# بررسی اثر سرعت چرخش و غلظت $PbI_2$ در لایه نشانی دو مرحله‌ای چرخشی-چرخشی $CH_3NH_3PbI_3$ و بررسی خواص فیزیکی آن

رجب بلوکات، رضا[۱]؛ معماریان، نفیسه[۱]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان

## چکیده

*لایه های نازک متیل آمونیوم سرب یدید ($MAPbI_3$) بر روی زیر لایه شیشه با روش لایه نشانی دو مرحله‌ای چرخشی-چرخشی تهیه شدند. نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت برای $PbI_2$ و همچنین سرعت‌های چرخش متفاوت تولید شدند. میزان جذب و گاف نواری لایه‌ها بررسی شد. همچنین اندازه ذرات، کرنش شبکه و چگالی نقص لایه‌ها با استفاده از تحلیل XRD محاسبه شد. نتایج نشان داد که لایه‌های ضخیم‌تر ساختار و بلورینگی بهتری دارند و همچنین سرعت‌های ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ rpm در هر غلظت بهترین نتایج جذب و مناسب‌ترین گاف نواری را دارا می‌باشند.*

# The effect of spin speed and concentration of $PbI_2$ in $CH_3NH_3PbI_3$ two step spin coating deposition and investigation of phisical properties

**Rajab Bolookat, Reza[1]; Memarian, Nafiseh[1]**

[1] *Department of Physics, Semnan University, Semnan,*

## Abstract

*The thin films of Methyl ammonium lead iodide ($MAPbI_3$) have been deposited on glass substrate by two step spin coating (spin-spin) deposition method. The samples were provided with different concentrations and also different spin speeds for $PbI_2$. The light absorbtion and band gap were investigated and also crystallite size, strains of lattice and dislocation density were obtained by XRD analysis. The results showed that thicker layers have a better structure and crystallinity. The amount of light absorbtion for 2000 rpm and 4000 rpm spin speed have the best results for each concentration.*

*PACS No. 73*

### مقدمه

ساختار عمومی پروسکایت‌ها به صورت $AMX_3$ بیان می‌شود که A یک کاتیون آلی یا معدنی، M به عنوان یک کاتیون فلزی و X یک آنیون از جنس هالوژن‌ها است [۱].

سه ساختار مکعبی، تتراگونال و اورتورومبیک برای پروسکایت-ها شناخته شده‌اند، که تغییرات بین این فازها وابسته به دما است [۲و۳].

$CH_3NH_3PbI_3$، ($MAPbI_3$) یک نیمرسانای آلی-معدنی و دارای ساختار پروسکایتی است که $CH_3NH_3$ کاتیون آلی و Pb به عنوان کاتیون فلزی آن هستند [٤].

روش‌های گوناگونی برای ساخت لایه‌های نازک $MAPbI_3$ با کیفیت بالا وجود دارد که می‌توان به روش چرخشی تک مرحله‌ای، روش تبخیر شیمیایی و روش‌های چرخشی دو مرحله‌ای مثل چرخشی-چرخشی یا چرخشی-غوطه‌وری اشاره کرد [٤].

در سال‌های اخیر استفاده از $MAPbI_3$ و لایه‌های نازک آن در سلول‌های خورشیدی آلی-معدنی به عنوان جاذب نور خورشیدی

مورد توجه محققین قرار گرفته است. از ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد نیمرسانا می‌توان به قابلیت جذب بالای نور، رسانندگی الکترون حفره، تحریک پذیری حامل‌های بار، پایداری بالا، ویژگی-های اپتیکی قابل تنظیم و گاف نواری مستقیم در حدود ۱/۵ ev اشاره کرد. از سوی دیگر ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی نسبتا ساده و ارزان است [٥].

در این تحقیق به دنبال ساخت لایه نازک $MAPbI_3$ با روش دو مرحله چرخشی-چرخشی و بررسی خواص ساختاری و جذب اپتیکی لایه‌ها هستیم.

## روش آزمایش

لایه‌های $MAPbI_3$ با روش لایه نشانی چرخش پوشش و به صورت دو مرحله‌ای چرخش- چرخش بر روی زیر لایه‌هایی از جنس شیشه صورت گرفت.

برای لایه نشانی از دو پیش ماده $PbI_2$ و $CH_3NH_3I$ (MAI) استفاده شد. محلول $PbI_2$ با غلظت‌های مختلف ۲۵۰، ۳۵۰ و ٤٥٠ mg/ml در حلال DMF تهیه شد و به مدت یک شب در دمای ۷۰ درجه هم خورد تا محلول پایدار و شفاف بدست آید.

محلول MAI با غلظت ۲۵ mg/ml در حلال 2-propanol تهیه شد و به مدت چند ساعت هم خورد تا کاملا پایدار و شفاف شود.

زیر لایه‌های شیشه برش خورده و با آب دیونیزه و اتانول و استون در دستگاه فراصوت کاملا شسته و در ظرف در بسته در دمای محیط کاملا خشک شد.

لایه نشانی با دستگاه چرخش پوشش انجام شد، به این صورت که ابتدا محلول $PbI_2$ بر روی زیر لایه ریخته شد و با دورهای ۲۰۰۰، ۳۰۰۰، ٤٠٠٠ و ٤٥٠٠ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی انجام شد. لایه‌ها در دمای ۷۰ به مدت ۱۰ دقیقه خشک شد و سپس محلول MAI بر روی لایه قبلی با دور ۲۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی شد. لایه‌ها در دمای ۹۰ به مدت ۳۰ دقیقه در داخل آون بازپخت شد تا لایه پروسکایت $MAPbI_3$ شکل گیرد.

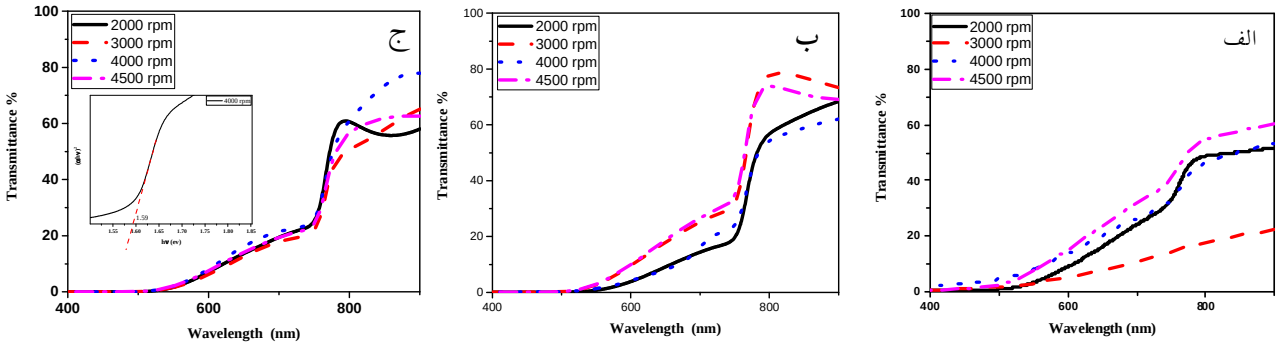
بعد از بازپخت لایه‌ها برای بررسی عبور و جذب نمونه‌ها از دستگاه UV-visible، Perkin Elmer مدل Lambda25 استفاده شد. و همچنین برای بررسی مشخصات ساختاری لایه‌ها تست XRD با استفاده از دستگاه D8 Bruker از نمونه‌ها گرفته شد.

## تحلیل نتایج

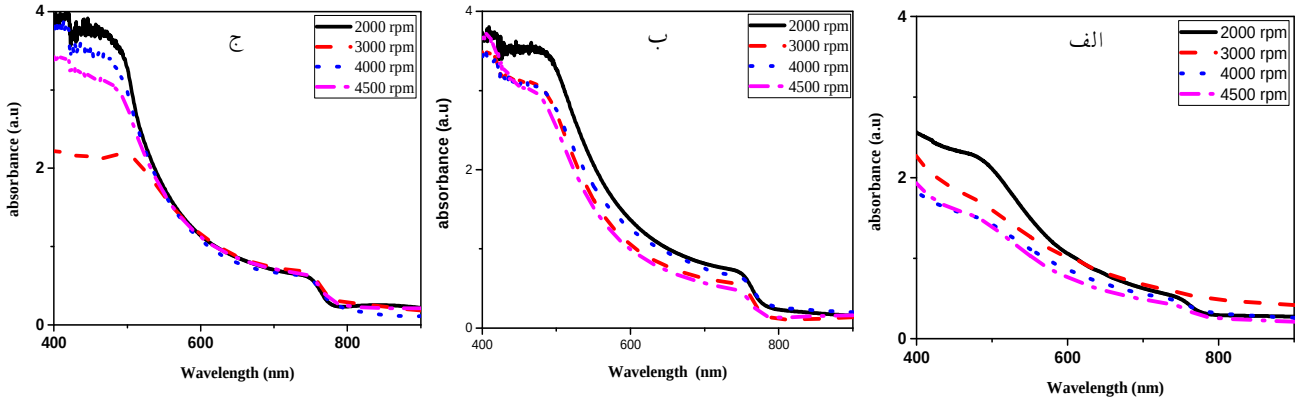
نمودار عبور برای نمونه‌ها با دورهای مختلف در غلظت‌های متفاوت در شکل ۱ آورده شده است.

همانطور که در نمودارها کاملا مشخص است هر چه سرعت لایه نشانی افزایش پیدا می کند، و لایه ها نازک تر می شوند میزان عبور نمونه ها بیشتر می شود. و همچنین با افزایش غلظت و ضخامت لایه، رفتار نمودار در نزدیکی لبه جذب یعنی در اطراف طول موج ۷۵۰ نانو متر بهتر می شود.

با استفاده از رابطه تاک و نمودارهای عبور در شکل ۱ مقدار گاف نواری برای نمونه ها محاسبه شد و در جدول ۱ آورده شده است. به عنوان مثال در شکل ۱-ج نمودار گاف نواری محاسبه شده برای نمونه غلظت ٤٥٠ mg/ml با دور ٤٠٠٠rpm آورده شده است [٦].




شکل ۱: نمودار عبور مربوط به دور های مختلف (الف) غلظت ۲۵۰ mg/ml (ب) غلظت ۳۵۰ mg/ml (ج) غلظت ٤٥٠ mg/ml




شکل۲: نمودار جذب مربوط به دور های مختلف (الف) غلظت mg/ml ۲۵۰ ب) غلظت mg/ml ۳۵۰ ج) غلظت mg/ml ٤٥٠

| | ۲۰۰۰rpm | ۳۰۰۰rpm | ٤۰۰۰rpm | ٤٥۰۰rpm |
|---|---|---|---|---|
| ۲٥۰mg/ml | ۱/٥٦ev | ۱/٦ev | ۱/٥٤ev | ۱/٥٥ev |
| ۳٥۰mg/ml | ۱/٥۹ev | ۱/٦ev | ۱/٥۹ev | ۱/٦ev |
| ٤٥۰mg/ml | ۱/٦ev | ۱/٥۹ev | ۱/٥۹ev | ۱/٥۹ev |

**جدول ۱: مقادیر گاف نواری بدست آمده از منحنی عبور برای برای غلظت-های مختلف**

برای بررسی بیشتر طیف جذب نمونه‌ها هم گرفته شد، که نمودار مربوط به غلظت‌های مختلف در شکل ۲ آورده شده است.

همانطور که در نمودارهای جذب نمونه ها مشاهده می کنیم لایه-های پروسکایت پهنای جذب خیلی خوبی در طول موج‌های ناحیه نور مرئی (یعنی طول موج بین (nm) ٤۰۰ تا (nm) ۸۰۰ ) دارا می باشد. و در بیشتر طیف های مرئی جذب بالایی دارد.

که همین امر باعث مناسب بودن این لایه‌ها به عنوان جاذب نور در سلول‌های خورشیدی می‌شود.

و همچنین بر اساس نمودار جذب نمونه‌ها هرچه غلظت $PbI_2$ افزایش میابد لایه‌ها ضخیم‌تر شده در نتیجه مقدار جذب لایه افزایش میابد.

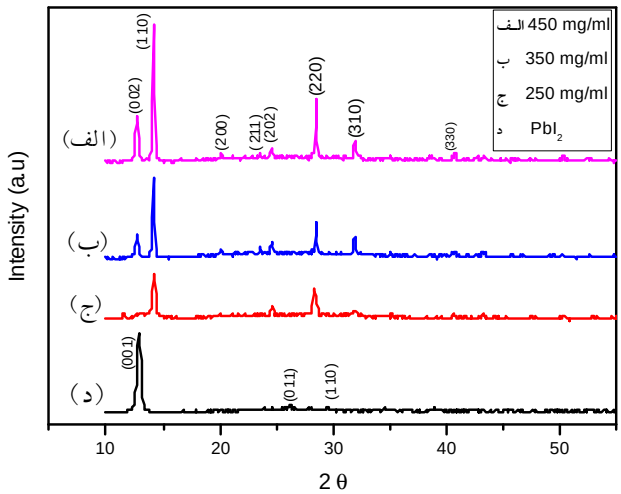
بر اساس نمودارهای UV در هر غلظت بهترین لایه‌ها مربوط به دورهای ۲۰۰۰ و ٤۰۰۰ است و همچنین برای جذب بهتر لایه‌های با غلظت بالاتر مناسب‌تر است. به همین دلیل بهترین لایه‌ها با دورهای ۲۰۰۰ و ٤۰۰۰ برای تست XRD انتخاب شد.

## بررسی طیف پراش

نمودار پراش برای لایه $PbI_2$ و بهترین نمونه‌های غلظت‌ها در شکل ۳ رسم شده است.

لایه $PbI_2$ با محلول ٤٥۰ میلی گرم بر میلی لیتر تهیه شده است و بعد از لایه نشانی بر روی هات پلیت در دمای ۷۰ درجه قرار گرفت تا کاملا خشک شود.

و همچنین نمونه ٤۰۰۰ دور برای غلظت‌های ٤٥۰ و ۳٥۰ میلی گرم بر میلی لیتر و نمونه ۲۰۰۰ دور برای غلظت ۲٥۰ میلی گرم بر میلی لیتر به عنوان بهترین نمونه‌ها انتخاب شد که نمودار پراش آنها در شکل۳ رسم شده است.




شکل ۳: منحنی پراش (الف) نمونه ٤۰۰۰ دور، mg/ml ٤٥۰ (ب) نمونه ٤۰۰۰ دور، mg/ml ۳٥۰ (ج) نمونه ۲۰۰۰ دور، mg/ml ۲٥۰ (د) نمونه $PbI_2$

بعد از بازپخت نمونه‌ها در دمای ۹۰ به مدت ۳۰ دقیقه و با توجه به نمودار پراش، پیک‌های اصلی در زوایای تقریبی ۱٤/۲، ۲۸/۵ و ۱۲/۷ درجه به وجود می‌آیند که با دسته صفحات (۱۱۰)، (۲۲۰) و (۰۰۲) در فاز تتراگونال برای $MAPbI_3$ یکسان می‌باشد [۷و۸].

در نمودار غلظت ۲۵۰ mg/ml یک پیک در زاویه ۱۱/۵ درجه مشاهده می‌شود که مربوط به $PbI_2$ است که با افزایش غلظت $PbI_2$ در نمونه‌های غلیظ‌تر از بین می‌رود. و همچنین دسته صفحاتی مثل (۰۰۲)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۳۱۰) یا شدت پایینی دارند یا غایب هستند که با افزایش غلظت این صفحات مشخص شده و رشد می‌کنند.

با افزایش غلظت پهنای پیک‌ها در نیمه ارتفاع بیشینه کاهش میابد که منجر به افزایش اندازه بلورک‌ها می‌شود.

با توجه به منحنی پراش می‌توان پارامترهای اندازه ذرات (D)، کرنش شبکه (ε) و چگالی نقص (δ) را با توجه به روابط ۱، ۲ و ۳ بدست آورد [۹].

$$D = \frac{0/9\lambda}{\beta cos\theta} \quad (۱)$$

$$\epsilon = \frac{\beta cos\theta}{4} \quad (۲)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۳)$$

در روابط بالا λ طول موج اشعه ایکس تابشی (۱/٥٤ nm)، β پهنای پیک در نیمه بیشینه ارتفاع و Θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است.

| غلظت mg/ml | اندازه ذرات (nm) | کرنش ($۱۰^{-٤}$) | چگالی نقص $۱۰^{۱٥}m^{-2}$ |
|---|---|---|---|
| ۲۵۰ | ۳۱/۲۹ | ۱۱/۰۸ | ۱ |
| ۳۵۰ | ٤۱/۷ | ۸/۳۱ | ۰/٦ |
| ٤۵۰ | ٤۱/۷ | ۸/۳۱ | ۰/٦ |

جدول ۲: مقادیر اندازه بلورک‌ها، کرنش و چگالی نقص برای غلظت‌های مختلف $PbI_2$

با توجه به جدول ۲ کرنش و چگالی نقص با افزایش غلظت کاهش پیدا می‌کند.

## نتیجه گیری

لایه‌های نازک $CH_3NH_3PbI_3$ بر روی زیرلایه‌های شیشه با روش دو مرحله‌ای چرخشی-چرخشی با دو پیش ماده $PbI_2$ و MAI و با دورها و غلظت‌های متفاوت برای $PbI_2$ لایه نشانی شد.برای بررسی بیشتر تست UV و XRD از نمونه‌ها گرفته شد.

در هر غلظت با بررسی دورهای مختلف مشخص شد که برای دورهای ۲۰۰۰ rpm و ٤۰۰۰ rpm لایه‌ها جذب بالاتر و بهتری دارند، و همچنین با افزایش غلظت $PbI_2$ ضخامت لایه افزایش یافته در نتیجه جذب لایه افزایش می یابد.

با انجام تست XRD مشخص شد که ساختار $MAPbI_3$ برای تمام نمونه‌ها در فاز تتراگونال تشکیل شده است. همچنین با افزایش غلظت $PbI_2$، اندازه ذرات افزایش و کرنش شبکه و چگالی نقص-ها کاهش می‌یابد که به بهتر شدن بلورینگی لایه می‌انجامد.

## مرجع‌ها


[۱] Mitzi DB; “Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites”; *J Chem Soc Dalton Trans* **1** (2001) 1-12

[۲] Kawamura Y, Mashiyama H, Hasebe K; “Structural study on cubic-tetragonal transition of $CH_3NH_3PbI_3$”; *J Phys Soc Jpn* **71** (2002) 1694-1697

[۳] Yamada K, Kawaguchi H, Matsui T et al “Structrual phase-transition and electrical-conductivity of the perovskite $CH_3NH_3Sn_1$-$xPb_xBr_3$ and $CsSnBr_3$”; *Bull Chem Soc Gpn* **63** (1990) 2521-2525

[٤] Wang, Qiong, Hongjun Chen, Gang Liu, and Lianzhou Wang. "Control of organic–inorganic halide perovskites in solid-state solar cells: a perspective." *Science Bulletin* **60**, no. 4 (2015): 405-418.

[٥] Park, Nam-Gyu. "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology." *Materials Today* **18**, no. 2 (2015): 65-72.

[٦] Elangovan, E., and K. Ramamurthi. "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films." *Applied Surface Science***249**, no. 1 (2005): 183-196.

[۷] Baikie, Tom, Yanan Fang, Jeannette M. Kadro, Martin Schreyer, Fengxia Wei, Subodh G. Mhaisalkar, Michael Graetzel, and Tim J. White. "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH 3 NH 3) PbI 3 for solid-state sensitised solar cell applications." *Journal of Materials Chemistry A* **1**, no. 18 (2013): 5628-5641.

[۸] Kong, Weiguang, Zhenyu Ye, Zhen Qi, Bingpo Zhang, Miao Wang, Arash Rahimi-Iman, and Huizhen Wu. "Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite CH 3 NH 3 PbI 3." *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, no. 25 (2015): 16405-16411.

[۹] Malliga, P., J. Pandiarajan, N. Prithivikumaran, and K. Neyvasagam. "Influence of film thickness on structural and optical properties of sol–gel spin coated TiO 2 thin film." *J Appl Phys* **6** (2014): 22-28.