



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



بررسی مشخصه های نوری پروسکایت هالیدی سنتز شده با پلاسمای تخلیه تابان

لیدا تقی زاده کلجاهی، دکتر سیروس خرم و دکتر سهراب احمدی کندجانی

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

lidataghizadeh.lt@tabrizu.ac.ir , skhorram@tabrizu.ac.ir , s_ahmadi@tabrizu.ac.ir

چکیده - با توجه به خصوصیات نوری و الکتریکی منحصر بفرد پروسکایت های هیبریدی آلی-معدنی و زمینه های کاربردی آن، این ماده در دهه گذشته مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مشخصه های این ماده گاف انرژی تغییر پذیر آن است که متناسب با هر روش سنتز و پارامتر های محیطی مهندسی میشود. در این مقاله ما روش سنتز مرسوم پخت را با روش نوین پلاسمایی مقایسه کرده ایم. پروسکایت متیل آمونیوم لید برمید (MAPbBr_3) سنتز شده در پلاسمای تخلیه تابان نسبت به پروسکایت تهیه شده به روش پخت دارای نورزایی بهتر، گاف انرژی کوچکتر و ساختار منظم تری است.

کلید واژه- پروسکایت هیبریدی، پلاسمای تخلیه تابان

Optical characterization of halide perovskite synthesized by glow discharge plasma

Lida Taghizadeh Kalejahi, Dr. Sirous khorram and Dr. Sohrab Ahmadi Kandjani

Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, East Azerbaijan, Iran

lidataghizadeh.lt@tabrizu.ac.ir, skhorram@tabrizu.ac.ir, s_ahmadi@tabrizu.ac.ir

Abstract- Due to the unique optical and electrical properties of organic-inorganic hybrid perovskites and its applications, this material has been considered in the last decade. One of the characteristics of this material is its variable band gap, which is engineered in accordance with any synthesis method and environmental parameters. In this paper, we compare the conventional heating synthesis method with the new plasma method. Methyl ammonium lead bromide perovskite (MAPbBr_3) synthesized in Glow Discharge plasma has better photoluminescence, smaller band gap and more crystalized structure than perovskite prepared by heating method.

Keywords: Glow discharge Plasma, hybrid perovskite, plasma

گونه های واکنشی پر انرژی موجود، مولکولهای موجود در سطح مورد نظر را بمباران میکنند و آنها را به اجزای کوچکتر و فرار تبدیل میکنند. خواص شیمیایی گاز کاری پلاسما و ماده ای که تحت پلاسما قرار میگیرد، دو پارامتر مهم در فرآیند اصلاح سطح و سنتز هستند.[3]

در این مقاله سعی بر این شده است که پروسکایت متیل آمین لید برمید (MAPbBr_3) در پلاسما تخلیه تابان سنتز شده و با پروسکایت سنتز شده با روش پخت مقایسه گردد.

روش تهیه مقاله

پلاسما تخلیه الکتریکی تابان متشکل از منبع تغذیه AC ، پمپ خلا روتاری و دستگاه تنظیم فشار است. برای ایجاد پلاسما از استوانه ای شیشه ای به طول ۳۰ سانتی متر از جنس پیرکس و دو الکتروود کاتد و آند در دو سر استوانه استفاده شده است. پس از تشکیل ستون مثبت پلاسما نمونه در آن قرار گرفته و تحت پلاسما گاز آرگون، در فشار ۰,۴ میلی بار پلاسما دهی شده است.

برای تهیه محلول پروسکایت ابتدا نمک آمینی آن ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$) در محیط آزمایشگاهی سنتز شده است و سپس با سرب برمید (PbBr_2) در حلال دی متیل فرمامید (DMF) در دمای اتاق حل شده و محلول پروسکایت متیل آمین لید برمید (MAPbBr_3) بدست آمده است.

این محلول پس از لایه نشانی روی لام های شیشه ای به روش اسپینی (spin coating) آماده سنتز شدند. سه نمونه تهیه شده عبارتند از : ۱- نمونه حرارتی که محلول به حرارتی - پلاسما می که نمونه ۱ بعد از پخت پلاسما دهی شده است (oven Plasma).

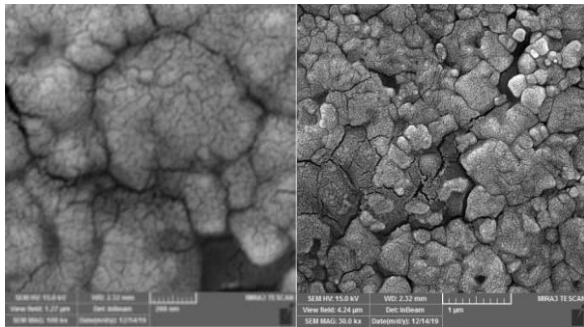
مقدمه

پروسکایت های هیبریدی آلی- معدنی سه بعدی با فرمول شیمیایی ABX_3 هستند که A کاتیون آلی ، B کاتیون معدنی و X آنیون هالیدی جایگزین آن میشود. از بین کاتیون های آلی معمولا متیل آمین (CH_3NH_3) بنا به شعاع مناسب آن و سرب (Pb) به عنوان کاتیون معدنی انتخاب می شوند. در قسمت X هالید های کلر، برم و ید و یا ترکیبی از این سه عنصر جای میگیرد.[1] گاف انرژی و دیگر مشخصه های پروسکایت ها به ازای هالید مورد استفاده و یا روش سنتز و حتی نسبت مولی عناصر تغییر میکنند.[2] روشهای مرسوم تهیه پروسکایت ها عبارتند از : روش سولووترمال، روش مکانوشیمیایی، روش سونوشیمیایی، روش سل-ژل و روش کوره (پخت).[1]

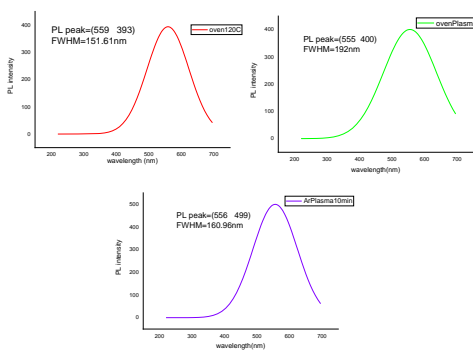
پلاسما گاز شبه خنثایی از ذرات باردار و خنثی است که رفتار جمعی از خود نشان میدهد. در تمام نقاط پلاسما چگالی بارهای مثبت و منفی با هم برابرند یعنی پلاسما از نظر بار الکتریکی خنثی است و این ذرات باردار در حال حرکت نه تنها با ذرات کناری بلکه با تمام ذرات حجم محیط برهمکنش کولنی دارند که باعث رفتار جمعی آن میشود. الکترونهای موجود در پلاسما ، با دارا بودن انرژی زیاد منجر به ایجاد یونیزاسیون، تحریک، اکسیده شدن و شکسته شدن مولکولها به اجزای کوچکتر در محیط پلاسما میگردند و آن محیط را از نظر شیمیایی فعال میکنند. در نتیجه این محیط با دارا بودن گونه هایی نظیر یونهای مثبت و منفی، رادیکالهای آزاد، اتمهای خنثی و گونه های ناپایدار برای فرآیندهای اصلاح سطحی و یا سنتز مواد پیشنهاد میشود. روش پخت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت سنتز شده است (oven) . ۲- نمونه پلاسما دهی شده که محلول به مدت ۱۰ دقیقه در فشار ۰,۴ میلی بار تحت گاز آرگون قرار گرفته است (plasma) . ۳-نمونه

با توجه به نورزایی پروسکایت های سنتز شده، طیف فوتولومینسانس ماده سنتز شده نیز بررسی و مقایسه شده است. به این منظور از دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس مدل FP-6200 ساخت شرکت Jasco استفاده شده است.

ذرات پلاسما باعث منظم تر شدن ساختار پروسکایت و همچنین کوچکتر شدن ذرات آن شده است. اندازه ذرات سنتز شده به روش پخت حدود ۳۰ الی ۶۵ نانومتر و ذرات پروسکایت پلاسما دهی شده حدود ۲۸ نانومتر است. [4]



شکل ۲ تصاویر SEM ساختار پروسکایت سنتز شده تحت پلاسمای آرگون



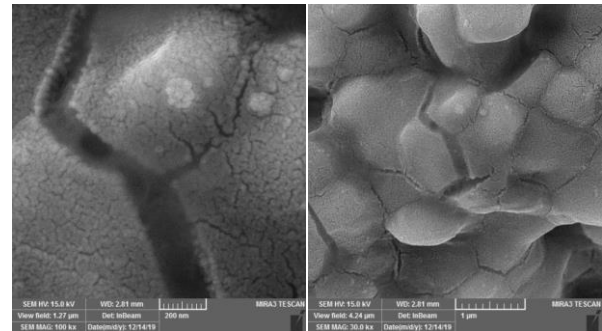
شکل ۳ طیف جذبی نمونه های پروسکایت و گراف انرژی آنها (Tauc Plot) به همراه طیف فوتولومینسانس نمونه ها

به منظور مطالعه ساختار بلوری پروسکایت از دستگاه SEM مدل Mira 3 FEG-SEM ساخت کمپانی Tescan کشور چک استفاده شده است.

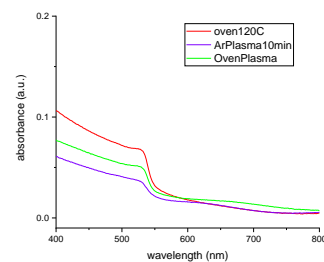
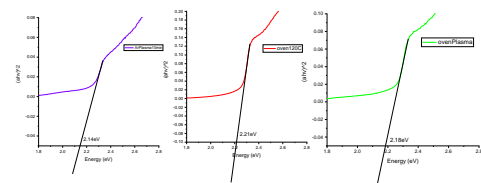
برای تعیین طیف جذبی از نمونه در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه طیف سنج دوباریکه ای UV-Vis مدل UV-2450 ساخت شرکت Shimadzu استفاده شده است.

نتایج و بررسی

تصاویر به دست آمده از SEM مربوط به پروسکایت های سنتز شده به روش پخت و پلاسما در شکل ۱ و ۲ آورده شده است که در این تصاویر به وضوح دیده می شود که



شکل ۱ تصاویر SEM ساختار پروسکایت سنتز شده به روش کوره دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد



گاف انرژی eV	لبه جذب nm	پهنای پیک گسیلی FWHM nm	پیک گسیلی (X Y)nm	نام نمونه
2.21	556	151.61	(559 393)	حرارتی
2.18	557	192	(555 400)	حرارتی-پلاسما
2.14	555	160.96	(556 499)	پلاسما

جدول ۱ خلاصه مشخصه های نوری

منابع

- [1] D. Kumar, R. Sagar Yadav, Monika, A. Kumar Singh, and S. Bahadur Rai, "Synthesis Techniques and Applications of Perovskite Materials," *Perovskite Mater. Devices Integr.*, pp. 1–19, 2020.
- [2] L. A. Muscarella, E. M. Hutter, S. Sanchez, C. D. Dieleman, T. J. Savenije, A. Hagfeldt, M. Saliba, and B. Ehrler, "Crystal Orientation and Grain Size: Do They Matter for Optoelectronic Properties of MAPbI₃ Perovskite?," pp. 1–16, 2019.
- [3] G. Bonizzoni and E. Vassallo, "Plasma physics and technology; Industrial applications," *Vacuum*, vol. 64, no. 3–4, pp. 327–336, 2002.
- [4] X. Xiao, C. Bao, Y. Fang, J. Dai, B. R. Ecker, C. Wang, Y. Lin, S. Tang, Y. Liu, Y. Deng, X. Zheng, Y. Gao, X. C. Zeng, and J. Huang, "Argon Plasma Treatment to Tune Perovskite Surface Composition for High Efficiency Solar Cells and Fast Photodetectors," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 9, pp. 1–7, 2018.
- [5] V. Adinolfi, W. Peng, G. Walters, O. M. Bakr, and E. H. Sargent, "The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–13, 2018.

این منظم تر شدن ساختار و سهولت گذارهای حاملین اکثریت باعث کوچکتر شدن گاف انرژی شده است. به طبع کوچکتر شدن گاف انرژی شاهد نورزایی بیشتری هستیم چرا که لبه جذب کاهش پیدا کرده و جذب فوتونی بیشتری داریم؛ پلاسمادهی باعث حذف ترکیبات آلی و شاید دیگر آلاینده های سطحی شده است و ممکن است ناکاملی هایی در توده سرب ایجاد کرده باشد که توجه افزایش پهنای طیف فوتولومینسانس و حضور حالت های فعال بین گافی و ناکاملی ها است. [5]

نتیجه گیری

پروسکایت ها در ساختار حساس خود چه در قسمت آلی و چه در قسمت معدنی دارای ناکاملی هایی هستند که بازدهی آنها را در ادوات محدود می سازد؛ پلاسما دهی با تنظیم نسبت ترکیبات آلی به معدنی این محدودیت را بهبود میبخشد. با کاهش لبه جذب و گاف انرژی، ضریب جذب نوری پروسکایت افزایش پیدا میکند و همچنین اصلاح مورفولوژی نقش به سزایی در افزایش بهره ادوات نوری خواهد داشت.