



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.



## اثر مورفولوژی کریستالی بر خواص نوری لایه‌های نازک پروسکایت هالوژنی

سیروس بازیره<sup>۱</sup>، الناز یزدانی<sup>\*۱</sup>، احمد مشاعی<sup>۱</sup>، ماندانا سادات حسینی<sup>۱</sup>

دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران-ایران

[elnaz.yazdani@modares.ac.ir](mailto:elnaz.yazdani@modares.ac.ir)\*

چکیده- لایه جاذب پروسکایت‌های هالوژنی به دلیل داشتن ساختار نواری مستقیم و خصوصیات اپتیکی خوب مانند ضریب جذب بالا در محدوده مرئی، از مواد بسیار جذاب در کاربردهای اپتوالکترونیک هستند. این مواد به عنوان محیط فعال در دیودهای نورگسیل و لیزرهای نیمه رسانا می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند. در این مقاله، خواص نوری لایه‌های نازک پروسکایت هالوژنی با تغییر نسبت پیش ماده‌های به کار رفته در سنتز و تغییر مورفولوژی کریستال‌های ایجاد شده به طور تجربی بررسی و مطالعه شده است. در نهایت، امکان تقویت نور در لایه‌های سنتز شده بسته به سایز و ساختار کریستالی توضیح داده شده است.

کلیدواژه- پروسکایت، خواص اپتیکی، لایه نازک، ساختار کریستالی

## Crystal morphology effect on optical properties of halide Perovskite thin films

Sirous Bazire<sup>1</sup>, Elnaz Yazdani<sup>\*1</sup>, Ahmad Moshaii<sup>1</sup>, Mandana Sadat Hosseini<sup>1</sup>

Department of physics, Tarbiat Modares University, Tehran-Iran

Abstract- The halide Perovskite absorber layer due to their direct band gap and proper optical properties such as high absorption coefficient in the visible domain are an attractive material for optoelectronics applications. They can be used, as an active medium in light emission diodes and semiconductor lasers. In this paper, the optical properties of halide perovskite thin films by altering the ratio of the employed precursors and the changing of the synthesized crystals morphology has been investigated experimentally. Finally, the optical amplification possibility in synthesized films versus to the crystal size and structure have been explained.

Keywords: Perovskite, optical properties, thin film, crystal structure

## ۱- مقدمه

پروسکایت‌ها دسته وسیعی از مواد با فرمول شیمیایی  $ABX_3$  با ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و اپتیکی منحصر به فرد هستند. اولین بار در سال ۲۰۰۹ پروسکایت‌های هالوژنی در ساخت سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گرفتند [۱]. در سال ۲۰۱۴ آقای تان و همکارانش پروسکایت‌های هالوژنی را به عنوان محیط فعال در دیود های نور گسیل مورد استفاده قرار دادند [۲]. و در همین سال، آقای ژینگ و همکارانش گزارشی از گسیل‌های القایی از لایه‌های نازک پروسکایت‌های هالوژنی را در دمای اتاق ارائه کردند [۳]. سپس میکروساختارها، نانو ساختارهای پروسکایتی و نانو کریستال‌های پروسکایت کلونیدی [۴] به عنوان محیط بهره در لیزرهای تصادفی به کار برده شدند. در این پژوهش، اثر مورفولوژی کریستال‌های سنتز شده بر روی تقویت نور با تغییر نسبت‌های پیش ماده‌ها به طور تجربی مطالعه شده است.

## ۲- روش انجام آزمایش

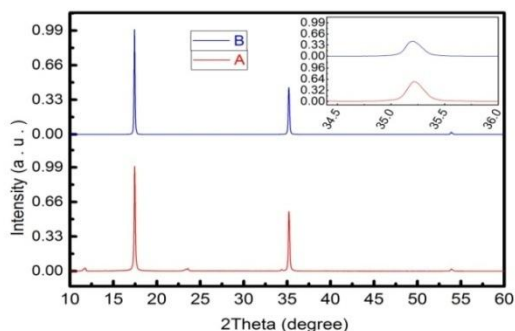
برای لایه نشانی پروسکایت هالوژنی از روش لایه نشانی چرخشی تک مرحله ای استفاده شده است. مرحله اول شامل آماده سازی، شستشو و آبدوس کردن شیشه‌های لام به قطر ۱/۳ سانتی متر و مرحله دوم آماده سازی پیش ماده‌ها در نسبت‌های مختلف است. عمل لایه نشانی چرخشی در همه نمونه‌ها ۶۰ ثانیه با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه است و جهت تشکیل کریستال‌ها، ضد حلال در ثانیه ۱۵ بعد از شروع چرخش اضافه می‌گردد. پس از مرحله لایه نشانی، عمل باز پخت به مدت ۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. بلافاصله بعد از اتمام مراحل بالا، همه تست‌های مشخصه یابی انجام می‌گردد.

## ۳- بحث و نتایج

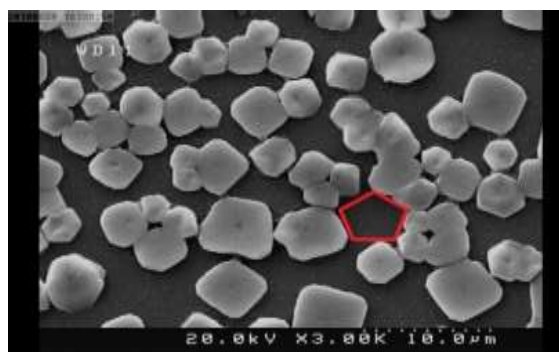
در این پژوهش، با توجه به نتایج مطالعات ارائه شده از روش‌های سنتز و نسبت‌های متفاوت بین دو پیش ماده پروسکایت  $CH_3NH_3PbBr_3$ ، با انتخاب دو نسبت ۱:۱ و ۲/۵:۱ بترتیب برای  $PbBr_2 : CH_3NH_3Br$ ، مورفولوژی‌های متفاوتی از این پروسکایت سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک توسط تصویر میکروسوپ الکترون روبشی و طیف پراش اشعه ایکس انجام شده است. در نهایت مشخصه یابی و پاسخ اپتیکی لایه‌های نازک با استفاده از طیف‌های جذبی و فوتولومینسانس با جزئیات بیشتر بررسی شده است.

شکل (۱)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با مقیاس ۱۰ میکرومتر از لایه نازک با نسبت ۱:۱ را نشان می‌دهد که کریستال‌های تشکیل شده مجزا از یکدیگر و اندازه آن‌ها تقریباً ۲ میکرومتر است. با توجه به توزیع تصادفی کریستال‌های تشکیل شده در لایه پروسکایت، می‌توان امکان رخ دادن پدیده پراکندگی چندگانه نور (به ویژه در محل حلقه قرمز داخل تصویر) با هدف گیراندازی نور جهت تقویت آن را پیش بینی کرد.

شکل (۲)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با مقیاس ۱۰ میکرومتر از لایه نازک با نسبت ۲/۵ : ۱ را نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پیش ماده  $CH_3NH_3Br$ ، کریستال‌های تشکیل شده به هم چسبیده و در فواصل بین کریستالی ذراتی از مرتبه نانو حضور دارند که فرصت کافی برای رشد کردن را پیدا نکرده اند. در این مورفولوژی پیش بینی می‌شود علاوه بر فضای بین کریستالی، حفره‌های ایجاد شده در سطح کریستال‌ها نیز بتوانند شرایط ایجاد پراکندگی چندگانه نور را فراهم کنند.

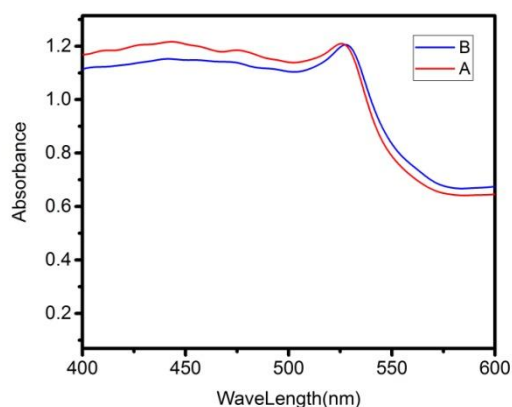


شکل ۳: طیف XRD، (A) نسبت ۱:۲، (B) نسبت ۱:۱



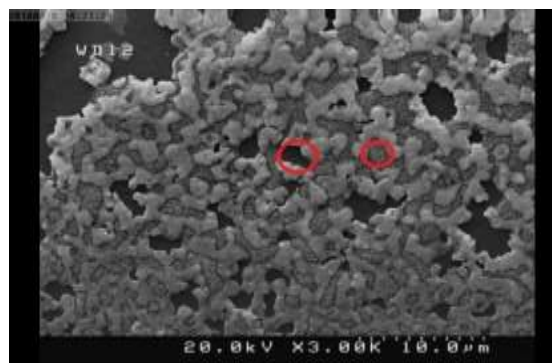
شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه نازک با نسبت ۱:۱

شکل (۴) طیف جذب را نشان می‌دهد که هر دو نسبت در ناحیه ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر جذب دارند. در این ناحیه نسبت ۱:۲/۵ جذب بالاتری در مقایسه با نسبت ۱:۱ دارد که طبق قانون بیر-لامبرت به ضخامت بیشتر این لایه مرتبط است.



شکل ۴: طیف جذب، (A) نسبت ۱:۲/۵، (B) نسبت ۱:۱

شکل (۵)، طیف فوتولومینسانس از هر دو نسبت که با طول موج ۴۵۰ نانومتر تحریک شده اند، به ترتیب در طول موج‌های ۵۴۹ و ۵۵۵ نانومتر برای نسبت‌های ۱:۲/۵ و ۱:۱ دارای پیک ماکزیمم بوده اند و پهنای نیم بیشینه طیف برای نسبت‌های ۱:۲/۵ و ۱:۱ به ترتیب ۱۶ و ۲۵ نانومتر است که کاهش پهنای نیم بیشینه طیف نسبت ۱:۲/۵، به کاهش فاصله بین کریستال‌ها و بهبود ساختار



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه نازک با نسبت ۱:۲/۵

در شکل (۳) طیف پراش اشعه ایکس برای هر دو نسبت دارای پیک‌هایی مشترک در زاویه‌های ۱۷/۴، ۳۵/۱، ۵۳/۸ هستند اما در نسبت ۱:۲/۵ سه پیک دیگر در زوایای ۱۱/۶، ۲۳/۵ و ۳۴/۳ نیز مشاهده می‌شود که این تفاوت به افزایش مقدار  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  مربوط می‌گردد. بزرگنمایی پیک‌های هر دو نسبت در زاویه ۳۵/۱ نشان می‌دهد که مقدار پهنای نیم بیشینه طیف برای نسبت ۱:۲/۵ بیشتر است. طبق رابطه دبای-شرر که پهنای نیم بیشینه طیف با اندازه کریستال رابطه معکوس دارد، کوچک تر بودن اندازه ذرات در سنتر ۱:۲/۵ قابل توجیه می‌نماید و با نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی مطابقت دارد.

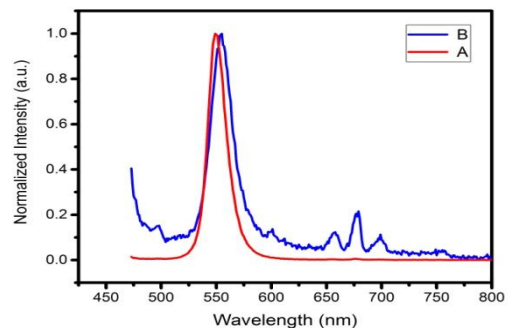
کریستالی بر می‌گردد و بیانگر کاهش اثرات فونونی در  
پروسکایت با نسبت ۱:۲/۵ است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش اثر مورفولوژی، ساختار کریستالی و سایز آنها از طریق طیف سنجی فوتولومینسانس و جذب و پراش اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که با تغییر نسبت بین پیش ماده‌ها و ثابت نگه داشتن سایر شرایط لایه نشانی منجر به تغییر مورفولوژی و ساختار کریستالی لایه‌های نازک شد و این به نوبه خود منجر به رفتارهای نوری متفاوت در لایه‌های نازک پروسکایتی شدند به طوری که با افزایش میزان  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  به  $\text{PbBr}_2$  منجر به افزایش شدت فوتولومینسانس، کوچکتر شدن پهنای نیم بیشینه طیف، و همچنین باعث کاهش شیفت قرمز در آن می‌شود. می‌توان با انتخاب مناسب بین پیش ماده‌ها و کنترل مورفولوژی، تقویت نور را افزایش داده و امکان استفاده از این لایه‌ها به عنوان محیط‌های بهره لیزر و حتی لیزرهای تصادفی بدون کاواک را فراهم آورد.

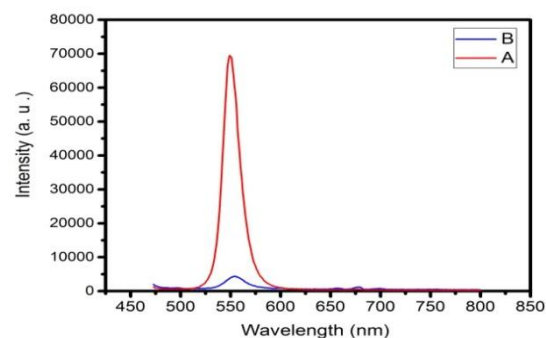
### مرجع‌ها

- [1] T. Miyasaka, et al, "organometal halide perovskites as visible – light sensitizers for photovoltaic cells," J . Am. chem. soc. Vol.131,pp.6050-6051,2009
- [2] K . Tan, M .L .lai, et al, " Brightlight-emitting diodes based on organometal halide perovskite," Nat Nano, vol.9,pp.687-692,09// print 2014
- [3] G. Xing, N.Mathews, et al. " Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing," Nat Mater, vol. 13, pp. 476-480,05//print 2014
- [4] S. Yakunin, L. Protesescu, et al. " Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites." Nat Commun, vol.6,2015



شکل ۵: مقایسه شیفت قرمز و پهنای طیف فوتولومینسانس نرمالیزه شده،  
(A) نسبت ۱:۲/۵ و (B) نسبت ۱:۱

شکل (۶)، شدت طیف فوتولومینسانس برای دو نسبت ۱:۱ و ۲/۵:۱ را نشان می‌دهد. در نسبت ۲/۵:۱ به دلیل افزایش نرخ بازترکیب الکترون - حفره در اثر کاهش فواصل بین کریستالی و کوچک شدن اندازه کریستال‌ها شدت طیف فوتولومینسانس در مقایسه با نسبت ۱:۱ بیشتر است.



شکل ۶: مقایسه شدت طیف فوتولومینسانس، (A) نسبت ۱:۲/۵ و (B) نسبت ۱:۱