

KHẢO SÁT ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP, ĐÁNH GIÁ CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHÁT QUANG CỦA VẬT LIỆU PEROVSKITE LAI CƠ KIM CHỈ HALOGEN HAI CHIỀU PHA DION-JACOBSON CHỨA GỐC DIAMIN

Đến tòa soạn 28-10-2022

Đỗ Đình Khải*, Nguyễn Thị Thi, Trương Thanh Tú

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Nguyễn Trần Thuật

Trung tâm Nano và Năng lượng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Email: khaido@hus.edu.vn

SUMMARY

INVESTIGATION OF SYNTHESIS CONDITIONS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND LUMINESCENCE OF TWO-DIMENSIONAL DION-JACOBSON LEAD-HALIDE PEROVSKITE CONTAINING DIAMMONIUM IONS

In this study, the crystalline 1,5-diaminonaphthalene lead iodide $[C_{10}H_6(NH_3)_2]PbI_4$ (DANPI) was investigated for synthesis conditions in two methods: (i) crystallization in the above-mentioned solution, and (ii) crystallization in a solution with temperature gradients. Optical microscopy and powder X-ray diffraction (XRD) was used to evaluate crystal structure, and the luminescence of the formed crystals was determined by photoluminescence spectroscopy (PL). The results showed that DANPI crystals were formed in the solution with temperature gradients but no crystals were formed using the method of decreasing temperature. Observed under an optical microscope, the obtained crystals are orange in color, about 200 μm in size, almost square in shape, with sharp crystal edges, and thin plates. The XRD data showed that obtained DANPI crystal has a monoclinic (monoclinic) lattice type, space group $P2_1c$ (14) with lattice parameters a , b , c are 11.2252 Å, 8.9337 Å, 8.7750 Å, respectively, and $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,601^\circ$. The PL spectrum showed that the material was capable of emitting in the 520 nm to 550 nm region, corresponding to the green color.

Keywords: two-dimensional hybrid lead iodide perovskite, 2D perovskite, 1,5-diammonium naphthalene perovskite, Dion-Jacobson phase

1. MỞ ĐẦU

Các perovskite halogen lai hữu cơ - vô cơ là trọng tâm của các nghiên cứu hiện tại về vật liệu perovskite do nhiều đặc điểm hấp dẫn như hệ số hấp thụ ánh sáng cao, vùng cấm thẳng (direct bandgap) có khả năng điều chỉnh được, năng lượng liên kết exciton thấp, khả năng khuếch tán sóng mang điện tích dài, điện tích lớn và thời gian tích điện kéo dài. Vì vậy các vật liệu perovskite đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh

vực như pin mặt trời, điốt phát quang, laser, bộ tách sóng quang, xúc tác và nhiệt điện [1].

Vật liệu perovskite cơ kim halogen có công thức chung AMX_3 với A là cation hữu cơ, M là cation kim loại hóa trị II và X là anion halogenua (cấu trúc 3D) hiện được ứng dụng thay thế silicon trong sản xuất pin mặt trời và đạt hiệu suất chuyển đổi năng lượng lên tới trên 24% [2]. Tuy nhiên chúng không bền ở điều kiện thông thường.

Thế hệ tiếp theo của perovskite halogenua được nghiên cứu là các perovskite có số chiều thấp: hai chiều (2D), một chiều (1D) và không chiều (0D), trong đó tập trung phát triển các dẫn xuất perovskite 2D thành một phân nhóm lai bán dẫn phong phú nhờ sự đa dạng về cấu trúc (như cấu trúc Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson, ACI), tồn tại các vi buồng cộng hưởng (tạo bởi các lớp bát diện MX_6^{2-}) giúp sở hữu các đặc tính quang lý vượt trội hơn so các dạng 3D như các methylammonium lead halogenua $(CH_3NH_3)PbX_3$ (X là Br⁻ hoặc I⁻) [3], 1D như guanidinium chì iodua $C(CH_2)_3[PbI_3]$ [4] và 0D như $(C_4N_2H_{14}X)_4SnX_6$ [5], đồng thời cũng bền hơn trong điều kiện thường.

Về các cấu trúc pha nêu trên, pha Dion-Jacobson có ưu điểm là có hai liên kết amin của phân tử hữu cơ liên kết với hai lớp bát diện $[MX_6]^{2-}$ (được tạo bởi cation Pb^{2+} , Sn^{2+} ,... và các halogen) giúp vật liệu ngăn chặn độ ẩm môi trường xâm nhập, tăng độ bền cho vật liệu ở điều kiện thường [6]. Trong khi đó ở pha Ruddlesden-Popper, giữa hai lớp bát diện MX_6 có hai lớp phân tử hữu cơ với mỗi lớp có một liên kết để kết nối với lớp bát diện và chúng tương tác với nhau bằng lực Van-der-Waals. Tuy nhiên hiệu suất chuyển đổi năng lượng vẫn chưa cao do độ kết tinh còn kém, cần cải thiện bề hình thái bề mặt kết tinh và giảm mật độ khuyết tật trong tinh thể [7].

Các tinh thể, đặc biệt là đơn tinh thể rất quan trọng đối với việc đánh giá các tính chất nội tại và ứng dụng của một vật liệu nói chung và của perovskite halogen lai hữu cơ - vô cơ nói riêng. Các đơn tinh thể perovskite có các ranh giới hạt rõ ràng, các trung tâm tái tổ hợp và mật độ khuyết tật thấp hơn các dạng khác. Ngoài ra chúng cũng ổn định hơn với môi trường. Là một vật liệu tinh thể bán dẫn, các đơn tinh thể thường được sử dụng như một cơ sở lý tưởng để khảo sát các đặc tính quang điện tử của chúng. Vì vậy, việc tổng hợp tinh thể nói chung và đơn tinh thể nói riêng là một nhu cầu cần thiết trong nghiên cứu vật liệu perovskite.

Một số phân tử hữu cơ diamine được sử dụng để tạo perovskite 2D kiểu Dion-Jacobson như diaminoetylen, 1,4-diaminobutylen,... Trong đó, 1,5-diaminonaphtalen là phân tử hữu cơ diamine có kích thước lớn có thể tham gia vào quá trình tổng hợp vật liệu perovskite 2D pha Dion-Jacobson 1,5-diaminonaphtalen chì iodua

$[C_{10}H_6(NH_3)_2]PbI_4$ (DANPI). Tuy nhiên, bên cạnh một vài công bố về vật liệu DANPI như cấu trúc đơn tinh thể DANPI [8] thì chưa có nhiều nghiên cứu về vật liệu này. Vì vậy mục tiêu của nghiên cứu này là xác định điều kiện phù hợp để kết tinh được tinh thể DANPI có chất lượng tốt. Từ đó phân tích đặc trưng cấu trúc và đánh giá khả năng phát quang của vật liệu thu được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

1,5-diaminonaphtalen $C_{10}H_{10}N_2$ 97% (DAN) được mua từ hãng Sigma-Aldrich (Đức); chì (II) iodua PbI_2 99,99% và diethyl ete $(C_2H_5)_2O$ 99,5% được cung cấp bởi hãng Fisher (Mỹ); axit hydroiodic HI 57% được mua từ hãng Acros (Bi).

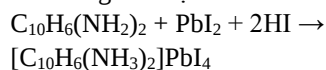
2.2. Tổng hợp tinh thể DANPI

Hòa tan 0,1238 gam PbI_2 và 0,0222 gam DAN trong 5 mL dung dịch HI được dung dịch có màu trắng đục. Chuẩn bị 5 mẫu dung dịch này. Tiến hành khuấy từ gia nhiệt 60 phút trong bể dầu silicon các mẫu dung dịch trên từ nhiệt độ phòng tới các nhiệt độ phản ứng lần lượt là 85°C, 90°C, 95°C, 100°C và 120°C (đặt là mẫu A, B, C, D và E tương ứng) để xác định nhiệt độ phù hợp mà hỗn hợp phản ứng xảy ra hoàn toàn. Dung dịch thu được có màu da cam.

Chuẩn bị lại mẫu dung dịch như trên và tiến hành thí nghiệm tương tự tại giá trị nhiệt độ phù hợp đã lựa chọn ở thí nghiệm trên. Sau khi phản ứng kết thúc, chia dung dịch làm hai phần bằng nhau, một phần đặt trong bể dầu nóng ở nhiệt độ phản ứng cho giảm nhiệt độ dần về nhiệt độ phòng (gọi là phần I), một phần đặt trên đế nóng ở các nhiệt độ khác nhau lần lượt là 60°C, 65°C, 70°C, 75°C và 80°C trong 12 giờ (gọi là phần II).

Sản phẩm cần thu được ở dạng tinh thể kết tinh màu da cam, hình vuông, bản mỏng, được lọc rửa bằng diethyl ete và sấy khô chân không tại 60°C trong 24 giờ.

Phản ứng hóa học diễn ra như sau:



2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Kính hiển vi quang học được sử dụng để quan sát hình thái tinh thể;

- Phương pháp nhiễu xạ tia X bột (XRD) sử dụng máy Miniflex 600/Rigaku tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Đại học Quốc gia Hà Nội về

vật liệu tiên tiến cho phát triển xanh nhằm đánh giá cấu trúc vật liệu chế tạo được;

- Phương pháp phổ huỳnh quang (PL) sử dụng kích thích bằng laser tại bước sóng 355 nm trên máy Horiba iHR550 của Viện Khoa học Vật liệu, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam nhằm đánh giá khả năng phát xạ quang của mẫu tinh thể.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Điều kiện chế tạo và hình thái tinh thể

Các hỗn hợp A, B, C, D, E ban đầu có màu trắng đục, khi khuấy từ gia nhiệt đến khoảng 70 - 80°C dung dịch chuyển màu da cam và ổn định màu sắc từ 80°C trở lên (Hình 1). Vì vậy giá trị nhiệt độ 85°C được lựa chọn là nhiệt độ thực hiện phản ứng thay vì cao hơn nhằm giảm năng lượng tiêu thụ và thời gian chờ để phản ứng từ nhiệt độ phòng đạt tới nhiệt độ phản ứng. Thời gian phản ứng là 1 giờ.



Hình 1. Màu sắc dung dịch tại nhiệt độ phản ứng
Sau khi phản ứng kết thúc, dung dịch được hạ nhiệt độ nhằm kết tinh. Đối với phần dung dịch (I), tinh thể không hình thành, dung dịch ban đầu có màu da cam dần về màu vàng nhạt khi nhiệt độ giảm dần về nhiệt độ phòng (Hình 2). Một số mẫu có hình thành rất ít tinh thể trên thành ống nhưng sau đó tan hoàn toàn trong quá trình nhiệt độ giảm dần.



Hình 2. Tinh thể không kết tinh trong điều kiện đặt giảm dần nhiệt độ từ nhiệt độ phản ứng về nhiệt độ phòng (phần dung dịch I)

Đối với phần dung dịch (II), tinh thể xuất hiện ngay từ khoảng 80°C trên thành ống sát với bề mặt thoát dung dịch và ở ống kết tinh 65°C thấy lượng tinh thể nhiều và lớn hơn các mẫu kết tinh ở nhiệt độ khác (Hình 3). Vì vậy 65°C được chọn là nhiệt độ để duy trì trạng thái kết tinh, đồng thời cũng tiết kiệm năng lượng hơn so với duy trì ở các nhiệt độ cao hơn.



Hình 3. Tinh thể kết tinh khi có gradien nhiệt độ (phần dung dịch II)

Tinh thể bắt đầu hình thành trong dung dịch sau khoảng 20 phút và dung dịch kết tinh được duy trì tại điều kiện kết tinh nêu trên trong 24 giờ tiếp theo.

Sản phẩm được lọc rửa bằng dung dịch diethyl ete với bơm chân không và sấy chân không ở 65°C trong 24 giờ.

Tinh thể thu được có màu da cam, dễ vỡ khi tác động cơ học. Sử dụng kính hiển vi quang học quan sát thấy tinh thể có dạng tấm mỏng, gần như hình vuông, các cạnh sắc nét, kích thước khoảng 200 μm (Hình 4).

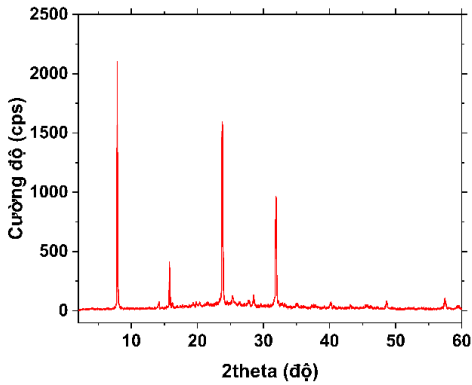


Hình 4. Hình thái và kích thước tương đối của tinh thể DANPI qua kính hiển vi

Như vậy, để thu được tinh thể với lượng lớn, kích thước lớn, hình thái tốt thì quá trình kết tinh cần có gradien nhiệt độ giữa phần đáy ống nghiệm tiếp xúc với đế nóng và bề mặt thoát của dung dịch; thời gian kết tinh 24 giờ. Trong khi đó nếu để dung dịch giảm nhiệt dần trong bể dầu thì không thu được tinh thể.

3.2. Giải đồ XRD

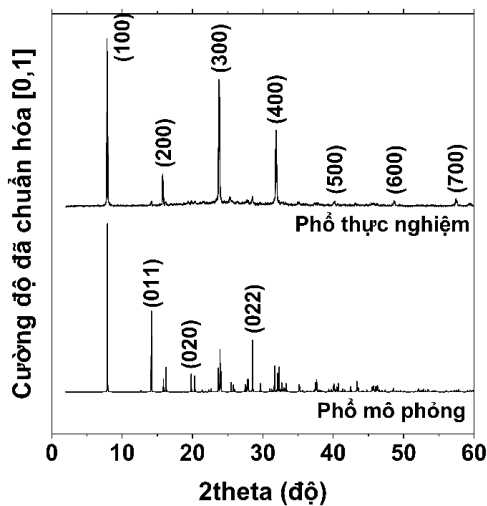
Mẫu tinh thể được đo XRD bột như Hình 5 thể hiện các đỉnh nhiễu xạ với tín hiệu mạnh và sắc nét, đường nền ít nhiễu cho thấy chất lượng tinh thể thu được là khá tốt.



Hình 5. Giải đồ XRD bột của mẫu tinh thể

Sử dụng phần mềm VESTA [9] tính toán giải đồ XRD bột của vật liệu DANPI (mã 7207480.cif) tải từ cơ sở dữ liệu đơn tinh thể Crystallography Open Database [10].

So sánh giải đồ XRD bột của mẫu DANPI thực nghiệm với giải đồ tính toán từ VESTA cho thấy có sự tương quan phù hợp (Hình 6). Vị trí các đỉnh nhiễu xạ của hai mẫu trùng vị trí góc 2theta với nhau, thể hiện được đầy đủ các bậc của dãy mặt phản xạ (100) tại các vị trí lần lượt 7,92, 15,88, 23,92, 32,07, 40,40, 48,96, 57,82; các dãy mặt phản xạ (011) tại các vị trí 14,16, 28,54, 43,40;...



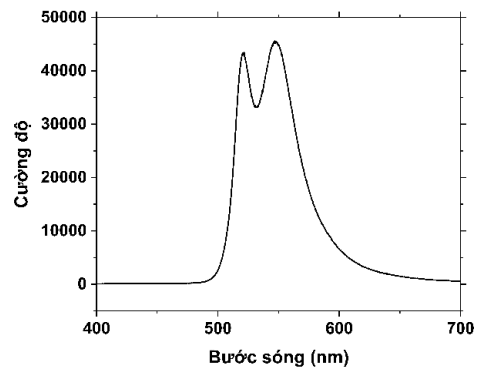
Hình 6. So sánh giải đồ XRD bột của mẫu tinh thể thực nghiệm và mẫu tính toán mô phỏng từ phần mềm VESTA

Tuy nhiên một số vị trí đỉnh nhiễu xạ của mẫu thực nghiệm cho cường độ chưa tỉ lệ phù hợp như đối với mẫu mô phỏng. Ví dụ cường độ đỉnh nhiễu xạ của mặt (011) của phổ thực nghiệm tại góc 14 độ thấp hơn nhiều cường độ đỉnh nhiễu xạ của các mặt phản xạ có góc lớn hơn như (200), (020), (300), (022), (400),... trong khi tại phổ mô phỏng thì có cường độ cao hơn. Hoặc gần như không thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của mặt (020) ở góc 20 độ. Điều này cho thấy trong mạng lưới tinh thể vẫn tồn tại khuyết tật hoặc sai sót do quá trình chuẩn bị mẫu đo và đo.

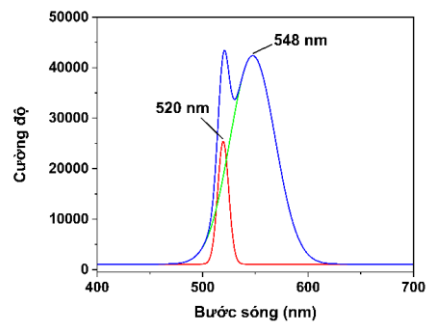
Sử dụng phương pháp tinh chỉnh Rietveld xác định được tinh thể thuộc hệ đơn tà (monoclinic), nhóm không gian P2₁c (nhóm 14) với các thông số mạng $a = 11,2252$ (Å), $b = 8,9337$ (Å), $c = 8,7750$ (Å) và $\alpha = \gamma = 90$ (°), $\beta = 90,601$ (°).

3.3. Phổ PL

Nhằm đánh giá khả năng phát quang của vật liệu, phương pháp đo phổ PL được thực hiện bằng kích thích tinh thể DANPI bằng laser bước sóng 355 nm cho kết quả như Hình 7. Sau khi loại bỏ đường nền và tiến hành khớp hàm Gauss thu được các đường cong khớp hàm như Hình 8 với hệ số hồi quy R^2 đạt 98,81%.



Hình 7. Phổ PL của tinh thể DANPI



Hình 8. Khớp hàm tách đỉnh của phổ PL

Thông tin về vị trí các đỉnh được liệt kê dưới đây:

	Đỉnh 1	Đỉnh 2
Bước sóng (nm)	519,59 ± 0,09	547,52 ± 0,17
FWHM (*) (nm)	12,24 ± 0,27	49,96 ± 0,38

(*) FWHM là độ rộng của đỉnh tại vị trí bán cực đại.

Kết quả phân tích phổ PL cho thấy xuất hiện hai vùng đỉnh phổ phát xạ màu xanh lục lần lượt tại bước sóng khoảng 520 nm (với FWHM là 12,24 nm) và tại khoảng 548 nm (với FWHM là 49,96 nm). Vị trí thứ nhất tại 520 nm có FWHM khá nhỏ được hình thành do các exciton tự do và vị trí thứ hai xuất hiện do các khuyết tật của tinh thể hoặc của quá trình điện tử nhảy từ mức năng lượng cao (được kích thích bởi laser) về mức năng lượng thấp hơn một cách không đồng thời (cũng là nguyên nhân gây ra FWHM của vị trí đỉnh thứ hai này rộng hơn đỉnh thứ nhất).

4. KẾT LUẬN

Tinh thể DANPI được kết tinh thành công bằng phương pháp kết tinh trong dung dịch có gradien nhiệt độ thay vì phương pháp giảm dần nhiệt độ của dung dịch quá bão hòa. Phản ứng được thực hiện ở 85°C trong 1 giờ; nhiệt độ kết tinh khi đặt dung dịch trên đế nóng là 65°C trong 24 giờ.

Vật liệu tổng hợp được ở dạng tinh thể có màu da cam, bản mỏng, gần như hình vuông, các cạnh tinh thể sắc nét, kích thước khoảng 200 µm được quan sát dưới kính hiển vi quang học. Kết quả khớp dữ liệu từ giản đồ nhiễu xạ tia X thực nghiệm và dữ liệu từ phần mềm cho thấy vật liệu DANPI thuộc loại perovskite 2 chiều pha Dion-Jacobson đã được chế tạo thành công, có kiểu mạng tinh thể đơn tà (monoclinic), nhóm không gian P2₁c (14) với các thông số mạng a, b, c lần lượt là 11,2252 Å, 8,9337 Å, 8,7750 Å và α = γ = 90°, β = 90,601°. Phổ PL cho thấy vật liệu có khả năng phát xạ trong vùng 520 nm đến 550 nm ứng với màu xanh lục.

Do vật liệu có cấu trúc linh hoạt và có khả năng phát xạ, DANPI rất có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực phát quang như LED, LASER,...

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số TN.21.08.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Kojima Akihiro, et al. (2009), "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", Journal of the American Chemical Society, 131(17), pp.6050-6051.
- [2]. Martin A. Green, et al. (2019), "Solar cell efficiency tables (version 54)", Progress in photovoltaics: Research and Applications, 27(7), pp.565-575.
- [3]. Liu Y, et al. (2015), "Two-inch-sized perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) crystals: Growth and Characterization", Advanced Materials, 27, pp.5176-5183.
- [4]. Đỗ Đình Khải, và cộng sự, (2021), "Phân tích cấu trúc và đánh giá tính chất phát quang của vật liệu perovskite lai cơ kim guanidinium chì iodua $[\text{C}(\text{CH}_2)_3]\text{PbI}_3$ ", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học Việt Nam, 2021, tr.185-191.
- [5]. Chenkun Zhou, et al. (2018), "Luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency", Chemical Science, 9, pp.586.
- [6]. Yukta, et al. (2022), "Thiocyanate-passivated diammononaphthalene-incorporated Dion-Jacobson perovskite for highly efficient and stable solar cells", ACS Applied Materials & Interfaces, 14(1), pp.850-860.
- [7]. Yang Li, et al. (2019), "Bifunctional organic spacers for formamidinium-based hybrid Dion-Jacobson two-dimensional perovskite solar cells", Nano Letters, 19(1), pp.150-157.
- [8]. Andreas Lemmerer, et al. (2012), "Lead halide inorganic-organic hybrids incorporating diammonium cations", CrystEngComm, 14, pp.1954-1966.
- [9]. Momma K and Izumi F (2011), "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", Journal of Applied Crystallography, 44, pp.1272-1276.
- [10]. <http://www.crystallography.net>