w suchej atmosferze azotu (O_2 i $H_2O \leq 0.1$ ppm) w ciemności w temperaturze 300 K. Wyraźny efektu samonaprawy nastąpił po dwóch dniach. Urządzenia nie wykazywały dalszego efektu samonaprawy po siedmiu dniach przechowywania.



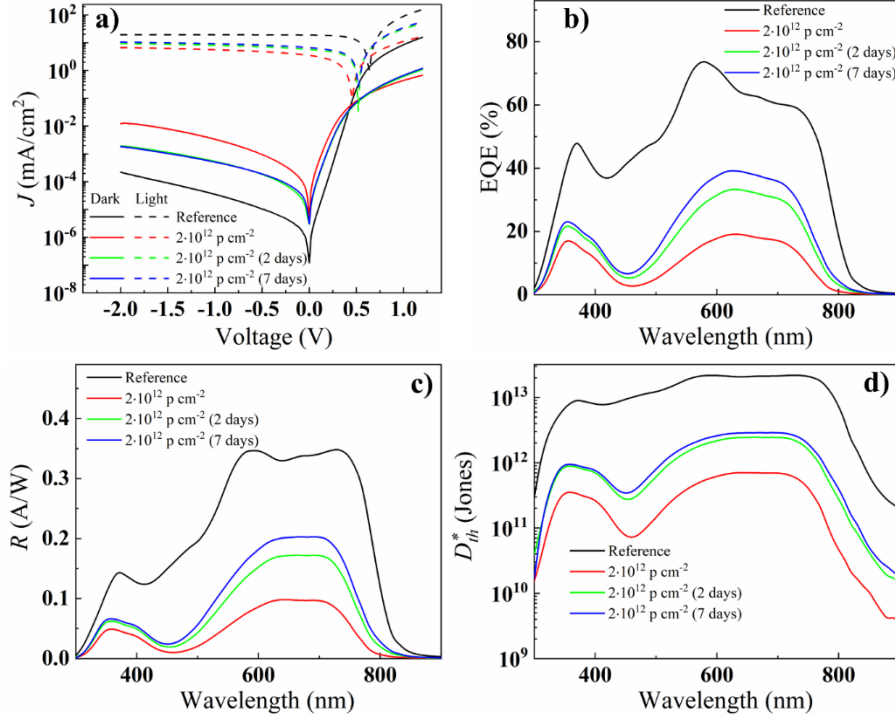
Rysunek 10. Symulacja SRIM interakcji protonów o energii 170 keV ze strukturą urządzenia.
[H4]

W związku z tym wybrano do porównania powyższe ramy czasowe, aby pokazać efekt samonaprawy. Wartość prądu ciemnego wzrosła o dwa rzędy wielkości po napromieniowaniu. Po dwóch dniach przechowywania prąd ciemny zmniejszył się o jeden rząd wielkości, co wskazuje na procesy samonaprawy. Kolejne przechowywanie przez siedem dni po napromieniowaniu przyniosło niewielki dodatkowy spadek prądu ciemnego. Charakterystyki J - V pod oświetleniem nie zmieniały się tak znacząco; zaobserwowano trzykrotny spadek fotoprądu po napromieniowaniu oraz stopniowe odtworzenie po dwóch i siedmiu dniach przechowywania do połowy pierwotnego fotoprądu.

Zewnętrzna kwantowa wydajność (EQE) w funkcji długości fali jest kluczową charakterystyką fotodiod i ogniw fotowoltaicznych. Ponieważ EQE urządzeń referencyjnych w stanie początkowym pozostaje praktycznie niezmiennie przy stosowanym napięciu zaporowym, dalsza analiza charakterystyk fotodiody została przeprowadzona w trybie zasilania własnego. Praca w trybie zasilania własnego upraszcza zastosowanie fotodiod, ponieważ nie jest potrzebne dodatkowe źródło zasilania.

Wykonane organiczne urządzenia wykazały wysoką czułość na światło w zakresie spektralnym 300–850 nm (zakres UV-vis-NIR), z najwyższymi wartościami EQE przekraczającymi

70% przy 580 nm (rysunek 11b). Wartości *EQE* znacząco maleją po napromieniowaniu z powodu strat rekombinacyjnych wspomaganych przez pułapki indukowane protonami. Wyraźny wzrost *EQE* zaobserwowano po dwóch i siedmiu dniach przechowywania po napromieniowaniu, co ukazuje procesy samonaprawy defektów indukowanych protonami.



Rysunek 11. (a) Krzywe J - V w ciemności i pod oświetleniem, (b) widma *EQE*, (c) czułość spektralna oraz (d) widma detektywności ograniczonej szumem Johnsona dla urządzeń przed i po napromieniowaniu. [H4]

Jedną z kluczowych charakterystyk fotodiody jest spektralna czułość R . Rysunek 11c przedstawia spektralną czułość urządzeń organicznych, obliczoną przy użyciu równania (2). Maksymalna wartość R przekraczająca 0.3 A/W została osiągnięta w zakresie długości fal 550–770 nm. Napromieniowanie protonami zmniejszyło R do 0.1 A/W, a następnie nastąpiło odtworzenie wartości do 0.2 A/W po siedmiu dniach przechowywania, zgodnie z trendem zaobserwowanym w *EQE*.

Innym istotnym parametrem jest detektywność, która wskazuje czułość fotodiody na słabe sygnały optyczne. Detektywność ograniczona szumem Johnsona, D_{th}^* , która odpowiada maksymalnej możliwej detektywności fotodiody zasilanej własnym napięciem, można wyznaczyć z następującego równania [51–53]:

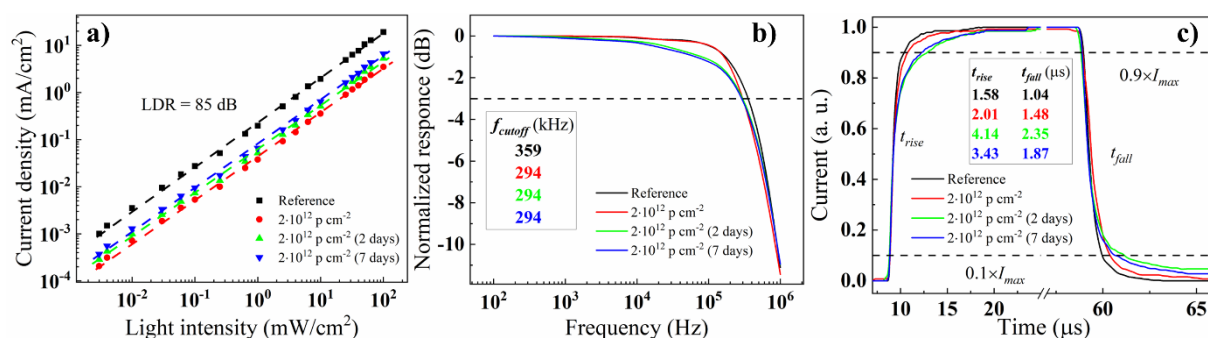
$$D_{th}^* = \frac{R\sqrt{A}}{i_{thermal}} \quad (15)$$

gdzie A oznacza aktywny obszar urządzenia oraz $i_{thermal} = \sqrt{\frac{4k_B T}{R_{sh}}}$. Tutaj k_B to stała Boltzmanna, T to temperatura bezwzględna, a R_{sh} to rezystancja równoległa (*shunt*), która została określona z ciemnej rezystancji różniczkowej przy zerowym napięciu polaryzacji.

Rysunek 11d ilustruje zależność spektralną D_{th}^* . Urządzenia referencyjne w stanie początkowym wykazały doskonałe możliwości detekcji w szerokim zakresie spektralnym, od 370 do 800 nm, z wartościami D_{th}^* przekraczającymi 10^{13} Jonesów. Maksymalna wartość $2.2 \cdot 10^{13}$ Jonesów została osiągnięta przy 720 nm, co stanowi jeden z najwyższych dotychczasowych wyników dla fotodiod organicznych (OPDs) [54,55]. Po napromieniowaniu protonami wartości D_{th}^* spadły o prawie dwa rzędy wielkości. Po przechowywaniu urządzenia częściowo odzyskały swoje D_{th}^* do poziomu powyżej 10^{12} Jonesów, co wciąż jest porównywalne z wysokowydajnymi OPDs [56-58].

Liniowy zakres dynamiczny (LDR) definiuje zdolność fotodiod do pracy w szerokim zakresie natężeń światła bez nasycenia fotoprądu [59,60]. LDR został określony poprzez pomiar krzywych J - V w szerokim zakresie natężeń światła ($3 \cdot 10^{-6}$ – 0.1 W/cm²), używając białej diody elektroluminescencyjnej oraz zestawu filtrów neutralnych. Rysunek 12a pokazuje zależności liniowe pomiędzy gęstością fotoprądu a natężeniem światła, z których wyznaczono LDR równy 85. Co ciekawe, nie zaobserwowano żadnych zmian w LDR po napromieniowaniu protonami, co dobrze koreluje z niskimi wartościami NEP dla wszystkich próbek H4.

Czasowa odpowiedź fotoprądu badanych urządzeń została oceniona poprzez pomiar zależności częstotliwościowej znormalizowanego sygnału fotoprądu, wykorzystując szybką diodę elektroluminescencyjną (460 nm) jako modulowane źródło światła. Rysunek 12b przedstawia wyniki, pokazując częstotliwość odcięcia, która wskazuje na spadek amplitudy sygnału o -3 dB, odpowiadający 70.8% amplitudy wyjściowej [61]. Dla urządzeń w stanie początkowym częstotliwość odcięcia wynosiła 359 kHz. Po napromieniowaniu protonami częstotliwość odcięcia nieznacznie spadła do 294 kHz i nie wykazała dalszych zauważalnych zmian w ciągu siedmiu dni przechowywania.



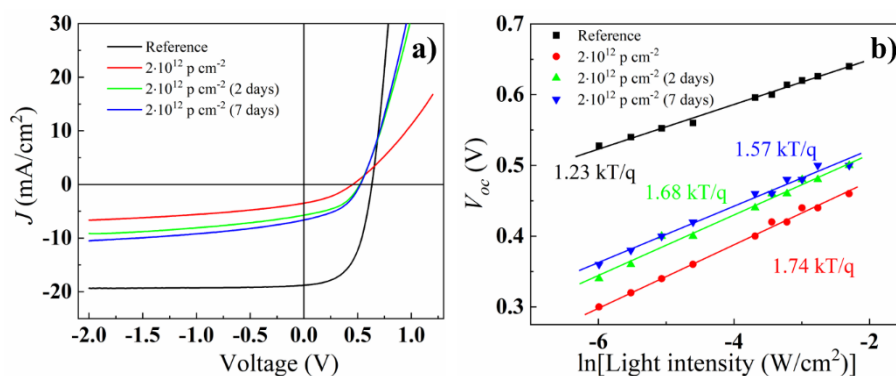
Rysunek 12. Liniowy zakres dynamiczny (a), znormalizowana odpowiedź w funkcji częstotliwości (b) oraz czasowo-rozdzielcza odpowiedź fotoelektryczna z określonymi czasami narastania i opadania (c) detektorów OPD. [H4]

Czasy narastania oraz opadania to dodatkowe parametry opisujące szybkość działania fotodiod, reprezentujące przedziały czasowe między 10% – 90% oraz 90% – 10% maksymalnego fotoprądu, odpowiednio [62] (rysunek 12c). Przed napromieniowaniem wartości czasu narastania i opadania wynosiły odpowiednio 1.58 μs oraz 1.04 μs, co jest lepsze od wielu analogicznych urządzeń [54,55]. Po napromieniowaniu protonami zaobserwowano niewielki wzrost czasów narastania i opadania.

Płytkie poziomy defektów indukowanych protonami w napromieniowanej warstwie BHJ oraz na jej interfejsie z elektrodami mogą prowadzić do zmniejszenia częstotliwości odcięcia oraz zwiększenia czasów narastania/opadania. Te płytkie defekty nie przyczyniają się znacząco do strat rekombinacyjnych zgodnie z modelem Shockleya–Reada–Halla (SRH), lecz zamiast tego pełnią rolę wydajnych pułapek ładunku, głównie zmniejszając ruchliwość nośników ładunku, co zostanie omówione później.

W pracy **H4** została podsumowana dynamika głównych charakterystyk fotodiod urządzeń organicznych przed i po napromieniowaniu. Ekstremalne krótkoimpulsowe napromieniowanie protonami zauważalnie pogarsza parametry fotodiod. Jednak po napromieniowaniu nieznanym wcześniej efekt samonaprawy w organicznych urządzeniach optoelektronicznych znacząco zmniejsza prąd szumowy i poprawia odpowiedź fotoelektryczną. To skutkuje wyjątkową odpornością radiacyjną wysokowydajnych, samowystarczalnych organicznych OPDs z niefulerenowymi akceptorami. Następnie skupiono się na ilościowym opisie dynamiki rekombinacji w trybie pracy fotowoltaicznej, zbliżając się do zrozumienia mechanizmów stojących za zaobserwowanym efektem samonaprawy.

Na początku przeanalizowany będzie wpływ napromieniowania na główne parametry fotowoltaiczne. Krzywe J - V pod oświetleniem pokazano na Rysunku 13a. Główne parametry fotowoltaiczne: napięcie obwodu otwartego (V_{oc}), gęstość prądu zwarcia (J_{sc}), współczynnik wypełnienia (FF) oraz sprawność konwersji mocy (PCE) zostały podsumowane w Tabeli 1. Przed napromieniowaniem urządzenia wykazywały parametry fotowoltaiczne typowe dla OSCs z tym samym układem donor:akceptor [63,64]. Po krótkopulsowym napromieniowaniu protonami wszystkie parametry fotowoltaiczne uległy spodziewanemu pogorszeniu. Samonaprawa częściowo przywróciła parametry fotowoltaiczne po dwóch oraz siedmiu dniach przechowywania. Następnie skupiono się na zrozumieniu dominujących mechanizmów zaobserwowanego efektu samonaprawy w kontekście fizyki urządzeń.



Rysunek 13. Krzywe J - V w warunkach oświetlenia standardowego symulatora słonecznego AM1.5 (a), zależność napięcia obwodu otwartego V_{oc} od natężenia światła (b).

Tabela 1. Główne parametry fotowoltaiczne rozważanych urządzeń organicznych.

	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF	PCE , %
Reference	0.64±0.01	18.79±0.58	0.55±0.02	6.48±0.23

$2 \cdot 10^{12} \text{ p cm}^{-2}$	0.43 ± 0.02	3.49 ± 0.13	0.35 ± 0.02	0.56 ± 0.03
$2 \cdot 10^{12} \text{ p cm}^{-2}$ (2 days)	0.52 ± 0.02	5.73 ± 0.25	0.44 ± 0.02	1.33 ± 0.05
$2 \cdot 10^{12} \text{ p cm}^{-2}$ (7 days)	0.53 ± 0.02	6.63 ± 0.31	0.44 ± 0.02	1.51 ± 0.08

Wydajność urządzenia fotowoltaicznego jest definiowana przez równowagę między szybkościami fotogeneracji, rekombinacji oraz ekstrakcji ładunku [65]. Najpierw przeanalizowany zostanie proces generacji, który jest przede wszystkim determinowany przez właściwości optyczne warstwy aktywnej. Przeprowadzono symulacje macierzy transferu [66–68] w celu obliczenia współczynników generacji. Stałe optyczne wszystkich warstw funkcjonalnych poza warstwą aktywną (szkło, ITO, ZnO, MoO_x oraz Ag) zostały zaczerpnięte z literatury, a ich grubości zmierzono eksperymentalnie. Wskaźnik załamania światła oraz współczynnik ekstynkcji organicznej warstwy BHJ określono na podstawie eksperymentalnie zmierzonych widm transmisji i odbicia przed i po napromieniowaniu protonami. Warto zaznaczyć, że współczynniki optyczne napromieniowanych warstw BHJ pozostają stałe w czasie. Wyniki symulacji wskazują, że współczynnik fotogeneracji pozostaje praktycznie niezmienny po napromieniowaniu protonami, a zatem nie może być przyczyną zaobserwowanych zmian w wydajności napromieniowanych urządzeń. Można zatem stwierdzić, że to straty rekombinacyjne są głównym czynnikiem przyczyniającym się do obniżenia parametrów fotowoltaicznych.

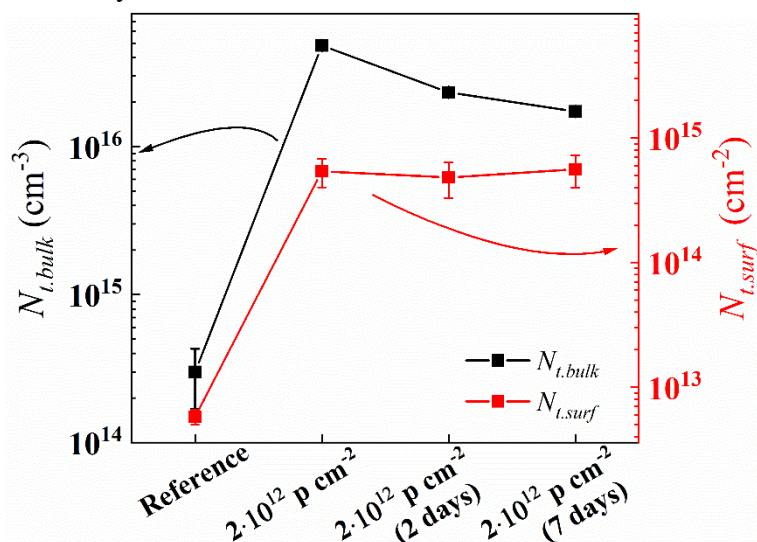
Zależność napięcia obwodu otwartego od natężenia oświetlenia, przedstawiona na Rysunku 13b, jest prostym narzędziem do jakościowej analizy dynamiki rekombinacji w ogniwach słonecznych w warunkach obwodu otwartego [69]. Nachylenie krzywej V_{oc} względem natężenia światła wzrasta z 1.23 do 1.74 kT/q, co wskazuje na znaczny wzrost względnego udziału rekombinacji wspomaganej przez pułapki (SRH) w objętości warstwy aktywnej [70]. Dodatkowym potwierdzeniem dominacji rekombinacji wspomaganej przez pułapki jest wartość współczynnika rekombinacji (współczynnik β) bliska jedności, określona na podstawie niezależnych pomiarów przejściowych zaniku napięcia obwodu otwartego [71]. Po dwóch i siedmiu dniach przechowywania nachylenie zmalało odpowiednio do 1.68 oraz 1.57 kT/q, co towarzyszyło wzrostowi V_{oc} . Może to nastąpić wyłącznie w wyniku zmniejszenia szybkości rekombinacji wspomaganej przez pułapki w objętości warstwy aktywnej [63].

Dalsza ilościowa analiza procesów rekombinacji została przeprowadzona poprzez połączenie spektroskopii impedancyjnej oraz charakterystyk J - V z dopasowaniem gęstości prądu rekombinacji J_{rec} w standardowych warunkach oświetlenia w ramach modelu rekombinacji wielomechanizmowej [71]. W pracy **H4** zostały wyznaczone zależne od napięcia stężenie nośników ładunku w warstwie aktywnej oraz ich efektywna ruchliwość. Średnia efektywna ruchliwość zmniejsza się z $2.8 \cdot 10^{-4}$ do $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ w wyniku napromieniowania protonami, a następnie wykazuje niewielkie odtworzenie do $4.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ po siedmiu dniach przechowywania w komorze rękawicowej wypełnionej azotem dzięki efektowi samonaprawy napromieniowanej organicznej warstwy BHJ.

Wartości głównych parametrów związanych z rekombinacją: współczynnik Langevina ξ , gęstość pułapek w objętości $N_{t,bulk}$ oraz gęstość pułapek powierzchniowych $N_{t,surf}$ zostały określone z

dopasowania eksperymentalnie zmierzonej gęstości prądu rekombinacji J_{rec} w ramach modelu rekombinacji wielomechanizmowej [63,71,72].

Współczynnik Langevina, który określa udział rekombinacji dwuciałowej, nie jest znacząco zmieniony przez napromieniowanie protonami, co koreluje z niezmienną morfologią objętościową mieszaniny donor:akceptor. Znaczące zmiany pojawiają się w stężeniach pułapek, dlatego zostaną one omówione bardziej szczegółowo. Rysunek 14 przedstawia zmiany w stężeniach pułapek objętościowych i powierzchniowych.



Rysunek 14. Pułapki objętościowe $N_{t,bulk}$ (oś lewa) oraz pułapki powierzchniowe $N_{t,surf}$ (oś prawa) w warstwie aktywnej badanych urządzeń. [H4]

Początkowo niskie stężenia pułapek ($N_{t,bulk}$ oraz $N_{t,surf}$) przed napromieniowaniem umożliwiały osiągnięcie wysokich parametrów fotowoltaicznych urządzeń. Po napromieniowaniu protonami $N_{t,bulk}$ oraz $N_{t,surf}$ znacznie wzrastają (o dwa rzędy wielkości), co prowadzi do wyraźnego spadku parametrów fotowoltaicznych. Stężenie pułapek powierzchniowych pozostaje niezmienione zarówno dla urządzeń napromieniowanych, jak i przechowywanych, bez dowodów na efekt samonaprawy. Może to wynikać z defektów indukowanych protonami w nieorganicznych warstwach transportu elektronów (ZnO) i dziur (MoO_x), które nie są zdolne do samonaprawy. W przeciwieństwie do tego, stężenie pułapek w objętości organicznej warstwy aktywnej BHJ stopniowo maleje podczas dwóch i siedmiu dni przechowywania, co wskazuje na samonaprawę defektów indukowanych protonami, pełniących rolę centrów rekombinacji. Samonaprawa centrów rekombinacji w objętości prowadzi do zauważalnej poprawy parametrów fotoelektrycznych w porównaniu do urządzeń mierzonych bezpośrednio po napromieniowaniu.

Proces samonaprawy zaobserwowany w naszych urządzeniach można rozpatrywać w ramach mechanizmów fizycznych i chemicznych, które klasyfikują materiały jako autonomiczne i nieautonomiczne pod względem zdolności do regeneracji odpowiednio z lub bez zewnętrznej interwencji [73,74]. W przypadku naszych urządzeń organiczna warstwa aktywna BHJ może być sklasyfikowana jako materiał o autonomicznej samonaprawie, ponieważ proces ten zachodził spontanicznie w temperaturze pokojowej i bez żadnej zewnętrznej interwencji.

Podczas napromieniowania protonami mechanizm degradacji najprawdopodobniej obejmuje zrywanie wiązań kowalencyjnych w cząsteczkach tworzących warstwę aktywną [75]. Pęknięcie wiązań prowadzi do powstania zlokalizowanych stanów defektowych w przerwie energetycznej. W zależności od położenia w przerwie energetycznej stany te działają jako efektywne centra rekombinacji lub pułapki ładunku, co negatywnie wpływa na właściwości fotoelektryczne. Jednak podczas przechowywania przez dwa i siedem dni po napromieniowaniu efekt samonaprawy staje się widoczny poprzez zmniejszenie gęstości pułapek objętościowych. Z czasem zerwane wiązania chemiczne w warstwie aktywnej są albo regenerowane, albo pasywowane przez ruchome atomy wodoru, podobnie jak w hybrydowych organiczno-nieorganicznych perowskitach napromieniowanych protonami [76,77]. Proces samonaprawy stopniowo zmniejsza stężenie defektów objętościowych, a tym samym poprawia właściwości fotoelektryczne uszkodzonej warstwy BHJ, prowadząc do zaobserwowanego częściowego odtworzenia wydajności fotodiod i urządzeń fotowoltaicznych. Fakt, że obserwuje się tylko częściowe odtworzenie w normalnych warunkach, może być spowodowany zwiększoną zawartością tlenu w warstwie BHJ po napromieniowaniu, co wynika z pomiarów XPS [H4].

Moja praca skupiła się głównie na zmianach indukowanych protonami w fizyce urządzeń ogniw słonecznych oraz fotodiod organicznych. Chociaż przedstawione zostały pewne założenia na podstawie charakterystyki materiału BHJ, to istniejąca wiedza o mechanizmach degradacji wywołanych promieniowaniem w organicznych półprzewodnikach [78,79] oraz w ogniwach słonecznych z perowskitów [75,80] wskazuje, że pełne zrozumienie precyzyjnych mechanizmów degradacji oraz samonaprawy w organicznych urządzeniach optoelektronicznych napromieniowanych protonami na poziomie molekularnym wymaga dalszej, kompleksowej i wieloaspektowej charakterystyki materiałowej wszystkich warstw funkcjonalnych wchodzących w skład stosu urządzenia.

Podsumowując, w ramach **KSP-2** pokazałem, że:

- ✓ Organiczne fotodiody i ogniwa fotowoltaiczne (mieszanki PCE10:ITIC-4F) mogą wykazywać wyjątkową stabilność radiacyjną nawet po intensywnym napromieniowaniu protonami, utrzymując swoje właściwości operacyjne dzięki mechanizmom samonaprawy [H4].
- ✓ Spektroskopia impedancyjna oraz pomiary przejściowe odpowiedzi pokazują, że efekt samonaprawy w organicznych urządzeniach koreluje z dynamicznym wyżarzaniem defektów oraz procesami regeneracji interfejsu [H4].
- ✓ Wydajność urządzeń w układach organicznych jest silnie uzależniona od jakości inżynierii interfejsów oraz warunków przetwarzania organicznych warstw aktywnych [H4].

Mój wkład w badania opisane w KSP-2 obejmował zdefiniowanie podejścia badawczego, przeprowadzenie kluczowych pomiarów eksperymentalnych ($J-V$, EQE, impedancja), analizę wpływu defektów indukowanych promieniowaniem na parametry urządzeń oraz pomoc w wyjaśnieniu mechanizmów samonaprawy. Aktywnie uczestniczyłem w dyskusji naukowej wyników oraz koordynowałem odpowiedzi na uwagi recenzentów.

KSP-3: Hybrydowe perowskitowe urządzenia optoelektroniczne

Ta część pracy koncentruje się na badaniu wieloskładnikowych hybrydowych materiałów perowskitowych w fotodiodach i ogniwach słonecznych, wykazujących wyjątkową stabilność radiacyjną oraz na mechanizmach tolerancji defektów po ekspozycji na krótkopulsowe, wysokointensywne napromieniowanie protonowe [H5, H6].

Charakterystyki fotodiody perowskitowej

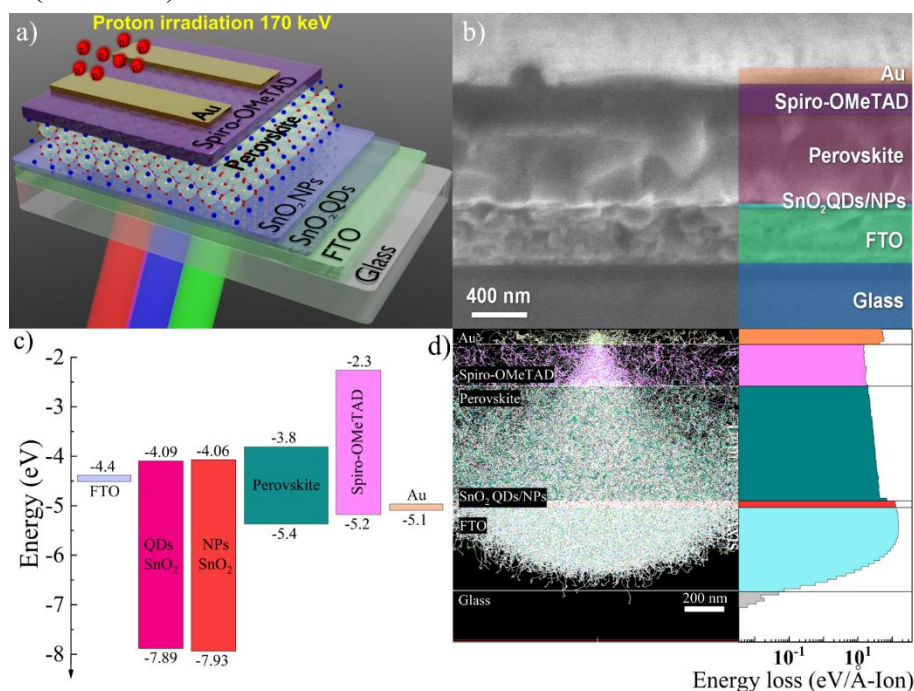
Schematyczne przedstawienie krótkopulsowego napromieniowania protonami fotodiody perowskitowej pokazano na Rysunku 15a. Pierwsza partia urządzeń była napromieniana pojedynczym impulsem protonowym o czasie trwania 150 ns i energii 170 keV, z akumulowaną fluencją $(2 \pm 0.05) \times 10^{12}$ protonów/cm². Druga partia urządzeń została napromienowana pięcioma identycznymi impulsami, co dało akumulowaną dawkę $(1 \pm 0.25) \times 10^{13}$ protonów/cm². Akumulowana fluencja protonów została obliczona z oscylogramu gęstości prądu wiązki protonowej poprzez całkowanie w czasie. Rysunek 15b przedstawia obraz przekroju poprzecznego wytworzonych fotodiod ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Obraz wyraźnie pokazuje, że sekwencja warstw odpowiada strukturze urządzenia, a ich grubości dobrze korelują z pomiarami profilometrem. Rysunek 15c przedstawia diagram energetyczny fotodiody perowskitowej, w której warstwy SnO₂ i Spiro-OMeTAD pełnią rolę selektywnych warstw transportujących odpowiednio elektrony (ETL) i dziury (HTL), co daje strukturę szkło/FTO (400 nm)/SnO₂ (30 nm)/Perowskit (550 nm)/Spiro-OMeTAD (200 nm)/Au (70 nm).

Przeprowadzono symulację SRIM w celu określenia głębokości penetracji oraz profilu uszkodzeń protonowych w fotodiodzie perowskitowej. Wiązka protonowa o energii 170 keV została ustawiona do napromieniowania pionowego od tylnej elektrody ze złota, podobnie jak w przypadku napromieniowania eksperymentalnego. Do symulacji użyto zmierzonych grubości wszystkich warstw urządzeń, a gęstości wszystkich warstw funkcjonalnych zaczerpnięto z literatury oraz bibliotek SRIM. Rysunek 15d pokazuje, że protony są silnie rozpraszane we wszystkich warstwach urządzenia i zatrzymują się tuż przed podłożem szklanym, co wskazuje na idealne warunki do testowania uszkodzeń radiacyjnych, jak niedawno omówiono przez Kirmani i wsp. [81].

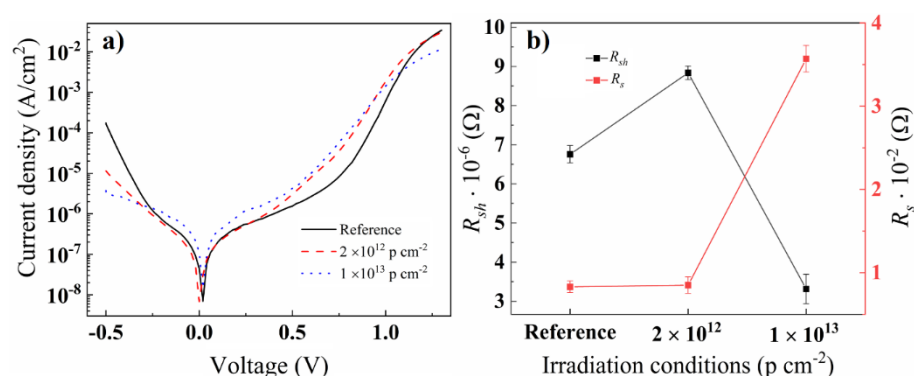
Charakterystyki *J-V* fotodiod, mierzone w ciemności, przedstawiono na Rysunku 16a. Prąd wsteczny szybko rośnie wraz z napięciem zaporowym. Jednak napromieniowanie protonami nie ma istotnego wpływu na ciemne charakterystyki *J-V*. Rezystancje boczna R_{sh} oraz szeregową R_s fotodiod zostały określone z ich napięciowo-zależnej rezystancji różniczkowej. Niespodziewanie rezystancja boczna wzrosła po napromieniowaniu dawką 2×10^{12} protonów/cm², co poprawiło parametry urządzenia. Dopiero po napromieniowaniu większą dawką 10^{13} protonów/cm² R_{sh} zauważalnie zmalała w porównaniu do fotodiod w stanie początkowym (rysunek 16b). Rezystancja szeregową pozostaje stała po napromieniowaniu niską fluencją, a następnie wykazuje stromy wzrost po napromieniowaniu wysoką fluencją, co wskazuje na uszkodzenia warstw transportujących ładunek

lub elektrod. Rezystancja powierzchniowa warstw elektrod wzrasta po napromieniowaniu protonami: z 7.0 do 7.6 $\Omega/\text{kwadrat}$ dla warstwy FTO oraz z 0.63 do 0.65 $\Omega/\text{kwadrat}$ dla warstwy złota.

Symulacja optyczna ujawnia, że najwyższy współczynnik fotogeneracji par elektron–dziura występuje w warstwie perowskitowej o grubości 200 nm, w zakresie spektralnym od 300 nm do 700 nm. Jednak w obszarze spektralnym 700–850 nm pary elektron–dziura są generowane w całej grubości warstwy aktywnej perowskitu (patrz rysunki 16a oraz 16b). Dlatego grubość warstwy aktywnej perowskitu wynosząca 500 nm jest uzasadniona w celu poprawy czułości fotodiod w zakresie długich fal (> 700 nm).

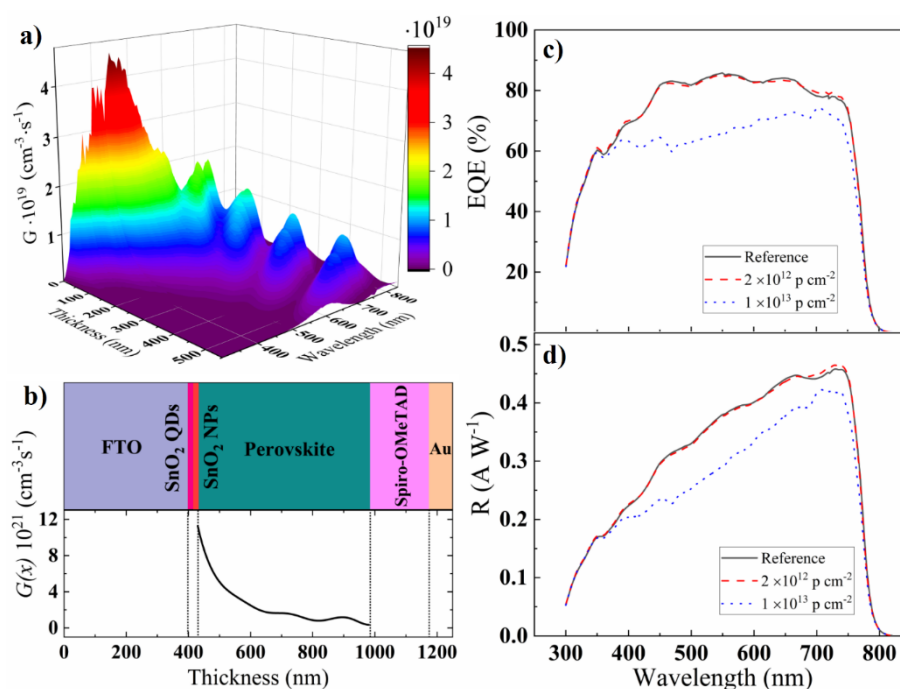


Rysunek 15. (a) Schematyczne przedstawienie fotodiody perowskitowej napromieniowanej protonami, (b) obraz SEM przekroju poprzecznego struktury urządzenia, (c) diagram energetyczny warstw funkcjonalnych w fotodiodach, (d) symulacje SRIM oddziaływania protonów o energii 170 keV ze strukturą urządzenia. [H5]



Rysunek 16. (a) Charakterystyki J-V w ciemności fotodiod perowskitowych, gdzie „reference” oznacza urządzenie w stanie początkowym, nienapromieniowane. (b) Zależność rezystancji bocznej i szeregowej od dawki napromieniowania. [H5]

Pierwszą charakterystyką spektralną fotodiody, którą należy rozważyć, jest jej zewnętrzna kwantowa wydajność. Rysunek 17c przedstawia widma EQE zmierzone w warunkach zwarcia. Fotodiody w stanie początkowym są czułe na światło w szerokim zakresie spektralnym od 300 do 800 nm i wykazują szerokość połówkową (FWHM) równą ~ 550 nm, a maksymalne wartości EQE przekraczają 80% w zakresie widzialnym. Napromieniowanie niską fluencją 2×10^{12} protonów/cm² nie prowadziło do zauważalnych zmian w widmie EQE. Jednak napromieniowanie wysoką fluencją 10^{13} protonów/cm² prowadziło do spadku wartości EQE średnio o 25% w porównaniu do urządzenia referencyjnego.



Rysunek 17. a) Położenie i zależna od długości fali gęstość generacji $G(x, \lambda)$ w warstwie perowskitowej w warunkach oświetlenia AM1.5G. (b) Rozkład przestrzenny współczynnika generacji $G(x)$, zintegrowany po wszystkich długościach fal. (c) i (d) Widma EQE oraz czułości (*responsivity*) fotodiod perowskitowych. [H5]

Warto zaznaczyć, że konwencjonalne fotodiody perowskitowe $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ wykazywały spadek EQE o 60% po tej samej fluencji napromieniowania protonami o energii 150 keV w warunkach stałego, niskiego natężenia wiązki [82]. To wskazuje, że fotodiody wykonane z wysokowydajnego, wieloskładnikowego perowskitu $\text{Cs}_{0.04}\text{Rb}_{0.04}(\text{FA}_{0.65}\text{MA}_{0.35})_{0.92}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.14}\text{Cl}_{0.01})_3$ wykazują wyższą odporność na promieniowanie nawet przy intensywnym, krótkopulsowym napromieniowaniu protonami. Właściwości optyczne warstw funkcjonalnych perowskitu, Spiro-OMeTAD i SnO_2 pozostają niezmienione po napromieniowaniu protonami z akumulowaną fluencją do 10^{13} protonów/cm² [83,84]. Zatem współczynnik fotogeneracji w urządzeniu fotodiody nie jest zmieniony przez napromieniowanie protonami. To twierdzenie potwierdza ten sam fotoprąd nasycenia dla urządzeń referencyjnych i napromieniowanych przy napięciu zaporowym. Krzywe zależności fotoprądu od napięcia efektywnego w pracy H5 również ujawniają, że redukcja EQE po

napromieniowaniu wysoką dawką protonów wynika z problemów z ekstrakcją fotogenerowanych nośników ładunku w warunkach zwarcia.

Zatem obserwowany spadek EQE w samowystarczalnych fotodiodach perowskitowych jest głównie spowodowany spadkiem iloczynu ruchliwości ładunku i rekombinacyjnego czasu życia ($\mu\tau$), który jako pojedynczy parametr definiuje zarówno wydajność ekstrakcji nośników ładunku, jak i straty rekombinacyjne w urządzeniach optoelektronicznych. Dodatkowo, znacznie zwiększona rezystancja szeregową R_s w wyniku uszkodzeń elektrod po napromieniowaniu wysoką dawką protonów również zmniejsza prąd zwarcia, a tym samym wartości EQE [19].

Aby wyznaczyć wartości iloczynu $\mu\tau$ dla urządzeń referencyjnych i napromieniowanych (10^{13} protonów/cm²), dopasowano ich zmierzone widma EQE w ramach niedawno zaproponowanego modelu półanalitycznego opartego na synergii symulacji optycznej macierzy transferu i równania Hechta [85]. W przeciwieństwie do oryginalnej pracy opracowanej dla organicznych ogniw fotowoltaicznych, straty rekombinacji geminatywnej nie muszą być uwzględniane z powodu wysokiej stałej dielektrycznej warstwy aktywnej perowskitu. Przed napromieniowaniem wartość $\mu\tau$ wynosiła 1.1×10^{-7} cm²/V i znacząco spadła po napromieniowaniu do 6.3×10^{-9} cm²/V.

Ruchliwość nośników μ spada z powodu płytkich pułapek związanych z punktowymi defektami indukowanymi przez promieniowanie protonowe [20], dla których prawdopodobieństwo uwolnienia elektronu/dziury jest większe niż rekombinacji z innym nośnikiem. Rekombinacyjny czas życia τ ulega skróceniu w wyniku strat rekombinacyjnych typu Shockley-Read-Hall (SRH) przez głębokie poziomy defektów powstałe w wyniku termicznej/fototermicznej dysocjacji organicznego szkieletu perowskitu w wyniku szybkiego wyżarzania ciepłego podczas krótkopulsowego napromieniowania protonami [39].

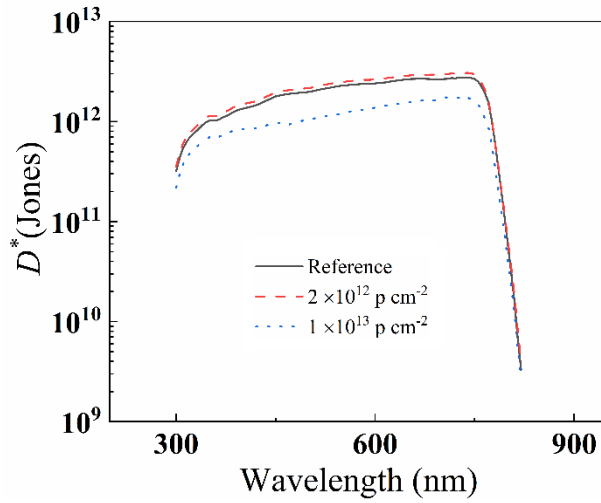
Spektralna czułość (*responsivity*) fotodiod perowskitowych została przedstawiona na Rysunku 19d. Maksymalne wartości $R = 0.46$ A/W obserwuje się przy długości fali 730 nm, a po napromieniowaniu wysoką dawką 10^{13} protonów/cm² R spada jedynie nieznacznie do 0.41 A/W.

Zazwyczaj fotodiody pracują w dwóch trybach: w trybie samowystarczalnym [88] lub przy przyłożonym napięciu zaporowym [89]. Tryb pracy fotodiody określa się na podstawie analizy charakterystyk $J-V$ w ciemności oraz widm EQE przy różnych przyłożonych napięciach. Jak już wcześniej zauważono, prąd wsteczny w ciemności znacząco rośnie przy przyłożonym napięciu zaporowym (Rysunek 16a), podczas gdy wartości EQE nie rosną z przyłożonym napięciem zaporowym. W tym przypadku optymalnym trybem pracy fotodiody jest tryb samowystarczalny.

Istotną charakterystyką fotodiod jest szum elektryczny, który definiuje ich detektywność. Kiedy fotodetektor działa w trybie samowystarczalnym, powszechnie stosuje się dwa główne podejścia do określania szumu: szum cieplny prądu oraz widmową gęstość szumu. Szum cieplny jest również znany jako szum Johnsona, który powstaje w rezystorze obciążenia, w tym przypadku w rezystancji bocznej R_{sh} fotodiody. Widmowa gęstość szumu cieplnego nie zależy od częstotliwości i zwykle jest określana jako biały szum [90]. Ten szum powstaje w wyniku termicznych fluktuacji stacjonarnych nośników ładunku i można go wyrazić jako: [91]

$$i_{thermal} = \sqrt{\frac{4kT}{R_{sh}}} , \quad (16)$$

gdzie k to stała Boltzmanna, T to temperatura bezwzględna, a R_{sh} oznacza rezystancję boczną. Kolejną kluczową charakterystyką spektralną fotodiody jest detektywność D^* , która określa zdolność fotodiody do wykrywania słabych sygnałów optycznych przy poziomie szumu. Detektywność fotodiody pracującej w trybie zasilania własnego można wyznaczyć za pomocą równania (15). Rysunek 18 przedstawia spektralną zależność detektywności fotodiod perowskitowych, gdzie uwzględniono jedynie szum cieplny. Po napromieniowaniu niską dawką 2×10^{12} protonów/cm² detektywność wzrasta w całym zakresie spektralnym i osiąga maksymalną wartość równą 3×10^{12} Jonesów przy długości fali 730 nm. Napromieniowanie wysoką dawką 10^{13} protonów/cm² prowadzi do spadku detektywności do wartości 1.7×10^{12} Jonesów z powodu zmniejszenia czułości oraz wzrostu szumu cieplnego.



Rysunek 18. Zależność spektralna detektywności fotodiod perowskitowych

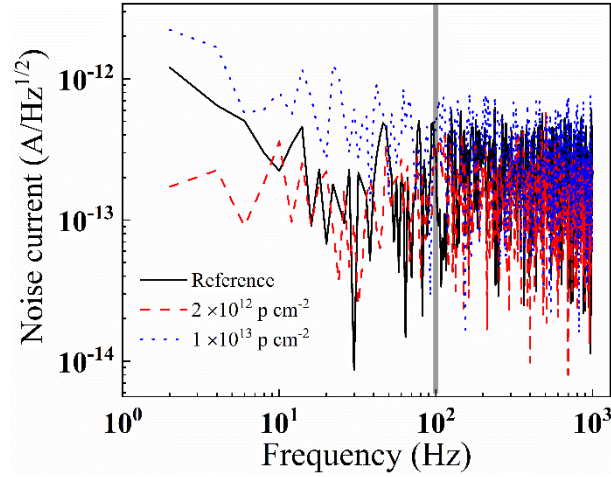
Widmowa gęstość szumu jest najważniejszą eksperymentalnie mierzoną charakterystyką szumu fotodiod, która reprezentuje całkowity prąd pochodzący ze wszystkich mechanizmów szumowych: [92]

$$i_{noise} = [i_{shot}^2 + i_{thermal}^2 + i_{1/f}^2 + \dots]^{1/2}, \quad (17)$$

gdzie i_{shot} – szum shot noise, $i_{thermal}$ – szum cieplny, i $i_{1/f}$ – szum migotania (*flicker noise*) oraz inne możliwe mechanizmy, takie jak pułapkowanie i uwalnianie nośników ładunku, które dodają się do całkowitego prądu szumowego. Widmowa gęstość prądu szumowego została obliczona za pomocą następującego wyrażenia:

$$i_{noise} = G \sqrt{R_L P_{out}(f) / BW}, \quad (18)$$

gdzie $R_L = 50 \Omega$ oznacza rezystancję wejściową oscyloskopu, $P_{out}(f)$ to różnica pomiędzy zmierzonym widmem mocy fotodiody a szumem tła stanowiska pomiarowego, BW oznacza szerokość pasma, a G to wzmocnienie transimpedancyjne wzmacniacza w A/V. Zmierzona widmowa gęstość szumu badanych fotodiod została pokazana na Rysunku 19.



Rysunek 19. Widmowa gęstość szumu fotodiod perowskitowych. [H5]

Badane fotodiody wykazują niskie wartości szumu, co wynika z Rysunku 19 przy częstotliwości 100 Hz: urządzenie referencyjne $1.4 \times 10^{-13} \text{ A/Hz}^{1/2}$; po napromieniowaniu niską dawką $2 \times 10^{12} \text{ protonów/cm}^2$ osiągnięto najniższą wartość szumu równą $1.3 \times 10^{-13} \text{ A/Hz}^{1/2}$. Najwyższe wartości szumu $3.7 \times 10^{-13} \text{ A/Hz}^{1/2}$ osiągnięto po napromieniowaniu wysoką dawką $10^{13} \text{ protonów/cm}^2$ z powodu powstawania dużej liczby defektów w warstwach funkcjonalnych fotodiody.

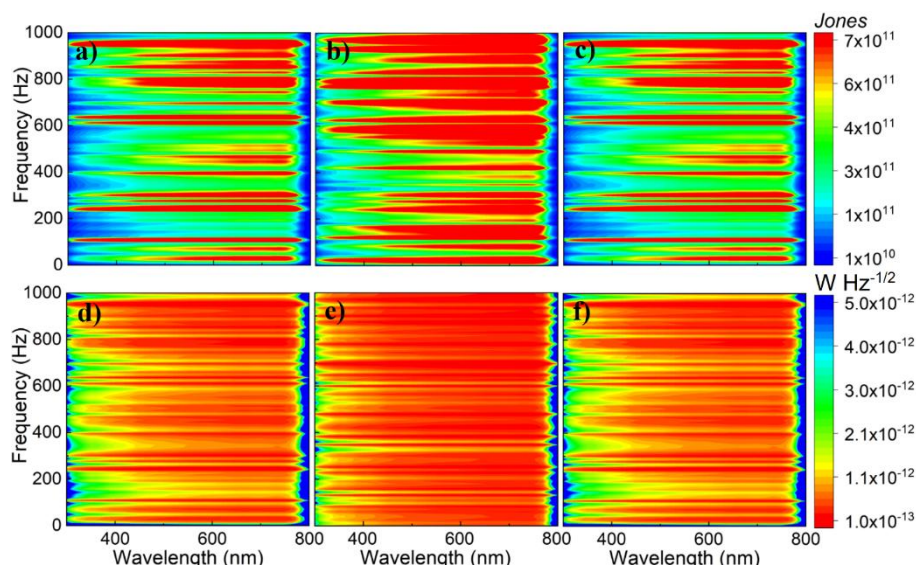
Deektywność właściwa D^* fotodiod perowskitowych, oparta na eksperymentalnie zmierzonej widmowej gęstości szumu (która uwzględnia synergiczny wkład wszystkich mechanizmów szumowych), może być zdefiniowana jako:

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{i_{noise}} \quad (19)$$

gdzie R to czułość (*responsivity*), $A = 0.06 \text{ cm}^2$ oznacza aktywny obszar fotodiody, a i_{noise} to widmowa gęstość szumu obliczona z równania (18) na podstawie eksperymentalnie zmierzonej mocy szumu $P_{out}(f)$.

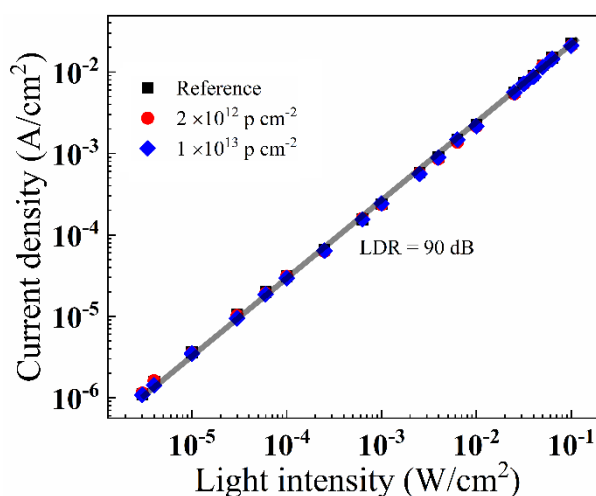
Rysunki 20a, b oraz c pokazują deektywność właściwą badanych fotodiod w funkcji częstotliwości i długości fali. Rysunek 20c ujawnia, że po napromieniowaniu dużą dawką $10^{13} \text{ protonów/cm}^2$ wartość D^* przekracza 10^{11} Jonesów przy wszystkich mierzonych częstotliwościach i długościach fal, co wskazuje na wyjątkową odporność radiacyjną fotodiod perowskitowych. Fluencja $10^{13} \text{ protonów/cm}^2$ jest zwykle akumulowana w ciągu około 30 lat na niskiej orbicie okołoziemskiej, poza pasami Van Allena ^[93].

Obliczone wartości NEP, oparte na zmierzonej widmowej gęstości szumu prądowego (rysunek 21) oraz widmach R (rysunek 17d), są kolorowo przedstawione na rysunkach 20d, e oraz f w funkcji częstotliwości i długości fali. Pokazują one, że badane fotodiody charakteryzują się niskimi wartościami $\text{NEP} < 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2}$, co jest porównywalne z dostępnymi komercyjnie fotodiodami.



Rysunek 20. D^* (a,b,c) oraz NEP (d,e,f) dla fotodiod perowskitowych w funkcji częstotliwości i długości fali: (a,d) referencja; (b,e) po napromieniowaniu 2×10^{12} protonów/cm²; (c,f) po napromieniowaniu 10^{13} protonów/cm². [H5]

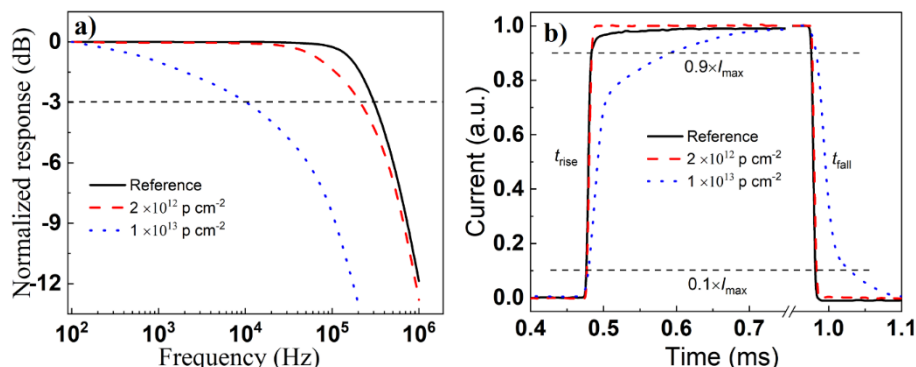
Liniowy zakres dynamiczny (LDR) dla badanych fotodiod wynosi 90 dB i nie obserwuje się żadnych zmian po napromieniowaniu, nawet przy dużej fluencji 10^{13} protonów/cm² (rysunek 21).



Rysunek 21. Liniowy zakres dynamiczny fotodiod perowskitowych. [H5]

Na koniec zostanie przedstawiony wpływ napromieniowania protonami na szybkość odpowiedzi fotodiod perowskitowych na szybko zmieniające się sygnały optyczne, co jest istotną charakterystyką i określa możliwe zastosowania tych urządzeń. Częstotliwość odcięcia to moment, w którym sygnał wyjściowy fotodiody jest tłumiony o -3 dB, co odpowiada 70,8% amplitudy wyjściowej [94]. Zależności czasowe odpowiedzi fotoprądowej fotodiod zostały zmierzone przy modulowanym oświetleniu szybką diodą LED 460 nm. Znormalizowany sygnał fotoprądowy w porównaniu z różnymi częstotliwościami modulacji światła dla fotodiod perowskitowych przedstawiono na rysunku 22a. Sygnał wyjściowy urządzenia referencyjnego przed

napromieniowaniem jest tłumiony o -3 dB przy 303 kHz. Napromieniowanie niską dawką 2×10^{12} protonów/cm² spowodowało niewielki spadek do 202 kHz. Jednak napromieniowanie wysoką dawką 10^{13} protonów/cm² obniżyło częstotliwość odcięcia o ponad rząd wielkości – do zaledwie 10 kHz. Wynika to z powstawania płytkich pułapek w warstwie aktywnej perowskitu, które charakteryzują się długim czasem ponownego naładowania [82,83,95].



Rysunek 22. a) Znormalizowana odpowiedź fotodiod perowskitowych w funkcji częstotliwości. b) Czasowo rozdzielcza odpowiedź fotoelektryczna fotodiod perowskitowych z określonymi czasami narastania i opadania. [H5]

Wydajność fotodetektora można również opisać za pomocą czasu odpowiedzi t_{res} , który jest definiowany jako: [82]

$$t_{res} = t_r + t_f \quad (10)$$

gdzie t_r i t_f to czasy narastania i opadania, odpowiednio. Są one definiowane jako przedziały czasowe przełączania między 10% a 90% oraz 90% a 10% maksymalnego fotoprądu [96]. Wyznaczone parametry częstotliwości odcięcia z rysunku 22a oraz czasu odpowiedzi z rysunku 22b zostały zestawione w tabeli 2. Czas narastania jest głównie ograniczony przez procesy pułapkowania/uwalniania ładunku na interfejsie oraz w objętości warstwy aktywnej [97]. Czas narastania wzrasta bardziej w wyniku działania płytkich defektów indukowanych protonami, które działają jako wydajne pułapki ładunku, w przeciwieństwie do głębokich poziomów rekombinacyjnych zgodnie ze statystyką Shockleya-Reada-Halla (SRH) [98].

Tabela 2. Podsumowane charakterystyki czasowej odpowiedzi fotodiod perowskitowych w różnych warunkach napromieniowania protonami. [H5]

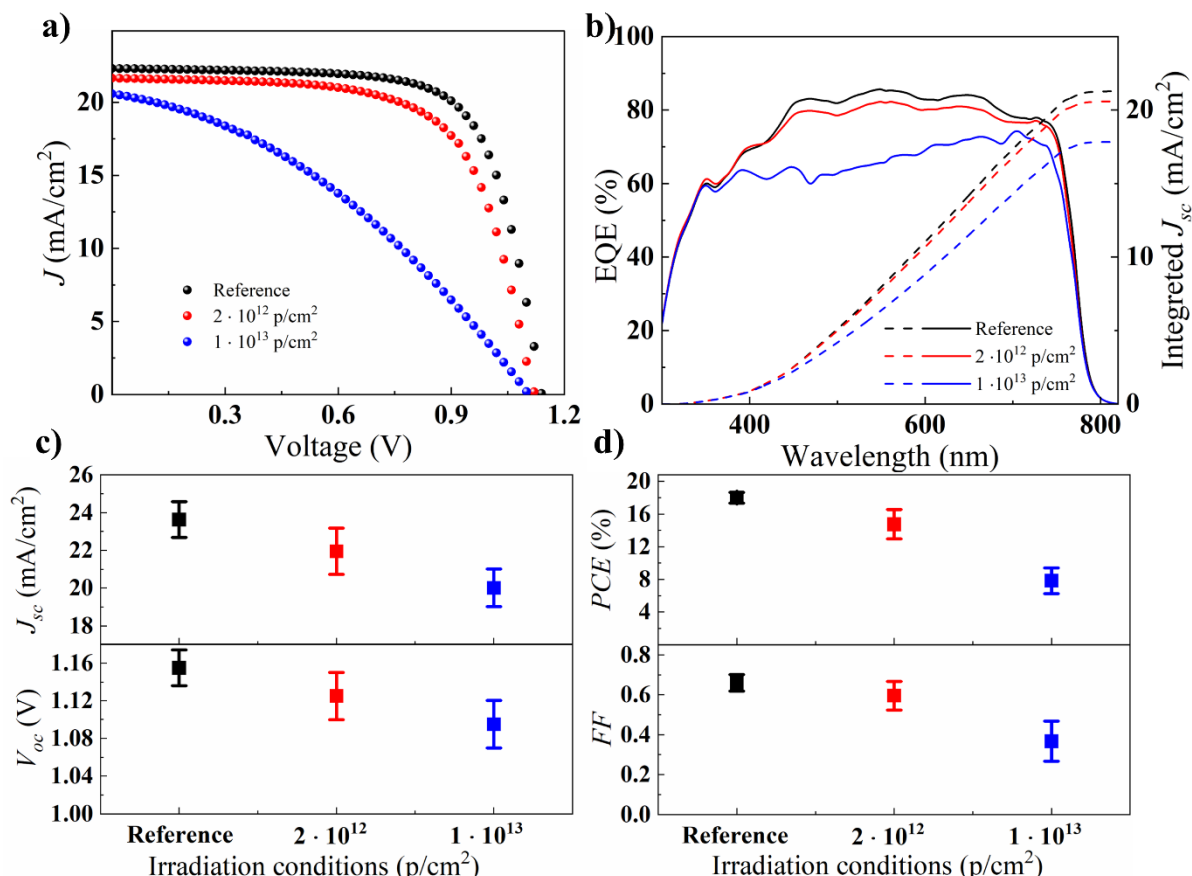
	Częstotliwość odcięcia, kHz	Czas narastania/opadania, μ s	Czas odpowiedzi, μ s
Reference	303	1.9/1.5	3.5
2×10^{12} p cm ⁻²	202	2.7/1.6	4.4
1×10^{13} p cm ⁻²	10	115/45.3	160

Rysunek 24 oraz tabela 2 wyraźnie pokazują, że szybkość odpowiedzi fotodiod perowskitowych jest najbardziej podatna na wpływ napromieniowania protonami w porównaniu do wszystkich innych charakterystyk fotodiod.

Charakterystyki ogniw słonecznych z perowskitu

Urządzenia zostały napromieniowane dwiema dawkami w celu analizy odporności radiacyjnej PSC. Niska fluencja $2 \cdot 10^{12}$ p/cm² została zastosowana za pomocą pojedynczego impulsu, natomiast wysoka fluencja $1 \cdot 10^{13}$ p/cm² została uzyskana poprzez nałożenie pięciu kolejnych impulsów, z których każdy miał fluencję $2 \cdot 10^{12}$ p/cm². Charakterystyki *J-V* oraz widma EQE urządzeń o najlepszych parametrach pod różnymi warunkami napromieniowania przedstawiono odpowiednio na rysunku 23a oraz 23b. Dane statystyczne dla głównych parametrów fotowoltaicznych (gęstość prądu zwarcowego J_{sc} , napięcie obwodu otwartego V_{oc} , współczynnik wypełnienia *FF* oraz sprawność konwersji mocy PCE urządzeń PSC, określone z krzywych *J-V*) przedstawiono na rysunku 23c oraz 23d.

Przed napromieniowaniem PSC wykazywały wysoką sprawność PCE, z wydajnością przekraczającą 18%. Jednak po napromieniowaniu niską dawką protonów PCE spadła do 80% początkowej wartości. Napromieniowanie wysoką dawką spowodowało spadek PCE o 50% w porównaniu do wartości początkowych, co jest znacznie lepsze niż w przypadku odpowiedników GaAs używanych w kosmosie i testowanych pod standardowym, niskim natężeniem stałego promieniowania jonizującego [99]. Wskazuje to, że ogniwa słoneczne oparte na wysokowydajnej, wieloskładnikowej warstwie aktywnej perowskitu $\text{Cs}_{0.04}\text{Rb}_{0.04}(\text{FA}_{0.65}\text{MA}_{0.35})_{0.92}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.14}\text{Cl}_{0.01})_3$ wykazują podwyższoną odporność radiacyjną, nawet w warunkach intensywnego krótkopulсового napromieniowania protonami (patrz tabela S2 w [H6]). Niewielki spadek V_{oc} można przypisać zwiększonym stratom rekombinacyjnym w ogniwie słonecznym, ponieważ V_{oc} jest bezpośrednio związane z dominującymi procesami rekombinacji [65]. Współczynnik generacji oraz efektywność ekstrakcji nośników ładunku wpływają na J_{sc} . Zaobserwowany spadek J_{sc} po napromieniowaniu dobrze koreluje z widmami EQE (patrz rysunek 23b) i może być spowodowany zmniejszonym współczynnikiem generacji swobodnych nośników ładunku i/lub obniżoną efektywnością ich ekstrakcji (która również zależy od procesów rekombinacji oraz efektywnej ruchliwości nośników ładunku) [85]. Oprócz powyższych czynników redukcja *FF* może być również spowodowana wzrostem rezystancji szeregowej PSC, co wynika z tworzenia się defektów w nieorganicznych elektrodach (warstwy FTO i złota) oraz degradacji warstw HTL i ETL pod wpływem napromieniowania protonami [100]. Sprawność PCE urządzenia referencyjnego nie spadła znacząco po 100 godzinach testów. Jednak urządzenia po napromieniowaniu wykazały duże spadki, zachowując 82% swojej początkowej sprawności PCE w tych samych warunkach testowych. Różnica w stabilności urządzeń może być przypisana defektom indukowanym przez protony w warstwach funkcjonalnych urządzeń. Jednak na tym etapie trudno wyjaśnić przyczyny spadku parametrów fotowoltaicznych PSC, dlatego dalsza szczegółowa analiza współczynnika generacji oraz procesów rekombinacji zostanie przeprowadzona poniżej.

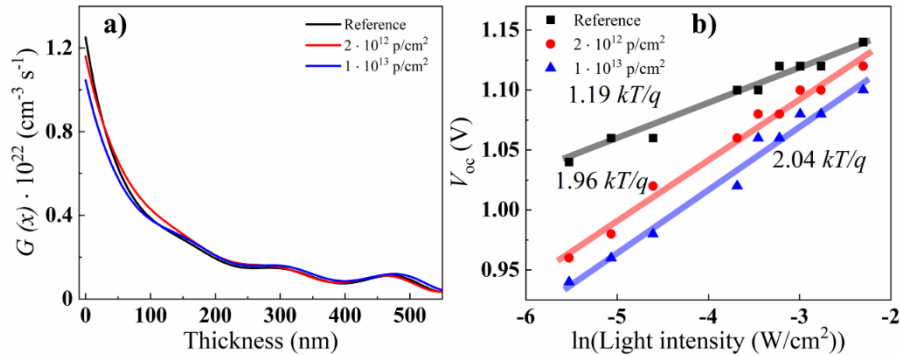


Rysunek 23. (a) Krzywe J - V w oświetleniu, (b) widma EQE oraz zintegrowany J_{sc} , (c) Dane statystyczne dla J_{sc} i V_{oc} , oraz (d) PCE i FF ogniw PSC w różnych warunkach napromieniowania. [H6]

Na początku określono wpływ napromieniowania protonami na współczynnik generacji. Zależność pozycji i długości fali generacji $G(x, \lambda)$ w warstwie aktywnej perowskitu w warunkach oświetlenia AM1.5G przed i po napromieniowaniu została pokazana w [H6]. Rysunek 24a ilustruje wartość zintegrowaną $G(x, \lambda)$ po wszystkich długościach fal. Na podstawie wyników symulacji można stwierdzić, że współczynnik fotogeneracji pozostaje stabilny nawet po napromieniowaniu wysoką fluencją protonów. Dlatego można stwierdzić, że zmiany we współczynniku generacji nie powodują zaobserwowanych zmian w działaniu napromieniowanych urządzeń, a główną rolę w spadku parametrów fotowoltaicznych odgrywają straty rekombinacyjne.

Pomiary stanu ustalonego V_{oc} w funkcji natężenia światła to wydajna metoda jakościowa do określenia dominującego mechanizmu strat rekombinacyjnych w urządzeniach fotowoltaicznych [71]. Nachylenie wykresu V_{oc} względem natężenia światła jest wskaźnikiem dominującego mechanizmu strat rekombinacyjnych. Urządzenie referencyjne wykazało nachylenie $1.19 \text{ kT}/q$, co nieznacznie przekracza kT/q i wskazuje na niewielki względny udział strat rekombinacyjnych SRH wspomaganych przez pułapki w objętości warstwy aktywnej [63,101,102]. Jednak po napromieniowaniu niską fluencją protonów $2 \cdot 10^{12} \text{ p/cm}^2$ zaobserwowano wyraźny wzrost nachylenia do $1.96 \text{ kT}/q$, a następnie osiągnęło ono wartość $2.04 \text{ kT}/q$ przy wyższej dawce $1 \cdot 10^{13} \text{ p/cm}^2$. Ten nagły wzrost nachylenia po napromieniowaniu protonami podkreśla znaczny wzrost względnego udziału

rekombinacji SRH w objętości warstwy aktywnej w całkowitych stratach rekombinacyjnych, co czyni ją dominującym mechanizmem rekombinacji ^[103]. W związku z tym napromieniowanie protonami wzmacnia niepożądane straty rekombinacyjne nieradiacyjne spowodowane głębokimi pułapkami, ponieważ zgodnie ze statystyką SRH jedynie defekty o głębokich poziomach energetycznych efektywnie pełnią rolę centrów rekombinacji ^[65]. Pomiary V_{oc} w funkcji natężenia światła dobrze korelują z widmami PL uzyskanymi dla cienkowarstwowych perowskitów (patrz rysunek 24b).



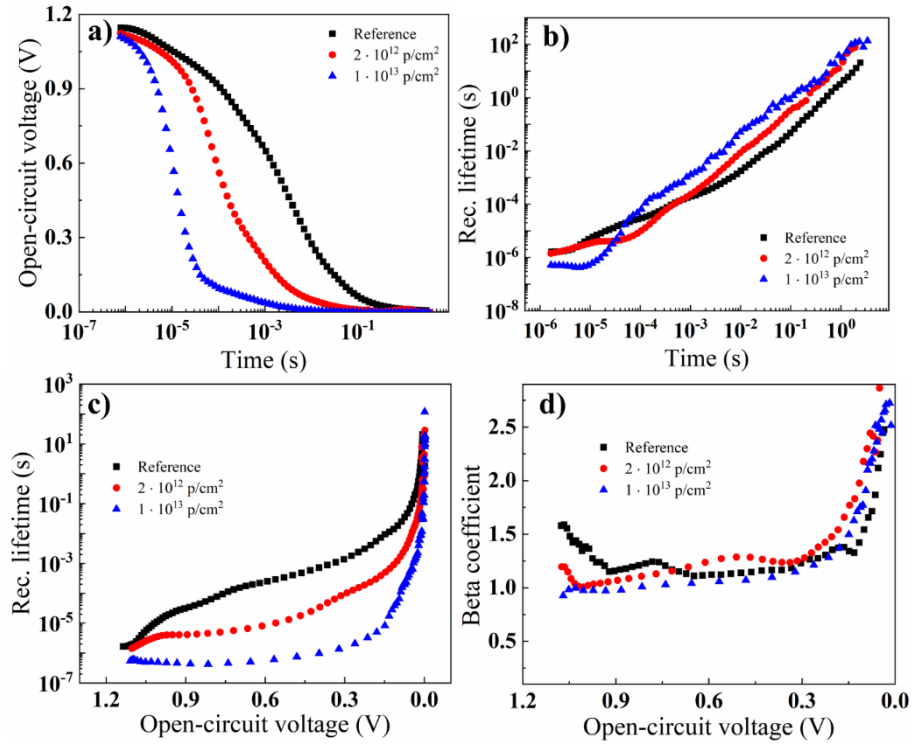
Rysunek 24. (a) Przestrzenny rozkład współczynnika generacji $G(x)$, zintegrowany po wszystkich długościach fal w warunkach oświetlenia AM1.5G, oraz (b) V_{oc} w funkcji natężenia światła w różnych warunkach napromieniowania. [H6]

Pomiary przejściowe zaniku V_{oc} zostały przeprowadzone w celu uzyskania głębszego ilościowego zrozumienia dominujących mechanizmów rekombinacji w PSC przed i po napromieniowaniu protonami ^[104]. W przypadku ogniwa referencyjnego czas zaniku (spadek V_{oc} do zera) zaobserwowano w czasie 0.1 s (patrz Rysunek 25a). Jednak po napromieniowaniu niską dawką PSC wykazuje skrócenie czasu zaniku do 0.01 s, a po napromieniowaniu wysoką dawką czas zaniku zmniejsza się jeszcze bardziej do 0.001 s. Szybszy zanik V_{oc} wynika ze zwiększonego całkowitego współczynnika rekombinacji spowodowanego defektami indukowanymi protonami w objętości warstwy aktywnej perowskitu lub na jej interfejsach z elektrodami.

Rekombinacyjny czas życia (τ) fotoindukowanych nośników ładunku w stanie nieustalonym przy wysokim poziomie wzbudzenia można określić za pomocą następującego równania ^[105]:

$$\tau = -\frac{k_B T}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}, \quad (19)$$

gdzie k_B to stała Boltzmanna, t to czas, T to temperatura bezwzględna, a q to ładunek elementarny. Natychmiastowe wartości τ (Rysunek 25b), przed i po napromieniowaniu, stopniowo rosną w czasie. Takie zachowanie sugeruje dominację podobnego mechanizmu rekombinacji w różnych przedziałach czasowych dla badanych ogniw słonecznych. Ponadto początkowa wartość τ dla ogniwa referencyjnego i tego napromieniowanego niską dawką jest nieznacznie większa niż po napromieniowaniu wysoką dawką.



Rysunek 25. Zależności: (a) V_{oc} oraz (b) czasu życia rekombinacyjnego od czasu pomiaru, (c) czasu życia rekombinacyjnego oraz (d) współczynnika beta od V_{oc} dla urządzeń w różnych warunkach napromieniowania. [H6]

Biorąc pod uwagę równanie $n \approx \exp(qV_{oc}/kT)$, możliwe jest porównywanie τ przy tym samym V_{oc} , co odpowiada temu samemu stężeniu nośników ładunku w stanie nierównowagi w warunkach obwodu otwartego (n_{oc}) (patrz Rysunek 25c). Warto zauważyć, że wartość τ przy $V_{oc} = 1$ V zmniejsza się z $1.28 \cdot 10^{-5}$ s do $3.6 \cdot 10^{-6}$ s i $4.96 \cdot 10^{-7}$ s po napromieniowaniu PSC niską i wysoką dawką protonów, odpowiednio, co wskazuje na wzrost strat rekombinacyjnych indukowanych protonami.

Następnym krokiem jest identyfikacja dominujących mechanizmów rekombinacji oraz ilościowe określenie ich wkładu w całkowity współczynnik rekombinacji. Efektywny rząd rekombinacji (β) można określić za pomocą następującego równania ^[106]:

$$\beta = 1 + \frac{kT}{q} \frac{d \ln \tau^{-1}}{d V_{oc}} \quad (20)$$

Rysunek 25d przedstawia zależność pomiędzy współczynnikiem β a V_{oc} dla ogniw słonecznych przed i po napromieniowaniu. Wartość β przy wysokim V_{oc} zmniejsza się z 1.6 do 1.2 oraz 1 po napromieniowaniu urządzeń niską i wysoką dawką protonów, odpowiednio. Wskazuje to na wzrost względnego udziału mechanizmu rekombinacji SRH wspomagane pułapkami w porównaniu z rekombinacją dwuciałową ^[104]. Wyniki te dobrze korelują z obserwacjami uzyskanymi z pomiarów V_{oc} w stanie ustalonym w funkcji natężenia światła (patrz Rysunek 24b).

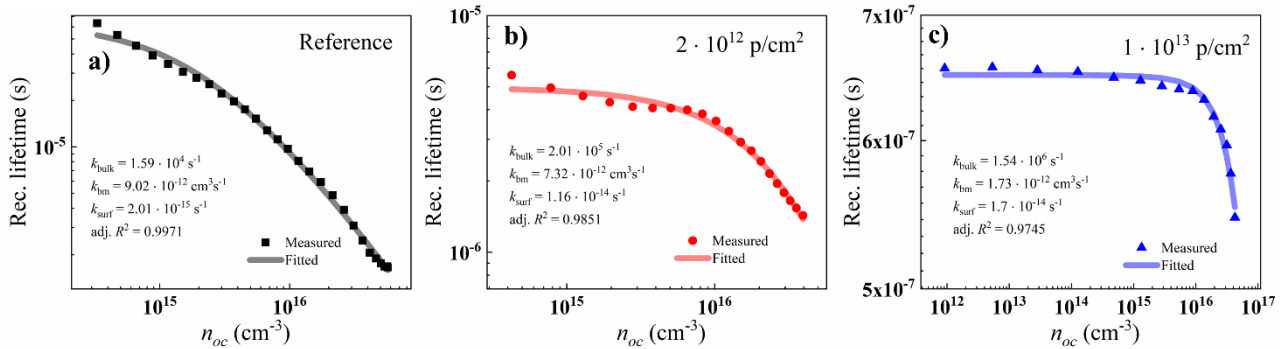
Na koniec, całkowity współczynnik rekombinacji netto oraz zanik V_{oc} w czasie przy wysokim poziomie wzbudzenia można wyrazić odpowiednio za pomocą następujących równań ^[107]:

$$\frac{dn_{oc}}{dt} = - \left[k_{bm} n_{oc}^2 + k_{bulk} n_{oc} + k_{surf} n_{oc} \exp \left(\frac{qV_{oc}}{kT} \right) \right] \quad (21)$$

$$\frac{dV_{oc}}{dt} = -\frac{k_B T}{q} \left[k_{bm} n_{oc} + k_{bulk} + k_{surf} \exp\left(\frac{qV_{oc}}{kT}\right) \right], \quad (22)$$

gdzie k_{bm} , k_{bulk} oraz k_{surf} to odpowiednio współczynniki rekombinacji dla rekombinacji dwuciałowej, rekombinacji w objętości oraz rekombinacji SRH wspomaganej pułapkami powierzchniowymi; n_{oc} oznacza stężenie fotoindukowanych nośników ładunku w stanie nierównowagi w objętości warstwy aktywnej w warunkach obwodu otwartego.

Dalsza szczegółowa analiza dynamiki rekombinacji w PSC w różnych warunkach napromieniowania wymaga obliczenia n_{oc} przy różnych wartościach V_{oc} . Najpierw, zależne od przyłożonego napięcia stężenie nośników ładunku n zostało określone w warunkach ustalonego oświetlenia AM1.5G, wykorzystując standardową technikę spektroskopii pojemnościowej [71]. Następnie określono wewnętrzne stężenie nośników ładunku n_i i wykorzystano je do obliczenia n_{oc} przy wszystkich przejściowych wartościach V_{oc} podczas czasu zaniku, jak opisano w [H6]. Po ustaleniu zależności pomiędzy n_{oc} a V_{oc} oraz odpowiednio n_{oc} a τ , możliwe staje się ilościowe wyznaczenie współczynników rekombinacji k_{bm} , k_{bm} , k_{bulk} oraz k_{surf} przy użyciu równania (22). Proces dopasowania zależności τ względem n_{oc} przeprowadzono na wykresach w skali logarytmicznej, aby poprawić dopasowanie w krótszych skalach czasowych, a współczynniki rekombinacji k_{bm} , k_{bulk} oraz k_{surf} były używane jako parametry dopasowania, aby jak najdokładniej dopasować wyniki eksperymentalne do obliczonych wartości τ (patrz Rysunek 26). Jakość dopasowania we wszystkich przypadkach została oceniona przy użyciu współczynnika korelacji R^2 dostosowanego, którego najniższa wartość wynosiła 0,9745 dla urządzeń po napromieniowaniu wysoką dawką protonów. Wyznaczone wartości współczynników rekombinacji k_{bm} , k_{bulk} oraz k_{surf} zostały zestawione w Tabeli 3.



Rysunek 26. Dopasowanie czasu życia rekombinacyjnego względem n_{oc} : (a) referencja; (b) napromieniowane $2 \cdot 10^{12}$ p/cm²; (c) napromieniowane $1 \cdot 10^{13}$ p/cm². [H6]

Tabela 3. Różne typy rekombinacji w różnych warunkach napromieniowania. [H6]

Próbki	k_{surf}, s^{-1}	$k_{bm}, cm^3 s^{-1}$	k_{bulk}, s^{-1}
Reference	$2.01 \cdot 10^{-15}$	$9.02 \cdot 10^{-12}$	$1.59 \cdot 10^4$
$2 \cdot 10^{12}$ p/cm ²	$1.16 \cdot 10^{-14}$	$7.32 \cdot 10^{-12}$	$2.01 \cdot 10^5$
$1 \cdot 10^{13}$ p/cm ²	$1.7 \cdot 10^{-14}$	$1.73 \cdot 10^{-12}$	$1.54 \cdot 10^6$

Współczynnik k_{bm} nie zmienia się znacząco po napromieniowaniu protonami, co koreluje z niezmiennymi właściwościami strukturalnymi oraz parametrami pasma warstwy aktywnej [H6]. Znaczące zmiany obserwuje się natomiast w k_{bulk} i k_{surf} , dlatego omówione zostaną bardziej szczegółowo. Po napromieniowaniu protonami niską dawką $2 \cdot 10^{12}$ p/cm², k_{surf} wzrósł o rząd wielkości i pozostał praktycznie niezmienny po napromieniowaniu wysoką dawką $1 \cdot 10^{13}$ p/cm². Wzrost k_{surf} można przypisać szybkiemu wzrostowi gęstości defektów na interfejsach ETL/perowskit oraz HTL/perowskit, wynikającemu z uszkodzeń warstw ETL i HTL pod wpływem protonów [108]. Jednocześnie k_{bulk} również wzrósł o rząd wielkości po napromieniowaniu niską dawką protonów, co wskazuje na wzrost koncentracji defektów w objętości aktywnej warstwy perowskitu, które tworzą głębokie poziomy energetyczne w przerwie pasmowej i pełnią rolę efektywnych centrów rekombinacji. Następnie, po napromieniowaniu wysoką dawką $1 \cdot 10^{13}$ p/cm², k_{bulk} wzrósł o dwa rzędy wielkości w porównaniu z urządzeniem referencyjnym. Ten gwałtowny wzrost k_{bulk} można przypisać znacznemu wzrostowi gęstości defektów w objętości aktywnej warstwy perowskitu w wyniku interakcji z impulsami protonowymi o wysokiej energii. Początkowo niskie wartości współczynników rekombinacji (k_{bulk} i k_{surf}) przed napromieniowaniem protonami umożliwiały imponujące parametry fotowoltaiczne PSC. Kolejne napromieniowanie protonami powoduje znaczny wzrost k_{bulk} i k_{surf} , co skutkuje zauważalnym obniżeniem parametrów fotowoltaicznych.

Podsumowując, w ramach KSP-3 wykazałem, że:

- ✓ Wieloskładnikowe hybrydowe fotodiody i ogniwa słoneczne z perowskitu wykazują wyjątkową stabilność pod wpływem napromieniowania protonami, zachowując ponad 75% swojej detektywności oraz wydajności [H5, H6].
- ✓ Wrodzona tolerancja defektów w wieloskładnikowych perowskitach została potwierdzona w moich pomiarach, które wykazały, że ich kluczowe parametry optoelektroniczne pozostają na wysokim poziomie nawet po intensywnym napromieniowaniu protonami [H5, H6].
- ✓ Analiza zależności V_{oc} od natężenia oświetlenia oraz pomiarów zaniku V_{oc} wykazała, że głównym mechanizmem degradacji pod wpływem napromieniowania protonami jest nasilona rekombinacja wspomagana przez pułapki, co odpowiada za spadek parametrów urządzeń [H5, H6].

Mój wkład w badania opisane w KSP-3 obejmował prowadzenie analizy danych, wykonywanie wszystkich kluczowych pomiarów optoelektronicznych ($J-V$, EQE, szum, szybkość) oraz interpretację wyników w kontekście stabilności perowskitów pod wpływem napromieniowania. Opracowałem narrację i ilustracje do publikacji, koordynowałem dyskusje oraz przygotowywałem manuskrypty.

Podsumowanie i wnioski

Przedstawione w tym autoreferacie osiągnięcia naukowe wniosły istotny wkład w zrozumienie urządzeń optoelektronicznych odpornych na promieniowanie oraz naukę o materiałach,

skupiając się na współzależności między doбором materiałów, architekturą urządzenia a reakcją na promieniowanie. W ramach kompleksowego programu badawczego podsumowanego w sześciu publikacjach **[H1–H6]**, otrzymałem następujące kluczowe wyniki:

- ✓ Opracowano nową koncepcyjną ramę dla urządzeń optoelektronicznych odpornych na promieniowanie, łączącą zaawansowane modelowanie teoretyczne (równania Hechta, metoda macierzy transferu) z eksperymentalną walidacją architektury urządzeń **[H1]**.
- ✓ Badania wykazały po raz pierwszy, że heterozłączone fotodiody oparte na TiN/CdZnTe charakteryzują się rekordową detektywnością i szybką odpowiedzią, nawet po krótkopulsowym napromieniowaniu protonami **[H2]**.
- ✓ Udowodniono, że samowystarczalne fotodiody Schottky’ego grafit/CdZnTe posiadają znakomite parametry w zakresie widmowym UV-vis-NIR, otwierając nowe możliwości dla autonomicznych czujników w środowiskach kosmicznych i jądrowych **[H3]**.
- ✓ Dla organicznych fotodiod i ogniw fotowoltaicznych odkrycie efektu samonaprawy po intensywnym, krótkopulsowym napromieniowaniu protonami znacząco poszerzyło wiedzę o regeneracji defektów w elektronice z miękkiej materii **[H4]**.
- ✓ Systematyczne badania urządzeń opartych na wieloskładnikowych perowskitach ujawniły wyjątkową tolerancję na krótkoimpulsowe napromieniowanie protonami, ze szczegółową analizą mikrostrukturalnych i elektronicznych czynników warunkujących tę odporność **[H5]**.
- ✓ Badanie ogniw słonecznych z perowskitu w identycznych warunkach napromieniowania potwierdziło ich wyjątkową stabilność, podkreślając znaczenie inżynierii składu (Cs, Rb, FA, MA) oraz struktur krystalicznych tolerujących defekty dla odporności na promieniowanie **[H6]**.
- ✓ Dla wszystkich systemów materiałowych – półprzewodników związkowych (CdZnTe), szerokopasmowych azotków (TiN), miękkich warstw organicznych oraz hybrydowych perowskitów – systematycznie ustalono kluczowe zależności pomiędzy mikrostrukturą, transportem ładunku a powstawaniem defektów indukowanych promieniowaniem.
- ✓ Synergiczne podejście łączące inżynierię architektury urządzeń z zaawansowanym doбором materiałów okazało się kluczowe dla osiągnięcia wysokowydajnych urządzeń optoelektronicznych zdolnych do pracy w ekstremalnych środowiskach promieniowania.
- ✓ Zademonstrowane architektury urządzeń oraz kompleksowa metodologia stanowią solidną platformę dla przyszłych badań oraz rozwoju nowej generacji czujników i urządzeń do pozyskiwania energii odpornych na promieniowanie.

Moja osiągnięcia w ramach prac **H1–H6** znacząco poszerzają wiedzę w dziedzinie optoelektroniki odpornej na promieniowanie i dostarcza naukowo zweryfikowanej ścieżki do praktycznych zastosowań w lotnictwie kosmicznym, bezpieczeństwie jądrowym i innych ekstremalnych środowiskach.

5. 5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

- 2-miesięczny (07/2015 - 09/2015) staż naukowy – Visiting Researcher na University of Massachusetts Lowell, Kennedy College of Sciences, Lowell, USA;
- 6-miesięczny (11/2015 - 04/2016) staż podoktorski – indywidualne stypendium Erasmus Mundus, Politecnico di Torino, Wydział Nauk Stosowanych i Technologii, Turyn, Włochy;
- 8-miesięczny (01/2022 - 09/2022) staż naukowy – Wydział Fizyki, Uniwersytet Nazarabajewa, Astana, Kazachstan;
- 2-letni (10/2022 - 09/2024) staż podoktorski – indywidualne stypendium Ułam NAWA, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Fizyki i Astronomii, Poznań, Polska;
- 1-tygodniowa sesja pomiarowa (05/2024) – Wydział Fizyki, Uniwersytet Nazarabajewa, Astana, Kazachstan;
- 10-dniowy staż naukowy (03/2025) – Instytut Fotowoltaiki, Uniwersytet w Stuttgarcie, Niemcy.

6. 6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

A. Osiągnięcia dydaktyczne

Podczas mojej pracy jako adiunkt (04/2016–11/2020) oraz profesor uczelni (11/2020–01/2022) w Katedrze Elektroniki i Inżynierii Energetycznej, Instytut Fizyki, Inżynierii i Nauk Komputerowych, Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy, prowadziłem rocznie 600 godzin zajęć dydaktycznych dla studentów trzeciego i czwartego roku studiów licencjackich oraz pierwszego roku studiów magisterskich z różnych środowisk edukacyjnych. Moje zajęcia były prowadzone zarówno w języku ukraińskim, jak i angielskim, co umożliwiło integrację studentów zagranicznych z środowiskiem edukacyjnym.

Opracowałem trzy programy kursów wykładowych, stworzyłem dwa kursy laboratoryjne oraz byłem współautorem trzech podręczników (obejmujących wykłady i laboratoria). Byłem promotorem 18 prac magisterskich i dwóch licencjackich, wspierając rozwój dynamicznej społeczności akademickiej oraz przyszłego pokolenia naukowców i inżynierów.

Prowadzone kursy:

Kursy wykładowe:

- Elektronika ciała stałego (w języku angielskim)
- Elektronika cienkich warstw
- Projektowanie i technologia produkcji ogniw słonecznych (w języku angielskim)
- Fizyczne metody nanoszenia cienkich warstw do ogniw słonecznych

- Nowoczesne metody badania powierzchni półprzewodników
- Podstawy badań naukowych

Kursy laboratoryjne:

- Elektronika ciała stałego (w języku angielskim)
- Elektronika cienkich warstw
- Projektowanie i technologia produkcji ogniw słonecznych (w języku angielskim)
- Fizyczne metody nanoszenia cienkich warstw do ogniw słonecznych
- Metody analizy urządzeń półprzewodnikowych

B. Popularyzacja nauki i działalność społeczna

Aktywnie angażowałem się w popularyzację nauki i inżynierii:

- **Outreach w szkołach:**

Każdego roku (2012–2022) organizowałem wizyty w szkołach średnich w regionie Czerniowców, inspirując uczniów do wyboru kariery w elektronice i inżynierii energetycznej oraz prezentując środowisko badawcze i akademickie naszego wydziału.

- **Zajęcia praktyczne dla uczniów szkół średnich:**

Prowadziłem coroczne warsztaty, podczas których uczniowie samodzielnie wytwarzali proste ogniwa słoneczne w ramach projektów Młodzieżowej Akademii Nauk Ukrainy (2016–2022).

- **Upowszechnianie wyników badań:**

Moje osiągnięcia naukowe były podkreślane w globalnych mediach naukowych, takich jak Phys.org i Universe Today (2023). Aktywnie dzielę się aktualnościami badawczymi za pośrednictwem platform społecznościowych, takich jak ResearchGate, LinkedIn i Facebook.

- **Mentorstwo i przywództwo:**

Jako zastępca kierownika ds. badań w katedrze (2020–2022) koordynowałem działalność badawczą, udzielałem mentorskiego wsparcia młodym naukowcom oraz przyczyniałem się do wzrostu międzynarodowej widoczności i dorobku publikacyjnego katedry.

- **Wystąpienia publiczne i udział w konferencjach:**

Wygłosiłem ponad 20 prezentacji na konferencjach krajowych i międzynarodowych (2013–2025), w tym kilka zaproszonych wykładów na ważnych wydarzeniach naukowych.

C. Osiągnięcia organizacyjne i działalność w społeczności akademickiej

Działalność na uczelni:

- Opracowałem i uzyskałem akredytację dla programów studiów licencjackich i magisterskich „Inżynieria Mikro- i Nanosystemów”.
- Przewodniczyłem Komisji Obrony Prac Magisterskich w Katedrze Optyki Korelacyjnej (2020, 2021).
- Pełniłem funkcję przedstawiciela związków zawodowych w Katedrze Elektroniki i Inżynierii Energetycznej (2016–2022).
- Przeprowadzałem wewnętrzne oceny projektów badawczych (2017–2022).

Działalność krajowa i międzynarodowa:

- Wiceprzewodniczący Komisji Ekspertów Ministerstwa Edukacji i Nauki Ukrainy ds. oceny projektów naukowych w dziedzinie nauki o materiałach i nanotechnologii (2021–2023).
- Recenzent wiodących międzynarodowych czasopism, w tym Nano Letters, Journal of Materials Chemistry A, Scientific Reports, Journal of the European Ceramic Society i innych.

D. Wyróżnienia i inicjatywy społeczne

Zaangażowanie społeczne:

Zainicjowałem i zorganizowałem memoriałowe turnieje siatkówki (2017, 2018) oraz internetowy turniej szachowy upamiętniający Profesora Pawła Marjanczuka (2021), wspierając dynamiczną społeczność akademicką i upamiętniając wpływowe postacie ukraińskiej nauki.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Nagrody:

2024 – Wyróżnienie za najlepszą prezentację posterową, Poznań, Polska

2022 – Stypendium badawcze Ulam NAWA, Polska

2021 – Nagroda Parlamentu Ukrainy dla Młodych Naukowców za 2020 rok

2021 – Certyfikat za osiągnięcia naukowe (Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy)

2020 – Nagroda za rozwój nauki ukraińskiej (Ministerstwo Edukacji i Nauki Ukrainy)

2017 – Dyplom uznania za osiągnięcia w edukacji i nauce (Mer Miasta Czerniowce)

2017 – Nagroda zachęcająca do publikacji międzynarodowych IEEE (IEEE)

2015 – Stypendium badawcze Erasmus Mundus (projekt EUROEAST)

2015 – Podziękowanie za osiągnięcia naukowe w latach 2014–2015 (Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy)

Plany badawcze:

W oparciu o osiągnięcia naukowe podsumowane w niniejszym autoreferacie, moje przyszłe badania będą nadal koncentrowały się na rozwoju zaawansowanych urządzeń optoelektronicznych odpornych na promieniowanie jonizujące oraz promieniowanie ultrafioletowe. Głównym celem jest pogłębienie zrozumienia fundamentalnych mechanizmów fizycznych rządzących generacją ładunku, rekombinacją i transportem w nowych materiałach perowskitowych, organicznych i nieorganicznych w warunkach ekstremalnych oraz przełożenie tej wiedzy na architekturę urządzeń zoptymalizowanych do misji kosmicznych i zastosowań naziemnych w środowiskach o podwyższonym promieniowaniu.

Kluczowym kierunkiem mojej dalszej pracy będą badania nad ogniwami słonecznymi nowej generacji opartymi na perowskitach z „przerośniętymi” kationami (w tym perowskity 2D i *quasi*-2D), które wykazują zwiększoną stabilność w porównaniu z konwencjonalnymi trójwymiarowymi perowskitami. Poprzez systematyczne wprowadzanie kationów guanidyniowych, butyloamoniowych, 4-fluorofeniloetylamoniowych oraz mieszaniny FA/Cs planowane jest zidentyfikowanie konfiguracji strukturalnych i chemicznych, które ograniczają migrację jonów, tworzenie się lotnych związków oraz straty rekombinacyjne. Szczególna uwaga zostanie poświęcona roli inżynierii kompozycyjnej i pasywacji interfejsów w ograniczaniu ścieżek degradacji wywołanych promieniowaniem.

Równolegle planowane jest przeprowadzenie kompleksowych badań napromieniowania z wykorzystaniem wielu źródeł (protony, elektrony, neutrony, promieniowanie γ oraz promieniowanie UV), rozszerzając moje dotychczasowe doświadczenie z krótkimi impulsami wysokoenergetycznych protonów. Badania te pozwolą uzyskać szerszy obraz odporności urządzeń i ujawnią podobieństwa oraz różnice w mechanizmach degradacji dla różnych rodzajów promieniowania. Dodatkowo przeprowadzone zostaną eksperymenty termocyklowania (od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$), testy stabilności w próżni oraz fotostabilności pod wpływem UV, aby odwzorować realistyczne warunki środowiska kosmicznego i scenariusze związane z bezpieczeństwem jądrowym.

Od strony technologicznej planowany jest dalszy rozwój protokołów wytwarzania urządzeń 2D i *quasi*-2D na bazie perowskitów poprzez zastosowanie technik hot-casting, obróbki końcowej i pasywacji powierzchni, a także poprzez integrację warstw transportowych odpornych na promieniowanie, takich jak TiN, SnO_2 , NiO i grafit. Oczekuję, że strategie te zwiększą zarówno sprawność konwersji energii, jak i odporność na promieniowanie. Ponadto zbadane zostanie zastosowanie nowych przezroczystych tlenków przewodzących oraz nanokompozytowych warstw pośrednich w celu dodatkowej stabilizacji interfejsów.

Istotnym elementem moich planów badawczych jest aktywna współpraca. Współpraca z grupą spektroskopii femtosekundowej kierowaną przez prof. Marcina Ziółka zapewni dostęp do unikalnej ekspertyzy w zakresie ultraszybkich metod spektroskopowych, umożliwiając głębsze zrozumienie dynamiki nośników ładunku oraz mechanizmów degradacji pod wpływem napromieniowania. Mój udział w niedawnych badaniach w tym zakresie zaowocował współautorstwem w kilku pracach (publikacje *Small* 21 (2025) 2408541, *J. Mater. Chem. C* 12 (2024) 8357–8367 oraz dwa manuskrypty aktualnie przygotowywane). Moja wieloletnia współpraca międzynarodowa z prof. Muratem Kaikanovem (Nazarbayev University, Kazachstan) oraz dr. Tarasem Kovaliukiem (Uniwersytet Karola, Czechy) umożliwi napromieniowanie ogniw słonecznych elektronami, protonami i neutronami - eksperymenty te są kluczowe dla rozwoju tego kierunku badań. Niedawno nawiązana została również współpraca z prof. Michaeliem Salibą, dyrektorem Institute for Photovoltaics (Uniwersytet w Stuttgarcie), jednym z wiodących światowych ekspertów w dziedzinie wytwarzania i badania perowskitowych ogniw słonecznych. Partnerstwo to zapewni dostęp do zaawansowanych metod syntezy i analizy materiałów perowskitowych oraz będzie sprzyjało wymianie wiedzy i metodologii, co znacząco przyspieszy osiągnięcie wyników naukowych i technologicznych o wysokiej jakości.

Kontynuacja tego programu badawczego będzie również wspierać rozwój niezależnego kierunku badawczego na Wydziale Fizyki i Astronomii UAM. Celem jest wzmocnienie współpracy w Polsce i na arenie międzynarodowej, zapewnienie możliwości szkolenia doktorantów i magistrantów w obszarach na styku fizyki półprzewodników, nauki o promieniowaniu i nowoczesnej fotowoltaiki oraz stworzenie warunków do powstania nowej grupy badawczej.

Aby zrealizować te plany, przygotowałem i złożyłem już wniosek projektowy OPUS w konkursie NCN pod tytułem: *Wpływ promieniowania jonizującego i światła ultrafioletowego na procesy fotoelektryczne w fotoogniwach perowskitowych nowej generacji z przerośniętymi kationami*. Wniosek ten opiera się na moim dotychczasowym doświadczeniu badawczym i zawiera już interesujące oraz bardzo obiecujące wyniki wstępne, które stanowią solidną podstawę do kontynuacji i rozszerzenia programu badawczego.

References:

- [1] M. Boscherini, O. Adriani, M. Bongi, L. Bonechi, G. Castellini, R. D'Alessandro, A. Gabbanini, M. Grandi, W. Menn, P. Papini, S. B. Ricciarini, M. Simon, P. Spillantini, S. Straulino, F. Taccetti, M. Tesi, E. Vannuccini, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2003**, 514, 112.
- [2] F. Lang, M. Jošt, K. Frohna, E. Köhnen, A. Al-Ashouri, A. R. Bowman, T. Bertram, A. B. Morales-Vilches, D. Koushik, E. M. Tennyson, K. Galkowski, G. Landi, M. Creatore, B. Stannowski, C. A. Kaufmann, J. Bundesmann, J. Rappich, B. Rech, A. Denker, S. Albrecht, H.-C. Neitzert, N. H. Nickel, S. D. Stranks, *Joule* **2020**, DOI 10.1016/j.joule.2020.03.006.
- [3] M. Y. H. Mosher Bob Hunt, Dave, "What Elon Musk's 42,000 Starlink satellites could do for — and to — planet Earth," can be found under <https://www.businessinsider.com/how-elon-musk-42000-starlink-satellites-earth-effects-stars-2020-10>, **n.d.**
- [4] M. Sheetz, "Amazon will invest over \$10 billion in its satellite internet network after receiving FCC authorization," can be found under <https://www.cnbc.com/2020/07/30/fcc-authorizes-amazon-to-build-kouiper-satellite-internet-network.html>, **2020**.
- [5] *BBC News* **2021**.
- [6] "Telesat Picks Thales for Lightspeed LEO Constellation - Via Satellite -," can be found under <https://www.satellitetoday.com/broadband/2021/02/09/telesat-picks-thales-for-lightspeed-leo-constellation/>, **2021**.
- [7] "Dying robots and failing hope: Fukushima clean-up falters six years after tsunami," can be found under <http://www.theguardian.com/world/2017/mar/09/fukushima-nuclear-clean-up-falters-six-years-after-tsunami>, **2017**.
- [8] "Can Japan Send In Robots To Fix Troubled Nuclear Reactors? - IEEE Spectrum," can be found under <https://spectrum.ieee.org/autobot/robotics/industrial-robots/japan-robots-to-fix-troubled-nuclear-reactors>, **n.d.**
- [9] "Chernobyl's Biorobots Were Real: Here's What Actually Happened," can be found under <https://screenrant.com/chernobyl-hbo-biorobots-roof-real-explained/>, **2019**.
- [10] I. Tsitsimpelis, C. J. Taylor, B. Lennox, M. J. Joyce, *Prog. Nucl. Energy* **2019**, 111, 109.
- [11] Y. O. Hamada Kentaro, *Reuters* **2016**.
- [12] V. V. Brus, H. K. Lee, C. M. Proctor, M. Ford, X. Liu, M. A. Burgers, J. Lee, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1801807.
- [13] H. Choi, C.-K. Mai, H.-B. Kim, J. Jeong, S. Song, G. C. Bazan, J. Y. Kim, A. J. Heeger, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7348.
- [14] J. Huang, J. Lee, J. Vollbrecht, V. V. Brus, A. L. Dixon, D. X. Cao, Z. Zhu, Z. Du, H. Wang, K. Cho, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1906027.
- [15] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 487.
- [16] D. W. Sievers, V. Shrotriya, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 114509.
- [17] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, M. Group, **2011**, 6.
- [18] V. V. Brus, *Org. Electron.* **2016**, 29, 1.
- [19] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, **2006**.
- [20] K. Hecht, *Z. Fuer Phys.* **1932**, 77, 235.

- [21] Y. Cui, M. Groza, D. Hillman, A. Burger, R. B. James, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 2556.
- [22] K. Kato, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **1999**, 47, 1265.
- [23] M. Biele, C. M. Benavides, J. Hürdler, S. F. Tedde, C. J. Brabec, O. Schmidt, *Adv. Mater. Technol.* **2019**, 4, 1800158.
- [24] V. V. Brus, C. M. Proctor, N. A. Ran, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1502250.
- [25] Y. Wei, T. Lehmann, L. Silvestri, H. Wang, F. Ladouceur, *Opt. Express* **2021**, 29, 18915.
- [26] C. Li, H. Wang, F. Wang, T. Li, M. Xu, H. Wang, Z. Wang, X. Zhan, W. Hu, L. Shen, *Light Sci. Appl.* **2020**, 9, 31.
- [27] H. Wei, Y. Fang, Y. Yuan, L. Shen, J. Huang, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 4975.
- [28] B. R. Sutherland, A. K. Johnston, A. H. Ip, J. Xu, V. Adinolfi, P. Kanjanaboos, E. H. Sargent, *ACS Photonics* **2015**, 2, 1117.
- [29] Y. Yuan, L. Zhang, G. Yan, G. Cen, Y. Liu, L. Zeng, C. Zeng, C. Zhao, R. Hong, W. Mai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 20157.
- [30] M. A. Quijada, R. Henry, in *Cryog. Opt. Syst. Instrum. XII*, SPIE, **2007**, pp. 43–52.
- [31] V. V. Brus, M. M. Solovan, N. Schopp, M. Kaikanov, A. I. Mostovyi, *Adv. Theory Simul.* **2022**, 5, 2100436.
- [32] N. Schopp, V. V. Brus, J. Lee, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2002760.
- [33] L. A. Kosyachenko, *Semiconductors* **2006**, 40, 710.
- [34] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [35] A. G. Milnes, *Heterojunctions and Metal Semiconductor Junctions*, Elsevier, **2012**.
- [36] J. Vollbrecht, V. V. Brus, S.-J. Ko, J. Lee, A. Karki, D. X. Cao, K. Cho, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1901438.
- [37] N. Schopp, H. M. Luong, B. R. Luginbuhl, P. Panoy, D. Choi, V. Promarak, V. V. Brus, T.-Q. Nguyen, *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 1626.
- [38] F. Cao, W. Tian, K. Deng, M. Wang, L. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1906756.
- [39] P. Krebsbach, S. Schliske, N. Strobel, M. Seiberlich, L. A. Ruiz-Preciado, C. Rainer, X. Huang, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, 3, 4959.
- [40] W. Yang, J. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, J. He, X. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1808182.
- [41] F. Lang, M. Jošt, J. Bundesmann, A. Denker, S. Albrecht, G. Landi, H.-C. Neitzert, J. Rappich, N. H. Nickel, *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 1634.
- [42] A. R. Kirmani, B. K. Durant, J. Grandidier, N. M. Haegel, M. D. Kelzenberg, Y. M. Lao, M. D. McGehee, L. McMillon-Brown, D. P. Ostrowski, T. J. Peshek, B. Rout, I. R. Sellers, M. Steger, D. Walker, D. M. Wilt, K. T. VanSant, J. M. Luther, *Joule* **2022**, 6, 1015.
- [43] F. Lang, M. Jošt, K. Frohna, E. Köhnen, A. Al-Ashouri, A. R. Bowman, T. Bertram, A. B. Morales-Vilches, D. Koushik, E. M. Tennyson, K. Galkowski, G. Landi, M. Creatore, B. Stannowski, C. A. Kaufmann, J. Bundesmann, J. Rappich, B. Rech, A. Denker, S. Albrecht, H.-C. Neitzert, N. H. Nickel, S. D. Stranks, *Joule* **2020**, 4, 1054.
- [44] B. Fraboni, A. Cavallini, N. Auricchio, M. Bianconi, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2007**, 54, 828.
- [45] B. Fraboni, L. Pasquini, A. Castaldini, A. Cavallini, P. Siffert, *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 093713.
- [46] M. Cierech, J. Wojnarowicz, D. Szmigiel, B. Bączkowski, A. M. Grudniak, K. I. Wolska, W. Łojkowski, E. Mierzwińska-Nastalska, *Acta Bioeng. Biomech.* **2016**, Vol. 18, DOI 10.5277/ABB-00232-2014-04.
- [47] M. V. Sivak, A. N. Streletskii, I. V. Kolbanov, A. V. Leonov, E. N. Degtyarev, D. G. Permenov, *Colloid J.* **2015**, 77, 333.
- [48] A. R. Kirmani, B. K. Durant, J. Grandidier, N. M. Haegel, M. D. Kelzenberg, Y. M. Lao, M. D. McGehee, L. McMillon-Brown, D. P. Ostrowski, T. J. Peshek, B. Rout, I. R. Sellers, M. Steger, D. Walker, D. M. Wilt, K. T. VanSant, J. M. Luther, *Joule* **2022**, 6, 1015.
- [49] J. Huang, J. Lee, J. Vollbrecht, V. V. Brus, A. L. Dixon, D. X. Cao, Z. Zhu, Z. Du, H. Wang, K. Cho, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1906027.
- [50] N. Strobel, M. Seiberlich, R. Eckstein, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, *Flex. Print. Electron.* **2019**, 4, 043001.
- [51] Z. Xu, S. Lin, X. Li, S. Zhang, Z. Wu, W. Xu, Y. Lu, S. Xu, *Nano Energy* **2016**, 23, 89.
- [52] M. M. Solovan, A. I. Mostovyi, D. Aidarkhanov, H. P. Parkhomenko, G. Akhtanova, N. Schopp, E. A. Asare, D. Nauruzbayev, M. Kaikanov, A. Ng, V. V. Brus, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, 11, 2203001.

- [53] A. Bader, F. Rothmayr, N. Khan, F. Jabeen, J. Koeth, S. Höfling, F. Hartmann, *Appl. Phys. Lett.* **2022**, *121*, 041104.
- [54] H. Ren, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2002418.
- [55] Z. Zhao, C. Xu, L. Niu, X. Zhang, F. Zhang, *Laser Photonics Rev.* **2020**, *14*, 2000262.
- [56] D. Yang, D. Ma, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1800522.
- [57] L. Dou, Y. (Micheal) Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5404.
- [58] “Photodiodes,” can be found under <https://www.thorlabs.com>, **n.d.**
- [59] M. M. Solovan, A. I. Mostovyi, H. P. Parkhomenko, M. Kaikanov, N. Schopp, E. A. Asare, T. Kovaliuk, P. Veřtát, K. S. Ulyanytsky, D. V. Korbutyak, V. V. Brus, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2202028.
- [60] R. D. Jansen-van Vuuren, A. Armin, A. K. Pandey, P. L. Burn, P. Meredith, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4766.
- [61] P. Krebsbach, S. Schliske, N. Strobel, M. Seiberlich, L. A. Ruiz-Preciado, C. Rainer, X. Huang, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3*, 4959.
- [62] W. Yang, J. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, J.-H. He, X. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808182.
- [63] V. V. Brus, N. Schopp, S.-J. Ko, J. Vollbrecht, J. Lee, A. Karki, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003091.
- [64] T. Sharma, P. Mahajan, M. Adil Afroz, A. Singh, Yukta, N. Kumar Tailor, S. Purohit, S. Verma, B. Padha, V. Gupta, S. Arya, S. Satapathi, *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202101067.
- [65] S. M. Sze, Y. Li, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, **2021**.
- [66] N. Schopp, V. V. Brus, J. Lee, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002760.
- [67] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 487.
- [68] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, M. Group, **n.d.**
- [69] V. V. Brus, *Org. Electron.* **2016**, *29*, 1.
- [70] N. Schopp, V. V. Brus, T.-Q. Nguyen, *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2001484.
- [71] J. Vollbrecht, V. V. Brus, S.-J. Ko, J. Lee, A. Karki, D. X. Cao, K. Cho, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901438.
- [72] V. V. Brus, C. M. Proctor, N. A. Ran, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502250.
- [73] M. Khatib, O. Zohar, H. Haick, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2004190.
- [74] Y. Yang, X. Ding, M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *49–50*, 34.
- [75] F. Lang, N. H. Nickel, J. Bundesmann, S. Seidel, A. Denker, S. Albrecht, V. V. Brus, J. Rappich, B. Rech, G. Landi, H. C. Neitzert, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8726.
- [76] F. Lang, N. H. Nickel, J. Bundesmann, S. Seidel, A. Denker, S. Albrecht, V. V. Brus, J. Rappich, B. Rech, G. Landi, H. C. Neitzert, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8726.
- [77] F. Lang, O. Shargaieva, V. V. Brus, H. C. Neitzert, J. Rappich, N. H. Nickel, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1702905.
- [78] F. Bebensee, J. Zhu, J. H. Baricuatro, J. A. Farmer, Y. Bai, H.-P. Steinrück, C. T. Campbell, J. M. Gottfried, *Langmuir* **2010**, *26*, 9632.
- [79] R. A. Street, J. E. Northrup, B. S. Krusor, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 205211.
- [80] P. Delugas, A. Filippetti, A. Mattoni, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 045301.
- [81] A. R. Kirmani, B. K. Durant, J. Grandidier, N. M. Haegel, M. D. Kelzenberg, Y. M. Lao, M. D. McGehee, L. McMillon-Brown, D. P. Ostrowski, T. J. Peshek, B. Rout, I. R. Sellers, M. Steger, D. Walker, D. M. Wilt, K. T. VanSant, J. M. Luther, *Joule* **2022**, *6*, 1015.
- [82] G. Xiong, Z. Qin, B. Li, L. Wang, X. Zhang, Z. Zheng, H. Zhu, S. Zhao, J. Gao, B. Li, J. Yang, X. Li, J. Luo, Z. Han, X. Liu, F. Zhao, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 2095.
- [83] J. Barbé, D. Hughes, Z. Wei, A. Pockett, H. K. H. Lee, K. C. Heasman, M. J. Carnie, T. M. Watson, W. C. Tsoi, *Sol. RRL* **2019**, *3*, 1900219.
- [84] V. Golovanov, L. Khirunenkov, A. Kiv, D. Fuks, M. Soshin, G. Korotchenkov, *Radiat. Eff. Defects Solids* **2006**, *161*, 85.
- [85] N. Schopp, V. V. Brus, J. Lee, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002760.
- [86] V. V. Brus, F. Lang, J. Bundesmann, S. Seidel, A. Denker, B. Rech, G. Landi, H. C. Neitzert, J. Rappich, N. H. Nickel, *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, DOI 10.1002/aelm.201600438.
- [87] N. H. Nickel, F. Lang, V. V. Brus, O. Shargaieva, J. Rappich, *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1700158.
- [88] C. Shan, F. Meng, J. Yu, Z. Wang, W. Li, D. Fan, R. Chen, H. Ma, G. Li, A. K. K. Kyaw, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 7632.

- [89] R. Ollearo, J. Wang, M. J. Dyson, C. H. L. Weijtens, M. Fattori, B. T. van Gorkom, A. J. J. M. van Breemen, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, G. H. Gelinck, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 7277.
- [90] R. Hui, *Introduction to Fiber-Optic Communications*, Academic Press, **2019**.
- [91] Z. Xu, S. Lin, X. Li, S. Zhang, Z. Wu, W. Xu, Y. Lu, S. Xu, *Nano Energy* **2016**, *23*, 89.
- [92] Z. Wu, N. Li, N. Eedugurala, J. D. Azoulay, D.-S. Leem, T. N. Ng, *Npj Flex. Electron.* **2020**, *4*, 1.
- [93] F. Lang, M. Jošt, J. Bundesmann, A. Denker, S. Albrecht, G. Landi, H.-C. Neitzert, J. Rappich, N. H. Nickel, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1634.
- [94] P. Krebsbach, S. Schliske, N. Strobel, M. Seiberlich, L. A. Ruiz-Preciado, C. Rainer, X. Huang, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3*, 4959.
- [95] F. Lang, N. H. Nickel, J. Bundesmann, S. Seidel, A. Denker, S. Albrecht, V. V. Brus, J. Rappich, B. Rech, G. Landi, H. C. Neitzert, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8726.
- [96] W. Yang, J. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, J.-H. He, X. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808182.
- [97] D. G. Georgiadou, Y.-H. Lin, J. Lim, S. Ratnasingham, M. A. McLachlan, H. J. Snaith, T. D. Anthopoulos, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1901371.
- [98] V. V. Brus, F. Lang, J. Bundesmann, S. Seidel, A. Denker, B. Rech, G. Landi, H. C. Neitzert, J. Rappich, N. H. Nickel, *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600438.
- [99] N. Gruginskie, F. Cappelluti, M. van Eerden, G. Bauhuis, P. Mulder, E. Vlieg, J. Schermer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2021**, *223*, 110971.
- [100] M. M. Solovan, A. I. Mostovyi, D. Aidarkhanov, H. P. Parkhomenko, G. Akhtanova, N. Schopp, E. A. Asare, D. Nauruzbayev, M. Kaikanov, A. Ng, V. V. Brus, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2370032.
- [101] N. Schopp, G. Akhtanova, P. Panoy, A. Arbuz, S. Chae, A. Yi, H. J. Kim, V. Promarak, T.-Q. Nguyen, V. V. Brus, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2203796.
- [102] H. P. Parkhomenko, A. I. Mostovyi, G. Akhtanova, M. M. Solovan, M. Kaikanov, N. Schopp, V. V. Brus, *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13*, 2301696.
- [103] W. Q. Wu, Z. Yang, P. N. Rudd, Y. Shao, X. Dai, H. Wei, J. Zhao, Y. Fang, Q. Wang, Y. Liu, Y. Deng, X. Xiao, Y. Feng, J. Huang, *Sci. Adv.* **2019**, *5*,
- [104] V. V. Brus, F. Lang, J. Bundesmann, S. Seidel, A. Denker, B. Rech, G. Landi, H. C. Neitzert, J. Rappich, N. H. Nickel, *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600438.
- [105] J. E. Mahan, T. W. Ekstedt, R. I. Frank, R. Kaplow, *IEEE Trans. Electron Devices* **1979**, *26*, 733.
- [106] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 859.
- [107] J. Vollbrecht, V. V. Brus, *Org. Electron.* **2020**, *86*, 105905.
- [108] P. Luo, X.-Y. Sun, Y. Li, L. Yang, W.-Z. Shao, L. Zhen, C.-Y. Xu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 13504.

Mykhailo Solovan 

 (podpis wnioskodawcy)