

بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،



دانشگاه شهید چمران اهواز،

خوزستان، ایران.

۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



## ساخت و مشخصه یابی آشکار ساز نوری هترو جانکشن پروسکایت - TiO<sub>2</sub> به روش پرینت با قالب شکاف باریک

سجاد محمودپور<sup>۱</sup>، لیلا شوشتاری<sup>۱</sup>، راحله محمدپور<sup>۱</sup> و نیما تقوی نیا<sup>۱,۲</sup>

۱ پژوهشکده علوم و فن آوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

[Mohammadpour@sharif.edu](mailto:Mohammadpour@sharif.edu)

در این مقاله نتایج آشکار سازی حاصل از یک لایه پروسکایت پرینت شده به روش Slot-die و نیز لایه پروسکایت پرینت شده بر روی لایه مزومتخلخل تیتانیوم دی اکسید، در مقایسه آورده شده اند. لایه پروسکایت به عنوان لایه جاذب خواص جالب و منحصر به فردی دارد. بر طبق نتایج حاصل از این تحقیق لایه پروسکایت پرینت شده با ضخامت ۴۸۰ نانو متر بر روی لایه تیتانیوم دی اکسید با ضخامت تقریبی ۴۵۰ نانومتر به عنوان آشکار ساز نوری حساسیتی از مرتبه ۵۰۰۰ برابری نسبت به لایه تیتانیوم دی اکسید مزو متخلخل دارد. با توجه به مزیت فراوان استفاده از این لایه چاپی، به بررسی خواص آشکار سازی نوری این دسته پرداختیم.

کلید واژه: آشکارساز نوری، پروسکایت سه کاتیونه، تیتانیوم دی اکسید، چاپ با قالب شکاف باریک.

### Fabrication and characterization of Perovskite-TiO<sub>2</sub> photodetector employing slot-die printing

Sajjad mahmoodpour<sup>1</sup>, Leyla Shooshtari<sup>1</sup>, Raheleh Mohammadpour<sup>1</sup>, Nima Taghavinia<sup>1,2</sup>

1. Institute for nanoscience and nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran

2. Physics department, Sharif University of Technology, Tehran

[Mohammadpour@sharif.edu](mailto:Mohammadpour@sharif.edu)

**Abstract-**In this paper, the sensor results obtained from a perovskite layer printed by slot-die method and also the perovskite layer printed on the mesoporous layer of titanium dioxide are compared. The perovskite layer has interesting and unique properties as an adsorbent layer. According to the results of this study, the perovskite layer printed with a thickness of 480 nm on a titanium dioxide layer with a thickness of approximately 450 nm as a light sensor has a sensitivity of 5000 times higher than the meso-porous titanium layer. Considering the many advantages in using this layer and applying the printing technique, we examined the photo-sensor properties of this category

.Keywords: Triple cation Perovskite, Photodetector, Titanium dioxide. Slot-die printing

## مقدمه

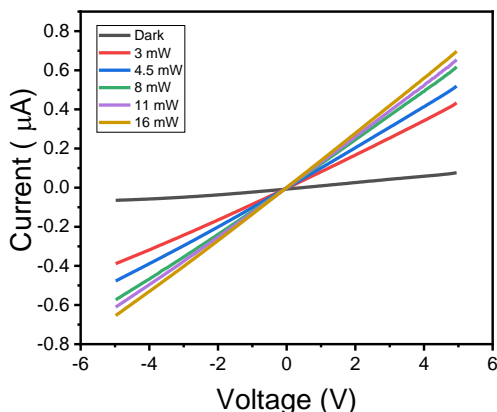
پروسکایتها به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین و کارآمدترین مواد در کاربری تبدیل انرژی و همچنین برای کاربرد در دستگاه‌های نوری و ادوات فوتونیک شناخته می‌شوند. فرمول شیمیایی عمومی مورد استفاده برای توصیف مواد پروسکایت ABX<sub>3</sub> است، که در آن A و B کاتیون‌هایی با A بزرگتر از B هستند و X آنیون معمولاً اکسید یا هالوژن است. خواص فیزیکی منحصر به فرد مواد پروسکایت مانند ضریب جذب بالا، انتقال حامل با برد طولانی، انرژی اتصال اکسیتون کم، ثابت دی الکتریک بالا، خواص فروالکتریک و غیره، علاقه زیادی به این مواد برای کاربردهای نوری و فتوولتائیک به دست آورده است. طبقات مختلف مواد پروسکایت، مانند پروسکایت کالکوژنید (AMO<sub>3</sub>) و هالید پروسکایت (ABX<sub>3</sub>) که دوباره به عنوان هالید قلیایی و هالید آلی فلزی طبقه بندی می‌شوند، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفتند. در مورد پروسکایت‌های متال هالید، عمدتاً سزیم سرب هالید (CsPbX<sub>3</sub>) و متیل آمونیوم سرب هالید (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>) شناخته شده تر هستند. در این مقاله با استفاده از پرینت لایه پروسکایت بر روی یک زیر لایه FTO دو الکترودی و نیز ترکیب این لایه با یک لایه پرینت شده TiO<sub>2</sub> اقدام به بررسی خواص فوتو سنسوری کرده‌ایم. روش چاپ استفاده از قالب شکاف باریک بوده است. این روش مزیت‌های فراوانی از جمله مقیاس پذیری، کمترین میزان هدر رفت سیال، کمترین تاثیر اتمسفر بر روی سیال قبل از لایه نشانی و نیز امکان کنترل دقیق ضخامت در ابعاد بزرگ را داراست. در این کار، ما از پیش ماده‌های سرب مخلوط متشکل از PbI<sub>2</sub> و PbBr<sub>2</sub>، و همینطور از پیش ماده‌های آلی MAI (متیل آمونیوم یدید) و FAI (فرمامیدینیوم یدید) و همچنین نمک سزیم یدید (CsI) استفاده کرده‌ایم. مشاهده شد که فیلم‌های پروسکایت پوشش داده شده با قالب شکاف باریک مبتنی بر

پیش‌سازهای سرب، مورفولوژی رشد یافته و یکنواختی را نشان می‌دهند که پاسخ آشکار سازی بهتری نسبت به روش لایه نشانی چرخشی (spin coating) از خود نشان می‌دهد. قابلیت تکرارپذیری آشکار ساز ساخته شده در ابعاد بزرگ مزیت دیگر استفاده از قالب شکاف باریک است. در گام بعدی آشکارساز نوری متقارن، لایه پروسکایت بهینه شده به روش پرینت بر روی لایه مزو متخلخل TiO<sub>2</sub> پوشش داده شد و تغییرات جریان- ولتاژ این دو افزاره با یکدیگر مقایسه شده اند.

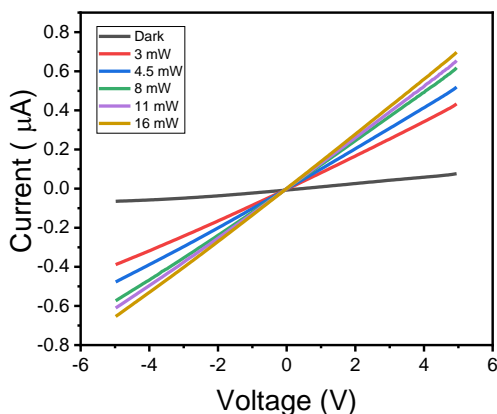
## بخش تجربی

### ۱- مواد بکار رفته و روش

N,N-دی متیل فرمامید (DMF، بی آب، ۹۹٫۸٪)، دی متیل سولفوکساید (DMSO، بی آب، ۹۹٫۸٪) و MABr (متیل آمونیوم برمید)، FAI (فرمامیدینیوم یدید) و سزیم یدید (CsI) از تولیدات شرکت مرک استفاده شد. سرب (II) یدید PbI<sub>2</sub>، ۹۹٫۹۹٪، سرب برمید PbBr<sub>2</sub>، ۹۹٫۹۹٪ و نیز محلول مزو متخلخل تیتانیوم دی اکسید. نیز از تولیدات شرکت شریف سولار بودند. شیشه FTO رسانا به اندازه ۱۲ سانتی متر در ۲٫۸ سانتی متر برش داده شد. در مورد نمونه لازم برای اسپین کوتینگ این ابعاد ۲٫۴ سانتی متر در ۱٫۴ سانتی متر انتخاب شدند. در مرکز زیر لایه FTO به کمک چسب اسکاچ نواری به پهنای ۳ میلیمتر ایجاد شد و با استفاده از اسید کلرید ریک و پودر روی اچ گردید. زیرلایه FTO ابتدا در محلول آب و صابون، سپس در استون، سپس در ایزو پروپانول و در نهایت در آب DI درون حمام اولتراسونیک تمیز شدند. سپس هر کدام از زیر لایه‌ها با استفاده از هوا فشرده خشک شدند. هر کدام از زیر لایه‌ها قبل از لایه نشانی به مدت ۱۵ دقیقه تحت اتمسفر UV-Ozone قرار گرفتند. محلول لایه مزوپور تیتانیوم دی اکسید به نسبت ۱ به پنج در اتانول مرک رقیق گردید. و با سرعت ۲ سانتیمتر در ثانیه تحت گاف ۲۰۰ میکرومتر لایه نشانی گردید. سپس



شکل ۲: تغییرات جریان ولتاژ آشکارساز نوری بر پایه پروسکایت خالص لایه نشانی شده به روش چرخشی تحت تابش اشعه UV با شدت های مختلف



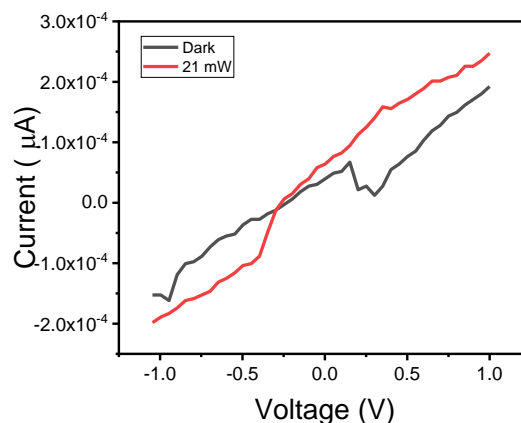
شکل ۳: تغییرات جریان ولتاژ آشکارساز نوری بر پایه پروسکایت خالص لایه نشانی شده به روش پرینت تحت تابش اشعه UV با شدت های مختلف

همانطور که از سه نمودار قبلی مشخص است، میزان حساسیت آشکار ساز نوری تیتانیوم دی اکسید تقریباً به میزان یک صدم آشکار ساز نوری پروسکایت تهیه شده به روش اسپین کوت است. حساسیت سنسور نوری پرینت شده به روش قالب شکاف باریک نیز تقریباً ۲٫۵ برابر آشکار ساز نوری اسپین کوت شده است. در کنار مزیت های فراوان روش پرینت نسبت به روش اسپین کوت در کاهش هزینه و مقیاس پذیری تولید، بهبود حساسیت لایه آماده شده نیز می تواند دلیلی بر مزیت روش پرینت باشد. میزان مصرف ماده جهت ساخت آشکار ساز به روش پرینت نیز تقریباً

لایه تحت پروفایل خاص دمایی تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد آنیل گردید. لایه نشانی بر روی یک سمت زیر لایه تا وسط گاف اچ شده انجام شد. در طرف دیگر نیز لایه پروسکایت تا وسط گاف در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و با سرعت ۱۵ میلیمتر در ثانیه لایه نشانی گردید و با استفاده از خلاء و هیتر نهایی شد. در مورد نمونه های بدون لایه تیتانیوم دی اکسید این لایه به صورت کامل گاف را پوشاند. پهنای لایه های پرینت شده همگی ۲۲ میلیمتر بودند. نور فرودی تابیده شده به آشکار ساز های نوری طول موج 395nm و در شدت های مختلف است.

## بحث و نتیجه

در گام اول برای بررسی، عملکرد آشکار ساز نوری مبتنی بر لایه  $\text{TiO}_2$  خالص مورد بررسی قرار گرفت. لایه تیتانیوم دی اکسید که به روش پرینت شده بر زیر لایه FTO/glass لایه نشانی شده ز منظر نمودار ولتاژ جریان مورد بررسی قرار گرفت. که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: نمودار جریان ولتاژ برای لایه تیتانیوم دی اکسید پرینت شده به وسیله قالب شکاف باریک در تاریکی و در معرض نور

جهت مقایسه آشکار ساز نوری پروسکایت خالص، به دو روش چرخشی و پرینت، این ماده بر روی FTO/glass فراهم شد. تغییرات جریان ولتاژ برای این آشکار ساز های نوری در شکل ۲ و ۳ آمده است.

## نتیجه‌گیری

در این تحقیق به دنبال ساختاری با حساسیت نوری مناسب در طول موجهای نزدیک به نور بنفش بودیم که مزیت ساخت و رقابت پذیری نسبت به نمونه حسگرهای رایج در بازار را داشته باشد. براساس تحقیق انجام شده ساختار ناهمگون (Heterojunction) ترکیبی پروسکایت- تیتانیوم دی اکسید هم از بابت حساسیت نوری ۵۰۰۰ برابر لایه و TiO<sub>2</sub> بود و هم از منظر قابلیت مقیاس پذیری در تولید دارای مزیت نسبت به سایر گزینه های مورد بررسی را داشت. از منظر میزان ماده مورد مصرف و نیز حداقل دور ریز پیش ماده نیز روش چاپ با قالب شکاف باریک دارای مزیت‌های اثبات شده است که استفاده از این روش را مرجح می کند.

## سپاسگزاری

در انجام این پژوهش امکانات آزمایشگاه‌های NCL در دانشکده فیزیک و نیز آزمایشگاه TENG در پژوهشکده نانو مورد استفاده قرار گرفته است. شرکت صدرا طرح و تجهیز اسپادانا نیز متولی ساخت دستگاه پرینتر و قالب شکاف باریک بوده است که در اینجا از تمامی عزیزان قدردانی به عمل می‌آید.

## مرجع‌ها

- [1] Origin of apparent light-enhanced and negative capacitance in perovskite solar cells

Firouzeh Ebadi, Nima Taghavinia, Raheleh Mohammadpour

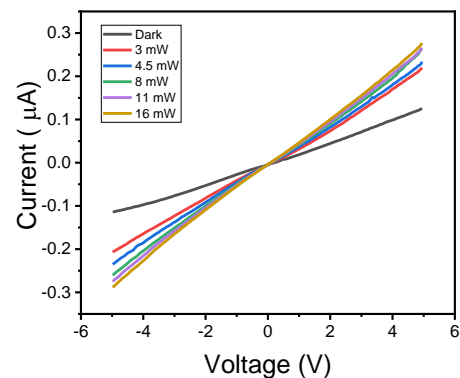
Nature Communications volume 10, 1574

- [2] Ultrafast and stable planar photodetector based on SnS<sub>2</sub> nanosheets/perovskite structure

L Shooshtari, A Esfandiar, Y Orooji, M Samadpour, R Rahighi

Scientific reports 11, 19353

کمتر از یک دهم میزان ماده مصرفی در همان ابعاد روش اسپین کوت است. به منظر بهبود قابلیت چاپ پذیری و برای بررسی بیشتر اثر ساختار ناهمگون پروسکایت- TiO<sub>2</sub> از ساختار هترو جانکشن این دو ماده استفاده کردیم. به این منظور لایه TiO<sub>2</sub> در یک طرف زیر لایه FTO و تا وسط گاف اچ شده و از طرف دیگر نیز لایه پروسکایت با همپوشانی بر روی لایه TiO<sub>2</sub> در ناحیه گاف وسط لایه نشانی گردید. نتایج حاصل از نمودار جریان- ولتاژ این ساختار در شکل نمایش داده شده است.



شکل ۴: تغییرات جریان ولتاژ آشکارساز نوری هترو جانکشن پروسکایت- TiO<sub>2</sub> پرینت شده به وسیله قالب شکاف باریک. بر پایه پروسکایت خالص لایه نشانی شده تحت تابش اشعه UV با شدت های مختلف.

در نمودار شکل ۴ می بینیم که حساسیت نوری به میزان تقریبی دو برابر لایه پروسکایت چاپ شده منفرد می‌رسد. علاوه بر خاصیت بهبود حساسیت در این ساختار از منظر ساخت ادوات فوتونیک چاپ لایه پروسکایت بر روی زیر لایه پوشاننده شده با دی اکسید تیتانیوم بسیار راحت ر و یکنواخت تر هست. به این ترتیب این ساختار از منظر تولید در مقیاس انبوه مزیت قابل توجهی به ساختارهای قبلی و مشابه خواهد داشت. برای محافظت لایه پروسکایت نیز از چاپ لایه های محافظت کننده با خاصیت پلیمر شدن تحت تابش نور ماورای بنفش می توان استفاده کرد.