



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ  
ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΟ ΚΑΙ ΝΟΘΕΥΜΕΝΟ ΜΕ ΡbO  
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ CsPbBr<sub>3</sub>

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σταυρούλα Βόβλα

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής

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

Αθήνα  
2020





ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ  
ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΟ ΚΑΙ ΝΟΘΕΥΜΕΝΟ ΜΕ PbO  
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ CsPbBr<sub>3</sub>

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Σταυρούλα Βόβλα**

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής

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

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

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....

.....

.....

Ράπτης Ιωάννης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κόντος Αθανάσιος  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Τσουκαλάς Δημήτριος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα  
2020

(Υπογραφή)

.....

Βόβλα Σταυρούλα

©2020 - 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

Με την ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας την τελευταία εικοσαετία, η χρησιμότητα των ημιαγωγών στις διάφορες εφαρμογές έχει στρέψει την επιστημονική κοινότητα στη μελέτη των περοβσκιτών. Συγκεκριμένα, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στους ανόργανους περοβσκίτες αλογονιδίων, οι οποίοι είναι κρυσταλλικά υλικά με δομή  $ABX_3$  στο χώρο όπου  $A^+$  είναι ένα ανόργανο κατιόν,  $B^{2+}$  ένα δισθενές κατιόν μετάλλου και  $X^-$  ένα ανιόν αλογόνου. [1] [2]

Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των υλικών είναι το μεγάλο εύρος σε οπτικές ιδιότητες, που επηρεάζονται εντόνως από εναλλαγές μεταξύ αλογόνων και τις συγκεντρώσεις των ατελειών τους, με αποτέλεσμα μεταβολές στις ενέργειες των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Χαρακτηριστική είναι ακόμα η ηλεκτρονική δομή τους, η οποία είναι αντεστραμμένη σε σύγκριση με τους κλασικούς ημιαγωγούς, και οδηγεί σε δυναμική στερεοχημική αταξία της κυβικής φάσης, ήτοι τα κατιόντα μετατοπίζονται αίροντας τον υψηλό βαθμό συμμετρίας. Αυτή η αντιστροφή, η οποία αποδίδεται με τον όρο «*emphanisis*» [3] σε σχετικές μελέτες, είναι υπεύθυνη για την ισχυρή αλληλεπίδραση των περοβσκιτών με την ορατή ακτινοβολία, τόσο ως προς την απορρόφηση όσο και την εκπομπή που γίνεται μέσω εξιτονίων, και για την διεύρυνση του ενεργειακού διάκενου. [4]

Οι περοβσκίτες λοιπόν, εμφανίζουν ένα ελκυστικό σύνολο ιδιοτήτων για τεχνολογικές εφαρμογές, που συμπεριλαμβάνουν και ανιχνευτικές διατάξεις  $X$  και  $\gamma$  ακτινοβολίας. Οι μεγάλες σταθερές χρόνου απόσβεσης της φωταύγειας, οι μεγάλες τιμές του γινομένου ευκινήσιας επί χρόνος εφυσυχασμού  $\mu\tau$  και τα μεγάλα ενεργειακά διάκενα που τους χαρακτηρίζουν, οδηγούν σε ανιχνευτές καλής απόδοσης και μικρού θερμικού θορύβου. [5] Παράλληλα, χρησιμοποιούνται σε ανιχνευτικές διατάξεις στερεάς κατάστασης π.χ. σπινθηριστές λόγω της απόδοσης φωτορεύματος, της ειδικής ανιχνευσιμότητας και της σταθερότητας τους σε οξειδωτικές συνθήκες και συνθήκες υγρασίας [6] ενώ θεωρούνται ιδανικοί υποψήφιοι για την ανάπτυξη ηλιακών κυψελίδων και LEDs χάρη στην υψηλή αποδοτικότητά τους, το χαμηλό κόστος παρασκευής και τη ρύθμιση της συχνότητας απόκρισης μέσω μεταβολών στο μέγεθος του διάκενου.

Το σύνηθες για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων τέτοιων υλικών είναι η φασματοσκοπία, με έμφαση στην απόκριση της φωτοφωταύγειας. Σε αυτό αποσκοπούν επομένως τα πειράματα αυτής της διπλωματικής εργασίας όπου δύο δοκίμια του μονοκρυσταλλικού περοβσκίτη  $CsPbBr_3$ , ένα καθαρό και ένα νοθευμένο με οξείδιο του μόλυβδου ( $PbO$ ) μετρήθηκαν σε δύο διατάξεις – διπλού φασματόμετρου και οπτικής ίνας με CCD – κατόπιν διεγέρσεως τους με laser διόδου στα  $450nm$ . Οι μετρήσεις και των δύο δοκιμίων αφορούσαν την καταγραφή φασμάτων της έντασης της φωταύγειας συναρτήσει του κυματηριθμού για διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ  $80^\circ$  και  $430^\circ K$ , εύρος που καλύπτει τις δυο μεταβάσεις φάσεως του υλικού, σε κάθε διάταξη. Ακόμα, πραγματοποιήθηκε η καταγραφή αντίστοιχων φασμάτων για τέσσερις τιμές της ισχύος του laser στον καθαρό  $CsPbBr_3$ , στη διάταξη οπτικής ίνας και CCD. Σε κάθε σειρά μετρήσεων, το εκάστοτε δοκίμιο τοποθετούταν σε περιβάλλον αέριου αζώτου.

Η επεξεργασία των φασμάτων έφερε στο προσκίνιο το γεγονός ότι η κορυφή φωτοφωταύγειας είναι ο γραμμικός συνδυασμός δύο επιμέρους ζωνών, που μεταβάλλουν τη συμπεριφορά τους ανεξάρτητα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ακόμα, παρατήρησα την ύπαρξη γραμμικού και μη γραμμικού τμήματος της εξάρτησης του φασματικού εύρους στο ήμισυ της μέγιστης τιμής (FWHM) από τη θερμοκρασία, που αντιστοιχούν σε διαφορές της επανασύνδεσης φορέων ανάλογα με τη φάση του υλικού.

**Λέξεις - κλειδιά:** Μετατόπιση Stokes, Μηχανισμοί διεύρυνσης φασμάτων φωτοφωταύγειας (σκέδαση οπτικών και ακουστικών φωνονίων), Φαινόμενο «*emphanisis*», Νόθευση, Στοιχειομετρική αταξία, Ανοχή των ατελειών.

# Abstract

With rapid technological developments in the last twenty years, semiconductors' functionality in various applications has led the scientific community to intensive study of perovskites. In particular, the focus is on inorganic halide perovskites, which are crystalline materials with a three-dimensional structure of  $ABX_3$ , where  $A^+$  is an inorganic cation,  $B^{2+}$  is a metal cation and  $X^-$  is a halide anion. [1] [2]

The main advantage of these materials is the wide range of optical properties, which are strongly influenced by altering halogens and their defect concentrations, resulting in changes in the energy levels of conduction and valence bands. Their electronic structure is also characteristic, as it is inverted, when compared with classic semiconductors, and leads to dynamic non-stoichiometry in the cubic phase, i.e. the cations are displaced, lowering the structural symmetry. This distortion, which is attributed as «emphasis effect» [3] in related studies, is responsible for the strong radiative interaction of perovskites in the visible spectrum, both in terms of absorption and exciton emission, and the energy gap's expansion. [4]

Perovskites, therefore, display an attractive set of properties for technological applications, especially in  $X$  and  $\gamma$  radiation detectors. Their distinctive attenuation coefficients, mobility-lifetime ( $\mu\tau$ ) products and wide energy gaps produce detectors with great efficiency and minor thermal noise. [5] Furthermore, Organometal Trihalide Perovskites (OTPs) are used in solid state detectors e.g. scintillators due to their high detectivity, ON-OFF ratio and stability under oxidizing and humid conditions [6] while inorganic perovskites are considered ideal candidates for the development of solar cells and LEDs, thanks to their high efficiency, low manufacturing costs and changes in response frequency through changes in the energy gap's size.

The most common approach for studying the optical properties of such materials is spectroscopy, with an emphasis on photoluminescence. This is, therefore, the aim of this master thesis' experiments, where two samples of the single-crystalline perovskite  $CsPbBr_3$ , one pure and one doped with lead oxide ( $PbO$ ), were measured by two instruments - a double spectrometer and an optical fiber/CCD configuration - with the use of a diode laser at  $450nm$ . The measurements of both trials involved receiving light intensity spectra, in accordance to wavelength, for various temperatures between  $80^\circ$  and  $430^\circ K$ , a range that covers the material's two phase transitions, in each instrument. Also, corresponding spectra from the pure  $CsPbBr_3$  sample were received for four values of laser power, in the optical fiber/CCD configuration. In each series of measurements, the specimen was placed in a nitrogen gas-rich environment.

Processing of the received spectra brought to the foreground the fact that the photoluminescence peak is the linear combination of two individual curves, which change their behavior with an increase in temperature, independently. Furthermore, I observed the existence of both a linear and a non-linear dependence of the spectrum's width at half the maximum value (FWHM) on temperature, corresponding to differences in carrier recombination in accordance to the material's phase.

**Keywords:** Stokes Shift, PL linewidth Broadening mechanisms (optical and acoustic phonon scattering), «Emphasis» effect, Doping, Non-stoichiometry, Defect Tolerance

*Ευχαριστώ τους  
Δρ. Ιωάννη Ράπτη & Δρ. Αθανάσιο Κόντο  
για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση.*

*Ευχαριστώ ακόμα τον  
Δρ. Σπυρίδωνα Γαρδέλη & την ομάδα του  
για την άφογη συνεργασία και υποστήριξη.*

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Ημιαγωγών</b>	<b>5</b>
2.1	Ενεργειακές Ζώνες και Εξιτόνια στους Ημιαγωγούς . . . . .	5
2.2	Οπτική Απορρόφηση . . . . .	8
2.3	Φωταύγεια στους ημιαγωγούς . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Ανόργανοι Μεταλλικοί Περοβσκίτες Αλογονιδίων</b>	<b>13</b>
3.1	Δομή Πλέγματος και Ηλεκτρονική Δομή Ανόργανων Περοβσκιτών . . . . .	13
3.1.1	Κύρια Στοιχεία της Δομής . . . . .	13
3.1.2	Ηλεκτρονική Δομή . . . . .	15
3.2	Καθαρό και Νοθευμένο CsPbBr <sub>3</sub> . . . . .	18
3.3	Φωταύγεια στους Περοβσκίτες . . . . .	20
3.3.1	Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Φωταύγεια . . . . .	20
3.3.2	Μηχανισμοί Φωταύγειας . . . . .	21
3.4	Ανιχνευτές Ακτινοβολίας . . . . .	22
3.4.1	Διατάξεις Στερεάς Κατάστασης . . . . .	22
3.4.2	Διατάξεις Χαμηλής και Υψηλής Ενέργειας με Περοβσκίτες Αλογονιδίων . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Πειραματικές Διατάξεις</b>	<b>24</b>
4.1	Διάταξη Διπλού Φασματόμετρου . . . . .	25
4.2	Διάταξη CCD και Οπτικής Ύψας . . . . .	26
<b>5</b>	<b>1η Σειρά Μετρήσεων Φωταύγειας με Διπλό Φασματόμετρο</b>	<b>27</b>
5.1	Φάσματα Φωταύγειας για Διαφορετικές Θερμοκρασίες . . . . .	27
5.1.1	Καθαρό CsPbBr <sub>3</sub> . . . . .	27
5.1.2	Νοθευμένο CsPbBr <sub>3</sub> με PbO . . . . .	31



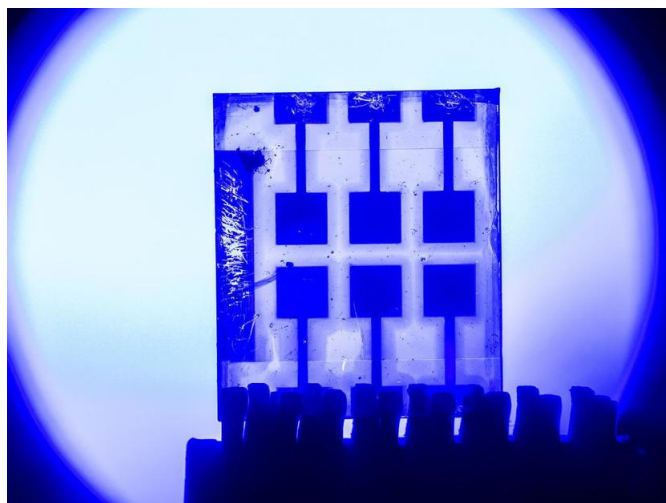
<b>6</b>	<b>2η Σειρά Μετρήσεων Φωταύγειας με Οπτική Ίνα και CCD</b>	<b>37</b>
6.1	Φάσματα Φωταύγειας για Διαφορετικές Θερμοκρασίες . . . . .	37
6.1.1	Καθαρό CsPbBr <sub>3</sub> . . . . .	37
6.1.2	Νοθευμένο CsPbBr <sub>3</sub> με PbO . . . . .	41
6.2	Φάσματα Φωταύγειας του Καθαρού CsPbBr <sub>3</sub> για Διάφορες Τιμές Ισχύος του LASER σε Διαφορετικές Θερμοκρασίες . . . . .	47
<b>7</b>	<b>Συμπεράσματα και Μελλοντική Έρευνα</b>	<b>55</b>
7.1	Συμπεράσματα . . . . .	55
7.2	Μελλοντική Έρευνα . . . . .	56
	<b>Παράρτημα</b>	<b>57</b>
	<b>A' Μοντέλα Αξιοπιστίας</b>	<b>58</b>
A.1	Akaike information criterion (AIC) . . . . .	58
A.2	F-test . . . . .	58
	<b>B' Πίνακες Προσαρμογής</b>	<b>59</b>
B.1	1.0dB O.D. filter . . . . .	59
B.2	2.0dB O.D. filter . . . . .	60
B.3	3.0dB O.D. filter . . . . .	61
B.4	3.0+1.0dB O.D. filters . . . . .	62
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>64</b>

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

Η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας στη σύγχρονη εποχή απαιτεί (μεταξύ άλλων) και την έρευνα σχετικά με διατάξεις ανίχνευσης ακτινοβολίας. Οι ανιχνευτές με βάση τους ημιαγωγούς βρίσκουν μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως προστασία από ακτινοβολία, φασματοσκοπία ακτινών  $X$  και  $\gamma$  και ανιχνευτές σωματιδίων.

Συσκευές που χρησιμοποιούν ημιαγωγούς ως ανιχνευτικό μέσο είναι ευρέως διαθέσιμες από τις αρχές της δεκαετίας 1960 και ονομάζονται ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Τα πιο διαδεδομένα ημιαγωγικά υλικά είναι το γερμάνιο και το πυρίτιο, ειδικά σε μετρήσεις ενέργειας στον τομέα της πυρηνικής φυσικής ενώ μέχρι το 1983 ανιχνευτές με πυρίτιο σε υμένα μικροδομής (micro structure) ονόματι microstrip detectors εδραιώνονται για πειράματα φυσικής υψηλών ενεργειών λόγω των εξελίξεων στην παραγωγή υμενίων μέσω λιθογραφίας. Μεταξύ άλλων, το πλεονέκτημα των στερεών ημιαγωγών ως μέσου ανίχνευσης είναι το γεγονός ότι οδηγούν σε ανιχνευτές μικρών διαστάσεων λόγω μεγάλης πυκνότητας σε σύγκριση με τα αέρια μέσα και καλής ενεργειακής ανάλυσης λόγω της έγχυσης μεγάλου αριθμού φορέων για κάθε προσπίπτουσα ακτινοβολία. Ωστόσο, οι ανιχνευτές σύνθετων ημιαγωγών (compound semiconductors) έχουν αντιμετωπίσει αργή ανάπτυξη ανά τα χρόνια λόγω προβλημάτων στη σύνθεση καθαρών κρυστάλλων όπως ενδογενείς ατέλειες και ηλεκτρικές ενεργές νοθεύσεις.



**Σχήμα 1.1** – Φωτοανιχνευτής κατασκευασμένος από λεπτό υμένιο μεταλλικού ανόργανου περοβσκίτη αλογονιδίων, ο οποίος ανιχνεύει και μεταφέρει δεδομένα (συμπεριλαμβανομένων γραπτών μηνυμάτων, εικονών και ήχου) μέσω ορατής ακτινοβολίας. [Φωτογραφία: Thor Balkhed, Communications Officer, Linköping University]

Αν και την τελευταία εικοσαετία οι περοβσκίτες έχουν προωθηθεί ως ιδανικά υλικά για φωτοβολταϊκά συστήματα λόγω του μικρού τους κόστους, οι φυσικές τους ιδιότητες όπως μεγάλη σταθερά απορρόφησης, χαμηλή ενέργεια ζεύξης εξιτονίων, μεγάλο ενεργειακό χάσμα κ.ά. τους κατατάσσουν ανάμεσα στους υποψήφιους για την ανίχνευση ακτινοβολίας. Λόγω μεγάλης ποικιλίας, οι περοβσκίτες κατατάσσονται σε κατηγορίες ανάλογα με τη σύστασή τους και μελετώνται. Ως

προς τη χρήση τους σε ανιχνευτικές διατάξεις, οι πιο διαδεδομένοι είναι οι μεταλλικοί περοβσκίτες αλογονιδίων και δη οι οργανικοί και οι ανόργανοι περοβσκίτες αλογονιδίων του μολύβδου (methylammonium lead halide -  $CH_3NH_3PbX_3$  και cesium lead halide -  $CsPbX_3$ ).

Η χρήση των περοβσκιτών σε ανιχνευτικές διατάξεις βασίζεται στην πλήρη κατανόηση των υλικών και συγκεκριμένα στην ηλεκτρονική δομή, τη πλεγματική δομή και τη δυναμική των φορέων φορτίου τους, ειδικά όσον αφορά τις μεταβολές των προαναφερθέντων σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτό επιτυγχάνεται σε μεγάλο ποσοστό από μετρήσεις της φωταύγειας των περοβσκιτών, ήτοι καταγράφοντας την απορρόφηση ακτινοβολίας και την επακόλουθη εκπομπή της συναρτήσει του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας. Το κυριότερο πλεονέκτημα των μετρήσεων φωταύγειας έγκειται στο γεγονός ότι παρέχουν πληροφορία για χαρακτηριστικές ιδιότητες του υλικού όπως η ένταση, η συχνότητα και η μονοχρωματικότητα της εκπομπής ακτινοβολίας – η μονοχρωματικότητα της εκπομπής μάλιστα εξαρτάται από το εύρος της φασματικής καμπύλης στο ήμισυ του μεγίστου της (FWHM).

Έχοντας όλα τα παραπάνω υπ' όψιν, η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη μελέτη φωταύγειας του μεταλλικού ανόργανου περοβσκίτη αλογονιδίου  $CsPbBr_3$  υπό διάφορες θερμοκρασίες και τιμές ισχύος laser και τις αλλαγές που επιφέρει η νόθευση του υλικού με οξείδιο του μολύβδου ( $PbO$ ). Τα δείγματα αυτά προήλθαν από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Μερκούριου Κανατζίδου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Northwestern του Ιλινόι των Η.Π.Α., με το οποίο βρίσκεται σε συνεργασία η ερευνητική ομάδα του Δρ. Ιωάννη Ράπτη και Δρ. Αθανάσιου Κόντου του Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π., της οποίας υπήρξα μέλος κατά τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας, για την ευρύτερη μελέτη περοβσκιτικών υλικών. Η μελέτη αυτών των δειγμάτων δε θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς τη συνδρομή του Δρ. Σπυρίδωνος Γαρδέλη και της ερευνητικής του ομάδας, όπου παρέχθηκε όχι μόνο ο εξοπλισμός του εργαστηρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Ε.Κ.Π.Α., αλλά και πολύτιμη επίβλεψη, υποστήριξη και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

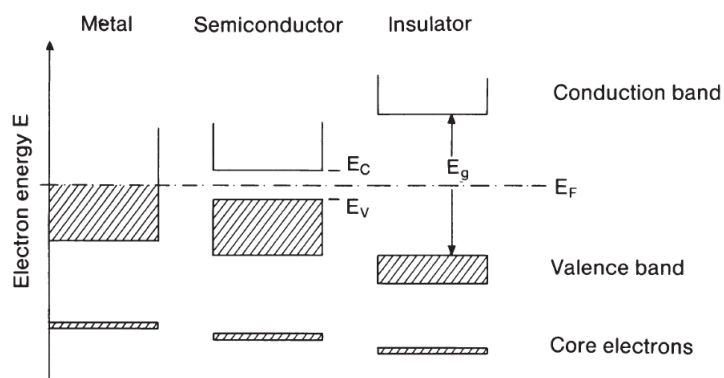
## Κεφάλαιο 2

# Ηλεκτρονικές Ιδιότητες Ημιαγωγών

### 2.1 Ενεργειακές Ζώνες και Εξίτνια στους Ημιαγωγούς

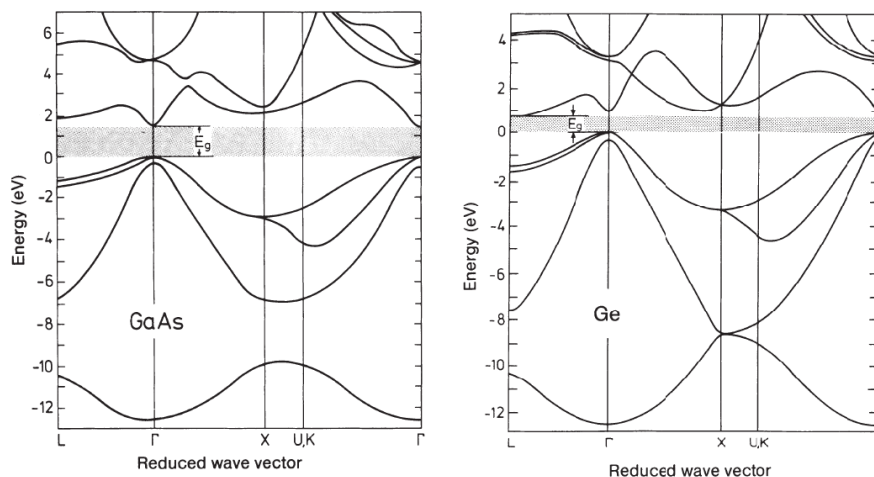
Κάθε ημιαγωγός μπορεί να αλλάξει συμπεριφορά από μονωτική σε αγώγιμη καθώς η πυκνότητα των ελεύθερων φορέων του εκτείνεται από  $10^9$  έως  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ . Το μεγάλο αυτό εύρος μπορεί να προέλθει από θερμοκρασιακή αλλαγή ή την προσθήκη προσμίξεων στο υλικό, διαδικασίες που καταδεικνύουν το κυριότερο χαρακτηριστικό του ημιαγωγού: το ενεργειακό διάκενο (energy gap). Το διάκενο εξηγείται από την κβαντική φυσική που διέπει έναν κρυσταλλικό ημιαγωγό κατά τον ακόλουθο τρόπο.

Ένας κρυσταλλικός ημιαγωγός αποτελείται από άτομα τοποθετημένα σε συγκεκριμένα γεωμετρικά πλέγματα. Κάθε άτομο, όταν είναι χωρικός απομονωμένο, κατατάσσει τα ηλεκτρόνια του σε διακριτές ενεργειακές στάθμες. Στην κρυσταλλική δομή όμως, όπου τα άτομα βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη του νανομέτρου, τα ηλεκτρόνια του ενός αλληλεπιδρούν με εκείνα των γειτονικών ατόμων και, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, οι ατομικές στάθμες σπάνε σε περαιτέρω στάθμες για την τοποθέτηση όλων των ηλεκτρονίων. Οι νέες στάθμες είναι τόσο πυκνά τοποθετημένες που σχηματίζουν μια συνεχή ζώνη ενεργειών ηλεκτρονίων, με κάθε νέο άτομο που προστίθεται στο πλέγμα να εναποθέτει τα ηλεκτρόνια του σε υψηλότερη ενέργεια. Η ενέργεια που καταλαμβάνει το τελευταίο ηλεκτρόνιο ονομάζεται ενέργεια Fermi.



**Σχήμα 2.1** – Διαγράμματα ενεργειακών επιπέδων για ένα μέταλλο, έναν ημιαγωγό και έναν μονωτή. Τα μέταλλα έχουν μια μερικώς κατειλημμένη στάθμη (σκιαγραφημένη) ακόμα και για  $T = 0\text{K}$ . Για τους ημιαγωγούς και τους μονωτές, το επίπεδο Fermi βρίσκεται ανάμεσα στην κατειλημμένη ζώνη σθένους και την κενή ζώνη αγωγιμότητας. [7]

Ωστόσο, η ενεργειακή ζώνη των ηλεκτρονίων δεν εκτείνεται από το μηδέν έως την ενέργεια Fermi χωρίς διακοπές. Εξαιτίας διαφόρων κβαντομηχανικών περιορισμών, δημιουργούνται απαγορευτικές ενεργειακές ζώνες. Συγκεκριμένα, τα κύματα ηλεκτρονίων που διέρχονται μέσω του πλέγματος επηρεάζονται από το περιοδικό δυναμικό των ιοντικών πυρήνων του πλέγματος. Ηλεκτρόνια με μήκος κύματος και κατεύθυνση που συμβιβάζονται με τους περιορισμούς του πλέγματος, διαδίδονται μέσω της δομής – διαφορετικά υφίστανται αποσβεστική συμβολή, γεγονός που συνεπάγεται ελλείπουσα ορμή και άρα ενεργειακά απαγορευτικές περιοχές στο συνεχές εύρος ενεργειών (διάκενα).



Σχήμα 2.2 - Συνήθεις δομές σταθμών άμεσου (αριστερά) και έμμεσου (δεξιά) ημιαγωγού. [7]

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια των ημιαγωγών καταλαμβάνουν μόνο ενεργειακά χαμηλές στάθμες, με την τελευταία κατειλημμένη στάθμη να ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band). Η επόμενη ενεργειακή στάθμη, που βρίσκεται μετά το διάκενο, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Ακόμα, σημαντική είναι η σχετική διαφορά ορμής μεταξύ του ελάχιστου της ζώνης αγωγιμότητας και του μέγιστου της ζώνης σθένους: αν αυτή είναι μηδενική, τότε ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται ως άμεσου χάσματος (direct gap), διαφορετικά πρόκειται για ημιαγωγό έμμεσου χάσματος (indirect gap - βλ. σχήμα 2.2).

Πειραματικώς, έχει αποδειχθεί ότι οι ημιαγωγοί, πέρα από ηλεκτρόνια, έχουν και σπές ως ελεύθερους φορείς θετικού φορτίου. Ενώ τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως ελεύθεροι φορείς όταν βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, οι σπές συμπεριφέρονται ως ελεύθεροι φορείς όταν βρίσκονται στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Τα στοιχεία που κατηγοριοποιούν τους ελεύθερους φορείς όμως, πέρα από το είδος τους, είναι η προέλευση (λ.χ. ατέλειες), η πυκνότητα, η μάζα και ο χρόνος σκέδασής τους. Σε ημιαγωγούς, είτε χωρίς πρόσθετες προσμίξεις (ενδογενής ημιαγωγός - intrinsic semiconductor) είτε με προσμίξεις (εξωγενής ημιαγωγός - extrinsic semiconductor), η ενέργεια του διακένου  $E_g$  προσδιορίζει το γινόμενο των συγκεντρώσεων ηλεκτρονίων  $n$  και των οπών  $p$  μέσω της σχέσης:

$$np = N_c N_v \exp \frac{-E_g}{kT} \quad (2.1)$$

όπου  $N_c$  και  $N_v$  είναι η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα και προκύπτουν από τη σχέση:

$$N_c(v) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{m_{e(h)}^* kT}{\pi \hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

Η μάζα των ελεύθερων φορέων δεν ισούται με τη μάζα ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου, λόγω του περιοδικού κρυσταλλικού περιβάλλοντος που προαναφέρθηκε. Αντ' αυτής χρησιμοποιείται η ενεργός μάζα  $m^*$ , η οποία αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση στα τοπικά ακρότατα των σχέσεων διασποράς  $E = E(k)$  των ζωνών λόγω της παραβολοειδούς μορφής τους.

Εκτός των προαναφερθεισών μονοσωματιδιακών καταστάσεων που αφορούν ελεύθερα ηλεκτρόνια και σπές, έχουν παρατηρηθεί και καταστάσεις πολλαπλών σωματιδίων όπως εξιτόνια, διεξιτόνια, εξιτονικά μόρια κ.ο.κ., όταν οι ημιαγωγοί βρίσκονται κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως εξιτόνιο ορίζεται μια υδρογονοειδής κατάσταση που προκύπτει μεταξύ ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου και της οπής που δημιούργησε στην ζώνη σθένους. Επομένως γίνεται λόγος για ένα οιονει σωματίδιο με δυνατότητα ιοντισμού κατ' αναλογία με τις αντίστοιχες διαδικασίες στο άτομο του υδρογόνου. Ως διεξιτόνια και εξιτονικά μόρια ορίζονται τα οιονει σωματίδια που προκύπτουν από το δεσμό van der Waals δύο ή παραπάνω εξιτονίων.

Το πλέγμα ενός ημιαγωγού και οι ιδιότητες των ζωνών του επηρεάζονται εντόνως από τις προσμίξεις - ατέλειες ή ένθετες. Η προμελετημένη προσθήκη προσμίξεων αποσκοπεί στη δημιουργία εξωγενών ημιαγωγών με κατάλληλο ελεύθερο φορέα – προσμίξεις τύπου «δότες» αν πρόκειται για περίσσεια ηλεκτρονίων και προσμίξεις τύπου «αποδέκτες» αν πρόκειται για έλλειμμα ηλεκτρονίων - και κατάλληλη πυκνότητα, ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί. Προσμίξεις ατελειών μπορούν να προκύψουν σε χημικό επίπεδο, όπου ενσωματώνονται είτε με υποκατάσταση κάποιου στοιχείου του πλέγματος είτε στον ενδιάμεσο χώρο, και σε φυσικό επίπεδο, όπου περιλαμβάνονται κενές θέσεις και παρενθετικά ζεύγη.

Επιπλέον, οι καταστάσεις πολλαπλών σωματιδίων μπορούν να συνεισφέρουν στη δημιουργία προσμίξεων, οι πιο σημαντικές εκ των οποίων είναι τα ζεύγη εξιτονίου - αποδέκτη, εξιτονίου - δότη και δότη - αποδέκτη. Η πρώτη πρόσμιξη αποτελείται από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που συζευγνύεται με έναν ουδέτερο αποδέκτη για να σχηματιστεί ένα αρνητικά φορτισμένο εξιτονικό ιόν, η δεύτερη πρόσμιξη λειτουργεί κατ' αντιστοιχία με την πρώτη και η τελευταία συμπεριφέρεται ως στατικό μόριο όπου το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη διανέμεται μερικώς στον αποδέκτη.

## 2.2 Οπτική Απορρόφηση

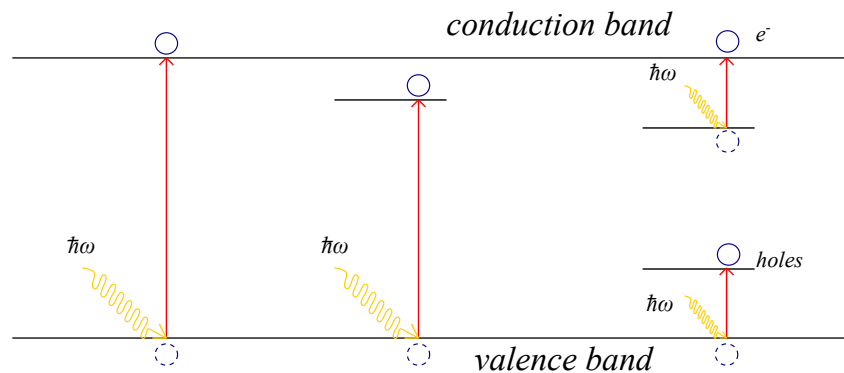
Φωτόνια που προσπίπτουν στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού ανακλώνται, απορροφώνται από το υλικό ή διαδίδονται διαμέσου του υλικού αν οι προηγούμενες διαδικασίες δε λάβουν χώρα. Για την πλειοψηφία των εφαρμογών των ημιαγωγών (με κυριότερες τις φωτοβολταϊκές συσκευές), η ανάκλαση και η διάδοση θεωρούνται μηχανισμοί απώλειας καθώς τα μη απορροφημένα φωτόνια δεν παράγουν ενέργεια. Όταν φωτόνια ενέργειας  $\hbar\omega$  εισέρχονται σε έναν ημιαγωγό, υπάρχει ανταλλαγή ενέργειας με το κρυσταλλικό πλέγμα. Για ημιαγωγό πάχους  $dx$ , η ένταση φωτός  $dI$  που απορροφάται δίνεται από τη σχέση:

$$dI = \alpha(\omega)I dx \quad (2.3)$$

όπου  $\alpha$  η σταθερά απορρόφησης που δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.4)$$

όπου  $\kappa$  το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης του υλικού  $\tilde{n} = n + i\kappa$ . Ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την απορρόφηση ενός φωτονίου είναι η ενέργειά του και η σύγκρισή της με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Φωτόνια με ενέργεια  $E_{ph}$ , μικρότερη του ενεργειακού διακενου  $E_g$ , αλληλεπιδρούν ασθενώς με τον ημιαγωγό και εξέρχονται αυτού όπως σε διαφανή υλικά. Φωτόνια με ενέργεια ίση με του ενεργειακού διακενου απορροφώνται αποδοτικά αφού δημιουργούν ένα ζεύγος ηλεκτρονίου - οπής, ενώ αν έχουν ακόμα μεγαλύτερη, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν σε υψηλή στάθμη στη ζώνη αγωγιμότητας, αποδιεγείρονται άμεσα στο κάτω όριο της ζώνης. Επομένως η απορρόφηση φωτονίων δημιουργεί και τα δυο είδη ελεύθερων φορέων.



**Σχήμα 2.3** – Μεταβάσεις οπτικής απορρόφησης με διάφορους μηχανισμούς – από αριστερά προς τα δεξιά: ενδογενής, εξιτονίου και ατελειών

Οι ημιαγωγοί έχουν διάφορους μηχανισμούς οπτικής απορρόφησης, ο καθένας εκ των οποίων αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο τμήμα των φασμάτων απορρόφησης.

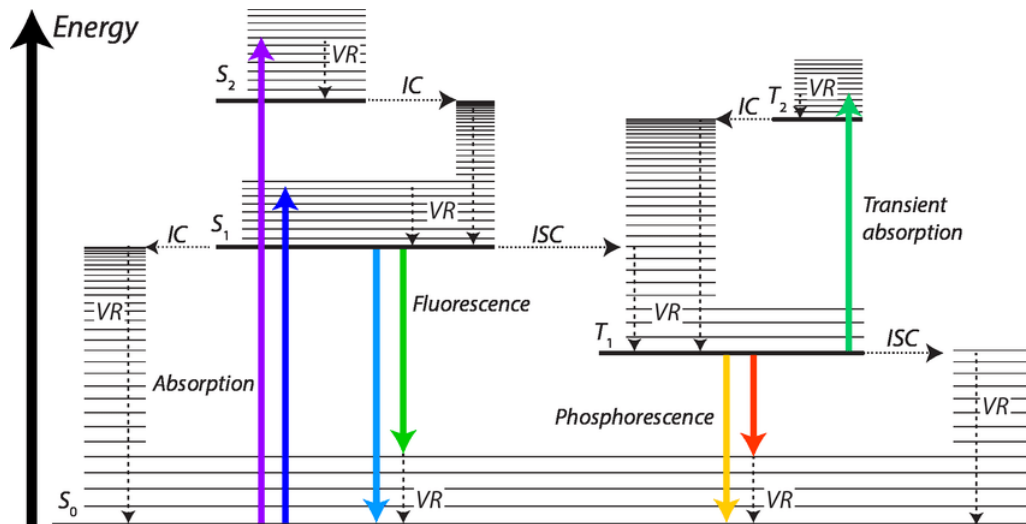
- ◇ Ενδογενής απορρόφηση. Προέρχεται από τη μετάβαση των φορέων φορτίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και εξαρτάται από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου. Σύμφωνα με τις αρχές της κβαντομηχανικής, υπάρχουν κανόνες επιλογής για τις στάθμες μετάβασης των ηλεκτρονίων. Επιτρεπόμενες στάθμες είναι εκείνες όπου η ψευδοορμή (quasimomentum) του ηλεκτρονίου διατηρείται - τέτοιου είδους μεταβάσεις ονομάζονται άμεσες (direct transitions). Μεταβάσεις μη επιτρεπτές από τους κανόνες επιλογής είναι επίσης πιθανές, αλλά με μικρή πιθανότητα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, υφίσταται η αρχή διατήρησης της ορμής γιατί υπάρχουν τρία «σωματίδια» που συμμετέχουν στη διαδικασία: το ηλεκτρόνιο, το φωτόνιο και το φωνόνιο. Το φωνόνιο είναι το κβάντο της ενέργειας ταλάντωσης του πλέγματος και εξασφαλίζει τη διαφορά ορμής του ηλεκτρονίου μεταξύ αρχικής και τελικής στάθμης (συμμετέχοντας και στο ισοζύγιο ενέργειας, με 2-3 τάξεις μεγέθους μικρότερες ενέργειες από εκείνες των φωτονίων), και το πλεόνασμα ορμής μεταδίδεται διαμέσου του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτές οι μεταβάσεις λοιπόν ονομάζονται έμμεσες (indirect transitions).

- ◇ Εξιτονική απορρόφηση. Οι διεγερμένες στάθμες των εξιτονίων είναι συνήθως πιο χαμηλά σε σύγκριση με το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας επομένως η απορρόφηση οδηγεί σε στάθμη μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Ένα εξιτόνιο μπορεί να κινείται ελεύθερα στο πλέγμα με τα ασθενή ηλεκτρομαγνητικά πεδία να μην έχουν καταστρεπτική δράση ή να αλλάζουν την τροχιά του. Όταν όμως συγκρούονται με άτομα ατελειών, τα εξιτόνια μπορούν να σπάσουν και να δημιουργήσουν δυο ελεύθερους φορείς ή να επανασυνδεθούν και να αφήσουν τα άτομα σε μη διεγερμένη κατάσταση. Η πρώτη περίπτωση συμβαίνει αν το εξιτόνιο αποκτήσει αρκετή ενέργεια για να μεταφέρει το ηλεκτρόνιο από την εξιτονική στάθμη στη ζώνη αγωγιμότητας - με συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας ακτινοβολήσης, η οποία εμφανίζεται ως φωνόνιο.
- ◇ Απορρόφηση φωτός από ελεύθερους φορείς φορτίου. Οδηγεί στην διέγερση των φορέων εντός των ενεργειακών ζωνών σε ζώνες υψηλότερης ενέργειας. Οι φορείς, επιταχυνόμενοι από το πεδίο, συγκρούονται με άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος όπου τους παρέχουν κινητική ενέργεια.
- ◇ Απορρόφηση φωτός από ατέλειες - προσμίξεις ή πλεγματικά κενά (vacancies) οι οποίες δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Προέρχεται από τον ιοντισμό ή τη διέγερση ατόμων πρόσμιξης στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι ενεργειακές απαιτήσεις προκύπτουν όταν ηλεκτρόνια κινούνται από το επίπεδο δοτών στη ζώνη αγωγιμότητας ή από τη ζώνη σθένους στο επίπεδο αποδεκτών ή των πλεγματικών κενών. Στην περίπτωση ένθετων προσμίξεων, ο αριθμός των φορέων που προκύπτουν από την οπτική απορρόφηση είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό των φορέων πλειονότητας της νόθευσης (doping). Κατά συνέπεια, οι φορείς πλειονότητας ενός εξωγενή ημιαγωγού που διεγείρεται με ακτινοβολία δε διαφέρουν σε αριθμό. Το ανάποδο ισχύει για τους φορείς μειονότητας όπου ο αριθμός των φορέων μειονότητας αυξάνεται στην τάξη μεγέθους των φορέων που δημιουργούνται από την οπτική απορρόφηση. Η ενέργεια ιοντισμού ατελειών είναι αρκετά μικρότερη του ενεργειακού εύρους του διακένου επομένως η απορρόφηση φωτός μετακινείται στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος και παρατηρείται μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- ◇ Απορρόφηση φωτός από το κρυσταλλικό πλέγμα. Είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με κάποιο επιπλέον άτομο ή αρκετά άτομα συγκεκριμένου ηλεκτρικού φορτίου του κρυσταλλικού πλέγματος (χρωμοφόρα άτομα - chromophores) με αποτέλεσμα την αλλαγή της ταλαντωτικής τους ενέργειας. Συμβαίνει από ακτινοβολία στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος.



## 2.3 Φωταύγεια στους ημιαγωγούς

Ο όρος φωταύγεια χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια αυθόρμητη εκπομπή ακτινοβολίας από ηλεκτρονικούς διεγερμένους φορείς (ή από ταλαντωτικούς διεγερμένους φορείς) που δεν είναι σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον. [8] Πρόκειται δηλαδή, σε αντίθεση με την πυράκτωση (incandescence), για τη λεγόμενη «εκπομπή ψυχρού φωτός» (cold light emission). Για να είναι αποτελεσματικός ο μηχανισμός της φωταύγειας, πρέπει η επανασύνδεση των διεγερμένων ηλεκτρονίων με εκπομπή ακτινοβολίας (radiative recombinations) να υπερτερεί των τρόπων επανασύνδεσης άνευ εκπομπής ακτινοβολίας (non-radiative recombinations). Αυτό καθορίζεται από τον χρόνο ζωής της κάθε διαδικασίας (lifetime) στη διεγερμένη κατάσταση – η διαδικασία με το μικρότερο χρόνο ζωής είναι η προτιμυτέα.



**Σχήμα 2.4** - Διάγραμμα Jablonski απορρόφησης, φθορισμού και φωσφορισμού σε έναν ημιαγωγό. Οι παχιές οριζόντιες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα ηλεκτρονικά επίπεδα singlet ( $S_n$ ) και triplet ( $T_n$ ) καταστάσεων ενώ οι λεπτές οριζόντιες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα δονητικά επίπεδα. Τα ακρωνύμια είναι η δονητική χαλάρωση (vibrational relaxation - VR), εσωτερική μετατροπή (internal conversion - IC) και διασυστηματική διασταυρώση (intersystem crossing - ISC) [9]

Η κβαντική απόδοση  $\eta$  μιας μετάβασης με εκπομπή ακτινοβολίας (και κατά συνέπεια της φωταύγειας) ορίζεται από τη σχέση:

$$\eta = \frac{1/\tau_R}{1/\tau_R + 1/\tau_0} = \frac{\tau_0}{\tau_R + \tau_0} \quad (2.5)$$

όπου  $\tau_R$  είναι ο χρόνος ζωής μιας μετάβασης με εκπομπή ακτινοβολίας και  $\tau_0$  ο χρόνος ζωής μετάβασης άνευ εκπομπής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τους van Roosbroeck και Shockley, «οι ίδιες σχέσεις που υφίστανται για την ακτινοβολία μέλανος σώματος υφίστανται και στην φωταύγεια, καθώς η ισορροπία μεταξύ απορρόφησης και εκπομπής πρέπει να διατηρηθεί». [10] Παραδείγματος χάριν, ο χρόνος ζωής της φωταύγειας για διαζωνικές επανασυνδέσεις (band-to-band recombination) εξαρτάται εντόνως από το ενεργειακό διάκενο, μέσω της σχέσης:

$$\tau_{BB} = C \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία. [11] Επομένως υπονοείται ότι η φωταύγεια είναι ελάχιστη σε διαφανή κρυσταλλικά πλέγματα. Ακόμα, η μορφή της φωταύγειας, εν ολίγοις το φάσμα της, δίνεται από τη σχέση:

$$I(\omega) = C' \alpha(\omega) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

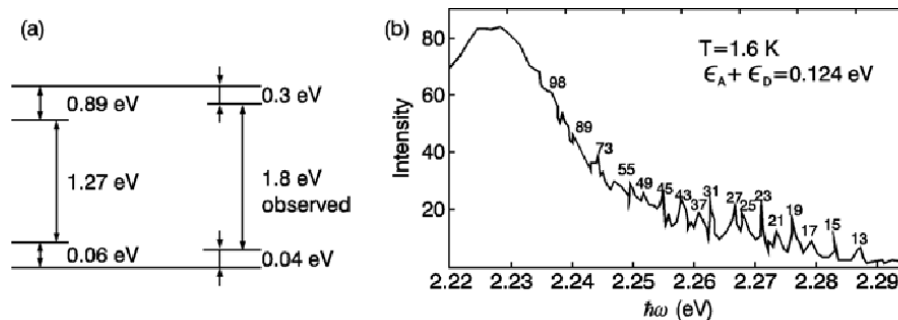
όπου  $\alpha(\omega)$  η σταθερά απορρόφησης, όπου είναι σαφής η σύνδεση μεταξύ απορρόφησης και εκ-

πομπής. Επομένως οι σχέσεις που περιγράφουν την απορρόφηση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά και για την εκπομπή. Ευκόλως συμπεραίνεται ότι ο χρόνος ζωής μιας ακτινοβολητικής διαδικασίας είναι πιο σύντομος σε ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό διάκενο σε σύγκριση με ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού διακενου, ειδικά για τις διαζωνικές εκπομπές. [11]

Βελτίωση της φωταύγειας σε ημιαγωγούς έμμεσου διακενου μπορεί να επιτευχθεί μέσω εκπομπής από ζεύγη δοτών - αποδεκτών, στην περίπτωση νόθευσης. Η φωταύγεια ζευγών δοτών - αποδεκτών μπορεί να παράγει φάσμα αν η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των φορτισμένων δοτών και φορτισμένων αποδεκτών διατηρείται και παρατηρείται λεπτή υφή στο φάσμα, με στενές φασματικές γραμμές (βλ. σχήμα 2.5). Αν οι προσμίξεις βρίσκονται αρκετά κοντά, θα αλληλεπιδράσουν και το επίπεδο ενέργειας διαχωρισμού ανεβαίνει. Επομένως, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης, η φωταύγεια μετατοπίζεται προς το ορατό φάσμα και ενισχύεται, δίνοντας συντονισμό για ενέργειες:

$$\hbar\omega_i = E_g - (\varepsilon_A + \varepsilon_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i} \quad (2.8)$$

όπου  $\varepsilon_A$  και  $\varepsilon_D$  οι δεσμικές ενέργειες των αποδεκτών και των δοτών αντίστοιχα και ο τελευταίος όρος είναι η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ δότη και αποδέκτη σε απόσταση  $r_i$ . Δεδομένου ότι η απόσταση  $r_i$  είναι πολλαπλάσιο της σταθεράς του πλέγματος, στο φάσμα φωταύγειας προκύπτει μια σειρά από στενές κορυφές στις υψηλές συχνότητες.



**Σχήμα 2.5** - Ενεργειακά επίπεδα των προσμίξεων Zn και O στον ημιαγωγό GaP (a), και φάσμα εκπομπής από ζεύγη δοτών - αποδεκτών Si - Te στον ημιαγωγό GaAs (b). Οι αριθμοί στις κορυφές είναι αποστάσεις σε μονάδες στις σταθεράς του πλέγματος. [11]

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των προσμίξεων μπορεί να επιτρέψει την εμφάνιση και άλλων φαινομένων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, μια μετάβαση με ακτινοβολήση είναι ενεργή μεταξύ των σταθμών ενός δότη D και ενός αποδέκτη A. Σε μεγαλύτερες όμως θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια από τη στάθμη δότη μπορούν να εκπέσουν σε διαφορετική στάθμη δότη D' και από εκεί να επανασυνδεθούν με τον αποδέκτη άνευ ακτινοβολήσης.

Ένα ακόμα θερμοδυναμικώς ενδιαφέρον φαινόμενο προκύπτει από την αλληλεπίδραση μεταξύ εξιτονίων σε έντονα διεγερμένους ημιαγωγούς. Τα εξιτόνια εμφανίζουν φωταύγεια κοντά στην ενέργεια του διακενου και, σε χαμηλές θερμοκρασίες, μετά από έντονη αλληλεπίδραση, μπορούν ακόμα και να συμπυκνωθούν στην υγρή κατάσταση. Οι περιοχές συμπύκνωσης εξιτονίων μεγαλώνουν και η φωταύγειά τους αλλάζει δραστικά, εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης φορέων που θωρακίζει την αλληλεπίδραση Coulomb. Ως αποτέλεσμα, τα εξιτόνια δεν είναι πλέον σταθερά και αποσυντίθενται σε πλάσμα ηλεκτρονίων - οπών. Αυτό το πλάσμα έχει χαρακτηριστική κορυφή στο φάσμα εκπομπής και διαφέρει από τα ελεύθερα εξιτόνια χαμηλών διαστάσεων.

Η φωταύγεια μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με το είδος διέγερσης - λ.χ. ηλεκτροφωταύγεια, ραδιοφωταύγεια, θερμοφωταύγεια κ.ο.κ. Ειδικότερα, η φωτοφωταύγεια (photoluminescence - PL), που αφορά τη συγκεκριμένη μελέτη, είναι η εκπομπή φωτός που προκύπτει από την άμεση φωτοδιέγερση των υλικών. Περαιτέρω υποκατηγορίες της φωτοφωταύγειας αποτελούν ο φθορισμός (fluorescence) και ο φωσφορισμός (phosphorescence). Αν και παλαιότερα η διάκριση μεταξύ φθορισμού και φωσφορισμού βρισκόταν στην ταυτόχρονη με το τέλος της διέγερσης ή μη ταυτόχρονη εξαφάνιση του εκπεμπόμενου φωτός, πλέον θεωρείται ανεπαρκές κριτήριο δεδομένης της ύπαρξης παραδειγμάτων με συγκρίσιμους χρόνους και στις δύο διαδικασίες. Η συνθήκη παρατήρησης φωσφορισμού είναι το πέρασμα των διεγερμένων φορέων από μια ενδιάμεση στάθμη πριν την εκπομπή

φωτός – ειδάλλως πρόκειται για φθορισμό. [12] Στο εξής, με τον όρο φωταύγεια θα αναφέρομαι αποκλειστικά στην φωτοφωταύγεια, εκτός αν αναγράφεται διαφορετικώς.

Η φωταύγεια των ημιαγωγών χαρακτηρίζεται κυρίως από φασματοσκοπικές τεχνικές, οι οποίες περιλαμβάνουν μέτρηση της κατανομής ενέργειας των εκπεμπόμενων φωτονίων μετά από οπτική διέγερση και ανάλυση της κατανομής ενέργειας ώστε να προσδιοριστούν ιδιότητες του υλικού όπως είδη ατελειών, συγκέντρωση ατελειών κλπ. Υπάρχουν όμως κάποιοι περιορισμοί σε αυτές τις φασματοσκοπικές τεχνικές. Αρχικά, καθορίζεται μόνο η ιδιοενέργεια του συστήματος, χωρίς να δίνονται πληροφορίες για τις ιδιοκαταστάσεις ή τις κυματοσυναρτήσεις. Επιπροσθέτως, δε δύναται να ληφθούν πληροφορίες για τη σχετική κινηματική, τη δυναμική ή τη χωρική κατανομή της εκπομπής φωτός. Αυτοί οι περιορισμοί είναι ζωτικής σημασίας δεδομένου ότι οι περισσότερες επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές των ημιαγωγών αφορούν συσκευές υψηλών ταχυτήτων ή νανοδομών. Επομένως, έχουν γίνει προσπάθειες για διεύρυνση των δυνατοτήτων της συμβατικής φασματοσκοπίας φωταύγειας (time-resolved PL spectroscopy, spatially-resolved PL spectroscopy κ.ά.).

## Κεφάλαιο 3

# Ανόργανοι Μεταλλικοί Περοβσκίτες Αλογονιδίων

### 3.1 Δομή Πλέγματος και Ηλεκτρονική Δομή Ανόργανων Περοβσκιτών

#### 3.1.1 Κύρια Στοιχεία της Δομής

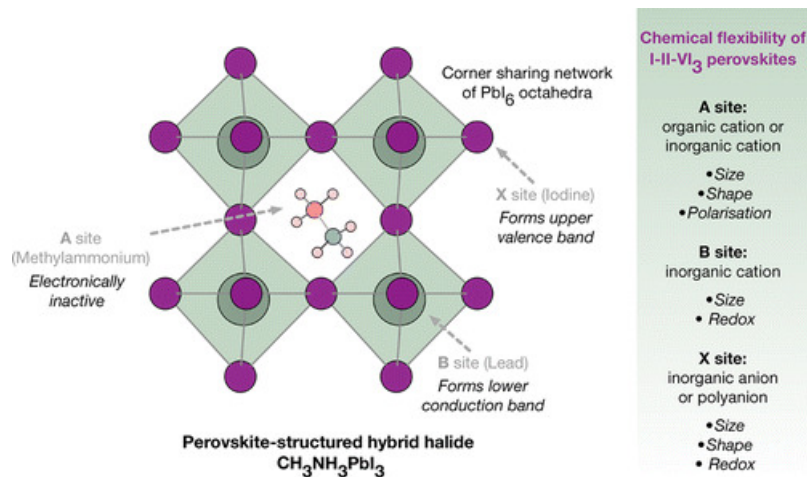
Οι περοβσκίτες είναι μια κρυσταλλογραφική οικογένεια με γενική στοιχειομετρία  $ABX_3$ . Η ανακάλυψή τους αποδίδεται στον Gustav Rose, ο οποίος το 1839 δημοσίευσε την αναφορά του σχετικά με τον περοβσκίτη οξειδίου  $CaTiO_3$ . [13] Ενώ οι ανόργανοι περοβσκίτες αλογονιδίων έχουν αρχίσει να μελετώνται από τον 19ο αιώνα, και οι υβριδικοί περοβσκίτες έχουν υπάρξει μεγάλου ενδιαφέροντος από την αρχή του 20ου αιώνα, η πρώτη αναφορά στη δομή των υβριδικών περοβσκιτών αλογονιδίων συντάχθηκε από τον D. Weber το 1978. [14]

Η δομή περοβσκίτη ορίζεται από τρεις διακριτές θέσεις στο πλέγμα, στις οποίες αναφερόμαστε ως θέσεις  $A$ ,  $B$  και  $X$ , όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1. Για παράδειγμα, η ορυκτή μορφή του  $CaTiO_3$  αποκτά κρυσταλλική δομή με μοναδιαία κυψελίδα τα οκτάεδρα  $TiO_6$  σε τρεις διαστάσεις και το άτομο  $Ca$  στο κέντρο της κοιλότητας του οκταέδρου. Η ίδια κρυσταλλική δομή μπορεί να βρεθεί σε μεγάλο εύρος υλικών με στοιχειομετρία  $ABX_3$ , στα οποία μπορούν να παρατηρηθούν μεταβολές φάσης μεταξύ κυβικού, τετραγωνικού, ορθορομβικού, τριγωνικού και μονοκλινές πολυμορφικού πλέγματος Bravais ανάλογα με την κλίση και τη στροφή του πολυέδρου  $BX_3$  μέσα στο πλέγμα. [15] Αντιστρεπτές μεταβάσεις φάσεων μπορούν να προκληθούν από διάφορες εξωγενείς αλλαγές όπως θερμοκρασίας, πίεσης και ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

Για την τυπική στοιχειομετρία λοιπόν, η ισορροπία φορτίου ( $q_A + q_B + 3q_X = 0$ ) επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους. Για τους μεταλλικούς περοβσκίτες οξειδίων, οι αριθμοί οξειδωσης των δυο μετάλλων πρέπει να έχουν άθροισμα έξι ( $q_A + q_B = -3q_O = 6$ ) δίνοντας συνδυασμούς στοιχείων  $I - V - O_3$ ,  $II - IV - O_3$  και  $III - III - X_3$ , ενώ το εύρος διαθέσιμων υλικών σε αυτήν την κατηγορία αυξάνεται αν υπάρχει μερική υποκατάσταση των ανιόντων του μεταλλικού τμήματος του πλέγματος. Για τους περοβσκίτες αλογονιδίων, το άθροισμα των αριθμών οξειδωσης των δυο κατιόντων πρέπει να ισούται με τρία ( $q_A + q_B = -3q_X = 3$ ), επομένως παίρνουμε μόνο τον συνδυασμό στοιχείων  $I - II - X_3$ . Αν και θεωρητικά οποιοδήποτε κατιόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, οι διαστάσεις της κοιλότητας περιορίζουν τις επιλογές: μεγάλα κατιόντα που καταλαμβάνουν τη θέση  $A$  καταστρέφουν το κλασικό τρισδιάστατο μοτίβο περοβσκίτη, καταλήγοντας έτσι σε φυλλώδη υλικά με δραστικά διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες σε σχέση με τις ισότροπες δομές. [17]

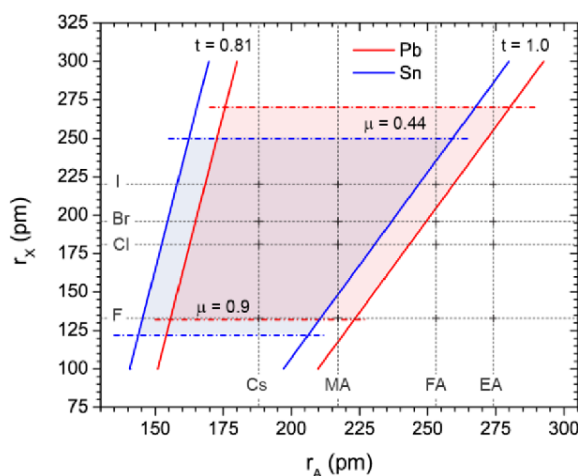
Η σταθερότητα της τρισδιάστατης δομής των περοβσκιτών μπορεί να προβλεφθεί από δυο παράγοντες. Ο πρώτος είναι ο ημιεμπειρικός παράγοντας ανοχής Goldschmidt  $t$  (Goldschmidt tolerance factor) [18] όπου λαμβάνονται υπ' όψιν οι ιοντικές ακτίνες των στοιχείων  $A$  ( $r_A$ ),  $B$  ( $r_B$ ) και  $X$  ( $r_X$ ):

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (3.1)$$



**Σχήμα 3.1** – Σχηματική αναπαράσταση της δομής κρύσταλλου περοβσκίτη με αναφορές στις διακριτές θέσεις  $A$ ,  $B$  και  $X$  του πλέγματος. [16] Η οξειδοαναγωγή των επιμέρους ιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επηρεαστούν οι ενέργειες των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και η τροχιακή σύνθεση, και κατά συνέπεια η σταθερότητα των ηλεκτρονίων και των οπών του υλικού.

Έχει παρατηρηθεί ότι η πλειοψηφία των τρισδιάστατων περοβσκιτών δίνει τιμές στο εύρος  $0.81 \leq t \leq 1.0$ . Ο δεύτερος παράγοντας περιορισμού της δομής είναι ο οκταεδρικός παράγοντας  $\mu$  (octahedral factor) που μετράει τη σταθερότητα του οκταέδρου μέσω της σχέσης  $\mu = r_B/r_X$  και με τυπικές τιμές στο εύρος  $0.44 \leq \mu \leq 0.9$ . [19] Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται ένας χάρτης δύο διαστάσεων των ιοντικών ακτινών  $A$  και  $X$  για τη δυνατότητα σχηματισμού διαφόρων περοβσκιτών, σε σχέση με το χωρικό περιορισμό που προκύπτει από τους προαναφερθέντες παράγοντες. [1]

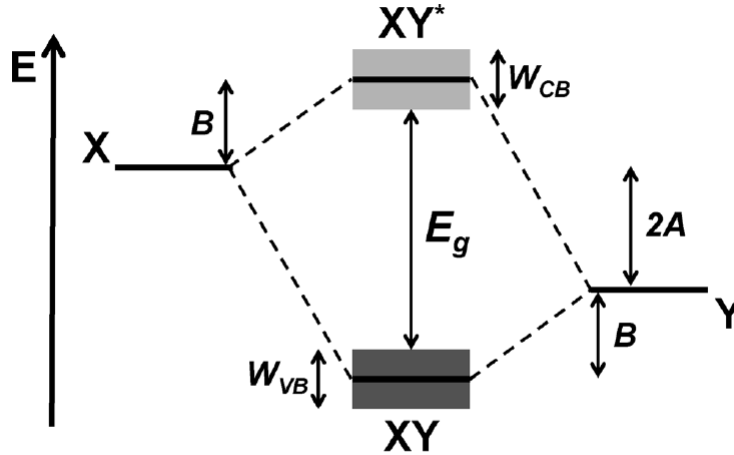


**Σχήμα 3.2** – Δυνατότητα σχηματισμού τρισδιάστατου περοβσκίτη αλογονιδίου μολύβδου (κόκκινη γραμμή) και κασσίτερου (μπλέ γραμμή) συναρτήσει του κατιόντος  $A$  και των ακτινών των ανιόντων. Οι συμπαγείς και διακεκομμένες γραμμές είναι τα όρια των παραγόντων ανοχής και οκταεδρικού παράγοντα αντίστοιχα. Οι ιοντικές ακτίνες των  $Pb(II)$  και  $Sn(II)$  είναι υπολογισμένες ως  $119pm$  και  $110pm$  αντίστοιχα, και οι ενεργές μοριακές ακτίνες των κατιόντων υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο συμπαγούς σφαίρας. [1]

Οι ανόργανοι και οι υβριδικοί  $ABX_3$  περοβσκίτες όμως, παρουσιάζουν επιπρόσθετη περιπλοκότητα που απαιτεί την μεταποίηση του παράγοντα ανοχής και οκταεδρικού παράγοντα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που μη σφαιρικά μοριακά κατιόντα καταλαμβάνουν τη θέση  $A$ , οι G. Kieslich et al. πρότειναν ένα μοντέλο συμπαγούς σφαίρας για να καθοριστεί η ενεργός ακτίνα τους:  $r_{A,eff} = r_{mass} + r_{ion}$  όπου  $r_{mass}$  η απόσταση από το μοριακό κέντρο μάζας ως το πιο απομακρυσμένο άτομο εξαιρουμένων των υδρογόνων και  $r_{ion}$  η ιοντική ακτίνα του πιο απομακρυσμένου ατόμου. Ο καινούριος όρος  $r_{A,eff}$  αντικαθιστά τον  $r_A$  στην εξίσωση 3.1 με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ακρίβεια του παράγοντα ανοχής και, κατά συνέπεια, της πρόβλεψης σχηματισμού υβριδικών περοβσκιτών. [20]

### 3.1.2 Ηλεκτρονική Δομή

Σε ένα τρισδιάστατο υλικό, η ηλεκτρονική δομή μπορεί να περιγραφεί μέσω της προσέγγισης της ισχυρής ζεύξης (tight-binding method) ενός γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO). Έστω στερεό με στοιχεία  $X$  και  $Y$  στο πλέγμα. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δεσμικού και αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού σε ένα στερεό, σχετίζεται με την ενέργεια διάκενου  $E_g$  – ειδικότερα, σε πολικούς ομοιοπολικούς ημιαγωγούς, όσο μεγαλύτερη η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ των επιμέρους στοιχείων με ατομικά τροχιακά  $X$  και  $Y$ , τόσο μεγαλύτερο το διάκενο. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των επιμέρους ατομικών τροχιακών  $A$  δηλώνει τη διαφορά στην ενέργεια ιοντισμού και αντιπροσωπεύει την πολική ενέργεια. [3]



$$E_g \sim 2A + 2B \quad B = \sqrt{V^2 + A^2} - A$$

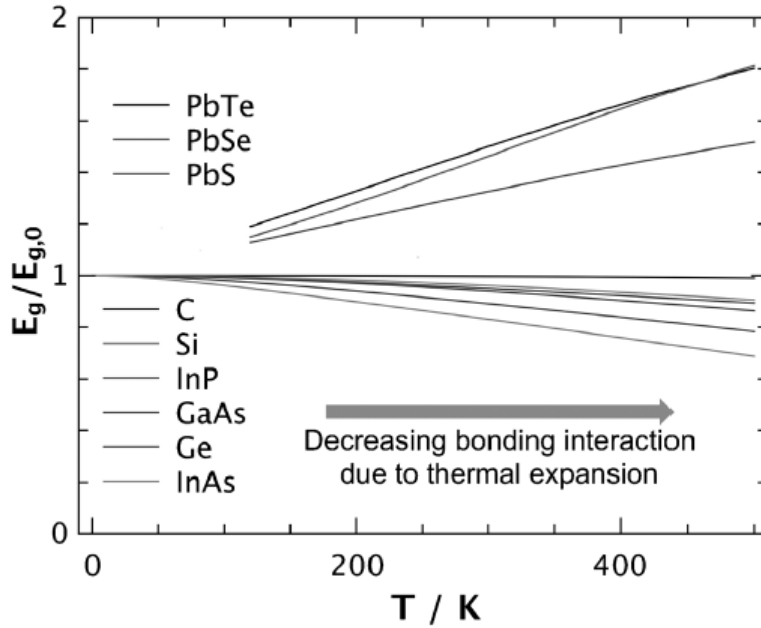
**Σχήμα 3.3** – Σχηματισμός μοριακού τροχιακού σε στερεό με σύνθεση  $XY$ , όπου η ενεργειακή διαφορά  $2A$  είναι η διαφορά των ατομικών τροχιακών ( $X$  και  $Y$ ),  $W$  είναι το εύρος των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και  $B$  η δεσμική ενέργεια. Το μέγεθος του ενεργειακού διάκενου  $E_g$  επηρεάζεται από τα  $A$ ,  $B$  και  $W$ . Τα  $XY$  και  $XY^*$  είναι τα δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά αντίστοιχα. [3]

Η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας επηρεάζει και τον τροχιακό χαρακτήρα των ζωνών. Για το παράδειγμα του σχήματος 3.3, το  $X$  συνεισφέρει περισσότερο στην αντιδεσμική κατάσταση και το  $Y$  στη δεσμική. Επομένως, ισχυρώς ιοντικά στερεά με μεγάλο  $A$  θα έχουν κυρίως ανιόντα με τροχιακά  $Y$  στις ζώνες σθένους και κυρίως κατιόντα με τροχιακά  $X$  στις ζώνες αγωγιμότητας ενώ σε ομοιοπολικά στερεά υπάρχει περίπου ίση συνεισφορά των επιμέρους ιόντων των ατομικών τροχιακών στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Ποσοτικά, η επιρροή της πολικότητας του δεσμού στις ζώνες δίνεται από το μέγεθος:

$$\alpha_p = \frac{A}{\sqrt{V^2 + A^2}} \quad (3.2)$$

όπου  $V$  το δεσμικό δυναμικό των κοντινότερων γειτόνων (ανάλογα τη συμμετρία, μπορεί να περιλαμβάνει όρους για την αλληλεπίδραση  $s$ ,  $p$  και  $\sigma$  τροχιακών –  $V_{ss\sigma}$ ,  $V_{sp\sigma}$  και  $V_{pp\sigma}$ ). Η ομοιοπολική συνιστώσα της ενέργειας  $B$ , που οφείλεται στην αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών, ισούται με  $B = \sqrt{V^2 + A^2} - A$  και επιφέρει μείωση στην ενέργεια του δεσμικού και αύξηση στην ενέργεια του αντιδεσμικού τροχιακού. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη η ενεργειακή διαφορά  $A$  των ατομικών τροχιακών, τόσο χαμηλότερη η ενέργεια ομοιοπολικού δεσμού  $B$ .

Το πλάτος  $W$  των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας καθορίζει ενεργά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ημιαγωγών. Παραδείγματος χάριν, αυξημένο  $W$  μπορεί να μειώσει το ενεργειακό διάκενο και αν  $W > B + A$ , το δεσμικό συγχωνεύεται με το αντιδεσμικό τροχιακό, δημιουργώντας μια ζώνη επικάλυψης, και το υλικό κατηγοριοποιείται πλέον ως μέταλλο ή ημιμέταλλο. Άλλες περιπτώσεις που μένουν στο πλαίσιο των ημιαγωγών δύναται να περιλαμβάνουν επικάλυψη γειτονικών μοριακών τροχιακών ίδιας ενέργειας λόγω μεγέθους του  $W$ . [21] Στενές ζώνες προκύπτουν από δεσμούς μεγάλου μήκους, μεγάλο βαθμό πολικότητας των δεσμών ή από  $f$  τροχιακά που έχουν μικρότερη



**Σχήμα 3.4** – Θερμοκρασιακή εξάρτηση των κανονικοποιημένων ενεργειακών διάκενων  $E_g/E_{g,0}$  ημιαγωγών με ομοιοπολικούς δεσμούς και τετραεδρικά πλέγματα και ημιαγωγών τύπου  $PbQ$ . Οι καμπύλες είναι ταξινομημένες από πάνω προς τα κάτω. Οι ενδοατομικές αποστάσεις αυξάνονται με τη θερμοκρασία λόγω θερμικής διαστολής. [23] [24]

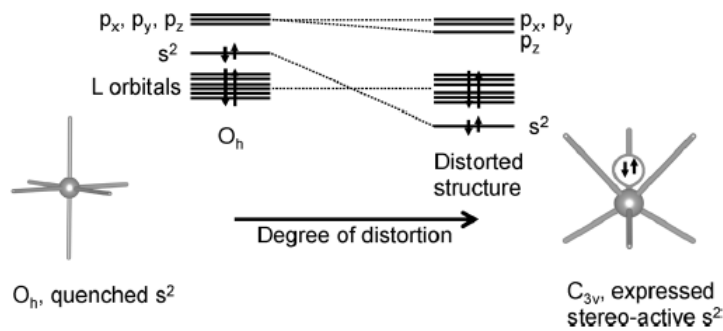
επικάλυψη σε σχέση με τα  $s$  και  $p$ , ενώ χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων και ενεργό μάζα  $m_{band}^*$ . [22]

Αναλυτικότερη εξάρτηση του ενεργειακού διάκενου διαφόρων ημιαγωγών από τη θερμοκρασία δύναται να συζητηθεί με αφορμή το σχήμα 3.4. [3] Στην πλειοψηφία των ημιαγωγών με ομοιοπολικούς δεσμούς και τετραεδρικά πλέγματα (π.χ.  $Si, Ge, InAs, GaAs$  κ.λπ.), αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μείωση του ενεργού διάκενου. [23] Το αντίθετο παρατηρείται σε ημιαγωγούς τύπου  $PbQ$  ( $Q = Te, Se, S$ ), το οποίο εξηγείται από σταδιακή μείωση του εύρους ζώνης. [24] Αύξηση του μήκους δεσμού λόγω θερμικής διαστολής έχει ως αποτελέσματα τη μείωση της επικάλυψης των τροχιακών και τη μικρότερη διασπορά ζώνης, και άρα μετατόπιση του ορίου της ζώνης σθένους σε χαμηλότερες ενέργειες, ώστε εν τέλει, αυξάνεται το εύρος του ενεργειακού διάκενου.

Αν και σύμφωνα με τα παραπάνω, με απλή αύξηση της μοναδιαίας κυψελίδας των ημιαγωγών τύπου  $PbQ$  αναμένεται ανάλογη αύξηση της  $E_g$ , η κατάσταση περιπλέκεται λόγω της επιρροής του μονήρους τροχιακού  $s^2$  του  $Pb^{2+}$ , καθώς η κίνηση των ατόμων του ενισχύουν περαιτέρω την αύξηση της  $E_g$ . Πειράματα και υπολογισμοί δείχνουν ότι η κίνηση των ατόμων των  $PbQ$  κάνει εντονότερη την αύξηση του διάκενου. Αυτό το φαινόμενο, που περιγράφηκε πρωτίστως από τους E. S. Božin et al., ονομάζεται «emphanisis» και ουσιαστικά ορίζει την αύξηση των τοπικών μετατοπίσεων των ιόντων  $Pb^{2+}$  από το κέντρο, δηλαδή την εμφάνιση μιας κατάστασης χαμηλής συμμετρίας από μια κατάσταση υψηλής συμμετρίας κατά τη θέρμανση, κατά τρόπο αντίθετο στη συμπεριφορά των περισσότερων κρυστάλλων (όπου η χαμηλότερη συμμετρία συνοδεύει την ψύξη). [25]

Στα βαριά στοιχεία του περιοδικού πίνακα που έχουν  $p$  ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων ( πρόκειται για το ζεύγος που δεν μοιράζεται με τροχιακά των γειτονικών ατόμων σε ομοιοπολική επικάλυψη) του  $s^2$  αφαιρείται με περισσότερη δυσκολία από τα μέταλλα, κατά αυξανόμενο ατομικό αριθμό των στοιχείων διότι το μονήρες ζεύγος  $s^2$  σταθεροποιείται όσο αυξάνεται το ατομικό βάρος του στοιχείου. Η σταθερότητα του αποδίδεται σε σχετικιστικά φαινόμενα, τα οποία αντιτίθενται του μεγέθους του  $s$  τροχιακού και φέρνει τα ηλεκτρόνια του πιο κοντά στον πυρήνα. [3]

Το μονήρες  $s^2$  συμπεριφέρεται κατά μοναδικό τρόπο ανάλογα με τις τοπικές συντεταγμένες του περιβάλλοντος του – είτε εκφράζεται στερεοχημικά καταλαμβάνοντας συγκεκριμένο χώρο γύρω από τα μεταλλικά άτομα, είτε πρακτικά εξαφανίζεται όταν το μέταλλο έχει τέλειες οκταεδρικές συντεταγμένες (κορεσμός - quenching). Στην πρώτη περίπτωση, υπάρχει μεγάλη παραμόρφωση (distortion) του χώρου γύρω από το μεταλλικό κατίον, που μειώνει τη δομική συμμετρία και κατά



**Σχήμα 3.5** – Ενέργειες τροχιακών  $ML_6$  όπου το  $M$  έχει μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων  $s^2$ . Στην οκταεδρική συμμετρία ( $O_h$ ), το τροχιακό  $s^2$  δέχεται τη μεγαλύτερη απώθηση από τα ανιόντα και η ενέργεια του είναι στην υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη. Τα τροχιακά  $p_x, p_y, p_z$  του  $M$  είναι οι χαμηλότερες μη κατειλημμένες στάθμες. Στη χαμηλή συμμετρία  $C_{3v}$ , τα ανιόντα προσαρμόζονται ώστε να δώσουν χώρο στη στερεοχημική έκφραση του μονήρους τροχιακού  $s^2$ . Έτσι παραμορφώνεται η δομή, μειώνονται οι απώσεις των ανιόντων και σταθεροποιείται σημαντικά η κατάσταση  $s^2$ . Επομένως το ενεργειακό διάκενο αλλάζει με την ενεργειακή πτώση της  $s^2$  - αυξάνει με τον βαθμό τοπικής παραμόρφωσης. [3]

συνέπεια την ενέργεια του τροχιακού. [26] [27] Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι απωστικές δυνάμεις των περιβαλλόντων ανιόντων είναι μικρότερες απ'ότι στην περίπτωση του κορεσμού, όπου τα ανιόντα δεν επιτρέπουν στο  $s^2$  να καταλάβει χώρο. [28]

Στο σχήμα 3.5, παρατηρούνται αυτά τα αποτελέσματα μέσω του μήκους των δεσμών  $ML_6$ . Συγκεκριμένα, αν το μονήρες ζεύγος είναι κορεσμένο, οι δεσμοί  $M-L$  του οκταεδρικού περιβάλλοντος ( $O_h$ ) έχουν μεγαλύτερο μήκος από τους δεσμούς  $M-L$  ενός παραμορφωμένου πολύεδρου που εκφράζει στερεοχημικά το μονήρες ζεύγος και έχει συντεταγμένες  $[3+3]$ . Όσο η κρυσταλλική δομή αποκλίνει και παραμορφώνεται από την ιδανική  $O_h$  τείνοντας, χωρίς βλάβη της γενικότητας και χάριν παραδείγματος, προς τη χαμηλή συμμετρία  $C_{3v}$ , τόσο η ενέργεια του  $s^2$  μειώνεται. Επομένως, αν και η διαμόρφωση των τροχιακών αλλάζει ελάχιστα ανάλογα με το σημείο αναφοράς, αυτή η μείωση της ενέργειας του  $s^2$  συμβαίνει ανεξαρτήτως της διεύθυνσης της παραμόρφωσης. [3]

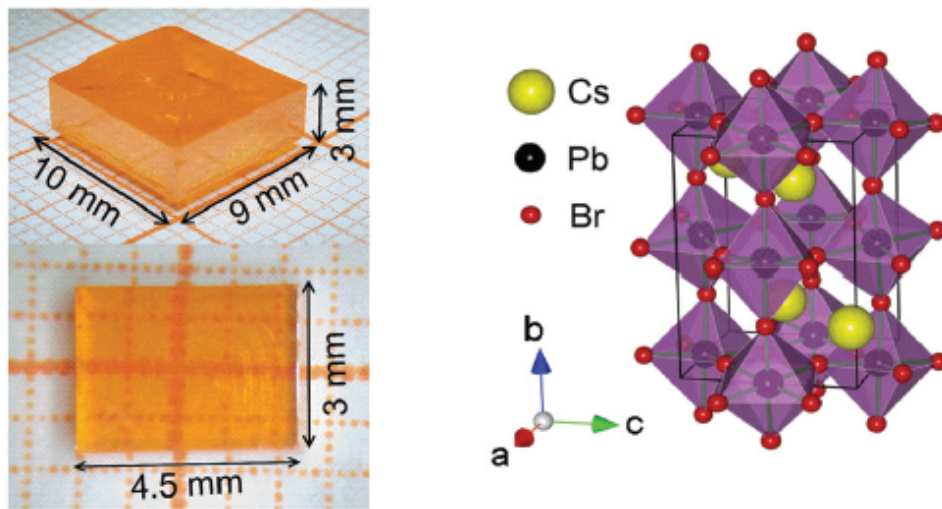
Ενδιαφέρουσα είναι η σύγκριση μεταξύ ενώσεων όπου το μονήρες ζεύγος  $s^2$  εκφράζεται στερεοχημικά ή έρχεται σε κορεσμό. Καθώς τα ιόντα που κάνουν δεσμό με το  $M$  γίνονται βαρύτερα, εμφανίζεται μια τάση για κορεσμό και υψηλή τοπική συμμετρία. Η σύγκριση της ορθορομβικής δομής στο  $Bi_2S_3$  με την ρομβοεδρική δομή στο  $Bi_2Se_3$ , της ορθορομβικής δομής στο  $SnSe$  με την κυβική δομή στο  $SnTe$ , της ρομβοεδρικής δομής στο  $GeTe$  με την κυβική δομή στο  $SnTe$  και της τετραγωνικής δομής στο  $PbO$  με την κυβική δομή στο  $PbS$  διαλευκάνει τα παραπάνω. Στους περβολίτες  $Bi_2S_3$ ,  $GeTe$ ,  $SnSe$  και  $PbO$ , παραμορφώνονται οι συντεταγμένες των μετάλλων έναντι των οκταέδρων, γεγονός που δεν εξηγείται μόνο από επιχειρήματα μεγέθους κατά Pauling, όπου το μονήρες ζεύγος των μετάλλων εκφράζεται. [29] Σε περιβάλλον συμμετρικών συντεταγμένων, όπως τα  $Bi_2Se_3$ ,  $PbTe$ ,  $SnTe$  και  $PbS$ , η ενέργεια του μονήρους ζεύγους αυξάνεται, έτσι ώστε αυτό να βρίσκεται κοντά ή πάνω στην υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση. Στους ημιαγωγούς στερεάς κατάστασης, κατά αυτόν τον τρόπο καθορίζεται το μέγιστο της ζώνης σθένους ως η υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση του παραδείγματος του σχήματος 3.5, ενώ ημιαγωγοί που περιέχουν τα στοιχεία  $Ti$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Sb$  και  $Bi$ , η στερεοχημική έκφραση αυξάνει το ενεργειακό διάκενο καθώς το  $s^2$  σταθεροποιείται ενεργειακά. [3]

Εν γένει λοιπόν, σε αναλογικά στοιχεία συνθιζείται να μειώνεται το ενεργειακό διάκενο όσο το μέγεθος και το βάρος ενός ατόμου αυξάνει, λόγω αύξησης της επικάλυψης του  $V$ , όπως είναι εμφανές από την πλειοψηφία των ημιαγωγών χωρίς κάποιο μέταλλο με μονήρη ζεύγη. Ωστόσο, λ.χ. στα μικρότερα άτομα  $Sn$  και  $Sb$ , η ενέργεια του  $s^2$  είναι υψηλότερη από εκείνη των ατόμων  $Pb$  και  $Bi$ , γεγονός που αυξάνει ενεργειακά την ζώνη σθένους, κάνοντας μικρότερο το ενεργειακό διάκενο των  $SnTe$  και  $Sb_2Te_3$  από τα  $PbTe$  και  $Bi_2Te_3$  αντίστοιχα. Τέλος, με αύξηση της θερμοκρασίας στα  $PbQ$ , η στερεοχημική έκφραση αυξάνει επίσης, μειώνοντας την ενέργεια του  $s^2$  και αυξάνοντας το ενεργειακό διάκενο. [25]



### 3.2 Καθαρό και Νοθευμένο CsPbBr<sub>3</sub>

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη του *CsPbBr<sub>3</sub>*, ενός ανόργανου περοβσκίτη αλογονιδίου με κανονιστική μηχανική σταθερότητα και επιθυμητές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Ο συγκεκριμένος περοβσκίτης είναι άμεσου διάκενου και κρυσταλλώνεται σε τρισδιάστατο πλέγμα, επομένως δεν εμφανίζονται κενά van der Waals ανάμεσα στα στρώματα του υλικού. Αναλυτικότερα, το *CsPbBr<sub>3</sub>* κρυσταλλώνεται σε ορθορομβικό πλέγμα (Pnma - βλ. σχήμα 3.6), με τα οκτάεδρα  $\{PbBr_6\}^{-4}$  να είναι στραμμένα σε σχέση με την ιδανική ορθογωνική γεωμετρία περοβσκιτών. [30] Αυτή η παραμόρφωση στροφής των οκταέδρων συμβαίνει σε δυο διαδοχικές μεταβάσεις φάσεων στους 361° K και 403° K, όπου το πλέγμα μετατρέπεται σε τετραγωνικό (P4/mbm) και κυβικό (Pm-3m) αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα των μεταβάσεων φάσης είναι η οιονεί συμμετρική κατανομή στοιχείων του κρυσταλλικού πλέγματος σε δυο ξεχωριστούς κρυστάλλους (pseudomerohedral twin domains). [31]



**Σχήμα 3.6** - Κρύσταλλοι *CsPbBr<sub>3</sub>* πορτοκαλί χρώματος παραγόμενοι με τη μέθοδο κρυστάλλωσης ανάστροφης θερμοκρασίας (inverse temperature crystallization method - ITC) με εύρος 50 – 60° C και σχηματική αναπαράσταση του ορθορομβικού πλέγματος Pnma. [32]

Το *CsPbBr<sub>3</sub>*, βασιζόμενοι σε πειράματα φωτοαγωγιμότητας [30], θεωρείται εντόνως φωτοενεργό υλικό, δεδομένου ότι το γινόμενο ευκινησίας φορέων και χρόνου εφησυχασμού  $\mu\tau$  δίνει τιμές  $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$  και  $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$  για ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα. Πρόκειται λοιπόν για υλικό με υψηλή αγωγιμότητα φορέων, γεγονός που το καθιστά ιδανικό υποψήφιο για την ανίχνευση  $\gamma$  ακτινοβολίας, ενώ η ίδια τάξη μεγέθους του γινομένου  $\mu\tau$  για ηλεκτρόνια και οπές υποβοηθά την τοποθέτηση σε συσκευές απαλλαγμένων από τα προβλήματα χαμηλής ενεργειακής ευαισθησίας που χαρακτηρίζουν ημιαγωγούς οι οποίοι εμφανίζουν μόνο ένα τύπο φορέων αγωγιμότητας. [33]

Επειδή οι περοβσκίτες αλογονιδίων είναι υλικά που προκύπτουν από διαλύματα, αναμένεται να έχουν υψηλή συγκέντρωση ατελειών που ενδεχομένως να δυσχεραίνουν τη χρήση τους σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές επειδή επιτρέπουν ισχυρή μη ακτινοβολητική επανασύνδεση φορέων. Ωστόσο, έχουν αποδειχθεί ως ιδιαίτερα αποδοτικά υλικά, γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη ανοχή που έχουν στις ατέλειες (defect tolerance). [34] [35] Στους συμβατικούς ημιαγωγούς είναι γνωστό ότι ατέλειες στη δομή συσχετίζονται με ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Οι στάθμες αυτές λειτουργούν ως ηλεκτρονιακές παγίδες που ενεργοποιούνται από την οπτική διέγερση του υλικού μη ακτινοβολητικά μέσω θερμικής αποδιέγερσης του ημιαγωγού (φώνονια). [36] Επομένως, για ισχυρή φωταύγεια, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος απαιτούνται κρυσταλλικά πλέγματα υψηλής ποιότητας με ελάχιστες ατέλειες. Στους περοβσκίτες αλογονιδίων όμως, ο δεσμικός χαρακτήρας του μεγίστου της ζώνης σθένους και του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας ακολουθεί την αντεστραμμένη δομή που περιγράφηκε στην προηγούμενη

ενότητα, με αποτέλεσμα όταν το υλικό νοθεύεται με ατέλειες, αυτές να αποφεύγουν το ενεργειακό διάκενο. [37] Μια ευρέως διαδεδομένη ερμηνεία του όρου «defect tolerance» στους περοβσκίτες αλογονιδίων είναι λοιπόν ότι όλες οι ενεργειακά προτιμυτέες στάθμες των ατελειών είναι ρηχές.

Εντούτοις, τόσο η θεωρία [35] [38] [39] όσο και τα πειράματα [40] [41] [42] έχουν δείξει ότι υπάρχουν ατέλειες και σε ενεργειακά επίπεδα μέσα, και μάλιστα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Μελέτη των ατελειών  $Pb_I$  και  $I_{Pb}$  που βρίσκονται σε «βαθιά» ενδοχασματικά επίπεδα στον περοβσκίτη  $CsPbI_3$  δείχνει χαμηλό βαθμό μη ακτινοβολητικής επανασύνδεσης που αποδίδεται στην ύπαρξη ισχυρής αναρμονικότητας στη δομή που αναιρεί τη συμφωνία στα κύματα Block και εμποδίζει τη μη ακτινοβολητική επανασύνδεση φορέων μέσω μεταφοράς ενέργειας στα φωνόνια. [43]

### 3.3 Φωταύγεια στους Περοβσκίτες

#### 3.3.1 Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Φωταύγεια

Οι ιδιότητες φωταύγειας των υλικών εξαρτώνται από την ηλεκτρονική δομή τους, ήτοι από την κρυσταλλική δομή και τη χημική σύνθεσή τους. Στους περοβσκίτες, η φωταύγεια πηγάζει από διάφορες διαδικασίες ακτινοβόλησης όπως οι διαζωνικές μεταβάσεις, οι εξιτονικές μεταβάσεις ή η πλήρωση και απελευθέρωση ηλεκτρονίων από ενδοχασματικές καταστάσεις προσμίξεων ή ατελειών. Αν και κάποιοι μηχανισμοί έχουν εδραιωθεί καλώς σε θεωρίες, μελέτες πάνω στους μηχανισμούς της φωταύγειας προσφέρουν περισσότερες πληροφορίες. Στον πίνακα 3.1 δίνονται διάφορα περοβσκιτικά υλικά με ιδιότητες φωταύγειας και οι κορυφές εκπομπής που τα χαρακτηρίζουν.

Υλικό	Μηχανισμός Φωταύγειας	Μέγιστη Εκπομπή [nm]	Αναφορά
$LiTaO_3$	Εξιτόνιο	340	[44]
$CsPbCl_3$	Ατέλειες	418	[45]
$CsSrF_3 : Eu^{2+}$	Ατέλειες	426	[46]
$Ba_5Ta_4O_{15}$	Εξιτόνιο	455	[47]
$LaInO_3$	$In^{3+}$ ατέλειες	515	[48]
$(MeNH_3)SnI_3$	Εξιτόνιο	761	[49]

Πίνακας 3.1 – Παραδείγματα φωταύγειας περοβσκιτικών υλικών

Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή, η στροφή των οκταέδρων του πλέγματος επηρεάζει έντονα το εύρος του ενεργειακού διάκενου και, κατά συνέπεια, τη φωταύγεια του περοβσκίτη [50] – ημιαγωγοί μεγάλου διάκενου (wide bandgap - WBG) χαρακτηρίζονται από ισχυρή φωταύγεια. Λόγου χάριν, σε περοβσκίτες αλκαλικών γαιών – οξειδίου του κασσιτέρου ( $BaSnO_3$ ,  $SrSnO_3$  και  $CaSnO_3$ ), το εύρος της ζώνης αγωγιμότητας μειώνεται εντόνως ως ανταπόκριση στη στροφή των οκταέδρων που προκαλείται από το μικρό μέγεθος των κατιόντων αλκαλικής γαίας. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του ενεργειακού διάκενου από 3.1eV στο  $BaSnO_3$  σε 4.4eV στο  $CaSnO_3$ . [51]

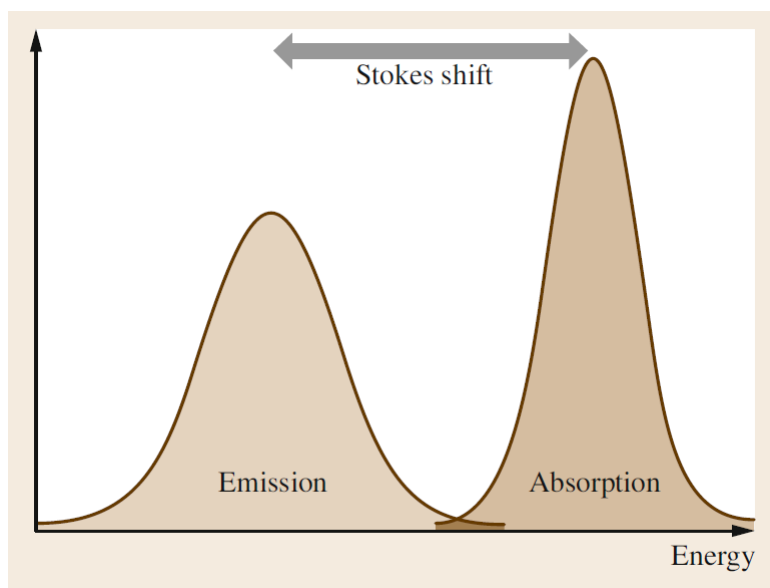
Οι αλλαγές στη χημική σύσταση συχνά προκαλούν αλλαγές στην κρυσταλλική δομή. Ακόμα όμως και για υλικά που έχουν την ίδια δομή η αλλαγή στη σύσταση μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Τα ενεργειακά διάκενα των  $AgTaO_3$  και  $AgNbO_3$  είναι 3.4 και 8.8eV αντίστοιχως, δηλαδή 0.6eV μικρότερα από τα διάκενα των  $NaTaO_3$  και  $NaNbO_3$ , αν και οι κρυσταλλικές δομές τύπου  $AgMO_3$  είναι συγκρίσιμες με τις δομές τύπου  $NaMO_3$ . [52] Αυτό συμβαίνει διότι τα υβριδικά τροχιακά που προκύπτουν από τα τροχιακά 4d του Ag και 2p του O επιδρούν στο σχηματισμό της ζώνης σθένους, καταλήγοντας σε μειωμένο ενεργειακό διάκενο.

Ακόμα, οι διαστάσεις του περοβσκίτη προκαλούν αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή. Ανάλογα το υλικό, η τρισδιάστατη δομή μπορεί να προκαλέσει διαπλάτυνση της ζώνης σθένους, επομένως μείωση του διάκενου και της φωταύγειας, σε σχέση με τη δυσδιάστατη δομή. [53] Στον αντίποδα, δομές χαμηλών διαστάσεων (μονοδιάστατες, μηδενικής διάστασης) δύναται να έχουν ως αποτέλεσμα αύξηση της δεσμικής ενέργειας των διπλεκτρικά περιορισμένων εξιτονίων εξαιτίας της διαφοράς της διπλεκτρικής σταθεράς μεταξύ των οργανικών κατιόντων και των  $[BX_6]^-$  οκταέδρων. Αύξηση της διάστασης συνεπάγεται αύξηση του κβαντικού πηγαδιού, ασθενότερη δεσμική ενέργεια εξιτονίων και συνεπώς, μείωση του διάκενου και μετακίνηση της κορυφής της φωταύγειας σε μικρότερες ενέργειες (red-shift).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη φωταύγεια είναι η θερμοκρασία και οι συνθήκες παρασκευής του εκάστοτε περοβσκίτη. Παραδείγματος χάριν, τα διάκενα των  $MAPbI_3$ ,  $MAPbBr_3$ , και  $FAPbBr_3$  (με MA συμβολίζεται το μεθυλαμόνιο  $CH_3NH_3^+$  και με FA το φορμαμίδιο  $NH_2CH = NH_2^+$ ) παρουσιάζουν ανώμαλη συμπεριφορά με μετατόπιση σε υψηλές ενέργειες (blue-shift) με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 15 στους 300K, που προκύπτει από τη σταθεροποίηση του μέγιστου της ζώνης σθένους. [54]

### 3.3.2 Μηχανισμοί Φωταύγειας

Όσον αφορά τους υβριδικούς οργανικούς – ανόργανους και τους καθ' όλα ανόργανους περοβ-σκίτες αλογονιδίων, η προέλευση της φωταύγειας δεν είναι πλήρως κατανοητή. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί φωταύγειας όπως εκπομπή λόγω αποδιέγερσης από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους ή λόγω εξιτονίων ή ατελειών αλλά ο μηχανισμός του θερμικού κορεσμού της φωταύγειας είναι σχεδόν αγνώστος.



**Σχήμα 3.7** – Μετατόπιση Stokes των κορυφών απορρόφησης (absorption) και εκπομπής (emission) για ισχυρή ζεύξη ηλεκτρονίων - πλέγματος. [55]

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθούμε στη μετατόπιση Stokes (Stokes shift). Κατά τη διεγερση του κρυστάλλου, τα ηλεκτρόνια διεγείρονται σε μια ευρεία οπτική ζώνη απορρόφησης. Άμεσα, αποβάλλουν μέρος της ενέργειας που απορροφούν μεταφέροντας θερμότητα στο πλέγμα μη ακτινοβολητικά και μεταπίπτοντας σε χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις. Εκπομπή φωταύγειας υφίσταται όταν από τις χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις, επιστρέφουν στη βασική τους κατάσταση με την εκπομπή φωτονίου. Επομένως, προκύπτει η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του μεγίστου της διεγερμένης ζώνης και της ζώνης εκπομπής, η οποία ονομάζεται μετατόπιση Stokes. [56] Γενικά στους ημιαγωγούς που φθορίζουν ή φωσφορίζουν, η μετατόπιση Stokes αυξάνει με την ενέργεια δέσμησης των ηλεκτρονίων. Επιπροσθέτως, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, τα φωνόνια αρχίζουν να συμμετέχουν στις οπτικές μεταβάσεις οδηγώντας στη διαπλάτυνση και της κορυφής απορρόφησης και της κορυφής εκπομπής, ώστε αυτές να αλληλεπικαλύπτονται και να μειώνεται η μετατόπιση Stokes.

Ωστόσο, πειράματα σε περοβσκιτικά υλικά όπως το  $CsPbBr_3$  και το  $MAPbBr_3$  έχουν δείξει ότι για πολύ χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας ( $< 50^\circ K$ ), η μετατόπιση Stokes εξαρτάται ασθενώς από τη θερμοκρασία και μάλιστα μειώνεται με τη θέρμανση των υλικών. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται σε διακυμάνσεις δυναμικών λόγω αταξίας στη σύνθεση και ατελειών που διευκολύνουν την παγίδευση φορέων έναντι της επανασύνδεσής τους. [57] Μεταξύ  $60^\circ$  και  $300^\circ K$  όμως, οι παγίδες σταδιακά απενεργοποιούνται και η μετατόπιση Stokes αυξάνεται εντόνως με τη θερμοκρασία. [58] Η μη ομαλή εξάρτηση της μετατόπισης Stokes από τη θερμοκρασία συσχετίζεται με την εξάρτηση της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_0$  από τη θερμοκρασία και προσομοιάζει τη μετατόπιση Stokes που εμφανίζεται στη περίπτωση της φωταύγειας από μοριακά συστήματα εντός πολικών διαλυτών. [59]

## 3.4 Ανιχνευτές Ακτινοβολίας

Οι διατάξεις ημιαγωγών με την ικανότητα ανίχνευσης οπτικών σημάτων μέσω ηλεκτρονικών διαδικασιών ονομάζονται φωτοανιχνευτές ή ανιχνευτές ακτινοβολίας. Οι ανάγκες για γρήγορους και ευαίσθητους φωτοανιχνευτές μεγαλώνουν όσο οι πηγές ακτινοβολίας εκτός του ορατού τμήματος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αυξάνονται. Εν γένει, οι φωτοανιχνευτές βασίζονται σε τρεις διαδικασίες: α) δημιουργία φορέων από την προσπίπτουσα ακτινοβολία β) μεταφορά ή/και πολλαπλασιασμό των φορέων για τη δημιουργία ρεύματος γ) αλληλεπίδραση του δημιουργημένου ρεύματος με εξωτερικά κυκλώματα για παραγωγή σήματος. [60]

### 3.4.1 Διατάξεις Στερεάς Κατάστασης

Οι διατάξεις στερεάς κατάστασης αφορούν ανιχνευτές ακτινοβολίας που χρησιμοποιούν ημιαγωγούς ως ανιχνευτικό μέσο. Ένα είδος τέτοιων διατάξεων αφορά διόδους p-n στις οποίες σωματίδια iontίζουσας ακτινοβολίας διέρχονται και δημιουργούν παλμούς ρευμάτων. Άλλες διατάξεις βασίζονται στην απορρόφηση iontίζουσας ακτινοβολίας για την παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, η κίνηση των οποίων δημιουργεί ρεύμα. Η ευαισθησία αυτών των ανιχνευτών αυξάνεται με την ψύξη τους σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο ώστε να αποφευχθεί η θερμική διέγερση φορέων φορτίου. [61] Ακόμα, στους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης ανήκουν οι σπινθηριστές όπου φωτόνια υψηλής ενέργειας υποκινούν μια διαδικασία φωταύγειας στο κρυσταλλικό υλικό του σπινθηριστή ώστε η ενέργεια τους να μειωθεί μέχρι το κοντινό υπεριώδες και, στη συνέχεια αυτή η ενέργεια ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή. [62]

Οι Y. Li et al. έφτιαξαν μια διάταξη ανιχνευτών με μικροδισκία (microplatelets)  $CsPbBr_3$  ως ανιχνευτικό υλικό όπου παρατήρησαν σταθερή και επαναλαμβανόμενη απόδοση φωτορεύματος και κανονιστικές τιμές επιλεκτικής ανιχνευσιμότητας (specific detectivity). Η διάταξη ακόμα, παρουσίαζε σταθερότητα σε συνθήκες οξειδωτικής και υδατικής φθοράς ενώ η αποδοτικότητα ανίχνευσης διατηρήθηκε μέχρι τους  $373^\circ K$ , οπότε επιτρέπεται η λειτουργία της υπό αντίξοες συνθήκες. [63] Επιπροσθέτως, οι G. Maculan et al., μελετώντας φωτοανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας με μονοκρυσταλλικό  $MAPbCl_3$ , συμπέραναν ότι τέτοιου είδους υβριδικό περοβσκίτες είναι ιδανικοί ως ενεργά στοιχεία οπτοηλεκτρονικών διατάξεων λόγω της υψηλής ανιχνευσιμότητας και τον γρήγορο χρόνο απόκρισης, ακόμα και σε συνθήκες υγρασίας 55%. [6] Αυτό επαληθεύεται και από τους P. Ramasamy et al. οι οποίοι παράγαν φωτοανιχνευτές από ναοκρυστάλλους  $CsPbI_3$  ικανοποιητικής απόδοσης φωτορεύματος on-off και σύντομων χρόνων ανόδου (rise) και απόσβεσης (decay) του σπινθηριστή. [64] Ταυτόχρονα, οι R. Dong et al. αναφέρουν ότι φωτοανιχνευτές με βάση οργανικούς μεταλλικούς περοβσκίτες τριαλογονιδίων (Organometal Trihalide Perovskites - OTPs) εμφανίζουν μεγάλο εύρος απόκρισης – από το υπεριώδες μέχρι το κοντινό υπέρυθρο – με υψηλή απόκριση υπό χαμηλή εξωτερική τάση (low voltage bias). [65] Μια ακόμα ενδιαφέρουσα μελέτη πραγματοποίησαν οι C. Bao et al., όπου καταλήγουν ότι όλοι οι ανόργανοι περοβσκίτες αλογονιδίων  $CsPbI_xBr_{3-x}$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοανιχνευτές δομής p-i-n\* υψηλής ευαισθησίας και μεγάλης ταχύτητας απόκρισης ενώ παρατήρησαν μεγαλύτερη θερμική και περιβαλλοντική σταθερότητα σε σύγκριση με φωτοανιχνευτές υβριδικών οργανικών – ανόργανων περοβσκιτών. [66]

### 3.4.2 Διατάξεις Χαμηλής και Υψηλής Ενέργειας με Περοβσκίτες Αλογονιδίων

Μια συννητισμένη χρήση των περοβσκιτών αλογονιδίων είναι για ανίχνευση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, αφού η σύνθεσή τους είναι σχετικά εύκολη και με μικρό κόστος. [58] Δεδομένου ότι η ανίχνευση ακτινών  $X$  και  $\gamma$  έχει πρωταρχικό ρόλο σε ιατρικές διαγνώσεις και πυρηνικά εργοστάσια, απαιτείται μεγάλη ευαισθησία των οργάνων ώστε να αποφεύγεται η πρόσληψη μεγάλης δόσης ακτινοβολίας από τον ανθρώπινο οργανισμό, γεγονός που στρέφει την έρευνα σε περοβσκίτες με στοιχεία μεγάλου ατομικού αριθμού  $Z$  όπως τα  $Cs, Pb, Bi, I$  και  $Br$ . [32] Επιπροσθέτως, η ανίχνευση  $X$  και  $\gamma$  ακτινοβολίας απαιτεί υλικά με υψηλή φασματική ανάλυση και ευαισθησία,

\*Η δομή p-i-n αποτελείται από μια πλατιά περιοχή καθαρού, ενδογενούς (intrinsic) ημιαγωγού ανάμεσα σε μια περιοχή p-type ημιαγωγού (με νόθευση οπών - positive) και σε μια περιοχή n-type ημιαγωγού (με νόθευση ηλεκτρονίων - negative).

απαιτήσεις οι οποίες ικανοποιούνται από ημιαγωγούς μεγάλου ενεργειακού διακενου ώστε να μειώνεται ο θερμικός θόρυβος (dark current) στα φάσματα φωταύγειας. [30]

Το πιο διαδεδομένο υλικό, που καλύπτει τις παραπάνω προϋποθέσεις, είναι το  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  (CZT), αν και ως στερεό διάλυμα (solid solution) παρουσιάζει προβλήματα ατελειών και ανομοιογένειας στη δομή του. [67] Σύμφωνα με τους J. A. Peters et al., για την ανίχνευση ακτινών  $X$  και  $\gamma$  υψηλών ενεργειών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενδιαφέρων υποψήφιος είναι ο περοβσκίτης  $CsPbBr_3$ , ο οποίος είναι υψηλά υποσχόμενος και για φωτοβολταϊκές κατασκευές. [5] [68] Το  $CsPbBr_3$  έχει μέσο ατομικό αριθμό  $Z_{eff} = 65.9$  και μεγάλο συντελεστή εξασθένησης (attenuation coefficient) για απορρόφηση ακτινών  $X$  και  $\gamma$ . Είναι γνωστό ότι μεγάλες τιμές του γινομένου  $\mu\tau$  οδηγούν σε ανιχνευτές καλής απόδοσης, γεγονός που καθοδηγεί τις μελέτες σε υλικά με μικρό βαθμό ατελειών-προσμίξεων ή/και τεχνικές μείωσης τους σε συγκεκριμένα υλικά. Επομένως, μεγάλη απόδοση του  $CsPbBr_3$ , όπως φαίνεται από την ανίχνευση των ακτινών  $\gamma$  των  $^{241}Am$ ,  $^{57}Co$ ,  $^{22}Na$  και  $^{137}Cs$  με φασματική ανάλυση (spectral resolution)  $\sim 3.8\%$ , οφείλεται στις ιδιότητες μεταφορών των οπών και ειδικότερα, στο γινόμενο  $\mu\tau$  που εξαρτάται από τη μεγάλη τιμή του χρόνου ζωής τους ( $\sim 25\mu s$ ). [69] Ακόμα, οι Q. Chen et al. μελέτησαν νανοκρύσταλλους διαφόρων περοβσκιτών  $CsPbX_3$ , όπου παρατήρησαν υψηλή απορρόφηση ακτινών  $X$  και εκπομπή ραδιοφωταύγειας στο ορατό τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, επιτρέποντας την κατασκευή ανιχνευτών με 400 φορές μικρότερο όριο ανίχνευσης από τις τυπικές δόσεις σε ιατρικές εξετάσεις. [70]



**Σχήμα 3.8** - Νανοκρύσταλλοι  $CsPbBr_3$  κατασκευασμένοι από τους Q. Chen et al. ώστε να εκπέμπουν ποικιλία χρωμάτων - χρησιμοποιήθηκαν ως επικάλυψη σε φωτοδιόδους ανιχνευτών ακτινών  $X$ . [70]

Από τα πιο σημαντικά εμπόδια εύρεσης κατάλληλων υλικών για ανιχνευτές είναι η πολυπλοκότητα της παρασκευής χημικά καθαρών κρυστάλλων με τέλεια και καθαρή στοιχειομετρία και τα ισχυρά φαινόμενα διάχυσης ιόντων. Τεχνικές όπως θερμική ανόπτηση (thermal annealing) και συνολικές μετατροπές στη διάταξη φαίνεται να βελτιώνουν τη μεταφορά φορέων και τη δομή της επιφάνειας των περοβσκιτών (όσον αφορά τις ατέλειες). [32] [71]



## Κεφάλαιο 4

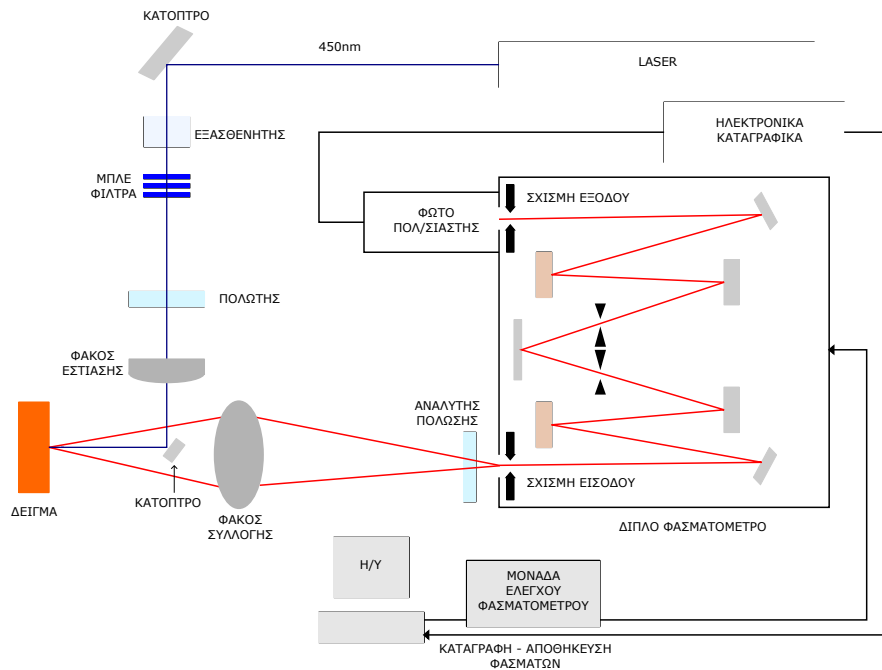
# Πειραματικές Διατάξεις

Η πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα σε δυο εργαστηριακές διατάξεις: στο εργαστήριο macro-Raman του Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. και στο εργαστήριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Ε.Κ.Π.Α., υπό την αιγίδα του Δρ. Σπ. Γαρδέλι. Στον πρώτο εργαστηριακό χώρο έγιναν μετρήσεις macro-Φωταύγειας με διάταξη διπλού φασματόμετρου και στο δεύτερο έγιναν μετρήσεις macro-Φωταύγειας με διάταξη CCD και οπτική ίνα. Δύο είναι τα κοινά χαρακτηριστικά των διατάξεων: η μονοχρωματική πηγή διέγερσης των δειγμάτων και το περιβάλλον τους. Η πηγή διέγερσης είναι ένα laser δίοδου με μήκος κύματος στα  $450nm$ , επιλογή που δικαιολογείται από το γεγονός ότι το εξεταζόμενο φασματικό εύρος της φωταύγειας (PL) ήταν συνήθως μεταξύ  $\sim 500 - 570nm$ . Ακόμα, το δείγμα βρίσκεται σε κυψελίδα με περιβάλλον αζώτου, η οποία είναι συνδεδεμένη με ένα σύστημα ψύξης που χρησιμοποιεί υγρό άζωτο και ένα σύστημα θέρμανσης, ώστε να μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία κατά βούληση (βλ. σχήμα 4.1).



**Σχήμα 4.1** – Linkam THMS600 Stage: Τυπική διάταξη δείγματος εντός αεροστεγούς κυψελίδας, συνδεδεμένη με σύστημα ψύξης-θέρμανσης με εύρος από  $-196^{\circ}$  μέχρι  $600^{\circ}C$ . Η ψύξη πραγματοποιείται με τη χρήση υγρού αζώτου. [72]

## 4.1 Διάταξη Διπλού Φασματομέτρου



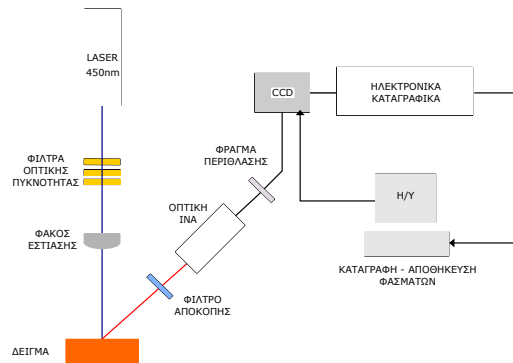
Σχήμα 4.2 - Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman. [73]

Η πρώτη σειρά μετρήσεων αφορά τη διάταξη στο εργαστήριο macro-Raman, η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.2. Η δέσμη του laser διέρχεται αρχικά από έναν εξασθενητή (attenuator) και τρία μπλε φίλτρα, με σκοπό να μειώσουμε την ισχύ της από  $8mW$  σε  $0.25mW$ , αφενός για την προστασία των ευαίσθητων εξαρτημάτων της διάταξης, αφετέρου για την καλύτερη ποιότητα των αποτελεσμάτων καθώς αποκόπτονται δευτερεύοντα φαινόμενα που προκύπτουν στα διαγράμματα από το laser (λ.χ. αρμονικές, ανακλώμενες).

Εν συνεχεία, διέρχεται από έναν πολωτή, έναν φακό εστίασης και ένα κάτοπτρο, προτού καταλήξει στο προς μελέτη δείγμα. Η θέση των προαναφερθέντων καθορίζεται από τη γεωμετρία της σκέδασης Raman και την εστιακή απόσταση του φακού – η επιθυμητή διατομή της εστιασμένης δέσμης είναι της τάξης του  $\sim 1\mu m$ , με αντίστοιχη χωρική διακριτική ικανότητα. [73] Κατόπιν, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από το φακό συλλογής και οδηγείται στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου, όπου στη προκειμένη περίπτωση είναι ο διπλός μονοχρωμάτορας SPEX 1403, και, με τη χρήση δυο ολογραφικών φραγμάτων ενεργού επιφάνειας  $10cm \times 10cm$  και πυκνότητας χαραγών  $1800\ lines/mm$ , τεσσάρων σχισμών και πέντε κατόπτρων, αναλύεται μέσω περίθλασης από ανάκλαση. Στη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου, υπάρχει φωτοπολλαπλασιαστής υπό ψύξη ( $-10^{\circ}C$ ) που ανιχνεύει το αναλυόμενο φως και το μεταφράζει σε ηλεκτρικό σήμα όπου, μέσω διαφόρων ηλεκτρονικών καταγραφικών, ενισχύεται, μετασχηματίζεται σε τετραγωνικό παλμό και καταμετράται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή που καθορίζει και την κίνηση του φασματομέτρου.



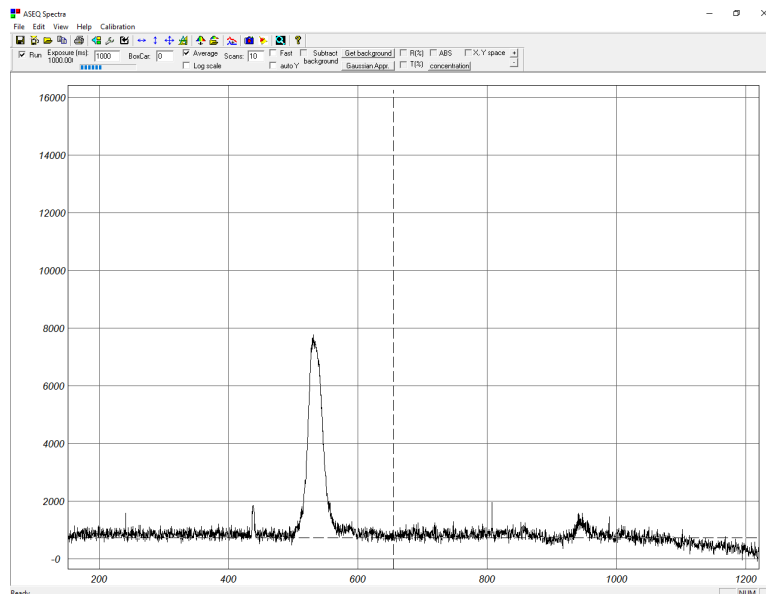
## 4.2 Διάταξη CCD και Οπτικής Ύνας



Σχήμα 4.3 – Διάταξη φασματοσκοπίας με CCD και οπτική ίνα.

Η δεύτερη σειρά μετρήσεων αφορά τη διάταξη που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3. Η δέσμη του laser διέρχεται αρχικά από έναν συνδυασμό φίλτρων οπτικής πυκνότητας από 0.1 έως 3.0dB, με σκοπό να μειώσουμε την ισχύ της ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε μέτρησης, σε πρώτο βαθμό, και για την προστασία των ευαίσθητων εξαρτημάτων της διάταξης, σε δεύτερο και στη συνέχεια εστιάζεται στο δείγμα με φακό εστιακής απόστασης 5cm.

Κατόπιν, η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα φιλτράρεται με διπλεκτρικό φίλτρο αποκοπής της συχνότητας του laser και συλλέγεται από οπτική ίνα η θέση της οποίας ρυθμίζεται μικρομετρικά ώστε να μεγιστοποιηθεί η συλλεγόμενη ακτινοβολία. Η οπτική ίνα είναι συνδεδεμένη με τον φασματόμετρο LR1 (compact spectrometer) που διαθέτει ένα μονοχρωμάτορα για την ανάλυση της ακτινοβολίας και ανιχνευτή με κάμερα CCD (Charge-Coupled Device), ώστε να καταγράφεται ταυτόχρονα μια ευρεία φασματική περιοχή. Κατ' ακρίβεια, ο ανιχνευτής CCD αποτελείται από φωτοευαίσθητες κυψελίδες που μετατρέπουν τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο καταμετράται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος ASEQ Spectra.



Σχήμα 4.4 – Ληφθέν φάσμα από μετρήσεις φωταύγειας στο μη νοθευμένο υλικό μέσω της διάταξης με CCD και οπτική ίνα. Η μικρή κορυφή στα ~ 450nm είναι ανακλώμενη ακτινοβολία από το laser παρά τη χρήση του φίλτρου.

## Κεφάλαιο 5

# 1η Σειρά Μετρήσεων Φωταύγειας με Διπλό Φασματοόμετρο

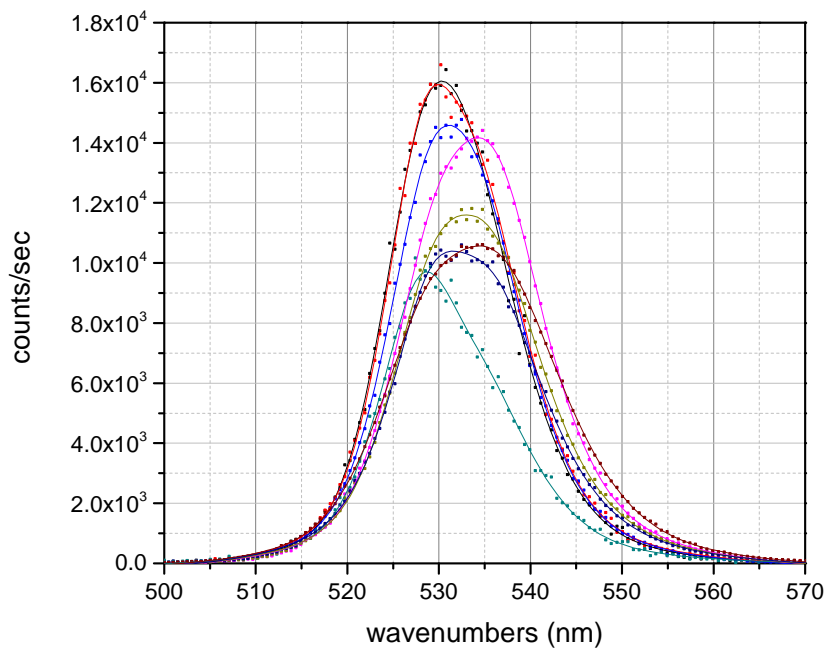
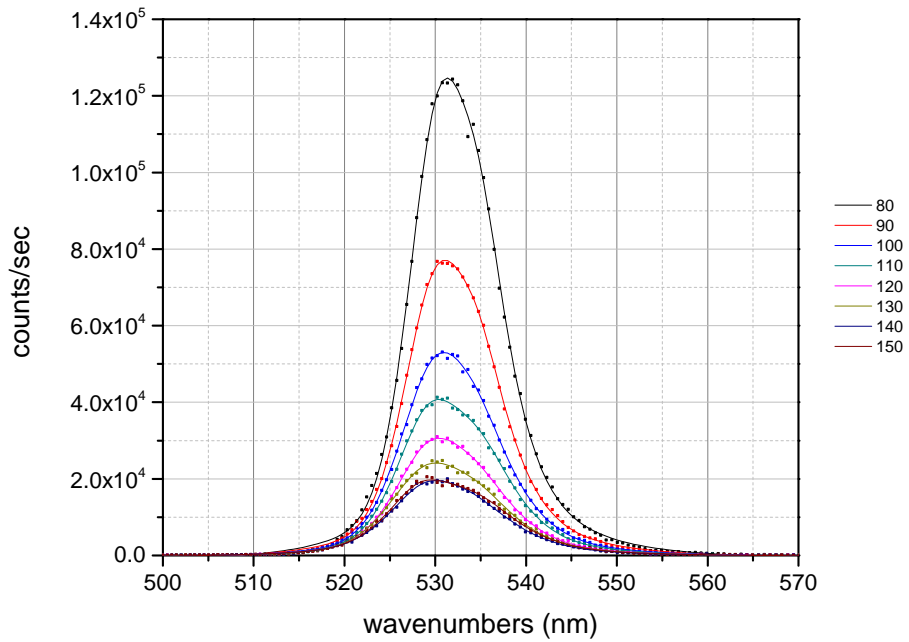
### 5.1 Φάσματα Φωταύγειας για Διαφορετικές Θερμοκρασίες

Όπως ανέφερα και στην ενότητα 3.2, η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αφορά τη μελέτη του περοβσκίτη  $CsPbBr_3$ , σε δυο διαφορετικά δείγματα: ένα καθαρό και ένα νοθευμένο με οξείδιο του μολύβδου ( $PbO$ ). Η παρασκευή του μονοκρυσταλλικού  $CsPbBr_3$  πραγματοποιήθηκε μέσω μιας αντίδρασης στερεάς κατάστασης, όπου υπό κενό σε σφραγισμένο σωλήνα έγινε τήξη στοιχειομετρικού μείγματος  $CsBr$  και  $PbBr_2$ . Στη συνέχεια επιίλθε θέρμανση του μείγματος στους  $973^\circ K$  και τοποθέτηση εντός φούρνου τριών ζωνών ώστε να αναπτυχθεί κρυσταλλική δομή μέσω της μεθόδου Bridgman. Οι ζώνες είχαν τιμές θερμοκρασιών  $1023^\circ$ ,  $873^\circ$  και  $573^\circ K$  αντίστοιχα, ενώ επιτυγχάνονταν ρυθμός ανάπτυξης  $1.0\text{mm}/h$ . Η νόθευση με  $PbO$  επετεύχθη σε ποσοστό  $0.1 - 0.2\%$  και αναμένεται να γεμίσει πλεγματικά κενά ατόμων, εφόσον υπάρχουν στο καθαρό  $CsPbBr_3$ .

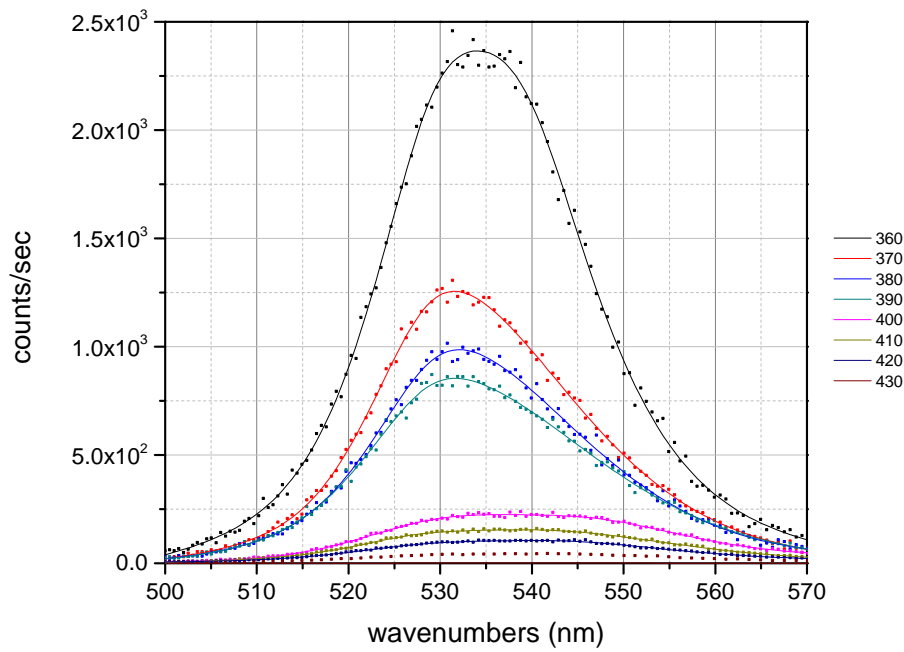
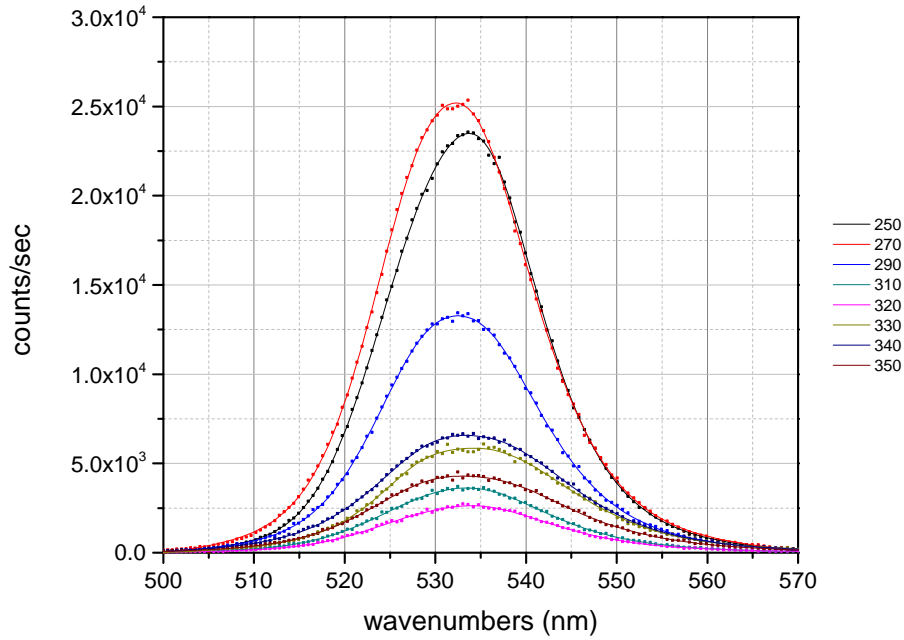
#### 5.1.1 Καθαρό $CsPbBr_3$

Σε αυτήν την υποενότητα περιγράφω τη διαδικασία μετρήσεως της απόκρισης PL του καθαρού  $CsPbBr_3$ , όπως πραγματοποιήθηκε από τη διάταξη διπλού φασματοόμετρου. Όπως προαναφέρθηκε, το δοκίμιο βρισκόταν σε κυψελίδα με αέριο άζωτο και, με τη χρήση του συστήματος ψύξης-θέρμανσης, είχα τη δυνατότητα μεταβολής της θερμοκρασίας του από  $80^\circ$  μέχρι  $230^\circ K$ , με βήμα  $10^\circ$ , από  $250^\circ$  μέχρι  $310^\circ K$ , με βήμα  $20^\circ$  και, από  $320^\circ$  μέχρι  $430^\circ K$ , με βήμα  $10^\circ$ . Η ισχύς του laser, καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων παρέμεινε σταθερή και ίση με  $0.25\text{mW}$ . Είναι σημαντικό σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι στους  $361^\circ$  και  $403^\circ K$ , ο περοβσκίτης υφίσταται μετάβαση φάσεως.

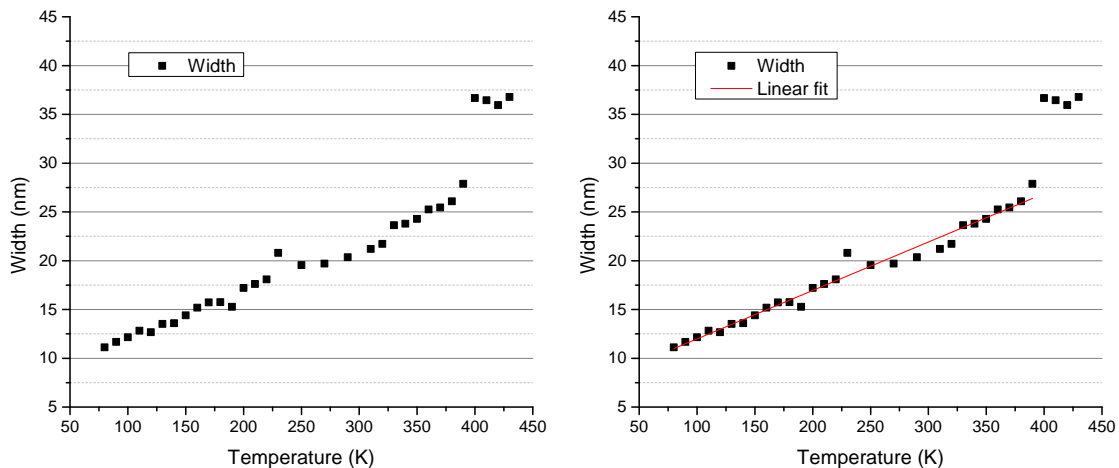
Τα ληφθέντα φάσματα είναι της μορφής ένταση της φωταύγειας συναρτήσει του κυματηριθμού [intensity (counts/sec) vs wavenumber (nm)]. Η περιοχή σάρωσης, μετά από διάφορες δοκιμές, κατέληξε να είναι το εύρος  $500 - 570\text{nm}$ , όπου είναι διακριτή ολόκληρη η καμπύλη απόκρισης για κάθε θερμοκρασία. Αν και τα δεδομένα παρουσιάζονται για χρόνο σάρωσης ενός δευτερολέπτου, αυτή η τιμή του χρόνου συλλογής στις υψηλές θερμοκρασίες δεν είναι αρκετή για την απόκτηση ικανοποιητικού σήματος. Για το λόγο αυτό, με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπήρχε και σταδιακή αύξηση του χρόνου συλλογής και κατόπιν προσαρμογή όλων των δεδομένων στην ίδια χρονική κλίμακα. Ακόμα, αντίστοιχη λογική ακολούθησα όσον αφορά τις σχισμές εισόδου και εξόδου του φασματοόμετρου, όπου στις υψηλές θερμοκρασίες είχαν μεγαλύτερο εύρος ώστε να επιτρέπει η λήψη μεγαλύτερου σήματος. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες όπου το σήμα κρίνονταν μη ικανοποιητικό, έκανα αύξηση του εύρους των σχισμών και επαναλάμβανα τη μέτρηση ώστε να υπάρχει ένας πολλαπλασιαστικός συντελεστής που λήφθηκε υπ' όψιν στη γραφική παράσταση των δεδομένων. Παρακάτω λοιπόν, εμφανίζονται τα φάσματα για χρόνο συλλογής  $1\text{sec}$  και εύρος σχισμών  $300\mu\text{m}$ . Η προσαρμογή τους (fitting) πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος WiRE, από τον γραμμικό συνδυασμό δύο επιμέρους ζωνών - καμπύλες τύπου Gaussian και Lorentzian - με διαφορετικά ποσοστά μίξης, το οποίο υπολογίζεται αυτόματα από το λογισμικό, ανάλογα με τη θερμοκρασία. Επιπλέον, υπολογίστηκε το συνολικό εύρος της καμπύλης εκπομπής και το μέσο μήκος κύματος εκπομπής (σταθμίζοντας το μήκος κύματος εκπομπής από τις δύο ζώνες και τη συνολική ολοκληρωμένη ένταση της).



**Σχήμα 5.1** – Φάσματα φωτάγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $80^\circ K$  (πάνω) και από  $160^\circ$  έως  $230^\circ K$  (κάτω).



**Σχήμα 5.2** – Φάσματα φωτάγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $250^\circ K$  (πάνω) και από  $360^\circ$  έως  $430^\circ K$  (κάτω).

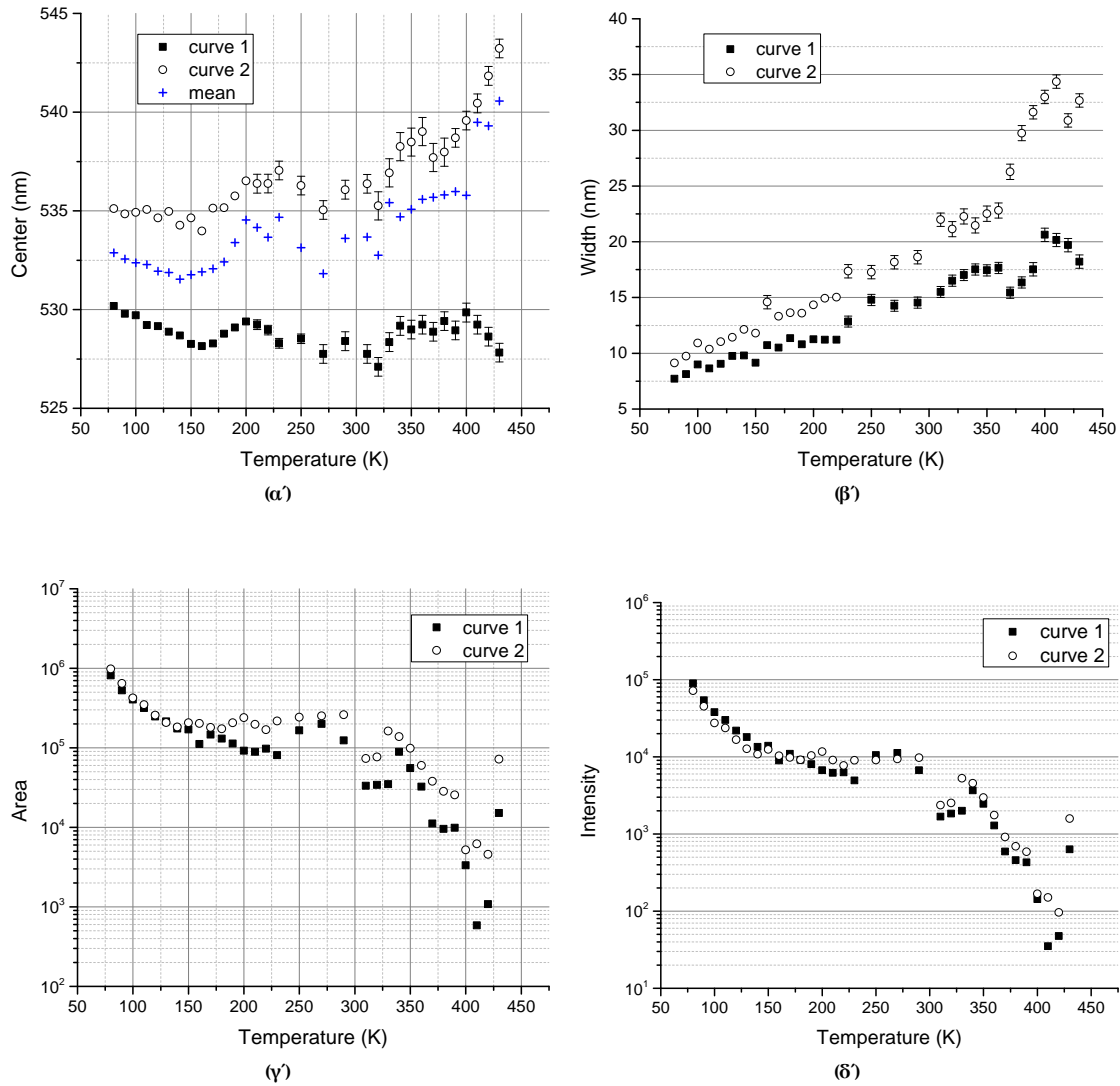


**Σχήμα 5.3** – Φασματικό εύρος (FWHM) συναρτίζεται της θερμοκρασίας (αριστερά) και γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων κάτω των  $400^{\circ}K$  (δεξιά) του καθαρού  $CsPbBr_3$ .

Όπως είναι εμφανές από τα σχήματα 5.1 και 5.2, η κορυφή της φωταύγειας παρουσιάζει μικρές μετατοπίσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας, εν γένει προς μικρότερα μήκη κύματος αλλά, χωρίς να είναι συστηματικές. Από τους  $400^{\circ}K$ , το δείγμα παρουσιάζει περίεργη συμπεριφορά, κρίνοντας από την ακραία διαπλάτυνση των κορυφών, όπως αυτό φαίνεται και στο σχήμα 5.3 που δείχνει το συνολικό εύρος της φασματικής ζώνης της φωταύγειας, η οποία όμως είναι συμβατή με τη μετάβαση φάσης του υλικού. Εξαιρώντας αυτές τις θερμοκρασίες λοιπόν, παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του πλάτους της φωταύγειας (FWHM) είναι γραμμική, με κλίση  $0.049 \pm 9 \times 10^{-4} nm/K$  όπως υπολογίστηκε μέσω του προγράμματος Origin. Η γραμμική εξάρτηση αποδίδεται στη σύζευξη ακουστικού φωνονίου - εξιτονίου, ενώ η μη γραμμική υποδεικνύει σύζευξη διαμίκους οπτικού φωνονίου (LO) – εξιτονίου, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στην διαπλάτυνση της φασματικής ζώνης εκπομπής σε μεγάλες θερμοκρασίες. [30] [74] Ακόμα, η γραμμική εξάρτηση επιβεβαιώνει ότι οι οργανικοί περοβσκίτες αλογονιδίων με βάση το  $Cs$  έχουν μεγάλη σταθερότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος. [75] Οι M. Sebastian et al, μέσω υπολογισμών της Density Functional Theory (DFT), προτείνουν ότι η κορυφή είναι εξιτονικής εκπομπής και δεν αφορά διαζωνικές επανασυνδέσεις, αλλά μια ζώνη συντονισμού πάνω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας, όπου υπάρχει επανασύνδεση με δέσμευση εξιτονίου λόγω κενών  $Br$  ως ατέλειες. [76]

Αν και ειπώθηκε παραπάνω, η προσαρμογή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με δύο ζώνες, η καθεμία εκ των οποίων ήταν μίξη γκαουσιανής και λορεντζιανής συνάρτησης. Στο σχήμα 5.4 εμφανίζονται η μετατόπιση αυτών των ζωνών (ζώνη 1, ζώνη 2) καθώς και η προσαρμοσμένη κορυφή φωταύγειας (mean), η διαπλάτυνση των ζωνών προσαρμογής μέσω του μεγέθους FWHM, το εμβαδόν και η έντασή τους σε λογαριθμική κλίμακα συναρτίζεται της θερμοκρασίας. Όσον αφορά τις μετατοπίσεις, παρατηρούμε ότι οι δυο ζώνες προσαρμογής μετατοπίζουν την μέγιστη απόκρισή τους προς αντίθετες κατευθύνσεις γεγονός που δικαιολογεί τη λιγότερο σαφή μετατόπιση, με τη θερμοκρασία, του κέντρου της συνολικής ζώνης. Όμως η ζώνη 2 επηρεάζει εντονότερα την κορυφή φωταύγειας στις υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα μια συνολική αύξηση στο μέσο μήκος κύματος εκπομπής περίπου κατά  $10nm$  (blue-shift). Όσον αφορά τη διαπλάτυνση των ζωνών προσαρμογής, παρατηρείται σχεδόν γραμμική εξάρτηση από τη θερμοκρασία μέχρι τους  $370^{\circ}K$ , με συγκρίσιμες κλίσεις (ζώνη 1:  $0.036 \pm 0.001nm/K$ , ζώνη 2:  $0.050 \pm 0.001nm/K$ ), ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασιακές τιμές υπάρχει ασαφής συμπεριφορά που προκύπτει από τη μετάβαση φάσεως του δείγματος. Το εμβαδόν και η ένταση και των δύο ζωνών μειώνονται κατ' ανάλογο τρόπο, με αλλαγή κυρτότητας της μείωσης μετά τους  $300^{\circ}K$ .

Άρα το συνολικό φασματικό προφίλ της φωταύγειας έχει εμφανώς μεγαλύτερη εξάρτηση από τη ζώνη 2 και στους δύο χαρακτηριστικούς δείκτες της, με αποτέλεσμα η ζώνη 2 ουσιαστικά επικαλύπτει την ζώνη 1 και εμφανίζονται σαν μια ζώνη αντί δύο στα λιφθέντα φάσματα.



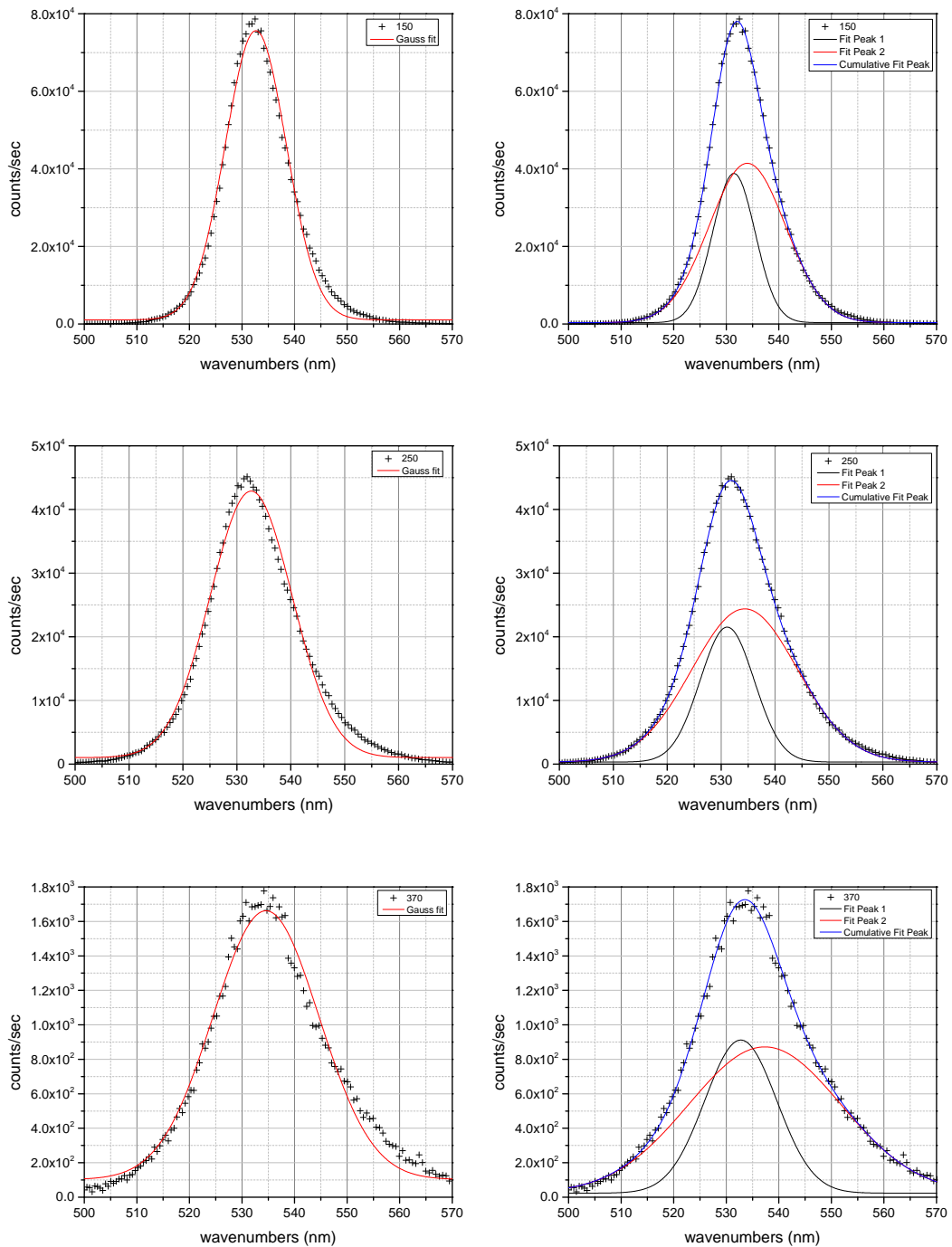
**Σχήμα 5.4** – (α'): Μετατόπιση των μεγίστων των ζωνών προσαρμογής (curve 1, curve 2) και της μέσης σταθμισμένης κορυφής φωταύγειας (mean) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (β'): Φασματικό εύρος (FWHM) συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής (γ', δ'): Εμβαδόν και ένταση σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής για το καθαρό  $CsPbBr_3$ .

### 5.1.2 Νοθευμένο $CsPbBr_3$ με $PbO$

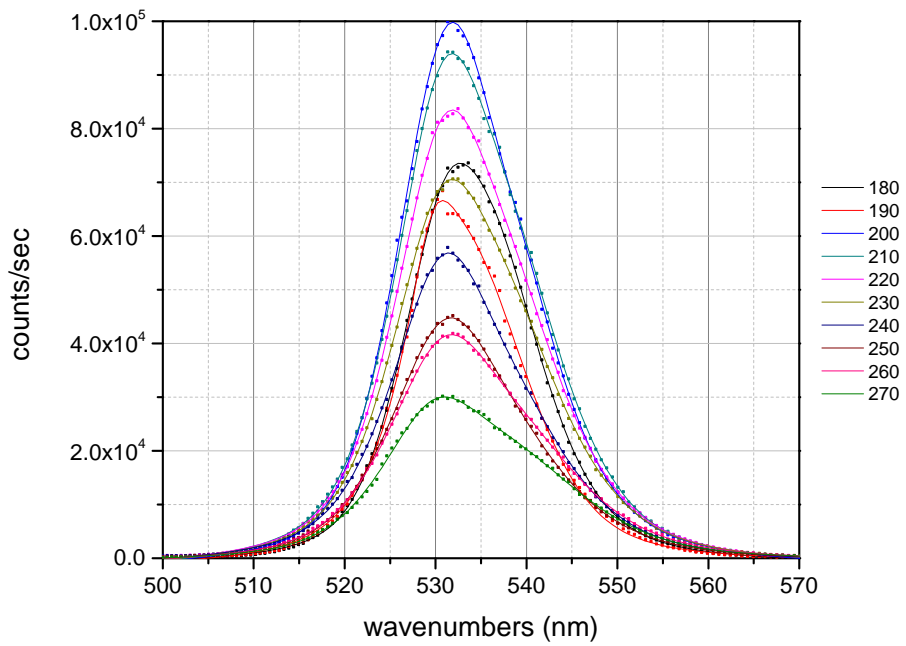
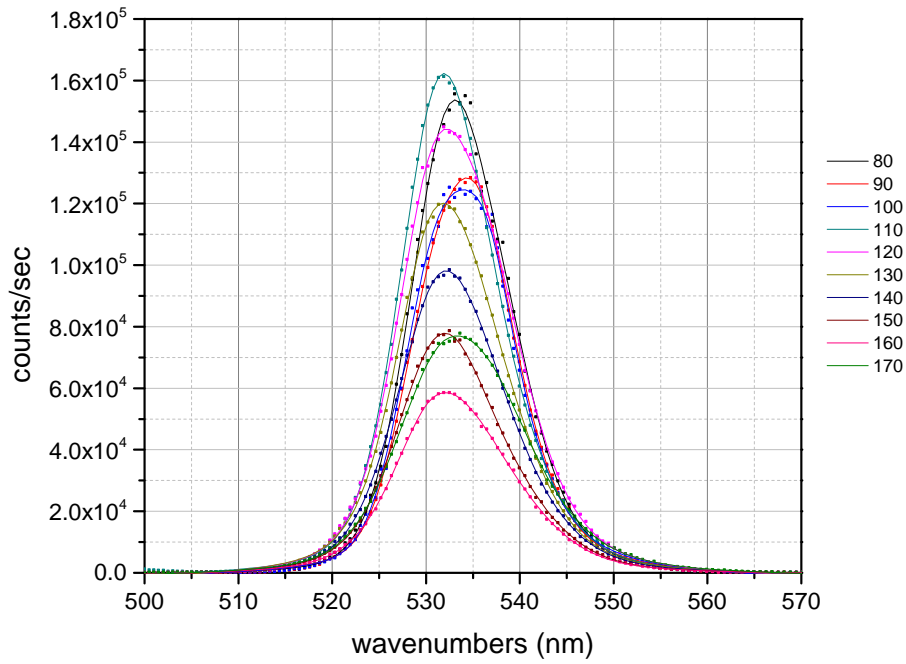
Η μέτρηση της απόκρισης PL του  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$  στη διάταξη διπλού φασματομέτρου πραγματοποιήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας εντός της κυψελίδας από  $80^\circ$  μέχρι  $440^\circ K$ , με βήμα  $10^\circ$ . Τα υπόλοιπα στοιχεία της διάταξης παρέμειναν ίδια όπου, με τη θερμοκρασία, αυξανόταν ο χρόνος συλλογής ή/και αυξάνονταν το εύρος των σχισμών, όπως και στη περίπτωση του καθαρού  $CsPbBr_3$ . Επομένως, τα φάσματα που παρουσιάζονται παρακάτω, έχουν επίσης προσαρμοστεί για χρόνο συλλογής  $1sec$  και εύρος σχισμών  $300\mu m$ , με εύρος σάρωσης  $500 - 570nm$ .

Με μια επιφανειακή ανάγνωση των δεδομένων, θα μπορούσαμε να επιχειρηματολογήσουμε υπέρ της χρήσης των δύο ζωνών για την προσαρμογή των φασμάτων στην περίπτωση του νοθευμένου με  $PbO$  δείγματος, έναντι μιας ζώνης. Επομένως, έκανα δοκιμές προσαρμογής των φασμάτων σε τυχαίες θερμοκρασίες με μία ζώνη τύπου Gauss και με δύο ζώνες τύπου Gauss. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τρεις από αυτές τις δοκιμές στο σχήμα 5.5. Αν και στις χαμηλές θερμοκρασίες, η προσαρμογή με μία ζώνη ήταν σχετικά ικανοποιητική, ήδη από τους  $150^\circ K$  παρατηρούμε σημαντικές αποκλίσεις, οι οποίες εντεινόνταν με τη θερμοκρασία. Ακόμα, συγκρίνοντας τις δύο προσαρμογές με δυο μοντέλα αξιοπιστίας - Akaike information criterion και F-test - παρατήρησα ότι

η προσαρμογή με δυο ζώνες είναι πιο αξιόπιστη. Αναλυτικά τα μοντέλα αξιοπιστίας παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α'. Εν συνεχεία, για να βελτιώσω περαιτέρω την προσομοίωση, τα φάσματα προσαρμόστηκαν με δύο μεικτές ζώνες τύπου Gauss και τύπου Lorenz με το πρόγραμμα WiRE.

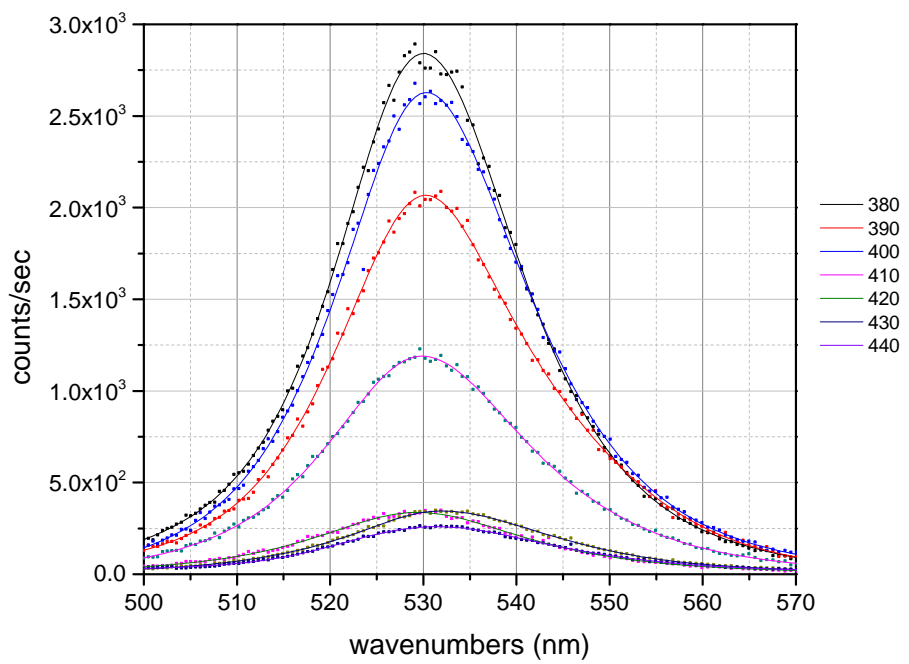
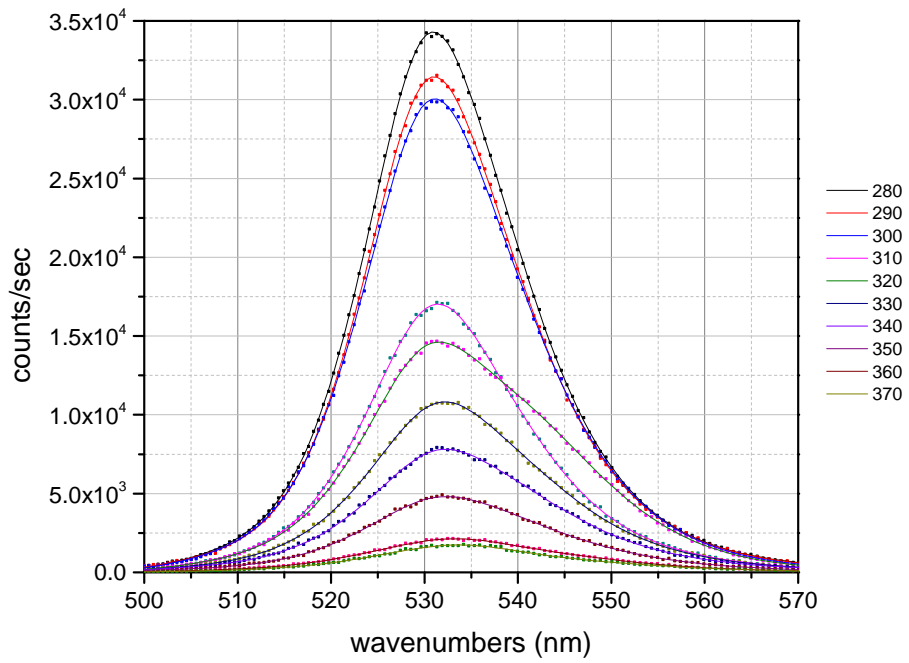


Σχήμα 5.5 – Φάσματα προσαρμογής του  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$  για τυχαίες θερμοκρασίες. Αριστερά, η προσαρμογή έγινε με μια ζώνη τύπου Gauss και δεξιά με δύο ζώνες τύπου Gauss.

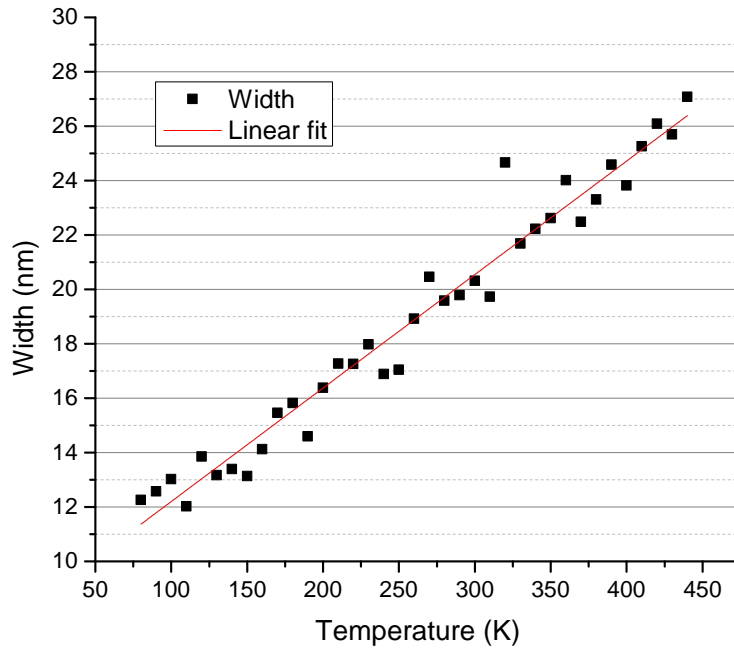


**Σχήμα 5.6** – Φάσματα φωτάγειας στο  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $80^\circ$  έως  $170^\circ K$  (πάνω) και από  $180^\circ$  έως  $270^\circ K$  (κάτω).





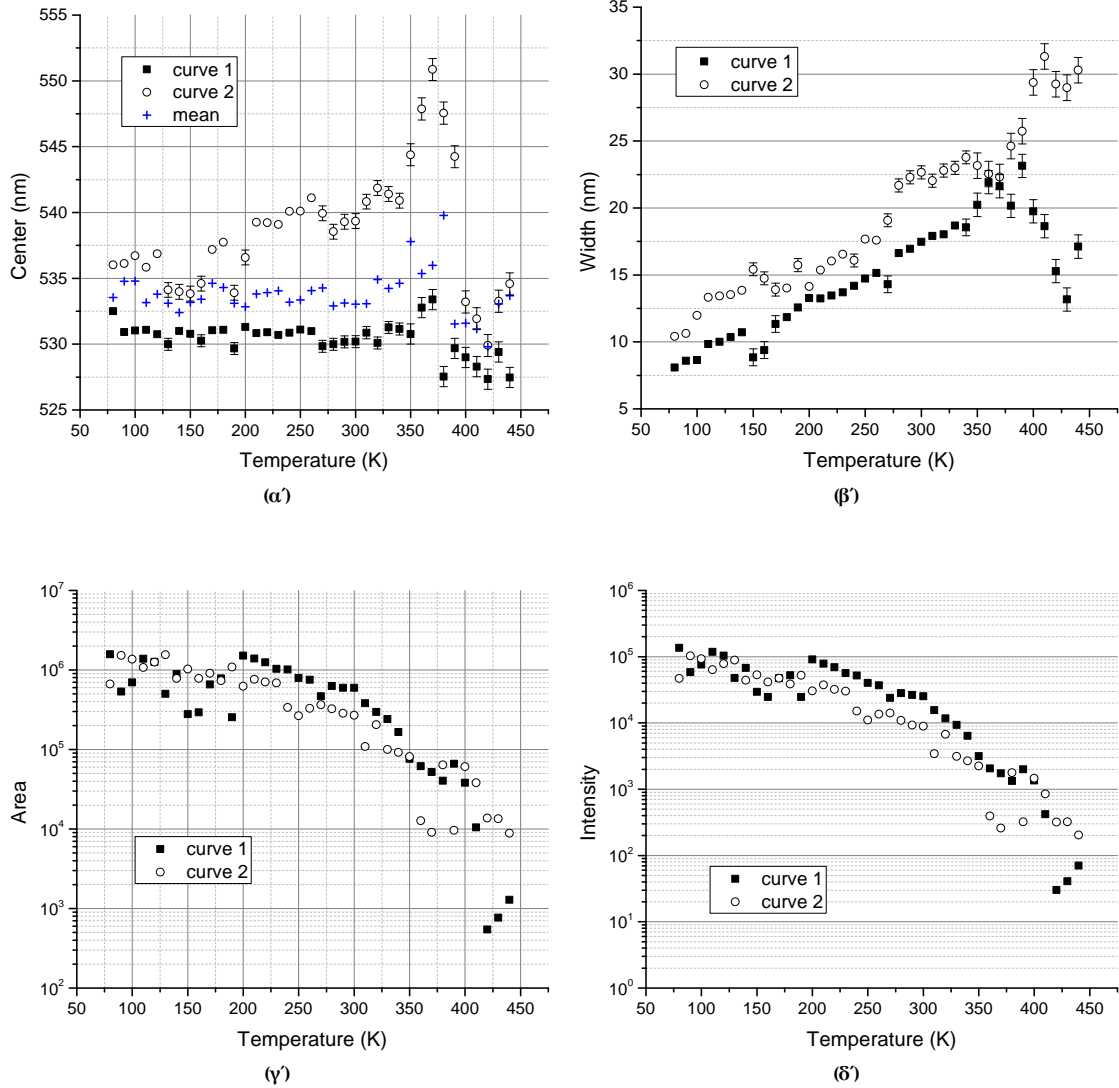
**Σχήμα 5.7** – Φάσματα φωτάγειας στο  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $280^\circ$  έως  $370^\circ K$  (πάνω) και από  $380^\circ$  έως  $440^\circ K$  (κάτω).



**Σχήμα 5.8** – Φασματικό εύρος (FWHM) συναρτίζει της θερμοκρασίας και γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων του  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$ .

Από τα σχήματα 5.6 και 5.7, η αντιστοιχία της συμπεριφοράς του νοθευμένου δείγματος με το καθαρό είναι έκδηλη. Η κορυφή της φωταύγειας παρουσιάζει τόσο διαπλάτυνση όσο και μετατόπιση με τη θερμοκρασία. Το πλάτος της συνολικής ζώνης εκπομπής παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, με κλίση  $0.042 \pm 0.001 nm/K$  (υπολογισμοί Origin - βλ. σχήμα 5.8), γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση σύζευξης του εξιτονίου μόνο με ακουστικά φωνόνια. Επιπλέον, στο νοθευμένο δείγμα, η ένταση της φωταύγειας είναι συστηματικά μεγαλύτερη απ' ό,τι στο καθαρό, το οποίο υποθέτουμε ότι σχετίζεται και με τη «μετατόπιση» της αλλαγής συμπεριφοράς από τους  $400^\circ$  στους  $420^\circ K$ . Σύμφωνα με τους A. G. Kontos et al, οι νοθεύσεις δημιουργούν νέα ενεργειακά επίπεδα που αποφεύγουν το ενεργειακό διάκενο και δεν αποτελούν κέντρα επανασύνδεσης με τους φορείς, βελτιώνοντας τη φωταύγεια και καθυστερώντας το θερμικό κορεσμό της. [37] Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι η μείωση της φωταύγειας με τη θερμοκρασία δεν είναι μονότονη, αφού παρατηρούνται θερμοκρασίες με ένταση φωταύγειας μεγαλύτερη της αναμενόμενης π.χ. στους  $110^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $170^\circ$  και στο εύρος  $200^\circ - 220^\circ K$ .

Στο πλαίσιο των ομοιοτήτων καθαρού και νοθευμένου  $CsPbBr_3$ , από την προσαρμογή των φασμάτων συμπεραίνουμε ότι και το νοθευμένο δείγμα αποτελείται ουσιαστικά από δύο καμπύλες, όπου η ζώνη 2 υπερτερεί και επικαλύπτει την ζώνη 1 - από το σχήμα 5.9 βρίσκουμε και τη γραμμική κυρίως εξάρτηση των επιμέρους FWHM από τη θερμοκρασία μέχρι τους  $370^\circ K$  (ζώνη 1:  $0.044 \pm 0.002 nm/K$ , ζώνη 2:  $0.047 \pm 0.003 nm/K$ ). Εντούτοις, η προσαρμογή των φασμάτων με δύο κορυφές επιφέρει μεγάλα στατιστικά σφάλματα στις προσδιοριζόμενες τιμές των FWHM. Παραμένει μια τάση για γραμμική αύξησή του εύρους της ζώνης 1 με τη θερμοκρασία που δεν είναι όμως τόσο εμφανής όσο στο καθαρό  $CsPbBr_3$  (βλ. σχήμα 5.4). Το εμβαδόν και η ένταση και των δύο ζωνών μειώνεται λογαριθμικά, διατηρώντας την κυρτότητα σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος.



**Σχήμα 5.9** – (α'): Μετατόπιση των μεγίστων των ζωνών προσαρμογής (curve 1, curve 2) και της μέσης σταθμισμένης κορυφής φωταύγειας (mean) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (β'): Φασματικό εύρος (FWHM) συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής (γ', δ'): Εμβαδόν και ένταση σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής για το  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$ .

## Κεφάλαιο 6

# 2η Σειρά Μετρήσεων Φωταύγειας με Οπτική Ίνα και CCD

### 6.1 Φάσματα Φωταύγειας για Διαφορετικές Θερμοκρασίες

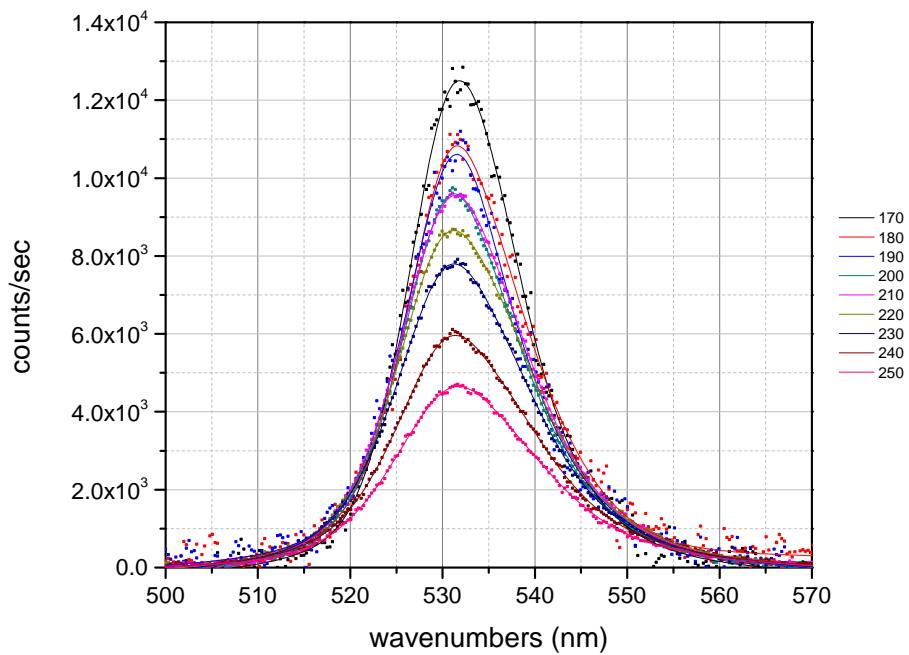
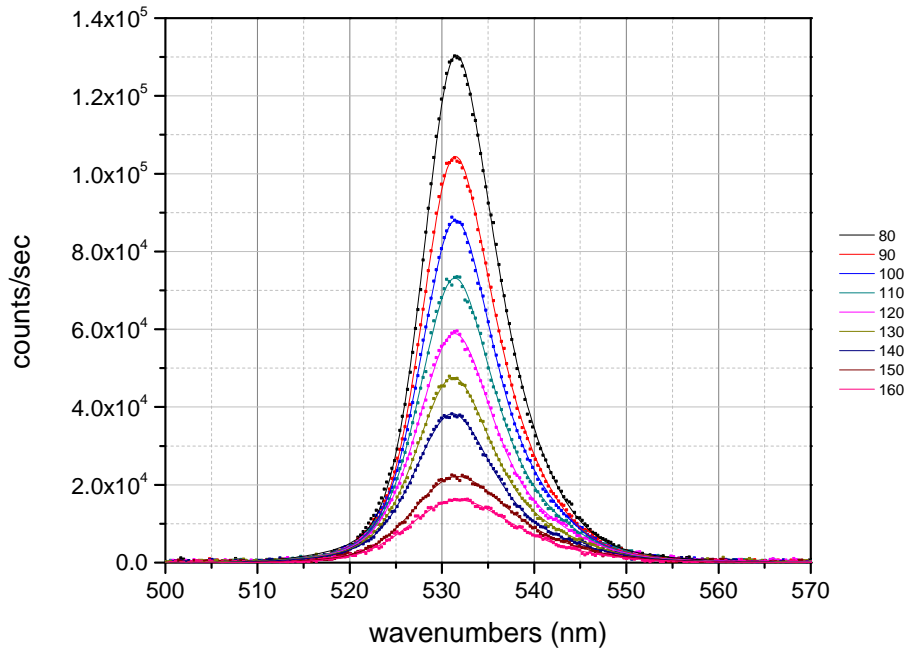
Ένας από τους λόγους διεξαγωγής της συγκεκριμένης σειράς μετρήσεων είναι η διερεύνηση επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων που λάβαμε από τη διάταξη διπλού φασματομέτρου για το καθαρό  $CsPbBr_3$  και για το νοθευμένο με  $PbO$  για δυο λόγους. Ο πρώτος είναι η ενδεχομένως διαφορετική περιοχή διέγερσης του δείγματος – αν και χρησιμοποιήθηκε το ίδιο δοκίμιο για κάθε υλικό, το σημείο πρόσπτωσης της δέσμης laser ενδέχεται να διέφερε σε κάθε διάταξη και, δεδομένου ότι η ομοιογένεια του κάθε υλικού είναι αμφίβολη, αναμένονται κάποιες διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων. Ο δεύτερος λόγος αφορά τον διαφορετικό τρόπο λήψης των φασμάτων μεταξύ των δυο διατάξεων. Αν και η μέτρηση παρουσιάζεται με τον ίδιο τρόπο [intensity (counts/sec) vs wavenumber (nm)], στη διάταξη διπλού φασματομέτρου τα φάσματα καταγράφονται σειριακά ως προς τη συχνότητα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα όπου μέσω του λογισμικού ο χρήστης καθορίζει το βήμα μεταβολής της συχνότητας και το χρόνο παραμονής σε κάθε συχνότητα. Αυτό σήμαινε ότι, για εξοικονόμηση χρόνου έθετα το μέγιστο δυνατό βήμα μεταβολής της συχνότητας που δεν επηρέαζε ευκρίνεια της γραφικής παράστασης της καμπύλης. Αντιθέτως, στη διάταξη οπτικής ίνας/CCD ο ανιχνευτής καταγράφει το σήμα της φωταύγειας σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων ταυτόχρονα, για χρόνο παραμονής που καθορίζεται από το χρήστη. Επομένως, με χρόνο έκθεσης μερικών κλασμάτων των δευτερολέπτων σε χαμηλές θερμοκρασίες και μερικών δευτερολέπτων στις υψηλές, αποκτούσα ένα πυκνό, όσον αφορά τις συχνότητες καταγραφής, φάσμα. Έτσι η μέθοδος αυτή επιτρέπει ταχύτερη λήψη φασματικών δεδομένων και μειώνει το συνολικό χρόνο έκθεσης του δείγματος στην ακτινοβολία, η οποία έχει αποδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες ότι επηρεάζει την ένταση της φωταύγειας. Μειονέκτημα, ωστόσο, της μεθόδου σε σχέση με τις μετρήσεις με διπλό μονοχρωμάτορα είναι η μικρότερη διακριτική ικανότητα που επιφέρει φαινόμενη αύξηση στο εύρος των φασματικών κορυφών.

#### 6.1.1 Καθαρό $CsPbBr_3$

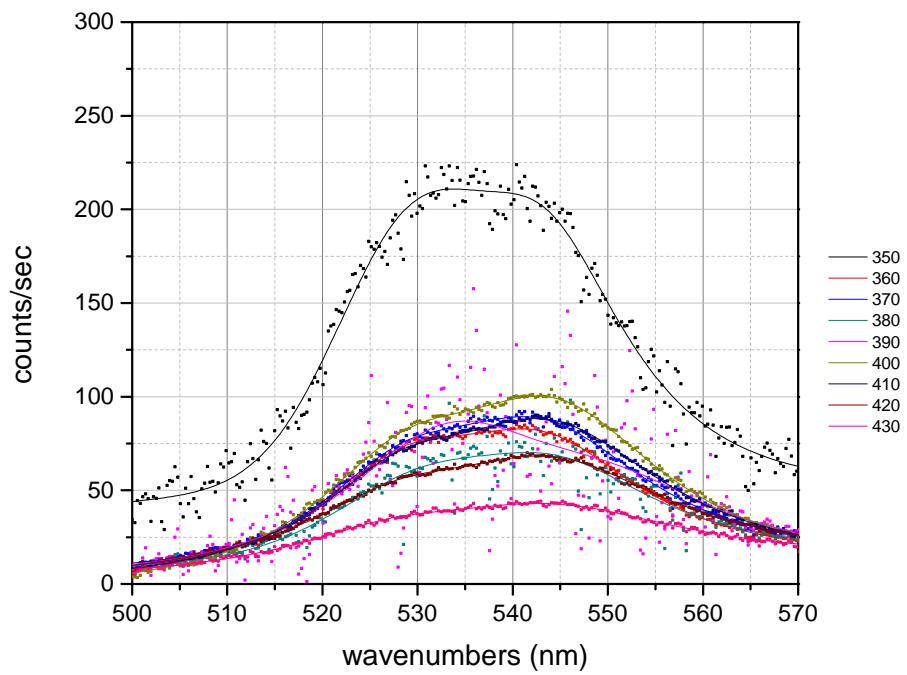
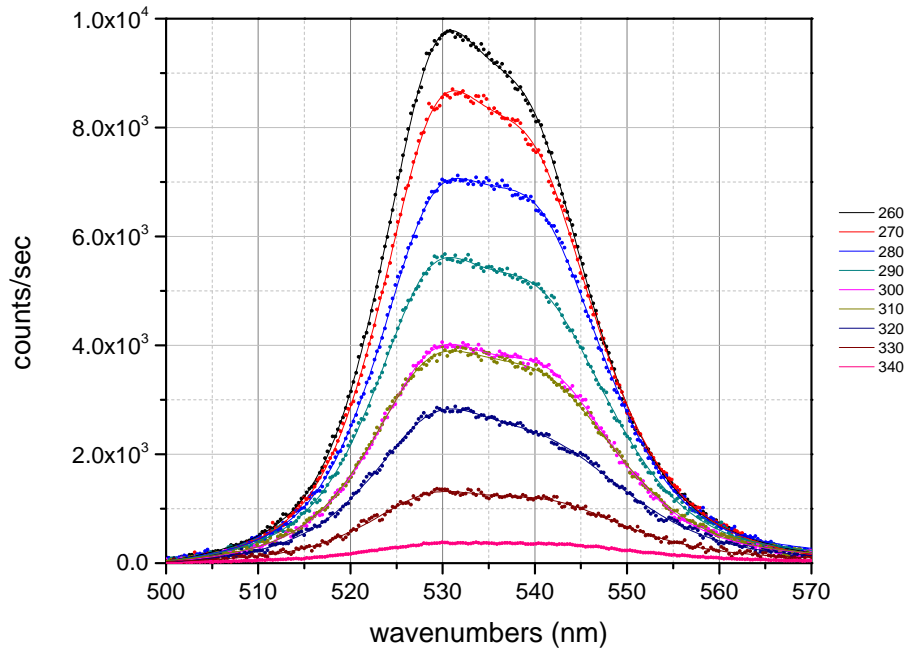
Σε αυτήν την υποενότητα θα αναλύσω τη μέτρηση της απόκρισης PL του καθαρού  $CsPbBr_3$  στη διάταξη οπτικής ίνας/CCD. Όπως και στην προηγούμενη σειρά μετρήσεων, το δοκίμιο βρισκόταν σε κυψελίδα με αέριο άζωτο, όπου μετέβαλα τη θερμοκρασία από τους  $80^\circ$  μέχρι τους  $430^\circ K$ , με βήμα  $10^\circ$  χρησιμοποιώντας το σύστημα ψύξης – θέρμανσης. Η ισχύς του laser ήταν σταθερή και ίση με  $0.25mW$ , το οποίο κατόρθωσα χρησιμοποιώντας συνδυαστικά τα φίλτρα με οπτική πυκνότητα 3.0 και  $1.0dB$ . Η περιοχή σάρωσης, αν και το λογισμικό κάλυπτε ένα εύρος  $150 - 1200nm$ , περιορίζεται στο  $500 - 570nm$  όπου φαίνεται πλήρως η καμπύλη απόκρισης.

Οι μετρήσεις φωταύγειας συνήθως γίνονται υπό συνθήκες σκότους αλλά, επειδή στο εργαστήριο υπήρχε αρκετό φυσικό φως, έκανα συλλογή του φάσματος του υποβάθρου πριν από κάθε μέτρηση το οποίο μετά αφαιρούσα κατά την επεξεργασία των δεδομένων. Επειδή η αύξηση του χρόνου συλλογής για την απόκτηση ικανοποιητικού σήματος στις υψηλές θερμοκρασίες δεν ήταν πάντα δυνατή - το πρόβλημα ήταν συνήθως η ύπαρξη συστηματικού θορύβου με αποτέλεσμα η μέγιστη ένταση να ξεπερνά το όριο του καταγραφόμενου σήματος που επιτρέπει η διάταξη - συνήθως

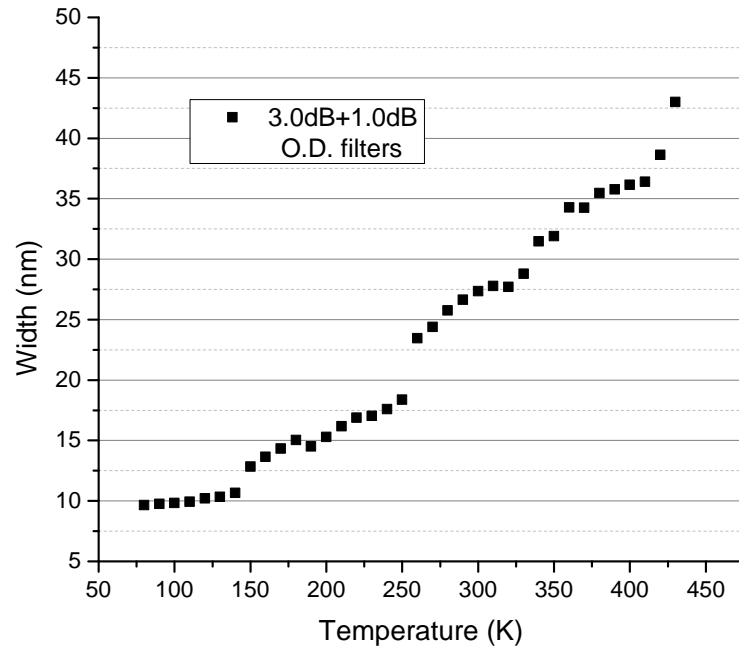
έπαιρνα πολλαπλά φάσματα δείγματος και υποβάθρου (ίδια τον αριθμό) σε κάθε θερμοκρασία και υπολόγιζα τον μέσο όρο τους.



**Σχήμα 6.1** – Φάσματα φωτάγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με φίλτρα 4dB σε μεταβλητές θερμοκρασίες από 80° έως 160° K (πάνω) και από 170° έως 250° K (κάτω).



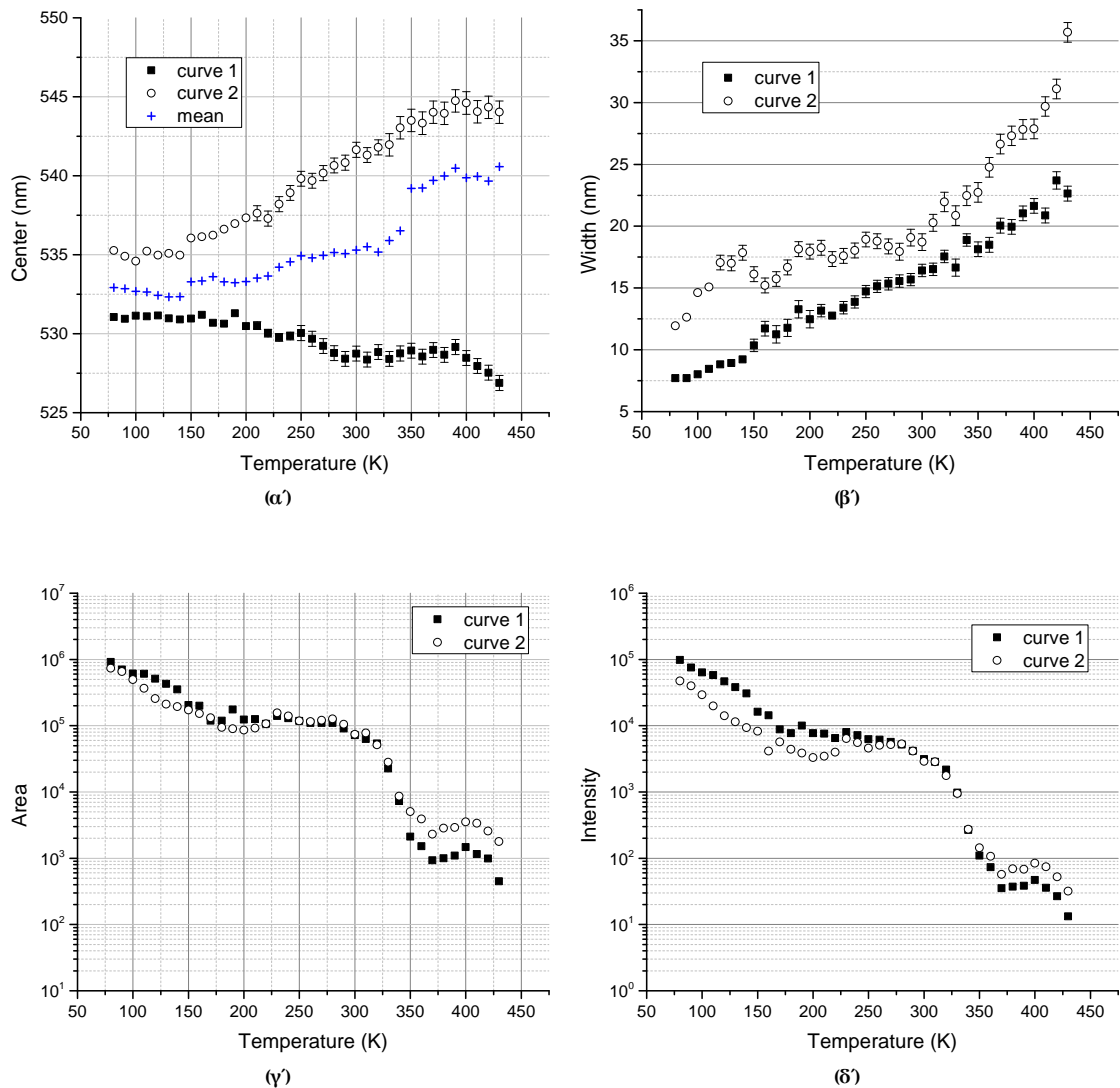
**Σχήμα 6.2** – Φάσματα φωτάγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με φίλτρα  $4dB$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $260^\circ$  έως  $340^\circ K$  (πάνω) και από  $350^\circ$  έως  $430^\circ K$  (κάτω).



**Σχήμα 6.3** – Full width at half maximum (FWHM) συναρτήσεως της θερμοκρασίας του καθαρού  $CsPbBr_3$  με φίλτρα 3.0 + 1.0dB.

Όσον αφορά τα γενικά χαρακτηριστικά της κορυφής, παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά: μείωση της έντασης και διαπλάτυνση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Λόγω μεγαλύτερου λόγου σήματος προς θόρυβο (signal to noise ratio), οι προσαρμογές των καμπυλών είναι πιο ακριβείς. Από το σχήμα 6.3, παρατηρούμε ότι αφενώς η διαπλάτυνση της κορυφής φτάνει σε μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με την προηγούμενη σειρά μετρήσεων, αφετέρου δεν ισχύει (τουλάχιστον όχι στη συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος) η γραμμική της εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Αυτή η πληροφορία επαληθεύεται άμεσα από τα πειραματικά δεδομένα των σχημάτων 6.1 και 6.2, όπου από τους  $230^\circ K$ , η κορυφή αρχίζει να «μετατρέπεται» σε πλατώ. Το πλατώ αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η κορυφή φωταύγειας είναι η υπέρθεση δυο καμπυλών, οι οποίες μελετώνται παρακάτω. Όσον αφορά τη μείωση της φωταύγειας με τη θερμοκρασία, αυτή γίνεται εντονότερη από τους  $360^\circ K$ , όπου τα πειραματικά δεδομένα χαρακτηρίζονται από έντονη αταξία.

Η προσαρμογή των φασμάτων έγινε με δύο ζώνες, η καθεμία εκ των οποίων ήταν μίξη γκαουσιανής και λορεντζιανής συνάρτησης, όπως στην προηγούμενη σειρά μετρήσεων. Στο σχήμα 6.4 εμφανίζονται η μετατόπιση αυτών των ζωνών (ζώνη 1, ζώνη 2) καθώς και η προσαρμοσμένη κορυφή φωταύγειας (mean), η διαπλάτυνση των κορυφών προσαρμογής μέσω του μεγέθους FWHM, το εμβαδόν και η έντασή τους σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Για την μετατόπιση των καμπυλών, παρατηρούμε ότι η ζώνη 2, η οποία επηρεάζει πιο έντονα την κορυφή φωταύγειας πραγματοποιεί μία σχεδόν γραμμική μείωση στο μήκος κύματος εκπομπής (blue-shift), με αποτέλεσμα, ενώ η ζώνη 1 έχει την αντίθετη επιρροή, η συνολική μετατόπιση της κορυφής φωταύγειας να γίνεται προς μικρότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όσον αφορά τη διαπλάτυνση των κορυφών προσαρμογής, η ζώνη 1 έχει γραμμική εξάρτηση, με κλίση  $0.043 \pm 1 \times 10^{-3} nm/K$ , ενώ η ζώνη 2 έχει κυβική, ο πίνακας της οποίας παρουσιάζεται στο παράρτημα Β', γεγονός που δικαιολογεί την απομάκρυνση από τη γραμμική εξάρτηση της κορυφής φωταύγειας. Από το εμβαδόν και την ένταση των δύο ζωνών παρατηρούμε ότι αλλάζει το βάρος συμμετοχής, με τη ζώνη 1 να κυριαρχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες και τη ζώνη 2 να κυριαρχεί στις υψηλές (άνω των  $200^\circ K$ ).



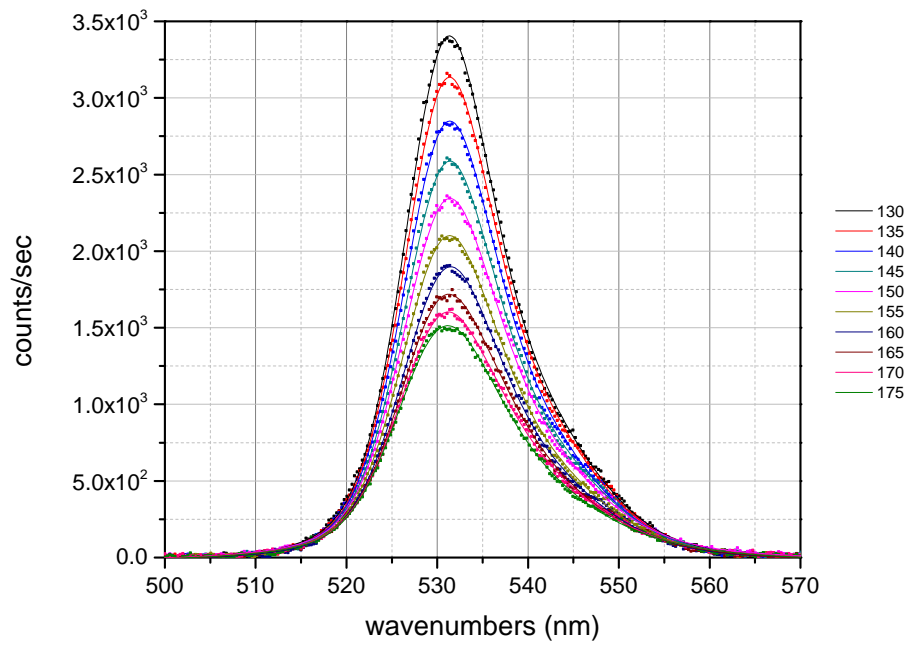
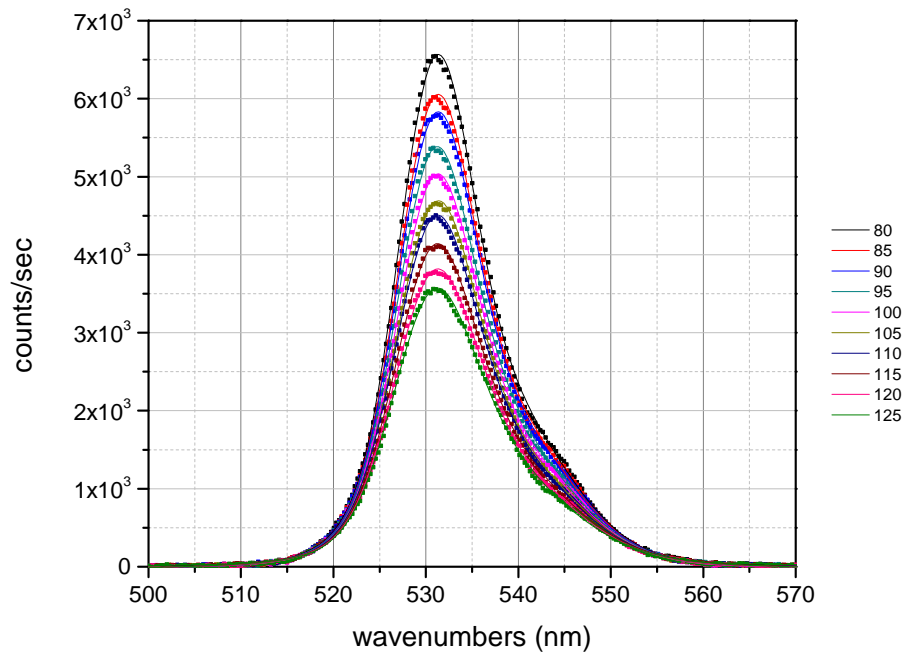
**Σχήμα 6.4** – (α'): Μετατόπιση των μεγίστων των ζωνών προσαρμογής (curve 1, curve 2) και της μέσης σταθμισμένης κορυφής φωταύγειας (mean) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (β'): Φασματικό εύρος (FWHM) συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής (γ', δ'): Εμβαδόν και ένταση σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής για το καθαρό  $CsPbBr_3$ .

### 6.1.2 Νοθευμένο $CsPbBr_3$ με $PbO$

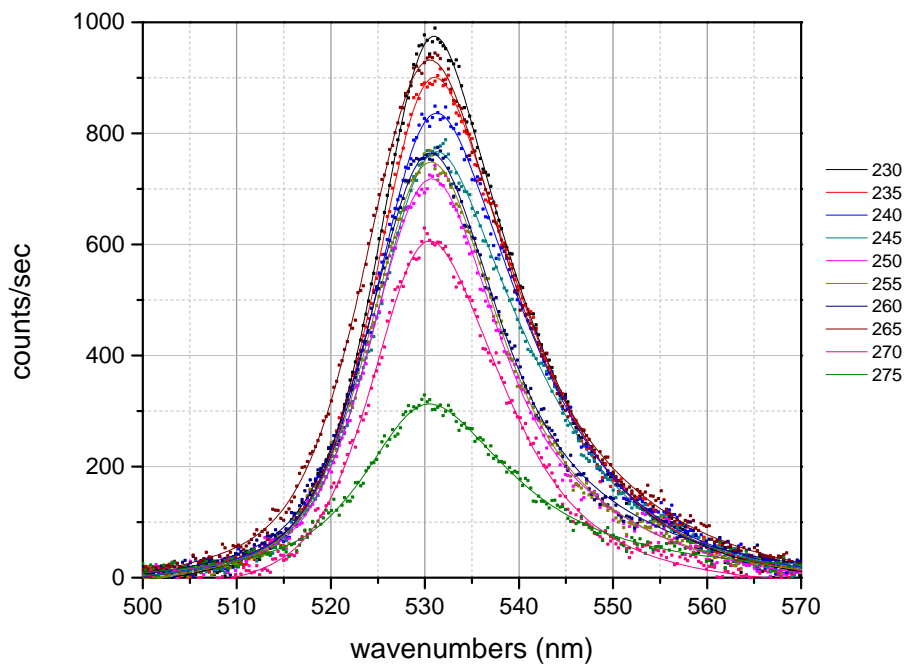
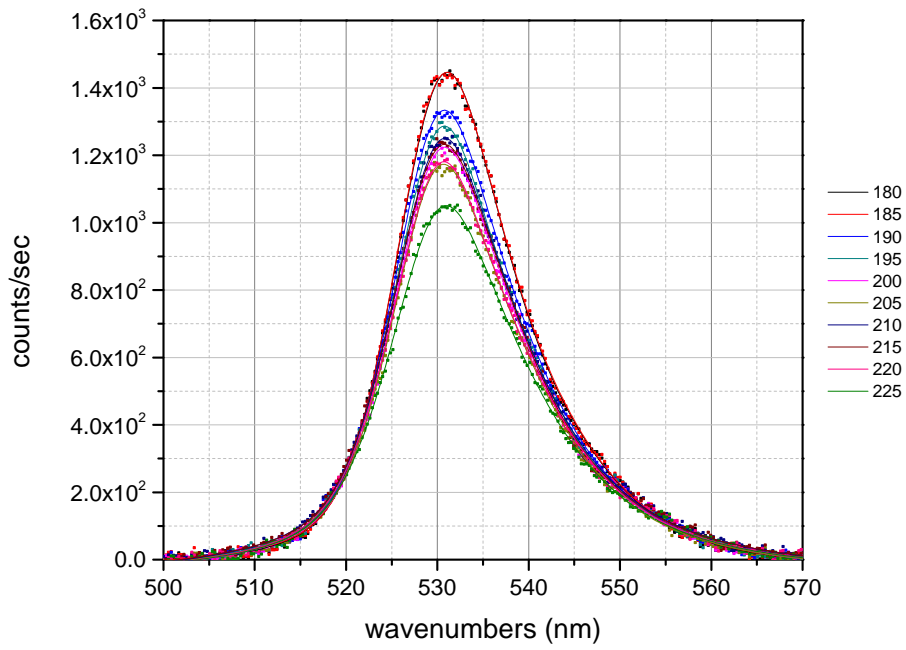
Για τη μέτρηση της απόκρισης PL του  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$  στη διάταξη οπτικής ίνας/CCD, η αύξηση της θερμοκρασίας εντός της κυψελίδας έγινε από  $80^\circ$  μέχρι  $440^\circ K$ , με βήμα  $5^\circ$  ώστε να αποκτήσω πιο καθαρή εικόνα της συμπεριφοράς της φωταύγειας. Με συνδυαστική χρήση φίλτρων οπτικής πυκνότητας 3.0 και 1.0dB, έθεσα την ισχύ του laser ίση με 0.25mW, ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα με αυτά της προηγούμενης σειράς. Η περιοχή σάρωσης καθορίζεται ως το εύρος 500 – 570nm και, σε κάθε θερμοκρασία συλλέγεται ένα φάσμα υποβάθρου που αφαιρείται από τις μετρήσεις.

Αν και η γενική συμπεριφορά του νοθευμένου δείγματος (διαπλάτυνση της κορυφής και μείωση της έντασής της με τη θερμοκρασία - βλ. σχήματα 6.5, 6.6, 6.7 και 6.8 - έχει αντιστοιχία με τις μετρήσεις του διπλού φασματομέτρου, υπάρχουν κάποιες σημαντικές διαφορές. Συγκεκριμένα, η ασυμμετρία της κορυφής φωταύγειας που οφείλεται στο γραμμικό συνδυασμό δυο κορυφών είναι εμφανής - μάλιστα, στις χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι  $125^\circ K$ ) η μικρή κορυφή που επικαλύπτεται συνήθως εμφανίζεται ως ώμος στο εύρος συχνοτήτων 535 – 550nm. Ακόμα, τα φάσματα από τους  $380^\circ K$  και άνω παρουσιάζουν ιδιαίτερα συμπεριφορά, με ελάχιστο αριθμό counts/sec.

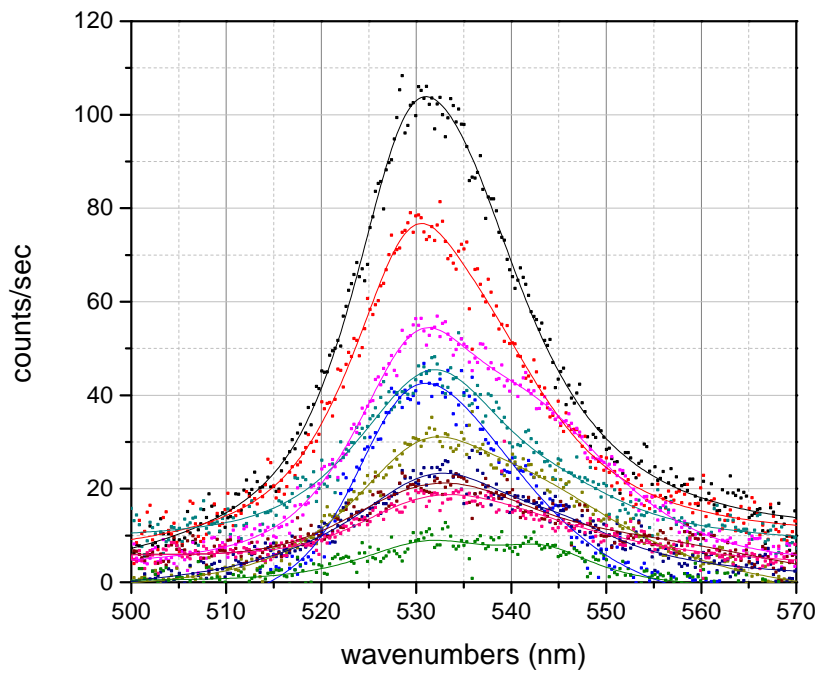
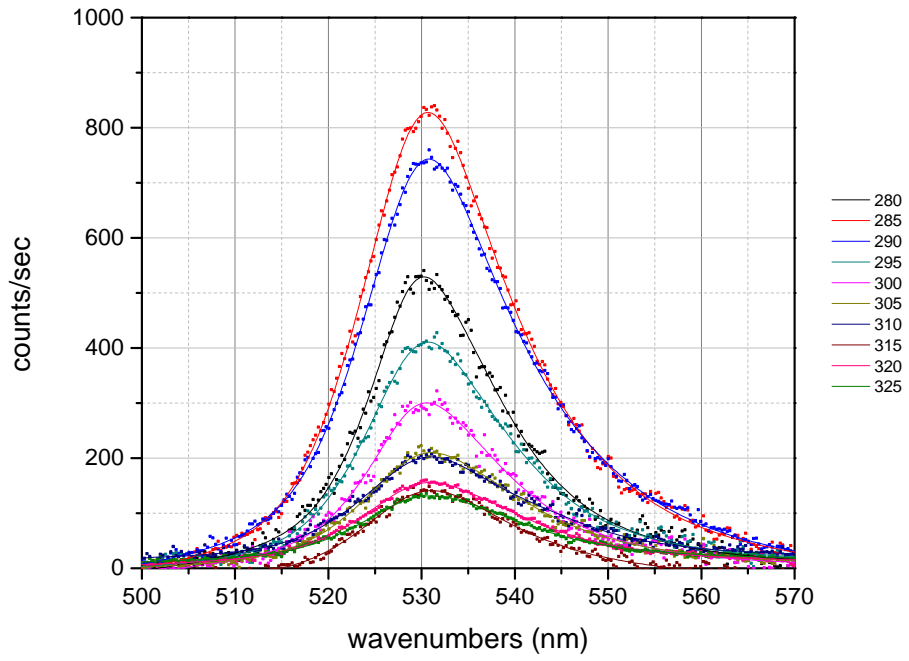




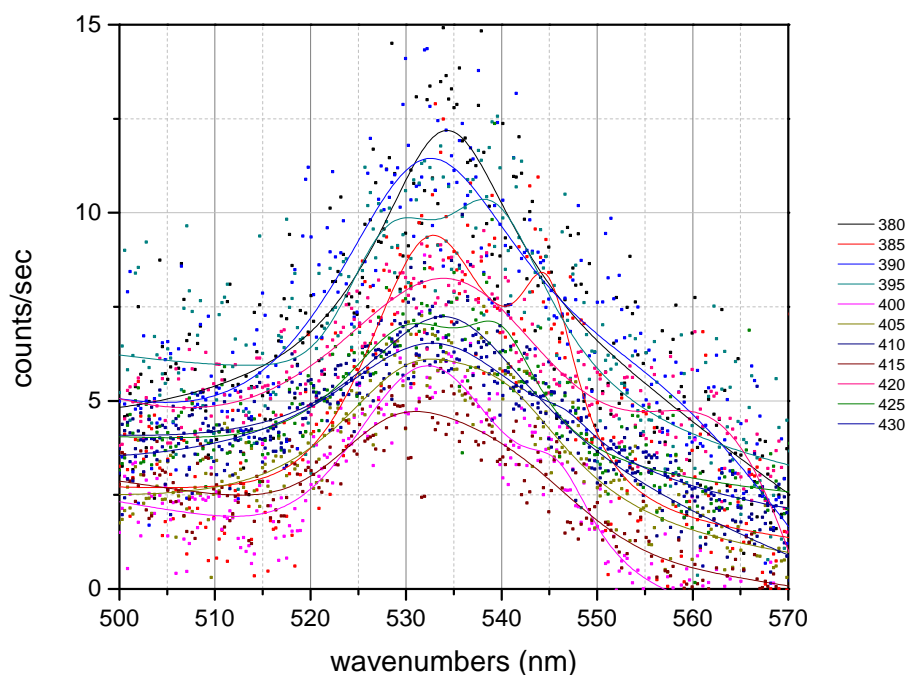
**Σχήμα 6.5** – Φάσματα φωτάγειας στο νοθευμένο με  $PbO CsPbBr_3$  με φίλτρα  $4dB$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $130^\circ$  έως  $175^\circ K$  (πάνω) και από  $180^\circ$  έως  $225^\circ K$  (κάτω).



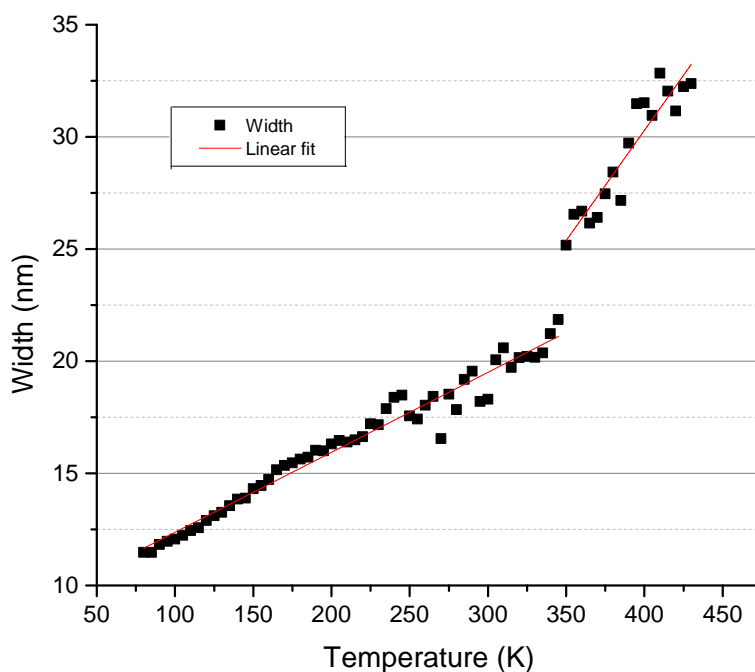
**Σχήμα 6.6** – Φάσματα φωτάγειας στο νοθευμένο με  $PbO CsPbBr_3$  με φίλτρα  $4dB$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $230^\circ K$  (πάνω) και από  $280^\circ$  έως  $325^\circ K$  (κάτω).



**Σχήμα 6.7** – Φάσματα φωτάγειας στο νοθευμένο με  $PbO CsPbBr_3$  με φίλτρα  $4dB$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $330^\circ K$  (πάνω) έως  $375^\circ K$  (πάνω) και από  $380^\circ K$  έως  $430^\circ K$  (κάτω).



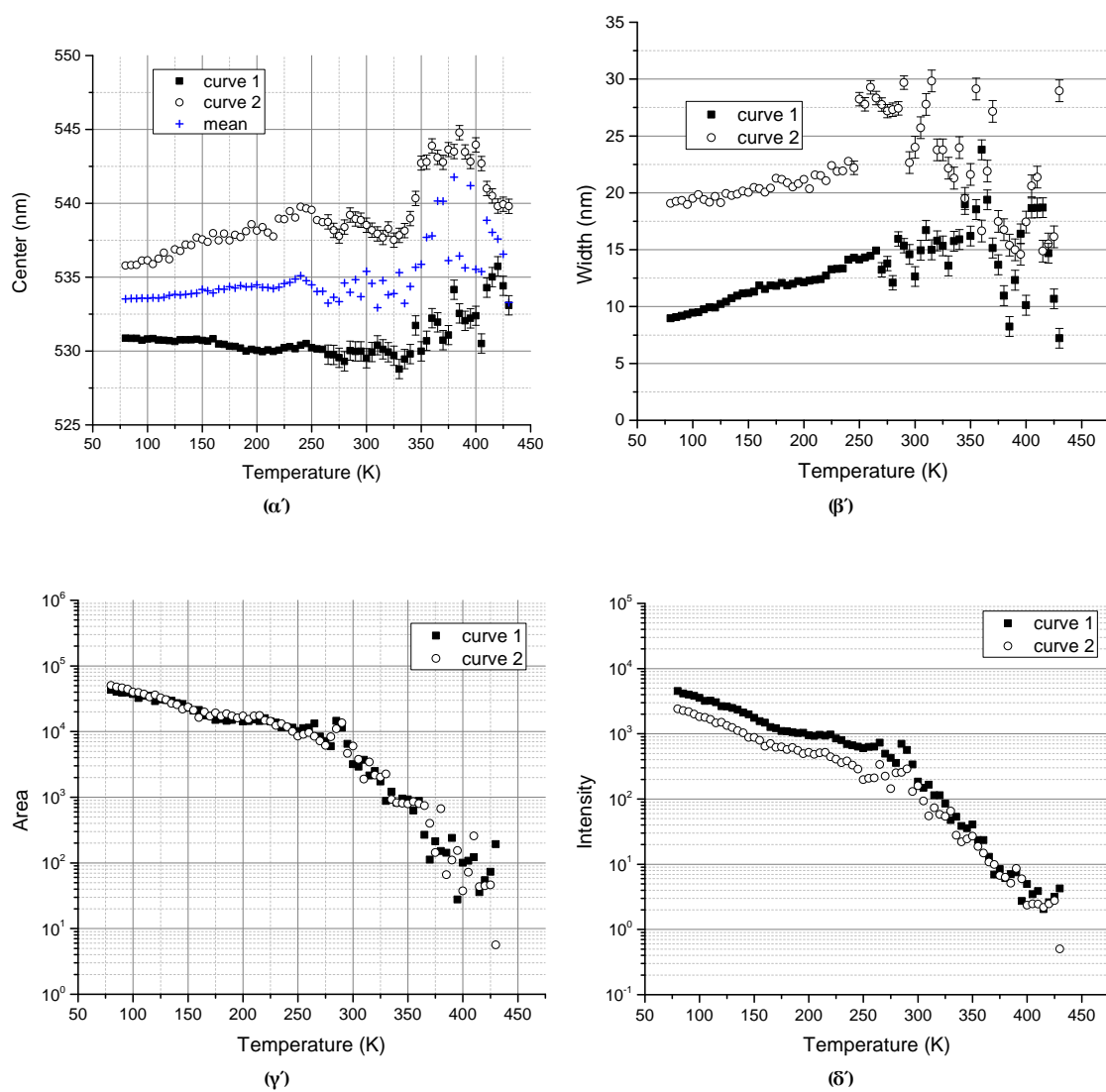
**Σχήμα 6.8** – Φάσματα φωτάγειας στο νοθευμένο με  $PbO CsPbBr_3$  με φίλτρα  $4dB$  σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $80^\circ$  έως  $125^\circ K$ .



**Σχήμα 6.9** – Full width at half maximum (FWHM) συναρτήσει της θερμοκρασίας του νοθευμένου με  $PbO CsPbBr_3$  με φίλτρα  $4dB$ .

Η διαπλάτυνση της κορυφής, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6.9, αν και εμφανίζει γραμμική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, χωρίζεται σε δυο γραμμικές περιοχές με διαφορετική κλίση: από  $80^\circ$  μέχρι  $345^\circ K$  με κλίση  $0.036 \pm 9 \times 10^{-4} nm/K$  και από  $350^\circ$  μέχρι  $430^\circ K$  με κλίση  $0.098 \pm 0.01 nm/K$ .

Αυτό δικαιολογείται από τη μετάβαση φάσης που αναμένουμε το καθαρό  $CsPbBr_3$  να υφίσταται στους  $361^\circ K$ , όπου η ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία μπορεί να είναι το σημείο αρχής της διαστολής του κρυσταλλικού πλέγματος ώστε τα άτομα να έχουν αρκετό χώρο για την αναδιάταξή τους στη νέα φάση. Αντίστοιχη ερμηνεία δόθηκε από τους A. G. Kontos et al. όταν παρατήρησαν τη δυναμική αταξία του περοβσκίτη  $CsSnI_3$ , η δομή του οποίου χρησιμοποιείται ως μοντέλο για την κατανόηση των μεταβάσεων φάσης των περοβσκιτών αλογονιδίων [37] και από τους D. H. Fabini et al. στα αποτελέσματα της μελέτης τους στον περοβσκίτη  $CsSnBr_3$ , όπου μετρήσεις φωταύγειας υπέδειξαν ότι η αύξηση του ενεργειακού διακένου κατά τη θέρμανση εξαρτάται εντονότερα από τη θερμοκρασία στην κυβική φάση του υλικού. [77]



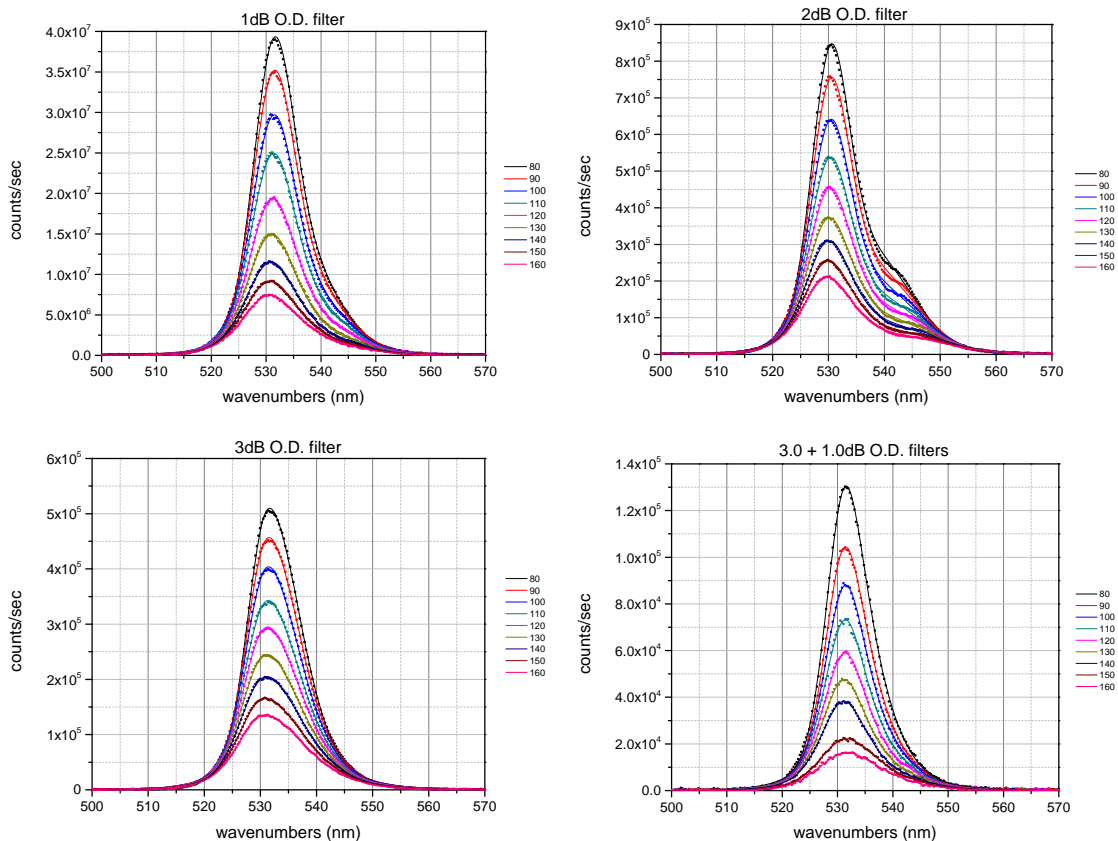
**Σχήμα 6.10** – (α'): Μετατόπιση των μεγίστων των ζωνών προσαρμογής (curve 1, curve 2) και της μέσης σταθμισμένης κορυφής φωταύγειας (mean) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (β'): Φασματικό εύρος (FWHM) συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής (γ', δ'): Εμβαδόν και ένταση σε λογαριθμικά κλίμακα συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής για το  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$ .

Από την προσαρμογή των φασμάτων μέσω WiRE (βλ. σχήμα 6.10), παρατηρούμε πιο σαφή συσχέτιση της κορυφής φωταύγειας με τις ζώνη 1, ζώνη 2 όσον αφορά τις μετατοπίσεις των μεγίστων τους, οι οποίες μάλιστα παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση μέχρι τους  $265^\circ K$ , με την ζώνη 2 να επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την mean. Ωστόσο, για το FWHM, αν και η γραμμική εξάρτηση των ζωνών προσαρμογής είναι εμφανής στις χαμηλές θερμοκρασίες (κλίση ζώνη 1:  $0.030 \pm 8 \times 10^{-4} nm/K$ , κλίση ζώνη 2:  $0.020 \pm 0.001 nm/K$ ), από τους  $265^\circ K$  η σαφήνεια χάνεται.

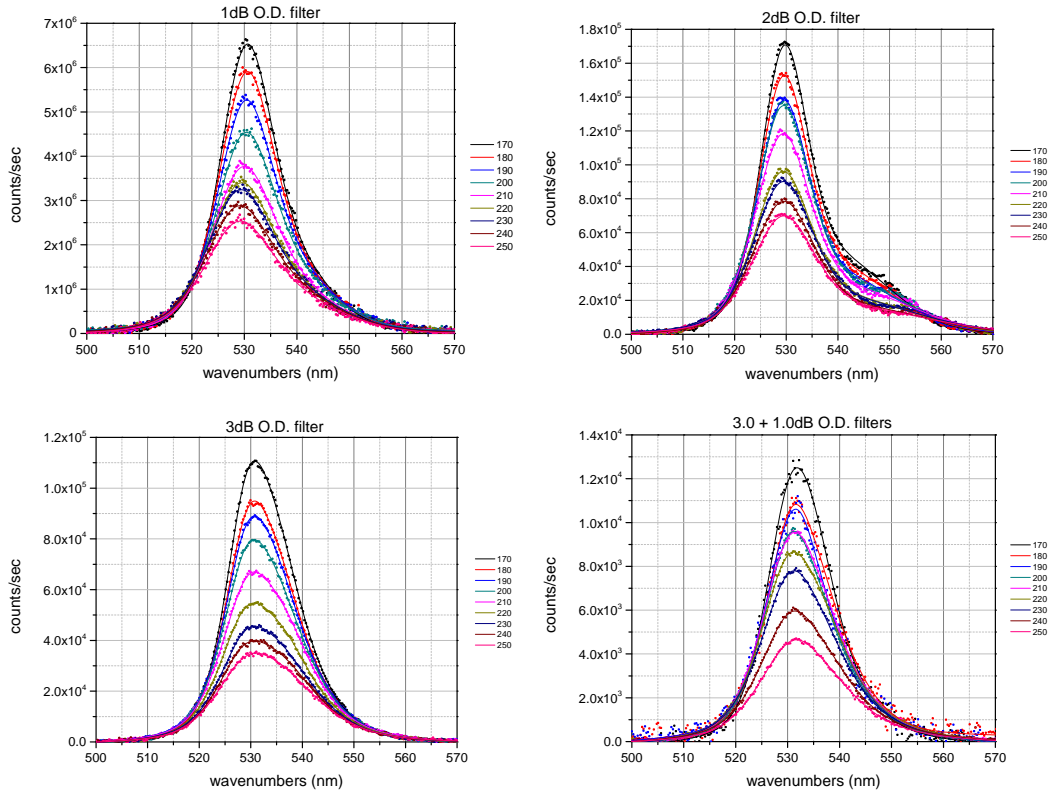
## 6.2 Φάσματα Φωταύγειας του Καθαρού $CsPbBr_3$ για Διάφορες Τιμές Ισχύος του LASER σε Διαφορετικές Θερμοκρασίες

Η τελευταία σειρά μετρήσεων αφορά το καθαρό  $CsPbBr_3$  και την απόκριση φωταύγειάς του σε διαφορετικές τιμές ισχύος του laser διόδου. Ειδικότερα, με τη χρήση διαφόρων φίλτρων οπτικής πυκνότητας (Optical Density – O.D.), κατόρθωσα να ρυθμίσω την ισχύ στις ακόλουθες τιμές:  $250mW$  με το O.D. φίλτρο  $1.0dB$ ,  $25mW$  με το O.D. φίλτρο  $2.0dB$ ,  $2.5mW$  με το O.D. φίλτρο  $3.0dB$  και,  $0.25mW$  με τον συνδυασμό των O.D. φίλτρων  $3.0$  και  $1.0dB$ . Τα υπόλοιπα στοιχεία της διάταξης παρέμειναν ως είχαν και με το σύστημα ψύξης-θέρμανσης, μετέβαλα τη θερμοκρασία από  $80^\circ$  έως  $430^\circ K$ , με βήμα  $10^\circ$ .

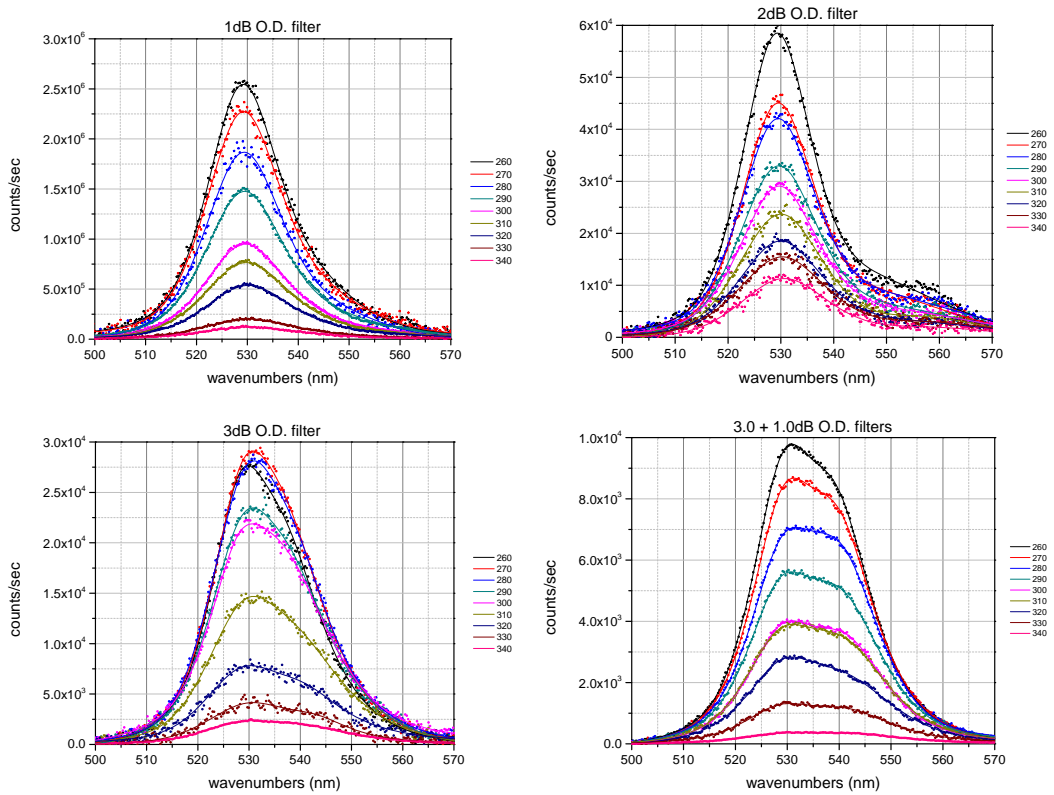
Και για τις τέσσερις τιμές ισχύος της διεγείρουσας ακτινοβολίας, η μείωση της έντασης και η διαπλάτυνση της φωταύγειας με τη θερμοκρασία ήταν συστηματική. Από το σχήμα 6.15 παρατηρούμε ότι μικρότερη ισχύ laser συνεπάγεται μεγαλύτερη διαπλάτυνση της συνολικής ζώνης εκπομπής. Ωστόσο, τόσο τα  $250mW$  όσο και τα  $0.25mW$  έχουν θερμοκρασιακές περιοχές που η διαπλάτυνση αποκλίνει από την εκθετική εξάρτηση, γεγονός που συμπίπτει με τη δυσκολία διαχωρισμού των δυο επιμέρους κορυφών, όπως φαίνεται και στα σχήματα 6.11, 6.12, 6.13 και 6.14. Στις χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες, παρατηρούμε την εξής συμπεριφορά: υπό διέγερση με laser χαμηλής ισχύος, η κορυφή φωταύγειας εμφανίζεται ως μονή και, αυξάνοντας την ισχύ σταδιακά διακρίνεται αρχικά ένας «ώμος» με μικρή διαφορά (περίπου  $10nm$ ) στο μήκος κύματος εκπομπής και στη συνέχεια μια διπλή κορυφή έως ότου επέλθει αλληλοεπικάλυψη των δύο ζωνών και εμφάνιση μιας φαινόμενης ζώνης. Αυτό υποδεικνύει ότι μεταξύ  $2.5mW$  και  $25mW$ , η ισχύς του laser είναι ιδανική για να ενισχύσει την κορυφή που υπό συνήθειες συνθήκες επικαλύπτεται. Από τη σκοπιά της έντασης της κορυφής, μεγαλύτερη ισχύς laser συνεπάγεται αναλόγως μεγαλύτερη ένταση φωταύγειας, ιδιότητα που είναι ιδιαίτερος χρήσιμη στις υψηλές θερμοκρασίες όπου η απόδοση της φωταύγειας μειώνεται.



Σχήμα 6.11 – Φάσματα φωταύγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $80^\circ$  έως  $160^\circ K$ .

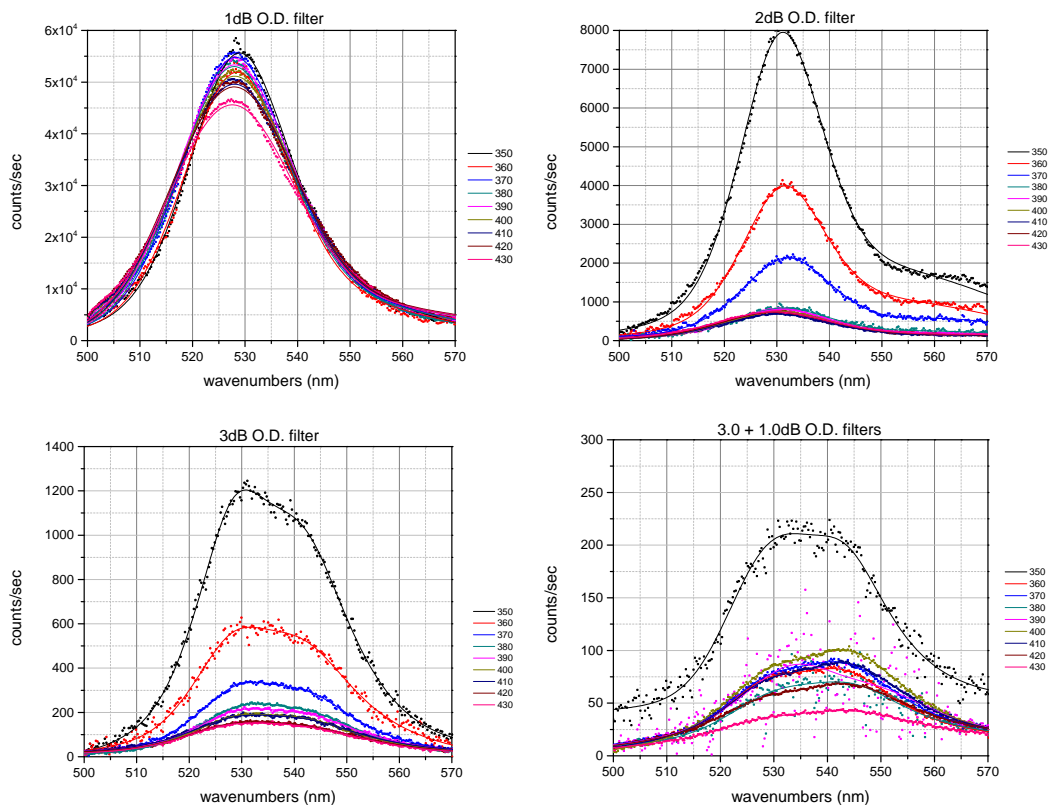


Σχήμα 6.12 – Φάσματα φωτάγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser σε μεταβλητές θερμοκρασίες από 170° έως 250° K.



Σχήμα 6.13 – Φάσματα φωτάγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser σε μεταβλητές θερμοκρασίες από 260° έως 350° K.





Σχήμα 6.14 – Φάσματα φωταύγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser σε μεταβλητές θερμοκρασίες από  $360^\circ$  έως  $430^\circ K$ .

Από την προσαρμογή των φασμάτων μέσω WiRE, παρατηρούμε ότι όσον αφορά την μετατόπιση των κέντρων, η ζώνη 1 παρουσιάζει σταθερά μικρή μετατόπιση με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά η ζώνη 2, όσο αυξάνεται η ισχύς του laser, μετατοπίζεται όλο και περισσότερο με τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα σε ισχύ  $25mW$  να φτάσει στα  $\sim 567nm$  και έπειτα να αρχίσει να μειώνεται ο ρυθμός μετατόπισής της (βλ. σχήμα 6.17). Ακόμα, ενώ στις προηγούμενες σειρές μετρήσεων, οι οποίες έγιναν με τη χαμηλή ισχύ  $0.25mW$ , ο βαθμός εξάρτησης του μέσου σταθμισμένου μήκους κύματος από την ζώνη 2 ήταν επαναλαμβανόμενος ανεξαρτήτως τρόπου έκθεσης στην ακτινοβολία και των νοθεύσεων του δείγματος, εδώ είναι εμφανές ότι όσο πιο διακριτές είναι οι κορυφές, τόσο μικραίνει ο βαθμός εξάρτησης αφού στα  $250mW$  και  $25mW$ , η θέση της κορυφής φωταύγειας φαίνεται να επηρεάζεται εντονότερα από την ζώνη 1.

Η εξάρτηση της διαπλάτυνσης της κορυφής φωταύγειας από τη θερμοκρασία άλλαξε μορφή ανάλογα με την ισχύ του laser, γεγονός που αντανακλάται και από τη θερμοκή εξάρτησης των ζώνη 1 και ζώνη 2 για διαφορετικές τιμές ισχύος, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.17. Συγκεκριμένα, η ζώνη 1 αν και είχε γραμμική εξάρτηση για ισχύ  $0.25mW$ , για τις μεγαλύτερες τιμές εμφανίζει εκθετική συμπεριφορά ενώ η ζώνη 2 εμφάνιζε εκθετική εξάρτηση μόνο για ισχύ  $2.5mW$ , με τις υπόλοιπες τιμές της ισχύος να δίνουν πολυωνυμική εξάρτηση. Αυτό επαληθεύει την παρατήρηση ότι η ζώνη 1 επικρατεί της ζώνη 2 όσον αφορά την επιρροή της στην κορυφή της φωταύγειας όταν αυξάνεται η ισχύς της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Οι υπολογισμοί προσαρμογής της εξάρτησης των προαναφερθέντων καμπυλών παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων στο Παράρτημα Β'.

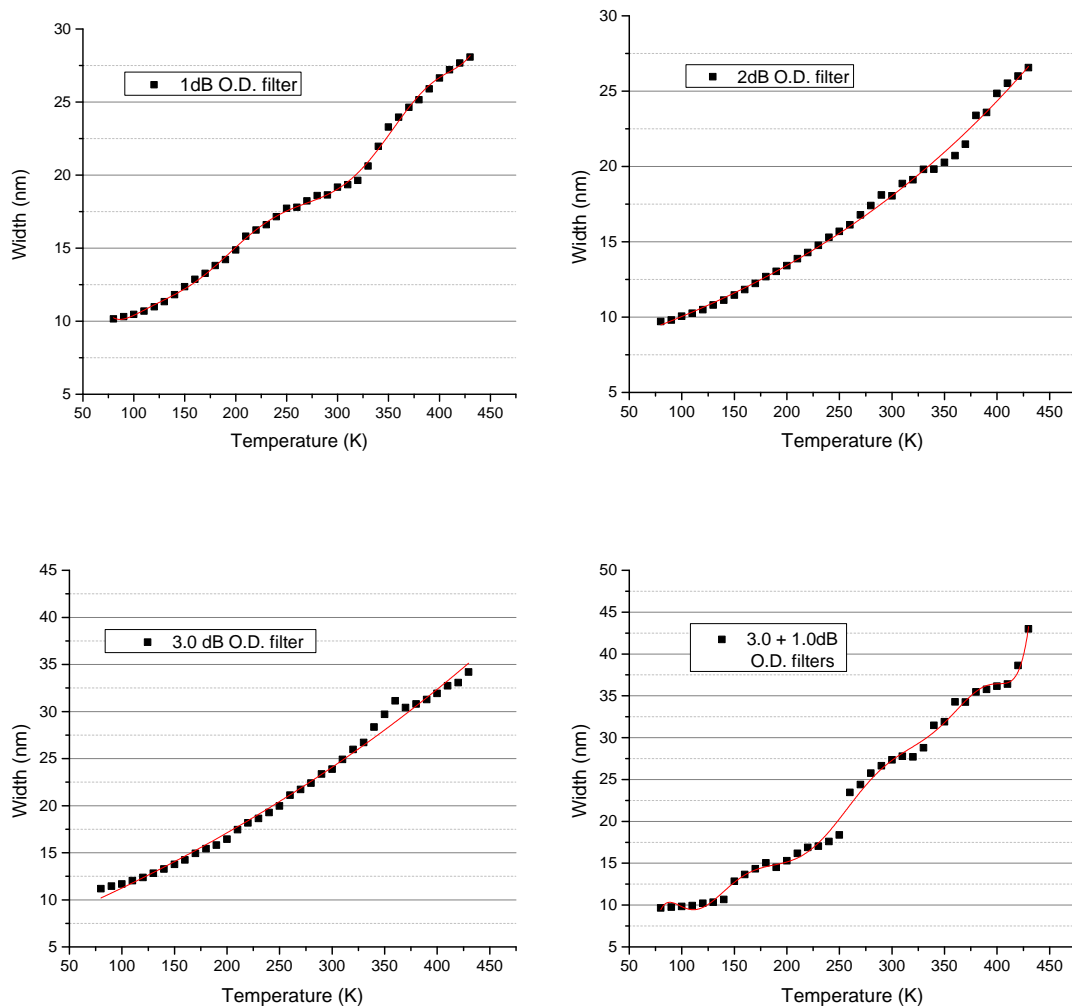
Για τις υψηλές τιμές ισχύος του laser ( $250$  και  $25mW$ ), η ζώνη 1 έχει μεγαλύτερο εμβαδόν από τη ζώνη 2 της προσαρμογής - και για τις δυο ζώνες όμως το εμβαδόν μειώνεται λογαριθμικά με τη θερμοκρασία (βλ. σχήμα 6.18). Ομοίως, η ένταση των ζωνών προσαρμογής μειώνεται λογαριθμικά σε όλες τις τιμές ισχύος laser, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.19. Ωστόσο, αν και η ζώνη 1 υπερτερεί της ζώνης 2 στα  $250$  και  $25mW$ , στα  $2.5mW$  οι ζώνες συνάδουν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και, στα  $0.25mW$  παρατηρείται αντιστροφή στους  $330^\circ K$  όπου αρχίζει να υπερτερεί η ζώνη 2.

Η εξάρτηση της φωταύγειας από την ισχύ της ακτινοβολίας διέγερσης υποδεικνύει το μηχανισμό επανασύνδεσης των φορέων. Οι J. A. Peters et al. αποδίδουν τις δυο κορυφές που αποτελούν τη φωταύγεια του  $CsPbBr_3$  ως εξής: η υψηλοενεργειακή κορυφή στην εκπομπή ελεύθερων εξιτονίων και η εναπομένουσα σε επανασύνδεση με ακτινοβόληση δεσμευμένων εξιτονίων σε κενές πλεγμα-

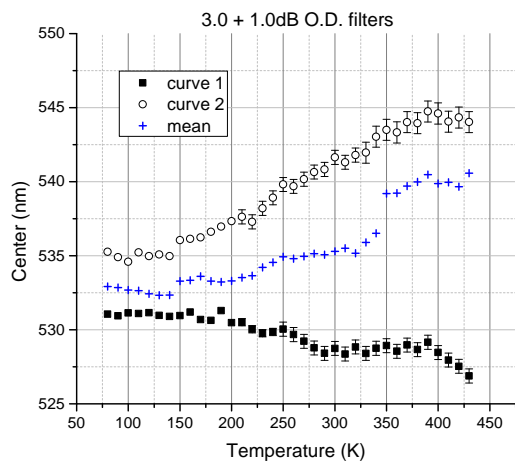
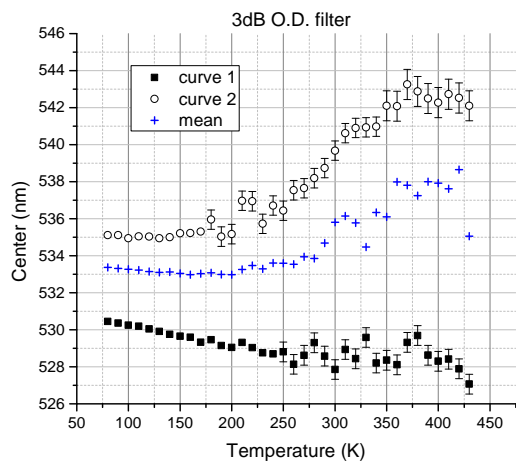
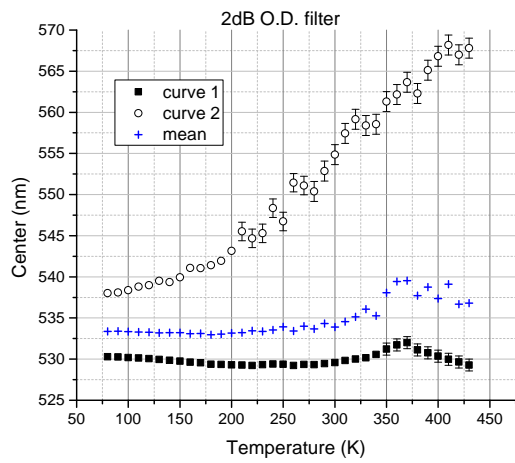
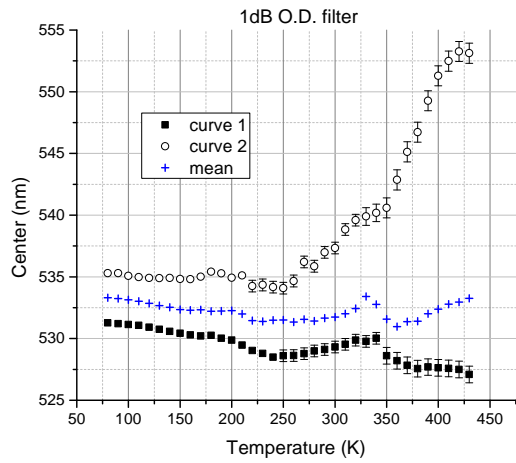


τικές θέσεις Br που λειτουργούν ως κέντρα παγίδευσης. [5] Αυτό συμφωνεί με τους M. Sebastian et al., οι οποίοι μελέτησαν την εξάρτηση της φωταύγειας με την ισχύ. Ωστόσο, για το  $CsPbBr_3$  παρατήρησαν μείωση της έντασης της φωταύγειας για ισχύ άνω των  $10mW$ , το οποίο αποδόθηκε σε ενδογενή κόπωση του υλικού ή σε φαινόμενα σκέδασης των φορέων ενώ στην περίπτωση μου δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη μείωση στις μετρήσεις με ισχύ  $25mW$  και  $250mW$ . [76]

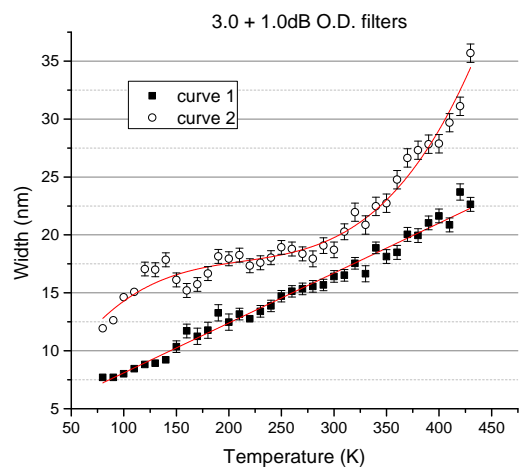
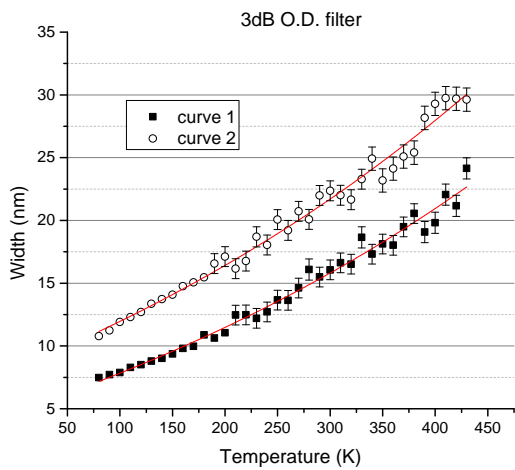
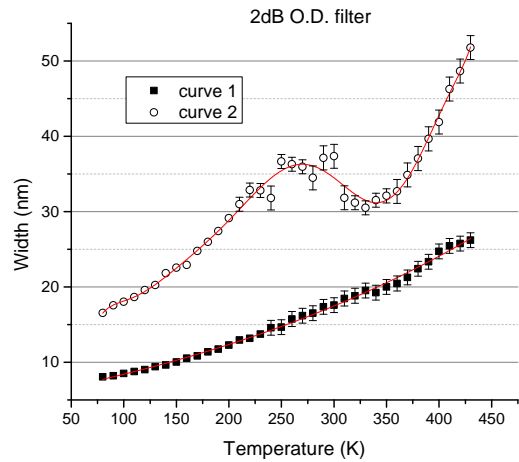
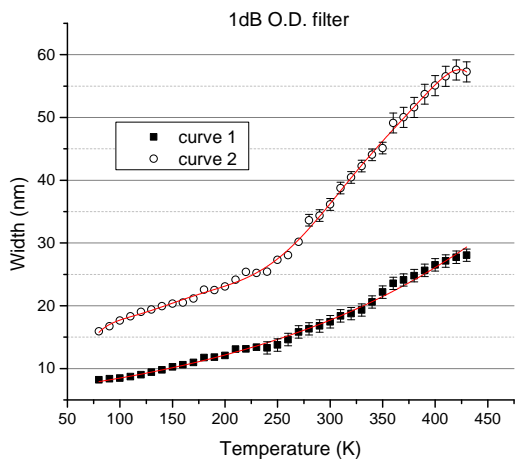
Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι D. R. Ceratti et al. έχουν δείξει ότι, ακόμα και σε περιπτώσεις υψηλής ισχύος, υλικά τύπου  $APbBr_3$  (όπου  $A = MA, FA, Cs$ ) έχουν από μόνα τους την ικανότητα να αποκαταστήσουν τη δομή τους (self-healing) μετά από φθορά που προκαλείται λόγω ακτινοβόλησης (photoinduced damage). [78]



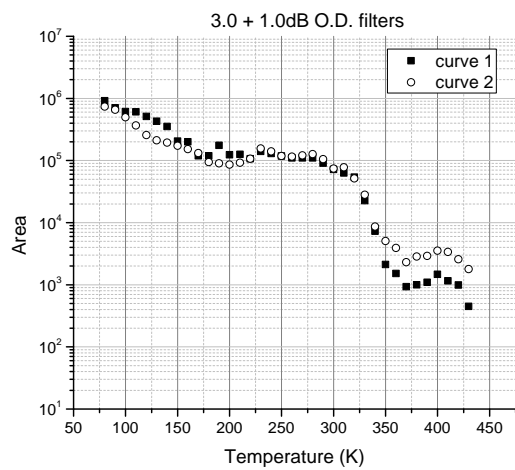
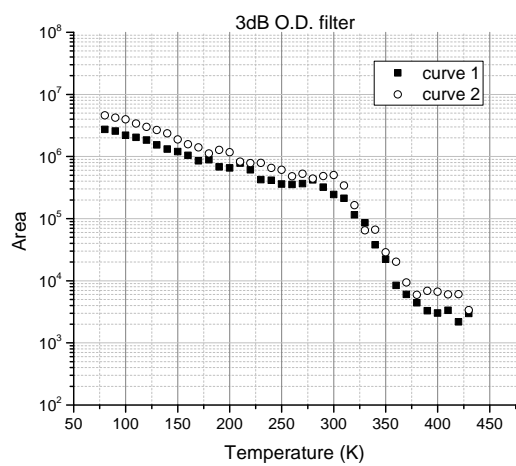
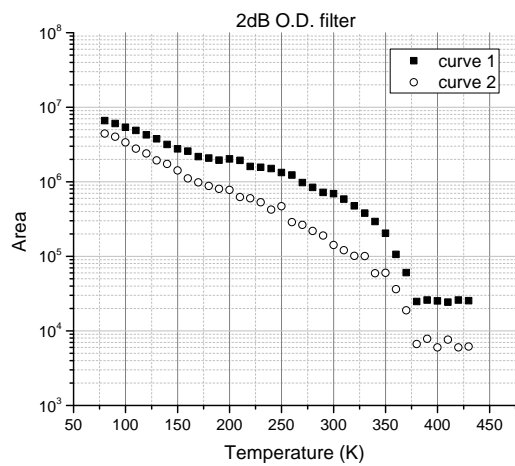
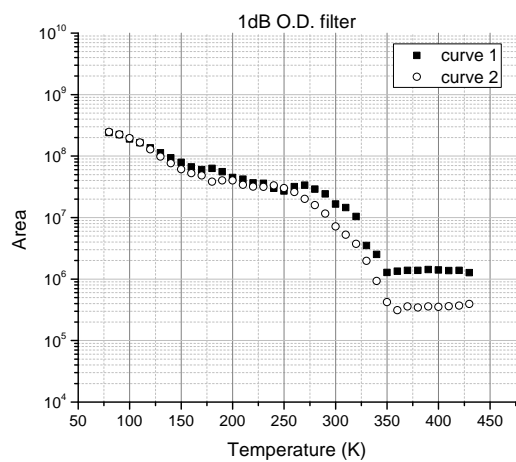
**Σχήμα 6.15** – Full width at half maximum (FWHM) συναρτίσει της θερμοκρασίας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser.



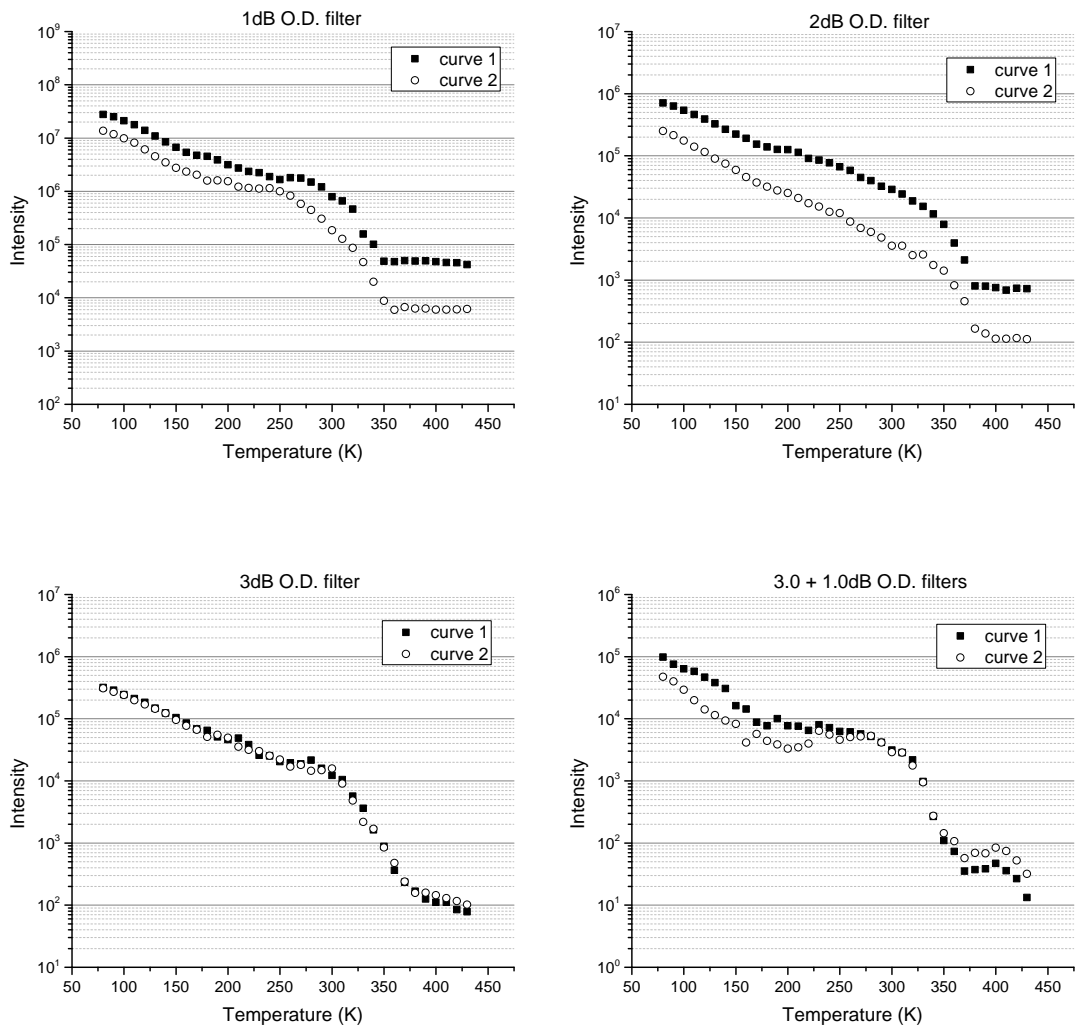
Σχήμα 6.16 – Μετατόπιση των μεγίστων των ζωνών προσαρμογής (curve 1, curve 2) και της μέσης σταθμισμένης θέσης φωταύγειας (mean) συναρτήσει της θερμοκρασίας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser.



Σχήμα 6.17 - Φασματικό εύρος (FWHM) συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής για το καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser.



Σχήμα 6.18 - Εμβαδόν σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής για το καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser.



**Σχήμα 6.19** – Ένταση σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει της θερμοκρασίας των ζωνών προσαρμογής για το καθαρό  $CsPbBr_3$  με διάφορα φίλτρα αποκοπής ισχύος του laser.

## Κεφάλαιο 7

# Συμπεράσματα και Μελλοντική Έρευνα

### 7.1 Συμπεράσματα

Με το προηγούμενο κεφάλαιο να καθορίζει το πέρας του πειραματικού τμήματος αυτής της εργασίας και με άξονα το θεωρητικό υπόβαθρο που τέθηκε στα πρώτα κεφάλαια, τα παρακάτω συμπεράσματα χρήζουν συζήτησης.

Κατ' αρχάς, τα πειράματα steady-state φωταύγειας σε διάφορες θερμοκρασίες έδειξαν ότι το δείγμα καθαρού  $CsPbBr_3$  εμφανίζει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των ανόργανων μεταλλικών περροβσκιτών αλογονιδίων οι οποίες προκύπτουν από τη διαπλάτυνση του ενεργειακού χάσματος – μετατόπιση της κορυφής φωταύγειας σε μεγαλύτερες συχνότητες (blue-shift) και μείωση της έντασης με τη θερμοκρασία έως ότου επέλθει ο θερμικός κορεσμός. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η σχεδόν καθολική επαναληψιμότητα των μετρήσεων από τις δυο πειραματικές διατάξεις καθώς μαρτυρά την ομοιογένεια του υλικού αφού ενδεχομένως η κάθε σειρά μετρήσεων έγινε σε διαφορετική περιοχή του δοκιμίου. Ακόμα, είναι εμφανής η επιρροή της μετάβασης φάσεως του υλικού στην απόκριση της φωταύγειας, ιδίως όσον αφορά τη διαπλάτυνσή της. Το στενό εύρος εκπομπής για το μέγεθος FWHM (10nm) στις χαμηλές θερμοκρασίες χαρακτηρίζει την υψηλή ποιότητα εκπομπής των συγκεκριμένων περροβσκιτικών υλικών.

Περαιτέρω πληροφορίες για τις ιδιότητες υλικού προέκυψαν από την ανάλυση της φωταύγειας υπό μεταβλητή ισχύ της ακτινοβολίας διέγερσης. Αρχικά, είναι σαφές ότι η έντασης της φωταύγειας είναι ανάλογη ισχύος της διεγείρουσας ακτινοβολίας ενώ η διαπλάτυνση της κορυφής είναι αντιστρόφως ανάλογη της ισχύος – όσο μεγαλύτερη η ισχύς τόσο πιο έντονη και στενή είναι η κορυφή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Παράλληλα, υπό «μεσαίες» τιμές ισχύος π.χ. 2.5 – 25mW (με τιμές πυκνότητας ισχύος 0.25 – 2.5mW/μm<sup>2</sup> αντίστοιχα) η πραγματική φύση της κορυφής ως διπλής είναι προφανής, εφόσον αίρεται η επικάλυψη της ασθενούς κορυφής με τη μετατόπισή της σε μεγαλύτερες συχνότητες. Τα αποτελέσματα αυτά συνδέονται άμεσα με τον εξιτονικό χαρακτήρα της φωταύγειας και τη δράση των πλεγματικών κενών Βr ως παγίδες. Τέλος, η διέγερση με ακτινοβολία υψηλούς ισχύος δε φαίνεται να προκαλεί μόνιμη βλάβη στο υλικό, αφού κατόπιν παύσης της διέγερσης, επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (self-healing).

Στον αντίποδα, τα πειράματα στο  $CsPbBr_3$  με νόθευση  $PbO$  αφενός παρουσιάζουν τις ομοιότητες των δύο δειγμάτων – μετατόπιση και διαπλάτυνση της κορυφής με τη θερμοκρασία, μείωση της έντασης – αφετέρου υποδεικνύουν τις διαφορές που το καθιστούν καλύτερο υποψήφιο για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η κάλυψη των πλεγματικών κενών μέσω των νοθεύσεων μειώνει τα κέντρα επανασύνδεσης φορέων, ενισχύοντας έτσι την ένταση της φωταύγειας σε όλες τις θερμοκρασίες. Συγχρόνως, παρατηρούνται οι αλλαγές που προκαλούν οι νοθεύσεις στις αναμενόμενες μεταβάσεις φάσεων του υλικού όπως η πιο έντονη θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετατόπισης της ζώνης εκπομπής προς μεγαλύτερες συχνότητες στη κυβική φάση και ο χαρακτηρισμός της κορυφής ως διπλή, χωρίς να απαιτείται διέγερση με ακτινοβολία υψηλούς ισχύος.

## 7.2 Μελλοντική Έρευνα

Ο περοβσκίτης  $CsPbBr_3$ , όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα και αυτής της εργασίας, αποτελεί υλικό υψηλής τεχνολογικής σημασίας, δεδομένου ότι οι ιδιότητες του το καθιστούν ιδανικό για ανιχνευτικές διατάξεις στερεάς κατάστασης και ακτινοβολίας υψηλών ενεργειών ενώ ταυτόχρονα, η χρήση ανόργανων περοβσκιτών αλογονιδίων είναι διαδεδομένη σε πλιακές κυψελίδες, φωτοβολταϊκά και LED συστήματα. Αυτό συνεπάγεται την αναγκαιότητα επισταμένης έρευνας τόσο στο καθαρό υλικό όσο και σε υλικό με νοθεύσεις.

Ένα ενδιαφέρον πείραμα αποτελεί η μελέτη του νοθευμένου με  $PbO$  υλικού υπό διαφορετικές τιμές ισχύος ακτινοβολίας προκειμένου να παρατηρηθεί η τυχούσα αλλαγή στο ενεργειακό διάκενο ή ακόμα η συγκριτική μελέτη του υλικού με διαφορετική νόθευση π.χ.  $Br^-$ . Ακόμα, χρήσιμο θα ήταν να εξεταστεί η εξάπλωση της φωταύγειας σε μη ακτινοβολημένες περιοχές σε διάφορες θερμοκρασίες μέσω *micro-Raman* χαρτογράφησης (*mapping*). Συνδυαστικά με τη χαρτογράφηση, η συνεστιακή μικροσκοπία φθορισμού (*confocal fluorescence microscopy*) θα μπορούσε να δώσει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα σε επίπεδο μικροσκοπίας για τη διασπορά της φωταύγειας από το προσπίπτον σημείο της ακτινοβολίας. Αναντίρρητα ωφέλιμες καθίστανται επίσης οι μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (*SEM*) προκειμένου να διερευνηθεί αν υπάρχουν μορφολογικές επιπτώσεις από τις διαδικασίες αυτο-ίασης του υλικού (*self-healing*), από την υποβάθμιση που υφίσταται λόγω ακτινοβολίας. Τέλος, δεδομένου ότι διάφορες ερευνητικές εργασίες αναφέρουν διαφορές στις ιδιότητες που εκφράζουν οι περοβσκίτες αλογονιδίων υπό πίεση, προσοδοφόρα θα ήταν η μελέτη της φωταύγειας των υλικών της εργασίας υπό υδροστατική πίεση.

Θα αποτελούσε ωστόσο, σοβαρή παράλειψη να μην τονίσουμε ότι ο περοβσκίτης  $CsPbBr_3$ , λόγω της περιεκτικότητάς του σε μόλυβδο, δε θεωρείται ιδιαίτερος περιβαλλοντικά φιλικός. Επομένως συνιστάται η σύγκριση του με περοβσκίτες αλογονιδίων με διαφορετικά δισθενή κατιόντα (π.χ.  $Sn$ ), των οποίων η μελέτη μπορεί να κινηθεί στο προαναφερθέν πλαίσιο.

# Παράρτημα



## Παράρτημα Α΄

# Μοντέλα Αξιοπιστίας

Πίνακες σύγκρισης της αξιοπιστίας των δυο μοντέλων προσεγγίσεων: προσέγγιση με μία ζώνη τύπου Gauss (Gauss Fit) και προσέγγιση με δύο ζώνες τύπου Gauss (Cummulative Gauss Fit) - βλ. ενότητα 5.1.2.

### Α΄.1 Akaike information criterion (AIC)

	RSS	N	Params	AIC	Akaike Weight
Gauss Fit	$4.70 \times 10^8$	126	4	1917.25	$1.8 \times 10^{-99}$
Cummulative Gauss Fit	$1.21 \times 10^7$	126	7	1462.48	1

Το μοντέλο Cummulative Gauss Fit έχει μικρότερη τιμή AIC επομένως είναι πιο πιθανό να είναι σωστό. Αυτό το μοντέλο είναι  $5.67 \times 10^{98}$  φορές πιο πιθανό να είναι σωστό.

### Α΄.2 F-test

F	Numer.DF	Denom.DF	Prob >F
1506.04	3	119	0

Με στατιστική σημαντικότητα της τάξης 0.05, το μοντέλο Cummulative Gauss Fit είναι πιο πιθανό να είναι σωστό.

Σημ: Το αποτέλεσμα του F-test υποθέτει ότι τα δυο μοντέλα είναι εμφωλευμένα (*nested models*).

## Παράρτημα Β΄

### Πίνακες Προσαρμογής

Fitting των FWHM της κορυφής φωταύγειας και των προσεγγιστικών ζωνών curve 1 και curve 2 του καθαρού  $CsPbBr_3$  για διάφορα φίλτρα οπτικής πυκνότητας - βλ. ενότητα 6.2.

#### Β.1 1.0dB O.D. filter

1.0dB O.D. filter - "width"			
Model	Poly		
Equation	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_9x^9$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.054		
Adj. R-Square	0.998		
		Value	Standard Error
Width	$a_0$	190.69	124.27
Width	$a_1$	-8.47	5.87
Width	$a_2$	0.17	0.12
Width	$a_3$	-0.0018	$1.3 \times 10^{-3}$
Width	$a_4$	$1.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$
Width	$a_5$	$-5.0 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-8}$
Width	$a_6$	$1.3 \times 10^{-10}$	$1.2 \times 10^{-10}$
Width	$a_7$	$-2.1 \times 10^{-13}$	$2.1 \times 10^{-13}$
Width	$a_8$	$1.8 \times 10^{-16}$	$2.1 \times 10^{-16}$
Width	$a_9$	$-6.5 \times 10^{-20}$	$9.1 \times 10^{-20}$

Πίνακας Β.1 - Προσαρμογή του FWHM της κορυφής φωταύγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 1.0dB

1.0dB O.D. filter - "curve 1"			
Model	ExpGrol		
Equation	$y = A_1 \exp(x/t_1) + y_0$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.25		
Adj. R-Square	0.99		
		Value	Standard Error
Width	$y_0$	1.28	1.11
Width	$A_1$	4.77	0.79
Width	$t_1$	242.58	18.31
Width	$k$	0.0041	$3.11 \times 10^{-4}$
Width	$\tau$	168.15	12.69

Πίνακας Β.2 - Προσαρμογή του FWHM της curve 1 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 1.0dB

1dB O.D. filter - "curve 2"			
Model	Poly		
Equation	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_9x^9$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.31		
Adj. R-Square	0.998		
		Value	Standard Error
Width	$a_0$	-187.38	297.50
Width	$a_1$	8.65	14.06
Width	$a_2$	-0.15	0.28
Width	$a_3$	0.0015	$3.17 \times 10^{-3}$
Width	$a_4$	$-8.89 \times 10^{-6}$	$2.19 \times 10^{-5}$
Width	$a_5$	$3.15 \times 10^{-8}$	$9.74 \times 10^{-8}$
Width	$a_6$	$-6.59 \times 10^{-11}$	$2.78 \times 10^{-10}$
Width	$a_7$	$7.26 \times 10^{-14}$	$4.95 \times 10^{-13}$
Width	$a_8$	$-2.80 \times 10^{-17}$	$4.99 \times 10^{-16}$
Width	$a_9$	$-7.16 \times 10^{-21}$	$2.17 \times 10^{-19}$

Πίνακας Β'.3 - Προσαρμογή του FWHM της curve 2 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 1.0dB

## Β'.2 2.0dB O.D. filter

2.0dB O.D. filter - "width"			
Model	ExpGro1		
Equation	$y = A_1 \exp(x/t_1) + y_0$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.11		
Adj. R-Square	0.996		
		Value	Standard Error
Width	$y_0$	0.68	1.25
Width	$A_1$	6.88	1.02
Width	$t_1$	323.55	25.57
Width	$k$	0.0031	$2.44 \times 10^{-4}$
Width	$tau$	224.27	17.72

Πίνακας Β'.4 - Προσαρμογή του FWHM της κορυφής φωταύγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 2.0dB

2.0dB O.D. filter - "curve 1"			
Model	ExpGro1		
Equation	$y = A_1 \exp(x/t_1) + y_0$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.12		
Adj. R-Square	0.996		
		Value	Standard Error
Width	$y_0$	-5.048	1.88
Width	$A_1$	10.41	1.63
Width	$t_1$	388.58	35.47
Width	$k$	0.0026	$2.35 \times 10^{-4}$
Width	$tau$	269.34	24.58

Πίνακας Β'.5 - Προσαρμογή του FWHM της curve 1 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 2.0dB

2dB O.D. filter - "curve 2"			
Model	Poly		
Equation	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_9x^9$		
Reduced $\chi$ Sqr	1.21		
Adj. R-Square	0.98		
		Value	Standard Error
Width	$a_0$	-564.37	587.17
Width	$a_1$	29.01	27.75
Width	$a_2$	-0.62	0.56
Width	$a_3$	0.0074	$6.25 \times 10^{-3}$
Width	$a_4$	$-5.45 \times 10^{-5}$	$4.33 \times 10^{-5}$
Width	$a_5$	$2.57 \times 10^{-7}$	$1.92 \times 10^{-7}$
Width	$a_6$	$-7.76 \times 10^{-10}$	$5.49 \times 10^{-10}$
Width	$a_7$	$1.45 \times 10^{-12}$	$9.77 \times 10^{-13}$
Width	$a_8$	$-1.51 \times 10^{-15}$	$9.84 \times 10^{-16}$
Width	$a_9$	$6.77 \times 10^{-19}$	$4.28 \times 10^{-19}$

Πίνακας Β'6 - Προσαρμογή του FWHM της curve 2 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 2.0dB

### Β'3 3.0dB O.D. filter

3.0dB O.D. filter - "width"			
Model	ExpGro1		
Equation	$y = A_1 \exp(x/t_1) + y_0$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.51		
Adj. R-Square	0.99		
		Value	Standard Error
Width	$y_0$	-19.82	8.30
Width	$A_1$	26.14	7.75
Width	$t_1$	578.66	116.77
Width	$k$	0.0017	$3.49 \times 10^{-4}$
Width	$tau$	401.10	80.94

Πίνακας Β'7 - Προσαρμογή του FWHM της κορυφής φωταύγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 3.0dB

3.0dB O.D. filter - "curve 1"			
Model	ExpGro1		
Equation	$y = A_1 \exp(x/t_1) + y_0$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.40		
Adj. R-Square	0.98		
		Value	Standard Error
Width	$y_0$	-11.59	7.44
Width	$A_1$	16.36	6.94
Width	$t_1$	581.62	168.40
Width	$k$	0.0017	$4.98 \times 10^{-4}$
Width	$tau$	403.15	116.72

Πίνακας Β'8 - Προσαρμογή του FWHM της curve 1 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 3.0dB

3.0dB O.D. filter - "curve 2"			
Model	ExpGro1		
Equation	$y = A_1 \exp(x/t_1) + y_0$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.56		
Adj. R-Square	0.98		
		Value	Standard Error
Width	$y_0$	-12.09	9.03
Width	$A_1$	20.29	8.44
Width	$t_1$	587.90	167.49
Width	$k$	0.0017	$4.85 \times 10^{-4}$
Width	$tau$	407.50	116.09

Πίνακας Β'.9 – Προσαρμογή του FWHM της curve 2 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρο οπτικής πυκνότητας 3.0dB

#### Β'.4 3.0+1.0dB O.D. filters

3.0 + 1.0dB O.D. filters - "width"			
Model	Poly		
Equation	$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_9x^9$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.67		
Adj. R-Square	0.99		
		Value	Standard Error
Width	$a_0$	-1507.95	435.60
Width	$a_1$	75.51	20.59
Width	$a_2$	-1.59	0.41
Width	$a_3$	0.019	$4.64 \times 10^{-3}$
Width	$a_4$	$-1.33 \times 10^{-4}$	$3.21 \times 10^{-5}$
Width	$a_5$	$6.08 \times 10^{-7}$	$1.43 \times 10^{-7}$
Width	$a_6$	$-1.78 \times 10^{-9}$	$4.07 \times 10^{-10}$
Width	$a_7$	$3.23 \times 10^{-12}$	$7.25 \times 10^{-13}$
Width	$a_8$	$-3.31 \times 10^{-15}$	$7.30 \times 10^{-16}$
Width	$a_9$	$1.46 \times 10^{-18}$	$3.18 \times 10^{-19}$

Πίνακας Β'.10 – Προσαρμογή του FWHM της κορυφής φωταύγειας στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρα οπτικής πυκνότητας 3.0 + 1.0dB

3.0 + 1.0dB O.D. filters - "curve 1"			
Model	Linear		
Equation	$y = a + bx$		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	12.88		
Pearson's r	0.99		
Adj. R-Square	0.98		
		Value	Standard Error
Width	Intercept	3.79	0.27
Width	Slope	0.043	$9.87 \times 10^{-4}$

Πίνακας Β'.11 – Προσαρμογή του FWHM της curve 1 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρα οπτικής πυκνότητας 3.0 + 1.0dB

3.0 + 1.0dB O.D. filters - "curve 2"			
Model	Cubic		
Equation	$y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$		
Reduced $\chi$ Sqr	0.93		
Adj. R-Square	0.97		
		Value	Standard Error
Width	<i>A</i>	1.85	2.36
Width	<i>B</i>	0.20	0.03
Width	<i>C</i>	$-8.65 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-4}$
Width	<i>D</i>	$1.36 \times 10^{-6}$	$1.83 \times 10^{-7}$

**Πίνακας Β.12** – Προσαρμογή του FWHM της curve 2 στο καθαρό  $CsPbBr_3$  για φίλτρα οπτικής πυκνότητας 3.0 + 1.0dB

# Βιβλιογραφία

- [1] Manser, Joseph S., Christians, Jeffrey A., and Kamat, Prashant V.: *Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites*. Chemical Reviews, 116(21):12956–13008, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136>.
- [2] Boix, Pablo P., Agarwala, Shweta, Koh, Teck Ming, Mathews, Nripan, and Mhaisalkar, Subodh G.: *Perovskite solar cells: Beyond methylammonium lead iodide*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(5):898–907, 2015. <https://doi.org/10.1021/jz502547f>.
- [3] Zeier, Wolfgang G., Zevalkink, Alex, Gibbs, Zachary M., Hautier, Geoffroy, Kanatzidis, Mercouri G., and Snyder, G. Jeffrey: *Thinking like a chemist: Intuition in thermoelectric materials*. Angewandte Chemie, 55(24):6826–6841, 2016. <https://doi.org/10.1002/anie.201508381>.
- [4] Parrott, Elizabeth S., Milot, Rebecca L., Stergiopoulos, Thomas, Snaith, Henry J., Johnston, Michael B., and Herz, Laura 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, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00322>.
- [5] Peters, J. A., Liu, Zhifu, Yu, Ruihan, McCall, K. M., He, Yihui, Kanatzidis, M. G., and Wessels, B.: *Carrier recombination mechanism in CsPbBr<sub>3</sub> revealed by time-resolved photoluminescence spectroscopy*. Physical Review B, 100:235305, 2019. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.235305>.
- [6] Maculan, Giacomo, Sheikh, Arif D., Abdelhady, Ahmed L., Saidaminov, Makhsud I., Haque, Md Azimul, Murali, Banavoth, Alarousu, Erkki, Mohammed, Omar F., Wu, Tom, and Bakr, Osman M.: *CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> single crystals: Inverse temperature crystallization and visible-blind uv-photodetector*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(19):3781–3786, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01666>.
- [7] Ibach, Harald and Lüth, Hans: *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [8] Braslavsky, S. E.: *Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition*. Pure and Applied Chemistry, 2007.
- [9] Dzebo, Damir: *Photon Upconversion through Triplet-Triplet Annihilation: Towards Higher Efficiency and Solid State Applications*. PhD thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, September 2016. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34379.18722>.
- [10] Roosbroeck, W. van and Shockley, W.: *Photon-radiative recombination of electrons and holes in germanium*. Phys. Rev., 94:1558–1560, 1954. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1558>.
- [11] Kuzmany, Hans: *Solid-State Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [12] Perrin, Francis: *La fluorescence des solutions - Induction moléculaire – Polarisation et durée d'émission - Photochimie*. Annales de Physique, 1929. <http://doi.org/10.1051/anphys/192910120169>.
- [13] Rose, Gustav: *In De Novis Quibusdam Fossilibus Quae in Montibus Uraliis Inveniuntur*. AG Schade: Berlin, 1839.
- [14] Weber, Dieter: *CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur/ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure*. Zeitschrift für Naturforschung B, 33, 1978. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>.

- [15] Glazer, A. M.: *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 28(11):3384–3392, 1972. <https://doi.org/10.1107/S0567740872007976>.
- [16] Walsh, Aron: *Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic–inorganic halide perovskites*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(11):5755–5760, 2015. <https://doi.org/10.1021/jp512420b>.
- [17] Mitzi, David B.: *Tempenglishg and structural engineering in organic–inorganic perovskites*. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, pages 1–12, 2001. <http://dx.doi.org/10.1039/B007070J>.
- [18] Goldschmidt, V. M.: *Die Gesetze der Krystallochemie*. Naturwissenschaften, 14(21):477–485, 1926. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [19] Li, Chonghea, Lu, Xionggang, Ding, Weizhong, Feng, Liming, Gao, Yonghui et Guo, Ziming: *Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) Halide Perovskites*. Acta Crystallographica Section B, 64(6) :702–707, 2008. <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>.
- [20] Kieslich, Gregor, Sun, Shijing, and Cheetham, Anthony K.: *Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog*. Chemical Science, 5:4712–4715, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/C4SC02211D>.
- [21] Burdett, Jeremy K.: *From bonds to bands and molecules to solids*. Progress in Solid State Chemistry, 15(3):173 – 255, 1984. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(84\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0079-6786(84)90002-5).
- [22] Cox, P. A.: *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford University Press, 1987.
- [23] Varshni, Y.P.: *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. Physica, 34(1):149 – 154, 1967. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6).
- [24] Syassen, K., Christensen, N. E., Winzen, H., Fischer, K., and Evers, J.: *Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure*. Physical Review B, 35:4052–4059, 1987. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.4052>.
- [25] Božin, Emil S., Malliakas, Christos D., Souvatzis, Petros, Proffen, Thomas, Spaldin, Nicola A., Kanatzidis, Mercouri G., and Billinge, Simon J. L.: *Entropically stabilized local dipole formation in lead chalcogenides*. Science, 330(6011):1660–1663, 2010. <https://science.sciencemag.org/content/330/6011/1660>.
- [26] Miao, Maosheng, Brgoch, Jakoah, Krishnapriyan, Aditi, Goldman, Abby, Kurzman, Joshua A., and Seshadri, Ram: *On the stereochemical inertness of the auride lone pair: Ab initio studies of AAu (A = K, Rb, Cs)*. Inorganic Chemistry, 52(14):8183–8189, 2013. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic400947p>.
- [27] Schoop, Leslie M., Mùchler, Lukas, Felser, Claudia, and Cava, R. J.: *Lone pair effect, structural distortions, and potential for superconductivity in 1l perovskites*. Inorganic Chemistry, 52(9):5479–5483, 2013. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic400381g>.
- [28] Walsh, Aron and Watson, Graeme W.: *The origin of the stereochemically active pb(ii) lone pair: DFT calculations on PbO and PbS*. Journal of Solid State Chemistry, 178(5):1422 – 1428, 2005. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459605000472>.
- [29] Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Kandpal, H. C., and Seshadri, Ram: *First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the iv-vi rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb*. Physical Review B, 67:125111, 2003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.125111>.
- [30] Stoumpos, Constantinos C., Malliakas, Christos D., Peters, John A., Liu, Zhifu, Sebastian, Maria, Im, Jino, Chasapis, Thomas C., Wibowo, Arief C., Chung, Duck Young, Freeman, Arthur J., Wessels, Bruce W., and Kanatzidis, Mercouri 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, 2013. <https://doi.org/10.1021/cg400645t>.
- [31] Kroumova, E., Aroyo, M.I., Perez-Mato, J.M., Kirov, A., Capillas, C., Ivantchev, S., and Wondratschek, H.: *Bilbao crystallographic server : Useful databases and tools for phase-transition studies*. Phase Transitions, 76(1-2):155–170, 2003. <https://doi.org/10.1080/0141159031000076110>.



- [32] Zhang, Hongjian, Wang, Fangbao, Lu, Yufei, Sun, Qihao, Xu, Yadong, Zhang, Bin Bin, Jie, Wanqi, and Kanatzidis, Mercouri G.: *High-sensitivity X-ray detectors based on solution-grown caesium lead bromide single crystals*. *Journal of Materials Chemistry C*, 8:1248–1256, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/C9TC05490A>.
- [33] Luke, P. N.: *Single-polarity charge sensing in ionization detectors using coplanar electrodes*. *Applied Physics Letters*, 65(22):2884–2886, 1994. <https://doi.org/10.1063/1.112523>.
- [34] Steirer, K. Xerxes, Schulz, Philip, Teeter, Glenn, Stevanovic, Vladan, Yang, Mengjin, Zhu, Kai et Berry, Joseph J.: *Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite*. *ACS Energy Letters*, 1 :360–366, 2016. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00196>.
- [35] Kang, Jun and Wang, Lin Wang: *High defect tolerance in lead halide perovskite CsPbBr<sub>3</sub>*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8:489–493, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02800>.
- [36] Alkauskas, Audrius, McCluskey, Matthew D., and Walle, Chris G. Van de: *Tutorial: Defects in semiconductors—combining experiment and theory*. *Journal of Applied Physics*, 119(18):181101, 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4948245>.
- [37] Kontos, Athanassios G., Kaltzoglou, Andreas, Arfanis, Michalis K., McCall, Kyle M., Stoumpos, Constantinos C., Wessels, Bruce W., Falaras, Polycarpos, and Kanatzidis, Mercouri G.: *Dynamic disorder, band gap widening, and persistent near-ir photoluminescence up to at least 523 k in ASnI<sub>3</sub> perovskites (A = Cs<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> and NH<sub>2</sub>–CH = NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(46):26353–26361, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10218>.
- [38] Du, Mao Hua: *Density functional calculations of native defects in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: Effects of spin–orbit coupling and self-interaction error*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(8):1461–1466, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00199>.
- [39] Meggiolaro, Daniele, Motti, Silvia G., Mosconi, Edoardo, Barker, Alex J., Ball, James, Perini, Carlo Andrea Riccardo, Deschler, Felix, Petrozza, Annamaria, and Angelis, Filippo De: *Iodine chemistry determines the defect tolerance of lead-halide perovskites*. *Energy Environ. Sci.*, 11:702–713, 2018. <http://dx.doi.org/10.1039/C8EE00124C>.
- [40] Yang, Woon Seok, Park, Byung Wook, Jung, Eui Hyuk, Jeon, Nam Joong, Kim, Young Chan, Lee, Dong Uk, Shin, Seong Sik, Seo, Jangwon, Kim, Eun Kyu, Noh, Jun Hong, and Seok, Sang Il: *Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells*. *Science*, 356(6345):1376–1379, 2017. <https://science.sciencemag.org/content/356/6345/1376>.
- [41] Baumann, Andreas, V  th, Stefan, Rieder, Philipp, Heiber, Michael C., Tvingstedt, Kristofer, and Dyakonov, Vladimir: *Identification of trap states in perovskite solar cells*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(12):2350–2354, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00953>.
- [42] Heo, Sung, Seo, Gabseok, Lee, Yonghui, Lee, Dongwook, Seol, Minsu, Lee, Jooho, Park, Jong Bong, Kim, Kihong, Yun, Dong Jin, Kim, Yong Su, Shin, Jai Kwang, Ahn, Tae Kyu, and Nazeeruddin, Mohammad Khaja: *Deep level trapped defect analysis in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy*. *Energy Environ. Sci.*, 10:1128–1133, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/C7EE00303J>.
- [43] Zhang, Xie, Turiansky, Mark E., and Walle, Chris G. Van de: *Correctly assessing defect tolerance in halide perovskites*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(11):6022–6027, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01324>.
- [44] Wiegel, M., Emond, M.H.J., Stobbe, E.R., and Blasse, G.: *Luminescence of alkali tantalates and niobates*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(8):773 – 778, 1994. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369794900302>.
- [45] Nikl, M., Nitsch, K., Polak, K., Pazzi, G. P., Fabeni, P., Citrin, D. S., and Gurioli, M.: *Optical properties of the Pb<sup>2+</sup>-based aggregated phase in a cscl host crystal: Quantum-confinement effects*. *Physical Review B*, 51:5192–5199, 1995. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.5192>.
- [46] Sommerdijk, J.L. and Bril, A.: *Divalent europium luminescence in perovskite-like alkaline-earth alkaline fluorides*. *Journal of Luminescence*, 11(5):363 – 367, 1976. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022231376900211>.

- [47] Srivastava, A.M., Ackerman, J.F., and Beers, W.W.: *On the luminescence of Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M = Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>)*. Journal of Solid State Chemistry, 134(1):187 – 191, 1997. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459697975745>.
- [48] Steensel, L.I. van, Bokhove, S.G., Craats, A.M. van de, Blank, J. de, and Blasse, G.: *The luminescence of Bi<sup>3+</sup> in LaInO<sub>3</sub> and some other perovskites*. Materials Research Bulletin, 30(11):1359 – 1362, 1995. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540895001298>.
- [49] Papavassiliou, G.C. and Koutselas, I.B.: *Structural, optical and related properties of some natural three- and lower-dimensional semiconductor systems*. Synthetic Metals, 71(1):1713 – 1714, 1995. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967799403017Z>.
- [50] Moreira, Mario L., Paris, Elaine C., Nascimento, Gabriela S. do, Longo, Valeria M., Sambrano, Julio R., Mastelaro, Valmor R., Bernardi, Maria I.B., Andrés, Juan, Varela, José A., and Longo, Elson: *Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight*. Acta Materialia, 57(17):5174 – 5185, 2009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964540900442X>.
- [51] Mizoguchi, Hiroshi, Eng, Hank W., and Woodward, Patrick M.: *Probing the electronic structures of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn<sup>4+</sup> or Sb<sup>5+</sup>*. Inorganic Chemistry, 43(5):1667–1680, 2004. <https://doi.org/10.1021/ic034551c>.
- [52] Kato, Hideki, Kobayashi, Hisayoshi, and Kudo, Akihiko: *Role of Ag<sup>+</sup> in the band structures and photocatalytic properties of AgMO<sub>3</sub> (M: Ta and Nb) with the perovskite structure*. The Journal of Physical Chemistry B, 106(48):12441–12447, 2002. <https://doi.org/10.1021/jp025974n>.
- [53] Song, Zhen, Zhao, Jing, and Liu, Quanlin: *Luminescent perovskites: recent advances in theory and experiments*. Inorganic Chemistry Frontiers, 6:2969–3011, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/C9QI00777F>.
- [54] Dar, M. Ibrahim, Jacopin, Gwénolé, Meloni, Simone, Mattoni, Alessandro, Arora, Neha, Boziki, Ariadni, Zakeeruddin, Shaik Mohammed, Rothlisberger, Ursula, and Grätzel, Michael: *Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites*. Science Advances, 2(10), 2016. <https://advances.sciencemag.org/content/2/10/e1601156>.
- [55] Edgar, Andy: *Luminescent Materials*, chapter 38, pages 997–1012. Springer, Cham, 2017, ISBN 978-3-319-48931-5. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>.
- [56] Shinde, Kartik N.: *Basic Mechanisms of Photoluminescence*, chapter 2, pages 41–59. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012, ISBN 978-3-642-34311-7. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34312-4>.
- [57] Yang, Fang, Wilkinson, M., Austin, E. J., and O'Donnell, K. P.: *Origin of the stokes shift: A geometrical model of exciton spectra in 2d semiconductors*. Physical Review Letters, 70:323–326, 1993. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.323>.
- [58] Guo, Yinsheng, Yaffe, Omer, Hull, Trevor D., Owen, Jonathan S., Reichman, David R., and Brus, Louis E.: *Dynamic emission stokes shift and liquid-like dielectric solvation of band edge carriers in lead-halide perovskites*. Nature Communications, 10:1175, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09057-5>.
- [59] Kashyap, Hemant K. and Biswas, Ranjit: *Stokes shift dynamics in ionic liquids: Temperature dependence*. The Journal of Physical Chemistry B, 114(50):16811–16823, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp106271n>.
- [60] Sze, S. M. and Ng, Kwok K.: *Photodetectors and Solar Cells*, pages 663–742. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, ISBN 9780470068328. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470068328.ch13>.
- [61] Editors, Encyclopaedia Britannica: *Solid-state detector*, February 2011. <https://www.britannica.com/science/solid-state-detector>.
- [62] Kuzmany, Hans: *Solid-State Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [63] Li, Ying, Shi, Zhifeng, Lei, Lingzhi, Zhang, Fei, Ma, Zhuangzhuang, Wu, Di, Xu, Tingting, Tian, Yongtao, Zhang, Yuantao, Du, Guotong, Shan, Chongxin, and Li, Xinjian: *Highly stable perovskite photodetector based on vapor-processed micrometer-scale CsPbBr<sub>3</sub> microplatelets*. Chemistry of Materials, 30(19):6744–6755, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02435>.

- [64] Ramasamy, Parthiban, Lim, Da Hye, Kim, Bumjin, Lee, Seung Ho, Lee, Min Sang, and Lee, Jong Soo: *All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications*. Chemical Communications, 52:2067–2070, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC08643D>.
- [65] Dong, Rui, Fang, Yanjun, Chae, Jungseok, Dai, Jun, Xiao, Zhengguo, Dong, Qingfeng, Yuan, Yongbo, Centrone, Andrea, Zeng, Xiao Cheng, and Huang, Jinsong: *High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites*. Advanced Materials, 27(11):1912–1918, 2015. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201405116>.
- [66] Bao, Chunxiong, Yang, Jie, Bai, Sai, Xu, Weidong, Yan, Zhibo, Xu, Qingyu, Liu, Junming, Zhang, Wenjing, and Gao, Feng: *High performance and stable all-inorganic metal halide perovskite-based photodetectors for optical communication applications*. Advanced Materials, 30(38):1803422, 2018. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201803422>.
- [67] Bolotnikov, A. E., Babalola, S., Camarda, G. S., Cui, Y., Gul, R., Egarievwe, S. U., Fochuk, P. M., Fuerstnau, M., Horace, J., Hossain, A., Jones, F., Kim, K. H., Kopach, O. V., McCall, B., Marchini, L., Raghothamachar, B., Taggart, R., Yang, G., Xu, L., and James, R. B.: *Correlations between crystal defects and performance of CdZnTe detectors*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 58(4):1972–1980, 2011. <https://ieeexplore.ieee.org/document/5960003>.
- [68] Kulbak, Michael, Cahen, David, and Hodes, Gary: *How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? efficient CsPbBr<sub>3</sub> cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(13):2452–2456, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00968>.
- [69] He, Yihui, Matei, Liviu, Jung, Hee Joon, McCall, K. M., Chen, Michelle, Stoumpos, Constantinos C., Liu, Zhifu, Peters, J. A., Chung, Duck Young B., W. Wessels, Wasielewski, Michael R., Dravid, Vinayak P., Burger, Arnold, and Kanatzidis, M. G.: *High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr<sub>3</sub> single crystals*. Nature Communications, 9:1609, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04073-3>.
- [70] Chen, Qiushui, Wu, Jing, Ou, Xiangyu, Huang, Bolong, Almutlaq, Jawaher, Zhumeckenov, Ayan A., Guan, Xinwei, Han, Sanyang, Liang, Liangliang, Yi, Zhigao, Li, Juan, Xie, Xiaoji, Wang, Yu, Li, Ying, Fan, Dianyuan, Teh, Daniel B. L., All, Angelo H., Mohammed, Omar F., Bakr, Osman M., Wu, Tom, Bettinelli, Marco, Yang, Huanghao, Huang, Wei, and Liu, Xiaogang: *All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators*. Nature, 561(7721):88–93, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0451-1>.
- [71] Pan, Weicheng, Wu, Haodi, Luo, Jiajun, Deng, Zhenzhou, Ge, Cong, Chen, Chao, Jiang, Xiaowei, Yin, Wan Jian, Niu, Guangda, Zhu, Lujun, Yin, Lixiao, Zhou, Ying, Xie, Qingguo, Ke, Xiaoxing, Sui, Manling, and Tang, Jiang: *Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> single-crystal x-ray detectors with a low detection limit*. Nature Photonics, 11:726–732, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41566-017-0012-4>.
- [72] NANO-RAMAN Molecular Imaging Laboratory, School of Marine & Atmospheric Sciences at Stony Brook University. <https://you.stonybrook.edu/nanoraman/linkam-thms600-hotcoad-stage/>.
- [73] Ράπτης, Ιωάννης: *Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής*, 2016.
- [74] Li-Gong, Zhang, De-Zhen, Shen, Xi-Wu, Fan, and Shao-Zhe, Lu: *Exciton-phonon scattering in CdSe/ZnSe quantum dots*. Chinese Physics Letters, 19(4):578–580, 2002. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/19/4/340>.
- [75] Kulbak, Michael, Gupta, Satyajit, Kedem, Nir, Levine, Igal, Bendikov, Tatyana, Hodes, Gary, and Cahen, David: *Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(1):167–172, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02597>.
- [76] Sebastian, M., Peters, J. A., Stoumpos, C. C., Im, J., Kostina, S. S., Liu, Z., Kanatzidis, M. G., Freeman, A. J., and 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, Condensed Matter and Materials Physics, 92(23), 2015. <https://www.osti.gov/servlets/purl/1494838>.

- [77] Fabini, Douglas H., Laurita, Geneva, Bechtel, Jonathon S., Stoumpos, Constantinos C., Evans, Hayden A., Kontos, Athanassios G., Raptis, Yannis S., Falaras, Polycarpos, Ven, Anton Van der, Kanatzidis, Mercouri G., and Seshadri, Ram: *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, 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06287>.
- [78] Ceratti, Davide Raffaele, Rakita, Yevgeny, Cremonesi, Llorenç, Tenne, Ron, Kalchenko, Vyacheslav, Elbaum, Michael, Oron, Dan, Potenza, Marco Alberto Carlo, Hodes, Gary, and Cahen, David: *Self-healing inside APbBr<sub>3</sub> halide perovskite crystals*. *Advanced Materials*, 30(10):1706273, 2018. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201706273>.

