



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



پاسخ اپتیکی لایه های نازک پروسکایت MAPbBr_3 به تغییرات استوکیومتری پیش ماده ها

علی نهانی^۱، سیروس بازیره^۱، الناز یزدانی^{۱*}

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران-ایران

elnaz.yazdani@modares.ac.ir

چکیده - مواد پروسکایت هیبریدی آلی-غیرآلی علاوه بر خواص فتوولتاییکی، کاربرد بسیار گسترده ای در لیزر ها و دیود های نور گسیل دارند. در این پژوهش، اثر تغییر استوکیومتری پیش ماده های تشکیل دهنده پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ بر روی ساختار و مورفولوژی لایه های نازک با استفاده از روش های مشخصه یابی ساختاری و نوری FESEM، XRD، UV-Vis، PL و TRPL مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که ساختار کریستالی و مورفولوژی لایه های نازک پروسکایت برای نسبت ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها در مقایسه با نسبت ۱:۱ بهبود یافت و آهنگ باز ترکیب تابشی حامل های بار و شدت فتولومینسانس افزایش پیدا کرد.

کلید واژه- باز ترکیب تابشی، پروسکایت، دیودهای نورگسیل، فتوولتاییک، کریستال

Optical response of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite thin films to the variations of precursors stoichiometry

Ali Nahani¹, Sirous Bazireh¹, Elnaz Yazdani^{1*}

¹ Department of physics, Tarbiat Modares University, Tehran-Iran

Abstract- In addition to the successful use of organic-inorganic hybrid perovskite materials in photovoltaics, these materials have been shown significant role in perovskite based light emitting diodes development. In this work, the effect of the variation precursor stoichiometry of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite on structure, morphology and optical response of thin films by using of XRD, UV-Vis, PL and TRPL characteristic techniques has been studied. The results revealed that, the crystallinity and morphology of perovskite thin films for precursor's ratio of 1/25:1 compare to the case of 1:1 is improved and the radiative recombination rate of the carrier and photoluminescence intensity is increased.

Keywords: Crystal, Light emitting diode, Perovskite, Photovoltaic, Radiative recombination

مقدمه

شدند و سپس محلولهای حاوی پیش ماده های پروسکایت $CH_3NH_3PbBr_3$ (MAPbBr₃) در نسبت های ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ به ترتیب از چپ به راست برای پیش ماده های $CH_3NH_3Br : PbBr_2$ ، فراهم شد. در ادامه عمل لایه نشانی چرخشی برای همه نمونه ها به مدت ۳۵ ثانیه و با سرعت چرخش ۲۵۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. به منظور تشکیل کریستال ها، ضد حلال ایزوپروپانول در ثانیه ۱۲ بعد از شروع چرخش اضافه گردید. پس از مرحله لایه نشانی، عمل بازپخت در مدت زمان ۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد صورت پذیرفت. در نهایت، بلافاصله پس از اتمام فرآیند ساخت، تمام اندازه گیری های مربوط به مشخصه یابی ساختاری و اپتیکی نمونه های سنتز شده انجام شد.

بحث و نتایج

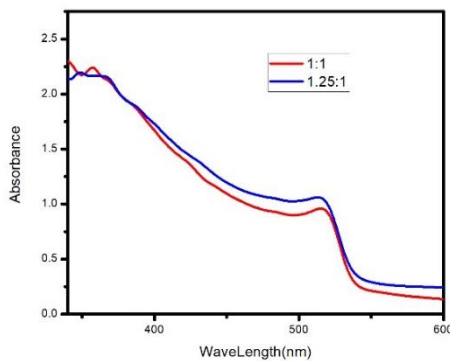
در این پژوهش، با مطالعه ی نتایج گزارش شده از روش های ساخت و نتایج حاصل از نسبت های مختلف بین دو پیش ماده پروسکایت $MAPbBr_3$ ، با انتخاب دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ بترتیب برای $MABr:PbBr_2$ ، لایه های نازک پروسکایت ساخته و مشخصه یابی ساختاری آن ها توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف پراش اشعه ایکس انجام شده است. در ادامه پاسخ های نوری لایه های نازک با استفاده از طیف های جذبی، فتولومینسانس معمولی و فتولومینسانس وابسته به زمان آن ها با جزئیات بیشتر بررسی شده است. در شکل (۱)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح لایه های نازک پروسکایتی سنتز شده با استفاده از ضد حلال ایزوپروپانول بترتیب برای نسبت های ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر به وضوح دیده می شود، برای نسبت ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها در مقایسه با نسبت ۱:۱، لایه های نازک با تراکم بالای کریستال و مرزبندی مشخص دانه های پروسکایت بدست آمده است. به عبارتی، با تغییر نسبت از ۱:۱ به

درسال های اخیر، مواد پروسکایت هیبریدی آلی-غیر آلی به واسطه خواص اپتو الکترونیک برجسته ای مانند گاف نواری مستقیم، ضریب جذب بالا، ساختاری با تراکم پایین نقص، طول عمر، طول انتشار و تحرک پذیری بالای حامل های بار و پهنای طیفی وسیع تابش آنها در محدوده نورمرئی، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند [۱]. بویژه، در چند سال اخیر بهره تبدیل توان برای سلول های خورشیدی پروسکایتی یک رشد بسیار خوبی از ۳/۸٪ تا ۲۳/۳٪ داشته است [۲]. علاوه بر استفاده موفق از مواد پروسکایت در فناوری های فتوولتائیک، برای دیود های نور گسیل نیز بازده کوانتومی خارجی از مرتبه ۲۰٪ در یک زمان بسیار کوتاهی گزارش شده است [۳]. یکی از موثر ترین عوامل در بهبود عملکرد دیود های نورگسیل پروسکایتی، شکل ساختاری لایه های نازک پروسکایت است. این بدین معنی است که کیفیت ساختاری و مورفولوژی لایه ها بر روی ویژگی های نوری و الکتریکی آن ها و در نتیجه عملکرد دیود های نورگسیل تاثیر می گذارد. با این رویکرد، ساخت لایه های نازک متراکم و هموار پروسکایت از اهمیت بسیار زیادی در فناوری دیود های نور گسیل برخوردار است. در این پژوهش، اثر تغییرات استوکیومتری پیش ماده ها بر روی مورفولوژی و کیفیت لایه های نازک بررسی و همچنین پاسخ های اپتیکی و تغییر آهنگ بازترکیب تابشی حامل های بار مورد مطالعه قرار گرفته است.

روش انجام آزمایش

جهت ساخت لایه های نازک پروسکایت هالیدی از روش لایه نشانی چرخشی تک مرحله ای استفاده شده است. بدین صورت که در فرآیند آماده سازی، ابتدا زیر لایه های شیشه ای دایره ای شکل به قطر ۱/۳ سانتی متر شسته و آبدوست

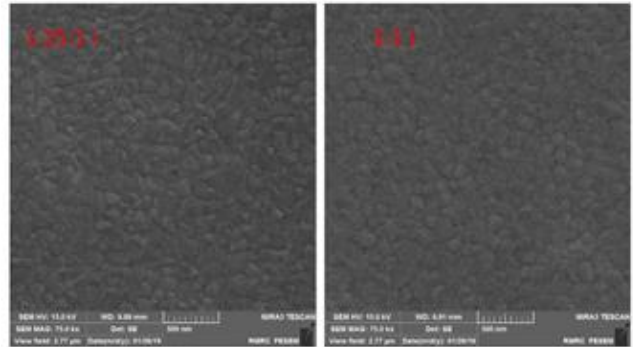
همان طور که از طیف جذب این لایه ها در شکل (۳) مشخص است، جذب نوری برای هر دو نسبت در ناحیه ۳۵۰ تا ۵۵۰ نانومتر روی می دهد. در این ناحیه نمونه مربوط به نسبت ۱/۲۵:۱ در مقایسه با نسبت دیگر جذب بالاتری دارد که این می تواند براساس قانون بیر-لامبرت به ضخامت بیشترین لایه مرتبط باشد. همچنین برطبق این شکل پیک مربوط به لبه جذب اکسایتونی (گاف نواری) برای نسبت ۱/۲۵:۱ در طول موج ۵۱۴ نانومتر قرار دارد که به روش تاک پلات محاسبه و مقدار آن ۲/۴ الکترون ولت بدست آمده است.



شکل ۳: طیف جذبی لایه نازک پروسکایت برای دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها

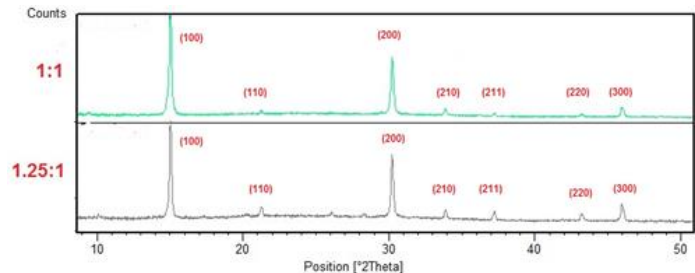
در شکل (۴) نتایج حاصل از طیف فتولومینسانس ایستایی این لایه ها گزارش شده است. مطابق این شکل طیف گسیلی حاصل از تحریک در طول موج ۴۵۰ نانومتر برای هر دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ به ترتیب در طول موج های ۵۵۵ و ۵۵۳ بیشینه است و پهنای نیم بیشینه طیف نیز برای هر دو نمونه به ترتیب ۲۰ و ۱۹ نانومتر بدست آمده است. با توجه به شکل ۴، با تغییر در نسبت پیش ماده ها از ۱:۱ به ۱/۲۵:۱، شدت طیف فتولومینسانس حاصل از لایه های نازک افزایش می یابد که این می تواند به سبب افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره در اثر بهبود ساختار سنتز شده باشد.

۱/۲۵:۱ پیش ماده ها، کیفیت سطح لایه ی نازک پروسکایت سنتز شده بهبود یافته است. انتظار می رود بهبود کیفیت این لایه ها و کاهش تراکم نقص ها در ساختار لایه های نازک، منجر به افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره شود.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) لایه نازک پروسکایت با نسبت ۱:۱ (سمت راست) و ۱/۲۵:۱ (سمت چپ)

در شکل (۲)، طیف پراش اشعه ایکس برای هر دو نسبت، قله های مشترک در زاویه های ۹، ۱۴، ۲۱، ۳۰، ۳۴، ۳۷، ۴۳ و ۴۶ را نشان می دهد. با استفاده از تبدیل موقعیت قله ها به فاصله ی بین صفحه ای در قانون براگ این زوایا به ترتیب نمایشگر صفحه های (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۳۰۰) از کریستال $MAPbBr_3$ هستند. با توجه به نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس، برای نسبت ۱/۲۵:۱ پهنای نیم بیشینه بیشتر و همچنین براساس رابطه دبای شرر اندازه کریستال ها کوچک تر است. همانطور که مشهود است تغییر در استوکیومتری پیش ماده ها، تاثیر چشمگیری بر موقعیت قله ها نداشته است.



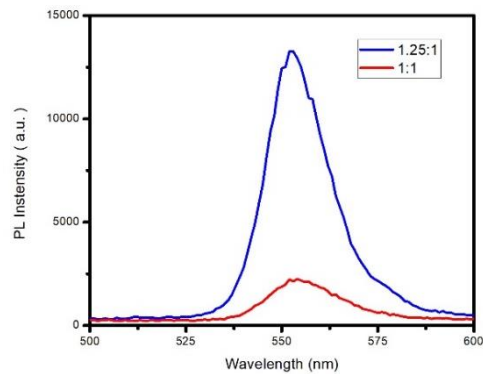
شکل ۲: طیف پراش اشعه ایکس از لایه نازک پروسکایت برای دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر تغییرات استوکیومتری پیش ماده های پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ، بر روی مشخصات ساختاری و پاسخ های نوری لایه های نازک پروسکایت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که در شرایط یکسان و با تغییر نسبت پیش ماده از ۱:۱ و ۱/۲۵:۱، لایه ای با تراکم بالای کریستال و با اندازه کوچکتر دانه های پروسکایت بدست آمده است که این نشان از بهبود کیفیت لایه ی نازک سنتز شده دارد. بعلاوه با افزایش تراکم کریستال ها و بهبود مورفولوژی لایه های نازک در اثر تغییر در نسبت پیش ماده ها از ۱:۱ و ۱/۲۵:۱، رفتار های نوری متفاوتی مشاهده شد. به طوری که افزایش میزان MABr در مقابل PbBr_2 ، سبب افزایش شدت فتولومینسانس ایستایی، کاهش پهنای طیف و کند شدن ریزش فتولومینسانس وابسته به زمان شد که این می تواند به علت بهبود کیفیت لایه نازک و در نتیجه افزایش باز ترکیب تابشی حامل های بار برای نسبت ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها در مقایسه با نسبت ۱:۱ باشد. در نتیجه می توان با انتخاب مناسب نسبت پیش ماده ها و با کنترل ساختار و مورفولوژی لایه های نازک پروسکایت، باز ترکیب تابشی حامل های بار را افزایش داد و از آن ها به عنوان محیط های بهره در لیزرها و دیود های نورگسیل استفاده کرد.

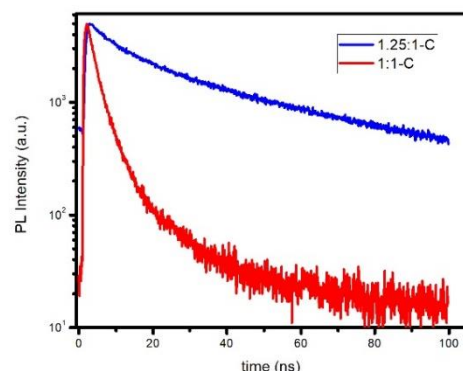
مرجع ها

- [1] J. Chen, S. Zhou, S. Jin, H. Li and T. Zhai, J. Mater. Chem.C, "Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications", Journal of Materials Chemistry C, 4(1), 11-27. 2016.
- [2] J. C. Yu, D. B. Kim, G. Baek, et al, "High-Performance Planar Perovskite Optoelectronic Devices: A Morphological and Interfacial Control by Polar Solvent Treatment", Advanced Materials 27.23, 2015.
- [3] T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, et.al. "High-Efficiency Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices by Effective Washing Process and Interfacial Energy Level Alignment.", ACS applied materials & interfaces 9.21, 2017.



شکل ۴: طیف فتولومینسانس استاتیکی برای دو نسبت ۱/۲۵:۱ و ۱:۱ پیش ماده ها

برای بررسی بیشتر فیزیک مساله، طیف فتولومینسانس وابسته به زمان لایه های نازک پروسکایت با دو نسبت متفاوت پیش ماده ها اندازه گیری شد. طول عمر متوسط مربوط به ریزش فتولومینسانس برای دو نسبت ۱/۲۵:۱ و ۱:۱ به ترتیب $(\tau_{avg} = 21\text{ns})$ و $(\tau_{avg} = 3/94\text{ns})$ اندازه گیری شدند. طول عمر طولانی و افزایش شدت فتولومینسانس برای نسبت ۱/۲۵:۱ می تواند به سبب اندازه کوچک دانه ها در این نسبت در مقایسه با نسبت ۱:۱ باشد. همچنین ریزش سریع در منحنی فتولومینسانس برای نسبت ۱:۱ وابسته به باز ترکیب های غیر تابشی یا گرمایی الکترون-حفره است که به وسیله نقص های موجود در مرز بین محدوده های کریستالی افزایش یافته است.



شکل ۵: طیف فتولومینسانس وابسته به زمان برای دو نسبت ۱/۲۵:۱ و ۱:۱ پیش ماده ها