



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 Περβσκιτών Cs_2SnX_6 ($X=I, Br, Cl$) σε Υψηλές Υδροστατικές Πιέσεις με Φασματοσκοπία Raman

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της Μαρίας Καρναχωρίτη

Ερευνητικός Επιβλέπων:

Αθανάσιος Κόντος

Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και

Νανοτεχνολογίας,

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:

Ιωάννης Ράπτης

Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ,

Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος, 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους καθηγητές/τριες του μεταπτυχιακού προγράμματος Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές (ΔΠΜΣ ΦΤΕ) για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαρίστω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γιάννη Ράπτη για την αψογή συνεργασία μας και την πολίτιμη βοήθειά του στο να ολοκληρωθεί αυτή η εργασία. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για τον χρόνο που με προθυμία αφιέρωσε για να μου λύσει κάθε απορία σχετικά με το πείραμα αλλά και την θεωρητική βάση του πειράματος. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Θανάση Κόντο, ερευνητή του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την επίσης πολύ καλή συνεργασία μας, για την καθοδήγηση της εκτέλεσης των πειραμάτων και τις χρήσιμες συμβουλές του. Ευχαριστίες οφείλω και σε όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου «Διεργασιών νανοτεχνολογίας για μετατροπή της ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος» του INN του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος".

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 1 – ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ:

1.1.Εισαγωγή.....	11
1.2.Γενική Περιγραφή Των Περοβσκιτών.....	12
1.2.1.Κυσταλλική Δομή Περοβσκιτών.....	12
1.2.2.Κάποια Είδη Περοβσκιτών.....	15
1.2.3.Τυπικές Ιδιότητες &Εφαρμογές.....	15
1.3.Τα περοβσκιτικά αλογονίδια (perovskite halides).....	16
1.3.1. Δομή και Είδη.....	16
1.3.2. Μεταβολή Φάσης Περοβσκιτή.....	18
1.3.3.Γενικές ιδιότητες.....	19
1.3.4.Εφαρμογές Των Περοβσκιτικών Αλογονιδίων.....	20
1.4.Οι Περοβσκίτες Cs₂SnX₆.....	21
1.4.1.Δομή των περοβσκιτών Cs ₂ SnX ₆	22
1.4.2. Τρόπος παρασκευής των Cs ₂ SnX ₆	23
1.4.3.Ηλεκτρονική Δομή των Cs ₂ SnX ₆	24

ΕΝΟΤΗΤΑ 2- ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΥΠΟ ΥΨΗΛΗ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ:

2.1. Φασματοσκοπία Raman.....	31
2.1.1. Βασικές αρχές του φαινομένου Raman.....	31
2.1.2. Πειραματική διάταξη σκέδασης Raman.....	35

2.2. Φασματοσκοπία Raman υπό υψηλή υδροστατική πίεση.....	36
2.2.1. Diamond anvil cell DAC.....	36
2.2.2. Η κυψελίδα Syassen-Holzapfel.....	38
2.2.3. Βαθμονόμηση της πίεσης σε πειράματα με DAC.....	40
2.2.4. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman με DAC.....	41
2.2.5. Τα φάσματα Raman με DAC.....	42

ΕΝΟΤΗΤΑ 3 – ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ Cs_2SnX_6 ($X= I, Br, Cl$) ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΥΠΟ ΥΨΗΛΗ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ:

3.1. Πειραματική Διαδικασία.....	51
3.2. Τρόποι δόνησης του Cs_2SnX_6 ($X= I, Br, Cl$)	55
3.3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	59
3.3.1. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnI_6	59
i. 1η Σειρά Μετρήσεων.....	59
ii. 2 ^η Σειρά Μετρήσεων.....	61
iii. 3 ^η Σειρά Μετρήσεων.....	64
α. Αποτελέσματα κατά την αύξηση της πίεσης	
β. Αποτελέσματα κατά την μείωση της πίεσης	
iv. Σύνοψη αποτελεσμάτων και συμπεράσματα.....	69
v. Σκέδαση ακτίνων-Χ.....	75
3.3.2. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnBr_6	81
3.3.3. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnCl_6	83
3.3.4. Σύγκριση-σχολιασμός ανηγμένων κλίσεων (Cl, Br, I).....	87
3.3.5. Παρόμοιες Μελέτες και Γενικά Συμπεράσματα.....	88
3.3.6. Μελλοντικές Προοπτικές.....	95

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των δομικών μεταβολών των περοβσκιτών με ατέλειες (defect perovskite), γενικού τύπου Cs_2SnX_6 (X: I, Cl, Br), όταν αυτοί υποβάλλονται σε συνθήκες υψηλής υδροστατικής πίεσης. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, ως προς τις χρήσεις τους, ιδιαίτερα ο περοβσκίτης Cs_2SnI_6 , έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αποροφητής σε φωτοβολταϊκές συσκευές με μεγάλη απόδοση. Οι περοβσκίτες Cs_2SnX_6 μελετήθηκαν με φασματοσκοπία micro-Raman υπό υψηλή υδροστατική πίεση, με χρήση κυψελίδας διαμαντών (DAC) με την οποία επιτεύχθηκε πίεση μέχρι και τα 190 Kbar. Η πειραματική διερεύνηση του Cs_2SnI_6 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς τα φάσματά του χαρακτηρίζονται από δύο σημαντικές μεταβολές. Πρώτον, την εξαφάνιση των δύο τρόπων ταλάντωσης Sn-I₆ [$\nu(\text{E}_g)$, $\nu(\text{A}_{1g})$] σε συνδιασμό με την εμφάνιση ενός νέου τρόπου και την ενίσχυση του ελαστικού υποβάθρου, στην περιοχή των 20-42 Kbar. Και δεύτερον, τον διαχωρισμό όλων των τρόπων σε πολλές (τουλάχιστον έντεκα) νέες κορυφές Raman, για πιέσεις υψηλότερες των ~ 83 Kbar. Η μελέτη των δονητικών ιδιοτήτων του Cs_2SnI_6 μας οδηγεί τελικά στο συμπέρασμα ότι στα 33,2 Kbar αλλάζει η ελαστική συμπεριφορά του υλικού και στα 82,6 Kbar λαμβάνει χώρα κάποια μεταβολή φάσης προς χαμηλότερη συμμετρία. Τα συμπεράσματα αυτά επικυρώνονται από συμπληρωματικά αποτελέσματα σκέδασης ακτίνων-X του συγκεκριμένου περοβσκίτη, υπό συνθήκες αυξανόμενης πίεσης. Από την άλλη, οι περοβσκίτες Cs_2SnCl_6 και Cs_2SnBr_6 δεν παρουσιάζουν καμία μεταβολή φάσης στην περιοχή πιέσεων που μελετήθηκαν (μέχρι τα 170 Kbar για το Cs_2SnCl_6 και μέχρι τα 130 Kbar για το Cs_2SnBr_6). Ο Cs_2SnCl_6 εμφανίζει μόνο μεταβολή στη συμπιεστότητα στα ~20 Kbar. Επιπλέον, η φασματοσκοπική μελέτη σε συνθήκες πίεσης, ανέδειξε από το υπόβαθρο ελαστικής σκέδασης και τον πλεγματικό τρόπο χαμηλής συχνότητας [$\nu^1(\text{F}_{2g})$], ο οποίος παρατηρείται για το Cs_2SnI_6 μετά τα 5 Kbar και για το Cs_2SnBr_6 μετά τα 20 Kbar. Τέλος, η φασματοσκοπική μελέτη κατά την αποσυμπίεση των δειγμάτων αποδεικνύει ότι κάθε μεταβολή ήταν αντιστρεπτή απουσία υστέρησης.

Η παρούσα εργασία χωρίζεται σε τρεις ενότητες. Η πρώτη ενότητα αναφέρεται στα περοβσκιτικά υλικά και ιδιαίτερα στα περοβσκιτικά αλογονοδία με συγκεκριμένες πληροφορίες και για τα Cs_2SnX_6 (X: I, Cl, Br). Στην δεύτερη ενότητα συνοψίζονται χρήσιμες πληροφορίες για την πειραματική τεχνική και την διάταξη. Στην τρίτη ενότητα, περιγράφεται αναλυτικά όλη η πειραματική διαδικασία αυτής της εργασίας και καταγράφονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειραματικά αποτελέσματα. Γίνεται επίσης αναφορά σε παρόμοιες μελέτες.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

- Περοβσκίτης
- Cs_2SnX_6 (X= I,Br,Cl)
- Μετάβαση φάσης
- DAC
- XRD
- Φασματοσκοπία Raman
- Υδροστατική πίεση
- Συμπίεση
- Αποσυμπίεση
- Τρόπος ταλάντωσης

ABSTRACT

The objective of this diploma work is the investigation of the vibrational properties of defect perovskites Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) at high hydrostatic pressures. The applications of these materials attract great scientific interest. In particular it is proven that perovskite Cs_2SnI_6 , can be used as hole-transporting material in dye sensitized solar cells with high efficiency. The Cs_2SnX_6 perovskites were studied using micro-Raman spectroscopy under high hydrostatic pressure, using a Diamond Anvil Cell (DAC) with ultimate pressures up to 190 for this specific study. The Raman spectra of Cs_2SnI_6 present two important changes upon increasing the pressure. Firstly, the disappearance of two strong Sn-I₆ vibrational modes [$\nu(\text{E}_g)$, $\nu(\text{A}_{1g})$], combined with emergence of a new Raman mode and a quasi-elastic background in range of 20-42 kbar. Secondly, a splitting of all modes was observed in more (at least eleven) new Raman bands for pressures above ~ 83 kbar. Vibrational analysis of Cs_2SnI_6 leads to the conclusion that at 33.2 kbar the elastic behavior of the material changes and at 82.6 kbar a transformation to lower symmetry phase takes place. These conclusions are consistent with complementary X-Ray Diffraction results of Cs_2SnI_6 under high pressure. On the other hand, no phase transition is observed for Cs_2SnCl_6 and Cs_2SnBr_6 , on the pressure range that was studied (up to 170 kbar for Cs_2SnCl_6 and up to 130 kbar for Cs_2SnBr_6). The Cs_2SnCl_6 perovskite indicates a reduction of the compressibility of the crystal at ~ 20 kbar. In addition, the spectroscopy study under pressure evidences the emergence of the missing low frequency lattice mode [$\nu^{\perp}(\text{F}_{2g})$], which was observed above 5 kbar for Cs_2SnI_6 and above 20 kbar for Cs_2SnBr_6 . Finally, Raman spectra on decompression prove entirely reversible behavior.

The present work consists of three sections. The first section refers to perovskite materials and especially to perovskite halides with specific information for Cs_2SnX_6 ($X: \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$). The second section includes useful information about the experimental technique and setup. In the third section, the entire experimental process of this

work is described in detail and the conclusions derived from the experimental results are presented. Reference to similar studies is also made.

KEY WORDS

- Perovskite
- Cs₂SnX₆ (X= I,Br,Cl)
- Phase transition
- DAC
- XRD
- Raman Spectroscopy
- Hydrostatic pressure
- Compression
- Raman modes
- Decompression

1. ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ

1.1.Εισαγωγή

1.2.Γενική Περιγραφή Των Περοβσκιτών

1.2.1.Κυσταλλική Δομή Περοβσκιτών

1.2.2.Κάποια Είδη Περοβσκιτών

1.2.3.Τυπικές Ιδιότητες & Εφαρμογές

1.3.Τα περοβσκιτικά αλογονίδια (perovskite halides)

1.3.1. Δομή και Είδη

1.3.2. Μεταβολή Φάσης Περοβσκίτη

1.3.3.Γενικές ιδιότητες

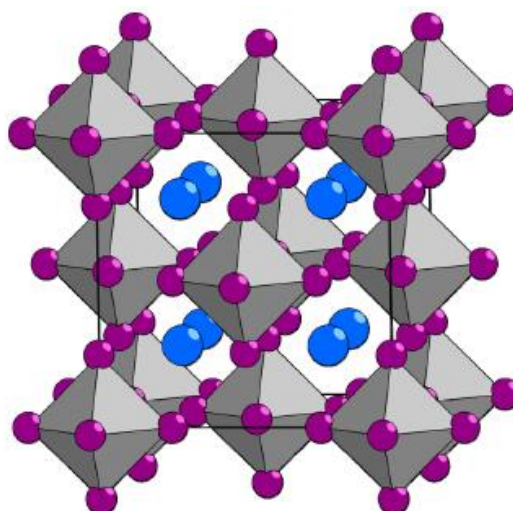
1.3.4.Εφαρμογές Των Περοβσκιτικών Αλογονιδίων

1.4.Οι Περοβσκίτες Cs_2SnX_6

1.4.1.Δομή των περοβσκιτών Cs_2SnX_6

1.4.2. Τρόπος παρασκευής των Cs_2SnX_6

1.4.3.Ηλεκτρονική Δομή των Cs_2SnX_6



1. Περοβσκίτες

1.1.Εισαγωγή

Ο περοβσκίτης (perovskite) είναι ένα ορυκτό που ανακαλύφτηκε από τον Gustav Rose το 1839 από δείγματα που βρέθηκαν στα Ουράλια Όρη και το όνομά του προέρχεται από τον Ρώσο ορυκτολόγο, Count Lev Aleksevich von Perovski. Ο χημικός τύπος του ορυκτού περοβσκίτη είναι CaTiO_3 και κατατάσσεται στα κεραμικά υλικά [1]. Έχουν βέβαια βρεθεί κι άλλα ορυκτά που παρουσιάζουν την κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη, όπως είναι τα SrTiO_3 ,



Εικόνα 1.1. Ορυκτός περοβσκίτης [3].

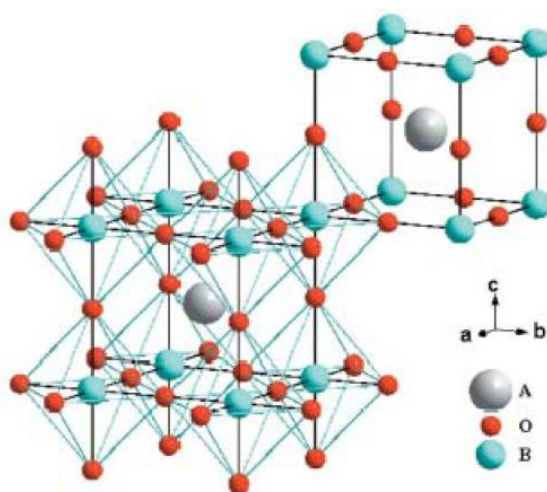
BaTiO_3 [2]. Από την ανακάλυψή τους μέχρι σήμερα έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην σύνθεση υλικών με αυτή τη δομή τα οποία μάλιστα παρουσιάζουν πολύ χρήσιμες ιδιότητες. Οι σύνθετοι περοβσκίτες είναι πλέον μια μεγάλη κατηγορία κρυσταλλικών στερεών υλικών με γενικό τύπο ABX_3 , όπου τα A και B είναι κατιόντα και το X είναι ανιόν οξυγόνου ή αλογόνο. Ανάλογα σε τι είδους ανιόν βασίζεται ο περοβσκίτης κατατάσσεται στα περοβσκιτικά οξείδια (ABO_3) ή στα περοβσκιτικά αλογονίδια (ABX_3 με $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Είναι επομένως κατανοητό ότι υπάρχουν πολλές παραλλαγές περοβσκιτών ανάλογα με την επιλογή των ιόντων αλλά κι άλλες παραλλαγές που μπορεί να οφείλονται για παράδειγμα σε κρυσταλλικές ατέλειες (defects). Το γεγονός αυτό προσδίδει μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων σε αυτή την οικογένεια υλικών και συνεπώς οι περοβσκίτες χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές. Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, εφαρμογή η οποία αποτελεί και κίνητρο για περαιτέρω μελέτη και ανάπτυξη των περοβσκιτικών υλικών. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε ο περοβσκίτης με τύπο Cs_2SnX_6 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) που ονομάζεται «ατελής» περοβσκίτης (“defect perovskite”) κι ο οποίος αποτελεί μια παραλλαγή του κλασσικού περοβσκίτη αλογόνου ABX_3 [4].

1.2. Γενική Περιγραφή Των Περοβσκιτών

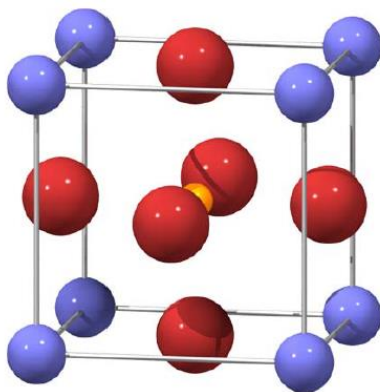
1.2.1. Κρυσταλλική Δομή Περοβσκιτών

Η ιδανική κρυσταλλική δομή των περοβσκιτών είναι αυτή των περοβσκιτικών οξειδίων (perovskite oxides) με χημικό τύπο ABO_3 , που αποτελούνται από μεγάλο μεγέθους κατιόντα A, μικρού μεγέθους κατιόντα B και ανιόντα οξυγόνου. Κάθε κατιόν A στο πλέγμα είναι συνδεδεμένο με 12 ανιόντα οξυγόνου και κάθε κατιόν B με 6 ανιόντα οξυγόνου, ενώ κάθε ανιόν οξυγόνου είναι συνδεδεμένο με 6 κατιόντα ($4A+2B$) [5]. Η ιδανική μορφή του κρυστάλλου του περοβσκίτη έχει κυβική μοναδιαία κυψελίδα πλευράς περίπου $3,9\text{\AA}$ με ομάδα χώρου $Pm\bar{3}m$ (Εικ. 1.2). Τα οξυγόνα σχηματίζουν δομή οκταέδρου μέσα στο οποίο βρίσκεται το κατιόν B. Στις κενές θέσεις ανάμεσα από τα οκτάεδρα- τα οποία είναι έτσι διατεταγμένα ώστε να έχουν κοινές κορυφές- βρίσκονται τα κατιόντα A. Θεωρούμε λοιπόν ότι τα κατιόντα B βρίσκονται στις κορυφές της μοναδιαίας κυβικής κυψελίδας ενώ το κατιόν A στο κέντρο της.

Υπάρχουν βέβαια κι άλλες προσεγγίσεις για την περιγραφή της μοναδιαίας κυψελίδας του περοβσκίτη. Για παράδειγμα, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το κατιόν B βρίσκεται στο κέντρο, με τα ιόντα οξυγόνου να σχηματίζουν γύρω του ένα οκτάεδρο, ενώ τα κατιόντα A βρίσκονται στις κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας (Εικ.1.3). Όπως φαίνεται και στην εικόνα, σε αυτή την περίπτωση τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται στα κέντρα των επιφανειών της κυψελίδας.



Εικόνα 1.2. Κυβική μοναδιαία κυψελίδα του περοβσκίτη ABO_3 [5].

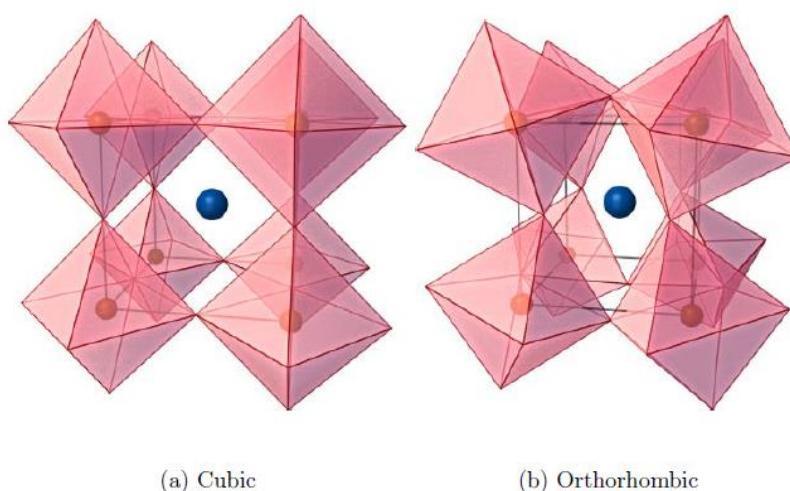


Εικόνα 1.3. Κυβική μοναδιαία κυψελίδα περοβσκίτη. Οι μπλε σφαίρες αναπαριστούν τα κατιόντα A, οι κίτρινες τα κατιόντα B κι οι κόκκινες τα ανιόντα οξυγόνου [1].

Σε έναν περοβσκίτη, όπου το κάθε άτομο παριστάνεται με σκληρή σφαίρα, η ιδανική δομή είναι τέτοια ώστε τα «σφαιρικά άτομα» να ακουμπούν μεταξύ τους. Σε αυτή την ιδανική περίπτωση, η απόσταση B-X είναι ίση με $a/2$ κι η απόσταση A-X είναι $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ (όπου a : η σταθερά πλέγματος). Τότε η σχέση ανάμεσα στις ακτίνες των ιόντων είναι: $r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$, και τα άτομα βρίσκονται στις θέσεις: το κατιόν A στην $(0,0,0)$ το κατιόν B στην $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ και τα ανιόντα X στις $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [5]. Παραδείγματα υλικών που υιοθετούν την ιδανική δομή περοβσκίτη αποτελούν οι ενώσεις: $BaPbO_3$, $CaZrO_3$, $PbHfO_3$, $SrSnO_3$, $CdTiO_3$, $PbSnO_3$, $KMgF_3$, $KMnCl_3$, $CsPbBr_3$, $CsSnI_3$ κτλ [5].

Στην πραγματικότητα όμως, οι περοβσκίτες κι οι διάφορες παραλλαγές τους δεν έχουν ακριβώς αυτή την ιδανική δομή που περιγράφεται παραπάνω, αλλά ελαφρώς παραμορφωμένη. Για το λόγο αυτό έχει εισαχθεί ο «συντελεστής ανοχής» (tolerance factor), t , ο οποίος αποτελεί το μέτρο της απόκλισης του περοβσκίτη από την ιδανική δομή κι ορίζεται μέσω της αντίστοιχης σχέσης των ιοντικών ακτινών: $r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$. Για την ιδανική δομή ο συντελεστής αυτός είναι $t=1$, ενώ δομή περοβσκίτη έχουν και υλικά με χαμηλότερες τιμές του t ($0,75 < t \leq 1$) [5]. Με βάση πειραματικές μελέτες έχουν γίνει διάφορες προτάσεις για τις τιμές που παίρνει ο t ανάλογα με την συμμετρία του πλέγματος. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι για να είναι ο περοβσκίτης κυβικός θα πρέπει $0,9 < t < 1,0$ ενώ για να είναι

ορθορομβικός θα πρέπει $0,75 < t < 0,9$ [1]. Η παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής από την ιδανική περοβσκιτική δομή μπορεί να προέρχεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η αντικατάσταση κάποιου κατιόντος, η κλίση ή περιστροφή του BX_6 οκτάεδρου και η παραμόρφωση του σχήματος της X_6 ομάδας που περιβάλλει το κατιόν Β. Σε τέτοιες περιπτώσεις το t κυμαίνεται στις τιμές $0,75 < t \leq 1$ κι η μοναδιαία κυψελίδα του περοβσκίτη παραμορφώνεται σε τετραγωνική, ρομβοεδρική ή και σε άλλες χαμηλότερης συμμετρίας (σε θερμοκρασία δωματίου) [5]. Έτσι για παράδειγμα, ο $CaTiO_3$ έχει ορθορομβική συμμετρία με ομάδα χώρου $R\bar{3}m$, ενώ οι περοβσκίτες $A^{3+}B^{3+}O_3$ (όπως ο $LaAlO_3$) εμφανίζουν ρομβοεδρική συμμετρία ($R\bar{3}c$) λόγω περιστροφής του BO_6 οκτάεδρου σε σχέση με την κυβική [1]. Επίσης, γνωστά παραδείγματα περοβσκιτών με τετραγωνική κυψελίδα είναι ο $BaTiO_3$, που έχει παραμορφωμένα TiO_6 οκτάεδρα κι ο $PbTiO_3$ με ακόμη πιο παραμορφωμένα οκτάεδρα [5]. Πιο συγκεκριμένα, η κλίση των οκτάεδρων σχετίζεται με τα μεγέθη των κατιόντων Α και Β (π.χ. το $AGaO_3$ είναι περισσότερο παραμορφωμένο από το $AAIO_3$) [1]. Για παράδειγμα, αν μειωθεί το μέγεθος του κατιόντος Α τόσο ώστε αυτά να μην μπορούν να παραμείνουν σε επαφή με τα ανιόντα, τότε τα οκτάεδρα παρουσιάζουν κάποια κλίση έτσι ώστε να φέρουν κάποια ανιόντα σε επαφή με τα κατιόντα Α. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι η παραμόρφωση σε ορθορομβική δομή (Εικ.1.4).



Εικόνα 1.4. Παραμόρφωση περοβσκίτη από κυβική σε ορθορομβική δομή μέσω κλίσης των οκτάεδρων [1].

1.2.2. Κάποια Είδη Περοβσκιτών

Όπως προαναφέρθηκε υπάρχει μεγάλη ποικιλία περοβσκιτών, αφού υπάρχουν και πολλοί δυνατοί συνδυασμοί διαφορετικών ιόντων. Στη δομή λοιπόν του ABX_3 τα κατιόντα A και B μπορούν να έχουν διάφορους συνδυασμούς φορτίων (π.χ. στον ορυκτό $CaTiO_3$ το κατιόν A είναι δισθενές ενώ το B είναι τετρασθενές) [1] αρκεί να τηρείται η εξισορρόπηση φορτίου ($q^A + q^B + 3q^X = 0$). Επομένως για τα περοβσκιτικά οξειδία (ABO_3) πρέπει $q^A + q^B = -3q^O = 6$, άρα οι δυνατές ενώσεις είναι συμβολικά οι: I-V-O₃, II-IV-O₃ και III-III-O₃ (όπου τα I, II, III, IV είναι το σθένος των αντίστοιχων κατιόντων) με αντίστοιχα παραδείγματα τους $KTaO_3$, $SrTiO_3$, $GdFeO_3$. Από την άλλη, για τα περοβσκιτικά αλογονίδια (perovskite halides) με τύπο ABX_3 ($X=Cl, Br, I$) πρέπει $q^A + q^B = -3q^X = 3$, άρα ο μόνος δυνατός συνδυασμός κατιόντων είναι I-II-X₃, όπως για παράδειγμα το $CsSnI_3$ [2]. Ένα ακόμη παράδειγμα που αποδεικνύει την τεράστια ποικιλία των περοβσκιτικών υλικών είναι η ύπαρξη των περοβσκιτικών υδριδίων (perovskite hydrides), όπου τώρα την θέση του ανιόντος καταλαμβάνει ιόν υδρογόνου (ABH_3). Τέτοια υλικά αποτελούν οι ενώσεις $CsCaH_3$, $RbCaH_3$, $KMgH_3$, $BaLiH_3$ και $SrLiH_3$ οι οποίες μάλιστα εμφανίζουν ιδανική δομή περοβσκιτική (Pm3m) [5]. Σε αυτή την εργασία, ασχοληθήκαμε με μια, διαφορετική από τις προαναφερόμενες, παραλλαγή περοβσκιτική με τύπο Cs_2SnX_6 ($X=Cl, Br, I$) η οποία θα περιγραφεί πιο αναλυτικά στα επόμενα.

1.2.3. Τυπικές Ιδιότητες & Εφαρμογές

Τα ανόργανα οξειδία τύπου περοβσκιτική επιδεικνύουν ελκυστικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά όπως η ηλεκτρονική αγωγιμότητα, η ηλεκτρικά ενεργή δομή (electrically active structure), η κινητικότητα των ιόντων οξειδίων μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος, η θερμική και χημική σταθερότητα και οι υπερμαγνητικές (supermagnetic properties), φωτοκαταλυτικές, θερμοηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες. Αποτελούν λοιπόν νανοϋλικά για ευρεία χρήση σε εφαρμογές στην κατάλυση (catalysis), σε κυψέλες καυσίμου (fuel cells) και σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες (electrochemical sensing). Η καταλυτική δραστηριότητα αυτών των οξειδίων είναι υψηλότερη από αυτή πολλών ενώσεων μεταβατικών μετάλλων

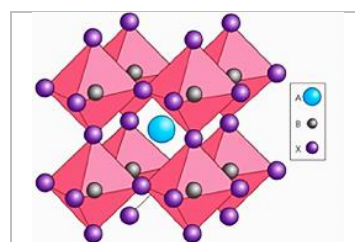
(transition metals) αλλά και ορισμένων οξειδίων από πολύτιμα μέταλλα. Οι νανοπεροβσκίτες έχουν πρόσφατα χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτροχημική ανίχνευση αλκοολών, αερίων, αμινοξέων, ακετόνης, γλυκόζης, H_2O_2 και νευροδιαβιβαστών παρουσιάζοντας καλή επιλεκτικότητα (selectivity), ευαισθησία (sensitivity), μοναδική σταθερότητα (long-term stability), εξαιρετική επαναληψιμότητα (reproducibility) [6].

Άλλες φυσικές ιδιότητες που παρουσιάζουν κάποιοι τύποι περοβσκιτών όπως η υπεραγωγιμότητα, η κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση, και η ιοντική αγωγιμότητα έχουν μεγάλη σημασία στη μικροηλεκτρονική και τις τηλεπικοινωνίες. Κάποιες από τις χρήσεις τους αφορούν στα τρανζίστορ, στα λέιζερ, στις διόδους εκπομπής φωτός, στα φωτοβολταϊκά αλλά ακόμα και στη φωτοηλεκτρόλυση. Για παράδειγμα, το 2008 οι ερευνητές κατέδειξαν ότι ο περοβσκίτης $LaAlO_3$ με πρόσμιξη νεοδυμίου μπορεί να εκπέμψει δέσμη λέιζερ, με εκπομπή στα 1080nm [7].

1.3. Τα περοβσκιτικά αλογονίδια (perovskite halides)

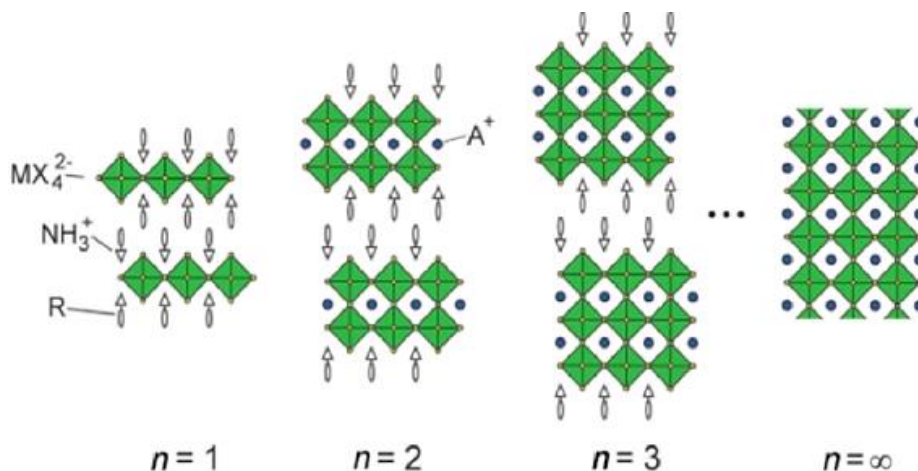
1.3.1. Δομή και Είδη

Οι περοβσκίτες αλογόνων παρουσιάζουν την απλή τρισδιάστατη δομή AMX_3 (Εικ. 1.5) όπου το A είναι μονοσθενές κατιόν ομάδας I_A (συνήθως Cs^+) ή μονοσθενές κατιόν οργανικού μορίου (συνήθως μεθυλαμμώνιο $CH_3-NH_3^+$ ή φορμαμιδίνιο $NH_2-CH=NH_2^+$, π.χ. $CH_3NH_3PbI_3$), το M είναι δισθενές κατιόν ομάδας IV_A (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}) και το X είναι ανιόν αλογόνου (I^- , Br^- , Cl^-). Τα ιόντα M^{2+} και X^- σχηματίζουν $(MX_6)^{2-}$ οκτάεδρα και οι κενές θέσεις ανάμεσα από τα οκτάεδρα καταλαμβάνονται από τα κατιόντα A^+ , όπως φαίνεται κι από την εικόνα. Ο συνδυασμός όλων αυτών των στοιχείων σε διάφορες αναλογίες καθώς και η χρήση νέων οργανικών κατιόντων προσθέτει στους περοβσκίτες αλογονιδίων πλούσια ποικιλομορφία στην σύσταση, τη δομή και τις ιδιότητές τους [8,9].

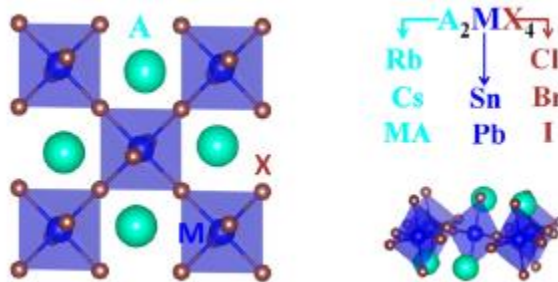


Εικόνα 1.5. Τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή των περοβσκιτών AMX_3 με ($X = Cl, Br, I$) [8].

Οι περοβσκίτες αλογόνων μπορούν να σχηματίσουν πολυστρωματικές δομές με εναλλάξ οργανικές αλυσίδες μεταξύ των γειτονικών στρώσεων περοβσκίτη. Ο γενικός τύπος αυτών των περοβσκιτών μπορεί να γραφτεί $A_2A'_{n-1}M_nX_{3n+1}$, όπου τα A, M και X συμβολίζουν ότι και στον τύπο AMX_3 , το A' είναι μονοσθενές κατιόν ομάδας IA (οργανικό ή μη) και το n εκφράζει το πάχος της δομής και είναι ο αριθμός των στρώσεων των M^{2-} ανάμεσα στις μοριακές αλυσίδες. Έτσι, για $n=\infty$ οι περοβσκίτες με τύπο AMX_3 σχηματίζουν τρισδιάστατες δομές (3D), ενώ για $n=1$ οι περοβσκίτες με τύπο A_2MX_4 σχηματίζουν δισδιάστατες δομές (2D) που διαχωρίζονται με οργανικές αλυσίδες (Εικ. 1.6). Η οικογένεια 2D περοβσκιτών με τύπο $A_2M^{IV}X^{VII}_4$, όπου $A=Cs^+/Rb^+/CH_3NH_3^+$, $M^{IV}=Sn^{2+}/Pb^{2+}$ και $X=Br^-/I^-$, χαρακτηρίζεται από μοναδιαία κυψελίδα που περιέχει δύο οκτάεδρα $[MX_6]^{2-}$, λόγω της παραμόρφωσης που προκαλείται από την κλίση και την περιστροφή των οκτάεδρων. (Εικ. 1.7) [9]. Γενικά οι δομές χαμηλής διάστασης παρουσιάζουν ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερης ενέργειας από τις 3D δομές, έχουν όμως μεγαλύτερη σταθερότητα και έτσι συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές [8].



Εικόνα 1.6. Διάταξη οκταέδρων MX_6 σε δομές περοβσκιτικών αλογονιδίων διαφορετικής διάστασης [2D περοβσκίτες ($n = 1, 2$), 3D περοβσκίτες ($n = \infty$)]. Η εικόνα προβάλλει τη δομή στη διεύθυνση $\langle 100 \rangle$ [8].



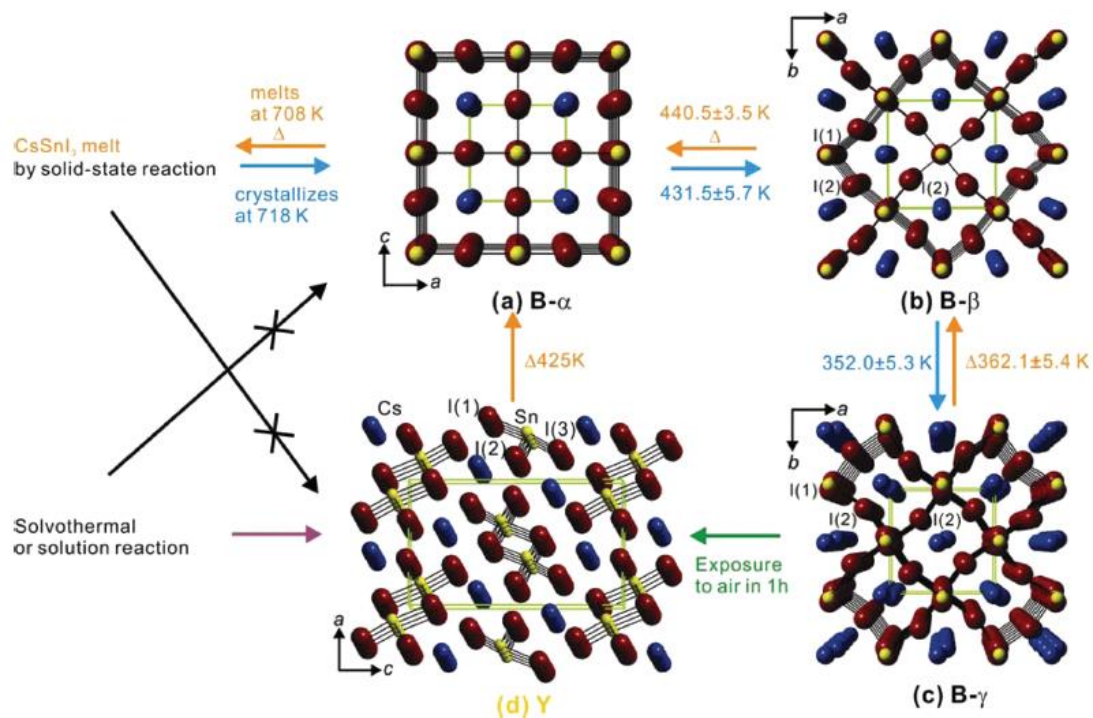
Εικόνα 1.7. Περοβσίτης δύο διαστάσεων [9].

1.3.2. Μεταβολή Φάσης Περοβσκίτη

Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι πολλοί περοβσκίτες χαρακτηρίζονται από πολυμορφία, καθώς παρουσιάζουν μεταβολές φάσης όταν μεταβληθούν εξωτερικοί παράγοντες, όπως η πίεση, η θερμοκρασία και το μαγνητικό ή ηλεκτρικό πεδίο [2]. Αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές ενώσεις εμφανίζουν ιδανική δομή περοβσκίτη μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες [5].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα περοβσκίτη μεταβλητής φάσης αποτελεί ο CsSnI_3 , για τον οποίο υπάρχουν τέσσερα πολύμορφα. Δύο από αυτά, είναι πολύμορφα θερμοκρασίας δωματίου, ένα εκ των οποίων έχει δομή διπλής αλυσίδας μιας διάστασης και το χρώμα του είναι κίτρινο (Y). Το άλλο έχει δομή τρισδιάστατου περοβσκίτη και είναι μαύρο (B-γ) [10]. Όταν το Y θερμαίνεται πάνω από τα 425K σε αδρανείς συνθήκες προκαλείται μεταβολή φάσης και μετατρέπεται σε έναν μαύρο κυβικό περοβσκίτη (B-α), ο οποίος στη συνέχεια με ψύξη μετατρέπεται σε έναν μαύρο τετραγωνικό περοβσκίτη (B-β) στα 426K και σε έναν μαύρο ορθορομβικό (B-γ) στα 351K (Εικ. 1.8) [10]. Όταν ο περοβσκίτης (B-γ) εκτεθεί στο περιβάλλον πολύ γρήγορα μεταπίπτει στην δομή Y και μετατρέπεται μη αντιστρεπτά σε Cs_2SnI_6 .

Από την άλλη, έχουν μελετηθεί πολλοί περοβσκίτες ως προς τις δομικές και οπτικές μεταβολές τις οποίες υφίστανται υπό την επίδραση υψηλής υδροστατικής πίεσης. Τέτοιες μελέτες έχουν γίνει ιδιαίτερα για τους περοβσκίτες αλογόνων, λόγω κυρίως της χρήσης τους στις φωτοβολταϊκές διατάξεις, γεγονός που οδηγεί στην απαίτηση βελτιστοποίησης κι ανάπτυξής τους. Το φαινόμενο της μεταβολής φάσης λόγω πίεσης θα αναπτυχθεί εκτενέστερα παρακάτω καθώς είναι και το θέμα της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 1.8. Επεξήγηση των αλλαγών φάσης των τεσσάρων πολύμορφων του CsSnI_3 και των κρυσταλλικών δομών τους. Οι θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μεταβάσεις φάσης στο CsSnI_3 προσδιορίζονται με περίθλαση ακτίνων-Χ ακτινοβολίας σύγχροτρου υπό μεταβλητές θερμοκρασίες (in situ temperature-dependent synchrotron powder XRD). Οι κρυσταλλικές δομές του κάθε πολύμορφου που παρατηρείται είναι: (a) μαύρη κυβική (B- α) στα 500 K , (b) τετραγωνική (B- β) στα 380 K . (c) ορθορομβική (B- γ) στα 300 K (d) Κίτρινη φάση (γ) στα 300 K . Τα άτομα Cs, αναπαριστούνται μπλε, τα άτομα Sn, κίτρινα, τα άτομα I, βιολετί. Οι πράσινες γραμμές αντιπροσωπεύουν την μοναδιαία κυψελίδα [10].

1.3.3. Γενικές ιδιότητες

Οι ιδιαίτερα ελκυστικές ηλεκτρονικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι τρισδιάστατοι περοβσκίτες αλογονιδίων συμπεριλαμβάνουν το άμεσο ενεργειακό χάσμα (της τάξης του $1.2\text{-}1.5 \text{ eV}$ για τους περοβσκίτες με ιώδιο (πολύ κοντά δηλαδή στην ιδανική τιμή για μέγιστες αποδόσεις σε ηλιακά κελιά που σύμφωνα με το κριτήριο Shockley–Queisser είναι 1.34 eV) και υψηλή απορρόφηση ακτινοβολίας [11], ισχυρή εκπομπή με χαμηλή ενέργεια σύνδεσης των εξιτονίων και μεγάλη τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας μείωσης κατά 50% της εξιτονικής εκπομπής [12] (οι ιδιότητες αυτές είναι επιθυμητές για διατάξεις LED στη περιοχή του κοντινού υπέρυθρου στην οποία

υπάρχει μεγάλη έλλειψη εναλλακτικών ημιαγωγικών υλικών). Η υψηλή τους αγωγιμότητα οφείλεται σε ελεύθερους φορείς φορτίου, ηλεκτρόνια και οπές [13], που έχουν εξαιρετική ευκινησία (ambipolar charge transfer) [14,15]. Επιπλέον υφίστανται μεταβολή φάσης με τη θερμοκρασία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας μετάβασης από τη τετραγωνική στη κυβική φάση αποτελεί ο περοβσκίτης $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Τέλος τα υλικά αυτά έχουν την πολύ σημαντική ικανότητα σχηματισμού λεπτών κρυσταλλικών υμενίων πολύ καλής ποιότητας και με μικρή πυκνότητα ατελειών [16].

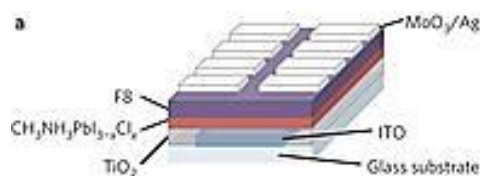
1.3.4.Εφαρμογές Των Περοβιτικών Αλογονιδίων

Έχει αποδειχθεί ότι οι υβριδικοί και μη περοβσκίτες αλογόνων (όπως οι $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ και CsSnI_3) παρουσιάζουν πλεονεκτικές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες για την εφαρμογή τους σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET), διόδους εκπομπής φωτός και φωτοβολταϊκά υψηλής απόδοσης [17]. Η χρήση αυτών των υλικών στην οπτοηλεκτρονική και τη νανοτεχνολογία εκμεταλλεύεται τις εξαιρετικές επιδόσεις τους, ιδιαίτερα τον μεγάλο συντελεστή απορρόφησης ακτινοβολίας στο ορατό (VIS) και το εγγύς υπέρυθρο (NIR), με κύριο εκπρόσωπο τον ιωδιούχο μόλυβδο του μεθυλαμμωνίου ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) και τα ανάλογά του [18,19].

Οι περοβσκίτες αλογόνων έχουν σημαντική εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς. Ειδικότερα η υβριδική «οργανική-ανόργανη» ένωση $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ έχει προσφέρει φωτοβολταϊκά απόδοσης περίπου στο 20% [4]. Επίσης, παρουσιάζει κι άλλα πλεονεκτήματα όπως το κόστος του, το οποίο είναι χαμηλότερο από το κόστος των συμβατικών ηλιακών κυψελών πυριτίου, και η διαθεσιμότητα πρώτων υλών. Αυτός ο τρισδιάστατος περοβσκίτης αλογονιδίου επέδειξε εξαιρετικές εγγενείς ιδιότητες για φωτοβολταϊκές εφαρμογές όπως εξαιρετική σταθερότητα, κατάλληλο ενεργειακό χάσμα (~ 1,55 eV), υψηλό συντελεστή απορρόφησης ($1,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 550 nm), μεγάλο μήκος διάχυσης οπών-ηλεκτρονίων (~100nm για το $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ και ~1 μm για το $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$), υψηλή κινητικότητα φορέων και μεταφορά, φορείς φορτίου με μικρή ανηγμένη μάζα, χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας και εύκολα βήματα επεξεργασίας [6]. Λόγω όμως της τοξικότητας του Pb, μεγάλο ενδιαφέρον έχει δοθεί και στους περοβσκίτες με Sn. Τέτοιοι

περοβσκίτες είναι για παράδειγμα οι CsSnI_3 και Cs_2SnI_6 , οι οποίοι εμφανίζουν μεγάλες αποδόσεις (έως 10% για το CsSnI_3 [20] και περίπου 7% για το Cs_2SnI_6 [21] και το $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ [22]) ως υλικά μεταφοράς στις φωτοευαίσθητοποιημένες κυψελίδες με χρωστικές (dye-sensitized solar cells / DSCs). Ιδιαίτερα το Cs_2SnI_6 , θεωρείται κατάλληλο για μεγάλης κλίμακας παραγωγή, λόγω της σταθερότητάς του στην υγρασία και το οξυγόνο αφού κατέχει υψηλή κατάσταση οξείδωσης του κασσίτερου [4].

Οι περοβσκίτες αλογονιδίων ως εξαιρετικοί απορροφητές λειτουργούν εξίσου καλά τόσο σε ηλιακά κελιά όσο και σε διατάξεις εκπομπής ακτινοβολίας LED [23,24]. Η εκπομπή τους είναι πάρα πολλή ισχυρή με κβαντικές αποδόσεις που φτάνουν για περοβσκίτες μολύβδου μέχρι και 90% και έχει στενό εύρος ενώ η συχνότητα μπορεί εύκολα να μεταβληθεί από το ορατό στο εγγύς υπέρυθρο αλλάζοντας το αλογόνο. Οι περοβσκίτες λόγω των ιδιοτήτων τους, πλεονεκτούν σε σχέση με συνήθη εμπορικά υλικά (όπως AlGaAs και InP), από άποψη κόστους και περιβαλλοντικής συμβατότητας και θεωρούνται υλικά πολύ ελκυστικά για εφαρμογές στην ηλεκτρονική τις τηλεπικοινωνίες και τη βιοϊατρική, όπως λέιζερ στερεάς κατάστασης μεταβλητής συχνότητας, οπτικούς ενισχυτές και αισθητήρες.



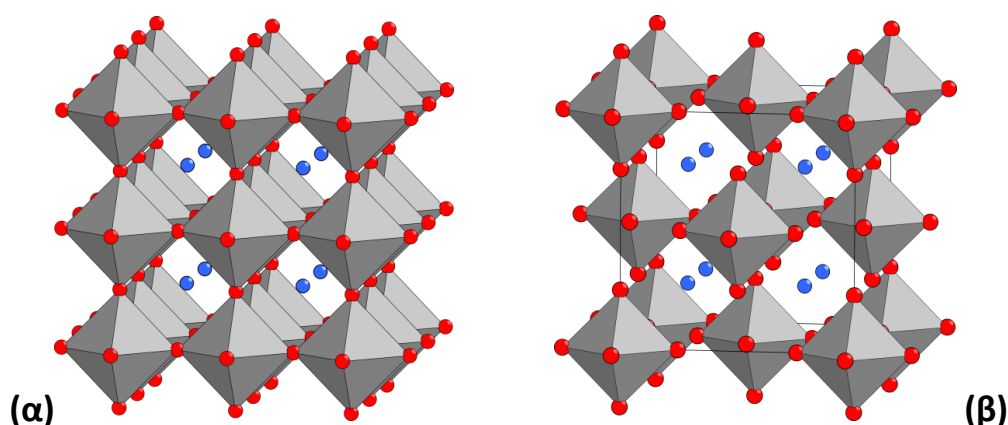
Εικόνα 1.9. Στρωματική δομή LED με βάση υβριδικούς περοβσκίτες αλογονιδίων [25].

1.4. Οι Περοβσκίτες Cs_2SnX_6

Οι περοβσκίτες με χημικό τύπο Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), οι οποίοι είναι και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, αποτελούν μια παραλλαγή του περοβσκίτη ABX_3 , και αναφέρονται ως “defect perovskites” [4]. Έχουν κυβική κρυσταλλική δομή η οποία μοιάζει με αυτή των ABX_3 , με τη διαφορά ότι οι μισές B πλεγματικές θέσεις είναι κενές, και συγκεκριμένα εναλλάξ, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό απομονωμένων $[\text{SnX}_6]$ οκταέδρων. Οι θέσεις μεταξύ των $[\text{SnX}_6]$

οκταέδρων γεμίζουν με Cs άτομα καθένα από τα οποία είναι συνδεδεμένο με 12 άτομα X (Εικ. 1.10.β). Με βάση λοιπόν την δομή τους, οι Cs_2SnX_6 μπορούν να θεωρηθούν 0-D ενώσεις [26].

Η κρυσταλλική δομή του Cs_2SnX_6 , προκύπτει από την έκθεση του $CsSnX_3$ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες [27] (βλ. παρακάτω 1.4.2). Σε αντίθεση με τους $CsSnX_3$, οι περοβσκίτες Cs_2SnX_6 εμφανίζουν ιοντικό χαρακτήρα (εφόσον δομούνται από διακριτά κατιόντα κι ανιόντα χωρίς εκτεταμένη δομή) και μπορούν να θεωρηθούν μοριακά άλατα. Άλλη μια παρατήρηση είναι ότι στους $CsSnX_3$ ο κασσίτερος βρίσκεται σε κατάσταση οξειδωσης+2, ενώ στο Cs_2SnX_6 η κατάσταση οξειδωσης του κασσιτέρου είναι +4 με συνέπεια μεγαλύτερη χημική σταθερότητα στον αέρα, καθώς δεν είναι δυνατή περαιτέρω οξείδωση. Επίσης, οι περοβσκίτες Cs_2SnX_6 διαφέρουν μεταξύ στις οπτικές ιδιότητες και στις ιδιότητες μεταφοράς φορτίου, αφού τα αντίστοιχα στοιχεία Cl, Br ή I διαφέρουν σημαντικά στο μέγεθος και την ηλεκτραρνητικότητα [4].



Εικόνα 1.10. Κρυσταλλική δομή του κυβικού περοβσκίτη $CsSnX_3$ (α) και του 'ατελούς' κυβικού περοβσκίτη Cs_2SnX_6 (β). Τα άτομα Sn βρίσκονται στα κέντρα των οκταέδρων που σχηματίζουν τα άτομα X (κόκκινα), ενώ τα άτομα Cs (μπλε) καταλαμβάνουν τις ενδιάμεσες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η μαύρη γραμμή δείχνει το περίγραμμα της μοναδιαίας κυψελίδας [4].

1.4.1. Δομή των περοβσκιτών Cs_2SnX_6

Οι περοβσκίτες Cs_2SnX_6 , κρυσταλλώνονται στην κυβική ομάδα χώρου $Fm\bar{3}m$ και οι θέσεις των ατόμων του είναι για το Cs (0.25, 0.25, 0.25), για το Sn (0,0,0) και για το X

(x,0,0) [$x=0.2361$ (για το Cs_2SnCl_6) 0.2415 (για το Cs_2SnBr_6) 0.2469 (για το Cs_2SnI_6)]. Οι σταθερές πλέγματος έχουν βρεθεί ότι είναι 10.3817 \AA για την Cs_2SnCl_6 , 10.8371 \AA για την Cs_2SnBr_6 και 11.6377 \AA για την Cs_2SnI_6 . Για το Cs_2SnI_6 , τα μήκη των δεσμών Sn-X (με $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$) είναι 2.855 \AA , για το Cs_2SnCl_6 είναι 2.4886 \AA και για το Cs_2SnBr_6 2.617 \AA . Οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για τον περοβσκίτη $\gamma\text{-CsSnI}_3$, διαφορά που οφείλεται στο σθένος του κατιόντος του Sn (+4 στο Cs_2SnX_6 ενώ +2 στο CsSnX_3). Η πιο κοντινή απόσταση μεταξύ των ιωδίων στα $[\text{SnI}_6]^{2-}$ οκτάεδρα είναι 4.037 \AA , σημαντικά μικρότερη από αυτή για τον $\gamma\text{-CsSnI}_3$ ($d(\text{I-I}) > 4.2 \text{ \AA}$) [4].

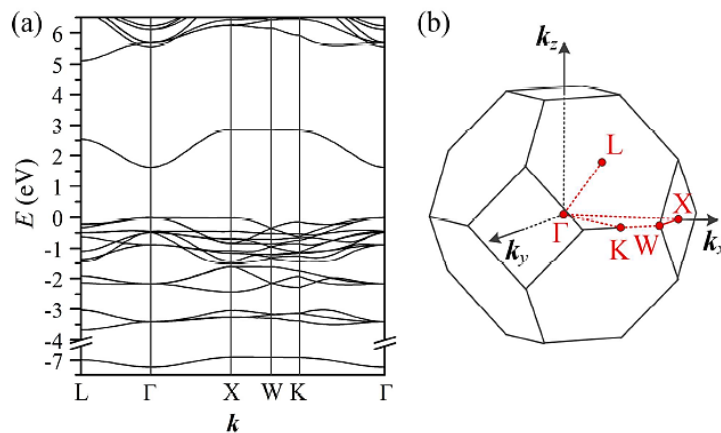
1.4.2. Τρόπος παρασκευής των Cs_2SnX_6

Αν και υπάρχουν διάφοροι τρόποι να παρασκευάσει κανείς περοβσκίτες, παρακάτω περιγράφεται συγκεκριμένη διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για την σύνθεση των περοβσκιτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία: Το Cs_2SnCl_6 παρασκευάστηκε στο Εργαστήριο, Νανοτεχνολογιών διεργασιών (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος), μέσω χημικής αντίδρασης του Sn με το CsCl, υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, με αναλογία μορίων 1:2 και περίπου πενταπλή περίσσεια HCl σε απιονισμένο νερό στους 90°C για 2h υπό συνεχή ανάδευση. Το Cs_2SnBr_6 παρασκευάστηκε με χημική αντίδραση του SnBr_4 και του CsBr σε μοριακή αναλογία 1:2 σε διμεθυλοφορμαμίδιο (N,N-dimethylformamide/DMF). Η αντίδραση έγινε σε σωλήνα Schlenk στους 100°C για 2h υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar). Τέλος το κιτρινωπό κρυσταλλικό ίζημα απομονώθηκε με φιλτράρισμα. Η σύνθεση του Cs_2SnI_6 επιτεύχθηκε με τήξη των στοιχειομετρικών ποσοτήτων του SnI_4 (το οποίο παρασκευάστηκε με αντίδραση των Sn και I_2 σε θερμό διάλυμα διχλωρομεθανίου) και του CsI σε μοριακή αναλογία 1:2. Τα αντιδρώντα τοποθετήθηκαν σε σωλήνες τήξης πυριτίου, οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε γραμμή κενού. Στο τέλος τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 400°C για 5h και στη συνέχεια στους 200°C για 5 ημέρες και ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τελικά παρασκευάστηκε μαύρη πολυκρυσταλλική σκόνη Cs_2SnI_6 [4].

1.4.3. Ηλεκτρονική Δομή των Cs_2SnX_6

Τα ενεργειακά χάσματα των Cs_2SnCl_6 και Cs_2SnBr_6 έχουν υπολογιστεί πειραματικά (με φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας στο υπεριώδες-ορατό) στα 3.9eV και 2.7eV, αντίστοιχα. Το ενεργειακό χάσμα του Cs_2SnI_6 , με τον ίδιο τρόπο, έχει προσδιοριστεί στα 1.26eV. Επίσης, έχει υπολογιστεί ότι και οι τρεις ενώσεις εμφανίζουν ένα άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο Γ (Εικ. 1.11). Έχει αποδειχθεί ακόμα ότι, η κύρια συμβολή στο ενεργειακό χάσμα προέρχεται από τα p-τροχιακά των αλογόνων. Επίσης, υπάρχει και περιορισμένος υβριδισμός με τα s τροχιακά του Sn στην ζώνη αγωγιμότητας [4]. Ενδεικτικά παρατίθεται παρακάτω το διάγραμμα ηλεκτρονικής δομής του Cs_2SnI_6 στην Εικόνα 1.11.

Το Cs_2SnI_6 παρουσιάζει εγγενή ηλεκτρική αγωγιμότητα n-τύπου, σταθερότητα στον αέρα και την υγρασία και ισχυρή απορρόφηση του ορατού φωτός. Αυτές οι ιδιότητες αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα του υλικού για χρήση στα φωτοβολταϊκά. Η ευκινησία φορέων του Cs_2SnI_6 , σε θερμοκρασία δωματίου, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτής του CsSnI_3 ($\mu \approx 310$ και $585 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, αντίστοιχα). Παρόλα αυτά, σε άλλη μελέτη του Cs_2SnI_6 , η ευκινησία ηλεκτρονίων προσδιορίστηκε σε $\mu_e \approx 3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [17]. Θεωρείται ότι η αγωγιμότητα του Cs_2SnI_6 προέρχεται από την διασπορά των καταστάσεων της ζώνης αγωγιμότητας και από τον σχηματισμό κενών ιωδίου, τα οποία χρησιμεύουν ως δότες ηλεκτρονίων οι οποίοι συμβάλουν στην αγωγιμότητα [17].



Εικόνα 1.11. (a) Υπολογισμός δομής ηλεκτρονικών ζωνών του Cs_2SnI_6 (b) Η ζώνη Brillouin και διευθύνσεις/σημεία υψηλής συμμετρίας του αντίστροφου χώρου για το Cs_2SnI_6 [26].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Mark R. Levy, "Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials", *PhD* dissertation, 2005, Department of Materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine
- [2] Editors: Nam-Gyu Park, Michael Grätzel, Tsutomu Miyasaka, "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures", Springer, 2016, Switzerland
- [3] www.perovskite-info.com
- [4] Kaltzoglou A., Antoniadou M., Kontos A. G., Stoumpos C. C., Perganti D., Siranidi E., Raptis V., Trohidou K., Psycharis V., Kanatzidis M. G., Falaras P., Optical-Vibrational Properties of the Cs₂SnX₆ (X = Cl, Br, I) Defect Perovskites and Hole-Transport Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 11777–11785.
- [5] Editor: Maxim Borowski, "Perovskites: Structure, Properties and Uses", Nova, 2010, New York.
- [6] Editors: Pan L., Zhu G., Publisher: InTech, "Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications", Edition: 1st, Chapter: 4, Atta N. F., Galal A., Ekram H., "Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications", 2016, pp.107-151
- [7] [https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_\(structure\)#Material_properties](https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_(structure)#Material_properties)
- [8] P. P. Boix, S. Agarwala, T. Ming Koh, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide, *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 898–907
- [9] Yang J.-H., Yuan Q., Yakobson B. I., Chemical Trends of Electronic Properties of Two Dimensional Halide Perovskites and Their Potential Applications for Electronics and Optoelectronics, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 24682–24687.
- [10] Chung I., Song J.-H., Im J., Androulakis J., Malliakas C. D., Li H., Freeman A. J., Kenney J. T., Kanatzidis M. G., CsSnI₃: Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8579–8587
- [11] De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S.-J.; Löper, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F.-J.; Yum, J.-H.; Ballif, C. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1035–1039
- [12] D’Innocenzo, V.; Grancini, G.; Alcocer, M. J. P.; Kandada, A. R.S.; Stranks, S. D.;

- Lee, M. M.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Excitons Versus Free Charges In Organo-Lead Tri-Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3586–3586
- [13] Manser, J. S.; Kamat, P. V. Band Filling With Free Charge Carriers In Organometal Halide Perovskites. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 737–743
- [14] Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Gratzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic–Inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science* **2013**, *342*, 344–347
- [15] Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, a.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342*, 341–344
- [16] Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M. K.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Gratzel, M.; White, T. Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for Solid State Sensitised Solar Cell Applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5628–5641
- [17] Maughan A. E., Ganose A. M., Bordelon M. M., Miller E. M., Scanlon D. O., Neilson J. R., Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, *138*, 8453–8464
- [18] Boix, P.B.; Agarwala, S.; Koh, T.M.; Mathews, N.; Mhaisalka S.G. Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 898–907.
- [19] NREL. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [20] Chung, I.; Lee, B.; He, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M.G. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency *Nature* **2012**, *485*, 486–489
- [21] Lee, B.; Stoumpos, C.C.; Zhou, N.J.; Hao, F.; Malliakas, C.; Yeh, C.-Y.; Marks, T.J.; Kanatzidis, M.G.; Chang, R.P.H. Air-Stable Molecular Semiconducting Iodosalts for Solar Cell Applications: Cs₂SnI₆ as a Hole Conductor *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15379-15385
- [22] Kaltzoglou, A.; Antoniadou, M.; Perganti, D.; Siranidi, E.; Raptis, V.; Trohidou, K.; Psycharis, V.; Kontos, A.G.; Falaras, P. Mixed-halide Cs₂SnI₃Br₃ perovskite as low resistance hole-transporting material in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* **2015**, *184*, 466 – 474
- [23] Stranks, S. D.; Snaith, H.J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices, *Nature Nanotechnology*, **2015**, *10*, 391-402

- [24] Manser, J. S.; Christians, J.A.; Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 12956–13008
- [25] Z.-K. Tan et. al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite, *Nature Nanotechnology* **2014**, *9*, 687–692
- [26] Bayrammurad Saparov, Jon-Paul Sun, Weiwei Meng, Zewen Xiao, Hsin-Sheng Duan, Oki Gunawan, Donghyeop Shin, Ian G. Hill, Yanfa Yan, David B. Mitzi, Thin-film deposition and characterization of a Sn-deficient perovskite derivative Cs_2SnI_6 , *Chem. Mater.*, 2016, *28* (7), pp 2315–2322
- [27] Kontos, A.G., Kaltzoglou, A., Siranidi, E., Palles, D., Angeli, G.K., Afranis, M., Psycharis, V., Raptis, Y.S., Kamitsos, E.I., Trikalitis, P.N., Stoumpos, C.C., Kanatzidis, M.G., Falaras, P. Structural stability, vibrational properties and photoluminescence in CsSnI_3 perovskite upon addition of SnF_2 , *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 84–91

2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΥΠΟ ΥΨΗΛΗ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

2.1. Φασματοσκοπία Raman

2.1.1. Βασικές αρχές του φαινομένου Raman

2.1.2. Πειραματική διάταξη σκέδασης Raman

2.2. Φασματοσκοπία Raman υπό υψηλή υδροστατική πίεση

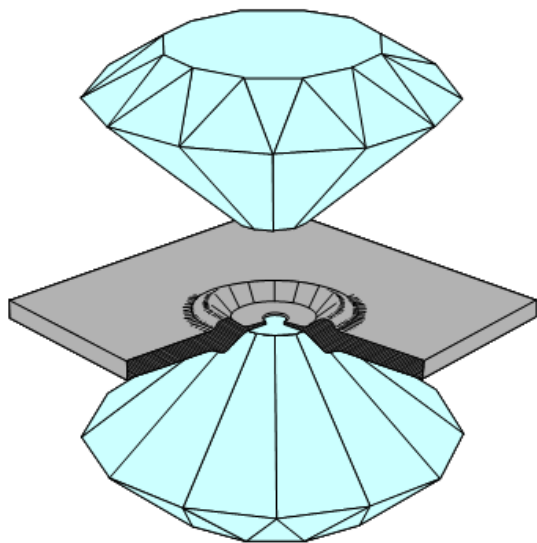
2.2.1. Diamond anvil cell DAC

2.2.2. Η κυψελίδα Syassen-Holzapfel

2.2.3. Βαθμονόμηση της πίεσης σε πειράματα με DAC

2.2.4. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman με DAC

2.2.5. Τα φάσματα Raman με DAC



D.A.C.

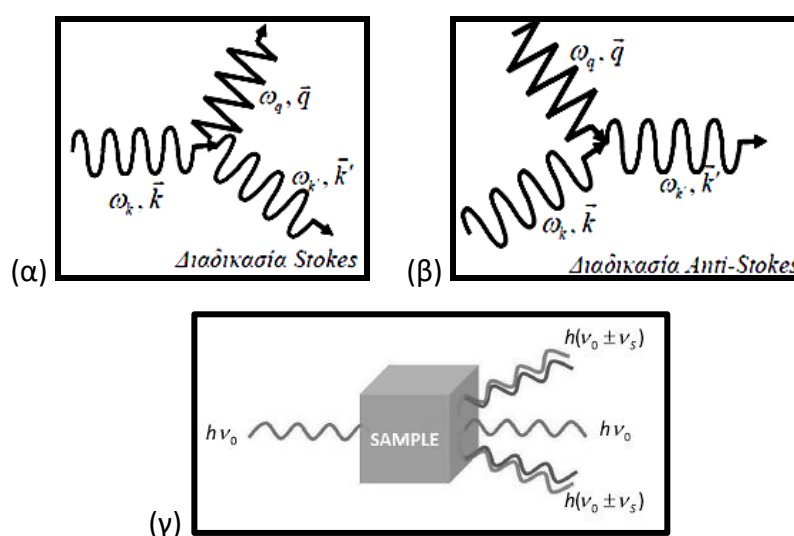
2. Φασματοσκοπία Raman υπό υψηλή υδροστατική πίεση

2.1. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μέθοδος οπτικής φασματοσκοπίας που βασίζεται στο φαινόμενο ανελαστικής σκέδασης του φωτός (Raman effect), το οποίο πήρε το όνομά του από τον ινδό φυσικό C. V. Raman (1888-1970), ο οποίος συνέβαλε στην ανακάλυψή του το 1928. Αποτελεί μια τεχνική φασματοσκοπίας πολύ χρήσιμη για την εύρεση των διεγέρσεων του υλικού προς μελέτη και κατ'επέκταση μιας σειράς ιδιοτήτων του και κυρίως των δομικών του ιδιοτήτων.

2.1.1. Βασικές αρχές του φαινομένου Raman

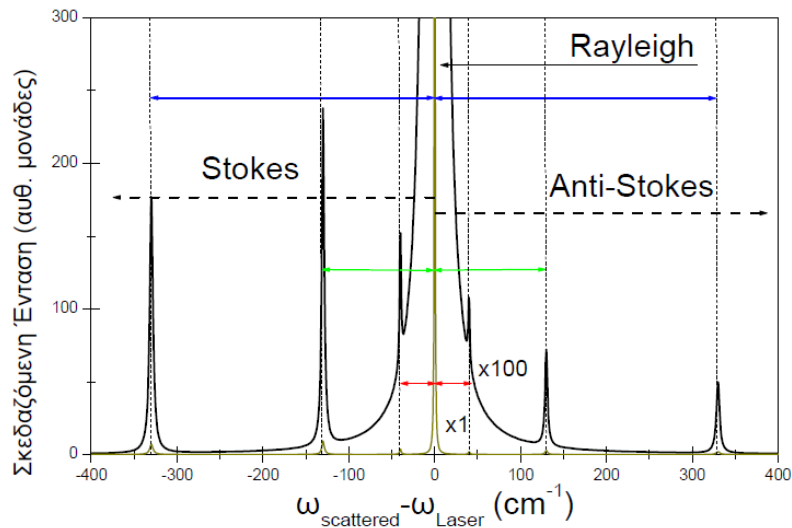
Το φαινόμενο Raman, αναφέρεται στην μη-ελαστική σκέδαση φωτός κατά την οποία όταν ένα φωτόνιο (με ενέργεια $E_i = E_{\text{laser}}$ και ορμή $k_i = k_{\text{laser}}$) εισέρχεται σε ένα υλικό (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό), σκεδάζεται μέσω αυτού και τελικά εξέρχεται ένα φωτόνιο μεγαλύτερης ή μικρότερης ενέργειας E_s (και ορμή k_s) από το εισερχόμενο. Η ενέργεια που έχασε ή κέρδισε το προσπίπτον φωτόνιο μεταφέρεται στο υλικό για την δημιουργία (διαδικασία Stokes) ή καταστροφή (διαδικασία Anti-Stokes), ενός φωνονίου, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.1. Διαγράμματα Feynman για την διαδικασία (α) Stokes και [1] (β) Anti-Stokes [1].
(γ) Απεικόνιση της διαδικασίας Raman [3].

Λόγο της διατήρησης της ενέργειας και της ορμής ισχύει: $E_s = E_i \pm E_q$ και $k_s = k_i \pm q$, όπου E_q και q είναι η μεταβολή της ενέργειας και της ορμής κατά τη διαδικασία της σκέδασης. Κατά τη σκέδαση Raman μπορούν να προκύψουν διαφορετικές διεγέρσεις, που μπορεί να είναι είτε μονοσωματιδιακές κινήσεις, (π.χ. κίνηση ελεύθερων ηλεκτρονίων, κινήσεις απομονωμένων ατόμων ή προσμίξεων), είτε συλλογικές, (π.χ. πλεγματικές ταλαντώσεις-φωνόνια, ταλαντώσεις πλάσματος-πλασμόνια, ταλαντώσεις μαγνητικών ροπών- μαγνόνια). Συνήθως το φαινόμενο Raman περιλαμβάνει φωνόνια, έτσι τα E_q και q είναι η ενέργεια και η ορμή του φωνονίου που δημιουργείται ή εκμηδενίζεται κατά την ανελαστική σκέδαση Raman (Εικ.2.1) [1,2].

Ένα φάσμα Raman είναι μια γραφική παράσταση της σκεδαζόμενης έντασης I_s ως συνάρτηση της διαφοράς $E_{laser} - E_s = E_q$, που ονομάζεται μετατόπιση Raman (Raman shift) (Εικ.2.2). Στην εικόνα 2.2 φαίνεται ένα φάσμα Raman στο οποίο καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, συναρτήσει της συχνότητας. Στο φάσμα αυτό βλέπουμε τη ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh, στη συχνότητα $\omega_s = \omega_{laser}$) και τις κατά πολύ ασθενέστερες, πλευρικές ζώνες που εμφανίζονται σε νέες συχνότητες, σε σχέση με την ω_{laser} . Συγκεκριμένα οι ζώνες που παρατηρούνται σε συχνότητες σκέδασης χαμηλότερες από τη ω_{laser} ($\omega_s - \omega_{laser} < 0$) ονομάζονται ζώνες Stokes κι αυτές που παρατηρούνται σε συχνότητες υψηλότερες από την ω_{laser} ($\omega_s - \omega_{laser} > 0$) ονομάζονται ζώνες Anti-Stokes. Οι πλευρικές ζώνες εμφανίζονται ανά δύο σε ίσες αποστάσεις συχνότητας από την διεγείρουσα συχνότητα (ω_{laser}), όμως οι ζώνες Stokes έχουν υψηλότερες εντάσεις από τις αντίστοιχες ζώνες Anti-Stokes. Ο άξονας της ενέργειας (ή της συχνότητας) στα φάσματα Raman εμφανίζεται συνήθως σε μονάδες κυματαριθμών (wave-numbers), που ορίζονται ως $\omega(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm})$ [1,2].



Εικόνα 2.2. Σχηματική απεικόνιση του φάσματος Rayleigh και Raman [1].

Με βάση την κλασσική περιγραφή του φαινομένου Raman, η διεγείρουσα μονοχρωματική ακτινοβολία, που περιγράφεται από εναλλασσόμενο ηλεκτρομαγνητικό κύμα $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega_i t)$, επάγει στο υλικό, με το οποίο αλληλεπιδρά, μια πόλωση \vec{P} (διπολική ροπή ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου, ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, ανάλογα με το είδος του υλικού συστήματος που μελετάμε), η οποία (στη γραμμική προσέγγιση) είναι ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου: $\vec{P} = \tilde{\alpha} \vec{E}$, όπου $\tilde{\alpha}$: η πολωσιμότητα (ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου, ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, αντίστοιχα) (Ο συντελεστής της πολωσιμότητας $\tilde{\alpha}$ είναι γενικά ένας τανυστής δεύτερης τάξης, που εκφυλίζεται, στην περίπτωση των ισότροπων υλικών, σε ένα βαθμωτό μέγεθος). Με βάση αυτά η επαγόμενη πόλωση μπορεί να γραφτεί:

$$\vec{P} = \tilde{\alpha} \vec{E}_0 \sin(\omega_i t)$$

Αυτή η ταλαντούμενη πόλωση έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινοβολίας μέσω ελαστικής σκέδασης (σκέδαση Rayleigh) με την συχνότητα $\omega_s = \omega_i$.

Στην περίπτωση που το υλικό σύστημα εκτελεί και μία εσωτερική κίνηση, όπως, π.χ., έναν κανονικό τρόπο ταλάντωσης με συχνότητα ω_{q1} , η κίνηση αυτή θα έχει επίπτωση και στην πολωσιμότητα, η οποία, σε αυτή την περίπτωση, γράφεται ως:

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\beta} \sin(\omega_{q1} t)$$

όπου $\tilde{\alpha}_0$ είναι η πολωσιμότητα του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας και $\tilde{\beta}$ είναι το πλάτος μεταβολής της πολωσιμότητας λόγω του κανονικού τρόπου ταλάντωσης.

Με αντικατάσταση της πολωσιμότητας στον τύπο της επαγόμενης πόλωσης, και με χρήση των τριγωνομετρικών ταυτοτήτων, προκύπτει:

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) + \frac{\tilde{\beta} \vec{E}_0}{2} [\cos(\omega_i - \omega_{q1})t - \cos(\omega_i + \omega_{q1})t]$$

Παρατηρούμε λοιπόν ότι το φως θα σκεδαστεί τόσο ελαστικά σε μια συχνότητα ω_i (Rayleigh scattering) όσο και ανελαστικά, καθώς το διαμορφωμένο πλέον Η/Μ κύμα, που ανιχνεύεται ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία, περιέχει και τις νέες συχνότητες, $\omega_i \pm \omega_q$, που αντιστοιχούν στις πλευρικές ζώνες Anti- Stokes και Stokes της μη-ελαστικής σκέδασης [1].

Από την κβαντική περιγραφή της σκέδασης Raman προκύπτει ότι ο λόγος των εντάσεων Stokes/Antistokes, για το ίδιο φωνόνιο, δίνεται από την σχέση [1]:

$$\frac{I_{AntiStokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\omega_{AS}}{\omega_S} \right)^4 e^{-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}}$$

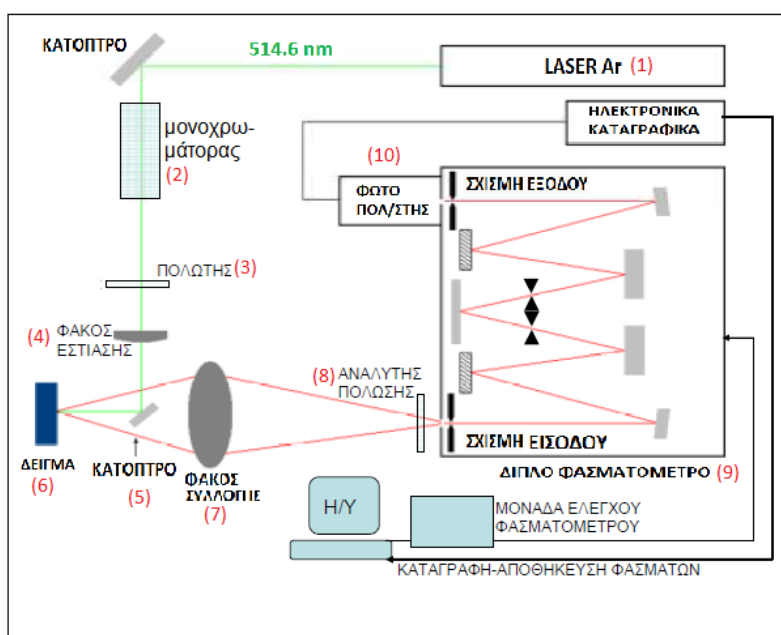
Τέλος, είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η σκέδαση Raman διέπεται από κανόνες επιλογής. Εκτός λοιπόν από τους κινηματικούς κανόνες επιλογής, που προκύπτουν λόγω των σχέσεων διατήρησης ενέργειας ($\hbar\omega_k = \hbar\omega_k \pm \hbar\omega_q$) και ορμής ($\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \pm \hbar\vec{q}$), υπάρχουν και περαιτέρω κανόνες επιλογής, οι οποίοι έχουν σχέση με τις ιδιότητες συμμετρίας των διεγέρσεων – ψευδοσωματιδίων, (φωνόνια, πλασμόνια, κ.α.), που λαμβάνουν μέρος σε μία διαδικασία σκέδασης. Μάλιστα, στην περίπτωση της σκέδασης από φωνόνια κρυσταλλικών υλικών, λόγω της συμμετοχής στην σκέδαση Raman μόνο των φωνονίων με $q \approx 0$, αποδεικνύεται ότι οι κανόνες επιλογής Raman για τα κρυσταλλικά υλικά προκύπτουν με βάση την λεγόμενη σημειακή ομάδα συμμετρίας του κρυσταλλικού συστήματος (crystal point group). Για να εφαρμοστούν οι κανόνες επιλογής στην φασματοσκοπία Raman, πρέπει να

ελέγχονται και οι πολώσεις της διεγείρουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας έτσι ώστε να συνδυάζονται τόσο μεταξύ τους όσο και με τη συγκεκριμένη, κάθε φορά, γεωμετρία σκέδασης. Κάτι τέτοιο μπορεί να επιτευχθεί με χρήση πολωτών στην οπτική πειραματική διάταξη [1].

2.1.2. Πειραματική διάταξη σκέδασης Raman

Μια περιληπτική περιγραφή της πειραματικής διάταξης σκέδασης Raman μπορεί να γίνει με βάση την **εικόνα 2.3**. Γενικά, σε μια πειραματική διάταξη σκέδασης Raman, είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας μονοχρωματικής πηγής φωτός (laser) (1) και ενός μέσου ανάλυσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας έτσι ώστε να προσδιορισθούν τα χαρακτηριστικά (συχνότητα, ένταση, εύρος) των ζωνών σκέδασης. Η δέσμη του laser διέρχεται πρώτα από ένα μικρό μονοχρωμάτορα (2) ο οποίος αποκόπτει την ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του laser. Στη συνέχεια περνά από ένα πολωτή (ή περιστροφέα πόλωσης) (3), έτσι ώστε να αποκτήσει την συγκεκριμένη πόλωση που απαιτείται, κι αμέσως μετά από ένα φακό εστίασης (4). Στις διατάξεις micro-Raman, ο φακός εστίασης είναι ο αντικειμενικός φακός ενός μικροσκοπίου (τυπική διατομή της εστιασμένης δέσμης της τάξης του $\sim 1\mu\text{m}$, με αντίστοιχη χωρική διακριτική ικανότητα). Η συγκλίνουσα, τώρα, δέσμη, μετά από ανάκλασή της σε μικρό κάτοπτρο (5), προσπίπτει στο δείγμα (6). Η θέση αυτού του κατόπτρου, σε σχέση με το δείγμα και με την κατεύθυνση ανίχνευσης, καθορίζει τη γεωμετρία σκέδασης. Επίσης, το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, μπορεί όμως να βρίσκεται και σε θάλαμο μεταβλητής θερμοκρασίας ή πίεσης (όπως το DAC, που περιγράφεται παρακάτω), μπορεί επίσης να είναι στηριγμένο σε σύστημα μικρομεταφορέων ή και σε γωνιόμετρο, για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της θέσης του και του προσανατολισμού του. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με ένα φακό συλλογής (7) (Στις διατάξεις micro-Raman, ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου, που εστιάζει τη δέσμη του laser, αποτελεί ταυτόχρονα και το φακό συλλογής.) περνά από ένα δεύτερο πολωτή (λειτουργεί ως αναλυτής πόλωσης) (8) και καταλήγει στο φασματόμετρο (9) που μπορεί να είναι ένας μονοχρωμάτορας. Το φασματόμετρο της εικόνας είναι ένα «διπλό φασματόμετρο» και αναλύει τη

σκεδαζόμενη ακτινοβολία με τη βοήθεια δύο ολογραφικών φραγμάτων, τεσσάρων σχισμών και πέντε καθρεπτών. Το αναλυόμενο φως ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή (10) που βρίσκεται μετά τη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου. Το ηλεκτρικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή, οδηγείται σε μία συστοιχία ηλεκτρονικών μονάδων και τελικά έχουμε την απεικόνιση του φάσματος σε έναν υπολογιστή. Η καταγραφή των φασμάτων γίνεται γραμμικά ως προς την συχνότητα (και όχι ως προς το μήκος κύματος) της ακτινοβολίας [1].



Εικόνα 2.3. Τυπική δάταξη φασματοσκοπίας Raman [1].

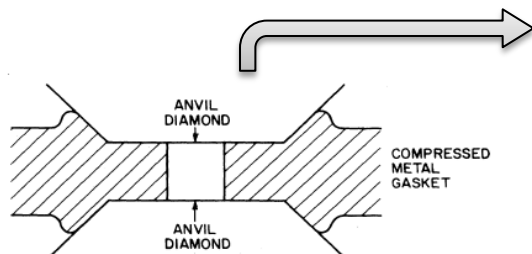
2.2. Φασματοσκοπία Raman υπό υψηλή υδροστατική πίεση

2.2.1. Diamond anvil cell DAC

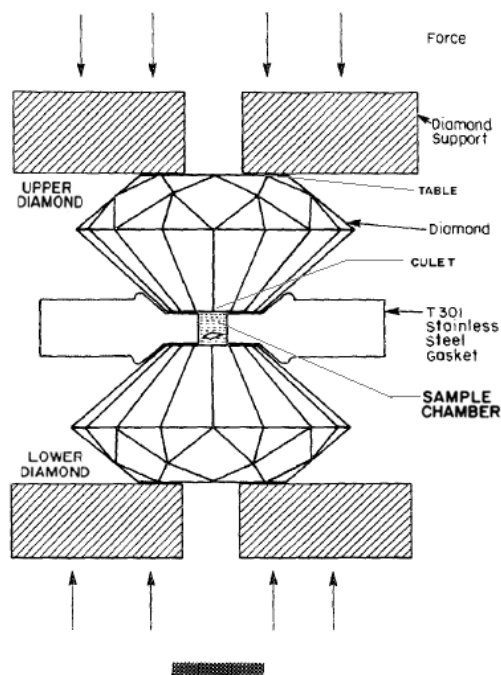
Για την φασματοσκοπία Raman υπό υψηλή υδροστατική πίεση χρειάζεται μια συσκευή, μέσα στην οποία τοποθετείται το δείγμα το οποίο δέχεται την πίεση. Μια συσκευή παραγωγής υψηλής πίεσης αποτελεί η κυψελίδα διαμαντιών (diamond anvil cell/DAC). Η κυψελίδα αυτή εφαρμόζεται και σε διάφορες άλλες πειραματικές τεχνικές εκτός της φασματοσκοπίας Raman, όπως στη φασματοσκοπία απορρόφησης και υπέρυθρου, σε σκέδαση ακτίνω-Χ κ.α., και η χρήση της έχει

συμβάλει σημαντικά στην ανακάλυψη νέων φαινομένων και στην μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων υλικών υπό υψηλή υδροστατική πίεση.

Το βασικό μέρος του DAC αποτελείται από δύο διαμάντια (diamond anvils) (Εικ. 2.4 & 2.5), τα οποία είναι τοποθετημένα αντίθετα το ένα σε σχέση με το άλλο, κι οι επιφάνειες που είναι η μία απέναντι από την άλλη έχουν λειανθεί ώστε να είναι επίπεδες. Τα διαμάντια πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένα και κεντραρισμένα. Γι'αυτό κάθε κυψελίδα είναι σχεδιασμένη ώστε να έχει ένα μηχανισμό ευθυγράμμισης, η οποία μπορεί να ρυθμιστεί από την εικόνα των κροσσών συμβολής. Μέσα στην κυψελίδα, ανάμεσα από τα διαμάντια τοποθετείται ένα παρέμβυσμα (gasket), το οποίο έχει από πριν συμπιεστεί από τα διαμάντια και τρυπηθεί ακριβώς στη μέση της εσοχής του. Το πάχος του παρεμβύσματος συνήθως είναι γύρω στα 0.25-0.20 mm και το πάχος στο σημείο όπου συμπιέστηκε 0.15-0.10 mm. Στην τρύπα του παρεμβύσματος (~200 μm) τοποθετείται το δείγμα και ένα μέσο πίεσης (ρευστό, υγρό ή αέριο) το οποίο συνήθως είναι διαπερατό στο φως (Εικ. 2.4 & 2.5). Η τρύπα κλείνει από πάνω κι από κάτω με τα διαμάντια και τελικά προκαλείται στο εσωτερικό της υδροστατική πίεση, όταν μέσω κατάλληλου μηχανισμού ασκηθεί στα διαμάντια μια δύναμη που τα σπρώχνει μεταξύ τους. Με αυτή την συσκευή μπορεί κανείς να φτάσει σε πολύ μεγάλες πιέσεις διότι οι επίπεδες επιφάνειες των διαμαντιών έχουν πολύ μικρό εμβαδόν, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη δύναμη. Η χρήση του παρεμβύσματος εκτός από το ότι είναι απαραίτητη για την παραγωγή συνθηκών υδροστατικής πίεσης, εξασφαλίζει ότι τα διαμάντια δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (για την αποφυγή θραύσης τους). Όσον αφορά το μέσο πίεσης, έχει βρεθεί ότι το μίγμα 4:1 μεθανόλη-αιθανόλη διατηρείται υδροστατικό μέχρι και τα 104 Kbar, σε θερμοκρασία δωματίου. Μάλιστα, με μια μικρή προσθήκη νερού σε αυτό το μίγμα, το όριο μπορεί να φτάσει τα 145 Kbar. Παρόλο που αυτά τα μίγματα στερεοποιούνται στα 104 και 145 Kbar διατηρούν σχεδόν υδροστατική συμπεριφορά μέχρι και την πίεση των περίπου 200 Kbar [4,5].



Εικόνα 2.4. Το σχήμα ενός συμπιεσμένου παρεμβύσματος που βρίσκεται ανάμεσα στα δύο διαμάντια (anvil diamonds) [4].



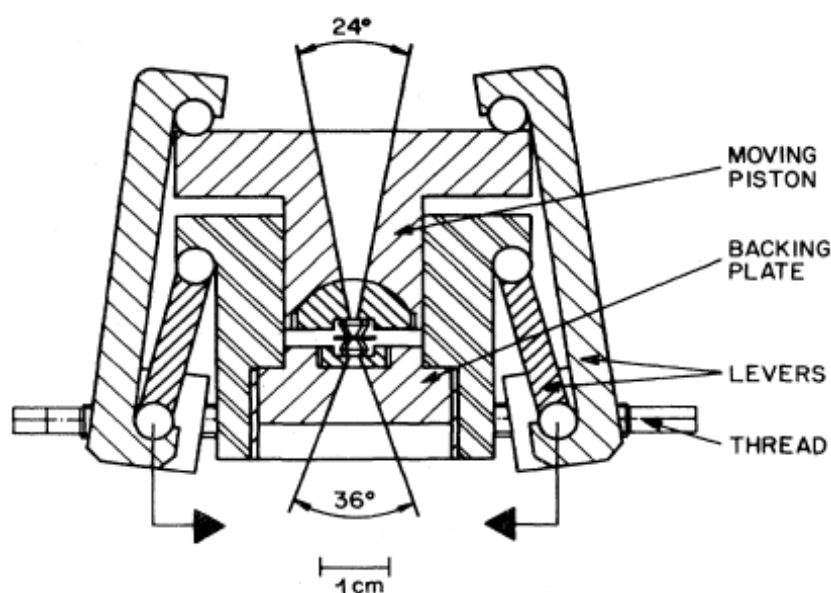
Εικόνα 2.5. Το βασικό μέρος του DAC. Τα δύο διαμάντια που περικλείουν ένα μεταλλικό παρέμβυσμα (gasket) για τον περιορισμό του δείγματος και του μέσου πίεσης [5].

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι DAC, ανάλογα με το πώς έχει σχεδιαστεί ο μηχανισμός που παράγει την δύναμη και ο μηχανισμός ευθυγράμμισης των διαμαντιών. Στους διάφορους τύπους DAC περιλαμβάνονται το NBS cell, Basset cell, Mao-Bell cell, Merrill-Basset cell, και το Syassen-Holzapfel cell, το οποίο περιγράφεται και παρακάτω. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η επιλογή των διαμαντιών εξαρτάται από τον τύπο του DAC και από την φύση του πειράματος. Για παράδειγμα, η φασματοσκοπία σκέδασης απαιτεί DAC με διαμάντια που έχουν χαμηλή φωταύγεια.

2.2.2. Η κυψελίδα Syassen-Holzapfel

Η κυψελίδα Syassen-Holzapfel (σχεδιάστηκε από τους Huber, Syassen και Holzapfel, το 1977) χαρακτηρίζεται από ένα μηχανισμό παραγωγής της δύναμης που ονομάζεται «σπείρωμα και άρθρωση» (thread-and-knee) (Εικ. 2.6). Ο μηχανισμός

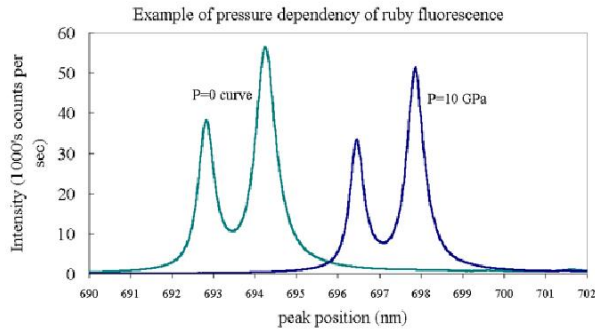
αυτός αποτελείται από δύο μεταλλικά στηρίγματα (brackets), που συνδέονται μεταξύ τους, από την μπροστά και πίσω πλευρά, με δύο βίδες-ράβδους (threads), οι οποίες μπορούν να περιστρέφονται ταυτόχρονα. Όπως φαίνεται και στην εικόνα, τα πάνω άκρα αυτών των στηριγμάτων πιέζουν το αφαιρούμενο έμβολο-πιστόνι (moving piston) με αποτέλεσμα την άσκηση της απαιτούμενης δύναμης πάνω στα διαμάντια. Για να ασκηθεί ακόμα μεγαλύτερη δύναμη- και επομένως και πίεση- μπορεί κανείς να σφίξει περισσότερο το πιστόνι, μέσω μηχανισμού που περιστρέφει ταυτόχρονα τις δύο ράβδους. Μάλιστα, η κυψελίδα αυτή, λόγω του ιδιαίτερου σχεδιασμού της, έχει την ικανότητα του πολλαπλασιασμού της δύναμης η οποία μπορεί να ξεπεράσει τα 5 kN. Για το άνοιγμα της κυψελίδας πρέπει κανείς να χαλαρώσει ταυτόχρονα τα δύο στηρίγματα (με τη βοήθεια κατάλληλου μηχανισμού). Επίσης, η συσκευή αυτή παρουσιάζει πολύ καλή σταθερότητα ευθυγράμμισης, η οποία ρυθμίζεται μέσω της ημισφαιρικής βάσης του πάνω διαμαντιού, η οποία μπορεί να κινείται και να βιδώνεται σε σταθερή θέση. Η πίεση που μπορεί να γενικά να δημιουργήσει φτάνει τα 500 Kbar κι είναι μια κυψελίδα που χρησιμοποιείται σε πειράματα φασματοσκοπίας Raman, περίθλασης ακτίνων-X μονοκρυσταλλικών υλικών (single-crystal x-ray diffraction) καθώς κι άλλες οπτικές μελέτες υψηλής πίεσης [4].



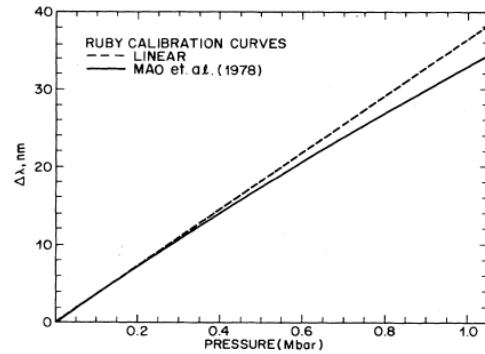
Εικόνα 2.6. Η κυψελίδα Syassen-Holzzapfel [4].

2.2.3. Βαθμονόμηση της πίεσης σε πειράματα με DAC

Η βαθμονόμηση της πίεσης στα πειράματα με DAC πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά με αποτελεσματικό τρόπο το 1972, από τους Forman et al. που εισήγαγαν την μέθοδο φθορισμού του ρουμπινιού (Ruby Fluorescence Method). Με αυτή την τεχνική- όπου ένα μικρό κομμάτι ρουμπινιού τοποθετείται μέσα στο μέσο πίεσης και διεγείρεται ο φθορισμός του με δέσμη λέιζερ- έδειξαν ότι οι φασματικές γραμμές του ρουμπινιού μετατοπίζονται γραμμικά με την υδροστατική πίεση και διευρύνονται όταν το ρουμπίνι δέχεται μη-υδροστατική πίεση (Εικ. 2.7). Από μεταγενέστερες μελέτες διαπιστώθηκε τελικά ότι η εξάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής από την υδροστατική πίεση δεν είναι γραμμική σε πολύ υψηλές πιέσεις, συγκεκριμένα η απόκλιση από την γραμμική σχέση είναι αμελητέα κάτω από τα 200 Kbar, αλλά για πιο υψηλές πιέσεις χρειάζεται μια μικρή θετική διόρθωση (Εικ. 2.8). Η σχέση αυτής της εξάρτησης δίνεται από τον τύπο: $P(\text{Mbar})=3.808[(\Delta\lambda/6942+1)^5-1]$, (όπου το $\Delta\lambda$ είναι σε νανόμετρα, nm). Η χρήση αυτής της εξίσωσης μέχρι το 1 Mbar, θεωρείται ότι παρουσιάζει σφάλμα μικρότερο από 3%. Η εξίσωση αυτή μέχρι και το 1983 θεωρούταν η πιο αξιόπιστη [4]. Μεταγενέστερα πειράματα απέδειξαν μια λίγο διαφορετική σχέση αυτής της εξάρτησης: $P(\text{Mbar})=A/B[(\Delta\lambda/\lambda_0+1)^B-1]$, όπου $A=19.04\text{Mbar}$ και $B=7.665$. Μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί κι άλλοι εναλλακτικοί μέθοδοι βαθμονόμησης [5]. Η μέθοδος φθορισμού του ρουμπινιού έχει το μειονέκτημα, σε οπτικές μετρήσεις, π.χ. Raman, με διεγείρουσα πηγή στο ορατό (πράσινο-μπλέ), ότι χρειάζεται μετακίνηση της φασματικής περιοχής στο βαθύ κόκκινο (για βαθμονόμηση της πίεσης με το ρουμπίνι) και επαναφορά στο πράσινο-μπλέ για τη μέτρηση του φάσματος Raman. Αντίθετα, αν η διέγερση γίνεται με λέιζερ στο κόκκινο, τότε ο παρασιτικός φθορισμός των πολύ ισχυρών ζωνών του ρουμπινιού μπορεί να ανεβάσει το υπόβαθρο των φασμάτων Raman, Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε, για βαθμονόμηση, (όπως θα αναφερθεί λεπτομερέστερα στη συνέχεια) το φάσμα Raman του ημιαγωγού GaP.



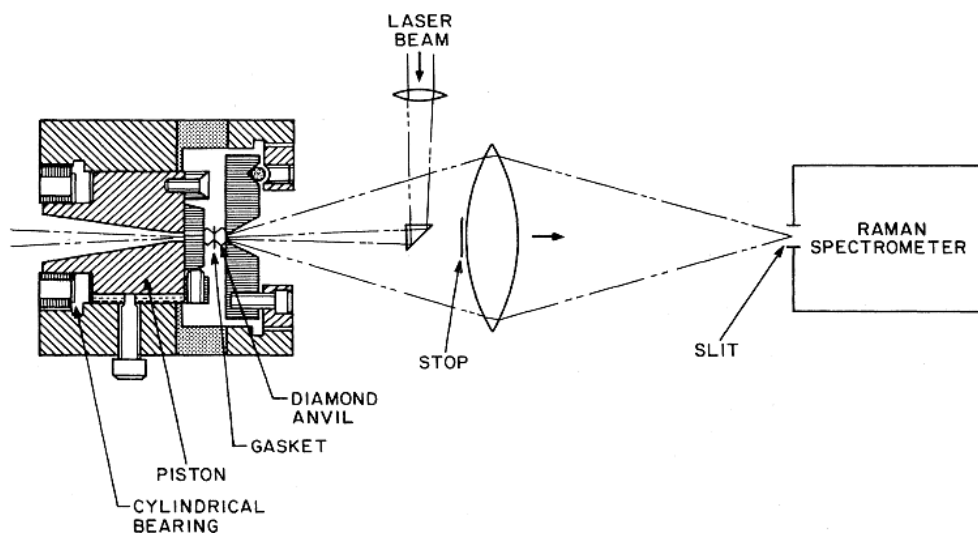
Εικόνα 2.7. Η μετατόπιση των γραμμών ρουμπινιού με αυξανόμενη πίεση [6].



Εικόνα 2.8. Η γραφική παράσταση της μετατόπισης της γραμμής ρουμπινιού συναρτήσει της πίεσης [4].

2.2.4. Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman με DAC

Για την κατανόηση της πειραματικής διάταξης της φασματοσκοπίας Raman με DAC, θα περιγραφεί σύντομα η οπτική διάταξη της εικόνας 2.9 (Nakamura et al. 1979). Όπως λοιπόν βλέπουμε, η δέσμη laser εστιάζεται με φακούς σε ένα στενό spot διαμέτρου 30-40μm. Ένα πρίσμα (right-angle-prism) ή κάτροπτρο εκτρέπει την εστιασμένη δέσμη στο δείγμα που είναι μέσα στο DAC.



Εικόνα 2.9. Σχηματική απεικόνιση φασματοσκοπίας Raman με DAC, με γεωμετρία οπισθοσκέδασης. Το DAC που απεικονίζεται είναι των Nakamura et al. (1979) [4].

Τελικά το σκεδαζόμενο φώς εστιάζεται πάνω στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου Raman, μέσω συγκεντρωτικών φακών (με εστιακή απόσταση από 75 μέχρι 130mm και διάφραγμα από f/1 έως f/2) ή ελλειψοειδούς κατόπτρου εκτός άξονα. Κάθε είδος DAC μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη φασματοσκοπία Raman αρκεί να έχει επαρκές κωνικό άνοιγμα στην έξοδο του πίσω διαμαντιού (40° και πάνω) [4].

2.2.5. Τα φάσματα Raman με DAC

Τα φάσματα Raman με DAC μας προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για την συμπεριφορά του υλικού υπό την επίδραση υδροστατικής πίεσης. Όταν σε ένα υλικό ασκείται υδροστατική πίεση, είναι προφανές ότι η πυκνότητά του αυξάνεται και ο όγκος του μειώνεται. Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της μείωσης της απόστασης μεταξύ των ατόμων. Υπάρχουν φυσικά κι άλλες επιπτώσεις από την πίεση, όπως για παράδειγμα κάποια μετάβαση φάσης. Από τα φάσματα Raman μπορούμε να εξαγάγουμε συμπεράσματα για το τί συμβαίνει κατά την συμπίεση του δείγματος, όπως για παράδειγμα να ανιχνεύσουμε κάποια μεταβολή φάσης.

Η πιο εμφανή μεταβολή στα φάσματα Raman ενός υλικού που υποβάλλεται σε πίεση, είναι η μετατόπιση της συχνότητας των φωνονίων. Το συνηθέστερο φαινόμενο είναι η αύξηση της συχνότητας φωνονίων με την αύξηση της πίεσης. Μια απλή εξήγηση αυτού του φαινομένου μπορεί να δοθεί μέσω του συστήματος του αρμονικού ταλαντωτή, με βάση το οποίο οι συχνότητες των φωνονίων είναι ανάλογες της ρίζας της σταθεράς "ελατηρίου" που ασκείται μεταξύ των ατόμων, διηρημένη με την (ανηγμένη) μάζα του συστήματος. Αναμένεται ότι, όταν μειώνονται οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων, αυτά αλληλεπιδρούν ισχυρότερα, άρα αυξάνεται η ισοδύναμη «σταθερά ελατηρίου». Επομένως η αύξηση της πίεσης, οδηγεί σε ελάττωση του όγκου άρα και σε μείωση των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων και των μορίων, με συνέπεια την αύξηση της συχνότητας. Υπάρχουν,

επίσης, και κάποιες περιπτώσεις όπου οι συχνότητες των φωνονίων μειώνονται με την αύξηση της πίεσης, και τα φωνόνια αυτά είναι γνωστά ως «μαλακά» φωνόνια ("soft" modes). Σε αυτή την περίπτωση η μείωση της συχνότητας με την αύξηση της πίεσης οφείλεται κυρίως στη μείωση της σταθεράς "ελατηρίου" παρά τη μείωση των διατομικών αποστάσεων. Μία τέτοια συμπεριφορά υποδηλώνει την μείωση κάποιας αλληλεπίδρασης, με την πίεση, και μπορεί να αποτελεί πρόδρομο φαινόμενο για μία επερχόμενη μεταβολή φάσης. Η επίδραση της πίεσης στο υλικό αντανακλάται κι σε άλλες μεταβολές στα φάσματα Raman, όπως είναι η μεταβολή του πλάτους ή/και της έντασης των κορυφών ή η μεταβολή του σχήματός τους [3].

Μια σημαντική παράμετρος για την εξαγωγή συμπερασμάτων σε τέτοιου είδους πειράματα είναι η παράμετρος Gruneisen, γ_i , (mode Gruneisen parameter). Η παράμετρος αυτή συνδέει την κλασματική αύξηση μιας συχνότητας φωνονίου $\Delta\omega_i/\omega_i$, με την κλασματική μείωση του όγκου $-\Delta V/V$ που προκαλεί αυτή την αύξηση συχνότητας, μέσω της σχέσης: $\Delta\omega_i/\omega_i = -\gamma_i(\Delta V/V) = \gamma_i\beta P$, όπου P είναι η πίεση και β είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα. Οι παράμετροι Gruneisen, γ_i , μπορούν επίσης να οριστούν ως:

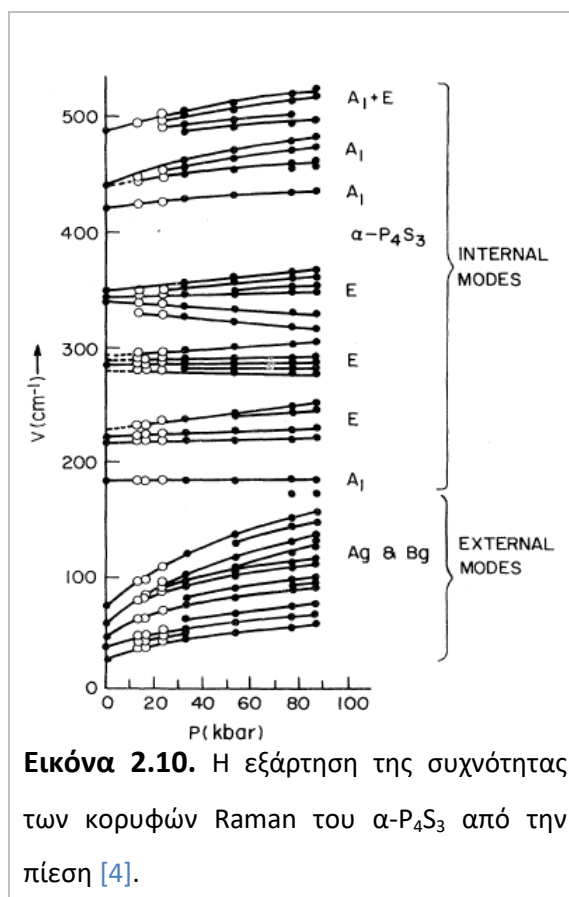
$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{1}{\beta \omega_i} \frac{\partial \omega_i}{\partial P}$$

Όπου το ω_i είναι η συχνότητα φωνονίου, β είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα (compressibility), V είναι όγκος του κρυστάλλου και P είναι η πίεση. Μέσω των παραμέτρων γ_i , μπορεί να περιγραφεί η διασπορά φωνονίου υπό πίεση. Η αδιάστατη ποσότητα γ_i , λαμβάνεται από τις μετρούμενες τιμές των συχνοτήτων των φωνονίων ω_i , οι οποίες εξαρτώνται από την πίεση, και είναι κυρίως θετική εφόσον οι συχνότητες φωνονίων σχεδόν πάντα αυξάνονται με την πίεση [4,7].

Με σκοπό μια απλή θεωρία για το συντελεστή θερμικής διαστολής όγκου $(\alpha)_V$ [$(\alpha)_V = \gamma\beta C_V$, όπου C_V είναι η ισόχωρη ειδική θερμότητα], ο Gruneisen θεώρησε ότι οι παράμετροι γ_i για όλα τα φωνόνια του κρυστάλλου είναι ίσες (προσέγγιση Gruneisen). Η προσέγγιση αυτή είναι έγκυρη για τρισδιάστατους κρυστάλλους. Από την άλλη, έχει αποδειχτεί ότι δεν εφαρμόζεται στους μοριακούς κρυστάλλους και πιο συγκεκριμένα ενώ ισχύει για τους "εξωτερικούς" τρόπους ταλάντωσης (external

modes, που αφορούν τις σχετικές κινήσεις μεταξύ μοριακών συγκροτημάτων), χάνει την ισχύ της στην περίπτωση των "εσωτερικών" τρόπων ταλάνωσης (internal modes, που αφορούν σχετικές κινήσεις ατόμων στο εσωτερικό του ίδιου μοριακού συγκροτήματος) [4].

Στους μοριακούς κρυστάλλους οι ενδομοριακοί δεσμοί είναι ισχυροί ενώ οι διαμοριακοί δεσμοί αδύναμοι. Έτσι σε έναν μοριακό κρύσταλλο οι κορυφές Raman από τους ενδομοριακούς τρόπους εμφανίζονται σαφώς διαχωρισμένες (σε υψηλές συχνότητες) από τις αντίστοιχες κορυφές των διαμοριακών τρόπων (σε χαμηλές συχνότητες). Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι αρκετά συμπίεσιμοι κι επομένως με την εφαρμογή μιας μέτριας πίεσης, παρατηρείται ότι οι συχνότητες των διαμοριακών δονήσεων (external modes) αυξάνονται ραγδαία με την πίεση, ενώ οι ενδομοριακές δονήσεις



Εικόνα 2.10. Η εξάρτηση της συχνότητας των κορυφών Raman του $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ από την πίεση [4].

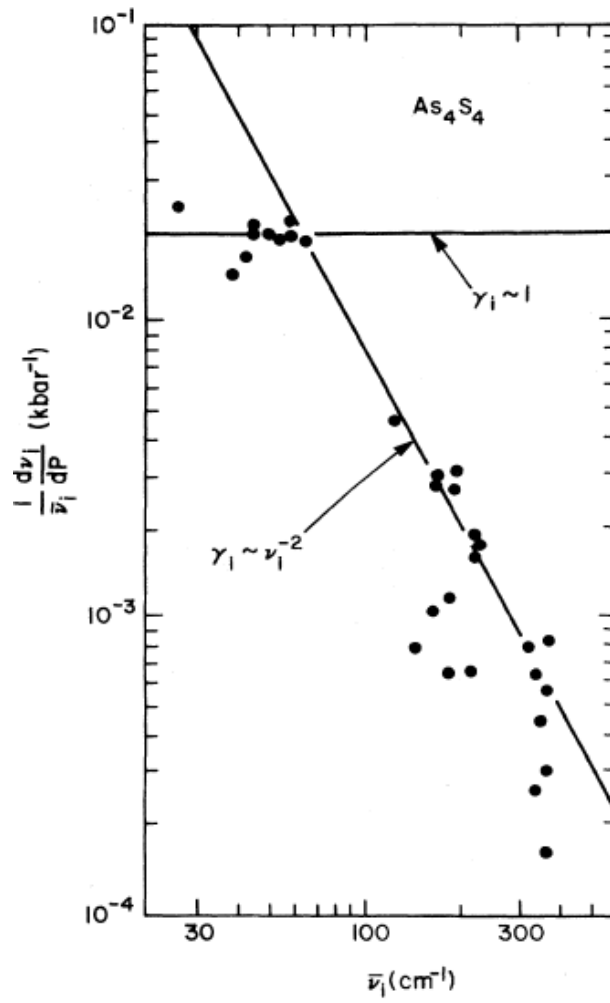
(internal modes) επηρεάζονται λιγότερο. Συνεπώς, ενώ σε σχετικά χαμηλές πιέσεις οι "εξωτερικοί" κι οι "εσωτερικοί" τρόποι ταλάντωσης είναι καλά διαχωρισμένοι, σε υψηλότερες πιέσεις οι αντίστοιχες κορυφές πλησιάζουν μεταξύ τους [4]. Ως παράδειγμα παρατίθεται η γραφική παράσταση της συχνότητας συναρτήσει της πίεσης από πειραματικά δεδομένα των Chattopadhyay et al. (1981) του $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3$ (Εικ. 2.10) [4].

Ένας χρήσιμος τρόπος αναπαράστασης των δεδομένων Raman και πίεσης είναι η γραφική απεικόνιση της ανηγμένης μετατόπισης της συχνότητας λόγω πίεσης,

$\frac{1}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dP}$ συναρτήσει των αντίστοιχων συχνοτήτων ω_i των κορυφών Raman (ή

$\log\left(\frac{1}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dP}\right)$ συναρτήσει του $\log\omega_i$, για πιο ξεκάθαρα συμπεράσματα). Μια τέτοια log-log γραφική παράσταση για το As_4S_4 (συγκεκριμένα η πρώτη απεικόνιση τέτοιου τύπου, από τον Zallen, 1974) φαίνεται στην εικόνα 2.11. Στην γραφική αυτή παράσταση κάθε σημείο αντιστοιχεί σε μία Raman κορυφή. Συγκεκριμένα, μια ομάδα σημείων, όπως φαίνεται έχει τιμές κοντά σε μία οριζόντια γραμμή, γεγονός συνεπές με τον ορισμό της παραμέτρου Gruneiser και την προσέγγιση ότι όλοι οι παράμετροι γ_i είναι ίσοι μεταξύ τους, $[d(\ln\omega_i)/dP = \beta\gamma_i]$. Αυτά τα σημεία αντιστοιχούν στους "εξωτερικούς" τρόπους ταλάντωσης. Τα υπόλοιπα σημεία παρουσιάζουν μια εξάρτηση με τη συχνότητα και αντιστοιχούν στους "εσωτερικούς" τρόπους ταλάντωσης. Η κλίση αυτή με βάση τον Zallen και Slade, δικαιολογείται από την σχέση $\gamma_i \sim \omega_i^{-2}$ (που από $\omega_i \sim k_i^{1/2}$ γίνεται $\gamma_i \sim k_i^{-1}$) [4]. Όπως όμως έχει αποδειχτεί από άλλες ερευνητικές εργασίες, η σχέση $\gamma_i \sim \omega_i^{-2}$ δεν ικανοποιείται για όλους τους μοριακούς κρυστάλλους [7,8].

Επειδή λοιπόν στους μοριακούς κρυστάλλους υπάρχει διασπορά των δυνάμεων και η παράμετροι γ_i δεν μπορούν να είναι ίδιοι, έχει εισαχθεί μια παράμετρος γ (bond-stiffness—bond-length scaling parameter) που ορίζεται μέσω της σχέσης που συνδέει την σταθερά δύναμης k , με το μήκος δεσμού r , $k \sim r^{-6\gamma}$. Η παράμετρος γ σχετίζεται με την παράμετρο Gruneiser ως: $\gamma_i \sim 2\gamma$ για τους "εξωτερικούς" τρόπους ταλάντωσης και ως $\gamma_0 \sim (k_i/k_0)2\gamma$ για τους "εσωτερικούς" τρόπους ταλάντωσης ($k_i/k_0 \ll 1$: σταθερά ενδομοριακής προς σταθερά διαμοριακής δύναμης) [4].



Εικόνα 2.11. Γραφική παράσταση log-log της μετατόπισης της συχνότητας λόγω πίεσης συναρτήσει της συχνότητας των κορυφών. Κάθε σημείο αντιστοιχεί σε μια κορυφή Raman [4].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ι. Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», 2010, Ε.Μ.Π. Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών επιστημών.
- [2] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, «Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems», Wiley-VCH , 2011, Weinheim, Germany
- [3] J. M. Recio, J. M. Menendez, A. O. de la Roza, “An Introduction to High-Pressure Science and Technology”, Taylor & Francis Inc, 2016, Portland, United States
- [4] A.Jayaraman, Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations, Rev. Mod. Phys, Vol. 55, pp 65-106, 1983
- [5] A.Jayaraman, Ultrahigh pressures, Rev.Sci.Instrum, Vol. 57, No. 6, pp 1013-1030,1986
- [6] Jason L. Baker, “Synthesis and high-pressure structural studies of AUX_2 (X = AL, GA, IN) compounds”, 2012, A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Master of Science Degree in Physics, University of Nevada, Las Vegas
- [7] M.D.Adams, R.W.Berg, A.D.Williams, Vibrational spectroscopy at very high pressures. Part 28. Raman and farinfrared spectra of some complex chlorides A_2MCl_6 under hydrostatic pressure, J. Chem. Phys., Vol. 74, No. 5, pp 2800-2807,1981
- [8] A. G. Kontos, E. Stavrou, V. Malamos, Y. S. Raptis, C. Raptis, High pressure Raman study of $DyPO_4$ at room and low temperatures, phys. stat. sol. (b) 244, No. 1, 386–391 (2007)

3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΥΠΟ ΥΨΗΛΗ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

3.1. Πειραματική Διαδικασία

3.2. Τρόποι δόνησης του Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

3.3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.3.1. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnI_6

- i. 1^η Σειρά μετρήσεων
- ii. 2^η Σειρά μετρήσεων
- iii. 3^η Σειρά μετρήσεων
 - α. Αποτελέσματα κατά την αύξηση της πίεσης
 - β. Αποτελέσματα κατά την μείωση της πίεσης
- iv. Σύνοψη αποτελεσμάτων και συμπεράσματα
- v. Σκέδαση ακτίνων-Χ

3.3.2. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnBr_6

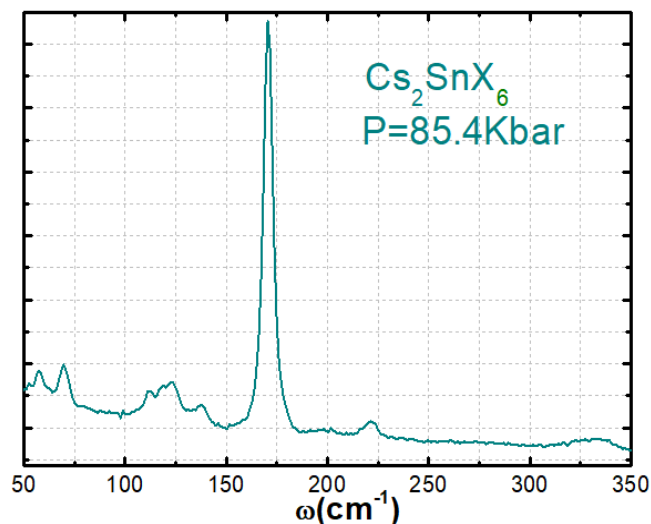
3.3.3. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnCl_6

3.3.4. Σύγκριση-σχολιασμός ανηγμένων κλίσεων ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3.3.5. Παρόμοιες Μελέτες και Γενικά Συμπεράσματα

3.3.6 Μελλοντικές Προοπτικές

Raman
Spectra



3. Μελέτη των περοβσκιτών Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) με φασματοσκοπία Raman υπό υψηλή υδροστατική πίεση

3.1. Πειραματική Διαδικασία

Αντικείμενο αυτής της εργασίας ήταν η μελέτη των περοβσκιτών Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) υπό την επίδραση υψηλών υδροστατικών πιέσεων, με φασματοσκοπία Raman και χρήση DAC. Η κυψελίδα (DAC) που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Syassen-Holzapfel, με διαμάντια οκταγωνικής επιφάνειας (Εικ.3.1.γ). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε την προετοιμασία των παρεμβυσμάτων, την φόρτωση δείγματος και την λήψη των φασμάτων.

Προετοιμασία των παρεμβυσμάτων (gaskets):

Η προετοιμασία των παρεμβυσμάτων (υλικό: ανοξειδωτος χάλυβας) περιελάμβανε την συμπίεσή τους μέσα στη κυψελίδα με σκοπό την δημιουργία μιας οκταγωνικής εσοχής και στη συνέχεια το τρύπημά τους. Το τρύπημα έγινε με αρκετή επιμέλεια ώστε η τρύπα να είναι στο κέντρο της εσοχής. Για το τρύπημα χρησιμοποιήθηκαν ένας τόρνος ακριβείας, ένα οπτικό μικροσκόπιο (στερεοσκόπιο) και τρυπανάκια διαμέτρου 250 μm και 150 μm για τη δημιουργία τρύπας με την αντίστοιχη διάμετρο (Εικ.3.1.α).

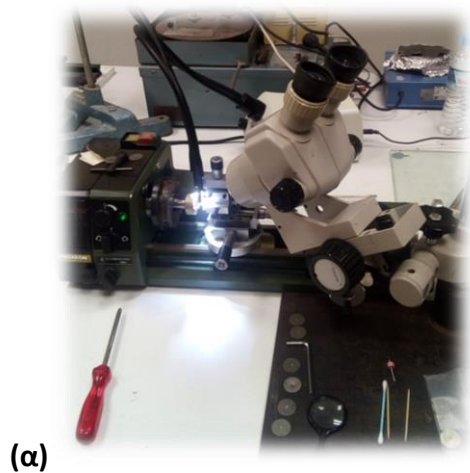
Φόρτωση δείγματος:

Η φόρτωση του δείγματος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μιας βελόνας κι ενός οπτικού μικροσκοπίου. Αφού έγινε η κατάλληλη τοποθέτηση κι η στερέωση του παρεμβύσματος (gasket) ανάμεσα στα δύο διαμάντια της κυψελίδας, πρώτον τοποθετήθηκαν μικρά κομμάτια του δείγματος (Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$, διαστάσεων 30-50 μm)) καθώς κι ένα δείγμα αναφοράς (πυρίτιο, Si ή φωσφορούχο γάλιο, GaP) για τον προσδιορισμό της πίεσης, τα οποία είχαν επίσης μικροσκοπικές διαστάσεις (Εικ.3.1.β). Δεύτερον, η τρύπα γεμίστηκε, με χρήση σύριγγας, με το υδροστατικό μέσο (μέσο πίεσης) που στην περίπτωση μας ήταν μίγμα 4:1 μεθανόλη-αιθανόλη (MeOH-EtOH). Τέλος, η κυψελίδα έκλεισε από πάνω τοποθετώντας και σφίγγοντας το έμβολο-πιστόνι (moving piston). Το σφίξιμο του εμβόλου, και κατ' επέκταση η

δημιουργία υδροστατικής πίεσης στο εσωτερικό της τρύπας, επιτεύχθηκε με την περιστροφή της βίδας ρύθμισης (Εικ.3.1.δ).

Λήψη φασμάτων:

Σφίγγοντας σταδιακά το πιστόνι, άρα και τα διαμάντια μεταξύ τους, αυξανόταν σταδιακά και η υδροστατική πίεση. Για κάθε ξεχωριστή τιμή πίεσης λήφθηκε ένα φάσμα Raman από το δείγμα, αλλά κι από το δείγμα αναφοράς αντίστοιχα. Για την λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε διάταξη οπισθοσκέδασης και φασματόμετρο micro-Raman τύπου RENISHAW – InVia Reflex (Εικ.3.1.ε). Στα πειράματά μας χρησιμοποιήθηκε ως πηγή, διοδικό laser υψηλής ισχύος με εκπομπή στα 785nm (εγγύς υπέρυθρο, NIR). Για την εστίαση της δέσμης στο δείγμα χρησιμοποιήθηκε, αντικειμενικός φακός μεγέθυνσης x20 με αριθμητικό άνοιγμα (NA=0.25) και μεγάλης εστιακής απόστασης (25 mm) που εστιάζει τη δέσμη στο δείγμα μέσα στη κυψελίδα σε επιφάνεια διαμέτρου ~ 2.5 μm. Με βάση τη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, η σκεδαζόμενη δέσμη φιλτράρεται με διπλό διηλεκτρικό φίλτρο Rayleigh για $\omega < 30\text{cm}^{-1}$, αναλύεται σε φασματόμετρο εστιακού μήκους 250 mm και φράγματος 1200 γραμμών/mm και τελικά ανιχνεύεται με υψηλής ευαισθησίας κάμερα CCD. Η ρύθμιση των παραμέτρων λήψης (όπως η ισχύς του laser, ο χρόνος συλλογής, η πόλωση) του κάθε φάσματος έγινε με τη χρήση υπολογιστή μέσω του προγράμματος Renishaw's WiRE software. Η ισχύς του laser επιλέχτηκε να είναι στα 0,3mW καθώς θεωρήθηκε η ασφαλέστερη τιμή, ώστε να αποφευχθούν μετατοπίσεις των γραμμών Raman λόγω θερμικών φαινομένων. Η κατάλληλη τιμή της ισχύος του laser καθορίστηκε ύστερα από τη λήψη μερικών δοκιμαστικών φασμάτων του δείγματος αναφοράς με διαδοχικά υποδιπλασιαζόμενη ισχύ διέγερσης. Επίσης, έπειτα από δοκιμαστικά πειράματα, αποδείχτηκε ότι ο προσανατολισμός του κρυστάλλου ανάλογα με τον τρόπο που τοποθετήθηκε το δείγμα στη εσωχή του υποθέματος, επηρέαζε την ένταση των κορυφών Raman. Για το λόγο αυτό, σε κάθε πείραμα υιοθετήθηκε η κυκλική πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης. Τέλος, για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Renishaw's WiRE και Origin.



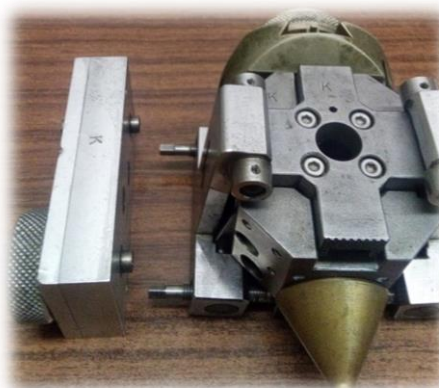
(α)



(β)



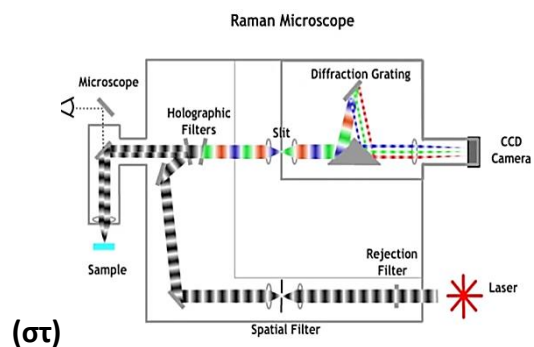
(γ)



(δ)



(ε)

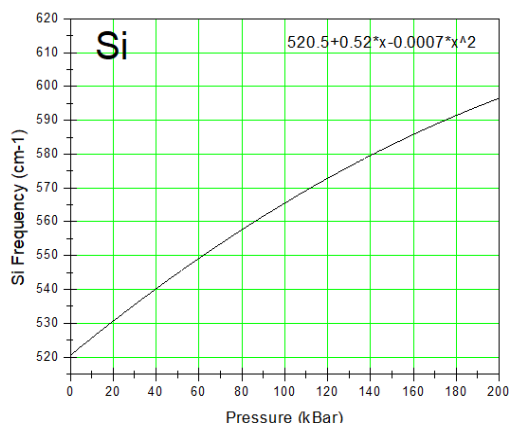


(στ)

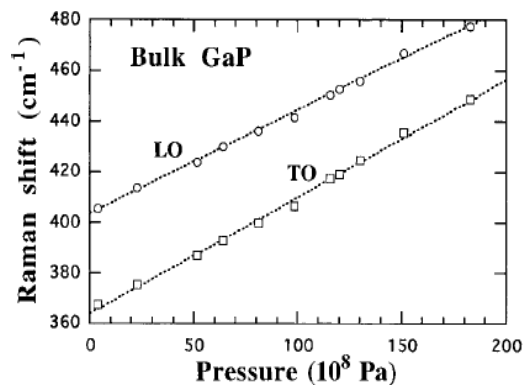
Εικόνα 3.1. (α) Προετοιμασία των παρεμβυσμάτων. Ο τόνος και το μικροσκόπιο. (β) Το υδροστατικό μέσο (MeOH-EtOH) και το δείγμα Cs_2SnI_6 . (γ) Ανοιχτή κυψελίδα (DAC) πριν τοποθετηθεί το παρέμβυσμα. (δ) Κλειστή κυψελίδα (δεξιά) και εξάρτημα για ρύθμιση της πίεσης (αριστερά). (ε) Φασματόμετρο micro - Raman τύπου RENISHAW – InVia. (στ) Απεικόνιση της εσωτερικής οπτικής διάταξης ενός φασματόμετρου τέτοιου τύπου.

Βαθμονόμηση Πίεσης:

Για την βαθμονόμηση της πίεσης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα αναφοράς πυριτίου, Si και GaP (Gallium phosphide) καθώς είναι γενικά γνωστή η συμπεριφορά τους με την πίεση. Επομένως για κάθε φάσμα του δείγματος, λήφθηκε, στις ίδιες συνθήκες, κι ένα φάσμα του Si ή του GaP (ανάλογα με το πιο χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα). Το πυρίτιο είναι γνωστό ότι υπό ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζει μία έντονη κορυφή Raman σε συχνότητα $\omega_0 \approx 520.5 \text{ cm}^{-1}$ ενώ η εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής του από την εφαρμοζόμενη πίεση P , δίνεται από την σχέση $\omega(\text{cm}^{-1}) = 520.5 + 0.52 P(\text{Kbar}) - 0.0007 P^2(\text{Kbar})$, της οποίας η γραφική παράσταση φαίνεται παρακάτω (Εικ. 3.2). Επομένως, από την παρατηρούμενη μεταβολή της συχνότητας ($\Delta\omega = \omega(\text{cm}^{-1}) - 520.5$) και χρησιμοποιώντας αυτή την γραφική παράσταση, προσδιορίστηκε η πίεση που αντιστοιχεί σε κάθε μέτρηση. Με ανάλογο τρόπο, σε άλλες μετρήσεις, προσδιορίστηκε η πίεση χρησιμοποιώντας ως αναφορά το GaP. Για το GaP είναι γνωστό ότι υπό ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζει μία κορυφή Raman στα περίπου 370 cm^{-1} (TO κορυφή) και μία στα περίπου 410 cm^{-1} (LO κορυφή) κι ότι η εξάρτηση της συχνότητας από την πίεση είναι γραμμική [1]. Συγκεκριμένα αυτή η εξάρτηση δίνεται από τις σχέσεις $\Delta\omega_{\text{TO}}(\text{cm}^{-1}) = 0.46 P(\text{Kbar})$ και $\Delta\omega_{\text{LO}}(\text{cm}^{-1}) = 0.41 P(\text{Kbar})$, από τις οποίες βρέθηκε και η πίεση σε κάθε φάσμα που λήφθηκε (Εικ. 3.3). Για τον προσδιορισμό μίας συγκεκριμένης τιμής πίεσης για κάθε φάσμα υπολογίστηκε η μέση τιμή των πιέσεων που προκύπτουν από τις δύο παραπάνω σχέσεις. Να σημειώσουμε ότι σε κάποια πειράματα ήταν απαραίτητη η χρήση του GaP, αντί του Si, διότι το Si σε πολύ μεγάλες πιέσεις υφίσταται μεταβολή φάσης (από κυβικός ημιαγωγός σε μεταλλική δομή β-Sn) [2] οπότε η κορυφή Raman της νέας φάσης είναι λιγότερο ευκρινής, ενώ παρουσιάζει και σημαντική μη-γραμμικότητα με την πίεση. Από την άλλη το GaP παραμένει σταθερό σε μεγαλύτερες πιέσεις, ενώ επιδεικνύει γραμμική συμπεριφορά στην περιοχή πιέσεων μέχρι 200 Kbar



Εικόνα 3.2. Η γραφική παράσταση της συχνότητας της κορυφής του Si συναρτήσει της πίεσης. [3]



Εικόνα 3.3. Η γραφική παράσταση της μεταβολής της συχνότητας των κορυφών LO και TO του GaP συναρτήσει της πίεσης [1].

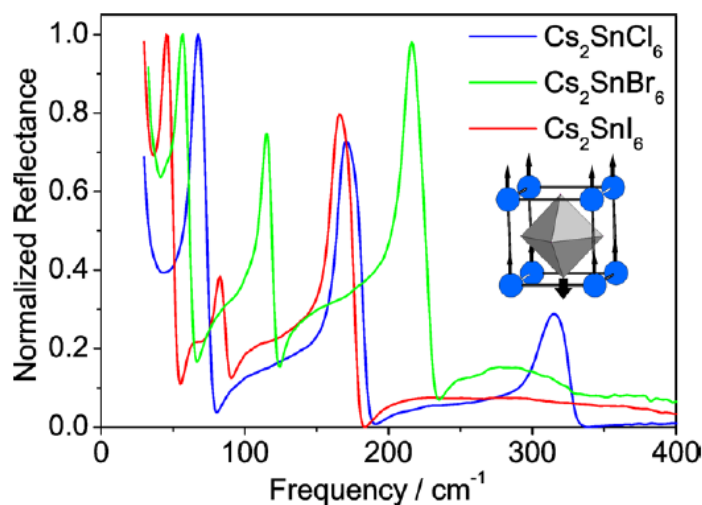
3.2. Τρόποι δόνησης του Cs_2SnX_6 ($X= I, Br, Cl$)

Η θεωρία ομάδων προβλέπει για τον Cs_2SnX_6 τους ακόλουθους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης:

$$A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + 4F_{1u} + F_{2u}$$

Από αυτούς τους τρόπους οι F_{1g} και F_{2u} είναι «σιωπηλοί» τρόποι ταλάντωσης (silent modes, που δεν ανιχνεύονται με οπτικές μεθόδους φασματοσκοπίας υπερέυθρου ή Raman), ένας F_{1u} είναι ακουστικός ενώ οι υπόλοιποι τρεις F_{1u} είναι ενεργοί στο IR και οι A_{1g}, E_g και οι δύο F_{2g} είναι ενεργοί κατά Raman [4].

Φάσματα στο Far-IR για τις ενώσεις Cs_2SnX_6 (Εικ. 3.4) επιβεβαιώνουν την θεωρία καθώς εμφανίζουν τρία ενεργά φωνόνια, τα οποία μάλιστα είναι τριπλά εκφυλισμένα και παρουσιάζουν TO-LO διαχωρισμό. Ο διαχωρισμός αυτός οφείλεται στο μακροσκοπικό ηλεκτρικό πεδίο το αυξάνει τη συχνότητα που έχουν τα διαμήκη σε σχέση με τα εγκάρσια φωνόνια (σχέση Lyddane-Sachs-Teller $(\omega_{LO} / \omega_{TO})^2 = \epsilon_0 / \epsilon_\infty$ [5]). Το φωνόνιο, $\nu(F_{1u})$ οφείλεται στην ασύμμετρη έκταση του δεσμού Sn-X (stretching), το φωνόνιο $\delta(F_{1u})$ στην παραμόρφωση της X-Sn-X ασύμμετρης κάμψης (bending) και το φωνόνιο, $\nu^l(F_{1u})$ οφείλεται στις συλλογικές δονήσεις των $[MX_6]^{2-}$ οκταέδρων, ως προς τα κατιόντα Cs^+ . Όλα τα φωνόνια παρουσιάζουν μείωση της συχνότητας με αύξηση του μεγέθους του αλογόνου [4].

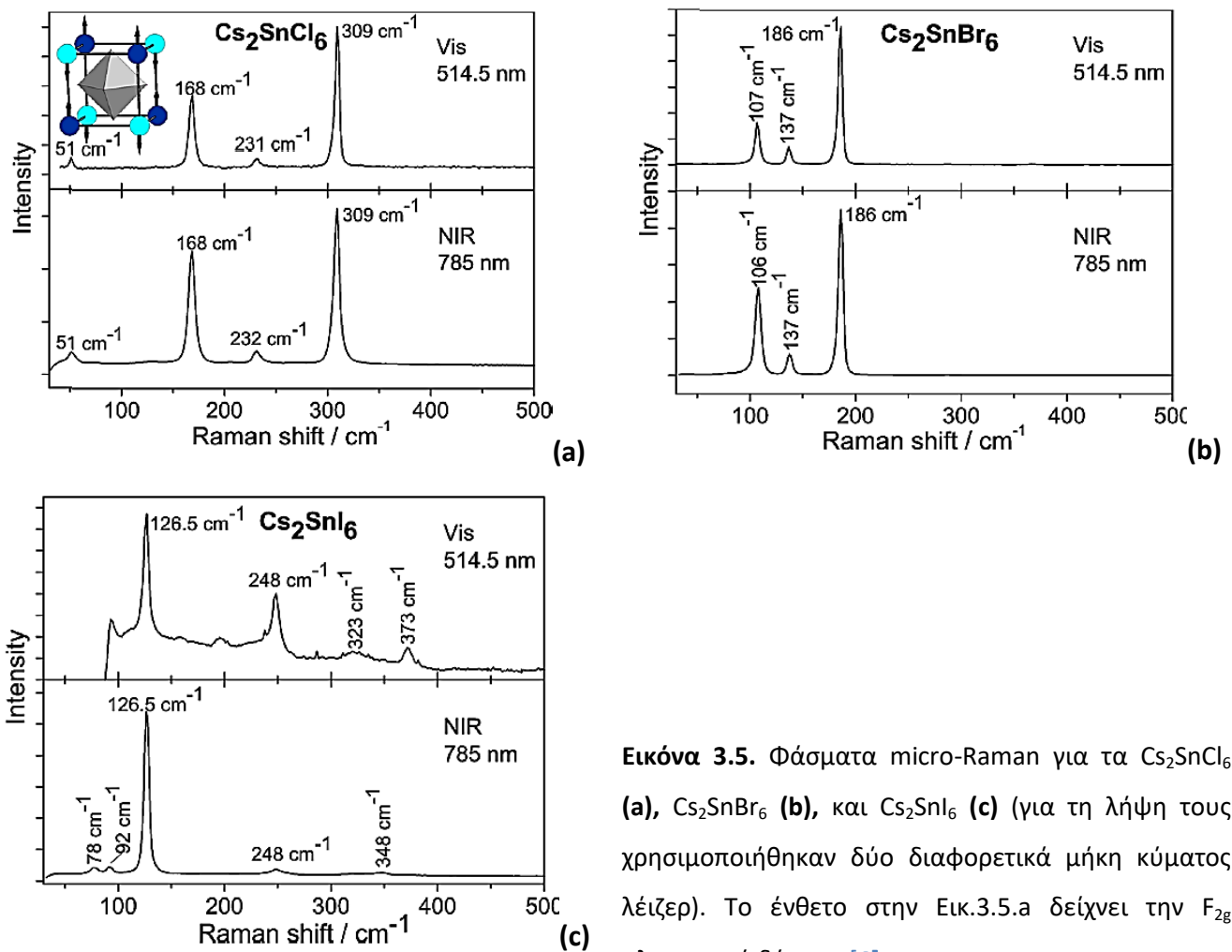


Εικόνα 3.4. Κανονικοποιημένα φάσματα ανακλαστικότητας στο Far-IR για τους περοβσκίτες Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Το ένθετο δείχνει την F_{1u} πλεγματική δόνηση [4].

Τη θεωρία επίσης επιβεβαιώνουν φάσματα Raman που έχουν ληφθεί για τους συγκεκριμένους περοβσκίτες (Εικ. 3.5). Από τους ενεργούς κατά Raman τρόπους ταλάντωσης στο Cs_2SnX_6 , οι τρεις σχετίζονται με τις δονήσεις στο εσωτερικό των οκταέδρων SnX_6 . Συγκεκριμένα, ο $\nu(A_{1g})$ αντιστοιχεί στη δόνηση συμμετρικής έκτασης των οκταέδρων Sn-X_6 , (stretching), ο $\nu(E_g)$ στη δόνηση μη-συμμετρικής έκτασης των οκταέδρων Sn-X_6 (διπλός εκφυλισμός) κι ο $\delta(F_{2g})$ στη δόνηση μη-συμμετρικής κάμψης των οκταέδρων Sn-X_6 (τριπλός εκφυλισμός). Επίσης, αναμένεται ένα δεύτερο τριπλά εκφυλισμένο φωνόνιο $\nu^L(F_{2g})$, το οποίο αντιστοιχεί στις δονήσεις των ατόμων Cs ως προς το άκαμπτο $[\text{SnX}_6]$ πλέγμα [4].

Το Cs_2SnCl_6 εμφανίζει τέσσερις κορυφές Raman, στα μήκη κύματος $\nu(A_{1g})=309\text{cm}^{-1}$, $\nu(E_g)=232\text{cm}^{-1}$, $\delta(F_{2g})=168\text{cm}^{-1}$ και $\nu^L(F_{2g})=51\text{cm}^{-1}$. Τα φάσματα Raman του Cs_2SnBr_6 εμφανίζουν τρεις κορυφές στα $\nu(A_{1g})=185\text{cm}^{-1}$, $\nu(E_g)=136\text{cm}^{-1}$ και $\delta(F_{2g})=106\text{cm}^{-1}$, ενώ μια πολύ ασθενής κορυφή παρατηρείται ως ώμος στα 78cm^{-1} . Η κορυφή του $\delta(F_{2g})$ φωνονίου παρουσιάζει σημαντική αύξηση της σχετικής της έντασης στο φάσμα που πάρθηκε με διέγερση λέιζερ στο NIR (785nm) από ότι στο ορατό (514.5nm). Τέλος, τα φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 , με διέγερση λέιζερ στο NIR, εμφανίζουν τρεις κορυφές πρώτης τάξης που είναι κάτω από τα 150cm^{-1} . Πιο

συγκεκριμένα, το φωνόνιο υψηλότερης συχνότητας είναι στα $\nu(A_{1g})=126\text{cm}^{-1}$. Όπως παρατηρείται, όσο μικρότερη η μάζα του αλογόνου τόσο μεγαλύτερη η συχνότητα της ταλάντωσης $\nu(A_{1g})$, όπως αναμένεται για τον αρμονικό ταλαντωτή Sn-X. Οι άλλες δύο κορυφές για το Cs_2SnI_6 , είναι στα $\nu(E_g)=92\text{cm}^{-1}$ και $\delta(F_{2g})=78\text{cm}^{-1}$ και είναι σχετικά ασθενείς. Πάνω από τα 150cm^{-1} παρατηρούνται διάφορες κορυφές Raman δεύτερης και τρίτης τάξης. Στα φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 , με διέγερση λέιζερ στα 514.5nm , παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές αλλά με διαφορετικές σχετικές εντάσεις. Εμφανίζεται μια σχετικά ισχυρή κορυφή Raman δεύτερης τάξης στα 248cm^{-1} , ενώ παρατηρείται κι μία τρίτης τάξης στα 373cm^{-1} [4].



Εικόνα 3.5. Φάσματα micro-Raman για τα Cs_2SnCl_6 (a), Cs_2SnBr_6 (b), και Cs_2SnI_6 (c) (για τη λήψη τους χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά μήκη κύματος λέιζερ). Το ένθετο στην Εικ.3.5.a δείχνει την F_{2g} πλεγματική δόνηση [4].

Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι συχνότητες των ενεργών κατά Raman ταλαντώσεων των τριών αλογονιδίων, μαζί με τις συμμετρίες τους και το είδος της κίνησης στην οποία αντιστοιχούν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Οι συχνότητες των ενεργών κατά Raman ταλαντώσεων των Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) μαζί με τις συμμετρίες τους και το είδος της κίνησης στην οποία αντιστοιχούν.

Ενεργοί κατά Raman τρόποι των Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)		Όνομα κορυφής Raman	Συχνότητα εμφάνισης κορυφών Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος		
			Cs_2SnI_6	Cs_2SnBr_6	Cs_2SnCl_6
Δονήσεις των ατόμων Cs ως προς το άκαμπτο $[\text{SnX}_6]$ πλέγμα	$\nu^L(\text{F}_{2g})$ [Cs] – $[\text{SnX}_6]$	1	41cm^{-1} *	51.1cm^{-1} *	51cm^{-1}
Δόνηση μη-συμμετρικής κάμψης των οκταέδρων Sn- X_6	$\delta(\text{F}_{2g})$ Κάμψη Sn- X_6	2	78cm^{-1}	106cm^{-1}	168cm^{-1}
Δόνηση μη-συμμετρικής έκτασης των οκταέδρων Sn- X_6	$\nu(\text{E}_g)$ Ασυμμ. Sn- X_6	3	92cm^{-1}	136cm^{-1}	232cm^{-1}
Δόνηση συμμετρικής έκτασης των οκταέδρων Sn- X_6 , (stretching)	$\nu(\text{A}_{1g})$ Συμμ. Sn- X_6	4	126cm^{-1}	185cm^{-1}	309cm^{-1}
Δεύτερης τάξης	$2\nu(\text{A}_{1g})$	5	248cm^{-1}	-	-

* Δεν αποτελούν πειραματικές τιμές αλλά προβλέψεις που προέρχονται από την ανάλυση των δεδομένων της φασματοσκοπίας Raman υπό υψηλές υδροστατικές πιέσεις.

3.3. Αποτελέσματα και συζήτηση

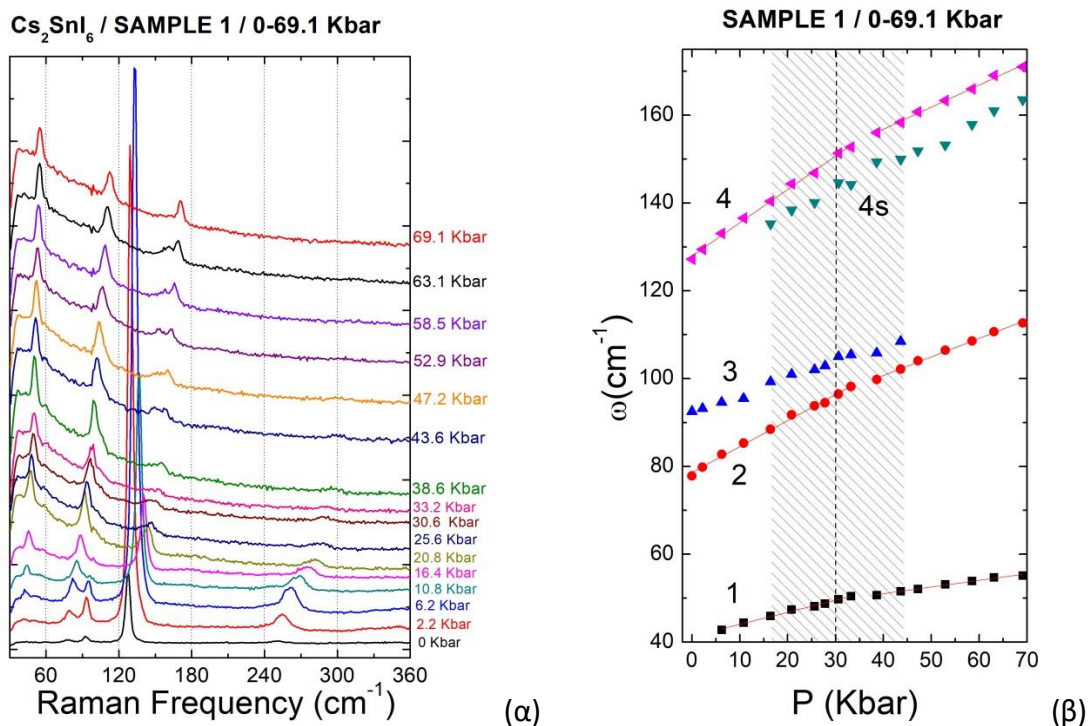
3.3.1. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnI_6

Κάθε πείραμα περιλαμβάνει μετρήσεις Raman σε αυξανόμενες τιμές πιέσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις έγιναν μετρήσεις και με ελεγχόμενη μείωση της πίεσης, προκειμένου να ελεγχθεί η αντιστρεψιμότητα των φαινομένων που οφείλονται στην πίεση, ή η ενδεχόμενη παρουσία υστέρησης. Για το Cs_2SnI_6 το πείραμα επαναλήφθηκε αρκετές φορές. Τρεις σειρές μετρήσεων που έδωσαν έγκυρα αποτελέσματα και σε ικανοποιητικό εύρος πιέσεων περιγράφονται και σχολιάζονται παρακάτω.

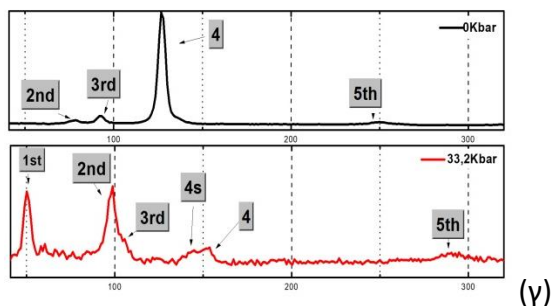
i. 1^η Σειρά Μετρήσεων:

Στην πρώτη σειρά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στη περιοχή πιέσεων $P=0-69.1$ Kbar. Η οπή φόρτωσης δείγματος, στο παρέμβυσμα (gasket) που χρησιμοποιήθηκε, ήταν 250 μm και το δείγμα αναφοράς ήταν το Si. Τα φάσματα που λήφθηκαν καθώς και η γραφική παράσταση των συχνοτήτων των παρατηρούμενων κορυφών συναρτήσει της πίεσης, παρουσιάζονται παρακάτω (Εικ.3.6). Σημειώνεται ότι έχουν ληφθεί μετρήσεις μέχρι την πίεση των 69.1 Kbar. Μετά από αυτό το όριο έπαψε να ασκείται πλέον υδροστατική πίεση στο δείγμα, λόγω παραμόρφωσης του παρεμβύσματος (gasket) (που οφείλεται στη μεγάλη διάμετρο της οπής φόρτωσης, η οποία φαίνεται ότι καθιστά ασταθές το παρέμβυσμα στο άνω όριο αυτής της περιοχής πιέσεων).

Από τα προκαταρκτικά αποτελέσματα, μέχρι την περιοχή των ≈ 70 Kbar καταγράφονται οι εξής παρατηρήσεις. Καθώς αυξάνεται η πίεση αυξάνονται και οι συχνότητες των ενεργών κατά Raman φωνονίων, όπως είναι αναμενόμενο για φωνόνια με κανονική (non-soft) συμπεριφορά. Είναι επίσης εμφανές ότι αλλάζει αρκετά η μορφή του φάσματος. Συγκεκριμένα, η ένταση της κορυφής 3 εξασθενεί σταδιακά και τελικά η κορυφή εξαφανίζεται τελείως περίπου στα 43.6 Kbar. Ταυτόχρονα ενισχύεται η κορυφή 2, η οποία παραμένει εμφανής μέχρι και τα 69.1 Kbar.



Εικόνα 3.6. (α) Φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 σε αυξανόμενες τιμές πιέσεων, από 0Kbar έως και 69.1 Kbar. **(β)** Γραφική παράσταση της συχνότητας φωνονίων σε συνάρτηση με την υδροστατική πίεση (των κορυφών «1», «2», «3», «4» και «4s»). **(γ)** Τα ονόματα των κορυφών των φασμάτων Raman.



Για πιέσεις μεγαλύτερες των 5 Kbar αρχίζεται να εμφανίζεται και η κορυφή υπ αριθμόν 1, καθώς μετατοπίζεται σε περιοχές συχνοτήτων που δεν αποκόπτονται από το φίλτρο αποκοπής της ελαστικής σκέδασης από το laser. Η κορυφή 4 αρχικά μειώνεται ως προς την σχετική της ένταση, ενώ γύρω στα 16.4 Kbar εμφανίζεται από τα αριστερά της μια ακόμα δορυφορική κορυφή με τη μορφή ώμου (κορυφή 4s) και από τα 20.8 Kbar και μετά έχει μετατραπεί σε δύο κορυφές την 4 και την 4s. Δεδομένου ότι η κορυφή 4 αντιστοιχεί στην ταλάντωση συμμετρικής έκτασης των 8/έδρων SnI_6 , αυτή η εμφάνιση διπλής κορυφής (4, 4s) με την πίεση, ίσως να αποτελεί ένδειξη ότι, για $P > 16$ Kbar, (και μέχρι την μεταβολή φάσης στα ~80 Kbar,

βλ. παρακάτω) στο υλικό συνυπάρχουν δύο ομάδες 8/έδρων SnI_6 με ελαφρώς διαφορετικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα οι δύο ομάδες να παρουσιάζουν μικρή διαφορά στην συχνότητα της συμμετρικής έκτασης. Στα φάσματα παρατηρείται και μια ακόμα κορυφή 5, η οποία αποτελεί κορυφή Raman δεύτερης τάξης. Η σχετική της ένταση σταδιακά μειώνεται με την αύξηση της πίεσης και η κορυφή 5 είναι παρατηρήσιμη μέχρι τα 47.2 Kbar. Αν και δεν περιλαμβάνεται στην γραφική παράσταση της συχνότητας ως προς την πίεση, βρέθηκε ότι η σχέση της συχνότητάς της με την πίεση είναι σχεδόν γραμμική. Από την γραφική παράσταση συχνότητας ως προς πίεση βλέπουμε ότι η συχνότητα των κορυφών 1,2 και 4 αυξάνεται γραμμικά με την πίεση, μέχρι κάποια τιμή της πίεσης περί τα 30-40 Kbar κι από εκεί κι έπειτα αυξάνεται πάλι γραμμικά αλλά με διαφορετική κλίση. Το σημείο αλλαγής κλίσης στη γραφική παράσταση έχει σημειωθεί με μια διακεκομμένη γραμμή. Αυτή η αλλαγή στην κλίση θα συζητηθεί στη συνέχεια, σε συνδυασμό με συμπληρωματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ, και δηλώνει μία αλλαγή στην ελαστική συμπεριφορά του υλικού, χωρίς δομική αλλαγή, στο βαθμό που δεν συνοδεύεται από την εμφάνιση νέων κορυφών στην ίδια πίεση. Στην γραφική παράσταση έχει επιπλέον σκιαγραφηθεί η περιοχή πιέσεων όπου παρατηρείται η σταδιακή εξαφάνιση της κορυφής 3 κι η εμφάνιση της κορυφής 4s, που είναι πιθανόν να ποτελεί μεταβατική περιοχή από την μία φάση στην άλλη.

ii. 2^η Σειρά Μετρήσεων:

Σε αυτή τη σειρά μετρήσεων προκειμένου να επιτευχθούν υψηλότερες πιέσεις χρησιμοποιήθηκε παρέμβυσμα (gasket) με διάμετρο οπής 150 μm , με αποτέλεσμα να γίνει εφικτή η λήψη φασμάτων Raman στην περιοχή πιέσεων $P=0-128.1$ Kbar. Αυτό το πείραμα στόχευε στη μελέτη του υλικού σε πιέσεις υψηλότερες εκείνων της 1^{ης} σειράς, γι' αυτό και οι μετρήσεις ξεκινούν από τα 34.4 Kbar. Και σε αυτή την περίπτωση το δείγμα αναφοράς ήταν το Si. Παρακάτω φαίνονται τα φάσματα Raman αυτής σειράς και κι η αντίστοιχη εξάρτηση της συχνότητας κορυφών από την πίεση (Εικ.3.7).

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, τα φάσματα μέχρι και τα ~ 68.2 Kbar συμβαδίζουν με αυτά του προηγούμενου πειράματος. Δηλαδή συμβαίνουν οι ίδιες

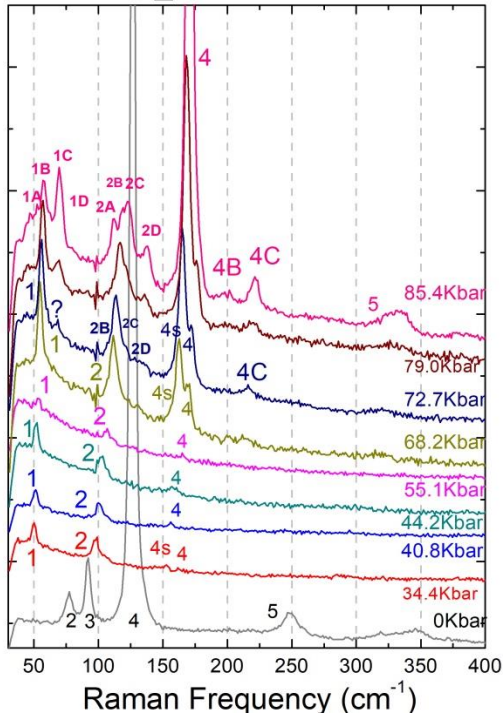
μεταβολές, αν και στα συγκεκριμένα φάσματα δεν είναι αρκετά ευδιάκριτη η 4s κορυφή.

Επίσης, η κορυφή 3 δεν παρατηρείται σε αυτές τις μετρήσεις, καθώς το πρώτο φάσμα υπό υδροστατική πίεση λήφθηκε στα 34.4 Kbar και με βάσει την 1^η σειρά μετρήσεων αυτό είναι λογικό. Το ίδιο συμβαίνει και με την δευτερεύουσα κορυφή 5, με τη διαφορά ότι η 5 ξαναεμφανίζεται σε πολύ μεγάλες πιέσεις περίπου στα 68.2 Kbar. Από τα 68.2 Kbar και μέχρι το τελευταίο φάσμα η συχνότητα της κορυφής 5, παρουσιάζει και πάλι γραμμική αύξηση με την πίεση.

Από την γραφική παράσταση της εικόνας 3.7.γ. είναι εμφανή η γραμμική εξάρτηση της συχνότητας των κορυφών 1,2,4 και 4s από την πίεση (μέχρι και τα ~ 68.2 Kbar). Η αλλαγή κλίσης που εμφανίζεται στο 1^ο πείραμα, δεν είναι παρατηρήσιμη σε αυτή την περίπτωση, αφού δεν υπάρχουν σημεία σε χαμηλές πιέσεις.

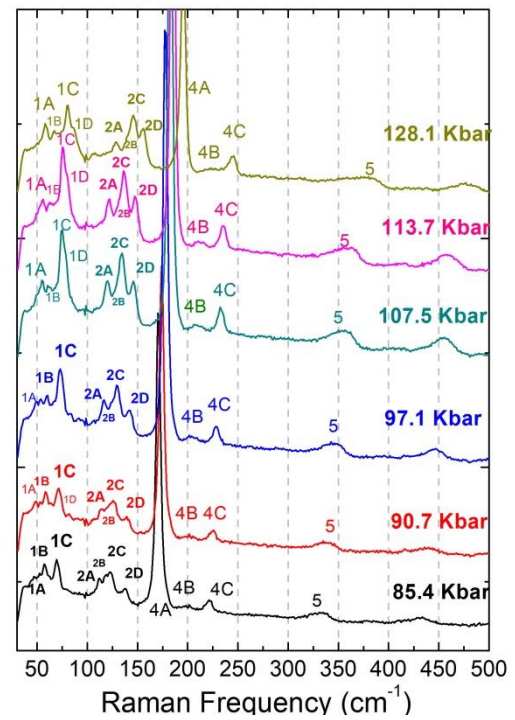
Πάνω από τα 68.2 Kbar το φάσμα σταδιακά μεταβάλλεται και στα 85.4 Kbar παγιώνεται μια χαρακτηριστικά διαφορετική μορφή, γεγονός που υποδεικνύει την ολοκλήρωση της μετάβασης φάσης του υλικού. Το φάσμα για πιέσεις από 85.4 Kbar και πάνω, χαρακτηρίζεται από πολλές ασθενείς κορυφές και μία πολύ ισχυρή κορυφή που παίρνει την θέση της κορυφής 4. Σε αυτή τη νέα μορφή του φάσματος, θα μπορούσε να πει κανείς ότι η κορυφή 1 «αντικαταστάθηκε» από τέσσερις μικρές κορυφές (1A, 1B, 1C, 1D) με εντονότερη την 1C, η κορυφή 2 «αντικαταστάθηκε» από επίσης τέσσερις μικρές κορυφές (2A, 2B, 2C, 2D) με εντονότερη την 2C, και η κορυφή 4 από μία ισχυρή κορυφή 4A και δύο ασθενείς κορυφές 4B, 4C. Από τη γραφική παράσταση της εικόνας 3.7.γ. φαίνεται ότι για όλες αυτές τις καινούριες κορυφές, οι συχνότητες αυξάνονται γραμμικά με την πίεση.

SAMPLE_2/ 0Kbar-85.4Kbar

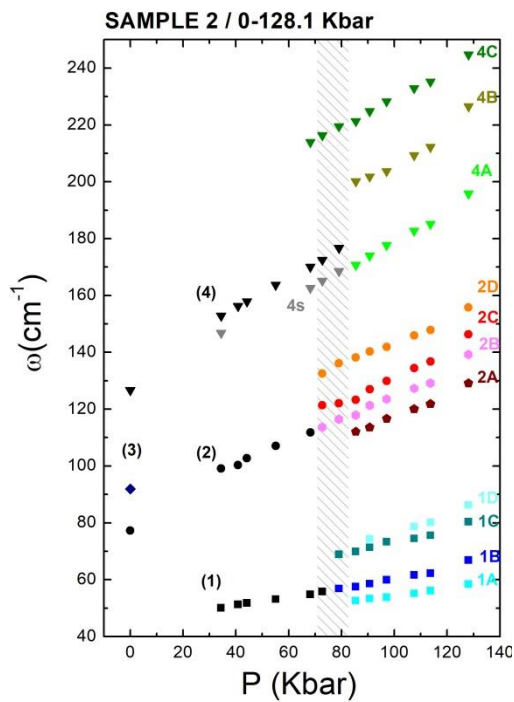


(α)

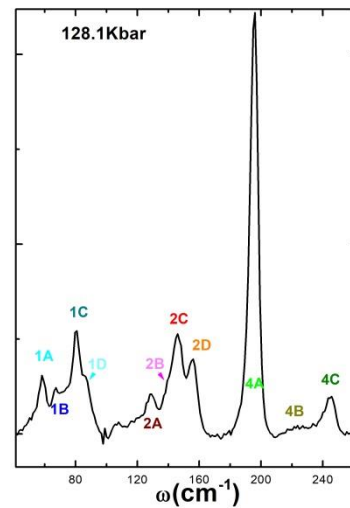
SAMPLE_2/ 85.4Kbar-128.1Kbar



(β)



(γ)



(δ)

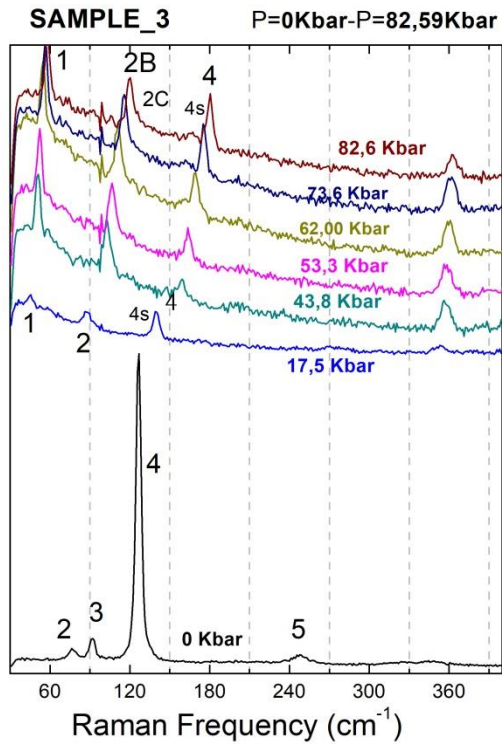
Εικόνα 3.6. (α) Φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 σε αυξανόμενες τιμές πιέσεων, από 34.4 Kbar έως και 85.4 Kbar. **(β)** Φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 σε αυξανόμενες τιμές πιέσεων, από 85.4 Kbar έως και 128.1 Kbar. **(γ)** Γραφική παράσταση της συχνότητας φωνονίων σε συνάρτηση με την υδροστατική πίεση. **(δ)** Τα ονόματα των κορυφών των φασμάτων Raman.

iii. 3^η Σειρά Μετρήσεων:

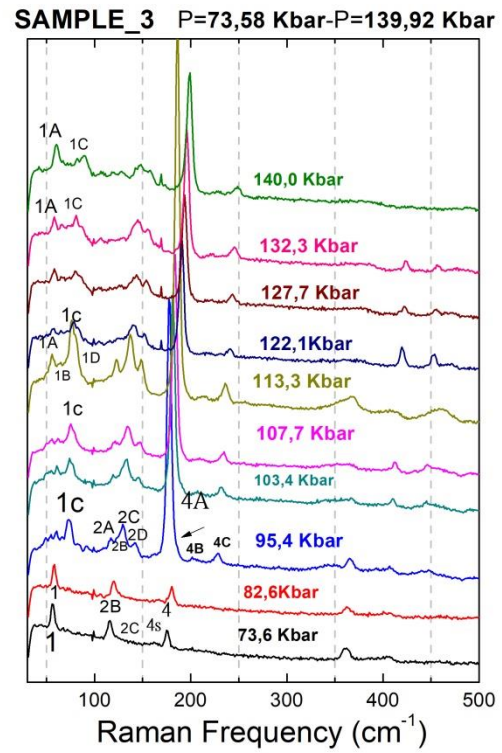
Το τρίτο πείραμα πραγματοποιήθηκε με στόχο την λήψη φασμάτων του Cs₂Snl₆ σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές πιέσεων αλλά και την μελέτη του δείγματος κατά την μείωση της πίεσης. Ως δείγμα βαθμονόμησης των πιέσεων χρησιμοποιήθηκε το GaP, το οποίο έχει πολύ έντονα φάσματα Raman από τα φωνόνια TO και LO, και για το οποίο είναι γνωστή η εξάρτηση της συχνότητάς του από την υδροστατική πίεση [1]. Επίσης χρησιμοποιήθηκε παρέμβυσμα με διάμετρο οπής ίση με 150 μm. Το εύρος πιέσεων αυτού του πειράματος ήταν P=0-191.3 Kbar. Αρχικά παραθέτονται τα φάσματα και η γραφική παράσταση συχνότητας ως συνάρτηση της πίεσης (Εικ.3.7).

α. Αποτελέσματα από την αύξηση της πίεσης:

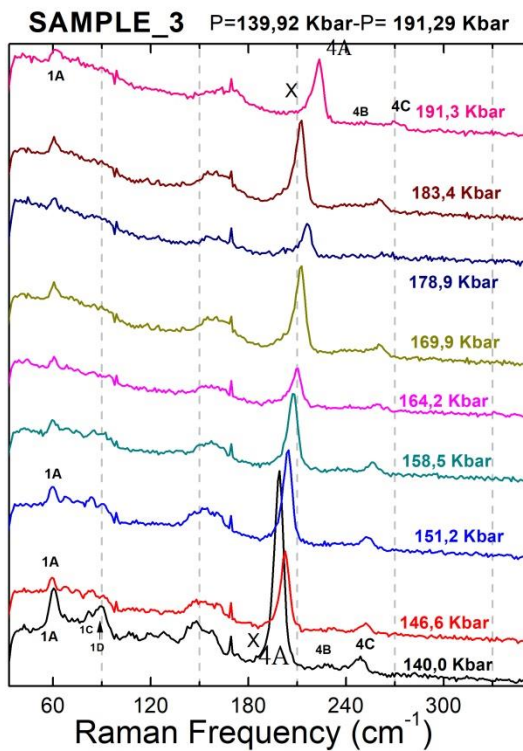
Τα φάσματα αυτού του πειράματος παρουσιάζουν τις ίδιες μεταβολές με τα φάσματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων επιβεβαιώνοντας τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα. Το πρώτο φάσμα πάρθηκε υπο πίεση 17.5 Kbar. Από τα 17.5 Kbar έως και τα 82.6 Kbar, εμφανίζονται τέσσερις κορυφές, οι 1,2,4 και 4s. Για πιέσεις όμως 95.4 Kbar και πάνω εμφανίζονται πάλι οι ίδιες μικρές κορυφές (1A, 1B, 1C, 1D, 2A, 2B, 2C, 2D) κι η ισχυρή κορυφή 4A μαζί με τις ασθενείς 4B, 4C. Περίπου από τα 132.3 Kbar, η μορφή του φάσματος αρχίζει να αλλοιώνεται καθώς αυξάνεται η πίεση. Δηλαδή, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.7.(α-β-γ), οι κορυφές 1A-1D χάνουν σιγά-σιγά τελείως την διάκριση μεταξύ τους, ενώ το ίδιο παρατηρείται και για τις κορυφές 2A-2D, καθώς αυξάνει σημαντικά το φασματικό τους εύρος (ενδεχομένως, λόγω ανομοιογένειας στην πίεση ή και μη-υδροστατικής συνεισφοράς). Η κορυφή 4A, απ'την άλλη, φαίνεται να μειώνεται ως προς την έντασή της ενώ οι κορυφές 4B και 4C γίνονται όλο και πιο δυσδιάκριτες.



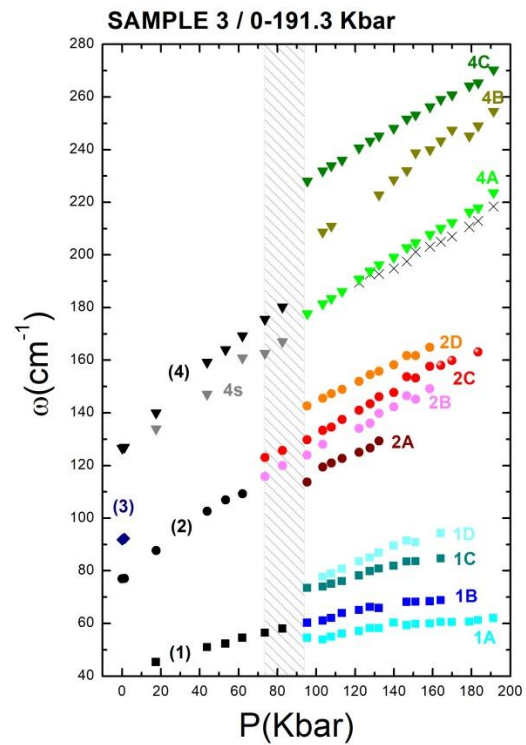
(α)



(β)



(γ)



(δ)

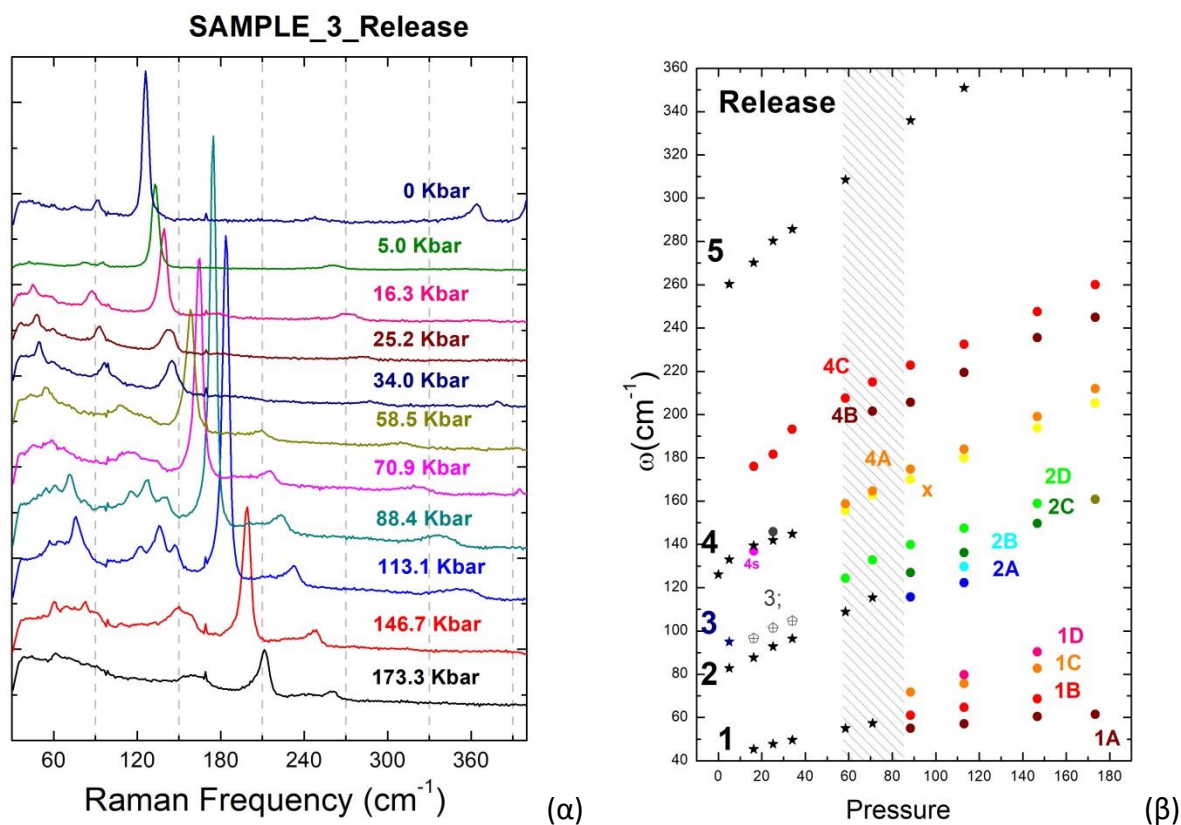
Εικόνα 3.7. Φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 σε αυξανόμενες τιμές πιέσεων **(α)** από 17.6 Kbar έως και 82.8 Kbar, **(β)** από 73.6 Kbar έως και 140.0 Kbar, **(γ)** από 140.0 Kbar έως και 191.3 Kbar. **(δ)** Γραφική παράσταση της συχνότητας φωνονίων σε συνάρτηση με την υδροστατική πίεση.

Αυτή η μεταβολή στις κορυφές, από τα 132.3 Kbar και πάνω, πιθανόν να οφείλεται σε αύξηση του εύρους των κορυφών. Η κορυφή που παρατηρείται στα φάσματα μετά τα 300 cm^{-1} , δεν προέρχεται από το δείγμα, επειδή δεν μετατοπίζεται ιδιαίτερα από τα $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$, και δεν βρίσκεται στην διπλασια συχνότητα από την κορυφή «4», δεν συσχετίζεται με την κορυφή «5» που είναι κορυφή δεύτερης τάξης και μάλλον προέρχεται από κάποια ακαθαρσία. Η γραφική παράσταση 3.7.δ., μας επιβεβαιώνει την γραμμική εξάρτηση της συχνότητας όλων των κορυφών από την πίεση.

β. Αποτελέσματα από την μείωση της πίεσης:

Η αύξηση της πίεσης, πέραν των 191 Kbar οδηγεί σε μη-υδροστατικές συνθήκες ή σε ανομοιόμορφη πίεση, όπως προκύπτει τόσο από τα φάσματα του δείγματος αναφοράς (GaP) όσο και από μετρήσεις σε διαφορετικά σημεία του περοβσκιτικού υλικού. Επομένως, στη συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων, η περιοχή πιέσεων $P > 190$ Kbar δεν είναι αξιοποιήσιμη για αξιόπιστες μετρήσεις.

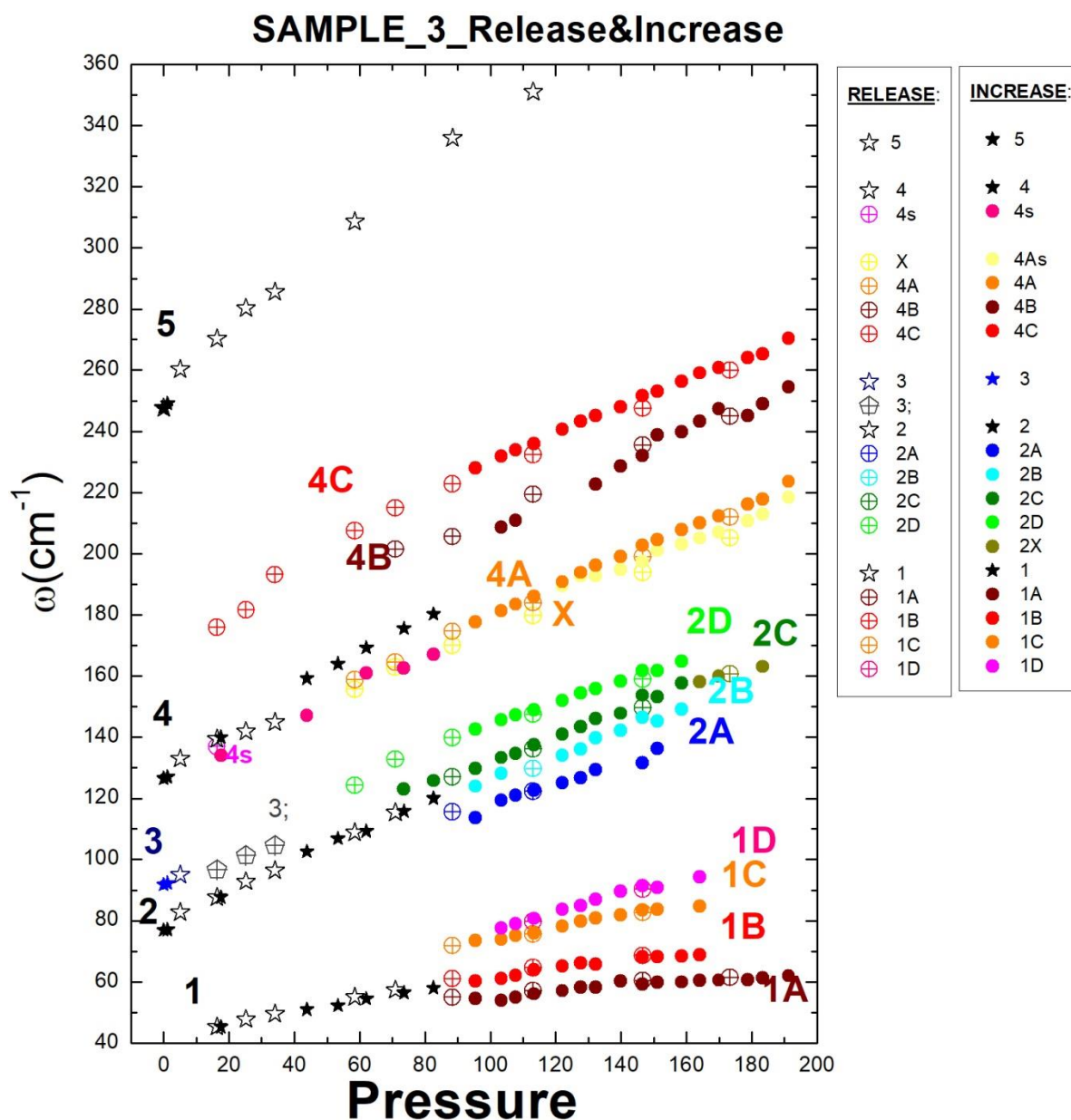
Μετά την επίτευξη αυτής της μέγιστης δυνατής πίεσης, για αυτό το πείραμα, μετρήθηκε μία ακολουθία φασμάτων κατά τη σταδιακή αποσυμπίεση του δείγματος. Παρακάτω (Εικ.3.8.α) φαίνονται τα φάσματα για αυτή την αντίστροφη διαδικασία καθώς και η γραφική παράσταση της συχνότητας συναρτήσει της πίεσης (Εικ.3.8.β). Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και τα πειραματικά σημεία που προκύπτουν απ' την αύξηση της πίεσης σε κοινό διάγραμμα με αυτά της μείωσης (Εικ.3.9).



Εικόνα 3.8. (α) Φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 σε μειούμενες τιμές πιέσεων. (β) Γραφική παράσταση της συχνότητας φωνονίων σε συνάρτηση με την υδροστατική πίεση.

Όπως φαίνεται από τις ακολουθίες φασμάτων, οι μεταβολές που παρατηρούνται κατά την αύξηση της πίεσης είναι πλήρως αντιστρεπτές. Η αντιστρεπτότητα, αφορά τόσο την απάνοδο στο φάσμα συνθηκών περιβάλλοντος, μετά την πλήρη χαλάρωση της πίεσης, όσο και την εξέλιξη των περισσότερων φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών στις ενδιάμεσες πιέσεις, και κατά τις δύο φορές (απουσία υστέρησης), (μερικές εξαιρέσεις, όπως, π.χ., η συμπεριφορά της 4C, περιγράφονται στη συνέχεια). Συγκεκριμένα, κατά την αποσυμπίεση, από τα 173.3 Kbar μέχρι και τα περίπου 88.4 Kbar, αρχίζουν να εμφανίζονται πάλι οι κορυφές 1A-1D, 2A-2D, 4A-4C ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η ένταση της κορυφής 4. Κάτω από τα 88.4 Kbar και περίπου μέχρι τα 25.2 Kbar, αλλάζει πάλι σταδιακά η μορφή του φάσματος και μπορούμε να πούμε ότι αυτή είναι η περιοχή πιέσεων όπου το φάσμα εμφανίζει πλέον τις κορυφές 1,2,4 και 4s. Παρόλα αυτά σε αυτή την περιοχή πιέσεων, δεν είναι τόσο διακριτή η 4s καθώς και η κορυφή 3. Εντούτοις, παρατηρούμε ότι η

κορυφή 4C είναι παρατηρήσιμη μέχρι και τα 16.3 Kbar, κάτι που δεν παρατηρείται κατά την συμπίεση.



Εικόνα 3.9. Γραφική παράσταση της συχνότητας φωνονίων σε συνάρτηση με την υδροστατική πίεση. Τα «ανοικτά» σημεία αντιστοιχούν στα φάσματα Raman κατά την μείωση της πίεσης και τα «κλειστά» σημεία στα φάσματα Raman κατά την αύξηση της πίεσης.

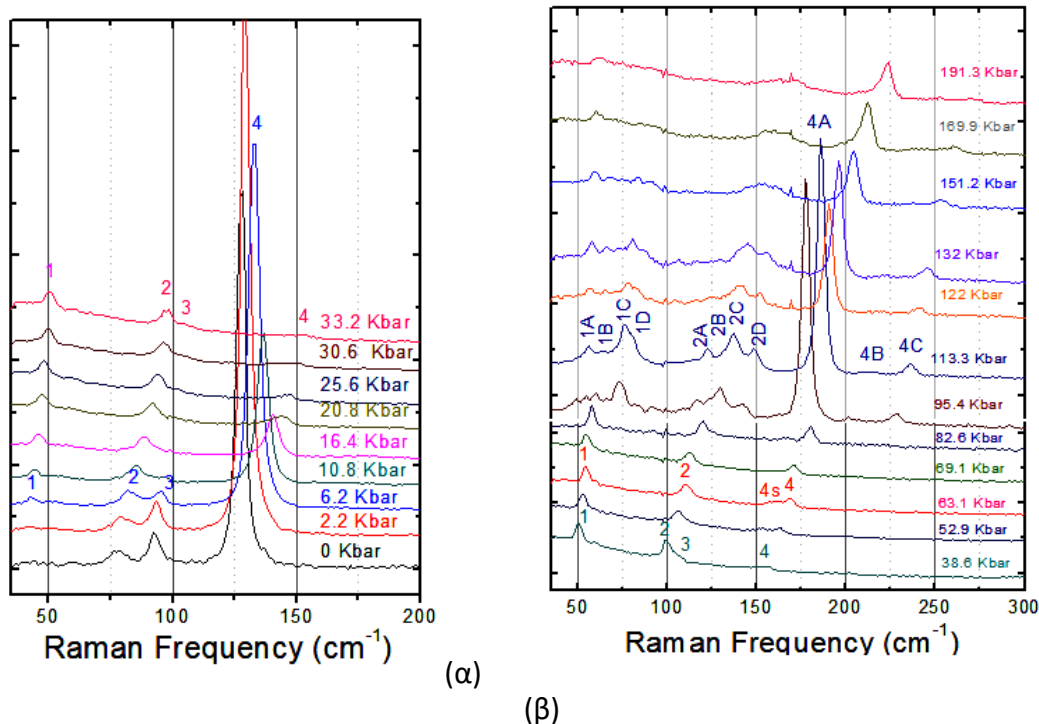
Η γραφική παράσταση της συχνότητας συναρτήσει της πίεσης, της εικόνας 3.9. μας δείχνει ότι για όλες τις κορυφές η συχνότητα μειώνεται γραμμικά με την πίεση. Μάλιστα οι ευθείες που προκύπτουν από τα πειραματικά σημεία στην περίπτωση

της αποσυμπίεσης φαίνεται να παρουσιάζουν την ίδια κλίση με αυτές που προκύπτουν από τα σημεία στη περίπτωση της συμπίεσης, όπως μπορεί να δει κανείς από την κοινή τους γραφική παράσταση.

iv. Σύνοψη αποτελεσμάτων και Συμπεράσματα:

Παρακάτω παραθέτονται, η γραφική παράσταση της συχνότητας φωνονίων συναρτήσει της πίεσης που συμπεριλαμβάνει τα δεδομένα κι από τα τρία πειράματα (Εικόνα 3.11) καθώς και επιλεγμένα φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 σε αυξανόμενες τιμές πιέσεων (Εικόνα 3.10). Συνοψίζοντας λοιπόν, το φάσμα του Cs_2SnI_6 , παρουσιάζει δύο σημαντικές μεταβολές στις τιμές πιέσεων, ~ 33.2 Kbar και ~ 82.6 Kbar (διακεκομμένες γραμμές στην Εικ.3.11).

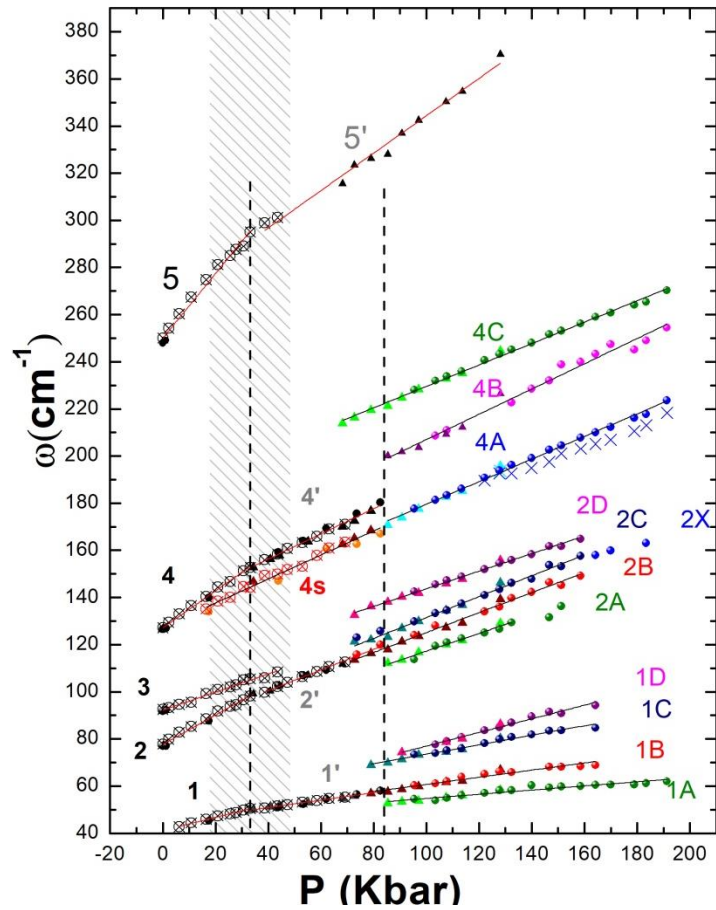
Με βάση την παρατήρηση των φασμάτων Raman, το Cs_2SnI_6 εμφανίζει πέντε κορυφές σε μικρές πιέσεις τις 1,2,3,4 πρώτης τάξης κορυφές και την δευτερεύουσα κορυφή 5 (2ης τάξης της κορυφής 4, βλ. παρακάτω), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.10.α. Οι 2,3,4 και 5 αντιστοιχούν στους ενεργούς κατά Raman τρόπους, $\delta(\text{F}_{2g})=78\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{E}_g)=92\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{A}_{1g})=126\text{cm}^{-1}$ και $2\nu(\text{A}_{1g})=250\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα, όπως αναφέρονται στην ενότητα 3.2, και η κορυφή 1 που είναι ανιχνεύσιμη μετά τα 5 Kbar αντιστοιχεί στον πλεγματικό τρόπο $\nu^1(\text{F}_{2g})$. Η κορυφή 4 έχει την μεγαλύτερη ένταση και μάλιστα είναι 15 φορές μεγαλύτερη από την κορυφή 3 που είναι η δεύτερη ισχυρότερη κορυφή. **Για πιέσεις μικρότερες των 82.6 Kbar** τα φάσματα χαρακτηρίζονται από τις εξής μεταβολές (γραμμοσκιασμένη περιοχή στην εικόνα 3.11): Η κορυφή 3 αρχίζει να εξασθενεί από σχετικά μικρές πιέσεις (~ 6.2 Kbar) και περίπου στα 43.6 Kbar δεν είναι πλέον ενεργή κατά Raman. Η 4 επίσης εξασθενεί βαθμιαία καθώς αυξάνεται η πίεση και στα 82.6 Kbar παύει να υπάρχει. Περίπου στα 16.4 Kbar εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή, 4s, σε λίγο χαμηλότερη συχνότητα από την 4 και διατηρείται μέχρι τα ~ 80 Kbar. Οι κορυφές 4 και 4s σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι αρκετά διακριτές μεταξύ τους.



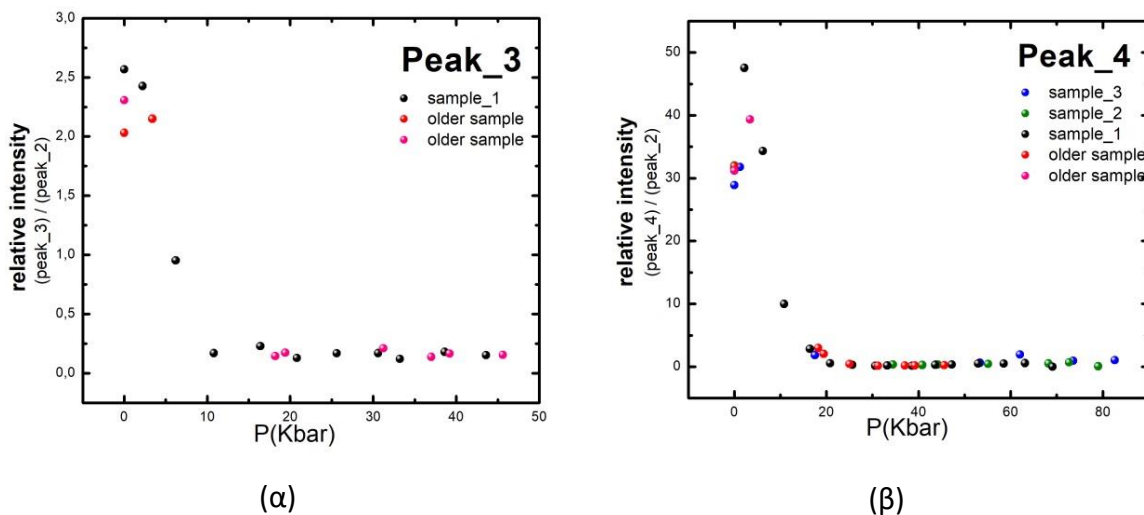
Εικόνα 3.10. Επιλεγμένα φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 σε αυξανόμενες τιμές πιέσεων. **(α)** από 0 έως 33.2 Kbar **(β)** από 38.6 έως 191.3 Kbar.

Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων αυτών σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση της σχετικής έντασης της κορυφής 3 καθώς και της 4 συναρτήσει της πίεσης (Εικ.3.12). Για την σχεδίαση αυτών, χρησιμοποιήθηκε η κορυφή 2 ως κορυφή αναφοράς αφού η έντασή της παραμένει σταθερή, όπως φαίνεται από τα φάσματα (Εικ.3.10). Όπως παρατηρείται και στην εικόνα 3.12 η σχετική ένταση των δύο αυτών κορυφών φθίνει καθώς αυξάνεται η πίεση. Η μείωση της έντασής τους παρατηρείται περίπου μέχρι τα 20 Kbar, ενώ διατηρείται σταθερή και σε πολύ χαμηλή τιμή (οριακά πάνω από το όριο ανίχνευσης) για περαιτέρω αύξηση της πίεσης, και σταδιακά προσεγγίζουν το όριο του υποβάθρου.

Παρατηρείται επίσης ότι το φάσμα του Cs_2SnI_6 κατά τη συμπίεση παρουσιάζει αύξηση του υποβάθρου ελαστικής σκέδασης, το οποίο μεγιστοποιείται στα 33 Kbar.



Εικόνα 3.11. Η γραφική παράσταση της συχνότητας φωνονίων σε συνάρτηση με την υδροστατική πίεση που προκύπτει από το σύνολο των πειραματικών δεδομένων. Τα σύμβολα \square αντιστοιχούν στα δεδομένα της 1^{ης} σειράς μετρήσεων, τα \blacktriangle στα δεδομένα της 2^{ης} σειράς και τα \bullet στα δεδομένα της 3^{ης} σειράς.



Εικόνα 3.12. Σχετική ένταση **(α)** της κορυφής «3» και **(β)** της κορυφής «4» σε συνάρτηση με την υδροστατική πίεση για τα φάσματα Raman του Cs_2SnI_6 .

Από την γραφική παράσταση της εικόνας 3.11 ($\omega=f(P)$) φαίνεται ότι οι συχνότητες των κορυφών 1, 2, 4 και της δευτερεύουσας κορυφής 5, αυξάνουν γραμμικά με την πίεση μέχρι και τα ~ 33.2 Kbar και από τα 33.2 Kbar μέχρι τα 82.6 Kbar συνεχίζουν να αυξάνουν γραμμικά αλλά με μικρότερη κλίση (κορυφές 1', 2', 4', 5' αντίστοιχα). Η κορυφή 5' συνεχίζει να είναι ορατή και σε μεγαλύτερες πιέσεις (έως ~ 128.1 Kbar). Οι κλίσεις ($d\omega/dP$) των ευθειών αυτών, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω γραμμικής προσαρμογής, παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) μαζί με τις αντίστοιχες συχνότητες για μηδενική πίεση ω_0 και τους λόγους κλίσης προς συχνότητα σε μηδενική πίεση, $(1/\omega_0)(d\omega/dP)$ (ανηγμένες κλίσεις). Με βάση τις τιμές ω_0 του Πίνακα 3, η συχνότητα του φωνονίου $\nu^L(F_{2g})$, η οποία δεν είναι ανιχνεύσιμη στο 1 bar (περιβάλλον), προβλέπεται να είναι σε συχνότητα $\omega_0 = 41 \text{ cm}^{-1}$.

Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της τιμής της πίεσης όπου συμβαίνει η πρώτη μεταβολή, δηλαδή αλλάζει η κλίση της ευθείας $\omega=f(P)$ κάθε κορυφής, πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία: Για κάποια πιθανή τιμή της κρίσιμης πίεσης όπου θεωρήθηκε ότι συμβαίνει η μεταβολή, υπολογίστηκαν οι κλίσεις των δύο ευθειών και βρέθηκε το συνολικό σφάλμα αυτών των κλίσεων. Με την επανάληψη της διαδικασίας για κάποιες ακόμα πιθανές τιμές κρίσιμης πίεσης, τελικά θεωρήθηκε ότι η πιο έγκυρη είναι αυτή στην οποία οι κλίσεις έχουν το μικρότερο συνολικό σφάλμα. Με βάση αυτή τη διαδικασία, το σημείο αλλαγής κλίσης προσδιορίζεται στα ~ 33.2 Kbar για τις κορυφές 1, 4 και 5 και στα ~ 34.4 Kbar για την κορυφή 2.

Οι φασματικές μεταβολές που παρατηρούνται από τα 20 έως τα 42 Kbar (έντονη μείωση έντασης των κορυφών 3 και 4, εμφάνιση της 4s και ενίσχυση του ελαστικού υποβάθρου), φανερώνουν μια βαθμιαία μεταβολή φάσης σε αυτή την περιοχή πιέσεων (ειδικότερα στα 33 Kbar μεγιστοποιείται και το υπόβαθρο των φασμάτων). Η μείωση της κλίσης στα ~ 33.2 Kbar ενισχύει το συμπέρασμα αυτό, καθώς πιθανόν να οφείλεται στη μεταβολή της συμπιεστότητας του δείγματος, σε αυτή την τιμή της πίεσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από μετρήσεις του δείγματος με σκέδαση ακτίνων-Χ που σχολιάζονται στην ενότητα 3.3.1.v.

Από τα 82.6 Kbar και πάνω εμφανίζονται πολλές κορυφές και το φάσμα αλλάζει τελείως μορφή (Εικ. 3.10.β). Από όλες αυτές τις νέες κορυφές, τις πλέον ευδιάκριτες τις ονομάσαμε 1A, 1B, 1C, 1D (αυτές που εμφανίζονται στην περιοχή της 1), 2A, 2B, 2C, 2D (αυτές που εμφανίζονται στην περιοχή της 2) και 4A, 4B, 4C (αυτές που εμφανίζονται στην περιοχή των 4 και 4s). Σε πολύ υψηλές πιέσεις (>132.3 Kbar) όλες αυτές οι κορυφές αρχίζουν να εξαφανίζονται (συμπεριφορά η οποία είναι τυπική για πειράματα υψηλών πιέσεων) και σιγά-σιγά στο φάσμα του Cs₂Snl₆ μπορεί κανείς να διακρίνει με σιγουριά μόνο την 1A και τις 4A, 4B, 4C. Οι συχνότητες των κορυφών 1A-1D, 2A-2D και 4A-1C, αυξάνονται γραμμικά με την πίεση (Εικ.3.11) κι οι κλίσεις των γραφικών τους παραστάσεων $\omega=f(P)$ καθώς κι αντίστοιχες συχνότητες για μηδενική πίεση ω_0 και οι ανηγμένες κλίσεις, $(1/\omega_0)(d\omega/dP)$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Η απότομη μεταβολή στα φασματικά χαρακτηριστικά με την εμφάνιση πολλών νέων κορυφών μετά τα 82 Kbar αποτελεί σαφή ένδειξη μεταβάσης φάσης του περοβσκίτη σε αυτή την πίεση.

Επιπλέον στον Πίνακα 2, που παρουσιάζεται παραπάνω, φαίνεται με λεπτομέρεια σε ποιά τιμή της πίεσης εμφανίζεται πρώτη φορά κάθε κορυφή και ποια είναι η αντίστοιχη συχνοτήτά της σε αυτή την πίεση. Στον Πίνακα 2 οι κορυφές με ονόματα 1', 2', 4', 5' αναφέρονται στις κορυφές Raman 1,2,4 και 5 αντίστοιχα, που όμως η γραμμική εξάρτηση της συχνότητάς τους από την πίεση παρουσιάζει μικρότερη κλίση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Η τιμή της πίεσης στην οποία εμφανίζεται πρώτη φορά η κάθε κορυφή Raman κι η αντίστοιχη της συχνότητα για το Cs₂SnI₆.

Peak	P (Kbar)	ω (cm ⁻¹)	Peak	P (Kbar)	ω (cm ⁻¹)	Peak	P (Kbar)	ω (cm ⁻¹)
						1A	85.4	52.6
1	6.2	42.7	1'	34.4	50.1	1B	79.0	56.8
						1C	79.0	68.9
						1D	90.7	74.3
						2A	85.4	112.1
2	0	77.3*	2'	38.6	99.8	2B	72.7	113.6
						2C	72.7	121.3
						2D	72.7	132.6
3	0	92.1*						
4	0	126.8*	4'	34.4	152.8			
4s	16.4	135.2				4A	85.4	28.1
						4B	85.4	26.8
						4C	68.2	21.2
5	0	248.8*	5'	38.6	298.9			

*μέση τιμή της συχνότητας ω από τα τρία πειράματα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Οι κλίσεις των γραφικών παραστάσεων $\omega=f(P)$, οι τιμές συχνοτήτων για P=0, ω_0 κι οι αντίστοιχες ανηγμένες κλίσεις για το Cs₂SnI₆.

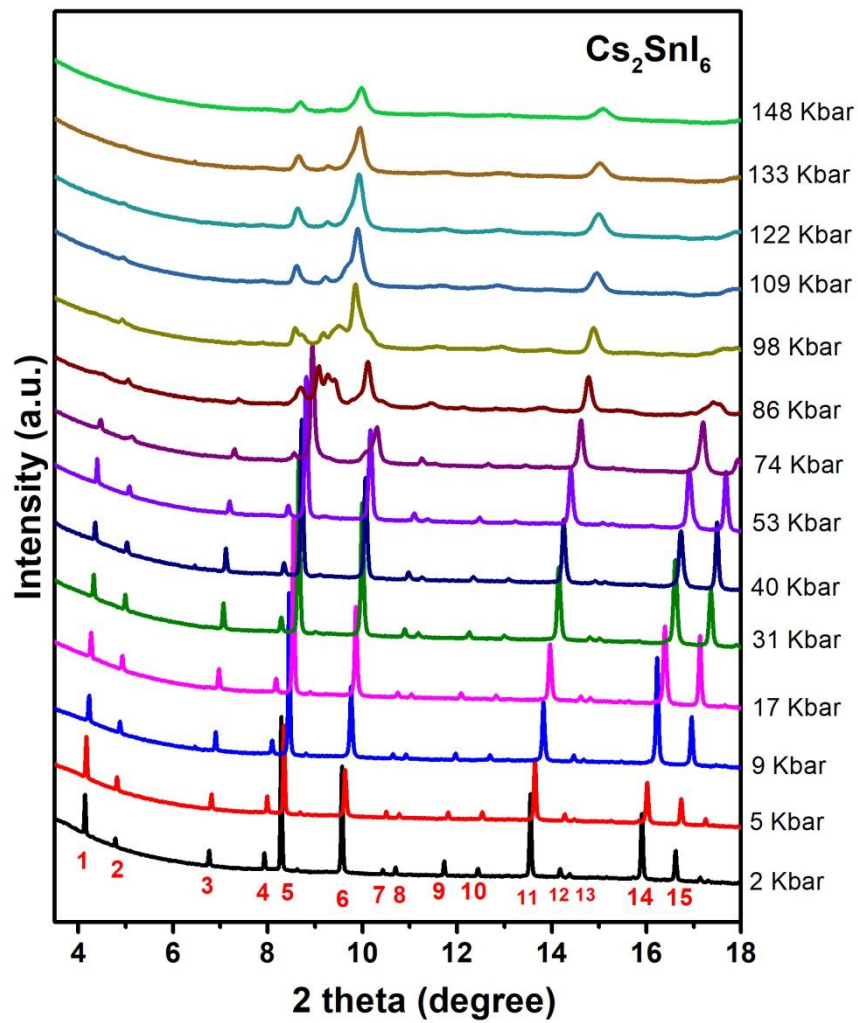
Peak	ω_0 (cm ⁻¹)	d ω /dP (cm ⁻¹ /Kbar)	(1/ ω_0)(d ω /dP) (10 ⁻⁴ Kbar ⁻¹)	Peak	ω_0 (cm ⁻¹)	d ω /dP (cm ⁻¹ /Kbar)	(1/ ω_0)(d ω /dP) (10 ⁻⁴ Kbar ⁻¹)
1	41.1±0.3	0.279±0.014	67.9	1A	45.9±0.8	0.088±0.006	19.2
1'	44.5±0.3	0.158±0.006	35.5	1B	45.5±1.1	0.152±0.009	33.4
				1C	53.4±0.9	0.202±0.008	37.8
				1D	48.1±1.3	0.289±0.011	59.7
2	77.7±0.3	0.624±0.016	80.3	2A	79.4±1.9	0.379±0.017	47.7
2'	83.0±0.7	0.438±0.012	52.8	2B	82.8±1.3	0.424±0.011	51.2
				2C	87.2±1.2	0.443±0.010	50.8
				2D	106.4±0.8	0.373±0.007	35.1
3	92.2±0.3	0.384±0.011	41.6				
4	127.1±0.3	0.786±0.018	61.8	4A	131.6±1.0	0.480±0.007	36.5
4'	134.9±0.8	0.536±0.014	39.7	4B	153.5±2.4	0.536±0.017	34.9
4s	127.5±0.9	0.509±0.016	39.9	4C	184.2±0.8	0.454±0.006	24.6
5	250.0±0.8	1.372±0.046	54.9				
5'	265.0±2.7	0.794±0.031	30.0				

v. Σκέδαση ακτίνων-Χ:

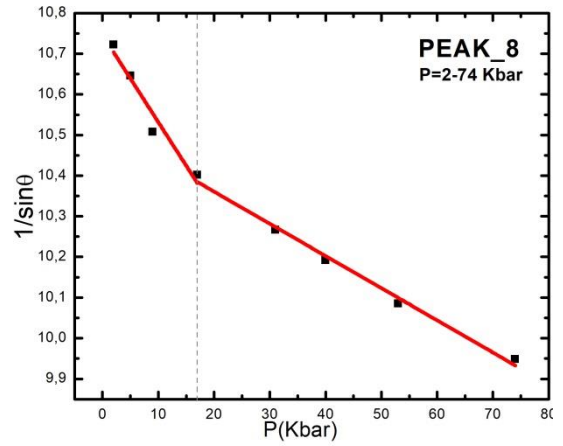
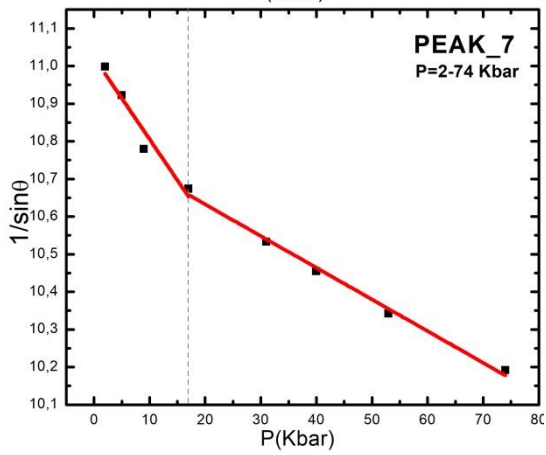
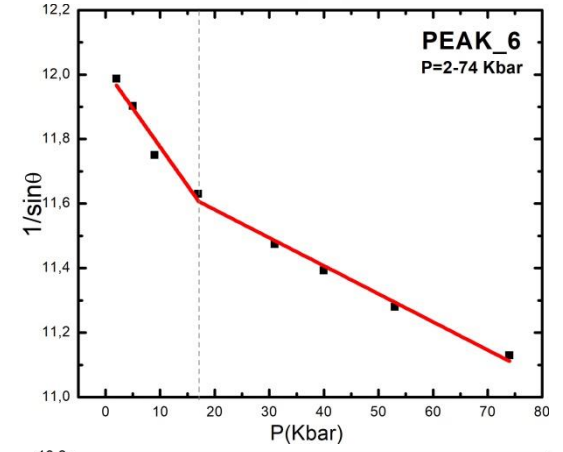
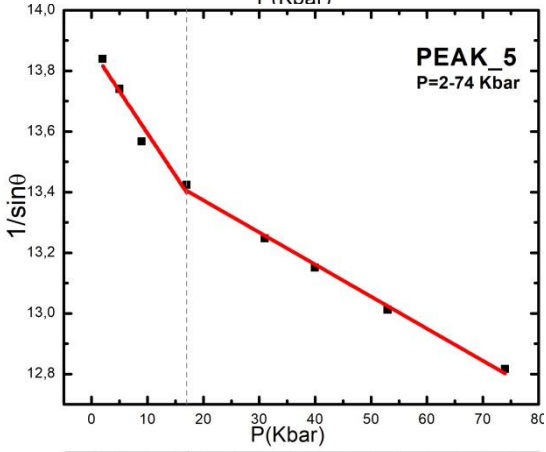
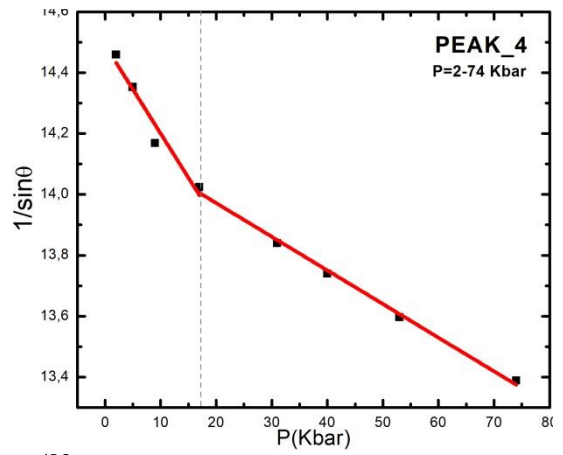
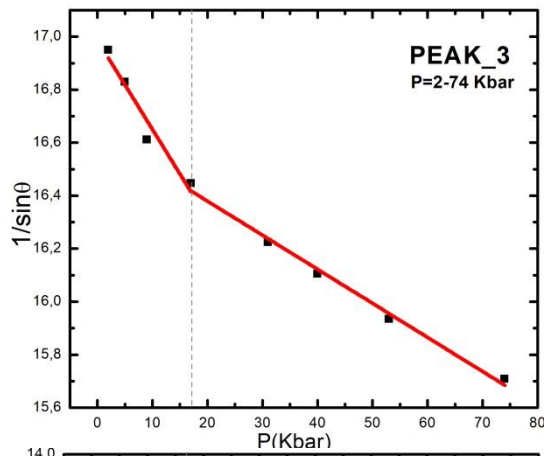
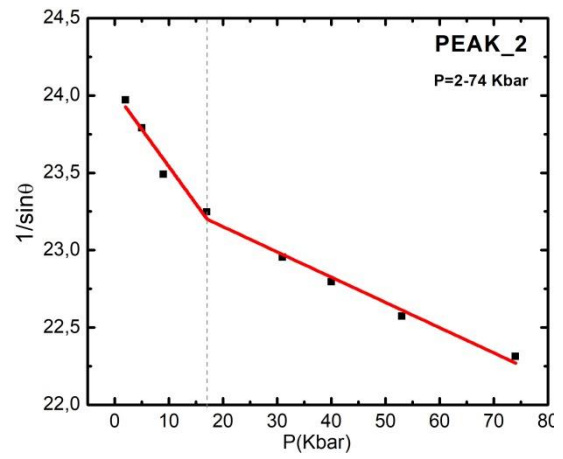
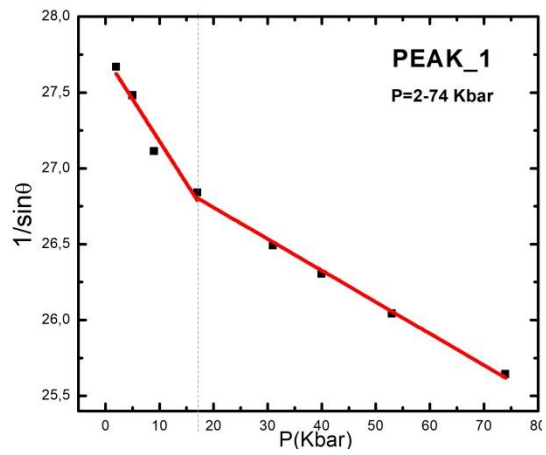
Η μελέτη του περοβσκίτη Cs_2SnI_6 με φασματοσκοπία Raman φανερώνει πως το δείγμα παρουσιάζει ενδιαφέρουσες δομικές μεταβολές υπό την αύξηση της πίεσης. Για την επιβεβαίωση των παραπάνω συμπερασμάτων και για περαιτέρω κατανόηση των δομικών αλλαγών παραθέτονται συμπληρωματικά δεδομένα από την μελέτη του Cs_2SnI_6 με σκέδαση ακτίνων-Χ [6]. Παρακάτω φαίνονται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ του Cs_2SnI_6 σε τιμές αυξανόμενης πίεσης, από τα 20 Kbar έως τα 148 Kbar (Εικ.3.13) για τον περοβσκίτη

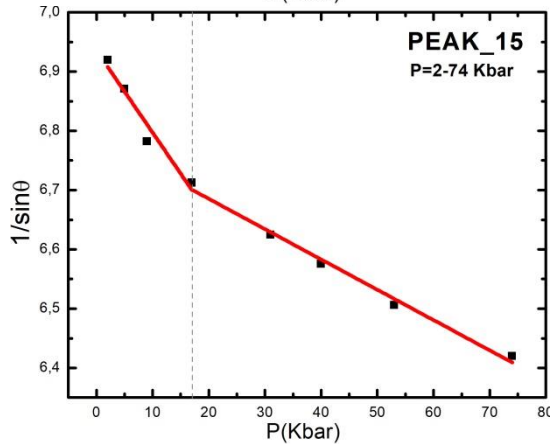
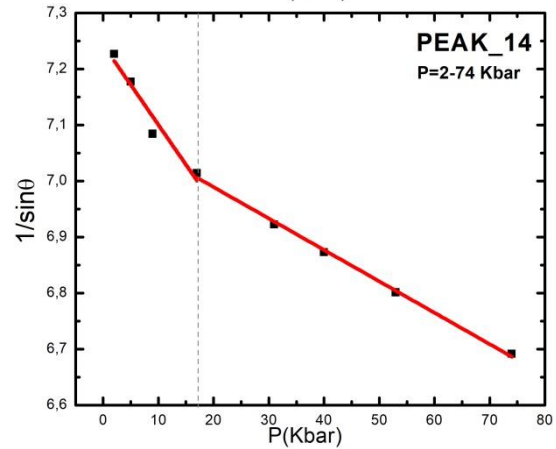
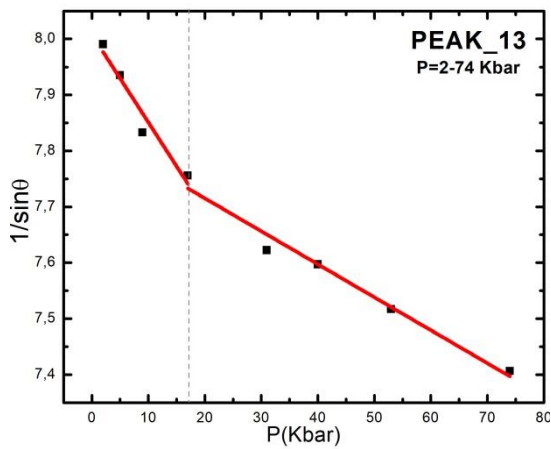
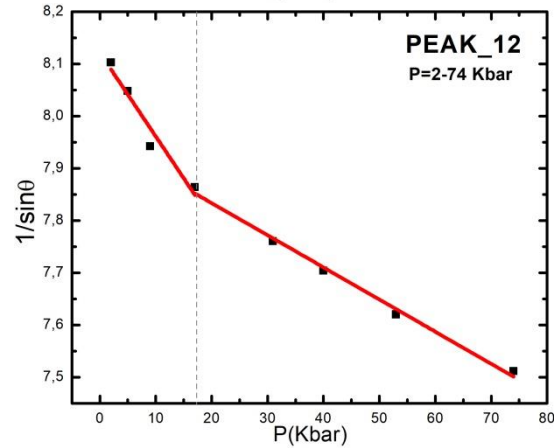
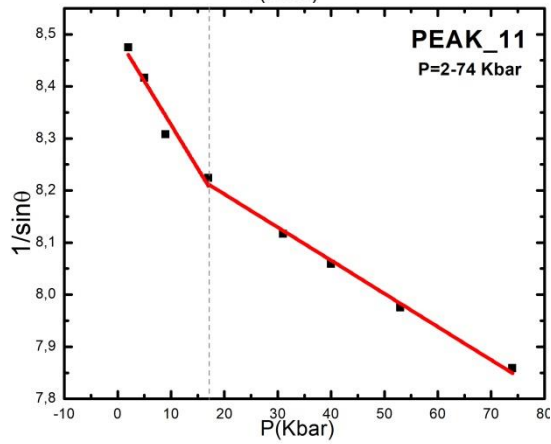
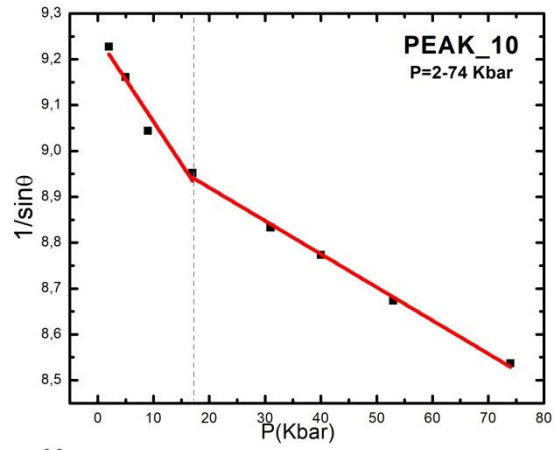
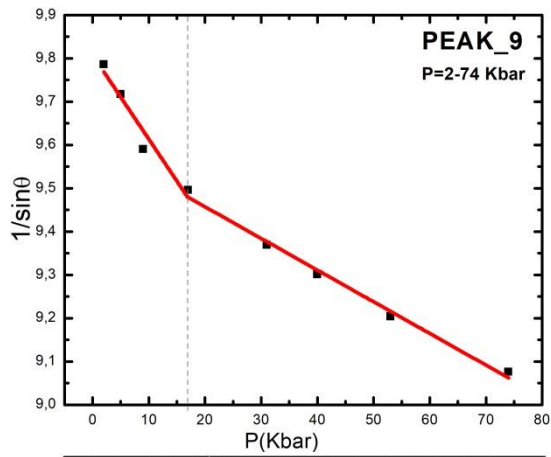
Οι ισχυρότερες κορυφές των διαγραμμάτων περίθλασης αριθμήθηκαν από το 1 έως το 15 για λόγους ευκολίας περιγραφής των αποτελεσμάτων, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.13. Το περιθλασίγραμμα του Cs_2SnI_6 διατηρεί την ίδια μορφή έως και την πίεση των 74 Kbar και κάθε κορυφή μετατοπίζεται προς υψηλότερες γωνίες καθώς αυξάνεται η πίεση. Αυτή η μετατόπιση των κορυφών αποτελεί λογική συνέπεια της αύξησης της πίεσης καθώς κατά την συμπίεση του υλικού αναμένεται η μείωση της απόστασης, d , μεταξύ των γειτονικών κρυσταλλικών επιπέδων που ανήκουν στην ίδια ομάδα. Επομένως με βάση το νόμο του Bragg ($2d\sin\theta=\lambda$) είναι λογικό η κάθε κορυφή να εμφανίζεται σε όλο και μεγαλύτερη γωνία περίθλασης, θ .

Οι παρακάτω γραφικές παραστάσεις του $\frac{1}{\sin\theta} = \frac{2}{\lambda}d$ συναρτήσει της πίεσης, P , για τις ισχυρότερες κορυφές των διαγραμμάτων (Εικ. 3.14), παρέχουν λεπτομερέστερα συμπεράσματα σχετικά με τη μείωση της απόστασης d λόγω συμπίεσης. Οι κλίσεις των γραφικών αυτών καθώς κι η οριακή πίεση, στην οποία παρατηρείται η μείωση της κλίσης καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).



Εικόνα 3.13. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του Cs_2SnI_6 για τιμές αυξανόμενης πίεσης [6].





Εικόνα 3.14. Γραφικές παραστάσεις του $\frac{1}{\sin\theta}$ συναρτήσει της πίεσης P, (από 2 έως 74 Kbar) για τις δεκαπέντε ισχυρότερες κορυφές (κορυφές 1-15) των διαγραμμάτων περιθλασης του Cs₂SnI₆.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Οι δύο διαφορετικές κλίσεις της γραφικής παράστασης $\frac{1}{\sin\theta} = f(P)$ κάθε κορυφής του περιθλασιγράμματος ακτίνων-Χ για το Cs_2SnI_6 . Για κάθε κορυφή καταγράφεται η τιμή της πίεσης όπου αλλάζει η κλίση.

PEAK	threshold pressure [Kbar]	Slope_a	Slope_b
1	17	-0.0556 ± 0.0089	-0.0208 ± 0.0007
2	17	-0.0482 ± 0.0074	-0.0163 ± 0.0011
3	17	-0.0337 ± 0.0054	-0.0129 ± 0.0006
4	17	-0.0290 ± 0.0045	-0.0111 ± 0.0004
5	17	-0.0278 ± 0.0041	-0.0106 ± 0.0004
6	17	-0.0238 ± 0.0036	-0.0087 ± 0.0005
7	17	-0.0218 ± 0.0035	-0.0084 ± 0.0004
8	17	-0.0214 ± 0.0034	-0.0079 ± 0.0004
9	17	-0.0194 ± 0.0031	-0.0073 ± 0.0004
10	17	-0.0184 ± 0.0028	-0.0072 ± 0.0002
11	17	-0.0168 ± 0.0026	-0.0064 ± 0.0003
12	17	-0.0160 ± 0.0026	-0.0062 ± 0.0003
13	17	-0.0157 ± 0.0025	-0.0059 ± 0.0005
14	17	-0.0143 ± 0.0023	-0.0056 ± 0.0002
15	17	-0.0139 ± 0.0021	-0.0051 ± 0.0003

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, η απόσταση d μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της πίεσης με αλλαγή στην κλίση στην πίεση των 17 Kbar. Συγκεκριμένα, για πιέσεις μέχρι τα ~17 Kbar η γραφική παράσταση παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση από ότι για μεγαλύτερες πιέσεις. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη αλλαγής στην ελαστική συμπεριφορά του υλικού σε πίεση περίπου στα 17 Kbar, δηλαδή για πίεση μεγαλύτερη των 17 Kbar ο περοβοκίτης χαρακτηρίζεται από μικρότερη συμπιεστότητα. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής μελέτης Raman του Cs_2SnI_6 , όπου όμως η μεταβολή της συμπιεστότητας του δείγματος βρέθηκε στα 32.2 Kbar δηλαδή σε σχεδόν διπλάσια τιμή της πίεσης.

Σημειώνεται ότι, οι γραφικές παραστάσεις της Εικ.3.14 θεωρήθηκε ότι αποτελούνται από δύο σκέλη ευθειών με διαφορετικές κλίσεις, και όχι από μία παραβολή, έπειτα από σύγκριση της προσαρμογής των πειραματικών σημείων σε αυτές τις δύο περιπτώσεις. Ως μέτρο ποιότητας προσαρμογής χρησιμοποιήθηκαν οι

ποσότητες χ^2 και χ'^2 για την παραβολική και την γραμμική προσαρμογή, αντίστοιχα οι οποίες ορίζονται ως:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^8 (y_i - f(x_i))^2 \text{ όπου: } f(x_i) = A + Bx_i + Cx_i^2, i = 1 \dots 8 \text{ και}$$

$$\chi'^2 = \sum_{i=1}^4 (y_i - f_1(x_i))^2 + \sum_{i=5}^8 (y_i - f_2(x_i))^2$$

$$\text{όπου: } f_1(x_i) = \alpha_1 + \beta_1 x_i, i = 1 \dots 4 \text{ κ' } f_2(x_i) = \alpha_2 + \beta_2 x_i, i = 5 \dots 8$$

$$\text{με } x_i = P_i \text{ και } y_i = 1/\sin\theta_i$$

Με την σύγκριση αυτών των ποσοτήτων βρέθηκε ότι η τιμή χ'^2 είναι μικρότερη από την χ^2 για κάθε γραφική παράσταση, επομένως η καλύτερη προσαρμογή είναι η γραμμική. Οι τιμές των μέτρων προσαρμογής χ'^2 και χ^2 που συγκρήθηκαν, για τις κορυφές 5,6,11 και 14 παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5:

Μέτρο αξιοπιστίας/ποιότητας της προσαρμογής της γραφικής παράστασης $\frac{1}{\sin\theta} = f(P)$

	χ'^2 Γραμμική προσαρμογή	χ^2 Παραβολική προσαρμογή
PEAK_5	0,00436	0,01353
PEAK_6	0,00355	0,00963
PEAK_11	0,00179	0,00512
PEAK_14	0,00129	0,00397

Στα 86 Kbar το διάγραμμα περιθλασης του περοσβκίτη παρουσιάζει έντονη αλλαγή στην μορφή του και δεν διακρίνονται πλέον οι κορυφές 1 έως 15. Από τα 86 Kbar μέχρι και τα 148 Kbar τα περιθλασιγράμματα χαρακτηρίζονται από χαμηλότερης έντασης κορυφές. Επίσης σε αυτή την περιοχή πιέσεων η μετατόπιση των κορυφών με την αύξηση της πίεσης είναι ασθενέστερη. Η ασυνεχής μεταβολή των διαγραμμάτων περιθλασης υποδηλώνει ότι στα 86 Kbar ο περοσβκίτης παρουσιάζει δομική μετάβαση φάσης. Το συμπέρασμα αυτό είναι επίσης σύμφωνο με τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα φάσματα Raman, τα οποία φανέρωσαν μια μετάβαση φάσης του υλικού σε πίεση ~82.6 Kbar.

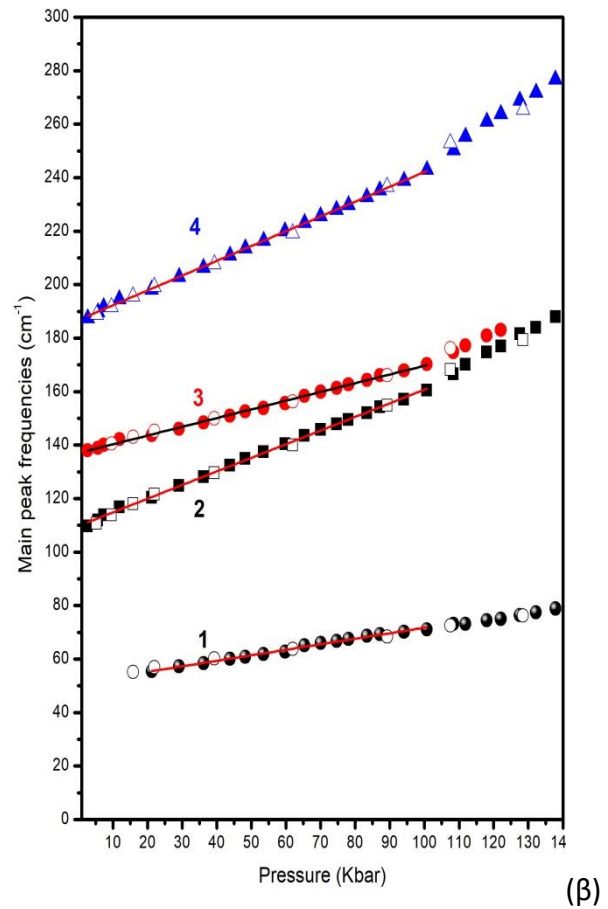
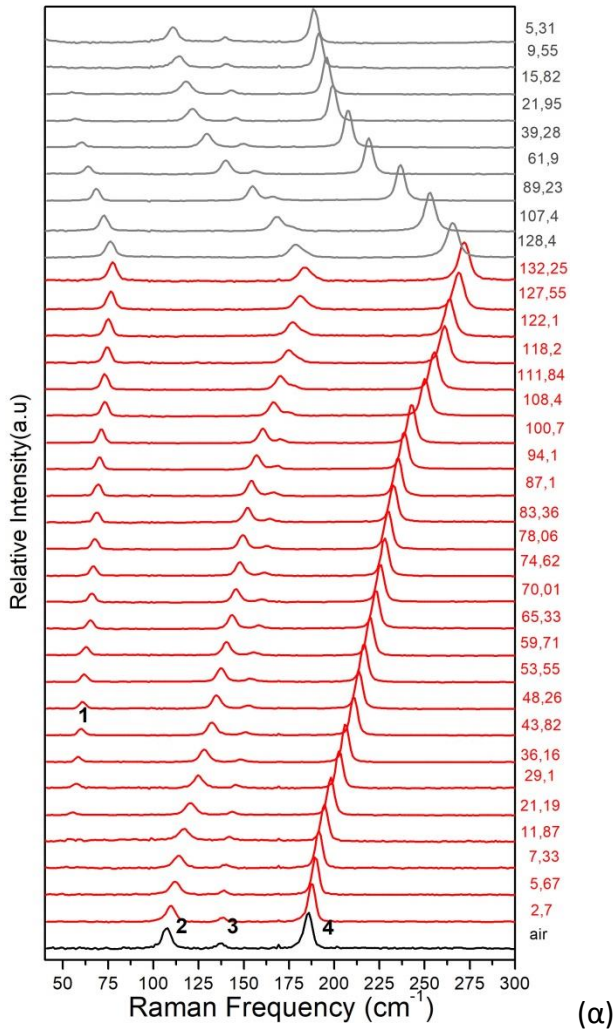
Το γεγονός ότι, στη φάση υψηλής πίεσης, το υλικό παρουσιάζει και φάσματα Raman με περισσότερες κορυφές και περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ με περισσότερες κορυφές περίθλασης, είναι σαφής ένδειξη ότι η φάση υψηλής πίεσης χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη συμμετρία, σε σχέση με τη φάση χαμηλής πίεσης.

3.3.2. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnBr_6

Το πείραμα επαναλήφθηκε με δείγμα τον περοβσκίτη Cs_2SnBr_6 , τόσο κατά την συμπίεσή του μέχρι τα 132.3 Kbar, όσο και κατά την αποσυμπίεσή του (Εικ.3.15.α). Τα φάσματα του Cs_2SnBr_6 χαρακτηρίζονται από τρεις κορυφές (#2,3,4) που αντιστοιχούν στους τρόπους ταλάντωσης $\delta(\text{F}_{2g})=106\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{E}_g)=136\text{cm}^{-1}$ και $\nu(\text{A}_{1g})=185\text{cm}^{-1}$ και για πιέσεις πάνω από τα 20 Kbar εμφανίζεται κι η κορυφή #1 που αντιστοιχεί στο φωνόνιο $\nu^{\text{L}}(\text{F}_{2g})$. Τα φάσματα, όπως φαίνεται διατηρούν την ίδια αρχική μορφή σε όλες τις τιμές πιέσεων είτε κατά την συμπίεση είτε κατά την αποσυμπίεση. Και σε αυτό το υλικό, η συμπεριφορά είναι η αναμενόμενη, (αύξηση συχνοτήτων με αυξανόμενη πίεση, και αντίστροφα), τώρα όμως δεν υπάρχει καμία ένδειξη μεταβολής φάσης. Μέχρι τα 100Kbar, οι συχνότητες των κορυφών του αυξάνονται γραμμικά με την πίεση, όπως βλέπουμε και στην παρακάτω γραφική παράσταση (Εικ.3.15.β). Στην ίδια γραφική παράσταση, περιλαμβάνονται τα σημεία που προκύπτουν κατά την μείωση της πίεσης, τα οποία ακολουθούν την αντίστροφη πορεία από τα σημεία που αντιστοιχούν στην συμπίεση. Τα αποτελέσματα αυτά μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η δομή του Cs_2SnBr_6 δεν επηρεάζεται από την πίεση και ο συγκεκριμένος περοβσκίτης δεν παρουσιάζει μεταβολή φάσης λόγω πίεσης. Παρατηρείται επίσης αύξηση του υποβάθρου ελαστικής σκέδασης (elastic background), όπως και στο προηγούμενο δείγμα, από τα ~15 Kbar, η οποία είναι μικρότερη από ότι στην περίπτωση του Cs_2SnI_6 .

Οι κλίσεις ($d\omega/dP$) των ευθειών που προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα, για κάθε κορυφή, καθώς και οι αντίστοιχες συχνότητες για μηδενική πίεση ω_0 , περιλαμβάνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6). Όπως προκύπτει από τις τιμές ω_0 , η κορυφή χαμηλότερης συχνότητας ($\nu^{\text{L}}(\text{F}_{2g})$), η οποία δεν παρατηρείται πειραματικά σε πίεση περιβάλλοντος, προβλέπεται στη συχνότητα 51.1cm^{-1} .

Μάλιστα σε αυτή τη συχνότητα ακριβώς παρατηρείται η κορυφή 1 του Cs_2SnCl_6 , με βάση το φάσμα Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος ($\nu^1(\text{F}_{2g})=51\text{cm}^{-1}$) [4]. Ο πίνακας, συμπεριλαμβάνει και τις ανηγμένες κλίσεις $(1/\omega_0)(d\omega/dP)$, για κάθε κορυφή.



Εικόνα 3.15 (α) Φάσματα Raman του Cs_2SnBr_6 , κατά την συμπίεση (κόκκινα) και κατά την αποσυμπίεση (γκρι). **(β)** Γραφική παράσταση της συχνότητας των τεσσάρων κορυφών του Cs_2SnBr_6 , συναρτήσεως της πίεσης. Τα έγχρωμα σημεία αντιστοιχούν στην συμπίεση και τα κενά σύμβολα στην αποσυμπίεση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Οι κλίσεις των γραφικών παραστάσεων $\omega=f(P)$, οι τιμές συχνοτήτων για $P=0$, ω_0 κι οι αντίστοιχες ανηγμένες κλίσεις για το Cs_2SnBr_6 .

peak	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{Kbar}$)	$\omega_0^{-1} [d\omega/dP]$ (10^{-4}Kbar^{-1})
1	51.1±0.3	0.206±0.005	39.5
2	109.8±0.3	0.510±0.005	46.4
3	137.1±0.3	0.326±0.004	23.8
4	186.8±0.3	0.554±0.002	29.7

3.3.3. Πειραματική διερεύνηση του περοβσκίτη Cs_2SnCl_6

Ανάλογες μετρήσεις λήφθηκαν για τον περοβσκίτη Cs_2SnCl_6 με τιμές πιέσεων μέχρι και τα 169.4 Kbar. Σε αυτό το πείραμα, χρησιμοποιήθηκε τρύπα διαμέτρου 150 μm και ως δείγμα αναφοράς το GaP. Για λόγους πληρότητας των δεδομένων το πείραμα έγινε και δεύτερη φορά μέχρι τα 61.3 Kbar από όπου συνεχίστηκαν να λαμβάνονται φάσματα κατά την μείωση της πίεσης. Όλα τα φάσματα που λήφθηκαν κατά την συμπίεση αλλά και κατά την αποσυμπίεση, καθώς και η γραφική παράσταση της συχνότητας των κορυφών συναρτήσει της πίεσης, φαίνονται παρακάτω (Εικ.3.16).

Όπως φαίνεται κι από τα φάσματα, το Cs_2SnCl_6 σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζει τέσσερις κορυφές Raman που αντιστοιχούν στους τρόπους ταλάντωσης $\nu^L(F_{2g})=51\text{cm}^{-1}$, $\delta(F_{2g})=168\text{cm}^{-1}$, $\nu(E_g)=232\text{cm}^{-1}$ και $\nu(A_{1g})=309\text{cm}^{-1}$ (κορυφές #1-4 στην Εικ.3.16.α), όπως έχει βρεθεί κι από παλιότερες μετρήσεις και αναφέρεται στην ενότητα 3.2. Οι κορυφές αυτές του Cs_2SnCl_6 διατηρούνται, με την αύξηση της πίεσης και μετατοπίζονται προς υψηλότερες συχνότητες, όπως και αναμένεται. Η εντάσεις τους επίσης φαίνεται να παραμένουν σταθερές. Δεν υπάρχει, επομένως, καμία φασματοσκοπική ένδειξη για μεταβολή φάσης, σε αυτή την περιοχή πιέσεων. Το μόνο που αλλάζει στα φάσματα κατά την αύξηση της πίεσης είναι το υποβάθρο. Από τα περίπου 15 Kbar, παρατηρείται αύξηση του υποβάθρου ελαστικής σκέδασης (elastic background) όπως και στην περίπτωση του Cs_2SnI_6 , με τη διαφορά ότι το φαινόμενο εδώ είναι πιο ασθενές.

Από την γραφική παράσταση (Εικ.3.16.γ) βλέπει κανείς ότι η αύξηση της συχνότητας όλων των κορυφών παρουσιάζει γραμμική σχέση με την πίεση μέχρι τα 130.3 Kbar. Η κορυφή χαμηλότερης συχνότητας ($\nu^L(F_{2g})$) είναι η μόνη που παρουσιάζει κάποια ιδιαιτερότητα, καθώς αλλάζει η κλίση της συχνότητάς της συναρτήσει της πίεσης περίπου στα 20 Kbar. Συγκεκριμένα, η κλίση της μετά τα ~ 20 Kbar, υποτριπλασιάζεται, όπως φαίνεται κι από τις τιμές των κλίσεων του Πίνακα 7. Η μείωση της κλίσης θα μπορούσε να οφείλεται στη μεταβολή της συμπίεστότητας του δείγματος στη συγκεκριμένη τιμή της πίεσης. Μάλιστα είναι λογικό να παρατηρείται ένα τέτοιο φαινόμενο για την κορυφή #1, διότι αντιστοιχεί σε «εξωτερικό» τρόπο ταλάντωσης. Ο τρόπος χαμηλότερης συχνότητας $\nu^L(F_{2g})$ αναφέρεται στις πλεγματικές δονήσεις των Cs ως προς το άκαμπτο SnX_6 («εξωτερικός» τρόπος), σε αντίθεση με τους τρόπους $\delta(F_{2g})$, $\nu(E_g)$, $\nu(A_{1g})$ που αναφέρονται στις δονήσεις στο εσωτερικό των οκταέδρων SnX_6 κι εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συχνότητες («εσωτερικοί» τρόποι). Για μικρές λοιπόν πιέσεις η συχνότητα του «εξωτερικού» τρόπου αυξάνεται ραγδαία με την πίεση, μέχρι περίπου τα 20 Kbar.

Σημειώνεται επίσης ότι η μεταβολή συχνοτήτων για πολύ μεγάλες πιέσεις, πάνω από τα 130.3 Kbar, αποκλίνει από την γραμμική σχέση συχνότητας-πίεσης κάτι που μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι σε μεγάλες πιέσεις η τρύπα του gasket παραμορφώνεται με αποτέλεσμα να επικρατούν ανομοιογενείς ή μη-υδροστατικές συνθήκες πίεσης. Στα φάσματα του GaP υπάρχει σταδιακή μείωση της απόστασης TO - LO, που είναι αναμενόμενη λόγω της γνωστής από τη βιβλιογραφία [1] διαφοράς των αντίστοιχων κλίσεων dw/d , (η απόσταση LO - TO σε $P = 0$ είναι $37,6\text{cm}^{-1}$, σε $P=46$ Kbar είναι $36,6\text{ cm}^{-1}$,...σε $P=136$ Kbar είναι $31,4\text{ cm}^{-1}$) και σταδιακή διεύρυνση των κορυφών του (για $P=135$ Kbar το πλάτος είναι, αντίστοιχα TO:7.6 & LO:7.4 ενώ για $P=3,5$ Kbar είναι TO:5.5 & LO:4.2). Μέχρι τα 170 Kbar καταγράφονται αξιόπιστα φάσματα GaP (δηλ., με ίδια χαρακτηριστικά, ανεξάρτητα από το σημείο διέγερσης επί του δείγματος του GaP). Πάνω από αυτή την πίεση, τα φάσματα βαθμονόμησης εξαρτώνται έντονα από το σημείο εστίασης επί του GaP. Για το λόγο αυτό τα πειραματικά δεδομένα για πιέσεις άνω των 130.3 Kbar δεν λαμβάνονται υπόψη.

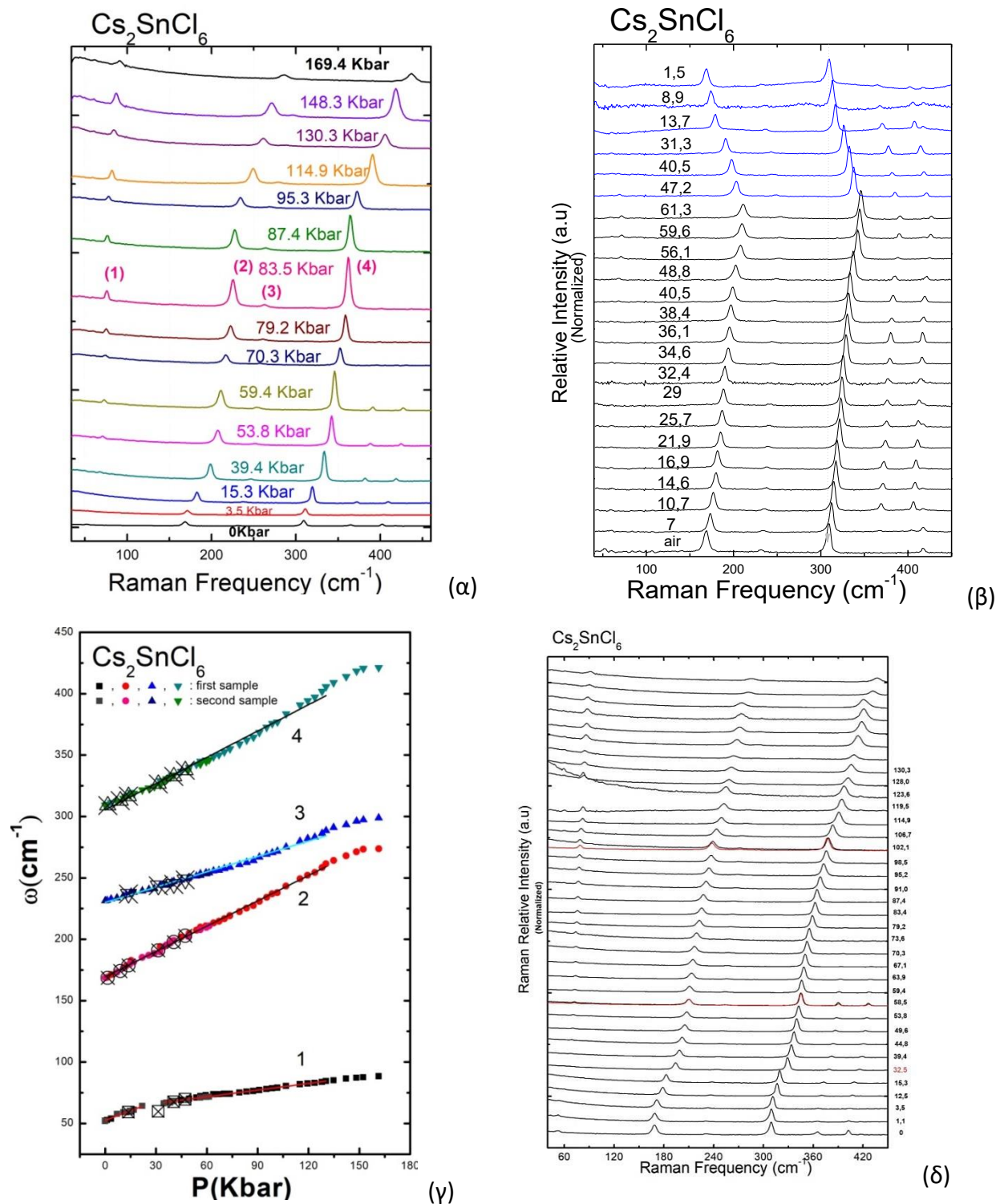
Οι τιμές των κλίσεων κάθε κορυφής Raman καθώς και της συχνότητάς της για μηδενική πίεση, που προκύπτει από αυτές τις γραφικές παραστάσεις φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7). Στον πίνακα περιλαμβάνονται επίσης κι οι αντίστοιχες ανηγμένες κλίσεις, $(1/\omega_0)(d\omega/dP)$. Όπως βλέπουμε στον πίνακα, το ω_0 της κορυφής #1 ($\omega_0=52.2 \text{ cm}^{-1}$) είναι αρκετά κοντά στην συχνότητα της κορυφής, που λαμβάνεται άμεσα από το φάσμα Raman σε πίεση περιβάλλοντος ($\nu_1(F_{2g})=51\text{cm}^{-1}$) [4]. Από την άλλη, το ω_0 που προκύπτει για πιέσεις πάνω από τα 20Kbar είναι 60.9 cm^{-1} .

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Οι κλίσεις των γραφικών παραστάσεων $\omega=f(P)$, οι τιμές συχνοτήτων για $P=0$, ω_0 κι οι αντίστοιχες ανηγμένες κλίσεις για το Cs_2SnCl_6

peak	ω_0 (cm^{-1})	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\text{Kbar}$)	$\omega_0^{-1} [d\omega/dP]$ ($10^{-4} \text{ Kbar}^{-1}$)
1	52.2 ± 0.5	0.54 ± 0.04	103.1
	$60.9 \pm 0.3^*$	$0.180 \pm 0.004^*$	29.6*
2	169.6 ± 0.3	0.685 ± 0.005	40.4
3	229.8 ± 0.4	0.419 ± 0.006	18.2
4	307.1 ± 0.7	0.660 ± 0.008	23.3

*Τιμές για πιέσεις πάνω από τα 20 Kbar.

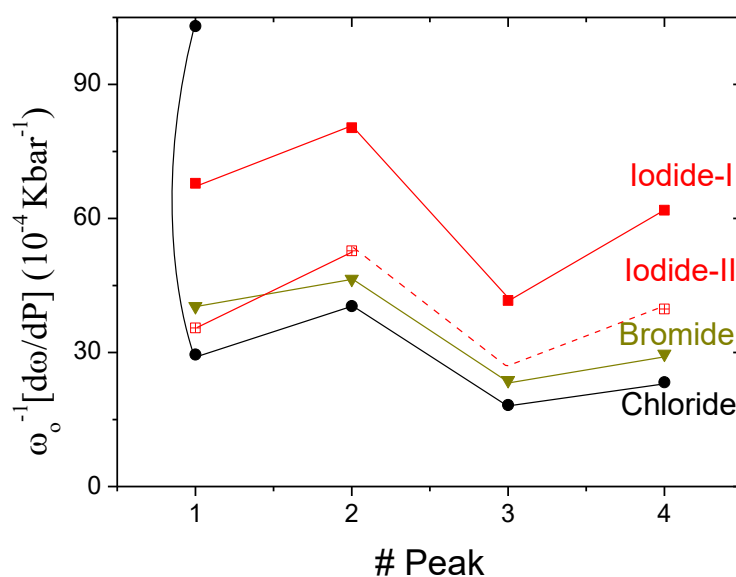
Τα φάσματα που πάρθηκαν κατά την αποσυμπίεση του δείγματος (Εικ.3.16.β-μπλέ φασματα), έχουν κι αυτά την ίδια μορφή ενώ μετατοπίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες. Τελικά μετά την ολική απελευθέρωση του δείγματος το φάσμα επανέρχεται στην αρχική του μορφή. Στη γραφική παράσταση συχνότητας-πίεσης (Εικ.3.16.γ), φαίνονται και τα σημεία που αντιστοιχούν στην μείωση της πίεσης (ανοικτά σημεία) τα οποία παρουσιάζουν τις ίδιες κλίσεις με την περίπτωση της συμπίεσης.



Εικόνα 3.16 (α) Επιλεγμένα φάσματα του Cs_2SnCl_6 κατά την συμπίεση (1^ο πείραμα). **(β)** Κανονικοποιημένα φάσματα κατά την συμπίεση του Cs_2SnCl_6 (μαύρα) και κατά την αποσυμπίεση (μπλε) (2^ο πείραμα). Το υπόβαθρο αυτών των φασμάτων έχει υποστεί διόρθωση. **(γ)** Οι γραφικές παραστάσεις συχνότητας συναρτήσει πίεσης και για τις τέσσερις κορυφές Raman του φάσματος του Cs_2SnCl_6 . Τα έγχρωμα σημεία αντιστοιχούν στην συμπίεση και τα κενά σημεία στην αποσυμπίεση. **(δ)** Τα κανονικοποιημένα φάσματα κατά την συμπίεση του Cs_2SnCl_6 (1^ο πείραμα) χωρίς διόρθωση του υποβάθρου. Τα κόκκινα φάσματα είναι βοηθητικά και έχουν υποστεί διόρθωση υποβάθρου.

3.3.4. Σύγκριση-σχολιασμός ανηγμένων κλίσεων (Cl, Br, I)

Ενδιαφέρον θα είχε μία σύγκριση της απόκρισης, στην υδροστατική πίεση, των τριών διαφορετικών αλογονιδίων. Προκειμένου να αποτυπωθεί η απόκριση στην πίεση, (όσο το δυνατόν πιο ανεξάρτητα από τις διαφορές στις αρχικές συχνότητες των φωνονίων), χρησιμοποιούνται οι ανηγμένες κλίσεις που προκύπτουν από τη κανονικοποίηση των $d\omega/dP$ ως προς την αντίστοιχη συχνότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα μεγέθη αυτά αποτελούν ένα μέτρο των παραμέτρων Gruneisen κάθε ταλάντωσης.

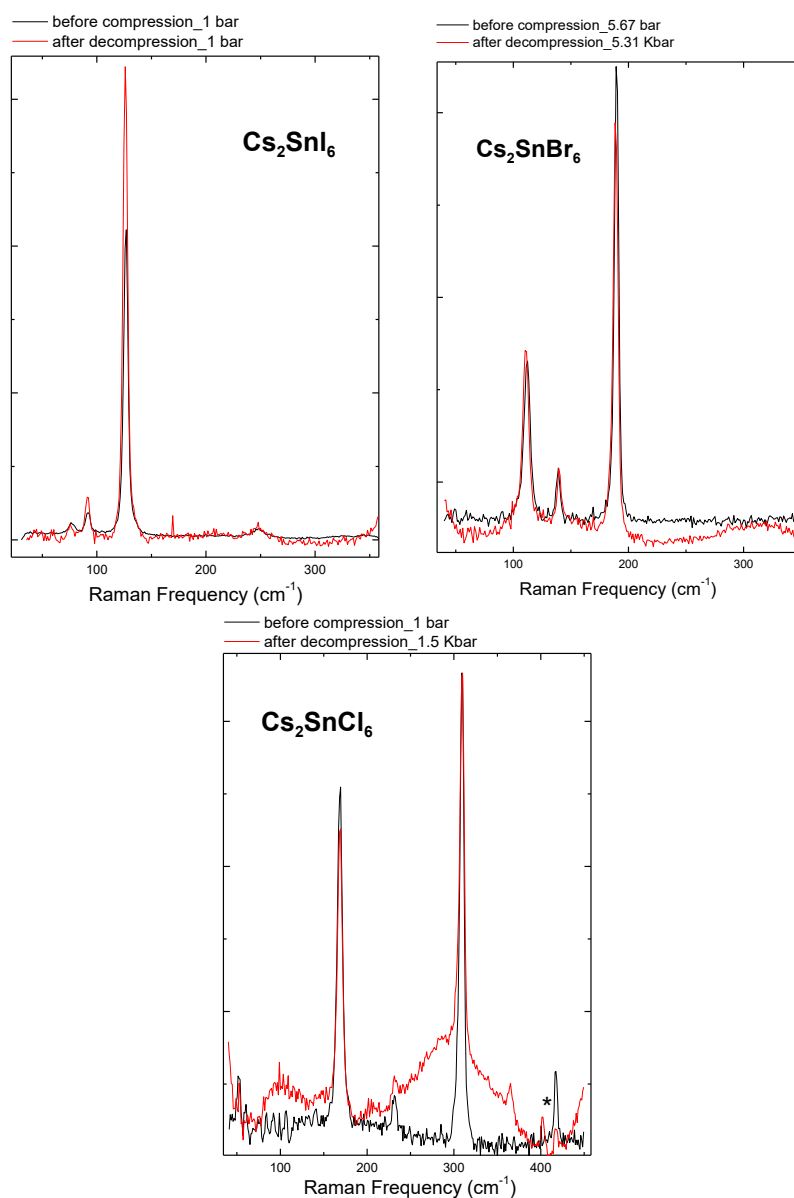


Εικόνα 3.17 Ανηγμένες κλίσεις $\omega_0^{-1}[d\omega/dP]$ των τεσσάρων κορυφών Raman πρώτης τάξης των Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$). Για το Cs_2SnI_6 παρουσιάζονται δύο ομάδες αποτελεσμάτων, μία για την αρχική φάση έως τα 33Kbar (κόκκινα σημεία) και μία για την ενδιάμεση φάση από 33-80 Kbar (κόκκινα ανοιχτά σύμβολα). Σε αυτή τη δεύτερη φάση, δίνεται και η προβλεπόμενη τιμή της κορυφής 3, που στην πραγματικότητα δεν παρατηρείται. Η κορυφή 1 του Cs_2SnCl_6 , που αντιστοιχεί στην πλεγματική ταλάντωση, παρουσιάζει αρχικά πολύ μεγάλη κλίση $\approx 100 \text{ Kbar}^{-1}$ η οποία όμως μειώνεται απότομα στα $\approx 30 \text{ Kbar}^{-1}$, πάνω από τα 20 Kbar.

Για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων των τριών δειγμάτων (Εικ. 3.17) χρησιμοποιήθηκαν οι ανηγμένες κλίσεις, οι οποίες περιλαμβάνονται στους παραπάνω πίνακες. Στην εικόνα 3.17 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις τέσσερις κορυφές των δειγμάτων ($\nu(A_{1g}), \nu(E_g), \delta(F_{2g})$ και $\nu^L(F_{2g})$).

Σε κάθε ένωση η ανηγμένη κλίση είναι σημαντικά διαφορετική μεταξύ των τεσσάρων κορυφών, με την κορυφή 2 να έχει πάντα την μεγαλύτερη και την 3 να έχει την μικρότερη ανηγμένη κλίση. Για κάθε ένωση, όλες οι ανηγμένες κλίσεις μαζί βρίσκονται σε διαφορετικό μέσο επίπεδο και όπως βλέπουμε αυξάνονται από το Cs_2SnCl_6 προς το Cs_2SnBr_6 και από το Cs_2SnBr_6 προς το Cs_2SnI_6 . Ενώ οι ανηγμένες κλίσεις του Cs_2SnI_6 στην αρχική του φάση είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των άλλων δύο ενώσεων, στην δεύτερη φάση μειώνονται αρκετά και πλησιάζουν τις τιμές των Cs_2SnCl_6 και Cs_2SnBr_6 . Τέλος, η κορυφή 1 του Cs_2SnCl_6 , που αντιστοιχεί στην πλεγματική ταλάντωση, παρουσιάζει αρχικά πολύ μεγάλη κλίση $\approx 100 \text{ Kbar}^{-1}$ η οποία όμως μειώνεται απότομα στα $\approx 30 \text{ Kbar}^{-1}$, πάνω από τα 20 Kbar.

Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, η φασματοσκοπική μελέτη κατά την αποσυμπίεση και των τριών περοβσκιτών αποδεικνύει ότι κάθε μεταβολή ήταν αντιστρεπτή απουσία υστέρησης. Το φάσματα φαίνεται να επανέρχονται στην αρχική τους μορφή μετά την πλήρη απελευθέρωση των δειγμάτων. Το συμπέρασμα αυτό παρατηρείται καλύτερα στην παρακάτω εικόνα, όπου παρουσιάζεται, για κάθε υλικό, ένα φάσμα κατά την συμπίεση και ένα κατά την αποσυμπίεση (στις πλησιέστερες δυνατές πιέσεις)

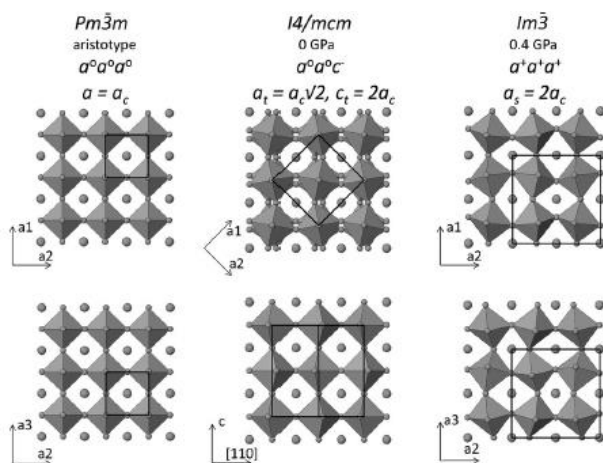


Εικόνα 3.18. Το φάσμα Raman κατά τη συμπίεση (μαύρο χρώμα) μαζί με το φάσμα ύστερα από την αποσυμπίεση (κόκκινο χρώμα) του κάθε περοβσκίτη Cs_2SnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). (*: παρασιτικές συνεισφορές από GaP).

3.3.5. Παρόμοιες Μελέτες και Γενικά Συμπεράσματα

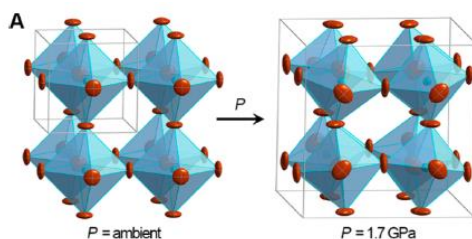
Γενικά, έχουν μελετηθεί αρκετοί περοβσκίτες ως προς τις δομικές και οπτικές μεταβολές στις οποίες υποβάλλονται υπό την επίδραση υψηλής υδροστατικής πίεσης. Για αυτό το σκοπό έχουν χρησιμοποιηθεί είτε η φασματοσκοπία Raman είτε η σκέδαση ακτίνων-Χ. Τέτοιες μελέτες έχουν γίνει ιδιαίτερα για τους περοβσκίτες αλογόνων, λόγω κυρίως της χρήσης τους στις φωτοβολταϊκές διατάξεις, γεγονός που οδηγεί στην απαίτηση βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων τους.

Για παράδειγμα, η εφαρμοζόμενη πίεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση των οπτικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των περοβσκιτών $(MA)PbX_3$ ($MA = CH_3NH_3^+$, $X=Br^-$ ή I^-), οι οποίοι έχουν μεγάλη χρησιμότητα σε φωτοβολταϊκές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις [7]. Έτσι, με βάση πειράματα και θεωρητικούς υπολογισμούς, έχει βρεθεί ότι το $MAPbI_3$ υφίσταται δύο μετασχηματισμούς φάσης υψηλής πίεσης από ένα τετραγωνικό πολύμορφο ($I4/mcm$) σε πίεση περιβάλλοντος, μεταβαίνει σε φάση κυβικής υπερκυψελίδας τύπου- ReO_3 ($I\bar{m}\bar{3}$) στα 0.3GPa και καταλήγει σε ορθορομβική ($Immm$) δομή στα 2.7 GPa (Εικ.3.19) [8] (από άλλη ερευνητική εργασία έχει προκύψει ότι ο $MAPbI_3$ σε πίεση περιβάλλοντος χαρακτηρίζεται από την ορθορομβική μάδα χώρου $Fmmm$ και στα 0.7GPa μεταβαίνει στην κυβική $I\bar{m}\bar{3}$ [7]). Πάνω από τα 2.7 GPa, ο κρύσταλλος γίνεται πια άμορφος. Επίσης, έχει βρεθεί ότι με την αύξηση της πίεσης έως και τα 0.3GPa περίπου, το ενεργειακό χάσμα μειώνεται και στη συνέχεια, μέχρι την πίεση των 2.7GPa το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται [8]. Επιπλέον, μετρήσεις αγωγιμότητας υπό αυξανόμενη υδροστατική πίεση [7], δείχνουν ότι η πίεση μειώνει την ειδική αντίσταση του $(MA)PbI_3$ κατά 3 τάξεις μεγέθους κι ύστερα από περαιτέρω μελέτη φαίνεται ότι στα 51 GPa ο περοβσκίτης πλησιάζει τη μετάβαση από ημιαγωγό σε μέταλλο.



Εικόνα 3.19. Κάποια τυπικά πολύμορφα υψηλής πίεσης του MAPbI_3 . Η εικόνα για το Immm πολύμορφο θα πρέπει να είναι ίδια με αυτή του $\text{Im}\bar{3}$ με ελάχιστες διαφορές [8].

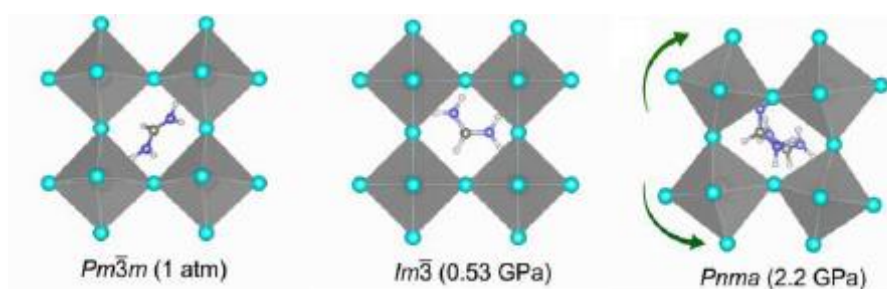
Άλλα πειράματα [9] έχουν αποδείξει ότι ο περοβσκίτης, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) υποβάλλεται σε δύο μεταβάσεις φάσεων κάτω από τα 2 GPa (από κυβική δομή, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ σε δομή $\text{Im}\bar{3}$) και μια αναστρέψιμη αμορφοποίηση, που ξεκινάει περίπου στα 2.7 GPa (Εικ. 3.20). Η εξέλιξη του ενεργειακού χάσματος κατά τη διάρκεια της συμπίεσης παρουσιάζει αρχικά μείωση (red-shift), ακολουθούμενη από αύξηση (blue-shift) σε υψηλότερες πιέσεις. Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι μέχρι και τα 25 GPa περίπου, όπου ολοκληρώνεται η διεργασία της αμορφοποίησης, η αντίσταση του υλικού αυξάνεται κατά 5 τάξεις μεγέθους, ενώ το σύστημα εξακολουθεί να διατηρεί τα χαρακτηριστικά των ημιαγωγών παρουσιάζοντας σημαντική εξάρτηση της φωταύγειας, της αντίστασης και του φωτορεύματος από την ατκινοβόληση με ορατό φως. Συνεπώς, τα αποτελέσματα τέτοιων ερευνών δείχνουν ότι η υδροστατική πίεση μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την κρυσταλλική δομή των περοβσκιτών αλογονιδίων και των φωτοβολταϊκών τους ιδιοτήτων. Μάλιστα, τα συμπεράσματα αυτά δεν δείχνουν μόνο ότι οι περοβσκίτες MAPbBr_3 είναι κατάλληλοι για χρήση σε φωτοβολταϊκές συσκευές ως switcher ή controller, αλλά ανοίγει και το δρόμο για την έρευνα πιο άμορφων οργανομεταλλικών σύνθετων υλικών ως πιθανών απορροφητών φωτός [9].



Εικόνα 3.20. Προσομοίωση της κρυσταλλικής δομής του $(MA)PbBr_3$ ($MA = CH_3NH_3^+$) σε πίεση περιβάλλοντος (ομάδα χώρου: $Pm\bar{3}m$) και στα 1.7GPa ($Im\bar{3}$). (Τυρκουάζ και καφέ αντιπροσωπεύουν τα άτομα Pb και Br, αντίστοιχα) [7].

Ένα ακόμη παράδειγμα περοβσκίτη που παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές λόγω πίεσης αποτελεί ο $NH_2CH=NH_2PbBr_3$, ($FAPbBr_3$). Έτσι, με βάση την μελέτη εξάρτησης της οπτικής απορρόφησης και της φωτοφωταυγείας από την πίεση, ξέρουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται πιεζοχρωμισμός. Για παράδειγμα, από εικόνες οπτικής μικροσκοπίας του κρυστάλλου $FAPbBr_3$ που υποβάλλεται σε υδροστατική πίεση, μπορεί κανείς να παρατηρήσει τις μεταβολές των χρωμάτων του: ημιδιαφανές πορτοκαλί \rightarrow κόκκινο \rightarrow κίτρινο \rightarrow άχρωμο. Επομένως, με υψηλή πίεση είναι δυνατόν να ρυθμιστεί το χρώμα του κρυστάλλου $FAPbBr_3$ και να παραχθεί μια σειρά διαφανών χρωμάτων, χαρακτηριστικό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία φωτοβολταϊκών πολύχρωμου σχεδιασμού (colorful solar design). Επίσης, πειραματικά δεδομένα XRD υψηλής πίεσης έχουν επιβεβαιώσει την ύπαρξη δύο αντιστρέψιμων μεταβολών φάσης ($Pm\bar{3}m \rightarrow Im\bar{3} \rightarrow Rnma$) και τελικά αμορφοποίηση περίπου στα 4.0GPa (Εικ.3.21). Συγκεκριμένα, το $FAPbBr_3$ σε πίεση περιβάλλοντος είναι σε κυβική φάση με χωρική ομάδα $Pm\bar{3}m$ και καθώς υποβάλλεται σε πίεση 0.53GPa προκαλείται μετάβαση φάσης προς μια κυβική υπέρ-κυψελίδα ($Im\bar{3}$). Καθώς η πίεση αυξάνεται περισσότερο στα 2.2GPa, πραγματοποιείται μια ορθορομβική παραμόρφωση με χωρική ομάδα $Rnma$. Παράλληλα, με την αύξηση της πίεσης, το ενεργειακό χάσμα παρουσιάζει αρχικά μετατόπιση προς το ερυθρό (redshift) που ακολουθείται από μετατόπιση προς το κυανό (blueshift). Μέσω αυτής της μελέτης, έχει ακόμα αποδειχτεί ότι το $FAPbBr_3$ είναι λιγότερο συμπιέσιμο υπό εξωτερική πίεση σε σύγκριση με το $MAPbBr_3$, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση του μεγέθους των κατιόντων και

των διαφόρων ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του οργανικού κατιόντος και των ανόργανων οκταέδρων [10].

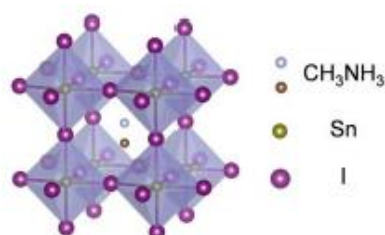


Εικόνα 3.21. Προσομοιώσεις των κρυσταλλικών δομών του FAPbBr₃ σε πίεση περιβάλλοντος, 0.53 και 2.2 GPa (Τα πράσινα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση περιστροφής των [PbBr₆]⁴⁻ οκταέδρων) [10].

Επομένως, οι μελέτες υψηλής πίεσης της δομικής σταθερότητας και των οπτικών ιδιοτήτων των οργανικών περοβσκιτών αλογονιδίων (OMHPs)- που παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον ως φωτοβολταϊκά υλικά-παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη βελτιστοποίηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης και συμβάλλουν στη σχεδίαση νέων OMHPs με καλύτερες ιδιότητες [10].

Αν και οι περοβσκίτες με τύπο, CH₃NH₃PbI₃ παρουσιάζουν εξαιρετικές φωτοβολταϊκές ιδιότητες λόγω της ισχυρής απορρόφησής τους στο φως και της υψηλής κινητικότητας φορέων, η χρήση του μολύβδου σε αυτές τις ενώσεις προκαλεί προβλήματα τοξικότητας. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος, έχουν παρασκευαστεί οργανικοί περοβσκίτες με κασσίτερο αντί για μολύβδο (π.χ. CH₃NH₃SnI₃) και έχουν χρησιμοποιηθεί σαν απορροφητές φωτός. Από μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X ακτινοβολίας σύγχροτρου (in situ synchrotron X-ray diffraction) και φασματοσκοπίας Raman, υπό αυξανόμενη πίεση μέχρι και τα 30 GPa έχει βρεθεί ότι ο περοβσκίτης CH₃NH₃SnI₃ υποβάλλεται σε δύο μεταβολές φάσης. Με βάση αυτές τις μετρήσεις, σε συνθήκες περιβάλλοντος έχει τετραγωνική δομή ομάδας χώρου P4mm που στα 0.7 GPa μεταβαίνει σε ορθορομβική δομή ομάδας χώρου Pnma. Περίπου στα 3GPa το υλικό αρχίζει να γίνεται άμορφο. Κατά την αποσυμπίεση, το CH₃NH₃SnI₃, από άμορφο κρυσταλλώνεται πάλι σε δομή περοβσκίτη σε πίεση μικρότερη των 2.0 GPa [11].

Στους υβριδικούς περοβσκίτες, ο βαθμός της οκταεδρικής κλίσης αυξάνει με την αύξηση της πίεσης λόγω του ότι τα extra-framework κατιόντα MA ($A=CH_3NH_3^+$, $M=Sn_2^+$) είναι περισσότερο συμπιέσιμα από τα SnI_6 οκτάεδρα. Έτσι, η μεταβολή από τετραγωνική σε ορθορομβική δομή προέρχεται κυρίως από την κλίση των SnI_6 οκταέδρων σε συνδυασμό με την παραμόρφωση και την κίνηση κατιόντων $CH_3NH_3^+$ κατά την συμπίεση. Αυτό επίσης οδηγεί στη συστολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας [11].



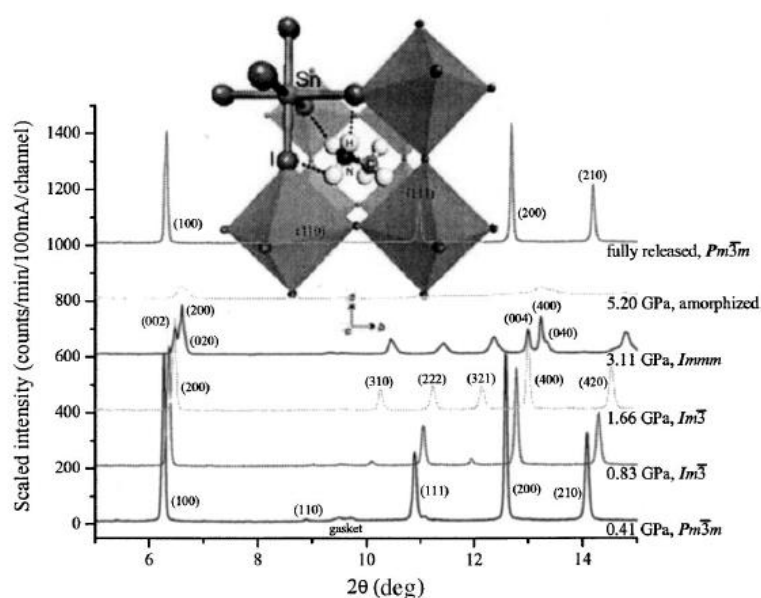
Εικόνα 3.22. Η κρυσταλλική δομή του $CH_3NH_3SnI_3$ [11].

Με βάση κάποια άλλη πειραματική εργασία [12], όπου μελετήθηκαν οι υβριδικοί περοβσκίτες αλογόνων $MSnI_3$ [$M: (CH_3NH_3)SnI_3$], $FSnI_3$ [$F: (NH_2CH=NH_2)SnI_3$] και $M_{0.5}F_{0.5}SnI_3$, τα αποτελέσματα για τον $MSnI_3$ είναι κάπως διαφορετικά από τα προηγούμενα. Σε αυτή την εργασία για την μελέτη των δομικών μεταβολών υπό την επίδραση της πίεσης χρησιμοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων-Χ ακτινοβολίας σύγχροτρου (synchrotron x-ray powder diffraction), και βρέθηκε ότι και οι τρεις ενώσεις υπόκεινται σε δύο αντιστρεπτές μεταβάσεις φάσεις (Εικ.3.23).

Συγκεκριμένα, και για τις τρεις αυτές ενώσεις, σε χαμηλές πιέσεις έχει παρατηρηθεί μία μετάβαση φάσης τύπου- ReO_3 (που σχετίζεται με διπλασιασμό της θεμελιώδους κυβικής κυψελίδας), δηλαδή μετά από τα 0,5GPa, η μοναδιαία κυψελίδα μετασχηματίζεται από την αρχική κυβική δομή, ομάδας χώρου $Pm\bar{3}m$, σε κυβική, ομάδας χώρου $Im\bar{3}$ (BBC). Με περαιτέρω αύξηση της πίεσης, οι περοβσκίτες μεταβαίνουν σε άλλες συμμετρίες. Συγκεκριμένα, ο $MSnI_3$ μετά από τα 2.2GPa μεταβαίνει σε ορθορομβική συμμετρία ($Immm$), ο $FSnI_3$ κοντά στα 1,9GPa μεταβαίνει σε τετραγωνική δομή ($I4/mmm$) και ο $M_{0.5}F_{0.5}SnI_3$ μεταβαίνει επίσης σε τετραγωνική δομή ($I4/mmm$) ήδη από τα 0.8 GPa. Με την αύξηση της πίεσης πάνω

από τα 4GPa και τα τρία δείγματα γίνονται άμορφα με βάση τα πειράματα σκέδασης ακτίνων-Χ (x-ray amorphous).

Επίσης τα συνολικά μέτρα συμπιεστότητας (overall bulk moduli) K_0^{overall} , που έχουν βρεθεί για τους περοβσκίτες $M\text{SnI}_3$, $F\text{SnI}_3$ και $M_{0.5}F_{0.5}\text{SnI}_3$ [$K_0^{\text{overall}} = 12,6(7)$, $8,0(7)$, και $11,5(7)$ GPa, αντίστοιχα] καταδεικνύουν την εξαιρετικά συμπίεσιμη φύση αυτών των υβριδικών ενώσεων αλογονιδίων. Μάλιστα, με βάση τις συμπιεστότητές (compressibilities) τους, αυτά τα υβρίδια χαρακτηρίζονται ως το πιο συμπιεστό σύστημα περοβσκίτη που έχει αναφερθεί ποτέ [12].

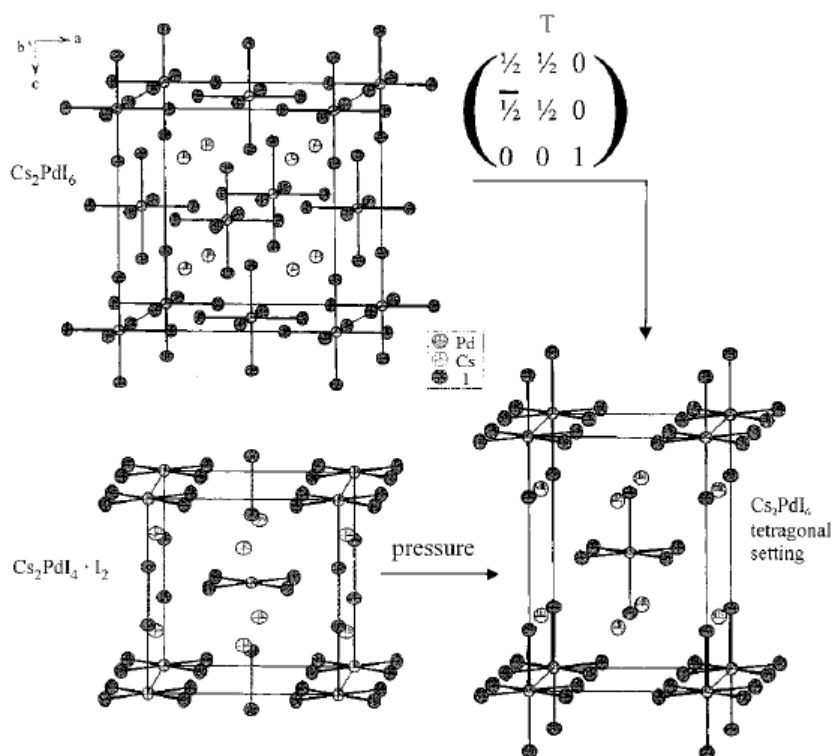


Εικόνα 3.23. Λεπτομέριες από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-χ ακτινοβολίας σύγχροτρου του $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnI}_3$ για διάφορες τιμές της πίεσης και προσομοίωση της μοναδιαίας κυψελίδας του $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnI}_3$ [12].

Η περισσότερο σχετική μελέτη με αυτή του Cs_2SnI_6 , μέχρι σήμερα είναι αυτή των ενώσεων Cs_2PdI_6 [dicesium hexaiodopalladate(IV)] με κυβική μοναδιαία κυψελίδα ($Fm\bar{3}m$), και $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ [dicesium tetraiodopalladate(II) diiodine] τετραγωνική μοναδιαία κυψελίδα ($I4/mmm$). Οι δύο αυτές ενώσεις παρότι έχουν ίδια χημική σύνθεση, παρουσιάζουν διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης του Pd [13].

Πειράματα σκέδασης ακτίνων-Χ, έχουν δείξει ότι, με εφαρμογή πίεσης το $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ μετατρέπεται σε Cs_2PdI_6 , μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης που περιλαμβάνει

την οξείδωση του Pd (Εικ. 3.24). Σε πιέσεις $p \leq 1,24 \text{ GPa}$ το $\text{Cs}_2\text{PdI}_6 \cdot \text{I}_2$ διατηρεί ακόμα την τετραγωνική δομή του. Με αυξανόμενες πιέσεις το μήκος του κρυσταλλογραφικού a -άξονα μειώνεται ($p \leq 1,24 \text{ GPa}$), ενώ ο c -άξονας παραμένει ουσιαστικά σταθερός. Σε πιέσεις $p \geq 2,03 \text{ GPa}$, το υλικό αποκτά κυβική δομή (face-centered cubic). Τέλος σε υψηλότερες πιέσεις ($p > 8 \text{ GPa}$) πιθανώς να λαμβάνει χώρα μια άλλη μετάβαση [13].



Εικόνα 3.24. Η κρυσταλλική δομή των Cs_2PdI_6 , $\text{Cs}_2\text{PdI}_6 \cdot \text{I}_2$, και η μετάβαση του σε τετραγωνική δομή ($I4/mmm$) [13].

3.3.6 Μελλοντικές Προοπτικές

Οι περοβσκίτες Cs_2SnX_6 , ως χρήσιμα υλικά για αξιοποίηση στα φωτοβολταϊκά αλλά και για άλλες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, είναι σημαντικό να μελετηθούν περαιτέρω. Μελλοντικά, θα μπορούσε κανείς να συσχετίσει τις δομικές μεταβολές των υλικών με τις ηλεκτρονικές και οπτικές μεταβολές τους κατά την συμπίεσή τους, έτσι ώστε να προσδιοριστούν ακριβέστερα οι ιδιότητές τους. Είναι ήδη γνωστό από άλλες ερευνητικές εργασίες ότι οι περοβσκίτες αλογονιδίων σε μεγάλες πιέσεις (της τάξης του GPa) παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία μεταβολών στις οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες καθώς και στην αγωγιμότητά τους. [7] Για παράδειγμα, κατ' αναλογία με παλαιότερες μελέτες για περοβσκίτες με μόλυβδο, [7], θα μπορούσε να μελετηθεί η συμπεριφορά της φωταύγειας, υπό υδροστατική πίεση, και για τα υλικά της παρούσας εργασίας. Τέλος, όσον αφορά τους περοβσκίτες Cs_2SnX_6 , θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί η εξάρτηση των ιδιοτήτων τους από τη θερμοκρασία, καθώς και η συμπεριφορά τους υπό πίεση, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου, μέσω του συνδυασμού της κυψελίδας άκμονος διαμαντιού και κατάλληλου κρυστάτη.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, Y.S. Raptis, V. Stergiou, E. Anatassakis, H.L. Hartnagel, A. Vogt, B. Prevot, C. Schwab, Raman Modes in Porous GaP under Hydrostatic Pressure, 1999, *Physica status solidi*, 211 pp. 281-286
- [2] Helmut Olijyk, Raman Scattering in Metallic Si and Ge up to 50 GPa, *Physical Review Letters*, 1992, vol. 68, num. 14, p 2232-2234
- [3] B. Weinstein and G. Piermarini, *Physical Review B*, 12, 1172 (1975). ISSN 0556-2805, URL, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.1172>
- [4] Kaltzoglou A., Antoniadou M., Kontos A. G., Stoumpos C. C., Perganti D., Siranidi E., Raptis V., Trohidou K., Psycharis V., Kanatzidis M. G., Falaras P., Optical-Vibrational Properties of the Cs₂SnX₆ (X = Cl, Br, I) Defect Perovskites and Hole-Transport Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 11777–11785.
- [5] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer 196
- [6] Xujie Lü, Constantinos C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis, (δεδομένα υπό δημοσίευση)
- [7] Jaffe A., Yu Lin, Beavers C. M., Voss J., Wendy L. Mao, Karunadasa H. I., High-Pressure Single-Crystal Structures of 3D Lead Halide Hybrid Perovskites and Pressure Effects on their Electronic and Optical Properties, *ACS Cent. Sci.* 2016, 2, 201–209
- [8] Jiang S., Fang Y., Li R., Xiao H., Crowley J., Wang C., White T.J., Goddard III W. A., Wang Z., Baikie T., Fang J., Pressure-Dependent Polymorphism and Band-Gap Tuning of Methylammonium Lead Iodide Perovskite, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 6540 –6544
- [9] Wang Y., Lü X., Yang W., Wen T., Yang L., Ren X., Wang L., Lin Z., Zhao Y., Pressure-Induced Phase Transformation, Reversible Amorphization and Anomalous Visible Light Response in Organolead Bromide Perovskite, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137 (34), pp 11144–11149
- [10] Wang L., Wang K., Zou B., Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Organometal Halide Perovskite Based Formamidinium Lead Bromide, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7 (13), pp 2556–2562
- [11] Lü, X.; Wang, Y.; Stoumpos, C. C.; Hu, Q.; Guo, X.; Chen, H.; Yang, L.; Smith, J.S.; Yang, W.; Zhao, Y.; Xu, H.; Kanatzidis, M.G.; Jia, Q. Enhanced Structural Stability and Photo Responsiveness of CH₃NH₃SnI₃ Perovskite via Pressure-Induced Amorphization and Recrystallization. *Adv. Mater.* 2016, 28, 8663–8668

- [12] Lee, Y.; Mitzi, D. B.; Barnes, P.W.; and Vogt, T. Pressure-induced phase transitions and templating effect in three-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Physical Review B*, 2003, 68, 020103(R)
- [13] Schupp, B.; Heines, P.; Savin, A.; Keller, H.-L. Crystal Structures and Pressure-Induced Redox Reaction of $\text{Cs}_2\text{Pdl}_4 \cdot \text{l}_2$ to Cs_2Pdl_6 , *Inorg. Chem.* 2000, 39, 732-735