



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ ΣΤΟΥΣ  
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ  $\text{CsPbBr}_3$  ΚΑΙ  $\text{CsSnBr}_3$

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Βαρβέρη Ιωάννη

**Επιβλέποντες:**

Ράπτης Ιωάννης

Κόντος Αθανάσιος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα

2019





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ ΣΤΟΥΣ  
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ  $\text{CsPbBr}_3$  ΚΑΙ  $\text{CsSnBr}_3$

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Βαρβέρη Ιωάννη

**Επιβλέποντες:**      Ράπτης Ιωάννης                      Κόντος Αθανάσιος  
                                 Καθηγητής Ε.Μ.Π.                      Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την .....

(Υπογραφή)

.....

Ράπτης Ιωάννης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Κόντος Αθανάσιος  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Τσουκαλάς Δημήτριος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2019

*(Υπογραφή)*

.....

**Βαβέρης Ιωάννης**

© 2019 - Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All Rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει αυξημένο ενδιαφέρον για τους περοβσκίτες και τη χρήση αυτών σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές. Οι ανόργανοι περοβσκίτες αλογονιδίων είναι υλικά τρισδιάστατης κρυσταλλικής δομής  $ABX_3$ , όπου  $A^+$  είναι ένα μονοσθενές ανόργανο στοιχείο (στην περίπτωση μας  $Cs^+$ ),  $B^{2+}$  ένα δισθενές μέταλλο (εδώ  $Pb^{2+}$  ή  $Sn^{2+}$ ) και  $X^-$  ένα ανιόν αλογόνου (εδώ  $Br^-$ ).<sup>1 2 3</sup>

Τα υλικά αυτά συνδέονται με ποικίλες οπτικές ιδιότητες, εύκολα ρυθμιζόμενες μέσω εναλλαγής των ιόντων αλογόνου, γεγονός που συμβάλλει στη μεταβολή της ενέργειας της ζώνης σθένους τους. Παράλληλα, παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση και εξιτονική εκπομπή στο ορατό φάσμα και έχουν την ικανότητα αύξησης του ενεργειακού τους χάσματος με τη θερμοκρασία, σε αντίθεση με τους περισσότερους ημιαγωγούς.<sup>4</sup> Αυτό αποδίδεται στην αντεστραμμένη ηλεκτρονιακή δομή τους, που επιτρέπει στο υλικό την εμφάνιση δυναμικής στερεοχημικής αταξίας στην κυβική φάση και άρση της υψηλής συμμετρίας λόγω μετατόπισης των κατιόντων. Αυτό είναι γνωστό και ως φαινόμενο της «εμφάνισης».<sup>5</sup>

Οι ιδιότητες των υλικών αυτών τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογές σε ηλιακές κυψελίδες, κυρίως λόγω χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης που αγγίζει πλέον το 23%.<sup>29</sup> Επίσης, σημαντική είναι και η ενσωμάτωσή τους σε διατάξεις ανίχνευσης ακτινοβολίας ακτίνων- $X$  και ακτίνων- $\gamma$ , ενώ, ταυτόχρονα, πολλά υποσχόμενη είναι και η χρήση τους σε LEDs. Τα περοβσκιτικά LEDs, γνωστά και ως PeLEDs, συγκεντρώνουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητές τους, όπως εύκολα ρυθμιζόμενο ενεργειακό διάκενο (ρύθμιση συχνότητας), υψηλή ευκρίνεια χρώματος και υψηλή κβαντική απόδοση φωταύγειας, έως και 90% (σε quantum dot PeLEDs).<sup>23</sup>

Μέσω φασματοσκοπικών μετρήσεων φωτοφωταύγειας είναι εφικτός ο προσδιορισμός ορισμένων από τις προαναφερθείσες οπτικές ιδιότητες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν πάνω σε δυο ανόργανους μεταλλικούς περοβσκίτες αλογονιδίων, ένα μονοκρυσταλλικό δοκίμιο  $CsPbBr_3$  και ένα πολυκρυσταλλικό δοκίμιο  $CsSnBr_3$ . Η διέγερση έγινε με laser αργού στα 476.5 nm, ενώ χρησιμοποιήσαμε ένα φωτοπολλαπλασιαστή και μια κάμερα CCD για ανίχνευση, καταγραφή και επεξεργασία του σήματος.

Στο δείγμα  $CsPbBr_3$  λάβαμε μετρήσεις σε ένα εύρος θερμοκρασιών από  $-195$  °C έως και  $140$  °C, εντός του οποίου παρατηρούνται και δύο αλλαγές φάσης. Αυτά ήταν φάσματα έντασης φωταύγειας συναρτήσεως του μήκους κύματος, με μεταβλητή θερμοκρασία και με μεταβλητή τιμή ισχύος του laser. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις χρονικής εξάρτησης της έντασης της φωταύγειας, καθώς και χαρτογράφηση της έντασης στην επιφάνεια του υλικού, με μεταβλητή θερμοκρασία. Το δοκίμιο βρισκόταν σε περιβάλλον αερίου αζώτου αρχικά και στη συνέχεια υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, περιβάλλον οξυγόνου και ξανά αζώτου.

Παρομοίως, στο δείγμα  $CsSnBr_3$  πραγματοποιήσαμε μετρήσεις σε ένα εύρος  $-190$  °C έως και  $-60$  °C. Τα πειράματα είχαν να κάνουν πάλι με λήψη φασμάτων έντασης φωταύγειας συναρτήσεως του μήκους κύματος και μετρήσεις χρονικής εξάρτησης της έντασης της φωταύγειας, με μεταβλητή θερμοκρασία, ενώ ενδεικτικά λάβαμε και μερικά χαρτογραφήματα της έντασης σε μια επιφάνεια του υλικού. Το δοκίμιο αυτό βρισκόταν αρχικά υπό συνθήκες κενού, ενώ έπειτα εισήχθη αργό εντός της κυψελίδας του.

Έχοντας επεξεργαστεί τις μετρήσεις στα δείγματα αυτά, ήταν εμφανής η μετατόπιση της κορυφής φωταύγειας προς μικρότερα μήκη κύματος, με την αύξηση της θερμοκρασίας, ένα

χαρακτηριστικό των ανόργανων περοβσκιτών αλογονιδίων. Επίσης, βρήκαμε μια γραμμική εξάρτηση του εύρους φασματικής εκπομπής στο ήμισυ του μεγίστου (fwhm) από τη θερμοκρασία, ενώ ήταν δυνατή η προσαρμογή των περισσότερων χρονοεξαρτώμενων φασμάτων φωταύγειας μέσω μιας διπλά εκθετικής συνάρτησης. Προέκυψαν, έτσι, δυο παράμετροι για κάθε φάσμα που αντιστοιχούν σε διαφορετικές διαδικασίες επανασύνδεσης. Τέλος, έχοντας εισάγει ατμοσφαιρικό αέρα και έπειτα οξυγόνο εντός της κυψελίδας του δείγματος  $\text{CsPbBr}_3$ , παρατηρήσαμε τα φαινόμενα τρεμοσβήσματος (flickering) και αναβοσβήσματος (blinking) της φωταύγειας.

**Λέξεις-κλειδιά:** φάσματα φωτοφωταύγειας, ανόργανοι μεταλλικοί περοβσκίτες αλογονιδίων, χρονική εξέλιξη έντασης φωταύγειας, χαρτογράφηση έντασης φωταύγειας, μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες

## Abstract

In recent years, there has been increased interest in perovskites and their use in modern technological applications. Inorganic metal halide perovskites present a 3D ABX<sub>3</sub> crystal structure, where A<sup>+</sup> is a monovalent inorganic element (in this case Cs<sup>+</sup>), B<sup>2+</sup> is a divalent metal (here Pb<sup>2+</sup> or Sn<sup>2+</sup>) and X<sup>-</sup> is a halide anion (here Br<sup>-</sup>).

These materials demonstrate various optical properties, easily adjustable by selecting different halide ions, a fact that contributes to the fine tuning of the energy gap. At the same time, they show high absorption values and excitonic emission within the visible spectrum, while being able to increase their energy gap according to the temperature, unlike most semiconductors. This is attributed to their inverted electronic structure, which enables a dynamic stereochemical activation in the cubic phase and breaks the system's high symmetry, due to cation relocation. This is known as "emphanisis phenomenon".

The properties of these materials render them suitable for applications in solar cells, mostly because of their low cost and high efficiency, that nowadays can reach a value of up to 23%. Moreover, they have also emerged as a suitable candidate for high energy radiation detectors and look to be quite promising for use in LED applications as well. Perovskite LEDs, also called PeLEDs, exhibit high technological interest, owed to their excellent properties, such as their modifiable energy gap (frequency tuning), high colour purity and high photoluminescence quantum efficiency, up to 90% (in quantum dot PeLEDs).

Photoluminescence spectroscopy helps identify some of the aforementioned optical properties. The experiments were carried out using two inorganic metal halide perovskites, a monocrystalline CsPbBr<sub>3</sub> sample and a polycrystalline CsSnBr<sub>3</sub> sample. The excitation was achieved by an argon laser at 476.5 nm, whilst a photomultiplier and a CCD camera helped detect, record and process the signal.

On the CsPbBr<sub>3</sub> sample, we performed measurements in temperatures ranging from -195 °C to 140 °C, wherein two phase transitions are observed. Those were photoluminescence spectra, with variable temperature and variable laser power. In addition, we conducted time-dependant PL measurements and intensity mapping on the material's surface, with variable temperature. Initially, the sample was exposed to nitrogen gas environment and subsequently to ambient atmosphere, oxygen and then, once again, nitrogen.

Similarly, on the CsSnBr<sub>3</sub> sample, we performed measurements in temperatures ranging from -190 °C to -60 °C. These experiments involve PL spectra and time resolved PL measurements, with variable temperature. We also, indicatively, mapped the intensity on the material's surface. At first, this sample was under vacuum conditions and was later introduced to argon environment.

Having conducted and processed these measurements, it was made clear that there is a blue-shift of the peak of the PL spectrum, as the temperature is increased, something which is characteristic of inorganic metal halide perovskites. We also found an almost linear FWHM-temperature dependence and managed to fit most of time-dependant PL data with a bi-exponential function. There, we notice two parameters which correspond to different recombination processes. Lastly, after exposure to ambient atmosphere and oxygen, we observed the PL blinking and flickering phenomena on the CsPbBr<sub>3</sub> sample.

**Keywords:** photoluminescence spectra, inorganic metal halide perovskites, time resolved photoluminescence, photoluminescence intensity mapping, low temperature measurements

*Ευχαριστώ τους  
κ. Ιωάννη Ράπτη & κ. Αθανάσιο Κόντο  
για τη βοήθεια και καθοδήγηση.*

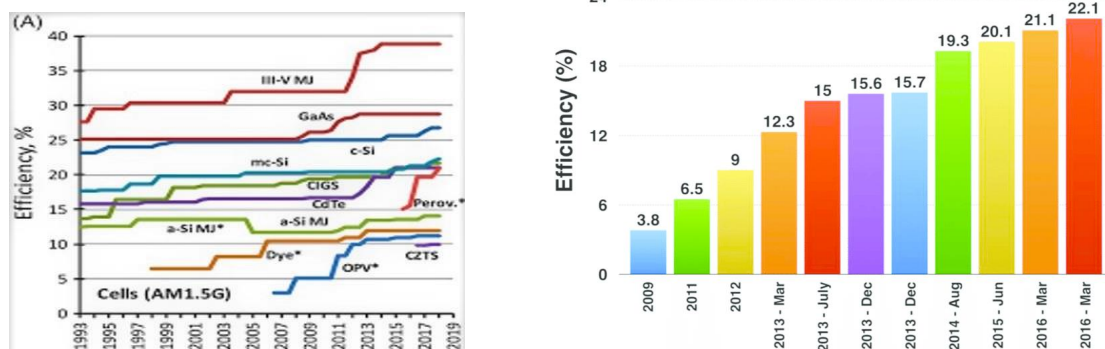
# Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract .....	7
1 Εισαγωγή.....	11
2 Φωταύγεια.....	12
2.1 Φθορισμός & Φωσφορισμός .....	13
2.2 Βασικές Ιδιότητες των Ημιαγωγών .....	14
2.3 Επανασύνδεση Φορέων .....	16
3 Περοβσκίτες .....	19
3.1 CsPbBr <sub>3</sub> .....	20
3.2 Μηχανισμοί Φωταύγειας σε Περοβσκίτες .....	21
3.3 PeLEDs .....	23
3.4 Quantum Dot PeLEDs .....	24
3.5 Χρήση Περοβσκιτών σε Ηλιακές Κυψελίδες.....	26
3.6 Ανιχνευτές Ακτινοβολίας Υψηλής Ενέργειας .....	27
4 Πειραματική Διάταξη .....	28
5 1 <sup>ο</sup> Σειτ Μετρήσεων στο CsPbBr <sub>3</sub> .....	30
5.1 Λήψη φασμάτων φωταύγειας με τον φωτοπολλαπλασιαστή για διαφορετικές θερμοκρασίες.....	31
5.2 Λήψη φασμάτων φωταύγειας με τον φωτοπολλαπλασιαστή για διαφορετικές τιμές ισχύος του LASER.....	37
5.3 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD .....	38
5.4 Χαρτογράφηση – Σάρωση σε Γραμμή.....	48
5.5 Χαρτογράφηση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	49
6 2 <sup>ο</sup> Σειτ Μετρήσεων στο CsPbBr <sub>3</sub> .....	54
6.1 Μετρήσεις με άζωτο εντός κυψελίδας – Μέρος 1 <sup>ο</sup> .....	54
6.1.1 Μετρήσεις επαναφοράς της αρχικής έντασης PL .....	54
6.1.2 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD.....	58
6.2 Μετρήσεις με ατμοσφαιρικές συνθήκες εντός κυψελίδας .....	61
6.3 Μετρήσεις με οξυγόνο εντός κυψελίδας.....	67
6.3.1 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες σε περιβάλλον οξυγόνου με χρήση του ανιχνευτή CCD.....	67

6.3.2	Πρόσθετες μετρήσεις χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL σε διάφορες θερμοκρασίες και σύγκριση των εντάσεων μεταξύ σκοτεινών και φωτεινών περιοχών.....	74
6.3.3	Λήψη φασμάτων φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή για σύγκριση μεταξύ σκοτεινών και φωτεινών περιοχών, σε διάφορες θερμοκρασίες, σε περιβάλλον οξυγόνου.....	80
6.4	Μετρήσεις με άζωτο εντός κυψελίδας – Μέρος 2 <sup>ο</sup> .....	87
6.4.1	Μεγάλο δοκίμιο – Dark spots – Χρονικές μετρήσεις.....	87
6.4.2	Μεγάλο δοκίμιο – Bright spots – Χρονικές μετρήσεις.....	93
6.4.3	Μικρό δοκίμιο – Χρονικές μετρήσεις .....	98
6.4.4	Φάσματα φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή πάνω στο μικρό δοκίμιο ..	104
7	Μετρήσεις στο CsSnBr <sub>3</sub> .....	107
7.1	Μετρήσεις με κενό εντός της κυψελίδας .....	107
7.1.1	Λήψη φασμάτων φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή .....	107
7.1.2	Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD.....	110
7.1.3	Χαρτογράφηση σε διάφορες θερμοκρασίες.....	112
7.1.4	Επαναλαμβανόμενη χαρτογράφηση .....	114
7.2	Μετρήσεις με αργό εντός της κυψελίδας .....	115
7.2.1	Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD.....	115
7.2.2	Χαρτογράφηση σε θερμοκρασία –190 °C .....	116
7.2.3	Επαναλαμβανόμενη χαρτογράφηση σε θερμοκρασία –190 °C.....	117
8	Συμπεράσματα.....	118
9	Μελλοντικές Μελέτες.....	120
10	Βιβλιογραφία.....	121

# 1 Εισαγωγή

Στη σύγχρονη εποχή παρατηρούνται όλο και πιο αυξημένες απαιτήσεις για αποδοτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας. Τα φωτοβολταϊκά είναι συστήματα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, ένα φαινόμενο που παρατηρήθηκε αρχικά το 1839 από τον Edmond Becquerel, ενώ πειραματιζόταν με μια ηλεκτρολυτική κυψελίδα αποτελούμενη από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Λίγα χρόνια μετά τη δημοσίευση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου από τον Einstein το 1905, άρχισαν να εντείνονται οι μελέτες πάνω σε ανάπτυξη φωτοβολταϊκών στοιχείων, ώσπου το 1954 παρασκευάστηκε η πρώτη ηλιακή κυψελίδα «υψηλής» ισχύος από πυρίτιο από τα Bell Laboratories. Έκτοτε, πυροδοτήθηκαν έρευνες για ακόμη πιο αποδοτικά συστήματα, με ορόσημο την επίτευξη 1% μετατροπής ενέργειας το 1978 από ερευνητές της Exxon Mobil. Η σταδιακή βελτίωση των φωτοβολταϊκών στοιχείων έγινε μέσω μελετών σε διάφορα υλικά, αρχικά σε ημιαγώγιμες ενώσεις (όπως *GaAs*) και έπειτα σε οργανικές και πολυμερικές ενώσεις.



Εικόνα 1. (a) Χρονική εξέλιξη της απόδοσης μετατροπής ενέργειας διαφόρων φωτοβολταϊκών στοιχείων (b) Χρονική εξέλιξη της απόδοσης των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων.<sup>6</sup>

Την τελευταία δεκαετία έχουν αναδυθεί οι περοβσκιτικές ως υποψήφια υλικά με μοναδικά πλεονεκτήματα για ενσωμάτωση σε ηλιακές κυψελίδες. Τα πλεονεκτήματα αυτά έγκεινται στη μοναδική τους ηλεκτρονιακή δομή και ρυθμιζόμενο ενεργειακό διάκενο, στις εξαιρετικές ιδιότητες τους στην απορρόφηση ακτινοβολίας και τη μεταφορά φορτίων, τις ποικίλες μεθόδους επεξεργασίας τους (ανάπτυξη υμενίων με μεθόδους υγρής χημείας) και στο χαμηλό κόστος.<sup>6</sup> Παράλληλα, επιδεικνύουν ασυναγώνιστη πρόοδο όσον αφορά την αποδοτικότητά τους, η οποία από το 2009 έως και σήμερα έχει αυξηθεί από 3.8% σε τιμές μεγαλύτερες του 23%. Οι ιδιότητες που προαναφέρθηκαν καθιστούν τους περοβσκιτικές πολλά υποσχόμενα υλικά και με πολύ υψηλή απόδοση και σε διατάξεις LED, με εφαρμογές σε τηλεπικοινωνίες, ηλεκτρονικά, αισθητήρες, κ.ά.

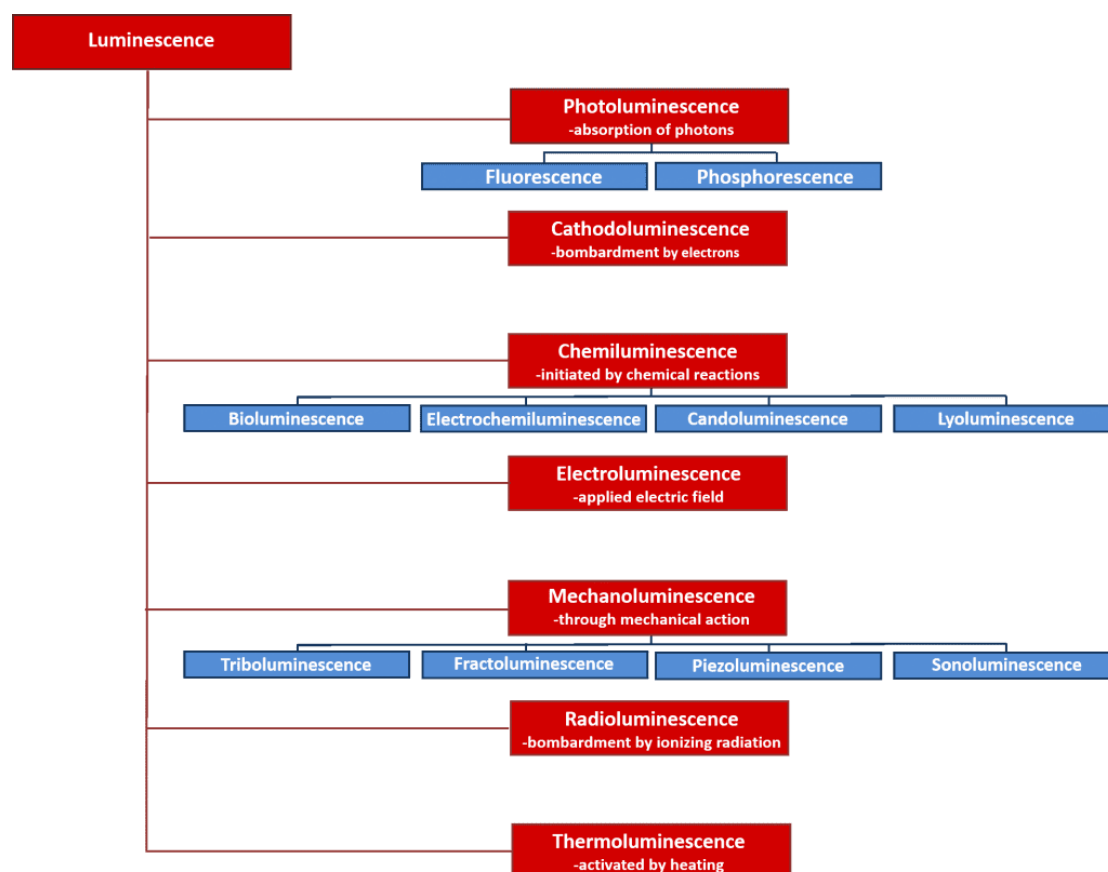
Για την κατανόηση της δυναμικής των φορέων φορτίου των περοβσκιτικών υλικών, χρήσιμες είναι οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας, δηλαδή η χρονική και θερμοκρασιακή καταγραφή της απορρόφησης και της επακόλουθης εκπομπής ακτινοβολίας. Ταυτόχρονα, οι μετρήσεις αυτές βοηθούν στη μελέτη των ιδιοτήτων των περοβσκιτικών, όπως η ένταση εκπομπής υπό διαφορετικές θερμοκρασίες και ισχύ διέγερσης, η μετατόπιση της κορυφής της φωταύγειας προς χαμηλότερα μήκη κύματος με την αύξηση της θερμοκρασίας (κάτι χαρακτηριστικό των υλικών αυτών) και η χρωματική καθαρότητα εκπομπής, η οποία εξαρτάται από το εύρος της φασματικής εκπομπής στο ήμισυ του μεγίστου της (FWHM).

## 2 Φωταύγεια

Με τον όρο φωταύγεια (*luminescence*) περιγράφουμε τα διάφορα φαινόμενα που έχουν να κάνουν με την απορρόφηση ενέργειας ενός υλικού από μια εξωτερική πηγή και στη συνέχεια έκλυση αυτής της ενέργειας με τη μορφή ορατού φωτός (*cold light emission*).

Ο όρος *luminescence* προέρχεται από τη λατινική λέξη *lumen* που σημαίνει φως. Πρώτος αναφέρθηκε σε αυτό ως *luminescenz* ο Γερμανός φυσικός και ιστορικός επιστημών Eilhard Wiedemann το 1888 για όλα τα φαινόμενα του φωτός τα οποία δε διέπονται αποκλειστικά από την αύξηση στη θερμοκρασία. Ο φθορισμός (μορφή φωταύγειας) ανακαλύφθηκε ως φαινόμενο από τον Sir J. F. W. Herschel το 1845, και αργότερα το 1853 ο G. G. Stokes το ονόμασε *fluorescence*. Τα διάφορα είδη της φωταύγειας κατατάσσονται ανάλογα με το τρόπο διέγερσης (π.χ. φωτοφωταύγεια, χημειοφωταύγεια, θερμοφωταύγεια, κ.ά.).<sup>7</sup>

8

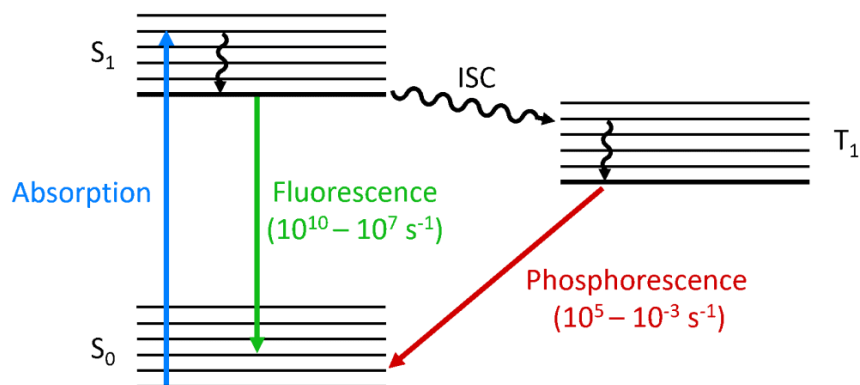


Εικόνα 2. Τα διάφορα είδη φωταύγειας.



## 2.1 Φθορισμός & Φωσφορισμός

Η ιδιότητα που μας ενδιαφέρει στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι η φωτοφωταύγεια (*photoluminescence*), δηλαδή η διέγερση ενός υλικού μέσω απορρόφησης φωτονίων και επαναεκπομπή αυτών. Η φωτοφωταύγεια σχετίζεται κυρίως με τη μελέτη ημιαγώγιμων υλικών, ενώ χαρακτηρίζεται πιο συγκεκριμένα από τα εξής φαινόμενα: *φθορισμός* (*fluorescence*) και *φωσφορισμός* (*phosphorescence*).<sup>9</sup>



Εικόνα 3. Διάγραμμα Jablonski των φαινομένων φθορισμού και φωσφορισμού.<sup>8</sup>

- Φθορισμός (*fluorescence*) ονομάζεται η (συνήθως) πολύ γρήγορη απορρόφηση - εκπομπή φωτός, συνήθως κλίμακας nanosecond έως και microsecond. Όταν ένα δείγμα απορροφά ένα υπεριώδες/ορατό φωτόνιο, τότε ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους μεταβαίνει από τη βασική κατάσταση σε μια διεγερμένη, με διατήρηση του spin του ηλεκτρονίου. Η εκπομπή ενός φωτονίου από τη singlet διεγερμένη κατάσταση στη singlet βασική κατάσταση (ή μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών με το ίδιο spin) ονομάζεται *φθορισμός*.
- Φωσφορισμός (*phosphorescence*) απ' την άλλη είναι ένα φαινόμενο που μπορεί να διαρκέσει από μερικά millisecond έως και αρκετές ώρες. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου ένα ηλεκτρόνιο σε μια singlet διεγερμένη κατάσταση μεταπίπτει σε μια triplet διεγερμένη, όπου το spin του δεν είναι πλέον ζευγαρωμένο με τη βασική κατάσταση. Τότε, η εκπομπή μεταξύ της triplet διεγερμένης κατάστασης και της βασικής κατάστασης (ή μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών που διαφέρουν ως προς τις αντίστοιχες καταστάσεις spin τους) συμβαίνει πολύ πιο αργά από άλλες μεταβάσεις, καθώς είναι κβαντομηχανικά απαγορευμένη και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *φωσφορισμός*.<sup>10</sup>

Κατά την εισαγωγή του όρου φθορισμός (*fluorescence*) από τον G. G. Stokes στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα και για αρκετό καιρό μετά, ο διαχωρισμός μεταξύ του φθορισμού και του φωσφορισμού γινόταν με βάση τη διάρκεια της εκπομπής μετά το τέλος της διέγερσης. Έτσι, ως φθορισμός θεωρούνταν τα φαινόμενα όπου η εκπομπή φωτός διακοπτόταν σχεδόν ταυτόχρονα με το τέλος της διέγερσης, ενώ ως φωσφορισμός τα φαινόμενα όπου το εκπεμπόμενο φως παρέμενε αρκετό χρόνο μετά το τέλος της διέγερσης. Ωστόσο, το κριτήριο αυτό δεν είναι επαρκές, αφού υπάρχουν και περιπτώσεις μεγάλης διάρκειας φθορισμού, καθώς και πολύ μικρής διάρκειας φωσφορισμού. Οπότε, πλέον, το είδος της φωταύγειας καθορίζεται βάσει της διατήρησης ή όχι της πολλαπλότητας του spin.<sup>7</sup>

## 2.2 Βασικές Ιδιότητες των Ημιαγωγών

Η φωτοφωταύγεια (photoluminescence - σε συντομία PL), σχετίζεται κυρίως με τη μελέτη και το χαρακτηρισμό ημιαγωγίων υλικών με φασματοσκοπικές τεχνικές. Οι τεχνικές αυτές έχουν να κάνουν με μετρήσεις της κατανομής ενέργειας των εκπεμπομένων φωτονίων μετά από διέγερση. Στη συνέχεια, η κατανομή της ενέργειας αναλύεται ώστε να καθοριστούν διάφορες ιδιότητες του υλικού, συμπεριλαμβανομένων ατελειών (defects) κ.ά. Χρήσιμη για τη μελέτη αυτή είναι η κατανόηση των βασικών μηχανισμών επανασύνδεσης φορέων στους ημιαγωγούς.

Κάθε ημιαγωγός χαρακτηρίζεται πλήρως και κατά μοναδικό τρόπο από την κατανομή των ενεργειακών του ζωνών, η οποία εξαρτάται από τις ενδοατομικές αποστάσεις. Σε μηδενική θερμοκρασία, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τις χαμηλότερες ενεργειακές ζώνες, από τις οποίες η υψηλότερη ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band). Η επόμενη, μη δεσμευμένη, υψηλότερη ενεργειακή στάθμη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band).

Δύο από τις πιο σημαντικές και χρήσιμες ποσότητες για το χαρακτηρισμό ενός ημιαγωγίου υλικού είναι η ελάχιστη ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους (ενεργειακό χάσμα) και η σχετική διαφορά ορμής μεταξύ του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας και του μεγίστου της ζώνης σθένους. Αν η διαφορά ορμής είναι μηδέν, τότε ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται ως άμεσου χάσματος (direct-gap), ενώ αν όχι, τότε ως ημιαγωγός έμμεσου χάσματος (indirect-gap).

Οι ελεύθεροι φορείς διακρίνονται σε ηλεκτρόνια και οπές. Τα ηλεκτρόνια συνήθως κινούνται (και είναι διασκορπισμένα) εντός των ζωνών αγωγιμότητας, κάνοντας μεταβάσεις μεταξύ ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Αντιθέτως, οι οπές είναι περιορισμένες στην κίνηση (και είναι διασκορπισμένες) εντός των ζωνών σθένους. Οι ελεύθεροι φορείς χαρακτηρίζονται από την προέλευση (ελεύθεροι ή λόγω ατελειών), την πυκνότητα, τη μάζα και τη σταθερά χρόνου θερμικής κίνησής τους.

Οι ελεύθεροι φορείς υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli, καθώς και στη στατιστική Fermi. Έτσι, σε έναν ενδογενή ημιαγωγό (δίχως προσμίξεις), το γινόμενο των πυκνοτήτων ηλεκτρονίων και οπών σχετίζεται με το ενδογενές ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με τη σχέση  $n_i^2 = N_C N_V e^{\left(-\frac{E_g}{kT}\right)}$ , όπου  $N_C$  και  $N_V$  είναι η πυκνότητα των καταστάσεων των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα, οι οποίες δίνονται από τη σχέση:

$$N_{C(V)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{m_{e(h)}^* kT}{\pi \hbar^2} \right]^{3/2}$$

Σαν αποτέλεσμα, η ενδογενής συγκέντρωση ελεύθερων φορέων σε ημιαγωγούς είναι άμεσα συσχετισμένη με το ενεργειακό διάκενο.

Άλλη μια χρήσιμη ποσότητα για το χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των ημιαγωγών είναι η ενέργεια Fermi. Η φερμιονική φύση των ελεύθερων φορέων απαιτεί τήρηση της απαγορευτικής αρχής του Pauli και συνεπώς τη χρήση της στατιστικής Fermi. Η ενέργεια Fermi αναπαριστά την ενέργεια όπου η πιθανότητα κατάληψης των ηλεκτρονίων είναι ακριβώς

50%. Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό, η ενέργεια Fermi βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος.

Η μάζα των ελευθέρων ηλεκτρονίων και οπών δεν είναι όση ενός ηλεκτρονίου, καθώς η κίνησή τους είναι περιορισμένη εντός των ενεργειακών ζωνών και καθορίζεται από το κρυσταλλικό δυναμικό. Έτσι, γίνεται χρήση της προσέγγισης ενεργής μάζας,  $m_e^*$  (αντίστοιχα  $m_h^*$  για τις οπές), η οποία λειτουργεί ικανοποιητικά κοντά στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους.

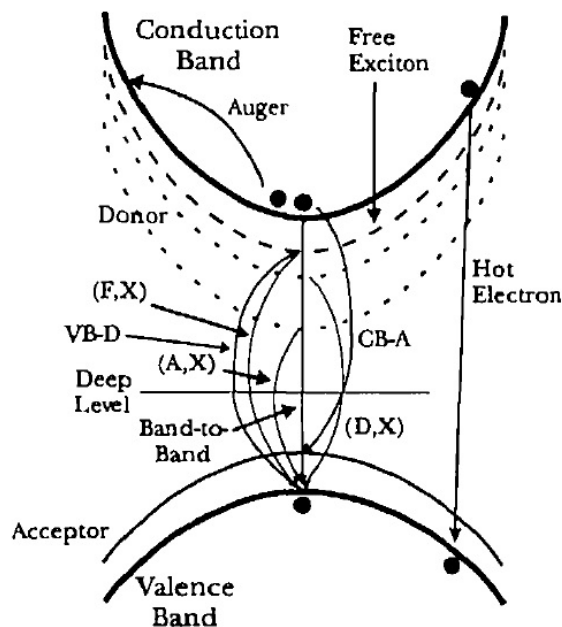
Συχνά, γίνεται εισαγωγή προσμίξεων στους ημιαγωγούς, οι οποίες έχουν είτε περίσσεια είτε έλλειψη ηλεκτρονίων και επομένως δρουν ως δότες ή αποδέκτες αντίστοιχα. Γίνεται έτσι εφικτή η μετακίνηση της στάθμης Fermi και συνεπώς η αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων ή οπών. Η εισαγωγή προσμίξεων στους ημιαγωγούς είναι ζωτικής σημασίας για τη δημιουργία ημιαγώγιμων συσκευών, όπως οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LED), κλπ. Η κατηγοριοποίηση των προσμίξεων μπορεί να γίνει με πολλά κριτήρια. Χημικές προσμίξεις/ατέλειες έχουμε όταν ατομικά στοιχεία διαφορετικά από αυτά του αρχικού πλέγματος του υλικού ενσωματωθούν σε αυτό είτε με αντικατάσταση είτε ενδιάμεσα στα υπόλοιπα είτε σε ζευγάρια. Οι φυσικές ατέλειες περιλαμβάνουν κενές θέσεις και ζευγάρια ατελειών. Οι δότες είναι στοιχεία που προσφέρουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ οι αποδέκτες είναι στοιχεία που προσφέρουν μια επιπλέον οπή στη ζώνη σθένους.

Πέρα από τις απλές καταστάσεις ελευθέρων ηλεκτρονίων ή οπών (single-particle states), δυνατός είναι επίσης ο σχηματισμός μια κατάστασης πολλών σωματιδίων (many-particle states), ειδικά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Υπάρχουν διάφορα τέτοια είδη, μεταξύ των οποίων τα εξιτόνια (excitons), τα biexcitons, εξιτονικά μόρια, κ.ά. Το εξιτόνιο είναι ένα οιονεισωματίδιο που αποτελείται από ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής συσχετισμένων με δυνάμεις Coulomb. Είναι ένα μποζόνιο, το οποίο είναι ανάλογο του ατόμου του υδρογόνου, λόγω της έλξης Coulomb μεταξύ αρνητικών και θετικά φορτισμένων σωματιδίων. Τα εξιτόνια μπορούν να ιονιστούν στους πρωταρχικούς ελεύθερους φορείς.

Δυνατός είναι επίσης ο σχηματισμός καταστάσεων πολλών σωματιδίων σε ημιαγωγούς με προσμίξεις. Οι πιο σημαντικές είναι τα εξιτόνια από προσμίξεις δοτών ή αποδεκτών, καθώς και τα ζευγάρια δοτών-αποδεκτών. Για παράδειγμα, ένα εξιτόνιο από προσμίξεις δοτών αποτελείται από μια ελεύθερη οπή η οποία έχει συνδεθεί με ένα ουδέτερο δότη, ώστε να σχηματίσει ένα θετικά φορτισμένο εξιτονικό ιόν.

## 2.3 Επανασύνδεση Φορέων

Η διέγερση ηλεκτρονίων, οπών (ή και εξιτονίων) εκτός ισορροπίας θα οδηγήσει σε επανασύνδεση και ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίων. Αυτό ονομάζεται ακτινοβολητική επανασύνδεση (*radiative recombination*). Υπάρχουν πολλοί πιθανοί μηχανισμοί ακτινοβολητικής επανασύνδεσης.



Εικόνα 4. Απεικόνιση των διαφόρων πιθανών μηχανισμών ακτινοβολητικής επανασύνδεσης.<sup>11</sup>

Band-to-band recombination είναι η μετάβαση από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας, μέσω του ενεργειακού διάκενου, σε μια ελεύθερη οπή στη ζώνη σθένους. Ως αποτέλεσμα, η εκπομπή αυτή συμβαίνει μόνο για ενέργειες ίσες ή και μεγαλύτερες του ενεργειακού χάσματος. Οι επανασυνδέσεις με ενέργειες μεγαλύτερες του χάσματος οφείλονται στην επανασύνδεση των θερμών φορέων, οι οποίοι είναι φορείς που δεν έχουν πλήρως χαλαρώσει στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (ή αντίστοιχα στο μέγιστο της ζώνης σθένους).

Επίσης, ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές μπορούν να συνδεθούν μέσω αλληλεπίδρασης Coulomb και να σχηματίσουν ελεύθερα εξιτόνια, τα οποία είναι οι πιο απλές καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας οιονεί-σωματιδίων σε έναν ημιαγωγό. Η εξιτονική επανασύνδεση συνήθως έχει ως αποτέλεσμα πιο στενές-λεπτές γραμμές εκπομπής.

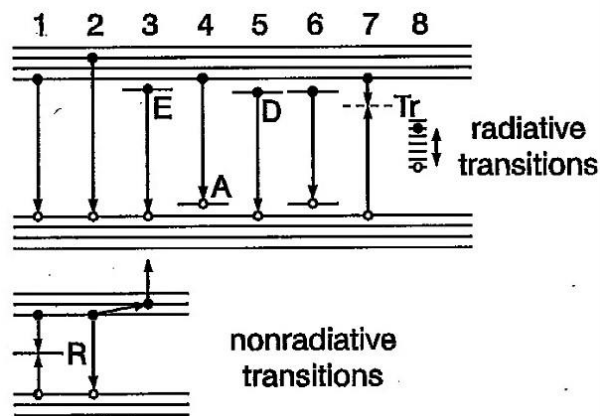
Free-to-bound transitions είναι οι μεταβάσεις που έχουν να κάνουν με την ακτινοβολητική επανασύνδεση ενός ελεύθερου φορέα με ένα φορέα που είναι δεσμευμένος με μια ατέλεια και είναι δύο ειδών, δότη προς ζώνη σθένους και ζώνης αγωγιμότητας προς αποδέκτη. Αυτή η εκπομπή συμβαίνει κυρίως σε ενέργειες μικρότερες του ενεργειακού

χάσματος. Τα εξιτόνια μπορούν επίσης να δεσμευτούν σε ατέλειες (είτε δότες είτε αποδέκτες) και να προκαλέσουν πάλι έτσι ακτινοβολία (υπό του ενεργειακού διάκενου).

Η εκπομπή από ζευγάρι δότη-αποδέκτη έχει να κάνει με την ακτινοβολητική επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου που είναι δεσμευμένο στο δότη με μια οπή δεσμευμένη στον αποδέκτη. Η εκπομπή αυτή συμβαίνει σε ενέργειες μικρότερες του χάσματος και σχετίζεται άμεσα με τη σχετική απόσταση μεταξύ της ατέλειας ζεύγους δότη-αποδέκτη.<sup>11</sup>

Η φωταύγεια είναι απόρροια της ακτινοβολητικής επανασύνδεσης των διεγερμένων ηλεκτρονίων. Υπάρχουν ωστόσο και διάφορες άλλες, μη-ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις (*non-radiative recombination*), οι οποίες ανταγωνίζονται τη φωταύγεια. Για να είναι αποδοτική η φωταύγεια πρέπει οι ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις να υπερिशύουν έναντι των μη-ακτινοβολητικών.<sup>12</sup>

Στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 6), βλέπουμε τις διάφορες πιθανές διαδικασίες ακτινοβολητικής και μη-ακτινοβολητικής επανασύνδεσης. Οι τρεις πρώτες ακτινοβολητικές διαδικασίες, καθώς και η τελευταία μη-ακτινοβολητική, είναι ενδογενείς, ενώ οι υπόλοιπες προϋποθέτουν προσμίξεις.



Εικόνα 5. Διάγραμμα ακτινοβολητικών και μη-ακτινοβολητικών μεταβάσεων για διεγερμένα ηλεκτρόνια (όπου E: εξιτόνιο, A: αποδέκτης, D: δότης, Tr: κέντρο παγίδευσης και R: κέντρο επανασύνδεσης).<sup>12</sup>

Στο διάγραμμα αυτό, οι μεταβάσεις 1 και 2 είναι band-to-band επανασυνδέσεις (οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από το ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών), που συνήθως δεν είναι πολύ αποδοτικές, ενώ η τρίτη είναι εξιτονική. Η 6<sup>η</sup> μετάβαση είναι εκπομπή από ζευγάρι δότη-αποδέκτη. Τα κέντρα παγίδευσης (trapping centers - αναπαρίστανται με *Tr*) αποδεικνύονται αποτελεσματικά στην ενίσχυση της φωταύγειας που οφείλεται σε τέτοιου είδους επανασύνδεση (δότη-αποδέκτη), αφού έχουν την ικανότητα να παγιδεύσουν τοπικά ένα ηλεκτρόνιο ή οπή, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα παγίδευσης και του άλλου μέλους που χρειάζεται για την ακτινοβολητική επανασύνδεση. Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά σημαντική, ειδικά σε διεργασίες με laser στο ορατό φάσμα.

Οι μη-ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις συμβαίνουν είτε μέσω των κέντρων επανασύνδεσης (recombination centers) είτε μέσω διαδικασιών Auger. Τα κέντρα επανασύνδεσης είναι συνήθως στάθμες με αρκετές προσμίξεις, κοντά στο κέντρο του χάσματος. Στις διαδικασίες Auger, η ενέργεια που εκλύεται ως συνέπεια της επανασύνδεσης μεταφέρεται σε κάποιο άλλο ηλεκτρόνιο, το οποίο διεγείρεται σε μια υψηλότερη κατάσταση και στη συνέχεια επιστρέφει στη βασική του κατάσταση δίχως να ακτινοβολήσει. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων, τόσο αυξημένη είναι η πιθανότητα του φαινομένου Auger, και αυτό είναι ένα σοβαρό πρόβλημα όσον αφορά την κατασκευή συσκευών βασισμένων σε ηλεκτροφωταύγεια.

Η κυρίαρχη μορφή επανασύνδεσης είναι αυτή με το μικρότερο χρόνο ζωής στη διεγερμένη κατάσταση. Η κβαντική απόδοση<sup>12 13</sup> για μια ακτινοβολητική επανασύνδεση ορίζεται ως:

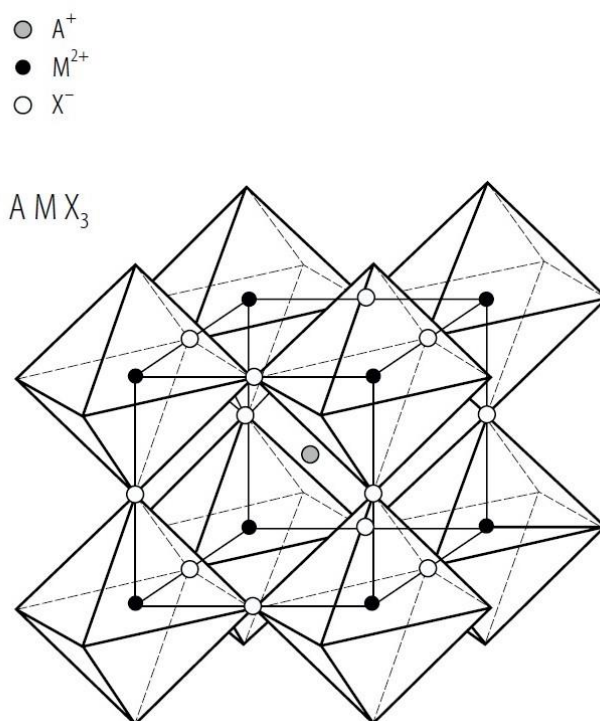
$$\eta = \frac{\tau_0}{\tau_R + \tau_0}$$

όπου  $\tau_R$  είναι ο χρόνος ζωής μιας ακτινοβολητικής μετάβασης και  $\tau_0$  ο χρόνος ζωής μιας μη-ακτινοβολητικής.<sup>12</sup>

### 3 Περοβσκίτες

Η λέξη περοβσκίτης (perovskite) αναφέρεται στη μεταλλική (γενική) μορφή του κράματος  $\text{CaTiO}_3$ . Ονομάστηκε έτσι βάσει του Ρώσου μεταλλειολόγου ευγενή L. A. Perovski, από το Γερμανό χημικό και μεταλλειολόγο Gustav Rose το 1839.<sup>14</sup> Έχουν ανακαλυφθεί περοβσκίτες με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες (μονωτικές, σιδηρομαγνητικές, υπεραγώγιμες, αλλά και ημιαγώγιμες).<sup>15</sup>

Η απλούστερη στοιχειομετρική δομή ενός περοβσκίτη αλογονιδίων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6 παρακάτω, είναι της μορφής  $\text{ABX}_3$ , όπου A είναι ένα μονοσθενές οργανικό ή μη κατιόν ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  κ. ά.), B είναι ένα δισθενές κατιόν ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  κ. ά.) και X ένα ανιόν αλογόνου ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ).<sup>16</sup>



Εικόνα 6. Μια απλή κυβική περοβσκιτική δομή.<sup>16</sup>

Η δομή τους μπορεί να είναι κυβική, τετραγωνική, ορθορομβική, τριγωνική και μονοκλινή, ανάλογα με την κλίση και τον προσανατολισμό του οκταέδρου  $\text{BX}_6$  στο πλέγμα. Αναστρέψιμες αλλαγές φάσεως είναι εφικτές μέσω μεταβολής της θερμοκρασίας, εφαρμογή πίεσης ή κάποιου ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου.<sup>15</sup>

### 3.1 CsPbBr<sub>3</sub>

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής θα επικεντρωθούμε σε ημιαγωγίμους περοβσκίτες αλογονιδίων, οι οποίοι τελευταία έχουν αναδειχθεί ως υλικά για εφαρμογές σε ηλιακές κυψελίδες, LEDs, ανιχνευτές ακτίνων χ και ακτίνων γ, κ.ά. Το 1<sup>ο</sup> δοκίμιο που μελετήσαμε ήταν μια κρυσταλλική μορφή του ημιαγωγίμου περοβσκίτη άμεσου χάσματος CsPbBr<sub>3</sub>, ένα υλικό με μηχανική σταθερότητα και υποσχόμενες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.

Το CsPbBr<sub>3</sub> κρυσταλλώνεται σε ορθορομβική δομή (Pnma) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπόκειται σε δύο αλλαγές φάσεως,<sup>17</sup> μια δεύτερης τάξης στους 88°C, όπου λαμβάνει τετραγωνική (P4/mbm) δομή και μια πρώτης τάξης στους 130°C, όπου μεταβαίνει σε κυβική (Pm-3m) δομή.<sup>18 19</sup> Η μορφή του μονοκρυσταλλικού δείγματος CsPbBr<sub>3</sub> είναι αυτή που φαίνεται παρακάτω και παίρνει ένα πορτοκαλί χρώμα.



Εικόνα 7. Μορφή του δείγματος CsPbBr<sub>3</sub> που χρησιμοποιήσαμε (δεξί δοκίμιο).<sup>17</sup>

Μελέτες φωτοαγωγιμότητας πάνω στο CsPbBr<sub>3</sub> έχουν δείξει ότι είναι ένα υλικό πολύ υψηλής φωτο-απόκρισης, όπως φαίνεται και από το γινόμενο ευκινησίας φορέων με το χρόνο, μτ, του οποίου η εκτιμώμενη τιμή είναι  $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$  για ηλεκτρόνια και αντίστοιχα  $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$  για σπές. Οι υψηλές αυτές τιμές συνεπάγονται υψηλή ευκινησία φορέων εντός του υλικού. Επίσης, το γεγονός ότι οι τιμές του μτ για τα ηλεκτρόνια και τις σπές είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, κάνει την ενσωμάτωση/χρήση του υλικού σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις πολύ ελκυστική.<sup>17</sup>



### 3.2 Μηχανισμοί Φωταύγειας σε Περοβσκίτες

Οι μετρήσεις φωταύγειας (PL) είναι μια καθιερωμένη μέθοδος χαρακτηρισμού και μελέτης φωτοβολταϊκών υλικών. Η μετρούμενη PL χρησιμοποιείται για ποσοτική εκτίμηση της απόδοσης της ακτινοβολητικής επανασύνδεσης, η οποία έχει άμεση σχέση με την επιτεύξιμη απόδοση σε μια φωτοβολταϊκή κυψελίδα του εξεταζόμενου υλικού.

20

Semiconductor property	Optical method		
	PL	Raman	IR
<i>Band</i>			
Gap	•		•
Effective mass			•
Band offset	•		
<i>Free carrier</i>			
Concentration		•	•
Mobility		•	•
Scattering time		•	•
Resistivity		•	•
<i>Lattice</i>			
Alloy composition	•	•	•
Orientation		•	
Crystallinity	•	•	
Stress	•	•	
<i>Impurity and defect</i>			
Presence and type	•	•	•
Concentration	•	•	•
<i>Microstructure</i>			
Layer thickness			•
Surface behavior	•	•	
Interface behavior	•	•	•
Layer-by-layer behavior			•
<i>Other</i>			
Homogeneity mapping	•	•	•

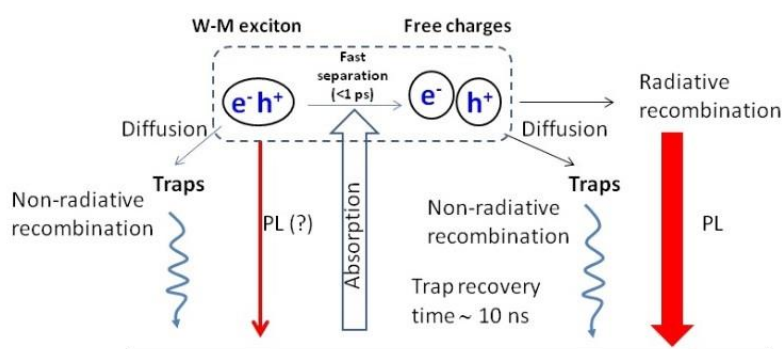
Εικόνα 8. Διαφορές μεταξύ των οπτικών μεθόδων χαρακτηρισμού (Φωταύγεια - PL, Raman, Υπέρυθρη Φασματοσκοπία - IR) των ιδιοτήτων ενός ημιαγωγμού υλικού.

Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν διεξάγει μετρήσεις PL σε σχέση με το χρόνο, με μεταβολές που κυμαίνονται από δευτερόλεπτα μέχρι και ώρες. Μελέτες συνδέουν το φαινόμενο αυτό με την αργή κάλυψη των παγίδων στο εσωτερικό του υλικού από φωτοδιεγερμένους φορείς. Ωστόσο, κάνοντας μετρήσεις PL σε φιλμς εκτεθειμένα σε διαφορετικές ατμόσφαιρες, οι Galisteo-López και Tian<sup>29</sup> ανακάλυψαν ότι με παρουσία οξυγόνου είναι εφικτή η απενεργοποίηση παγίδων στο εσωτερικό του περοβσκιτικού υμενίου, προκαλώντας έτσι μια σημαντική αύξηση στην ένταση της φωταύγειας.

Καλό θα ήταν να γίνει ένας διαχωρισμός μεταξύ της πλήρωσης των παγίδων (trap filling) και της απενεργοποίησης των παγίδων (trap deactivation). Αμφότεροι μηχανισμοί συμβαίνουν όταν φωτοδιεγερμένοι φορείς αλληλεπιδρούν με μια ατέλεια και, όταν ο φορέας παγιδευτεί από την ατέλεια, αυτή γίνεται προσωρινά ανενεργή (δηλαδή δεν μπορεί να παγιδεύσει κι άλλο φορέα), μέχρι ο πρώτος φορέας να απελευθερωθεί. Η παγίδευση φορτίου αναφέρεται στη δυναμική διαδικασία όπου οι ατέλειες επαναλαμβανόμενα παγιδεύουν και αποδεσμεύουν φορείς (είτε μέσω μη-ακτινοβολητικής επανασύνδεσης είτε με θερμική διέγερση πίσω στη διεγερμένη τους κατάσταση), επιτυγχάνοντας ισορροπία όταν οι ρυθμοί παγίδευσης και απελευθέρωσης εξισώνονται. Στην ισορροπία, μια σταθερή αναλογία παγίδων είναι κατεληγμένη σε κάθε χρονική στιγμή, με την αναλογία αυτή να εξαρτάται από τις πυκνότητες παγίδων και φορέων, καθώς και τους ρυθμούς παγίδευσης και αποδέσμευσης. Αντιθέτως, χρησιμοποιούμε τον όρο απενεργοποίηση παγίδων για να περιγράψουμε μια φωτοχημική

αντίδραση, η οποία μειώνει τη συνολική πυκνότητα των μη κατειλημμένων (ενεργών) παγίδων, είτε μόνιμα είτε σε μια χρονική κλίμακα πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τους συνήθεις χρόνους παγίδευσης και αποδέσμευσης που έχουν προκύψει από πειραματικές μετρήσεις.

Οι αλλαγές στην πυκνότητα των παγίδων επηρεάζουν τις συνθήκες ισορροπίας κατά την παγίδευση φορτίων και επομένως τους ρυθμούς ακτινοβολητικής και μη-ακτινοβολητικής αποδιέγερσης. Έχει παρατηρηθεί πως μια αύξηση στο χρόνο ζωής και το μήκος διάχυσης των φορέων συνδέεται άμεσα με αύξηση της παρατηρούμενης έντασης PL. Χαρακτηριστικά, σε έρευνες πάνω σε υμένια από περοβσκίτες τα οποία εκτέθηκαν σε φως και οξυγόνο, υπήρξε μια αύξηση των χρόνων ζωής των φορέων από 3 ns σε περισσότερο από 200 ns, κάτι το οποίο αποδόθηκε σε απενεργοποίηση παγίδων.



Εικόνα 9. Διάγραμμα των φωτο-φυσικών διαδικασιών σε έναν περοβσκίτη. Η απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργεί είτε ένα Wannier-Mott εξιτόνιο (εξιτονική μετάβαση) ή ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και οπή (band-to-band μετάβαση). Λόγω της χαμηλής ενέργειας σύνδεσης, το εξιτόνιο διαχωρίζεται σε φορτία εντός λίγων picoseconds σε θερμοκρασία δωματίου. Τα εξιτόνια και τα ελεύθερα φορτία έχουν υψηλή ευκινησία και, σε χαμηλή συγκέντρωση, μπορούν να παγιδευτούν σε θέσεις που λειτουργούν ως ενεργειακές παγίδες (trapping sites), με αποτέλεσμα να επιφέρουν απόσβεση (quenching) της φωταύγειας. Όταν οι παγίδες κορεστούν, η απόσβεση καταστέλλεται και η φωταύγεια αυξάνει. Επιπλέον, η συγκέντρωση των παγίδων μπορεί να μεταβληθεί μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, παρουσία οξυγόνου.<sup>50</sup>

Όσον αφορά την αναστρεψιμότητα της απενεργοποίησης παγίδων, και κατά συνέπεια την αναστρεψιμότητα της αύξησης της φωτο-επαγόμενης PL, διάφορες έρευνες έχουν καταλήξει στο ότι είναι εφικτή, εν μέρει. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τοποθέτηση συνήθως του δείγματος σε σκοτεινό περιβάλλον, αν και μερικές φορές έχει παρατηρηθεί μέχρι και αύξηση της PL σε σχέση με την αρχική. Άλλες μελέτες πάλι, έχουν δείξει μείωση του φαινομένου PL μετά από απομόνωση του οξυγόνου από το περοβσκιτικό υμένιο. Αρχικά, συνήθως σε περιβάλλον αζώτου, γίνονται μετρήσεις PL σε ένα δείγμα καθώς αυτό ακτινοβολείται, έως ότου παρατηρηθεί σταθεροποίηση της φωταύγειας. Στη συνέχεια, διακόπτεται η ακτινοβολία και γίνεται έλεγχος της PL ανά διαστήματα, συγκρίνοντας τις εντάσεις των φασμάτων αυτών με τις αρχικές. Ο εκτιμώμενος χρόνος επαναφοράς της έντασης της φωταύγειας είναι περίπου 30 λεπτά έως και αρκετές ώρες, ανάλογα με το δείγμα και τις συνθήκες.<sup>21</sup> Αυτή η αναστρεψιμότητα υποδεικνύει ενδεχομένως ότι οι απενεργοποιημένες παγίδες επανενεργοποιούνται στο σκοτάδι.

Παρ'όλα τα πειράματα που έχουν διεξαχθεί σε διάφορα δείγματα και περιβάλλοντα για τη μελέτη της φωτο-επαγόμενης αύξησης της PL σε μεγάλες χρονικές κλίμακες, δεν υπάρχει ακόμα κάποιο συναφές και αποδεκτό μοντέλο που να περιγράφει ποσοτικά αυτές τις παρατηρήσεις.<sup>29</sup>

### 3.3 PeLEDs

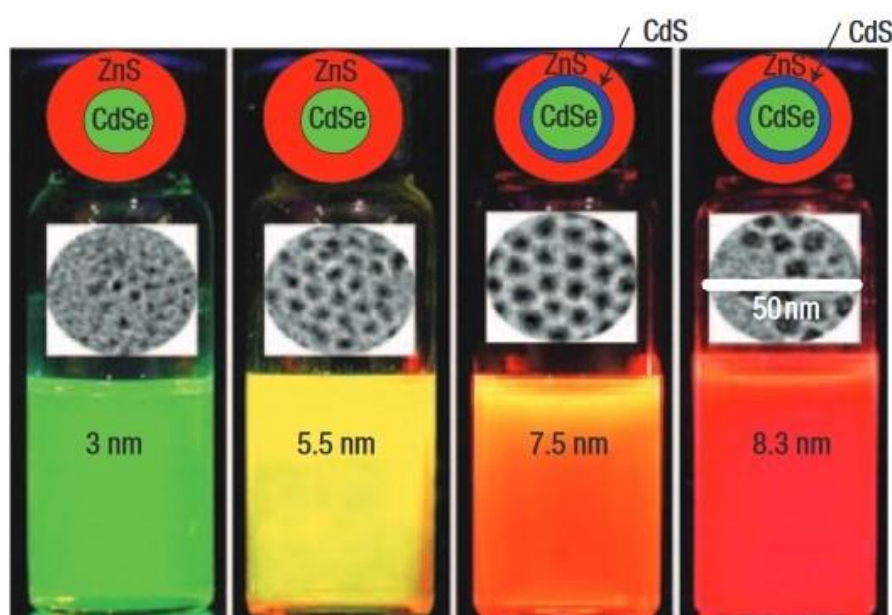
Πολλά υποσχόμενη είναι πλέον η χρήση περοβσκιτών σε διόδους εκπομπής ακτινοβολίας (LED, light-emitting diodes), καθώς και σε ακόμα πιο απαιτητικά συστήματα, όπως συσκευές διπλής λειτουργίας LED και φωτοβολταϊκών.<sup>22</sup>

Συγκεκριμένα, οι μεταλλικοί περοβσκίτες αλογονιδίων έχουν καθιερωθεί πλέον σε εφαρμογές, τόσο σε φωτοβολταϊκά όσο και σε φωτοανιχνευτές, laser και LEDs. Τα LEDs από περοβσκίτες, γνωστά και ως PeLEDs, έχουν προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως ρυθμιζόμενο ενεργειακό διάκενο, υψηλή κβαντική απόδοση φωταύγειας (PLQY) και μικρό εύρος εκπομπής, που συνεπάγεται υψηλή καθαρότητα χρώματος. Πρόσφατα, έχουν κατασκευαστεί PeLEDs με εκπομπή στο πράσινο και κοντά στο υπέρυθρο με εντυπωσιακή εξωτερική κβαντική απόδοση (EQEs) που υπερβαίνει το 10%. Ωστόσο, η παραγωγή χρωματικά σταθερών και αποδοτικών μπλε PeLEDs, τα οποία χρειάζονται για ορισμένες εφαρμογές, παραμένει μια πρόκληση.

Το ενεργειακό διάκενο των περοβσκιτών αυτών μπορεί να ρυθμιστεί, μεταβάλλοντας κατάλληλα τον αλογονικό παράγοντα. Μια συνήθης μέθοδος για την επίτευξη μπλε PeLEDs, δηλαδή με μήκος κύματος μεταξύ 450 και 490 nm, είναι η χρήση μεικτών Cl: Br περοβσκιτικών αλογονιδίων ως το εκπέμπον υλικό. Ωστόσο, η διάχυση των ιόντων αλογόνου προκαλεί διαχωρισμό φάσεων, σε φάσεις πλούσιες σε Cl και πλούσιες σε Br, υπό ακτινοβολία και τάση ρεύματος. Ως αποτέλεσμα το μήκος κύματος της ηλεκτρο-φωταύγειας μεταβάλλεται από μπλε σε πράσινο κατά τη λειτουργία της συσκευής.<sup>23</sup>

### 3.4 Quantum Dot PeLEDs

Οι κβαντικές τελείες είναι μια τεχνητή μορφή “0-διαστάσεων” ενός υλικού, η οποία επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του. Σε ημιαγωγίμους μονοκρυστάλλους παρατηρείται μια τεράστια αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων συναρτήσει του μεγέθους τους. Μείωση του μεγέθους συνεπάγεται μεταβολή των ηλεκτρονικών διεγέρσεων σε υψηλότερες ενέργειες και αύξηση της πιθανότητας απορρόφησης ή εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (oscillator strength) σε μερικές μόνο μεταβάσεις. Αυτά τα βασικά φαινόμενα κβαντικού περιορισμού/παγίδευσης (quantum confinement) προκύπτουν ως αποτέλεσμα των αλλαγών στην πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων και μπορούν να γίνουν κατανοητά λαμβάνοντας υπόψιν τη σχέση μεταξύ θέσης και ορμής στους ελεύθερους και τους δεσμευμένους φορείς. Για παράδειγμα, το ενεργειακό κενό στο CdSe μπορεί να ρυθμιστεί από βαθύ ερυθρό (1.7 eV) σε πράσινο (2.4 eV) μέσω μείωσης της διαμέτρου του κρυστάλλου από 200 Å σε 20 Å.<sup>24</sup>



Εικόνα 10. Φωτογραφίες PL τεσσάρων χρωματισμένων διαλυμάτων QDs σε τολουόλιο.<sup>25</sup>

Έτσι, τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη χαμηλού κόστους κολλοειδών ημιαγωγίμων νανοκρυστάλλων και κβαντικών τελειών (QDs) έχει οδηγήσει σε έρευνες πάνω σε LEDs βασισμένα σε κβαντικές τελείες (QD-LEDs), τα οποία επιδεικνύουν καθαρά χρώματα με αρκετά στενό εύρος ζώνης (FWHM της ηλεκτρο-φωταύγειας με κορυφή ~30 nm). Η εκπομπή από τα QD-LEDs μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί μεταβάλλοντας το μέγεθος ή τη σύνθεση των QDs, δίχως αλλαγές στις ιδιότητες της επεξεργασίας τους. Επομένως, μία διάταξη που χρησιμοποιεί διαφορετικές κβαντικές τελείες δίνει τη δυνατότητα εκπομπής ακτινοβολίας μεγάλου φασματικού εύρους, καλύπτοντας τόσο το ορατό όσο και κοντά στο υπέρυθρο. Επιπλέον, δυνατή είναι η επίτευξη υψηλής κβαντικής απόδοσης φθορισμού (QY) και φωτοχημικής σταθερότητας, μέσω προσεκτικής διαμόρφωσης της επιφάνειας του νανοκρυστάλλου. Αυτές οι μοναδικές ιδιότητες υπόσχονται εφαρμογή των QD-LEDs σε επίπεδες οθόνες (flat-panel displays - FPDs) και φωτισμό.

Μέχρι στιγμής, σχεδόν όλα τα QD-LEDs με την καλύτερη επίδοση έχουν επιτευχθεί σε συσκευές οι οποίες έχουν μόνο ένα μονό στρώμα (monolayer) από QDs, διότι πιο παχιά στρώματα από QDs σε QD-LEDs έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερες τάσεις λειτουργίας και χαμηλότερη απόδοση έγχυσης φορέων, λόγω της αργής “dot-dot” μεταφοράς. Αν και τα QD-LEDs με monolayer QDs έχουν ως πλεονέκτημα υψηλή αποδοτικότητα και χαμηλή τάση ενεργοποίησης, η ισχύς εξόδου, η μέγιστη φωτεινότητα, καθώς και η χρωματική καθαρότητα είναι περιορισμένες.<sup>25</sup>

Οι ανόργανες περοβσκιτικές κβαντικές τελείες, πέραν των πλεονεκτημάτων που έχουν και οι συμβατικές ανόργανες QDs, όπως υψηλά QYs, μεγάλο και ρυθμιζόμενο εύρος μήκος κύματος, από 400 έως και 800 nm και πολύ καλή ευκρίνεια χρώματος (FWHM<20 nm), επιδεικνύουν επίσης χαμηλά κόστη παρασκευής, εύκολα ρυθμιζόμενο ενεργειακό διάκενο, λογικές τιμές ενέργειας ιονισμού (IE) και δυνατότητα εύκολης σύνθεσης σε μεγάλη κλίμακα σε σύγκριση με τις παραδοσιακές QDs ημιαγωγών.

Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται συνήθως για την παρασκευή ανόργανων περοβσκιτικών QDs είναι θερμή έγχυση (hot injection method) και σύνθεση σε θερμοκρασία δωματίου (room temperature synthesis). Οι Kovalenko, Li, et al, έχουν συνθέσει QDs της μορφής CsPbX<sub>3</sub>, όπου X = (Cl, Br, I), οι οποίες παρουσίασαν κβαντική απόδοση (QY) μέχρι και 90%, μικρό φασματικό εύρος και υψηλή σταθερότητα, γεγονός που καθιστά τα υλικά της οικογένειας αυτής ιδανικά για εφαρμογές σε οπτικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Αργότερα, άλλες έρευνες, όπως των Protesescu, Li, et al (2017), αναφέρουν χαμηλό κατώφλι τάσης και εύκολα ρυθμιζόμενο μήκος κύματος εκπομπής.

Πλέον, τα PeLEDs που εκπέμπουν στο πράσινο μήκος κύματος, έχουν εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) έως και 14.36%, μέσω σύνθεσης, ρύθμισης (engineering) των φάσεων και του φαινομένου παθητικοποίησης της επιφάνειας που επιτυγχάνεται με επικάλυψη μικρών οργανικών μορίων οξειδίου τριοκτυλοφωσφίνης (trioctylphosphine oxide, TOPO) πάνω στην επιφάνεια του περοβσκιτικού υμενίου (Yang et al, 2018). Επίσης, η φωτεινότητα των PeLEDs έχει αυξηθεί από 0.43 cd/A σε 45.4 cd/A (Song et al, 2018).

Αν και τα ανόργανα περοβσκιτικά QDs έχουν εξαιρετικές ιδιότητες φθορισμού (όπως και τα οργανικά QDs) και υψηλότερη σταθερότητα σε σχέση με τα οργανικά, έχουν ακόμα μεγάλο περιθώριο για αύξηση της απόδοσης και της φωτεινότητάς τους. Αυτή η χαμηλότερη σχετικά επίδοση των ανόργανων QD-PeLEDs αποδίδεται κυρίως στους λόγους που ακολουθούν. Αρχικά, ο εύκολος θερμικός ιονισμός των εξιτονίων με χαμηλή ενέργεια σύνδεσης που δημιουργείται στα περοβσκιτικά στρώματα οδηγεί σε σημαντική απόσβεση (quenching) της φωτεινότητας σε QLEDs βασισμένα στο CsPbBr<sub>3</sub>. Ένας ακόμα παράγοντας είναι η χαμηλή ποιότητα του υμενίου από τις CsPbBr<sub>3</sub> QDs. Κατά τη διαδικασία της παραδοσιακής μεθόδου spin-coating για την παραγωγή ανόργανων περοβσκιτικών υμενίων προκύπτουν συνήθως ρωγμές ή μεγάλου μεγέθους συσσωματώματα (grains), οπότε έτσι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα διαρροής (leakage) του ρεύματος και συνεπώς αδυναμία επίτευξης υψηλών αποδόσεων. Επομένως, για βελτίωση της απόδοσης και της φωτεινότητας των ανόργανων QD-PeLEDs, απαραίτητος είναι ο περιορισμός του μεγάλου μήκους διάχυσης των εξιτονίων ή φορέων φορτίων, η μείωση της πιθανότητας διαχωρισμού των εξιτονίων σε φορείς, καθώς και η βελτίωση της ομαλότητας και της ομοιομορφίας του εκπέμποντος ανόργανου περοβσκιτικού στρώματος.<sup>26</sup>

### 3.5 Χρήση Περοβσκιτών σε Ηλιακές Κυψελίδες

Η χρησιμότητα και τα οφέλη της χρήσης περοβσκιτών σε συστήματα ηλιακών κυψελίδων οφείλεται κυρίως σε σχετικά χαμηλά κόστη και υψηλής ισχύος απόδοση, η οποία έχει κάνει ένα τεράστιο άλμα, από περίπου 3.8% το 2009<sup>29</sup>, σε 10% το 2012<sup>27</sup>, 17.9% το 2014<sup>28</sup>, ~19% το 2015<sup>27</sup> έως και ~23% το 2018.<sup>29</sup> Αυτή η απόδοση προκύπτει από την πολύ έντονη απορρόφηση φωτός, τη μεγάλη μήκους διάχυση φορέων, τους μεγάλους χρόνους ζωής των φορέων φορτίων, αλλά και τη χαμηλή ενέργεια σύνδεσης των εξιτονίων.<sup>30</sup> Αυτά τα υλικά είναι συνήθως οργανο-ανόργανοι μεταλλικοί περοβσκιτές αλογονιδίων (π.χ.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), ενώ ακόμα πιο πρόσφατοι και πολλά υποσχόμενοι σε διάφορες εφαρμογές είναι η κατηγορία των ανόργανων μεταλλικών περοβσκιτών  $\text{CsPbX}_3$  ή και  $\text{CsSnX}_3$ , όπου X είναι Br, Cl, I.<sup>31</sup> Το ευρύ φάσμα εκπομπής αυτών (και ειδικότερα των ναοκρυστάλλων τους) θεωρείται πως προέρχεται από την επανασύνδεση ελευθέρων ή παγιδευμένων εξιτονίων, κάτι που προκύπτει κάνοντας χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων φωταύγειας, σε διάφορες θερμοκρασίες.<sup>32</sup>

Παρ'όλη την τεράστια πρόοδο σε απόδοση, πρόκληση παραμένουν ακόμα η σταθερότητα και η αναπαραγωγιμότητα των επιδόσεων των συσκευών αυτών. Ηλιακές κυψελίδες που έχουν επεξεργαστεί σε διάλυμα είναι ιδιαίτερος ευαίσθητες σε διάφορες συνθήκες επεξεργασίας, όπως η σύνθεση των υλικών, οι συγκεντρώσεις, η θερμοκρασία και το περιβάλλον όπου γίνεται η ανόπτηση. Ακόμα και μικρές διακυμάνσεις των συνθηκών αυτών μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές μεταβολές στην απόδοση μετατροπής ενέργειας (power conversion efficiency – PCE), ακόμα και αν ακολουθηθούν οι ίδιες διαδικασίες. Επιπροσθέτως, συχνά εμφανίζεται μια ανώμαλη υστέρηση στις χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης (I-V) των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων. Αυτό επηρεάζει τη σταθερότητα της παραγωγής ενέργειας και οδηγεί σε λάθη κατά την εκτίμηση των πραγματικών αποδόσεων. Σύμφωνα με υποθέσεις, η υστέρηση αυτή προέρχεται είτε από την παγίδευση/αποδέσμευση (trapping/detrapping) των φορέων φορτίων εντός ή κοντά στην επιφάνεια, λόγω των σιδηροηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού είτε από τη διάχυση των ιόντων αλογόνου.

Σύμφωνα με μελέτες, οι διακυμάνσεις των συσκευών αυτών λόγω ακτινοβόλησης υποδεικνύουν ότι σημαντικές διαδικασίες που οφείλονται στην ακτινοβόληση λαμβάνουν χώρα στο ενεργό υλικό. Είναι, λοιπόν, απαραίτητο να εξεταστούν αυτά τα φαινόμενα, ώστε να βελτιωθεί η επίδοση και η σταθερότητα των υβριδικών περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών συσκευών.<sup>33</sup>

Υπάρχουν παράλληλα ισχυρές ενδείξεις ότι οι απώλειες που οφείλονται σε μη-ακτινοβολητική επανασύνδεση εντός των περοβσκιτικών υμενίων έχουν τη δυνατότητα να μειωθούν σημαντικά. Τέτοιου είδους επανασυνδέσεις, σε τυπικές εντάσεις ηλιακής ακτινοβολίας, είναι κυρίως τύπου Shockley-Read-Hall (SRH), δηλαδή μη-ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις μέσω παγίδων, ενώ η συμβολή της επανασύνδεσης Auger θεωρείται πολύ μικρή. Στο bulk υλικό, οι μη ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις δείχνουν να οφείλονται σε φορτισμένες παγίδες, όπως σε κενές πλεγματικές θέσεις Pb, κ.ά. Οι περοβσκιτές, όντας ένα σχετικά νέο φωτοβολταϊκό υλικό, έχουν ακόμα αρκετές άγνωστες πτυχές όσον αφορά τους μηχανισμούς επανασύνδεσης υπό διάφορες συνθήκες. Για να βελτιωθεί η απόδοση των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων, σημαντική είναι η πλήρης κατανόηση των μηχανισμών αυτών.

### 3.6 Ανιχνευτές Ακτινοβολίας Υψηλής Ενέργειας

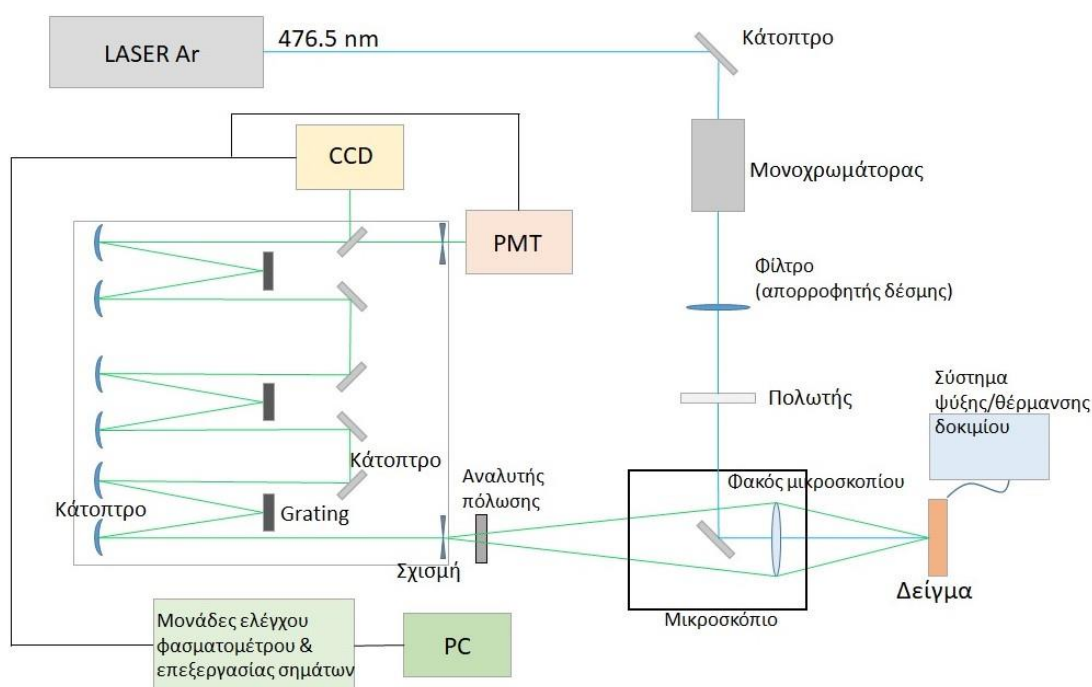
Στη σύγχρονη εποχή υπάρχει μεγάλη ανάγκη για αποδοτικούς και χαμηλού κόστους ανιχνευτές ακτίνων-Χ και ακτίνων-γ, ιδίως αυτών που λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάγκη αυτή δεν έγκειται μόνο για χρήση σε επιστημονικές έρευνες, αλλά και εφαρμογές που έχουν να κάνουν με ιατρική απεικόνιση, παρακολούθηση και ανίχνευση περιβαλλοντικής ραδιενέργειας, κ.ά.<sup>34</sup>

Οι ημιαγωγοί είναι υλικά μεγάλου ενδιαφέροντος για την κατασκευή ανιχνευτών ακτίνων-Χ και ακτίνων-γ, αφού παρουσιάζουν υψηλή φασματική ανάλυση. Υπάρχουν διάφορες ακόμα ιδιότητες που απαιτούνται από τους ημιαγωγούς για χρήση ως ανιχνευτές. Θα πρέπει να έχουν την ικανότητα ισχυρής αλληλεπίδρασης με φωτόνια υψηλών ενεργειών, καθώς και να λειτουργούν σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία με αμελητέες διαρροές ρεύματος. Ταυτόχρονα, πρέπει να επιτρέπουν στους φωτοδιεγερμένους φορείς να μεταφέρονται εντός του όγκου του ανιχνευτή ανεμπόδιστοι, οπότε και θα πρέπει να έχουν χαμηλή συγκέντρωση παγίδων φορέων και ηλεκτρικά ενεργών ατελειών.

Διάφορα ανόργανα υλικά, όπως CdZnTe, CdTe, TlBr, κ.ά., πληρούν αρκετά από τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά, παρουσιάζουν ωστόσο προβλήματα που σχετίζονται συνήθως με τους τρόπους κρυσταλλικής ανάπτυξής τους ή με τη λειτουργία τους εντός συσκευών. Ο ανόργανος περοβσκίτης CsPbBr<sub>3</sub> έχει ευνοϊκή ηλεκτρονική δομή, με ένα μεγάλο ενεργειακό διάκενο των 2.3 eV, ευρείες ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, ενώ εύκολη είναι η ανάπτυξη κρυστάλλων μεγάλου μεγέθους. Επίσης, λόγω της απουσίας οργανικών συστατικών, έχει μεγάλη μακροπρόθεσμη σταθερότητα.<sup>35</sup>

## 4 Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο χώρο του εργαστηρίου micro-Raman του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π., στην πειραματική διάταξη που φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 11). Το laser της διάταξης είναι ένα laser αερίου αργού (Ar), το οποίο επιτρέπει την επιλογή κατάλληλου μήκους κύματος, ανάλογα με το εξεταζόμενο δοκίμιο. Για τις μετρήσεις μας, επιλέξαμε μήκος κύματος laser στα 476.5 nm, καθώς το εξεταζόμενο φασματικό εύρος της PL ήταν συνήθως μεταξύ ~490-570 nm.



Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής μας διάταξης.

Η παραγόμενη δέσμη φωτός διέρχεται από ένα μονοχρωμάτορα, ο οποίος αποκόπτει τις γραμμές πλάσματος-ασύμφωνη ακτινοβολία που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του laser. Στη συνέχεια, με χρήση ενός φίλτρου (απορροφητή δέσμης) είναι εφικτή η μείωση της ισχύος του laser στην επιθυμητή τιμή, προτού οδηγηθεί σε έναν πολωτή.

Έπειτα, η δέσμη κατευθύνεται στο δοκίμιο μας, μέσω ενός φακού εστίασης, που είναι και ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου. Το δοκίμιο βρίσκεται εντός μιας κυψελίδας, η οποία είναι συνδεδεμένη με ένα σύστημα ψύξης (με υγρό άζωτο) και θέρμανσης, καθιστώντας δυνατή τη μεταβολή της θερμοκρασίας του. Το περιβάλλον εντός της κυψελίδας ήταν κατά κύριο λόγο αέριο άζωτο, ενώ σε συγκεκριμένες μετρήσεις χρησιμοποιήσαμε οξυγόνο ή ατμοσφαιρικές συνθήκες.



Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από το φακό συλλογής, ο οποίος είναι ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου, με τη βοήθεια κατάλληλων διαχωριστών δέσμης (beam splitters).<sup>36</sup>

Το σκεδαζόμενο φως οδηγείται στη συνέχεια στο φασματόμετρο, αποτελούμενο από τρεις μονοχρωμάτορες. Αρχικά, μέσω και των φραγμάτων περίθλασης, η δέσμη αναλύεται στις συνιστώσες της στον πρώτο μονοχρώματορα και επανασυντίθεται στο δεύτερο μονοχρωμάτορα, έχοντας αποκόψει την περιοχή συχνοτήτων που εκπέμπει το laser και αντιστοιχεί στη συχνότητα της ανακλώμενης ακτινοβολίας και της ισχυρής ελαστικής σκέδασης. Κατά το πέρασμα της δέσμης από τον τρίτο μονοχρωμάτορα, απομένουν οι κατάλληλες συχνότητες, που έχουμε επιλέξει για τις συνθήκες του πειράματός μας. Το φασματόμετρο μπορεί να λειτουργήσει επίσης και σε additive mode, οπότε και οι τρεις βαθμίδες του λειτουργούν σειριακά, με αποτέλεσμα τριπλάσια διακριτική ικανότητα.

Στην έξοδο του φασματομέτρου υπάρχει ένας φωτοπολλαπλασιαστής (PMT), καθώς και ένας ανιχνευτής με κάμερα CCD (Charge-Coupled Device), η χρήση των οποίων εναλλάσσεται βάσει των αναγκών του πειράματος. Ο φωτοπολλαπλασιαστής ψύχεται στους  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  και, όταν ανιχνεύει φως, παράγει αρνητικούς παλμούς, οι οποίοι μέσω διάφορων ηλεκτρονικών μονάδων ενισχύονται, μορφοποιούνται σε τετραγωνικούς παλμούς και στη συνέχεια καταμετρούνται και καταγράφονται γραμμικά ως προς τη συχνότητα, καταλήγοντας στον υπολογιστή, με τη βοήθεια του προγράμματος ελέγχου του φασματομέτρου και καταγραφής των φασμάτων (LabSpec).

Ο ανιχνευτής CCD είναι μια κάμερα ταυτόχρονης καταγραφής ευρείας φασματικής περιοχής. Η δέσμη που εξέρχεται από το φασματόμετρο προσπίπτει και καταγράφεται σε μικρές φωτοευαίσθητες κυψελίδες, στις οποίες αναπτύσσεται ανάλογο ηλεκτρικό φορτίο. Το σήμα (ηλεκτρικό φορτίο ανά κυψελίδα) που παράγεται ψηφιοποιείται μέσω μιας μονάδας που συνδέει το CCD με τον υπολογιστή και καταγράφεται σε αυτόν με τη μορφή φάσματος, μέσω του προγράμματος LabSpec. Το CCD βρίσκεται σε διαρκή ψύξη στους  $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$  με υγρό άζωτο για μείωση του θορύβου υποβάθρου.<sup>37</sup>

## 5 1<sup>ο</sup> Σετ Μετρήσεων στο CsPbBr<sub>3</sub>

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πάνω σε μονοκρυσταλλικό περοβσκιτικό δοκίμιο, CsPbBr<sub>3</sub>, (ένα μεγάλο και ένα μικρό, πιο λείο δείγμα), καθώς και σε ένα πολυκρυσταλλικό δοκίμιο CsSnBr<sub>3</sub>.

Το μονοκρυσταλλικό CsPbBr<sub>3</sub> παρασκευάστηκε μέσω μιας αντίδρασης στερεάς κατάστασης, τήκοντας ένα στοιχειομετρικό μείγμα από CsBr και PbBr<sub>2</sub>, σφραγισμένο εντός ενός σωλήνα, υπό κενό. Το μείγμα αυτό θερμάνθηκε στους 700 °C και εισάχθηκε εντός ενός φούρνου τριών ζωνών για κρυσταλλική ανάπτυξη, μέσω της μεθόδου Bridgman. Η θερμοκρασία τέθηκε στους 750-600-300 °C, ενώ ο ρυθμός της ανάπτυξης ήταν 1 mm/h. Τα δοκίμια (μεγάλο και μικρό) που μελετήσαμε ήταν μέρη ενός δίσκου διαμέτρου 9 mm.

Το πολυκρυσταλλικό CsSnBr<sub>3</sub> παρασκευάστηκε επίσης μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης, μεταξύ των SnBr<sub>2</sub> και CsBr. Το μείγμα θερμάνθηκε στους 600 °C, υπό κενό,<sup>38</sup> ενώ στη συνέχεια λειοτριβήθηκε και μετατράπηκε σε δοκίμιο σε μορφή παστίλιας (pellet), μέσω χρήσης υδραυλικής πρέσας.

Τα δοκίμια αυτά μετρήθηκαν υπό διάφορες συνθήκες αερίου περιβάλλοντος εντός της κυψελίδας στην οποία βρίσκονταν, όπως άζωτο, οξυγόνο και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Με τη βοήθεια του συστήματος ψύξης/θέρμανσης του δείγματος, είχαμε τη δυνατότητα να μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία αυτού, από -195 °C έως και 140 °C.

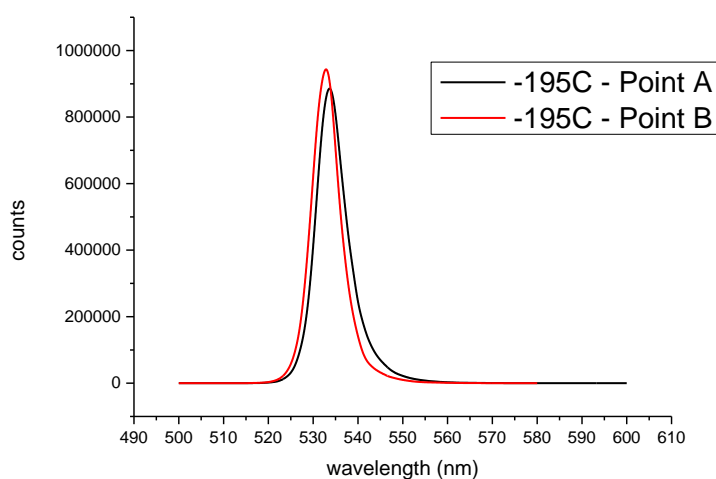
Έτσι, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις μεταβαλλόμενης ισχύος laser υπό σταθερή θερμοκρασία, λάβαμε φάσματα φωταύγειας (intensity(counts) vs wavelength) υπό συγκεκριμένη ισχύ laser για διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του φωτοπολλαπλασιαστή, όπως επίσης και μετρήσεις έντασης PL με το χρόνο (intensity vs time) με τη βοήθεια του CCD, πάλι για διάφορες θερμοκρασίες. Κάνοντας χρήση του CCD είχαμε επιπλέον τη δυνατότητα να κάνουμε χαρτογράφηση της έντασης, σε διάφορες περιοχές του δείγματος.

Στο 1<sup>ο</sup> σετ μετρήσεων έγιναν μετρήσεις πάνω στο μικρό δείγμα CsPbBr<sub>3</sub>, έχοντας άζωτο εντός της κυψελίδας, με τιμή ρεύματος του laser στα 25 A και αργότερα στα 18.5 A. Στο 2<sup>ο</sup> σετ μετρήσεων, με ρεύμα 20 A καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, επαναλάβαμε τις μετρήσεις στο μικρό δείγμα με άζωτο εντός κυψελίδας, ενώ παράλληλα πραγματοποιήσαμε όλες τις προαναφερθείσες μετρήσεις και στο μεγάλο δείγμα, τόσο σε συνθήκες αζώτου όσο και σε οξυγόνου ή και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

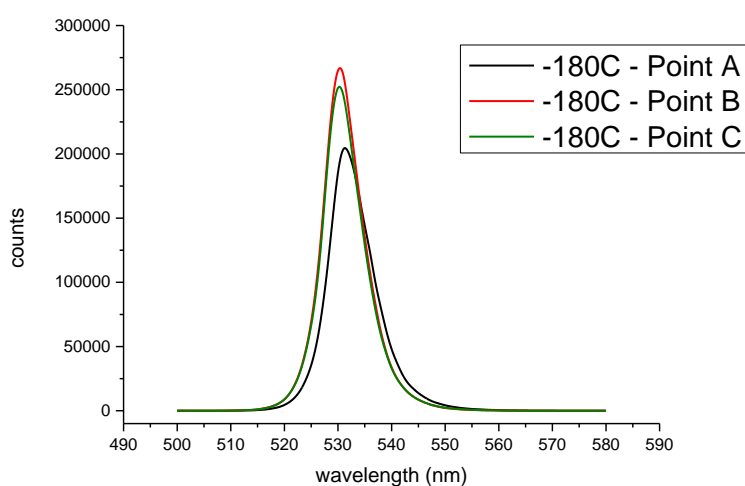
Σημειώνεται πως χρησιμοποιώντας το φακό μικροσκοπίου x10 έχουμε spot laser 10 μm στο δείγμα, ενώ ο x50 φακός αντιστοιχεί σε spot 2 μm.

## 5.1 Λήψη φασμάτων φωταύγειας με τον φωτοπολλαπλασιαστή για διαφορετικές θερμοκρασίες

Αφού θέσουμε το laser Ar (476.5 nm) στα 25 A, έχοντας μια ισχύ 0.05 mW πριν καταλήξει η δέσμη του laser στο δοκίμιο, πραγματοποιούμε μερικές χαρακτηριστικές μετρήσεις PL, ένταση ως προς μήκος κύματος, σε θερμοκρασίες  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , επιλέγοντας κάθε φορά δύο ή τρία διαφορετικά σημεία (με τη βοήθεια του φακού x10 του μικροσκοπίου), όπου προσπίπτει η ακτινοβολία.



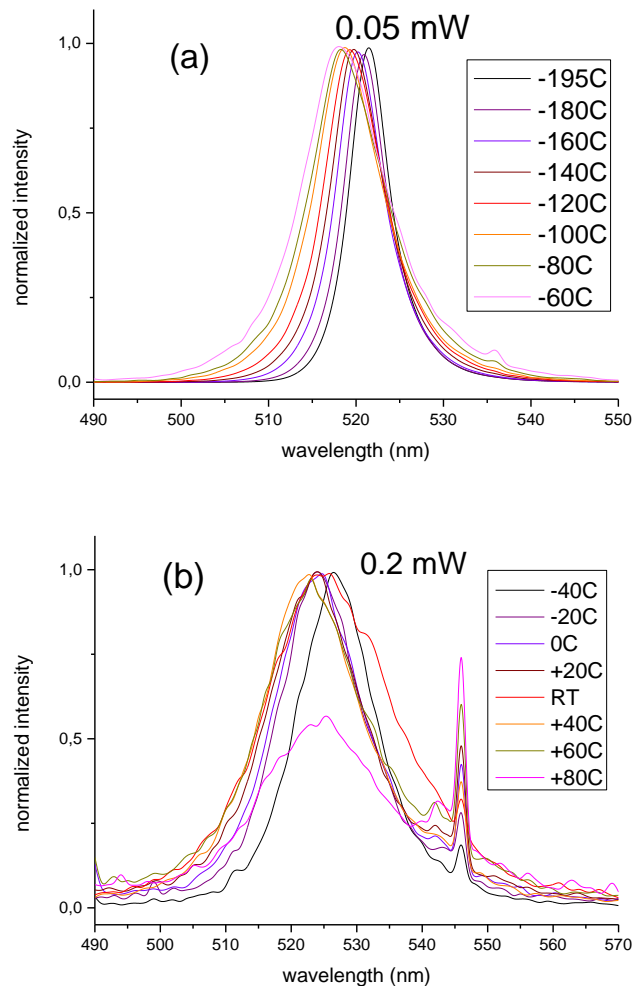
Σχ. 1. Φάσμα φωταύγειας σε θερμοκρασία  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ , για δυο διαφορετικά σημεία του δείγματος.



Σχ. 2. Φάσμα φωταύγειας σε θερμοκρασία  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , για τρία διαφορετικά σημεία του δείγματος.

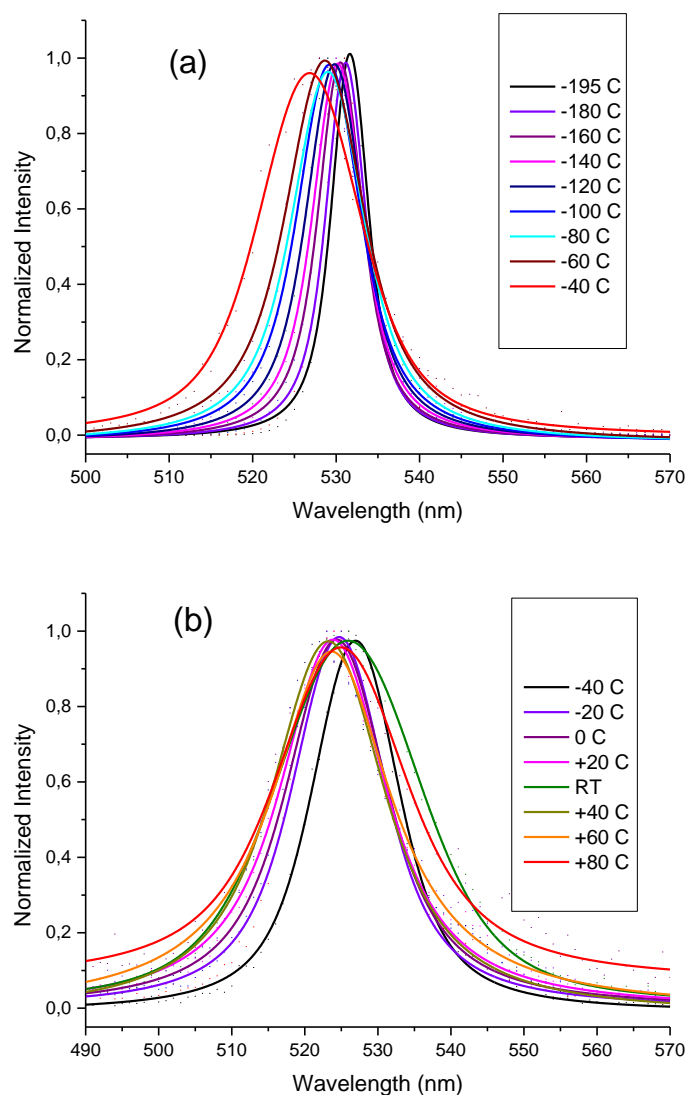
Παρατηρούμε πως η κορυφή της φωταύγειας για μια δεδομένη θερμοκρασία μεταβάλλεται, αν και ελάχιστα, από σημείο σε σημείο.

Πάλι με το φακό x10, πραγματοποιούμε μετρήσεις PL με το φωτοπολλαπλασιαστή, αυτή τη φορά για διαφορετικές θερμοκρασίες, από  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  με την ισχύ του laser στα  $0.05\text{ mW}$  και από  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  με ισχύ στα  $0.2\text{ mW}$ . Αξίζει να αναφερθεί ξανά πως το δείγμα  $\text{CsPbBr}_3$  μεταβαίνει σε αλλαγές φάσεως στους  $88\text{ }^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια στους  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Το μήκος κύματος που σαρώθηκε κατά τη λήψη των φασμάτων κυμαινόταν από  $500\text{-}580\text{ nm}$  στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και  $490\text{-}570\text{ nm}$  στις πιο υψηλές, ανάλογα με τη θέση της κορυφής PL. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουμε αισθητά καλύτερο σήμα (counts) από το φωτοπολλαπλασιαστή (PMT), οπότε και η σάρωση σε αυτές διαρκεί λιγότερο, σε κάθε μήκος κύματος. Έτσι, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, απαραίτητη ήταν η σταδιακή αύξηση του χρόνου λήψης σήματος σε κάθε μήκος κύματος της σάρωσης, παράλληλα με κατάλληλη ρύθμιση της ισχύος του laser. Αναφέρουμε, επίσης, πως μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο ή τρία σημεία για κάθε θερμοκρασία, από τα οποία υπολογίσαμε το μέσο όρο για τα φάσματα που παρουσιάζονται.



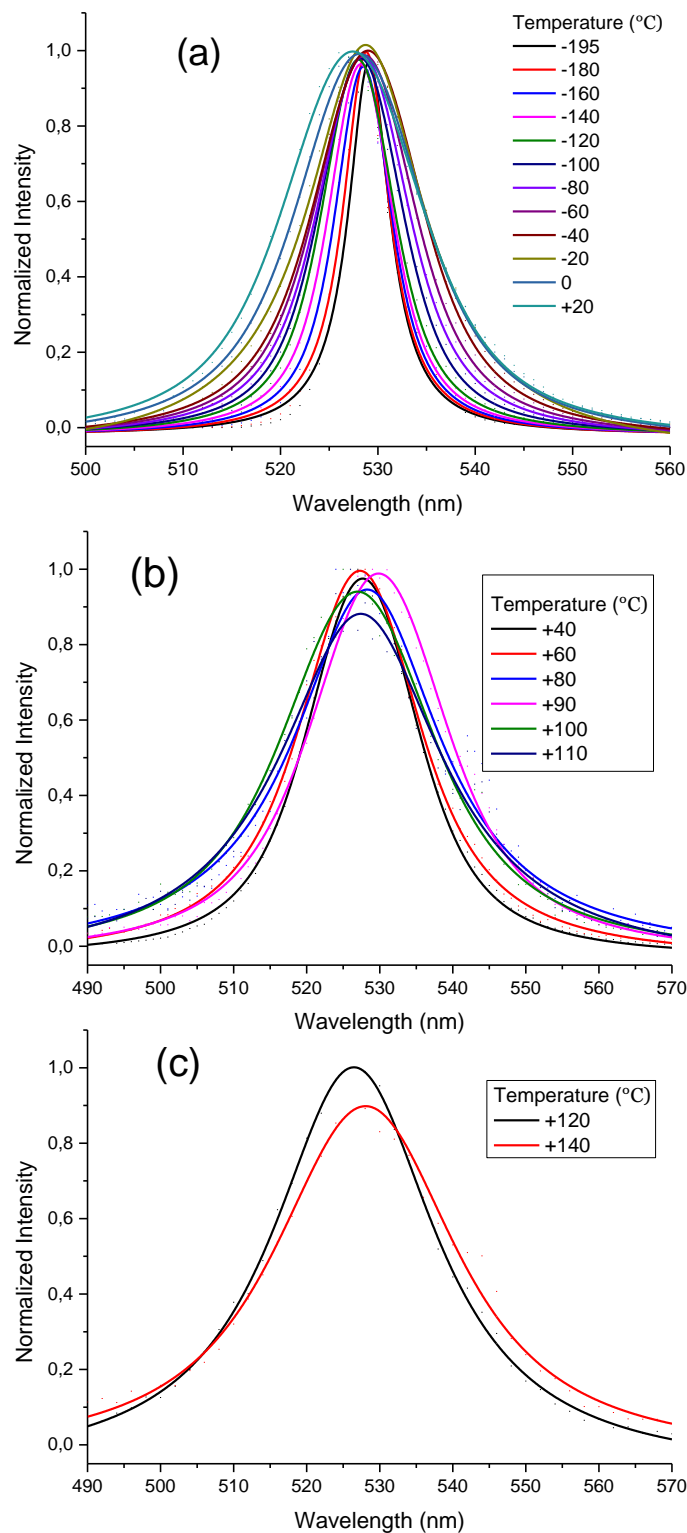
Σχ. 3. Φάσματα φωταύγειας (κανονικοποιημένα) σε μεταβλητές θερμοκρασίες, (a) από  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε ισχύ laser  $0.05\text{ mW}$  και (b) από  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$  με ισχύ  $0.2\text{ mW}$ .

Παρατηρούμε πως σε υψηλές θερμοκρασίες (Σχ.3 (b)), όπου το σήμα είναι πιο ασθενές, προκύπτει κάποιο παρασιτικό σήμα στην περιοχή μεταξύ 545-550 nm. Τα φάσματα αυτά τα παραστήσαμε γραφικά και με τη βοήθεια του λογισμικού Origin, κάνοντας προσαρμογή με τη συνάρτηση Voigt, την οποία χρησιμοποίησαν και οι Diroll B.T. et al<sup>39</sup> και η οποία τελικά έμοιαζε να δίνει το καλύτερο αποτέλεσμα, όπως φαίνεται παρακάτω.



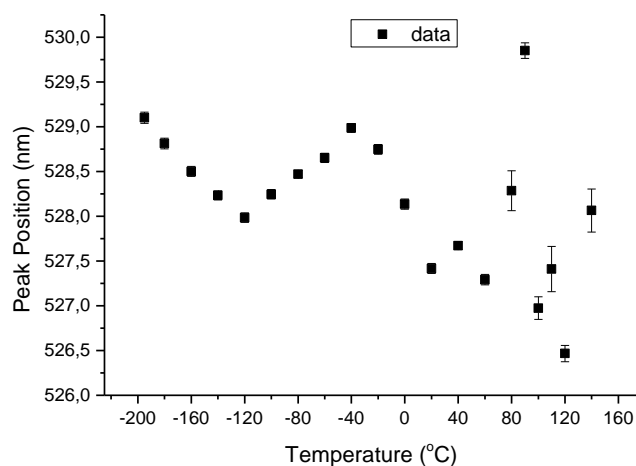
Σχ. 4. Προσαρμογή κανονικοποιημένων φασμάτων φωταύγειας σε μεταβλητές θερμοκρασίες, (a) από  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε ισχύ laser  $0.05\text{ mW}$  και (b) από  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$  με ισχύ  $0.2\text{ mW}$ .

Όλες τις παραπάνω μετρήσεις φωταύγειας τις επαναλάβαμε λίγες μέρες μετά, πάλι με το  $\times 10$  φακό, αυτή τη φορά όμως με ισχύ laser στα  $0.1\text{ mW}$ . Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα, μετά από επεξεργασία και προσαρμογή.

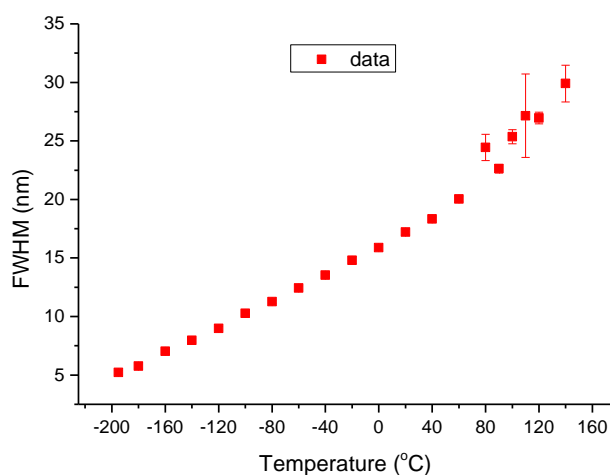


Σχ. 5. Προσαρμογή κανονικοποιημένων φασμάτων φωταύγειας σε μεταβλητές θερμοκρασίες με ισχύ laser στα 0.1 mW, (a) από  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) από  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  και (c) από  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Τα φάσματα αυτά έχουν διαχωριστεί με βάση τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη τους, όπως το βήμα με το οποίο γινόταν η καταγραφή και η διάρκεια καταμέτρησης σήματος σε κάθε βήμα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου το σήμα είναι καλύτερο έχουμε αισθητά λιγότερο χρόνο καταμέτρησης ( $\sim 1\text{ sec}$ ), ενώ καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία είναι αναγκαίο να αυξάνεται ταυτόχρονα ο χρόνος αυτός (έως και  $30\text{ sec}-1\text{ min}$  στις πιο υψηλές θερμοκρασίες).

Παρατηρήσαμε πως στους  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  η καμπύλη μπορεί να είναι λίγο πιο ασύμμετρη σε κάποια σημεία σε σχέση με άλλα, παρά το πολύ καλό σήμα (counts) που έχουμε στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, κατά τη θέρμανση του δοκιμίου από τους  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  και μετά, άρχισε να αλλάζει κάπως η εικόνα του στο μικροσκόπιο, με εμφάνιση μικρών κηλίδων. Το γεγονός αυτό έγινε πιο αισθητό όταν φτάσαμε σε θερμοκρασίες  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ή  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , όπου πλέον φαινόταν σαν να έχει αλλάξει ελαφρώς και η μορφολογία του δείγματος, ενώ οι καμπύλες παρουσίαζαν μεγαλύτερη ασυμμετρία. Οι κηλίδες που παρουσιάστηκαν οφείλονταν σε υγρασία στο παράθυρο της κυψελίδας και την αποφυγάμε πραγματοποιώντας ταυτόχρονα φίλτράρισμα με ροή αερίου αζώτου στο παράθυρο.



Σχ. 6. Κορυφές των φασμάτων φωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχ. 7. Full width at half maximum (FWHM) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται στο Σχ.6, υπάρχει μια μετατόπιση της κορυφής της φωταύγειας προς μικρότερα μήκη κύματος, η τιμή της οποίας είναι αρχικά περίπου  $529.1\text{ nm}$  στους  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  και φτάνει τελικά έως και τα  $526.5\text{ nm}$  στους  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Επίσης, παρατηρούμε πως μετά από κάποια αλλαγή φάσεως, δηλαδή στους  $88\text{ }^{\circ}\text{C}$  και στους  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , υπάρχει μια μετατόπιση της κορυφής προς μεγαλύτερα πάλι μήκη κύματος. Στο Σχ.7 παρατηρούμε πως η εξάρτηση του FWHM συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι σχεδόν γραμμική.

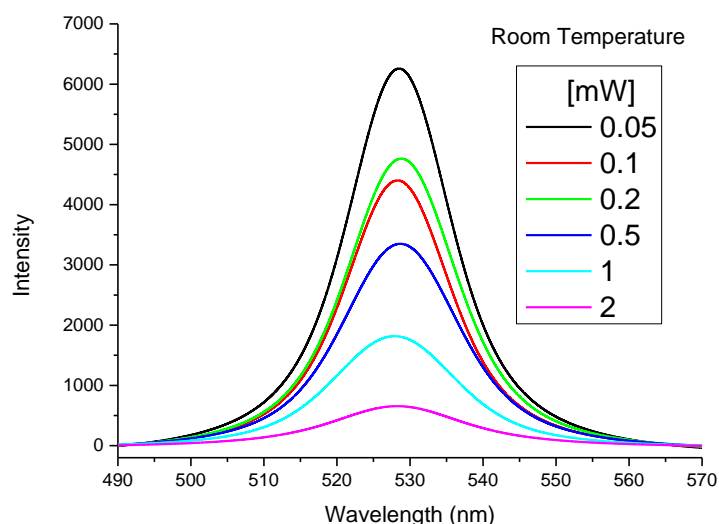
Όπως αναφέρουν και οι Sebastian M. et al<sup>40</sup>, το blueshift (μετατόπιση της κορυφής προς μικρότερα μήκη κύματος) που παρατηρείται με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι ένα μη αναμενόμενο φαινόμενο, καθώς σε PL με εξιτονικό χαρακτήρα έχουμε συνήθως redshift (μετατόπιση κορυφής προς μεγαλύτερα μήκη κύματος), λόγω της σμίκρυνσης του ενεργειακού χάσματος.

Οι Diroll B.T. et al προτείνουν πως υπάρχει αναστρεψιμότητα της έντασης της PL σε νανοκρυστάλλους CsPbBr<sub>3</sub> μέχρι και σε θερμοκρασία 177 °C. Η αναστρεψιμότητα αυτή σχετίζεται με παγίδευση σε κενές θέσεις αλογονιδίων, η οποία ενεργοποιείται θερμικά, μέχρι κάποιο όριο θερμοκρασίας. Επίσης, οι περοβσκιτικοί μονοκρύσταλλοι της μορφής CsPbX<sub>3</sub> παρουσιάζουν γενικώς μεγάλη θερμική σταθερότητα (μέχρι και τους 600 °C σε περιβάλλον αζώτου), σε σχέση με bulk οργανικούς περοβσκίτες αλογονιδίων μολύβδου. Η μη-γραμμική αύξηση του FWHM στις μεγάλες θερμοκρασίες είναι ενδεικτική της συμβολής τόσο ακουστικών όσο και οπτικών φωνονίων στη θερμική διεύρυνση του φάσματος PL. Ως αποτέλεσμα, έχουμε μικρότερη επιτεύξιμη κλίμακα χρώματος για εφαρμογές, σε σχέση με II-VI υλικά, αν και το μήκος κύματος εκπομπής φαίνεται να είναι πιο σταθερό.<sup>39</sup>

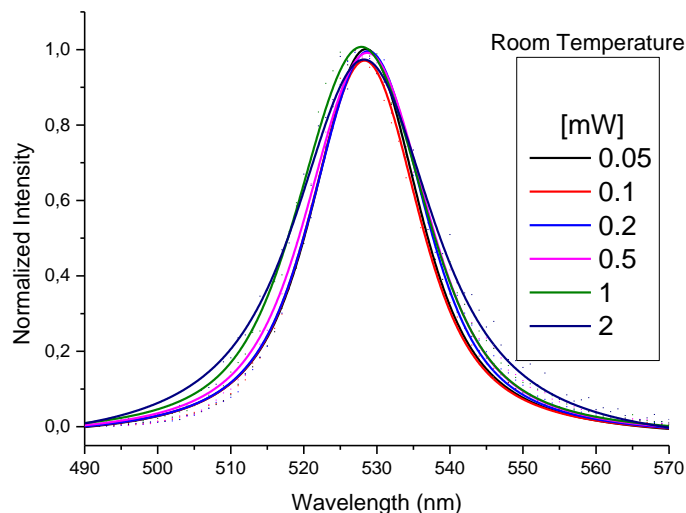


## 5.2 Λήψη φασμάτων φωταύγειας με τον φωτοπολλαπλασιαστή για διαφορετικές τιμές ισχύος του LASER

Κατά την αναζήτηση του ανωτέρου κατωφλίου της πυκνότητας ισχύος του laser που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δίχως να επηρεάσουμε τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά, πραγματοποιήσαμε μερικές μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στις οποίες μεταβάλλαμε την ισχύ από 0.05 mW έως και 2 mW, όπως φαίνεται παρακάτω στα Σχ.8 και Σχ.9.



Σχ. 8. Φάσματα φωταύγειας (ένταση-counts vs μήκος κύματος) για διάφορες τιμές ισχύος του laser. Για τις μετρήσεις αυτές μειώναμε σταδιακά το χρόνο καταγραφής σήματος, αναλογικά με την αύξηση της ισχύος, συνεπώς το παραπάνω σχήμα δεν αντιπροσωπεύει τη μείωση της έντασης.



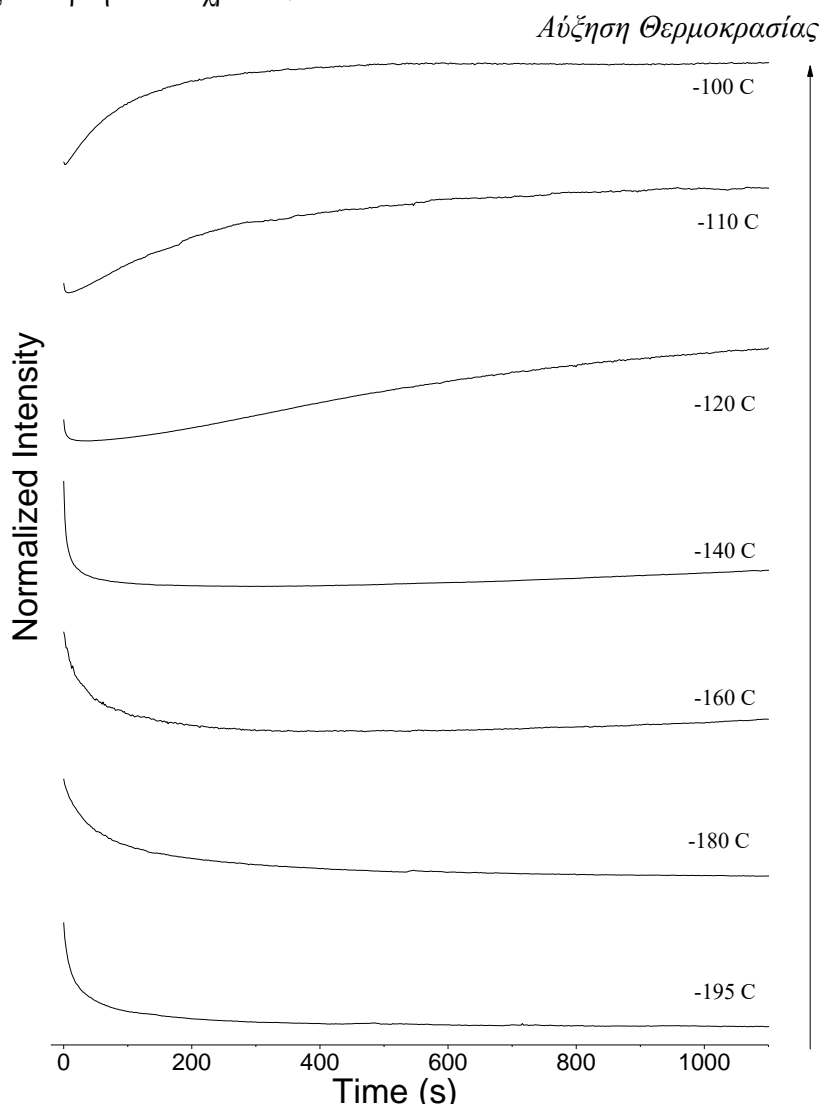
Σχ. 9. Κανονικοποιημένα φάσματα φωταύγειας (ένταση-counts vs μήκος κύματος) για διάφορες τιμές ισχύος του laser.

Όπως είναι εμφανές στο Σχ.9 στα κανονικοποιημένα φάσματα φωταύγειας, το FWHM αυξάνεται ελαφρώς καθώς αυξάνεται η ισχύς του laser.

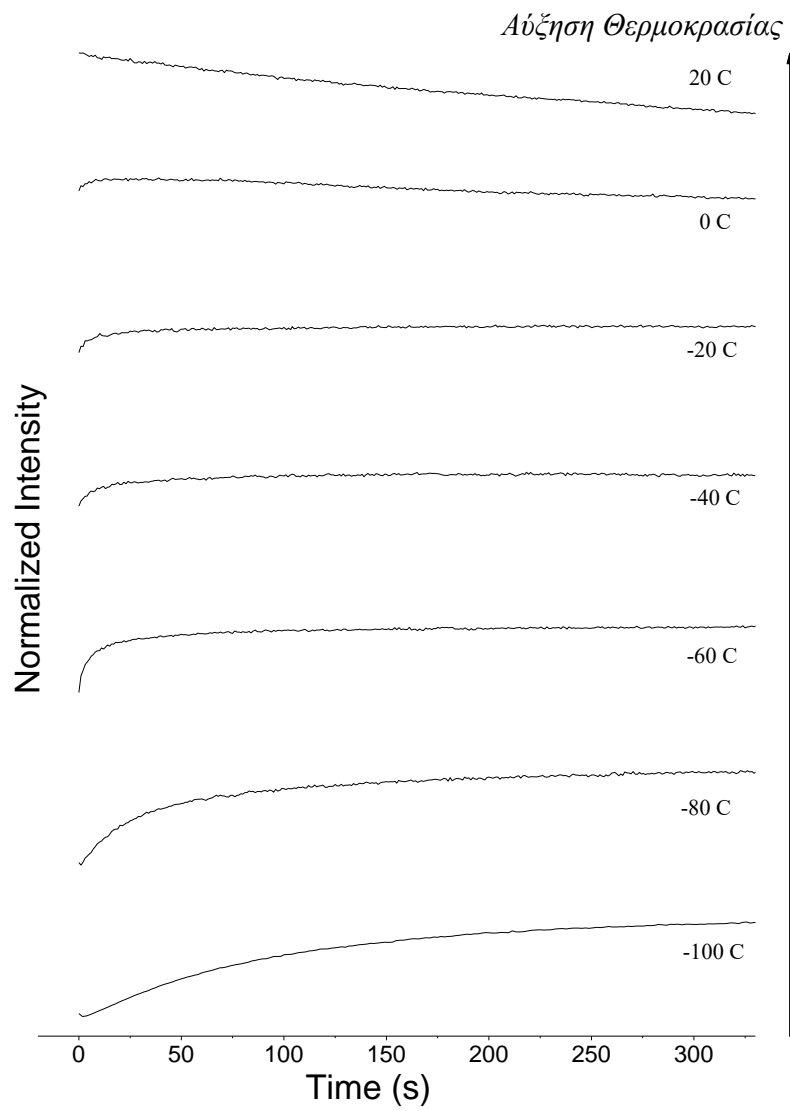
### 5.3 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD

Με χρήση πάλι του x10 φακού, αυτή τη φορά θέσαμε τη λειτουργία του συστήματος στην κάμερα CCD, η οποία έχει τη δυνατότητα λήψης ενός ολοκληρωμένου φάσματος φωταύγειας γύρω από μια ευρεία περιοχή (nm), με κέντρο που εμείς επιλέγουμε να είναι η κορυφή της φωταύγειας. Εισάγοντας πάντα στην κυψελίδα αέριο άζωτο για αποφυγή της υγρασίας, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις από τους  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  με βήμα  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  αρχικά και έπειτα  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , κάθε φορά επιλέγοντας ένα διαφορετικό σημείο του δοκιμίου που δεν έχει δεχτεί ακτινοβολία, βρίσκεται δηλαδή σχετικά μακριά από το προηγούμενο σημείο ακτινοβολίας, και το οποίο βρίσκεται σε μια ομοιόμορφη περιοχή (όπως φαινόταν στο μικροσκόπιο).

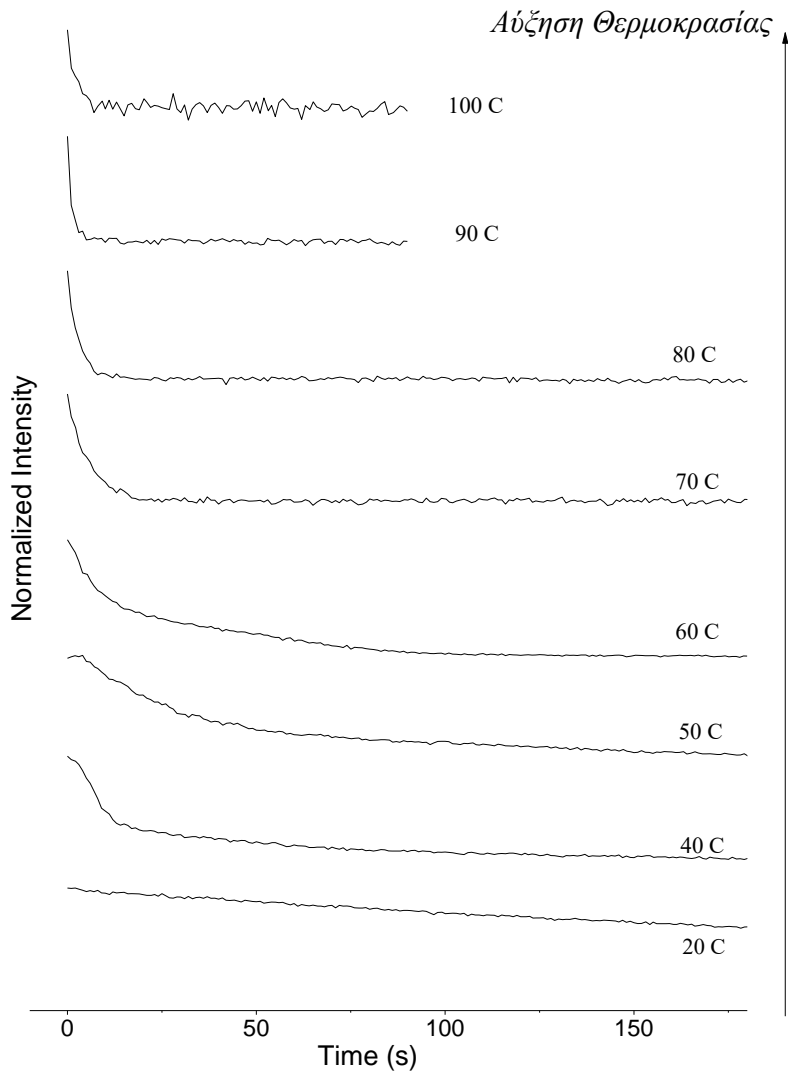
Το CCD λάμβανε επανειλημμένα φάσματα γύρω από το κέντρο που είχαμε ορίσει, κάποια μικρότερης και άλλα μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας ανάλογα με το σήμα που παρήγαγε κάθε θερμοκρασία (0.5 sec έως και 2 sec στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες). Έτσι, ύστερα από μερικά λεπτά, είχαμε στον υπολογιστή μια καμπύλη ολοκληρωμένης έντασης της φωταύγειας συναρτήσει του χρόνου.



Σχ. 10. Κανονικοποιημένες καμπύλες έντασης συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασίες από  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Σχ. 11. Κανονικοποιημένες καμπύλες έντασης συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασίες από  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Σχ. 12. Κανονικοποιημένες καμπύλες έντασης συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασίες από 20 °C έως και 100 °C.

Από τα Σχ.10, Σχ.11, Σχ.12 παρατηρούμε τα εξής:

- $-195\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -160\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Εκθετική και σταδιακή μείωση της έντασης.
- $-160\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -120\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Απότομη μείωση της έντασης και στη συνέχεια αργή αύξηση αυτής.
- $-120\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Όλο και πιο απότομη αύξηση και επίτευξη της μέγιστης έντασης (plateau).
- $-80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Πολύ απότομη αύξηση και επίτευξη plateau.
- $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Απότομη αύξηση έντασης και επίτευξης plateau και στη συνέχεια σταδιακή μείωση αυτής.
- $20\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ : Όλο και πιο απότομη μείωση της έντασης.

Οι έννοιες της φωτο-ενεργοποίησης (photoactivation) και φωτο-απομείωσης (photodarkening) παίζουν σημαντικό ρόλο στη μελέτη των χρονοεξαρτώμενων φασμάτων PL. Από τη μια, το photoactivation, δηλαδή η «ενεργοποίηση» και αύξηση της έντασης της PL λόγω ακτινοβολίας, οφείλεται πιθανόν σε πλήρωση παγίδων που βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό διάκενο, οι οποίες και περιορίζουν τη φωταύγεια του περοβσκήτη. Η φύση των παγίδων αυτών, οι οποίες μπορεί να είναι είτε ρηχές είτε βαθιές, έγκειται στο είδος των ατελειών από τις οποίες προέρχονται. Από την άλλη, το photodarkening, που έχει να κάνει άμεσα με πτώση σε απόδοση του υλικού, πιθανόν να σχετίζεται με υποβιβασμό (degradation) του περοβσκήτη υπό ακτινοβολία, όπως αναφέρεται σε αρκετές έρευνες.

Τόσο το photoactivation όσο και το photodarkening επηρεάζονται άμεσα από το περιβάλλον/συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το δοκίμιο, όπως θα δούμε και παρακάτω στην εργασία. Το photoactivation είναι αρκετά πιο έντονο όταν έχουμε περιβάλλον οξυγόνου από ότι όταν έχουμε ατμοσφαιρικές συνθήκες ή περιβάλλον αζώτου. Επίσης, το photodarkening είναι πιο έντονο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, κυρίως λόγω της υγρασίας που δημιουργείται και ελκύει φωτοδιεγερμένους φορείς.<sup>41</sup>

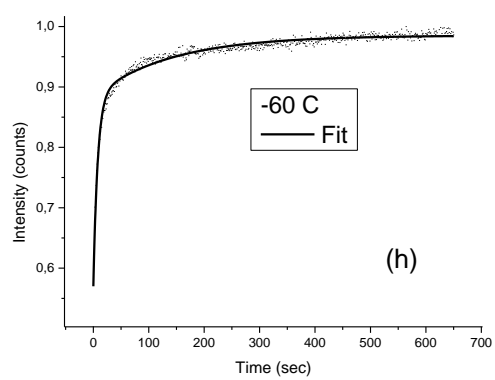
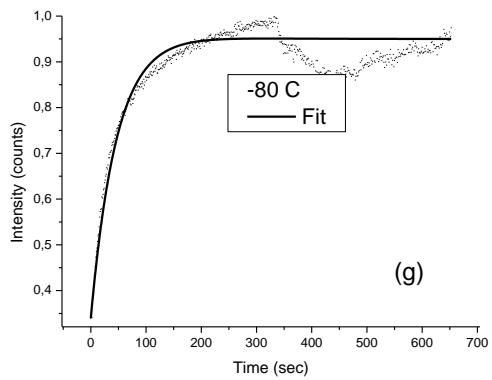
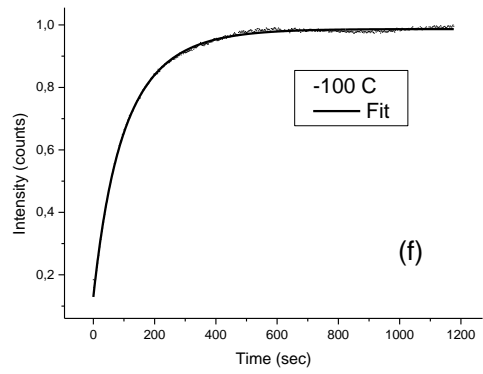
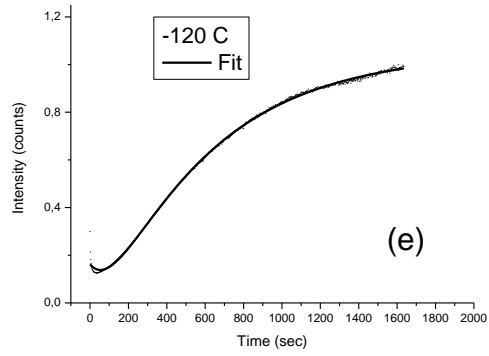
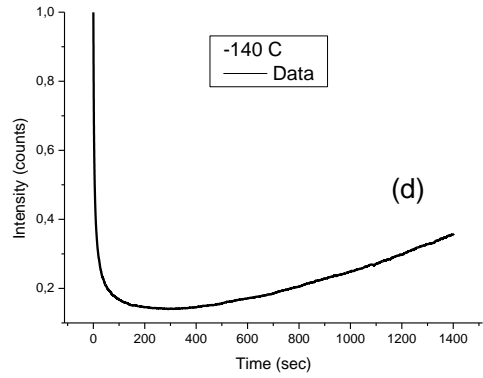
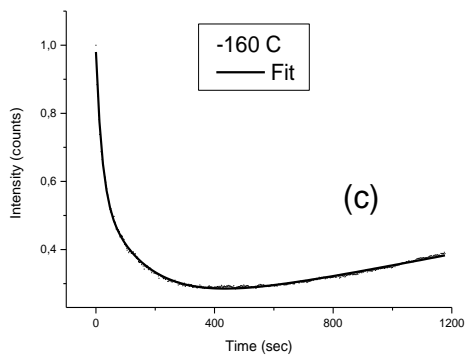
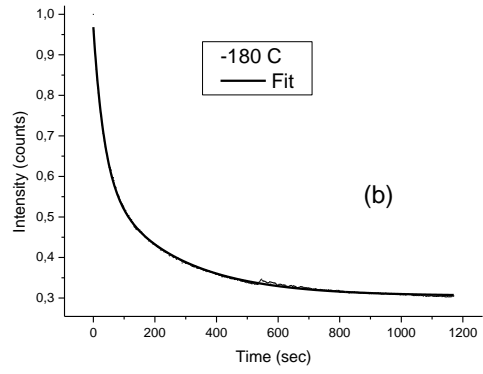
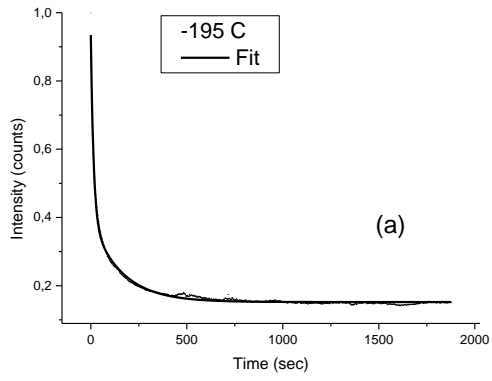
Οι Tian Y. et al αναφέρουν πως η σταδιακή αύξηση της απόδοσης PL οφείλεται κυρίως σε χημικές αντιδράσεις οι οποίες ενεργοποιούν και απενεργοποιούν τις παγίδες φορτίου, καθώς και σε ιοντική μεταφορά, κ.ά. Τα σημεία/περιοχές που προκαλούν εκπομπή ή quenching (απόσβεση) της PL είναι συνήθως παγίδες που σχετίζονται με χημικές ή κρυσταλλικές ατέλειες, και οι οποίες σχηματίζονται συχνά σε όρια κόκκων (grain boundaries) ή σε μέρη με έντονες γεωμετρικές ανωμαλίες.<sup>42</sup>

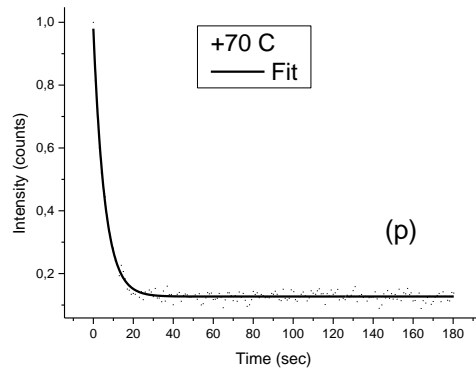
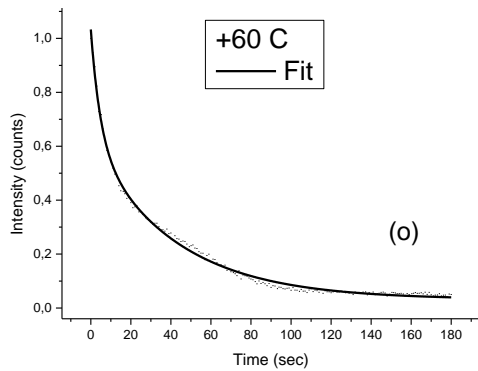
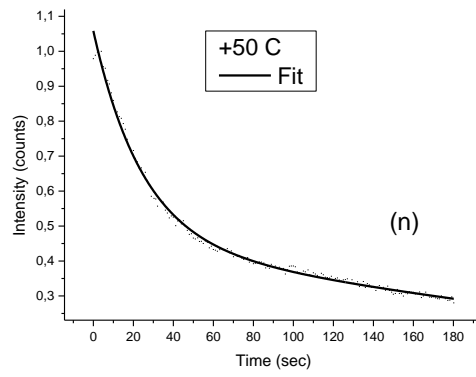
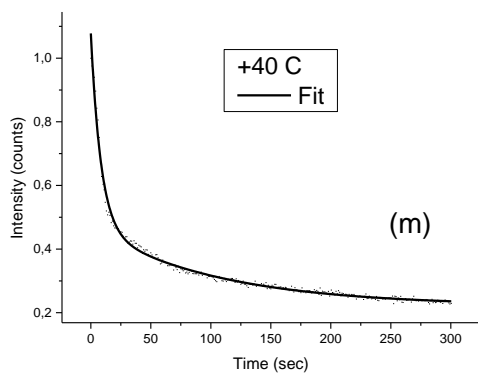
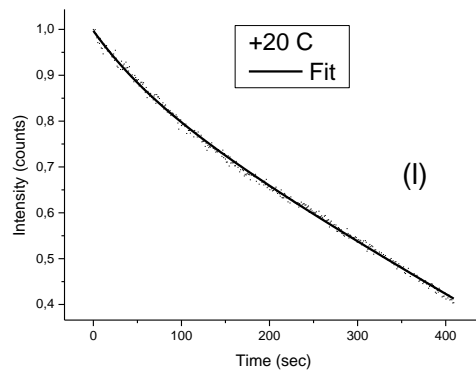
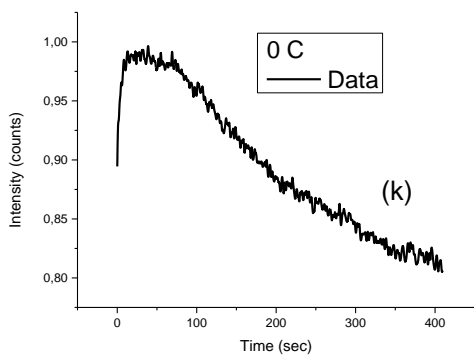
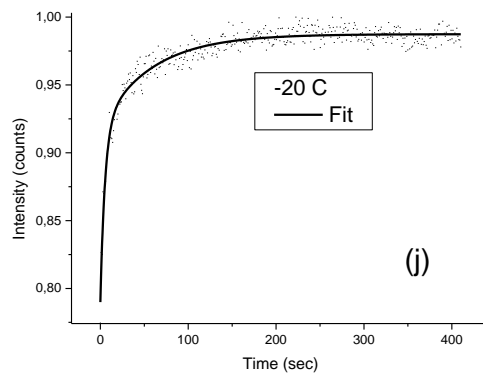
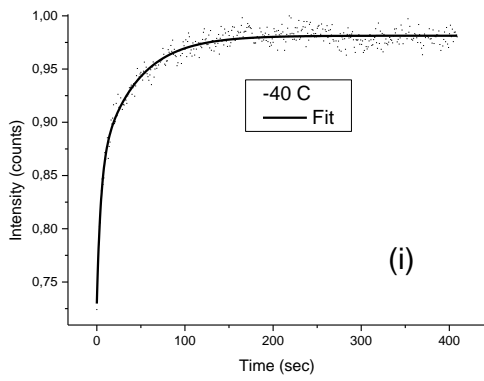
Οι περισσότερες καμπύλες μπορούν να προσαρμοσθούν αριθμητικά στο πρόγραμμα Origin μέσω εκθετικών συναρτήσεων ExpDec2, δηλαδή της μορφής<sup>43</sup>:

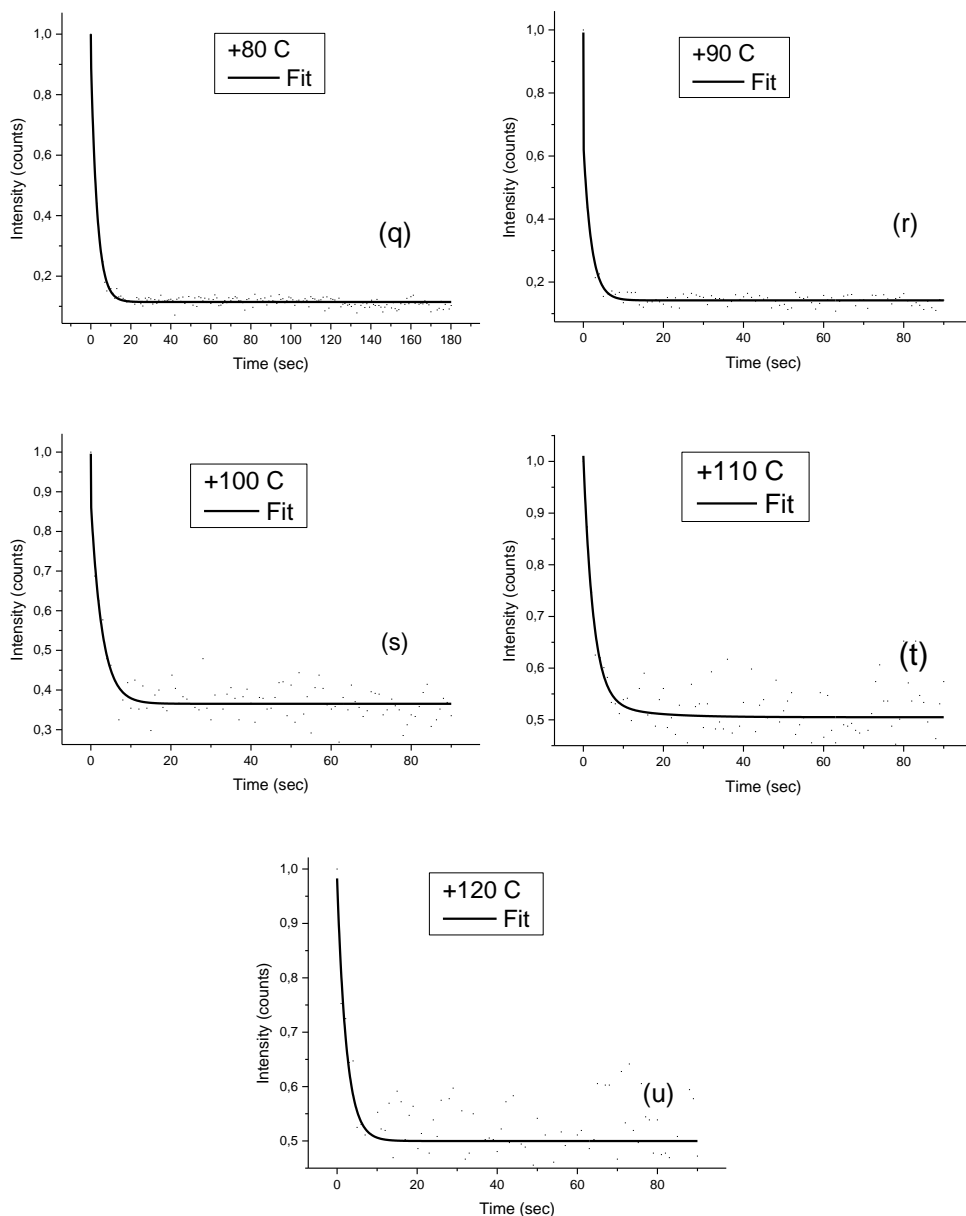
$$y(x) = A_1 e^{\left(-\frac{x}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{\left(-\frac{x}{\tau_2}\right)} + y_0$$

$$= A_1 e^{(-k_1 x)} + A_2 e^{(-k_2 x)} + y_0$$

Πολλές καμπύλες παρουσιάζουν αρκετές αλλαγές μονοτονίας και δεν είναι δυνατό να προσαρμοσθούν με αυτή τη διπλή εκθετική συνάρτηση. Παρακάτω βλέπουμε τα αποτελέσματα για κάθε καμπύλη/θερμοκρασία ξεχωριστά.







Σχ. 13. Προσαρμογή (όπου εφικτή) κανονικοποιημένων καμπυλών έντασης συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασίες από (a)  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (u)  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Παρόλο που στις περισσότερες γραφικές παραστάσεις χρησιμοποιήσαμε τη συνάρτηση ExpDec2 του Origin, στους  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  προσαρμογή πραγματοποιούνταν μόνο με τη συνάρτηση ExpDec3, ενώ, όπως φαίνεται στο Σχ.13 (d) και Σχ.13 (k), στις θερμοκρασίες  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  δε γινόταν προσαρμογή.



Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1) παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων της συνάρτησης ExpDec2, όπως αυτές προέκυψαν από την προσαρμογή που έγινε στο Origin. Εντός του πίνακα, με μαύρο χρώμα είναι οι τιμές των παραμέτρων που υπέστησαν προσαρμογή, με μπλε αυτές στις οποίες δεν είχαμε απόλυτη σύγκλιση και με κόκκινο αυτές όπου δεν πραγματοποιήθηκε προσαρμογή. Στην 1<sup>η</sup> στήλη με τις θερμοκρασίες, το βελάκι υποδηλώνει την κατά κύριο λόγο μορφή/μονοτονία της καμπύλης, μέχρι αυτή να μεταβληθεί.

Υπενθυμίζεται η μορφή της συνάρτησης:

$$y(t) = y_0 + A_1 e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}$$

**\*Fit Done** \*Fit not 100% \*Can't Fit

Πίνακας 1. Τιμές των παραμέτρων της συνάρτησης  $y = y_0 + A_1 e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}$ , μετά από προσαρμογή στο Origin. [t σε sec]

T (°C)	y <sub>0</sub>		A <sub>1</sub>		τ <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>		τ <sub>2</sub>	
	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error
-195 C ↓	0,152	2,7E-4	0,243	0,003	157,1	2,0	0,540	0,004	14,37	0,23
-180 C	0,3052	4E-4	0,287	0,002	242,8	2,3	0,376	0,002	35,79	0,41
-160 C (ExpDec3)	14766	184	0,388	0,003	164,4	2,6	0,407	0,004	20,35	0,37
			A <sub>3</sub> = -14766	184	t <sub>3</sub> = 8,8E7	0				
-140 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-120 C ↑	1,054	0,002	0,388	0,010	120,0	3,2	-1,281	0,009	563,6	5,6
-100 C	0,9869	4E-4	-0,266	0,030	55,2	3,9	-0,592	0,031	138,6	3,3
-80 C	0,95	0	-0,65	0	47,6	0,8	0,04	0	100	0
-60 C	0,9852	7E-4	-0,315	0,005	7,83	0,22	-0,101	0,002	140,1	5,2
-40 C	0,9813	5E-4	-0,127	0,007	4,52	0,47	-0,125	0,005	42,4	1,9
-20 C	0,9874	5E-4	-0,129	0,005	5,28	0,42	-0,068	0,003	57,9	3,6
0 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+20 C ↓	-3,64	0,72	4,53	0,72	3620	607	0,1	0	70,2	3,6
+40 C	0,222	0,004	0,247	0,005	104,7	5,9	0,609	0,009	8,39	0,25
+50 C	-0,11	0,21	0,57	0,20	522	222	0,6	0	24,32	0,58
+60 C	0,032	0,003	0,589	0,011	41,9	1,2	0,413	0,014	4,82	0,31
+70 C	0,127	0,001	0,43	0	5,62	0	0,426	0,010	5,62	0,21
+80 C	0,114	0,001	0,818	0,040	3,17	0,14	0,067	0,042	0,027	2E12
+90 C	0,142	0,002	0,5	0	2	0	0,35	0	0,01	0
+100 C	0,365	0,004	0,511	0,072	2,78	0,47	0,119	0,083	7,87E-4	0
+110 C	0,505	0,009	0,04	0,18	11	44	0,47	0,18	2,4	1,2
+120 C	0,500	0,008	0,24	3,7E6	2,3	29924	0,24	3,7E6	2,3	29925

Στον παραπάνω πίνακα, οι παράμετροι  $\tau_1$  και  $\tau_2$  της συνάρτησης σχετίζονται με τους χρόνους εκθετικής αύξησης/μείωσης της έντασης της εκπομπής PL, και συνεπώς αναπαριστούν δυο διαφορετικές διαδικασίες επανασύνδεσης. Η πιο γρήγορη συνιστώσα (μικρότερη τιμή) της εκθετικής πτώσης του PL αντιστοιχεί σε παγίδευση από ατέλειες και ενισχύεται σημαντικά όσο μικρότερη είναι η ένταση διέγερσης του φαινομένου. Σε μεγάλες εντάσεις διέγερσης, η συνιστώσα αυτή τείνει σε ακόμα μικρότερη τιμή και ίσως και μηδενισμό, υποδεικνύοντας κορεσμό στην πλήρωση των ατελειών.<sup>43</sup> Η παράμετρος με τη μεγαλύτερη τιμή (αργή συνιστώσα), έχει να κάνει με την κατάσταση υψηλότερης έντασης και αποδίδεται σε απλή εξιτονική επανασύνδεση.

Ο ενεργός χρόνος ζωής μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης:

$$\tau_{eff} = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}{A_1 + A_2}$$

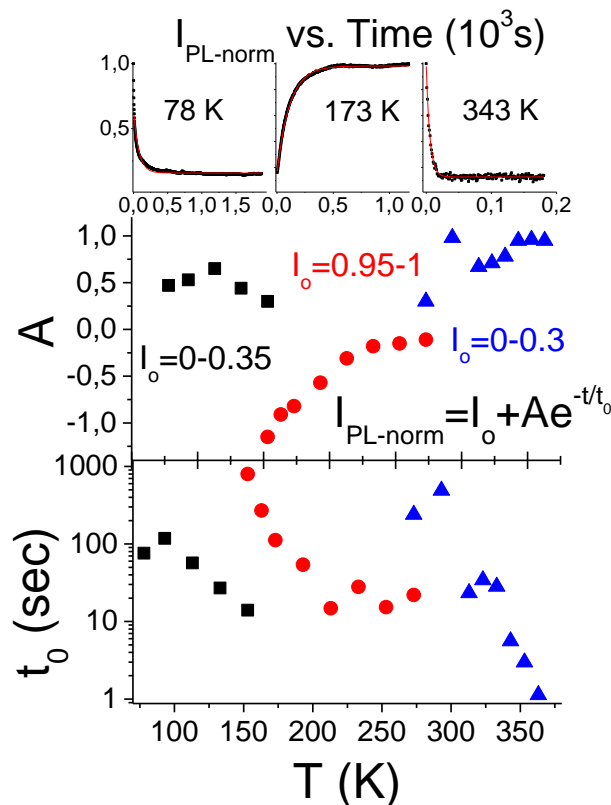
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αυτός ο ενεργός χρόνος ζωής  $\tau_{eff}$  εξαρτάται άμεσα από την ισχύ διέγερσης.<sup>44</sup>

Οι Stranks S.D. et al<sup>45</sup> προτείνουν ένα θεωρητικό μοντέλο περιγραφής της δυναμικής των επανασυνδέσεων μεταξύ ελευθέρων φορτίων, εξιτονίων και ηλεκτρονικών καταστάσεων υπό του ενεργειακού κενού για οργανο-ανόργανους μεταλλικούς περοβσκίτες αλογονιδίων,

από όπου βγαίνει περιληπτικά το εξής συμπέρασμα, το οποίο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να περιγράψουμε ταυτόχρονα και το είδος του περοβσκήτη που μελετούμε (CsPbBr<sub>3</sub>):

Όταν ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές συναντώνται, μπορούν να σχηματίσουν ένα εξιτόνιο, το οποίο θα διαχωριστεί ξανά σε ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές, με μεγάλη πιθανότητα. Περιστασιακά, τα εξιτόνια (ή τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) θα κάνουν ακτινοβολητική επανασύνδεση, εκπέμποντας φωταύγεια, ή θα κάνουν μη ακτινοβολητική αποδιέγερση. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ή σε χαμηλότερες ενέργειες διέγερσης, τα ηλεκτρόνια και οι οπές περνούν αρκετά περισσότερο χρόνο ως ελεύθερα φορτία, αντί ως δεσμευμένα σε εξιτόνια, οπότε και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι πιο επιρρεπή σε παγίδευση σε περιοχές ατελειών, κάτι που οδηγεί σε μη-ακτινοβολητική αποδιέγερση και πτώση της PL εκπομπής (decay). Καθώς όμως η πυκνότητα φωτοδιεγερμένου φορτίου αυξάνεται και/ή η θερμοκρασία μειώνεται, ο χρόνος που τα φορτία περνούν δεσμευμένα ως εξιτόνια αυξάνεται και η πυκνότητα των διαθέσιμων καταστάσεων-παγίδων μειώνεται. Συνεπώς, ο ανταγωνισμός για την πτώση της ακτινοβολίας (radiative decay) αυξάνεται σε σχέση με την παγίδευση φορτίου, κάτι που επιφέρει αύξηση της κβαντικής απόδοσης φωταύγειας (PLQE).<sup>45 46</sup>

Μια εναλλακτική σκοπιά μελέτης της χρονικής εξάρτησης της φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες έγκειται στη χρήση ενός εκθετικού όρου, δηλαδή μιας συνάρτησης του τύπου  $I = I_0 + Ae^{-t/t_0}$ . Μέσω αυτής είναι πιο εύκολη η περιγραφή της συμπεριφοράς των καμπυλών στην πλειοψηφία των θερμοκρασιών, ενώ παρατηρείται ένα μοτίβο εκθετικής εξάρτησης.

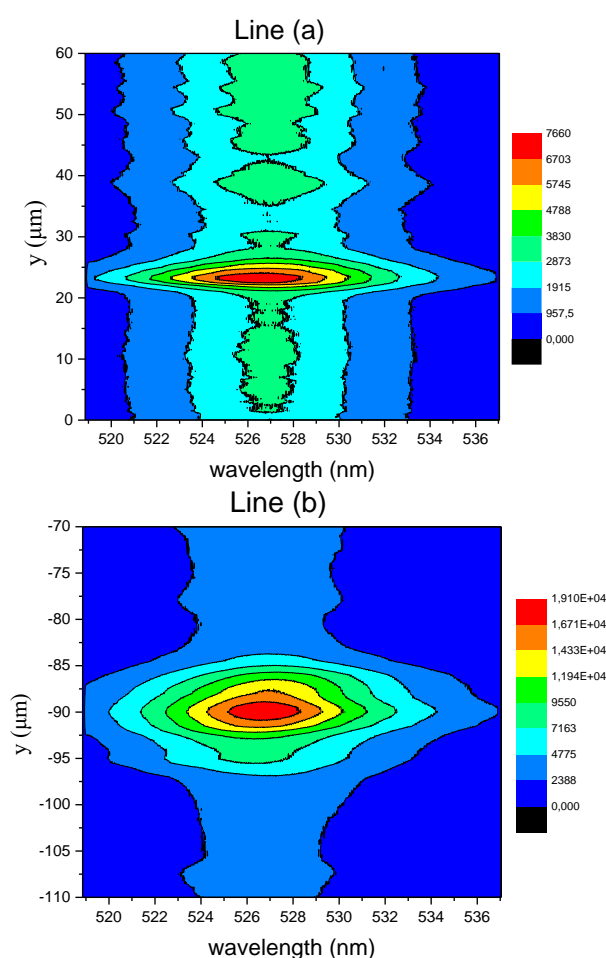


Σχ. 14. Διαγράμματα κανονικοποιημένης έντασης συναρτήσει του χρόνου σε θερμοκρασίες  $-195$  °C,  $-100$  °C και  $70$  °C (πάνω), πλάτους  $A$  της  $I = I_0 + Ae^{-t/t_0}$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (κέντρο) και παραμέτρου  $t_0$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (κάτω).

## 5.4 Χαρτογράφηση – Σάρωση σε Γραμμή

Η επιφάνεια του μικρού δείγματος παρουσίαζε διάφορες ρωγμές και ανωμαλίες. Χρησιμοποιώντας την κάμερα CCD και τη δυνατότητα μετακίνησης της βάσης του δοκιμίου μέσω του λογισμικού LabSpec, μπορούσαμε να λάβουμε φάσματα έντασης της φωταύγειας σκανάροντας την επιφάνειά του (σε κλίμακα  $\mu\text{m}$ ), συνθέτοντας έτσι ένα χωρικό προφίλ της έντασης.

Αρχικά, εξέτασαμε κάτι που έμοιαζε σαν ρωγμή στην επιφάνεια (πιθανόν grain boundary), σε δύο διαφορετικές περιοχές. Η σάρωση έγινε πάνω σε μια γραμμή μήκους 60  $\mu\text{m}$  στην 1<sup>η</sup> μέτρηση και μήκους 40  $\mu\text{m}$  στη 2<sup>η</sup>. Κάθετα στις γραμμές της σάρωσης υπήρχε μια ρωγμή όπως αναφέραμε. Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήσαμε φακό x40 και ισχύ laser 0.01 mW, ενώ τα δείγματα βρίσκονταν σε θερμοκρασία  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ .



Σχ. 15. Line scan με χρήση του CCD, σε θερμοκρασία  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  σε δύο διαφορετικές περιοχές: (a) γραμμή μήκους 60  $\mu\text{m}$  και (b) γραμμή μήκους 40  $\mu\text{m}$ . Η ένταση (counts) απεικονίζεται χρωματικά.

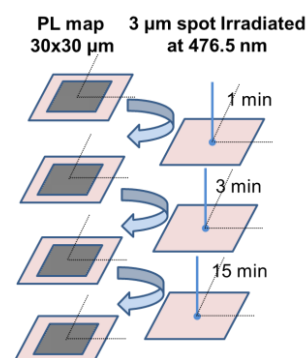
Παρατηρούμε πως η ένταση της φωταύγειας παρουσιάζει σημαντική αύξηση (και μέγιστο) κατά τη διέλευση του ανιχνευτή από τη ρωγμή. Εκεί έχουμε πιθανόν όρια κόκκων (grain boundaries), τα οποία μπορούν είτε να λειτουργήσουν ως παγίδες φορτίου είτε να συνεισφέρουν στην ιοντική μεταφορά, ανάλογα με το είδος των χημικών ή κρυσταλλικών ατελειών που αποτελούν.<sup>42</sup> Η τιμή της έντασης αυτής σε σχέση με τα υπόλοιπα σημεία της γραμμής είναι αρκετά μεγάλη.

## 5.5 Χαρτογράφηση σε διάφορες θερμοκρασίες

Με χρήση του φακού x40, ισχύ laser 0.03 mW και ρεύμα 18.5 A πραγματοποιήσαμε scan σε περιοχές του μικρού δείγματος  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ , με βήμα  $2 \mu\text{m}$ , για διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι περιοχές αυτές φροντίσαμε να είναι όσο το δυνατόν πιο λείες και ομοιόμορφες.

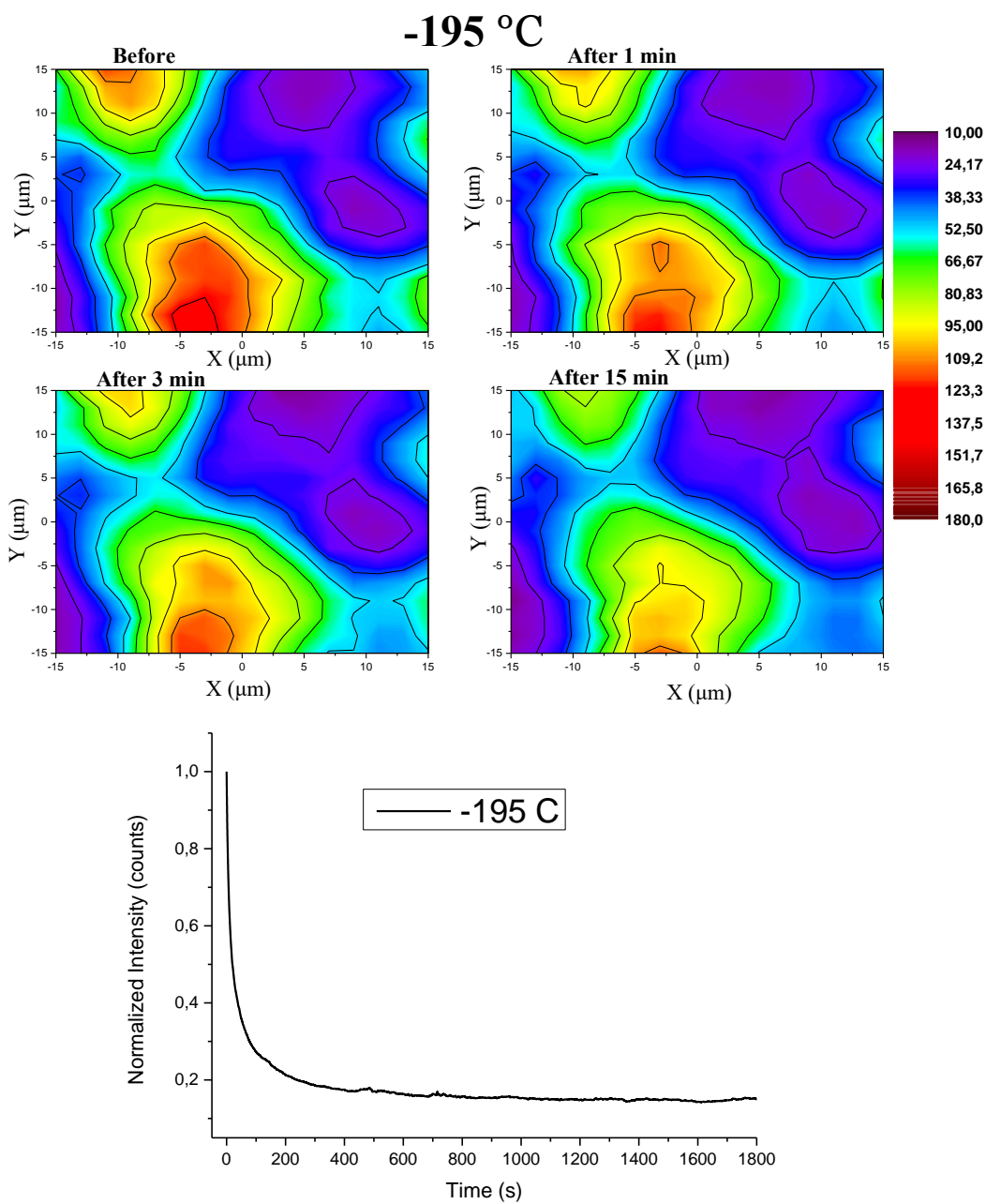
Όπως θα δούμε και στα παρακάτω σχήματα, έχουμε μετρήσεις για διαφορετικές χρονικές περιόδους σε κάθε θερμοκρασία:

- Η πρώτη μέτρηση κάθε φορά είναι σε ένα μη ακτινοβολημένο σημείο, με το laser κλειστό μέχρι να αρχίσει η μέτρηση.
- Το laser στέκεται στο κάθε σημείο όπου γίνεται η σάρωση και λαμβάνει φάσμα για περίπου 1 sec. Η χαρτογράφηση ολόκληρης της επιλεγμένης περιοχής μπορεί να διαρκέσει μερικά λεπτά.
- Αμέσως μετά την ολοκλήρωση της 1<sup>ης</sup> μέτρησης, αφήνουμε το laser (σε λειτουργία) στο κέντρο της περιοχής και, όταν περάσει 1 λεπτό ακριβώς, επαναλαμβάνουμε τη σάρωση.
- Παρόμοια με πριν, όταν τελειώσει η 2<sup>η</sup> μέτρηση, αφήνουμε το laser στο κέντρο της περιοχής για 3 λεπτά (και αντίστοιχα 15 λεπτά στην τελευταία μέτρηση) και επαναλαμβάνουμε τη σάρωση.



Τα πειράματα αυτά διεξάχθηκαν σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, όπου οι καμπύλες έντασης συναρτήσεως του χρόνου διατηρούν τη μονοτονία τους. Εξετάσαμε αρκετές διαφορετικές περιοχές σε κάθε θερμοκρασία, αλλά σε μερικά δεν είχαμε καλό σήμα, οπότε στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζουμε τα καλύτερα σημεία (περιοχές). Μάζι με κάθε εικόνα χαρτογράφησης παρατίθεται και η αντίστοιχη καμπύλη έντασης-χρόνου, ώστε να φαίνεται η αναμενόμενη συμπεριφορά της έντασης της φωταύγειας.

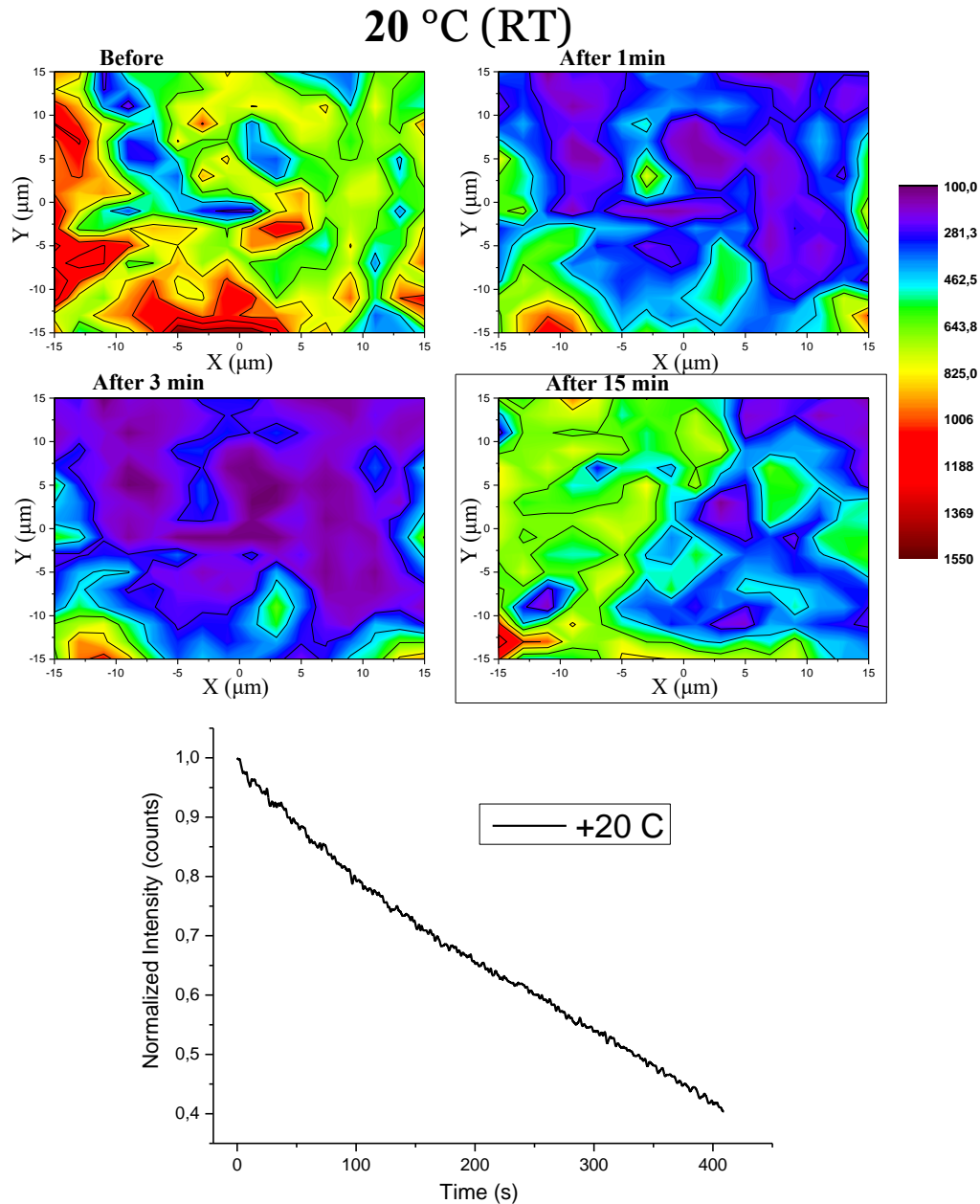
Όπως βλέπουμε και στην καμπύλη της έντασης-χρόνου για τη θερμοκρασία  $-195 \text{ }^\circ\text{C}$ , η ένταση ξεκινάει από μια μέγιστη τιμή και μειώνεται εκθετικά, φτάνοντας μια ελάχιστη τιμή μετά από χρόνο περίπου 10 λεπτών. Αντίστοιχα, στο χαρτογράφημα του Σχ.16 παρατηρούμε ότι η 1<sup>η</sup> εικόνα (Before) είναι αυτή με την περισσότερη συνολικά ένταση, καθώς ακτινοβολείται για 1<sup>η</sup> φορά κατά την έναρξη της μέτρησης και ενεργοποίησης του laser, σε συμφωνία με την παραπάνω καμπύλη. Στις επόμενες εικόνες παρατηρούμε σταδιακή μείωση της έντασης, τόσο στο κέντρο που ακτινοβολούταν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μετά από κάθε μέτρηση όσο και σε γειτονικά σημεία γύρω από αυτό, σαν να έχουμε εξάπλωση αυτής της μείωσης.



Σχ. 16. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-195 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο ότι η διάχυση των φορέων είναι δυνατόν να προκαλεί ενεργοποίηση και απενεργοποίηση αντίστοιχα των παγίδων σε μια περιοχή γύρω από το κέντρο ακτινοβολίας, ανάλογα βέβαια με τη θερμοκρασία, την ισχύ, το spot του laser, το μήκος της διάχυσης και την ευκινησία των φορέων.<sup>47 48 49</sup>

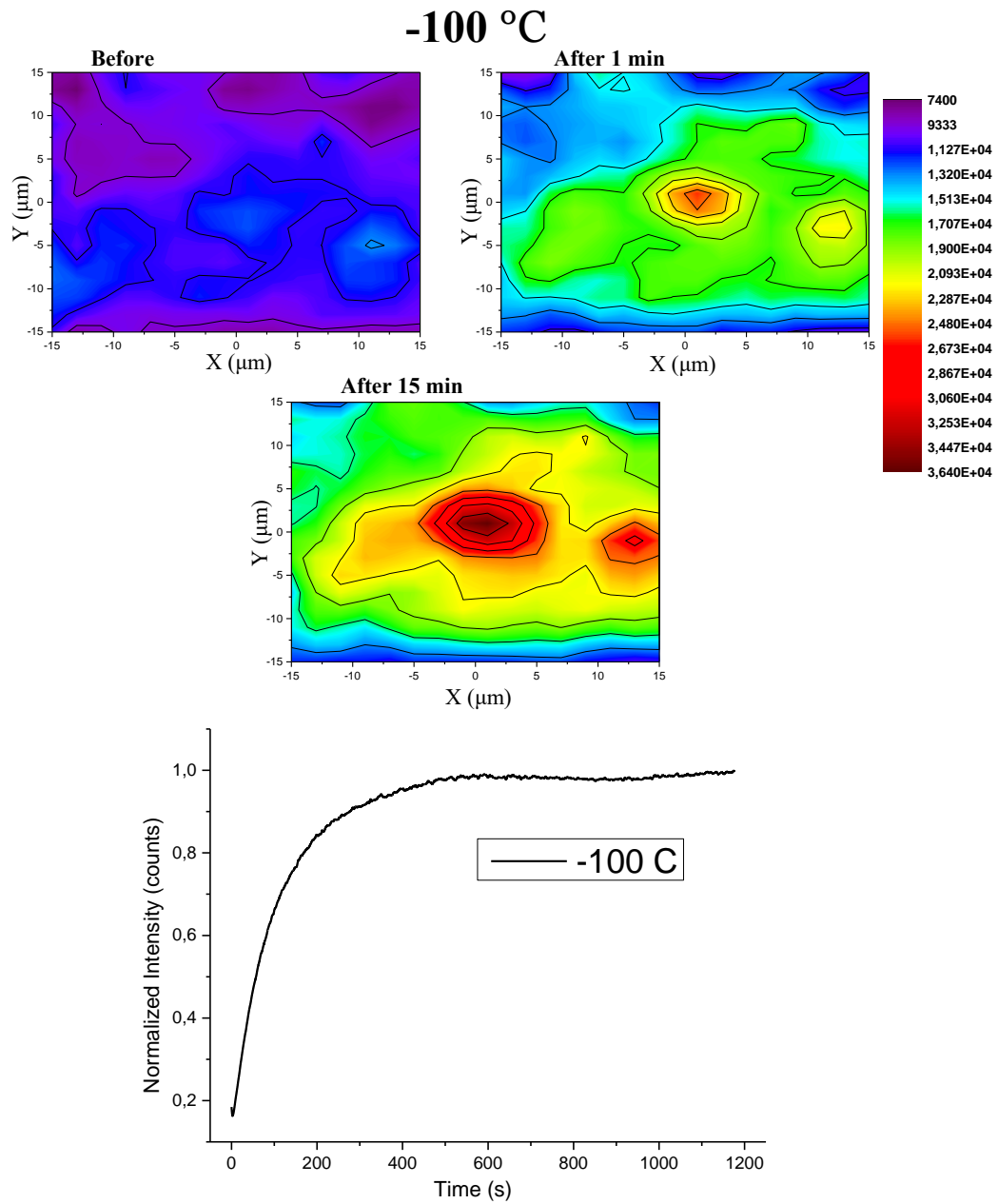
Η ίδια συμπεριφορά παρουσιάζεται και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 20 °C (η μέτρηση αυτή έγινε με ρεύμα 25 A), όπου η καμπύλη έχει πάλι φθίνουσα μορφή.



Σχ. 17. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία 20 °C.

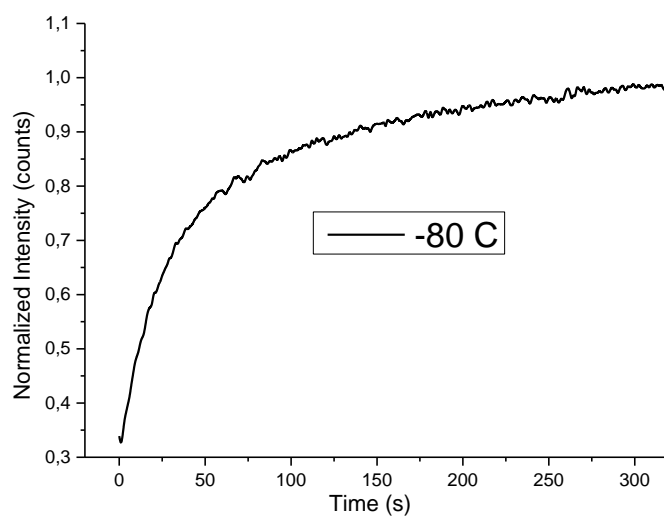
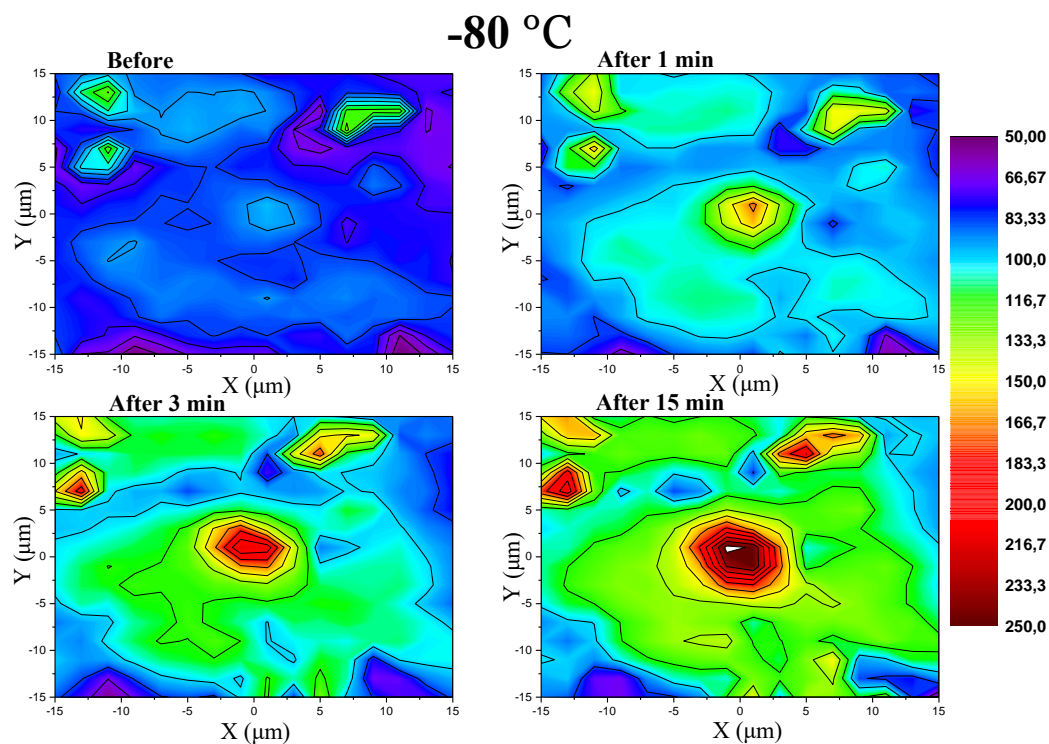
Παρ' όλα αυτά, η τελευταία εικόνα (After 15 min) του Σχ.17 παρουσιάζει μια σημαντική αύξηση της έντασης σε όλη την περιοχή, κάτι μη αναμενόμενο με βάση τη συμπεριφορά της καμπύλης έντασης-χρόνου για τη θερμοκρασία αυτή, όπως βλέπουμε στη γραφική παράσταση παραπάνω.

Αντιθέτως, στις θερμοκρασίες  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , όπου οι καμπύλες έντασης-χρόνου έχουν αύξουσα μορφή, παρατηρούμε την αντίστροφη συμπεριφορά με τα παραπάνω.



Σχ. 18. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .





Σχ. 19. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Όπως βλέπουμε και στην καμπύλη της έντασης-χρόνου των Σχ.18 και Σχ.19 για τις θερμοκρασίες  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα, η ένταση ξεκινάει από μια ελάχιστη τιμή και αυξάνεται εκθετικά, επιτυγχάνοντας τη μέγιστη τιμή της μετά από μερικά λεπτά. Έτσι και στα pairs αυτά παρατηρούμε ότι η 1<sup>η</sup> εικόνα (Before) είναι αυτή με την ελάχιστη συνολικά ένταση, σε συμφωνία οπότε με τις παραπάνω καμπύλες. Στις επόμενες εικόνες παρατηρούμε σταδιακή αύξηση της έντασης, εμφανέστατα στο κέντρο που ακτινοβολούταν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μετά από κάθε μέτρηση, καθώς και στις γύρω περιοχές, έχοντας δηλαδή μια εξάπλωση της μεταβολής στην ένταση της φωταύγειας καθώς αυξάνει η διάρκεια της ακτινοβολήσης.

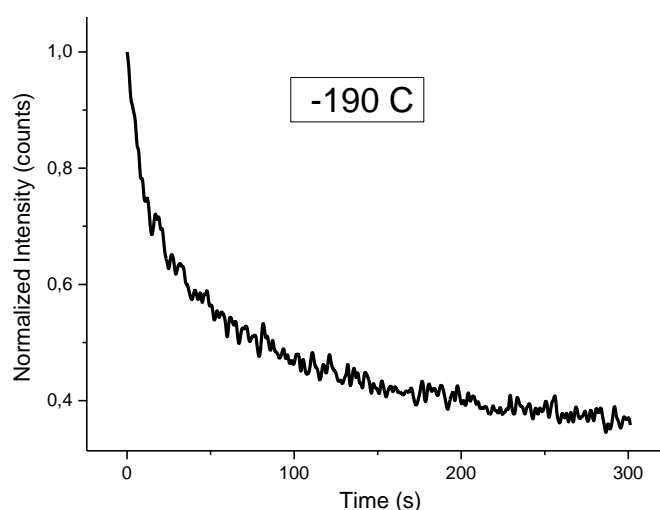
## 6 2<sup>ο</sup> Σετ Μετρήσεων στο CsPbBr<sub>3</sub>

Στο 2<sup>ο</sup> set μετρήσεων πραγματοποιήσαμε μετρήσεις τόσο στο μικρό δείγμα όσο και στο μεγάλο δείγμα CsPbBr<sub>3</sub>, χρησιμοποιώντας το φακό x40, έχοντας ρεύμα laser στα 20 A και ισχύ στα 0.1 mW. Οι μετρήσεις αυτές περιλαμβάνουν λήψη φασμάτων φωταύγειας με χρήση του φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) σε περιβάλλον αζώτου και οξυγόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες, μετρήσεις χρονικής μεταβολής της έντασης φωταύγειας με τον CCD, σε περιβάλλον αζώτου, οξυγόνου και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, καθώς και λήψη φωτογραφιών του δείγματος.

### 6.1 Μετρήσεις με άζωτο εντός κυψελίδας – Μέρος 1<sup>ο</sup>

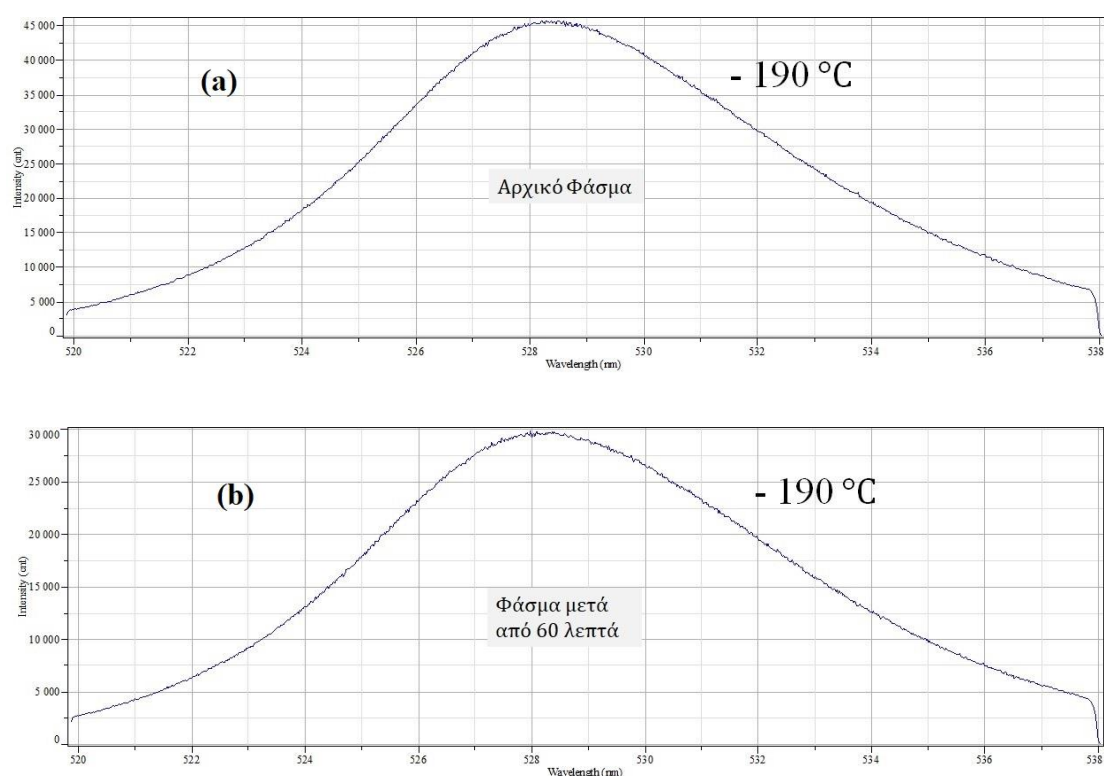
#### 6.1.1 Μετρήσεις επαναφοράς της αρχικής έντασης PL

Το πρώτο είδος μετρήσεων που πραγματοποιήσαμε είχε να κάνει με τον απαιτούμενο χρόνο επαναφοράς της έντασης της φωταύγειας σε ένα σημείο (του μεγάλου δείγματος) το οποίο είχε προηγουμένως ακτινοβοληθεί, δηλαδή μελέτη της αντιστρεψιμότητας του φαινομένου αύξησης/μείωσης της φωταύγειας. Για το λόγο αυτό, ακτινοβολούσαμε αρχικά ένα σημείο και λαμβάναμε με τον ανιχνευτή CCD ένα χρονικό γράφημα της μεταβολής της έντασης της φωταύγειας. Το γράφημα αυτό είχε την παρακάτω μορφή (Σχ.20).



Σχ. 20. Χρονική μεταβολή της έντασης της φωταύγειας σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

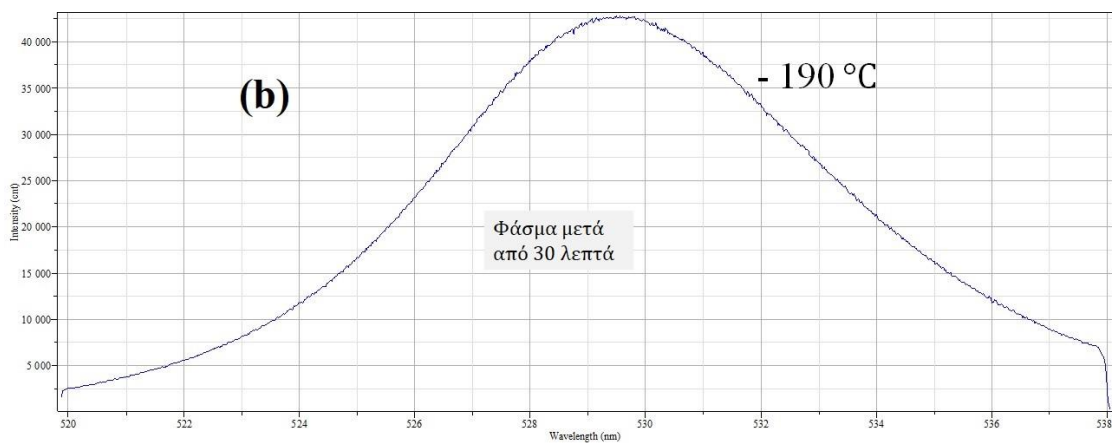
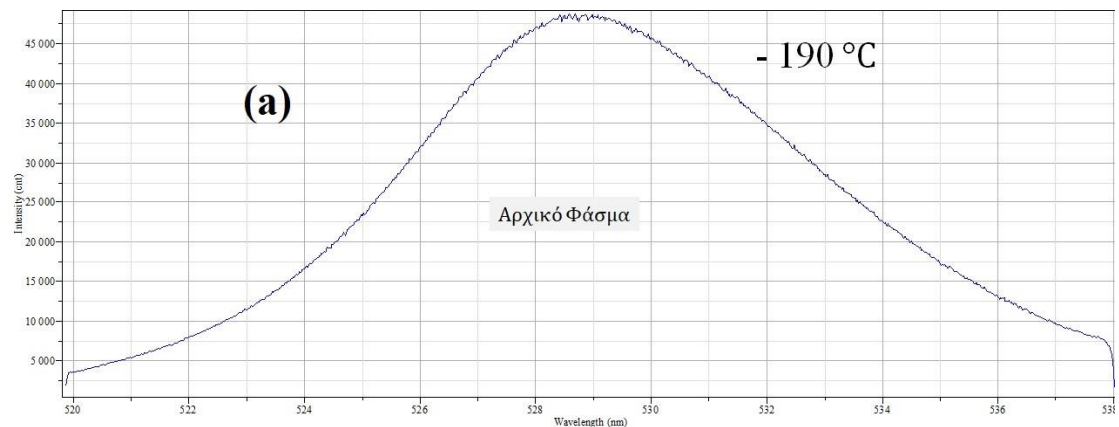
Συνεπώς, μετά από χρόνο περίπου 5 λεπτών η ένταση έχει μειωθεί στην ελάχιστη τιμή της. Απενεργοποιούμε στη συνέχεια το laser και μετά από συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνουμε φάσματα με το CCD, ελέγχοντας κατά πόσο έχει επανέλθει η αρχική τιμή της έντασης της κορυφής της φωταύγειας, σχετικά με το 1<sup>ο</sup> φάσμα.



Σχ. 21. Φάσμα φωταύγειας (Intensity vs wavelength) με χρήση του CCD σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (a) αρχικό φάσμα (κατά την ενεργοποίηση του laser) και (b) μετά από 60 λεπτά δίχως ακτινοβολία στην περιοχή αυτή.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω φάσματα (Σχ.21) σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , το σημείο αυτό χρειάστηκε 60 λεπτά ώστε η έντασή του να επανέλθει στο  $\sim 66\%$  της αρχικής τιμής, αφού πρώτα είχε φτάσει στην ελάχιστη τιμή της έντασης κατά την 1<sup>η</sup> μέτρηση.

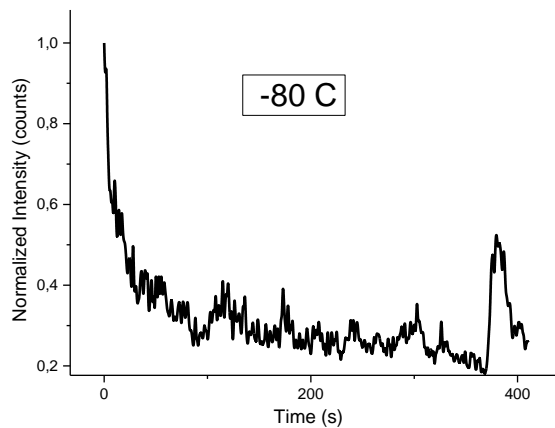
Την ίδια διαδικασία επαναλάβαμε και σε ένα άλλο σημείο του δείγματος σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Σχ.22).



Σχ. 22. Φάσμα φωταύγειας (Intensity vs wavelength) με χρήση του CCD σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (a) αρχικό φάσμα (κατά την ενεργοποίηση του Laser) και (b) μετά από 30 λεπτά δίχως ακτινοβολία στην περιοχή αυτή.

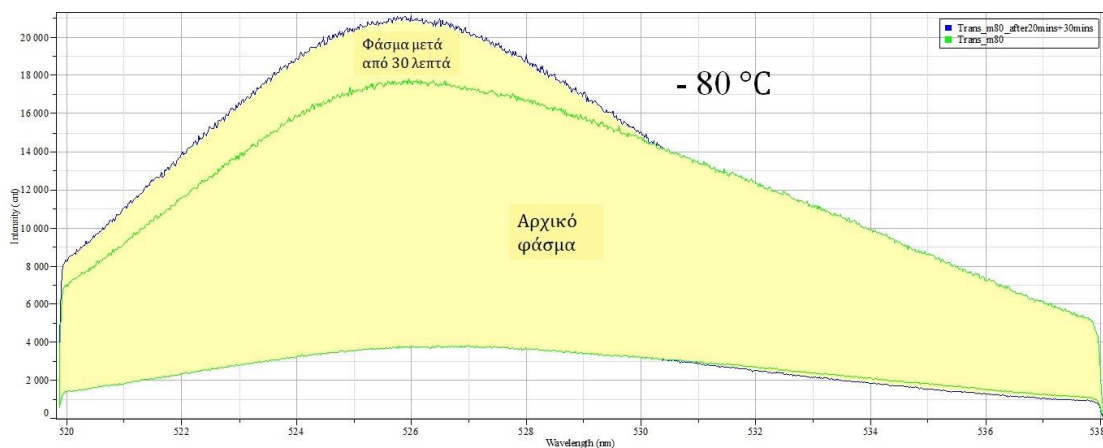
Στο σημείο αυτό, βλέπουμε πως η ένταση μετά από 30 λεπτά είναι σχεδόν στο  $\sim 90\%$  της αρχικής, μια αρκετά σημαντική βελτίωση σε σχέση με το προηγούμενο σημείο που εξετάσαμε. Η διαφορά αυτή ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η επιφάνεια του μεγάλου δείγματος παρουσιάζει αρκετές ανομοιομορφίες (όπως φαίνεται στο μικροσκόπιο) και δεν είναι τόσο λεία όσο αυτή του μικρού δείγματος.

Παρακάτω, στο Σχ.23, έχουμε ένα αντίστοιχο γράφημα χρονικής μεταβολής της έντασης, σε θερμοκρασία  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  αυτή τη φορά.



Σχ. 23. Χρονική μεταβολή της έντασης της φωταύγειας σε θερμοκρασία  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Με παρόμοιο τρόπο λαμβάνουμε φάσματα με το CCD, ελέγχοντας τον απαιτούμενο χρόνο επαναφοράς της έντασης. (Σχ.24)



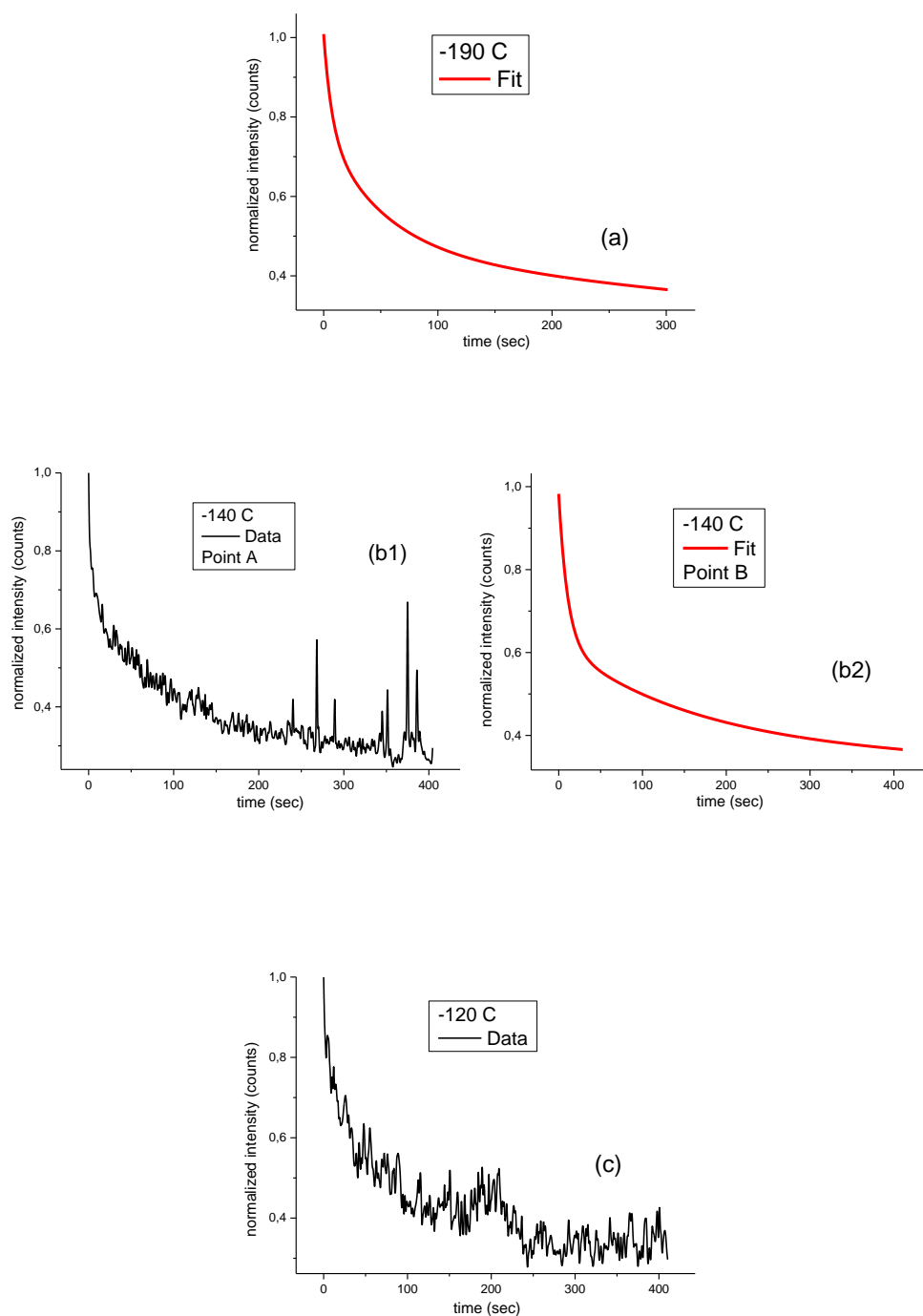
Σχ. 24. Σύνθεση των φασμάτων φωταύγειας (Intensity vs wavelength) με χρήση του CCD σε θερμοκρασία  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (a) αρχικό φάσμα (κατά την ενεργοποίηση του laser) και (b) μετά από 30 λεπτά δίχως ακτινοβολία στην περιοχή αυτή.

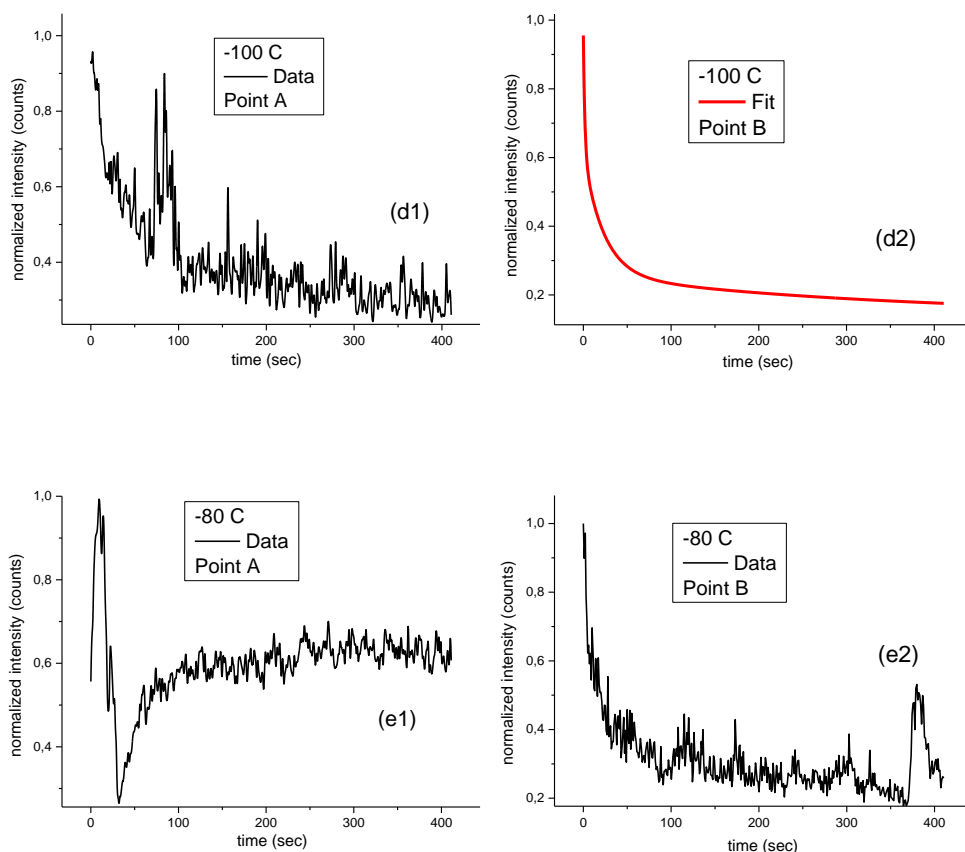
Στη θερμοκρασία αυτή, παρατηρούμε πως, μετά από 30 λεπτά μη ακτινοβολίας του σημείου, η ένταση της φωταύγειας έχει επανέλθει στην αρχική της τιμή, και μάλιστα έχει αυξηθεί κατά 20% περίπου. Επίσης, το δεύτερο φάσμα έχει μικρότερο εύρος και ασυμμετρία, σε σχέση με το αρχικό. Οι ασυμμετρίες αυτές οφείλονται πιθανόν στο μήκος κύματος που επιλέξαμε σαν κέντρο για το scan του CCD ή σε ιδιομορφίες του σημείου αυτού.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται παρόμοια συμπεράσματα από πειράματα σε περοβσκίτες. Οι Tian Y. et al<sup>50</sup> έχουν παρατηρήσει επίσης πως η επανενεργοποίηση των περιοχών επανασύνδεσης, στις οποίες είχαμε προηγουμένως απόσβεση (quenching) της PL, είναι εφικτή, όταν διακόπτουμε την ακτινοβολία του δείγματος. Η επαναφορά της PL μπορεί να φτάσει ένα ικανοποιητικό ποσοστό, αν και ίσως όχι πάντα στο μέγιστο της αρχικής, κάτι που εξαρτάται και από το είδος το υλικού, το μέγεθος των κρυστάλλων, καθώς και το βαθμό πολυκρυσταλλικότητάς του. Ο απαιτούμενος χρόνος είναι συνήθως αρκετά λεπτά, όπως διαπιστώσαμε και εμείς στις μετρήσεις μας.

### 6.1.2 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με τα πειράματα του 1<sup>ου</sup> set, αυτή τη φορά για το μεγάλο δείγμα σε περιβάλλον αζώτου, λάβαμε φάσματα χρονικής μεταβολής της έντασης της φωταύγειας με χρήση του ανιχνευτή CCD, για θερμοκρασίες από  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι γραφικές παραστάσεις φαίνονται παρακάτω (Σχ.25). Όπου ήταν δυνατό, έγινε προσαρμογή μέσω της συνάρτησης ExpDec2 στο Origin.





Σχ. 25. Κανονικοποιημένες καμπύλες έντασης συναρτήσεως του χρόνου (προσαρμογή όπου εφικτή), για θερμοκρασίες από (α)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (ε)  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Οι θερμοκρασίες αυτές θεωρήθηκε σημαντικό να εξεταστούν διότι, όπως είχαμε δει στο 1<sup>ο</sup> set μετρήσεων στο μικρό δοκίμιο, η μονοτονία της καμπύλης της έντασης της φωταύγειας συναρτήσεως του χρόνου γίνεται σταδιακά αύξουσα (γύρω στους  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  με  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος). Ωστόσο, στις μετρήσεις αυτές του Σχ.25, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν περίπου πέντε μήνες μετά το 1<sup>ο</sup> set και είναι πάνω στο μεγάλο δοκίμιο, παρατηρούμε πως δεν υπάρχει η ίδια συμπεριφορά στα φάσματα, καθώς είναι στην πλειοψηφία τους φθίνουσας μορφής.

Ταυτόχρονα, παρατηρούμε αρκετές διαφορές από σημείο σε σημείο στην ίδια θερμοκρασία, ενώ σε μερικές καμπύλες εμφανίζονται διακυμάνσεις και κορυφές της έντασης. Τα φαινόμενα αυτά χαρακτηρίζονται στη βιβλιογραφία ως τρεμόσβησμα (flickering) και αναβόσβησμα (blinking) της PL.<sup>51 52</sup>

Σε ναοκρυσταλλικά ημιαγώγιμα δοκίμια (NCs), οι φωτοδιεγερμένοι φορείς φορτίου είναι περιορισμένοι σε μικρό όγκο, όπου η έντονη κουλομπική αλληλεπίδραση μεταξύ τους συχνά οδηγεί σε διάφορες διεργασίες αποδιέγερσης πολλαπλών φορέων, όπως πολυ-εξιτονική παραγωγή, επανασύνδεση Auger, φασματική διάχυση, κ.ά. Μεταξύ αυτών, η επανασύνδεση Auger, όπου η ενέργεια επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής μεταφέρεται σε κάποιον τρίτο φορέα αντί να απελευθερωθεί με τη μορφή φωτονίου, είναι μια ανεπιθύμητη διεργασία για τις

οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Η διεργασία αυτή, που συνήθως λαμβάνει χώρα σε χρονική κλίμακα μικρότερη των nanosecond σε μικρούς NCs, είναι γρηγορότερη από το χρόνο ζωής ακτινοβολίας ενός απλού ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής και αποκτά μεγάλη σημασία όταν πολλαπλά εξιτόνια παράγονται ταυτόχρονα σε ένα μόνο νανοκρύσταλλο ή όταν οι νανοκρύσταλλοι φορτίζονται μέσω απευθείας παγίδευσης ενός από τους φορείς φορτίου σε κάποια ατέλεια μακρόβιας κατάστασης. Η απόσβεση (quenching) της φωταύγειας (PL) λόγω της μη-ακτινοβολητικής επανασύνδεσης Auger σε φορτισμένους NCs προκαλεί «διακοπές» στο φάσμα εκπομπής.

Η απλούστερη μορφή ενός φορτισμένου NC είναι ένα *τριόνιο* (trion), το οποίο αποτελείται από ένα εξιτόνιο συν ένα επιπλέον φορτίο (θετικό τριόνιο  $2h-e$  και αρνητικό τριόνιο  $h-2e$ ). Αυτά τα τριόνια είναι υπεύθυνα για τις μη-ακτινοβολητικές ή λιγότερο ακτινοβολητικές off-states στις διακοπές της φωταύγειας και του blinking των NCs.

Οι νανοκρύσταλλοι πρέπει να είναι φορτισμένοι για να συμβεί επανασύνδεση Auger τριονίων, όμως η φόρτιση αυτή δεν είναι απαραίτητη για το blinking, αφού, για παράδειγμα, βραχύβιες καταστάσεις ρηχών παγίδων μπορούν να υποστηρίξουν ταχεία μη-ακτινοβολητική αποδιέγερση των φωτοδιεγερμένων φορέων, πριν δημιουργηθεί και άλλο εξιτόνιο. Αυτή η διαδικασία, η οποία δεν περιλαμβάνει μακρόβιες παγίδες, ονομάζεται μη-ακτινοβολητική επανασύνδεση φορέων στο άκρο της ζώνης - nonradiative band edge carrier recombination (NBC recombination).

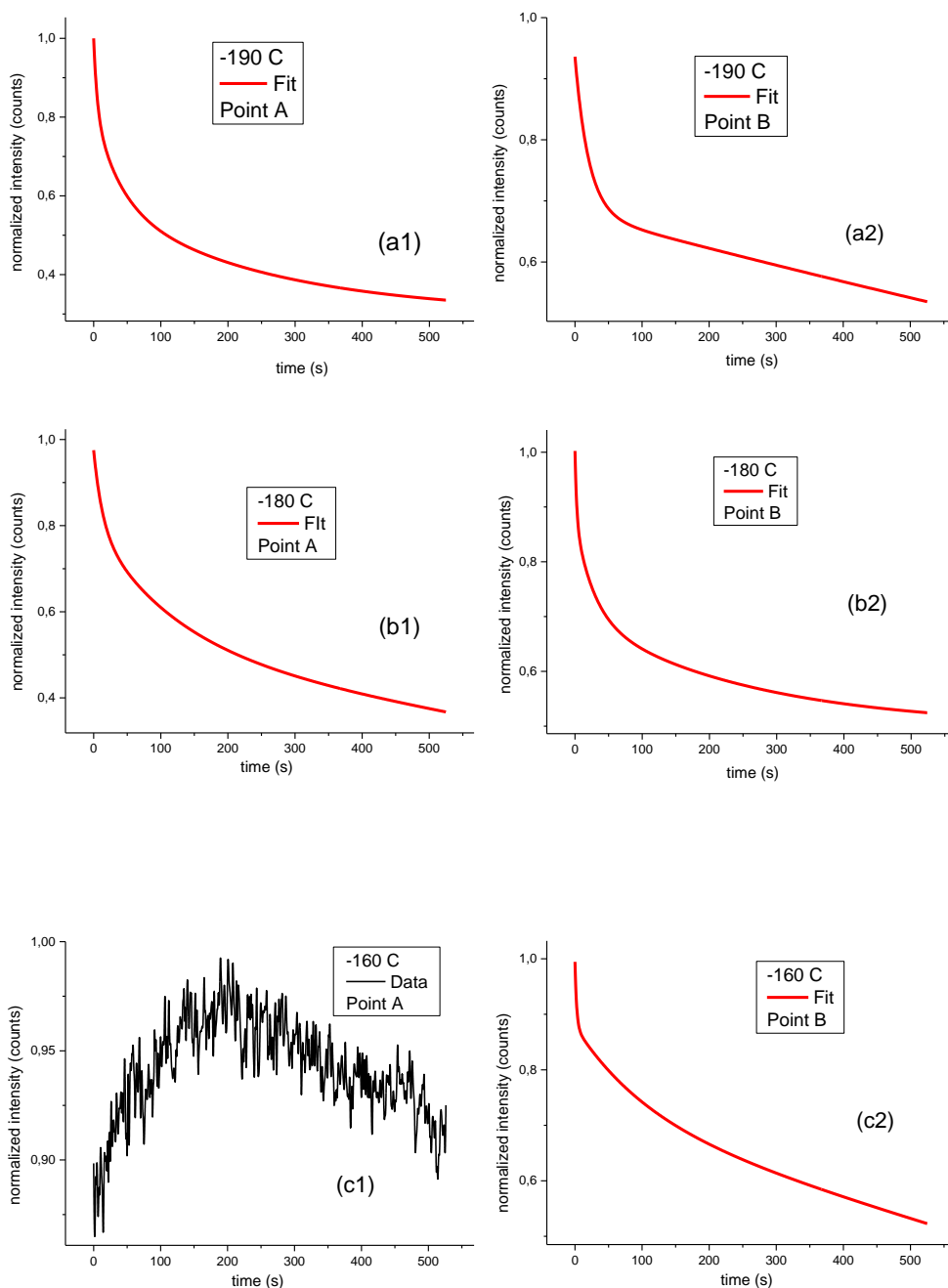
Οι ρυθμοί επανασύνδεσης NBC και τριονίων κυμαίνονται με το χρόνο, εξαρτώμενοι από τη θέση και τη πυκνότητα των καταστάσεων ατελειών στους NCs. Στο blinking έχουμε ξεκάθαρα on και off καταστάσεις. Όταν όμως αυτές δεν είναι ξεκάθαρες, αλλά υπάρχει ενδιάμεση μεταβολή της έντασης, τότε χαρακτηρίζουμε τη διεργασία αυτή ως flickering. Έχει βρεθεί πως η περίσσεια παγιδευμένου φορτίου είναι ένας από τους κύριους λόγους του PL flickering στους νανοκρυστάλλους.

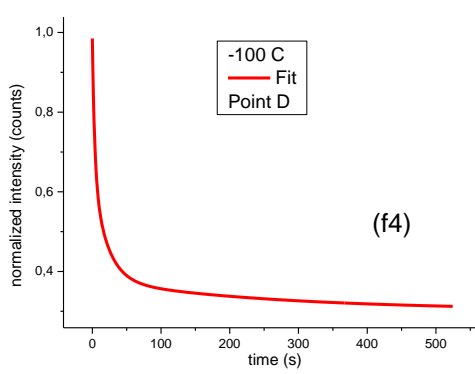
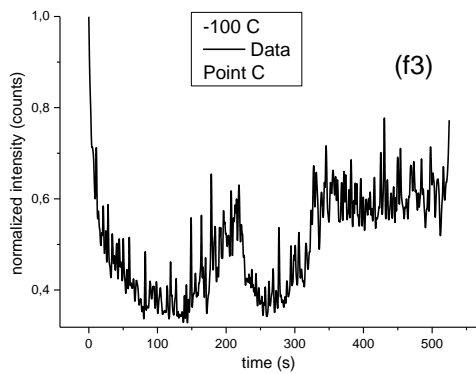
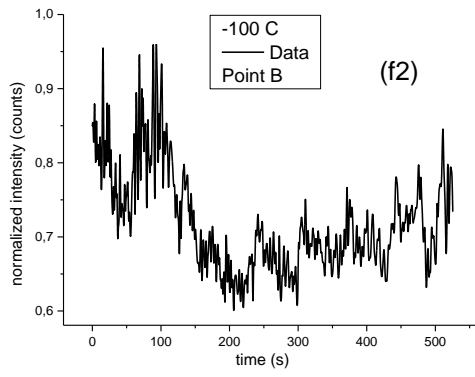
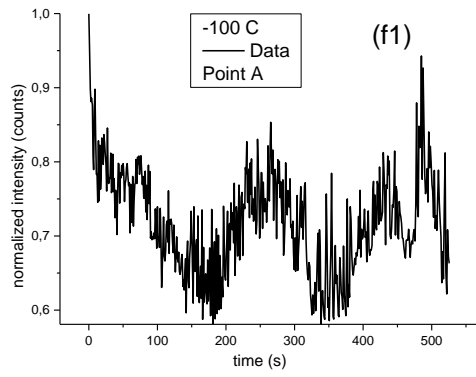
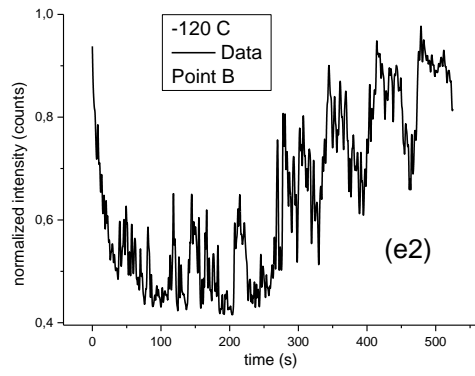
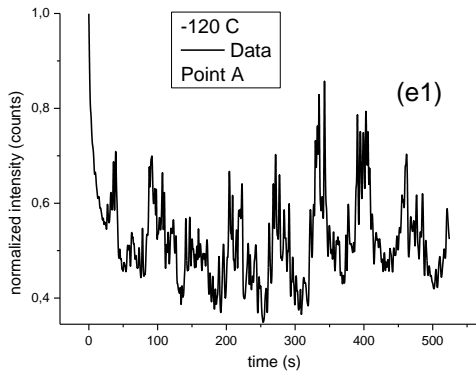
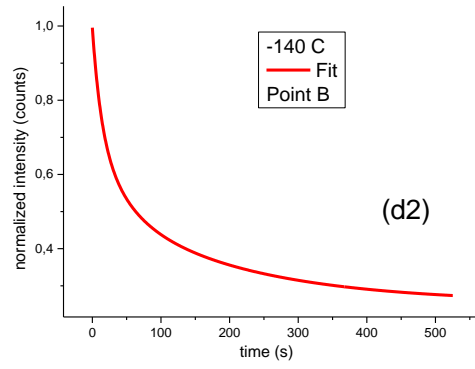
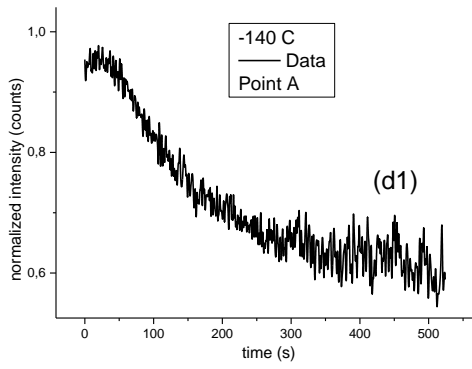
Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει πως το PL blinking δεν περιορίζεται μόνο σε διαστάσεις νανοκλίμακας, αλλά και σε κρυστάλλους μεγαλύτερου μεγέθους, έως και μικρομέτρων. Οι συμβατικοί ημιαγωγοί δεν επιδεικνύουν τέτοια συμπεριφορά. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται σε μεταβαλλόμενη μη-ακτινοβολητική αποδιέγερση, η οποία οφείλεται σε μετασταθείς καταστάσεις ατελειών. Σημαντικό ρόλο στο blinking παίζει μάλιστα και η ισχύς διέγερσης, ωστόσο τα φαινόμενα αυτά και οι αιτίες τους δεν είναι προς το παρόν πλήρως κατανοητά.<sup>53</sup>

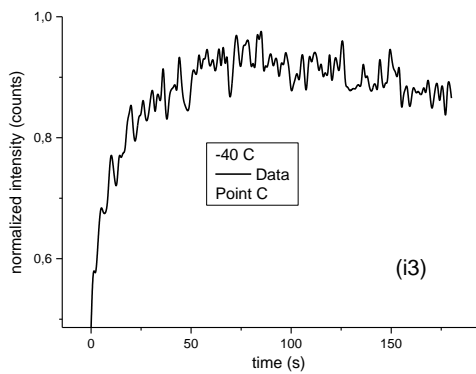
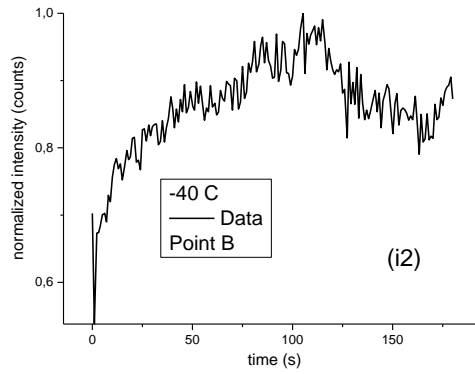
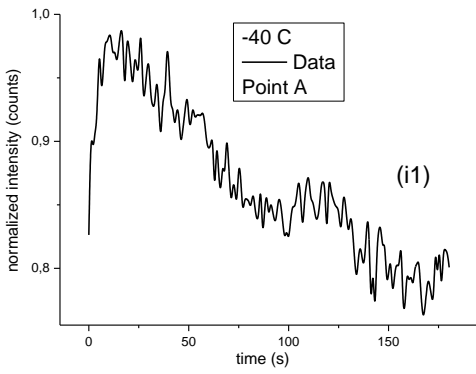
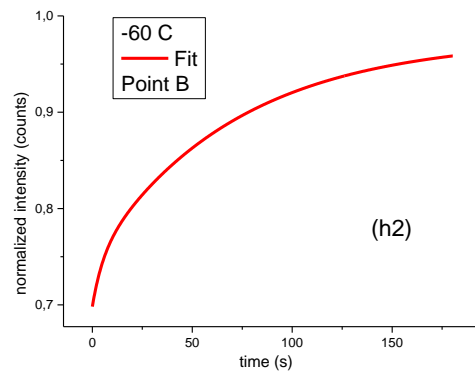
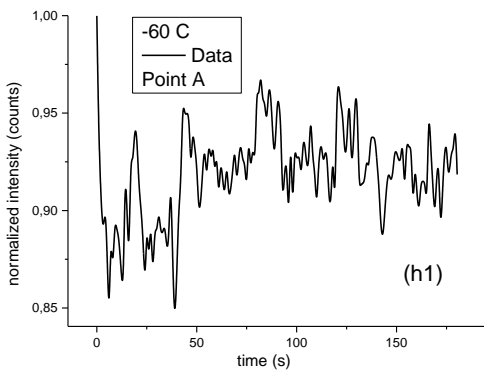
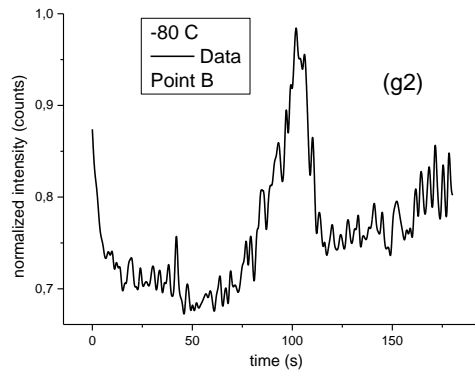
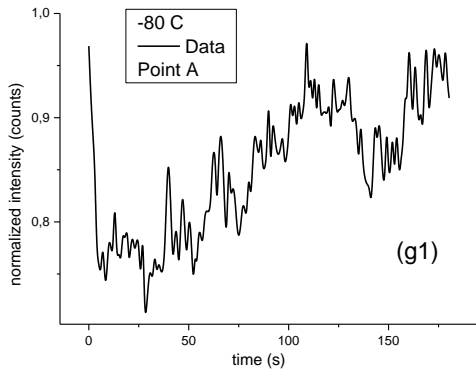


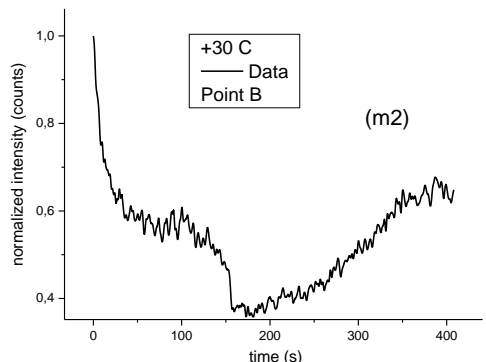
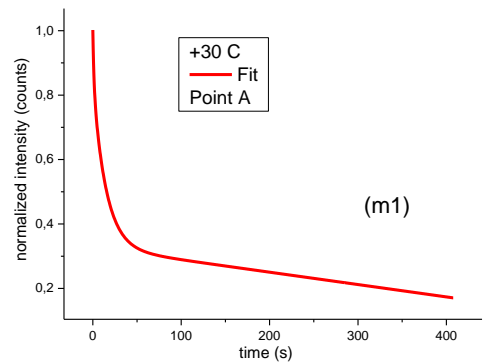
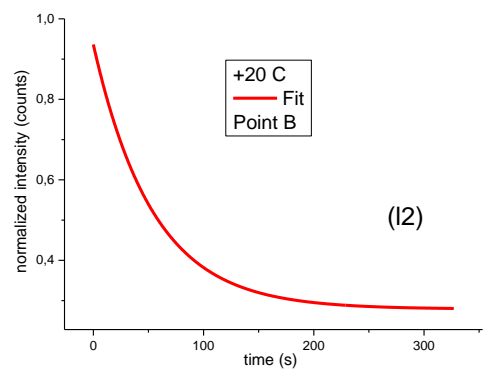
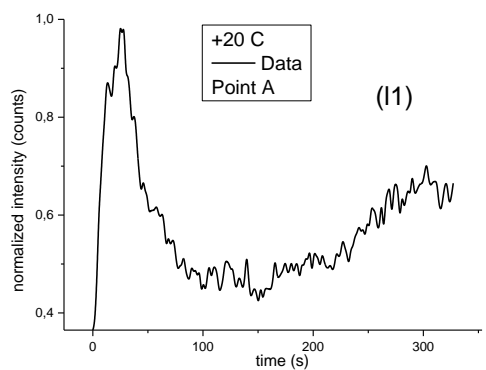
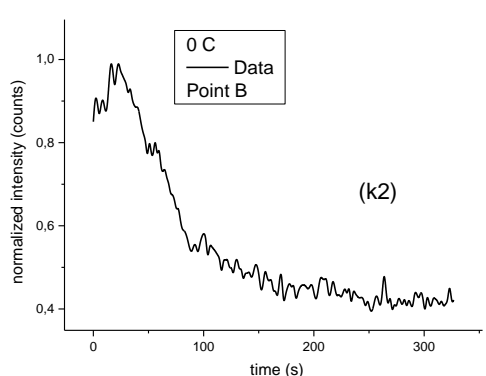
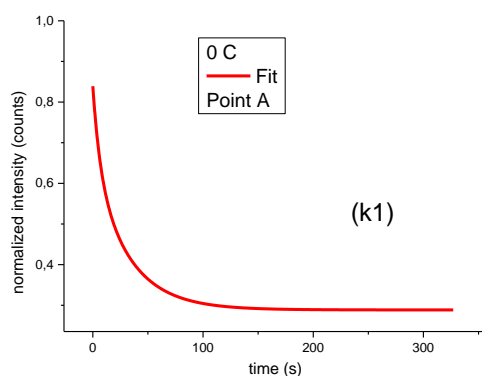
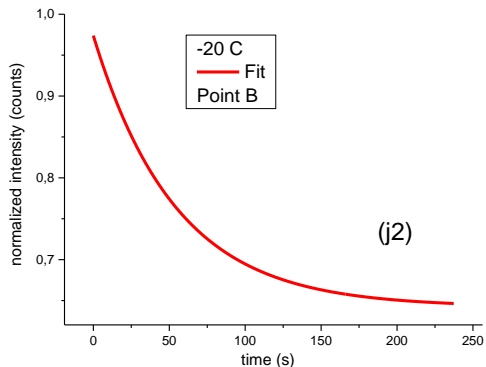
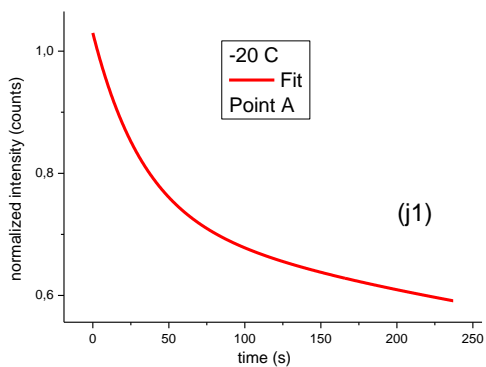
## 6.2 Μετρήσεις με ατμοσφαιρικές συνθήκες εντός κυψελίδας

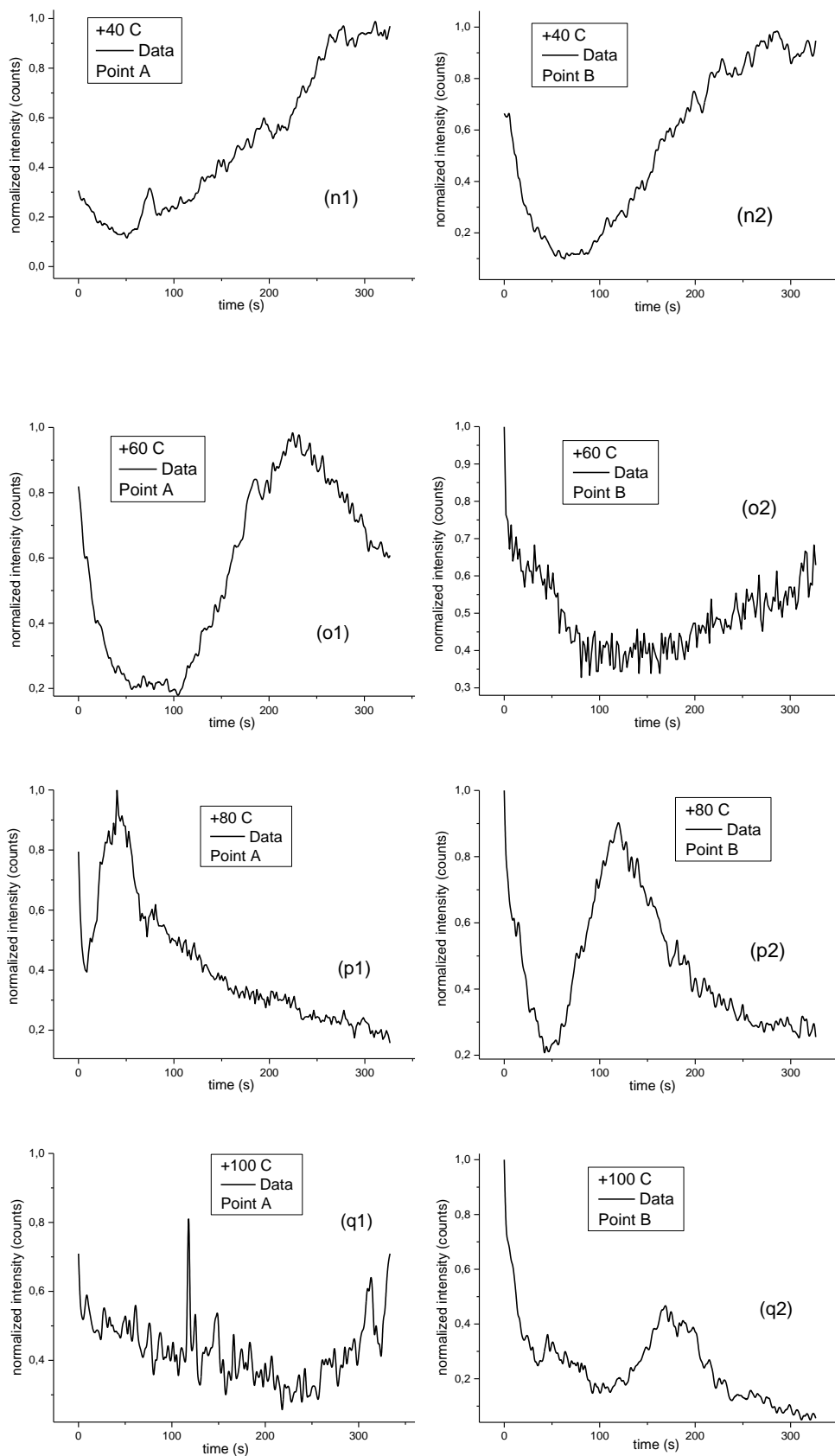
Μετά τη διεκπεραίωση των παραπάνω μετρήσεων σε άζωτο, ανοίξαμε τη στρόφιγγα της κυψελίδας, επιτρέποντας την εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα εντός αυτής, με εκτιμώμενη υγρασία 50-70%, με βάση τη μέση τιμή στο δωμάτιο κατά την περίοδο των μετρήσεων. Πραγματοποιήσαμε μετρήσεις εξάρτησης της έντασης PL από το χρόνο στο μεγάλο δείγμα, σε θερμοκρασίες από  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , αυτή τη φορά λαμβάνοντας τουλάχιστον δύο μετρήσεις ανά θερμοκρασία, σε διαφορετικά σημεία, καθώς παρατηρήσαμε πολύ έντονο blinking και flickering. Αυτό ήταν κάτι αναμενόμενο, αφού η ατμόσφαιρα (και δεδομένου ότι υπάρχει οξυγόνο εντός αυτής) μπορεί να συνεισφέρει σε περίσσεια φορτισμένων φορτίων, κάτι που παίζει βασικό ρόλο στα φαινόμενα αυτά. Λογικό είναι, λοιπόν, η προσαρμογή να είναι εφικτή μόνο σε μερικά από τα φάσματα.











Σχ. 26. Κανονικοποιημένες καμπύλες έντασης συναρτήσει του χρόνου (προσαρμογή όπου εφικτή), σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για θερμοκρασίες από (α)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (q)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

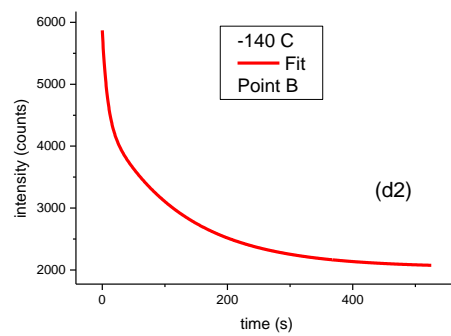
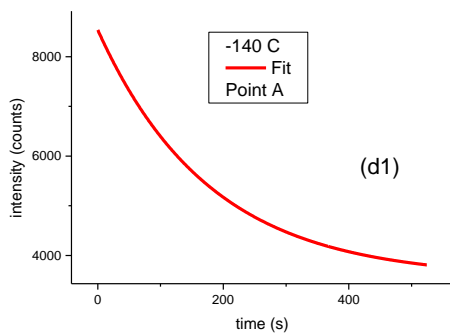
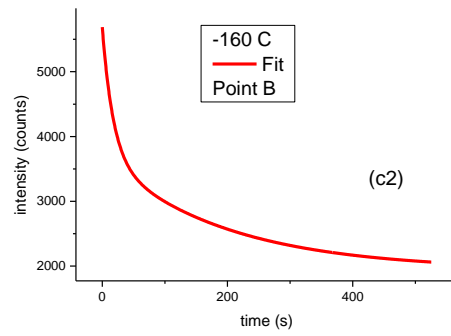
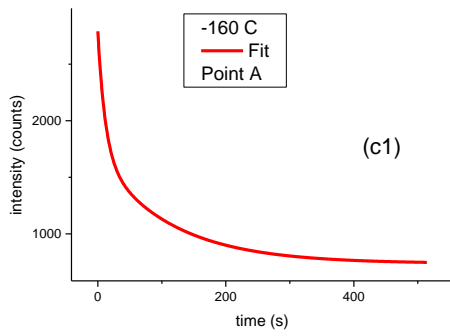
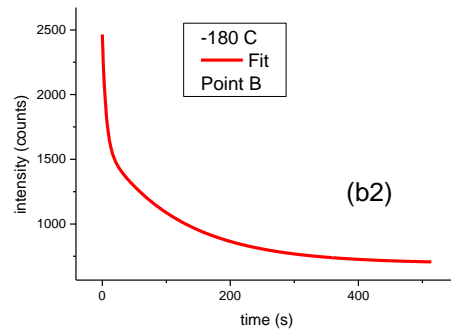
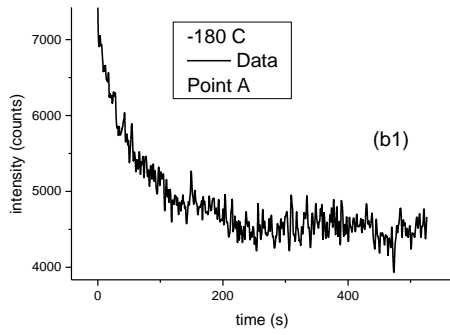
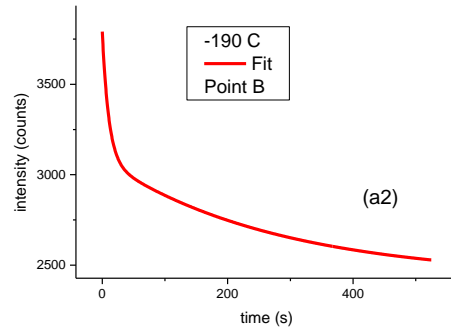
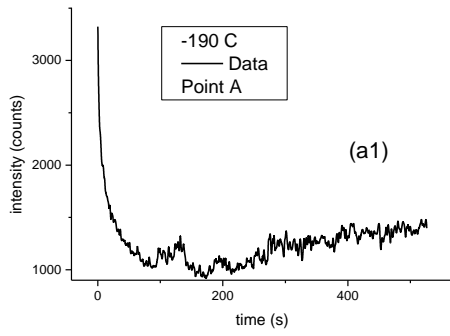
Αν και στα παραπάνω φάσματα (Σχ.26) έχουμε κανονικοποιημένο τον άξονα της έντασης της PL, αξίζει να αναφέρουμε πως από σημείο σε σημείο (στην ίδια θερμοκρασία) μπορεί να είχαμε και διπλάσια με τριπλάσια ένταση. Πέραν της έντασης, υπάρχουν σε πολλές περιπτώσεις και μεγάλες διαφορές μεταξύ της μορφών των καμπυλών από σημείο σε σημείο, στην ίδια θερμοκρασία. Επίσης, δεν έχουμε την ίδια συμπεριφορά στις περισσότερες θερμοκρασίες με αυτήν σε συνθήκες αζώτου, ενώ, από περίπου  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  και μετά, τα φαινόμενα blinking και flickering είναι αρκετά έντονα.

### 6.3 Μετρήσεις με οξυγόνο εντός κυψελίδας

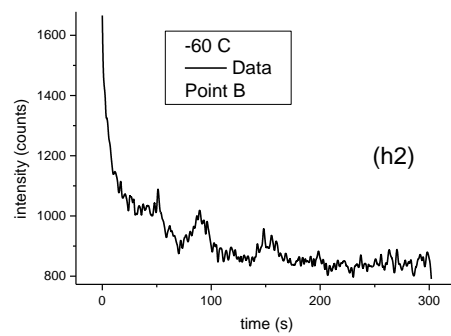
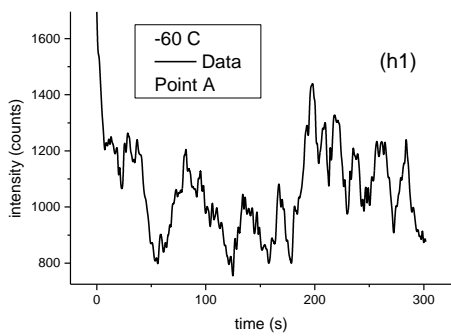
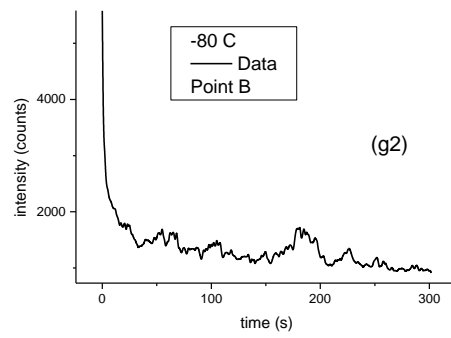
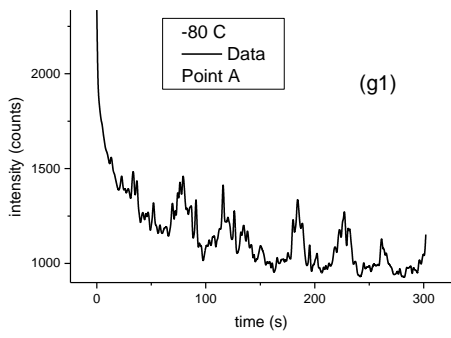
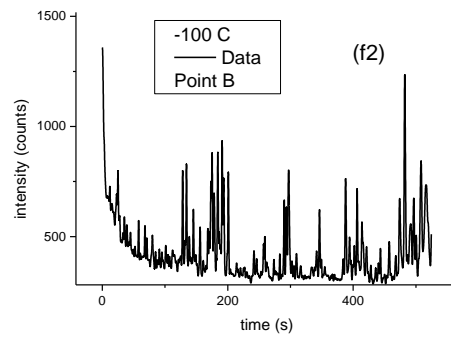
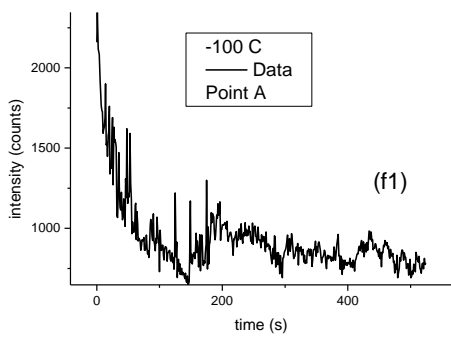
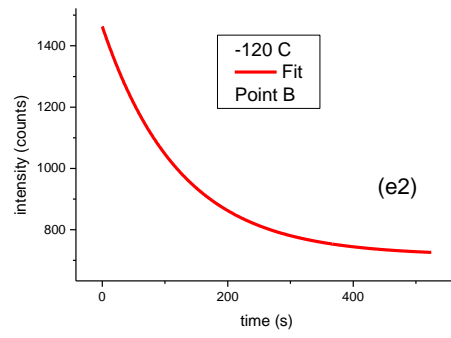
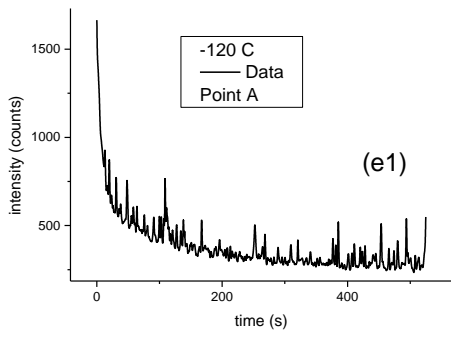
Μετά από τις μετρήσεις σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, περάσαμε σε μετρήσεις με περιβάλλον οξυγόνου εντός της κυψελίδας. Πραγματοποιήσαμε μετρήσεις χρονικής εξάρτησης της έντασης PL με το CCD, καθώς και φάσματα φωταύγειας (ένταση συναρτήσει του μήκους κύματος), πάνω στο μεγάλο δείγμα  $\text{CsPbBr}_3$ . Κατά τη διεξαγωγή των αρχικών μετρήσεων, παρατηρήσαμε πως περιοχές του δείγματος που φαίνονταν πιο σκοτεινές αντιστοιχούσαν σε διαφορετική ένταση PL από τις πιο φωτεινές περιοχές, ανάλογα με τη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό, μετά το 1<sup>ο</sup> (ολοκληρωμένο) set μετρήσεων με οξυγόνο, στο οποίο επιλέγαμε κατά κύριο λόγο τα σημεία με τη μεγαλύτερη ένταση, επαναλάβαμε μερικές μετρήσεις σε ορισμένες θερμοκρασίες, ώστε να συγκρίνουμε τις διαφορές σε ένταση και μορφή φάσματος μεταξύ σκοτεινών και φωτεινών σημείων. Σημειώνουμε, παράλληλα, πως το οξυγόνο υγροποιείται στους  $-182.96\text{ }^\circ\text{C}$ , κάτι που ίσως έχει επηρεάσει τις μετρήσεις μας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

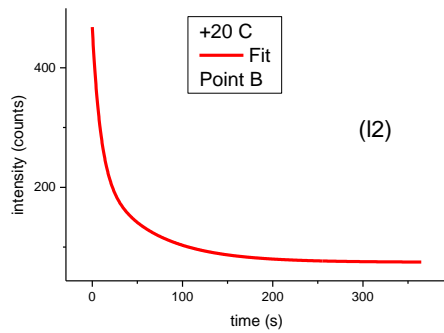
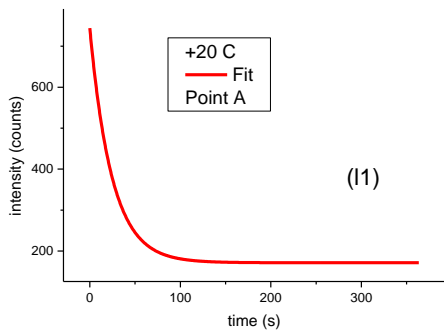
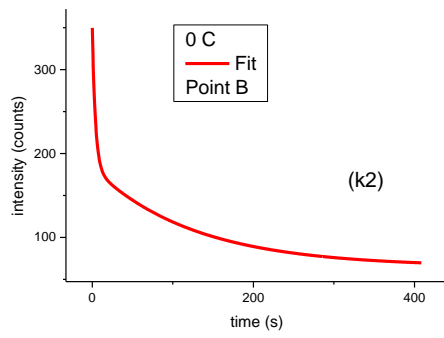
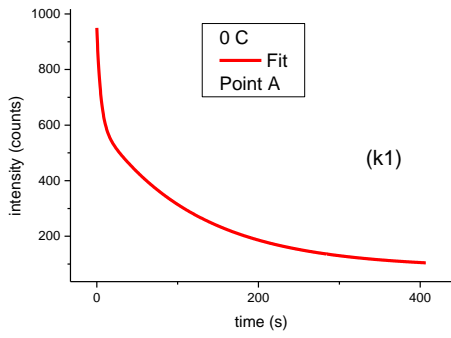
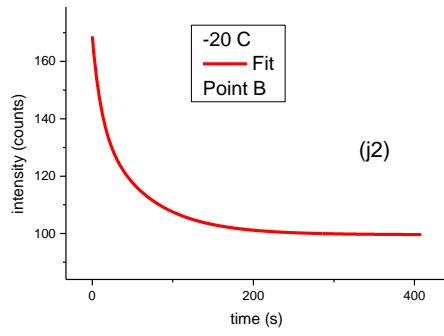
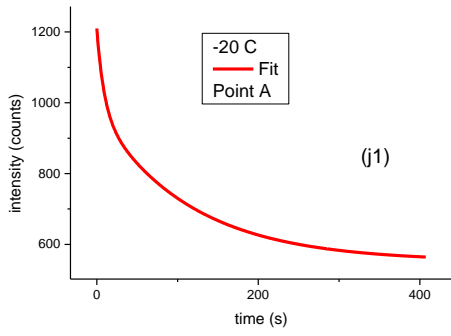
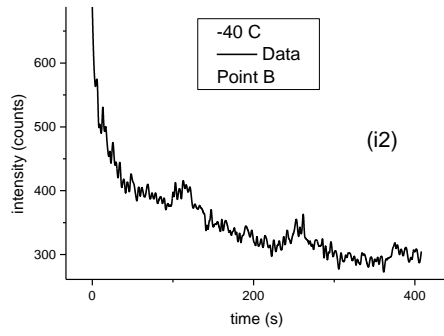
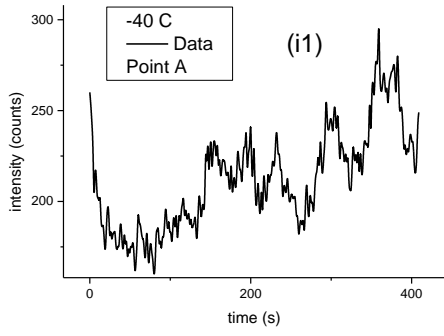
#### 6.3.1 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες σε περιβάλλον οξυγόνου με χρήση του ανιχνευτή CCD

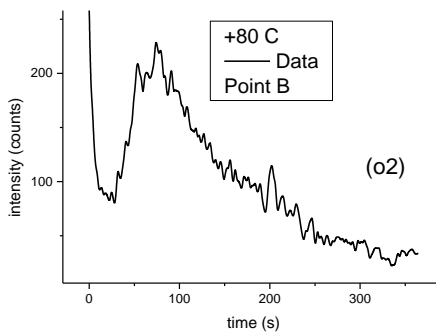
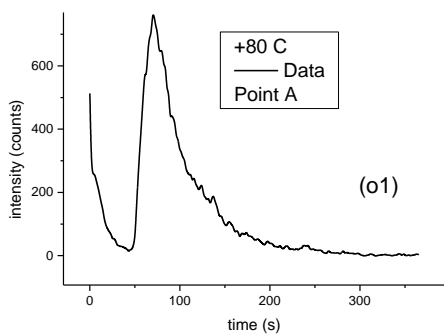
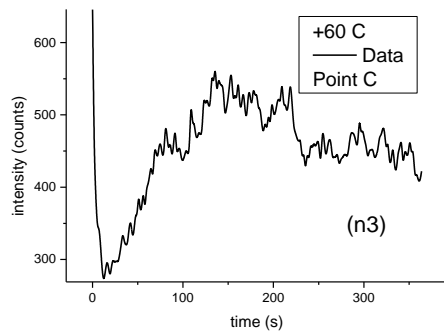
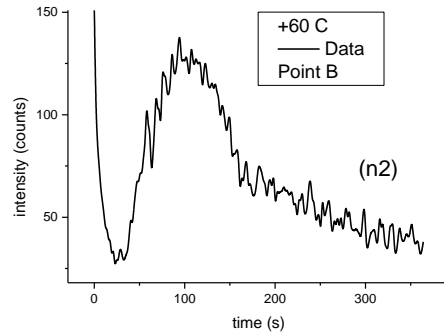
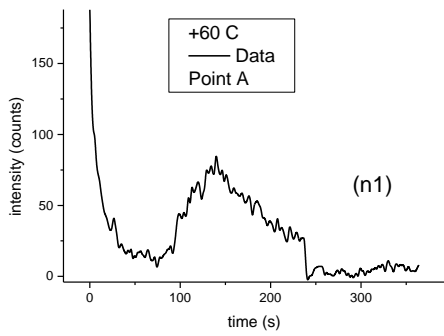
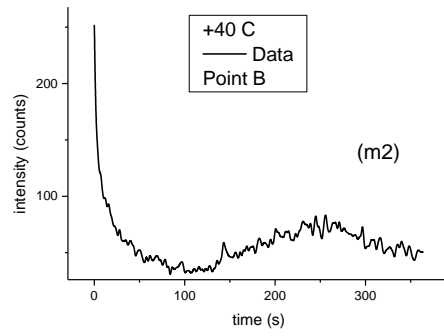
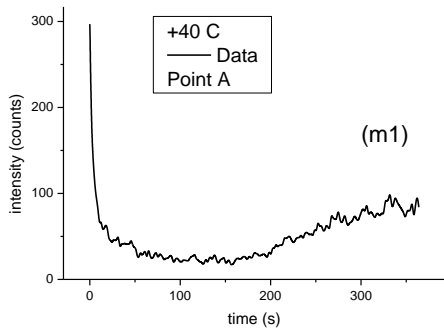
Αρχικά, πραγματοποιήσαμε πειράματα χρονικής εξάρτησης της έντασης PL για θερμοκρασίες από  $-190\text{ }^\circ\text{C}$  έως και  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Μέχρι και τους  $100\text{ }^\circ\text{C}$  επιλέγαμε διαφορετικά σημεία, τα οποία είχαν σχετικά μεγάλη ένταση, ενώ από εκεί και μετά λαμβάναμε μια επιπλέον μέτρηση σε ένα τυχαίο φωτεινό σημείο, το οποίο, όπως θα παρατηρήσουμε και στο Σχ.27, έδινε αρκετά μεγαλύτερη ένταση συγκριτικά με τα άλλα. Όπως και με τις προηγούμενες μετρήσεις, αναμένουμε και εδώ εμφάνιση φαινομένων blinking.

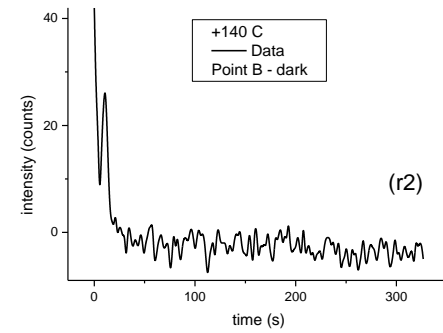
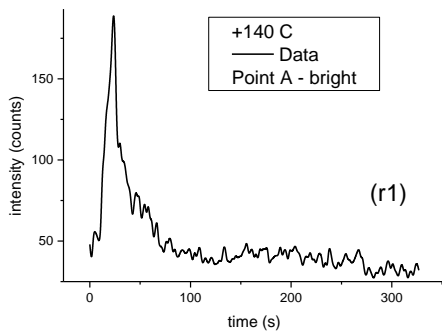
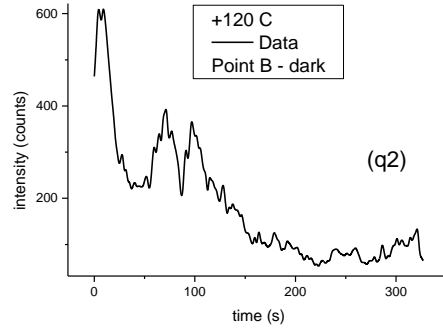
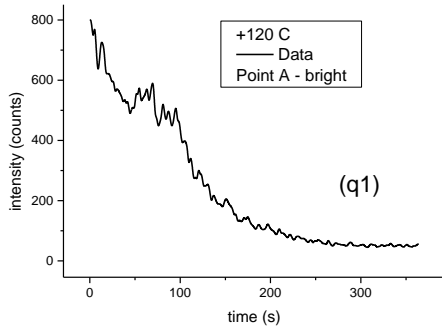
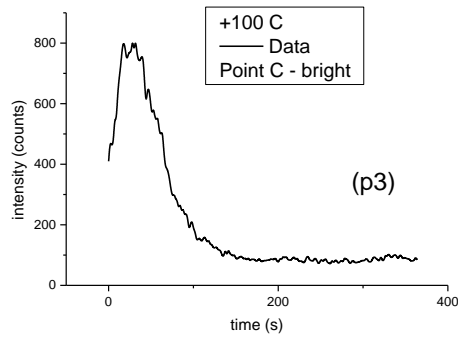
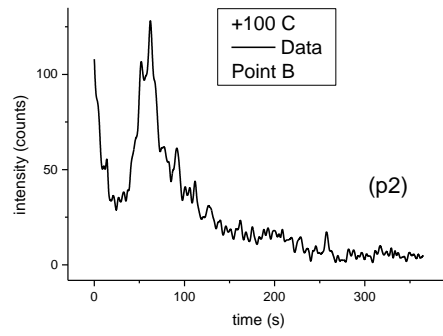
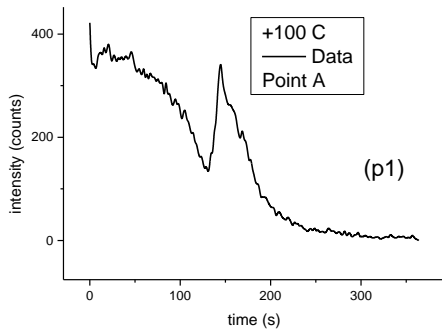












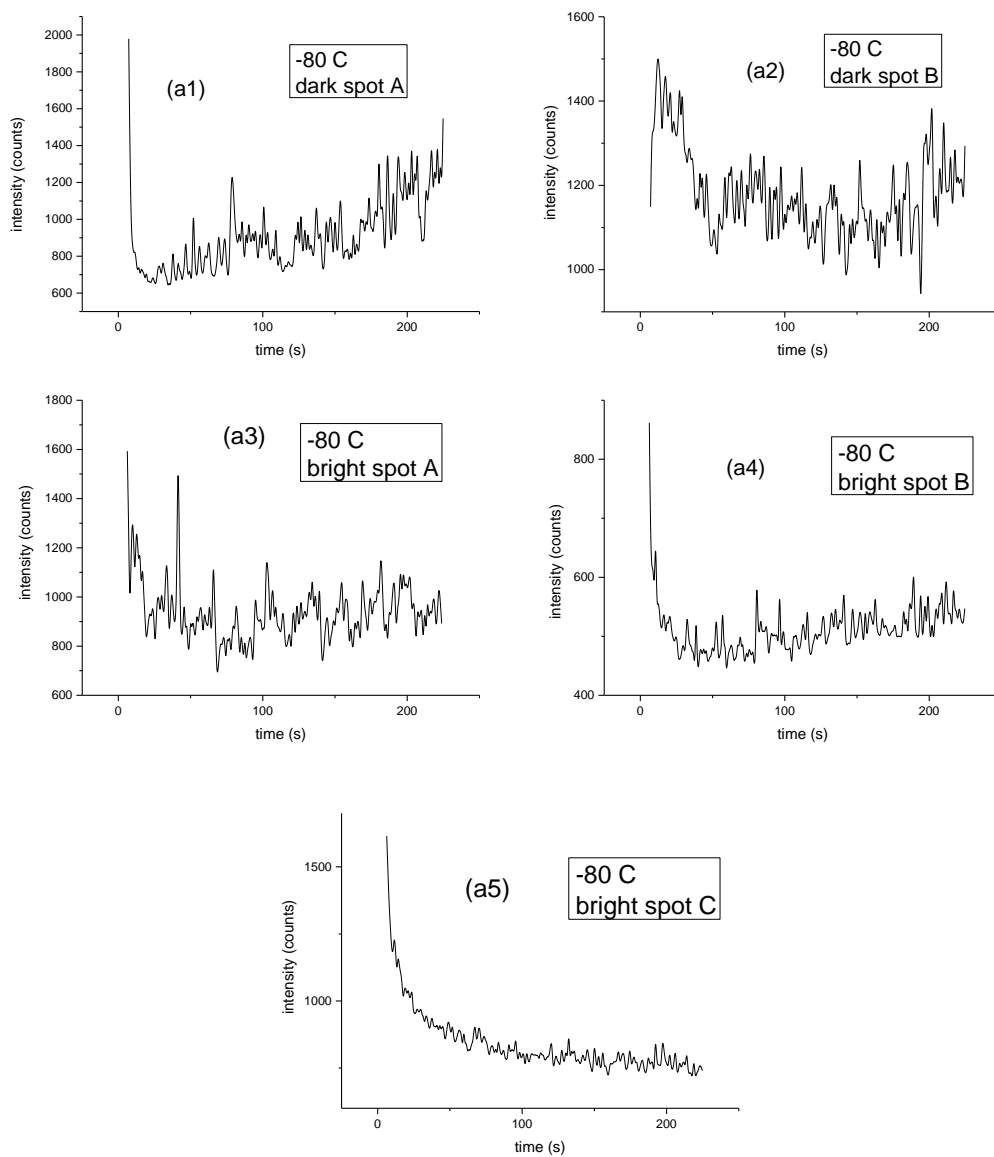
Σχ. 27. Καμπύλες έντασης συναρτήσει του χρόνου (προσαρμογή όπου εφικτή), σε περιβάλλον οξυγόνου, για θερμοκρασίες από (α)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (ρ)  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων αυτών παρατηρήσαμε πως η εικόνα που βλέπουμε στο μικροσκόπιο αλλάζει αισθητά καθώς η θερμοκρασία μεταβάλλεται από  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  μέχρι και  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Σε χαμηλές θερμοκρασίες το δείγμα (σαν εικόνα στο μικροσκόπιο) φαίνεται πιο σκοτεινό και γενικά υπάρχουν πολλές περισσότερες σκοτεινές περιοχές αντί για φωτεινές. Αυτό σιγά σιγά αλλάζει, μέχρι που στους  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  έχουμε πολλές περισσότερες φωτεινές περιοχές παρά σκοτεινές.

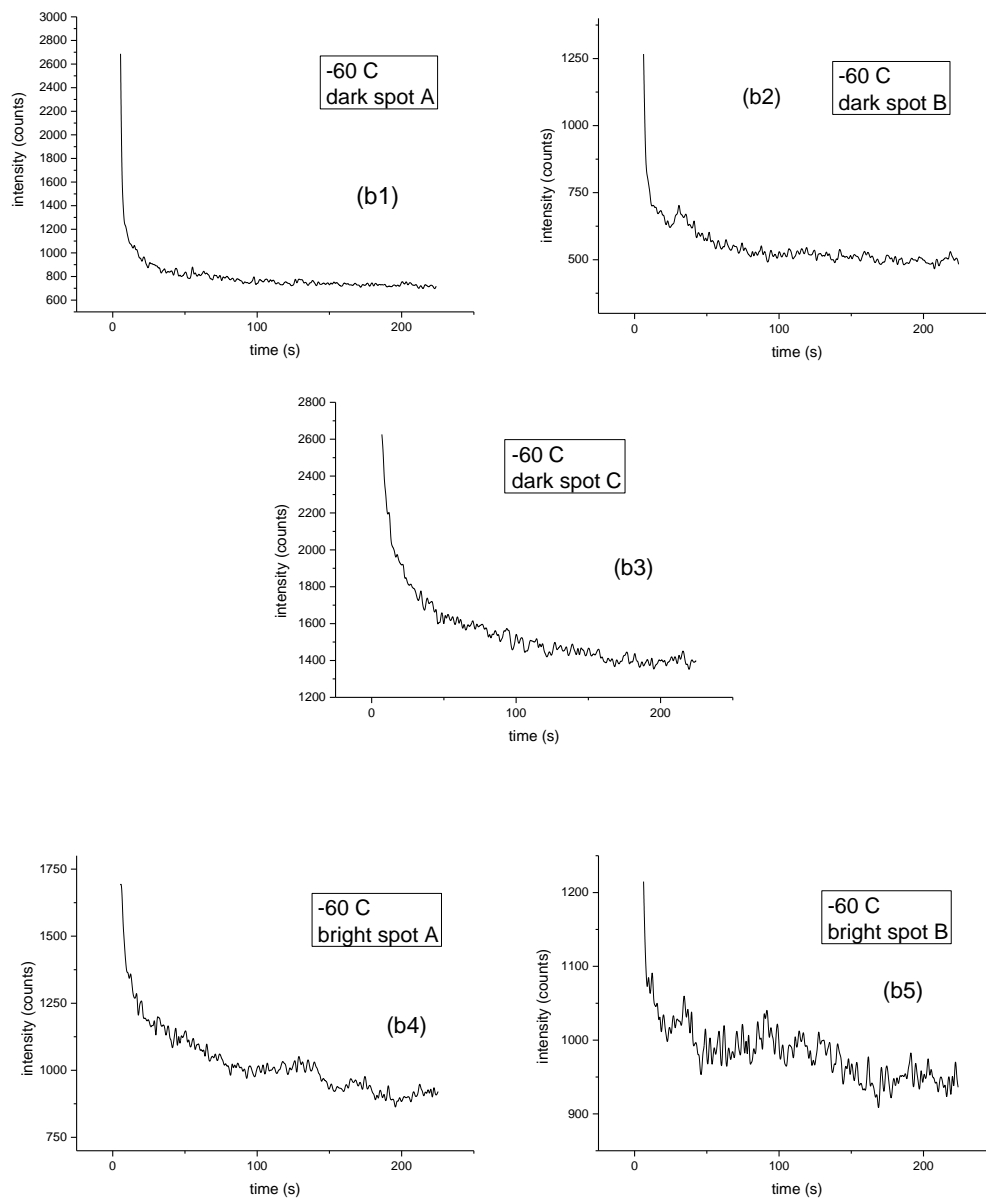
Επίσης, παρατηρήσαμε πως σε χαμηλές θερμοκρασίες οι σκοτεινές περιοχές αντιστοιχούν συνήθως σε αρκετά μεγαλύτερο σήμα, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ισχύει το αντίστροφο. Έτσι, στο Σχ.27, παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές στην ένταση φωταύγειας από σημείο σε σημείο, στην ίδια θερμοκρασία. Ταυτόχρονα, από τους  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  περίπου έως και τους  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παρατηρείται έντονα το φαινόμενο blinking, ενώ από τους  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  και μετά εμφανίζονται συστηματικά απότομες αυξήσεις (spikes) στην ένταση της PL.

### 6.3.2 Πρόσθετες μετρήσεις χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL σε διάφορες θερμοκρασίες και σύγκριση των εντάσεων μεταξύ σκοτεινών και φωτεινών περιοχών

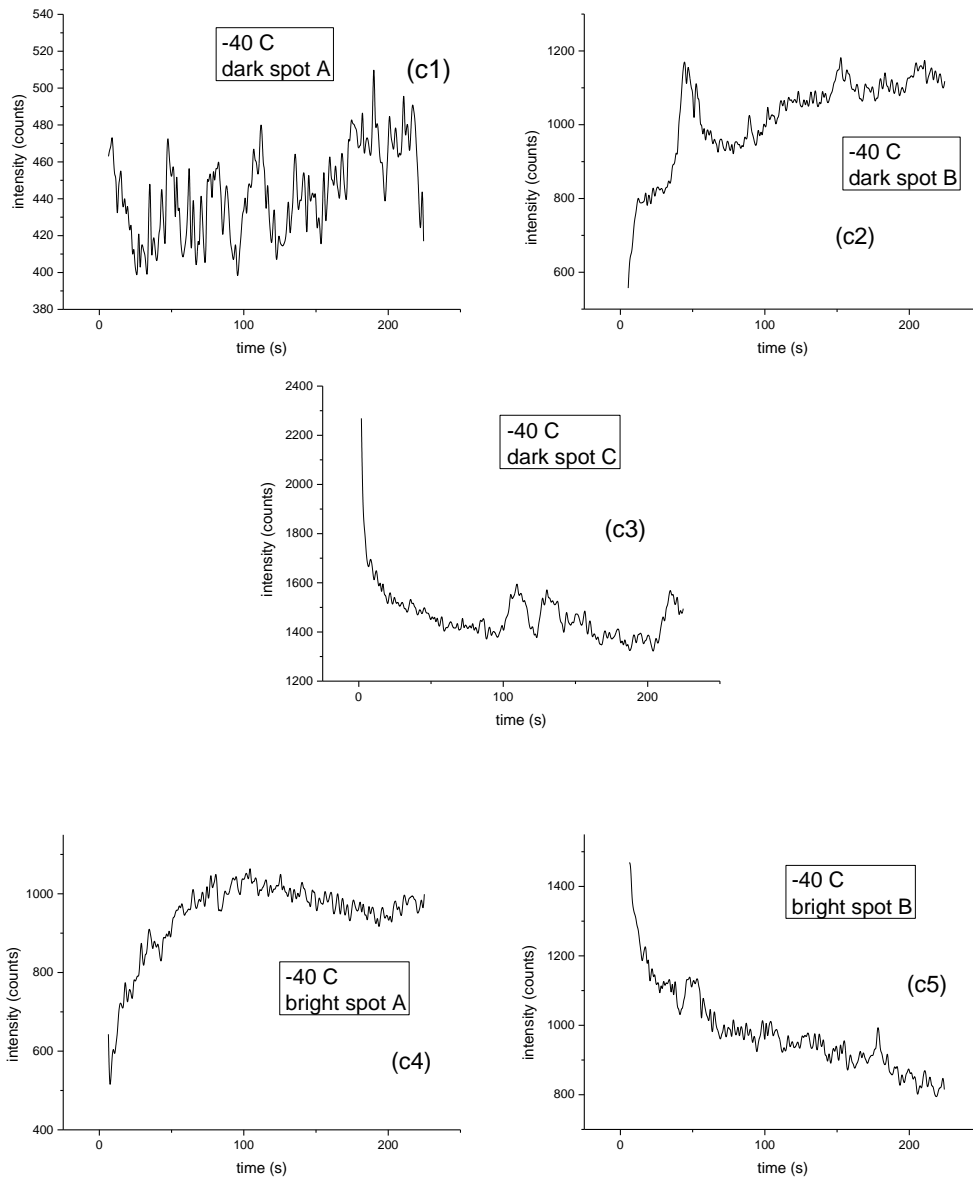
Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις μας οδήγησαν στην πραγματοποίηση επιπλέον μετρήσεων, αυτή τη φορά με σκοπό τη σύγκριση των εντάσεων και των διαφορών μεταξύ φωτεινών και σκοτεινών περιοχών



Σχ. 28. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασία  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σε δύο διαφορετικά dark spots και τρία διαφορετικά bright spots. Παρατηρούμε πως κατά κύριο λόγο στη θερμοκρασία αυτή τα σκοτεινά σημεία αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη ένταση.

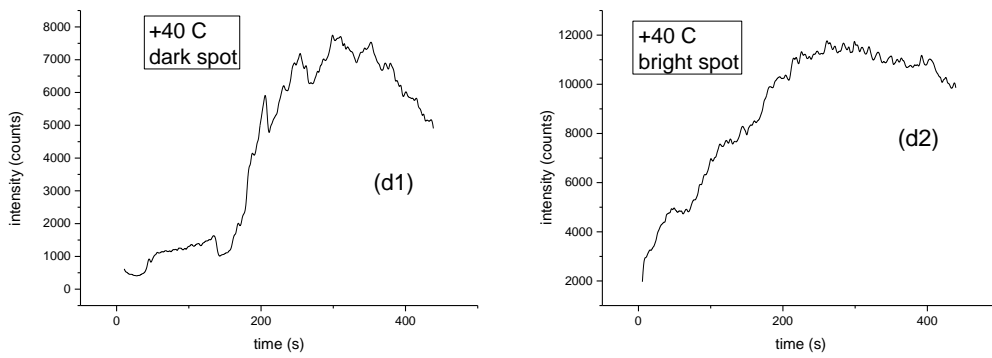


Σχ. 29. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασία  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σε τρία διαφορετικά dark spots και δύο διαφορετικά bright spots. Παρατηρούμε, και εδώ, πως κατά κύριο λόγο τα σκοτεινά σημεία αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη ένταση.

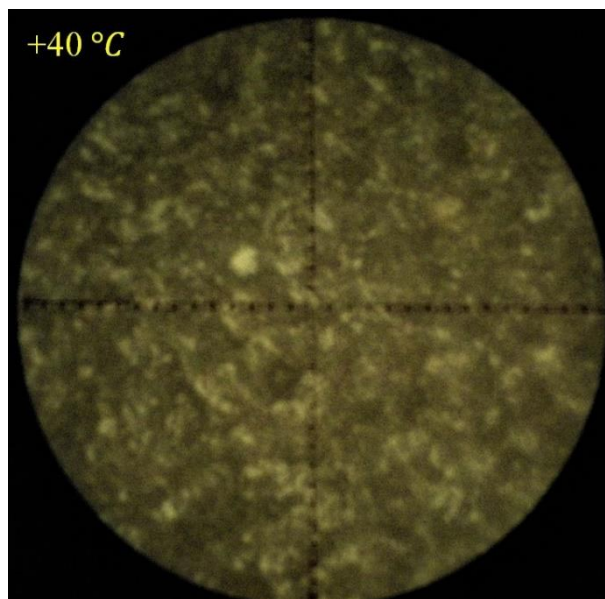


Σχ. 30. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασία  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σε τρία διαφορετικά dark spots και δύο διαφορετικά bright spots. Εδώ δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά σε ένταση μεταξύ των σκοτεινών και των φωτεινών περιοχών, όμως οι μεταβολές από σημείο σε σημείο γενικά είναι σημαντικές.

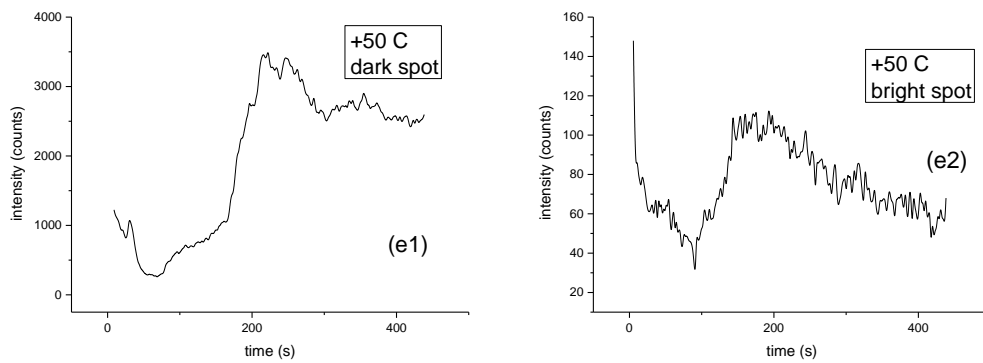




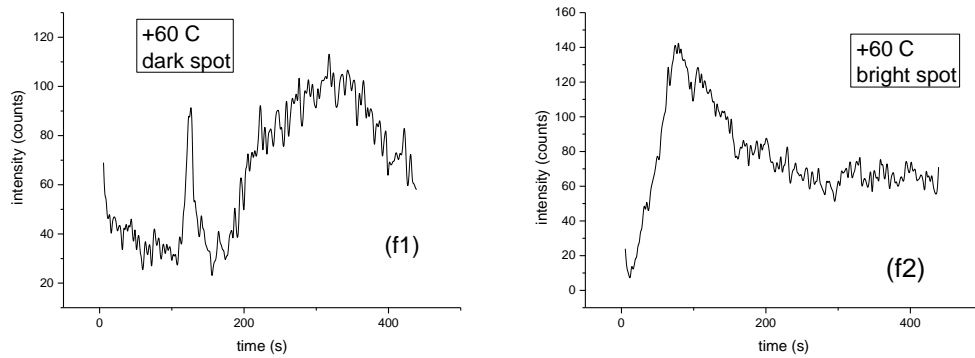
Σχ. 31. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασία 40 °C, σε ένα dark και ένα bright spot. Παρατηρούμε πως το φωτεινό σημείο αντιστοιχεί σε αρκετά μεγαλύτερη ένταση PL.



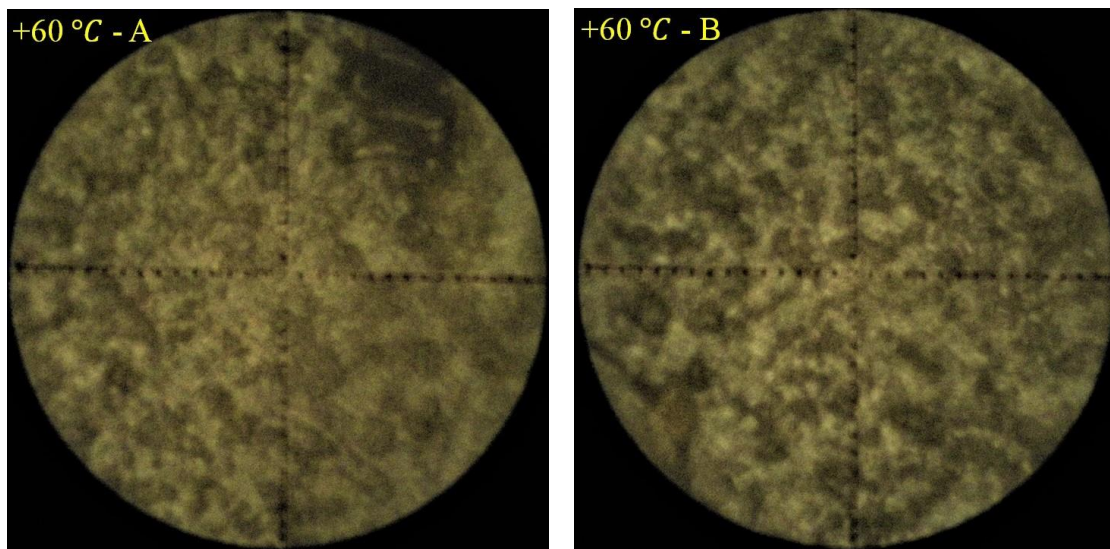
Εικόνα 5. Φωτογραφία του δείγματος στο μικροσκόπιο, σε θερμοκρασία 40 °C. Εμφανής είναι η μορφολογία του δείγματος, καθώς και η μη λεία επιφάνειά του.



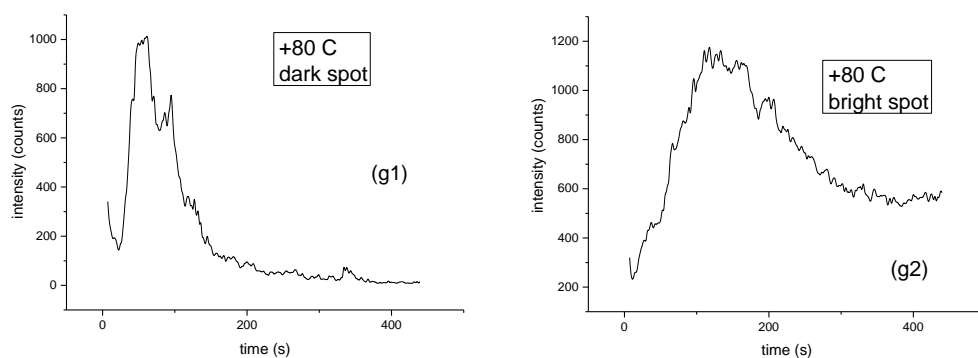
Σχ. 32. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασία 50 °C, σε ένα dark και ένα bright spot. Παρατηρούμε πως η ένταση του σκοτεινού σημείου είναι δραματικά μεγαλύτερη από την ένταση του φωτεινού, κάτι μη αναμενόμενο σε αυτές τις θερμοκρασίες.



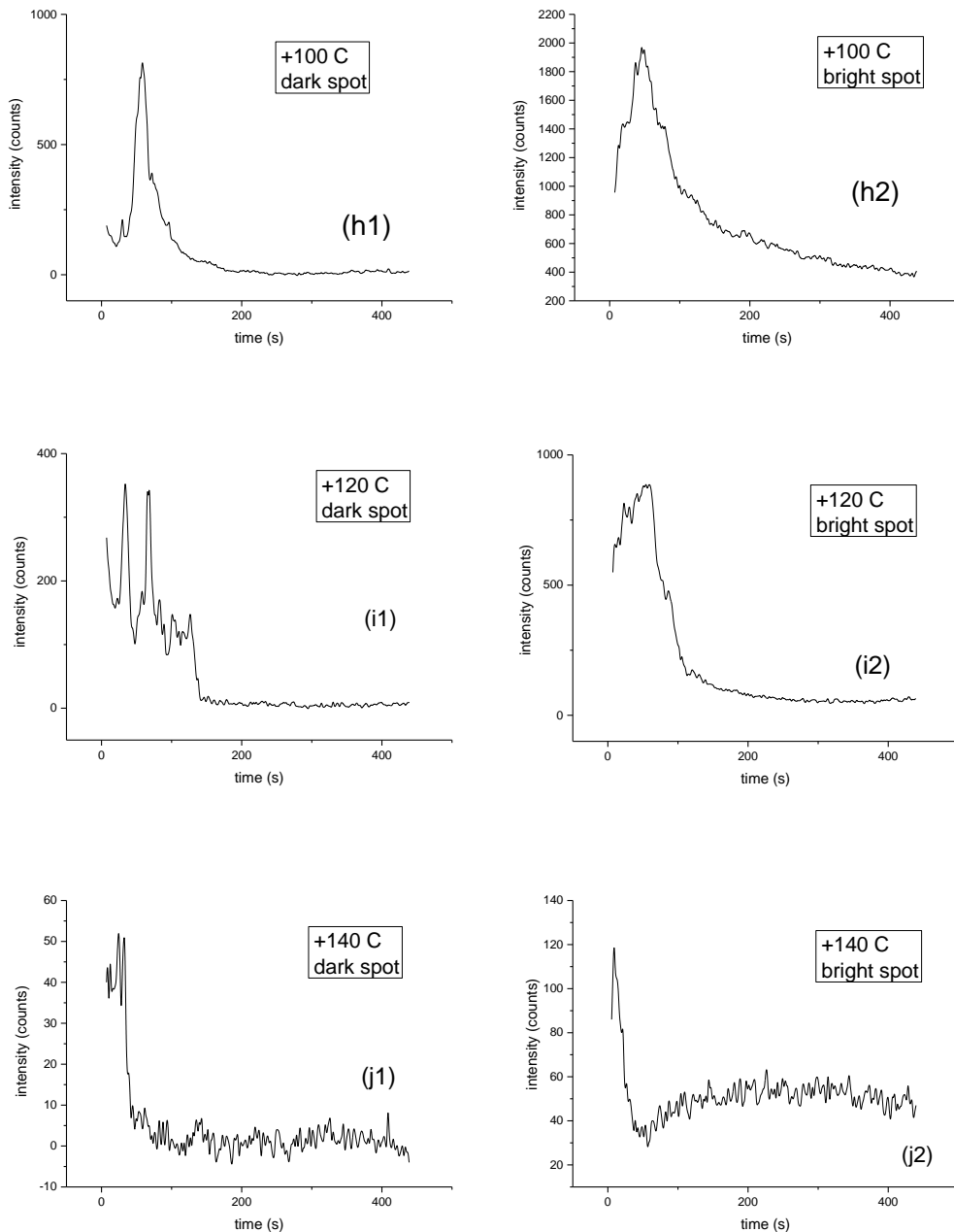
Σχ. 33. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασία 60 °C, σε ένα dark και ένα bright spot. Παρατηρούμε πως το φωτεινό σημείο αντιστοιχεί σε λίγο μεγαλύτερη ένταση.



Εικόνα 6. Φωτογραφία του δείγματος στο μικροσκόπιο, σε θερμοκρασία 60 °C. Βλέπουμε δυο διαφορετικές περιοχές του δείγματος, με αρκετά διαφορετική μορφολογία.



Σχ. 34. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασία 80 °C, σε ένα dark και ένα bright spot. Παρατηρούμε λίγο μεγαλύτερη ένταση στο φωτεινό σημείο.



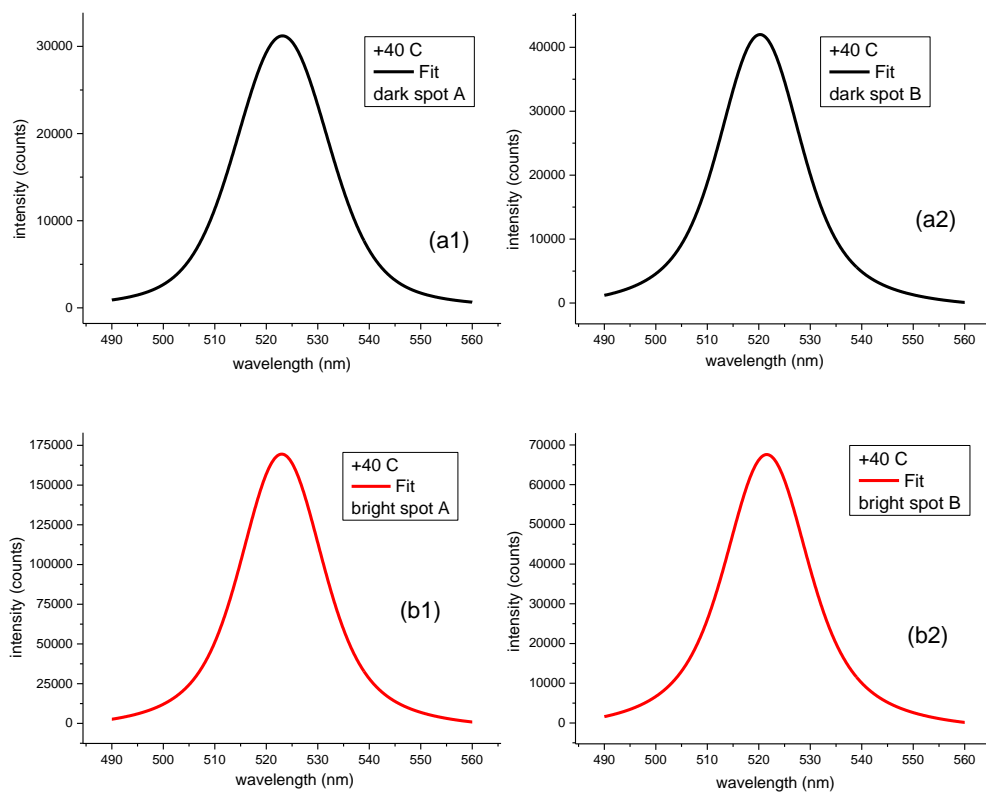
Σχ. 35. Καμπύλες χρονικής εξάρτησης της έντασης της PL, σε θερμοκρασίες (h) 100 °C, (i) 120 °C και (j) 140 °C, σε ένα dark και ένα bright spot. Παρατηρούμε αρκετά μεγαλύτερη ένταση στο φωτεινό σημείο.

Εν τέλει, συμπεραίνουμε πως όντως οι διάφορες περιοχές του δείγματός μας αντιστοιχούν σε διαφορετικές εντάσεις. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα σκοτεινά σημεία (dark spots) δίνουν μεγαλύτερη ένταση, ενώ στις υψηλές, όπως είδαμε και στο Σχ.35 παραπάνω, τα φωτεινά σημεία (bright spots) δίνουν εκείνα μεγαλύτερη ένταση. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν προφανώς και εξαιρέσεις, όπως είδαμε στο Σχ.32.

### 6.3.3 Λήψη φασμάτων φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή για σύγκριση μεταξύ σκοτεινών και φωτεινών περιοχών, σε διάφορες θερμοκρασίες, σε περιβάλλον οξυγόνου

Με βάση τις παρατηρήσεις μας από τις παραπάνω μετρήσεις, πραγματοποιήσαμε στη συνέχεια μετρήσεις φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή (intensity vs wavelength), σε διάφορες θερμοκρασίες, με σκοπό τη σύγκριση σκοτεινών και φωτεινών περιοχών ως προς τη μορφή του φάσματος, την ένταση, το FWHM και τη θέση της κορυφής της φωταύγειας.

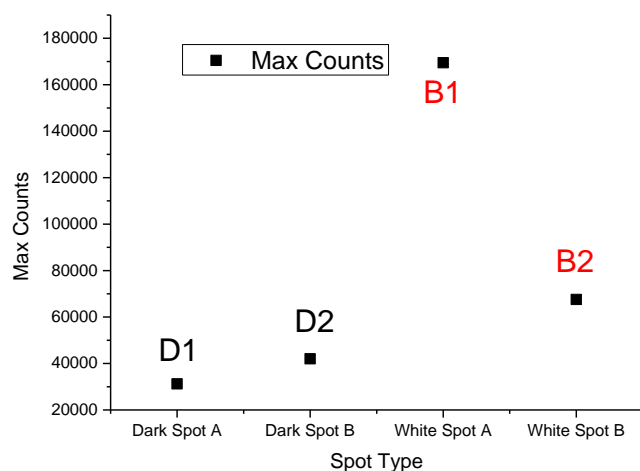
Αρχικά, σε θερμοκρασία 40 °C, λάβαμε φάσματα PL σε δύο σκοτεινές και δύο φωτεινές περιοχές, όπως φαίνεται στο Σχ.36.



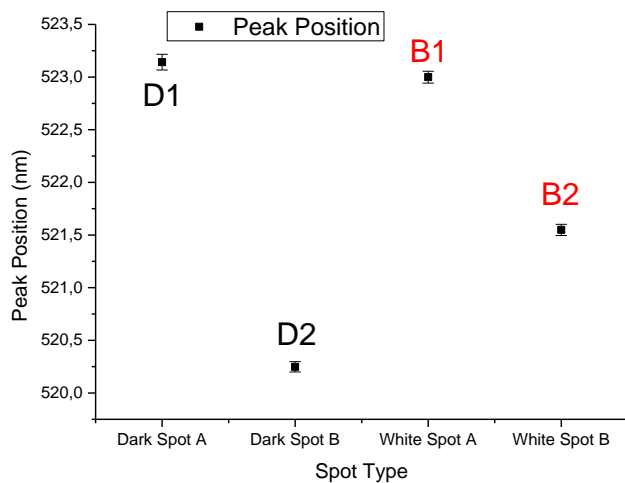
Σχ. 36. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία 40 °C, σε δυο διαφορετικά dark spots και δύο άλλα bright spots. Έχει γίνει προσαρμογή με τη συνάρτηση Voigt.

Η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ σκοτεινών και φωτεινών σημείων που παρατηρούμε στα παραπάνω φάσματα είναι η μέγιστη ένταση, η οποία είναι διπλάσια ή και τριπλάσια στην περίπτωση των bright spots.

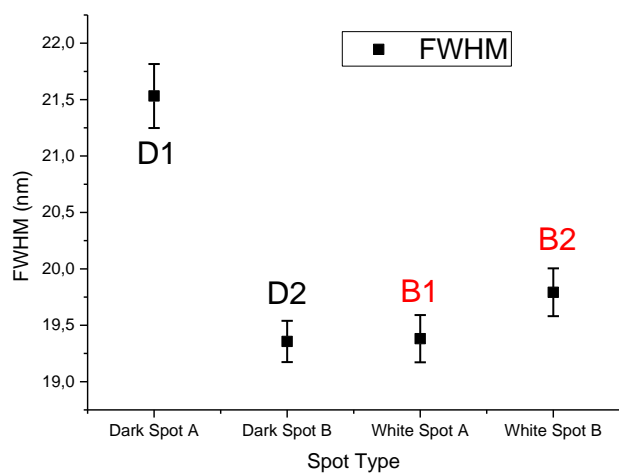
Με βάση τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις κατασκευάζουμε τα ακόλουθα διαγράμματα (Σχ.37), (Σχ.38), (Σχ.39).



Σχ. 37. Μέγιστη ένταση (counts) κάθε φάσματος PL για τα τέσσερα διαφορετικά σημεία που μελετήσαμε (δύο σκοτεινά και δύο φωτεινά), σε θερμοκρασία 40 °C.



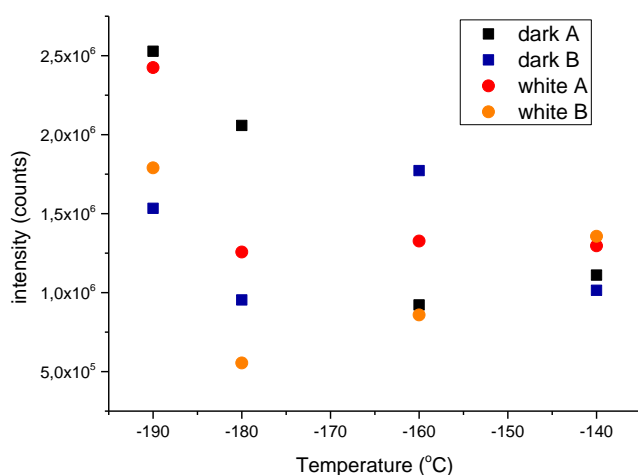
Σχ. 38. Θέση της κορυφής της φωταύγειας (nm) κάθε φάσματος PL για τα τέσσερα διαφορετικά σημεία που μελετήσαμε (δύο σκοτεινά και δύο φωτεινά), σε θερμοκρασία 40 °C.



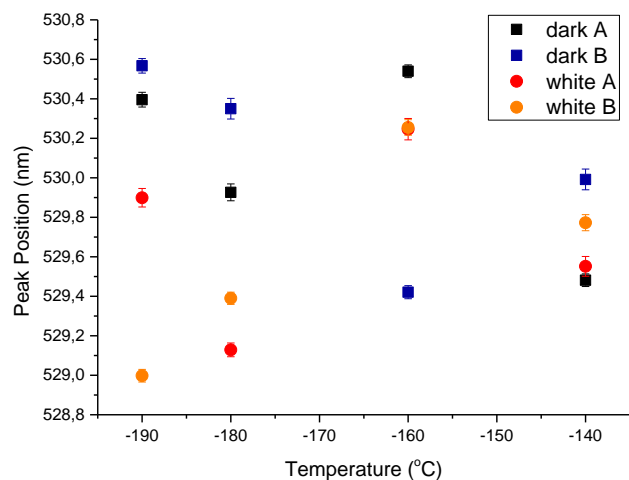
Σχ. 39. FWHM (nm) κάθε φάσματος PL για τα τέσσερα διαφορετικά σημεία που μελετήσαμε (δύο σκοτεινά και δύο φωτεινά), σε θερμοκρασία 40 °C.

Στο 1<sup>ο</sup> διάγραμμα (Σχ.37), παρατηρούμε τη μεγάλη διαφορά στην ένταση που παρουσιάζουν τα φωτεινά σημεία σε θερμοκρασία 40 °C. Επίσης, από τα Σχ.37 και Σχ.39 βλέπουμε πως το dark spot A ήταν αυτό με τη μικρότερη ένταση συνολικά και με το μεγαλύτερο FWHM, ενώ το bright spot A είχε τη μεγαλύτερη ένταση και το μικρότερο FWHM, παρήγαγε δηλαδή την πιο ποιοτική καμπύλη. Παράλληλα, όπως φαίνεται στο Σχ.38, μπορεί να υπάρξουν διακυμάνσεις μέχρι και 4 nm στις κορυφές της φωταύγειας από σημείο σε σημείο στην ίδια θερμοκρασία.

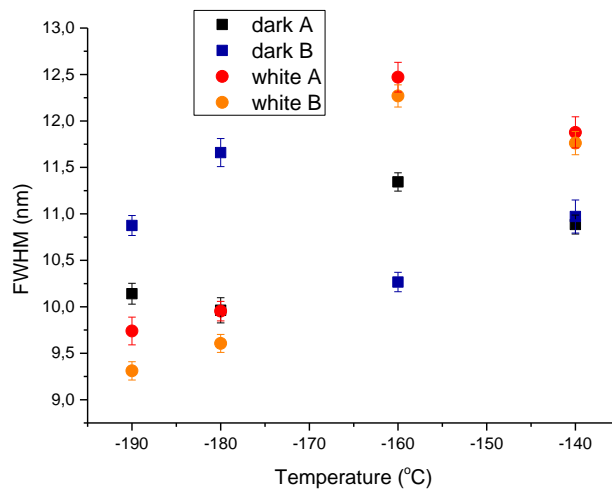
Με την ίδια λογική, επεκτείνουμε τις μετρήσεις μας σε περισσότερες θερμοκρασίες, αυτή τη φορά μελετώντας χαμηλές θερμοκρασίες μεταξύ  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  και εξετάζοντας κάθε φορά τέσσερα διαφορετικά σημεία, δύο dark και δύο bright. Με τα φάσματα που καταγράψαμε, κατασκευάζουμε πάλι τα αντίστοιχα διαγράμματα που φαίνονται παρακάτω.



Σχ. 40. Μέγιστη ένταση (counts) κάθε φάσματος PL συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα τέσσερα διαφορετικά σημεία που μελετήσαμε (δύο σκοτεινά και δυο φωτεινά).

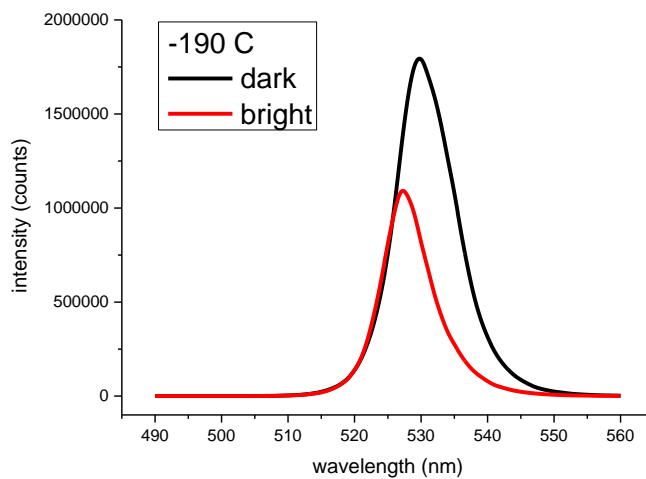


Σχ. 41. Θέση της κορυφής της φωταύγειας (nm) κάθε φάσματος PL συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα τέσσερα διαφορετικά σημεία που μελετήσαμε (δύο σκοτεινά και δυο φωτεινά).



Σχ. 42. FWHM (nm) κάθε φάσματος PL συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα τέσσερα διαφορετικά σημεία που μελετήσαμε (δύο σκοτεινά και δύο φωτεινά).

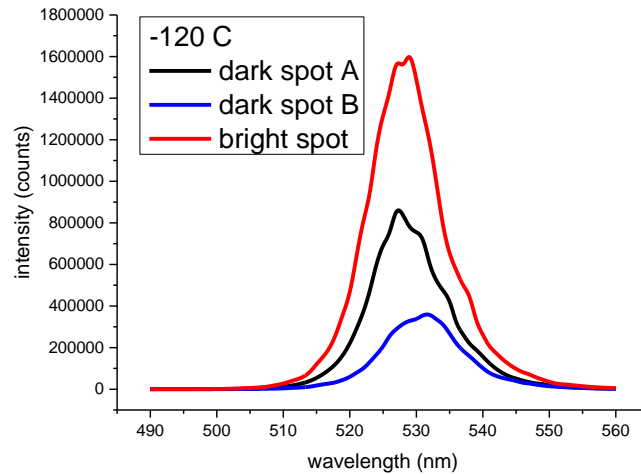
Στη συνέχεια, λάβαμε μερικά ακόμη φάσματα φωταύγειας, σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών, αυτή τη φορά με σκοπό τη μελέτη της μορφής της καμπύλης, η οποία σε πολλές περιπτώσεις παρουσίαζε πολλαπλές κορυφές.



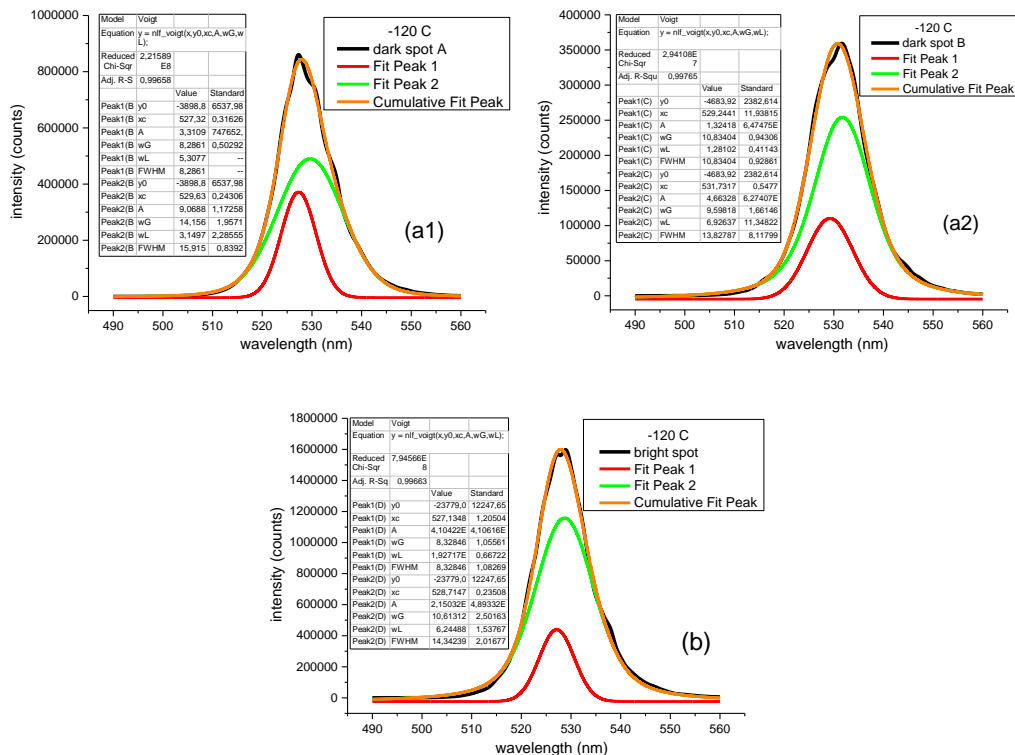
Σχ. 43. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σε ένα σκοτεινό και ένα φωτεινό σημείο. Εδώ δεν έχει πραγματοποιηθεί προσαρμογή.

Παρατηρούμε πως στους  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  οι καμπύλες παρουσιάζουν μία μόνο (εμφανή) κορυφή, με τα πιο σκοτεινά σημεία να δίνουν αισθητά μεγαλύτερη ένταση και μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Παρακάτω, στο Σχ.44, σε θερμοκρασία  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , βλέπουμε πως κάθε σημείο, είτε σκοτεινό είτε φωτεινό, παρουσιάζει πάνω από μία κορυφές<sup>40</sup>. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας προσαρμογή πολλαπλών κορυφών στο Origin, κατασκευάζουμε πιο αναλυτικά διαγράμματα, με τις επιμέρους κορυφές και την συνολική προσαρμοσμένη καμπύλη για κάθε σημείο. Το ίδιο πράττουμε και για μερικές ακόμα χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

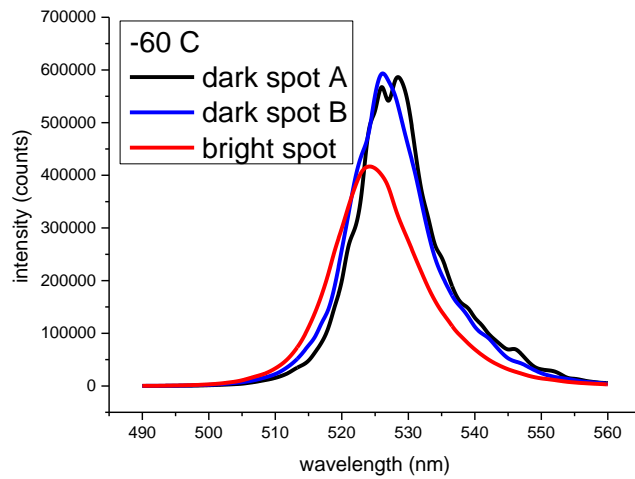


Σχ. 44. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σε δύο σκοτεινά και ένα φωτεινό σημείο. Εδώ δεν έχει πραγματοποιηθεί προσαρμογή.

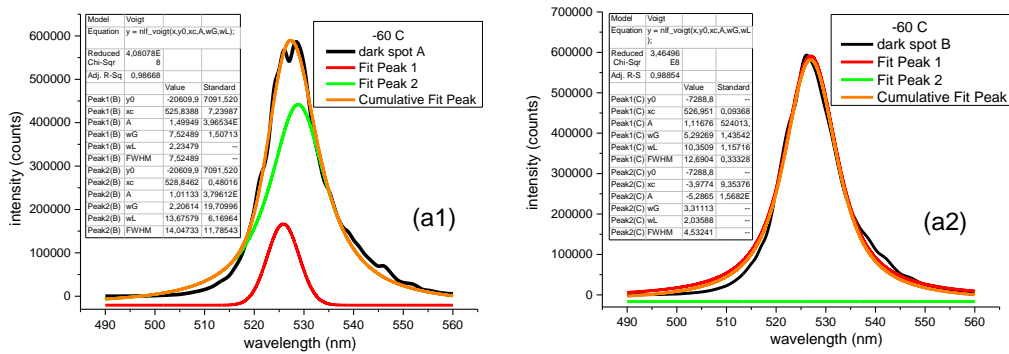


Σχ. 45. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Μέσω προσαρμογής πολλαπλών κορυφών η καμπύλη κάθε σημείου αναλύεται σε δύο επιμέρους συνιστώσες καμπύλες.

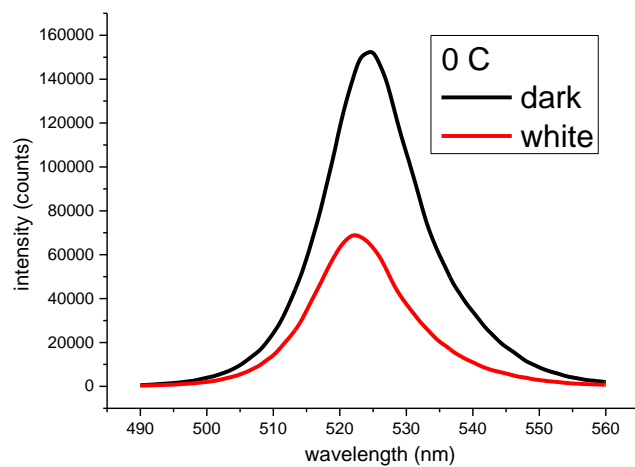




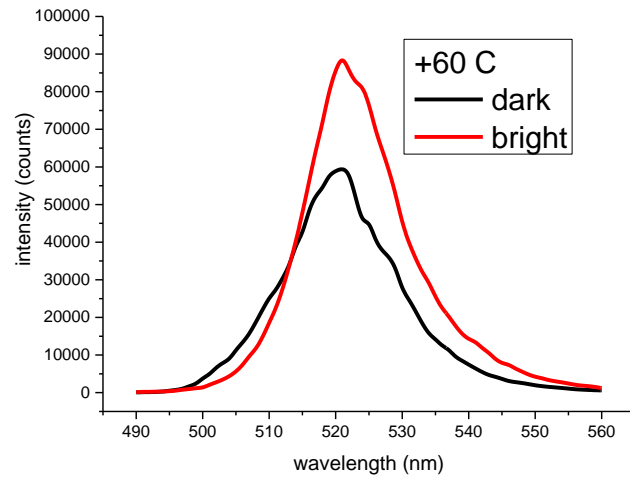
Σχ. 46. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σε δύο σκοτεινά και ένα φωτεινό σημείο. Εδώ δεν έχει πραγματοποιηθεί προσαρμογή.



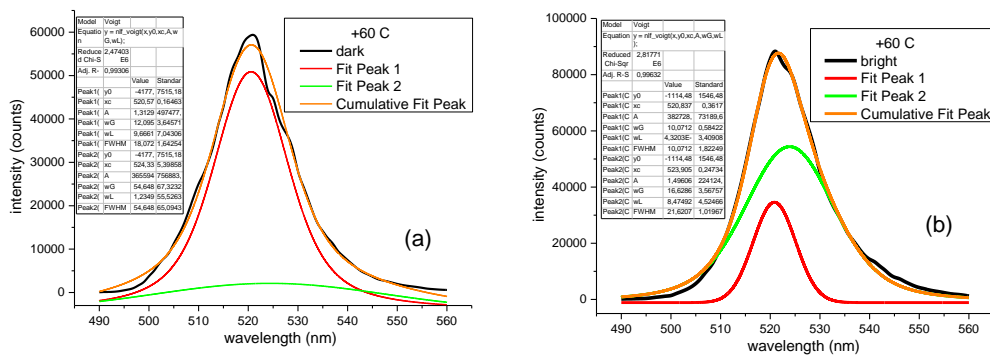
Σχ. 47. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Μέσω προσαρμογής πολλαπλών κορυφών η καμπύλη αναλύεται σε δύο επιμέρους συνιστώσες καμπύλες. Στο σημείο dark spot B (a2) δεν είναι δυνατή αυτή η ανάλυση, ενώ το bright spot δεν παρουσιάζει διπλή κορυφή στο φάσμα.



Σχ. 48. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , σε ένα σκοτεινό και ένα φωτεινό σημείο. Εδώ δεν έχει πραγματοποιηθεί προσαρμογή.



Σχ. 49. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία 60 °C, σε ένα σκοτεινό και ένα φωτεινό σημείο. Εδώ δεν έχει πραγματοποιηθεί προσαρμογή.



Σχ. 50. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία 60 °C. Μέσω προσαρμογής πολλαπλών κορυφών η καμπύλη κάθε σημείου αναλύεται σε δύο επιμέρους συνιστώσες καμπύλες.

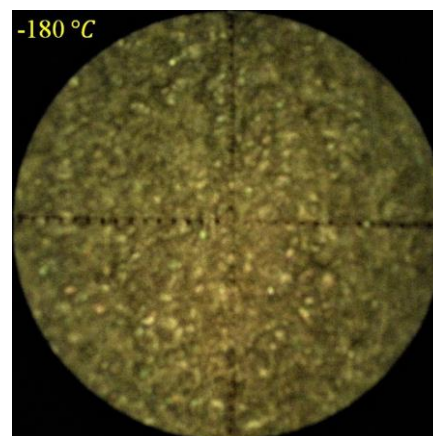
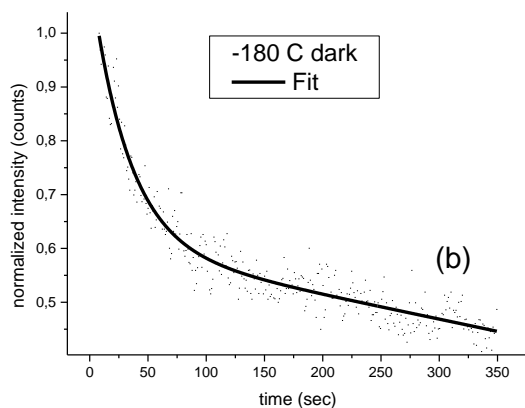
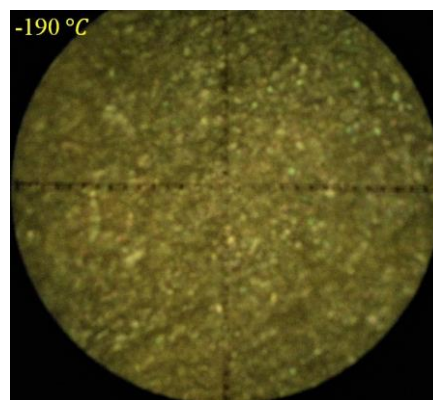
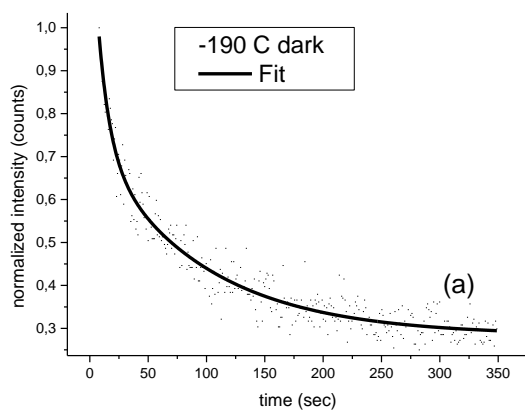
## 6.4 Μετρήσεις με άζωτο εντός κυψελίδας – Μέρος 2<sup>ο</sup>

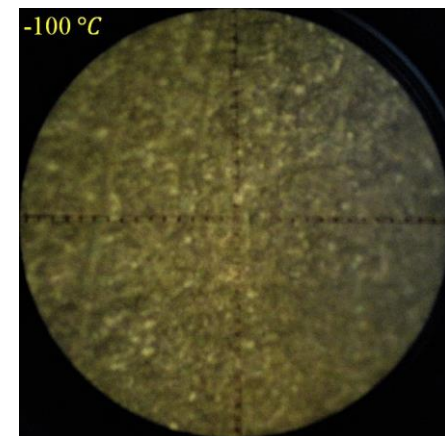
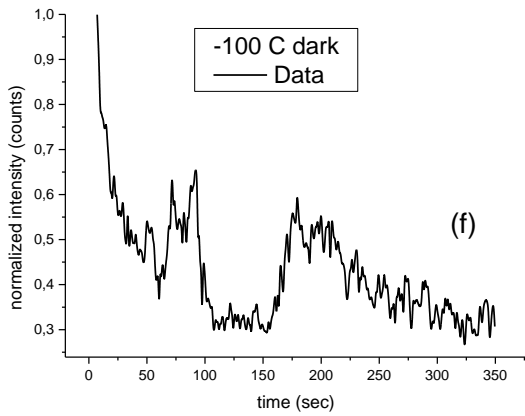
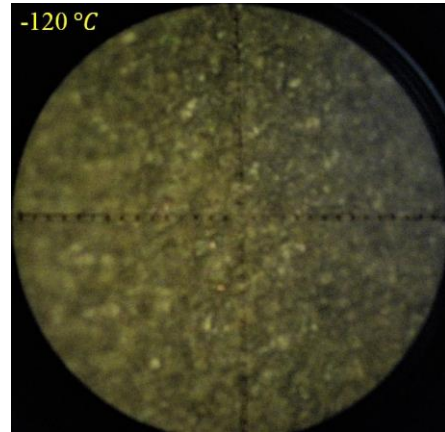
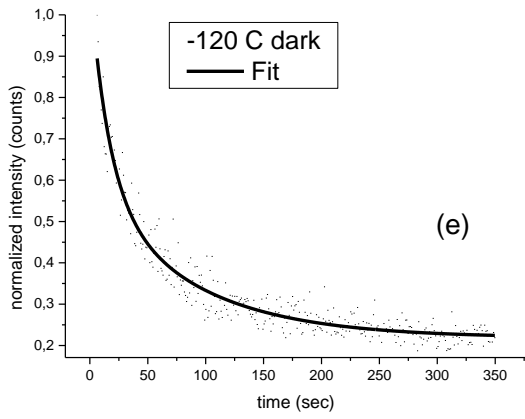
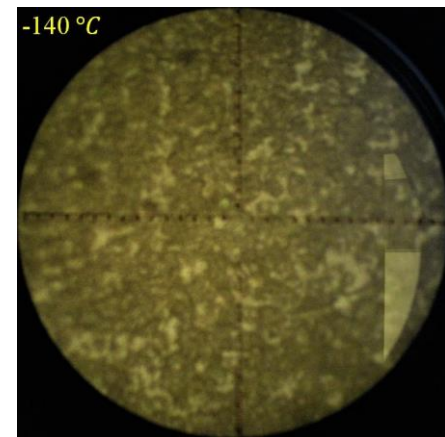
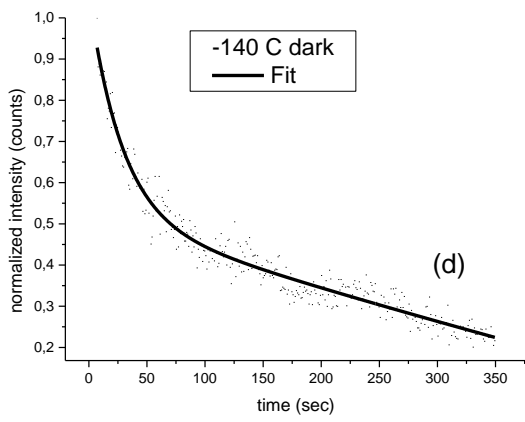
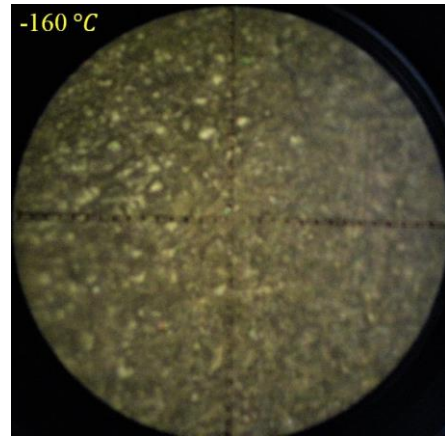
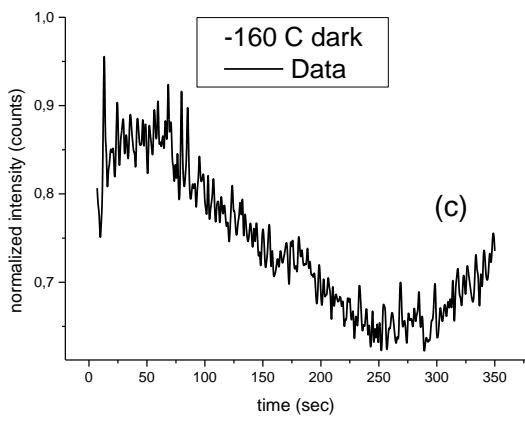
Έχοντας πραγματοποιήσει μετρήσεις σε μη-αδρανή ατμόσφαιρα εντός της κυψελίδας, στη συνέχεια εισάγουμε πάλι άζωτο εντός της κυψελίδας. Μετά από έκθεση σε οξυγόνο, περιμένουμε το δείγμα να μην παρουσιάσει την ίδια συμπεριφορά με εκείνη του 1<sup>ου</sup> set μετρήσεων, αφού η ποιότητά του υποβαθμίζεται.

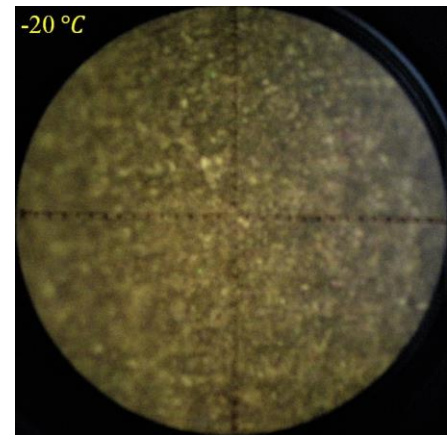
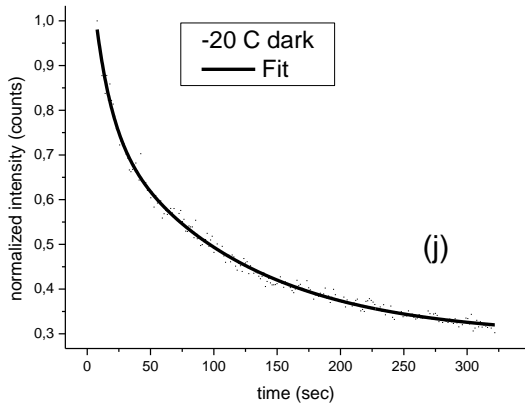
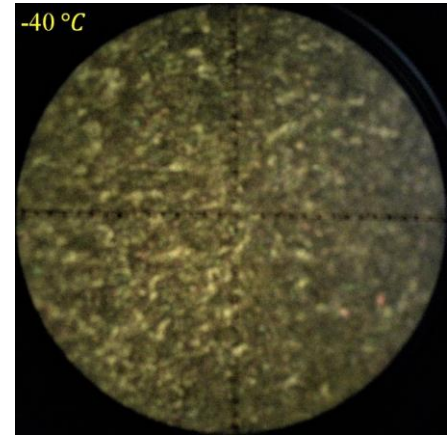
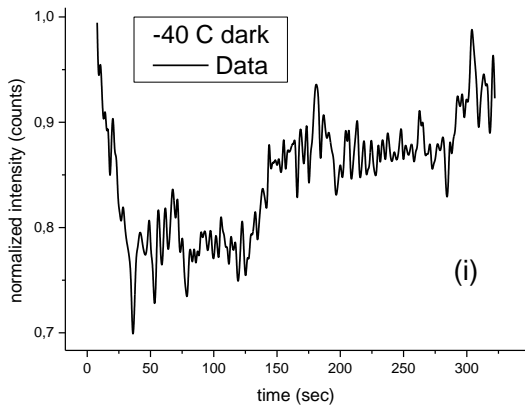
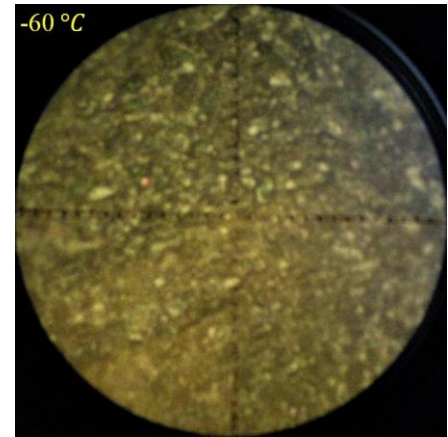
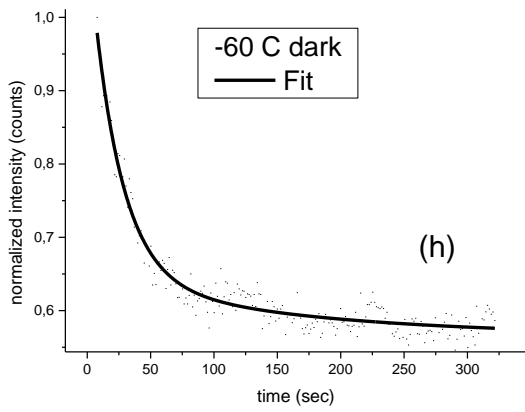
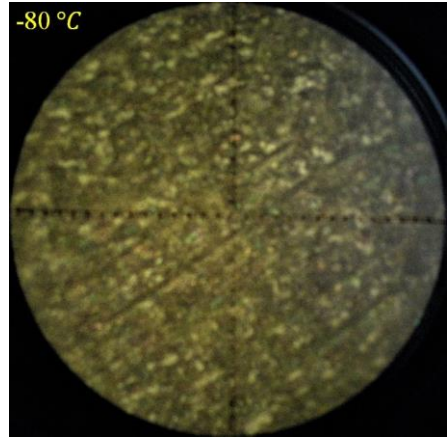
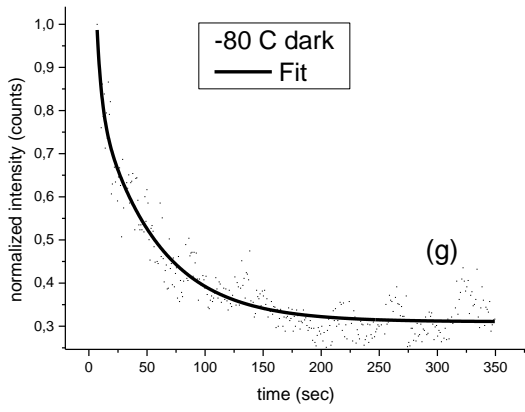
Στις μετρήσεις αυτές λαμβάνουμε χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης της φωταύγειας, σε θερμοκρασίες από  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι θερμοκρασίες  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  δεν αναπαρίστανται γραφικά εδώ, καθώς είχαμε πολύ χαμηλή ένταση/σήμα. Σε κάθε θερμοκρασία εξετάσαμε αρχικά μια σκοτεινή και μια φωτεινή περιοχή (dark και bright spots) του μεγάλου δείγματος και ύστερα εστίασαμε στο μικρό δείγμα και λάβαμε μια μέτρηση σε μια λεία περιοχή. Ταυτόχρονα με τις μετρήσεις λάβαμε και φωτογραφίες των δειγμάτων στο μικροσκόπιο.

Τέλος, πραγματοποιούμε και μετρήσεις φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή, σε παρόμοιο εύρος θερμοκρασιών.

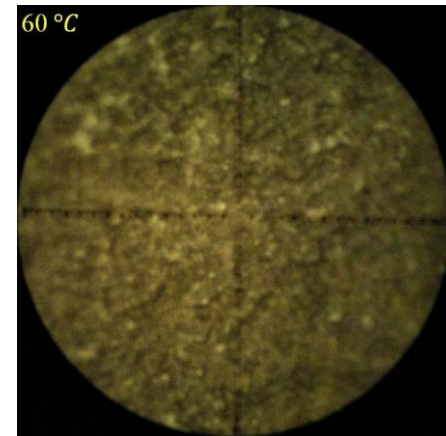
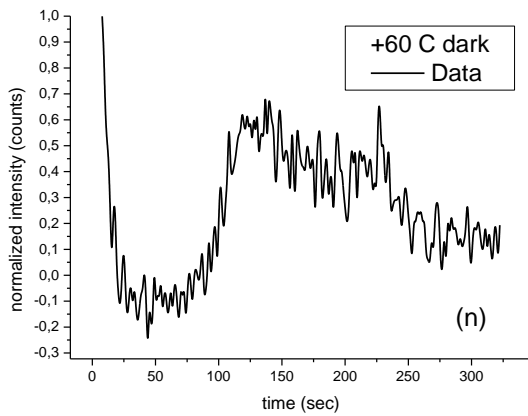
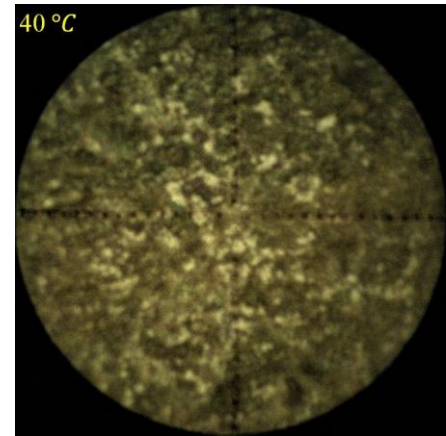
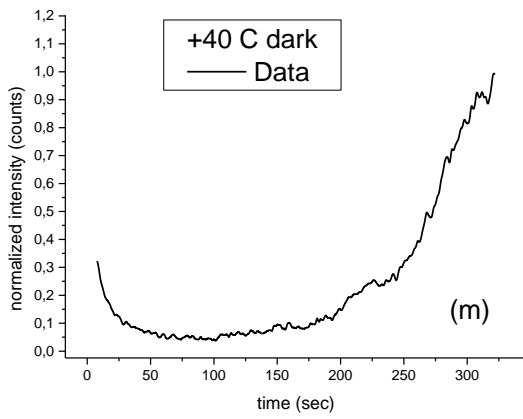
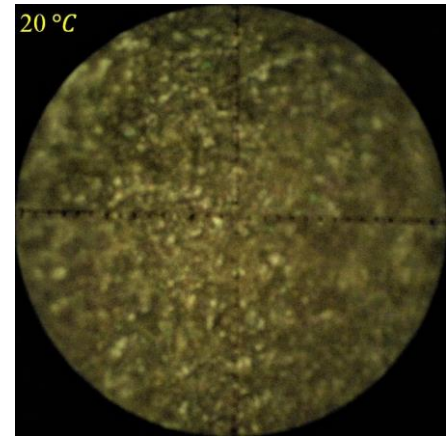
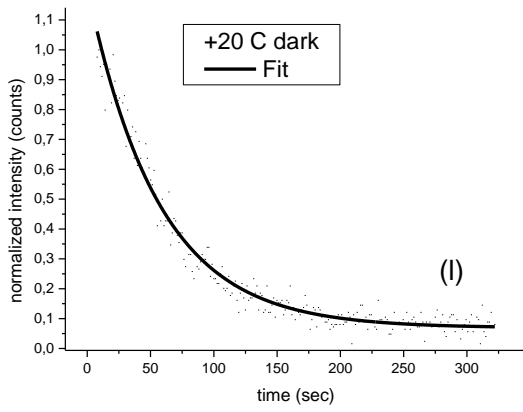
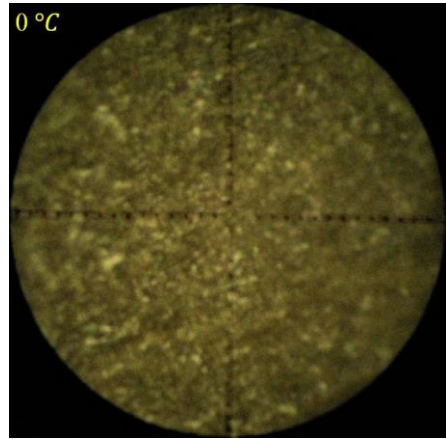
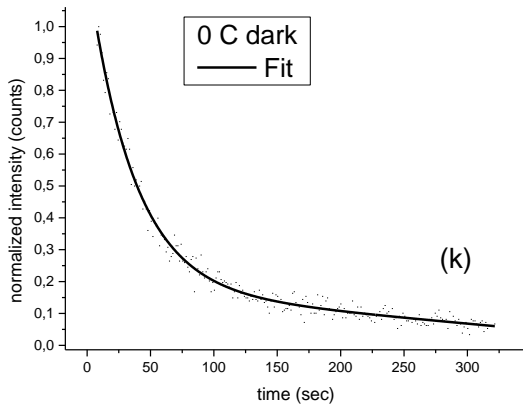
### 6.4.1 Μεγάλο δοκίμιο – Dark spots – Χρονικές μετρήσεις

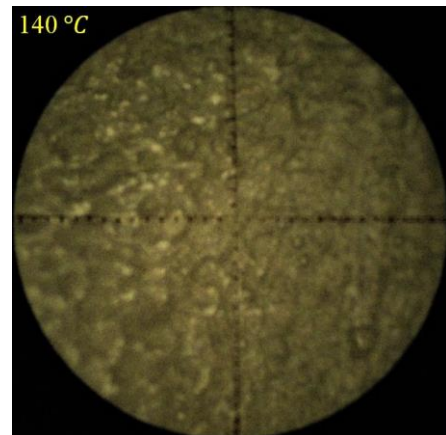
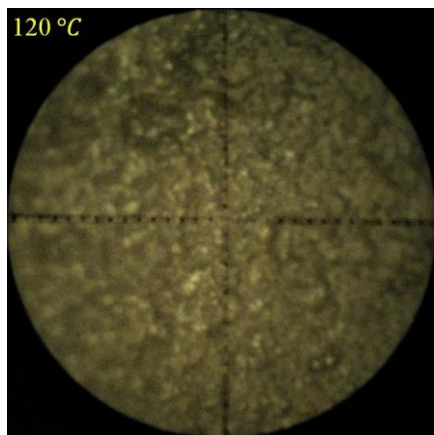
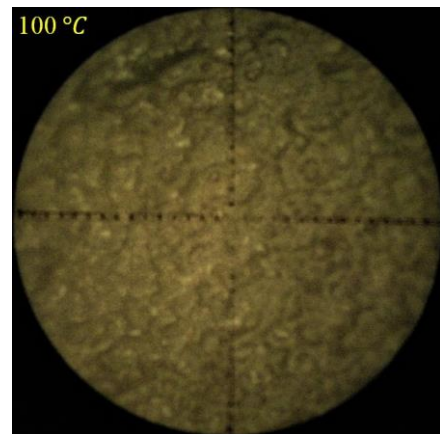
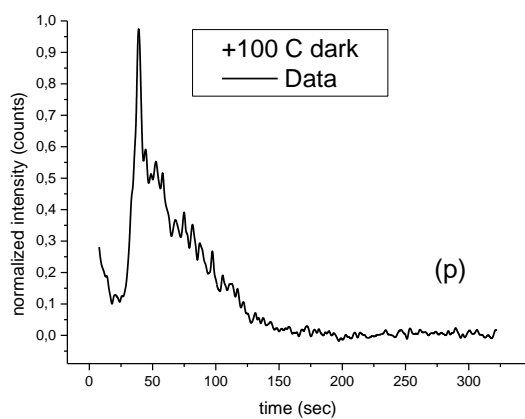
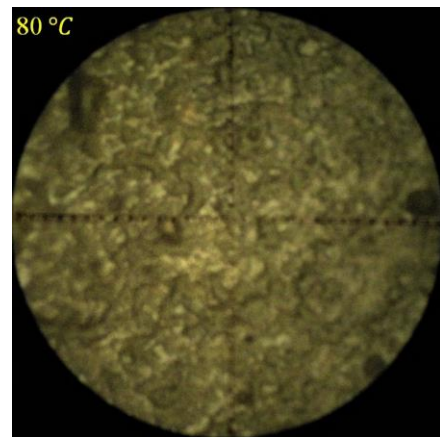
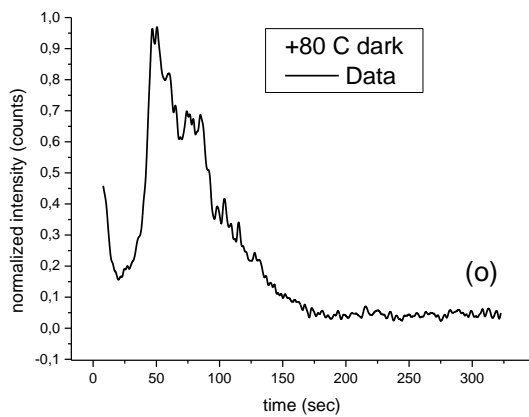












Σχ. 51. Προσαρμογή (όπου εφικτή) κανονικοποιημένων καμπυλών έντασης συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασίες από (α)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (ρ)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ταυτόχρονα παρατίθενται φωτογραφίες του δείγματος σε κάθε θερμοκρασία. Μετρήσεις πάνω σε σκοτεινά σημεία του δείγματος.

Αν και δεν καταφέραμε να πάρουμε ικανοποιητικές μετρήσεις φωταύγειας σε θερμοκρασίες  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  με τις τρέχουσες συνθήκες του πειράματος, λάβαμε παρ' όλα αυτά φωτογραφίες του δοκιμίου, όπως φαίνεται παραπάνω. Εμφανείς είναι οι διαφορές στο χρώμα και τη μορφολογία του δείγματος από τους  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  μέχρι τους  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , όπου και συμβαίνουν δύο αλλαγές φάσης στους  $88\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Παρακάτω, στον Πίνακα 2, φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής με τη συνάρτηση ExpDec2, ενώ με μπλε χρώμα αναπαρίστανται οι θερμοκρασίες όπου δεν υπήρξε απόλυτη σύγκλιση.

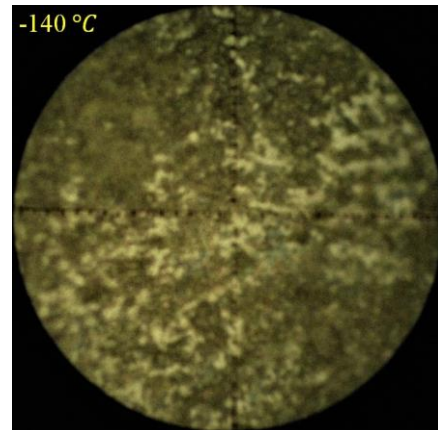
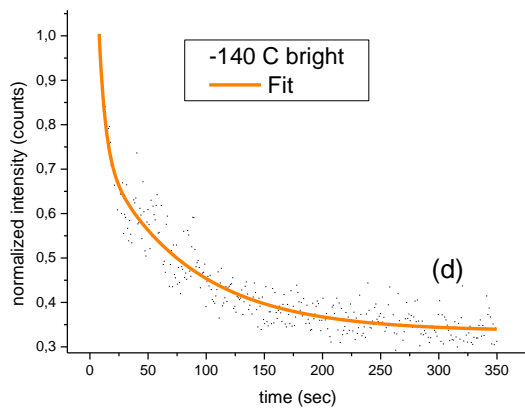
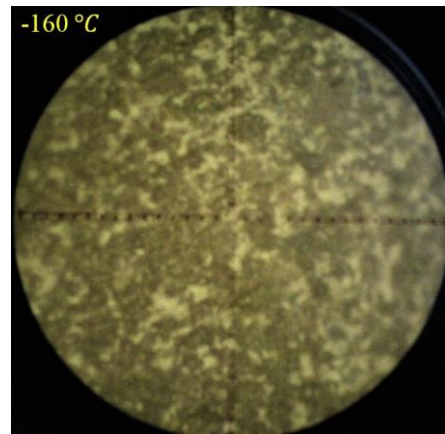
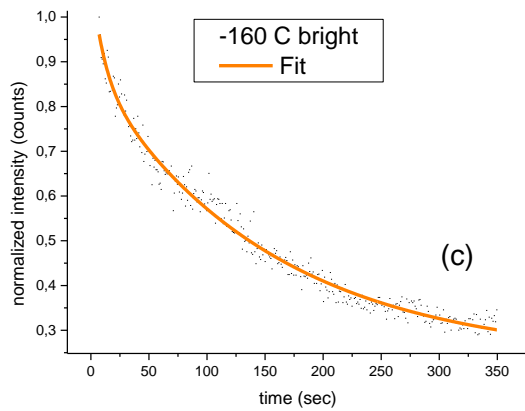
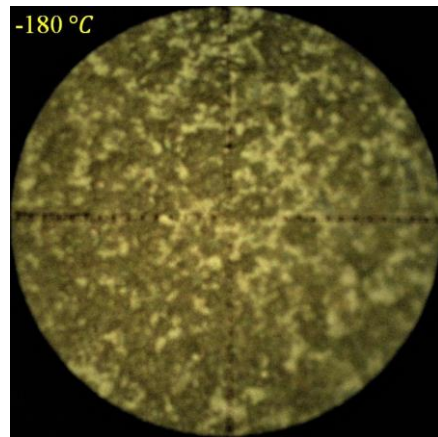
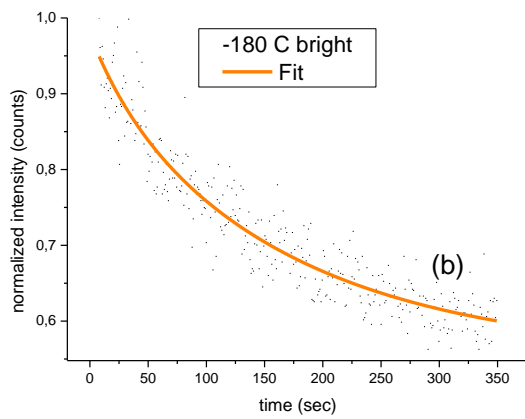
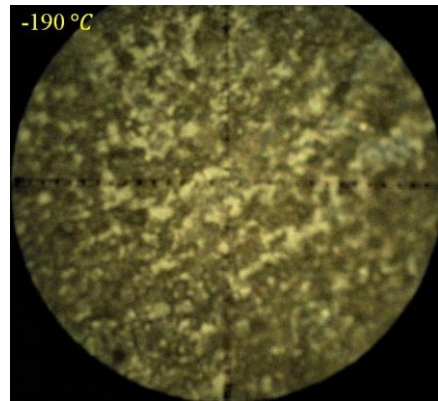
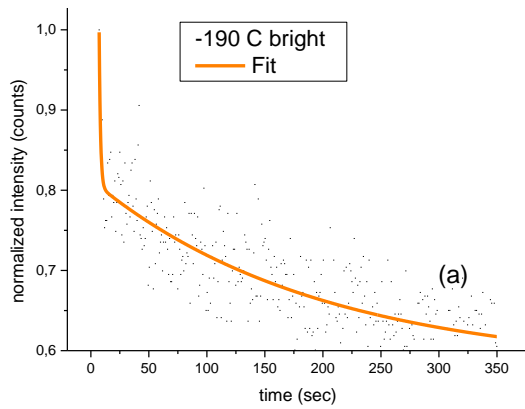
**\*Fit Done** \*Fit not 100% \*Can't Fit

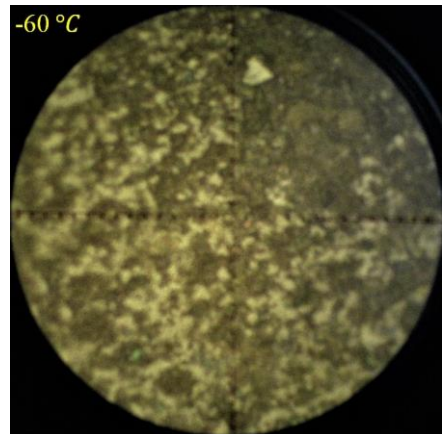
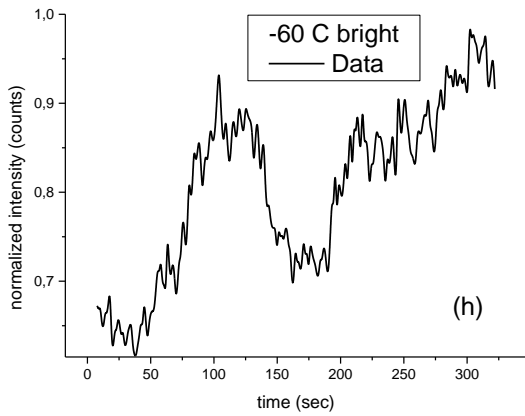
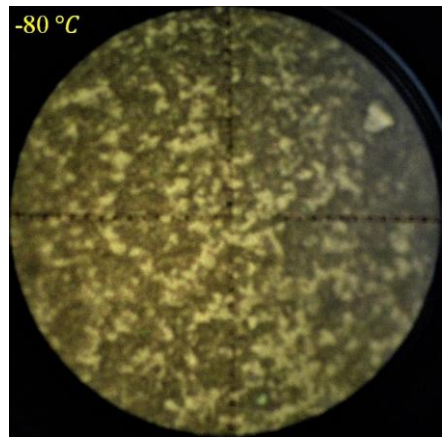
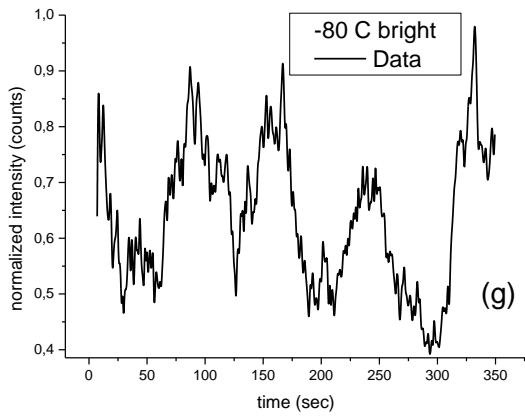
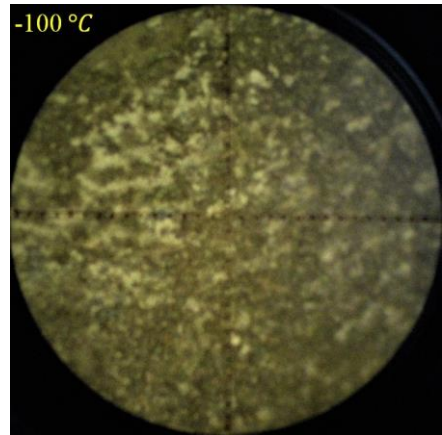
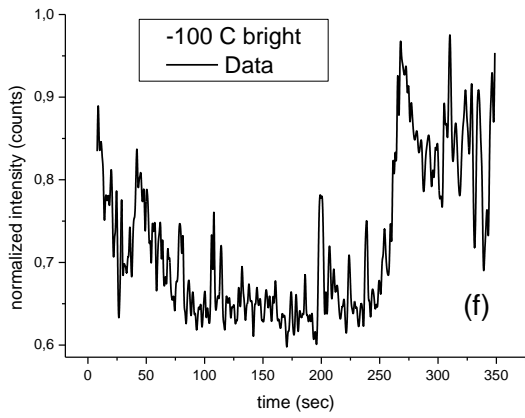
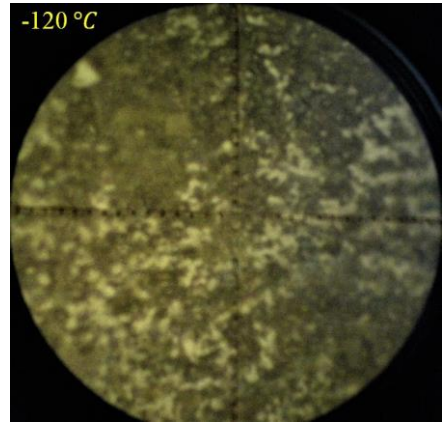
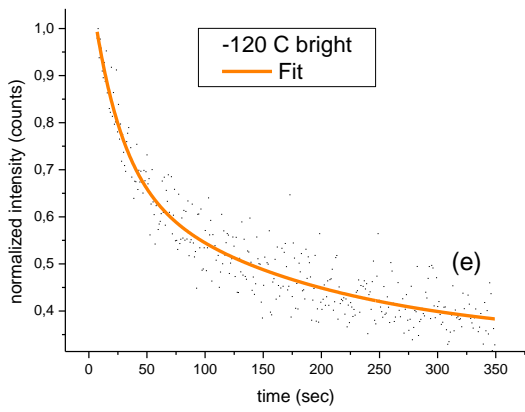
Πίνακας 2. Τιμές των παραμέτρων της συνάρτησης  $y = y_0 + A_1 e^{(-\frac{t}{t_1})} + A_2 e^{(-\frac{t}{t_2})}$ , μετά από προσαρμογή στο Origin. [t σε sec] Μετρήσεις πάνω σε σκοτεινά σημεία του μεγάλου δείγματος.

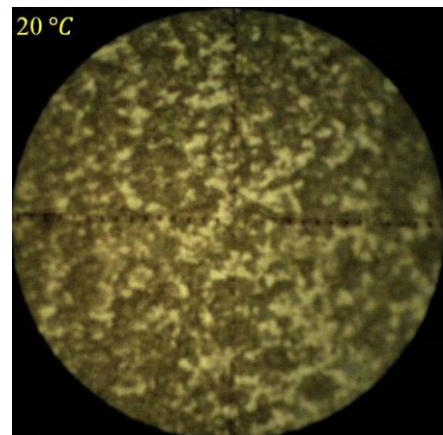
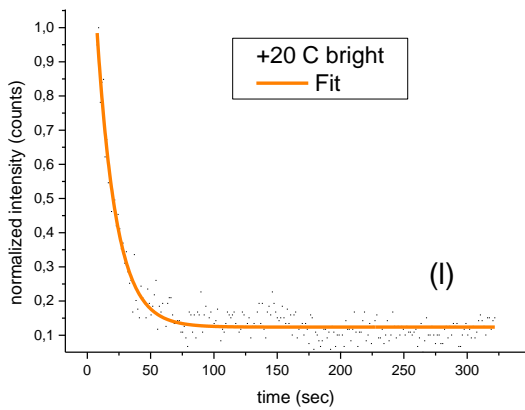
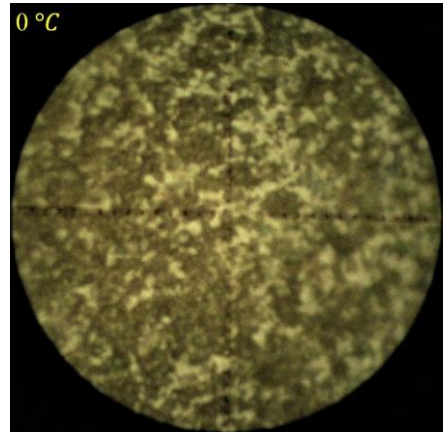
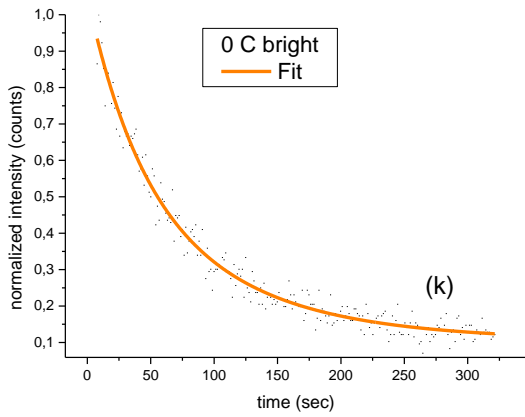
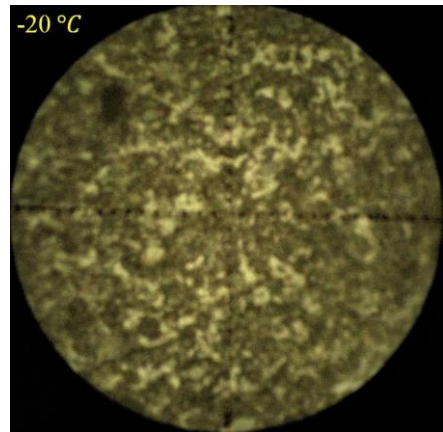
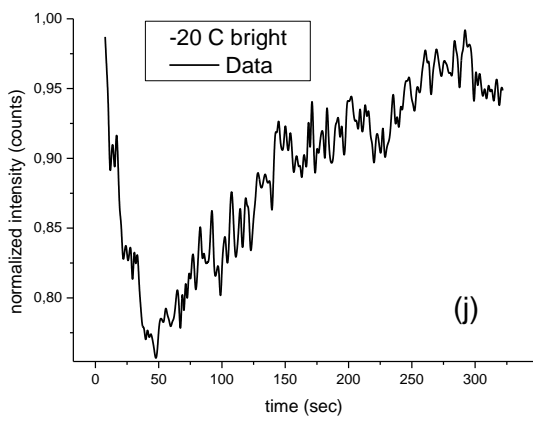
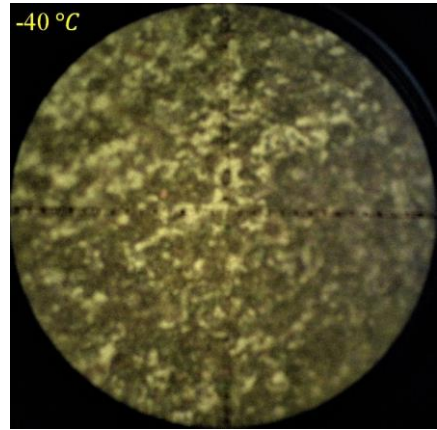
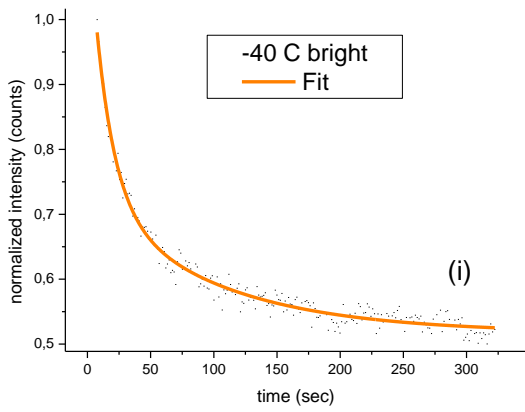
T (°C)	y <sub>0</sub>		A <sub>1</sub>		t <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>		t <sub>2</sub>	
	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error
-190 C dark	0,284	0,007	0,457	0,023	92,9	7,7	0,619	0,095	9,96	1,79
-180 C dark	-1815	--	0,506	0,016	32,0	1,9	1815	--	3,99E6	--
-160 C dark	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-140 C dark	-1,58	5,04	0,536	0,023	28,4	2,7	2,1	5,0	2321	6175
-120 C dark	0,219	0,006	0,490	0,043	16,1	2,8	0,371	0,046	85	12
-100 C dark	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-80 C dark	0,310	0,004	0,567	0,027	51,7	3,0	1,05	0,76	4,0	1,6
-60 C dark	0,565	0,018	0,472	0,026	23	2	0,082	0,019	156	121
-40 C dark	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-20 C dark	0,294	0,005	0,499	0,010	109	5	0,407	0,022	13,0	1,2
0 C dark	-12,5	1875	1,014	0,035	35,8	2,2	12,7	1875	34858	5,19E6
+20 C dark	0,069	0,008	0,570	261452	56,2	74912	0,570	261452	56,2	74908
+40 C dark	0,057	0,010	0,0015	--	-54,5	48695	0,0015	--	-54,5	48545
+60 C dark	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+80 C dark	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+100 C dark	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



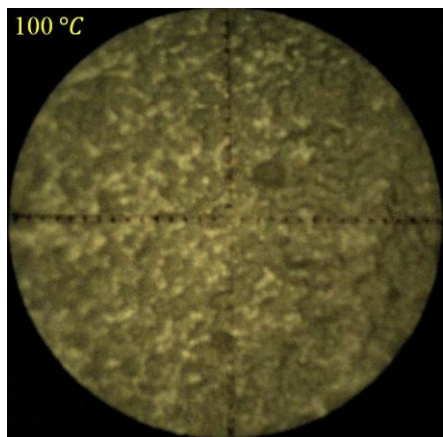
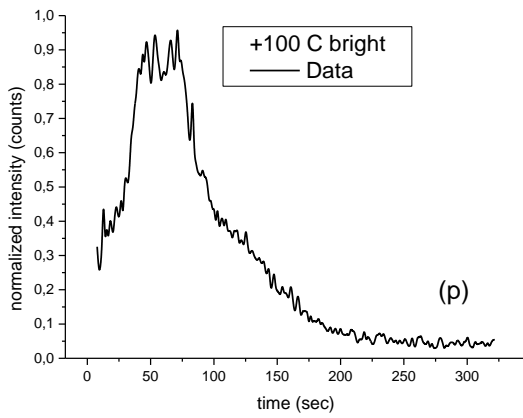
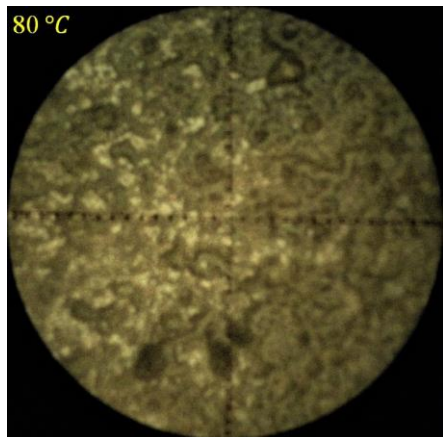
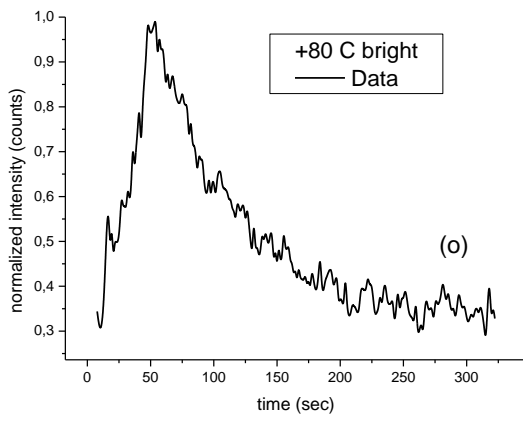
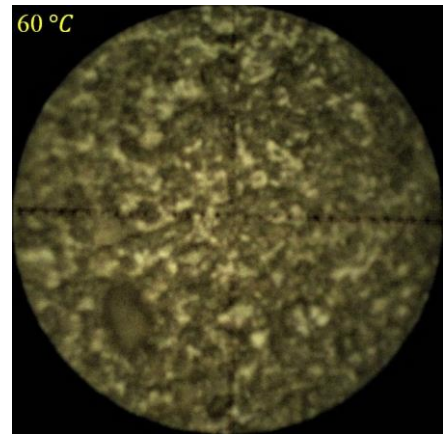
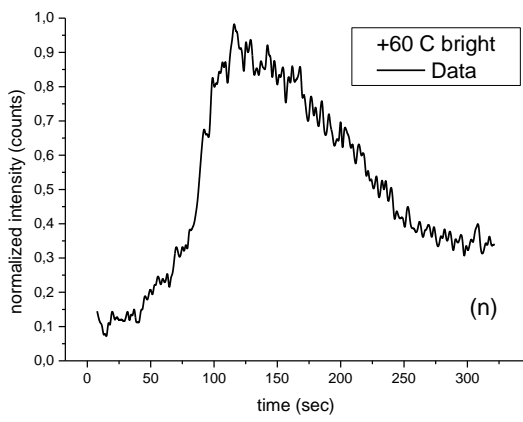
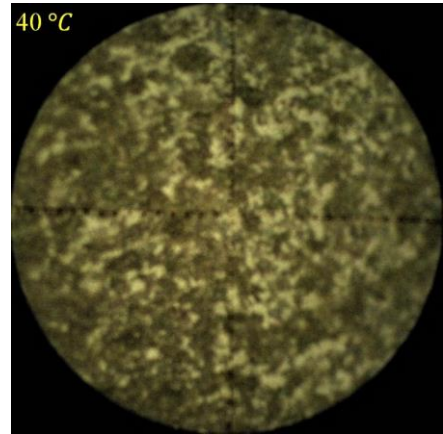
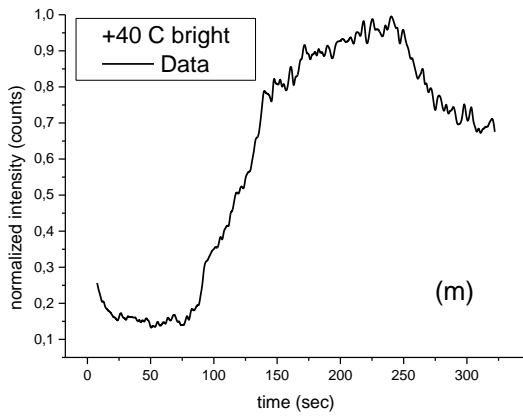
### 6.4.2 Μεγάλο δοκίμιο – Bright spots – Χρονικές μετρήσεις

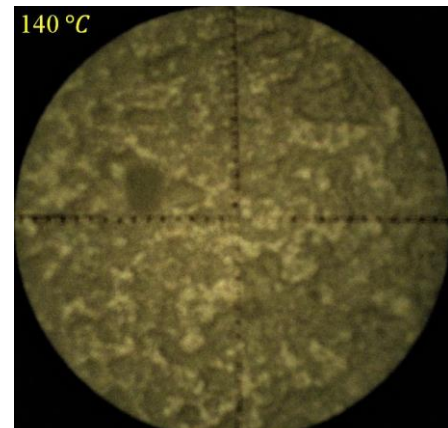
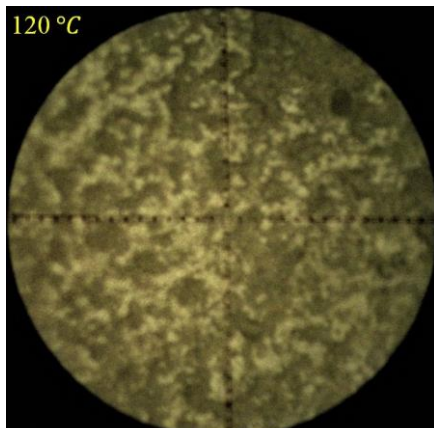












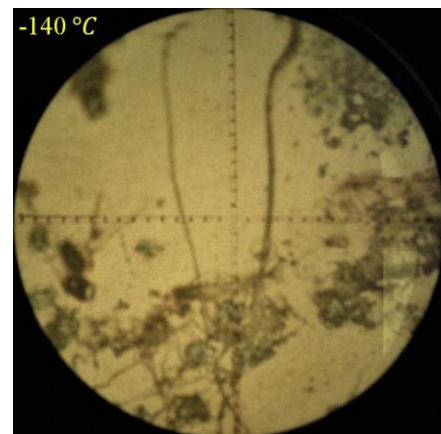
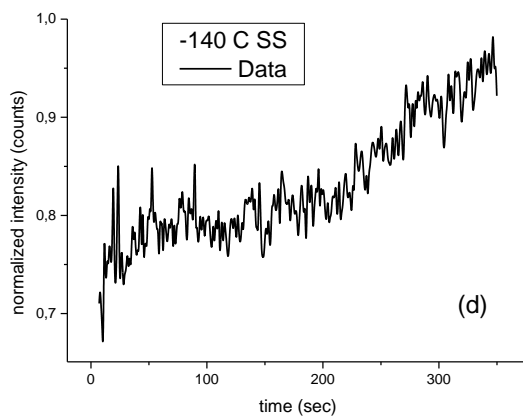
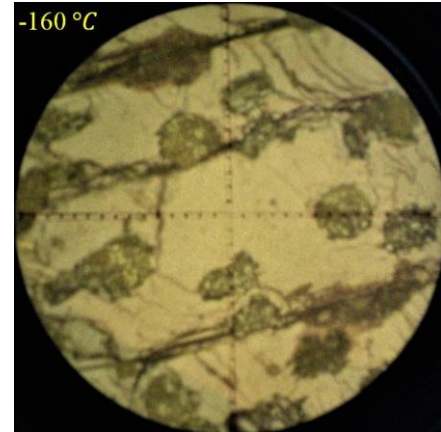
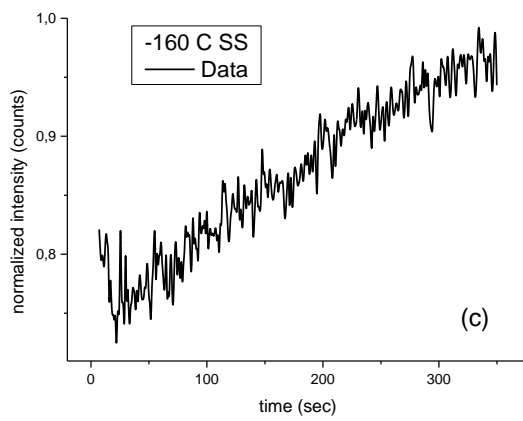
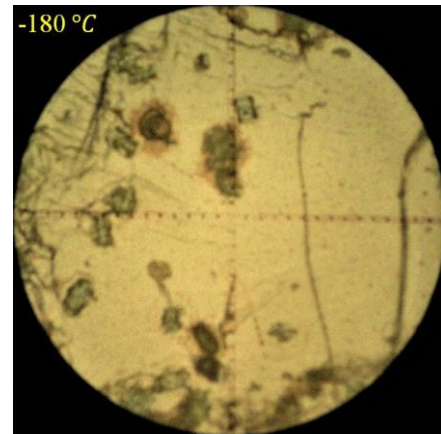
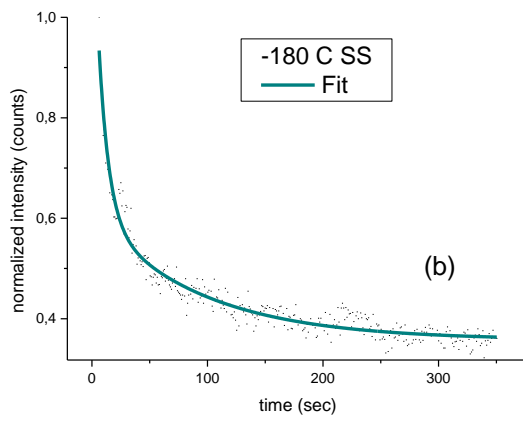
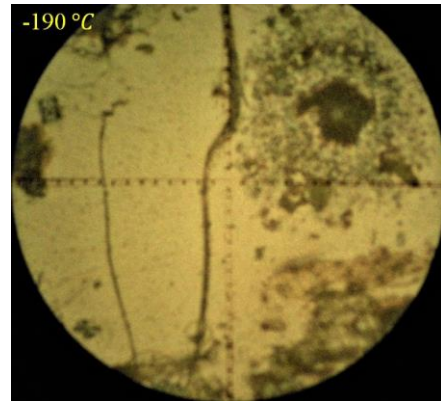
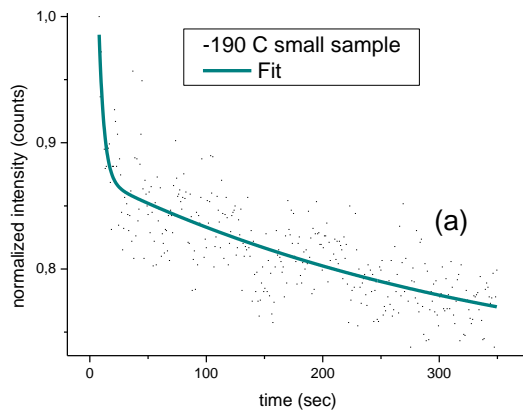
Σχ. 52. Προσαρμογή (όπου εφικτή) κανονικοποιημένων καμπυλών έντασης συναρτήσει του χρόνου, για θερμοκρασίες από (α)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (ρ)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ταυτόχρονα παρατίθενται φωτογραφίες του δείγματος σε κάθε θερμοκρασία. Μετρήσεις πάνω σε φωτεινά σημεία του δείγματος.

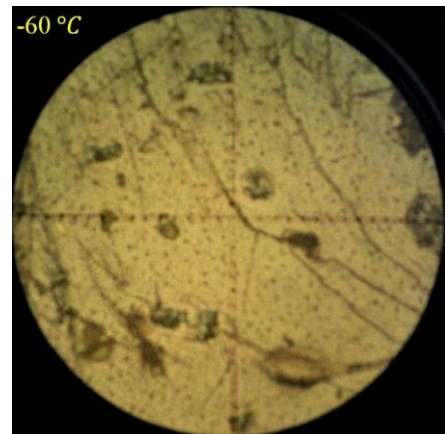
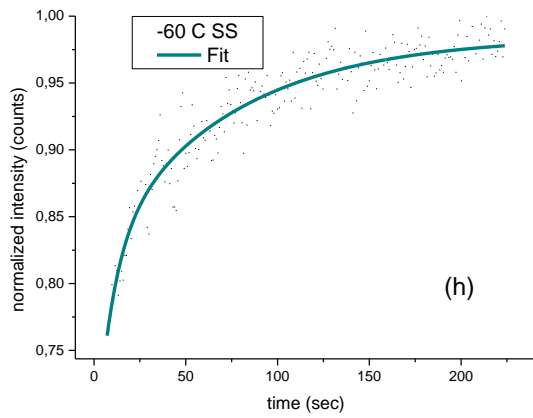
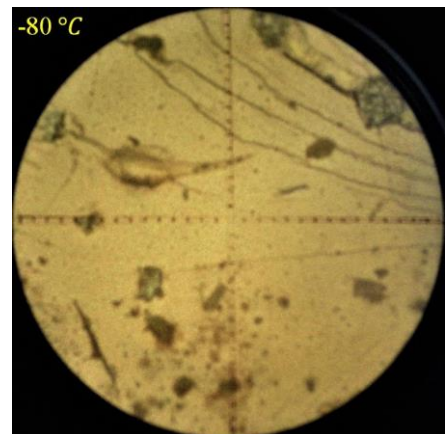
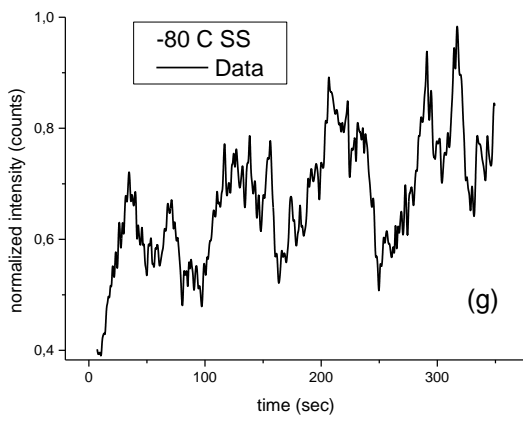
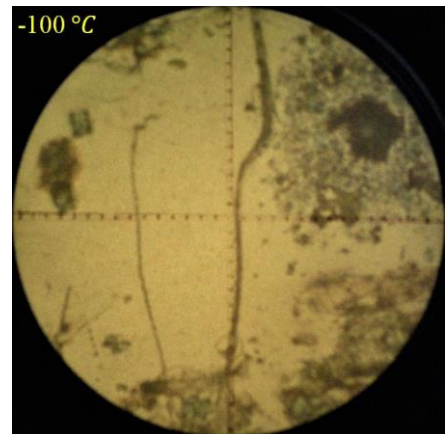
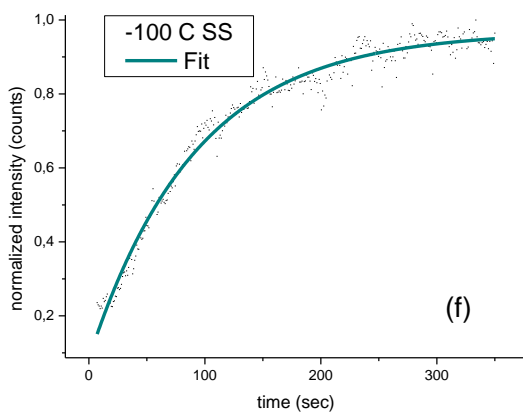
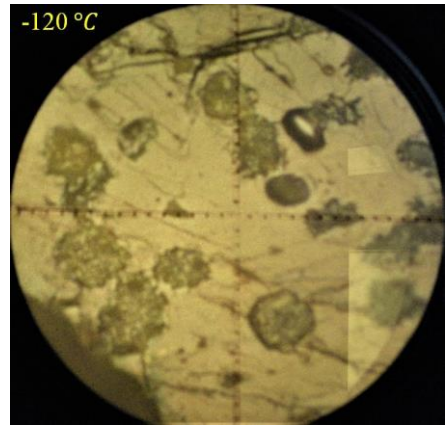
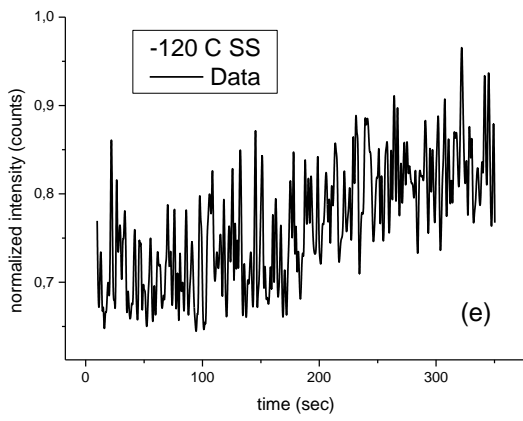
**\*Fit Done \*Can't Fit**

Πίνακας 3. Τιμές των παραμέτρων της συνάρτησης  $y = y_0 + A_1 e^{-\frac{t}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{t_2}}$ , μετά από προσαρμογή στο Origin. [t σε sec] Μετρήσεις πάνω σε φωτεινά σημεία του μεγάλου δείγματος.

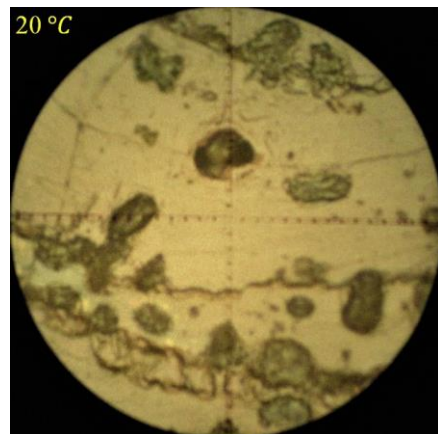
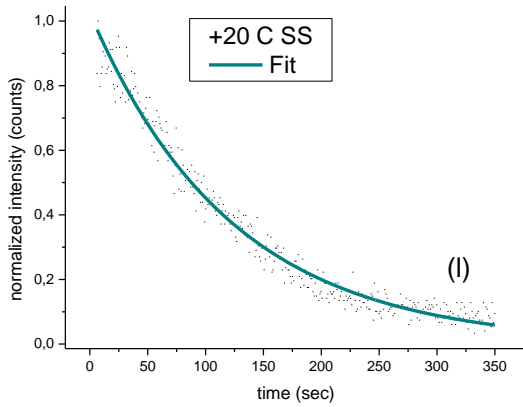
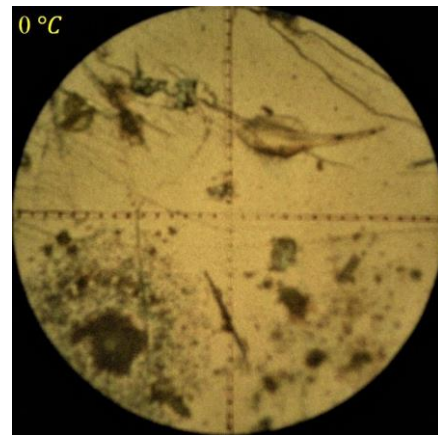
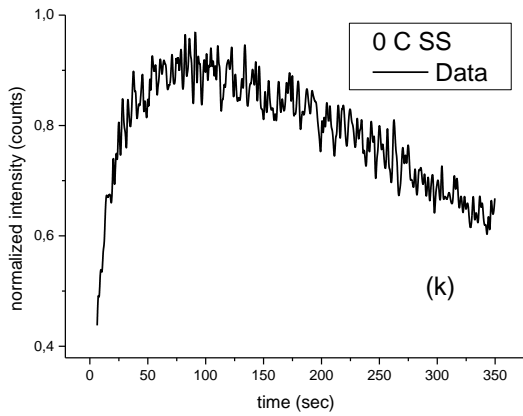
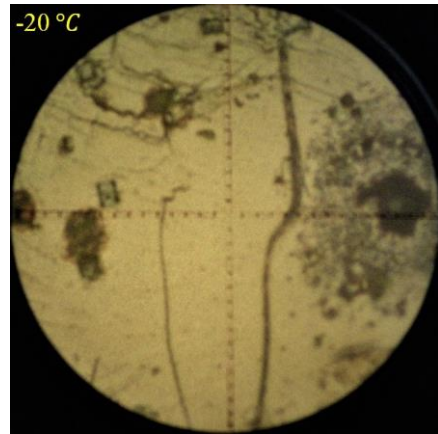
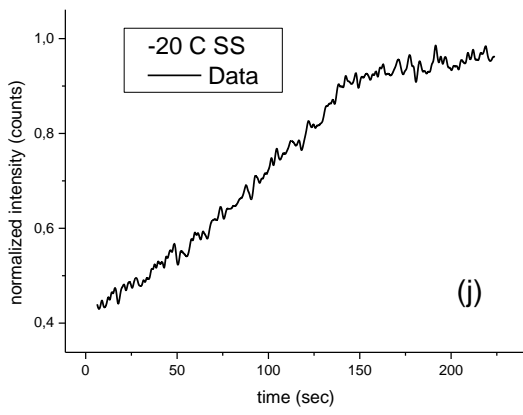
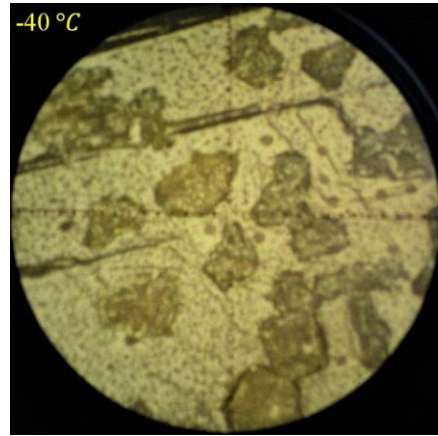
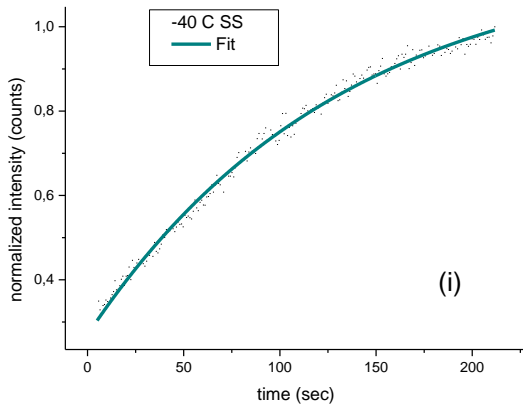
$T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$y_0$		$A_1$		$t_1$		$A_2$		$t_2$	
	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error
-190 C white	0,579	0,020	0,235	0,016	195	38	89	236	1,17	0,49
-180 C white	0,554	0,039	0,362	0,071	170	75	0,063	0,093	35	55
-160 C white	0,235	0,010	0,645	0,008	153,4	7,7	0,215	0,046	10,6	2,8
-140 C white	0,335	0,005	0,436	0,018	76,9	5,2	1,16	0,36	5,5	1,1
-120 C white	0,335	0,039	0,417	0,053	24,5	5,9	0,361	0,035	173	65
-100 C white	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-80 C white	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-60 C white	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-40 C white	0,518	0,004	0,214	0,016	97	11	0,446	0,020	14,7	1,4
-20 C white	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0 C white	0,105	0,026	0,496	0,558	98	64	0,451	0,565	40	25
+20 C white	0,124	0,003	0,718	1,43E6	15,2	105173	0,718	1,43E6	15,2	105176

### 6.4.3 Μικρό δοκίμιο – Χρονικές μετρήσεις

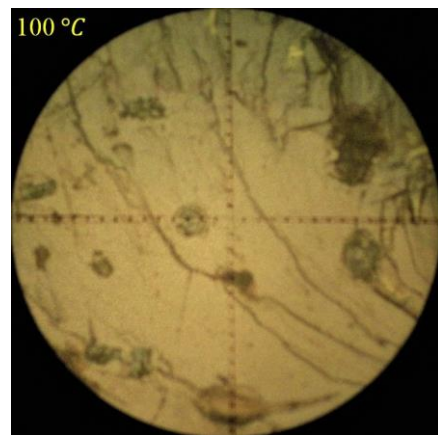
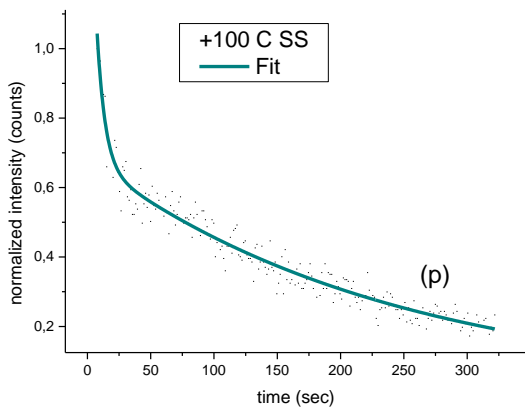
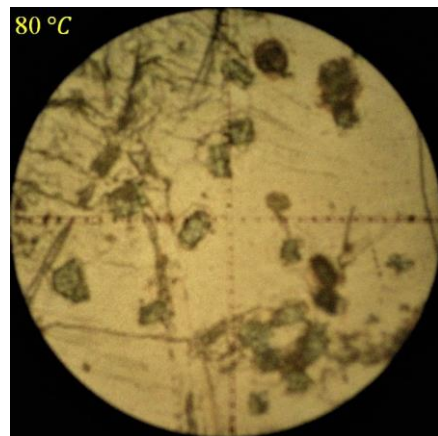
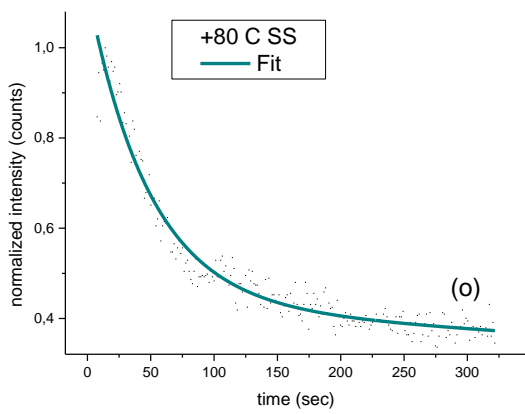
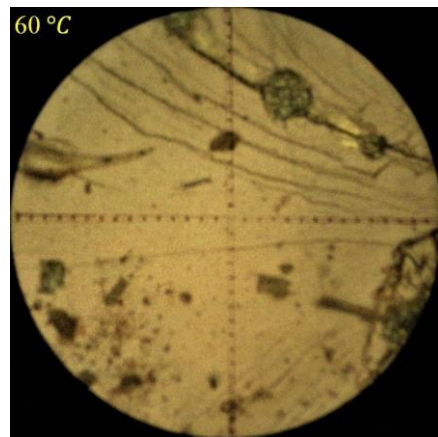
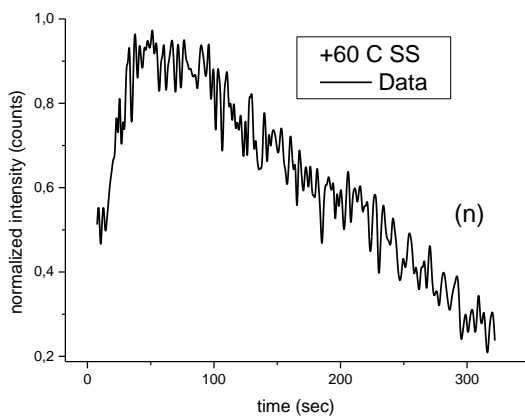
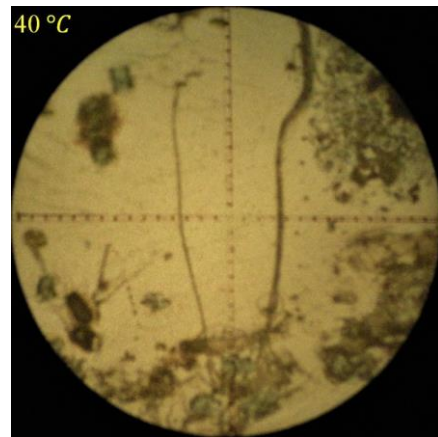
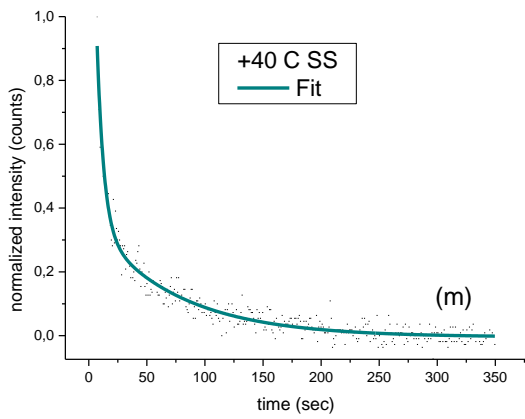


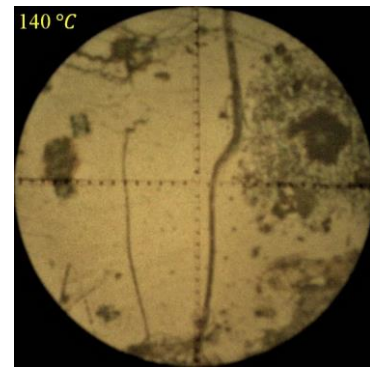
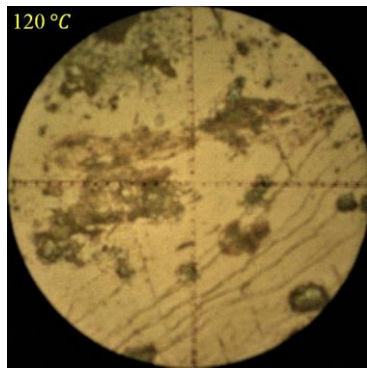












Σχ. 53. Προσαρμογή (όπου εφικτή) κανονικοποιημένων καμπυλών έντασης συναρτήσεως του χρόνου, για θερμοκρασίες από (α)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (ρ)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ταυτόχρονα παρατίθενται φωτογραφίες του δείγματος σε κάθε θερμοκρασία. Μετρήσεις πάνω στο μικρό δοκίμιο.

**\*Fit Done \*Can't Fit**

Πίνακας 4. Τιμές των παραμέτρων της συνάρτησης  $y = y_0 + A_1 e^{-\frac{t}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{t_2}}$ , μετά από προσαρμογή στο Origin. [t σε sec] Μετρήσεις πάνω στο μικρό δοκίμιο.

$T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$y_0$		$A_1$		$t_1$		$A_2$		$t_2$	
	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error	Value	Std Error
-190 C SS	0,708	0,045	0,165	0,040	354	158	0,70	0,43	4,4	1,3
-180 C SS	0,358	0,004	0,254	0,011	91,9	7,4	0,695	0,050	8,76	0,76
-160 C SS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-140 C SS	0,739	0,048	0,012	--	-156	178683	0,012	--	-156	178069
-120 C SS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-100 C SS	0,969	0,016	-0,442	139334	91,45	3,96E7	-0,442	139334	91,45	3,96E7
-80 C SS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-60 C SS	0,985	0,005	-0,162	0,039	9,2	3,2	-0,165	0,015	71	11
-40 C SS	1,172	0,022	-0,451	--	131	3,27E7	-0,451	--	131	3,27E7
-20 C SS	1,36	0,59	-0,498	--	211	808095	-0,498	--	211	806988
0 C SS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+20 C SS	6,65E-4	0,035	0,512	264906	122	806739	0,512	264906	122	806788
+40 C SS	-0,0043	0,0036	1,97	0,20	5,90	0,43	0,369	0,016	72,6	4,6
+60 C SS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+80 C SS	-1962	--	1962	--	1,1E7	--	0,702	0,019	48,8	3,3
+100 C SS	0,021	0,045	1,26	0,24	6,45	0,87	0,662	0,034	239	32

Αναφέρουμε πως ψύχοντας το δείγμα σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , αυτό αλλάζει χρωματικά από πορτοκαλί σε κίτρινο και θερμαίνοντάς το επανέρχεται σταδιακά. Το μεγάλο δείγμα συγκεκριμένα παρουσιάζει μια εμφανή μεταβολή στη μορφολογία του, όπως φαίνεται στο μικροσκόπιο, ειδικά σε μεγάλες θερμοκρασίες.

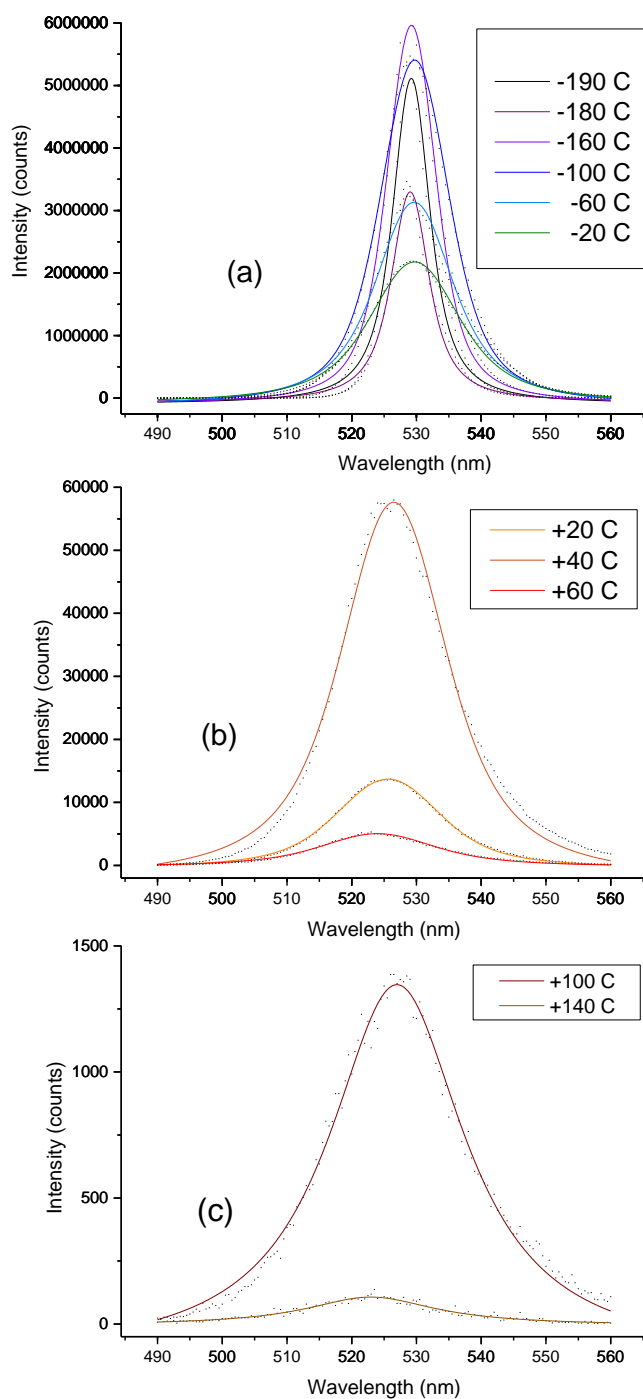
Επίσης, από περίπου τους  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  με  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , το μικρό δείγμα εμφανίζει πολλές μικρές κουκκίδες στην επιφάνειά του, όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες. Οι κουκκίδες αυτές εξαφανίζονται μετά από ακτινοβολή στην περιοχή αυτή. Παράλληλα, το μικρό δείγμα παρουσίαζε πολύ μεγάλες μεταβολές στη μέγιστη ένταση φωταύγειας από θερμοκρασία σε θερμοκρασία, έως και δεκαπλάσια ένταση σε ορισμένες θερμοκρασίες σε σχέση με την ένταση του μεγάλου δοκιμίου. Για το λόγο αυτό, αναγκαζόμασταν τότε να θέσουμε το χρόνο της κάθε μέτρησης (acquisition time) 5 με 10 φορές λιγότερο στο μικρό δείγμα, ώστε να μην έχουμε κορεσμό της έντασης στον ανιχνευτή CCD.

Μεταξύ του 1<sup>ου</sup> set μετρήσεων και του 2<sup>ου</sup> set πάνω στο μικρό δείγμα, υπάρχουν αρκετές ομοιότητες στις καμπύλες, πέρα από τις θερμοκρασίες μεταξύ  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , αν και, όπως ήταν αναμενόμενο μετά την εισαγωγή οξυγόνου εντός της κυψελίδας, το δείγμα έχει υποβιβαστεί σε ποιότητα και παρουσιάζει χαρακτηριστικά, όπως απότομη αύξηση της έντασης και blinking, που σχετίζονται με περιβάλλον οξυγόνου.<sup>54</sup>

Τέλος, παρατηρούμε πως τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά είναι ακόμα πιο έντονα στο μεγάλο δείγμα, τόσο στα σκοτεινά όσο και στα φωτεινά σημεία, ενώ δε φαίνεται να υπάρχει ταύτιση των καμπυλών μεταξύ διαφορετικών σημείων στην ίδια θερμοκρασία.

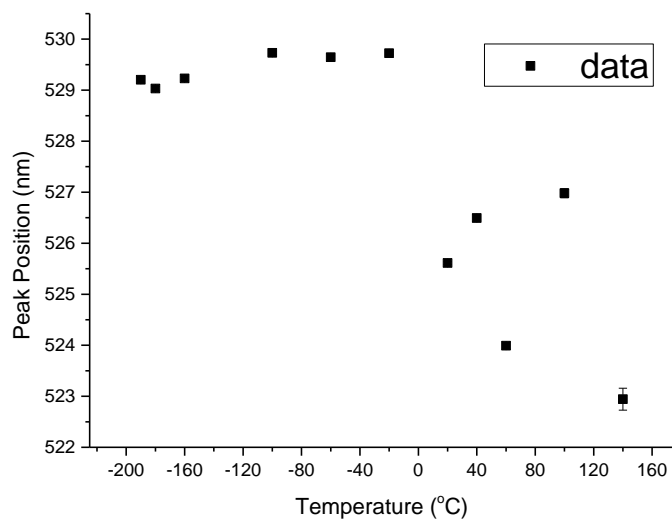
#### 6.4.4 Φάσματα φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή πάνω στο μικρό δοκίμιο

Όπως και στο 1<sup>ο</sup> set μετρήσεων, πραγματοποιούμε και εδώ μετρήσεις φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή πάνω στο μικρό δείγμα, σε ένα παρόμοιο εύρος θερμοκρασιών. Οι μετρήσεις λήφθηκαν μετά από πέντα λεπτά αρχικής ακτινοβόλησης σε κάποιο σημείο του δείγματος, έτσι ώστε να έχουμε φτάσει (τουλάχιστον στις περισσότερες θερμοκρασίες) σε μια σταθερή χρονικά ένταση της PL.

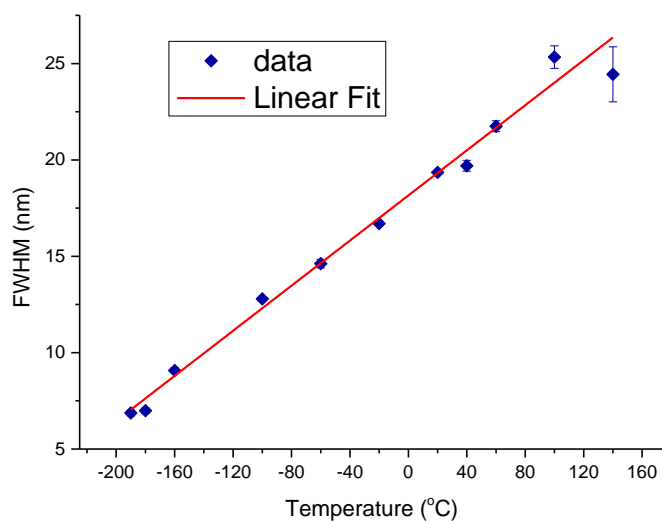


Σχ. 54. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength) στο μικρό δοκίμιο, σε θερμοκρασίες μεταξύ  $-190^{\circ}\text{C}$  και  $140^{\circ}\text{C}$ . Έχει γίνει προσαρμογή με τη συνάρτηση Voigt.

Με βάση τα παραπάνω φάσματα, κατασκευάζουμε πάλι τα ακόλουθα διαγράμματα

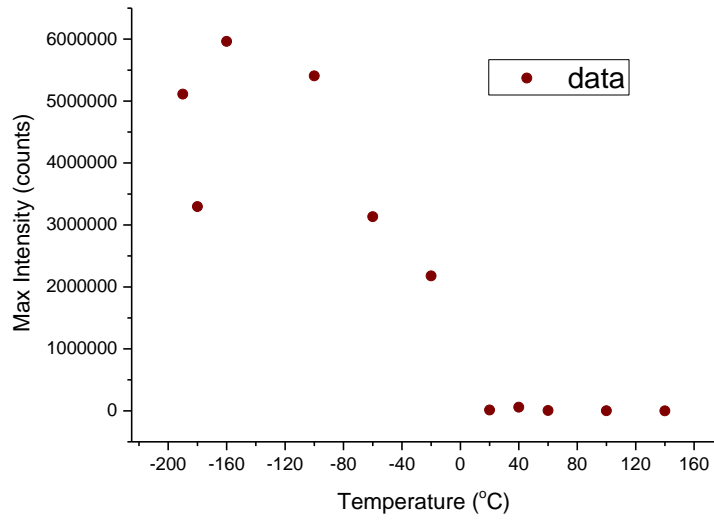


Σχ. 55. Θέση κορυφής της φωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

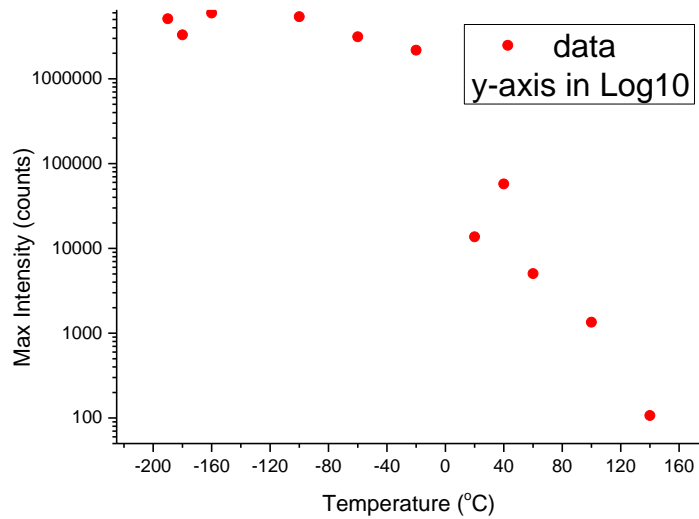


Σχ. 56. FWHM συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έχει πραγματοποιηθεί γραμμική προσαρμογή (Linear Fit) στα δεδομένα.

Παρατηρούμε ότι όπως και στο 1<sup>ο</sup> set μετρήσεων, έτσι και εδώ, το FWHM συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση.



Σχ. 57. Μέγιστη ένταση της φωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχ. 58. Μέγιστη ένταση της φωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε λογαριθμική κλίμακα.

## 7 Μετρήσεις στο CsSnBr<sub>3</sub>

Το δεύτερο μέρος των πειραμάτων αποτελείται από μετρήσεις πάνω σε ένα πολυκρυσταλλικό δοκίμιο CsSnBr<sub>3</sub>. Πραγματοποιήσαμε μετρήσεις χρονικής εξάρτησης της έντασης της φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες, καθώς και χαρτογράφηση με τον ανιχνευτή CCD. Επίσης, λάβαμε μερικά φάσματα φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή (PMT). Τα πειράματα αυτά έγιναν αρχικά υπό συνθήκες κενού, ενώ αργότερα εισάγαμε αέριο αργό εντός της κυψελίδας.

### 7.1 Μετρήσεις με κενό εντός της κυψελίδας

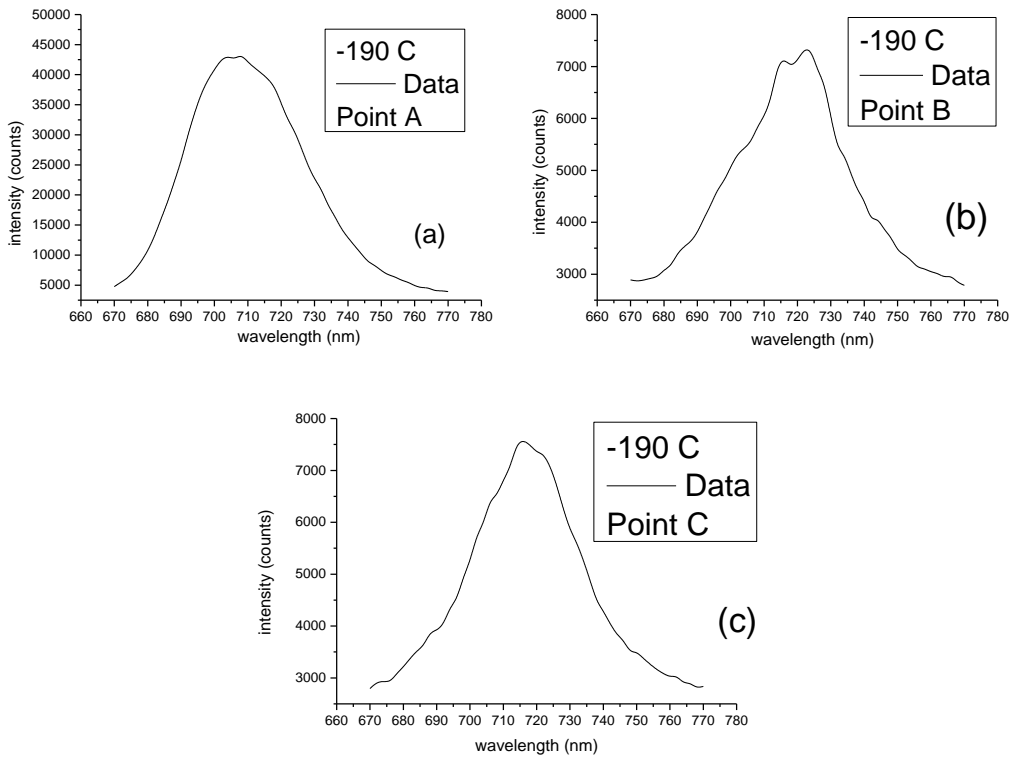
Κάνοντας χρήση μιας αντλίας κενού, δημιουργήσαμε συνθήκες κενού εντός της κυψελίδας. Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήσαμε ισχύ laser 0.1 mW, στα 20 Å.

Σημειώνουμε πως είναι αρκετά πιθανόν πολλές από τις μετρήσεις αυτές να μην είναι ακριβείς, αφού το σύστημα κενού δημιουργούσε αρκετές μικρές δονήσεις, οι οποίες ενδέχεται να μετακινούσαν το δοκίμιο εντός της κυψελίδας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

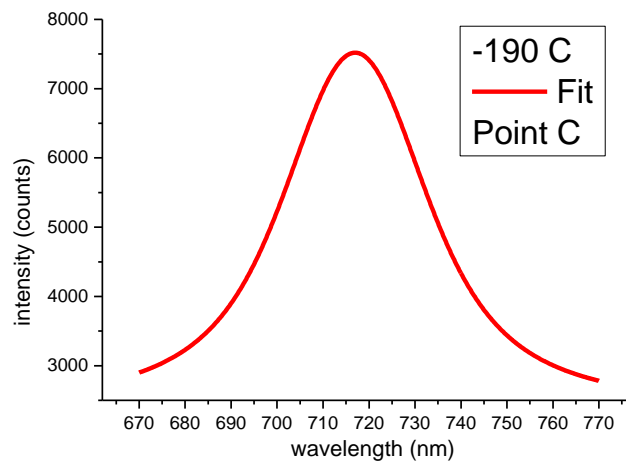
#### 7.1.1 Λήψη φασμάτων φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή

Αρχικά, λάβαμε μερικά φάσματα φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η λήψη αυτών έγινε με φακό x10 και κενό  $1.9 \times 10^{-1}$  mbar. Υπάρχει μεγάλη διαφορά στο σήμα που λαμβάνουμε μεταξύ του δείγματος αυτού (πολυκρυσταλλικό CsSnBr<sub>3</sub>) και του δείγματος που μελετήσαμε προηγούμενως (μονοκρυσταλλικό CsPbBr<sub>3</sub>). Αν και σε κάθε θερμοκρασία πραγματοποιήσαμε μετρήσεις σε διάφορα σημεία, δεν είχαμε παντού το ίδιο σήμα. Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις παρουσιάζονται μερικά από τα σημεία αυτά, με προσαρμογή, όπου εφικτή, με τη συνάρτηση Voigt.

Παρακάτω, στο Σχ.59, βλέπουμε τρία διαφορετικά σημεία σε θερμοκρασία  $-190$  °C, τα οποία παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές, τόσο στην θέση της κορυφής της φωταύγειας, όσο και στον αριθμό των κορυφών και την ένταση της φωταύγειας.

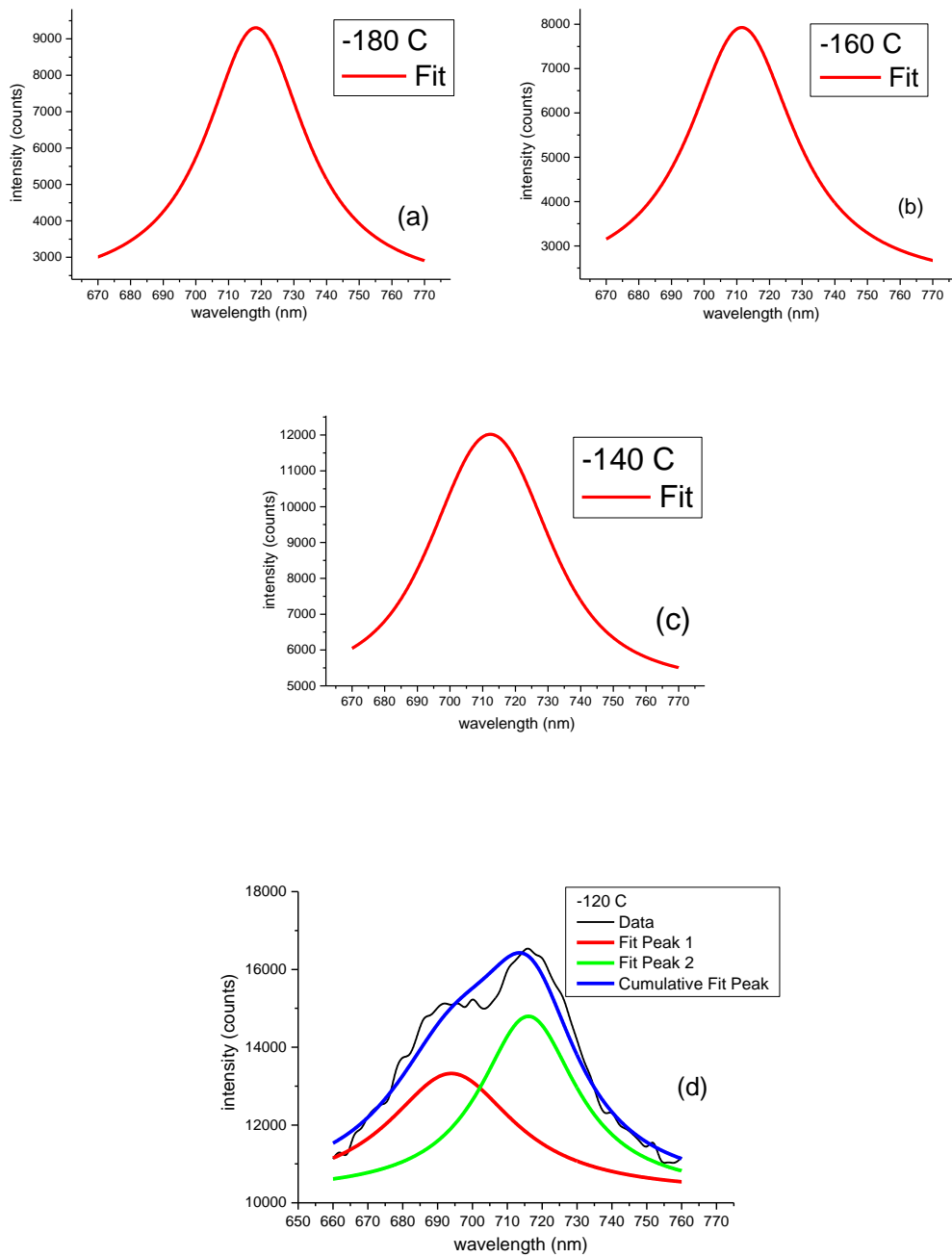


Σχ. 59. Φάσματα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασία  $-190\text{ C}$ , σε τρία διαφορετικά σημεία.



Σχ. 60. Φάσμα φωταύγειας (intensity vs wavelength) του τρίτου σημείου, σε θερμοκρασία  $-190\text{ C}$ . Έχει γίνει προσαρμογή με τη συνάρτηση Voigt.



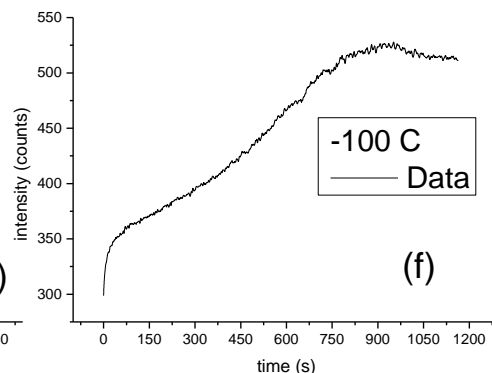
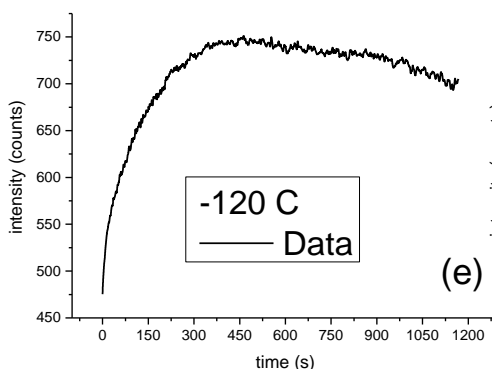
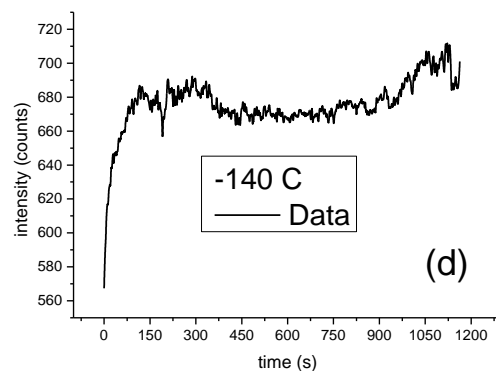
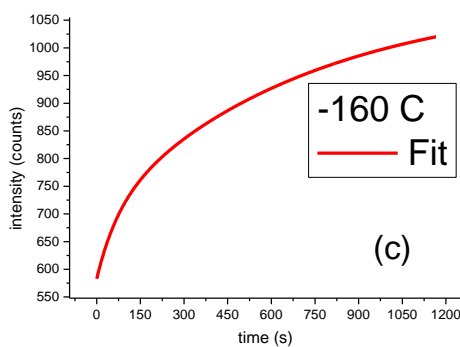
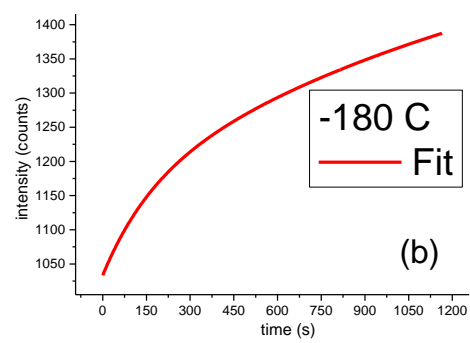
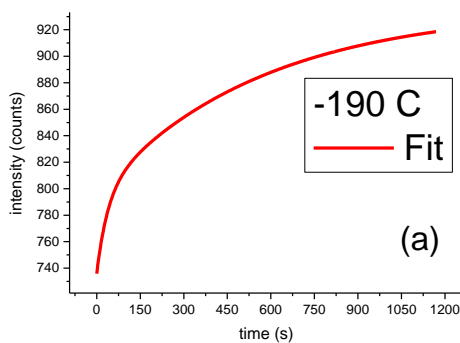


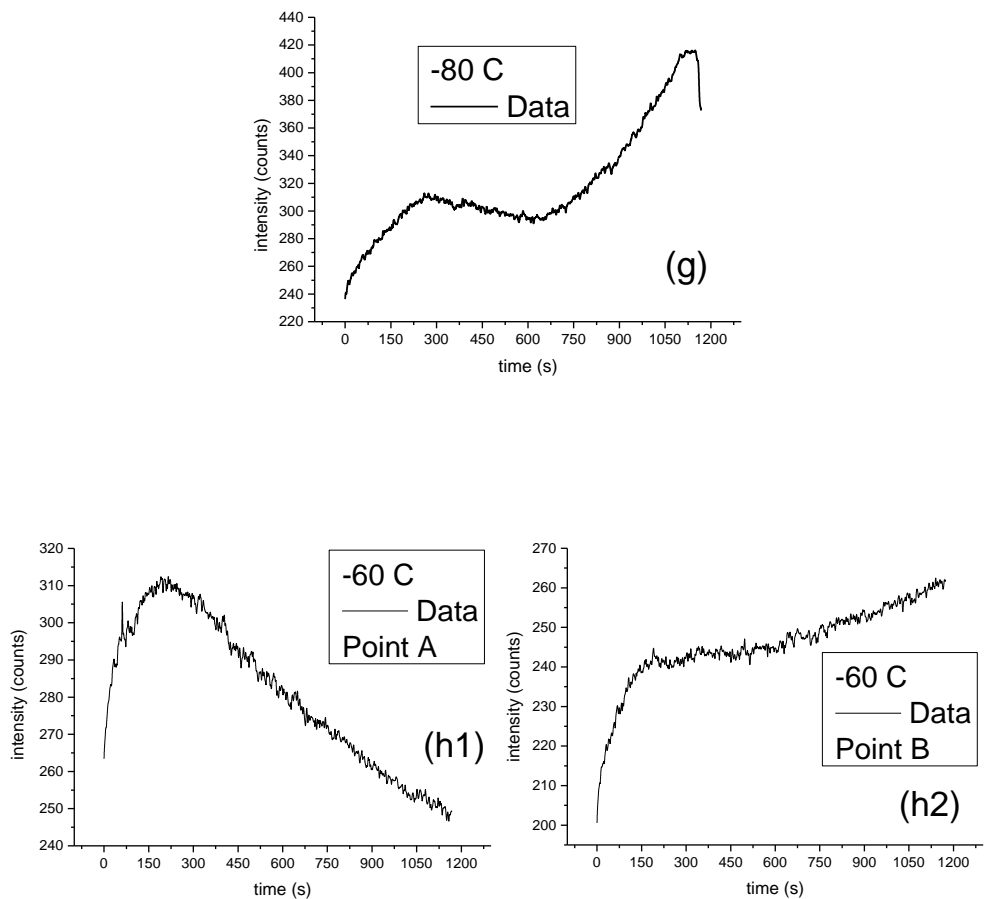
Σχ. 61. Φάσμα φωταύγειας (intensity vs wavelength), σε θερμοκρασίες μεταξύ  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Έχει γίνει προσαρμογή με τη συνάρτηση Voigt στα διαγράμματα (a) έως (c), ενώ στο (d) έχει γίνει προσαρμογή πολλαπλών κορυφών (Multiple Peak Fit), πάλι με τη συνάρτηση Voigt.

Παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, πιθανόν να υπάρχει μετατόπιση της κορυφής προς χαμηλότερα μήκη κύματος, κάτι για το οποίο δεν μπορεί να βγει ακριβές συμπέρασμα με βάση μόνο τις μετρήσεις αυτές.

### 7.1.2 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD

Παράλληλα με τη λήψη φασμάτων φωταύγειας με το φωτοπολλαπλασιαστή, πραγματοποιήσαμε και μετρήσεις χρονικής εξάρτησης της έντασης από τη θερμοκρασία σε κάθε σημείο, μεταβάλλοντας τη λειτουργία του συστήματος στον ανιχνευτή CCD. Πάλι εδώ, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν διαφορές στο σήμα από σημείο σε σημείο και ενδεχομένως σφάλματα λόγω των δονήσεων της αντλίας κενού, παρατηρούμε αύξουσα μονοτονία στις περισσότερες καμπύλες, όπως φαίνεται παρακάτω στο Σχ.62. Όπου εφικτό, έχει γίνει προσαρμογή με τη συνάρτηση  $\text{ExpDec2}$ .





Σχ. 62. Προσαρμογή (όπου εφικτή) καμπυλών έντασης συναρτήσει του χρόνου (intensity vs time), για θερμοκρασίες από (a)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (h)  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

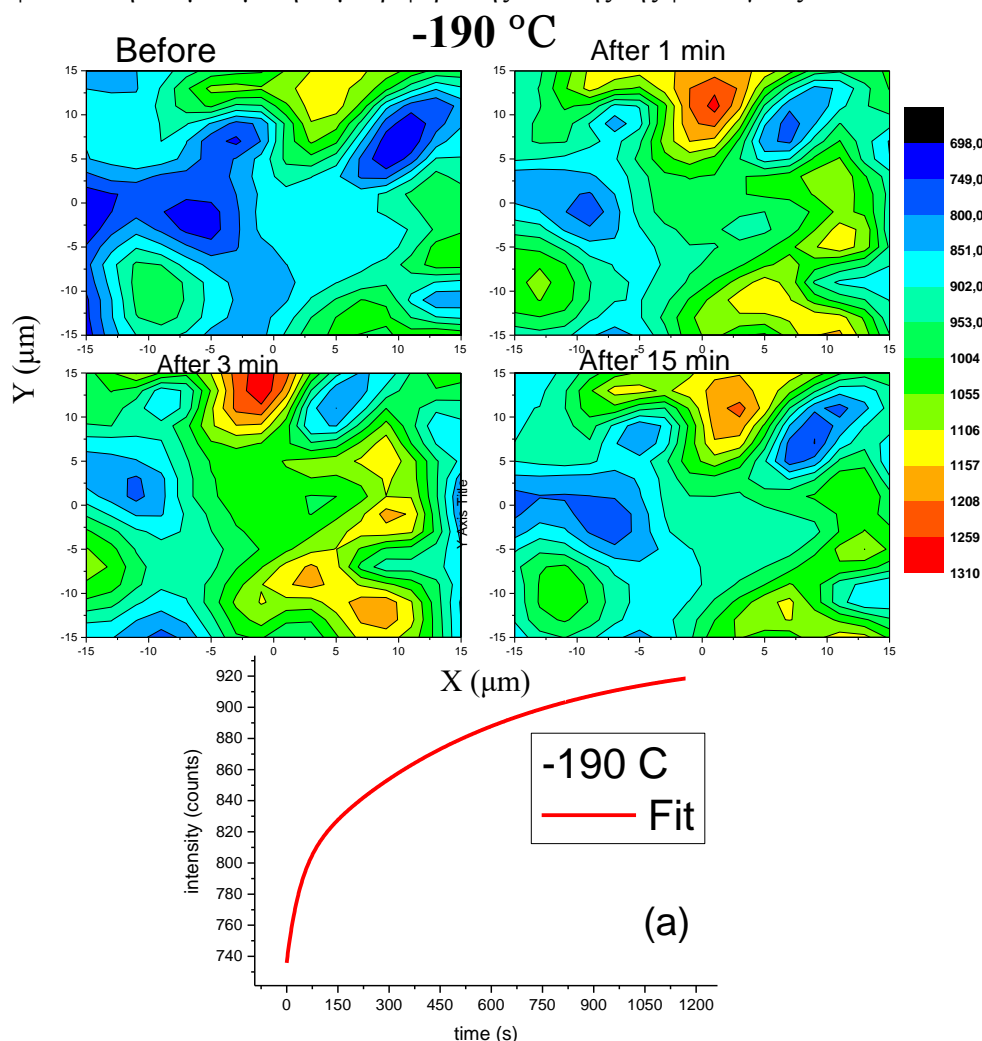
Αν και στις περισσότερες θερμοκρασίες η ένταση αυξάνεται με το χρόνο, υπάρχουν σημεία που επιδεικνύουν αντίστροφη συμπεριφορά. Επίσης, παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, έχουμε πτώση της αρχικής έντασης/σήματος φωταύγειας. Παράλληλα, υπάρχει μια αισθητή αλλαγή χρώματος του δείγματος στο μικροσκόπιο, κατά τη μετάβαση από τους  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  στους  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 7.1.3 Χαρτογράφηση σε διάφορες θερμοκρασίες

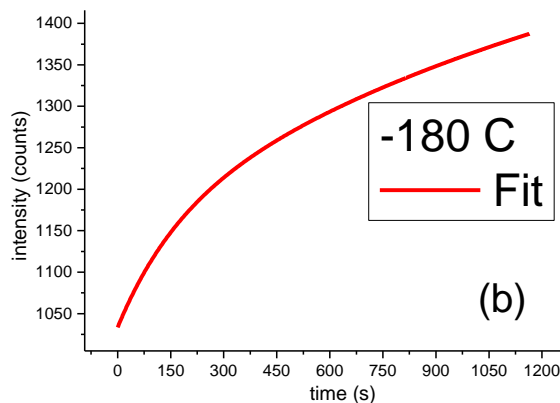
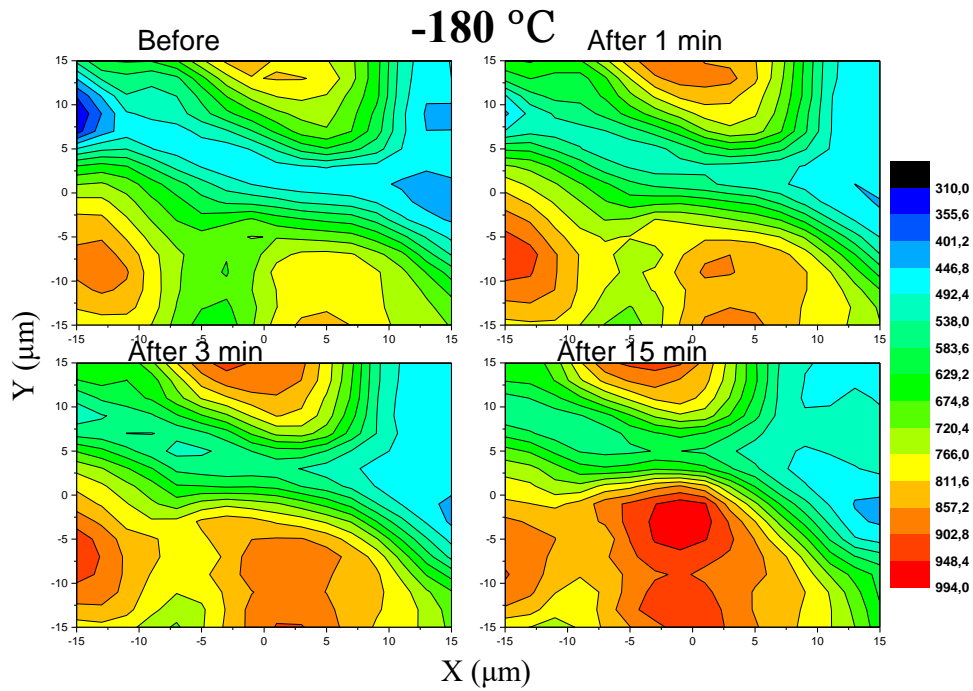
Με χρήση του φακού x10, ισχύ laser 0.1 mW και ρεύμα 20 A πραγματοποιήσαμε scan σε περιοχές του δείγματος  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ , με βήμα  $2 \mu\text{m}$ , για διαφορετικές θερμοκρασίες.

- Η πρώτη μέτρηση κάθε φορά είναι σε ένα μη ακτινοβολημένο σημείο, με το laser κλειστό μέχρι να αρχίσει η μέτρηση.
- Το laser στέκεται στο κάθε σημείο όπου γίνεται η σάρωση και λαμβάνει φάσμα για περίπου 1 sec. Η χαρτογράφηση ολόκληρης της επιλεγμένης περιοχής διαρκεί μερικά λεπτά.
- Αμέσως μετά την ολοκλήρωση της 1<sup>ης</sup> μέτρησης, αφήνουμε το laser (σε λειτουργία) στο κέντρο της περιοχής και, όταν περάσει 1 λεπτό ακριβώς, επαναλαμβάνουμε τη σάρωση.
- Παρόμοια με πριν, όταν τελειώσει η 2<sup>η</sup> μέτρηση, αφήνουμε το laser στο κέντρο της περιοχής για 3 λεπτά (και αντίστοιχα 15 λεπτά στην τελευταία μέτρηση) και επαναλαμβάνουμε τη σάρωση.

Μάζι με κάθε εικόνα χαρτογράφησης παρατίθεται και η αντίστοιχη καμπύλη έντασης-χρόνου, ώστε να φαίνεται η αναμενόμενη συμπεριφορά της έντασης της φωταύγειας.



Σχ. 63. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Σχ. 64. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Όπως βλέπουμε και στην καμπύλη της έντασης-χρόνου των Σχ.63 και Σχ.64 για τις θερμοκρασίες  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $-180 \text{ }^\circ\text{C}$  αντίστοιχα, η ένταση ξεκινάει από μια ελάχιστη τιμή και αυξάνεται εκθετικά, επιτυγχάνοντας τη μέγιστη τιμή της μετά από μερικά λεπτά. Έτσι και στα χαρτογραφήματα (maps) παρατηρούμε ότι η 1<sup>η</sup> εικόνα (Before) είναι αυτή με την ελάχιστη συνολικά ένταση, ενώ στις επόμενες εικόνες παρατηρούμε σταδιακή αύξηση της έντασης, εμφανέστατα στο κέντρο που ακτινοβολούταν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μετά από κάθε μέτρηση, καθώς και στις γύρω περιοχές. Έχουμε, δηλαδή, μια εξάπλωση της έντασης από την ακτινοβολία, όπως και στα maps της έντασης για το δείγμα  $\text{CsPbBr}_3$  στο 1<sup>ο</sup> set μετρήσεων.

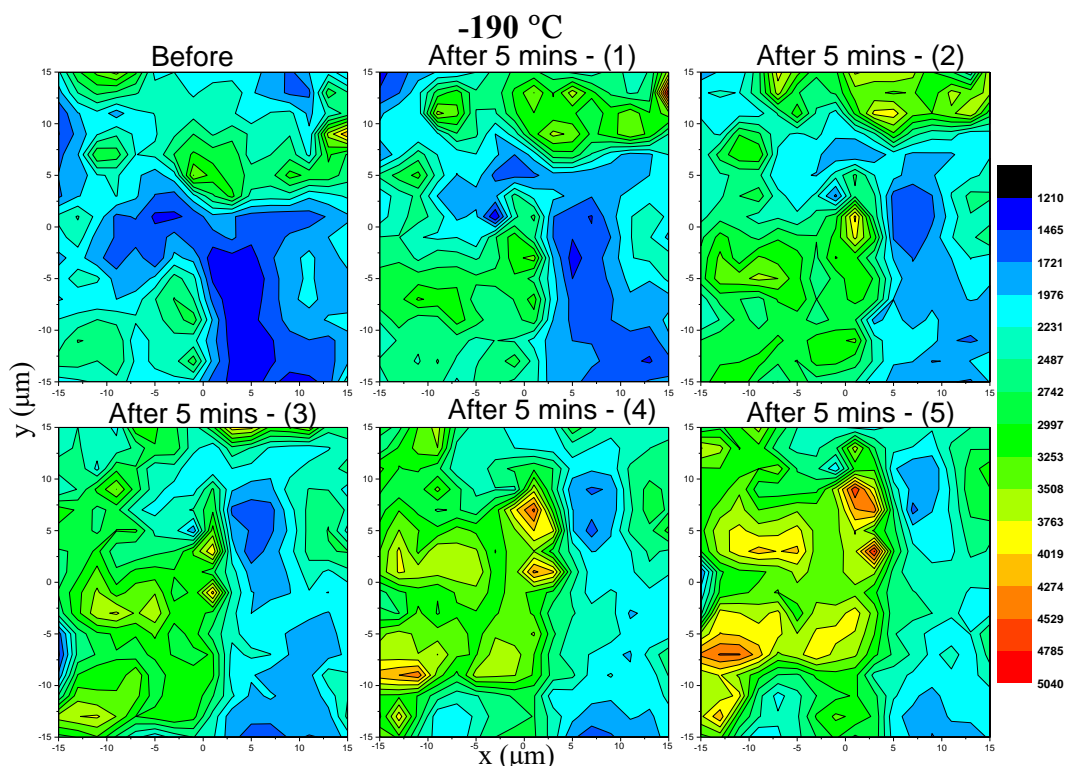
Προσπαθήσαμε να πραγματοποιήσουμε μετρήσεις και σε πιο υψηλές θερμοκρασίες ( $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), δίχως όμως ικανοποιητικά αποτελέσματα, αφού δεν υπάρχει μια σταθερή μορφή της εξάρτησης της έντασης από το χρόνο σε αυτές τις θερμοκρασίες και το σήμα είναι αρκετά χαμηλό.

#### 7.1.4 Επαναλαμβανόμενη χαρτογράφηση

Για τη χαρτογράφηση αυτή χρησιμοποιήσαμε φακό  $\times 40$ , ενώ είχαμε κενό  $10^{-1}$  mbar εντός της κυψελίδας και πραγματοποιήθηκε με διαφορετικό τρόπο από τα προηγούμενα.

- Η πρώτη μέτρηση έγινε σε ένα μη ακτινοβολημένο σημείο, με το laser κλειστό μέχρι να αρχίσει η μέτρηση.
- Το laser στέκεται στο κάθε σημείο όπου γίνεται η σάρωση και λαμβάνει φάσμα για περίπου 1 sec, ενώ ολόκληρη η χαρτογράφηση διαρκεί λίγα λεπτά.
- Αμέσως μετά την ολοκλήρωση της 1<sup>ης</sup> μέτρησης, αφήνουμε το laser (σε λειτουργία) στο κέντρο της περιοχής για 5 λεπτά και στη συνέχεια πραγματοποιούμε διαδοχικά scans στην ίδια περιοχή, το καθένα αμέσως μετά το τέλος του προηγούμενου (με καθυστέρηση περίπου 10 δευτερολέπτων).

Η χαρτογράφηση έγινε σε θερμοκρασία  $-190$  °C, όπου, όπως φαίνεται και στις μετρήσεις της προηγούμενης ενότητας, η χρονική εξάρτηση της έντασης έχει αύξουσα μορφή. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πάνω σε μια περιοχή  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ .



Σχ. 65. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-190$  °C.

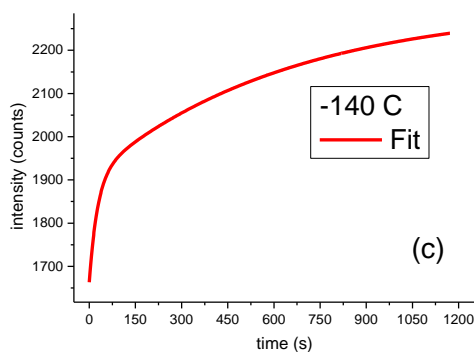
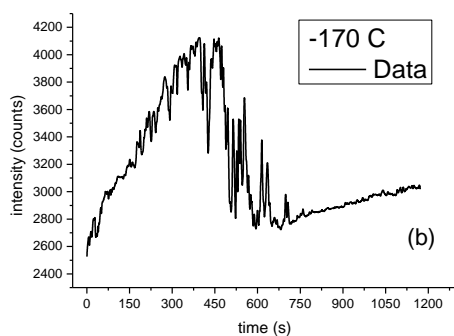
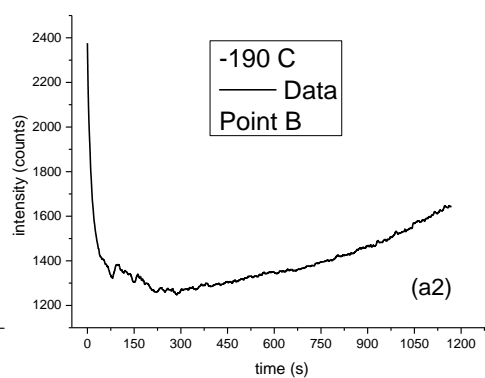
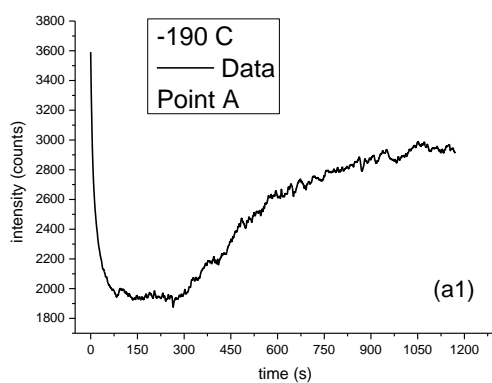
Όπως ήταν αναμενόμενο στη θερμοκρασία αυτή, οι μετρήσεις στην ίδια περιοχή μετά από πέντε λεπτά παρουσιάζουν σταδιακά αυξημένη ένταση φωταύγειας, όχι μόνο στο κέντρο που ακτινοβολούταν για κάποιο χρονικό διάστημα, αλλά και στις γύρω περιοχές. Αυτό δείχνει μια ταχεία διάχυση φορέων στην επιφάνεια του δείγματος, κατά το πέρασμα της ακτίνας του laser από κάθε σημείο ακτινοβολίας.

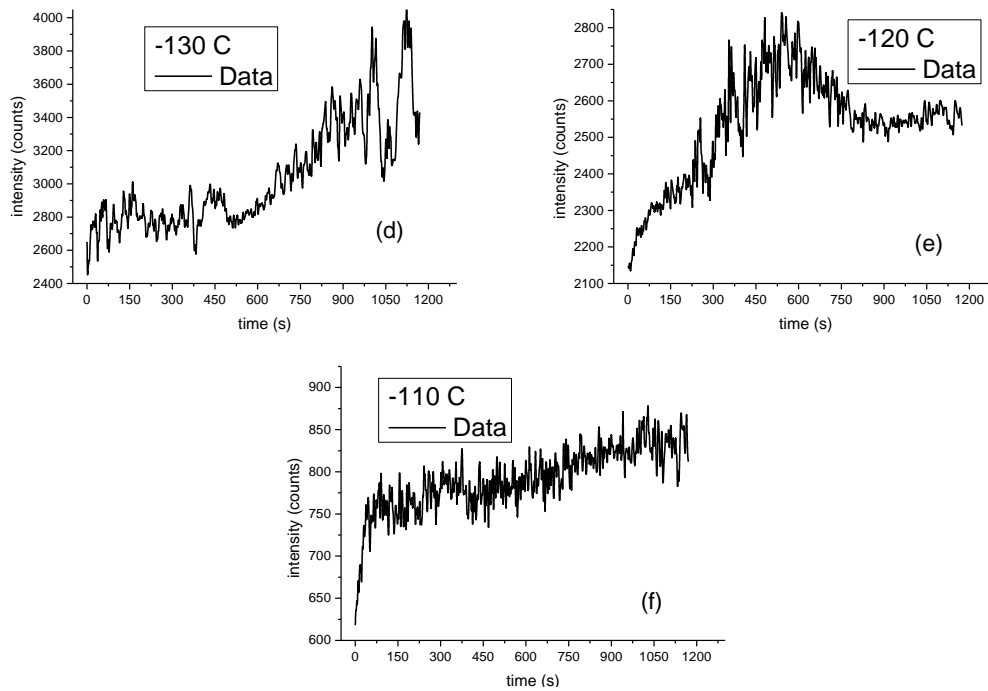
## 7.2 Μετρήσεις με αργό εντός της κυψελίδας

Μετά τις μετρήσεις με κενό, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις με αέριο αργό εντός της κυψελίδας. Αυτές έγιναν με φακό x40 και ισχύ laser 0.1 mW. Λάβαμε φάσματα χρονικής εξάρτησης της έντασης της φωταύγειας με τη θερμοκρασία, ενώ παράλληλα κάναμε και χαρτογράφηση με δύο τρόπους, σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Παρ'όλα αυτά, και εδώ, δεν έχουμε απόλυτη ακρίβεια στα πειράματα και τις μετρήσεις αυτές, αφού, σε κανονικές συνθήκες, το αργό έχει σημείο βρασμού  $-185.85\text{ }^{\circ}\text{C}$  και σημείο τήξης  $-189.34\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Επίσης, καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων αυτών, υπήρχε αρκετός θόρυβος, όπως φαίνεται και στις μετρήσεις παρακάτω.

### 7.2.1 Χρονοεξαρτώμενα φάσματα έντασης φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση του ανιχνευτή CCD

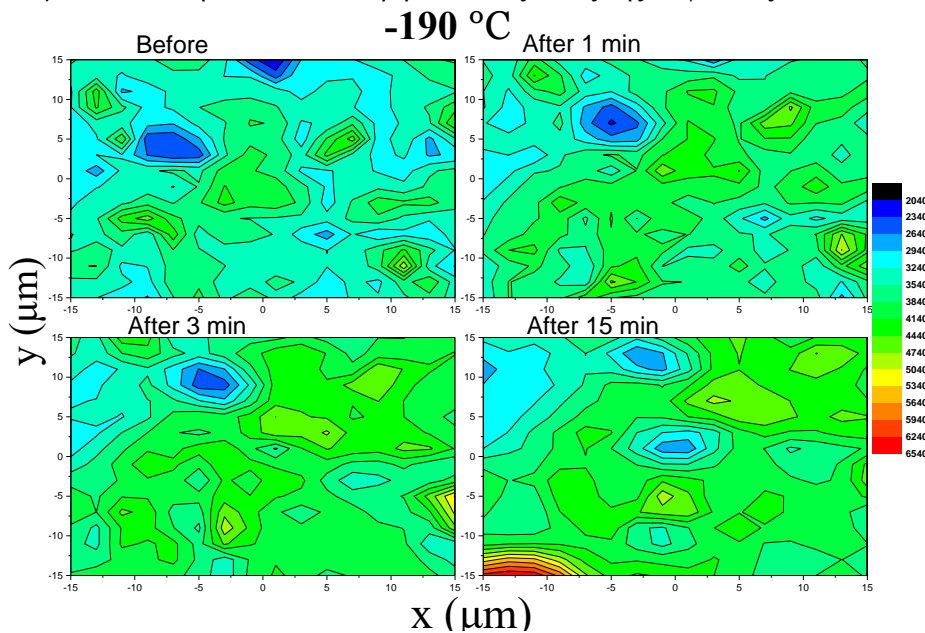




Σχ. 66. Διαγράμματα έντασης συναρτήσει του χρόνου (intensity vs time), για θερμοκρασίες από (a)  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως και (f)  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Έχει γίνει προσαρμογή στη θερμοκρασία (c)  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , με τη συνάρτηση ExpDec2.

### 7.2.2 Χαρτογράφηση σε θερμοκρασία $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$

Με τον τρόπο που περιγράφεται και στην ενότητα 7.1.3 παραπάνω, πραγματοποιούμε χαρτογράφηση της έντασης σε μια επιφάνεια  $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$  του δοκιμίου, με τον ανιχνευτή CCD, σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Από το παρακάτω χαρτογράφημα του Σχ.67 δεν μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα καθώς φαίνεται να έχει υπάρξει μια μικρή μετακίνηση του δείγματος, πιθανόν λόγω των συνθηκών και του περιβάλλοντος εντός της κυψελίδας.

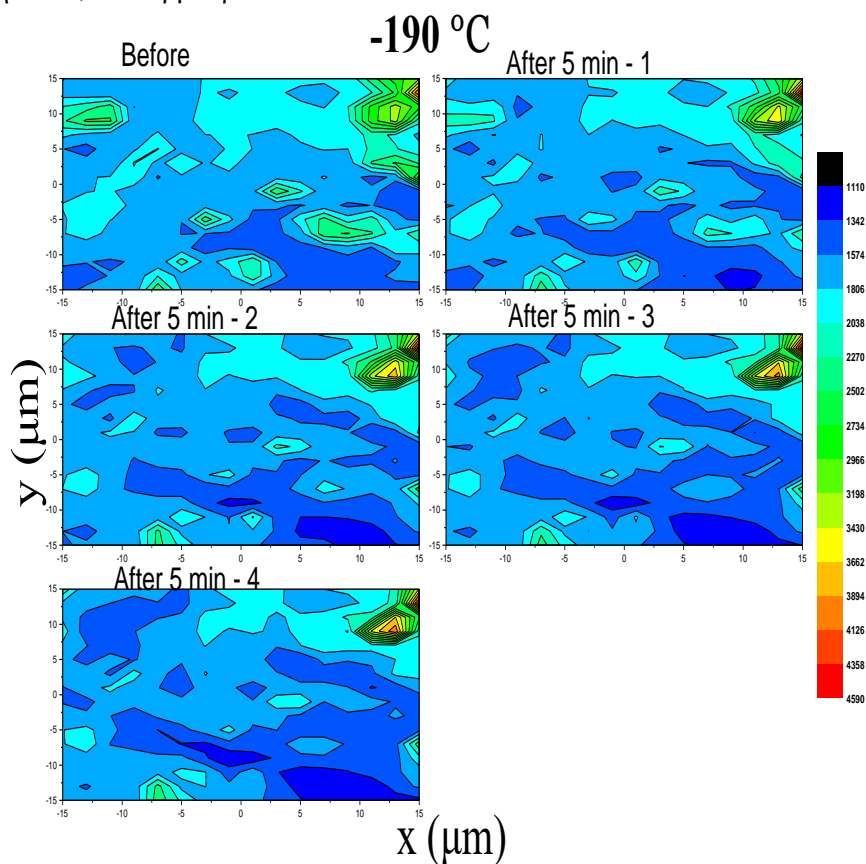


Σχ. 67. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



### 7.2.3 Επαναλαμβανόμενη χαρτογράφηση σε θερμοκρασία $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$

Πάλι με τρόπο παρόμοιο με εκείνον της ενότητας 7.1.4, πραγματοποιούμε επαναλαμβανόμενη χαρτογράφηση σε μια επιφάνεια  $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$  του δοκιμίου, με τον ανιχνευτή CCD, σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Σχ. 68. Χαρτογράφηση της έντασης της φωταύγειας μιας περιοχής  $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$  σε θερμοκρασία  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Στο παραπάνω χαρτογράφημα βλέπουμε πως μετά από ακτινοβολήση 5 λεπτών, αρχίζει να υπάρχει σταδιακή πτώση της έντασης στις περιοχές γύρω από το κέντρο, πιθανόν λόγω της διάχυσης φορέων και της ενεργοποίησης παγίδων, αν και δεν μπορούμε να γνωρίζουμε με απόλυτη ακρίβεια τη χρονική εξάρτηση της φωταύγειας στη θερμοκρασία αυτή, τόσο λόγω των συνθηκών εντός της κυβελίδας όσο και λόγω της διαφορετικής συμπεριφοράς της έντασης από σημείο σε σημείο.

## 8 Συμπεράσματα

Έχοντας φτάσει στο τέλος της εργασίας αυτής, μπορούμε να καταλήξουμε σε μερικά συμπεράσματα και παρατηρήσεις. Αρχικά, στο δοκίμιο  $\text{CsPbBr}_3$ , παρατηρούμε ιδιότητες χαρακτηριστικές των ανόργανων μεταλλικών περοβσκιτών αλογονιδίων, όπως το blue shift (μετατόπιση της κορυφής της φωταύγειας σε χαμηλότερα μήκη κύματος), καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό υπολογίζεται μέσω των φασμάτων φωταύγειας με χρήση του φωτοπολλαπλασιαστή και μεταφράζεται σε αύξηση του ενεργειακού χάσματος.

Ταυτόχρονα, το FWHM των φασμάτων αυτών σχετίζεται με τη χρωματική καθαρότητα εκπομπής, λόγω του στενού εύρους συχνοτήτων. Η εξάρτηση αυτού από τη θερμοκρασία μοιάζει να είναι γραμμική, με μικρότερο FWHM στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Επίσης, οι μετρήσεις χρονικής εξέλιξης της έντασης της φωταύγειας συμβάλλουν στην κατανόηση της δυναμικής των φορέων φορτίου. Μέσω εκθετικής προσαρμογής στη συνάρτηση  $\text{ExpDec2}$  των χρονοεξαρτώμενων φασμάτων φωταύγειας, μελετούμε τις δύο παραμέτρους  $\tau_1$  και  $\tau_2$ , οι οποίες έχουν να κάνουν με τους χρόνους ζωής των φορέων και αναπαριστούν δυο διαφορετικές διαδικασίες επανασύνδεσης. Η μικρότερη τιμή (δηλαδή η γρήγορη συνιστώσα) της πτώσης PL αντιστοιχεί σε παγίδευση φορέων από ατέλειες και μπορεί, σε μεγάλες εντάσεις διέγερσης, να μηδενιστεί, υποδεικνύοντας κορεσμό στην πλήρωση των ατελειών. Η μεγαλύτερη τιμή (αργή συνιστώσα) σχετίζεται με την κατάσταση υψηλότερης έντασης και αποδίδεται σε απλή εξιτονική επανασύνδεση. Ο σχετικός ανταγωνισμός μεταξύ των διαδικασιών αυτών μπορεί να επιφέρει αύξηση της κβαντικής απόδοσης φωταύγειας (PLQE). Εκεί, επίσης, είδαμε ότι οι χρόνοι ζωής των φορέων έχουν τιμές πολύ μεγαλύτερες από τις συνηθισμένες τιμές της βιβλιογραφίας.

Επιπλέον, με εισαγωγή ατμοσφαιρικών συνθηκών και οξυγόνου εντός της κυψελίδας έγιναν εμφανή τα φαινόμενα του PL blinking και flickering, δηλαδή διακοπές στο φάσμα έντασης PL, κυρίως λόγω της περίσσειας παγιδευμένου φορτίου και μεταβαλλόμενης μη ακτινοβολητικής αποδιέγερσης, μια συμπεριφορά που δεν επιδεικνύουν οι συμβατικοί ημιαγωγοί.

Παράλληλα, στο δείγμα  $\text{CsPbBr}_3$ , παρατηρήθηκε μεγάλη διαφορά σε ένταση, κορυφή και FWHM των φασμάτων PL μεταξύ των σημείων του μεγάλου δοκιμίου. Αν και μεταξύ του 1<sup>ου</sup> και του 2<sup>ου</sup> set μετρήσεων πάνω στο μικρό δοκίμιο υπήρξε κάποια επαναληψιμότητα πάνω στη μορφή των χρονοεξαρτώμενων φασμάτων PL, ήταν προφανές πως μετά από έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και περιβάλλον οξυγόνου είχαμε υποβιβασμό στην ποιότητα και συμπεριφορά του δείγματος.

Μέσω της χαρτογράφησης της έντασης που έγινε πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, παρατηρήθηκε τόσο η εξάπλωση όσο και η μείωση της φωταύγειας στις γύρω περιοχές λόγω ακτινοβόλησης, ανάλογα με τη θερμοκρασία. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε πως η διάχυση των φορέων και η απενεργοποίηση ή ενεργοποίηση των γειτονικών παγίδων ενισχύεται ή αποδυναμώνεται, ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας και τη θερμοκρασία.

Απ' την άλλη, οι μετρήσεις στο πολυκρυσταλλικό δείγμα  $\text{CsSnBr}_3$  είναι λιγότερο αξιόπιστες, κυρίως λόγω των συνθηκών των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, είναι πιθανόν να έχουν υπάρξει περιστασιακές μετατοπίσεις του δείγματος εντός της κυψελίδας λόγω των δονήσεων της αντλίας κενού, καθώς και αβεβαιότητα στις μετρήσεις μετά την εισαγωγή αργού εντός της κυψελίδας. Παρ' όλα αυτά, είναι και εδώ εμφανή ορισμένα από τα χαρακτηριστικά της φωταύγειας, όπως η μετατόπιση της κορυφής της φωταύγειας προς χαμηλότερα μήκη κύματος, με την αύξηση της θερμοκρασίας.

## 9 Μελλοντικές Μελέτες

Λόγω της προφανούς σημασίας του περοβσκήτη  $\text{CsPbBr}_3$  και της μελλοντικής χρήσης του σε τεχνολογικές εφαρμογές, κυρίως σε ηλιακές κυψελίδες, συστήματα LED και ανιχνευτές ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν εκτενέστερες μελέτες πάνω σε αυτό.

Αρχικά, χρήσιμη θα ήταν μια μελέτη της κβαντικής απόδοσης της φωταύγειάς του, η οποία γίνεται συνήθως σε λεπτά υμένια, με ολοκληρωτική σφαίρα (integrating sphere).<sup>55 56</sup> Επιπλέον, μετρήσεις συνεστιακής μικροσκοπίας φθορισμού (Confocal Fluorescence Microscopy) θα ήταν ωφέλιμες για τη μικροσκοπική μελέτη της μετάδοσης της PL μακριά από το σημείο διέγερσης. Επιπροσθέτως, κάνοντας χρήση μετρήσεων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας θα μπορούσαμε να παρατηρήσουμε την αποκατάσταση της δομής του υλικού με το χρόνο, μετά από ακτινοβόλησή του.

Αντίστοιχα, το  $\text{CsSnBr}_3$  όντας πιο φιλικό στο περιβάλλον σε σχέση με το  $\text{CsPbBr}_3$  όσον αφορά τεχνολογικές εφαρμογές, έχει περιθώρια για περισσότερες μελέτες και περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών εκπομπής ακτινοβολίας. Για την πραγματοποίησή αυτών και για τον ακριβή χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων του υλικού, χρήσιμο θα ήταν να μελετηθούν μονοκρυσταλλικά δοκίμια, που επιτρέπουν καλύτερη μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων.

## 10 Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> Mitzi D.B., *Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials*, Progress in Inorganic Chemistry, 48, 1-121, DOI:10.1002/9780470166499.ch1, (2007)
- <sup>2</sup> Manser J.S., Christians J.A., Kamat P.V., *Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites*, Chemical Reviews, 116(21), 12956-13008, DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00136, (2016)
- <sup>3</sup> Boix P.P., Agarwala S., Koh T.M., Mathews N., Mhaisalkar S.G., *Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(5), 898-907, DOI:10.1021/jz502547f, (2015)
- <sup>4</sup> Parrott E.S., Milot R.L., Stergiopoulos T., Snaith H.J., Johnston M.B., Herz L.M., *Effect of Structural Phase Transition on Charge-Carrier Lifetimes and Defects in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> Perovskite*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(7), 1321-1326, DOI:10.1021/acs.jpcclett.6b00322, (2016)
- <sup>5</sup> Zeier W.G., Zevalkink A., Gibbs Z.M., Hautier G., Kanatzidis M.G., Snyder G.J., *Thinking Like a Chemist: Intuition in Thermoelectric Materials*, Angewandte Chemie International Edition, 55(24), 6826-6841, DOI:10.1002/anie.201508381, (2016)
- <sup>6</sup> Elumalai N.K., Mahmud M.A., Wang D., Uddin A., *Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements*, Energiew, 9(11), 861, DOI:10.3390/en9110861, (2016)
- <sup>7</sup> Valeur B., Berberan-Santos M.N., *A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*, Journal of Chemical Education, (2011)
- <sup>8</sup> <https://www.edinst.com/blog/photoluminescence-differences/>
- <sup>9</sup> Allisy-Roberts P., Williams J., *Farr's Physics for Medical Imaging (Second Edition)*, (2008)
- <sup>10</sup> Harvey D., DePauw University, (1997)
- [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Analytical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_Analytical\\_Chemistry\\_2.0\\_\(Harvey\)/10\\_Spectroscopic\\_Methods/10.6%3A\\_Photoluminescence\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/10_Spectroscopic_Methods/10.6%3A_Photoluminescence_Spectroscopy)
- <sup>11</sup> Gilliland G.D., *Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors*, Materials Science and Engineering: R: Reports, (1997)
- <sup>12</sup> Kuzmany H., *Solid-State Spectroscopy*, Springer, Berlin, (1998), By: Dean P.J., Thomas D.G., Phys. Rev. 150, 690 (1966)
- <sup>13</sup> Shinde, K.N., Dhoble, S., Swart, H., Park, K., *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer Series in Material Science, DOI:10.1007/978-3-642-34312-4, (2012)
- <sup>14</sup> Navrotsky A., Weidner D.J. (Editors), *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, Geophysical Monograph 45, (1989)
- <sup>15</sup> Jarvist M. Frost, Aron Walsh (Authors), Park N.G., Grätzel M., Miyasaka T. (Editors), *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures – Molecular Motion and Dynamic Crystal Structures of Hybrid Halide Perovskites*, Springer International Publishing, p. 2, (2016)
- <sup>16</sup> Geick R., *Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements, Subvolume J 3, Halide Perovskite-type Layer Structures, Group III: Condensed Matter, Volume 27*, (2001)
- <sup>17</sup> Stoumpos C., Malliakas C., Peters J., Liu Z., Sebastian M., Im J., Chasapis T., Wibowo A., Chung D.Y., Freeman A., Wessels B., Kanatzidis M., *Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: A New Material for High-Energy Radiation Detection*, Crystal Growth & Design, 13(7), 2722-2727, (2013)
- <sup>18</sup> Hirotsu S., Harada J., Iizumi M., Gesi K., *Structural Phase Transitions in CsPbBr<sub>3</sub>*, Journal of the Physical Society of Japan, 37(5), 1393-1398, (1974)
- <sup>19</sup> Brennan M.C., Kuno M., Rouvimov S., *Crystal Structure of Individual CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocubes*, Inorganic Chemistry, American Chemical Society, DOI:10.1021/acs.inorgchem.8b03078, (2018)
- <sup>20</sup> Perkowitz S., *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, p.4 of 231, <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21312-2>, (1993)

- <sup>21</sup> Ceratti D.R., Rakita Y., Cremonesi L., Tenne R., Kalchenko V., Elbaum M., Oron D., Potenza M.A.C., Hodes G., Cahen D., *Self-Healing Inside APbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Crystals*, *Advanced Materials*, 30(10), 1706273, DOI:10.1002/adma.201706273, (2018)
- <sup>22</sup> Gets D., Ishteev A., Danilovskiy E., Saranin D., Haroldson R., Makarov S., Zakhidov A., *Mixed Halide Perovskite Light Emitting Solar Cell*, arXiv:1810.02094
- <sup>23</sup> Xing J., Zhao Y., Askerka M., Quan L.N., Gong X., Zhao W., Zhao J., Tan H., Long G., Gao L., Yang Z., Voznyy O., Tang J., Lu Z.H., Xiong Q., Sargent E.H., *Color-stable Highly Luminescent Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes*, *Nature Communications*, (2018) 9:3541 | DOI: 10.1038/s41467-018-05909-8
- <sup>24</sup> Alivisatos A.P., *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*, *Science*, 271(5251), 933-937, DOI:10.1126/science.271.5251.933, (1996)
- <sup>25</sup> Sun Q., Wang Y.A., Li L.S., Wang D., Zhu T., Xu J., Yang C., Li Y., *Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots*, *Nature Photonics*, 1(12), 717-722, (2007)
- <sup>26</sup> Yu H., Tian G., Xu W., Wang S., Zhang H., Niu J., Chen X., *Green Light-emitting Devices Based on Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> Quantum Dots*, *Frontiers in Chemistry*, 6., doi:10.3389/fchem.2018.00381, (2018)
- <sup>27</sup> Handloser K., Giesbrecht N., Bein T., Docampo P., Handloser M., Hartschuh A., *Contact-less Visualization of Fast Charge Carrier Diffusion in Hybrid Halide Perovskite Thin Films*, *ACS Photonics*, 3(2), 255-261, DOI:10.1021/acsp Photonics.5b00562, (2016)
- <sup>28</sup> Noel N.K., Abate A., Stranks S.D., Parrott E., Burlakov V., Goriely A., Snaith H.J., *Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites*, *ACS Nano*, 8(10), 9815-9821, DOI:10.1021/nn5036476, (2014)
- <sup>29</sup> Fu X., Jacobs D., Beck F., Duong T., Shen H., Catchpole K., White T., *Photoluminescence study of time and spatial dependent light induced trap de-activation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite films*, *Royal Society of Chemistry*, DOI: 10.1039/c6cp03779h, (2016)
- <sup>30</sup> Zhao C., Chen B., Qiao X., Luan L., Lu K., Hu B., *Revealing Underlying Processes Involved in Light Soaking Effects and Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells*, *Advanced Energy Materials*, (2015)
- <sup>31</sup> Capitani F., Marini C., Caramazza S., Postorino P., Garbarino G., Hanfland M., Pisanu A., Quadrelli P., Malavasi L., *High-pressure behavior of methylammonium lead iodide (MAPbI<sub>3</sub>) hybrid perovskite*, *Journal of Applied Physics*, 119(18), 185901, DOI:10.1063/1.4948577, (2016)
- <sup>32</sup> Jiaming L., Yuan X., Jing P., Li J., Wei M., Hua J., Zhao J., Tian L., *Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films*, *RSC Advances*, (2016)
- <sup>33</sup> Fang H.H., Wang F., Adjokatse S., Zhao N., Loi M.A., *Photoluminescence Enhancement in Formamidinium Lead Iodide Thin Films*, *Advanced Functional Materials*, DOI:10.1002/adfm.201600715, (2016)
- <sup>34</sup> Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Peters J.A., Liu Z., Sebastian M., Im J., Chasapis T.C., Wibowo A.C., Chung D.Y., Freeman A.J., Wessels B.W., Kanatzidis M.G., *Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: A New Material for High-Energy Radiation Detection*, *Crystal Growth & Design*, 13(7), 2722-2727, DOI:10.1021/cg400645t, (2013)
- <sup>35</sup> He Y., Matei L., Jung H.J., McCall K.M., Chen M., Stoumpos C.C., Liu Z., Peters J.A., Chung D.Y., Wessels B.W., Wasielewski M.R., Dravid V.P., Burger A., Kanatzidis M.G., *High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr<sub>3</sub> single crystals*, *Nature Communications*, 9(1), DOI:10.1038/s41467-018-04073-3, (2018)
- <sup>36</sup> Goncharov A.F., *Raman Spectroscopy at High Pressures*, *International Journal of Spectroscopy*, Volume 2012, Article ID 617528, 1-16, DOI:10.1155/2012/617528, (2012)
- <sup>37</sup> Ράπτης Ι., *Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»*, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, σ.1-26, (2010)
- <sup>38</sup> Fabini D.H., Laurita G., Bechtel J.S., Stoumpos C.C., Evans H.A., Kontos A.G., Raptis Y.S., Falaras P., Van der Ven A., Kanatzidis M.G., Seshadri R., *Dynamic Stereochemical Activity of the Sn<sup>2+</sup> Lone Pair in Perovskite CsSnBr<sub>3</sub>*, *Journal of the American Chemical Society*, 138(36), 11820-11832, DOI: 10.1021/jacs.6b06287, (2016)
- <sup>39</sup> Diroll B.T., Nedelcu G., Kovalenko M.V., Schaller R.D., *High-Temperature Photoluminescence of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) Nanocrystals*, *Advanced Functional Materials*, 27(21), 1606750, DOI:10.1002/adfm.201606750, (2017)
- <sup>40</sup> Sebastian M., Peters J.A., Stoumpos C.C., Im J., Kostina S.S., Liu Z., Kanatzidis M.G., Freeman A.J., Wessels B.W., *Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite*

*semiconductors CsPbBr<sub>3</sub> and CsPbCl<sub>3</sub>*, Physical Review B, 92(23), DOI:10.1103/physrevb.92.235210, (2015)

<sup>41</sup> Galisteo-López J.F., Anaya M., Calvo M.E., Miguez H., *Environmental Effects on the Photophysics of Organic-Inorganic Halide Perovskites*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(12), 2200-2205, DOI:10.1021/acs.jpcclett.5b00785, (2015)

<sup>42</sup> Tian Y., Merdasa A., Peter M., Abdellah M., Zheng K., Ponseca C.S., Pullerits T., Yartsev A., Sundstrom V., Scheblykin I.G., *Giant Photoluminescence Blinking of Perovskite Nanocrystals Reveals Single-Trap Control of Luminescence*, Nano Letters, 15(3), 1603-1608, DOI:10.1021/nl5041397, (2015)

<sup>43</sup> Chen S., Wen X., Huang S., Huang F., Cheng Y.-B., Green M., Ho-Baillie A., *Light Illumination Induced Photoluminescence Enhancement and Quenching in Lead Halide Perovskite*, Solar RRL, 1(1), 1600001., DOI:10.1002/solr.201600001, (2016)

<sup>44</sup> Chen S., Wen X., Sheng R., Huang S., Deng X., Green M.A., Ho-Baillie A., *Mobile Ion Induced Slow Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>*, ACS Applied Materials & Interfaces, 8(8), 5351-5357, DOI:10.1021/acsami.5b12376, (2016)

<sup>45</sup> Stranks S.D., Burlakov V.M., Leijtens T., Ball J.M., Goriely A., Snaith H.J., *Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States*, Physical Review Applied, 2(3), DOI:10.1103/physrevapplied.2.034007, (2014)

<sup>46</sup> Richter J.M., Abdi-Jalebi M., Sadhanala A., Tabachnyk M., Rivett J.P.H., Pazos-Outón, L.M., Gödel K.C., Price M., Deschler F., Friend R.H., *Enhancing photoluminescence yields in lead halide perovskites by photon recycling and light out-coupling*, Nature Communications, 7, 13941, doi:10.1038/ncomms13941, (2016)

<sup>47</sup> Yettapu G.R., Talukdar D., Sarkar S., Swarnkar A., Nag A., Ghosh P., Mandal P., *Terahertz Conductivity within Colloidal CsPbBr Perovskite Nanocrystals: Remarkably High Carrier Mobilities and Large Diffusion Lengths*, Nano Letters, 16(8), 4838-4848, DOI:10.1021/acs.nanolett.6b01168, (2016)

<sup>48</sup> Hinken D., Bothe K., Ramspeck K., Herlufsen S., Brendel R., *Determination of the effective diffusion length of silicon solar cells from photoluminescence*, Journal of Applied Physics, 105(10), 104516, DOI:10.1063/1.3130408, (2009)

<sup>49</sup> Li B., Zhang Y., Zhang L., Yin L., *PbCl<sub>2</sub>-tuned inorganic cubic CsPbBr<sub>3</sub>(Cl) perovskite solar cells with enhanced electron lifetime, diffusion length and photovoltaic performance*, Journal of Power Sources, 360, 11-20, DOI:10.1016/j.powsour.2017.05.050, (2017)

<sup>50</sup> Tian Y., Peter M., Unger E., Abdellah M., Zheng K., Pullerits T., Yartsev A., Sundström V., Scheblykin I.G., *Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: light curing with oxygen can boost yield thousandfold*, Physical Chemistry Chemical Physics, 17(38), 24978-24987, DOI:10.1039/c5cp04410c, (2015)

<sup>51</sup> Pathoor N., Halder A., Mukherjee A., Mahato J., Sarkar S.K., Chowdhury A., *Fluorescence Blinking Beyond Nanoconfinement: Spatially Synchronous Intermittency of Entire Perovskite Microcrystals*, Angewandte Chemie International Edition, DOI:10.1002/anie.201804852, (2018)

<sup>52</sup> Halder A., Pathoor N., Chowdhury A., Sarkar S.K., *Photoluminescence Flickering of Micron-Sized Crystals of Methylammonium Lead Bromide: Effect of Ambience and Light Exposure*, The Journal of Physical Chemistry C, 122(27), 15133-15139, DOI:10.1021/acs.jpcc.8b03862, (2018)

<sup>53</sup> Seth S., Ahmed T., Samanta A., *Photoluminescence Flickering and Blinking of Single CsPbBr Perovskite Nanocrystals: Revealing Explicit Carrier Recombination Dynamics*, The Journal of Physical Chemistry Letters, DOI:10.1021/acs.jpcclett.8b02979, (2018)

<sup>54</sup> Tian Y., Merdasa A., Unger E., Abdellah M., Zheng K., McKibbin S., Mikkelsen A., Pullerits T., Yartsev A., Sundström V., Scheblykin I.G., *Enhanced Organo-Metal Halide Perovskite Photoluminescence from Nanosized Defect-Free Crystallites and Emitting Sites*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(20), 4171-4177, DOI:10.1021/acs.jpcclett.5b02033, (2015)

<sup>55</sup> Johnson A.R., Lee S.-J., Klein J., Kanicki J., *Absolute photoluminescence quantum efficiency measurement of light-emitting thin films*, Review of Scientific Instruments, 78(9), 096101, DOI:10.1063/1.2778614, (2007)

<sup>56</sup> Kawamura Y., Sasabe H., Adachi C., *Simple Accurate System for Measuring Absolute Photoluminescence Quantum Efficiency in Organic Solid-State Thin Films*, Japanese Journal of Applied Physics, 43(11A), 7729-7730, DOI:10.1143/jjap.43.7729, (2004)