علوم و مهندسی سطح، شماره ٦٥ (سال ١٤٠٤)، صفحات ١-١٠



نشریه علوم و مهندسی سطح

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

بهبود ریخت‌شناسی پروسکایت از طریق تغییر سرعت لایه‌نشانی فیلم PEDOT:PSS به عنوان بستر

زینب پورمحمدی، فاطمه دهقان نیری*، روح‌الله عظیمی راد

مجتمع دانشگاهی برق و کامپیوتر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

واژگان کلیدی:
لایه‌نشانی چرخشی
PEDOT:PSS
جوانه‌زنی و رشد
پروسکایت

تاریخ دریافت:
١٤٠٤/٠٨/١٢
تاریخ بازنگری:
١٤٠٤/٠٩/٠٥
تاریخ پذیرش:
١٤٠٤/٠٩/٠٧

چکیده

در این پژوهش، ابتدا لایه‌های poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) با روش لایه‌نشانی چرخشی در سرعت‌های ۲۰۰۰، ۴۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۸۰۰۰ دور بر دقیقه روی بستر لایه‌نشانی شدند. این لایه‌ها به عنوان بستری برای جوانه‌زنی و رشد لایه‌های پروسکایت $MAPbI_3$ مورد استفاده قرار گرفتند. برای ارزیابی دقیق ویژگی‌های لایه پروسکایت سنتز شده، مجموعه‌ای از آنالیزها شامل پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی ساختار بلوری، طیف‌سنجی نورتابی (PL) برای مطالعه بازترکیب حاملین بار، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) برای تعیین خواص نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی ریخت شناسی سطح انجام شد. بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های PEDOT:PSS نیز به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) صورت پذیرفت. بررسی تصاویر SEM نشان داد که ریخت‌شناسی سطح لایه‌های پروسکایت به سرعت لایه‌نشانی لایه‌های PEDOT:PSS وابسته است. نتایج نشان داد که با افزایش سرعت لایه‌نشانی PEDOT:PSS، لایه‌های پروسکایت با پوشش‌دهی سطحی بیشتر، ساختار بلوری متراکم‌تر، حفره‌های سوزنی‌شکل با ابعاد کوچکتر و تعداد کمتر تشکیل می‌شوند. بیشترین پوشش‌دهی سطحی و تراکم دانه‌های بلوری در پروسکایت، در نمونه‌ای مشاهده شد که لایه PEDOT:PSS آن با بالاترین سرعت (۸۰۰۰ دور بر دقیقه) لایه‌نشانی شده بود. لایه پروسکایت شکل گرفته روی PEDOT:PSS لایه‌نشانی شده با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه نیز کمترین تراکم دانه‌های بلوری و بیشترین حجم سوراخ‌های سوزنی شکل را دارا بود.

DOI: https://doi.org/10.22034/issst.2025.2076387.1666

Improving perovskite morphology by varying the deposition rate of the PEDOT:PSS film as the substrate

Abstract

In this study, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) layers were initially deposited on substrates using spin-coating at speeds of 2000, 4000, 6000, and 8000 rpm. These layers served as substrates for the nucleation and growth of $MAPbI_3$ perovskite layers. To accurately evaluate the characteristics of the synthesized perovskite layer, a series of analyses were performed, including X-ray diffraction (XRD) to investigate the crystalline structure, photoluminescence (PL) spectroscopy to study charge carrier recombination, UV-visible spectroscopy to determine optical properties, and scanning electron microscopy (SEM) to examine the surface morphology. The surface morphology of the PEDOT:PSS layers was also characterized using atomic force microscopy (AFM). Analysis of the SEM images revealed that the surface morphology of the perovskite layers is dependent on the spin-coating speed of the underlying PEDOT:PSS films. The results indicated that as the PEDOT:PSS spin-coating speed increases, the resulting perovskite layers form with superior surface coverage, a more compact crystalline structure, and fewer and smaller pinholes. The highest surface coverage and grain density in the perovskite were observed in the sample where the PEDOT:PSS layer was deposited at the highest speed (8000 rpm). The perovskite film formed on the PEDOT:PSS substrate, which was spin-coated at 2000 rpm, exhibited the lowest crystalline grain density and the highest density of pinholes.

Keywords: Spin coating, PEDOT:PSS, Nucleation and growth of perovskite.

* *Corresponding author E-mail: f.d.nayeri@mut.ac.ir*

١- مقدمه

نام پروسکایت به هر چیزی که شکل عمومی ABX_3 و همان ساختار بلورشناختی را داشته باشد اطلاق می‌شود [١]. در پروسکایت‌های هالید فلزی A کاتیون تک‌ظرفیتی آلی یا معدنی (به عنوان مثال $CH_3NH_3^+$، Cs^+)، B کاتیون معدنی (Pb^{2+} یا Sn^{2+}) و X آنیون هالید (I^-، Br^-، Cl^-) می‌باشد [٢]. این مواد از خصوصیات منحصر بفردی همچون شکاف نوار انرژی مستقیم و قابل تنظیم، ضریب جذب بالا، طول انتشار زیاد حامل‌ها، انرژی اتصال اکسایتون کم، فرآیند سنتز ساده و کم هزینه برخوردار هستند [٣-٥]. پروسکایت‌ها به دو شکل اصلی لایه چند بلوری و تک‌بلور می‌باشند. تاکنون روش‌های گوناگونی برای سنتز لایه‌های چندبلوری پروسکایت به کار رفته‌اند که لایه‌نشانی چرخشی از پرکاربردترین آن‌هاست [٦]. شایان ذکر است که در این روش، عوامل متعددی بر کیفیت لایه نهایی پروسکایت تأثیر می‌گذارند که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به ویژگی‌های بستر، شرایط محیطی، غلظت و حلال‌های پیش‌ساز، شرایط پساپردازش (مانند پردازش با ضدحلال و گرمادهی) اشاره کرد. با این وجود، لایه‌های چندبلوری عموماً دارای ناهنجاری‌های ریخت‌شناسی هستند که این موضوع عملکرد قطعه‌ی ساخته شده را تخریب می‌کند.

در ادوات نوری مبتنی بر پروسکایت، چیدمان لایه انتقال حفره (HTL) در زیر و لایه انتقال الکترون (ETL) در بالای لایه پروسکایت، موجب کاهش بازترکیب بارهای الکترون-حفره و همچنین نقص‌های سطحی می‌گردد [٧]. از آنجا که لایه پروسکایت روی لایه انتقال حفره تشکیل می‌شود، ماهیت و ویژگی‌های این لایه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این اهمیت ناشی از آن است که فرآیندهای جوانه‌زنی اولیه و رشد بلورهای پروسکایت، تحت تأثیر و کنترل خواص سطحی زیرلایه قرار دارند [٨]. PEDOT:PSS یک پلیمر رسانای متداول است که به‌طور گسترده به‌عنوان لایه انتقال حفره در ادوات نوری مبتنی بر پروسکایت مورد استفاده قرار می‌گیرد [٧، ٩-١٢]. از ویژگی‌های بارز این ماده می‌توان به قابلیت پردازش آسان، پایداری حرارتی بالا، انعطاف‌پذیری مکانیکی مطلوب، هدایت الکتریکی مناسب و شفافیت نوری بالا اشاره کرد [١٣]. همچنین، تحرک‌پذیری بالای حفره‌ها در این لایه، تفکیک و انتقال کارآمد حامل‌های نوری را تسهیل می‌نماید [٧].

مطالعات نشان داده‌اند که تخریب پروسکایت عمدتاً از مناطقی با چگالی نقص بالاتر، شامل مرزدانه‌ها و فصل‌مشترک‌های بین‌لایه‌ای با لایه‌های انتقال بار، آغاز می‌شود. دستیابی به لایه‌ای با کیفیت و پایداری مطلوب از پروسکایت - که از طریق کنترل پارامترهای ریخت‌شناسی، اندازه‌دانه، پوشش سطحی و درجه بلورینگی حاصل می‌شود - از ملزومات اساسی برای ساخت ادوات با عملکرد بالا محسوب می‌گردد [٨]. بنابراین، بهینه‌سازی ویژگی‌های لایه PEDOT:PSS به‌منظور کنترل ریخت‌شناسی لایه پروسکایت، عاملی کلیدی در بهبود عملکرد ادوات محسوب می‌شود.

تاکنون راهکارهای گوناگونی برای بهینه‌سازی لایه PEDOT:PSS ارائه شده است که همگی موجب بهبود ساختار ریخت‌شناسی لایه پروسکایت می‌گردند. ماجهی و همکاران با پردازش لایه PEDOT:PSS با استفاده از پلاسمای هوا موفق به بهبود ریخت‌شناسی لایه پروسکایت لایه‌نشانی شده گردیدند. این پردازش موجب افزایش آبدوستی سطح شده که نهایتاً به تشکیل دانه‌های با ابعاد بزرگتر در ساختار پروسکایت انجامید [١٤]. از سوی دیگر، گبرمایکل و همکاران به بررسی تأثیر فرمول‌بندی‌های مختلف تجاری PEDOT:PSS و ترکیبات آن‌ها بر ریخت-شناسی پروسکایت پرداختند. نتایج نشان داد ترکیب بهینه‌ای از دو فرمول‌بندی مختلف PEDOT:PSS می‌تواند به تشکیل دانه‌های پروسکایت با اندازه‌های بزرگتر منجر شود [٨]. در مطالعه‌ای دیگر، رضا و همکاران با به‌کارگیری روش حذف انتخابی PSS از ساختار PEDOT:PSS با استفاده از حلال‌های اتیلن گلیکول و متانول، موفق به ایجاد سطحی یکنواخت و آبگریز شدند. این اصلاح سطحی منجر به

تشکیل لایه‌ای متراکم از بلورهای پروسکایت با ابعاد بزرگتر گردید [١٥].

در این مقاله، بهینه‌سازی لایه PEDOT:PSS با تغییر در سرعت لایه‌نشانی چرخشی انجام شد، به‌طوری‌که با بهبود میزان ترشوندگی و کاهش زبری سطح، شرایط جوانه‌زنی و رشد لایه پروسکایت $MAPbI_3$ بر روی آن بهتر شد. در نتیجه، لایه پروسکایت با تراکم و پوشش‌دهی بالاتر و تعداد حفره‌های کمتری تشکیل گردید. برای این منظور، ابتدا لایه‌های PEDOT:PSS با سرعت‌های دورانی متفاوت روی بستر لایه‌نشانی شدند و سپس ریخت‌شناسی لایه‌های پروسکایت $MAPbI_3$ روی آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت.

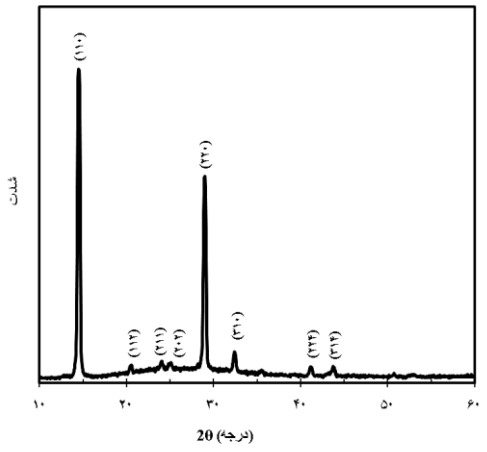
٢- روش انجام آزمایش

برای ساخت نمونه‌های $PEDOT:PSS/MAPbI_3$ ، ابتدا محلول PEDOT:PSS (با نام تجاری AI4083) با روش لایه‌نشانی چرخشی در سرعت‌های ٢٠٠٠ (نمونه ١)، ٤٠٠٠ (نمونه ٢)، ٦٠٠٠ (نمونه ٣) و ٨٠٠٠ دور بر دقیقه (نمونه ٤) روی بسترهای سیلیکونی لایه‌نشانی شد. سپس نمونه‌ها به مدت ١٥ دقیقه در دمای ١٣٠ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. ضخامت لایه‌های PEDOT:PSS لایه‌نشانی شده با سرعت‌های ٢٠٠٠، ٤٠٠٠، ٦٠٠٠ و ٨٠٠٠ دور بر دقیقه به ترتیب در حدود ٤٠، ٢٥، ١٥ و ١٠ نانومتر برآورد شده است. لایه پروسکایت نیز با روش لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای و با استفاده از ضدحلال ایجاد گردید. برای این منظور، محلول پیش‌ساز پروسکایت $MAPbI_3$ متشکل از MAI و PbI_2 با نسبت مولی ١:١ در مخلوط حلال‌های DMF و DMSO به نسبت حجمی ١:٤ تهیه شد. در حین لایه‌نشانی چرخشی این محلول روی لایه‌های PEDOT:PSS ، ضدحلال کلروبنزن قبل از رسیدن به نقطه کدری محلول پیش‌سازه پروسکایت [١٦] بر روی سطوح ریخته شد. سپس نمونه‌ها به مدت ١٠ دقیقه در دمای ١٠٠ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شدند. ضخامت این لایه نیز در حدود ٤٦٠ نانومتر اندازه‌گیری شده است.

ساختار بلوری لایه $MAPbI_3$ با دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس (مدل Ultima IV، طول موج Cu-Kα=١.٥٤٠٥٦ آنگستروم) بررسی شد. طیف جذب در ناحیه فرابنفش-مرئی با طیف‌سنج UV-Vis (مدل Hitachi U-3310) و طیف نشر با طیف‌سنج فلورسانس (مدل Varian Cary Eclipse) اندازه‌گیری گردیدند. همچنین، ریخت‌شناسی سطحی فیلم‌های PEDOT:PSS با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM، مدل 95-200E، حالت DC) و ریخت‌شناسی سطحی فیلم‌های پروسکایت روی نمونه‌های مختلف PEDOT:PSS با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، مدل TESCAN، حالت SE) و با تهیه تصاویر نمای بالا ارزیابی شدند.

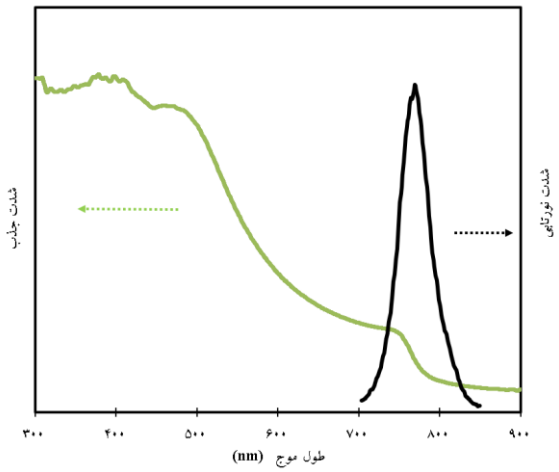
٣- بحث و بررسی

در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ارائه شده در شکل ١، پیک‌های اصلی در زوایای 2θ برابر با 14.5°، 28.9° و 32.4° به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (١١٠)، (٢٢٠) و (٣١٠) ساختار چهاروجهی $MAPbI_3$ هستند که با نتایج گزارش شده در منابع [١٧-٢٠] مطابقت دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ گونه پیکی مربوط به PbI_2 باقی‌مانده در الگوی پراش شناسایی نشد که نشان‌دهنده تشکیل فاز خالص پروسکایت با ساختار چندبلوری است.



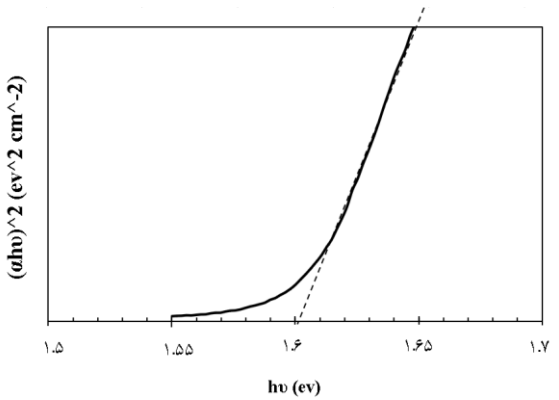
شکل ١: طیف XRD پروسکایت $MAPbI_3$ سنتز شده.

در شکل ۲، طیف‌های جذب و نورتابی (PL) لایه پروسکایت به صورت هم‌محور نمایش داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، قله طیف PL دقیقاً با لبه باند جذب منطبق است که این امر ناشی از فرآیند بازترکیب بین‌باندی الکترون–حفره در لایه $MAPbI_3$ می‌باشد [۲۰].



شکل۲: طیف جذب و نورتابی پروسکایت $MAPbI_3$ سنتز شده.

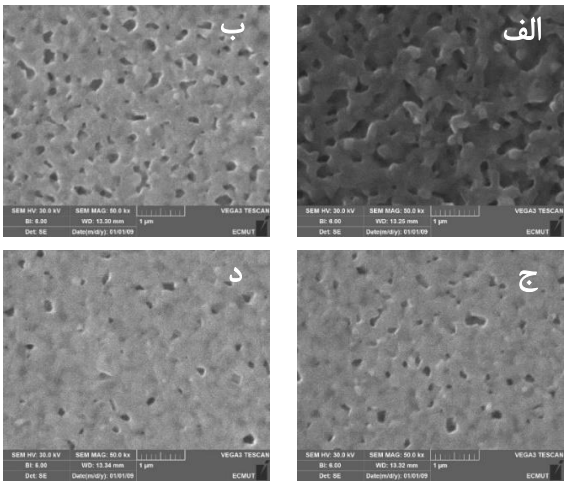
چنانچه در شکل ۳ مشاهده می‌شود، مقدار شکاف نوار انرژی محاسبه‌شده با استفاده از نمودار Tauc (برگرفته از داده‌های جذب)، ۱.٦ الکترون‌ولت به دست می‌آید که با مقادیر گزارش‌شده در مطالعات دیگر [۲۱,۲۲] همخوانی دارد.



شکل۳: نمودار Tauc پروسکایت $MAPbI_3$ سنتز شده جهت محاسبه شکاف نوار انرژی ماده.

پس از تأیید تشکیل لایه پروسکایت از طریق آنالیزهای انجام شده، ریخت‌شناسی لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر روی نمونه‌های مختلف PEDOT:PSS مورد بررسی قرار گرفت.

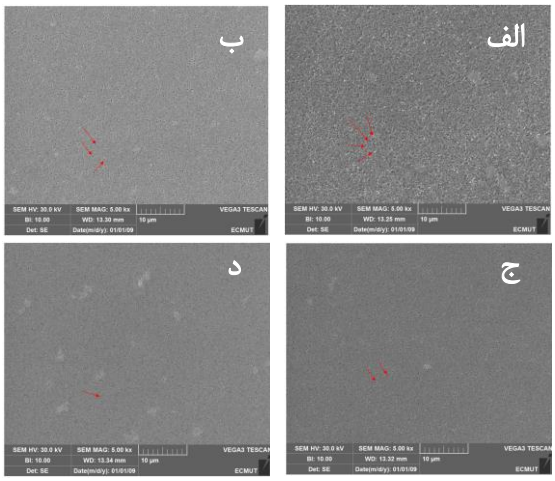
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارائه شده در شکل ٤ (الف تا د) نشان‌دهنده وجود رابطه مستقیم بین سرعت لایه‌نشانی PEDOT:PSS و ریخت‌شناسی لایه پروسکایت است. در تمامی نمونه‌ها، حضور حفره‌هایی با ابعاد مختلف قابل مشاهده بود. در نمونه ۱ (سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه)، ساختار سطحی ناهمگن با دانه‌های بلوری مجزا مشاهده شد. در نمونه ۲ (سرعت ٤۰۰۰ دور بر دقیقه)، اگرچه پیوستگی و تراکم دانه‌ها بهبود یافته بود، اما همچنان حفره‌های بزرگ در سطح وجود داشت. در نمونه ۳ (سرعت ٦۰۰۰ دور بر دقیقه)، کاهش محسوس در تعداد و ابعاد حفره‌ها دیده شد و در نمونه ٤ (سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه)، کمترین تعداد حفره و بیشترین تراکم دانه‌های بلوری مشاهده گردید. مقایسه کمی تصاویر نشان داد که با افزایش سرعت لایه‌نشانی PEDOT:PSS، میانگین اندازه دانه‌های بلوری کاهش یافته در حالی که تراکم آن‌ها به طور معناداری افزایش پیدا کرده است.



شکل٤: تصاویر SEM مربوط به لایه‌های پروسکایت با بزرگنمایی بیشتر، روی (الف) نمونه۱، (ب) نمونه۲، (ج) نمونه۳ و (د) نمونه٤.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ٥ (الف تا د)، ویژگی‌های سطحی لایه‌های پروسکایت روی نمونه‌های مختلف PEDOT:PSS را در مساحتی بزرگتر نمایش می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه با سرعت

۲۰۰۰ دور بر دقیقه پوشش سطحی ناقص است و بخش‌هایی از سطح بدون پوشش باقی مانده، در حالی که در نمونه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه، سطح کاملاً پوشیده شده است. مقایسه این تصاویر به وضوح نشان می‌دهد که با افزایش سرعت لایه‌نشانی PEDOT:PSS، کیفیت پوشش سطحی لایه پروسکایت به طور چشمگیری بهبود می‌یابد. این بهبود احتمالاً به دلیل کاهش ناهمواری‌های سطح بستر و یکنواخت‌تر شدن رشد و جوانه‌زنی بلورهای پروسکایت روی بسترهای ایجاد شده در سرعت‌های بالاتر است. در ادامه مقاله، این مشاهدات به تفصیل بررسی و تحلیل خواهند شد.



شکل۵: تصاویر SEM مربوط به لایه‌های پروسکایت با بزرگنمایی کمتر، روی (الف) نمونه۱، (ب) نمونه۲، (ج) نمونه۳ و (د) نمونه٤. (فلش‌های قرمز رنگ تراکم سوراخ‌های سوزنی شکل را در ناحیه کوچکی از تصویر نشان می‌دهند که نشان از عدم پوشش‌دهی کامل سطح است.)

در روش لایه‌نشانی چرخشی، اگر میزان تبخیر حلال مشخص باشد، می‌توان ضخامت لایه نازک ایجاد شده را به طور نظری و با استفاده از محاسبات پیچیده برآورد کرد. با این حال، برای محاسبه تقریبی ضخامت می‌توان از روش ساده‌شده دو مرحله‌ای استفاده نمود. در مرحله اول که همزمان با چرخش است، فرض بر این است که نازک شدن لایه تنها در اثر پخش شدن محلول به سمت بیرون (سرریز شعاعی) رخ می‌دهد و اثر تبخیر حلال در این مرحله نادیده گرفته می‌شود. بر این اساس، غلظت محلول در طول فرآیند چرخش ثابت در نظر گرفته می‌شود. در مرحله دوم که مرحله خشک شدن است، نازک شدن لایه تنها ناشی از تبخیر حلال در اثر حرارت یا شرایط محیطی است. در این مدل ساده‌شده، مقدار بسیار اندکی از حلال ممکن است به صورت رطوبت در لایه نهایی باقی بماند که معمولاً در محاسبات در نظر گرفته نمی‌شود.

این روش تقریبی اگرچه ساده‌سازی شده است، اما برای برآورد اولیه ضخامت لایه‌های نازک در بسیاری از کاربردهای عملی کفایت می‌کند. با در نظر گرفتن فرضیات مذکور و با حل معادلات پیوستگی و تکانه در دستگاه مختصات استوانه‌ای (تنها در راستای شعاعی)، رابطه ریاضی زیر برای محاسبه تغییرات ضخامت لایه در مرحله اول لایه‌نشانی چرخشی حاصل می‌شود:

$$\frac{\partial h}{dt} = -\frac{\omega^2}{3\upsilon}\left(\frac{1}{r}\right)\frac{\partial(h^3 r^2)}{\partial r} \qquad (۱)$$

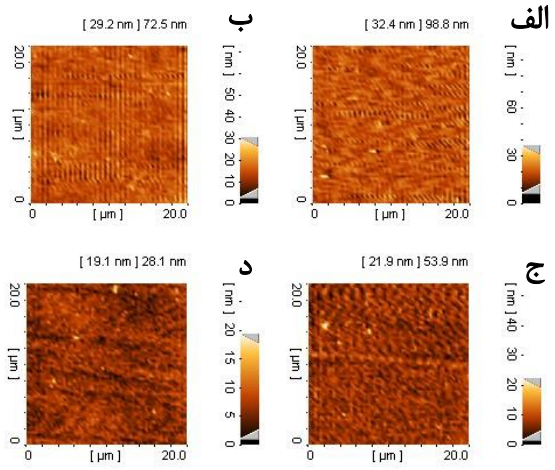
که در آن r شعاع دیسک یا فیلم، ω سرعت زاویه‌ای (سرعت چرخش)، h ضخامت یا ارتفاع فیلم و υ گرانروی جنبشی محلول است. در معادله (۱)، می‌توان با اطمینان فرض کرد که ضخامت لایه نازک (h) مستقل از فاصله شعاعی (r) است. با ساده‌سازی این معادله به کمک این فرض و حل آن می‌توان نشان داد که مقدار ضخامت فیلم تر (h_w) تقریباً مستقل از ضخامت اولیه فیلم (قبل از شروع چرخش) است و به صورت زیر بدست می‌آید:

$$h_w = \left(\frac{3\upsilon}{4t}\right)^{0.5}\omega^{-1} \qquad (۲)$$

که در آن t زمان چرخش است. ضخامت فیلم جامد نهایی نیز با موازنه جرم فیلم تر (حاوی حلال و حل‌شونده) تعیین می‌شود [۲۳]. بنابراین، با ثابت بودن گرانروی محلول و زمان چرخش، افزایش سرعت چرخش موجب کاهش ضخامت لایه نهایی می‌شود. در واقع، با افزایش سرعت در لایه‌نشانی چرخشی، نیروی گریز از مرکز تقویت شده و لایه‌ای نازک‌تر با توزیع یکنواخت‌تر روی زیرلایه تشکیل می‌گردد. این پدیده منجر به کاهش تجمعات موضعی، کاهش زبری سطح و بهبود ریخت‌شناسی لایه نهایی می‌شود. با این حال، کاهش

بیش از حد ضخامت در سرعت‌های بسیار بالا می‌تواند باعث پوشش‌دهی ناقص سطح و افت عملکرد لایه گردد. بر این اساس، حداکثر سرعت بهینه برای لایه‌نشانی PEDOT:PSSدر این پژوهش ٨٠٠٠ دور در دقیقه انتخاب شده است. اگرچه به نظر نمی‌رسد تغییرات ریخت-شناسی سطح پروسکایت مستقیماً به تغییر ضخامت لایه PEDOT:PSS مرتبط باشد، اما باید توجه داشت که ضخامت این لایه در تعیین خواص نوری لایه انتقال‌دهنده حفره (HTL) و کارایی آن در انتقال بار و در نتیجه عملکرد نهایی قطعه، نقش تعیین‌کننده‌ای دارد.

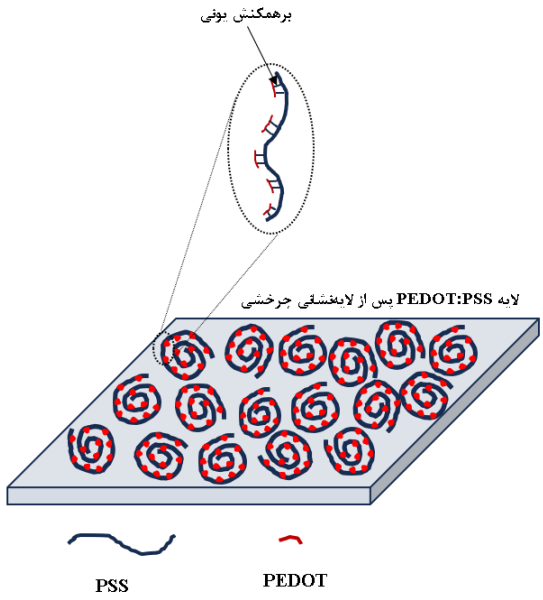
شکل ٦ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) فیلم‌های PEDOT:PSS لایه‌نشانی شده با سرعت‌های مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر زبری سطح برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده با سرعت‌های ٢٠٠٠، ٤٠٠٠، ٦٠٠٠ و ٨٠٠٠ دور بر دقیقه به ترتیب برابر با ٣.٩٥، ٣.٨٤، ٣.٥٣ و ٢.١٠ نانومتر است. بنابراین با افزایش سرعت لایه‌نشانی PEDOT:PSS، زبری سطح کاهش یافته است.



شکل٦: تصاویر AFM مربوط به (الف) نمونه١، (ب) نمونه٢، (ج) نمونه٣ و (د) نمونه٤.

از سوی دیگر، همانطور که در شکل ٧ مشاهده می‌شود، PEDOT:PSS یک سوسپانسیون آبی متشکل از ذرات کلوئیدی است که در آن بخش PEDOT آبگریز و زنجیره‌های PSS آبدوست هستند. به دلیل تفاوت در چگالی و ساختار این دو جزء و رفتار متفاوت آن‌ها نسبت به آب، نیروهای گریز از مرکز اعمال شده در فرآیند لایه‌نشانی چرخشی موجب جدایش فازی می‌شوند. در این فرآیند الیگومرهای آبگریز PEDOT به سمت پایین لایه حرکت کرده و فاز غلیظ‌تری تشکیل می‌دهند. زنجیره‌های آبدوست PSS نیز به فاز آبی در بخش بالایی لایه جذب می‌شوند. با افزایش سرعت لایه‌نشانی و تشدید نیروی گریز از مرکز، این جدایش فازی شدت می‌یابد. در نتیجه سطح لایه PEDOT:PSS به دلیل تجمع فاز غنی از PSS در بخش فوقانی، صاف‌تر می‌شود و ترشوندگی سطح بهبود می‌یابد [٢٣].

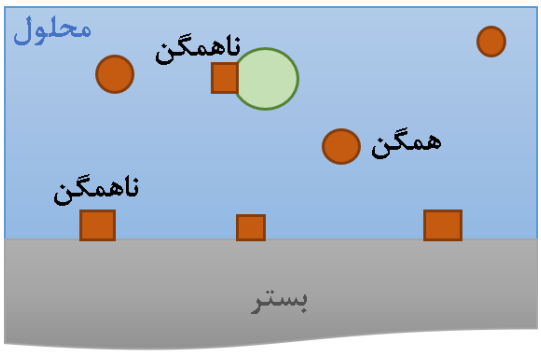
بر این اساس، نمونه لایه‌نشانی شده با سرعت ٢٠٠٠ دور در دقیقه ترشوندگی کمتر و زبری سطح بیشتری دارد، در حالی که با افزایش سرعت به ترتیب در نمونه‌های ٤٠٠٠، ٦٠٠٠ و ٨٠٠٠ دور در دقیقه، ترشوندگی سطوح افزایش و زبری آن‌ها کاهش می‌یابد.



شکل٧: طرحواره شکل‌گیری لایه PEDOT:PSS روی بستر.

جوانه‌زنی و رشد بلور دو مرحله حیاتی در ساخت لایه‌های پروسکایت با روش پردازش محلولی محسوب می‌شوند [٢٤]. در این فرآیند، هسته‌هایی که در حجم محلول پیش‌ساز تشکیل می‌شوند به عنوان جوانه‌زنی همگن شناخته می‌شوند، در حالی که هسته‌های ایجاد شده در سطح مشترک

بستر/محلول پیش‌ساز، جوانه‌زنی ناهمگن نامیده می‌شوند [٢٥]. شکل ٨ به خوبی تفاوت بین این دو سازوکار جوانه‌زنی را در فرآیند تشکیل لایه پروسکایت طی روش لایه‌نشانی چرخشی تک‌مرحله‌ای نشان می‌دهد. در این روش، کنترل دقیق شرایط جوانه‌زنی نقش تعیین‌کننده‌ای در کیفیت نهایی لایه پروسکایت دارد و بهینه‌سازی بستر یکی از راهکارهای کنترل جوانه‌زنی است.



شکل٨: جوانه‌زنی همگن و ناهمگن در طول شکل‌گیری لایه پروسکایت در فصل مشترک بستر و محلول پیش‌ساز.

انرژی آزاد گیبس (ΔG) به عنوان یک پارامتر ترمودینامیکی کلیدی در فرآیند جوانه‌زنی نقش تعیین‌کننده‌ای ایفا می‌کند. در مورد جوانه‌زنی همگن، انرژی آزاد کل سیستم (ΔG_{hom}) از دو جزء اصلی تشکیل شده است: انرژی آزاد حجمی (ΔG_{V}) که مربوط به تغییر فاز توده‌ای است و انرژی آزاد سطحی (γ) که ناشی از تشکیل فصل مشترک جدید می‌باشد. این رابطه را می‌توان به صورت زیر بیان کرد، که در آن r شعاع هسته تشکیل‌شده است.

$$\Delta G_{\text{hom}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{\text{V}} + 4\pi r^2 \gamma \qquad (٣)$$

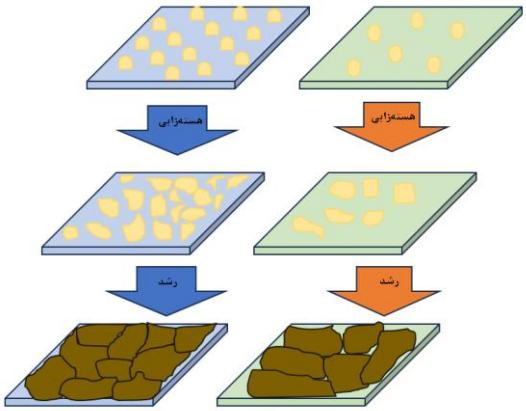
در شرایط دمایی ثابت، مقادیر ΔG_{V} و γ ثابت فرض می‌شوند، در نتیجه ΔG_{hom} تابعی از شعاع هسته (r) خواهد بود. برای حالت کلی‌تر، معادله انرژی آزاد برای هر دو نوع جوانه‌زنی همگن و ناهمگن را می‌توان به شکل رابطه ٤ نوشت، که در آن θ زاویه تماس بین هسته و بستر بوده و تابع $f(\theta)$ اثر زاویه تماس را در نظر می‌گیرد.

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}} f(\theta) \qquad (٤)$$

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \qquad (٥)$$

این روابط به وضوح نشان می‌دهند که ترشوندگی بستر از طریق کاهش سد انرژی فعالسازی (با کاهش زاویه تماس θ)، تأثیر مستقیمی بر تسهیل فرآیند جوانه‌زنی پروسکایت دارد [٢٦،٢٧]. در واقع، با بهبود ترشوندگی، انرژی لازم برای تشکیل هسته‌های بحرانی کاهش یافته و در نتیجه چگالی جوانه‌زنی افزایش می‌یابد که این امر منجر به تشکیل لایه‌ای یکنواخت‌تر با ریخت‌شناسی بهبودیافته می‌شود. با افزایش سرعت لایه‌نشانی PEDOT:PSS، انرژی آزاد گیبس مورد نیاز برای جوانه‌زنی ناهمگن پروسکایت کاهش می‌یابد. این پدیده دو اثر مهم دارد: اولاً فرآیند جوانه‌زنی در پروسکایت تسهیل می‌شود و ثانیاً چگالی جوانه‌زنی در این لایه افزایش می‌یابد که در نهایت منجر به تشکیل لایه‌ای متراکم‌تر با دانه‌های بلوری ریزتر می‌گردد [٢٨]. این سازوکار به خوبی توضیح‌دهنده مشاهده پوشش سطحی بهتر و کاهش تعداد حفره‌ها در نمونه‌های با سرعت لایه‌نشانی بالاتر است.

بنابراین، بهبود ویژگی‌های سطحی (مانند افزایش پوشش‌دهی سطح، تراکم بالاتر دانه‌های بلوری و کاهش حفره‌های سطحی) در پروسکایت نمونه ٤ (سرعت ٨٠٠٠ دور بر دقیقه) را می‌توان ناشی از افزایش ترشوندگی PEDOT:PSS به عنوان بستر در این نمونه دانست.



شکل۹: سازوکارهای رشد دانه‌های بلوری پروسکایت روی زیرلایه‌ها با خواص ترشوندگی متفاوت.

از سوی دیگر، در نمونه ۱، دانه‌های بلوری با ابعاد بزرگتر تشکیل می‌شوند که این امر مطابق با شکل ۹، ناشی از کاهش مکان‌های جوانه‌زنی در اثر ترشوندگی ضعیف بستر است. این شرایط منجر به توزیع نامناسب دانه‌ها و ایجاد حفره‌های بیشتر در ساختار پروسکایت می‌شود [۹,۲۸]. در واقع، ترشوندگی بهینه سطح بستر PEDOT:PSS با کنترل دقیق سرعت لایه‌نشانی، عاملی کلیدی در دستیابی به ریخت‌شناسی مطلوب لایه پروسکایت محسوب می‌شود.

٤- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نمونه‌های PEDOT:PSS/$MAPbI_3$ با تغییر سرعت دوران در لایه‌نشانی فیلم PEDOT:PSS ساخته شدند. با توجه به تغییر خصوصیات سطح فیلم PEDOT:PSS با تغییر سرعت دوران لایه‌نشانی، ریخت‌شناسی سطح پروسکایت متأثر از این تغییرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که با افزایش سرعت لایه‌نشانی PEDOT:PSS از ۲۰۰۰ به ۸۰۰۰ دور بر دقیقه، میزان زبری سطح کاهش یافته است. این کاهش زبری و به تبع آن افزایش ترشوندگی سطح PEDOT:PSS منجر به افزایش تراکم جوانه‌زنی در لایه پروسکایت گردید که در نتیجه کیفیت پوشش سطحی لایه پروسکایت به طور چشمگیری بهبود یافت. به طور مشخص، نمونه ساخته شده بر روی بستر PEDOT:PSS با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه دارای تراکم بیشتر دانه‌های بلوری، کاهش قابل توجه تعداد حفره‌های سطحی، توزیع یکنواخت‌تر دانه‌ها و پوشش کامل‌تر سطح زیرلایه می‌باشد. این مشاهدات به وضوح نشان می‌دهد که کنترل پارامترهای لایه‌نشانی بستر PEDOT:PSS می‌تواند به عنوان یک راهکار مؤثر برای دستیابی به لایه‌های پروسکایت با کیفیت مطلوب مورد استفاده قرار گیرد.

٥- منابع

[1] Abdul E, Assirey R. Perovskite synthesis , properties and their related biochemical and industrial application. Saudi Pharm J. 27(2019)817–29.

[2] Wang H, Sun Y, Chen J, Wang F, Han R, Zhang C, et al. A Review of Perovskite-Based Photodetectors and Their Applications. Nanomaterials. 12(2022).

[3] Tewari N, Lam D, Li CHA, Halpert JE. Recent advancements in batteries and photo-batteries using metal halide perovskites. APL Mater. 10(2022)1–14.

[4] Liu C, Cheng YB, Ge Z. Understanding of perovskite crystal growth and film formation in scalable deposition processes. Chem Soc Rev. 49(2020)1653–87.

[5] Yin ZY, Chen Y, Zhang YY, Yuan Y, Yang Q, Zhong YN, et al. Probing into Reverse Bias Dark Current in Perovskite Photodiodes: Critical Role of Surface Defects. Adv Funct Mater. 33(2023)1–8.

[6] Soultati A, Tountas M, Armadorou KK, Yusoff AR bin M, Vasilopoulou M, Nazeeruddin MK. Synthetic approaches for perovskite thin films and single-crystals. Energy Adv. 2(2023)1075–115.

[7] Ma Z, Zhang Y, Li T, Tang X, Zhao H, Li J, et al. High - performance self - powered perovskite photodetector for visible light communication. Appl Phys A. (2020)1–8.

[8] Gebremichael ZT, Ugokwe C, Alam S, Stumpf S, Diegel M, Schubert S, et al. How varying surface wettability of di ff erent PEDOT : PSS formulations and their mixtures a ff ects perovskite crystallization

time on the photodetection performance of silicon/MAPbI3 heterojunction. Optik 339 (2025) 172537

[17] Peng H, Lan C, Chen S, Fan P, Liang G, Lan H. N,N-dimethylformamide vapor effect on microstructural and optical properties of CH3NH3PbI3 film during solvent annealing. Surf Coatings Technol .359(2019)162–8.

[18] Halder A, Chulliyil R, Subbiah AS, Khan T, Chattoraj S, Chowdhury A, et al. Pseudohalide (SCN –)-Doped MAPbI 3 Perovskites: A Few Surprises. J Phys Chem Lett. 6(2015)3483–9.

[19] Chen LC, Weng CY. Optoelectronic Properties of MAPbI3 Perovskite/Titanium Dioxide Heterostructures on Porous Silicon Substrates for Cyan Sensor Applications. Nanoscale Res Lett. 10(2015)404.

[20] Lu G, Zhu W, He F, Chen D, Zhang C, Hao Y. Enhanced sensitivity of grain sizes to precursor stoichiometry enables high-quality CH 3 NH 3 PbI 3 films for efficient perovskite solar cells. Mater Lett. 250(2019)88–91.

[21] Tao S, Schmidt I, Brocks G, Jiang J, Tranca I, Meerholz K, et al. Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. Nat Commun. 10(2019).

[22] Ahmadi SS, Aghda SAH. Studying of the Properties of MAPbI3 and MASnI3 in the Efficiency and Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. J Nanostructures. 13(2023)315–24.

[23] Zabihi F, Xie Y, Gao S, Eslamian M. Morphology, conductivity, and wetting characteristics of PEDOT:PSS thin films deposited by spin and spray coating. Appl Surf Sci. 338(2015)163–77.

[24] Zhang X, Fei C, Shen L, Baral P, Vijayaraghavan SN, Yan F, et al. Manipulating Nucleation and Crystal Growth of Inorganic Perovskite Solar Cells. ACS Appl Mater Interfaces. 15(2023)38522–9.

[25] Dunlap-Shohl WA, Zhou Y, Padture NP, Mitzi DB. Synthetic Approaches for Halide and the e ffi ciency of inverted perovskite solar cells. RSC Adv. 12(2022)593–604.

[9] Bi C, Wang Q, Shao Y, Yuan Y, Xiao Z, Huang J. Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells. Nat Commun.(2015)1–7.

[10] Lai W, Ge C, Yuan H, Dong Q, Yang D, Fang Y. NIR Light Driven Terahertz Wave Modulator with a Large Modulation Depth Based on a Silicon-PEDOT : PSS-Perovskite Hybrid System. Adv Mater Technol. 1901090(2020)1–7.

[11] Pino F, Zarazúa I, Alatorre-Ordaz A, Martínez-Rodríguez G, Cabellos JL, López-Luke T. Experimental Parameters Effect on the ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3/PCBM/Ag Inverted Organic Perovskite Photovoltaic Solar Cell Efficiency. J Electron Mater. 52(2023)5834–42.

[12] Bruijnaers BJ, Schiepers E, Weijtens CHL, Meskers SCJ. The e ff ect of oxygen on the e ffi ciency of planar p – i – n metal halide perovskite solar cells with a PEDOT : PSS hole transport layer. J Mater Chem A. (2018).

[13] Hu L, Li M, Yang K, Xiong Z, Yang B, Wang M, Tang X, Zang Z, Liu X, Li B XZ. PEDOT:PSS Monolayers to Enhance Hole Extraction and Stability of Perovskite Solar Cells. J Mater Chem A. 6(2018)16583–9.

[14] Tanushree Majhi, M Sridevi, Sanyam Jain, Avritti Srivastava, Mahesh Kumar, Sanjay K. Srivastava and RKS. Insight into Controlled Surface Passivation of PEDOT:PSS for Defect Density Modulation and Efficient Charge Transport for Perovskite Solar Cells. ACS Appl Energy Mater. 6(2023)8695−8706.

[15] Reza KM, Gurung A, Bahrami B, Mabrouk S, Elbohy H, Pathak R, et al. Tailored PEDOT:PSS hole transport layer for higher performance in perovskite solar cells: Enhancement of electrical and optical properties with improved morphology. J Energy Chem. 44(2020)41–50.

[16] PourMohammadi Z, Dehghan Nayeri F, Azimirad R. Effect of antisolvent dripping

Perovskite Thin Films. Chem Rev. 119(2019)3193–295.

[26] Fang Z, Yan N, Liu S. Modulating preferred crystal orientation for efficient and stable perovskite solar cells—From progress to perspectives. InfoMat. 4(2022)1–37.

[27] Liu, N., Zhang, G., Wei, M. et al. Particle decoration enables solution-processed perovskite integration with fully-textured silicon for efficient tandem solar cells. Nat Commun 16(2025)9435.

[28] Pylnev M, Barbisan AM, Wei TC. Effect of wettability of substrate on metal halide perovskite growth. Appl Surf Sci. 541(2021)148559.