



## محصور سازی بلورهای پروسکایت هالیدی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ در لایه نازک آلومینیوم اکسید متخلخل

علی نهانی<sup>۱</sup>، صادق میری<sup>۲</sup>، و الناز یزدانی<sup>۱\*</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲. مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران، تهران

پست الکترونیکی: elnaz.yazdani@modares.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۱۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۴/۱۶)

### چکیده

در این پژوهش ویژگی‌های نورتابی بلورهای محصور شده پروسکایت متیل آمونیوم سرب برمید ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) در میان لایه‌های نازک آلومینیوم اکسید متخلخل مطالعه می‌شود. این لایه‌های متخلخل با استفاده از روش الکتروشیمیایی آندش ساخته می‌شود. ابتدا لایه نازک آلومینیوم با روش کندوپاش مغناطیسی لایه نشانی شده و سپس با تغییر ولتاژ آندش، الگوهای مختلفی از لایه‌های آلومینیوم اکسید متخلخل ساخته می‌شود. در نهایت به منظور سنتز نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  در میان ساختار متخلخل از روش لایه نشانی چرخشی تک مرحله استفاده می‌شود. ریخت‌شناسی لایه‌های نازک آلومینیوم اکسید متخلخل با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار می‌گیرد. با هدف بررسی پاسخ نوری بلورهای محصور شده پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  نسبت به مشخصات ساختاری لایه‌های نازک متخلخل نیز از تحلیل طیف سنجی فوتولومینسانس استفاده شده است. نتایجی که از مطالعات ساختاری به دست آمده است نشان می‌دهند با افزایش ولتاژ آندش، میانگین قطر نانوحفره‌های ساخته شده و تعداد آنها افزایش می‌یابد. همچنین به وسیله طیف سنجی فوتولومینسانس، وابستگی مشخصات تابشی بلورهای محصور شده به اندازه قطر حفره‌ها معلوم است، به طوری که کاهش قطر حفره‌ها سبب جابه‌جایی آبی طیف فوتولومینسانس مشاهده شد. در نهایت با مقایسه نتایج حاصل از مطالعات ساختاری و نوری با نتایج حاصل از رابطه بروس، ساخت نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  داخل قالب الگودار شده آلومینیوم اکسید بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: محصور سازی، پروسکایت، فوتولومینسانس، آندش، متخلخل

### ۱. مقدمه

به اصطلاح نیمه هادی محصور شود، ویژگی‌های نوری و الکترونیکی نانو بلورهای ساخته شده در مقایسه با بلور سه بعدی<sup>۱</sup> تحت تاثیر قرار می‌گیرد. براساس اثر محصور سازی

کنترل اندازه و شکل مواد نیمه‌هادی سبب گسترش کاربرد آنها در علوم مختلف نظیر فوتونیک و اپتوالکترونیک شده است. هنگامی که محیط رشد بلورهای یک نیمه‌هادی کوچک شود یا

۱. Bulk

[۱۳ و ۱۴] و سیلیکون [۱۴] به علت ساخت آسان‌تر و همچنین پوشش دهی مناسب نانو بلورهای پروسکایت و در نتیجه افزایش زمان پایداری آنها در مقایسه با روش‌های مختلف شیمیایی بر پایه فاز کلوئیدی پروسکایت [۲۰-۱۵] بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در این مقاله، ابتدا با استفاده از روش الکتروشیمیایی آندش، زیر لایه‌های متخلخل آلومینیوم اکسید ساخته شده و مشخصه‌یابی‌های ساختاری مربوط انجام شده است. سپس با به کارگیری روش لایه نشانی چرخشی تک مرحله، رشد نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  در میان ساختار متخلخل آلومینیوم اکسید مورد بررسی ساختاری و نوری قرار گرفته است.

## ۲. فرضیه و تئوری

همان‌طور که اشاره شد، مطالعات جدید نشان می‌دهند که می‌توان با کنترل شکل و اندازه بلورهای نیمه هادی، ویژگی‌های نوری و الکتریکی آنها را با توجه به کاربردهای مختلف تنظیم کرد. در واقع با کنترل حرکت حامل‌های بار در ابعاد فضا می‌توان ویژگی‌های نوری و الکترونیکی ماده را کنترل کرد. در صورتی که بلورهای ساخته شده در ابعاد شعاع اکسایتونی<sup>۱</sup> بوهر محصور شوند، محدوده محصورسازی کوانتومی به دست آمده است. این محدوده را می‌توان به سه بخش محصور سازی قوی، متوسط و ضعیف تقسیم کرد.

### ۲.۱. رژیم محصورسازی ضعیف

در این رژیم ابعاد نانو بلور ساخته شده (شعاع نانو بلور  $r$ ) در مقایسه با شعاع اکسایتونی بوهر ( $\alpha_B^*$ ) قرار می‌گیرد. به عنوان مثال انواع نانو بلورهای ساخته شده نظیر نانوصفحه‌ها، نانومیله‌ها و نانوسیم‌ها را می‌توان در این رژیم مطالعه کرد.

$$\frac{r}{\alpha_B^*} \approx 1, \quad (1)$$

### ۲.۲. رژیم محصورسازی متوسط

اگر ابعاد نانو بلور ساخته شده برابر با شعاع بوهر باشد، در این

کوانتومی، زمانی که ابعاد یک نیمه هادی در مقایسه با اندازه شعاع بوهر (۱ تا ۲۰ نانومتر) باشد، سطوح انرژی که برای بلور سه بعدی به صورت پیوسته هستند و تشکیل نوارها را می‌دهند به ترازهای گسسته تبدیل خواهند شد [۱ و ۲]. از مزایای کنترل و محصورسازی نیمه هادی‌ها می‌توان به افزایش بازده کوانتومی و همچنین توانایی تنظیم گاف نواری آنها اشاره کرد [۳-۵].

مواد پروسکایت هیبریدی آلی-معدنی به واسطه خواص اپتوالکترونیک برجسته ای مانند ضریب جذب بالا، گاف نواری مستقیم، ساختاری با چگالی کم نقص، طول عمر، طول انتشار و تحرک پذیری بالای حامل‌های بار، بازده کوانتومی خارجی بسیار خوب و پهنای طیفی وسیع تابش در محدوده مرئی [۶ و ۷] به عنوان جایگزینی بسیار مناسب برای ترکیبات آلی و معدنی قدیمی به کار رفته در فناوری‌های اپتوالکترونیک نظیر دیودهای نورگسیل، نمایشگرها، سلول‌های خورشیدی [۸ و ۹]، آشکارسازهای نوری و لیزرها شناخته می‌شوند. هسته اصلی سازنده این نوع مواد به طور کلی از ترکیب سه بعدی  $\text{ABX}_3$  که در آن جایگاه A کاتیون آلی ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  و  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ ) یا فلز قلیایی ( $\text{Cs}^+$  و  $\text{Rb}^+$ )، جایگاه B کاتیون فلزی دو ظرفیتی ( $\text{Eu}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Sn}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ) و جایگاه X نماد آنیون‌های ( $\text{I}^-$ ،  $\text{Br}^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ) است. در چند سال اخیر محققان با بهبود بهره تبدیل توان در سلول‌های خورشیدی [۱۰ و ۱۱] سبب رشد کاربردهای ترکیبات پروسکایتی در سلول‌های خورشیدی شده‌اند. همچنین به نظر می‌رسد این مواد به دلیل به صرفه بودن، تنظیم پذیری آسان طیف تابشی و انرژی یونش مناسب می‌توانند سبب بهبود عملکرد در دیودهای نورگسیل شوند.

شناخت پدیده محصورسازی و اثرات سودمند آن و همچنین ویژگی‌های منحصر بفرد پروسکایت‌ها و کاربرد وسیع و بالقوه آنها در ساخت قطعات اپتوالکترونیک، محققان را با چالش ساخت نانو بلورهای محصور شده پروسکایت هالوژنی روبرو کرد. اخیراً در میان روش‌های موجود برای ساخت نانو بلورهای پروسکایت، استفاده از شبکه‌های متخلخل و بسیار پایدار حالت جامد نظیر تیتانیا [۱۲]، آلومینا

۱. Excitonic

الکترون-حفره محصور شده (اکسایتون) دانست. این معادله که برای مطالعه خواص نوری و الکترونیکی سامانه‌های کوانتومی قابل استفاده است با نام رابطه بروس<sup>۲</sup> شناخته می‌شود. از آنجایی که معمولاً بخش مربوط به برهم‌کنش کولنی در مقایسه با بخش ناشی از محصور سازی نقطه کوانتومی کوچک است از این قسمت صرف نظر می‌شود و می‌توان گفت انرژی گاف نواری نقطه کوانتومی  $E^*$ ، متناسب با معکوس مجذور شعاع آن است.

### ۳. مواد و روش‌ها

#### ۳.۱. لایه نشانی آلومینیوم به روش کندوپاش مغناطیسی خلا بالا

سیستم لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی، با قابلیت لایه نشانی همزمان دولایه بدون نیاز به شکستن خلا، در لایه نشانی مواد هدف مورد استفاده قرار گرفته است. قطر و خلوص قرص آلومینیومی به کار رفته در دستگاه لایه نشانی، به ترتیب ۴ اینچ و ۹۹/۹۹۹٪ بوده است. پیش از شروع لایه نشانی برای جلوگیری از ورود هرگونه آلودگی و اختلال در مسیر یون‌ها، فرایند خلأسازی محفظه دستگاه توسط دو پمپ روتاری<sup>۳</sup> و توربومولکولی<sup>۴</sup> انجام شد و فشارپایه در بازه  $10^{-4}$  mbar تا  $10^{-6}$  mbar قرار گرفت. در این پژوهش از شیشه‌های رسانای قلع ایندیوم اکسید (ITO<sup>۵</sup>) به عنوان زیر لایه استفاده شد. ابتدا زیرلایه‌های شیشه ای به شکل مستطیل و در ابعاد ۲ سانتی‌متر مربع بریده شدند و قبل از قرارگیری در محفظه لایه نشانی، به روش‌های شیمیایی رایج تمیز شدند. پیش از لایه نشانی آلومینیوم، لایه بسیار نازکی از تیتانیوم با ضخامت ۱۵ نانومتر جهت افزایش چسبندگی لایه نازک آلومینیوم به زیرلایه، لایه نشانی شد. فرایند لایه نشانی در دمای اتاق و با حضور گاز آرگون بسیارخالص و با فشار کاری ۳ mTorr انجام شد.

شرایط ماده در رژیم محصورسازی متوسط قرار می‌گیرد. در این رژیم، شعاع نانو بلور سنتز شده در بازه  $\Gamma_h < \Gamma < \Gamma_e$  شعاع حفره و  $\Gamma_e$  شعاع الکترون) است. این محدودیت نشان می‌دهد عمل محصور سازی به خوبی برای الکترون اتفاق افتاده است اما هنوز حفره به محدوده محصور سازی وارد نشده است.

$$\frac{r}{\alpha_B^*} = 1, \quad (2)$$

#### ۳.۲. رژیم محصور سازی قوی

رژیم محصورسازی قوی زمانی اتفاق می‌افتد که شعاع نانو بلور سنتز شده از شعاع اکسایتونی بوهر کوچک‌تر باشد. از آنجایی که در این رژیم شعاع نانو بلور از شعاع حرکت الکترون و حفره کوچک‌تر است ( $\Gamma \ll \Gamma_e, \Gamma \ll \Gamma_h$ )، می‌توان از نیروی کولنی بین الکترون و حفره صرف نظر کرد. همچنین رفتار الکترون‌ها و حفره‌ها در این محدوده از یکدیگر مستقل است. طیف نوری حاصل از این مواد نیز بسیار خالص است و نشان دهنده ترازهای بسیار باریک در ساختار الکترونی نانو بلور است.

$$\frac{r}{\alpha_B^*} \ll 1, \quad (3)$$

اثر محصورسازی کوانتومی را می‌توان با مدل چاه کوانتومی بی نهایت مطالعه کرد. برای مثال برای یک نقطه کوانتومی<sup>۱</sup> می‌توان تغییر انرژی گاف نواری را نسبت به حالت بلور سه بعدی از رابطه (۴) به دست آورد.

$$E^* = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (5)$$

در روابط (۴) و (۵)،  $\epsilon$  ثابت گذردهی ماده،  $\epsilon_0$  ثابت گذردهی خلا،  $m_e^*$  جرم موثر الکترون،  $m_h^*$  جرم موثر حفره،  $\hbar$  ثابت پلانک کاهش یافته و  $q$  بارالکترون است. همچنین  $E_g$  انرژی گاف نواری بلور سه بعدی نیمه هادی و  $E^*$  انرژی گاف نواری نقطه کوانتومی است. بخش دوم رابطه (۴) حاصل از محصورسازی نقطه کوانتومی در یک چاه سه بعدی است و بخش آخر را می‌توان حاصل از برهم‌کنش کولنی میان جفت

۲. Brus equation

۳. Rotary pump

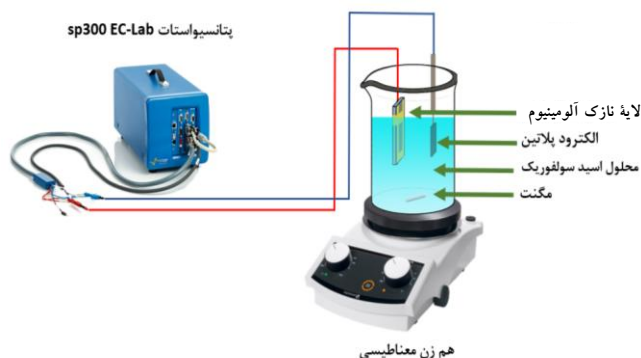
۴. Turbomolecular pump

۵. Indium tin oxide

۱. Quantum dot

جدول ۱. پارامترهای مربوط به لایه نشانی لایه نازک آلومینیوم با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی.

ضخامت (nm)	آهنگ لایه نشانی ( $\text{nm.s}^{-1}$ )	فشار پایه (mbar)
۱۵	۰/۱	$1 \times 10^{-5}$
۲۰۰	۱۰	$1 \times 10^{-5}$



شکل ۱. طرحواره چیدمان آزمایشگاهی آندش لایه های نازک آلومینیوم با پتانسیل ثابت.

بر مقدار ۲ درجه سلسیوس ثابت نگه داشته شد. همچنین سرعت همزن مغناطیسی  $2500$  دور بر دقیقه تنظیم و الکترودها در فاصله  $2/5\text{cm}$  از یکدیگر قرار گرفتند. در شکل ۱ طرحواره چیدمان آزمایشگاهی آندش لایه های نازک آلومینیوم در رژیم پتانسیل ثابت نمایش داده شده است.

همچنین فاصله هدف تا زیرلایه  $8\text{cm}$  بوده است. ضخامت لایه ها در طول فرایند لایه نشانی با ضخامت سنج کریستالی اندازه گیری شده است. پس از ساخت، لایه های نازک آلومینیوم در یک محیط محافظت شده مانند گلوباکس قرار داده شدند. شرایط و پارامترهای مربوط به لایه نشانی در جدول ۱ آورده شده است.

### ۳.۳. لایه نشانی پروسکایت به روش لایه نشانی

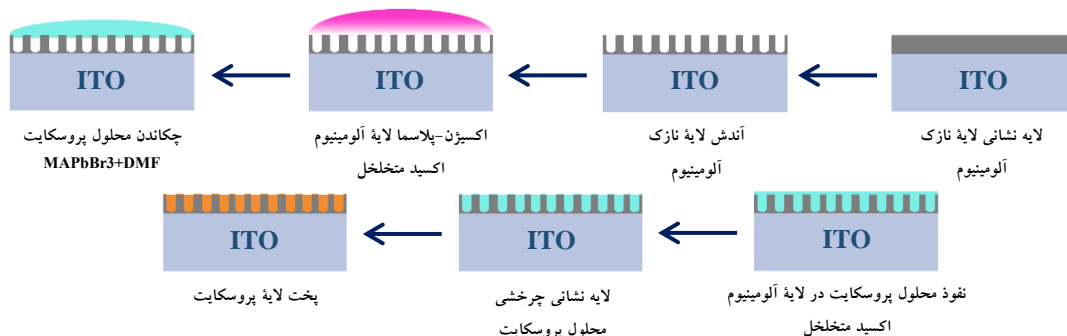
#### چرخشی تک مرحله

در این مقاله ترکیب پروسکایت مورد استفاده از نوع  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  است که از دو پیش ماده  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  و  $\text{PbBr}_2$  تشکیل می شود. در این فرایند ابتدا مقادیر  $21$  میلی گرم از  $\text{PbBr}_2$  و  $7$  میلی گرم از  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  همراه با  $1$  میلی لیتر حلال دی متیل فرامید (DMF) در یک ویال ریخته شد تا یک محلول شفاف به دست آید. سپس محلول پروسکایت به مدت یک شبانه روز روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا به خوبی مخلوط شده و یک محلول همگن ساخته شود. پیش از لایه نشانی، ابتدا محلول تهیه شده از یک فیلتر پلی تترا فلئور اتیلن (PTFE)  $200$  نانومتری عبور داده شد تا هرگونه

### ۳.۲. ساخت لایه های متخلخل آلومینیوم اکسید به روش

#### الکتروشیمیایی آندش

آندش لایه های نازک آلومینیوم با دستگاه پتانسیواستات مدل  $sp300$  شرکت EC-Lab انجام شد. پیش از آغاز فرایند آندش لازم است لبه های لایه آلومینیوم و همچنین مرز بین هوا و محلول الکترولیت به خوبی با پارافیلیم پوشانده شود. فرایند آندش با دو الکتروود، به صورت پتانسیل ثابت با اعمال مقادیر  $3$ ،  $5$ ،  $7$  و  $9$  ولت به سلول الکتروشیمیایی و با توجه به ماهیت لایه نازک در  $60$  ثانیه انجام شده است. محلول  $0/2$  مولار سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت در این فرایند به کار رفته است. در طول فرایند آندش با ایجاد حمام آب و یخ دمای الکترولیت



شکل ۲. فرایند ساخت نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

گیلدن فوتونیکس<sup>۲</sup> صورت گرفت.

#### ۴. نتایج و بحث

##### ۴.۱. تحلیل لایه نازک آلومینیوم

در ابتدا و پیش از فرایند آندش، اطمینان از کیفیت لایه نازک آلومینیوم ساخته شده به روش کندوپاش مغناطیس بسیار مهم است. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی و نیروی اتمی می توان نسبت به ریخت شناسی لایه نازک آلومینیوم اطلاعاتی به دست آورد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح و مقطع لایه ساخته شده در قسمت های (الف) و (ب) شکل ۳ آورده شده است. از تصویر (الف) مشخص است، لایه نازک تهیه شده سطحی نسبتاً هموار دارد. همچنین تصویر (ب) نیز نشان می دهد کنترل ضخامت لایه نازک با دقتی مناسب انجام شده است.

در شکل ۴ آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی از لایه نازک آلومینیوم آورده شده است. در این تصویر نمودار زبری لایه نازک آلومینیوم در امتداد خط سبز رنگ موجود در تصویر که طولی برابر با ۱۰ میکرومتر دارد مشخص است. بالاترین زبری برای این نمونه ۴/۵ نانومتر است که در کنار نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان می دهد لایه نازک تهیه شده سطحی صاف و مناسب برای استفاده در فرایند آندش دارد. همچنین از نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی زبری میانگین ۰/۴۳ نانومتر به دست آمده است.

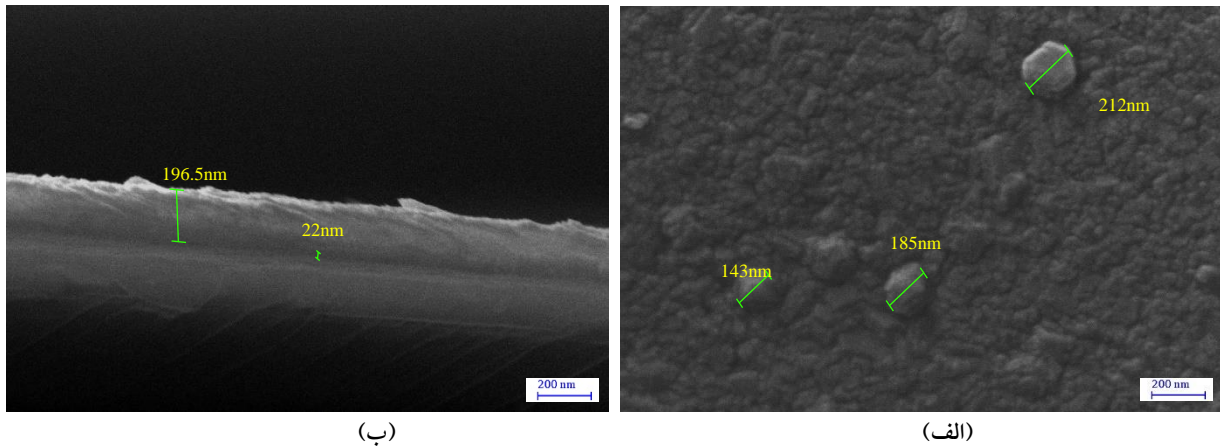
ذرات ریز باقی مانده که مانع نفوذ محلول پروسکایت به ساختار متخلخل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می شود، از محلول خارج شود. همانطور که در شکل ۲ مراحل لایه نشانی محلول پروسکایت و ساخت نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  آمده است، لازم است ابتدا لایه های متخلخل آلومینیوم اکسید تحت تاثیر دستگاه اکسیژن-پلاسما آبدوست شوند. در ادامه ۴۰ میکرولیتر محلول پروسکایت روی لایه های آلومینا ریخته شد و به مدت ۵ دقیقه روی آن باقی ماند تا محلول بتواند داخل حفره های موجود در ساختار متخلخل نفوذ کند. در ادامه فرایند لایه نشانی چرخشی تک مرحله ای با سرعت ۲۴۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۷ ثانیه انجام شد. در نهایت لایه های آماده شده روی گرم کن به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۱۱۵ درجه سلسیوس تحت حرارت قرار گرفتند تا ضمن فرایند پخت، حلال موجود تبخیر شده و بلورها به فاز پایدار خود برسند.

##### ۴.۳. روش های مشخصه یابی

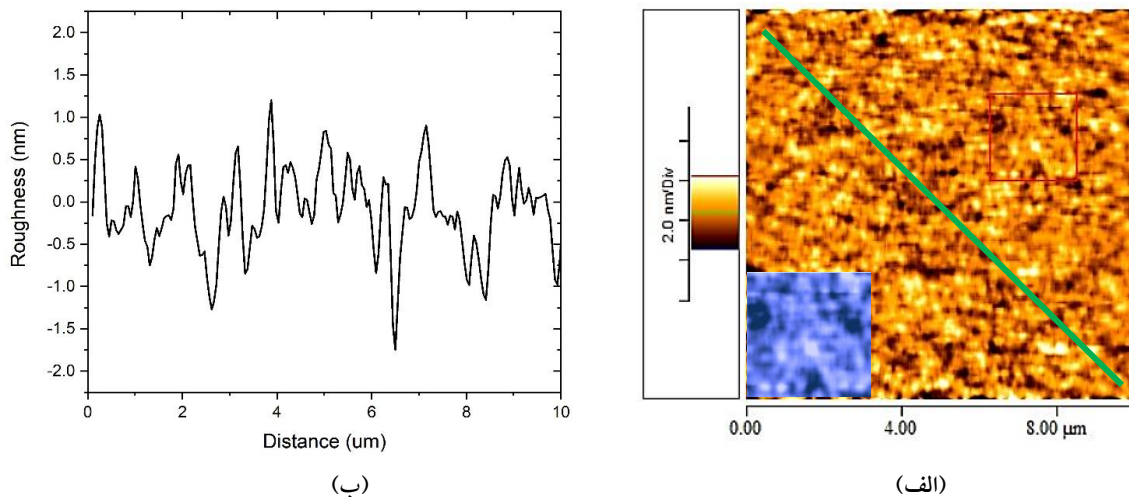
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و نگاهت عنصری با استفاده از دستگاه شرکت ZEISS مدل Sigma VP و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی با استفاده از دستگاه Veeco PCRResearch ثبت شدند. برای انجام طیف سنجی پراش پرتو ایکس از دستگاه X' Pert Pro شرکت پانالیتیکال<sup>۱</sup> استفاده شد. طیف سنجی فوتولومینسانس نیز با استفاده از طیف سنج شرکت

۲. Gilden Photonics

۱. Panalytical



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی لایه نازک آلومینیوم تهیه شده (الف) تصویر از سطح نمونه و (ب) تصویر از مقطع نمونه.



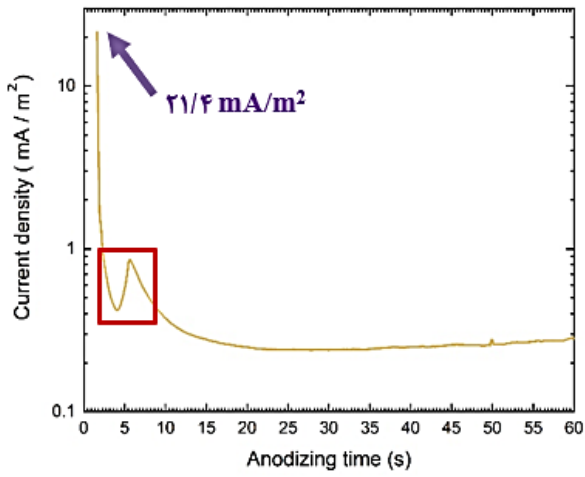
شکل ۴. (الف) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح لایه نازک آلومینیوم ساخته شده در مساحت ۱۰۰ میکرومتر مربع و (ب) نمودار زبری سطح لایه نازک آلومینیوم در امتداد خط سبز رنگ موجود در تصویر (الف) به طول ۱۰ میکرومتر.

ولتاژ از ۳ به ۵ ولت و در نتیجه افزایش چگالی جریان در سطح لایه آلومینیوم، سرعت رشد لایه‌های اکسید سدی و متخلخل در لایه‌های آندش شده با ولتاژ ۵ ولت بیشتر است.

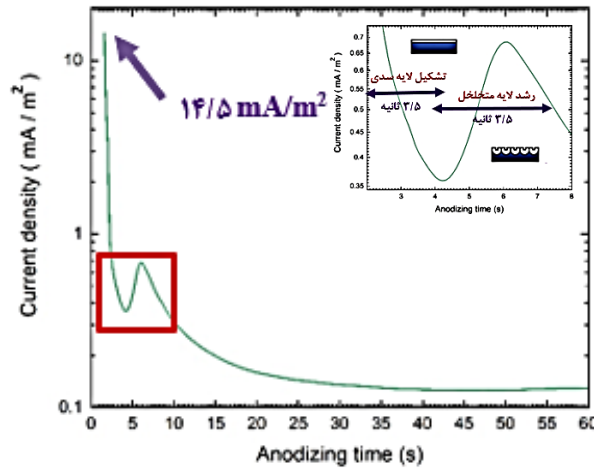
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح لایه‌های نازک آندش شده با ولتاژ ۳ و ۵ ولت و همچنین هیستوگرام مربوط به اندازه قطر حفره‌های ایجاد شده در شکل ۶ آورده شده است. مشخص است با افزایش ولتاژ، تعداد و قطر حفره‌های ایجاد شده افزایش می‌یابد. همچنین میانگین قطر حفره‌ها برای آندش با ولتاژ ۳ و ۵ ولت به ترتیب ۱۱ و ۱۵/۵

#### ۲.۴. تحلیل لایه‌های آلومینیوم اکسید متخلخل

به منظور ساخت محیط میزبان برای رشد نانو بلورهای پروسکایت، لایه‌های نازک آلومینیوم تهیه شده با روش کندوپاش مغناطیسی تحت فرایند آندش با ولتاژهای ۳، ۵، ۷ و ۹ ولت قرار گرفته‌اند. در شکل ۵ نمودار تغییرات چگالی جریان برحسب زمان آندش برای ولتاژ ثابت ۳ و ۵ ولت رسم شده است. با توجه به ضخامت کم لایه‌های آلومینیوم فرایند آندش که شامل رشد لایه اکسید سدی و لایه اکسید متخلخل است بسیار سریع انجام می‌شود. همچنین با توجه به افزایش

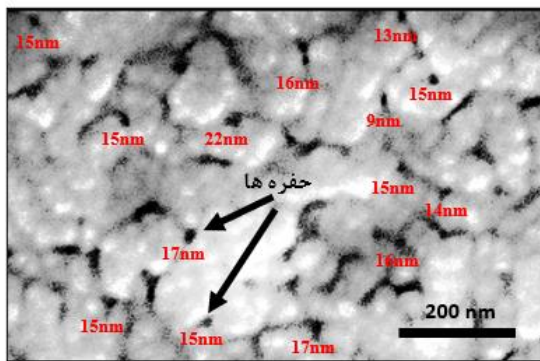


(ب)

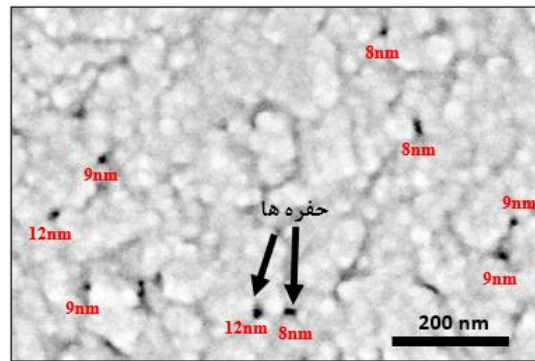


(الف)

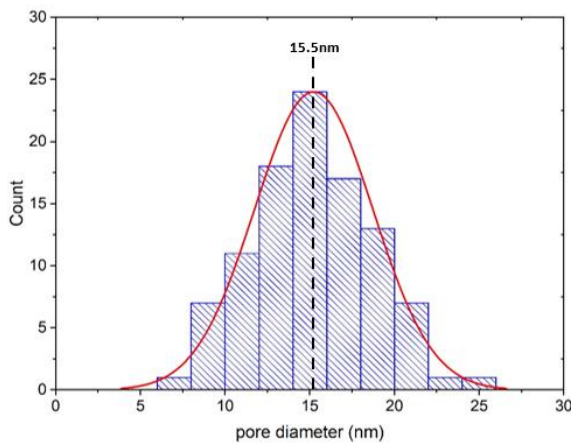
شکل ۵. نمودار تغییرات چگالی جریان برحسب زمان آندش برای ولتاژ ثابت (الف) ۳ ولت و (ب) ۵ ولت.



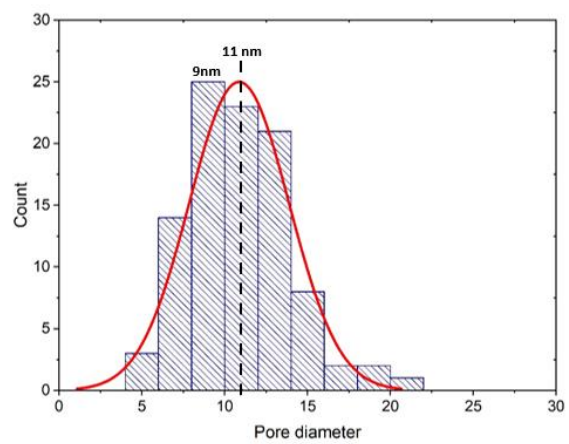
(ب)



(الف)



(د)

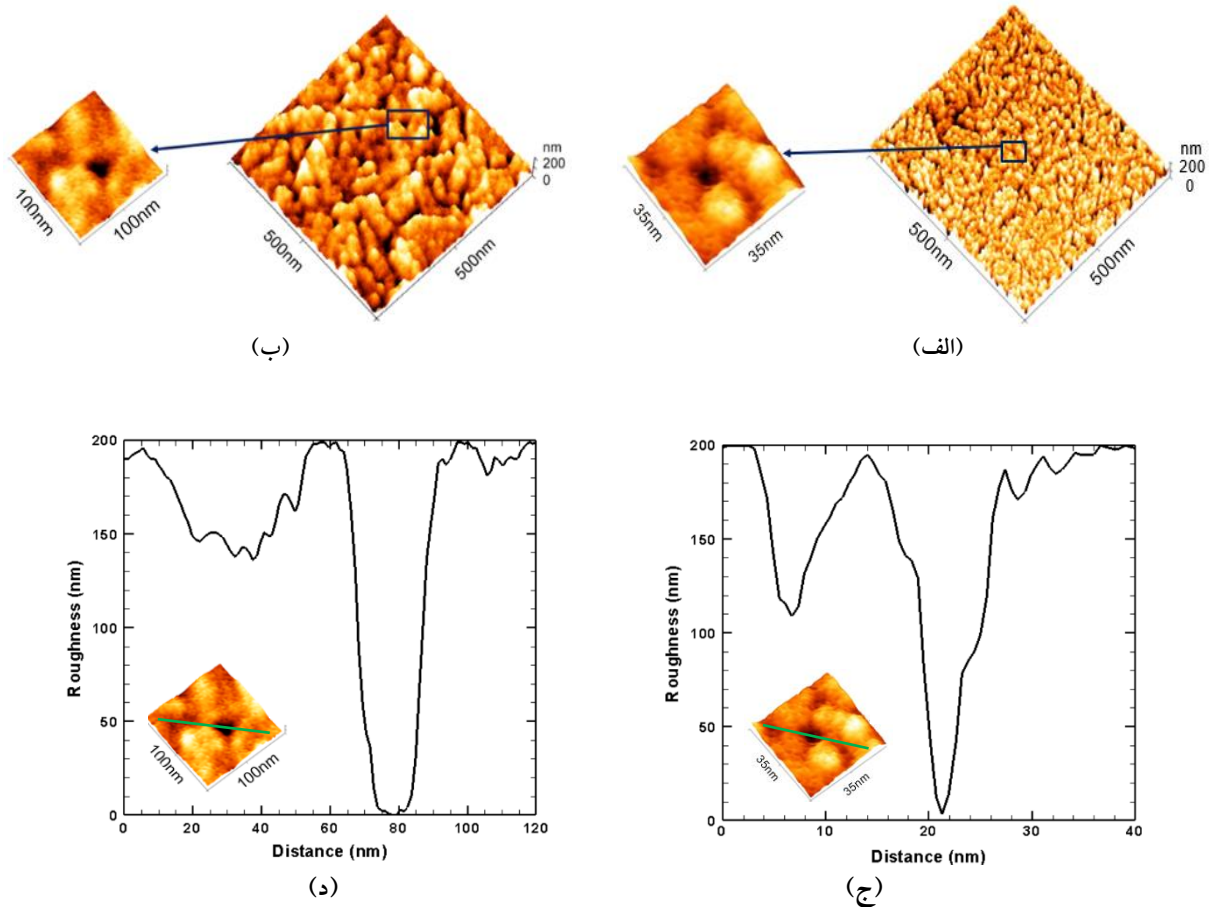


(ج)

شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح لایه‌های نازک آندش شده با ولتاژ ثابت (الف) ۳ ولت و (ب) ۵ ولت.

هیستوگرام مربوط به اندازه قطر حفره‌های ایجاد شده (ج) ۳ ولت و (د) ۵ ولت.





شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح لایه های نازک آندش شده با ولتاژ (الف) ۳ ولت و (ب) ۵ ولت. نمودار زبری سطح لایه نازک آندش شده در محل حفره و در امتداد خط سبز رنگ (ج) ۳ ولت و (د) ۵ ولت.

نانومتر است. با توجه به تعداد کم و قطر کوچک حفره‌ها در لایه آندش شده با ولتاژ ۳ ولت، نفوذ محلول پروسکایت در میان لایه متخلخل اندک است و به جای رشد نانو بلورهای پروسکایت در میان لایه متخلخل، بلورهای پروسکایت مانند پوششی بر سطح لایه متخلخل آلومینا رشد می‌کنند. این درحالی است که در شکل ۸، ب نفوذ محلول پروسکایت در میان تخلخل موجود در لایه آندش شده با ولتاژ ۵ ولت که از تعداد حفره بیشتر و قطر بزرگ‌تر برخوردار است، سبب تشکیل نانو بلورهای پروسکایت شده است. همچنین نگاهت عنصری ثبت شده در شکل ۹، رشد نانو بلورهای پروسکایت در میان لایه‌های نازک آلومینیوم اکسید متخلخل را تأیید می‌کند.

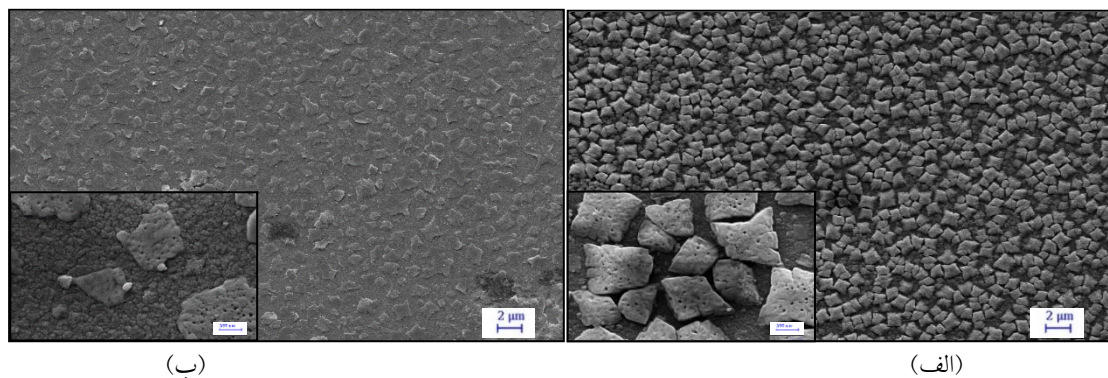
در شکل ۱۰ طیف پراش پرتو X بلورهای پروسکایت با آند مس نشان داده شده است. با توجه به شکل، قله‌های طیف در

در شکل ۷، الف و ب با مقایسه تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، افزایش تعداد و قطر حفره‌ها به دنبال افزایش ولتاژ آندش مشخص است. همچنین در شکل ۷، ج و د زبری لایه‌های آندش شده در محل حفره در امتداد خط سبز رنگ نمایش داده شده است. مشخص است پس از فرایند آندش تمام ضخامت لایه در محل حفره مصرف شده است که با نتایج نمودار تغییرات چگالی جریان برحسب زمان آندش در شکل ۵ مطابقت دارد.

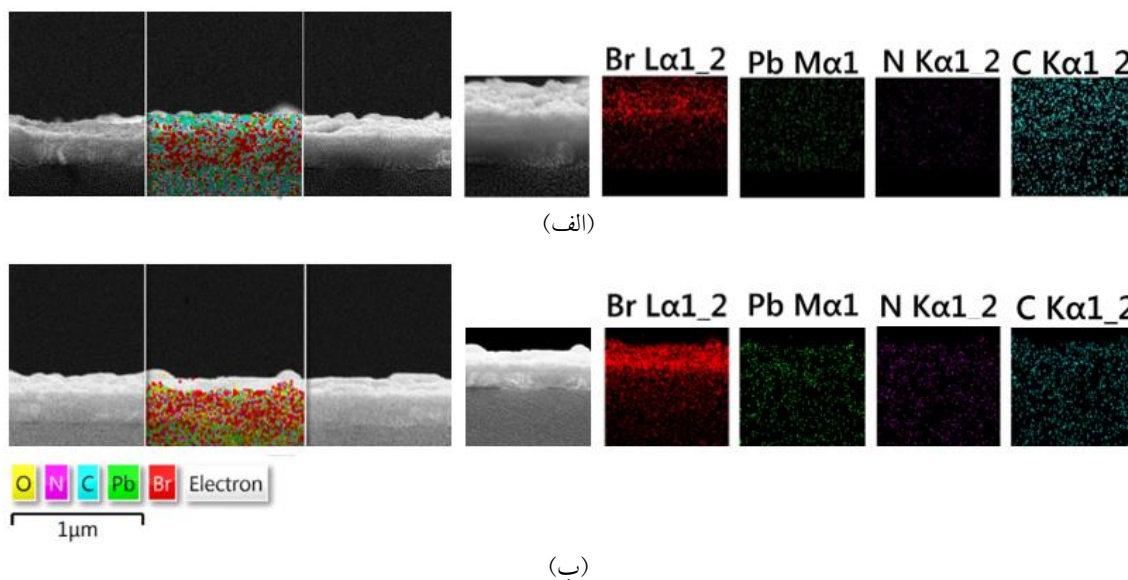
#### ۳.۴. تحلیل رشد نانو بلورهای پروسکایت

در شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  لایه نشانی شده در میان لایه آلومینیوم اکسید متخلخل مشخص است. در شکل ۸، الف،

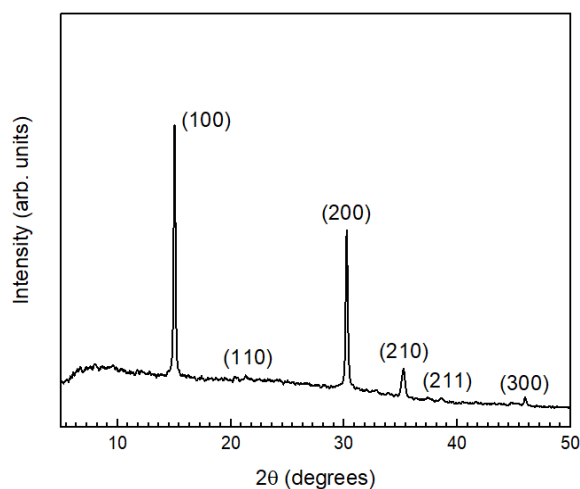




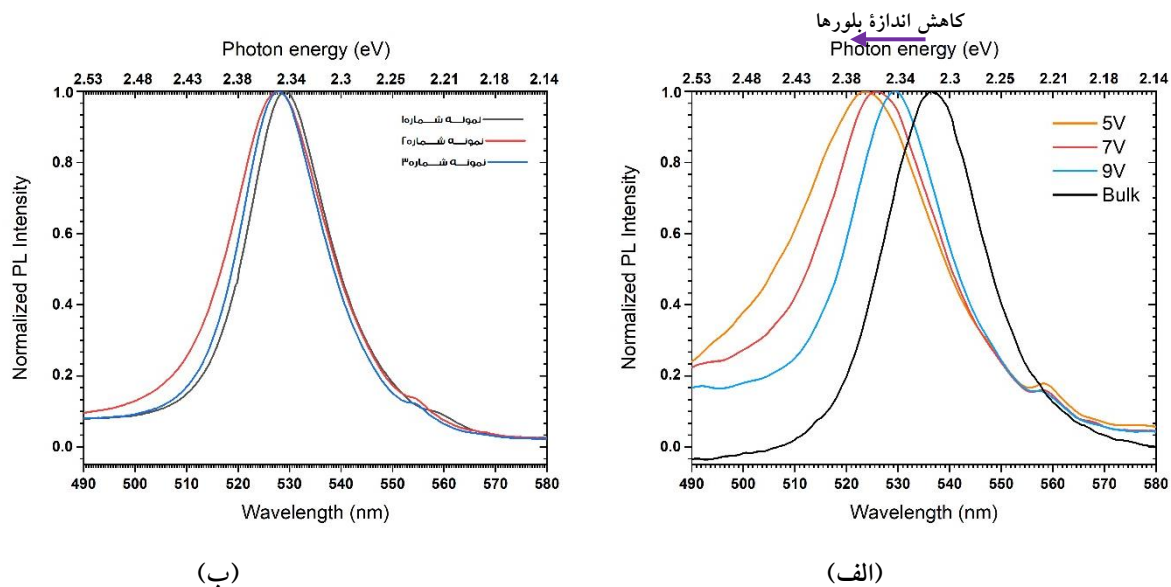
شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  تشکیل شده در لایه متخلخل آلومینیوم آندش شده با ولتاژ (الف) ۳ ولت و (ب) ۵ ولت ( تصاویر داخلی نمایش نمونه آندش شده با ولتاژ ۳ و ۵ ولت با بزرگنمایی بیشتر است).



شکل ۹. نگاشت توزیع عنصری برم، سرب، نیتروژن و کربن در لایه‌های نازک آندش شده با ولتاژ (الف) ۳ ولت و (ب) ۵ ولت.



شکل ۱۰. الگوی پراش پرتو X پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  لایه نشانی شده در لایه نازک آندش شده با ولتاژ ثابت ۵ ولت.



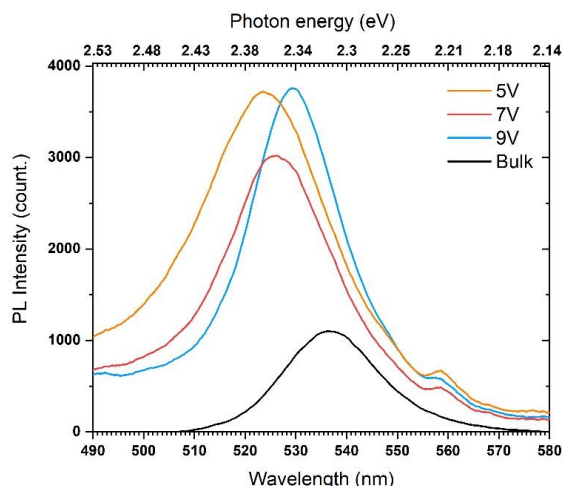
شکل ۱۱. طیف فوتولومینسانس بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (الف) لایه نازک آلومینیوم و لایه‌های آندش شده با ولتاژ ۵، ۷ و ۹ ولت و (ب) لایه‌های آندش شده با ولتاژ ۳ ولت.

طول موج مرکزی ۵۲۳ نانومتر با انرژی  $2.37\text{ eV}$  برای نانو بلورهای موجود در لایه آندش شده با ولتاژ ۵ ولت جابه‌جا شده است. به عبارت دیگر با استفاده از یک قالب متخلخل، طیف فوتولومینسانس پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  به اندازه ۱۴ نانومتر به سمت طول موج‌های کوتاه تر جابه‌جا شده است. اما همان‌طور که در شکل ۱۱. ب مشخص است این نتیجه برای لایه آندش شده با ولتاژ ۳ ولت صادق نیست. در این شکل، نمودار فوتولومینسانس برای بلورهای لایه نشانی شده بر سه نمونه از لایه‌های آندش شده با ولتاژ ۳ ولت مشخص است. در این منحنی طول موج قله فوتولومینسانس حدود ۵۲۸ نانومتر با انرژی  $2.35\text{ eV}$  است. عدم تطابق این طیف با منحنی شکل ۱۱. الف می‌تواند به علت چگالی کمتر و قطر کوچک حفره‌ها در لایه‌های آلومینیوم آندش شده با ولتاژ ۳ ولت باشد که مانع از محصورسازی بلورهای پروسکایت در این شبکه شده است.

در شکل ۱۲، نمودار تغییرات شدت طیف فوتولومینسانس با توجه به افزایش ولتاژ رسم شده است. مشخص است شدت فوتولومینسانس نانو بلورهای پروسکایت در مقایسه با بلور سه بعدی آن بیشتر است. مشخصات اصلی طیف‌های فوتولومینسانس

زاویه‌های  $15^\circ$ ،  $21^\circ$ ،  $30^\circ$ ،  $35^\circ$ ،  $38^\circ$  و  $46^\circ$  مشخص است. با استفاده از تبدیل موقعیت قله‌ها به فاصله بین صفحه‌ای در قانون براگ، این زوایا به ترتیب نمایشگر صفحه‌های  $(100)$ ،  $(110)$ ،  $(200)$ ،  $(210)$ ،  $(211)$  و  $(300)$  از بلور  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  هستند [۲۱]. همچنین با توجه به این نکته که فرایند لایه نشانی لایه نازک آلومینیوم اکسید در دمای اتاق انجام شده است امکان تشکیل یک لایه با خواص بلوری از آن وجود ندارد در نتیجه اثر پرتوهای پراکنده شده از لایه آمورف آلومینیوم اکسید در پس زمینه طیف پراش پرتو X مشخص است [۲۲]. براساس رابطه دبی شرر و برحسب مقادیر موقعیت و نیم‌پهنای بیشینه قله‌ها، اندازه بلورها  $49/2$  نانومتر به دست آمد.

پیش از این گفته شد با افزایش ولتاژ در فرایند آندش، قطر نانوحفره‌ها نیز افزایش یافته و انتظار می‌رود نانو بلورهایی با اندازه‌های بزرگ‌تر ساخته شود. شکل ۱۱. الف نمودار بهنجار شده فوتولومینسانس برای نانو بلورهای  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  را نشان می‌دهد. با کاهش قطر نانوحفره‌ها و در نتیجه کاهش ابعاد بلورهای محصور شده، قله طیف فوتولومینسانس از طول موج مرکزی  $537$  نانومتر با انرژی  $2.31\text{ eV}$  برای بلور سه بعدی، به



شکل ۱۲. مقایسه شدت فوتولومینسانس برای بلور سه بعدی پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  و نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  در لایه‌های آندش شده با ولتاژ ۵، ۷ و ۹ ولت.

جدول ۲. مشخصات اصلی فوتولومینسانس بلور سه بعدی پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  و نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  در لایه‌های آندش شده با ولتاژ ۵، ۷ و ۹ ولت.

نمونه (V)	طول موج قله طیف (nm)	نیم پهنای بیشینه (nm)	انرژی قله طیف (eV)	شدت نسبی قله طیف
بلور سه بعدی	۵۳۷	۲۱	۲/۳۱	۱
۹	۵۲۹	۲۲	۲/۳۴	۳/۱۴
۷	۵۲۶	۲۷	۲/۳۶	۲/۵۲
۵	۵۲۳	۳۴	۲/۳۷	۳/۱۱

ثبت شده در جدول ۲ خلاصه شده است.

ولت به ترتیب ۱۵، ۱۷ و ۲۰ نانومتر به دست آمد که با نتیجه به دست آمده از نمودار توزیع فراوانی قطر نانوحفره‌ها برای ولتاژ ۵ ولت در شکل ۶. د مطابقت دارد.

به منظور بررسی کمی اثر محصول سازی کوانتومی، اندازه نانو بلورهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  با استفاده از رابطه بروس محاسبه شده است. در این رابطه، مقدار انرژی گاف نواری نانو بلورها با استفاده از رابطه (۶) محاسبه می‌شود.

$$E^* = hc/\lambda \quad (6)$$

در این رابطه،  $h$  ثابت پلانک،  $c$  سرعت نور در خلأ و  $\lambda$  طول موج قله فوتولومینسانس است. همچنین برای محاسبه نانو بلورهای پروسکایت با توجه به مرجع [۸] در رابطه (۴)، مقادیر گاف نواری بلور سه بعدی پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ، جرم کاهش یافته و ثابت دی الکتریک به ترتیب  $E_g = 2/292 \text{ eV}$ ،  $\epsilon_r = 7/5$  و  $\mu = 0/117 \text{ m}$  قرار داده شده است. در نهایت اندازه نانو بلورهای پروسکایت برای ولتاژهای آندش ۵، ۷ و ۹

### ۵. نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از شبکه حالت جامد آلومینیوم اکسید و بدون استفاده از روش‌های پیچیده ساخت نانوکریستال‌های پروسکایت بر پایه فاز کلونیدی، امکان ساخت نانوکریستال‌های پروسکایت در اندازه‌های متفاوت بررسی شد. ابتدا لایه نازک آلومینیوم با روش لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی بر زیرلایه‌های ITO لایه نشانی شد. سپس با استفاده از روش آندش در ولتاژهای ثابت ۳ و ۵، ۷ و ۹ ولت، لایه‌های متخلخل آلومینا ساخته شده‌اند. در ادامه با استفاده از روش لایه نشانی

در مقایسه با بلور سه بعدی پروسکایت تقویت شده است. در نهایت با استفاده از رابطه بروس، اندازه نانو بلورهای پروسکایت محاسبه شد. با توجه به محاسبات، اندازه نانو بلورهای ساخته شده در لایه آندش شده با ولتاژ ۵ ولت با میانگین قطر حفره‌ها در این لایه سازگاری داشتند.

### قدردانی

نویسندگان از جناب آقای دکتر ساعی و عضو هیئت علمی گروه فیزیک دانشگاه تربیت مدرس به دلیل یاری‌ها و حمایت‌های ایشان تشکر و قدردانی می‌کنند.

چرخشی تک مرحله، محلول رقیق پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  به منظور ساخت نانو بلورهای پروسکایت بر لایه متخلخل آلومینا لایه نشانی شد. نتایج ساختاری نشان دادند در فرایند آندش لایه نازک آلومینیوم، با افزایش ولتاژ، قطر حفره‌ها و تعداد حفره‌ها افزایش می‌یابد. علاوه بر مطالعه تاثیر تغییر پارامترهای آندش لایه‌های نازک آلومینیوم بر ریخت شناسی شبکه متخلخل به دست آمده، تاثیر اندازه نانوحفره‌های سنتز شده بر ویژگی نوری طیف فوتولومینسانس نانو بلورهای پروسکایت نیز بررسی شد. در واقع با کاهش قطر حفره‌ها، طول موج مرکزی طیف فوتولومینسانس به میزان ۱۴ نانومتر به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شود. همچنین در اثر فرایند محصور سازی، شدت فوتولومینسانس نانو بلورهای پروسکایت

### مراجع

1. C F Klingshirn, "Semiconductor optics", Springer Science & Business Media (2012).
2. C Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", De Gruyter (2002).
3. L Protesescu, et al., *Nano Lett.* **15**, 6 (2015) 3692.
4. Q A Akkerman, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 32 (2015) 1027.
5. A Swarnkar, et al., *Angew. Chem.* **127**, 51 (2015) 15644.
6. Y Zhang, et al., *Chem. Commun.* **52**, 94 (2016) 13637.
7. C C Stoumpos, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 21 (2015) 6804.
8. K Galkowski, et al., *Energy Environ. Sci.* **9**, 3 (2016) 962.
9. M Yuan, M Liu, and E H Sargent, *Nature Energy* **1**, 3 (2016) 1.
10. M Shahiduzzaman, et al., *Nano-Micro Lett.* **13** 1 (2021) 1.
11. I M Abdellah, et al., *Sustainable Energy Fuels* **5**, 1 (2021) 199.
12. J Burschka, et al., *Nature* **499**, 7458 (2013) 316.
13. A Loiudice, et al., *Angew. Chem.* **56**, 36 (2017) 10696.
14. S Demchyshyn, et al., *Mater. Sci.* **3**, 8 (2017) e1700738.
15. L C Schmidt, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3 (2014) 850.
16. J A Sichert, et al., *Nano Lett.* **15**, 10 (2015) 6521.
17. Y Hassan, et al., *Adv. Mater.* **28**, 3 (2016) 566.
18. H Huang, et al., *Adv. Mater.* **2**, 9 (2015) 1500194.
19. H Huang, et al., *ACS Appl. Mater.* **7**, 15 (2015) 28128.
20. J A Manser, J A Christians, and P V Kamat, *ACS Chem. Rev.* **116**, 21 (2016) 12956.
21. H Shen, et al., *J. Mater. Sci.* **54**, 17 (2019) 115.
22. P Jin, et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 7 (2003) 1024.