

مطالعه گاف انرژی در ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی دو بعدی و سه بعدی

صفرزاده گندشمین^۱، زهرا^۱؛ عبدالله زاده، فاطمه^۱؛ میرارشادی، صغری^{۲،۳}؛ ستاری، فرهاد^۱

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

^۲گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، نمین

^۳گروه علوم مهندسی، دانشگاه فناوری‌های نوین سبلان، نمین

چکیده

با توجه به اهمیت بکارگیری ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی دوبعدی در نسل جدید ادوات اپتوالکترونیکی، مطالعه بر روی خواص الکترونیکی و اپتیکی این ساختارها ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین در این مقاله ساختار دوبعدی هیبریدی آلی-معدنی $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2PbX_4$ با هالوژن‌های مختلف $X = I, Br$ و Cl سنتز شده و سپس تاثیر نوع هالوژن در ساختار مذکور بر روی خواص الکترونیکی آنها به طور تجربی مطالعه شده است. همچنین نتایج بدست آمده در مورد گاف انرژی این ساختار با گاف انرژی ساختار سه بعدی $CH_3NH_3PbX_3$ مورد مقایسه قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با تغییر کاتیون آلی و نیز نوع هالوژن، به راحتی گاف انرژی این ساختارها را می‌توان کنترل کرد. از اینرو امید می‌رود که بتوان از این ساختارها در ادوات الکترونیکی و اپتیکی بهره برد.

Study of band gap in 2D and 3D organic-inorganic hybrids

Safarzadeh, Zahra¹; Abdolazadeh, Fatemeh¹; Mirershadi, Soghra^{2,3}; Sattari, Farhad¹

¹ Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil

² Department of Engineering Sciences, Faculty of Advanced Technologies, University of Mohaghegh Ardabili, Namin

³ Department of Engineering Sciences, Sabalan University of Advanced Technologies (SUAT), Namin

Abstract

According to the recent remarkable developments of 2D organic-inorganic hybrids in optoelectronics devices, investigation of the optical and electronic properties of this structure seems to be necessary. In this paper, firstly 2D Organic-inorganic $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2PbX_4$ hybrids with $X = Cl, Br$ and I are prepared by solution chemistry method. The effect of halogen atom on the electronic properties in this structure is studied experimentally. Also, the result of optical band gap of the 2D structure, compared with the 3D structure of $CH_3NH_3PbX_3$. Our study concludes that the band gap energy can be tuned by varying the organic cation and halogen atoms. Thus, we believe that our studies will be beneficial for the fabrication of electronic and optical devices.

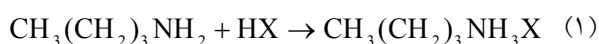
PACS No. 70

پایه نیم‌رساناهای مرسوم معدنی بنا نهاده شده‌اند، اما در دو دهه اخیر پیشرفت‌های مهمی در زمینه تولید این ادوات بر پایه مواد الکترونیکی آلی صورت گرفته است، که دارای مزایای قابل توجهی نسبت به همتای معدنی خود می‌باشند. هیبریدهای آلی-معدنی سه

مقدمه

اگرچه بسیاری از ادوات اپتوالکترونیکی تجاری همانند دیوهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی و ابزارهای اپتیکی غیرخطی بر

سنتز می‌باشند. به طور کلی سنتز ساختارهای دوبعدی هیبریدی آلی- معدنی مورد مطالعه در این تحقیق، شامل دو مرحله است: سنتز نمک آمینی و آماده سازی محلول ساختار هیبریدی. نمک دی هالید سرب (PbX_2) با خلوص بالا به عنوان بخش معدنی و بوتیل آمین $(CH_3(CH_2)_3NH_2) = (BA)$ تامین کننده بخش آلی برای سنتز ساختار دوبعدی هیبریدی آلی- معدنی $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2PbX_4$ با هالوژن ($X=Cl, Br, I$) بوده که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. در مرحله اول در اثر واکنش بوتیل آمین با هر یک از اسیدهای هیدروکلریک (۳۷٪)، HCl (۴۸٪) و HBr (۵۷٪) و هیدرویدیک (HI)، نمک آمینی ایجاد می‌گردد. این فرایند را می‌توان توسط رابطه زیر توصیف کرد.



در مرحله بعد $CH_3(CH_2)_3NH_3X$ بدست آمده با نسبت‌های مولی مناسب، با دی هالید سرب به صورت زیر واکنش می‌دهد.

$$2CH_3(CH_2)_3NH_3X + PbX_2 \rightarrow (CH_3(CH_2)_3NH_3)_2PbX_4 \quad (2)$$

ساختار هیبریدی آلی- معدنی دوبعدی پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در دمای اتاق و یک هفته دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به صورت پودر تشکیل می‌گردد.

بحث و بررسی

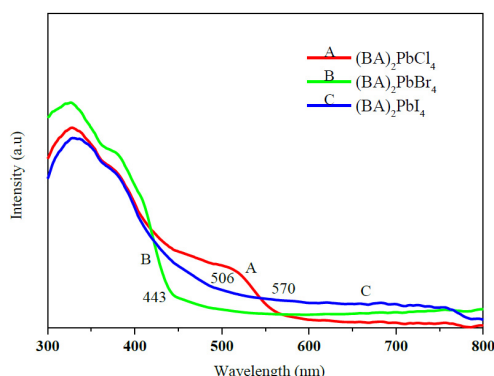
به منظور مشخصه یابی هیبریدهای سنتز شده و همچنین بررسی خواص ساختار بلوری و تعیین پارامترهای شبکه‌ای آن‌ها از روش پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. همچنین برای بررسی رفتار نوری هیبریدهای آلی- معدنی، تجهیزات و روش‌های مختلفی مانند طیف سنجی جذب اپتیکی فرابنفش مرئی (UV-Vis) و طیف سنجی بازتابی انتشاری (DRS) بکار گرفته شد. شکل (۱) طیف‌های XRD ساختارهای هیبریدی سنتز شده را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که قله‌های ظاهر شده در شکل (۱- A) مربوط به ساختار هیبریدی $(BA)_2PbCl_4$ با

بعدی دارای انواع متفاوتی هستند که گونه‌ای از آنها دارای فرمول عمومی $CH_3NH_3PbX_3$ هستند که در آن $X (Cl, Br, I)$ از عناصرهالوژن می‌باشد این هیبریدها از نیمرسانای هالید فلزی تشکیل شده‌اند که با ساختار قفس مانند مولکول‌های آلی را احاطه می‌کنند. در سال ۱۹۸۸ هانامورا و همکارانش [۱]، برای نخستین بار ساختار دوبعدی جدیدی از لایه‌های معدنی احاطه شده توسط مولکول‌های آلی با انرژی گاف بالا و ثابت دی‌الکتریک پایین، به منظور افزایش انرژی پیوند اکسایتونی معرفی کردند. ثابت دی‌الکتریک پایین‌تر مولکول‌های آلی، منجر به کاهش اثر پوششی سطحی حاملین بار در این لایه‌ها شده و در نتیجه برهمکنش کولنی، جفت الکترون- حفره را به صورت اکسایتون مقید درمی‌آورد. این هیبریدهای آلی- معدنی دارای انواع متفاوتی هستند که از لایه‌های معدنی نیمرسانای هالید فلزی تشکیل شده و توسط مولکول‌های آلی از هم جدا می‌شوند و دارای نظم بلندبرد می‌باشند. این هیبریدها با ساختار لایه‌ای دارای فرمول عمومی $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{3m+1}$ می‌باشند، که در آن M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی مانند $(Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{2+})$ و X از عناصر هالوژنی می‌باشد. به دلیل وجود چنین ساختار لایه‌ای آلی- معدنی با انرژی بستگی اکسایتونی بالا، این مواد خواص فوتولومینسانس بالایی حتی در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند. که همین امر باعث شده تا این مواد کاندیدای مناسبی جهت استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی مختلف مانند دیودهای نور گسیل، سلول‌های خورشیدی و ... باشند [۲]. در این پژوهش گاف انرژی ساختارهای دوبعدی و سه بعدی هیبریدی آلی- معدنی با هالوژن‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته و نیز اثرات تغییر ماده آلی بر تنظیم گاف انرژی مطالعه شده است.

روش‌های آزمایشی

سنتز ساختار هیبریدی ابتدایی‌ترین و مهمترین مرحله در مطالعه ساختارهای هیبریدی می‌باشد و در مقایسه با سایر نیمرساناهای مرسوم بسیار ساده‌تر بوده و نیاز به تجهیزات پیچیده نداشته و معمولاً این ساختارها با روش‌های ساده شیمیایی قابل

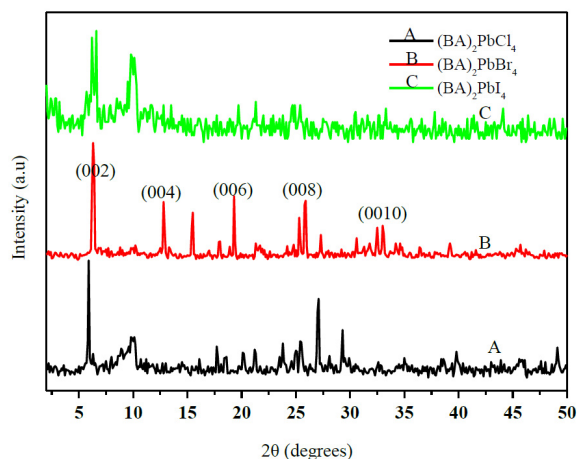
$(BA)_2PbI_4$ دیده می‌شود. این تفاوت آغاز طول موج جذب می‌تواند بیانگر تفاوت گاف انرژی در ساختارهای سنتز شده باشد.



شکل ۲: طیف جذب ساختارهای هیبریدی دوبعدی $(BA)_2PbCl_4$ (A)، $(BA)_2PbBr_4$ (B) و $(BA)_2PbI_4$ (C).

به منظور تعیین گاف انرژی ساختارهای هیبریدی دوبعدی سنتز شده از روش طیف سنجی بازتابشی انتشاری بهره گرفته شد و نیز به منظور بررسی تاثیر تغییر ماده آلی در ساختارهای مذکور، نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از مطالعه گاف انرژی در ساختارهای هیبریدی سه بعدی $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) که قبلاً توسط نویسندگان انجام شده است، مقایسه شد [۵]. در ساختار سه بعدی هیبریدی، متیل آمین $(MA) = (CH_3NH_2)$ تامین کننده کاتیون آلی برای سنتز ساختار سه بعدی بوده که در آن پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. طیف سنجی بازتابشی انتشاری بیانگر انتقال الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند هدایت در اثر جذب انرژی فوتون فرودی و در نتیجه کاهش شدت نور در طول موج مذکور می‌باشد. در نتیجه درصد نسبی نور عبوری به بازتابی کاهش می‌یابد که می‌تواند در نتیجه تغییر گاف انرژی در ساختارهای مختلف باشد. برای تعیین گاف انرژی، با استفاده از تئوری موت و داویس (Mott and Davis) [۶]، منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی $(h\nu)$ رسم شده است (شکل‌های ۳ تا ۵). با رسم خط مماس بر نمودار در ناحیه خطی، گاف انرژی برای ساختارهای هیبریدی دوبعدی سنتز شده و ساختارهای سه بعدی با هالوژن‌های مشابه تعیین شده است. همانگونه که شکل ۳ نشان می‌دهد، در ساختار هیبریدی بر پایه هالوژن کلر، با تغییر ماده آلی از متیل آمین به بوتیل آمین، گاف

صفحات میلر با شاخص‌های $\langle 002 \rangle$ ، $\langle 004 \rangle$ ، $\langle 006 \rangle$ ، $\langle 008 \rangle$ ، $\langle 0010 \rangle$ و $\langle 0014 \rangle$ است. همچنین قله‌های ظاهر شده در زوایای 6.3° ، 12.8° ، 19.3° ، 25.9° و 32.5° به ترتیب مربوط به صفحات میلر با شاخص‌های $\langle 002 \rangle$ ، $\langle 004 \rangle$ ، $\langle 006 \rangle$ ، $\langle 008 \rangle$ و $\langle 0010 \rangle$ است که در شکل (۱- B) دیده می‌شود.



شکل ۱: طیف XRD ساختارهای هیبریدی دوبعدی $(BA)_2PbCl_4$ (A)، $(BA)_2PbBr_4$ (B) و $(BA)_2PbI_4$ (C).

در ساختارهای هیبریدی دو بعدی، لایه‌های هیبریدی می‌توانند دارای جهت‌گیری‌های مختلفی باشند که می‌توانند در اثر جدایی هشت وجهی‌ها و ایجاد صفحه‌های منفرد از هشت وجهی‌ها به وجود آیند و در تمام ساختارهای سنتز شده دیده شده است. این جدایی بین صفحات می‌تواند به دلیل حضور کاتیون بزرگتر یا گروه آلکیلی بلندتر در بخش آلی باشد [۳]. با توجه به شکل (۱- C) قله‌های ظاهر شده مربوط به ساختار هیبریدی $(BA)_2PbI_4$ در جهت $\langle 002 \rangle$ ، $\langle 004 \rangle$ ، $\langle 006 \rangle$ ، $\langle 008 \rangle$ و $\langle 0010 \rangle$ است. نتایج بدست آمده که مطابق با مقالات معتبر می‌باشد بیانگر تشکیل ساختار هیبریدی دوبعدی است [۴].

طیف جذب ساختارهای سنتز شده در شکل (۲) آورده شده است. این طیف‌ها در دمای اتاق بدست آمده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود، آغاز جذب از طول موج ۵۷۰ نانومتر برای ساختار $(BA)_2PbCl_4$ ، از طول موج ۴۴۳ نانومتر برای ساختار $(BA)_2PbBr_4$ و از طول موج ۵۰۶ نانومتر برای ساختار

شکل ۵: منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ در ساختار هیبریدی سه بعدی (A) $MAPbI_3$ ، و ساختار هیبریدی دوبعدی (B) $(BA)_2PbI_4$.

نتایج نشان می‌دهد که گاف انرژی از ۲,۲۶ الکترون ولت در ساختار سه بعدی بر پایه هالوژن برم به ۳,۳۴ الکترون ولت در ساختار دوبعدی افزایش یافته است. این تغییر در مورد ساختار هیبریدی با هالوژن ید (شکل ۵) از ۱,۷۳ الکترون ولت در ساختار سه بعدی تا ۳,۱۱ الکترون ولت در ساختار دوبعدی بوده است.

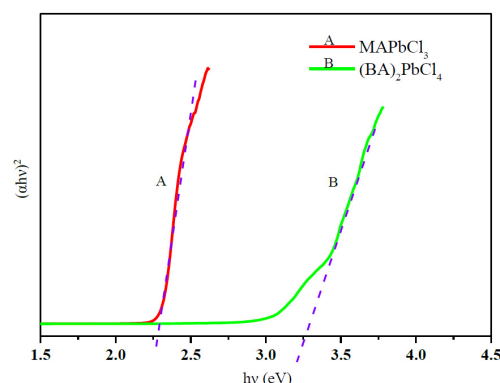
نتیجه گیری

در این مقاله ساختار هیبریدی دوبعدی به روش شیمیایی خود-سامان ده سنتز شده و پراش اشعه ایکس، طیف جذب و بازتابشی انتشاری نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از روی نمودار DRS، گاف انرژی ساختارهای مورد بررسی، تعیین شد. مقایسه نتایج بدست آمده برای ساختارهای دوبعدی و سه بعدی نشان می‌دهد که با تغییر کاتیون آلی در این ساختارها، ساختار سه بعدی به ساختار لایه‌ای تغییر کرده و گاف انرژی افزایش می‌یابد. برخلاف ساختارهای سه بعدی که کاتیون آلی محدود به ساختار قفس مانند ایجاد شده در میان لایه معدنی می‌باشد، در ساختارهای لایه ای دو بعدی، فاصله بین صفحات معدنی می‌تواند با تغییر طول کاتیون آلی تغییر کند. به عبارت دیگر با تغییر کاتیون آلی می‌توان گاف انرژی چنین ساختارهایی را کنترل کرد.

مراجع

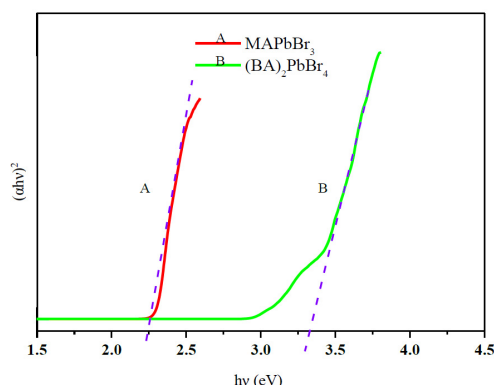
- [۱] A.Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 6050-6051.
- [۲] S. Mirershadi, F. Sattari, M. Mohamadi Saridaragh, Effects of halogen replacement on the efficiency of luminescent solar concentrator based on methylammonium lead halide perovskite, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **186** (2018) 365-372.
- [۳] R. Shewan, 2012. Structure and optical properties of natural low dimensional, semiconducting, organic inorganic hybrids. PhD thesis, Johannesburg. South Africa.
- [۴] J. Yan, W. Qiu, G. Wu, P. Heremans, H. Chen, Recent progress in 2D/quasi-2D layered metal halide perovskites for solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 11063.
- [۵] امیرمسعود شکری و همکاران، سیزدهمین کنفرانس ماده چگال ایران، ۵۵۵-۵۵۸
- [۶] N. F. Mott, and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials," second ed., Clarendon Press, Oxford.

انرژی از ۲,۲۷ الکترون ولت در ساختار سه بعدی به ۳,۲۶ الکترون ولت در ساختار دوبعدی افزایش یافته است.



شکل ۳: منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $h\nu$ در ساختار هیبریدی سه بعدی (A) $MAPbCl_3$ و ساختار هیبریدی دوبعدی (B) $(BA)_2PbCl_4$.

به طور مشابه بررسی گاف انرژی در ساختار هیبریدی بر پایه هالوژن برم و مواد آلی مختلف متیل آمین و بوتیل آمین در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴: منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $h\nu$ در ساختار هیبریدی سه بعدی (A) $MAPbBr_3$ و ساختار هیبریدی دوبعدی (B) $(BA)_2PbBr_4$.

