

بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و

فوتونیک ایران و چهاردهمین

کنفرانس مهندسی و فناوری

فوتونیک ایران،

دانشگاه شهید چمران اهواز،

خوزستان، ایران.

۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



مطالعه‌ی خواص نوری ساختار هیبریدی آلی-معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ به منظور بکارگیری در آشکارسازهای نوری

المیرا صادقیلر^۱، صغری میرارشادی^۲، فرهاد ستاری^۱، سعید ملکی^۳

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

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

^۳گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

Email: elmira.sadeghiiii@yahoo.com

چکیده- در این مقاله خواص نوری ساختار هیبریدی آلی-معدنی به منظور بکارگیری و طراحی آشکارساز نوری بررسی شده است. براساس این پژوهش ساختار دوبعدی سنتز شده دارای گاف انرژی ۲.۸۱ الکترون ولت است. قله جذب در ۳۵۰ نانومتر و آغاز جذب از طول موج ۴۵۰ نانومتر بوده و دارای نورزایی در طول موج ۵۳۰ و ۵۴۲ نانومتر است. نتایج نشان می‌دهد مواد هیبریدی آلی-معدنی پتانسیل امیدوار کننده‌ای برای توسعه نسل جدید آشکارسازهای نوری دارند که این امر از مقاومت مکانیکی بسیار بالا، استقامت الکتریکی قابل توجه و مقرون به صرفه بودن آنها ناشی می‌شود.

کلید واژه- آشکارساز نوری، ابزار اپتوالکترونیکی، پروسکایت، ساختار لایه‌ای دوبعدی.

Study on optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ organic-inorganic hybrid structure due to use in photodetectors

Elmira Sadeghilar¹, Soghra Mirershadi², Farhad Sattari¹, Saeid Maleki³

¹Department of Physics, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil.

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

³Department of Chemistry, Faculty of science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil.

Email: elmira.sadeghiiii@yahoo.com

Abstract- This paper investigates the optical properties of organic-inorganic hybrid structure to utilize and design photodetectors. According this research, this structure has energy gap equal to 2.81eV. Its absorption peak and starting point of absorption are 350 nm and 450 nm, this structure has luminescence at the 530 and 542nm. The results show due to high mechanical resistance, significant electric strength and cost-efficiency, the organic-inorganic hybrid has a promising potential to be used in modern photodetectors with small dimension.

Keywords: Photodetector, optoelectronic device, perovskite, two-dimensional layered structure.

مقدمه

آشکارسازهای نوری قطعاتی هستند که سیگنال ورودی مانند نور را حس کرده و یک سیگنال خروجی قابل اندازه‌گیری به شکل جریان الکتریکی یا ولتاژ تولید می‌کنند. آشکارسازهای نوری کاربردهای مهمی را در گستره‌ای از زمینه‌ها مثل دوربین‌های نوری، تصویربرداری پزشکی و تشخیص آلودگی دارند [۱]. یک آشکارساز نوری شامل یک ناحیه فعال نوری است که متصل به دو الکترود فلزی می‌باشد. به منظور جذب بیشتر نور تابشی توسط ناحیه فعال، ضخامت این ناحیه کم در نظر گرفته می‌شود. وقتی نوری با انرژی مناسب به سطح نیمه رسانای مورد نظر که به عنوان ناحیه فعال عمل می‌کند می‌تابد، جفت الکترون-حفره‌های ایجاد شده جمع‌آوری شده و باعث تولید جریان الکتریکی می‌شوند. گروهی از مواد هیبریدی آلی- معدنی به نام پروسکایت با فرمول عمومی AMX_3 معرفی شده‌اند که A بیانگر کاتیون تک ظرفیتی همچون Cs, Li و ... و M نمایانگر فلزات دو ظرفیتی از جمله Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} و ... و X بیانگر هالوژن‌هایی مثل Br و Cl و I و ... می‌باشد [۲]. در این ساختارها صفحات معدنی به عنوان چاه‌های کوانتومی و لایه‌های آلی به عنوان سد پتانسیل می‌باشند. مواد هیبریدی آلی- معدنی به واسطه ویژگی چشمگیر الکترونیک نوری از جمله بازده کوانتومی خارجی، ضریب جذب زیاد و شکاف باند قابل تنظیم به عنوان ماده فعال برای ابزارهایی همچون آشکارسازهای نوری که مزیت واحدهای مجزای آلی و معدنی را دارا می‌باشند، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳]. اولین آشکارساز نوری بر پایه پروسکایت هیبریدی آلی- معدنی توسط ژو و هوانگ ارائه شده است [۴]. پروسکایت‌ها پتانسیل امیدوار کننده‌ای برای توسعه نسل نوین آشکارسازهای نوری دارند که ناشی از فوتولومینسانس و جذب بالا، قابلیت تنظیم نورزایی در گستره نور مرئی و پایداری بالای این مواد است

[۱]. همچنین پروسکایت‌ها ویژگی جالب اپتیکی و پایداری بالا در شکل دو بعدی خود به واسطه اثرات کوانتومی نمایش می‌دهند که منجر به افزایش علاقه‌مندی به طراحی و گردآوری پروسکایت‌های لایه‌ای دوبعدی برای کاربردهای آنها در آشکارسازهای نوری گردیده است. به طور خلاصه، آشکارساز نوری بر پایه $MAPbI_3$ با طیف پاسخی در حد ۱۰۰۰ نانومتر با بهره ۵۴ درصد و زمان پاسخ ۵/۶ نانوثانیه، سریع‌ترین آشکارساز پهن باند پروسکایتی ساخته شده تا کنون است [۱]. در این پژوهش ماده هیبریدی آلی- معدنی $CH_3NH_3PbI_2Cl$ سنتز شد و خواص اپتیکی و الکترونیکی آن به منظور بکارگیری در آشکارساز نوری مورد بررسی قرار گرفت.

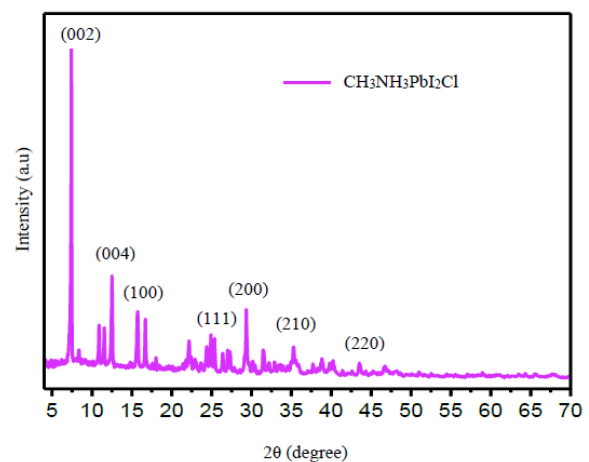
روش آزمایش

در مرحله نخست ساختار هیبریدی آلی-معدنی $CH_3NH_3PbI_2Cl$ با استفاده از واکنش شیمیایی بین مواد اولیه تهیه شد. ماده هیبریدی آلی-معدنی $CH_3NH_3PbI_2Cl$ با نسبت CH_3NH_2/PbI_2 : ۶/۱ تهیه شد. ابتدا CH_3NH_3Cl با استفاده از واکنش شیمیایی بین CH_3NH_2 (۴۰٪ محلول در آب) و HCl (۳۷٪ محلول در آب) تهیه شد، سپس مقدار استوکیومتری از CH_3NH_3Cl به PbI_2 افزوده شد و در نهایت ماده هیبریدی آلی- معدنی $CH_3NH_3PbI_2Cl$ آماده شد.

نمونه تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای ۶۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا کاملاً خشک و عاری از رطوبت شود. سپس ماده مورد نظر را به صورت پودر در آورده و مطالعات ساختاری و نوری روی آن انجام گرفت. در این پژوهش برای مشخصه‌یابی ساختاری ماده سنتز شده از روش پراش پرتو ایکس و روش بازتابی انتشاری استفاده شد و برای مشخصه‌یابی نوری از روش طیف سنجی جذب اپتیکی و طیف سنجی فلوئورسانس با طول موج تحریکی ۳۹۵ نانومتر بهره گرفته شده است.

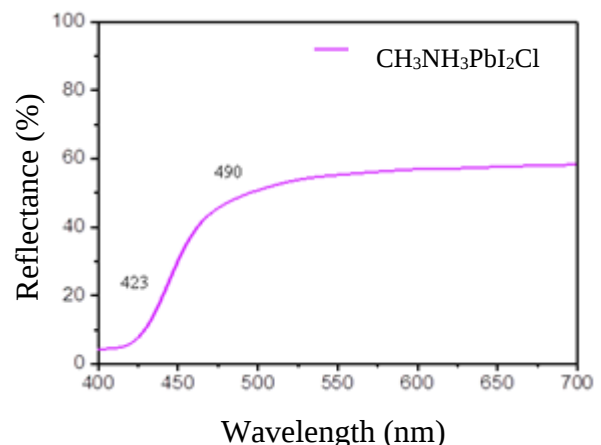
بحث و بررسی

در شکل ۱ نمودار XRD نمونه مورد نظر نشان داده شده است. همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، قله‌های مشاهده شده در زاویه‌های $5/51^\circ$ ، $12/52^\circ$ ، $15/48^\circ$ ، $25/7^\circ$ ، $29/90^\circ$ ، $35/2^\circ$ و $42/54^\circ$ درجه به ترتیب متناظر با صفحات میلر (002) ، (100) ، (004) ، (111) ، (210) و (220) (۲۲۰) مشخص شد که با مقالات معتبر [۵] مطابقت دارد.



شکل ۱: نمودار XRD ماده هیبریدی آلی- معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$

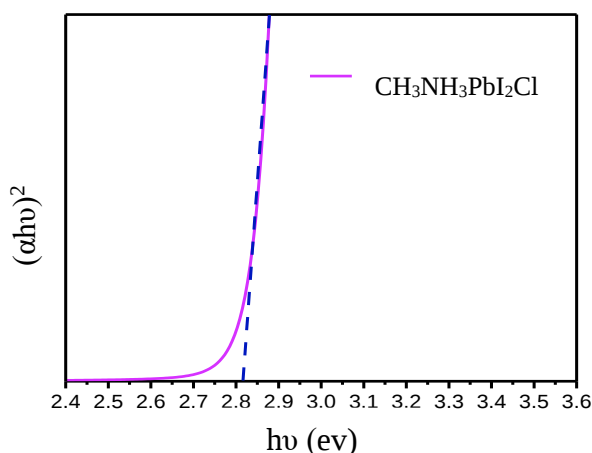
در شکل ۲ طیف بازتابی انتشاری ساختار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ نشان داده شده است.



شکل ۲: طیف بازتابی انتشاری ماده هیبریدی آلی- معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود طیف بازتابی انتشاری ساختار سنتز شده بر حسب طول موج رسم شده که بیان کننده انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش است، که علت آن جذب انرژی فوتون‌های فرودی و در نتیجه کاهش شدت نور است.

در شکل ۳ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ نشان داده شده است.



شکل ۳: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ ماده هیبریدی آلی- معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$

برای محاسبه گاف انرژی از روش طیف سنجی بازتابی انتشاری بهره گرفته شد [۶]. در منحنی شکل ۳ با رسم خط مماس بر نمودار در ناحیه خطی، گاف انرژی ساختار سنتز شده برابر با $2/81$ الکترون- ولت بدست آمد. در شکل ۴ نمودار جذب ماده مورد نظر نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، آغاز جذب از طول موج 450 نانومتر شروع می‌شود و قله جذب در طول موج 350 نانومتر می‌باشد. با برخورد نور به ماده نیمه رسانا اگر انرژی فوتون‌های فرودی بیشتر یا مساوی گاف انرژی ماده نیمه رسانای مورد نظر باشد، فوتون‌ها جذب شده و باعث تولید جفت الکترون-حفره در ساختار نواری ماده نیمه رسانا می‌شوند.

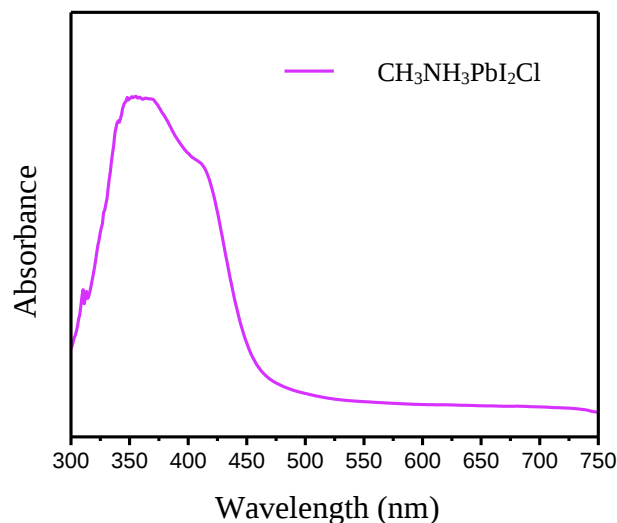
است، این ساختار دارای نورزایی سبز در طول موج ۵۳۰ و ۵۴۲ نانومتر است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش ماده هیبریدی آلی- معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ سنتز شد و خواص ساختاری و اپتیکی و الکترونیکی آن بررسی شد. ماده هیبریدی آلی- معدنی معرفی شده به دلیل خاصیت جذب بالا، قابلیت تنظیم نورزایی در گستره نور مرئی، پایداری نسبتاً بالای آن و نورزایی قوی در طول موج ۵۳۰ و ۵۴۲ نانومتر یکی از بهترین کاندیداها برای استفاده در آشکارسازهای نوری بر پایه مواد هیبریدی آلی- معدنی است.

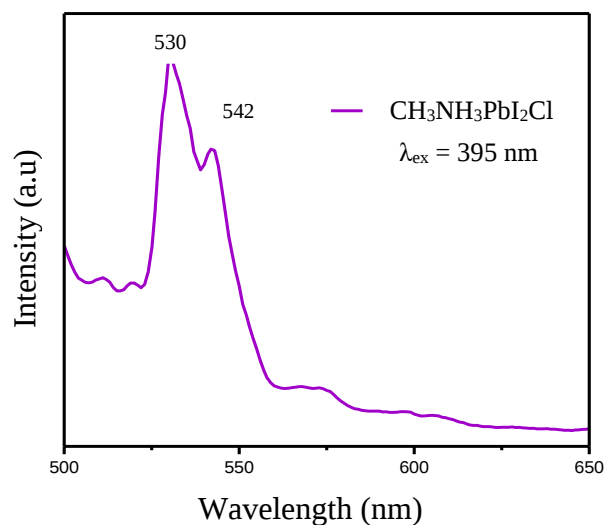
مرجع‌ها

- [1] Y. Tang, X. Cao, & Q. Chi, "Two-dimensional halide perovskites for emerging new-generation photodetectors", *Two-Dimensional Materials for Photodetector*, pp. 75-101, 2018.
- [2] D. B. Mitzi, "Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials", *Progress in inorganic chemistry*, pp. 1-121, 1999.
- [3] Z. K. Tan, R.S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, ... & R. H. Friend, "Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite, *Nature nanotechnology*", Vol. 9(9), pp. 687-692, 2014.
- [4] J. Zhou, & J. Huang, "Photodetectors based on organic-inorganic hybrid lead halide perovskites", *Advanced Science*, Vol. 5(1), pp. 1700256, 2018
- [5] S. Ahmad, & G. V. Prakash, "Two-step fabrication of R-PbI₄ (1-y) Br_{4y} type light emitting inorganic-organic hybrid photonic structures", *Optical Materials Express*, Vol. 4(1), pp. 101-110, 2014.
- [6] S. Mirershadi, F. Sattari, "Effect of organic cation composition and halogen atom type on 2D-layered organic-inorganic hybrids for luminescent solar concentrator", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32(10), pp. 12939-12950, 2021.



شکل ۴: نمودار جذب ماده هیبریدی آلی- معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$

در شکل ۵ نمودار فوتولومینسانس ساختار هیبریدی آلی- معدنی سنتز شده $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ نشان داده شده است.



شکل ۵: طیف فوتولومینسانس ماده هیبریدی آلی- معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$

طیف سنجی لومینسانس تحریکی نوری ساختار هیبریدی سنتز شده نشان دهنده خاصیت نورزایی قوی این ساختار

پاسخ به سوالات داور محترم:

سوال ۱: مرور کارهای قبلی ضعیف

پاسخ ۱: با تشکر، با توجه به محدودیت در تعداد صفحات، نویسندگان سعی کردند بر روی کار اصلی تمرکز داشته باشند. با این وجود در بخش مقدمه جمله‌ای به شکل زیر به متن مقاله اضافه کردیم:

" به طور خلاصه، آشکارساز نوری بر پایه MAPbI_3 ، طیف پاسخی را تا حد ۱۰۰۰ نانومتر با بهره ۵۴ درصد و زمان پاسخ ۵/۶ نانوثانیه، سریع‌ترین آشکارساز پهن باند پروسکایتی ساخته شده تا کنون است [۱]. "

سوال ۲: توضیح داده نشده که این ماده برای قسمت اصلی سلول خورشیدی استفاده میشود یا تبدیل انرژی. اگر هدف تبدیل انرژی است باید راندمان تبدیل هم ذکر شود که آیا مفید است.

پاسخ ۲: هدف اصلی این کار بکارگیری این ماده در ناحیه فعال آشکار ساز نوری است نه تبدیل انرژی. البته استفاده از این ماده می‌تواند در ساخت سلول‌های خورشیدی نیز بسیار مفید باشد که هدف اصلی این مقاله نیست.

سوال ۳: به نظر میرسد منحنی انعکاس اطلاعات اضافی نمیدهد.

پاسخ ۳: با تشکر، لازمه بدست آوردن گاف اپتیکی نیمه‌رساناها استفاده از نمودار انعکاسی است، از روی این نمودار و با استفاده نظریه‌ی موت و داویس (Mott and Davis) [۱] می‌توان گاف اپتیکی را محاسبه کرد.

[1] Mott, N. F., E. A. Davis, 1979. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford.