



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



اثر ضخامت فیلم پروسکایت MaPbI_3 بر میزان فوتولومینسانس

کیما فلاح^۱، فرزانه یکه کار^۱، شیما تقیان^۱، بیژن غفاری^۱، رضا صابری مقدم^{۱،۲}، راضیه کشتمند^۱ و شهاب نوروزیان علم^{۱*}

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه علم و صنعت، تهران؛ ^۲مرکز نوآوری کمبریج، انگلستان

kimya_fallah98@physics.iust.ac.ir, f_yekekar@physics.iust.ac.ir,
shima_taghiyan@physics.iust.ac.ir, ghafary@iust.ac.ir, reza.saberi@gmail.com,
R_keshtmand@physics.iust.ac.ir, norouzian@iust.ac.ir

چکیده - امروزه نانومواد پروسکایت به دلیل ویژگی‌های اپتیکی منحصر به فرد توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از جمله عوامل موثر بر عملکرد فیلم‌های پروسکایت می‌توان به مورفولوژی سطح آن اشاره نمود. یکی از عوامل موثر بر مورفولوژی سطح فیلم پروسکایت ضخامت آن می‌باشد. در این مقاله اثر تغییر سرعت در مرحله دوم لایه نشانی دو مرحله‌ای بر مورفولوژی سطح و ضخامت فیلم پروسکایت مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه آن است که پروسکایت ایجاد شده با دور اول ۱۰۰۰ rpm/s و دور دوم ۵۰۰۰ rpm/s نسبت به سایر حالت‌ها ساختار کریستالی یکنواخت و با نقص کم با شدت طیف فوتولومینسانس بالاتر خواهد داشت.

کلید واژه- پروسکایت، سرعت لایه‌نشانی، ضخامت، لایه نازک، متیل آمونیم سرب یدید.

The effect of MaPbI_3 perovskite film thickness on photoluminescence

Kimya Fallah¹, Farzaneh Yekekar¹, Shima Taghiyan¹, Bijan Ghafary¹, Reza Saberi Moghaddam^{1,2}, Razieh Keshtmand¹, Shahab Norouzian Alam^{*1}

¹Physics Department, Iran University of Science and Technology, Tehran; ²Innovation center of Cambridge, England; kimya_fallah98@physics.iust.ac.ir, f_yekekar@physics.iust.ac.ir, shima_taghiyan@physics.iust.ac.ir, ghafary@iust.ac.ir, reza.saberi@gmail.com, R_keshtmand@physics.iust.ac.ir, norouzian@iust.ac.ir

Abstract- Nowadays perovskite nano materials due to unique optical properties attract significant interest. One of the factors affected the performance of perovskite films is the morphology of perovskite layers. One of the factors influencing the morphology of perovskite layers is thickness. In this paper, the effect of velocity change in the second stage of two-stage coating on the thickness and surface morphology of perovskite film was investigated. The result is that the perovskite created by the first velocity of 1000 rpm/s and second velocity of 5000 rpm/s in compared to other cases, has crystal structure with minimum defect and a high intensity of photoluminescence spectrum.

Keywords: perovskite, speed of coating, thickness, thin film, MAPbI_3 .

مقدمه

در سال‌های اخیر تحقیقات در زمینه‌ی ساخت لایه‌های پروسکایت سه بعدی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد آن رشد چشمگیری یافته است. این مواد به عنوان یک ماده‌ی جدید اپتوالکترونیکی، در ساخت دیودهای نوری [۱]، لیزرها [۲]، سلول‌های خورشیدی [۳] و تصویربرداری [۴] استفاده می‌شوند. ساختار شیمیایی مواد پروسکایت به شکل ABX_3 می‌باشد که در آن A نقش یک کاتیون تک‌ظرفیتی، B به عنوان یک کاتیون دوظرفیتی و X نقش آنیون را ایفا می‌کند [۵]. مورفولوژی و اندازه دانه کریستال لایه‌های پروسکایت تاثیر مهمی بر عملکرد آن دارد به طوری که به صورت گسترده توسط پارامترهای مختلف قابل تنظیم هستند. این پارامترها شامل ضخامت، دمای بازپخت و زمان بازپخت می‌باشد. یک لایه ایده آل ساطع کننده نور پروسکایت باید دارای حداقل نقص، ضخامت یکنواخت و سطح فیلم یکدست باشد تا از غیرفعال شدن اکسیتون، بازترکیب غیر تابشی، و نشت جریان جلوگیری شود [۶]. هرچه اندازه دانه های بلور کوچکتر باشد، انرژی پیوندی اکسیتون بالاتر خواهد رفت و بازدهی نوری افزایش می‌یابد [۷ و ۸]. در این مقاله به منظور کاهش اندازه دانه‌های بلور، پارامتر ضخامت فیلم پروسکایت بررسی می‌شود؛ همچنین با ایجاد محدودیت مکانی از طریق تشکیل فیلم فوق العاده نازک و کریستالی $MAPbI_3$ در مقیاس نانو، سه ضخامت متفاوت آن با یکدیگر مقایسه و بهینه حالت آن بیان شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف فوتولومینسانس (PL) نشان می‌دهد که در لایه نشانی دو مرحله ای با دور اول ۱۰۰۰ rpm/s و دور دوم ۵۰۰۰ rpm/s پروسکایت تشکیل شده بهتر و دارای دانه بندی پکیده تر نسبت به لایه نشانی با دور اول ۱۰۰۰ rpm/s و دور دوم به ترتیب ۳۰۰۰ و ۷۰۰۰ rpm/s می‌باشد.

روش تجربی

در این پژوهش برای ساخت پروسکایت، از روش لایه نشانی دو مرحله‌ای استفاده شد که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۱. مواد و تجهیزات:

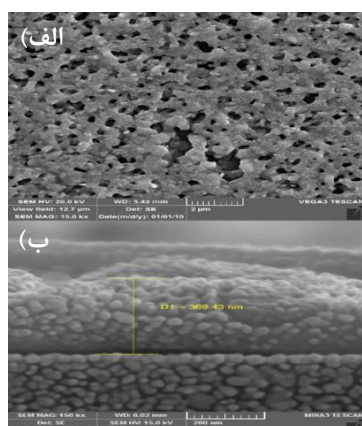
مواد و تجهیزات مورد استفاده در این آزمایش عبارت اند از: پودر متیل آمونیم یدید (MAI)، پودر سرب یدید (PbI_2) (تهیه شده از شرکت سولارشریف)، آب مقطر، مایع ظرفشویی، اتانول، لام شیشه‌ای در ابعاد $1,2 \times 1,2$ سانتی‌متر، ضد حلال DMSO، کلروبنزن، سشوار صنعتی، کوره، هات پلیت، دستگاه لایه‌نشانی چرخشی، پیپت و دستگاه اسپکتروفوتومتر Noora200، گلاوباکس شرکت baker

۲. تمیزکاری لام شیشه‌ای:

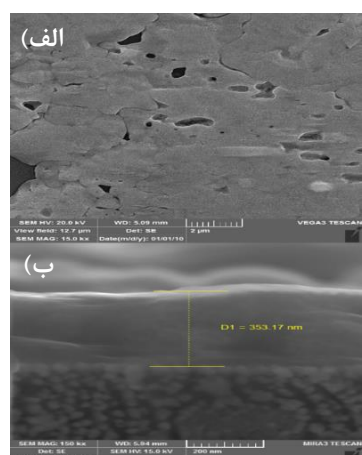
در ابتدا لام‌های شیشه‌ای با سه مرحله به شرح زیر لایه‌برداری می‌شود. ۱. شست و شو با آب و صابون ۲. شست و شو با آب مقطر و ۳. شست و شو با آب و اتانول. در طی این سه مرحله بعد از هر بار شست و شو لام‌ها در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه قرار می‌گیرند. بعد از مرحله سوم لام‌ها به وسیله‌ی سشوار صنعتی خشک شده و به مدت ۱ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه قرار داده می‌شوند.

۳. مراحل آماده سازی محلول و لایه نشانی در داخل گلاوباکس و در محیط نیتروژن خالص:

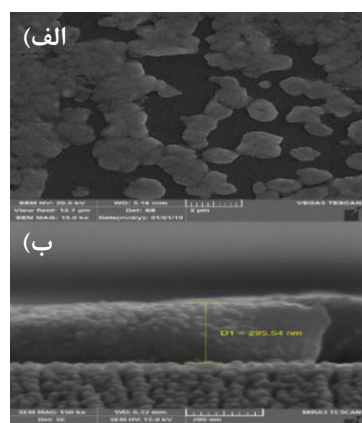
در ابتدا ۰,۱۹ گرم از PbI_2 به مدت ۱۰ دقیقه بر روی هاتپلیت با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار می‌دهیم تا رطوبت آن گرفته شود. بعد از خنک شدن ۳۰۰,۵ میکرو لیتر DMSO به آن اضافه کرده و به مدت ۵ دقیقه روی هات پلیت با دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد قرار خواهیم داد تا کاملاً حل شود. سپس ۰,۰۵۵ گرم MAI را با ترازو وزن کرده و ۲۹۱,۵ میکرو لیتر از محلول بالا را به MAI اضافه



شکل ۱: تصویر FESEM (الف) top (ب) cross sectional از فیلم پروسکایت MAPbI_3 با دور اول ۱۰۰۰ rpm/s و دور دوم ۳۰۰۰ rpm/s



شکل ۲: تصویر FESEM (الف) top (ب) cross sectional از فیلم پروسکایت MAPbI_3 با دور اول ۱۰۰۰ rpm/s و دور دوم ۵۰۰۰ rpm/s



شکل ۳: تصویر FESEM (الف) top (ب) cross sectional از فیلم پروسکایت MAPbI_3 با دور اول ۱۰۰۰ rpm/s و دور دوم ۷۰۰۰ rpm/s

می‌کنیم. آن را هم می‌زنیم تا کاملاً حل شود. بعد از ساخت محلول دستگاه لایه نشانی چرخشی (Spin-Coating) را به صورت دومرحله‌ای تنظیم کرده که در جدول ۱ اطلاعات آن آورده شده است. مقدار ۳۰ میکرو لیتر از محلول MaPbI_3 را به کمک پیپت بر روی لام ریخته و بر روی آن پخش می‌کنیم. دستگاه را فعال کرده و در ۱۵ ثانیه دوم مرحله دوم، مقدار ۱۰۰ میکرو لیتر کلروبنزن را بر روی آن تزریق می‌کنیم. سپس نمونه را بر روی هات پلیت با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت قرار می‌دهیم.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای سرعت و زمان در لایه‌نشانی دو مرحله‌ای

سرعت مرحله اول (rpm/s)	زمان مرحله اول (ثانیه)	سرعت مرحله دوم (rpm/s)	زمان مرحله دوم (ثانیه)	ردیف
۱۰۰۰	۱۰	۳۰۰۰	۳۰	۱
۱۰۰۰	۱۰	۵۰۰۰	۳۰	۲
۱۰۰۰	۱۰	۷۰۰۰	۳۰	۳

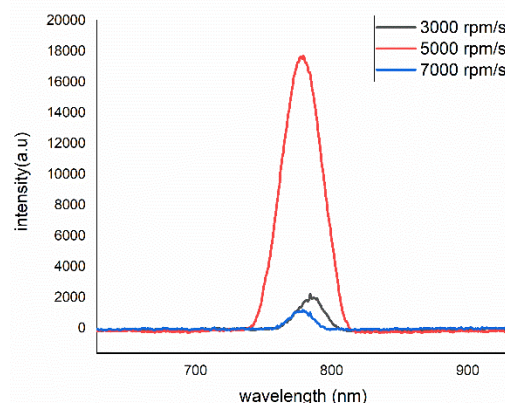
تحلیل نتایج تجربی:

در این پژوهش با تغییر سرعت در مرحله دوم لایه‌نشانی ضخامت‌های متفاوت از لایه پروسکایت به دست آمد. تصاویر FESEM لایه‌ی پروسکایت ایجاد شده برای سه ضخامت مختلف در شکل ۱ تا ۳ نشان داده شده است. در هر سه شکل تصویر (الف) FESEM-top و تصویر (ب) FESEM-cross sectional از نمونه را نشان می‌دهد. در شکل ۱ تا ۳ قسمت (ب) ضخامت سطح لایه‌نشانی شده بر روی لام شیشه‌ای به ترتیب ۳۶۹,۴۳، ۳۵۳,۱۷ و ۲۹۵,۵۴ نانومتر می‌باشد. در شرایط ایده‌آل هر چه سرعت در مرحله دوم لایه نشانی بیشتر باشد، ضخامت فیلم پروسکایت کمتر خواهد شد. سطح فیلم پروسکایت در ضخامت با دور دوم ۵۰۰۰ rpm/s در مقایسه با سایر ضخامت‌ها دارای یکنواختی و پکیدیگی بیشتر می‌باشد.

مرجع‌ها

- [1] Y. H. Kim, C. Wolf, Y. T. Kim, H. Cho, W. Kwon, S. Do, A. Sadhanala, C. G. Park, S. W. Rhee, S. H. Im, R. H. Friend, T. W. Lee, "Highly Efficient Light-Emitting Diodes of Colloidal Metal-Halide Perovskite Nanocrystals beyond Quantum Size", ACS Nano, Vol. 11, No. 7, pp. 6586-6593, 2017.
- [2] S. Hoogland, V. Sukhovatkin, I. Howard, S. Cauchi, L. Levina, E. H. Sargent, "A solution-processed 1.53 μm quantum dot laser with temperature-invariant emission wavelength", Opt. Express, Vol. 14, No. 8, pp. 3273-3281, 2006.
- [3] X. Lan, O. Voznyy, F. P. G. D. Arquer, M. Liu, J. Xu, A. H. Proppe, G. Walters, F. Fan, H. Tan, M. Liu, Z. Yang, S. Hoogland, E. H. Sargent, "10.6% Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells via Solvent-Polarity-Engineered Halide Passivation", Vol. 16, No. 7, pp. 4630-4634, 2016.
- [4] H. Zhang, X. Wang, Q. Liao, Z. Xu, H. Li, L. Zheng, H. Fu, "Embedding Perovskite Nanocrystals into a Polymer Matrix for Tunable Luminescence Probes in Cell Imaging", Vol. 27, No. 7, pp. 1604382-1604390, 2017.
- [5] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, "Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells", Chem. Rev, Vol. 115, No. 5, pp. 2136-2173, 2015.
- [6] S. J. Kim, J. Byun, T. Jeon, H. M. Jin, H. R. Hong, S. O. Kim, "Perovskite Light-Emitting Diodes via Laser Crystallization: Systematic Investigation on Grain Size Effects for Device Performance", ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 10, No. 3, pp. 2490-2495, 2018.
- [7] V. Prakasam, F. D. Giacomo, R. Abbel, D. Tordera, M. Sessolo, G. Gelinck, H. J. Bolink, "Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes: Effect of Composition, Morphology, and Transport Layers", ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 10, No. 48, pp. 41586-41591, 2018.
- [8] R. Monika, L. Helena Wong, and L. Etgar. "Effect of Perovskite Thickness on Electroluminescence and Solar Cell Conversion Efficiency", The journal of physical chemistry letters, Vol. 11, No. 19, 8189-8194, 2020.

در فرآیند فوتولومینسانس، الکترون‌ها در نمونه مورد نظر با گرفتن انرژی از فوتون‌های تابیده شده (که انرژی بالاتری از باندگپ الکترون‌ها دارند) به تراز با انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند، سپس بار دیگر از طریق نشر نور به حالت پایه برمی‌گردد. در شکل ۴، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، طیف گسیل فوتولومینسانس نمونه‌ها گرفته شده است. شدت پیک برای پروسکایت با دور دوم ۳۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۷۰۰۰ rpm/s به ترتیب برابر ۲۰۰۰، ۱۸۰۰۰ و ۱۷۰۰ می‌باشد. در شرایط یکسان، در طول موج ۷۶۸ نانومتر، شدت فوتولومینسانس برای پروسکایت با دور دوم ۵۰۰۰ rpm/s بیشتر است.



شکل ۴: طیف فوتولومینسانس برای سه ضخامت متفاوت با دور دوم ۳۰۰۰ rpm/s، ۵۰۰۰ rpm/s و ۷۰۰۰ rpm/s.

نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر تغییر سرعت در مرحله‌ی دوم لایه نشانی، بر مورفولوژی و ضخامت فیلم پروسکایت MAPbI_3 مورد بررسی قرار گرفت. هرچه سطح دارای پکیدگی و مورفولوژی بهتر باشد، شدت فوتولومینسانس بالاتری خواهد داشت. فیلم پروسکایت ایجاد شده با دور دوم ۵۰۰۰ rpm/s دارای یکنواختی بیشتر و در نتیجه شدت فوتولومینسانس بیشتر نسبت به سایر حالات می‌باشد.