

# 基於二維與準二維鈣鈦礦原子級薄片之光電磁特性與光電自旋元件

計劃主持人：趙宇強 國立臺灣師範大學物理學系

有別於 Chemical vapor deposition (CVD) 本研究團隊已經開發出一種嶄新方法為特別的溶液製程 (Solution Process)，可以快速且均勻的製備 PbI<sub>2</sub>、PbBr<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub> 薄片 (如圖 1 所示)。以 PbI<sub>2</sub> 為例，藉由調整 PbI<sub>2</sub> 濃度、溶液溫度、以及特殊的條件等等去控制薄片的均勻度與厚度。藉由改變製程參數，可以得到不同厚度與面積以及均勻度的鈣鈦礦薄片，目前 PbI<sub>2</sub> 最薄可以得到的厚度約在 1.5~2 nm 之間。

透過 AFM 的量測，我們將先得到各種厚度的 PbI<sub>2</sub> flakes，再以 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (或是 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br、PEAI、等) 來處理 PbI<sub>2</sub> flakes。以 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 來處理 PbI<sub>2</sub> flakes，將會得到三維 MAPbI<sub>3</sub> flakes。若以 PEA 來處理，可以得到二維或準二維的鈣鈦礦材料。

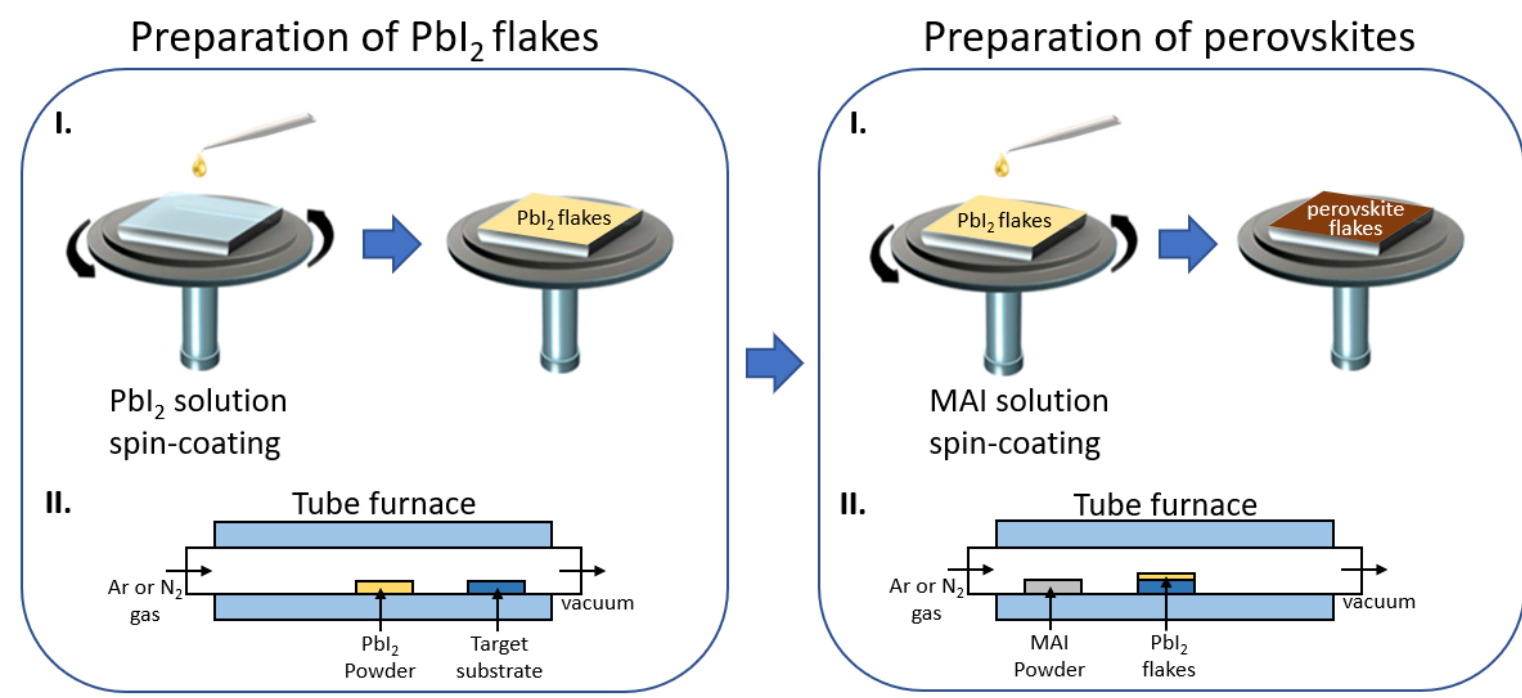


圖 1 製備二維與準二維含鉛或無鉛之鈣鈦礦原子級薄片之流程與方法

## Transformation

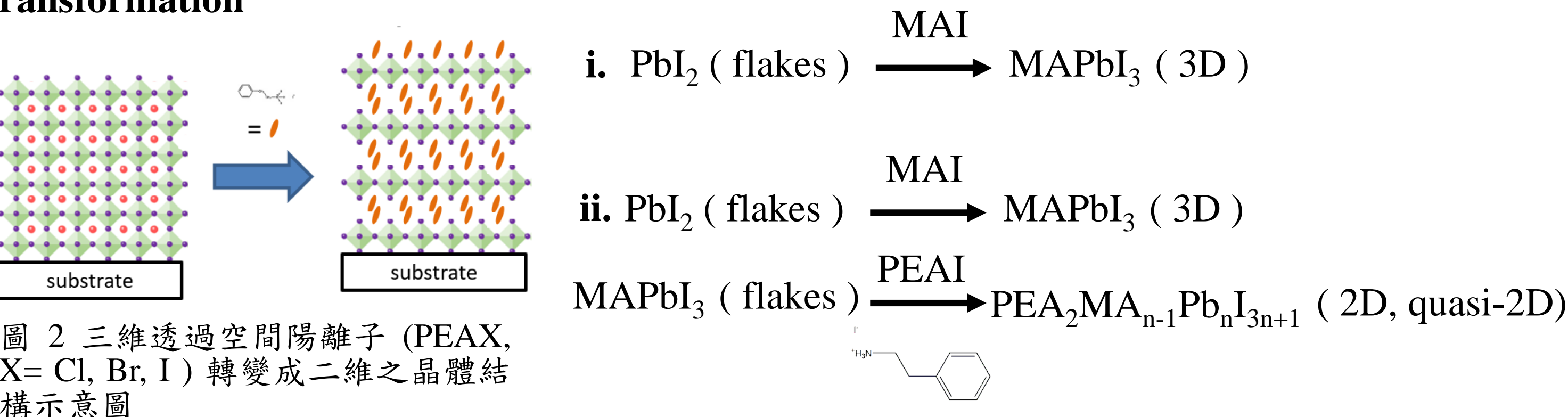


圖 2 三維透過空間陽離子 (PEAX, X= Cl, Br, I) 轉變成二維之晶體結構示意圖

透過特殊製程可快速且均勻的製備 PbI<sub>2</sub>、PbBr<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub> 薄片。以 PbI<sub>2</sub> 為例，其高度輪廓之 AFM 量測結果為圖 3(a) 所示，藉由調整 PbI<sub>2</sub> 濃度、製程溫度以及溶液溫度，可以得到適當且均勻的鈣鈦礦薄片 (圖 3(b))。目前 PbI<sub>2</sub> 最薄可以得到的厚度約在 1.5~2 nm 之間，平均約落在 5~6 nm，寬度約 10 μm 上下 (如圖 3(e))。再經過與較小陽離子如：CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 或 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br 進行處理，又或是使用 CVD 蒸氣的方式，可以在短時間內得到鈣鈦礦薄片，例如 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 就可以用此法得到。再透過如 PEA 的有機長鏈 (空間陽離子) 進行特殊的製程手法進行陽離子交換即可獲得二維鈣鈦礦薄片 (PEA<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>，面積則落在 12~15 μm 之間。(其反應式如上述 i. 與 ii. 所示。)

透過 AFM 量測，本研究團隊可獲得均勻且不同厚度之 PbI<sub>2</sub> 薄片。圖 3(c) 為 6 nm 的 PbI<sub>2</sub> 薄片，透過上述 i. 與 ii. 之反應成為如圖 3(d) 二維鈣鈦礦薄片 (PEA<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>，此鈣鈦礦薄片並透過 PL 量測峰值為 515 nm。綜上所述，藉由控制不同厚度的 PbI<sub>2</sub> 薄片以及有機、有機長鏈陽離子隻轉換，可獲得不同層數 n 的二維鈣鈦礦薄片。其示意圖以及光激發螢光光譜之結果如圖 4 所示。

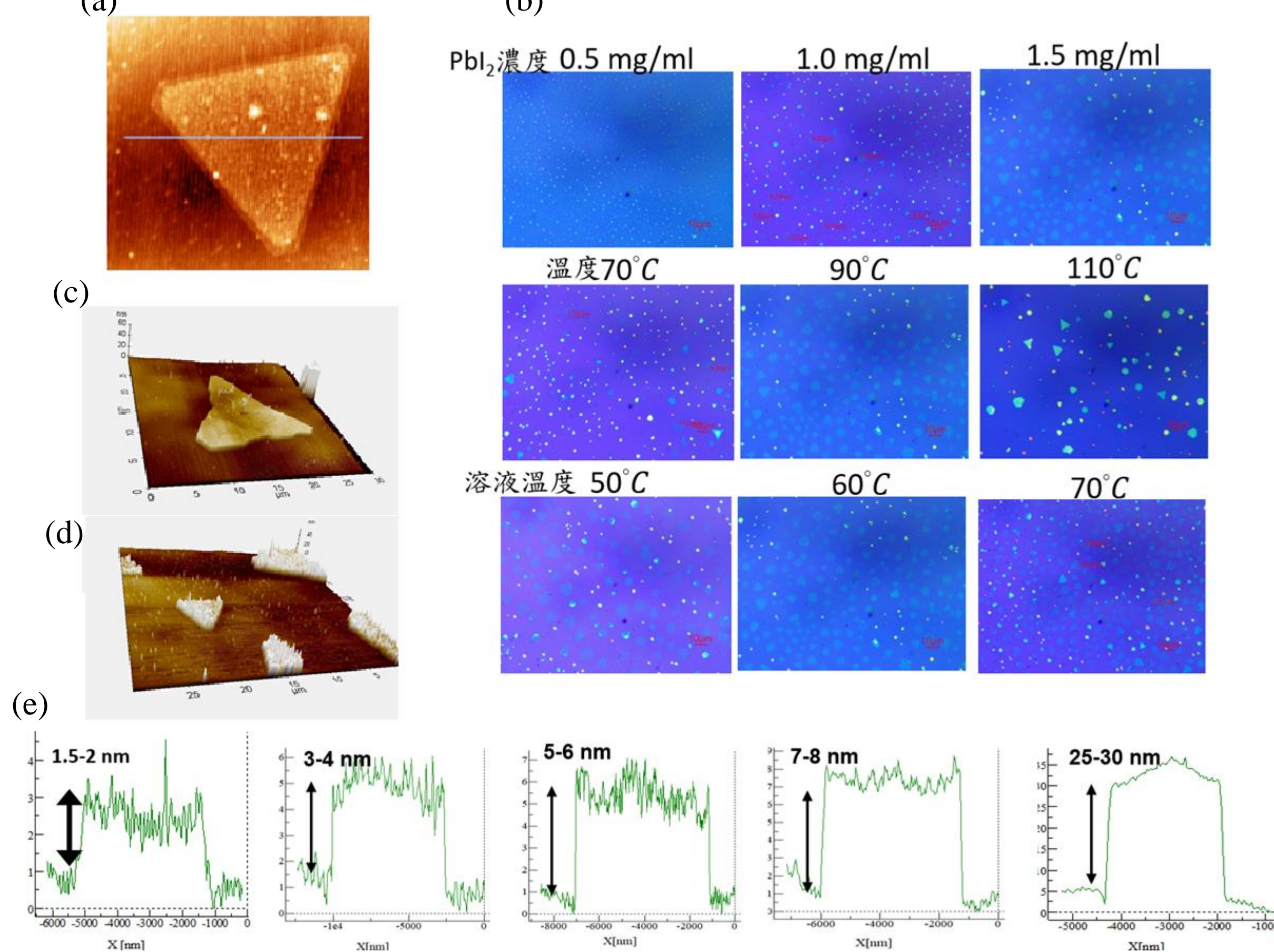


圖 3 (a) 厚度為 1.5-2 nm 三角形 PbI<sub>2</sub> 薄片之 AFM 與高度輪廓 (b) PbI<sub>2</sub> 薄片透過不同製程之光學顯微鏡影像 (c) PbI<sub>2</sub> 薄片與 (d) PbI<sub>2</sub> 薄片與 MAI 和 PEA 處理後之 AFM 高度輪廓圖 (e) 各種 PbI<sub>2</sub> 厚度薄片之 AFM 量測結果。

## Controlling of n value

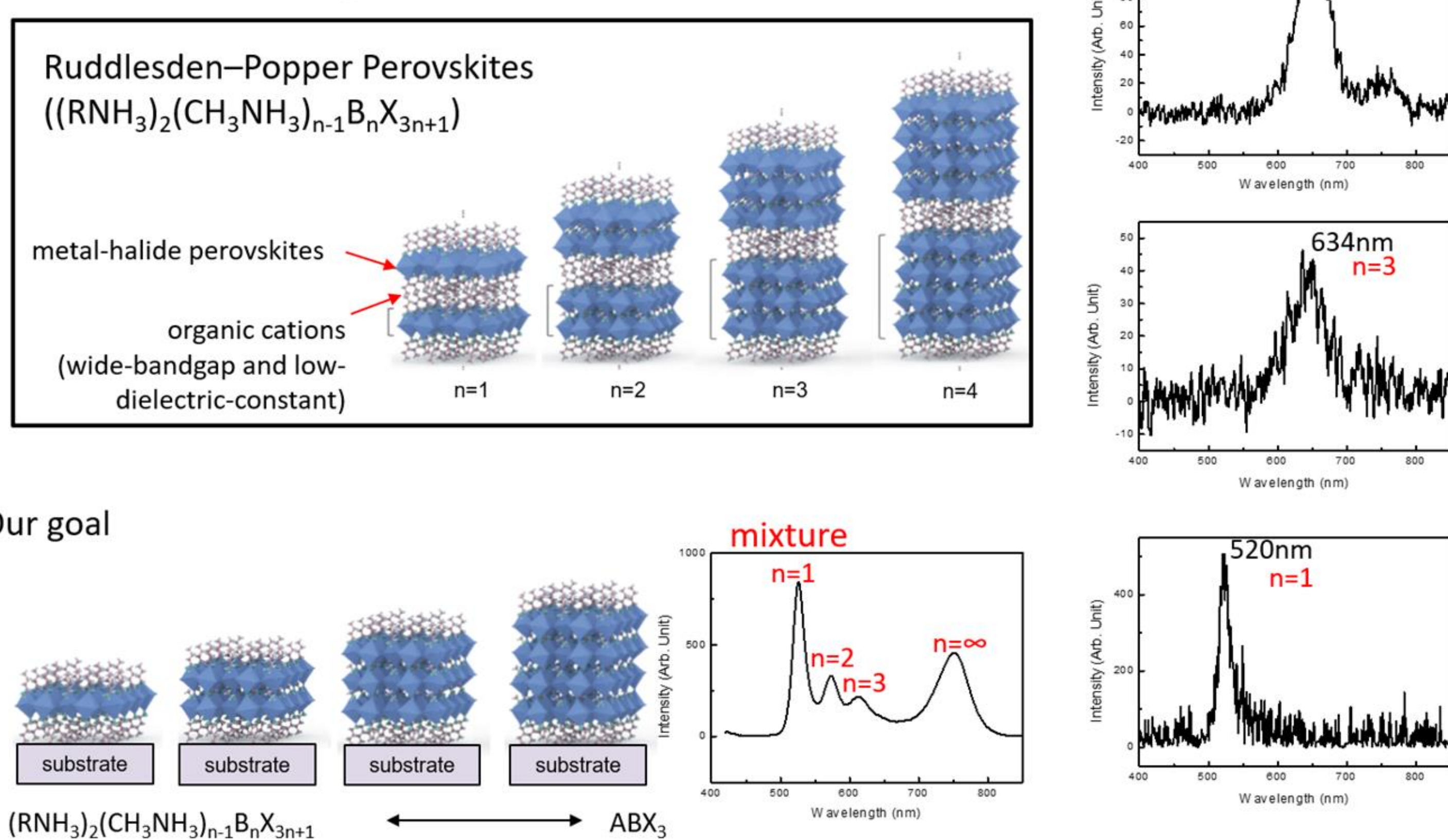


圖 4 控制 n 值的方式與相對應的 PL 量測結果

PbI<sub>2</sub>、MAPbI<sub>3</sub> 和 PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄片 X 光繞射圖譜結果如圖 5(a) 所示。PbI<sub>2</sub> 薄片主要的繞射角度分別為 12.7°、25.5° 和 38.6°。然而 MAPbI<sub>3</sub> (110) 與 (220) 繞射峰值為 14.2° 與 28.1°，從量測結果中得知，其 MAPbI<sub>3</sub> 薄片衰退為 PbI<sub>2</sub> 與 MAI，因此繞射峰 PbI<sub>2</sub> (12.7°) 與 MAI (38.6°)。

PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (n=1)，主要在 (002)、(0012) 和 (0014) 位置出現明顯的峰值，而在中間區域 (004) 到 (0010) 的峰值相對較弱。PbI<sub>2</sub>、MAPbI<sub>3</sub> 和 PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄片透過量測 micro-Raman，其圖譜結果如圖 5(b, c) 所示。三個拉曼位移 (Raman shift) 峰值分別位於 95 cm<sup>-1</sup>、110 cm<sup>-1</sup> 和 169 cm<sup>-1</sup>。因為 I-Pb-I 的振動模式，所以可以看到出平面的振動模式 (95 cm<sup>-1</sup>) 強度相較於平面內的振動模式 (110 cm<sup>-1</sup>) 還強，但是當轉換成 MAPbI<sub>3</sub> 後可以發現，平面內的振動模式強度大於出平面內的振動模式，因為在轉換前出平面的方向是由凡德瓦力所連接，而在轉換後則是由 MA 陽離子以氫鍵連接著出平面的方向，因此降低了出平面方向的振動。而二維鈣鈦礦薄片 PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 的拉曼光譜強度遠大於 PbI<sub>2</sub> 與 MAPbI<sub>3</sub> 之結果，因此獨立表示。

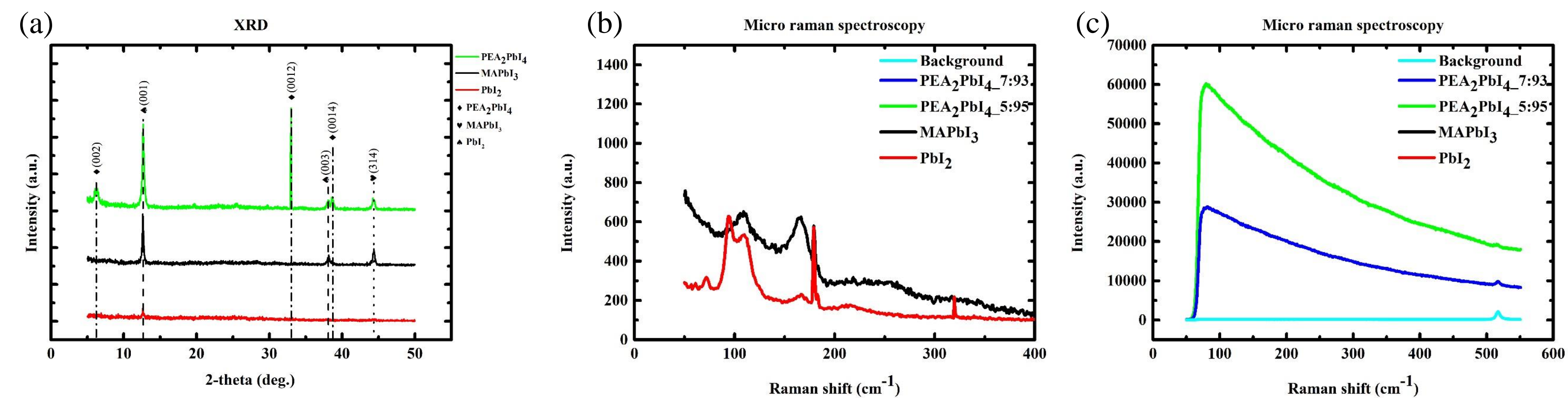


圖 5 (a) MAPbI<sub>3</sub> 與 PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄片之 X 光繞射譜比較、(b) PbI<sub>2</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> 的比較、(c) 兩種 PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 與背景值的比較

如圖 6 所示，本研究團隊透過各種方法製備鈣鈦礦薄片之上電極：以 Grid-Mask (圖 6(a))、以 Line-Mask (圖 6(d))、Interdigital Mask (圖 6(b))、黃光微影 (圖 6(c))。當兩個電極之間跨接有一個電極材料時就可以對材料進行量測。並使用如圖 5(e) 以及 (f) 做為元件結構製備光偵測器以及電晶體之電子元件

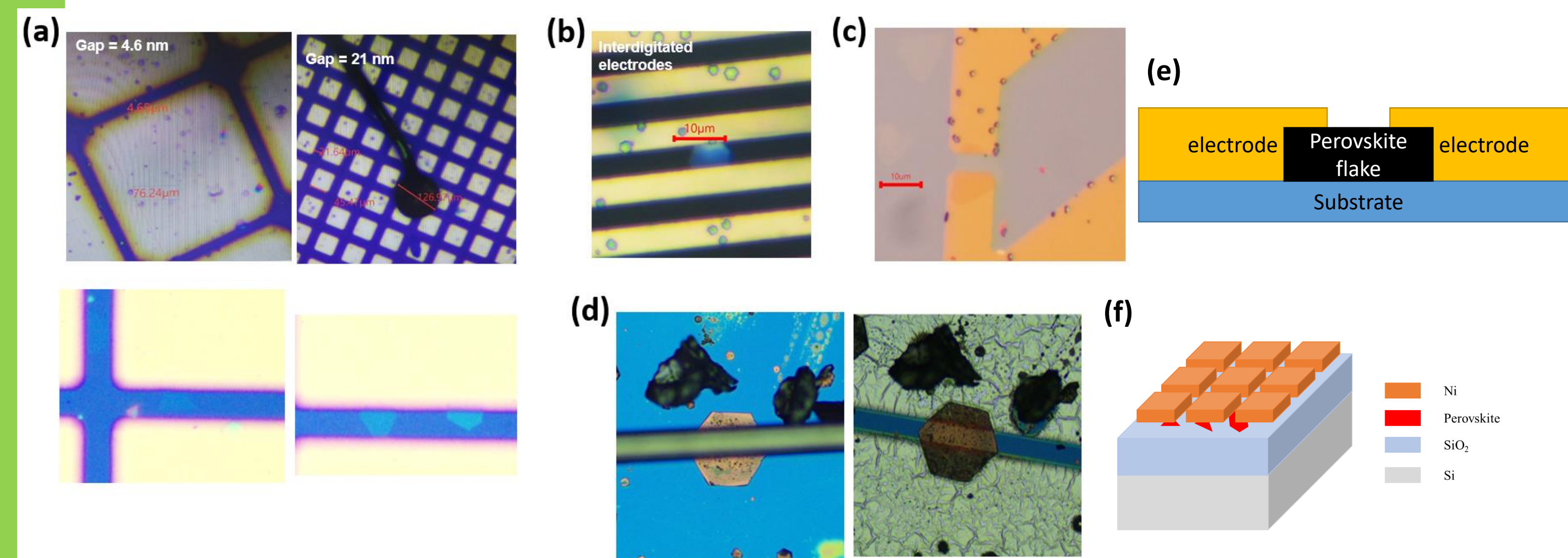


圖 6 電極製備以及光偵測器與電晶體之元件結構示意圖。

如圖 7 所示，為 PD 之元件特性。元件 A：以 PbI<sub>2</sub> flake 為主動層，元件 B：以 MAPbI<sub>3</sub> flake 為主動層，元件 C：以 PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 為主動層。其電特性如表 1。

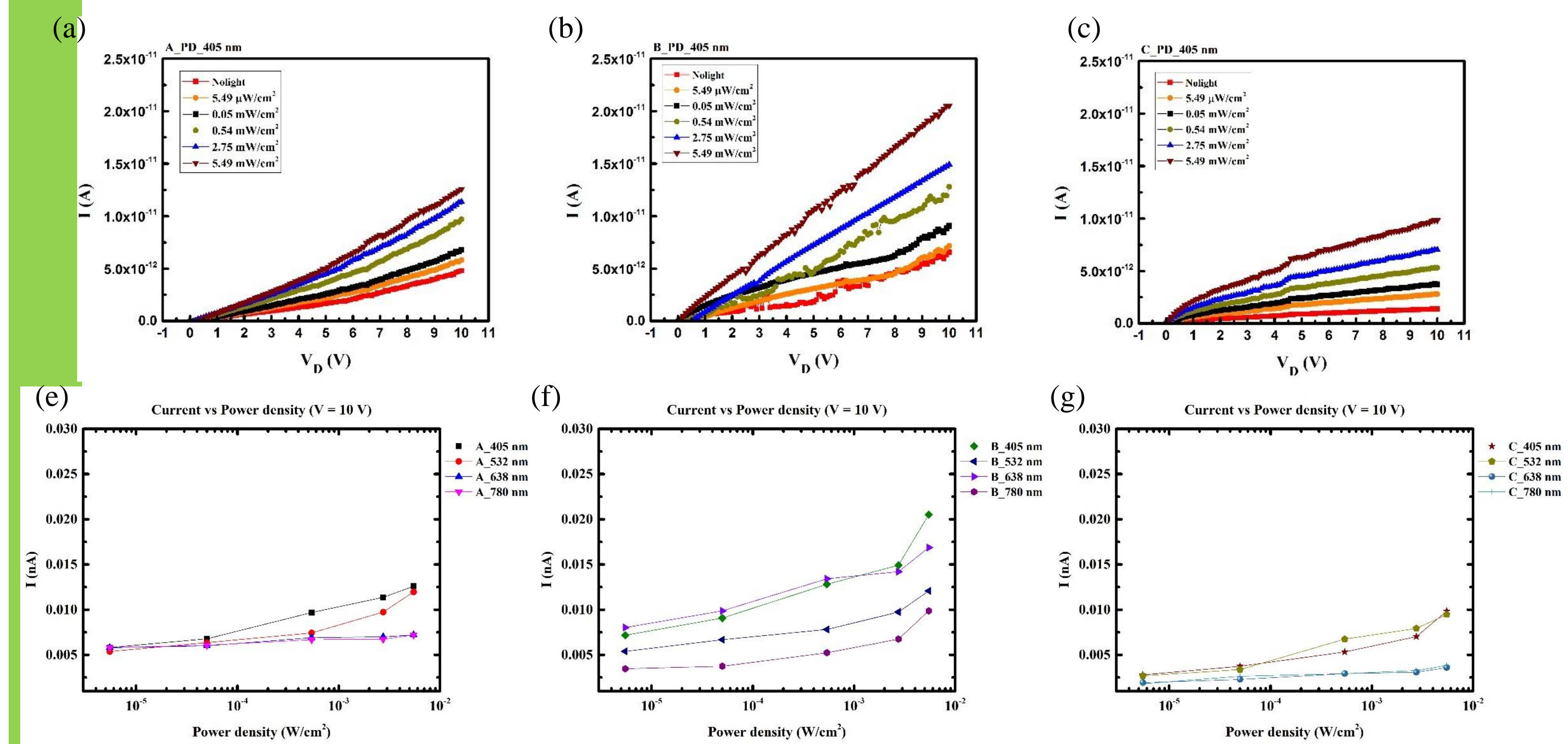


圖 7 (a,b,c) 為使用 405 nm Laser 分別照射元件 A、B、C 之 I-V curve。(d,e,f) 分別為元件 A、B、C 在外加偏壓為 10 V 時，鈣鈦礦光偵測器在不同的接觸面、雷射波長光功率密度下的電流之比較。

表 1. 不同接觸面的光偵測器在光功率密度是 5.49 mW/cm<sup>2</sup> 下的電流或是不照光時的暗電流，還有光電流與暗電流比 (I<sub>ph</sub>/I<sub>dark</sub>)。

Laser wavelength (nm)	元件A				元件B				元件C			
	405	532	638	780	405	532	638	780	405	532	638	780
I <sub>dark</sub> (pA)	4.8	4.8	5.6	5.7	6.5	4.4	6.8	2.3	1.4	1.4	1.4	14
I <sub>ph</sub> (pA) @ 5.49 mW/cm <sup>2</sup>	12.5	11.9	7.2	7.2	20.5	12.1	16.8	9.8	9.8	9.5	3.6	38
I <sub>ph</sub> /I <sub>dark</sub>	2.60	2.48	1.28	1.26	3.15	2.75	2.47	4.26	7.00	6.78	2.57	2.71

表 2. 電晶體 元件 A、B、C 之電特性參數一覽表

Parameter	A			B			C		
	Thickness (nm)	V <sub>TH,forward</sub> (V)	V <sub>TH,backward</sub> (V)	Thickness (nm)	V <sub>TH,forward</sub> (V)	V <sub>TH,backward</sub> (V)	Thickness (nm)	V <sub>TH,forward</sub> (V)	V <sub>TH,backward</sub> (V)
S.S. forward (V <sub>dec</sub> )	P:33.2	141	28.6	P:33.2	141	28.6	P:33.2	141	28.6
S.S. backward (V <sub>dec</sub> )	P:44.4	116	33.9	P:44.4	116	33.9	P:44.4	116	33.9
ΔS.S. (V <sub>dec</sub> )	P:11.2	25	5.3	P:11.2	25	5.3	P:11.2	25	5.3
I <sub>on,forward</sub> (pA)	4.07E-5	2.71E-6	3.60E-5	4.07E-5	2.71E-6	3.60E-5	4.07E-5	2.71E-6	3.60E-5
I <sub>on,backward</sub> (pA)	2.44E-5	6.23E-6	3.55E-5	2.44E-5	6.23E-6	3.55E-5	2.44E-5	6.23E-6	3.55E-5
I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>	P:15.45	1.91	9.32	P:15.45	1.91	9.32	P:15.45	1.91	9.32

圖 8 電晶體之電特性曲線 (a) 線性以及 Log scale (b)