



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



حسگر نوری گاز آمونیاک بر پایه نقاط کوانتومی پروسکایتی هیبریدی

میثم سعیدی^۱، طاهره اشجاری^۱، فرزانه عرب پور رق آبادی^۲، وحید احمدی^{۱*}

^۱ گروه پژوهشی اپتو الکترونیک و نانوفوتونیک، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

^۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

چکیده - استفاده از مواد پروسکایتی با بازدهی کوانتومی فوتولومینسانس بالا برای کاربردهای نوری یکی از موضوعات جذاب برای محققین در سال‌های اخیر بوده است. در این مقاله، حسگر گاز آمونیاک بر پایه نقاط کوانتومی پروسکایتی با بازدهی کوانتومی فوتولومینسانس بالای ۹۰ درصد ساخته می‌شود و عملکرد آن با حسگر ساخته شده با حالت توده ای مقایسه می‌شود که حساسیت بالای ساختار کوانتومی را نشان می‌دهد.

کلید واژه- بازدهی کوانتومی فوتولومینسانس، پروسکایت، نقاط کوانتومی، حسگر نوری

Ammonia Gas Optical Sensor Based on Hybrid Perovskite Quantum Dots

meysam saeedi¹, Tahereh ashjari¹, Farzaneh Arabpour ragh abadia^{1,2}, Vahid Ahmadi¹

¹ Optoelectronics and Nanophotonic research group, Faculty of Electrical and Computer Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

² Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University

Abstract- Recently, perovskite materials with high photoluminescence quantum efficiency have been considered as promising materials for optical applications. In this work, an ammonia gas optical sensor based on perovskite quantum dots for sensing ammonia gas is fabricated. Fortunately, the sensor shows photoluminescence quantum yield higher than 90% that is significantly more sensitive than the bulk structure.

Keywords: Photoluminescence Quantum Yield (PLQY), Perovskite, Quantum dots, Optical sensor

های صنعتی باعث تخریب زیست محیطی و ایجاد بیماری

های تنفسی در انسان می‌شود. آمونیاک یکی از گازهای

سمی پر کاربرد در صنایع مختلف شیمیایی است [۱].

مقدمه

نشت گازهای سمی و خطرناک مانند آمونیاک برای بسیاری

از صنایع مشکل مهمی است. وجود نشتی گاز در محیط

پروسکایت برای ساخت حسگر آمونیاک استفاده کردند. در این مقاله از پروسکایت توده‌ای MAPbBr_3 در حسگر نوری استفاده شد. آنها ثابت کردند که گاز آمونیاک می‌تواند وارد ساختار پروسکایت شده و باعث تغییر فاز پروسکایت از MAPbBr_3 به $\text{NH}_4\text{PbX}_3 \cdot \text{MA}$ شود. این تغییر فاز باعث تغییر شدید شدت فوتولومینسانس می‌شود [۵].

یکی از عوامل محدود کننده کاربرد پروسکایت‌ها پایداری کم این مواد نسبت به نور، حرارت و گازهای محیط است [۶]. پروسکایت نقطه کوانتومی پایداری بیشتری نسبت به حالت توده‌ای دارد زیرا ساختار کریستالی منظم تر و مکعبی دارد [۷]. در این کار، حسگر نوری گاز آمونیاک برپایه تغییرات شدت فوتولومینسانس لایه نقاط کوانتومی پروسکایتی ساخته و مشخصه یابی می‌شود و با ساختار توده‌ای مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

روش تجربی

در این کار، از روش سنتز تک مرحله‌ای با ماتریس پلیمر برای سنتز نقاط کوانتومی پروسکایتی استفاده می‌شود. در این روش، در ابتدا محلول پیش‌ماده‌های پروسکایت PbBr_2 و MABr تهیه می‌شود. محلول PbBr_2 با غلظت یک مولار در حلال DMF به مدت سه ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم زده می‌شود تا به صورت کامل حل گردد. محلول MABr با غلظت یک مولار نیز در حلال DMF آماده می‌شود. نهایتاً، این محلول‌ها به روش پوشش دهی چرخشی لایه نشانی می‌شوند.

غلظت های گاز آمونیاک بیشتر از ۵ ppm باعث آسیب به دستگاه تنفسی انسان می‌شود. بنابراین ساخت حسگرهایی که توانایی اندازه‌گیری غلظت پایین را دارند یکی چالش های مهم در ساخت حسگرهای آمونیاک است [۲]. عمدتاً حسگرهای آمونیاک با دو روش اندازه‌گیری الکتریکی و نوری ساخته می‌شوند. حضور آمونیاک باعث تغییر خواص الکتریکی و نوری حسگر می‌شود. حسگرهای نوری به دلیل ویژگی‌هایی همچون مصونیت در مقابل تداخل میدان الکترومغناطیسی، حساسیت زیاد، ایزولاسیون الکتریکی و قابلیت اندازه‌گیری رنج وسیعی از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی کاربرد وسیعی پیدا کرده است [۳].

مکانیزم های که در حسگرهای نوری به کار می‌روند عبارتند از فلورسانس^۱ (لومینسانس^۲)، جذب، پراکندگی رامان^۳، تغییرات ضریب شکست و تشدیدگر پلاسمون سطحی^۴. تاکنون، طیف وسیعی از مواد معرفی شده اند که تغییرات غلظت گاز آمونیاک را تبدیل به تغییرات ضریب شکست می‌کنند. این مکانیزم نیازمند استفاده از واحد خوانش^۵ پیچیده همچون طیف سنج نوری است [۴]. حسگرهای گازی که با مکانیزم کاهش شدت فوتولومینسانس کار می‌کنند، دارای مزایای همچون حساسیت بالا و ارزان قیمت بودن نسبت به مکانیزم‌های دیگر هستند. پروسکایت از مواد جدیدی است که اخیراً در ساخت حسگرهای نوری برپایه تغییرات شدت فوتولومینسانس در حضور گاز آمونیاک استفاده شده است [۵]. روان^۶ و همکارانش برای اولین بار از

⁵ Readout

⁶ Ruan

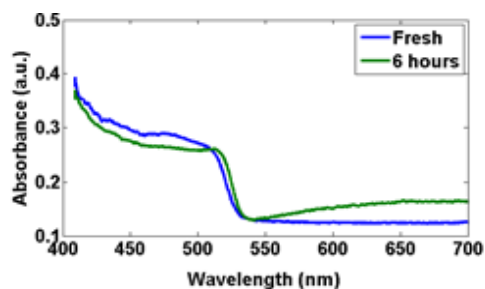
⁷ Bulk

¹ Fluorescence

² luminescence

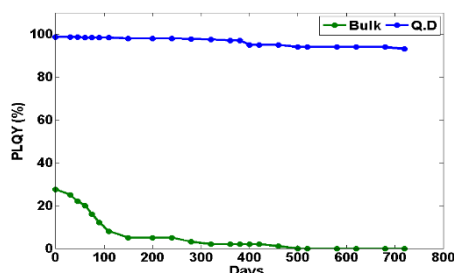
³ Raman Scattering

⁴ Surface Plasmon Resonance (SPR)



شکل ۲: طیف جذب لایه نقاط کوانتومی پروسکایتی در دمای °C ۱۲۰.

شکل ۳ پایداری بازدهی کوانتومی فوتولومینسانس نقاط کوانتومی پروسکایتی در طول زمان را نشان می‌دهد. با گذشت بیش از یک سال بازدهی کوانتومی فوتولومینسانس نقاط کوانتومی پروسکایتی تغییر پیدا نکرده است. PLQY نقاط کوانتومی پروسکایتی ۹۷.۵٪ است که بسیار بیشتر از حالت توده ای (۲۷٪) است. بنابراین نقاط کوانتومی سیگنال به نویز بیشتری نسبت به توده ای دارند.

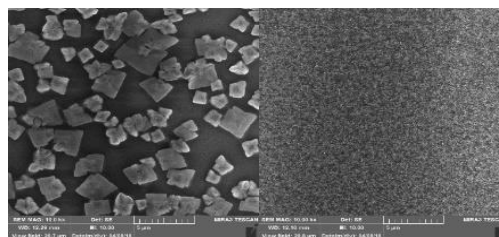


شکل ۳: بازدهی کوانتومی فوتولومینسانس نقاط کوانتومی و توده‌ای در زمان‌های مختلف

شکل ۴ تاثیر گاز آمونیاک با غلظت ۵۰۰ ppm روی شدت فوتولومینسانس نقاط کوانتومی پروسکایتی را نشان می‌دهد. شدت فوتولومینسانس در حضور گاز حدود ۲۸ درصد تغییر کرده است این تغییر ناشی از تغییر فاز پروسکایت از

نتایج:

شکل ۱ الف و ب مورفولوژی لایه پروسکایت لایه نشانی شده بروی بستر شیشه‌ای را نشان می‌دهد. شکل ۱ الف نشان می‌دهد که اندازه‌ی دانه های پروسکایت لایه نشانی شده توده‌ای در حدود ۵ میکرومتر است. شکل ۱ ب تصویر نقاط کوانتومی تشکیل شده را نشان می‌دهد، قطر هر دانه حدود ۵ نانومتر است که در این حالت اثر کوانتومی در خواص اپتو الکترونیکی پروسکایت ظاهر می‌شود. کاهش اندازه‌ی دانه ها چگالی نقایص شبکه را کم می‌کند. برخی از این نقایص ترازهای انرژی در داخل بندگپ^۸ ایجاد می‌کنند که باعث کاهش نرخ باز ترکیب نوری می‌شوند و نرخ باز ترکیب غیر نوری را افزایش می‌دهند. بنابراین هرچقدر اندازه‌ی دانه ها کوچکتر شود PLQY افزایش می یابد [۸]. PLQY در پروسکایت توده‌ای حدود ۵٪ و در نقاط کوانتومی پروسکایتی حدود ۹۷.۵٪ است.



(الف) (ب)

شکل ۱: تصویر FESEM (الف) پروسکایت توده‌ای (ب) پروسکایت نقاط کوانتومی

شکل ۲ پایداری حرارتی نقاط کوانتومی پروسکایتی را با تغییر طیف جذب نشان می‌دهد. لایه‌ی نقاط کوانتومی پروسکایتی بعد از ۶ ساعت قرار گرفتن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تنها ۵ درصد کاهش در جذب نشان می‌دهد.

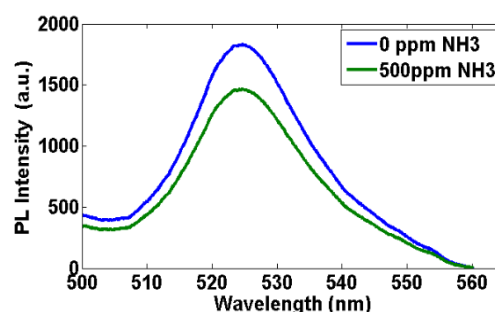
⁸ Band Gap

مرجع‌ها

- [1] B. Timmer, W. Olthuis, and A. Van Den Berg, "Ammonia sensors and their applications—a review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, no. 2, pp. 666-677, 2005.
- [2] N. R. Council, *Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals*. National Academies Press, 2003.
- [3] M. F. Ferreira *et al.*, "Roadmap on optical sensors," *Journal of Optics*, vol. 19, no. 8, p. 083001, 2017.
- [4] M.-J. Yin, B. Gu, Q.-F. An, C. Yang, Y. L. Guan, and K.-T. Yong, "Recent development of fiber-optic chemical sensors and biosensors: Mechanisms, materials, micro/nano-fabrications and applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 376, pp. 348-392, 2018.
- [5] S. Ruan *et al.*, "An optical fibre-based sensor for the detection of gaseous ammonia with methylammonium lead halide perovskite," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 26, pp. 6988-6995, 2018.
- [6] Y. Zhou and Y. Zhao, "Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 5, pp. 1495-1511, 2019.
- [7] Y. Wei, Z. Cheng, and J. Lin, "An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 1, pp. 310-350, 2019.
- [8] L. K. Ono and Y. Qi, "Surface and interface aspects of organometal halide perovskite materials and solar cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 7, no. 22, pp. 4764-4794, 2016.

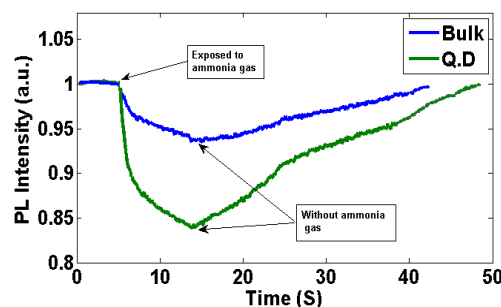
MAPbBr₃ به NH₄PbX₃·MA است. در مرجع [۵] با استفاده

از طیف XRD تغییرات شدت فوتولومینسانس را به تغییر فاز پروسکایت نسبت داده است.



شکل ۴: تاثیر گاز آمونیاک با غلظت ۵۰۰ ppm روی شدت فوتولومینسانس پروسکایت

شکل ۵: تاثیر گاز آمونیاک با غلظت ۴۰۰ ppm روی نقاط کوانتومی پروسکایتی و توده‌ای با زمان را نشان می‌دهد. نقاط کوانتومی پروسکایتی به دلیل افزایش سطح به حجم حساسیت بیشتری نسبت به حالت توده‌ای دارد.



شکل ۵: مقایسه‌ی حساسیت نقاط کوانتومی پروسکایتی با توده‌ای در حضور گاز آمونیاک با غلظت ۴۰۰ ppm.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نقاط کوانتومی پروسکایتی در ساخت حسگر نوری آمونیاک استفاده شد. نتایج نشان داد که حساسیت نقاط کوانتومی بسیار بیشتر از حالت توده‌ای است. همچنین به دلیل پایداری بیشتر نقاط کوانتومی می‌توان حسگر پایداری را ساخت. یکی از مزایای مهم استفاده از نقاط کوانتومی PLQY بالای آن است که باعث افزایش سیگنال به نویز حسگر می‌شود.