

۱۳۵۷  
دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده‌ی علوم

گروه آموزشی فیزیک

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد  
در رشته‌ی فیزیک گرایش حالت جامد

**عنوان:**

**مطالعه تنظیم گاف انرژی ساختار پروسکایتی آلی-معدنی**

اساتید راهنما:

دکتر فرهاد ستاری

دکتر صغری میرارشادی

استاد مشاور:

دکتر یاشار عزیزیان

پژوهشگر:

امیرمسعود شکری

شهریور ۹۶

نام خانوادگی دانشجو: شگری	نام: امیرمسعود
عنوان پایان‌نامه: مطالعه تنظیم گاف انرژی ساختار پروسکایتی آلی-معدنی	
اساتید راهنما: آقای دکتر فرهاد ستاری و خانم دکتر صغری میرارشادی استاد مشاور: آقای دکتر یاشار عزیزیان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: فیزیک
گرایش: حالت جامد	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: علوم پایه	تاریخ دفاع: ۱۳۹۶/۶/۲۹
	تعداد صفحات: ۷۲
چکیده:	
<p>در سال‌های اخیر بهره سلول‌های خورشیدی بر پایه نیم‌رساناهای پروسکایتی، رشد چشمگیری را نشان داده است، که بسیار نزدیک به بهره سلول‌های خورشیدی سیلیکونی است. اما دلیل پیشرفت این ادوات نوری به طور واضح مشخص نیست. 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 پایان‌نامه ابتدا ساختار پروسکایتی آلی-معدنی <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3</math> با هالوژن‌های مختلف <math>\text{X} = \text{I}, \text{Br}</math> و <math>\text{Cl}</math> 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. می‌دانیم نیم‌رساناهای مرسوم دارای جذب و طول عمر بالای حامل‌ها در حالت باند گاف مستقیم، یا جذب و طول عمر پایین حامل‌ها در حالت باندگاف غیرمستقیم هستند. پروسکایت‌های هیبریدی به دلیل جذب و طول عمر بالای حامل‌ها، کارایی خوبی را از خود نشان می‌دهند. در این پایان‌نامه نشان دادیم که در ساختار پروسکایتی <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3</math>، گاف انرژی غیرمستقیم در فشارهای بالا، در حدود <math>(1/2 \text{ GPa})</math> ظاهر می‌شود و این گاف انرژی با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. همچنین در ساختار پروسکایتی <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3</math> باند گاف مستقیم در فشارهای بالا <math>(1/2 \text{ GPa})</math> ظاهر می‌شود و این گاف انرژی با افزایش فشار کاهش می‌یابد. علاوه بر این گاف انرژی ساختار پروسکایتی <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3</math>، با افزایش فشار، کاهش یافته و در فشار <math>0/11 \text{ GPa}</math> به کمترین مقدار خود می‌رسد و در ادامه با افزایش فشار، تغییر چندانی نمی‌کند.</p>	
کلید واژه‌ها: پروسکایت هیبریدی آلی-معدنی، گاف انرژی و نورزایی	

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول: کلیات پژوهش</b>	
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- پروسکایت هیبریدی آلی-معدنی	۲
۱-۲-۱- ساختارهای سه بعدی آلی-معدنی	۲
۱-۲-۲- خواص ساختارهای سه بعدی	۶
۱-۲-۳- ساختارهای دو بعدی	۷
۱-۲-۴- خواص ساختارهای دو بعدی	۹
۱-۳- گاف انرژی و عوامل موثر بر گاف انرژی	۱۲
۱-۳-۱- نیمرسانای گاف انرژی مستقیم	۱۳
۱-۳-۲- نیمرسانای گاف انرژی غیرمستقیم	۱۴
<b>فصل دوم: مبانی نظری پژوهش</b>	
۲-۱- مقدمه	۱۶
۲-۲- روش‌های مختلف سنتز و ساخت لایه نازک ساختارهای پروسکایتی	۱۷
۲-۳- مروری بر کاربردهای ساختارهای پروسکایتی	۲۱
۲-۳-۱- سلول‌های خورشیدی	۲۱
۲-۳-۲- دیودهای نور گسیل (LED)	۲۶
۲-۴- مروری بر تحقیقات انجام شده بر گاف انرژی ساختارهای پروسکایتی	۲۸
۲-۴-۱- تغییر باند گاف نوری مستقیم به غیرمستقیم در فیلم‌های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ با تغییر مقدار ماده آلی	۲۸
۲-۴-۲- اثر فشار بر انتقال باند گاف غیرمستقیم به مستقیم در پروسکایت‌ها MAPI	۳۴
۲-۴-۳- خاصیت باند گاف مستقیم و غیرمستقیم در پروسکایت یدیدسرب‌متیل‌امینیوم	۳۷
۲-۴-۴- تنظیم باند گاف $\text{MoS}_2$ دو لایه و تک لایه در اثر کشش	۳۷

## فصل سوم: مواد و روش پژوهش

۳-۱- مقدمه	۴۲
۳-۲- روش سنتز ساختار پروسکایتی	۴۲
۳-۳- ساخت قالب جهت تهیه قرص و اعمال فشار بر آن	۴۴
۳-۴- روش های مشخصه یابی	۴۵
۳-۴-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)	۴۶
۳-۴-۲- طیف سنجی جذبی فرابنفش - مرئی	۴۷
۳-۴-۳- طیف سنجی فوتولومینسانس	۴۹
۳-۴-۴- طیف سنجی بازتابی پخشی	۵۱

## فصل چهارم: تحقیقات انجام شده و یافته های پژوهش

۴-۱- مقدمه	۵۳
۴-۲- بررسی اثر نوع هالوژن بر تغییر گاف انرژی در ساختارهای پروسکایتی	۵۳
۴-۳- بررسی اثر فشار در ساختار پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	۵۸
۴-۴- بررسی اثر فشار در ساختار پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	۶۰
۴-۵- بررسی اثر فشار در ساختار پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	۶۳

## فصل پنجم: نتیجه گیری و بحث

۵-۱- مقدمه	۶۶
۵-۲- نتایج	۶۶
۵-۳- در نهایت پیشنهاداتی در راستای ادامه این پایان نامه ارائه می گردد	۶۷
فهرست منابع و مآخذ	۶۸

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۵.....	جدول ۱-۱: سیستم‌های کریستالی و دمای گذار فازهای پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$
۳۰.....	جدول ۱-۲: تعدادی از فیلم‌های $\text{MAPbI}_3$
۳۳.....	جدول ۲-۲: باند گاف نوری فیلم‌های $\text{MAPbI}_3$

## فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: ساختار اساسی پروسکایت سه بعدی و توسعه ساختار شبکه با اتصال اکتاهدرال در گوشه‌ها.....	۳
شکل ۲-۱: نتایج تجربی طیف جذبی فیلم‌های پروسکایتی با هالوژن‌های مختلف برحسب طول موج.....	۷
شکل ۳-۱: پروسکایت لایه‌ای دوبعدی با الف) تک کاتیون آمینیوم آلی ب) دو کاتیون آمینیوم آلی.....	۸
شکل ۴-۱: طرح پروسکایت هالیدی سرب‌دار دو بعدی $(R-NH_3)_2MX_4$ .....	۹
شکل ۵-۱: طرح ساختار الکترونیکی پروسکایت‌های لایه‌ای دو بعدی.....	۱۰
شکل ۶-۱: الف) طیف فوتولومینسانس هیبریدهای $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$ با $M = Ge, Sn, Pb$ و $\lambda_{ex} = 457/9nm$ ب) طیف جذب فیلم نازک هیبریدهای $(C_4H_9NH_3)_2PbX_4$ با $X = Cl, Br, I$ .....	۱۲
شکل ۷-۱: ساختار نوار انرژی رسانا و نیمرسانا و نارسانا.....	۱۳
شکل ۸-۱: الف) گاف انرژی مستقیم و ب) غیرمستقیم نیمرسانا.....	۱۴
شکل ۱-۲: چهار روش اصلی برای ایجاد لایه فعال پروسکایتی الف) لایه‌نشانی محلول تک مرحله ای، ب) لایه‌نشانی دو مرحله ای، ج) نشست بخار دو منبعی، د) دو مرحله ای به کمک فاز بخار.....	۱۷
شکل ۲-۲: طرح تبخیر حرارتی تک چشمه‌ای.....	۲۰
شکل ۳-۲: طرح سلول خورشیدی.....	۲۳
شکل ۴-۲: طیف امواج الکترومغناطیسی خورشید.....	۲۴
شکل ۵-۲: الف) ساختار لایه‌های مختلف قطعه نورتاب، ب) ساختار مولکولی OXD7 و ج) طیف الکترومینیسانس قطعه نورتاب در کنار طیف فوتولومینسانس لایه نازک هیبرید آلی- معدنی.....	۲۷
شکل ۶-۲: الف) ساختار لایه‌های مختلف قطعه نورتاب، ب) طیف الکترومینیسانس قطعه نورتاب با هالوژن‌های مختلف a: کلر، b: برم و c: ید.....	۲۸
شکل ۷-۲: طرح پراش پرتوهای X از فیلم‌های $MAPbI_3$ .....	۳۱
شکل ۸-۲: تصاویر SEM و عکس فیلم‌های $MAPbI_3$ .....	۳۱
شکل ۹-۲: طیف جذب فرابنفش-مرئی فیلم‌های $MAPbI_3$ .....	۳۲
شکل ۱۰-۲: طیف جذب و فوتولومینسانس MAPI با اعمال فشارهای مختلف.....	۳۶
شکل ۱۱-۲: تغییر طیف رامان برای ساختار تک لایه $MoS_2$ .....	۳۹
شکل ۱۲-۲: a) شدت طیف PL مولیبیدینیوم‌دی‌سولفید تحت کشش بر حسب انرژی b) شدت طیف PL مولیبیدینیوم‌دی‌سولفید دو لایه تحت کشش بر حسب انرژی.....	۴۰

- شکل ۳-۱: انواع هیبریدهای سنتز شده؛ الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (ج)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ..... ۴۳
- شکل ۳-۲: قطعات قالب ساخته شده برای تولید قرص و اعمال فشار بر آن..... ۴۴
- شکل ۳-۳: دستگاه پرس هیدرولیکی روغنی برای اعمال فشار بر قرصها..... ۴۵
- شکل ۳-۴: قرصهای تولید شده در فشارهای مختلف..... ۴۵
- شکل ۳-۵: شکل شماتیک از دستگاه XRD..... ۴۷
- شکل ۳-۶: شکل شماتیک از دستگاه طیف سنج جذبی فرابنفش-مرئی..... ۴۹
- شکل ۳-۷: شمایی از طیف سنجی فوتولومینسانس..... ۵۰
- شکل ۳-۸: طرحی از چیدمان بکار گرفته شده جهت اندازه‌گیری فوتولومینسانس برای نمونه  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ..... ۵۰
- شکل ۳-۹: شکل شماتیک از دستگاه بازتابی پخشی..... ۵۱
- شکل ۴-۱: طیف XRD ساختارهای پروسکایتی؛ الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (ج)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ..... ۵۴
- شکل ۴-۲: طیف جذبی ساختارهای پروسکایتی الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (ج)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ..... ۵۵
- شکل ۴-۳: طیف بازتابی انتشاری ساختارهای پروسکایتی الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (ج)..... ۵۵
- ..... $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ۵۶
- شکل ۴-۴: منحنی تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) در ساختارهای پروسکایتی الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  ، ب)..... ۵۷
- ..... $\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (ج)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  ۵۷
- شکل ۴-۵: نمودار طیف فوتولومینسانس PL ساختارهای پروسکایتی الف)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (ب)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (ج)..... ۵۸
- ..... $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ۵۸
- شکل ۴-۶: نمودار DRS پودر و قرصهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  در فشارهای مختلف و تعیین گاف انرژی آنها..... ۵۹
- شکل ۴-۷: نمودار طیف فوتولومینسانس پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  بر حسب طول موج در فشارهای مختلف..... ۵۹
- شکل ۴-۸: الف) طیف فوتولومینسانس ساختار پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  تحت فشارهای مختلف و ب) منحنی تغییرات شدت طیف فوتولومینسانس (بر حسب الکترون ولت) به صورت تابعی از فشار..... ۶۱
- شکل ۴-۹: طیف بازتابی انتشاری ساختار پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  تحت فشارهای مختلف..... ۶۲
- شکل ۴-۱۰: طیف فوتولومینسانس ساختار پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  تحت فشارهای مختلف..... ۶۳
- شکل ۴-۱۱: طیف بازتابی انتشاری ساختار پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  تحت فشارهای مختلف..... ۶۴

فهرست علائم اختصاری (در صورت لزوم)

علامت اختصاری	مفهوم یا توضیح



فصل اول:

کلیات پژوهش

## ۱-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا تاریخچه‌ای از ساختارهای پروسکایتی را آورده و سپس مطالبی را درباره‌ی مواد هیبریدی آلی-معدنی و ساختار کریستالی ترکیبات پروسکایتی ذکر می‌کنیم. در ادامه ساختارهای سه بعدی و فرمول کلی آن‌ها و خواص ساختارهای سه بعدی مانند جذب، نورزایی و گاف انرژی آن‌ها را مطرح می‌کنیم. همچنین چگونگی تشکیل پروسکایت‌های کریستالی دو بعدی و انواع آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. علاوه بر این، خصوصیات نوری و ویژگی‌های الکترونیکی پروسکایت‌های دو بعدی را معرفی خواهیم کرد. در ادامه گاف انرژی پروسکایت‌ها و عوامل موثر بر آن و گاف‌های مستقیم و غیرمستقیم را مطرح می‌کنیم.

## ۱-۲- پروسکایت هیبریدی آلی - معدنی

نام پروسکایت برگرفته شده از نام نوعی کانی به نام تیتانات کلسیم ( $\text{CaTiO}_3$ ) می‌باشد که اولین بار توسط یک معدن شناس آلمانی به نام گوستاو رز<sup>۱</sup> در سال ۱۸۳۹ در معادن روسیه کشف شد. او این ماده معدنی را به افتخار یک معدن شناس روسی، به نام لئو آلكسویچ وان پروسکی<sup>۲</sup>، پروسکایت نامید.

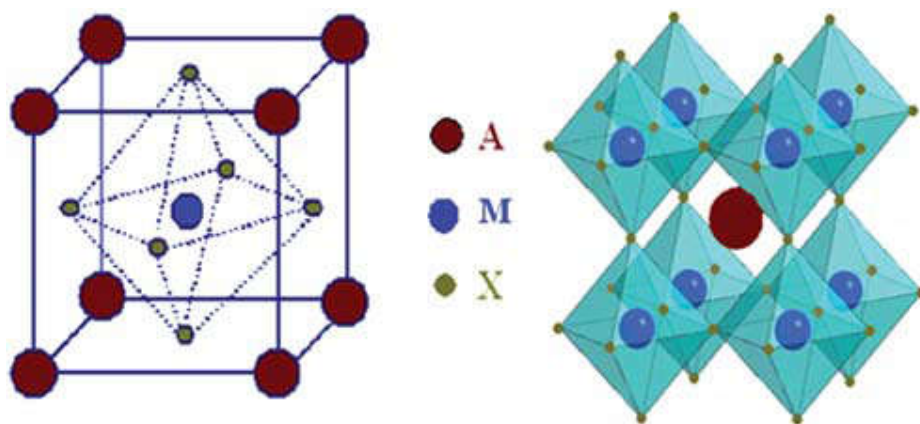
### ۱-۲-۱- ساختارهای سه بعدی آلی - معدنی

به طور کلی مواد نورزا با توجه به ترکیبات شیمیایی آن‌ها می‌توانند به صورت آلی، معدنی و هیبریدی آلی-معدنی دسته‌بندی شوند. تنوع و تطبیق‌پذیری پروسکایت‌ها باعث می‌شوند که این ساختارها بتوانند ساختارهای چند بعدی با فرمول شیمیایی مختلف و با استفاده از ترکیب‌های مختلف و از اجزای متفاوت بسازند. ساختارهای سه بعدی پروسکایتی، دارای فرمول کلی  $\text{AMX}_3$  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 ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )

<sup>1</sup> Gustav Rose.

<sup>2</sup> Lev Alekseevich Von Peroski.

،  $Pb^{2+}$ ،  $Eu^{2+}$  و X از عناصر هالوژنی می‌باشد (میتزی و همکاران، ۲۰۰۱). در شکل ۱-۱ ساختار شماتیک این هیبریدها نشان داده شده است. در پروسکایت‌های هالیدی سرب‌دار، اندازه کاتیون A، تاثیر زیادی روی ثبات و استحکام ساختار پروسکایت‌ها و ابعاد آن و خصوصیات اپتوالکترونیک آن دارد. همان‌طوری که در شکل ۱-۱ دیده می‌شود کاتیون A، فضای بین اکتاهدرال<sup>۱</sup> را پر می‌کند.



شکل ۱-۱ ساختار اساسی پروسکایت سه بعدی و توسعه ساختار شبکه با اتصال اکتاهدرال در گوشه‌ها (زیانگ چنگ و جان لین<sup>۲</sup>، ۲۰۱۲).

تقارن مکعبی حالت ایده‌آلی برای پروسکایت‌ها است. انحراف از تقارن مکعبی، می‌تواند نتیجه چندین عامل باشد که اولین آن، تاثیر اندازه کاتیون A است. شعاع مجاز کاتیون A برای ایجاد ساختار پروسکایتی سه بعدی پایدار باید کمتر از  $2/3 \text{ \AA}$  باشد و اگر مساوی یا بیشتر از این مقدار باشد ساختار دو بعدی و یک بعدی خواهد شد. معادله ساده‌ای که براساس شعاع اتمی توسط گلداسمیت<sup>۳</sup>، در سال ۱۹۲۷، طبق رابطه زیر تعریف شد، یک راهبرد برای تنظیم اندازه شعاع مربوط به تقارن مکعبی است.

<sup>1</sup> Octahedral.

<sup>2</sup> Ziyong Cheng & Jun Lin.

<sup>3</sup> Goldschmidt.

$$(R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_M + R_X)$$

۱-۱

در این رابطه  $t$  همان فاکتور دامنه مجاز<sup>۱</sup> و  $R_A$  و  $R_X$  و  $R_M$  شعاع یونی متناظر با یون‌های  $A$  و  $X$  و  $M$  است. مقدار  $R_X + R_A$  و  $R_M + R_X$  را تقریباً با فاصله  $A-X$  و  $M-X$  برابر گرفته می‌شوند. اگر  $t = 1$  باشد، ساختار پروسکایت مکعبی خواهد بود. اگر  $t < 1$  باشد، ساختارها تمایل به اکتاهدرال دارند و اگر  $t > 1$  باشد، ساختارها تمایل به تتراگونال دارند.

اگرچه مقدار  $t$  به صورت تئوری، برای پروسکایت‌های ساختار مکعبی کامل، ۱ در نظر گرفته می‌شود، ولی مقدار آن به صورت تجربی، برای بیشتر ساختارهای مکعبی  $0.8 < t < 0.9$  نیز بدست می‌آید. در حالت عادی، عموماً برای پروسکایت‌های اکسیدی با ساختار مکعبی  $0.89 < t < 1$  برای پروسکایت‌های هالیدی  $1/11 < t < 0.89$  می‌باشد. تقارن مکعبی، ویژگی‌های الکترونیکی مطلوب، ناشی از پیوند یونی درجه بالا را ارائه می‌دهد. ناکاملی اجزای کریستال‌ها، آن‌ها را از حالت ایده‌آل خارج کرده و به سمت اکتاهدرال می‌چرخاند که می‌تواند روی ویژگی‌های الکترونیکی، تاثیر بگذارد. برای مثال، اگر  $M = \text{Pb}$  و  $X = \text{I}$  و شعاع یونی  $R_{\text{pb}} = 1.19 \text{ \AA}$  و  $R_{\text{I}} = 2.20 \text{ \AA}$  با  $t = 1$  باشد، مقدار  $R_A$  از مقدار تقریبی  $2/6 \text{ \AA}$  بیشتر نخواهد بود. با توجه به طول پیوند C-C و C-N که از مرتبه  $1/4 \text{ \AA}$  هستند، فقط مولکول‌های خیلی کوچک آلی، شامل دو یا سه اتم (به استثنای هیدروژن‌ها)، می‌توانند در داخل ساختار پروسکایت‌ها قرار گیرند. پروسکایت‌های هالیدی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ساختار سه بعدی دارند که دارای یک اتم کربن و یک اتم نیتروژن در کاتیون آلی هستند. ثابت شبکه، برای پروسکایت‌های هالیدی ساختار مکعبی، عبارتند از:

$$a = 5.657 \text{ \AA} \quad (X = \text{Cl}) \quad , \quad a = 5.901 \text{ \AA} \quad (X = \text{Br}) \quad , \quad a = 6.328 \text{ \AA} \quad (X = \text{I})$$

با تغییر هالوژن‌ها از کلر تا ید، ثابت شبکه نیز تغییر کرده و با افزایش شعاع هالوژن‌ها، ثابت شبکه نیز افزایش می‌یابد (پوگلیچ و وبر<sup>۲</sup>، ۱۹۸۷).

<sup>1</sup> Tolerance factor

<sup>2</sup> Poglitsch & Weber.

برای مثال پروسکایت‌های  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ، دارای یک شبکه سه بعدی هستند. به طور کلی پروسکایت‌ها ساختار مکعبی دارند و مرکز مکعب از یون متیل آمینیوم ساخته شده است و در گوشه‌ها سرب قرار دارد که به یون‌های هالوژن متصل شده است. حجم کل سلول واحد در ساختار  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  برای  $X = \text{Cl}$  برابر  $183/25$  و با  $X = \text{Br}$  برابر  $207/47$  و با  $X = \text{I}$  برابر  $249/62$  انگستروم است. حجم کل مکعب به اندازه یون‌های هالوژن بستگی دارد (بزرگ‌ترین حجم سلول برای  $\text{I}$  و کم‌ترین حجم سلول برای  $\text{Cl}$ ). زیرا تمام اتم‌های دیگر برای ساختارهای هالیدی سرب‌دار دیگر یکسان هستند. اشغال مکان  $A$ ، به وسیله کاتیون‌های  $\text{Cs}^+$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  و  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$  یک چارچوب سه بعدی بوجود می‌آورد. بنابراین در ساختارهای سه بعدی، فقط کاتیون‌های کوچک می‌توانند قرارداشته باشند و افزایش اندازه، اعوجاج ساختار را بیشتر کرده و از سه بعدی به دو بعدی، تبدیل می‌کند. اعوجاج یک ساختار در شبکه‌ی معدنی، باعث می‌شود شعاع اکسایتون بوهر، همان‌گونه که باندگاف را تغییر می‌دهد، تغییراتی را نیز در مشخصه‌ی فوتولومینسانس، ایجاد می‌کند.

با تغییر دما، ساختار مکعبی کامل پروسکایت‌های  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  تغییر می‌کند. با افزایش دما و چرخش سریع یون انعطاف‌پذیر آلی متیل آمینیوم در چارچوب پروسکایت، پروسکایت دچار تغییر فاز شده و ساختار به حالت مکعبی دردمای معمولی اتاق گذار خواهد کرد. پروسکایت‌ها تحت شرایطی با کاهش دما، به تتراگونال<sup>۱</sup> و اورتورومبیک<sup>۲</sup> تبدیل می‌شوند. جدول ۱-۱ بیانگر گذار فاز با تغییرات دما برای ساختار  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  است.

جدول ۱-۱ سیستم‌های کریستالی و دمای گذار فازهای پروسکایت  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

(Takeo Oku, 2015).

Perovskite Materials	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
فاز کریستالی	مکعبی	مکعبی	مکعبی
دمای گذار (K)	۱۷۷	۲۳۶	۳۳۰
فاز کریستالی	تتراگونال	تتراگونال	تتراگونال

<sup>1</sup> Tetragonal.

<sup>2</sup> Orthorhombic.

دمای گذار (K)	۱۷۲	۱۴۹-۱۵۴	۱۶۱
فاز کریستالی	اورتورومبیک	اورتورومبیک	اورتورومبیک

## ۲-۱-۲- خواص ساختارهای سه بعدی

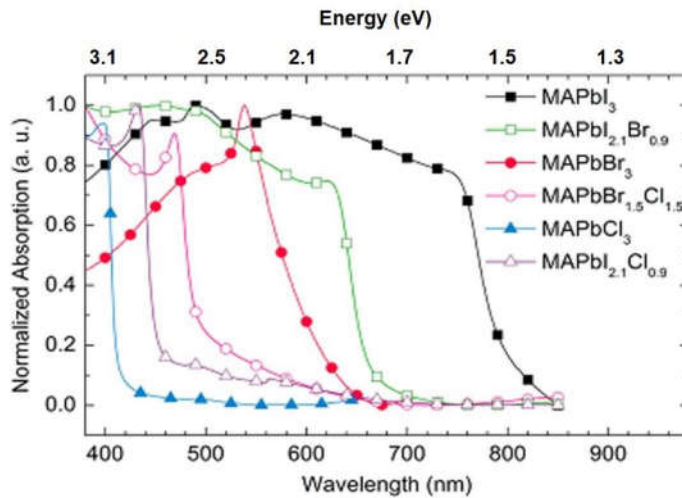
جذب<sup>۱</sup> اپتیکی فرآیندی است که در آن، یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانسهای خاصی از تابش الکترومغناطیسی را، جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می‌کند. پروسکایت‌ها قدرت جذب بالایی دارند. طیف‌سنجی یا اسپکتروسکوپی مطالعه ماده و خواص آن، با بررسی نور گسیل شده، جذب شده یا پراکنده شده از ماده مورد نظر است. طیف‌سنجی به عنوان مطالعه برهم کنش بین نور و ماده نیز تعریف می‌شود. در حال حاضر طیف‌سنجی به عنوان یک تکنیک جدید، نه فقط برای نور مرئی، بلکه برای بسیاری از تابش‌ها با طول موجهای متفاوت به کار برده می‌شود. میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی، باعث به وجود آمدن پدیده‌هایی مانند عبور و جذب و انکسار و انعکاس نور در هنگام برهم‌کنش با ماده می‌شود در طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی توسط ماده در ناحیه فرابنفش- مرئی است که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های لایه ظرفیت اتم‌ها و مولکول‌ها می‌شود. این انتقالات الکترونی در اتم‌ها، باعث ایجاد تعدادی خطوط جذبی باریک می‌شود اما در مولکول‌ها، پیک‌های جذبی پیوسته و پهنی را ایجاد می‌کنند.

آزمایش‌های طیف جذبی فرابنفش- مرئی، فیلم‌های  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  نشان می‌دهند که با تغییر اتم‌های هالوژن از ید تا کلر، طیف جذبی هر کدام به طرف طول موجهای کوتاه‌تر جابجا می‌شوند (لی و همکاران<sup>۲</sup>، ۲۰۱۶). پیک جذبی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  در اطراف ۷۸۰ نانومتر مشاهده شده است و پیک جذبی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  در محدوده‌ی ۵۲۲ تا ۵۳۰ نانومتر رخ داده است، در حالی که پیک جذبی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  در محدوده‌ی ۴۰۵ تا ۴۱۰ نانومتر ظاهر شده است. بنابراین جایگزینی هالوژن‌ها، یک راه موثر برای تنظیم قابلیت جذب فیلم‌های پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  لایه‌نشانی شده است که یک ناحیه‌ی وسیعی از آستانه‌ی ۴۰۵ تا ۷۸۰ نانومتر را شامل می‌شود. حتی در دمای معمولی هر نمونه، جذب

<sup>۱</sup> Absorbance

<sup>۲</sup> Li et al.

اکسایتونی شدیدی را نشان می‌دهد که نشان دهنده انرژی پیوند اکسایتونی بزرگ پروسکایت‌های  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  است. شکل ۱-۲ طیف‌های جذبی هیبریدهای مذکور را نشان می‌دهد.

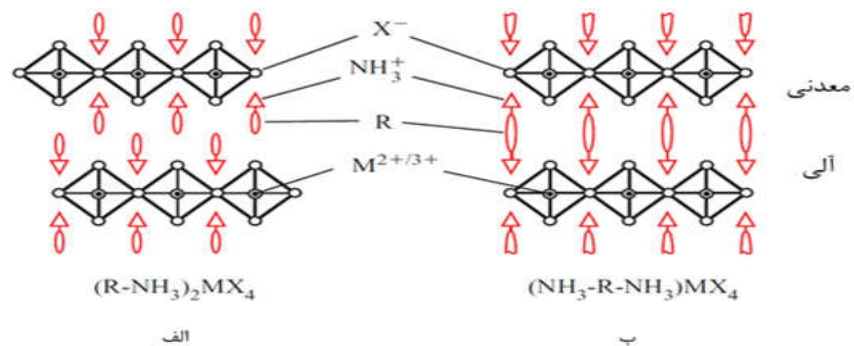


شکل ۱-۲ نتایج تجربی طیف جذبی فیلم‌های پروسکایتی با هالوژن‌های مختلف برحسب طول موج (لی و همکاران، ۲۰۱۶).

### ۱-۳-۲- ساختارهای دو بعدی

ساختار پروسکایت‌ها، عموماً سه بعدی است و در شرایطی که ساختار پروسکایت‌ها، لایه‌لایه باشد و ضخامت لایه‌ها کم باشد، ساختار را دو بعدی در نظر می‌گیریم. شبکه‌های دو بعدی، زمانی رخ می‌دهند که گروه کاتیون آلی A، برای قرارگیری در فضای داخل ساختار متشکل از نزدیک‌ترین همسایه‌های X داخل صفحات معدنی، خیلی بزرگ‌تر باشد. پس بزرگی گروه آلی A سبب اعوجاج ساختار مکعبی می‌شوند، در این وضعیت، t بسیار بزرگ‌تر از ۱ خواهد بود. در این حالت گروه بلند آلی A مانند یک رشته الکیل، لازم است از یک طرف به صفحات معدنی وصل شوند تا ساختار پروسکایت‌های لایه‌ای دو بعدی رشد کند. پروسکایت‌های دو بعدی، متشکل از لایه‌های متناوب، با ضخامت ۰/۶ تا ۱ نانومتر هستند.

پروسکایت‌های لایه‌ای دو بعدی به دو گروه اصلی با فرمول‌های عمومی  $(R-NH_3)_2MX_4$  و نیز  $(NH_3-R-NH_3)MX_4$  طبقه‌بندی می‌شوند که در آنها R بیانگر کاتیون آمینی با هیدروکربن‌های حلقوی<sup>۱</sup> یا خطی می‌باشد. همچنین M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی می‌باشد که در داخل ساختار هشت وجهی تشکیل شده از اتم‌های هالوژن X قرار می‌گیرد.



شکل ۳-۱ پروسکایت لایه‌ای دوبعدی با الف) تک کاتیون آمینیوم آلی ب) دو کاتیون آمینیوم آلی (میتزی، ۱۹۹۹).

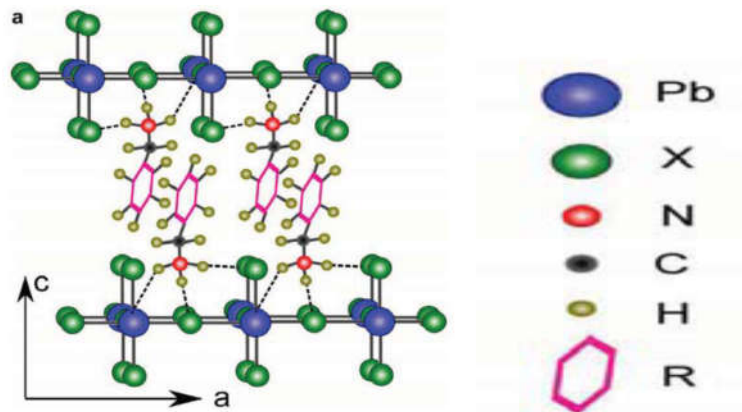
در ساختارهای  $(R-NH_3)_2MX_4$  که در شکل ۳-۱ الف) نشان داده شده است، هر لایه معدنی توسط دو لایه کاتیون آمینی جدا شده و ساختار هیبریدی پروسکایتی تشکیل می‌شود. در این صورت برهمکنش  $\pi-\pi$  در مورد هیدروکربن‌های حلقوی یا واندروالسی در حضور هیدروکربن‌های خطی بین لایه‌های آلی وجود خواهد داشت. همچنین در ساختارهای  $(NH_3-R-NH_3)MX_4$  که در شکل ۳-۱ ب) نشان داده شده است، چندین پیوند هیدروژنی بین کاتیون آلی و صفحات معدنی در دو انتها ایجاد می‌گردد. پیوندهای هیدروژنی  $N-H \cdots X$  بین سرهای آمینی کاتیون و هالوژن‌ها موجب اتصال صفحات آلی و معدنی می‌گردد. بنابراین یک برهمکنش ضعیف واندروالسی بین لایه‌ها ایجاد می‌گردد (میتزی، ۱۹۹۹).

برخلاف ساختارهای پروسکایتی سه بعدی  $AMX_3$  که کاتیون آلی A محدود به ساختار قفس شکل ۱-۱ ایجاد شده در میان لایه معدنی می‌باشد، در ساختارهای لایه‌ای دو بعدی، فاصله بین صفحات معدنی

<sup>۱</sup> Aromatic Aliphatic.



می‌تواند با تغییر طول کاتیون آلی تغییر کند. در نتیجه همانگونه که شکل ۴-۱ نشان می‌دهد، کاتیون-های بلندتر و بسیار پیچیده‌تر عامل‌دار شده نیز می‌توانند در این ساختارها گنجانده شده و در نتیجه منجر به خواص جالب‌تر و کاربردهای متنوع‌تر ساختارهای دو بعدی گردد. به همین دلیل دامنه تحقیقات انجام یافته در این زمینه گسترش یافته است.



شکل ۴-۱ طرح پروسکایت هالیدی سرب‌دار دو بعدی  $(R-NH_3)_2MX_4$  (یوی‌ویی<sup>۱</sup>، ۲۰۱۲).

#### ۴-۲-۱- خواص ساختارهای دو بعدی

ساختار پروسکایت لایه‌ای دو بعدی، از لایه‌های معدنی به ضخامت  $0.6\text{nm}$  و لایه‌های آلی به ضخامت  $1\text{nm}$  به طور تناوبی ایجاد می‌شوند. این پیکربندی بی‌نظیر، خصوصیات فیزیکی مفید و جالبی را فراهم می‌سازد. معمولاً گاف انرژی بین بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده ( $HOMO$ ) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده ( $LUMO$ ) لایه‌های آلی بیشتر از گاف انرژی لایه‌های معدنی می‌باشد (در حدود  $3\text{ eV}$ ) (تاناکا و همکاران<sup>۴</sup>، ۲۰۰۲). گروه‌های آمینوم آلی، یک لایه با ثابت دی‌الکتریک پایین  $2/4$  و هالیدهای فلزی، لایه‌ای با ثابت دی‌الکتریک بالاتر در حدود  $6/1$  را تشکیل می‌دهند (هانگ و همکاران<sup>۵</sup>، ۱۹۹۲). این دو نوع لایه در کنار یکدیگر، نقش سد و چاه‌های متناوب را ایفا می‌کنند، لایه‌های معدنی چاه‌ها و لایه‌های آلی سدهای پتانسیل، برای حامل‌های بار هستند. ساختار الکترونیکی پروسکایت‌های

<sup>1</sup> Yi Wei.

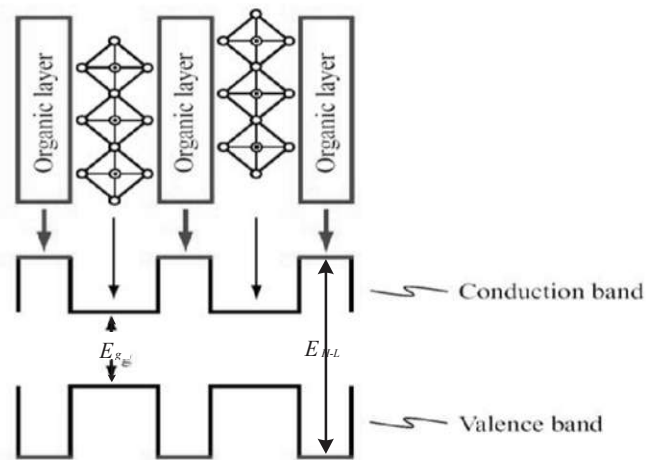
<sup>2</sup> Highest Occupied Molecular Orbital.

<sup>3</sup> Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

<sup>4</sup> Tanaka et al.

<sup>5</sup> Hong et al.

لایه‌های هیبریدی آلی-معدنی، به صورت یک ساختار چاه کوانتومی چند گانه خود سازمان یافته، شامل سدهای آلی و چاه‌های معدنی در نظر گرفته می‌شوند. خصوصیات الکترونیکی پروسکایت‌های هیبریدی، بوسیله پیوند  $M-X$  معدنی اداره می‌شود چون که کاتیون  $A$ ، مستقیماً تاثیری در ویژگی الکترونیکی ندارد. اندازه کاتیون  $A$  می‌تواند باعث اعوجاج پیوند  $X-M$  و در نتیجه تاثیر منفی بر عملکرد تقارن ساختار پروسکایت می‌گردد (چانگ و همکاران<sup>۱</sup>، ۲۰۰۴). دو بعدی و سه بعدی بودن پروسکایت‌ها، به طول پیوند آلی ارتباط دارد و همان‌طوری که در شکل ۱-۵ مشاهده می‌شود، اگر طول پیوند آلی بیشتر باشد، در این صورت عرض چاه پتانسیل کم می‌شود و حرکت الکترون‌ها در یک بعد محدود می‌شود و ساختار دو بعدی می‌شود. پس در ساختار دو بعدی، تعداد لایه‌های متناوب باید بیشتر باشد. درحالی‌که یک کاتیون بزرگ مانند  $CH_3CH_2NH_3^+$  جایگزین  $A$  شود ساختار دو بعدی تشکیل می‌شود.



شکل ۱-۵ طرح ساختار الکترونیکی پروسکایت‌های لایه‌ای دو بعدی. ضخامت لایه‌های معدنی  $0.6\text{nm}$  و ضخامت لایه‌های آلی  $1\text{nm}$  هستند. گاف انرژی  $E_{H-L}$ , HOMO-LUMO، سدهای آلی بزرگ‌تر از گاف انرژی چاه‌های معدنی  $E_g$  است (میتزی و همکاران، ۲۰۰۱).

در بسیاری از کاربردهای هیبریدهای لایه‌ای دو بعدی، سد آلی از نظر اپتیکی بی‌تاثیر بوده و خواص اپتیکی توسط چاه معدنی تعیین می‌گردد. پهنای چاه پتانسیل توسط طول پیوند  $M-X$  و عمق چاه

<sup>۱</sup> Y.H. Chang et al.

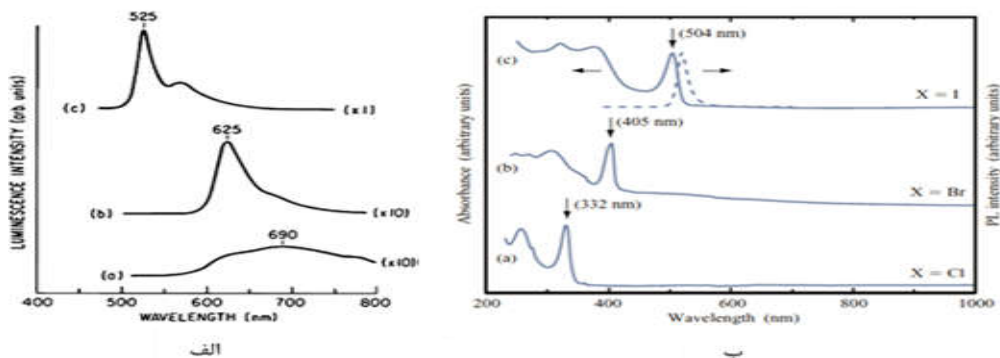
پتانسیل توسط نوع اتم‌های M و X کنترل می‌گردد. همچنین پهنای سد پتانسیل توسط رشته‌ی آلی R تعیین می‌شود. بنابراین با جانشین نمودن انواع ترکیبات متفاوت در بخش آلی R، کاتیون فلزی M یا نوع هالوژن X، تنظیم طول موج گسیلی، در بازه بزرگی از طول موج از ۳۲۰ تا ۸۰۰ نانومتر امکان پذیر می‌باشد (پاپاواسیلیو و کوتسلاس<sup>۱</sup>، ۱۹۹۵).

شکل ۱-۶ (الف) خاصیت نورتایی هیبریدهای دو بعدی  $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$  را با تغییر M از ژرمانیوم تا سرب از گروه IVB جدول تناوبی نشان می‌دهد. برای  $M=Pb$ ، طیف فوتولومینسانس دارای پیک شدیدی در طول موج ۵۲۵ nm با پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه  $(FWHM^2)$  ۳۸ nm بوده است. در حالی که هیبرید تشکیل شده از قلع با یک جابجایی پیک فوتولومینسانس به سمت طول موج بالاتر، دارای قله‌ای در طول موج ۶۲۵ nm با پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه ۳۸ nm بوده، همچنین طیف هیبرید ناشی از ژرمانیوم، با جابجایی بیشتری به سمت طول موج‌های بالاتر، پیک نسبتاً ضعیف‌تری در طول موج ۶۹۰ nm با پهنایی در حدود ۱۸۰ nm نشان داده است. به طور خلاصه، طیف‌های فوتولومینسانس بیانگر کاهش شدت نورتایی، افزایش پهنای پیک‌ها و افزایش طول موج تابش نور با تغییر کاتیون فلزی M از Pb به Sn و سپس به Ge بوده است برای مثال پروسکایت‌های شامل Ge و Sn، در محدوده‌ی فروسرخ و پروسکایت‌های شامل سرب Pb، در محدوده‌ی مرئی تابش می‌کنند.

شکل ۱-۶ (ب) تاثیر تغییر اتم هالوژن را از ید به برم و کلر در ساختار هیبریدی  $(C_4H_9NH_3)_2PbX_4$  بر طیف جذب و فلورسانس هیبریدها نشان می‌دهد. طیف‌های جذب این هیبریدها نشان دهنده افزایش گاف انرژی از ساختار دارای ید تا ساختار دارای کلر می‌باشد. همچنین قله‌های ظاهر شده در طیف جذب هیبریدها ناشی از جذب اکسایتون بوده و جابجایی استوکس کوچک در حدود ۱۵ نانومتر بین قله‌های جذب و فلورسانس بیانگر گذار اکسایتونی می‌باشد. این تغییرات در انرژی گذار الکترونی که مستقیماً مرتبط با نوع اتم هالوژن است، بیانگر تاثیر ساختار الکترونی باند ظرفیت ناشی از هیبریداسیون هالوژن و کاتیون فلزی می‌باشد.

<sup>1</sup> Papavassiliou and koutsehas.

<sup>2</sup> Full Width at Half-Maximum.



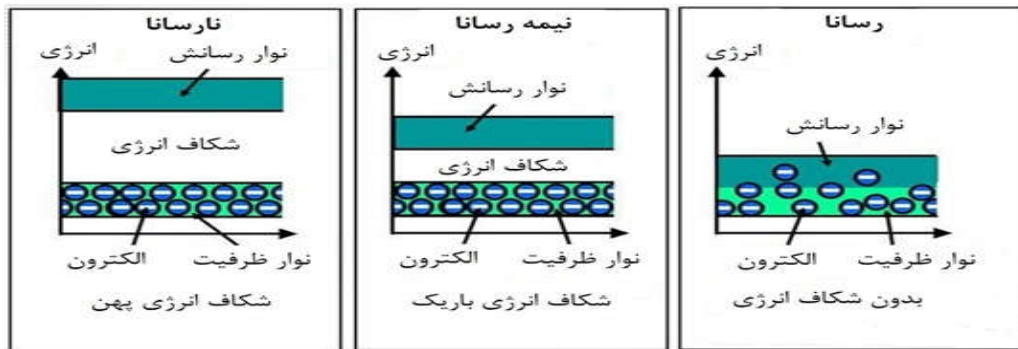
شکل ۱-۶ الف) طیف فوتولومینسانس هیبریدهای  $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$  با  $M = Ge, Sn, Pb$  و  $\lambda_{ex} = 457/9nm$  (ب) طیف جذب فیلم نازک هیبریدهای  $(C_4H_9NH_3)_2PbX_4$  با  $X = Cl, Br, I$  (میتزی، ۱۹۹۹).

### ۱-۳ - گاف انرژی و عوامل موثر بر گاف انرژی

ساختار انرژی اتم‌ها، متشکل از ترازهای انرژی بوده، اما ساختار انرژی مواد ماکروسکوپی و مولکولی، به صورت نوار انرژی است. در اتم‌های مختلف، فاصله بین ترازهای انرژی با یکدیگر متفاوت است و در مواد مولکولی، پهنای باندهای انرژی و منطقه ممنوعه (گاف انرژی) با یکدیگر متفاوت است. آنچه که تعیین کننده‌ی خواص الکترونیکی نیمرساناها است، گاف انرژی بین نوار ظرفیت و رسانش است. باند گاف انرژی، برابر با مقدار انرژی است که از منبع نور، برای هدایت یا رسانش لازم است. در جریان رسانش یک حفره ایجاد می‌شود جایی که، قبلاً یک الکترون مقید بود. تراز انرژی پایین باند گاف، باند والانس است (با بالاترین انرژی  $E_v$ ) و تراز انرژی بالای باند گاف، باند رسانش است جایی که یک الکترون آزاد است (با کمترین انرژی  $E_c$ ). اختلاف انرژی بین کمترین مقدار انرژی باند رسانش و بالاترین مقدار انرژی باند والانس، باند گاف گفته می‌شود. در نیمرساناهای ذاتی، این گاف ثابت است و در نیمرساناهای غیر ذاتی، اندازه گاف انرژی، با افزودن دقیق ناخالصی کنترل می‌شود.

بسیاری از خواص مواد، تابع ساختار انرژی آن‌ها است و با تغییر ساختار انرژی، خواص مواد نیز تغییر می‌کند. در ساخت دیودها، معمولاً در نیمرساناهای معمولی، اتم‌های ناخالصی اضافه می‌کنند و ورود اتم‌های ناخالصی به ساختار و اعمال فشار بر ساختار مواد، باعث تغییر ساختار انرژی و تغییر گاف انرژی مواد می‌شود که تغییرات خواص الکترونیکی را به همراه دارد.

در شکل ۱-۷ ساختار نواری اجسام رسانا و نارسانا و نیمرسانا نشان داده شده است. نیمرسانا، به موادی گفته می‌شوند که ساختار نواری آن‌ها، شبیه نارساناها است ولی گاف انرژی آن‌ها، از نارساناها کوچک‌تر است و الکترون‌ها می‌توانند با گرفتن کمی انرژی، در اثر تابش نور و گرم شدن یا برخورد با نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل شوند.



شکل ۱-۷ ساختار نواری رسانا و نیمرسانا و نارسانا (Hasegawa, H., Ohno, H. (1986)).

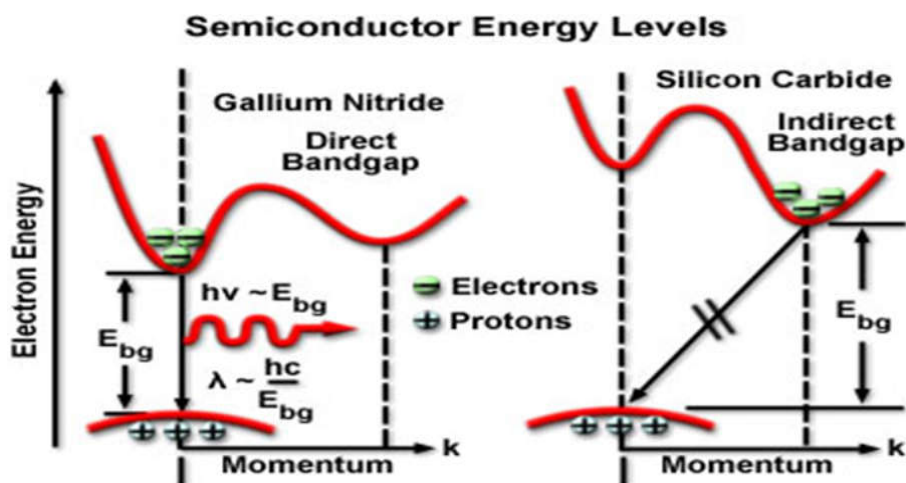
لازم بر ذکر است که نیمرساناها دارای گاف انرژی مستقیم یا غیرمستقیم هستند.

### ۱-۳-۱- نیمرسانای گاف انرژی مستقیم

در نیمرساناهای دارای گاف انرژی مستقیم، نقطه ماکزیمم نوار ظرفیت و نقطه منیمم نوار رسانش، زیر هم قرار گرفته‌اند و دارای عددبلوری (k) شبکه، یکسانی می‌باشند و بنابراین با جذب یک فوتون، یک الکترون می‌تواند از باند ظرفیت به باند هدایت بدون تغییر قابل ملاحظه‌ای در اندازه حرکت منتقل شود. شکل ۱-۸ (الف) و الکترون در انتقال از باند هدایت به باند ظرفیت ضمن گسیل انرژی، اندازه حرکت آن ثابت می‌ماند مانند: گالیم آرسنیک (GaAs) یا اکسید روی.

## ۲-۳-۱- نیمرسانای گاف انرژی غیرمستقیم

در نیمرساناهای دارای گاف انرژی غیرمستقیم، عدد بلوری (k) بیشینه نوار ظرفیت و عدد بلوری (k) کمینه نوار رسانش تفاوت دارند و الکترون در انتقال از باند هدایت به باند ظرفیت، ضمن گسیل انرژی، اندازه حرکت آن نیز تغییر می‌کند شکل ۱-۸ (ب) و بخشی از انرژی آن به فوتون و بخشی نیز به فونون شبکه تبدیل می‌شود مانند: سیلیکون کاربرد.



شکل ۱-۸ الف) گاف انرژی مستقیم و ب) غیرمستقیم نیمرسانا (Spring, K. R., Fellers, T. J., Davidson, M. W. (2003))

الکترون می‌تواند با گرفتن انرژی  $E_g$  برانگیخته شده و از نوار ظرفیت به نوار رسانش برود، در حالی که برگشت از نوار رسانش به نوار ظرفیت به دو صورت، مستقیم و غیرمستقیم انجام می‌شود.

## فصل دوم:

مبانی نظری پژوهش

## ۲-۱- مقدمه

پس از کشف ساختارهای پروسکایتی در سال ۱۸۳۹ در معادن روسیه، مطالعه بر روی ساختارهای پروسکایتی و کاربردهای آنها آغاز شد. در این میان پروسکایت‌های اکسیدی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفتند. اولین ساختار پروسکایت مبتنی بر هالوژن‌ها در هالیدهای سزیم ( $Cspbx_3$ ) در سال ۱۹۵۸ توسط مولر<sup>۱</sup> کشف شد. مطالعه خواص شیمیایی پروسکایت‌های کریستالی در سال ۱۹۲۰ توسط گلداشمیت انجام شده است. اولین حضور کاتیون آلی متیل‌آمینوم در پروسکایت‌های هالیدی توسط وبر<sup>۲</sup> در سال ۱۹۷۸ برای ید و کلر و برم مشخص شد. در سال ۱۹۹۰ میتزی و کوورکرز<sup>۳</sup>، روی پروسکایت‌های هالیدی لایه‌ای آلی- معدنی با ویژگی‌های اکسایتونی قوی و قابل استفاده در ترانزیستورهای نازک و دیودهای نورگسیل تمرکز کردند. پروسکایت‌ها اولین بار در حوزه فوتوولتائیک در سال ۲۰۰۶ استفاده شدند. از نانو ذرات حساس  $CH_3NH_3PbBr_3$  در سلول‌های خورشیدی حساس رنگ دانه‌ای استفاده کردند. در سال ۲۰۰۹ هالوژن برم جایگزین ید در ساختار پروسکایتی شد. در سال ۲۰۱۱ دو پژوهشگر، به نام‌های پارک و کوورکرز از نانو ذرات پروسکایتی در کنار  $TiO_2$  استفاده کردند. کوورکرز و مانویل<sup>۴</sup> یک پروسکایت هالیدی ترکیبی از کلر که تحرک بالای حامل‌های بار و طول نفوذ و پایداری بیشتری را نشان می‌دادند، ارائه کردند و بعدها با قرار دادن برم در ساختار پروسکایت‌ها، باندگاف قابل تنظیم برای پروسکایت‌ها گزارش دادند و به بازده ۲۲٪ در پنج سال اخیر رسیده‌اند. از پروسکایت‌ها در تولید ابزارهای اپتوالکترونیک مانند دیودهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی و لیزرهای جامد آلی استفاده می‌شود (کوجیما و همکاران<sup>۵</sup>، ۲۰۰۹). در این فصل روش سنتز پروسکایت‌ها و روش‌های ساخت

<sup>1</sup> Moller.

<sup>2</sup> Weber.

<sup>3</sup> Co-workers.

<sup>4</sup> Meanwhile.

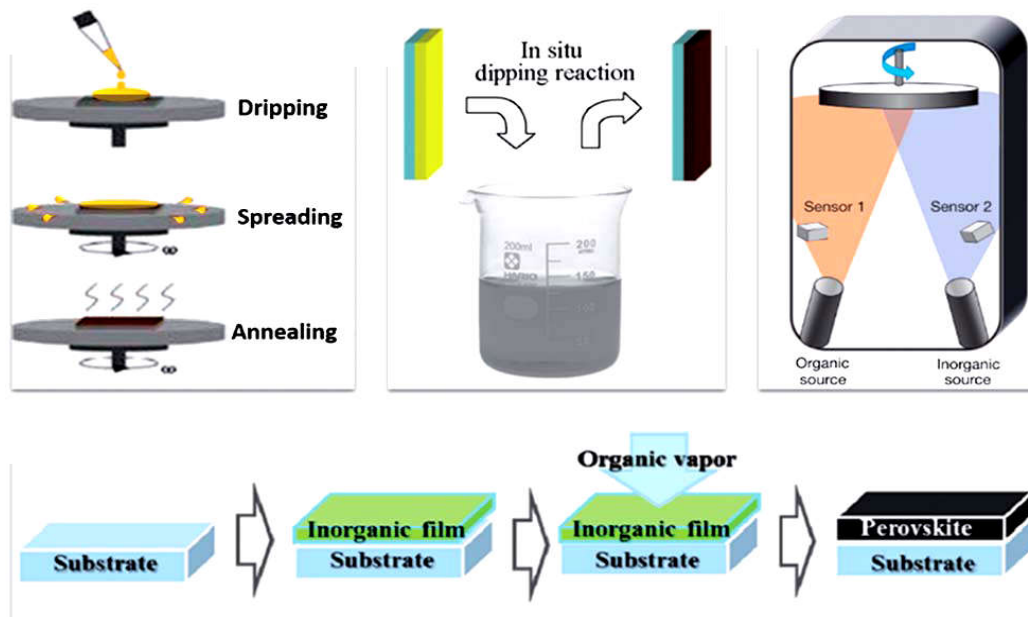
<sup>5</sup> Kojima et al.



لایه‌های نازک پروسکایتی و کاربرد پروسکایت‌ها را مطرح کرده و تحقیقات انجام شده در مورد گاف انرژی ساختارهای پروسکایتی شرح داده خواهد شد.

## ۲-۲- روش‌های مختلف سنتز و ساخت لایه نازک ساختارهای پروسکایتی

روش‌های لایه‌نشانی یک مساله‌ی بسیار مهم برای مطالعات پروسکایت‌ها است چرا که بسیاری از تحقیقات علمی و کاربردی به همین روش پایبند هستند. برای تهیه فیلم‌های نازک پروسکایتی از روش‌های متفاوت و متنوعی استفاده می‌شود. اساس ساخت لایه‌های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است که در کل چهار روش کلی، برای ایجاد لایه هیبریدی نازک گزارش شده است که شامل روش‌های لایه‌نشانی محلول تک مرحله‌ای؛ لایه‌نشانی دو مرحله‌ای؛ نشست بخار دو منبعی و نیز روش دو مرحله‌ای به کمک فاز بخار می‌باشد. این روش‌ها در ساخت سلول‌های خورشیدی بکار گرفته شده و موجب افزایش کارایی آنها می‌گردند.



شکل ۱-۲ چهار روش اصلی برای ایجاد لایه فعال پروسکایتی الف) لایه‌نشانی محلول تک مرحله‌ای، ب) لایه‌نشانی دو مرحله‌ای، ج) نشست بخار دو منبعی، د) دو مرحله‌ای به کمک فاز بخار (گراتزل و همکاران<sup>۱</sup>، ۲۰۱۴).

<sup>1</sup> Gratzel et al.

- **روش لایه‌نشانی محلول تک مرحله ای<sup>۱</sup>:** این روش، ساده‌ترین و مرسوم‌ترین روش برای ساخت ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی می‌باشد. شکل ۱-۲ (الف) به طور شماتیک این روش را نشان می‌دهد. در این روش ابتدا مقداری از محلول ماده‌ی مورد نظر بر سطح زیرلایه و در مرکز زیرلایه قرار داده می‌شود. سپس زیرلایه تا رسیدن به سرعت خاصی که مورد نظر است، شتاب دورانی داده می‌شود و زیرلایه بر روی صفحه چرخان قرار می‌گیرد. با این کار مایع بر سطح زیرلایه پخش می‌شود و به عبارتی این روش مبتنی بر نیروی گریز از مرکز است. در مرحله بعد زیرلایه با سرعت ثابتی می‌چرخد و نیروهای چسبندگی سیال سبب تشکیل یک لایه نازک بر سطح زیرلایه می‌شوند. در این مرحله اگر سیال دارای حلال فرار باشد این حلال بخار شده و لایه نازک پروسکایتی بر سطح زیرلایه باقی می‌ماند. پس از خشک شدن، لایه نازک پروسکایتی بر روی زیرلایه تولید می‌شود. در این روش عواملی همچون چسبندگی محلول، سرعت زاویه‌ای چرخش زیرلایه، زمان چرخش و برخی عوامل دیگر نقش اساسی دارند. به عنوان نمونه چنانچه سرعت چرخش بیش از حد زیاد باشد لایه بسیار نازک خواهد شد و از طرفی لایه بسیار نازک می‌تواند بیانگر زمان زیاد چرخش باشد. درست عکس این مطالب نیز برای لایه‌های ضخیم صادق است و بنابراین باید زمان و سرعت چرخش را با توجه به میزان چسبندگی و سطح زیرلایه و جنس زیرلایه به درستی انتخاب نمود. این روش یک تکنیک مناسبی است که به طور گسترده برای رسوب فیلم‌های نازک اعمال می‌شود. عوامل موثر در این روش انتخاب حلال مناسب و انتخاب زیرلایه و تمرکز بر پیوند در حلال و حرارت زیرلایه و سرعت و زمان چرخش هستند. بعضی مواقع سطح زیرلایه را می‌توان با یک ارتقا دهنده بهبود بخشید مانند خیس کردن زیرلایه. این روش در مقایسه با بقیه روش‌ها ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش برای رسوب گذاری است و لزومی به تجهیزات سنگین ندارد.

- **روش لایه‌نشانی دو مرحله‌ای<sup>۲</sup>:** این روش که توسط میتزی گسترش یافته است، برای ساخت سلول‌های خورشیدی بکار برده می‌شود. به طور معمول لایه نازکی از محلول بدست آمده از انحلال هالید

<sup>۱</sup> One-Step Precursor Deposition (OSPD)

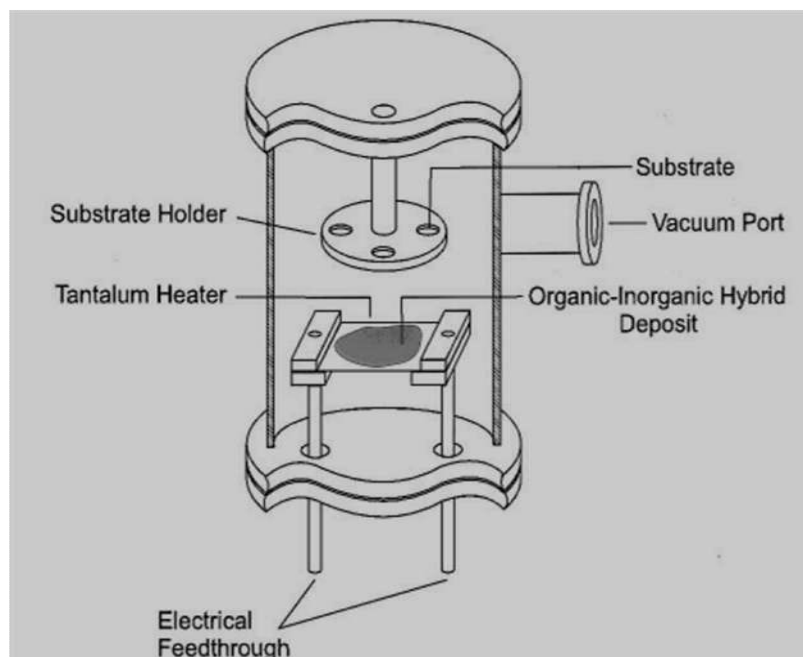
<sup>۲</sup> Sequential Deposition Method (SDM).

سرب در حلال دی متیل فورمامید بر روی زیرلایه متخلخل تیتانیوم به روش لایه نشانی چرخشی ایجاد می‌گردد. در ادامه با غوطه‌وری در هالید متیل آمین، فیلم نازکی از پروسکایت تشکیل می‌گردد. شکل ۱-۲(ب) این روش را نشان می‌دهد. معمولاً روش لایه‌نشانی دو مرحله‌ای، در مقایسه با روش تک مرحله‌ای، روشی بهتر برای کنترل مورفولوژی لایه پروسکایت می‌باشد. زمان رسوب گذاری در حدود چند ثانیه تا چند دقیقه است که بستگی به ضخامت ماده دارد.

- **روش نشست بخار دو منبعی<sup>۱</sup>:** ایجاد لایه نازک پروسکایتی تحت خلا و تحت فرایند نشست بخار، برای اولین بار توسط میتزی معرفی شده است. در سال ۲۰۱۳ لیو<sup>۲</sup> و همکارانش، با بکارگیری دو منبع تبخیری مجزا، شرایط لایه‌نشانی برای ایجاد فیلم نازک از پروسکایت‌ها را بهبود بخشیدند. به طوری که صفحات بلوری لایه‌های پروسکایتی بدست آمده از این روش بسیار یکنواخت‌تر و با مقیاس نانومتری بوده است. شکل ۱-۲(ج) به طور شماتیک اساس این روش را نشان می‌دهد. این روش ابتدا توسط میتزی با یک چشمه بخار انجام گرفته بود (۱۹۹۹). مطابق شکل ۲-۲ در این روش یک اتاق خلاء با یک منبع تغذیه الکتریکی برای گرم کردن ماده اولیه با ضخامت نازک تعبیه شده است که با آغاز جریان در گرمکن، کریستال‌ها و پودرها یا محلول غنی شده رسوب می‌کنند. پودرهای غیر محلول به شکل سوسپانسیون در روی گرمکن به راحتی قرار می‌گیرند پودرها در اثر تماس فیزیکی و حرارتی بهتر و به طور مساوی در سراسر صفحات پراکنده می‌شوند. جنبه اساسی این فرایند آن است که فرسایش باید اندازه کافی سریع برای مواد آلی و معدنی انجام شود قبل از این‌که اجزای آلی تجزیه شوند.

<sup>1</sup> Dual-Source Vapor Deposition (DSVD).

<sup>2</sup> Liu.



شکل ۲-۲ طرح تبخیر حرارتی تک چشمه‌ای (میتزی، ۱۹۹۹).

- **روش دو مرحله‌ای به کمک فاز بخار<sup>۱</sup>:** یانگ و همکارانش این روش لایه‌نشانی دمای پایین را به منظور ایجاد لایه نازکی از پروسکایت‌ها ابداع کردند که در حقیقت این روش، ترکیبی از روش‌های دو مرحله‌ای و نشست بخار دو منبعی می‌باشد. در این فرایند، لایه‌ای از هالید سرب بر روی زیرلایه مناسب لایه‌نشانی شده و در ادامه تحت بخار ماده آلی قرار گرفته و در اتمسفر گاز بی‌اثر در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت عملیات حرارتی انجام می‌گیرد. تشکیل لایه پروسکایتی به این روش به طور شماتیک در شکل ۲-۱(د) نشان داده شده است. پروسکایت ایجاد شده با این روش دارای ساختاری یکنواخت و اندازه میکرومتری بوده است.

از معایب روش CVD این است که در فرایند لایه‌نشانی مبتنی بر تبخیر حرارتی گرمای بسیار بالایی برای انجام تبخیر نیاز است در صورت حضور گاز اکسیژن، چنانچه فلز تبخیر شده واکنش پذیر باشد اکسید

<sup>۱</sup> Chemical vapor deposition.

Family name: Shokri	Name: Amirmasoud
Title of Thesis: Study on bandgap tuning of organometal halide perovskite	
Supervisors: Farhad Sattari and Soghra Mirershadi Advisor: Yashar Azizian	
Graduate Degree <b>M.Sc.</b>	
Major: Physics	Specialty: Solid State
University: <b>Mohaghegh Ardabili</b>	Faculty: Science
Graduation date: 2017/9/20	Number of pages: 72
<p>Abstract:</p> <p>Solar cells made from hybrid perovskite semiconductors have seen an unprecedented rise in efficiency over the past few years, now reaching efficiency values close to the best silicon solar cells. However, the understanding as to why these materials perform so efficiently is lacking behind the device progress. According to the recent remarkable developments of lead halide perovskite solar cells, investigation of the optical and electrical properties of perovskite structures seems to be necessary. In this thesis, firstly Organic–inorganic <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3</math> perovskite hybrids with <math>\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}</math> and <math>\text{I}</math> are prepared by solution chemistry method. The effect of halogen atom on the electrical 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 devices. Conventional semiconductors show either strong absorption and short charge carrier lifetime (direct bandgap semiconductors), or weak absorption and long lifetimes (indirect bandgap). Hybrid perovskites seem to offer both strong absorption and long lifetime, which is very convenient for solar cell operation. We show that the indirect bandgap appears at high pressure (1.2 GPa) in <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3</math> perovskite, and the bandgap increases with increasing pressure. We also show that the direct bandgap appears at high pressure (1.2 GPa) in <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3</math> perovskite, and the bandgap decreases by increasing pressure. In addition, <math>\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3</math> perovskite shows direct bandgap and the value of the bandgap decreases by increasing the pressure and reaches minimum at <math>P=0.11\text{GPa}</math>, and then is robust with further rise of pressure.</p>	
Keywords: Bandgap and Photoluminescence, Organic–inorganic hybrid perovskite.	



**University of Mohaghegh Ardabili**

**Faculty of Science**

**Department of Physics**

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of  
M.Sc. in Solid State Physics**

Title:

**Study on bandgap tuning of organometal halide perovskite**

Supervisors:

**Farhad Sattari (Ph. D)**

**Soghra Mirershadi (Ph. D)**

Advisor:

**Yashar Azizian (Ph. D)**

By:

**Amirmasoud Shokri**

**september – 2017**