ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

Μελέτη παθητικοποίησης παγίδων σε υμένια περοβσκιτικών αλογονιδίων μέσω μεθόδων μικροσκοπίας (AFM) και φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Σπύρου Ορφανουδάκη

Επιβλέπων : Θωμάς Στεργιόπουλος

Αθήνα , Ιούνιος , 2022

Περίληψη

Την τελευταία δεκαετία τα περοβσκιτικά υλικά παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον εξαιτίας των ποικίλων οπτικών ιδιοτήτων οι οποίες επιτρέπουν τη μεταβολή της ενέργειας της ζώνης σθένους τους. Παράλληλα, σε αντίθεση με τους περισσότερους ημιαγωγούς, παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση και εξιτονική εκπομπή στο ορατό και εγγύς υπέρυθρο φάσμα και παρουσιάζουν αύξηση του ενεργειακού τους χάσματος με τη θερμοκρασία, γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για χρήση σε οπτοηλεκτρονικές και ενεργειακές εφαρμογές.

Η φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος χαρακτηρισμού ημιαγώγιμων υλικών (και περοβσκιτικών υμενίων συγκεκριμένα) και ταυτοποίησης των οπτικών ιδιοτήτων τους γενικά. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρέχει πληροφορίες για διαδικασίες σχετικά με την επανασύνδεση των φορέων καθώς και την ένταση της Φωτοφωταύγειας.

Η παθητικοποίηση των παγίδων μέσω αλληλεπιδράσεων με οξέα κατά Lewis (Lewis acids) είναι μία αποτελεσματική μέθοδος βελτίωσης των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των περοβσκιτικών υμενίων. Σ ’αυτήν την κατεύθυνση η παρούσα εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη της παθητικοποίησης των παγίδων του υβριδικού περοβσκίτη $MAPbI_3$ μέσω του Bis(trifluoromethane)sulfonimide – (TFSI) το οποίο είναι ένα Lewis υπερ-οξύ, και λειτουργεί ως δέκτης αδέσμευτων ηλεκτρονίων. Μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν η μέθοδος, οι συνθήκες εναπόθεσης καθώς και η περιεκτικότητα του διαλύματος TFSI. Τα περοβσκιτικά υμένια που παρασκευάστηκαν αξιολογήθηκαν μέσω οπτικών διατάξεων όπως η φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (στάσιμη και χρονοεξαρτώμενη) καθώς και η φασματοσκοπία υπέρυθρου-ορατού ώστε να αποτιμηθεί η απορρόφηση , η εκπομπή και οι χρόνοι ζωής των διεγερμένων φορέων. Η μορφολογία των υμενίων μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM). Τέλος παρασκευάστηκαν ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών βασισμένες στην παθητικοποίηση που έγινε με το TFSI και αξιολογήθηκαν τα φωτοβολταϊκά τους χαρακτηριστικά. Παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης λόγω της αύξησης της τάσης ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) των διατάξεων.

Abstract

In the last decay, there has been increased interest in perovskite materials. These materials demonstrate various optical properties, a fact that contributes to the fine tuning of their energy gap. At the same time, they show high absorption values and excitonic emission within the visible near IR spectrum, while presenting increase of their energy gap vs temperature, unlike most semiconductors. These facts make perovskites ideal materials for optoelectronics and energy applications.

Photoluminescence spectroscopy (PL) helps identify some of the aforementioned optical properties. Is a widely applied characterization technique for semiconductor materials in general and halide perovskite solar cell materials and films in particular. It can give direct information on the recombination kinetics and the PL intensity.

The passivation of defects by Lewis acid coordination has been confirmed to be an efficient way to improve the optoelectronic properties of a perovskite film. In the same direction, we investigate here the chemical passivation of electron-rich defects in methylammonium lead iodide ($CH_3NH_3PbI_3$) perovskite films by incorporating Bis(trifluoromethane)sulfonimide – (TFSI), which is a Lewis superacid – and has the ability to accept a pair of nonbonding electrons. The resulting perovskite films were characterized optically (UV-Vis , Steady-State and time-resolved photoluminescence) to determine the absorbance, emission and charge carrier lifetime of the samples. Additionally, the films underwent morphological characterization (SEM and AFM) to probe for potential surface changes. Finally, planar devices were fabricated based on perovskite films post treatment with TFSI and were electrically characterized. Power conversion efficiency of the modified devices was enhanced mainly because of the increase of open-circuit voltage (V_{oc}).

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου, Ερευνητή στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «Δημόκριτος» Δρ. Θωμά Στεργιόπουλο για την επιστημονική του καθοδήγηση, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την παρούσα εργασία, το χρόνο που μου αφιέρωσε, τόσο βοηθώντας στη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όσο και στην επεξήγηση διάφορων φαινομένων και την αμέριστη συμπαράσταση του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Δρ. Αθανάσιο Κόντο, για όλες τις πολύτιμες συμβουλές και εύστοχες διορθώσεις του. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω των Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Δρ. Ιωάννη Ράπτη για τη βοήθεια του και τις χρήσιμες συμβουλές του.

Θα ήταν παράληψη μου να μην ευχαριστήσω τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Λήδα Γκίβαλου και Δρ. Μαρία Κωνσταντάκου, την υποψήφια διδάκτορα Κωνσταντίνα Γκίνη καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Λάζαρο Θεοφύλακτο για τη συμβολή και τη βοήθεια τους στην εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας και για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν, σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνεργαζόμενο ερευνητή Χρήστο Κούζιο ο οποίος συμμετείχε και βοήθησε στο μεγαλύτερο μέρος τον πειραμάτων και χωρίς την βοήθειά του αλλά και την άριστη συνεργασία μας δεν θα είχε υλοποιηθεί η συγκεκριμένη εργασία.

Περιεχόμενα

Περίληψη 2

Abstract 3

Ευχαριστίες 4

1 Θεωρητικό υπόβαθρο 6

1.1 Φωταύγεια 6

1.1.1 Φωτοφωταύγεια 7

1.1.2 Φθορισμός-Φωσφορισμός 8

1.1.3 Επανασύνδεση Φορέων 9

1.2 Βασικές ιδιότητες των Ημιαγωγών 13

1.2.1 Οπτική Απορρόφηση 13

2 Φυσική των περοβσκιτών 15

2.1 Κρυσταλλική δομή περοβσκιτών 15

2.2 Περοβσκίτης $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) 19

2.3 Φωταύγεια σε Περοβσκίτες 21

2.3.1 Μηχανισμοί Φωταύγειας Περοβσκιτών 21

2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη Φωταύγεια 23

2.4 Παθητικοποίηση Ατελειών Περοβσκιτικών υμενίων 24

2.5 Εφαρμογές περοβσκιτών 27

3 Πειραματικές Διατάξεις 30

3.1 Φασματοφωτόμετρο φωτοφωταύγειας 30

3.2 Φασματοφωτόμετρο οπτικού-υπέρυθρου 39

3.3 Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων 42

3.4 Διαδικασία Παρασκευής Περοβσκιτών 48

4 Πειραματικά Αποτελέσματα 55

4.1 Μελέτη επίδρασης του διαλύτη του TFSI στη φωτοφωταύγεια των περοβσκιτικών υμενίων 55

4.2 Μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας του διαλύματος TFSI στη φωτοφωταύγεια των περοβσκιτικών υμενίων 57

4.3 Μελέτη των διαφορετικών τρόπων εναπόθεσης του διαλύματος TFSI 61

4.4 Μελέτη θερμικής ανόπτησης των υμενίων μετά την εναπόθεση του TFSI 63

4.5 Σύγκριση $MAPbI_3$ και $MAPbI_3$ + TFSI με εναπόθεση σε FTO γυαλί 66

5 Συμπεράσματα 73

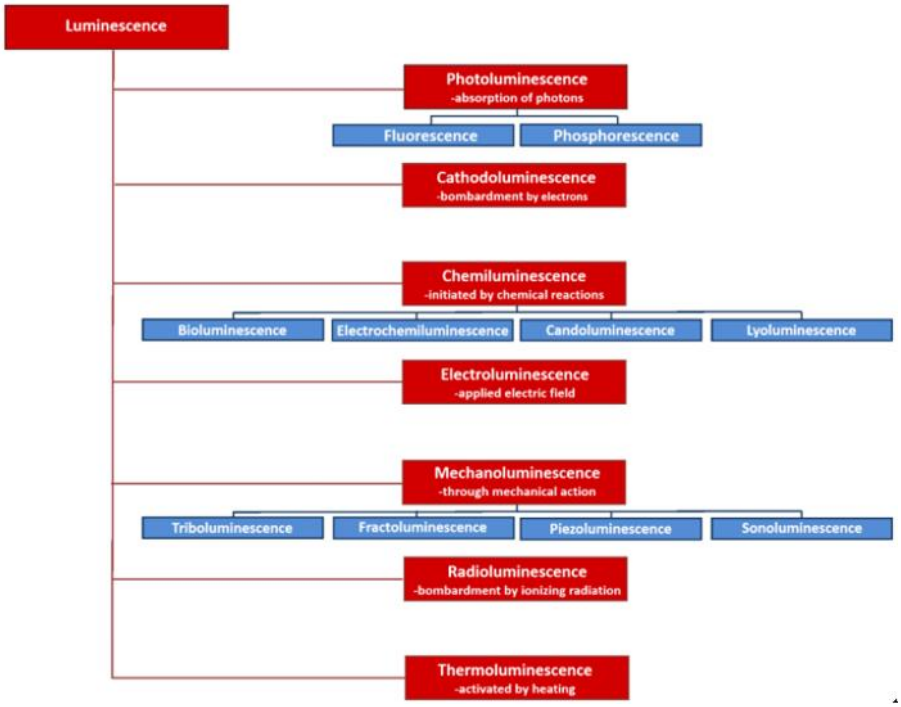
6 Βιβλιογραφία 75

1 Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1 Φωταύγεια

Ο όρος φωταύγεια (luminescence) περιγράφει τα διάφορα φαινόμενα που έχουν να κάνουν με την απορρόφηση ενέργειας ενός υλικού από μια εξωτερική πηγή και στη συνέχεια την έκλυση αυτής με τη μορφή ορατού φωτός (cold light emission).

Ο όρος luminescence προέρχεται από τη λατινική λέξη lumen που σημαίνει φως. Πρώτος αναφέρθηκε σε αυτό ως luminescenz ο Γερμανός φυσικός και ιστορικός επιστημών Eilhard Wiedemann το 1888 για όλα τα φαινόμενα του φωτός τα οποία δε διέπονται αποκλειστικά από την αύξηση στη θερμοκρασία. Ο φθορισμός (μορφή φωταύγειας) ανακαλύφθηκε ως φαινόμενο από τον Sir J. F. W. Herschel το 1845, και αργότερα το 1853 ο G. G. Stokes το ονόμασε fluorescence. Τα διάφορα είδη της φωταύγειας κατατάσσονται ανάλογα με το τρόπο διέγερσης (π.χ. φωτοφωταύγεια, χημειοφωταύγεια, θερμοφωταύγεια, κ.ά.)[1].

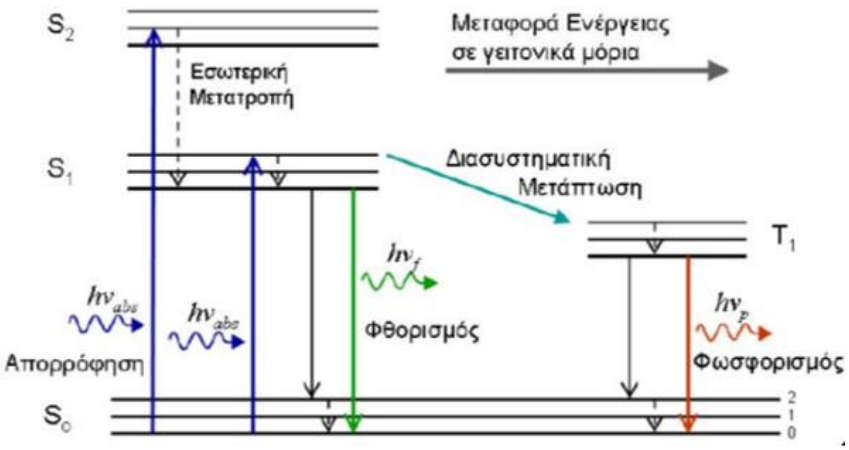


Σχήμα 1.1.1 *: Είδη φωταύγειας.* [1]

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

1.1.1 Φωτοφωταύγεια

Με τον όρο Φωτοφωταύγεια, λοιπόν, αναφερόμαστε στην ΗΜ ακτινοβολία που εκπέμπει ένα σώμα, το οποίο έχουμε διεγείρει προσφέροντάς του ενέργεια μέσω φωτονίων, για παράδειγμα μέσω μιας δέσμης laser.

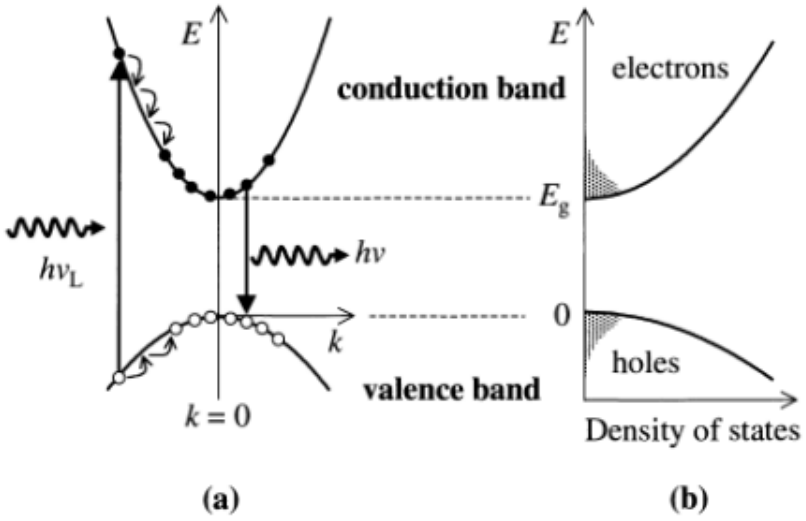


Σχήμα 1.1.2 *: Διάγραμμα Jablonski, μηχανισμών εκπομπής φωτοφωταύγειας.* [2]

Όταν η ενέργεια ενός φωτονίου απορροφηθεί από ένα μόριο ($h\nu_{abs}$, όπου ν_{abs} είναι η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας), ένα ηλεκτρόνιο θα μεταβεί από τη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη σε κάποια διεγερμένη. Η αποβολή αυτής της απορροφούμενης ενέργειας, μέσω εκπομπής ενός άλλου φωτονίου, μπορεί είτε να καταλήξει να εξέλθει του σώματος ($h\nu_f$, όπου ν_f είναι η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας), είτε να απορροφηθεί από κάποιο άλλο μόριο του συστήματος, το οποίο με τη σειρά του θα διεγερθεί. [3]

Αναφερόμαστε δηλαδή στην επαναεκπομπή ενός φωτονίου κατά την αποδιέγερση των φορέων που είχαν διεγερθεί σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες με απορρόφηση φωτονίων. Η διαδικασία της εκπομπής έχει άμεση σχέση με την διαδικασία της αποδιέγερσης των φορέων ενός ημιαγωγού. Όλα ξεκινούν όταν φορείς ενός ημιαγωγού διεγερθούν σε πιο υψηλές ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας. Οι φορείς υπόκεινται σε χαλάρωση πηγαίνοντας σε μια ενδιάμεση στάθμη. Στη συνέχεια η αποδιέγερση τους γίνεται είτε με ακτινοβολητική ή μη ακτινοβολητική αποδιέγερση [3].

Με την μη ακτινοβολητική αποδιέγερση οι φορείς πηγαίνουν συνήθως σε ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος χωρίς να χάνουν την ενέργεια τους υπό μορφή φωτονίου. Σε αντίθεση με την ακτινοβολούσα οι φορείς πηγαίνουν στην θεμελιώδη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας χάνοντας την περίσσεια ενέργειά τους υπό μορφή φωτονίου. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ενέργειας απορρόφησής και της ενέργειας αποδιέγερσης καλείται μετατόπιση Stokes (Stokes shift).



Σχήμα 1.1.3 *: a) Σχηματικό διάγραμμα των διεγέρσεων που συμβαίνουν κατά την διάρκεια της φωτοφωταύγειας σε ημιαγωγούς άμεσου χάσματος μετά από διέγερση στη συχνότητα ν_L. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές χάνουν γρήγορα ενέργεια και μεταβαίνουν στον πυθμένα της ΖΑ και στο μέγιστο της ΖΣ αντίστοιχα με εκπομπή φωνονίων. Από τις θέσεις αυτές δύναται να γίνει ακτινοβολητική αποδιέγερση σε συχνότητα ν<νL εκπέμποντας ένα φωτόνιο. b) Πυκνότητα καταστάσεων και τα πλήρη επίπεδα για ηλεκτρόνια και οπές μετά την οπτική διέγερση. Οι συναρτήσεις κατανομής φαίνονται από τη σκίαση και ισχύουν για το κλασικό όριο της στατιστικής Boltzmann.*

Η φωτοφωταύγεια σχετίζεται κυρίως με τη μελέτη ημιαγώγιμων υλικών και χαρακτηρίζεται πιο συγκεκριμένα από τα εξής φαινόμενα: φθορισμός (fluorescence) και φωσφορισμός (phosphorescence). [4]

1.1.2 Φθορισμός-Φωσφορισμός

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

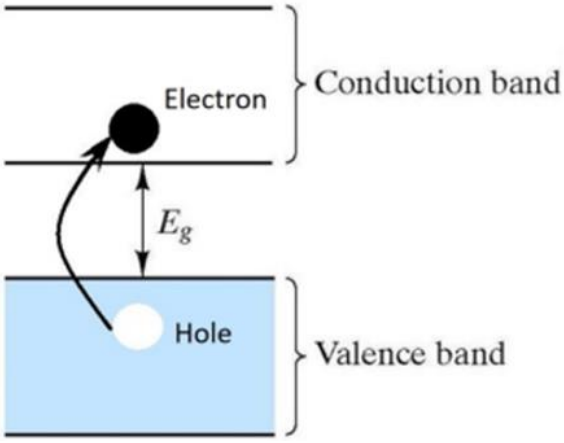
Φθορισμός (fluorescence) : ονομάζεται η πολύ γρήγορη απορρόφηση - εκπομπή φωτός, συνήθως κλίμακας nanosecond έως και microsecond. Όταν ένα δείγμα απορροφά ένα υπεριώδες/ορατό φωτόνιο, τότε ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους θα μεταβεί από τη βασική κατάσταση στη διεγερμένη, με διατήρηση του spin του ηλεκτρονίου. Η εκπομπή αυτή δηλαδή ενός φωτονίου από τη singlet διεγερμένη κατάσταση στη singlet βασική κατάσταση (ή μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών με το ίδιο spin) περιγράφει το φαινόμενο του φθορισμού.

Φωσφορισμός (phosphorescence) : Σε αντίθεση με τον φθορισμό είναι φαινόμενο το οποίο διαρκεί από μερικά millisecond έως και αρκετές ώρες. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου ένα ηλεκτρόνιο σε μια singlet διεγερμένη κατάσταση μεταπίπτει σε μια triplet διεγερμένη, όπου το spin του δεν είναι πλέον ζευγαρωμένο με τη βασική κατάσταση. Τότε, η εκπομπή μεταξύ της triplet διεγερμένης κατάστασης και της βασικής κατάστασης (ή μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών που διαφέρουν ως προς τις αντίστοιχες καταστάσεις spin τους) συμβαίνει πολύ πιο αργά από άλλες μεταβάσεις, καθώς είναι κβαντομηχανικά απαγορευμένη και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωσφορισμός [5].

Κατά την εισαγωγή του όρου φθορισμός (fluorescence) από τον G. G. Stokes στα μέσα του 19ου αιώνα και για αρκετό καιρό μετά, ο διαχωρισμός μεταξύ του φθορισμού και του φωσφορισμού γινόταν με βάση τη διάρκεια της εκπομπής μετά το τέλος της διέγερσης. Ωστόσο, το κριτήριο αυτό δεν είναι επαρκές, αφού υπάρχουν και περιπτώσεις μεγάλης διαρκείας φθορισμού, καθώς και πολύ μικρής διαρκείας φωσφορισμού. Οπότε, πλέον, το είδος της φωταύγειας καθορίζεται βάσει της διατήρησης ή όχι της πολλαπλότητας του spin [1].

1.1.3 Επανασύνδεση Φορέων

Γενικά στους ημιαγωγούς, σαν ζώνη σθένους (valence band) ορίζεται η ανώτερη πλήρως κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη στο απόλυτο μηδέν και σαν ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) η κατώτερη ενεργειακά ζώνη που είναι άδεια από ηλεκτρόνια. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της κορυφής της ζώνης σθένους και του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα.



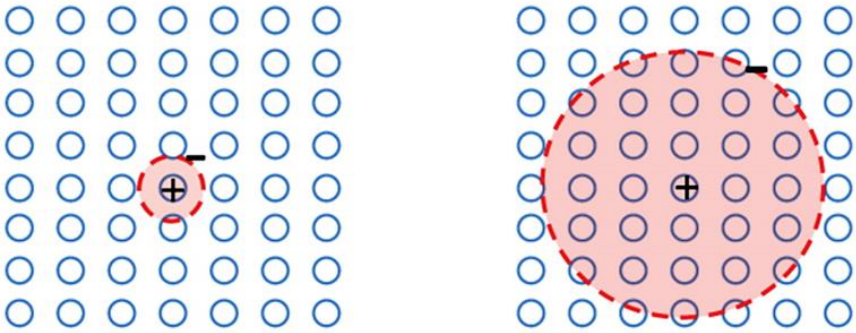
Σχήμα 1.1.4 *: Δημιουργία οπής κατά τη διέγερση ηλεκτρονίου.*

Όταν έχουμε διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, (είτε θερμικά είτε ακτινοβολητικά) τότε η απουσία του ηλεκτρονίου θα αφήσει μια κενή θέση η οποία λειτουργεί ως σωματίδιο θετικού φορτίου και είναι γνωστό ως οπή (hole). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οπές είναι φορτισμένα , μπορούν να κινηθούν στον κρύσταλλο και αποτελούν τους φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος στον ημιαγωγό. Η αποδιέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους και η επανασύνδεση τους με μία οπή μπορεί να γίνει με ακτινοβολητική ή μη ακτινοβολητική διεργασία. [6]

Εξιτόνια

Τα δύο αντίθετου φορτίου σωματίδια (ηλεκτρόνια και οπές) δημιουργούνται στο ίδιο σημείο του χώρου και αλληλοεπιδρούν το ένα με το άλλο μέσω της ελκτικής ηλεκτρικής δύναμης Coulomb. Αυτή η αλληλεπίδραση αυξάνει την πιθανότητα δημιουργίας ενός ζεύγους οπής ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια αυξάνεται ο ρυθμός οπτικής μετάβασης. Έτσι μπορεί να σχηματιστεί ένα δεσμευμένο ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών. Αυτό το ουδέτερο δέσμιο ζεύγος ονομάζεται εξιτόνιο (exciton). Η ύπαρξη εξιτονίων λοιπόν συνδέεται άμεσα με τις οπτικές διαδικασίες σε ένα υλικό όπως η απορρόφηση και η εκπομπή.

Τα εξιτόνια έχουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες και είναι σημαντικές για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες εξιτονίων, τα εξιτόνια Wannier-Mott και τα εξιτόνια Frenkel. Τα εξιτόνια Wannier-Mott παρατηρούνται κυρίως σε κρυσταλλικούς ανόργανους ημιαγωγούς και τα εξιτόνια Frenkel σε μονωτές και μοριακούς κρυστάλλους. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι δύο τύποι εξιτονίων. [6]



Σχήμα 1.1.5 *: Εξιτόνια Frenkel* *Wannier-Mott εξιτόνια [6]*

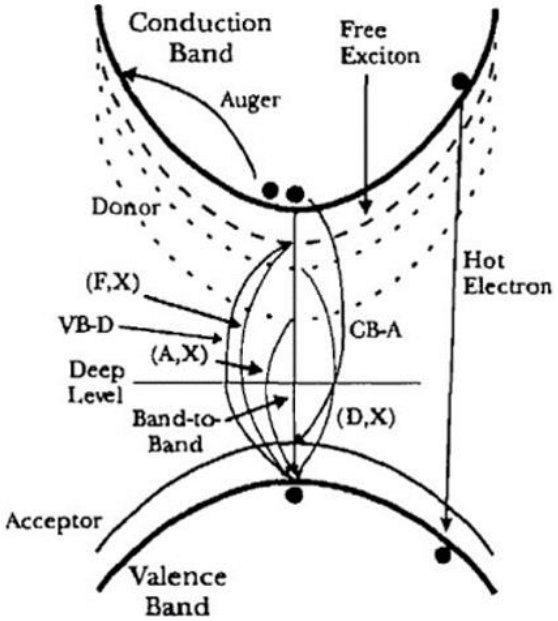
Τα Wannier-Mott εξιτόνια έχουν μεγάλη ακτίνα που περικλείει πολλά άτομα μέσα στο κρύσταλλο και είναι σε απεντοπισμένες καταστάσεις που μπορούν να κινούνται ελεύθερα σε ολόκληρο τον κρύσταλλο, ως εκ τούτου και η εναλλακτική ονομασία του ¨ελεύθερου- ' εξιτονίου. Αντιθέτως, τα Frenkel εξιτόνια έχουν πολύ μικρότερη ακτίνα η οποία είναι συγκρίσιμη με το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Αυτό τα καθιστά σε εντοπισμένες καταστάσεις που συνδέονται στενά με συγκεκριμένα άτομα ή μόρια, ως εκ τούτου και η εναλλακτική ονομασία των ‘‘στενά συνδεδεμένων’’ εξιτονίων. Τα Frenkel εξιτόνια είναι λιγότερο ευκίνητα από τα ‘‘ελεύθερα’’ εξιτόνια και για να κινηθούν μέσα στο κρύσταλλο πρέπει να μεταβαίνουν από το ένα άτομο στο άλλο.

Η συσχέτιση του εξιτονίου με το άτομο του υδρογόνου εισάγει την έννοια της ακτίνας Bohr. Ο λόγος της διαφορετικής ακτίνας Bohr οφείλεται στο πόσο δέσμια είναι η κάθε κατάσταση, δηλαδή στη ενέργεια σύνδεσης του ζεύγους οπής ηλεκτρονίου. Η ενέργεια σύνδεσης που οφείλεται στη δύναμη Coulomb εξαρτάται από τη διηλεκτρική σταθερά (ε) του υλικού.

Τυπικές τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς σε ανόργανους ημιαγωγούς είναι γενικά μεγάλες, ε∼ 15-20, ενώ η αντίστοιχη τιμή στους οργανικούς ημιαγωγούς κυμαίνεται στο εύρος ε∼ 2-4. Αυτό έχει σα συνέπεια τα εξιτόνια στους οργανικούς ημιαγωγούς να έχουν ενέργεια σύνδεσης πολύ μεγαλύτερη από ότι στους ανόργανους και έτσι, η ακτίνα Bohr του εξιτονίου στους ανόργανους ημιαγωγούς να είναι αντίστοιχα πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τους οργανικούς. Έτσι με βάση τον πιο πάνω διαχωρισμό εμφανίστηκαν τα πιο πάνω είδη

εξιτονίων. Τα Wannier-Mott εξιτόνια έχουν μικρή ενέργεια σύνδεσης (~ 0,01 eV) και εμφανίζονται στους ανόργανους ημιαγωγούς ενώ τα εξιτόνια Frenkel που εμφανίζονται σε οργανικούς ημιαγωγούς, έχουν ενέργεια σύνδεσης 0,1-1 eV . [7]

Η διέγερση ηλεκτρονίων, οπών (ή και εξιτονίων) εκτός ισορροπίας θα οδηγήσει σε επανασύνδεση και ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίων. Αυτό ονομάζεται ακτινοβολητική επανασύνδεση (radiative recombination). Υπάρχουν πολλοί πιθανοί μηχανισμοί ακτινοβολητικής επανασύνδεσης. Αντίθετα όταν δεν έχουμε εκπομπή φωτονίων και η επιπλέον ενέργεια που παίρνει ο φορέας χάνεται σε μορφή θερμότητα έχουμε μη ακτινοβολητική επανασύνδεση.



Σχήμα 1.1.6 *: Μηχανισμοί επανασύνδεσης [6]*

Ακτινοβολητικές διεργασίες

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

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

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

μπορούν επίσης να δεσμευτούν σε ατέλειες (είτε δότες είτε αποδέκτες) και να προκαλέσουν πάλι έτσι ακτινοβολία (με ενέργεια μικρότερη του ενεργειακού διάκενου). [8]

Μη Ακτινοβολητικές διεργασίες

Επανασύνδεση Auger

Η επανασύνδεση (recombination) Auger περιλαμβάνει τρεις φορείς. Ένα ηλεκτρόνιο και μια οπή επανασυνδέονται, αλλά αντί να εκπέμπουν την ενέργεια ως θερμότητα ή ως φωτόνιο, η ενέργεια δίνεται σε ένα τρίτο φορέα φορτίου που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας ή στην ζώνη σθένους. Ο φορέας αυτός (που μπορεί να είναι ηλεκτρόνιο ή οπή) μεταπηδά σε μια στάθμη μεγαλύτερης ενέργειας χωρίς όμως να φεύγει από την ζώνη αγωγιμότητας. Η επιπλέον ενέργεια που παίρνει ο φορέας χάνεται σε μορφή θερμότητας με την εκπομπή φωνονίων.

Επιφανειακές καταστάσεις

Άτομα στη επιφάνεια του κρυστάλλου δεν μπορούν να έχουν την ίδια σταθερή δομή με τα άτομα στο εσωτερικό, λόγω της απουσίας γειτονικών ατόμων. Αυτά τα άτομα μένουν με κάποιους ασύζευκτους δεσμούς. Δημιουργούνται λοιπόν διάφορες ατέλειες στη επιφάνεια του πλέγματος και διάφορες ενεργειακές κατάστασης μέσα στο ενεργειακό χάσμα οι οποίες θα οδηγήσουν σε νέου τρόπους επανασύνδεσης ηλεκτρονίου οπής. Προκύπτει λοιπόν μη ακτινοβολούσα διεργασία και προκαλεί μειωμένη φωταύγεια.

Επανασύνδεση Shockley–Read–Hall (SRH)

Ένα ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την κατάσταση της παγίδας, με την τελευταία να μην μπορεί να δεχθεί άλλο ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει την παγίδα, σε ένα δεύτερο βήμα, αποδιεγείρεται σε μια κενή κατάσταση της ζώνης σθένους ολοκληρώνοντας έτσι τη διαδικασία επανασύνδεσης η οποία και είναι μη ακτινοβολητική.[8]

1.2 Βασικές ιδιότητες των Ημιαγωγών

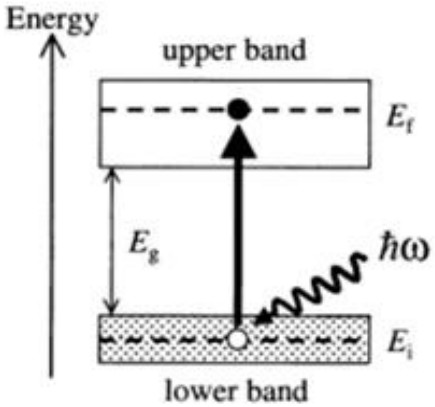
Όταν οι ημιαγωγοί βρίσκονται κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν παρατηρηθεί καταστάσεις πολλαπλών σωματιδίων όπως εξιτόνια, διεξιτόνια, εξιτονικά μόρια. Ως εξιτόνιο ορίζεται μια υδρογονοειδής κατάσταση που προκύπτει μεταξύ ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου και της οπής που δημιούργησε στην ζώνη σθένους. Επομένως γίνεται λόγος για ένα οιονεί σωματίδιο με δυνατότητα ιοντισμού κατ' αναλογία με τις αντίστοιχες διαδικασίες στο άτομο του υδρογόνου. Ως διεξιτόνια και εξιτονικά μόρια ορίζονται τα οιονεί σωματίδια που προκύπτουν από το δεσμό van der Waals δύο ή παραπάνω εξιτονίων. [11]

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

Επιπλέον, οι καταστάσεις πολλαπλών σωματιδίων μπορούν να συνεισφέρουν στη δημιουργία προσμίξεων, οι πιο σημαντικές εκ των οποίων είναι τα ζεύγη εξιτονίου - αποδέκτη , εξιτονίου - δότη και δότη - αποδέκτη. Η πρώτη πρόσμιξη αποτελείται από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που συζευγνύεται με έναν ουδέτερο αποδέκτη για να σχηματιστεί ένα αρνητικά φορτισμένο γειτονικό ιόν, η δεύτερη πρόσμιξη λειτουργεί κατ' αντιστοιχία με την πρώτη και η τελευταία συμπεριφέρεται ως στατικό μόριο όπου το επιπλέον ηλεκτρόνιο του δότη διανέμεται μερικώς στον αποδέκτη. [12]

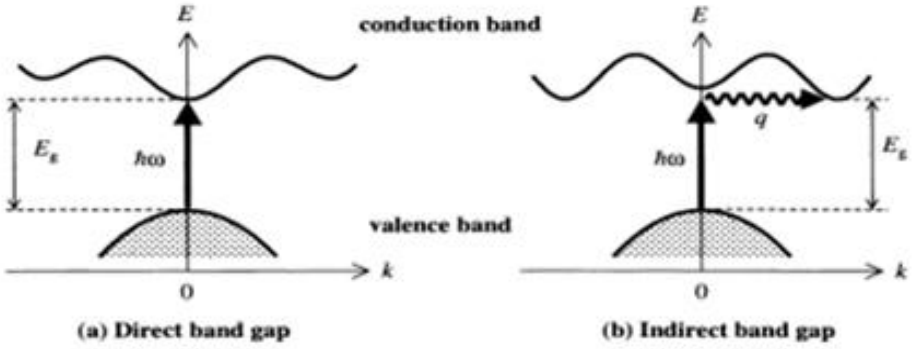
1.2.1 Οπτική Απορρόφηση

Με τον όρο οπτική απορρόφηση αναφερόμαστε στην απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα υλικό με αποτέλεσμα την διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την θεμελιώδη σε μια διεγερμένη κατάσταση.



Σχήμα 1.2.1 *: Διζωνική (interband) οπτική απορρόφηση μεταξύ μιας αρχικής κατάστασης με ενέργεια E_i σε καταλυμένη χαμηλότερη ζώνη και μια τελικής κατάστασης με ενέργεια E_f ($E_f = E_i + \hbar\omega$) σε μια υψηλότερη άδεια ζώνη. Η διαφορά της ενέργειας μεταξύ των δύο ζωνών είναι E_g (ενεργειακό χάσμα).* [13]

Η διζωνική απορρόφηση λαμβάνει χώρα όταν $\hbar\omega > E_g$.



Σχήμα 1.2.2 *: Διζωνικές μεταβάσεις σε στερεά : (α) άμεσο ενεργειακό χάσμα, (β) έμμεσο ενεργειακό χάσμα. Το κάθετο βέλος αντιπροσωπεύει την απορρόφηση φωτονίων, διαδικασία απορρόφησης, ενώ τα κυματιστά βέλη στο τμήμα (b) παριστάνουν την απορρόφηση ή εκπομπή ενός φωνονίου.* [13]

Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από τα φωτόνια στην ύλη, συγκεκριμένα στα ηλεκτρόνια της ύλης. Τα φωτόνια φέρουν ενέργεια E = hv, και η διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους με ενέργεια E_1 στη ζώνη αγωγιμότητας με ενέργεια E_f πραγματοποιείται με μόνη αναγκαία συνθήκη η ενέργεια του φωτονίου να είναι τουλάχιστον όση και του ενεργειακού χάσματος. Τελικά η ενέργεια του ηλεκτρονίου στη νέα κατάσταση θα είναι E_1 + hv. Δεδομένου ότι υπάρχει μια συνεχής κατανομή ενεργειακών καταστάσεων εντός των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας οι μεταβάσεις μεταξύ τους θα είναι δυνατές σε ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων. Για την απορρόφηση σε ημιαγωγούς με έμμεσο ενεργειακό χάσμα, το ηλεκτρόνιο όταν διεγείρεται από τη ΖΣ στη ΖΑ αλλάζει κρυσταλλική ορμή και επομένως είναι αναγκαία η διαμεσολάβηση ενός φωνονίου για τη διατήρηση της ορμής. [14-15]

<u>Μηχανισμοί Οπτικής Απορρόφησης</u>

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

Ενδογενής απορρόφηση : Προέρχεται από τη μετάβαση των φορέων φορτίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και εξαρτάται από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου. Σύμφωνα με τις αρχές της κβαντομηχανικής, υπάρχουν κανόνες επιλογής για τις στάθμες μετάβασης των ηλεκτρονίων. Επιτρεπόμενες στάθμες είναι εκείνες όπου η ψευδοορμή (quasimomentum) του ηλεκτρονίου διατηρείται - τέτοιου είδους μεταβάσεις ονομάζονται άμεσες (direct transitions). Μεταβάσεις μη επιτρεπτές από τους κανόνες επιλογής είναι επίσης πιθανές, αλλά με μικρή πιθανότητα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, υφίσταται η αρχή διατήρησης της ορμής γιατί υπάρχουν τρία «σωματίδια» που συμμετέχουν στη διαδικασία: το ηλεκτρόνιο, το φωτόνιο και το φωνόνιο. [16]

Εξιτονική απορρόφηση : Ένα εξιτόνιο μπορεί να κινείται ελεύθερα στο πλέγμα με τα ασθενή ηλεκτρομαγνητικά πεδία να μην έχουν καταστρεπτική δράση ή να αλλάζουν την τροχιά του. Όταν όμως συγκρούονται με άτομα ατελειών, τα εξιτόνια μπορούν να σπάσουν και να

δημιουργήσουν δυο ελεύθερους φορείς ή να επανασυνδεθούν και να αφήσουν τα άτομα σε μη διεγερμένη κατάσταση. Η πρώτη περίπτωση συμβαίνει αν το εξιτόνια αποκτήσει αρκετή ενέργεια για να μεταφέρει το ηλεκτρόνιο από την εξιτονική στάθμη στη ζώνη αγωγιμότητας.

Απορρόφηση φωτός από ατέλειες - προσμίξεις ή πλεγματικά κενά (vacancies) οι οποίες δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό διάκενο : Προέρχεται από τον ιοντισμό ή τη διέγερση ατόμων πρόσμιξης στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι ενεργειακές απαιτήσεις προκύπτουν όταν ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από το επίπεδο δοτών στη ζώνη αγωγιμότητας ή από τη ζώνη σθένους στο επίπεδο αποδεκτών ή των πλεγματικών κενών. Στην περίπτωση ένθετων προσμίξεων, ο αριθμός των φορέων που προκύπτουν από την οπτική απορρόφηση είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό των φορέων πλειονότητας της νόθευσης (doping). Κατά συνέπεια, οι φορείς πλειονότητας ενός εξωγενή ημιαγωγού που διεγείρεται με ακτινοβολία δε διαφέρουν σε αριθμό. Το ανάποδο ισχύει για τους φορείς μειονότητας όπου ο αριθμός των φορέων μειονότητας αυξάνεται στην τάξη μεγέθους των φορέων που δημιουργούνται από την οπτική απορρόφηση. [17]

2 Φυσική των περοβσκιτών

Η λέξη περοβσκίτης (perovskite) αναφέρεται στη μεταλλική (γενική) μορφή του κράματος $CaTiO_3$. Ονομάστηκε έτσι από το Ρώσου μεταλλειολόγο ευγενή L. A. Perovski, από το Γερμανό χημικό και μεταλλειολόγο Gustav Rose το 1839. Έχουν ανακαλυφθεί περοβσκίτες με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες (μονωτικές, σιδηρομαγνητικές, υπεραγώγιμες, αλλά και ημιαγώγιμες).[18] Οι περοβσκίτες είναι μια κρυσταλλογραφική οικογένεια με γενική στοιχειομετρία ABX_3.

Η δομή περοβσκίτη ορίζεται από τρεις διακριτές θέσεις στο πλέγμα, στις οποίες αναφερόμαστε ως θέσεις A, B και X, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1.1. . Για παράδειγμα, η ορυκτή μορφή του $CaTiO_3$ αποκτά κρυσταλλική δομή με μοναδιαία κυψελίδα τα οκτάεδρα TiO_6 σε τρεις διαστάσεις και το άτομο Ca στο κέντρο της κοιλότητας του οκταέδρου. Η ίδια κρυσταλλική δομή μπορεί να βρεθεί σε μεγάλο εύρος υλικών με στοιχειομετρία ABX_3, στα οποία μπορούν να παρατηρηθούν μεταβολές φάσης μεταξύ κυβικού, τετραγωνικού, ορθορομβικού, τριγωνικού και μονοκλινές πολυμορφικού πλέγματος Bravais ανάλογα με την κλίση και τη στροφή του πολυέδρου BX_3 μέσα στο πλέγμα. [19]

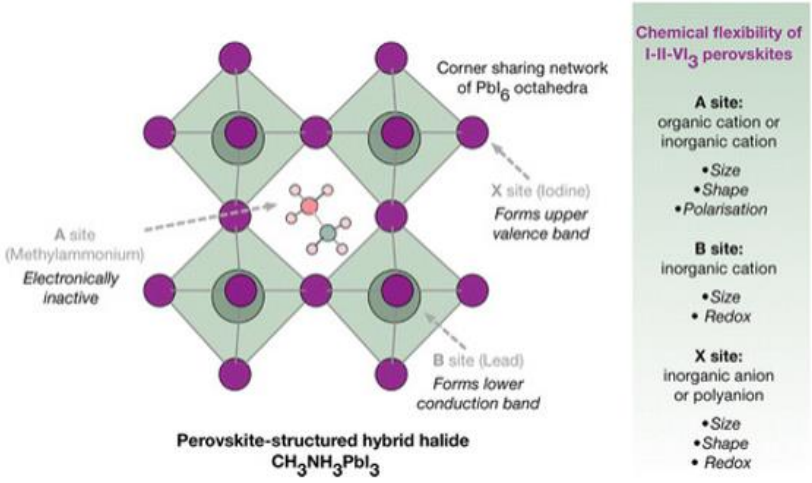
2.1 Κρυσταλλική δομή περοβσκιτών

Αντιστρεπτές μεταβάσεις φάσεων μπορούν να προκληθούν από διάφορες εξωγενείς αλλαγές όπως θερμοκρασίας, πίεσης και ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Για την τυπική στοιχειομετρία λοιπόν, η ισορροπία φορτίου ($q_A + q_B + 3q_X = 0$) επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους. Για τους μεταλλικούς περοβσκίτες οξειδίων, οι αριθμοί οξείδωσης των δυο μετάλλων πρέπει να έχουν άθροισμα έξι ($q_A + q_B = -3q_O = 6$) δίνοντας συνδυασμούς στοιχείων $I - V - O_3$, $II - IV - O_3$ και $III - III - X_3$, ενώ το εύρος διαθέσιμων υλικών σε αυτήν την κατηγορία αυξάνεται αν υπάρχει μερική υποκατάσταση των ανιόντων του μεταλλικού τμήματος του πλέγματος. Για τους περοβσκίτες αλογονιδίων, το άθροισμα των αριθμών οξείδωσης των δυο

καιόντων πρέπει να ισούται με τρία ($q_A + q_B = -3q_X = 3$), επομένως παίρνουμε μόνο τον συνδυασμό στοιχείων I–II–X_3. Αν και θεωρητικά οποιοδήποτε κατιόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, οι διαστάσεις της κοιλότητας περιορίζουν τις επιλογές: μεγάλα κατιόντα που καταλαμβάνουν τη θέση A καταστρέφουν το κλασικό τρισδιάστατο μοτίβο περοβσκίτη, καταλήγοντας έτσι σε φυλλώδη υλικά με δραστικά διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες σε σχέση με τις ισότροπες δομές.[20]

Η σταθερότητα της τρισδιάστατης δομής των περοβσκιτών μπορεί να προβλεφθεί από τον ημιεμπειρικό παράγοντα ανοχής Goldschmidt t (Goldschmidt tolerance factor) [21] όπου λαμβάνονται υπόψιν οι ιοντικές ακτίνες των στοιχείων A (r_A), B (r_B) και X (r_X):

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



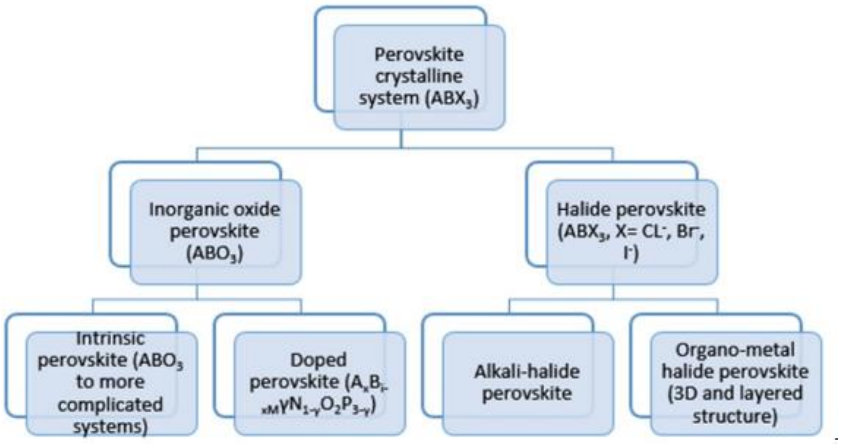
Σχήμα 2.1.1 *: Αναπαράσταση της δομής κρυστάλλου περοβσκίτη με αναφορές στις διακριτές θέσεις A,B και X του πλέγματος.* [22]

Όπου τα r_A, r_B και r_X είναι οι ιονικές ακτίνες των A, B και X, αντιστοίχως και ο συντελεστής ανοχής πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.9-1.1 για ύπαρξη κυβικού πλέγματος. Η γωνία, σε κυβική δομή, του B-X-B είναι 180° και όταν συμβαίνει παραμόρφωση ή περιστροφή, αυτή γωνία είναι μικρότερη των 180° . Τα πειράματα έδειξαν ότι ο περοβσκίτης δείχνει ότι η κυβική δομή ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης υπάρχει ένας πιο αυστηρός περιορισμός στο μέγεθος του A κατιόντος. Καθώς το άτομο A καταλαμβάνει το διάστημα μεταξύ των διασυνδεδεμένων οκτάεδρων, σε περίπτωση που αυτό είναι πολύ μικρό ή μεγάλο, συμβαίνει σοβαρή παραμόρφωση στο πλέγμα προκαλώντας το να επεκταθεί ή να συρρικνωθεί.

Έχει παρατηρηθεί ότι η πλειοψηφία των τρισδιάστατων περοβσκιτών δίνει τιμές στο εύρος $0.81 \leq t \leq 1.0$. Ο δεύτερος παράγοντας περιορισμού της δομής είναι ο οκταεδρικός παράγοντας μ (octahedral factor) που μετράει τη σταθερότητα του οκταέδρου μέσω της σχέσης $\mu = r_B/r_X$ και με τυπικές τιμές στο εύρος $0.44 \leq \mu \leq 0.9$ [23]

Σύνθεση και δομή υβριδικών περοβσκιτών

Δύο είναι οι μεγάλες κατηγορίες στο κρυσταλλικό σύστημα των περοβσκιτών. Οι περοβσκίτες του οξειδίου (ABO_3) και οι περοβσκίτες αλογονιδίου (ABX_3). Οι περοβσκίτες αλογονιδίου αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη οικογένεια περοβσκιτών και είναι πρακτικό να τους διαχωρίσουμε στους αλκαλικούς περοβσκίτες αλογονιδίου και στους οργανικούς μεταλλικούς περοβσκίτες αλογονιδίου. Με τους τελευταίους να έχουν προσελκύσει το περισσότερο ενδιαφέρον λόγω των καλών τους οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

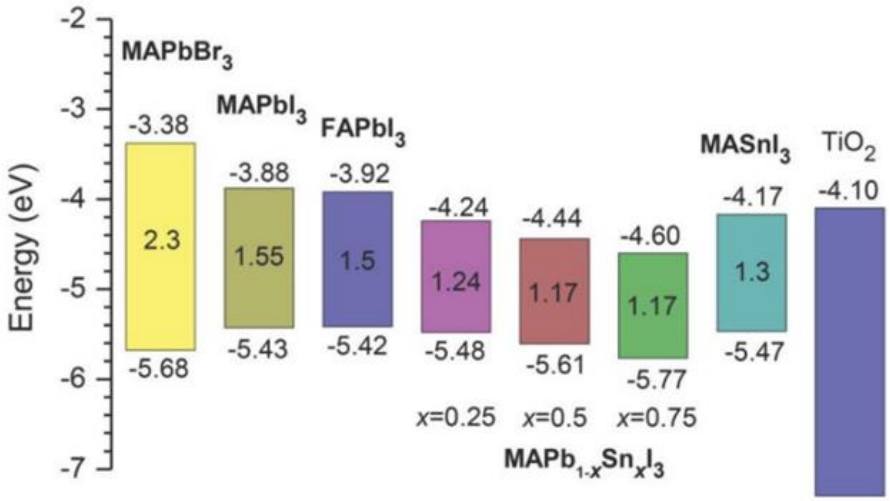


Σχήμα 2.1.2 *: Συστήματα κρυστάλλωσης περοβσκιτών.*

Η γενική φόρμουλα της κρυσταλλική δομής ενός οργανικού-μεταλλικού (υβριδικού) περοβσκίτη είναι η στοιχειομετρία ABX_3, όπου A, B και X είναι άτομα ή χημικά στοιχεία. Το A είναι το μεγάλο κατιόν, το B είναι το μικρότερο κατιόν και X είναι ανιόν, με τουλάχιστον ένα από τα A, B και X είναι οργανικά. Με την επιλογή των κατάλληλων υλικών για τα συστατικά A, B και X είναι δυνατόν να δημιουργηθούν σταθερά υλικά με εκπληκτικές ιδιότητες στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Τυπικά, το A κατιόν είναι μονοσθενές και οργανικό, με τα ποιο διαδεδομένα να είναι μεθυλαμμώνιο methylammonium $CH_3NH_3^+$ (MA^+) ή φορμαμιδίνιο formamidinium $CH(NH_2)_2^+$ (FA^+). Το B είναι δισθενές μέταλο, συνήθως (Ge^{2+}, Sn^{2+}, και Pb^{2+}), και το X ανιόν αλογονιδίου συνήθως (Cl^-, Br^-, ή I^-). Η ιδανική δομή κυβικής συμμετρίας του κρυστάλλου υβριδικού περοβσκίτη έχει το B-κατιόν να περιβάλλεται από 6 ανιόντα που σχηματίζουν ένα οκτάεδρον (BX6) και το A κατιόν να περιβάλλεται από 12 ανιόντα που σχηματίζουν ένα κυβικό οκτάεδρο με κύριο ρόλο του A κατιόντος την ουδετεροποίηση του φορτίου. [23]

Έχουν, όμως, κατασκευαστεί και στοιχειομετρικές ενώσεις ABX_3, οι οποίες αναπτύσσουν περοβσκιτική, κρυσταλλική δομή και στη θέση του A έχουν κάποια θετικά φορτισμένη, μονοσθενή, οργανική ρίζα. Αυτοί οι περοβσκίτες ονομάζονται υβριδικοί ή οργανο−ανόργανοι (hybrid organic–inorganic perovskites) και σύμφωνα με την IUAPC ανήκουν στην κατηγορία των περοβσκιτών «οργανο−αλογονιδίων» (organo–halide perovskites). [24]

Πολλές φυσικές ιδιότητες των περοβσκιτών εξαρτώνται από τις λεπτομέρειες αυτών των παραμορφώσεων οι οποίες είναι πολύ σημαντικές για πολλές από τις εφαρμογές τους. Για παράδειγμα αλλάζοντας το μήκος του B-X δεσμού είναι σημαντικό στο καθορισμό του ενεργειακού χάσματος. Σε πρόσφατες δημοσιεύσεις δείχθηκε πώς αύξηση του μεγέθους του A κατιόντος οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος [25] και το φέρνει πιο κοντά στο ιδανικό ενεργειακό χάσμα των 1.1-1.4eV .



Σχήμα 2.1.3 *: Ενεργειακό χάσμα υβριδικών περοβσκιτών με αλλαγή των A, B και X ιόντων.*

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές περοβσκιτικών οξειδίων ABX_3, επειδή υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί κατιόντων A και B που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε. Ωστόσο, χρειάζεται αυτή μας η επιλογή να είναι τέτοια ώστε να ικανοποιούνται ορισμένες απαιτήσεις. Η πρώτη απαίτηση έχει να κάνει με την ηλεκτρική ουδετερότητα της μοναδιαίας κυψελίδας. Πρέπει να ικανοποιείται η σχέση: $q_A + q_B + 3q_O = 0$, όπου με q_A, q_B και q_O συμβολίζουμε τα σθένη των ιόντων A, B και του O^{2-}, αντίστοιχα. Προφανώς το σθένος του O^{2-} είναι −2 και από την εξίσωση $q_A + q_B = 6$ προκύπτει ότι θα έχουμε περοβσκίτες I_A-V_B-O_3, II_A-IV_B-O_3 και III_B-VIII_B-O_3 [26] όπου με I_A, II_A, III_B, IV_B, V_B και VIII_B συμβολίζονται οι αντίστοιχες ομάδες του περιοδικού πίνακα, και με αντίστοιχα παραδείγματα υλικών: $KTaO_3$, $SrTiO_3$ και $GdFeO_3$.[27]

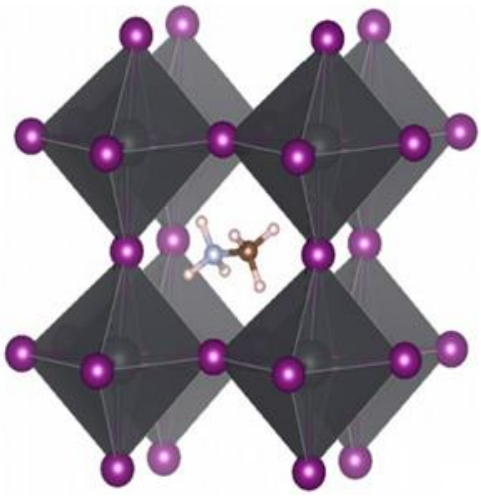
Φυσικά υπάρχουν κι άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος και το απομακρύνουν από την ιδανική δομή, όπως είναι, πέραν του μεγέθους των συστατικών του, η θερμοκρασία, η πίεση και η παρουσία μαγνητικού ή ηλεκτρικού πεδίου. [28]

2.2 Περοβσκίτης $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$)

Ο περοβσκίτης $MAPbI_3$ ($CH_3NH_3PbI_3$) είναι ένας οργανικός περοβσκίτης λόγω του μοριακού κατιόντος, το μεθυλαμμώνιο, στη θέση του A βρίσκεται η ρίζα του μεθυλαμμωνίου (MA), ($CH_3NH_3^+$). Ο περοβσκίτης αυτός παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Weber το 1978 [29], αλλά την τελευταία δεκαετία έχει προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον ως απορροφητής σε φωτοβολταϊκά κελιά, αφού έχει καταφέρει να επιδείξει απόδοση μεγαλύτερη από 22%.[30] Το υλικό αυτό εμφανίζει ένα μεγάλο αριθμό ιδιοτήτων, ιδανικών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, όπως υψηλή ευκινησία φορέων, μεγάλη σταθερά απορρόφησης, ενεργειακό χάσμα με ευνοϊκό εύρος, ανοχή σε ατέλειες και μειωμένη επανασύνδεση φορέων, ενώ επιπλέον, μπορεί να οδηγήσει στη μείωση του κόστους παρασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Η ηλεκτρονιακή δομή και η συνολική ενέργεια του $MAPbI_3$ έχουν πολύ ασθενή εξάρτηση από τον προσανατολισμό του MA, λόγω των αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ του τελευταίου και του τριδιάστατου δικτύου οκταέδρων Pb-Pb-I.[31]

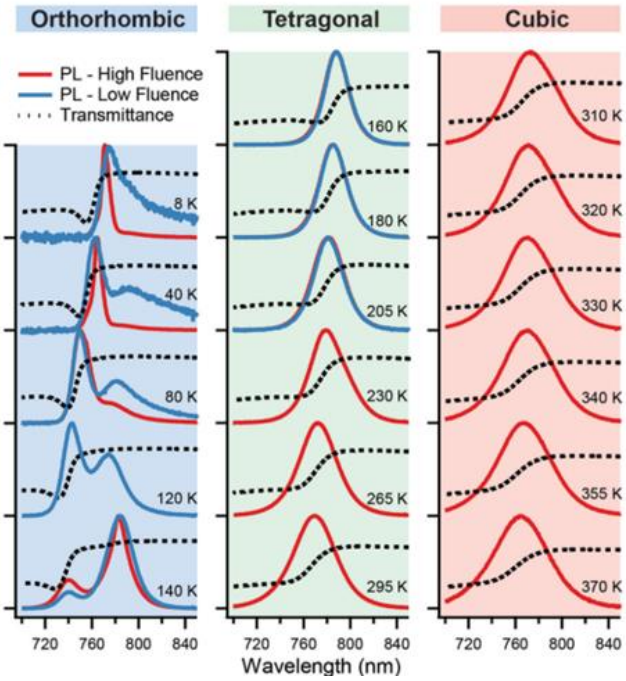
Το $MAPbI_3$ έχει ψευδο-κυβική δομή, δηλαδή σχεδόν κυβική, σε υψηλές θερμοκρασίες, (Εικόνα 2.1.1) . Την παρέκκλιση από την απόλυτα κυβική δομή υποδεικνύει και η τιμή του παράγοντα ανοχής Goldschmidt t, η οποία για το $MAPbI_3$ είναι 0.91, και όχι 1, όπως είναι για τους ιδανικούς περοβσκίτες και r_{MA} = 2.16 Å, r_{Pb} = 1.19 Å και r_I = 2.20 Å).[32]



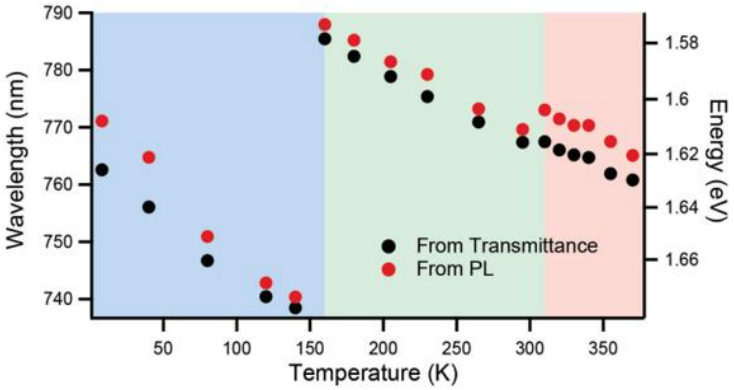
Σχήμα 2.2.1 *: Σχηματική αναπαράσταση του $MAPbI_3$. Τα ιώδια (I) συμβολίζονται με μωβ ενώ ο μόλυβδος (Pb) με γκρι. Στο μόριο MA το H συμβολίζεται με μπες, το C με καφέ και το N με γαλάζιο χρώμα. Έχει ψευδο-κυβική δομή και οι παράμετροι πλέγματος είναι a=b=6.27 Å και c=6.23 Å.*

Γενική ονομασία του περοβσκίτη είναι Μεθυλαμμωνιακός Ιωδιούχος Μόλυβδος ($MAPbI_3^-$ Methylammonium Lead tri-Iodide-), και εμφανίζει ενεργειακό χάσμα μεταξύ 1.5 και 2.2eV. Στον $MAPbI_3$ υπάρχουν δύο βασικές φάσεις, η ορθορομβική για θερμοκρασίες ±120K και η τετραγωνική για θερμοκρασίες δωματίου ±300K.[33] Η ορθορομβική φάση υπολογίζεται ότι έχει ενεργειακό χάσμα 2eV, ενώ η τετραγωνική του έχει ποιο ιδανικό ενεργειακό χάσμα 1,6eV.

Ο περοβσκίτης τον οποίο μελετάμε ($MAPbI_3$) παρουσιάζει σε θερμοκρασία δωματίου την επιθυμητή του φάση (θερμοδυναμικά). Όμως σε αυτές τις συνθήκες τα υμένια δεν είναι σταθερά με την πάροδο του χρόνου , και έτσι το κάθε υμένιο εκφυλίζεται στα συστατικά του αποκτώντας κίτρινο χρώμα όμοιο με του Ιωδιούχου Μόλυβδου. Ένας τρόπος αντιμετώπισης των προβλημάτων της μη σταθερότητας είναι η χρήση προσμίξεων και κυρίως με την προσθήκη κάποιου μονοσθενούς κατιόντος στη θέση A του κρυστάλλου όπως έιναι το Κέσιο (Cs) το Κάλιο (K) και το Νάτριο (Na) [34] , κάποιου δεύτερου αλογόνου στη θέση X του κρυστάλλου (διπλού αλογόνου: MAPbI1-xClx ή $MAPbI_{1-x}Br_x$) [35], και σπανιότερα με κάποιο μονοσθενές, δισθενές ή τρισθενές μέταλλο ή μεταλλοειδές στη θέση B του κρυστάλλου (Bi-doping, Cu-doping, Hgdoping).



Σχήμα 2.2.2 *: Επίδραση της θερμοκρασίας στη φωταύγεια του περοβσκίτη.[36]*



Σχήμα 2.2.3 *: Μέγιστο PL και απορρόφησης μήκους κύματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.[36]*

2.3 Φωταύγεια σε Περοβσκίτες

Η μέτρηση φωτοφωταύγειας (PL) είναι από τις ποιο καθιερωμένες μεθόδους χαρακτηρισμού και μελέτης φωτοβολταϊκών υλικών. Η μετρούμενη PL χρησιμοποιείται για ποσοτική εκτίμηση της απόδοσης της ακτινοβολητικής επανασύνδεσης, η οποία έχει άμεση σχέση με την επιτεύξιμη απόδοση σε μια φωτοβολταϊκή κυψελίδα του εξεταζόμενου υλικού.[37]

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

Σχήμα 2.3.1 *: Διαφορές μεταξύ οπτικών μεθόδων χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων ημιαγώγιμου υλικού.* [37]

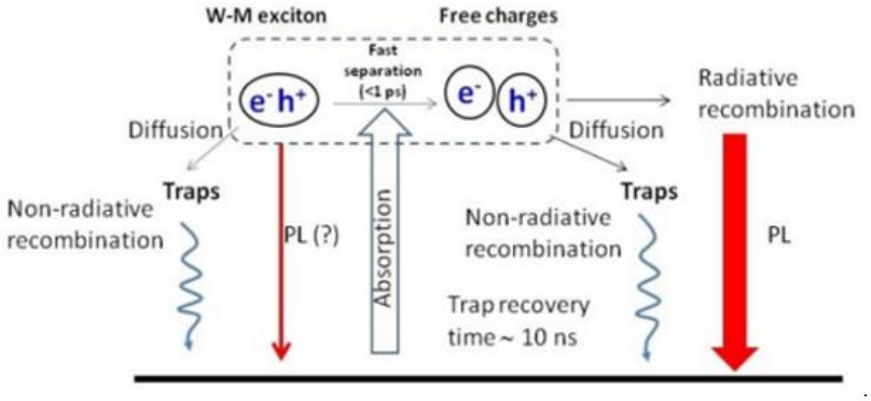
Η μετρήσεις PL σε σχέση με το χρόνο είναι από τις ποιο σημαντικές μετρήσεις που πραγματοποιούνται, καθώς παρατηρούνται μεταβολές που κυμαίνονται από δευτερόλεπτα μέχρι και ώρες. Το φαινόμενο αυτό έχει να κάνει με την αργή κάλυψη των παγίδων στο εσωτερικό του υλικού από φωτοδιεγερμένους φορείς. Ωστόσο, κάνοντας μετρήσεις PL σε φιλμ εκτεθειμένα σε διαφορετικές ατμόσφαιρες, οι Galisteo-López και Tian ανακάλυψαν ότι με παρουσία οξυγόνου είναι εφικτή η απενεργοποίηση παγίδων στο εσωτερικό του περοβσκιτικού υμενίου, προκαλώντας έτσι μια σημαντική αύξηση στην ένταση της φωταύγειας.[38]

2.3.1 Μηχανισμοί Φωταύγειας Περοβσκιτών

Οι βασικοί μηχανισμοί που συνδέονται με το παραπάνω φαινόμενο η πλήρωση των παγίδων (trap filling) και η απενεργοποίηση των παγίδων (trap deactivation). Αμφότεροι μηχανισμοί συμβαίνουν όταν φωτοδιεγερμένοι φορείς αλληλοεπιδρούν με μια ατέλεια και, όταν ο φορέας παγιδευτεί από την ατέλεια, αυτή γίνεται προσωρινά ανενεργή (δηλαδή δεν μπορεί να παγιδεύσει κι άλλο φορέα), μέχρι ο πρώτος φορέας να απελευθερωθεί. Η παγίδευση φορτίου αναφέρεται στη δυναμική διαδικασία όπου οι ατέλειες επαναλαμβανόμενα παγιδεύουν και αποδεσμεύουν φορείς (είτε μέσω μη-ακτινοβολητικής επανασύνδεσης είτε με θερμική διέγερση πίσω στη διεγερμένη τους κατάσταση), επιτυγχάνοντας ισορροπία όταν

οι ρυθμοί παγίδευσης και απελευθέρωσης εξισώνονται. Στην ισορροπία, μια σταθερή αναλογία παγίδων είναι κατειλημμένη σε κάθε χρονική στιγμή, με την αναλογία αυτή να εξαρτάται από τις πυκνότητες παγίδων και φορέων, καθώς και τους ρυθμούς παγίδευσης και αποδέσμευσης. Αντιθέτως, χρησιμοποιούμε τον όρο απενεργοποίηση παγίδων για να περιγράψουμε μια φωτοχημική αντίδραση, η οποία μειώνει τη συνολική πυκνότητα των μη κατειλημμένων (ενεργών) παγίδων, είτε μόνιμα είτε σε μια χρονική κλίμακα πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τους συνήθεις χρόνους παγίδευσης και αποδέσμευσης που έχουν προκύψει από πειραματικές μετρήσεις.

Οι αλλαγές στην πυκνότητα των παγίδων επηρεάζουν τις συνθήκες ισορροπίας κατά την παγίδευση φορτίων και επομένως τους ρυθμούς ακτινοβολητικής και μη-ακτινοβολητικής αποδιέγερσης. Η αύξηση στο χρόνο ζωής μπορεί να συνδεθεί με αύξηση της παρατηρούμενης έντασης PL.



Σχήμα 2.3.2 *: Διάγραμμα των φωτο-φυσικών διαδικασιών σε έναν περοβσκίτη.* [39]

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο η απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργεί είτε ένα Wannier-Mott εξιτόνιο (εξιτονική μετάβαση) ή ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και οπή (band-to-band μετάβαση). Τα εξιτόνια και τα ελεύθερα φορτία έχουν υψηλή ευκινησία και, σε χαμηλή συγκέντρωση, μπορούν να παγιδευτούν σε θέσεις που λειτουργούν ως ενεργειακές παγίδες (trapping sites), με αποτέλεσμα να επιφέρουν απόσβεση (quenching) της φωταύγειας. Όταν οι παγίδες κορεστούν, η απόσβεση καταστέλλεται και η φωταύγεια αυξάνει. Επιπλέον, η συγκέντρωση των παγίδων μπορεί να μεταβληθεί μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, παρουσία οξυγόνου.[39]

Η αναστρεψιμότητα της απενεργοποίησης παγίδων, και κατά συνέπεια την αναστρεψιμότητα της αύξησης της φωτοφωταύγειας , μπορεί να επιτευχθεί με τοποθέτηση συνήθως του δείγματος σε σκοτεινό περιβάλλον, αν και μερικές φορές έχει παρατηρηθεί μέχρι και αύξηση της PL σε σχέση με την αρχική. Άλλες μελέτες πάλι, έχουν δείξει μείωση του φαινομένου PL μετά από απομόνωση του οξυγόνου από το περοβσκιτικό υμένιο. Αρχικά, συνήθως σε περιβάλλον αζώτου, γίνονται μετρήσεις PL σε ένα δείγμα καθώς αυτό ακτινοβολείται, έως ότου παρατηρηθεί σταθεροποίηση της φωταύγειας. Στη συνέχεια, διακόπτεται η ακτινοβόληση και γίνεται έλεγχος της PL ανά διαστήματα, συγκρίνοντας τις εντάσεις των φασμάτων αυτών με τις αρχικές. Ο εκτιμώμενος χρόνος επαναφοράς της έντασης της φωταύγειας είναι περίπου 30 λεπτά έως και αρκετές ώρες, ανάλογα με το δείγμα και τις συνθήκες [4]. Η αναστρεψιμότητα υποδεικνύει ενδεχομένως ότι οι απενεργοποιημένες παγίδες επανανεργοποιούνται στο σκοτάδι.[40]

2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη Φωταύγεια

Οι ιδιότητες φωταύγειας των υλικών εξαρτώνται από την ηλεκτρονική δομή τους, την κρυσταλλική δομή και τη χημική τους σύνθεση. Στους περοβσκίτες, η φωταύγεια πηγάζει από διάφορες διαδικασίες ακτινοβόλησης όπως οι διζωνικές μεταβάσεις, οι εξιτονικές μεταβάσεις ή η πλήρωση και απελευθέρωση ηλεκτρονίων από ενδοχασματικές καταστάσεις προσμίξεων ή ατελειών.

Για τη κρυσταλλική δομή, η στροφή των οκταέδρων του πλέγματος επηρεάζει έντονα το εύρος του ενεργειακού διάκενου και, κατά συνέπεια, τη φωταύγεια του περοβσκίτη [41] – ημιαγωγοί μεγάλου διάκενου (wide bandgap - WBG) χαρακτηρίζονται από ισχυρή φωταύγεια. Λόγου χάριν, σε περοβσκίτες αλκαλικών γαιών – οξειδίου του κασσιτέρου ($BaSnO_3$, $SrSnO_3$ και $CaSnO_3$), το εύρος της ζώνης αγωγιμότητας μειώνεται εντόνως ως ανταπόκριση στη στροφή των οκταέδρων που προκαλείται από το μικρό μέγεθος των κατιόντων αλκαλικής γαίας. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του ενεργειακού διάκενου από 3.1eV στο $BaSnO_3$ σε 4.4eV στο $CaSnO_3$.[42]

Οι αλλαγές στη χημική σύσταση συχνά προκαλούν αλλαγές στην κρυσταλλική δομή. Ακόμα όμως και για υλικά που έχουν την ίδια δομή η αλλαγή στη σύσταση μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Τα ενεργειακά διάκενα των $AgTaO_3$ και $AgNbO_3$ είναι 3.4 και 8.8eV αντιστοίχως, δηλαδή 0.6eV μικρότερα από τα διάκενα των $NaTaO_3$ και $NaNbO_3$, αν και οι κρυσταλλικές δομές τύπου $AgMO_3$ είναι συγκρίσιμες με τις δομές τύπου $NaMO_3$. [43] Αυτό συμβαίνει διότι τα υβριδικά τροχιακά που προκύπτουν από τα τροχιακά 4d του Ag και 2p του O επιδρούν στο σχηματισμό της ζώνης σθένους, καταλήγοντας σε μειωμένο ενεργειακό διάκενο.

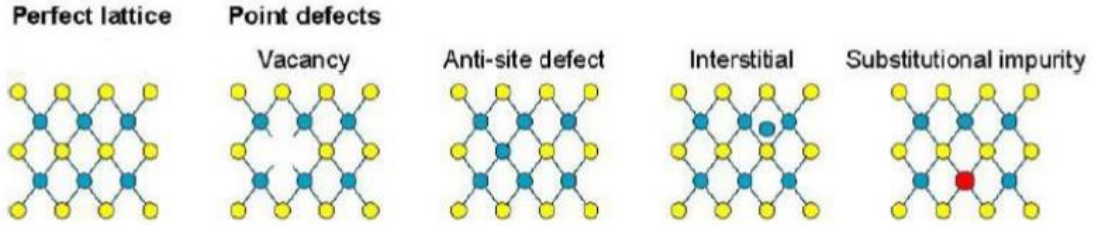
Ακόμα, οι διαστάσεις του περοβσκίτη προκαλούν αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή. Ανάλογα το υλικό, η τρισδιάστατη δομή μπορεί να προκαλέσει διαπλάτυνση της ζώνης σθένους, επομένως μείωση του διάκενου και της φωταύγειας, σε σχέση με τη δυσδιάστατη δομή. [44]. Αύξηση της διάστασης συνεπάγεται αύξηση του κβαντικού πηγαδιού, ασθενότερη δεσμική ενέργεια εξιτονίων και συνεπώς, αύξηση του ενεργειακού χάσματος και μετακίνηση της κορυφής της φωταύγειας σε μικρότερες ενέργειες (red-shift).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη φωταύγεια είναι η θερμοκρασία και οι συνθήκες παρασκευής του εκάστοτε περοβσκίτη. Παραδείγματος χάριν, τα διάκενα των $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, και $FAPbBr_3$ (με MA συμβολίζεται το μεθυλαμόνιο $CH_3NH_3^+$ και με FA το φορμαμιδίνιο $NH_2CH = NH_2^+$) παρουσιάζουν ανώμαλη συμπεριφορά με μετατόπιση σε υψηλές ενέργειες (blue-shift) με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 15 στους 300K, που προκύπτει από τη σταθεροποίηση του μέγιστου της ζώνης σθένους. [45]

2.4 Παθητικοποίηση Ατελειών Περοβσκιτικών υμενίων

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει μετά τη δημιουργία των υμενίων παρατηρούνται ορισμένες ατέλειες στη δομή του περοβσκίτη. Οι ατέλειες αυτές ευθύνονται για μείωση της έντασης της φωταύγειας και κατά συνέπεια για τους πιο γρήγορους ρυθμούς αποδιέγερσης (decay rates). Τα σημεία ατελειών στον περοβσκίτη είναι υπεύθυνα για τη μη ακτινοβολητική επανασύνδεση. Στον υβριδικό περοβσκίτη ($MAPbI_3$) τον οποίο μελετάμε στη συγκεκριμένη εργασία η κύρια πηγή μη ακτινοβολητικής επανασύνδεσης λόγω ατελειών είναι Shockley–Read–Hall (SRH) τύπου. Πιο αναλυτικά ένα ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την κατάσταση της παγίδας, με την τελευταία να μην μπορεί να δεχθεί άλλο ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει την παγίδα, σε ένα δεύτερο βήμα, αποδιεγείρεται σε μια κενή κατάσταση της ζώνης σθένους ολοκληρώνοντας έτσι τη διαδικασία επανασύνδεσης.[46]

Οι ατέλειες στη δομή των υβριδικών περοβσκιτών είναι σημειακής φύσης και τυπικά δημιουργούνται λόγω της παρουσίας ή της απουσίας ατόμων σε σημεία που αντίστοιχα θα έπρεπε ή δεν θα έπρεπε να υπάρχουν τα συγκεκριμένα άτομα

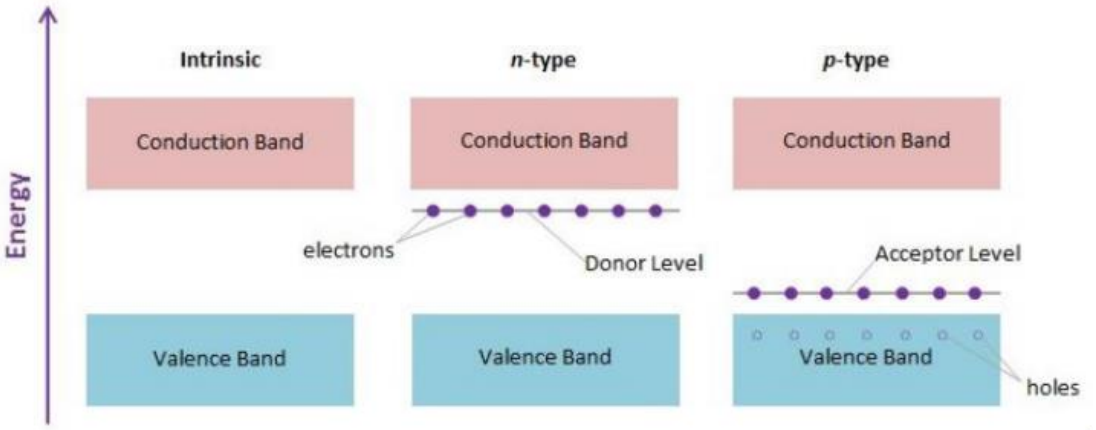


Σχήμα 2.4.1 *: Ιδανικό πλέγμα και 4 βασικά είδη ατελειών σε ημιαγωγούς. Ατέλειες κενών θέσεων , ατέλειες σε ενδόθετες (interstitial) πλεγματικές θέσεις και αντικατάσταση ανιόντων/κατιόντων* [46]

Μεγάλο μέρος των ατελειών μπορούν να λειτουργήσουν ως 'παγίδες' φορέων ή εξιτονίων, δηλαδή σημεία όπου το δυναμικό παρουσιάζει τοπικό ελάχιστο και καινούριες ενεργειακές καταστάσεις δημιουργούνται συνήθως οι οποίες βρίσκονται εντός του ενεργειακού χάσματος αν και φυσικά μπορούν να βρίσκονται και εντός των ζωνών σθένους ή αγωγιμότητας. Ένα παράδειγμα ατελειών είναι οι προσμίξεις που μέσω της παρουσίας ατόμων με διαφορετικό σθένος από του καθαρού κρυστάλλου, δημιουργούν καινούριες καταστάσεις. Αν το σθένος των ατόμων που προστίθενται στο υλικό είναι μεγαλύτερο από το σθένος των ατόμων που αντικαθιστούν στον καθαρό κρύσταλλο, η πρόσμιξη είναι τύπου n (και το υλικό ονομάζεται δότης) ενώ αν είναι μικρότερο η πρόσμιξη είναι τύπου p (και το υλικό ονομάζεται δέκτης).

Οι προσμίξεις μπορούν να αλλάξουν δραστικά τη συμπεριφορά των ημιαγωγών, καθώς η παρουσία των καταστάσεων που δημιουργούν στο ενεργειακό χάσμα μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αγωγιμότητα αυτών των υλικών. Με προσμίξεις τύπου n οι ενεργειακές καταστάσεις που δημιουργούνται είναι ενεργειακά κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας ενώ με προσμίξεις τύπου p οι καινούριες ενεργειακές καταστάσεις είναι ενεργειακά πάνω από την ζώνη σθένους.

Οι προσμίξεις μπορεί μεν να οφείλονται στην ανάπτυξη του υλικού, αλλά αντιθέτως μπορεί και να οφείλονται στην σκόπιμη προσθήκη ατόμων διαφορετικού σθένους στον κρύσταλλο για την δημιουργία επιπλέον ενεργειακών καταστάσεων.



Σχήμα 2.4.2 *: Ενεργειακές καταστάσεις λόγω προσμίξεων.*

Στον περοβσκίτη που μελετάμε ($MAPbI_3$) υπάρχουν 12 ατέλειες σε διαφορετικές θέσεις [47] :

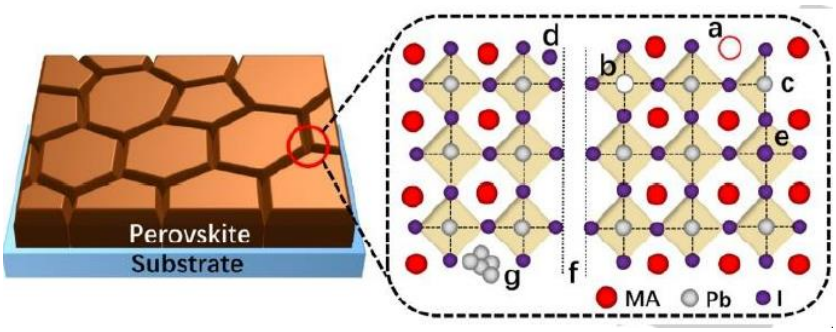
i. 3 είδη πλεγματικών κενών θέσεων (V_{MA} , V_{Pb} , V_I)

ii. 3 είδη ατελειών σε ενδόθετες (interstitial) πλεγματικές θέσεις (MA_i, Pb_i, I_i)

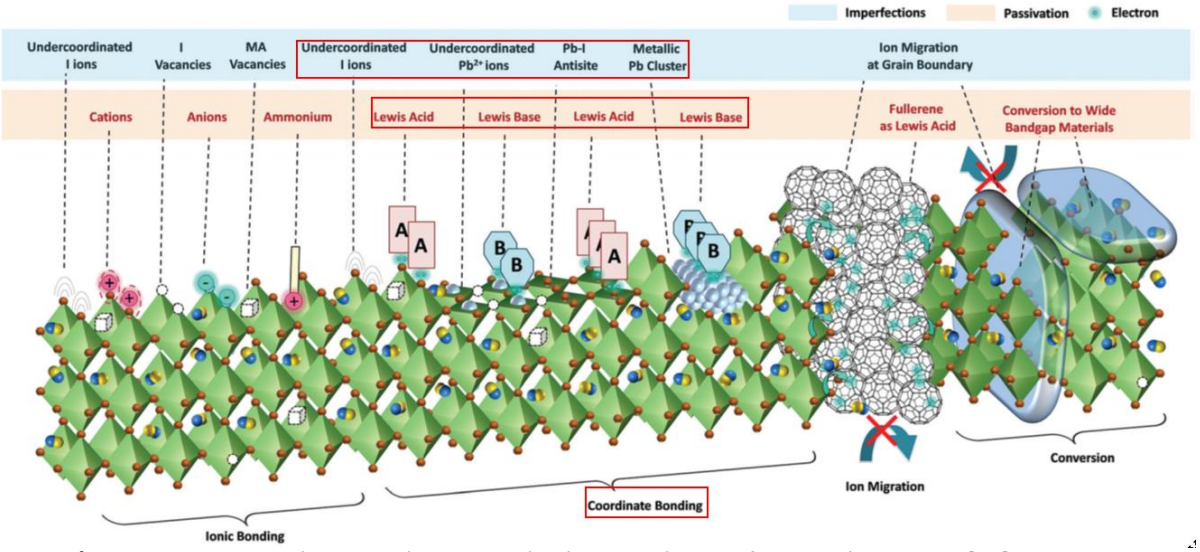
iii. 2 είδη από αντικατάσταση (substitution) κατιόντων (MA_{Pb}, Pb_{MA})

iv. και 4 είδη από αντικατάσταση ανιόντων/κατιόντων (antisite substitutions) (MA_I, Pb_I, I_{MA}, I_{Pb}).

Για την παθητικοποίηση (passivation) των παραπάνω ατελειών μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε διάφορες μεθόδους όπως είναι ο ομοιοπολικός δεσμός (co-ordinate bonding) με τη χρήση βάσης ή οξέος κατά Lewis. Οι βάσεις (Lewis base) λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων ενώ τα οξέα (Lewis acids) λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Μια ακόμη μέθοδος είναι με ιοντικό δεσμό δηλαδή με την προσθήκη ενός κατιόντος ή ανιόντος.[48]

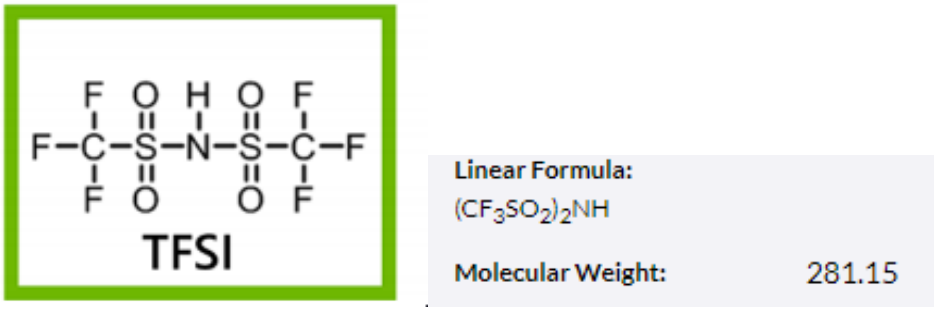


Σχήμα 2.4.3 *: Αναπαράσταση των ατελειών στον περοβσκίτη $MAPbI_3$: α) MA^+* κενές θέσεις *, β) Pb^{2+} κενές θέσεις , γ) αδέσμευτα Pb^{2+} , δ) ενδόθετες ατέλειες I^- , ε) Pb-I* αντικατάσταση ανιόντων/κατιόντων *, ζ) όρια κόκκων και η) επιφανειακές νιφάδες Pb.* [48]



Σχήμα 2.4.4 *: Σχηματική αναπαράσταση ατελειών και τρόποι παθητικοποίησης τους.*[47]

Στη συγκεκριμένη εργασία ο μηχανισμός που επιλέξαμε για την παθητικοποίηση των ατελειών του περοβσκίτη μας ($MAPbI_3$) ήταν ένα Lewis Acid. Επιλέξαμε ένα υπερ-οξύ με ονομασία TFSI (superacid) το οποίο και λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων και στοχεύει σε δύο ειδών ατέλειες όπως φαίνεται και στο σχήμα (undercoordinated I ions , Pb-I Antisite).



Σχήμα 2.4.5 : Μοριακός και χημικός τύπος του TFSI.

Το συγκεκριμένο μόριο δεν έχει χρησιμοποιηθεί για παθητικοποίηση σε περοβσκίτες αλογονιδίου, επομένως η παρούσα εργασία είναι πρώτη εφαρμογή του TFSI για παθητικοποίηση ατελειών σε αλογονούχες περοβσκιτικές δομές.

Η μόριο του TFSI έχει χρησιμοποιηθεί μόνο για παθητικοποίηση σε θειούχες ενώσεις και πιο συγκεκριμένα σε μονά στρώματα (monolayers) : Molybdenum disulfide (MoS_2) και Tungsten disulfide (WS_2).

2.5 Εφαρμογές περοβσκιτών

Οι ιδιαίτερες ιδιότητες καθώς και η ευελιξία της δομής των περοβσκιτών, τους καθιστούν ενδιαφέροντες όχι μόνο για ακαδημαϊκούς σκοπούς αλλά και βιομηχανικά. Συγκεκριμένα, έχουν εδραιώσει τη θέση τους ως εξαιρετικά οπτοηλεκτρονικά υλικά με φωτοβολταϊκή απόδοση που αγγίζει το 26% ενώ έχουν παρουσιάσει υποσχόμενα δείγματα ως δίοδοι εκπομπής φωτός, λέιζερ και τρανζίστορ φωτοεκπομπής. Οι συσκευές εκπομπής φωτός επόμενης γενιάς θα διαχωρίζονται με βάση: (1) την υψηλή απόδοση, υψηλή ποιότητα χρώματος και (2) την χαμηλού κόστους σύνθεση και επεξεργασία. [49]

<u>Περοβσκίτες σε φωτοβολταϊκές διατάξεις</u>

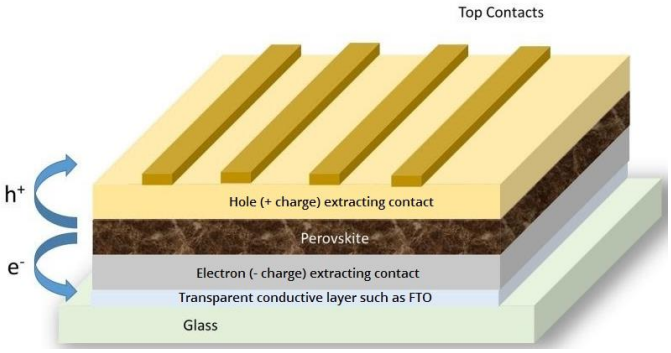
Το 2009 και το 2006, οι Miyasaka et al. χρησιμοποίησαν οργανομεταλλικούς περοβσκίτες $CH_3NH_3PbI_3$ και $CH_3NH_3PbBr_3$ σε φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά κελιά με χρωστική (DSSC) και κατάφεραν να μετρήσουν απόδοση 3.8% και 2.6%, αντίστοιχα. Με τη χρήση νανοσωματιδίων $CH_3NH_3PbI_3$ και επιφάνειες κατεργασμένες με TiO2, το 2011 οι Park et al. πέτυχαν απόδοση 6.5%. Το 2012, λόγω προβλημάτων φθοράς εξαιτίας του υγρού ηλεκτρολύτη, οι Park και Gratzel et al. χρησιμοποίησαν στερεό spiro-MeOTAD γεγονός που επέφερε απόδοση 9.7%. Χρησιμοποιώντας παρόμοια αρχιτεκτονική, οι Lee και Snaith et al. πέτυχαν απόδοση 7.6%. Αργότερα, διαπίστωσαν πως θα μπορούσαν να επιτύχουν απόδοση στο 10.9% με αλλαγή του ηλεκτρικά αγώγιμου TiO_2 με τον ηλεκτρικό μονωτή Al_2O_3. Παρόλο που υπάρχει ακόμη η αβεβαιότητα σχετικά με την υπεροχή του Al_2O_3 έναντι του TiO_2, αυτή η ανακάλυψη οδήγησε στη σκέψη πως οι περοβσκίτες εμφανίζουν ικανοποιητικές ηλεκτρικές ιδιότητες μεταφοράς φορτίου. Οδηγούμενοι από αυτό, οι Liu και Snaith et al., έφτιαξαν μία επίπεδη ετεροεπαφή περοβσκίτη με την τεχνική της εναπόθεσης ατμών. Το φωτοβολταϊκό αυτό στοιχείο, δεν περιείχε κανένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό εκτός από ένα στρώμα TiO_2, παρόμοιο με τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτού υμενίου. Με αυτόν τον τρόπο, η απόδοση εκτινάχθηκε στο 15.4%. Στις μέρες μας η απόδοση αγγίζει το 26% το οποίο είναι εντυπωσιακό αν αναλογιστεί κανείς πόσο λίγο χρονικά διάστημα γίνεται έρευνα σε αυτά τα υλικά. [52]

Η κύρια δομή μιας ΗΚΠ είναι μονολιθικού τύπου, δηλαδή απαιτείται η χρήση ενός μόνο αγώγιμου υποστρώματος πάνω στο οποίο γίνεται η εναπόθεση όλων των υμενίων.

- Αρχικά εναποτίθεται το υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων (ΥΜΗ) (Electron Transport Layer - ETL), ακολουθεί το υμένιο του περοβσκίτη και στη συνέχεια η επίστρωση του υλικού μεταφοράς οπών (ΥΜΟ) (Hole Transport Layer – HTL).
- Πάνω από το υλικό μεταφοράς οπών δημιουργείται επαφή μετάλλου (θετικό ηλεκτρόδιο) με σκοπό την αποδοτική συλλογή των φορτίων.

Βασικά είδη ηλιακών κυψελίδων περοβσκιτών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες :

- Λεπτού ομοιόμορφου υμενίου (planar perovskite solar cells, PPSCs)
- Μεσοπορώδους υμενίου (mesoporous perovskite solar cells, m-PSCs)



Σχήμα 2.5.1 *: Αναπαράσταση ηλιακής κυψελίδας περοβσκίτη.*

Ως απόδοση ορίζεται ο λόγος της ενέργειας που παράγεται προς την ενέργεια που απορροφάται από τον ήλιο. Ειδικότερα, μπορεί να εκφραστεί ως το μέρος της ηλιακής ενέργειας που μετατρέπεται σε ηλεκτρική :

$$n = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} \qquad (1)$$

Όπου Ρεύμα Βραχυκυκλώματος I_{SC} , Τάση Ανοιχτού Κυκλώματος V_{OC} και Παράγοντας Πλήρωσης – Fill Factor (FF).

<u>Συσχέτιση Φωτοφωταύγειας και απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων</u>

Η απόδοση των ηλιακών κυψελίδων εξαρτάται από τον παράγοντα πλήρωσης (fill factor) και από την τάση ανοιχτού κυκλώματος (Voc). Οι μετρήσεις Φωτοφωταύγειας παρέχουν πληροφορία σχετικά με την τάση ανοιχτού κυκλώματος.

Ο τρόπος σύνδεσης της Φωτοφωταύγειας με την τάση γίνεται μέσω της QFLS (Quasi Fermi level splitting) η οποία είναι η διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi της ΖΣ και του επιπέδου Fermi της ΖΑ (ΔE_F) . Επομένως ο τύπος που συνδέει το μεγέθη αυτά είναι [51] :

$$V_{OC} = \Delta E_F / q \qquad (2)$$

Η ροή εκπομπής φωτονίων δίνεται από τον τύπο :

$$\Phi_{eq}(E) = A(E)\Phi_{BB}(E) \approx A(E)\frac{E^2}{4\pi^2 h^3 c^2} e^{-\frac{E}{k_B T}} \qquad (3)$$

Βρίσκοντας λοιπόν την παράγωγο της ροής εκπομπής φωτονίων :

$$F_{eq} = \int \Phi_{eq}(E) dE = B \times np = B \times n_i^2 \qquad (4)$$

Υπό τη διέγερση από τον ήλιο ή από το Laser η συγκέντρωση των φορέων αυξάνεται και περιγράφεται από τον παρακάτω τύπο της QFLS :

$$F_{PL} = B \times np = B \times n_i^2 e^{\Delta E_F / k_B T} \qquad (5)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις καταλήγουμε στη ροή εκπομπής φωτονίων υπό διέγερση:

$$\Phi_{PL}(E) \approx A(E)\Phi_{BB}(E)e^{\frac{\Delta E_F}{k_B T}} \qquad (6)$$

$$\approx A(E)\frac{E^2}{4\pi^2 h^3 c^2}\ e^{-\frac{E-\Delta E_F}{k_B T}} \qquad (7)$$

Συμπερασματικά η απόλυτη κανονικοποιημένη Φωτοφωταύγεια (PL) μας παρέχει το φάσμα ροής των φωτονίων το οποίο από τους παραπάνω τύπους μας δίνει την QFLS. Ξέροντας λοιπόν τη QFLS βρίσκουμε τον παράγοντα τάσης ανοιχτού κυκλώματος (Voc).

Έτσι λοιπόν η Φωτοφωταύγεια συνδέεται με τη τάση ανοιχτού κυκλώματος (Voc) η οποία όπως φαίνεται και στο τύπο (1) επηρεάζει εν τέλη και την τελική απόδοση της ηλιακής μας κυψελίδας.

Η εξάρτηση αύτη της Φωτοφωταύγειας με την απόδοση της ηλιακής κυψελίδας δεν είναι γραμμική. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες οι οποίοι μπορεί να επηρεάζουν την τελική απόδοση του κελιού μας και εν τέλη μπορεί να μην έχουμε την αναμενόμενη αύξηση που θα περιμέναμε λόγω Φωτοφωταύγειας.

Περοβσκιτικοί δίοδοι εκπομπής φωτός (PeLED)

Παρόλο που τα ανόργανα LED έχουν αλλάξει το τεχνητό φως και έχουν επιτύχει σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, αυτού του είδους οι ημιαγωγοί βασίζονται σε υψηλής θερμοκρασίας και υψηλού κόστους διαδικασία παραγωγής μέσω της επιταξιακής ανάπτυξης σε εύθραυστες επιφάνειες. Ο επικρατέστερος αντίπαλος αυτών των ημιαγωγών είναι οι οργανικοί φωτοδίοδοι εκπομπής φωτός (OLED) καθώς και οι φωτοδίοδοι από κολλοειδείς κβαντικές τελείες (QLED). Τα QLEDs περιορίζονται από αυξημένη μη ακτινοβολητική επανασύνδεση φορέων που οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση επιφανειακών ατελειών. Εν αντιθέσει τα OLEDs ενώ έχουν εμπορικές εφαρμογές, η μέθοδος παραγωγής τους είναι απαγορευτική για μαζική παραγωγή.

Με γνώμονα τα παραπάνω, οι μεταλλικοί περοβσκίτες αλογόνου έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των OLED και των QLED. Στις περοβσκιτικές διόδους εκπομπής φωτός (PeLEDs), το στρώμα εκπομπής μπορεί να αποτελείται από 3D στρώματα ή νανοδομημένους περοβσκίτες μεταξύ των στρωμάτων μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών. Η απόδοση των PeLEDs έχει παρουσιάσει πρόοδο από λιγότερο του 1% έως πάνω από 8% εξωτερική κβαντική απόδοση (EQE) σε λιγότερο από δύο χρόνια. [50]

Περοβσκίτες ως αισθητήρες

Ο σχεδιασμός συσκευών αισθητήρων εξαρτάται από τον τελικό σκοπό της συσκευής. Για παράδειγμα, αισθητήρες βασισμένοι στους περοβσκίτες $LaTiO_3$-Ag χρησιμοποιούνται για την ακριβή μέτρηση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα, οι οποίοι μάλιστα λειτουργούν καλύτερα έναντι των αισθητήρων με βάση ένζυμα. Επιπλέον εφαρμογές είναι: ανίχνευση υδρογόνου, αισθητήρες CO_2 υψηλών θερμοκρασιών, εκλεκτικοί αισθητήρες μικτών αερίων, αισθητήρες αμινοξέων με χαμηλά όρια ανίχνευσης καθώς και αισθητήρες με βάση το λανθάνιο για την ανίχνευση NOx..[53]

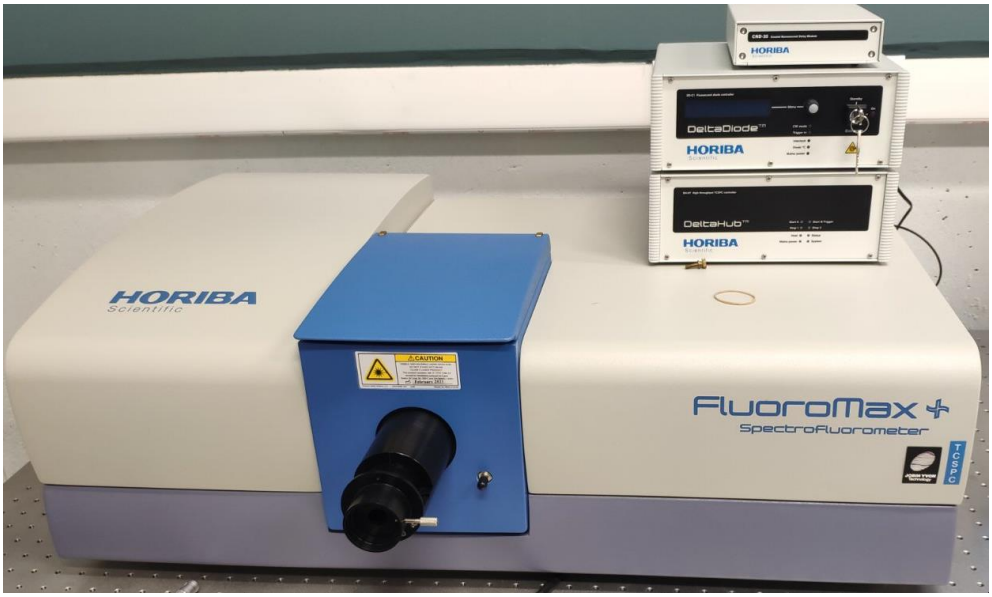
Περοβσκίτες για φωτοκατάλυση

Η αναζήτηση για καταλύτες χαμηλού κόστους οδηγεί στα περοβσκιτικά υλικά ως την πιο ελπιδοφόρα λύση. Λόγω της δομής τους, μπορούν να αποτελέσουν καταλύτες αντιδράσεων, όπως η οξείδωση τοξικών υδρογονανθράκων και του CO, η αναγωγή του NOx για χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία, και η ηλεκτροκατάλυση του οξυγόνου για χρήση ως ανανεώσιμο καύσιμο. [54]

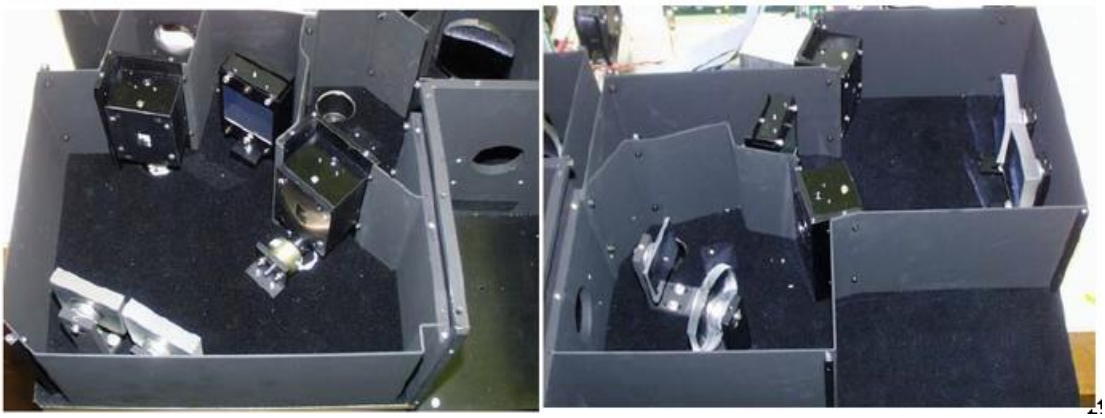
3 Πειραματικές Διατάξεις

3.1 Φασματοφωτόμετρο φωτοφωταύγειας

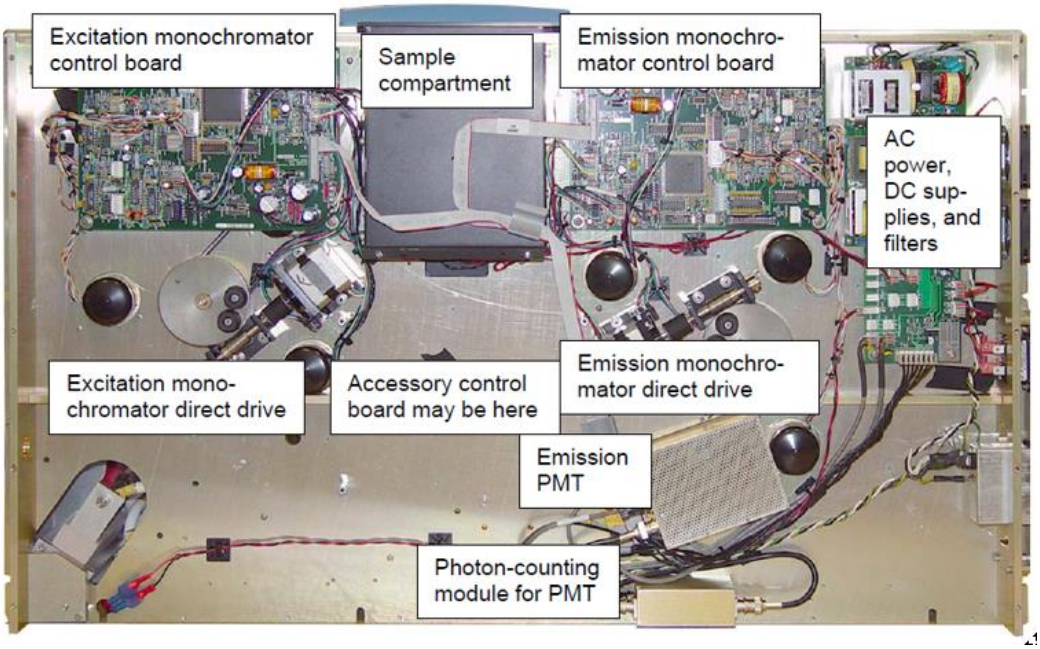
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν αυτή του φασματοφωτομέτρου φωτοφωταύγειας και η οποία αποτελείται από μία λάμπα xenon με την οποία γίνεται διέγερση του υλικού. Η λάμπα ρυθμίζεται στο επιθυμητό μήκος κύματος διέγερσης σε ένα εύρος από 300-800nm. Έτσι προσφέρουμε φωτόνια στο δείγμα μας και ο μονοχρωμάτορας εκπομπής λαμβάνει τις ενέργειες στις οποίες επανεκπέμπει φωτόνια καθώς και την ένταση της φωταύγειας και αποτυπώνονται σε διάγραμμα (ένταση – μήκος κύματος).[55]



Εικόνα 3.1.1 *: Οπτικό φασματοφωτόμετρο (Horiba)*



Εικόνα 3.1.2 *: Μονοχρωμάτορας διέγερσης.* *Μονοχρωμάτορας εκπομπής.*[55]



Εικόνα 3.1.3 *: Ηλεκτρονικά συστήματα κάτω από την οπτική πλατφόρμα.*

Εικόνα 3.1.4 *: βάση στήριξης στερεών δειγμάτων*

Φωτοφωταύγεια στάσιμης κατάστασης (Steady-state PL)

Η φωτοφωταύγεια στάσιμης κατάστασης μας παρέχει πληροφορία του εντοπισμού των ενεργειών επαναεκπομπής φωτονίων μετά από τη διέγερση του υλικού μας. Επιλέγοντας μια περιοχή ενεργειών μπορούμε μέσω του φάσματος να διαπιστώσουμε σε ποιες ενέργειες και κατ' επέκταση σε ποια μήκη κύματος θα επανεκπέμψει αυτό φωτόνια. Επιπλέον μπορούμε να βρούμε και τον αριθμό των φωτονίων που εκπέμπονται , δηλαδή την ένταση της φωτοτοφωταύγειας. Διεγείροντας το υλικό μας με ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος δηλαδή με φωτόνια μεγάλης ενέργειας κύματος παίρνουμε επαναεκπομπή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και άρα σε μικρότερες ενέργειες.

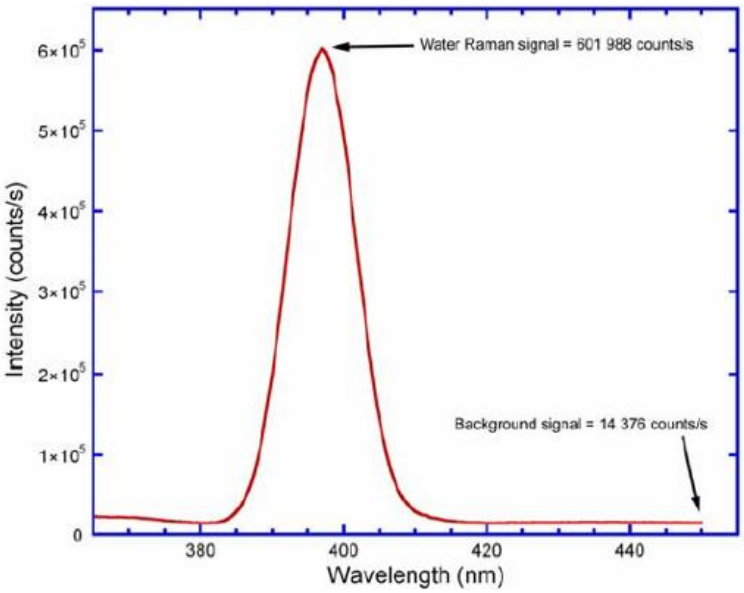
Διαδικασία Μέτρησης

Τοποθετήσαμε το υμένιο μας στη ειδική βάση για στερεά δείγματα και το ρυθμίσαμε με κατάλληλη γωνία ώστε να αποφύγουμε φαινόμενα ανάκλασης που θα μας έδιναν λανθασμένο σήμα.

Διεγείρουμε το υλικό μας με κατάλληλο μήκος κύματος συγκεκριμένα 450nm για τα υμένια μας. Αφαιρώντας το υπόβαθρο ξεκινήσαμε τις μετρήσεις μας. Εφαρμόσαμε τις ίδιες συνθήκες σε όλα τα πειράματά μας ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα.

Αφού λαμβάνουμε τις μετρήσεις από τον ανιχνευτή με τη βοήθεια του προγράμματος OriginPro κάνουμε την ανάλυση των δεδομένων. Η ανάλυση των δεδομένων περιλαμβάνει τέσσερα στάδια, (1) την αφαίρεση του υποβάθρου από τις μετρήσεις, (2) την κανονικοποίηση τους ως προς την απορρόφηση του φωτός της δέσμης της λάμπας xenon από το δείγμα και (3) την σχεδίαση των γραφικών Intensity PL = f(λ) (όπου Intensity PL η ένταση της φωτοφωταύγειας) και (4), την ανάλυση των χαρακτηριστικών κορυφών που περιέχουν τα φάσματα φωταύγειας μέσω γκαουσιανών καμπυλών προσαρμογής που παρέχει το πρόγραμμα Origin. Από τις γραφικές παίρνουμε πολλές σημαντικές πληροφορίες. Οι πληροφορίες προέρχονται από την ανάλυση του φάσματος της φωτοφωταύγειας και τα χαρακτηριστικά του. Η σημαντικότερη είναι το μέγιστο της γκαουσιανής το οποίο μας δείχνει το μήκος κύματος εκπομπής του δείγματος μας και, τη μετατόπιση stokes (stokes shift). Ο αριθμός των γκαουσιανών καμπύλων προσαρμογής της γραφικής, μας δίνει πληροφορίες για τον αριθμό και την φύση των ακτινοβολητικών διεργασιών και την φασματική περιοχή που καθεμιά από αυτές λαμβάνουν χώρα.

Παράδειγμα μέτρησης :



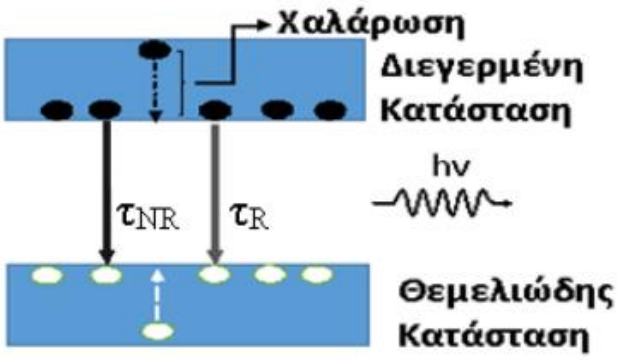
Σχήμα 3.1.1 *: Φάσμα χρονοανεξάρτητης φωτοφωταύγειας σε υγρό δείγμα και το οποίο το χρησιμοποιούμε για να γίνει η βαθμονόμηση (calibration).*

Χρονικά εξαρτημένη φωτοφωταύγεια

Η χρονικά εξαρτημένη φωτοφωταύγεια αποτελεί μια παραλλαγή της συμβατικής μέτρησης φωτοφωταύγειας στάσιμης κατάστασης. Χρησιμοποιείται για την μέτρηση των ρυθμών αποδιέγερσης (decay rates) και τον υπολογισμό των χρόνων ζωής των φωτοδιεγερμένων καταστάσεων ενός υλικού. Για αυτό το είδος μέτρησης το δείγμα διεγείρεται από ένα παλμικό laser, του οποίου το πλάτος του παλμού είναι τυπικά μικρότερο από τον χρόνο ζωής των διεγερμένων φορέων του δείγματος. Η αποδιέγερση καταγράφεται από ένα υψηλής ταχύτητας ανιχνευτικό σύστημα το οποίο επιτρέπει μετρήσεις στη κλίμακα των δεκάδων ps.[56] Με την μέτρηση χρονική ανάλυσης μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες οι οποίες χάνονται κατά τη διάρκεια της μέτρησης της στάσιμης κατάστασης, όπως για παράδειγμα η μέτρηση ενός ή περισσοτέρων ρυθμών μηχανισμών αποδιέγερσης και γενικά η παρακολούθηση της δυναμικής εξέλιξης της φωτοφωταύγειας. Στη παρούσα εργασία για μέτρηση των χρόνων ζωής χρησιμοποιήθηκε η τεχνική Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC).

Θεωρητικό υπόβαθρο

Η θεωρία πίσω από τη μέτρηση TRPL βασίζεται σε διαδικασίες απορρόφησης, αυθόρμητης εκπομπής και εξαναγκασμένης εκπομπής οι οποίες και χαρακτηρίζονται από τις σταθερές του Αϊνστάιν. Η σταθερά της αυθόρμητης εκπομπής δίνει την πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο που βρισκόταν στην διεγερμένη κατάσταση να μεταπέσει στην θεμελιώδη εκπέμποντας ένα φωτόνιο ανά μονάδα χρόνου. Ο αριθμός των φωτονίων που εκπέμπονται θα είναι ανάλογος του αριθμού στην διεγερμένη κατάσταση.[57]



Σχήμα 3.1.2 *: Σχηματική αναπαράσταση ακτινοβολητικής και μη ακτινοβολητικής αποδιέγερσης.*

Η εξίσωση που δίνει τον ρυθμό αποδιέγερσης των N_2 (αριθμός ατόμων που βρίσκονται στην διεγερμένη κατάσταση) δίνεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$ (1)

Στην πιο πάνω εξίσωση το αρνητικό πρόσημο προκύπτει από το ότι μιλάμε για αποδιέγερση, η σταθερά του Αϊνστάιν γράφεται A_{21} (η αποδιέγερση ξεκινά από την διεγερμένη κατάσταση 2 και καταλήγει στην θεμελιώδη κατάσταση (1)) και συμβολίζει την σύζευξη (coupling) της διεγερμένης κατάστασης με την θεμελιώδη ή με καταστάσεις προσμίξεων που δίνουν μη ακτινοβολητική αποδιέγερση.

Λύνοντας την εξίσωση (1) καταλήγουμε στις πιο κάτω εξισώσεις:

$N_2(t) = N_2(0)e^{-A_{21}t}$ (2)

$N_2(t) = N_2(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$ (3)

Όπου $\tau_R = \frac{1}{A_{21}}$ (4) είναι ο φυσικός χρόνος αποδιέγερσης από την διεγερμένη κατάσταση. Αυτός είναι και ο λόγος που οι γραφικές παραστάσεις προσομοίωσης που χρησιμοποιούμε στα δεδομένα που παίρνουμε από αυτή τη μέθοδο είναι τυπικά εκθετικές.

Αν υπάρχουν προσμίξεις ή ατέλειες ή άλλου είδους μη-ακτινοβολητικές διεργασίες τότε στην εξίσωση (1) προστίθεται αντίστοιχα ένας ή περισσότεροι όροι και έτσι ο ολικός χρόνος αποδιέγερσης προκύπτει μικρότερος άρα πιο γρήγορη αποδιέγερση (αύξηση του ρυθμού αποδιέγερσης).

Έτσι η εξίσωση (1) γράφεται ως :

$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}}$ (5) με τ_R να είναι ο φυσικός χρόνος ακτινοβολητικής αποδιέγερσης και τ_{NR} ο φυσικός χρόνος μη ακτινοβολητικής αποδιέγερσης ο οποίος καθορίζεται από τον πληθυσμό των φωνονίων και των αριθμό των παγίδων.

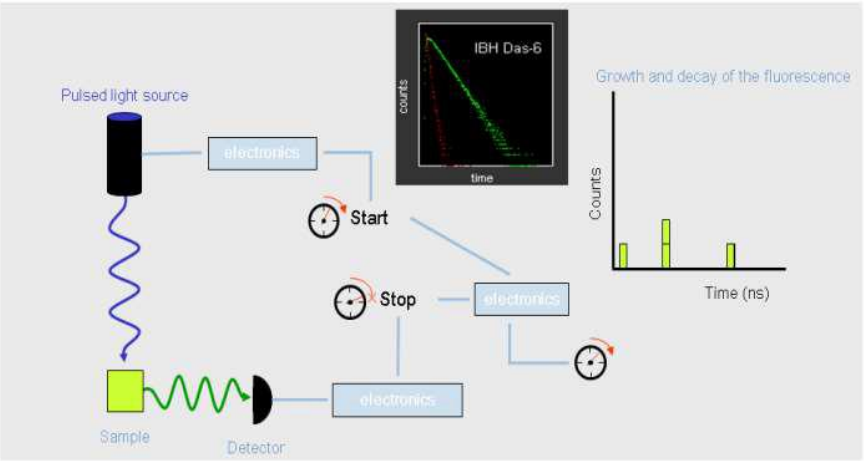
Γνωρίζοντας ότι το $1/\tau_R$ εκφράζει το ποσοστό ακτινοβολητικής αποδιέγερσης και το $1/\tau_{NR}$ το ποσοστό της μη ακτινοβολητικής αποδιέγερσης αντίστοιχα μπορούμε να βρούμε την ακτινοβολητική κβαντική απόδοση η οποία ορίζεται ως:

$$n_R = \frac{\rho\upsilon\theta\mu\acute{o}\varsigma\ \varepsilon\kappa\pi o\mu\pi\acute{\eta}\varsigma\ \alpha\kappa\tau\iota\nu o\beta o\lambda\acute{\iota}\alpha\varsigma}{o\lambda\iota\kappa\acute{o}\varsigma\ \rho\upsilon\theta\mu\acute{o}\varsigma\ \alpha\pi o\delta\iota\acute{\varepsilon}\gamma\varepsilon\rho\sigma\eta\varsigma}$$

Έτσι η ακτινοβολητική κβαντική απόδοση είναι $n_R = \frac{AN}{N\left(\frac{1}{\tau_R}+\frac{1}{\tau_{NR}}\right)}$ (6) και γνωρίζοντας από την εξίσωση (4) ότι τ_R = 1/A η εξίσωση (6) παίρνει την μορφή $n_R = \frac{1}{1+\frac{\tau_R}{\tau_{NR}}}$ (7)

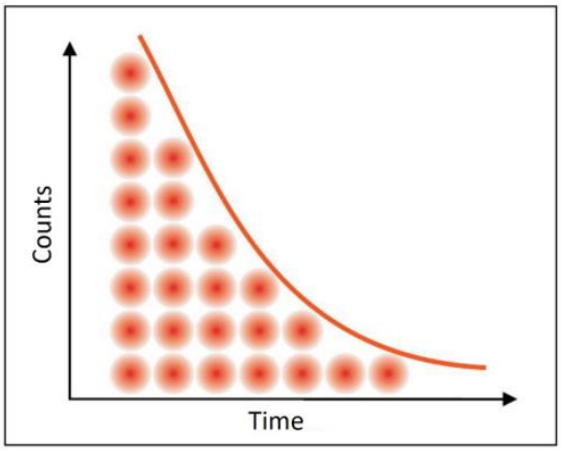
Η τεχνική Time Corelated Single Photon Counting (TCSPC)

TCSPC είναι μια τεχνική ψηφιακής καταμέτρησης που μετρά φωτόνια χρονικά συσχετισμένα με ένα σύντομο παλμό διέγερσης. Χρησιμοποιώντας μια πηγή παλμικού φωτός διεγείρουμε το δείγμα μας με υψηλό ρυθμό επανάληψης. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης δημιουργείται ένα ιστόγραμμα πιθανοτήτων, το οποίο συσχετίζει τον χρόνο μεταξύ του παλμού διέγερσης και της παρατήρησης του πρώτου φωτονίου φθορισμού. Για κάθε παλμό του laser μόνο το πρώτο φωτόνιο μπορεί να ανιχνευθεί. Μετράτε ο χρόνος μεταξύ του παλμού και του πρώτου φωτονίου και αποθηκεύονται στο ιστόγραμμα με τον x άξονα να είναι η χρονική διαφορά και ο y άξονας ο αριθμός των φωτονίων που ανιχνεύτηκαν σε αυτό το χρονικό διάστημα. Οι συνθήκες του πειράματος καθορίζονται έτσι ώστε πολύ λιγότερα από ένα φωτόνια να ανιχνεύονται σε κάθε παλμό. Αν ο ρυθμός ανίχνευσης είναι μεγαλύτερος το ιστόγραμμα τείνει σε μικρότερους χρόνους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως μόνο το πρώτο φωτόνιο ανιχνεύεται έτσι με ψηλό ρυθμό ανίχνευσης μόνο τα ‘‘γρήγορα’’ φωτόνια θα ανιχνεύονται χωρίς τα ‘‘αργά’ φωτόνια να έχουν ποτέ την δυνατότητα να ανιχνευτούν οδηγώντας σε λανθασμένη εκτίμηση του χρόνου ζωής της φωτοφωταύγειας [57].



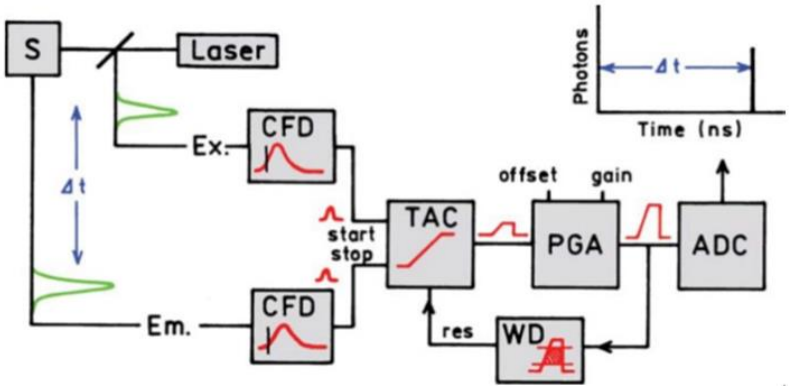
Σχήμα 3.1.3 : Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου TCSPC.

Όταν ένας παλμός εκπέμπεται από το Laser (Παλμική πηγή διέγερσης) ταυτόχρονα ξεκινά η μέτρηση του χρόνου από τη διάταξη. Ο παλμός διεγείρει το υπό μελέτη δείγμα και για τις συνθήκες που περιγράψαμε παραπάνω, κατά μέσο όρο ένα φωτόνιο εκπέμπεται από αυτό. Όταν το φωτόνιο ανιχνευθεί από τον ανιχνευτή ο χρόνος σταματάει αμέσως. Οι μετρήσεις καταγράφονται σε στο ιστόγραμμα counts= f(time).



Σχήμα 3.1.4 *: Ιστόγραμμα πρώτων φωτονίων συναρτήσει του χρόνου.*

Το πείραμα ξεκινά με τον παλμό διέγερσης και αμέσως στέλνεται ένα σήμα στα ηλεκτρονικά. Το σήμα περνά από ένα σταθερό κλασματικό διαχωριστή CFD (constant fraction discriminator) ο οποίος βρίσκοντας την κορυφή του παλμού μπορεί να μετρήσει με μεγάλη ακρίβεια τον χρόνο άφιξης του START. Το σήμα στη συνέχεια περνά από το μετατροπέα χρόνου-πλάτους TAC (time-to-amplitude converter) το οποίο παράγει ένα γραμμικά αυξανόμενο δυναμικό στην κλίμακα των ns. Σε ένα δεύτερο κανάλι ανιχνεύεται το πρώτο φωτόνιο και μετράται ο χρόνος άφιξης από τον CFD από όπου και στέλνεται ένα σήμα για να σταματήσει το TAC, (STOP) το οποίο πλέον περιέχει ένα δυναμικό ανάλογο του χρόνου καθυστέρηση Δt μεταξύ του σήματος διέγερσης και εκπομπής. Συνήθως η διαδικασία γίνεται ανάποδα, δηλαδή, ο πρώτο φωτόνιο ξεκινά το TAC, (START) και ο παλμός διέγερσης το σταματά (STOP) Το δυναμικό ενισχύεται από ένα προγραμματιζόμενο ενισχυτή απολαβής (programmable gain amplifier (PGA)) και μετατρέπεται σε αριθμητική τιμή με ένα αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα (analog-to-digital converter (ADC)) και αποθηκεύεται σαν ένα γεγονός στο ιστόγραμμα με τον μετρούμενο χρόνο.[57]

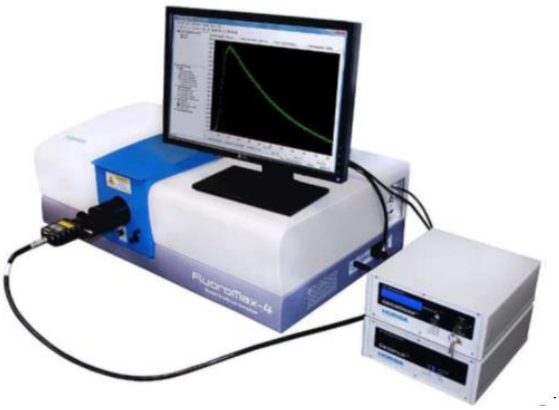


Σχήμα 3.1.5 *: Ηλεκτρονική διάταξη TCSPC.*

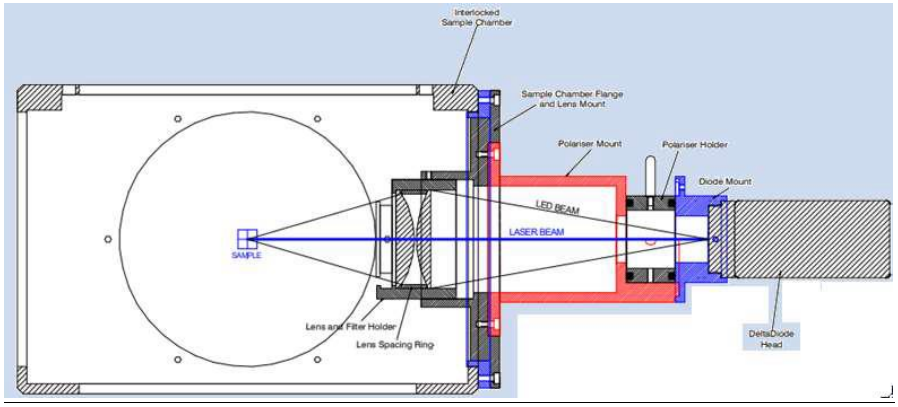
Το ιστόγραμμα δημιουργείται με πολλές επαναλήψεις τις ίδιας διαδικασίας Για αποφυγή σφαλμάτων στους κύκλους όπου δεν ανιχνεύεται κάποιο φωτόνιο το δυναμικό περιορίζεται σε ένα εύρος δυναμικού και αν ξεπεράσει αυτή την τιμή καταστέλλεται από ένα διαχωριστή παραθύρων (window discriminator (WD)).

Στην χρονοεξαρτώμενη (time-resolved) μέτρηση και συγκεκριμένα για την τεχνική TCSPC δεν χρειάζεται να διεγείρουμε το υλικό μας με τη λάμπα Xenon όπως κάναμε στη μέτρηση της στάσιμης φωτοφωταύγειας.
Όπως έχει ήδη αναφερθεί για την TCSPC τεχνική χρησιμοποιούμε μια πηγή laser και συγκεκριμένα για τη διάταξη της Horiba έχουμε την παρακάτω πηγή η οποία ονομάζεται DeltaDiode με χαρακτηριστικό peak στα 405nm.

Εικόνα 3.1.5 *: Παλμική δίοδος.* [58]



Εικόνα 3.1.6 *: πειραματική διάταξη TCSPC.*



Σχήμα 3.1.6 *: Σχηματική αναπαράσταση ακτινοβόλησης του δείγματος με Laser.*[58]

<u>Πειραματικός προσδιορισμός των ακτινοβολητικών διεργασιών</u>

Για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής των ακτινοβολητικών και μη-ακτινοβολητικών διεργασιών χρειάζεται περεταίρω ανάλυση των δεδομένων. Το δείγμα διεγείρεται από μία άπειρα απότομη παλμική πηγή (δ-συνάρτηση). Τότε ένας πληθυσμός ηλεκτρονίων n0 θα

διεγερθούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Ο διεγερμένος πληθυσμός αποδιεγείρεται με ένα ρυθμό k σύμφωνα με την σχέση [59-60]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -kn(t)$$

Όπου k ο ρυθμός αποδιέγερσης και n(t) ο αριθμός των διεγερμένων φορέων σε χρόνο t. η λύση της εξίσωσης δίνει μια μονοεκθετική συνάρτηση

$$n(t) = n_0 e^{-kt}$$

Ο ρυθμός k αποτελεί συνδυασμό των ρυθμών ακτινοβολητικής και μη διεργασίας $k=\Gamma+k_{nr}$. Όπου Γ ο ρυθμός ακτινοβολητικής διεργασίας και k_{nr} ο ρυθμός μη-ακτινοβολητικής διεργασίας. Μπορεί να οριστεί ο φυσικός χρόνος ζωής σε απουσία μη-ακτινοβολητικών διεργασιών $\tau_r = 1/\Gamma$. Στο πείραμα δεν καταγράφεται ο αριθμός των διεγερμένων φορέων, αλλά η ένταση του φθορισμού, η οποία είναι ανάλογη του n(t). Έτσι μπορεί η εξίσωση να γραφεί συναρτήσει της έντασης I(t) και η λύση της εξίσωσης θα δώσει [61] :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Όπου I_0 η ένταση σε χρόνο 0 και τ=1/k ο συνολικός χρόνος ζωής. Στην περίπτωση μας όπως και στις περισσότερες, δεν παρατηρείται μια μονοεκθετική συνάρτηση αλλά μια πολυεκθετική συνάρτηση της μορφής :

$$I(t) = \sum_{i=1} a_i \, e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

Όπου τα α_i είναι οι παράγοντες του εκθετικού και κανονικοποιούνται ώστε $\sum_i a_i = I_0$. Ο μέσος χρόνος ζωής των διεργασιών μπορεί να βρεθεί σταθμίζοντας τους χρόνους ζωής των εκθετικών με τους παράγοντες α_i από τη σχέση :

$$\tau_{ave} = \frac{\int_0^\infty tI(t)dt}{\int_0^\infty I(t)dt} = \frac{\sum_{i=1} a_i {\tau_i}^2}{\sum_{i=1} a_i \tau_i}$$

Από τα εκθετικά που παρατηρούνται στην εξίσωση κάποια οφείλονται σε ακτινοβολητικές διεργασίες και κάποια σε μη-ακτινοβολητικές διεργασίες με τους αντίστοιχους χρόνους ζωής τ_i. Στη περίπτωση μας η αποδιέγερση της φωτοφωταύγειας περιγράφεται αναπαραγώγιμα από δύο εκθετικά τα οποία ορίζουν δύο βασικούς τρόπους αποδιέγερσης των φωτοδιεγέρσεων στα υπό μελέτη δείγματα. Η σχέση που συνδέει τους χρόνους ζωής με την εσωτερική κβαντική απόδοση σε μονοεκθετική συνάρτηση προέρχεται από το λόγο του ρυθμού ακτινοβολητικής διεργασίας προς το ρυθμό της μη-ακτινοβολητικής διεργασίας [61]:

$$n = \frac{(dN(t)/dt)_{rad}}{(dN(t)/dt)_{total}} = -\frac{\Gamma N}{-(k_{nr} + \Gamma)N} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}}$$

Φυσικά αυτό συμβαίνει στην ιδανική περίπτωση ενός εκθετικού, σε αυτή την περίπτωση η ύπαρξη δύο εκθετικών με το κάθε ένα να έχει διαφορετικό παράγοντα (α_i περιπλέκει την

κατάσταση και η παραπάνω σχέση αδυνατεί να εκφράσει τα δύο εκθετικά. Εφόσον παρατηρούνται 2 εκθετικά και η ένταση είναι ανάλογη του αριθμού των διεγερμένων φορέων η λύση της εξίσωσης για 2 εκθετικά θα πρέπει να είναι :

$$n(t) = \sum_{i=1}^{2} n_i \, e^{-\frac{t}{t_i}}$$

Όπου τα τ_i θα είναι τα ίδια με τα μετρήσιμα, επίσης εισάγονται οι ποσότητες n_i και αντιστοιχούν σε αριθμό φορέων που ακολουθούν μια διεργασία αποδιέγερσης. Αν μία από αυτές τις διεργασίες είναι ακτινοβολητική τότε η κβαντική απόδοση σε μια πιο τυπική μορφή μπορεί να γραφεί ως :

$$n = \frac{n_{rad}}{n_0}$$

Όπου το n_{rad} ισούται με ένα από τους παράγοντες n_i. Επίσης όπως έχει αναφερθεί, ενώ η τιμή που μετριέται είναι ένταση I(t),, ταυτόχρονα είναι ανάλογη του αριθμού διεγερμένων φορέων n(t). Τότε εφόσον οι χρόνοι ζωής είναι ίδιοι οι παράγοντες των εκθετικών α_i θα είναι ανάλογοι των παραγόντων n_i και κάποιος από αυτούς θα αντιστοιχεί στον n_{rad}. Έτσι αν βρεθεί η ακτινοβολητική διεργασία μπορεί να υπολογιστεί η κβαντική απόδοση από τους παράγοντες των εκθετικών α_i.

$$n = \frac{a_{rad}}{\sum_{i=1}^{2} a_i}$$

3.2 Φασματοφωτόμετρο οπτικού-υπέρυθρου

Γενικά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, όπου ανήκει και η φασματοφωτομετρία UV-VIS, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων.

Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS στηρίζεται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Σε ένα δείγμα στο οποίο προσπίπτει ακτινοβολία εάν γνωρίζουμε την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 και μετρώντας την ένταση της διερχόμενης I από το δείγμα ακτινοβολίας και της ανακλώμενης I_r μπορούμε να βρούμε τη διαπερατότητα (τ), την ανακλαστικότητα (ρ) και την απορρόφηση (α) του υλικού το οποίο ακτινοβολείται.[69]

Η εύρεση αυτών γίνεται μέσω των τύπων :

$$\tau = \frac{I}{I_0} \;\; \kappa\alpha\iota \; \rho = \frac{I_r}{I_0}$$

$$\alpha = 1 - \tau - \rho$$

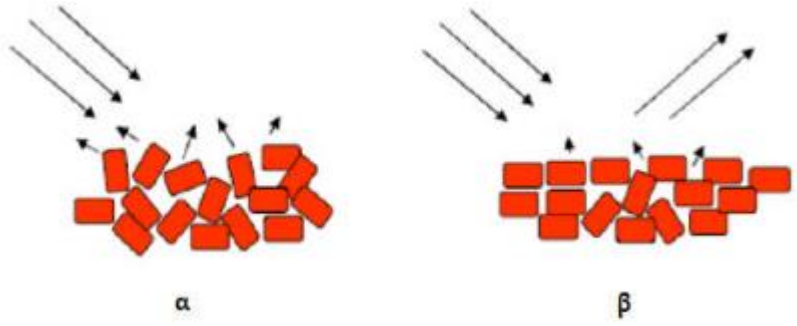
Το είδος της ανάκλασης εξαρτάται από τη δομή της επιφάνειας και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Έχουμε δύο κατηγορίες ανάκλασης:

Α) Κατοπτρική ανάκλαση πάνω σε λείες και επίπεδες επιφάνειες

Β) Διάχυτη ανάκλαση στην οποία συμβαίνουν πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχείες και θαμπές επιφάνειες.

Για την κατοπτρική ανάκλαση, από το νόμο του Snell έχουμε εξάρτηση της γωνίας διάθλασης από τη γωνία ανάκλασης και των δεικτών διάθλασης των δύο μέσων που διαχωρίζονται από την επιφάνεια πρόσπτωσης :

Στην διάχυτη ανάκλαση έχουμε διάφορες επιφανειακές δομές κάθε μία από τις οποίες ανακλά με διαφορετικό τρόπο την ακτινοβολία. Επίσης έχουμε και πιθανότητα εμφάνισης ατελειών στην επιφάνεια.



Σχήμα 3.2.1 *: α) Διάχυτη ανάκλαση σε κρυστάλλους τυχαίου προσανατολισμού και β) διάχυτη και κατοπτρική ανάκλαση σε κρυστάλλους που έχουν εξομαλυνθεί επιφανειακά.*

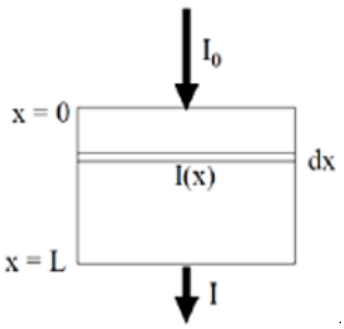
<u>Νόμος Beer-Lambert</u>

Θεωρούμε ένα αντικείμενο το οποίο απορροφά φως χωρίς να το σκεδάζει όταν εισέρχεται μέσα στην επιφάνειά του.

Η ένταση της ακτινοβολίας η οποία διέρχεται από το εσωτερικό της επιφάνειας μειώνεται σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$-\frac{dI}{dx} = KI \rightarrow \frac{dI}{I} = -Kdx \rightarrow \int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -K\int_{0}^{L} dx \rightarrow$$

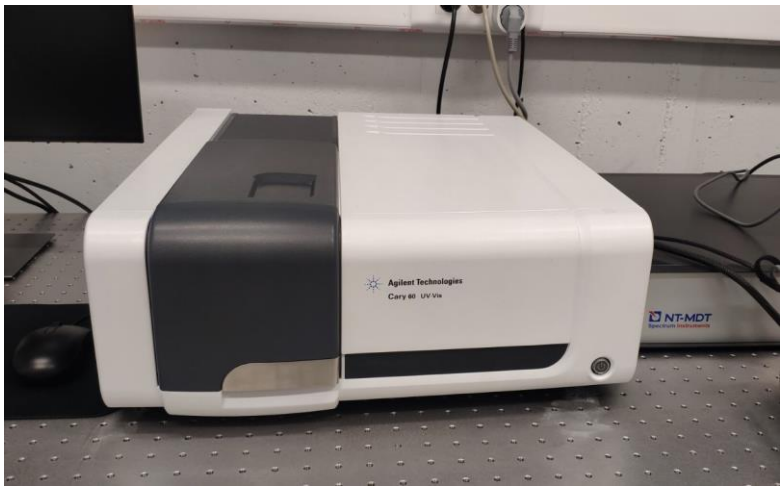
$$lnI - lnI_0 = -KL \rightarrow I = I_0 e^{-KL}$$



Σχήμα 3.2.2 *: Σύστημα Beer-Lambert.*

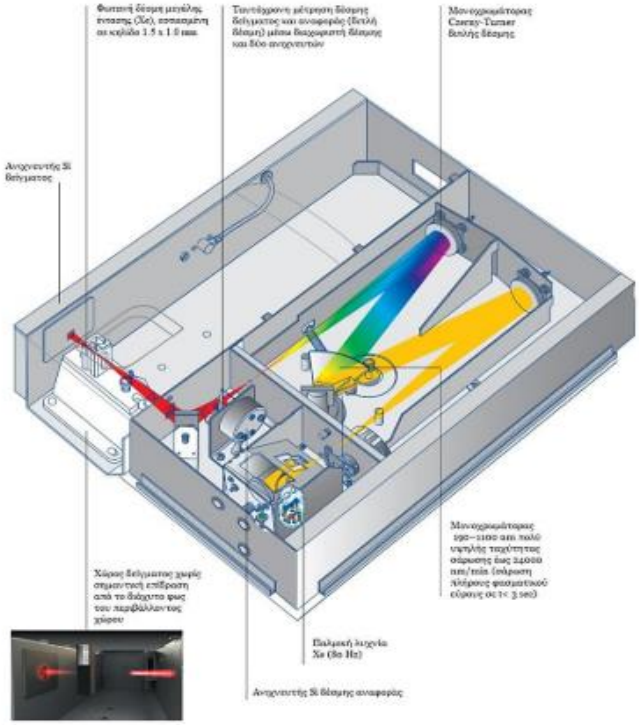
Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, ονομάζεται μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με λ_{max}. Η τιμή του λ_{max} είναι χαρακτηριστική της ουσίας, ενώ η ένταση της απορρόφησης φάσματος σχετίζεται με τη ποσότητα της ουσίας, άρα δίνει ποσοτική πληροφορία.[70]

Σε αυτή την εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με το φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 60 UV-vis όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα



Εικόνα 3.2.3 : *Φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 60.*

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από μία παλμική λυχνία Xe (80 Hz), μονοχρωμάτορα Czerny-Turner διπλής δέσμης που καλύπτει τη φασματική περιοχή 190–1100 nm με φασματική ανάλυση 1.5 nm, ολογραφικό φράγμα περίθλασης 1200 γραμμές/mm, δύο φωτοδιόδους πυριτίου ως ανιχνευτές για ταυτόχρονη μέτρηση της δέσμης δείγματος και δέσμης αναφοράς μέσω διαχωριστή δέσμης καθώς και ταχύτητα σάρωσης έως 24000 nm/min και μέγιστο ρυθμό 80 data points/sec. Το σχήμα 3.1.9 απεικονίζει το οπτικό σύστημα του φασματομέτρου. Η δέσμη φωτός εκπέμπεται παλμικά από τη λυχνία Xe (μεγάλη διάρκεια ζωής, αποφυγή επίδρασης του φωτός από τον περιβάλλοντα χώρο). Ύστερα από την ανάκλασή της σε κατοπτρική επιφάνεια προσπίπτει στο φράγμα περίθλασης στο οποίο πραγματοποιείται ο διασκεδασμός του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φράγμα έχει ένα μηχανοποιημένο πλέγμα που επιλέγει ένα κατάλληλο μήκος κύματος από το λευκό που εκπέμπεται από τη λυχνία. Το εύρος του μήκους κύματος για τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής είναι 190-1100nm. Ένα τμήμα της δέσμης ανακλάται από το διαχωριστή δέσμης και κατευθύνεται προς έναν ανιχνευτή αναφοράς που μετρά την ένταση αναφοράς (I_0). Το άλλο τμήμα της δέσμης κατευθύνεται στο δείγμα όπου εστιάζεται σε κηλίδα 1.5 x 1.0 mm και στη συνέχεια στον ανιχνευτή που μετρά την ένταση του φασματικού φωτός (I). Μετρώντας τις τιμές έντασης των δύο δεσμών I_0 και I σε διαφορετικά μήκη κύματος, μπορούν να υπολογιστεί η ποσοστιαία διαπερατότητα T% που προκύπτει από το νόμο των Lambert – Beer.



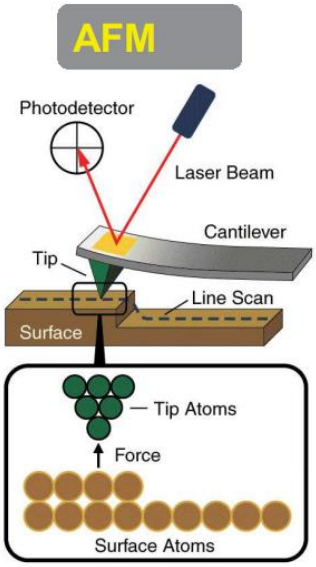
Σχήμα 3.2.4 *: Οπτικό σύστημα φασματοφωτόμετρου Agilent Cary 60.[71]*

3.3 Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης είναι τεχνική μικροσκοπίας με διακριτική ικανότητα της τάξης κλασμάτων του νανομέτρου, δηλαδή ατομικής κλίμακας με εφαρμογές σε βιολογία, επιστήμη πολυμερών, νανοτεχνολογία, ιατρική και άλλες.[62] Η αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης βασίζεται σε ατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται λόγω της αλληλεπίδρασης του δείγματος με την ακίδα του μικροσκοπίου.[63] Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής καθίσταται δυνατή η τοπολογική απεικόνιση του δείγματος σε 3 διαστάσεις, η μέτρηση των αναπτυσσόμενων δυνάμεων μεταξύ δείγματος και ακίδας και η χειραγώγηση ατόμων.[64]

Η μελέτη γίνεται με την χρήση μιας ακίδας, μήκους λίγων μικρομέτρων και διάμετρο μικρότερη από 10 nm, η οποία προσεγγίζει την υπό εξέταση επιφάνεια μέχρι να έρθει σε επαφή με αυτήν και να ασκηθεί μία δύναμη στο σημείο επαφής (Σχήμα 3.1.10). Η ακίδα (tip) είναι τοποθετημένη στο ελεύθερο άκρο ενός βραχίονα (cantilever) μήκους 100-200 μm. Ανάλογα με τη δύναμη που δέχεται η ακίδα, ο βραχίονας υφίσταται αντίστοιχη κάμψη. Μια δέσμη λέιζερ η οποία προσπίπτει στην ανακλαστική πλευρά του βραχίονα ανακλάται ανάλογα με την παραμόρφωση του βραχίονα και προσπίπτει κάθε φορά σε διαφορετική θέση ενός φωτοανιχνευτή. Το επαγόμενο ρεύμα καταγράφεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το μέγεθος της δύναμης αλλά και η φύση της (ελκτικές-απωστικές) εξαρτώνται από την φύση της ακίδας και του σημείου επαφής της με την επιφάνεια του δείγματος και η καταγραφή των ρευμάτων μας δίνει την τοπογραφία της επιφάνειας.[65]

Τα βασικά μέρη από τα οποία απαρτίζεται το μικροσκόπιο είναι ένας εύκαμπτος ανακλαστικός βραχίονας με μια λεπτή ακίδα στην άκρη του και ένας ανιχνευτής. Το υλικό της ακίδας είναι συνήθως πυρίτιο ή βόριο-πυριτικό γυαλί ή νιτρίδιο πυριτίου. Ανάλογα με την αλληλεπίδραση υπό εξέταση, η ακίδα έχει ένα στρώμα χρυσού, διαμαντιού ή μαγνητικό στρώμα για την ανίχνευση μαγνητικών ιδιοτήτων. Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης. Ο πρώτος πραγματοποιείται μέσω άμεσης επαφής με το δείγμα και ο δεύτερος από απόσταση.[66]



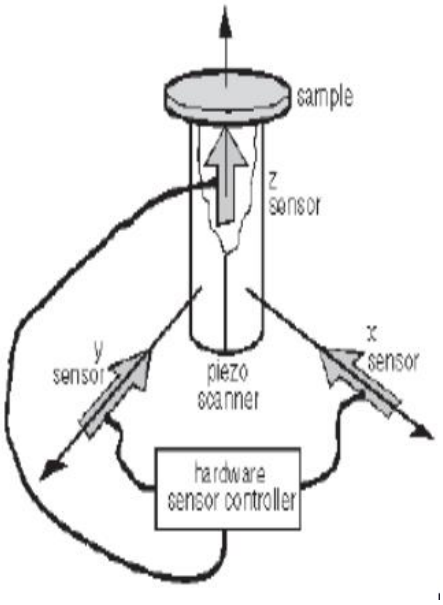
Σχήμα 3.3.1 *: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας του AFM.*

Ο πιεζοηλεκτρικός σαρωτής μετακινεί την επιφάνεια προς μελέτη κάτω από την αιχμή της ακίδας.

• Μόλις η αιχμή της ακίδας βρει μια ανωμαλία στην επιφάνεια υπάρχει μια αλλαγή της δύναμης την οποία δέχεται ο πιεζοηλεκτρικός σαρωτής.

• Οι συντεταγμένες κατά τους άξονες x,y είναι γνωστές από τη θέση του σαρωτή.

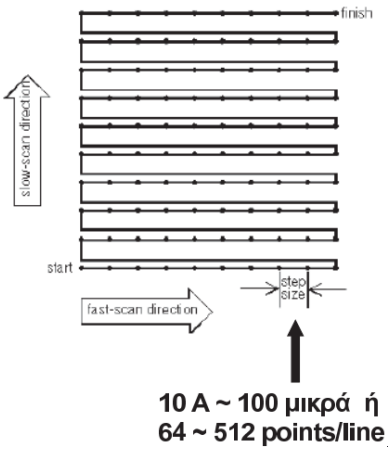
• Μέσω του μηχανισμού ανατροφοδότησης μετρούνται αυτές οι δυνάμεις και μέσω του υπολογιστή δημιουργείται η εικόνα του αντικειμένου μελέτης



Σχήμα 3.3.2 **:** Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του πιεζοηλεκτρικού σαρωτή.

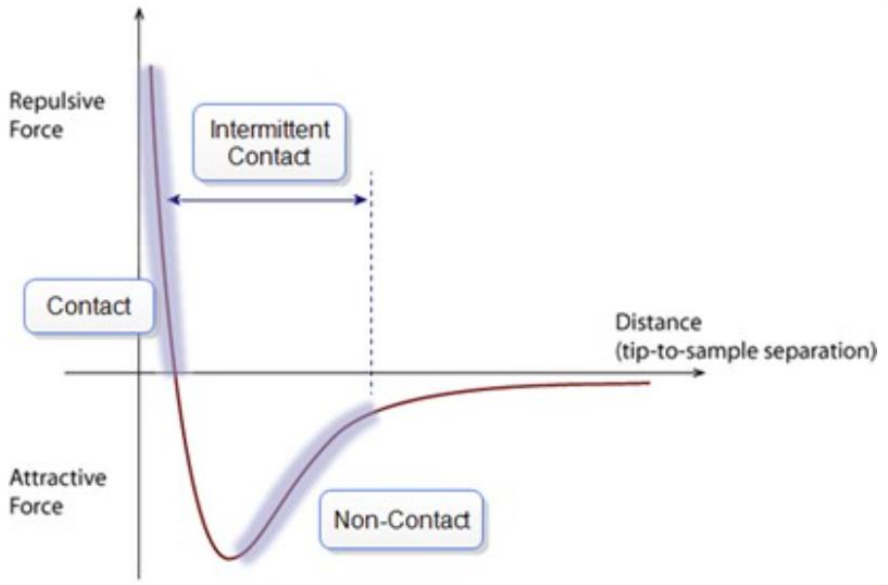
Ο σαρωτής είναι κυρίως φτιαγμένος από ζιρκόνιο και τιτάνιο. [66]

Τυπική σάρωση



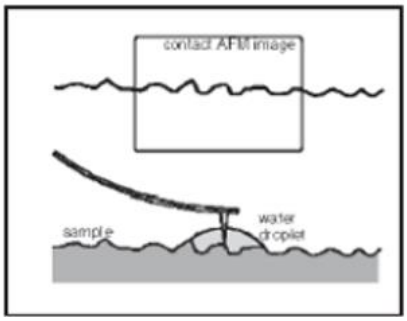
Σχήμα 3.3.3 **:** Διαδικασία σάρωσης.

Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ της επιφάνειας και της ακίδας προκαλούν στη βάση της ακίδας μια καμπή ή μια απόκλιση. Αυτές οι αποκλίσεις ή οι κάμψεις της βάσης της ακίδας μπορούν να καταγραφούν μέσω ανακλώμενης δέσμης ενός laser και να μετρηθούν με έναν ανιχνευτή (φωτοδίοδο στην συγκεκριμένη περίπτωση). [67]

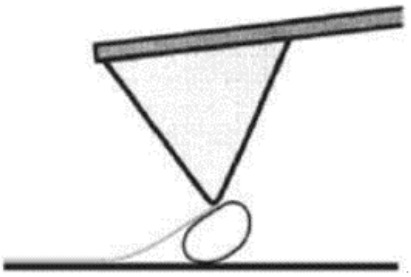


Σχήμα 3.3.4*: Διάγραμμα της δύναμης αλληλεπίδρασης μεταξύ ακίδας-επιφάνειας συναρτήσει της μεταξύ τους απόστασης.*

<u>Τρόπος Λειτουργίας με επαφή</u>



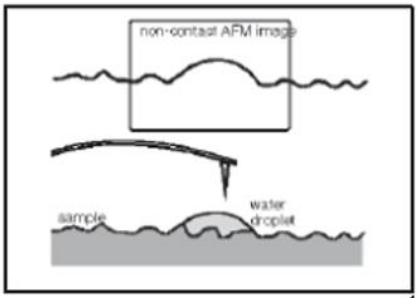
Η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια κατά τη διάρκεια της σάρωσης



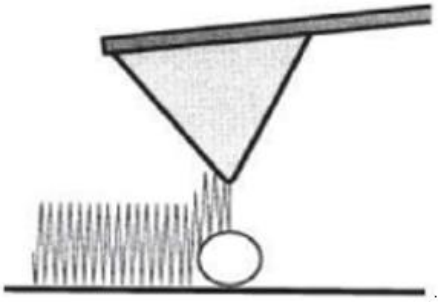
Σχήμα 3.3.5 : Λειτουργία μέτρησης με επαφή.

Η ακίδα σαρώνει το δείγμα και απωθείται ή έλκεται από αυτό λόγω δυνάμεων Van der Waals, Ηλεκτροστατικών, Χημικών, Coulomb και άλλων. Δημιουργείται δυναμικό Lennard-Jones που δίνεται από τον τύπο$V = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^{6}}$, με A,B σταθερές και r η απόσταση ακίδας και δείγματος. Διοδικό laser προσπίπτει στον βραχίονα και ανακλάται σε διαφορετικές γωνίες, ανάλογα με την κίνηση του βραχίονα, και άρα ανάλογα με την αλληλεπίδραση μεταξύ δείγματος και ακίδας. Η ανάκλαση του laser προσπίπτει σε ανιχνευτή συνδεδεμένο με υπολογιστή, όπου εμφανίζεται η τοπολογία του δείγματος και οι αντίστοιχες μετρήσεις.[68]

Τρόπος Λειτουργίας χωρίς επαφή



Η ακίδα ταλαντεύεται επάνω στην επιφάνεια χωρίς να την αγγίζει



Σχήμα 3.3.6 : Λειτουργία μέτρησης χωρίς επαφή.

Η ακίδα ταλαντώνεται ελαφρώς πάνω από την συχνότητα συντονισμού και δεν έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Οι δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας μειώνουν την συχνότητα συντονισμού του βραχίονα. Αλλάζοντας την απόσταση ακίδας-δείγματος διατηρείται σταθερό το πλάτος ταλάντωσης. Καταγράφοντας την απόσταση μεταξύ ακίδας-δείγματος σε κάθε σημείο κατασκευάζεται τοπογραφική εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Πολλά δείγματα έχουν στρώμα υγρασίας εάν βρίσκονται σε συνθήκες περιβάλλοντος και έτσι είναι δύσκολη η ακριβής μέτρηση. Εάν η ακίδα είναι αρκετά κοντά στο δείγμα ώστε να ανιχνεύει τις δυνάμεις μικρής εμβέλειας τότε είναι αρκετά κοντά ώστε να κολλήσει στην υγρασία.[68]

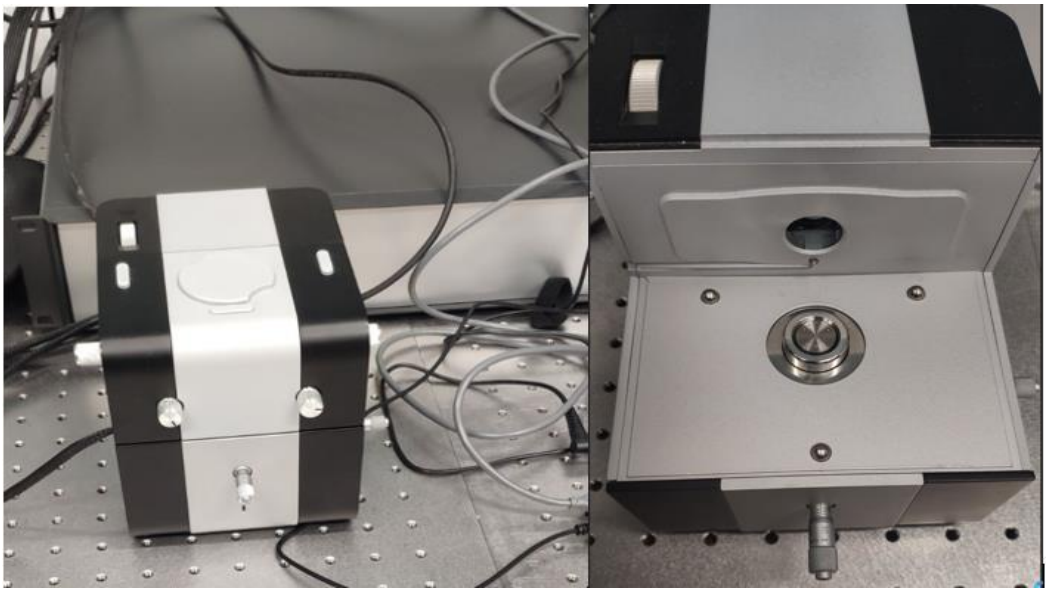
Πλεονεκτήματα

- Τρισδιάστατες εικόνες
- Δυνατότητα μελέτης μη αγώγιμων δειγμάτων
- Διακριτική ικανότητα ατομικής κλίμακας
- Λειτουργία σε συνθήκες περιβάλλοντος

Μειονεκτήματα

- Μέγεθος εικόνας
- Ευαίσθητο σε εξωτερικές δονήσεις
- Η ανάλυση της εικόνας εξαρτάται από την ακτίνα της ακίδας

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήσαμε το AFM της εταιρίας NT-MDT. Τοποθετήσαμε το AFM σε οπτική τράπεζα έτσι ώστε να απομονώσουμε τις δονήσεις οι οποίες θα μας επηρεάσουν τις μετρήσεις μας. Είναι ένα σχετικά μικρό AFM το οποίο λόγω του σχεδιασμού του απομονώνει τους θορύβους και τις ηλεκτρικές παρεμβολές.



Εικόνα 3.3.1 : Εικόνα από το AFM στο εργαστήριο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Και οι ακίδες που χρησιμοποιήσαμε οι οποίες είναι επαφής και απόστασης. Κάθε είδος ακίδας έχει τη δική της συχνότητα λειτουργίας.

Εικόνα 3.3.2 : Εικόνες από ακίδες (tips) AFM.

Κάναμε δύο ειδών μετρήσεις (noncontact mode και contact mode). Λόγω των μειονεκτημάτων που αναλύσαμε και παραπάνω πήραμε 3 φωτογραφίες από το κάθε δείγμα για να είμαστε σίγουροι για τα αποτελέσματά μας. Οι εικόνες μας ήταν σε περιοχή 10x10 μm.

3.4 Διαδικασία Παρασκευής Περοβσκιτών

Οι υβριδικοί περοβσκίτες εμφανίζουν έντονη κρυσταλλικότητα, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, και ο σχηματισμός της τελικής φάσης περοβσκίτη ευνοείται από τους υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης μεταξύ των οργανικών και ανόργανων συστατικών. Αυτά τα πλεονεκτήματα ουσιαστικά αυξάνουν τις επιλογές για πιθανές μεθόδους ανάπτυξης όπως η θερμική εξάχνωση και διάφορες υγρές τεχνικές, διευκολύνοντας την υιοθέτηση νέων και ποικίλων αρχιτεκτονικών κελιών. Οι υγρές τεχνικές είναι πολύ χρήσιμες, καθώς προσφέρουν την επιλογή της παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα με χαμηλό κόστος.

Ο σχηματισμός υψηλής ποιότητας υμενίων περοβσκίτη είναι εξαιρετικά περίπλοκος, ιδιαίτερα στην περίπτωση των υγρών τεχνικών, λόγω των ευδιάκριτων διαφορών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά μεταξύ των οργανικών και ανόργανων συστατικών. Για παράδειγμα, τα οργανικά υλικά είναι ευδιάλυτα σε διαφορετικούς διαλύτες σε σχέση με αυτούς που είναι κατάλληλους για τα ανόργανα συστατικά, με αποτέλεσμα η ποιότητα των υμενίων που σχηματίζονται να μην είναι καλή όταν επιστρατεύονται υγρές τεχνικές. Για τις περιπτώσεις που και τα δύο είδη υλικών είναι διαλυτά, οι τεχνικές εναπόθεσης με τη χρήση διαλύματος θα πρέπει να ελέγχονται εκτενώς λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών διαβροχής στο εκάστοτε υπόστρωμα καθώς και εξαιτίας της γρήγορης χημικής αντίδρασης. [72]

Σχήμα 3.4.1 : Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου ενός βήματος (one-step)

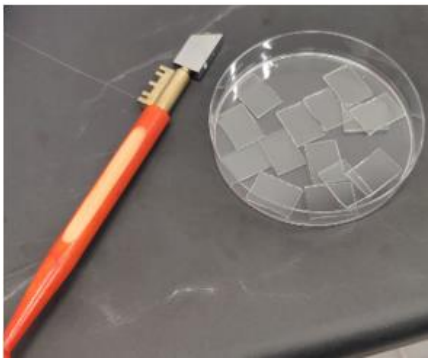
<u>Σύνθεση Περοβσκιτών</u>

Η γενική αντίδραση σύνθεσης του περοβσκίτη περιλαμβάνει την αντίδραση της ιωδιούχου μεθυλαμίνης με ιωδιούχο μόλυβδο :

$$CH_3NH_3I + PbI_2 \rightarrow CH_3NH_3PbI_3$$

Η δημιουργία τον περοβσκιτικών δειγμάτων και όλες οι διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Δρ. Θωμά Στεργιόπουλου στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Αρχικά, κόβονται γυαλιά οπτικού μικροσκοπίου σε διαστάσεις 1.5 x 2 cm με τη χρήση ενός κοπιδιού με μύτη από διαμάντι (diamond cutter) και ενός χάρακα , και τοποθετούνται σε πλαστικό τριβλίο (petri).



Εικόνα 3.4.1 *: Εικόνα από diamond cutter και τρυβλίο με γυαλιά μικροσκοπίου.*

Ακολουθεί η διαδικασία καθαρισμού των γυαλιών, κατά την οποία η στοίβα τοποθετείται μέσα σε κρυσταλλωτήριο με απιονισμένο νερό και ειδικό απορρυπαντικό (Hellmanex). Κατόπιν, τοποθετούμε το κρυσταλλωτήριο με τη στοίβα σε μπάνιο υπερήχων για 15 λεπτά. Αποπλένουμε τα γυαλιά της στοίβας με απιονισμένο νερό και απομακρύνουμε άμεσα το νερό ξεπλένοντας τα γυαλιά με ακετόνη και ισοπροπανόλη διαδοχικά. Η διαδικασία πλυσίματος έγινε σε απαγωγό.

Εικόνα 3.4.2 *: Εικόνα από απαγωγό στο εργαστήριο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.*

Εικόνα 3.4.3 *: Διαδικασία καθαρισμού των γυαλιών.*

Η διαδικασία καθαρισμού τελειώνει με το στέγνωμα των γυαλιών μέσα σε ένα μισάνοικτο κουτί για αποφυγή της σκόνης αλλά και για ταυτόχρονη ανακύκλωση αέρα, και με την τοποθέτησή τους μέσα στο UV-Ozone cleaner για καθαρισμό-απολέπιση οργανικών ακαθαρσιών για 15 λεπτά. (Εικόνα **3.2.4**)

Εικόνα 3.4.4 *: Διαδικασία τοποθέτησης στο UV-ozone cleaner.*

<u>Προετοιμασία πειράματος για Εναπόθεση Ενός Βήματος</u>

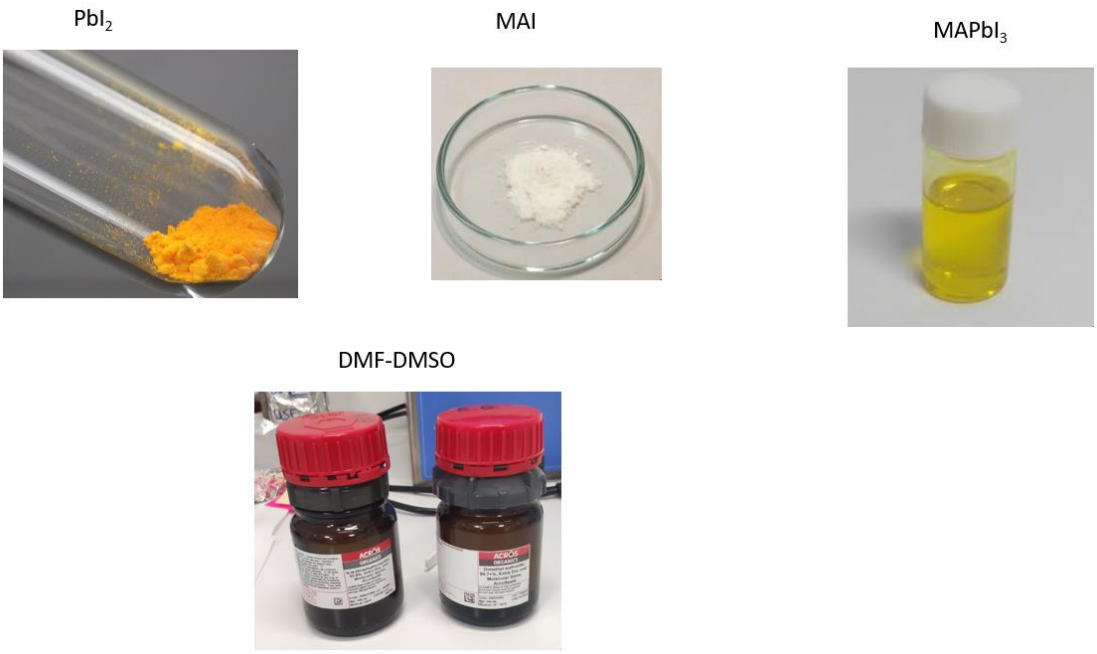
Για τη δημιουργία των περοβσκιτικών μας υμενίων ($MAPbI_3$) πραγματοποιήσαμε την παρακάτω διαδικασία :

Η εναπόθεση ξεκινά με την παρασκευή διαλύματος ($MAI+PbI_2$). Ακολουθείται η εξής σειρά από βήματα:

1. Αρχικά ζυγίσαμε 1,42M PbI_2 και 1,42M για 1 ml διαλύματος, δηλαδή 658.57 mg PbI_2 και 227,14 mg MAI της εταιρίας Sigma-Aldrich

2. Διαλύσαμε την παραπάνω ποσότητα σε 1ml μείγματος διαλυτών, αναλογίας όγκων 9:1 διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF-Dimethyl Formamide) προς διμεθυλοσουλφοξιδίου (DMSO-Dimethyl Sulfoxide), μέσα σε γυάλινο φιαλίδιο (vial)

3. Τέλος, μέσα στο διάλυμα, τοποθετήσαμε μαγνητάκι με αδρανές περίβλημα, και το φιαλίδιο τοποθετήθηκε πάνω στη θερμαντική πλάκα στους 60 ^{o}C για περίπου 30 min, με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση.



Εικόνα 3.4.5 *: Διαδικασία σύνθεσης διαλύματος $MAPbI_3$.*

<u>Διαδικασία Περιστροφικής Εναπόθεσης Υμενίων Περοβσκίτη</u>

Η εναπόθεση των υμενίων περοβσκίτη πραγματοποιήθηκε μέσω του περιστροφικού επικαλυπτήρα (Spin Coater) της εταιρίας Ossila (Εικόνα 2.2.6)

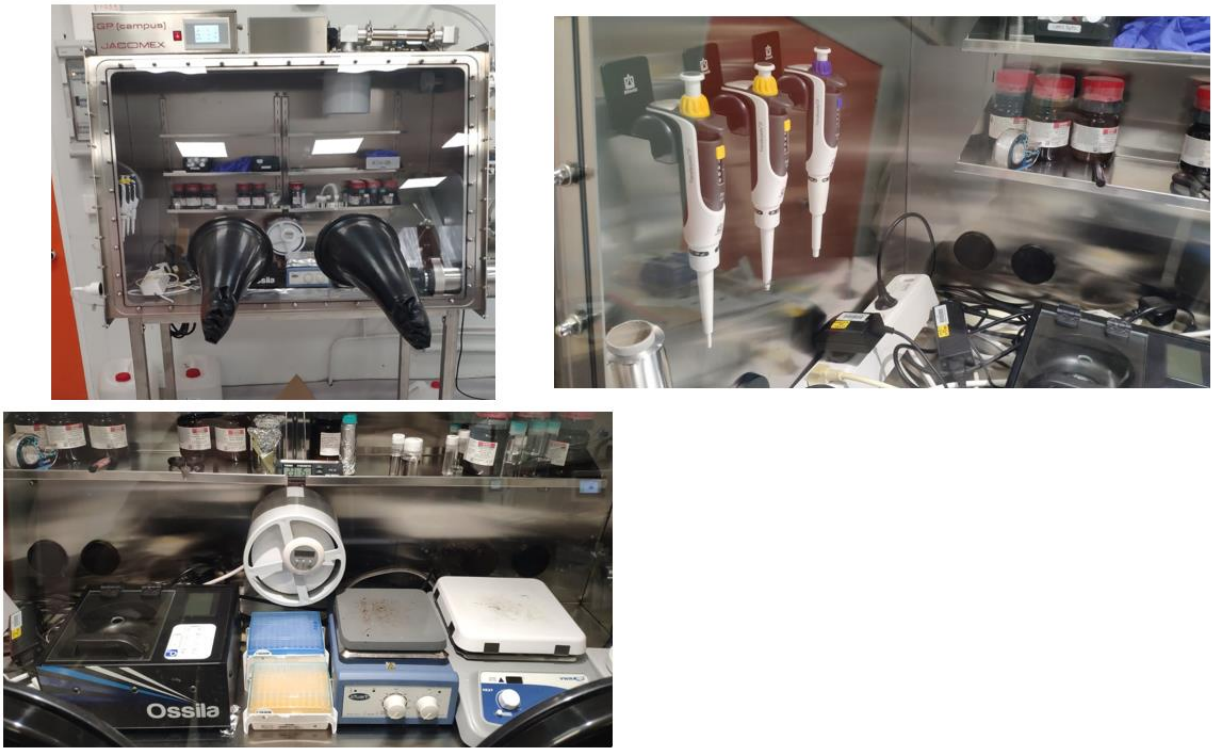
Εικόνα 3.4.6 *: Περιστροφικός επικαλυπτήρας της εταιρίας Ossila που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της ερευνητικής εργασίας.*

Η ζύγιση των ουσιών , η δημιουργία των διαλυμάτων καθώς και η παρασκευή των περοβσκιτικών υμενίων πραγματοποιήθηκαν σε gloveboxes τα οποία περιέχουν ατμόσφαιρα αζώτου, μηδενικά επίπεδα οξυγόνου καθώς και μηδενική υγρασία.

Glovebox ζύγισης MAI, PbI_2 και TFSI

Εικόνα 3.4.7 *: Glovebox ζύγισης στερεών χημικών.*

Glovebox παρασκευής περοβσκιτικών υμενίων

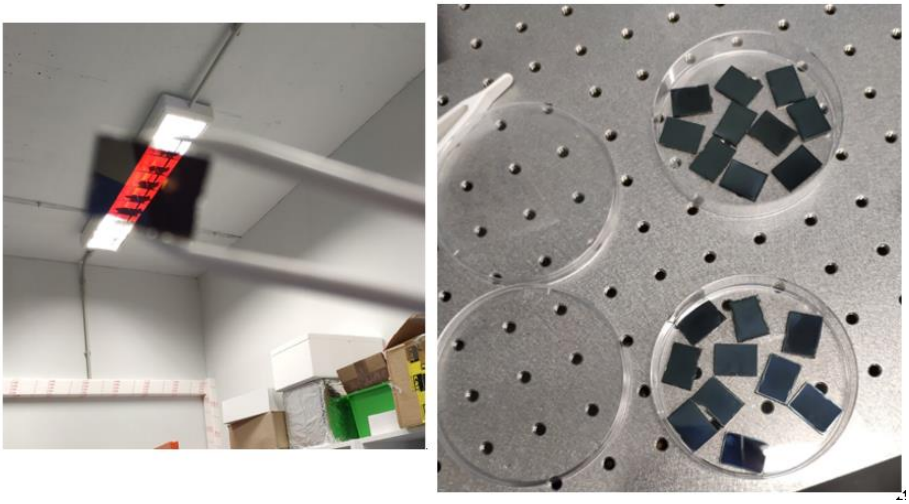


Εικόνα 3.4.8 *: Glovebox για την παρασκευή περοβσκιτικών υμενίων.*

Η παρασκευή των υμενίων μας έγινε μέσω της παρακάτω διαδικασίας :

Τοποθετούμε το μείγμα πάνω στη μία θερμαντική πλάκα-μαγνητικό περιστροφέα, την οποία ρυθμίζουμε σε θερμοκρασία ~60°C έως ότου γίνει διάλυμα. Με τη βοήθεια της τσιμπίδας, τοποθετούμε γυαλί μέσα στη μήτρα της βάσης του περιστροφικού επικαλυπτήρα και με το άλλο παίρνουμε 60μl διαλύματος $MAPbI_3$ με τη βοήθεια της μηχανικής πιπέτας των 100μl. Με ακίνητη τη βάση, εγχύνουμε την παραπάνω ποσότητα πάνω στο γυαλί μεθοδικά, ώστε να απλωθεί όσο περισσότερο γίνεται, κι έπειτα ξεκινάμε τη διαδικασία περιστροφής. Η περιστροφή πραγματοποιείται στις 3000 στροφές ανά λεπτό για 25 δευτερόλεπτα. Στο 10° δευτερόλεπτο εναποθέτουμε τον αντιδιαλύτη (χλωροβενζόλιο). Μετά τη διαδικασία αυτή, προκύπτει φιλμ σχετικά διαφανές, με υποκίτρινο χρώμα, διαμπερές και χωρίς ανακλαστική επιφάνεια.

Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη θερμική ανόπτηση των υμενίων πάνω σε δεύτερη θερμαντική πλάκα, την οποία ρυθμίζουμε σε θερμοκρασία 100 °C για 60 λεπτά. Μετά τη θερμική ανόπτηση, τα τελικά φιλμς έχουν χρώμα μακροσκοπικά μαύρο, αποκτούν ανακλαστική επιφάνεια (mirror-like surface), και, υπό φως, έχουν πορτοκαλί-καφέ προς σκούρο καφέ χρώμα.



Εικόνα 3.4.9 *: Μακροσκοπικές εικόνες περοβσκιτικών υμενίων.*

Προετοιμασία Διαλύματος και εναπόθεση TFSI

Διαλύσαμε 50 mg TFSI σε 5ml διαλύτη διχλωροβενζόλιο (DCB) φτιάχνοντας έτσι διάλυμα 10mg/ml, το οποίο το εναποθέσαμε στο υμένιο του περοβσκίτη μας. Προσθέτοντας ανάλογη ποσότητα διαλύτη (DCB) φτιάξαμε διαλύματα TFSI με 5mg/ml και 2mg/ml.

Η εναπόθεση του διαλύματος με το TFSI έγινε στην επιφάνεια των περοβσκιτικών μας υμενίων. Στη συνέχεια θέτονται σε περιστροφική κίνηση μέσω τους spin-coater για 25 sec στις 4000 στροφές/δευτερόλεπτο και θερμαίνονται για 2 λεπτά στους 100 °C.

Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη Περοβσκίτη

Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό του περοβσκίτη έχει το διάλυμα που χρησιμοποιείται, η θερμοκρασία ανόπτησης, οι πρόδρομες ενώσεις καθώς και το περιβάλλον στο οποίο γίνεται η ανάπτυξη.

Στοιχειομετρία Πρόδρομων Ενώσεων

Με τον όρο στοιχειομετρία, πρακτικά εννοείται ο λόγος των οργανικών και ανόργανων συστατικών, και έχει διαπιστωθεί ότι επηρεάζει άμεσα την ποιότητα του υμενίου που προκύπτει όσον αφορά την ομοιομορφία του υμενίου και την συμπεριφορά των φορέων. Η διατήρηση της στοιχειομετρίας είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αποκλίσεις από αυτήν μπορεί να οδηγήσουν σε εναπομένουσες φάσεις πρόδρομων ενώσεων που δε συμμετείχαν στην αντίδραση, επηρεάζοντας τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του περοβσκίτη. Οι πιο συχνές γραμμομοριακές αναλογίες PbX_2 : MAI που χρησιμοποιούνται στην βιβλιογραφία είναι η 1:1 και η 1:3 ανάλογα με το είδος των πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιούνται. Η περίσσεια PbI_2 καθώς και MAI επηρεάζει τη κρυστάλλωση του περοβσκίτη μέσω της δημιουργίας ενδιάμεσων φάσεων.[73]

Θερμοκρασία

Γενικότερα, η θερμική ανόπτηση αποτελεί ένα σημαντικό βήμα για την έναρξη ή την επιτάχυνση μιας αντίδρασης μεταξύ των μορίων, καθώς και για τον σχηματισμό υμενίων. Για τους υβριδικούς περοβσκίτες, απαιτείται ακριβής έλεγχος της θερμοκρασίας καθώς το οργανικό και ανόργανο μέρος αντιδρούν πολύ γρήγορα μεταξύ τους. [73]

Γενικότερα, ο σχηματισμός περοβσκίτη περιλαμβάνει πολλαπλές διαδικασίες που συμβαίνουν σχεδόν ταυτόχρονα: η εξάτμιση του διαλύτη, η κρυστάλλωση του περοβσκίτη καθώς και η διαφυγή του επιπλέον οργανικού παραπροϊόντος της χημικής αντίδρασης. Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι το εύρος των θερμοκρασιών καθώς και η διάρκεια ανόπτησης εξαρτώνται άμεσα από το είδος των πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιείται κάθε φορά. [74]

Πρόσθετα

Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων χημικών προσθετικών στα διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων περοβσκίτη έχει αποδειχθεί ότι επιδρά θετικά όσον αφορά την κρυσταλλικότητα, την κάλυψη της επιφάνειας και την ένταση της φωτοφωταύγειας. Έχει καθιερωθεί ο περοβσκίτης $CH_3NH_3PbI_3$ που συντίθεται από πρόδρομες ενώσεις, οι οποίες περιέχουν Cl (MACl, $PbCl_2$) να ονομάζεται $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$.[75]

Ατμοσφαιρικές Συνθήκες

Γενικά, τα υμένια περοβσκίτη εναποτίθενται και θερμαίνονται για ανόπτηση ενός κάποιου glovebox που περιέχει άζωτο ή ξηρό αέρα με τα επίπεδα υγρασίας H_2O να είναι μικρότερα από 1ppm (parts per million). Τα υμένια περοβσκίτη που ξηραίνονται υπό την παρουσία υγρασίας αποσυντίθενται. Παρόλα αυτά, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι σε περοβσκίτες που αναπτύσσονται σε περιβάλλον μέσης υγρασίας (~ 30% RH – Relative Humidity), παρατηρείται βελτίωση των ιδιοτήτων τους, όπως βελτιωμένη κρυσταλλικότητα και μεγαλύτεροι κρύσταλλοι. [73]

4 Πειραματικά Αποτελέσματα

Στόχος των πειραμάτων είναι να διαπιστώσουμε μέσω φασματοσκοπίας αν έχουμε αύξηση της φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων μέσω της διεργασίας παθητικοποίησης (passivation) στην επιφάνεια του περοβσκίτη με το διάλυμα του TFSI. Επιπλέον θα διαπιστώσουμε αν έχουμε τελικά παθητικοποίηση των παγίδων καθώς και κατά πόσο υπερισχύουν οι ακτινοβολητικές έναντι των μη ακτινοβολητικών επανασυνδέσεων. Η ισχυρή Φωτοφωταύγεια είναι ένδειξη καλής ποιότητας των υμενίων που θα οδηγήσει σε αυξημένη απόδοση για τις ηλιακές κυψελίδες. Ο αριθμός των φωτονίων που εκπέμπονται από το υμένιο, θα επηρεάζει και την απόδοση του φωτοβολταϊκού. Τέλος για την ανάλυση της μορφολογίας της επιφάνειας και της ανάπτυξης των υμενίων θα γίνει ανάλυση εικόνων μικροσκοπίας.

4.1 Μελέτη επίδρασης του διαλύτη του TFSI στη φωτοφωταύγεια των περοβσκιτικών υμενίων

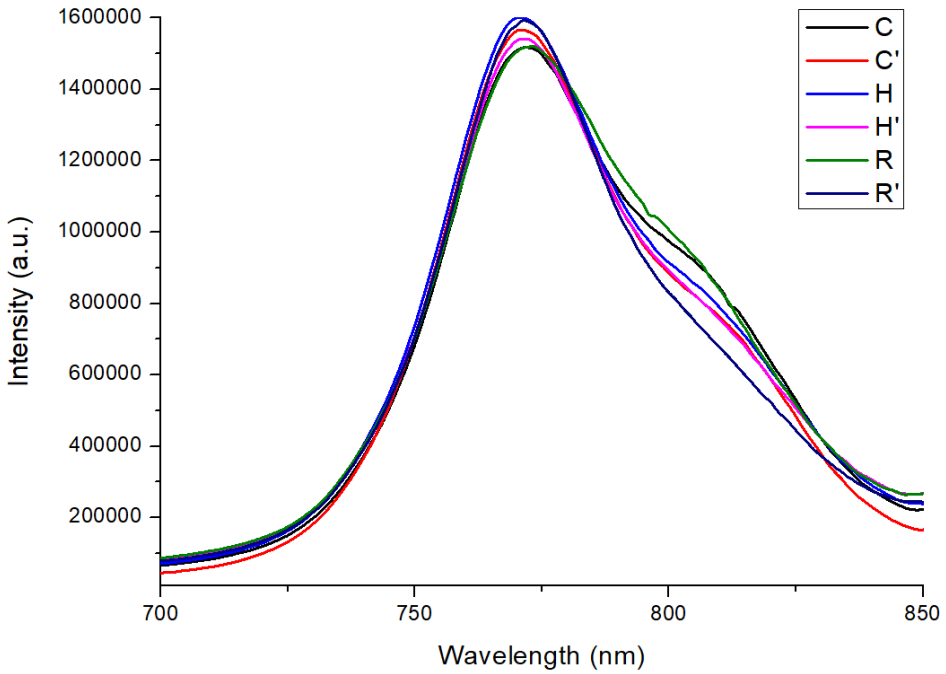
Αρχικά δοκιμάζουμε την εναπόθεση του διαλύτη που θα χρησιμοποιήσουμε για το TFSI για να διαπιστώσουμε κατά πόσο επηρεάζει το περοβοσκιτικά μας υμένια.

Κατασκευάσαμε 6 δείγματα αναφοράς (ανά ζεύγη) χωρίς εναπόθεση TFSI ως ακολούθως.

Ονομασίες και σύσταση Υμενίων :

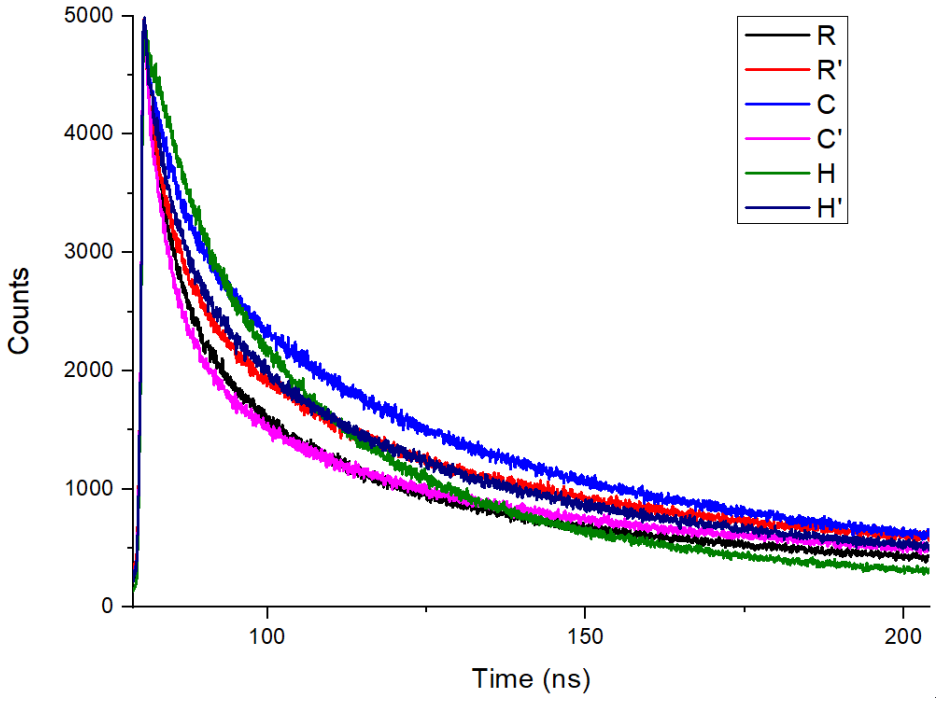
R, R’: $MAPbI_3$, H, H’: $MAPbI_3$ με διχλωροβενζόλιο (DCB) και θερμική ανόπτηση στους 100 °C

C, C’: $MAPbI_3$ με διχλωροβενζόλιο (DCB) χωρίς θερμική ανόπτηση



Σχήμα 4.1.1 *: Φάσματα στάσιμης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με λάμπα διέγερσης xenon στα 450 nm.*

Η φωταύγεια στάσιμης κατάστασης (**Σχήμα 4.1.1**) μας δείχνει ότι ο διαλύτης δεν επηρεάζει την ένταση αλλά και ούτε το μήκος κύματος που θα εκπέμψει ο περοβσκίτης. Οι μικρές διαφορές που φαίνονται στο φάσμα σχετικά με την ένταση των κορυφών οφείλονται στο ότι στη μία περίπτωση έχουμε κάνει θερμική ανόπτηση στο υμένιο μετά την εναπόθεση διαλύτη και στην άλλη όχι. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα να μένει ελάχιστη ποσότητα διαλύτη και επομένως να επηρεάζει την ένταση της φωταύγειας.



Σχήμα 4.1.2 *: Φάσματα χρονοεξαρτώμενης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με laser διέγερσης στα 405 nm.*

Το φάσμα της χρονικά εξαρτώμενης φωτοφωταύγειας (**Σχήμα 4.1.2**) μας δείχνει ότι οι ρυθμοί αποδιέγερσης (decay rates) είναι πολύ κοντά μεταξύ τους διαπιστώνοντας ότι δεν έχουμε περισσότερες μη ακτινοβολητικές διεργασίες. Ο υπολογισμός των χρόνων ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων γίνεται με δι-εκθετική συνάρτηση (biexponential) και ο μέσος χρόνος ζωής των φωτοδιεγέρσεων είναι της τάξης των δεκάδων ns. Αφού διαπιστώνουμε ότι και οι χρόνοι ζωής είναι παρόμοιοι μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι ο διαλύτης δεν επηρεάζει τους χρόνους ζωής των υμενίων μας. Στον **πίνακα 1** παρατηρούμε με τ_1 τις γρήγορες αποδιεγέρσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις μη ακτινοβολητικές αποδιεγέρσεις και με τ_2 είναι οι χρόνοι των ακτινοβολητικών αποδιεγέρσεων.

Πίνακας 1 : Χρόνοι ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων

Περοβσκιτικά Υμένια	τ_1	τ_2
R	43.5 ns	150 ns
C	40.2 ns	153 ns
H	41.8 ns	149 ns

4.2 Μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας του διαλύματος TFSI στη φωτοφωταύγεια των περοβσκιτικών υμενίων

Αφού βεβαιωθήκαμε από το 1ο πείραμα, ότι ο διαλύτης του TFSI δεν επηρεάζει τον περοβσκίτη, πραγματοποιήσαμε την εναπόθεση του διαλύματος με το TFSI σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Επιλέξαμε περιεκτικότητες 2 mg/ml TFSI/DCB , 5 mg/ml TFSI/DCB και τέλος 10 mg/ml TFSI/DCB.

Ονομασίες Υμενίων :

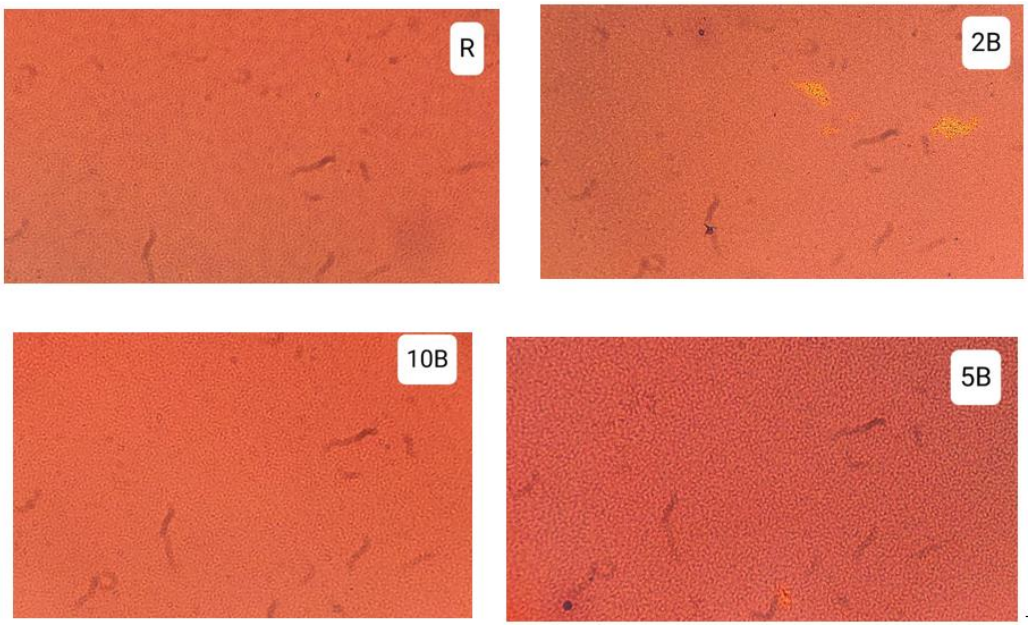
R, R': $MAPbI_3$

2B, 2B': $MAPbI_3$ με 2 mg/ml εναπόθεση διαλύματος TFSI/DCB

5B, 5B': $MAPbI_3$ με 5 mg/ml εναπόθεση διαλύματος TFSI/DCB

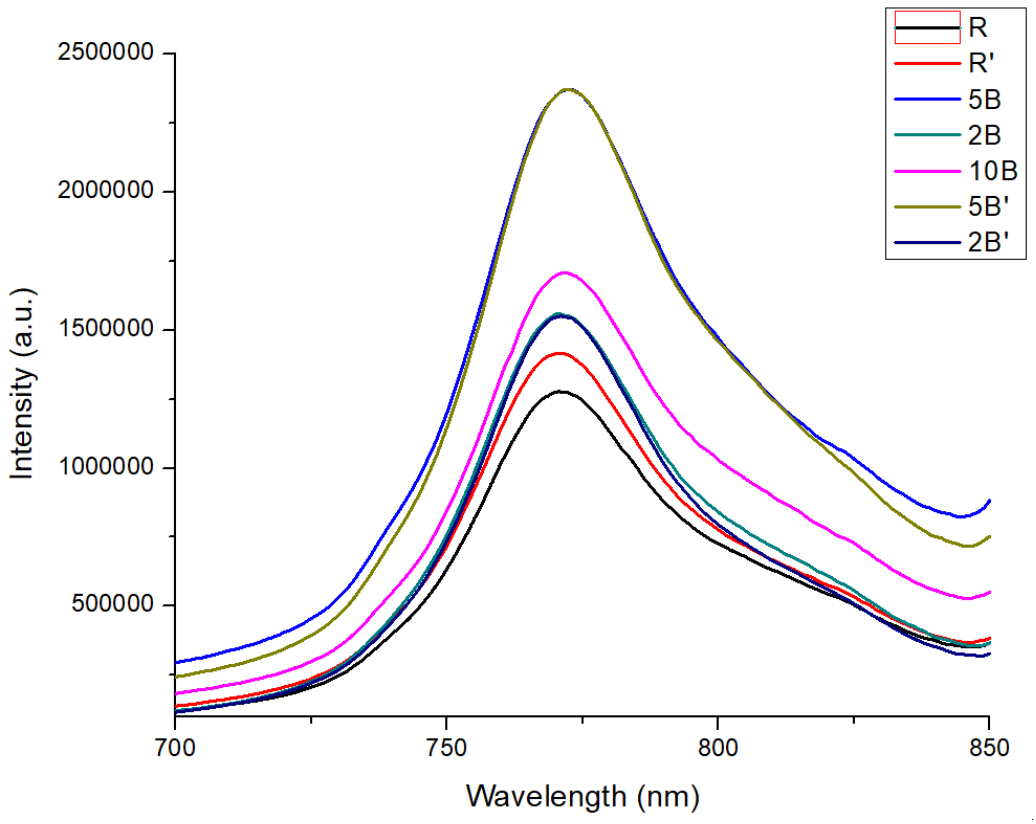
10B, 10B': $MAPbI_3$ με 10 mg/ml εναπόθεση διαλύματος TFSI/DCB

<u>Εικόνες οπτικού Μικροσκοπίου</u>



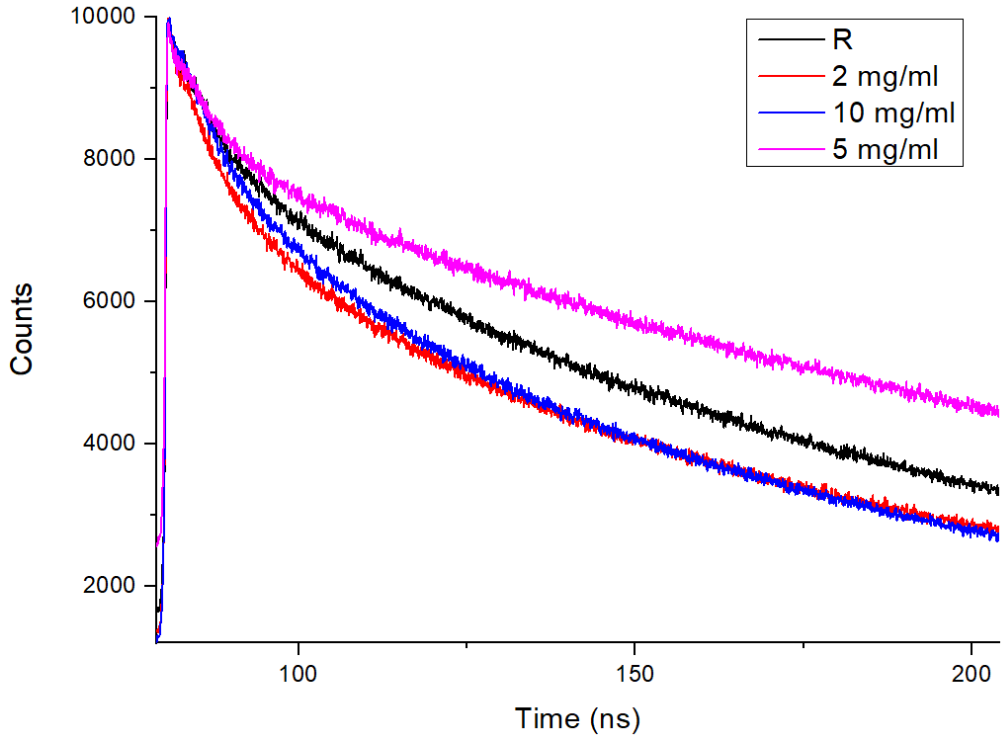
Εικόνα 4.2.1 *: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου (40x40 μm) για τα υμένια διαφορετικής περιεκτικότητας TFSI.*

Από τις εικόνες οπτικού μικροσκοπίου (**Εικόνα 4.2.1**) δεν παρατηρούμε μεγάλες διαφορές. Έχουμε κάποια ομοιομορφία σε όλα τα υμένια , όμως στο υμένιο το οποίο έχει το διάλυμα του TFSI με την περιεκτικότητα 5mg/ml φαίνεται πως έχει ένα πιο σκούρο πορτοκαλί χρώμα. Το υμένιο αυτό θα δούμε και παρακάτω πως έχει και μεγαλύτερη ένταση στη φωτοφωταύγεια.



Σχήμα 4.2.1 : *Φάσματα στάσιμης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με λάμπα διέγερσης xenon στα 450 nm.*

Από το παραπάνω φάσμα διαπιστώνουμε ότι τα υμένια με συγκέντρωση διαλύματος TFSI 5mg/ml έχουν ξεκάθαρα πολύ μεγαλύτερη ένταση φωταύγειας σε σχέση με τις άλλες συγκεντρώσεις. Τα υμένια που δεν έχουν TFSI στην επιφάνεια έχουν τη μικρότερη ένταση. Η εναπόθεση του διαλύματος TFSI 5mg/ml διπλασιάζει την ένταση της φωταύγειας το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε παθητικοποίηση ορισμένων παγίδων.



Σχήμα 4.2.2 : *Φάσματα χρονοεξαρτώμενης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με laser διέγερσης στα 405 nm.*

Από το διάγραμμα της χρονοεξαρτώμενης φωτοφωταύγειας (**Σχήμα 4.2.2**) παρατηρούμε ότι ο ρυθμός αποδιέγερσης του υμενίου με τα 5mg/ml είναι μεγαλύτερος από το υμένιο αναφοράς και τις υπόλοιπες περιεκτικότητες. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι στο υμένιο των 5 mg/ml έχουμε περισσότερες ακτινοβολητικές διεργασίες και καταλήγουμε στο ότι πιθανώς δεν έχουμε τόσες ατέλειες (πχ κενές θέσεις κτλ) σε σχέση με τα υπόλοιπα υμένια. Στον **πίνακα 2** παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων. Παρατηρούμε με τ_1 τις γρήγορες αποδιεγέρσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις μη ακτινοβολητικές αποδιεγέρσεις και με τ_2 είναι οι χρόνοι των ακτινοβολητικών αποδιεγέρσεων.:

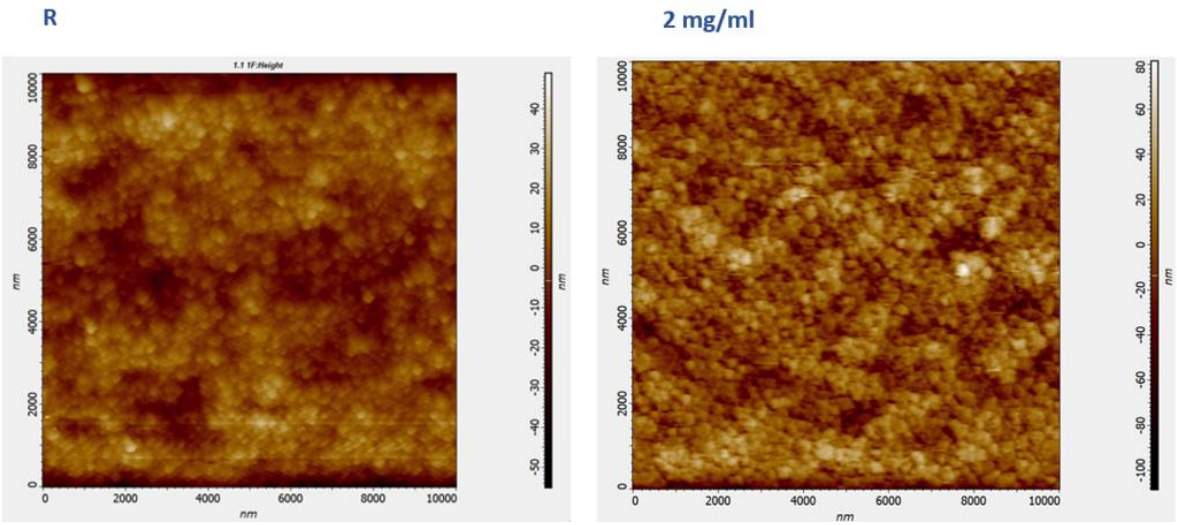
Πίνακας 2 : Χρόνοι ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων

Περοβσκιτικά Υμένια	τ_1	τ_2
R	36.3 ns	136.2 ns
2 mg/ml	55.7 ns	98.3 ns
5 mg/ml	20.3 ns	190.5 ns
10 mg/ml	58.9 ns	103.2 ns

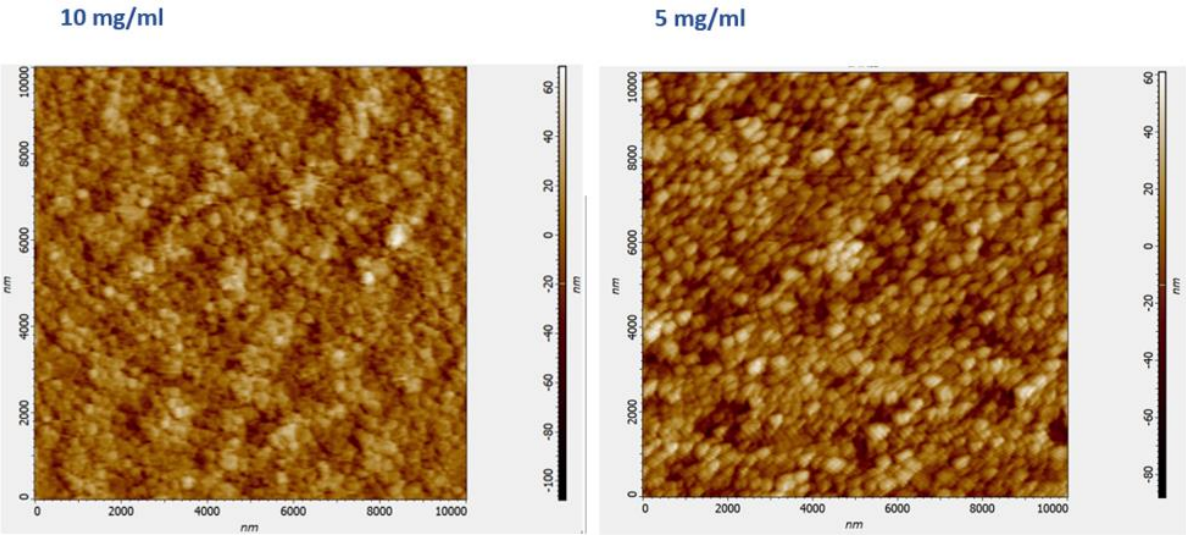
Από τους χρόνους των επανασυνδέσεων παρατηρούμε ότι στο υμένιο των 5 mg/ml μειώνεται ο πρώτος χρόνος δηλαδή ο χρόνος των μη-ακτινοβολητικών επανασυνδέσεων και αυξάνεται ο χρόνος των ακτινοβολητικών σε σχέση με το υμένιο αναφοράς καθώς και με τις υπόλοιπες περιεκτικότητες.

Ανάλυση Εικόνων Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Η μορφολογία των υμενίων περοβσκίτη με διαφορετικές περιεκτικότητες TFSI μελετήθηκε με ατομική μικροσκοπία σάρωσης.



Εικόνα 4.2.2 *: Εικόνες AFM περοβσκίτη $MAPbI_3$ για το υμένιο χωρίς TFSI και με περιεκτικότητα TFSI 2 mg/ml.*



Εικόνα 4.2.3 *: Εικόνες AFM περοβσκίτη $MAPbI_3$ για περιεκτικότητες TFSI 5 mg/ml και 10 mg/ml.*

Από τις εικόνες AFM συμπεραίνουμε ότι πιο ομοιόμορφη δομή έχει το υμένιο στο οποίο έχουμε εναποθέσει το διάλυμα του TFSI περιεκτικότητας 5mg/ml. Έχουμε μεγαλύτερους κρυστάλλους και πιο λεία επιφάνεια το οποίο μας υποδεικνύει ότι θα υπερισχύουν οι ακτινοβολητικές διεργασίες στον περοβσκίτη. Η τραχύτητα της επιφάνειας RMS Roughness μειώνεται από 16.8nm που είναι για το R στα 11.7 για τα 5 mg/ml.

4.3 Μελέτη των διαφορετικών τρόπων εναπόθεσης του διαλύματος TFSI

Έχοντας επιλέξει την περιεκτικότητα που μας έδωσε τη μεγαλύτερη φωτοφωταύγεια καθώς και τους μεγαλύτερους χρόνους στο TCSPC προχωράμε στη σύνθεση υμενίων στα οποία πραγματοποιούμε διαφορετικούς τρόπους εναπόθεσης του διαλύματος του TFSI. Φτιάξαμε 10 δείγματα τα οποία ήταν $MAPbI_3$ χωρίς TFSI (R), $MAPbI_3$ +TFSI κάνοντας την εναπόθεση του διαλύματος του TFSI την ώρα που το υμένιό μας περιστρεφόταν στον spin-coater (DSC) , $MAPbI_3$ +TFSI κάνοντας την εναπόθεση του διαλύματος του TFSI στο υμένιο και στη συνέχεια ξεκινάμε την περιστροφή του στον spin-coater (SSC) , $MAPbI_3$ +TFSI κάνοντας την εναπόθεση του διαλύματος του TFSI στο υμένιο περιμένοντας 30 δευτερόλεπτα και στη συνέχεια ξεκινάμε την περιστροφή του στον spin-coater (SSC+) και τέλος $MAPbI_3$ +TFSI κάνοντας την εναπόθεση του διαλύματος του TFSI στο υμένιο χωρίς να κάνουμε περιστροφή στον spin-coater (DC).

Ονομασίες Υμενίων :

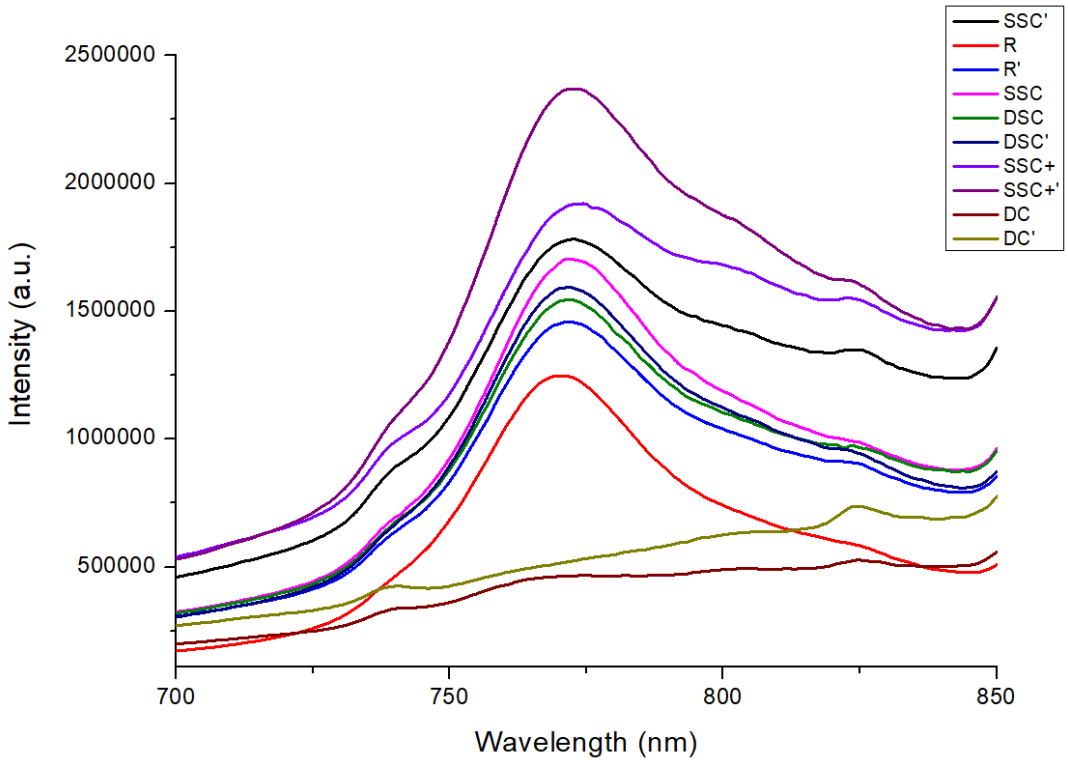
R, R': $MAPbI_3$

DSC, DSC': $MAPbI_3$ with 5 mg/ml dynamic spin coating

SSC, SSC': $MAPbI_3$ with 5 mg/ml static spin coating

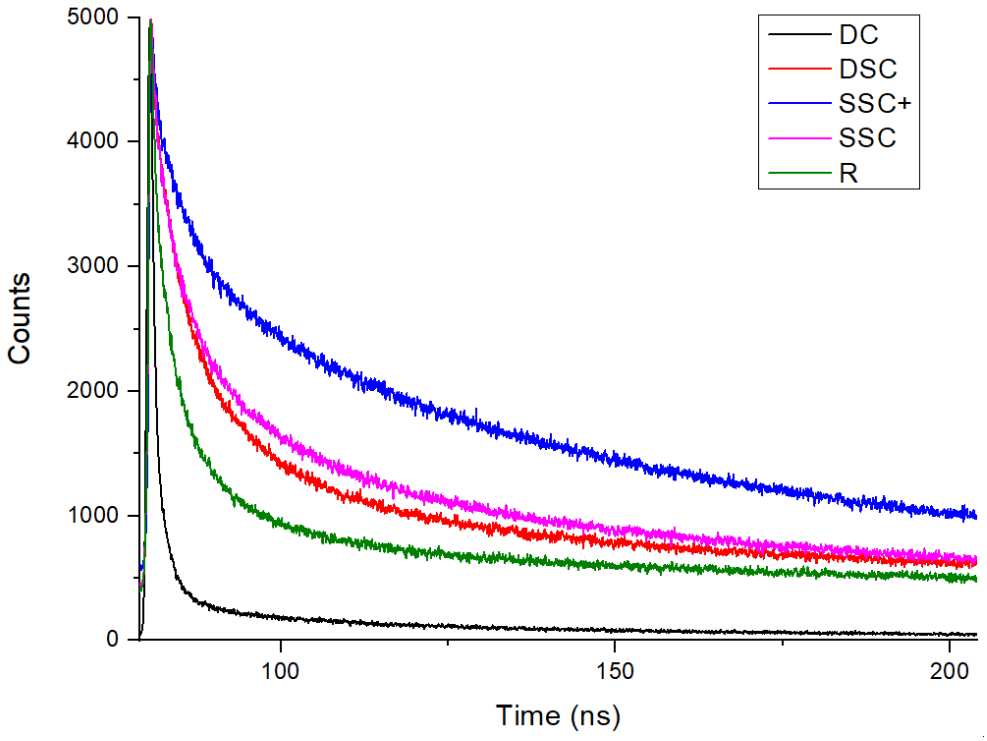
SSC+, SSC+': $MAPbI_3$ with 5 mg/ml static (30 sec) spin coating

DC, DC': $MAPbI_3$ with 5 mg/ml drop casting



Σχήμα 4.3.1 *: Φάσματα στάσιμης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με λάμπα διέγερσης xenon στα 450 nm.*

Από το παραπάνω φάσμα (***Σχήμα 4.3.1***) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος εναπόθεσης του διαλύματος TFSI με αναμονή 30 δευτερολέπτων και στη συνέχεια περιστροφή μας δίνει κορυφή με μεγαλύτερη ένταση φωτοφωταύγειας. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι με την τελευταία μέθοδο εναπόθεσης (drop casting) καταλήγουμε σε φάσμα το οποίο δεν είναι χαρακτηριστικό περοβσκίτη ενώ και η ένταση της φωταύγειας είναι πολύ μικρή.



Σχήμα 4.3.2 *: Φάσματα χρονοεξαρτώμενης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με laser διέγερσης στα 405 nm.*

Το φάσμα της χρονοεξαρτώμενης φωτοφωταύγειας (***Σχήμα 4.3.2***) συμβαδίζει με αυτό της χρονοανεξάρτητης, δηλαδή το υμένιο στο οποίο έχει γίνει εναπόθεση του διαλύματος TFSI περιμένοντας 30 δευτερόλεπτα και στη συνέχεια την περιστροφή του στον spin-coater έχει τον μεγαλύτερο χρόνο αποδιέγερσης και ακολουθούν τα υπόλοιπα. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι το υμένιο στο οποίο έχει γίνει drop-casting έχουμε πολύ μικρό χρόνο αποδιέγερσης το οποίο το περιμέναμε καθώς το φάσμα στάσιμης κατάστασης μας δείχνει ότι δεν έχουμε τον περοβσκίτη που περιμέναμε. Από τον υπολογισμό των χρόνων ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων ο οποίος έγινε με δι-εκθετική συνάρτηση (biexponential) βρήκαμε :

Πίνακας 3 : Χρόνοι ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων

Περοβσκιτικά Υμένια	τ_1	τ_2
R	43.9 ns	108.7 ns
DC	2.1 ns	3.4 ns
DSC	40.2 ns	120.6 ns
SSC+	32.4 ns	188.2 ns
SSC	37.3 ns	165.2 ns

4.4 Μελέτη θερμικής ανόπτησης των υμενίων μετά την εναπόθεση του TFSI

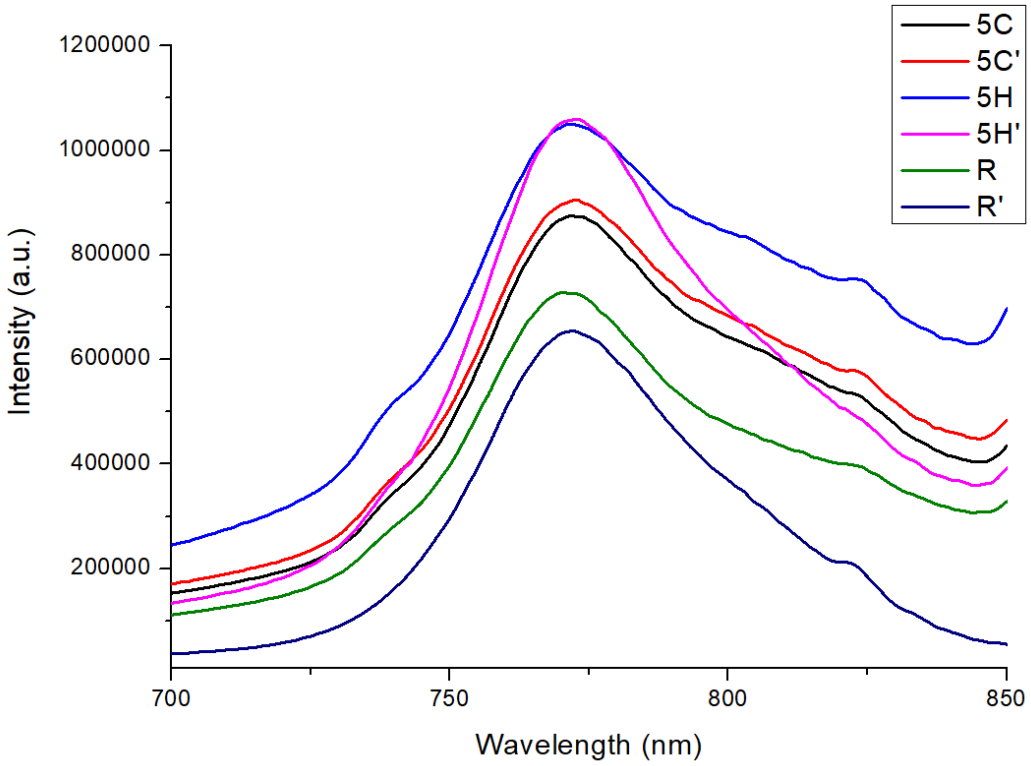
Έχοντας πλέον ξεκάθαρα αποτελέσματα από τα προηγούμενα πειράματα προχωρήσαμε στη δοκιμή θέρμανσης (100 °C) των υμενίων μετά την εναπόθεση του διαλύματος με το TFSI. Προχωρήσαμε στην παρασκευή 6 υμενίων ρυθμίζοντας τους παραπάνω παράγοντες.

Ονομασίες Υμενίων :

R, R': $MAPbI_3$

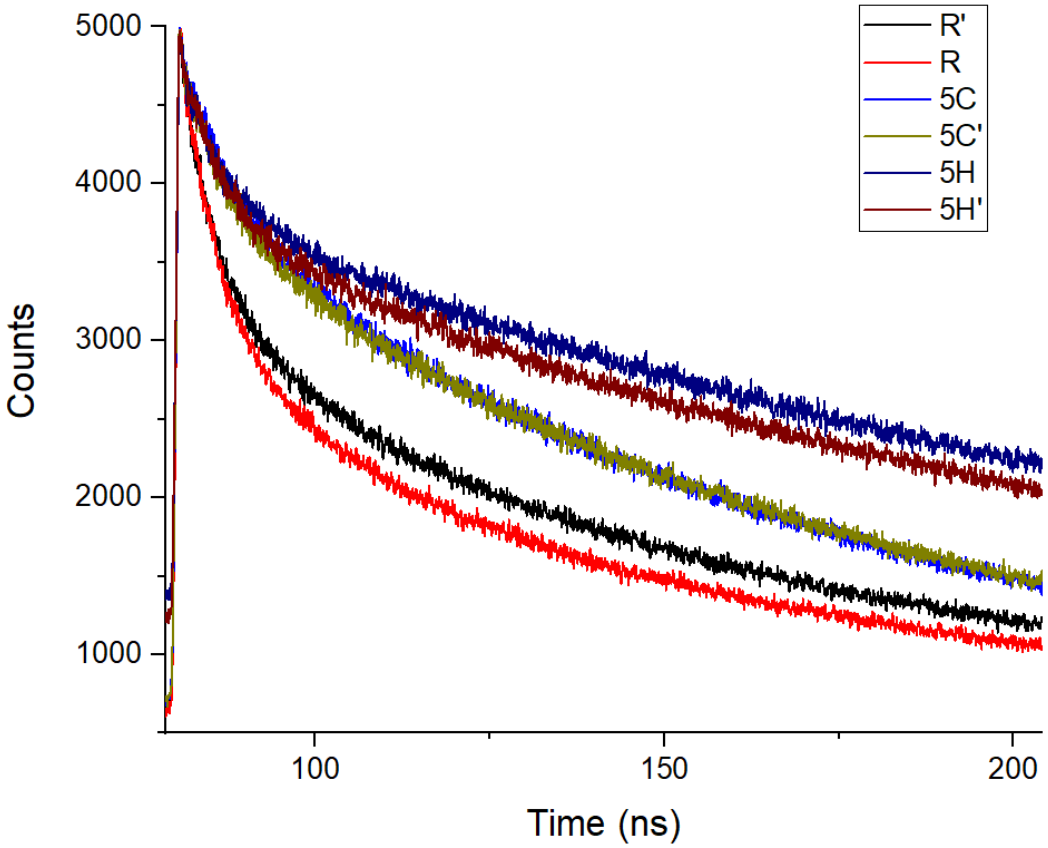
5H, 5H': $MAPbI_3$ with 5 mg/ml TFSI/DCB annealed at 100 °C

5C, 5C': $MAPbI_3$ with 5 mg/ml TFSI/DCB without annealing



Σχήμα 4.4.1 *: Φάσματα στάσιμης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με λάμπα διέγερσης xenon στα 450 nm.*

Η μέτρηση στάσιμης κατάστασης (***Σχήμα 4.4.1***) υποδεικνύει ότι τα υμένια περοβσκίτη στα οποία έχει γίνει θέρμανση μετά την εναπόθεση του διαλύματος TFSI έχουν μεγαλύτερη ένταση φωταύγειας. Αυτό που επιτυγχάνουμε με τη θέρμανση είναι η εξάτμιση του διαλύτη που έχει απομείνει στο υμένιο.



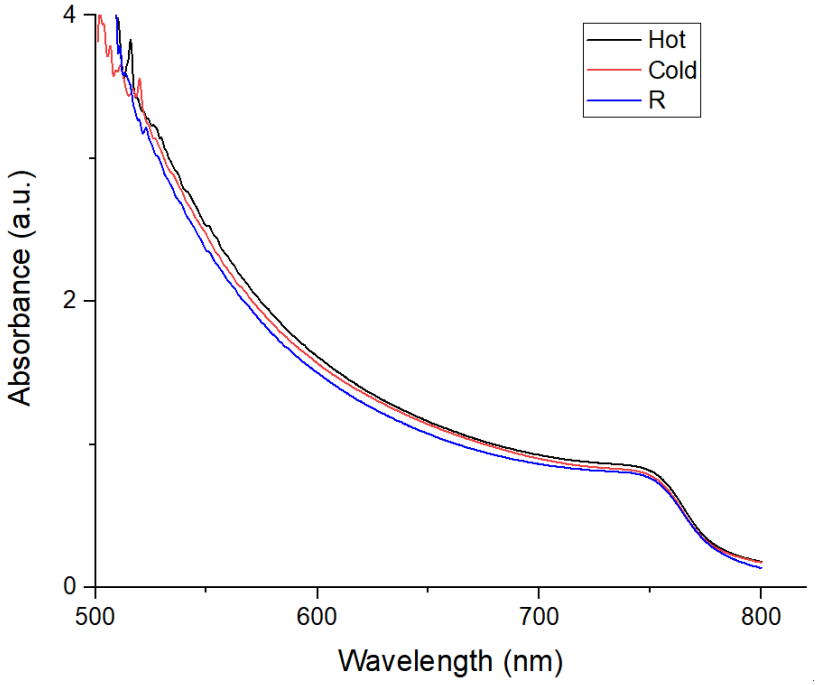
Σχήμα 4.4.2 *: Φάσματα χρονοεξαρτώμενης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με laser διέγερσης στα 405 nm.*

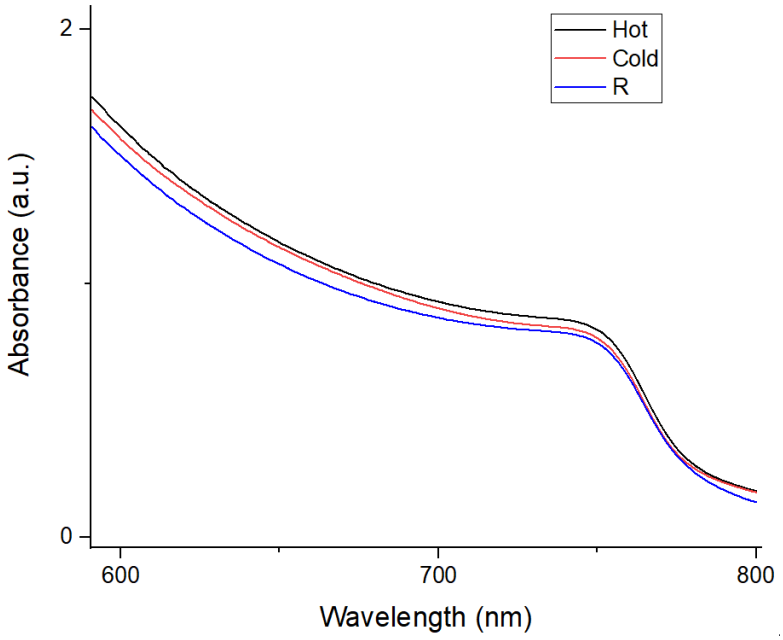
Από το παραπάνω φάσμα διαπιστώνουμε ότι τα υμένια στα οποία έχει γίνει θερμική ανόπτηση μετά την εναπόθεση του TFSI έχουν αρκετά μεγαλύτερους χρόνους αποδιέγερσης σε σχέση με τα υμένια στα οποία δεν έχουμε κάνει θερμική ανόπτηση καθώς και στα υμένια αναφοράς. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη θέρμανση εξατμίζεται η όποια ποσότητα διαλύτη μπορεί να έχει απομείνει μετά το spin-coating. Στον **πίνακα 4** παρατηρούμε με τ_1 τις γρήγορες αποδιεγέρσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις μη ακτινοβολητικές αποδιεγέρσεις και με τ_2 είναι οι χρόνοι των ακτινοβολητικών αποδιεγέρσεων. Από τον υπολογισμό των χρόνων ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων ο οποίος έγινε με δι-εκθετική συνάρτηση (biexponential) βρήκαμε :

Πίνακας 4 : Χρόνοι ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων

Περοβσκιτικά Υμένια	τ_1	τ_2
R	20.7 ns	65.1 ns
5C	15.2 ns	86.9 ns
5H	9.3 ns	98.2 ns

Ακολούθως μελετήσαμε την οπτική απορρόφηση των υμενίων με μετρήσεις απορρόφησης UV-ορατού.



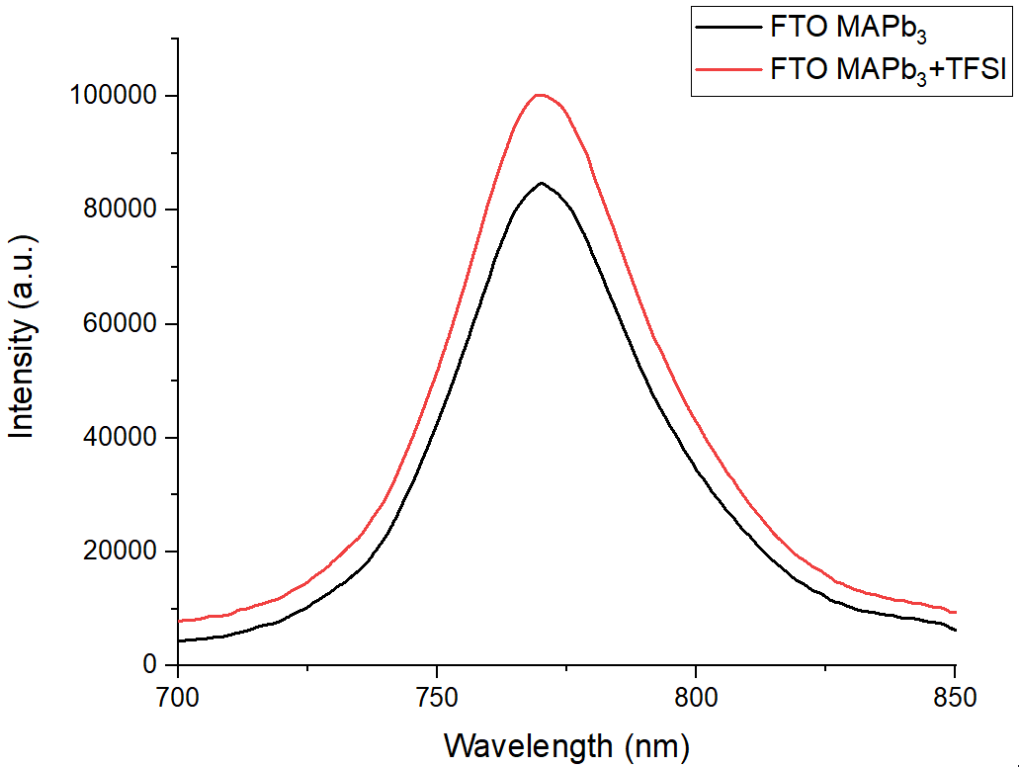


Σχήμα 4.4.3 *: Φάσματα μοριακής απορρόφησης περοβσκίτη $MAPbI_3$ με και χωρίς ενδιάμεση θερμική ανόπτηση.*

Τα φάσματα απορρόφησης (***Σχήμα 4.4.3***) δείχνουν ότι ο περοβσκίτης χωρίς το TFSI μας έχει χαμηλότερη απορρόφηση σε σχέση με τα τροποποιημένα με TFSI υμένια . Η εναπόθεση του διαλύματος TFSI αυξάνει σε μικρό βαθμό την απορροφητικότητα του υμενίου.

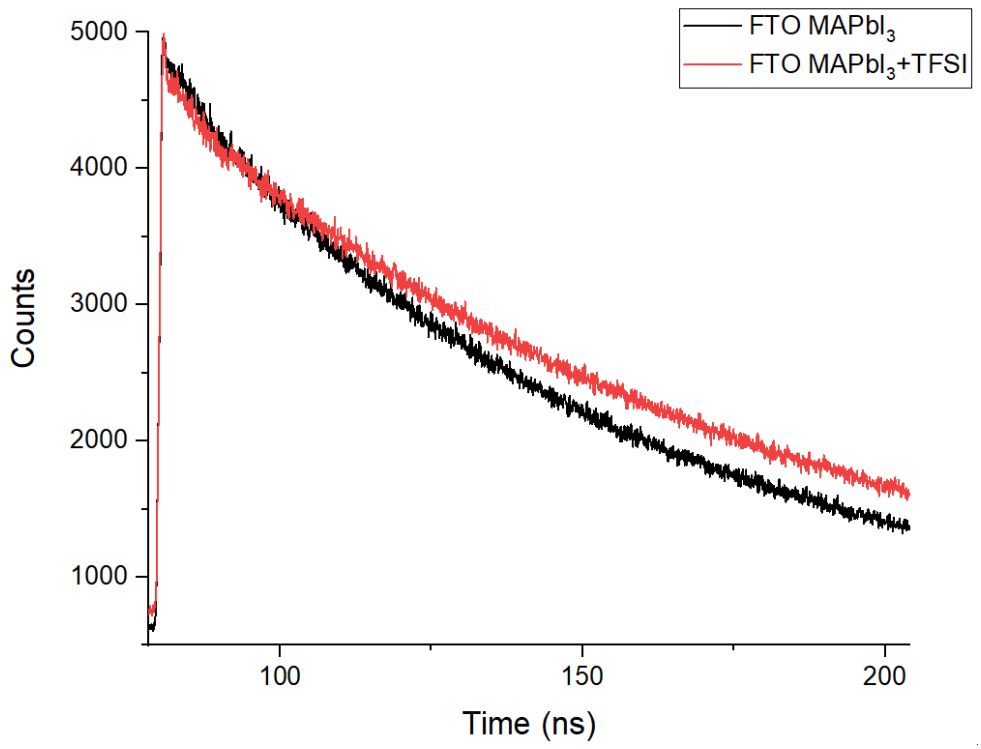
4.5 Σύγκριση $MAPbI_3$ και $MAPbI_3$ + TFSI με εναπόθεση σε FTO γυαλί

Έχοντας βελτιστοποιήσει τις συνθήκες εναπόθεσης του TFSI (5mg/ml, SSC+ 30s και ανόπτηση στους 100 °C προχωρήσαμε στην εναπόθεση υμενίων περοβσκίτη καθώς και υμενίων περοβσκίτη με διάλυμα TFSI, σε αγώγιμο γυαλί FTO πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί ένα λεπτό στρώμα τιτανίας (TiO_2) πάχους 50nm και όχι σε γυαλί μικροσκοπίου όπως είχαμε στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων. Η αλλαγή στρώματος επίστρωσης του περοβσκίτη αλλάζει την κρυστάλλωση του, ενώ επιπλέον αντιστοιχεί στις συνθήκες στις οποίες γίνεται η ανάπτυξη για τις οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.



Σχήμα 4.5.1 *: Φάσματα στάσιμης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με λάμπα διέγερσης xenon στα 450 nm.*

Όπως και στα προηγούμενα πειράματα και εδώ το υμένιο στο οποίο έχουμε εναποθέσει το διάλυμα του TFSI έχει μεγαλύτερη ένταση φωταύγειας. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί στα παραπάνω φάσματα είναι η έλλειψη κάποιον παρασιτικών κορυφών που ίσως οφείλονται σε κακή κρυστάλλωση του υμενίου. Επίσης έχουμε πιο στενή (sharp) κορυφή η οποία είναι ένδειξη καλύτερης κρυστάλλωσης. Συμπερασματικά η εναπόθεση του περοβσκίτη σε αγώγιμο γυαλί (FTO), στο οποίο έχει γίνει εναπόθεση με οξείδιο του τιτανίου (TiO_2), οδηγεί σε καλύτερη κρυστάλλωση του υλικού μας.



Σχήμα 4.5.2 *: Φάσματα χρονοεξαρτώμενης φωτοφωταύγειας των περοβσκιτικών υμενίων με laser διέγερσης στα 405 nm.*

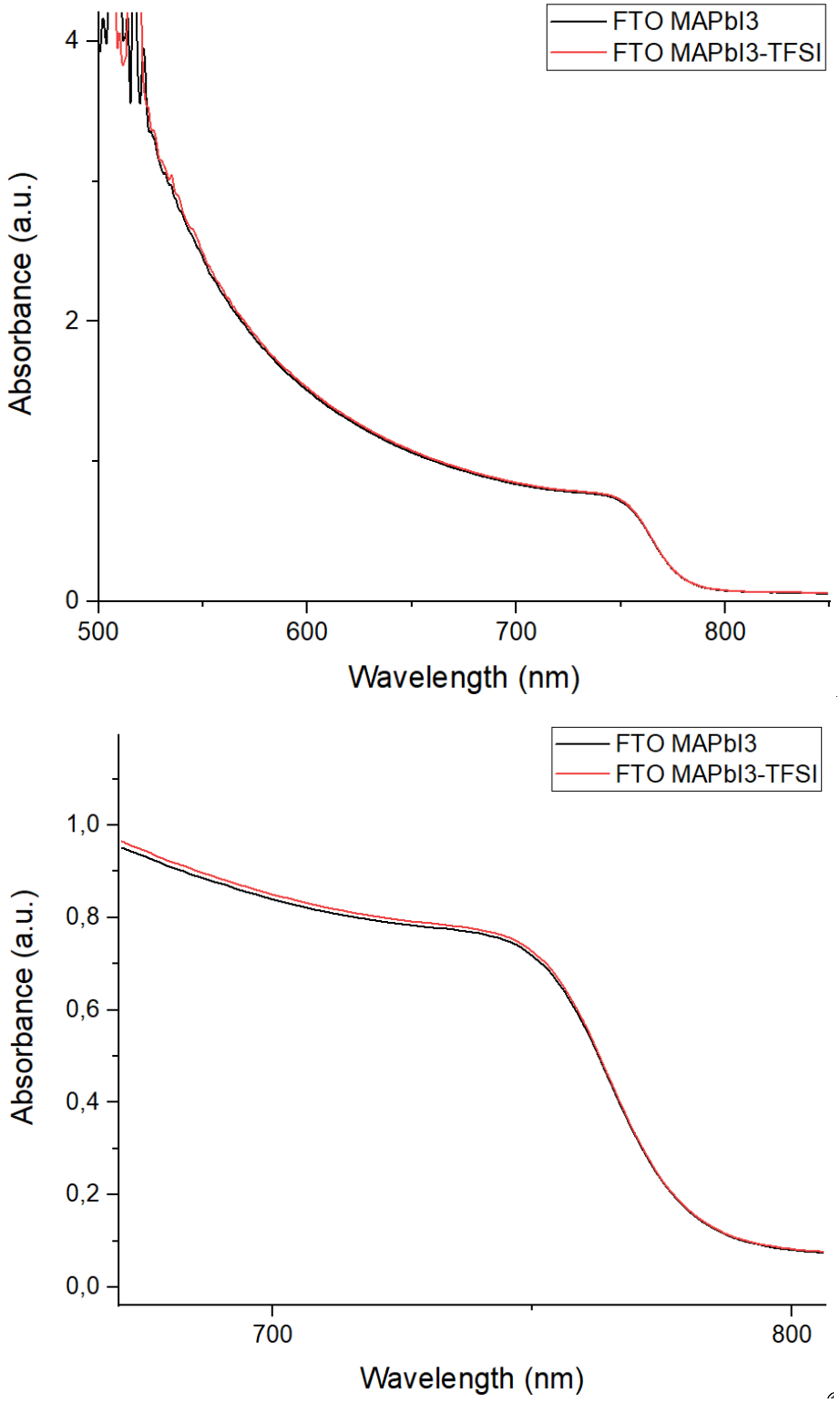
Το υμένιο με το TFSI παρουσιάζει μεγαλύτερο χρόνο αποδιέγερσης σε σχέση με αυτό χωρίς το TFSI. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς και στα προηγούμενα πειράματα βρήκαμε παρόμοια συμπεριφορά. Αυτό που αλλάξαμε στο πείραμα αυτό είναι το είδος του υποστρώματος άρα και τον τρόπο κρυστάλλωσης του υμενίου μας. Καταλήγουμε λοιπόν ότι η διαφορά που παρατηρούμε στους χρόνους οφείλεται στην επίδραση του TFSI στον περοβσκίτη μας.

Πίνακας 5 : Χρόνοι ζωής των φωτοδιεγερμένων φορέων

Περοβσκιτικά Υμένια	**τ_1**	**τ_2**
FTO $MAPbI_3$	80 ns	3.1 μs
FTO $MAPbI_3$ + TFSI	60.4 ns	4.8 μs

Στον **πίνακα 5** παρατηρούμε με τ_1 τις γρήγορες αποδιεγέρσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις μη ακτινοβολητικές αποδιεγέρσεις και με τ_2 είναι οι χρόνοι των ακτινοβολητικών αποδιεγέρσεων. Παρατηρούμε ότι οι χρόνοι της ακτινοβολητικής επανασύνδεσης (radiative recombination) είναι της τάξης το μs , παρόλο που στα προηγούμενα πειράματα ήταν μέχρι 200 ns. Γενικά είναι σύνηθες φαινόμενα να βλέπουμε τέτοιας τάξης διαφορές, οι οποίες οφείλονται στη διαφορετική κρυστάλλωση του περοβσκίτη λόγω του υποστρώματος (FTO+TiO_2).

Τα φάσματα απορρόφησης μας δίνουν και πάλι όπως και στα προηγούμενα πειράματα μια πολύ μικρή αύξηση στην απορρόφηση των υμενίων με το TFSI. Η διαφορά αυτή στην απορρόφηση είναι πιο έντονη στο μήκος κύματος που απορροφά ο περοβσκίτης μας.

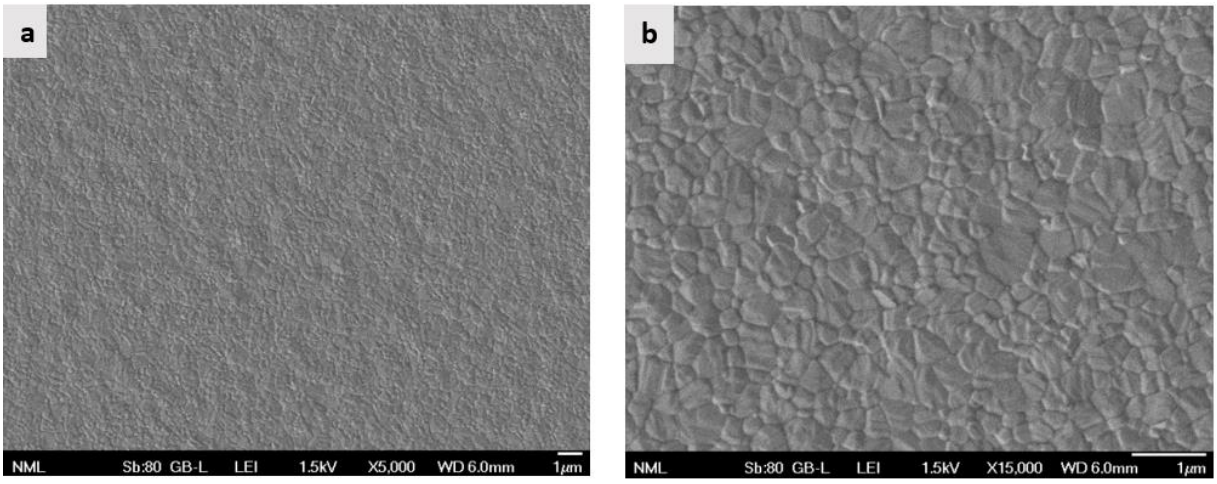


Σχήμα 4.5.3 *: Φάσματα μοριακής απορρόφησης περοβσκίτη $MAPbI_3$ με και χωρίς TFSI.*

Ανάλυση εικόνων από το Μικροσκόπιο Ηλεκτρονιακής Σάρωσης (SEM)

Η μορφολογία των υμενίων περοβσκίτη με και χωρίς TFSI μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

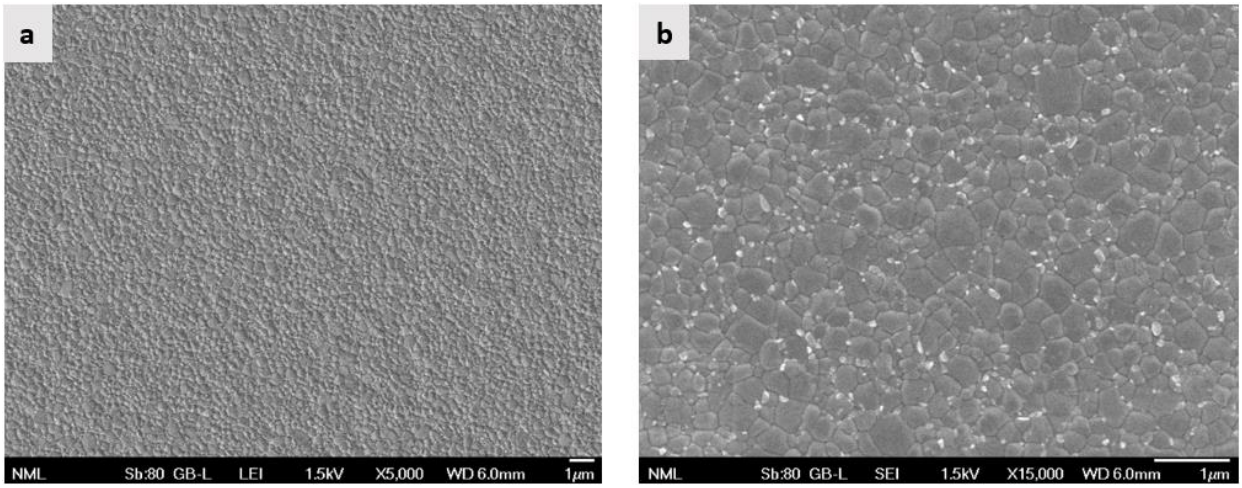
$MAPbI_3$



Εικόνα 4.5.1 *: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για περοβσκίτη $MAPbI_3$ x5000 a) και x15000 b).*

Από τις παραπάνω εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για τον περοβσκίτη ($MAPbI_3$) χωρίς εναπόθεση TFSI παρατηρούμε καλή κρυσταλλικότητα του περοβσκίτη .Το μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται από τα 200nm μέχρι τα 400nm το οποίο συμβαδίζει με τη βιβλιογραφία.

$MAPbI_3$ + TFSI



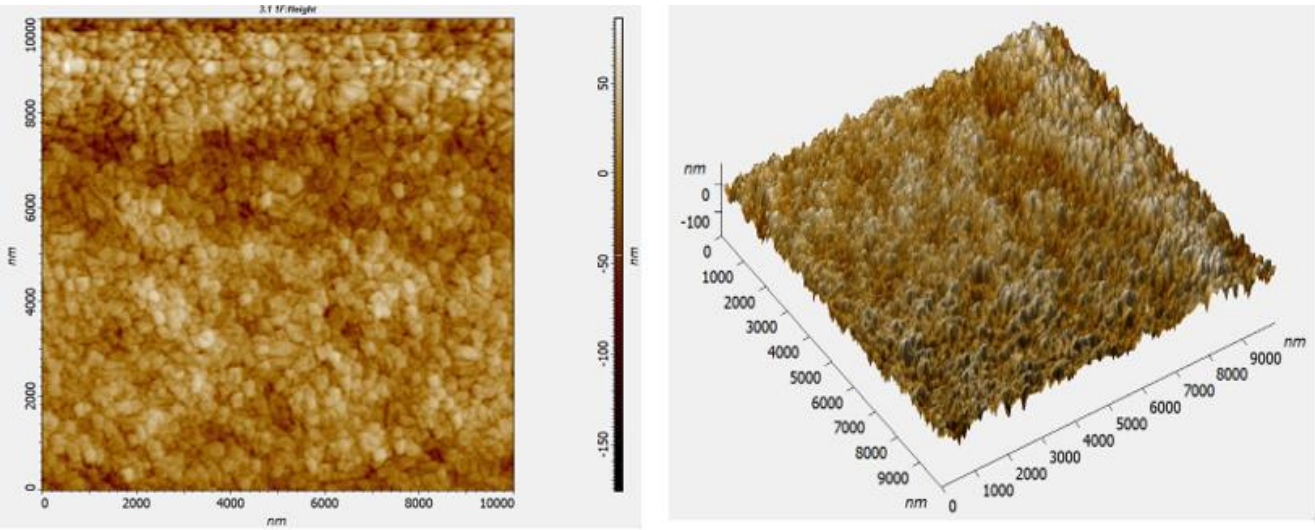
Εικόνα 4.5.2 *: : Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για περοβσκίτη $MAPbI_3$ x5000 a) και x15000 b).*

Μετά την εναπόθεση του TFSI στις εικόνες SEM που πήραμε δεν παρατηρούνται πλέον τα κενά που υπήρχαν πριν. Η διεργασία εναπόθεσης του TFSI στον περοβσκίτη δημιουργεί σύμφωνα με τις εικόνες πιο ομοιόμορφους κρυστάλλους. Παρατηρούμε όμως μικρά σε πιο έντονο χρώμα κρυσταλλάκια τα οποίο βιβλιογραφικά αποδίδονται σε περίσσεια ιωδιούχου μόλυβδου (PbI_2). Η περίσσεια PbI_2 μπορεί να είναι αιτία να οδηγούμαστε σε μεγαλύτερη ένταση της φωταύγειας.

Ανάλυση εικόνων από Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)

Μελετήθηκε η μορφολογία των περοβσκιτικών υμενίων μέσω οπτικού μικροσκοπίου AFM για τυχόν ανωμαλίες στη δομή των υμενίων.

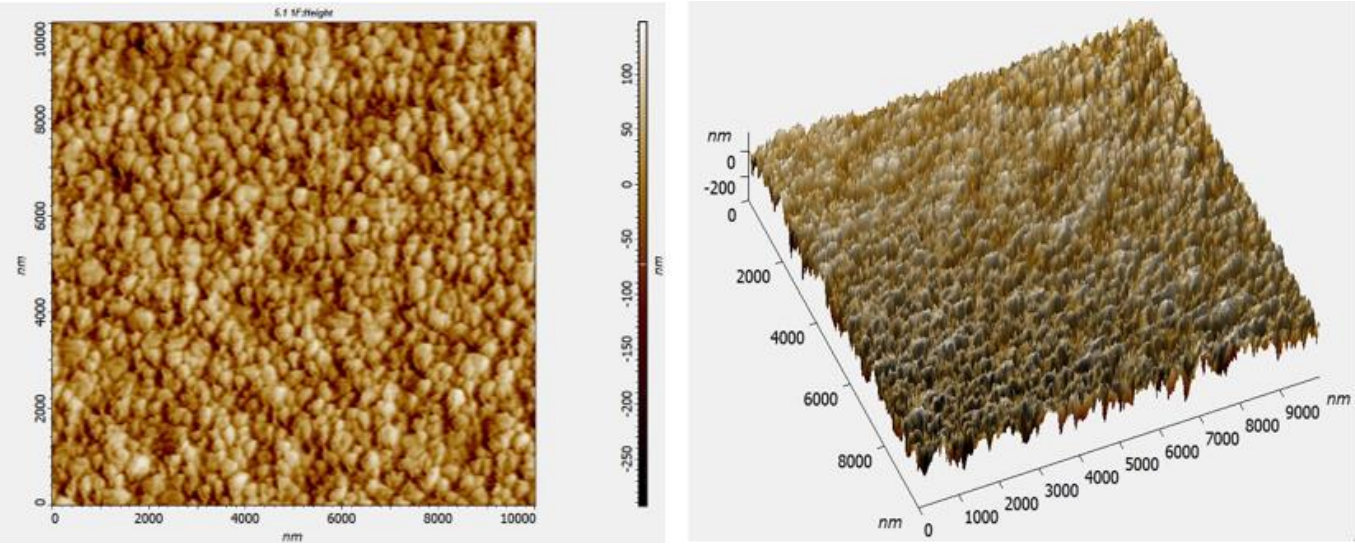
$MAPbI_3$



Εικόνα 4.5.3 *: 2D και 3D Εικόνες AFM περοβσκίτη $MAPbI_3$.*

Η εικόνα του AFM για το υμένιο το οποίο δεν έχει εναποτεθεί το TFSI , παρουσιάζει τη δομή του περοβσκίτη δηλαδή το πώς έχει κρυσταλλωθεί ο περοβσκίτης. Το μέγεθος των κρυστάλλων είναι αναμενόμενο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία περίπου 300nm ενώ και τα bright spots υποδεικνύουν ότι μπορεί να έχουμε περισσότερες ακτινοβολητικές διεργασίες. Στο 3D διάγραμμα παρατηρούμε καλύτερα τη μορφολογία του υμενίου, βλέποντας τις περιοχές με μεγαλύτερο ανάγλυφο. Η μέση τραχύτητα του δείγματός είναι στα 22.7 nm.

$MAPbI_3$ + TFSI

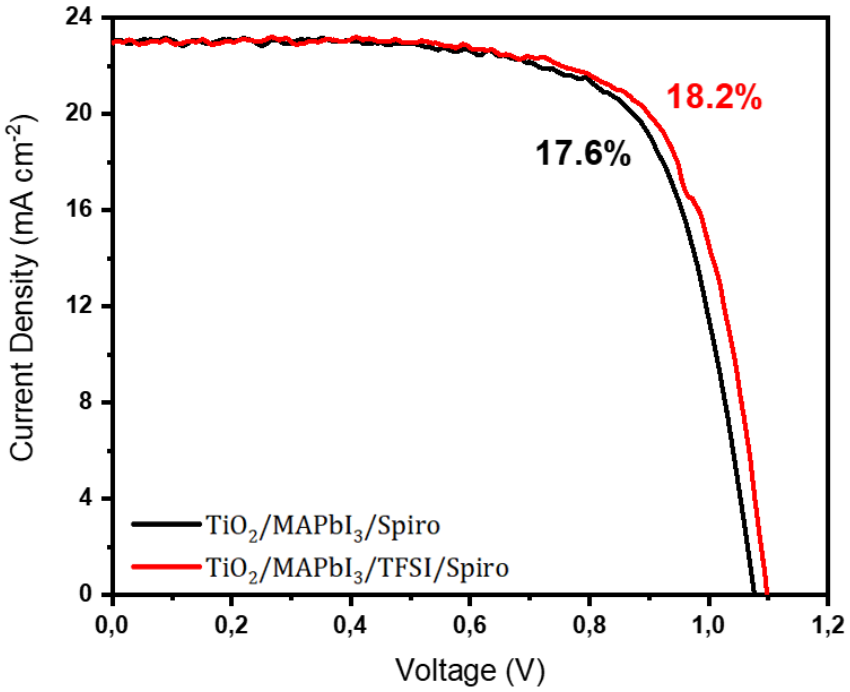


Εικόνα 4.5.4 *: 2D και 3D Εικόνες AFM περοβσκίτη $MAPbI_3$ + TFSI.*

Στην εικόνα του AFM για το υμένιο περοβσκίτη με το TFSI φαίνεται η δομή και ο τρόπος κρυστάλλωσης του περοβσκίτη. Το μέγεθος των κρυστάλλων σχετικά μεγαλύτερο σε σχέση με το αρχικό υμένιο ενώ και τα bright spots είναι αρκετά περισσότερα γεγονός το οποίο μας υποδεικνύει ότι έχουμε περισσότερες ακτινοβολητικές διεργασίες. Στο 3D διάγραμμα παρατηρούμε ότι μορφολογικά έχουμε λιγότερα βάθη και λιγότερα υψώματα. Η μέση τραχύτητα του δείγματός μας είναι στο 22.6 nm παρόμοια με το αρχικό υμένιο.

Μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος – τάσης ηλιακής κυψελίδας περοβσκίτη $MAPbI_3$.

Η ολοκλήρωση των μετρήσεων μας πραγματοποιείται με τη παρασκευή των ηλιακών κυψελίδων με το στρώμα του περοβσκίτη $MAPbI_3$ και με το αντίστοιχο τροποποιημένο στρώμα $MAPbI_3$ + TFSI. Στα υμένια μας τοποθετήθηκε μετά το αγώγιμο γυαλί ένα στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (TiO_2) ενώ μετά τον περοβσκίτη έχουμε ένα στρώμα μεταφοράς οπών (spiro-OMETAD) και τέλος της μεταλλικές μας επαφές για τη συλλογή των φορτίων.



Σχήμα 4.5.4 *:* Διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης *περοβσκίτη $MAPbI_3$ με και χωρίς TFSI.*

Πίνακας 6 : Φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυψελίδων με και χωρίς TFSI

Device	Jsc	Voc	FF	PCE (%)
	23,05	1,07	0,71	17,6
	23,04	1,10	0,72	18,2

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται αύξηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης (filling factor) μετά την εναπόθεση του TFSI γεγονός το οποίο οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης και επομένως υποδεικνύει την επιτυχή παθητικοποίηση της επιφάνειας του περοβσκίτη.

5 Συμπεράσματα

Στόχος της διπλωματικής ήταν η μελέτη της παθητικοποίησης των παγίδων του περοβσκίτη $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) μέσω φασματοσκοπικών μεθόδων αλλά και μικροσκοπίας. Μέσω των πειραματικών τεχνικών διαπιστώσαμε κατά πόσο είναι εφικτή αυτή η παθητικοποίηση και σε ποιο βαθμό βελτιώνει τον περοβσκίτη. Με τη βελτίωση αυτή ουσιαστικά έχουμε ως στόχο να δημιουργήσουμε ένα πιο αποδοτικό υλικό για χρήση σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Η συγκεκριμένη κατεργασία έγινε με ένα υπερ-οξύ το Bis(trifluoromethane)sulfonimide – (TFSI). Γενικά η κατηγόρια των Lewis acids που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα στη βιβλιογραφία σε σχέση με τα Lewis base. Ο λόγος είναι η πολυπλοκότητα που έχουν τα οξέα στην παθητικοποίηση που κάνουν στον περοβσκίτη. Η χρήση λοιπόν ενός οξέος και ιδιαίτερα ενός υπεροξέος (superacid) όπως το TFSI είναι ελκυστική.

Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήσαμε ήταν η φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (χρονοεξαρτώμενη και χρονοανεξάρτητη φωτοφωταύγεια), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, μικροσκοπία ατομικής σάρωσης (AFM) και μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM).

Πραγματοποιήσαμε 5 σειρές πειραμάτων. Στις τέσσερεις πρώτες βελτιστοποιήθηκε η διαδικασία παρασκευής και εναπόθεσης υμενίων που περιέχουν TFSI καθώς επίσης και η περιεκτικότητα του TFSI. Έτσι η βέλτιστη εναπόθεση γίνεται με 5mg/ml , με θέρμανση στους 100 °C και κάνοντας την εναπόθεση του διαλύματος του TFSI στο υμένιο περιμένοντας 30 δευτερόλεπτα και στη συνέχεια γίνεται η περιστροφή του στον spin-coater.

Για τη χρονοανεξάρτητη φωταύγεια σε όλα τα υμένια βρήκαμε τη χαρακτηριστική κορυφή εκπομπής την οποία και περιμέναμε και βιβλιογραφικά στα 773 nm με μικρή απόκλιση τα ± 2 nm. Για την χρονοεξαρτώμενη φωτοφωταύγεια οι χρόνοι των ακτινοβολητικών διεργασιών κυμαίνονταν από 80 ns έως και 190 ns ενώ αυτοί των μη ακτινοβολητικών από 20 ns έως 70 ns. Επομένως όλες οι μέθοδοι χαρακτηρισμού φαίνεται να επιβεβαιώνουν ότι έχουμε παθητικοποίηση (passivation) των παγίδων καθώς και μας παρέχει την πληροφορία για το ποια πειραματική μέθοδο θα πρέπει να ακολουθήσουμε ώστε να την επιτύχουμε με τον καλύτερο τρόπο.

Τέλος έχοντας τη βέλτιστη διαδικασία πραγματοποιήσαμε μία πιο ολοκληρωμένη $5^η$ σειρά πειραμάτων σε FTO/TiO_2 υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα τα οποία πήραμε συμφωνούν με τα προηγούμενα πειράματα. Έχουμε αύξηση της έντασης της φωτοφωταύγειας, αύξηση σου χρόνους ακτινοβολητικών διεργασιών καθώς και μείωση στους χρόνους των μη ακτινοβολητικών διεργασιών με την εναπόθεση του TFSI. Αλλάζοντας το υπόστρωμα παρατηρήσαμε βελτιστοποίηση της καμπύλης χωρίς παρασιτικές κορυφές, στο φάσμα της χρονοανεξάρτητης φωτοφωταύγειας. Οι χρόνοι των φωτοδιεγέρσεων βέβαια αλλάζουν δραματικά κατά τάξεις μεγέθους και φτάνουν τα 5 μs, γεγονός το οποίο παρατηρείται και στη βιβλιογραφία. Τα φάσματα απορρόφησης UV-vis δείχνουν και αυτά μία αύξηση στην απορρόφηση των υμενίων στα οποία έχουμε τοποθετήσει το TFSI. Από τις εικόνες του AFM και του SEM παρατηρούμε αλλαγές μεταξύ των υμενίων όπως είναι αύξηση στο μέγεθος των κρυστάλλων, στη τραχύτητα RMS καθώς και στο ανάγλυφο οι οποίες μπορεί να ευθύνονται για την αύξηση της φωτοφωταύγειας. Τέλος οι ηλεκτρικές μετρήσεις σε ηλιακές κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με τα παραπάνω περοβσκιτικά υμένια, έδειξαν αύξηση στην τάση ανοιχτού κυκλώματος για τα υμένια με το TFSI που οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης.

Είναι σίγουρο πως μελλοντικά πρέπει να γίνουν και άλλες προσπάθειες για παρασκευή ηλιακών κυψελίδων περοβσκιτών με τη συγκεκριμένη παθητικοποίηση ώστε να διαπιστώσουμε αν όντως αυτή η αύξηση της έντασης καθώς και των χρόνων επανασύνδεσης θα οδηγήσουν και σε μεγαλύτερη αύξηση της απόδοσής. Επιπλέον στόχος είναι να χρησιμοποιήσουμε και άλλα οξέα Lewis όπως και διαφορετικές περοβσκιτικές δομές για να διαπιστώσουμε κατά πόσο είναι εφικτή και εκεί η παθητικοποίηση των ατελειών. Τέλος, η χρησιμοποίηση και άλλων μεθόδων χαρακτηρισμού θα μας παρέχει μια πλήρη εικόνα για τα χαρακτηριστικά των τροποποιημένων υμενίων και την επίδραση που έχουν στη φωτοφωταύγεια που παρουσιάζουν.

6 Βιβλιογραφία

[1] (Valeur B., Berberan-Santos M.N., A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, Journal of Chemical Education, (2011))

[2] (<<Βιοφυσικοί μηχανισμοί δράσης των laser>>, Μακροπούλου Μυρσίνη, ΕΦΙΕ, 6 Ιουνίου 2015)

[3]https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/fluorescence-spectroscopy/principles-and-theory-of-fluorescence-spectroscopy/

[4] [Allisy-Roberts P., Williams J., Farr's Physics for Medical Imaging (Second Edition), (2008)]

[5] [0 Harvey D., DePauw University, (1997) https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/10_Spectroscopic_Methods/10.6%3A_Photoluminescence_Spectroscopy]

[6] [Gilliland G.D., Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors, Materials Science and Engineering: R: Reports, (1997)]

[7] [J. A. Christians, J. S. Manser, and P. V. Kamat, “Multifaceted excited state of ch3nh3pbi3. charge separation, recombination, and trapping,” The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 6, no. 11, pp. 2086–2095, 2015. PMID: 26266507.]

[8] Steer, R. P. (2017). *Electronic energy pooling in organic systems: a cross-disciplinary tutorial review. Canadian Journal of Chemistry, 95(10), 1025–1040.* doi:10.1139/cjc-2017-0369

[9] [Ibach, Harald and Lüth, Hans: Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 1996.]

[10] Energy band and vacuum level alignment at a semiconductor-molecule-metal interface Appl. Phys. Lett. 92, 103112 (2008).

[11] Solid State Technology: Physics of Semiconductor Devices. SM Sze. Interscience (Wiley), New York, 1969.

[12] Introduction to Applied Solid State Physics: Topics in the Applications of Semiconductors, Superconductors, Ferromagnetism, and the Nonlinear Optical Properties of Solids Softcover reprint of the original 2nd ed. 1990 Edition, Davlen.

[13] [Mark Fox, “Optical Properties of Solids”, 2001, Oxford University Press, chapter 5, 98]

[14] Intersubband Transitions in the Quantum Dot Layers for Quantum Confined Photodetector Shiang-Feng Tang, Tzu-Chiang Chen , Shih-Yen Lin, Hsing-Yuan Tu

[15] Semiconductor Optoelectronics (Farhan Rana, Cornell University) Chapter 3 Optical Transitions in Bulk Semiconductors

[16] Interband optical absorption in thin semiconducting quantum well wires Journal of Vacuum Science & Technology A 3, 22 (1985);

[17] Mechanism of resonant perfect optical absorption in dielectric film supporting metallic grating structures Xiumei Chen, Xiaopeng Yan, Ping Li, Yongni Mou, Wenqiang Wang, Zhiqiang Guan, and Hongxing Xu

[18] [Jarvist M. Frost, Aron Walsh (Authors), Park N.G., Grätzel M., Miyasaka T. (Editors), OrganicInorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures – Molecular Motion and Dynamic Crystal Structures of Hybrid Halide Perovskites, Springer International Publishing, p. 2, (2016)]

[19] [Glazer, A. M.: The classification of tilted octahedra in perovskites. Acta Crystallographica Section B, 28(11):3384–3392, 1972. https://doi.org/10.1107/S0567740872007976.]

[20] [Mitzi, David B.: Tempenglishg and structural engineering in organic–inorganic perovskites. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, pages 1–12, 2001. http://dx.doi.org/10.1039/B007070J.]

[21] [Goldschmidt, V. M.: Die Gesetze der Krystallochemie. Naturwissenschaften, 14(21):477–485, 1926. https://doi.org/10.1007/BF01507527.]

[22] [Walsh, Aron: Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic–inorganic halide perovskites. The Journal of Physical Chemistry C, 119(11):5755–5760, 2015. https://doi.org/ 10.1021/jp512420b]

[23] [S. Brittman, G. W. P. Adhyaksa, and E. C. Garnett, “The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications,” MRS Communications, vol. 5, no. 1, p. 7–26, 2015.]

[24] [Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Menelaou, Michael B. Christopher and Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith, “Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells,” Energy Environ. Sci., vol. 7, pp. 982–988, 2014.]

[25] [Καρναχωρίτη, Μ. (2018), Μελέτη Περοβσκιτών Cs2SnX6 (X — I,Br,Cl) σε Υψηλές Υδροστατικές Πιέσεις με Φασματοσκοπία Raman, μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.]

[26] [Frost, J.M. & Walsh, A. (2016), Molecular Motion and Dynamic Crystal Structures of Hybrid Halide Perovskites, εντός του: Park, N.-G., Gr¨atzel, M. & Miyasaka T. (ed.) Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics, Springer, σελ. 1-18.]

[27] [B. Saparov and D. B. Mitzi, “Organic–inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials design,” Chemical Reviews, vol. 116, no. 7, pp. 4558–4596, 2016. PMID: 27040120.]

[28] [De Angelis, F. & Kamat, P.V. (2017), Riding the New Wave of Perovskites, ACS Energy Letters, 2(4), σελ. 922-923]

[29] [Weber D., CH3NH3PbX3, ein Pb(Density Funtional Theory ή DFT), η οποία χρησιμοποιήθηκε σεII)-CsPbISystem mit Kubischer Perowskitstruktum, Z. Naturforsch, 1978, 33b, 1443-CsPbI 1445]

[30] [Son D. Y., Lee J. W., Choi Y. J., Jang I. H., Lee S., Yoo P. J., Shin H., Ahn N., Choi M., Kim D., Park N. G., Self-CsPbI Formed Grain Boundary Healing Layer for Highly Efficient CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells, Nat. Energy, 2016, 1, 16081] [53] [Li X., Bi D., Yi C., Décoppet J. D., Luo

J., Zakeeruddin S. M., Hagfeldt A., Grätzel M., A Vacuum Flash-CsPbIAssisted Solution Process for High-CsPbIEfficiency Large-CsPbIArea Perovskite Solar Cells, Science, 2016, 353, 58-CsPbI62].

[31] [Yin W. J., Shi T., Yan Y., Unusual Defect Physics in CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cell Absorbent, Appl. Phys. Lett., 2014, 104, 063903] .

[32] [Travis W., Glover E. N. K., Bronstein H., Scanlon D. O., Palgrave R. G., On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System, Chem Sci., 2016, 7, 4548]

[33] [Eline M. Hutter, Maria C. Gelvez-Rueda, Anna Osherov, Vladimir Bulovic, Ferdinand C. Grozema, Samuel D. Stranks and Tom J. Savenije, Direct–indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite. Nature Materials, 16(1), 115-120.]

[34] [K. M. Boopathi, M. Ramesh, T. Huang, W. Budiawan, M. Y. Lin, C. Lee, K. Ho and C. W. Chu, J. Mater. Chem. A, 2016, DOI: 10.1039/C5TA10288J.]

[35] [S.-H. Turren-Cruz et al., Science 10.1126/science.aat3583 (2018).]

[36] Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in
CH 3 NH 3 PbI 3 Perovskite Thin Films *Rebecca L. Milot , Giles E. Eperon , Henry J. Snaith , Michael B. Johnston ,and Laura M. Herz **

[37] [Perkowitz S., Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy, p.4 of 231, https://doi.org/10.1016/C2009-0-21312-2, (1993)]

[38] [Fu X., Jacobs D., Beck F., Duong T., Shen H., Catchpole K., White T., Photoluminescence study of time and spatial dependent light induced trap de-activation in $CH3NH3PbI3$ perovskite films, Royal Society of Chemistry, DOI: 10.1039/c6cp03779h, (2016)]

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

[40] [Ceratti D.R., Rakita Y., Cremonesi L., Tenne R., Kalchenko V., Elbaum M., Oron D., Potenza M.A.C., Hodes G., Cahen D., Self-Healing Inside APbBr3 Halide Perovskite Crystals, Advanced Materials, 30(10), 1706273, DOI:10.1002/adma.201706273, (2018)]

[41] Moreira, Mario L., Paris, Elaine C., Nascimento, Gabriela S. do, Longo, Valeria M., Sambrano,
Julio R., Mastelaro, Valmor R., Bernardi, Maria I.B., Andrés, Juan, Varela, José A., and Longo, Elson: *Structural and optical properties of* CaTiO3 *perovskite-based materials obtained by microwaveassisted*
hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. Acta Materialia, 57(17):5174 – 5185, 2009. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964540900442X.

[42] Mizoguchi, Hiroshi, Eng, Hank W., and Woodward, Patrick M.: *Probing the electronic structures of*
ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn4+ *or* Sb5+. Inorganic Chemistry, 43(5):1667–
1680, 2004. https://doi.org/10.1021/ic034551c.

[43] Kato, Hideki, Kobayashi, Hisayoshi, and Kudo, Akihiko: *Role of* Ag+ *in the band structures and*
photocatalytic properties of AgMO3 *(*M*:* Ta *and* Nb*) with the perovskite structure*. The Journal of
Physical Chemistry B, 106(48):12441–12447, 2002. https://doi.org/10.1021/jp025974n.

[44] Song, Zhen, Zhao, Jing, and Liu, Quanlin: *Luminescent perovskites: recent advances in theory and experiments*.
Inorganic Chemistry Frontiers, 6:2969–3011, 2019. http://dx.doi.org/10.1039/C9QI00777F.

[45] Dar, M. Ibrahim, Jacopin, Gwénolé, Meloni, Simone, Mattoni, Alessandro, Arora, Neha, Boziki, Ariadni,
Zakeeruddin, Shaik Mohammed, Rothlisberger, Ursula, and Grätzel, Michael: *Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites*. Science Advances,
2(10), 2016. https://advances.sciencemag.org/content/2/10/e1601156.

[46] : PyCDT: A Python toolkit for modeling point defects in semiconductors and insulators , Danny Broberg Bharat Medasani Nils E.R. Zimmermann Guodong YuAndrew CanningMaciej Haranczyk Mark Asta Geoffroy Hautier

[47] : Imperfections and their passivation in halide
perovskite solar cells Bo Chen,a Peter N. Rudd,a Shuang Yang, ab Yongbo Yuanc and
Jinsong Huang *ab

[48] : Defect Passivation for Perovskite Solar Cells: from Molecule Design to Device Performance Tianhao Wu,[a] Xing Li,[b] Yabing Qi,*[c] Yiqiang Zhang,[d] Liyuan Han*[a, e]
[49] [H. J. Snaith, “Present status and future prospects of perovskite photovoltaics”, Nature Materials, 17, 372–376, 2018].

[50] [M. Roknuzzaman, C. Zhang, K. (Ken) Ostrikov, A. Du, H. Wang, L. Wang, T. Tesfamichael, “Electronic and optical properties of lead-free hybrid double perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications”, nature scientific reports 9:718, 2019].

[51] How photoluminescence can predict the efficiency of solar cells: Susanne Siebentritt *et al* 2021 *J. Phys. Mater.* **4** 042010

[52] [M. Petrovic´, V. Chellappan, S. Ramakrishna, “Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments”, Solar Energy, 122, 678–699, 2015] [34] [Y. Wan-Jian, Y. Ji-Hui, J. Kang, Y. Yanb, W. Su-Huai, “Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review”, Mater. Chem. A, 3,8926, 2015]

[53] [S. A. Veldhuis, P. P. Boix, N. Yantara, M. Li , T. C. Sum , N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, “Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers”, Adv. Mater., 28, 6804–6834, 2016]

[54] [S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, “Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality”, Chem. Rev.,114, 10292−10368, 2014].

[55] FM4-2015 TCSPC on FluoroMax, Operation Manual Part number J81091 rev. C, HORIBA Scientific.

[56] A practical guide to time-resolved luminescence lifetime determination using dedicated Time-Correlated Single-Photon Counting systems, HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd, Glasgow, Scotland, UK.

[57] Photoluminescence Reveals Charge Carrier Recombination in Organic and Hybrid Semiconductors Dissertation zurErlangungdes naturwissenschaftlichenDoktorgradesder Julius–Maximilians–Universität Würzburg.

[58] DeltaDiodePicosecond laser diodes and LEDs User guide HORIBA.

[59] Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials† Emmanuel V. Pe´an,aStoichkoDimitrov,bCatherine S. De Castrocand Matthew L. Davies.

[60] Time-Resolved Photoluminescence and Photovoltaics W.K. Metzger, R.K. Ahrenkiel, P. Dippo, J. Geisz, M.W. Wanlass, and S. Kurtz.

[61] Οπτική Φασματοσκοπία Κβαντικών Τελειών PbS με Συνδετικά Μόρια Υβριδικών Περοβσκιτών Χάρις Αχιλλέως
[62] [https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy (last accessed: 20/04/20)]

[63] [Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. Reviews of modern physics, 75(3), 949.]

[64] [Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. Physical review letters, 56(9), 930.]

[65] [Φράγκης Ν. Αρχές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας. Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ; 2003.]

[66] [Morita, S., Giessibl, F. J., Meyer, E., & Wiesendanger, R. (Eds.). (2015). Noncontact atomic force microscopy (Vol. 3). Springer.]

[67] [Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. Reviews of modern physics, 75(3), 949.], [Morita, S., Giessibl, F. J., Meyer, E., & Wiesendanger, R. (Eds.). (2015). Noncontact atomic force microscopy (Vol. 3). Springer.]

[68] Ηλεκτρονική Μικροσκοπία ,Β. Μπίνας, Γ. Κυριακίδης Τμήμα Φυσικής ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

[69] Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis Fellipy S. Rocha,Anderson J. Gomes,Claure N. Lunardi,Serge Kaliaguine,Gregory S. Patience

[70] How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra Patrycja Makuła, Michał Pacia and Wojciech Macyk*

[71] https://pdf.medicalexpo.com/pdf/agilent-technologies/cary-60-uv-vis-spectrophotometer-brochure/80230-146202.html

[72] [Song T-B, Chen Q, Zhou H, et al. Perovskite solar cells: film formation and properties. J Mater Chem A. 2015;3(17):9032-9050. doi:10.1039/C4TA05246C].

[73] [Chen Q, De Marco N, Yang Y, et al. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. Nano Today. 2015;10(3):355-396. doi:10.1016/j.nantod.2015.04.009.]. [14] [Yu H, Wang F, Xie F, Li W, Chen J, Zhao N. The role of chlorine in the formation process of “CH3NH3PbI3-xClx” perovskite. Adv Funct Mater. 2014;24(45):7102-7108. doi:10.1002/adfm.201401872.].

[74] [Dualeh A, Tétreault N, Moehl T, Gao P, Nazeeruddin MK, Grätzel M. Effect of annealing 120 temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid pervoskite solid-state solar cells. Adv Funct Mater. 2014;24(21):3250-3258. doi:10.1002/adfm.201304022.].

[75] [Yu H, Wang F, Xie F, Li W, Chen J, Zhao N. The role of chlorine in the formation process of "CH3NH3PbI3-xClx" perovskite. Adv Funct Mater. 2014;24(45):7102-7108. doi:10.1002/adfm.201401872.] [17] [Dar MI, Arora N, Gao P, Ahmad S, Grätzel M, Nazeeruddin MK. Investigation regarding the role of chloride in organic-inorganic halide perovskites obtained from chloride containing precursors. Nano Lett. 2014;14(12):6991-6996. doi:10.1021/nl503279x.] [18] [Qing J, Chandran HT, Cheng YH, et al. Chlorine Incorporation for Enhanced Performance of Planar Perovskite Solar Cell Based on Lead Acetate Precursor. ACS Appl Mater Interfaces. 2015;7(41):23110-23116. doi:10.1021/acsami.5b06819.] .