

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM



Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

TDK dolgozat

Lumineszcens cézium-réz-halogenid vékonyrétegek előállítása és vizsgálata

KÉSZÍTETTE:

Zsigmond Tamás Sándor

Vegyész MSc szakos hallgató, II. évfolyam

Témavezetők:

Dr. Janáky Csaba, egyetemi docens

Dr. Samu Gergely Ferenc, tudományos munkatárs

Szeged

2022

Tartalmi összefoglaló

A nulladimenziós kristályszerkezetű pszeudo-perovszkit $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagcsalád kiemelkedő stabilitással rendelkezik. Szintézisükhöz az ólom tartalmú társaikhoz képest kevésbé káros komponensek szükségesek. Optoelektronikai tulajdonságaik, mint a fluoreszcenciás csúcspozíció, intenzitás és élettartam, az összetétel változtatásával finomhangolhatók. Fénygerjesztés hatására az anyagokban bekövetkező rácstorzulások révén öncsapdázott excitonok alakulnak ki, így ezen anyagok fényemissziója és fényelnyelése között nagy hullámhossz különbség (Stokes eltolódás) jön létre. Az anyagcsalád potenciális alkalmazásaiban (fényemittáló diódák, szcintillátor ernyők) ezeket a különleges fényemissziós tulajdonságokat használják ki.

Munkánk során $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 5$) vékonyrétegeket állítottunk elő oldatporlasztásos rétegépítési technikával. A prekursor oldat összetételének változtatásával különböző halogénarányú vékonyrétegeket tudtunk előállítani. Kontakt profilometria, illetve pásztázó elektronmikroszkópia segítségével elvégeztük az előállított vékonyrétegek felületi érdességének és azok morfológiájának jellemzését. Röntgendiffrakciós mérésekkel bizonyítottuk, hogy a bróm tetszőleges mennyiségben beépíthető a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ kristályrácsába, szennyező fázisok kialakulása nélkül. Elemanalitikai módszerek segítségével meghatároztuk a vékonyrétegek tömbi és felületi elemösszetételét. Fluoreszcencia-, illetve UV-látható spektroszkópiai módszerekkel megfigyeltük a bróm kristályrácsba történő beépülésének hatását a vékonyrétegek optikai sajátságaira. Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia segítségével meghatároztuk az anyagok vegyértéksávjának elektronszerkezetét. Az optikai mérések segítségével megszerkesztettük az anyagcsalád részletes sávdigramját és az ebben megfigyelhető különbségek segítségével magyaráztuk a bróm beépülésének hatását az optoelektronikai tulajdonságokra. Méréseink bizonyítják, hogy az általunk vizsgált anyagcsalád emissziós tulajdonságai az összetétel változtatásával finomhangolhatók.

Kulcsszavak: fluoreszcencia, pszeudo-perovszkit, optoelektronika, Stokes eltolódás, sávdigram

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagcsalád általános jellemzése	5
2.2. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagok optoelektronikai jellemzése	6
2.3. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagok szintézise	10
2.4. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagok felhasználása	11
3. Célkitűzés	15
4. Kísérleti rész.....	16
4.1. Felhasznált vegyszerek.....	16
4.1.1. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek előállításához használt vegyszerek	16
4.1.2. Szubsztrátok tisztításához használt vegyszerek	16
4.1.3. Alkalmazott szubsztrátok	16
4.2. Használt műszerek	16
4.2.1. Használt programok	16
4.3. Vékonyrétegek készítése	17
4.3.1. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ tartalmú oldatok előállítása.....	17
4.3.2. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek készítése	17
4.4. A Vékonyrétegek vizsgálata.....	18
4.4.1. Kontakt profilometria.....	18
4.4.2. Röntgendiffrakció (XRD)	18
4.4.3. Energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDX).....	19
4.4.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	19
4.4.5. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)	19
4.4.6. Fluoreszcencia spektroszkópia.....	20
4.4.7. Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia (UPS).....	22
4.4.8. Ultraibolya-látható spektrofotometria	23
5. Kísérleti eredmények.....	24
5.1. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek morfológiájának és összetételének jellemzése.....	24
5.2. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek optoelektronikai tulajdonságai	29
5.3. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek elektronszerkezetének meghatározása	33
6. Összefoglalás.....	36
7. Irodalomjegyzék.....	37
8. Köszönetnyilvánítás	41

1. Bevezetés

A perovszkit kristályszerkezetű fém-halogenidek kémiai, szilárdtest fizikai területeken történő alkalmazása iránt napjainkban igen széleskörű tudományos érdeklődés tapasztalható. A perovszkitokkal kapcsolatos kutatások gyors, és nagymértékű elterjedése annak köszönhető, hogy oldatkémiai előállításuk egyszerű módszerekkel kivitelezhető. Szerkezetükbe számos, különböző tulajdonságú anion és kation beépíthető mindaddig míg a Goldschmidt szabálynak megfelelő méretkritériumok teljesülnek. Összetételük egyszerű módosításával optoelektronikai tulajdonságaik széles körben változtathatók és finomhangolhatóak. A prototipikus $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) szerves-szervetlen hibrid halogenid perovszkitok kiváló optoelektronikai és félvezető tulajdonságokkal (pl.: töltéshordozó mobilitás, kedvező sávpozíció) rendelkeznek^{1,2}. Azonban ezen anyagok néhány környezeti tényezőre extrém mértékben érzékenyek. Ilyen például a víz, oxigén, UV-fény és a hőmérséklet. A szervetlen CsPbX_3 perovszkitok szerves-szervetlen társaikhoz képest ellenállóbbak, mely tulajdonságuk annak köszönhető, hogy nem tartalmaznak illékony szerves komponenseket. Ezek azonban ólom tartalmuk miatt az egészségre ezek is károsak, így szintézisük, felhasználásuk és tárolásuk során körültekintően kell eljárni³. Továbbá széleskörű elterjedésüket megelőzően környezeti lábnyomuk és újrahasznosíthatóságuk alapos vizsgálata is szükséges.

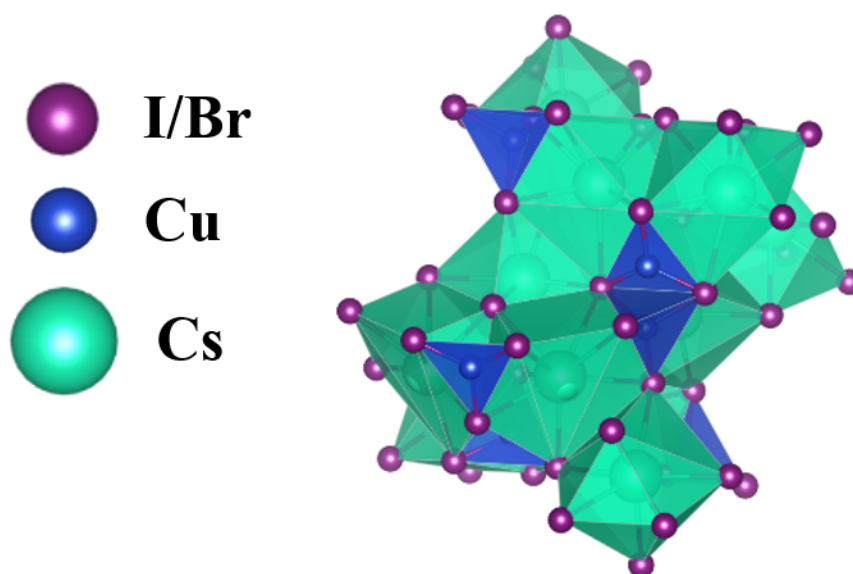
Ólom tartalmú vegyületek használatának kiküszöbölése érdekében az utóbbi években az ón alapú perovszkitok és perovszkit analóg vegyületek kerültek a tudományos érdeklődés középpontjába⁴. A nulladimenziós pszeudo-perovszkit kristályrácsú (közös síkkal rendelkező dimeres) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagcsalád kiemelkedő stabilitással rendelkezik, továbbá mind környezetvédelmi mind pedig egészségügyi szempontból kevésbé tekinthető károsnak, mint az ólom tartalmú változatai⁵. Ezen anyagcsalád képviselői is nagyszámú, különböző összetételben előállíthatók. Továbbá az összetételük változtatásával optoelektronikai tulajdonságaik, mint a fluoreszcenciás csúcs pozíciója és a fluoreszcencia élettartama finomhangolhatóak^{6,7}. Fényemissziós alkalmazásokban (fényemittáló diódák, szcintillátor ernyők) előnyös a magas fluoreszcenciás kvantumhatásfokuk és a nagy Stokes eltolódásuk⁸. Ezen felül az anyagcsalád fotodetektorokban történő alkalmazása is az érdeklődés középpontjába került⁹. A kutatások jelentős részében egykristály¹⁰, illetve kvantumpöttyök¹¹ formájában vizsgálják az anyagcsalád tulajdonságait. Számos, terepen használt

berendezésben azonban a vékonyrétegek formájában történő alkalmazás bizonyulhat előnyösnek. Vékonyrétegek^{12,13} formájában a rétegvastagság könnyen hangolhatóvá válik és hordozóként akár flexibilis szubsztrátok is használhatók.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagcsalád általános jellemzése

A háromdimenziós kristályszerkezettel bíró perovszkitok alkalmazása során a kutatók fázis-átalakulási és stabilitási problémákkal küzdenek¹⁴. A problémák kiküszöbölése érdekében alacsony-dimenziójú perovszkitok alkalmazhatók¹⁵. A háromdimenziós szerkezet (100) vagy (110) kristallográfiai síkjai mentén történő darabolásával kvázi-kétdimenziós szerkezet érhető el, melyből további darabolással egydimenziós és nulladimenziós szerkezet nyerhető¹⁴. A perovszkit anyagcsalád egydimenziós variánsai közé tartoznak a CsCu_2X_3 ¹⁶ típusú anyagok, melyek kristályszerkezetileg a cmcm szimmetriacsoportba tartoznak. Bennük a $[\text{CuX}_4]^{3-}$ tetraéderek közös éllel rendelkeznek, így a kristály c-tengelye körül kettős láncok alakulnak ki, ez vezet az egydimenziós kristálystruktúra kialakulásához¹¹. A perovszkit rács dimenzionalitása tovább csökkenthető, így eljutva a nulla dimenziós $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ összetételű anyagokhoz, melyek az ortorombos pnma szimmetriacsoportba tartoznak (1. ábra)^{17,18}. Az így felépülő kristályrács egyedi $[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$ dimereket tartalmaz. Ezek a dimerek trigonális-planáris CuX_3 -ból és tetraéderes CuX_4 -ből állnak, melyek közös élük mentén kapcsolódnak a Cs^+ ionokkal körülvett térben. A dimeres $[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$ klaszter nem található meg egyetlen más réz-halogenid vegyületben sem, és egyedi sajátosságokat kölcsönöz az anyagcsaládnak¹⁹.



1. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagcsalád kristályrácsának szerkezeti modellje.

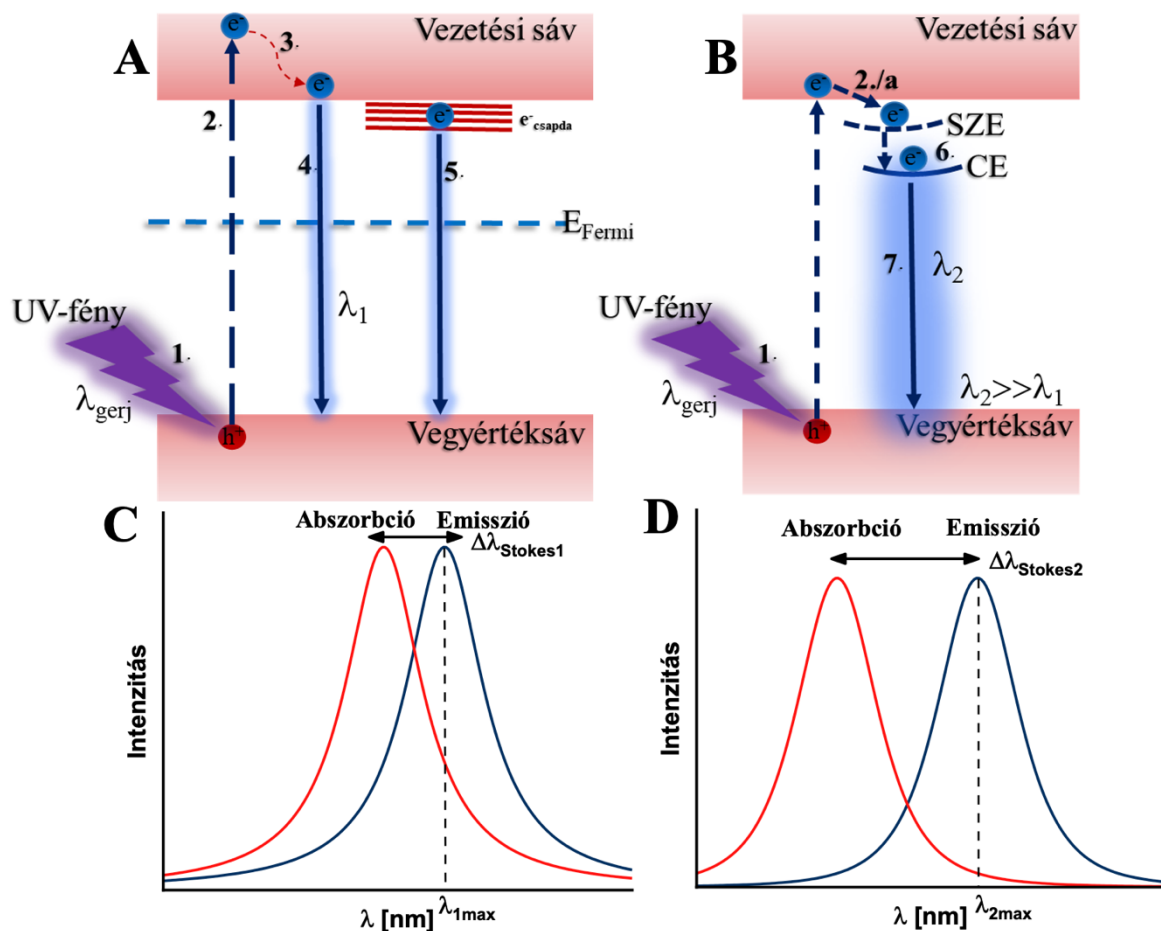
Az anyagcsalád kiemelkedő környezeti stabilitással bír, melyet röntgen diffrakciós mérésekkel bizonyítottak⁶. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ esetén a diffrakciós mintázatok egy hónapos időkülönbséggel is teljes egyezést mutattak. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetén viszont a szintézistől számított két hét elteltével a kis szögű tartományban (7° - 10°) található reflexiók intenzitása csökkent⁶. Termogravimetriai mérések segítségével az anyagcsalád hőmérsékleti stabilitását is megvizsgálták. Az eredmények $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ és $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ esetében egyaránt elhanyagolható tömegvesztést mutattak 475°C hőmérsékletig⁶.

2.2. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagok optoelektronikai jellemzése

A 2.A. ábrán a félvezetők általános fluoreszcenciás folyamatainak sematikus ábrája látható. Megfelelő hullámhosszú (UV-)fényvel (λ_{gerj}) történő besugárzás hatására (A/1) az anyagok vegyértéksávjáról az elektronok a vezetési sávra gerjesztődnek (A/2). Ezek helyén a vegyértéksávban pozitív töltésű lyukak maradnak vissza. A vezetési sávon belül termalizációs folyamaton keresztül az elektronok a vezetési sáv legkisebb energiájú szintjére relaxálódnak (A/3). Közvetlen rekombináció esetén az elektronok a vezetési sávról visszakerülnek a vegyértéksávba és a relaxációjuk során a két szint energiakülönbségének megfelelő hullámhosszú fény kibocsátása történik (A/4). A félvezetők sok esetben rácshibákat tartalmaznak, melyek elektron csapdahelyeket hoznak létre. Általuk új energiaszintek jönnek létre, melyen keresztül a rekombinációs folyamatok nagyobb valószínűséggel mennek végbe (A/5). Az elektronok csapdázódása sok esetben nemkívánatos jelenség, mivel elégtelen töltésszegyűlést eredményezhet.

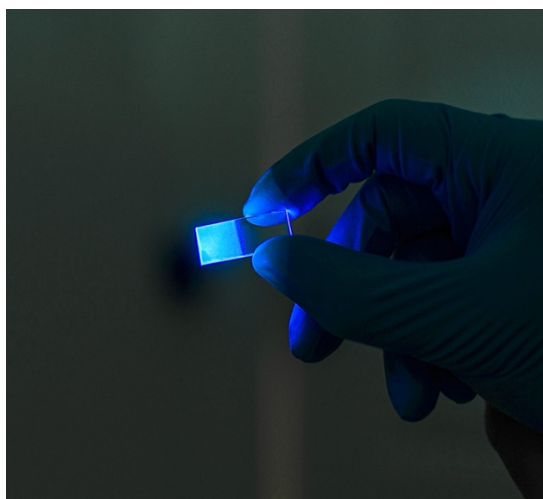
Az általunk vizsgált anyagcsaládra jellemző fluoreszcenciás folyamat – mely sematikus megjelenítése a 2.B. ábrán látható – eltér az előbb bemutatott klasszikus fluoreszcenciától. Fény gerjesztés hatására az elektronok alapállapotból egy magasabb energiájú szabad-exciton gerjesztett állapotba kerülnek (SZE) (B/2/a) (Az exciton egy elektron és elektronlyuk kötött állapota által létrejött kvázirészecske, segítségével a fény és anyag kölcsönhatása részecskefolyamatként magyarázható.). Ez az állapot az erős, excitont alkotó elektron és fonon (a kristályrácsban levő atomok kollektív rezgéseit leíró kvázirészecske) csatolás következtében létrejövő rácsdeformációknak köszönhetően egy öncsapdázott gerjesztett állapotot hoz létre (CE) (csapdázott exciton=self trapped exciton (STE)). Relaxációs folyamat és rendszerek közötti átmenet során az excitonok a szabad-exciton gerjesztett állapotból az öncsapdázott gerjesztett állapotba kerülnek (B/6)²⁰. Ezt követi a csapdázott excitonokon keresztül történő relaxáció, megfelelő hullámhosszúságú fotonok kibocsátása mellett (B/7).

A CE energiaszint kialakulása miatt a cézium-réz-halogenidek fényelnyelése és emissziója között nagy hullámhossz különbség van, melyet Stokes eltolódásnak nevezünk. Ez az anyag által kibocsátott fény reabszorpciójának minimalizálása szempontjából hasznos tulajdonság. Ezt az eltolódást, a gerjesztési és az emissziós spektrumok maximuma közötti különbségként definiálhatjuk (2.C.,D.). Az általunk vizsgált anyagok esetén az öncsapdázott excitonos relaxáció miatt nagy Stokes eltolódás tapasztalható⁸ ($\Delta\lambda_{\text{Stokes2}} > 150 \text{ nm}$). Összehasonlításképpen, a CsPbBr₃ esetén a Stokes eltolódás ($\Delta\lambda_{\text{Stokes1}}$) értéke kicsi, 4-13 nm közötti érték²¹. A pseudo-perovszkitok nulladimenziós struktúrájában a fény által generált excitonok az egyedi [Cu₂X₅]³⁻ motívumokban képesek csapdázódni, innen származik ezen anyagok nagy exciton kötési energiája. A különböző fém-halogenid kötéserősségeknek köszönhetően a rácsban található halogenid-ionok befolyásolják a kristályrács deformációs készségét, így az öncsapdázott excitonok kötési energiáját is. Az öncsapdázási erősség Cl > Br > I szerint változik²². A kisebb méretű halogenidion nagyobb rácsdeformációt okoz, így a tiltott sáv energiája és exciton kötési energia közötti különbség is nő. Az excitonokra számított kötési energia a Cs₃Cu₂I₅ esetén 336 meV-nak adódott⁸.



2. ábra A: A félvezetők általános fénygerjesztést követő fluoreszcenciás folyamatainak sematikus ábrázolása; B: $Cs_3Cu_2X_5$ anyagcsalád esetén kialakuló speciális fluoreszcenciás mechanizmus sematikus ábrája; A Stokes eltolódás szemléltetése C: kis hullámhossz; D: nagy hullámhossz különbségek esetén.

A $Cs_3Cu_2X_5$ anyagok fényelnyelése az ultraibolya tartományban jelentős (<300 nm)⁸. Az alacsony dimenziójú elektronszerkezettel bíró kék-emittáló anyagok magasabb exciton kötési energiával és fluoreszcenciás hatásfokkal rendelkeznek, mint a magasabb dimenziójú kristályok. Ez az elektronok erősebb lokalizációjának köszönhető az előbb említett anyagokban. A nulladimenziós $Cs_3Cu_2Br_{5-x}I_x$ vegyületek fény-emissziója a látható spektrum kék tartományába esik, a maximum fénykibocsátás 443-455 nanométeren belül található, ez az általunk előállított vékonyrétegek esetében is jól látható (3. ábra).



3. ábra Az általunk előállított $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ vékonyréteg kék fénykibocsátása 300 nm-es hullámhosszú gerjesztés hatására.

A bróm mennyiségének növekedésével az anyagok fluoreszcenciás csúcspozíciója a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el⁸. Hasonló jelenség a bináris réz-halogenidek esetében is megfigyelhető alacsony hőmérsékleteken, ahol a CuBr kék emissziója 420 nm-nél található²³, míg a CuI esetében ez az érték 410 nm²⁴. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ és a bináris réz-halogenidekhez hasonló fluoreszcenciás csúcsmaximumaiból arra következtethetünk, hogy az emisszió a kristályrácsban található réz-halogenid motívumoktól származik. A vegyületcsaládban található $[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$ molekuladimer segíti a töltéslokalizációt, amely nagy exciton kötési energiákat eredményez. Az eddig részletezett tulajdonságok együttesének köszönhető az anyagcsalád kiemelkedően magas fluoreszcenciás kvantumhatásfoka (a kibocsátott fotonok és elnyelt fotonok számának aránya), mely a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ esetén 50 %, míg a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetén közel 99 %⁶. A fluoreszcenciás csúcs félértékszélessége lineárisan növekvő tendenciát mutat $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ (75 nm) és $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (99 nm) összetételek között, amely szintén az anyagokban az elektron-fonon kölcsönhatások változásának tudható be, de morfológiai vonatkozásokkal is kapcsolatos⁶. A nagy fluoreszcenciás félértékszélesség spektrálisan szélesebb fény-emissziót tesz lehetővé, amely például LED-ek készítésénél előnyös tulajdonság²⁵. Az anyagcsalád fluoreszcenciás karakterisztikája összemérhető a kék emitterként elterjedt szerves²⁶ és szervetlen fluoreszcens vegyületekkel²⁵.

Az emissziós mechanizmus további megértése érdekében gerjesztési-hullámhossz-, illetve hőmérsékletfüggő fluoreszcenciás méréseket végeztek. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetén a gerjesztési hullámhossz 260-310 nm között történő változtatása eredményeképpen kapott fluoreszcenciás spektrumok alakja megegyezett. A fluoreszcenciás emissziós spektrumok 460-700 nm-es hullámhossztartományban szintén azonos alakúak voltak. Ezekből a

sajátságokból arra következtethetünk, hogy a fény kibocsátás ugyanazon gerjesztett állapot rekombinációjából származik^{27,28,29}. A hőmérséklet-függő fluoreszcenciás mérések esetén a hőmérséklet növelésével a fényemisszió intenzitása monoton csökkent, a félértékszélesség ezzel szemben pedig jelentősen nőtt. Mindkét jelenség arra utal, hogy magasabb hőmérsékleten a kristályrács megváltozott torzulása következtében nagyobb mértékű exciton-fonon csatolás történik. Ez nemradiatív rekombinációs folyamatot aktivál, melynek során a töltéshordozók rekombinációja nem foton, hanem fonon emissziót (azaz rezgési energia kibocsátást) eredményez. Optoelektronikában a nemradiatív folyamatok nemkívánatosak, mivel a fénykibocsátási hatásfok csökkenésével járnak^{27,30}.

Az anyagcsalád összetétel-függő fluoreszcenciás élettartammal rendelkezik, mely az elektronszerkezetben bekövetkező változásokhoz köthető. A brómtartalom növekedésével a lecsengési idő növekvő tendenciát mutat. Cs₃Cu₂I₅ esetében a monoexponenciális függvénnyel illeszthető, melyből ~1 µs élettartam határozható meg. Ez a Cs₃Cu₂Br₅ esetében ~16 µs-ra növekszik¹⁹. Ez a tradicionális perovszkit anyagok töltéshordozó/exciton élettartamához képest egy nagyságrenddel nagyobb érték. Cs₃Cu₂Br₅ nagy Stokes eltolódása következtében kisebb mértékben képes a saját emissziója során keletkezett fotonok elnyelésére, így az anyag öngerjesztése háttérbe szorul³¹.

2.3. Cs₃Cu₂X₅ anyagok szintézise

Vékonyrétegek előállításának számos technológiai előnye van. Ezáltal a rétegek könnyen elérhető rétegépítési technikákkal, mint forgótárcsás rétegképzés, oldatporlasztásos rétegépítés, „doctor-blading”, nyomtatás, nagy felületű hordozókra is leválaszthatók. Ezek a technikák alacsony hőmérsékleten, közönséges körülmények között történő rétegépítést tesznek lehetővé. Az ilyen módszerekkel az optoelektronikai tulajdonságok könnyen hangolhatók³².

A nulladimenziós pszeudo-perovszkitok előállítása egykristály-, por-, illetve kvantumpöttyök formájában is végrehajtható. Cs₃Cu₂I₅ nanorészecskék szintézisét általában forró-injektálás módszerével végzik^{11,33}. A prekursor oldat elkészítése során réz-jodid cézium-oleátban történő oldását hajtják végre. A szintézis során a nanokristályok stabilitásáért az olajsav és oleilamin ligandumok a felelősek. Az így készült részecskék gömb alakúak, 17 nm átmérővel rendelkeznek³⁴. A reakció végtermékének tulajdonságait alapvetően meghatározza a szintézis során alkalmazott hőmérséklet. ~110 °C-os reakcióhőmérsékleten tiszta, ortorombos, cmcm szimmetriacsoportba tartozó CsCu₂I₃ képződik. A reakció alacsonyabb hőmérsékleten (~70°C) történő végrehajtásával

nulladimenziós $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nyerhető. A szintézis a CuX só változtatásával más halogenid tartalmú cézium-réz halogenid nanokristályok előállítására is kiterjeszthető⁸. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ előállítása kevésbé érzékeny az alkalmazott reakciótérhőmérsékletre, szintézise széles hőmérséklettartományban elvégezhető (80-150°C). A kloridvegyületek előállítása esetében viszont a CsCl szennyező fázis kialakulását tapasztalták¹⁰. A kolloidális módszerrel történő $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanorészecske előállítás optimalizálása során a megfelelő fényhozam, illetve a jobb kolloid stabilitás elérése érdekében InI_3 hozzáadása elengedhetetlen. Röntgendiffrakciós mérésekkel, illetve elemanalízissel bizonyították, hogy a szintézis során alkalmazott InI_3 nem okozza In^{3+} beépülését a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ rácsba. A szintézistechnika kiegészítése során sikeresen elérték stabil $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ (X: Cl, Br, I) fázistiszta előállítását⁸.

Polikristályos anyagok előállítását mechanokémiai szintézissel sztoichiometrikus mennyiségű CsX és CuX (X: Br, I) reagáltatásával is elérhetjük, viszont a megfelelő homogenitás érdekében az anyagokat többszörösen is őrölni kell⁶. Az ezzel a szilárdfázisú technikával előállított anyagok jó fázistisztaságot mutatnak³⁵.

Azonban az anyagcsalád kristályszerkezeti tulajdonságainak részletes vizsgálatához sok esetben egykristályok előállítása szükséges. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ egykristály előállítására különféle technikák alkalmazhatók. Az egyik ilyen technika a Bridgman-módszer, melynek során nagytisztaságú CsI és CuI por sztoichiometrikus összekeverése után a porkeveréket az olvadáspontja fölé melegítik, majd lassan hűtik, miközben egy $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ oltókristályt helyeznek az olvadékba. Ezzel a technikával megvalósították ~1 cm átmérőjű, polírozható egykristályok szintézisét¹⁹. Ezzel a módszerrel Tl-al dópolt $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{:Tl}$ előállítása is lehetséges³⁶. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ egykristályok szintézise antiszolvens-gőzzel segített kristályosítással is elvégezhető³⁷. CsI és CuI megfelelő mennyiségét dimetilformamid és dimetil-szulfoxid keverékéhez adták, 60 °C-on 4 órán keresztül kevertették az anyagok teljes feloldódásáig. Ezt metil-alkohol prekursor oldatba történő csepegtetése követte egészen addig, amíg a megjelenő fehér csapadék oldódása megszűnt. Az oldatot PTFE szűrőn történő szűrés után metil-alkohol atmoszféra alatt levő reakcióedénybe helyezték. A reakcióedényben 60 °C-on 48 óra alatt ~5 mm méretű egykristályok képződtek¹⁰.

2.4. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagok felhasználása

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ fényemittáló diódként történő alkalmazása magas kvantumhatásfoka és kék fluoreszcenciája miatt lehetséges. Az ilyen felhasználásokhoz kiváló minőségű vékonyrétegek szintézise szükséges. A vékonyrétegek felületi érdessége és a rétegben kialakuló lyukak miatt a szendvics-szerkezetű (elektron- és lyukvezető rétegekből álló) eszközök fénykibocsátása nem kielégítő. Rendkívül magas 7 V bekapcsolási feszültség (a

töltéshordozók áramlásához szükséges feszültség) mellett is csupán 10 cd/m² fajlagos fényerősség érhető el³⁸. Ezeken a nanokristályokon alapuló kék diódák kvantumhatásfoka 1%³⁴. Az oldatból történő egy lépéses szintézisek esetén kristályosodási lépés nagyon érzékeny a szubsztrát anyagi minőségére, illetve a reakciókörülményekre. Ezek együttesen kedvezőtlen film morfológiát eredményezhetnek. További nehézség, hogy a széles tiltott sáv, valamint a vegyértéksáv alacsony pozíciója miatt az effektív lyuk és exciton blokkolás csak nehezen valósítható meg, ennek következtében ezeknél a rendszereknél jelentős elektromos veszteség tapasztalható. A kutatások szempontjából fontos kihívás ezen problémák leküzdésére alkalmas konfiguráció tervezése. Kettős-vákuum-termális leválasztással sík, homogén Cs₃Cu₂I₅ réteg előállítása lehetséges, amely a kevesebb felületi hibahely miatt szendvics szerkezetű berendezésekben jó hatásfokkal alkalmazható. Az ilyen módon előállított rétegek fotolumineszcenciás kvantumhatásfoka 58%. A konfiguráció bekapcsolási feszültsége 3,6 V-ra csökken, ~70 cd/m² fajlagos fényerősség érhető el³⁹.

Cs₃Cu₂I₅ alkalmazható sárga fény kibocsátó LED-ek készítésére is. Ehhez Mn²⁺ aktivált Cs₃Cu₂I₅ előállítását valósították meg szilárdfázisú reakcióval. Egy kék- és sárga emitter keverésével pedig fehér fény kibocsátása érhető el. Ez kivitelezhető pl.: BaMgAl₁₀O₁₂:Eu²⁺ (kék fény kibocsátó anyag) felületének Mn²⁺ aktivált Cs₃Cu₂I₅-el történő bevonásával⁴⁰. Ebben az elrendezésben a 11 mol% adalék tartalmú Cs₃Cu₂I₅ bizonyult használhatónak nagyhatékonyságú fehér fénykibocsátással bíró LED készítésére.

A réz-halogenid pszeudoperovszkitok a pénzhamisítás elleni küzdelemben is használhatóak. Víz hatására a Cs₃Cu₂I₅ rétegek reverzibilis átalakuláson eshetnek át. Ez a nulladimenziós kék emitter Cs₃Cu₂I₅ és az egydimenziós sárga emitter CsCu₂I₃ forma között történik meg. Az átalakulás abból adódóan következhet be, hogy a CsI kiváló vízzeloldhatósága miatt vízzel történő érintkezés során távozik a rácsból és CsCu₂I₃ képződik. Az anyagok szárításával a folyamat fordítottjának lejátszódása is bizonyításra került. Poli(metil-metakrilát) (PMMA)-al bevont Cs₃Cu₂I₅ jelentős vízállósággal bír. PMMA-al funkcionizált, és tiszta Cs₃Cu₂I₅ együttes alkalmazásával több különböző titkosítási hatás is megvalósíthatóvá válik. Továbbá az anyagok stabilitásának köszönhetően többszörös titkosítási és feloldási műveletek is elvégezhetők⁴¹.

Csillagászati és óceán-talaj vizsgálatokhoz használt berendezések energiaellátása a természetes fény hiánya miatt sokszor nehézséget jelent. Ezen körülmények között használt létesítmények több, mint 10 éves élettartamuk során folytonosan működnek. Ehhez stabilis áramellátó rendszerek készítése szükséges. Ilyen alkalmazásokra használhatók a nukleáris akkumulátorok⁴². Ezek a berendezések a sugárforrásból származó energiát elektromos

árammá alakítják. A nagy stabilitás, fizikai ellenállóképesség és hosszú élettartam kiemelt fontosságú ezeknél a rendszereknél. Az ilyen eszközök három alapvető egységből állnak: (i) sugárforrás, amelyből a sugárzás származik, (ii) a szcintillációs réteg, pl.: cézium-réz-halogenidek, (iii) a napelem, mely pl.: GaAs.

Kiemelkedő radiolumineszcenciás tulajdonságai (radiolumineszcenciás kvantumhatásfok, intenzitás⁸) és stabilitása miatt a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (nukleáris napelemként) kimerült nukleáris fűtőanyagok radioaktivitásának elektromos árammá történő átalakítására is alkalmas⁴³. A szcintillátorból és GaAs napelemből álló berendezés akár megterhelő körülmények között működő eszközök energiaforrása lehet (űrkalkulációk, mélytengeri felhasználások, radioaktív hulladéktárolók). Ehhez Mn adalékolt $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ szcintillátort alkalmaztak, mely 564 nm-es hullámhosszon magas ~ 67000 foton MeV^{-1} fényhozammal (a beérkező sugárzás hatására kibocsátott fotonok mennyisége) rendelkezik. A Cu^+ (0,6 Å) és Mn^{2+} (0,66 Å) hasonló ionmérete miatt a rácsbéli szubsztitúciós folyamatok könnyen elvégezhetők. A sárgaszínű emisszió intenzitása 15% nominális Mn^{2+} tartalomnál maximum értéket ért el, további mangán adagolása után az emisszió csökkenő tendenciát mutatott. Ezzel együtt már a legkisebb mennyiségű mangán beépítése is szinte teljesen eltüntette a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -hoz rendelhető kék emissziót. A tiszta $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ kvantumhatásfoka volt a legnagyobb, miközben a radiolumineszcenciás intenzitása a legalacsonyabb érték. A kezdeti radiolumineszcenciás intenzitás 77 K és 433 K hőmérséklet között magas, 2590 Gy dózisu besugárzás után is változatlan maradt. A fotolumineszcenciás és radiolumineszcenciás spektrumokban észlelhető különbség eltérő relaxációs mechanizmusokat enged feltételezni. Az öncsapdázott exciton emisszió magas intenzitást eredményez UV besugárzás esetében, azonban röntgenbesugárzás során csak gyenge emisszió tapasztalható.

A fényemissziós sajátosságain kívül a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ elektromos sajátosságai (töltéshordozó mobilitás) is a figyelem középpontjába kerültek, így ellenállásos kapcsolóként (memriszor), illetve mesterséges neuromorf számítástechnikai eszközökben történő alkalmazását is vizsgálták⁴⁴. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ az egyszerű szerkezetének-, gyors kapcsolási sebességének köszönhetően kutatások középpontjába került. Segítségével nem felejtő véletlen elérésű memória berendezések készíthetők. Az Ag^+ ionok jodid ionokkal történő reakciója kiküszöbölése érdekében $\text{Ag}/\text{PMMA}/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{ITO}$ memriszorokat terveztek. Az így előállított rendszer kiemelkedő stabilitást (100 ciklus), hosszú retenciót, ($>10^4$ s) magas ellenállóképességet mutatott alacsony működési feszültség mellett ($<\pm 1$ V).

Felületpasszivált $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ mikrokristályok alkalmasak páratartalom detektorokban történő alkalmazásokra is. Egyszerű miniatürizálhatóságuk és alacsony előállítási költségeik

miatt az ilyen anyagokból készült páratartalom érzékelők akár biológiai rendszerekben használt detektorokként is alkalmazhatók^{45,46}. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ gyors válaszideje, többszöri felhasználhatósága, stabilitása és alacsony előállítási költségei miatt válhat páratartalom érzékelők anyagává. A felületpasszivált anyagokból összeállított szenzorok az impedancia mérések során jó kimutatási érzékenységet (impedancia változási tartomány: $10^6 \Omega$), valamint jó linearitást mutattak 52-95% relatív páratartalom tartományban. Továbbá a berendezések kiemelkedő hőmérsékleti stabilitást, újrahasználatosságot mutattak. A részecskeméretet csökkenésével tömöttebb réteg készíthető, így a szenzor alacsony relatív páratartalom érzékelésére is alkalmassá tehető. Rövidebb C-H láncsal történő felületi passziválással a réteg hidrofilitása növelhető, amely nagyobb válaszjelet eredményez, azonban ez a válaszidő és a réteg regenerálási idejének megnövekedését eredményezi.

3. Célkitűzés

Munkánk során célul tűztük ki lumineszcens $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ összetételű vékonyrétegek oldatporlasztásos rétegépítési technikával történő előállítását. Az előállított rétegek morfológiai tulajdonságait kontakt profilometria, illetve pásztázó elektronmikroszkópia segítségével kívántuk jellemezni. Céljaink között szerepelt a bróm kristályrácsba történő beépülésének bizonyítása röntgendiffrakciós mérések segítségével. Mintáink tömbi összetételét energiadisperzív röntgenspektroszkópia, felületi összetételét pedig röntgen fotoelektron-spektroszkópia segítségével kívántuk meghatározni. A bróm kristályrácsba történő beépülésének hatását az anyag optoelektronikai tulajdonságaira fotolumineszcenciás és UV-látható mérésekkel szándékoztuk vizsgálni. Célunk volt bróm beépülés hatására történő optoelektronikai tulajdonságok változásának megértése, melyhez az elektronszerkezet feltérképezése érdekében ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiás méréseket kívántuk végezni.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált vegyszerek

4.1.1. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek előállításához használt vegyszerek

- cézium-jodid (99,9%, CsI $M_r=259,81$; Alfa Aesar)
- cézium-bromid (99,999%, CsBr $M_r=212,81$; Sigma-Aldrich)
- réz(I)-bromid (99,999%, CuBr $M_r=143,45$; Sigma-Aldrich)
- réz(I)-jodid (99,998%, CuI $M_r=190,45$; Alfa Aesar)
- acetonitril ($\geq 99,95\%$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ $M_r=41,05$; VWR International)
- szintetikus levegő (20,5% oxigén, 79,5% nitrogén; Messer)

4.1.2. Szubsztrátok tisztításához használt vegyszerek

- izopropil-alkohol (a.r.; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; $M_r=60,10$; VWR International)
- aceton (a.r.; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; $M_r=58,08$; Sigma-Aldrich)

4.1.3. Alkalmazott szubsztrátok

- mikroszkóp tárgylemez (VWR International)
- FTO bevonatos üveg (felületi ellenállás $\sim 7 \Omega/\text{sq}$; Sigma-Aldrich)

4.2. Használt műszerek

- Veeco Dektak 8 kontakt profilométer
- Rigaku MiniFlex 2 röntgen diffraktométer
- Horiba Fluoromax Plus spektrofluoriméter, DeltaHub fluoreszcencia élettartam mérésére alkalmas egységgel
- Shimadzu UV-3600 Plus spektrofotométer
- SPECS röntgen fotoelektron-spektroszkóp, PHOIBOS 150 MCD 9 félgömb analízátorral és UVS 10/35 típusú He(I) fényforrással
- Thermo Scientific Apreo 2 pásztázó elektronmikroszkóp, Brucker XFlash 6-30 energiadiszperzív röntgenspektrométerrel

4.2.1. Használt programok

- CasaXPS az röntgen fotoelektron-spektrumok (XPS) kiértékeléséhez
- Vesta az illusztráció készítéséhez
- Vision profilometriás szoftver a felületi érdesség meghatározásához

4.3. Vékonyrétegek készítése

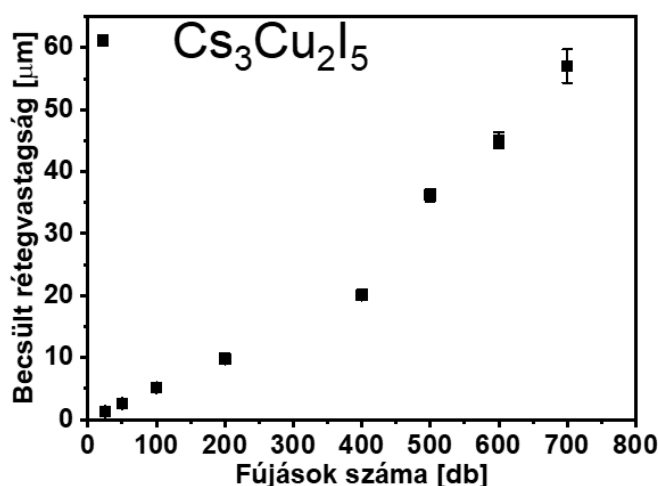
4.3.1. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ tartalmú oldatok előállítása

Minden esetben a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ anyagra nézve 0,025 M koncentrációjú oldatokat készítettünk, sztöchiometriai arányoknak megfelelően bemért vegyszerekből (CsI, CuI, CsBr, CuBr), acetonitrilből és vízből. Az alacsony brómtartalmú összetételek esetén 3 M víz, a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{3,75}\text{I}_{1,25}$ esetén 4,3 M, míg a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ esetében 6 M víz adagolása történt az anyagok megfelelő feloldása érdekében.

4.3.2. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek készítése

A vékonyrétegeket oldatporlasztásos technika segítségével állítottuk elő üveg, illetve FTO szubsztrátokon. A rétegépítés előtt a szubsztrátokat tenziddel tisztítottuk, majd ezt követően izopropil-alkoholban és acetonban 5-5 percig ultrahangos kádban szonikáltuk a hordozókat. Végül a hordozók felületét O_2 plazmával 10 percig kezeltük.

A hordozókat 50°C -os melegítő lapon helyeztük el. Az oldat porlasztáshoz Airbrush pisztolyt használtunk, ahol a sűrített levegő gázáramát $100\text{ cm}^3/\text{perc}$ értékre állítottuk. A fújás során kiemelt figyelmet fordítottunk arra, hogy két fújási ciklus között a réteg felületéről az oldat teljes mértékben elpárologjon. Ezáltal reprodukálható homogén rétegek építése lehetséges. A fújás utáni- és előtti tömegek különbségének segítségével, az anyag sűrűségének ismeretében és a rétegek területéből a réteg vastagsága becsülhető (4. ábra). A fújási ciklusszám növelésével közel lineárisan növelhető a rétegek tömege (ezáltal azok rétegvastagsága is).



4. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetén a tömegmérésből meghatározott becsült rétegvastagságok változása a fújások számának függvényében.

4.4. A Vékonyrétegek vizsgálata

4.4.1. Kontakt profilometria

Profilometriával egy minta felületi profilját-, érdességét-, vastagságát-, illetve keménységét határozhatjuk meg. Kontakt profilometria esetén egy érzékeny felfüggesztésen rögzített 20 nm - 50 µm csúcssugarú tű segítségével pásztázzuk a minta felületét, amelynek elmozdulásából a felületi tulajdonságokra következtethetünk. A kontakt profilométer vertikális felbontása 10 nm és 1 mm közötti. A mérések horizontális felbontása a tű pásztázási sebességétől, illetve az adatgyűjtés sebességétől függ. A kontakt profilométerek előnyei közé tartozik a széles körű felhasználhatóság, minimális mintaelőkészítés, jó felbontás. Azonban a mérés során problémát okozhat a tű- és mintafelület közötti súrlódás, melynek következtében a minta károsodhat, és a tű kophat. Az általunk használt tű sugara 2,5 µm, a nyomóerő 29,4 µN volt. Alacsony felbontású méréseink során a minta 5000 µm-es hosszú pásztázását végeztük 25 másodperc alatt. Ezek során a pásztázást mindig mintával borítatlan felületrésről indítottuk. Így a mérésekből a vékonyrétegek vastagságát tudtuk meghatározni. A nagyfelbontású méréseket 1000 µm-es pásztázási hosszon 10 s alatt végeztük, melyből a minta átlagos felületi érdességét (R_a) tudtuk meghatározni. Az átlagos érdesség az észlelt profil pontjainak középvonaltól mért átlagos távolsága az értékelési tartományban. R_a értékét a következő (1) egyenlet segítségével számolhatjuk.

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{l_m} |y(x)| dx \quad (1)$$

, ahol l_m az értékelési tartomány, y az átlaghoz viszonyított profilmagasság.

4.4.2. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakció (XRD) egy roncsolásmentes technika, amely részletes információt szolgáltat az anyagok kristályszerkezetéről. A kristályokban az atomok részlegesen szóró objektumként viselkednek a röntgensugárzás számára, így azokon diffrakció alakul ki. A vizsgálatok során a Thompson-féle rugalmas szóródást vizsgáljuk, konstruktív interferenciát csak kitüntetett térbeli szögeknél tapasztalunk. Az erősítés geometriai paramétereit a Bragg-egyenlet határozza meg (2).

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

, ahol n a diffrakció foka, λ a röntgensugárzás hullámhossza, d a rácssíkok közötti távolságra jellemző állandó, θ diffrakciós szög.

A röntgendiffrakció alkalmazható kristályos anyagok, egykristály, por vagy vékonyréteg formájában történő azonosítására adatbázisok alapján. Az összetettebb kristályos szerkezetű anyagok vizsgálata csak egykristály XRD segítségével történik, mivel a polikristályos mérésekből kapott diffrakciós mintázatok túl összetettek, sok átfedő csúcs alakulhat ki, a csúcs-hozzárendelés nagyban megnehezedik. A röntgendiffrakciós méréseket $10-80^\circ$ 2θ szögtartományban végeztük. A röntgendiffraktogramokat az anyagok fázistisztaságának meghatározására, illetve a csúcspozíciók eltolódásának alapján a bróm beépülésének igazolására alkalmaztuk. Meghatároztuk az anyagcsalád ortorombos kristályrácsára jellemző cellaparamétereinek bróm beépülésének hatására bekövetkező változását, melyhez a (3) egyenletet használtuk.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

, ahol d a rácscsíkok közötti távolságra jellemző állandó, h, k, l a Miller indexek, a, b, c a cellaparaméterek.

4.4.3. Energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDX)

Az energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDX) mérések során elektronnyalábot fókuszálunk a vizsgálandó mintára, ami ennek következtében gerjesztődik. Az elektron besugárzás hatására a minta egy elektronhéjáról elektron kilökődése következik be, ezáltal egy vakancia alakul ki (gerjesztett állapot). A relaxációs folyamat során egy külsőbb, magasabb energiájú héjról származó elektron feltölti a vakanciát és a két energiaszint közötti energiakülönbség röntgensugárzás formájában távozik. Ez a sugárzás elemspecifikus jelet szolgáltat, melynek segítségével válik lehetővé az anyagok elemi összetételének meghatározása. Az energiadiszipatív detektor segítségével a kilépő röntgensugárzás vizsgálatával a minta elemi összetétele 1-3 μm -es vizsgálati mélységben történik.

4.4.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp egy elektronoptikai eszköz, melynek segítségével a vizsgált minta felszínéről alaki információkat nyerhetünk. A vizsgálat során a minta felszínére elektronnyaláb fókuszálása történik, amelyet a minta meghatározott területén végigpásztázunk. A felületre jutó elektronok egy része visszaverődik, ezeket az elektronokat a minta morfológiai jellemzésére használjuk.

4.4.5. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) a fotoelektromos jelenségen alapuló felületérzékeny kvantitatív spektroszkópai módszer. Segítségével meghatározható a

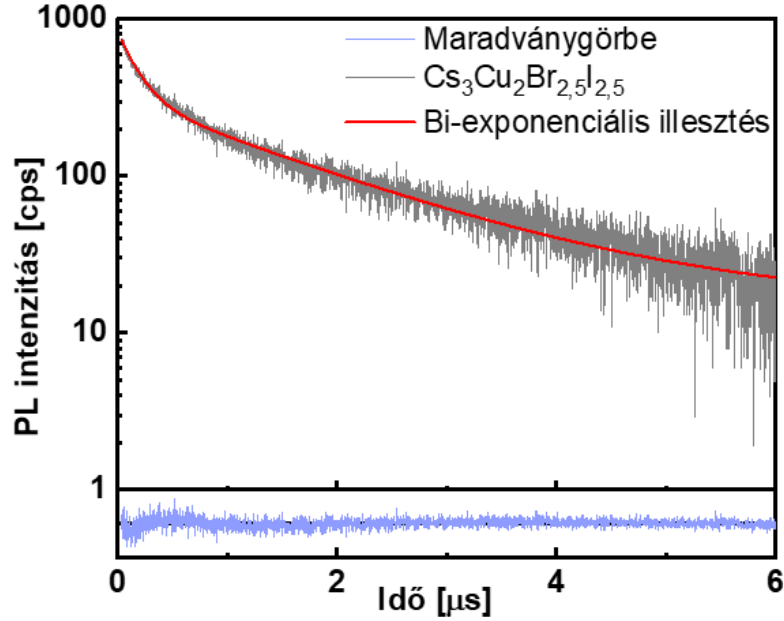
felületen található atomok (<10 nm információs mélység) mennyisége, minősége, és kémiai környezete. A mérés során a minta röntgen fotonokkal ($\text{Al K}_\alpha = 1,487$ keV) történő gerjesztését végezzük, és a relaxációs folyamat során kilépő elektronok számának, illetve kinetikus energiájának vizsgálata történik. A mérések elvégzéséhez ultranagy-vákuumra van szükség ($<10^{-8}$ mbar), ezáltal kedvezőbb a minta felszínéről kilépő elektronok szabad úthossza. A spektrumok felvételéhez rögzített analizátor átviteli (FAT) módot használtunk. Az áttekintő spektrumokat 40 eV, míg a nagy felbontású spektrumokat 20 eV átviteli energiával rögzítettük. A nagy felbontású spektrumok esetén több (jellemzően 20) egyedi spektrum átlagolását végeztük. A mintafelületen található adszorbeált szén, illetve oxigén (vízgőz) eltávolítását lágy argonbombázás segítségével végeztük, mely 800 V gyorsítófeszültségen 10 percen át tartott. Minden esetben a méréseket argonbombázás előtt- és után is elvégeztük, így meggyőződhattünk róla, hogy csak a felületi szennyezőket távolítjuk el és a réteg tulajdonságai nem változnak. Az irodalomban a legtöbb esetben a C 1s csúcs (284,8 eV) alapján történik a töltéskompenzálás, azonban mivel a méréseink során az argonbombázással a felületi szén szinte teljes mennyiségét eltávolítottuk, ahhoz nem tudtunk megbízhatóan viszonyítani. Ezért a spektrumok kiértékelése során a tiszta CsI porra meghatározott Cs $3d_{5/2}$ csúcspozícióhoz korrigáltuk a többi csúcs pozícióját. A fotoelektron spektrumok kiértékelése során a CasaXPS szoftvert használtuk, a kiértékelés során használt jelalakokat CsI és CuI porokra meghatározott spektrumokból származtattuk (rögzített Gauss-Lorentz arány, csúcspozíciók, félértékszélesség, dublettek arányai). Az általunk használt röntgenforrás nem monokromatikus, így az illesztések során a kiértékelést nehezítő röntgenszatelitákat minden esetben szoftveresen eltávolítottuk.

4.4.6. Fluoreszcencia spektroszkópia

Fluoreszcencia (PL) spektroszkópia során az anyag megfelelő hullámhosszú fény besugárzás hatására gerjesztődik, és a gerjesztett állapot relaxációja során fényt bocsájt ki. A kisugárzott foton energiája alapján az emissziós folyamatban résztvevő molekulapályák/sávok közötti energiakülönbség közvetlenül meghatározható. Széles körben elterjedt, érintés- és roncsolásmentes technika. Félvezető anyagok optoelektronikai tulajdonságainak meghatározására is elterjedten alkalmazott módszer. Fluoreszcenciás mérések esetén a gerjesztő forrásból származó fény egy monokromátoron áthaladva kölcsönhat a mintával. A minta relaxációja során kibocsátott fotonok a tér minden irányába távoznak, ezen fotonok egy része egy második monokromátoron halad át és a detektorba jut. A detektor a beeső fénysugárhoz képest 90° -os szögben helyezkedik el, így minimalizálható

a transzmittált fény detektorba jutása. A gerjesztő forrásként alkalmazott xenonlámpa folytonos spektruma miatt széles hullámhossztartományban használható megfelelő monokromátorok alkalmazásával. A fluoreszcenciás spektrum meghatározása során a gerjesztő fényforrás hullámhosszát állandó értéken tartjuk (azon hullámhosszon, ahol maximális a fényelnyelés). Gerjesztési fluoreszcenciás mérések esetében a gerjesztő forrás hullámhosszának pásztázása történik és a minta lumineszcenciájának detektálása az anyagra jellemző (emissziós maximum) hullámhosszon történik. A fluoreszcenciás intenzitás arányos az abszorpcióval, így a gerjesztési- és abszorpciós spektrumok egymással legtöbbször megegyeznek. Az optimális gerjesztési hullámhosszt a gerjesztési fluoreszcenciás spektrumok alapján határozhatjuk meg. A fluoreszcencia spektrumok felvételéhez 300 nm-es gerjesztő forrást alkalmaztunk, a minta által kibocsátott fény pásztázását 370-700 nm hullámhossztartományban végeztük, a gerjesztési monokromátor rés-szélessége 1 nm, az emissziós monokromátor rés-szélessége 0,5 nm volt. A gerjesztési fluoreszcenciás meghatározások során a mérés az anyagsaládhoz tartozó emissziós maximum (440 nm) hullámhosszán történt miközben a gerjesztési hullámhossz pásztázását 250-370 nm tartományon végeztük, a monokromátor rés-szélességek a fluoreszcenciás spektrumoknál alkalmazottakkal megegyezők voltak.

Időfüggő fluoreszcencia spektroszkópia segítségével a lumineszcenciás folyamatok lecsengési idejének meghatározása lehetséges. A gerjesztés során egy megfelelő hullámhosszú LED/lézer segítségével rövid fény impulzusok jutnak a mintára. A fluoreszcenciás élettartam mérések elvégzéséhez időkorrelált egy-foton-számlálás technikáját alkalmaztuk (TCSPC). A technika során egyedi fotonok detektorba történő beérkezését vizsgáljuk egy referencia jel (a fényforrás) függvényében. A mérés során nagyszámú fényimpulzus segítségével megfelelő mennyiségű foton beérkezési idejének meghatározása után statisztikai úton juthatunk információhoz a minta fluoreszcenciás élettartamával kapcsolatban. A TCSPC elektronikája egy ultragyors stopperórához hasonlítható. A mérés egy „start”-jel által indul el, és egy „stop” jel által áll le. Ezek közül az egyik jel (vagy a start vagy a stop) egy egyedi foton beérkezése által létrejött impulzus. A fluoreszcenciás élettartam görbék illesztése és a kapott maradványfüggvény a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$ példáján az 5. ábrán látható.



5. ábra Az időfüggő fluoreszcenciás lecsengési görbe illesztésének példája, illetve a kapott maradványfüggvény $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$ esetében, $\lambda=300\text{ nm}$.

A bi-exponenciális illesztéshez használt összefüggés a következő egyenlettel adható meg (4).

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (4)$$

, ahol $I(t)$ az intenzitás, A a preexponenciális tényező, t az idő, τ a fluoreszcenciás élettartam. Az átlagos fluoreszcenciás élettartamok ($\tau_{\text{átlag}}$) számolását pedig a következő egyenlettel végeztük (5).

$$\tau_{\text{átlag}} = (A_1 \tau_1) + (A_2 \tau_2) / (A_1 + A_2) \quad (5)$$

A fluoreszcenciás élettartam görbék felvétele során 300 nm-es gerjesztést alkalmaztunk.

4.4.7. Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia (UPS)

Ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS) mérések során a minta felületére ultraibolya fotonok lépnek be, a gerjesztés hatására a felületi molekulákból kilépő elektronok kinetikus energiájának vizsgálatát végezzük. Segítségével a molekulapályák energiaszintjei meghatározhatók. Szilárd anyagok UPS vizsgálata során kinyerhető fontos információ az adott anyag kilépési munkája, amely az a minimális energia, amely befektetése ahhoz szükséges, hogy egy szilárdtestbeli elektront közvetlen a szilárdtest felületén kívül vákuumenergiára juttassunk. A kilépési munka nem tekinthető szigorúan anyagi minőségtől függő paraméternek, ugyanis a felületi tulajdonságoktól, szennyezőktől, bevonatoktól, kristályszerkezettől nagymértékben függ. A kilépési munka az elektronikus sávmélethez a

félvezetőkre is jellemző paraméter. A kilépési munka meghatározása a következő egyenlet segítségével történik (6).

$$\varphi = h\nu - (E_{Cutoff} - E_{Fermi}) \quad (6)$$

, ahol $h\nu$ a foton energia (He(I) 21,22 eV), E_{Cutoff} a másodlagos elektron levágási energia, E_{Fermi} a Fermi energia (a sávdiaagramon az az energiaszint, amely felett az elektronsűrűség 0). Az UPS mérések kivitelezéséhez 2 μm vastagságú vékonyrétegeket használtunk a töltődés elkerülése végett. A kiértékelt spektrumok felvétele He(I) (21,22 eV) gerjesztő forrás alkalmazásával, 10 perc 800 V feszültségen történő argon-bombázás után történt 5 V feszültség alkalmazása mellett.

4.4.8. Ultraibolya-látható spektrofotometria

Az UV-látható spektrofotometria fényelnyelésen alapuló módszer. A mérések során a minta a rá érkező fény egy részét (hullámhossztól függően) elnyeli. A mintán áthaladó fény egy monokromátoron keresztül a detektorba jut, majd ezután egy jelfeldolgozási lépést követően a műszer UV-látható spektrumot szolgáltat számunkra. Az optikai tiltott sáv meghatározására félvezetők esetén Tauc-illesztéssel történhet⁴⁵. A tiltott sáv pontos meghatározása elengedhetetlen az anyagok fotofizikai és fotokémiai tulajdonságainak megismerése szempontjából. A Tauc módszer arra alapszik, hogy az energiafüggő abszorpciós koefficiens (α) kifejezhető a következő egyenlet segítségével (7).

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (7)$$

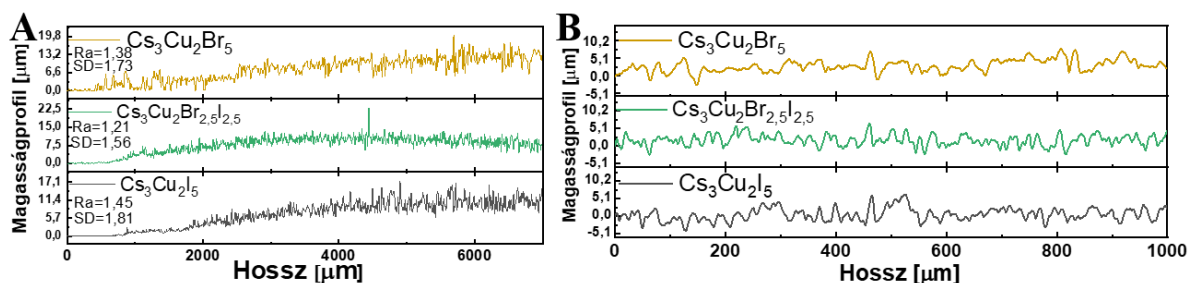
, ahol h a Planck állandó, ν a foton frekvenciája, B konstans. A γ faktor az elektron átmenet természetétől függ, az értéke $\frac{1}{2}$ vagy 2, direkt és indirekt elektronátmenetekre.

5. Kísérleti eredmények

5.1. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek morfológiájának és összetételének jellemzése

Munkánk során 6 különböző halogénarányú $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ összetételű vékonyréteg kialakítását valósítottuk meg. Az összetételek megválasztásánál figyelembe vettük, hogy a bromid-jodid kémiai teret arányosan le tudjuk fedni. A dolgozat során a tiszta $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ és tiszta $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ összetételek mellett a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$ összetételen mutatjuk be a kísérleti eredményeket, míg a származtatott ábrák esetében az összes vizsgált összetétel segítségével vonjuk le a konklúziókat.

A vékonyrétegek vastagságának és felületi érdességének vizsgálata érdekében kontakt profilometriás méréseket végeztünk. A különböző összetételekből 1 cm^2 felületen $10\text{ }\mu\text{m}$ vastag rétegek építését tűztük ki célul, mely vastagságot azok tömegmérése alapján becsültük. A rétegvastagság meghatározásához, kisebb felbontású profilometriás méréseket végeztünk, hogy a minta nagyobb területéről tudjunk információt szerezni. Ezek a mérések a 6.A. ábrán láthatók. Megfigyelhető, hogy az oldatporlasztásos technikával a réteg feletti szabad üvegfelülettől számítva $\sim 3\text{ mm}$ után a rétegek elérték maximális vastagságukat. A nagyfelbontású mérések a 6.B. ábrán láthatók, melyek segítségével a rétegek vastagságának szórását, illetve a rétegek felületi érdességét határoztuk meg.



6. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek kontakt profilometriás mérései A: $5000\text{ }\mu\text{m}$, 25 s pásztázási idő; B: $1000\text{ }\mu\text{m}$, 10 s pásztázási idő. Három különböző mérés alapján a rétegvastagság szórása (SD) és felületi érdesség értéke (R_a) minden réteg esetében $2\text{ }\mu\text{m}$ alatti értéknek adódott.

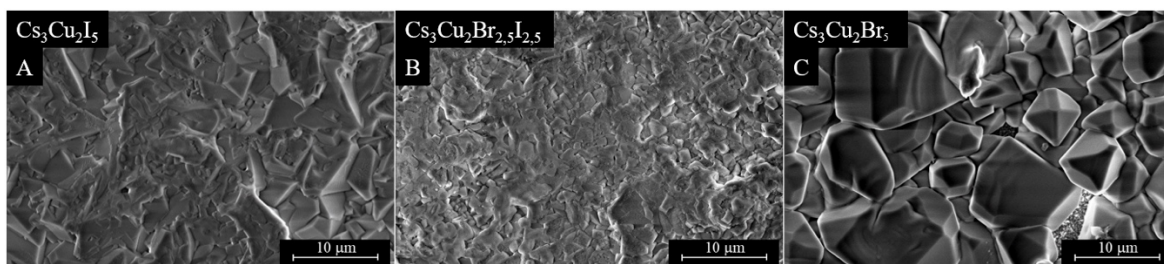
A profilometriás mérések során meghatározott rétegvastagságok, illetve azok szórása az 1. táblázatban láthatók. A profilometria alapján meghatározott rétegvastagságok minden esetben nagyobb értéket mutattak, mint amit a tömegmérésekből számoltunk. A két vastagság közötti különbség onnan származik, hogy a tömegmérésből származtatott vastagság csupán egy becsült érték, mivel ideálisan kompakt réteget feltételez, amely a valóságban nem áll fenn. Azonban a tömegmérés egyszerű és gyors módja miatt a rétegvastagság hozzávetőleges beállítására alkalmazható. A meghatározott rétegvastagságok szórása három különböző mérés alapján minden réteg esetében $<2\text{ }\mu\text{m}$ -nek adódott, mely

kielégítő reprodukálhatóságra enged következtetni. A felületi érdesség elfogadható értéke szendvics struktúrával bíró LED-ek készítésénél <1 , melynek elérése oldatporlasztásos technika segítségével nagy kihívást jelent³⁹. A profilometriás mérésekből megbizonyosodtunk arról, hogy oldatporlasztásos technikával kielégítő felületi borítottsággal és vastagsággal tudtunk vékonyrétegeket előállítani.

1. táblázat A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek kontakt profilometriával meghatározott rétegvastagságai, és azok szórása, valamint a meghatározott felületi érdesség adatok.

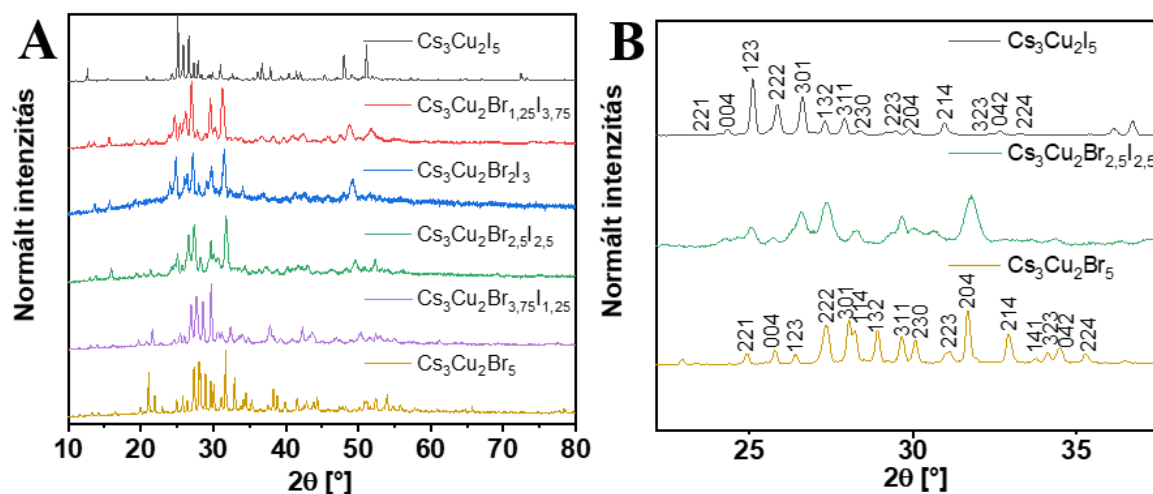
Összetétel	Vastagság [μm]	Felületi érdesség (Ra)
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$	$12,8 \pm 1,7$	1,4
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{3,75}\text{I}_{1,25}$	$11,8 \pm 1,5$	1,2
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$	$10,7 \pm 1,5$	1,2
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{I}_3$	$12,2 \pm 1,9$	1,5
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{1,25}\text{I}_{3,75}$	$13,5 \pm 0,9$	0,8
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	$10,6 \pm 1,8$	1,5

A rétegek morfológiai jellemzésére SEM felvételeket készítettünk. Ezek három összetétel esetében a 7. ábrán láthatók (A-C). A felvételeken jól kivehető a rétegek kristályos szerkezete, a hordozó felületét minden esetben több μm -es szemcsék borítják, melyek orientációja véletlenszerű. Ezek a felületi formák hasonlítanak a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ szerkezettel bíró anyagcsaládra jellemző morfológiára⁴⁴. A felületen legnagyobb méretű kristályok a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ rétegek előállítása során alakultak ki. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján minden összetétel esetében 100 darab szemcsére vonatkozóan megvizsgáltuk a szemcsék látszólagos méretét is. A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetén a szemcsék látszólagos mérete $10 \pm 1 \mu\text{m}$ -nek adódott, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$ figyeltük meg a legkisebb szemcseméretet, ez $5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ - volt. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ esetében a szemcsék látszólagos mérete $25 \pm 10 \mu\text{m}$ volt. Azonban mivel a mikroszkópos felvételeken 3 dimenziós struktúráról beszélhetünk, melyek 2 dimenziós projekcióját vizsgáljuk, így ezekből az adatokból messzemenő következtetéseket nem tudunk levonni a szemcseméret eloszlással kapcsolatban.



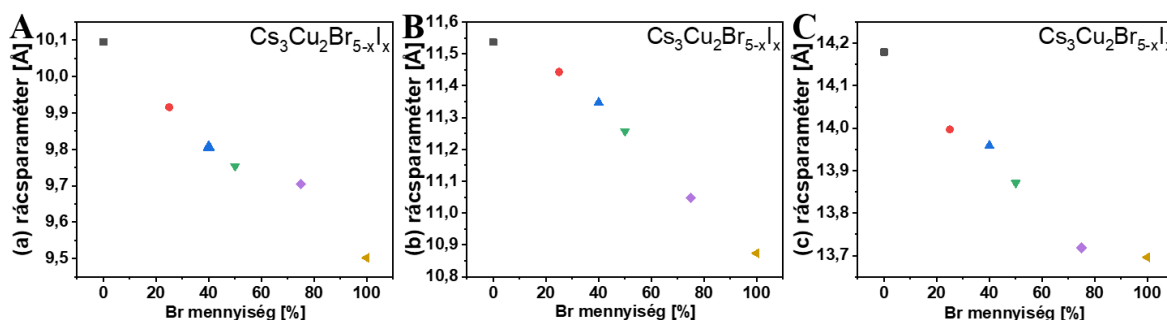
7. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek pásztázó elektronmikroszkópos felvételei.

Az anyagok kristályszerkezetének vizsgálata céljából XRD méréseket végeztünk az előállított vékonyrétegeken. A röntgendiffraktogramokon (8.A. ábra) megjelenő reflexiók a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ pnma szimmetriájú rácsához rendelhetők⁴⁴. Az ábra B. részében a diffraktogramok $\sim 30^\circ$ 2θ körüli szögtartomány részlete látható kinagyítva. Megfigyelhető a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ anyagokra jellemző reflexiók nagyobb 2θ irányába történő eltolódása a bróm mennyiségének növelésével. A reflexiók pozíciójának és a Miller-indexek ismeretében kiszámítottuk az elemi cella rácsparamétereinek változását a különböző összetételek esetében.



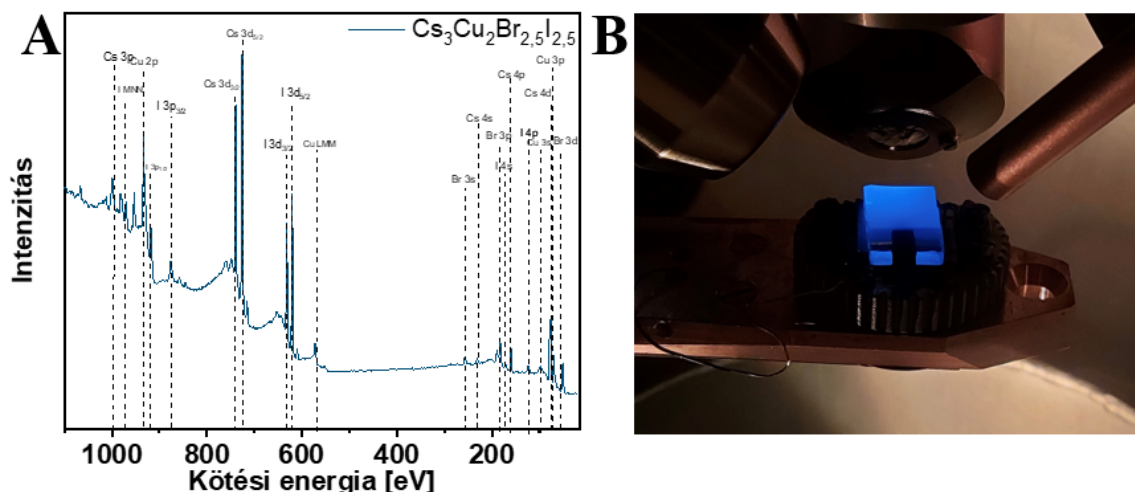
8. ábra A: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek röntgen diffrakciós mintázatai; B: A diffrakciós mintázatok, és a reflexiók Miller indexei a $\sim 30^\circ$ 2θ értékek esetében. A Br mennyiség növekedésével a jellegzetes reflexiókhoz köthető csúcsok eltolódása figyelhető meg.

A 9. ábrán az ortorombos kristályhoz tartozó rácsparaméterek változása látható a bróm mennyiségének függvényében (A-C). Megfigyelhető, hogy az a, b, c rácsparaméterek hasonló mértékben változnak, amiből arra következtethetünk, hogy a bróm rácsba történő beépülése független az elemi cella irányultságától. A röntgendiffrakciós mérések alapján bizonyítottuk, hogy a bróm kisebb mérete miatt, a kristályszerkezetbe történő beépülése az elemi cella zsugorodását eredményezi.



9. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek esetében az ortorombos rácsához köthető A: a; B: b; C: c rácsparaméterek változása a Br mennyiség növelésével.

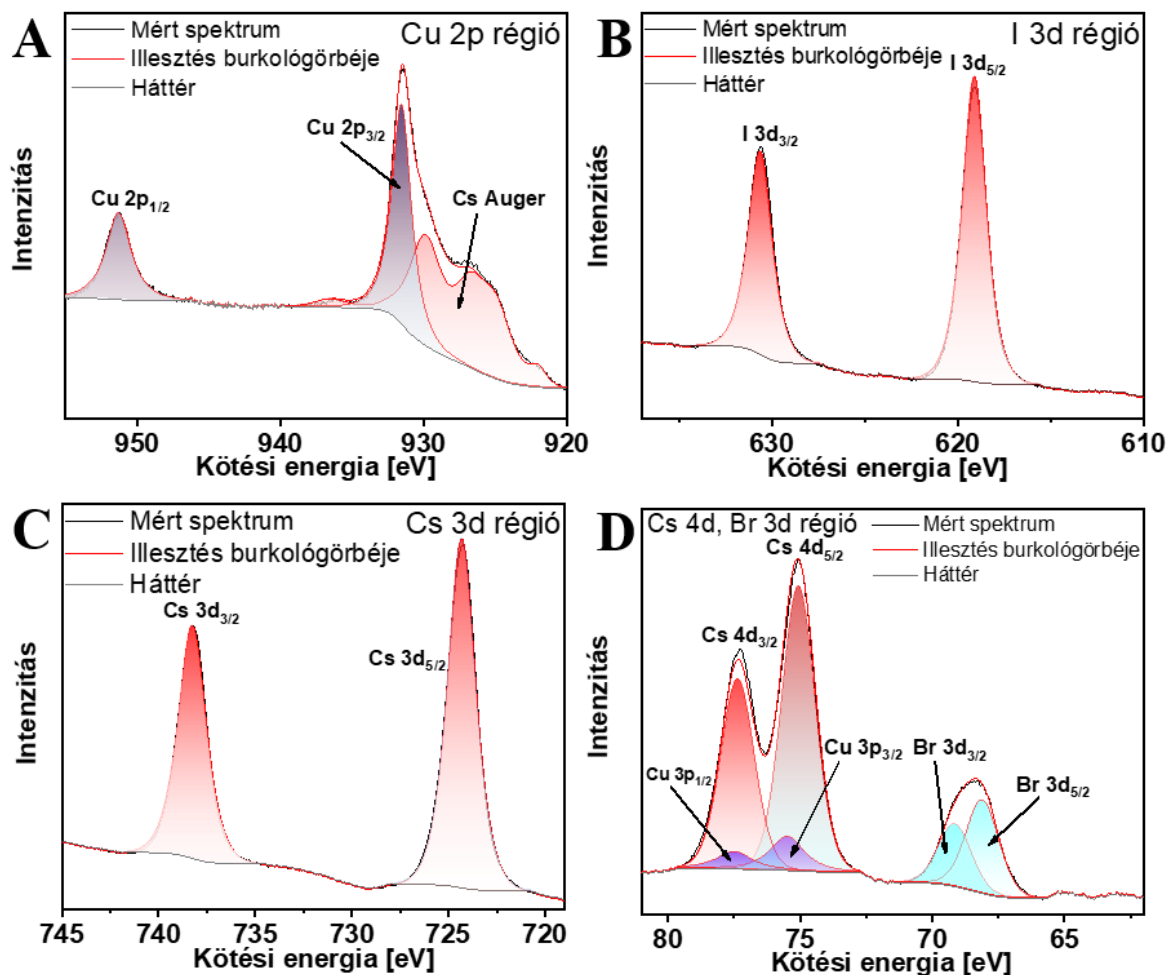
A rétegek felületi összetételét és a felületen található elemek kémiai környezetének jellemzését XPS segítségével végeztük el. A dolgozatban a spektrumok illesztését a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$ példáján mutatom be. Erre a vékonyrétegre felvett áttekintő XPS spektrum a 10.A. ábrán látható. A minta felületén Cs, Cu, Br és I jelenlétéhez köthető törzselektron és Auger átmenetek voltak megfigyelhetők. Érdekességgéppen megemlítendő, hogy az XPS spektrumok felvétele közben szabad szemmel is jól látható volt a vékonyrétegek jellegzetes kék radiolumineszcenciája (10.B.).



10. ábra A: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$ XPS spektruma; B: A réteg mérés során látható kék fénykibocsátása.

A $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$ esetében az egyes elemekre jellemző nagyfelbontású spektrumok és a régiók illesztése a 11. ábrán látható. A Cu 2p régióban (11.A. ábra) a rézre jellemző átmenettel átlapoló cézium Auger-struktúra figyelhető meg. A Cu $2p_{1/2}$ átmenethez tartozó csúcs $951,4 \pm 0,2$ eV kötési energia értéknél (irodalmi adat: $951,8 \text{ eV}^{47}$), míg a Cu $2p_{3/2}$ $932 \pm 0,2$ eV-nál található (irodalmi adat: 932 eV^{47}), melyek intenzitásaránya 1:2. A Cu 2p régióban nem tapasztaltunk Cu(II) összetételre utaló szatellit, mely $940\text{--}950$ eV között helyezkedne el. Ha fém réz lenne a felületen akkor az illesztést aszimmetrikus csúcs alakkal lehetne elvégezni, azonban a mi esetünkben ez nem áll fenn. Ezek alapján arra következtethetünk, hogy a felületi összetételben a réz Cu(I) oxidációs állapotban található. A csúcs illesztése során egy általunk készített, rögzített paramétercsomagból létrehozott Cs Auger struktúrát alkalmaztunk, melyet CsI referencia mérése során készítettünk. A I 3d régióban jól látható a I $3d_{5/2}$, I $3d_{3/2}$ spin-pálya csatolás révén létrejövő dublett, ahol az intenzitások aránya 2:3. I $3d_{5/2}$ csúcsa $619,1 \pm 0,2$ eV kötési energiánál található, közeli érték az irodalmakban hasonló vegyületekre található értékekkel ($618,8 \text{ eV}^{47}$). A Cs $3d_{5/2}$ esetében a csúcs $724,3 \pm 0,1$ eV kötési energiánál található (irodalmi adat: 724 eV^{47}). A Br 3d régióban több csúcsot láthatunk, amelyek egy része a Cs 4d átmenethez köthető, ezekben átfedő

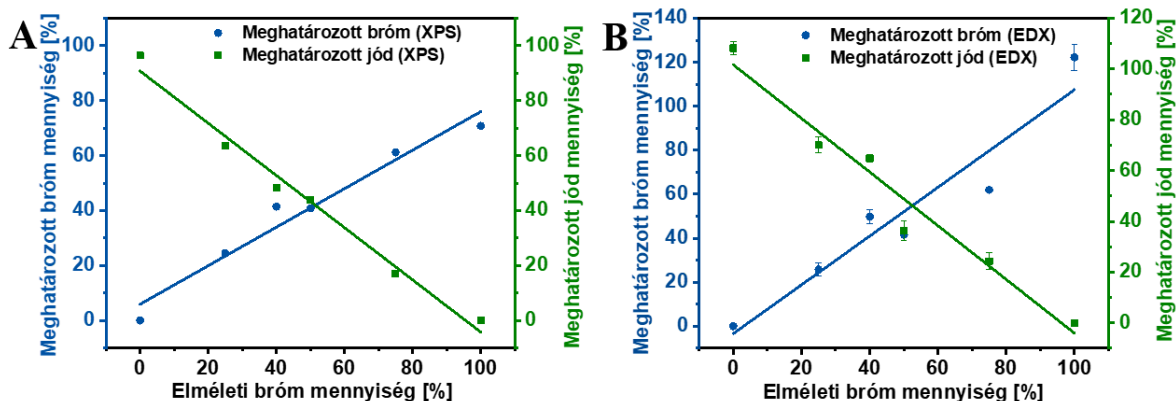
csúcsok formájában megtalálható Cu 3p hozzájárulása is. A Br $3d_{5/2}$ átmenethez tartozó csúcsok pozíciója $68,13 \pm 0,3$ eV kötési energiánál helyezkedik el (irodalmi adat: $68,6$ eV⁴⁸). A nagyfelbontású spektrumrégiók pontos illesztése segítségével a vékonyrétegek felületi összetételének kvantifikálását is elvégeztük az elemekre meghatározott csúcsterületek segítségével.



11. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ esetében a nagyfelbontású XPS spektrumok és azok illesztése. A: Cu 2p régió; B: I 3d régió; C: Cs 3d régió; D: Cs 4d, Br 3d régió.

A vékonyrétegek felületi összetételét, melyet az XPS mérésekből határoztunk meg (12.A. ábra) összevetettük az EDX (12.B. ábra) mérésekből származó összetételekkel. Az EDX mérések a rétegek tömbi összetételére vonatkozó információkat szolgáltatnak (1-3 μm információs mélység). A tervezett bróm- illetve jódmennyiségtől való eltérés a legtöbb esetben 5- és 10% közötti értéknek adódott. A minták felületi összetétele esetén megfigyelhető, hogy a bróm mennyiség növelésével nem a tömbi fázissal azonos mértékben növekszik a beépülő bróm mennyisége (kisebb meredekségű illesztett egyenes). Ez arra utalhat, hogy a felület brómban kevésbé dúsul, mint a tömbi fázis. Így enyhén brómhányos

felület alakul ki. Ezzel szemben a jód mennyisége mindkét mérés során hasonló mértékben csökkent (egyenes meredeksége hasonló).



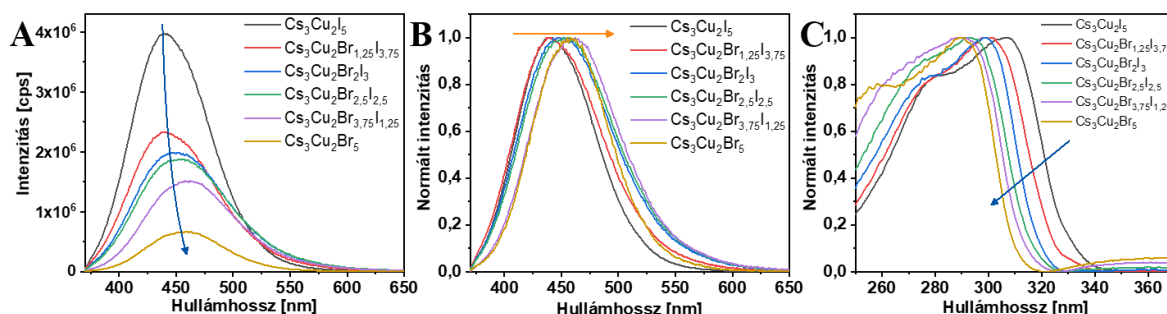
12. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ kompozíciók A: XPS illesztéssel meghatározott felületi összetétel változásai a Br mennyiség növelésének függvényében. A felületi bróm mennyisége kisebb mértékben növekszik (egyenes meredeksége 0,7), B: EDX segítségével meghatározott tömbi összetétel. A tömbi bróm mennyiség növekedése nagyobb mértékű, mint a felületen (egyenes meredeksége ~ 1). A jód mennyisége mindkét esetben csökken (egyenesek meredekségei ~ 1).

5.2. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek optoelektronikai tulajdonságai

A rétegek bróm mennyiségének változtatása hatással van a kristálysírk torzíthatóságára, ezáltal a CE energiaszint kialakulására is. Ez pedig befolyásolni fogja a rétegek fényemissziós sajátosságait is. Fluoreszcenciás méréseket végeztünk, hogy megvizsgáljuk a bróm beépülésének az anyagok optoelektronikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. A 13.A. ábrán látható, hogy 300 nm-es gerjesztés hatására ~ 450 nm-es hullámhossznál található a vékonyrétegek fényemissziós maximuma. Megfigyelhető, hogy a növekvő bróm mennyiségével a fluoreszcenciás intenzitás (és ezzel a kvantumhasznosítás) fokozatosan csökken ($\sim 80\%$ -os csökkenés). A normált fluoreszcenciás spektrumokon, melyek a 13.B. ábrán láthatóak a csúcsmaximumok nagyobb hullámhosszak felé tolódása is megfigyelhető a bróm mennyiség növelésével. Mivel a fényemisszió közvetlenül a CE energiaszintről történik, így ez az eltolódás az energiaszint tiltottsávbéli pozíciójának megváltozását jelzi. Ezekből a mérésekből meghatározható a fényemisszióval járó átmenet (CE) pontos energiaszintje a vegyértéksáv pozíciójához képest, melyet a sávdiaagram megszerkesztésénél a későbbiekben felhasználunk.

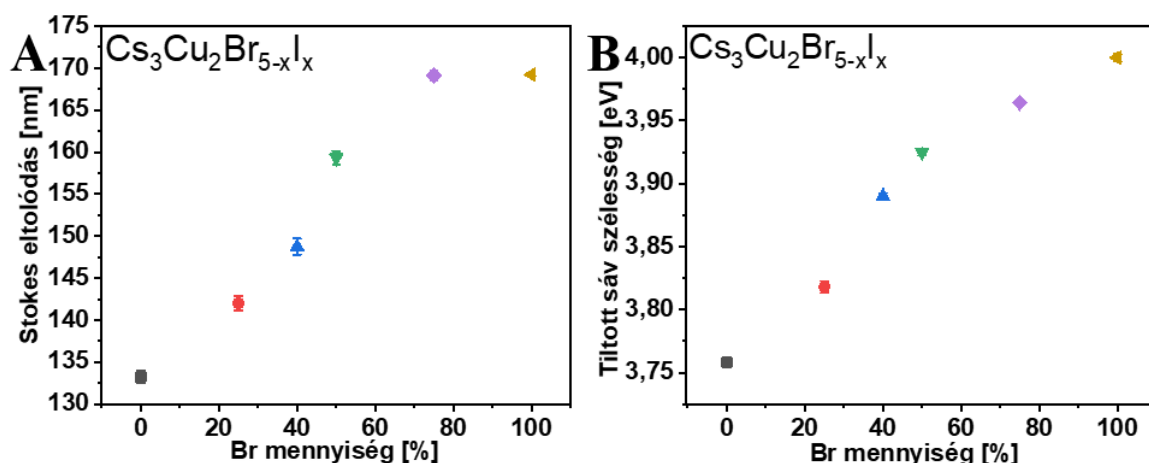
A minták fényelnyelési mechanizmusának jobb megértése érdekében fluoreszcenciás gerjesztési spektrumokat vettünk fel, melyek a 13.C. ábrán láthatóak. Ezen mérések során változtattuk a gerjesztéshez használt fény hullámhosszát, miközben detektáltuk a fluoreszcenciás maximumon a minták által emittált fény intenzitását. A gerjesztési spektrumokon a görbék lecsapásából származtatható a fényemisszióval járó átmenethez

szükséges minimális gerjesztési energia. A 13.C. ábrán a fluoreszcenciás maximumokhoz képest ellentétes irányú, azaz kisebb hullámhosszak felé történő, eltolódás volt megfigyelhető.



13. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ kompozíciók fluoreszcenciás spektrumai: A: stacionárius fluoreszcenciás spektrumok (emissziós csúcs ~ 450 nm, gerjesztés 300nm-en), A Br mennyiség növelésével a fluoreszcenciás intenzitás csökken. B: Normált fluoreszcenciás spektrumok, melyen a csúcsmaximum magasabb hullámhosszak felé tolódása figyelhető meg. C: Normált gerjesztési fluoreszcenciás spektrumok, ahol a spektrumok felfutása kisebb hullámhosszak felé tolódik.

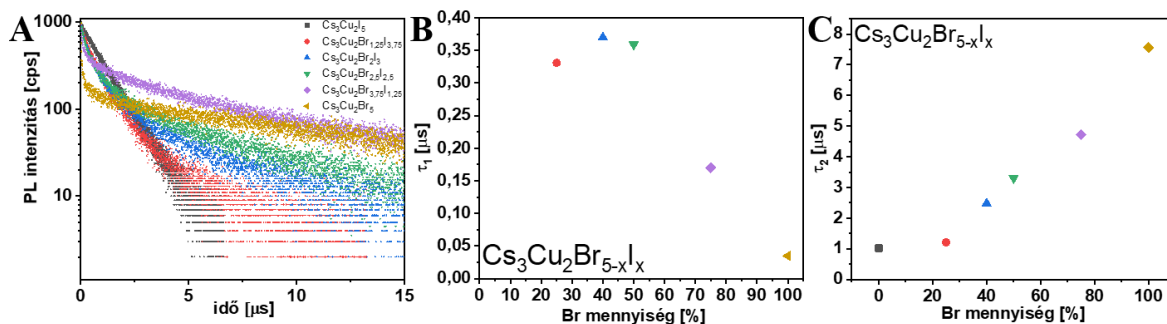
A Stokes eltolódások értékeit a fluoreszcenciás emissziós és gerjesztési spektrumok maximum értékei alapján határoztuk meg, melyek a minták összetételének függvényében a 14.A. ábrán láthatók. A bróm mennyiségének növelésével a meghatározott Stokes eltolódások szigmoid jelleggel növekedtek. A legnagyobb Stokes eltolódást (~ 170 nm) a brómban gazdag összetételek esetén tapasztaltuk. A gerjesztési fluoreszcenciás spektrumok felfutása alapján meghatározott fluoreszcenciás tiltott sáv szélesség a bróm mennyiség növelésével szintén növekvő tendenciát mutat (14.B.). A legnagyobb tiltott sáv szélességet (~ 4 eV) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ esetében tapasztaltuk.



14. ábra A fluoreszcenciás mérésekből származtatott ábrák; A: A Stokes eltolódás növekedése szigmoid görbét ír le a Br mennyiség növelésének függvényében; B: Az anyagok tiltott sáv szélessége nő a Br sztöchiometriai mennyiségének növelése során.

A fluoreszcenciás élettartam meghatározása érdekében időfüggő fluoreszcenciás méréseket végeztünk, melyek a különböző összetételek esetén a 15.A. ábrán láthatóak. Az

összesített ábrán észrevehető, hogy a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ összetételhez tartozó lecsengési görbe a logaritmikus skálán egy egyenest követ, ami a monoexponenciális lecsengés sajátja. Ez olyan esetekben figyelhető meg, ahol csak egy folyamat járul hozzá a fényemisszióhoz, mely ebben az esetben a CE-okon keresztüli rekombinációt jelenti. A rétegek bróm mennyiségének növekedésével a monoexponenciális viselkedéstől való eltérés kezd dominálni. Ez további folyamatok megjelenéséhez társítható (biexcitonok, töltéshordozók csapdázódása), így a fluoreszcencia időfüggése magasabb rendű exponenciális lecsengéssel írható le. Az illesztésekből meghatározott egyedi élettartamok a 15.B. és C. ábrákon láthatóak. Megfigyelhető, hogy a rétegek bróm mennyiségének növekedésével a lecsengéshez tartozó gyors komponens élettartama (τ_1) csökkenő tendenciát mutat, míg a lassú komponensé (τ_2) növekszik. Ezen rendszerekben a lassú komponens a CE-okon keresztüli rekombinációhoz köthető¹⁰. A brómgazdag összetételek esetén a hosszú komponens növekedése az ezen anyagokban létrejövő öncsapdázott excitonok élettartamának növekedését jelenti. A gyors komponens specifikus folyamathoz való hozzárendelése viszont túlmutat a jelenlegi munkán.



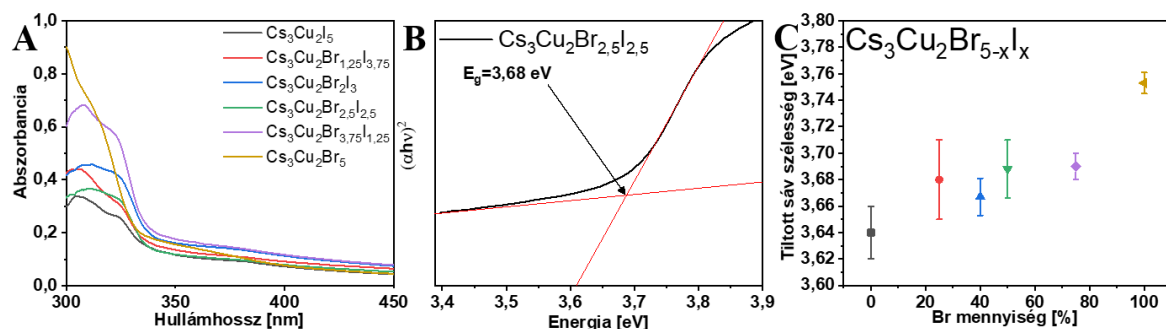
15. ábra A: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ kompozíciók lecsengési görbéi. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetében monoexponenciális lecsengés látható, a Br mennyiség növelésével a másodfokú lecsengés kezd dominálni. B: τ_1 gyors komponens csökken a Br mennyiségének növekedésével; D: τ_2 lassú komponens nő a Br mennyiség növekedésével.

A 2. táblázatban az illesztés során kapott paramétereket foglaltuk össze, az egyedi élettartamokból származtatott átlagos élettartammal együtt. A preexponenciális tényezők (A_1 , A_2) alapján következtethetünk a gyors- és lassú lecsengésű folyamatok hozzájárulására a teljes fluoreszcenciás fényhozamhoz. Megfigyeltük, hogy a beépített bróm mennyiség növekedésével a fluoreszcenciás intenzitás egyre nagyobb százaléka származik a gyors komponensből. Ez pedig alkalmassá teszi a brómban gazdag összetételeket gyors időzítésen alapuló alkalmazásokra is, mivel az emittált fény jelentős része a gyors komponensben fog összpontosulni.

2. táblázat $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ kompozíciók PL lecsengéséhez tartozó preexponenciális tényezők (A_1 , A_2), illetve lecsengési állandók (τ_1 , τ_2), valamint a lecsengési állandók átlagos ($\tau_{\text{átlag}}$) értékei.

Összetétel	A_1	τ_1 [μs]	A_2	τ_2 [μs]	$\tau_{\text{átlag}}$
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	-	-	932 (100%)	1,02	-
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{1,25}\text{I}_{3,75}$	506 (52,6%)	0,331	456 (47,4%)	1,21	0,747
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{I}_3$	661 (73,1%)	0,37	243 (26,9%)	2,48	0,937
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$	655 (74,1%)	0,359	228 (25,9%)	3,30	1,12
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2,75}\text{I}_{1,25}$	439 (58,2%)	0,17	315 (41,8%)	4,73	2,07
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$	855 (86,1%)	0,035	138 (13,9%)	7,56	1,08

A vékonyrétegek optikai tiltott sáv szélességének meghatározását UV-látható spektroszkópiás mérésekkel végeztük. Az anyagcsaládra kapott UV-látható spektrumok összesített görbéje a 16.A. ábrán látható. A spektrumokból Tauc-illesztés segítségével (16. B. ábra) határoztuk meg az optikai tiltott sáv szélességét, amely a bróm mennyiségének növelésével növekvő tendenciát mutat (16.C.).

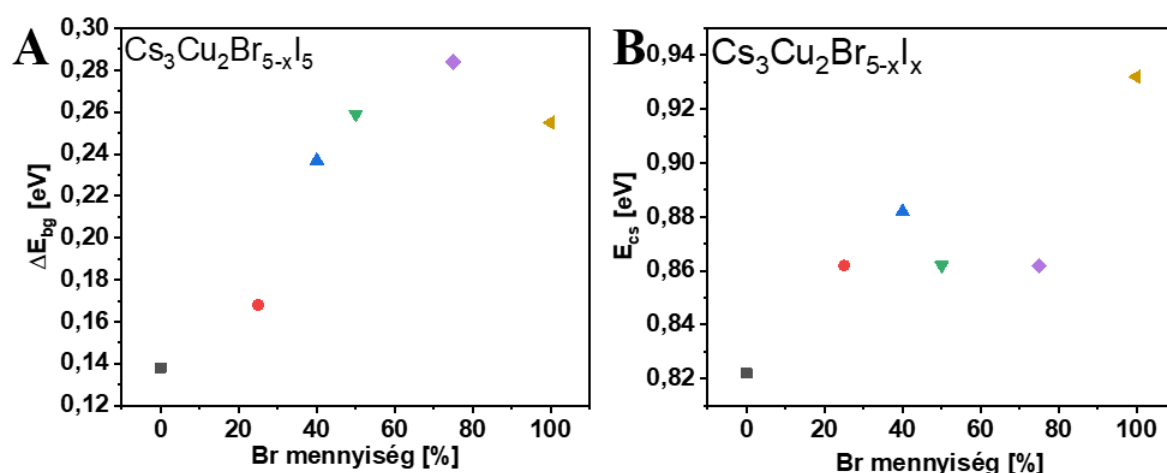


16. ábra A: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegek abszorpciós spektrumai; B: Tauc-illesztés példája az optikai tiltott sáv meghatározására $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ esetében; C: A meghatározott optikai tiltott sávok növekvő tendenciát mutatnak a Br mennyiségének növekedésével.

Megfigyeltük, hogy az UV-látható spektrumokból (16.C. ábra) és a fluoreszcenciás gerjesztési spektrumokból (14.B. ábra) meghatározott tiltott sáv értékek jelentősen különböznek egymástól. A fluoreszcenciás mérésekből meghatározott értékek minden összetétel esetén nagyobbak adódtak, mint az UV-látható mérések esetén. Mivel a gerjesztési spektrumok esetében a CE fényemissziójának kialakulását követjük, így belátható, hogy ez annak tudható be, hogy nagyobb energiájú fény elnyelésére van szükség, hogy a CE kialakuljon, mint az anyagok tiltott sávja (amit az UV-látható spektroszkópiai mérésekből határozzunk meg). Ez az energiakülönbség megegyezik az anyagokra jellemző exciton-fonon kötési energiával (ΔE_{bg}). A bróm mennyiségének függvényében az exciton-fonon kötési energia változását a 17.A. ábrán mutatjuk be. A 17.B. ábrán szerepelnek az anyagok kristályrácsának torzulásából származó energia értékek (E_{cs}), mely az anyagok

optoelektronikai mérésekkel meghatározott vezetési sávja és a csapdázott exciton energiája közötti különbség.

Azt tapasztaltuk, hogy rácstorzuláshoz befektetett energia a bróm beépülésével növekszik, ami a halogén-réz kötés változó erősségével magyarázható. A brómban gazdag minták esetében az erősebb réz-bróm kötések miatt a rácstorzulást nehezebb előidézni, mint a jódban gazdag minták esetében. Ezzel szemben amint kialakul a rácstorzulás a CE energiaszint mélyebben helyezkedik el az anyagok tiltotsávjában. Így az E_{cs} nagysága is a brómban gazdag minták esetében lesz a legnagyobb mértékű.



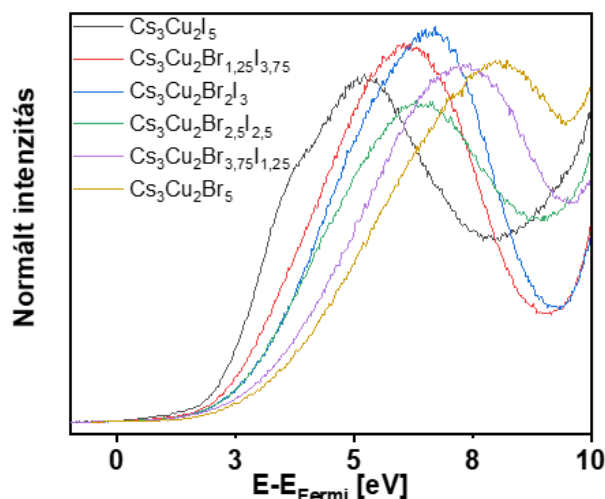
17. ábra A: Az optikai- és fluoreszcenciás tiltott sáv értékeinek különbségéből meghatározott exciton-fonon kötési energia növekedése a Br mennyiségének növekedése függvényében. B: A rácstorzulásból származó csapdázódási energia változása a Br mennyiség függvényében.

5.3. $Cs_3Cu_2Br_{5-x}I_x$ vékonyrétegek elektronszerkezetének meghatározása

Az anyagok sávdigramjának ismerete kiemelkedő fontosságú a különböző felhasználási területeken alkalmazott berendezések tervezése során. Az irodalmi összefoglalásban is bemutatott szendvics szerkezetű LED-ek tervezésénél, megfelelő elektron- és lyukvezető rétegek megválasztása érdekében a sávpozíciók ismeretével hatékonyabb eszközök tervezhetők. Továbbá a sávdigramok az anyagok összetételváltozásának hatására bekövetkező elektronszerkezeti változások megértésére is használhatók. Az általunk vizsgált anyagcsaládra még nem található az irodalomban hasonló kísérletileg meghatározott sávdigram, mely elengedhetetlen a fluoreszcenciás mechanizmus pontosabb leírásához.

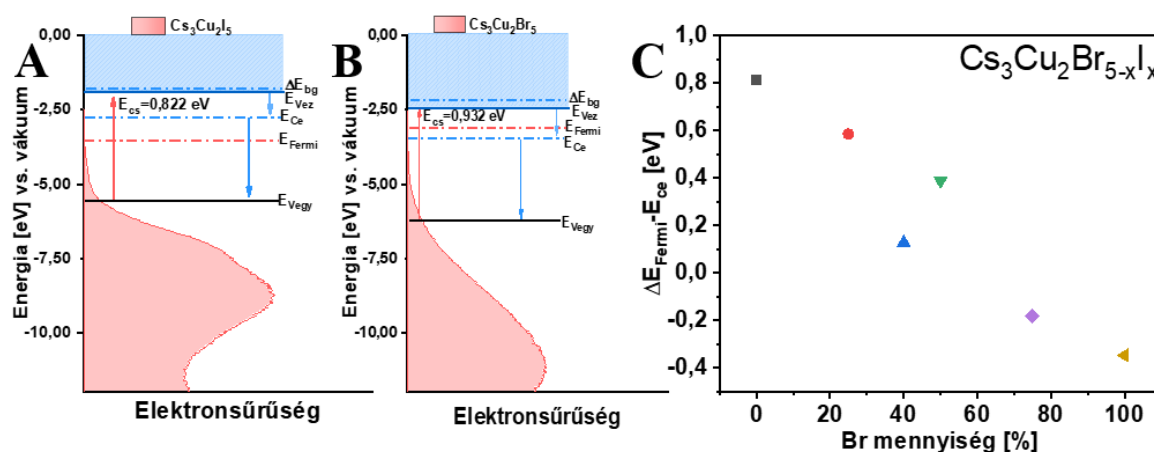
A vékonyrétegek vegyértéksávjának elektronszerkezetére vonatkozó információkat UPS mérések segítségével határoztuk meg. A 18. ábrán az összes beeső elektronszámra normált UPS spektrumok láthatók. A bróm mennyiségének növelése mellett megfigyelhető a vegyértéksáv szélének a magasabb kötési energiák felé tolódása. Az irodalomban megtalálható sűrűségfüggvény elmélettel (DFT) történő számolások alapján az anyagok vegyérték, és vezetési sávjai főként Cu pályák hozzájárulásából állnak, melyek rendelkeznek

halogenid pálya hozzájárulással is. Ennek megfelelően a $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ esetében a vezetési sáv Cu 3d, illetve I 5p hozzájárulást tartalmaz, míg a vegyértéksáv Cu 4s, illetve I 5s pályák hozzájárulásával épül ki^{6,49}. A halogenid hozzájárulás változása miatt a spektrumokon vegyértéksáv szélének csúszása figyelhető meg.



18. ábra $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ összetételek UPS spektrumrészletei. A bróm mennyiségének növekedésével a vegyértéksáv szélének magasabb kötési energiák felé történő eltolódása látható.

Az UPS és az optoelektronikai mérések segítségével megszerkeszthetők az anyagok teljes elektronszerkezeti diagramjai. Az UPS mérésekből meghatározható a vákuummal szemben mérhető vegyértéksáv energiája (E_{vegy}), és a Fermi-szint (E_{Fermi}) pozíciója. Az optoelektronikai mérésekből (fluoreszcencia spektroszkópia, UV-látható spektroszkópia) pedig az öncsapdázott exciton energiaszintje (E_{CE}), illetve a vezetési sáv minimum energiája (E_{vez}) határozható meg. Ezek két összetételre a 19 A., B. ábrán láthatók. Azt tapasztaltuk, hogy az anyagok Fermi-szintje a növekvő bróm mennyiséggel kevésbé negatív értékek felé tolódik. A Fermi-szint a 75% brómot tartalmazó összetétel esetén pedig a CE energiaszint (E_{CE}) felett helyezkedik el. Amennyiben a Fermi-szint a CE felett helyezkedik el, a CE energiaszinten nem nulla lesz az elektronsűrűség. Ez vagy natív elektronpopuláció eredménye a Fermi-szinten, vagy pedig a CE lassú kiürülésének tudható be. Ez a már CE-n jelenlevő elektronsűrűség a gerjesztést követően a relaxáció során az elektronok kisebb mértékű CE-re kerülését eredményezheti, így a CE-jellegű relaxáció kisebb mértékű. Ez a jelenség összefügg azzal a tapasztalatunkkal, miszerint a vegyületben a bróm mennyiség növelésével a fluoreszcenciás intenzitás csökkenés következik be. A Fermi-szint E_{CE} -hez viszonyított eltolódása az 19.C. ábrán látható.



19. ábra A: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ sávdiaagramja; B: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ sávdiaagramja (E_{Vegy} : vegyértéksáv maximális energiája, E_{Fermi} : Fermi-szint, E_{Ce} : öncsapdázott exciton energiaszint, E_{vez} : vezetési sáv minimum energiája); C: A Fermi-szint és CE energiaszint közötti energiakülönbség változása a Br mennyiség növelésének függvényében, 75% Br-ot tartalmazó kompozíció után a Fermi-szint a CE felett helyezkedik el.

6. Összefoglalás

Munkánk során sikeresen állítottunk elő különböző halogenid arányú $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ vékonyrétegeket oldatporlasztásos technika segítségével. Kontakt profilometria, valamint pásztázó elektronmikroszkópia segítségével az elkészült rétegek felületi érdességét és morfológiáját is jellemeztük. Röntgendiffrakciós mérésekkel bizonyítottuk, hogy a bróm tetszőleges mennyiségben, szennyező fázisok kialakulása nélkül beépíthető a kristályrácsba. Elemanalitikai módszerekkel a vékonyrétegek tömbi és felületi összetételének mennyiségi meghatározását sikeresen elvégeztük. Az XPS és EDX mérések összehasonlításával arra a következtetésre jutottunk, hogy a bróm felületi beépülése a tömbi fázishoz képest kisebb mértékű. Fotolumineszcencia-, illetve UV-látható spektroszkópiai módszerekkel a kristályrácsba beépülő bróm optoelektronikai paraméterekre gyakorolt hatását vizsgáltuk. Ezek alapján bemutattuk, hogy a fluoreszcenciás csúcs pozíciója, a Stokes eltolódás és a tiltott sáv értékei a rétegek összetételének változtatásával finomhangolhatók. Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia segítségével az anyagok elektronszerkezetét sikeresen meghatároztuk, melynek segítségével a bróm kristályrácsba történő beépülésének hatását vizsgáltuk. A kísérletileg meghatározott sávdigramok segítségével ezen az anyagcsaládon alapuló összetett eszközök hatékonyabb tervezése valósítható meg. Továbbá a sávdigramok segítségével feltártuk a fluoreszcenciás folyamatokban résztvevő energiaszintek pozícióját és értelmeztük azok változását a beépített brómtartalom függvényében.

7. Irodalomjegyzék

1. Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 2013 **501**, 395–398 (2013).
2. Zhou, H. *et al.* Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science* **345**, 542–546 (2014).
3. 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* **7**, 1602512 (2017).
4. Shao, S. *et al.* Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Advanced Energy Materials* **8**, 1702019 (2018).
5. Zhang, M. *et al.* Oriented-Structured CsCu₂I₃ Film by Close-Space Sublimation and Nanoscale Seed Screening for High-Resolution X-ray Imaging. *Nano Letters* **21**, 1392–1399 (2021).
6. Roccanova, R. *et al.* Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield in Blue-Emitting Cs₃Cu₂Br_{5-x}I_x (0 ≤ x ≤ 5). *ACS Applied Electronic Materials* **1**, 269–274 (2019).
7. Li, Y. *et al.* Room Temperature Synthesis of Stable, Printable Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br/I, Br, Br/Cl, Cl) Colloidal Nanocrystals with Near-Unity Quantum Yield Green Emitters (X = Cl). *Chemistry of Materials* **32**, 5515–5524 (2020).
8. Lian, L. *et al.* Efficient and Reabsorption-Free Radioluminescence in Cs₃Cu₂I₅ Nanocrystals with Self-Trapped Excitons. *Advanced Science* **7**, 2000195 (2020).
9. Zhang, Z. X. *et al.* Sensitive Deep Ultraviolet Photodetector and Image Sensor Composed of Inorganic Lead-Free Cs₃Cu₂I₅ Perovskite with Wide Bandgap. *Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 5343–5350 (2019).
10. Lin, R. *et al.* Dual Self-Trapped Exciton Emission with Ultrahigh Photoluminescence Quantum Yield in CsCu₂I₃ and Cs₃Cu₂I₅ Perovskite Single Crystals. *Journal of Physical Chemistry C* **124**, 20469–20476 (2020).
11. Cheng, P. *et al.* Colloidal Synthesis and Optical Properties of All-Inorganic Low-Dimensional Cesium Copper Halide Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 16087–16091 (2019).
12. Wang, Q., Nikl, M., Cheng, S., Ren, G. & Wu, Y. Undoped and Tl-Doped Cs₃Cu₂I₅ Thin Films as Potential X-ray Scintillators. *Rapid Research Letters* **15**, 2100422 (2021).

13. Liang, W. Q. *et al.* A Solution-Processed Ternary Copper Halide Thin Films for Air-Stable and Deep-Ultraviolet-Sensitive Photodetector. *Nanoscale* **12**, 17213–17221 (2020).
14. Sun, S. *et al.* 0D Perovskites: Unique Properties, Synthesis, and Their Applications. *Advanced Science* **8**, 2102689 (2021).
15. Smith, I. C., Hoke, E. T., Solis-Ibarra, D., McGehee, M. D. & Karunadasa, H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 11232–11235 (2014).
16. Lin, R. *et al.* All-Inorganic CsCu₂I₃ Single Crystal with High-PLQY ($\approx 15.7\%$) Intrinsic White-Light Emission via Strongly Localized 1D Excitonic Recombination. *Advanced Materials* **31**, 1905079 (2019).
17. Hull, S. & Berastegui, P. Crystal Structures and Ionic Conductivities of Ternary Derivatives of The Silver and Copper Monohalides—II: Ordered Phases Within The (AgX)_x–(MX)_{1–x} and (CuX)_x–(MX)_{1–x} (M=K, Rb and Cs; X=Cl, Br and I) Systems. *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 3156–3173 (2004).
18. Bigalke, K. P., Hans, A. & Hartl, H. Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I). IX. Synthese und Kristallstrukturen von Cs₃Cu₂I₅ und RbCu₂I₃. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **563**, 96–104 (1988).
19. Cheng, S. *et al.* Zero-Dimensional Cs₃Cu₂I₅ Perovskite Single Crystal as Sensitive X-Ray and γ -Ray Scintillator. *Rapid Research Letters* **14**, 2000374 (2020).
20. Smith, M. D. & Karunadasa, H. I. White-Light Emission from Layered Halide Perovskites. *Accounts of Chemical Research* **51**, 619–627 (2018).
21. Brennan, M. C. *et al.* Origin of the Size-Dependent Stokes Shift in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 12201–12208 (2017).
22. Gautier, R., Paris, M. & Massuyeau, F. Exciton Self-Trapping in Hybrid Lead Halides: Role of Halogen. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 12619–12623 (2019).
23. Goto, T., Ueta, M., Goto, T. & Ueta, M. Luminescence of CuBr and Its Correlation to the Exciton. *Journal of the Physical Society of Japan* **22**, 488–498 (1967).
24. Chen, D. *et al.* Growth Strategy and Physical Properties of The High Mobility P-type CuI Crystal. *Crystal Growth and Design* **10**, 2057–2060 (2010).
25. Gong, X. *et al.* Electron–phonon Interaction In Efficient Perovskite Blue Emitters. *Nature Materials* **17**, 550–556 (2018).
26. Lee, J. *et al.* Deep Blue Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes with Very High Brightness and Efficiency. *Nature Materials* **15**, 92–98 (2016).

27. Tan, Z. *et al.* Highly Efficient Blue-Emitting Bi-Doped Cs₂SnCl₆ Perovskite Variant: Photoluminescence Induced by Impurity Doping. *Advanced Functional Materials* **28**, 1801131 (2018).
28. Luo, J. *et al.* Efficient and Stable Emission of Warm-white Light from Lead-free Halide Double Perovskites. *Nature* **563**, 541–545 (2018).
29. Zhou, L. *et al.* A Highly Red-Emissive Lead-Free Indium-Based Perovskite Single Crystal for Sensitive Water Detection. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 5277–5281 (2019).
30. Zhang, J. *et al.* High Quantum Yield Blue Emission from Lead-Free Inorganic Antimony Halide Perovskite Colloidal Quantum Dots. *ACS Nano* **11**, 9294–9302 (2017).
31. Zheng, X. *et al.* Stable Lead-Free Blue-Emitting Cs₃Cu₂Br₅ Single Crystal with Self-Trap Exciton Emission for Optoelectronics. *Advanced Photonics Research* 2100289 (2022).
32. García De Arquer, F. P., Armin, A., Meredith, P. & Sargent, E. H. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors. *Nature Reviews Materials* **2**, 1–17 (2017).
33. Luo, Z. *et al.* 0D Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br, and Cl) Nanocrystals: Colloidal Syntheses and Optical Properties. *Small* **16**, 1905226 (2020).
34. Wang, L. *et al.* Colloidal Synthesis of Ternary Copper Halide Nanocrystals for High-efficiency Deep-blue Light-emitting Diodes with A Half-lifetime Above 100 h. *Nano Letters* **20**, 3568–3576 (2020).
35. Huang, X., Sun, Q. & Devakumar, B. Facile Low-temperature Solid-state Synthesis of Efficient Blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ Powder Phosphors for Solid-state Lighting. *Materials Today Chemistry* **17**, 100288 (2020).
36. Yuan, D. Air-Stable Bulk Halide Single-Crystal Scintillator Cs₃Cu₂I₅ by Melt Growth: Intrinsic and Tl Doped with High Light Yield. *ACS Applied Materials and Interfaces* **12**, 38333–38340 (2020).
37. Fan, Q. *et al.* Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals: Crystal Structures, Synthesis, Stabilities, and Optical Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 1030–1046 (2020).
38. Jun, T. *et al.* Lead-Free Highly Efficient Blue-Emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D Electronic Structure. *Advanced Materials* **30**, 1804547 (2018).
39. Liu, X. *et al.* Vacuum Dual-Source Thermal-Deposited Lead-Free Cs₃Cu₂I₅ Films with High Photoluminescence Quantum Yield for Deep-Blue Light-Emitting Diodes. *ACS Applied Materials and Interfaces* **12**, 52967–52975 (2020).
40. Du, P., Luo, L. & Cheng, W. Neoteric Mn²⁺-activated Cs₃Cu₂I₅ Dazzling Yellow-emitting Phosphors for White-LED. *Journal of the American Ceramic Society* **103**, 1149–1155 (2020).

41. Zhang, F. *et al.* Moisture-Induced Reversible Phase Conversion of Cesium Copper Iodine Nanocrystals Enables Advanced Anti-Counterfeiting. *Advanced Functional Materials* **31**, 2105771 (2021).
42. Xu, Z. *et al.* CsPbBr₃ Quantum Dot Films with High Luminescence Efficiency and Irradiation Stability for Radioluminescent Nuclear Battery Application. *ACS Applied Materials and Interfaces* **11**, 14191–14199 (2019).
43. Li, X. *et al.* Mn²⁺ Induced Significant Improvement and Robust Stability of Radioluminescence in Cs₃Cu₂I₅ for High-performance Nuclear Battery. *Nature Communications* **12**, 1–9 (2021).
44. Zeng, F. *et al.* Opportunity of the Lead-Free All-Inorganic Cs₃Cu₂I₅ Perovskite Film for Memristor and Neuromorphic Computing Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces* **12**, 23094–23101 (2020).
45. Smith, A. D. *et al.* Resistive Graphene Humidity Sensors with Rapid and Direct Electrical Readout. *Nanoscale* **7**, 19099–19109 (2015).
46. Batool, S. S. *et al.* Silica Nanofibers Based Impedance Type Humidity Detector Prepared On Glass Substrate. *Vacuum* **87**, 1–6 (2013).
47. Zeng, F. *et al.* Green Anti-solvent Assisted Crystallization Strategy for Air-stable Uniform Cs₃Cu₂I₅ Perovskite Films With Highly Efficient Blue Photoluminescence. *Journal of Luminescence* **223**, 117178 (2020).
48. Zhao, S. *et al.* Intrinsic White-light Emission from Low-Dimensional Perovskites for White-Light-Emitting Diodes with High-Color-Rendering Index. *Cell Reports Physical Science* **2**, 100585 (2021).
49. Jung, Y. K., Han, I. T., Kim, Y. C. & Walsh, A. Prediction of High Thermoelectric Performance in The Low-dimensional Metal Halide Cs₃Cu₂I₅. *npj Computational Materials* **7**, 1–6 (2021).

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, **Dr. Janáky Csaba** egyetemi docensnek, és **Dr. Samu Gergely Ferenc**, tudományos munkatársnak, hogy részt vehettem a csoport tudományos tevékenységében és így lehetőségem nyílt a dolgozatom elkészítésére. Az együtt végzett munkánk során minden esetben segítségemre voltak a szakmai tudásukkal és tapasztalatukkal. Köszönet illeti továbbá, **Dr. Balog Ádámot**, akihez bármilyen kérdésemmel bizalommal fordulhattam munkám során. Köszönöm **Haraszti Flórának**, és családom összes tagjának a munkám során kapott támogatást.