

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Vaiva Soriūtė
NANOKRISTALINIŲ PEROVSKITINIŲ ŠVIESOS EMITERIŲ ELEKTRONINĖS SAVYBĖS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Vaiva Soriūtė

Leista ginti

2021-05-20

Darbo vadovas

dr. Patrik Ščajev

Instituto atstovas

doc. dr. Saulius Nargelas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas.....	2
1. Perovskitai ir jų optoelektroniniai taikymai	3
2. Nepusiausvirųjų krūvininkų dinamika puslaidininkyje.....	5
2.1. Krūvininkų generacija	5
2.2. Krūvininkų rekombinacija.....	6
2.3. Krūvininkų difuzija	11
3. Tyrimo metodikos	12
3.1. Fotoluminescencijos metodika su laikine skyra.....	12
3.2. Integruojančios sferos metodika.....	13
3.3. Šviesa indukuotų dinamių gardelių metodika	15
4. Pagrindiniai rezultatai ir jų aptarimas.....	20
4.1. Bandiniai ir jų gamyba	20
4.2. TRPL ir integruojančios sferos rezultatai.....	23
4.3. ŠIDG eksperimento rezultatai	26
4.4. ABC modeliavimas	29
4.5. Perovskito sudėties optimizavimas.....	32
Išvados.....	34
Literatūros sąrašas	35
Summary.....	38

Ivadas

Nanokristaliniai organiniai-neorganiniai švino halogenidų perovskitai paskutiniu metu yra kruopščiai tyrinėjami dėl to, kad šios medžiagos pasižymi optoelektroniniams taikymams patraukliomis savybėmis: galimybe, keičiant sluoksnio cheminę sudėtį, valdyti junginio draustinių energijų tarpą, nesudėtinga žematemperatūre gamyba iš prekursorių tirpalų, gerais fotoelektriniais parametrais bei nemažu judriu. Visa tai skatina toliau tyrinėti šias medžiagas, siekiant jas pritaikyti optoelektroninių prietaisų kūrimui.

Per neilgą laikotarpį perovskitai panaudoti įvairiuose optoelektronikos bei elektronikos prietaisuose: saulės elementuose [1], plonasluoksniuose tranzistoriuose [2], lazeriuose [3], šviestukuose [4] bei OLED struktūroje kaip krūvininkų pernašos sluoksniai [5]. Tačiau, norint sukurti kuo efektyvesnius prietaisus iš šių medžiagų, būtina nuodugniai išsiaiškinti, kaip tokiuose sluoksniuose vyksta krūvininkų transportas, kaip veikia degradacijos mechanizmai ir kaip pristabdyti perovskitų degradavimą. Todėl reikalinga ištirti perovskitus įvairiausiomis metodikomis.

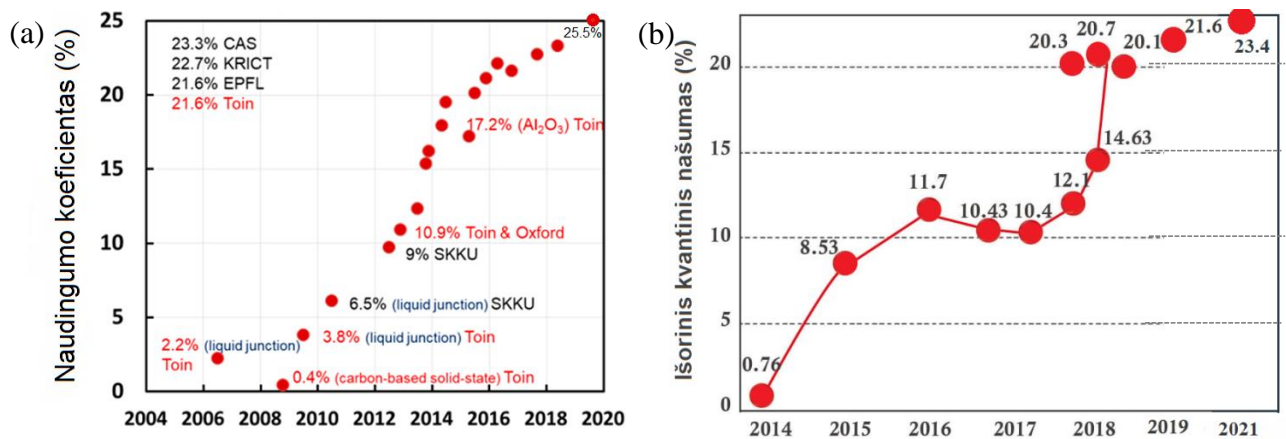
Šviesa indukuotos dinaminės gardelės (ŠIDG) bei fotoluminescencija su laikine skyra yra patrauklios tyrimo metodikos, nes jomis nustatomi svarbūs medžiagos fotoelektriniai parametrai bei jos yra bekontaktės, nepažeidžia bandinio. ŠIDG eksperimento metu tiriamas sluoksnis apšviečiamas dviem koherentiniais susikertančiais spinduliais, kurie interferuodami tarpusavyje dėl krūvininkų sugerties bandinyje sukuria lūžio rodiklio erdvinę moduliaciją. Taip nuo susidariusios dinaminės gardelės sluoksnyje registruojama difrakcija. Ši metodika padeda rasti naudingus medžiagos parametrus: krūvininkų gyvavimo trukmę, difuzijos koeficientą, difuzijos ilgį. Panaudojant krūvininkų transporto modeliavimą, iš šių duomenų galima rasti optoelektroniniams prietaisams svarbius rekombinacijos koeficientus.

Šio darbo tikslas – pagaminti ir įvairiomis metodikomis ištirti nanokristalinių perovskitinių šviesos emiterių elektronines savybes. Darbo tikslui keliamos užduotys:

1. Liejimo būdu pagaminti $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbI_3$, $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$, $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBrCl_2$ perovskitų sluoksnius inertinėje aplinkoje.
2. Charakterizuoti pagamintus bandinius šviesa indukuotų dinaminėse gardelėse, fotoluminescencijos su laikine skyra, integruojančios sferos metodikomis.
3. Išanalizuoti gautus rezultatus, atlikti krūvininkų transporto modeliavimą.
4. Optimizuoti geriausių savybių perovskitus varijuojant jų sudėtį mažesniu x žingsniu.

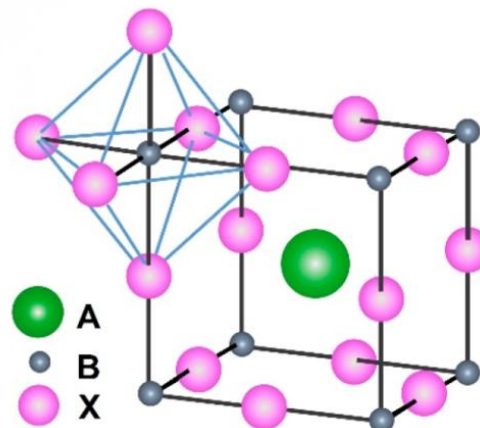
1. Perovskitai ir jų optoelektroniniai taikymai

Perovskitai mokslininkų dėmesį patraukė beveik prieš dešimtį metų dėl jų pranašų savybių optoelektroniniams taikymams. Pirmoji publikacija apie mažo našumo – tik 3,8% – saulės elementą, kuriame perovskitas panaudotas kaip sensibilizatorius, paskelbta 2009-aisiais metais [6]. Vėliau šios medžiagos saulės celėse imtos naudoti kaip pagrindiniai šviesos sugėrikliai. Per pastarąjį dešimtmetį perovskitiniai saulės elementai (PSE) buvo tiek išstobulinti, kad pasiektas rekordinis našumo koeficientas yra 25,5% (1 pav. (a)) [7]. Iš perovskitų taip pat buvo sukurti šviestukai (*angl.* light emitting diode – LED), jų išorinis kvantinis našumas per trumpą laikotarpį pasiekė pakankamai aukštas vertes (1 pav. (b)).



1 pav. (a) PSE naudingumo koeficiento kilimas bėgant metams, adaptuota iš [8]. (b) Išorinio kvantinio našumo augimas perovskitiniuose šviestukuose, adaptuota iš [9].

Imant idealų atvejį, trimatis perovskitas turi kubinę kristalinės gardelės struktūrą, kurią sudaro trijų rūšių jonai ABX₃ (2 pav.). Čia A žymi didesnę vienvaleitį katijoną, kuris gali būti organinis, pavyzdžiui, metilamonio MA⁺ ar formamidino FA⁺ katijonai, arba neorganinis – Cs⁺, Rb⁺. B dažniausiai yra mažesnis IVA grupės metalo katijonas, pvz. Pb²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺. X atitinka vienvaleitį halogenidų anijoną – F⁻, Cl⁻, Br⁻, arba I⁻ [10].



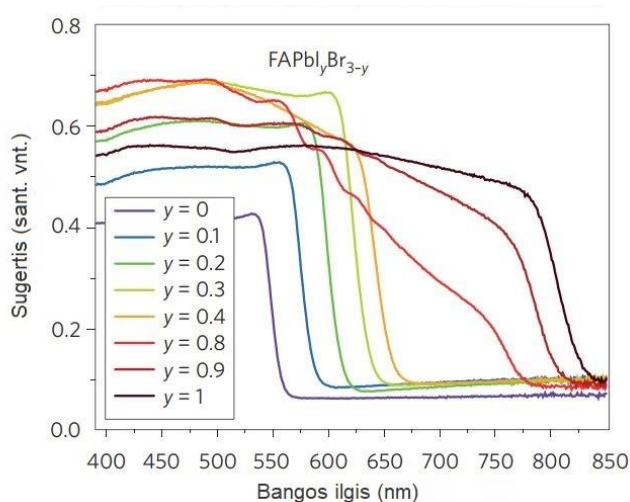
2 pav. ABX₃ perovskito kubinė kristalinė gardelė. Adaptuota iš [11].

Tik tam tikras jonų rinkinys leidžia susiformuoti perovskito kubinei struktūrai. Tai nulemia minėtų jonų spinduliai ir apibūdina Goldšmidto tolerancijos faktorius, randamas pagal formulę:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

Čia r_A, r_B, r_X – vienvalečio katijono, divalečio katijono ir anijono spinduliai. Susiformavęs perovskitas būna idealiai kubinės struktūros, kai $t = 1$, bet reikia pabrėžti, kad kubinė struktūra išlaikoma, kol tolerancijos faktoriaus vertės yra intervale $0,9 \leq t \leq 1$. Tolerancijos faktoriui nukritus iki $0,7 \leq t \leq 0,9$ kristalinė gardelė tampa ortorombinė ar romboedrinė [10, 12].

Viena iš patraukliausių perovskitų savybių optoelektroniniams taikymams yra ta, kad keičiant perovskito cheminę sudėtį, tai yra pakeitus dalį anjonų ar katijonų tokio paties valentingumo kitokiais jonais, galima gana paprastai valdyti medžiagos draustinių energijų tarpo plotį. Tai akivaizdu iš sugerties spektrų, kur laipsniškai kintant cheminei sudėčiai slenkasi sugerties kraštas (3 pav.). Pavyzdžiui, keičiant jodido jonų dalį perovskite $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$ [$0 \leq y \leq 1$] draustinių energijų tarpas kinta nuo $2,23 \text{ eV}$ iki $1,48 \text{ eV}$, sugerties kraštas paslenka nuo žalios iki infraraudonosios šviesos [13]. Tokį energijos juostų kitimą nulemia tai, kad jodido ir bromido anijonai yra skirtingo dydžio ir įterpiant vis daugiau jodido jonų kinta perovskito kristalinė struktūra, o su ja atitinkamai ir medžiagos elektroninės savybės bei draustinių energijų tarpas.



3 pav. $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$ sugerties spektrų poslinkis, didėjant jodido anjonų daliai ir kintant draustinių energijų tarpui. Adaptuota iš [13].

Kitas perovskitinių medžiagų pranašumas yra galimybė tiek garinti sluoksnius, tiek juos gaminti liejimo (*angl.* spin-coating) būdu [14]. Šie du gamybos metodai yra populiariausi. Liejimo būdas patogus, nes liejama iš prekursorių tirpalų, tai galima daryti ir atmosferiniame slėgyje, kas nulemia šio metodo pigumą ir santykinį paprastumą. Garinimo būdas, nepaisant to, kad jis sudėtingesnis, pasitelkiamas, jei norima gauti labai geros kokybės sluoksnius. Iš to kyla dar vienas perovskitų

privalumas – šie perovskito sluoksnio nusodinimo būdai sutampa su kitiems optoelektroninio įrenginio sluoksniams padengti naudojamomis metodikomis. Pavyzdžiui, elektronų pernašos sluoksnis (*angl.* electron transport layer – ETL) gali būti gaminamas iš organinių polimerų: PVK, PDB, F8 ir kt., kurie lengvai liejami, kas mažina galutinę prietaiso kainą. Analogiškai, organines skylių pernašos sluoksnio (*angl.* hole transport layer – HTL) medžiagas, tokias kaip PEDOT:PSS, Spiro-OMeTAD, TDP, P3HT ir kt., taip pat galima lieti [8, 15]. Kita vertus, neorganinius krūvininkų pernašos sluoksnius bei galinio kontakto medžiagas (pvz. Ag, Au, Al) galima užgarinti įvairiais metodais. Taigi, jei visi kiti prietaiso sluoksniai nusodinami tokiu būdu, galima garinimo būdu nusodinti ir perovskitą. Garinimo būdas, nepaisant to, kad jis brangesnis ir sudėtingesnis, pasitelkiamas optoelektroninių prietaisų gamyboje, jei siekiama pagaminti labai aukštos kokybės sluoksnius. Taigi, dėl visų šių pranašumų perovskitai gali būti pritaikyti elektroninių ir optoelektroninių prietaisų gamybai. Jų pademonstruota įvairių: nuo saulės elementų ir šviestukų iki lauko tranzistorių [16], lanksčių fotodetektorių [17], lazerių [18].

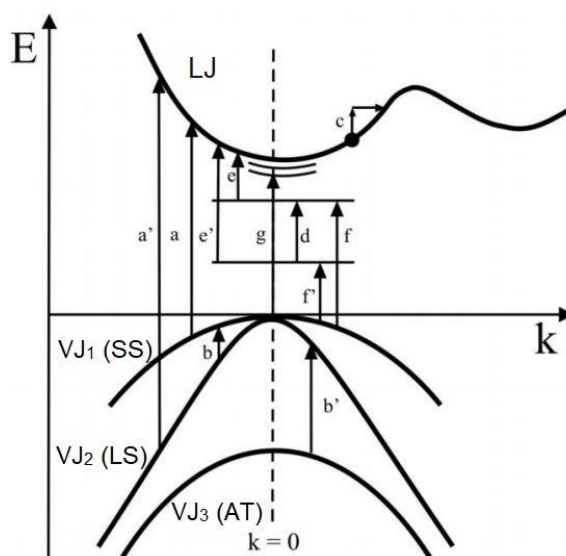
Tačiau, norint pradėti komerciškai gaminti optoelektroninius prietaisus iš perovskitinių medžiagų, iškyla sunkumų. Viena iš kliūčių yra prastas didelio ploto sluoksnių tolygumas ir atsikartojamumas [19]. Perovskitinės medžiagos taip pat turi daug stabilumo problemų. Jos degraduoja dėl drėgmės, deguonies ar azoto aplinkoje, temperatūros, sąveikos su šviesa [8]. Optoelektroniniai prietaisai yra inkapsuliuojami, kad degradacija būtų pristabdyta, tačiau dėl to ji visiškai neišnyksta. Kitoms problemoms, tokioms kaip, pavyzdžiui, kai kurių perovskitų termodinaminis nestabilumas didesnėse temperatūrose, spręsti reikia surasti termiškai atsparesnių perovskitų, todėl būtina toliau tęsti šių medžiagų tyrimus. Ne tik išorinės priežastys, bet ir vidiniai reiškiniai, tokie kaip jonų migracija, gali lemti perovskitų nestabilumą [20]. Jonų migraciją sumažinti galima naudojant dvimačius perovskitus [21] ar pasirenkant tinkamus katijonus, pavyzdžiui, daugiau formamidino [22], cheminėje sudėtyje – didesni organiniai katijonai mažiau sukinėjasi ir taip sunkiau migruoti halidų jonams.

2. Nepusiausvirųjų krūvininkų dinamika puslaidininkyje

2.1. Krūvininkų generacija

Generuoti krūvininkus puslaidininkyje galima įvairiais būdais, tačiau vienas iš svarbiausių yra elektronų ir skylių porų generacija medžiagą apšvietus spinduliuote. Tai, kokia generacija vyks, nulemia žadinančio fotono energija $h\nu$, draustinės juostos plotis E_g , priemaišiniai energijos lygmenys ir jų užpildymas. Grynas puslaidininkis charakterizuojamas valentinėmis ir laidumo juostomis, diskretūs energijos lygmenys draustinėje juostoje gali atsirasti dėl priemaišų ar gardelės defektų. Taip pat žemose temperatūrose skylės ir elektronai gali būti surišti eksitoninėse būsenose.

Tarp šių būsenų galimi įvairūs spinduliuotės sugerties procesai, kuriantys laisvus krūvininkus ar eksitonus (4 pav) [23].



4 pav. Įvairūs optiniai šuoliai puslaidininkyje. LJ – laidumo juosta, VJ – valentinė juosta, SS – sunkios skylės, LS – lengvos skylės, AT – atskilusi valentinė juosta (*angl.* split-off band).

Adaptuota iš [23].

Galimi tiesioginiai šuoliai iš valentinės į laidumo juostą, kurie generuoja laisvuosius krūvininkus (4 pav. a, a'), taip pat laisvųjų krūvininkų perėjimai valentinės ar laidumo juostos viduje (4 pav. b, b', c), negeneruojantys naujų laisvųjų krūvininkų, bet keičiantys jau esamų energiją. Elektronai taip pat gali pereiti tarp priemaišinių energijos lygmenų (4 pav. d), iš priemaišinio lygmens persokti į laidumo juostą (4 pav. e, e'), šokti iš valentinės juostos į priemaišinių energijos lygmenį (4 pav. f, f') bei atlikti šuolius tarp eksitoninių energijos lygmenų (4 pav. g). Visi šie perėjimai gali būti tiesioginiai, t.y. vertikalūs, arba netiesioginiai, kai sugertyje dalyvauja fononai, kad būtų išlaikytas judesio kiekio tvermės dėsnis.

Taip pat svarbu paminėti, kad tuo atveju, kai žadinančios spinduliuotės fotonas yra medžiagos pralaidumo srityje ($h\nu < E_g$), esant dideliame žadinančios spinduliuotės intensyvumui, galima dvifotonė sugertis. Jos metu vienas fotonas perkelia elektroną į virtualų lygmenį, esantį draustinėje juostoje, o antrasis iš šio virtualaus lygmens elektroną perkelia į laidumo juostą. Šiuo atveju sukurti elektrono ir skylės porai reikia dviejų fotonų, todėl tokia sugertis yra mažiau tikėtina nei įprasta vieno fotono sugertis.

2.2. Krūvininkų rekombinacija

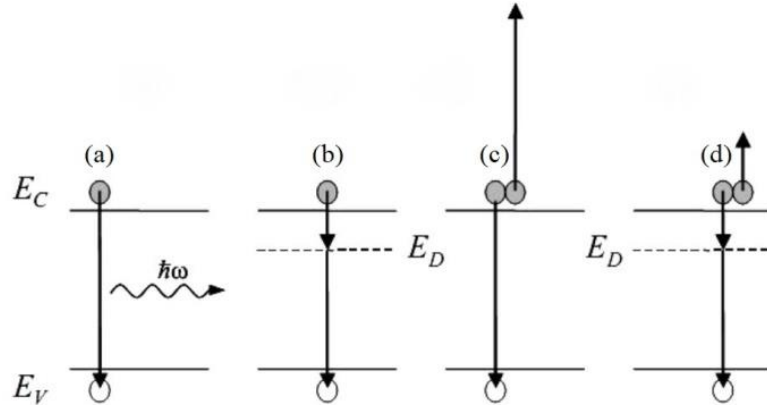
Tiriant įvairias medžiagas, vienas iš bene svarbiausių gaunamų parametrų yra kuriuo nors būdu sugeneruotų laisvųjų krūvininkų gyvavimo trukmė. Rekombinacija, t.y. skylės ir elektrono anihiliacija, panaikina laisvų krūvininkų poras ir taip nulemia krūvininkų gyvavimo trukmę.

Galimi keli skirtingi rekombinacijos mechanizmai, čia bus aptariami svarbiausi iš jų. Pirmiausia, rekombinacija skirstoma į spindulinę ar nespindulinę pagal tai, ar dėl rekombinacijos įvykio yra išspinduliuojamas fotonas. Įskaitant svarbiausius rekombinacijos mechanizmus, rekombinacijos sparta gali būti išreikšta formule [24]:

$$\tau_R^{-1}(\Delta N) = \tau_{SRH}^{-1} + B\Delta N(x, z, t) + C\Delta N(x, z, t)^2 \quad (2.1)$$

Čia ΔN – nepusiausvirųjų krūvininkų tankis, priklausantis nuo plokštuminės koordinatės x , bandinio gylio z bei laiko t ; τ_{SRH} – Šoklio-Rido-Holo (*angl.* Shockley-Read-Hall) gyvavimo trukmė; $B = B_{spind} + B_{nespind}$ yra kvadratinės (bimolekulinės) rekombinacijos koeficientas, susidedantis iš spindulinės ir nespindulinės (ji gali vykti dėl gaudyklių ar kuloniškai sustiprinto Ožė reiškinių) dalių, C – Ožė (*angl.* Auger) rekombinacijos koeficientas.

Šoklio-Rido-Holo SRH rekombinacija vyksta, kai elektronas bei skylė yra pagaunami defektų (gaudyklės) energijos lygmens E_D (5 pav. (b)) [25]. Defektai gali būti išoriniai, tokie kaip priemaišų atomai, bei vidiniai, pavyzdžiui, taškiniai defektai, dislokacijos. Defektas iš pradžių pagauna vieno tipo krūvininką, po to – kito tipo, tuo būdu elektronas ir skylė anihiliuoja ir defektas grįžta į pradinę savo būseną [26]. Šios rekombinacijos metu išlaisvinta energija yra išsklaidoma gardelės virpesiais ir virsta fononais.



5 pav. Pagrindinių rekombinacijos mechanizmų schema: (a) spindulinė (B_{spind}), (b) Šoklio-Rido-Holo (τ_{SRH}), (c) Ožė (C) ir (d) Ožė rekombinacija per gaudyklę ($B_{nespind}$). Adaptuota iš [24].

Imant atvejį, kai defektų koncentracija daug mažesnė nei nepusiausvirųjų krūvininkų tankis, t.y. laikome, kad $\Delta N_e \sim \Delta N_h \sim \Delta N$, tai SRH rekombinacijos gyvavimo trukmė [16]:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_p(n_0 + n_{1d} + \Delta N) + \tau_n(p_0 + p_{1d} + \Delta N)}{(p_0 + n_0 + \Delta N)} \quad (2.2)$$

Čia $\tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{thp} N_T}$; $\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_{thn} N_T}$; $v_{thp,n} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{e,h}^*}}$ skylių ar elektronų gyvavimo trukmės bei terminiai greičiai atitinkamai. σ_p, σ_n - skylių bei elektronų pagavimo skerspjūviai, n_0, p_0 –

pusiausvirųjų elektronų ir skylių tankiai, $n_{1d} = N_{cd} \exp\left(\frac{E_D - E_C}{kT}\right)$ elektronų tankis laidumo juostoje, kai Fermi lygmuo lygus E_D (defekto energijos lygmeniui), $p_{1d} = N_{vd} \exp\left(\frac{E_V - E_D}{kT}\right)$ atitinka skylių tankį valentinėje juostoje, kai Fermi lygmuo lygus E_D . Matyti, kad n-tipo puslaidininkyje gaunama $\tau_{SRH} = \tau_p$, o p-tipo puslaidininkyje atvirkščiai – $\tau_{SRH} = \tau_n$ [26]. Taigi, pagal šį modelį gaunama išvada, kad rekombinacija per defektinį lygmenį (gaudyklę) yra efektyvesnė tada, kai defektas yra arčiau laidumo juostos centro, nes tuo atveju elektronų ir skylių pagavimo greičiai yra panašūs.

Esant stipriai krūvininkų injekcijai, kai galioja sąlyga $\Delta N \gg p_0, n_0$ (lyginame su p_0 ar n_0 priklausomai nuo puslaidininkio tipo ir to, kurie krūvininkai yra pagrindiniai), galime SRH gyvavimo trukmę supaprastinti iki išraiškos $\tau_{SRH} \approx \tau_p + \tau_n$ [25].

Vykstant spindulinei elektrono ir skylės poros rekombinacijai, yra emituojamas fotonas (5 pav. (a)). Tiesiatarpiuose puslaidininkiuose šiame procese fononai dalyvauja mažiau, tuo tarpu netiesiatarpiuose puslaidininkiuose spindulinė rekombinacija gali vykti tik dalyvaujant fononui [27]. Šį procesą apibūdina spindulinės rekombinacijos koeficientas B_{spind} , kuris gali kisti nuo $\sim 10^{-10} \frac{cm^3}{s}$ tiesiatarpiuose puslaidininkiuose [28] iki $\sim 10^{-14} \frac{cm^3}{s}$ netiesiatarpiuose puslaidininkiuose [29]. Jei įskaitysime tik tiesioginius šuolius iš laidumo juostos į valentinę juostą, tada spindulinės rekombinacijos gyvavimo trukmė gali būti išreikšta [25]:

$$\tau_{spind} = \frac{1}{B_{spind}(p_0 + n_0 + \Delta N)} \quad (2.3)$$

Čia matome, kad gyvavimo trukmė yra atvirkščiai proporcinga krūvininkų tankiams, nes tokiai rekombinacijai reikia elektronų bei skylių tuo pačiu laiko momentu.

Ožė rekombinacija vadinamas toks procesas, kai elektronas ir skylė rekombinuoja, o išsiskyrusi energija yra perduodama trečiam krūvininkui (5 pav. (c)), kuris gali būti tiek elektronas, pakylantis aukščiau laidumo juostoje, tiek skylė, kuri, gavusi energiją, nusileidžia giliau į valentinę juostą. Šis trečiasis krūvininkas dar vadinamas Ožė elektronu ar skylė atitinkamai. Ožė reiškinys gali būti tiesioginis arba netiesioginis, t.y. dalyvaujant fononui [30]. Netiesioginis atvejis yra labiau tikėtinas, nes fononai kompensuoja Ožė elektrono ar skylės judesio kiekį, kurio absoliutinė vertė turi būti lygi rekombinavusios elektrono ir skylės poros judesio kiekiui. Dėl to, kad dalyvauja trys krūvininkai, Ožė rekombinacijos gyvavimo trukmė yra atvirkščiai proporcinga krūvininkų tankio kvadratui [25]:

$$\tau_{Ožė} = \frac{1}{C_p(p_0^2 + 2p_0\Delta N + \Delta N^2) + C_n(n_0^2 + 2n_0\Delta N + \Delta N^2)} \quad (2.4)$$

Čia C_p, C_n – Ožė koeficientai skylėms ir elektronams atitinkamai. Šis koeficientas įvairiems puslaidininkiams kinta $\sim 10^{-29} \div 10^{-32} \frac{cm^6}{s}$ ribose [25].

Gaudyklių įtakota Ožė rekombinacija (*angl.* trap assisted Auger recombination, TAAR) vyksta analogiškai įprastiniam atvejui, tik elektrono šuolis į valentinę juostą vyksta ne tiesiogiai, o dviem etapais per gaudyklės energijos lygmenį E_D (5 pav. (d)). Šios rekombinacijos spartos priklausomybė nuo krūvininkų tankio yra panaši kaip ir spindulinio proceso, tačiau nepusiausvirųjų krūvininkų tankis yra pakeičiamas pastovia gaudyklių koncentracija [31]:

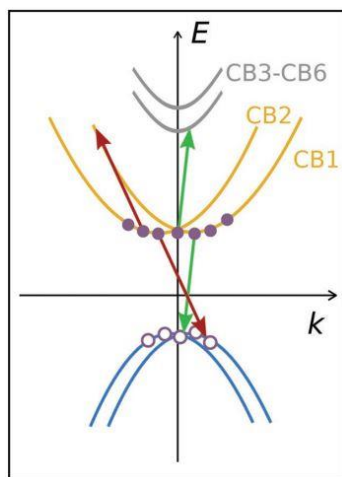
$$B_{TAAR} = C_{TAAR} \cdot N_{TAAR} \quad (2.5)$$

Čia C_{TAAR} – gaudyklių įtakotos Ožė rekombinacijos koeficientas, B_{TAAR} – kvadratinės nespindulinės rekombinacijos koeficientas, N_{TAAR} – gaudyklių, dalyvaujančių procese, koncentracija. Tokiu atveju gaudyklių įtakotos Ožė rekombinacijos sparta gali būti išreikšta formule [31]:

$$R_{TAAR} = C_{TAAR} \cdot N_{TAAR} \cdot np = B_{TAAR} \cdot np \quad (2.6)$$

Čia n, p – elektronų ir skylių tankiai.

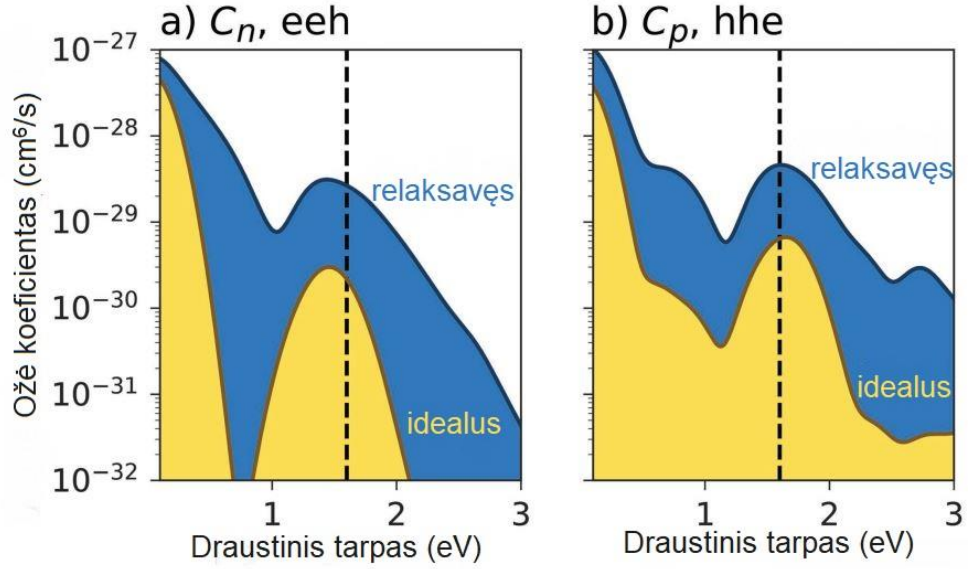
Perovskituose Ožė rekombinacijos koeficientas gali padidėti dėl neidealiai kubinės perovskito struktūros [32]. Halogenido jonai, sudarantys oktaedrą apie centrinį švino (ar kito metalo) joną gali būti nukrypę nuo paviršiaus centruotos kubinės gardelės padėčių kubo sienose – gaunama relaksavusi elementari kristalo gardelė. Tai sukelia Rashba juostų skilimą, kai stipriai pakinta laidumo bei valentinės juostų struktūra ties kraštais ir išnyksta energijos išsigimimas pagal sukinį (6 pav). Laidumo juostos minimumą sudaro švino p orbitalės ir, išnykus išsigimimui pagal sukinį, laidumo juosta skyla į dvi (CB1, CB2) ties juostos kraštu bei keturias juostas (CB3-CB6) aukščiau.



6 pav. Relaksavusio perovskito juostinė struktūra su galimais Ožė procesais. CB – laidumo juostos. Adaptuota iš [32].

Atskilusios viršutinės juostos leidžia vykti Ožė procesui, nes, trečiajam krūvininkui šokant į aukštesnę laidumo juostą, tenkinamas energijos tvermės dėsnis. Taip draustinis tarpas tampa ne visai tiesus, kas dažnina Ožė procesą, nes šuoliai iš laidumo į valentinę juostą tampa ne visai tiesūs, dalyvaujantys fononai kompensuoja trečiojo Ožė krūvininko impulsą.

Dėl šių priežasčių esant relaksavusiai, mažiau simetriškai perovskito struktūrai gaunami didesni Ožė rekombinacijos koeficientai nei idealioje kubinėje struktūroje (7 pav.) [32].



7 pav. Ožė koeficientų priklausomybė nuo draustinių energijų tarpo pločio idealioje ir relaksavusioje perovskito struktūrose. Adaptuota iš [32].

Tai ypač svarbu kuriant iš perovskitų optoelektroninius prietaisus, kurie dirba esant dideliame nepusiausvirųjų krūvininkų tankiui ($\Delta N \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), tokius kaip šviestukai ar lazeriai, nes tada nespindulinė Ožė rekombinacija tampa itin aktuali. Gaminant perovskitus su labiau simetriška gardelės struktūra, ieškant optimalios mišrių katijonų ar anijonų kombinacijos, galima gauti didesnę perovskitinių lazerių vidinį kvantinį našumą.

Taigi, aptarus pagrindinius rekombinacijos mechanizmus, galima užrašyti krūvininkų balanso lygtį, iš kurios galima rasti nepusiausvirųjų krūvininkų profilį $\Delta N(z, t)$ plonuose sluoksniuose [33]:

$$\frac{\partial \Delta N(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_a(T, \Delta N) \frac{\partial \Delta N(z, t)}{\partial z} \right] - \frac{\Delta N(z, t)}{\tau_{SRH}(T)} - B \Delta N(z, t)^2 - C(T, \Delta N) \Delta N(z, t)^3 + G(z, t) \quad (2.7)$$

Čia D_a yra bipolinės difuzijos koeficientas, priklausantis nuo temperatūros T ir sužadintų nepusiausvirųjų krūvininkų tankio ΔN ; $G(z, t)$ – krūvininkų generacija lazerio impulsu. $G(z, t) = \frac{\alpha I_0 f(t)}{h\nu} \exp(-\alpha z)$; α – sugerties koeficientas, $f(t)$ – Gausinio impulso laikinė priklausomybė, nusakoma lazerio impulso puspločiu τ_L : $f(t) = \frac{2}{\tau_L} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-4 \ln(2) \frac{t^2}{\tau_L^2}\right)$.

Sprendžiant šią diferencialinę lygtį, panaudojamos paviršiaus bei epitaksinio sluoksnio ir padėklo sandūros kraštinės sąlygos [25]:

$$\frac{\partial \Delta N(0, t)}{\partial z} = \frac{S \Delta N(0, t)}{D_a(T, \Delta N)}, \quad \frac{\partial \Delta N(d, t)}{\partial z} = -\frac{S_{sandūros} \Delta N(d, t)}{D_a(T, \Delta N)} \quad (2.8)$$

Čia S – paviršinės rekombinacijos greitis, $S_{sandūros}$ – sandūros tarp epitaksinio sluoksnio ir padėklo rekombinacijos greitis.

2.3. Krūvininkų difuzija

Jei nepusiausvirieji krūvininkai erdvėje yra pasiskirstę nehomogeniškai ir egzistuoja krūvininkų tankio gradientas, tada stebima difuzija į mažesnio krūvininkų tankio sritį. Šį procesą apibūdina difuzijos koeficientas D , kuris parodo krūvininkų skaičių, difunduojantį per ploto vienetą per vieną sekundę. Vidinis elektrinis laukas tarp elektronų ir skylių lemia bipolinę krūvininkų difuziją, o bipolinis difuzijos koeficientas gaunamas [34]:

$$D_a = \frac{n_0 + \Delta N_e + p_0 + \Delta N_h}{\frac{n_0 + \Delta N_e}{D_h} + \frac{p_0 + \Delta N_h}{D_e}} \quad (2.9)$$

Čia $\Delta N_e, \Delta N_h$ – nepusiausvirųjų elektronų bei skylių tankiai, D_e, D_h – elektronų ir skylių difuzijos koeficientai. Jie yra susieti su krūvininkų judriais per Einšteino sąryšį [34]:

$$D_i = \frac{\mu_i k_B T}{|e|} \quad (2.10)$$

Čia μ_i žymi elektronų arba skylių judrį, o k_B yra Boltzmano konstanta. Įprastai skylių judriai daug mažesni nei elektronų dėl didesnės skylių efektinės masės. Taip pat, atsižvelgus į sąlygą, kad nepusiausvirųjų krūvininkų tankis $\Delta N = \Delta N_e = \Delta N_h \gg p_0, n_0$, bipolinį difuzijos koeficientą galima išreikšti:

$$D_a = \frac{2D_e D_h}{D_h + D_e} \quad (2.11)$$

Jei $n \gg p$, gauname, kad $D_a \approx 2D_h$ ir, kai $n \ll p$, $D_a \approx 2D_e$. Taigi, matyti, kad bipolinis difuzijos koeficientas yra nulemtas šalutinių krūvininkų difuzijos koeficientų [35].

Esant mažo lygio injekcijai n ar p -tipo puslaidininkiuose, įmanoma rasti monopolinį šalutinių krūvininkų difuzijos koeficientą.

Perovskituose yra galimi du difuzijos režimai: juostinė (*angl.* band-like) ir lokalizacijos ribojama (*angl.* localization limited) difuzija. Pirmuoju atveju difuzijos koeficientas ($D \sim 1 \frac{cm^2}{s}$), kuri nulemia fundamentinės medžiagos savybės, didinant žadinimą ir tuo pačiu nepusiausvirųjų krūvininkų tankį, kinta nedidelėse ribose. Tokia difuzija ribojama polinių optinių fononų bei elektron-skylinės sklaidos. Tuo tarpu lokalizacijos ribojamos difuzijos koeficientas kinta dideliame intervale nuo $< 10^{-4} \frac{cm^2}{s}$ iki $1 \frac{cm^2}{s}$ ir labai priklauso nuo laisvų ir lokalizuotose būsenose esančių krūvininkų santykio [36]. Dėl atsitiktinių medžiagos sudėties fliktuacijų erdvėje kinta ir laidumo bei valentinės juostos energijų vertės ir tai sukuria potencialo minimumus – lokalizuotas būsenas, kurios gali pagauti laisvus krūvininkus. Taigi, dalis sužadintų krūvininkų atsiduria šiose lokalizuotose būsenose ir tampa nejudrūs, kol kita dalis yra delokalizuoti ir judrūs. Didinant žadinimą, auga santykinė dalis krūvininkų, kurie yra delokalizuoti, todėl didėja ir difuzijos

koeficientas. Šis difuzijos koeficiento augimas nuo sužadintų nepusiausvirujų krūvininkų tankio nusakomas lygtimi [37]:

$$D_n(\Delta N) = \frac{D_0(n_C)}{1 + 2\alpha \frac{n_C}{n_L} \frac{F_{1/2}}{F_{-1/2}}}; F_i = \int_0^\infty f_F x^i dx; f_F = \frac{1}{1 + \exp(x - x_F)} \quad (2.12)$$

Čia $\alpha = \frac{k_B T}{E_U}$; E_U – Urbacho energija lokalizuotoms būsenoms, ΔN – fotosužadintų krūvininkų tankis, $D_0(n_C)$ – delokalizuoatų krūvininkų juostinės difuzijos koeficientas, n_C, n_L – laisvų ir lokalizuotų krūvininkų tankiai atitinkamai, $F_{\pm 1/2}$ yra Fermi integralai, $x = \frac{(E - E_C)}{k_B T}$, $x_F = \frac{(E_F(\Delta N) - E_C)}{k_B T}$.

Kai kuriuose perovskituose net prie mažų sužadinių stebimas didelis judris bei difuzijos koeficientas. Tokiuose aukštos kompozicinės kokybės sluoksniuose krūvininkų lokalizacija nėra svarbi. Šiuo atveju difuzijos koeficiento didėjimas vyksta dėl krūvininkų išsigimimo, kai elektronų bei skylių Fermi kvazilygmenys artėja prie laidumo ir valentinės juostų atitinkamai. Tuo atveju difuzijos koeficientas išsigimusių krūvininkų plazmoje gali būti apskaičiuotas pagal bendrąjį Einšteino sąryšį [36]:

$$D_{e,h} = \frac{k_B T}{e} \mu_{e,h} \frac{F_{1/2}}{F_{-1/2}} \quad (2.13)$$

Čia $\mu_{e,h}$ – krūvininkų judris. Skaičiuojant difuzijos koeficientą naudojantis šia formule, reikia įskaityti skirtingus sklaidos mechanizmus. Svarbiausi iš jų: sklaida poliniais optiniais fononais, krūvininkų tarpusavio sklaida, sklaida neutraliomis priemaišomis. Perovskitinėse medžiagose elektronų ir skylių masės panašios, todėl gaunama $D \sim D_e \sim D_h$.

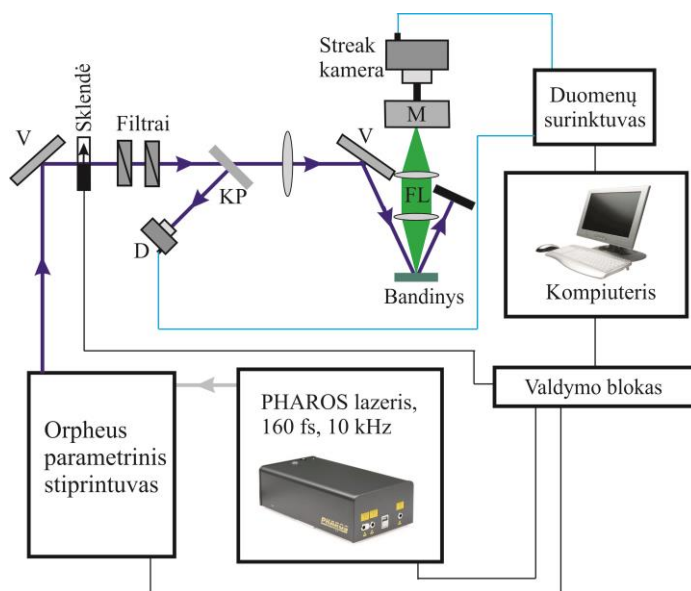
3. Tyrimo metodikos

3.1. Fotoluminescencijos metodika su laikine skyra

Liuminescencijos spinduliuotė medžiagoje atsiranda dėl spindulinių elektronų šuolių iš laidumo juostos į valentinę, kuomet elektronai rekombinuoja su ten esančiomis skylėmis, todėl kiekvienos medžiagos liuminescencijos spektras yra savitas, nes jis tiesiogiai susijęs su energijos juostų struktūra [38]. Dėl šios priežasties liuminescencijos gesimo kinetikos suteikia naudingų žinių apie tiriamą bandinį.

Fotoluminescencija su laikine skyra (*angl.* time-resolved photoluminescence, TRPL) buvo matuota įprastinėje atgalinės sklaidos geometrijoje, signalas registruojamas pasitelkiant greitaveikę fotoregistracijos kamerą (*angl.* streak camera) ir monochromatorių. Bandiniai buvo sužadunami Šviesos konversijos *Pharos* lazerio spinduliuote (160 fs, darbinis dažnis 10 kHz), o prie lazerio prijungtas parametrinis stiprintuvas *Orpheus* (Šviesos konversija) naudotas reikalingo žadinimo bangos ilgio parinkimui. Jodidinių perovskitų žadinimui pasirinktas 650 nm bangos ilgis,

bromidinių – 460 nm, chloridinių-bromidinių – 350 nm. Sužadavimo galia keista filtrais. Sklendė buvo naudota fono matavimui, jos uždarinėjimą valdė kompiuterinė programa. Žadinančio pluoštelio kelyje esanti kvarcinė plokštelė atspindėdavo dalį spindulio į papildomą detektorių, reikalingą galios kalibravimui. Lęšis sufokusuodavo sužadavimo spindulį į bandinio plokštumą, o nuo bandinio sklindanti fotoluminescencijos spinduliuotė nukreipta į greitaveikę fotoregistracijos kamerą lęšių teleskopine sistema (8 pav.).



8 pav. TRPL eksperimento schema. M – monochromatorius, FL – fotoluminescencijos spinduliuotė, V – veidrodžiai, KP – kvarcinė plokštelė, D – detektorius.

3.2. Integruojančios sferos metodika

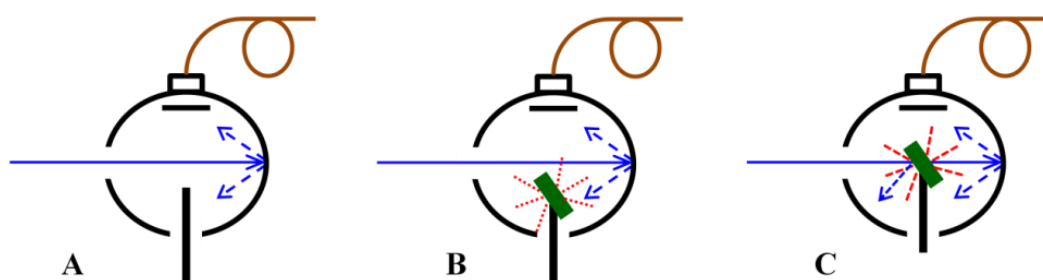
Ši metodika naudojama nustatyti bandinių išoriniam kvantiniam našumui. Šis parametras ypač svarbus šviesos emiteriams. Išorinis kvantinis našumas gali būti apibrėžtas (3.1) lygtimi:

$$\eta = \frac{\text{išspinduliuotų fotonų skaičius}}{\text{sugertų fotonų skaičius}} \quad (3.1)$$

Fotoluminescencijos plonose plėvelėse kampinis pasiskirstymas dažniausiai nėra izotropinis, tolygus visais kampais, todėl kvantinio našumo matavimuose naudojama integruojanti sfera. Jos vidinis paviršius įprastai būna padengtas difuziškai atspindinčia medžiaga [39]. Eksperimento schema pavaizduota 9 pav.

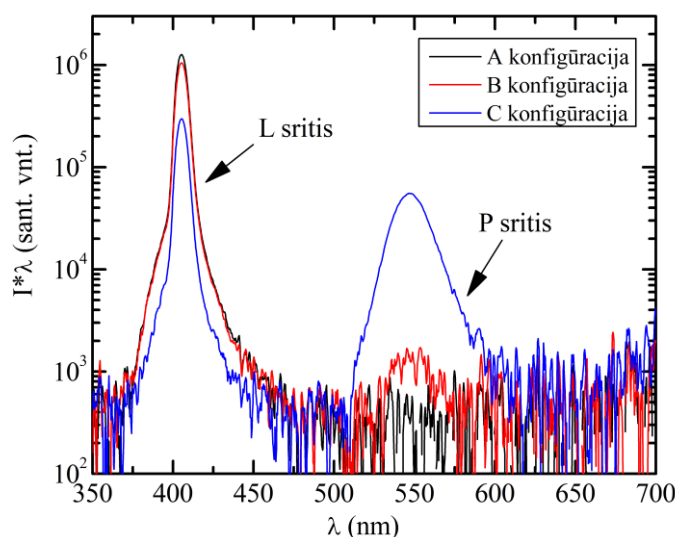
Prie sferos sienelės prijungiamas šviesolaidis, kuris praleidžia surinktą šviesą iki spektrometro. Atitinkamo bangos ilgio lazerio spinduliuotė nukreipiama į sferą per įėjimo ertmę viename jos šone. Matavimai atliekami trijose konfigūracijose. Pirmasis matavimas (9 pav. A) atliekamas, kai sfera yra tuščia ir spektrometras registruoja tik lazerio spinduliuotę. Antrojo matavimo (9 pav. B) metu bandinys įdedamas į sferą taip, kad lazerio spinduliuotė pataikytų ne į bandinį, bet tiesiai į sferos sienelę. Trečiajame matavime (9 pav. C) lazerio spindulys nukreipiamas į bandinį (bandinys taip

orientuotas, kad nuo jo paviršiaus atspindėta lazerio šviesa neišeina atgal per įėjimo ertmę, bet patenka į sferos sienelę).



9 pav. Trys matavimo konfigūracijos: A – tuščia sfera be bandinio, B – bandinys sferoje, bet žadinantis spindulys tiesiogiai į jį nepataiko, C – bandinys žadinančio spindulio kelyje. Adaptuota iš [40].

Atitinkami bandinio $\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbBr}_3$ spektrai matomi 10 pav. Y ašies (intensyvumo ir bangos ilgio sandauga) vertė yra proporcinga fotonų skaičiui atitinkamame bangos ilgio intervale [39]. Aštri smailė ties 405 nm visuose trijuose matavimuose atitinka lazerio sužadinimo spinduliuotę. Plotas po šiomis kreivėmis yra proporcingas nesugertos šviesos kiekiui. Ši sritis bus vadinama L sritimi. Platesnis maksimumas ties ilgesniais bangos ilgiais atitinka emisiją, plotas po juo proporcingas išspinduliuotos šviesos kiekiui. Ši sritis bus P. Analizuojant šiuos spektrus galima gauti sugerties koeficientą bei bandinio išorinį kvantinį našumą.



10 pav. $\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbBr}_3$ spektrai trijuose matavimo konfigūracijose.

Į bandinį krintanti šviesa susideda iš dviejų dalių – pirmoji yra tiesioginis lazerio spindulys, pataikantis į bandinį lokaliai, o antroji dalis atsiranda dėl lazerio šviesos, difuziškai išsklaidytos nuo sferos sienelių, ji apšviečia visą bandinio paviršių.

B eksperimento metu dalis sferos išsklaidytos lazerio šviesos yra sugerama bandinio. Tą dalį galima pažymėti μ . C atveju, kai lazerio spindulys tiesiogiai pataiko į bandinį, dalis spinduliuotės A bus sugerta, o dalis $(1 - A)$ praeis pro bandinį arba bus atspindėta. Ši nesugerta lazerio spinduliuotė pataiko į vidines sferos sienes ir nuo ten yra išsklaidoma. Vėlgi, tam tikra tos spinduliuotės dalis μ bus sugerta bandinio. Taigi, galime užrašyti (3.2) bei (3.3) lygtis, kur L_A , L_B , L_C atitinka suintegruotus trijų matavimų spektrus L srityje:

$$L_B = L_A(1 - \mu) \quad (3.2)$$

$$L_C = L_A(1 - A)(1 - \mu) \quad (3.3)$$

Iš šių lygčių gauname sugerties koeficientą:

$$A = \left(1 - \frac{L_C}{L_B}\right) \quad (3.4)$$

B eksperimento atveju sferos detektuojamas signalas susideda iš išsklaidytos lazerio šviesos ir bandinio emisijos, atsirandančios sugėrus dalį išsklaidytos lazerio šviesos. Į detektorių pataikančių fotonų skaičius lygus $L_B + P_B$. C eksperimento metu, dalis lazerio šviesos yra atspindima bandinio, dalis praeina pro jį, o likusi dalis A yra sugerama. Darant prielaidą, kad vieta, iš kurios lazerio spinduliuotė yra sklaidoma, yra nesvarbi, išsklaidyta lazerio šviesa prisideda prie matuojamo spektro $(1 - A)(L_C + P_C)$.

Prie C atveju matuojamo profilio prisideda ir emituojama spinduliuotė, atsirandanti dėl tiesiogiai sugertos lazerio šviesos ($\eta L_A A$). Taigi, visas C eksperimento spektro intensyvumas gali būti aprašytas (3.5) lygtimi:

$$(L_C + P_C) = (1 - A)(L_B + P_B) + \eta L_A A \quad (3.5)$$

Pertvarkius šią lygtį ir pakeičiant L_C bei L_B pagal (3.4) lygtį, galiausiai gaunama išorinio kvantinio našumo išraiška:

$$\eta = \frac{P_C - (1 - A)P_B}{L_A A} \quad (3.6)$$

Visos integralų P ir L srityse vertės buvo gautos integruojant atitinkamuose bangos ilgių intervaluose, atsižvelgiant į bandinio emisiją.

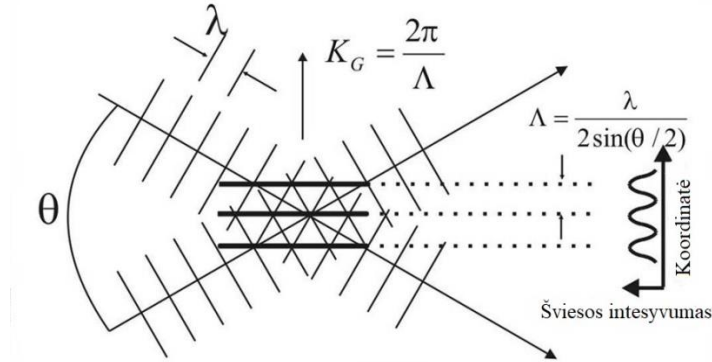
3.3. Šviesa indukuotų dinaminų gardelių metodika

Šviesa indukuotų dinaminų gardelių (*angl.* light-induced transient grating) – ŠIDG –metodika yra dviejų bangų interferencijos ir difrakcijos efektas netiesinėje aplinkoje. Ši metodika pagrįsta tuo, kad panaudojama dviejų žadinančių spindulių interferencija, kuri medžiagoje sukuria dinaminę difrakcinę gardelę, ir, matuojant trečiojo spindulio (zondo) difrakcijos efektyvumo kitimą, galime stebėti dinaminės gardelės irimą. Gardelės įrašymui yra sukertami du koherentiniai Gauso formos

spinduliuotės pluošteliai kampu θ bandinio plokštumoje, ir taip sukuriamas interferencinis raštas su erdvinio periodu Λ (11 pav.) [41]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (3.7)$$

Čia λ – žadinančios spinduliuotės bangos ilgis.



11 pav. Dinaminės gardelės susidarymas panaudojant du koherentinius lazerio spindulius. K_G – gardelės vektorius. Adaptuota iš [41].

Bandinio plokštumoje erdviškai moduluotas šviesos intensyvumas tokiu atveju gaunamas:

$$I(x) = I_0 \left(1 + m \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right) \quad (3.8)$$

Čia $m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$ yra interferencijos rašto moduliacijos gylis, kuris dažniausiai lygus vienetui, o $I_0 = I_1 + I_2$ yra žadinančių spindulių intensyvumų suma. Šių spindulių sugeneruojamas perteklinių krūvininkų tankis:

$$\Delta N(x) = \frac{\alpha I_0 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right)}{h\nu} \quad (3.9)$$

Čia $I_0 = (1 - R)I_{inc}$ žadinančių spindulių intensyvumas bandinyje, I_{inc} – krentančių žadinimo spindulių intensyvumas, α, R – tarpjuostinės vienfotonės sugerties bei Frenelio atspindžio koeficientai žadininam spinduliui su kvanto energija $h\nu$, $\Delta N_0 = \frac{\alpha I_0}{h\nu}$ – nepusiausvirųjų elektronų bei skylių koncentracija arti bandinio paviršiaus, ką tik po sužadavimo. Jei suvidurkinsime per bandinio storį, prabėgus nedaug laiko po vienfotonio sužadavimo (t.y. $t \ll \tau_R$) [42]:

$$\Delta N_{av} = [1 + \exp(-\alpha d)] \cdot \frac{\Delta N_0}{2} \quad (3.10)$$

Sugeneruoti nepusiausvirieji krūvininkai sukelia kompleksinio lūžio rodiklio pokytį, kuris pasireiškia kaip laikinė lūžio rodiklio ir sugerties koeficiento moduliacija ir yra proporcingas sugeneruotų krūvininkų tankiui $\Delta \tilde{n} = \Delta n_{FC} + i\Delta k \propto \Delta N_0$. Šie pokyčiai gali būti apskaičiuoti

naudojantis Drudės modeliu, kur elektronai ir skylės laikomi kvazilaisvomis dalelėmis su efektinėmis masėmis m_e^* , m_h^* atitinkamai, osciliuojančiomis elektromagnetiniame lauke [43]:

$$\Delta n_{FC} = n_{eh} \Delta N; n_{eh} = -\frac{e^2}{2n_z \varepsilon_0 m_{eh} \omega^2} \frac{\omega_\Gamma^2}{\omega_\Gamma^2 - \omega^2} \quad (3.11)$$

$$\Delta \alpha_{FC} = \sigma_{eh} \Delta N; \sigma_{eh} = \sigma_e + \sigma_h; \sigma_{e,h} = \frac{e^2}{c n_z \varepsilon_0 m_{e,h}^*} \frac{\tau_{m e,h}}{1 + \omega^2 \tau_{m e,h}^2} \quad (3.12)$$

Čia m_{eh} yra redukuota elektrono skylės poros efektinė masė $\frac{1}{m_{eh}} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$, $\omega = \frac{2\pi}{\lambda_z}$ yra zondo dažnis, ω_Γ – dažnis, atitinkantis medžiagos draustinį tarpą, n_{eh} lūžio rodiklio pokytis dėl vienos elektrono ir skylės poros atsiradimo, n_z – medžiagos lūžio rodiklis ties zondavimo bangos ilgiu. σ_{eh} yra laisvųjų krūvininkų sugerties skerspjūvis, susidedantis iš elektronų σ_e ir skylių σ_h skerspjūvių, τ_m krūvininkų impulso relaksacijos trukmė, atitinkanti zondo energiją, c – šviesos greitis vakuume, ε_0 – dielektrinė konstanta. Kai medžiagoje esama seklių defektų, reikia į juos atsižvelgti ir, skaičiuojant sugerties koeficiento pokytį, yra pridedamas antras narys, kuriame laisvųjų krūvininkų sugerties skerspjūvis pakeičiamas defektų sugerties skerspjūviu.

Šviesa indukuotų dinaminių gardelių eksperimente yra matuojamas difrakcijos efektyvumas $\eta = \frac{I_D}{I_{Pr}}$ – difragavusio ir praėjusio spindulių intensyvumų santykis. Plonų gardelių atveju difrakcijos efektyvumas, atitinkantis pirmą difrakcijos maksimumą, yra [41]:

$$\eta = |J_1(\phi)|^2 \quad (3.13)$$

Čia J_1 yra pirmos eilės Beselio funkcija, $\phi = \frac{2\pi \Delta \tilde{n} d^*}{\lambda_z}$ – spindulio fazės moduliacija, atsirandanti dėl gardelės, $\Delta \tilde{n}$ – kompleksinio lūžio rodiklio pokytis, $d^* = \frac{1}{\alpha}$ – sužadinto sluoksnio (gardelės) storis, λ_z – zondo bangos ilgis. Jeigu Beselio funkcijos argumentas ϕ yra pakankamai mažas ($\phi \ll 1$), galima aproksimacija:

$$J_1(\phi) \approx \frac{\phi}{2} \quad (3.14)$$

Tokiu atveju gaunamas difrakcijos efektyvumas:

$$\eta = |J_1(\phi)|^2 \approx \left| \frac{\pi \Delta \tilde{n} d^*}{\lambda_z} \right|^2 = \left(\frac{\pi \Delta n d^*}{\lambda_z} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha d^*}{4} \right)^2 \quad (3.15)$$

Dažniausiai medžiagos skaidrumo srityje lūžio rodiklio pokytis būna didesnis nei sugerties koeficiento pokytis ir laisvųjų krūvininkų sugerties atveju (3.15) lygtyje antrą narį galima atmesti.

Laikui bėgant šis difrakcijos efektyvumas mažėja, nes sukurta dinaminė gardelė nyksta, vykstant nepusiausvirųjų krūvininkų difuzijos bei rekombinacijos reiškiniams išilgai gardelės vektoriaus (x koordinatės). Darant prielaidą, kad gardelės gesimas yra eksponentinis, gaunama išraiška:

$$\eta = \left(\frac{\pi d^* n_{eh} \Delta N_0}{\lambda_z} \right)^2 \exp\left(-\frac{2t}{\tau_G}\right) \quad (3.16)$$

Čia τ_G – gardelės irimo trukmė.

Krūvininkų koncentracijos profilis $N(x, t)$ aprašomas lygtimi:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} - \frac{N(x, t)}{\tau_R} - BN(x, t)^2 - CN(x, t)^3 + G(x, t) \quad (3.17)$$

Jeigu tarsime, kad rekombinacija yra tik tiesinė (imame $B = C = 0$), τ_R – krūvininkų gyvavimo trukmė, D – bipolinės difuzijos koeficientas ir $G(x, t)$ – generacijos funkcija (laikome, kad ji yra delta funkcija), tai ši lygtis turi analizinį sprendinį [41]:

$$N(x, t) = N_0 \left[1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (3.18)$$

Čia τ_D – difuzinė gardelės irimo trukmė:

$$\tau_D = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2 D} \quad (3.19)$$

Kadangi nepusiausvirųjų krūvininkų dinaminės gardelės irimą įtakoja tiek rekombinacijos, tiek difuzijos procesai, charakteringa gardelės irimo trukmė nusakoma lygtimi:

$$\frac{1}{\tau_G} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{4\pi^2 D}{\Lambda^2} \quad (3.20)$$

Tam, kad nustatytume difuzijos koeficientą, būtina gardelės irimo spartą $\frac{1}{\tau_G}$ išmatuoti esant bent dviems skirtingiems gardelės periodams ($1/\tau_1$ atitinka Λ_1 , $1/\tau_2$ atitinka Λ_2). Tokiu būdu atskiriama difuzijos ir rekombinacijos įtaka bei gaunamos išraiškos [26]:

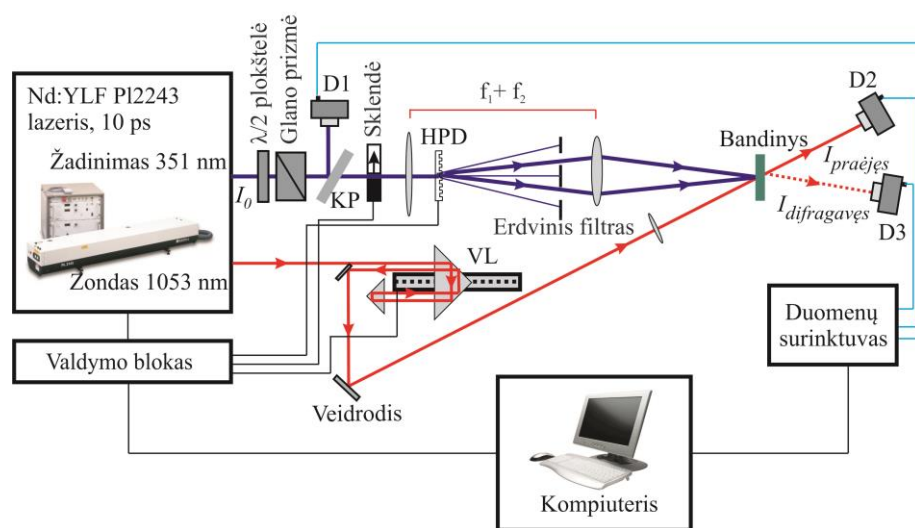
$$D = \frac{\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}}{\left(\frac{2\pi}{\Lambda_1}\right)^2 - \left(\frac{2\pi}{\Lambda_2}\right)^2}; \quad \frac{1}{\tau_R} = \frac{1}{\tau_1} - \left(\frac{2\pi}{\Lambda_1}\right)^2 D \quad (3.21)$$

Išmatavus priklausomybę $\frac{1}{\tau_G} = f\left(\frac{1}{\Lambda^2}\right)$ galima atskirti difuzinius procesus nuo rekombinacinių. Šią priklausomybę aproksimavus tiese, tiesės krypties koeficientas atitinka difuzijos koeficientą, o iš to taško, kada tiesė kerta ordinačių ašį, gauname krūvininkų rekombinacijos spartą ir nesunkiai galime rasti gyvavimo trukmę.

ŠIDG eksperimente buvo naudotas Nd:YLF (PL2243, *Ekspla*) lazeris. Jo impulso trukmė yra lygi 10 ps. Kaip žadinantis spindulys pasirinkta trečioji harmonika (351 nm) bromidiniams bei bromidiniams-chloridiniams perovskitams, o jodidiniams antorji harmonika (527 nm). Šių kvantų energija yra didesnė nei medžiagų draustinių energijų tarpas. Kaip zonduojantis pluoštelis naudota pirmoji harmonika (1053 nm), kurios kvanto energija yra mažesnė nei perovskito draustinis tarpas. Matuotos difrakcijos efektyvumo gesimo kinetikos, vėlinant zondą optine vėlinimo linija. Iš gautų

priklausomybių $\eta(\Delta t) \sim \frac{I_{dif}}{I_{pr}} \sim \exp\left(-\frac{2\Delta t}{\tau_G}\right)$, kaip jau aptarta anksčiau, gaunama gardelės irimo trukmė τ_G . Šie matavimai kartoti prie skirtingų gardelės periodų. Iš to gautos kampinės priklausomybės $\frac{1}{\tau_G} = f\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)$, iš kurių nustatytas difuzijos koeficientas bei krūvininkų gyvavimo trukmė.

12 pav. pavaizduota vykdyto ŠIDG eksperimento schema. Žadinančio spindulio intensyvumas, o kartu ir gardelę nulemiančių nepusiausvirujų krūvininkų tankis, yra keičiami sukant $\lambda/2$ plokštelę, kuri kartu su Glano prizme sudaro atenuatorių. Po to šis lazerio pluoštelis praeina per sklendę, kuri po tam tikro lazerio impulsų skaičiaus uždarinėjama ir atidarinėjama fono skaičiavimui. Vėliau spindulys sklinda per holografinį pluošto daliklį HPD – nuolatinę difrakcinę gardelę, po kurios matomi difrakciniai maksimumai. Erdvinio filtro pagalba išskiriami tik pirmosios eilės maksimumai, kurie lęšiu nukreipiami į tą patį bandinio tašką. Pastarieji spinduliai yra kolimuoti teleskopu, susidedančiu iš lęšių su f_1 bei f_2 židiniiais. Zonduojantis spindulys vėlinamas optine vėlinimo linija, veidrodžiu nukreipiamas ir lęšiu sufokusuojamas į sužadintą bandinio tašką. Zondo skersmuo taip parenkamas, kad būtų 2-3 kartus mažesnis nei žadinančio spindulio. Taip užtikrinama, kad zonduojamas homogeniškai sužadintas taškas. Dėl susidariusios dinaminės gardelės dalis zondo pluoštelio difraguoja bandinyje, difragavęs spindulys registruojamas silicio fotodetektoriumi D3. Praėjusi zondo dalis registruojama detektoriumi D2. Į detektorių D1 patenka nuo kvarcinės plokštelės atsispindėjusi žadinančio pluoštelio dalis, kuri yra panaudojama stebėti ir kontroliuoti žadinimo intensyvumą. Duomenys surenkami ir siunčiami į kompiuterį, kur eksperimentas valdomas ir rezultatai apdorojami *Labview* programa.



12 pav. ŠIDG eksperimento schema. KP – kvarcinė plokštelė, VL – vėlinimo linija, HPD – holografinis pluošto daliklis, D – detektoriai.

4. Pagrindiniai rezultatai ir jų aptarimas

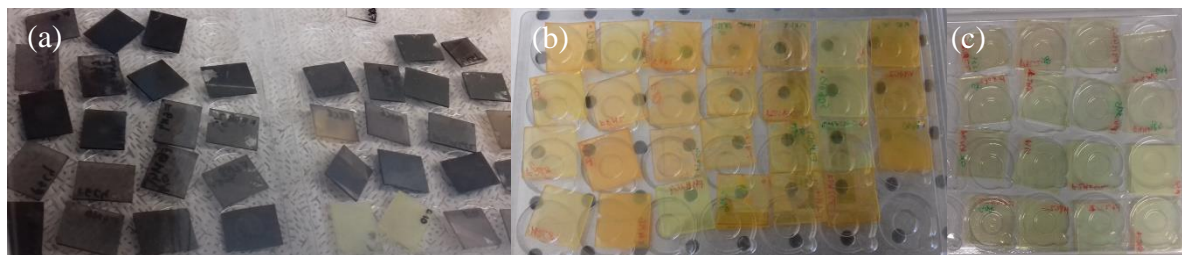
4.1. Bandiniai ir jų gamyba

Perovskitų $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbI_3$, $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$, $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBrCl_2$ bandiniai gaminti liejimo būdu inertinėje atmosferoje pirštinių dėžėje (MBRAUN, $O_2 < 0,1$ ppm ir $H_2O < 0,1$ ppm) ant besisukančio staliuko, keičiant x ir y 0,2 žingsniu. Prekursoriai perovskitų tirpalams buvo pirkti iš TCI įmonės.

Jodidinių perovskitų prekursorių tirpalai gauti ištirpinus atitinkamus kiekius pradinių medžiagų (FAI, MAI, CsI, PbI_2) dimetilformamido (DMF) ir dimetilsulfoksido (DMSO) mišinyje (tūrių santykis 4:1). Tirpalų koncentracija laipsniškai keista nuo 1,2 M ($FAPbI_3$, $MAPbI_3$) iki 0,7 M ($CsPbI_3$). Tirpalai liejami 10 s 1000 apsisukimų per minutę (apm) ir 50 s 5000 apm ant stiklo padėklų. Stiklai prieš tai buvo nuvalyti acetonu, izopropanoliu ir 30 min aktyvuoti ozono aplinkoje. Apie 40 sekundę užpilama 250 μ l antisolvento chlorbenzeno. Gauti sluoksniai atkaitinti 30 min $100^\circ C$ temperatūroje ant įkaitintos plokštelės (*angl.* hotplate), išskyrus $FAPbI_3$, kuris atkaitintas $170^\circ C$, nes tik viršijus $160^\circ C$ įvyksta fazinis virsmas į stabilų perovskito fazę. Galiausiai bandiniai inkapsuliuoti uždėdant ant paviršiaus antrą stiklo sluoksnį ir kraštus aptepant epoksidine derva.

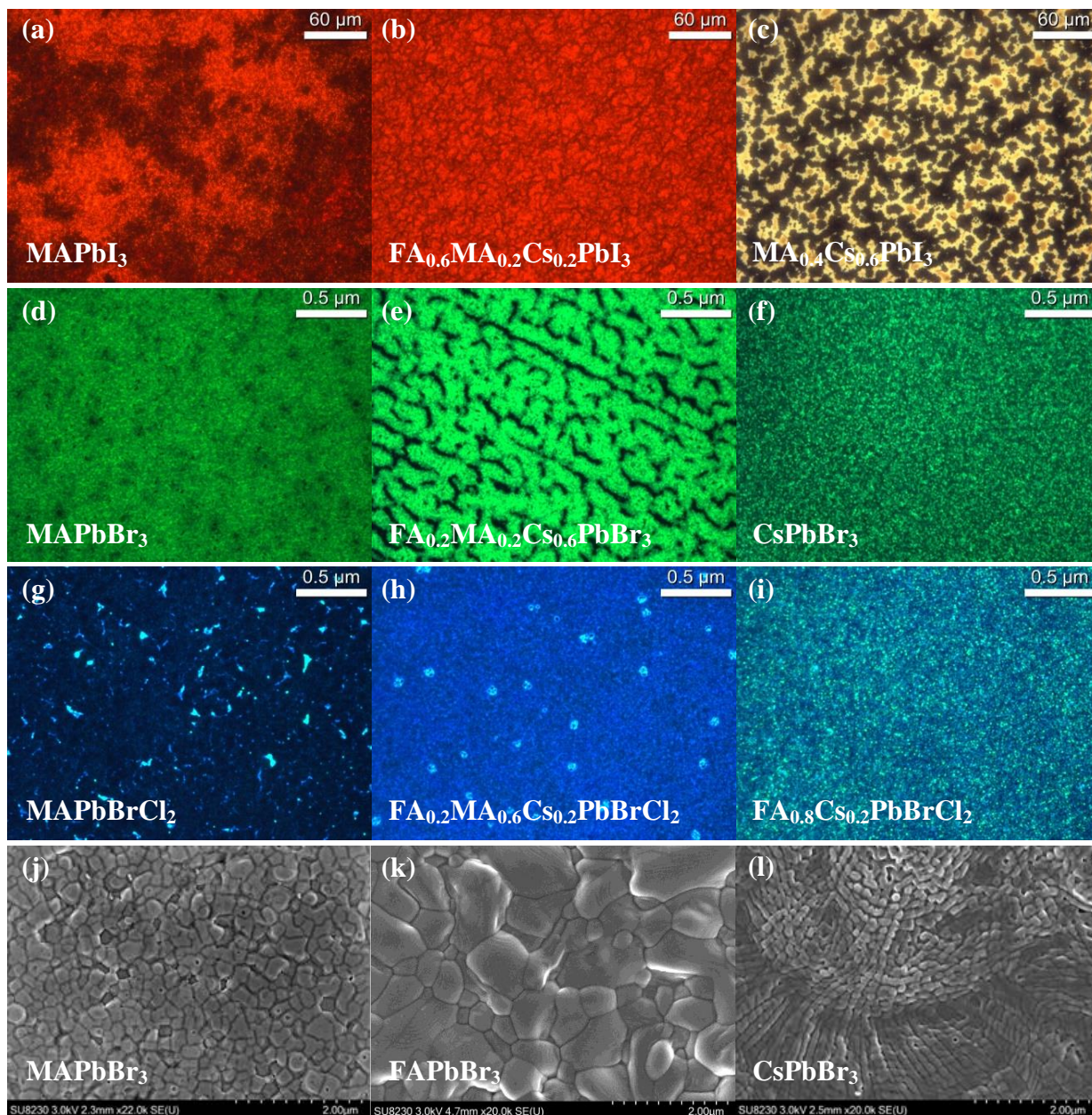
Bromidinių perovskitų prekursoriai (MABr, FABr, CsBr, $PbBr_2$) ištirpinti DMSO, gaunant 0,3–0,733 M koncentracijos tirpalus priklausomai nuo sudėties. Perovskitai lieti 50 s 2500 apm greičiu ant stiklo padėklų. Apie 35 s užpilama 300 μ l antisolvento tetrahidrofurano (THF). Bandiniai inkapsuliuojami išliejant ant viršaus polimetilmetakrilato (PMMA) sluoksnį. Jis liejamas naudojant 25 mg/ml koncentracijos PMMA tirpalą THF (liejama 10 s 1000 apm ir 30 s 4000 apm).

Dėl ypač prasto organinių chloridinių perovskito prekursorių (MACl, FAcI) tirpumo, buvo nuspręsta vietoje chloridinių katijonų prekursorių naudoti bromidinius katijonų prekursorius MABr, FABr, CsBr bei chloridinį švino prekursorių $PbCl_2$. Taip gauti mišraus anijono perovskitai $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBrCl_2$. Prekursoriai ištirpinti DMSO varijuojant koncentraciją nuo 0,2 M iki 0,5 M. Tirpalai liejami ant stiklo padėklų 60 s 5000 apm greičiu besisukant padėklui. Antisolventas chloroformas (300 μ l) užpilamas apie 30 s. Inkapsuliuojama PMMA sluoksniu, kurio liejimo sąlygos analogiškos kaip ir bromidinių perovskitų atveju, naudojamas PMMA 20mg./ml tirpalas chloroforme. Pagamintų bandinių nuotraukos matyti 13 pav.



13 pav. (a) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbI_3$, (b) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$, (c) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBrCl_2$ išlieti perovskitų sluoksniai.

Toliau sluoksniai tirti optiniu bei skenuojančiu elektronų (SEM) mikroskopais. SEM matavimus atliko dr. Gedinimas Kreiza. Optiniu mikroskopu registruota bromidinių bei chloridinių–bromidinių bandinių fluorescencija (žadinama mėlyna šviesa), tuo tarpu jodidiniuose perovskituose nepavyko užfiksuoti fluorescencijos signalo, todėl jie ištirti tamsaus lauko režime. Pasirinktų bandinių optinio bei skenuojančio elektronų mikroskopo nuotraukos parodytos 14 pav.

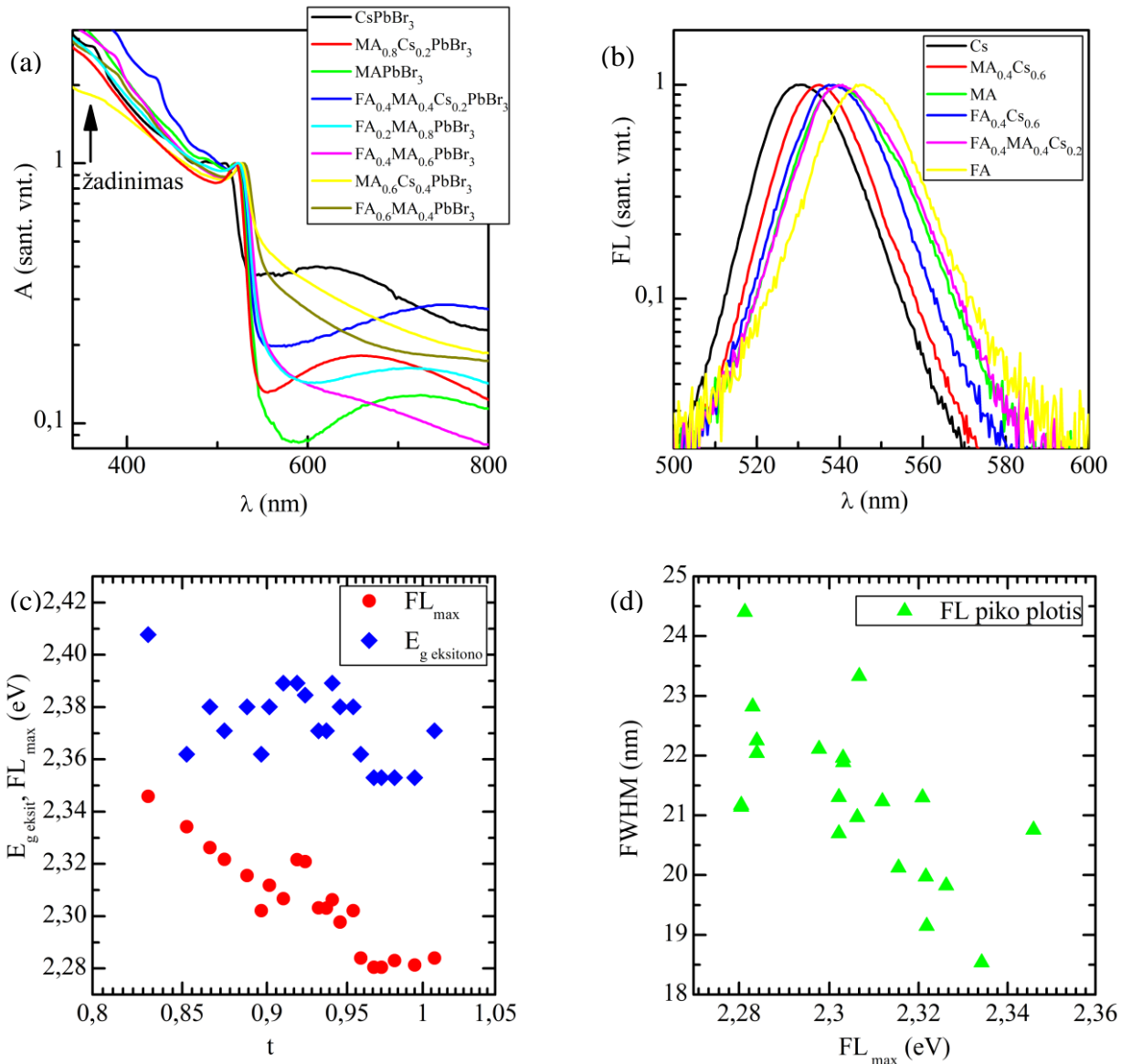


14 pav. (a) – (c) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbI_3$ bandinių tamsaus lauko, (d) – (f) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$, (g) – (i) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBrCl_2$ bandinių fluorescencijos optinio mikroskopo nuotraukos; (j) – (l) SEM pasirinktų bandinių nuotraukos.

Kaip matyti iš 14 pav., bromidiniai perovskitai spinduliuoja žalioje spektro srityje, tuo tarpu chloridiniai–bromidiniai pasižymi nestabilumu ir tuo, kad susidaro bromido jonais praturtintos sritys, kurios atrodo kaip žali taškai. Esant didesnei daliai formamidino jonų, sluoksnis yra

tolygesnis (14 pav. (i)) ir perovskitas stabilėsnis, nes didesnis formamidino jonas stabdo halogenido jonų migraciją [22]. SEM vaizdai parodo, kad kristalitų dydis perovskito sluoksniuose stipriai priklauso nuo cheminės sudėties, tai lemia katijono dydis. $\text{MA}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{PbI}_3$ ir $\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{PbBr}_3$ sluoksniai skylėti bei kristalitai ne tolygiai pasiskirstę, o susijungę į tam tikras didesnes struktūras. Tokia prasta sluoksnių kokybė nulėmė, kad kai kuriuose bandiniuose nestebima priverstinė emisija.

15 pav. parodyti pasirinktų bandinių sugerties (15 pav. (a)) ir fotoluminescencijos (15 pav. (b)) spektrai. Iš jų akivaizdžiai matyti, kad iš tiesų drausinių energijų trapas gali būti reguliuojamas keičiant cheminę sudėtį, nes spektrų pikai slenkasi pereinant prie kitokios katijonų kompozicijos.

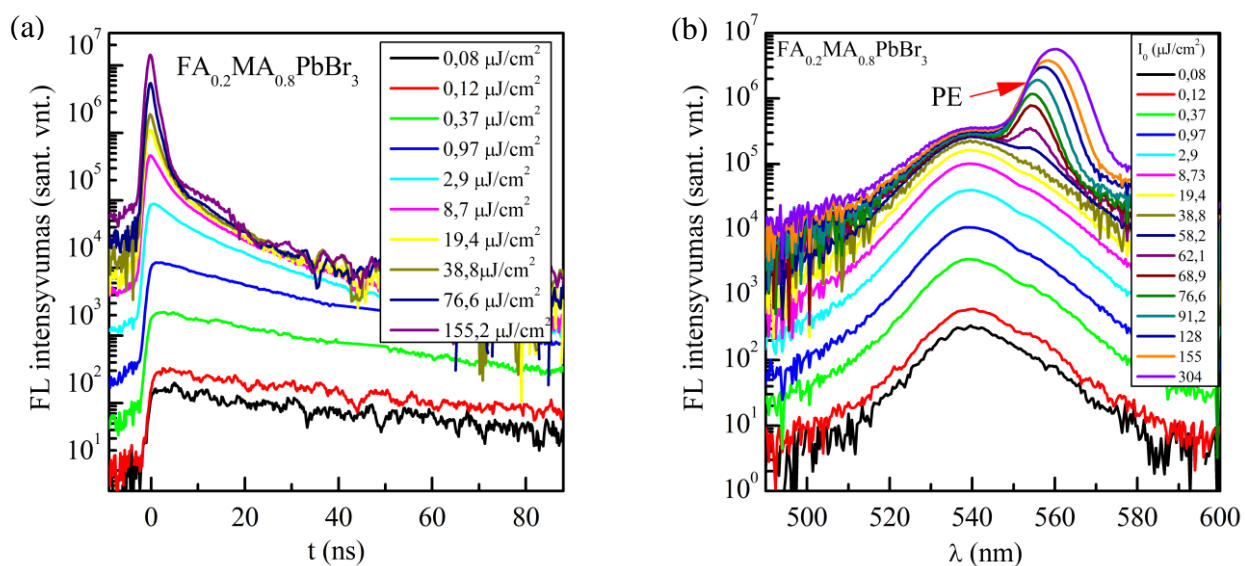


15 pav. Pasirinktų $\text{FA}_x\text{MA}_y\text{Cs}_{(1-x-y)}\text{PbBr}_3$ bandinių (a) sugerties, (b) fotoluminescencijos spektrai; $\text{FA}_x\text{MA}_y\text{Cs}_{(1-x-y)}\text{PbBr}_3$ bandinių (c) fotoluminescencijos maksimumo padėties bei eksitoninio sugerties maksimumo priklausomybė nuo tolerancijos faktoriaus, (d) fotoluminescencijos juostos pločio priklausomybė nuo fotoluminescencijos maksimumo padėties.

15 pav. (c) pavaizduota fotoluminescencijos bei eksitoninio sugerties maksimumų padėties priklausomybė bromidiniuose bandiniuose nuo tolerancijos faktoriaus. Kadangi tolerancijos faktorius tiesiogiai susijęs su perovskito sudėties kitimu, matyti, kaip mažinant cezio dalį (t.y. didėjant tolerancijos faktoriui) bandinių fotoluminescencijos spektrai slenkasi į ilgabangę pusę. Tai nulemia didesni nei cezio organinių katijonų spinduliai. Iš fotoluminescencijos juostų buvo nustatyti jų pločiai ties puse intensyvumo vertės (*angl.* full width at half maximum, FWHM), jų priklausomybę nuo fotoluminescencijos maksimumo padėties galima matyti 15 pav. (d). Akivaizdu, kad daugiau formamidino ir metilamonio jonų turinčiuose sluoksniuose fotoluminescencijos juostos yra platesnės – tai būtų galima sieti su tuo, kad juose yra daugiau lokalizuotų būsenų. Didesnis skirtumas tarp eksitoninio sugerties maksimumo ir fotoluminescencijos maksimumo tai irgi patvirtina (15 pav. (c)) [44].

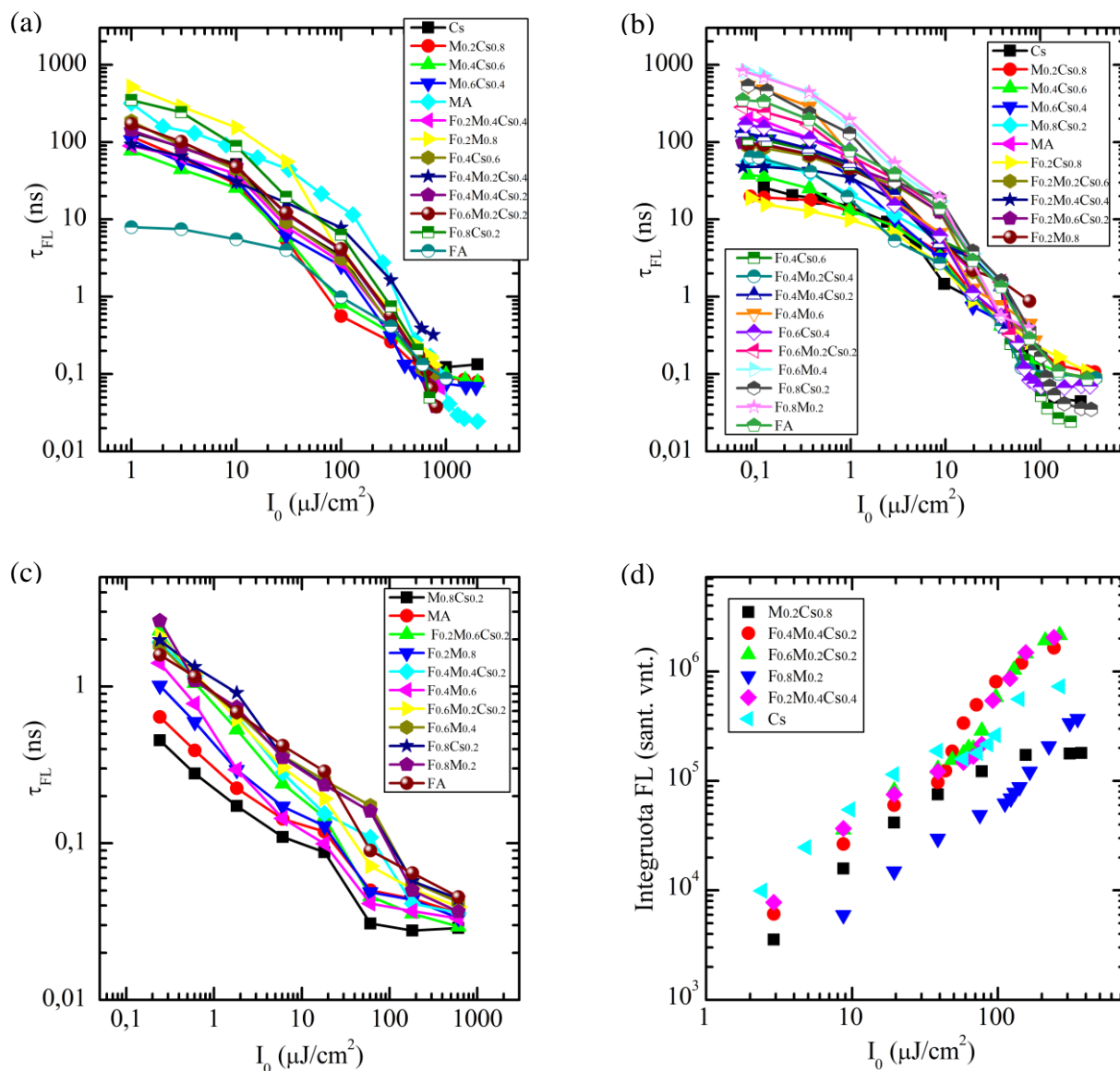
4.2. TRPL ir integruojančios sferos rezultatai

Fotoluminescencijos su laikine skyra matavimų metu registruoti vaizdai, iš kurių gaunami spektrai bei kinetikos atitinkamomis eksperimento sąlygomis. Buvo keičiamas sužadinimo energijos tankis, siekiant nustatyti krūvininkų gyvavimo trukmių priklausomybes nuo sužadinimo bei priverstinės emisijos slenksčius. 16 pav. pateikti rezultatai $\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbBr}_3$ bandinyje. Kaip matyti 16 pav. (a) keliant žadinimą kinetikos, o kartu ir gyvavimo trukmės, sparčiai greitėja. Tuo tarpu iš spektrų 16 pav. (b) akivaizdu, kad šiame bandinyje ties $58,2 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$ prasideda priverstinė emisija (*angl.* amplified spontaneous emission), kuri pažymėta grafike PE. Taip iš spektrų aiškiai matoma, kurie sluoksniai stimuliuojasi ir galima nustatyti priverstinės emisijos slenksčius.



16 pav. Perovskito $\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbBr}_3$ fotoluminescencijos (a) kinetikos, (b) spektrai, esant skirtingam sužadinimo energijos tankiui.

Krūvininkų gyvavimo trukmės bandiniuose gautos aproksimuojant kinetikas eksponentiniu gesimu, kol signalas sumažėja e kartų. Gyvavimo trukmių vertės skirtingos cheminės sudėties bandiniuose parodytos 17 pav.



17 pav. (a) $\text{FA}_x\text{MA}_y\text{Cs}_{(1-x-y)}\text{PbI}_3$, (b) $\text{FA}_x\text{MA}_y\text{Cs}_{(1-x-y)}\text{PbBr}_3$, (c) $\text{FA}_x\text{MA}_y\text{Cs}_{(1-x-y)}\text{PbBrCl}_2$ krūvininkų gyvavimo trukmių priklausomybė nuo sužadavimo energijos tankio, (d) integruoto fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo energijos tankio pasirinktuose $\text{FA}_x\text{MA}_y\text{Cs}_{(1-x-y)}\text{PbBr}_3$ bandiniuose.

Taigi, jodidinių ir bromidinių perovskitų krūvininkų gyvavimo trukmės gana panašios, nors jodidiniams perovskitams buvo reikalingas apie 10 kartų didesnis energijos tankis, norint gauti tokio pat dydžio signalą. Tas gali būti paaiškinta gerokai didesniu bimolekulinės rekombinacijos koeficientu bromidiniuose perovskituose. Krūvininkų gyvavimo trukmės didinant žadinimą ima mažėti dėl greitėjančios rekombinacijos. Matyti tendencija, kad į cheminę sudėtį įmaišius cezio

trukmės mažėja, o esant daugiau formamidino ar metilamonio jos gaunamos ilgesnės. Tai gali būti nulemta simetriškesnės kristalinės perovskito struktūros, kuomet sudėtyje yra daugiau didesnių organinių jonų. Tuo tarpu chloridiniai–bromidiniai bandiniai pasižymi labai trumpomis krūvininkų gyvavimo trukmėmis palyginus su kitais sluoksniais. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad šie bandiniai lieti iš mažiausios koncentracijos tirpalų, todėl gauti ploni sluoksniai, kuriuose daug paviršinių defektų ir todėl krūvininkai labai greitai į juos pagaunami. Taipogi teoriniai skaičiavimai rodo kad chloridiniuose perovskituose daug didesnė gilių nespindulinių defektų koncentracija, lyginant su jodidinais ir bromidinais, kas gali sąlygoti sparčią krūvininkų rekombinaciją [45].

17 pav. (d) pavaizduota suintegruoto fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo energijos. Fotoluminescencijos intensyvumas suintegruojamas tame pačiame laiko intervale visuose bandiniuose. Iš priklausomybės matyti, kurie bandiniai stimuliuojasi, nes stebimas aiškus kreivės užlūžimas, tuo tarpu, kai nėra priverstinės emisijos, kreivė užsisotina – tai atitinka $MA_{0,2}Cs_{0,8}PbBr_3$ bandinio priklausomybę. Šis grafikas padeda nustatyti priverstinės emisijos slenkstį, nes būtent tame taške yra kreivės užsilenkimas. Taigi, buvo nustatyti bandinių priverstinės emisijos slenksčiai, jie pateikti 1 lentelėje. Chloridiniai–bromidiniai perovskitai visai nesistimuliuo, todėl jie į lentelę neįtraukti.

1 lentelė. $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbI_3$, $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$ perovskitų priverstinės emisijos slenksčiai bei išoriniai kvantiniai našumai.

Katijonai	-PbI ₃		-PbBr ₃	
	Slenkstis, mJ/cm ²	IKN, %	Slenkstis, μJ/cm ²	IKN, %
Cs	-	nenust.	85,9±0,5	1,8±0,2
MA _{0,2} Cs _{0,8}	-	16,1±1,6	-	12,5±1,3
MA _{0,4} Cs _{0,6}	-	2,3±0,2	-	12,5±1,3
MA _{0,6} Cs _{0,4}	-	1,5±0,2	83,4±0,5	0,7±0,1
MA _{0,8} Cs _{0,2}	nenust.	nenust.	43,7±0,5	3,2±0,3
MA	0,85±0,01	7,1±0,7	72,8±0,5	13,8±1,4
FA _{0,2} Cs _{0,8}	nenust.	nenust.	-	11,9±1,2
FA _{0,2} MA _{0,2} Cs _{0,6}	nenust.	nenust.	-	10,0±1,0
FA _{0,2} MA _{0,4} Cs _{0,4}	1,0±0,01	5,5±0,6	67,9±0,5	5,5±0,6
FA _{0,2} MA _{0,6} Cs _{0,2}	nenust.	nenust.	48,5±0,5	8,9±0,9
FA _{0,2} MA _{0,8}	0,86±0,01	4,5±0,5	58,2±0,5	3,7±0,4
FA _{0,4} Cs _{0,6}	0,91±0,01	33,4±3,3	87,3±0,5	8,5±0,9
FA _{0,4} MA _{0,2} Cs _{0,4}	0,89±0,01	30,9±3,1	-	15,3±1,5
FA _{0,4} MA _{0,4} Cs _{0,2}	0,7±0,01	15,1±1,5	38,8±0,5	6,9±0,7
FA _{0,4} MA _{0,6}	nenust.	nenust.	116,4±0,5	11,5±1,2
FA _{0,6} Cs _{0,4}	nenust.	nenust.	58,2±0,5	2,5±0,3
FA _{0,6} MA _{0,2} Cs _{0,2}	0,73±0,01	9,9±1,0	67,9±0,5	6,0±0,6
FA _{0,6} MA _{0,4}	nenust.	nenust.	87,3±0,5	10,0±1,0
FA _{0,8} Cs _{0,2}	0,6±0,01	18,9±1,9	116,4±0,5	5,2±0,5
FA _{0,8} MA _{0,2}	nenust.	nenust.	122,7±0,5	1,7±0,2
FA	1,23±0,01	10,1±1,0	-	1,9±0,2

Čia brūkšnys (-) žymi, kad bandinyje nėra stebima priverstinės emisijos. Jodidiniuose bandiniuose nenust. reiškia nenustatyta dėl to, kad sluoksnis buvo labai prastas arba jis sudegradavo. Kaip matyti, jodidinių bandinių priverstinės emisijos slenksčiai bent eile didesni nei bromidinių sluoksnių, todėl bromidai labiau tinkami šviesos emiteriams.

Išorinis kvantinis našumas (IKN, η) taip pat pateiktas 1 lentelėje. Jis buvo nustatytas integruojančios sferos būdu, kaip aprašyta metodikoje. Išmatuotų spektrų pavyzdys taip pat buvo parodytas 6 pav. Akivaizdu, kad jodidinių perovskitų išoriniai kvantiniai našumai yra didesni, tai nulemia storesni matiniai sluoksniai, tokiu atveju daugiau šviesos išsklaidoma, mažiau reabsorbuojami atspindžiai ir kvantinis našumas gaunamas didesnis. Panašūs rezultatai ir bromidinių perovskitų, čia daugelis nesistimuliuojančių matinių bandinių turi gana didelius našumus ($\eta > 10\%$). Tačiau geras lazerinis šviesos emiteris turi stimuliuotis prie kuo žemesnio slenksčio ir tuo pačiu metu turėti kuo didesnę kvantinį našumą. Į tai atsižvelgus, geriausiu išoriniu kvantiniu našumu pasižymi MAPbBr₃, kurio $\eta = 13,8\%$, bei jo priverstinės emisijos slenkstis nėra labai aukštas. Žemiausius slenksčius turintys bandiniai FA_{0,4}MA_{0,4}Cs_{0,2}PbBr₃ ir FA_{0,2}MA_{0,6}Cs_{0,2}PbBr₃ pasižymi mažesniu, bet pakankamu kvantiniu našumu ($\eta = 6,9\%$ ir $\eta = 8,9\%$ atitinkamai). Taigi, galima daryti išvadą, kad geriausi šviesos emiteriai yra skaidrūs sluoksniai, kurių sudėtyje yra 0 – 20% cezio, o didžiąją dalį katijonų sudaro organiniai jonai.

Chloridiniai–bromidiniai sluoksniai buvo labai mažo išorinio kvantinio našumo $\eta = 0,1 - 0,2\%$.

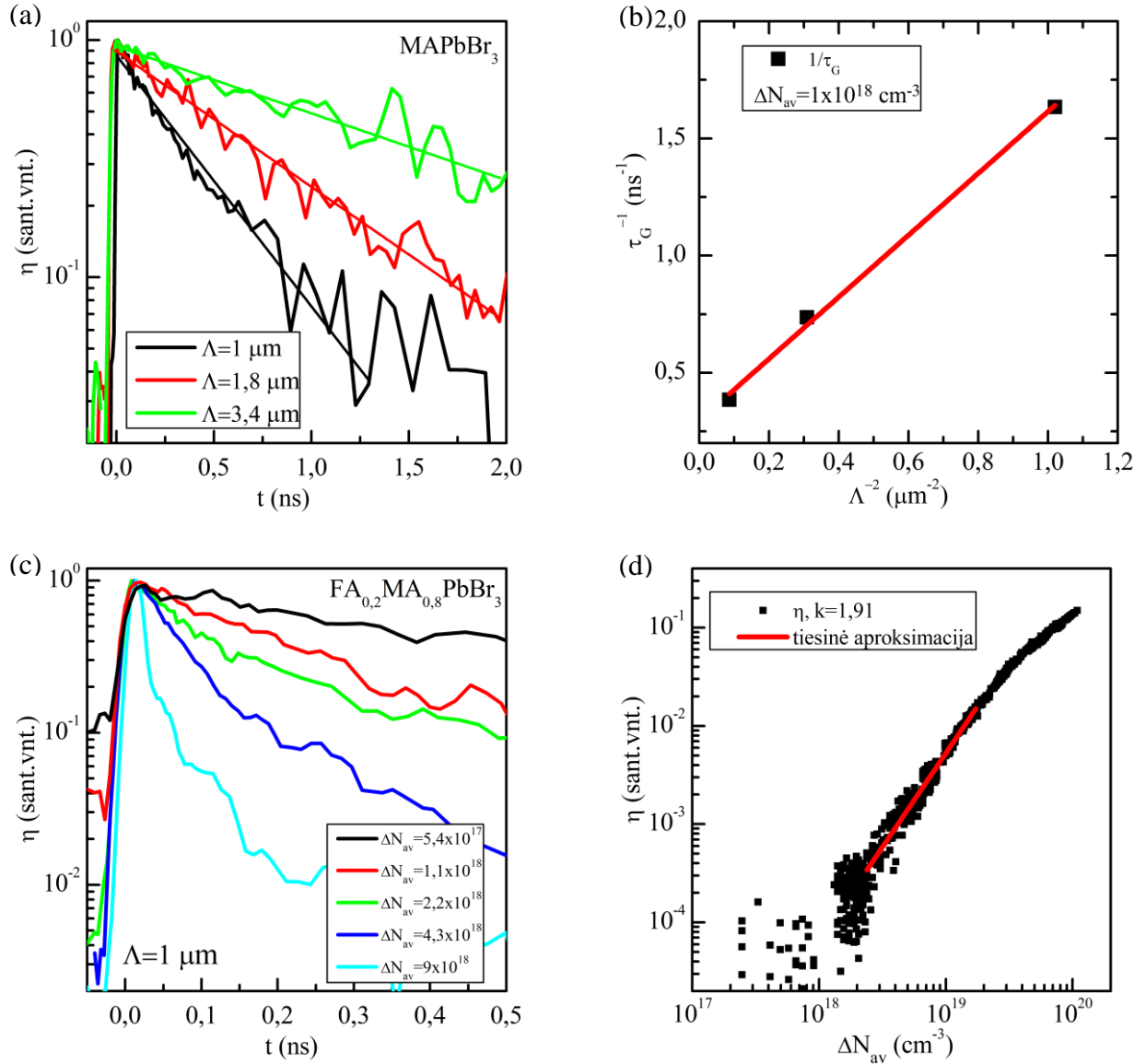
4.3. ŠIDG eksperimento rezultatai

Šviesa indukuotų dinaminių gardelių eksperimento metu buvo matuojamas difrakcijos efektyvumo η gesimas bėgant laikui t , kai zondas vėlinamas optine vėlinimo linija. 18 pav. (a) matyti difrakcijos efektyvumo gesimo kinetikos MAPbBr₃ bandinyje, esant skirtingiems erdviniam gardelės periodams Λ . Tiesios linijos žymi eksponentinę aproksimaciją. Kiekvienam bandiniui iš tokių kinetikų yra nustatoma charakteringa dinaminės gardelės gesimo trukmė, o pavaizdavirus gesimo spartos priklausomybę $\frac{1}{\tau_G} = f\left(\frac{1}{\Lambda^2}\right)$ (18 pav. (b)), kur Λ – gardelės periodas, nustatomas difuzijos koeficientas bei krūvininkų gyvavimo trukmė, kaip anksčiau aptarta metodikos aprašyme.

18 pav. (c) parodytos FA_{0,2}MA_{0,8}PbBr₃ kinetikos, esant skirtingam nepusiausvirujų krūvininkų tankiui ΔN_{av} , kuris apskaičiuojamas pagal (3.9) ir (3.10) formules (gardelės periodas šiuo atveju $\Lambda = 1,0 \mu m$). Akivaizdu, kad kylant sužadanimui kinetikos greitėja, nes didėjant krūvininkų tankiui sparčiau gali vykti rekombinacija bei gali įsijungti nauji jos mechanizmai.

18 pav. (d) pavaizduota „ekspozicinė“ priklausomybė – difrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo nepusiausvirujų krūvininkų tankio. Iš šios priklausomybės užlinkimo taško matoma, nuo kokio energijos tankio prasideda netiesinis režimas, kada priverstinė spindulinė ir nespindulinė Ožė

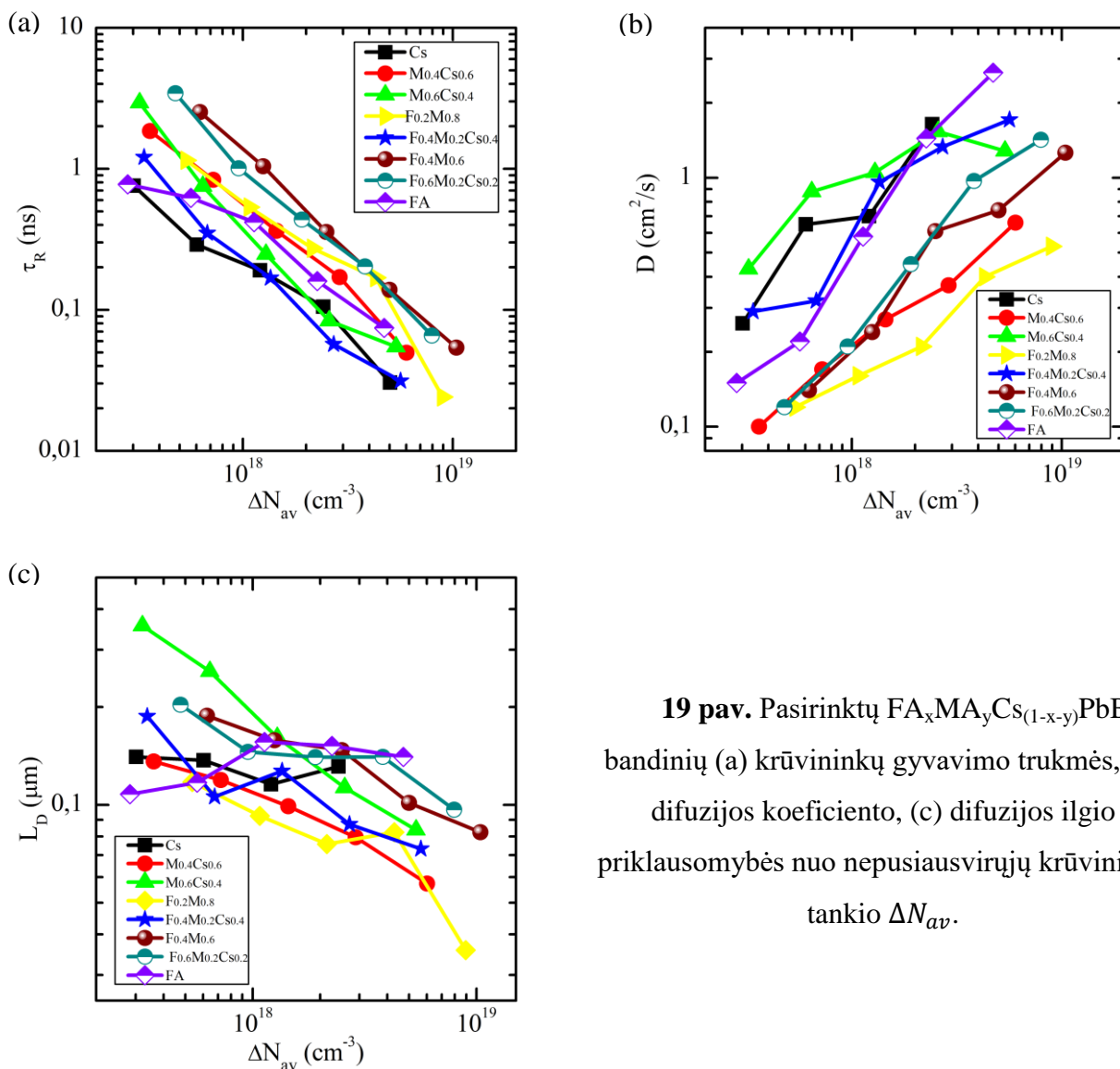
rekombinacija ima spartėti. Aproximuojant rezultatus tiese prie mažesnių žadinimų, gaunamas krypties koeficientas artimas 2, kas rodo, kad difrakcija vyksta nuo laisvagrūvės gardelės: tada difrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo sužadimo energijos tankio yra kvadratinė (3.16 f-lė). 18 pav. (d) matyti, kad gautas krypties koeficientas $k = 1,91$, kas artima dvejetui.



18 pav. (a) MAPbBr₃ difrakcijos efektyvumo gesimo kinetikos prie skirtingų erdvinių gardelės periodų Λ , (b) MAPbBr₃ gardelės gesimo spartos priklausomybė nuo Λ^{-2} , (c) FA_{0.2}MA_{0.8}PbBr₃ difrakcijos efektyvumo gesimo kinetikos, esant skirtingiems sužadimams, (d) FA_{0.2}MA_{0.8}PbBr₃ difrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo nepusiausvirųjų krūvininkų tankio ΔN_{av} .

Iš ŠIDG kinetikų prie įvairių gardelės periodų buvo rasti svarbūs fotoelektriniai parametrai: krūvininkų gyvavimo trukmė τ_R ir difuzijos koeficientas D . Jų priklausomybė nuo nepusiausvirųjų krūvininkų tankio FA_xMA_yCs_(1-x-y)PbBr₃ perovskituose pavaizduota 19 pav. (a) ir (b). Krūvininkų gyvavimo trukmė nuo žadinimo ima mažėti dėl spartėjančios bimolekulinės ir Ožė rekombinacijos.

Ilgiausiomis trukmėmis pasižymi daugiau formamidino turintys sluoksniai, kas nulemta simetriškesnės perovskito struktūros, nes šių junginių tolerancijos faktorius yra didesnis nei, pavyzdžiui, CsPbBr₃, kuriame jis yra mažiausias, bei dėl to, kad formamidino jonai yra didesni ir labiau stabdo halogenido jonų migraciją [22] ir atitinkamai sulėtina fotodegradaciją, sąlygojančią gyvavimo trukės mažėjimą. Tuo tarpu 19 pav. (b) priklausomybėse matyti, kad keliant žadinimą difuzijos koeficientas kinta gana didelėse ribose nuo $\sim 0,15 \frac{cm^2}{s}$ iki $\sim 2,64 \frac{cm^2}{s}$ FAPbBr₃ bandinyje, kas rodo, jog šiuose sluoksniuose dominuoja lokalizacijos ribojamos difuzijos režimas [36]. Perovskituose įprastai būna lokalizuotų būsenų, kuriose krūvininkai pagaunami. Prie mažų krūvininkų tankių, dauguma krūvininkų yra pagauti ir nejudrūs, todėl difuzijos koeficientas yra mažas. Tačiau didėjant nepusiausvirujų krūvininkų tankiui lokalizuotos būsenos yra užpildomos ir santykinai vis didesnė dalis krūvininkų tampa judrūs, todėl difuzijos koeficiento vertė sparčiai išauga.



19 pav. Pasirinktų $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$ bandinių (a) krūvininkų gyvavimo trukmės, (b) difuzijos koeficiento, (c) difuzijos ilgio priklausomybės nuo nepusiausvirujų krūvininkų tankio ΔN_{av} .

Pagal (4.1) formulę iš gautų difuzijos koeficientų ir krūvininkų gyvavimo trukmių galima apskaičiuoti difuzijos ilgį:

$$L_D = \sqrt{D\tau_R} \quad (4.1)$$

Čia L_D – difuzijos ilgis (nuotolis), D – difuzijos koeficientas, τ_R – gyvavimo trukmė. Difuzijos ilgio priklausomybė nuo nepusiausvirųjų krūvininkų tankio pavaizduota 19 pav. (c). Iš grafiko matyti, kad, didėjant nepusiausvirųjų krūvininkų tankiui, difuzijos ilgis šiek tiek mažėja, bet ši priklausomybė yra silpna. Difuzijos ilgiai įvairiuose bandiniuose kinta $\sim(0,07 \div 0,3) \mu m$ ribose, kas yra palyginama su bromidinių sluoksnių storiais (215–310 nm). Tai rodo, kad šie sluoksniai yra pakankamai geros kokybės ir tinka taikymams, kur krūvininkai turi išdifunduoti iš sluoksnio, pavyzdžiui, tandeminiams saulės elementams su Si. Kita vertus, nepernelyg didelis L_D naudingas šviestukų taikymams, nes tada mažesnė tikimybė krūvininkui būti pagautam defektų būsenos ir rekombinuoti nespinduliniu būdu [46].

$FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbI_3$ bandiniuose gauti difuzijos koeficientai yra panašūs kaip ir bromidiniuose sluoksniuose, jie kinta nuo $\sim 0,4 \frac{cm^2}{s}$ iki $\sim 2 \frac{cm^2}{s}$, čia irgi stebimas lokalizacija apribotos difuzijos režimas. Tuo tarpu trukmės yra trumpesnės, nesiekia 1 ns net esant mažiausiems žadinimams, todėl galime teigti, kad jodidinių sluoksnių kokybė yra prastesnė. Taip pat reikia paminėti, kad, nepaisant to, jog difuzijos ilgis kinta panašiose ribose $\sim(0,1 \div 0,25) \mu m$, tačiau patys jodidinių perovskitų sluoksniai yra daug storesni (4–5 μm), difuzijos ilgis nėra palyginamas su sluoksnio storium. Tai irgi patvirtina prastesnę šių sluoksnių kokybę lyginant su bromidiniais perovskitais.

Chloridiniams-bromidiniams perovskitams nebuvo įmanoma išmatuoti ŠIDG kinetikų dėl pernelyg trumpų bandinių gyvavimo trukmių.

4.4. ABC modeliavimas

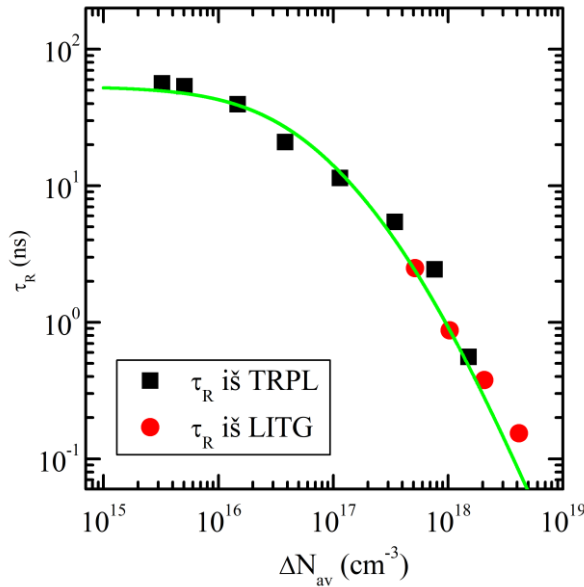
Pasitelkus ABC modelį daroma prielaida, kad bandiniuose vyksta Šoklio-Rido-Holo, spindulinė bei Ožė rekombinacijos. Tada bimolekulinės rekombinacijos bei Ožė rekombinacijos koeficientus galima rasti pagal lygtį:

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{1}{\tau_0} + B\Delta N + C\Delta N^2 \quad (4.2)$$

Čia τ_R – gyvavimo trukmė, gaunama iš fotoluminescencijos bei dinaminių gardelių eksperimentų, τ_0 – mažo sužadinimo gyvavimo trukmė, ΔN – nepusiausvirųjų krūvininkų tankis, B, C – bimolekulinės ir Ožė rekombinacijos koeficientai. τ_0 nustatoma iš mažiausio sužadinimo TRPL kinetikos.

Fotoluminescencijos bei LITG būdais išmatuotų gyvavimo trukmių priklausomybė nuo nepusiausvirųjų krūvininkų tankio buvo aproksimuojama pagal (4.2) lygtį ir taip gauti

bimolekulinės rekombinacijos B ir Ožė rekombinacijos C koeficientai. $\text{MA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbBr}_3$ bandinio gyvavimo trukmių aproksimacija pateikiama 20 pav. Kiti bandiniai buvo aproksimuoti analogiškai. Chloridiniuose–bromidiniuose bandiniuose bimolekulinės ir Ožė rekombinacijos koeficientų nepavyko nustatyti dėl pernelyg trumpų šių bandinių gyvavimo trukmių bei signalas buvo per mažas, kad pavyktų išmatuoti mažo žadinimo gyvavimo trukmę τ_0 , kuri reikalinga šioje aproksimacijoje.



20 pav. Krūvininkų gyvavimo trukmių ABC modelio aproksimacija $\text{MA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbBr}_3$ bandinyje.

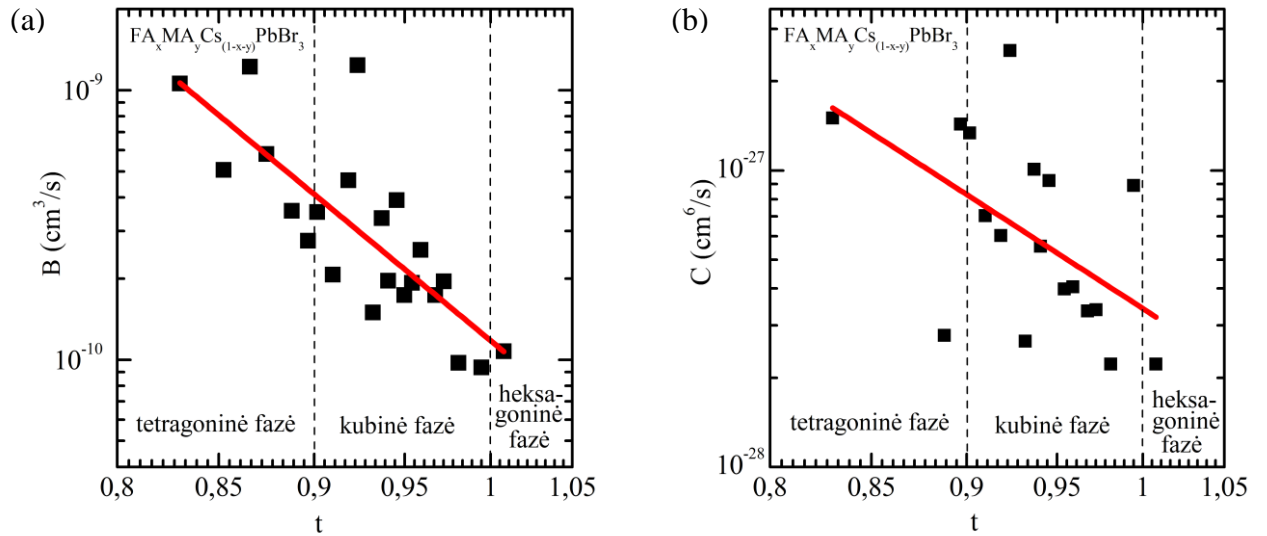
Nustatyti bromidinių sluoksnių bimolekulinės rekombinacijos ir Ožė rekombinacijos koeficientai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. $\text{FA}_x\text{MA}_y\text{Cs}_{(1-x-y)}\text{PbBr}_3$ bandinių bimolekulinės rekombinacijos ir Ožė rekombinacijos koeficientai.

Katijonai	- PbBr_3			
	t	τ_0, ns	$B, \frac{cm^3}{s}$	$C, \frac{cm^6}{s}$
Cs	0,83	26	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-27}$
$\text{MA}_{0.2}\text{Cs}_{0.8}$	0,85	20	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-28}$
$\text{MA}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}$	0,87	38	$(5,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-28}$
$\text{MA}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}$	0,9	123	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-27}$
$\text{MA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}$	0,92	56	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-28}$
MA	0,94	198	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$(5,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-28}$
$\text{FA}_{0.2}\text{Cs}_{0.8}$	0,87	19	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-28}$
$\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}$	0,89	88	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-28}$
$\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}$	0,91	48	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-28}$
$\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.6}\text{Cs}_{0.2}$	0,93	98	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-28}$
$\text{FA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}$	0,95	93	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-28}$
$\text{FA}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}$	0,9	108	$(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-27}$
$\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.2}\text{Cs}_{0.4}$	0,92	64	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-27}$
$\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}$	0,94	132	$(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$(9,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-28}$
$\text{FA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}$	0,97	536	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-28}$

Katijonai	-PbBr ₃			
	t	τ_0, ns	$B, \frac{cm^3}{s}$	$C, \frac{cm^6}{s}$
FA _{0,6} Cs _{0,4}	0,94	167	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-27}$
FA _{0,6} MA _{0,2} Cs _{0,2}	0,96	282	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-28}$
FA _{0,6} MA _{0,4}	0,98	831	$(9,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-11}$	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-28}$
FA _{0,8} Cs _{0,2}	0,97	533	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-28}$
FA _{0,8} MA _{0,2}	0,99	832	$(9,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-11}$	$(8,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-28}$
FA	1,01	347	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-28}$

Pavaizdavus bimolekulinės ir Ožė rekombinacijos koeficientų priklausomybę nuo bandinių tolerancijos faktoriaus (21 pav.) matyti tendencija, kad didėjant Goldšmidto faktoriaus vertei bimolekulinės ir Ožė rekombinacijos koeficientai mažėja. Tai siejama su didėjančia gardelės simetrija. Mažesnės simetrijos gardelės perovskituose stebimas Rashba energijos juostų skilimas, kada dėl energijos juostų poslinkio k erdvėje lengviau gali vykti Ožė reiškinys, nes taip geriau tenkinamas impulso tvermės dėsnis šio proceso metu. Tai nulemia ir padidėjusį bimolekulinės rekombinacijos koeficientą [47].



21 pav. (a) Bimolekulinės, (b) Ožė rekombinacijos koeficientų priklausomybės nuo tolerancijos faktoriaus $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$ bandiniuose.

Gauti bimolekulines rekombinacijos koeficientai yra didesni nei pateikiamos spindulinės rekombinacijos koeficientų vertės literatūroje. Pavyzdžiui, MAPbBr₃ atveju literatūroje randama vertė $B = 5 \cdot 10^{-11} \frac{cm^3}{s}$ [48]. Didesni bimolekulinės rekombinacijos koeficientai, beveik tiesiškai koreliuojantys su Ožė rekombinacijos koeficientais, gali būti paaiškinti kuloniškai sustiprinta Ožė rekombinacija, t.y. $B \sim B_{nonrad} = g_A \cdot C$, kur $g_A = (1 - 3) \cdot 10^{18} cm^{-3}$ yra kuloninės Ožė rekombinacijos sustiprinimo faktorius [49]. Šis procesas yra nespindulinis ir pasireiškia net esant

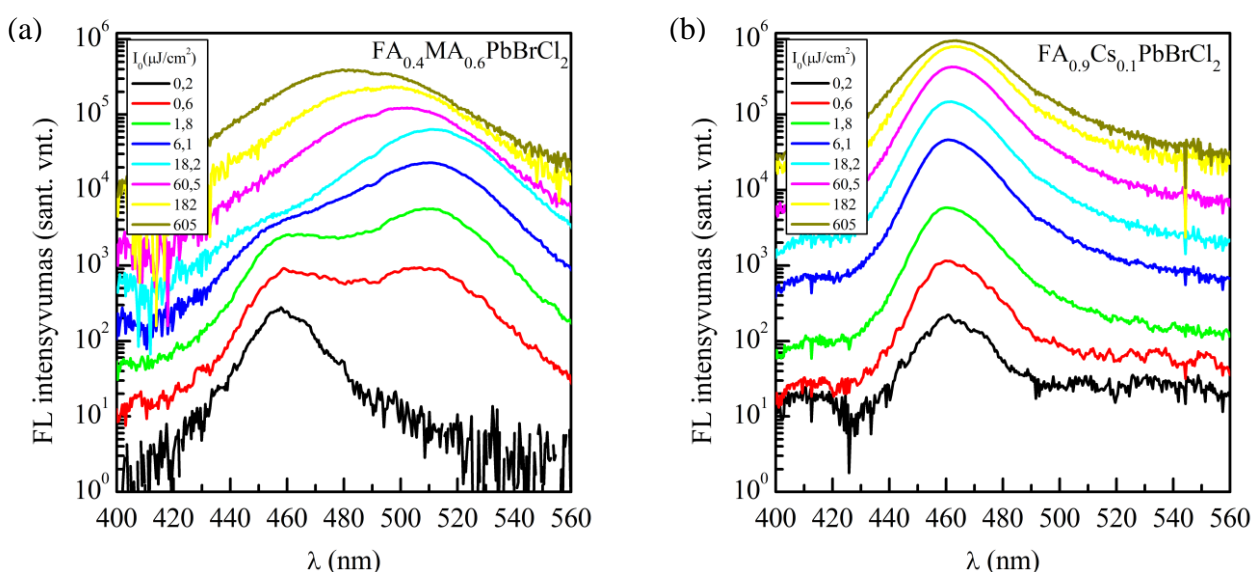
neišsigimusiai krūvininkų plazmai. Tuo tarpu daugumos bandinių Ožė rekombinacijos koeficientai yra intervale verčių, kurios pateikiamos literatūroje: $C = 1,5 \cdot 10^{-28} \frac{cm^6}{s} - 1,5 \cdot 10^{-27} \frac{cm^6}{s}$ [36, 50].

Jodidinių bandinių rekombinacijos koeficientai gauti tos pačios eilės, tik nežymiai mažesni nei analogiškų bromidų su ta pačia katijonų sudėtimi. Pavyzdžiui, $FA_{0,6}MA_{0,2}Cs_{0,2}PbI_3$ bimolekulinės rekombinacijos koeficientas $B = 1,13 \cdot 10^{-10} \frac{cm^3}{s}$ bei Ožė rekombinacijos koeficientas $C = 1,07 \cdot 10^{-28} \frac{cm^6}{s}$ nuo atitinkamo bromido skiriasi keletą kartų.

4.5. Perovskito sudėties optimizavimas

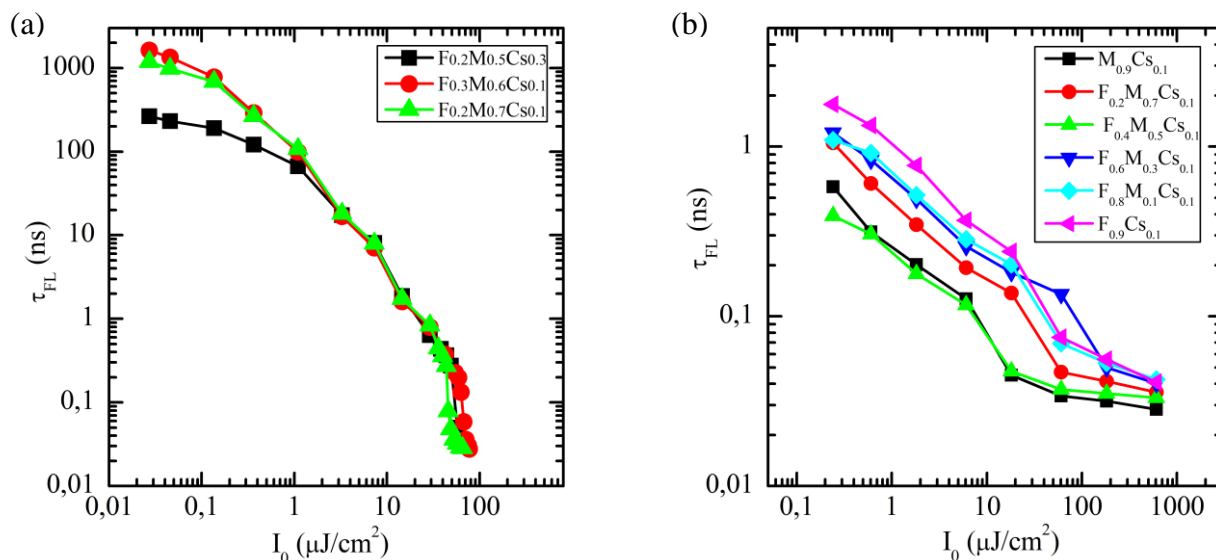
Siekiant gauti geresnius chloridinių – bromidinių perovskitų sluoksnius, pagaminti šeši bandiniai, turintys 10% cezio savo katijonų sudėtyje: $FA_{0,2}MA_{0,7}Cs_{0,1}PbBrCl_2$, $FA_{0,4}MA_{0,5}Cs_{0,1}PbBrCl_2$, $FA_{0,6}MA_{0,3}Cs_{0,1}PbBrCl_2$, $FA_{0,8}MA_{0,1}Cs_{0,1}PbBrCl_2$, $FA_{0,9}Cs_{0,1}PbBrCl_2$, $MA_{0,9}Cs_{0,1}PbBrCl_2$. Taip pat pasirinkus bromidinius sluoksnius, kurie pasižymėjo žemiausiais priverstinės emisijos slenksčiais, išlieti dar trys bromidiniai bandiniai: $FA_{0,2}MA_{0,5}Cs_{0,3}PbBr_3$, $FA_{0,2}MA_{0,7}Cs_{0,1}PbBr_3$, $FA_{0,3}MA_{0,6}Cs_{0,1}PbBr_3$.

Kaip jau minėta anksčiau, chloridiniai – bromidiniai sluoksniai buvo nestabilūs, dėl bromido jonų migracijos spektras keisdavo formą bėgant laikui ir nuo sužadavimo energijos (22 pav. (a)). Optimizavimo metu gautas $FA_{0,9}Cs_{0,1}PbBrCl_2$ sluoksnis, kurio spektras keliant sužadimą nesislenka bei yra siauresnis nei kitų chloridinių – bromidinių bandinių (22 pav. (b)). Tai gali būti naudinga ateityje, bandant sukurti iš perovskito mėlynus emiterius, kurie gali būti panaudoti ir baltos šviesos generavimui.



22 pav. (a) $FA_{0,4}MA_{0,6}PbBrCl_2$ (b) $FA_{0,9}Cs_{0,1}PbBrCl_2$ spektrai, kintant sužadavimo energijos tankiui.

Optimizuotos sudėties bandinių gyvavimo trukmės, gautos iš TRPL kinetikų, pavaizduotos 23 pav. Kaip matyti, dviejų bromidinių sluoksnių su 10% cezio gyvavimo trukmės buvo ilgesnės nei visų kitų sluoksnių iš tos bandinių serijos. Tuo tarpu chloridinių–bromidinių perovskitų krūvininkų gyvavimo trukmės išliko labai trumpos ir yra panašios į kitų tos serijos bandinių.



23 pav. (a) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$, (b) $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBrCl_2$ krūvininkų gyvavimo trukmių priklausomybė nuo sužadavimo energijos tankio.

Taip pat surasti priverstinės emisijos slenksčiai ir išmatuotas išorinis kvantinis našumas naujuose bandiniuose. Chloridiniai–bromidiniai sluoksniai nesistimuliavo ir jų išorinis kvantinis našumas išliko labai mažas $\eta \sim 0,1 - 0,2\%$. Bromidinių sluoksnių parametrai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. $FA_xMA_yCs_{(1-x-y)}PbBr_3$ perovskitų priverstinės emisijos slenksčiai bei išoriniai kvantiniai našumai.

Perovskitas	Slenkstis, $\mu J/cm^2$	IKN, %
$FA_{0,2}MA_{0,5}Cs_{0,3}PbBr_3$	$40,0 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,2$
$FA_{0,2}MA_{0,7}Cs_{0,1}PbBr_3$	$49,1 \pm 0,5$	$10,6 \pm 1,1$
$FA_{0,3}MA_{0,6}Cs_{0,1}PbBr_3$	$59,1 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$

Akivaizdu, kad gauti slenksčiai gana maži palyginus su visa bandinių serija, bet nėra patys mažiausi, o tik vieno sluoksnio išorinis kvantinis našumas siekia 10%. Iš to galima daryti išvadą, kad optimalus bromido perovskito sluoksnis turi savo sudėtyje visų trijų katijonų, bet cezio 0 – 20%. Tačiau nė vienas iš naujų bandinių nėra žymiai pranašesnis už ankstesnius.

Bromidinių optimizuotų bandinių bimolekulinės ir Ožė rekombinacijos koeficientai išliko tame pačiame verčių intervale kaip ir visos serijos bandinių, mažesnių verčių nepasiekta.

Išvados

1. Didžiausiu išoriniu kvantiniu našumu bei tuo pačiu metu žemiausiais priverstinės emisijos slenksčiais pasižymi bromidiniai sluoksniai, kurių sudėtyje yra formamidino, metilamonio ir cezio katijonai, bet cezis sudaro tik 0 – 20%.
2. Perovskitų sluoksniuose dominuoja lokalizacija apribota difuzija, nes difuzijos koeficientas didinant žadinimą sparčiai išauga.
3. Bimolekulinės ir Ožė rekombinacijos koeficientai mažėja, didėjant perovskito gardelės simetrijai dėl to, kad mažiau suskilusios energijos juostos susilpnina šiuos rekombinacijos procesus.
4. Chloridiniai–bromidiniai perovskitai nėra stabilūs dėl bromido jonų migracijos. Ją pristabdyti padeda didesnė formamidino jonų dalis perovskito cheminėje sudėtyje.
5. Dėl gausių defektų chloridiniai–bromidiniai sluoksniai nepasižymi priverstine emisija.

Literatūros sąrašas

- [1] E. H. Jung *et al.*, Efficient, Stable and Scalable Perovskite Solar Cells Using Poly(3-Hexylthiophene). *Nature* **567**, 511–515 (2019)
- [2] M. Eslamian. Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices. *Nano-Micro Lett.* **9:3** (2017)
- [3] M. M. Stylianakis *et al.*, Inorganic and Hybrid Perovskite Based Laser Devices: A Review. *Materials* **12(6)**, 859 (2019)
- [4] Z. Xiao *et al.*, Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes Featuring Nanometre-Sized Crystallites. *Nature Photonics* **11**, 108–115 (2017)
- [5] T. Matsushima *et al.*, High Performance from Extraordinarily Thick Organic Light-Emitting Diodes. *Nature* **572**, 502–506 (2019)
- [6] A. Kojima *et al.*, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009)
- [7] NREL, Best Research-Cell Efficiencies' chart, *National Renewable Energy Laboratory*, 2020-04-06. [Internete]. Pasiukiama: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>. [Tikrinta: 2021-05-14].
- [8] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **119**, 3036–3103 (2019)
- [9] B. Zhao *et al.*, High-Efficiency Perovskite-Polymer Bulk Heterostructure Light-Emitting Diodes. *Nature Photonics* **12**, 783–789 (2018)
- [10] M.I. Asghar *et al.*, Device Stability of Perovskite Solar Cells – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **77**, 131–146 (2017)
- [11] J. Y. Kim *et al.*, High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* **120**, **15**, 7867–7918 (2020)
- [12] N.-G. Park, Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Materials Today* **18**, Issue **2**, 65–72 (2015).
- [13] G. E. Eperon *et al.*, Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 982–988 (2014)
- [14] P. Roy *et al.*, A Review on Perovskite Solar Cells: Evolution of Architecture, Fabrication Techniques, Commercialization Issues and Status. *Solar Energy* **198**, 665–688 (2020)
- [15] S. Adjokatse, H.-H. Fang, M. A. Loi, Broadly Tunable Metal Halide Perovskites for Solid-State Light-Emission Applications. *Materials Today* Volume **20**, Issue **8**, 413–424 (2017)
- [16] T. Matsushima *et al.*, N-Channel Field-effect Transistors with an Organic-Inorganic Layered Perovskite Semiconductor. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 253301 (2016).

- [17] S. Tong *et al.*, Fully-Printed, Flexible Cesium-Doped Triple Cation Perovskite Photodetector. *Applied Materials Today* Volume **15**, 389–397 (2019)
- [18] J.R. Harwell *et al.*, Green Perovskite Distributed Feedback Laser. *Scientific Reports* **7**, 11727 (2017)
- [19] Y. Rong *et al.*, Challenges for Commercializing Perovskite Solar Cells. *Science* **361**, 1214 (2018)
- [20] D. Lan, The Physics of Ion Migration in Perovskite Solar Cells: Insights into Hysteresis, Device Performance, and Characterization. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 1–5 (2019).
- [21] Q. Dong, L. Lei, J. Mendes, F. So, Operational Stability of Perovskite Light Emitting Diodes. *J. Phys. Mater.* **3**, 012002 (2020)
- [22] T. Zhang *et al.*, Profiling the Organic Cation-Dependent Degradation of Organolead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **5**, 1103–1111 (2017)
- [23] R. A. Fisher, *Optical phase conjugation* (Academic Press, London, 1983)
- [24] J. Linnros, Carrier lifetime measurements using free carrier absorption transients. I. Principle and injection dependence. *J. Appl. Phys.* **84**, 275 (1998)
- [25] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2006)
- [26] P. Ščajev, Investigation of Wide-Band-Gap Semiconductor Photoelectric Properties by Using Optical Techniques with Temporal and Spatial Resolution, Doctoral dissertation, Vilnius university (2013)
- [27] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, eighth ed. (John Wiley & Sons, Berkley, 2005)
- [28] A. Dmitriev and A. Oruzhenikov, The Rate of Radiative Recombination in the Nitride Semiconductors and Alloys. *J. Appl. Phys.* **86**, 3241 (1999)
- [29] T. Trupke *et al.*, Temperature Dependence of the Radiative Recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon. *J. Appl. Phys.* **94**, 4930 (2003)
- [30] M. Takeshima, Theory of Phonon-Assisted Auger Recombination in Semiconductors. *Phys. Rev. B* **23**, 6625 (1981)
- [31] P. T. Landsberg, Trap-Auger Recombination in Silicon of Low Carrier Densities. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 745 (1987)
- [32] J.-X. Shen *et al.*, Unexpectedly Strong Auger Recombination in Halide Perovskites. *Adv. Energy Mater.* **1801027** (2018)
- [33] M. Boulou, D. Bois, Cathodoluminescence measurements of the minority-carrier lifetime in semiconductors. *J. Appl. Phys.* **48**, 4713 (1977)
- [34] J. F. Schetzina, J. P. McKelvey, Ambipolar Transport of Electrons and Holes in Anisotropic Crystals. *Phys. Rev. B* **2**, 1869 (1970)

- [35] S. Nargelas, Nepusiausvirujų krūvininkų dinamikos tyrimas sužadavimo-zondavimo metodikomis In, InGaN, GaAsBi, Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas (2012)
- [36] P. Ščajev *et al.*, Two Regimes of Carrier Diffusion in Vapor Deposited Lead-Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **121**, 21600–21609 (2017)
- [37] P. Ščajev *et al.*, Diffusion Enhancement in Highly Excited MAPbI₃ Perovskite Layers with Additives. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3167–3172 (2018)
- [38] E. Kuokštis, G. Tamulaitis, *Plačiatarpių puslaidininkių technologija ir prietaisai* (Vilniaus universiteto leidykla, Vilnius, 2008)
- [39] J. C. de Mello *et al.*, An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. *Adv Mater.* **9**, 230–232 (1997)
- [40] L.D. Merkle, Quantum Efficiency Determination by Fluorescence in an Integrating Sphere: Consistency of a Simple, Transparent Solution with a More Complex, Widely Used Solution. Army Research Laboratory (2013)
- [41] H. J. Eichler, P. Gunter, D. W. Pohl, *Laser-induced Dynamic Gratings* (Springer, Berlin, 1986)
- [42] P. B. Klein *et al.*, Recombination Processes Controlling the Carrier Lifetime in n-4H-SiCn-4H-SiC Epilayers with Low Z_{1/2} Concentrations. *J. Appl. Phys.* **108**, 033713 (2010).
- [43] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics* (Dover Publications, New York, 1975)
- [44] A. Dey *et al.*, Role of Localized States in Photoluminescence Dynamics of High Optical Gain CsPbBr₃ Nanocrystals. *Adv. Optical Mater.* **1800109** (2018)
- [45] A. Mannodi-Kanakkithodi *et al.*, Defect Physics of Pseudo-cubic Mixed Halide Lead Perovskites from First Principles. *J. Phys. Chem. C* **124**, **31**, 16729–16738 (2020)
- [46] M. Seitz *et al.*, Exciton Diffusion in Two-Dimensional Metal-Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **11**, 2035 (2020)
- [47] P. Ščajev, *et al.*, Crystal Structure Ideality Impact on Bimolecular, Auger, and Diffusion Coefficients in Mixed-Cation Cs_xMA_{1-x}PbBr₃ and Cs_xFA_{1-x}PbBr₃ Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **123**, **39**, 23838–23844 (2019)
- [48] P. Ščajev *et al.*, Highly efficient nanocrystalline Cs_xMA_{1-x}PbBr₃ perovskite layers for white light generation. *Nanotechnology* **30**, 345702 (2019)
- [49] J. Schmidt, M. Kerr, P. P. Altermatt, Coulomb-enhanced Auger recombination in crystalline silicon at intermediate and high-injection densities, *J. Appl. Phys.* **88**, **3**, 1494–1497 (2000)
- [50] Y. Yang *et al.*, Comparison of Recombination Dynamics in CH₃NH₃PbBr₃ and CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films: Influence of Exciton Binding Energy. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4688–4692 (2015)

Summary

Electronic Properties of Nanocrystalline Perovskite Light Emitters

Vaiva Soriūtė

Hybrid organic–inorganic perovskites are very promising materials for various optoelectronic applications since during a decade solar cells, LEDs, lasers, transistors and photodetectors were created using these compounds. Perovskites have many desirable properties such as solution processibility at low temperatures, high carrier mobility and a tunable bandgap. The energy bandgap tunability can be achieved by mixing cations or exchanging anions and it allows us to manufacture perovskites with different emission and absorption wavelengths which is very useful while fine-tuning designs of LEDs or tandem solar cells. Therefore, mixed cation perovskites require further research to determine optimal composition with the best optoelectronic parameters and to resolve problems of poor stability.

The main goal of this work was to manufacture perovskite layers by spin-coating method while gradually changing their cation composition and investigate those samples using various experiments. Time-resolved photoluminescence, integrating sphere and light induced transient grating techniques were employed. Quantum yield, threshold of amplified spontaneous emission, carrier lifetimes and diffusion coefficients were obtained from these measurements.

Diffusion coefficient in various samples greatly increased with excitation. This allowed us to conclude that localization-limited diffusion regime was dominant in these perovskites. Carrier lifetimes decreased with growing excitation due to more prominent Auger recombination. Also, samples with more formamidinium in their composition were found to have longer carrier lifetimes. It was attributed to formamidinium ions mitigating ion migration. Diffusion lengths were calculated to be $0,07 \div 0,3 \mu\text{m}$ in bromide perovskites. Since they are comparable to layer thickness, we conclude that bromide perovskite layers are of a suitable quality for light emitters.

Finally, carrier lifetimes were approximated using carrier transport model. Consequently, radiative and Auger recombination coefficients were determined. They were found to decrease with increasing tolerance factor (it represents reducing part of cesium in compound). These results showed that crystalline lattice of lower symmetry can cause higher recombination rates. Also, obtained bimolecular and Auger recombination coefficients were compared to values available in the literature. Auger recombination coefficients of various samples were in good agreement with them while bimolecular recombination coefficients were higher than those reported. This could be explained by the influence of Coulomb enhanced Auger recombination.