



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



ساخت آشکارسازهای نوری برپایه پروسکایت هالیدی سه کاتیونه با لایه فشرده و مزومتخلخل بهینه شده تیتانیوم دی اکسید

دریا خرم^۱، لیلا شوشتری^۲، محمود صمدپور^{۱*}، علی اسفندیار^۲

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

samadpour@kntu.ac.ir

چکیده - در این تحقیق آشکارساز نوری بر پایه پروسکایت سه کاتیونه با کاتیون های فرم آمیدینیوم، متیل آمونیوم و سزیم ساخته شد. به منظور بهینه سازی ساختار، لایه مزومتخلخل تیتانیوم دی اکسید با ضخامت های مختلف لایه نشانی شد. بررسی ها نشان می دهد که بهترین عملکرد آشکارساز ساخته شده، با حضور لایه سدی و دو لایه مزومتخلخل تیتانیوم دی اکسید بدست می آید. این ساختار با تابش نور آبی رنگ و در ولتاژ بایاس اعمال ۳ ولت، جریان ۱۲۶ نانوامپر را از خود عبور می دهد که حاکی از افزایش دو برابری نسبت به جریان بدست آمده از ساختار مشابه بدون حضور لایه سدی است. همچنین ساختار بهینه بعد از گذشت ۸ دقیقه با جریان خاموش-روشن ۲۰ ثانیه با تابش نور آبی، جریان پایداری را نشان می دهد.

کلید واژه-آشکارساز نوری، پروسکایت، تیتانیوم دی اکسید، مزومتخلخل، لایه سدی

Fabrication of three cationic halide perovskite-based photodetectors with blocking & optimized mesoporous TiO₂

Darya Khorram¹, Leyla shooshtari², Mahmoud Samadpour¹, Ali Esfandiar²

¹Physics Department, K.N.Toosi University of technology, Tehran, Iran

²Physics Department, Sharif University of technology, Tehran, Iran

Abstract- In this study, perovskite-based photodetectors were fabricated with mixture of FA, MA and Cs cations. Reaching to the best structure, we deposited mesoporous TiO₂ layer with different thicknesses on the substrates. Investigations show that the best performance of the photodetector is achieved by the presence of a barrier layer and two layers of mesoporous TiO₂. This structure transmits a current of 126 nA at 3 V under blue light illumination, which shows a two-fold increase over the current obtained from the same structure without the presence of a barrier layer. Also, the optimum structure reflects the steady current after 8 minutes under on/off switching irradiation with the blue light and an on/off interval of 20 s.

Keywords: Photodetector, perovskite, TiO₂, mesoporous, block

۱. مقدمه

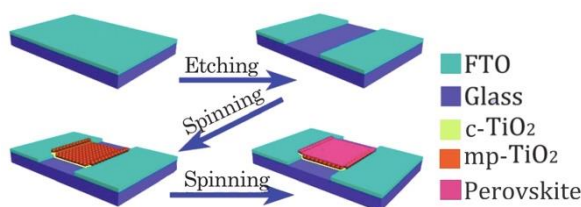
آشکارسازهای نوری کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف دارند و مواد جاذب نور بخش اصلی آن را تشکیل می‌دهند. اخیراً نشان داده شده که پروسکایت‌های هالیدی به علت تحرک حامل بار بالا و جذب نور موثر کاندیدای مناسبی برای عملکرد بالای آشکارسازهای نوری هستند [۱]. محققان با تغییر در شکل لایه، ترکیب شیمیایی و مواد انتقال دهنده الکترون و حفره بهینه شده توانستند بازدهی فوتولتائیک پروسکایت را از ۳٪ به ۲۲/۱٪ در مدت ۶ سال افزایش دهند و بهترین بازده گزارش شده در حال حاضر ۲۵/۲٪ است [۲ و ۳]. پروسکایت‌های هالیدی آلی-غیرآلی با ساختار ABX_3 در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تاکنون در اغلب آشکارسازهای نوری پروسکایت‌های تک کاتیون استفاده شده و بخش A از یک کاتیون آلی تک ظرفیتی تشکیل شده است. اما امروزه بهترین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی از ترکیب کاتیون‌های تک ظرفیتی فرم آمیدینیوم (FA) و متیل آمونیوم (MA) با سزیم غیرآلی ساخته می‌شوند، زیرا پایداری حرارتی بالا، ناخالصی‌های فاز کمتر و حساسیت کمتری در طول مراحل ساخت از خود نشان می‌دهند. این ترکیب سه گانه از کاتیون‌ها یک استراتژی ترکیبی جدید در مسیر صنعتی شدن سلول‌های خورشیدی پروسکایت با پایداری بهتر و بازدهی بالا و قابل تکرار است [۴].

در این تحقیق از پروسکایت سه کاتیون با فرمول شیمیایی $Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{100-x}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ ساختار آشکارساز نوری استفاده شده است. یک طرحواره‌ای از این آشکارساز در شکل ۱ آمده است. در این ساختار لایه مزو متخلخل تیتانیوم دی اکسید ($mp-TiO_2$) با گاف نواری ۳/۲ الکترون ولت به منظور افزایش تعداد حامل‌های بار با افزایش سطح موثر جدایش آن‌ها و به دنبال آن بهبود جریان خروجی افزاره، استفاده شده است. همچنین وجود لایه فشرده تیتانیوم دی اکسید ($c-TiO_2$) به عنوان لایه‌ی سد (b)، مانعی برای انتقال حفره‌های حاصل از نور به الکتروکاتد است و موجب کاهش بازترکیب آن‌ها و افزایش جریان نوری می‌شود [۵]. تعداد لایه‌های مختلف مزو با ضخامت مشخص جهت بهینه سازی جریان، بر روی لایه فشرده

تیتانیوم دی اکسید لایه نشانی شدند و تأثیر این لایه سدی در عملکرد افزاره بررسی گردید.

۲. روش آزمایش

برای انجام این تحقیق ۶ نمونه ساخته شد. در همه نمونه‌ها الکترودهای FTO با اچ کردن FTO بر روی شیشه به اندازه ۱ میلی متر از عرض وسط، توسط پودر زینک و محلول رقیق شده HCl ساخته شد. سپس زیر لایه به ترتیب در محلول آب DI و صابون، آب DI، محلول ۰/۱ مولار HCl با اتانول، استون، ایزوپروپانول (IPA) در حمام التراسونیک شستشو داده شد و پس از خشک کردن در کوره با دمای $450^\circ C$ به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد.



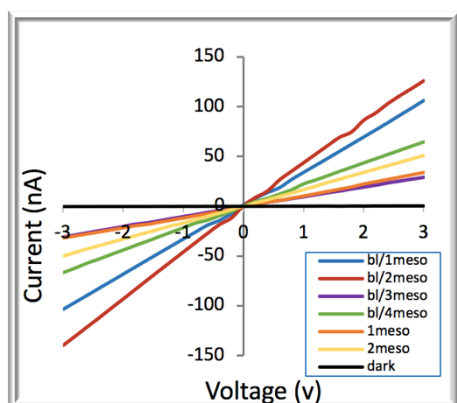
شکل ۱: شماتیک دستگاه آشکارساز نوری ساخته شده بر پایه پروسکایت سه کاتیون [۶]

برای تهیه محلول TiO_2 جهت پوشش دهی لایه سدی، تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات (TTIP) با HCl و اتانول ترکیب شده سپس با فیلتر ۲۲۰ نانومتر فیلتر گردید و بر روی قسمت اچ شده به روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۲۰۰۰ rpm و زمان ۳۰ ثانیه لایه نشانی سپس در کوره $450^\circ C$ کلسینه شد و لایه TiO_2 به ضخامت ۵۰-۸۰ نانومتر بر روی زیر لایه تشکیل شد. برای لایه مزو متخلخل $(meso)TiO_2$ ، خمیر $(P20)TiO_2$ از شرکت شریف سولار با اتانول رقیق شده و سپس به روش لایه نشانی چرخشی و با دور ۴۰۰۰ rpm روی لایه سدی لایه نشانی شد و سپس ۱۰ دقیقه روی هات پلیت خشک گردید تا لایه‌ای به ضخامت ۲۰۰-۱۵۰ نانومتر تشکیل شود. برای ضخامت‌های بیشتر این لایه، لایه نشانی با همین مشخصات تکرار گردید و بین هر لایه نشانی نمونه داخل آن به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $120^\circ C$ حرارت دید و در نهایت داخل کوره $500^\circ C$ قرار گرفت.

برای تهیه محلول پیش‌ماده پروسکایت سه محلول A و B و C به این صورت ساخته شد که ابتدا محلول‌های ۱/۵ مولار سرب دو یدید و سرب دو برمید با حلال دی متیل سولفوکساید ترکیب شده با دی متیل فرم آمید در دمای

و ۱۲۶ نانوامپر است. میزان افزایش جریان برای این دو ساختار در مقایسه با ساختار مشابه بدون حضور لایه سدی به ترتیب برابر ۷۲/۳ و ۷۰/۵ نانوامپر است. به نظر می‌رسد لایه سدی به عنوان مانعی برای حفره‌های حاصل از نور در لایه پروسکایت، الکترون‌ها را به مدار خارجی (کاتد) منتقل کرده و مانع رسیدن حفره‌ها به کاتد می‌شود. این لایه اثرات هیستریزیس دستگاه را با کاهش بازترکیب حامل‌های بار در فصل مشترک پروسکایت و زیرلایه کاهش می‌دهد و باعث بهبود جریان نوری می‌شود.

همچنین در این ساختار، لایه‌های مزومتخلخل TiO_2 با ضخامت‌های مختلف، بکار رفت. مشخص است که بهترین ساختار از حضور لایه سدی و دو لایه مزومتخلخل TiO_2 با ضخامت حدود ۳۰۰-۴۰۰ نانوامپر فراهم می‌شود. جریان بهینه این ساختار در ولتاژ بایاس ۳ ولت برابر ۱۲۶ نانوامپر است.



شکل ۲: نمودار جریان-ولتاژ آشکارساز نوری پروسکایت با ساختارهای مختلف در تاریکی و تحت تابش LED آبی ۴ ولت.

به منظور مقایسه دقیق‌تر جریان‌های عبوری، هر ۶ نمونه ساخته شده در ولتاژ بایاس ۳ ولت و تحت تابش LEDهای مختلف آبی، سبز، سفید با بیشینه ولتاژ اعمالی ۴ ولت قرار گرفتند؛ نتایج جریان‌های بدست آمده در جدول زیر آمده است. همانطور که انتظار می‌رفت نمونه بهینه شده که از حضور لایه سدی و دو لایه مزومتخلخل TiO_2 فراهم شده است، دارای بیشینه جریان از تابش تمامی LEDها است. همچنین کمترین جریان تاریک را نمونه با لایه سدی همراه با دو لایه مزو دارد. که این امر نیز دلیلی بر کاهش بازترکیب حامل‌های بار در این ساختار است.

180°C روی استیرر هم خورد. پس از سرد شدن هر کدام به ترتیب با پودرهای فرم آمیدینوم یدید و متیل آمونیوم برمید ترکیب شدند تا دو محلول A و B بدست آیند. سپس سزیم یدید ۱/۵ مولار با دی متیل سولفوکساید به عنوان محلول C تهیه گردید و در نهایت این سه محلول با هم ترکیب شده و به روش چرخشی دو مرحله‌ای بر روی لایه مزو لایه نشانی شد. در ثانیه‌های پایانی کلروبنزن به عنوان ضد انحلال تزریق شد. هر نمونه به مدت ۱ ساعت پخت گردید. برای بررسی دقیق ساختارها، ۴ نمونه با بکارگیری یک ضخامت مشخص از لایه سدی و ضخامت‌های متفاوتی (تک لایه، دو لایه، سه لایه، چهار لایه) از لایه مزومتخلخل با لایه نشانی چرخشی TiO_2 فراهم شدند. در دو نمونه دیگر پوشش‌های مزو بدون حضور لایه سدی، با یک و دوبار لایه نشانی چرخشی ساخته شدند.

منحنی‌های جریان-ولتاژ برای تمام نمونه‌ها توسط دستگاه Keithley 6487 electrometer اندازه‌گیری شدند. نمونه‌ها تحت تابش LED به رنگ‌های آبی، سبز و سفید قرار گرفتند. برای هر LED، بیشینه ولتاژ ۴ ولت که منجر به جریان آستانه آن‌ها می‌شد، اعمال گردید و جریان‌های حاصل از آشکارسازهای نوری در تاریکی و تحت تابش با هم مقایسه شدند. برای افزاره با ساختار بهینه شده بدون حضور لایه سدی، جریان وابسته به زمان در ولتاژ بایاس اعمالی ۳ ولت و تحت تابش LED آبی اندازه‌گیری شد. فاصله بین خاموش و روشن شدن LED، ۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد.

۳. نتایج و بحث

شکل ۲ نمودار جریان-ولتاژ دستگاه آشکارساز نوری بر پایه پروسکایت سه کاتیون با تعداد لایه‌های مختلف مزو جهت بهینه‌سازی ساختار را نشان می‌دهد. در این اندازه‌گیری تمامی نمونه‌ها در تاریکی و تحت تابش LED آبی با بیشینه توان اعمالی آن که از اعمال ولتاژ ۴ ولت فراهم شده بود، قرار گرفتند. به دلیل پایین بودن جریان تاریک نسبت به جریان تحت تابش، جریان تاریک برای تمامی نمونه‌ها روی هم افتاد (خط مشکی). همانطور که از نمودار مشخص است، ساختار آشکارساز با حضور لایه سدی TiO_2 که دارای پوشش مزومتخلخل TiO_2 تک لایه و دو لایه است، بیشینه جریان تحت تابش LED آبی را نشان می‌دهد. میزان جریان‌های بدست آمده در ولتاژ بایاس ۳ ولت به ترتیب برابر ۱۰۶

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق ساختار آشکارساز نوری بر پایه پروسکایت سه کاتیونه با حضور لایه سدی و مزومتلخل TiO_2 ساخته شد. بهترین ساختار از دوبار لایه نشانی پوشش مزومتلخل TiO_2 فراهم می‌شود. با بکارگیری پوشش سدی TiO_2 در این ساختار، جریان روشنایی با تابش LED آبی رنگ، سبز رنگ و سفید رنگ به ترتیب برابر ۱۲۶، ۸۶/۲ و ۶۹/۵ نانوامپر است. افزایش جریان از مقدار ۵۵ نانوامپر برای ساختار دولایه مزومتلخل TiO_2 به میزان ۱۲۶ نانوامپر برای ساختار مشابه با حضور لایه سدی TiO_2 ، در تابش نور آبی، موثر بودن لایه سدی را در کاهش بازترکیب و انتقال موثر حامل‌های بار را نشان می‌دهد.

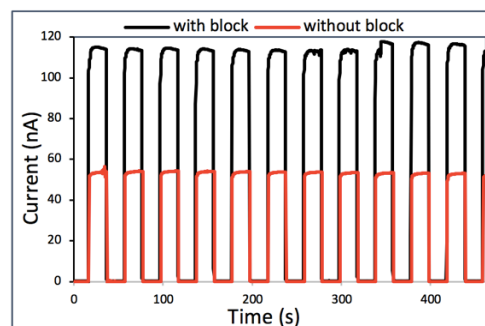
۵. مراجع

- [1] F. Li, C. Ma, H. Wang, W. Hu, W. Yu, A. D. Sheikh and T. Wu, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 8238.
- [2] Research Cell Record Efficiency Chart <http://www.nrel.gov/pv> (National Renewable Energy Laboratory, accessed 7 May 2017).
- [3] National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2019, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, accessed August 2019.
- [4] D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J. P. Correa Baena, J. D. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel and A. Hagfeldt, *Sci. Adv.*, 2016, 2, e1501170.
- [5] R. Wu, B. Yang, J. Xiong, C. Cao, Y. Huang, F. Wu, J. Sun, C. Zhou, H. Huang, J. Yang, Dependence of device performance on thickness of compact TiO_2 layer in perovskite/ TiO_2 planar heterojunction solar cells, *J. Renew. Sustain. Energy* 7 (2015) 043105.
- [6] Hua-Rong Xia, Jia Li, Wen-Tao Sun and Lian-Mao Peng, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 13695.

جدول ۱: جریان‌ها در پتانسیل ۳ ولت در ساختارهای مختلف تحت تابش نورهای سبز، سفید و آبی با ولتاژهای یکسان ۴ ولت و در تاریکی

Structure	$I_{\text{dark}}(\text{nA})$	$I_{\text{green}}(\text{nA})$	$I_{\text{white}}(\text{nA})$	$I_{\text{blue}}(\text{nA})$
1meso/psk	۰/۱۵	۱۵	۲۹/۵	۳۳/۷
2meso/psk	۰/۲۱	۵۳/۶	۵۱	۵۵/۵
bl/1meso/psk	۰/۲۵	۲۵/۳	۳۲/۱	۱۰۶
bl/2meso/psk	۰/۱۲	۸۶/۲	۶۹/۵	۱۲۶
bl/3meso/psk	۰/۳۱	۱۸/۳	۲۶/۸	۲۸/۶
bl/4meso/psk	۰/۲	۵۸/۸	۲۰/۹	۶۴/۳

از جدول شماره ۱ مشخص است که بیشینه جریان‌ها از تابش LED آبی رنگ بدست می‌آید. این امر به دلیل زیاد بودن انرژی این طول موج و گسستگی موثر حامل‌های بار در آشکارساز با تابش این طول موج است. برای مشاهده رفتار جریان وابسته به زمان مربوط به نمونه بهینه شده (bl/2meso) و تأثیر لایه سدی بر پاسخ زمانی آن، این نمونه و نمونه دیگر با همین مشخصات ولی بدون لایه سدی (2meso) تحت تابش LED آبی با فاصله بین خاموش و روشن ۲۰ ثانیه، قرار گرفتند. با اعمال پتانسیل ۳ ولت پاسخ زمانی بررسی شد (شکل ۳). مشخص است که ساختار بهینه در مدت زمان حدود ۸ دقیقه با خاموش و روشن کردن نور آبی، حالت پایدار دارد. در واقع مشخص است که ساختار bl/meso با بکارگیری پروسکایت، جریان ثابت حدود ۱۲۰ نانوامپر را فراهم می‌کند و این درحالی است که همین ساختار بدون حضور لایه سدی، جریان حدود ۵۵ نانوامپر را در نور آبی ایجاد می‌کند. بنابراین حضور لایه سدی در ساختار بهینه، افزایش دو برابری را در جریان با تابش نور و در مدت زمان ۸ دقیقه فراهم کرده است.



شکل ۳: نمودار جریان بر حسب زمان برای ساختار 2meso/perovskite، بدون لایه سدی و با آن در پتانسیل ۳ ولت