

بررسی اثر نوع هالوژن بر تغییر گاف انرژی در ساختارهای پروسکایتی

شکری، امیر مسعود^۱؛ محمدی ساریدرق، محمود^۱؛ میرارشادی، صغری^۲؛ ستاری، فرهاد^۱

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

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

چکیده

با توجه به اهمیت بکارگیری ساختارهای پروسکایتی در نسل جدید سلول‌های خورشیدی، مطالعه بر روی خواص الکترونیکی و اپتیکی این ساختارها ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین در این مقاله ابتدا ساختار پروسکایتی آلی-معدنی $CH_3NH_3PbX_3$ 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. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با تغییر 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.

The effect of the halogen atoms on the tuning the band gap in the perovskite structures

Shokri, Amirmasoud¹; Mohamadi Saridaragh, Mahmoud¹; Mirershadi, Soghra²; Sattari, Farhad¹

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

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

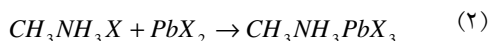
Abstract

According to the recent remarkable developments of lead halide perovskite solar cells, investigation of the optical and electronical properties of perovskite structures seems to be necessary. In this paper, firstly Organic-inorganic $CH_3NH_3PbX_3$ perovskite hybrids with $X = Cl, Br$ and I are prepared by solution chemistry method. The effect of halogen atom on the electronical properties in this structure is studied experimentally. Our study concludes that the band gap energy can be tuned by varying the halogen atoms. Thus we believe that our studies will be beneficial for the fabrication of electronic and optical devises.

PACS No.70

مقدمه
احاطه می‌کنند. همچنین دارای خواصی مانند: ایجاد اکسایتون پایدار و انرژی پیوند اکسایتونی بالاتر، خاصیت لومینسانس موثرتر و تحرک بالاتر حامل‌ها می‌باشند [۱]. طی ماه‌های اخیر توسعه و پیشرفت‌های شگرفی در ارتباط با بکارگیری این ساختارهای پروسکایتی در نسل جدید سلول‌های خورشیدی گزارش شده است [۲]. این ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی با داشتن همزمان مزایای بخش آلی (از جمله انعطاف پذیری و فرایندپذیری آسان) و

هیبریدهای آلی-معدنی دارای انواع متفاوتی هستند که گونه‌ای از آنها به پروسکایت‌های آلی-معدنی با فرمول عمومی $CH_3NH_3PbX_3$ مشهورند که در آن $X = Cl, Br, I$ از عناصر هالوژن می‌باشد این هیبریدها از نیمرسانای هالید فلزی تشکیل شده‌اند که با ساختار قفس ماندی مولکول‌های آلی را

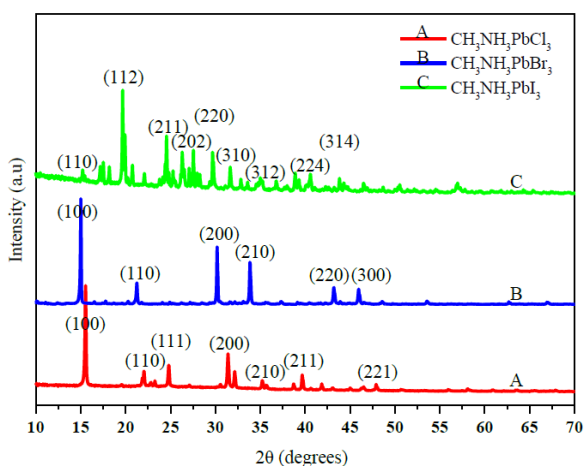


ساختار پروسکایتی آلی- معدنی پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در دمای اتاق و یک هفته دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به صورت پودر تشکیل می‌گردد.

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 نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که قله‌های ظاهر شده در شکل (۱-الف) مربوط به ساختار پروسکایتی $CH_3NH_3PbCl_3$ با صفحات میلر با شاخص‌های $\langle 100 \rangle$ ، $\langle 110 \rangle$ ، $\langle 111 \rangle$ ، $\langle 200 \rangle$ ، $\langle 210 \rangle$ ، $\langle 211 \rangle$ و $\langle 221 \rangle$ است و نیز ثابت شبکه این ساختار $0/65$ آنگسترم می‌باشد [۴].

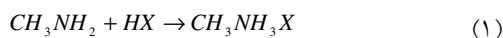


شکل ۱: طیف XRD ساختارهای پروسکایتی الف) $CH_3NH_3PbCl_3$ ، ب) $CH_3NH_3PbBr_3$ و ج) $CH_3NH_3PbI_3$.

مزایای بخش معدنی (مانند استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر حرارت) بسیار مورد توجه هستند. به این ترتیب خواص مطلوب مواد معدنی و آلی با غلبه بر محدودیت هر یک، به طور مشترک مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد [۳]. به دلیل پیشرفت‌های اخیر در حوزه سلول‌های خورشیدی بر پایه پروسکایت‌ها، بررسی اثرات تنظیم گاف انرژی می‌تواند محققین را در راستای نیل به سلول‌های خورشیدی با بهره و پایداری بالا یاری نماید. در این پژوهش ساختارهای پروسکایتی با هالوژن‌های مختلف سنتز شده و اثرات تغییر نوع هالوژن بر تنظیم گاف انرژی این ساختارها مشخص می‌گردد.

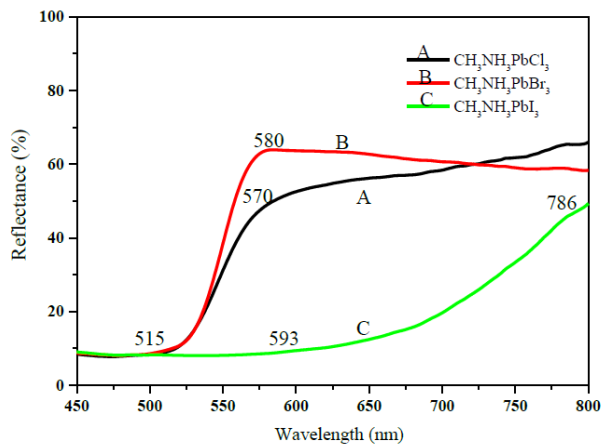
روش‌های آزمایشی

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 سنتز می‌باشند. به طور کلی سنتز ساختارهای هیبریدی آلی- معدنی شامل دو مرحله است: سنتز نمک آمینی و آماده‌سازی محلول پروسکایتی. نمک دی‌هالید سرب (PbX_2) با خلوص بالا به عنوان بخش معدنی و متیل آمین (CH_3NH_2) تامین‌کننده بخش آلی برای سنتز ساختار هیبریدی آلی- معدنی $CH_3NH_3PbX_3$ با هالوژن ($X=Cl, Br, I$) بوده که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. در مرحله اول در اثر واکنش متیل آمین با هر یک از اسیدهای هیدروکلریک (۳۷٪ HCl) هیدروبرمیک (۴۸٪ HBr) و هیدرویدیک (۵۷٪ HI)، نمک آمینی ایجاد می‌گردد. از آنجا که این واکنش‌ها به شدت گرمازا است، به منظور کاهش گرمای واکنش، این مرحله با قرار دادن فلاسک دو دهانه در مخلوط آب و یخ انجام می‌گیرد. این فرایند را می‌توان توسط رابطه زیر توصیف کرد.



در مرحله بعد CH_3NH_3X بدست آمده با نسبت‌های مولی مختلف، با دی‌هالید سرب به صورت زیر واکنش می‌دهد.

گرفته شد. شکل (۳) طیف بازتابی هیبریدهای آلی- معدنی را برحسب طول موج نشان می‌دهد. این نتایج 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. همانگونه که شکل (۳) نشان می‌دهد، در پروسکایت سنتز شده با هالوزن کلر، با کاهش طول موج فوتون فرودی از ۵۷۰ نانومتر به ۵۱۵ نانومتر، درصد بازتاب نور کاهش می‌یابد. همچنین در پروسکایت با هالوزن برم این پدیده با کاهش طول موج فوتون فرودی از ۵۸۰ نانومتر به ۵۱۵ نانومتر و برای پروسکایت با هالوزن ید، با کاهش طول موج فوتون فرودی از ۷۸۶ نانومتر به ۵۹۳ نانومتر رخ می‌دهد. این نتایج بیانگر کاهش گاف انرژی در ساختارهای پروسکایتی با تغییر نوع هالوزن از کلر به برم و ید می‌باشد.

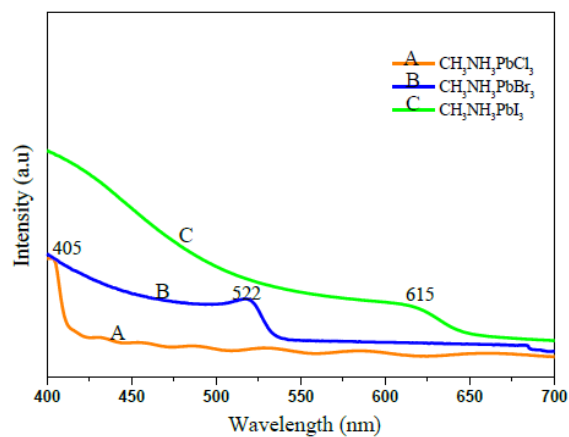


شکل ۳: طیف بازتابی انتشاری ساختارهای پروسکایتی الف) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ، ب) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ و ج) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

به منظور تعیین گاف انرژی، با استفاده از تئوری موت و داویس (Mott and Davis) [۷]، 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 پروسکایت‌های سنتز شده با هالوزن‌های کلر، برم و ید به ترتیب برابر ۲/۳۰، ۲/۳۴ و ۱/۷۷ الکترون ولت است.

همچنین قله‌های ظاهر شده در زوایای ۱۴/۷۷، ۲۰/۹۷، ۲۹/۹۵، ۴۲/۹ و ۴۵/۷۴ به ترتیب مربوط به صفحات میلر با شاخص‌های $\langle 110 \rangle$ ، $\langle 110 \rangle$ ، $\langle 200 \rangle$ ، $\langle 210 \rangle$ ، $\langle 220 \rangle$ و $\langle 300 \rangle$ برای ساختار پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ است که در شکل (۱-ب) دیده می‌شود. نتایج بدست آمده که با نتایج تایید شده در مقالات معتبر هماهنگی دارد، بیانگر تشکیل ساختار هیبریدی مکعبی با ثابت شبکه ۵/۹ آنگستروم می‌باشد [۵]. با توجه به شکل (۱-ج) قله‌های ظاهر شده مربوط به ساختار پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ با صفحات میلر با شاخص‌های $\langle 110 \rangle$ ، $\langle 112 \rangle$ ، $\langle 211 \rangle$ ، $\langle 202 \rangle$ ، $\langle 220 \rangle$ ، $\langle 310 \rangle$ ، $\langle 312 \rangle$ ، $\langle 224 \rangle$ و $\langle 314 \rangle$ است ثابت شبکه این ساختار ۶/۳۲ آنگستروم می‌باشد [۶]. نتایج بدست آمده که مطابق با مقالات معتبر می‌باشد بیانگر تشکیل ساختار هیبریدی است.

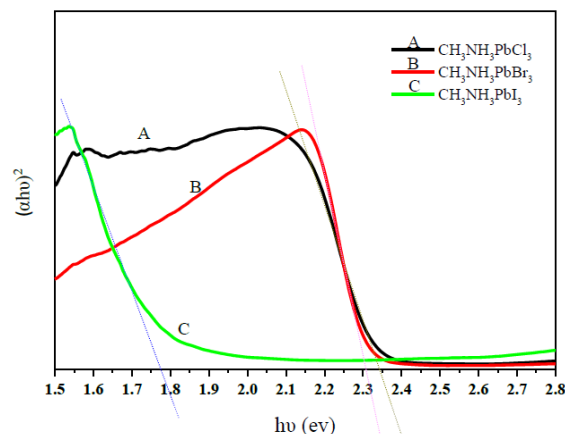
طیف جذب ساختارهای سنتز شده در شکل (۲) آورده شده است. این طیف‌ها در دمای اتاق بدست آمده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود پیک جذب برای ساختارهای پروسکایتی با هالوزن‌های کلر، برم و ید به ترتیب در طول موج‌های ۴۰۵، ۴۰۵ و ۶۱۵ نانومتر دیده می‌شود، و بیانگر افزایش طول موج جذب با افزایش شعاع اتم هالوزن موجود در ساختار می‌باشد.



شکل ۲: طیف جذب ساختارهای پروسکایتی الف) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ، ب) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ و ج) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

به منظور تعیین گاف انرژی از روش طیف سنجی بازتابی انتشاری که قابلیت اندازه‌گیری برای نمونه‌های پودری را دارد، بهره

- [۲] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," *Nature* **501** (2013) 395-398.
- [۳] D. B. Mitzi, "Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials," *Chemistry of Materials* **13** (2001) 3283-3298.
- [۴] A. Poglitsch, and D. Weber, "Dynamic disorder in methylammonium trihalogen oplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics* **87** (1987) 6373-6378.
- [۵] 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.
- [۶] P. K. Koech, E. Polikarpov, J. E. Rainbolt, L. Cosimbescu, J. S. Swensen, A. L. Von Ruden, and A. B. Padmaperuma, "Synthesis and application of pyridine-based ambipolar hosts: Control of charge balance in organic light-emitting devices by chemical structure modification," *Organic Letters* **12** (2010) 5534-5537.
- [۷] N. F. Mott, and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials," second ed., Clarendon Press, Oxford.



شکل ۴: منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی (hv) در ساختارهای پروسکایتی الف) $CH_3NH_3PbCl_3$ ، ب) $CH_3NH_3PbBr_3$ و ج) $CH_3NH_3PbI_3$.

نتیجه گیری

در این مقاله ساختار پروسکایتی هیبریدی آلی - معدنی به روش شیمیایی خودسامان ده سنتز شده و پراش اشعه ایکس، طیف جذب و بازتابشی انتشاری نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از روی نمودار DRS. گاف انرژی پروسکایت های مورد بررسی تعیین شد. نتایج نشان می دهد که با تغییر هالوژن در این ساختارها از کلر تا ید، گاف انرژی کاهش می یابد. به عبارت دیگر با تغییر هالوژن می توان گاف انرژی چنین ساختارهایی را کنترل کرد. از آنجایی که یکی از اهداف مهم صنایع اپتیکی و الکترواپتیکی، دسترسی به مواد پیشرفته با گاف انرژی تنظیم پذیر است، بنابراین این ساختارها می توانند نوید بخش پیشرفت این صنایع باشند.

مراجع

- [۱] G. C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, and I.B. Koutselas, "Some new organic-inorganic hybrid semiconductors based on metal halide units: Structural, optical and related properties," *Advanced Materials for Optics and Electronics* **9** (1999) 265-271.