

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM



Természettudományi és Informatikai Kar

Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

(Gua)₃Cu₂I₅ vékonyrétegek fényemissziós sajátosságainak vizsgálata

Cseh Kitty

Kémia BSc szakos hallgató, III. évfolyam

Témavezetők:

Dr. Samu Gergely Ferenc, egyetemi adjunktus

Hajdu Cintia, PhD hallgató, tudományos segédmunkatárs

Szeged

2025

Tartalmi összefoglaló

A nulladimenziós szerkezetű, háromkomponensű, réz-halogenid szerkezeti motívumokat tartalmazó vegyületek változatos összetétellel rendelkező félvezető anyagok. A pszeudoperovszkitok anyagcsaládjába tartozó $A_3Cu_2I_5$ (ahol A: egyértékű szerves vagy szervetlen kation) összetételű anyagok kedvező fénykibocsátási tulajdonságaik (nagy kvantumhatásfok, elhanyagolható önabszorpció), valamint környezeti tényezőkkel szemben mutatott stabilitásuk miatt különböző optoelektronikai alkalmazásokban (fotodetektorok, fénykibocsátó diódák, töltéssel rendelkező részecske- vagy röntgenszcintillátorok) kerülnek felhasználásra. A jelenlegi kutatások középpontjában a szerves-szervetlen kationt vegyesen tartalmazó vegyületek is egyre növekvő figyelmet kapnak. A hibrid vegyületek esetén a réz-halogenidek kristályrácsába megfelelő méretű, egyszeresen pozitív töltésű szerves kationok beépítésével lehetőség adódik a különböző optoelektronikai sajátságok finomhangolására.

Munkánk során guanidínium-réz-jodid $((Gua)_3Cu_2I_5)$ pszeudoperovszkit, vékonyrétegeket állítottuk elő oldatporlasztásos technikával. A rétegek minőségéről, homogenitásáról és felületi érdességéről profilometria és optikai mikroszkópos felvételekkel nyertünk információt. Az anyagtudományi karakterizáláshoz Raman spektroszkópiát és röntgen-diffrakciós méréseket végeztünk. Az így előállított vékonyrétegek esetén termokromizmus jelenségét figyeltük meg, melyet az anyag két különböző kristályszerkezetével lehet magyarázni. Az „alfa” (kék emitter) vagy „béta” (sárga emitter) kristályszerkezetű $(Gua)_3Cu_2I_5$ kialakulását a szintézis körülményeinek megfelelő megválasztásával kontrolláltuk, így mindkét módosulat esetén sikeresen állítottunk elő nagy kvantumhatásfokkal rendelkező vékonyrétegeket. A fényemissziós tulajdonságok jellemzéséhez meghatároztuk a vékonyrétegek abszolút kvantumhatásfokát, rögzítettünk statikus fotolumineszcenciás spektrumaikat és megvizsgáltuk a fényemissziós folyamatok élettartamát. A fotolumineszcencia élettartamának hullámhossz függéséből pedig sikeresen meghatároztuk az öncsapdázott exciton emissziós energiaszintek relatív tiltotsávbeli pozícióját.

Kulcsszavak: szerves-szervetlen réz-halogenid, lumineszcencia, termokromizmus, optoelektronika, sávszerkezet

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló.....	2
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Perovszkitok jellemzése	6
2.2. Pszeudo-perovszkitok.....	7
2.3. Szerves-szervetlen hibrid halogenidek.....	8
2.4. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ optoelektronikai tulajdonságai	10
3. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ szintézis technika.....	11
3.1. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ anyagok felhasználása	12
4. Célkitűzés	13
5. Kísérleti rész	14
5.1. Felhasznált anyagok	14
5.2. Használt eszközök és programcsomagok	14
5.3. Vékonyrétegek készítése	15
5.3.1. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ oldat	15
5.3.2. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyréteg	15
5.4. Vékonyrétegek vizsgálata	16
5.4.1. Fotolumineszcencia spektroszkópia	16
5.4.2. Fotolumineszcencia kvantumhatásfok meghatározás	17
5.4.3. Röntgen-diffrakció.....	17
5.4.4. Raman spektroszkópia	18
5.4.5. Optikai mikroszkóp.....	18
5.4.6. Kontakt profilometria	18
6. Eredmények	19
6.1. A $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyrétegek előállításának optimalizálása.....	19
6.2. Fázistiszta α - és β - $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyrétegek szintézise.....	19
6.3. Szerkezetvizsgálat	22
6.4. Vékonyrétegek fényemissziós sajátosságai	24
6.5. Kitekintés	28
7. Összefoglalás	29
8. Irodalomjegyzék	30
9. Köszönetnyilvánítás	33

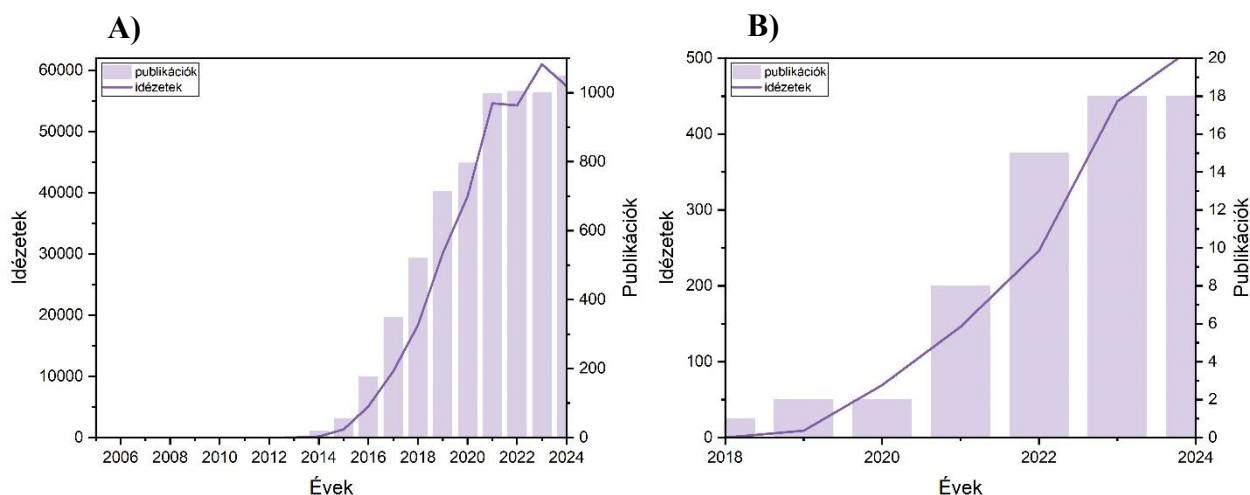
1. Bevezetés

Félvezető anyagok közé soroljuk azokat a kristályos vagy amorf szilárd anyagokat, amelyek vezetőképessége a fémekre és a szigetelőkre jellemző értékek közé esik. Ezen anyagok további jellemzője, hogy energia közlésével (fény vagy hő) vezetőképességük növekszik. A modern elektronikai eszközök többnyire szilícium alapúak, azonban több komponensből álló (pl.: gallium-arzenid (GaAs)) félvezető vegyületek is elterjedtek. A félvezető anyagok mindennapjaink során használt eszközeinkben (számítógépek, okostelefonok, LED-ek, napelemek), az orvosi diagnosztikai eszközökben, a gyárak automatizált rendszereiben is egyaránt megtalálhatók.¹

A széleskörű felhasználásuk következtében a félvezető anyagok iránt nagy piaci igény mutatkozik. Ugyanakkor a félvezetőpiac növekedését több tényező is hátráltatja. Technológiai oldalról a félvezetők gyártásához szükséges eljárások összetettsége, bonyolultsága és magas költsége, rendkívül beruházásigényessé teszi ezt a szektort. Logisztikai szempontból a hosszadalmas terméklánc, amely a gyártótól a végfelhasználóig számos lépésből áll, szintén jelentős nehézséget jelent. Fenntarthatósági szempontokból pedig az anyagok bányászata és azok újrahasznosítása is gyakran akadályokba ütközik. Ezt a félvezető tartalmú eszközök gyors elévülése, és a fennálló szabadalmak tovább bonyolítják. Mindezen tényezők együttese motivációt (és kihívást) nyújt új anyagok és eljárások fejlesztésére.

A fém-halogenid perovszkitok az elmúlt években rendkívül népszerűvé váltak újgenerációs napelemek fényelnyelő komponenseként (melyet az **1A ábra** is szemléltet), mivel könnyebben és olcsóbban előállíthatók, mint a jelenleg egyeduralkodó hagyományos szilícium alapú napelemek. Ezen anyagok magas kvantumhasznosítási tényezővel rendelkeznek, így kiválóan képesek elektromos árammá átalakítani a napfényt. A fém-halogenid perovszkitok ezen felül összetételüggő optoelektronikai sajátságokkal rendelkeznek. Ezáltal összetételük hatással van a belőlük készített napelemek hatékonyságára és stabilitására is. A fém-halogenid perovszkit félvezetőkben nagy lehetőségek rejlenek a jövő elektronikai eszközeinek fejlesztésében, különösen a szenzorok, tranzisztorok és optoelektronikai eszközök terén.² Az egyik legismertebb fém-halogenid perovszkit a metilammónium-ólom-jodid (MAPbI_3 , ahol $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$)³, amelyet a napelemek terén alkalmaznak előszeretettel. Az ólom-halogenid perovszkitok vékony (jellemzően 4–500 nm) és rugalmas filmrétegekben is használhatók, így téve lehetővé, hogy hajlékony napelemek is készüljenek belőlük.⁴ Jelenlegi kutatások középpontjában, az emberi egészségre és a környezetre is káros ólom más fémekre történő cseréje is szerepel, úgy hogy az anyagok kedvező optoelektronikai sajátságai ne sérüljenek.⁵ Az ólom helyett más, kevésbé mérgező fémek (például ónt (Sn)⁶) a perovszkit rácsba történő

beépítése így nagy figyelmet kap. Az ilyen ólommentes perovszkitok stabilitása azonban jelenleg még nem kielégítő. A perovszkit rács összetételének módosítása révén jelentek meg a cézium-réz-halogenid pszeudo-perovszkitok az ólommentes félvezetők között (**1B ábra**). Előnyük, hogy ellenállnak a hőnek és a levegő nedvességtartalmának, így jobb stabilitást mutatnak bizonyos alkalmazásokban, például fotodetektorokban, fénykibocsátó diódákban és szcintillációs detektorokban.⁷

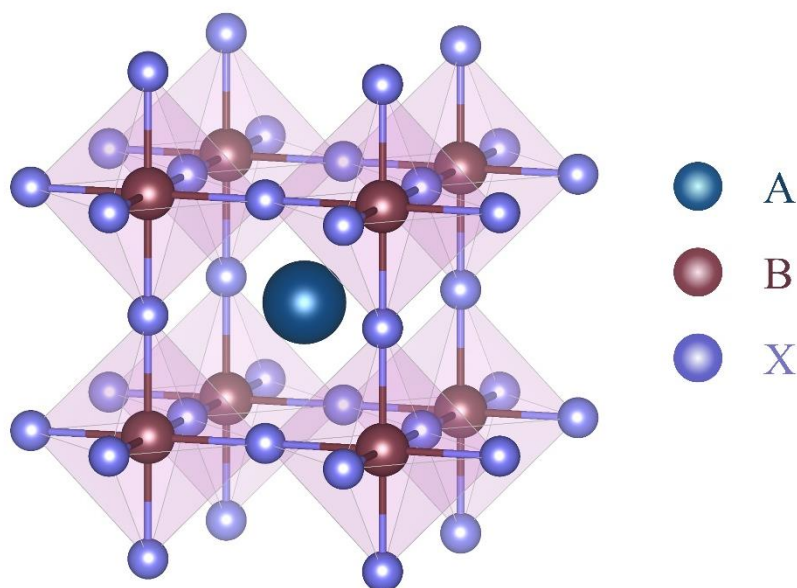


1. ábra A: Ólom tartalmú perovszkitok népszerűségét bemutató ábra (kereséshez használt kulcsszavak: „*ólom-perovszkit*”, „*optoelektronika*”). **B:** ábra Az ólommentes perovszkit félvezetők szcintillációs alkalmazásokban való térnyerését mutatja be (kulcsszó: „*ólommentes-perovszkit*”, „*szcintilláció*”). A keresést a Web of Science keresőmotorjával hajtottam végre.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Perovszkitok jellemzése

A perovszkitok a **2. ábrán** látható lapcentrált köbös rácsban kristályosodó vegyületek, amelyek általános képlete az ABX_3 összegképlettel írható le, ahol az A egyértékű kationokat (Cs^+ , $CH_3NH_3^+$), B kétértékű fémkationokat (Pb^{2+} , Sn^{2+}), és X egyértékű anionokat (Cl^- , Br^- , I^-) jelöl. Azonban X pozíciójába nem kizárólag halogének, hanem más egyszeres negatív töltésű ionok is beépíthetők, mint például pszeudo-halogenidek (CN^- , SCN^-).⁸



2. ábra: Az ABX_3 köbös perovszkitok általános kristályszerkezetének sematikus ábrája.

A köbös kristályrácsot felépítő ionok közül az egyszeres töltésű kationok a térkitöltésért és töltéssemlegességért felelnek, míg a kristályszerkezet a sarkaikon összekapcsolódó $[BX_6]^{4-}$ összetételű oktaéderekből épül fel. A kristályszerkezetben az egymáshoz kapcsolódó, szomszédos oktaéderes egységek a csúcaiknál egy közös halogeniden osztoznak (X^-), azonban az oldalaikkal, élükkel nem érintkeznek. Ez egy háromdimenziós rácsot hoz létre, így alkotva stabil szerkezetet.⁹

A perovszkitok alcsoportjai között a teljesen szervesetlen és hibrid szerves–szervesetlen típusok is megtalálhatók, mindaddig, amíg a Goldschmidt szabály méretkritériumainak megfelelnek. Az általános ABX_3 sztöchiometriától való eltérések is létrejöhetnek olyan esetekben, amikor az A- illetve B- kristallográfiai pozíciójai részlegesen vagy teljesen betöltetlenek maradnak, így vakancia-rendezt perovszkitok jöhetnek létre. Ilyen kristályrács abban az esetben is kialakulhat, ha ezeket a pozíciókat különböző kationok kombinációjával

helyettesítik, melyek eltérő vegyértékkal rendelkeznek (figyelembe véve a töltésszemlegességet). Az ilyen szerkezeti módosítások stabilizálhatják a rácsot ezáltal lehetővé téve a komplexebb perovszkitok előállítását, amelyek gyakran különleges optoelektronikai és fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek.¹⁰

2.2. Pszeudo-perovszkitok

A fém-halogenid perovszkitok egyik alcsoportja a nulladimenziós cézium-réz-halogenid pszeudo-perovszkitok, melyek az ólom tartalmú vegyületek analógjaiként kerültek a kutatások középpontjába.¹¹ Itt megjegyzendő, hogy ezen anyagcsalád nem tartalmaz pszeudohalogenideket, hanem egyedi kristályrácsuk miatt kapták nevüket. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)¹² anyagcsalád az ólom-tartalmú perovszkitokhoz képest a környezeti hatásokkal szemben (oxigén- és nedvességtartalom) ellenállóak. Többféle formájú előállításuk ismert, így por¹³, egykristály^{14,15}, kvantumpötty¹⁶, vagy polikristályos vékonyréteg^{17,18} is készíthető ebből az anyagcsaládból. Szerkezetük eltér az általános ABX_3 formától, ugyanis nem $[\text{BX}_6]^{4-}$ összetételű oktaéderek formálják a kristályszerkezetet, hanem $[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$ dimerek, melyek egy tetraédes CuX_4 és egy trigonális-planáris CuX_3 szerkezetből állnak. Ez a dimeres klaszter más réz-halogenid vegyületre nem jellemző, mely motívum az anyagcsaládot egyedi fényemissziós tulajdonságokkal ruhazza fel.^{15,19} Az anyagcsalád képviselői akár 100%-os kvantumhatásfokú, széles hullámhossztartományú és hosszú élettartamú (több száz μs), fényemisszióval rendelkeznek. Ezen tulajdonságaik miatt fénykibocsátó diódák, fotodetektorok, töltéssel rendelkező részecske- vagy röntgenszcintillátorok alkotóiként tekintenek rájuk.^{12,18} Fém-halogenid perovszkitokhoz hasonlóan fényemissziós tulajdonságaik az összetétel változtatással finomhangolhatóak. Leggyakrabban az összetétel változtatása a rácsban elhelyezkedő halogenidek cseréjére korlátozódik ($\text{X} = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$), így a rácsbeli kationok teljes vagy részleges cseréje kevésbé kutatott területnek számít a cézium-réz-halogenidek esetében. Az „A” pozíciójú kation helyére a cézium helyett más alkálifém is beépíthető, így előállítható a K_2CuX_3 vagy Rb_2CuX_3 , amelyek szintén nagy kvantumhatásfokkal rendelkeznek.²⁰ Továbbá a cézium helyett egyszeres töltésű szerves kationok segítségével hibrid vegyületek is előállíthatóak, melyek beépítése jelentős hatással van az anyagok tulajdonságaira ($(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, metil-ammónium)²¹, $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ ($\text{Gua} = \text{CH}_6\text{N}_3^+$, guanidínium))²².

2.3. Szerves-szervetlen hibrid halogenidek

A cézium-réz-halogenidek prototípusaként szolgáló ólom-halogenidek esetén kiemelt figyelmet kaptak a szerves-szervetlen kationt vegyesen tartalmazó vegyületek, amelyek esetén további lehetőség nyílik a fényemissziós és fényelnyelés hullámhossztartományának változtatására.

Hibrid szerves-réz-halogenid pszeudo-perovszkitok esetében, számos szerves kation felhasználásával szintetizálták ezeket a vegyületeket, melyek jellemző sajátosságait az **1. táblázatban** foglaltam össze. Jelenleg dominánsan egykristály formában állítják elő ezen anyagcsalád képviselőit. A halogenidion kémiai minősége a fotolumineszcenciás (PL) csúcs pozíciójára kis hatással van, azonban nagyban meghatározza az PL élettartamot. Jellemzően a bromid-alapú anyagok hosszabb (akár több 100 ms) élettartammal rendelkeznek jodid alapú társaikhoz képest. A szerves kation anyagi minősége viszont hangolhatóvá teszi a PL csúcs pozícióját, így lefedhető a 420 – 620 nm tartomány. A $(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ nulla dimenziós klaszterekkel rendelkezik, egyedi $\text{Cu}_2\text{Br}_6^{4-}$ sarokmegosztó dimeres szerkezetű tetraéder alkotja a kristályszerkezetet. Széles spektrumú zöld emissziót mutat, mely $\leq 93\%$ -os kvantumhatásfokkal, nagy Stokes eltolódással és hosszú (mikroszekundumos) PL élettartammal rendelkezik az öncsapdázott exciton emissziójának eredményeként.²¹ További ólom-mentes nulla dimenziós szerves-réz-halogenid vegyület, a $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ ($\text{TBA} = (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, tetrabutil-ammónium)²³, valamint $(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ ($\text{Bmpip} = \text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}^+$ 1-butil-1-metilpiperidínium) és $\text{PPh}_4\text{CuBr}_2$ ($\text{PPh}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ tetrafenil-foszfónium)²⁴. Ezen család képviselői az újabban nagy érdeklődésre szert tevő guanidínium tartalmú hibrid pszeduo-perovszkitok tagjai is, mint a $\text{Gua}_3\text{CuCl}_4$ és $\text{Gua}_7\text{Cu}_3\text{X}_{10} \cdot 3\text{DMF}$ ²⁵ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

1. táblázat Összefoglaló táblázat a szerves-szervetlen hibrid halogenidek tulajdonságairól, ahol a rövidítések az alábbiak: QD=quantum dot (kvantumpont), SC=singlecrystal (egykristály), TL=thin layer (vékonyréteg), EM=emissziós maximum.

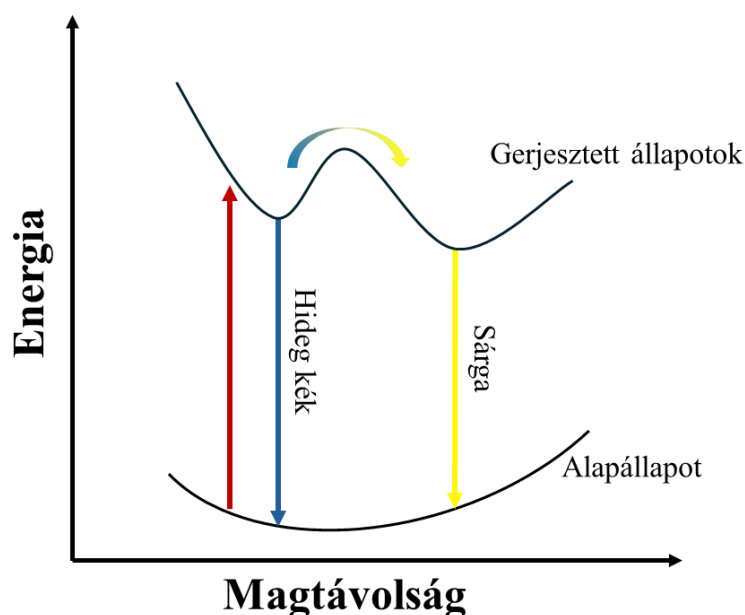
Összetétel	Kation	Forma	Fotolumineszcenciás sajátságok		
			λ_{EM} (nm)	PLQY%	Élettartam
MAPbI ₃ ³¹	CH ₃ -NH ₃ ⁺	QD	735	70%	96 ns
MAPbBr ₃ ³²	CH ₃ -NH ₃ ⁺	QD	515	95%	24 ns
(MA) ₄ Cu ₂ Br ₆ ²¹	CH ₃ -NH ₃ ⁺	SC	524	93%	120 μ s
(C ₄ H ₁₀ NO) ₄ Cu ₂ Br ₅ ·Br ³³	C ₄ H ₁₀ NO ⁺	SC	561	198%	107 μ s
(C ₄ H ₁₀ NO) ₄ Cu ₂ I ₅ ·I·H ₂ O ³³	C ₄ H ₁₀ NO ⁺	SC	547 695	170% 76%	25 és 212 μ s 1,2 μ s
(TMS) ₃ Cu ₂ I ₅ ³⁴	C ₃ H ₉ S ⁺	SC	590	>25%	4,6 μ s
(TBA)CuCl ₂ ²³	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	SC	510	93%	29 μ s
(TBA)CuBr ₂ ²³	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	SC	498	81%	232 μ s
(Bmpip) ₂ Cu ₂ Br ₄ ²⁴	C ₉ H ₂₀ N ⁺	SC	620	48%	1,6 ns és 9,2 ns
PPh ₄ CuBr ₂ ²⁴	(C ₆ H ₅) ₄ P ⁺	SC	538	1,3%	1,3 ns és 7,5 ns
(Gua) ₃ Cu ₂ I ₅ ²⁶	CH ₆ N ₃ ⁺	SC TL	472	81%	7,8 μ s
			534	87%	7,1 μ s
			544	87%	2,0 μ s
Gua ₃ CuCl ₄ ²⁵	CH ₆ N ₃ ⁺	SC	445	17%	-
Gua ₇ Cu ₃ Br ₁₀ ·3DMF ²⁵	CH ₆ N ₃ ⁺	SC	426	13%	1,2 μ s
Gua ₇ Cu ₃ I ₁₀ ·3DMF ²⁵	CH ₆ N ₃ ⁺	SC	434	35%	0,15 μ s

3. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ optoelektronikai tulajdonságai

A szerves-réz-halogenid pszeudo-perovszkitok közül érdeklődés övezi a $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ összetételt, ahol a Gua (CH_6N_3^+) guanidínium kationokat jelöli. A szerves-szervetlen kation cseréje során megőrizte az anyagcsaládra jellemző fényemissziós tulajdonságokat, így nagy kvantumhatásfokkal $(70\text{-}90\%)^{22,26}$, hosszú fényemissziós élettartammal $(2\text{-}4 \mu\text{s})$, elhanyagolható önabszorpcióval rendelkezik. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyréteggént előállítva 544 nm hullámhosszon $86,75\%$ -os PL kvantumhatásfokot ért el, ami magasabb, mint a CsCu_2I_3 öncsapdázott exciton (STE=self trapped exciton) emisszió esetében²⁷ (mely mechanizmus a későbbiekben kerül bemutatásra). Továbbá a $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ termokróm tulajdonságú anyag, amely melegítéssel vagy hűtéssel a sárga és kék fényemisszió között, reverzibilisen átalakítható.²⁶ Az anyagot többnyire egykristály vagy polikristályos por formájában állították elő, és vizsgálták. Vékonyrétegek szintézisére, emissziós mechanizmusuk megértésére, valamint (radio)lumineszcens sajátságaiak jellemzésére kevés példa van szakirodalomban.

A $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ energiatranszfer mechanizmusának folyamatát UV-látható spektroszkópiával, statikus PL és emissziós élettartam mérésekkel lehet jellemezni. Ezen félvezetőkben lejátszódó folyamatokat személtet a **3. ábra**. Ha megfelelő energiájú (hullámhosszú) fénnel történik a gerjesztés, akkor az elektronok az alapállapothoz képest magasabb energiájú állapotba kerülnek. Ekkor az elektronok a vegyértéksávról a vezetési sávra lépnek. E folyamat során a vegyértéksávban pozitív töltésű lyukak maradnak vissza, míg a vezetési sávban az elektronok egy kisebb energiájú szintre relaxálódnak. Ha a rekombináció közvetlen, az elektronok a vegyértéksávba visszakerülnek, és az energiakülönbségeknek megfelelő fényemisszió történik. Gyakran előfordul, hogy a félvezetőkben csapdahelyként funkcionáló rácshibák találhatók, amelyeken történő rekombináció nem jár fény emissziójával. A $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetében a mechanizmus eltér a hagyományos félvezetőkétől. A fénnel történő gerjesztéssel szintén egy magasabb energiaállapot, a szabad-exciton gerjesztett állapot alakul ki. Az exciton egy olyan kvázirészecske, mely az elektron és elektronlyuk kötött állapota révén alakul ki. Azonban az excitont alkotó elektron-fonon csatolás miatt kialakuló rác deformációval egy öncsapdázott gerjesztett állapot jön létre. Így az elektron a gerjesztett állapotból a szabad exciton gerjesztett állapotba, azután az öncsapdázott gerjesztett állapotba kerül. A rekombináció és a relaxáció következtében az energiakülönbségnek megfelelően fényemisszió történik. A gerjesztéshez szükséges energia jóval nagyobb, mint az emittált fény energiája, így az elnyelési és emissziós spektrumok maximumhelyei között hullámhossz eltérés adódik, mely különbséget Stokes eltolódásnak nevezzük.

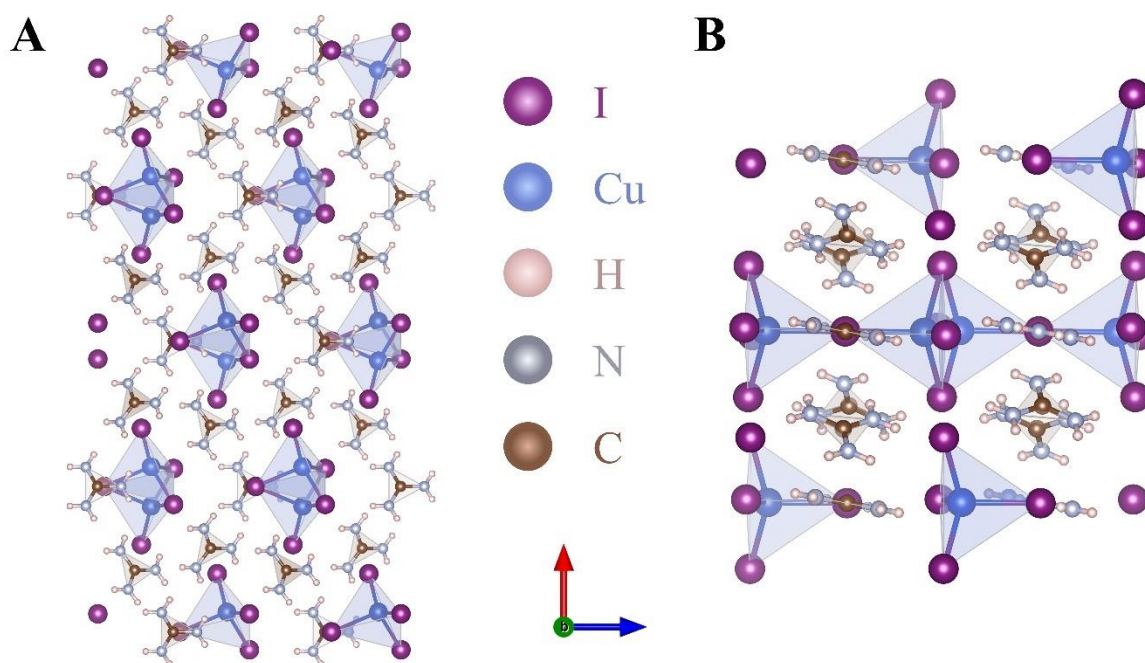
A Stokes-eltolódás következményeként az emittált fénynek az önabszorpciója elhanyagolható, mivel a kibocsátott fénynek a hullámhossza az elnyelt fénytartományon kívül helyezkedik el, így nem származik veszteség az anyag újragérsztődéséből.



3. ábra A $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ energiatranszfer mechanizmusának vázlatos ábrája.

4. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ szintézis technika

A $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ előállítása főleg egykristályként történik, ahol az oldószer lassú elpárologtatásával túltelített oldatban alakulnak ki a kristályok.²² Ehhez a prekursorokat a CuI-ot és a GuaI -ot dimetilformamidban oldják. Ezzel a módszerrel 254 nm-es UV-lámpa megvilágításával sárga emitter egykristály állítható elő. Levegőn tárolás során, ahol a relatív páratartalom közel 35%, a szín fokozatosan hideg-kékre változik. Az így előállított egykristály szerkezete kezdetben centroszimmetrikus C2/c tércsoportú (β -szerkezet, sárga emitter), mely levegőn történő tárolás hatására ortorombos, Fdd2 szerkezetűvé (α -szerkezet, kék emitter) alakul. Ezen kristályszerkezeteket mutatja be a **4. ábra**. A két fázisszerkezet hő hatására reverzibilisen egymásba alakítható, alacsonyabb hőmérsékleten (25 °C) az „alfa” szerkezet, magasabb hőmérsékleten (90 °C) a „béta” szerkezet felé történik az átalakulás.²² Mechanikai erő hatására is kiváltható egyfajta átmenet, amely szobahőmérsékleten rövid időn belül (1 perc) a „béta” szerkezetből „alfa” szerkezet felé valósul meg. Ily módon az „alfa” szerkezet nem képes 20 °C-on fázisátmenetet indukálni a „béta” szerkezete felé, viszont hőmérséklet emelkedésével a lumineszcencia átmenet ott is kezdeményezetté válik, még nagyobb hőmérséklet esetén az átalakulás is felgyorsul. Mechanikai erő és hőmérséklet együttes alkalmazásával 70 °C-on 5 perc elteltével az α -szerkezetből képes a β -szerkezetbe átalakulni az anyag.²⁶



4. ábra A kristályszerkezetek sematikus ábrája A: α - és B: β -(Gua) $_3$ Cu $_2$ I $_5$.

4.1. (Gua) $_3$ Cu $_2$ I $_5$ anyagok felhasználása

A (Gua) $_3$ Cu $_2$ I $_5$ potenciális alkalmazási területei között fehér szilárdtest világítás,²² nemlineáris optikai eszközök, fotoérzékeny anyagok és multifunkcionális eszközökben²⁸ való használata szerepel. A α -(Gua) $_3$ Cu $_2$ I $_5$ fényemittáló diódaként alkalmazható nagy kvantumhatásfoka és kék fluoreszcenciája miatt, azonban ehhez vékonyrétegek kialakítására van szükség. Sok esetben a felületi érdességük okán ezeknek az anyagoknak a fénykibocsátása nem tökéletes. További felhasználási lehetőségük más összetételű rézalapú perovszkitokkal kialakított összetett vékonyrétegek alkotóelemeiként.²⁹ Így Cs $_3$ Cu $_2$ I $_5$ egykristályok fénykibocsátása hangolhatóvá válik (hideg/meleg fehér fény). A kék emitterként használt Cs $_3$ Cu $_2$ I $_5$ és a sárga emisszióra képes β -szerkezetű (Gua) $_3$ Cu $_2$ I $_5$ kombinálása során egyrétegű fehér fénykibocsátó anyagot lehet létrehozni.²⁷ A különböző arányban előállított vegyes rétegek széles hullámhossztartományt fednek le, valamint a kvantumhasznosításuk 75-96% körüli. Ezzel a módszerrel olyan vékonyrétegeket kialakítása valósítható meg, amely a teljes látható fény spektrumát lefedi, ezzel további ultraibolya fény által gerjesztett fehér fénykibocsátó diódák készíthetők.²⁷

5. Célkitűzés

A kutatócsoportunkban előzetesen már állítottak elő hangolható vastagságú cézium-réz-halogenidek vékonyrétegeket. Ennek továbbfejlesztéseként célul tűztük ki a guanidínium-réz-jodid vékonyréteg oldatkémiai előállítását porlasztva fűjás technikájával. Kutatómunkámban terveztük, hogy az oldatkémiai (oldószer víztartalom, koncentráció) és a rétegépítési paraméterek (hőmérséklet, áramlási sebesség) optimalizálásával kis felületi érdességű, és nagy kvantumhatásfokkal rendelkező fázistiszta alfa és béta szerkezetű $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyrétegeket állítsunk elő. A rétegek kvantumhatásfokát az MTA-SZTE Lendület Nemesfém Nanoszerkezetek Kutatócsoporttal közös együttműködésben kívántuk meghatározni. A vékonyrétegek szerkezetvizsgálatát röntgendiffrakciós és Raman mérésekkel, míg a morfológiai tulajdonságait kontakt profilometriával, optikai mikroszkóppal terveztük jellemezni. Célunk volt továbbá, hogy a két kristálmódosulat PL élettartamának hullámhossz függéséből feltérképezzük a különböző öncsapdázott exciton energiaszintek tiltotsávbeli pozícióját.

6. Kísérleti rész

6.1. Felhasznált anyagok

Gua₃Cu₂I₅ vékonyrétegek előállításához használt vegyszerek:

- guanidínium-jodid (>99,9%, C(NH₂)₃I M_r=186,98; Greatcell Solar Materials)
- réz(I)-jodid (99,998%, CuI M_r= 190,45; Thermo Scientific)
- acetonitril (100,00%, C₂H₃N M_r=41,05; VWR Chemicals)
- argon gáz (Messer)

Hordozók és a tisztításhoz használt vegyszerek:

- mikroszkóp tárgylemez (VWR International)
- izopropil-alkohol (a.r.; C₃H₈O; M_r= 60,10; VWR International)
- aceton (a.r.; C₃H₆O; M_r= 58,08; Sigma-Aldrich)

6.2. Használt eszközök és programcsomagok

- Horiba Fluoromax Plus spektrofotométer: statikus és gerjesztési spektrumok
- Horiba DeltaHub kiegészítő egysége NanoLED-295 fényforrással: fluoreszcencia élettartam
- JASCO FP-8500 spektrométer ILFC-847 100 mm átmérőjű integrálógömbbel ellátva: abszolút kvantumhatásfok meghatározás (apertúra d=3 mm és λ_{exc} = 300 nm)
- Rigaku MiniFlex 2 röntgen diffraktométer (Cu alfa forrással)
- Veeco Dektak 8 kontakt profilométer (2,5 μ m tű átmérő)
- Optikai mikroszkóp (Nikon Eclipse LV100ND)
- *Vision*: profilometriás szoftver a felületi érdesség statisztikai paramétereinek meghatározásához
- *Vesta*: CIF kiterjesztésű fájlokból kristályszerkezet ábrázolására használt program

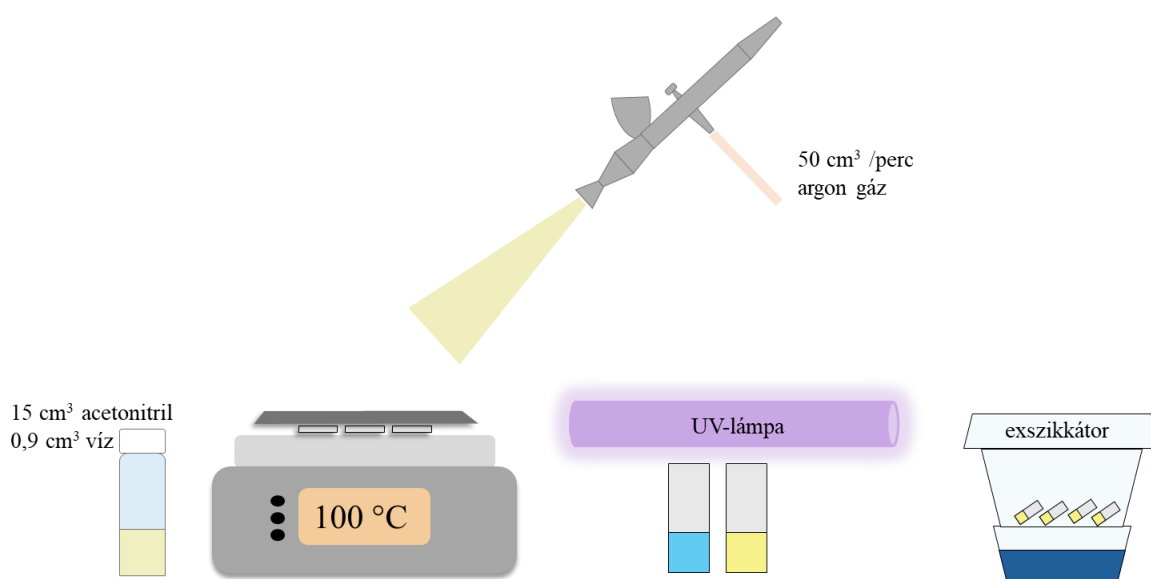
6.3. Vékonyrétegek készítése

6.3.1. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ oldat

A $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ anyagra nézve 0,025 M koncentrációjú oldatot készítettünk, amely a vegyület sztöchiometriáját tekintve a guanidínium-jodidra 0,075 M, míg réz(I)-jodidra 0,05 M volt. Ennek megfelelően mértünk be szilárd anyagot az oldatkészítéshez és az oldódás elősegítéséhez ultrahangos kádat használtunk. Az oldószer acetonitril-víz elegye volt, a víz arányát az optimalizálás során 0-12 V/V% között változtattuk.

6.3.2. $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyréteg

A vizsgált vékonyrétegeket oldatporlasztásos módszerrel állítottuk elő üveg hordozóra. Az üvegről a szennyeződéseket először tenzides mosással távolítottuk el, azt követően desztillált vízben, acetonban, majd izopropil-alkoholban ultrahangos kádban tisztítottuk 5-5 percen át. A száradást követően előre felfűtött melegítő lapon helyeztük el a felület egy részét lefedtük, hogy 1 cm² terület maradjon szabadon. Az oldatot Airbrush pisztolyba töltöttük, a porlasztáshoz argon gázpalackot használtunk, mely folyamatot sematikusan az **5. ábra** mutat be. A gázáram sebességét 50 cm³/perc értékre állítottuk. A homogén rétegek eléréséhez, valamint a későbbi reprodukálhatósághoz az oldat porlasztási ciklusok között megvártuk a teljes száradást. A kívánt rétegvastagságig ismételtük a folyamatot. A tömegnövekedésből és az anyagra jellemző sűrűségből (2,893 g/cm³)³⁰ becsültük a vékonyrétegek vastagságát, melyet később kontakt profilometriával ellenőriztük. Előzetes kísérletek alapján megállapítottuk, hogy a β -szerkezet megtartásához nedvességtartalomtól elzárva kell tartanunk a rétegeket, ennek megfelelően a kész rétegeket exszikkátorban helyeztük el.



5. ábra Vékonyrétegek előállításának sematikus ábrája.

6.4. Vékonyrétegek vizsgálata

6.4.1. Fotolumineszcencia spektroszkópia

Anyagokban ultraibolya vagy látható fénysugárzás hatására elektronok alapállapotból gerjesztett állapotba kerülnek fényabszorpciót követően. Az elnyelt energiát töltéshordozók (elektron és lyuk) rekombinációját követően fény formájában, az elnyelt hullámhosszal közel azonos vagy nagyobb hullámhosszúságú, kisebb energiájú fényként sugározza ki.

A rekombináció időskálája alapján megkülönböztetünk foszforeszcenciát (ms-s tartomány) és fluoreszcenciát (ps-μs időtartam). A kisugárzott foton energiáját alapul véve az emisszióban jelenlévő molekulapályák, sávok közötti energiakülönbség meghatározható. A detektor és a fényforrás általánosan 90 fokos elhelyezésével a gerjesztő fény detektorba jutása minimalizálható. Gerjesztő forrásként alkalmazható a xenonlámpa, melynek folytonos spektruma miatt széles hullámhossztartományból választhatjuk ki a gerjesztő hullámhosszt egy monokromátorral. A megfelelő gerjesztő hullámhossz megválasztásához vagy ismernünk kell az anyag fényelnyelését vagy gerjesztési spektrumot kell rögzítenünk. Ehhez a fényforrás hullámhosszát változtatjuk egy adott tartományon és a minta lumineszcenciájának intenzitását mérjük egy adott hullámhosszon az anyagra jellemző emissziós maximumon.

Az időfüggő fluoreszcencia spektroszkópia segítségével meghatározható a fotolumineszcencia élettartama. A gerjesztés során egy LED/lézer segítségével precízen időzített fény impulzusok érik a mintát, ami a detektorral összehangoltan működik. A mérés során egyedi fotonok detektorba történő beérkezése és számlálása történik. A nagyszámú fényimpulzussal megfelelő mennyiségű foton keletkezik az élettartam statisztikai meghatározásához. A görbére exponenciális illesztésével meghatározhatjuk a lumineszcencia élettartamát. Az általam vizsgált α - és β -(Gua)₃Cu₂I₅ vékonyrétegek esetén multiexponenciális (1. egyenlet) illesztést használtunk.

$$I(t) = y_0 + A_1 e^{\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{\frac{t}{\tau_3}} \quad (1)$$

, ahol $I(t)$ az intenzitás, y_0 az alapvonalemelkedés, A a preexponenciális tényező, t az idő, τ a fluoreszcencia élettartam. Amennyiben a modellünkre nem három élettartam volt jellemző, nem volt szükséges a triexponenciális modell alkalmazása. Ekkor biexponenciális (illetve monoexponenciális) illesztéssel határoztuk meg az élettartamokat, mely esetben az egyenlet negyedik (és harmadik) komponensei nullára egyszerűsödtek.

6.4.2. Fotolumineszcencia kvantumhatásfok meghatározás

A fotolumineszcencia kvantumhatásfok egy anyag azon tulajdonságát jellemzi, hogy az elnyelt fotonok hány százalékából lesz fénykibocsátás. Két módszer is használatban van, a relatív kvantumhatásfok és az abszolút kvantumhatásfok meghatározás. Relatív esetben egy ismert kvantumhatásfokú anyaghoz viszonyítanak, ebben az esetben is ismerni kell az anyagok abszorbanciáját a számításhoz. Ebben az esetben a szórt fény okozhat veszteséget, nem jut minden foton a detektorba, így alacsonyabb értékeket határozhatunk meg. Ennél a módszernél pontosabb az abszolút kvantumhatásfok meghatározás. A spektrométert kiegészítik egy integrálgömbbel, aminek a belső felülete reflektív bevonattal van ellátva. A bevonat a mérési körülményeken ideális esetben nem nyel el a gerjesztő fényből és nem emittál, viszont a fény a belső felületen szóródik és többszöri visszaverődés után veszteségmentesen érkezik a detektorba. A gömb bevonására gyakran használnak bárium-szulfátot (BaSO_4), mert egyenletes fényeloszlást biztosít a gömb belsejében, lehetővé téve a mintából kilépő összes fény összegyűjtését, függetlenül annak a kibocsátási iránytól.

6.4.3. Röntgen-diffrakció

A röntgen-diffrakció (XRD) interferencia jelenségen alapuló technika, amely az anyag kristályszerkezetéről nyújt információt. Alkalmazható olyan kristályos anyagok azonosítására, amelyek egykristály, por, polikristály vagy vékonyréteg formában vannak. A mérési módszer elve, hogy a használt forrásból egy adott hullámhosszú röntgensugárzás rugalmas kölcsönhatásba lép a minta kristálysíkjában rendezetten elhelyezkedő atomokkal. A sugárzás szóródik, így az egyes szórócentrumokról (atomokról) érkező sugárkomponensek egymásra hatva gyengítik vagy erősítik a másikat, létrehozva a diffrakciós mintázatot. Szabályos kristályrácsra csak kitüntetett irányokban jelentkezik erősítés, míg egyéb irányokban kioltás várható. A Bragg-egyenlet az erősítés geometriai feltételét határozza meg, kifejezi a röntgensugár hullámhossza, a rácscsíkok közötti távolság, és a diffrakciós szög közötti összefüggést a **2. egyenlettel**.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

, ahol n a diffrakció rendje (természetes egész szám), λ a röntgensugárzás hullámhossza, d a rácscsíkok közötti távolságra jellemző állandó, θ a diffrakciós szög.

6.4.4. Raman spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia a rezgési (és forgási) spektroszkópiai módszerekhez sorolható. A spektrum alapján információhoz lehet jutni a molekulákban lévő funkciós csoportok típusára, helyzetére. Ezt a technikát a roncsolásmentes módszerek közé soroljuk, amellyel különböző halmazállapotú anyagok vizsgálhatók, tehát vékonyrétegek is. Ez a spektroszkópiai módszer a fényszóródás elvére épül, amit Raman szórásként vagy jelenséggként is megtalálunk az irodalomban. A Raman-jelenség során a monokromatikus fénnel besugárzott mintán a fotonok egy része nem rugalmasan szóródik (~ 1 foton/millió) és kölcsönhatásba kerül az anyaggal megváltoztatva annak rezgési vagy forgási állapotát. A Rayleigh-féle rugalmas szórás a leggyakoribb, így a legnagyobb intenzitású, hullámhossza megegyezik a gerjesztő forrásával. Az ettől eltérő frekvenciájú csúcsok olyan fotonoktól származnak, melyek kölcsönhatásba kerültek az anyaggal átadva vagy átvéve energiát tőle. A spektrumban látható Rayleigh frekvencia szolgál viszonyításul a Stokes (frekvenciában kisebb) anti-Stokes (frekvenciában nagyobb) sávok megállapításához. Ezen ágak eltérését a gerjesztő frekvenciától, hívjuk Raman eltolódásnak, ami függ az anyagi minőségtől.

6.4.5. Optikai mikroszkóp

Az optikai mikroszkóp összekapcsolása egy kamerával és egy számítógéppel lehetővé teszi a minta nagyított képének rögzítését különböző objektívek segítségével. A sötétebb és világosabb területek a mélységi különbségeket jelölik. Használható a felület jellemzésére, egyenetlenségeknek, homogenitásának tanulmányozására.

6.4.6. Kontakt profilometria

Profilometriával egy minta felületi mintázatát, érdességét-, vastagságát határozhatjuk meg. Egy érzékeny felfüggesztésen rögzített tű segítségével képezzük le a minta felületét. Minimális a mintaelőkészítési szükséglet, így gyakran használt technika. Fontos a paraméterek megfelelő megválasztása, mint például a pásztázási hossz és sebesség, valamint a nyomóerő. A nyomóerő megválasztásakor figyelembe kell venni, hogy milyen a minta keménysége. Az általunk használt profilométer esetén tű sugara $2,5\ \mu\text{m}$, a nyomóerő $30\ \mu\text{N}$ volt.

7. Eredmények

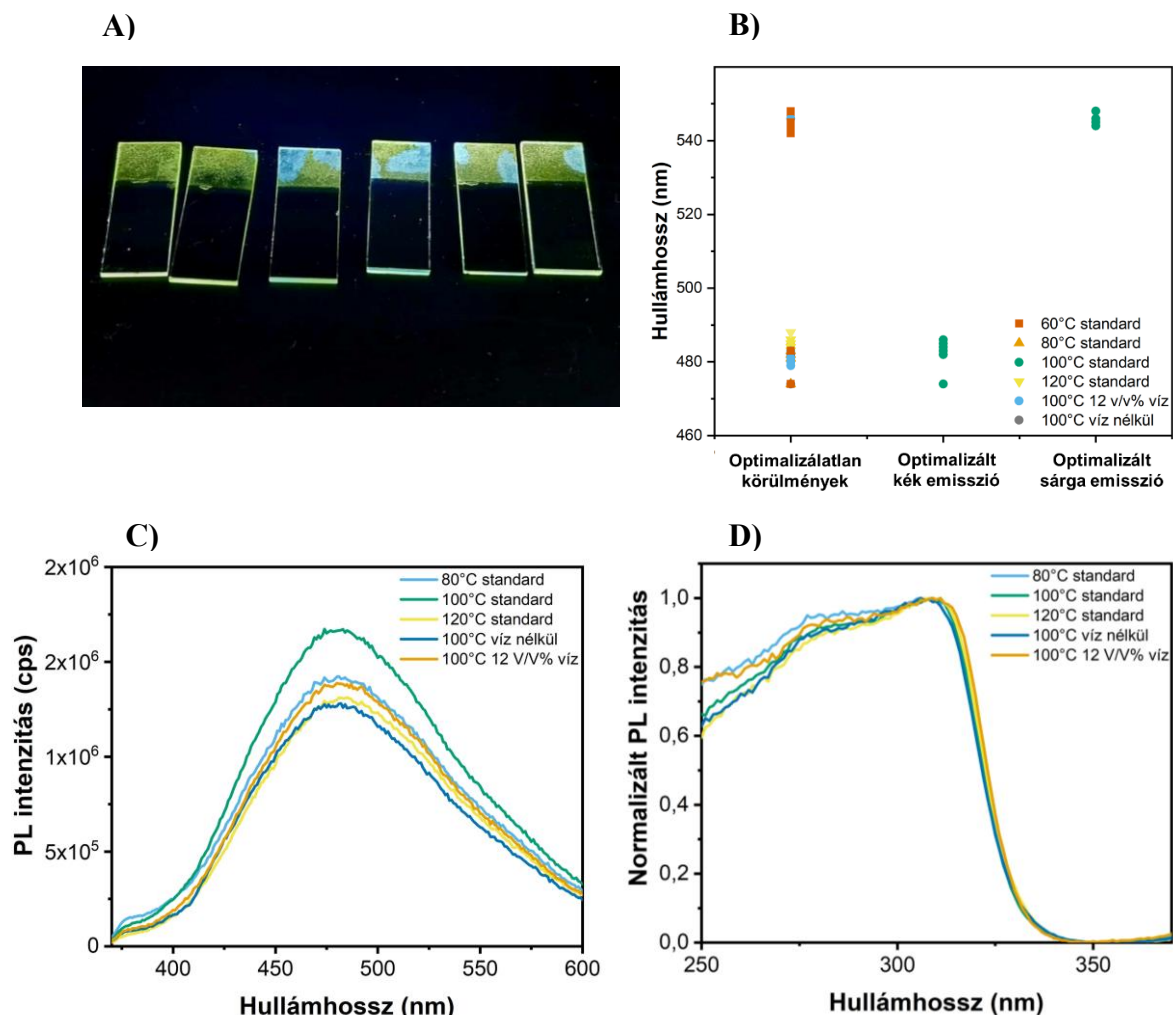
7.1. A $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyrétegek előállításának optimalizálása

A vékonyrétegek oldatporlasztásos előállítása során különböző paramétereket optimalizáltunk (oldatösszetétel, gázáramlás sebessége, fűtőlap hőmérséklete), hogy homogén borítottságú rétegeket kapjunk. A kísérleteink során a rétegvastagságot az összehasonlíthatóság miatt állandó értéken tartottuk. Az optimalizálást az oldószer összetételének vizsgálatával kezdtük, mivel az oldat homogenitása a vékonyrétegek előállítását nagyban befolyásolja. A kutatócsoportban már állítottak elő pszeudo-perovszkit ($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$, ahol $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) vékonyrétegeket, így a kiindulási acetonitril/víz arányát ezen előzetes tapasztalatok alapján választottuk meg (6 V/V% H_2O) és módosítottuk a későbbiekben. A vékonyrétegek statikus PL spektrumait összehasonlítva kis eltérést tapasztaltunk az emissziós intenzitásban (**6C ábra**), és a gerjesztési spektrumoknál sem látható hullámhosszbeli változás (**6D ábra**). A vízmennyiség kétszeresére növelésével (12 V/V%), illetve víz hozzáadása nélkül is megkíséreltük a rétegek előállítását. Azonban a nagyobb víz mennyisége hatással volt az oldatok stabilitására, ugyanis az oldatokból rövidebb idő alatt (40 perc) szilárd fázis vált ki, míg kevesebb vízzel az oldat kevésbé volt homogén. Így a standard 6 V/V%-os víztartalmú oldatot használva a hőmérséklet változtatásával folytattuk a paraméterek optimalizálását 60 °C, 80 °C, 100 °C, illetve 120 °C hőmérsékleten. A **6C ábrán** látható PL spektrumok alapján a legnagyobb intenzitást az α -($\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ szerkezetre nézve 100 °C-on történő előállítással érték el. A végleges szintézis paramétereinek megválasztásához az oldat stabilitását, a PL spektrumok intenzitását, vettük figyelembe.

7.2. Fázistiszta α - és β -($\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyrétegek szintézise

A különböző paraméterekkel előállított vékonyrétegek fázistisztaságát is vizsgáltuk. Legkönnyebben a kék/sárga fényemisszió alapján tudtuk elkülöníteni az α - vagy β -($\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -ot, ezért UV-lámpa alá helyeztük a rétegeket a szintézisek után (**5. ábra**). Precízebb összehasonlítást pedig a statikus PL spektrumok felvételével, illetve az előállított vékonyrétegek PL csúcspozíciójának vizsgálatával végeztünk el (**6B ábra**). A kiindulásként választott 60 °C-on, a vékonyrétegek vegyesen vagy az „alfa” vagy pedig a „béta” kristályszerkezetben kristályosodtak (**6A, B ábra**) és az oldat víztartalmának változtatása 100 °C-on továbbra is vegyesen eredményezett tisztán „alfa” vagy „béta” kristályszerkezetű rétegeket (**6B ábra**). A két kristálmódosulat közötti átalakulás a levegő víztartalma hatására is végbe mehet, így a víztartalomra érzékenyebb β -($\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ minden esetben levegőn egy idő után alfa módosulattá alakult. Kísérleteink során bebizonyosodott, hogy a vékonyrétegek

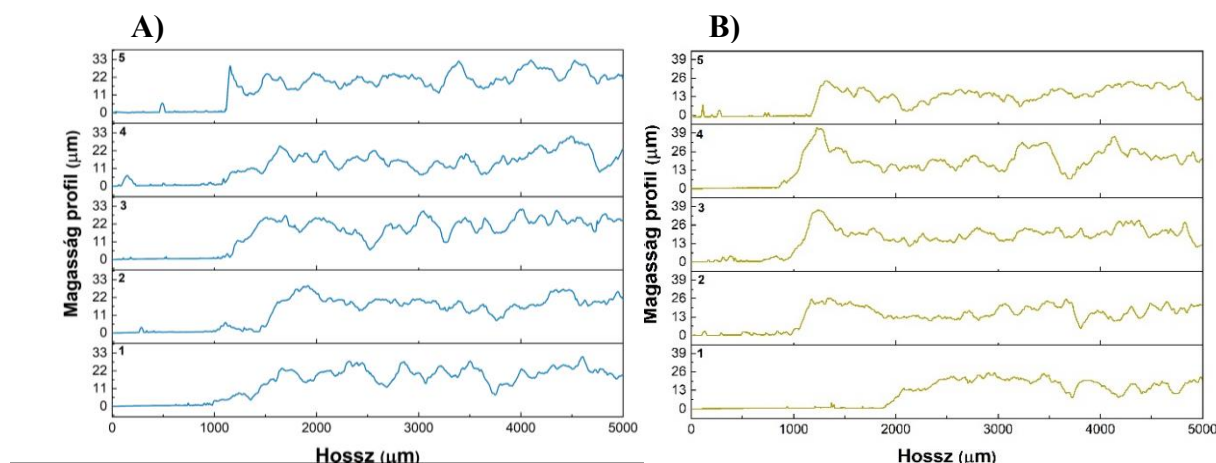
előállításuk után azonnali exszikátorba történő helyezésével elkerülhető a β -(Gua) $_3$ Cu $_2$ I $_5$ módosulat átalakulása. Ezen eredményekből a környezet páratartalmának szerepére következtetünk a kristályosodás folyamatában, melyet irodalmi tapasztalatok is alátámasztanak.²² A továbbiakban minden vizsgált vékonyréteget 15 cm 3 acetonitril és 0,9 cm 3 víz elegyében feloldott GuaI és CuI oldatból készítettünk el 100 °C-on.



6. ábra A: Optimalizálatlan körülmények esetén előállított vékonyrétegek UV-lámpa alatt készült fényképe, mely mutatja a különböző fázisok jelentését. **B:** Különböző körülmények között előállított vékonyrétegek esetén mért csúcsmaximumok szemléltető ábrája, ahol az *optimalizált-kék emisszió* az exszikkátoron kívül tárolt, az *optimalizált-sárga emisszió* az exszikkátoron belül tárolt rétegekhez tartozik. **C:** Hőmérséklet és víztartalom hatása a vékonyrétegek emissziós spektrumára. A spektrumok felvételéhez 300 nm-es gerjesztő fényforrást használtunk. **D:** A hőmérséklet és víztartalom hatása a vékonyrétegekről felvett gerjesztési spektrumokra, melyek során az emissziós maximumon (475 nm) történt a detektálás.

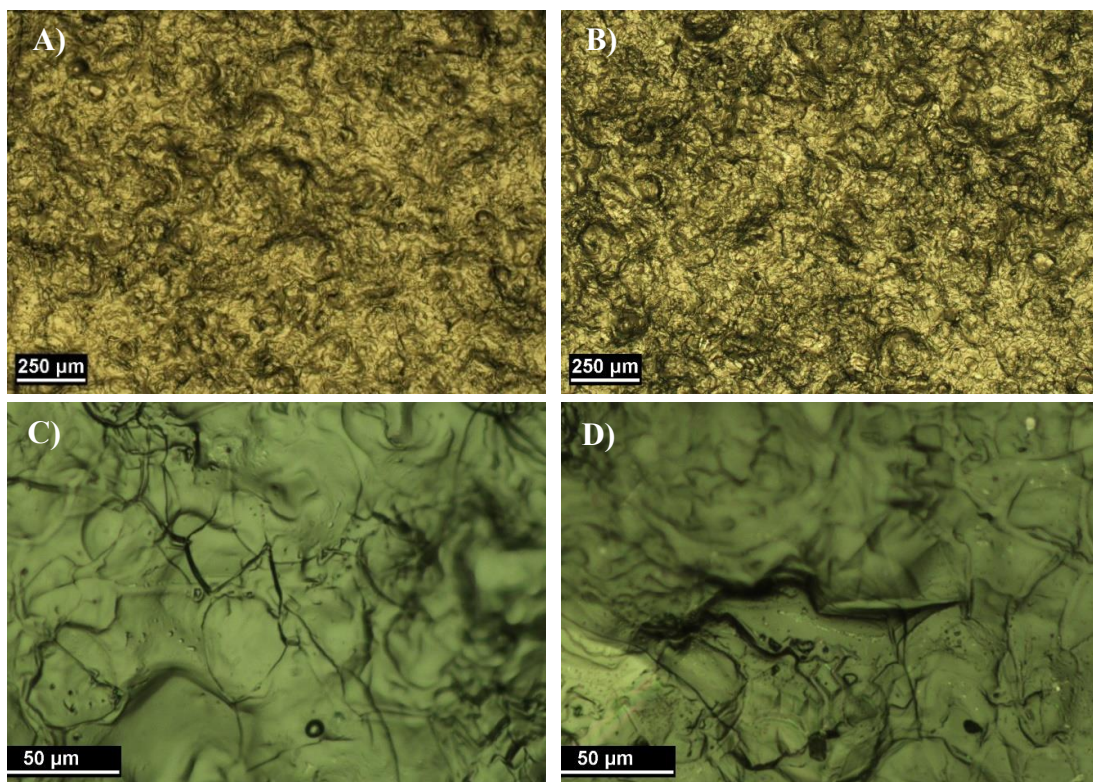
A rétegvastagság becslése tömegméréssel történt, melyet az anyag sűrűségének (2,893 g/cm 3 ³⁰) és a felfújt felület ismeretében származtattunk. A tömegből visszaszámolt rétegvastagságok a kísérlet során egy viszonyítási alapot szolgáltattak. Kontakt profilometriás mérésekkel megbizonyosodtunk arról, hogy az általunk használt oldatporlasztásos technika

megfelelő felületi borítottságú és vastagságú vékonyrétegek előállítására alkalmas. A rétegvastagság megállapításához 5000 μm hosszön történő pásztázást választottuk. Ezek során a tű a mintával borítatlan felületrésről halad a vékonyréteg irányába, jól látható a **7A, B ábrán**, hogy az üveg borítatlan felületén a rétegvastagság közel nulla. Egy mintán öt különböző helyről indult a felület letérképezéséhez a tű, így a vastagság számításakor figyelembe vehető az egy rétegen belül kialakult inhomogenitás. Megállapítható, a **7A és B ábrán**, hogy a minta egészen hasonló a rétegvastagság, ez számszerűen az alfa módosulatra $20,0 \pm 2,0 \mu\text{m}$, míg a béta esetén $19,0 \pm 2,0 \mu\text{m}$. Az 1 μm különbség a két változat között a szintézisek közötti ismételhetőségből adódik. A $\sim 20 \mu\text{m}$ vastagság az általunk használt összes vizsgálati eljáráshoz megfelelő, mind az anyagtudományi, mind a spektrális mérés technikákat tekintve. Profilometria segítségével az előállított film felületi érdességét is meghatároztuk. Az $\alpha\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ módosulat felületi érdességére kisebb $R_a = 3,4 \pm 0,6$ értéket kaptunk, mint $\beta\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetében $R_a = 4,1 \pm 1,4$.



7. ábra A: $\alpha\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ **B:** $\beta\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyréteg kontakt profilometriás mérése a rétegvastagság meghatározásához.

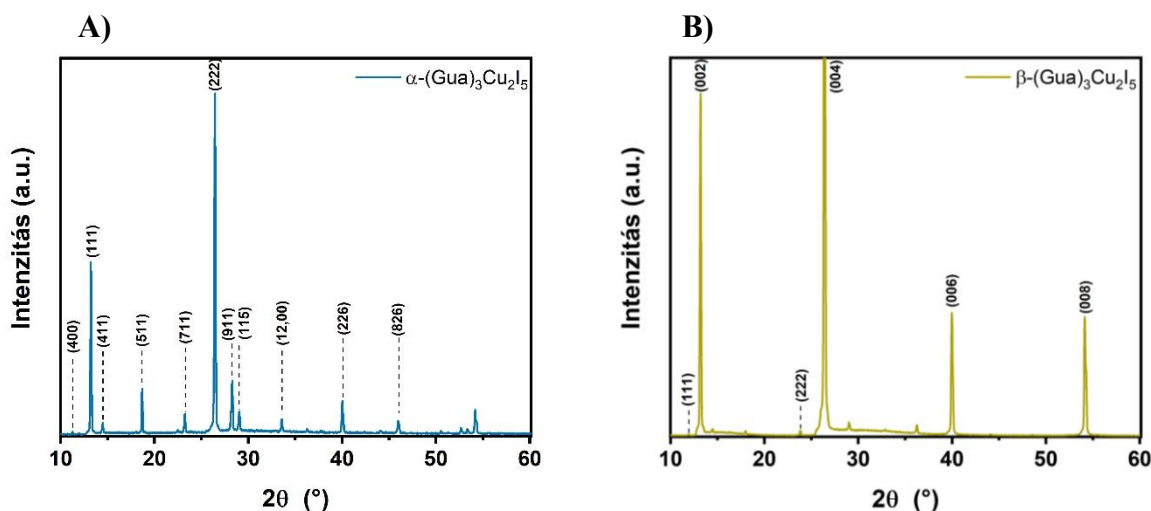
Mikroszkópos képfelvételek (**8A-D ábra**) üvegszerű felületre utalnak, a két módosulat között jelentős eltérés nem látható. Azonban a rétegek felületi érdességét alátámasztja a képeken helyenként látható éles törésvonalak (sötétebb területek), amelyek a felületen lévő magasabb-alacsonyabb pontok közötti szakadékok.



8. ábra A vékonyrétegek felületi morfológiája optikai mikroszkóppal rögzített felvételeken. **A:** α -(Gua)₃Cu₂I₅ és **B:** β -(Gua)₃Cu₂I₅ vékonyréteg 5x nagyításban. **C:** α -(Gua)₃Cu₂I₅ és **D:** β -(Gua)₃Cu₂I₅ vékonyréteg 50x nagyításban.

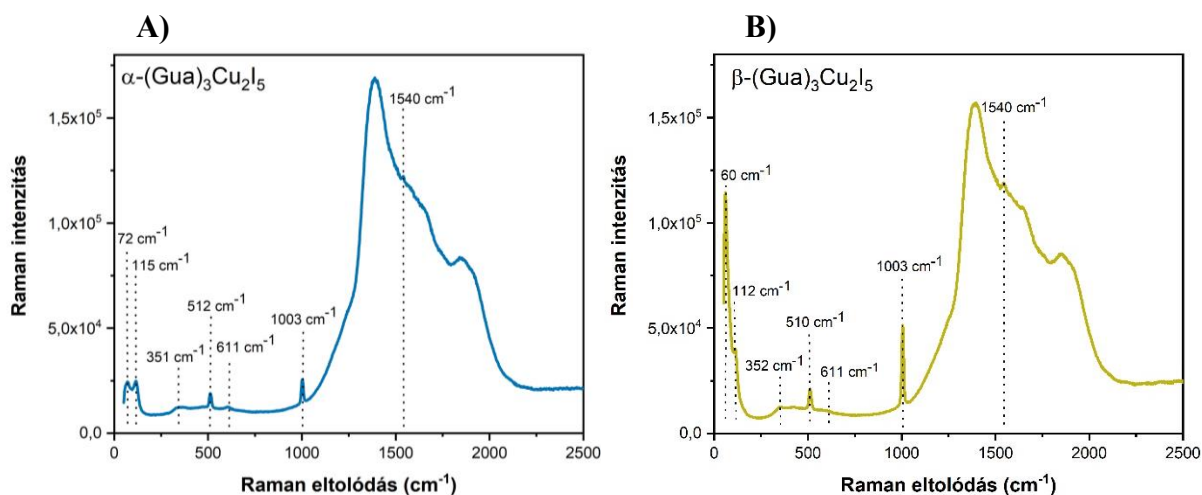
6.3 Szerkezetvizsgálat

A vékonyrétegek kristályszerkezetét, fázistisztaságát a röntgendiffrakciós mintázatuk rögzítésével vizsgáltuk (**9. ábra**), melyet 10-80° 2 θ szögtartományban vettünk fel. Irodalmi adatok segítségével adtuk meg a kristálysíkok (hkl) indexeit²⁶, melyekből származtatott két kristályszerkezet elemi cellája a **4. ábrán** látható. Az ortorombos, Fdd2 szerkezetű α -(Gua)₃Cu₂I₅ (kék emitter) és a centroszimmetrikus C2/c tércsoportú β -(Gua)₃Cu₂I₅ (sárga emitter) esetén felvett diffraktogramokról elmondható, hogy a vékonyrétegekben található kristályok preferenciális orientációt mutatnak melyet az azonos csoportba tartozó Miller indexű síkok megnövekedett intenzitása jelez. A α -(Gua)₃Cu₂I₅ esetében az (111) és a (222) Miller indexű síkok intenzitásai a meghatározók, addig a β -(Gua)₃Cu₂I₅ esetén a (00L) kristályorientáció a jellemző.



9. ábra A: α -(Gua)₃Cu₂I₅ **B:** β -(Gua)₃Cu₂I₅ vékonyréteg röntgendiffrakciós mintázata.

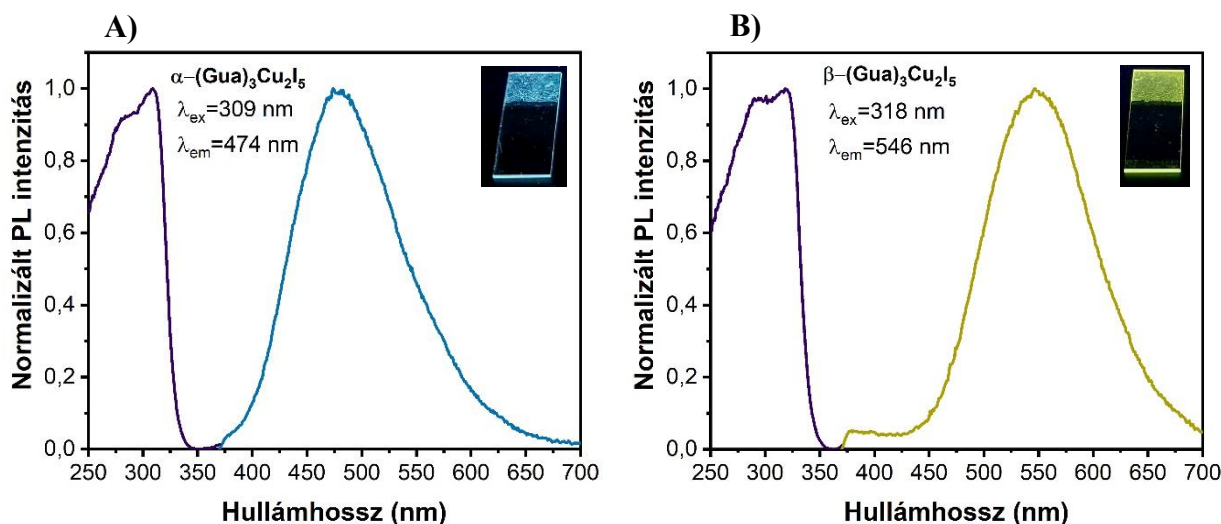
Az rétegek szerkezetvizsgálatát Raman spektroszkópiás mérésekkel is kiegészítettük. A **10B ábrán** jól látható β -szerkezetű (Gua)₃Cu₂I₅ vékonyrétegnél, hogy a 60 cm⁻¹-nél lévő sáv nem összemérhető nagyságú a 112 cm⁻¹-nél található második sávval. Azonban az α -szerkezetű (Gua)₃Cu₂I₅ vékonyrétegnél a 72 cm⁻¹-nél lévő első sáv, és a 115 cm⁻¹-nél látható második sáv összemérhető. Ezek az eredmények egybevágnak az irodalomban bemutatott Raman spektrumokkal.²² A két intenzív sáv, amely az alacsonyabb hullámszámoknál figyelhető meg a CuI motívumok transzverzális aktusztikus (TA) fonon módusához, és a transzverzális optikai (TO) fonon módusához kapcsolódik, melyek nagy intenzitással rendelkeznek. A két módosulat közötti különbség valószínűsíthetően a 0D és 1D szerkezetnek köszönhető, mert az alfa kristályszerkezetben a CuI motívumok egymástól izoláltak, míg a béta-guanidínium-réz-jodid esetén egymással összekapcsolódva, "szalagszerű" szerkezetet alkotnak. A 350, 510 és 611 cm⁻¹-nél megjelenő Raman-sávok a TA és TO fonon módusok frekvenciaszorzásának közelítő szuperpozíciójából adódnak, ami azt jelzi, hogy a magas frekvenciájú módusok a TA és TO fonon módusok multimódusú kombinációi lehetnek.²²



10. ábra A: $\alpha\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ B: $\beta\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyréteg Raman spektroszkópiás mintázata.

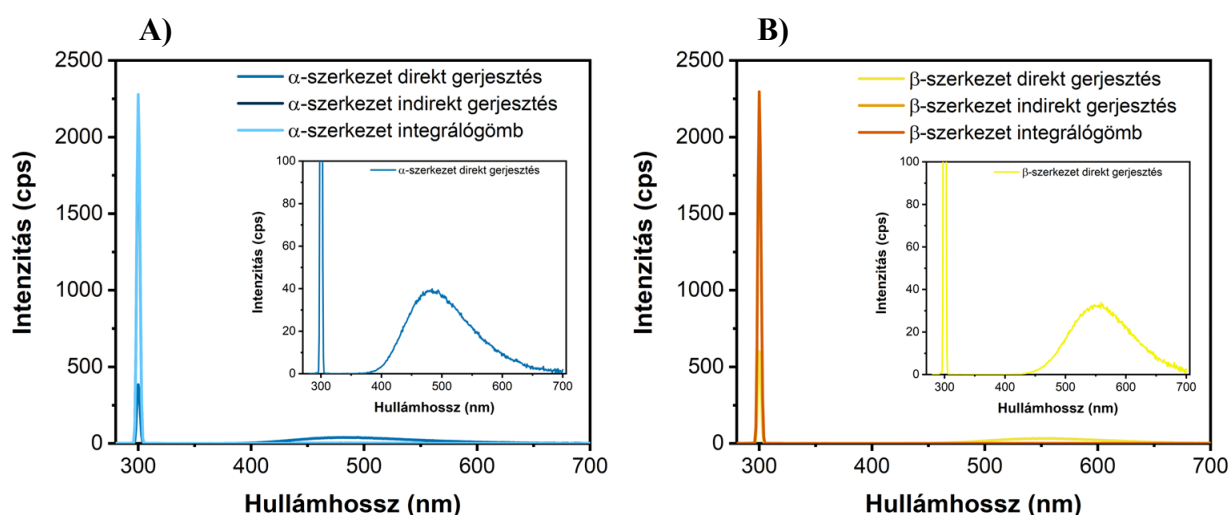
6.4 Vékonyrétegek fényemissziós sajátosságai

Statikus és időbontott fluoreszcenciás méréseket végeztünk a rétegek fényemissziós tulajdonságainak feltérképezéséhez. A statikus spektrumok (11A, B ábra) felvételéhez meghatároztuk az optimális gerjesztési hullámhosszat 250–370 nm tartományban, amit 300 nm-nek választottunk. A vékonyrétegek fényemissziós maximumai $\alpha\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ minta esetén 474 nm, míg $\beta\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ mintáknál 546 nm.



11. ábra A: $\alpha\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ és B: $\beta\text{-(Gua)}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ gerjesztési és emissziós spektrumai. A statikus spektrumok felvételéhez 300 nm-es gerjesztő fényforrást használtunk, míg a gerjesztési spektrumok felvételéhez az adott módosulat emissziós maximumán végeztük a detektálást. A beszűrt képeken az optimalizált körülmények között előállított vékonyrétegek láthatóak.

A két módosulat kvantumhatásfokát is meghatároztuk integrálógömbbel ellátott műszer segítségével, mely méréseket a **12. ábra** mutat be. A gerjesztő fényforrás hullámhossza ebben az esetben is 300 nm volt. A mérések során három spektrum rögzítésére volt szükség, hogy megállapíthassuk az abszolút kvantumhatásfokot. Elsőként a minta direkt gerjesztése történt meg, ezt követte az indirekt gerjesztés amikor a mintát kiforgattuk a fényútból. Ebben a helyzetben a réteget a gömbbe bekerülő szórt fény gerjesztette. Továbbá a gerjesztő fény spektrumát is felvettük, ebben az esetben nem volt minta a gömbben. Így a kibocsátott fotonok számát az elnyelt fotonok számához viszonyítani tudjuk százalékos arányban. A meghatározott kvantumhatásfok α -(Gua)₃Cu₂I₅ rétegnél 78,9%, míg a β -(Gua)₃Cu₂I₅ esetén 69,5%-nak adódott.

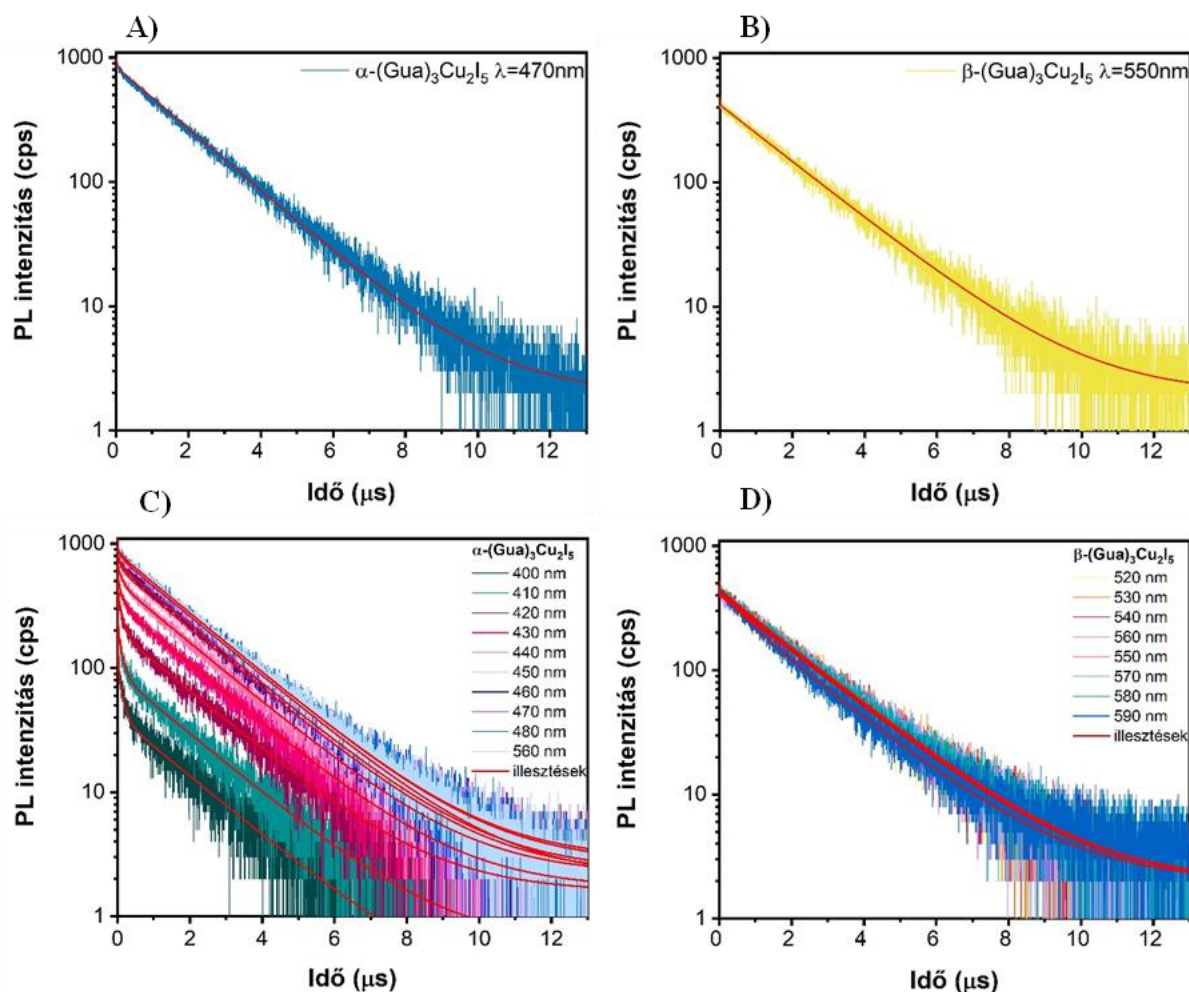


12. ábra A: α -(Gua)₃Cu₂I₅ **B:** β -(Gua)₃Cu₂I₅ kvantumhatásfok mérése. A nagyított ábrák a direkt gerjesztés esetén mért intenzitásokat mutatják.

A fluoreszcenciás élettartamokról időkorrelált egy-foton-számlálás technikájával (TCSPC) kaptunk információt mindkét kristályszerkezet esetén. Az α -szerkezetű rétegeknél 1000 beütésig rögzítettük a lecsengési görbét (**13A ábra**), míg β -szerkezetnél 500 beütésig 13 μ s időskálán (**13B ábra**). A β -szerkezet spontán átalakulása a stabilabb α -szerkezetté nem tette lehetővé, hogy a mérést 1000 beütésszámgig kivitelezzük. Az emissziós maximumon mindkét (Gua)₃Cu₂I₅ módosulat élettartamát biexponenciális modellel illesztettük (mely megfontolás magyarázata később kerül tárgyalásra). Az illesztés paramétereit az **2. táblázat** tartalmazza.

2. táblázat PL lecsengéséhez tartozó preexponenciális tényezők (A), lecsengési állandók (τ).

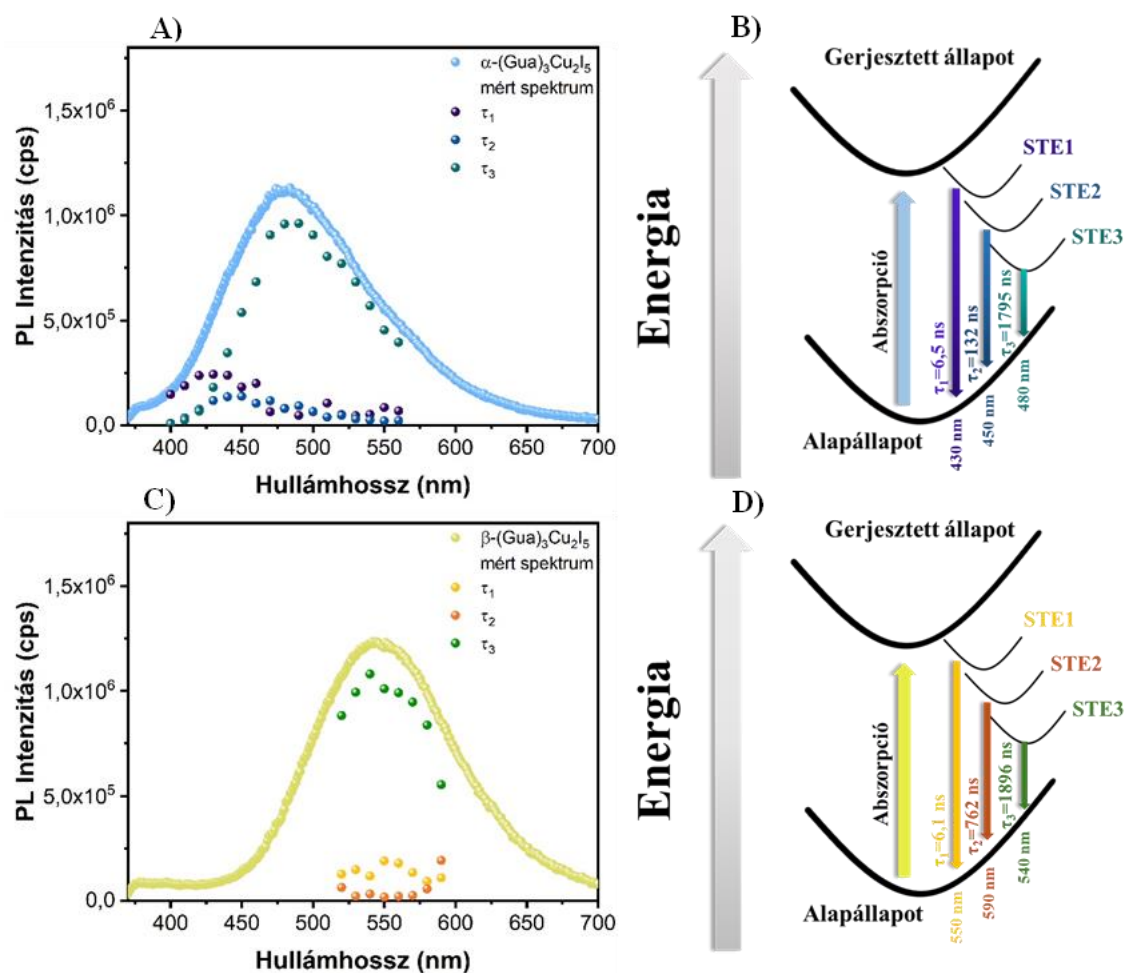
Módosulat	A ₁	τ_1 (ns)	A ₂	τ_2 (ns)
α -(Gua) ₃ Cu ₂ I ₅	151,0	36,3	847,0	1730,2
β -(Gua) ₃ Cu ₂ I ₅	78,8	8,3	419,2	1895,6



13. ábra A: α -(Gua)₃Cu₂I₅ B: β -(Gua)₃Cu₂I₅ biexponenciálisan illesztett élettartam görbéi, C: α -(Gua)₃Cu₂I₅ D: β -(Gua)₃Cu₂I₅ hullámhosszfűggő élettartamának vizsgálata.

A fluoreszcenciás élettartamokat különböző hullámhosszon is vizsgáltuk, az α -(Gua)₃Cu₂I₅ esetén 400–560 nm-ig, míg β -(Gua)₃Cu₂I₅ rétegnél 520–590 nm tartományban 10 nm-es léptékben, melyeket a **13C, D ábra** mutatja be. Utóbbi esetben nem tapasztaltunk számottevő hullámhosszfűggő változást, míg az „alfa” -szerkezet esetében 470 nm-től 400 nm-ig haladva egyre elhajlóbb lecsengést láttunk. Emiatt szükséges volt az illesztéshez használt modell bővítéséhez, így globális illesztés segítségével triexponenciális modellt alkalmazva meghatároztunk három jellemző élettartamot. Az illesztések során a fizikai folyamatok élettartamát állandó értéken tartottuk és a preexponenciális tényezők változásával illesztettük a lecsengési görbéket. A meghatározott preexponenciális tényezők megadják az adott folyamat hozzájárulását a teljes fotolumineszcenciás spektrumhoz, mely felbontás a **14A ábrán** látható. Ezen folyamatok maximuma megadja az adott energiaszint relatív helyét a β -(Gua)₃Cu₂I₅ sávszerkezetében. Ez alapján egy három gerjesztési szintből álló fizikai modellre tudunk következtetni, mely sematikus ábráját a meghatározott élettartamokkal a **14B ábra** szemléltet.

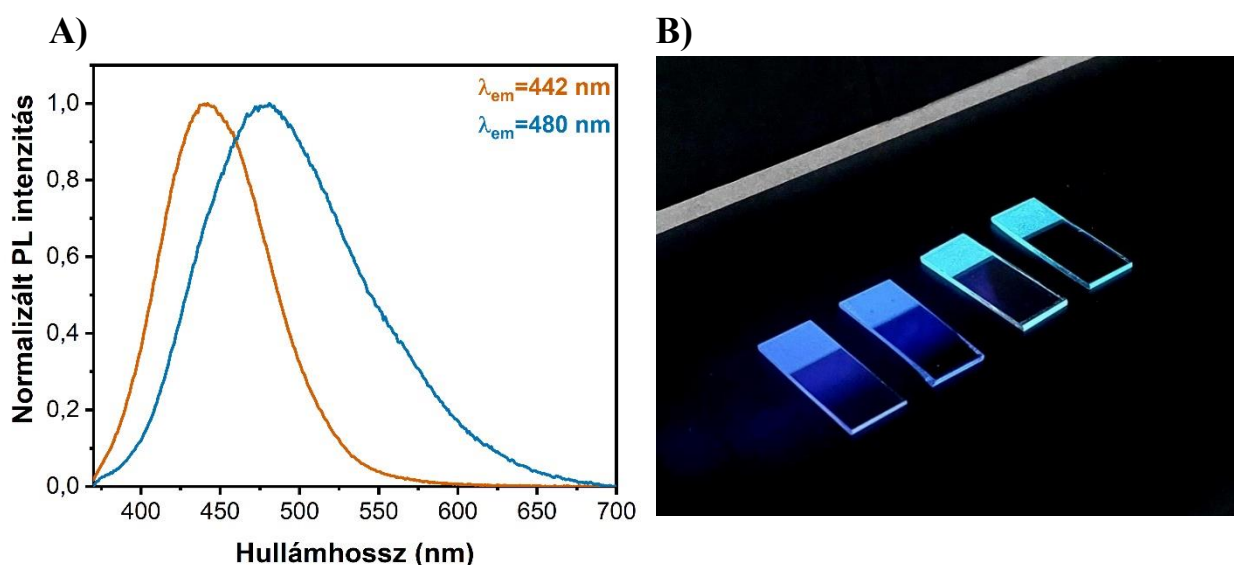
A globális illesztést „béta” -szerkezet esetében is elvégeztük, melynél az leggyorsabb (~6 ns), illetve leghosszabb (~1900 ns) élettartam az α -(Gua)₃Cu₂I₅ vegyületre jellemző élettartamokkal hasonló értéket ad, viszont a második élettartam (~760 ns) ezzel szemben jelentősen eltér. Ez arra enged következtetni, hogy az anyagcsaládban található szerkezeti motívumok a középő energiaszintről történő rekombináció sebességére vannak jelentős hatással.



14. ábra Hullámhosszfüggő élettartamokból rekonstruált spektrumok **A:** α -(Gua)₃Cu₂I₅ és **C:** β -(Gua)₃Cu₂I₅ módosulatnál. Sematikus ábra a sávdigramról **B:** α -(Gua)₃Cu₂I₅ és **D:** β -(Gua)₃Cu₂I₅ szerkezet esetén.

6.5 Kitekintés

A szerves-szervetlen hibrid anyagcsalád további bővítéséhez, valamint az idővel átalakuló $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ stabilabbá tételéhez, a kutatócsoportban már előzetesen is ismert $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vegyülettel igyekeztünk ötvözni a vékonyrétegeinket (**15A, B ábra**). A cézium beépülésének hatását különböző sztöchiometriánál vizsgáltuk, $\text{Cs}_x(\text{Gua})_{3-x}\text{Cu}_2\text{I}_5$ ahol az x céziumra nézve 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 volt. A cézium hatással volt a fluoreszcenciás tulajdonságaira, ugyanis kevés cézium hozzáadásával az α -($\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ anyagra jellemző emissziós tulajdonságokat láthattunk, míg több cézium esetében eltolódott a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ anyagra jellemző emissziós hullámhossz a nagyobb energiák felé. A köztes értékek esetében az fényintenzitás, a meghatározott kvantumhatásfok is lecsökkent, mely adatokat a **3. táblázatban** foglaltam össze.



15. ábra A: $\text{Cs}_{2.5}(\text{Gua})_{0.5}\text{Cu}_2\text{I}_5$ (piros) és $\text{Cs}_{0.25}(\text{Gua})_{2.75}\text{Cu}_2\text{I}_5$ (kék) vékonyrétegek emissziós spektrumai **B:** $\text{Cs}_{2.5}(\text{Gua})_{0.5}\text{Cu}_2\text{I}_5$ (bal) és $\text{Cs}_{0.25}(\text{Gua})_{2.75}\text{Cu}_2\text{I}_5$ (jobb) minták UV-lámpa alatt készült fényképe.

3. táblázat Az eltérő sztöchiometriájú vegyesréteg esetén mért kvantumhatásfok (PLQY%).

$\text{Cs}_x(\text{Gua})_{3-x}\text{Cu}_2\text{I}_5$ arány	Cs: 0.25 Gua: 2.75	Cs:0.5 Gua:2.5	Cs:1.0 Gua:2.0	Cs:1.5 Gua:1.5	Cs:2.0 Gua:1.0	Cs:2.5 Gua:0.5
PLQY%	73,6%	37,8%	13,0%	42,0%	60,1%	71,2%

7. Összefoglalás

Munkánk során oldatporlasztásos technikát használva sikeresen optimalizáltuk az oldatkémiai és rétegépítési paramétereket. Továbbá az instabilabb β -szerkezetű $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyrétegek megfelelő tárolásával meghosszabbítottuk annak fázistisztán maradását, anélkül, hogy a termodinamikailag stabilabb α -szerkezetűvé alakult volna. A rétegek minőségéről, homogenitásáról és felületi érdességéről kontakt profilometriával és optikai mikroszkópos felvételekkel nyertünk információt. A két módosulat szerkezeti és összetételbeli különbségeit röntgen-diffrakciós és Raman mérések segítségével határoztuk meg. A fényemissziós sajátságok jellemzéséhez pedig statikus és időbontott fotolumineszcenciás spektroszkópiát használtunk. A két kristálmódosulat fotolumineszcencia élettartamának hullámhossz függését is meghatároztuk állandó hullámhosszú gerjesztő fény megvilágítása mellett.

Az anyagcsalád további bővítése során cézium beépülésének hatását vizsgáltuk, amellyel stabilabb, vegyes $\text{Cs}_x(\text{Gua})_{3-x}\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyrétegeket tudtunk előállítani. A megemlített technikák segítségével feltérképeztük ezen anyagok sávpozícióit. Jövőbeli terveink között szerepel, hogy a relatív skáláról áttérjünk abszolút energiaszintekre, mely mérésekhez meg kívánjuk határozni az anyagok vegyértéksáv pozícióját.

8. Irodalomjegyzék

1. Hossain, N. et al. Advances and significances of nanoparticles in semiconductor applications – A review. *Results in Engineering* vol. 19 (2023).
2. Deschler, F., Neher, D. & Schmidt-Mende, L. Perovskite semiconductors for next generation optoelectronic applications. *APL Materials* vol. 7 (2019).
3. Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–398 (2013).
4. Schwartz, N. et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* (1979) **345**, 542–546 (2014).
5. Lyu, M., Yun, J. H., Chen, P., Hao, M. & Wang, L. Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives. *Advanced Energy Materials* vol. 7 (2017).
6. Shao, S. et al. Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Adv Energy Mater* **8**, (2018).
7. Zhang, Z. X. et al. Sensitive Deep Ultraviolet Photodetector and Image Sensor Composed of Inorganic Lead-Free $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ Perovskite with Wide Bandgap. *Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 5343–5350 (2019).
8. Lin, P. Y. et al. Pseudo-Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* vol. 11 (2021).
9. Akkerman, Q. A. & Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Letters* vol. 5 604–610 (2020).
10. Chouhan, L., Ghimire, S., Subrahmanyam, C., Miyasaka, T. & Biju, V. Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites. *Chemical Society Reviews* vol. 49 2869–2885 (2020).
11. Li, Y. et al. Progress in copper metal halides for optoelectronic applications. *Materials Chemistry Frontiers* vol. 5 4796–4820 (2021).
12. Hajdu, C., Zsigmond, T. S., Ungor, D., Janáky, C. & Ferenc Samu, G. Tuning the Routes of Bromide-Iodide Exchange in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ Thin Films by a Solution Chemistry Approach Solution Triggered Facile Ion-Exchange and Phase Transformation of Ternary Cesium-Copper Halide Pseudo-Perovskites.
13. Huang, X., Sun, Q. & Devakumar, B. Facile low-temperature solid-state synthesis of efficient blue-emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ powder phosphors for solid-state lighting. *Mater Today Chem* **17**, (2020).
14. Lin, R. et al. Dual Self-Trapped Exciton Emission with Ultrahigh Photoluminescence Quantum Yield in CsCu_2I_3 and $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ Perovskite Single Crystals. *Journal of Physical Chemistry C* **124**, 20469–20476 (2020).
15. Jun, T. et al. Lead-Free Highly Efficient Blue-Emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ with 0D Electronic Structure. *Advanced Materials* **30**, (2018).

16. Cheng, P. et al. Colloidal Synthesis and Optical Properties of All-Inorganic Low-Dimensional Cesium Copper Halide Nanocrystals. *Angewandte Chemie* **131**, 16233–16237 (2019).
17. Samu, G. F. et al. The Effect of Halide Composition on the Luminescent Properties of Ternary Cesium–Copper Halide Pseudo-Perovskite Films. *Adv Opt Mater* **11**, (2023).
18. Hunyadi, M. et al. Scintillator of Polycrystalline Perovskites for High-Sensitivity Detection of Charged-Particle Radiations. *Adv Funct Mater* **32**, (2022).
19. Cheng, S. et al. Zero-Dimensional $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ Perovskite Single Crystal as Sensitive X-Ray and γ -Ray Scintillator. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* **14**, (2020).
20. Nah, Y., Solanki, D. & Kim, D. H. All-inorganic non-perovskite copper halides for light emission. *Cell Reports Physical Science* vol. 3 (2022).
21. Peng, H. et al. Highly Efficient Self-Trapped Exciton Emission of a $(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ Single Crystal. *Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 4703–4710 (2020).
22. Peng, H. et al. Highly Efficient Cool-White Photoluminescence of $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ Single Crystals: Formation and Optical Properties. *ACS Appl Mater Interfaces* **13**, 13443–13451 (2021).
23. Lian, L. et al. Highly Luminescent Zero-Dimensional Organic Copper Halides for X-ray Scintillation. *Journal of Physical Chemistry Letters* **12**, 6919–6926 (2021).
24. Xu, T. et al. Lead-Free Zero-Dimensional Organic-Copper(I) Halides as Stable and Sensitive X-ray Scintillators. *ACS Appl Mater Interfaces* **14**, 14157–14164 (2022).
25. Gilley, I. W., Creason, T. D., McWhorter, T. M. & Saparov, B. Tunable Dual-Band White Light Emission from $\text{Gua}_3\text{CuCl}_4$ and $\text{Gua}_7\text{Cu}_3\text{X}_{10} \cdot 3\text{DMF}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). *Adv Photonics Res* **3**, (2022).
26. Wu, J. et al. Multi-Stimuli Responsive Luminescence and Domino Phase Transition of Hybrid Copper Halides with Nonlinear Optical Switching Behavior. *Angewandte Chemie - International Edition* **62**, (2023).
27. Zhang, W. et al. High-Performance White Emission from Cu-Based Perovskite Compound. *Adv Opt Mater* **12**, (2024).
28. Song, Z., Yu, B., Meng, L., Liu, G. & Dang, Y. Air-grown hybrid copper(I) halide single crystals: Structural transformations and ultraviolet-pumped photoluminescence applications. *Mater Adv* **3**, 2447–2455 (2022).
29. Yin, J., Lei, Q., Han, Y., Bakr, O. M. & Mohammed, O. F. Luminescent Copper(I) Halides for Optoelectronic Applications. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* vol. 15 (2021).
30. Song, Z., Yu, B., Meng, L., Liu, G. & Dang, Y. Electronic Supplementary Information for: Air-Grown Hybrid Copper (I) Halide Single Crystals: Structural Transformations and Ultraviolet-Pumped Photoluminescence Applications. (2022).
31. Chun, F. et al. Internally-externally defects-tailored MAPbI_3 perovskites with highly enhanced air stability and quantum yield. *Chemical Engineering Journal* **399**, (2020).

32. Wei, J. H., Wang, X. D., Liao, J. F. & Kuang, D. Bin. High Photoluminescence Quantum Yield (>95%) of MAPbBr₃ Nanocrystals via Reprecipitation from Methylamine-MAPbBr₃Liquid. *ACS Appl Electron Mater* **2**, 2707–2715 (2020).
33. Chen, H. et al. Efficient Single-Phase Tunable Dual-Color Luminescence with High Quantum Yield Greater than 100% for Information Encryption and LED Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* **16**, 10325–10334 (2024).
34. Banerjee, D. et al. Zero-Dimensional Broadband Yellow Light Emitter (TMS)₃Cu₂I₅ for Latent Fingerprint Detection and Solid-State Lighting. *ACS Appl Mater Interfaces* **15**, 30455–30468 (2023).

9. Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőimnek, *Dr. Samu Gergely Ferenc* egyetemi adjunktusnak és *Hajdu Cintia* doktoranduszhallgatónak, akik szakértelmükkel, értékes útmutatásaikkal, tanácsaikkal, valamint végtelen türelmükkel segítették dolgozatom elkészítését. Támogatásuk nemcsak a szakmai fejlődésemet gazdagította, hanem kitartást és motivációt adott a nehezebb időszakokban is. Ezen felül szeretném megköszönni *Juhászné Dr. Csapó Editnek* (Nemesfém Nanoszerkezetek Kutatócsoport), hogy hozzáférést biztosított a kvantumhatásfok mérésére alkalmas műszerhez.