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]

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

elnaz.yazdani@modares.ac.ir

چکیده – مواد پرو سکایت 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 ا ستوکیومتری پیش ماده های تشکیل دهنده پرو سکایت $CH_3NH_3PbBr_3$ برروی ساختار و مورفولوژی لایه های نازک با ا ستفاده از روش های م شخ صه یابی ساختاری و نوری FESEM، XRD، UV-Vis، PL و TRPL مورد مطالعه قرارگرفت. 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 بازترکیب تابشی حامل های بار و شدت فتولومینسانس افزایش پیدا کرد.

کلید واژه- بازترکیب تابشی، پروسکایت، دیودهای نورگسیل، فتوولتاییک، کریستال

Optical response of CH3NH3PbBr3 perovskite thin films to the variations of procures stoichiometry

Ali Nahani[1], Sirous Bazireh[1], 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 CH3NH3PbBr3 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

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-07]

مقدمه

درسال ها ی 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 ها ی بار و پهنای طیفی وسیع تابش آنها در محدوده نورمرئی، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند[۱]. بویژه، درچند 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 فتوولتاییک، 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 برخوردارد است. در این پژوهش، اثر تغییرات استوکیومتری پیش ماده ها برروی 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 ها ی نازک پروسکایت هالیدی از روش لایه نشانی چرخشی تک مرحله ای استفاده شده است. بدین صورت که در فرآیند آماده سازی، ابتدا زیر لایه ها ی شیشه ای دایره ای شکل به قطر ۱/۳ سانتی متر شسته و آبدوست شدند و سپس محلولهای حاوی پیش ماده های پروسکایت $CH_3NH_3PbBr_3$ ($MAPbBr_3$) در نسبت های ۱:۱و ۱/۲۵:۱ به ترتیب از چپ به راست برای پیش ماده‌های $CH_3NH_3Br : PbBr_2$ ، فراهم شد. درادامه 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 .

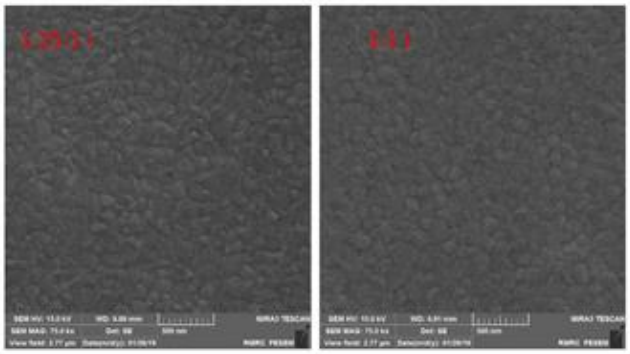
بحث و نتایج

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 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. درشکل (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 نسبت۱/۲۵:۱پیش 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

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

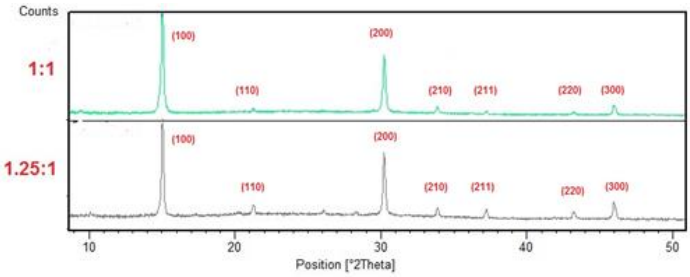
[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-07]

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 وکاهش تراکم نقص ها درساختارلایه های نازک، منجر به افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره شود.



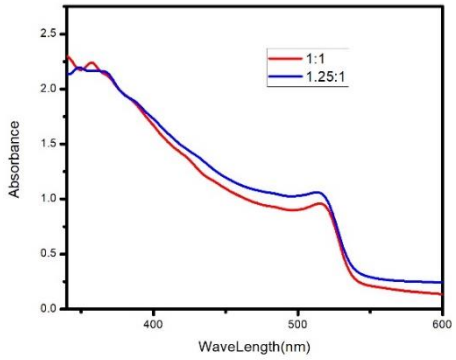
شکل۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی(FESEM) لایه نازک پروسکایت با نسبت ۱:۱ (سمت راست) و ۱/۲۵:۱ (سمت چپ)

در شکل(۲)، طیف پراش اشعه ایکس برای هر دو نسبت، قله های مشترک در زاویه های ۱۴,۹، 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 ۱/۲۵:۱پهنای نیم بیشینه بیشتر و همچنین براساس رابطه دبای شرر اندازه کریستال ها کوچک تر است. همانطورکه مشهود است تغییر در استوکیومتری پیش ماده ها، تاثیرچشمگیری بر موقعیت قله ها نداشته است.



شکل۲: طیف پراش اشعه ایکس از لایه نازک پروسکایت برای دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها

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. دراین 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 بیشتراین لایه مرتبط باشد. همچنین برطبق این شکل پیک مربوط به لبه جذب اکسایتونی (گاف نواری) برای نسبت ۱/۲۵:۱ درطول موج ۵۱۴ نانومتر قراردارد که به روش تاک پلات محاسبه و مقدارآن۲/۴ الکترون ولت بدست آمده است.

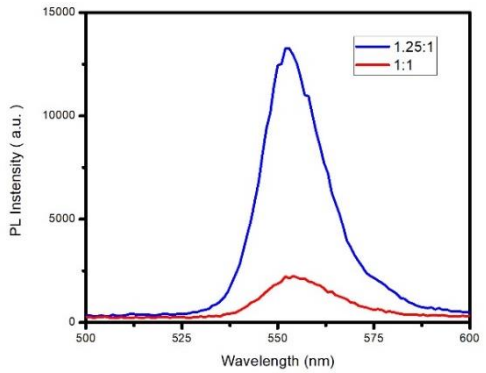


شکل ۳: طیف جذبی لایه نازک پروسکایت برای دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها

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.

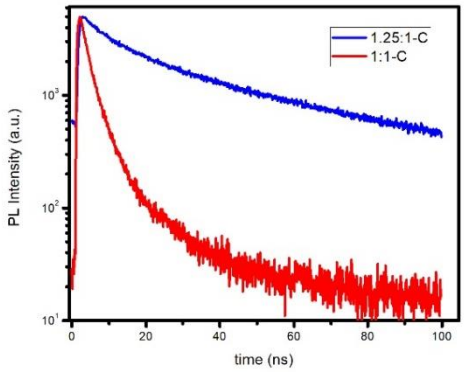
این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-07]



شکل۴: طیف فتولومینسانس استاتیکی برای دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ 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 ($\tau_{avg} = 21ns$) و ($\tau_{avg} = 3/94\,ns$)، 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 بازترکیب های غیرتابشی یا گرمایی الکترون-حفره است که به وسیله نقص های موجود در مرز بین محدوده های کریستالی افزایش یافته است .



شکل۵: طیف فتولومینسانس وابسته به زمان برای دو نسبت ۱:۱ و ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها

نتیجه‌گیری

دراین پژوهش اثر تغییرات استوکیومتری پیش ماده های پروسکایت $CH_3NH_3PbBr_3$، برروی مشخصات ساختاری و پاسخ های نوری لایه های نازک پروسکایت مورد مطالعه قرارگرفت. 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 کندشدن ریزش فتولومینسانس وابسته به زمان شد که این می تواند به علت بهبود کیفیت لایه نازک و در نتیجه افزایش بازترکیب تابشی حامل های بار برای نسبت ۱/۲۵:۱ پیش ماده ها در مقایسه با نسبت ۱:۱ باشد. درنتیجه می توان با انتخاب مناسب نسبت پیش ماده هاوبا کنترل ساختار و مورفولوژی لایه های نازک پروسکایت، بازترکیب تابشی حامل های بار را افزایش داد و از آن ها به عنوان محیط های بهره در لیزرها و دیود های نورگسیل استفاده کرد.

مرجع‌ها

[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.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-07]