



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



## اثر نوع کاتیون‌های آلی بر گاف انرژی اپتیکی در هیبریدهای آلی-معدنی

فاطمه ارشادی<sup>۱\*</sup>، صغری میرارشادی<sup>۲،۳</sup>، فرهادستاری<sup>۱</sup>، شراره میرزائی<sup>۳،۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

<sup>۲</sup> گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، نمین

<sup>۳</sup> گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری‌های نوین سبلان، نمین

Email: fatemehershadi733@gmail.com

چکیده - با توجه به اهمیت بکارگیری ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی در نسل جدید سلول‌های خورشیدی، دیوهای نورگسیل و ادوات اپتوالکترونیکی، مطالعه بر روی خواص الکترونیکی و اپتیکی این ساختارها ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین در این مقاله ابتدا ساختار پروسکایتی سه بعدی هیبریدی آلی-معدنی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{FeCl}_3$  و نیز ساختارهای هیبریدی دوبعدی  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$  و  $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$  سنتز شده‌اند و سپس تأثیر نوع کاتیون آلی بر روی خواص الکترونیکی و اپتیکی ساختارهای ذکر شده بطور تجربی مطالعه شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با تغییر نوع کاتیون آلی، به راحتی می‌توان گاف انرژی این ساختارها را کنترل کرد. از این رو امید می‌رود که بتوان از این ساختارها در ادوات الکترونیکی و اپتیکی بهره برد.

کلیدواژه- پروسکایت، کاتیون آلی، گاف انرژی اپتیکی، هیبرید آلی-معدنی.

## Effect of Organic Cation Composition on Optical Bandgap of the Organic-Inorganic hybrids

Fatemeh Ershadi<sup>1,\*</sup>, Soghra Mirershadi<sup>2,3</sup>, Farhad sattari<sup>1</sup>, Sharareh Mirzaee<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil

<sup>2</sup> Department of Engineering Sciences, Faculty of Advanced Technologies, University of Mohaghegh Ardabili, Namin

<sup>3</sup> Department of Engineering Sciences, Sabalan University of Advanced Technologies, Namin

**Abstract-** According to the recent remarkable progress in the organic-inorganic hybrids in the next generation solar cells, light-emitting diodes and optoelectronics devices, investigation of the optical and electronic properties of these structures seems to be necessary. Thus, in this paper, 3D  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{FeCl}_3$  Organic-inorganic perovskite and 2D hybrids,  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$  and  $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$  have been prepared. The effect of organic cation on the electronic and optical properties of the structures have been studied experimentally. Our study concludes that the band gap energy can be tuned by varying the organic cation. Thus, the synthesized structures can be promising candidates for the fabrication of electronic and optical devices.

Keywords: Perovskite, Organic cation, Optical Bandgap, Organic-inorganic hybrids.

## مقدمه

آن M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی و X از عناصر هالوژنی می‌باشد. به دلیل وجود چنین ساختار لایه‌ای آلی-معدنی با انرژی بستگی اکسایشی 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 باشند. در این پژوهش گاف انرژی ساختارهای دوبعدی و سه بعدی هیبریدی آلی-معدنی با کاتیون‌های آلی مختلف مورد بررسی قرار گرفته و اثرات تغییر ماده آلی بر تنظیم گاف انرژی مطالعه شده است.

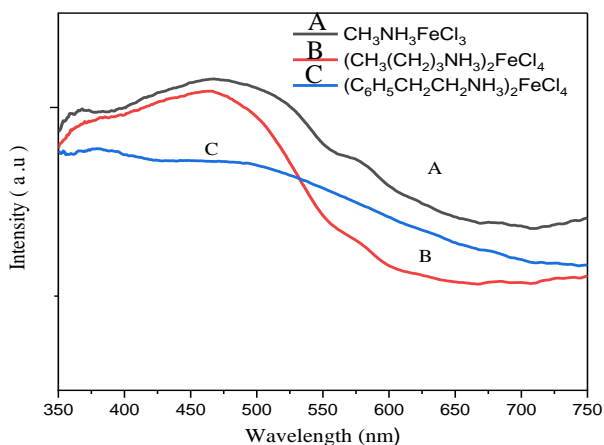
## روش آزمایش

به منظور مطالعه گاف انرژی اپتیک ساختارهای هیبریدی مختلف، ابتدا ساختارهایی با کاتیون آلی مختلف سنتز شدند که در آن‌ها متیل‌آمین (MA)  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)=$  به عنوان ماده آلی با هیدروکربن کوتاه، برای سنتز ساختار سه بعدی بکار رفت. همچنین بوتیل‌آمین (BA)  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)=$  به عنوان ماده آلی با هیدروکربن متوسط و هیدروکربن بلند فن‌اتیل‌آمین (PEA)  $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)=$ ، برای سنتز ساختار دوبعدی بکار برده شدند. به طور کلی سنتز ساختارهای دوبعدی هیبریدی آلی-معدنی مورد مطالعه در این تحقیق، شامل دو مرحله است: در مرحله اول کلرید آهن چهار آبه با نسبت مولی ۱ به ۲ با هیدروکلریک اسید در دمای ۷۰ درجه وارد واکنش می‌شود. زمان این واکنش در حدود ۱ ساعت است. سپس برای شروع مرحله بعدی، دما تا حدود ۱۵ درجه سانتی‌گراد پایین آورده می‌شود. در مرحله دوم ماده آلی به محصول مرحله قبل اضافه می‌شود. زمان واکنش برای تشکیل ساختار هیبریدی، برای هر یک از مواد آلی متفاوت بود. پس از انجام واکنش و شستشو با دی‌اتیل اتر، هر یک از ساختارهای سنتز شده به مدت ۵ ساعت، در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و تحت خلا قرار داده شدند.

بسیاری از تجهیزات اپتوالکترونیکی جدید مانند دیویدهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی و ادوات اپتیک بر پایه نیمرساناهای معدنی شکل گرفته‌اند. با این حال طی دو دهه‌ی اخیر پیشرفت‌های بسیاری در زمینه‌ی ساخت دستگاه‌های مبتنی بر مواد آلی صورت گرفته است. اخیراً چشم انداز توسعه مواد آلی به دلیل دامنه عملکرد نسبتاً پایین آن‌ها، محدود شده است. یکی از دلایل آن، تحرک پایین حامل‌های بار در مواد مولکولی آلی است. یک روش کیفی متفاوت جهت غلبه بر محدودیت‌های ذکر شده، استفاده از ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی است. ساختار اساسی هیبریدهای آلی-معدنی نسبتاً ساده است ولی تنوع زیادی از لحاظ ترکیب و اجزا و فرمول دارند. فرمول عمومی ساختار هیبریدی سه بعدی ایده‌آل بصورت  $\text{AMX}_3$  است. در این فرمول A نشان دهنده یک کاتیون تک ظرفیتی و شامل عناصری مانند Ca, K, Na, St یا یک کاتیون آلی بوده و M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی همچون  $\text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Ge}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Eu}^{2+}$  است. X نیز شامل عناصرهالوژن مانند Cl, Br, I می‌باشد [۱]. در فرمول عمومی پروسکایت‌ها که بصورت  $\text{AMX}_3$  بیان شد، کاتیون A می‌تواند بوسیله ملکول‌های آلی اشغال شود. یعنی می‌تواند دارای فرمول عمومی به صورت  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3\text{MX}_3$  باشد، که شکل آلی پروسکایت خوانده می‌شود و به آن هیبرید آلی-معدنی سه بعدی گفته می‌شود در سال ۱۹۸۸ هانامورا و همکارانش [۲]، 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 اکسایشی معرفی کردند. این هیبریدها دارای فرمول عمومی  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}\text{M}_m\text{X}_{3m+1}$  می‌باشند، که در

## بحث و بررسی

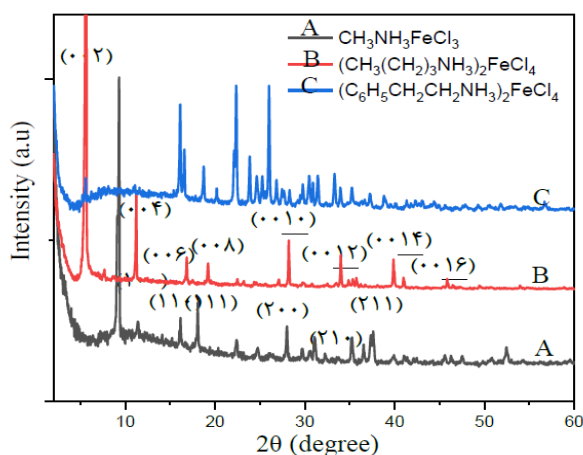
مطابق با مقالات معتبر می‌باشد بیانگر تشکیل ساختار هیبریدی دوبعدی است [۳،۴]، همچنین طیف جذب ساختارهای سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲: طیف جذب ساختارهای هیبریدی (A)  $MAFeCl_3$  (B)  $(BA)_2FeCl_4$  و (C)  $(PEA)_2FeCl_4$ .

همانگونه که مشاهده می‌شود، قله جذب برای ساختارها با کاتیون های آلی متیل آمین، بوتیل آمین و فن اتیل آمین به ترتیب در طول موج های ۴۶۶، ۴۶۸ و ۴۹۰ نانومتر دیده می‌شود و بیانگر این است که با تغییر کاتیون آلی، هر چه تعداد کربن موجود در ساختار افزایش یابد، طول موج جذب نیز افزایش می‌یابد. شکل (۳) طیف بازتابی هیبریدها را بر حسب طول موج نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت در اثر جذب انرژی فوتون فرودی و در نتیجه کاهش شدت نور در طول موج مذکور می‌باشد. همانگونه که شکل (۳) نشان می‌دهد، در ساختارهای سنتز شده توسط متیل آمین، با کاهش طول موج فوتون فرودی از ۷۰۰ نانومتر به ۵۱۵ نانومتر، درصد بازتاب نور کاهش می‌یابد. همچنین در ساختار سنتز شده بوتیل آمین، این پدیده با کاهش طول موج از ۶۱۰ نانومتر به ۵۱۵ نانومتر دیده شده است و بیانگر افزایش گاف انرژی در ساختارها با تغییر نوع کاتیون آلی می‌باشد. همچنین در مورد ساختار هیبریدی با ماده فن اتیل آمین، کاهش بازتاب

مشخصه یابی ساختارهای سنتز شده و نیز بررسی خواص ساختار بلوری و تعیین پارامترهای شبکه‌ای توسط روش پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. همچنین رفتار نوری هیبریدهای آلی- معدنی، توسط تجهیزات مختلفی مانند طیف سنجی جذب اپتیکی فرابنفش مرئی (UV-Vis) و طیف سنجی بازتابی انتشاری (DRS) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) طیف‌های XRD ساختارهای دو بعدی و سه بعدی سنتز شده را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که قله‌های ظاهر شده در شکل (۱- A) مربوط به ساختار هیبریدی سه بعدی  $CH_3NH_3FeCl_3$  با صفحات میلر با شاخص‌های نشان داده شده در شکل است.



شکل ۱: طیف XRD ساختارهای هیبریدی (A)  $MAFeCl_3$  (B)  $(BA)_2FeCl_4$  و (C)  $(PEA)_2FeCl_4$ .

همچنین قله‌های ظاهر شده در زوایای  $۵/۶$ ،  $۱۱/۲$ ،  $۱۶/۸$ ،  $۱۹/۲$ ،  $۲۸/۱$ ،  $۳۴/۰$ ،  $۳۹/۸$  و  $۴۵/۷$  به ترتیب مربوط به صفحات بلور با شاخص‌های میلر  $(۰۰۲)$ ،  $(۰۰۴)$ ،  $(۰۰۶)$ ،  $(۰۰۸)$ ،  $(۰۰۱۰)$ ،  $(۰۰۱۲)$ ،  $(۰۰۱۴)$  و  $(۰۰۱۶)$  برای ساختار دو بعدی هیبریدی  $(BA)_2FeCl_4$  است که در شکل (۱- B) دیده می‌شود. نتایج بیانگر این است که ساختارهای سنتز شده دارای جهت گیری  $(۱۰۰)$  بوده و ساختار لایه به لایه از ماده آلی و معدنی تشکیل شده است. نتایج بدست آمده که

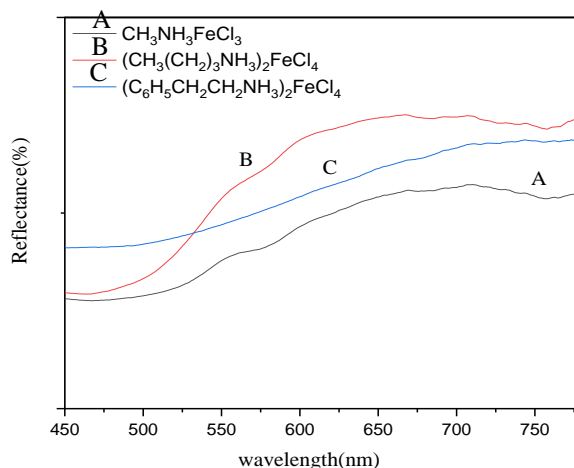
## نتیجه گیری

در این مقاله ساختار هیبریدی دوبعدی و سه بعدی سنتز شده و گاف انرژی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با تغییر کاتیون آلی در این ساختارها، ساختار سه بعدی به ساختار لایه‌ای تغییر کرده و گاف انرژی افزایش یافته است. برخلاف ساختارهای سه بعدی که کاتیون آلی محدود به ساختار قفس مانند ایجاد شده در میان لایه معدنی می‌باشد، در ساختارهای لایه‌ای 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.

## مرجع‌ها

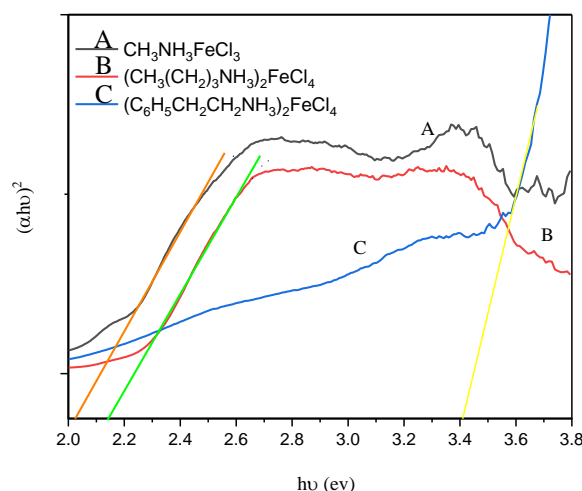
- [1] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan, "Organic-inorganic electronics", IBM Journal of Research and Development, Vol. 45, No. 1, pp. 29-45, 2001.
- [2] E. Hanamura, N. Nagaosa, M. Kumagai, T. Takagahara, "Quantum wells with enhanced exciton effects and optical non-linearity", J. Mater. Sci. Eng: B, Vol. 1, No. 4, pp. 255-258, 1988.
- [3] L. Guo, H. Liu, Y. Dai, Sh. Ouyang, "Preparation and characterization of the layered hybrids  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2FeCl_4$ ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 68, pp. 1663-1673, 2007.
- [4] C. Fang, J. Li, J. Wang, R. Chen, H. Wang, S. Lan, Y. Xuan, H. Luo, P. Fei, D. Li, "Controllable Growth of Two-Dimensional Perovskite Microstructures", CrystEngComm, Vol. 20, pp. 6538-6545, 2018
- [5] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, second ed., Clarendon Press, 2012.
- [6] S. Mirershadi, F. Sattari, S. Golghasemi Sorkhabi, A. M. Shokri, "Pressure-Induced Optical Band Gap Transition in Methylammonium Lead Halide Perovskites", J. Phys. Chem. C, Vol. 123, pp. 12423-12428, 2019.

نور در بازه مذکور کمتر بوده که می‌تواند به دلیل عدم جذب و گاف انرژی بزرگتر در آن باشد. لازم به ذکر است که ساختارهای مورد نظر دارای گاف انرژی مستقیم می‌باشند.



شکل ۳: طیف بازتابی انتشاری ساختارهای هیبریدی  $MAFeCl_3$  (A) و  $(BA)_2FeCl_4$  (B) و  $(PEA)_2FeCl_4$  (C).

با استفاده از تئوری موت و داویس [۵،۶]، منحنی تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  برحسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) رسم شده است (شکل ۴). با رسم خط مماس بر نمودار در ناحیه خطی، گاف انرژی برای ساختارهای سنتز شده با کاتیون های آلی مختلف متیل آمین، بوتیل آمین و فن اتیل آمین به ترتیب برابر  $۲/۰۲۵$ ،  $۲/۱۳۹$  و  $۳/۴۱۲$  الکترون ولت تعیین شد.



شکل ۴: منحنی تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) در ساختارهای (A)  $MAFeCl_3$  (B)  $(BA)_2FeCl_4$  و (C)  $(PEA)_2FeCl_4$ .