

## بررسی اثر نوع هالوژن بر تغییر گاف انرژی در ساختارهای پروسکایتی

فرهاد ستاری<sup>1\*</sup>، صغری میرارشادی<sup>2</sup>، امیر مسعود شکری<sup>3</sup>، محمود محمدی ساری درق<sup>4</sup>

1. استادیار، فیزیک - حالت جامد، دانشگاه محقق اردبیلی

2. استادیار، فوتونیک، دانشگاه محقق اردبیلی

3. دانشجوی کارشناسی ارشد، فیزیک - حالت جامد، دانشگاه محقق اردبیلی

4. دانشجوی کارشناسی ارشد، فیزیک - حالت جامد، دانشگاه محقق اردبیلی

تاریخ دریافت: 1395/11/27 تاریخ پذیرش: 1395/12/28

## The Effect of the Halogen Atoms on the Tuning the Band Gap in the Perovskite Structures

F. Sattari<sup>\*1</sup>, S. Mirershad<sup>2</sup>, A.M. Shokri<sup>3</sup>, M. Mohammadi Sari Dargh<sup>4</sup>

1. Assistant Professor, Physics - Solid State, University of Mohaghegh Ardabili

2. Assistant Professor, Photonics, University of Mohaghegh Ardabili

3. Ms.C Student, Physics - Solid State, University of Mohaghegh Ardabili

4. Ms.C Student, Physics - Solid State, University of Mohaghegh Ardabili

Received: 2017/02/15 Accepted: 2017/03/18

### Abstract

According to the recent remarkable developments of lead halide perovskite solar cells, investigation of the optical and electrical properties of perovskite structures seems necessary. In this paper, firstly Organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  perovskite hybrids with  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  and  $\text{I}$  were prepared by solution chemistry method. The effect of halogen atom on the electrical properties in this structure was 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 devices.

### Keywords

Organic - Inorganic Hybrid, Band Gap Energy, Photoluminescence.

### چکیده

با توجه به اهمیت به کارگیری 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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  با هالوژن‌های مختلف  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$  و  $\text{Cl}$  سنتز شده، سپس تأثیر نوع هالوژن در ساختار مذکور بر روی خواص الکترونیکی آنها به طور تجربی مطالعه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با تغییر نوع هالوژن، به راحتی گاف انرژی این ساختارها را می‌توان کنترل کرد. از این رو امید می‌رود که بتوان از این ساختارها در ادوات الکترونیکی و اپتیکی بهره برد.

### واژگان کلیدی

هیبرید آلی - معدنی، گاف انرژی، نورزایی.

## مقدمه

طی شصت سال گذشته، صنعت الکترونیک بر پایه نیم‌رساناهای معدنی متداول مانند سیلیکون و گالیوم آرسناید بنا نهاده شده بود. این مواد معدنی که به طور معمول دارای برهم‌کنش‌های کووالانسی و یونی هستند، دارای خواصی همچون تحرک بالای حامل‌ها، پهنای باند گاف متفاوت، برهم‌کنش‌های مغناطیسی جالب، خواص دی‌الکتریکی متفاوت، سختی مکانیکی قابل توجه و پایداری حرارتی مناسب است و به عنوان زیربنای حوزه الکترونیک شناخته می‌شوند [1 و 2].

اخیرا و به طور موازی پیشرفت‌های بسیاری در زمینه به کارگیری مواد آلی در ادوات اپتوالکترونیکی، همچون دیودهای نور گسیل آلی و ترانزیستورهای نشر میدانی آلی، صورت گرفته است [3-5].

از جمله ویژگی‌های این مواد آلی می‌توان به ارزان تر بودن نسبت به مواد معدنی، فرایندپذیری مناسب تر و همچنین خاصیت گسیل نور اشاره کرد. پژوهش‌های اخیر در مورد هیبریدهای آلی - معدنی با به کارگیری طیف وسیعی از مواد معدنی و آلی و ایجاد ساختاری ترکیبی از آنها استوار است، به این ترتیب خواص مطلوب مواد معدنی و آلی با غلبه بر محدودیت هر یک، به طور مشترک مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند [6 و 7].

هیبریدهای هالوژنی آلی - معدنی سه بعدی، دسته‌ای از ساختارهای مرسوم هیبریدی هستند. این هیبریدها دارای فرمول عمومی  $AMX_3$  هستند که در آنها A کاتیون تک ظرفیتی و عموماً Li, Na, K, Rb, Cs و یا کاتیون آمینی آلی با اندازه مناسب و M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی مانند  $(Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Eu^{2+})$  و X از عناصر هالوژنی است [8].

با توجه به ماهیت نیم‌رسانایی ساختارهای هیبریدی  $APbX_3$ ، طیف جذب اپتیکی این ساختارها تحت تأثیر نوع هالوژن موجود در هیبرید و در نتیجه باند گاف انرژی ساختار است. به دلیل بارزتر بودن اثرهای محدودیت کوانتومی در ساختارهای سه بعدی در اندازه کوچک تر،

این ساختارها به عنوان ساختاری ایده‌ال در مطالعه نیم‌رساناها معرفی می‌گردد.

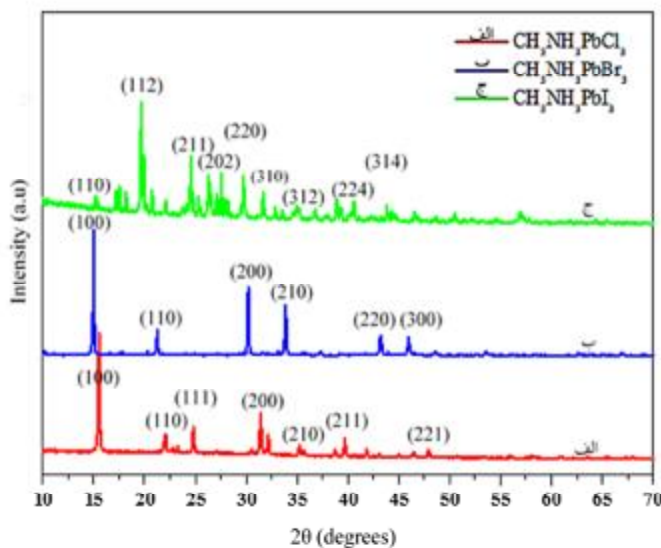
طی سال‌های اخیر توسعه و پیشرفت‌های شگرفی در ارتباط با به کارگیری این ساختارهای پروسکایتی در نسل جدید سلول‌های خورشیدی گزارش شده است [9]. این ساختارهای هیبریدی آلی - معدنی با داشتن هم‌زمان مزایای بخش آلی (از جمله انعطاف‌پذیری و فرایندپذیری آسان) و مزایای بخش معدنی (مانند استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر 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 [10]. به دلیل پیشرفت‌های اخیر در حوزه سلول‌های خورشیدی بر پایه پروسکایت‌ها، بررسی اثرهای تنظیم گاف انرژی می‌تواند پژوهشگران را در راستای نیل به سلول‌های خورشیدی با بهره و پایداری بالا یاری کند. در این پژوهش ساختارهای پروسکایتی با هالوژن‌های مختلف سنتز شده، اثرهای تغییر نوع هالوژن بر تنظیم گاف انرژی این ساختارها مشخص می‌گردد.

## روش‌های آزمایشی

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

به طور کلی سنتز ساختارهای هیبریدی آلی - معدنی شامل دو مرحله است: سنتز نمک آمینی و آماده سازی 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  $(X=Cl, Br, I)$  است که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است.



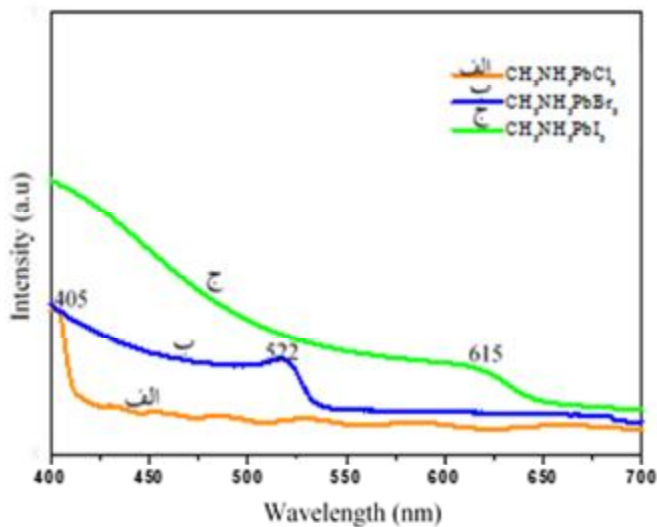
شکل 1. طیف XRD ساختارهای پروسکایتی الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ، ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  و ج)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

این فرایند را می‌توان به وسیله رابطه زیر توصیف کرد.



در مرحله بعد  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  به دست آمده با

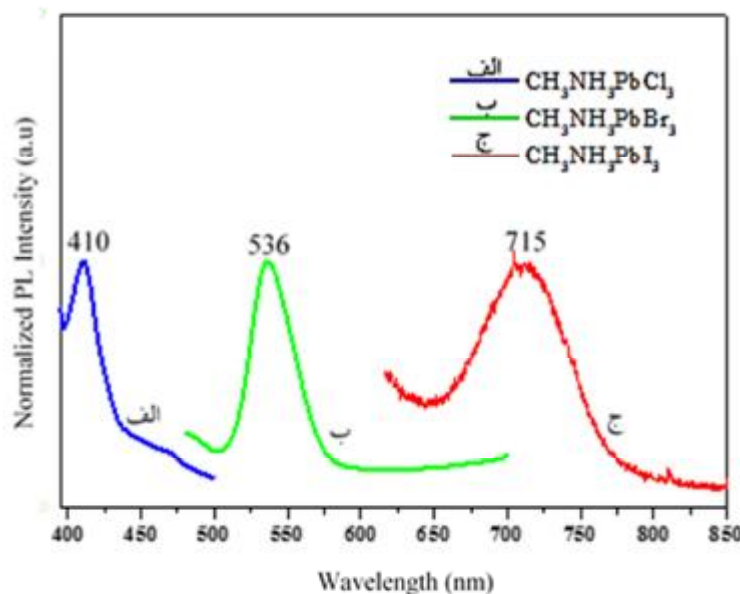
در مرحله اول در اثر واکنش متیل آمین با هر یک از اسیدهای هیدروکلریک (HCl %37) هیدروبرمیک (48%) (HBr) و هیدرویدیک (57% HI)، نمک آمینی ایجاد می‌گردد. از آنجا که این واکنش‌ها به شدت گرمازا است، به منظور کاهش گرمای واکنش، این مرحله با قرار دادن فلاسک دو دهانه در مخلوط آب و یخ انجام می‌گیرد.



شکل 2. 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)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

همچنین برای بررسی رفتار نوری هیبریدهای آلی- معدنی، تجهیزات و روش‌های مختلفی مانند طیف‌سنجی

نسبت‌های مولی مختلف، با دی‌هالید سرب به صورت زیر واکنش می‌دهد.

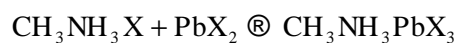


شکل 3. طیف فوتولومینسانس ساختارهای پروسکایتی الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ، ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  و ج)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

جذب اپتیکی فرابنفش مرئی (UV-Vis)، فوتولومینسانس (PL) و طیف‌سنجی بازتابی انتشاری (DRS) به کار گرفته شد.

شکل 1 طیف‌های XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که قله‌های ظاهر شده در شکل (1- الف) مربوط به ساختار پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  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 5/65 آنگسترم است [11].

همچنین قله‌های ظاهر شده در زوایای 14/77، 20/97، 29/95، 42/9 و 45/74 به ترتیب مربوط به صفحات میلر با شاخص‌های  $\langle 100 \rangle$ ،  $\langle 110 \rangle$ ،  $\langle 200 \rangle$ ،  $\langle 210 \rangle$  و  $\langle 300 \rangle$  برای ساختار



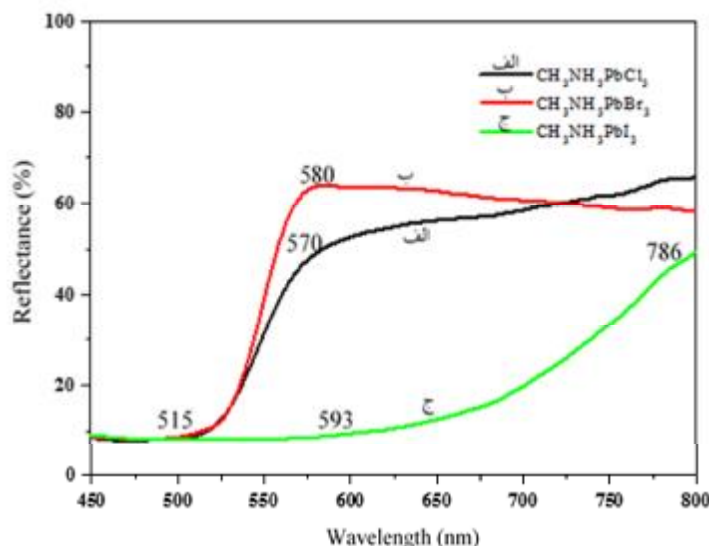
ساختار پروسکایتی آلی - معدنی پس از 24 ساعت قرارگیری در دمای اتاق و یک هفته دمای پنجاه درجه سانتی‌گراد در کوره به صورت پودر تشکیل می‌گردد.

### بحث و بررسی

به منظور مشخصه‌یابی هیبریدهای سنتز شده و همچنین بررسی خواص ساختار بلوری و تعیین پارامترهای شبکه‌ای آنها از روش پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد.

طیف سنجی لومینسانس تحریکی نوری ساختارهای هیبریدی سنتز شده بیانگر خاصیت نورزایی قوی این ساختارها بوده است.

پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  است که در شکل (1-ب) دیده می‌شود. نتایج به دست آمده که با نتایج تأیید شده در مقالات معتبر هماهنگی دارد، بیانگر تشکیل



شکل 4. طیف بازتابشی 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)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

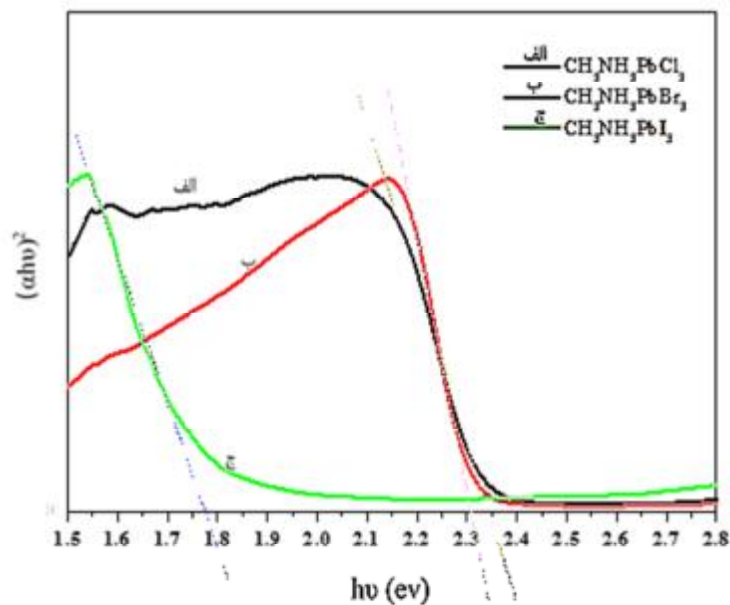
همان‌گونه که شکل 3 نشان می‌دهد با تغییر نوع هالوژن در ساختار پروسکایتی سنتز شده، طول موج نورزایی به سمت طول موج‌های بالاتر جابه‌جا شده است. به طوری که ساختار پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  دارای نورزایی در ناحیه آبی با طول موج 410 نانومتر، به وسیله طول موج نور تحریکی در ناحیه فرابنفش با طول موج 380 نانومتر است. با تغییر هالوژن در ساختار  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  نورزایی سبز با طول موج 536 نانومتر به وسیله نور تحریکی با طول موج 380 نانومتر دیده می‌شود.

همچنین ساختار پروسکایتی سنتز شده به وسیله هالوژن ید  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  دارای نورزایی در ناحیه مادون قرمز با طول موج 715 نانومتر بوده است که به وسیله نور تحریکی با طول موج 532 نانومتر ثبت گردیده است. می‌توان گفت که این تغییر طول موج نورزایی ناشی از تغییر گاف انرژی با تغییر نوع هالوژن در ساختار پروسکایتی بوده است.

ساختار هیبریدی مکعبی با ثابت شبکه 5/9 آنگستروم است [12].

با توجه به شکل (1-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 6/32 آنگستروم است [13]. نتایج به دست آمده که مطابق با مقالات معتبر است بیانگر تشکیل ساختار هیبریدی است.

طیف جذب ساختارهای سنتز شده در شکل 2 آورده شده است. این طیف‌ها در دمای اتاق به دست آمده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیک جذب برای ساختارهای پروسکایتی با هالوژن‌های کلر، برم و ید به ترتیب در طول موج‌های 405، 522 و 615 نانومتر دیده می‌شود، و بیانگر افزایش طول موج جذب با افزایش شعاع اتم هالوژن موجود در ساختار است.



شکل 5. منحنی تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی  $(hv)$  در ساختارهای پروسکایتی (الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ، (ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  و (ج)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

دارای هالوژن ید، با کاهش طول موج فوتون فرودی از 786 نانومتر به 593 نانومتر رخ می‌دهد.

این نتایج بیانگر کاهش گاف انرژی در ساختارهای پروسکایتی با تغییر نوع هالوژن از کلر به برم و ید است. به منظور تعیین گاف انرژی، با استفاده از تئوری موت و داویس (Mott and Davis) [14]، منحنی تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی  $(hv)$  در شکل 5 رسم شده است.

با رسم خط مماس بر نمودار در ناحیه خطی، گاف انرژی برای پروسکایت‌های سنتز شده با هالوژن‌های کلر، برم و ید به ترتیب برابر  $2/34$ ،  $2/30$  و  $1/77$  الکترون ولت تعیین گردید.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله ساختار پروسکایتی هیبریدی آلی - معدنی به روش شیمیایی خود سامان ده سنتز شده و پراش اشعه

به منظور تعیین گاف انرژی از روش طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری که قابلیت اندازه‌گیری برای نمونه‌های پودری را دارد، بهره گرفته شد.

شکل 4 طیف بازتابی هیبریدهای آلی - معدنی را بر حسب 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 است.

در نتیجه درصد نسبی نور عبوری به بازتابی کاهش می‌یابد. همان‌گونه که شکل 4 نشان می‌دهد، در پروسکایت سنتز شده به وسیله هالوژن کلر، با کاهش طول موج فوتون فرودی از 570 نانومتر به 515 نانومتر، درصد بازتاب نور کاهش می‌یابد. همچنین در پروسکایت دارای هالوژن برم این پدیده با کاهش طول موج فوتون فرودی از 580 نانومتر به 515 نانومتر و برای پروسکایت

به عبارت دیگر با تغییر هالوژن می‌توان گاف انرژی چنین ساختارهایی را کنترل کرد. از آنجایی که یکی از اهداف مهم صنایع اپتیک و الکترواپتیک، دسترسی به مواد پیشرفته با گاف انرژی تنظیم پذیر است، بنابراین این ساختارها می‌توانند نوید بخش پیشرفت این صنایع باشند.

ایکس، طیف جذب و بازتابشی انتشاری نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

همچنین از روی نمودار DRS، گاف انرژی پروسکایت‌های مورد بررسی، تعیین شد. نتایج نشان می‌دهد که با تغییر هالوژن در این ساختارها از کلر تا ید، گاف انرژی کاهش می‌یابد.

### منابع

- [1] D. B. Mitzi, Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials. *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3283-3298.
- [2] V. M. Agranovich, Y. N. Gartstein, and M. Litinskaya, Hybrid resonant organic-inorganic nanostructures for optoelectronic applications. *Chemical Reviews* 111 (2011) 5179-5214.
- [3] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 501 (2013) 395-398.
- [4] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* 499 (2013) 316-319.
- [5] S. Mirershadi, and S. Ahmadi-Kandjani, Efficient Thin Luminescent Solar Concentrator based on Organometal Halide Perovskite. *Dyes and Pigments* 120 (2015) 15-21.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] N. Kitazawa, M. Aono, and Y. Watanabe, Synthesis and luminescence properties of lead-halide based organic-inorganic layered perovskite compounds ( $C_nH_{2n+1}NH_3$ )<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (n=4, 5, 7, 8 and 9). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 1467-1471.
- [9] J. H. Im, I. H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N. G. Park, Growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Nanotechnology* 9 (2014) 927-932.
- [10] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang, Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *Journal of the American Chemical Society* 113 (1991) 2328-2330.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] N. F. Mott, and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. second ed., Clarendon Press, Oxford.