



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη
με φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας
του ανόργανου περοβσκίτη $CsPbBr_3$
εμπλουτισμένου με Br

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ-ΠΑΡΑΣΚΕΥΑ Ε. ΓΕΡΑΚΙΝΗ

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

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών
Τομέας Φυσικής

Μελέτη
με φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας
του ανόργανου περοβσκίτη $CsPbBr_3$
εμπλουτισμένου με Br

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ-ΠΑΡΑΣΚΕΥΑ Ε. ΓΕΡΑΚΙΝΗ

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή τη 17^η Σεπτεμβρίου, 2020.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....
Κόντος Αθανάσιος
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ράπτης Ιωάννης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Τσουκαλάς Δημήτριος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020

(Υπογραφή)

.....

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ - ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ Ε. ΓΕΡΑΚΙΝΗΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών, Ε.Μ.Π.

© 2020 – All rights reserved



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών
Τομέας Φυσικής

Copyright © Δημήτριος - Παρασκευάς Ε. Γερακίνης, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. 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 τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα καταρχάς να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κύριο Αθανάσιο Κόντο για όλη τη βοήθεια και τις γνώσεις που μου προσέφερε καθ'όλη τη διάρκεια τόσο της πειραματικής υλοποίησης, όσο και της συγγραφής της παρούσας εργασίας. Ακόμα, θέλω να ευχαριστήσω τον συνεπιβλέποντά μου, Καθηγητή του αυτού Ιδρύματος, κύριο Ιωάννη Ράπτη, για όλες τις πολύτιμες συμβουλές και εύστοχες διορθώσεις του, στις οποίες το παρόν έργο χρωστάει σε έναν βαθμό τη μορφή του.

Η συγγραφή αυτών των σελίδων ξεκίνησε μέσα στις δύσκολες μέρες του Μαρτίου του 2020, στην καρδιά της καραντίνας για τον COVID-19 και παρότι κάθε φυσική συνάντηση με τους επιβλέποντές μου είχε προ πολλού διακοπεί, χάρις στις τακτικές τηλεφωνικές μας επικοινωνίες και τις εβδομαδιαίες βάσης «συναντήσεις» μας μέσω ειδικής διαδικτυακής πλατφόρμας εξ αποστάσεως συναντήσεων που αυτοί επεδίωχαν κατάφεραν να μηδενίσουν τις αποστάσεις, να ξεορκίσουν τις τεχνικές δυσκολίες που επιφέρει ο αυτοπεριορισμός και να με βοηθήσουν να εξελιχθεί απρόσκοπτα η συγγραφή της παρούσας εργασίας. Θέλω να τους εκφράσω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ για αυτό.

Ένα ευχαριστώ χρειάζεται να απευθύνω και στην ομάδα του κύριου Καθηγητή Μερκούριου Κανατζίδη, στο Northwestern University και τους κύριους Δόκτορες Duck Young Chung και Wenwen Li, οι οποίοι κατασκεύασαν και μας έστειλαν τα δείγματα που μελετήσαμε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Χρειάζεται ακόμα να πω ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον κύριο Καθηγητή Σπυρίδωνα Γαρδελή, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Οπτικών και Ηλεκτρικών Μετρήσεων του Τομέα Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την αμέριστη βοήθειά του και την παραχώρηση μέρους του εργαστηρίου και του εξοπλισμού τού, για τις ανάγκες μας, για την υλοποίηση των πειραμάτων φωταύγειας με τη διάταξη οπτικής ίνας—φασματομέτρου—CCD.

Τέλος, θέλω να αποτείνω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Πέπη και Βαγγέλη, για όλη τη στήριξη, τη βοήθεια και την αγάπη τους, όλα αυτά τα χρόνια. Σε αυτούς χρωστάω τη φύση των στόχων μου.

Περίληψη

Παρόλο που οι πρώτες μελέτες γύρω από τη δομή των κρυσταλλικών αλογονιδίων του μολύβδου, CsPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$), είχαν αρχίσει να κάνουν την εμφάνισή τους ήδη από τη δεκαετία του '60, μόλις πριν από δέκα χρόνια κατάφερε αυτή η οικογένεια υλικών να αναδυθεί ως πολλά υποσχόμενη για φωτοβολταϊκές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Αυτή η δεύτερη «ανακάλυψη» τους, το 2009, όρισε την αρχή της αποκάλυψης των ιδανικών τους ιδιοτήτων για πλήθος εφαρμογών, όπως ανιχνευτές ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας, LEDs, lasers, ηλιακές κυψελίδες και φωτοανιχνευτές.

Ως εκ τούτου, οι περοβσκιτες μετάλλου-αλογονιδίου είναι αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων τους και για τη χρήση τους σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις χαμηλού κόστους. Έχουν αναδειχθεί ως υλικά αναφοράς για τους «απορροφητές» των φωτοβολταϊκών που μπορούν να συντεθούν με τεχνικές επεξεργασίας διαλυμάτων και η απόδοση μετατροπής ενέργειας που επιδεικνύουν έχει ανέβει πάνω από το 20%, προσεγγίζοντας «απειλητικά» τις αντίστοιχες τιμές του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, εντός μόλις μίας δεκαετίας.

Στην παρούσα εργασία ασχολούμαστε με τη μελέτη, μέσω φασματοσκοπίας της φωταύγειας, του ανόργανου περοβσκιτικού βρωμιδίου του μολύβδου, CsPbBr_3 . Στα πειράματά μας, χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις μας δύο μονοκρυσταλλικά δείγματα: το ένα ήταν από το ενδογενές υλικό και το άλλο από το εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου (0.1–0.2%) CsPbBr_3 . Ο εμπλουτισμός αυτός στόχευε στη μείωση της συγχέντρωσης των ατελειών της κρυσταλλικής δομής. Πραγματοποιήθηκαν, μετρήσεις θερμοκρασιακής εξάρτησης, υπό αδρανείς συνθήκες (περιβάλλον αζώτου ή αργού), για θερμοκρασίες από 80 K έως και 440 K, και για τα δύο δείγματα, αλλά και χρονικής εξάρτησης, στο μη εμπλουτισμένο δείγμα, για συνολική έκθεση ίση με 10^3 s. Ομοίως και στα δύο δείγματα, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε εκθετική μείωση της ολοκληρωμένης έντασης της φωτοφωταύγειας (σχεδόν κατά τέσσερις τάξεις μεγέθους), γραμμική αύξηση της τιμής του FWHM (κατά μέσο όρο ίση με 20 nm) και μετατόπιση προς το ερυθρό για τις τρεις από τις τέσσερις σειρές μετρήσεων που πραγματοποιήσαμε (κατά 5–9 nm). Μόνο το εμπλουτισμένο δείγμα, για πυκνότητα ισχύος της διεγείρουσας ακτινοβολίας $\text{PD}=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, παρουσίασε «ιώδη» μετατόπιση (κατά 5.9 nm). Συναρτήσεως του χρόνου, η ένταση της φωτοφωταύγεια μειώθηκε εκθε-

τικά και για τις δύο τιμές πυκνότητας ισχύος: για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, η σταθερά χρόνου υπολογίστηκε, κατά μέσο όρο, κοντά στα 362 s, ενώ για $PD=0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, κοντά στα 287 s. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η σταθερά χρόνου εξαρτάται σε κάποιον βαθμό από την πυκνότητα ισχύος.

Λέξεις Κλειδιά

ανόργανοι περοβσκίτες αλογονιδίων, CsPbBr_3 , φωτοφωταύγεια, χρονοεξαρτώμενη φωτοφωταύγεια, εμπλουτισμός (doping), ηλιακές κυψελίδες

Abstract

Despite the fact that the first studies concerning the structure of the ternary caesium lead halide crystalline compounds, CsPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$), had made their appearance as long before as the 1960's, only a decade ago this family of materials emerged as promising for photovoltaic and optoelectronic applications. Their "rediscovery" in 2009 led to be contemplated how apt these compounds have been for a wide gamut of applications, such as: high-energy radiation detectors, LEDs, lasers, solar cells and photodetectors.

Hence, metal-halide perovskites, ever since, have been generating enormous excitement and attracting a feverish interest for their unique abilities in large-scale and cost-effective manufacturing into optoelectronic devices. They have become renown as a benchmark material, a solution-processed photovoltaic absorber with conversion efficiencies above 20%, soaring to those achieved in polycrystalline silicon, within a time period of only ten years.

In this thesis, we perform a study of photoluminescence, through spectroscopy of the fully inorganic caesium lead bromide perovskite, CsPbBr_3 . In our experiments, we carried out measurements upon two single-crystal samples: the intrinsic and one doped with bromide atoms CsPbBr_3 at a concentration of 0.1–0.2%. This doping intended to decrease the concentration of defects in the crystal structure. Temperature-dependent steady-state and time-resolved photoluminescence spectrums were acquired in a temperature range from 80 K up to 440 K and for total illumination time of 10^3 s, from both and from the undoped sample respectively, under nitrogen or argon ambient atmosphere. For both samples, an exponential thermal quenching is observed (about four orders of magnitude), a linear thermal increase of the FWHM value (an average of 20 nm) and a redshift in the three out of four series of measurements we acquired (about 5–9 nm). Only the doped sample, under the regime of $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ excitation power density value blueshifted (by about 5.9 nm). Our time-resolved experiments revealed that the intensity of photoluminescence quenched exponentially for both values of power density: for $\text{PD}=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, we calculated an average time constant of about 362 s, while for $\text{PD}=0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, we calculated an average time constant of about 287 s.

This result reveals some degree of dependency for the value of time constant from the value of power density.

Keywords

inorganic halide perovskites, CsPbBr₃, photoluminescence, time-resolved photoluminescence, doping, solar cells, PL, TRPL

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	iii
Abstract	v
Περιεχόμενα	viii
Κατάλογος Σχημάτων	xi
1 Εισαγωγή	1
1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής	1
1.2 Οργάνωση της διπλωματικής διατριβής	2
2 Θεωρητικό υπόβαθρο	3
2.1 Φασματοσκοπία	3
2.1.1 Φάσμα	4
2.2 Φωταύγεια	5
2.2.1 Φωτοφωταύγεια	7
2.2.2 Φθορισμός και φωσφορισμός	7
2.3 Περί φυσικής στερεάς κατάστασης	11
2.3.1 Εισαγωγή στην κρυσταλλική δομή	11
2.3.2 Ηλεκτρόνια εντός κρυσταλλικού πλέγματος	13
2.3.3 Εισαγωγή στους περοβσκίτες	19
3 Φυσική των περοβσκιτών	21
3.1 Περοβσκιτική κρυσταλλική δομή	22
3.2 Περοβσκιτικά αλογονίδια	25
3.3 Περοβσκίτες $CsPbBr_3$	26
3.4 Μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων	29
3.5 Εφαρμογές των περοβσκιτών	36

4	Πειραματικές Διατάξεις	43
4.1	Διάταξη μετρήσεων macro-φωταύγειας διπλού φασματομέτρου	45
4.2	Διάταξη μετρήσεων macro-φωταύγειας οπτικής ίνας και CCD	47
5	Μετρήσεις στο μη εμπλουτισμένο $CsPbBr_3$	49
5.1	Πειραματική διαδικασία	49
5.2	Ποιοτική ανάλυση	50
5.2.1	Χαρακτηριστικά της ολοκληρωμένης ζώνης εκπομπής	50
5.2.2	Χρονική εξάρτηση της έντασης της φωτοφωταύγειας	60
5.3	Ανάλυση των φασμάτων της φωταύγειας με δύο επιμέρους ζώνες	66
5.4	Παραμετροποιημένη περιγραφή της μεταβολής της έντασης της φωταύγειας με το χρόνο	74
5.5	Αποτελέσματα περί της θερμοκρασιακής και χρονικής εξάρτησης της φωταύγειας του $CsPbBr_3$ στη βιβλιογραφία	85
5.6	Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με εκείνα της βιβλιογραφίας	94
6	Μετρήσεις στο εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου $CsPbBr_3$	97
6.1	Πειραματική διαδικασία	97
6.2	Ποιοτική ανάλυση	97
6.2.1	Χαρακτηριστικά της ολοκληρωμένης ζώνης εκπομπής	97
6.3	Ανάλυση των φασμάτων της φωταύγειας με δύο επιμέρους ζώνες	109
6.4	Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με εκείνα της βιβλιογραφίας	114
7	Συμπεράσματα	117
	Λίστα αναφορών	119
	Μεταφράσεις ξένων όρων	125

Κατάλογος Σχημάτων

2.1	Ο Newton πειραματίζεται με ένα πρίσμα	4
2.2	Κυριότερα είδη φωταύγειας και οι αντίστοιχες πηγές ενέργειάς τους . . .	6
2.3	Διάγραμμα Jablonski, μηχανισμών εκπομπής φωτοφωταύγειας	7
2.4	Συνδυασμοί ιδιοτροφορμών ζεύγους ηλεκτρονίων	9
2.5	Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα	10
2.6	Διδιάστατο πλάγιο πλέγμα με δύο θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης .	12
2.7	Κύμα Bloch στη μία διάσταση	17
2.8	Είδη ενεργειακών χασμάτων στα υλικά	17
2.9	Εξιτονικά ενεργειακά επίπεδα	18
3.1	Μοναδιαία κυψελίδα ABX_3	22
3.2	Σχέση κρυσταλλικού συστήματος και παράγοντα δομής Goldschmidt .	24
3.3	Κυβική μοναδιαία κυψελίδα $CsPbBr_3$	26
3.4	Φύλλο νανοκρυστάλλων $CsPbBr_3$ πάνω σε γυαλί χαλαζία	26
3.5	Χαρακτηριστικά των φάσεων I, II και III του $CsPbBr_3$	27
3.6	Οπτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών	30
3.7	Ακτινοβολητικοί και μη μηχανισμοί επανασύνδεσης ηλεκτρονίου—οπής .	31
3.8	Ενδοχασματική μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής	35
3.9	Μηχανισμός επανασύνδεσης παρουσία καταστάσεων παγίδευσης	36
3.10	Εφαρμογές των κρυστάλλων $CsPbBr_3$	37
3.11	Ρύθμιση φάσματος φωταύγειας $CsPbX_3$	39
4.1	Η κυψελίδα του δείγματος	44
4.2	Πειραματικός εξοπλισμός που πλαισιώνει την κυψελίδα	45
4.3	Πειραματική διάταξη διπλού φασματομέτρου	46
4.4	Πειραματική διάταξη οπτικής ίνας και CCD	48
5.1	Φάσματα φωτοφωταύγειας με θερμοκρασιακή εξάρτηση, $PD=0.0025\text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, πείραμα ΕΜΠ	51
5.2	Κανονικοποιημένα φάσματα φωτοφωταύγειας με θερμοκρασιακή εξάρτηση, $PD=0.0025\text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, πείραμα ΕΜΠ	54

5.3	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 5.1	55
5.4	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 5.1	56
5.5	Φάσματα φωτοφωταύγειας με θερμοκρασιακή εξάρτηση, PD=0.0025 mW μm^{-2} , πείραμα ΕΚΠΑ	58
5.6	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 5.5	59
5.7	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 5.5	60
5.8	Τιμή μεγίστου φασμάτων φωτοφωταύγειας συναρτήσει του χρόνου, PD=0.0025 mW μm^{-2}	63
5.9	Τιμή μεγίστου φασμάτων φωτοφωταύγειας συναρτήσει του χρόνου, PD=0.025 mW μm^{-2}	65
5.10	Ενδεικτική απεικόνιση των δύο ζωνών προσαρμογής κάποιων φασμάτων του Σχήματος 5.1	67
5.11	Τιμή μεγίστου της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings, PD=0.0025 mW μm^{-2} , πείραμα ΕΜΠ	68
5.12	Ολοκληρωμένες εντάσεις καμπυλών προσαρμογής, συναρτήσει της θερμοκρασίας, PD=0.0025 mW μm^{-2} και από τα δύο πειράματα	68
5.13	Τιμή FWHM της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings και πείραμα, PD=0.0025 mW μm^{-2} , πείραμα ΕΜΠ	69
5.14	Θέση μεγίστου της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings και πείραμα, PD=0.0025 mW μm^{-2} , πείραμα ΕΜΠ	70
5.15	Τιμή μεγίστου της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings, PD=0.0025 mW μm^{-2} , πείραμα ΕΚΠΑ	71
5.16	Τιμή FWHM της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings και πείραμα, PD=0.0025 mW μm^{-2} , πείραμα ΕΚΠΑ	72
5.17	Θέση μεγίστου της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings, PD=0.0025 mW μm^{-2} , πείραμα ΕΚΠΑ	73
5.18	Προσαρμογή με μία εκθετική συνάρτηση της έντασης φωταύγειας συναρτήσει χρόνου και υπόλοιπο πειράματος—θεωρίας, PD=0.0025 mW μm^{-2}	78
5.18	Προσαρμογή με μία εκθετική συνάρτηση της έντασης φωταύγειας συναρτήσει χρόνου και υπόλοιπο πειράματος—θεωρίας, PD=0.025 mW μm^{-2}	83
5.19	Μεταβολή των παραμέτρων προσαρμογής I_0 , A και τ συναρτήσει της θερμοκρασίας για PD=0.0025 mW μm^{-2} και PD=0.025 mW μm^{-2}	85

5.20	Φάσμα φωταύγειας διπλής κορυφής λόγω εσωτερικής ανάκλασης	87
5.21	Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών επανασύνδεσης σε συνθήκες χαμηλής και υψηλής διέγερσης	91
5.22	Απλοποιημένη δομή αναστροφών ζωνών $CsPbBr_3$	95
6.1	Φάσματα φωτοφωταύγειας με θερμοκρασιακή εξάρτηση, $PD=0.0025\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$, πείραμα ΕΜΠ	100
6.2	Κανονικοποιημένα φάσματα φωτοφωταύγειας με θερμοκρασιακή εξάρτηση, $PD=0.0025\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$, πείραμα ΕΜΠ	102
6.3	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 6.1	103
6.4	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 6.1	104
6.5	Φάσματα φωτοφωταύγειας με θερμοκρασιακή εξάρτηση, $PD=0.0025\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$, πείραμα ΕΚΠΑ	107
6.6	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 6.5	108
6.7	Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 6.5	108
6.8	Ενδεικτική απεικόνιση των δύο ζωνών προσαρμογής κάποιων φασμάτων του Σχήματος 6.1	109
6.9	Ολοκληρωμένες εντάσεις καμπυλών προσαρμογής, συναρτήσει της θερμοκρασίας, $PD=0.0025\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ και από τα δύο πειράματα	110
6.10	Τιμή μεγίστου της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings, $PD=0.0025\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ και από τα δύο πειράματα	111
6.11	Τιμή FWHM της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings, $PD=0.0025\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ και από τα δύο πειράματα	112
6.12	Θέση μεγίστου της φωτοφωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για fittings, $PD=0.0025\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ και από τα δύο πειράματα	114

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της φωτοφωταύγειας μονοκρυσταλλικών δειγμάτων του ενδογενούς ανόργανου περοβσκίτη μετάλλου–αλογονιδίου, καισίου μολύβδου βρωμίου ($CsPbBr_3$) και μονοκρυσταλλικών δειγμάτων του αυτού υλικού, τα οποία έχουν εμπλουτιστεί με άτομα βρωμίου.

Αυτά τα δείγματα κατασκευάστηκαν σε ειδικό εργαστήριο και στάλθηκαν σε εμάς για να πραγματοποιήσουμε πειράματα σχετικά με τις οπτικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος, η οποία ακολουθήθηκε για τη σύνθεσή τους, είναι η ακόλουθη: ένα μείγμα από 14.62 g $CsBr$ και 25.22 g $PbBr_2$ τοποθετήθηκε εντός ενός σωλήνα χαλαζία (quartz) (13 mm OD, 11 mm ID), ο οποίος πυροσφραγίστηκε υπό συνθήκες κενού 10^{-4} m bar. Το μείγμα στη συνέχεια υπέστη, για μια νύχτα, επιφανειακή τήξη (pre-melting) στους 923 K (650 °C). Η κρυσταλλική ανάπτυξη πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τη μέθοδο Bridgman, χρησιμοποιώντας ένα φούρνο τριών ζωνών με ενσωματωμένη μονάδα μετατόπισης (translation unit). Οι συνθήκες ανάπτυξης ρυθμίστηκαν στις θερμοκρασίες 923–873–573 K (650–600–300 °C), με θερμοκρασιακή μεταβολή 10 K cm^{-1} στην περιοχή κρυστάλλωσης και ταχύτητα ανάπτυξης ίση με 1.0 mm h^{-1} , και οδήγησαν στην παραγωγή μίας καλά σχηματισμένης πορτοκαλίζουσας κρυσταλλικής ράβδου $CsPbBr_3$. Για τον εμπλουτισμό του δείγματος χρησιμοποιήθηκε Br_2 , σε ποσοστό εμπλουτισμού μεταξύ 0.1% και 0.2%, προκειμένου να πληρωθούν τα όποια, αν υπήρχαν, ατομικά κενά (atomic vacancies).

1.2 Οργάνωση της διπλωματικής διατριβής

Η εργασία αυτή είναι οργανωμένη σε επτά κεφάλαια: στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση των θεμελιωδέστερων εννοιών που πραγματευόμαστε στην παρούσα εργασία. Αρχικά περιγράφεται η έννοια του φάσματος, ενώ στη συνέχεια αναφερόμαστε στην έννοια της φωταύγειας και κλείνουμε με την παρουσίαση της βασικής φυσικής της στερεάς κατάστασης. Στο κεφάλαιο 3 εστιάζουμε την προσοχή μας στην ιστορία, τα χαρακτηριστικά, τη φυσική και τις εφαρμογές του ανόργανου περοβσκίτη $CsPbBr_3$, ο οποίος είναι και το υλικό που μελετάμε. Αφιερώνουμε το Κεφάλαιο 4 στην περιγραφή των δύο διαφορετικών πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήσαμε στα πλαίσια υλοποίησης του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας. Στα Κεφάλαια 5 και 6 παρουσιάζουμε τα δεδομένα που συλλέξαμε από τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε. Τέλος, στο Κεφάλαιο 7 συνοψίζουμε ό,τι μέχρι εκείνο το σημείο έχουμε παρουσιάσει και αναλύσει, και συγκεντρώνουμε τα αποτελέσματά μας.

Πέραν αυτών, ακολουθούν στο τέλος της εργασίας: η λίστα όλων των αναφορών τις οποίες συμβουλευτήκαμε και ακόμα μία λίστα, με τις μεταφράσεις κάποιων βασικών αγγλικών όρων τους οποίους χρησιμοποιούμε στην παρούσα εργασία.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό υπόβαθρο

Στο παρόν κεφάλαιο θα αποδυνθούμε σε μια προσπάθεια δόμησης ενός θεωρητικού υποβάθρου, το οποίο να είναι αρκετά γερό και ικανό να στηρίζει, αλλά και να δικαιολογήσει τόσο τις πειραματικές τεχνικές, τις οποίες επιστρατεύσαμε και παρουσιάζουμε στο κεντρικό κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, όσο και τις μεθοδολογίες επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων.

Αυτό το θεωρητικό υπόβαθρο θα χτιστεί πάνω σε τρεις βασικές έννοιες—πυλώνες με τις οποίες έχει ήδη έρθει σε επαφή όποιος κρατώντας στα χέρια του την παρούσα εργασία έκανε τον κόπο να διαβάσει τον τίτλο της: «φασματοσκοπία», «φωτοφωταύγεια» και «περοβσσίτες».

2.1 Φασματοσκοπία

Ορισμός 2.1. Με τον όρο «φασματομετρία» θα εννοούμε το σύνολο των μεθόδων και τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την ποσοτική μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής (ΗΜ) ακτινοβολίας με την ύλη (άτομα, ιόντα, μόρια) [63,65].

Στον υπερκείμενο ορισμό συμπεριλήφθηκε η λέξη «ποσοτική» προκειμένου να διακρίνουμε την «φασματομετρία» από την «φασματοσκοπία». Πολλές φορές οι δύο αυτοί όροι χρησιμοποιούνται ο ένας στην θέση του άλλου. Σε αυτή την πρακτική, όμως, ελλοχεύει ο κίνδυνος να διαβρωθεί η επιστημονική πληροφορία. Οπότε θα αφιερώσουμε μερικές γραμμές ώστε να εδραιώσουμε σαφή όρια μεταξύ των δύο αυτών εννοιών όπως θα τις συναντήσουμε στις επόμενες σελίδες.

Οι δύο αυτοί όροι μπορεί να μοιάζουν παρόμοιοι, αλλά στην πραγματικότητα περιγράφουν αλληλοσυμπληρωματικά σύνολα τεχνικών.

- Η φασματοσκοπία ασχολείται με την ποιοτική μελέτη της απορρόφησης και της εκπομπής της ΗΜ ακτινοβολίας από την ύλη [3]. Ακόμα, ασχολείται με την περαιτέρω διαχείριση αυτής της ΗΜ ακτινοβολίας, όπως για παράδειγμα την ανάπτυξη

τεχνικών για την ανάλυση της ακτινοβολίας αυτής στις επιμέρους συχνότητες της. Τα ενδιαφέροντά της φτάνουν έως εκεί. Δεν άπτεται της φασματοσκοπίας η περαιτέρω μελέτη της ακτινοβολίας αυτής καθαυτής, εξ ου και δεν δύναται να εξαγάγει συμπεράσματα.

- Η φασματομετρία, όπως γράφουμε και παραπάνω, ασχολείται με την ποσοτική μελέτη των ακτινοβολιών. Σχεδόν πάντα, οι ακτινοβολίες (εδώ εξαιρούμε τις ακτινοβολίες των ουράνιων σωμάτων) που μελετώνται με μεθόδους της φασματομετρίας έχουν προκύψει μέσω των τεχνικών της φασματοσκοπίας. Για παράδειγμα, άπτεται της φασματομετρίας το να διαχωρίσουμε την ΗΜ ακτινοβολία, η οποία προέκυψε από ένα μοριακό διάλυμα, στις επιμέρους της συχνότητες, δηλαδή να πάρουμε το φάσμα της ακτινοβολίας, προκειμένου να σχεδιάσουμε την γραφική παράσταση έντασης–συχνότητας.

2.1.1 Φάσμα

Την 1η Απριλίου του 1704 εκδόθηκε η πραγματεία «Opticks» του Newton με την οποία, όπως θεωρείται ευρέως, σηματοδοτείται η γέννηση της φασματοσκοπίας. Ο λόγος για τον οποίο κάνουμε σε αυτό το σημείο αναφορά στον Newton είναι διότι ήταν ο πρώτος που έκανε χρήση του όρου «spectrum» [22], τον οποίον η ελληνική επιστημονική γραμματεία απέδωσε ως «φάσμα», προκειμένου να περιγράψει αυτά που παρατηρούσε στα πειράματά του και που βλέπουμε στο Σχήμα 2.1. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται η διεξαγωγή του Πειράματος 3 της Πρότασης II του Βιβλίου I της εν λόγω πραγματείας.



Σχήμα 2.1: Ο Newton πειραματίζεται με ένα πρίσμα και το ηλιακό φως
(Πηγή: library.si.edu/exhibition/color-in-a-new-light/science, πρόσβαση 21 Μαρτίου 2020)

Ας εστιάσουμε τώρα λίγο περισσότερο σε μια απόπειρα εξήγησης του τί εννοούμε με τον όρο «φάσμα». «Την πύρωση ενός στερεού υλικού ή την τοποθέτησή του στη φλόγα ενός λύχνου ή την έκθεση των ατμών του σε μια ηλεκτρική εκκένωση» [64] ή γενικά την προσφορά κατάλληλης ποσότητας ενέργειας σε ένα χβαντικό σύστημα, ικανής να διεγείρει τα ηλεκτρόνιά του σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες ακολουθεί η εκπομπή ΗΜ ακτινοβολίας.

Στα πλαίσια της συζήτησής μας εξαιρούμε τα χβαντικά συστήματα των ενεργών υλικών που υφίστανται μηχανισμούς άντλησης ενέργειας εντός του αντηχείου μιας διάταξης Laser. Ο λόγος για αυτήν την εξαίρεση είναι ο εξής: η ΗΜ ακτινοβολία που εκπέμπεται από αυτά τα συστήματα προκύπτει ως αποτέλεσμα ακραίας εκμετάλλευσης των ιδιοτήτων που μπορούν να αναπτύξουν τα εν λόγω συστήματα υπό πολύ ιδιαίτερες συνθήκες και πόρρω απέχει της φιλοσοφίας πίσω από τις ακτινοβολίες που θα μελετήσουμε στην παρούσα εργασία. Δεν άπτεται του ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας η μελέτη οποιασδήποτε πτυχής της θεωρίας ή της τεχνολογίας των Laser.

Ορισμός 2.2. Με τον όρο «φάσμα» θα εννοούμε το σύνολο των επιμέρους μονοχρωματικών ΗΜ ακτινοβολιών από τις οποίες συντίθεται μια πολυχρωματική ΗΜ ακτινοβολία [64]. Η κάθε μία από αυτές τις απλές ΗΜ ακτινοβολίες χαρακτηρίζεται από μία (μοναδική) συχνότητα. Τα φάσματα διακρίνονται ως προς τη μορφή τους σε: «συνεχή» και «γραμμικά», και ως προς τον τρόπο παραγωγής τους σε: φάσματα «εκπομπής» και «απορρόφησης».

2.2 Φωταύγεια

Στην παρούσα ενότητα θα καταπιαστούμε με τη δεύτερη βασική έννοια στην οποία επικεντρώνεται το θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας, την έννοια της «φωταύγειας». Ξεκινώντας από αυτήν θα μπορέσουμε να ασχοληθούμε στις υποενότητες που ακολουθούν με δύο άλλες έννοιες, οι οποίες παίζουν κεντρικό ρόλο στο πείραμα που πραγματεύεται η παρούσα εργασία: την «φωτοφωταύγεια» και τον «φθορισμό».

Όπως μπορεί να καταλάβει κάποιος και από την ίδια τη λέξη «φωταύγεια», αυτή αναφέρεται στη δημιουργία ΗΜ ακτινοβολίας (φωτός). Από τον Ήλιο μέχρι μια λάμπα και από μια πυγολαμπίδα μέχρι τα κάρβουνα στο τζάκι, δεν είναι ξένο για την καθημερινή μας εμπειρία το φαινόμενο κάποια σώματα να εκπέμπουν ΗΜ ακτινοβολία.

Ίσως η πιο συνήθης, εξαιτίας του τρόπου παραγωγής της, ακτινοβολία είναι η θερμική. Αυτή, όμως, η ακτινοβολία, όπως μας αποκαλύπτεται και από τον τύπο του Planck για την φασματική ένταση της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος:

$$J(f, T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{f^3}{e^{hf/kT} - 1}, \quad (2.1)$$

ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (LUMINESCENCE)	
ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	ΕΙΔΟΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ	ΗΛΕΚΤΡΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (ELECTROLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	ΡΑΔΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (RADIOLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (CHEMILUMINESCENCE)
ΣΕ ΖΩΝΤΑΝΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ	ΒΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (BIOLUMINESCENCE)
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ	ΘΕΡΜΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (THERMOLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΡΙΒΗΣ	ΤΡΙΒΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (TRIBOLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΦΩΤΟΝΙΩΝ	ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (PHOTOLUMINESCENCE)
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $10^{-6} - 10^{-9} \text{ s}$ ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ (FLUORESCENCE) </div> <div style="text-align: center;"> $1 - 10^4 \text{ s}$ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΣ (PHOSPHORESCENCE) </div> <div style="text-align: center;"> $1 - 10^4 \text{ s}$ ΕΠΙΒΡΑΔ. ΦΘΟΡ. (DELAYED FLUORESCENCE) </div> </div>

Σχήμα 2.2: Κυριότερα είδη φωταύγειας και οι αντίστοιχες πηγές ενέργειάς τους
(Πηγή: [60])

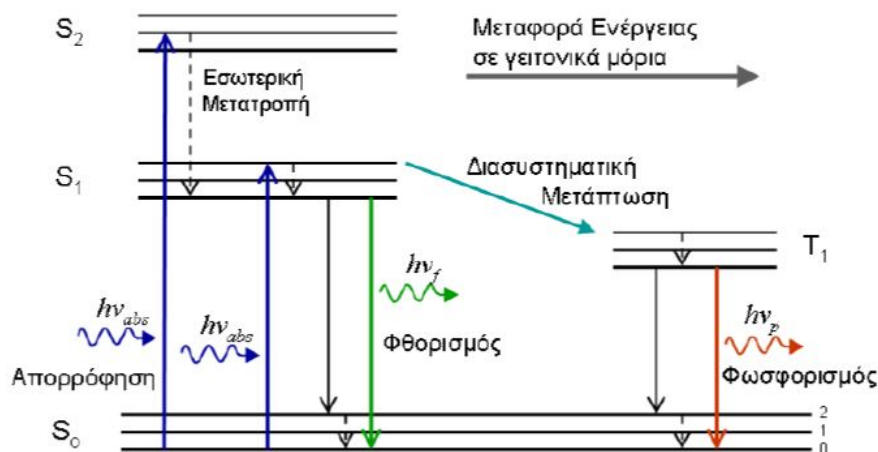
όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός, k είναι η σταθερά του Boltzmann και h είναι η σταθερά του Planck, παράγεται από οποιοδήποτε σώμα που έχει θερμοκρασία μεγαλύτερη του απόλυτου μηδενός (0 K ή αλλιώς $-273.15 \text{ }^\circ\text{C}$) και δεν φέρει καμία πληροφορία για τη σύσταση του σώματος αυτού, παρά μονάχα για τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο αυτού του είδους η ακτινοβολία εξαιρείται από τον ορισμό της φωταύγειας.

Ορισμός 2.3. Με τον όρο «φωταύγεια» (*luminescence*) ή «ψυχρή ακτινοβολία» περιγράφουμε την ΗΜ ακτινοβολία που μπορεί να εκπεμφθεί από ένα σώμα στο οποίο έχουμε προσφέρει κάποια μορφή ενέργειας. Η μορφή της προσφερόμενης ενέργειας καθορίζει και το είδος της φωταύγειας. Ο παρών ορισμός δεν θεωρεί φωταύγεια: τη θερμική ακτινοβολία (την ακτινοβολία που εκπέμπει κάποιο σώμα απλά επειδή βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του απόλυτου μηδενός, *thermal/black-body radiation*).

Κάθε σύστημα που εκπέμπει ΗΜ ακτινοβολία χάνει ενέργεια, την οποία χρειάζεται να του αναπληρώσουμε προκειμένου να συνεχίζεται η εκπομπή. Η φωτοφωταύγεια (*photoluminescence*) είναι το βασικότερο είδος φωταύγειας, διότι ευνοεί περισσότερο από κάθε άλλο, τον πειραματικό έλεγχο της διέγερσης μέσω της κατάλληλης επιλογής των χαρακτηριστικών της διεγείρουσας ακτινοβολίας (π.χ. ένταση, συχνότητα).

2.2.1 Φωτοφωταύγεια

Με τον όρο «φωτοφωταύγεια», λοιπόν, αναφερόμαστε στην ΗΜ ακτινοβολία που εκπέμπει ένα σώμα (δηλ. ένα σύστημα μορίων), το οποίο έχουμε διεγείρει προσφέροντάς του ενέργεια μέσω φωτονίων, για παράδειγμα μέσω μιας δέσμης laser.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα Jablonski, μηχανισμών εκπομπής φωτοφωταύγειας (Πηγή: «Βιοφυσικοί μηχανισμοί δράσης των laser», Μακροπούλου Μυρσίνη, ΕΦΙΕ, 6 Ιουνίου 2015)

Σε αυτό το σημείο ας χρησιμοποιήσουμε το Σχήμα 2.3 ως σχήμα αναφοράς. Όταν ένα μόριο απορροφήσει την ενέργεια ενός φωτονίου ($h\nu_{abs}$, όπου ν_{abs} είναι η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας), ένα ηλεκτρόνιο του μεταβαίνει από τη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη σε κάποια διεγερμένη. Η αποβολή αυτής της απορροφούμενης ενέργειας, μέσω εκπομπής ενός άλλου φωτονίου, μπορεί είτε να καταλήξει να εξέλθει του σώματος ($h\nu_f$, όπου ν_f είναι η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας), είτε να απορροφηθεί από κάποιο άλλο μόριο του συστήματος, το οποίο με τη σειρά του θα διεγερθεί.

Η εκπομπή της ακτινοβολίας από το μόριο πραγματοποιείται μέσω των ακόλουθων μηχανισμών: του φθορισμού (fluorescence), του φωσφορισμού (phosphorescence) ή του επιβραδυνόμενου φθορισμού (delayed fluorescence).

2.2.2 Φθορισμός και φωσφορισμός

Σε αυτήν την υποενότητα θα παρουσιάσουμε τους τρεις μηχανισμούς εκπομπής ΗΜ ακτινοβολίας του μορίου: το φθορισμό, το φωσφορισμό και τον επιβραδυνόμενο φθορισμό.

Φθορισμός. Ο φθορισμός είναι ένας μηχανισμός εκπομπής ΗΜ ακτινοβολίας, ο οποίος απαιτεί την παρουσία τουλάχιστον τριών ενεργειακών σταθμών.

Θεωρώντας ένα υλικό σώμα ως ένα σύνολο μορίων, σε θερμοκρασία δωματίου σχεδόν όλα τα μόριά του βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, S_0 . Κατά την πρόσπτωση ΗΜ ακτινοβολίας σε κάποιο από τα μόρια και την απορρόφηση εξ αυτού κάποιου φωτονίου – μια διαδικασία που διαρκεί περίπου 10^{-15} s [60]– έχουμε την μετάβαση κάποιου ηλεκτρονίου του σε κάποια υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση, (π.χ. στο σχήμα στην S_1 ή στην S_2), η οποία μετάβαση εξαρτάται από την ενέργεια που φέρει το φωτόνιο. Το ηλεκτρόνιο, στη συνέχεια, αφού περάσει ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα, περίπου ίσο με το μέσο χρόνο ζωής της αντίστοιχης στάθμης, της τάξεως των 10^{-8} s, μεταπίπτει σε χαμηλότερο ενεργειακά επίπεδο.

Σχεδόν αποκλειστικά, ο φθορισμός εκπέμπεται λόγω της μετάπτωση του ηλεκτρονίου από τον πυθμένα της πρώτης διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης, S_1 [63] και της επιστροφής του στη θεμελιώδη στάθμη, S_0 . Η κατεύθυνση της ιδιοστροφορμής (*spin*) αυτού του ηλεκτρονίου παρέμεινε αμετάβλητη καθόλη τη διάρκεια αυτών των μεταβάσεων.

Το ότι η τελική μετάπτωση του ηλεκτρονίου, αυτή κατά την οποία έχουμε την εκπομπή του φωτονίου του φθορισμού, έγινε μεταξύ απλών ηλεκτρονιακών καταστάσεων (*singlet states*) δικαιολογεί και τη χρονική διάρκεια του φαινομένου του φθορισμού. Είναι χαρακτηριστικό ότι μόλις διακόψουμε το «βομβαρδισμό» του σώματος με φωτόνια, έχουμε σχεδόν ταυτόχρονο τερματισμό του φαινομένου του φθορισμού.

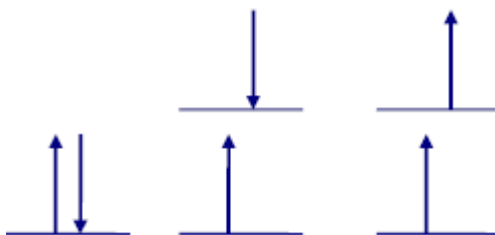
Φωσφορισμός. Εν αντιθέσει προς το φθορισμό, η εκπομπή των φωτονίων του φαινομένου του φωσφορισμού προκύπτει από τη μετάβαση ηλεκτρονίων από μια τριπλή ενεργειακή κατάσταση (*triplet state*) στη βασική απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου.

Όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 2.3, τα πρώτα στάδια του μηχανισμού του φωσφορισμού ταυτίζονται με αυτά του μηχανισμού του φθορισμού. Κάποια στιγμή, όμως, το ηλεκτρόνιο υφίσταται μια απλή–τριπλή διασυστηματική μετάπτωση (*intersystem crossing, ISC*) κατά την οποία λαμβάνει χώρα η κβαντομηχανικά «απαγορευμένη» μεταστροφή της κατεύθυνσης του *spin* του ηλεκτρονίου και μεταπίπτει από την πρώτη απλή διεγερμένη στάθμη στην πρώτη τριπλή διεγερμένη στάθμη, T_1 (η οποία είναι ενεργειακά σταθερότερη από την S_1) [60].

Η μετάπτωση, όμως, ενός ηλεκτρονίου από την T_1 στην S_0 είναι επίσης κβαντομηχανικά «απαγορευμένη» και άρα έχει πολύ μικρή πιθανότητα να πραγματοποιηθεί. Από αυτό συνεπάγεται ότι όταν θα διακόψουμε το «βομβαρδισμό» του σώματος με φωτόνια, τα ηλεκτρόνια που είχαν «εγκλωβιστεί» στις τριπλές διεγερμένες στάθμες θα χρειαστούν πολύ χρόνο μέχρι να επιστρέψουν στη θεμελιώδη τους κατάσταση, με αποτέλεσμα το φαινόμενο του φωσφορισμού να έχει χρόνο ζωής που κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως και αρκετές ώρες.

Στα μέσα του 19ου αιώνα, όπου η χρήση του όρου «φθορισμός» βρισκόταν ακόμα στα σπάργανα, αφότου τον εγκαθίδρυσε ο G.G. Stokes, η διάκριση των φαινομένων του φθορισμού και του φωσφορισμού γινόταν μέσω της χρονικής διάρκειας της εκπομπής φωτός, από το υπό μελέτη σώμα, μετά το πέρας της φωταγώγησής του.

Η ανακάλυψη, όμως, ειδικών περιπτώσεων κατά τις οποίες παρατηρήθηκε «μεγάλης» χρονικής διάρκειας φθορισμός και «μικρής» χρονικής διάρκειας φωσφορισμός οδήγησε στο να θεσπιστεί ως κριτήριο χαρακτηρισμού του είδους της φωταύγειας «η διατήρηση ή όχι της τιμής του spin».



Σχήμα 2.4: (Αριστερά) Θεμελιώδης απλή, (Κέντρο) Απλή διεγερμένη, (Δεξιά) Τριπλή διεγερμένη κατάσταση ζεύγους ηλεκτρονίων (Πηγή: [60])

Για πληρότητα θα αναφέρουμε και το μηχανισμό του «επιβραδυνόμενου φθορισμού», ο οποίος μπορεί να αντιμετωπιστεί ως ένας υβριδικός μηχανισμός φθορισμού και φωσφορισμού.

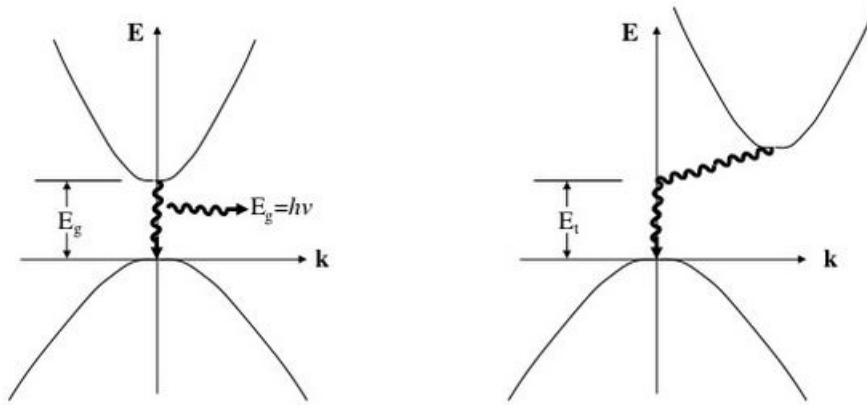
Επιβραδυνόμενος Φθορισμός. Όπως ακριβώς εξηγήσαμε το φωσφορισμό ως ένα είδος παραλλαγής του φθορισμού, έτσι θα προσεγγίσουμε και την περιγραφή του επιβραδυνόμενου φθορισμού, αλλά χρησιμοποιώντας ως αφετηρία το φαινόμενο του φωσφορισμού.

Όταν, λοιπόν, ένα ηλεκτρόνιο ακολουθεί το μηχανισμό του φωσφορισμού και έχει μεταπέσει στην πρώτη τριπλή κατάσταση μπορεί να υποστεί διέγερση και να μεταπέσει εκ νέου σε κάποια ενεργειακά υψηλότερη απλή κατάσταση. Από αυτό το σημείο και έπειτα μπορεί να ακολουθήσει το μηχανισμό του φθορισμού, ο οποίος σε αυτήν την περίπτωση θα έχει αναπτύξει χρόνο ζωής της τάξεως του χρόνου ζωής του φωσφορισμού.

Εδώ προσεγγίσαμε την παρουσίαση των τριών μηχανισμών από μια οπτική γωνία που χαρακτηρίζει περισσότερο την προσέγγιση ενός χημικού. Η φιλοσοφία της προσέγγισης ενός φυσικού Στερεάς Κατάστασης στηρίζεται στην ιδέα της μετάβασης ενός ηλεκτρονίου, όχι ανάμεσα σε ενεργειακά επίπεδα, αλλά από τη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB) στη ζώνη σθένους (valence band, VB) του υλικού, όπου κατά την επανασύνδεσή του με κάποια από τις οπές που βρίσκονται σε αυτήν προκύπτει η εκπομπή του φωτονίου της φωταύγειας.

Υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί/μεταβάσεις με τους οποίους επιτυγχάνεται εκπομπή φωταύγειας, όπως για παράδειγμα η επανασύνδεση Shockley-Read-Hall (band-to-impurity recombination), τους οποίους θα παρουσιάσουμε σε επόμενη ενότητα, αλλά ίσως ο βασικότερος όλων είναι αυτός που μόλις περιγράψαμε και είναι ο μηχανισμός επανασύνδεσης «από ζώνη σε ζώνη» (band-to-band recombination).

Μπορούμε να χωρίσουμε τους ημιαγωγούς σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το αν έχουν άμεσο (direct) ή αν έχουν έμμεσο (indirect) ενεργειακό χάσμα (energy band gap). Όπως βλέπουμε και στο αριστερό διάγραμμα του Σχήματος 2.5, το οποίο παρουσιάζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων στη VB και στη CB για την 1η ζώνη Brillouin, όταν το ολικό ελάχιστο της CB και το ολικό μέγιστο της VB χαρακτηρίζονται από το ίδιο διάνυσμα \mathbf{k} , τότε έχουμε άμεσο ενεργειακό χάσμα. Αντίθετα, όπως απεικονίζεται στο δεξί γράφημα, όταν δεν συμβαίνει αυτό έχουμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα.



Σχήμα 2.5: Άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα ζωνών, αντίστοιχα
(Πηγή: www.slideshare.net/avocado1111/mics-print, πρόσβαση 16 Μαΐου 2020)

Κατά τη μετάβαση του ηλεκτρονίου –και την εκπομπή του φωτονίου– πρέπει να διατηρείται η ενέργεια και η ορμή του συστήματος ηλεκτρονίου–φωτονίου. Στην περίπτωση του άμεσου ενεργειακού χάσματος ισχύουν οι σχέσεις:

$$E_i = E_f + h\nu \quad (2.2.a)$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f + \mathbf{q}, \quad (2.2.b)$$

όπου $E_i - E_f = E_g$ και με \mathbf{q} συμβολίζουμε την ορμή του εκπεμπόμενου φωτονίου. Βέβαια, για ένα τυπικό «ορατό» φωτόνιο μήκους κύματος $\lambda = 500 \text{ nm}$, ισχύει ότι $\|\mathbf{q}\| \simeq 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Η χαρακτηριστική ορμή για το υλικό που μας απασχολεί στην παρούσα εργασία, CsPbBr_3 , είναι της τάξεως του π/a , όπου $a \simeq 0.7 \text{ nm}$ [57] είναι η πλεγματική του σταθερά (lattice constant) και έτσι τα $\|\mathbf{k}\|$ προκύπτουν να είναι της τάξεως του 10^7 cm^{-1} , δηλαδή δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα του q [10,37].

Αυτό δηλώνει ότι κατά την εκπομπή του φωτονίου θα πρέπει η ορμή του ηλεκτρονίου πρακτικά να διατηρείται σταθερή:

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f. \quad (2.3)$$

Αυτό είναι άμεσο επακόλουθο στα υλικά με άμεσο ενεργειακό χάσμα, όπου $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f = \mathbf{0}$.

Στην περίπτωση του έμμεσου ενεργειακού χάσματος η ορμή του ηλεκτρονίου δεν διατηρείται κατά την εκπομπή και η διατήρηση της ορμής εξασφαλίζεται με μια άλλη διέγερση του υλικού, συνήθως με ένα φωνόνιο. Σε αυτήν την περίπτωση ισχύουν οι σχέσεις:

$$E_i = E_f + h\nu + h\nu_0 \quad (2.4.a)$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f + \mathbf{k}_0, \quad (2.4.b)$$

όπου τα $h\nu_0$ και \mathbf{k}_0 συμβολίζουν την ενέργεια και το διάνυσμα της ορμής του φωνονίου (phonon), αντίστοιχα, του οποίου η παρουσία σε αυτήν την περίπτωση είναι υποχρεωτική προκειμένου να επιτραπεί στο ηλεκτρόνιο να μεταβεί από το ελάχιστο της θέσης \mathbf{k}_0 στη θέση $\mathbf{k}_f \equiv \mathbf{0}$. Θα μπορούσαμε να πούμε πως στα διαγράμματα $E = E(\mathbf{k})$, όπως αυτά του Σχήματος 2.5, η αλληλεπίδραση με τα φωτόνια μας επιτρέπει να «κινούμαστε» κατακόρυφα, ενώ η αλληλεπίδραση με τα φωνόνια μας επιτρέπει να «κινούμαστε» οριζόντια.

Αξίζει να αναφέρουμε πως στη σχέση των ορμών λάβαμε υπόψιν μας αυτό που υπολογίσαμε λίγο πιο πάνω, ότι δηλαδή $q \ll k_{f,0}$ και να επισημάνουμε ότι η ενέργεια που φέρει το φωνόνιο είναι περίπου το 5% της ενέργειας που φέρει το φωτόνιο [37] μη επηρεάζοντας σχεδόν καθόλου την ενέργεια του ηλεκτρονίου.

Η μετάβαση «από ζώνη σε ζώνη» ενός ηλεκτρονίου σε έναν ημιαγωγό με έμμεσο χάσμα αποτελεί μια διαδικασία τριών σωμάτων (three-body process) (ηλεκτρόνιο, φωτόνιο, φωνόνιο), το οποίο και την καθιστά λιγότερο πιθανή, από ό,τι σε έναν άλλον με άμεσο χάσμα [10]. Μιλώντας με νούμερα, ένα ηλεκτρόνιο θα παρέμενε στη θέση ελαχίστου της CB στο δεξί διάγραμμα του Σχήματος 2.5 για χρόνο περίπου έξι τάξεων μεγέθους μεγαλύτερο από ό,τι θα παρέμενε στην αντίστοιχη θέση του αριστερού διαγράμματος (0.5 s και 10^{-6} s, αντίστοιχα) [10].

2.3 Περί φυσικής στερεάς κατάστασης

2.3.1 Εισαγωγή στην κρυσταλλική δομή

Απώτερος στόχος μας είναι μέσω της παρούσας υποενότητας να καταστήσουμε κατανοητό τον ορισμό του «κρυσταλλικού πλέγματος». Προκειμένου να το πετύχουμε αυτό θα χρειαστεί να παρουσιάσουμε μια σειρά θεμελιωδών εννοιών και ορισμών που

αφορούν τις χρυσταλλικές δομές και που αποσκοπούν στο να προετοιμάσουν κατάλληλα το έδαφος.

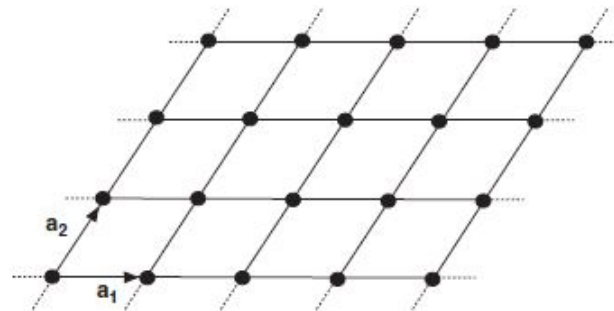
Όταν στην καθημερινή μας γλώσσα λέμε: «κρύσταλλος», αυτό, το οποίο έχουμε στο μυαλό μας και στο οποίο αναφερόμαστε, είναι κάποιο στερεό υλικό του οποίου οι δομικοί λίθοι (άτομα, μόρια ή και ιόντα) είναι διατεταγμένοι στο χώρο, δηλαδή οι θέσεις τους στο χώρο είναι απόλυτα περιοδικές (exactly periodic) [37]. Η έννοια της «περιοδικότητας» είναι σύμφυτη με την έννοια της «κρυσταλλικής δομής».

Ορισμός 2.4. Πλέγμα ονομάζουμε ένα αριθμήσιμο απειροσύνολο σημείων τα οποία ταυτίζονται με τα πέρατα των διανυσμάτων που προκύπτουν από τον ακέραιο γραμμικό συνδυασμό των διανυσμάτων βάσης. [47]

Στο Σχήμα 2.6 τα διανύσματα \mathbf{a}_1 και \mathbf{a}_2 παίζουν τον ρόλο των διανυσμάτων βάσης που αναφέρονται στον Ορισμό 2.4, ονομάζονται Θεμελιώδη Ανύσματα Μετατόπισης (ΘΑΜ, primitive translation vectors) και όλα τα πλεγματοικά σημεία του επιπέδου προκύπτουν να είναι τα πέρατα των διανυσμάτων που σχηματίζονται από τον ακέραιο γραμμικό συνδυασμό αυτών των δύο. Αυτά τα διανύσματα γράφονται ως εξής:

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2, \quad m_1, m_2 \in \mathbb{Z} \quad (2.5)$$

και ονομάζονται «διανύσματα μετατόπισης» ή «διανύσματα πλέγματος» (lattice vectors). Αντίστοιχα, στις τρεις διαστάσεις θα ήταν: $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, όπου $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$.



Σχήμα 2.6: Διδιάστατο πλάγιο πλέγμα με ένα ζεύγος θεμελιωδών διανυσμάτων μετατόπισης (Πηγή: [21])

Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες πλεγμάτων: τα πλέγματα Bravais και τα πλέγματα βάσης (ή πλέγματα non-Bravais) [37]. Το 1848 ο Auguste Bravais χρησιμοποιώντας ως πηγή μελέτης τού πληθώρα πειραματικών δεδομένων κρυσταλλογραφίας, εξήγαγε την ύπαρξη των 14 τριδιάστατων πλεγμάτων Bravais. Απέδειξε δηλαδή ότι στον τριδιάστατο χώρο υπάρχουν μόνο 14 διαφορετικές και ανεξάρτητες μεταξύ τους διατάξεις

σημείων τέτοιες ώστε το κάθε ένα σημείο να έχει το ίδιο «περιβάλλον» και με οποιοδήποτε άλλο [41]. Με άλλα λόγια, αν διαθέταμε μια συνάρτηση που να παρομοιάζε τα χωρικά χαρακτηριστικά ενός πλέγματος Bravais, $\mathbf{U}(\mathbf{r})$, η οποία θα περιέγραφε τις θέσεις όλων των πλεγματοειδών σημείων, όταν αρχή του συστήματος συντεταγμένων είχε οριστεί να είναι το πέρας του διανύσματος \mathbf{r} , θα ήταν περιοδική με θεμελιώδη περίοδο το διάνυσμα \mathbf{R}_m . Αυτό θα μπορούσαμε να το εκφράσουμε μαθηματικά γράφοντας: $\mathbf{U}(\mathbf{r}) = \mathbf{U}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m)$.

Μέχρι στιγμής έχουμε αντιμετωπίσει τα πλεγματοειδή σημεία ως καθαρά μαθηματικά αντικείμενα, τα οποία υπολείπονται οποιουδήποτε φυσικού νοήματος ή φυσικής ιδιότητας (π.χ. όγκου, μάζας, σχήματος). Μπαίνοντας τώρα στην τελική ευθεία για την παράθεση του ορισμού του «κρυσταλλικού πλέγματος» θα χρειαστεί να ενδύσουμε αυτόν τον άυλο, μαθηματικό σκελετό με κάποιου φυσικού νοήματος χιτώνα και η πρώτη έννοια που θα συναντήσουμε στο ξεκίνημα αυτής της διαδικασίας είναι η έννοια του «απλού κρυσταλλικού πλέγματος».

Ορισμός 2.5. «Αν σε όλα τα σημεία ενός πλέγματος Bravais (και μόνον σε αυτά) τοποθετηθεί ακριβώς το ίδιο άτομο, θα προκύψει ένα απλό κρυσταλλικό πλέγμα.» [66]

Έστω, αντί για ένα άτομο, πως τοποθετούσαμε σε κάθε σημείο ενός πλέγματος Bravais μια ομάδα ατόμων (διατηρώντας τις κατευθύνσεις αυτών των ατόμων στο χώρο). Με λογική παρόμοια με ό,τι έχουμε ήδη παρουσιάσει, θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε το σημείο του πλέγματος ως αρχή ενός τριδιάστατου συστήματος συντεταγμένων και να υπολογίσουμε σε αυτό τα διανύσματα θέσης των επιμέρους ατόμων της ομάδας. Εάν όλα τα άτομα ανήκουν στο ίδιο στοιχείο και το διάνυσμα θέσης τουλάχιστον ενός εξ αυτών ταυτίζεται με κάποιο από τα διανύσματα μετατόπισης του πλέγματος Bravais (εκτός του μηδενικού, $\mathbf{R}_n = \mathbf{0}$), τότε μπορούμε να μεταφερθούμε σε κάποιο άλλο πλέγμα Bravais αναφοράς. Έστω, όμως, ότι δεν πληρούται αυτή η δεύτερη συνθήκη. Σε αυτήν την περίπτωση, η ομάδα των ατόμων ονομάζεται «βάση» και διαφέρει ως προς την έννοια της «βάσης» που έχουμε ήδη παρουσιάσει, καθώς αυτή, η καινούργια, φέρει φυσικό νόημα.

Ορισμός 2.6. Ονομάζουμε «κρυσταλλικό πλέγμα» ένα σύστημα ατόμων ή και ιόντων, το οποίο έχει προκύψει από την παράλληλη τοποθέτηση μιας ίδιας ομάδας αυτών (βάσης) σε όλα τα σημεία ενός πλέγματος Bravais.

$$\text{Κρυσταλλικό πλέγμα} = \text{Πλέγμα Bravais} + \text{Βάση}$$

2.3.2 Ηλεκτρόνια εντός κρυσταλλικού πλέγματος

Αυτός ο «ατομικός χιτώνας» με τον οποίον «ενδύσαμε» το πλέγμα Bravais, αποτελείται από θετικά φορτισμένους πυρήνες και αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια με των οποίων τη συμπεριφορά θα ασχοληθούμε στην παρούσα υποενότητα.

Προκειμένου να μελετήσει κανείς τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων εντός ενός κρυσταλλικού πλέγματος χρειάζεται να λύσει την εξίσωση Schrödinger των ηλεκτρονίων αυτού του συστήματος, μια διαδικασία με πολύ μεγάλο συντελεστή δυσκολίας εξαιτίας των πολλών βαθμών ελευθερίας αυτού. Ο μόνος τρόπος να καταφέρει κάποιος να διαχειριστεί τέτοιου είδους συστήματα είναι να τα απλοποιήσει, δεχόμενος δικαιολογημένες υποθέσεις και προσεγγίσεις, έως ότου το πρόβλημα να έρθει στα μέτρα του λύτη.

Έστω, παραδείγματος χάριν, ένα κρυσταλλικό σύστημα με N ηλεκτρόνια και M πυρήνες. Η γενική Hamiltonian για αυτό το κβαντομηχανικό σύστημα θα μπορούσε να είναι η ακόλουθη:

$$H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N) = T_N(\mathbf{r}_N) + V_{NN}(\mathbf{r}_N) + T_e(\mathbf{r}_e) + V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{eN}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N), \quad (2.6)$$

όπου $\mathbf{r}_e \equiv \{\mathbf{r}_e\}$ και $\mathbf{r}_N \equiv \{\mathbf{r}_N\}$ συμβολίζουν τις θέσεις όλων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, αντίστοιχα, με T_N, V_{NN} συμβολίζονται η κινητική ενέργεια των πυρήνων και η δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης πυρήνα–πυρήνα, με T_e, V_{ee} συμβολίζονται η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και η δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου–ηλεκτρονίου, ενώ με V_{eN} συμβολίζεται η δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου–πυρήνα [43].

Αντιμετωπίζοντας αυτήν τη γενική Hamiltonian εφαρμόζοντας την προσέγγιση Born-Oppenheimer, η οποία απεμπλέκει τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων από αυτήν των ιόντων, αλλά και μια άλλη σειρά χρήσιμων προσεγγίσεων, όπως για παράδειγμα την προσέγγιση του «ενός ηλεκτρονίου» (one-electron approximation), κατά την οποία θεωρούμε ότι το κάθε ηλεκτρόνιο δεν «αντιλαμβάνεται» την παρουσία των υπολοίπων («αντιλαμβάνονται», όμως, ότι ανήκουν στο ίδιο σύστημα και συνεχίζουν να υπακούουν στην Απαγορευτική Αρχή του Pauli), πετυχαίνουμε να μπορούμε να μελετήσουμε την κατάσταση κάποιου ηλεκτρονίου και αργότερα τις ιδιότητες ενός υλικού (π.χ. ενός ημιαγωγού), λύνοντας τη χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Οι θέσεις των πυρήνων, εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, έχουν κληρονομήσει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais από το οποίο καθορίζονται. Ταυτοχρόνως, το δυναμικό, με το οποίο αυτά τα ιόντα γεμίζουν το χώρο γύρω τους, είναι μια ακτινική συνάρτηση που υπακούει στην Αρχή της Επαλληλίας του Ηλεκτρομαγνητισμού. Θα ήταν, λοιπόν, δικαιολογημένο το να υποθέσουμε πως εντός του κρυστάλλου, το δυναμικό που αισθάνεται το ηλεκτρόνιο χαρακτηρίζεται από την ίδια συμμετρία μετατόπισης με το πλέγμα:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n). \quad (2.8)$$

Λόγω αυτού έπεται λογικά το να απαιτήσουμε και κάθε φυσική ποσότητα που σχετίζεται με το ηλεκτρόνιο να είναι περιοδική [37]. Τα ηλεκτρόνια που υπακούουν στην κυματοσυνάρτηση Schrödinger που γράψαμε, για ένα περιοδικό δυναμικό, ονομάζονται «ηλεκτρόνια Bloch» και τα τροχιακά τους είναι απεντοπισμένα «κρυσταλλικά τροχιακά». Ο Bloch έδειξε μέσω του ομώνυμου θεωρήματος ότι οι στάσιμες καταστάσεις αυτών των ηλεκτρονίων έχουν μια πολύ σημαντική ιδιότητα, ακριβώς λόγω της παρουσίας του περιοδικού δυναμικού.

Θεώρημα Bloch. Οι ιδιοσυναρτήσεις ψ της Hamiltonian $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m_e + V(\mathbf{r})$ ενός ηλεκτρονίου, όπου $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ για κάθε διάνυσμα μετατόπισης \mathbf{R}_n του πλέγματος Bravais είναι το γινόμενο ενός επίπεδου κύματος, $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, με μία συνάρτηση $u(\mathbf{r})$, η οποία έχει την περιοδικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{όπου } u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n), \quad (2.9)$$

για όλα τα διανύσματα μετατόπισης \mathbf{R}_n [2,26].

Απόδειξη. Έστω ο τελεστής $T_{\mathbf{R}_n}$, ο οποίος μετατοπίζει το όρισμα μιας συνάρτησης $f(\mathbf{r})$ κατά \mathbf{R}_n , όπου στη δεδομένη περίπτωση θεωρούμε πως το \mathbf{R}_n είναι κάποιο διάνυσμα μετατόπισης του πλέγματος:

$$T_{\mathbf{R}_n} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n). \quad (2.10.p1)$$

Η κινητική ενέργεια της Hamiltonian H είναι αμετάβλητη σε μετατοπίσεις και το δυναμικό της είναι περιοδικό με περίοδο \mathbf{R}_n , οπότε μπορεί να αποδειχτεί ότι η H μετατίθεται με κάθε τελεστή μετατόπισης $T_{\mathbf{R}_n}$:

$$\begin{aligned} [T_{\mathbf{R}_n}, H(\mathbf{r})]f(\mathbf{r}) &\equiv T_{\mathbf{R}_n}(H(\mathbf{r})f(\mathbf{r})) - H(\mathbf{r})T_{\mathbf{R}_n}f(\mathbf{r}) \\ &= H(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) - H(\mathbf{r})f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \\ &= H(\mathbf{r})f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) - H(\mathbf{r})f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.10.p2)$$

Με το (2.10.p2), λοιπόν, αποδείξαμε ότι ισχύει η μετάθεση: $T_{\mathbf{R}_n} H = H T_{\mathbf{R}_n}$.

Επίσης, μπορούμε να αποδείξουμε ότι το αποτέλεσμα της διαδοχικής εφαρμογής δύο τελεστών μετατόπισης δεν εξαρτάται από τη σειρά δράσης τους:

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}_{n1}} T_{\mathbf{R}_{n2}} f(\mathbf{r}) &= T_{\mathbf{R}_{n1}} f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n2}) \\ &= f((\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n2}) + \mathbf{R}_{n1}) = f((\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n1}) + \mathbf{R}_{n2}) \\ &[= f(\mathbf{r} + (\mathbf{R}_{n1} + \mathbf{R}_{n2})) = T_{\mathbf{R}_{n1} + \mathbf{R}_{n2}} = T_{\mathbf{R}_{n2} + \mathbf{R}_{n1}}] \quad (*) \\ &= T_{\mathbf{R}_{n2}} f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n1}) \\ &= T_{\mathbf{R}_{n2}} T_{\mathbf{R}_{n1}} f(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.10.p3)$$

Μέσω των συμπερασμάτων των Εξ.(2.10.p2) και (*) προκύπτει, από γνωστό θεώρημα της Κβαντομηχανικής, ότι οι ιδιοσυναρτήσεις της Hamiltonian H μπορούν να επιλεγούν έτσι ούτως ώστε ταυτοχρόνως να αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις και οποιουδήποτε τελεστή μετατόπισης $T_{\mathbf{R}_n}$:

$$H\psi = E\psi \quad (2.10.p4)$$

$$T_{\mathbf{R}_n}\psi = C(\mathbf{R}_n)\psi. \quad (2.10.p5)$$

Σχετικά με τις ιδιοτιμές του τελεστή μετατόπισης και εφόσον έχουμε αποδείξει ότι ισχύει: $T_{\mathbf{R}_{n1}}T_{\mathbf{R}_{n2}} = T_{\mathbf{R}_{n1}+\mathbf{R}_{n2}}$, συνάγουμε ότι ικανοποιείται η σχέση:

$$C(\mathbf{R}_{n1})C(\mathbf{R}_{n2}) = C(\mathbf{R}_{n1} + \mathbf{R}_{n2}). \quad (2.10.p6)$$

Σε αυτό το σημείο επιστρέφουμε πάλι στην Εξ.(2.10.p5) και ξανακοιτάμε το αριστερό της σκέλος, το οποίο περιγράφει μια μετατόπιση της κυματοσυνάρτησης κατά ένα διάνυσμα \mathbf{R}_n . Λόγω της περιοδικότητας θα πρέπει να παραμένει αναλλοίωτο το φυσικό περιεχόμενο της ψ . Από την Κβαντομηχανική ξέρουμε πως αυτό σημαίνει για την ψ να υποστεί μονάχα μια αλλαγή φάσης, $e^{i\phi(\mathbf{R}_n)}$. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι: $C(\mathbf{R}_n) = e^{i\phi(\mathbf{R}_n)}$ και θα πρέπει να ικανοποιείται η σχέση:

$$\phi(\mathbf{R}_{n1}) + \phi(\mathbf{R}_{n2}) = \phi(\mathbf{R}_{n1} + \mathbf{R}_{n2}). \quad (2.10.p7)$$

Αυτό, όμως, μπορεί να ισχύει μόνο εάν το $\phi(\mathbf{R}_n)$ είναι μια γραμμική συνάρτηση του \mathbf{R}_n (η οποία δεν έχει φυσικές μονάδες) και άρα θα μπορούσαμε να το εκφράσουμε ως:

$$\phi(\mathbf{R}_n) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n, \quad (2.10.p8)$$

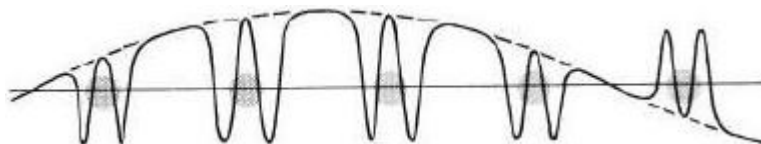
όπου το \mathbf{k} είναι κάποιο διάνυσμα του ανάστροφου χώρου.

Δείξαμε, λοιπόν, με επιτυχία ότι οι κυματοσυναρτήσεις μπορούν να επιλεγούν έτσι ώστε να ισχύει:

$$T_{\mathbf{R}_n}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = C(\mathbf{R}_n)\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\psi(\mathbf{r}), \quad (2.10.p9)$$

το οποίο μπορεί με μεγάλη ευκολία να αποδειχθεί ότι προκύπτει από την Εξ.(2.9), ως ισοδύναμη έκφραση του Θεωρήματος Bloch. [2,18,70] \square

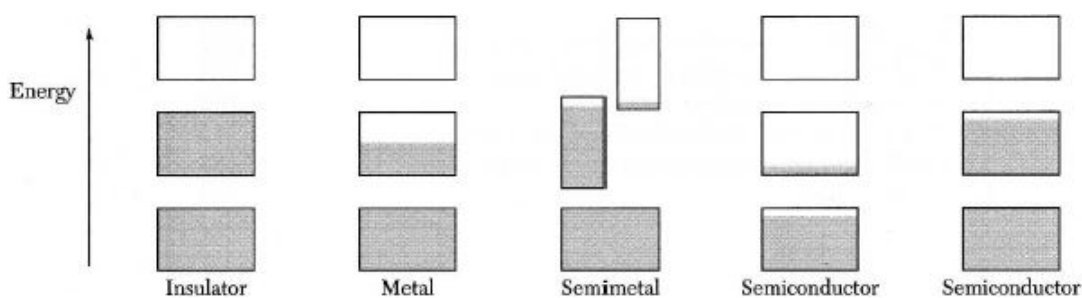
Η θεμελιώδης κατάσταση (ground state) ενός συστήματος N ηλεκτρονίων Bloch κατασκευάζεται ακολουθώντας την ίδια φιλοσοφία και για μια νιάδα ελεύθερων ηλεκτρονίων, με ορισμένες, όμως, διαφορές: τα ενεργειακά επίπεδα χαρακτηρίζονται εδώ από τον κβαντικό αριθμό n και το οιονεί κυματόνυσμα \mathbf{k} , $E_{n,\mathbf{k}}$, και δεν περιγράφονται από την απλή παραβολική μορφή που ισχύει για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τέλος, λόγω του ότι ισχύει: $E_{n,\mathbf{k}} = E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, οι τιμές του \mathbf{k} πρέπει να περιορίζονται στην πρώτη ζώνη Brillouin [2].



Σχήμα 2.7: Κύμα Bloch προσεγγίζον τη συμπεριφορά κύματος ελεύθερου ηλεκτρονίου (διακεκομμένη γραμμή) σε μονοδιάστατο πλέγμα (Πηγή: [37])

Με την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας μπορεί είτε να καταλήξουμε με ορισμένες πλήρως γεμισμένες ζώνες και με τις υπόλοιπες να έχουν παραμείνει άδειες, είτε με ορισμένες μερικώς γεμισμένες ζώνες. Στην πρώτη περίπτωση το υλικό θα αναπτύξει υψηλή αγωγιμότητα σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε θα είναι μέταλλο. Στη δεύτερη περίπτωση το υλικό θα είναι μονωτής και η αγωγιμότητά του θα μειώνεται εκθετικά στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Βλέπουμε μια απεικόνιση της κατάληψης των ενεργειακών ζωνών στο Σχήμα 2.8. Όταν οι ενεργειακές ζώνες αλληλοκαλύπτονται η αγωγιμότητα θυμίζει συνήθως μέταλλο και τα υλικά αυτά ονομάζονται «ημιμέταλλα» (semimetals).



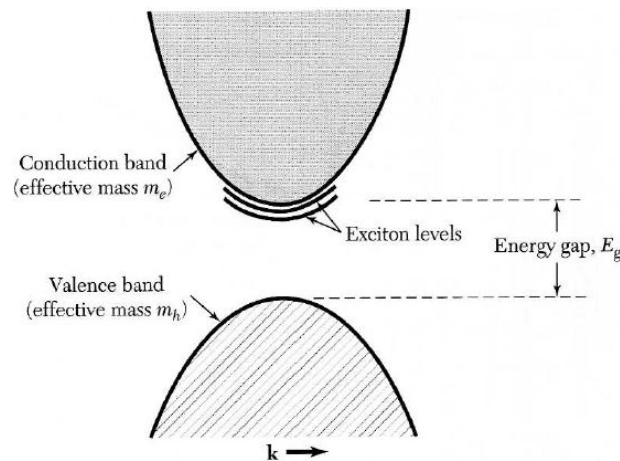
Σχήμα 2.8: Απεικόνιση της ηλεκτρονιακής κατάληψης (γκρι) και μη (άσπρο) των ενεργειακών ζωνών, και των ενεργειακών χασμάτων (Πηγή: [26])

Οι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από τυπικές αγωγιμότητες που κυμαίνονται από 10^{-9} έως $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, από συγκεντρώσεις φορέων τάξεως $<10^{17} \text{ cm}^{-3}$ και ορίζονται ως μονωτές με μικρά ενεργειακά χάσματα, τα οποία συνήθως κυμαίνονται από 0 έως 4 eV [18]. Σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου (300 K, 0.025 eV) κάποια ηλεκτρόνια καταφέρνουν να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε εμφανίζονται οπές στην πρώτη και ηλεκτρόνια στη δεύτερη. Τέτοιου είδους ημιαγωγοί ονομάζονται «ενδογενείς» (intrinsic). Ένας σύγχρονος τρόπος παραγωγής υλικών για ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές είναι ο εμπλουτισμός (doping) ημιαγωγίων υλικών με άτομα προσμείξεων (impurities), τα οποία εισάγουν φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια ή οπές) με ελεγχόμενο τρόπο.

Τα ενεργειακά επίπεδα των προσμείξεων συνήθως εντοπίζονται εντός του απαγο-

ρευμένου, ενεργειακού χάσματος. Εάν το επίπεδο των προσμειξεων βρίσκεται κοντά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, τότε τα άτομα ιονίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρέχουν επιπλέον ηλεκτρόνια στη ζώνη. Αυτές οι προσμειξεις ονομάζονται «δότες» (donors). Εν αντιθέσει προς αυτό, εάν το ενεργειακό επίπεδο των προσμειξεων εντοπίζεται κοντά στην κορυφή της ζώνης σθένους, τότε δέχεται ηλεκτρόνια από τη ζώνη αφήνοντας πίσω οπές. Αυτές οι προσμειξεις ονομάζονται «αποδέκτες» (acceptors) [2,15].

Αυτά τα «ενδοχασματικά» επίπεδα, τα οποία αναφέραμε μέχρι τώρα, μπορούν να εμφανιστούν μόνο παρουσία προσμειξεων. Μέσω πειραμάτων, όμως, εκπομπής και απορρόφησης παρατηρούνται εντός του απαγορευμένου, ενεργειακού χάσματος και κάποια άλλα ενεργειακά επίπεδα ακόμα και στην περίπτωση των ενδογενών ημιαγωγών. Αυτά τα τελευταία, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 2.9, περιγράφουν την ενέργεια δεσμού των εξιτονίων ως προς τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου και την διέγερση ενός ηλεκτρονίου έχουμε τη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου–οπής. Αυτά τα δύο σωματίδια έλκουν το ένα το άλλο και αρκετά συχνά σχηματίζουν ένα ασταθές δεσμευμένο σύστημα μέσω της αλληλεπίδρασης Coulomb.



Σχήμα 2.9: Εξιτονικά ενεργειακά επίπεδα σε σχέση με τη ζώνη αγωγιμότητας σε ένα άμεσο ενεργειακό χάσμα (Πηγή: [26])

Το εξιτόνιο, αυτό το εντοπισμένο σύστημα που παρομοιάζεται με το άτομο του υδρογόνου, περιγράφεται από τυπικές ενέργειες δεσμού (binding energies) που κυμαίνονται από 1 meV έως 1 eV [26] και για αυτό το εξιτονικό επίπεδο απεικονίζεται τόσο κοντά στον πυθμένα της CB και στη γειτονιά των επιπέδων των δοτών. Η μάζα του εξιτονίου δίνεται από την ανηγμένη μάζα του συστήματος ηλεκτρονίου–οπής:

$$\frac{1}{m_{ex}^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (2.11)$$

ενώ η ενέργεια δεσμού του ως προς τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας υπολογίζεται (για τα εξιτόνια Mott-Wannier, τα οποία αποτελούν καλή περιγραφή σε υλικά με $E_g \lesssim 2\text{ eV}$ [48]) από τον τύπο:

$$E_{ex} = \frac{m_{ex}^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon^2} (13.6)\text{ eV} [2], \quad (2.12)$$

όπου m_{ex}^* , m_e^* και m_h^* είναι οι ενεργές (effective) μάζες του εξιτονίου, του ηλεκτρονίου και της οπής, αντίστοιχα, ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά του υλικού, m_e είναι η μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου, $m_e = 9.109(1) \times 10^{-31}\text{ kg}$ [27] και a_0 είναι η ακτίνα του Bohr, η οποία ισούται με $0.529(1)\text{ \AA}$ [27]. Τα εξιτόνια Mott-Wannier, αντίθετα από ό,τι τα εξιτόνια Frenkel (τα οποία παρουσιάζουν έντονο εντοπισμό και εξιτονική ακτίνα Bohr της τάξεως μεγέθους του ενός με δύο ατόμων του υλικού), έχουν μεγάλη ακτίνα Bohr, a_{ex} , σε σύγκριση με την πλεγματική σταθερά του υλικού.

Οι Protesescu *et al.* [38] έχουν υπολογίσει ότι η ακτίνα Bohr των εξιτονίων σε νανοκρυστάλλους $CsPbBr_3$ είναι περίπου 7 nm. Χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$a_{ex} = \frac{\hbar}{m_{ex}^* (e^2/\epsilon)} = \epsilon \frac{m_e}{m_{ex}^*} a_0 [2], \quad (2.13)$$

και δανειζόμενοι τα αποτελέσματα των Yang Z. *et al.* [56] για την ανηγμένη μάζα των εξιτονίων για το $CsPbBr_3$, $m_{ex}^*/m_e = E_g/16.6 \simeq 0.14$, ($E_g = 2.34$), μπορούμε να πάρουμε μια εκτίμηση της τάξεως μεγέθους της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού μας: $\epsilon \approx 18.53$. Η τιμή αυτή είναι τέσσερεις φορές μεγαλύτερη ($\sigma_{\sigma_x, \%} = 273\%$) από αυτήν που έχουν βρει οι Protesescu *et al.* και η οποία είναι $\epsilon = 4.96$.

2.3.3 Εισαγωγή στους περοβσκίτες

Το 1839 ο Γερμανός χημικός, γεωλόγος και μεταλλειολόγος Gustav Rose ανακάλυψε στις ορυκτές πηγές των Ουραλίων Ορέων δείγματα ενός ορυκτού κράματος, μикτού οξειδίου του ασβεστίου και του τιτανίου [64], με χημικό τύπο $CaTiO_3$, το οποίο ονόμασε «περοβσκίτη» (perovskite), προς τιμήν του Ρώσου ορυκτολόγου κόμη Lev Aleksevich von Perovski [59,61,67].

Από τότε έχουν βρεθεί κι άλλα ορυκτά που διαθέτουν την κρυσταλλική δομή του $CaTiO_3$ (π.χ. $SrTiO_3$, $FeSiO_3$, κ.ά.) και για αυτό πλέον η λέξη «περοβσκίτης» χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει συνοπτικά μια μεγάλη οικογένεια «στερεών υλικών ιοντικής κατασκευής που έχουν όλα ακριβώς ή κατά προσέγγιση την (κυβική) δομή του $CaTiO_3$ » [64].

Αυτά τα υλικά περιγράφονται από τον χημικό τύπο ABX_3 , όπου τα A και B είναι κατιόντα και το X είναι ανιόν οξυγόνου, O^{2-} , ή κάποιου αλογονιδίου, $X = Cl^-, Br^-, I^-$. Στην πρώτη περίπτωση, εάν το X είναι ανιόν οξυγόνου, τότε ο περοβσκίτης κατατάσσεται στα περοβσκιτικά οξείδια, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, όπου το X είναι ανιόν αλογονιδίου, ο περοβσκίτης κατατάσσεται στα περοβσκιτικά αλογονίδια.

Στην περίπτωση των περοβσκιτικών αλογονιδίων, το κατιόν A στον χημικό τους τύπο μπορεί να είναι μονοσθενές οργανικό (π.χ. $CH_3NH_3^+$) ή μονοσθενές ανόργανο (π.χ. Cs^+ , K^+ , Rb^+), ενώ το B είναι κάποιο δισθενές κατιόν (π.χ. Pb^{2+} , Sn^{2+}).

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των περοβσκιτών μπορούν τροποποιηθούν είτε αλλάζοντας τον συνδυασμό των ιόντων A και B , είτε μεταβάλλοντας τη στοιχειομετρία [67], πετυχαίνοντας έτσι την εμφάνιση πολύ χρήσιμων (μονωτικών, σιδηρομαγνητικών, υπεραγωγίων ή και ημιαγωγίων) ιδιοτήτων [59]. Για αυτόν τον λόγο, ειδικά τα τελευταία χρόνια, ξεκίνησε να εστιάζεται το ενδιαφέρον στη σύνθεση περοβσκιτικών υλικών.

Το φάσμα των εφαρμογών, στις οποίες βρίσκουν μάλιστα σημαντική θέση, αποτελεί άμεση αντανάχλαση του φάσματος των ιδιοτήτων που μπορούν να αναπτύξουν. Σημαντικές εφαρμογές στις οποίες συναντάμε τους περοβσκιτες είναι: σε φωτοχρωμικές, ηλεκτροχημικές και αποθηρευτικές συσκευές, σε καταλυτικά συστήματα για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, CO , και των υδρογονανθράκων [67], σε διόδους εκπομπής ακτινοβολίας PeLEDs (Perovskite Light-Emission Diodes), σε PeLEDs βασισμένα σε κβαντικές τελείες (QD-PeLEDs), σε ανιχνευτές ακτινοβολίας υψηλών ενεργειών [59], σε φωτοβολταϊκές διατάξεις [59,61] και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Κάποιες από αυτές θα τις δούμε λίγο πιο αναλυτικά σε μετέπειτα ενότητα.

Κεφάλαιο 3

Φυσική των περοβσκιτών

Αξίζει να υπενθυμίσουμε σε αυτό το σημείο ότι το υλικό του οποίου τις ιδιότητες μελετάμε στην παρούσα εργασία είναι το $CsPbBr_3$, το οποίο και εντάσσεται στην κατηγορία των ανόργανων περοβσκιτών αλογονιδίων ή πιο απλά μπορούμε να πούμε πως ανήκει στην ευρύτερη ομάδα των «περοβσκιτών μετάλλου–αλογονιδίου» (metal-halide perovskites) [11].

Στο παρόν κεφάλαιο θα προσεγγίσουμε παραγωγικά την παρουσίαση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων αυτού του υλικού, στην πρώτη ενότητα θα αναφερθούμε σε γενικά δομικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες των περοβσκιτών, στη δεύτερη ενότητα θα εστιάσουμε το ενδιαφέρον μας στην υποομάδα των περοβσκιτών αλογονιδίων και στην τρίτη ενότητα θα καταπιαστούμε με την παρουσίαση αυτού καθαυτού του υλικού ενδιαφέροντός μας.

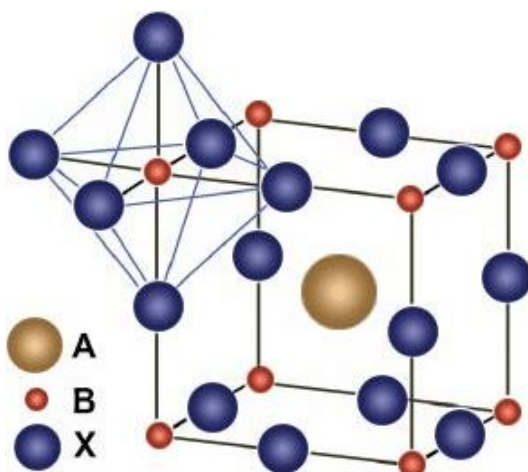
Οι επόμενες ενότητες ασχολούνται με τη φυσική πίσω από κάποιους σημαντικούς για την εργασία μας μηχανισμούς που αφορούν τους περοβσκίτες αλογονιδίων γενικά, αλλά και το $CsPbBr_3$ ειδικά και στηρίζονται σε έννοιες που παρουσιάσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Τέλος, στην πέμπτη ενότητα θα παρουσιάσουμε μερικές από τις εφαρμογές στις οποίες έχουν βρει τη θέση τους οι περοβσκίτες, παραχωρώντας όμως απροκάλυπτα τη μεγαλύτερη μερίδα του ενδιαφέροντός μας στις εφαρμογές τους στα φωτοβολταϊκά. Εξάλλου, μέσω αυτών είναι που οι περοβσκίτες κέρδισαν σύσσωμο σχεδόν το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας, όταν περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες ξεκίνησαν με μια απόδοση μετατροπής ισχύος (power conversion efficiency, PCE) 3.9% το 2009, προκάλεσαν τον «περοβσκιτικό πυρετό» (perovskite fever) το 2011 και 2012 [11], και πέτυχαν το 2016 να έχουν PCE περίπου 22.6% [42].

3.1 Περοβσκιτική κρυσταλλική δομή

«Η ιδανική κρυσταλλική δομή των περοβσκιτών είναι αυτή των περοβσκιτικών οξειδίων (perovskite oxides)» [61], η οποία είναι κυβική με στοιχειομετρία ABX_3 . Το A σε αυτόν τον χημικό τύπο είναι κάποιο μεγάλο μέγεθος κατιόν, το B είναι κάποιο μικρότερου μεγέθους κατιόν και το X είναι ένα δισηθένες ανιόν οξυγόνου, O^{2-} .

Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος των περοβσκιτικών οξειδίων περιέχει μία φορά το σύνολο των στοιχείων που περιέχονται στον χημικό τους τύπο, ενώ η ακμή της μοναδιαίας κυψελίδας είναι περίπου 3.9 \AA [61,67]. Μπορούμε να θεωρήσουμε πως ανήκει στο απλό κυβικό σύστημα [64] και στην ομάδα χώρου $Pm\bar{3}m$ [61], όπου, πιο συγκεκριμένα και υιοθετώντας την οπτική γωνία του κατιόντος A (υπό την οποία γίνονται και οι περισσότερες απεικονίσεις), οι οκτώ κορυφές του κύβου της μοναδιαίας κυψελίδας καταλαμβάνονται από τα κατιόντα B , στο κέντρο της κυψελίδας βρίσκεται ένα κατιόν A και δώδεκα ανιόντα O^{2-} βρίσκονται στα μέσα των ακμών της κυψελίδας.



Σχήμα 3.1: Κυβική μοναδιαία κυψελίδα περοβσκιτή στοιχειομετρίας ABX_3
(Πηγή: www.researchgate.net/figure/Figure-S1-ABX3-perovskite-structure-where-in-the-present-work-A-represent-the-Cs-B_fig2_311679710,
πρόσβαση 23 Μαΐου 2020)

Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται αυτό ακριβώς που περιγράφουμε. Μάλιστα, φαίνεται ακόμα πως κάθε κατιόν B περιβάλλεται από έξι ανιόντα οξυγόνου που σχηματίζουν οκτάεδρο στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το κατιόν.

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές περοβσκιτικών οξειδίων ABX_3 , επειδή υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί κατιόντων A και B που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε. Ωστόσο, χρειάζεται αυτή μας η επιλογή να είναι τέτοια ώστε να ικανοποιούνται ορισμένες απαιτήσεις. Η πρώτη απαίτηση έχει να κάνει με την ηλεκτρική ουδετερότητα της

μοναδιαίας κυψελίδας. Πρέπει να ικανοποιείται η σχέση: $q_A + q_B + 3q_O = 0$, όπου με q_A , q_B και q_O συμβολίζουμε τα σθένη των ιόντων A , B και του O^{2-} , αντίστοιχα. Προφανώς το σθένος του O^{2-} είναι -2 και από την εξίσωση $q_A + q_B = 6$ προκύπτει ότι θα έχουμε περοβσκίτες $I_A-V_B-O_3$, $II_A-IV_B-O_3$ και $III_B-VIII_B-O_3$ [14], όπου με I_A , II_A , III_B , IV_B , V_B και $VIII_B$ συμβολίζονται οι αντίστοιχες ομάδες του περιοδικού πίνακα, και με αντίστοιχα παραδείγματα υλικών: $KTaO_3$, $SrTiO_3$ και $GdFeO_3$ [61].

Η δεύτερη απαίτηση προέρχεται από το γεγονός ότι οι διάφορες περοβσκιτικές παραλλαγές δεν ικανοποιούν ακριβώς την ιδανική κυβική γεωμετρία που περιγράψαμε παραπάνω, αλλά τα διαφορετικά μεγέθη και σθένη των στοιχείων που χρησιμοποιούνται δημιουργούν αποκλίσεις και μικρές ή μεγάλες παραμορφώσεις. Για αυτόν τον λόγο υπάρχει και χρησιμοποιείται τα τελευταία ενενήντα χρόνια ο παράγοντας ανοχής, t , ή παράγοντας Goldschmidt, ο οποίος εκφράζει έναν δείκτη για τον βαθμό απόκλισης του περοβσκίτη από την ιδανική δομή. Επίσης, αυτός ο παράγοντας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του βαθμού σταθερότητας του περοβσκίτη [4].

Ο παράγοντας ανοχής t ισούται με:

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

όπου με r_A , r_B και r_X συμβολίζουμε τις ιοντικές ακτίνες των στοιχείων A , B και X της δομής ABX_3 , αντίστοιχα.

Μπορούμε να καταλήξουμε σε αυτήν τη σχέση με απλή επόπτευση του Σχήματος 3.1, στο οποίο θα φανταστούμε ότι: οι σφαίρες που αναπαριστούν τα ιόντα εφάπτονται μεταξύ τους και αυτές τους οι ακτίνες ισούνται με τις ιοντικές τους ακτίνες (αυτήν την δεύτερη υπόθεση χρειάστηκε να την κάνει και ο Goldschmidt το 1926, όταν κατασκεύασε τον ομώνυμο παράγοντα [62]). Κοιτάζοντας κατά μήκος μιας ακμής μήκους a της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας βλέπουμε πως θα πρέπει να ισχύει η σχέση: $r_B + 2r_X + r_B = a$. Επίσης, όμως, η απόσταση μεταξύ δύο απέναντι ακμών της κυψελίδας θα πρέπει να ισούται με: $r_X + 2r_A + r_X = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2}a$. Διαιρώντας μεταξύ τους τις δύο αυτές σχέσεις καταλήγουμε στη σχέση:

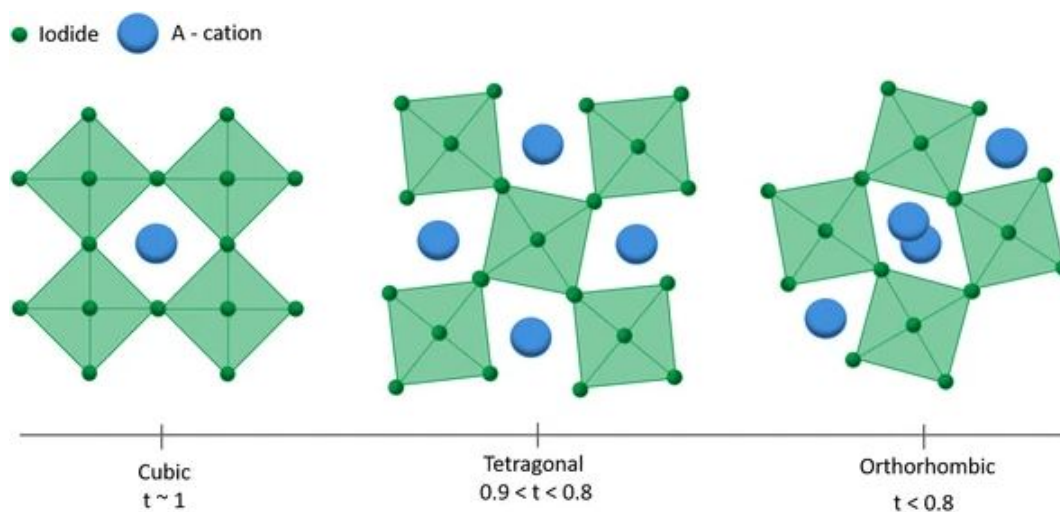
$$\frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} = \sqrt{2}, \quad (3.2)$$

η οποία προκύπτει για ένα κρυσταλλικό πλέγμα περοβσκίτη με $t = 1$. Μπορούμε τώρα να εισάγουμε έναν παράγοντα αναλογίας στη σχέση που βρήκαμε, ο οποίος θα «μετράει» την απόκλιση από την ιδανική περίπτωση της κυβικής συμμετρίας.

Θεωρείται πως δομή περοβσκίτη έχουν τα υλικά για τα οποία ισχύει $0.75 \lesssim t \leq 1$ [34,61]. Επίσης, έχουν γίνει πειραματικές μελέτες οι οποίες μελετούσαν τη σχέση της τιμής του παράγοντα t με τη συμμετρία που αναπτύσσει το περοβσκιτικό πλέγμα. Για παράδειγμα, για $0.8 < t \leq 1$ η συμμετρία του πλέγματος τείνει προς την οκταεδρική

[62], ενώ αν πλησιάσει κι άλλο τη μονάδα, $0.9 < t \leq 1$, τότε μπορούμε να τη θεωρήσουμε κυβική [61,62]. Στην ενδιάμεση περιοχή, για $0.75 < t < 0.9$, παρουσιάζεται ορθορομβική συμμετρία [61].

Φυσικά υπάρχουν κι άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος και το απομακρύνουν από την ιδανική δομή, όπως είναι, πέραν του μεγέθους των συστατικών του, η θερμοκρασία, η πίεση και η παρουσία μαγνητικού ή ηλεκτρικού πεδίου [14]. Ακόμα, το μέγεθος και η μορφολογία του ογκικού υλικού, αν είναι μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό, ή αν βρίσκεται σε νανοσωματιδιακή μορφή μπορούν να επηρεάσουν τη δομή του [62].



Σχήμα 3.2: Σχέση κρυσταλλικού συστήματος και παράγοντα δομής Goldschmidt (Πηγή: www.ossila.com/pages/perovskite-solar-cells-methods-increase-stability, πρόσβαση 23 Μαΐου 2020)

Θα θέλαμε σε αυτό το σημείο να κάνουμε και μία μνεία για την εμφάνιση και ενός νέου παράγοντα ανοχής από ένα πρόσφατο άρθρο των Bartel *et al.* (2019) [4] στο οποίο προτείνεται ένας νέος παράγοντας ανοχής, τ , για τα περοβσκιτικά οξειδία και αλογονίδια, ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left(n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right), \quad (3.3)$$

όπου r_A , r_B και r_X είναι οι ιοντικές ακτίνες που χρησιμοποιήσαμε για τον υπολογισμό του παράγοντα Goldschmidt (εξ ορισμού ισχύει $r_A > r_B$), και n_A είναι ο αριθμός οξειδωσης (oxidation state) του κατιόντος A . Κατά τους Bartel *et al.*, μια δομή είναι περοβσκιτική αν $\tau < 4.18$ και όπως ακριβώς και με τον παράγοντα t ο υπολογισμός της τιμής του παράγοντα τ απαιτεί μονάχα τη γνώση της χημικής σύνθεσης του υλικού.

3.2 Περοβσκιτικά αλογονίδια

Υπήρξε συνειδητή επιλογή μας να μιλάμε στην προηγούμενη ενότητα για περοβσκιτικά οξείδια μέσω του στοιχειομετρικού τύπου ABX_3 , αντί του πιο ακριβούς ABO_3 , διότι αναγνωρίσαμε τη «δύναμή» του να συμβολίζει τα περοβσκιτικά οξείδια, μαζί με τα περοβσκιτικά αλογονίδια (perovskite halide), $X=Cl, Br, I, O$.

Αυτό μας είναι χρήσιμο τώρα, επειδή όλες οι βασικές ιδέες που αναπτύξαμε στην προηγούμενη ενότητα μπορούν να εφαρμοστούν και για τους περοβσκιτες αλογονιδίων. Σε αυτήν την ενότητα θα χρησιμοποιήσουμε πάλι τον στοιχειομετρικό τύπο ABX_3 , όπου όμως σε αυτήν την περίπτωση θα θεωρήσουμε ότι $X=Cl, Br, I$.

Θα απαιτήσουμε εκ νέου να ικανοποιείται η σχέση: $q_A + q_B + 3q_X = 0$, όπου $q_X = -1$, επειδή το X είναι αλογονίδιο και έτσι θα πρέπει να ισχύει: $q_A + q_B = 3$. Από αυτό προκύπτει ότι ένας λειτουργικός συνδυασμός στοιχείων, για να επιτευχθεί ηλεκτρική ουδετερότητα της μοναδιαίας κυψελίδας του υλικού, είναι ο $I_A-IV_A-X_3$ (π.χ. $CsSnI_3$) [14], δηλαδή ο συνδυασμός που λειτουργεί καλά είναι αν στη θέση του B , βάλλουμε ένα δισθενές κατιόν στοιχείου της ομάδας IV_A (π.χ. $Pb^{2-}, Sn^{2-}, Ge^{2-}$) [61].

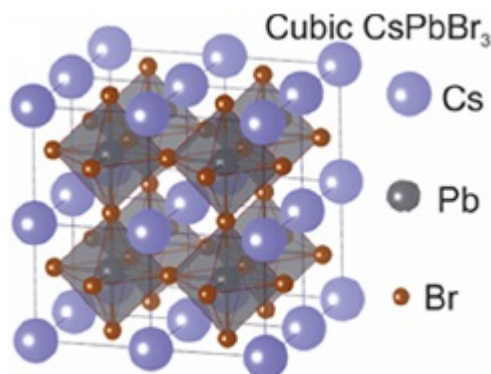
Τα ιόντα διατάσσονται στη μοναδιαία κυψελίδα με τον ίδιο τρόπο που περιγράψαμε ότι διατάσσονται για τα περοβσκιτικά οξείδια και είδαμε στο Σχήμα 3.1. Κάθε δισθενές κατιόν B που εντοπίζεται στις κορυφές της κυψελίδας, περιβάλλεται από έξι ανιόντα αλογονιδίου, τα οποία σχηματίζουν οκτάεδρο στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το B , BX_6 . Στο κέντρο της κυψελίδας συναντάται το κατιόν A .

Μέχρι στιγμής συναντήσαμε μονάχα περοβσκιτες των οποίων όλα τα συστατικά ήταν ανόργανα. Έχουν, όμως, κατασκευαστεί και στοιχειομετρικές ενώσεις ABX_3 , οι οποίες αναπτύσσουν περοβσκιτική, κρυσταλλική δομή και στη θέση του A έχουν κάποια θετικά φορτισμένη, μονοσθενή, οργανική ρίζα. Αυτοί οι περοβσκιτες ονομάζονται υβριδικοί ή οργανο-ανόργανοι (hybrid organic-inorganic perovskites) και σύμφωνα με την IUPAC ανήκουν στην κατηγορία των περοβσκιτών «οργανο-αλογονιδίων» (organo-halide perovskites) [11]. Από τους πρώτους υβριδικούς περοβσκιτες που φτιάχθηκαν, από τον Weber το 1978 [62], ήταν ο MAPI [14] (για συντομία η ουσία $CH_3NH_3PbI_3$, για την οποία στη θέση του A βρίσκεται η ρίζα του μεθυλαμμωνίου (MA), $CH_3NH_3^+$). Ένας ακόμα γνωστός περοβσκιτής οργανο-αλογονιδίου είναι ο FAPI [14] (για συντομία η ουσία $[CH(NH_2)_2]PbI_3$ για την οποία στη θέση του A βρίσκεται η ρίζα του φορμαμιδινίου (FA), $CHNH_2(NH_2)^+$).

Φαίνεται, λοιπόν, ότι έχουμε στα χέρια μας μια πληθώρα στοιχείων και ενώσεων την οποία εκμεταλλευόμαστε για να κατασκευάσουμε μια πλειάδα νέων περοβσκιτικών υλικών. Χρησιμοποιώντας αυτά τα συστατικά με διαφορετικούς συνδυασμούς και αναλογίες ανοίγουμε τον δρόμο προς την κατασκευή νέων υλικών με ολοένα πιο βελτιωμένες και προσαρμοσμένες στις ανάγκες μας (tailored) ιδιότητες.

3.3 Περοβσκίτες $CsPbBr_3$

Το υλικό που μας απασχολεί στην παρούσα εργασία είναι ο ανόργανος περοβσκίτης μετάλλου–αλογονιδίου $CsPbBr_3$ και θα αφιερώσουμε την παρούσα ενότητα στο να παρουσιάσουμε τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού.



Σχήμα 3.3: Κυβική μοναδιαία κυψελίδα $CsPbBr_3$ (Πηγή: [38])

Αυτό το υλικό θα παρουσιαστεί εντός των πλαισίων της ομάδας υλικών ABX_3 , όπου το A είναι ιόν αλκαλικού μετάλλου, το B είναι ιόν στοιχείου της ομάδας IV_A του περιοδικού πίνακα και το X είναι ιόν αλογονιδίου.

Το $CsPbBr_3$ κρυσταλλώνεται σε δύο μορφές. Η μία έχει λευκό χρώμα, σε θερμοκρασία δωματίου και ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, της ομάδας χώρου $D_{2h}^{16}-Pnma$, $Z = 4$, και σε θερμοκρασία 403 K (130 °C) υφίσταται μη αναστρέψιμη μεταβολή φάσης πρώτης τάξης και «περνάει» στη δεύτερη μορφή. Αυτή η δεύτερη μορφή έχει πορτοκαλί χρώμα.



Σχήμα 3.4: Φύλλο νανοκρυστάλλων $CsPbBr_3$ πάνω σε γυαλί χαλαζία (quartz glass) (Πηγή: [57])

Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 403K το υλικό βρίσκεται σε κυβική φάση. Κάτω από τους 403 K το υλικό μεταπίπτει σε τετραγωνική φάση που ανήκει στην ομάδα χώρου D_{4h}^5-P4/mbm , $Z = 2$ και συνδυάζεται με την εμφάνιση μαλακών φωνονίων (soft phonon modes) [20]. Κάτω από τους 361 K [20] το υλικό υφίσταται εκ νέου μιας δεύτερης τάξης μετάβασης φάσης. Διάφορες μελέτες που έχουν γίνει διαφωνούν ως προς

το κρυσταλλικό σύστημα που αναπτύσσει αυτή η φάση στη θερμοκρασία δωματίου: κάποιες [9,34] υποστηρίζουν ότι το κρυσταλλικό σύστημα του υλικού είναι μονοκλι- νές ($a = b = 1165.4, c = 1178.2$ pm, $\gamma = 89.65^\circ$ [46], $Z = 8$ [9]), ενώ άλλες [20,46] υποστηρίζουν ότι είναι ορθορομβικό ($a = 820.8(3), b = 825.7(3), c = 1176.30(4)$ pm) και ανήκει στην ομάδα χώρου $D_{2h}^{16}-Pbnm$, $Z = 4$. Αυτή η φάση, των «χαμηλών θερ- μοκρασιών» είναι η φάση III, ενώ ως φάση «IV» συμβολίζεται η λευκή μορφή του υλικού.

Compound	Phase	T/K	Space group	Z	Soft mode	Order
CsPbBr ₃	I	403	O _h ¹ -Pm3m	1	M ₃	first
	II		D _{4h} ⁵ -P4/mbm	2		
	III	361	D _{2h} ¹⁶ -Pmbn	4	R ₂₅	second

Σχήμα 3.5: Χαρακτηριστικά των τριών φάσεων της πορτοκαλί μορφής του περοβσκίτη $CsPbBr_3$ (Πηγή: [46])

Μέσω παρατηρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με σχεδάσεις νετρονίων και με οπτι- κή μικροσκοπία από τους Hirotsu *et al.* [20] επιβεβαιώθηκε η αντιστρεψιμότητα των μεταβολών φάσεων I ↔ II και II ↔ III.

Στο Σχήμα 3.3 απεικονίζεται η ιδανική κυβική περοβσκιτική μοναδιαία κυψελίδα $CsPbBr_3$. Αυτή η αυστηρά κυβική συμμετρία, όμως, αναπτύσσεται μόνο αφότου το υλικό υπερβεί μια συγκεκριμένη θερμοκρασία μετάβασης (για το υλικό μας, 403 K), ενώ σε όλες τις υπόλοιπες συνθήκες παρουσιάζονται μικρές αποκλίσεις, κυρίως στις θέσεις των ατόμων βρωμίου και καισίου (γεγονός που έχει προταθεί ως κοινό χαρακτηριστικό των κυβικών περοβσκιτών) [34].

Οι κρύσταλλοι που ανήκουν στην περοβσκιτική δομή γενικά θεωρείται ότι έχουν πολλές ατέλειες (υλικά με δομή ατελειών – defect structure) [34,61]. Χρησιμοποιώ- ντας, τώρα, ως κυψελίδα αναφοράς αυτήν που αναπαριστάται στο Σχήμα 3.3 μπορούμε να πούμε για τις θέσεις των ατόμων της ότι: το άτομο του καισίου βρίσκεται στη θέση (0, 0, 0), το άτομο του μολύβδου βρίσκεται στη θέση (1/2, 1/2, 1/2) και τα άτομα του βρωμίου βρίσκονται στις θέσεις (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) και (0, 1/2, 1/2) [46]. «Τα έξι βρώμια σχηματίζουν ένα οκτάεδρο στου οποίου το κέντρο βρίσκεται ένα άτομο μολύβδου. Τα οκτάεδρα $PbBr_6$ δεν είναι στραμμένα (undistorted) και όλα τα βρώμια είναι κρυσταλλογραφικά ισοδύναμα.» [46]

Πέραν της μεταβολής της θερμοκρασίας και της αλλαγής του είδους των ατόμων στη στοιχειομετρία των περοβσκιτικών υλικών (περοβσκίτες διαφορετικής στοιχειομετρίας κρυσταλλώνονται εν γένει σε διαφορετικό σύστημα, για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου), υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή του υλικού. Μπορούμε να καταμετρήσουμε μερικούς από αυτούς: εξωτερική πίεση [61,62], παρουσία μαγνητικού πεδίου, παρουσία ηλεκτρικού πεδίου [61], το μέγεθος και η μορφολογία του υλικού [62]. Όσον αφορά τις τελευταίες δύο αυτές ιδιότητες, αντίθετα προς το ογκικό $CsPbBr_3$, οι μηχανισμοί μεταβολής φάσης των νανοκρυστάλλων $CsPbBr_3$ δεν χαίρουν της ίδιας εντατικής μελέτης. Μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με τους παράγοντες που παίζουν ρόλο στις μεταβολές φάσης αυτών των νανοκρυστάλλων [31] έχουν δείξει ότι η παρουσία ατελειών επηρεάζει τη θερμοκρασία μετάβασης φάσης. Αυτές οι ατέλειες, μάλιστα, οδηγούν στο να εμφανιστούν και να συνυπάρξουν παραπάνω της μίας κρυσταλλικές φάσεις. Αυτή η συνύπαρξη έχει ως αποτέλεσμα τη «δραστική ενίσχυση της χβαντικής απόδοσης της εκπομπής» του υλικού (emission quantum yield, (EQY)) [31].

Θα μπορούσαμε να κλείσουμε την παρούσα ενότητα υπολογίζοντας τους παράγοντες ανοχής t και τ για το υλικό μας. Για τον υπολογισμό του παράγοντα Goldschmidt, όπως έχουμε ήδη παρουσιάσει, χρειαζόμαστε τις τιμές των γενικά αποδεκτών ιοντικών ακτίνων των στοιχείων Cs, Pb και Br, ενώ για τον υπολογισμό του παράγοντα τ χρειαζόμαστε και τον αριθμό οξείδωσης του Cs.

Ξεκινώντας από τον υπολογισμό του παράγοντα ανοχής Goldschmidt, οι ιοντικές ακτίνες των στοιχείων που μας ενδιαφέρουν θα θεωρήσουμε πως είναι: $r(Br^-) = 1.96 \text{ \AA}$ [16,33], $r(Cs^+) \approx 1.84 \text{ \AA}$ [4,16] και $r(Pb^{2+}) \approx 1.30 \text{ \AA}$ [16]. Οπότε υπολογίζοντας:

$$t_{CsPbBr_3} = \frac{r_{Cs^+} + r_{Br^-}}{\sqrt{2}(r_{Pb^{2+}} + r_{Br^-})} = \frac{1.84 + 1.96}{\sqrt{2}(1.30 + 1.96)} \approx 0.82, \quad (3.4)$$

βλέπουμε πως το υλικό μας «βρίσκεται» εντός της περιοχής (0.75, 1] και ως εκ τούτου αναγνωρίζεται ως περοβσκιτική δομή από τον παράγοντα t .

Υπολογίζοντας τώρα και τον παράγοντα τ , αντικαθιστώντας στην Εξ.(3.3) το n_A με τον αριθμό οξειδωσης του Cs στην ένωση $CsPbBr_3$, δηλαδή $n_{Cs^+} = +1$, βρίσκουμε:

$$\begin{aligned} \tau_{CsPbBr_3} &= \frac{r_{Br^-}}{r_{Pb^{2+}}} - n_{Cs^+} \left(n_{Cs^+} - \frac{r_{Cs^+}/r_{Pb^{2+}}}{\ln(r_{Cs^+}/r_{Pb^{2+}})} \right) \\ &= \frac{1.96}{1.30} - (+1) \left((+1) - \frac{1.84/1.30}{\ln(1.84/1.30)} \right) \\ &\simeq 1.51 - \left(1 - \frac{1.45}{0.37} \right) \simeq 3.73. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Η τιμή αυτή είναι μικρότερη του 4.18 και έτσι ακόμα και ο παράγοντας ανοχής τ των Bartel *et al.* προβλέπει πως το υλικό μας σχηματίζει μια σταθερή περοβοσιτική δομή.

3.4 Μηχανισμοί επανασύνδεσης φορέων

Κατά τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού δημιουργείται μια ελεύθερη ενεργειακή κατάσταση στη ζώνη σθένους, στην οποία αποδίδουμε σωματιδιακό χαρακτήρα, θετικό φορτίο ίσο με αυτό του ηλεκτρονίου και ενεργό μάζα, και την οποία, όπως έχουμε ξαναπεί, την ονομάζουμε: «οπή». Η απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζονται τα ηλεκτρόνια σθένους ώστε να πραγματοποιήσουν αυτό το ενεργειακό άλμα προσφέρεται στο σύστημά τους *ab extra*, δηλαδή από εξωτερικές πηγές, οι οποίες στις περισσότερες περιπτώσεις, όπως και στην παρούσα εργασία, είναι από πηγές ακτινοβολίας laser. Όταν η παροχή ενέργειας σταματήσει, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια, λόγω της Αρχής της Ελάχιστης Ενέργειας, θα ξεκινήσουν να επιστρέφουν στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται: «επανασύνδεση φορέων» και στην παρούσα ενότητα θα παρουσιάσουμε ορισμένους από τους μηχανισμούς με τους οποίους λαμβάνει χώρα αυτή η επανασύνδεση.

Οι μηχανισμοί επανασύνδεσης που κυριαρχούν σε έναν ημιαγωγό εξαρτώνται από τις ιδιότητες του ημιαγωγού (π.χ. εάν είναι έμμεσου ή άμεσου ενεργειακού χάσματος) και την παρουσία, συγκέντρωση και φύση των κρυσταλλικών ατελειών (π.χ. προσμείξεις, ατέλειες Frenkel). Όταν η ενέργεια που απελευθερώνεται από την επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής, με τη μορφή κβάντου ΗΜ ακτινοβολίας, καταφέρνει να διαφύγει του σώματος του υλικού ονομάζουμε αυτήν την επανασύνδεση: «ακτινοβολητική» (radiative recombination), ενώ όταν αυτή η ενέργεια απορροφάται εκ νέου από το σύστημα και μετατρέπεται, για παράδειγμα, σε θερμική ενέργεια πλέγματος, δημιουργώντας ένα φωνόνιο, ονομάζουμε αυτήν την επανασύνδεση: «μη ακτινοβολητική» (non-radiative recombination).

Το πόσο ισχυρή είναι η παρουσία μιας συγκεκριμένης διαδικασίας απορρόφησης καθορίζεται από την κβαντομηχανική πιθανότητα για την αντίστοιχη μετάβαση του συ-

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

Σχήμα 3.6: Οπτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών και οι αντίστοιχες ιδιότητες που μπορεί η κάθε μία να αποκαλύψει για έναν ημιαγωγό (Πηγή: [59])

στήματος από την αρχική ηλεκτρονική κατάσταση, i , σε μια τελική, f . Το σύστημα που μας απασχολεί, το οποίο είναι το σώμα ενός ημιαγωγού, δεν χαρακτηρίζεται από διακριτά ενεργειακά επίπεδα, αλλά, όπως έχουμε ήδη πει, από διευρυμένες ενεργειακές ζώνες, οπότε θα πρέπει να σκεφτόμαστε πως η κατάσταση i συνοδεύεται με μια πυκνότητα καταστάσεων, $\rho(E_i)$, της γειτονιάς της αρχικής κατάστασης και η f συνοδεύονται με μια πυκνότητα καταστάσεων, $\rho(E_f)$, της γειτονιάς της τελικής κατάστασης. Η πιθανότητα μετάβασης είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους του στοιχείου πίνακα U_{fi} , όπου U είναι η διαταραχή που «πυροδοτεί» τη μετάβαση. Θεωρούμε πως η διαταραχή μας είναι μια ασθενής ΗΜ ακτινοβολία, διανυσματικού δυναμικού $\mathbf{A}(x, t)$, για την οποία προκύπτει η πιθανότητα μετάβασης:

$$P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left| \left(\mathbf{p} \cdot \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}; \omega_{fi}) \right)_{fi} \right|^2, \quad (3.6)$$

όπου ω_{fi} είναι η γωνιακή συχνότητα του φωτονίου που απελευθερώνεται κατά τη μετάβαση του συστήματος από την κατάσταση i στην κατάσταση f και το στοιχείο της αλληλεπίδρασης προκύπτει μέσω του ακόλουθου υπολογισμού:

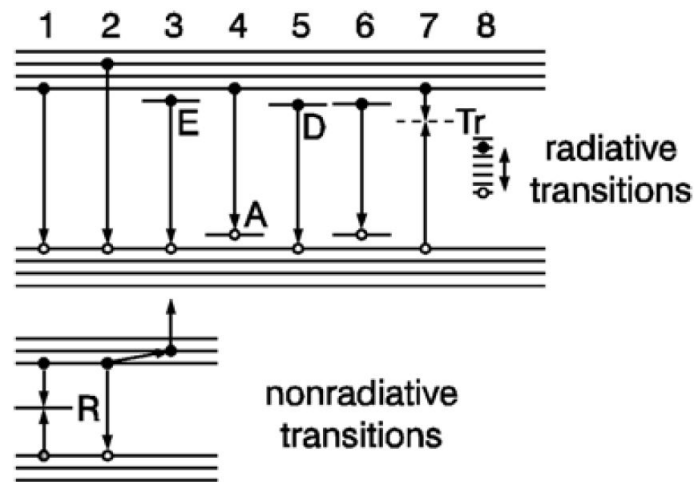
$$\tilde{U}_{fi} \sim \left(\mathbf{p} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \right)_{fi} \equiv \langle f | \mathbf{p} \cdot \tilde{\mathbf{A}} | i \rangle, \quad (3.7)$$

όπου \mathbf{p} είναι ο τελεστής ορμής των ηλεκτρονίων και με περισπωμένη συμβολίζουμε τις

συνιστώσες Fourier των αντίστοιχων μεγεθών.

Οι μηχανισμοί της φωταύγειας θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποτελούν την αντίθετη εξέλιξη των μηχανισμών της απορρόφησης. Στη μεν πρώτη έχουμε την επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής για τη δημιουργία ενός φωτονίου, ενώ στη δε δεύτερη έχουμε την «καταστροφή» ενός φωτονίου για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου και την εμφάνιση μίας οπής. Για να λάβουν χώρα οι μηχανισμοί της φωταύγειας χρειάζεται οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων στις ενεργειακές ζώνες να μην βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας [28], το οποίο επιτυγχάνεται με την εξωτερική παροχή ενέργειας στο υλικό (π.χ. διέγερση με δέσμη laser).

Το Σχήμα 3.7 αναπαριστά πολλούς από τους μηχανισμούς επανασύνδεσης ηλεκτρονίου–οπής, τόσο τους ακτινοβολητικούς, όσο και τους μη ακτινοβολητικούς, που παρατηρούνται στα ημιαγωγικά υλικά και για τους οποίους θα μιλήσουμε εδώ λίγο εκτενέστερα από ό,τι είχαμε επιλέξει να κάνουμε στην υποενότητα 2.2.2.



Σχήμα 3.7: Ακτινοβολητικοί και μη μηχανισμοί επανασύνδεσης ηλεκτρονίου–οπής (E: εξιτόνιο, A: αποδέκτης, D: δότης, Tr: κέντρο παγίδευσης, R: κέντρο επανασύνδεσης) (Πηγή: [28])

Οι μεταβάσεις 1 και 2 του προηγούμενου σχήματος αναπαριστούν τον τύπο επανασύνδεσης «από ζώνη σε ζώνη». Αυτός είναι ο βασικός τύπος επανασύνδεσης για τους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος, όπως είναι και το υλικό μας, $CsPbBr_3$, στις διευθύνσεις των σημείων X και R της ζώνης Brillouin του [36]. Συγκεκριμένα τη μετάβαση 1 την είχαμε παρουσιάσει αρκετά αναλυτικά στην υποενότητα 2.2.2 του προηγούμενου κεφαλαίου. Ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας μεταπίπτει και επανασυνδέεται με μία οπή στη ζώνη σθένους. Τα φωτόνια που απελευθερώνονται εξ αιτίας της μετάβασης 1 φέρουν ενέργεια ίση με το ενεργειακό χάσμα του υλικού, ενώ η μετάβαση 2 παράγει φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη αυτής του χάσματος. Σε διαγράμματα έντασης φωταύγειας (ομοίως φωτοφωταύγειας) συναρτήσει μήκους

κύματος εκπεμπομένων φωτονίων, η μετάβαση 2 οδηγεί σε μια ασύμμετρη διαπλάτυνση της καμπύλης της έντασης προς την περιοχή των μικρότερων μηκών κύματος (μεγαλύτερης ενέργειας).

Όσον αφορά τη μετάβαση 3, αυτή σχετίζεται με εξιτονικές ενεργειακές καταστάσεις. Τα εξιτόνια είναι οιονεί σωματίδια, τα οποία δεν περιγράφονται μέσω κυματοσυναρτήσεων Bloch και άρα δεν αποτελούν απεντοπισμένες καταστάσεις, αλλά εντοπισμένες (localized). Παρόλα αυτά, αυτές οι καταστάσεις έχουν σημαντική παρουσία στα στερεά. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στην υποενότητα 2.3.2, τα ενεργειακά επίπεδα των εξιτονίων είναι πολύ κοντά (ενεργειακή απόσταση της τάξεως των meV) στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και εντός του ενεργειακού χάσματος. Ως αποτέλεσμα, κατά τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από το εξιτονικό επίπεδο και την επανασύνδεσή του με μια οπή της ζώνης σθένους έχουμε τη δημιουργία ενός φωτονίου με ενέργεια ελάχιστα μικρότερη από αυτή των φωτονίων της μετάβασης 1. Σε αυτές τις μεταπτώσεις, λοιπόν, οφείλονται κάποιες πολύ στενές κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα φωταύγειας—μήκους κύματος κοντά στο μέγιστο της καμπύλης και στην περιοχή των μεγαλύτερων μηκών κύματος (μικρότερης ενέργειας). Ωστόσο, αυτές οι κορυφές εμφανίζονται συνήθως έντονα μόνο στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Στους κλασικούς ημιαγωγούς τα εξιτόνια είναι κυρίως του τύπου Wannier–Mott, καθώς η μεγάλη τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς θωρακίζει έντονα την αλληλεπίδραση Coulomb και οι ενεργές μάζες είναι συνήθως πολύ μικρότερες της μάζας του ελεύθερου ηλεκτρονίου [28].

Οι μεταβάσεις 4, 5 και 6 αναπαριστούν τους μηχανισμούς εκπομπής στους οποίους συμμετέχουν επίπεδα προσμείξεων. Αυτοί οι τρεις μηχανισμοί, εν αντιθέσει προς τους προηγούμενους τρεις που είδαμε, δεν μπορούν να εμφανιστούν σε ενδογενείς ημιαγωγούς. Το είδος και ο βαθμός της εκπομπής εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση των προσμείξεων, αντίστοιχα. Στη μετάβαση 4 έχουμε τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στην κατάσταση της οπής ενός αποδέκτη. Στη μετάβαση 5 έχουμε τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από την ουδέτερη κατάσταση ενός δότη στην κατάσταση μιας οπής στη ζώνη σθένους, ενώ, τέλος, στη μετάβαση 6 έχουμε (για ένα υλικό που έχει δύο ειδών προσμείξεις) τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου, εντός του ζεύγους δότη—αποδέκτη, από την ουδέτερη κατάσταση του δότη στην κατάσταση της οπής του αποδέκτη. Ομοίως, αυτές οι ενεργειακές στάθμες αντιστοιχούν σε εντοπισμένες καταστάσεις, αυτές των ατόμων των προσμείξεων. Ακολουθώντας παρόμοια συλλογιστική με τις προηγούμενες μεταβάσεις συμπεραίνουμε ότι τα φωτόνια που θα απελευθερωθούν από τα τρία αυτά είδη μεταβάσεων θα είναι όλα ενεργειακά πολύ κοντά στα φωτόνια της μετάβασης 1. Μάλιστα θα είναι τόσο κοντά ώστε τις περισσότερες φορές θα είναι πολύ δύσκολο να διαχωρίσουμε τις κορυφές τους στα γραφήματα φωταύγειας—μήκους κύματος.

Η μετάβαση 7 σχετίζεται με την παρουσία μιας κατάστασης παγίδας. Αυτού του είδους οι μεταβάσεις ανήκουν στην ομάδα των μεταβάσεων «από ζώνη σε ατέλεια» (band-to-impurity recombination) και ακούνε επίσης στον τίτλο: «μεταβάσεις Shockley-Read-Hall (SRH)». Η επανασύνδεση ηλεκτρονίου–οπής γίνεται μέσω μιας ενεργειακής στάθμης, η οποία βρίσκεται εντός του ενεργειακού χάσματος. Οι μεταβάσεις αυτού του τύπου εμφανίζονται σε οποιοδήποτε ημιαγωγό είτε είναι ενδογενής, είτε έχει προσμείξεις και η αιτία για αυτό το γεγονός είναι ότι δεν υπάρχουν τέλειοι κρύσταλλοι. «Σε όλους τους κρυστάλλους και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το απόλυτο μηδέν εμφανίζονται ατομικά πλεγματικά κενά, δηλαδή ορισμένα άτομα λείπουν από τα πλεγματικά σημεία της κρυσταλλικής δομής» [25]. Αυτά τα κενά είναι που ονομάζουμε: «ατέλειες». Αυτές οι ατέλειες που μόλις περιγράψαμε είναι ενός μόνον τύπου εκ των «σημειακών ατελειών» που συναντάμε εντός των κρυστάλλων (άρα και εντός των ημιαγωγών). Πέραν, όμως, από αυτές τις «θερμοδυναμικές ατέλειες» υπάρχουν οι ατέλειες «αντικατάστασης ή παρεμβολής», οι ατέλειες Schottky, οι ατέλειες Frenkel. Επειδή όλες οι σημειακές ατέλειες αντιστοιχούν σε τοπικές αποκλίσεις από το περιοδικό δυναμικό του κρυστάλλου, οι ενεργειακές τους στάθμες είναι εντοπισμένες και υπάρχουν μόνο στις σχετικά μικρές χωρικές περιοχές γύρω από τις ατέλειες [6]. Αυτές οι ατέλειες συνηθίζουν να παγιδεύουν τους ελεύθερους φορείς. Παραδείγματος χάριν, έστω πως μια ατέλεια έχει παγιδέψει μια οπή, η οποία με τη σειρά της έλκει, λόγω του θετικού της φορτίου ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, το οποίο, εξ αιτίας αυτού, το θεωρούμε ομοίως δεσμευμένο από την ατέλεια. Αν αυτό το ηλεκτρόνιο επανασυνδεθεί με την οπή, τότε μόλις περιγράψαμε μία περίπτωση στην οποία η ατέλεια επηρεάζει άμεσα τη φωταύγεια του υλικού. Αντίθετα, αν το ηλεκτρόνιο συνεχίζει να κινείται «γύρω» από την παγιδευμένη οπή, τότε έχουμε τον σχηματισμό ενός δεσμευμένου εξιτονίου και με αυτόν τον τρόπο η ατέλεια επηρεάζει έμμεσα το φάσμα της φωταύγειας του υλικού.

Τέλος, η μετάβαση 8 μπορεί να θεωρηθεί ως μια παραλλαγή της 7, στην οποία έχουμε πολλά γειτονικά ενεργειακά επίπεδα παγίδων εντός του χάσματος και ένα ηλεκτρόνιο το οποίο μεταπίπτει από το ένα στο άλλο, εντός αυτής της ομάδας. Αυτός ο τύπος είναι ιδιαίτερος σημαντικός για επεξεργασίες με laser εντός του ορατού φάσματος και για χρωμοφόρα σε οργανικούς κρυστάλλους [28].

Αν υποθέσουμε ότι στο υλικό μας οι ακτινοβολητικοί μηχανισμοί επανασύνδεσης είναι το μόνο είδος μηχανισμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίου–οπής που υπάρχει, τότε η γενική εξίσωση ρυθμού (rate equation) που θα περιέγραφε τη δυναμική των φορέων θα μπορούσε να γραφτεί ως:

$$\frac{dn}{dt} = G - B_{rad}n^2, \quad (3.8)$$

όπου με G συμβολίζουμε το ρυθμό δημιουργίας φωτοεπαγόμενου φορτίου (charge photo-generation rate) και το B_{rad} , στην περίπτωση των ανόργανων ημιαγωγών, ορί-

ζεται μέσω του λόγου R_{rad}/n_i^2 , όπου με R_{rad} συμβολίζουμε το ρυθμό ακτινοβολητικής επανασύνδεσης (radiative recombination rate), ο οποίος μετρά το πλήθος των γεγονότων επανασύνδεσης ηλεκτρονίου–οπής ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου και είναι ανάλογο της ενεργού διατομής απορρόφησης (absorption cross section) και της συγκέντρωσης καταστάσεων φωτονίων (photon density of states), και με n_i συμβολίζουμε τον ενδογενή πληθυσμό φορέων που σχηματίστηκε, λόγω θερμικής διέγερσης άνωθεν του ενεργειακού επιπέδου Fermi [24].

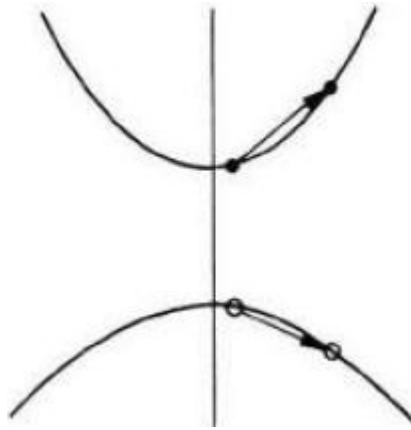
Υπό συνθήκες σταθερών καταστάσεων (steady-state conditions), η χρονική εξέλιξη των φορέων ισούται με μηδέν, $\dot{n} = 0$, οδηγώντας σε πυκνότητα φορέων $n = \sqrt{G/B_{rad}}$ και ένταση φωτοφωταύγειας $I_{PL} = B_{rad}n^2 = G$. Η δυναμική της PL υπό συνθήκες μη ισορροπίας και παλμικής διέγερσης δείχνει ισχυρή εξάρτηση από την ένταση, η οποία οφείλεται στη σχέση: $I_{PL}(t) \propto B_{rad}n^2(t) = \frac{B_{rad}n_0^2}{(B_{rad}n_0t+1)^2}$, όπου n_0 είναι η συγκέντρωση των αρχικώς διεγερμένων φορέων [24].

Οι οκτώ μηχανισμοί επανασύνδεσης, για τους οποίους έχουμε μιλήσει μέχρι στιγμής, ανήκουν όλοι τους στην ομάδα των «ακτινοβολητικών». Πέραν αυτών, όμως, έχουμε πει ότι υπάρχουν και οι μη ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις, οι οποίες «ανταγωνίζονται» τις πρώτες και μειώνουν τη συνολική χβαντική απόδοση της εκπομπής φωταύγειας.

Στη δεύτερη σειρά του Σχήματος 3.7 απεικονίζονται δύο εκ των μη ακτινοβολητικών μηχανισμών επανασύνδεσης ηλεκτρονίου–οπής που λαμβάνουν χώρα στα ημιαγώγιμα υλικά. Ο πρώτος από αριστερά μηχανισμός χρησιμοποιεί ένα «κέντρο επανασύνδεσης» (recombination center). Τα κέντρα επανασύνδεσης είναι συνήθως «βαθιές» ενεργειακές στάθμες ατελειών, οι οποίες βρίσκονται κοντά στο μέσο του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Με τον όρο «βαθιά ατέλεια» εννοούμε μια ενεργειακή κατάσταση, η οποία έχει προκύψει από μία έντονα εντοπισμένη διαταραχή του πλέγματος. Ένας φορέας, λοιπόν, που θα παγιδευτεί σε αυτήν θα αποκτήσει μια έντονα εντοπισμένη κυματοσυνάρτηση (θα φτάνει το πολύ μέχρι τους πλησιέστερους ατομικούς γείτονες) και άρα από την Αρχή της Απροσδιοριστίας του Heisenberg η αβεβαιότητα της ορμής του θα γίνει μεγάλη. Για αυτό στα διαγράμματα $E(\mathbf{k})$ τα επίπεδα από βαθιές ατέλειες εκτείνονται σε ευρεία περιοχή των τιμών του \mathbf{k} [6].

Ο δεύτερος από αριστερά είναι ένας από τους πιο σημαντικούς μηχανισμούς επανασύνδεσης που δρα ανταγωνιστικά προς τον μηχανισμό «από ζώνη σε ζώνη» σε έντονα εμπλουτισμένους ημιαγωγούς με άμεσο ενεργειακό χάσμα και ονομάζεται «επανασύνδεση Auger». Κατά τον μηχανισμό αυτόν, το φωτόνιο που φέρει την ενέργεια (και την ορμή) που απελευθερώθηκε κατά την επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου με μια οπή δεν ξέφυγε από το υλικό, ώστε να μπορέσει να συνεισφέρει στη φωταύγεια, αλλά απορροφήθηκε εκ νέου από κάποιον άλλον φορέα εντός του υλικού. Αυτός ο δεύτερος φορέας, όμως, δεν μεταπήδησε σε άλλη ενεργειακή ζώνη, αλλά σε ενεργειακά ανώτερο

επίπεδο εντός της ζώνης που βρισκόταν ήδη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8. Αυτός ο διεγερμένος φορέας στη συνέχεια, ερχόμενος σε συγκρούσεις με το πλέγμα, χάνει την ενέργειά του δημιουργώντας φωνόνια, έως ότου επιστρέψει στη θεμελιώδη του κατάσταση (ηλεκτρόνιο: πυθμένας CB, οπή: κορυφή VB). «Αυτός ο μηχανισμός εμπλέκει τρεις φορείς και για αυτό το λόγο ο χρόνος που λαμβάνει χώρα είναι ανάλογος της τρίτης τάξεως της πυκνότητας καταστάσεων» [69]. Συγκεκριμένα, για έναν ημιαγωγό με n -τύπου προσμείξεις η πιθανότητα μιας επανασύνδεσης Auger είναι ανάλογη του $n^2 p = n n_i^2$. Για συγκεντρώσεις φορέων μεγαλύτερες του 10^{18} cm^{-3} η επανασύνδεση Auger είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός. Ως επικρατέστερο μηχανισμό επανασύνδεσης εννοούμε αυτόν του οποίου η διεγερμένη κατάσταση έχει το μικρότερο χρόνο ζωής. Τέλος, όπως μπορεί να έχει γίνει ήδη προφανές, η επανασύνδεση Auger μπορεί να «πυροδοτηθεί» με φωτόνιο οποιασδήποτε ενέργειας: μεγαλύτερης, μικρότερης ή και ίσης με το εύρος του ενεργειακού χάσματος.



Σχήμα 3.8: Ενδοχασματική μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου της ζώνης αγωγιμότητας και μίας οπής της ζώνης σθένους, μέσω απορρόφησης φωτονίων (επανασύνδεση Auger). Οι οπές στην κορυφή της σχεδόν γεμάτης VB έχουν θετική ενεργό μάζα και θετικό φορτίο, με αποτέλεσμα να αντιλαμβάνονται ως ενεργειακά ανώτερες στάθμες αυτές που βρίσκονται προς τα κάτω (όπως βλέπουμε εμείς το γράφημα) (Πηγή: [37])

Η δυναμική επανασύνδεσης φορέων, όταν έχουν ληφθεί υπόψιν οι πάσης φύσεως παγίδες που μπορεί να υπάρχουν εντός του υλικού, περιγράφεται, μέσω του απλοποιημένου φορμαλισμού Shockley-Read-Hall, ως:

$$\frac{dn}{dt} = G - \gamma_t(N_t - n_t)n - B_{rad}n^2, \quad (3.9)$$

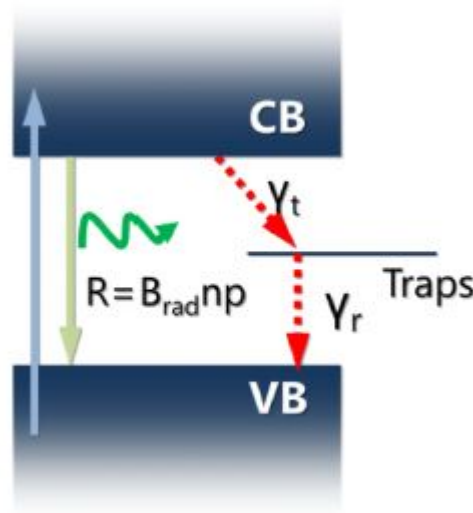
όπου με G και B_{rad} συμβολίζουμε ακριβώς τα ίδια μεγέθη που είχαμε και στην Εξ.(3.8), και με γ_t συμβολίζουμε τον ρυθμό παγίδευσης (trapping rate), με N_t την συνολική

πυκνότητα παγίδων, ενώ με n_t την πυκνότητα των παγίδων που έχουν δεσμευμένο φορέα. Στα πλαίσια αυτού του σχηματισμού υποθέτουμε «βαθιές» παγίδες (πολύ περισσότερο των 25 meV εντός του χάσματος), ώστε η ενέργεια περιβάλλοντος, $k_B T$, να μην επαρκεί για την «απόδραση» των φορέων από τις παγίδες.

Για μια πληρέστερη περιγραφή της δυναμικής της φωτοφωταύγειας χρειάζεται να λάβουμε υπόψη τη συζευγμένη δυναμική φορέων και παγίδων:

$$\frac{dn_t}{dt} = \gamma_t(N_t - n_t)n - \gamma_r n_t p, \quad (3.10)$$

όπου το γ_r συμβολίζει τη μη ακτινοβολητική επανασύνδεση του δεσμευμένου φορέα της παγίδας με την οπή της VB [24].



Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίου–οπής παρουσία καταστάσεων παγίδευσης, όπου με R συμβολίζεται η ακτινοβολητική επανασύνδεση των φορέων και τα λοιπά σύμβολα είναι αυτά που συναντήσαμε στις Εξ.(3.8), (3.9) και (3.10) (Πηγή: [24])

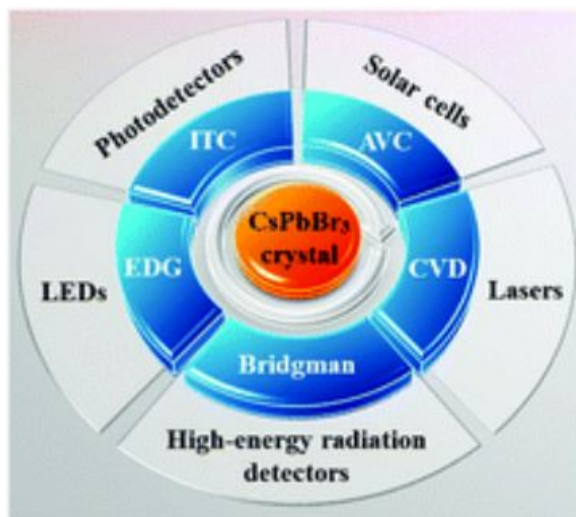
3.5 Εφαρμογές των περοβσκιτών

Την τελευταία δεκαετία έχουμε υπάρξει μάρτυρες μιας δραματικής αύξησης του ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας για τους περοβσκίτες αλογονιδιακών μειγμάτων και μεταλλικών ιόντων της ομάδας IV_A του περιοδικού πίνακα. Αυτή η ομάδα υλικών ήταν γνωστή εδώ και πολύ καιρό, ενώ οι πρώτες εργασίες που αποσκοπούσαν

στη μελέτη τους είχαν αρχίσει να λαμβάνουν χώρα ήδη από το 1958–1959, με τις πρωτοποριακές μελέτες του Møller πάνω στους περοβσκιτές καισίου μολύβδου αλογονιδίου [35], $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$). [45]

Από τότε αυτή η ομάδα υλικών είτε με μορφή μακροσκοπικών κρυστάλλων, είτε λεπτών διδιάστατων υμενίων (thin films), είτε κβαντικών τελειών (quantum dots, QDs), έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων της. Αυτά τα υλικά εμφανίζουν εκπληκτικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες [31,45], ποικίλες μεταβάσεις φάσεων που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία [9,34,45,46] και τις προσμείξεις, και τις ατέλειες [31]. Επίσης, ως προς τη φωτοφωταύγεια τους (PL) αυτά τα υλικά παρουσιάζουν κάποια πολύ ελκυστικά χαρακτηριστικά: υψηλή κβαντική απόδοση, QY [57], εκπομπή PL με πολύ στενό εύρος [57], ρυθμιζόμενο εύρος ενεργειακού χάσματος (από 1.15 eV έως 3.06 eV με εναλλαγή των κατιόντων, των μετάλλων ή και των αλογονιδίων της ένωσης) [13,42,57] και χρωματική καθαρότητα [13].

Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, οι ανόργανοι περοβσκιτές μετάλλου-αλογονιδίου έχουν βρει τη θέση τους σε πλήθος εφαρμογών, όπως διόδους εκπομπής φωτός, LEDs [13,35], σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field effect transistors, FETs) [35], σε φωτοανιχνευτές (UV–Vis) [35,42,57], σε συσκευές laser [13,42,57], σε φωτοβολταϊκά [31,42,57], σε αισθητήρες [31,42], σε ανιχνευτές σωματιδίων και ακτινοβολίας X [42], στη βιοαπεικόνιση [57], σε οθόνες μεγάλης χρωματικής γκάμας (wide-color-gamut displays) [57] και σε πολλές ακόμα.



Σχήμα 3.10: Διάφορες εφαρμογές των κρυστάλλων $CsPbBr_3$ με βάση τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξή τους (Πηγή: pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/tc/d0tc00922a#!divAbstract, πρόσβαση 30 Ιουνίου 2020)

Στη συνέχεια επιλέγουμε να παρουσιάσουμε κάποιες από αυτές τις εφαρμογές, λίγο πιο εκτενώς. Πιο συγκεκριμένα, θα μιλήσουμε λίγο περισσότερο για την εφαρμογή του $CsPbBr_3$: σε LEDs, σε φωτοανιχνευτές, σε συσκευές laser, σε ανιχνευτές ακτινοβολιών υψηλών ενεργειών και στα φωτοβολταϊκά.

LEDs

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιούμε συσκευές στερεάς κατάστασης εκπομπής φωτός ως πηγές ακτινοβολίας με ικανοποιητικό ποσό ενέργειας. Ωστόσο, η κατασκευή αυτών των συσκευών στηρίζεται κυρίως σε κοστοβόρες τεχνικές υψηλών θερμοκρασιών και υψηλού κενού, οι οποίες τις καθιστούν μη οικονομικές, παραδείγματος χάριν για εφαρμογές σε οθόνες μεγάλου μεγέθους [53].

Πλέον είναι πολλά υποσχόμενη η χρήση περοβσκιτών σε διόδους εκπομπής ακτινοβολίας (LEDs), η οποία μάλιστα έχει κιόλας καθιερωθεί για τους μεταλλικούς περοβσκιτες αλογονιδίων, όπως είναι και το $CsPbBr_3$, για τη δημιουργία περοβσκιτικών διόδων εκπομπής φωτός (Perovskite-LEDs, PeLEDs).

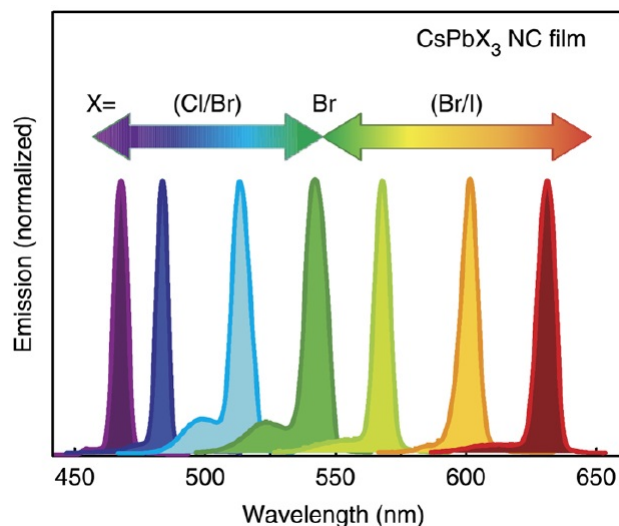
Τα PeLEDs παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες όσον αφορά τη φωτοφωταύγεια και την ηλεκτροφωταύγειά τους, όπως: ρυθμιζόμενο ενεργειακό διάκενο μέσω εναλλαγής που μείγματος αλογονιδίων στον περοβσκιτή, υψηλή κβαντική απόδοση φωταύγειας, καθώς και μικρό εύρος φωταύγειας που συνεπάγεται χρωματική καθαρότητα εκπομπής [59]. Επίσης, το χαμηλό κόστος κατασκευής τους είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό που τα καθιστά ιδιαίτερος ελκυστικά.

Το $CsPbCl_3$ εκπέμπει στα 413.2 nm, το $CsPb(Cl/Br)_3$ εκπέμπει κοντά στα 427.4 nm, το $CsPbBr_3$ εκπέμπει στα 495.8–516.5 nm, το $CsPb(Br/I)_3$ εκπέμπει στα 563.4 nm, ενώ τέλος το $CsPbI_3$ εκπέμπει στα 619.8 nm σύμφωνα με τους Ravi *et al.* [40]. Φαίνεται, λοιπόν, πώς μπορούμε να καταφέρουμε να διατρέξουμε ολόκληρο το ορατό φάσμα με τη χρήση διαφορετικών μειγμάτων αλογονιδίων. Πέραν αυτού αν χρησιμοποιήσουμε QDs αυτών των περοβσκιτών μπορούμε ακόμα να ελέγξουμε τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά και μέσω κβαντικών φαινομένων μεγέθους (quantum size effects) εφόσον το μέγεθος της κβαντικής τελείας είναι μικρότερο από τη διάμετρο Bohr των εξιτονίων του υλικού [57].

Φωτοανιχνευτές

Οι περοβσκιτες έχουν επιδείξει πολλές ιδιότητες οι οποίες τους καθιστούν χρήσιμους ακόμα και σε εφαρμογές φωτοανίχνευσης (οι Guo *et al.* [19] έκαναν πειράματα για εφαρμογές τους σε φωτοανιχνευτές που δεν επηρεάζονται από το ηλιακό φως).

Μια σχετικά πρόσφατη εργασία των Algadi *et al.* (2019) [1] καταπιάνεται με τους οργανο-ανόργανους περοβσκιτες αλογονιδίων, οι οποίοι έχουν υψηλή απόδοση ως



Σχήμα 3.11: Ρύθμιση φάσματος φωταύγειας νανοκρυσταλλικού φύλλου $CsPbX_3$ μέσω μεταβολής του μείγματος αλογονιδίων (Πηγή: [12])

φωτοανιχνευτές λόγω των ιδιαίτερων οπτικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, συμπεριλαμβανομένου του ρυθμιζόμενου ενεργειακού τους χάσματος, της ισχυρής οπτικής απορρόφησης που επιδεικνύουν, των μεγάλων μηκών διάχυσης φορέων φορτίου και της μεγάλης κινητικότητας αυτών, και των λίγων βαθέων καταστάσεων (deep states) από ατέλειες. Ακόμα, αυτά τα υλικά μπορούν να κατασκευαστούν με μη κοστοβόρες, τεχνικές επεξεργασίας διαλυμάτων που λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ακριβώς για αυτούς τους λόγους είναι και μελλοντικοί υποψήφιοι για φθηνούς, εύκαμπτους και μεγάλης κλίμακας εκτυπώσιμους (printable) φωτοανιχνευτές.

Παράλληλα, οι πλήρως ανόργανοι περοβσκίτες μολύβδου και αλογονιδίων $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) αναγνωρίζονται για την υψηλή τους αντοχή σε περιβάλλον υγρασίας (αντίθετα από τους οργανο-ανόργανους περοβσκίτες αλογονιδίων), για το μεγάλο συντελεστή απορρόφησης ($2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) και για τις μεγάλες κινητικότητες των φορέων φορτίου ($1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) [1].

Lasers

Οι πρώτες εργασίες περί της ενισχυμένης αυθόρμητης εκπομπής (amplified spontaneous emission, ASE) σε θερμοκρασία δωματίου και του υψηλού οπτικού κέρδους τόσο σε επεξεργασμένα με διαλύματα πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένα, όσο και σε νανοκρυσταλλικά (nanocrystals, NCs) λεπτά υμένα περοβσκιτών, πυροδότησαν την έρευνα που στοχεύει στην ανάπτυξη συσκευών laser, οι οποίες να εκμεταλλεύονται τους περοβσκίτες μολύβδου και αλογονιδίων ως το ενεργό τους υλικό [12].

Οι πρώτες αποδείξεις οπτικού κέρδους για περοβσκίτες μολύβδου και αλογονιδίων

αναφέρθηκαν το 2004 από τους Kondo, Suzuki, Saito, Asada και Nakagawa στην εργασία τους με τίτλο: «Photoluminescence and stimulated emission from microcrystalline CsPbCl₃ films prepared by amorphous-to-crystalline transformation», για μικροκρυσταλλικά υμένα CsPbCl₃. Αυτή η ομάδα απέδειξε την παρουσία ASE για χαμηλές θερμοκρασίες (έως και 180 K) και λίγα χρόνια αργότερα το έδειξε και για τη θερμοκρασία δωματίου, για το CsPbCl₃ και το CsPbBr₃.

Ανιχνευτές ακτινοβολίας υψηλών ενεργειών

Η ανάπτυξη ανιχνευτών ακτινοβολιών υψηλών ενεργειών (ακτίνων-X, ακτίνων-γ), οι οποίοι να είναι λειτουργικοί σε θερμοκρασία δωματίου, αποτελεί έναν πολύ σημαντικό στόχο στα πλαίσια της σύγχρονης επιστημονικής εποχής που διανύουμε. Αυτό έγκειται στο γεγονός ότι τέτοιοι ανιχνευτές έχουν βρει θέση και σε εφαρμογές οι οποίες δεν είναι αποκλειστικά επιστημονικού ενδιαφέροντος. Χρειαζόμαστε τοιούτου είδους ανιχνευτές για απεικόνιση πυρηνικών φαρμάκων [49], για ιατρικές διαγνώσεις [58], για τον έλεγχο παρουσίας ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα [49], για μη καταστρεπτικούς βιομηχανικούς ελέγχους [58] κ.ά.

Τα περοβσκιτικά υλικά ABX₃ ικανοποιούν πολλές από τις απαιτήσεις μας για έναν επιτυχημένο ανιχνευτή ακτινοβολίας ακτίνων-X και ακτίνων-γ, όπως για παράδειγμα υψηλό συντελεστή εξασθένησης (attenuation coefficient), μεγάλη αντίσταση (resistivity) και σημαντική φωταγωγιμότητα [49]. Επίσης, ως ημιαγώγιμα υλικά, το ενδογενές, μεγάλο, ενεργειακό χάσμα τους προστατεύει από το σήμα θορύβου, λόγω της θερμικής διέγερσης των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους.

Πιο συγκεκριμένα, το CsPbBr₃ έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον ως ένα σταθερό, πλήρως ανόργανο, περοβσκιτικό υλικό. Το CsPbBr₃ έχει ενεργό ατομικό αριθμό $Z_{eff} = 65.9$ [58], ο οποίος του επιτρέπει να αναπτύξει αντίσταση αρκετά υψηλής τάξης, GΩcm [49], η τριδιάστατη περοβσκιτική δομή δεν διαθέτει χάσματα Van der Waals, οπότε δεν παρουσιάζει τα προβλήματα παραμόρφωσης και δημιουργίας ατελειών που εμφανίζονται στα στρωματικά (layered) μείγματα PbI₂ και BiI₃ [49], ο γραμμικός συντελεστής εξασθένησής του είναι συγκρίσιμος με αυτόν του ηγετικού υλικού για τους ανιχνευτές υψηλών ενεργειών, Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te [49], σε ολόκληρο το φάσμα των υψηλών συχνοτήτων, οι μεταβάσεις φάσεως στις οποίες υπόκειται το CsPbBr₃ δεν φαίνεται να το καθιστούν λιγότερο λειτουργικό, όπως για παράδειγμα συμβαίνει για το μείγμα HgI₂ [49] και τέλος η απουσία οργανικών μορίων το καθιστά μακροπρόθεσμα σταθερό [59].

Αναφέροντας ενδεικτικά την εργασία των Zhang *et al.* [58], αυτοί γράφουν συμπερασματικά για το CsPbBr₃: «Ως εκ τούτου, από τη δουλειά μας προκύπτει ότι το CsPbBr₃ είναι ένα εξαιρετικό υλικό για ευαίσθητους ανιχνευτές ακτίνων-X λόγω της εύκολης σύνθεσής του και της ανιχνευτικής του απόδοσης».

Φωτοβολταϊκά

Τα τελευταία χρόνια τα φωτοβολταϊκά με περοβσκίτες εμφανίζονται ως μια τεχνολογία με τρομερές προοπτικές, η οποία θα είναι σε θέση να προσφέρει οικονομική ανανεώσιμη ενέργεια. Αυτά τα υλικά «ενδείκνυνται» για την απλότητα και ευκολία παρασκευής τους μέσω διαδικασιών επεξεργασίας διαλυμάτων, ενώ παράλληλα διαθέτουν άμεσο ενεργειακό χάσμα και εκπληκτικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες σε συνδυασμό με υψηλούς συντελεστές οπτικής απορρόφησης [39].

Η ανακάλυψη που πυροδότησε την πρόσφατη εκρηκτική πρόοδο στην εφαρμογή των περοβσκιτών στα φωτοβολταϊκά ήταν η διαπίστωση της ανάπτυξης αποδοτικών ευαισθητοποιημένων με χρωστικές, ηλιακών κυψελίδων (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs), στις οποίες τον ρόλο του φωτοαπορροφητή έπαιξε το $CH_3NH_3PbI_3$, επιτυγχάνοντας απόδοση μετατροπής ενέργειας (Power Conversion Efficiency, PCE) της τάξεως του ~4%. Μετά την αρχική ανακάλυψη οι υγροί ηλεκτρολύτες αντικαταστάθηκαν από μια φωτοβολταϊκή διάταξη που όλα τα επί μέρους τμήματά της βρίσκονταν στη στερεά κατάσταση. Η χρήση του περοβσκίτη $CsSnI_3$ ως φορέα οπών (hole transport) και του περοβσκίτη $CH_3NH_3PbI_3$ ως απορροφητή φωτός είχε στεφθεί με επιτυχία [45].

Οι περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες (Perovskite Solar Cells, PSCs) ξεκίνησαν, λοιπόν, το 2009 με PCE περίπου ίση με 3.9% [42], το 2012 αυξήθηκε στο 10%, το 2014 στο 17.9%, το 2015 στο ~19% [59], το 2016 αυξήθηκε κι άλλο κι έφτασε στο 22.1%, το 2018 έγινε σχεδόν ίση με ~23% [59], ενώ από το 2019 έχει ξεπεράσει το 24% [39] και πλέον βρίσκεται στο 25.2% [17], φτάνοντας έτσι στα επίπεδα των συμβατικών φωτοβολταϊκών πυριτίου και καθιστώντας τήν την πιο γρήγορα αναπτυσσόμενη ηλιακή τεχνολογία.

Η μεγάλη πρόοδος που έχει σημειωθεί στο πεδίο των υβριδικών οργανο-ανόργανων περοβσκιτών βοήθησε κι αυτή στην μεγάλη αύξηση της PCE των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων. Αυτοί οι υβριδικοί οργανο-ανόργανοι περοβσκίτες συνδυάζουν χαμηλού κόστους τεχνικές σύνθεσης, με ισχυρή απορρόφηση φωτός, αποδοτική φωτοφωταύγεια, μεγάλους χρόνους ζωής φορέων φορτίου και μεγάλα μήκη διάχυσης.

Αυτή η ταχεία πρόοδος στην αύξηση της PCE ήταν πολύ σημαντική για την ανάπτυξη των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων. Αυτήν την εξέλιξη και την πρόοδο που άλλες τεχνολογίες χρειάστηκαν πολλά χρόνια επίπονων προσπαθειών για να πετύχουν, οι περοβσκίτες την έφτασαν μέσα σε μία περίπου δεκαετία από τη στιγμή που βρέθηκαν στο κέντρο του ενδιαφέροντος, επιτυγχάνοντας σχεδόν να «αγγίξουν» το θερμοδυναμικό όριο της απόδοσης, του 33.7% (Shockley-Queisser limit).

Φυσικά, υπάρχει ακόμα χώρος για πολλές βελτιώσεις. Ενδεικτικά θα μπορούσαμε να θίξουμε δύο ζητήματα: προβλήματα σταθερότητας σε συνθήκες λειτουργίας και το πρόβλημα της τοξικότητας των περοβσκιτικών μειγμάτων που περιέχουν μόλυβδο. Όσον αφορά το πρώτο πρόβλημα, έχει γίνει πλήθος ερευνών ώστε να βρεθούν οι ιδανικές

συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας (π.χ. ιδανική θερμοκρασία, ιδανικό περιβάλλον αερίου), ενώ φαίνεται πως γενικά οι διδιάστατοι περοβσκίτες επιδεικνύουν μεγαλύτερη σταθερότητα (ακόμα και παρουσία υγρασίας) από τους τριδιάστατους. Τέλος, η λύση του δεύτερου προβλήματος διερευνάτε ανάμεσα σε δύο ενδεχόμενα: είτε στην χρήση μειγμάτων μολύβδου, τα οποία είναι ενδογενώς πιο σταθερά, είτε στην ανάπτυξη νέων περοβσκιτών, πλήρως απαλλαγμένων από την παρουσία του μολύβδου [11].

Κεφάλαιο 4

Πειραματικές Διατάξεις

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούμε στα όργανα που χρειαστήκαμε και στις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήσαμε για την υλοποίηση των πειραματικών μας μετρήσεων και τη λήψη των δεδομένων που θα παρουσιάσουμε στα επόμενα δύο κεφάλαια. Στα όργανα που θα αναφέρουμε συμπεριλαμβάνονται και εκείνα που ήταν απαραίτητα για τη δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών περιβάλλοντος για το δείγμα μας.

Για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικές πειραματικές διατάξεις: μία διάταξη μετρήσεων macro-φωταύγειας με διπλό φασματόμετρο και μία διάταξη μετρήσεων macro-φωταύγειας με οπτική ίνα και μια ανιχνευτική διάταξη συζευγμένου φορτίου (Charged Coupled Device, CCD). Επί της ουσίας και οι δύο ήταν διατάξεις φασματοσκοπίας macro-Raman.

Προτού προχωρήσουμε στην πρώτη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου θα μιλήσουμε για εκείνα τα όργανα και διατάξεις που χρησιμοποιήσαμε για την κατάλληλη τοποθέτηση του δείγματός μας εντός της εκάστοτε πειραματικής διάταξης. Ως «κατάλληλη τοποθέτηση» εννοούμε το ότι ήμασταν σε θέση να γνωρίζουμε, αλλά και να μεταβάλλουμε ελεγχόμενα τις συνθήκες του περιβάλλοντος του δείγματός μας.

Τα δείγματα που είχαμε ήταν ή τα κόψαμε κατάλληλα (με τη χρήση τροχού) σε μικρούς ορθογώνιους παραλληλεπίπεδους κρυστάλλους $CsPbBr_3$, με διαστάσεις της τάξεως των 3 mm και στη συνέχεια τα τοποθετούσαμε εντός της κυψελίδας που φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Από τη στιγμή που κλείναμε το καπάκι (φαίνεται άνωθεν της κυψελίδας στο Σχήμα 4.1) ο θάλαμος του δείγματος στεγανοποιείτο με παγιδευμένο περιβαλλοντικό αέρα: οξυγόνο, άζωτο, υδρατμούς. Προκειμένου να μπορέσουμε να δημιουργήσουμε εντός της κυψελίδας το επιθυμητό για τις μετρήσεις μας περιβάλλον καθαρού αζώτου και να μπορέσουμε να ελέγξουμε και να ρυθμίσουμε τη θερμοκρασία του δείγματός μας χρειαζόταν να συνδέσουμε την κυψελίδα και με κάποιες άλλες συσκευές και δοχεία.

Στο Σχήμα 4.2 βλέπουμε ακριβώς εκείνον τον εξοπλισμό που πλαισίωνε την κυ-



Σχήμα 4.1: Η κυψελίδα εντός της οποίας φυλάγαμε, θερμαίναμε και ψύχαμε το δείγμα, και αναπτύσσαμε το περιβάλλον αζώτου ή ηλίου. (Πηγή: www.linkam.co.uk/thms600, 22 Ιουνίου 2020)

ψελίδα μας στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε. Όπως φαίνεται, αυτός αποτελείτο από την κυψελίδα μας, ένα δοχείο Dewar, στο οποίο αποθηκεύαμε το υγρό άζωτο που χρησιμοποιούσαμε πρωτίστως για την ψύξη του δείγματος, αλλά και ως πηγή του αερίου αζώτου με το οποίο δημιουργούσαμε το περιβάλλον καθαρού αζώτου εντός του θαλάμου του δείγματός μας, δύο μονάδες για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας και τη ροή υγρού αζώτου στο κρυστάτη, και μια οθόνη αφής μέσω της οποίας ελέγχαμε τη λειτουργία των δύο αυτών μονάδων.

Η κυψελίδα μας συνδεόταν με το δοχείο Dewar και με το σύστημα ψύξης/θέρμανσης. Μέσω του συστήματος αυτού μπορούσαμε να ενεργοποιήσουμε και να ελέγξουμε την ροή του υγρού αζώτου, από το δοχείο στην κυψελίδα. Πέραν της ροής αζώτου και την ψύξη της κυψελίδας, το σύστημα μπορούσε να ελέγξει και τη θέρμανση του δοκιμίου μας, καθώς μπορούσε να αυξήσει τη θερμοκρασία της βάσης πάνω στην οποία στηριζόταν το δοκίμιό μας εντός της κυψελίδας. Τέλος, μέσω της οθόνης πληροφορούμασταν για τη θερμοκρασία στην οποία βρισκόταν το δείγμα μας, καθώς το σύστημα αυτό μπορούσε και έπαιρνε πληροφορίες από ένα θερμοζεύγος που βρισκόταν επίσης στη βάση του δοκιμίου.

Και στις δύο επόμενες ενότητες όποτε αναφερόμαστε στην κυψελίδα του δείγματός μας πρέπει να την φανταζόμαστε συνδεδεμένη, όπως περιγράψαμε, με τα ανωτέρω στοιχεία, των οποίων την παρουσία θα δεχόμαστε σιωπηρά.



Σχήμα 4.2: Πειραματικός εξοπλισμός που πλαισιώνει την κυψελίδα: σύστημα ψύξης/θέρμανσης και ελέγχου θερμοκρασίας, και δοχείο Dewar για την αποθήκευση υγρού αζώτου (Πηγή: [30])

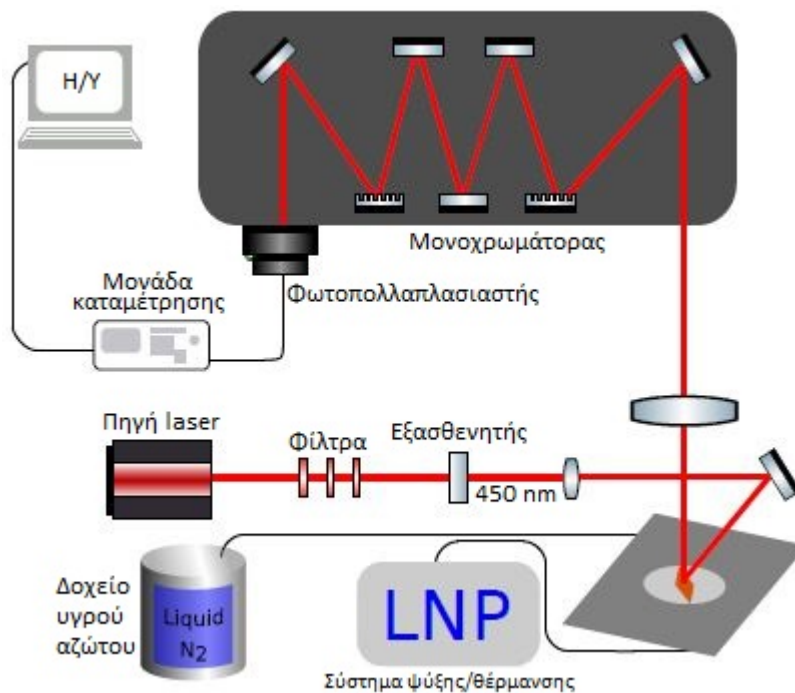
4.1 Διάταξη μετρήσεων macro-φωταύγειας διπλού φασματομέτρου

Οι μετρήσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με χρήση της διάταξης του διπλού φασματομέτρου, έλαβαν χώρα στο εργαστήριο macro-Raman του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Μια απεικόνιση της πειραματικής αυτής διάταξης θα μπορούσε να είναι το Σχήμα 4.3.

Ως μονοχρωματική πηγή φωτός για τη διέγερση του δείγματός μας χρησιμοποιήσαμε μια πηγή ακτινοβολίας laser στερεάς κατάστασης (solid state laser), η οποία εξέπεμπε συνεχή δέσμη στα 450 nm. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη πηγή διότι, στηριζόμενοι σε παλαιότερες παρόμοιες μετρήσεις [59] του συγκεκριμένου δείγματος, αναμέναμε η κορυφή της φωτοφωταύγειας να εμφανιστεί κοντά στα 526 nm.

Μετρώντας την ισχύ της δέσμης αμέσως μετά την πηγή βρήκαμε ότι ήταν στα 8 mW και αποφασίσαμε ότι είναι υπερβολικά υψηλή, με κίνδυνο να καταπονήσει θερμικά το δείγμα μας και να το καταστρέψει. Για αυτό τοποθετήσαμε μπροστά από την πηγή τρία φίλτρα και έναν εξασθενητή (attenuator), ώστε να πετύχουμε πυκνότητα ισχύος, πάνω στο δείγμα μας, ίση με $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$.

Στη συνέχεια η δέσμη του laser διερχόταν από έναν φακό εστίασης, ο οποίος εστίαζε τη δέσμη στο εστιακό του επίπεδο. Αμέσως μετά από αυτόν η δέσμη συναντούσε ένα μικρό καθρέφτη, ο οποίος την κατηύθυνε πάνω στο δείγμα που βρισκόταν μέσα



Σχήμα 4.3: Πειραματική διάταξη διπλού φασματομέτρου του εργαστηρίου macro-Raman του Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ

στην κυψελίδα. Ο φακός εστίασης ήταν κατάλληλα επιλεγμένος, ώστε, η συνολική διαδρομή που διένυε η δέσμη από το φακό στο κάτοπτρο και στη συνέχεια στο δείγμα συνέπιπτε με την εστιακή απόσταση του φακού [68].

Η προσπίπτουσα δέσμη έφερε αρκετή ενέργεια ώστε να διεγείρει το δείγμα μας, το οποίο και άρχισε να εκπέμπει φωτοφωταύγεια, χαρακτηριστική της δομής των ενεργειακών του ζωνών, των προσμείξεών του, πάσης φύσεως ατελειών του, κ.ά.

Η γεωμετρία της διάταξης ήταν τέτοια ώστε να διασφαλίσει, όσο το δυνατόν καλύτερα, η δέσμη που εξεπέμπετο από το δείγμα να συλλεγόταν από φακό συλλογής, απαλλασσόμενη από τη διεγείρουσα δέσμη ή ανακλάσεις αυτής και να οδηγείτο στη σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα.

Ο μονοχρωμάτορας (μεγάλο σκούρο γκρι ορθογώνιο στο Σχήμα 4.3) της παρούσας πειραματικής διάταξης ήταν τύπου Czerny–Turner, διάταξης «διπλού μονοχρωμάτορα», μοντέλο SPEX 1403. Η δουλειά ενός μονοχρωμάτορα είναι να «απομονώσει» μια συγκεκριμένη φασματική γραμμή από μια πολυχρωματική δέσμη. Η σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα ήταν βηματικά ρυθμιζόμενου εύρους (τεσσάρων/πέντε επιλογών) κι έτσι μπορούσαμε να ελέγχουμε το μέγεθος της δέσμης που εισερχόταν. Στη συνέχεια η δέσμη, κινούμενη εντός του μονοχρωμάτορα, συναντούσε έναν καθρέφτη, ο οποίος την οδηγούσε στο πρώτο ολογραφικό φράγμα (grating). Το φράγμα έκανε τη δέσμη να διαχωριστεί στις «μονοχρωματικές» δέσμες που την συνέθεταν και οι οποίες συνέ-

χιζαν από εκεί και πέρα η κάθε μία την πορεία της δίχως να παραμένει παράλληλη με τις άλλες. Η κάθε μία «μονοχρωματική» δέσμη απομακρυνόταν υπό διαφορετική γωνία (που σχετιζόταν με τη συχνότητα της δέσμης) από το φράγμα. Όσο πιο πολύ απομακρύνονταν από το πρώτο ολογραφικό φράγμα, τόσο πιο πολύ διαχωρίζονταν χωρικά. Στη συνέχεια, αυτές οι δέσμες συναντούσαν τρεις άλλους καθρέφτες που τις οδηγούσαν στο δεύτερο ολογραφικό φράγμα με το οποίο επιτυγχανόταν καλύτερης ποιότητας χρωματικός διαχωρισμός της κάθε δέσμης. Τέλος, η πλέον καλά διαχωρισμένη δέσμη οδηγείτο από έναν τελευταίο καθρέφτη στη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου [7].

Αυτός ο μεγάλος τελικός διαχωρισμός της αρχικής δέσμης είναι πολύ σημαντικός, διότι ελέγχοντας (μέσω ενός προγράμματος) τον τελευταίο καθρέφτη που συναντούσε η δέσμη προτού διέλθει από τη σχισμή εξόδου, δηλαδή περιστρέφοντάς τον με μικροκινήσεις μπορούσαμε να «επιλέξουμε» με άνεση ποια δέσμη, ποιου μήκους κύματος να εξέλθει του μονοχρωμάτορα και άρα ποια να μελετήσουμε περαιτέρω.

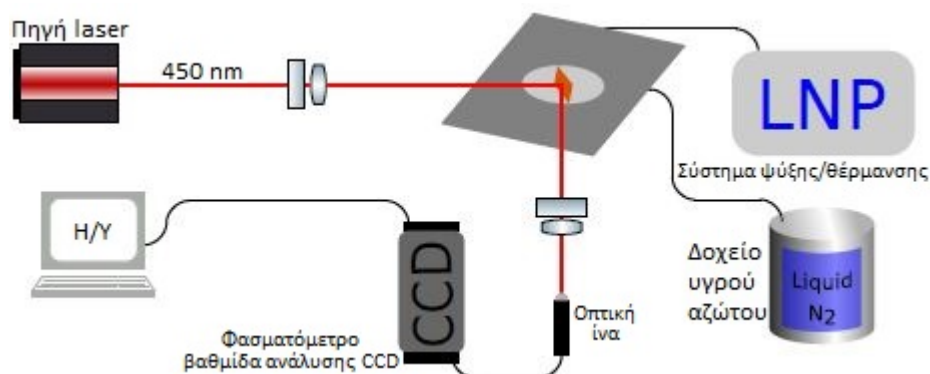
Στη συνέχεια, η δέσμη που εξερχόταν από το μονοχρωμάτορα ανιχνευόταν από έναν φωτοπολλαπλασιαστή, ο οποίος έστελνε το σήμα του σε μία συστοιχία ηλεκτρονικών μονάδων ώστε να καταλήξει με μορφή λογικών παλμών σε μια μονάδα καταμέτρησης που βρισκόταν στον υπολογιστή μέσω του οποίου καθορίζαμε το χρόνο καταμέτρησης και ελέγχαμε την κίνηση του καθρέφτη εντός του μονοχρωμάτορα. Το φασματομέτρο μας, δηλαδή ο μονοχρωμάτοράς μας σε συνδυασμό με τον φωτοπολλαπλασιαστή και τη μονάδα καταμέτρησης σήματος, ήταν βαθμονομημένο ως προς τη συχνότητα σε μονάδες κυματαριθμού (wave number), οι οποίες ορίζονται ως: $\omega[\text{cm}^{-1}] = 1/\lambda[\text{cm}]$ [68].

4.2 Διάταξη μετρήσεων macro-φωταύγειας οπτικής ίνας και CCD

Οι μετρήσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με χρήση της διάταξης της οπτικής ίνας και του CCD, έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Οπτικών και Ηλεκτρικών Μετρήσεων του Τομέα Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Μια απεικόνιση της πειραματικής αυτής διάταξης θα μπορούσε να είναι το Σχήμα 4.4.

Για τη διέγερση του δείγματός μας χρησιμοποιήσαμε ακριβώς την ίδια πηγή ακτινοβολίας laser που είχαμε χρησιμοποιήσει και στην προηγούμενη πειραματική διάταξη. Προκειμένου να μειώσουμε την ισχύ της δέσμης που έφτανε στο δείγμα μας προσαρμόσαμε πάνω στον πρώτο φακό εστίασης που συναντούσε η δέσμη ένα ή περισσότερα διηλεκτρικά φίλτρα εξασθένησης.

Στη συνέχεια, η εστιασμένη δέσμη προσέπιπε στο δείγμα μας, το οποίο διεγειρόταν και εξέπεμπε φωτοφωταύγεια, και την οποία συγκεντρώναμε μέσω ενός δεύτερου εστιακού φακού (με ένα φίλτρο αποκοπής της δέσμης του laser) σε μια οπτική ίνα, της



Σχήμα 4.4: Πειραματική διάταξη οπτικής ίνας και CCD του εργαστηρίου Οπτικών και Ηλεκτρικών Μετρήσεων του Τομέα Φυσικής Συμπυκνωμένης Έγλης του Τμήματος Φυσικής, ΕΚΠΑ

οποίας η απόσταση από το δείγμα μπορούσε να ρυθμιστεί μικρομετρικά προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η ποσότητα της συλλεγόμενης ακτινοβολίας. Μέσω αυτής της οπτικής ίνας το σήμα της φωτοφωταύγειας οδηγείτο μετά σε ένα φασματόμετρο με βαθμίδα ανάλυσης CCD.

Η CCD είναι «ένας ανιχνευτής ταυτόχρονης καταγραφής ευρείας φασματικής περιοχής» [59]. Η υπό μελέτη δέσμη καταγραφόταν σε μικρές ψηφιακές κυψελίδες, οι οποίες παρήγαγαν ηλεκτρικό φορτίο ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας. Το σήμα που παρήγετο ψηφιοποιούνταν μέσω μιας μονάδας που συνδέει τη CCD με τον υπολογιστή. Το σήμα μάς εμφανιζόταν υπό τη μορφή φασματικής καμπύλης μέσω του προγράμματος ASEQ Spectra στον υπολογιστή.

Κεφάλαιο 5

Μετρήσεις στο μη εμπλουτισμένο $CsPbBr_3$

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγράψουμε την πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε για τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων από τη μελέτη του καθαρού (μη εμπλουτισμένου με προσμίξεις) $CsPbBr_3$, τα οποία και θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Στο τέλος του κεφαλαίου θα αποδυθούμε σε μια προσπάθεια ερμηνείας αυτών των πειραματικών αποτελεσμάτων.

5.1 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια των πειραματικών μας μετρήσεων ονομάσαμε το δείγμα του $CsPbBr_3$, το οποίο δεν ήταν εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου, ως «δείγμα DY7090-3». Προτού το τοποθετήσουμε εντός του θαλάμου της κυψελίδας, χρειάστηκε να το επεξεργαστούμε ελαφρώς, με τη χρήση τροχού, προκειμένου να το κόψουμε σε μικρότερα κομμάτια, τα οποία θα εφάρμοζαν καλύτερα στο εσωτερικό του θαλάμου.

Το τελευταίο προπαρασκευαστικό βήμα ήταν να καταστήσουμε τις συνθήκες εντός της κλεισμένης κυψελίδας να είναι οι επιθυμητές, δηλαδή περιβάλλον αζώτου. Αυτό το πετύχαμε ακολουθώντας την εξής διαδικασία, την οποία χρειάστηκε να επαναλάβουμε αρκετές φορές κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, όταν κρίναμε ότι είχε διαφύγει, με τον καιρό, αρκετό αζώτο: με χρήση του LNP ρυθμίσαμε υψηλή ροή αζώτου και τη θερμοκρασία εντός του θαλάμου να ανέβει στους 333 K, στη συνέχεια, εκτρέποντας τη ροή του εξερχομένου αερίου αζώτου ξανά μέσα στο θάλαμο δημιουργούσαμε εντός της κυψελίδας περιβάλλον αζώτου. Ανά τρία δευτερόλεπτα, κάναμε μικρές εκτονώσεις του θαλάμου μέσω ενός ακροφυσίου «εξόδου» της κυψελίδας και επιτυγχάναμε έτσι τον στόχο μας.

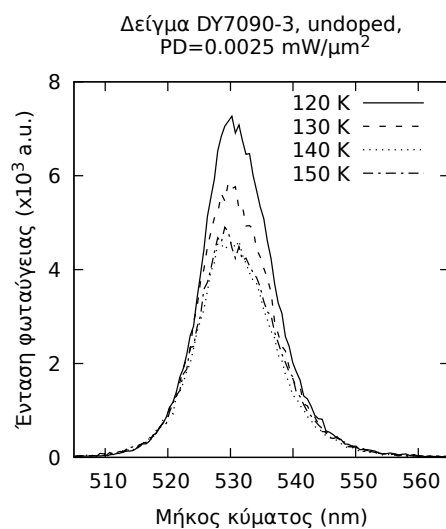
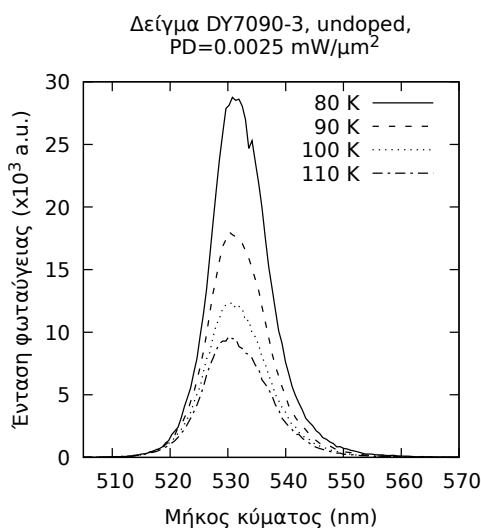
Εφόσον όλες οι προπαρασκευαστικές εργασίες είχαν ολοκληρωθεί, τοποθετούσαμε την κυψελίδα στην εκάστοτε πειραματική διάταξη (όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4), ρυθμίζαμε ως θερμοκρασία της πρώτης μέτρησης τους 80 K και ξεκινάγαμε την πραγματοποίηση των μετρήσεων φωτοφωταύγειας.

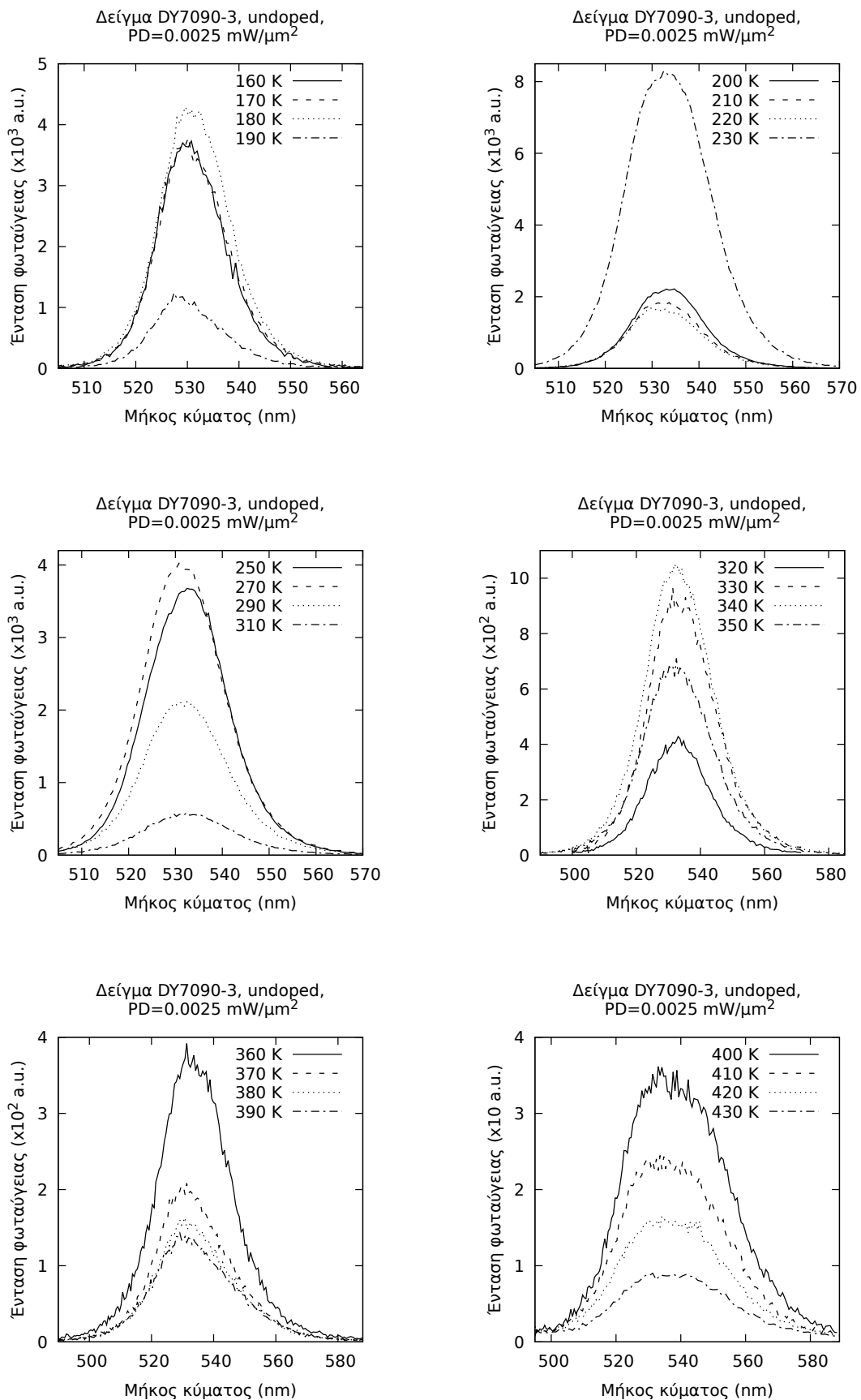
Ως πηγή διέγερσης της φωτοφωταύγειας χρησιμοποιήσαμε τόσο στη διάταξη macro-φωταύγειας διπλού φασματομέτρου, όσο και στη διάταξη macro-φωταύγειας οπτικής ίνας και CCD, μια πηγή laser στερεάς κατάστασης, η οποία εξέπεμπε στα 450 nm. Η ισχύς της συγκεκριμένης πηγής laser ήταν πιο υψηλή από ό,τι χρειαζόμασταν (8 mW), οπότε στη διάταξη του διπλού φασματομέτρου παρεμβάλαμε μεταξύ αυτής και του δείγματος μας τρία μπλε φίλτρα και έναν εξασθενητή προκειμένου να τη μειώσουμε στα $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, ενώ στη διάταξη της οπτικής ίνας και του CCD χρησιμοποιήσαμε φίλτρα εξασθένησης. Σε αυτήν την τελευταία διάταξη πήραμε μετρήσεις με ισχύ δέσμης laser ίση με $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ και $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$.

5.2 Ποιοτική ανάλυση

5.2.1 Χαρακτηριστικά της ολοκληρωμένης ζώνης εκπομπής

Αρχικά, θα παρουσιάσουμε τις καμπύλες φωτοφωταύγειας όπως αυτές προέκυψαν από τις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε στην πειραματική διάταξη της macro-φωταύγειας διπλού φασματομέτρου με πυκνότητα ισχύος δέσμης laser ίση με $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ πάνω στο δείγμα μας.





Σχήμα 5.1: Φάσματα φωτοφωταύγειας μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας: από 80 K έως 430 K, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ

Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων που πραγματοποιήσαμε εκτείνεται από τους 80 K έως τους 430 K. Από τους 80 K μεταβήκαμε μέχρι τους 230 K με θερμοκρασιακό βήμα δέκα βαθμών. Στη συνέχεια, από τους 230 K έως και τους 310 K χρησιμοποιήσαμε θερμοκρασιακό βήμα είκοσι βαθμών και τέλος από τους 310 K έως και τους 430 K μεταβήκαμε με θερμοκρασιακό βήμα δέκα βαθμών.

Είναι λίγα τα στοιχεία που μπορεί κανείς να συλλέξει με μια απλή επισκόπηση των προηγούμενων γραφικών. Έχουν, όμως, κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη τα οποία είναι πολύ σημαντικά για την μελέτη των ιδιοτήτων του υλικού μας. Κάποια από αυτά τα μεγέθη είναι: η τιμή μεγίστου της καμπύλης, η «θέση» μεγίστου της καμπύλης, η τιμή του FWHM κ.ά.

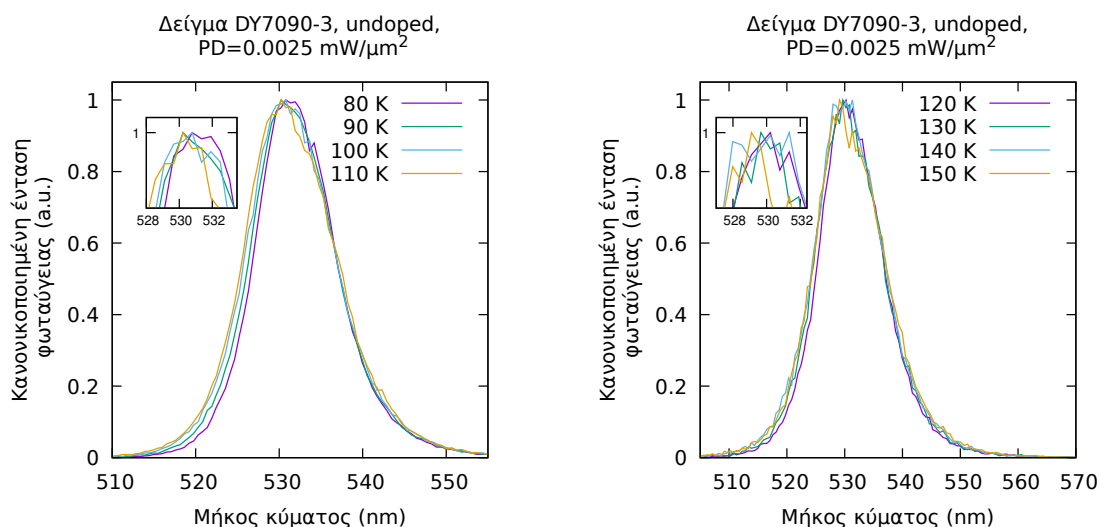
Όσο βρισκόμαστε σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου (≤ 300 K) παρατηρούμε ότι οι καμπύλες μας διαθέτουν «λείο» σχήμα, προσεγγίζοντας τη μορφή των συναρτήσεων Gauss, Lorenz ή και Voigt. Από τους 320 K, όμως, και πάνω αρχίζει να εμφανίζεται θόρυβος. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω μείωσης της έντασης της φωταύγειας, έχουμε αντίστοιχη μείωση του πηλίκου: Σήμα/Θόρυβος (S/N ratio), με αποτέλεσμα την ανάδειξη του θορύβου υπό τη μορφή αυτών των τυχαίων διακυμάνσεων της έντασης.

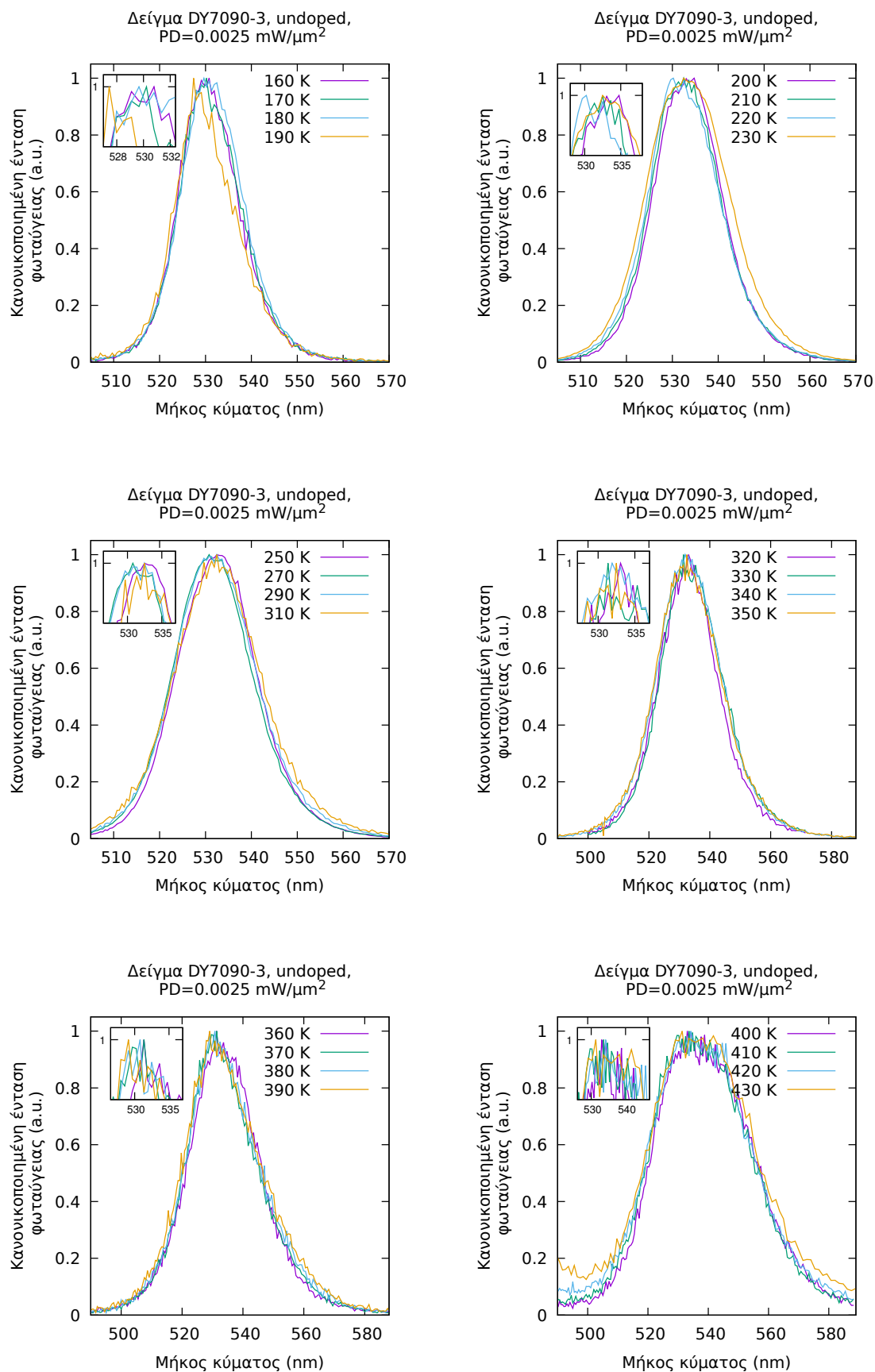
Όσον αφορά το μέγιστο της έντασης, παρατηρείται μια πτωτική τάση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Στους 80 K η τιμή μεγίστου είναι της τάξεως του 10^3 και μόνο μετά τους 360 K είναι ξεκάθαρο πλέον ότι η τιμή μεγίστου είναι κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη. Στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους 320 K έως και τους 350 K παρατηρούνται κάποιες αδρές διακυμάνσεις στη μέγιστη ένταση και ίσως αυτό να μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι σιγά–σιγά προσεγγίζεται η θερμοκρασία αλλαγής φάσης δεύτερης τάξης, στους 361 K, όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 3 και ανάλογα με τον ακριβή βαθμό εστίασης του laser, κατά τη μέτρηση στις διαφορετικές ονομαστικές θερμοκρασίες, να αναπτύσσεται, με τυχαίο τρόπο, ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία από την ονομαστική. Η τυχαία αυτή διακύμανση, σε συνδυασμό με την εγγύτητα στη θερμοκρασία μετάβασης, ίσως είναι η αιτία για τη στοχαστική διακύμανση της μέγιστης έντασης.

Η τιμή του FWHM (δηλαδή το εύρος της καμπύλης στο ύψος που βρίσκεται στα μισά του μεγίστου της) στους 80 K, όπως μπορούμε να την εκτιμήσουμε από τα προηγούμενα γραφήματα, είναι κοντά στα 10 nm και μόνον αφού πλησιάσουμε τους 400 K γίνεται ευδιάκριτη η διαπλάτυνσή του που προσεγγίζει τα 20 nm. Αυτές οι τιμές δεν θεωρούνται μεγάλες και είναι συνεπείς με τη γενικότερη συμπεριφορά των περοβσκιτών αλογονιδίων [57] και με ό,τι έχει παρατηρηθεί σε νανοκρυστάλλους αυτού του υλικού από τους Protesescu *et al.*, οι οποίοι ανέφεραν εύρος φωταύγειας για νανοκρυστάλλους περοβσκιτών αλογονιδίων ή κραμάτων αλογονιδίων μεταξύ των 12 nm και των 42 nm.

Στις γραφικές που ακολουθούν παρουσιάζονται ακριβώς οι ίδιες γραφικές με προηγούμενες, οι οποίες, όμως, σε αυτήν την περίπτωση έχουν κανονικοποιηθεί και το μέγιστο όλων εξισώθηκε με τη μονάδα. Επιπλέον, έχει σχεδιαστεί, σε ένα μικρότερο πλαίσιο, μια εστίαση της περιοχής των μεγίστων, η οποία αποσκοπεί στο να μας διευκολύνει περαιτέρω να αποκτήσουμε, μέσω της απλής επισκόπησης (στο παρόν στάδιο), μια αίσθηση για τη συμπεριφορά του τελευταίου χαρακτηριστικού των καμπυλών, το οποίο δεν αναφέραμε στις μη κανονικοποιημένες γραφικές: τη θέση του μεγίστου.

Ακόμα και με τη χρήση των γραφημάτων εστίασης δεν είναι ασφαλές να πραγματοποιήσουμε ποσοτικές εκτιμήσεις της θέσης μεγίστου. Αυτό οφείλεται στο ότι οι θέσεις μετρήσεων είχαν ορισθεί να είναι κανονικά διατεταγμένες εντός του διαστήματος των μηκών κύματος και έτσι τα σημεία που βρίσκονται εντός της περιοχής εστίασης δεν είναι αρκετά ώστε να κατασκευαστεί μια «λεία» καμπύλη εντός της. Μελλοντικά πειράματα θα ήταν καλό να επιμείνουν με πιο «πυκνές» μετρήσεις σε μια περιοχή της τάξεως των 10–15 nm γύρω από την αναμενόμενη θέση μεγίστου. Εντούτοις, μπορούμε να πραγματοποιήσουμε μια ποιοτική εκτίμηση της συμπεριφοράς του όσον αφορά τη μετατόπισή του.

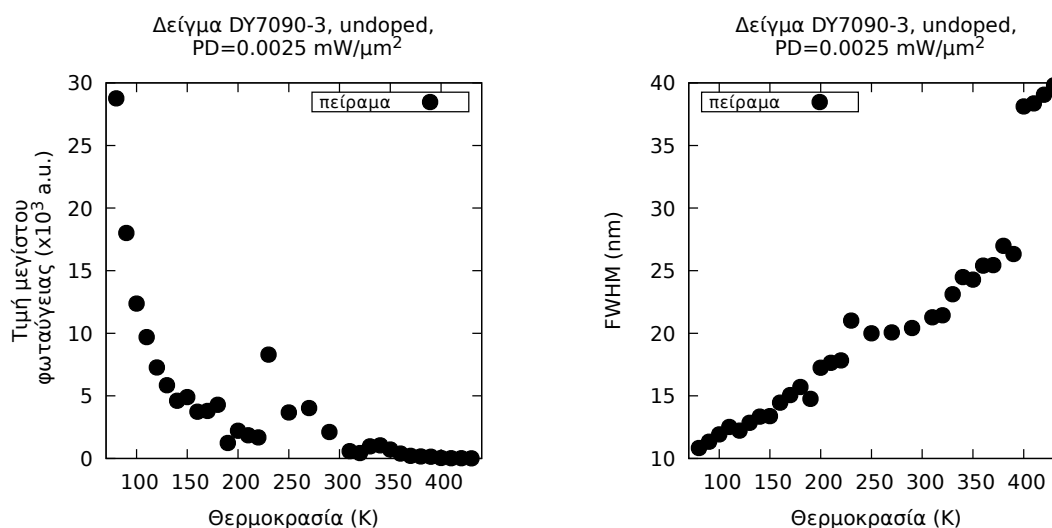




Σχήμα 5.2: Κανονικοποιημένα φάσματα φωτοφωταύγειας μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας: από 80 K έως 430 K, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα ΕΜΠ

Ξεκινώντας από τους 80 K παρατηρούμε τη θέση του μεγίστου της φωταύγειας να ξεκινάει κοντά στα 530 nm και συναρτήσει της θερμοκρασίας να μετατοπίζεται. Η μετατόπιση της θέσης του μεγίστου προς μικρότερα μήκη κύματος ονομάζεται «μετατόπιση προς το ιώδες» ή «κυανή μετατόπιση» (blueshift), ενώ, αντίθετα, η μετατόπισή τους προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος ονομάζεται κατά αντιστοιχία «μετατόπιση προς το ερυθρό» ή «ερυθρά μετατόπιση» (redshift).

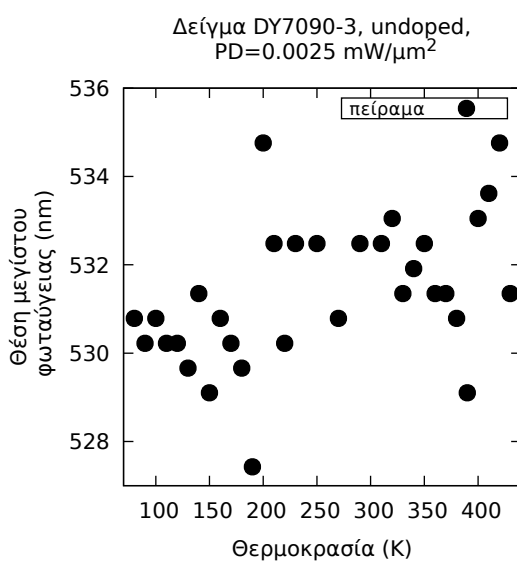
Στα δυο γραφήματα που ακολουθούν αναπαρίστανται οι τιμές των χαρακτηριστικών μεγεθών της έντασης και της τιμής του FWHM από τις καμπύλες φωταύγειας, των οποίων τη συμπεριφορά περιγράψαμε προηγουμένως ποιοτικά, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.3: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 5.1

Μέσω αυτών των γραφημάτων, η συμπεριφορά των δύο αυτών χαρακτηριστικών μεγεθών γίνεται ξεκάθαρη. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η τιμή του μεγίστου της έντασης μειώνεται εκθετικά, ακολουθώντας μια συμπεριφορά που θυμίζει πολύ τη συνάρτηση $\sim e^{-T/\theta_0}$, ενώ όσον αφορά την τιμή του FWHM, αυτή αυξάνεται σχεδόν γραμμικά. Σχετικά με το αριστερό γράφημα, είναι ενδιαφέρον ότι στην περιοχή των 230 K παρατηρείται μια απότομη αύξηση και μετά ακολουθείται εκ νέου η εκθετική μείωση που αναφέραμε. Τέλος, να αναφέρουμε, όσον αφορά τον απότομο διπλασιασμό της τιμής του FWHM στις τελευταίες υψηλές θερμοκρασίες, ότι αυτός λαμβάνει χώρα κοντά στη θερμοκρασιακή περιοχή της μετάβασης φάσης πρώτης τάξης, στους 403 K.

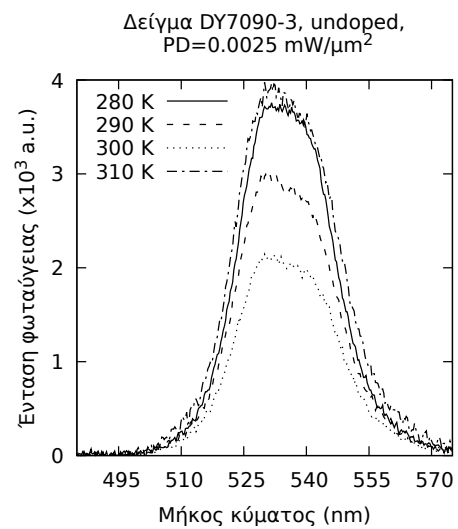
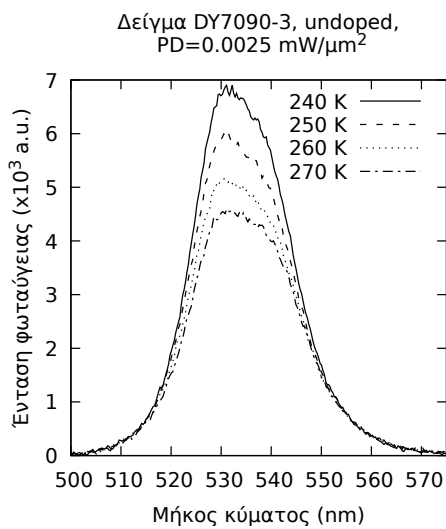
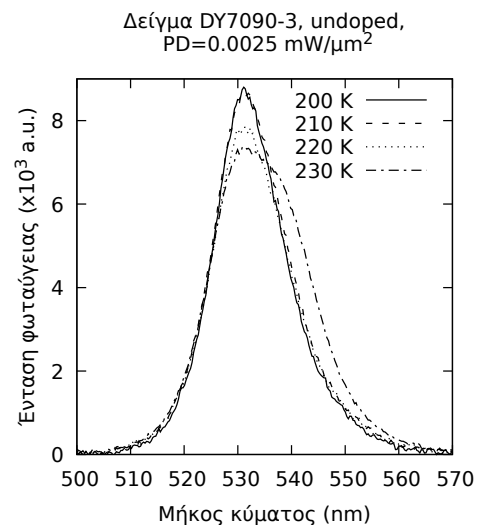
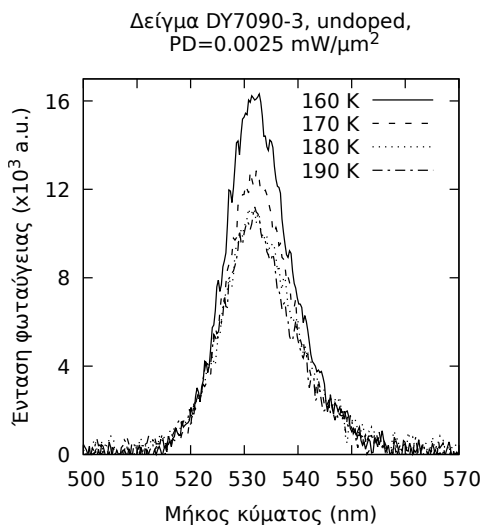
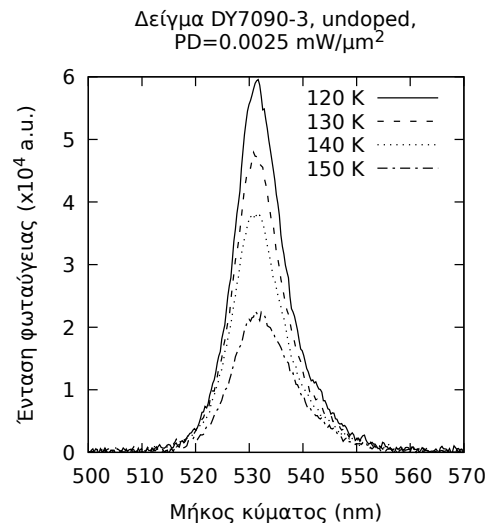
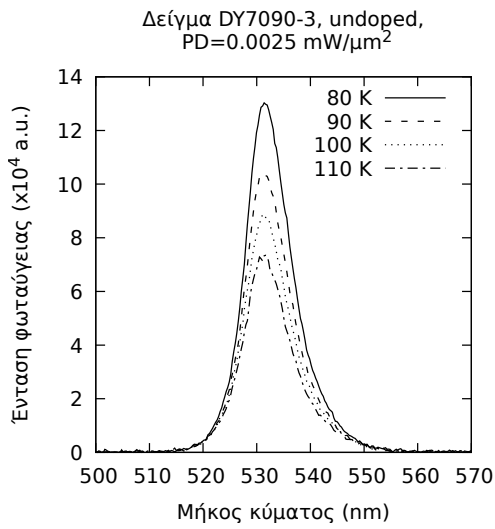
Το τελευταίο χαρακτηριστικό μέγεθος του οποίου μας μένει να δούμε το γράφημα συναρτήσεως της θερμοκρασίας είναι: η θέση μεγίστου. Όπως φαίνεται από το ακόλουθο γράφημα, συνολικά λαμβάνει χώρα μια μετατόπιση της θέσης του μεγίστου από τα 530–531 nm προς τα 532–534 nm, καθώς αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Χρειάζεται και πάλι, όμως, να λάβουμε υπόψιν μας την όχι και πολύ ιδανική μορφή της καμπύλης φωταύγειας στην περιοχή του μεγίστου, όπως αυτή σχεδιάζεται με βάση τις μετρήσεις μας. Με τις δεδομένες συνθήκες, η εκτίμηση της τιμής του συγκεκριμένου μεγέθους, μέσω απλής επισκόπησης, ήταν αρκετά απαιτητική και ως εκ τούτου με σφάλματα.

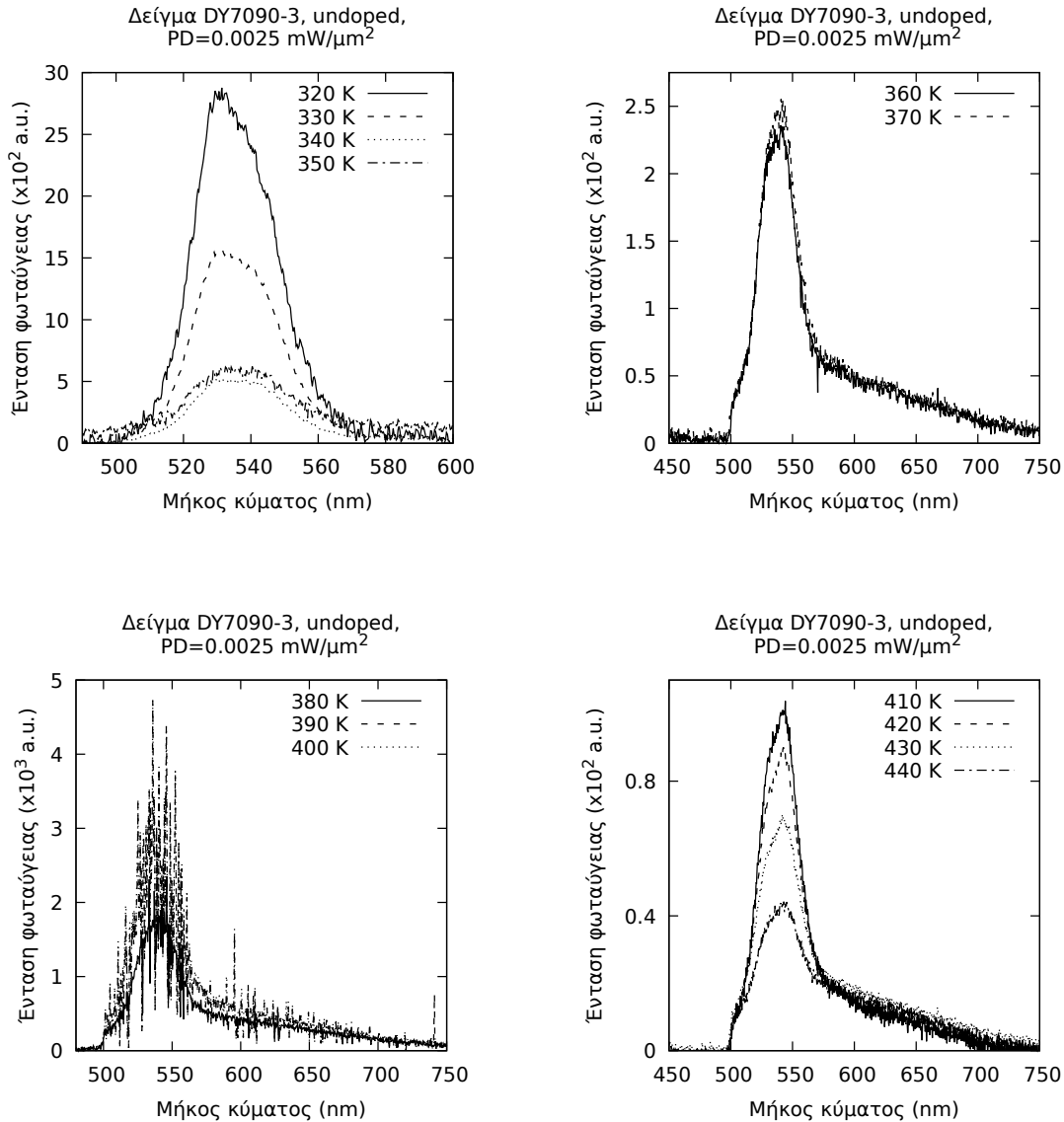


Σχήμα 5.4: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 5.1

Τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν μέχρι αυτό το σημείο προήλθαν, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, από τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήσαμε στη διάταξη macro-φωταύγειας δύο φασματομέτρων με πυκνότητα ισχύος της δέσμης laser, επί του δείγματος, ίση με $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Αυτές, όμως, οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν στη διάταξη macro-φωταύγειας οπτικής ίνας και CCD με πυκνότητα ισχύος της δέσμης laser, επί του δείγματος, ίσης με $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, ομοίως.

Οι γραφικές αυτών των δεδομένων που αναπαρίστανται στο Σχήμα 5.5, έχουν επιπλέον ενδιαφέρον, λόγω του αυξημένου πλήθους μετρήσεων που αυτή η δεύτερη διάταξη μας επέτρεπε με μεγαλύτερη άνεση να πάρουμε.





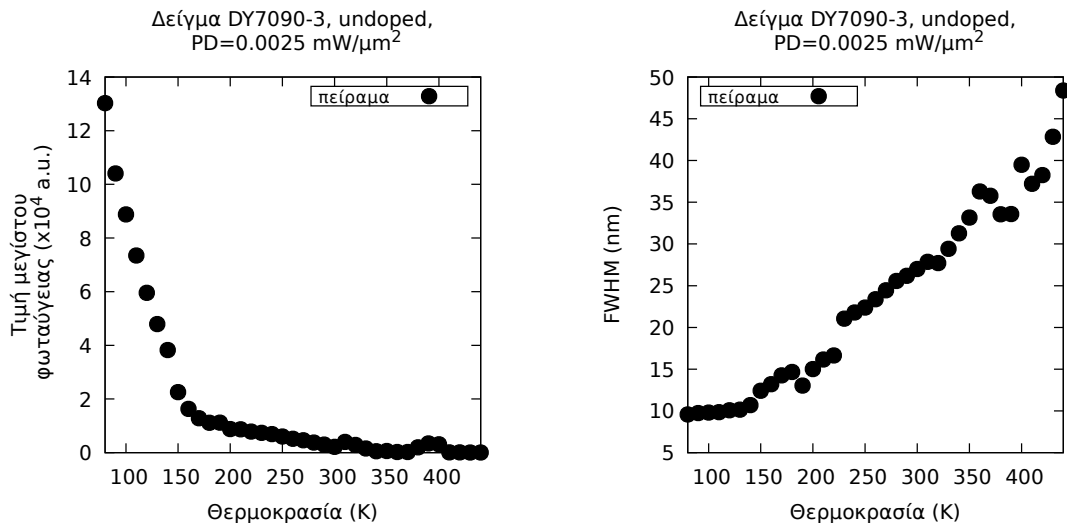
Σχήμα 5.5: Φάσματα φωτοφωταύγειας μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας: από 80 °C έως 440 °C, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος 0.0025 mW μm⁻², από το πείραμα ΕΚΠΙΑ

Όσον αφορά την τιμή μεγίστου αυτών των γραφικών, είναι ακόμα πιο ξεκάθαρη η πτωτική συμπεριφορά αυτού του μεγέθους καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Φαίνεται πως στους 80 K η τιμή της έντασης είναι της τάξεως του 10⁴ ενώ από τους 240 K έως και τους 350 K αρχίζει να εμφανίζεται στις καμπύλες της φωταύγειας κάτι σαν μια δεύτερη κορυφή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από ό,τι η βασική προϋπάρχουσα κορυφή.

Το μέγεθος FWHM, επίσης, φαίνεται και πάλι να έχει μικρές τιμές. Με μια απλή επισκόπηση θα μπορούσαμε να κάνουμε μια εκτίμηση των 10 nm και μόνο κοντά στους 240 K αρχίζει να παρατηρείται μια διαπλάτυνση που φτάνει στα 20 nm.

Τέλος, αυτή η «ουρά» που φαίνεται να έχει σχηματιστεί στις καμπύλες φωταύγειας στα μήκη κύματος που είναι μεγαλύτερα των 575 nm (περίπου), για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 360 K, ίσως να είναι η «εξέλιξη» της δεύτερης κορυφής που είχε εμφανιστεί και που αναφέραμε προηγουμένως.

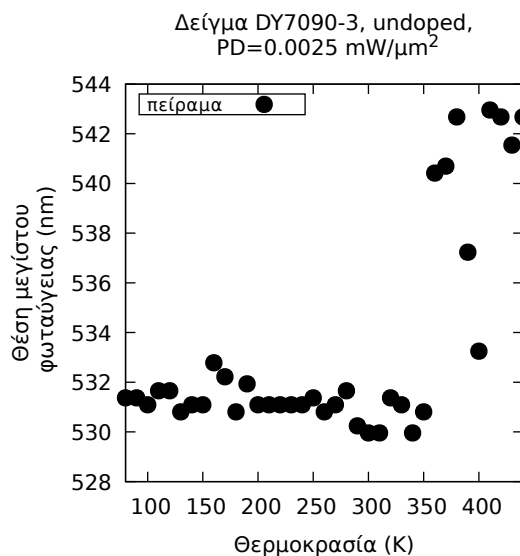
Στα δύο γραφήματα του Σχήματος 5.6 αναπαρίστανται οι τιμές των χαρακτηριστικών μεγεθών της έντασης και της τιμής του FWHM από τις καμπύλες φωταύγειας, των οποίων τη συμπεριφορά περιγράψαμε προηγουμένως ποιοτικά, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η τιμή του μεγίστου της έντασης μειώνεται εκθετικά, ενώ όσον αφορά την τιμή του FWHM, αυτή αυξάνεται σχεδόν γραμμικά και από τα 10 nm φτάνει κοντά στα 50 nm.



Σχήμα 5.6: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 5.5

Το τελευταίο χαρακτηριστικό μέγεθος του οποίου μας μένει να δούμε το γράφημα συναρτήσεως της θερμοκρασίας είναι: η θέση μεγίστου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7, η θέση του μεγίστου παραμένει σταθερή στα 351 nm μέχρι τους 350 K και μετά παρατηρείται μια απότομη μετατόπιση προς τα 542 nm που προφανώς αντανακλά τη σύνθεση της ολοκληρωμένης φασματικής ζώνης εκπομπής από δύο συνιστώσες φωταύγειας (δύο διακριτές φασματικές κορυφές) που η έντασή τους έχει διαφορετική απόκριση στην αύξηση της θερμοκρασίας.

Πρέπει να σημειώσουμε ότι από τους 380 K μέχρι και τους 400 K τα φάσματα έχουν πολύ υψηλό θόρυβο και δεν επιτρέπουν μια αξιόπιστη εκτίμηση για κανένα από τα τρία αυτά μεγέθη.



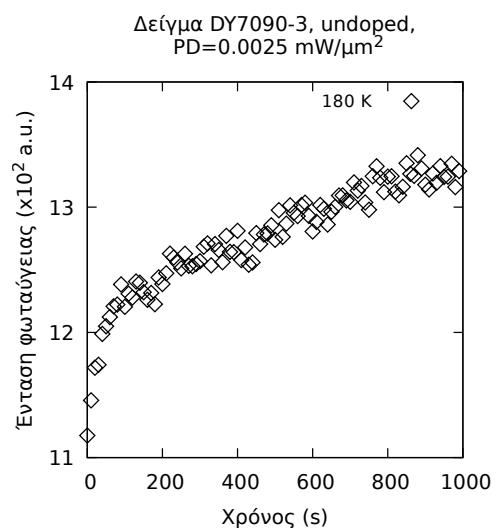
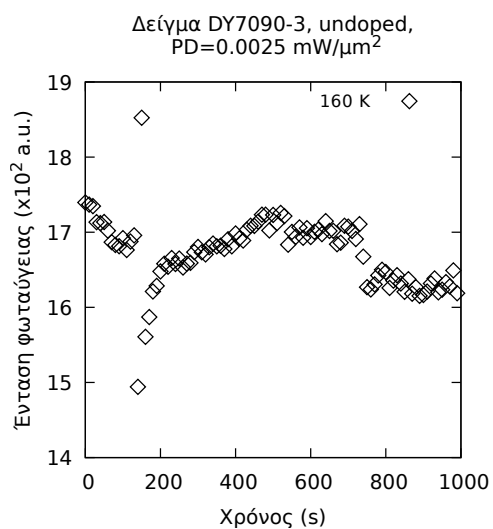
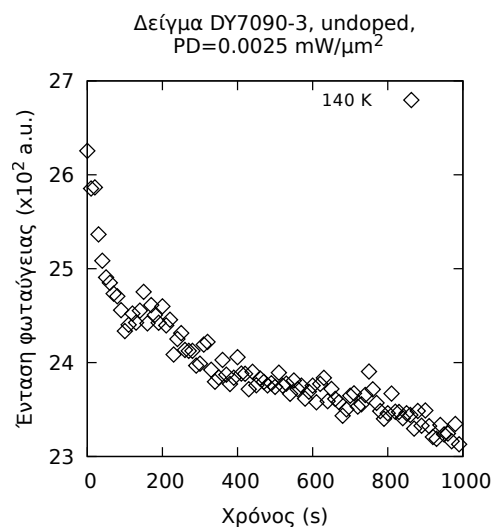
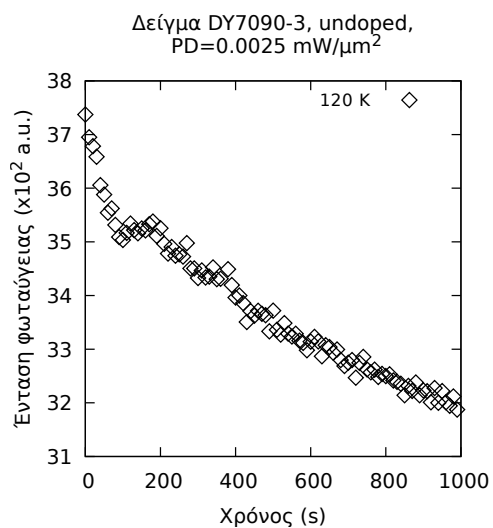
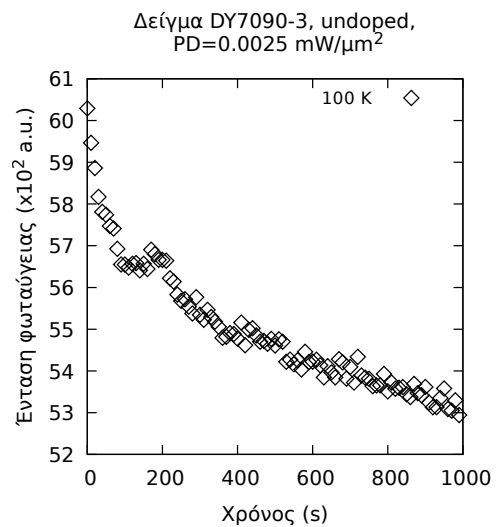
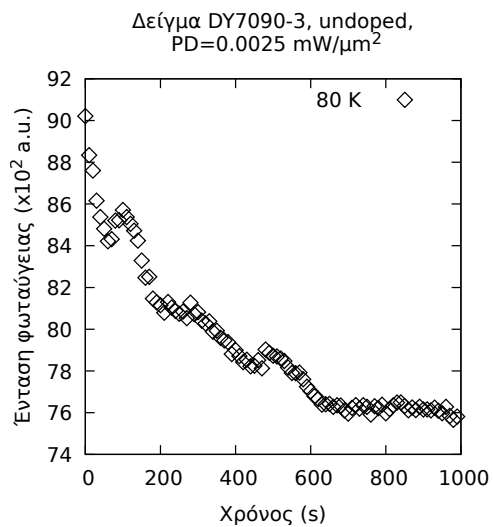
Σχήμα 5.7: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 5.5

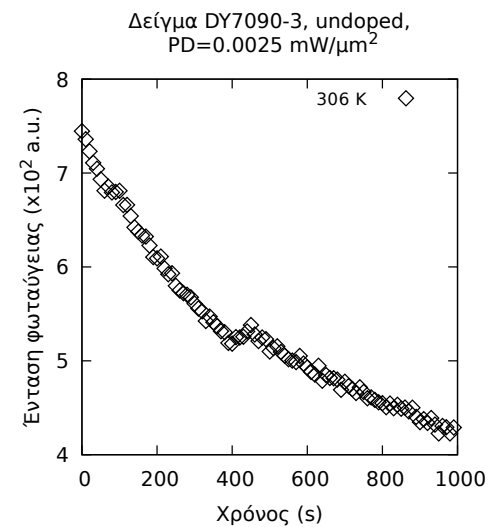
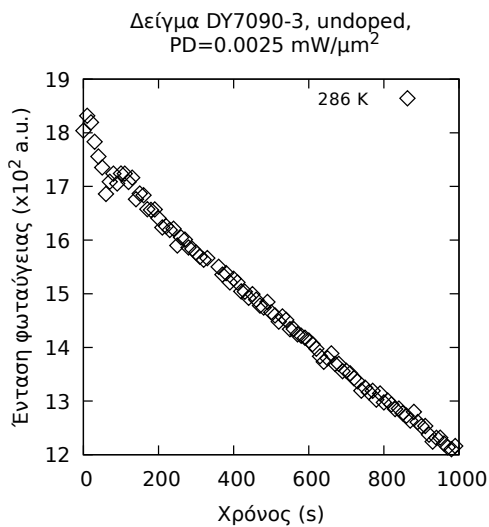
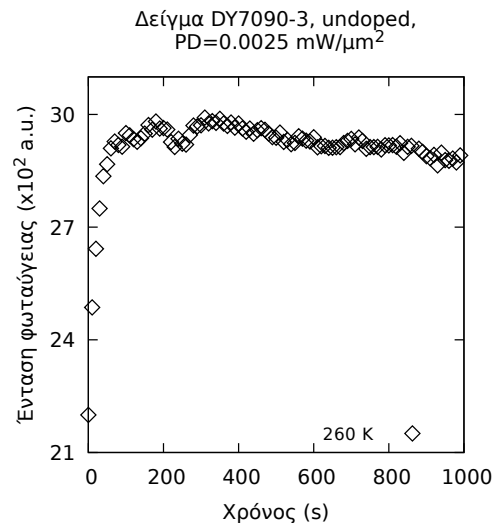
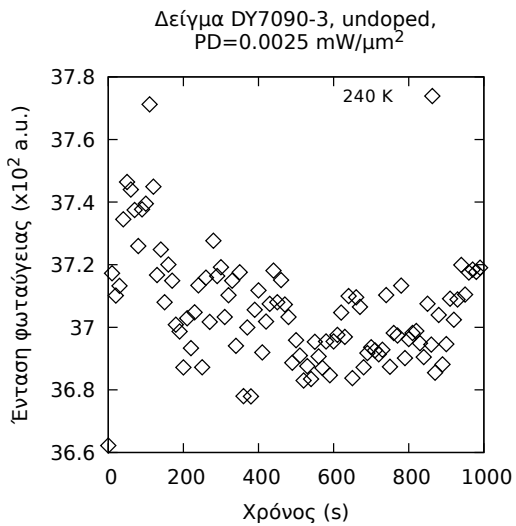
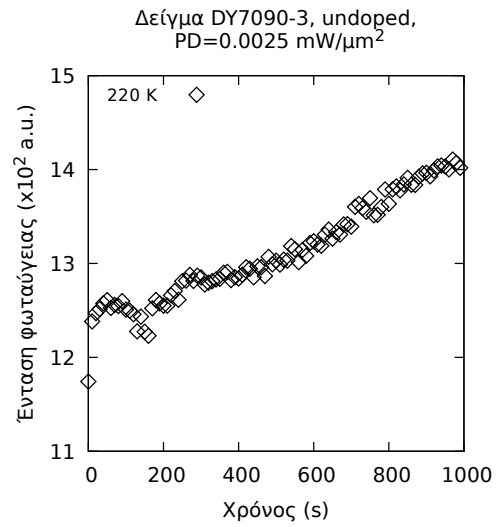
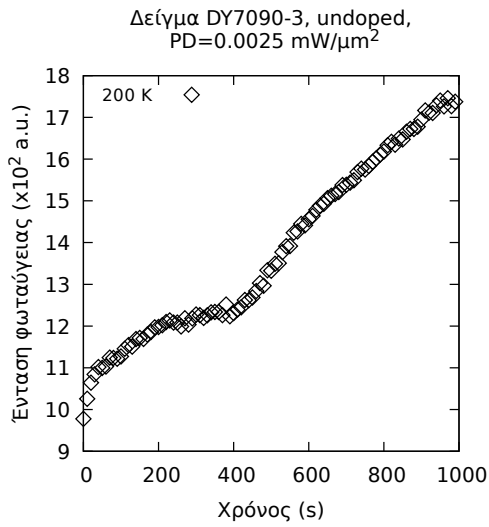
5.2.2 Χρονική εξάρτηση της έντασης της φωτοφωταύγειας

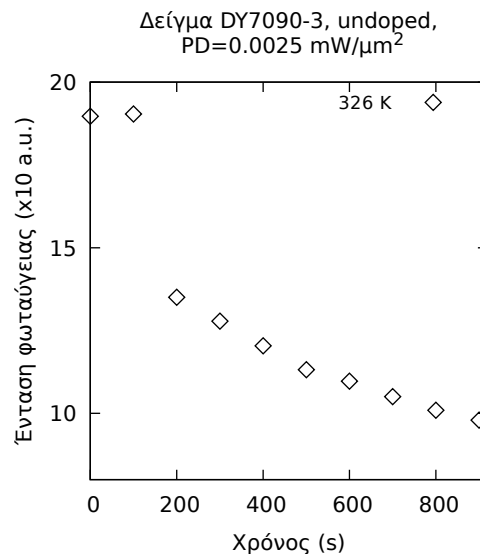
Τα δεδομένα που παρουσιάσαμε προηγουμένως αφορούσαν τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με λήψη των φασμάτων της φωταύγειας σε μεταβλητές θερμοκρασίες. Η παρούσα ενότητα αφιερώνεται στην παρουσίαση εκείνων των μετρήσεων που έγιναν για να αποκαλύψουν τη χρονική εξάρτηση των φασμάτων της φωταύγειας σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Όλα τα δεδομένα που θα παρουσιαστούν εδώ συλλέχθηκαν από τη διάταξη macro-φωταύγειας οπτικής ίνας και CCD. Επίσης, πραγματοποιήσαμε δύο σειρές μετρήσεων χρησιμοποιώντας πυκνότητα ισχύος για τη δέσμη του laser ίση με $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ στην πρώτη σειρά και ίση με $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ (πάνω στο δείγμα) στη δεύτερη.

Για τη λήψη αυτών των πειραματικών δεδομένων, αφού ρυθμίζαμε τη θερμοκρασία εντός της κυψελίδας να είναι η επιθυμητή αναμέναμε για τρία λεπτά προκειμένου να αποκατασταθεί η ονομαστική θερμοκρασία της κυψελίδας σε όλα τα σημεία του δείγματος και στη συνέχεια διεγείραμε οπτικά το δείγμα με τη δέσμη laser. Οι μετρήσεις γινόντουσαν υπό αυτές τις συνθήκες, συναρτήσεως του χρόνου. Μόλις είχαμε συλλέξει αρκετά φάσματα φωταύγειας σταματάγαμε την ακτινοβολία και αλλάζαμε τη θερμοκρασία εντός της κυψελίδας για την επόμενη σειρά μετρήσεων, ακολουθώντας εκ νέου τα βήματα που μόλις περιγράψαμε.







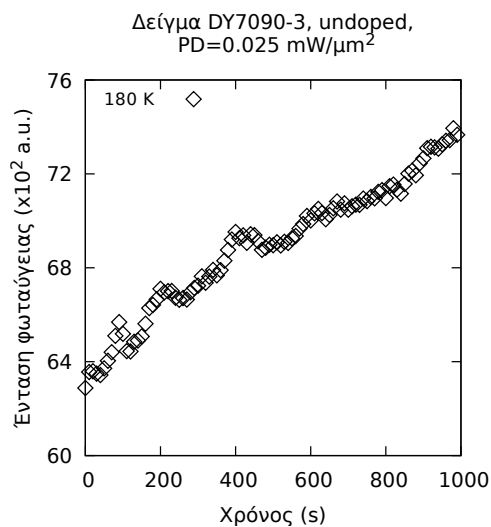
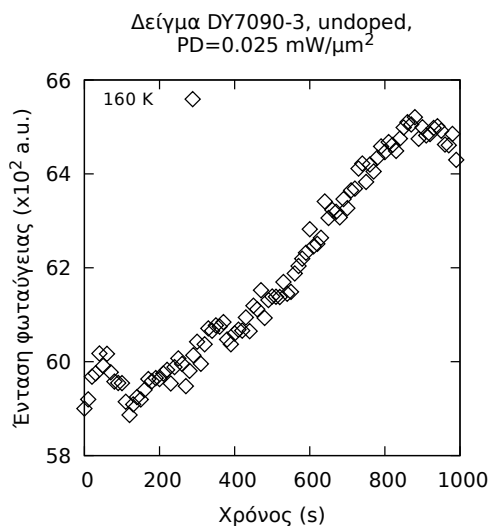
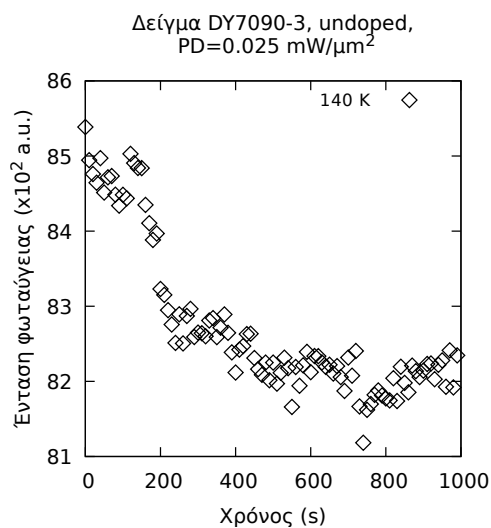
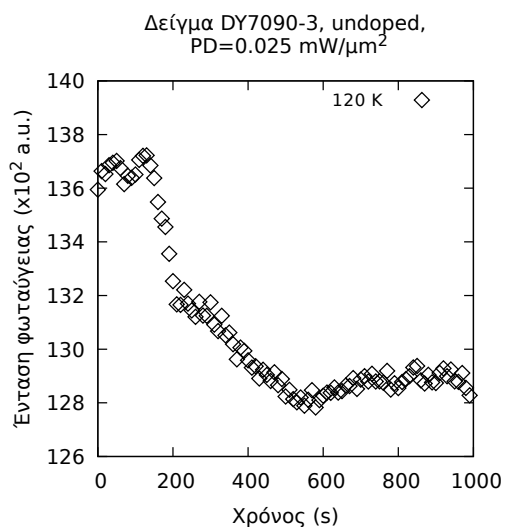
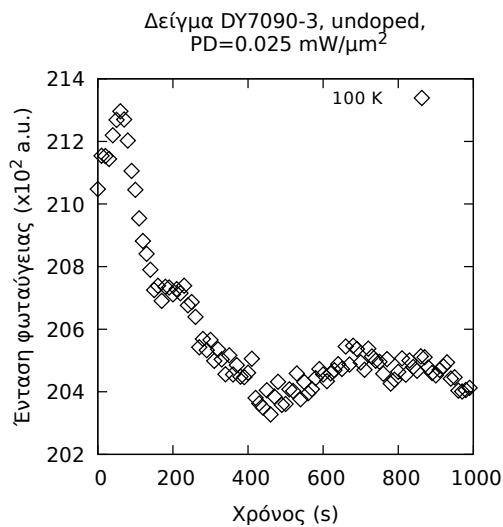
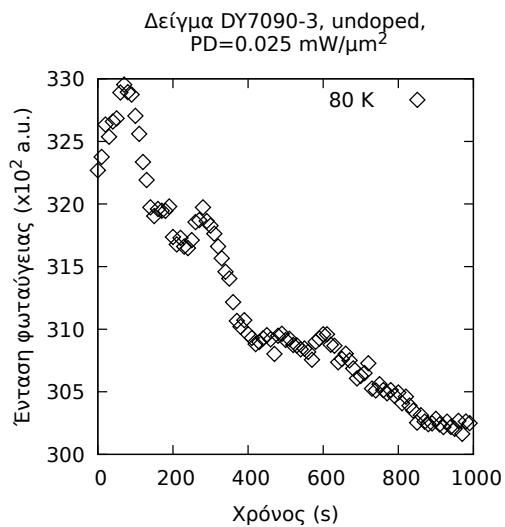
Σχήμα 5.8: Τιμή μεγίστου των φασμάτων φωτοφωταύγειας συναρτήσει του χρόνου για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$

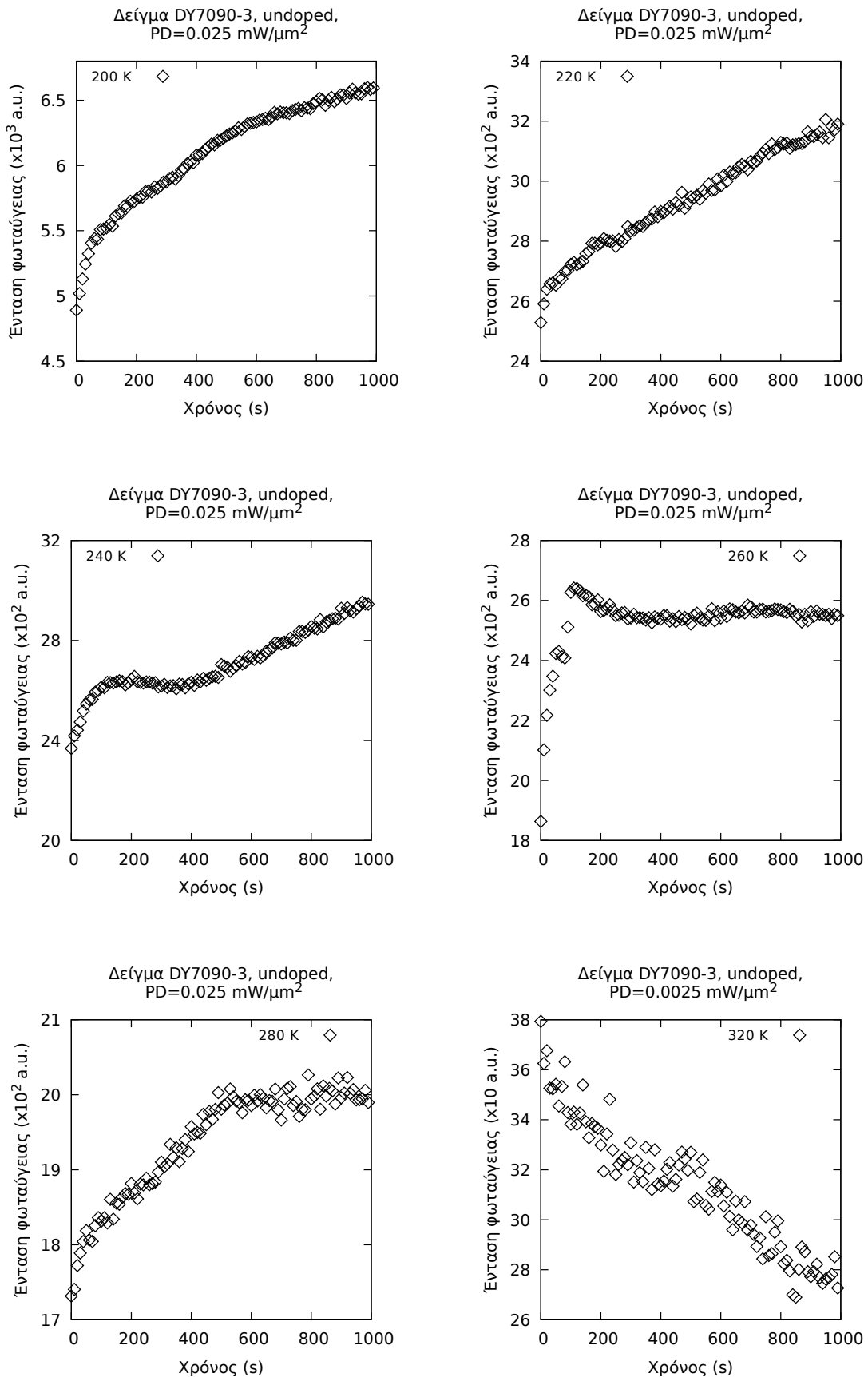
Αυτό που μόλις παρουσιάσαμε είναι απευθείας οι γραφικές που δείχνουν τη σχέση της τιμής του μεγίστου κάθε καμπύλης σε σχέση με το χρόνο. Στις γραφήματα του Σχήματος 5.8, τα τετραγωνάκια αναπαριστούν τις πειραματικές τιμές του μεγίστου της φωταύγειας.

- Παρατηρούμε ότι για τις χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή της έντασης μειώνεται ακολουθώντας μια φθίνουσα εκθετική συμπεριφορά. Στους 160 K αυτή η μείωση γίνεται σχεδόν γραμμική και για τις ακριβώς επόμενες θερμοκρασίες η συμπεριφορά που ακολουθεί η ένταση ομοιάζει εκθετικές και σχεδόν γραμμικές αυξήσεις.
- Στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες η τιμή της έντασης μειώνεται, συναρτήσει του χρόνου, ακολουθώντας μια σχεδόν εκθετική μείωση.

Ας ξεκινήσουμε τώρα την παρουσίαση των δεδομένων της δεύτερης σειράς μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με πυκνότητα ισχύος της δέσμης laser ίσης με $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ (επάνω στο δείγμα). Κι εδώ θα παρουσιάσουμε απευθείας τις γραφικές που δείχνουν τη σχέση της τιμής του μεγίστου κάθε καμπύλης σε σχέση με το χρόνο.

- Παρατηρείται μια παρόμοια συμπεριφορά με προηγουμένως όσο πηγαίνουμε σε υψηλότερες θερμοκρασίες: ξεκινάμε από εκθετική μείωση της τιμής της έντασης που στη συνέχεια γίνεται γραμμική αύξηση, μετά γίνεται εκθετική αύξηση και στις υψηλές θερμοκρασίες γραμμική/εκθετική μείωση.





Σχήμα 5.9: Τιμή μεγίστου των φασμάτων φωτοφωταύγειας συναρτήσει του χρόνου για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$

5.3 Ανάλυση των φασμάτων της φωταύγειας με δύο επιμέρους ζώνες προσαρμογής

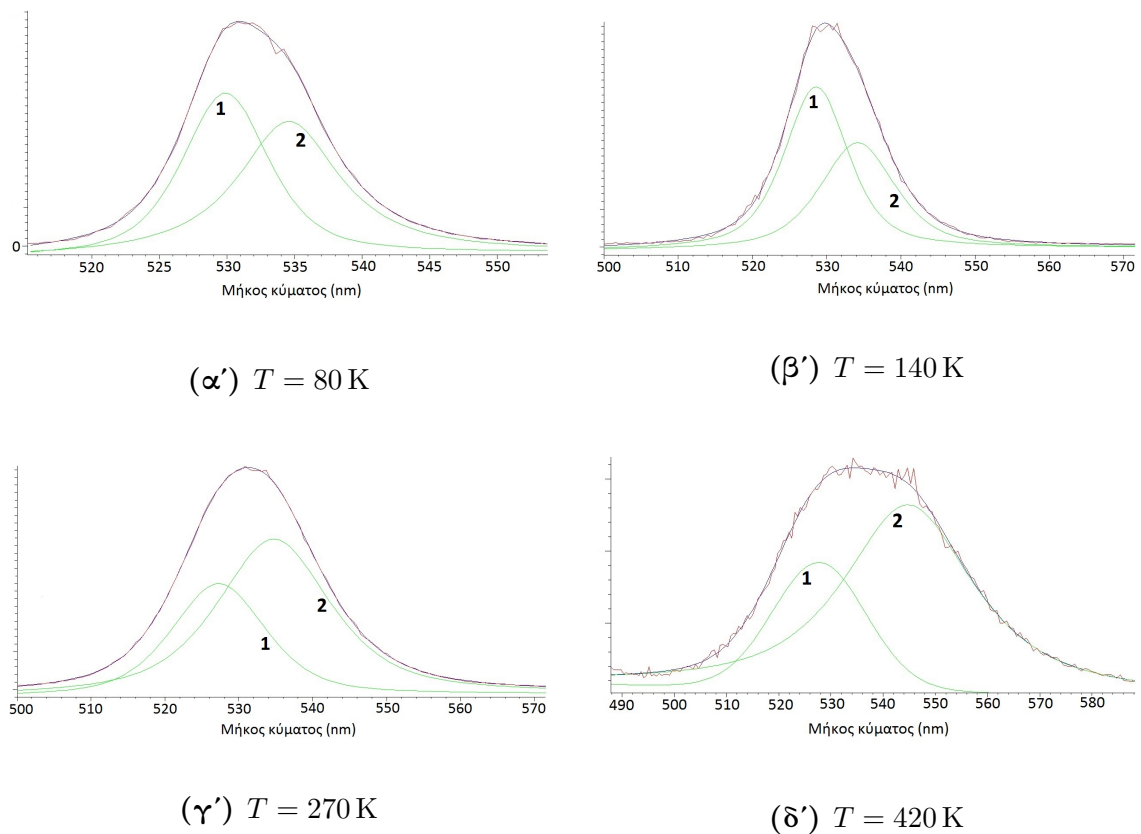
Ό,τι περιγράψαμε μέχρι αυτό το σημείο, στο παρόν κεφάλαιο, το κάναμε δεχόμενοι μία υπόρρητη σύμβαση: τα φάσματα φωτοφωταύγειας των Σχημάτων 5.1 και 5.5 έχουν μία «θέση» μεγίστου, μία τιμή FWHM και μία μέγιστη τιμή, των οποίων τη μεταβολή συναρτήσει της θερμοκρασίας απεικονίσαμε στα Σχήματα 5.3, 5.4 και 5.6, 5.7, αντίστοιχα.

Αυτή η προσέγγιση είναι χρήσιμη διότι δείχνει τη μετατόπιση του κέντρου βάρους της εκπομπής, αλλά δεν περιγράφει με ακρίβεια τη φωταύγεια, γιατί σε αρκετές περιπτώσεις είναι εμφανές ότι η φωταύγεια απαρτίζεται από δύο ζώνες. Έτσι, στην παρούσα ενότητα, θα αναλύσουμε τα αποτελέσματά μας προσαρμόζοντας τα φάσματα με δύο ζώνες. Η ανάλυση αυτή καθίσταται καλύτερη προσαρμογή τους μειώνοντας το σφάλμα (χ^2) σε όλες τις περιπτώσεις και επιτρέποντας το προσδιορισμό όλων των φασματικών χαρακτηριστικών των δύο κορυφών. Τα δεδομένα των επόμενων γραφημάτων που αφορούν τα χαρακτηριστικά μεγέθη, για τις θερμοκρασιακά εξαρτώμενες μετρήσεις, προήλθαν από τη διπλή προσαρμογή (double fitting) των φασμάτων με χρήση του προγράμματος WiRE. Πιο συγκεκριμένα, αυτό το πρόγραμμα χρησιμοποιεί στις προσαρμογές του μεικτές Lorentzian–Gaussian καμπύλες. Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε ότι το «σταθμισμένο κέντρο» που απεικονίζεται σε επόμενη γραφική είναι ο σταθμισμένος μέσος όρος των αντίστοιχων κέντρων των δύο καμπυλών προσαρμογής, για τον υπολογισμό του οποίου χρησιμοποιήσαμε ως «βάρη» τις ολοκληρωμένες επιφάνειες των αντίστοιχων καμπυλών, όπως αυτές απεικονίζονται στο Σχήμα 5.12.

$$\text{Σταθμισμένος μέσος} = \frac{(1\sigma \text{ Μέγεθος}) \cdot (1\sigma \text{ Εμβαδόν}) + (2\sigma \text{ Μέγεθος}) \cdot (2\sigma \text{ Εμβαδόν})}{(1\sigma \text{ Εμβαδόν}) + (2\sigma \text{ Εμβαδόν})}$$

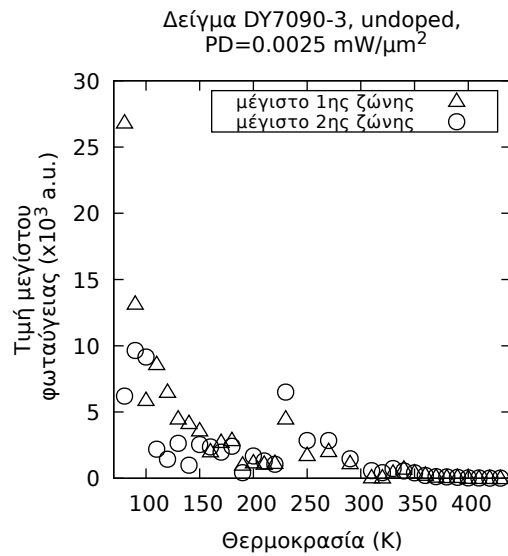
Ο λόγος, για τον οποίο θεωρούμε το σταθμισμένο κέντρο ως καλύτερη επιλογή, αντί της πειραματικής τιμής, είναι διότι η καμπύλη μας δεν είναι μια απλή καμπύλη Gauss ή μια απλή καμπύλη Voigt και ως εκ τούτου θα ήταν παραπλανητικό το να χρησιμοποιήσουμε τη θέση ολικού μεγίστου της καμπύλης του φάσματος και όχι τη σταθμισμένη, η οποία εκ «γεννέσεώς» της λαμβάνει υπόψιν τις συνεισφορές των καμπυλών προσαρμογής στο σχηματισμό του ολικού φάσματος. Αυτό σημαίνει, με άλλα λόγια, ότι η τιμή του σταθμισμένου κέντρου έχει λάβει υπόψιν της τις ασυμμετρίες των φασμάτων.

Στα γραφήματα του Σχήματος 5.10 έχουμε σχεδιάσει εκ νέου τα φάσματα του Σχήματος 5.1 (κόκκινο χρώμα), για τις θερμοκρασίες των 80 K, των 140 K, των 270 K και των 420 K, στα οποία, όμως, φαίνονται επίσης οι δύο ζώνες προσαρμογής (πράσινο χρώμα). Αυτά τα γραφήματα έγιναν μέσω του προγράμματος WiRE.

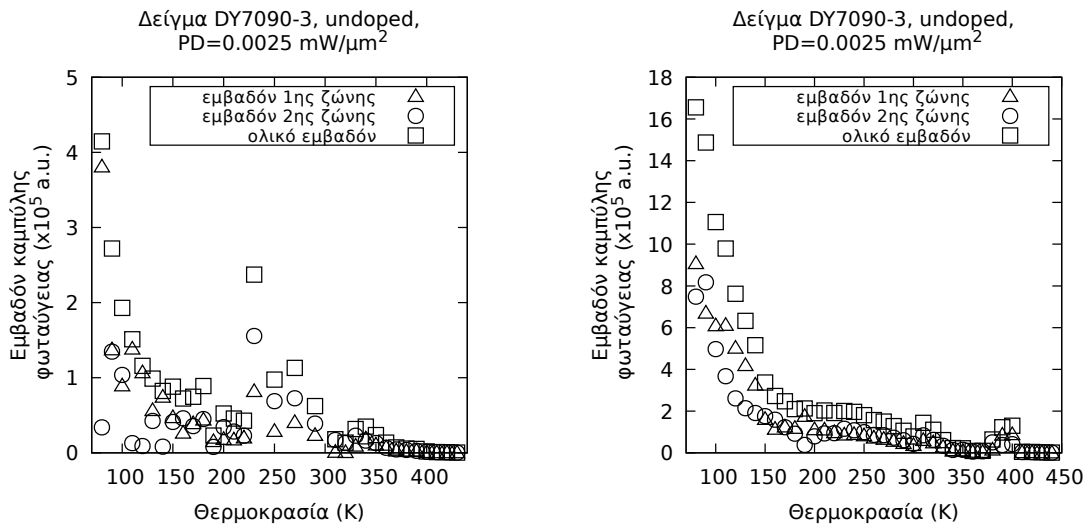


Σχήμα 5.10: Απεικόνιση μέσω του WiRE, για ενδεικτικές θερμοκρασίες, των δύο ζωνών προσαρμογής (πράσινο) των φασμάτων του Σχήματος 5.1 (κόκκινο χρώμα)

Το πρώτο χαρακτηριστικό μέγεθος με το οποίο θα καταπιαστούμε είναι: η τιμή μεγίστου της έντασης της φωταύγειας, όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 5.11. Η γενική συμπεριφορά του μεγίστου της φωταύγειας καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 80 K έως και τους 430 K ομοιάζει με εκθετική μείωση. Στους 80 K η τιμή της είναι για τη ζώνη «1» ίση με $2.68(1) \times 10^4$ και μέχρι τους 220 K μειώνεται εκθετικά, φτάνοντας στην τιμή των $1.2(1) \times 10^3$, ενώ για τη ζώνη «2», οι αντίστοιχες τιμές είναι $6.2(1) \times 10^3$ και $1.1(1) \times 10^3$. Στο αμέσως επόμενο θερμοκρασιακό βήμα, των 230 K, λαμβάνει χώρα μια απότομη αύξηση (σχεδόν τετραπλασιασμός για τη ζώνη «1», 291% και σχεδόν εξαπλασιασμός για τη ζώνη «2», 513%) της έντασης και από εκεί κι έπειτα ακολουθεί εκ νέου μια εκθετική μείωση έως και τους 430 K, όπου πρακτικά μηδενίζεται. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, φαίνεται πως η καμπύλη προσαρμογής «2», μέχρι τους 220 K, έχει χαμηλότερη ένταση από αυτήν της καμπύλης «1», ενώ από εκεί κι έπειτα λαμβάνει χώρα μια αναστροφή αυτών και η «2» χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ένταση από ό,τι η «1». Συνολικά, λοιπόν, η ζώνη «1», καταλήγοντας στους 430 K στην τιμή $4.1(1)$ και η ζώνη «2» στην τιμή $7.0(1)$ σημειώνουν πτώση της τάξεως του 99.98% και 99.88%, αντίστοιχα.



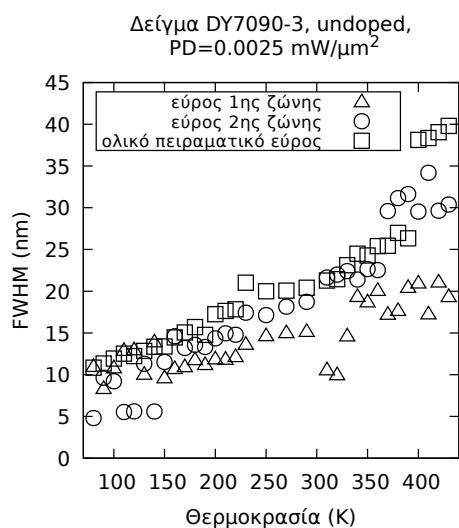
Σχήμα 5.11: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της τιμής του μεγίστου της έντασης, των δύο ζωνών, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ



Σχήμα 5.12: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των ολοκληρωμένων εντάσεων των δύο ζωνών, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ (αριστερά) και του ΕΚΠΑ (δεξιά)

Όσον αφορά τις ολοκληρωμένες εντάσεις, στα γραφήματα του Σχήματος 5.12, ακολουθούν εκθετική μείωση, σημειώνοντας συνολικά, πτώση κατά (αριστερό) πέντε και (δεξί) έξι τάξεις μεγέθους. Στο αριστερό γράφημα παρατηρούμε μια έντονη βηματική αύξηση στην περιοχή των 230 K, όπου στο δεξί γράφημα εμφανίζεται περισσότερο σαν θέση αλλαγή καμπυλότητας.

Το επόμενο χαρακτηριστικό μέγεθος του οποίου τη συμπεριφορά, συναρτήσει της θερμοκρασίας, θα μελετήσουμε είναι: η τιμή του FWHM των φασμάτων φωταύγειας, όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 5.13. Η γενική συμπεριφορά της τιμής του FWHM καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ομοιάζει με γραμμική αύξηση, με κλίση 0.028 nm K^{-1} για τη ζώνη «1» και 0.074 nm K^{-1} για τη ζώνη «2», όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.1. Στους 80 K το εύρος της ζώνης «1» υπολογίζεται στα $11.0(1) \text{ nm}$, ενώ της ζώνης «2» στα $4.8(1) \text{ nm}$. Στο γράφημα φαίνεται ότι η τιμή του εύρους της ζώνης «1», για 430 K, πέραν κάποιων στατιστικών αποκλίσεων, παραμένει σχεδόν σταθερή στα $19.36(1) \text{ nm}$, ενώ για τη ζώνη «2» στα $30.38(1) \text{ nm}$. Συνολικά, το εύρος της ζώνης «1» και της ζώνης «2» παρουσιάζει αύξηση της τάξεως του 76% και 532%, αντίστοιχα. Από τα σημεία, αυτά καθ'αυτά, φαίνεται πως η καμπύλη προσαρμογής «2», στις θερμοκρασίες κάτω των 140 K, έχει στενότερο εύρος από ό,τι η καμπύλη «1» σε αυτές τις θερμοκρασίες, ενώ από τους 150 K και άνω, η «2» αναπτύσσει μεγαλύτερο εύρος από ό,τι η «1».



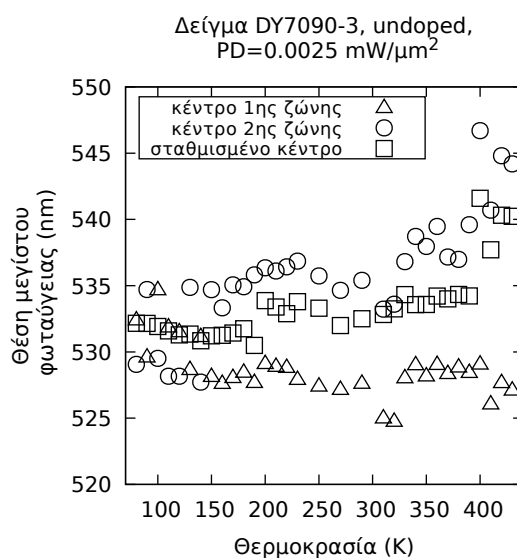
Πίνακας 5.1:

$$\text{FWHM}(T) = aT + b$$

	a (nm K ⁻¹)	b (nm)
1η ζώνη	0.028(4)	7(1)
2η ζώνη	0.074(4)	–
πείραμα	0.070(5)	3(1)

Σχήμα 5.13: (Αριστερά) Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της τιμής του FWHM, των δύο ζωνών και του πειράματος, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ, (Δεξιά) Τιμές παραμέτρων γραμμικής προσαρμογής της τιμής του FWHM συναρτήσει της θερμοκρασίας

Το τελευταίο χαρακτηριστικό μέγεθος με του οποίου τη συμπεριφορά θα ασχοληθούμε, συναρτήσει της θερμοκρασίας, είναι: η «θέση» του μεγίστου της φωταύγειας, όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 5.14. Η συνολική συμπεριφορά της θέσης του μεγίστου φαίνεται να μετατοπίζεται τελικά προς το ερυθρό. Όσον αφορά τη ζώνη «1», σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεών μας η θέση μεγίστου της ζώνης «1» παραμένει σχεδόν σταθερή, πέραν κάποιων στατιστικών αποκλίσεων που παρουσιάζει, στα 528.5(5) nm. Όσον αφορά τη ζώνη «2», αυτή παραμένει στα 536 nm μέχρι τους 220 K και μετά παρουσιάζει μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Συνολικά, λοιπόν, η θέση του μεγίστου της ζώνης «1» παραμένει σταθερή στα 528.5(5) nm και της ζώνης «2» παρουσιάζει μετατόπιση προς το ερυθρό της τάξεως του 3%. Αξίζει να αναφέρουμε ότι και οι δύο ζώνες παρουσιάζουν μια μικρή μετατόπιση προς το ιώδες στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους 230 K έως και τους 270 K.

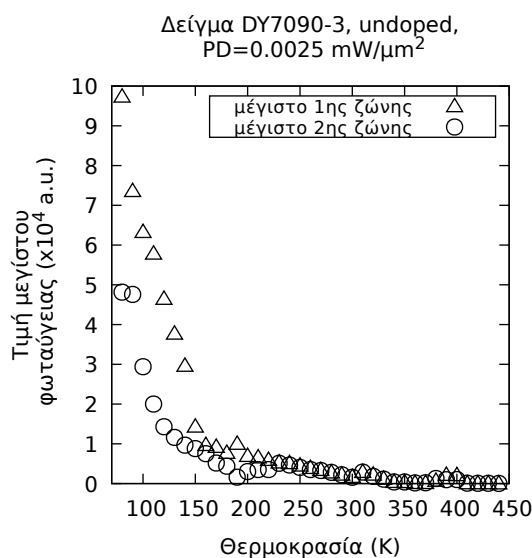


Σχήμα 5.14: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου της φωταύγειας, των δύο ζωνών, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ

Τα σχήματα που ακολουθούν αμέσως μετά αφορούν αυτά τα ίδια χαρακτηριστικά μεγέθη που μελετήσαμε στις προηγούμενες σελίδες, για το ίδιο δείγμα του υλικού μας, αλλά για τα φάσματα που πήραμε από τη διάταξη της οπτικής ίνας και του ανιχνευτή CCD, και για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Για την προσαρμογή αυτών των δεδομένων χρησιμοποιήσαμε μόνο την ανάλυση με δύο φασματικές ζώνες.

Ας ξεκινήσουμε, λοιπόν, για μία ακόμη φορά, από το χαρακτηριστικό μέγεθος της τιμής του μεγίστου της έντασης των φασμάτων φωταύγειας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.15. Η γενική συμπεριφορά ομοιάζει και πάλι

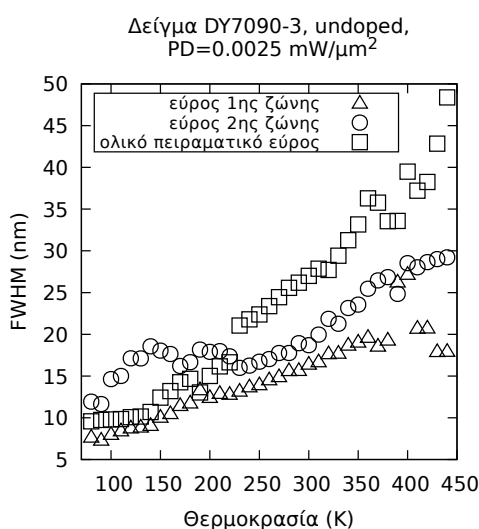
με εκθετική μείωση. Σε αυτήν την περίπτωση δεν εμφανίζεται στους 200 K η απότομη αύξηση που παρατηρήσαμε στις προηγούμενες μετρήσεις, ωστόσο φαίνεται να λαμβάνει χώρα μια αλλαγή καμπής σε αυτήν τη θερμοκρασία. Στους 80 K η τιμή της για τη ζώνη «1» είναι $9.7(1) \times 10^4$ και για τη ζώνη «2» είναι $4.8(1) \times 10^4$, και οι δύο ακολουθούν πτωτική πορεία έως και τους 440 K, όπου πρακτικά μηδενίζονται. Συνολικά, λοιπόν, η τιμή του μεγίστου της ζώνης «1» που στους 440 K ισούται με 11.5(1) και της ζώνης «2» που στους 440 K ισούται με 28.9(1), παρουσιάζουν και οι δύο μείωση κατά τέσσερις τάξεις μεγέθους. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, φαίνεται πως η καμπύλη προσαρμογής «1», μέχρι και τους 220 K έχει υψηλότερη κορυφή έντασης από τη «2».



Σχήμα 5.15: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της τιμής του μεγίστου της έντασης, των δύο ζωνών, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΚΠΑ

Το επόμενο χαρακτηριστικό μέγεθος του οποίου τη συμπεριφορά, συναρτήσει της θερμοκρασίας, θα μελετήσουμε είναι: η τιμή του FWHM, όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 5.16. Στο γράφημα του σχήματος βλέπουμε πάλι την τιμή του FWHM, σε ποιοτική συμφωνία με τις προηγούμενες μετρήσεις, να υφίσταται συνολικά μια σχεδόν γραμμική αύξηση συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τη ζώνη «1», η τιμή του εύρους της αρχίζει στους 80 K από τα $7.68(1) \text{ nm}$ και αυξάνεται γραμμικά μέχρι και τους 380 K, και τα $19.32(1) \text{ nm}$ (κατά 152%), ενώ στη συνέχεια παραμένει σταθερή κοντά στα $19.0(3) \text{ nm}$. Όσον αφορά την τιμή του εύρους της ζώνης «2», αυτή ξεκινάει από τους 80 K και ακολουθώντας μια σχεδόν γραμμική αύξηση (πέραν κάποιων αποκλίσεων στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους 140 K έως και τους 230 K) φτάνει στην τιμή των $29.22(1) \text{ nm}$, στους 440 K. Συνολικά, λοιπόν, η τιμή του

εύρους της ζώνης «1» και της ζώνης «2», παρουσιάζουν γραμμική αύξηση της τάξεως του 134% και 145%, αντίστοιχα. Τέλος, η τιμή του ολικού εύρους παρουσιάζει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με τις δύο ζώνες και η συνολική μείωση της τιμής αυτού του μεγίστου είναι της τάξεως του 186%. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, παρατηρούμε ότι η καμπύλη προσαρμογής «2», στις χαμηλές θερμοκρασίες, εμφανίζει κάποιες διακυμάνσεις εύρους, μέχρι και τους 230 K, οπότε και στη συνέχεια φαίνεται να ακολουθεί ποιοτικά τη συμπεριφορά του ολικού εύρους, ενώ η καμπύλη «1» ακολουθεί ποιοτικά, ήδη από τις χαμηλές θερμοκρασίες, τη συμπεριφορά του ολικού εύρους, μέχρι και τους 380 K, όπου σταθεροποιείται γύρω από τα 20(3) nm.



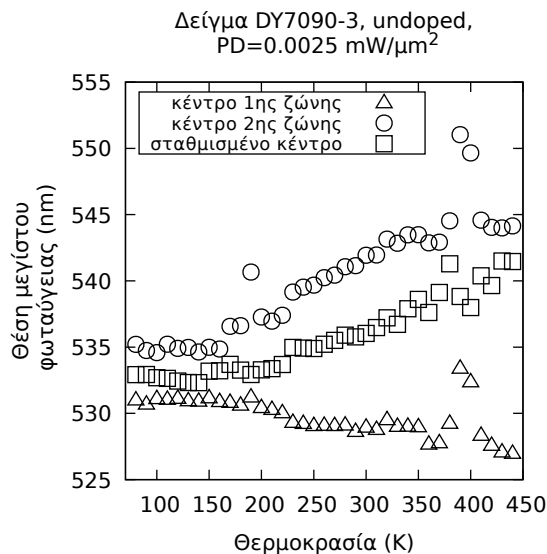
Πίνακας 5.2:

$$\text{FWHM}(T) = aT + b$$

	a (nm K ⁻¹)	b (nm)
1η ζώνη	0.042(3)	3.9(8)
2η ζώνη	0.041(3)	9.3(9)
πείραμα	0.100(3)	–

Σχήμα 5.16: (Αριστερά) Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της τιμής του FWHM, των δύο ζωνών και του πειράματος, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος 0.0025 mW μm⁻², από το πείραμα του ΕΚΠΑ, (Δεξιά) Τιμές παραμέτρων γραμμικής προσαρμογής της τιμής του FWHM συναρτήσεως της θερμοκρασίας

Το τελευταίο χαρακτηριστικό μέγεθος που μας έμεινε πάλι να δούμε τη συμπεριφορά του συναρτήσεως της θερμοκρασίας είναι: η θέση του μεγίστου της φωταύγειας, όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 5.17. Στο γράφημα του σχήματος βλέπουμε πάλι μια συνολική μετατόπιση προς το ερυθρό. Η θέση μεγίστου της ζώνης «1» στις χαμηλές θερμοκρασίες, από τους 80 K και μέχρι περίπου τους 190 K παραμένει σχεδόν «ακίνητη» στα 531.0(3) nm, ενώ από τους 80 K και έπειτα παρατηρείται μια σταδιακή μετατόπιση του μεγίστου προς το ιώδες, μέχρι και τους 440 K που φτάνει στα 527.0(1) nm.



Σχήμα 5.17: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου της φωταύγειας, των δύο ζωνών, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΚΠΑ

Όσον αφορά τη θέση μεγίστου της ζώνης «2», αυτή παραμένει σχεδόν ακίνητη, από τους 80 K έως και τους 160 K, στα 534.7(2) nm, ενώ από τους 170 K και για μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρουσιάζει μια μετατόπιση προς το ερυθρό, μέχρι και τους 440 K που φτάνει στα 544.1(1) nm. Συνολικά, λοιπόν η μετατόπιση της θέσης του μεγίστου της ζώνης «1» προς το ιώδες είναι της τάξεως του 0.8%, ενώ η μετατόπιση της ζώνης «2» προς το ερυθρό είναι της τάξεως του 1.7%. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, παρατηρούμε ότι η καμπύλη προσαρμογής «2» φαίνεται να ακολουθεί ποιοτικά τη συμπεριφορά του σταθμισμένου μέσου, δηλαδή η καμπύλη «2» παρουσιάζει μετατόπιση της «θέσης» του μεγίστου της προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Εν αντιθέσει προς αυτές, η καμπύλη «1» παρουσιάζει μια συνολική μετατόπιση προς τα μικρότερα μήκη κύματος.

5.4 Παραμετροποιημένη περιγραφή της μεταβολής της έντασης της φωταύγειας με το χρόνο

Τα ακόλουθα γραφήματα, στην αριστερή στήλη του Σχήματος 5.18, είναι εκ νέου τα γραφήματα του Σχήματος 5.8, από τις χρονικές μετρήσεις φωταύγειας στη διάταξη της οπτικής ίνας και της CCD, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, τις οποίες, όμως, έχουμε κάνει fitting με μία εκθετική συνάρτηση της μορφής:

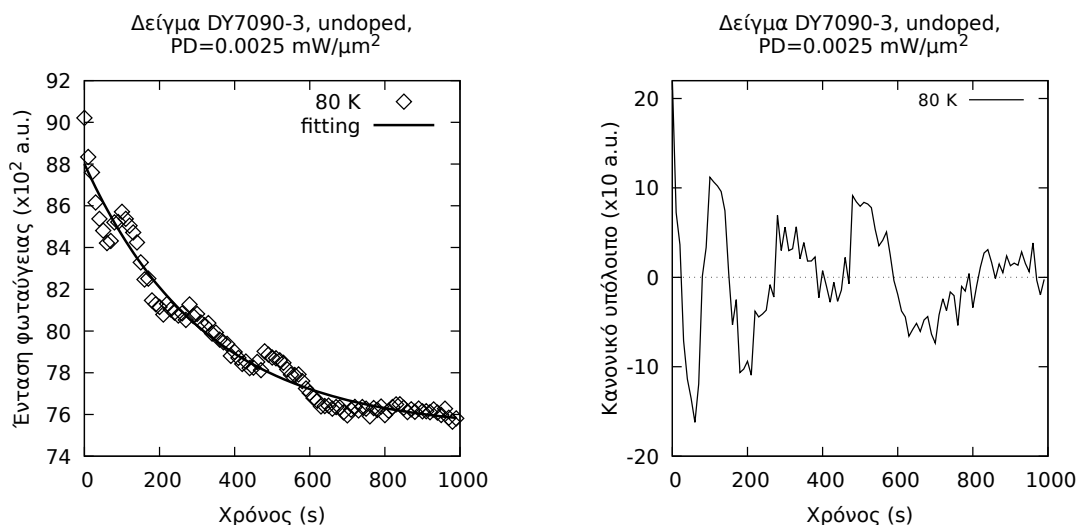
$$f(t) = I_0 + A \exp(-t/\tau), \quad (5.1)$$

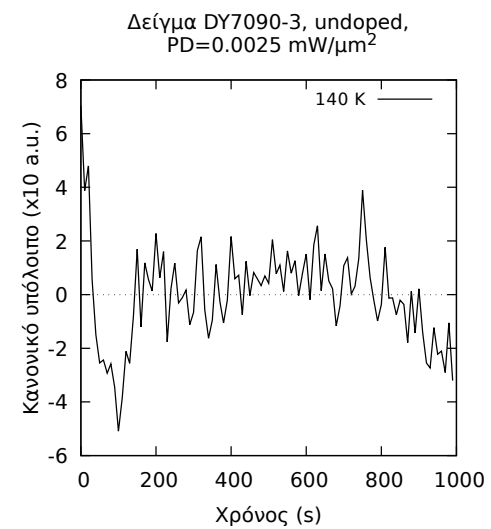
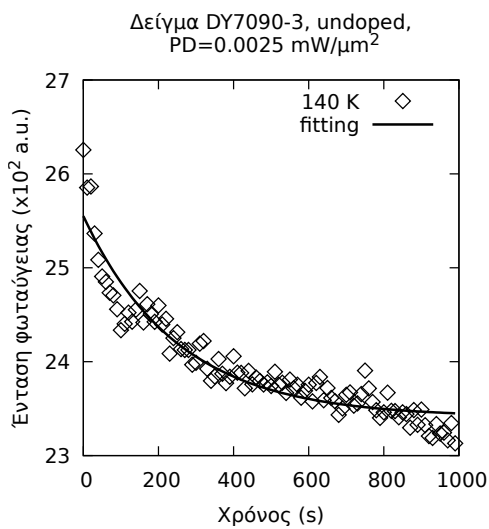
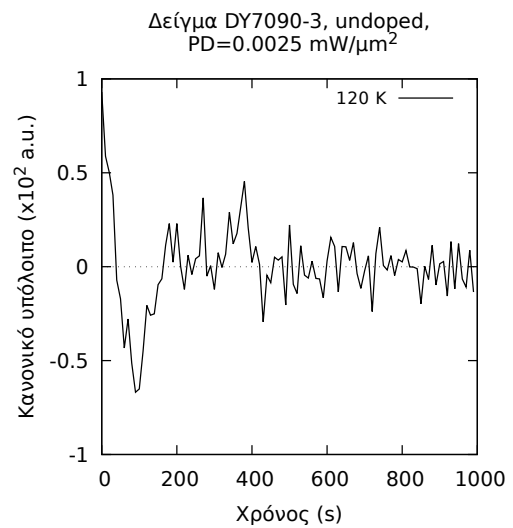
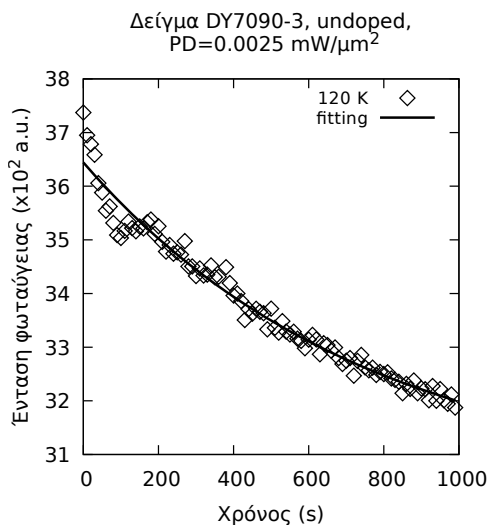
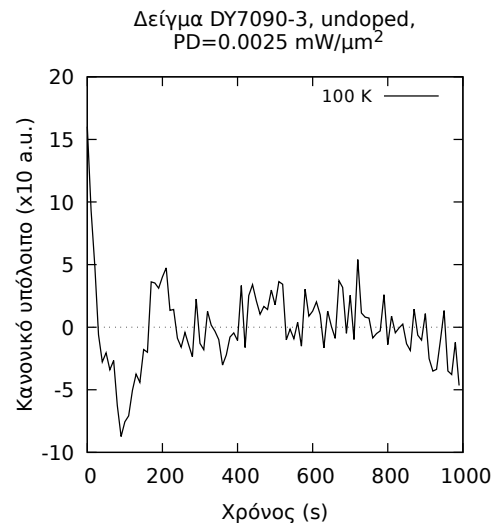
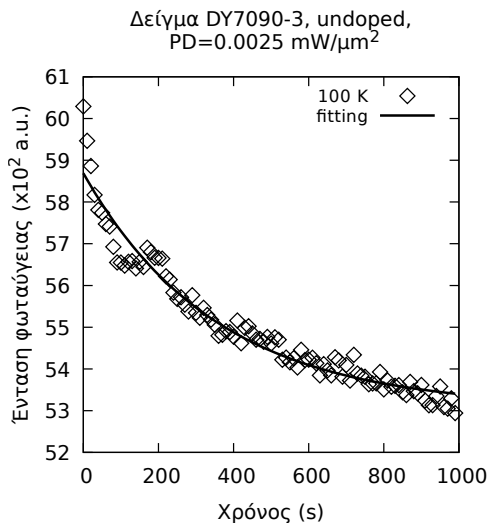
όπου τα I_0 , A και τ είναι οι παράμετροι της προσαρμογής. Κάθε ένα από αυτά τα γραφήματα σχετίζεται με το αμέσως διπλανό του γράφημα, στη δεξιά στήλη, με τον εξής τρόπο: αυτό το δεύτερο, απεικονίζει τη διαφορά (residual) των θεωρητικών τιμών της προσαρμογής από τις πειραματικές τιμές συναρτήσει του χρόνου:

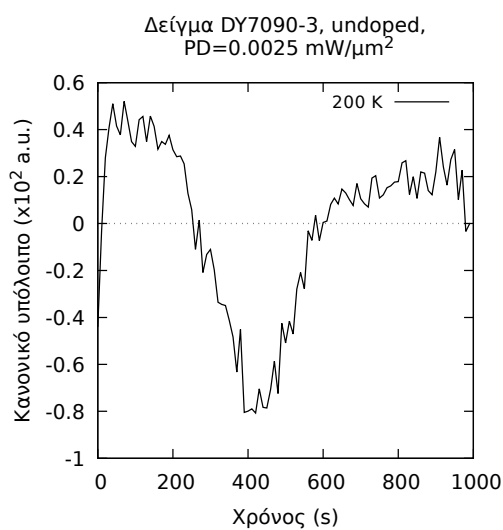
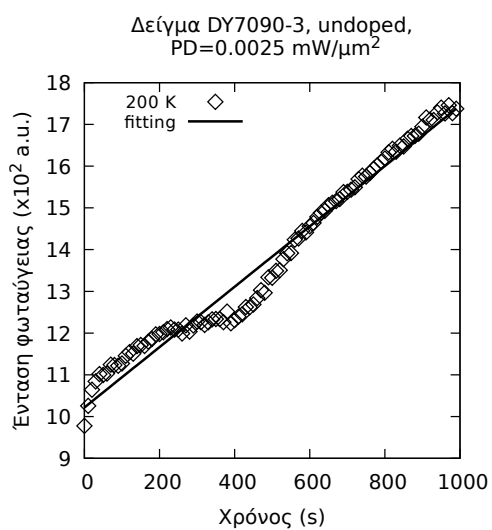
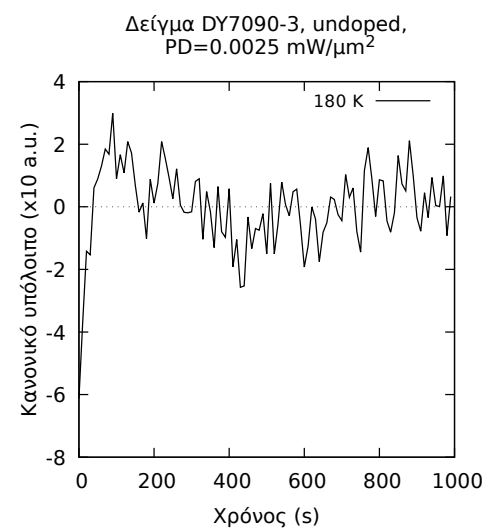
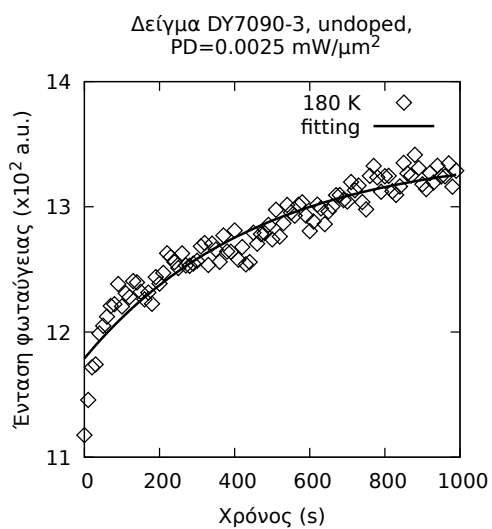
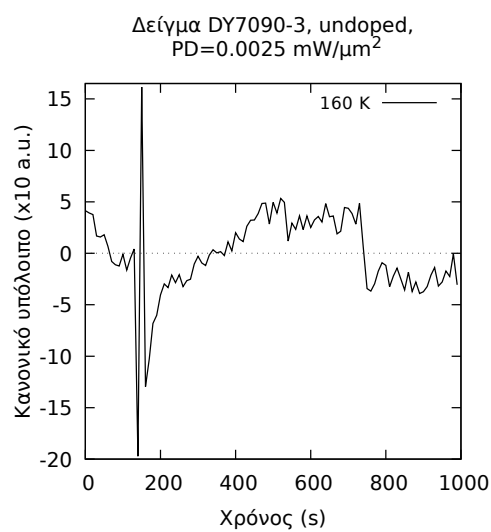
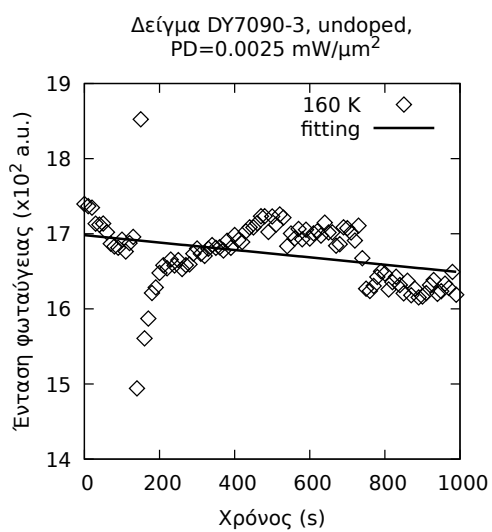
$$\text{Διαφορά}(t_0) = (\text{Πειραματική τιμή})(t_0) - [I_0 + A \exp(-t_0/\tau)], \quad t_0 \in \{t_{exp,1}, t_{exp,2}, \dots\},$$

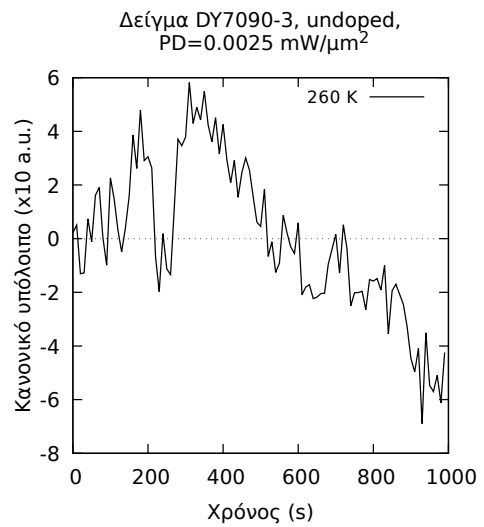
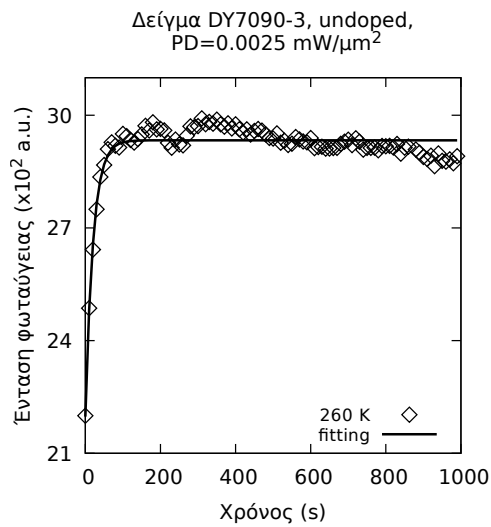
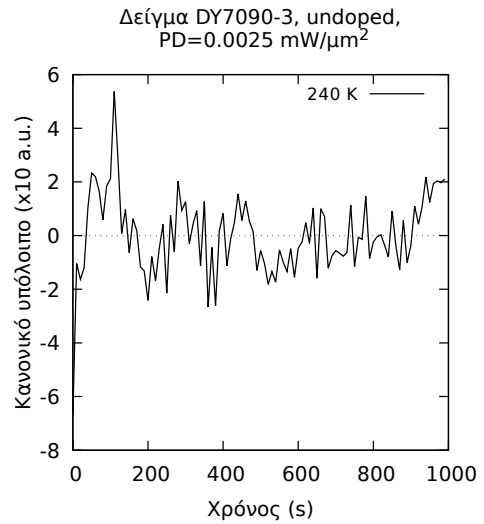
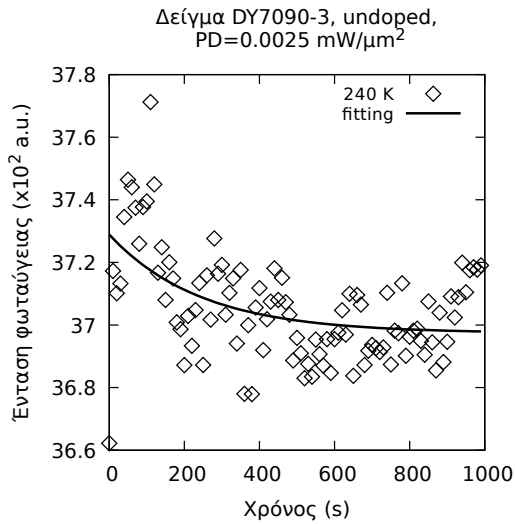
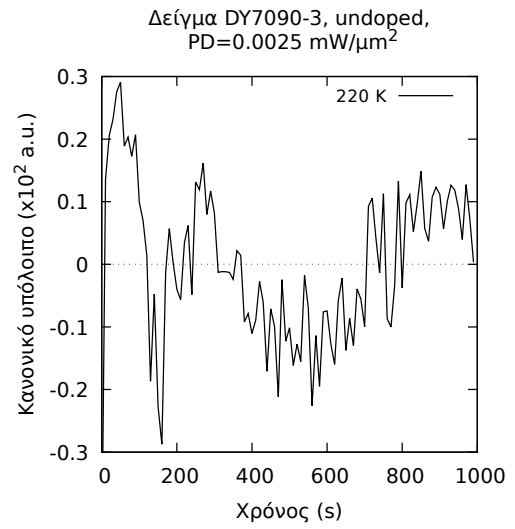
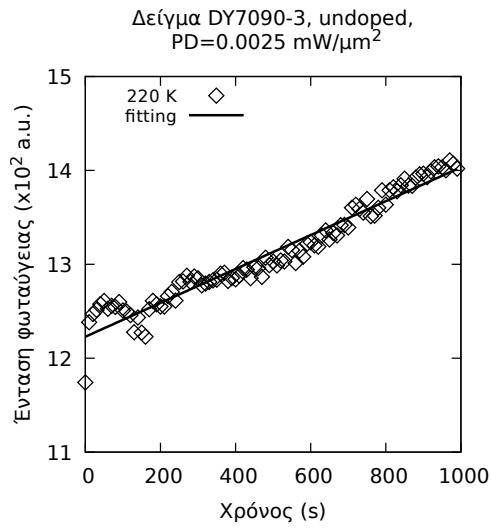
όπου το t_0 ανήκει στις πειραματικές τιμές του χρόνου για τις οποίες υπολογίστηκε η τιμή του υπολοίπου των γραφημάτων της δεξιάς στήλης.

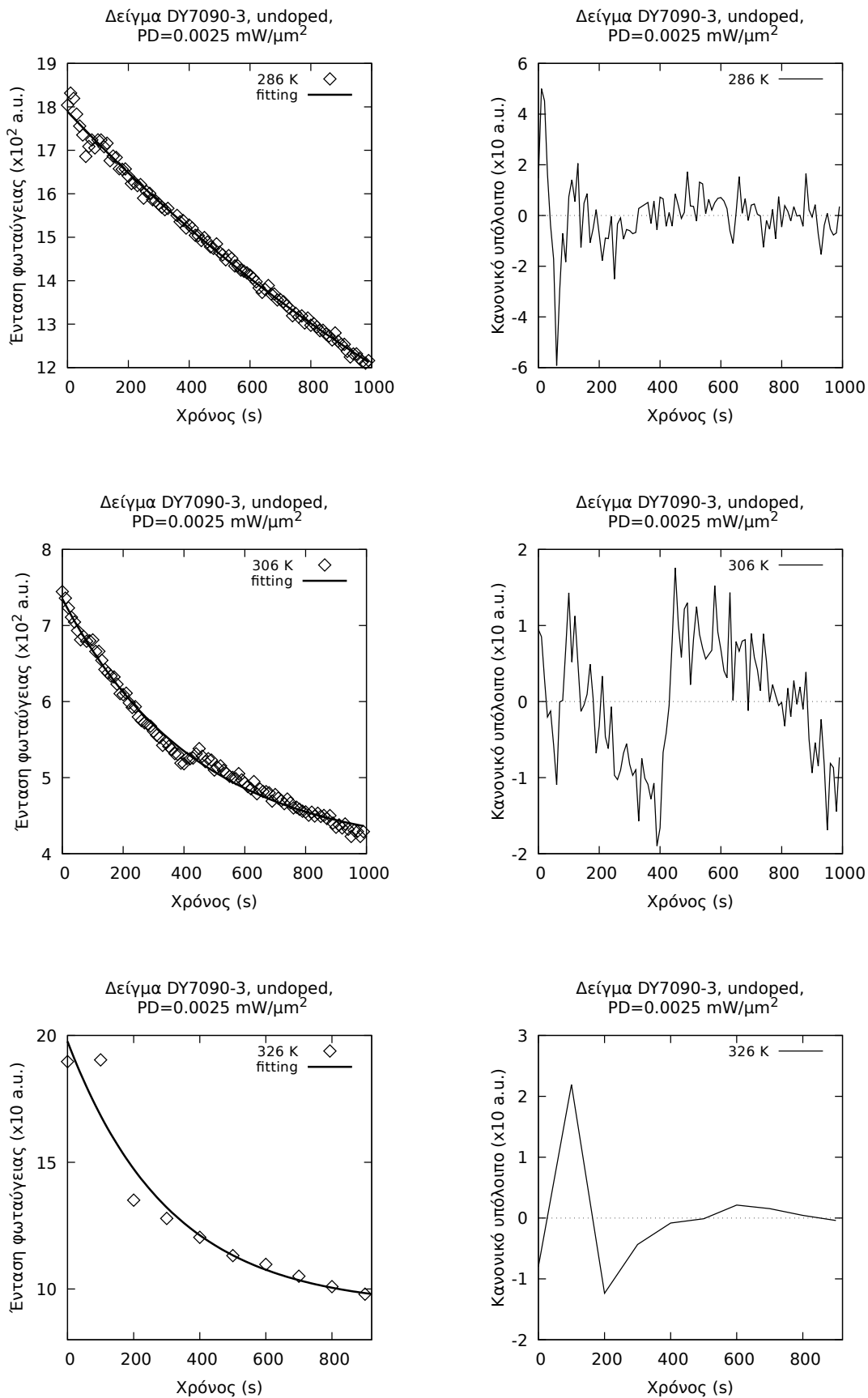
Έχουμε δώσει ήδη από την προηγούμενη ενότητα (για το Σχήμα 5.8) μια πολύ αναλυτική περιγραφή της ποιοτικής συμπεριφοράς της τιμής μεγίστου των φασμάτων συναρτήσει του χρόνου, για τις διάφορες θερμοκρασίες και $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των τιμών των παραμέτρων I_0 , A και τ από την προσαρμογή των αποτελεσμάτων μας με βάση την Εξ.(5.1) για κάθε θερμοκρασία.











Σχήμα 5.18: (Αριστερά) Προσαρμογή με μία εκθετική συνάρτηση της εξέλιξης της έντασης της φωταύγειας συναρτήσει του χρόνου, (Δεξιά) Υπόλοιπο πειραματικών τιμών από τις θεωρητικές τιμές της προσαρμογής συναρτήσει του χρόνου, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος 0.0025 mW μm⁻²

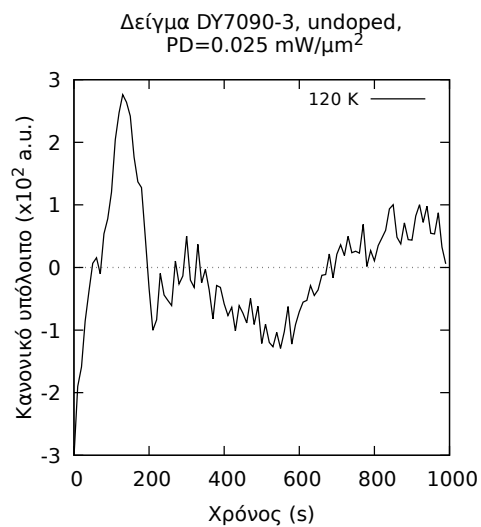
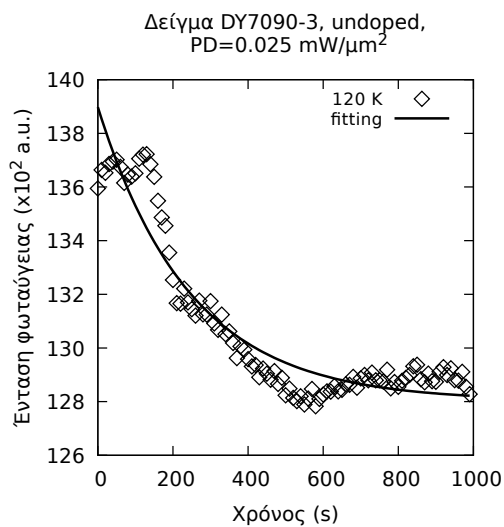
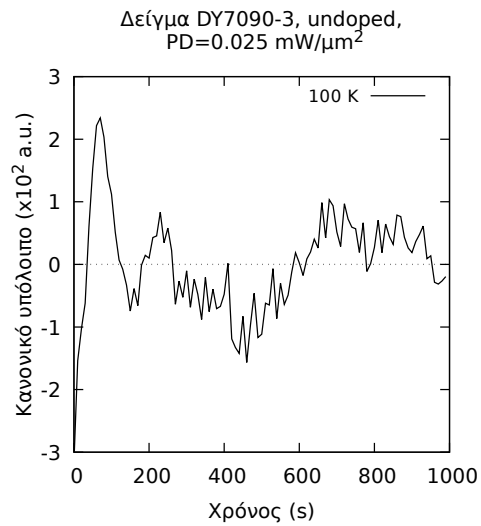
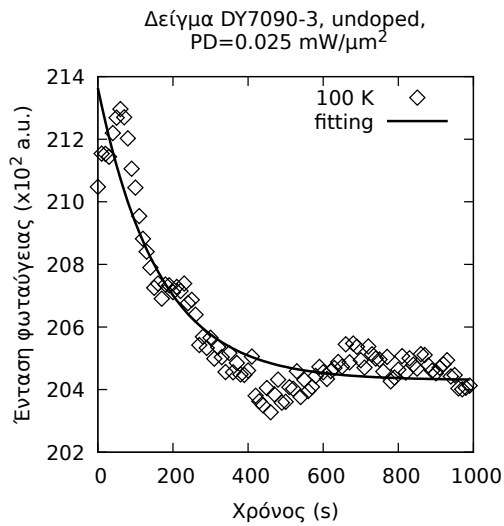
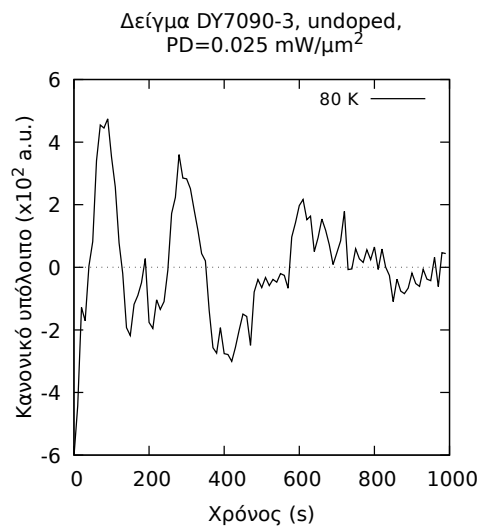
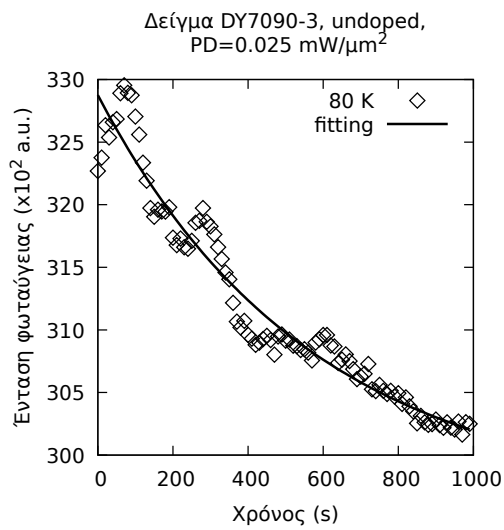
Για την δημιουργία των καμπυλών προσαρμογής στα γραφήματα της αριστερής στήλης του Σχήματος 5.18 χρησιμοποιήσαμε δύο προγράμματα: το gnuplot και το QtiPlot. Και τα δύο προγράμματα κατασκεύασαν τις συναρτήσεις προσαρμογής χρησιμοποιώντας το μη γραμμικό αλγόριθμο ελαχίστων τετραγώνων (nonlinear least-squares algorithm, NLLS) των Marquardt–Levenberg και για εκείνες τις θερμοκρασίες όπου το fitting των πειραματικών δεδομένων ήταν επιτυχές, μας επέστρεψαν τις τιμές των παραμέτρων της συνάρτησης f της Εξ.(5.1) μαζί με τα σφάλματά τους. Αυτές τις τιμές τις έχουμε συγκεντρώσει και τις παρουσιάζουμε στον πίνακα που ακολουθεί. Ως επί το πλείστον, το πρόγραμμα QtiPlot χρησιμοποιήθηκε σε εκείνες τις θερμοκρασίες για τις οποίες το gnuplot αντιμετώπιζε δυσκολία να κάνει την προσαρμογή. Τέτοιες ήταν ενδεικτικά οι 160 K και οι 200 K, όπου η πειραματική καμπύλη έχει έντονο γραμμικό χαρακτήρα και η προσέγγισή της με μία εκθετική συνάρτηση ήταν κάπως απαιτητική.

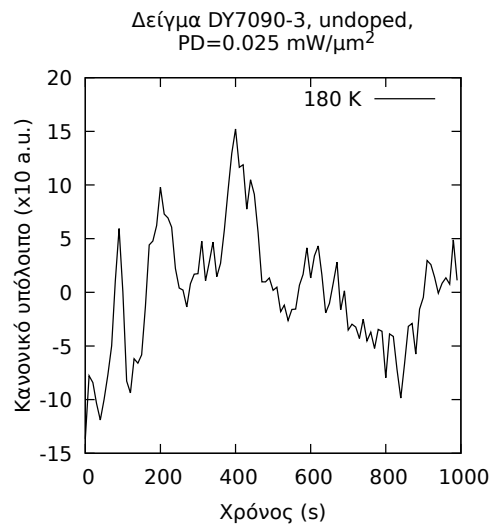
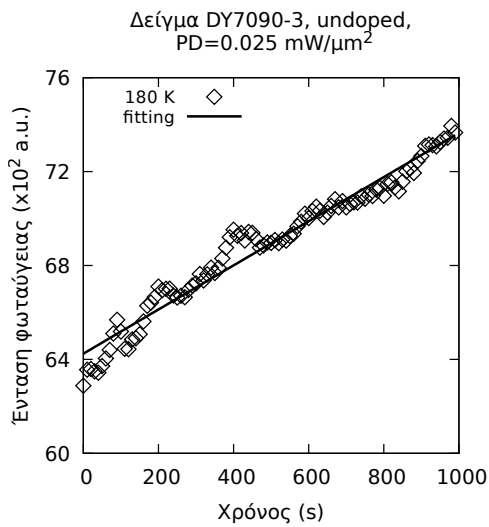
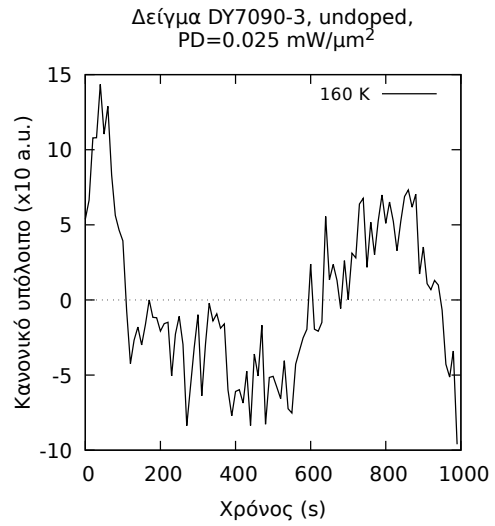
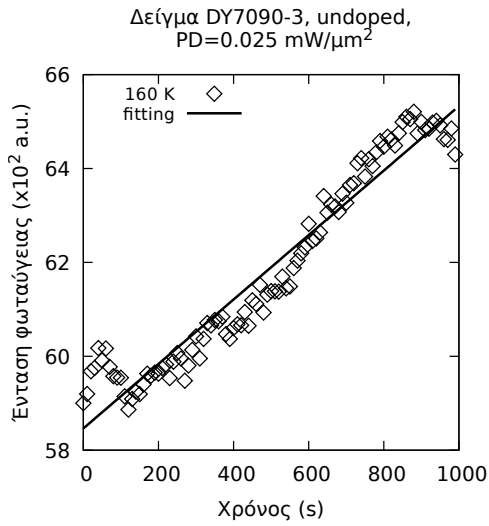
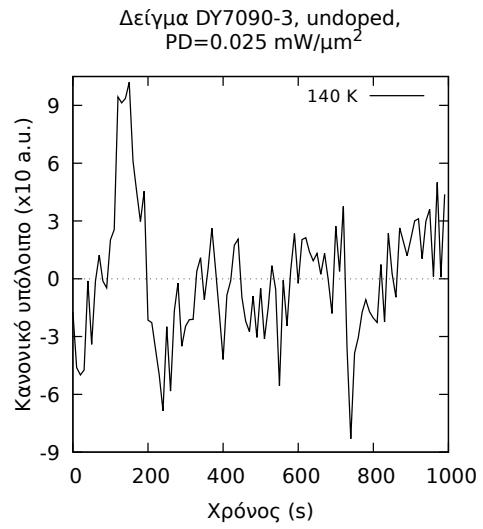
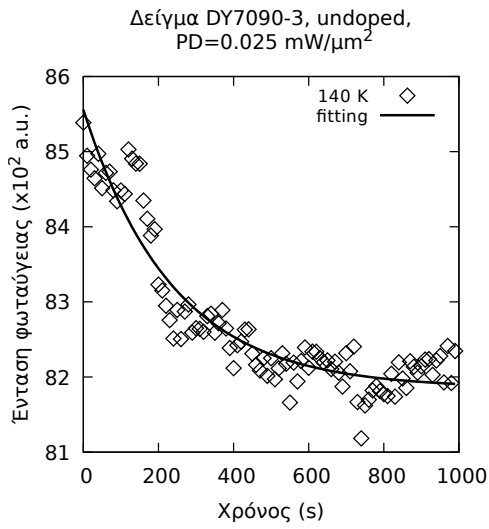
Πίνακας 5.3: Τιμές παραμέτρων της συνάρτησης προσαρμογής, $f(t) = I_0 + A \exp(-t/\tau)$

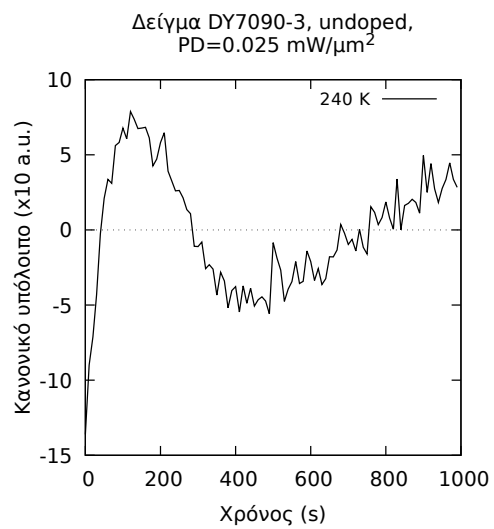
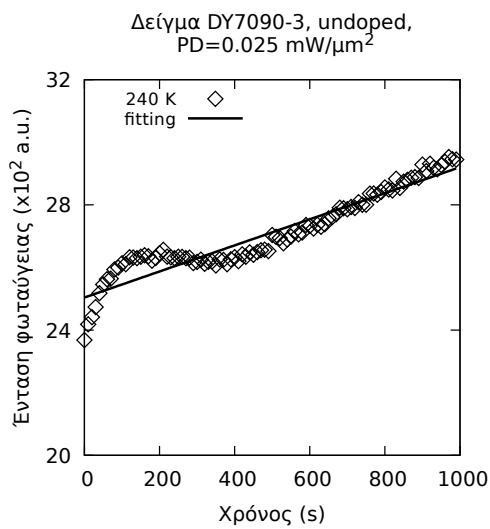
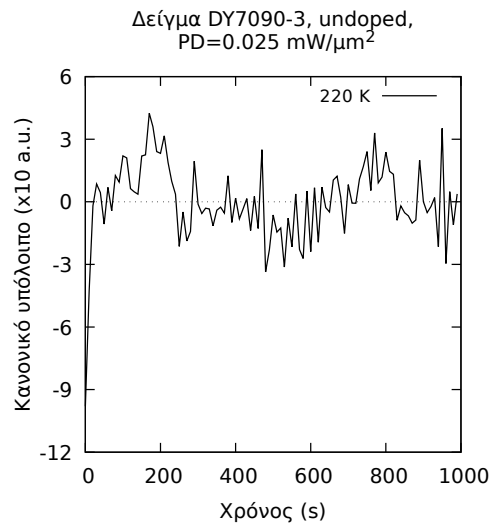
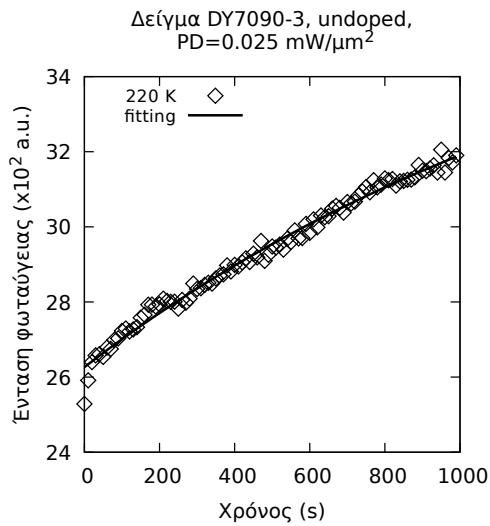
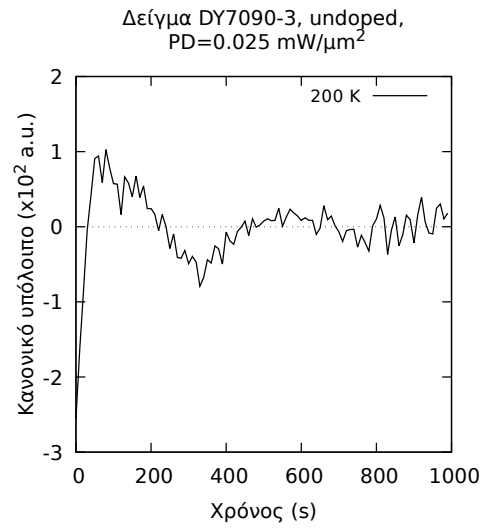
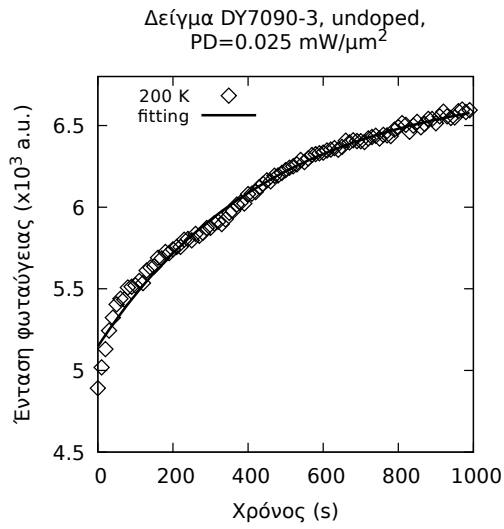
T (K)	I_0	δI_0	A	δA	τ (s)	$\delta \tau$ (s)
80	7524.96	21.35	1275.79	23.24	321.00	17.68
100	5306.59	13.67	526.40	13.31	353.22	26.14
120	3040.29	35.33	603.938	31.19	747.346	79.83
140	2340.951	4.661	214.125	7.333	249.79	21.96
160	–	–	–	–	–	–
180	1344.863	8.392	-165.954	6.999	459.68	57.77
200	–	–	–	–	–	–
220	–	–	–	–	–	–
240	–	–	–	–	–	–
260	2933.326	2.979	-735.51	26.32	20.56	1.33
286	340.4	132.5	1448.7	129.8	1951.5	228.1
306	402.0	4.73	333.010	3.999	435	16
326	92.8	10.9	104.84	11.73	306.21	96.06

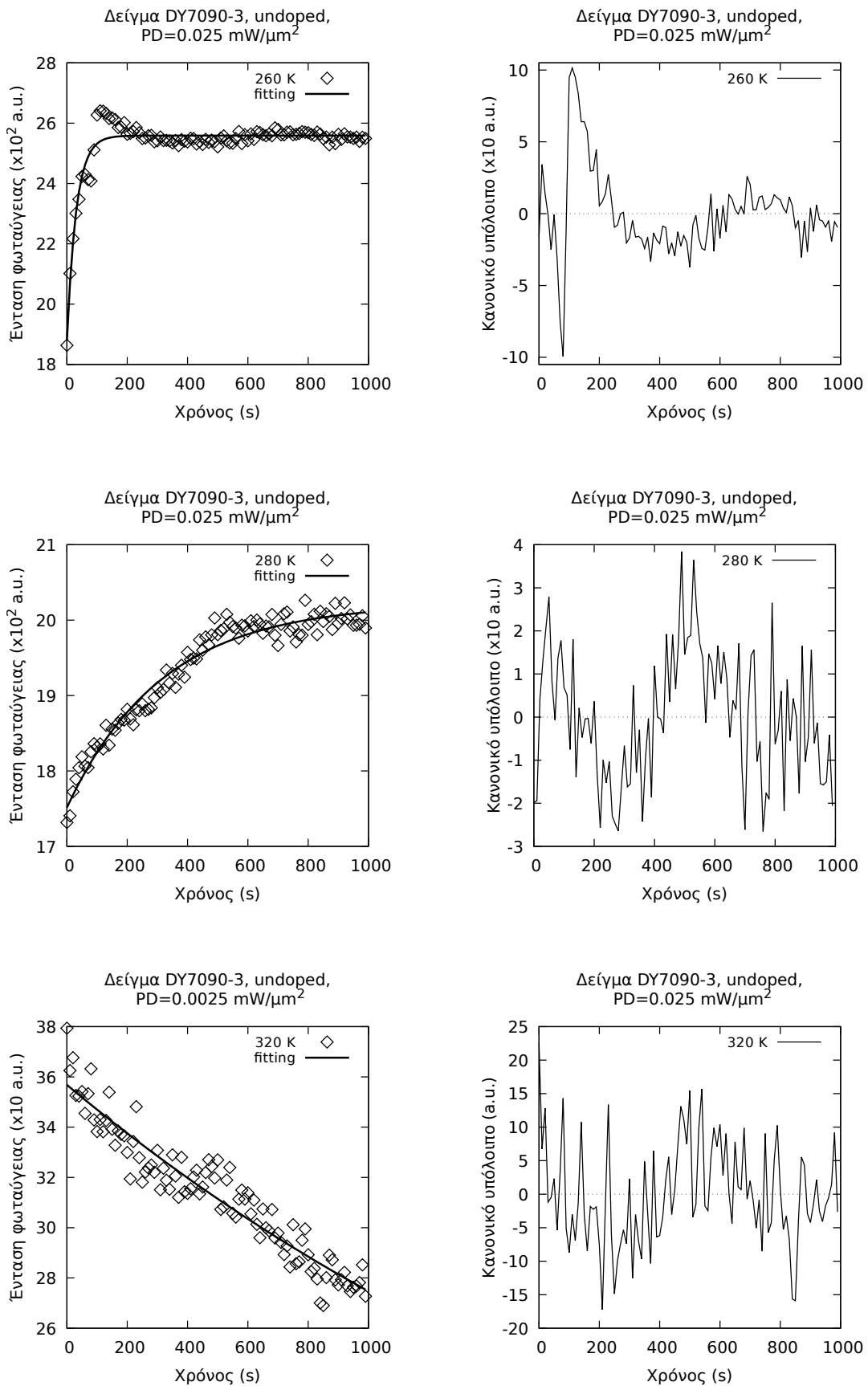
Τα γραφήματα του υπολοίπου συναρτήσεως του χρόνου παρουσιάζουν μια ταλαντωτική συμπεριφορά, γύρω από το μηδέν. Το αναμέναμε να ισχύει καταρχήν, σε ένα βαθμό, από τον τρόπο που η καμπύλη προσαρμογής περνάει ανάμεσα στα πειραματικά σημεία.

Τα ακόλουθα γραφήματα, στην αριστερή στήλη του Σχήματος 5.18, είναι εκ νέου τα γραφήματα του Σχήματος 5.9, από τις χρονικές μετρήσεις της διάταξης της οπτικής ίνας και της CCD, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, τις οποίες, όμως, έχουμε κάνει fitting με μία εκθετική συνάρτηση ίδιας μορφής με εκείνης της Εξ.(5.1).









Σχήμα 5.18: (Αριστερά) Προσαρμογή με μία εκθετική της εξέλιξης της έντασης της φωταύγειας συναρτήσει του χρόνου, (Δεξιά) Υπόλοιπο πειραματικών τιμών από τις θεωρητικές τιμές της προσαρμογής συναρτήσει του χρόνου, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$

Έχουμε δώσει ήδη από την προηγούμενη ενότητα (για το Σχήμα 5.9) μια πολύ αναλυτική περιγραφή της ποιοτικής συμπεριφοράς της τιμής μεγίστου των φασμάτων συναρτήσει του χρόνου, για τις διάφορες θερμοκρασίες και $PD=0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, για αυτό εδώ θα πραγματοποιήσουμε μια ποσοτική προσέγγιση. Αυτό θα γίνει μέσω της παρουσίασης των τιμών των παραμέτρων I_0 , A και τ της καμπύλης προσαρμογής για κάθε θερμοκρασία.

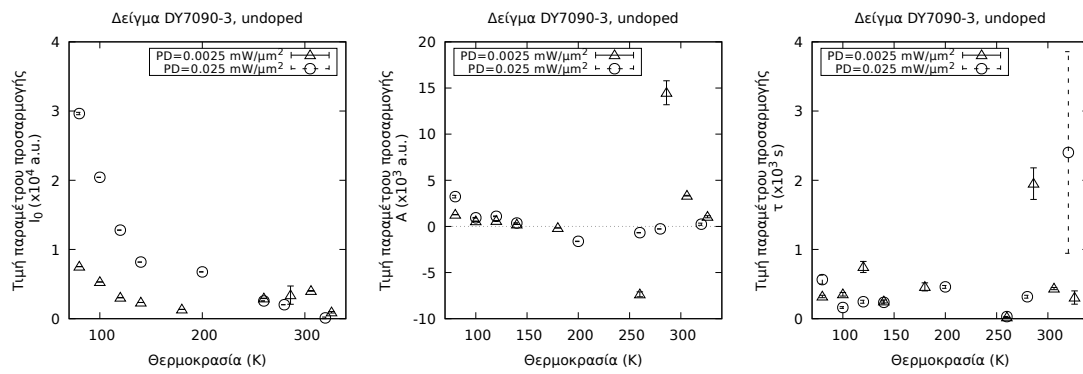
Πίνακας 5.4: Τιμές παραμέτρων της συνάρτησης προσαρμογής,
 $f(t) = I_0 + A \exp(-t/\tau)$

T (K)	I_0	δI_0	A	δA	τ (s)	$\delta \tau$ (s)
80	29646.1	170.1	3228.9	142.2	564.87	64.13
100	20430.02	13.57	933.81	38.75	161.73	13.21
120	12802.78	23.45	1095	38	244.87	21.53
140	8185.176	7.934	370.74	13.55	236.71	21.37
160	–	–	–	–	–	–
180	–	–	–	–	–	–
200	6763.13	29.81	-1615.80	24.87	459.39	21.07
220	3802.9	122.5	-1176.4	118.5	1531.7	217.4
240	–	–	–	–	–	–
260	2933.33	29.79	-7355.2	263.2	20.56	1.33
280	2022.243	5.294	-270.718	5.844	317.58	20.61
320	115.7	119.6	241	118	2402	1457

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι και πάλι τα γραφήματα του υπολοίπου συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζουν μια ταλαντωτική συμπεριφορά, γύρω από το μηδέν. Το αναμέναμε να ισχύει κάτι τέτοιο καταρχήν, από τον τρόπο που η καμπύλη του fitting κατασκευάζεται για να περνάει ανάμεσα στα πειραματικά σημεία.

Στα τρία γραφήματα του Σχήματος 5.19 φαίνονται σχεδιασμένες συναρτήσει της θερμοκρασίας οι τιμές των παραμέτρων I_0 (αριστερό), A (κεντρικό) και τ (δεξί γράφημα) των συναρτήσεων προσαρμογής, μόνο για εκείνες τις θερμοκρασίες που παρατηρήθηκε εκθετική (και όχι γραμμική) αύξηση ή μείωση της τιμής της έντασης, οι οποίες παρατίθενται και στους Πίνακες 5.3 και 5.4. Επίσης, σε αυτά τα γραφήματα έχουν σχεδιαστεί και τα σφάλματα των αντίστοιχων τιμών κάθε παραμέτρου.

Όταν έχουμε γραμμική αύξηση της τιμής της έντασης, η σταθερά χρόνου, τ , αυξάνεται πάρα πολύ, ενώ δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλείς παράμετροι I_0 και A , σε εκείνες τις περιπτώσεις.



Σχήμα 5.19: Γραφική αναπαράσταση των τιμών των παραμέτρων I_0 (αριστερά), A (κέντρο) και τ (δεξιά) της συνάρτησης προσαρμογής, συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τις δύο τιμές ισχύος διέγερσης

5.5 Αποτελέσματα περί της θερμοκρασιακής και χρονικής εξάρτησης της φωταύγειας του $CsPbBr_3$ στη βιβλιογραφία

Έχοντας παρουσιάσει, λοιπόν, όλα τα δεδομένα που είχαμε συλλέξει από τις πειραματικές μας μετρήσεις για το μη εμπλουτισμένο δείγμα $CsPbBr_3$ μπορούμε από εδώ και πέρα να αποδυθούμε σε μια προσπάθεια ερμηνείας τους και σύγκρισής τους με τα αποτελέσματα αντίστοιχων πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί από άλλες ομάδες.

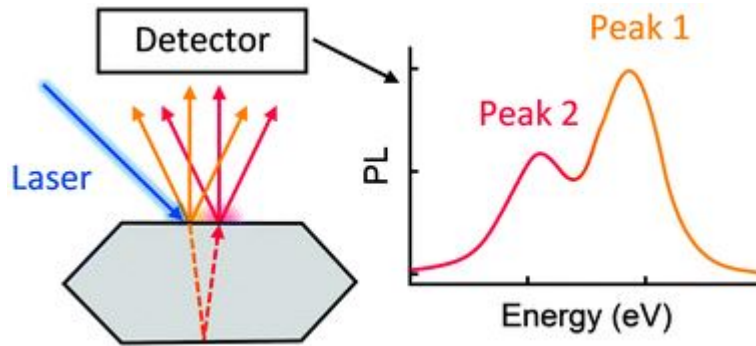
Οι Nitsch *et al.* (1996) [36] μελέτησαν για χαμηλές θερμοκρασίες τη φωταύγεια λόγω εξιτονίων και το πώς υποβιβάζεται/φθίνει με το χρόνο η κινητική αυτών των σωματιδίων (decay kinetics), σε έναν κρύσταλλο (single crystal) $CsPbBr_3$. Ξεκίνησαν τις θερμοκρασιακές μετρήσεις τους από τους 6 K, όπου και παρατήρησαν πολύ μικρή μετατόπιση Stokes μεταξύ των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής. Μελέτησαν τη δομή των ζωνών του υλικού και βρήκαν ότι παρουσιάζει ημιαγωγίμο χαρακτήρα με άμεσα χάσματα στις διευθύνσεις των σημείων R και X της ζώνης Brillouin. Στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου ήταν έντονη η φωταύγεια λόγω εξιτονικών μεταβάσεων, παρατήρησαν στα 533 nm μια κορυφή εκπομπής των ελεύθερων εξιτονίων του υλικού, τα οποία ήταν τύπου Wannier. Την ασυμμετρία του συνολικού φάσματος, στα μεγαλύτερα μήκη κύματος, την απέδωσαν στην παρουσία δύο κορυφών, οπότε ανέλυσαν την καμπύλη του ολικού τους φάσματος, μέχρι και τους 90 K, με τρεις καμπύλες προσαρμογής, οι οποίες είχαν κορυφές στα 533 nm, 548 nm, και 573 nm. Τελικά, διέκριναν γενικά δύο ζώνες εκπομπής φωταύγειας στο $CsPbBr_3$: τη ζώνη εκπομπής των ελεύθερων εξιτονίων Wannier στα 533 nm για τους 6 K και την εκπομπή λόγω παγίδων (trap

emission), η οποία εκδηλώνει πολύπλοκο και ευρύ φάσμα σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 535 nm.

Το 2015 οι Swarnkar *et al.* [52] δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία μελετούσαν κολλοειδείς νανοκρυστάλλους (colloidal crystals) $CsPbBr_3$. Το οπτικό χάσμα (optical gap) ενός ημιαγωγού συνήθως μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, όμως αυτοί παρατήρησαν ότι οι νανοκρυστάλλοι $CsPbBr_3$ (ακμής 11 nm) που μελετούσαν δεν παρουσίασαν κάποια μετατόπιση προς το ερυθρό στην εκπομπή τους, στη θερμοκρασιακή περιοχή από 298 K έως 373 K. Αυτήν την «ασυνήθιστη» συμπεριφορά την απέδωσαν στην ηλεκτρονική δομή του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, εξηγούν ότι ο πυθμένας της CB συντίθεται κυρίως από p καταστάσεις του Pb, ενώ η κορυφή της VB από ένα μείγμα p καταστάσεων του Br και s καταστάσεων του Pb. Ως εκ τούτου, η μετάβαση μέσω του οπτικού χάσματος γίνεται κυρίως ανάμεσα στις καταστάσεις $6s$ και $6p$ του Pb^{2+} , με μικρή επιρροή από την παρουσία του Br^- . Για αυτό το λόγο, η διαστολή του πλέγματος, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και που μειώνει την αλληλεπίδραση μεταξύ κατιόντος–ανιόντος, δεν επηρεάζει το οπτικό χάσμα [35,52]. Αντίθετα, πολλές φορές έχει διαγνωστεί ασθενής μετατόπιση προς το ιώδες στην εκπομπή του $CsPbBr_3$ [17,35,45]. Η «ιώδης» μετατόπιση, συναρτήσει της θερμοκρασίας, μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: λόγω της θερμικής διαστολής του πλέγματος και της μείωσης της αλληλεπίδρασης μεταξύ κατιόντων–ανιόντων, το εύρος της VB μειώνεται και οδηγεί σε μικρή αύξηση της «απόστασης» μεταξύ της κορυφής της VB και του πυθμένα της CB. Επίσης, η μείωση της αλληλεπίδρασης κατιόντων–ανιόντων δεν επηρεάζει τη CB καθώς αυτή συντίθεται από καταστάσεις p του Pb. [35]

Τελικά, συνοψίζουν ότι το υλικό τούς παρουσιάζει: στενό εύρος φωταύγειας, θερμοκρασιακά ανεξάρτητη χρωματικότητα (chromaticity) στην περιοχή από 298 K μέχρι και 373 K, και μικρή επιρροή των μηχανισμών FRET «μεταφοράς ενέργειας συντονισμού Förster (ή φθορισμού)» (Förster (ή Fluorescence) Resonance Energy Transfer), και αυτοαπορρόφησης στη χρωματικότητα του φάσματος. Με τον όρο «χρωματικότητα» αναφερόμαστε στην ποιότητα του φωτός, όσον αφορά τη «θέση» του μεγίστου (μήκος κύματος με την μεγαλύτερη τιμή έντασης) και το φασματικό εύρος (τιμή του μεγέθους FWHM).

Οι μηχανισμοί «αυτοαπορρόφησης» και FRET είναι δύο από τους μηχανισμούς που προτείνονται όταν παρατηρείται ότι το φάσμα της φωταύγειας του $CsPbBr_3$ αποτελείται από περισσότερες της μίας κορυφές. Για παράδειγμα, σε μια πρόσφατη εργασία τους οι Schötz *et al.* (2020) [44], μελετώντας τα φάσματα της φωταύγειας περοβσκιτικών κρυστάλλων αλογονιδίων του μολύβδου, παρατήρησαν δύο κορυφές, εκ των οποίων η μη κύρια υποστηρίζουν ότι οφείλεται σε ένα εκτενές φαινόμενο αυτοαπορρόφησης, το οποίο ενισχύεται από έντονη εσωτερική ανάκλαση. Η αυτοαπορρόφηση εξηγεί την ασυνήθιστη θερμοκρασιακή εξάρτηση της δεύτερης κορυφής της φωτοφω-



Σχήμα 5.20: Φάσμα φωταύγειας διπλής κορυφής λόγω εσωτερικής ανάκλασης (Πηγή: [44])

ταύγειας, υπονοώντας σημαντική απορρόφηση ακόμα και βαθιά μέσα στην ουρά Urbach του περοβσκήτη. Η «ουρά Urbach» αφορά την εκθετική αύξηση του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων, κοντά στην ενέργεια του χάσματος και σχετίζεται με την «ενέργεια Urbach», E_U , η οποία προτάθηκε μέσω του «κανόνα Urbach» για την εξήγηση αυτής της «ουράς»:

$$a(h\nu, T) = a_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right). \quad (5.2)$$

Η «ενέργεια Urbach» αφορά το ενεργειακό βάθος, εντός του χάσματος, στο οποίο επεκτείνονται, λόγω παρουσίας ατελειών, οι πυκνότερες καταστάσεων του μεγίστου της VB και του πυθμένα της CB. Το σχήμα και το βάθος αυτών των επεκτάσεων σχετίζεται με το είδος των ατελειών που υπάρχουν στο υλικό [51].

Κατά το μηχανισμό της «αυτοαπορρόφησης» (ένα είδος μηχανισμού «μεταφοράς ενέργειας μέσω εκπομπής» (radiative energy transfer)) ένα μέρος της διεγείρουσας ακτινοβολίας απορροφάται από κάποια (νανο)σωματίδια «δότες φθορισμού» (fluorescent donors, δεν ταυτίζονται υποχρεωτικά με τα άτομα «δότες» των προσμείξεων), τα οποία διεγείρονται και κατά την αποδιέγερσή τους εκπέμπουν φωτόνια που βρίσκονται εντός του φάσματος απορρόφησης κάποιων άλλων (νανο)σωματιδίων «αποδεκτών» (δεν ταυτίζονται υποχρεωτικά με τα άτομα «αποδέκτες» των προσμείξεων). Αυτά τα (νανο)σωματίδια «αποδέκτες» στη συνέχεια εκπέμπουν το δικό τους φάσμα, το οποίο αναμειγνύεται με το φάσμα φωτοφωταύγειας του υλικού. Ο μηχανισμός FRET, εν αντιθέσει προς την αυτοαπορρόφηση, είναι μια διαδικασία μη ακτινοβολητικής ανταλλαγής ενέργειας μεταξύ ενός «δότη φθορισμού» και ενός «αποδέκτη», μέσω αλληλεπίδρασης διπόλου–διπόλου, μεγάλης απόστασης (long-range dipole–dipole interaction). Ο Förster έδειξε ότι η απόδοση του μηχανισμού FRET, η_{FRET} , είναι αντιστρόφως ανάλογη της έκτης δύναμης της απόστασης, r , μεταξύ του «δότη» και του «αποδέκτη»: $\eta_{FRET} = R_0^6 / (R_0^6 + r^6)$, όπου R_0 είναι η ακτίνα Förster, δηλαδή η απόσταση εκείνη

στην οποία η απόδοση μεταφοράς ενέργειας από τον δότη είναι 50% [8,23].

Σε ένα, επίσης, πρόσφατο άρθρο οι Goetz *et al.* (2020) [17] παρουσιάζουν γενικά τις ιδιότητες της φωτοφωταύγειας των περοβσκιτών μετάλλου–αλογονιδίων. Οι μη ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα υλικό ή μία συσκευή (π.χ. ηλιακή κυψελίδα) είτε λόγω παγίδων, είτε λόγω άλλων παρασιτικών επανασυνδέσεων (parasitic loss pathways) οδηγούν σε μειωμένη φωταύγεια, αλλά και σε μικρότερο διαχωρισμό των οιονεί επιπέδων Fermi (quasi-Fermi-level splitting), μειώνοντας έτσι και τη δυνητικά μέγιστη απόδοση και τάση (voltage) λειτουργίας. Περιγράφουν τον ρυθμό των επανασυνδέσεων των φορέων του υλικού μέσω ενός γενικού τύπου:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1n + k_2n^2 + k_3n^3, \quad (5.3)$$

όπου το k_1 του γραμμικού όρου σχετίζεται με μονομοριακές επανασυνδέσεις φορέων (monomolecular carrier recombination), οι οποίες είτε υποβοηθούνται από τα εξιτόνια, είτε από τις παγίδες και είναι μη ακτινοβολητικές (π.χ. τύπου SRH), το k_2 του τετραγωνικού όρου σχετίζεται με τις ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις ηλεκτρονίων και οπών, και το k_3 του κυβικού όρου σχετίζεται με τις επανασυνδέσεις τριών σωμάτων, τύπου Auger. Για μικρές συγκεντρώσεις φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων–οπών, $n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, κυριαρχεί ο πρώτος όρος, για $n \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ κυριαρχεί ο δεύτερος όρος, ενώ για μεγάλα n κυριαρχεί ο όρος Auger.

Αναφέρουν, επίσης, ότι υλικά με μεγάλο συντελεστή απορρόφησης, αλληλεπικαλυπτόμενα φάσματα εκπομπής και απορρόφησης (μικρή μετατόπιση Stokes), και μεγάλο δείκτη διάθλασης (refractive index), μπορούν να επιδείξουν το φαινόμενο της «αυτοαπορρόφησης». Αυτή η ανακύκλωση των φωτονίων (photon recycling) μέσω της αυτοαπορρόφησης μπορεί να συνεχιστεί έως ότου τα φωτόνια να καταφέρουν να διαφύγουν από το υλικό ή μέχρι να διεγείρουν μη ακτινοβολητικές διεγέρσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο συντελεστής του δεύτερου όρου της Εξ.(5.3) να χρειαστεί να λάβει υπόψιν του αυτές τις εναλλακτικές διαδρομές που μπορούν να ακολουθήσουν τα φωτόνια και την πιθανότητα, P_{esc} , να διαφύγουν από το υλικό:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1n + P_{esc}k_2^{int}n^2 + k_3n^3. \quad (5.4)$$

Υποστηρίζεται ότι η «ιώδης» μετατόπιση που παρουσιάζουν οι περοβσκίτες συναρτήσει της θερμοκρασίας οφείλεται στην ανάστροφη σειρά των ζωνών τους (reverse band edge ordering) και ότι η εξέλιξη της έντασης συναρτήσει της θερμοκρασίας ακολουθεί εκθετική μείωση σύμφωνα με την κατανομή του Boltzmann:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{(-E_B/k_B T)}}, \quad (5.5)$$

όπου το I_0 είναι η τιμή της φωταύγειας στους 0 K (-273°C), το k_B είναι η σταθερά Boltzmann, το A είναι παράμετρος προσαρμογής και το E_B είναι η ενέργεια δεσμού του εξιτονίου του υλικού.

Μπορεί να τεθεί, λοιπόν, η σημαντική ερώτηση: «η εκπομπή του υλικού περιγράφεται μέσω των ελεύθερων φορέων ή των εξιτονίων.» Όσον αφορά το υλικό μας, η ενέργεια δεσμού των εξιτονίων έχει υπολογιστεί στα 40 meV [38], δηλαδή σχεδόν 60% μεγαλύτερη από την ενέργεια περιβάλλοντος (25 meV), οπότε αυτά τα δύο είδη εκπομπής συνυπάρχουν κατά τη φωτοδιέγερση του υλικού μας.

Το 2016 οι Li *et al.* [29] δημοσίευσαν μια εργασία τους πάνω στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της φωτοφωταύγειας ανόργανων νανοκρυσταλλικών περοβσκιτικών υμενίων (films). Το μεγάλο εύρος εκπομπής των νανοκρυστάλλων $CsPbBr_3$ αποδίδεται στην επανασύνδεση ελεύθερων και δεσμευμένων εξιτονίων. Αυτή η μείωση, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, πολλές φορές σχετίζεται με παγίδευση φορέων από μεγάλο πλήθος επιφανειακών καταστάσεων/παγίδων ή και με θερμική διαφυγή (escape) των φορέων με την συνεισφορά σκεδάσεων από διαμήκη οπτικά (longitudinal optical, LO) φωνόνια. Στα συμπεράσματά τους υποστηρίζουν ότι οι εντάσεις της PL των υμενίων μειώνονταν ελαφρώς μέχρι τους 300 K και στη συνέχεια μειώνονταν απότομα μέχρι τον πρακτικό μηδενισμό τους στους 360 K. Τέλος, οι ζώνες εκπομπής PL υποστηρίζεται ότι προήλθαν από την επανασύνδεση ελεύθερων ή εντοπισμένων εξιτονίων.

Οι Yang R. *et al.* (2017) [55] πραγματοποίησαν μετρήσεις προκειμένου να μελετήσουν τον υποβιβασμό (degradation) της φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών μετάλλου-αλογονιδίων συναρτήσεως του χρόνου από τη στιγμή έναρξης της διέγερσης και πώς αυτός επηρεάζεται από την παρουσία υγρασίας ή και το αέριο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα αναφοράς τους ήταν υμένα $MAPbI_{3-x}Cl_x$ πάνω σε υπόστρωμα ITO/PEDOT:PSS. Τα δείγματά τους βρίσκονταν υπό τεχνητές συνθήκες περιβάλλοντος, 289 K και 60% υγρασία, και η πυκνότητα ισχύος της διεγείρουσας δέσμης laser ήταν περίπου στα $0.0022 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, επί του δείγματος. Συνολικά παρατήρησαν ότι η φωτοφωταύγεια είναι πιο έντονη στο κέντρο των κρυσταλλικών κόκκων (bulk grain) από ό,τι στα όριά τους και συναρτήσεως του χρόνου, μετά από 240 min συνεχόμενης διέγερσης, τα όρια (boundaries) υπέστησαν μείωση της τάξεως του 50%, ενώ το κέντρο των κόκκων, για τον ίδιο χρόνο, της τάξεως του 11%. Η γρήγορη μείωση (decay) της φωτοφωταύγειας των ορίων αποδίδεται στην παρουσία πλήθους παγίδων και κρυσταλλικών ατελειών που τα καθιστά ευαίσθητα στην υγρασία, και έτσι έχουμε εκεί έντονη μη ακτινοβολητική επανασύνδεση. Τέλος, έγινε εμφανής ο καθοριστικός ρόλος της υγρασίας στον υποβιβασμό της έντασης της χρονοεξαρτώμενη φωτοφωταύγεια (Time-Resolved Photoluminescence, TRPL), καθώς υπό συνθήκες ξηράς ατμόσφαιρας (0% $H_2O \uparrow$, 71% $N_2 \uparrow$, 29% $O_2 \uparrow$), το δείγμα τους επεδείκνυε σταθεροποιημένη ένταση ακόμα και μετά από 100 h συνεχόμενης διέγερσης.

Οι Stranks *et al.* (2014) [50] προσπάθησαν να δείξουν πειραματικά ότι για χαμηλή ισχύ διέγερσης των οργανικών-ανόργανων περοβσκιτικών είναι πολύ έντονη η επιρροή των καταστάσεων των παγίδων στη μείωση της φωτοφωταύγειας, ενώ για υψηλή ι-

σχύ διέγερσης κυριαρχούν οι ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις φορέων, οδηγώντας σε ενίσχυση της φωταύγειας, καθώς και να παρέχουν ένα θεωρητικό πλαίσιο για την κατανόηση της βασικής φυσικής των ημιαγωγικών περοβσκιτών. Συγκεκριμένα, το υλικό αναφοράς τους ήταν το ίδιο με αυτό που μελέτησαν οι Yang *et al.* στην εργασία τους. «Ο ρυθμός, Γ , της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και των οπών είναι ανάλογος του ρυθμού με τον οποίο τα ηλεκτρόνια και οι οπές συναντώνται μεταξύ τους, και της πιθανότητας να επανασυνδεθούν. Η θεωρία επανασύνδεσης Langevin υποστηρίζει ότι το Γ είναι ανάλογο του γινομένου των συγκεντρώσεων ηλεκτρονίων, n_e και οπών, n_h , και ενός συντελεστή, γ (ή αλλιώς R_{eh}), οποίος εξαρτάται από την ευκινησία των φορέων και τις διηλεκτρικές ιδιότητες του ημιαγωγού». Όταν το υλικό υφίσταται έντονη διέγερση και όλες οι παγίδες έχουν γεμίσει, η επανασύνδεση των φορέων είναι κυρίως ακτινοβολητικού τύπου. Συναρτήσει του συνολικού χρόνου διέγερσης του υλικού παρατήρησαν αύξηση της φωτοφωταύγειας με χρόνο ημιζωής της τάξεως των 5 s. Καθώς περνάει ο χρόνος, αυξάνει ο αριθμός των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να ανέρχεται το οιονεί-επίπεδο-Fermi και να γεμίζουν, και να σταθεροποιούν σιγά-σιγά της ενεργειακές καταστάσεις των παγίδων που βρίσκονται εντός του χάσματος, μειώνοντας τη δυνατότητα των θέσεων παγίδευσης να συμμετάσχουν σε μη ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις. Οι (μικροί) χρόνοι ημιζωής ίσως και να σχετίζονται με πιθανή κίνηση των ιόντων αλογονιδίου και συνεισφορά αυτών στη μείωση της συγκέντρωσης των παγίδων.

Τέλος, προτείνουν ένα θεωρητικό μοντέλο από το οποίο μπορούν να προκύψουν οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων, n_e , οπών, n_h και εξιτονίων, n_x , του υλικού συναρτήσει της ολικής συγκέντρωσης ελεύθερων φωτοεπαγόμενων σωματιδίων, N (που συμπεριλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια και τα εξιτόνια, αλλά χωρίς να συμπεριλαμβάνονται τα ηλεκτρόνια που δεσμεύονται σε παγίδες), μέσω των ακόλουθων τύπων:

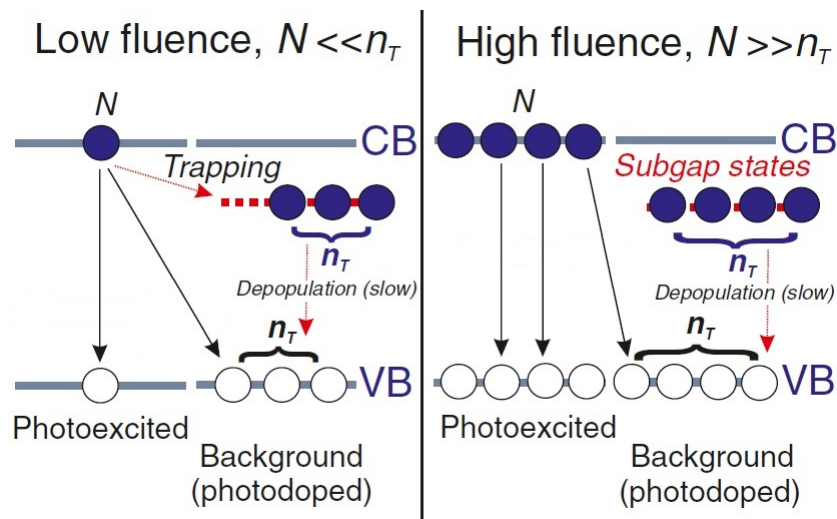
$$n_h = -\frac{(A - n_T)}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(A + n_T)^2 + 4AN}, \quad (5.6.a)$$

$$n_e = n_h - n_T \quad (5.6.b)$$

$$n_x = N - n_e \quad (5.6.c)$$

όπου $A = [u_x/(u_h u_e)] \exp(-E_B/k_B T)$ και $u_i = \lambda_i^3$ με λ_i το θερμικό μήκος κύματος των σωματιδίων i και n_T είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που δεσμεύονται σε παγίδες (ενώ με N_T συμβολίζεται η συνολική συγκέντρωση των παγίδων). Αυτό το μοντέλο στηρίζεται στις παρατηρήσεις που κάνανε κατά τη διέγερση του δείγματος, στην αρχή με μικρή και στη συνέχεια με μεγάλη ροή φωτονίων στη δέσμη laser. Για μικρή ροή φωτονίων παρατήρησαν εκθετική μείωση της φωταύγειας με το χρόνο, στην οποία κατάφεραν να προσαρμόσουν μία εκθετική συνάρτηση, ενώ για μεγαλύτερη ροή φωτονίων είδαν μεγάλη απόκλιση από την εκθετική μείωση. Η ερμηνεία που έδωσαν στηρίζεται

στην απεικόνιση του Σχήματος 5.21: όταν η δέση του laser έχει χαμηλή ισχύ, τότε η συγκέντρωση των διεγερμένων ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερη από αυτήν των ελεύθερων οπών, διότι υπάρχουν οι ενδογενείς οπές, οι οπές «υποβάθρου» (background ή photodoped) που αντιστοιχούν σε παγιδευμένα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια, αλλά και οι παγίδες ηλεκτρονίων (electron traps). Όλα αυτά σε συνδυασμό με τον πολύ μικρό ρυθμό εκκένωσης των παγίδων (depopulation), R_{dep} , οδηγούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις ελεύθερων οπών σε σχέση με τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια, $n_e \ll n_T$. Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόνια που αποδιεγείρονται μεταβαίνουν σε καταστάσεις παγίδευσης, από τις οποίες αργούν να μεταπέσουν εκ νέου στη ζώνη σθένους. Αντίθετα, υπό συνθήκες ισχυρής διέγερσης, όταν η συγκέντρωση των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών είναι συγκρίσιμη με το n_T , τότε όλες οι καταστάσεις παγίδων είναι γεμάτες με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να αποδιεγερθούν απευθείας στην ζώνη σθένους και σε λιγότερο χρόνο, εξού και οι μικρότεροι χρόνοι ημιζωής της PL υπό αυτές τις συνθήκες διέγερσης. Αυτό συνεχίζεται έως ότου η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων να πέσει κάτω από την τιμή της n_T .



Σχήμα 5.21: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών επανασύνδεσης σε συνθήκες (αριστερά) χαμηλής και (δεξιά) υψηλής διέγερσης (Πηγή: [50])

Οι Brenes *et al.* (2017) [5] κάνανε πειράματα σε πολυκρυσταλλικά υμένα περοβσκιτών μετάλλου–αλογονιδίων. Αναφέρουν ότι οι κρύσταλλοι περοβσκιτών επιδεικνύουν ανώτερες ιδιότητες από ό,τι τα πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένα, καθώς, τα πρώτα, έχουν δύο με τέσσερις τάξεις μεγέθους μικρότερες συγκεντρώσεις παγίδων, με αποτέλεσμα να αναπτύσσουν φορείς με μεγάλους χρόνους ημιζωής (της τάξεως των 10 μ s) και μεγάλη μήκη διάχυσης (της τάξεως των 10 μ m). Ωστόσο όσον αφορά τις εφαρμογές, τα λεπτά υμένα είναι πολύ πιο ελκυστικά, λόγω και των εύκολων μεθόδων σύνθεσής τους. Προτείνουν, για το συγκεκριμένο υλικό, την παρουσία ρηχών επιφανειακών

καταστάσεων (surface states) στις οποίες οι φορείς που επάγονται στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους μπορούν να μεταβούν εύκολα με μη ακτινοβολητικές μεταβάσεις που απελευθερώνουν θερμική ενέργεια στο κρύσταλλο. Μπορούν να είναι είτε καταστάσεις ηλεκτρονίων ακριβώς κάτω από τη CB, είτε καταστάσεις οπών ακριβώς πάνω από την VB. Θεωρούν ακτινοβολητική τη μετάβαση από ζώνη σε ζώνη και μη ακτινοβολητική την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων με τις οπές μέσω αυτών των επιφανειακών καταστάσεων. Υποστηρίζουν, λοιπόν, ότι η οπτική διέγερση του δείγματός τους παρουσία περιβάλλοντος οξυγόνου ή και υγρασίας, είχε σαν αποτέλεσμα την απενεργοποίηση πολλών από αυτές τις επιφανειακές καταστάσεις, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα τα ηλεκτρόνια να ακολουθήσουν κάποιον ακτινοβολητικό «δρόμο» μετάπτωσης.

Οι Sebastian *et al.* (2015) [45] στην εργασία τους αναφέρουν ότι από μελέτες που έχουν γίνει για τη PL μονοκρυστάλλων (single crystals) $CsPbBr_3$ έχει βρεθεί η παρουσία ζώνης εκπομπής κοντά στα 534.3 nm, η οποία διατηρείται μέχρι και τους 110 K και αποδίδεται στην επανασύνδεση ελεύθερων εξιτονίων. Ωστόσο, άλλες μελέτες για τη PL μονοκρυστάλλων $CsPbBr_3$ που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο Bridgman έχουν αποκαλύψει την παρουσία μιας ευρύτερης ζώνης κάτω από το ενεργειακό χάσμα, στα 573.8 nm από τους 6 K έως τους 90 K. Αυτή αποδόθηκε σε σειρά καταστάσεων λόγω ατελειών, οι οποίες όμως δεν διερευνήθηκαν περαιτέρω. Συγκεκριμένα, μελέτησαν το φάσμα φωταύγειας του $CsPbBr_3$ και παρατήρησαν δύο κορυφές, τη μία στα 532.0 nm και την άλλη στα 541.3 nm. Αυτή η εκπομπή αποδίδεται –με κάποια επιφύλαξη– σε επανασυνδέσεις που σχετίζονται με κρυσταλλικές ατέλειες λόγω απουσίας αλογονιδίων. Δεν φαίνεται να διαθέτει αυτό το δείγμα ούτε «ρηχές», ούτε «βαθιές» ακτινοβολητικές καταστάσεις ατελειών εντός του χάσματος. Για θερμοκρασίες από τους 10 K έως και τους 180 K έδειξαν μία κορυφή κοντά στα 534.3 nm, ενώ πειράματα απορρόφησης που διεξήχθησαν έδειξαν ότι το ενεργειακό χάσμα του υλικού είναι σχεδόν ίσο με 2.23 eV (555.8 nm) στους 300 K. Η μη ταύτιση της «θέσης» εκθετικής αύξησης του συντελεστή απορρόφησης και της «θέσης» της κορυφής της PL φανερώνει ότι η εκπομπή της φωτοφωταύγειας αφορά και κάποιο ενεργειακό επίπεδο πάνω από τον πυθμένα CB. Όσον αφορά την εκπομπή σε μήκη κύματος μικρότερα αυτού που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα, θεωρητικά προέκυψε ότι θα πρέπει να ανέμεναν ενεργειακές καταστάσεις κατά 0.23 eV και 0.24 eV πάνω από τον πυθμένα της CB, λόγω κενών πλεγματοειδών θέσεων βρωμίου. Έτσι αναμενόταν επανασύνδεση μέσω δεσμευμένων εξιτονίων (bound excitons) με κορυφές εκπομπής στα 503.8 nm και στα 501.8 nm. Η κορυφή, λοιπόν, που παρατήρησαν για θερμοκρασία δωματίου, στα 520.8 nm μπορεί με κάποια επιφύλαξη να αποδοθεί σε δεσμευμένα εξιτόνια που παγιδεύονται σε ατέλειες εντοπισμένες σε θέσεις βρωμίου. Αντίθετα, με τις δικές μας μετρήσεις, στα πειράματα των Sebastian *et al.* το δείγμα εμφάνισε μετατόπιση σε μεγαλύτερες ενέργειες, συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ εμείς παρατηρήσαμε μετατόπιση προς το ιώδες (μεγαλύτερες ενέργειες) με τη

θερμοκρασία, για τη μία από τις δύο κορυφές προσαρμογής. Η αύξηση στην ενέργεια της εκπομπής αποδίδεται σε μεταβάσεις των ηλεκτρονίων σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα μέσω της απορρόφησης φωνονίων (multiphonon-assisted process), των οποίων η παρουσία ενισχύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μέσω μιας τέτοιας διαδικασίας οι φορείς μπορούν να φτάσουν σε υψηλότερες ενέργειες. Η ενέργεια αυτών των φωνονίων, E_{ph} , μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης του Toyozawa:

$$\omega(T) = \frac{A}{\left[\exp\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right]} + C, \quad (5.6)$$

όπου το $\omega(T)$ είναι η τιμή του FWHM του φάσματος της φωτοφωταύγειας για τη θερμοκρασία T και C είναι μια εναπομένουσα τιμή που αναφέρεται στο φασματικό εύρος σε θερμοκρασία $T = 0$ K που δεν υπάρχει φωνονική διεύρυνση (phonon broadening). Στα πλαίσια των πειραμάτων τους υπολόγισαν την ενέργεια των φωνονίων να είναι ίση με 0.016 eV. Τέλος, κάνουν αναφορά για ασυνέχεια στη τιμή του FWHM συναρτήσει της θερμοκρασίας και το αποδίδουν σε αλλαγή φάσης που υφίσταται το υλικό στους 185 K, την οποία έχουν αναφέρει σε άρθρο τους οι Wu *et al.* το 2014.

Η τελευταία εργασία στην οποία θα αναφερθούμε είναι του Βαρβέρη Ι. (2019) [59] στην οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φωτοφωταύγειας συναρτήσει θερμοκρασίας και χρόνου, σε μονοκρυσταλλικό και πολυκρυσταλλικό $CsPbBr_3$. Τα γενικά συμπεράσματα στα οποία κατέληξε αναφέρουν ότι τα δείγματά του εμφανίζουν μετατόπιση προς το κόκκινο συναρτήσει της θερμοκρασίας, της τάξεως των 3 nm, καθώς και η τιμή του FWHM των φασμάτων του παρουσιάζει γραμμική αύξηση με τη θερμοκρασία, της τάξεως του 500%, από τους 73 K έως και τους 423 K. Όσον αφορά, τέλος, τη χρονική εξέλιξη των φασμάτων, αυτήν την ανέλυσε μέσω διπλή εκθετικής προσαρμογής, όπου τον ένα χρόνο ημιζωής, τ_1 , (με τη μικρότερη τιμή) τον απέδωσε σε εκπομπή μέσω παγίδευσης φορέων από ατέλειες και τον άλλο χρόνο, τ_2 , (με την μεγαλύτερη τιμή) τον απέδωσε σε εκπομπή λόγω απλής εξιτονικής επανασύνδεσης. Από τις μετρήσεις του μπορούμε να κρατήσουμε ενδεικτικά το μέσο χρόνο ζωής για τους 78 K, $\tau_{avg} = 133.0$ s, για τους 293 K, $\tau_{avg} = 3618$ s και για τους 393 K, $\tau_{avg} = 2.3$ s, όπου και στις τρεις αυτές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε εκθετική μείωση.

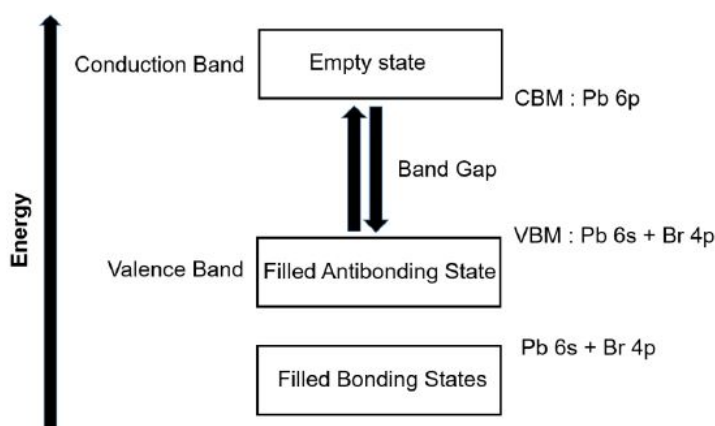
5.6 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με εκείνα της βιβλιογραφίας

Όσον αφορά τις δικές μας παρατηρήσεις από τα πειράματα που πραγματοποιήσαμε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας: θα στηριχθούμε στην τιμή του ενεργειακού χάσματος που κάνουν αναφορά οι Sebastian *et al.*, δηλαδή 2.23 eV (555.8 nm), λόγω της μεγάλης ομοιότητας που φαίνεται να έχει το υλικό που μελέτησαν αυτοί και εμείς. Για πυκνότητα ισχύος διέγερσης $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, στις μετρήσεις της διάταξης του διπλού φασματομέτρου, το δείγμα μας είχε την κορυφή του, για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, κοντά στα 533 nm, ενώ οι καμπύλες προσαρμογής είχαν τα κέντρα τους, για τους 80 K, κοντά στα 530 nm και 535 nm. Αντίστοιχα, για τις μετρήσεις με πυκνότητα ισχύος διέγερσης $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, στις μετρήσεις της διάταξης της οπτικής ίνας και της CCD, το δείγμα μάς παρουσίασε κορυφή στα 532.9 nm μέχρι τους 230 K και μετά άρχισε να μετατοπίζεται προς το ερυθρό, ενώ οι καμπύλες προσαρμογής, στους 80 K, είχαν τα κέντρα τους κοντά στα 531 nm και 535 nm. Φαίνεται να υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των δικών μας αποτελεσμάτων και των τιμών που είχαν βρει για τις θέσεις, στους 10 K οι Sebastian *et al.*. Οπότε ακολουθώντας την ίδια φιλοσοφία και με κάποια επιφύλαξη θα αποδώσουμε τη ζώνη με κορυφή κοντά στα 531 nm σε εκπομπή λόγω επανασύνδεσης ελεύθερων εξιτονίων, ενώ τη ζώνη με κορυφή στα 535 nm σε εκπομπή λόγω επανασύνδεσης δεσμευμένων εξιτονίων ή μπορεί και σε ελεύθερα εξιτόνια με ενέργειες μετατοπισμένες λόγω εκπομπής φωνονίων («phonon replica of the free exciton»). Αυτές οι τιμές, μάλιστα, είχαν εμφανιστεί και στις μετρήσεις των Nitsch *et al.*, όπου την κορυφή της φωταύγειάς τους στα 533 nm την αποδώσανε σε επανασύνδεση ελεύθερων εξιτονίων Wannier και τη φωταύγεια μηκών κύματος μεγαλύτερων των 535 nm σε επανασυνδέσεις μέσω παγίδων.

Η θέση μεγίστου του ολικού φάσματος, στους 290 K, εντοπίζεται, για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της διάταξης του διπλού φασματομέτρου, στα 531.8 nm και για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα της διάταξης της οπτικής ίνας και της CCD, στα $\sim 535.8 \text{ nm}$, και αντιστοιχεί σε ενέργεια ίση με 2.33 eV και 2.31 eV, αντίστοιχα. Δηλαδή είναι κατά $\sim 4\%$ μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα του υλικού, το οποίο σημαίνει ότι και στις δικές μας μετρήσεις η εκπομπή της φωτοφωταύγειας σχετίζεται με κάποιο ενεργειακό επίπεδο πάνω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτή η ενέργεια είναι κατά $\sim 0.12 \text{ eV}$ μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα και με κάποια επιφύλαξη θα μπορούσαμε να την αποδώσουμε σε επανασύνδεση δεσμευμένων εξιτονίων, όπου το ηλεκτρόνιο είναι παγιδευμένο σε κενή πλεγματική θέση βρωμίου και η οπή είναι ελεύθερη στη ζώνη σθένους. Όπως το απέδωσαν και οι Sebastian *et al.*: «το προσπίπτον φωτόνιο απορροφάται από τα ηλεκτρόνια της VB, τα οποία με τη σειρά τους διεγείρονται και μεταβαίνουν σε ενεργειακά

ανώτερα επίπεδα εντός της CB. Κατά την αποδιέγερσή τους, αυτά τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται σε κενές πλεγματικές θέσεις βρωμίου, οι οποίες είναι ενεργειακά εκφυλισμένες με καταστάσεις της CB. Αυτό ακολουθείται από το σχηματισμό δεσμευμένου εξιτονίου μεταξύ αυτών των ηλεκτρονίων και των ελεύθερων οπών τους που έμειναν στη VB».

Όσον αφορά τη μετατόπιση της θέσης του μεγίστου, συναρτήσει της θερμοκρασίας, εμείς, παρατηρήσαμε για τη μία ζώνη αυτό που αναφέρουν όλο και περισσότερα άρθρα, μεταξύ αυτών και οι Swarnkar *et al.* και οι Sebastian *et al.*, δηλαδή μετατόπιση προς το ιώδες, ενώ για την άλλη ζώνη παρατηρήσαμε τη «θεωρητικά αναμενόμενη» μετατόπιση της θέσης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αυτήν τη συμπεριφορά την περιμένουμε από τους ημιαγωγούς, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται μείωση του ενεργειακού χάσματος του υλικού, ωστόσο όσον αφορά τον περοβσκήτη $CsPbBr_3$, οι ενεργειακές του ζώνες έχουν μια ιδιαίτερη αναστροφή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.22, οι οποίες και μπορούν να δικαιολογήσουν τη μετατόπιση προς το ιώδες, όπως εξηγήσαμε και σε προηγούμενες παραγράφους.



Σχήμα 5.22: Απλοποιημένη δομή αναστροφών ζωνών $CsPbBr_3$ (Πηγή: [35])

Με απλή εποπτεία όλων των πειραματικών καμπυλών θερμοκρασιακής εξάρτησης και βλέποντας τη διεύρυνση του φάσματος της φωτοφωταύγειας, θεωρούμε, με κάποια επιφύλαξη ότι πρέπει λαμβάνει χώρα σε ένα βαθμό, εσωτερική ανάκλαση στο δείγμα μας, η οποία κατά τους Schötz *et al.* εξηγεί τη διεύρυνση του φάσματος.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι την ασυνέχεια που παρατήρησαν οι Sebastian *et al.* κοντά στους 185 K, στις τιμές του FWHM και που την απέδωσαν στη μετάβαση φάσης που αναφέρουν οι Wu *et al.* (για τους 160 K), εμείς μάλλον την παρατηρήσαμε στους 200 K. Σε όλα τα χαρακτηριστικά μεγέθη των φασμάτων μας και για τις δύο συνθήκες λήψης μετρήσεων, παρατηρήσαμε κάποια ασυνέχεια στους 200 K για την οποία είχαμε κάποιες επιφυλακτικές υποψίες ότι σχετίζεται με κάποιου είδους αλλαγή φάσης.

Τέλος, όσον αφορά τη μεταβολή του μεγίστου της έντασης της φωτοφωταύγειας συναρτήσει του ολικού χρόνου φωτοδιέγερσης του υλικού, θα ξεκινήσουμε αναφέροντας

τις σταθερές χρόνου που υπολογίσαμε πειραματικά υπό τις δύο διαφορετικές συνθήκες διέγερσης του δείγματος και για κάποιες μόνο ενδεικτικές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ και 80 K έχουμε $\tau = 321 \text{ s}$ και στους 286 K έχουμε $\tau = 1951.5 \text{ s}$, ενώ για $PD=0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ και 80 K έχουμε $\tau = 564.87 \text{ s}$ και στους 280 K έχουμε $\tau = 317.58 \text{ s}$. Ακολουθώντας το σκεπτικό των Stranks *et al.* θα αναμέναμε οι χρόνοι που προέκυψαν από τις μετρήσεις για $PD=0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ να ήταν ως επί το πλείστον μικρότεροι από ό,τι οι χρόνοι για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Κάτι τέτοιο, όμως, δεν φαίνεται να συμβαίνει ξεκάθαρα. Οφείλουμε να αναγνωρίσουμε ότι κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, όπως φαίνεται και στα τελευταία δύο γραφήματα του Σχήματος 5.17, πήραμε λιγότερα χρονικά σημεία μέτρησης εντός του χρονικού διαστήματος των 1000 s , από ό,τι κάναμε στις μετρήσεις με $PD=0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Ίσως, λοιπόν, ο λόγος αυτής της ασυμφωνίας των χρόνων με το αναμενόμενο να σχετίζεται με το ότι δεν μπορέσαμε να σχεδιάσουμε την καμπύλη προσαρμογής του $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, για αρκετά πειραματικά σημεία, δηλαδή ο αριθμός των σημείων που χρησιμοποιήσαμε για να σχεδιάσουμε την καμπύλη προσαρμογής δεν ήταν αρκετά μεγάλος, με αποτέλεσμα να υπεισέρχονται στο fitting μεγάλα στατιστικά σφάλματα.

Κεφάλαιο 6

Μετρήσεις στο εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου $CsPbBr_3$

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγράψουμε την πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε για τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων από τη μελέτη του εμπλουτισμένου με άτομα βρωμίου $CsPbBr_3$, τα οποία και θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Στο τέλος του κεφαλαίου θα αποδυθούμε σε μια προσπάθεια ερμηνείας αυτών των πειραματικών αποτελεσμάτων.

6.1 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια των πειραματικών μας μετρήσεων ονομάσαμε το δείγμα του $CsPbBr_3$, το οποίο ήταν εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου, ως «δείγμα DY7090-5». Όλες οι υπόλοιπες διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την επεξεργασία και προετοιμασία του δείγματος είναι ακριβώς οι ίδιες με εκείνες που πραγματοποιήσαμε για το μη εμπλουτισμένο δείγμα και περιγράφουμε στην Ενότητα 5.1 του προηγούμενου κεφαλαίου.

6.2 Ποιοτική ανάλυση

6.2.1 Χαρακτηριστικά της ολοκληρωμένης ζώνης εκπομπής

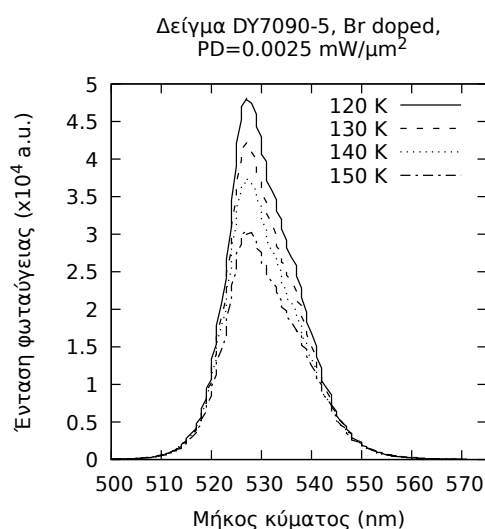
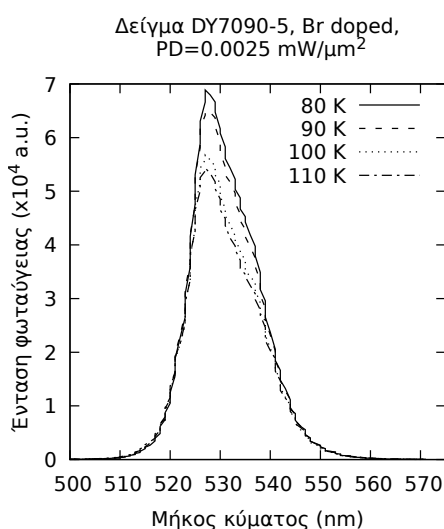
Αρχικά, όπως κάναμε και για το μη εμπλουτισμένο δείγμα, θα παρουσιάσουμε τις καμπύλες φωτοφωταύγειας όπως αυτές προέκυψαν από τις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε στην πειραματική διάταξη της macro-φωταύγειας διπλού φασματομέτρου με ισχύ δέσμης laser ίση με $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ πάνω στο δείγμα μας.

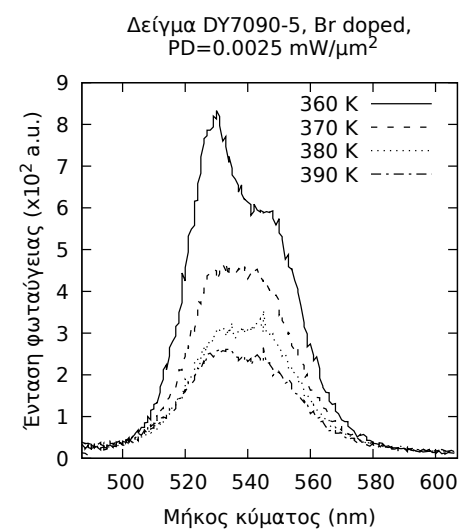
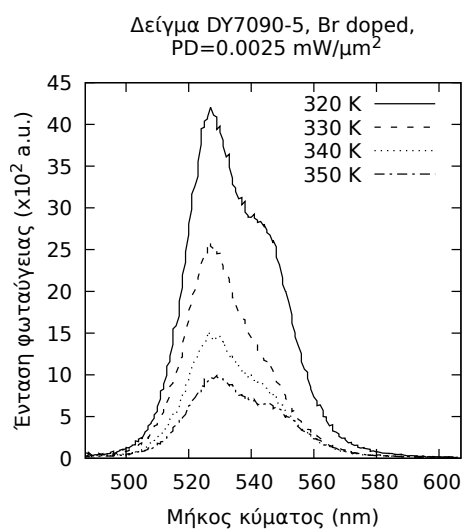
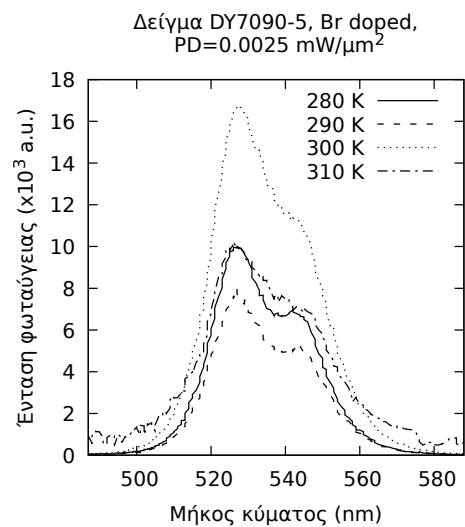
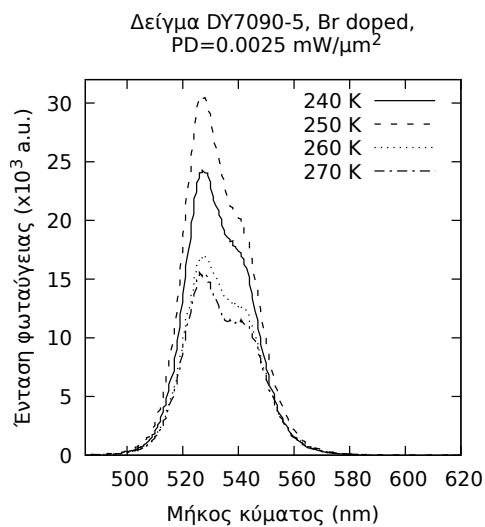
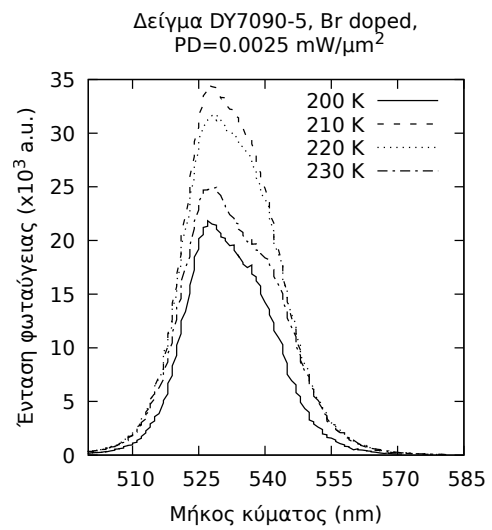
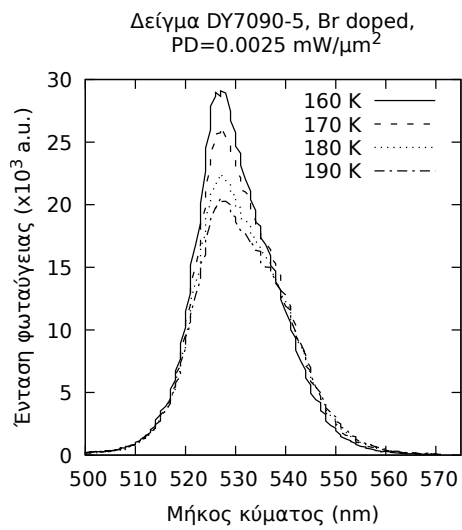
Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων που πραγματοποιήσαμε εκτείνεται από τους 80 K έως τους 430 K. Για τη μετάβασή μας από την κατώτατη θερμοκρασία προς την ανώτατη χρησιμοποιήσαμε σταθερό θερμοκρασιακό βήμα δέκα βαθμών.

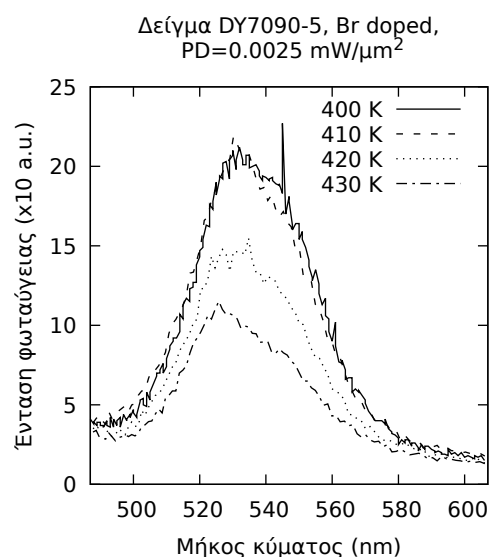
Για αυτό το δείγμα, το οποίο είναι εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου, παρατηρούμε ήδη από τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μια ασυμμετρία και την παρουσία μιας δεύτερης κορυφής, η οποία καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κάνει όλο και πιο εμφανή την παρουσία της. Οι τυχαίες διακυμάνσεις τις οποίες είχαμε αρχίσει να παρατηρούμε στο μη εμπλουτισμένο δείγμα, ήδη από τους 320 K, στο δείγμα που μελετάμε τώρα αρχίζουν να εμφανίζονται ξεκάθαρα μετά τους 360 K.

Όσον αφορά το μέγιστο της έντασης, της κύριας κορυφής, παρατηρείται μια πτωτική τάση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Στους 80 K η τιμή μέγιστου είναι της τάξεως του 10^4 και μόνο μετά τους 280 K είναι ξεκάθαρα πλέον ότι έχει γίνει κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη. Στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους 280 K έως και τους 350 K έχουμε διατήρηση της έντασης στην τάξη μεγέθους του 10^3 .

Η τιμή του FWHM στους 80 K, όπως μπορούμε να την εκτιμήσουμε από το προηγούμενο γράφημα, είναι κοντά στα 15 nm και στους 280 K γίνεται ευδιάκριτη η διαπλάτυνσή του που προσεγγίζει τα 40 nm. Η τιμή του πλάτους των καμπυλών των φασμάτων φωταύγειας αυτού του υλικού βλέπουμε πως παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές και πιο απότομη αύξηση με τη θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στην παρουσία της δεύτερης κορυφής, η οποία και εμποδίζει την εν συνόλω καμπύλη να προσεγγίσει τη μορφή των συναρτήσεων Gauss, Lorentz ή Voigt.





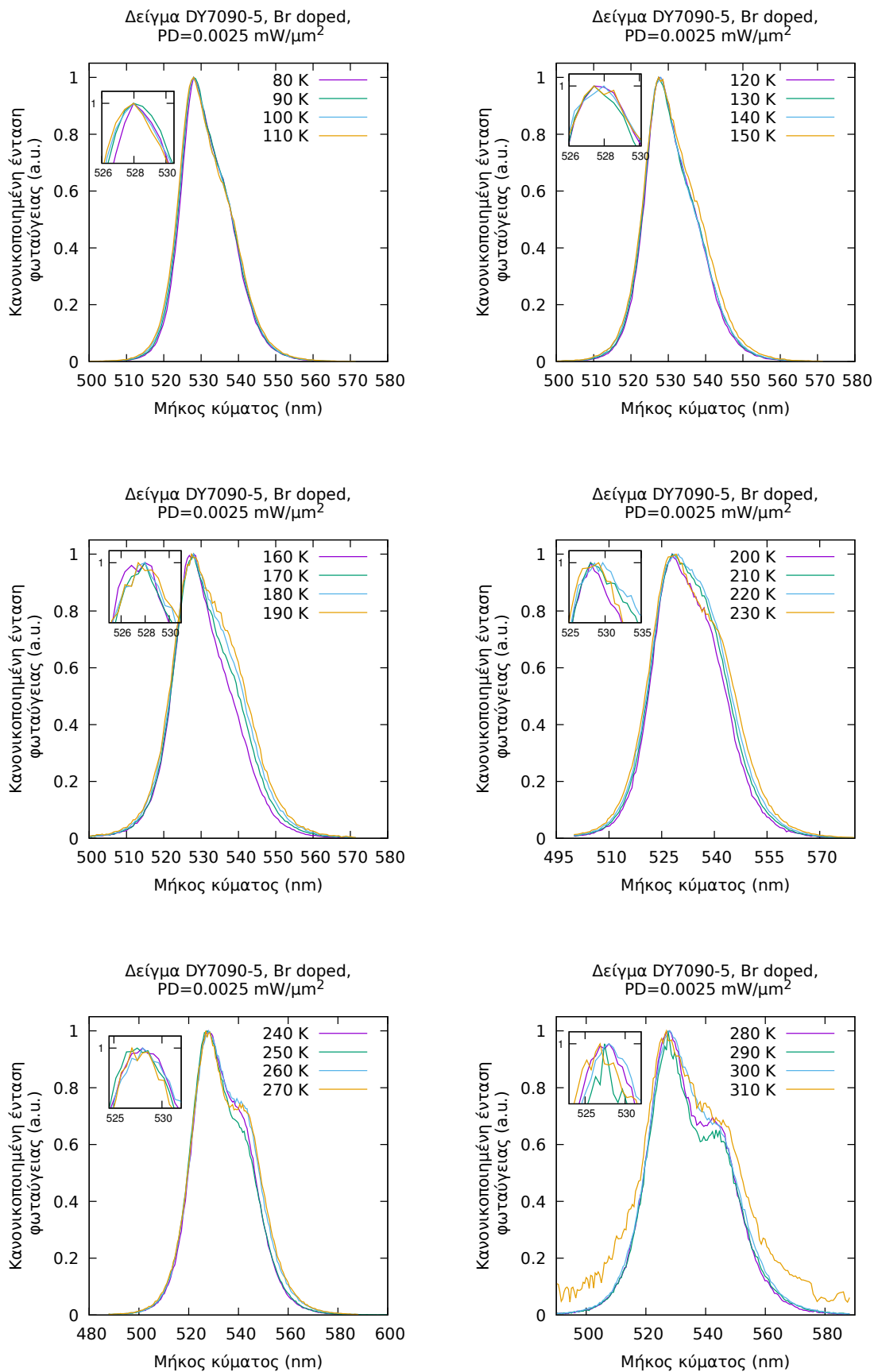


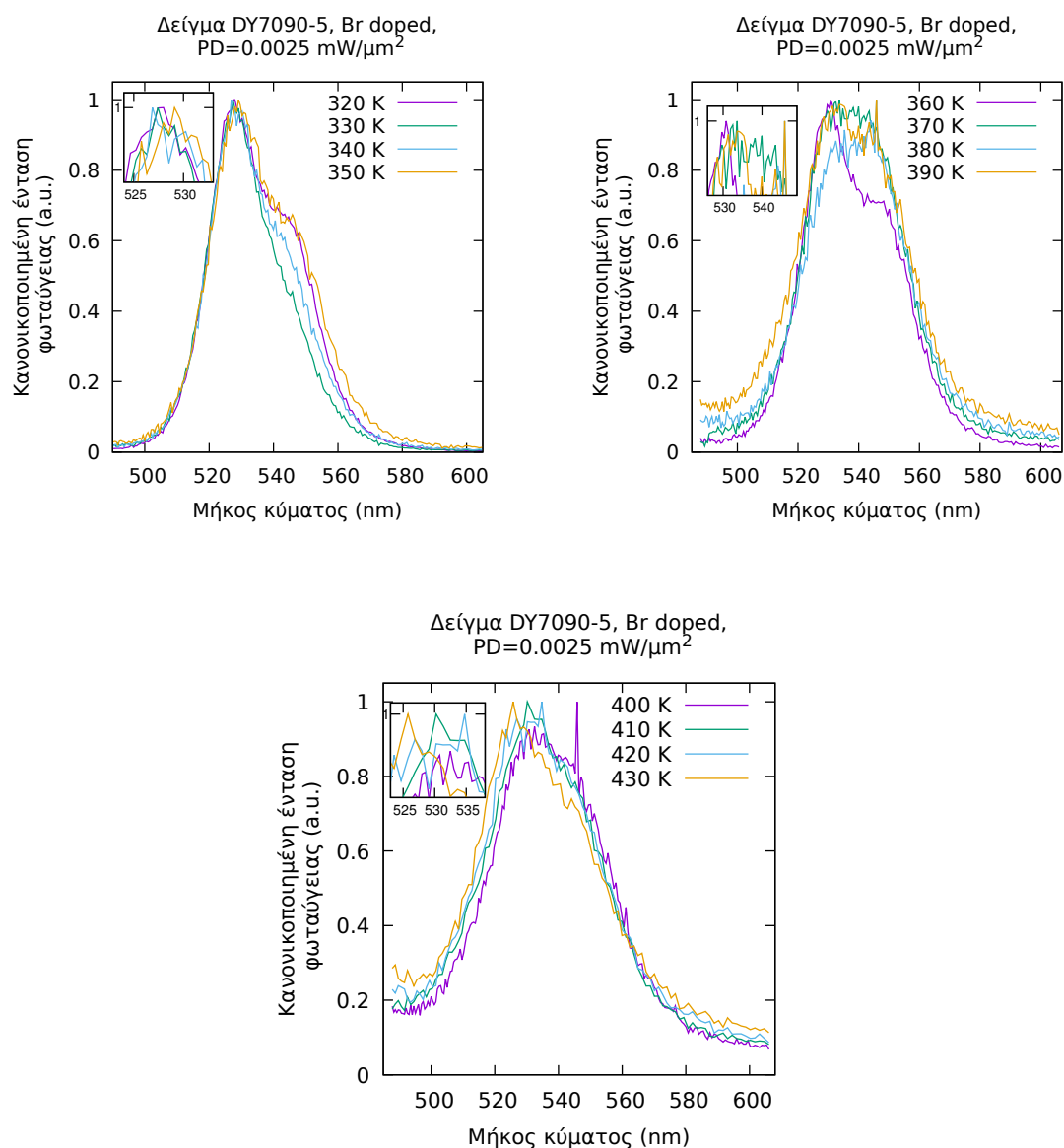
Σχήμα 6.1: Φάσματα φωτοφωταύγειας μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας: από 80 K έως 430 K, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ

Στις γραφικές που ακολουθούν παρουσιάζονται ακριβώς οι ίδιες γραφικές με προηγούμενως, οι οποίες, όμως, σε αυτήν την περίπτωση έχουν κανονικοποιηθεί και το ολικό μέγιστο κάθε μίας εξισώθηκε με τη μονάδα.

Ακόμα και με τη χρήση των γραφημάτων εστίασης δεν είναι ασφαλές να πραγματοποιήσουμε ποσοτικές εκτιμήσεις της θέσης μεγίστου. Εντούτοις, μπορούμε να πραγματοποιήσουμε μια ποιοτική εκτίμηση της συμπεριφοράς του όσον αφορά τη μετατόπισή του.

Ξεκινώντας από τους 80 K και ανεβαίνοντας μέχρι τους 150 K παρατηρούμε ότι η θέση μεγίστου του συνολικού φάσματος δεν μετατοπίζεται σχεδόν καθόλου από τα 528 nm. Από τους 160 K και έπειτα φαίνεται από τις μεγεθύνσεις ότι αρχίζει να λαμβάνει χώρα μια πολύ μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, πλησιάζοντας τα 530 nm, αλλά μόνο μέχρι τους 230 K. Από τους 240 K και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η θέση του μεγίστου αρχίζει να μετατοπίζεται πως μικρότερα μήκη κύματος, πλησιάζοντας τα 527.5 nm. Στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες δεν μπορούμε να εκτιμήσουμε σωστά, γιατί το σχήμα της καμπύλης δεν είναι πολύ βοηθητικό για αυτόν το σκοπό.



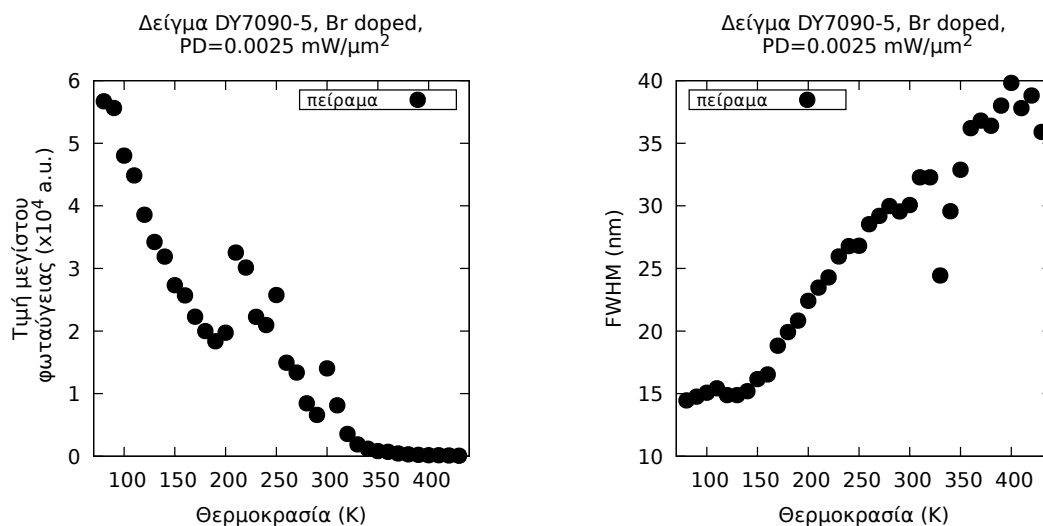


Σχήμα 6.2: Κανονικοποιημένα φάσματα φωτοφωταύγειας μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας: από 80 K έως 430 K, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ

Στα δυο γραφήματα που ακολουθούν αναπαρίστανται οι τιμές των χαρακτηριστικών μεγεθών της έντασης και της τιμής του FWHM από τις καμπύλες φωταύγειας, των οποίων τη συμπεριφορά περιγράψαμε προηγουμένως ποιοτικά, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Μέσω αυτών των γραφημάτων, η συμπεριφορά των δύο αυτών χαρακτηριστικών μεγεθών γίνεται ξεκάθαρη. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η τιμή του μεγίστου της έντασης μειώνεται εκθετικά, όπως ακριβώς συνέβαινε και για το μη εμπλουτισμένο δείγμα, ακολουθώντας μια συμπεριφορά που θυμίζει πολύ τη συνάρτηση $\sim e^{-T/\theta_0}$.

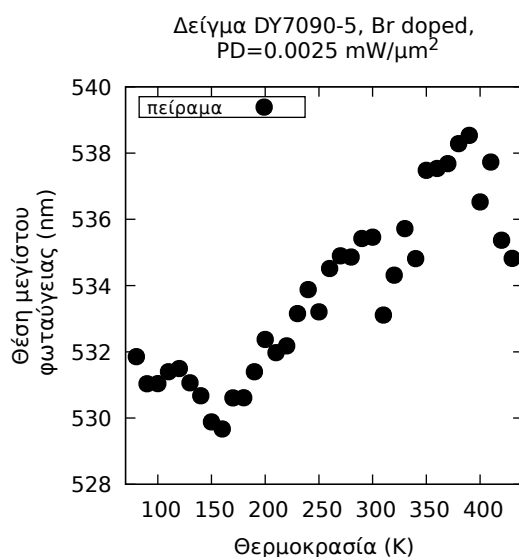
Μάλιστα βλέπουμε ακριβώς την ίδια αύξηση της έντασης στη θερμοκρασία 230 K που είχαμε παρατηρήσει και στο προηγούμενο υλικό. Όσον αφορά την τιμή του FWHM, αυτή αυξάνεται σχεδόν γραμμικά.



Σχήμα 6.3: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 6.1

Το τελευταίο χαρακτηριστικό μέγεθος το οποίο μας μένει να δούμε το γράφημά του συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι: η θέση μεγίστου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4, συνολικά λαμβάνει χώρα μια μετατόπιση της θέσης του μεγίστου από τα 532 nm προς τα 536–538 nm, καθώς αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Με τις δεδομένες συνθήκες, η εκτίμηση της τιμής του συγκεκριμένου μεγέθους, μέσω απλής επισκόπησης, ήταν αρκετά απαιτητική και ως εκ τούτου με σφάλματα.

Τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν μέχρι αυτό το σημείο προήλθαν, όπως το έχουμε ήδη αναφέρει, από τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήσαμε στη διάταξη macro-φωταύγειας δύο φασματομέτρων με πυκνότητα ισχύος της δέσμης laser, επί του δείγματος, ίσης με $0.0025 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Αυτές, όμως, οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν στη διάταξη macro-φωταύγειας οπτικής ίνας και CCD με πυκνότητα ισχύος της δέσμης laser, επί του δείγματος, ίσης με $0.0025 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$, επίσης.

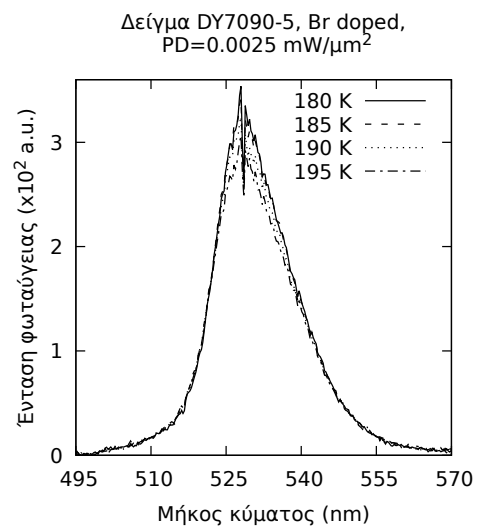
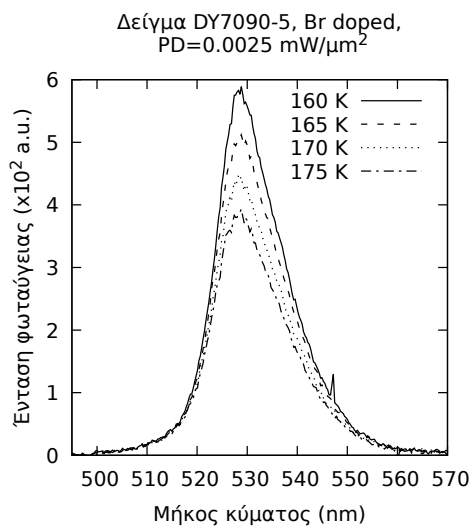
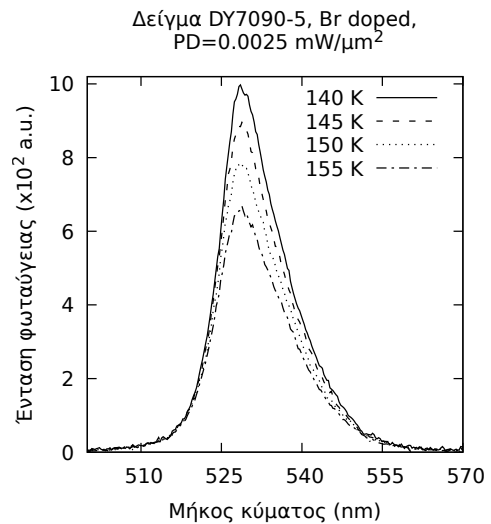
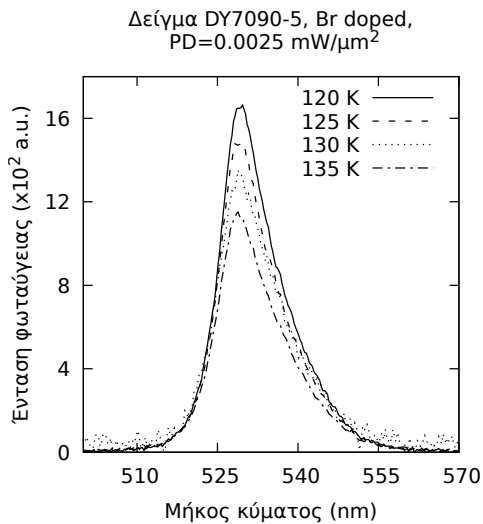
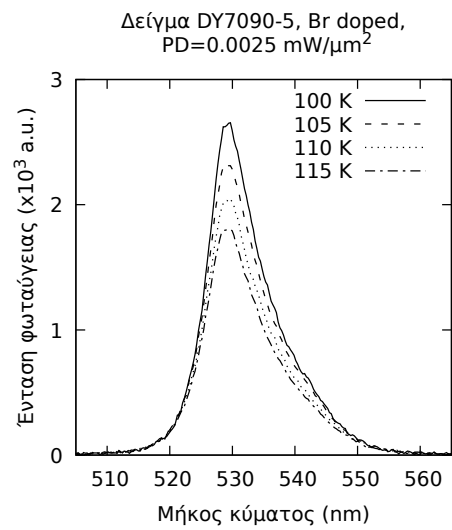
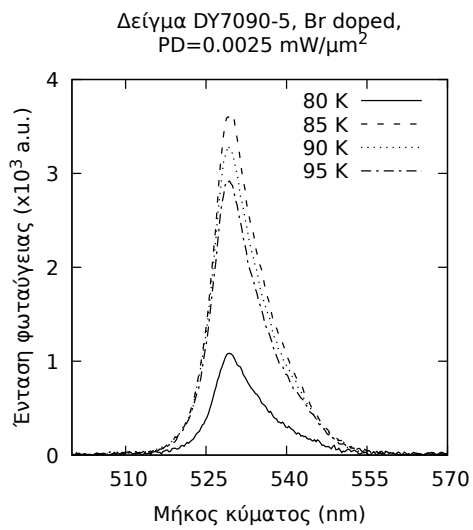


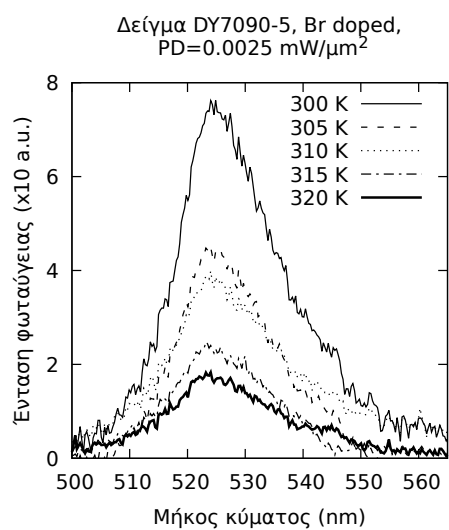
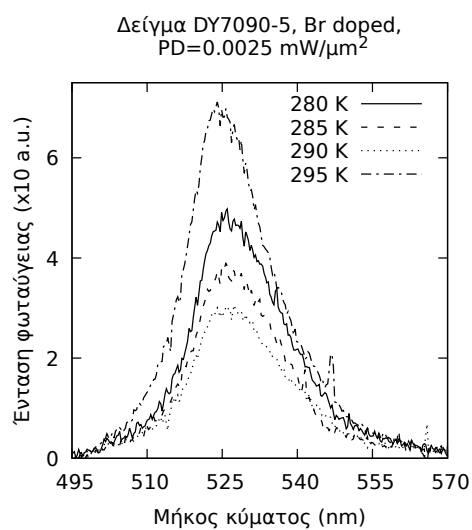
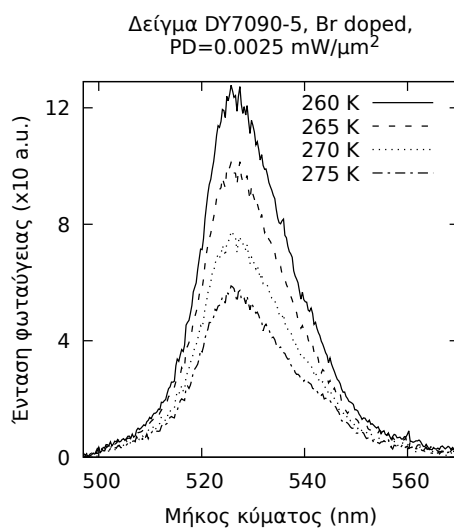
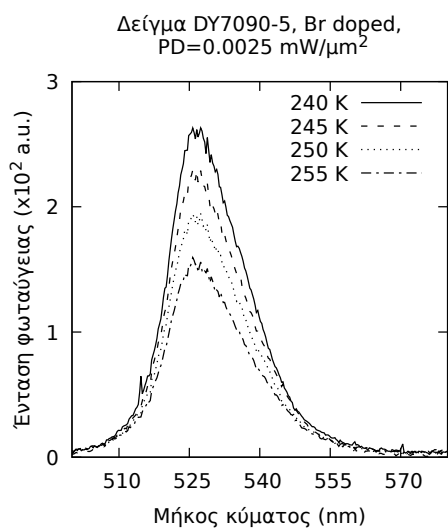
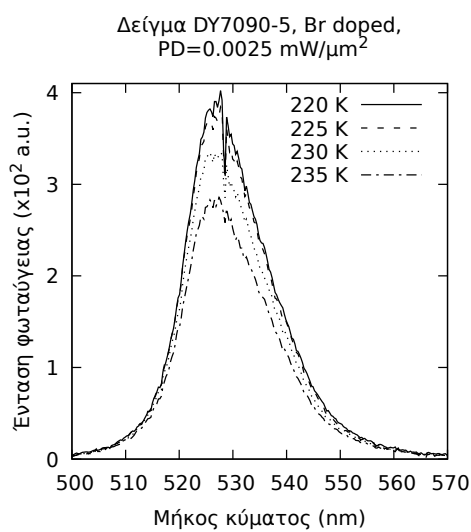
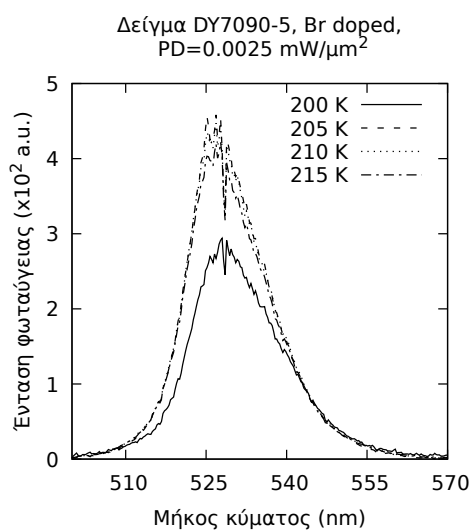
Σχήμα 6.4: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 6.1

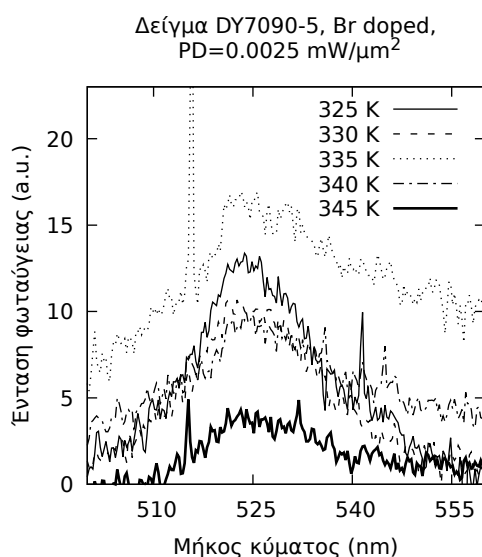
Όσον αφορά την τιμή μεγίστου των γραφικών του Σχήματος 6.5, είναι ακόμα πιο ξεκάθαρη η πτωτική συμπεριφορά αυτού του μεγέθους καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Φαίνεται πως στους 80 K η τιμή της έντασης είναι της τάξεως του 10^3 , στους 140 K παρατηρούμε για πρώτη φορά μείωση της έντασης κατά μία τάξη μεγέθους και έπειτα ξανά στους 265 K.

Το μέγεθος FWHM, επίσης, φαίνεται να έχει μικρές τιμές στις χαμηλές θερμοκρασίες. Με μια απλή επισκόπηση θα μπορούσαμε να κάνουμε μια εκτίμηση των 10–15 nm και μόνο κοντά στους 300 K αρχίζει να παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη διαπλάτυση που φτάνει τα 20–25 nm.

Τέλος, βλέπουμε πως σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 325 K οι καμπύλες έχουν «παραμορφωθεί» πάρα πολύ και το πλάτος τους είναι πολύ μεγάλο. Σε αυτές τις θερμοκρασίες δεν θα μπορούσε να είναι εύστοχη καμία απόπειρα εκτίμησης της τιμής του FWHM μέσω απλής επισκόπησης.





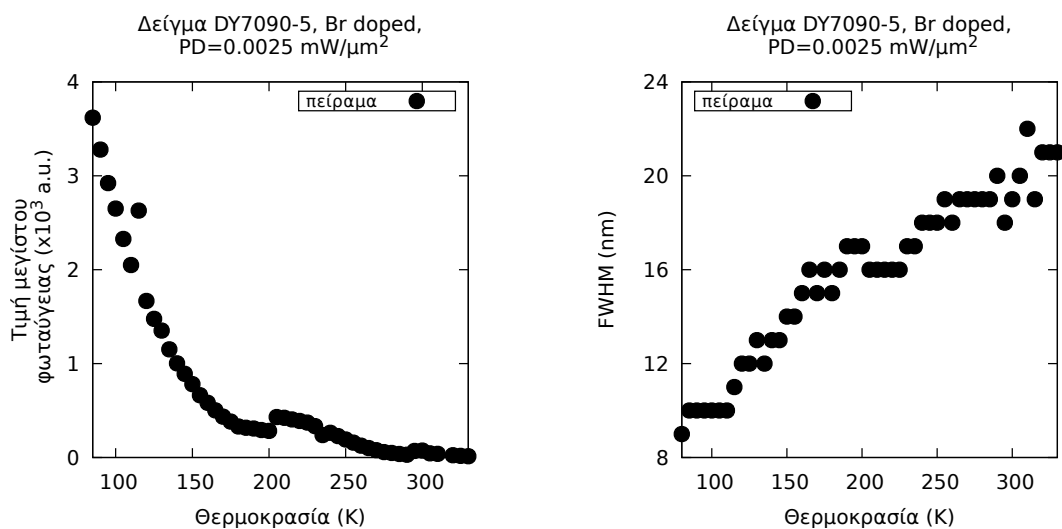


Σχήμα 6.5: Φάσματα φωτοφωταύγειας μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας: από 80 K έως 345 K, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΚΠΑ

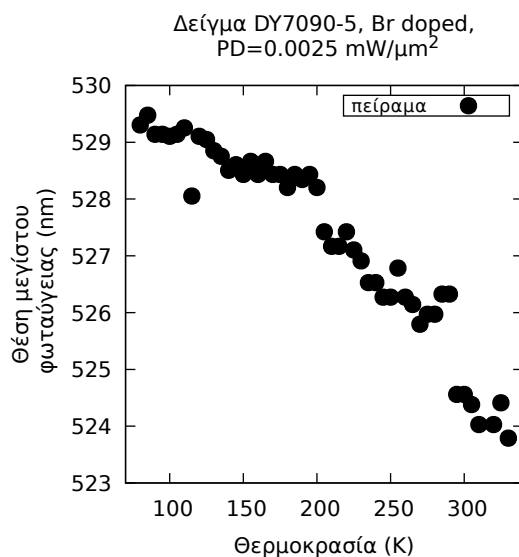
Στα δυο γραφήματα που ακολουθούν αναπαρίστανται οι τιμές των χαρακτηριστικών μεγεθών της έντασης και της τιμής του FWHM από τις καμπύλες φωταύγειας, των οποίων τη συμπεριφορά περιγράψαμε προηγουμένως ποιοτικά, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η τιμή του μεγίστου της έντασης μειώνεται εκθετικά, όπως ακριβώς συνέβαινε για το μη εμπλουτισμένο δείγμα, αλλά και για τη σειρά μετρήσεων που πήραμε στη διάταξη του διπλού φασματομέτρου, και που παρουσιάσαμε προηγουμένως, ακολουθώντας μια συμπεριφορά που θυμίζει πολύ τη συνάρτηση $\sim e^{-T/\theta_0}$. Η αύξηση της έντασης στη θερμοκρασία 230 K που είχαμε παρατηρήσει και προηγουμένως υπάρχει, αλλά είναι πιο ασθενής. Όσον αφορά την τιμή του FWHM, αυτή αυξάνεται και πάλι σχεδόν γραμμικά.

Το τελευταίο χαρακτηριστικό μέγεθος το οποίο μας μένει να δούμε το γράφημά του συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι: η θέση μεγίστου. Όπως φαίνεται από το ακόλουθο γράφημα του Σχήματος 6.7, συνολικά λαμβάνει χώρα μια μετατόπιση της θέσης του μεγίστου από τα (περίπου) 530 nm προς τα 525 nm, καθώς αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Χρειάζεται και πάλι, όμως, να λάβουμε υπόψιν μας την όχι και πολύ ιδανική μορφή της καμπύλης φωταύγειας στην περιοχή του μεγίστου, όπως αυτή σχεδιάζεται με βάση τις μετρήσεις μας. Τέλος, οφείλουμε να αναφέρουμε ότι είναι η πρώτη φορά που βλέπουμε στα δικά μας αποτελέσματα να εμφανίζεται στο εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου CsPbBr_3 , μετατόπιση προς το ιώδες.



Σχήμα 6.6: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των τιμών μεγίστου και FWHM των φασμάτων του Σχήματος 6.5

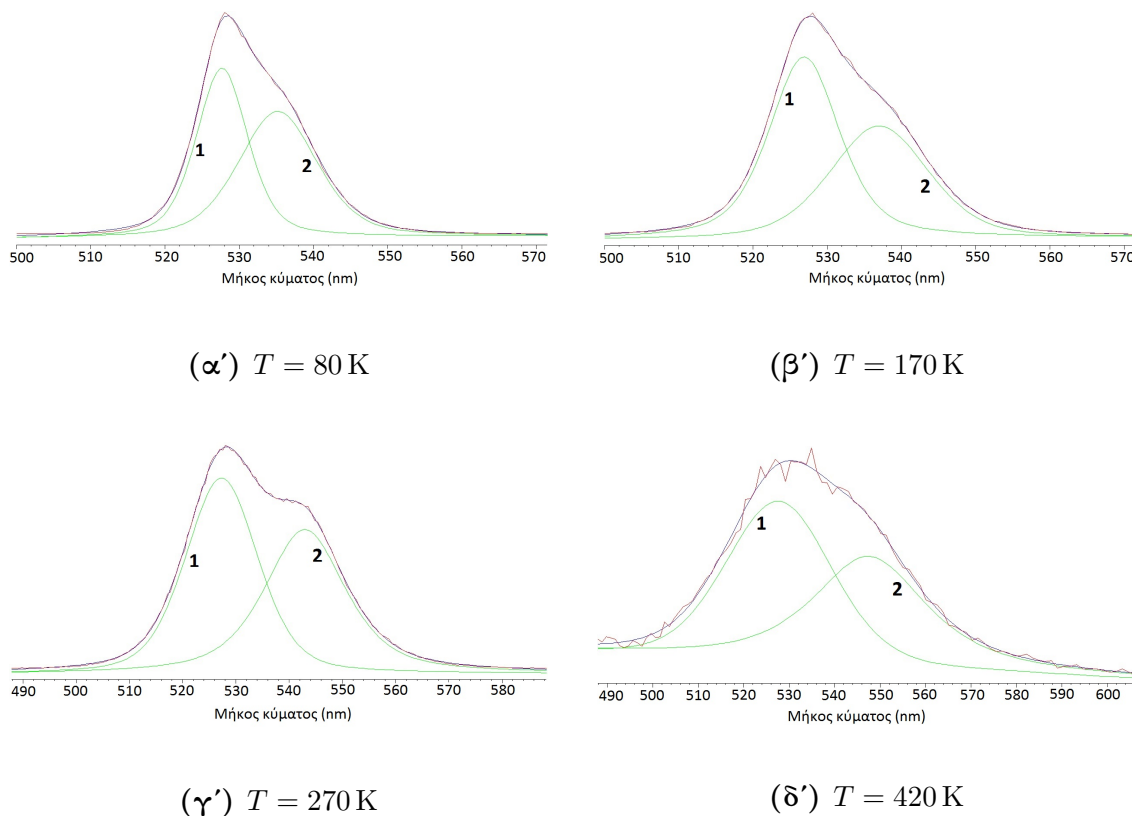


Σχήμα 6.7: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου των φασμάτων του Σχήματος 6.5

6.3 Ανάλυση των φασμάτων της φωταύγειας με δύο επιμέρους ζώνες προσαρμογής

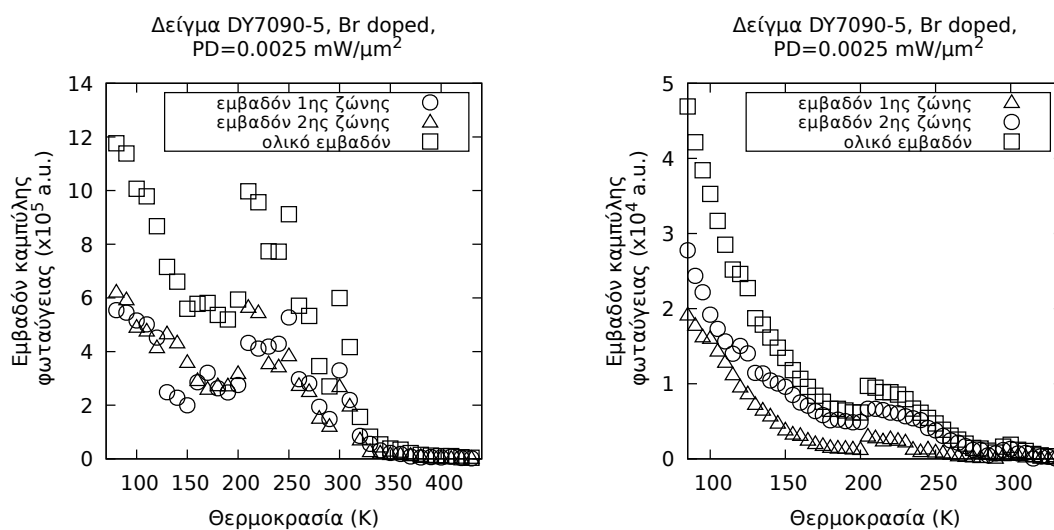
Ό,τι περιγράψαμε μέχρι αυτό το σημείο, στο παρόν κεφάλαιο, το κάναμε δεχόμενοι μία υπόρρητη σύμβαση: τα φάσματα φωτοφωταύγειας των Σχημάτων 6.1 και 6.5 έχουν μία «θέση» μεγίστου, μία τιμή FWHM και μία μέγιστη τιμή, των οποίων τη μεταβολή συναρτήσει της θερμοκρασίας απεικονίσαμε στα Σχήματα 6.3, 6.4 και 6.6, 6.7, αντίστοιχα.

Στην παρούσα ενότητα θα ακολουθήσουμε την ίδια ακριβώς προσέγγιση που περιγράψαμε και χρησιμοποιήσαμε στην αντίστοιχη ενότητα 5.3 του προηγούμενου κεφαλαίου για την ανάλυση των πειραματικά ληφθέντων φασμάτων φωτοφωταύγειας με δύο επιμέρους ζώνες. Κάποια ενδεικτικά φάσματα (κόκκινο χρώμα) με τις επιμέρους ζώνες τούς (πράσινο χρώμα) φαίνονται στο Σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8: Απεικόνιση μέσω του WiRE, για ενδεικτικές θερμοκρασίες, των δύο ζωνών προσαρμογής (πράσινο) των φασμάτων του Σχήματος 6.1 (κόκκινο χρώμα)

Τα σχήματα που ακολουθούν περιέχουν από δύο γραφήματα το κάθε ένα: τα γραφήματα που είναι στα αριστερά περιέχουν τις τιμές του εκάστου χαρακτηριστικού μεγέθους από τη διπλή προσαρμογή των δεδομένων που συλλέξαμε από το πείραμα της διάταξης του διπλού φασματομέτρου και για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος πάνω στο

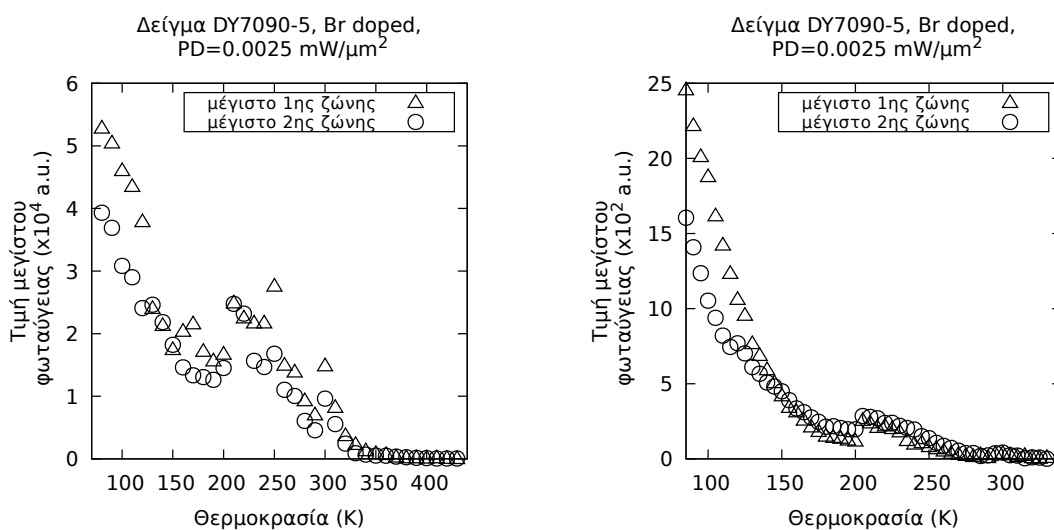


Σχήμα 6.9: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία των ολοκληρωμένων εντάσεων των δύο ζωνών, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ (αριστερά) και του ΕΚΠΑ (δεξιά)

δείγμα $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, ενώ τα γραφήματα που είναι στα δεξιά περιέχουν τις τιμές του εκάστου χαρακτηριστικού μεγέθους από τη διπλή προσαρμογή των δεδομένων που συλλέξαμε από το πείραμα της διάταξης της οπτικής ίνας και της CCD για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος πάνω στο δείγμα $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$.

Οι ολοκληρωμένες εντάσεις, των οποίων τα γραφήματα φαίνονται στο Σχήμα 6.9, ακολουθούν εκθετική μείωση, σημειώνοντας συνολικά, πτώση κατά (αριστερά) έξι και (δεξιά) τέσσερις τάξεις μεγέθους. Στο αριστερό γράφημα παρατηρούμε έντονες στατιστικές διακυμάνσεις γύρω από την περιοχή των 230 K, ενώ στο δεξί γράφημα φαίνεται κοντά στους 200 K να λαμβάνει χώρα μια βηματική αύξηση.

Το πρώτο, λοιπόν, χαρακτηριστικό μέγεθος με το οποίο θα καταπιαστούμε είναι: η τιμή μεγίστου της φωταύγειας, όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 6.10. Στο αριστερό γράφημα, η γενική συμπεριφορά του μεγίστου της φωταύγειας τόσο για τη ζώνη «1», όσο και για τη ζώνη «2», καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 80 K έως και τους 430 K, ομοιάζει με εκθετική μείωση. Στους 80 K η τιμή του μεγίστου της ζώνης «1» είναι $5.3(1) \times 10^4$, ενώ της ζώνης «2» είναι $3.9(1) \times 10^4$. Η γενική συμπεριφορά θυμίζει ό,τι παρατηρήσαμε και για το μη εμπλουτισμένο δείγμα, όπου μια πρώτη απότομη αύξηση είχε λάβει χώρα στους 230 K. Επίσης, η πτωτική συμπεριφορά της έντασης της φωτοφωταύγειας του εμπλουτισμένου δείγματος εξελίσσεται πιο αργά σε σχέση με του μη εμπλουτισμένου, υπό τις ίδιες συνθήκες.



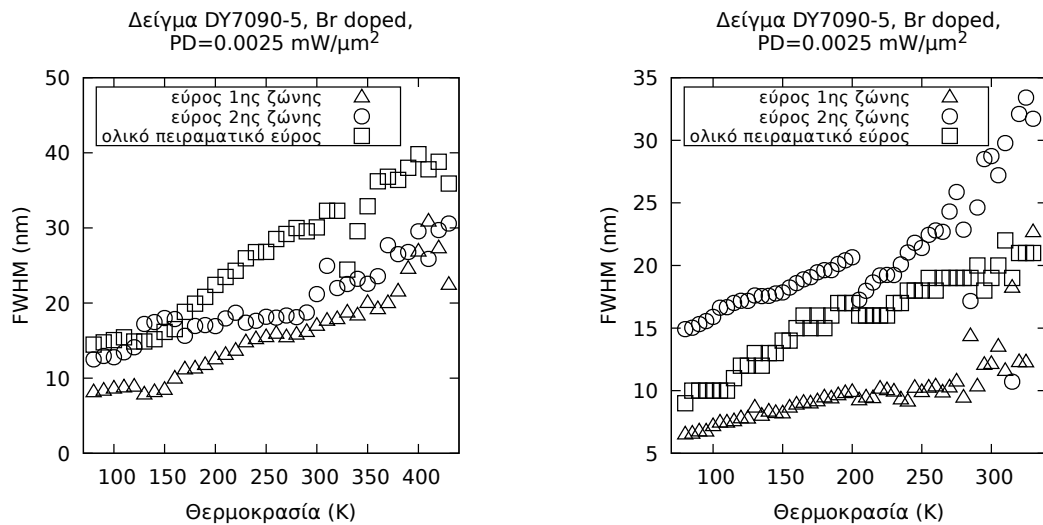
Σχήμα 6.10: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της τιμής του μεγίστου της έντασης, για τις προσαρμογές, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ (αριστερά) και του ΕΚΠΑ (δεξιά)

Συνολικά, λοιπόν, η ζώνη «1», καταλήγοντας στους 430 K στην τιμή 69.2(1) και η ζώνη «2» στην τιμή 55.0(1) σημειώνουν πτώση κατά τέσσερις τάξεις μεγέθους. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, φαίνεται πως η καμπύλη προσαρμογής «1» διατηρεί σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεών μας μεγαλύτερες τιμές έντασης σε σχέση με την καμπύλη «2».

Όσον αφορά το δεξί γράφημα του Σχήματος 6.10, παρατηρούμε ομοίως μια εκθετική μείωση συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η τιμή μεγίστου της ζώνης «1» αρχίζει στους 90 K με τιμή $2.2(1) \times 10^3$, ενώ της ζώνης «2» με τιμή $1.4(1) \times 10^3$. Συνολικά, λοιπόν, η ζώνη «1», καταλήγοντας στους 330 K στην τιμή 9.8(1) και η ζώνη «2» στην τιμή 1.0(1) σημειώνουν πτώση τριών τάξεων μεγέθους. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, διακρίνουμε στις χαμηλές θερμοκρασίες η καμπύλη «1» να έχει μεγαλύτερη ένταση από ότι η καμπύλη «2». Στους 140 K, όμως, αρχίζει η αναστροφή, καθώς για όλες τις υψηλότερες θερμοκρασίες η καμπύλη «2» έχει μεγαλύτερη ένταση από την «1». Τελικά, βλέπουμε μια συνολική ποιοτική συμπεριφορά που μοιάζει πολύ με το αριστερό γράφημα.

Το επόμενο χαρακτηριστικό μέγεθος με του οποίου τη συμπεριφορά συναρτήσει της θερμοκρασίας θα καταπιαστούμε είναι: η τιμή του FWHM, όπως αυτό απεικονίζεται στα γραφήματα του Σχήματος 6.11. Στο αριστερό γράφημα, η γενική συμπεριφορά του εύρους του φάσματος της φωταύγειας και των ζωνών «1» και «2» ομοιάζει με γραμμική αύξηση, με κλίσεις 0.077 nm K^{-1} , 0.054 nm K^{-1} και 0.045 nm K^{-1} , αντίστοιχα.

Στους 80 °C το εύρος της ζώνης «1» υπολογίζεται στα 8.2(1) nm και της ζώνης «2» στα 12.5(1) nm. Συνολικά, η ζώνη «1», καταλήγοντας στους 430 K στην τιμή 22.5(1) nm και η ζώνη «2» στην τιμή 30.6(1) nm σημειώνουν αύξηση της τάξεως του 174% και 145%, αντίστοιχα. Τέλος, η τιμή του ολικού εύρους παρουσιάζει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με τις δύο ζώνες και η συνολική αύξηση του εύρους είναι της τάξεως του 148%.



Πίνακας 6.1: $FWHM(T) = aT + b$

Διάταξη διπλού φασματομέτρου	a (nm K ⁻¹)		b (nm)		
	a (nm K ⁻¹)	b (nm)	a (nm K ⁻¹)	b (nm)	
1η ζώνη	0.054(3)	1.8(8)	1η ζώνη	0.029(3)	3.9(7)
2η ζώνη	0.045(3)	8.7(8)	2η ζώνη	0.049(6)	10(1)
πείραμα	0.077(3)	6.6(9)	πείραμα	0.046(2)	6.5(4)

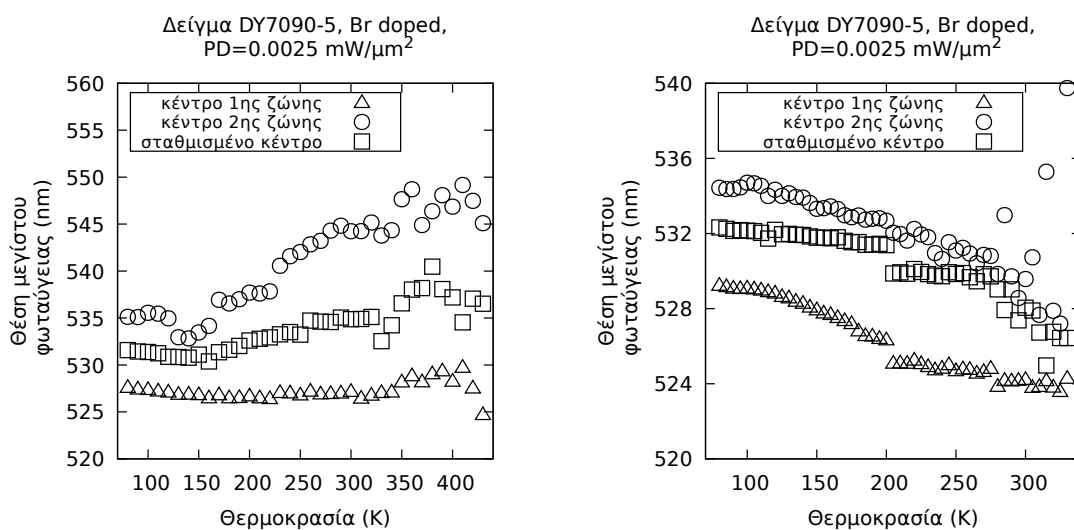
Σχήμα 6.11: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της τιμής του FWHM, για τις προσαρμογές, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος 0.0025 mW μm⁻², (Πάνω αριστερά) από το πείραμα του ΕΜΠ και (Πάνω δεξιά) του ΕΚΠΑ, (Κάτω) Τιμές παραμέτρων γραμμικής προσαρμογής της τιμής του FWHM συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, φαίνεται πως σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων μας το εύρος της καμπύλης «1» είναι μικρότερο αυτού της καμπύλης «2», αλλά και οι δύο τους έχουν παρόμοια ποιοτική συμπεριφορά με την καμπύλη του πειραματικού εύρους.

Όσον αφορά το δεξί γράφημα του Σχήματος 6.11 και τις τιμές του FWHM από τις προσαρμογές των δεδομένων του δεύτερου πειράματος, για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, παρατηρούμε παρόμοια αποτελέσματα με το προηγούμενο πείραμα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 6.1.

Το τελευταίο χαρακτηριστικό μέγεθος με του οποίου τη συμπεριφορά θα ασχοληθούμε, συναρτήσει της θερμοκρασίας, είναι: η «θέση» του μεγίστου της φωταύγειας, όπως αυτή απεικονίζεται στα γραφήματα του Σχήματος 6.12. Στο αριστερό γράφημα, η συνολική συμπεριφορά της θέσης του μεγίστου φαίνεται να ακολουθεί τελικά μια μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η θέση μεγίστου της ζώνης «1» παρατηρούμε πως παραμένει σχεδόν ακίνητη στα 527(1) nm μέχρι και τους 400 K. Αντίθετα, η καμπύλη «2» παρότι στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παραμένει σταθερή στα 535.1(1) nm, από τους 130 K και για υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζει μετατόπιση (γραμμικού χαρακτήρα) προς μεγαλύτερα μήκη κύματος φτάνοντας κοντά στα 549.2(1) nm για τους 410 K, δηλαδή υφίσταται μια μετατόπιση προς το ερυθρό της τάξεως του 3%, από τα 535.1(1) nm των 80 K. Συνολικά, στους 400 K η θέση του μεγίστου της ζώνης «1» βρίσκεται στα 527(1) nm, ενώ της ζώνης «2» στα 546.9(1) nm, επιδεικνύοντας και οι δύο μετατόπιση προς το ερυθρό, της τάξεως του 0.4% και του 3%, αντιστοίχως. Τέλος, το σταθμισμένο κέντρο, μέχρι και τους 430 K, όπου η τιμή του είναι στα 536.5(1) nm, παρουσιάζει μετατόπιση προς το ερυθρό, κατά 4.9(1) nm, δηλαδή της τάξεως του 0.9%. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, βλέπουμε πως σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα των μετρήσεων μας η καμπύλη προσαρμογής «1» έχει τη «θέση» του μεγίστου της σε χαμηλότερα μήκη κύματος από ό,τι η «2».

Όσον αφορά το δεξί γράφημα του Σχήματος 6.12 και τις θέσεις των μεγίστων από τις προσαρμογές των δεδομένων του δεύτερου πειράματος, για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, παρατηρούμε, αντίθετα προς ό,τι περιγράψαμε στις προηγούμενες σειρές, η συνολική μετατόπιση της κορυφής να είναι προς το ιώδες. Συνολικά, η ζώνη «1» μετατοπίζεται προς το ιώδες κατά 5.0(1) nm (της τάξεως του 1%), ενώ η ζώνη «2» μετατοπίζεται προς το ιώδες κατά 5.3(1) nm (της τάξεως του 1%). Τέλος, το σταθμισμένο κέντρο παρουσιάζει μια μετατόπιση προς το ιώδες κατά 5.9 nm, δηλαδή της τάξεως του 1.1%. Από τα σημεία, αυτά καθαυτά, παρατηρούμε ότι η θέση του μεγίστου της καμπύλης «1» είναι πάντα σε χαμηλότερα μήκη κύματος από ό,τι της καμπύλης «2». Η διαφορετική συμπεριφορά της θέσης της κορυφής στα δύο πειράματα χρήζει διερεύνησης και ερμηνείας.



Σχήμα 6.12: Εξέλιξη με τη θερμοκρασία της θέσης του μεγίστου της φωταύγειας, για τις προσαρμογές, για διεγείρουσα πυκνότητα ισχύος $0.25 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, από το πείραμα του ΕΜΠ (αριστερά) και του ΕΚΠΑ (δεξιά)

6.4 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με εκείνα της βιβλιογραφίας

Έχοντας παρουσιάσει, λοιπόν, όλα τα δεδομένα που είχαμε συλλέξει από τις πειραματικές μας μετρήσεις για το εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου δείγμα $CsPbBr_3$ μπορούμε από εδώ και πέρα να αποδυνθούμε σε μια προσπάθεια ερμηνείας τους.

Οφείλουμε να ομολογήσουμε ότι καμία εργασία ή άρθρο που έπεσε στα χέρια μας δεν έκανε ρητή αναφορά σε μελέτη κρυστάλλων $CsPbBr_3$, οι οποίοι να έχουν εμπλουτιστεί με άτομα βρωμίου. Ως εκ τούτου, σε αυτό το κεφάλαιο θα προχωρήσουμε απευθείας στη συνολική παρουσίαση των πειραματικών μας αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας τις γενικές εργασίες/αναφορές που παρουσιάσαμε και στην Ενότητα 5.5.

Στις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε στη διάταξη του διπλού φασματομέτρου και για πυκνότητα ισχύος διέγερσης $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ το δείγμα μας είχε την κορυφή του, για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, μεταξύ των 530 nm και των 535 nm, ενώ οι δύο καμπύλες προσαρμογής είχαν τα κέντρα τους, για τους 80 K, στα 527 nm και 535 nm. Αντίστοιχα, για τις μετρήσεις με πυκνότητα ισχύος διέγερσης $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ που πραγματοποιήσαμε στη διάταξη της οπτικής ίνας και της CCD, το δείγμα μας παρουσίασε κορυφή, για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, από 529 nm έως και 532 nm, ενώ οι δύο καμπύλες προσαρμογής, στους 80 K, είχαν τα κέντρα τους κοντά στα 529 nm και 534 nm, αντίστοιχα. Φαίνεται να ισχύουν με καλή προσέγγιση και για αυτό το δείγμα οι κορυφές φωταύγειας που είχαν βρει οι Sebastian *et al.*, στα 532 nm (0.8% μικρότερο το 528) και στα 541 nm (1.2% μικρότερο το 534). Με την αρμόζουσα επιφύλαξη,

λοιπόν, μπορούμε να υποθέσουμε ότι ομοίως το φάσμα με κορυφή στα ~ 528 nm αποδίδεται σε εκπομπή λόγω επανασύνδεσης ελεύθερων εξιτονίων, ενώ το φάσμα με κορυφή στα 534 nm σε εκπομπή λόγω επανασύνδεσης δεσμευμένων εξιτονίων ή μπορεί και σε ελεύθερα εξιτόνια με ενέργειες μετατοπισμένες λόγω εκπομπής φωνονίων («phonon replica of the free exciton») (κατά του Sebastian *et al.*).

Η θέση μεγίστου του ολικού φάσματος, στους 300 K, εντοπίζεται, για το πρώτο πείραμα, στα 534.9 nm και για το δεύτερο πείραμα στα ~ 528.0 nm, και αντιστοιχεί σε ενέργεια ίση με 2.32 eV και 2.35 eV, αντιστοιχα. Το δείγμα που μελετάμε στο παρόν κεφάλαιο είναι εμπλουτισμένο κατά 0.1% με 0.2%, οπότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι έχει σχεδόν ίδιο ενεργειακό χάσμα με το ενδογενές δείγμα, δηλαδή ίσο με 2.23 eV, κατά τους Sebastian *et al.* που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 555.8 nm. Αυτό σημαίνει ότι το δείγμα μας έχει επιδειξεί ενεργειακές κορυφές κατά ~ 0.11 eV μεγαλύτερης ενέργειας από το χάσμα. Αυτό σημαίνει ότι στις μετρήσεις και αυτού του δείγματος η εκπομπή της φωτοφωταύγειας σχετίζεται με κάποιο ενεργειακό επίπεδο πάνω από τον πυθμένα της CB. Αυτή η ενέργεια είναι κατά ~ 0.11 eV μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα και με κάποια επιφύλαξη θα μπορούσαμε να την αποδώσουμε και για αυτό το υλικό, σε επανασύνδεση δεσμευμένων εξιτονίων, όπου το ηλεκτρόνιο είναι παγιδευμένο σε κενή πλεγματική θέση βρωμίου και η οπή είναι ελεύθερη στη ζώνη σθένους.

Όσον αφορά τη μετατόπιση της θέσης του μεγίστου, συναρτήσει της θερμοκρασία, στις μετρήσεις του πρώτου πειράματος παρατηρήσαμε ό,τι είχαμε παρατηρήσει και στο μη εμπλουτισμένο δείγμα, στο Κεφάλαιο 5, δηλαδή (τη θεωρητικά αναμενόμενη για τους ημιαγωγούς) μετατόπιση προς το ερυθρό. Αντίθετα προς αυτό, στις μετρήσεις του δεύτερου πειράματος παρατηρήσαμε μετατόπιση του μεγίστου προς το ιώδες. Αυτό το παρατήρησαν και οι Sebastian *et al.*, οι Swarnkar *et al.*, αλλά και ο Βαρβέρης στις μετρήσεις του. Οι Swarnkar *et al.* το απέδωσαν στην ιδιαίτερη, ανάστροφη δομή που έχουν οι ενεργειακές ζώνες του $CsPbBr_3$, ενώ οι Sebastian *et al.* μίλησαν για μια αλληλεπίδραση των φορέων με πλήθος φωνονίων που τους οδηγούν σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες.

Με απλή εποπτεία όλων των πειραματικών καμπυλών θερμοκρασιακής εξάρτησης και βλέποντας τη διεύρυνση του φάσματος της φωτοφωταύγειας, μπορούμε με κάπως λιγότερη επιφύλαξη από ό,τι κάναμε για το μη εμπλουτισμένο $CsPbBr_3$ να υποθέσουμε την παρουσία εσωτερικής ανάκλασης στο δείγμα μας, η οποία κατά τους Schötz *et al.* εξηγεί τη διεύρυνση του φάσματος και την έντονη παρουσία δύο οφθαλμοφανών κορυφών.

Ομοίως και για τις μετρήσεις του παρόντος κεφαλαίου αξίζει να αναφέρουμε ότι την ασυνέχεια που παρατήρησαν οι Sebastian *et al.* κοντά στους 185 K, στις τιμές του FWHM και που την απέδωσαν στη μετάβαση φάσης που αναφέρουν οι Wu *et al.*

(για τους 160 K), εμείς μάλλον την παρατηρήσαμε και πάλι στους 200 K. Σε όλα τα χαρακτηριστικά μεγέθη των φασμάτων μας και για τις δύο συνθήκες λήψης μετρήσεων, παρατηρήσαμε μια ασυνέχεια στους 200 K.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Οι πλήρως ανόργανοι περοβσκίτες καισίου μολύβδου αλογονιδίων έχουν αρχίσει να εμφανίζονται ως πολλά υποσχόμενοι ημιαγωγοί για την ανάπτυξη μιας σειράς οπτοηλεκτρονικών συσκευών «νέας γενιάς». Μια λεπτομερέστερη κατανόηση των μηχανισμών δημιουργίας φορτίων, της αλληλεπίδρασης των εξιτονίων με τους ελεύθερους φορείς και των δρόμων επανασύνδεσης που μπορούν να ακολουθήσουν, εντός του υλικού, είναι πολύ μεγάλης σημασίας, προκειμένου να μπορέσει να επιτευχθεί κάποια περαιτέρω βελτίωση των συσκευών. Ωστόσο, μια τέτοια κατανόηση παραμένει ακόμη ανολοκλήρωτη.

Συνολικά, χρησιμοποιήσαμε στις μετρήσεις μας δύο δείγματα: έναν ενδογενή μονοκρυστάλλο $CsPbBr_3$ και έναν εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου μονοκρυστάλλο $CsPbBr_3$. Μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά των φασμάτων της φωτοφωταύγειάς τους συναρτήσει της θερμοκρασίας (από 80 K έως και 440 K), για πυκνότητα ισχύος διέγερσης, επί του δείγματος, ίση με $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ και τη μεταβολή της έντασης της φωταύγειας συναρτήσει του χρόνου διέγερσης, για τιμές πυκνότητας ισχύος ίσες με $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ και $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ (για συνολικό χρόνο διέγερσης ίσο με 10^3 s).

Όσον αφορά το ενδογενές δείγμα, το οποίο μελετήσαμε στο Κεφάλαιο 5, συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε εκθετική μείωση της έντασης της φωτοφωταύγειας, γραμμική αύξηση της τιμής του FWHM και μετατόπιση της «θέσης» του μεγίστου της φωτοφωταύγειας προς το ερυθρό. Η εξάρτηση της έντασης της φωταύγειας με το χρόνο, την οποία προσομοιώσαμε με μία εκθετική συνάρτηση της μορφής: $I(t) = I_0 + A \exp(-t/\tau)$, παρουσιάζει συνήθως εκθετική μείωση με σταθερά χρόνου, κατά μέσο όρο, της τάξεως των 362 s για πυκνότητα ισχύος διέγερσης $0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, ενώ η σταθερά αυτή είναι, κατά μέσο όρο, της τάξεως των 287 s για πυκνότητα ισχύος διέγερσης $0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Παρατηρείται μια αυξητική τάση των σταθερών χρόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως αναμενόταν, αλλά συναρτήσει της ισχύος διέγερσης, δεν φαίνεται να έχουμε σαφώς μεγαλύτερους χρόνους για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ από ό,τι για $PD=0.025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, το οποίο περιμέναμε. Τέλος,

σε όλα τα γραφήματα των χαρακτηριστικών μεγεθών των φασμάτων μας: της έντασης, του FWHM και της «θέσης» μεγίστου, παρατηρήθηκαν ασυνέχειες ενδεικτικές της παρουσίας των γνωστών μεταβάσεων φάσης του υλικού μας, κοντά στους 361 K και (ιδίως) στους 403 K, αλλά μας εμφανιζόταν σχεδόν πάντα και μία έντονη ασυνέχεια κοντά στους 200 K, η οποία θα μπορούσε να σχετίζεται με τη μετάβαση φάσης που οι Wu *et al.* (2014) βρήκαν κοντά στους 160 K.

Όσον αφορά το εμπλουτισμένο με άτομα βρωμίου δείγμα, το οποίο μελετήσαμε στο Κεφάλαιο 6, συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε εκθετική μείωση της έντασης της φωτοφωταύγειας, γραμμική αύξηση της τιμής του FWHM και «ερυθρά» μετατόπιση του μεγίστου για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ στο πείραμα που πραγματοποιήσαμε στη διάταξη του διπλού φασματομέτρου, ενώ παρατηρήθηκε μετατόπιση προς το ιώδες για $PD=0.0025 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ στο πείραμα που πραγματοποιήσαμε στη διάταξη της οπτικής ίνας και της CCD. Αξίζει, ίσως, να διακρίνουμε ότι η πτώση της έντασης λαμβάνει χώρα με μικρότερο ρυθμό για αυτό το δείγμα από ό,τι για το μη εμπλουτισμένο, γεγονός που δείχνει ότι ο εμπλουτισμός του υλικού με Br είναι σε θέση να επιφέρει κάλυψη των πλεγματικών κενών και να αυξήσει την απόδοση εκπομπής φωταύγειας. Ομοίως και σε αυτό το δείγμα παρατηρήθηκε μια εμμένουσα ασυνέχεια κοντά στους 200 K, στα γραφήματα των χαρακτηριστικών μεγεθών των φασμάτων φωτοφωταύγειας.

Μελλοντικές μελέτες

Η θεωρία, αλλά και οι πειραματικές διατάξεις τεκμηριώνουν ότι οι περοβσκίτες έχουν πληθώρα σημαντικών και χρήσιμων ιδιοτήτων, τις οποίες όμως δεν έχουμε καταφέρει να εκμεταλλευτούμε ακόμα στο έπακρο, και αυτό αποτελεί υπόδειξη του μεγάλου δρόμου που έχει να διανύσει ακόμα η έρευνα, σχετικά με αυτά τα υλικά.

Είναι πολλά τα πειράματα που χρειάζεται να γίνουν για να κλείσουν τα κενά που έχουμε στη θεωρία της φυσικής αυτών των υλικών. Παραδείγματος χάριν, προκειμένου να μπορέσουμε να καταστήσουμε ακόμα πιο σταθερές συσκευές, όσον αφορά την παρουσία υγρασίας, που βασίζονται σε περοβσκίτες μετάλλου-αλογονιδίου, θα ήταν χρήσιμη μια μικροσκοπική εικόνα και μια καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού του υποβιβασμού αυτών των υλικών. Επίσης, έχει παρατηρηθεί σε πολυκρυσταλλικά υμένα περοβσκιτών μετάλλου-αλογονιδίων η παρουσία «ρηχών» ενεργειακών καταστάσεων, οι οποίες ενισχύουν τις μη ακτινοβολητικές επανασυνδέσεις, αλλά δεν φαίνεται να επηρεάζουν την κινητικότητα των φορτίων του δείγματος, και η φύση τους χρειάζεται να διερευνηθεί. Τέλος, θα μπορούσαμε να θίξουμε και το ζήτημα των τοξικών περοβσκιτικών μειγμάτων με βάση το μόλυβδο, τα οποία συνεχίζουν να κάνουν επιταχτική την ανάγκη άμεσης εύρεσης των αντικαταστατών τους ή τρόπων μείωσης της τοξικότητάς τους, για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Λίστα αναφορών

- [1] Algadi, H., Mahata, C., Woo, J., Lee, M., Kim, M. & Lee, T. (2019), *Enhanced Photoresponsivity of All-Inorganic (CsPbBr₃) Perovskite Nanosheets Photodetector with Carbon Nanodots (CDs)*, *Electronics*, **8**(6), σελ. 678-690.
- [2] Ashcroft, N.W. & Mermin N.D. (1976), *Solid State Physics*, Harcourt College Publishing.
- [3] Ata Scientific Instruments. (2020), *Spectrometry and Spectroscopy: What's the difference?*, Ata Scientific Instruments, <www.atascientific.com.au/spectrometry>, πρόσβαση: 21 Μαρτίου 2020.
- [4] Bartel, C.J., Sutton, C., Goldschmidt, B.R., Ouyang, R., Musgrave, C.B., Ghiringhelli, L.M. & Scheffler, M. (2019), *New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides*, *Science Advances*, **5**(2), eaav0693.
- [5] Brenes, R., Guo, D., Osherov, A., Noel, N.K., Eames, C., Hutter, E.M., Pathak, S.K., Niroui, F., Friend, R.H., Islam, M.S., Snaith, H.J., Bulović, V., Savenije, T.J. & Stranks, S.D. (2017), *Metal Halide Perovskite Polycrystalline Films Exhibiting Properties of Single Crystals*, *Joule*, **1**(1), σελ. 155-167.
- [6] Bube, R.H. (1995), *Εισαγωγή στη Φυσική της Στερεάς Κατάστασης*, 3η έκδοση, ΕΣΠΙ, Αθήνα.
- [7] Chasteen, T.G. (2000), *Tunable Monochromator*, σημειώσεις, Πολιτειακό Πανεπιστήμιο Sam Houston.
- [8] Chou, K.F. & Dennis, A.M. (2015), *Föster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors*, *Sensors (Basel)*, **15**(6), σελ. 13288-13325.
- [9] Cola, M., Massarotti, V., Riccardi, R. & Sinistri, C. (1971), *Binary Systems Formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Rb, Cs and Tl)Br: a DTA and Diffractometric Study*, *Z. Naturforsch*, **26a**, σελ. 1328-1332.
- [10] Dalven R. (άγνωστη χρονιά), *Introduction to Applied Solid State Physics*, Plenum Press.

- [11] De Angelis, F. & Kamat, P.V. (2017), *Riding the New Wave of Perovskites*, ACS Energy Letters, **2**(4), σελ. 922-923.
- [12] De Giorgi, M.L. & Anni M. (2019), *Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Lead Halide Perovskites: State of the Art and Perspectives*, Applied Sciences, **9**(21), σελ. 4591-4620.
- [13] Diroll, B.T., Nedelcu, G., Kovalenko, M.V. & Schaller, R.D. (2017) *High-Temperature Photoluminescence of CsPbX₃ (X=Cl,Br,I) Nanocrystals*, Advanced Functional Materials, **27**(21), σελ. 1606750-1606756.
- [14] Frost, J.M. & Walsh, A. (2016), Molecular Motion and Dynamic Crystal Structures of Hybrid Halide Perovskites, εντός του: Park, N.-G., Grätzel, M. & Miyasaka T. (ed.) *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics*, Springer, σελ. 1-18.
- [15] Galperin, Y.M. (άγνωστη χρονιά), *Introduction to Modern Solid State Physics*, Solid State Physics, FYS448, Πανεπιστήμιο του Όσλο.
- [16] Ghosh, D.C. & Biswas, R. (2003), *Theoretical Calculation of Absolute Radii of Atoms and Ions. Part 2. The Ionic Radii*, International Journal of Molecular Sciences, **4**(6), σελ. 379-407.
- [17] Goetz, K.P., Taylor, A.D., Paulus, F. & Vayznof, Y. (2020), *Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites*, Advanced Functional Materials, **30**(23), σελ. 1910004-1910038.
- [18] Grahn, H.T. (1999), *Introduction to Semiconductor Physics*, World Scientific Publishing, Σιγκαπούρη.
- [19] Guo, Y., Liu, C., Tanaka, H. & Nakamira, E. (2015), *Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light*, Journal of Physical Chemistry Letters, **6**(3), σελ. 535-539.
- [20] Hirotsu, S., Harada, J., Iizumi, M. & Gesi, K. (1974), *Structural Phase Transition in CsPbBr₃*, Journal of the Physical Society of Japan, **37**(5), σελ. 1393-1398.
- [21] Hofmann, P. (2015), *Solid State Physics*, 2η έκδοση Wiley-VCH, Ντάρμστατ.
- [22] Hunt, R. (2011), *History of Spectroscopy - an essay*, MSc thesis, Swinburne University, Μελβούρνη, <www.researchgate.net/publication/314285153_History_of_Spectroscopy_-_an_essay>, πρόσβαση: 8 Μάϊου 2020.
- [23] Hussain, S.A. (2009), *An Introduction to Fluorescence Resonance Transfer (FRET)*, υποβιβλημένο στο ArXiv, διαθέσιμο στην ηλεκτρονική διεύθυνση: <arxiv.org/abs/0908.1815>, πρόσβαση: 14 Ιουλίου 2020.

- [24] Kandada, A.R.S. & Petrozza, A. (2016), *Research Update: Luminescence in lead halide perovskites*, APL Materials, **4**(9), σελ. 091506-091515.
- [25] Kasap, S.O. (2004), *Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων*, 2η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.
- [26] Kittel, C. (2005), *Introduction to Solid State Physics*, 8η έκδοση, John Wiley & Sons.
- [27] Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J. & NIST ASD Team (2020) *Fundamental Physical Constants* [online], διαθέσιμο στην ηλεκτρονική διεύθυνση: <physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>, πρόσβαση: 12 Ιουνίου 2020.
- [28] Kuzmany, H. (2009), *Solid-State Spectroscopy*, 2η έκδοση, Springer, Βερολίνο.
- [29] Li, Jia., Yuan, Xi, Jing, P., Li, Ji, Wei, M., Hua, Jie, Zhao, J. & Tian, L. (2016), *Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films*, RSC Advances, **6**(82), σελ. 78311-78316.
- [30] Linkam Scientific Instruments (άγνωστη χρονιά) *THMS600/HFS600, Temperature Controlled Stage: User Guide*, Linkam Scientific Instruments Ltd., Tadworth, διαθέσιμο στην ηλεκτρονική διεύθυνση: <www.linkam.co.uk/pdf-manuals/>, πρόσβαση: 29 Ιουνίου 2020.
- [31] Ma, J.-P., Yin, J., Chen, Y.-M., Zhao, Q., Zhou, Y., Li, H., Kuroiwa, Y., Moriyoshi, C., Li, Z.-Y., Bakr, O., Mohammed, O.F. & Sun, H.-T. (2019), *Defect-Triggered Phase Transition in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals*, ACS Materials Letters, **1**(1), σελ. 185-191.
- [32] Manser, J.S., Christians, J.A. & Kamat, P.V. (2016), *Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites*, Chemical Reviews, **116**(21), σελ. 12956-13008.
- [33] Mason, B. (1992), *Victor Moritz Goldschmidt: Father of Modern Geochemistry* [online], The Geochemical Society, Ουάσινγκτον, διαθέσιμο στην ηλεκτρονική διεύθυνση: <www.geochemsoc.org/publications/sps/v4vmgoldschmidt>, πρόσβαση: 7 Ιουνίου 2020.
- [34] Møller, C.Kn. (1959), *The Structure of Perovskite-like Caesium Plumbo Trihalides*, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **32**(2), Κοπεγχάγη.
- [35] Nandan, S.P. (2016), *Blue-Green Luminescence from CsPbX₃ perovskite nanocrystals (X=Br, Cl, Br/Cl)*, διπλωματική εργασία προγράμματος διπλού πτυχίου BS-MS, IISER Pune.
- [36] Nitsch, K., Hamplová, V., Nikl, M., Polák, K. & Rodová, M. (1996), *Lead bromide and ternary alkali lead bromide single crystals – growth and emission*

- properties*, Chemical Physics Letters, **258**(3), σελ. 518-522.
- [37] Omar, M.A. (1975), *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company.
- [38] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M.I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C.H., Yang, R.X., Walsh, A. & Kovalenko, M. (2015), *Nanocrystals of Caesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, $X=Cl, Br$ and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut*, Nano Letters, **15**(6), σελ. 3692-3696.
- [39] Ramadan, A.J., Ralaiarisoa, M., Zu, F., Rochford, L.A., Wenger, B., Koch, N. & Snaith, H.J. (2020), *Revealing the stoichiometric tolerance of lead tri-halide perovskite thin-films*, Chemistry of Materials, **32**(1), σελ. 114-120.
- [40] Ravi, V.K., Markad, G.B. & Nag, A. (2016), *Band Edge Energies and Excitonic Transition Probabilities of Colloidal $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) Perovskite Nanocrystals*, ACS Energy Letters, **1**(4), σελ. 665-671.
- [41] Rudden, M.N. & Wilson, J. (1993), *Elements of Solid State Physics*, 2η έκδοση, John Wiley & Sons.
- [42] Saliba, M., Correa-Baena, J.-P., Graetzel, M., Hagfeldt, A. & Abate, A. (2018), *Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance*, Angewandte Chemie. International Edition, **57**(10), σελ. 2554-2569.
- [43] Sanvito, S. (2010), *Condensed Matter Theory: Lesson 1*, Condensed Matter Theory, PY4T01, Trinity College Dublin, 29 Σεπτεμβρίου.
- [44] Schötz, K., Askar, A.M., Peng, W., Seeberger, D., Gujar, T.P., Thelakkat, M., Köhler, A., Huettnner, S., Bakr, O.M., Shankan, K. & Panzer, F. (2020), *Double peak emission in lead halide perovskites by self-absorption*, Journal of Materials Chemistry C, **8**(7), σελ. 2289-2300.
- [45] Sebastian, M., Peters, J.A., Stoumpos, C.C., Im, J., Kostina, S.S., Liu, Z., Kanatzidis, M.G., Freeman, A.J. & Wessels, B.W. (2015), *Excitonic Emissions and Above-Bandgap Luminescence in Single Crystal Perovskite Semiconductors $CsPbBr_3$ and $CsPbCl_3$* , Physical Review B, **92**(23), σελ. 235210-235218.
- [46] Sharma, S., Weiden, N. & Weiss, A. (1991), *Phase Transitions in $CsSnCl_3$ and $CsPbBr_3$. An NMR and NQR Study*, Z. Naturforsch, **46a**, σελ. 329-336.
- [47] Simon, S.H. (2011), *Lecture Notes for Solid State Physics*, σημειώσεις μαθήματος, Πανεπιστήμιο Oxford, 8 Ιανουαρίου.
- [48] Singh, J. (2006), *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons, Τσίτσεστερ.

- [49] Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D., Peters, J.A., Liu, Z., Sebastian, M., Im, J., Chasapis, C., Wibowo, A.C., Chung, D.Y., Freeman, A.J., Wessels, B.W. & Kanatzidis, M.G. (2013), *Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃: A New Material for High-Energy Radiation Detection*, Crystal Growth & Design, ACS Publications, **13**(7), σελ. 2722-2727.
- [50] Stranks, S.D., Burlakov, V.M., Leijtens, T., Ball, J.M., Goriely, A. & Snaith, H. (2014), *Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge and Subgap States*, Physical Review Applied, **2**(3), σελ. 034007-034014.
- [51] Studenyak, I., Kranjčec, M. & Kurik, M. (2014), *Urbach Rule in Solid State Physics*, International Journal of Optics and Applications, **4**(3), σελ. 76-83.
- [52] Swarnkar, A., Chulliyil, R., Ravi V.K., Irfanullah, M., Chowdhury, A. & Nag, A. (2015), *Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots*, Angewandte Chemie. International Edition, **54**(51), σελ. 15424-15428.
- [53] Tan, Z.-K., Moghaddam, R.S., Lai, M.L., Docampo, P., Higler, R., Deschler, F., Price, M., Sadhanala, A., Pazos, L.M., Credgington, Dan, Hanusch, F., Bein, T., Snaith, H.J. & Friend, R.H. (2014), *Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite*, Nature Nanotechnology Letters, **9**(9), σελ. 687-692.
- [54] Wu, K., Bera, A., Ma, C., Du, Y., Yang, Y., Li, L. & Wu, T. (2014), *Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films*, Physical Chemistry Chemical Physics, **16**(41), σελ. 22476-22481.
- [55] Yang, R., Zhang, L., Cao, Y., Miao, Y., Ke, Y., Wei, Y., Guo, Q., Wang, Y., Rong, Z., Wang, N., Li, R., Wang, J., Huang, W. & Gao, F. (2017), *Inhomogeneous degradation in metal halide perovskites*, Applied Physics Letters, **111**(7), σελ. 073302-073305.
- [56] Yang, Z., Surrente, A., Galkowski, K., Miyata, A., Portugall, O., Sutton, R.J., Haghghirad, A.A., Snaith, H.J., Maude, D.K., Plochocka, P. & Nicholas, R.J. (2017), *The impact of the halide cage on the electronic properties of fully inorganic caesium lead halide perovskites*, ACS Energy Letters, <www.researchgate.net/publication/317555805>, πρόσβαση 12 Ιουνίου 2020.
- [57] Izo, Y. & Isobe, T. (2018), *Review—Synthesis, Luminescent Properties, and Stabilities of Caesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals*, ECS Journal of Solid State Science and Technology, **7**(1), σελ. 3040-3045.

- [58] Zhang, H., Wang, F., Lu, Y., Sun, Q., Xu, Y., Zhang, B.-B., Jie, W. & Kanatzidis, M.G. (2020), *High-sensitivity X-ray detectors based on solution-grown caesium lead bromide single crystals*, Journal of Materials Chemistry C, **8**(4), σελ. 1248-1256.
- [59] Βαρβέρης, Ι. (2019), *Φασματοσκοπικές Μετρήσεις Φωταύγειας στους Περοβσκίτες $CsPbBr_3$ και $CsSnBr_3$* , διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [60] Ιωάννου, Π.Χ. (άγνωστη χρονιά), *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος «Προχωρημένη Αναλυτική Χημεία»*, σημειώσεις μαθήματος, Προχωρημένη Αναλυτική Χημεία.
- [61] Καρναχωρίτη, Μ. (2018), *Μελέτη Περοβσκιτών Cs_2SnX_6 ($X=I, Br, Cl$) σε Υψηλές Υδροστατικές Πιέσεις με Φασματοσκοπία Raman*, μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [62] Κολιογιώργος, Α. (2019), *Υπολογιστικές Προσομοιώσεις από Πρώτες Αρχές της Ηλεκτρονικής Δομής Συνήθων και Υβριδικών Αλογονούχων Περοβσκιτικών Υλικών*, διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [63] Κονταρίδης, Δ. (2015), *Ενότητα 1: Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία*, διαφάνειες μαθήματος, Μοριακή Φασματοσκοπία, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [64] Λοΐζος, Ζ. (2013), *Γενική Χημεία*, Τόμος 1, 5η έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- [65] Μπαμπινιώτης, Γ. (2012), «φασματομετρία», *Λεξικό της Νέας Ελληνικής Γλώσσας με Σχόλια για τη Σωστή Χρήση των Λέξεων*, 4η έκδοση, Κέντρο Λεξικολογίας Ε.Π.Ε., Αθήνα.
- [66] Οικονόμου, Ε.Ν. (2003), *Φυσική Στερεάς Κατάστασης*, Τόμος 2, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- [67] Παπαδάτος, Δ. (2016), *Σύνθεση, Χαρακτηρισμός νέων Ημιαγωγών Περοβσκιτικών Υλικών με Εφαρμογές σε Διόδους Εκπομπής Φωτός*, μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [68] Ράπτης, Ι. (2016), *Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»*, σημειώσεις μαθήματος, Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [69] Σώτια, Α. (2015), *Χρονική Μελέτη της Υπερταχείας Δυναμικής των Φορέων στο Υλικό Cu_2ZnSnS_4* , διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Κύπρου.
- [70] Τριμπέρης, Γ.Π. (2008), *Σημειώσεις Φυσικής Στερεάς Κατάστασης. Φαινόμενα Μεταφοράς - Θεωρία Ζωνών - Φυσική Ημιαγωγών*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης.

Μεταφράσεις ξένων όρων

Αγγλικός όρος

ab extra
absorption cross section
acceptor
amplified spontaneous emission, ASE
attenuator
attenuation coefficient
band-to-band recombination
band-to-impurity recombination
binding energy
black-body radiation
charged coupled device, CCD
cold light-emission
condensed matter
conduction band
deep states
defect
degradation
density of states
direct (energy) gap
donor
doping
dye-sensitized solar cell, DSSC
effective
electromagnetic spectrum
electron
exactly periodic positions
exciton
field effect transistor, FET
film

Μετάφραση

από έξω, από εξωτερικό παράγοντα
ενεργός διατομή απορρόφησης
αποδέκτης
ενισχυμένη αυθόρμητη εκπομπή
εξασθενητής
συντελεστής εξασθένησης
επανασύνδεση από ζώνη σε ζώνη
επανασύνδεση από ζώνη σε ατέλεια
ενέργεια σύνδεσης/δεσμού
ακτινοβολία μέλανος σώματος
συσκευή συζευγμένου φορτίου
ψυχρή εκπομπή φωτός
συμπυκνωμένη ύλη
ζώνη αγωγιμότητας
βαθιές καταστάσεις
ατέλεια
υποβιβασμός
συγκέντρωση καταστάσεων
άμεσο (ενεργειακό) χάσμα
δότης
εμπλουτισμός
ευαίσθητοποιημένη με χρώμα, ηλιακή κυψελίδα
ενεργός
ηλεκτρομαγνητικό φάσμα
ηλεκτρόνιο
απόλυτα περιοδικές θέσεις
εξιτόνιο
τρανζίστορ επίδρασης πεδίου
υμένιο

(delayed) fluorescence	(επιβραδυνόμενος) φθορισμός
grating	ολογραφικό φράγμα
ground state	θεμελιώδης κατάσταση
hole	οπή
impurity	πρόσμιξη
incandescence	ακτινοβολία μέλανος σώματος
indirect (energy) gap	έμμεσο (ενεργειακό) χάσμα
intersystem crossing, ISC	διασυστηματική μετάπτωση/διασταύρωση
intrinsic	ενδογενής
lattice constant	πλεγματική σταθερά
lattice vectors	διανύσματα πλέγματος
layer	επίπεδο
light-emission diode, LED	δίοδος εκπομπής φωτός
liquid nitrogen plant, LNP	σύστημα ελέγχου ροής υγρού αζώτου
localized	εντοπισμένος
luminescence	φωταύγεια
nanocrystal, NC	νανοκρύσταλλος
one-electron approximation	προσέγγιση «του ενός ηλεκτρονίου»
oxidation state	κατάσταση οξειδωσης
(inorganic metal-halide) perovskite	(ανόργανος) περοβσκίτης (μετάλλου-αλογονιδίου)
phonon	φωνόνιο
phosphorescence	φωσφορισμός
photo-generated charge	φωτοπαραγόμενο φορτίο
photoluminescence, PL	φωτοφωταύγεια
photon	φωτόνιο
power conversion efficiency, PCE	απόδοση μετατροπής ενέργειας
primitive translation vectors	θεμελιώδη ανύσματα μετατόπισης, ΘΑΜ
primitive unit cell	θεμελιώδης κυψελίδα
printable	εκτυπώσιμος
quantum dot, QD	κβαντική τελεία
quantum-size effects	φαινόμενα κβαντικού μεγάλθους
quantum yield, QY	κβαντική απόδοση
quartz	χαλαζίας
radiation	ακτινοβολία
(non-)radiative recombination	(μη) ακτινοβολιτική επανασύνδεση
rate	ρυθμός
recombination	επανασύνδεση
resistivity	αντίσταση

semiconductor	ημιαγωγός
semimetal	ημιμέταλλο
singlet state	απλή/μονή (ηλεκτρονιακή) κατάσταση
(perovskite) solar cell, (P)SC	(περοβσκιτική) ηλιακή κυψελίδα
solid state laser	λείζερ στερεάς κατάστασης
spectrum	φάσμα
spin	ιδιοστροφορμή, σπιν
steady-state conditions	συνθήκες σταθερής κατάστασης / ισορροπίας
surface states	επιφανειακές καταστάσεις
tailored properties	ειδικά ρυθμισμένες/φτιαγμένες ιδιότητες
thermal radiation	συνώνυμο του « <i>black-body radiation</i> »
three-body-process	διαδικασία/αλληλεπίδραση τριών σωμάτων
time-resolved photoluminescence, TRPL	χρονοεξαρτώμενη φωτοφωταύγεια
triplet state	τριπλή (ηλεκτρονιακή) κατάσταση
(non-primitive) unit cell	μοναδιαία κυψελίδα
valence band	ζώνη σθένους
wave number	κυματαριθμός
wide-color gamut display	οθόνη μεγάλης χρωματικής γκάμας

