



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Εκτύπωση υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων με laser και
υπολογιστική μελέτη τους**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΜΑΓΟΥΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ

Επιβλέπουσα : Ιωάννα Ζεργιώτη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Εκτύπωση υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων με laser και υπολογιστική μελέτη τους

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΜΑΓΟΥΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ

Επιβλέπουσα : Ιωάννα Ζεργιώτη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Ιωάννα Ζεργιώτη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Λεωνίδας Τσέτσερης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Ιωάννης Ράπτης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

(Υπογραφή)

.....

ΜΑΓΟΥΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

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

© 2021 – All rights reserved



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Copyright © Αικατερίνη Μαγουλά, 2021

Μη επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

© (2021) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω την κυρία Ιωάννα Ζεργιώτη για τη συμβολή της καθώς και όλη τη στήριξη που μου παρείχε κατά τη διεκπεραίωση της διπλωματικής. Η συνεργασία μαζί της και με την υπόλοιπη ερευνητική ομάδα με βοήθησε να αποκτήσω γνώσεις και να έρθω σε επαφή με αντικείμενα με τα οποία θα ήθελα να ασχοληθώ μελλοντικά. Επιπρόσθετα, ευχαριστώ θερμά τον κύριο Λεωνίδα Τσέτσερη για την καθοδήγηση και βοήθεια που μου πρόσφερε προκειμένου να ασχοληθώ και με ένα ακόμα αντικείμενο που με ενδιέφερε πολύ. Ακόμα είμαι ευγνώμον για τη συμβολή του κυρίου Κωνσταντίνου Στούμπου και της ερευνητικής της ομάδας, για όλα τα δείγματα που κατασκεύασαν προκειμένου να πραγματοποιήσω τα πειράματα της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Ιωάννη Θεοδωράκο καθώς χάρη στη δική του στήριξη τόσο κατά την εκτέλεση των πειραμάτων όσο και κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής, κατάφερα να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου εργασία, παρά τις δύσκολες συνθήκες που βιώνουμε λόγω της πανδημίας. Επιπλέον, είμαι ευγνώμον για τη συμβολή της ερευνήτριας Αδαμαντίας Λογοθέτη, για τις χρήσιμες συμβουλές, την αμέριστη συνεργασία και την τεράστια συμβολή της στην ολοκλήρωση των πειραμάτων μου. Επιπρόσθετα, ευχαριστώ από καρδιάς τον κύριο Ιωάννη Ράπτη για τη βοήθεια και τις οδηγίες που μου πρόσφερε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων Φασματοσκοπίας Raman. Φυσικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Χρύσα Χανδρινού και όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας της κυρίας Ζεργιώτη για τη συνεργασία τους. Ακόμα, ευχαριστώ το μεταδιδακτορικό φοιτητή Δημήτρη Καλτσά για τη συνεχή και άμεση βοήθεια που μου πρόσφερε κατά την εκτέλεση των προσομοιώσεων.

Είμαι τέλος ευγνώμον για τους γονείς μου, Ιωάννη Μαγουλά και Παναγιώτα Χρήστου, την αδερφή μου Λίνα και τη γιαγιά μου Σοφία για την κατανόηση, υπομονή και αμέτρητη αγάπη που μου πρόσφεραν απλόχερα τόσο κατά την διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας όσο και καθόλη τη διάρκεια της ζωής μου, καθώς σε εκείνους οφείλω τα πάντα. Ευχαριστώ θερμά και τους αγαπημένους φίλους μου Νικόλα, Γεωργία, Άγγελο, Ανδρέα και Χριστίνα για την αγάπη και ενθάρρυνσή τους σε κάθε μου βήμα.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη μελέτη της δομής υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων, χημικού τύπου ABX_3 (όπου τη θέση του X καταλαμβάνει το ιώδιο και τις θέσεις των A και B δεδομένα οργανικά κατιόντα (MA, FA κτλ.)) μέσω υπολογισμών του συναρτησοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory) καθώς και τη δυνατότητα μεταφοράς αυτών μέσω της τεχνικής εμπρόσθιας μεταφοράς με laser, Laser Induced Forward Transfer.

Πιο συγκεκριμένα τα υλικά που εκτυπώθηκαν μελετήθηκαν τόσο με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης όσο και με φασματοσκοπία Raman, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε και θερμική επεξεργασία αυτών προκειμένου να αποδειχθεί η επιτυχημένη μεταφορά υλικού και η διατήρηση της δομής του. Τα δείγματα των περοβσκιτών που εκτυπώθηκαν διέθεταν τρισδιάστατη δομή καθώς τα πειράματα που αφορούσαν δισδιάστατους περοβσκίτες δεν οδήγησαν στα επιθυμητά αποτελέσματα. Έμφαση δόθηκε στον περοβσκίτη $FA_{0.5}MA_{0.5}PbI_3$, διότι μέσω της φασματοσκοπίας Raman συμπεράναμε στο ότι παρουσίαζε, κατόπιν θερμικής επεξεργασίας, ορισμένες από τις χαρακτηριστικές κορυφές του συγκεκριμένου περοβσκίτη. Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε σε δύο διατάξεις, με laser μηκών κύματος εκπομπής στα 532 nm και 355 nm αντίστοιχα (γκουουσιανής δέσμης και τετραγωνικού σποτ), με τη διαφορά ότι στη δεύτερη διάταξη αναπτύσσονταν συνθήκες κενού μεταξύ των υποστρωμάτων του δότη (προς εκτύπωση υλικό) και του αποδέκτη (υπόστρωμα γυαλιού). Επιπλέον εξετάστηκαν κάθε φορά διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας προκειμένου να καταλήξουμε στις βέλτιστες συνθήκες για τα δείγματά μας.

Για τη θερμική επεξεργασία του $FA_{0.5}MA_{0.5}PbI_3$, χρησιμοποιήθηκε τόσο laser παλμικής ακτινοβολίας όσο συνεχούς, μεταβάλλοντας τις τιμές ισχύος μέχρις ότου επιλεγθούν οι κατάλληλες και χρόνο έκθεσης 6 min. Παρατηρήσαμε ότι στην περίπτωση του παλμικού laser (όπου εξετάστηκε τόσο η περίπτωση ακτινοβολίας single-spot, όσο και σάρωσης) δεν καταφέραμε να κρυσταλλοποιήσουμε το υλικό έτσι ώστε να εμφανίζει κορυφές περοβσκίτη και συνεπώς επιλέξαμε να ασχοληθούμε μόνο με laser συνεχούς ακτινοβολίας. Κατόπιν περαιτέρω θερμικής επεξεργασίας με το laser συνεχούς εκπομπής κατά τη φασματοσκοπία Raman, ορισμένα σημεία του δείγματος παρουσίασαν τις επιθυμητές κορυφές. Τέλος, μετά από ανάλυση Raman τόσο στο δότη όσο και στα εκτυπωμένα δείγματα συμπεράναμε ότι πράγματι επιτυγχάνεται η μεταφορά του υλικού με την τεχνική LIFT.

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια προσομοίωσης σχετίζονται με τη μορφή των ενεργειακών ζωνών, το είδος των ενεργειακών διάκενων καθώς και της πυκνότητας καταστάσεων. Αναλυτικότερα, συγκρίναμε τα πειραματικά μας αποτελέσματα με δημοσιευμένες ερευνητικές εργασίες και καταλήξαμε στο ότι επί το πλείστον παρατηρείται συμφωνία.

Μελλοντικός στόχος της παρούσας εργασίας είναι η βελτίωση των συνθηκών εκτύπωσης και η αναζήτηση διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης των υλικών προκειμένου αυτά να αξιοποιηθούν σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Λέξεις Κλειδιά: <<LIFT, υβριδικά περοβσκιτικά αλογονίδια, Θερμική επεξεργασία, Density Functional Theory>>

Abstract

The present dissertation deals with the study of the structure of hybrid perovskite halides, chemical type ABX_3 (where the position of X is occupied by iodine and the positions of A and B by specific organic cations (MA, FA etc.)) through calculations of the density function (Density Functional Theory) as well as the possibility of transferring them through laser via Laser Induced Forward Transfer technique.

More specifically, the printed materials were studied with both optical and electron scanning microscopy and Raman spectroscopy, and they were also thermally annealed, in order to prove the successful transfer of material and preservation of its structure. The printed Perovskite samples had a three-dimensional structure as the experiments involving two-dimensional Perovskites did not lead to the desired results. Emphasis was placed on the perovskite $FA_{0.5}MA_{0.5}PbI_3$, because through Raman spectroscopy we concluded that it presented, after heat treatment, some of the characteristic peaks of this specific perovskite. The printing was performed in two configurations, with laser of emission wavelength at 532 nm and 355 nm respectively (Gaussian beam and square spot), with the difference that in the second setup vacuum conditions developed between the donor substrates (material to be printed) and the recipient (glass) substrate. In addition, different energy density values were tested each time in order to arrive at the optimal conditions for our samples.

For the thermal annealing of $FA_{0.5}MA_{0.5}PbI_3$ sample, both pulsed and continuous emission laser were used, varying the power values for choosing the appropriate ones, while exposure time was selected to be 6 min. We noticed that in the case of the pulsed laser (where both single-spot irradiation and scanning were considered) we failed to crystallize the material properly in order to show perovskite peaks and therefore we chose to deal only with continuous irradiation lasers. After further annealing with continuous emission laser during Raman spectroscopy, some parts of the sample showed the desired peaks. Finally, after Raman analysis in both donor and printed samples, we conclude that the transfer of the material via LIFT technique is indeed achieved.

The calculations performed in the simulation frames are related to the shape of the energy bands, the type of energy gaps as well as the density of states. In more detail, we compared our experimental results with published research papers and concluded that for the most part there is agreement.

The future goal of this work is to improve the printing conditions and to look for different methods of composing these materials in order to use them in optoelectronic devices.

Keywords: <<LIFT, lead halide perovskites, Thermal Annealing, Density Functional Theory>>

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Ευχαριστίες	5
Περίληψη.....	6
Abstract	7
Εισαγωγή.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Η ΤΕΧΝΙΚΗ LIFT	12
1.1 Εισαγωγή.....	12
1.2 Τεχνικές Άμεσης Εκτύπωσης (Direct Writing Techniques).....	12
1.2.1 Εισαγωγή στις τεχνικές εκτύπωσης και εναπόθεσης υλικών (Direct Writing Techniques)	12
1.2.2 Εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης (Inkjet printing)	13
1.3 Laser-Induced Forward Transfer (LIFT).....	15
1.3.1 Εισαγωγή στην Τεχνική LIFT (Laser-Induced Forward Transfer)	15
1.3.2 LIFT με χρήση ενδιάμεσου στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης (DRL LIFT, Dynamic Release Layer)	19
1.4 Αλληλεπίδραση δέσμης laser με την ύλη – Μηχανισμοί απορρόφησης	20
1.5 Χρονική διάρκεια των παλμών laser	21
1.6 Liquid-Phase Laser-Induced Forward Transfer	22
1.7 Solid-Phase Laser-Induced Forward Transfer.....	23
1.9 Ενδεικτικές εφαρμογές της τεχνικής LIFT	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ	28
2.1 Εισαγωγή στους Περοβσκίτες	28
2.2 Βασικά στοιχεία των περοβσκιτών	29
2.2.1 Κρυσταλλική Δομή Περοβσκιτών.....	29
2.2.2 Οργανικά-ανόργανα υβριδικά περοβσκιτικά αλογονίδια (Organic-inorganic Hybrid Halide perovskites).....	32
2.3 Τρόποι σύνθεσης περοβσκιτών.....	34
2.4 Περοβσκίτες χαμηλών διαστάσεων (Low-Dimensional perovskites, LD perovskites)	35
2.5 Εφαρμογές των περοβσκιτών	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: DENSITY FUNCTION THEORY (DFT) ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	39
3.1 Το Πρόβλημα Πολλών Σωμάτων	39
3.2 Προσεγγίσεις Hartree και Hartree-Fock.....	40
3.2.1 Προσέγγιση Hartree.....	40
3.2.2 Προσέγγιση Hartree-Fock	42
3.3 Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT).....	44

3.3.1 Εισαγωγή στη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας και στα θεωρήματα Hohenberg-Kohn	44
3.3.2 Εξισώσεις Kohn-Sham	46
3.3.3 Συναρτησοειδές Ανταλλαγής-Συσχέτισης.....	48
3.3.4 Local Density Approximation (LDA)	48
3.3.5 Generalized Gradient Approximations (GGA).....	48
3.4 Θεώρημα Bloch και η βάση των Επίπεδων κυμάτων	49
3.5 Ψευδοδυναμικά	51
3.6 Πυκνότητα Καταστάσεων	52
3.7 Ο υπερυπολογιστής ARIS	53
3.8 VASP.....	54
3.9 Αρχεία Εισόδου για υπολογισμούς DFT.....	55
3.10 Υπολογισμοί για τον περοβσκίτη <i>BA2PbI4</i>	59
3.10.1 Relaxation και έλεγχοι σύγκλισης της ολικής ενέργειας.....	59
3.10.2 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States).....	62
3.11 Υπολογισμοί για τον περοβσκίτη <i>BA2MAPb2I7</i>.....	67
3.11.1 Εισαγωγή στους υπολογισμούς μας	67
3.11.2 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States).....	68
3.12 Υπολογισμοί για τον περοβσκίτη <i>MAPbI3</i>.....	74
3.12.1 Κυβική φάση του περοβσκίτη <i>MAPbI3</i>	74
3.12.2 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States) της κυβικής φάσης του <i>MAPbI3</i>	75
3.12.3 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States) της κυβικής φάσης του <i>MAPbI3</i>	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΥ ΑΚΟΛΟΥΘΗΘΗΚΑΝ.....	84
4.1 Πειραματική Διάταξη	84
4.2 Πειραματικές Τεχνικές.....	87
4.2.1 Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy).....	87
4.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	87
4.2.3 Φασματοσκοπία Raman	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	89
5.1 Στρώματα δοτών - Εκτόπωση με την τεχνική LIFT - Τεχνικές που εφαρμόστηκαν	89
5.1.1 Δείγματα του περοβσκίτη <i>MAPbI3</i>	89

5.1.2 Δείγματα του περοβσκίτη FAO.5MA0.5PbI3	96
5.2 Thermal Annealing και Φασματοσκοπία Raman στο δείγμα ED34	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	111
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	112
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	116

Εισαγωγή

Το θέμα που πραγματευόμαστε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η εκτύπωση υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων, χημικού τύπου ABX_3 (συγκεκριμένα τη θέση του αλογόνου X καταλαμβάνει το ιώδιο) με την τεχνική της εμπρόσθιας εκτύπωσης με laser (Laser Induced Forward Transfer, LIFT), η θερμική επεξεργασία αυτών των υλικών καθώς και η μελέτη τους σε επίπεδο προσομοίωσης μέσω υπολογισμών του συναρτησοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Στη μέθοδο LIFT πραγματοποιείται μεταφορά υλικού από ένα υπόστρωμα υλικού (δότης) σε ένα άλλο (αποδέκτης) μέσω παλμικού laser. Πιο συγκεκριμένα, το υλικό του δότη αποτελείται από ένα υπόστρωμα διαπερατό στο μήκος κύματος εκπομπής του laser, μέσω του οποίου διέρχεται η δέσμη του laser και στη συνέχεια φτάνει στο υπόστρωμα του υλικού πάνω στο στρώμα του δότη. Τα υποστρώματα του δότη και του αποδέκτη είναι είτε σε επαφή είτε απέχουν κατά μικρή απόσταση. Στη συνέχεια λόγω της θερμότητας αυξάνεται η πίεση στο εσωτερικό του υλικού με αποτέλεσμα αυτό να εγκαταλείπει το στρώμα του δότη και να φτάνει στο στρώμα του δέκτη.

Η διπλωματική αυτή εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος γίνεται ανάλυση του θεωρητικού υποβάθρου καθώς και των υπολογιστικών μεθόδων που ακολουθήθηκαν ενώ στο δεύτερο παρουσιάζονται τα πειραματικά μας αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν από την εκτύπωση, την ανάλυση με οπτικό μικροσκόπιο και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθώς και φασματοσκοπία Raman. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η θεωρία στην οποία βασίζεται η τεχνική LIFT καθώς και τις διάφορες παραλλαγές αυτής. Στο δεύτερο γίνεται ανάλυση της φυσικής της οικογένειας των υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων τόσο τρισδιάστατης όσο και δισδιάστατης δομής, του τρόπου με τον οποίο αυτά παρασκευάζονται καθώς και στις εφαρμογές τους. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πρόβλημα που καλείται να αντιμετωπίσει η μέθοδος DFT, το πρόβλημα πολλών σωμάτων, καθώς επίσης ερμηνεύθηκαν τα αποτελέσματα των υπολογισμών μας. Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των πειραματικών μας διατάξεων καθώς επίσης και των πειραματικών τεχνικών που ακολουθήθηκαν στην παρούσα διπλωματική. Στο πέμπτο κεφάλαιο ερμηνεύονται τα πειραματικά μας αποτελέσματα που αφορούν τόσο την εκτύπωση των υλικών αυτών (και τις αναλύσεις μέσω των πειραματικών τεχνικών που εφαρμόστηκαν) όσο και τη θερμική τους επεξεργασία, ενώ στο έκτο συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν μετά το πέρας των πειραμάτων μας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Η ΤΕΧΝΙΚΗ LIFT

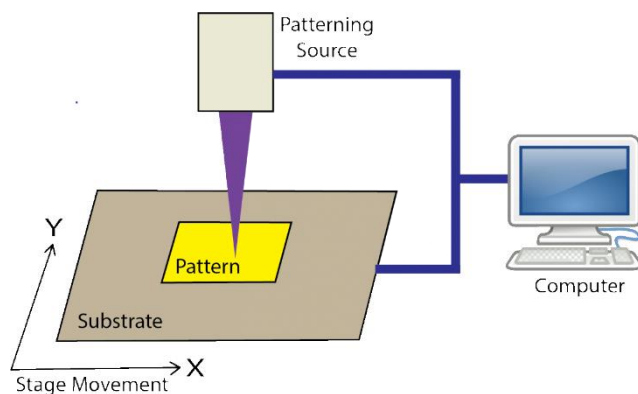
1.1 Εισαγωγή

Στις μέρες μας, είναι ολοένα και πιο μεγάλη η ανάγκη για εύρεση νέων τεχνολογιών προκειμένου να καλυφθούν οι αυξανόμενες απαιτήσεις των επιστημονικών κλάδων. Πιο συγκεκριμένα, οι τεχνολογίες αυτές οφείλουν, εκτός από αποδοτικές, να είναι εύκολες στη χρήση καθώς και να παράγουν γρήγορα, και με μικρό κόστος, αποτελέσματα. Κλάδοι όπως η μικροηλεκτρονική, διαθέτουν εφαρμογές (π.χ. αισθητήρες) που απαιτούν εύκαμπτα υποστρώματα στα οποία οι παλαιότερες τεχνικές (όπως η λιθογραφία με χρήση μάσκας) δε μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά. Έτσι, στο προσκήνιο εμφανίζονται νέες τεχνικές, οι οποίες μπορούν να αποτύπωσουν πολύπλοκες γεωμετρίες, σε παντός τύπου υποστρώματα, δίχως τη χρήση καλουπιών, αλλά με ψηφιακό τρόπο. Κάποιες από αυτές τις τεχνικές είναι αυτές της άμεσης γραφής (**Direct Writing Techniques**) καθώς και οι τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής (**Additive manufacturing**) που είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την αποτύπωση τρισδιάστατων γεωμετριών. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούμε σε ορισμένες από αυτές τις τεχνικές, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση σε αυτή της εμπρόσθιας μεταφοράς με laser (**LIFT**).

1.2 Τεχνικές Άμεσης Εκτύπωσης (Direct Writing Techniques)

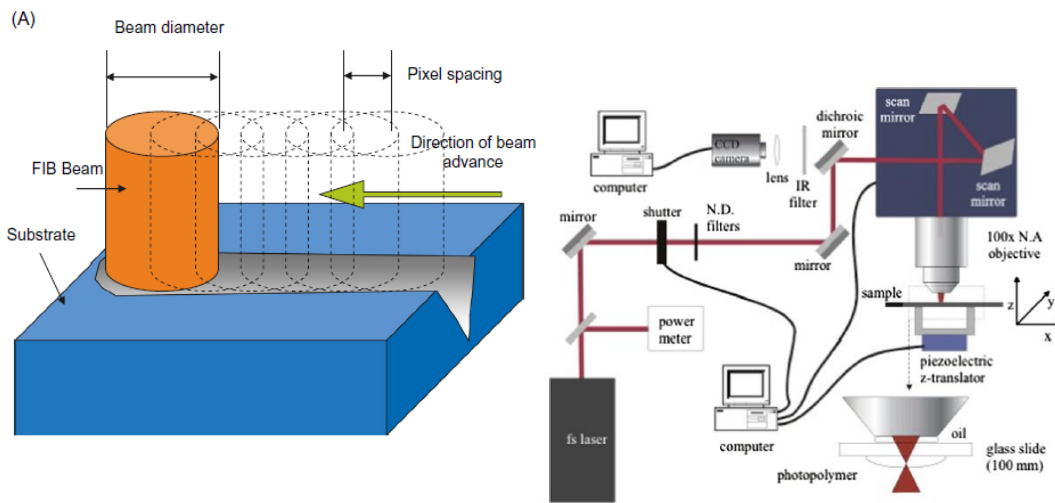
1.2.1 Εισαγωγή στις τεχνικές εκτύπωσης και εναπόθεσης υλικών (Direct Writing Techniques)

Με τον όρο **Direct Writing** αναφερόμαστε στις ψηφιακές μεθόδους κατασκευής που μπορούν να αλλάξουν τη χημεία, να αποθέσουν, να αφαιρέσουν, να διανείμουν ή να επεξεργαστούν πληθώρα υλικών σε διαφορετικές επιφάνειες ακολουθώντας μια προκαθορισμένη διάταξη ή σχέδιο. Χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό υπολογιστή μετακινείται η συσκευή παραγωγής σχεδίων και μοτίβων (όπως στην περίπτωση της εκτύπωσης με εκτόξευση μελάνης (inkjet printing), το ακροφύσιο εναπόθεσης του μελανιού), με σκοπό τον ελεγχόμενο σχηματισμό υλικών δεδομένης γεωμετρίας (Jennifer A. Lewis, 2004 [1]).



Εικόνα 1: Τυπική διάταξη για Direct Writing. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ελέγχει τη συσκευή αποτύπωσης σχεδίων, προκειμένου να σχεδιαστεί το επιθυμητό σχήμα σε ένα δεδομένο υπόστρωμα. [2]

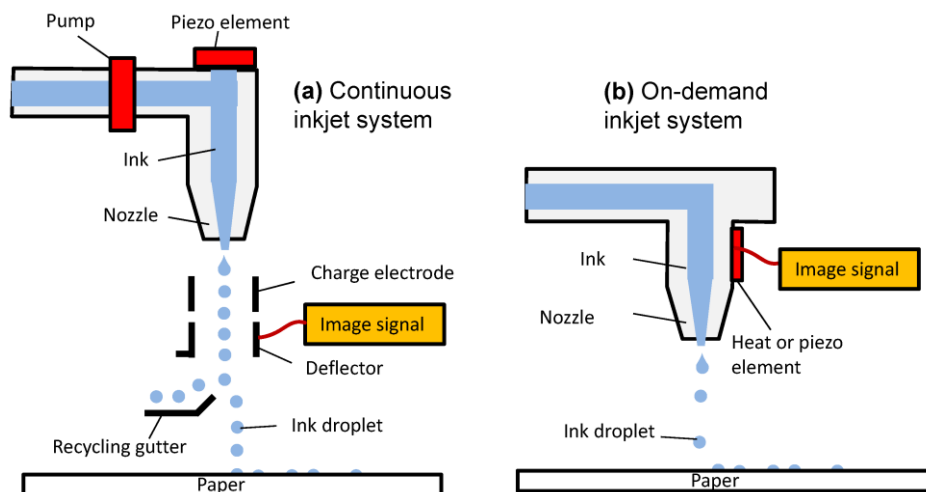
Οι μέθοδοι αυτές διακρίνονται σε αφαιρετικές και προσθετικές. Μερικές αφαιρετικές μέθοδοι (Εικόνα 2) είναι η λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων (EBM), με δέσμη εστιασμένων ιόντων (FIB), η μικρομαγνητική επεξεργασία laser (laser micromachining) και η άμεση γραφή με laser μέσω διφωτονικού ή πολυφωτονικού ιονισμού (MPP), οι οποίες εφαρμόζονται για επιλεκτική αφαίρεση ενός υλικού από το υπόστρωμά του (με χρήση laser και δέσμης ιόντων αντίστοιχα). Στις προσθετικές μεταξύ άλλων διακρίνουμε την εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης (inkjet printing), νανολιθογραφία εμβάπτισης (dip pen nanolithography) καθώς και τεχνικές γραφής με laser (laser writing techniques), που επιλέγονται για προσθήκη υλικών σε ένα προκαθορισμένο υπόστρωμα ([2]).



Εικόνα 2: Subtractive Direct Writing Techniques. Στα αριστερά παρουσιάζεται η λιθογραφία με δέσμη εστιασμένων ιόντων [5] ενώ στα δεξιά η τυπική διάταξη της άμεσης γραφής με laser μέσω πολυφωτονικού ιονισμού [9]

1.2.2 Εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης (Inkjet printing)

Μία από τις πιο γνωστές Direct Writing τεχνικές είναι αυτή της εναπόθεσης υλικού (ή εκτύπωσης) μέσω εκτόξευσης μελάνης (Inkjet Writing/Printing) (Εικόνα 3).

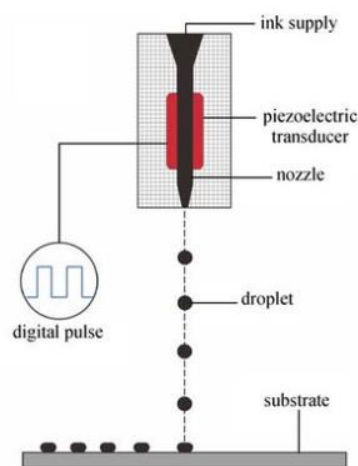


Εικόνα 3: Τυπικές διατάξεις inkjet εκτυπωτών. Στην αριστερή εικόνα (σχήμα a) διακρίνουμε τον εκτυπωτή συνεχούς εκτόξευσης μελάνης ενώ στη δεξιά εικόνα (σχήμα b) αυτόν της εκτόξευσης σταγόνων με θερμική κεφαλή. [7]

Σε αυτή το προς εναπόθεση υλικό είναι υπό μορφή μελανιού κολλοειδών, διηλεκτρικών πολυμερών, νανοσωματιδίων (π.χ. χρυσού, αργύρου κτλ.) καθώς και οργανικών αγωγών και ημιαγωγών. Το υπόστρωμα που επιλέγεται μπορεί να είναι είτε κάποιο χαρτί, όπως στους ευρέως διαδεδομένους εκτυπωτές inkjet, αλλά και εύκαμπτο υλικό, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για εφαρμογές ηλεκτρονικής. Η εκτύπωση με αυτή τη μέθοδο αποτελεί τεχνική προσθετικής κατασκευής (additive manufacturing) βασισμένη σε δεδομένα ψηφιακής εικόνας, με πολλά πλεονεκτήματα όπως ευελιξία και μεγάλη ταχύτητα κατασκευής, υψηλή ακρίβεια αποτύπωσης μοτίβων αλλά και δυνατότητα σχηματισμού τρισδιάστατων δομών ((Tilli, 2020) [5]).

Η εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, αυτή της **συνεχούς εκτύπωσης** (continual inkjet printers) και αυτή της **εκτόξευσης σταγόνων** (Drop-On-Demand Printers, DoD Printers) ((Jennifer A. Lewis, 2004) [1]). Στην πρώτη περίπτωση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3 σχήμα (a), το μελάνι οδηγείται μέσω αντλίας υψηλής πίεσης, από μία δεξαμενή σε ένα μικροσκοπικό ακροφύσιο (nozzle) δημιουργώντας συνεχή ροή σταγόνων μελανιού. Η δυναμική εκτροπή του πιεζοηλεκτρικού διαφράγματος δημιουργεί ακουστικό κύμα, προκειμένου να μπορεί να εκτοπιστεί το μελάνι από το ακροφύσιο, που λόγω επιφανειακής τάσης σπάει σε σταγονίδια. Τέλος, μια ελεγχόμενη ηλεκτρικά πλάκα εκτροπής κατευθύνει τα σταγονίδια στο επιλεγμένο υπόστρωμα ενώ τα περισσεούμενα σταγονίδια επανακυκλοφορούνται από την υδρορροή ((Lau, 2017) [7]). Πρόκειται για μία μέθοδο που έχει μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης σταγόνων οι οποίες παρουσιάζουν ομοιομορφία στο μέγεθος και στο σχήμα ((Lan, 2017) [8]).

Όσον αφορά την εκτύπωση με τη μέθοδο της εκτόξευσης σταγόνων (Εικόνα 3 σχήμα (b), Εικόνα 4), το μελάνι αποθηκεύεται σε ένα δέκτη από τον οποίο αποβάλλεται μόνο όταν είναι απαραίτητο (εν αντιθέσει με την τεχνική συνεχούς εκτύπωσης όπου οι σταγόνες εκτοξεύονται συνεχόμενα). Σε αυτό τον εκτυπωτή ο ρυθμός εκτύπωσης σταγόνων είναι αργότερος, το μέγεθος των σταγόνων μικρότερο ενώ παράλληλα απουσιάζει το σύστημα επανακυκλοφορίας του μελανιού. Για αυτό το λόγο σπαταλάει λιγότερο μελάνι για να αποτυπώσει την επιθυμητή εικόνα ή σχήμα. Οι κεφαλές εκτύπωσης της μεθόδου DoD ενδέχεται να είναι θερμικές ή πιεζοηλεκτρικές. Πιο συγκεκριμένα, στις θερμικές για την εξαγωγή μιας σταγόνας μελανιού, ένας παλμός ρεύματος διέρχεται από ένα θερμοστοιχείο με αποτέλεσμα ταχεία εξάτμιση του μελανιού και σχηματισμό μίας φυσαλίδας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα άυξηση πίεσης που με τη σειρά της οδηγεί στην εκτόξευση της σταγόνας του μελανιού στο υπόστρωμα ((Jennifer A. Lewis, 2004) [1], (Lau, 2017) [7]). Στην περίπτωση της πιεζοηλεκτρικής κεφαλής (Εικόνα 4) ο ηλεκτρικός παλμός δημιουργείται από πιεζοηλεκτρικά κεραμικά μέρη. Ο εκτυπωτής DoD είναι προτιμητέος για την κατασκευή ηλεκτρονικών λόγω του χαμηλού κόστους και της εξοικονόμησης μελάνης ((Lan, 2017) [8]).



Εικόνα 4: DoD Inkjet Printer με πιεζοηλεκτρική κεφαλή [8]

Το μελάνι που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση inkjet πρέπει να πληροί συγκεκριμένες υποθέσεις. Αναλυτικότερα οι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα της εκτόξευσης μελάνης είναι το κατάλληλο ιξώδες (περίπου $8 - 20 \text{ cPa}$ ((Lau, 2017) [7])), αντοχή σε διάτμηση και συμπίεση, ιξωδοελαστικές ιδιότητες, επιφανειακή τάση (περίπου $28 - 33 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ ((Lau, 2017) [7])) αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων. Για να γίνει εφικτή η τρισδιάστατη εκτύπωση, απαιτούνται ρευστά με χαμηλό ιξώδες, τα οποία στη συνέχεια τυπώνονται σε ένα στρώμα σκόνης, προκειμένου οι σταγόνες του ρευστού αυτού να συγχωνευθούν και να αποτυπωθεί το προσδοκώμενο σχήμα. Ένας ακόμη τρόπος είναι η διαδοχική εναπόθεση των μελανιών πάνω στο υπόστρωμα.

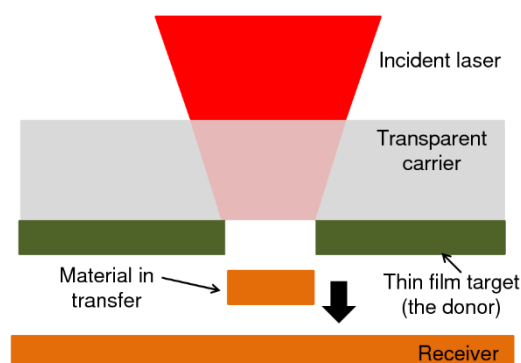
1.3 Laser-Induced Forward Transfer (LIFT)

1.3.1 Εισαγωγή στην Τεχνική LIFT (Laser-Induced Forward Transfer)

Η τεχνική της εμπρόσθιας μεταφοράς υλικού με laser (LIFT Laser Induced Forward Transfer) άρχισε σταδιακά να αποκτά ερευνητικό ενδιαφέρον και να γίνεται αντικείμενο μελέτης από το 1960. Ο όρος αυτός αναφέρθηκε για πρώτη φορά στην ερευνητική δημοσίευση των Bohandy et al. ως προτεινόμενη μέθοδο για την επισκευή μασκών λιθογραφίας ((Pique, 2018) [13]). Πρόκειται για τεχνική άμεσης γραφής βασισμένη στην ακτινοβολία laser,

και μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ως προσθετική όσο και ως αφαιρετική (ο ορισμός των δύο αυτών τεχνικών άμεσης γραφής περιγράφηκε στην ενότητα 1.2.1) με σκοπό την χωρικά επιλεκτική εκτύπωση υλικών από επιφάνειες λεπτών φιλμ (Εικόνα 5).

Η πρωταρχική εκδοχή της τεχνικής LIFT, όπως αυτή παρουσιάστηκε στην εργασία των Bohandy et al., αφορούσε την εναπόθεση δομών χαλκού σε στρώματα πυριτίου (και fused-silica), και έλαβε χώρα μέσα σε θάλαμο κενού. Τον επόμενο χρόνο η ίδια ομάδα περιέγραψε λεπτομερώς το μηχανισμό που ακολουθήθηκε (καθώς και το γεγονός ότι το πείραμα αυτό δύναται να πραγματοποιηθεί και χωρίς θάλαμο κενού) ο οποίος συνοψίζεται στα βήματα που θα περιγραφούν στη συνέχεια. Αρχικά παλμική ακτινοβολία δέσμης laser θερμαίνει τη διεπιφάνεια του χάλκινου φιλμ με το διαπερατό την ακτινοβολία του laser στρώμα, με αποτέλεσμα την τήξη αυτού (συνεπώς αλλαγή της φάσης του). Στη συνέχεια το φιλμ του χαλκού βαθμιαία λιώνει μέχρις ότου φτάσει στην ελεύθερη επιφάνειά του. Η περιοχή της διεπαφής υπερθερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου βρασμού του με αποτέλεσμα σχηματισμό ατμών υψηλής πίεσης που ωθούν το τιγμένο τμήμα του χαλκού στο υπόστρωμα του αποδέκτη. Τέλος, το τίγμα στερεοποιείται πάνω στον αποδέκτη και με αυτό τον τρόπο προκύπτει η τελική στερεά δομή ((Pique, 2018) [13], (Bohandy, 1988) [16]). Με την πάροδο του



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής LIFT [20]

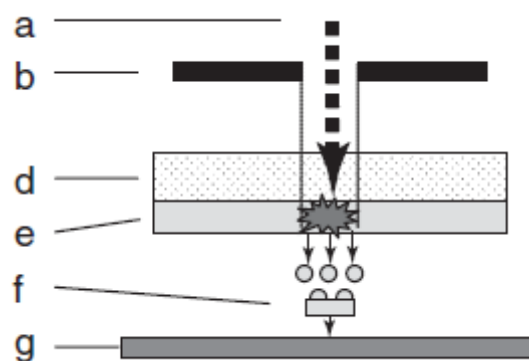
χρόνου πραγματοποιήθηκε και εκτύπωση περισσότερων μετάλλων, εκτός του χαλκού, όπως χρυσού, βολφραμίου αλουμινίου κτλ., οξειδίων όπως Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , $YBa_2Cu_3O_3$ αλλά και πολυμερών, μεταλλικών νανοσωματιδίων, βιοϋλικών ((Baseman, 1990) [17], (Mogyrosi, 1989) [18], (Kantor, 1994) [19]).

Προκειμένου να εναποτεθεί επιτυχημένα το υλικό στο στρώμα υποδοχής, δηλαδή να επιτευχθεί ομοιομορφία και ομοιογένεια στη μεταφορά του υλικού, με υψηλή διακριτική ικανότητα, οφείλουμε να ελέγχουμε ορισμένους παράγοντες. Πρώτα από όλα η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων δότη και αποδέκτη θα πρέπει να μην υπερβαίνει τα 100 μm (ή μερικές δεκάδες μm), ενώ παράλληλα θα πρέπει να επιλέγεται η κατάλληλη πυκνότητα ενέργειας του laser με στόχο την βέλτιστη ποιότητα εκτύπωσης. Επιπρόσθετα, κομβικής σημασίας είναι και η σωστή επιλογή του laser, ώστε να διαθέτει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (μήκος κύματος εκπομπής, διάρκεια και σχήμα παλμού, μέγεθος εστιακού σημείου, πυκνότητα ενέργειας κτλ.) προκειμένου να εξασφαλιστεί ισχυρή απορρόφηση της προσπίπτουσας δέσμης από το υλικό και συνεπώς ικανοποιητική εκτύπωση δομών. Τέλος, ιδιαίτερα σημαντικές παράμετροι είναι και τα χαρακτηριστικά του υμενίου του υλικού του δότη όπως το πάχος, η σύστασή του, η απορροφητικότητά του, η θερμική διάχυση και αγωγιμότητα κτλ. ((Nagel, 2012) [12])).

Η πρώτη εκδοχή της τεχνικής LIFT, παρά τα πολλαπλά της πλεονεκτήματα, παρουσίαζε και ορισμένες αδυναμίες. Πρώτα από όλα ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι το μεγάλο κόστος που απαιτείται για την κατασκευή των μεταλλικών υμενίων στο στρώμα του δότη (όπως τεχνικές κενού κτλ.). Επίσης, η τεχνική αυτή ενδέχεται να αλλοιώσει τις ιδιότητες των υλικών καθώς προκαλεί αλλαγή της φάσης τους (από στερεά σε υγρή) κατά τη μεταφορά του υλικού από το δότη στο υπόστρωμα του αποδέκτη. Η αλλαγή στη φάση των υλικών καθιστούσε μη αποδοτική την εκτύπωση κεραμικών και άλλων ανόργανων ή οργανικών υλικών. Τέλος, τόσο η τήξη όσο και η στερεοποίηση του υλικού στο στρώμα του δέκτη προκαλούν το σχηματισμό διεπαφών μεταξύ γειτονικών περιοχών του υλικού με αποτέλεσμα τεράστιες αλλαγές στις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητές του.

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα της πρωταρχικής αυτής μεθόδου, με την πάροδο του χρόνου έγιναν πολλές αλλαγές και βελτιώσεις. Κομβικής σημασίας θεωρήθηκε η αλλαγή στα στάδια προετοιμασίας του στρώματος του δότη. Πιο συγκεκριμένα, λόγω του ότι τα υλικά που εναποτίθενται στο δότη είναι σε πολλές μορφές, αν επιλεγεί προσεκτικά το υλικό του δότη, πολλά εμπόδια αυτής της τεχνικής μπορούν να εξαλειφθούν καθώς ταυτόχρονα θα αλλάξει η αλληλεπίδραση της δέσμης με το επιλεγμένο υλικό. Σημαντικό επίσης είναι ότι η αλλαγή στο υλικό του δέκτη δεν προκαλεί κάποια τροποποίηση της διάταξης, καθώς η παρασκευή του στρώματος του δέκτη αποτελεί ξεχωριστό στάδιο και δεν επηρεάζει ούτε την επιλογή και δημιουργία του στρώματος του αποδέκτη ((Pique, 2018) [13]).

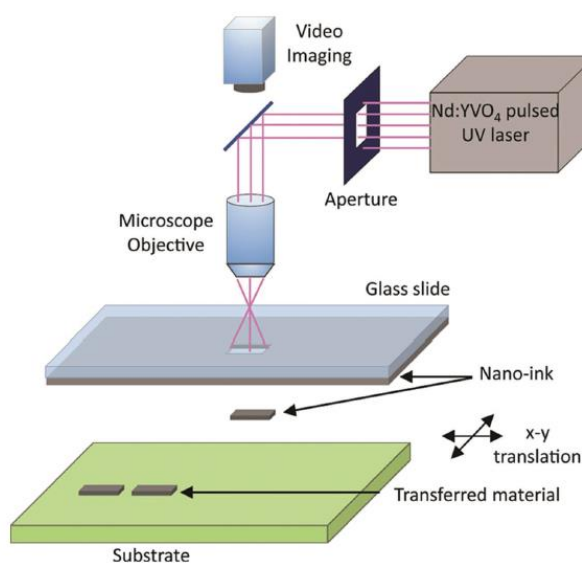
Σε αυτό το σημείο οφείλουμε να περιγράψουμε την τεχνική της εμπρόσθιας εκτύπωσης με laser (Εικόνα 6). Πρόκειται λοιπόν για μία τεχνική εκτύπωσης στην οποία τα φωτόνια της ακτινοβολίας laser χρησιμοποιούνται ως κινητήρια δύναμη για την εκτόξευση μικρού όγκου υλικού από ένα υπόστρωμα (πηγή/δότη) σε ένα υπόστρωμα υποδοχής (δέκτης), με αποτέλεσμα την τοπική εναπόθεση υλικού. Τα δύο αυτά στρώματα βρίσκονται είτε σε μικρή απόσταση μεταξύ τους είτε σε στενή επαφή (από 0.1μm έως 1000 μm) (Morales, 2018) [38]), και είναι τοποθετημένα



Εικόνα 7: Τεχνική LIFT. Η δέσμη laser (a) προσπίπτει μέσα από κατάλληλα οπτικά εξαρτήματα (πχ μάσκα) (b) και έπειτα διαπερνά τη διαπερατή μεμβράνη του στρώματος του δότη (στρώμα φορέων) (d). Στη συνέχεια απορροφάται από το υλικό του δότη (σε υγρή ή στερεά κατάσταση) (e) και όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία ξεπεράσει ένα κατώφλι, το υλικό εκτοξεύεται (f) και προωθείται στο στρώμα του αποδέκτη (g) [12]

παράλληλα το ένα προς το άλλο. Αρχικά, η παλμική δέσμη του laser εστιάζεται μέσα από κατάλληλο οπτικό σύστημα φακών (Εικόνα 7) και έπειτα προσπίπτει στο υπόστρωμα του προς εκτύπωση υλικού (δότη). Το στρώμα αυτό διαθέτει μία διαπερατή στην ακτινοβολία του laser μεμβράνη (γνωστό ως υπόστρωμα φορέων, carrier substrate) (συνήθως γυαλί, quartz, Fused Silica κτλ.) η οποία επικαλύπτεται με μία

λεπτή στρώση είτε υγρού (όπως μελάνια νανοσωματιδίων κάποιων μετάλλων) είτε στερεού υλικού (μέταλλα, ημιαγωγοί, υπεραγωγοί, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, πολυμερή, βιοϋλικά κτλ.), είτε υλικού υπό τη μορφή πάστας, που αποτελεί πηγή για τη μεταφορά του υλικού (πάχους που κυμαίνεται από 0.1 μm έως 100 μm) (Morales, 2018) [38]). Η δέσμη laser διαδίδεται κατά μήκος του διαφανούς υποστρώματος και έπειτα απορροφάται από το επικαλυμμένο με υλικό στρώμα του δότη (που βρίσκεται στην



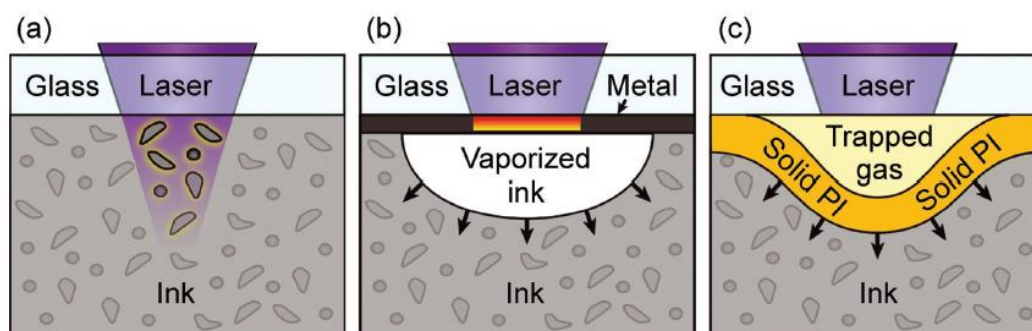
Εικόνα 6: Τυπική Διάταξη LIFT [15]

πίσω επιφάνεια του ((Nagel, 2012) [12])). Όταν η προσπίπτουσα δέσμη ακτινοβολίας laser ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο κατώφλι, τότε το υλικό εξάγεται από το δότη και προωθείται στο στρώμα του δέκτη. Μετά από πεπερασμένο αριθμό επαναλήψεων της παραπάνω διαδικασίας, αποτυπώνεται στον αποδέκτη το σχήμα που επιθυμούμε.

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει πολλαπλά πλεονεκτήματα γεγονός που οδηγεί στο να αποκτά, ιδίως τα τελευταία χρόνια, αυξημένο ενδιαφέρον. Αρχικά, λόγω του ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτύπωση σύνθετων υλικών σε ένα βήμα μεταφοράς, από

κάποιο δότη στο στρώμα του αποδέκτη, επιλέγεται για την κατασκευή μικροσυσκευών, που απαιτούν την εναπόθεση ευαίσθητων υλικών με παράλληλη διατήρηση των ιδιοτήτων τους. Επίσης, πλεονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων (όπως της εκτύπωσης inkjet που αναφέρθηκε στην ενότητα 1.1.3 η οποία απαιτεί ακροφύσιο για την εναπόθεση ενός υλικού) καθώς δεν είναι απαραίτητη η χρήση μάσκας για την εκτύπωση. Ακόμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, το υλικό από το οποίο αποτελείται ο δότης μπορεί να είναι είτε υγρό είτε στερεό, με αποτέλεσμα όλο και περισσότερα υλικά να μπορούν να εναποτεθούν με αυτή την τεχνική για την δημιουργία των επιθυμητών διατάξεων.

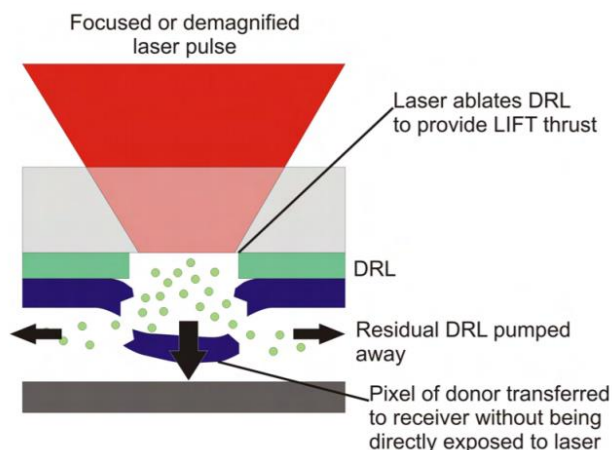
Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές παραλλαγές της μεθόδου LIFT (Εικόνα 8), όπως αυτή της χρήσης ενδιάμεσου στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης (DRL-LIFT), την Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation Direct-Write (MAPLE-DW), τη Laser-Induced Thermal Imaging (LITI) καθώς και τη τεχνική Blister-Actuated Laser-Induced Forward Transfer (BA-LIFT). Από όλες αυτές τις παραλλαγές εμείς θα περιγράψουμε εκείνη της δυναμικής απελευθέρωσης, καθώς ήταν αυτή που επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία. Επιπρόσθετα θα αναλύσουμε το μηχανισμό εκτύπωσης ανάλογα με το είδος του υλικού του στρώματος του δότη (solid state LIFT, liquid state LIFT), δίνοντας έμφαση σε αυτόν της εκτύπωσης LIFT δότη σε στερεή κατάσταση (που εφαρμόστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία).



Εικόνα 8: Βελτιωμένες εκδοχές της τεχνικής LIFT. (a) LIFT, (b) DRL-LIFT, (c) BA-LIFT [15]

1.3.2 LIFT με χρήση ενδιάμεσου στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης (DRL LIFT, Dynamic Release Layer)

Με βάση τα μειονεκτήματα της πρωταρχικής μεθόδου του LIFT, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.3.1, αναζητήθηκαν παραλλαγές αυτής προκειμένου αυτά τα προβλήματα να εξαλειφθούν. Μία από τις πρώτες προσπάθειες για τη βελτίωση της τεχνικής LIFT, είναι εκείνη που αφορά στη χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος

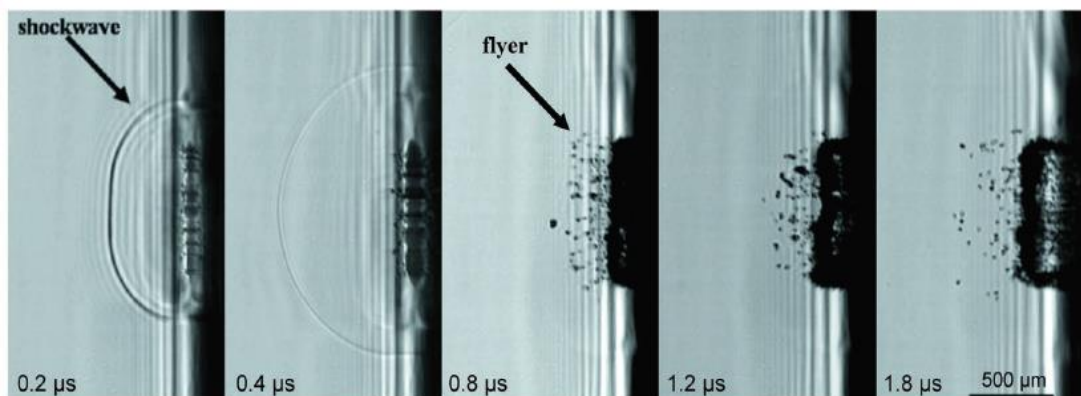


δυναμικής απελευθέρωσης, ή αλλιώς DRL-LIFT (Dynamic Release Layer) (Εικόνες 9 και 10). Σε αυτή ένα στρώμα, συνήθως σε στερεή κατάσταση, τοποθετείται ανάμεσα στα στρώματα διαφανούς φορέα

Εικόνα 9: DRL-LIFT. Ένα ενδιάμεσο στρώμα υλικού τοποθετείται μεταξύ του διαφανούς υποστρώματος και του στρώματος του δέκτη. Η δέσμη του laser προσπίπτει σε αυτό, και έπειτα από την απορρόφησή του από το ενδιάμεσο στρώμα ακολουθεί η εξάχνωσή του. Τέλος, με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες ώθησης του τμήματος του υλικού του δέκτη κάτω από το DRL, και το υλικό εναποτίθεται στο στρώμα του αποδέκτη [26]

και δότη προκειμένου να απορροφήσει την ακτινοβολία της προσπίπτουσας δέσμης laser. Στη συνέχεια εξαχνώνεται παρέχοντας έτσι την απαραίτητη ώθηση προκειμένου να εκτυπωθεί το υλικό του δότη στο στρώμα του αποδέκτη. Με αυτό τον τρόπο, δεν επηρεάζεται το προς εκτύπωση υλικό, και μάλιστα προστατεύεται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία ενώ ταυτόχρονα επιτρέπεται και η εκτύπωση ευαίσθητων υλικών όπως βιολογικών. Ένας άλλος λόγος χρήσης αυτού του ενδιάμεσου στρώματος είναι στην περίπτωση που το υλικό του δότη δεν παρουσιάζει έντονη απορρόφηση στη συγκεκριμένη δέσμη laser που χρησιμοποιούμε στη διάταξή μας, χωρίς να απαιτείται κάποια τροποποίησή του. Ωστόσο οφείλουμε να τονίσουμε ότι η μέθοδος DRL-LIFT δε μπορεί πάντα να προστατέψει πλήρως το υλικό του στρώματος του δότη. Ακόμα DRL έχει χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση που το φιλμ του δότη είναι υγρό.

Το στρώμα που χρησιμοποιείται στην DRL-LIFT ενδέχεται να είναι μέταλλο ή οξειδίο μετάλλου (Au, Al, Ti, Ag κτλ. (Tolbert, 1993) [21], (Fardel, 2007) [22]), πάχους 20-100 nm, καθώς και κάποιο φωτοευαίσθητο πολυμερές όπως τριαζίνη (triazene_TP) (Brown, 2010) [24], (Nagel, 2008) [25]), με πάχος στρώματος ως και 1 μm. Όσον αφορά τα μεταλλικά DRL, μόλις απορροφήσουν την προσπίπτουσα δέσμη laser προκαλείται η τήξη τους με μηχανισμό όπως εκείνον της πρωταρχικής μεθόδου LIFT. Η εξάχνωση του DRL αφήνει ορισμένα κατάλοιπα στο στρώμα του αποδέκτη, χωρίς ωστόσο να έχει παρατηρηθεί αλλοίωση των ιδιοτήτων της εκτυπωμένης δομής (Serra, 2019) [15]).



Εικόνα 10: DRL-LIFT σε πραγματικό χρόνο ([15], [40])

1.4 Αλληλεπίδραση δέσμης laser με την ύλη – Μηχανισμοί απορρόφησης

Όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα, υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που επηρεάζουν την τεχνική LIFT και πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν. Η τεχνική LIFT στηρίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας του laser από τη διεπαφή του υποστρώματος του προς μεταφορά υλικού (στο υπόστρωμα του δότη) και του διαπερατού στην ακτινοβολία του laser υποστρώματος. Εκτός λοιπόν από την κατάλληλη επιλογή του laser, στην οποία βασίζονται μηχανισμοί όπως αλλαγή φάσης, τήξη, εξάτμιση, αποδόμηση του υλικού κτλ., κομβικής σημασίας είναι και οι ιδιότητες του προς μεταφορά υλικού (φυσικοχημικές).

Όταν η δέσμη του laser προσπέσει σε ένα υλικό τότε ένα ποσοστό αυτής απορροφάται από το υλικό ενώ το υπόλοιπο απλώς το διαπερνά. Η απορρόφηση της ενέργειας του laser εξαρτάται τόσο από το μήκος κύματός του όσο και από τις οπτικές ιδιότητες του υλικού, καθώς και από το συντελεστή ανάκλασης του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής ανάκλασης (πχ μέταλλα) τόσο περισσότερο θα είναι και το ποσό ακτινοβολίας που θα ανακλαστεί στο περιβάλλον. Το βάθος οπτικής διείσδυσης της ακτινοβολίας στο υλικό δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\delta_{\alpha\pi} = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4k\pi} \quad (m) \quad (1)$$

όπου α ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης του υλικού (m^{-1}), λ το μήκος κύματος της φωτεινής ακτινοβολίας laser και k το μιγαδικό μέρος του δείκτη διάθλασης του υλικού, ή αλλιώς συντελεστής απόσβεσης ($n_{\text{υλικού}} = n + ik$, όπου n το πραγματικό και k το φανταστικό μέρος).

Η ποσότητα αυτή (σχέση (1)) ορίζεται ως το βάθος στο οποίο μπορεί να φτάσει η ακτινοβολία του laser μέσα στο υλικό, μειωμένη κατά ένα παράγοντα $1/e$ (περίπου 37%) σε σχέση με την αρχικά προσπίπτουσα στο υλικό δέσμη. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, απορροφούν τη φωτεινή ακτινοβολία, αυξάνοντας ολόένα την ενέργειά τους λόγω της ενέργειας των φωτονίων που

απορρόφησαν. Ιδίως στα μέταλλα η δέσμη του laser απορροφάται αμέσως από τα αρχικά κιάλας στρώματα του υλικού, λόγω του μικρότερου βάθους διείσδυσης (10-20 nm). Προκειμένου να μη καταστραφεί το υλικό μας (ή να αλλοιωθούν οι ιδιότητες του) κατά την έκθεση του στην ακτινοβολία του laser, επιθυμούμε το βάθος διείσδυσης να είναι όσο το δυνατό μικρότερο.

Η εξερχόμενη από το υλικό ένταση της ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση:

$$I = I_0 * e^{-ax} \text{ (Beer – Lambert's Law)} \quad (2)$$

όπου I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, x το πάχος του υλικού (m) και a και πάλι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού (m^{-1}). Η απορρόφηση συναρτήσσει του οπτικού βάθους διείσδυσης προκαλεί μείωση της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας.

Εκτός όμως από τα φαινόμενα απορρόφησης, κυριαρχούν άλλοι μηχανισμοί (σε μικρές διαστάσεις σωματιδίων, επιφάνειες με πάχος λεπτότερο του οπτικού βάθους διείσδυσης) όπως τα διεγερση επιφανειακών πλασμονίων και ηλεκτρονική σκέδαση.

1.5 Χρονική διάρκεια των παλμών laser

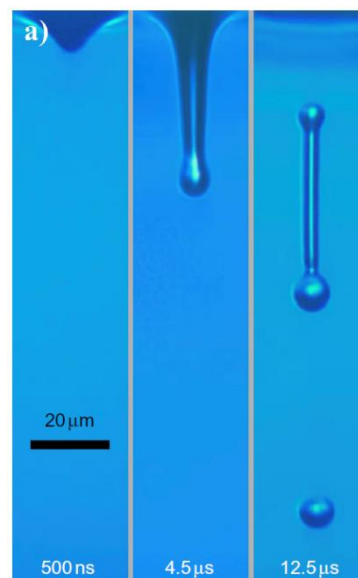
Σημαντικό ρόλο όμως διαδραματίζει και η χρονική διάρκεια του παλμού του laser. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση που οι παλμοί του laser που έχουμε επιλέξει είναι μεγάλοι χρονικά, δηλαδή είναι της τάξης των μερικών ns που ισοδυναμούν με 10^{-9} s, τότε η ακτινοβολία της προσπίπτουσας δέσμης μετατρέπεται σχεδόν εξολοκλήρου σε θερμότητα μέσα στο υλικό. Αυτό συμβαίνει καθώς ο μέσος χρόνος κρούσεων των ηλεκτρονίων κυμαίνεται μεταξύ των 10^{-14} s και 10^{-13} s, με αποτέλεσμα σε διάρκεια ns οι συγκρούσεις μέσα στο υλικό (τόσο μεταξύ ηλεκτρονίων όσο και μεταξύ ηλεκτρονίων και φωνονίων) θα είναι όλο και περισσότερες. Επομένως στην ακτινοβολία με παλμούς μεγάλης χρονικής διάρκειας, το θερμικό κύμα προλαβαίνει να διαδοθεί στο υλικό και να δημιουργήσει μία τιγμένη ζώνη μέσα στον όγκο του. Η εξάτμιση πραγματοποιείται από το υγρό μέταλλο με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η εξασφάλιση μεγάλης ακρίβειας επεξεργασίας ((Chichkov, 1996) [35]).

Πλέον είναι όλο και πιο ευρεία η χρήση laser με πολύ μικρή διάρκεια παλμού, της τάξης των femtosecond, που ισοδυναμούν με 10^{-15} s, και των picosecond (10^{-12} s). Αναλυτικότερα, με επιλογή τέτοιου είδους laser, η διάρκεια του παλμού είναι μικρότερη από το χρονική επαναφορά των ηλεκτρονίων (cooling time) με αποτέλεσμα να θεωρούνται αμελητέες οι συζεύξεις ηλεκτρονίων και πλέγματος. Η διαδικασία αφαίρεσης με χρήση laser μπορεί να θεωρηθεί ως απευθείας μετάβαση από τη στερεά κατάσταση σε αυτή των ατμών. Το πλέγμα θερμαίνεται δημιουργώντας ατμούς και πλάσμα και εφόσον η ενέργεια μεταφέρεται στο πλέγμα τα ηλεκτρόνια ψύχονται. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι μεταξύ άλλων η μεγάλη ακρίβεια και καθαρότητα επεξεργασίας, ιδίως των μετάλλων, με laser. Ακόμα, οι πολύ στενοί

χρονικά παλμοί laser είναι προτιμητέοι για την εξάλειψη των θερμικών φαινομένων και την εκτύπωση δομών μικρότερων διαστάσεων.

1.6 Liquid-Phase Laser-Induced Forward Transfer

Στην περίπτωση που το υλικό του δότη, το οποίο επιθυμούμε να εναποθέσουμε σε συγκεκριμένο στρώμα αποδέκτη, είναι σε υγρή κατάσταση, τότε η κατηγορία του LIFT που χρησιμοποιείται είναι αυτή του LIFT υγρής φάσης (Liquid Phase Laser-Induced Forward Transfer) (Εικόνα 11). Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει την εκτύπωση δομών, όπως μεταλλικών νανοσωματιδίων (υπό τη μορφή μελανιού ή πάστας), βιοϋλικών, υγρών υλικών υπό τη μορφή μελάνης ή πάστας αλλά και φυσικά βιολογικών διαλυμάτων. Το γεγονός ότι διατηρείται η κατάσταση της φύσης του υλικού (παραμένει διαρκώς υγρό) έχει σαν αποτέλεσμα τη διατήρηση της δομής του υλικού, των ιδιοτήτων του και της βιολογικής του δραστηριότητας. Η αρχική ιδέα δόθηκε από τους Bohandy et al. όταν παρατήρησαν πως κατά τη μεταφορά του στερεού υλικού από το υπόστρωμα του

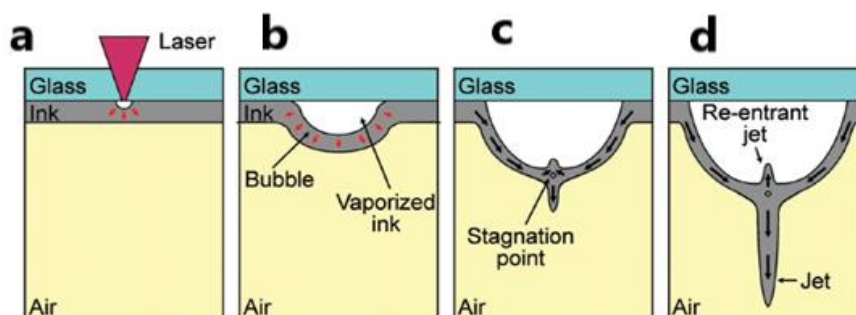


Εικόνα 11: Liquid Phase LIFT. Εναπόθεση του υγρού υλικού

δότη σε αυτό του αποδέκτη, πραγματοποιούνταν τήξη αυτού και συνεπώς το υλικό που εκτυπωνόταν ήταν σε υγρή κατάσταση (προτού στερεοποιηθεί). Ένα μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη ακρίβεια εκτύπωσης.

Η τεχνική της εκτύπωσης LIFT από δότη που βρίσκεται σε υγρή κατάσταση συνοψίζεται στο μηχανισμό που θα περιγραφεί παρακάτω, που εξαρτάται άμεσα από την τιμή της πυκνότητας ενέργειας της δέσμης του laser που επιλέγουμε (Εικόνα 12). Φωτεινή ακτινοβολία εστιάζεται κατάλληλα και προσπίπτει στη διεπιφάνεια του υλικού προς εναπόθεση, και του διάφανου υποστρώματος του δότη. Όταν η δέσμη του laser «συναντήσει», με τιμή πυκνότητας ενέργειας κάτω από συγκεκριμένο κατώφλι (Εικόνα 12 a), τη διεπιφάνεια του στρώματος του υγρού υλικού του δότη με το διαπερατό στην ακτινοβολία του laser υποστρώματος, αυξάνεται τοπικά η θερμοκρασία του υλικού (ξεπερνώντας αυτή της θερμοκρασίας βρασμού του υγρού υλικού του δότη) με αποτέλεσμα την εξάτμιση αυτού και το σχηματισμό μίας φυσαλίδας αέρα υψηλής πίεσης, μετατοπίζοντας την ελεύθερη επιφάνεια του υλικού (χωρίς όμως να απελευθερώνεται υλικό στον αποδέκτη, καθώς η φυσαλίδα αυτή σταδιακά καταρρέει πίσω στο δότη). Όταν η πυκνότητα ενέργειας του laser αποκτήσει μια ενδιάμεση τιμή τότε η φυσαλίδα διαστέλλεται με αποτέλεσμα να ψύχεται το αέριο εντός της κοιλότητάς της και άρα μείωση της πίεσης (Εικόνα 12 b). Μόλις η πίεση εντός της φυσαλίδας εξισωθεί με την εξωτερική, τότε η φυσαλίδα σπάει (Εικόνα 12 c) και σχηματίζεται ένας στενός, λεπτός και σταθερός υγρός πίδακας υλικού (jet

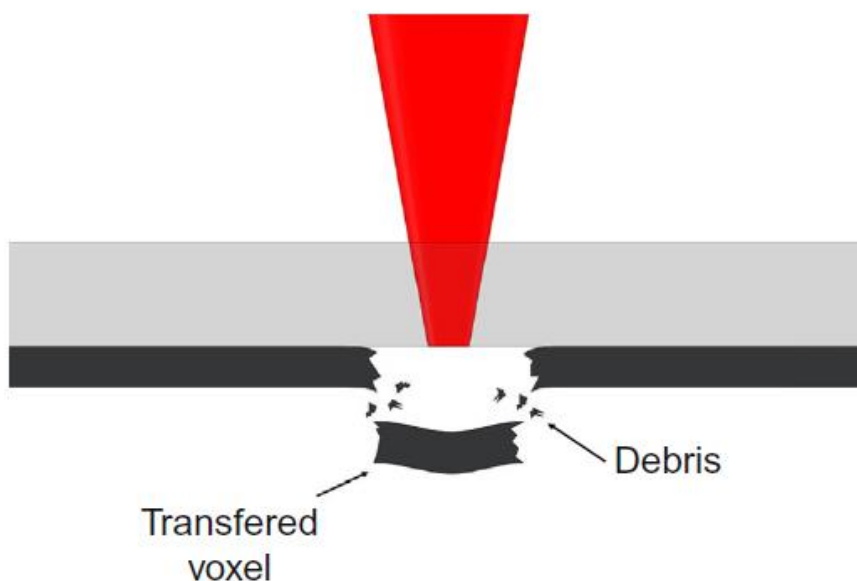
formation) που εγκαταλείπει το στρώμα του δότη και εναποτίθεται σε αυτό του αποδέκτη (Εικόνα 12 d). Τη στιγμή που ο υγρός πίδακας υλικού φτάσει στο στρώμα του αποδέκτη σχηματίζεται σταγόνα (υγρό πίδακας) της οποίας οι διαστάσεις καθορίζονται από τη σύσταση και τις ρεολογικές ιδιότητες του μελανιού (ιξώδες, ιξωδοελαστική συμπεριφορά, επιφανειακή τάση κτλ.), τις παραμέτρους του laser, όπως η διάμετρος του παλμού, το πάχος του στρώματος του δότη (που κυμαίνεται από 1 μm έως περίπου 100 μm (Serra, 2019) [15]) καθώς και από την πυκνότητα ενέργειας του laser, αλλά και από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά (ιδιότητες διαβροχής) του στρώματος του αποδέκτη. Τέλος, όταν η πυκνότητα ενέργειας έχει αρκετά υψηλή τιμή, η εναπόθεση του υλικού στο στρώμα του αποδέκτη είναι πλέον ανεξέλεγκτη αφήνοντας πολλά συντρίμια υλικού ((Pique, 2018) [13], (Serra, 2019) [15]).



Εικόνα 12: Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργεί η μέθοδος Liquid-Phase LIFT [15]

1.7 Solid-Phase Laser-Induced Forward Transfer

Στη τεχνική της Solid-Phase Laser-Induced Forward Transfer το προς εκτύπωση υλικό στο στρώμα του δότη είναι, όπως φαίνεται και από το όνομά της, σε στερεά κατάσταση. Όπως αναφέραμε στην ενότητα 1.3.1, η πρωταρχική τεχνική LIFT που εφάρμοσαν οι Bohandy et al. αφορούσε εκτύπωση μεταλλικού υλικού σε στερεά κατάσταση. Η πρόομη αυτή Solid-Phase LIFT στηριζόταν στο μηχανισμό της θέρμανσης του υλικού, με αποτέλεσμα την αλλαγή της φάσης του υλικού, μόλις η θερμοκρασία του ξεπεράσει την θερμοκρασία βρασμού, και το λιώσιμο του στερεού υλικού και τη μερική εξάτμισή του. Μόλις το υλικό αυτό, σε υγρή πλέον κατάσταση, εγκαταλείψει το στρώμα του δότη και εναποτεθεί σε αυτό του αποδέκτη, στερεοποιείται (και έτσι υπόκειται σε ακόμα μία αλλαγή φάσης) ολοκληρώνοντας τη διαδικασία εκτύπωσης. Ωστόσο, λόγω των μειονεκτημάτων αυτής της τεχνικής (που αναφέρθηκαν αναλυτικά στην ενότητα 1.3.1) χρησιμοποιήθηκαν παραλλαγές της (ορισμένες από αυτές περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες) προκειμένου να προστατεύεται το υλικό από την διαρκή αλλαγή φάσης και επομένως να παραμένει το υλικό στη στερεά κατάσταση πριν και μετά την εκτύπωση.

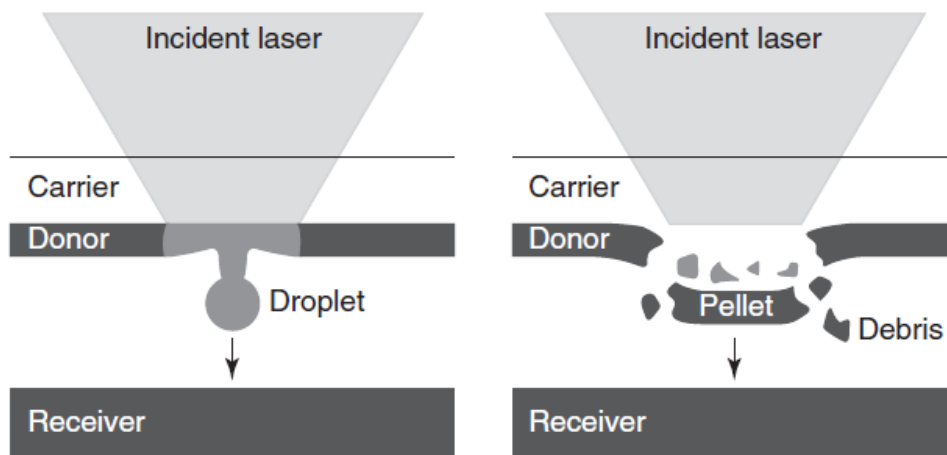


Εικόνα 13: Τεχνική Solid-Phase Laser-Induced Forward Transfer [38]

Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργεί η εκτύπωση στερεού υλικού με LIFT στηρίζεται στα βήματα που θα περιγραφούν στη συγκεκριμένη ενότητα (Εικόνα 13). Αρχικά, όπως και στην εκτύπωση LIFT υγρής φάσης, η δέσμη του laser που επιλέγουμε εστιάζεται κατάλληλα. Το υλικό του δότη αποτελείται από υπόστρωμα διαφανούς υλικού (στην ακτινοβολία του laser) καθώς και ενός φιλμ στερεού υλικού πάχους έως ενός μικρομέτρου. Παράλληλα με το στρώμα του δότη, τοποθετείται το στρώμα του αποδέκτη σε πολύ μικρή απόσταση από αυτόν, δηλαδή μικρότερη των 100 μm ((Pohl, 2015) [41]). Η ακτινοβολία του laser αλληλεπιδρά με το φιλμ του υλικού προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας του και συνεπώς αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό του υλικού. Λόγω θερμικών και μηχανικών καταπονήσεων στη διεπαφή του εναποτιθέμενου στο δότη φιλμ υλικού, και του διαπερατού στην ακτινοβολία του laser υποστρώματος, δημιουργούνται ρωγμές οι οποίες διαδίδονται κατά μήκος του υλικού μέχρι τη μηχανική θραύση αυτού. Τότε ένας μικρός όγκος του υλικού (voxel) αφαιρείται από το στρώμα του δότη και εκτυπώνεται στο στρώμα του δέκτη. Το σχήμα και το μέγεθος του μεταφερόμενου υλικού καθορίζεται από το σχήμα της προσπίπτουσας δέσμης του laser. Συγκρίνοντας την τεχνική του solid phase LIFT με την πρωταρχική εκδοχή της εκτύπωσης LIFT (που περιγράφηκε στην ενότητα 1.3.1), όπου το υλικό θερμαινόταν τοπικά με αποτέλεσμα την τήξη του, παρατηρούμε ότι το υλικό σε αυτή την περίπτωση δε λιώνει παρά ωθείται μηχανικά, γεγονός που το προστατεύει από αλλοίωση των ιδιοτήτων του (Εικόνα 14).

Ωστόσο μερικές φορές ενδέχεται να μην έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα με τη συγκεκριμένη τεχνική λόγω του ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας του laser, όπως αναφέραμε, ενδέχεται να προκαλέσει τήξη του στερεού στρώματος και αλλοίωση των ιδιοτήτων του, καθώς και η εκτυπωμένη δομή να έχει ατέλειες. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα αξιοποιούνται τεχνικές όπως αυτή της χρήσης ενός ενδιάμεσου δυναμικού στρώματος το οποίο θα απορροφήσει την ακτινοβολία και θα ωθήσει το υλικό στον αποδέκτη χωρίς να επηρεαστεί η δομή αυτού.

Ένας ακόμα λόγος που ενδέχεται να επηρεάσει την ποιότητα της εκτύπωσης, και αποτελεί μια βασική διαφορά του LIFT στερεάς φάσης από το LIFT υγρής φάσης, είναι η δημιουργία ενός ακουστικού κύματος/παλμού κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του υλικού από το στρώμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη. Πιο συγκεκριμένα, κατά την ακτινοβόληση του υλικού από τη δέσμη του laser δημιουργείται ένα ακουστικό κύμα το οποίο προηγείται της εναπόθεσης του υλικού στο στρώμα του αποδέκτη. Μόλις φτάσει στον αποδέκτη το κύμα ανακλάται προς τα πίσω και συναντά τον όγκο του υλικού που θα εκτυπωθεί στον αποδέκτη, με αποτέλεσμα να υπάρχει πιθανότητα να αποσυντεθεί η δομή του προς μεταφορά υλικού. Όμως το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί αν μειωθεί η πίεση (ακόμα και σε συνθήκες κενού) και ελαττωθεί η απόσταση μεταξύ του δότη και του αποδέκτη, καθώς με αυτό τον τρόπο δεν δίνεται η δυνατότητα στο ακουστικό παλμό να εξελιχθεί ((Parazoglou, 2017) [39], (Morales, 2018) [38]).



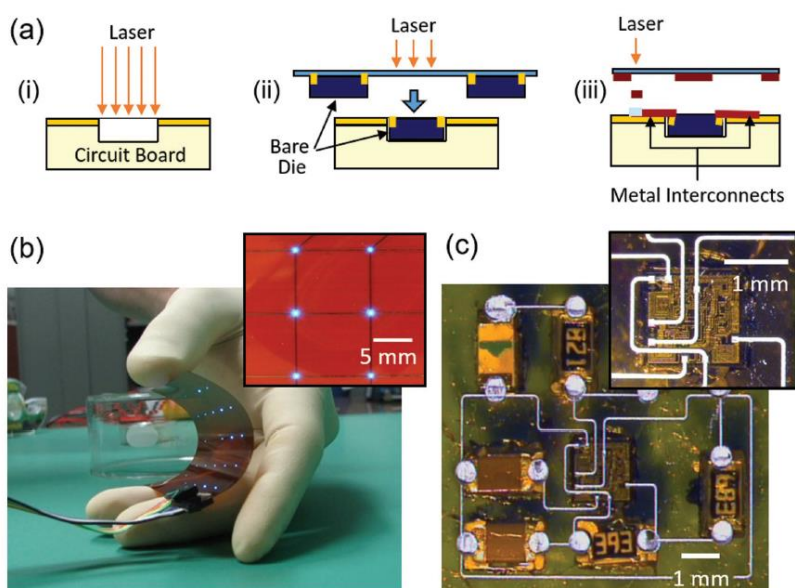
Εικόνα 14: Σύγκριση Liquid-Phase LIFT με Solid-Phase LIFT [41]

1.9 Ενδεικτικές εφαρμογές της τεχνικής LIFT

Η τεχνική LIFT, όπως επίσης και κάθε παραλλαγή αυτής, χρησιμοποιείται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, ιδίως στο πεδίο των ηλεκτρονικών και φυσικά της μικροηλεκτρονικής. Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε σε ορισμένες σημαντικές εφαρμογές στις οποίες η τεχνική LIFT είναι ιδιαίτερα αποδοτική.

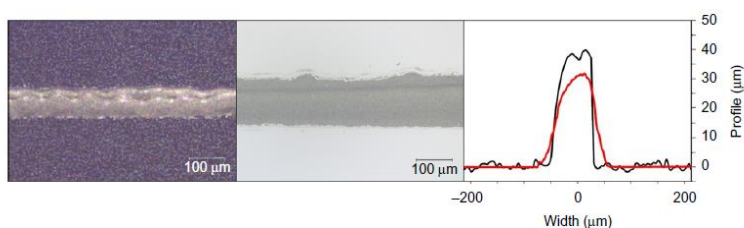
Αρχικά, λόγω της ευελιξίας όσον αφορά την επιλογή των υλικών τόσο του δότη όσο του αποδέκτη, η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί για την εκτύπωση μεταλλικών υλικών, οργανικών και ανόργανων υλικών, αγωγίμων μελανιών ή υλικών υπό τη μορφή πάστας, πολυμερών και άλλων ημιαγωγίμων υλικών. Τα υλικά αυτά θα αξιοποιηθούν, είτε ως στρώματα δότη είτε αποδέκτη (όπου με κατάλληλη επιλογή μπορούμε να επιλέξουμε εύκαμπτα υποστρώματα χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές) για την κατασκευή στοιχείων ενός κυκλώματος ((Chrissey, 2000) [44]), (Wang, 2010) [45]) όπως πυκνωτών, πηνίων, μεταλλικών υλικών όπως Au αντιστάσεων (πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί με την τεχνική MAPLE-DW ((Piqué, 1999) [27])), τρανζίστορ

και οργανικών τρανζίστορ (όπου ενδέχεται να χρησιμοποιηθούν πολυμερή) (Organic Thin-Film Transistor OTFTs), διόδων εκπομπής φωτός (LED) (Εικόνα 15) και οργανικών διόδων εκπομπής (OLED), ηλεκτροδίων και διασυνδέσεων μεταξύ των στοιχείων του κυκλώματος και φυσικά σε πολλές άλλες εφαρμογές. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζει η LIFT στην περίπτωση των εκτυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων είναι το σχετικά χαμηλό κόστος, ταχύτητα επεξεργασίας και σχεδιασμού των επιθυμητών δομών, διατήρηση των ιδιοτήτων των υλικών πριν και μετά την εκτύπωσή τους, καθώς και το γεγονός ότι σε επόμενο βήμα η τεχνική αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για περαιτέρω επεξεργασία της δομής (μικρομηχανική μέθοδος αφαίρεσης υλικού, θερμική επεξεργασία).



Εικόνα 15: Κατασκευή με την τεχνική LIFT: (α) ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (σε μορφή σχεδίου), (β) LED μπλε ακτινοβολίας σε εύκαμπτο υπόστρωμα, (γ) blinker circuit [15]

Εκτός από τις παραπάνω εφαρμογές, η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην κατασκευή φωτοβολταϊκών (Εικόνα 16) καθώς και διατάξεων που



Εικόνα 16: Εκτύπωση διαφόρων μεταλλικών γραμμών (αργύρου σε μορφή πάστας) σε φωτοβολταϊκά με την τεχνική LIFT [38]

απαιτούν βιολογικά υλικά (όπως βιολογικοί και χημικοί αισθητήρες κτλ.). Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τα ηλιακά πάνελ με κατάλληλη επιλογή υλικών (ακόμα και οργανικών υλικών και πολυμερών) μπορεί να δημιουργηθούν περιοχές υψηλού ντοπαρίσματος είτε στην εμπρόσθια είτε στην οπίσθια επιφάνεια του πάνελ. Ακόμα, με την τεχνική LIFT κατασκευάζονται μεταλλικές γραμμές ή αλλιώς διασυνδέσεις που λειτουργούν ως ηλεκτρόδια της πάνω επιφάνειας της ηλιακής κυψελίδας και στη βελτίωση της απόδοσής τους ((Colina, 2015) [46]).

Όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα, η τεχνική LIFT ενδείκνυται για μεταφορά ευαίσθητων και πολύπλοκων υλικών, όπως βιοϋλικών (κυττάρων, πρωτεϊνών,

αντισωμάτων, DNA κτλ.) χωρίς αλλοίωση της βιολογικής τους δραστηριότητας και των ιδιοτήτων τους. Για αυτό ακριβώς το λόγο είναι ιδιαίτερα σημαντική η συμβολή της τεχνικής αυτής για το σχεδιασμό κατάλληλων αισθητήρων. Ένα παράδειγμα βιοαισθητήρα που κατασκευάστηκε με την τεχνική LIFT είναι η διάταξη μίας τεχνητής ηλεκτροχημικής μύτης για ανίχνευση πτητικών μορίων συγκεκριμένης οσμής, για προσδιορισμό μολυσματικών ουσιών στα τρόφιμα ((Palla-Papavlu, 2014) [[47](#)]).

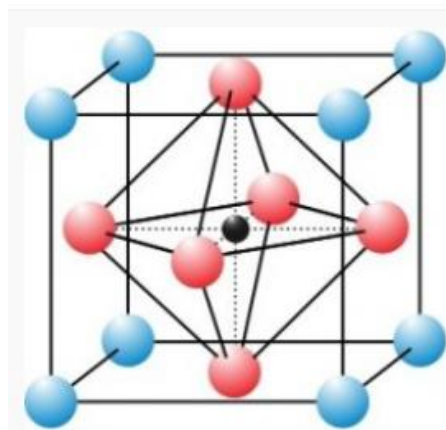
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ

2.1 Εισαγωγή στους Περοβσκίτες

Μία οικογένεια υλικών που ειδικά στις μέρες μας παρουσιάζει όλο και μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, ιδίως σε εφαρμογές του κλάδου της οπτοηλεκτρονικής και φωτονικής καθώς και στις ηλιακές κυψελίδες, είναι οι περοβσκίτες. Τα υλικά αυτά (ορυκτά), στη μορφή του οξειδίου ασβεστίου και τιτανίου, $CaTiO_3$, ανακαλύφθηκαν το 1839 από το Ρώσο ορυκτολόγο Count Lev Aleksevich von Perovski, από τον οποίο πήραν και το όνομά τους ((Varma, 2018) [48]). Ο χημικός τύπος που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει αυτά τα κρυσταλλικά στερεά υλικά είναι ο ABX_3 , όπου τα στοιχεία A και B αναπαριστούν τα κατιόντα και το στοιχείο X τα ανιόντα αντίστοιχα (είτε αλογόνα είτε οξείδια)

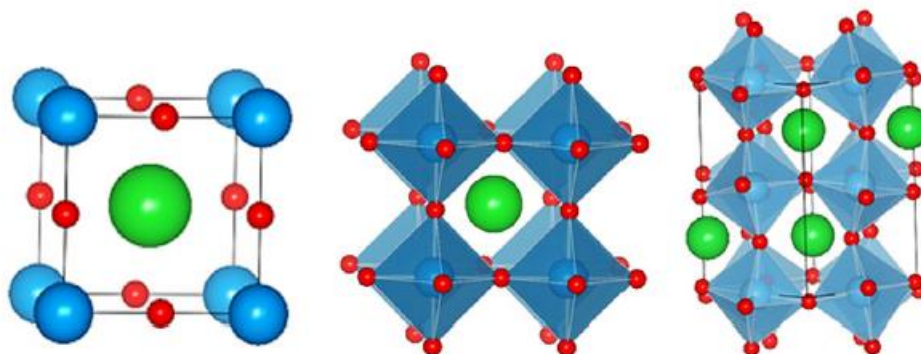
(Εικόνα 17 και 18). Επισημαίνουμε ότι το κατιόν A είναι πολύ μεγαλύτερο από το κατιόν B. Το μικρότερο κατιόν, δηλαδή το B, τοποθετείται το κέντρο της κυβικής δομής ενώ στις κορυφές του κύβου συναντώνται τα κατιόντα A. Στα μέσα των εδρών του κύβου εντοπίζονται τα ανιόντα X. Ανάλογα με το είδος του ανιόντος διακρίνουμε διαφορετικές κατηγορίες περοβσκιτών όπως τα περοβσκιτικά οξείδια (ABO_3) καθώς και τα περοβσκιτικά αλογονίδια (ABX_3 όπου το X είναι κάποιο αλογόνο όπως Cl, Br, I κτλ.), τα οποία στη συνέχεια τα διακρίνουμε σε μεταλλικά περοβσκιτικά αλογονίδια (όπου το κατιόν A είναι κάποιο μέταλλο όπως Cs ή MA (CH_3NH_3) καθώς και στα αλκαλικά περοβσκιτικά αλογονίδια. Η ιδανική δομή των περοβσκιτών είναι αυτή των περοβσκιτικών οξειδίων (ABO_3), η οποία έχει κυβική συμμετρία ((Καρναχωρίτη, 2018) [50]). Ιδιαίτερα γνωστή κατηγορία οργανομεταλλικών (και μίξης οργανικών και ανόργανων μετάλλων στο κατιόν A) περοβσκιτικών αλογονιδίων είναι εκείνα που τη θέση του κατιόντος B λαμβάνει ο μόλυβδος (Pb) (organometal lead halide perovskites, $APbX_3$ (όπου μελετήθηκε και στην παρούσα διπλωματική).

Ανάλογα με το είδος των ατομών και μορίων που τοποθετούνται στις θέσεις του κύβου που προαναφέρθηκαν, οι ιδιότητες, όπως υπεραγωγιμότητα, ιδιότητες καταλύτη, φεροηλεκτρισμού, μεγάλο φάσμα απορρόφησης, ειδικά στο όρατο, ενέργεια δέσμευσης εξιτονίων (binding exciton energy, η οποία είναι χαμηλή στην κατηγορία αυτών των υλικών), διηλεκτρική σταθερά (η οποία διαθέτει υψηλή τιμή), σιδηροηλεκτρικές και άλλες ιδιότητες αυτών των υλικών αλλάζουν και αποκτούν όλο και περισσότερο ενδιαφέρον ((Varma, 2018) [48]). Συνεπώς η επιλογή των στοιχείων που θα χρησιμοποιηθούν για σχηματισμό δομής περοβσκίτη είναι καθοριστική για τις οπτικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες και επομένως για το είδος της εφαρμογής στην οποία θα αξιοποιηθούν. Είναι λοιπόν εμφανές ότι υπάρχουν πολλές διαφορετικές



Εικόνα 17: Δομή Περοβσκίτη: ABX_3 . Οι σφαίρες με μπλε χρώμα είναι τα κατιόντα A, οι κόκκινες τα ανιόντα X και η μαύρη το κατιόν B [49]

εκδοχές αυτής της κατηγορίας των υλικών γεγονός που τους προσδίδει ακόμα μεγαλύτερο ενδιαφέρον για ποικιλία εφαρμογών.



Εικόνα 18: Ιδανική κυβική δομή περοβσκιτών. Με μπλε απεικονίζονται τα κατιόντα A, με πράσινο τα κατιόντα B ενώ με κόκκινο τα ανιόντα X [54]. Στη μεσαία εικόνα παρουσιάζεται εναλλακτικά η κυβική δομή, απεικονίζοντας και τους δεσμούς μεταξύ κατιόντων B και ανιόντων X (B-X) για το σχηματισμό των BX_6 οκταέδρων.

2.2 Βασικά στοιχεία των περοβσκιτών

2.2.1 Κρυσταλλική Δομή Περοβσκιτών

Όπως αναφέραμε και στην Ενότητα 2.1, η ιδανική δομή των περοβσκιτών είναι αυτή των ABO_3 , όπου το A είναι κατιόν μεγάλο μέγεθος και το B κάποιο κατιόν μικρότερου μεγέθους ενώ το ρόλο του ανιόντος λαμβάνει το δισθενές οξυγόνο O^{2-} . Στην ιδανική αυτή λοιπόν περίπτωση κυβικής δομής, που ανήκει στην ομάδα (cubic space group) $Pm\bar{3}m$, η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει μία φορά τα στοιχεία του χημικού της τύπου, ενώ η ακμή του κύβου έχει μήκος 3.9 Å. Μέσα στην οκταεδρική δομή που σχηματίζουν τα οξυγόνα, είναι τοποθετημένο το κατιόν B ενώ στις μη κατειλημμένες θέσεις μεταξύ των οκταέδρων εντοπίζονται τα κατιόντα A ((Borowski, 2010) [52]) (στις κορυφές λοιπόν βρίσκονται τα κατιόντα B ενώ στο κέντρο της κυψελίδας βρίσκονται τα κατιόντα A).

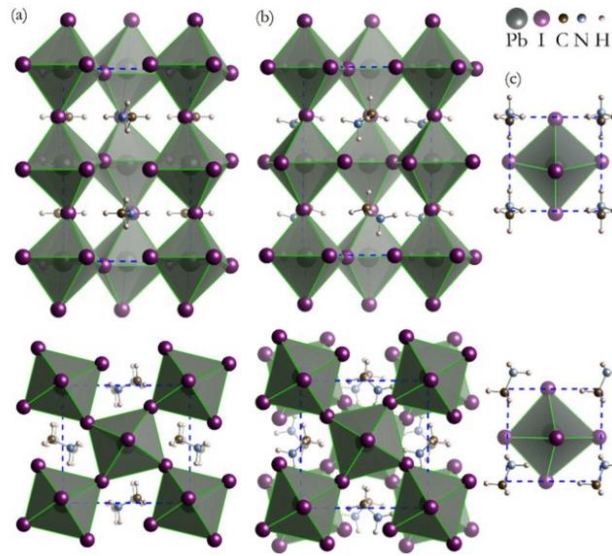
Γενικότερα για ένα περοβσκίτη με δομή ABX_3 , στην ιδανική περίπτωση (όπου τα άτομα/μόρια απεικονίζονται ως σφαιρίδια) θα θέλαμε τα άτομα να εφάπτονται το ένα στο άλλο. Πιο συγκεκριμένα, αν ορίσουμε ως a τη σταθερά πλέγματος, επιθυμούμε η απόσταση μεταξύ των B και X στοιχείων του περοβσκίτη να ισούται με $a/2$ ενώ η απόσταση μεταξύ των A και X να είναι ίση με $\sqrt{2}a/2$. Ωστόσο δεν είναι πάντα εφικτό να επιτευχθεί η ιδανική δομή ενός περοβσκίτη, και εμφανίζονται πολλές παραλλαγές αυτής, καθώς τα διάφορα μεγέθη και σθένη των συστατικών του περοβσκίτη οδηγούν σε αποκλίσεις από αυτή τη δομή και έτσι εμφανίζεται κάπως παραμορφωμένη. Για το λόγο αυτό ορίστηκε ένας **παράγοντας ανοχής t**, που ορίζεται ως **παράγοντας Goldschmidt** και εκφράζει τις αποκλίσεις της δομής που έχουμε από την ιδανική κυβική δομή. Ακόμα ο όρος αυτός εκφράζει και τη σταθερότητα της δομής του περοβσκίτη των οποίο μελετάμε καθώς και τη συμμετρία του πλέγματός του. Αναλυτικότερα, η σχέση με την οποία υπολογίζεται ο παράγοντας αυτός είναι:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (3)$$

Όπου R_A, R_B, R_X η ιοντική ακτίνα του κατιόντος A, B και του ανιόντος X αντίστοιχα.

Επίσης, λόγω του ότι κάθε ανιόν X συνδέεται με δύο κατιόντα B και τέσσερα κατιόντα A, θα πρέπει στην ιδανική περίπτωση όπου τα ιόντα αυτά εφάπτονται μεταξύ τους, να ισχύει η σχέση:

$$R_A + R_X = \sqrt{2}(R_B + R_X) \quad (4)$$



Εικόνα 19: Παραλλαγές στη συμμετρία της δομής του περοβσκίτη $MAPbI_3$ (α) ορθορομβική δομή, (β) τετραγωνική, (γ) κυβική [55]

Στην ιδανική λοιπόν περίπτωση της κυβικής δομής, από τη σχέση (4) προκύπτει ότι ο παράγοντας ανοχής θα είναι ίσος με τη μονάδα. Προκειμένου να κατανοήσουμε αν ένα υλικό έχει τη δομή περοβσκίτη, θα πρέπει να ελέξουμε αν ο παράγοντας ανοχής βρίσκεται εντός του διαστήματος $0.75 < t \leq 1$ ((Borowski, 2010) [52], (Καρναχωρίτη, 2018) [50]). Με βάση πειραματικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι κυβική δομή παρουσιάζουν και περοβσκιτικά οξειδία που ο παράγοντας Goldschmidt τους είναι λίγο μικρότερος από τη μονάδα, συγκεκριμένα $0.89 \leq t \leq 1$. Για τα περοβσκιτικά αλογονίδια η κυβική δομή παρουσιάζεται όταν ο παράγοντας ανοχής κυμαίνεται από $0.85 \leq t \leq 1.11$. Όταν ο παράγοντας ανοχής κυμαίνεται από $0.75 < t < 0.89$ τότε η δομή του περοβσκίτη τείνει σε ορθορομβική δομή, ενώ όταν η τιμή του είναι μικρότερη του 0.75 ή αρκετά μεγαλύτερη της μονάδας το υλικό δεν παρουσιάζει δομή περοβσκίτη ((Iyasele, 2020) [53], (Chen, 2015) [54]) (διαφορετικές δομές του περοβσκίτη $MAPbI_3$ παρουσιάζονται στην Εικόνα 19).

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των περοβσκιτών συνδέονται άμεσα με τους δεσμούς που σχηματίζουν τα κατιόντα B με τα ανιόντα X (που σχηματίζουν τα οκτάεδρα BX_6 , Εικόνα 29), ενώ το μέγεθος του κατιόντος A καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις αποκλίσεις

από την ιδανική κυβική δομή και τη μεταβολή της συμμετρίας του κρυστάλλου. Η κυβική δομή θεωρείται ιδανική καθώς τότε έχουμε υψηλό βαθμό των B-X δεσμών με αποτέλεσμα βέλτιστες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Όταν ο παράγοντας Goldschmidt είναι μικρότερος της μονάδας, οι δεσμοί B-X συμπιέζονται και οι δεσμοί των κατιόντων A με τα ανιόντα X θα αντισταθμίσουν τον κενό χώρο που δημιουργείται. Με αυτό τον τρόπο τα οκτάεδρα θα περιστραφούν ελαφρώς οδηγώντας σε χαμηλότερη συμμετρία. Αντιθέτως όταν ο παράγοντας Goldschmidt ξεπερνά τη μονάδα, δηλαδή το κατιόν A διαθέτει αρκετά μεγάλο μέγεθος ή το κατιόν B έχει πολύ μικρό μέγεθος, τότε εξασφαλίζεται υψηλότερη συμμετρία και καταλήγουμε σε δομές όπως αυτή της σταθερής εξαγωνικής δομής ((Chen, 2015) [54]). Εκτός όμως από όσα αναφέραμε, το μέγεθος των ιόντων που απαρτίζουν τον περοβσκίτη καθορίζουν και τη διάσταση που θα λάβει (τρισδιάστατη 3D, δισδιάστατη 2D ή ακόμα και μονοδιάστατη 1D). Έτσι στην περίπτωση που το κατιόν A έχει αρκετά μεγάλο μέγεθος, τότε ο παράγοντας Goldschmidt είναι αρκετά μικρότερος της μονάδας και η διαστατικότητα του περοβσκίτη μειώνεται αρκετά.

Επιπλέον υπάρχουν και περισσότεροι παράγοντες που καθορίζουν την απόκλιση από την ιδανική κυβική δομή ενός περοβσκίτη. Αρχικά, εκτός από το μέγεθος των ιόντων που το αποτελούν, η συμμετρία του και συνεπώς η δομή του επηρεάζεται και από το είδος της κρυσταλλικότητας του υλικού (μονοκρυσταλλικό/πολυκρυσταλλικό) καθώς και τη μορφολογία του. Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία, οξειδωση, η πίεση και η ύπαρξη ή μη μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου είναι και αυτοί σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική σύσταση του περοβσκίτη με αποτέλεσμα να προκαλούν αποκλίσεις από την κυβική δομή. Για παράδειγμα, έρευνες απέδειξαν ότι μειώνοντας τη θερμοκρασία οι περοβσκίτες υποβάλλονται σε αλλαγή φάσης και επομένως μεταβαίνουν από την κυβική δομή στην τετραγωνική και από αυτή στην ορθορομβική ((Chen, 2015) [54]).

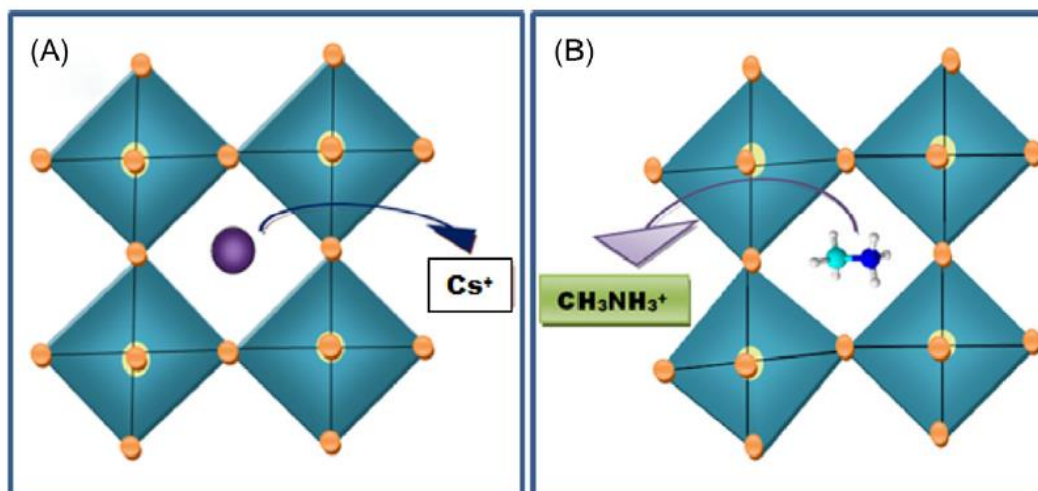
Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, η ποικιλία των περοβσκιτών είναι μεγάλη λόγω των πολλών πιθανών συνδυασμών ιόντων που μπορούμε να επιλέξουμε. Ωστόσο οφείλουμε να τονίσουμε ότι οι επιλογές των ιόντων (εκτός από το ότι θα πρέπει να είναι κατάλληλες ώστε να σχηματίζεται δομή περοβσκίτη βάσει ένδειξης του παράγοντα ανοχής) θα πρέπει να υπακούουν στον κανόνα διατήρησης του φορτίου ώστε η μοναδιαία κυψελίδα να είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, δηλαδή στη σχέση:

$$q_A + q_B + 3q_X = 0 \quad (5)$$

Όπου q_A , q_B και q_X τα φορτία των κατιόντων A και B, και του ανιόντος X.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η κατηγορία των υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων (συγκεκριμένα ιωδίου), τόσο σε δισδιάστατη όσο και σε τρισδιάστατη δομή, η οποία θα διερευνηθεί σε βάθος στην ακόλουθη ενότητα.

2.2.2 Οργανικά-ανόργανα υβριδικά περοβσκιτικά αλογονίδια (Organic-inorganic Hybrid Halide perovskites)



Εικόνα 20: Οργανικά-Ανόργανα περοβσκιτικά αλογονίδια: (α) ανόργανος περοβσκίτης, όπου τη θέση του κατιόντος A λαμβάνει το καίσιο, Cs, (b) υβριδικός περοβσκίτης όπου το κατιόν A καταλαμβάνεται από το οργανικό μόριο CH₃NH₃ (μεθυλαμόνιο MA) [48]

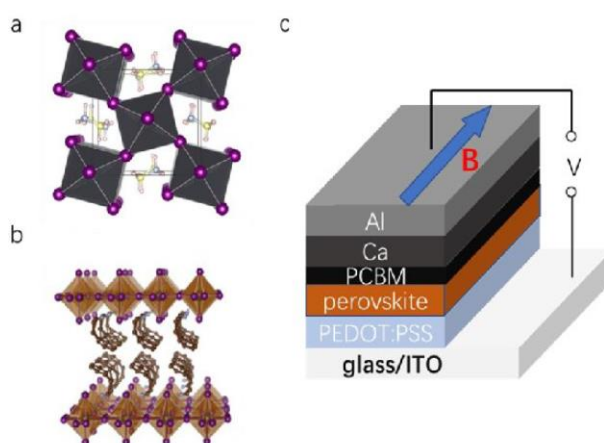
Όταν τη θέση του ανόργανου κατιόντος A λαμβάνει ένα οργανικό κατιόν ενώ τη θέση του ανιόντος λαμβάνει κάποιο αλογόνο, τότε οδηγούμαστε στο σχηματισμό των υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων (organic-inorganic Hybrid Halide Perovskites), μιας κατηγορίας περοβσκιτών που εγείρουν το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων τους. Οι organic-inorganic Hybrid Halide Perovskites μπορούν να κατασκευαστούν με μεγάλη ποικιλία οργανικών κατιόντων, στο τμήμα A της δομής του περοβσκίτη, και για αυτό το λόγο οι παραγόμενες δομές ποικίλουν τόσο ως προς τις ιδιότητες όσο και ως προς τη διαστατικότητα. Η διάταξη των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα γίνεται με τρόπο παρόμοιο με τα περοβσκιτικά οξείδια, που αναφέρθηκαν στην Ενότητα 2.2.1. Αναλυτικότερα, κάθε δισθενές κατιόν B (τοποθετημένο στις κορυφές της κυψελίδας) περιβάλλεται από έξι τω πλήθος ανιόντα αλογόνου, σχηματίζοντας οκτάεδρο BX₆, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το B, ενώ το κατιόν A βρίσκεται στο κέντρο της δομής (Εικόνα 20). Γενικότερα το μέγεθος του κατιόντος A, αν και όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.2.1 δεν συνδέεται άμεσα με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του περοβσκίτη, λόγω του ότι επηρεάζει τον παράγοντα ανοχής (δηλαδή την απόκλιση από την ιδανική κυβική συμμετρία) αλλάζει τη συμμετρία της δομής αλλά και τη διάσταση του περοβσκίτη και συνεπώς αλλάζει και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του και το ενεργειακό του διάκενο. Όταν επιλέγουμε μικρής ιοντικής ακτίνας οργανικό κατιόν A (όπως MA (Methylammonium), FA (Formamidinium) κτλ.) τότε οδηγούμαστε σε τρισδιάστατη δομή. Αντιθέτως, αν χρησιμοποιήσουμε οργανικό κατιόν μεγάλης ιοντικής ακτίνας (αλλά έως κάποιο άνω όριο καθώς μετά από αυτό αλλοιώνεται η δομή), τότε ο παράγοντας ανοχής προσεγγίζει τη μονάδα, επιτυγχάνεται

υψηλή συμμετρία και το ενεργειακό διάκενο ελαττώνεται ((Pellet, 2014) [56]), (Chen, 2015) [54]).

Τα πιο συνηθισμένα οργανικά κατιόντα που επιλέγονται σε αυτή την κατηγορία περοβσκιτών, στη θέση του κατιόντος A, είναι το MA, FA καθώς και μίξη τόσο αυτών των δύο (όπως πραγματοποιήθηκε για τους τρισδιάστατους περοβσκίτες που μελετήσαμε στην παρούσα διπλωματική εργασία) όσο και άλλων οργανικών κατιόντων. Όσον αφορά το MA ή CH_3NH_3 , πρόκειται για υλικό όπου στην περίπτωση του ιδιαίτερα συνηθισμένου περοβσκίτη MAPbI_3 έχει ενεργειακό διάκενο περίπου 1.55 eV ((Pellet, 2014) [56]) η τιμή του οποίου μπορεί να μειωθεί περαιτέρω, συγκεκριμένα στα 1.4 eV προσθέτοντας οργανικά μόρια FA στη δομή του (οδηγώντας στην κατηγορία των 3D περοβσκιτών που πραγματευτήκαμε πειραματικά στη διπλωματική αυτή $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$, όπου $x=[0,1]$). Ο περοβσκίτης αυτός έχει τετραγωνική συμμετρία και απορροφά έντονα στα 820 nm. Στην περίπτωση του φορμαμιδίνιου FA ή αλλιώς $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, προκύπτει μία ακόμη γνωστή δομή περοβσκίτη, αυτή του FAPbI_3 , με ενεργειακό διάκενο 1.43-1.48 eV ((Chen, 2015) [54]). Η συμμετρία του ενώ προσεγγίζει την ιδανική κυβική, λόγω παραμορφώσεων στους δεσμούς του FA με το ιώδιο, I, το ασύμμετρο κατιόν FA τοποθετείται εκτός του κέντρου εντός του οκταέδρου, με αποτέλεσμα ο περοβσκίτης να αποκτά τελικά τριγωνική δομή. Η κατάλληλη ανάμιξη κατιόντων για τοποθέτησή τους στη θέση του A στο χημικό τύπο του περοβσκίτη, οδηγεί σε βελτιωμένες ιδιότητες και μειωμένα ενεργειακά διακένα.

Στη θέση του κατιόντος B στο χημικό τύπο του περοβσκίτη (ABX_3) στην περίπτωση των περοβσκιτών της οικογένειας που μελετάμε, μπορεί να λάβει κάποιο μεταλλικό κατιόν της IVA ($14^{\text{ης}}$ ομάδας) ομάδας του περιοδικού πίνακα, δηλαδή στοιχεία όπως Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} κτλ.. Ο μόλυβδος έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο λόγω του ότι έχει αποδειχθεί πως είναι περισσότερο σταθερό και έχει μεγαλύτερη αποδοτικότητα από τα υπόλοιπα στοιχεία της ίδιας ομάδας. Καθώς μεταβαίνουμε από το μόλυβδο στο γερμάνιο μειώνεται η σταθερότητα της προκύπτουσας δομής λόγω της μειωμένης επίδρασης των ζευγών ηλεκτρονίων ((Chen, 2015) [54]). Όπως και στην περίπτωση του κατιόντος A, ως κατιόν B μπορούν να χρησιμοποιηθεί μίξη μεταλλικών υλικών, όπως για παράδειγμα $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$.

Όσον αφορά το ανιόν X στην οικογένεια των περοβσκιτικών αλογονιδίων, είναι όπως φαίνεται και από το όνομά της κάποιο αλογόνο, δηλαδή στοιχείο της VIIA (ή $17^{\text{ης}}$ ομάδας) του περιοδικού πίνακα. Ανάλογα με το είδος του αλογόνου που επιλέγουμε, πετυχαίνουμε και διαφορετικές ιδιότητες που αξιοποιούνται σε κατάλληλες εφαρμογές.



Εικόνα 21: Χρήση του 3D περοβσκίτη MAPbI_3 (a) και του 2D $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ σε διάταξη LED [58]

Καθώς μεταβαίνουμε από το γλώριο στο ιώδιο παρατηρείται μετακίνηση του φάσματος απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αν για την κατασκευή ενός περοβσκιτικού αλογονιδίου επιλέξουμε ως ανιόν το ιώδιο, I, τότε οδηγούμαστε σε πιο σταθερές δομές (το ιώδιο επιλέχθηκε και στους 3D περοβσκίτες που μελετήσαμε πειραματικά στην παρούσα εργασία), λόγω του ότι έχει ομοιοπολικό χαρακτήρα στη δομή του, όπως ο μόλυβδος που αναφέραμε προηγουμένως. Επιλέγοντας γλώριο, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι προκύπτουν διατάξεις πολύ μεγαλύτερης απόδοσης (ιδίως στον κλάδο των ηλιακών κυψελίδων), λόγω των βελτιωμένων μηκών διάχυσης και χρόνου ζωής των φορέων. Αντίστοιχα χρησιμοποιώντας κάποιο άλλο αλογόνο οι περοβσκίτες αποκτούν χαρακτηριστικά επιθυμητά σε διαφορετικό είδος εφαρμογών ((Chen, 2015) [54]).

Η συγκεκριμένη οικογένεια περοβσκιτών παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά. Αρχικά, λόγω του χαμηλού τους μεγέθους μπορούν να αξιοποιηθούν σε εύκαμπτες διατάξεις, όπως φορητές συσκευές, σε διατάξεις LED (Εικόνα 21) ενώ ακόμα έχει μετρηθεί πειραματικά η απόδοσή τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, η οποία φτάνει το 30%. Επιπρόσθετα μπορούν να κατασκευαστούν με εύκολο τρόπο σε χαμηλές θερμοκρασίες και διαθέτουν έντονο οπτικό φάσμα απορρόφησης σε μικρό, αλλά κατάλληλο για αποδοτική συλλογή φορτισμένων φορέων, πάχος γεγονός που τα καθιστά ιδανική επιλογή σε ηλιακές κυψελίδες ((Chen, 2015) [54]). Ακόμη, υπάρχει δυνατότητα προσαρμογής του ενεργειακού διάκενου ανάλογα με τις απαιτήσεις της διάταξης στην οποία αυτοί θα ενσωματωθούν, ωστόσο αυτό έχει συγκεκριμένο εύρος τιμών επηρεάζοντας την απόδοσή του σε δεδομένες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Επιπλέον, ένα ακόμα μειονέκτημα των υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων είναι η μειωμένη σταθερότητα της δομής τους, καθώς επηρεάζονται έντονα από εξωτερικούς παράγοντες (όπως υγρασία) και τα οργανικά μέρη που το αποτελούν δε μπορούν να αντέξουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

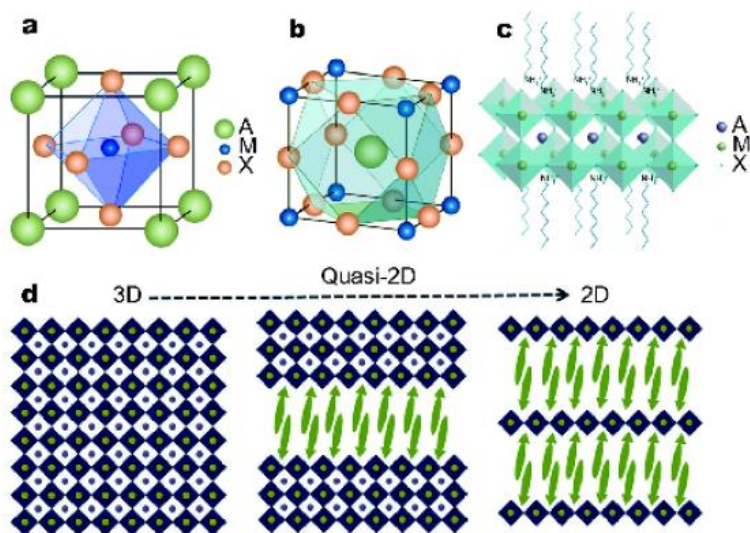
2.3 Τρόποι σύνθεσης περοβσκιτών

Σε πολλές εφαρμογές (όπως και στη χρήση του ως δότης στην τεχνική LIFT που εφαρμόσαμε στην παρούσα διπλωματική) ο περοβσκίτης ενσωματώνεται ως στρώμα ενός λεπτού φιλμ υλικού. Το λεπτό αυτό στρώμα του περοβσκίτη παρασκευάζεται είτε με τεχνικές κενού είτε με τεχνικές εναπόθεσης διαλυμάτων δίνοντας μεγάλη σημασία στην ποιότητα και το πάχος του. Λόγω του ότι οι τεχνικές κενού προϋποθέτουν και εξάτμιση του οργανικού συστατικού ταυτόχρονα με του ανόργανου, απαιτώντας έτσι ειδικό εξοπλισμό, που δε διαθέτουν όλα τα ερευνητικά ιδρύματα, παρότι έδιναν καλύτερα αποτελέσματα σταδιακά αντικαθίστανται από τις τεχνικές εναπόθεσης διαλυμάτων που ολοένα και βελτιώνονται [59]. Η παρασκευή του στρώματος από περοβσκίτη μπορεί να γίνει σε διεργασίες ενός ή δύο βημάτων. Σε αυτές του ενός βήματος, εναποτίθεται ένα πρώιμο διάλυμα σε υγρή μορφή το οποίο μόλις εκτεθεί σε υψηλή θερμοκρασία δίνει το λεπτό υμένιο του περοβσκίτη. Σε εκείνες των δύο

βημάτων, το μεταλλικό αλογονίδιο και τα οργανικά μέρη περιστρέφονται με την τεχνική του spin-coating, και εναποτίθενται σε ξεχωριστά υμένα (υπάρχουν φυσικά και άλλες τεχνικές με τις οποίες μπορεί να επιτευχθεί κάτι τέτοιο) [59].

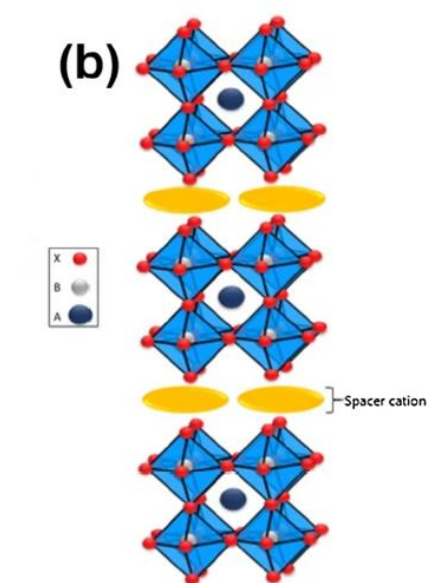
2.4 Περοβσκίτες χαμηλών διαστάσεων (Low-Dimensional perovskites, LD perovskites)

Τα τελευταία χρόνια ένα βασικό χαρακτηριστικό της έρευνας είναι η στροφή σε υλικά μικρότερης διάστασης από τη 3D με στόχο την υλοποίηση διατάξεων ικανών να ξεπεράσουν τα εμπόδια που έθεταν οι τρισδιάστατες δομές υλικών, καθώς και να «γεννηθούν» νέοι επιστημονικοί κλάδοι όπως αυτός της νανοτεχνολογίας. Για το λόγο αυτό αναζητήθηκαν τρόποι μείωσης των διαστάσεων των περοβσκιτών, και οδηγηθήκαμε σε δομές μηδενικής διάστασης, όπως κβαντικών τελιών περοβσκίτη (0D quantum dot perovskites), μίας διάστασης, όπως νανοσωλήνων (1D nanorods/nanowires), καθώς και φυσικά δύο διαστάσεων, όπως νανοστρώματα περοβσκίτη (nanosheets, nanoplatelets). Πρόκειται για περοβσκίτες με μία τουλάχιστον διάσταση στη νανοκλίμακα, δηλαδή από 1 έως 100 nm, και διαθέτουν βελτιωμένες χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, ελκυστικές ιδίως για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

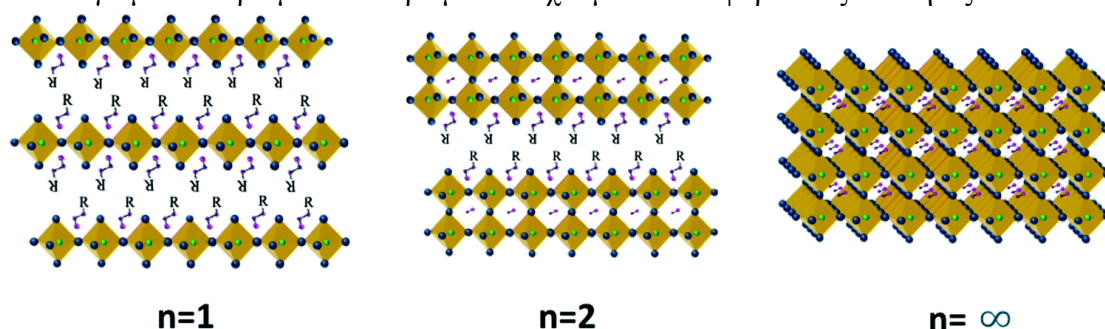


Εικόνα 22: Κρυσταλλική δομή 3D AMX_3 περοβσκιτών (a,d), quasi-2D περοβσκίτες (b) και καθαρών 2D περοβσκιτών [61]

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, στους τρισδιάστατους περοβσκίτες χημικού τύπου ABX_3 τα κατιόντα A γεμίζουν το κενό μεταξύ των οκταέδρων BX_6 . Οκτώ οκτάεδρα συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο σκελετό στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το κατιόν A. Στους δισδιάστατους περοβσκίτες, επιπλέον μεγάλα οργανικά κατιόντα, R (Εικόνα 23), εισάγονται ως «διαχωριστικά φράγματα» μεταξύ των ανόργανων περοβσκιτών (που δε χωρούν εντός των οκταέδρων), απομονώνοντας τα οκτάεδρα αυτά σχηματίζοντας τελικά δομή εναλλακτικώς στοιβαγμένων οργανικών και ανόργανων επιπέδων ((Shuang, 2018) [61], (Reshmi, 2018) [48]). Έτσι, η μείωση της διάστασης ενός περοβσκίτη δημιούργησε μία νέα κατηγορία περοβσκιτών, των λεγόμενων layered-perovskites, δηλαδή ενός άπειρου πλήθους στοιβαγμένων στρωμάτων δισδιάστατων περοβσκιτών δομής ABX_3 , χωρισμένων από ένα στοιχείο (Reshmi, 2018) [48]). Ο χημικός τους τύπος, στην περίπτωση των περοβσκιτικών αλογονιδίων, είναι ο $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, όπου το n εκφράζει το μέγεθος των στοιβαγμένων οκταεδρικών επιπέδων (π.χ. όταν $n = 2$, τότε εννοούμε ότι υπάρχει στρώμα πάχους δύο οκταέδρων BX_6) (Εικόνα 37). Όταν ο αριθμός n τείνει στη μονάδα, τότε έχουμε καθαρή δομή δισδιάστατου περοβσκίτη (όπου το $n = 1$ δηλώνει ότι υπάρχει ένα στρώμα πάχους ενός οκταέδρου BX_6 , $n=2$ δηλώνει ότι υπάρχει στρώμα πάχους δύο οκταέδρων κτλ. (Εικόνα 24)), ενώ για τιμές του n μεγαλύτερες τις μονάδας έχουμε ψευδοδισδιάστατη δομή περοβσκίτη (quasi-2D perovskite) (Εικόνα 22). Όταν το n προσεγγίζει το άπειρο, τότε η δομή του περοβσκίτη είναι τρισδιάστατη (Εικόνα 24). Ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων έχουμε και διαφορετικές ιδιότητες.



Εικόνα 23: Δισδιάστατος περοβσκίτης [62]



Εικόνα 24: Αναπαράσταση Low-Dimensional περοβσκιτών με διαφορετικό μέγεθος στρωμάτων [63]

Προκειμένου να αποκτήσουμε μία εικόνα του τρόπου με τον οποίο σχηματίζονται τέτοιες δομές, θα μπορούσαμε να τις θεωρήσουμε ως προϊόντα τομής κατά μήκος ενός συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού επιπέδου (όπως $\langle 100 \rangle$) μίας αρχικά τρισδιάστατης δομής περοβσκίτη.

Οι ερευνητές κατάφεραν να κατασκευάσουν 2D περοβσκίτες μέσω (α) εναπόθεσης χημικών ατμών (CVD), (β) μηχανικής και υγρής απολέπισης (mechanical and liquid

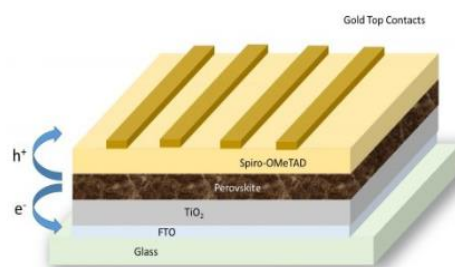
exfoliation), (γ) άμεσης σύνθεσης, (δ) μεθόδων που βασίζονται σε διαλύματα καθώς (ε) διαδικασίας εξάτμισης. Η μέθοδος CVD χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για τη σύνθεση υψηλής ποιότητας κρυστάλλου και μεγάλου πλευρικού μεγέθους (έως και δεκάδες μm ((Changyong, 2018) [64]). Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου, ειδικά στους ανόργανους περοβσκίτες, ήταν η δυσκολία στον έλεγχο του πάχους των 2D νανοφύλλων περοβσκίτη, η οποία επηρεάζει την απόδοσή τους σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Η μηχανική απολέπιση και η άμεση σύνθεση 2D περοβσκίτη από τρισδιάστατους, εφαρμόζεται κυρίως σε RP (Ruddlesden-Popper) περοβσκίτες και είναι κατάλληλη για την κατασκευή πολύ λεπτών στρωμάτων περοβσκιτών. Παρόλο που παρήχθησαν υπέρλεπτα στρώματα, αυτή η μέθοδος δεν είναι πρακτική λόγω έλλειψης ελέγχου του μεγέθους και του πάχους των παραγόμενων στρωμάτων. Η τεχνική υγρής απολέπισης δοκιμάστηκε επίσης και απομάκρυνε αποτελεσματικά τα μεγάλα σωματίδια, αλλά έχει τα ίδια μειονεκτήματα με τη μηχανική απολέπιση καθώς και κακή ποιότητα κρυστάλλου. Αυτές οι μέθοδοι απολέπισης δεν επαρκούν για την κατασκευή συσκευών μεγάλης πυκνότητας και έκτασης ((Letian, 2017) [65]). Μέθοδοι που βασίζονται σε διαλύματα έχουν επίσης αξιοποιηθεί, λόγω της δομής του στρώματος των 2D περοβσκιτών (κυρίως RP), και έχουν κατασκευαστεί επιτυχημένα φιλμ υψηλής ποιότητας κρυστάλλου, ωστόσο με υποχρεωτική χρήση υποστρώματος. Η διαδικασία εξάτμισης βρέθηκε πολλά υποσχόμενη, για τον λόγο ότι οδήγησε σε καλύτερο έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και της ποιότητας των κρυστάλλων των παραγόμενων μεμβρανών ((Letian, 2017) [65]).

Γενικότερα, λόγω μείωσης της διάστασης επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των ιδιοτήτων των περοβσκιτών. Μία βασική ικανότητα αυτών των υλικών είναι η ευκολία αλλαγής του ενεργειακού διάκενου (σημαντικό πλεονέκτημα για διατάξεις όπως LED), λόγω των κβαντικών φαινομένων που σχετίζονται με το μικρό τους μέγεθος, αλλά και η μηχανική τους ευελιξία. Αρκετοί δισδιάστατοι περοβσκίτες παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή στην υγρασία, εν συγκρίσει με τους τρισδιάστατους, λόγω υδροφοβικών αλκυλαμινών στη δομή τους, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερη σταθερότητα της προκύπτουσας διάταξης.

2.5 Εφαρμογές των περοβσκιτών

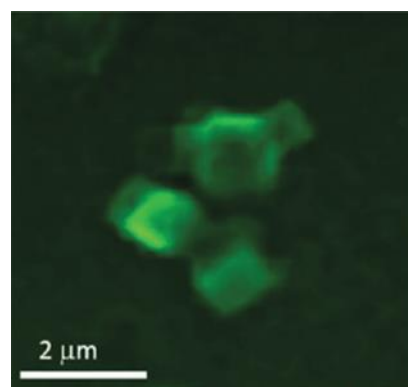
Μία από τις βασικότερες εφαρμογές των περοβσκιτών είναι στα φωτοβολταϊκά πάνελ (Εικόνα 25), λόγω του ότι, όπως αναφέραμε, αυξάνουν πολύ την απόδοση της διάταξης μειώνοντας σημαντικά το κόστος. Παρά την πολύπλοκότητα της δομής τους, οι περοβσκίτες μπορούν σχετικά εύκολα να ενταχθούν σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό. Τα περισσότερα από αυτά έχουν δομή: διαφανούς υποστρώματος-υμένιου από περοβσκίτη-στρώματος που άγει τα ηλεκτρόνια- στρώματος που άγει τις οπές-μεταλλικού υλικού. Ένα παράδειγμα τέτοιου φωτοβολταϊκού φαίνεται στην Εικόνα 38. Πρόκειται για φωτοβολταϊκό τριών στρωμάτων, στιβαγμένων μεταξύ δύο μεταλλικών υλικών. Το στρώμα από περοβσκίτες, λοιπόν, απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία

προκειμένου να δώσει στη συνέχεια τους απαραίτητους ελεύθερους φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές) ώστε μετέπειτα αυτά να ταξιδέψουν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια και εν τέλει να παράξουν ως έξοδο ηλεκτρικό ρεύμα. Κάτω από το στρώμα του περοβσκίτη, τοποθετείται η άνοδος, ημιαγωγίμο δηλαδή υλικό n τύπου, που συλλέγει τα ηλεκτρόνια που «παράγονται» στο ενεργό στρώμα, στην οποία συνήθως τοποθετείται και ένα επιπλέον διαφανές στρώμα υλικού για καλύτερη συλλογή ηλεκτρονίων. Η άνοδος (υλικό που συνήθως είναι TiO_2 , SnO_2 [59]) είναι τοποθετημένη πάνω σε διαφανές υπόστρωμα, συνήθως γυαλί. Πάνω από το ενεργό στρώμα τοποθετείται η κάθοδος (συνήθως Spiro-OMe TAD ή PEDOT:PSS [59]), ημιαγωγίμο δηλαδή υλικό p τύπου, ώστε να συλλεχθούν οι οπές. Ακριβώς πάνω από το στρώμα p τύπου εναποτίθεται επαφή από χρυσό, και ο συνδιασμός αυτής της επαφής με το ημιαγωγίμο στρώμα p τύπου αποτελεί την κάθοδο της διάταξης [66].



Εικόνα 25: Οργανικό φωτοβολταϊκό πάνελ με χρήση περοβσκίτη ως ενδιάμεσου στρώματος [66]

Εκτός από τον κλάδο των ηλιακών κυψελίδων, οι περοβσκίτες μπορούν να αξιοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής. Πιο συγκεκριμένα μία γνωστή εφαρμογή τους είναι στους φωτοανιχνευτές. Οι περοβσκίτες σε αυτές τις διατάξεις μπορούν να ανιχνεύσουν ένα ευρύ φάσμα που κυμαίνεται από το ορατό ως το κοντινό υπέρυθρο ακόμα και ακτίνες X. Λόγω της ευκολίας κατασκευής τους και του χαμηλού τους κόστους μπορούν να τοποθετηθούν ακόμα και σε εύκαμπτα υποστρώματα ((Chen, 2015) [54]). Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις LED, πετυχαίνοντας υψηλή απόδοση (Εικόνα 26). Πιο συγκεκριμένα, FAPbBr_3 έχουν κατασκευαστεί, με μέγεθος που δύναται να προσαρμοστεί ανάλογα με την περίπτωση, μαζί με μικροστρώματα από 2D περοβσκίτες (βρωμιούχου μολύβδου οκτυλαμμωνίου) με εκπομπή στο πράσινο χρώμα (Chin, 2018) [67]). Οι διατάξεις αυτές είχαν εξαιρετική ποιότητα χρώματος εκπομπής καθώς και απόδοση, φωτοφωταύγεια, και ηλεκτροφωταύγεια.



Εικόνα 26: Πράσινη εκπομπή διάταξης LED από περοβσκίτες [67]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: DENSITY FUNCTION THEORY (DFT) ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

3.1 Το Πρόβλημα Πολλών Σωμάτων

Η εξίσωση πολλών σωμάτων του Schrödinger περιγράφει και καθορίζει τη δυναμική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και ηλεκτρονίων ενός στερεού σώματος. Πιο συγκεκριμένα η σχέση αυτή είναι ((Kaxiras, 2003) [69]):

$$H\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) \quad (6)$$

Όπου H η χαμιλτονιανή του συστήματος, $\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\})$ η κυματοσυνάρτηση πολλών σωμάτων (κατάσταση του συστήματος), E η ενέργεια του συστήματος και $\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i$ οι θέσεις ιόντων και ηλεκτρονίων. Η χαμιλτονιανή του προβλήματος πολλών σωμάτων εμπεριέχει και τους τελεστές κινητικής ενέργειας και της δυναμικής ενέργειας λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων και ηλεκτρονίων. Συμπεριλαμβάνοντας τους όρους αυτούς στην εξίσωση της χαμιλτονιανής έχουμε:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j (j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J (J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (7)$$

Προκειμένου να αντιληφθούμε το πρόβλημα, οφείλουμε να αναλύσουμε κάθε έναν από τους όρους της εξίσωσης (7). Οι πρώτοι δύο όροι εκφράζουν τους τελεστές της κινητικής ενέργειας τόσο των ηλεκτρονίων (πρώτος όρος) όσο και των ιόντων (δεύτερος όρος). Ο τρίτος και ο τέταρτος όρος περιγράφουν την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων, ενώ ο πέμπτος και τελευταίος όρος την αλληλεπίδραση των ιόντων με τα ηλεκτρόνια. Συνολικά το άθροισμα των τριών τελευταίων όρων εκφράζει τη δυναμική ενέργεια του συστήματος. Στη σχέση (7) το \hbar , είναι η ανοιγμένη σταθερά του Planck ($\hbar = h/2\pi$ σε μονάδες Js), m_e, M_I οι μάζες των ηλεκτρονίων και ιόντων αντίστοιχα και Z_I ο ατομικός αριθμός του ιόντος.

Λόγω της πολυπλοκότητας της παραπάνω σχέσης στόχος μας είναι να την απλοποιήσουμε ώστε να μπορέσουμε να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα αυτό. Ο δεύτερος όρος της (7) μπορεί να απαλειφθεί λόγω του ότι θεωρούμε πως τα ιόντα (που έχουν μάζα αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων (3-5 ((Kaxiras, 2003) [69]))) κινούνται με σημαντικά μικρότερες ταχύτητες από αυτές των ηλεκτρονίων, ιδίως στην κατάσταση ισορροπίας (προσέγγιση Born-Oppenheimer). Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, ο τελευταίος όρος της εξίσωσης (7) μπορεί να αντικατασταθεί από μία σταθερή τιμή, και επομένως να αγνοηθεί στους υπολογισμούς. Ακόμη, προκειμένου να ελαττωθούν περαιτέρω οι όροι στην εξίσωση (7) θέτουμε ως $V_{ion}(\mathbf{r}_i)$,

το συνολικό εξωτερικό δυναμικό που «αισθάνεται» κάθε ηλεκτρόνιο λόγω της ύπαρξης του ιόντος και τότε η σχέση (7) γίνεται:

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i,I} V_{ion}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j (j \neq i)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (8)$$

Παρά το γεγονός ότι η απλοποιημένη πλέον σχέση (8) λύνει κάποια από τα αρχικά μας προβλήματα, η επίλυση του προβλήματος πολλών σωμάτων εξακολουθεί να είναι ιδιαίτερα σύνθετη λόγω της φύσης των ηλεκτρονίων και επομένως οφείλουμε να ακολουθήσουμε ορισμένες ακόμα προσεγγίσεις. Η δυσκολία εύρεσης της κατάλληλης κυματοσυνάρτησης $\Psi(\mathbf{r}_i)$ έγκειται στο ότι αρχικά, βάσει της απαγορευτικής αρχής του Pauli (αλληλεπίδραση ανταλλαγής, exchange), όταν δύο ηλεκτρόνια ίδιο spin αλλάξουν θέση τότε η κυματοσυνάρτηση θα πρέπει να αλλάξει πρόσημο (απαίτηση για αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση λόγω του ότι τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια). Επιπρόσθετα, βάσει αλληλεπιδράσεων συσχέτισης (correlation), κάθε ηλεκτρόνιο επηρεάζεται άμεσα από την κίνηση κάθε ηλεκτρονίου του συστήματος, οι οποίες σχετίζονται με την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων, δηλαδή τον τρίτο όρο και στη σχέση (7) και στη σχέση (8)). Ο όρος αυτός οδηγεί σε συζευγμένες μερικές διαφορικές εξισώσεις, και συνεπώς δεν επιτρέπει το χωρισμό των μεταβλητών στην εξίσωση Schrödinger όσον αφορά το ηλεκτρονιακό κομμάτι. Προκειμένου να απλοποιηθεί περαιτέρω η σχέση (8) ώστε να ξεπεραστούν τα παραπάνω εμπόδια οφείλουμε να ακολουθήσουμε τη μονοσωματιδιακή προσέγγιση, σύμφωνα με την οποία θεωρούμε το σύστημα ως ένα σύνολο ιόντων και ιδίως μεμονωμένων κβαντικών μηχανικών σωματιδίων που αναπαράγουν τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων ((Kaxiras, 2003) [69]). Σε αυτό το μοντέλο, δεν αγνοούμε τις αλληλεπιδράσεις συσχέτισης και ανταλλαγής, απλώς κάνουμε μία προσέγγιση μέσου πεδίου (δηλαδή τις λαμβάνουμε υπόψιν κατά μέσο όρο ((Kaxiras, 2003) [69])) για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων.

3.2 Προσεγγίσεις Hartree και Hartree-Fock

3.2.1 Προσέγγιση Hartree

Μία λύση στα προβλήματα που περιγράφηκαν στην Ενότητα 3.1, είναι η θεώρηση ότι τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, γνωστή ως προσέγγιση Hartree, και συνεπώς η κυματοσυνάρτηση λαμβάνει τη μορφή:

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (8)$$

Όπου i ο δείκτης που αντιστοιχεί σε κάθε ηλεκτρόνιο, και $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ οι κανονικοποιημένες στη μονάδα μονοσωματιδιακές καταστάσεις που θα είχε κάθε ηλεκτρόνιο ξεχωριστά,

αν αυτή η προσέγγιση ήταν ρεαλιστική. Σε αυτή την προσέγγιση η ολική ενέργεια του συστήματός περιγράφεται στην ακόλουθη σχέση:

$$E^H = \langle \Psi^H | H | \Psi^H \rangle = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) \right| \varphi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle \quad (9)$$

Λόγω του ότι πρέπει το συναρτησιακό της ενέργειας να παρουσιάζει ακρότατο, καταλήγουμε στις ακόλουθες μονοσωματιδιακές εξισώσεις, από όπου μπορούμε να υπολογίσουμε την κυματοσυνάρτηση κάθε ηλεκτρονίου, φ_i , αν όλες οι υπόλοιπες κυματοσυναρτήσεις, φ_j , είναι γνωστές (επιλύοντας μονοσωματιδιακές εξισώσεις Schrödinger):

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{(j \neq i)} \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_j \right\rangle \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (10)$$

Όπου ε_i οι πολλαπλασιαστές Lagrange προκειμένου να εξασφαλιστεί η κανονικοποίηση των εκάστοτε τροχιακών φ_i (περιορισμός $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$). Η εξίσωση (10) λύνεται αυτοσυνεπώς. Αρχικά, επιλέγουμε τυχαίες λύσεις φ_i και τις αντικαθιστούμε στην εξίσωση (10). Στη συνέχεια αυτές θα δώσουν ένα καινούριο σύνολο φ_i' , που θα αντικατασταθεί εκ νέου στην (10) δίνοντας και πάλι ένα ακόμα σύνολο φ_i'' . Συγκρίνουμε τις εκάστοτε λύσεις και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία μέχρις ότου αυτές να αποκλίνουν ελάχιστα μεταξύ τους, και θα καταλήξουμε στην τελική λύση βάσει της αριθμητικής ακρίβειας που έχουμε. Καθόλη τη διαδικασία αυτή θα πρέπει τα τροχιακά να είναι ορθογώνια μεταξύ τους, ώστε μετά το πέρας της να οδηγηθούμε σε ένα σετ τροχιακών, όπου κάθε κυματοσυνάρτηση θα αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο το οποίο θα επηρεάζεται από την ύπαρξη του δυναμικού $V_{ion}(\mathbf{r})$ αλλά και από ένα μέσο δυναμικό λόγω της ύπαρξης των υπόλοιπων ηλεκτρονίων $V_i^H(\mathbf{r})$. Το δυναμικό ορίζεται ως δυναμικό Hartree και εμπεριέχει την άπωση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων ενώ αγνοεί την αλληλεπίδραση ανταλλαγής ((Kaxiras, 2003) [69]):

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_j \right\rangle \quad (11)$$

Με τον τρόπο αυτό, αγνοώντας δηλαδή την αλληλεπίδραση ανταλλαγής, διευκολύνεται το πρόβλημα πολλών σωμάτων.

3.2.2 Προσέγγιση Hartree-Fock

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων, λόγω της φύσης τους ως φερμιόνια, οφείλει να είναι αντισυμμετρική δηλαδή να αλλάζει πρόσημο όταν δύο ηλεκτρόνια ίδιου σπιν αλλάξουν θέση. Στην προσέγγιση Hartree η απαίτηση αυτή δεν ικανοποιούταν, συνεπώς πρέπει να βρεθεί μία ακόμα πιο κατάλληλη προσέγγιση για το πρόβλημα πολλών σωμάτων στην οποία η κυματοσυνάρτηση θα αλλάζει πρόσημο όταν δύο ηλεκτρόνια ανταλλάσσουν συνετεταγμένες. Λύση σε αυτό το ζήτημα μας δίνει η προσέγγιση Hartree-Fock στην οποία για ευκολία δε λαμβάνουμε υπόψιν τα σπιν των ηλεκτρονίων. Συνεπώς η κυματοσυνάρτηση σε αυτή την προσέγγιση θα αντικατασταθεί από την ορίζουσα Slater:

$$\psi^{HF}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (12)$$

Όπου N ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων. Λόγω του ότι η εναλλαγή των θέσεων των ηλεκτρονίων ισοδυναμεί με αλλαγή στις στήλες της ορίζουσας, πράγματι ικανοποιείται η αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης. Η ολική ενέργεια στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \psi^{HF} | H | \psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) \right| \varphi_i \right\rangle \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j (j \neq i)} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle \\ &\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j (j \neq i)} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_j \varphi_i \right\rangle \end{aligned} \quad (13)$$

Οι μονοσωματιδιακές καταστάσεις Hartree-Fock προκύπτουν με εφαρμογή της μεθόδου των μεταβολών ως εξής:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{2} \sum_{(j \neq i)} \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \varphi_i \right\rangle = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (10) και (14) παρατηρούμε ότι η διαφορά τους εντοπίζεται στον τελευταίο όρο της (14), που εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των ηλεκτρονίων. Ωστόσο αυτός ο όρος δε μπορεί να γραφθεί ως $V_i^X(\mathbf{r}_i) \varphi_i(\mathbf{r}_i)$ (όπου το X εκφράζει την αλληλεπίδραση ανταλλαγής exchange) και για το λόγο αυτό πολλαπλασιάζουμε και διαιρούμε με κατάλληλους όρους ώστε να αποκτήσει η

εξίσωση (14) τη μορφή που θέλουμε ((Kaxiras, 2003) [69]). Πιο συγκεκριμένα ορίζουμε την πυκνότητα ενός σωματιδίου καθώς και την ολική πυκνότητα:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (15)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (16)$$

Βάσει των σχέσεων (15) και (16) το δυναμικό Hartree αποκτά τη μορφή:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (17)$$

Ακόμη η μονοσωματιδιακή πυκνότητα ανταλλαγής:

$$\rho_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} \frac{\varphi_i(\mathbf{r}')\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (18)$$

Επομένως βάσει των παραπάνω σχέσεων, η εξίσωση (14) αποκτά τη μορφή:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V_i^X(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (19)$$

Όπου το δυναμικό ανταλλαγής:

$$V_i^X(\mathbf{r}) = -e^2 \int \frac{\rho_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (20)$$

Τέλος, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων στην προσέγγιση Hartree-Fock δίνεται από τη σχέση:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - e^2 \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}') + \rho_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (21)$$

Όπου αν ορίσουμε την πυκνότητα Hartree-Fock:

$$\rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{\varphi_i(\mathbf{r}')\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')}{\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r})} \quad (22)$$

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων αποκτά τελικώς τη μορφή:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (23)$$

Ο πρώτος όρος είναι το συνολικό δυναμικό άπωσης Coulomb κοινό για κάθε κατάσταση $\varphi_i(\mathbf{r})$, ενώ ο δεύτερος εκφράζει την αλληλεπίδραση ανταλλαγής και διαφέρει για κάθε $\varphi_i(\mathbf{r})$. Το συγκεκριμένο πρόβλημα λύνεται αυτοσυνεπώς ωστόσο υπάρχουν περεταίρω αλληλεπιδράσεις τις οποίες δε λαμβάνει υπόψιν η μέθοδος αυτή. Συνεπώς οι ερευνητές αναζήτησαν εναλλακτικούς τρόπους αντιμετώπισης του προβλήματος πολλών σωμάτων.

3.3 Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

3.3.1 Εισαγωγή στη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας και στα θεωρήματα Hohenberg-Kohn

Οι Hohenberg, Kohn και Sham πρότειναν μια εναλλακτική προσέγγιση του προβλήματος πολλών σωμάτων που ονομάστηκε θεώρημα Hohenberg-Kohn-Sham ή απλώς θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (**Density Functional Theory, DFT**). Πρόκειται για ένα υπολογιστικό κβαντομηχανικό μοντέλο που διευκολύνει σημαντικά τον υπολογισμό των ιδιοτήτων τόσο μορίων όσο και στερεών σωμάτων. Η συγκεκριμένη μέθοδος υπάγεται στην κατηγορία των ab initio υπολογισμών, δηλαδή όπως δηλώνει και το όνομά της στους υπολογισμούς από πρώτες αρχές (όπως φυσικές σταθερές π.χ. σταθερά του Planck, h) που στοχεύουν στην κβαντομηχανική επίλυση συστημάτων πολλών σωμάτων. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή αντί να αναζητήσουμε την κυματοσυνάρτηση πολλών σωμάτων $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$, το πρόβλημα επαναπροσδιορίζεται ώστε να βασίζεται σε συναρτησοειδή, δηλαδή συναρτήσεις που λαμβάνουν ως όρισμα άλλες συναρτήσεις. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το όρισμα τους είναι η ολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων $n(\mathbf{r})$, η οποία ορίζεται στη σχέση (24):

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (24)$$

Η DFT στηρίζεται σε δύο θεωρήματα που καλούνται θεωρήματα Hohenberg και Kohn. Σύμφωνα με το **πρώτο θεώρημα** για συγκεκριμένο εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$, η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στη βασική κατάσταση $n(\mathbf{r})$ καθορίζεται μονοσήμαντα και συνεπώς η ενέργεια του συστήματος είναι συναρτησοειδής της πυκνότητας. Προκειμένου να αποδείξουμε το συγκεκριμένο θεώρημα θα θεωρήσουμε δύο εξωτερικά δυναμικά, $V(\mathbf{r})$ και $V(\mathbf{r}')$, που διαφέρουν μεταξύ τους αλλά όχι τετριμμένα (δηλαδή κατά μία σταθερά), τέτοια ώστε να προκαλούν ίδιες πυκνότητες ενέργειας $n(\mathbf{r})$ και $n'(\mathbf{r})$. Θέτουμε E, E', Ψ, Ψ' τις ολικές ενέργειες και τις κυματοσυναρτήσεις των συστημάτων με χαμιλτονιανές H, H' που αντιστοιχούν στα εκάστοτε δυναμικά $V(\mathbf{r})$ και $V(\mathbf{r}')$. Είναι λοιπόν:

$$H = \langle \Psi | E | \Psi \rangle \text{ και } H' = \langle \Psi' | E' | \Psi' \rangle \quad (25)$$

Βάσει της αρχής μεταβολών έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H + V' - V' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | (V' - V') | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

Όμοια

$$E' < E - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle \quad (27)$$

Προσθέτουμε τις σχέσεις (26) και (27):

$$\begin{aligned} (E + E') &< (E + E') + \langle \Psi' | (V' - V') | \Psi' \rangle - \langle \Psi | (V - V') | \Psi \rangle \Rightarrow \\ (E + E') &< (E + E') + \int n'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \\ &\quad - \int n(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \\ &\quad \xrightarrow{\int n'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r})-V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \int n(\mathbf{r})[V(\mathbf{r})-V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}=0} (E + E') < (E + E') \end{aligned} \quad (28)$$

Είναι λοιπόν προφανές ότι η σχέση (28) καταλήγει σε άτοπο συνεπώς καταλήγουμε στο ότι οι πυκνότητες ενέργειας των δύο αυτών καταστάσεων δε μπορεί να είναι ταυτόσημες, γεγονός που αποδεικνύει ότι το εξωτερικό δυναμικό καθορίζεται μονοσήμαντα από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων, δηλαδή αποτελεί μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας. Όμως το εξωτερικό δυναμικό καθορίζει την κυματοσυνάρτηση, πράγμα που σημαίνει ότι και η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι μοναδικό συναρτησιακό της πυκνότητας των ηλεκτρονίων ((Kaxiras, 2003) [69]).

Όσον αφορά το **δεύτερο θεώρημα** των Hohenberg και Kohn, ορίζεται το συναρτησιακό της ενέργειας $E[n(\mathbf{r})]$. Η ενέργεια στη βασική κατάσταση αντιστοιχεί σε εκείνη όπου το συναρτησοειδές της ενέργειας $E[n(\mathbf{r})]$ λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του, και η πυκνότητα ηλεκτρονίων που προκαλεί αυτή την ελαχιστοποίηση αντιστοιχεί στην πυκνότητα της βασικής κατάστασης $n_0(\mathbf{r})$. Αυτό το συναρτησιακό λοιπόν της πυκνότητας είναι το συνολικό συναρτησιακό που αντιστοιχεί σε πλήρη επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger ((Rindt, 2015) [74]). Το συναρτησιακό της ενέργειας ορίζεται στην παρακάτω σχέση:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | (T + W) | \Psi \rangle + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (29)$$

Επειδή οι όροι της χαμιλτονιανής $T + W$, που αντιστοιχούν στην κινητική ενέργεια, T , και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων, W , παραμένουν ίδιοι για κάθε στερεό υλικό, το συναρτησιακό $F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | (T + W) | \Psi \rangle$, εξαρτάται αποκλειστικά από την πυκνότητα. Επομένως και η συνολική ενέργεια είναι συναρτησιακό της

πυκνότητας ηλεκτρονίων. Η κυματοσυνάρτηση Ψ είναι εκείνη που αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση με εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$, τότε από μέθοδο των μεταβολών η ενέργεια του συστήματος θα είναι η μικρότερη δυνατή (καθώς θα είναι μικρότερη από όποια άλλη ενέργεια αντιστοιχεί στην χαμιλτονιανή αυτή με διαφορετικό εξωτερικό δυναμικό).

3.3.2 Εξισώσεις Kohn-Sham

Μπορούμε να υπολογίσουμε τις ακριβείς ποσότητες των συναρτησιακών $E[n(\mathbf{r})]$, $F[n(\mathbf{r})]$ ορίζοντας τους ακόλουθες σχέσεις:

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \dots d\mathbf{r}_N \quad (30)$$

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \dots d\mathbf{r}_N \quad (31)$$

Βάσει των σχέσεων (30) και (31) προκύπτει ότι το συναρτησιακό της ενέργειας:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \nabla_{\mathbf{r}}^2 \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (\text{όπου } \mathbf{r} \\ &= \mathbf{r}') + \iint \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (33)$$

Από τη σχέση (33) θα επιχειρήσουμε να καταλήξουμε σε μονοσωματιδιακές εξισώσεις, όπως προηγουμένως, χωρίς όμως να χρειάζεται να θεωρήσουμε ότι αυτές αντιστοιχούν σε πραγματικά ηλεκτρόνια. Αναπαριστούν φανταστικά φερμιονικά σωματίδια με μοναδική απαίτηση να έχουν ίδια πυκνότητα με τα πραγματικά ηλεκτρόνια, δίχως όμως να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Εκμεταλλευόμενοι λοιπόν την απαίτηση αυτή (ότι τα σωματίδια αυτά είναι μη αλληλεπιδρώντα μεταξύ τους) εκφράζουμε την κυματοσυνάρτηση $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ κατάλληλα ώστε να έχει τη μορφή ορίζουσας Slater, και έχουμε ((Kaxiras, 2003) [69]):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (34)$$

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (35)$$

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} [n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') - |\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2] \quad (36)$$

Από τις σχέσεις (34)-(36) προκύπτει ότι:

$$F[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E^{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (37)$$

Όπου στη σχέση αυτή ο όρος $T^S[n(\mathbf{r})]$ εκφράζει την κινητική ενέργεια των μονοσωματιδιακών καταστάσεων στην ορίζουσα Slater ((Kaxiras, 2003) [69]):

$$T^S[n(\mathbf{r})] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (38)$$

Ο δεύτερος όρος της σχέσης (37) εκφράζει την αλληλεπίδραση Coulomb (συνεισφορά του μέσου πεδίου) ενώ ο τελευταίος όρος εμπεριέχει όλα χαρακτηριστικά πολλών-σωμάτων του πραγματικού συστήματος ηλεκτρονίων, και καλείται όρος ανταλλαγής συσχέτισης (exchange-correlation). Επιλέγοντας κατάλληλη πυκνότητα ώστε να παραμένει σταθερός ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων καταλήγουμε στις μονοσωματιδιακές εξισώσεις:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (39)$$

Όπου το ενεργό δυναμικό περιγράφεται από τη σχέση:

$$V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (40)$$

Οι εξισώσεις αυτές (σχέση (39)) καλούνται εξισώσεις Kohn-Sham και τα τροχιακά $\varphi_i(\mathbf{r})$ καλούνται μονοσωματιδιακά τροχιακά και αποτελούν τις λύσεις της παραπάνω εξίσωσης, ενώ ως $V(\mathbf{r})$ συμβολίζεται το δυναμικό που προκαλούν τα ιόντα. Λόγω του ότι το ενεργό δυναμικό είναι συνάρτηση της πυκνότητας γεγονός που σημαίνει πως εξαρτάται από τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων, οι εξισώσεις Kohn-Sham λύνονται αυτοσυνεπώς. Ένα κομβικό πρόβλημα σε αυτή τη σχέση, είναι ότι ο όρος ανταλλαγής-συσχέτισης, $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$, είναι άγνωστος και συνεπώς απαιτείται η εύρεση αυτού (στο πρόβλημα αυτό, αν και υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις, καμία δε δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα).

Η μέθοδος που ακολουθούμε για να επιλύσουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham στηρίζεται στην αρχική πρόβλεψη μίας μονοσωματιδιακής κατάστασης. Έπειτα «κατασκευάζουμε» το ενεργό δυναμικό, έχοντας πρώτα «κατασκευάσει» την πυκνότητα, εισάγουμε αυτές τις παραμέτρους στις εξισώσεις Kohn-Sham και τις επιλύουμε. Τέλος, βρίσκουμε τις τελικές καταστάσεις $\varphi_i(\mathbf{r})$ και ελέγχουμε αν διαφέρουν σημαντικά από τις αρχικές. Η διαδικασία ολοκληρώνεται όταν οι τελικές καταστάσεις διαφέρουν ελάχιστα από τις αρχικές.

3.3.3 Συναρτησοειδές Ανταλλαγής-Συσχέτισης

Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν ορισμένες προσεγγίσεις για τον προσδιορισμό του συναρτησοειδούς ανταλλαγής συσχέτισης, $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$. Εφαρμόζοντας την προσέγγιση Hartree-Fock, οδηγούμαστε στη σχέση:

$$E^X[n(\mathbf{r})] = -\frac{3e^2}{4\pi} \int k_F n d\mathbf{r} = -\frac{3e^2}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [n]^{1/3} n d\mathbf{r} \quad (41)$$

$$\xleftrightarrow{\varepsilon[n(\mathbf{r})]^X = -\frac{3e^2}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [n]^{1/3}} E^X[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon[n(\mathbf{r})]^X n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

3.3.4 Local Density Approximation (LDA)

Μία από τις πιο γνωστές προσεγγίσεις για την εύρεση του όρου $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$ είναι η Local Density Approximation (LDA), η οποία έχει ως επίκεντρο την ιδέα ενός ομοιόμορφα κατανεμημένου νέφους ηλεκτρονίων, δηλαδή ενός συστήματος όπου τα ηλεκτρόνια κινούνται σε μία θετικά φορτισμένη κατανομή φορτίου προκειμένου το τελικό σύνολο φορτίων να είναι ουδέτερο. Στην προσέγγιση αυτή, η ενέργεια και το δυναμικό δίνονται από τις σχέσεις:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (42)$$

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (43)$$

Όπου σε αυτές τις εξισώσεις ο όρος $\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά άτομο στο αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Το πρώτο μέρος αυτού του όρου σχετίζεται με την ανταλλαγή (και επιλύεται αναλυτικά) ενώ το δεύτερο με τη συσχέτιση (και αντιμετωπίζεται με προσομοιώσεις Monte Carlo).

Εκτός από τη μέθοδο αυτή υπάρχουν και άλλες προσεγγίσεις για την εύρεση του συναρτησιακού ανταλλαγής συσχέτισης, που μεταξύ άλλων αναφορικά είναι η Local Spin Density Approximation (LSDA) και η Generalized Gradient Approximations (GGA).

3.3.5 Generalized Gradient Approximations (GGA)

Τα γενικευμένα ημιτοπικά συναρτησοειδή της προσέγγισης GGA [88] του όρου ανταλλαγής-συσχέτισης, συναρτήσκει της πυκνότητας των ηλεκτρονίων (σχέση 44, ενώ

το αντίστοιχο δυναμικό περιγράφεται στη σχέση 45), οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα από ότι η προσέγγιση LDA.

$$E_{XC}^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int f(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (44)$$

$$V_{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} - \nabla \frac{\partial E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\partial (\nabla n(\mathbf{r}))} \quad (45)$$

Η συνάρτηση f μπορεί να προκύψει είτε προσεγγιστικά είτε αριθμητικά. Ένα από τα πιο συνηθισμένα συναρτησοειδή αυτής της κατηγορίας είναι το PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof), που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία.

3.4 Θεώρημα Bloch και η βάση των Επίπεδων κυμάτων

Προκειμένου να επιλύσουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham, χρειάζεται να επιλέξουμε μία κατάλληλη βάση στην οποία θα πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί μας τόσο όσον αφορά την εύρεση των ατομικών τροχιακών όσο και του εξωτερικού δυναμικού που δημιουργούν τα ιόντα.

Αρχικά θα αναφερθούμε στο θεώρημα Bloch, σύμφωνα με το οποίο όταν το δυναμικό στη μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή διαθέτει την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais:

$$V^{sp}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V^{sp}(\mathbf{r}) \quad (46)$$

για κάθε διάνυσμα \mathbf{R} , τότε οι μονοσωματιδιακές συναρτήσεις αποκτούν τη μορφή:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (47)$$

εναλλακτικά ένας ισοδύναμος τρόπος έκφρασης των μονοσωματιδιακών κυματοσυναρτήσεων είναι:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (48)$$

όπου οι $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ονομάζονται καταστάσεις Bloch, $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ο παράγοντας φάσης πολλαπλασιασμένος με τις συναρτήσεις $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ που εμπεριέχουν την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais. Βάσει του θεωρήματος Bloch οι κυματοσυναρτήσεις εκφράζονται μέσω του κβαντικού αριθμού \mathbf{k} . Περιορίζοντας τον συγκεκριμένο αριθμό κατάλληλα προκειμένου να βρίσκεται εντός των ορίων της πρώτης ζώνης Brillouin, τότε το πλήθος των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων μειώνεται και οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται μόνο για τα ηλεκτρόνια της μοναδιαίας κυψελίδας.

Στην περίπτωση άπειρων συστημάτων όπως σε ένα πολυηλεκτρονικό κρυσταλλικό σύστημα ενός στερεού, προκειμένου να εφαρμόσουμε τη μέθοδο DFT για την

προσομοίωσή τους πρέπει να επιλέξουμε μία κατάλληλη βάση (ενός συνόλου συναρτήσεων). Αναπτύσσουμε τις κυματοσυναρτήσεις $\psi_i(\mathbf{r})$ στην εξίσωση ιδιοτιμών-ιδιοκαταστάσεων των εξισώσεων Kohn-Sham:

$$H_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V^{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (49)$$

στη βάση των ορθοκανονικών επίπεδων κυμάτων:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum c_n(\mathbf{G}) e^{G\mathbf{r}} \quad (50)$$

Όπου c_n οι συντελεστές επέκτασης, Ω ο όγκος της θεμελειώδους κυψελίδας και \mathbf{G} το διάνυσμα ανάστροφου πλέγματος ((Bylaska, 2017) [75]). Ένας από τους λόγους που επιλέγουμε ως βάση τα επίπεδα κύματα είναι το γεγονός ότι έχουν άπειρη εμβέλεια. Ένα πρόβλημα που δημιουργείται επιλέγοντας ως βάση τα επίπεδα κύματα είναι ότι επειδή η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων εκτείνεται σε όλο το στερεό, το σύνολο των επίπεδων κυμάτων που απαιτούνται για να αναπτυχθούν τα τροχιακά είναι άπειρη, συνεπώς πρέπει να αναζητηθεί τρόπος προκειμένου να τα περιορίσουμε. Σε συνδυασμό λοιπόν με το θεώρημα Bloch, όπου όπως αναφέραμε περιορίζεται ο υπολογισμός των κυματοσυναρτήσεων μόνο στα ηλεκτρόνια στη μοναδιαία κυψελίδα, την ενέργεια αποκοπής και διάνυσμα \mathbf{k} , ρυθμίζουμε το μέγεθος των βάσεων αυτών.

Στη βάση λοιπόν των επίπεδων κυμάτων οι κυματοσυναρτήσεις Kohn-Sham παίρνουν τη μορφή ((Σφουγγάρη, 2017) [76]):

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad u_{i,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (51)$$

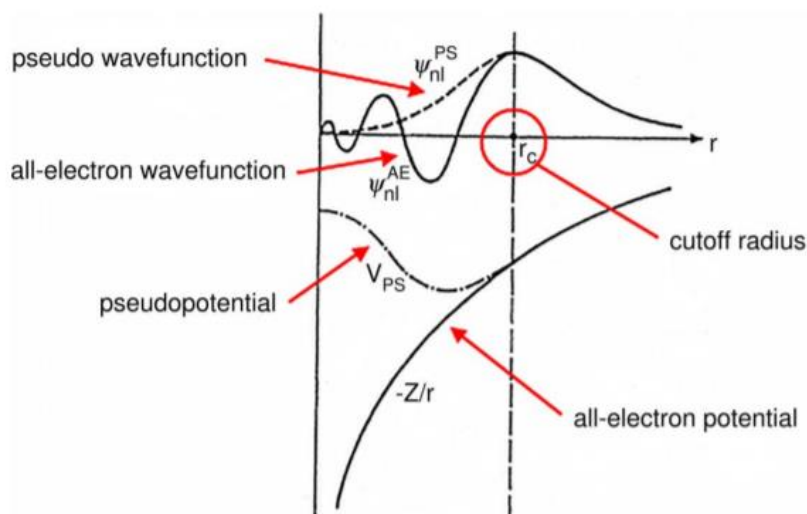
Τα κυματανύσματα σε μία βάση επίπεδων κυμάτων είναι διανύσματα του αντίστροφου χώρου του κρυστάλλου του στερεού. Τα μόνα κύματα που περιλαμβάνονται στους υπολογισμούς μας είναι όσα ικανοποιούν τη συνθήκη:

$$\frac{\hbar^2 (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2}{2m_e} < E_{cut} \quad (52)$$

όπου E_{cut} η ενέργεια αποκοπής. Αυτό συμβαίνει καθώς οι συντελεστές των επίπεδων κυμάτων με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια αποκοπής δε συνεισφέρουν σημαντικά στο ανάπτυγμα ((Σφουγγάρη, 2017) [76]). Η τιμή της E_{cut} εξαρτάται από τη φύση του συστήματος που έχουμε και καθορίζει την ακρίβεια σύγκλισης της ολικής ενέργειας.

Το μεγάλο θετικό των επίπεδων κυμάτων είναι ότι οι πράξεις που μπαίνουν μέσα στα ολοκληρώματα τα κάνουν να είναι στην ουσία μετασχηματισμούς Fourier.

3.5 Ψευδοδυναμικά



Εικόνα 27: Απεικόνιση του πραγματικού δυναμικού (all-electron potential) και κυματοσυνάρτησης (all-electron wavefunction) καθώς και το ψευδοδυναμικό (pseudopotential) και τη ψευδοσυνάρτηση (pseudo wavefunction). Μετά από συγκεκριμένη τιμή της ακτίνας (ακτίνα αποκοπής, cutoff radius) η συμπεριφορά είναι ακριβώς η ίδια [79]

Για τον προσδιορισμό των μονοσωματιδιακών καταστάσεων μέσω των οποίων προσεγγίζουμε τη λύση της εξίσωσης πολλών-σωμάτων του Schrödinger, οφείλουμε να υπολογίσουμε το ιοντικό δυναμικό. Στην περίπτωση μας ασχολούμαστε με τα ηλεκτρόνια σθένους, διότι τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια βρίσκονται αρκετά κοντά στον πυρήνα με αποτέλεσμα να μην επηρεάζονται έντονα από τα υπόλοιπα άτομα του στερεού. Συνεπώς οφείλουμε να αναζητήσουμε κάποιο τρόπο με τον οποίο θα διαχωρίζουμε τα ηλεκτρόνια σθένους από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται πολύ κοντά στον πυρήνα του εκάστοτε ατόμου προκειμένου να προσδιορίσουμε τις επιθυμητές μονοσωματιδιακές καταστάσεις. Η μέθοδος που ακολουθούμε για τον προσδιορισμό του ιοντικού δυναμικού, λόγω των ηλεκτρονίων σθένους, είναι αυτή των ψευδοδυναμικών, η οποία μας επιτρέπει να αποκλείσουμε τα ηλεκτρόνια κοντά στον πυρήνα και να αποκτήσουμε ένα πιο λείο δυναμικό. Ουσιαστικά πρόκειται για ενεργά δυναμικά που προσομοιώνουν την επίδραση του πυρήνα και των εσωτερικών ηλεκτρονίων.

Προκειμένου να υπολογίσουμε το ψευδοδυναμικό ενός ατόμου πρέπει αυτό να είναι απομονωμένο, και να περιγράφεται από τη μονοσωματιδιακή κατάσταση $|\psi^{(n)}\rangle$ η οποία αποτελεί λύση της εξίσωσης Schrödinger. Διαχωρίζουμε τις καταστάσεις που αφορούν τα ηλεκτρόνια σθένους, $|\psi^{(v)}\rangle$ από αυτές των ηλεκτρονίων κοντά στον πυρήνα, $|\psi^{(c)}\rangle$ (core states) και έτσι έχουμε:

$$\begin{aligned} H^{SP}|\psi^{(v)}\rangle &= \varepsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \\ H^{SP}|\psi^{(c)}\rangle &= \varepsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle \end{aligned} \quad (53)$$

Όπου H^{SP} η μονοσωματιδιακή χαμιλτονιανή του ατόμου. Στη συνέχεια ορίζουμε ένα νέο σύνολο μονοσωματιδιακών καταστάσεων σθένους $|\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle$:

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\varphi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle \quad (54)$$

Αν δράσουμε τον τελεστή της μονοσωματιδιακής χαμιλτονιανής τότε:

$$\begin{aligned} H^{SP} |\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi^{(c)} | \tilde{\varphi}^{(v)} \rangle H^{SP} |\psi^{(c)}\rangle &= \varepsilon^{(v)} \left[|\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle - \sum_i \langle \psi^{(c)} | \tilde{\varphi}^{(v)} \rangle |\psi^{(c)}\rangle \right] \\ \Rightarrow \left[H^{SP} - \sum_c \varepsilon^{(c)} |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle &= \varepsilon^{(v)} \left[\sum_c |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle \\ \Rightarrow \left[H^{SP} + \sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle &= \varepsilon^{(v)} |\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle \end{aligned} \quad (55)$$

Συνεπώς παρατηρούμε από την εξίσωση (53) ότι οι νέες καταστάσεις υπακούουν τη μονοσωματιδιακή εξίσωση, έχοντας διαμορφωμένο δυναμικό αλλά διατηρώντας τις ίδιες ιδιοκαταστάσεις με τις αρχικές καταστάσεις σθένους $|\psi^{(v)}\rangle$. Το διαμορφωμένο δυναμικό δίνεται στην παρακάτω σχέση και καλείται ψευδοδυναμικό:

$$V^{PS} = V^{SP} + \sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \quad (56)$$

Ενώ παράλληλα οι καταστάσεις $|\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle$ καλούνται ψευδοκαταστάσεις (Εικόνα 27). Αρχικά, οι νέες καταστάσεις $|\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle$ που ορίζουμε διαθέτουν μηδενική επικάλυψη με τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα αλλά τις ίδιες ιδιοκαταστάσεις με τις καταστάσεις σθένους. Επιπρόσθετα λόγω του ότι το ψευδοδυναμικό εμπεριέχει, εκτός από το πραγματικό δυναμικό V^{SP} , και τον υποχρεωτικά θετικό όρο $\sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}|$, προκύπτει ότι οι ενέργειες των καταστάσεων σθένους είναι υψηλότερες από αυτές του πυρήνα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι καταστάσεις $|\tilde{\varphi}^{(v)}\rangle$ να νιώθουν λιγότερη έλξη από την περιοχή του πυρήνα από ότι οι καταστάσεις σθένους $|\psi^{(v)}\rangle$. Επομένως οι ψευδοκυματοσυναρτήσεις βιώνουν ένα ελκυστικό δυναμικό Coulomb το οποίο προστατεύεται κοντά τη θέση του πυρήνα από τα ηλεκτρόνια πυρήνα, οπότε αποκτά μια πολύ πιο ομαλή μορφή δυναμικού δίχως να παρουσιάζει την ιδιάζουσα συμπεριφορά του $\frac{1}{r}$. Τελικώς λοιπόν, μέσω της προσέγγισης του ψευδοδυναμικού, καταλήγουμε στη δημιουργία νέων καταστάσεων σθένους οι οποίες νιώθουν ένα ασθενέστερο δυναμικό γύρω από τον πυρήνα, αλλά παρουσιάζουν την κατάλληλη συμπεριφορά μακριά από αυτόν ((Kaxiras, 2003) [69]).

3.6 Πυκνότητα Καταστάσεων

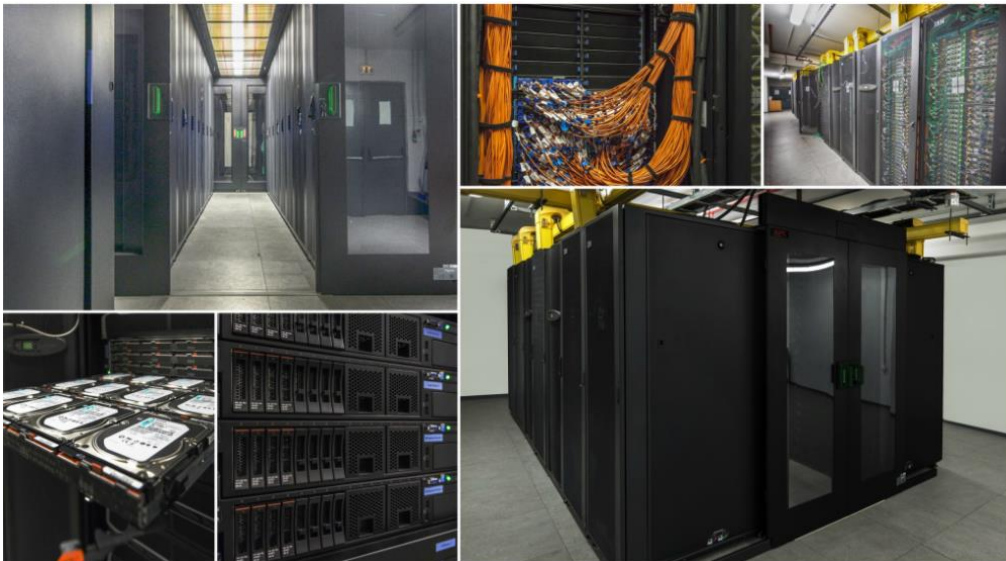
Ένας από τους τρόπους ανάλυσης των ενεργειακών ζωνών ενός στερεού είναι η πυκνότητα καταστάσεων, $g(\varepsilon)$, συναρτήσεως της ενέργειας. Εκείνη σε ένα κρυσταλλικό στερεό δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned}
g(\varepsilon) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{n,k} 2\delta(\varepsilon - \varepsilon_k^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^{(n)}) d\mathbf{k} \\
&= \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\varepsilon_k^{(n)} = \varepsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_k^{(n)}|} dS_{\mathbf{k}}
\end{aligned} \tag{57}$$

Στη σχέση αυτή το ολοκλήρωμα είναι επιφανειακό στο χώρο των \mathbf{k} , όπου ισχύει ότι $\varepsilon_k^{(n)}$ είναι σταθερά. Η πυκνότητα των καταστάσεων υπολογίζεται με αριθμητικές μεθόδους έχοντας πρώτα προσδιορίσει τις σχέσεις διασποράς $\varepsilon_{n,k}$ μέσω των εξισώσεων Kohn-Sham.

Β ΜΕΡΟΣ: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

3.7 Ο υπερυπολογιστής ARIS



Εικόνα 28: Ο υπερυπολογιστής ARIS [80]

Στην περίπτωση προβλημάτων που απαιτούν μεγάλο πλήθος υπολογισμών και επεξεργασία μεγάλου όγκου δεδομένων, επιλέγονται κατάλληλα υπολογιστικά συστήματα, ικανά να ανταπεξέλθουν σε τέτοιες απαιτήσεις. Τα υπολογιστικά αυτά συστήματα ονομάζονται υπερυπολογιστές, και αξιοποιούνται σε μεγάλο πλήθος εφαρμογών σε κλάδους όπως αυτός της χημείας, βιολογίας, φυσικής, μηχανικής κτλ.. Οι πράξεις που εκτελούν οι υπερυπολογιστές απαιτούν εκτεταμένα χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατο να πραγματοποιηθούν από απλά υπολογιστικά συστήματα. Στην πράξη ένας υπερυπολογιστής αποτελείται από ένα

τεράστιο πλήθος κόμβων (δηλαδή εκατοντάδων ή χιλιάδων απλών υπολογιστών) που επικοινωνούν μεταξύ τους, μέσω γρήγορου δικτύου, και συνεργάζονται προκειμένου να εκτελεστούν οι απαραίτητοι υπολογισμοί [80]. Ένα τέτοιο υπολογιστικό σύστημα είναι και ο υπερυπολογιστής ARIS (Advanced Research Information System) (Εικόνα 28), ο οποίος τέθηκε σε λειτουργία το 2015 από την ΕΔΥΤΕ Α.Ε. και διαθέτει θεωρητική υπολογιστική ισχύ ίση με 535 TFlop/s (δηλαδή δύναται να εκτελέσει 535 τρισεκατομμύρια πράξεις το δευτερόλεπτο) [80]. Επιπρόσθετα ο ARIS υλοποιεί την τεχνολογία General Parallel File System (GPFS) της IBM και έτσι προσφέρει 2 PetaBytes αποθηκευτικού χώρου στους χρήστες του (περισσότερες πληροφορίες σχετικά με αυτό το ιδιαίτερα σημαντικό υπολογιστικό εργαλείο αναφέρονται στην αναφορά [80] της βιβλιογραφίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας).

Η σύνδεση στον ARIS πραγματοποιείται μέσω του πρωτοκόλλου ssh (secure shell) δίνοντας τη δυνατότητα στο χρήστη να συνδεθεί μέσω του διαδικτύου στον υπερυπολογιστή, απομακρυσμένα και να εκτελέσει τους υπολογισμούς του μέσω του τερματικού (terminal) του υπολογιστή του. Η μεταφορά των αρχείων από τον ARIS στον προσωπικό υπολογιστή του εκάστοτε χρήστη καθώς και αντίστροφα, πραγματοποιείται μέσω αντίστοιχων πρωτοκόλλων (scp ή sftp).

Στην περίπτωση των δικών μας υπολογισμών, η απομακρυσμένη σύνδεση με τον ARIS πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος WinSCP, αφού πρώτα στάλθηκε το public και private ssh key. Στη συνέχεια μέσω κατάλληλης εντολής στο τερματικό του λειτουργικού Windows 10, δημιουργούσαμε φακέλους εργασίας (batches) προκειμένου να εκτελούμε τους υπολογισμούς μας στον υπερυπολογιστή αυτό. Κάθε εργασία/υπολογισμός έμπαινε σε δεδομένη σειρά προτεραιότητας προκειμένου να τους εκτελέσει ο ARIS και να δώσει τα τελικά αποτελέσματα.

3.8 VASP

Το υπολογιστικό πρόγραμμα Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) χρησιμοποιείται για μοντελοποίηση υλικών ατομικής κλίμακας, όπως σε υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής, από τις πρώτες αρχές. Επιπρόσθετα, δίνει προσεγγιστική λύση στο πρόβλημα πολλών-σωμάτων είτε επιλύοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham, για τη μέθοδο DFT, είτε μέσω της προσέγγισης Hartree-Fock επιλύοντας τις εξισώσεις Roothan αντίστοιχα [81].

Στο VASP η βάση που επιλέγεται για την επίλυση των προβλημάτων είναι αυτή των επίπεδων κυμάτων, στην οποία αναφερθήκαμε στην ενότητα 3.4, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων προσεγγίζονται με ultrasoft ψευδοδυναμικά. Μέσω του VASP μπορούμε μεταξύ άλλων να προσδιορίσουμε τη μοριακή δυναμική ενός συστήματος με DFT (ώστε να μελετήσουμε τις ιδιότητές του όταν για παράδειγμα διαθέτει κάποιες ατέλειες στη επιφάνειά του), να κάνουμε «χαλάρωση» αυτού (θα αναφερθούμε στη μέθοδο αντικείμενο σε επόμενη ενότητα), να υπολογίσουμε τις δυνάμεις και τον τανυστή των τάσεων στη μέθοδο DFT, να καθορίσουμε τις οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες ενός στερεού κτλ. [81].

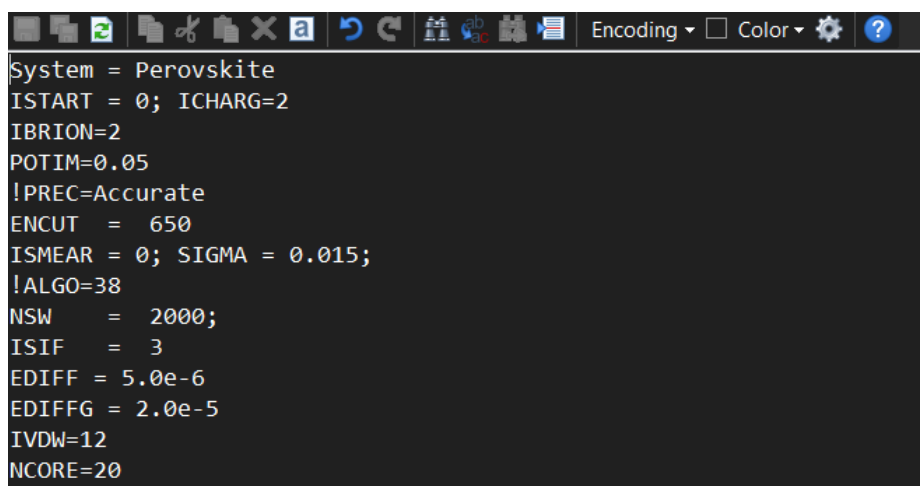
Στο πειραματικό μέρος, όσον αφορά το κομμάτι της προσομοίωσης, της παρούσας διπλωματικής εργασίας ουσιαστικά επιλύουμε την εξίσωση του Schrödinger δίνοντας κατάλληλες εντολές στο VASP και «τρέχοντας» ορισμένα αρχεία με στόχο να πετύχουμε «χαλάρωση-relaxation» του συστήματος και έπειτα να παραστήσουμε γραφικά τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών καθώς και της πυκνότητας καταστάσεων. (που θα αναλυθούν σε επόμενη ενότητα). Το πρόγραμμα αυτό μας δίνει ως έξοδο τόσο τις συντεταγμένες των ατόμων των περοβσκιτών που μελετήσαμε όσο και την ενέργεια Fermi, το ενεργειακό διάκενο και το είδος αυτού (άμεσο έμμεσο) και την ολική ενέργεια του συστήματος. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς σύγκλισης της ενέργειας για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 τόσο ως προς την ενέργεια αποκοπής (που είναι η μέγιστη κινητική ενέργεια που έχει ένα επίπεδο κύμα, και τη ρυθμίζουμε μέσω κατάλληλου αρχείου) όσο και ως προς το συνολικό αριθμό των σημείων \mathbf{k} . Παρακάτω θα αναφερθούμε αναλυτικά σε κάθε ένα από αυτά τα πειράματα.

3.9 Αρχεία Εισόδου για υπολογισμούς DFT

Κάθε φορά που τρέχουμε ένα υπολογισμό στο VASP, του στέλνουμε τέσσερα αρχεία. Αυτά τα αρχεία είναι το INCAR, KPOINTS, POSCAR και POTCAR, ενώ η «εκτέλεση» αυτών γινόταν με το slurm_v batch αρχείο. Θα αναφερθούμε σε κάθε ένα από αυτά τα αρχεία ξεχωριστά:

1) INCAR:

Το αρχείο INCAR εμπεριέχει όλη τη φύση ενός υπολογισμού DFT. Με βάση αυτό ρυθμίζονται όλες οι βασικές παράμετροι που περιγράφουν τον υπολογισμό υπολογισμοί καθώς πρόκειται για το πιο βασικό αρχείο εισόδου input. Στην Εικόνα 29 φαίνονται τα βασικά στοιχεία ενός INCAR αρχείου.



```
System = Perovskite
ISTART = 0; ICHARG=2
IBRION=2
POTIM=0.05
!PREC=Accurate
ENCUT = 650
ISMEAR = 0; SIGMA = 0.015;
!ALGO=38
NSW = 2000;
ISIF = 3
EDIFF = 5.0e-6
EDIFFG = 2.0e-5
TVDW=12
NCORE=20
```

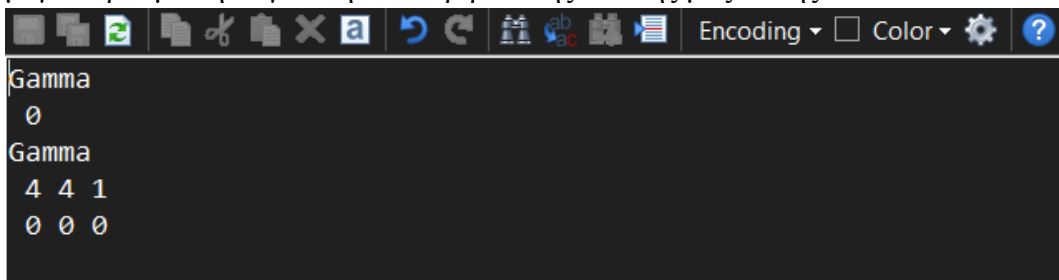
Εικόνα 29 INCAR input file

Με την εντολή ISTART=0 εννοούμε ότι ξεκινάμε τους υπολογισμούς μας από την αρχή καθώς δεν έχει προηγηθεί κάποιος άλλος υπολογισμός. Στη συνέχεια, με την εντολή ICHARG=2 δηλώνεται ότι δεν έχουμε κάποια πληροφορία για την

πυκνότητα φορτίου (charge density), και συνεπώς «ζητάμε από το πρόγραμμα» να κάνει μία αρχική πρόβλεψη (έχοντας ως αναφορά τις προκαθορισμένες τιμές) πως αυτή αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των πυκνοτήτων του κάθε ατόμου. Λόγω του ότι τα άτομα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, κάτι τέτοιο δεν είναι ρεαλιστικό συνεπώς πραγματοποιείται επανάληψη των υπολογισμών μέχρις ότου βρεθεί η πραγματική πυκνότητα φορτίου. Επιπρόσθετα, επειδή όπως αναφέραμε, επιθυμούμε να κάνουμε relaxation του συστήματος του στερεού που μελετάμε, σημαντικό είναι και η εντολή IBRION=2, καθώς μέσω ενός αλγορίθμου (conjugate-gradient algorithm) περιγράφει πως θα γίνει χαλάρωση του συστήματος, δηλαδή πως θα υπολογιστούν οι δυνάμεις και βάσει αυτών πως θα μετακινηθούν τα ιόντα στο πλέγμα, λίγο σε κάθε βήμα, με τελικό στόχο να βρουν τις πιο κοντινές θέσεις ισορροπίας (πρόκειται για μη γραμμικό πρόβλημα η λύση του οποίου είναι ο μηδενισμός όλων των δυνάμεων που γίνεται μέσω αλγορίθμων). Θέτοντας POTIM=2 στόχος μας είναι να βρούμε τον επιθυμητό αριθμό βημάτων που θα εκτελέσουμε (πρόκειται για τιμή που παίρνουμε προκαθορισμένα από το vasp wiki [82]). Η παράμετρος ENCUT είναι κομβική, ιδίως για την περίπτωση που επιθυμούμε να ελέγξουμε τη σύγκλιση της ολικής ενέργειας. Εκφράζει τη μέγιστη κινητική ενέργεια (energy cut-off) που μπορεί να έχει το υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο κύμα, και μετριέται σε eV. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του energy cut-off, τόσο πιο ακριβής είναι ο υπολογισμός. Οι τιμές των παραμέτρων ISMEAR=0 (gaussian smearing) και SIGMA=0.015 είναι προκαθορισμένες και σχετίζονται με τη δυσκολία μεταχειρισμού των μετάλλων μέσω της μεθόδου DFT. Πρακτικά πρόκειται για τεχνικές παραμέτρους για το πως γίνεται η άθροιση πάνω στα k. Μία ακόμα σημαντική παράμετρος είναι και η NSW, που καθορίζει το μέγιστο αριθμό των μετακινήσεων των ατόμων/ιόντων από το πρόγραμμα (ουσιαστικά πόσο θα κουνηθούν τα άτομα από τις αρχικές θέσεις που έχουμε δώσει). Το ISIF=3 εκφράζει τους βαθμούς ελευθερίας στην κίνηση των ιόντων βάσει των αρχικών θέσεων τους, του μεγέθους του cell και του όγκου του. Όσον αφορά την παράμετρο EDIFF αυτή σχετίζεται με την επανάληψη των υπολογισμών μας μέχρις ότου λυθούν αυτοσυνεπώς οι εξισώσεις Kohn-Sham (σχετίζεται με τον ηλεκτρονικό κύκλο επαναλήψεων). Ουσιαστικά επιλύουμε τις εξισώσεις Kohn-Sham μέχρις ότου η ολική ενέργεια να διαφέρει από την προηγούμενη κατά μία τιμή μικρότερη του EDIFF. Ομοίως η τιμή EDIFFG σχετίζεται με τα βήματα επανάληψης για να επιτευχθεί το relaxation. Αναλυτικότερα οι μετακινήσεις των ατόμων επαναλαμβάνονται μέχρις ότου η συνολική ενέργεια να διαφέρει από την προηγούμενη κατά μία ποσότητα μικρότερη της EDIFFG. Ακόμη, επειδή ένα από τα προβλήματα της υπολογιστικής μεθόδου DFT είναι ότι δε λαμβάνει υπόψιν του τις δυνάμεις Van der Waals, μέσω της IVDW δίνουμε ‘χειροκίνητα’ τη διόρθωση αυτή μέσω αλγορίθμων. Τέλος, μέσω της τιμής NCORE, ρυθμίζουμε τον παραλληλισμό των υπολογισμών.

- 2) **KPOINTS:** Το αρχείο KPOINTS χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των διανυσμάτων Bloch (k-points) που θα χρησιμοποιηθούν για τη δειγματοληψία της ζώνης Brillouin στον υπολογισμό μας [82] (Εικόνα 30). Πρόκειται για ιδιαιτέρως

σημαντικό αρχείο καθώς σε συνδυασμό με την παράμετρο ENCUT καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη σύγκλιση και ακρίβεια της τελικής μας λύσης.



```
Gamma
0
Gamma
4 4 1
0 0 0
```

Εικόνα 30: KPOINTS input file

Οι υπολογισμοί του DFT, όπως επισημάναμε και σε προηγούμενη ενότητα, πραγματοποιούνται στον αντίστροφο χώρο, τον λεγόμενο χώρο των k . Σε όλους μας λοιπόν τους υπολογισμούς (είτε υπολογίζουμε την ολική ενέργεια του συστήματος είτε κάτι άλλο σχετικό με τη σταθερότητα της δομής), χρειάζεται να γίνει κάποιο άθροισμα/ολοκλήρωμα πάνω στον χώρο των k , και πιο συγκεκριμένα στην πρώτη ζώνη Brillouin, ή αν έχουμε συμμετρίες στη μη αναγωγίσιμη ζώνη Brillouin του αντίστροφου χώρου. Στον υπολογιστή η άθροιση δηλώνει κάποιο διακριτό πλέγμα `grid`, το οποίο δίνεται μέσω του αρχείου KPOINTS (για παράδειγμα στην περίπτωσή μας όπου το `grid` είναι το `4 4 1`, σημαίνει ότι ο αριθμός των k -points είναι $4 \times 4 \times 1 = 16$) εκφρασμένο ως `grid` πάνω στα πλεγματικά διανύσματα (lattice vectors) του αντίστροφου χώρου. Κατά γενικό κανόνα, όσο πιο πυκνό είναι το `grid`, τόσο πιο ακριβής ο υπολογισμός μας, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν ισχύει πάντα, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις επιλέγεται η μικρότερη δυνατή βάση για να πετύχουμε λιγότερο υπολογιστικό χρόνο (χωρίς να χάνεται η ακρίβεια).

- 3) POSCAR:** Το αρχείο αυτό εμπεριέχει τη γεωμετρία και δομή του υλικού που μελετάμε (Εικόνα 31). Πιο αναλυτικά, περιλαμβάνει τις συντεταγμένες των ατόμων του κρυστάλλου του στερεού και έτσι περιγράφει το σύστημά μας. Στην πρώτη γραμμή φαίνεται το όνομα του υλικού και έπειτα ακολουθεί ένα `scaling`-κλιμάκωση των πλεγματικών διανυσμάτων. Στις επόμενες τρεις γραμμές είναι τα lattice vectors σε Angstrom. Στη συνέχεια ακολουθεί ο χαρακτήρας του υλικού μας, δηλαδή τα είδη των ατόμων που έχει, και στην αμέσως επόμενη γραμμή το πλήθος των ατόμων από κάθε τύπο. Μετά από τη λέξη `Direct` περιγράφονται οι θέσεις των ατόμων μέσα στο unit cell, σε fractional coordinates (δηλαδή μονάδες lattice vector, και για αυτό έχει τιμή μικρότερη της μονάδας).

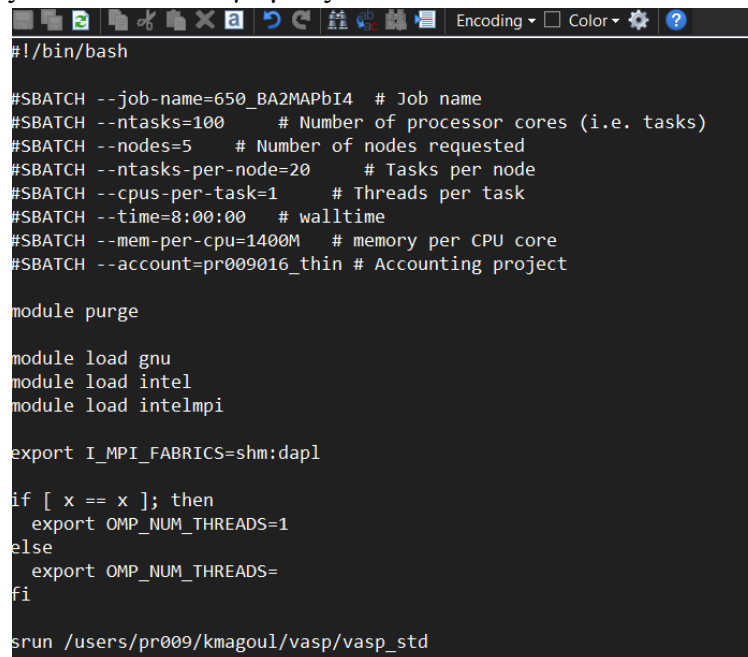
```

PbI4
  1.000000000000000
  8.5897124587639659 -0.0002476169279596 -0.0003767806474668
 -0.0002252714493559 8.2488084216852684 0.0001558108998501
 -0.0010715694076089 0.0000069992148032 25.8163611336336523
  Pb  I  C  N  H
  4   16  32  8   96
Direct
  0.9835342756998461 0.0906382039179931 0.9967461631433380
  0.5166430864261514 0.9093781024872295 0.4967637842102476
  0.9839202700400894 0.4093246845209791 0.4967521142743017
  0.5162491960385300 0.5906288644447298 0.9967539546127944
  0.9857527412900147 0.1059145712270920 0.1202333227268573
  0.9400364310024233 0.0767688627565115 0.8733398485821089

```

Εικόνα 31: POSCAR input file για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4

- 4) **POTCAR:** Πρόκειται στην ουσία για μία συρραφή ψευδοδυναμικών (με τη σωστή σειρά, όπως εμφανίζονται στο POSCAR) κάθε ατόμου. Η μέθοδος που ακολουθεί το πρόγραμμα αυτό στηρίζεται στα ψευδοδυναμικά, προκειμένου να περιγραφούν οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων σθένους με τα εσώτερα ηλεκτρόνια και τον πυρήνα του κάθε ατόμου.
- 5) **Αρχείο εκτέλεσης slurm v:** Το συγκεκριμένο αρχείο αποτελεί τη γέφυρα επικοινωνίας μεταξύ των αρχείων εισόδου, που στέλνουμε, με τον υπολογιστή. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 32, στο αρχείο αυτό δίνουμε το όνομα που επιθυμούμε στην εργασίας μας (job name) καθώς και «ενημερώνουμε» το σύστημα ARIS σχετικά με το μέγεθος της μνήμης που δεσμεύουμε για τους υπολογισμούς μας αλλά και ορίζουμε το μέγιστο χρόνο που χρειάζονται αυτοί για να εκτελεστούν. Ο παράγοντας SBATCH αποτελεί το λογαριασμό μέσα από τον οποίο θα τρέξουμε τις εργασίες μας (projects). Στο αρχείο αυτό η τελευταία γραμμή είναι εκείνη που εκτελεί τους εκάστοτε υπολογισμούς.



```

#!/bin/bash

#SBATCH --job-name=650_BA2MAPbI4 # Job name
#SBATCH --ntasks=100 # Number of processor cores (i.e. tasks)
#SBATCH --nodes=5 # Number of nodes requested
#SBATCH --ntasks-per-node=20 # Tasks per node
#SBATCH --cpus-per-task=1 # Threads per task
#SBATCH --time=8:00:00 # walltime
#SBATCH --mem-per-cpu=1400M # memory per CPU core
#SBATCH --account=pr009016_thin # Accounting project

module purge

module load gnu
module load intel
module load intelmpi

export I_MPI_FABRICS=shm:dapl

if [ x == x ]; then
  export OMP_NUM_THREADS=1
else
  export OMP_NUM_THREADS=
fi

srun /users/pr009/kmagoul/vasp/vasp_std

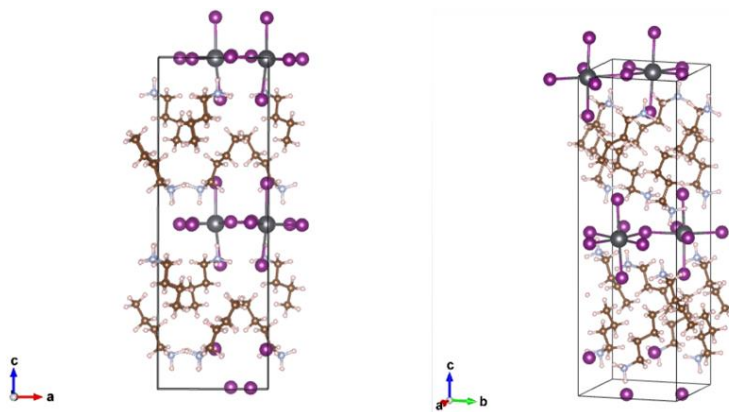
```

Εικόνα 32: slurm_v batch file

3.10 Υπολογισμοί για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4

3.10.1 Relaxation και έλεγχοι σύγκλισης της ολικής ενέργειας

Προτού παρουσιάσουμε τα πειραματικά μας αποτελέσματα οφείλουμε να περιγράψουμε το είδος των προσομοιώσεων που εκτελέσαμε. Αρχικά δίνοντας το αρχείο POSCAR δίνουμε στο πρόγραμμα μια αρχική δομή του κρυστάλλου του υλικού μας, στη συγκεκριμένη περίπτωση του BA_2PbI_4 . Ο πρώτος μας υπολογισμός έγκειται στην εύρεση της θέσης ισορροπίας των ατόμων του συστήματος, το λεγόμενο relaxation. Αρχικά, προκειμένου να υπολογίσει την ολική ενέργεια το πρόγραμμα πραγματοποιεί δύο είδη κύκλων επανάληψης. Ο πρώτος είναι ένας εσωτερικός κύκλος που αφορά το ηλεκτρονικό μέρος του συστήματος (δηλαδή τις κβαντομηχανικές εξισώσεις των ηλεκτρονίων), προκειμένου να βρει την ολική ενέργεια, όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα, λύνει αυτοσυνεπώς τις εξισώσεις Kohn-Sham, κατασκευάζει πυκνότητες φορτίου (charge density) και από αυτές υπολογίζει το ενεργό δυναμικό. Με βάση το δυναμικό αυτό σχηματίζονται τα νέα τροχιακά και συγκρίνονται με τα προηγούμενα ώστε αν απέχουν ελάχιστα από αυτά να μπορέσει να διακοπεί ο υπολογισμός. Ο δεύτερος κύκλος που αφορά το ionic relaxation, λαμβάνει υπόψη την αρχική δομή του κρυστάλλου που έχουμε προσδιορίζει, λύνει τις εξισώσεις Kohn-Sham και υπολογίζει τις δυνάμεις που ασκούνται στον κρύσταλλο. Αν αυτές οι δυνάμεις δε μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες, τότε το πρόγραμμα κουνάει τα άτομα από την αρχική τους θέση με βάση το πως ασκούνται αυτές. Στη συνέχεια, επιλύονται ξανά οι εξισώσεις Kohn-Sham και υπολογίζονται εκ νέου οι δυνάμεις και η ενέργεια του κρυστάλλου. Για να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός πρέπει να ελεγχθούν δύο σημαντικοί παράγοντες. Πρώτα από όλα το αν οι προκύπτουσες δυνάμεις έχουν αρκετά μικρή τιμή και ακόμα αν η διαφορά μεταξύ τελικής και της αμέσως προηγούμενης ενέργειας είναι μικρότερη από το κατώφλι που έχουμε ορίσει.



Εικόνα 33: Θεμελιώδης κυψελίδα του περοβσκίτη BA_2PbI_4 , όπως κατασκευάστηκε με το πρόγραμμα VESTA

Ο περοβσκίτης BA_2PbI_4 (όπου $BA = C_4H_9NH_3$ το βουτυλαμμώνιο) (Εικόνα 33) είναι δισδιάστατο υβριδικό περοβσκιτικό αλογονίδιο και διαθέτει ορθορομβική συμμετρία στη δομή του ((Stoumpos, 2016) [83]) (Εικόνα 34). Ο συγκεκριμένος περοβσκίτης αποκτά μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας αλλαγής του ενεργειακού διάκενου (και συνεπώς της χρησιμότητάς του σε ηλιακές κυψελίδες). Προκειμένου λοιπόν να αξιοποιηθεί το υλικό αυτό στις επιθυμητές διατάξεις είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις ιδιότητές του.

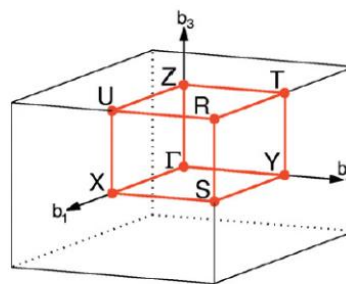


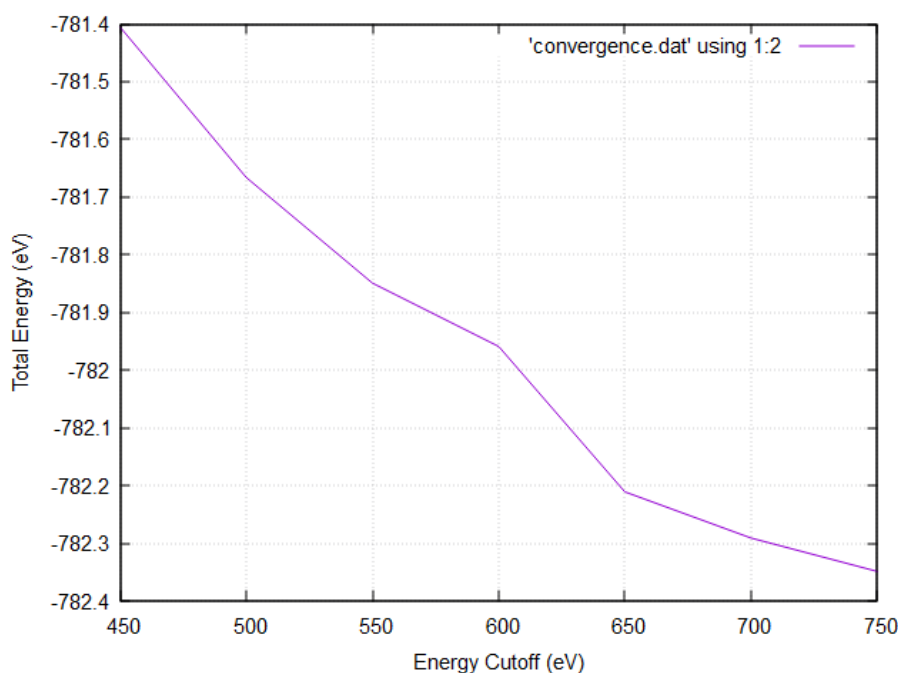
Fig. 7. Brillouin zone of ORC lattice. Path: Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z|Y-T|U-X|S-R. An example of band structure using this path is given in Fig. 32.

Table 8
Symmetry k-points of ORC.

$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$		$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$	
0	0	0	Γ	1/2	0	1/2	U
1/2	1/2	1/2	R	1/2	0	0	X
1/2	1/2	0	S	0	1/2	0	Y
0	1/2	1/2	T	0	0	1/2	Z

Εικόνα 34: Ζώνη Brillouin ορθορομβικής δομής συμπεριλαμβανομένων των σημείων υψηλής συμμετρίας [87]

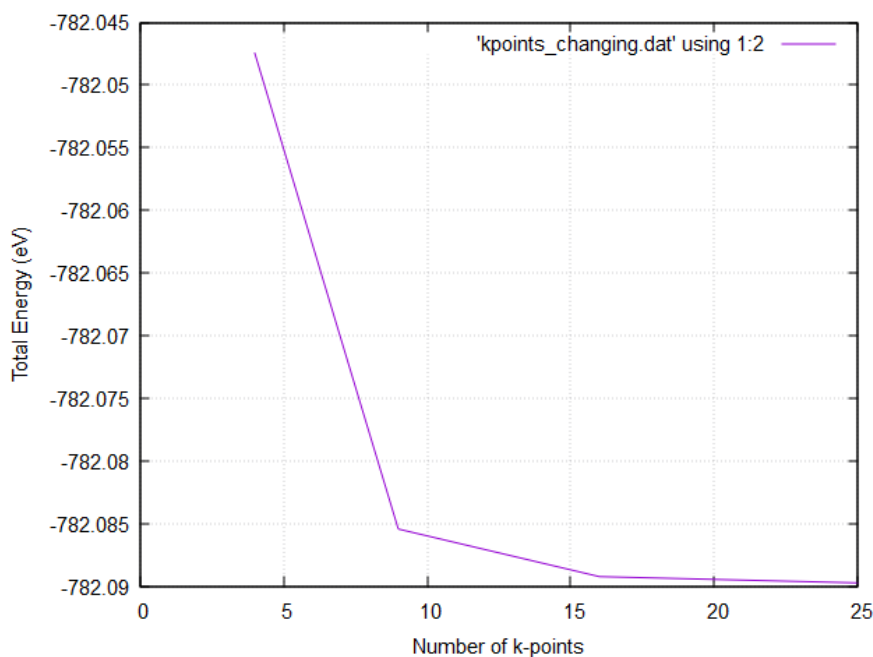
Για τους DFT υπολογισμούς μας το διακριτό πλέγμα των σημείων της πρώτης ζώνης Brillouin που επιλέχθηκε είναι το $4 \times 4 \times 1 = 16$, με αρχική τιμή της ενέργειας αποκοπής ίση με $ENCUT = 600 \text{ eV}$. Ο πρώτος υπολογισμός που οφείλουμε να εκτελέσουμε είναι εκείνος που σχετίζεται με τη σύγκλιση της ενέργειας καθώς μεταβάλλεται η ενέργεια αποκοπής ή ο συνολικός αριθμός των k-points. Συνεπώς πραγματοποιήθηκε χαλάρωση του συστήματος για να βρούμε την ιδανική τιμή των k-points και ενέργειας αποκοπής, που φαίνονται στα διαγράμματα των Εικόνων 35 και 36, ενώ ακόμα στους Πίνακες 1 και 2 καταγράφονται οι τιμές της ολικής ενέργειας (σε eV), ενέργειας ανά άτομο (σε eV) και ενεργειακής διαφοράς (σε eV) κατά τη μεταβολή της τιμής της ενέργειας αποκοπής και των k-points αντίστοιχα.



Εικόνα 35: Γράφημα της συνολικής ενέργειας κατά τη μεταβολή της ενέργειας αποκοπής για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 . Σύγκλιση πραγματοποιείται για energy cutoff=750 eV

Πίνακας 1: Έλεγχος σύγκλισης για μεταβολή της ενέργειας αποκοπής και διατηρώντας τον αριθμό των *k*-points σταθερό, για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 . Η ενέργεια συγκλίνει όταν η ενέργεια αποκοπής ισούται με 750 eV

Keeping KPOINTS (4 4 1), changing Encut			
Encut (eV)	Total Energy (eV)	Energy per atom (eV)	Energy Difference (meV)
300	-784.0366	-5.0259	18.0275
350	-781.2243	-5.0078	
400	-781.1349	-5.0073	1.7325
450	-781.4051	-5.0090	
500	-781.6660	-5.0107	1.1740
550	-781.8492	-5.0119	
600	-781.9589	-5.0126	1.6153
650	-782.2109	-5.0142	
700	-782.2909	-5.0147	0.5127
750	-782.3488	-5.0151	0.3714
Converged --> Encut=750 eV			



Εικόνα 36: Γράφημα της συνολικής ενέργειας κατά τη μεταβολή του διακριτού πλέγματος των *k*-points για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 . Σύγκλιση πραγματοποιείται για συνολικό αριθμό *k*-points ίσο με 25

Πίνακας 2: Έλεγχος σύγκλισης για μεταβολή του διακριτού πλέγματος των *k*-points και διατηρώντας την ενέργεια αποκοπής σταθερή στα 600 eV, για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 . Η ενέργεια συγκλίνει όταν η ενέργεια αποκοπής ισούται με 750 eV

Keeping Encut (600 eV), changing KPOINTS				
KPOINTS	Total Energy (eV)	Energy per atom (eV)	Energy Difference (meV)	Comments
4	-782.0474	-5.0131	0.3	(2 2 1)
9	-782.0854	-5.0134		(3 3 1)
16	-782.0892	-5.0134	0	(4 4 1)
25	-782.0897	-5.0134		(5 5 1)
Converged --> KPOINTS= 25				

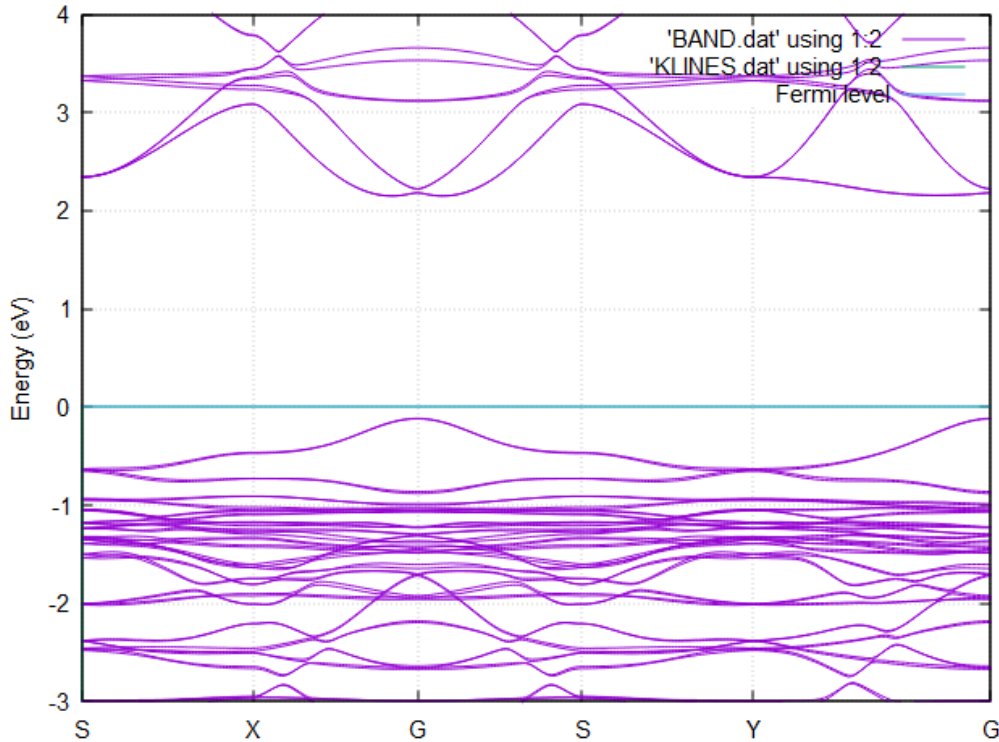
Παρατηρώντας τις μορφές των δύο αυτών γραφημάτων, καθώς και τις τιμές των Πινάκων 1 και 2 καταλήγουμε στο ότι η βέλτιστη ενέργεια αποκοπής και διακριτό πλέγμα των *k*-points για επιτυχημένη σύγκλιση είναι 750 eV και 25 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές των *k*-points και της ενέργειας αποκοπής δόθηκαν ως είσοδο και στους υπολογισμούς που ακολουθούν στην επόμενη υποενότητα. Ο υπολογισμός της σύγκλισης είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό βήμα για τη μέθοδο DFT, ωστόσο στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής οι βέλτιστες συνθήκες ελέγχθηκαν μόνο για τον περοβσκίτη αυτό.

3.10.2 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States)

Έχοντας ολοκληρώσει το στάδιο του relaxation, δηλαδή έχοντας υπολογίσει τις τελικές θέσεις ισορροπίας των ατόμων του υλικού μας, θα μελετήσουμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητές του και πιο συγκεκριμένα τις ενεργειακές του ζώνες και την πυκνότητα καταστάσεων. Για να απεικονίσουμε τις ενεργειακές ζώνες-**Energy Bands** θα πρέπει να επιλέξουμε μία κατάλληλη διαδρομή πάνω στα σημεία υψηλής συμμετρίας του κρυστάλλου του BA_2PbI_4 . Η διαδρομή που επιλέχθηκε (βάσει των σημείων υψηλής συμμετρίας, Εικόνα 34) είναι η S-X-G-S-Y-G, με τετμημένες στο γράφημα των ενεργειακών ζωνών που φαίνονται στον Πίνακα 3:

Πίνακας 3: Συντεταγμένες των σημείων υψηλής συμμετρίας στο γράφημα των ενεργειακών ζωνών για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4

High Symmetry Points-K_LABEL	K-Coordinate in band-structure plot
S	0
X	0.381
G	0.747
S	1.112
Y	1.493
G	2.021



Εικόνα 37: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 , χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας G.

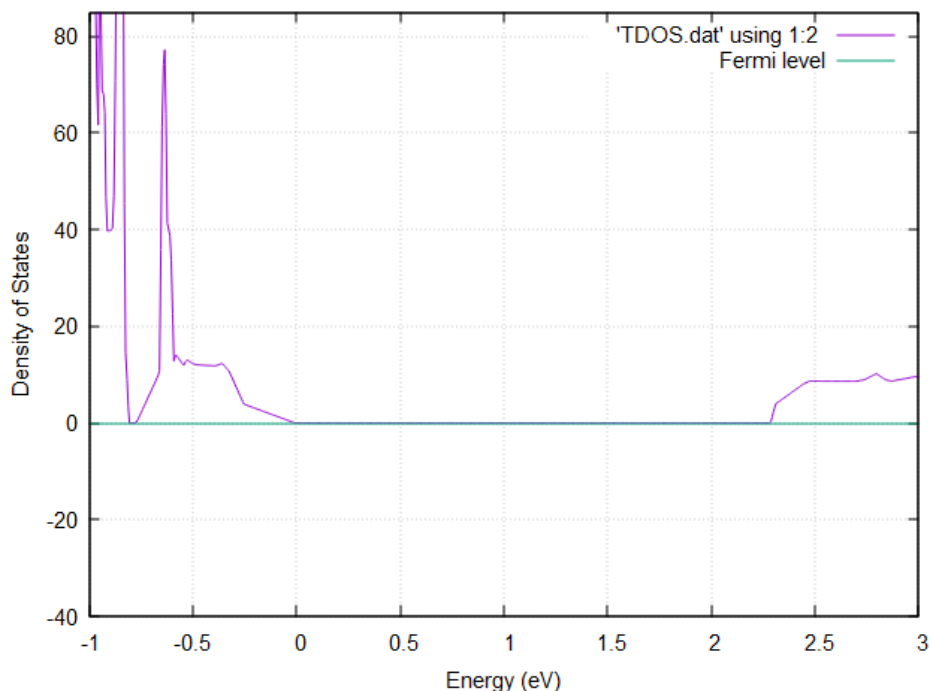
Στην Εικόνα 37 φαίνονται οι ενεργειακές ζώνες που εμφανίζονται. Από το γράφημα είναι εμφανές ότι το ενεργειακό χάσμα του υλικού μας, που εμφανίζεται στο σημείο υψηλής συμμετρίας G, είναι έμμεσο, που σημαίνει ότι το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας δε βρίσκονται στο ίδιο ακριβώς σημείο της κρυσταλλικής δομής \mathbf{k} . Το ενεργειακό χάσμα που υπολογίσαμε έχει την τιμή 2.27 eV ενώ σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές η τιμή του κυμαίνεται από 2.1 έως 2.43 eV, συνεπώς οι αποκλίσεις δεν είναι πολύ μεγάλες ([83]-[85]).

Ο επόμενος υπολογισμός μας είναι αυτός της πυκνότητας καταστάσεων-**Density of States**. Μέσω αυτού, υπολογίζουμε εκ νέου το ενεργειακό χάσμα και επιβεβαιώνουμε το ότι το υλικό μας έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά καθώς, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της Εικόνας 38, έχουμε μηδενισμό της πυκνότητας καταστάσεων στην ενέργεια Fermi.

Όλοι οι παραπάνω υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χωρίς να ληφθεί υπόψιν μία ακόμα διόρθωση, η οποία είναι απαραίτητη σε υλικά που περιέχουν βαριά ιόντα (όπως στην περίπτωσή μας ο μόλυβδος). Ο επιπλέον όρος που πρέπει να συμπεριλάβουμε στους υπολογισμούς μας είναι η σύζευξη spin-τροχιάς ή αλλιώς **SOC (Spin-Orbit Coupling)**, η οποία έχει αποδειχθεί πως επηρεάζει άμεσα της ηλεκτρονικές ιδιότητες των υβριδικών περοβσκιτικών αλογονιδίων, με βάση τους το Pb στη θέση του αλογόνου. Προκειμένου να εκτελέσουμε και τους υπολογισμούς μας στην περίπτωση όπου εμπεριέχεται και ο όρος SOC τροποποιήσαμε κατάλληλα το αρχείο `slurm_v` ώστε να περιλαμβάνει και το executable `vasp_ncl` (Εικόνα 39).

Οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήσαμε με τον όρο SOC, επηρεάζουν μόνο τον καθορισμό των ενεργειακών ζωνών και της πυκνότητας καταστάσεων, συνεπώς δεν

επαναλήφθηκαν οι υπολογισμοί μας για το relaxation του συστήματος. Επιπρόσθετα, ο αριθμός των ενεργειακών ζωνών λαμβάνοντας υπόψιν τον όρο SOC είναι διπλάσιος λόγω του ότι υπάρχει πλέον «spin-up» και «spin-down», παρόλο που ενεργειακά ενδέχεται να ταυτίζονται. Τα διαγράμματα των διορθωμένων ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων για το υλικό μας παρουσιάζονται στις Εικόνες 40 και 42, ενώ στις Εικόνες 41 και 43 έχουν παρασταθεί γραφικά οι αντίστοιχοι υπολογισμοί με και χωρίς τη διόρθωση αυτή προκειμένου να γίνει σύγκριση των δύο μεθόδων.



Εικόνα 38: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτής πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.27 eV.

```
#!/bin/bash

#SBATCH --job-name=soc_BA2PbI4 # Job name
#SBATCH --ntasks=100 # Number of processor cores (i.e. tasks)
#SBATCH --nodes=5 # Number of nodes requested
#SBATCH --ntasks-per-node=20 # Tasks per node
#SBATCH --cpus-per-task=1 # Threads per task
#SBATCH --time=8:00:00 # walltime
#SBATCH --mem-per-cpu=1400M # memory per CPU core
#SBATCH --account=pr009016_thin # Accounting project

module purge

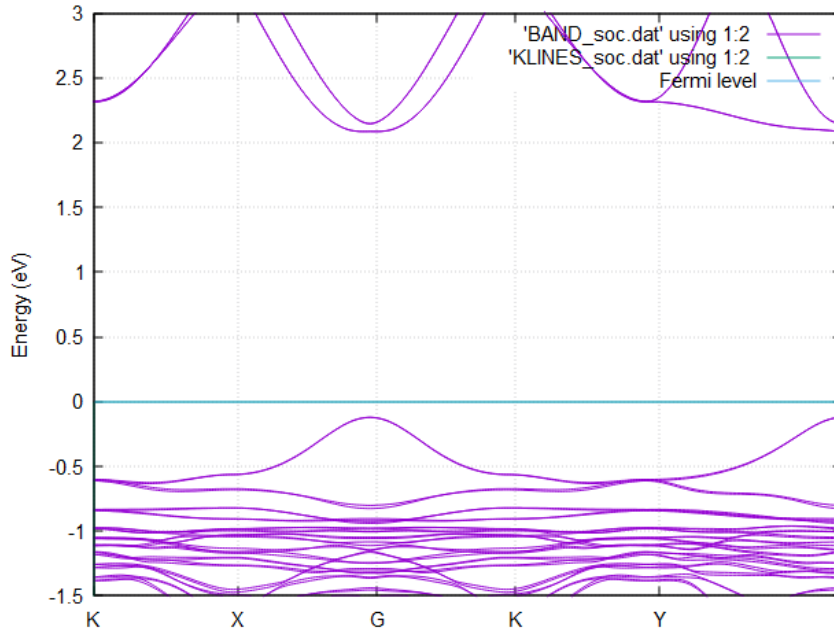
module load gnu
module load intel
module load intelmpi

export I_MPI_FABRICS=shm:dapl

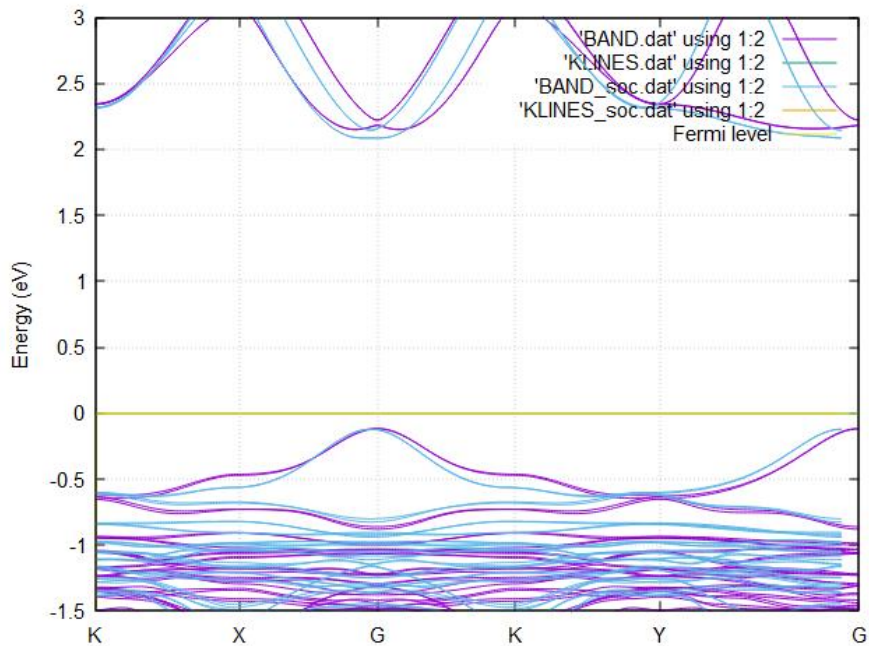
if [ x == x ]; then
  export OMP_NUM_THREADS=1
else
  export OMP_NUM_THREADS=
fi

srun /users/pr009/kmagoul/vasp/vasp_ncl
```

Εικόνα 39: Τροποποίηση του αρχείου slurm_v προκειμένου να ληφθεί υπόψιν ο όρος της σύζευξης spin-τροχιάς

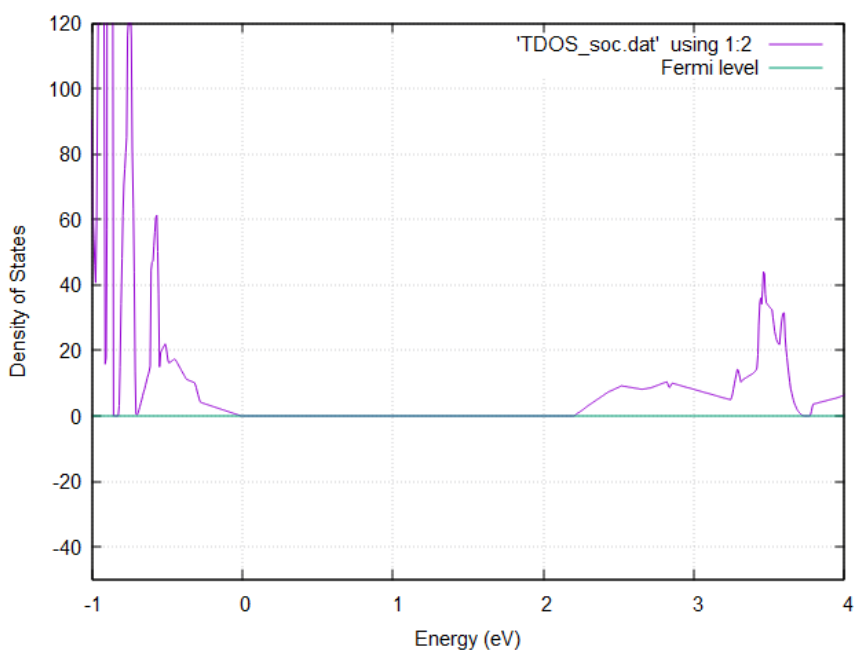


Εικόνα 40: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 , συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε σε έμμεσο ενεργειακό χάσμα τιμής 2.20 eV.



Εικόνα 41: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 , δίχως τον όρο SOC (αρχεία BAND.dat (μωβ χρώμα) και KLINEs.dat (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχεία BAND_soc.dat (γαλάζιο χρώμα) και KLINEs_soc.dat (πορτοκαλί χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 2.20 eV έναντι των 2.27 eV χωρίς SOC.

Συγκρίνοντας τις μορφές των ενεργειακών ζωνών σε κάθε περίπτωση (Εικόνα 41), παρότι οι διαφορές μεταξύ τους δεν είναι έντονες, παρατηρούμε ότι όταν λάβουμε υπόψιν και τον όρο SOC, η κορυφή της ζώνης σθένους γίνεται στενότερη και μεγαλύτερη σε ύψος, ενώ το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας αποκτά μία πιο ομαλή μορφή. Επιπρόσθετα η τιμή του ενεργειακού χάσματος ελαττώνεται από 2.27 eV (χωρίς SOC) σε 2.21 eV, ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις το είδος του ενεργειακού χάσματος είναι έμμεσο.



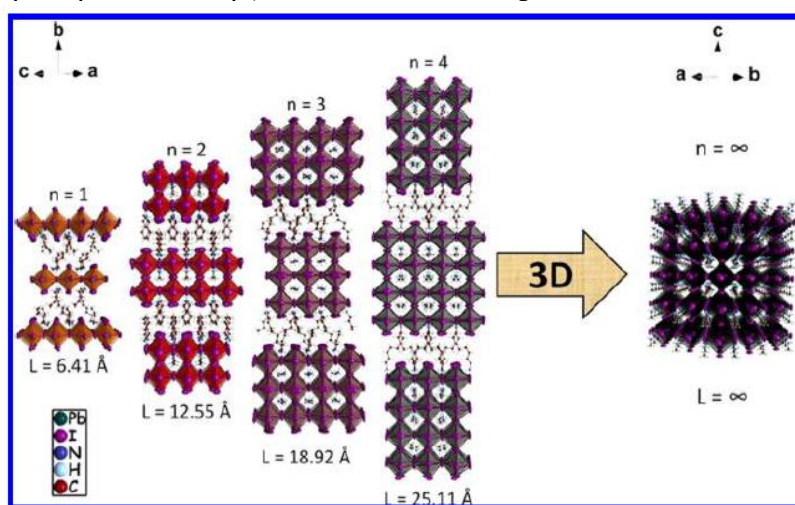
Εικόνα 42: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τον περοβσκίτη BA_2PbI_4 συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν της ενέργειας. Ο μηδενισμός της τιμής της πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.20 eV.

Συγκρίνοντας τις Εικόνες 42 και 41 παρατηρούμε, και στο υπολογισμό της πυκνότητας καταστάσεων, μείωση του ενεργειακού χάσματος από 2.27 eV στα 2.2 eV. Ωστόσο η τιμή αυτή απέχει αρκετά σε σχέση με τη βιβλιογραφία ((Silver, 2018) [89]), όπου λαμβάνοντας υπόψιν τη σύζευξη spin-τροχιάς το αντίστοιχο ενεργειακό χάσμα υπολογίστηκε στα 1.33 eV.

3.11 Υπολογισμοί για τον περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$

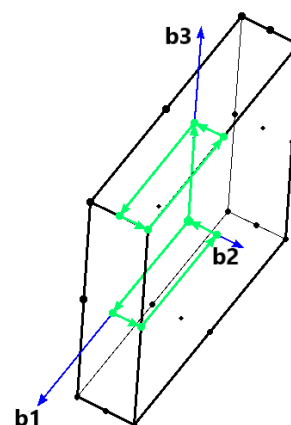
3.11.1 Εισαγωγή στους υπολογισμούς μας

Ο περοβσκίτης $BA_2MAPb_2I_7$ είναι το αμέσως επόμενο μέλος της οικογένειας περοβσκιτών $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$, για $n = 2$. Πρόκειται για δισδιάστατο υβριδικό περοβσκιτικό αλογονίδιο, όπως ακριβώς ο προηγούμενος περοβσκίτης της ίδιας οικογένειας που μελετήσαμε (για $n = 1$ στην ενότητα 3.10), ορθορομβικής δομής που ανήκει στο space group $cc2m$. Όσο ο αριθμός n , που καθορίζει τη σύσταση των στοιχείων του περοβσκίτη, τείνει στο άπειρο, η δομή του μετατρέπεται σταδιακά από δισδιάστατη σε τρισδιάστατη (Εικόνα 43) ((Stoumpos, 2016) [83]).

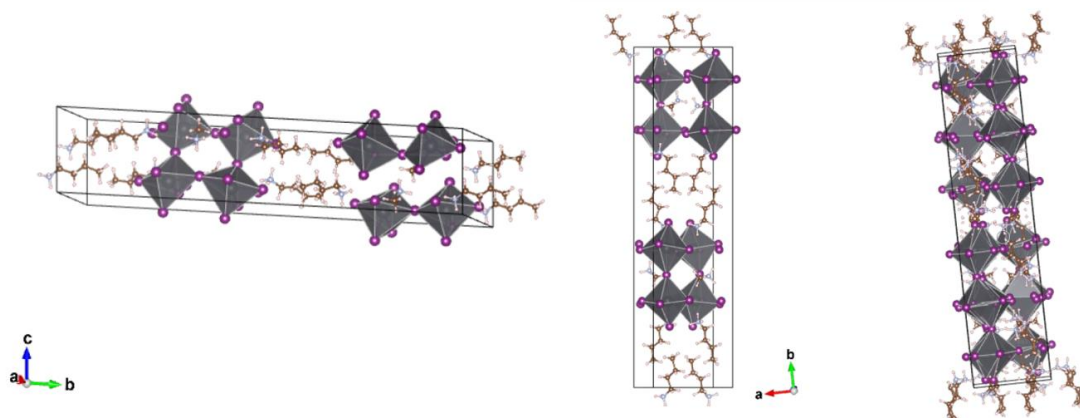


Εικόνα 43: Οι περοβσκίτες $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$. Καθώς ο δείκτης n τείνει στο άπειρο, το πάχος των στρωμάτων (L) απειρίζεται και η δομή από 2D γίνεται 3D [83]

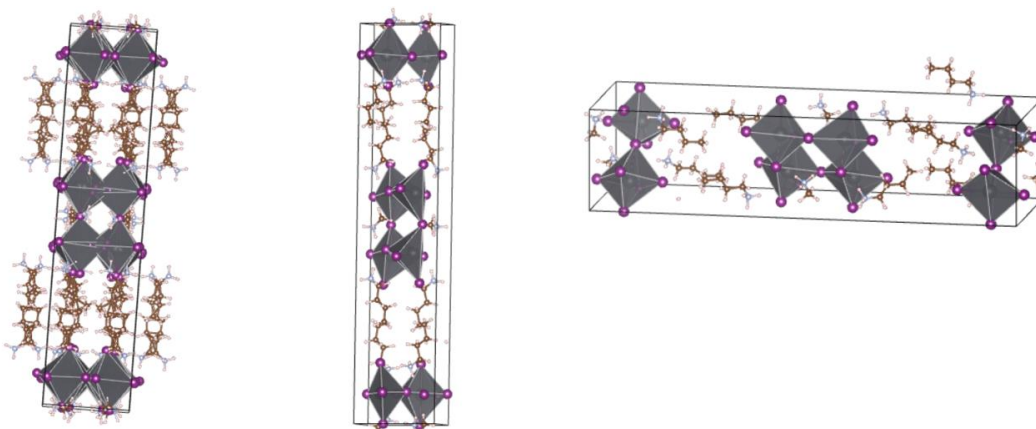
Στην Εικόνα 44 παρουσιάζεται η πρώτη ζώνη Brillouin με τη «διαδρομή» που ακολουθήθηκε πάνω στα σημεία υψηλής συμμετρίας, όπως κατασκευάστηκε με χρήση του προγράμματος Xrysden. Στην συγκεκριμένη προσομοίωση μελετήσαμε δύο μορφές του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, και οι υπολογισμοί που εκτελέσαμε είναι οι ίδιοι με αυτούς της ενότητας 3.10 με τη διαφορά ότι δεν πραγματοποιήθηκε έλεγχος σύγκλισης. Οι θεμελιώδεις κυψελίδες αυτών παρουσιάζονται στις Εικόνες 45 και 46 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών μας (σχετικά με τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών και πυκνότητας καταστάσεων αντίστοιχα) θα παρουσιαστούν συγκριτικά. Όσον αφορά τη διαδρομή που ακολουθήθηκε πάνω στα σημεία υψηλής συμμετρίας \mathbf{k} της πρώτης ζώνης Brillouin.



Εικόνα 44: Απεικόνιση της πρώτης ζώνης Brillouin με χρήση του προγράμματος Xrysden



Εικόνα 45: Θεμελιώδης κυψελίδα της πρώτης εκ των δύο μορφών του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, που κατασκευάστηκε με χρήση του προγράμματος VESTA. Στα δεξιά παρουσιάζεται η δομή αυτή υπό τη μορφή ενός supercell.

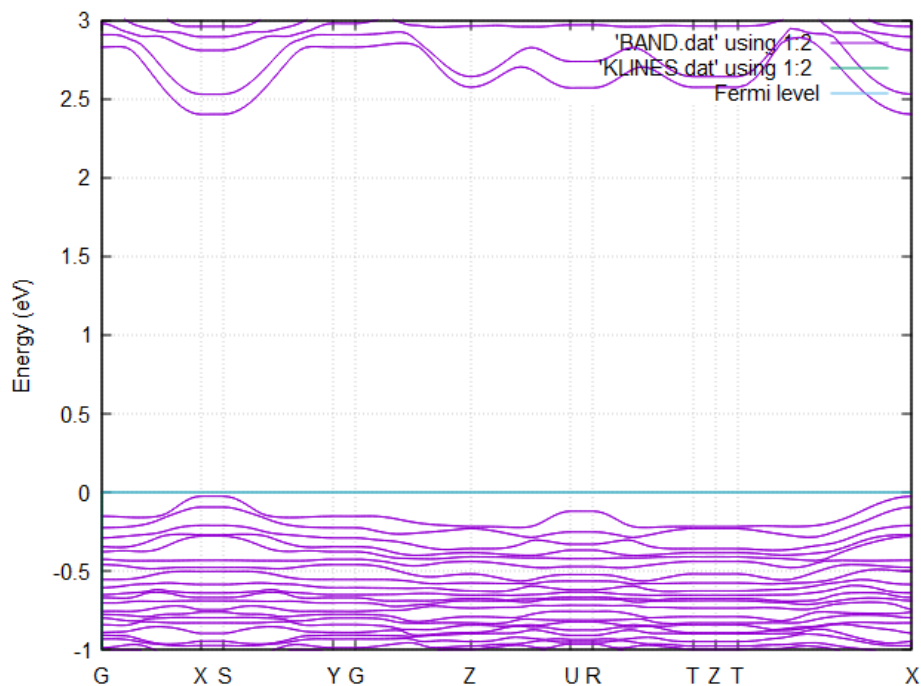


Εικόνα 46: Θεμελιώδης κυψελίδα της δεύτερης εκ των δύο μορφών του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, που κατασκευάστηκε με χρήση του προγράμματος VESTA. Στα αριστερά παρουσιάζεται η δομή αυτή υπό τη μορφή ενός supercell.

3.11.2 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States)

Στις Εικόνες 47 και 48 φαίνονται οι **ενεργειακές ζώνες** που εμφανίζονται για την πρώτη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, όπως αντίστοιχα και για τη δεύτερη μορφή, ενώ στους Πίνακες 4 και 5 φαίνονται οι τετμημένες των σημείων υψηλής συμμετρίας. Η διαδρομή που επιλέχθηκε (βάσει των σημείων υψηλής συμμετρίας, Εικόνα 34) είναι η G-X-SY-G-Z-U-R-T-Z-T-X. Από τα δύο γράφημα είναι εμφανές ότι το ενεργειακό χάσμα του υλικού αυτού, που εμφανίζεται στο σημείο υψηλής συμμετρίας G, είναι έμμεσο, που δηλώνει, όπως προαναφέρθηκε, ότι το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας δεν εντοπίζονται στο ίδιο ακριβώς σημείο της κρυσταλλικής δομής **k**. Το ενεργειακό χάσμα που υπολογίσαμε έχει την τιμή 2.42 eV στην πρώτη μορφή και 2.39 eV στη δεύτερη, ενώ σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές η τιμή του κυμαίνεται μεταξύ των 2.16 και 2.17 eV, απόκλιση

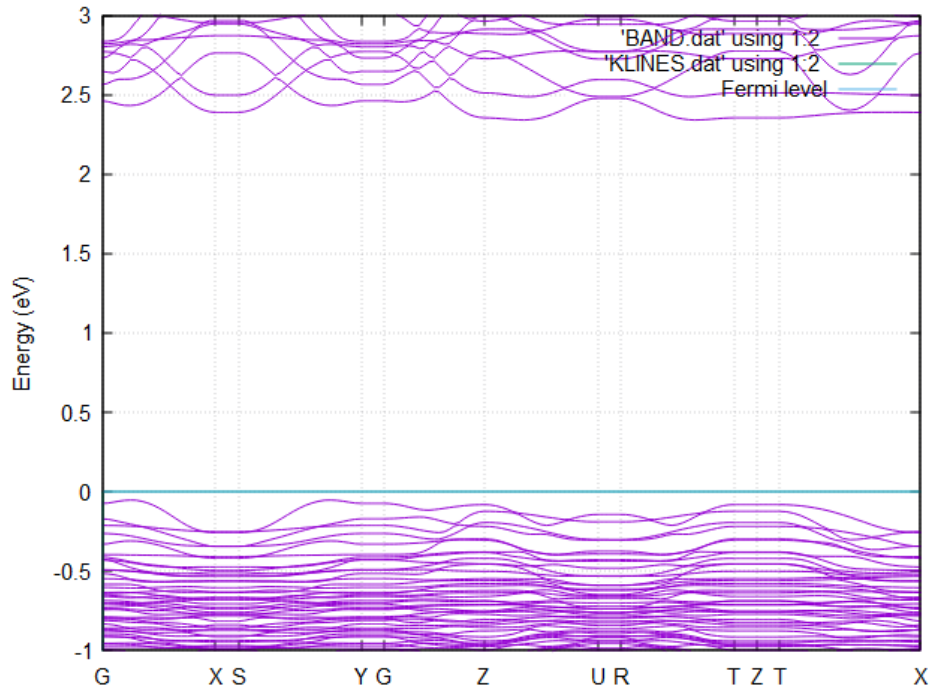
που δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική αλλά δε μπορεί να θεωρηθεί και αμελητέα ([83]-[86]).



Εικόνα 47: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την πρώτη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα.

Πίνακας 4: Συντεταγμένες των σημείων υψηλής συμμετρίας στο γράφημα των ενεργειακών ζωνών για την πρώτη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$

High Symmetry Points- K_LABEL	K-Coordinate in band- structure plot
G	0
X	0.330
S	0.404
Y	0.766
G	0.840
Z	1.220
U	1.550
R	1.624
T	1.954
Z	2.028
T	2.102
X	2.677

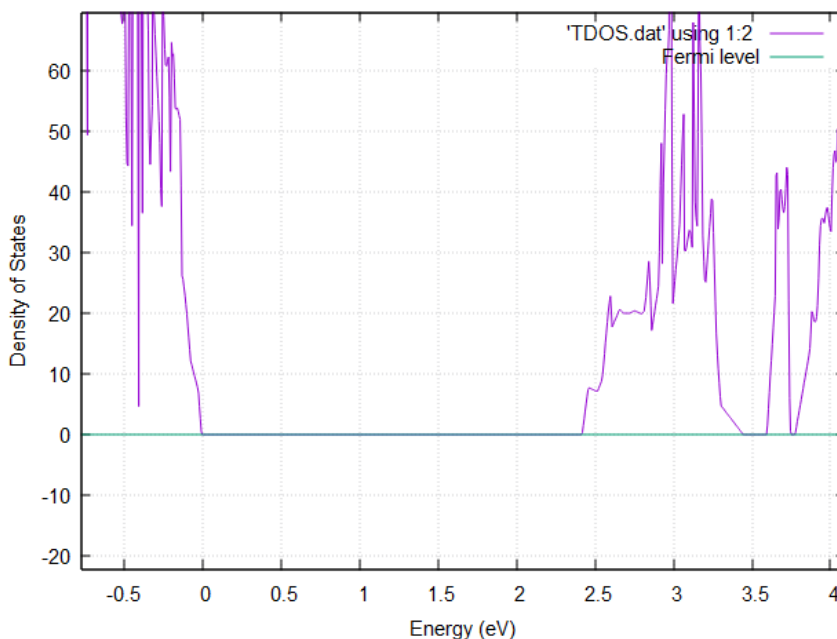


Εικόνα 48: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα.

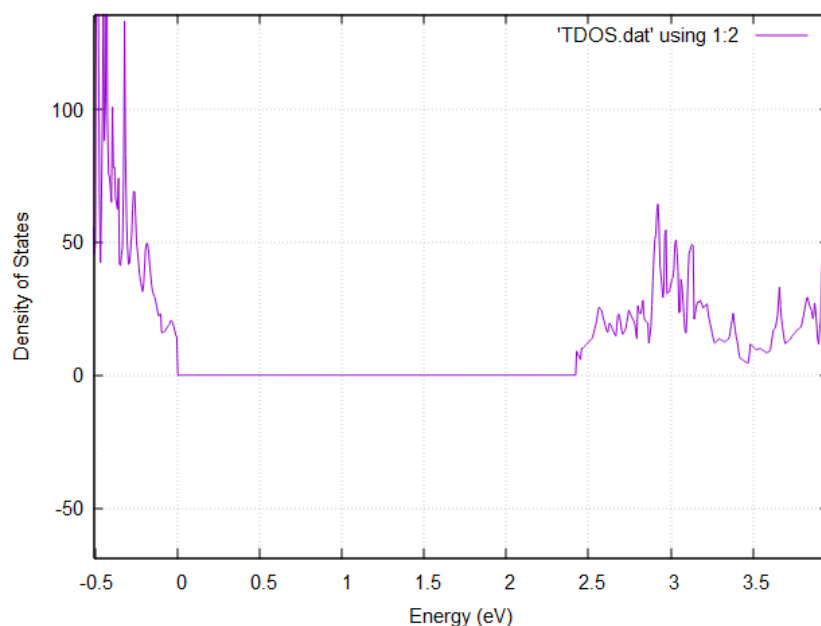
Πίνακας 5: Συντεταγμένες των σημείων υψηλής συμμετρίας στο γράφημα των ενεργειακών ζωνών για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$

High Symmetry Points- K_LABEL	K-Coordinate in band- structure plot
G	0
X	0.369
S	0.443
Y	0.843
G	0.917
Z	1.243
U	1.612
R	1.686
T	2.055
Z	2.129
T	2.202
X	2.661

Ο επόμενος υπολογισμός μας, και για τις δύο μορφές του ίδιου περοβσκίτη, είναι αυτός της πυκνότητας καταστάσεων-**Density of States**. Υπολογίζοντας το ενεργειακό χάσμα και με αυτή τη μέθοδο επιβεβαιώνουμε ότι και οι δύο μορφές του υλικού μας παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά καθώς, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα των Εικόνων 49 και 50, έχουμε μηδενισμό της πυκνότητας καταστάσεων στην ενέργεια Fermi (που έχει τεθεί στο μηδέν της ενέργειας).



Εικόνα 49: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την πρώτη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$ χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτής ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτής πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.42 eV.



Εικόνα 50: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$ χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi

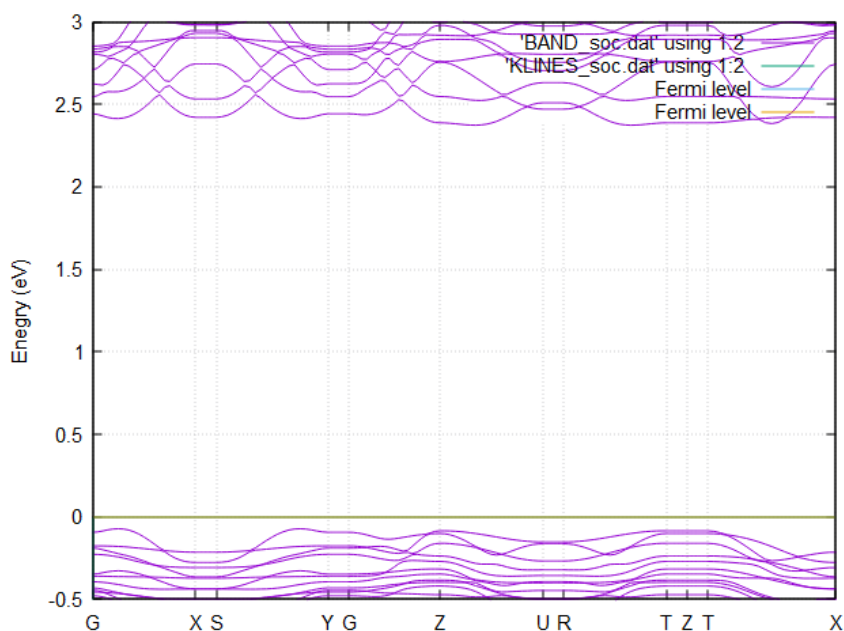
θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτός πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.39 eV.

Προκειμένου να αποφασίσουμε ποια από τις δύο μορφές του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$ είναι η πιο σταθερή συγκρίναμε τις ολικές ενέργειες που υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος VASP. Η μορφή εκείνη που οδηγεί σε μικρότερη τιμή συνολικής ενέργειας είναι και η πιο σταθερή εκ των δύο. Όπως βλέπουμε και στον Πίνακα 6, σταθερότερη δομή διαθέτει η δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$.

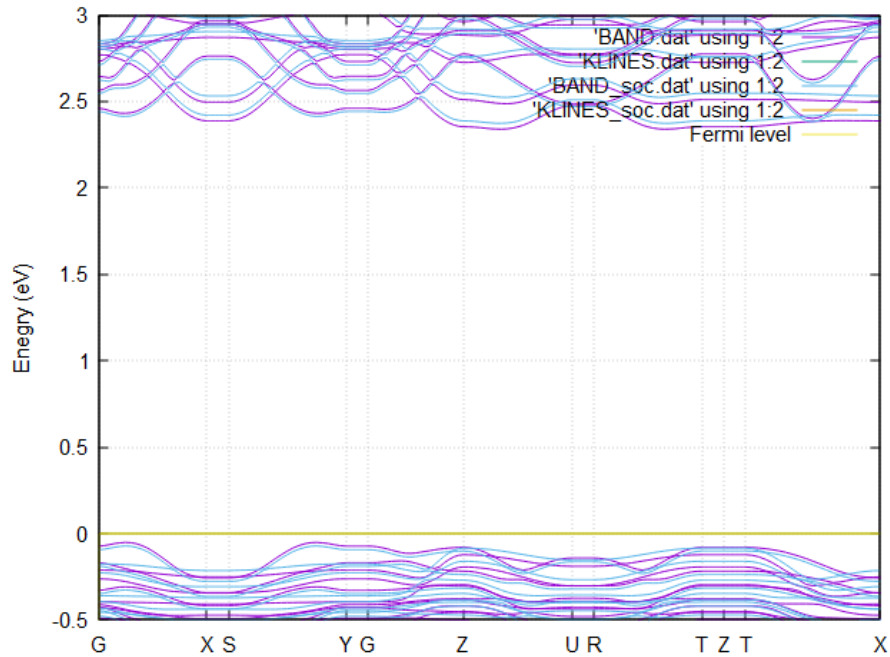
Πίνακας 6: Σύγκριση των δύο μορφών του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$ προκειμένου να βρεθεί η σταθερότερη. Όπως φαίνεται και από την ενεργειακή διαφορά, η δεύτερη μορφή οδηγεί σε σταθερότερη δομή περοβσκίτη.

Μορφή Περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$	Συνολική Ενέργεια (eV)
Πρώτη Μορφή	-972.95172
Δεύτερη Μορφή	-973.29300
Ενεργειακή διαφορά πρώτης-δεύτερης μορφής= 0.34128 eV	

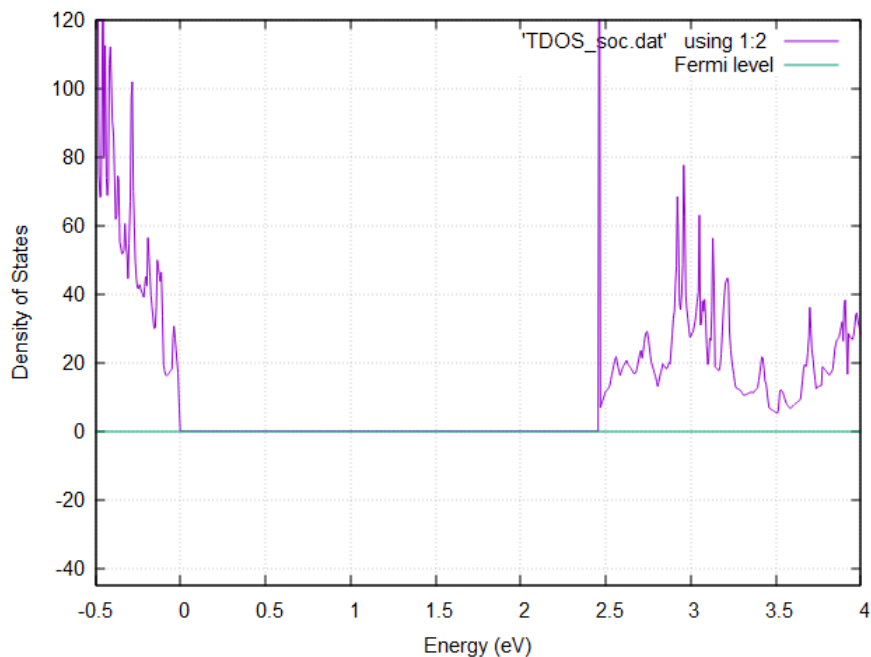
Όπως και στην προηγούμενη ενότητα, οι υπολογισμοί μας αυτοί πραγματοποιήθηκαν δίχως να ληφθεί υπόψιν ο όρος SOC. Επειδή καταλήξαμε στο ότι σταθερότερη δομή περοβσκίτη έχει η δεύτερη μορφή, οι υπολογισμοί μας με τη διόρθωση SOC αφορούν μόνο εκείνη τη μορφή (Εικόνες 51 και 53). Ακόμα στις Εικόνες 52 και 54 παρουσιάζονται στο ίδιο γράφημα οι υπολογισμοί των ενεργειακών ζωνών και της πυκνότητας καταστάσεων τόσο με όσο χωρίς τη διόρθωση SOC.



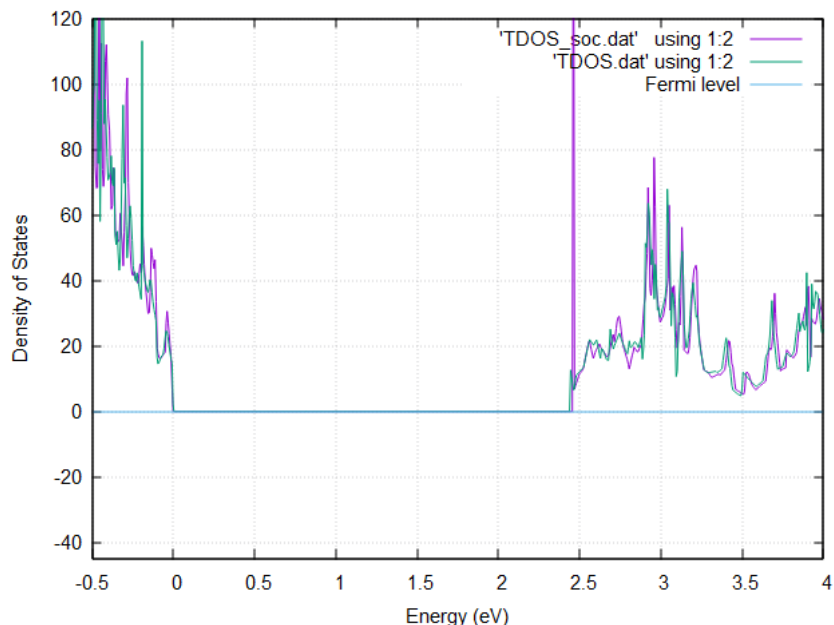
Εικόνα 51: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Και με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε έμμεσα ενεργειακό χάσμα τιμής 2.455 eV.



Εικόνα 52: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, δίχως τον όρο SOC (αρχεία BAND.dat (μωβ χρώμα) και KLINEs.dat (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχεία BAND_soc.dat (γαλάζιο χρώμα) και KLINEs_soc.dat (πορτοκαλί χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 2.455 eV έναντι των 2.39 eV χωρίς SOC.



Εικόνα 53: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$ συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτών των ενεργειών. Ο μηδενισμός αυτών των τιμών πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.455 eV.



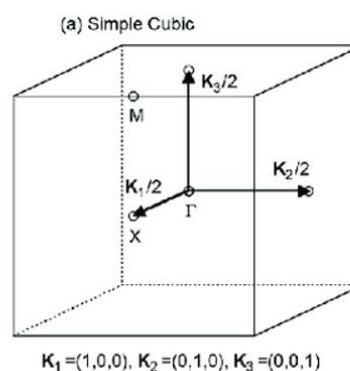
Εικόνα 54: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη $BA_2MAPb_2I_7$, δίχως τον όρο SOC (αρχείο TDOS.dat (γαλάζιο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο TDOS_soc.dat (μωβ χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 2.46 eV έναντι των 2.39 eV χωρίς SOC.

Συγκρίνοντας τις μορφές των ενεργειακών ζωνών σε κάθε περίπτωση (Εικόνα 52) παρατηρούμε ότι δε διαφέρουν σημαντικά. Επιπρόσθετα η τιμή του ενεργειακού χάσματος παρουσιάζει μία μικρή αύξηση από 2.39 eV (χωρίς SOC) σε 2.455 eV, ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις το είδος του ενεργειακού χάσματος είναι έμμεσο. Η διαφορά μεταξύ των δύο υπολογισμών (με και χωρίς SOC) γίνεται περισσότερο αισθητή στο διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων (Εικόνα 54), με το ενεργειακό χάσμα να μεταβάλλεται και πάλι από 2.39 eV σε 2.455 eV.

3.12 Υπολογισμοί για τον περοβσκίτη $MAPbI_3$

3.12.1 Κυβική φάση του περοβσκίτη $MAPbI_3$

Η δομή του περοβσκίτη $MAPbI_3$, τα χαρακτηριστικά της οποίας περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2, ενδέχεται να είναι κυβικής συμμετρίας ή τετραγωνικής συμμετρίας (ανάλογα με συγκεκριμένες παραμέτρους όπως τη θερμοκρασία). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν σε επίπεδο προσομοιώσεων και οι δύο αυτές μορφές του τρισδιάστατου περοβσκίτη $MAPbI_3$.



Εικόνα 55: Πρώτη ζώνη Brillouin της ομάδας συμμετρίας $Pm-3m$ [94]

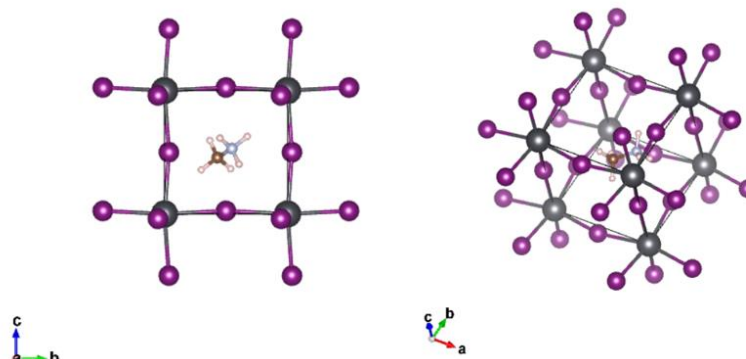
3.12.2 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States) της κυβικής φάσης του MAPbI₃

Όσον αφορά την κυβική δομή, η ομάδα συμμετρίας στην οποία ανήκει ο περοβσκίτης είναι η Pm-3m, ενώ η θεμελιώδης κυψελίδα του MAPbI₃

παρουσιάζεται στην Εικόνα 56. Οι υπολογισμοί μας πραγματοποιήθηκαν

για συνολικό αριθμό των k-points ίσο με 64 (4 * 4 * 4) και ενέργεια αποκοπής ίση με 650 eV.

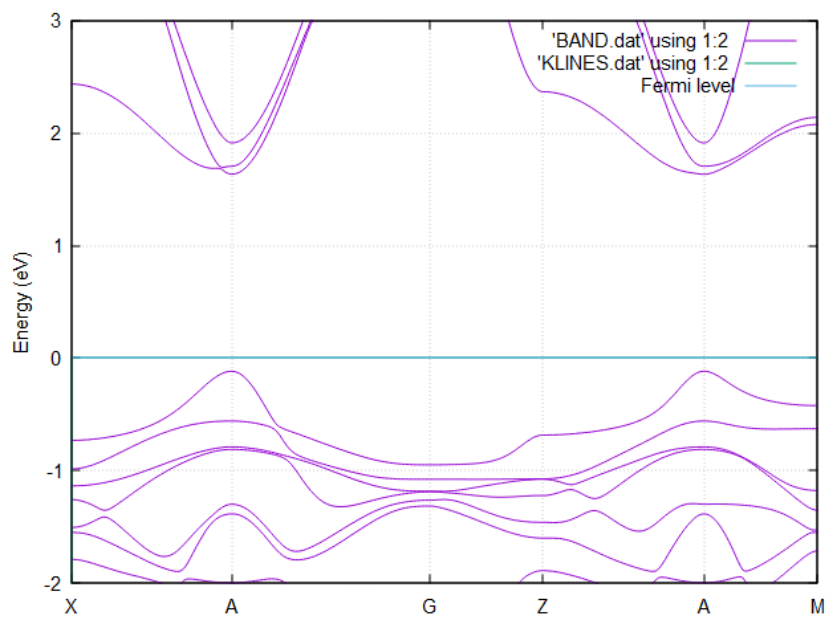
Στην Εικόνα 57 φαίνονται οι **ενεργειακές ζώνες** του συγκεκριμένου περοβσκίτη, ενώ στον Πίνακα 7 φαίνονται οι τετμημένες των σημείων υψηλής συμμετρίας. Η διαδρομή που επιλέχθηκε (βάσει των σημείων υψηλής συμμετρίας, Εικόνα 55) είναι η X-A-Γ-Z-A-M ((Giacomo, 2015) [96]). Από το γράφημα είναι εμφανές ότι το ενεργειακό χάσμα του υλικού αυτού, που εμφανίζεται στο σημείο υψηλής συμμετρίας A, είναι άμεσο, που δηλώνει, ότι το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εντοπίζονται στο ίδιο ακριβώς σημείο της κρυσταλλικής δομής **k**. Το ενεργειακό χάσμα που υπολογίσαμε έχει την τιμή 1.75 eV, ενώ σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές η τιμή του κυμαίνεται μεταξύ των 1 και 1.2 eV, συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (ανάλογα με το κρυσταλλογραφικό επίπεδο <110> και <111> αντίστοιχα), απόκλιση που δε μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.



Εικόνα 56: Θεμελιώδης κυψελίδα της κυβικής δομής του περοβσκίτη MAPbI₃, όπως κατασκευάστηκε από το πρόγραμμα VESTA

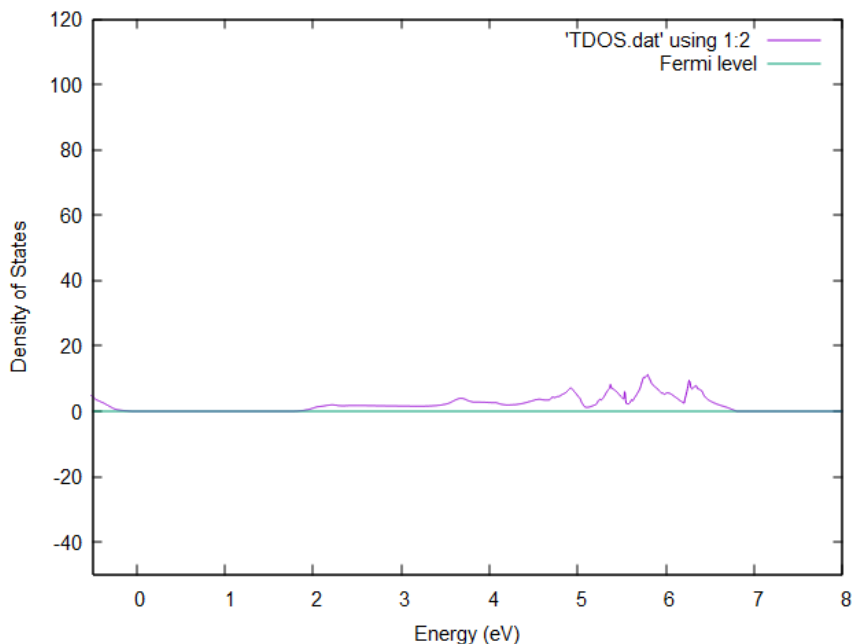
Πίνακας 7: Συντεταγμένες των σημείων υψηλής συμμετρίας στο γράφημα των ενεργειακών ζωνών για την κυβική μορφή του περοβσκίτη MAPbI₃

High Symmetry Points- K_LABEL	K-Coordinate in band- structure plot
X	0
A	0.703
G	1.564
Z	2.061
A	2.764
M	3.261



Εικόνα 57: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την κυβική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 , χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης *spin*-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας A.

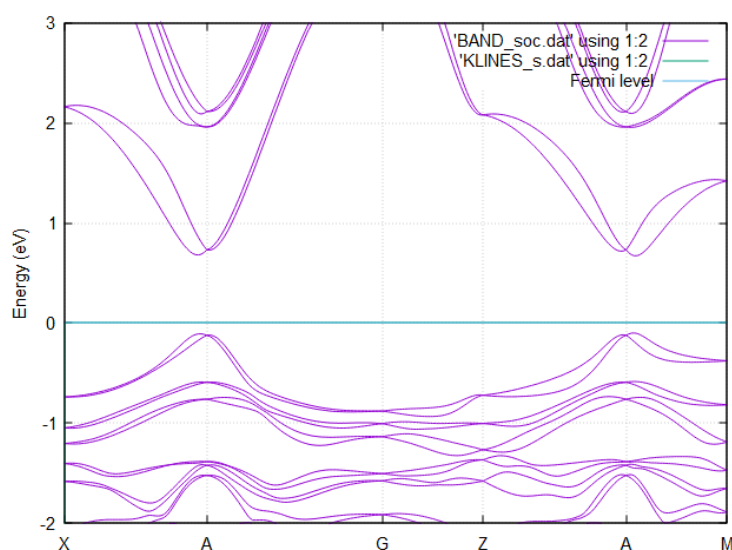
Στη συνέχεια, στην Εικόνα 58 παρουσιάζεται το διάγραμμα της Πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Υπολογίζοντας το ενεργειακό χάσμα και με αυτή τη μέθοδο επιβεβαιώνουμε ότι το υλικό μας παρουσιάζει ημιαγωγική συμπεριφορά καθώς παρατηρούμε μηδενισμό της πυκνότητας καταστάσεων στην ενέργεια Fermi (που έχει τεθεί στο μηδέν της ενέργειας).



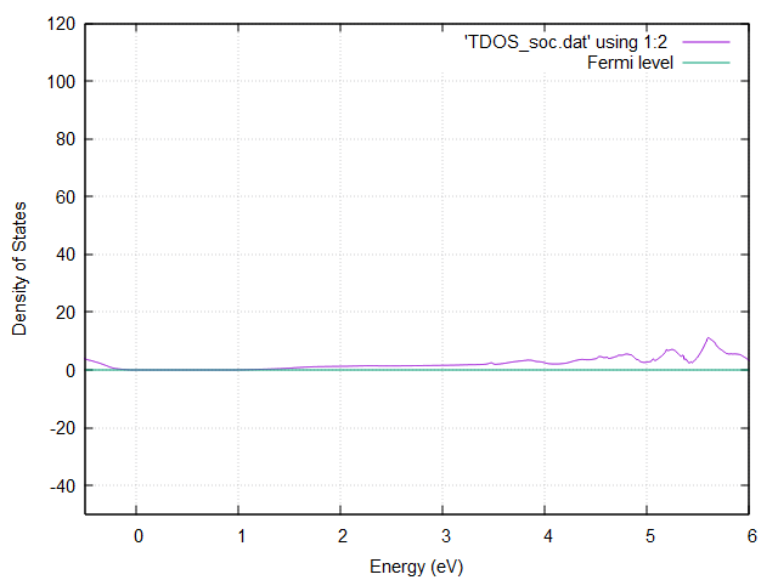
Εικόνα 58: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την κυβική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης *spin*-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτής ενέργειας. Ο μηδενισμός της τιμής της πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi

επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 1.75 eV.

Όπως φαίνεται και στις προηγούμενες εικόνες οι υπολογισμοί μας πραγματοποιήθηκαν δίχως να ληφθεί υπόψιν ο όρος SOC. Προκειμένου να ελέγξουμε το κατά πόσο επηρεάζει ο παράγοντας αυτός τη μορφή των διαγραμμάτων καθώς και την τιμή του ενεργειακού κενού, πραγματοποιήσαμε εκ νέου τους υπολογισμούς μας ώστε να συμπεριληφθεί και η σύζευξη spin-τροχιάς (Εικόνες 59 και 60). Επιπρόσθετα, στις Εικόνες 61 και 63 παρουσιάζονται στο ίδιο γράφημα οι υπολογισμοί των ενεργειακών ζωνών και της πυκνότητας καταστάσεων τόσο με όσο χωρίς τη διόρθωση SOC, ενώ στην Εικόνα 62 γίνεται σύγκριση με τη μορφή των ενεργειακών ζωνών που προέκυψε στην ερευνητική εργασία των Khuong et al. ((Khuong, 2019) [95]).

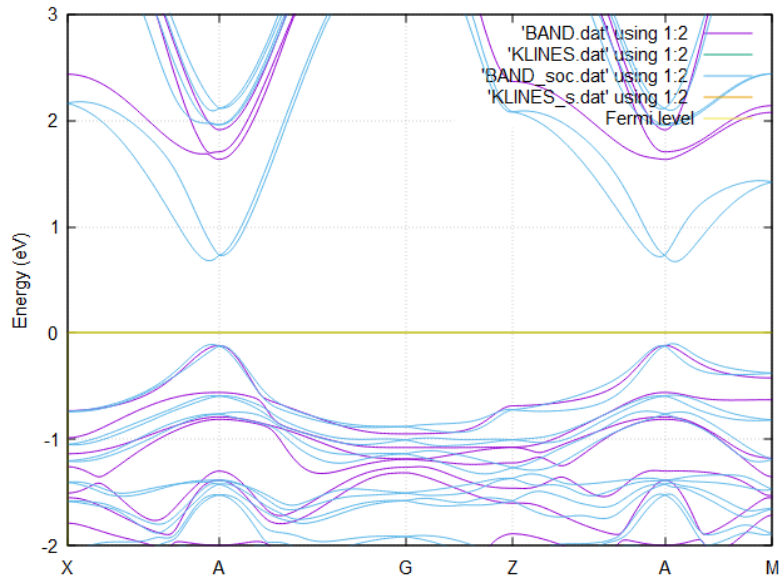


Εικόνα 59: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την *κυβική μορφή* του περοβσκίτη MAPbI_3 συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε σε έμμεσο ενεργειακό χάσμα τιμής 0.77 eV.

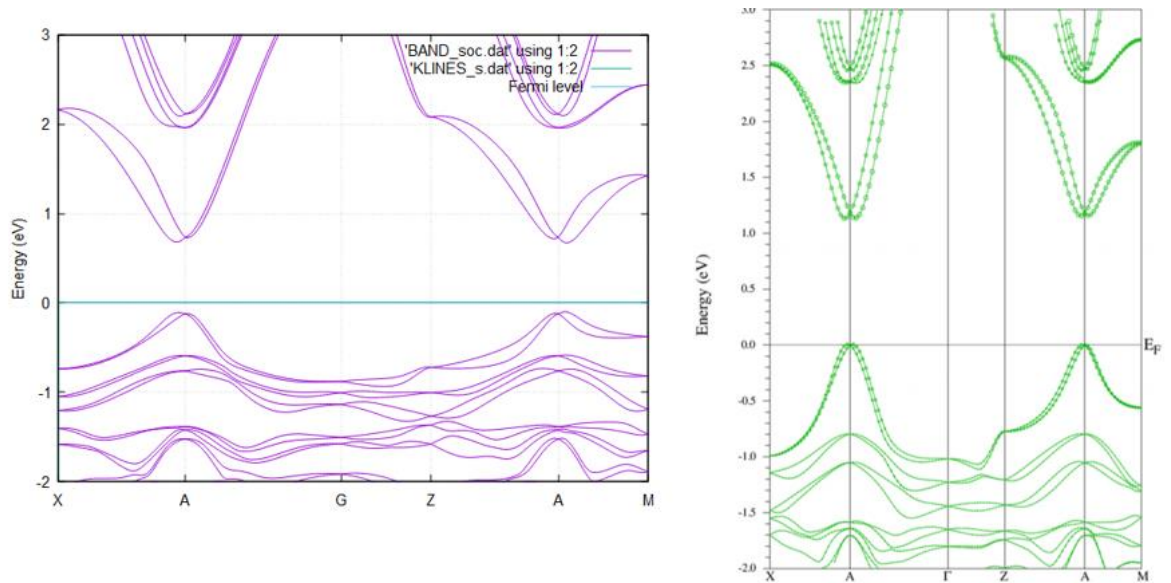


Εικόνα 60: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την *κυβική μορφή* του περοβσκίτη MAPbI_3 συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi

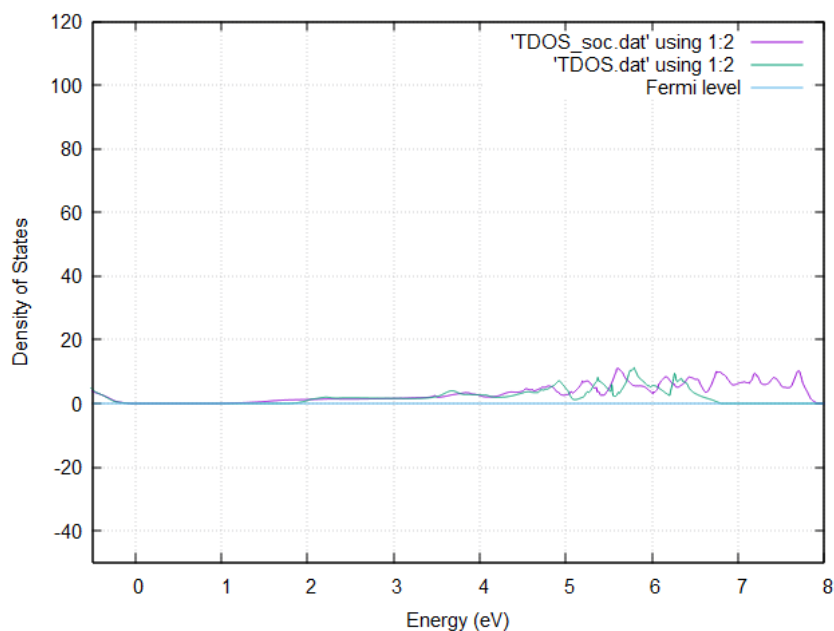
θέτεται ως το μηδέν αυτής ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτός πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 0.79 eV.



Εικόνα 61: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών ενέργειας για την κυβική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 , δίχως τον όρο SOC (αρχεία *BAND.dat* (μωβ χρώμα) και *KLINEs.dat* (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχεία *BAND_soc.dat* (γαλάζιο χρώμα) και *KLINEs_s.dat* (πορτοκαλί χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 0.77 eV έναντι των 1.75 eV χωρίς SOC.



Εικόνα 62: Σύγκριση των ενεργειακών ζωνών που υπολογίσαμε με αυτές της ερευνητικής εργασίας των *Khuong et al.* (συμπεριλαμβανομένου του όρου SOC). Και στις δύο περιπτώσεις το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο και εντοπίζεται στο σημείο υψηλής συμμετρίας A. Το ενεργειακό χάσμα στη δουλειά των *Khuong et al.* έχει την τιμή 1.2 eV εν αντιθέσει με τους υπολογισμούς μας όπου το χάσμα ισούται με 0.77 eV [95]

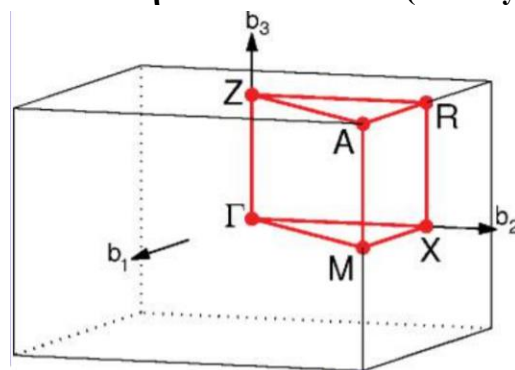


Εικόνα 63: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων για την κυβική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 , δίχως τον όρο SOC (αρχείο *TDOS.dat* (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο *TDOS_soc.dat* (μωβ χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 0.79 eV έναντι των 1.75 eV χωρίς SOC.

Συγκρίνοντας τις μορφές των ενεργειακών ζωνών σε κάθε περίπτωση (Εικόνα 61) παρατηρούμε ότι διαφέρουν σημαντικά. Αρχικά, η τιμή του ενεργειακού διάκενου παρουσιάζει μείωση περίπου κατά 1 eV, γεγονός που καθιστά αυτή τη μέτρηση πιο «κοντά» σε αυτές της βιβλιογραφίας. Επιπλέον, το νέο ενεργειακό διάκενο είναι έμμεσο και παρουσιάζεται και πάλι στο σημείο υψηλής συμμετρίας A. Επιπρόσθετα, ομοιότητες εντοπίζονται και μεταξύ των ενεργειακών ζωνών της βιβλιογραφικής αναφοράς [95], όπου και στις δύο περιπτώσεις το χάσμα είναι έμμεσο και εντοπίζεται στο σημείο A, ωστόσο η τιμή του χάσματος στην ερευνητική εργασία των Khuong et al. είναι 1.2 eV. Η διαφορά μεταξύ των δύο υπολογισμών (με και χωρίς SOC) γίνεται αισθητή και στο διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων (Εικόνα 63), με το ενεργειακό χάσμα να μεταβάλλεται από 1.75 eV σε 0.79 eV. Η μεταβολή του χάσματος από άμεσο σε έμμεσο οφείλεται στην εξάρτηση της ορμής από τη σύζευξη spin-τροχιάς ((Khuong, 2019) [95]).

3.12.3 Ενεργειακές ζώνες (Energy Bands) και Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States) της τετραγωνικής φάσης του MAPbI_3

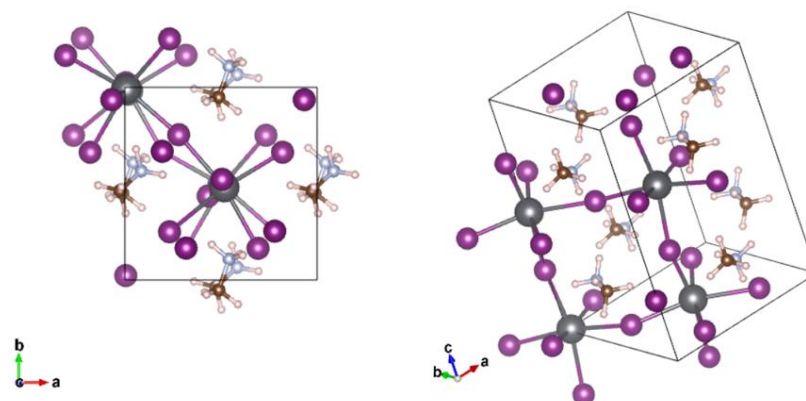
Μία ακόμη δομή του περοβσκίτη που μελετήσαμε είναι η τετραγωνική, και συγκεκριμένα αυτή της ομάδας συμμετρίας $P4mm$ (Εικόνα 64) ενώ η θεμελιώδης κυψελίδα του φαίνεται στην Εικόνα 65. Η διαδρομή που ακολουθήθηκε στα σημεία



Εικόνα 64: Πρώτη ζώνη Brillouin της ομάδας συμμετρίας $P4mm$ [98]

υψηλής συμμετρίας (Πίνακας 8) είναι ίδια με εκείνη που επιλέχθηκε στην περίπτωση της κυβικής συμμετρίας.

Στην Εικόνα 66 φαίνονται οι ενεργειακές ζώνες του συγκεκριμένου περοβσκίτη. Από το γράφημα παρατηρούμε ότι το ενεργειακό διάκενο του υλικού αυτού, που εμφανίζεται στο σημείο υψηλής



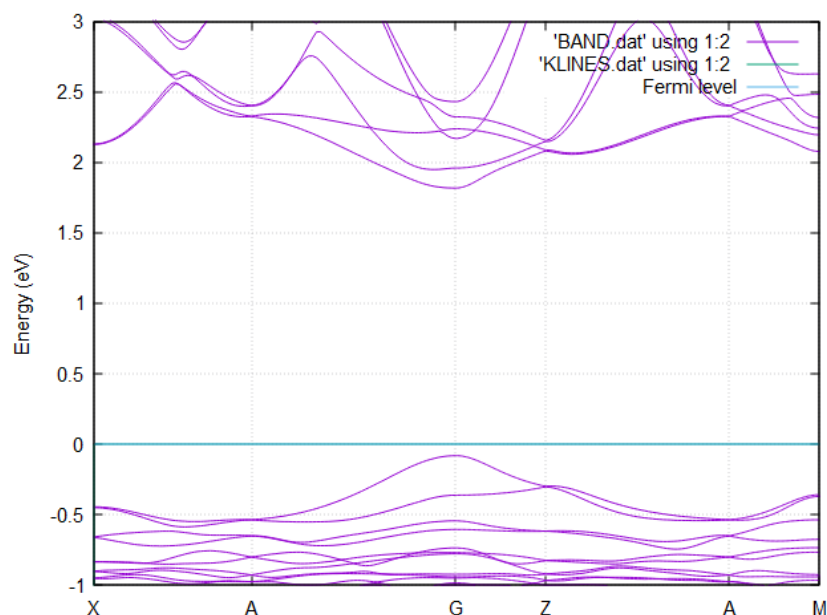
Εικόνα 65: Θεμελιώδης κυψελίδα της τετραγωνικής δομής του περοβσκίτη $MAPbI_3$, όπως κατασκευάστηκε από το πρόγραμμα VESTA

συμμετρίας Γ , είναι άμεσο. Το ενεργειακό χάσμα που υπολογίσαμε έχει την τιμή 1.9 eV, ενώ σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές η τιμή του ισούται με 1.62 eV. Η διαφορά αυτή δε θεωρείται σημαντική.

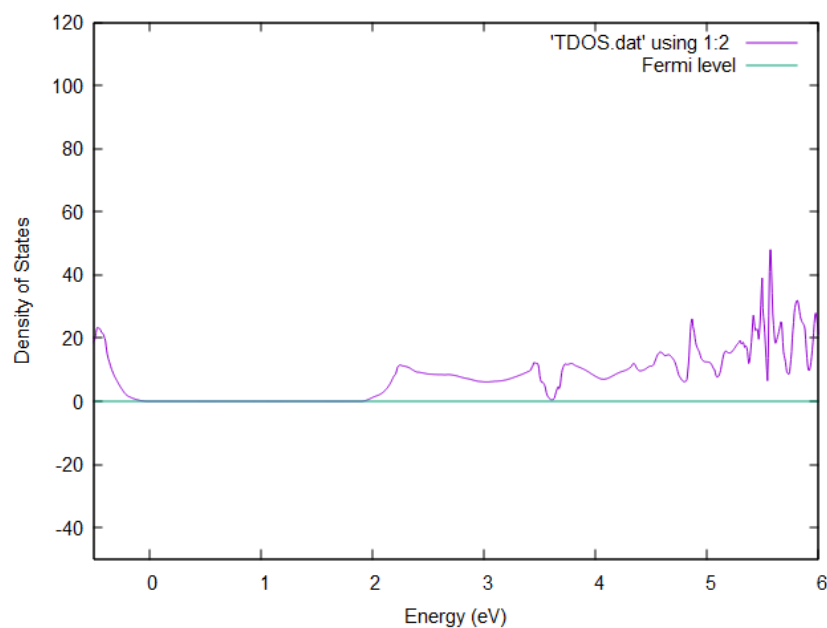
Πίνακας 8: Συντεταγμένες των σημείων υψηλής συμμετρίας στο γράφημα των ενεργειακών ζωνών για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη $MAPbI_3$

High Symmetry Points- K_LABEL	K-Coordinate in band- structure plot
X	0
A	0.435
G	0.996
Z	1.245
A	1.749
M	1.998

Ο επόμενος υπολογισμός μας είναι η ολική πυκνότητα καταστάσεων, η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 67. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτή την περίπτωση το υλικό μας παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά.

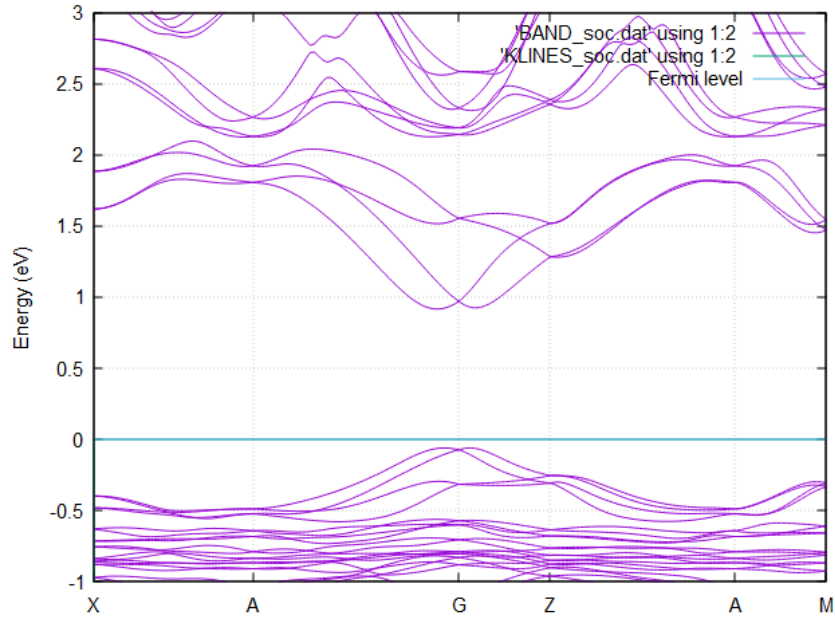


Εικόνα 66: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την τετραγωνική δομή του περοβσκίτη MAPbI_3 , χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας Γ .

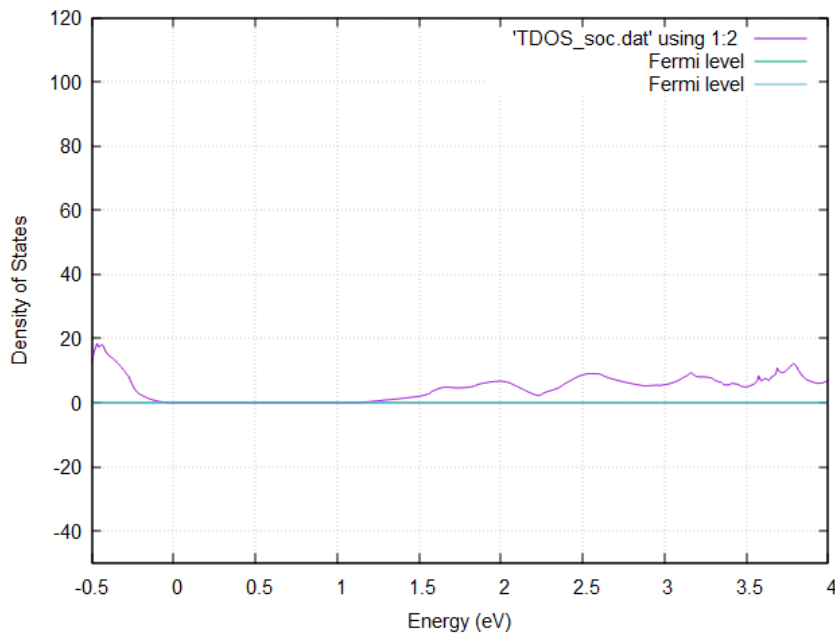


Εικόνα 67: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός της τιμής της πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 1.9 eV.

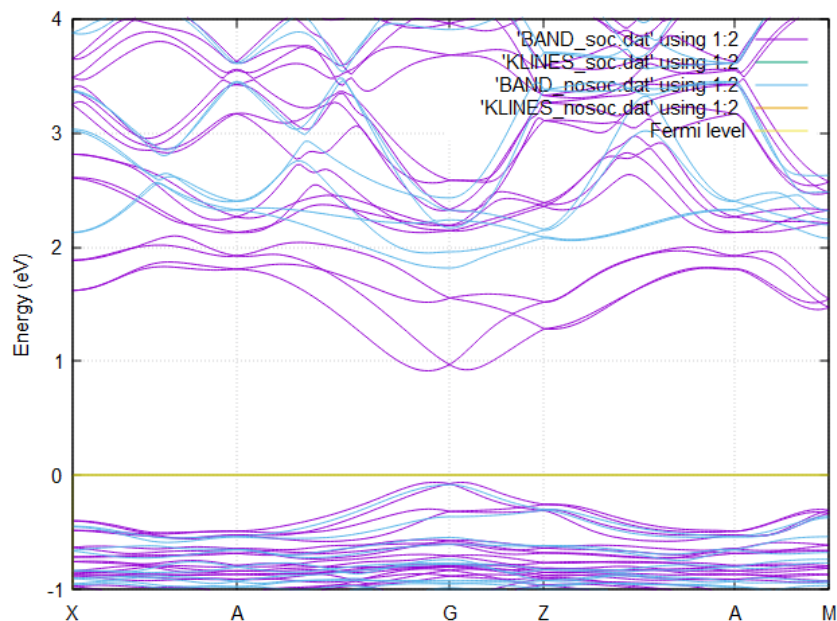
Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε τους ίδιους υπολογισμούς συνυπολογίζοντας την αλληλεπίδραση spin-τροχιάς (Εικόνες 68 και 69). Ακόμα και στην περίπτωση της τετραγωνικής δομής του περοβσκίτη MAPbI_3 στις Εικόνες 70 και 84 παρουσιάζονται στο ίδιο γράφημα οι υπολογισμοί των ενεργειακών ζωνών και της πυκνότητας καταστάσεων τόσο με όσο και χωρίς τη διόρθωση SOC.



Εικόνα 68: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε σε έμμεσο ενεργειακό χάσμα τιμής 0.98 eV.

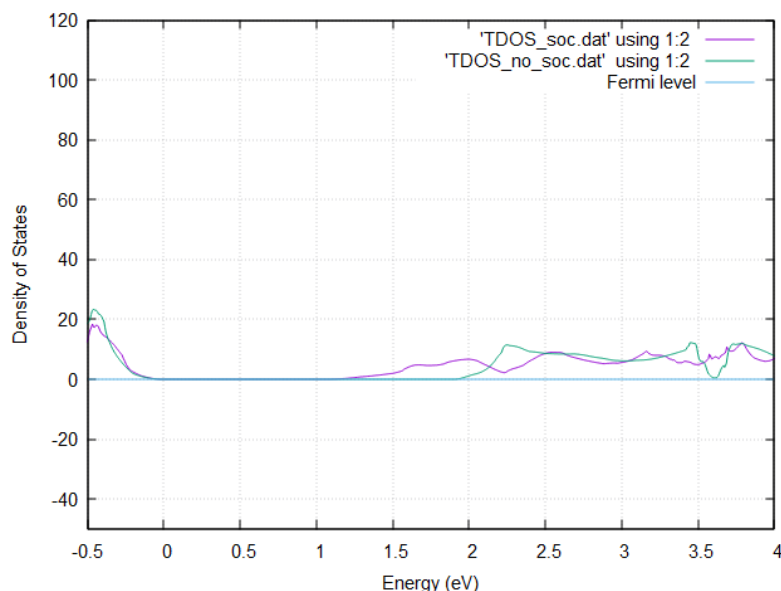


Εικόνα 69: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτός πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 1.1 eV.



Εικόνα 70: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών ενέργειας για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 , δίχως τον όρο SOC (αρχείο *BAND.dat* (μωβ χρώμα) και *KLINEs_nosoc.dat* (πορτοκαλί χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο *BAND_soc.dat* (γαλάζιο χρώμα) και *KLINEs_soc.dat* (πράσινο χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 0.98 eV έναντι των 1.62 eV χωρίς SOC.

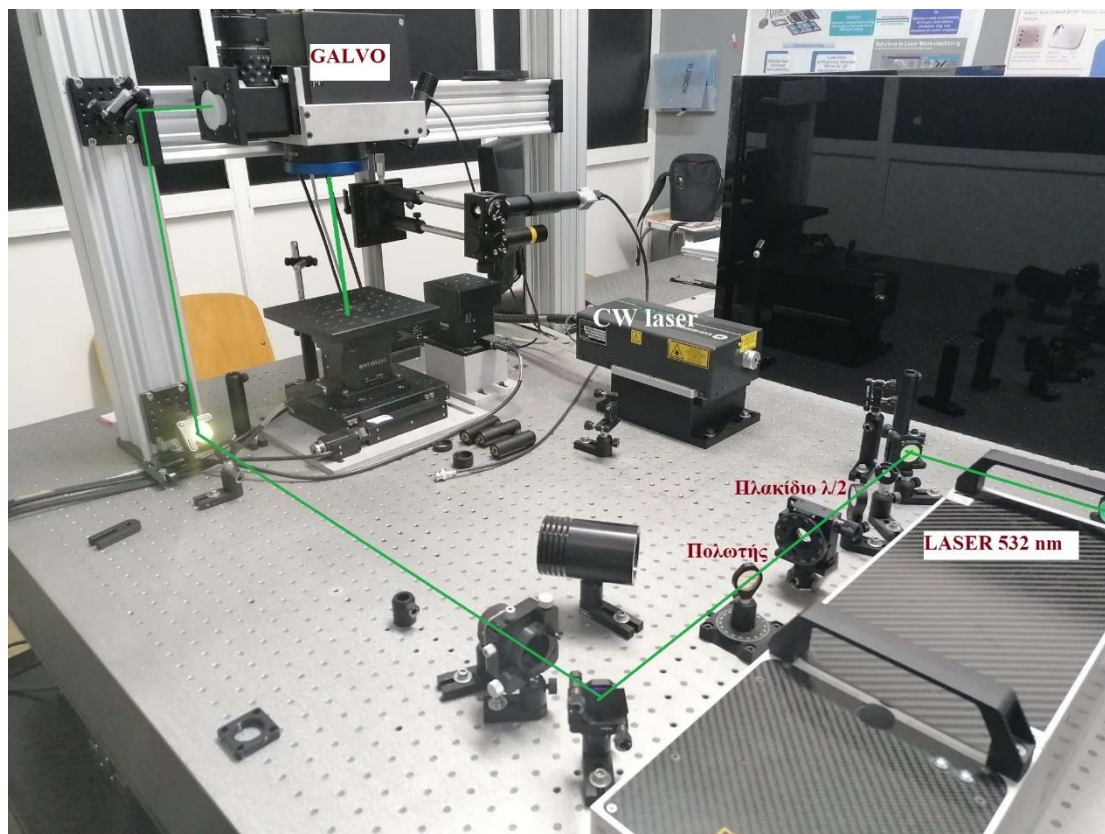
Συμπεριλαμβάνοντας τον όρο SOC παρατηρούμε και σε αυτή την περίπτωση σημαντική αλλαγή στα αποτελέσματά μας. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή του ενεργειακού διάκενου ισούται πλέον με 0.98 eV (βάσει των υπολογισμών για τις ενεργειακές ζώνες) και 1.1 eV στην περίπτωση των υπολογισμών μας για την εύρεση της πυκνότητας καταστάσεων. Ακόμα το είδος του κενού μετατρέπεται από άμεσο σε έμμεσο.



Εικόνα 71: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη MAPbI_3 , δίχως τον όρο SOC (αρχείο *TDOS_no_soc.dat* (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο *TDOS_soc.dat* (μωβ χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 1.1 eV έναντι των 1.75 eV χωρίς SOC.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΥ ΑΚΟΛΟΥΘΗΘΗΚΑΝ

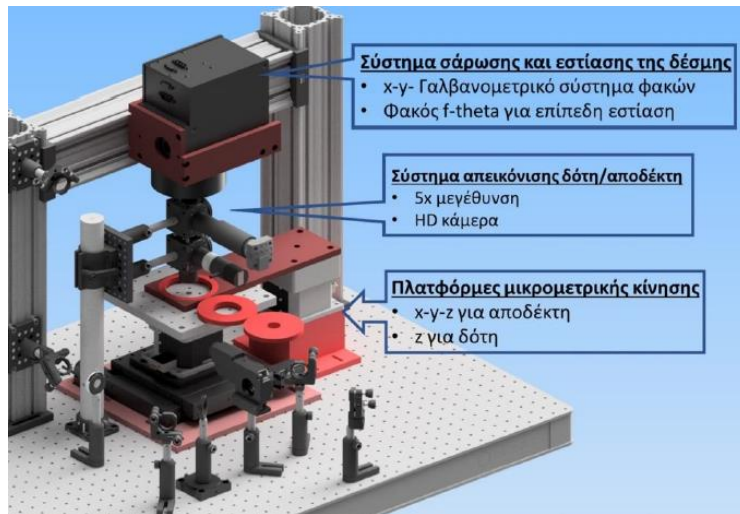
4.1 Πειραματική Διάταξη



Εικόνα 72: Φωτογραφία του συστήματος εκτύπωσης του εργαστηρίου της σχολής Ε.Μ.Φ.Ε.. Με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η διαδρομή της δέσμης laser (στα 532 nm). Το σύστημα αποτελείται από γαλβανομετρικούς καθρέπτες από όπου διέρχεται η φωτεινή ακτινοβολία, καθώς και από φακό επίπεδης εστίασης της δέσμης (f-theta) και σύστημα απεικόνισης.

Η μία εκ των δύο διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτύπωση των περοβσκιτών αλλά και τη θερμική επεξεργασία τους (thermal annealing) παρουσιάζεται στην Εικόνα 72. Αναλυτικότερα αποτελείται από laser βιομηχανικής κλάσης, το οποίο είναι διοδικό laser Nd:YAG κρυστάλλου με εκπομπή στα 532 nm, της εταιρίας InnoLas και συγκεκριμένα το μοντέλο **nanio 532-20-V-100**, μέγιστης ισχύος εξόδου 20 W και με ενέργεια παλμού έως 200 μJ στα 100 kHz, συχνότητα λειτουργίας από single pulse έως 500 kHz, διάρκεια παλμού 40 ns στα 100 kHz και γκαουσιανό προφίλ δέσμης ($M^2 < 1.4$, TEM00). Όπως φαίνεται και στη Εικόνα 72, η δέσμη κατευθύνεται μέσα από καθρέπτες προκειμένου να οδηγηθεί στο σύστημα εξασθένισης πολωτής-πλακίδιο $\lambda/2$. Μέσω του πλακιδίου $\lambda/2$ ρυθμίζουμε την ενέργεια του παλμού και συνεπώς την πυκνότητα ενέργειας (λόγω του ότι οι δύο αυτές

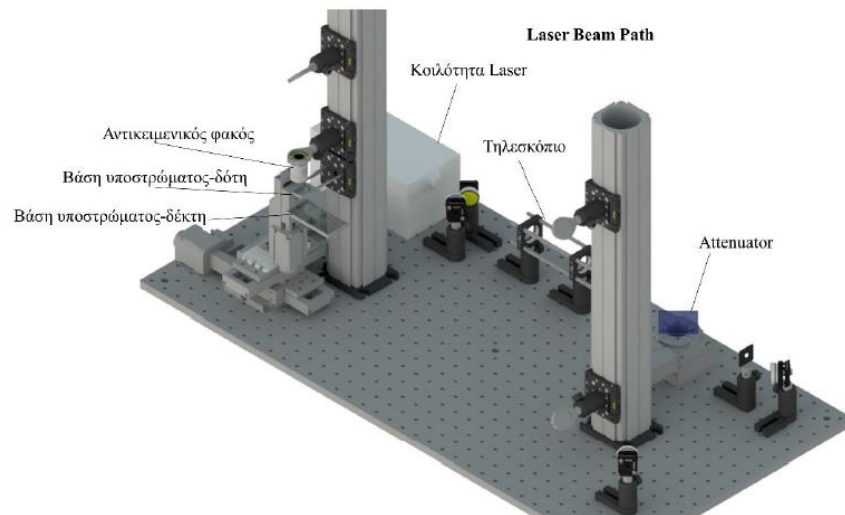
ποσότητες συνδέονται άμεσα). Έπειτα η δέσμη περνά από ένα τηλεσκοπικό σύστημα (αποτελούμενο από έναν συγκλίνοντα, εστιακής απόστασης -50 mm και έναν αποκλίνοντα φακό εστιακής απόστασης 100 mm) με σκοπό τη μεγέθυνσή της (η απόσταση μεταξύ των φακών είναι τέτοια ώστε να διπλασιαστεί η δέσμη). Ακόμη το τηλεσκοπικό σύστημα επιλέγεται και για ρύθμιση του πόσο παράλληλη θα είναι η δέσμη. Τέλος η δέσμη οδηγείται μέσω καθρεφτών στην κεφαλή του γαλβανομετρικού συστήματος (GALVO, Εικόνα 73) (φτάνοντας σε αυτή με διάμετρο 14 mm).



Εικόνα 73: Σύστημα GALVO [14]

Η κεφαλή σάρωσης της δέσμης είναι κατασκευασμένη από την εταιρία SCANLAB και πιο συγκεκριμένα πρόκειται για το μοντέλο **intelliSCAN 14**. Η κεφαλή αυτή είναι συνδυασμένη με φακό f-theta εστιακής απόστασης περίπου ίσης με 160 mm, οδηγώντας σε μέγεθος της δέσμης στην εστία περίπου ίση με 20 mm και μέγιστη ταχύτητα σάρωσης 5 m/s. Ο λόγος που επιλέγεται ο f-theta φακός είναι για να πραγματοποιηθεί επίπεδη εστίαση σε χώρο $80x80\text{ mm}^2$.

Τα εκάστοτε στρώματα δότη και αποδέκτη (με το δότη να τοποθετείται πάνω στο στρώμα του δέκτη) τοποθετούνται σε κατάλληλη πλατφόρμα κίνησης, προκειμένου



να γίνει Εικόνα 74: Δεύτερη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για εκτόπωση των περοβσκιτών σε κατάλληλη υποστρώματα γυαλιού [90]

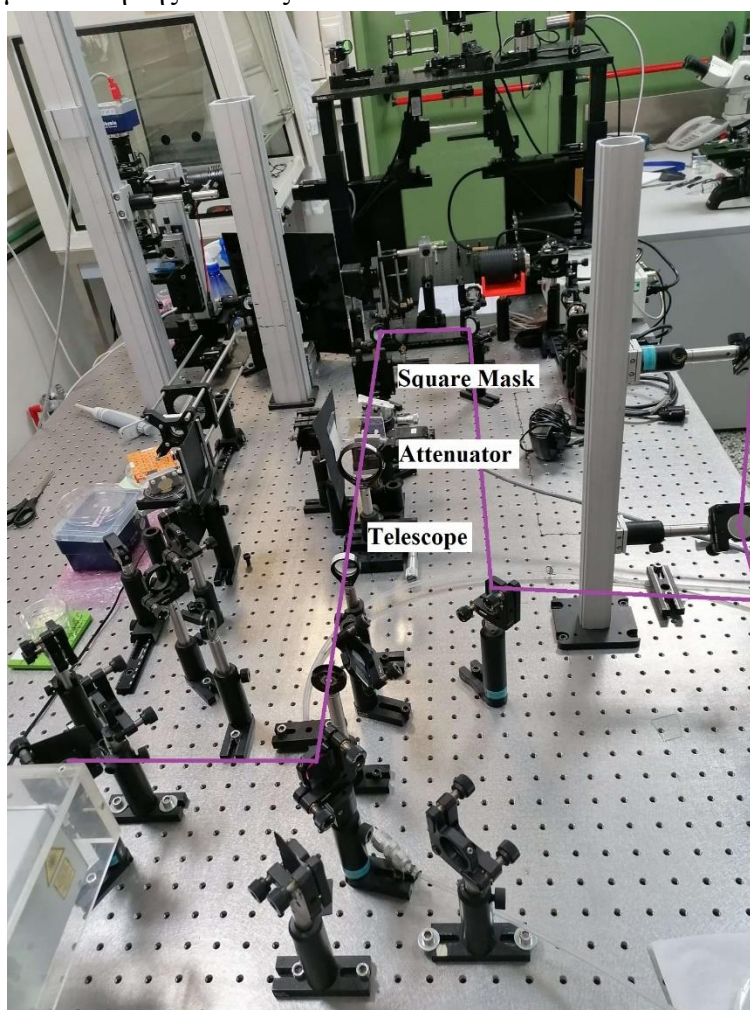
ευθυγράμμιση καθώς και να εστιάσουμε σε συγκεκριμένο σημείο του δείγματος. Τα στρώματα αυτά λοιπόν τοποθετήθηκαν σε σύστημα κίνησης στις τρεις διαστάσεις (x, y και z) της εταιρίας Standa (**8-0050 - 3-axis**), με σκοπό να είναι εφικτή η μετακίνηση αυτών δίχως να υπάρχει εξάρτηση από τη δέσμη. Η κίνηση στο z-άξονα αποσκοπεί στην εστίαση της δέσμης και αλλαγή του μεγέθους της (βασίζόμενοι στο ότι η δέσμη

είναι γκαουσιανή) προκειμένου να επιτύχουμε μεγάλη ακρίβεια σάρωσης του δείγματος ((Θεοδωράκος, 2019) [14]).

Εκτός από την παραπάνω διάταξη, για την εκτύπωση των υλικών μας σε υπόστρωμα γυαλιού, αξιοποιήθηκε ακόμα εκείνη της Εικόνας 74 και 75.

Πιο συγκεκριμένα οι διαφορές με την προηγούμενη διάταξη είναι οι ακόλουθες:

- ❖ Το laser και εκπέμπει στα 355 nm (Nd:YAG laser, LITRON lasers)
- ❖ Το προφίλ της δέσμης ρυθμίζεται μέσω τετράγωνης μάσκας ώστε να έχουμε τετραγωνικό προφίλ με μέγεθος του spot στα 100 μm
- ❖ Μεταξύ δότη και αποδέκτη επικρατούν συνθήκες κενού, προκειμένου να αποφεύγονται τυχόν αλλοιώσεις της ποιότητας εκτύπωσης (λόγω της ύπαρξης του ακουστικού παλμού όταν μεταξύ δότη και αποδέκτη δεν υπάρχουν συνθήκες κενού)



Εικόνα 75: Πορεία της δέσμης στη δεύτερη διάταξη

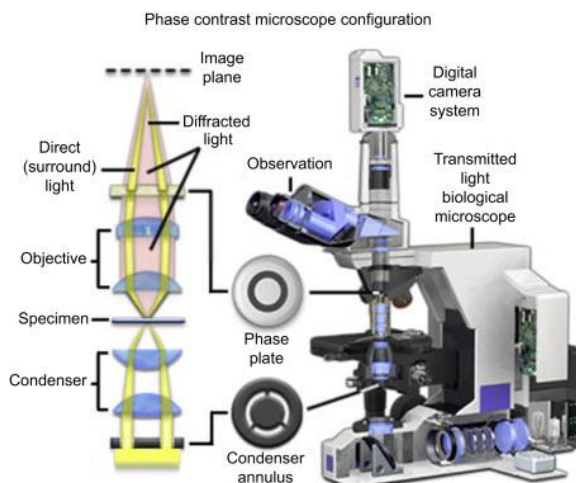
- ❖ Η δέσμη διέρχεται από τηλεσκοπικό σύστημα που αποτελείται από συγκλίνοντα φακό εστιακής απόστασης -100 mm και από αποκλίνοντα φακό εστιακής απόστασης 300 mm (με αποτέλεσμα και να κάνουμε παράλληλη τη δέσμη αλλά και να την τριπλασιάζουμε)
- ❖ Η δέσμη διέρχεται από τον attenuator (εξασθενητή) που ελέγχεται από το υπολογιστικό πρόγραμμα Lab View.
- ❖ Στη διάταξη αυτή δεν χρησιμοποιείται το γαλβανομετρικό σύστημα GALVO, αλλά η θέση του υποστρώματος και δότη (εφόσον έχει τοποθετηθεί πάνω στο υπόστρωμα) καθορίζεται από το Lab View. Πιο συγκεκριμένα τα στρώματα αυτά τοποθετούνται πάνω σε μία βάση που ελέγχεται από μοτέρ και επιτρέπει την κίνηση στους τρεις άξονες. Η βάση επίσης μπορεί να κινηθεί κατά τον άξονα z σε εύρος μικρομέτρων με χρήση βερνιέρου (καθορίζοντας έτσι απόσταση του δότη με το υπόστρωμα).

- ❖ Αντί του φακού f-theta, η δέσμη φτάνει μέσω κατόπτρων σε έναν αντικειμενικό φακό (εστιακής απόστασης 30 mm)

4.2 Πειραματικές Τεχνικές

4.2.1 Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy)

Η οπτική μικροσκοπία είναι μέθοδος παρατήρησης αντικειμένων σε μεγέθυνση με χρήση φωτός και ενός συστήματος φακών (Εικόνα 76). Η παρατήρηση γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου από τα προς παρατήρηση υλικά φωτός. Τα βασικότερά του στοιχεία είναι η φωτεινή πηγή, ο αντικειμενικός φακός, ο συγκεντρωτικός φακός και ο προσοφθάλμιος φακός. Το υλικό/αντικείμενο τοποθετείται πολύ



Εικόνα 76: Οπτικό Μικροσκόπιο [91]

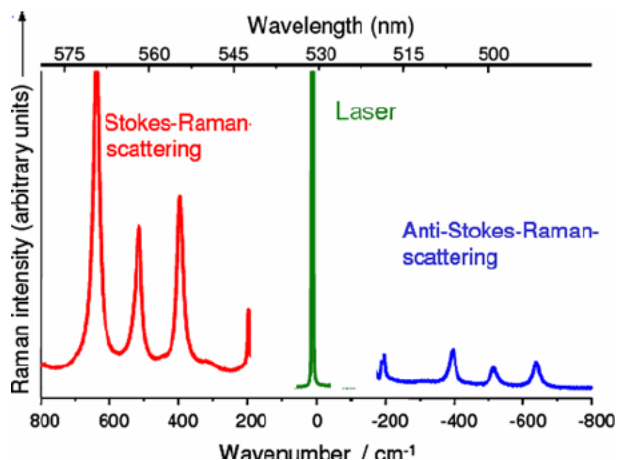
κοντά σε έναν συγκλίνοντα φακό μικρής εστιακής απόστασης (αντικειμενικό φακός) προκειμένου να σχηματιστεί το είδωλό του. Στη συνέχεια το είδωλο μεγεθύνεται μέσω ενός άλλου συγκλίνοντα φακού (προσοφθάλμιος φακός), όπου στη συνέχεια σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μία απόσταση από το μάτι μεταξύ της ελάχιστης και μέγιστης απόστασης ευκρινούς όρασης [92]. Μετακινώντας το σύστημα κατάλληλα (τη βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα) κατά τους τρεις άξονες, επιτυγχάνεται βελτιστοποίηση της εστίασης και συνεπώς παρατήρησης του αντικειμένου.

4.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (έναντι του φωτός που χρησιμοποιεί το οπτικό) για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα, καθώς τα ηλεκτρόνια μπορούν να εσιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Η επιφάνεια του εκάστοτε υλικού σαρώνεται από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και αλληλεπιδρά με αυτή. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Μέσω δευτερογενής εκπομπής από τα άτομα του εκάστοτε υλικού προκύπτουν οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X, η ένταση των οποίων καθορίζεται από το είδος της επιφάνειας που έχουμε. Έτσι λαμβάνουμε πληροφορίες για τη μορφολογία της επιφάνειας του υλικού μας [93].

4.2.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μέθοδος μη ελαστικής σκέδασης του φωτός (τυπική διάταξη αυτής παρουσιάζεται στην Εικόνα 79). Όταν ένα σύστημα ακτινοβολείται από μονοχρωματική ακτινοβολία τότε ένα μέρος της διάχυτης ακτινοβολίας σκεδάζεται και περιέχει νέες φασματικές περιοχές, διαφορετικής συχνότητας από αυτή της προσπίπτουσας δέσμης. Το φάσμα Raman που προκύπτει (Εικόνα 78)



Εικόνα 78: Φάσμα Raman [99]

περιέχει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας (ή μίας ποσότητας που καλείται μετατόπιση Raman (cm^{-1})), όπου οι περιοχές του φάσματος με συχνότητα μεγαλύτερη από την προσπίπτουσα λέγονται anti-Stokes ενώ εκείνες με συχνότητα μικρότερη της προσπίπτουσας καλούνται Stokes. Οι πλευρικές ζώνες εμφανίζονται ανά δύο σε ίσες αποστάσεις με διαφορετικές εντάσεις. Ο λόγος για τον οποίο εμφανίζονται αυτές οι ζώνες είναι η αλληλεπίδραση της



Εικόνα 77: Διάταξη Raman του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π

ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις των ατόμων του συστήματος. Κάθε ένα από αυτά επανεκπέμπει σε συγκεκριμένη συχνότητα με αποτέλεσμα στο τελικό φάσμα του Raman να παρατηρούμε την υπέρθεση των εντάσεων που παρουσιάζει το υλικό μας στις διάφορες αυτές συχνότητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

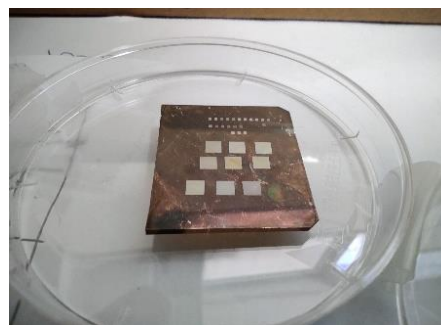
5.1 Στρώματα δοτών - Εκτύπωση με την τεχνική LIFT - Τεχνικές που εφαρμόστηκαν

5.1.1 Δείγματα του περοβσκίτη MAPbI_3

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν ορισμένα δείγματα των περοβσκιτών MAPbI_3 και $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$, που κατασκευάστηκαν από την ερευνητική ομάδα του κυρίου Κωνσταντίνου Στούμπου του Πανεπιστημίου της Κρήτης. Τα δείγματα αυτά κατασκευάστηκαν ως εξής: γυαλί FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) καλύφθηκε με ένα λεπτό συμπαγές στρώμα διοξειδίου του κασσιτέρου ($b - \text{TiO}_2$), πάνω στο οποίο εναποτέθηκε μεσοσκοπικό διοξειδίου του κασσιτέρου ($m - \text{TiO}_2$) πάχους περίπου 300 nm. Το στρώμα αυτό εμποτίστηκε με PbI_2 μέσω της τεχνικής του spin coating και το προκύπτον υλικό μετατράπηκε σε μικτό κατιονικό περοβσκίτη χημικού τύπου $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ κατά την έκθεση σε διάλυμα FAI και MAI σε ισοπροπανόλη (2-propanol) ((Pellet, 2014) [56]). Το υλικό που χρησιμοποιήσαμε αποτελούνταν από ένα στρώμα γυαλιού, ένα στρώμα χρυσού και ένα στρώμα περοβσκίτη. Παρακάτω θα περιγραφούν τα δείγματα αυτά σε συνδυασμό με εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο προκειμένου να παρατηρήσουμε τη δομή των υλικών μας.

Δείγμα ED35

Στην Εικόνα 79 παρουσιάζεται το δείγμα του υλικού αυτού, το οποίο λάβαμε στις 7/7/2020, ενώ στην Εικόνα 80 φαίνεται η δομή του υλικού, όπως αυτή καταγράφηκε μέσω οπτικού μικροσκοπίου ενώ στην Εικόνα 84 απεικονίζεται η δομή του ίδιου υλικού, όπως παρατηρήθηκε μέσω SEM. Παρατηρούμε ότι πρόκειται για υλικό αποτελούμενο από πυκνές ράβδους περοβσκίτη, που ωστόσο σε ορισμένα σημεία παρουσιάζει αραιότερο πλήθος ράβδων και μερικές χαραγές. Τοποθετήσαμε στη βάση της διάταξης μας υπόστρωμα γυαλιού (FS) και το φιλμ του δότη ακριβώς επάνω στο γυαλί, ώστε τα στρώματα του δότη και του αποδέκτη να είναι σε επαφή. Μέσω κατάλληλου προγράμματος στον υπολογιστή ρυθμίσαμε το ύψος (z) της βάσης προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη εστίαση, ενώ



Εικόνα 79: Δείγμα ED35



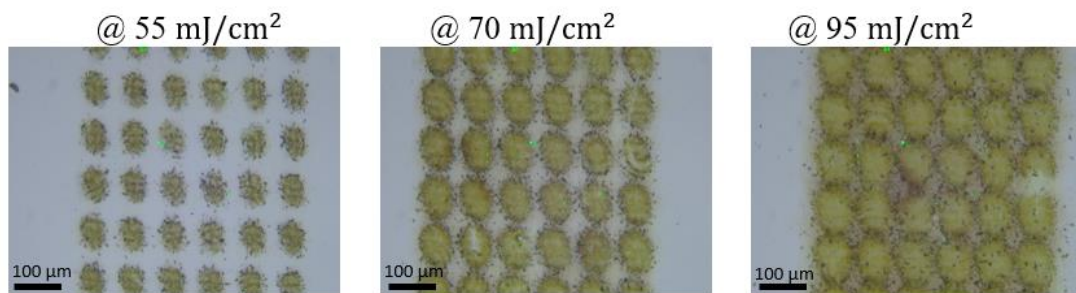
Εικόνα 80: Δομή του δότη ED35 όπως αυτή παρατηρήθηκε μέσω οπτικού μικροσκοπίου

παράλληλα ορίσαμε τη θέση που επιθυμούμε (x,y). Επιπρόσθετα ορίσαμε τις παραμέτρους της εκτύπωσης ώστε να έχουμε διάμετρο παλμού laser (spot size) περίπου ίσο με 100 μm , διάρκεια παλμού ίση με 10 ns, ταχύτητα σάρωσης ίση με 0.9 m/s , διαστάσεις του εκάστοτε τετραγώνου (σχήμα εκτύπωσης που σχεδιάστηκε επίσης σε πρόγραμμα του υπολογιστή) 500 μm x 500 μm , βήμα σάρωσης 90 μm και συχνότητα του laser ίση με 10 kHz. Το μήκος κύματος εκπομπής του laser είναι στα 532 nm. Στη συνέχεια ρυθμίζαμε κατάλληλα την ενέργεια της δέσμης μας προκειμένου να επιλεχθεί η βέλτιστη συνθήκη εκτύπωσης, που να οδηγεί σε καλύτερη ποιότητα εκτυπωμένου υλικού. Σκοπός μας είναι να ελέγξουμε το κατά πόσο είναι εφικτή η μεταφορά του περοβσκίτη, μέσω του LIFT, στο υπόστρωμα του δότη. Ο χρυσός επιλέχθηκε ως DRL προκειμένου να προστατέψουμε το υλικό μας, καθώς απορροφά ισχυρά στο μήκος κύματος που χρησιμοποιούμε (532 nm) και το πάχος του καθορίστηκε από το βάθος διείσδυσης της δέσμης σε αυτό το υλικό. Στις Εικόνες 81 και 82 φαίνεται το εκτυπωμένο υλικό για διαφορετικές τιμές της πυκνότητας ενέργειας της δέσμης μας (σχέση 58). Οι τιμές της πυκνότητας ενέργειας που επιλέχθηκαν αρχικά, όπως φαίνεται και στις Εικόνες 81 και 82, ήταν υψηλές με αποτέλεσμα να υπερθερμαίνεται το υλικό μας και να καταστρέφεται.

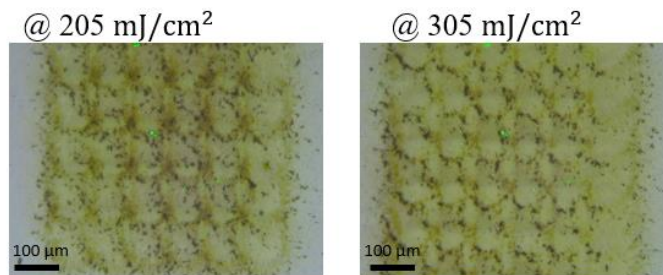
Για να υπολογίσουμε την πυκνότητα ενέργειας, πρώτα από όλα μετρήσαμε την ισχύ σε διαφορετικές γωνίες του πολωτή προκειμένου να υπολογίσουμε την ενέργεια ανά παλμό ($E = \frac{\text{Power}}{\text{Repetition Rate}}$ σε mJ). Έπειτα η πυκνότητα ενέργειας δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Fluence} = \frac{\text{Energy}}{\text{Spot Area}} \text{ σε } \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} \quad (58)$$

Όπου το εμβαδόν του γκαουσιανού spot (spot area) ισούται με: $\frac{\pi * (\frac{\text{spot size}}{2})^2}{2} \approx 3.93 * 10^{-5} \text{ cm}^2$.

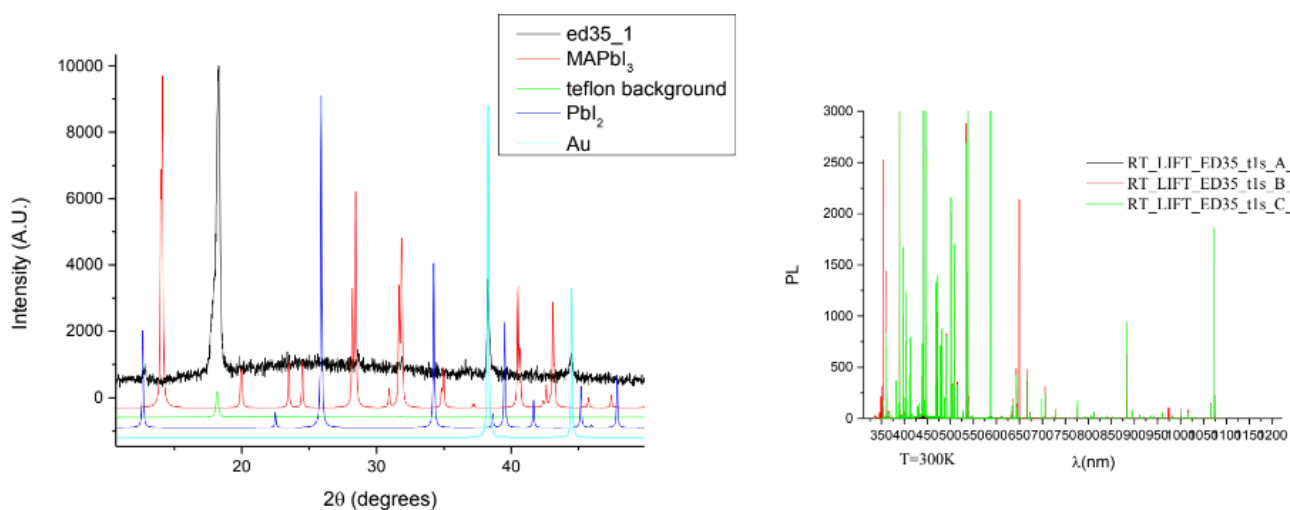


Εικόνα 81: Εκτυπωμένα δείγματα του δότη ED35 για τιμές πυκνότητας ισχύος από 55 mJ/cm^2 έως 95 mJ/cm^2



Εικόνα 82: Εκτυπωμένα δείγματα του δότη ED35 για τιμές πυκνότητας ισχύος $205 \frac{mJ}{cm^2}$ και $305 \frac{mJ}{cm^2}$

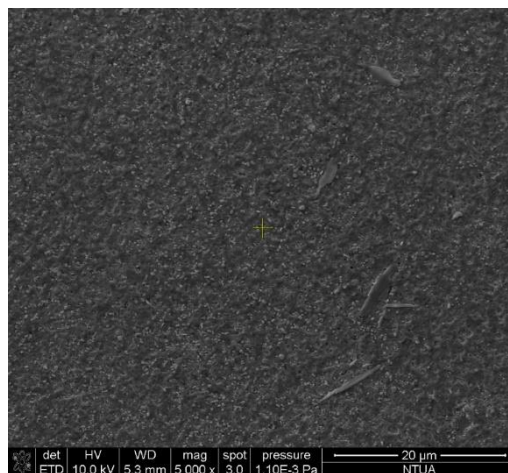
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD (X-ray diffraction) και φωτοφωταύγειας (Photoluminescence-PL) στα εκτυπωμένα δείγματα (για πυκνότητες ισχύος 55, 70 και $95 \frac{mJ}{cm^2}$) από την ερευνητική ομάδα του κυρίου Στούμπου τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στα διαγράμματα της Εικόνας 83. Όσον αφορά τις μετρήσεις PL παρατηρούμε ότι αυτές δεν είναι οι επιθυμητές για το συγκεκριμένο περοβσκήνιο, ενώ η ανάλυση XRD μας έδωσε κορυφές PbI_2 , χρυσού, χαμηλής έντασης



Εικόνα 83: Ανάλυση XRD και PL των εκτυπωμένων δειγμάτων για πυκνότητες ισχύος 55, 70 και $95 \frac{mJ}{cm^2}$

κορυφές $MAPbI_3$, ενώ η υψηλότερη κορυφή XRD αντιστοιχούσε το Teflon.

Προκειμένου να πετύχουμε καλύτερη ποιότητα εκτύπωσης εξετάσαμε το κατά πόσο αυτή επηρεάζεται λόγω της ύπαρξης του ακουστικού κύματος, όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Έτσι επιλέξαμε να δοκιμάσουμε διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας καθώς και να εφαρμόσουμε συνθήκες κενού κατά την επαφή των στρωμάτων δότη και αποδέκτη. Εργαστήκαμε στη δεύτερη διάταξη (που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4) όπου: το μήκος εκπομπής το laser είναι στα 355 nm, το πλάτος του παλμού ισούται



Εικόνα 84: Ανάλυση SEM του δείγματος ED35

περίπου με 8 ns, το προφίλ της δέσμης είναι σχεδόν τετραγωνικό (λόγω της ύπαρξης τετραγωνικής μάσκας), το laser spot size ισούται με 100 μm, η ταχύτητα σάρωσης (για τη δημιουργία συστοιχιών εκτυπωμένου υλικού σχήματος τετραγώνου) ίση με 1 mm/s, διαστάσεις κάθε τετραγώνου ίσες με 45 μm x 45 μm, συχνότητα του laser ίση με 1 Hz και βήμα σάρωσης ίσο με 60 μm. Οι τιμές της πυκνότητας ενέργειας που δοκιμάστηκαν σε αυτό το πείραμα κυμαίνεται από 5.3 $\frac{mJ}{cm^2}$ έως 40 $\frac{mJ}{cm^2}$, καθώς θέλαμε να εξετάσουμε μικρότερες τιμές. Μεταξύ του δότη και του αποδέκτη αναπτύχθηκε κενό ίσο με 7.97 * 10² mbar. Στη περίπτωση αυτού του πειράματος για να υπολογίσουμε την πυκνότητα ενέργειας, πρέπει να προσδιορίσουμε εκ νέου την ενέργεια. Με χρήση κατάλληλου ενεργόμετρου μετρήσαμε τη μέση ενέργεια ανά παλμό για κάθε γωνία ενδιαφέροντος του attenuator, και στη συνέχεια η ενέργεια προκύπτει από τη σχέση:

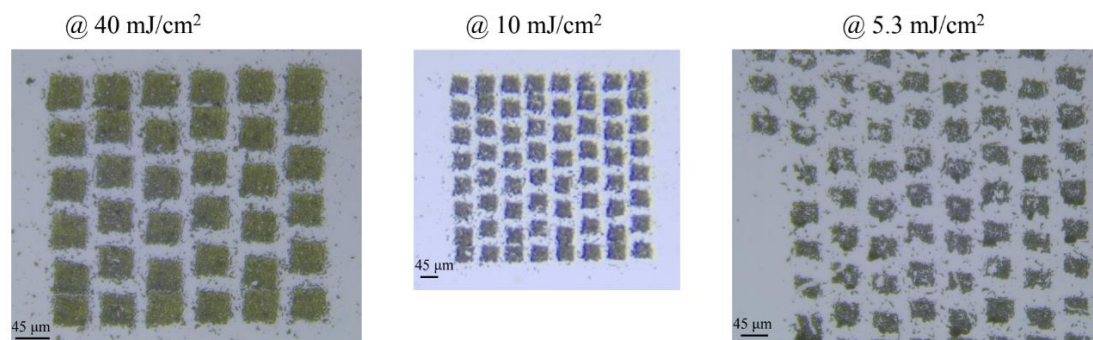
$$Energy = \frac{Energy}{1480} \text{ σε } mJ \quad (11)$$

Έπειτα, γνωρίζοντας ότι το εμβαδόν κάθε τετραγώνου είναι 40 * 40 μm² = 16 * 10⁻⁶ cm², η πυκνότητα ενέργειας δίνεται από τη σχέση:

$$Fluence = \frac{Energy}{Surface} \text{ σε } \frac{mJ}{cm^2} \quad (60)$$

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 85 παρατηρούμε ότι σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματά μας ήταν ικανοποιητικά, καθώς παρατηρούμε μεταφορά του υλικού που έχει εναποτεθεί στο δότη, στο υπόστρωμα του γυαλιού. Ωστόσο είναι εμφανές πως κατά την εκτύπωση έχουν μεταφερθεί και κομμάτια χρυσού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το πάχος του στρώματος του χρυσού ήταν μεγαλύτερο από ότι έπρεπε. Πιο συγκεκριμένα, το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στα 532 nm στο χρυσό είναι περίπου ίσο με 19 nm, ενώ το πάχος του χρυσού στα δείγματά μας ξεπερνούσε τα 60 nm. Συνεπώς, κατά την ακτινοβολία δεν εξαχνώθηκε ολόκληρο το στρώμα του χρυσού και τμήματά του κατάφεραν να περάσουν στο εκτυπωμένο δείγμα. Επιπρόσθετα, τα τμήματα χρυσού που μεταφέρονται ενδέχεται να οφείλονται σε υψηλή τιμή ενέργειας. Αναλυτικότερα, κατά η ακτινοβολία με υψηλή τιμή ενέργειας έχει

σαν αποτέλεσμα την τήξη του χρυσού και τη μεταφορά του με την κλασική τεχνική LIFT.



Εικόνα 85: Εκτυπωμένα δείγματα για τιμές ισχύος από 5.3 έως 40 $\frac{mJ}{cm^2}$ στη δεύτερη διάταξη που περιγράφηκε

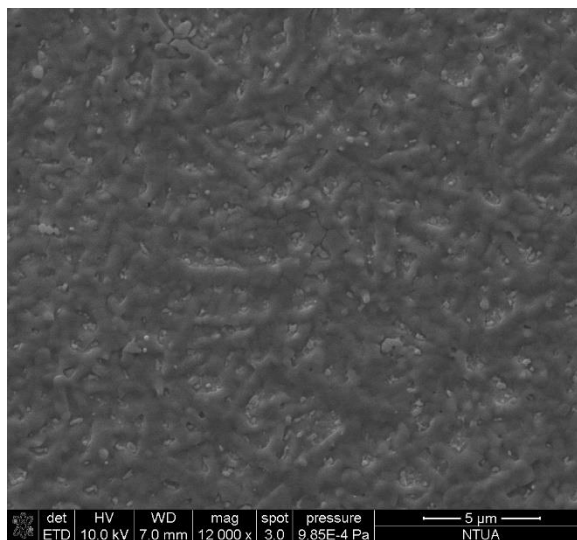
Δείγμα ED109

Λόγω της ύπαρξης συνθηκών κενού καθώς και του τετραγωνικού spot στα πειράματα που ακολουθούν επιλέξαμε να εργαστούμε στη δεύτερη διάταξη (LITRON laser 355 nm). Το επόμενο δείγμα του περοβσκίτη $MAPbI_3$ που λάβαμε ήταν το ED109 (Εικόνα 86). Το υλικό αυτό, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 86, είναι λιγότερο ομοιόμορφα εναποτεθειμένο σε σχέση με το ED35, ενώ ακόμη η δομή του είναι λιγότερο πυκνή σε νανοράβδους (το μέγεθος των οποίων είναι μεγαλύτερό από ότι στο δείγμα ED35) (Εικόνα 87, SEM). Οι παράμετροι εκτύπωσης που ορίστηκαν μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή (πρόγραμμα Labview) είναι οι ίδιες με προηγουμένως, ενώ αυτό που αλλάζει είναι οι τιμές της πυκνότητας ενέργειας. Εξετάσαμε ένα μεγάλο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας προκειμένου να καταφέρουμε να αποφύγουμε τα τμήματα χρυσού στα εκτυπωμένα δείγματά μας αλλά και με στόχο να επιτύχουμε καλύτερη μεταφορά υλικού. Ο τρόπος υπολογισμού της πυκνότητας ενέργειας περιγράφηκε στη σχέση 60. Αρχικά πραγματοποιήσαμε εκτύπωση του δότη



Εικόνα 86: Φιλμ Δότη ED109

σε στρώμα γυαλιού για πυκνότητες ενέργειας 60, 100, 400 και 510 $\frac{mJ}{cm^2}$ (Εικόνα 88) για κενό ίσο με 31 mbar, ενώ σε επανάληψη του ίδιου πειράματος επιλέξαμε μεγαλύτερο

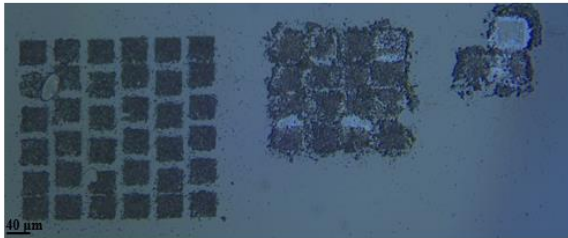


Εικόνα 87: Ανάλυση SEM του δότη ED109

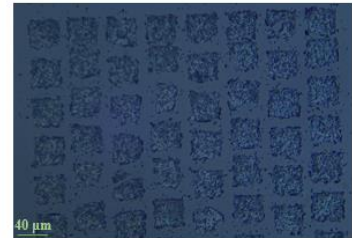
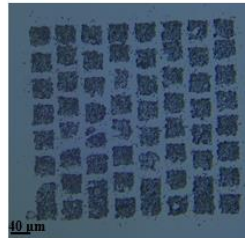
σε στρώμα γυαλιού για πυκνότητες ενέργειας 60, 100, 400 και 510 $\frac{mJ}{cm^2}$ (Εικόνα 88) για κενό ίσο με 31 mbar, ενώ σε επανάληψη του ίδιου πειράματος επιλέξαμε μεγαλύτερο

πλήθος πυκνοτήτων ενέργειας, συγκεκριμένα από 110 έως $400 \frac{mJ}{cm^2}$ και από 85 έως $110 \frac{mJ}{cm^2}$ με βήμα $5 \frac{mJ}{cm^2}$ (Εικόνες 89-92).

@ 510, 400, 100 mJ/cm^2

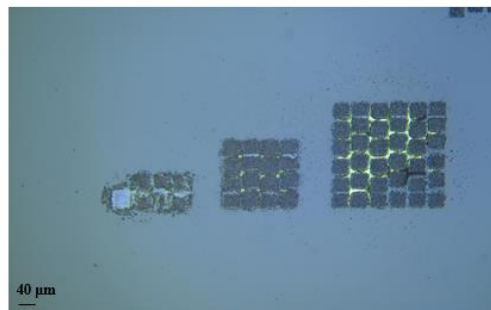


@ 60 mJ/cm^2

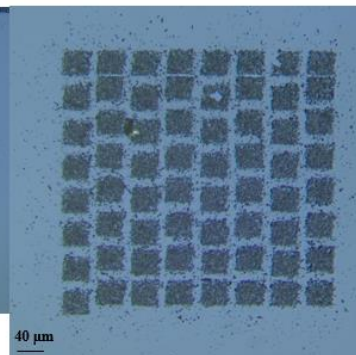


Εικόνα 88: Εκτοπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 60, 100, 400 και $510 \frac{mJ}{cm^2}$

@ 400, -, 230 mJ/cm^2



@ 170 mJ/cm^2

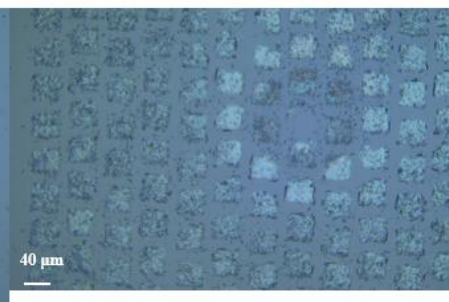


Εικόνα 89: Εκτοπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 170, 230 και $400 \frac{mJ}{cm^2}$

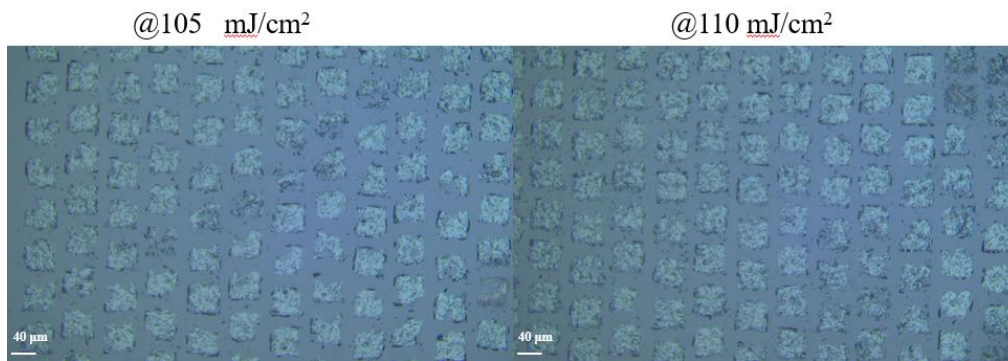
@150 mJ/cm^2



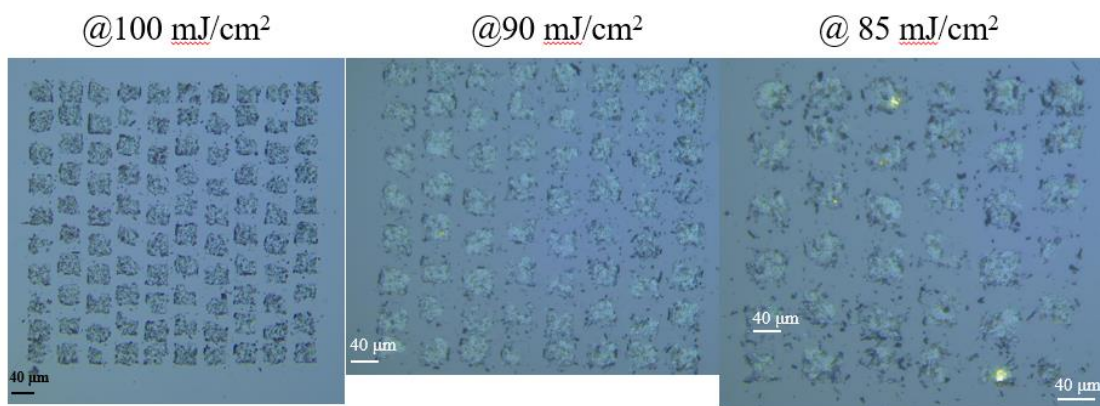
@120 mJ/cm^2



Εικόνα 90: Εκτοπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 120 και $150 \frac{mJ}{cm^2}$



Εικόνα 91: Εκτυπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 105 και 110 $\frac{mJ}{cm^2}$

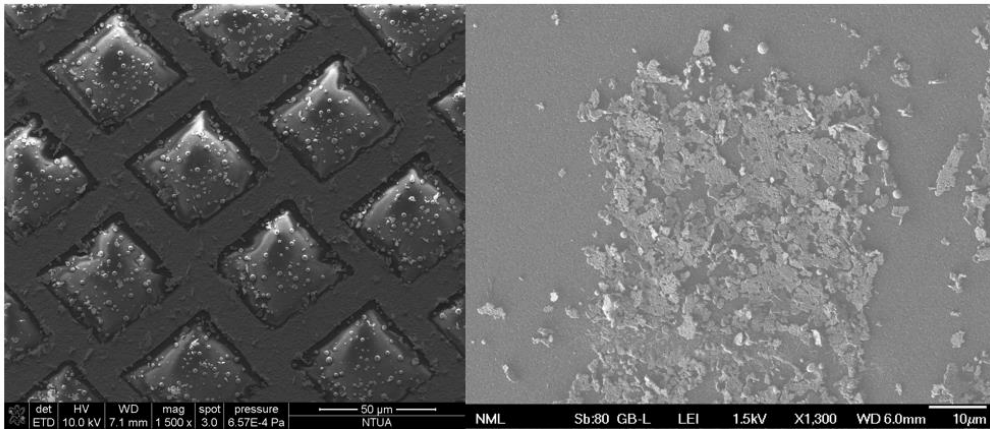


Εικόνα 92: Εκτυπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 85, 90 και 100 $\frac{mJ}{cm^2}$

Συγκρίνοντας τις εικόνες αυτές, του οπτικού μικροσκοπίου, καταλήξαμε ότι η δομή του εκτυπωμένου δείγματος έμοιαζε με εκείνη του δότη για τιμές πυκνότητας ενέργειας 110 και 150 $\frac{mJ}{cm^2}$. Για το λόγο αυτό κάναμε άλλη μία εκτύπωση στα 130 $\frac{mJ}{cm^2}$ προκειμένου στη συνέχεια να πραγματοποιήσουμε ανάλυση SEM στις συγκεκριμένες πυκνότητες ενέργειας (Εικόνες 93 και 94). Παρατηρήσαμε ότι παρότι οι μορφή του δότη παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή του εκτυπωμένου δείγματος σε κάθε περίπτωση (γεγονός που σημαίνει ότι η δομή του υλικού δεν άλλαξε σημαντικά κατά την εκτύπωση), υπάρχουν αποκλίσεις σε σχέση με τη μορφή του δότη. Οι διαφορές αυτές ενδέχεται να οφείλονται στο ότι στην ανάλυση SEM στο εκτυπωμένο δείγμα, παρατηρούμε την πίσω πλευρά ενώ στο δότη βλέπουμε τη μπροστά, γεγονός που ενδέχεται να επηρεάζει τη μορφή που βλέπουμε. Ακόμα είναι πιθανό η απόκλιση να οφείλεται στο ότι έχουμε επηρεάσει θερμικά το υλικό, καθώς παρατηρούμε και αρκετά flakes χρυσού. Ωστόσο και στην περίπτωση του δότη όσο και του εκτυπωμένου δείγματος, η δομή των υλικών δεν αποτελεί την αναμενόμενη για το συγκεκριμένο περοβσκίτη.

Donor Sample

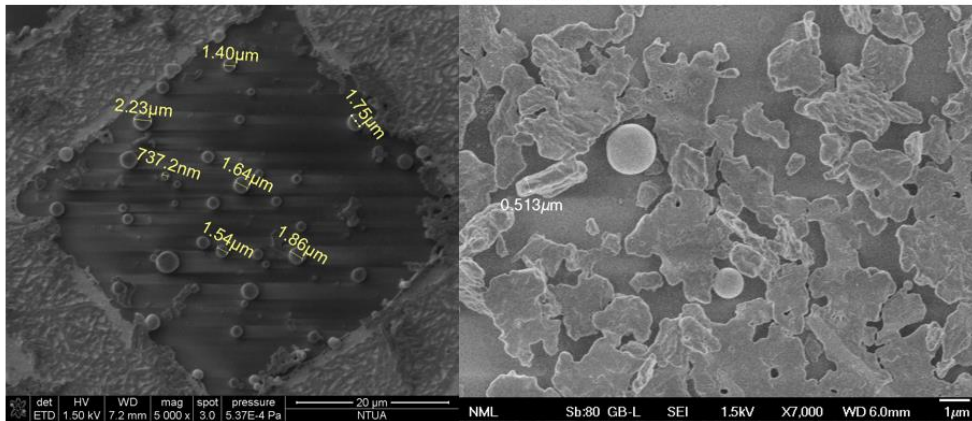
Sample ED109_B_SEM



Εικόνα 93: Ανάλυση SEM. Στην αριστερή εικόνα παρατηρούμε ότι στο δότη παραμένουν μόνο κόκκοι χρυσού και μικρά τμήματα του περοβσκήτη, γεγονός που δηλώνει την επιτυχή μεταφορά υλικού στο στρώμα του αποδέκτη. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το εκτυπωμένο δείγμα για πυκνότητα ενέργειας $130 \frac{mJ}{cm^2}$.

Donor Sample

Sample LITRON_ED109_B_SEM

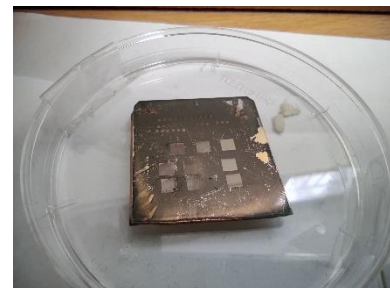


Εικόνα 94: Ανάλυση SEM. Στην αριστερή εικόνα παρατηρούμε ότι στο δότη παραμένουν μόνο κόκκοι χρυσού και μικρά τμήματα του περοβσκήτη, γεγονός που δηλώνει την επιτυχή μεταφορά υλικού στο στρώμα του αποδέκτη. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το εκτυπωμένο δείγμα για πυκνότητα ενέργειας $110 \frac{mJ}{cm^2}$.

5.1.2 Δείγματα του περοβσκήτη $FA_{0.5}MA_{0.5}PbI_3$

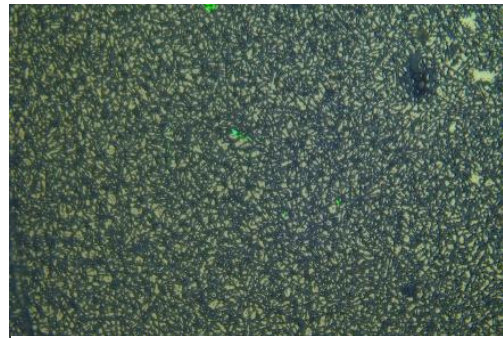
Δείγμα ED34

Όπως και στην περίπτωση του δείγματος $MAPbI_3$, έτσι και η δομή του δείγματος ED34 (Εικόνα 95) απαρτίζεται από πυκνό πλήθος ράβδων με μήκη που ποικίλουν, γεγονός που φαίνεται και στο οπτικό και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικόνες 96 και 97). Λόγω της σχετικά περισσότερο ομοιόμορφης δομής του, έναντι των άλλων δειγμάτων που μελετήσαμε πειραματικά, θα ασχοληθούμε περαιτέρω με το συγκεκριμένο δείγμα σε επόμενη ενότητα. Όμοια με προηγουμένως, λόγω του ότι οι εκτυπώσεις που πραγματοποιήθηκαν στη διάταξη του εργαστηρίου που

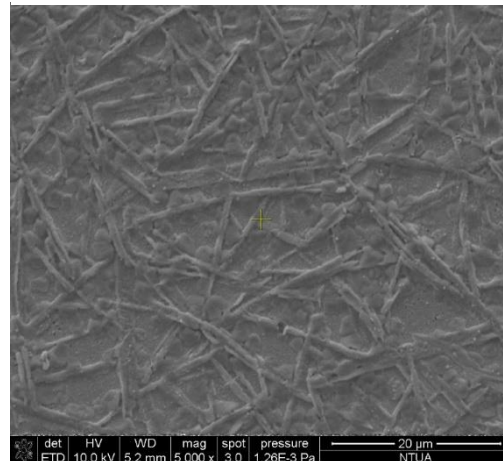


Εικόνα 95: Φιλμ του δείγματος- δότη ED34

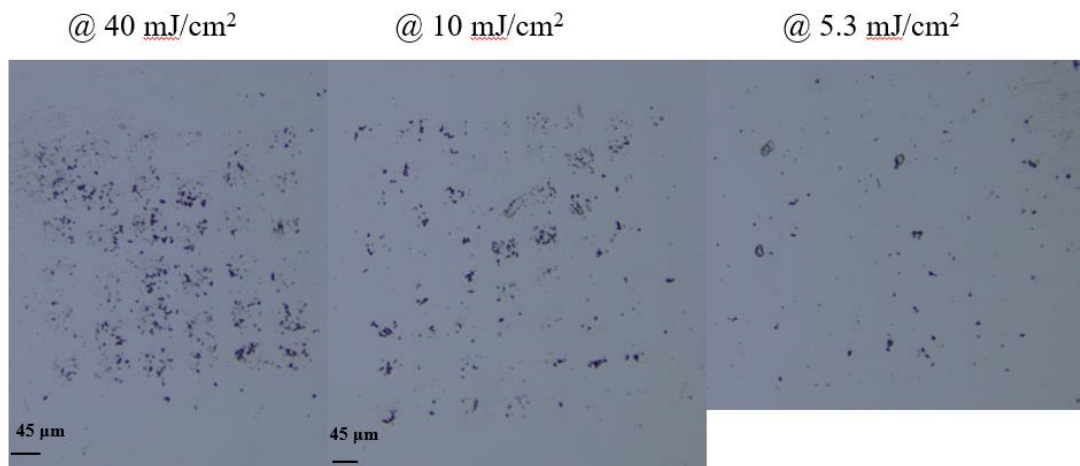
χρησιμοποιείται GALVO (με συνθήκες εκτύπωσης που περιγράφηκαν παραπάνω) τα αποτελέσματά μας δεν ήταν τα επιθυμητά, πραγματοποιήσαμε τις εκτυπώσεις μας με συνθήκες κενού στη δεύτερη διάταξη του εργαστηρίου (Laser LITRON). Στην περίπτωση του συγκεκριμένου πειράματος, οι διαστάσεις κάθε τετραγώνου ήταν ίσες με $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ ενώ το κενό ήταν $5.5 * 10^2$ mbar. Και πάλι εξετάσαμε διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας προκειμένου να επιλεχθούν εκείνες που οδηγούν στην καλύτερη δυνατή εκτύπωση του υλικού μας. Όταν το πείραμα εκτελέστηκε για πρώτη φορά, δοκιμάσαμε πυκνότητες ενέργειας από 5.5 έως $40 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, που όπως φαίνεται και στην Εικόνα 98 οδήγησε σε μη ομοιόμορφη εκτύπωση του υλικού. Αναλυτικότερα, οι μαύρες κουκίδες στην εικόνα αποτελούν τμήματα των ράβδων του περοβσκίτη που μεταφέρθηκαν στον αποδέκτη (στρώμα γυαλιού FS). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 99, στην οποία παρουσιάζεται ανάλυση SEM σε τμήμα του δότη που ακτινοβολήσαμε, παρατηρούμε ότι ένα μεγάλο μέρος του υλικού δε κατάφερε να μεταφερθεί στο υπόστρωμα του γυαλιού.



Εικόνα 96: Απεικόνιση του δείγματος ED34 σε οπτικό μικροσκόπιο

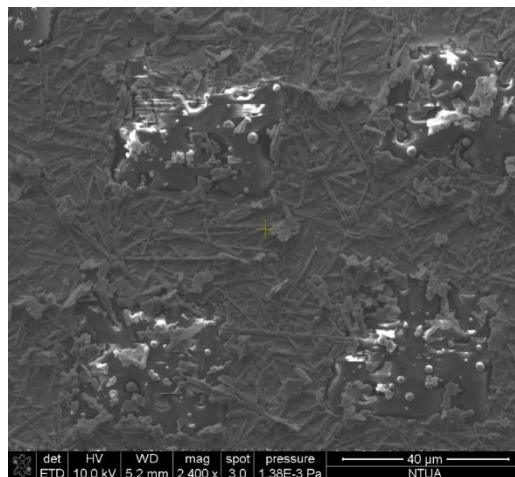


Εικόνα 97: Ανάλυση SEM του δότη ED34

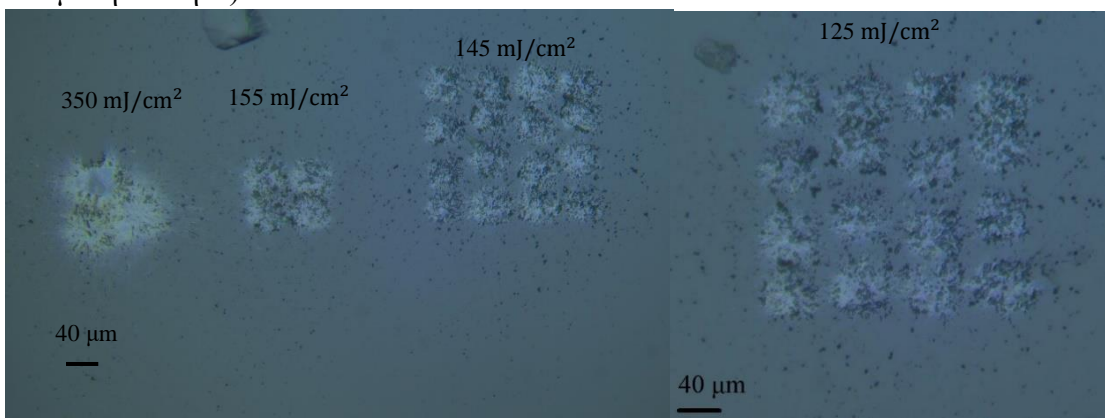


Εικόνα 98: Πρώτη δοκιμή εκτύπωσης του δείγματος ED34 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 40, 10 και $5.3 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.

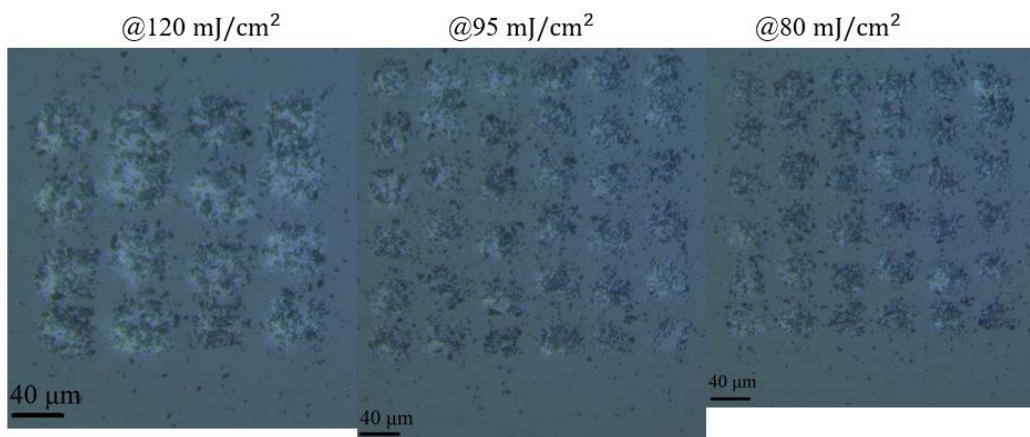
Για το λόγο αυτό εξετάσαμε εκ νέου διαφορετικό πλήθος πυκνοτήτων ενέργειας. Στο νέο αυτό πείραμα οι διαστάσεις κάθε τετραγώνου ήταν $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, ενώ η εκάστοτε πυκνότητα ενέργειας υπολογίστηκε όπως περιγράφηκε στην ενότητα 5.1.1. Το εύρος των πυκνοτήτων ενέργειας που μελετήσαμε κυμαίνεται από 75 έως $350 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, ενώ η μορφή των εκτυπωμένων δειγμάτων για κάθε τιμή παρουσιάζεται στις Εικόνες 100-102. Από αυτές καταλήξαμε στο ότι εκείνες με τα καλύτερα αποτελέσματα αντιστοιχούν σε fluence ίση με $75 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ και $80 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Στα εκτυπωμένα αυτά δείγματα πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια φασματοσκοπία Raman προκειμένου να αποδείξουμε ότι το μεταφερόμενο υλικό εξακολουθεί να είναι περοβσκίτης (κάτι που θα περιγραφεί σε επόμενη ενότητα).



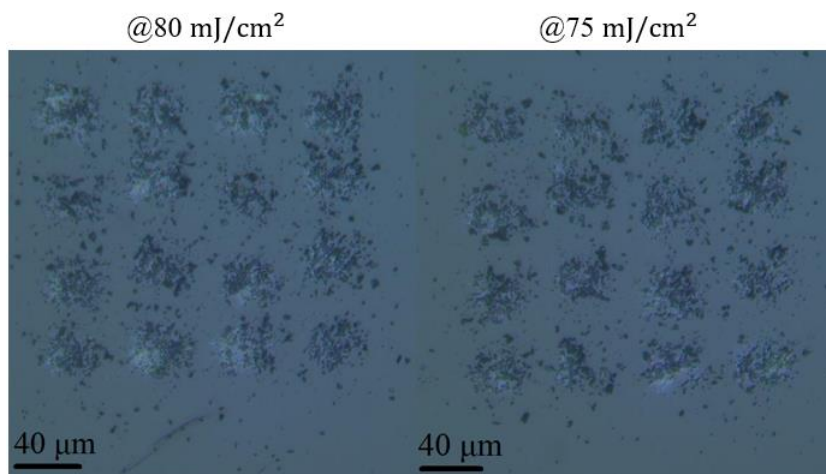
Εικόνα 99: Ανάλυση SEM σε ακτινοβολημένο με laser τμήμα του δότη ED34



Εικόνα 100: Δεύτερη δοκιμή εκτύπωσης του δότη ED34 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 350, 155, 145 και $125 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.



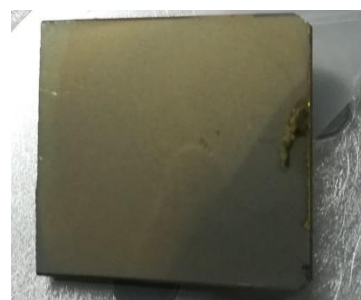
Εικόνα 101: Εκτύπωση του δότη ED34 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 120, 95 και $80 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.



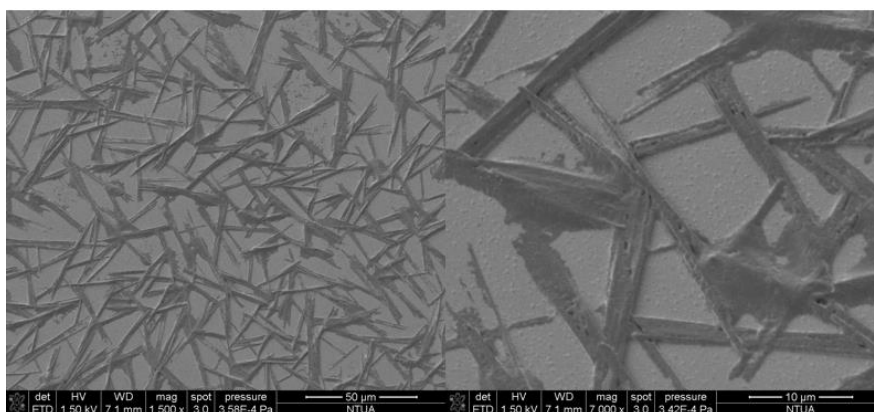
Εικόνα 99: Εκτύπωση του δότη ED34 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 80 και 75 $\frac{mJ}{cm^2}$.

Δείγμα ED107

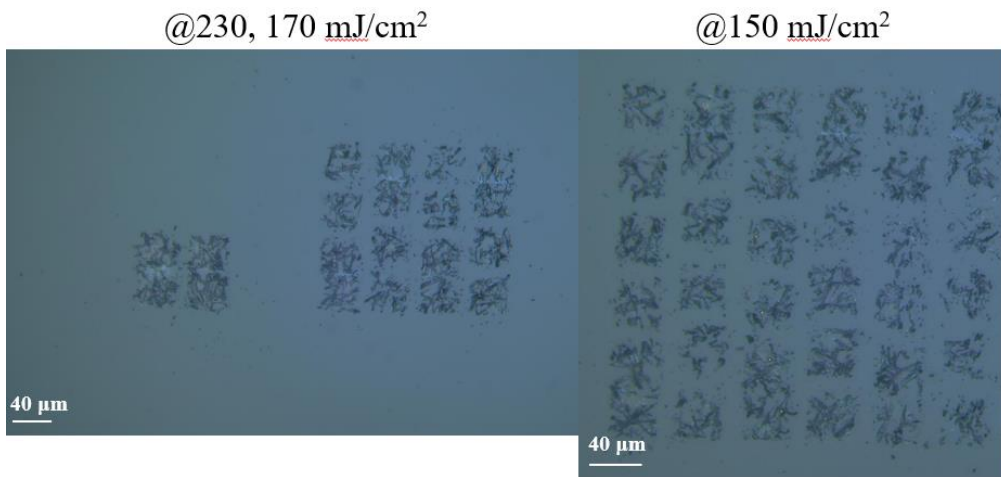
Το επόμενο δείγμα που εκτυπώσαμε για δεδομένο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας ήταν το ED107 (Εικόνα 103). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 104, και σε αυτό το υλικό έχουμε ράβδους περοβσκίτη ωστόσο είναι αρκετά αραιές γεγονός που καθιστά την ομοιόμορφη μεταφορά τους δύσκολη. Επιπλέον σε αρκετά σημεία του υλικού παρατηρούνται διαφορετικές συγκεντρώσεις του περοβσκίτη με αποτέλεσμα σε ορισμένα σημεία του δότη να έχουμε πιο πυκνές ράβδους ενώ σε άλλα να υπάρχουν ελάχιστες. Τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων μας, όπως απεικονίζονται τόσο στο οπτικό όσο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φαίνονται στις Εικόνες 105-108 (με συνθήκες κενού 31 mbar). Παρατηρώντας τις Εικόνες αυτές καταλήξαμε στο ότι το συγκεκριμένο δείγμα, λόγω της δομής του δεν οδήγησε σε καλή ποιότητα εκτύπωσης, παρά το ότι ό,τι υπήρχε στο στρώμα του δότη κατάφερε να μεταφερθεί στο στρώμα του αποδέκτη με την τεχνική LIFT.



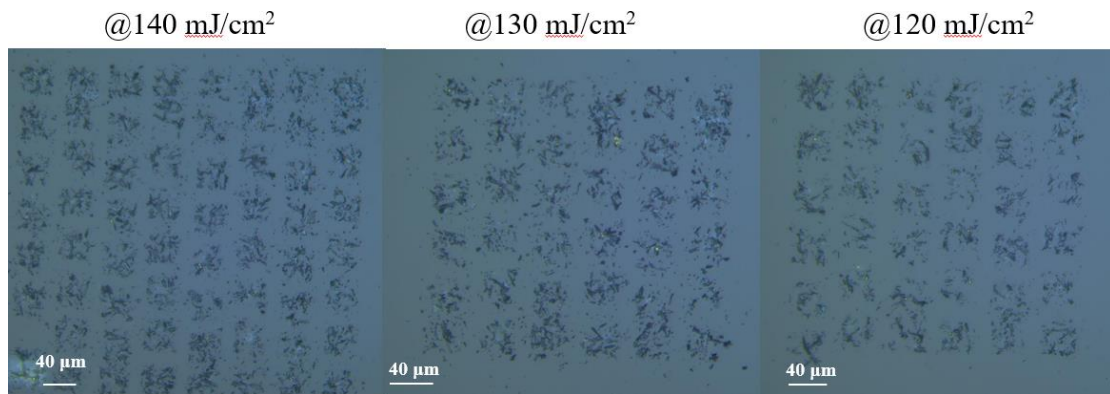
Εικόνα 100: Φιλμ δότη ED107



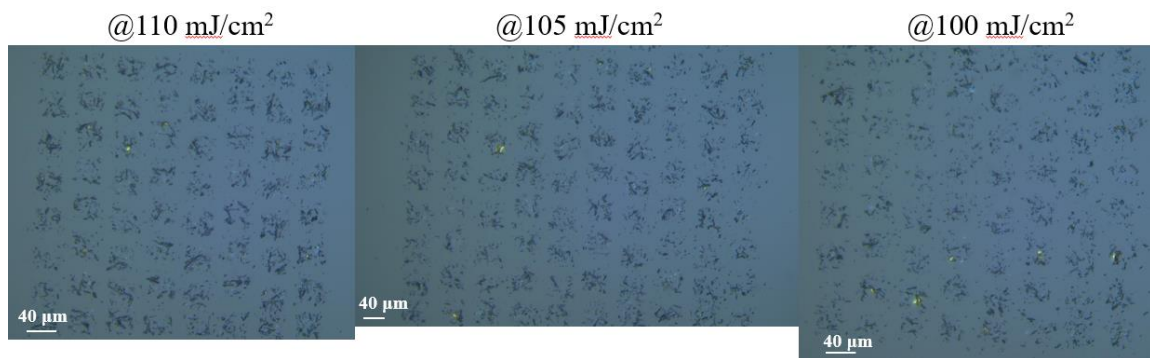
Εικόνα 101: Ανάλυση SEM του δότη ED107. Στη δεξιά εικόνα παρατηρούμε τις ράβδους του περοβσκίτη σε μεγέθυνση



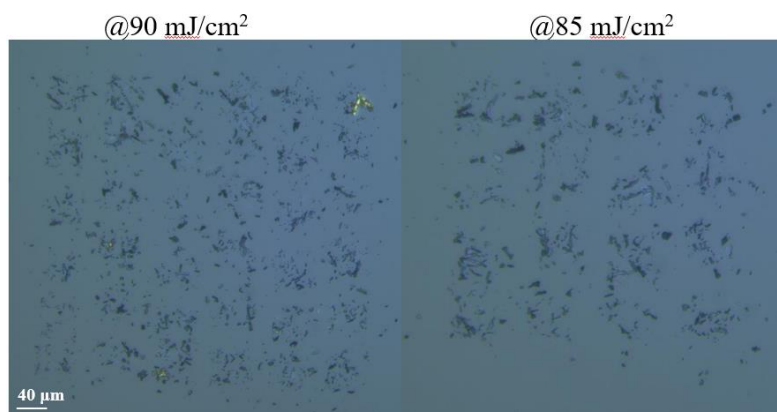
Εικόνα 102: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 150, 170 και 230 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.



Εικόνα 103: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 120, 130 και 140 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.



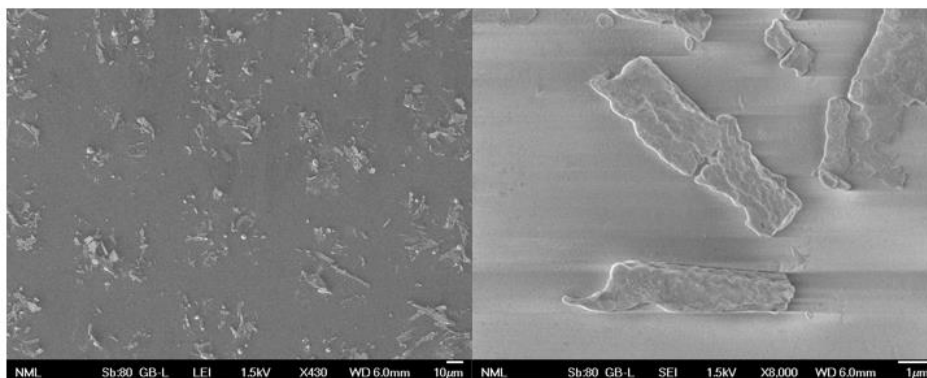
Εικόνα 104: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 100, 105 και 110 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.



Εικόνα 105: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 85 και 90 $\frac{mJ}{cm^2}$.

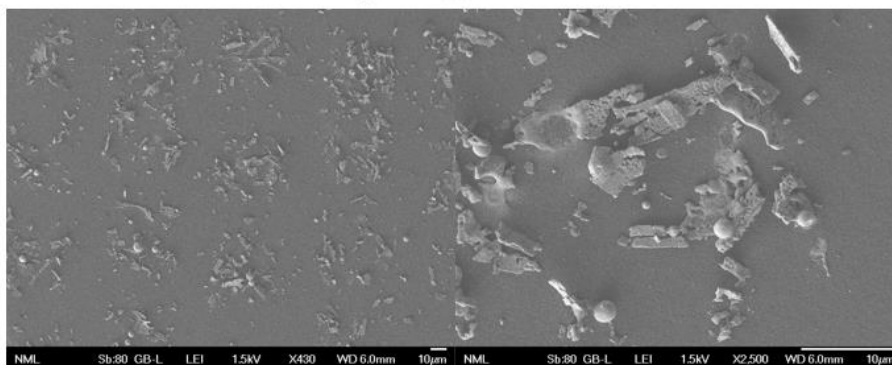
Ανάλυση SEM πραγματοποιήσαμε στα εκτυπωμένα δείγματα που αντιστοιχούν σε πυκνότητα ενέργειας 120 και 130 $\frac{mJ}{cm^2}$ (Εικόνες 109 και 110).

@ 120 $\frac{mJ}{cm^2}$



Εικόνα 106: Ανάλυση SEM του εκτυπωμένου δείγματος που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας 120 $\frac{mJ}{cm^2}$

@ 130 $\frac{mJ}{cm^2}$



Εικόνα 107: Ανάλυση SEM του εκτυπωμένου δείγματος που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας 130 $\frac{mJ}{cm^2}$

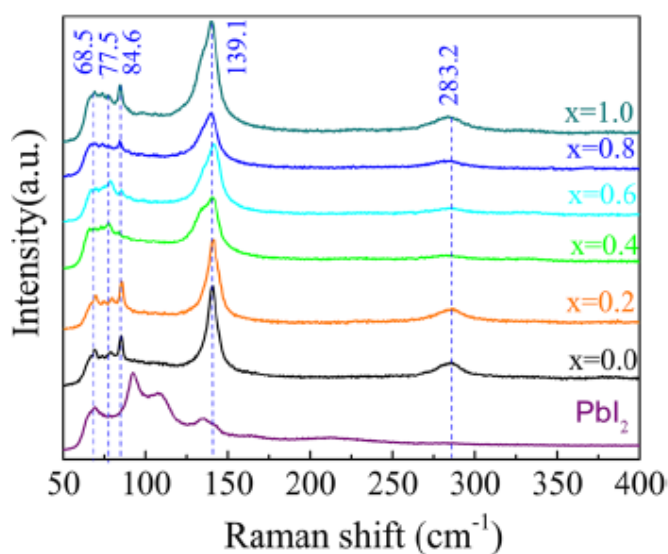
Στο σημείο αυτό, σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι στα πλαίσια των πειραμάτων επιχειρήσαμε να εκτυπώσουμε και δισδιάστους περοβσκίτες, συγκεκριμένα τους $BA_2MAPb_2I_7$ και $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$. Ωστόσο παρά το γεγονός ότι πραγματοποιήθηκε έλεγχος για μεγάλο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας, δεν ήταν εφικτή η επιθυμητή

μεταφορά υλικού στο στρώμα του αποδέκτη. Συνεπώς λόγω του ότι τα πειράματά μας αυτά δεν οδήγησαν σε κατάλληλα αποτελέσματα, επιλέξαμε να ασχοληθούμε αποκλειστικά με τρισδιάστατους περοβσκίτες.

5.2 Thermal Annealing και Φασματοσκοπία Raman στο δείγμα ED34

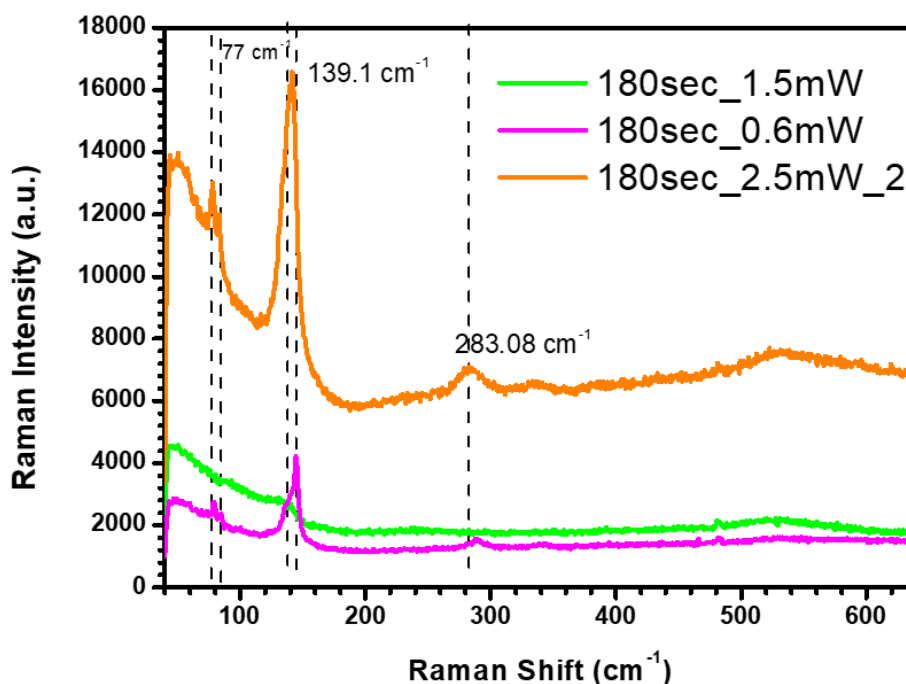
Στόχος των πειραμάτων μας, όπως προαναφέρθηκε, είναι να αποδείξουμε ότι το μεταφερόμενο στο στρώμα του αποδέκτη υλικό εξακολουθεί να παρουσιάζει ίδια μορφή με το δότη καθώς και φυσικά δομή περοβσκίτη. Αρχικά συγκρίναμε τα δείγματα των δοτών, ως προς τη δομή τους, προκειμένου να επιλέξουμε έναν με όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφη και πυκνή κατανομή υλικού (συγκρίνοντας τόσο την ανάλυση SEM κάθε δότη όσο και την ποιότητα του εκάστοτε εκτυπωμένου δείγματος). Κατόπιν, καταλήξαμε στο ότι ο δότης ED34 είναι η καλύτερη επιλογή για να εφαρμόσουμε στη συνέχεια ανάλυση Raman και να εξετάσουμε τη δομή τόσο του δότη όσο και του εκτυπωμένου δείγματος.

Αρχικά αναζητήσαμε στη βιβλιογραφία τις χαρακτηριστικές κορυφές Raman που δίνει ο περοβσκίτης $FA_{0.5}MA_{0.5}PbI_3$ (Εικόνα 111) προκειμένου να είμαστε σε θέση να τα συγκρίνουμε με τα δικά μας αποτελέσματα. Ευθυγραμμίσαμε τη διάταξη (που αποτελείται από laser συνεχούς εκπομπής στα 532 nm) και τοποθετήσαμε το δότη μας σε κατάλληλη βάση. Το μέγεθος του spot ήταν στα 1.5 μm ενώ η εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα πραγματοποιήθηκε με αντικειμενικό φακό (μεγέθυνση 100x). Προκειμένου να υπάρχει άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με την ερευνητική δημοσίευση των Luo et al. επιλέξαμε ως κέντρο του φάσματος τα 350 cm^{-1} . Στην Εικόνα 111 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του περοβσκίτη αυτού. Όταν ακτινοβολήσαμε για ισχύ του laser στα 0.6 mW για χρονικό διάστημα 6 λεπτών, παρατηρήσαμε ότι δε λάβαμε καμία από τις χαρακτηριστικές κορυφές του περοβσκίτη αυτού. Για το λόγο αυτό επαναλάβαμε το ίδιο πείραμα αλλά για μεγαλύτερη ισχύ, συγκεκριμένα στα 2.5 mW.



Εικόνα 108: Κορυφές Raman για τους περοβσκίτες $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ όπως μελετήθηκαν στην ερευνητική δημοσίευση των Luo et al. ((Luo, 2020) [100])

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της Εικόνας 112, έχοντας επεξεργαστεί πλέον θερμικά το δότη, παρατηρήθηκαν οι κορυφές που σχετίζονται με τις ασύμμετρες ταλαντώσεις των οκταέδρων PbI_6 του περοβσκίτη (κορυφή για raman shift στα 76 cm^{-1}), εκείνες που αντιστοιχούν στις ταλαντώσεις των κατιόντων MA (κορυφή για raman shift 138 cm^{-1}), όπως και στη δημοσίευση των Luo et al. ((Luo, 2020) [100]). Το γεγονός ότι αυτές οι κορυφές εντοπίζονται μετατοπισμένες προς τα αριστερά οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα, λόγω αύξησης της τιμής της ισχύος του laser. Μειώνοντας την ισχύ στα 0.6 mW , έχοντας όμως πρώτα θερμάνει το δεδομένο σημείο του δείγματος με ισχύ 2.5 mW για 6 min , παρατηρήσαμε ακριβώς τις κορυφές της δημοσίευσης των Luo et al. (ροζ καμπύλη στην Εικόνα 112), γεγονός που αποδεικνύει ότι η μετατόπιση των κορυφών οφειλόταν στην επιλογή υψηλής τιμής ισχύος. Όταν θερμάνουμε το δείγμα, εστιάζοντας σε διαφορετικό σημείο, για ισχύ ίση με 1.5 mW (πράσινη καμπύλη της Εικόνας 112), δεν παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές περοβσκίτη. Συνεπώς συμπεράναμε και πειραματικά ότι το υλικό του δότη χρειάζεται κάποια θερμική επεξεργασία προκειμένου να δώσει τις αναμενόμενες κορυφές περοβσκίτη, κάτι που ενδέχεται να οφείλεται στο τρόπο με τον οποίο αυτό συντέθηκε.

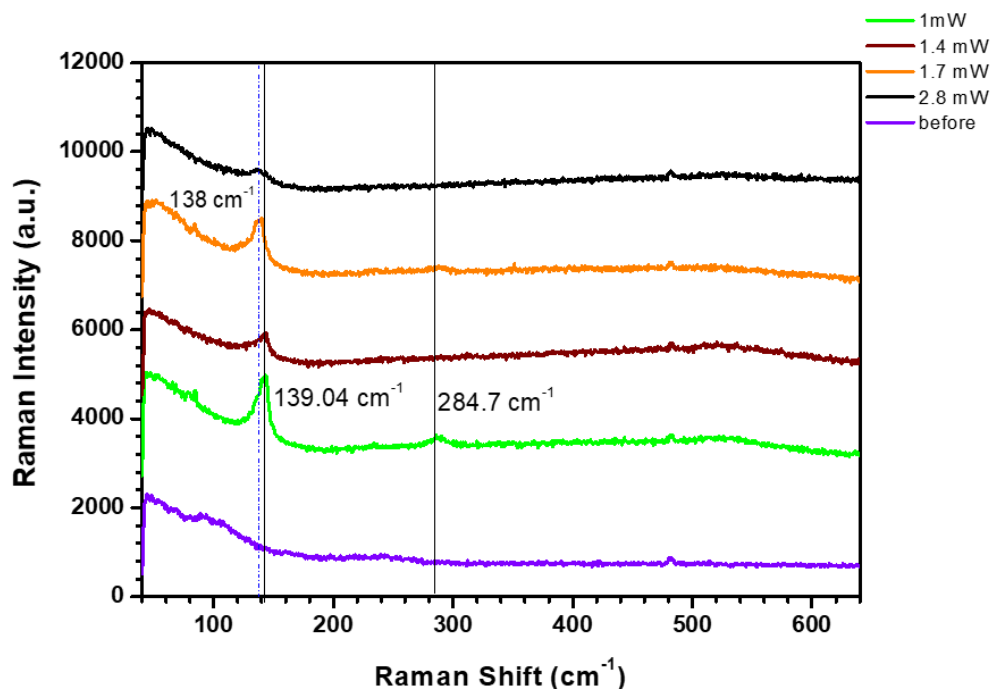


Εικόνα 109: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από ακτινοβολήση με laser συνεχούς εκπομπής στα 532 nm για χρόνο $t=6\text{ min}$. Για τιμές ισχύος μικρότερες από 1.5 mW το υλικό δεν παρουσίασε χαρακτηριστικές κορυφές περοβσκίτη.

Προκειμένου να αποφύγουμε καταστροφή του υλικού μας λόγω θερμικών φαινομένων, επαναλάβαμε το ίδιο πείραμα σε διαφορετικό σημείο του υλικού μας (για μέγεθος του spot και πάλι ίσο με $1.5\text{ }\mu\text{m}$), προκειμένου να βρεθεί η βέλτιστη τιμή της ισχύος του laser συνεχούς εκπομπής με την οποία θα ακτινοβολήσουμε το δείγμα μας. Πραγματοποιήσαμε θερμική επεξεργασία δεδομένων σημείων του υλικού, για χρόνο 6 min και τιμές ισχύος που φαίνονται στην Εικόνα 113, και στη συνέχεια η καταγραφή του φάσματος Raman έγινε για ισχύς ίση με 0.6 mW . Τα αποτελέσματά μας, όπως φαίνονται στην Εικόνα 113, για τα συγκεκριμένα σημεία του υλικού μας οδηγούν στο

συμπέρασμα ότι η καλύτερη δυνατή τιμή της ισχύος, ώστε να μην προκαλείται καταστροφή του υλικού μας με παράλληλη εμφάνιση κορυφών του συγκεκριμένου περοβσκίτη είναι η 1 mW. Επιπρόσθετα για την τιμή της ισχύος αυτής εμφανίζεται και μία ακόμη κορυφή, μετατοπισμένη προς τα δεξιά σε σχέση με τη δημοσίευση των Luo et al., στα 284.7 cm^{-1} που σχετίζεται με τον τρόπο στρέψης των ιόντων MA. Το γεγονός ότι σε τιμές ισχύος άνω των 2 mW δεν παρατηρούμε το ίδιο «καθαρές» κορυφές περοβσκίτη, ενδέχεται να οφείλεται στο ότι είναι πιθανό να έχει εξαχνωθεί το υλικό λόγω της θερμικής του κατεργασίας.

Ακόμα είναι πιθανό να υπάρχουν ανομοιομορφίες στο δότη και επομένως εξαρχής στο σημείο ακτινοβολήσης (με ισχύ άνω των 2 mW) να μην υπήρχαν τα πρόδρομα υλικά. Αυτό ενδέχεται να οφείλεται τόσο στον τρόπο εναπόθεσης του υλικού καθώς και στο ότι το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε διάστημα ενός χρόνου από τη μέρα που λάβαμε το συγκεκριμένο φιλμ περοβσκίτη (συνεπώς λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών είναι πιθανό να αλλοιώθηκε η μορφή του). Οι ανομοιομορφίες στο δότη μπορούν να ερμηνεύσουν και τις αποκλίσεις μεταξύ των κορυφών Raman για παρόμοιες τιμές ισχύος του laser στις Εικόνες 112 και 113.

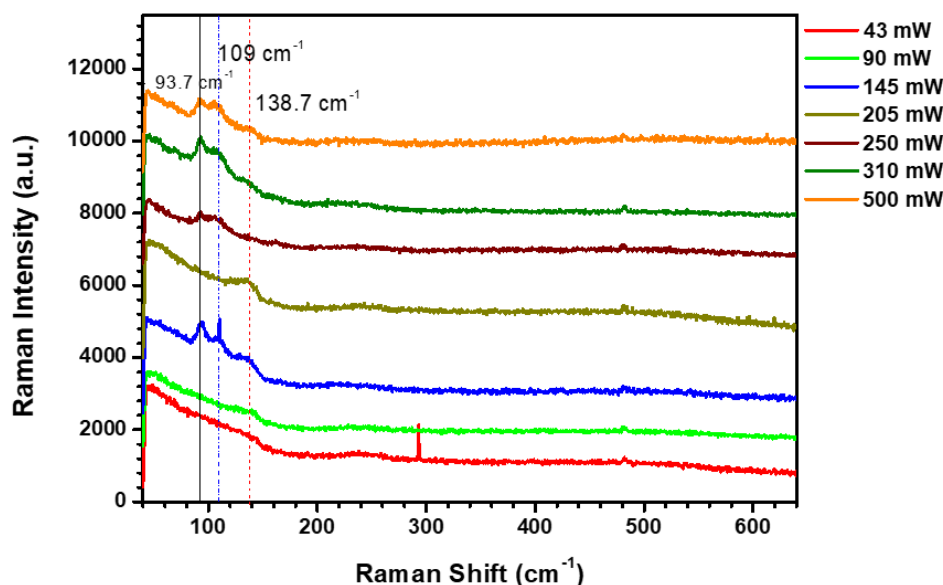


Εικόνα 110: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από ακτινοβολήση με laser συνεχούς εκπομπής στα 532 nm για χρόνο $t=6 \text{ min}$. Η μωβ καμπύλη αντιστοιχεί στο φάσμα που λάβαμε προτού επεξεργαστούμε θερμικά το υλικό μας.

Θερμική επεξεργασία του υλικού με nanosecond pulsed laser

Έχοντας καταλήξει στο συμπέρασμα ότι απαιτείται θερμική επεξεργασία του υλικού μας, πραγματοποιήσαμε ένα νέο πείραμα. Επεξεργαστήκαμε θερμικά το υλικό με χρήση του laser, διάρκειας παλμού nanosecond, της διάταξης του εργαστηρίου (που λειτουργεί με GALVO) έχοντας ορίσει σε κατάλληλο πρόγραμμα του υπολογιστή (ScanLab) τις παραμέτρους σάρωσης του υλικού: γκαουσιανό προφίλ δέσμης, διάρκειας παλμού 20 ns και μεγέθους του spot ίσο με 100 μm , διαστάσεις κάθε

τετραγώνου σάρωσης $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$, ταχύτητα σάρωσης ίση με $0.6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, repetition rate 60 kHz και βήμα σάρωσης ίσο με 10 μm . Αποφασίσαμε για αρχή να σαρώσουμε αρκετές φορές δεδομένη περιοχή του δότη για διάφορες τιμές ισχύος της δέσμης (από 45 έως 500 mW) (Εικόνα 114) προκειμένου να πραγματοποιηθεί σταδιακή θέρμανση του υλικού ώστε να δώσει στη συνέχεια τις επιθυμητές κορυφές. Παρατηρούμε ότι για τιμές ισχύος κάτω από 145 mW δεν εμφανίζονται ούτε οι κορυφές του περοβσκίτη,

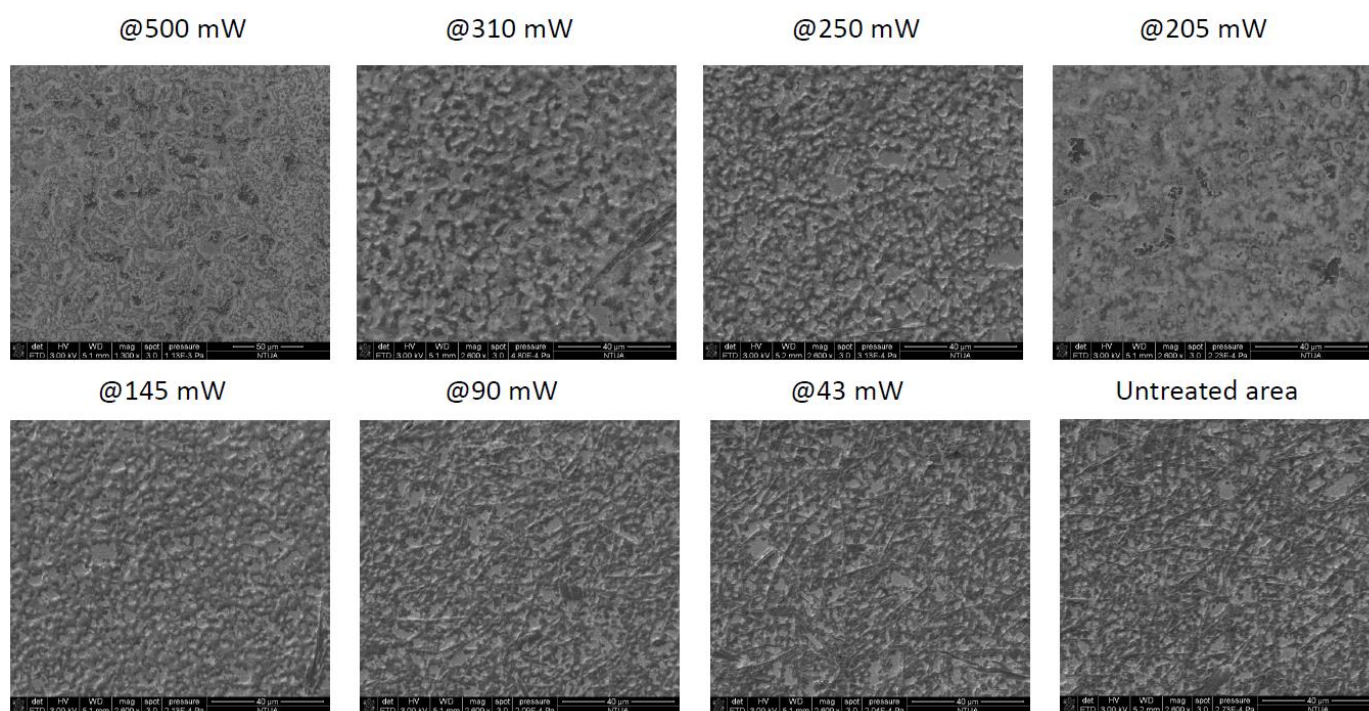


Εικόνα 114: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από σάρωση με παλμικό laser εκπομπής στα 532 nm.

ούτε εκείνες που αντιστοιχούν στο PbI_2 (μωβ καμπύλη στο διάγραμμα της Εικόνας 111). Μετά τα 145 mW σχηματίζεται η κορυφή των 139.1 cm^{-1} , της βιβλιογραφίας, ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα δεξιά, ενώ παράλληλα παρατηρούμε και κορυφές του PbI_2 . Παρότι παρατηρήθηκε σχηματισμός κάποιων επιθυμητών κορυφών, η θερμική επεξεργασία του υλικού με τόσο υψηλές τιμές ισχύος προκαλεί αλλοίωση της δομής του, όπως είναι αισθητό από την ανάλυση SEM (Εικόνα 115), επομένως επιλέξαμε σε επόμενο πείραμα να επεξεργαστούμε θερμικά το υλικό μας με συνεχές έναντι παλμικού laser (όπως ακριβώς συνέβη και με το laser της διάταξης Raman).

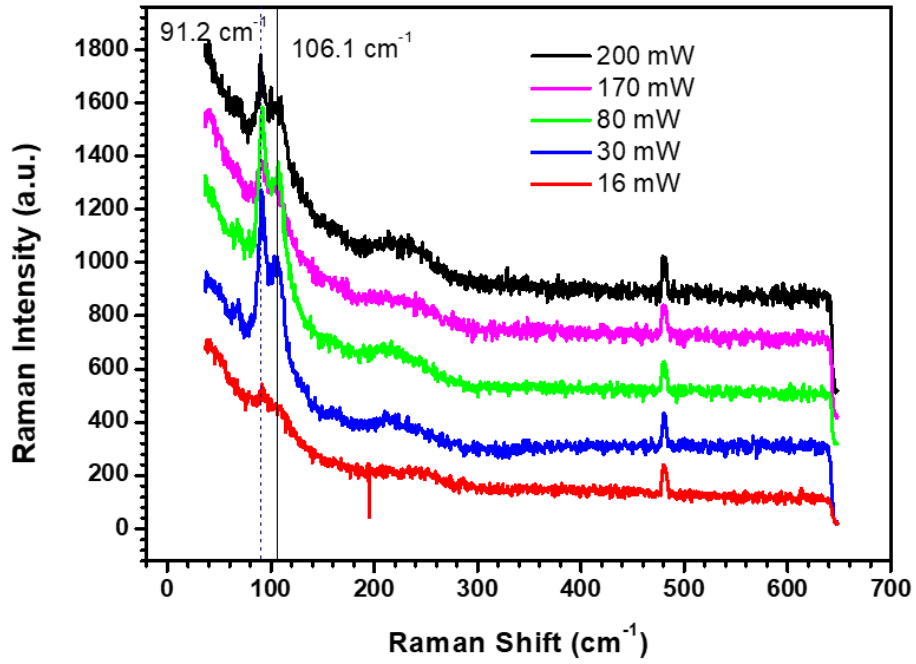
Θερμική επεξεργασία δότη και εκτυπωμένου υλικού με continuous wave laser

Προκειμένου να αποδείξουμε ότι η μορφή του δότη και του εκτυπωμένου υλικού είναι ίδια, αποφασίσαμε να τα επεξεργαστούμε θερμικά με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Τα εκτυπωμένα στρώματα που επεξεργαστήκαμε αντιστοιχούν σε πυκνότητες ενέργειας 80 και $75 \frac{mJ}{cm^2}$. (Εικόνα 102), και οι τιμές ισχύος του laser συνεχούς εκπομπής (Verdi 532 nm) ήταν από 16 έως 30 mW αντίστοιχα (στο δότη πραγματοποιήθηκε σάρωση και για μεγαλύτερες τιμές ισχύος, ωστόσο επιλέχθηκαν οι τρεις που αναφέρθηκαν). Το φάσμα Raman που λάβαμε τόσο για το δότη όσο και για τα εκτυπωμένα στρώματα φαίνονται στις Εικόνες 116 και 117, όπου η ισχύς του laser της διάταξης Raman είχε ρυθμιστεί στα 0.6 mW και ο χρόνος ακτινοβολήσης τόσο στο Raman όσο και κατά τη θερμική επεξεργασία δότη και εκτυπωμένου υλικού ήταν 6 λεπτά. Επιπρόσθετα το thermal annealing πραγματοποιήθηκε με σάρωση, με ταχύτητα σάρωσης $1 \frac{m}{s}$,

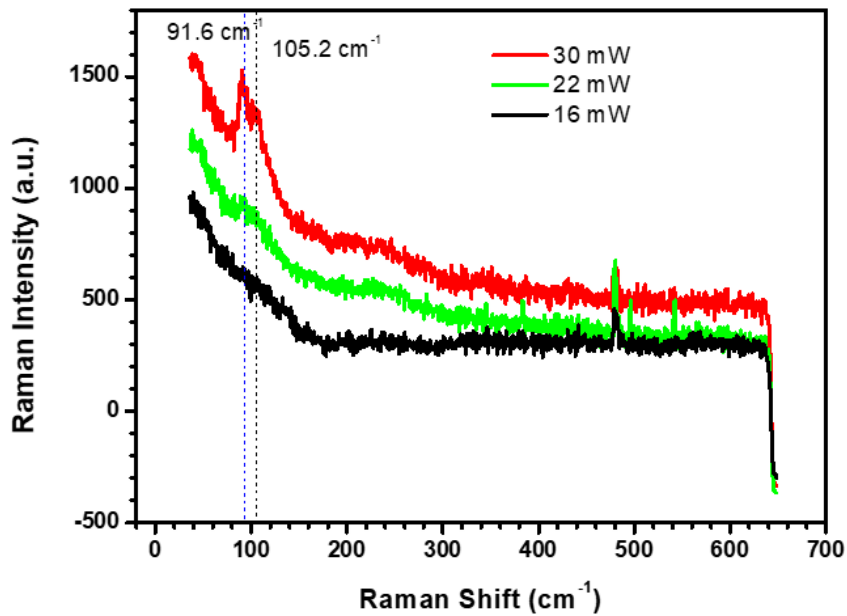


Εικόνα 112: Απεικόνιση της δομής του δότη ED34 στο SEM έπειτα από ακτινοβολήση με παλμικό laser 532 nm, για διάφορες τιμές ισχύος της δέσμης

διαστάσεις του τετραγώνου σάρωσης $250 \mu m \times 250 \mu m$ και μέγεθος του spot στα $45 \mu m$. Με ισχύ 16 mW σαρώσαμε το εκτυπωμένο δείγμα που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας $75 \frac{mJ}{cm^2}$, με 22 mW εκείνο που αντιστοιχεί σε $80 \frac{mJ}{cm^2}$ και με 30 mW αυτό που αντιστοιχεί επίσης σε $80 \frac{mJ}{cm^2}$. Παρατηρήσαμε ότι τόσο στο δότη όσο και στα εκτυπωμένα, μετά από τη θερμική επεξεργασία δεν καταφέραμε να σχηματίσουμε κορυφές περοβσκίτη, ωστόσο παρατηρούνται κορυφές του PbI_2 . Συνεπώς καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι προκειμένου να παρατηρήσουμε και κορυφές περοβσκίτη είναι απαραίτητη επιπλέον θερμική επεξεργασία, την οποία πραγματοποιήσαμε μέσω του συνεχούς laser της διάταξης Raman.



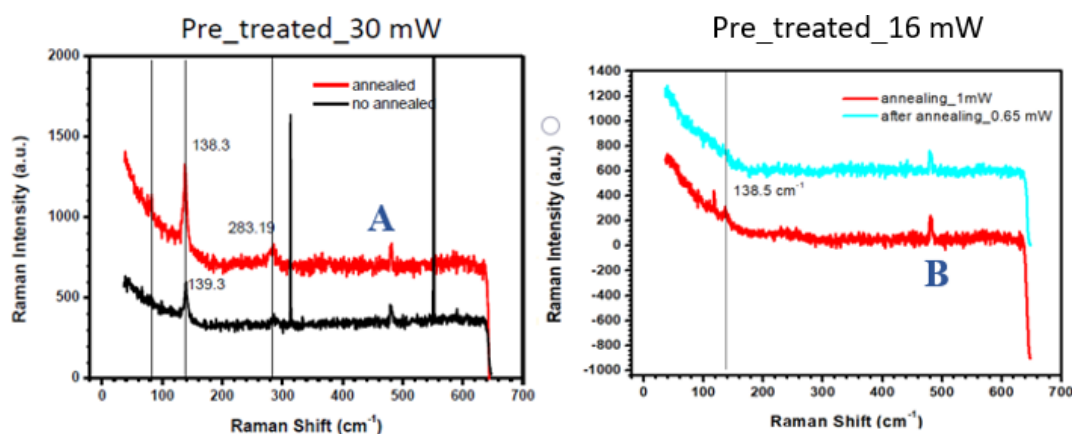
Εικόνα 113: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από σάρωση με συνεχές laser για διάφορες τιμές ισχύος



Εικόνα 114: Φάσμα Raman του εκτυπωμένου δείγματος ED34, έπειτα από σάρωση με συνεχές laser για διάφορες τιμές ισχύος. Με 16 mW ακτινοβολήθηκε το εκτυπωμένο δείγμα που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας $75 \frac{mJ}{cm^2}$, με 22 mW αυτό που αντιστοιχεί σε πυκνότητας ενέργειας $80 \frac{mJ}{cm^2}$ και με 30 mW επίσης σε εκτυπωμένο δείγμα πυκνότητας ενέργειας $80 \frac{mJ}{cm^2}$

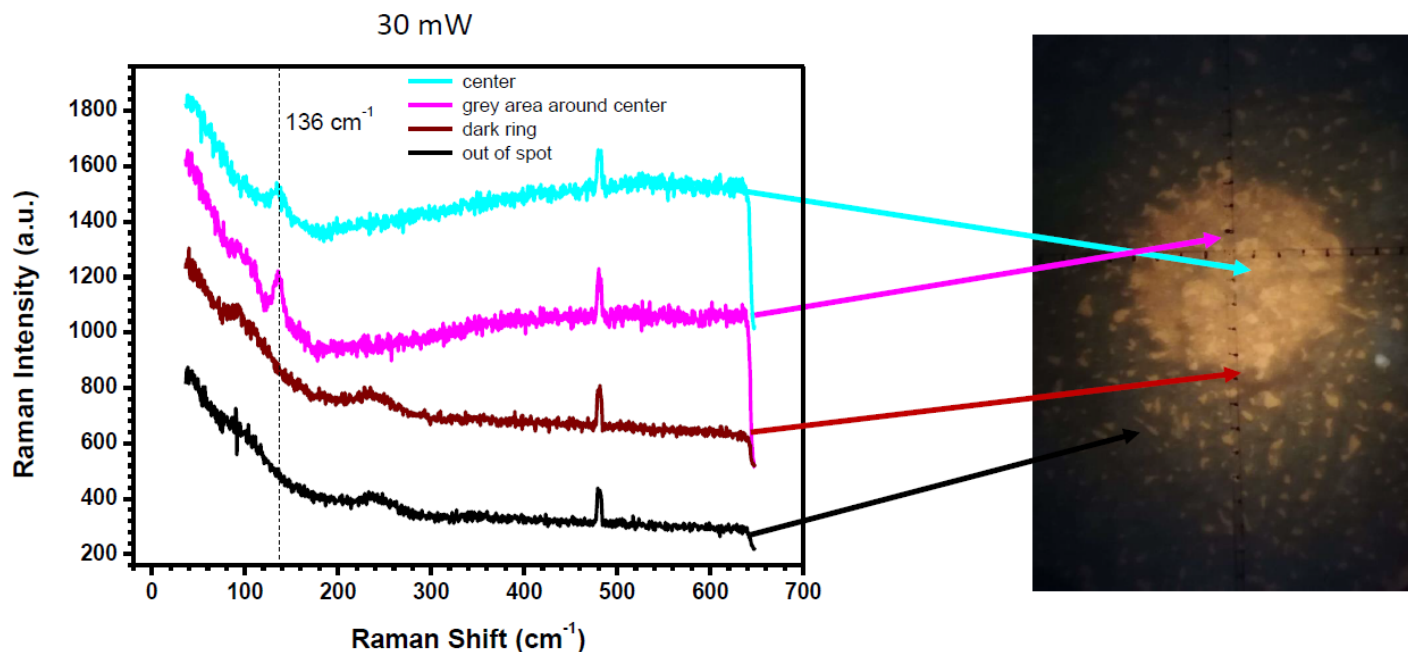
Επιπλέον θερμική επεξεργασία στη διάταξη Raman

Στη συνέχεια, έχοντας διαπιστώσει σε προηγούμενα πειράματα ότι για ισχύ του laser της διάταξης Raman 1 mW εμφανίστηκαν οι κορυφές του περοβσκίτη, ακτινοβολήσαμε εκ νέου με την τιμή αυτή τα ήδη θερμικά επεξεργασμένα εκτυπωμένα δείγματά μας (όπως αναφέραμε προηγουμένως με το continuous wave laser της διάταξης με GALVO) κατά την καταγραφή του φάσματος Raman, για χρόνο και πάλι 6 λεπτά. Αναλυτικότερα το μέγεθος του spot του laser ήταν στα 1.5 μm και η ακτινοβολήση πραγματοποιήθηκε για το δείγμα πυκνότητας που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας 75 και 80 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, που είχαν προηγουμένως ακτινοβοληθεί σε άλλη διάταξη με ισχύ 16 και 30 mW αντίστοιχα. Όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 117, έπειτα από αυτή την επεξεργασία προκύπτουν οι επιθυμητές κορυφές περοβσκίτη. Είναι επίσης εμφανές ότι σε διαφορετικό σημείο του ίδιου δείγματος οι κορυφές αλλάζουν γεγονός που αποδεικνύει ότι τόσο ο δότης όσο και το εκτυπωμένο υλικό παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με την κατανομή των ράβδων υλικού. Αναλυτικότερα, αν συγκρίνουμε τις Εικόνες 117 και 118 για το υλικό που ακτινοβολήθηκε με ισχύ 30 mW, συγκεκριμένα την κόκκινη καμπύλη της Εικόνας 117 με τη μαύρη της Εικόνας 118, παρατηρούμε ότι στη δεύτερη εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί σε μετατόπιση Raman ίση με 139.1 cm^{-1} (στη βιβλιογραφία) γεγονός που ενδέχεται να εξηγείται από το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο σημείο του δότη υπήρχε πιο πυκνή κατανομή του υλικού και έπειτα αυτό μεταφέρθηκε περισσότερο ομοιόμορφα σε σχέση με το σημείο της Εικόνας 117. Ακόμη, στο δείγμα που επεξεργαστήκαμε προηγουμένως θερμικά με ισχύ 16 mW παρατηρείται η κορυφή 138.5 cm^{-1} σε μικρότερη ένταση. Συνεπώς οι διαφορές στη μορφή των καμπύλων αυτών, είναι πιθανό να σχετίζονται με ανομοιομορφίες του δότη, ενώ δε φαίνεται άμεση σχέση με τη διαδικασία της προηγούμενης θερμικής επεξεργασίας.



Εικόνα 115: Φάσμα Raman του ήδη θερμικά επεξεργασμένου εκτυπωμένου δείγματος ED34, έπειτα από σάρωση με συνεχές laser (spot size 1.5 μm και ισχύ 1 mW)

Τέλος εξετάσαμε και θερμική επεξεργασία του δότη με ακτινοβολήση δίχως σάρωση, για μέγεθος του spot ίσο με 45 μm . Ακτινοβολήσαμε το δότη για τιμές ισχύος 30 και



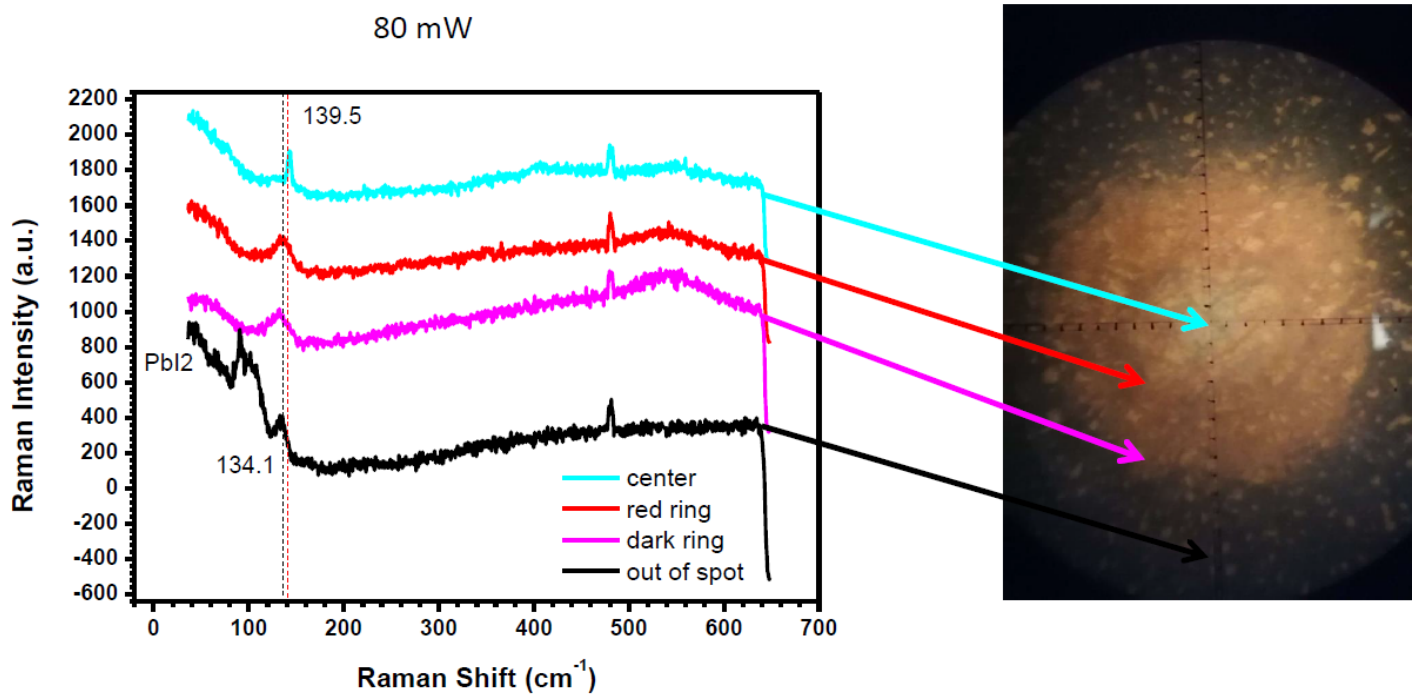
Εικόνα 116: Φάσμα Raman του δότη ED34 μετά από ακτινοβολήση δίχως σάρωση για 6 min και ισχύ 30 mW. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το γκαουσιανό σποτ

80 mW για 6 λεπτά και έπειτα λάβαμε το φάσμα Raman από κάθε περιοχή γύρω από το γκαουσιανό σποτ προκειμένου να ελέγξουμε το αν θα σχηματιστούν οι επιθυμητές κορυφές του συγκεκριμένου υλικού. Το γεγονός ότι το σποτ μας είναι γκαουσιανό, μας επιτρέπει να έχουμε ανομοιόμορφη ακτινοβολήση, και συνεπώς σε ένα σποτ εμφανίζονται περιοχές με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας. Έτσι μπορούμε απευθείας από ένα σποτ να μελετήσουμε ένα δεδομένο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας. Όσον αφορά τα 30 mW παρατηρούμε τη χαρακτηριστική κορυφή στα 136 cm^{-1} , μετατοπισμένη προς τα αριστερά σε σχέση με τη βιβλιογραφία ενώ παράλληλα εμφανίζονται και κορυφές PbI_2 (Εικόνα 119). Στο φάσμα Raman που λήφθηκε από το κέντρο του σποτ, καθώς και από την περιοχή γύρω από το κέντρο, πράγματι σχηματίζεται η επιθυμητή κορυφή, ενώ όσο απομακρυνόμαστε από το κέντρο το φάσμα που λαμβάνουμε αντιστοιχεί στο PbI_2 .

Όσον αφορά την ακτινοβολήση για 80 mW (όπου σε αυτή την περίπτωση η ισχύς είναι αρκετά μεγαλύτερη) στο κέντρο του σποτ, και στην περιοχή γύρω από αυτό, παρατηρούμε τις επιθυμητές κορυφές. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται η κορυφή που αντιστοιχεί σε raman shift 139.5 cm^{-1} , ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα δεξιά στο κέντρο ενώ εκτός του κέντρου η ίδια κορυφή είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά (Εικόνα 120). Εκτός του σποτ παρατηρούμε έντονες τις κορυφές PbI_2 .

Συνεπώς καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για τιμές ισχύος μεταξύ των 30 και 80 mW μπορούμε στο κέντρο του γκαουσιανού μας σποτ (με απαραίτητη προϋπόθεση την καλύτερη επικάλυψη) να σχηματίσουμε ορισμένες από τις επιθυμητές κορυφές του συγκεκριμένου περοβσκίτη. Επίσης, όπως θα αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 6, η

θερμική επεξεργασία οφείλει να υλοποιηθεί με σάρωση περιοχής του δείγματος, έναντι ακτινοβόλησης δεδομένου σημείου του υλικού μας.



Εικόνα 117: Φάσμα Raman του δότη ED34 μετά από ακτινοβόληση δίχως σάρωση για 6 min και ισχύ 80 mW. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το γκαουσιανό σποτ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Βάσει των πειραματικών μας αποτελεσμάτων καταλήγουμε στο ότι η τεχνική LIFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά υβριδικού περοβσκίτικού αλογονιδίου. Το γεγονός αυτό το καταλαβαίνουμε χάρη στα φάσματα Raman που λάβαμε για τις συνθήκες που εξετάσαμε, όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 5. Το αποτέλεσμα μας αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό και επιβεβαιώνεται από το ότι εφαρμόζοντας ίδιες συνθήκες στο δότη και στο εκτυπωμένο στρώμα, τα υλικά μας δίνουν ίδιες σχεδόν κορυφές Raman.

Προκειμένου να πετύχουμε καλύτερη ποιότητα εκτύπωσης μελλοντικά θα πρέπει να εξετάσουμε ακόμα περισσότερο τις παραμέτρους που ορίσαμε (όπως ταχύτητα σάρωσης, πυκνότητα ενέργειας κτλ.). Επιπρόσθετα, λόγω του ότι ο δότης μας δεν είχε κρυσταλλοποιηθεί με τρόπο τέτοιο ώστε να δίνει τις απαραίτητες κορυφές Raman, οφείλουμε σε επόμενο στάδιο να ελέγξουμε καλύτερα τις συνθήκες συντήρησής του όσο διάστημα το χρησιμοποιούμε στα πειράματά μας. Εκτός όμως από τις συνθήκες συντήρησης, παρατηρήσαμε πειραματικά ότι η δομή των υλικών αυτών οφείλει να μην είναι αραιή, προκειμένου να μεταφερθούν στο στρώμα του αποδέκτη, συνεπώς θα μπορούσαμε να εναποθέσουμε το υλικό περισσότερο ομοιόμορφα στο στρώμα. Επίσης ιδιαίτερα σημαντικός είναι και ο έλεγχος του πάχους του στρώματος του χρυσού, που χρησιμοποιείται ως DRL. Παράλληλα, θα μπορούσαμε να εκτυπώσουμε τα πρόδρομα υλικά σε υγρή μορφή, ελέγχοντας κατάλληλα τις απαραίτητες συνθήκες επιτυχούς εκτύπωσης με LIFT, προκειμένου να γίνεται παράλληλα η κατασκευή και επεξεργασία των υλικών και να αποφευχθούν αλλοιώσεις λόγω χρόνου.

Επίσης, σε επόμενο στάδιο οφείλουμε να ελέγξουμε καλύτερα τις παραμέτρους σάρωσης με δέσμη συνεχούς laser με σκοπό τη θερμική κατεργασία του υλικού (που όπως αναφέρθηκε πραγματοποιήσαμε στην πρώτη διάταξη του εργαστηρίου μας), ώστε να εντοπίσουμε τις βέλτιστες συνθήκες για το σχηματισμό των κορυφών του περοβσκίτη, όχι μόνο σε ένα συγκεκριμένο σποτ αλλά σε ολόκληρη περιοχή του δείγματος. Ο λόγος που είναι απαραίτητη η σάρωση περιοχής του δείγματος σε σχέση με ακτινοβολία δεδομένου σημείου του εκάστοτε δείγματος είναι η δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλης περιοχής, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό σε εφαρμογές όπως τα φωτοβολταϊκά.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Lewis, J. A., Gratson, G. M. (2004). Direct Writing in Three Dimensions. *Materials Today*, 7, pp. 32-39. doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00344-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00344-X)
- [2] LNF University of Michigan Wiki. (2020, May 6). Ανακτήθηκε στις 6/6/2021 από https://inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/File:Direct_Write.png
- [3] Melngailis, J., (1993). Focused ion beam lithography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 80-81, pp. 1271-1280. Ανακτήθηκε από [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)90781-Z](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)90781-Z)
- [4] Wanzenboeck, H. D., Waid, S., (2011). Focused Ion Beam Lithography, Στο Prof. Cui, B. (Ed.), *Recent Advances in Nanofabrication Techniques and Application* (pp. 27-50). InTech
- [5] Fischer, A. C., Mantysalo, Niklaus, F. (2020). Chapter 21-Inkjet printing, laser-based micromachining, and micro 3D printing technologies for MEMS. Στο Tilli, M., Paulasto-Krockel, M., Petzold, M., Theuss, H., Motoooka, T., Lindroos, V. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies (Third Edition)* (pp. 531-545), Elsevier
- [6] Hassan, D., Amin, S., Solangi, A. R., Memon, S. Q., (2019). Focused Ion Beam Tomography. Στο Ahmad, I., Zhao, T. *Ion Beam Techniques and Applications*, IntechOpen
- [7] Lau, G. K., Shrestha, M. (2017, June 21), Ink-Jet Printing of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS). Ανακτήθηκε στις 16/6/2021 από <https://www.mdpi.com/2072-666X/8/6/194/htm>, doi: <https://doi.org/10.3390/mi8060194>.
- [8] Lan, L., Zou, J., Congbiao, J., Liu, B., Wang, L., Peng, J. (2017). Inkjet printing for electroluminescent devices: emissive materials, film formation, and display prototypes. *Frontiers of Optoelectronics*, 10, doi: 10.1007/s12200-017-0765-x
- [9] Selimis, A., Mironov, V., Farsari, M., (2015). Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing. Στο Kerner, D., Perez-Murano, F., Choi, J. W., Vieu, C., Gentili, M., Takai, M., et al. *Micro and Nanofabrication Breakthroughs for Electronics, MEMS and Life Sciences*, 132, (pp. 83-89), Elsevier
- [10] Gissibl, T., Thiele, S., Herkommer, A., Giessen, H., (2016, August 1). Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives. *Nature Photonics*, 10, pp. 554-560, Ανακτήθηκε στις 17/6/2021 από <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.121>
- [11] Ewart, P. (2005). SPECTROSCOPY| Nonlinear Spectroscopy. Στο Robert D. Guenther. *Encyclopedia of Modern Optics*, (pp. 109-119), Elsevier
- [12] Nagel, M., Lippert, T., (2012), 5.4 Laser-Induced Forward Transfer for the Fabrication of Devices. Στο Singh, A. C., Zeng, H., Guo, C., Cai, W. *Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers (First Edition)*, (pp. 255-316), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [13] Piqué, A., Serra, P., (2018). Laser Printing of Functional Materials, 3D Microfabrication, Electronics and Biomedicine, Weinheim Germany, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*
- [14] Θεοδωράκος, Ι., (2019) Υψηλής ταχύτητας εκτόπωση με Laser μη-νευτώνειων, αγώγιμων μελανιών για την κατασκευή μικρο-ηλεκτρονικών διατάξεων (Διδακτορική Διατριβή), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [15] Serra, P., Piqué, A. (2019). Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications, *Advanced Materials and Technologies*, 4(1). Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1002/admt.201800099>
- [16] Bohandy, J., Kim, B., Adrian, F.J., and Jette, A.N. (1988). Metal deposition at 532 nm using a laser transfer technique. *J. Appl. Phys.*, 63, 1158
- [17] Baseman, R.J., Froberg, N.M., Andreshak, J.C., and Schlesinger, Z. (1990). Minimum fluence for laser blow-off of thin gold films at 248 and 532 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1412
- [18] Mogyorósi, P., Szörényi, T., Bali, K., Tóth, Z., and Hevesi, I. (1989). Pulsed laser ablative deposition of thin metal films. *Appl. Surf. Sci.*, 36, 157
- [19] Kántor, Z., Tóth, Z., Szörényi, T., and Tóth, A.L. (1994) Deposition of micrometer-sized tungsten patterns by laser transfer technique. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 3506
- [20] Kaur, K. (2011), Laser-induced forward transfer techniques for printing functional materials and photonic devices (PhD thesis), University of Southampton
- [21] Tolbert, W. A., Lee, I. Y. S., Duxtader, M. M., Ellis, E. W., Dlott, D. D. (1993). High-Speed Color Imaging by Laser-Ablation Transfer with a Dynamic Release Layer-Fundamental Mechanisms. *Journal of Imaging Science and Technology*, 37:411

- [22] Fardel, R., Nagel, M., Nuesch, F., Lippert, T., Wokaun, A. (2007) Laser forward transfer using a sacrificial layer: Influence of the material properties, *Appl. Surf. Sci.* 254, 1322–1326
- [23] Zergioti, I., Karaiskou, A., Papazoglou, D. G., Fotakis, C., Kapsetaki, M., Kafetzopoulos, D. (2005). Time-resolved schlieren study of sub-picosecond and nanosecond laser transfer of biomaterials, *Appl. Surf. Sci.* 247, 584–589
- [24] Brown, M.S., Kattamis, N.T., Arnold, C. B. (2010). Time-resolved study of polyimide absorption layers for blister-actuated laser-induced forward transfer, *J. Appl. Phys.* 107, 083103
- [25] Nagel, M., Fardel, R., Feurer, P., Häberli, M., Nuesch, F. A., Lippert, T., Wokaun, A. (2008). Aryltriazene photopolymer thin films as sacrificial release layers for laser-assisted forward transfer systems: study of photoablative decomposition and transfer behavior. *Appl Phys A* 92, 781-789
- [26] Banks, D. P. (2008) Femtosecond laser induced forward transfer techniques for the deposition of nanoscale, intact, and solid-phase material (PhD thesis). University of Southampton
- [27] Piqué, A., Chrisey, D.B., Auyeung, R.C.Y., Fitz-Gerald, J., Wu, H.D., McGill, R.A., Lakeou, S., Wu, P.K., Nyuyen, V., and Duignan, M. (1999). A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials. *Appl. Phys. A*, 69 (Suppl), S279–S284
- [28] Jelinek, M. (2013). 23 Hybrid Laser Technology for biomaterials. Στο Jelínková, H., *Lasers for Medical Application*, (pp. 704-724), Woodhead Publishing, 978-0-85709-237-3. Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1533/9780857097545.4.704>
- [29] Wu, P.K., Ringeisen, B.R., Krizman, D.B., Frondoza, C.G., Brooks, M., Bubb, D.M., Auyeung, R.C.Y., Piqué, A., Spargo, B., McGill, R.A., and Chrisey, D.B. (2003) Laser transfer of biomaterials: matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) and MAPLE direct write. *Rev. Sci. Instrum.*, 74(4), 2546–2557.
- [30] Lee, S. T., Suh, M. C., Kang, T. M., Kwon, Y. G., Lee, J. H., Kim, H. D., Chung, H. K. (2007). 53.1: Invited Paper: LITI (Laser Induced Thermal Imaging) Technology for High-Resolution and Large-Sized AMOLED, (pp. 1588-1591). *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 38(1). Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1889/1.2785622>
- [31] Chen, J., Palla-Papavlu, A., Li, Y., Chen, L., Dobeli, M., Stender, D., Populoh, S., Weidenkaff, A., Schenider, C.W., Wokaun, A., and Lippert, T. (2014) Laser direct deposition and direct-writing of thermoelectric misfit cobaltite thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 104, 231907.
- [32] Cha, S. J., Jeon, J. H., Suh, M. C. (2014). Full color organic light emitting diodes with laser-patterned optical path-length compensation layer, (pp. 2830-2836), 15, *Organic Electronics*. Ανακτήθηκε από doi: 0.1016/j.orgel.2014.08.019
- [33] Hong, J. (2020). Thermo-Mechanical Analysis of Blister Formation on a Rigid Substrate in Blister-Actuated Laser-Induced Forward Transfer, (pp. 637-643), 10, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*
- [34] Ready, J. F. (1965). Effects Due to Absorption of Laser Radiation, *Journal of Applied Physics* 36, 462–468
- [35] Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Alvensleben, F., Tünnermann, A. (1996) Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, (pp. 109–115), *Appl. Phys. A*, 63
- [36] Piqué, A., Fitz-Gerald, J., Chrisey, D. B., Auyeung, R. C. Y., Wu, H. D., Lakeou, S., McGill, R. A. (2000). *Proc. SPIE*, 3933, 105
- [37] Tsakona, D., Theodorakos, I., Kalaitzis, A., Zergioti, I. (2020). Investigation on high speed laser printing of silver nanoparticle inks on flexible substrates, 513, 0169-4332, *Applied Surface Science*
- [38] Morales, M., Munoz-Martin, D., Marquez, A., Lauzurica, S., Molpeceres, C. (2018). Chapter 13 - Laser-Induced Forward Transfer Techniques and Applications. Στο Lawrence, J., *Advances in Laser Materials Processing (Second Edition)*, Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, (pp. 339-379), 978-0-08-101252-9
- [39] Papazoglou, S., Zergioti, I. (2017). Laser Induced Forward Transfer (LIFT) of nano-micro patterns for sensor applications, (pp 25-34), 182, 0167-9317, *Elsevier Science LTD*
- [40] Palla-Papavlu, A., Dinca, V., Paraico, I., Moldovan, A., Shaw-Stewart, J., Schneider, C. W., Kovacs, E., Lippert, T., Dinescu, M. (2010). Laser induced forward transfer of soft materials, *J. Appl. Phys.*, 108, 033111
- [41] Pohl, R., Jansink, M., Römer, G., and Huis in 't Veld, A. (2015). Solid-phase laser-induced forward transfer of variable shapes using a liquid-crystal spatial light modulator. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 120 (2), 427–434.
- [42] Praeger, M., Papazoglou, S., Pesquera, A., Zurutuza, A., Levi, A., Naveh, D., Zergioti, I., Eason, R. W., Mills, B. (2020). Laser-induced backward transfer of monolayer graphene, 533, *Applied Surface Science*, 0169-4332

- [43] Logotheti, A., Zacharatos, F., Makrygianni, M., Zergioti, I. (2020). Laser Induced Backward Transfer of ultra-thin metal structures, 512, *Applied Surface Science*, 0169-4332
- [44] Chrisey, D.B., Pique, A., Modi, R., Wu, H.D., Auyeung, R.C.Y., and Young, H.D. (2000). Direct writing of conformal mesoscopic electronic devices by MAPLE-DW. *Appl. Surf. Sci.*, 168, 345–352
- [45] Wang, J., Auyeung, R.C.Y., Kim, H., Charipar, N.A., Piqué, A. (2010). Three-dimensional printing of interconnects by laser direct-write of silver nanopastes, (pp. 4462–4466), 22, *Adv. Mater.*, Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201001729>.
- [46] Colina, M., Morales-Vilches, A., Voz, C., Martin, I., Ortega, P., Orpella, A, Lopez, G., Alcubilla, R. (2015). Laser induced forward transfer for front contact improvement in silicon heterojunction solar cells, (pp. 89–95), 336 *Appl. Surf. Sci.* Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.172>.
- [47] Palla-Papavlu, A., Patrascioiu, A., Di Pietrantonio, F., Fernandez-Pradas, J. M., Cannata, D., Benetti, M., D’Auria, S., Verona, E., Serra, P., (2014) *Sens. Actuators, B*, 192, 369
- [48] Reshmi Varma, P.C. (2018), Chapter 7 - Low-Dimensional Perovskites. Στο Thomas, S., Thankappan, A., *Perovskite Photovoltaics*, Academic Press, (pp. 197-229), 978-0-12-812915-9.
- [49] Ανακτήθηκε στις 10/7/2021 από doi: <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solar-cell/>
- [50] Καρναχωρίτη, Μ. (2018). Μελέτη περοβσκιτών Cs_2SnX_6 ($X = i, Br, Cl$) σε Υψηλές Υδροστατικές Πιέσεις με Φασματοσκοπία Raman (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [51] Kaltzoglou A., Antoniadou M., Kontos A. G., Stoumpos C. C., Perganti D., Siranidi E., Raptis V., Trohidou K., Psycharis V., Kanatzidis M. G., Falaras P., (2016). Optical-Vibrational Properties of the Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) Defect Perovskites and Hole-Transport Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 120, 11777–11785
- [52] Borowski, M. (2010). Perovskites: Structure, Properties and Uses, *Nova*, New York.
- [53] IYASELE, Omondiale, Y. (2020). A COMPREHENSIVE REVIEW OF PEROVSKITE-BASED OPTO-ELECTRONIC DEVICES, *ResearchGate*
- [54] Chen, Q., De Marco, N., Yang, Y. M., Song, T. B., Chena, C. C., Zhao, H., Hong, Z., Zhou, H., Yang, Y. (2015). Under the Spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications, *Nano Today.*, (pp. 355-396), 10 (3), 1748-0132. Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>
- [55] Brivio, F., Frost, J., Skelton, J., Jackson, A., Weber, O., Weller, M., Goñi, A., Leguy, A., Barnes, P., Walsh, A. (2015). Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal and cubic phases of methylammonium lead iodide, 92, *Physical Review B*. Ανακτήθηκε από doi: 10.1103/PhysRevB.92.144308
- [56] Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T. Y., Nazeeruddin, M. K., Maier, J., Grätzel, M. (2014). Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting, (pp. 3151-3157), 53 (12). *Angewandte Chemie International Edition*. Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201309361>
- [57] Akhtar, J., Aamir, M., Sher, M. (2018), Chapter 2 - Organometal Lead Halide Perovskite. Στο Thomas, S., Thankappan, A., *Perovskite Photovoltaics*, (pp. 197-229), 978-0-12-812915-9. Academic Press
- [58] Xin, P., Haoliang, L., Uyen, H., Vardeny, Z. V. (2020). Magneto-electroluminescence response in 2D and 3D hybrid organic–inorganic perovskite light emitting diodes, *The Journal of Chemical Physics*, 152., Ανακτήθηκε από doi: 10.1063/1.5132982
- [59] Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. Ανακτήθηκε στις 20/7/2021 από: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
- [60] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., Yang, R. X., Walsh, A., Kovalenko, M. V. (2015). Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, $X = Cl, Br$, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut, *Nano Letters*, (pp. 3692-3696), 15(6). Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1021/nl5048779>
- [61] Shuang, Ma, Cai, M., Cheng, T., Ding, X., Shi, X., Alsaedi, A., Hayat, T., Ding, Y., Tan, Z., Dai, S. (2018). Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite: from material properties to device application, *SCIENCE CHINA Materials*
- [62] Kim, E. B., Shaheer, M., Akhtar, Shin, H. S., Ameen, S., Nazeeruddin, M. K. (2021). A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: Perovskites structures, stability, and photovoltaic performances, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 48, 1389-5567. Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100405>
- [63] Lioz, E. (2017). The merit of perovskite’s dimensionality; can this replace the 3D halide perovskite?. *Royal Society of Chemistry*
- [64] Lan, C., Zhou, Z., Wei, R., Ho, J. C. (2018). Two-dimensional perovskite materials: From synthesis to energy-related applications, *ELSEVIER*,

- [65] Dou, L. (2017) «Emerging two-dimensional halide perovskite nanomaterials», *Royal Society of Chemistry*
- [66] Perovskite Solar Cell. Ανακτήθηκε στις 22/7/2021 από doi: <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solar-cell/>
- [67] Chin, X. Y., Perumal, A., Bruno, A., Yantara, N., Veldhuis, S. A., Martinez-Sarti, L., Chandran, B., Chirvony, V., Lo, A. S. Z., So, J., Soci, C., Gratzel, M., Bolink, H. J., Mathews N., Mhaisalkar, S. G. (2018) « Self-assembled hierarchical nanostructured perovskites enable highly efficient LEDs via an energy cascade», *Royal Society of Chemistry*
- [68] Löwdin P. O., Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 1955, 97, 1509-1520
- [69] Kaxiras E, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, 2003
- [70] Hartree D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra, *Proc. Camb.Phil. Soc.*, 24, 89 - 111, 426
- [71] Fock V. Z. (1930) Naherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Physik*, 61, 126-148
- [72] Parr R. G., Yang W. (1994), Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, *Oxford University Press*
- [73] Kohn W., Sham L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, A1133-A1138
- [74] Rindt, C. C. M., Gaastra-Nedea, S.V. (2015). 15 - Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems. Στο Cabeza, L. F., *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Woodhead Publishing, (pp. 375-415). Ανακτήθηκε από: <https://doi.org/10.1533/9781782420965.3.375>, 978-1-78242-088-0
- [75] Bylaska, E. J. (2017). Chapter Five - Plane-Wave DFT Methods for Chemistry. Στο Dixon, D. A., *Annual Reports in Computational Chemistry*, Elsevier (pp. 185-228), 13. Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1016/bs.arcc.2017.06.006>, 1574-1400
- [76] Σφουγγάρι, Ε. (2017), Υπολογιστική μελέτη της προσρόφησης του νερού στην επιφάνεια του αργύρου. Μεταβολή του έργου εξόδου και επίδραση στην απόδοση των OPVs και των OLEDs, (Μεταπτυχιακή Διατριβή), Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- [77] Απέργη, Σ. (2019). Υπολογιστικές Μελέτες Υλικών για Εφαρμογές σε Φωτοβολταϊκά στοιχεία (Προπτυχιακή Διατριβή), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [78] Νικηταράς, Α. (2020). Ηλεκτρονικές, Τοπολογικές και Μαγνητικές Ιδιότητες Δισδιάστατων Υλικών (Προπτυχιακή Διατριβή), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [79] Ανακτήθηκε στις 27/7/2021 από <https://www.phenix.cnrs.fr/IMG/pdf/dft-pw.pdf>
- [80] Εισαγωγή στους υπερυπολογιστές και το σύστημα ARIS. Ανακτήθηκε στις 27/7/2021 από doi: <https://hpc.grnet.gr/supercomputer/>
- [81] Ανακτήθηκε στις 27/7/2021 από <https://www.vasp.at/about/>
- [82] Ανακτήθηκε στις 28/7/2021 από: https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual
- [83] Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Clark, D. J., Young, J., Rondinelli, J. M., Jang, J. I., Hupp, J. T., Kanatzidis, M. G. (2016). Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors, *Chemistry of Materials*
- [84] Zhu, M. Y., He, P., Yang, X. L., Hui, G. H., Tang, C. C., Pan, G. F., Bie, L. J. (2020). DFT calculation on p-xylene sensing mechanism of (C4H9NH3)2PbI4 single crystal based on physisorption, *Rare Metals*, Springer
- [85] Silver, S., Dai, Q., Li, H., Brédas, J. L., Kahn, A. (2019). Quantum Well Energetics of an n = 2 Ruddlesden–Popper Phase Perovskite, *Chemistry of Materials*
- [86] Li, X., Fu, Y., Pedesseau, L., Guo, P., Cuthriell, S., Hadar, I., Even, J., Katan, C., Stoumpos, C. C., Schaller, R. D., Harel, E., Kanatzidis, M. G. (2020). Negative Pressure Engineering with Large Cage Cations in 2D Halide Perovskites Causes Lattice Softening, *Journal of the American Chemical Society*
- [87] Ανακτήθηκε στις 29/5/2021 από: <https://nanobuff.wordpress.com/2017/02/07/how-to-calculate-distances-between-points-in-the-brillouin-zone/>
- [88] Ανακτήθηκε στις 28/7/2021 από https://www.vasp.at/vasp-workshop/dft_depth.pdf
- [89] Silver, S., Yin, J. Li, H., Brédas, J. L., Kahn, A. (2018). Characterization of the Valence and Conduction Band Levels of n = 1 2D Perovskites: A Combined Experimental and Theoretical Investigation, *Advanced Energy Materials*, 8, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201703468>
- [90] Λογοθέτη, Α., (2019). Εκτύπωση 2D υλικών σε εύκαμπτα και μη υποστρώματα με χρήση τεχνικών μεταφοράς με laser (Μεταπτυχιακή Διατριβή), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [91] Gianfrancesco, A. D. (2017). 8 - Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations. Στο Gianfrancesco, A. D., *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, Woodhead Publishing, (pp. 197-245), 978-0-08-100552-1. Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7>

- [92] Ανακτήθηκε στις 30/7/2021 από doi : <http://www.physics.ntua.gr/~christ/SIMEIOSEIS/TECH.PEIR.FYS.2004.PDF/TECH.PEIR.FYS.2004.KEF.07.pdf>
- [93] Ανακτήθηκε στις 30/7/2021 από doi: https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [94] Mizutani, U., Sato, H. (2017). The Physics of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule, *Crystals*, 7, doi: 10.3390/cryst7010009
- [95] Ong, K. P., Wu, S., Nguyen, T. H., Singh, D. J., Fan, Z., Sullivan, M. B., Dang, C. (2019). Multi Band Gap Electronic Structure in CH₃NH₃PbI₃, *Scientific Reports*, 9. Ανακτήθηκε από doi: 10.1038/s41598-018-38023-2
- [96] Giorgi, G., Yamashita, K. (2015). Alternative, Lead-free, Hybrid Organic–Inorganic Perovskites for Solar Applications: A DFT Analysis, *Chemistry Letters*, 44, (pp. 826-828), doi: 10.1246/cl.150143
- [97] Bonomi, S., Armenise, V., Accorsi, G., Colella, S., Rizzo, A., Fracassi, F., Malavasi, L., Listorti, L. (2020). The Effect of Extended Ball-Milling upon Three-Dimensional and Two-Dimensional Perovskite Crystals Properties, *Applied Sciences*, 10
- [98] Chikr, Z., Azzeddine, M., Bouslama, M., Besahraoui, F., Ghaffour, M., Ouerdane, A., Boulenouar, K., Chauvin, N., Benrabah, B., (2013). The investigation of the electron behavior of SnO₂ by the simulation methods GGA and mBJ associated with the experimental analysis technique *Surface Review and Letters*, 20. Ανακτήθηκε από doi: 10.1142/S0218625X13500509
- [99] Tarcea, N., Frosch, T., Roesch, P., Hilchenbach, M., Stuffer, T., Hofer, S., Thiele, H., Hochleitner, R., Popp, J. (2008). Raman Spectroscopy A Powerful Tool for in situ Planetary Science, *Space Science Review* (2007), 135. Ανακτήθηκε από doi: 10.1007/s11214-007-9279-y
- [100] Luo, J., Wei, A., Luo, N., Liu, J., Zhao, Y., Xiao, Z. (2020). Effect of FA⁺ Fraction and Dipping Time on Performance of FA_xMA_{1-x}PbI₃ Films and Perovskite Solar Cells, *Journal of Electronic Materials*, pp. 7054-7064, 49,

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τυπική διάταξη για Direct Writing. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ελέγχει τη συσκευή αποτύπωσης σχεδίων, προκειμένου να σχεδιαστεί το επιθυμητό σχήμα σε ένα δεδομένο υπόστρωμα. [2].....	12
Εικόνα 2: Subtractive Direct Writing Techniques. Στα αριστερά παρουσιάζεται η λιογραφία με δέσμη εστιασμένων ιόντων [5]ενώ στα δεξιά η τυπική διάταξη της άμεσης γραφής με laser μέσω πολυφωτονικού ιονισμού [9]	13
Εικόνα 3: Τυπικές διατάξεις inkjet εκτυπωτών. Στην αριστερή εικόνα (σχήμα a) διακρίνουμε τον εκτυπωτή συνεχούς εκτόξευσης μελάνης ενώ στη δεξιά εικόνα (σχήμα b) αυτόν της εκτόξευσης σταγόνων με θερμική κεφαλή. [7]	13
Εικόνα 4: DoD Inkjet Printer με πιεζοηλεκτρική κεφαλή [8]	14
Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής LIFT [20]	15
Εικόνα 6: Τυπική Διάταξη LIFT [15].....	17
Εικόνα 7: Τεχνική LIFT. Η δέσμη laser (a) προσπίπτει μέσα από κατάλληλα οπτικά εξαρτήματα (πχ μάσκα) (b) και έπειτα διαπερνά τη διαπερατή μεμβράνη του στρώματος του δότη (στρώμα φορέων) (d). Στη συνέχεια απορροφάται από το υλικό του δότη (σε υγρή ή στερεά κατάσταση) (e) και όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία ξεπεράσει ένα κατώφλι, το υλικό εκτοξεύεται (f) και προωθείται στο στρώμα του αποδέκτη (g) [12]	17
Εικόνα 8: Βελτιωμένες εκδοχές της τεχνικής LIFT. (a) LIFT, (b) DRL-LIFT, (c) BA-LIFT [15]	18
Εικόνα 9: DRL-LIFT. Ένα ενδιάμεσο στρώμα υλικού τοποθετείται μεταξύ του διαφανούς υποστρώματος και του στρώματος του δέκτη. Η δέσμη του laser προσπίπτει σε αυτό, και έπειτα από την απορρόφησή του από το ενδιάμεσο στρώμα ακολουθεί η εξάχνωσή του. Τέλος, με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες ώθησης του τμήματος του υλικού του δέκτη κάτω από το DRL, και το υλικό εναποτίθεται στο στρώμα του αποδέκτη [26].....	19

Εικόνα 10: DRL-LIFT σε πραγματικό χρόνο ([15], [40]).....	20
Εικόνα 11: Liquid Phase LIFT. Εναπόθεση του υγρού υλικού.....	22
Εικόνα 12: Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργεί η μέθοδος Liquid-Phase LIFT [15]	23
Εικόνα 13: Τεχνική Solid-Phase Laser-Induced Forward Transfer [38].....	24
Εικόνα 14: Σύγκριση Liquid-Phase LIFT με Solid-Phase LIFT [41].....	25
Εικόνα 15: Κατασκευή με την τεχνική LIFT: (α) ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (σε μορφή σχεδίου), (b) LED μπλε ακτινοβολίας σε εύκαμπτο υπόστρωμα, (c) blinker circuit [15]	26
Εικόνα 16: Εκτύπωση διαφόρων μεταλλικών γραμμών (αργύρου σε μορφή πάστας) σε φωτοβολταϊκά με την τεχνική LIFT [38]	26
Εικόνα 17: Δομή Περοβσκίτη: ABX ₃ . Οι σφαίρες με μπλε χρώμα είναι τα κατιόντα A, οι κόκκινες τα ανιόντα X και η μαύρη το κατιόν B [49].....	28
Εικόνα 18: Ιδανική κυβική δομή περοβσκιτών. Με μπλε απεικονίζονται τα κατιόντα A, με πράσινο τα κατιόντα B ενώ με κόκκινο τα ανιόντα X [54]. Στη μεσαία εικόνα παρουσιάζεται εναλλακτικά η κυβική δομή, απεικονίζοντας και τους δεσμούς μεταξύ κατιόντων B και ανιόντων X (B-X) για το σχηματισμό των BX ₆ οκταέδρων.	29
Εικόνα 19: Παραλλαγές στη συμμετρία της δομής του περοβσκίτη MAPbI ₃ (α) ορθορομβική δομή, (b) τετραγωνική, (c) κυβική [55].....	30
Εικόνα 20: Οργανικά-Ανόργανα περοβσκιτικά αλογονίδια: (α) ανόργανος περοβσκίτης, όπου τη θέση του κατιόντος A λαμβάνει το καίσιο, Cs, (b) υβριδικός περοβσκίτης όπου το κατιόν A καταλαμβάνεται από το οργανικό μόριο CH ₃ NH ₃ (μεθυλαμόνιο MA) [48]	32
Εικόνα 21: Χρήση του 3D περοβσκίτη MAPbI ₃ (α) και του 2D (PEA) ₂ PbI ₄ σε διάταξη LED [58]	33
Εικόνα 22: Κρυσταλλική δομή 3D AMX ₃ περοβσκιτών (a,d), quasi-2D περοβσκίτες (b) και καθαρών 2D περοβσκιτών [61].....	35
Εικόνα 23: Δισδιάστατος περοβσκίτης [62]	36
Εικόνα 24: Αναπαράσταση Low-Dimensional περοβσκιτών με διαφορετικό μέγεθος στρωμάτων [63].....	36
Εικόνα 25: Οργανικό φωτοβολταϊκό πάνελ με χρήση περοβσκίτη ως ενδιάμεσου στρώματος [66]	38
Εικόνα 26: Πράσινη εκπομπή διάταξης LED από περοβσκίτες [67]	38
Εικόνα 27: Απεικόνιση του πραγματικού δυναμικού (all-electron potential) και κυματοσυνάρτησης (all-electron wavefunction) καθώς και το ψευδοδυναμικό (pseudopotential) και τη ψευδοσυνάρτηση (pseudo wavefunction). Μετά από συγκεκριμένη τιμή της ακτίνας (ακτίνα αποκοπής, cutoff radius) η συμπεριφορά είναι ακριβώς η ίδια [79]51	
Εικόνα 28: Ο υπερυπολογιστής ARIS [80]	53
Εικόνα 29 INCAR input file.....	55
Εικόνα 30: KPOINTS input file	57
Εικόνα 31: POSCAR input file για τον περοβσκίτη BA ₂ PbI ₄	58
Εικόνα 32: slurm_v batch file.....	58
Εικόνα 33: Θεμελειώδης κυσελίδα του περοβσκίτη BA ₂ PbI ₄ , όπως κατασκευάστηκε με το πρόγραμμα VESTA.....	59
Εικόνα 34: Ζώνη Brillouin ορθορομβικής δομής συμπεριλαμβανομένων των σημείων υψηλής συμμετρίας [87].....	60
Εικόνα 35: Γράφημα της συνολικής ενέργειας κατά τη μεταβολή της ενέργειας αποκοπής για τον περοβσκίτη BA ₂ PbI ₄ . Σύγκλιση πραγματοποιείται για energy cutoff=750 eV	60

Εικόνα 36: Γράφημα της συνολικής ενέργειας κατά τη μεταβολή του διακριτού πλέγματος των k-points για τον περοβσκίτη <i>BA2PbI4</i> . Σύγκλιση πραγματοποιείται για συνολικό αριθμό k-points ίσο με 25	61
Εικόνα 37: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τον περοβσκίτη <i>BA2PbI4</i> , χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας G.	63
Εικόνα 38: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τον περοβσκίτη <i>BA2PbI4</i> χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτός πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.27 eV.	64
Εικόνα 39: Τροποποίηση του αρχείου <code>slurm_v</code> προκειμένου να ληφθεί υπόψιν ο όρος της σύζευξης spin-τροχιάς.....	64
Εικόνα 40: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τον περοβσκίτη <i>BA2PbI4</i> , συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε σε έμμεσο ενεργειακό χάσμα τιμής 2.20 eV.....	65
Εικόνα 41: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τον περοβσκίτη <i>BA2PbI4</i> , δίχως τον όρο SOC (αρχεία <code>BAND.dat</code> (μωβ χρώμα) και <code>KLINES.dat</code> (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχεία <code>BAND_soc.dat</code> (γαλάζιο χρώμα) και <code>KLINES_soc.dat</code> (πορτοκαλί χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 2.20 eV έναντι των 2.26 eV χωρίς SOC.	65
Εικόνα 42: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τον περοβσκίτη <i>BA2PbI4</i> συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν της ενέργειας. Ο μηδενισμός της τιμής της πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.20 eV.	66
Εικόνα 43: Οι περοβσκίτες $BA2MAn - 1PbnI3n + 1$. Καθώς ο δείκτης n τείνει στο άπειρο , το πάχος των στρωμάτων (L) απειρίζεται και η δομή από 2D γίνεται 3D [83]	67
Εικόνα 44: Απεικόνιση της πρώτης ζώνης Brillouin με χρήση του προγράμματος Xrysdn	67
Εικόνα 45: Θεμελιώδης κυψελίδα της πρώτης εκ των δύο μορφών του περοβσκίτη <i>BA2MAPb2I7</i> , που κατασκευάστηκε με χρήση του προγράμματος VESTA. Στα δεξιά παρουσιάζεται η δομή αυτή υπό τη μορφή ενός supercell.	68
Εικόνα 46: Θεμελιώδης κυψελίδα της δεύτερης εκ των δύο μορφών του περοβσκίτη <i>BA2MAPb2I7</i> , που κατασκευάστηκε με χρήση του προγράμματος VESTA. Στα αριστερά παρουσιάζεται η δομή αυτή υπό τη μορφή ενός supercell.	68
Εικόνα 47: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την πρώτη μορφή του περοβσκίτη <i>BA2MAPb2I7</i> , χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα.	69
Εικόνα 48: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη <i>BA2MAPb2I7</i> , χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το	

μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα. 70

Εικόνα 49: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την πρώτη μορφή του περοβσκίτη *BA2MAPb2I7* χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτών ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτών πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.42 eV. 71

Εικόνα 50: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη *BA2MAPb2I7* χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτών ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτών πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.39 eV. 71

Εικόνα 51: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη *BA2MAPb2I7*, συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Και με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε έμμεσο ενεργειακό χάσμα τιμής 2.455 eV. 72

Εικόνα 52: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη *BA2MAPb2I7*, δίχως τον όρο SOC (αρχείο BAND.dat (μωβ χρώμα) και KLINEs.dat (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο BAND_soc.dat (γαλάζιο χρώμα) και KLINEs_soc.dat (πορτοκαλί χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 2.455 eV έναντι των 2.39 eV χωρίς SOC. .. 73

Εικόνα 53: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη *BA2MAPb2I7* συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτών ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτών πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 2.455 eV. 73

Εικόνα 54: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων για τη δεύτερη μορφή του περοβσκίτη *BA2MAPb2I7*, δίχως τον όρο SOC (αρχείο TDOS.dat (γαλάζιο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο TDOS_soc.dat (μωβ χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 2.46 eV έναντι των 2.39 eV χωρίς SOC. 74

Εικόνα 55: Πρώτη ζώνη Brillouin της ομάδας συμμετρίας Pm-3m [94] 74

Εικόνα 56: Θεμελιώδης κυψελίδα της κυβικής δομής του περοβσκίτη *MAPbI3*, όπως κατασκευάστηκε από το πρόγραμμα VESTA 75

Εικόνα 57: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την κυβική μορφή του περοβσκίτη *MAPbI3*, χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας A. 76

Εικόνα 58: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την κυβική μορφή του περοβσκίτη *MAPbI3* χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτών ενέργειας. Ο μηδενισμός της τιμής της πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο

περοβσκήτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 1.75 eV.	76
Εικόνα 59: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την κυβική μορφή του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε σε έμμεσο ενεργειακό χάσμα τιμής 0.77 eV.	77
Εικόνα 60: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την κυβική μορφή του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτός πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκήτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 0.79 eV.	77
Εικόνα 61: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών ενέργειας για την κυβική μορφή του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> , δίχως τον όρο SOC (αρχεία BAND.dat (μωβ χρώμα) και KLINEs.dat (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχεία BAND_soc.dat (γαλάζιο χρώμα) και KLINEs_s.dat (πορτοκαλί χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 0.77 eV έναντι των 1.75 eV χωρίς SOC.	78
Εικόνα 62: Σύγκριση των ενεργειακών ζωνών που υπολογίσαμε με αυτές της ερευνητικής εργασίας των Khuong et al. (συμπεριλαμβανομένου του όρου SOC). Και στις δύο περιπτώσεις το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο και εντοπίζεται στο σημείο υψηλής συμμετρίας A. Το ενεργειακό χάσμα στη δουλειά των Khuong et al. έχει την τιμή 1.2 eV εν αντιθέσει με τους υπολογισμούς μας όπου το χάσμα ισούται με 0.77 eV [95].	78
Εικόνα 63: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων για την κυβική μορφή του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> , δίχως τον όρο SOC (αρχείο TDOS.dat (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο TDOS_soc.dat (μωβ χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 0.79 eV έναντι των 1.75 eV χωρίς SOC.	79
Εικόνα 64: Πρώτη ζώνη Brillouin της ομάδας συμμετρίας P4mm [98].	79
Εικόνα 65: Θεμελιώδης κυψελίδα της τετραγωνικής δομής του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> , όπως κατασκευάστηκε από το πρόγραμμα VESTA.	80
Εικόνα 66: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την τετραγωνική δομή του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> , χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Παρατηρούμε άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο υψηλής συμμετρίας Γ.	81
Εικόνα 67: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την τετραγωνική μορφή του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> χωρίς να έχει συμπεριληφθεί ο όρος σύζευξης spin-τροχιάς. Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός της τιμής της πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκήτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα και σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 1.9 eV.	81
Εικόνα 68: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών για την τετραγωνική μορφή του περοβσκήτη <i>MAPbI3</i> συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Με αυτή τη διόρθωση καταλήγουμε σε έμμεσο ενεργειακό χάσμα τιμής 0.98 eV.	82

Εικόνα 69: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη <i>MAPbI3</i> συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς (SOC). Το ενεργειακό επίπεδο Fermi θέτεται ως το μηδέν αυτός ενέργειας. Ο μηδενισμός αυτός τιμής αυτός πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi επιβεβαιώνει το ότι ο περοβσκίτης αυτός έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Το ενεργειακό χάσμα σε αυτό τον υπολογισμό έχει τιμή 1.1 eV.	82
Εικόνα 70: Μεγέθυνση του διαγράμματος ενεργειακών ζωνών ενέργειας για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη <i>MAPbI3</i> , δίχως τον όρο SOC (αρχείο BAND.dat (μωβ χρώμα) και KLINEs_posoc.dat (πορτοκαλί χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο BAND_soc.dat (γαλάζιο χρώμα) και KLINEs_soc.dat (πράσινο χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 0.98 eV έναντι των 1.62 eV χωρίς SOC. 83	83
Εικόνα 71: Γραφική απεικόνιση της πυκνότητας καταστάσεων για την τετραγωνική μορφή του περοβσκίτη <i>MAPbI3</i> , δίχως τον όρο SOC (αρχείο TDOS_no_soc.dat (πράσινο χρώμα)) και συμπεριλαμβανομένου του όρου σύζευξης spin-τροχιάς SOC (αρχείο TDOS_soc.dat (μωβ χρώμα)). Το μηδέν της ενέργειας είναι ίσο με την ενέργεια Fermi του συστήματος. Το ενεργειακό χάσμα με τον όρο SOC οδηγεί σε ενεργειακό κενό ίσο με 1.1 eV έναντι των 1.75 eV χωρίς SOC.	83
Εικόνα 72: Φωτογραφία του συστήματος εκτύπωσης του εργαστηρίου της σχολής Ε.Μ.Φ.Ε.. Με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η διαδρομή της δέσμης laser (στα 532 nm). Το σύστημα αποτελείται από γαλβανομετρικούς καθρέπτες από όπου διέρχεται η φωτεινή ακτινοβολία, καθώς και από φακό επίπεδης εστίασης της δέσμης (f-theta) και σύστημα απεικόνισης.	84
Εικόνα 73: Σύστημα GALVO [14].....	85
Εικόνα 74: Δεύτερη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για εκτύπωση των περοβσκιτών σε υποστρώματα γυαλιού [90].....	85
Εικόνα 75: Πορεία της δέσμης στη δεύτερη διάταξη.....	86
Εικόνα 76: Οπτικό Μικροσκόπιο [91].....	87
Εικόνα 77: Διάταξη Raman του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π.....	88
Εικόνα 78: Φάσμα Raman [99].....	88
Εικόνα 79: Δείγμα ED35.....	89
Εικόνα 80: Δομή του δότη ED35 όπως αυτή παρατηρήθηκε μέσω οπτικού μικροσκοπίου ..	89
Εικόνα 81: Εκτυπωμένα δείγματα του δότη ED35 για τιμές πυκνότητας ισχύος από 55 mJ/cm^2 έως 95 mJ/cm^2	90
Εικόνα 82: Εκτυπωμένα δείγματα του δότη ED35 για τιμές πυκνότητας ισχύος 205 mJ/cm^2 και 305 mJ/cm^2	91
Εικόνα 83: Ανάλυση XRD και PL των εκτυπωμένων δειγμάτων για πυκνότητες ισχύος 55, 70 και 95 mJ/cm^2	91
Εικόνα 84: Ανάλυση SEM του δείγματος ED35.....	92
Εικόνα 85: Εκτυπωμένα δείγματα για τιμές ισχύος από 5.3 έως 40 mJ/cm^2 στη δεύτερη διάταξη που περιγράφηκε.....	93
Εικόνα 86: Φιλμ Δότη ED109.....	93
Εικόνα 87: Ανάλυση SEM του δότη ED109.....	93
Εικόνα 88: Εκτυπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 60, 100, 400 και 510 mJ/cm^2 . 94	94
Εικόνα 89: Εκτυπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 170, 230 και 400 mJ/cm^2	94
Εικόνα 90: Εκτυπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 120 και 150 mJ/cm^2	94
Εικόνα 91: Εκτυπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 105 και 110 mJ/cm^2	95
Εικόνα 92: Εκτυπωμένα δείγματα για πυκνότητες ενέργειας 85, 90 και 100 mJ/cm^2	95

Εικόνα 93: Ανάλυση SEM. Στην αριστερή εικόνα παρατηρούμε ότι στο δότη παραμένουν μόνο κόκκοι χρυσού και μικρά τμήματα του περοβσκίτη, γεγονός που δηλώνει την επιτυχή μεταφορά υλικού στο στρώμα του αποδέκτη. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το εκτυπωμένο δείγμα για πυκνότητα ενέργειας 130 mJcm^2 .	96
Εικόνα 94: Ανάλυση SEM. Στην αριστερή εικόνα παρατηρούμε ότι στο δότη παραμένουν μόνο κόκκοι χρυσού και μικρά τμήματα του περοβσκίτη, γεγονός που δηλώνει την επιτυχή μεταφορά υλικού στο στρώμα του αποδέκτη. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το εκτυπωμένο δείγμα για πυκνότητα ενέργειας 110 mJcm^2 .	96
Εικόνα 95: Φίλμ του δείγματος- δότη ED34	96
Εικόνα 96: Απεικόνιση του δείγματος ED34 σε οπτικό μικροσκόπιο	97
Εικόνα 97: Ανάλυση SEM του δότη ED34	97
Εικόνα 98: Πρώτη δοκιμή εκτύπωσης του δείγματος ED34 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 40, 10 και 5.3 mJcm^2 .	97
Εικόνα 101: Εκτύπωση του δότη ED34 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 120, 95 και 80 mJcm^2 .	98
Εικόνα 102: Εκτύπωση του δότη ED34 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 80 και 75 mJcm^2 .	99
Εικόνα 103: Φίλμ δότη ED107	99
Εικόνα 104: Ανάλυση SEM του δότη ED107. Στη δεξιά εικόνα παρατηρούμε τις ράβδους του περοβσκίτη σε μεγέθυνση	99
Εικόνα 105: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 150, 170 και 230 mJcm^2 .	100
Εικόνα 106: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 120, 130 και 140 mJcm^2 .	100
Εικόνα 107: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 100, 105 και 110 mJcm^2 .	100
Εικόνα 108: Εκτύπωση του δότη ED107 για τιμές πυκνότητας ενέργειας 85 και 90 mJcm^2 .	101
Εικόνα 109: Ανάλυση SEM του εκτυπωμένου δείγματος που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας 120 mJcm^2	101
Εικόνα 110: Ανάλυση SEM του εκτυπωμένου δείγματος που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας 130 mJcm^2	101
Εικόνα 111: Κορυφές Raman για τους περοβσκίτες $\text{FAxMA1} - \text{xPbI3}$ όπως μελετήθηκαν στην ερευνητική δημοσίευση των Luo et al. ((Luo, 2020) [100])	102
Εικόνα 112: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από ακτινοβολία με laser συνεχούς εκπομπής στα 532 nm για χρόνο $t=6 \text{ min}$. Για τιμές ισχύος μικρότερες από 1.5 mW το υλικό δεν παρουσίασε χαρακτηριστικές κορυφές περοβσκίτη.	103
Εικόνα 113: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από ακτινοβολία με laser συνεχούς εκπομπής στα 532 nm για χρόνο $t=6 \text{ min}$. Η μωβ καμπύλη αντιστοιχεί στο φάσμα που λάβαμε προτού επεξεργαστούμε θερμικά το υλικό μας.	104
Εικόνα 114: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από σάρωση με παλμικό laser εκπομπής στα 532 nm.	105
Εικόνα 115: Απεικόνιση της δομής του δότη ED34 στο SEM έπειτα από ακτινοβολία με παλμικό laser 532 nm, για διάφορες τιμές ισχύος της δέσμης	106
Εικόνα 116: Φάσμα Raman του δότη ED34, έπειτα από σάρωση με συνεχές laser για διάφορες τιμές ισχύος	107
Εικόνα 117: Φάσμα Raman του εκτυπωμένου δείγματος ED34, έπειτα από σάρωση με συνεχές laser για διάφορες τιμές ισχύος. Με 16 mW ακτινοβολήθηκε το εκτυπωμένο δείγμα που	

αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας 75mJcm^2 , με 22 mW αυτό που αντιστοιχεί σε πυκνότητας ενέργειας 80 mJcm^2 και με 30 mW επίσης σε εκτυπωμένο δείγμα πυκνότητας ενέργειας 80mJcm^2	107
Εικόνα 118: Φάσμα Raman του ήδη θερμικά επεξεργασμένου εκτυπωμένου δείγματος ED34, έπειτα από σάρωση με συνεχές laser (spot size $1.5\ \mu\text{m}$ και ισχύ 1 mW)	108
Εικόνα 119: Φάσμα Raman του δότη ED34 μετά από ακτινοβολήση δίχως σάρωση για 6 min και ισχύ 30 mW . Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το γκαουσιανού σποτ	109
Εικόνα 120: Φάσμα Raman του δότη ED34 μετά από ακτινοβολήση δίχως σάρωση για 6 min και ισχύ 80 mW . Στη δεξιά εικόνα φαίνεται το γκαουσιανού σποτ	110