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

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

فاطمه ارشادی[۱و*]، صغری میرارشادی[۲و۳]، فرهادستاری[۱]، شراره میرزائی[۲و۳]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل
[۲] گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، نمین
[۳] گروه علوم مهندسی، دانشگاه فناوری‌های نوین سبلان، نمین
Email:fatemehershadi733@gmail.com

چکیده - با توجه به اهمیت بکارگیری ساختارهای هیبریدی آلی- معدنی در نسل جدید سلول‌های خورشیدی، دیودهای 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 $CH_3NH_3FeCl_3$ و نیز ساختارهای هیبریدی دوبعدی، $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2FeCl_4$ $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2FeCl_4$ سنتز شده‌اند و سپس تاثیر 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 می رود که بتوان از این ساختارها در ادوات الکترونیکی و اپتیکی بهره برد.

کلید واژه- پروسکایت، کاتیون آلی، گاف انرژی اپتیکی، هیبرید آلی-معدنی.

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

Fatemeh Ershadi[1,*], Soghra Mirershadi[2,3], Farhad sattari[1], Sharareh **Mirzaee**[2,3]

[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, Namin

Abstract- According to the recent remarkable progress in the organic-inorganic hybrids in the next generation solar cells, light-emitting diodes and optoelectronics devises, investigation of the optical and electronical properties of these structures seems to be necessary. Thus, in this paper, 3D $CH_3NH_3FeCl_3$ Organic–inorganic perovskite and 2D hybrids, $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2FeCl_4$ and $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2FeCl_4$ have been prepared. The effect of organic cation on the electronical 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 devises.
Keywords: Perovskite, Organic cation, Optical Bandgap, Organic-inorganic hybrids.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-06]

مقدمه

بسیاری از تجهیزات اپتوالکترونیکی جدید مانند دیودهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی و ادوات اپتیکی 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. اخیرا چشم انداز توسعه مواد آلی به دلیل دامنه عملکرد نسبتا 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 نسبتا ساده است ولی تنوع زیادی از لحاظ ترکیب و اجزا و فرمول دارند. فرمول عمومی ساختار هیبریدی سه بعدی ایده‌آل بصورت 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 (Cu^{2+}،Ni^{2+}،Co^{2+}،Fe^{2+}،Mn^{2+}،Pd^{2+}،Cd^{2+}،Ge^{2+}،Sn^{2+}،Pb^{2+} وEu^{2+}) است. X نیز شامل عناصرهالوژن مانند Cl, Br, I می‌باشد [۱]. در فرمول عمومی پروسکایت‌ها که بصورت AMX_3 بیان شد، کاتیون A می‌تواند بوسیله ملکول‌های آلی اشغال شود. یعنی می‌تواند دارای فرمول عمومی به صورت $C_nH_{2n+1}\ NH_3\ MX_3$ 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 اکسایتونی معرفی کردند. این هیبریدها 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 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 می-دهند. 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

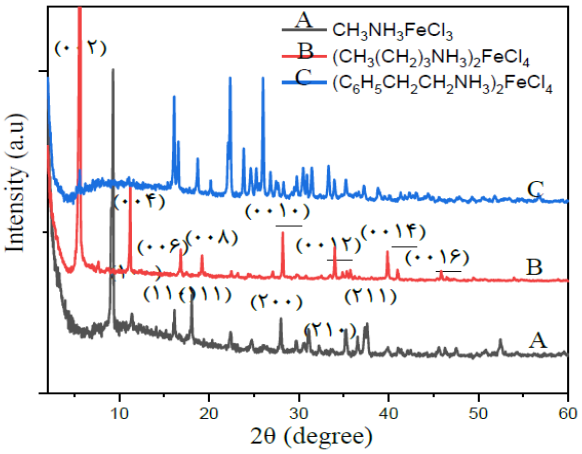
به منظور مطالعه گاف انرژی اپتیکی ساختارهای هیبریدی مختلف، ابتدا ساختارهایی با کاتیون آلی مختلف سنتز شدند که در آن‌ها متیل‌آمین (MA) =(CH_3NH_2) به عنوان ماده آلی با هیدروکربن کوتاه، برای سنتز ساختار سه بعدی بکار رفت. همچنین بوتیل آمین (BA) =($CH_3(CH_2)_3NH_2$) به عنوان ماده آلی با هیدروکربن متوسط و هیدروکربن بلند فن‌اتیل‌آمین (PEA) =($C_6H_5(CH_2)_2NH_2$)، 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 مرحله‌ی بعد، دما تا حدود ۱۵ درجه سانتی گراد پایین آورده می‌شود. در مرحله دوم ماده آلی به محصول مرحله قبل اضافه می‌شود. زمان واکنش برای تشکیل ساختار هیبریدی، برای هریک از مواد آلی متفاوت بود. پس از انجام واکنش و شستشو با دی اتیل اتر، هریک از ساختارهای سنتز شده به مدت ۵ ساعت، در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و تحت خلا قرار داده شدند.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-06]

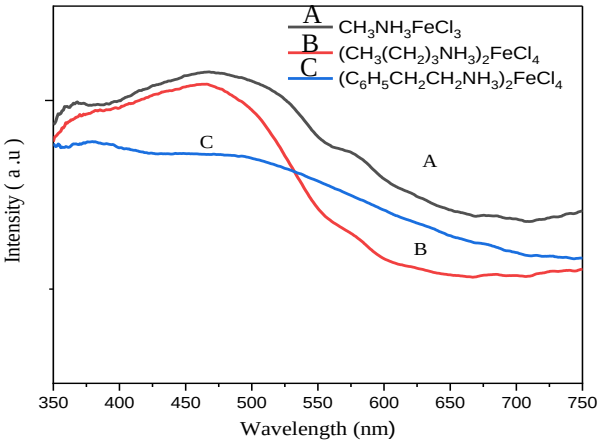
بحث و بررسی

مشخصه‌یابی 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 می دهد. 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، ۳۹/۸و 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 می شود. نتایج بیانگر این است که ساختارهای سنتز شده دارای جهت‌گیری (۱۰۰) بوده و ساختار لایه به لایه از ماده آلی و معدنی تشکیل شده است. نتایج بدست آمده که 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.



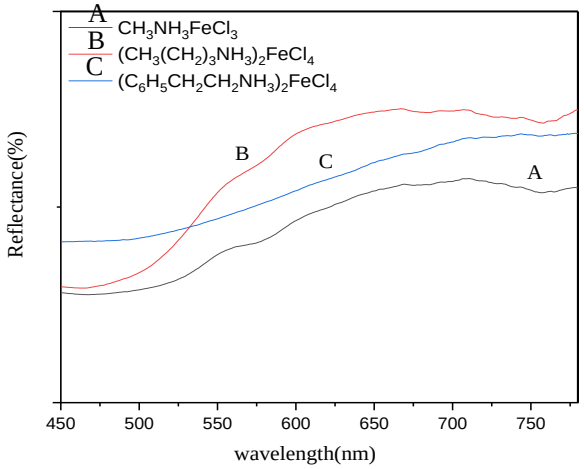
شکل ۲: طیف جذب ساختارهای هیبریدی A) $MAFeCl_3$ B) $(BA)_2FeCl_4$ و C) $(PEA)_2FeCl_4$.

همانگونه که مشاهده می‌شود، قله جذب برای ساختارها با کاتیون های آلی متیل آمین، بوتیل‌آمین و فن‌اتیل‌آمین به ترتیب در طول موج‌های 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 متیل‌آمین، 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 فن‌اتیل‌آمین، کاهش بازتاب

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

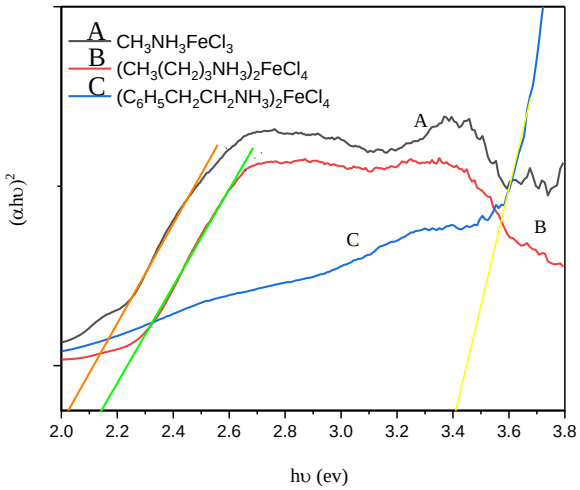
[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-06]

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 A) $MAFeCl_3$ B) $(BA)_2FeCl_4$ و C) $(PEA)_2FeCl_4$.

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، بوتیل‌آمین و فنتیل‌آمین 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) $(PEA)_2FeCl_4$.

نتیجه‌گیری

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.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-06]