



پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی گروه فوتونیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته فوتونیک- گرایش آلی

عنوان

طراحی و ساخت حسگر حرارتی بر پایه نورتابی کمپلکسهای آلی و معدنی

اساتید راهنما

دکتر سهراب احمدی کندجانی

دکتر رضا خردمند

استاد مشاور

دکتر محمد صادق ذاکر حمیدی

پژوهشگر

حسین قنبری قلعه جوقی

مرداد ۱۳۹۱

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

تقدیم به:

درو مادر عزیزم

تقدیر و مشکر

بر خود واجب می دانم تا از یکایک افرادی که در مسیر انجام این پایان نامه مرا یاری نمودند، صمیمانه
پاسکذاری نمایم. چرا که طی این طریق بر من ممکن نبود مگر با:

همی خانواده ام؛ که در تمام مراحل زندگی پشتیبان من بوده اند

رئیسون های استاد مشاور راهنماییم؛ که هم راهنمایی پایان نامه ام بودند و هم راهنمای مسیر زندگی

همراهی استاد مشاور گر اقدارم دکتر محمد صادق ذاکر حمیدی و خصوصاً هندس قطبزاده

همگامی دوستانم؛ که روزهای تلخ و شیرین را در کنار هم گذراندیم.

نام و نام خانوادگی دانشجو: حسین قنبری قلعه جوقی

عنوان پایان نامه: طراحی و ساخت حسگر حرارتی بر پایه نورتابی کمپلکس‌های آلی و معدنی

اساتید راهنمای: دکتر سهراب احمدی کندجانی، دکتر رضا خردمند

استاد مشاور: دکتر محمد صادق ذاکر حمیدی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد
دانشگاه: قمیرز
گرایش: آلی

دانشکده: پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی
تاریخ فارغ التحصیلی: مرداد ۹۱
تعداد صفحه: ۷۹

کلیدواژه ها : حسگر دما - نورتابی - کمپلکس‌های آلی-معدنی - طیف گسیلی

چکیده:

ابزارهای دماسنجدی جزء ابزارهای اساسی و پر کاربرد در صنعت و پژوههای تحقیقاتی می‌باشند. دانستن دما و کنترل آن در مراحل ساخت یک قطعه صنعتی بر روی کیفیت قطعه تولیدی بسیار تأثیر گذار است. همچنین در صنایع شیمیایی، دما پارامتر اساسی در تولید یک محصول خاص می‌باشد. لذا اندازه‌گیری دما همواره یکی از چالشهای پیش رو در صنایع بوده است و ابداع روش‌های نوین برای اندازه‌گیری دما از اهمیت خاصی برخوردار است.

ابزارهایی که برای دماسنجدی به کار می‌روند بر حسب بازه دمایی مورد سنجش، تماسی و یا از راه دور بودن سنجش، نیز زمان پاسخ‌دهی و دقت اندازه‌گیری متفاوتند. امروزه یکی از متدالولترین انواع دماسنجدی در صنعت دماسنجدی فلورسانسی بر پایه نیمه هادی‌های معدنی هستند که عموماً بر مبنای تغییر شدت طیف نورتابی و یا طول عمر گسیل نورتابی بر حسب دما کار می‌کنند.

در این کار تجربی سعی بر سنتز کمپلکس‌های آلی-معدنی خواهد شد که با تغییر دما طیف گسیلی نورتابی آنها تغییر یابند و با کالیبره کردن طیف نورتابی گسیلی از آنها بر حسب دما، حسگر دما بر اساس نورتابی کمپلکس‌های آلی و معدنی ساخته خواهد شد.

فهرست:

۱) فصل اول: بررسی منابع و پیشینه تحقیق

۲	۱-۱) هیبریدهای آلی-معدنی.....
۲	۱-۱-۱) معرفی هیبریدهای آلی-معدنی.....
۵	۱-۱-۲) معرفی ساختار پروسکایت.....
۷	۱-۱-۳) پایداری پروسکایت.....
۸	۱-۱-۴) مولکولهای آلی در ساختار هیبرید پروسکایت.....
۱۰	۱-۱-۵) ساختار بخش معدنی هیبرید پروسکایت.....
۱۲	۱-۱-۶) خود ساماندهی هیبرید پروسکایت.....
۱۵	۱-۱-۷) پروسکایتهای شامل هالید فلز گروه چهار اصلی.....
۲۰	۲-۱) نورتابی.....
۲۰	۲-۱-۱) معرفی مواد نورتاب.....
۲۲	۲-۱-۲) جذب انرژی تحریکی.....
۲۷	۲-۱-۳) مختصات ساختاری.....
۳۵	۲-۱-۴) اثر شبکه میزان.....
۳۷	۳-۱) اکسایتون.....
۳۷	۳-۱-۱) فلز، عایق، نیمرسانا.....
۳۹	۳-۱-۲) اکسیتون.....
۴۰	۳-۱-۳) انواع اکسیتون.....
۴۰	۳-۱-۳-۱) اکسیتونهای آزاد.....
۴۱	۳-۱-۳-۲) اکسیتونهای مقید.....
۴۳	۳-۱-۴) اثر محدودیت دیالکتریک.....

۲) فصل دوم: مواد و روشها

۴۶	۱-۲) تهیه نمونه.....
۴۸	۲-۲) شرح دستگاهها.....
۴۸	۲-۲-۱) لامپ ماوراء بنفش فشار بالا.....
۴۸	۲-۲-۲) اسپکترومتر فیبر نوری.....

۵۰(۳-۲-۲) دستگاه سردکن
۵۲(۴-۲-۲) کترل کننده دما از دمای محیط تا ۱۳۰ درجه سانتیگراد
۵۲(۵-۲-۲) اسپکتروفلورومتر
۵۳(۶-۲-۲) اسپکتروفوتومتر
۵۴(۷-۲-۲) اسپکتروفوتومتر FTIR
۵۴(۳-۲) چیدمان تجربی

(۳) فصل سوم: نتایج و بحث

۶۱(۱-۳) نتایج تجربی و بحث
۶۱(۱-۱-۳) طیف جذبی
۶۲(۲-۱-۳) طیف تحریکی
۶۶(۳-۱-۳) بررسی ساختار نمونه با استفاده از طرح پراش پرتو ایکس (XRD)
۶۹(۴-۱-۳) طیف FTIR
۷۰(۵-۱-۳) طیفهای فوتولومینسانس
۷۳(۶-۱-۳) منحنی کالیبراسیون طول موج با بیشینه شدت بر حسب دما
۷۶(۴) نتیجه گیری
۷۷(۵) پیشنهادات
۷۸(۶) مراجع

فهرست شکل ها

۱) فصل اول:

- ۳ شکل (۱-۱): ساختار صدف
- ۶ شکل (۲-۱): ساختار هشت وجهی MX_6 ترکیبات پروسکایت
- ۶ شکل (۳-۱): کریستال تشکیل یافته پروسکایت
- ۱۰ شکل (۴-۱): ساختار هیبرید آلی معدنی با دو لایه مولکولهای آلی (a) و یک لایه مولکولهای آلی (b) در بین صفحات معدنی.
- ۱۱ شکل (۵-۱): ساختار پروسکایت هیبرید آلی معدنی با تعداد لایه های معدنی (n) متفاوت
- ۱۳ شکل (۶-۱): نحوه برقراری پیوند هیدروژنی گروه آمین از بخش آلی هیبرید با بخش معدنی آن
- ۱۶ شکل (۷-۱): جذب اپتیکی (a,b,c) و طیف فوتولومینسانس (a',b',c') برای به ترتیب
- ۱۸ شکل (۸-۱): طیف جذبی و نورتابی ترکیب $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb(Br_{X}I_{4-X})$ برای مقادیر مختلف X
- ۱۹ شکل (۹-۱): طیف فوتولومینسانس $M = Ge(a), Sn(b), Pb(c)$ با $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$ با تحریک $457.9(nm)$
- ۲۱ شکل (۱۰-۱): شماتیک کلی از پدیده لومنیسانس
- ۲۳ شکل (۱۱-۱): انتقال انرژی از حساس ساز به فعال کننده
- ۲۴ شکل (۱۲-۱): انتقال انرژی از حساس ساز به فعال کننده
- ۲۸ شکل (۱۳-۱): شماتیکی از حرکت ارتعاشی متقارن
- شکل (۱۴-۱): نمودار مختصات ساختاری - حالت پایه فاصله تعادلی برابر با R_0 دارد و حالتهای ارتعاشی $\nu = 0, 1, 2$ نشان داده شده اند. همچنین فاصله تعادلی برای حالت برانگیخته برابر است با R'_0 و حالتهای

۲۹ ارتعاشی $2' = 0,1,2$ نمایش داده شده است.

۳۰ شکل (۱۵-۱) : توابع موج ارتعاشی برای تراز پایه ($\nu = n$) و تراز ارتعاشی بالاتر ($\nu = 0$)

۳۲ شکل (۱۶-۱) : انتقال جذب اپتیکی بین دو سهمی در دیاگرام مختصات ساختاری (بالا) و طیف جذبی آن (پایین)

(۲) فصل دوم:

۴۷ شکل (۱-۲) : آرایش تجربی به کار رفته جهت سنتز هیبرید آلی-معدنی $(CH_3NH_3)_2PbBr_4$

۴۹ شکل (۲-۲) : نحوه استفاده از اسپکترومتر فیر نوری

۵۰ شکل (۲-۳) : دستگاه سردساز به انضمام ابزار همراح آن

۵۲ شکل (۲-۴) : شماتیکی از دستگاه کنترل دمای ساخته شده

۵۳ شکل (۲-۵) : شماتیک ساختار داخلی اسپکتروفلورومتر

۵۶ شکل (۲-۶) : چیدمان تجربی استفاده شده جهت ثبت طیفهای نورتابی در دماهای مختلف از ۱۰ کلوین

۵۶ تا ۲۸۵ کلوین

شکل (۷-۲)- چیدمان تجربی استفاده شده جهت ثبت طیفهای نورتابی در دماهای مختلف از دمای اتاق تا

۵۸ ۱۳۰ درجه سانتیگراد

(۳) فصل سوم:

۶۱ شکل (۱-۳) : طیف جذبی برای ماده اولیه (سبز) و هیبرید سنتز شده (قرمز)

۶۲ شکل (۲-۳) : طیف تحریکی برای هیبرید آلی-معدنی سنتز شده

۶۴ شکل (۳-۳) : طیف تحریکی به ازای نورتابی در طول موج ۴۴۲ نانومتر (بالا) و ۴۷۳ نانومتر (پایین)

۶۵ شکل (۳-۴) : طیف تحریکی به ازای نورتابی در طول موج ۵۳۲ نانومتر (بالا) و ۵۵۰ نانومتر (پایین)

۶۷ شکل (۵-۳) : طرح پراش پرتوایکس برای ماده اولیه (بالا) و هیبرید سنتز شده (پایین)

۶۸ شکل (۶-۳) : نتایج حاصل شده از آنالیز طرح پراش پرتوایکس ماده اولیه توسط نرم افزار X-pert high score

شکل (۷-۳): نتایج حاصل شده از آنالیز طرح پراش پرتو ایکس هیبرید سنتز شده، $(CH_3NH_3)_2PbBr_4$

۷۸ توسط نرم افزار X-pert high score

شکل (۸-۳): طیف جذبی FTIR هیبرید سنتز شده پس از حذف پس زمینه طیف.

شکل (۹-۳): چند نمونه از طیفهای نورتابی در دماهایی از ۱۰ کلوین تا ۲۸۵ کلوین

شکل (۱۰-۳): طیفهای نورتابی در دماهای مختلف به صورت نرمالیزه شده.

شکل (۱۱-۳): منحنی حاصل از طول موج بیشینه طیف نورتابی بر حسب دما.

شکل (۱۲-۳): منحنی برآشش شده برای پهنا در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) بر حسب دما

فصل اول

بررسی منابع و پیشینه‌ی تحقیق

هیبریدهای آلی-معدنی:

۱-۱) معرفی هیبریدهای آلی-معدنی:

هیبریدهای آلی-معدنی^۱ موادی هستند که در ساختارهای آنها مولکولها و ساختارهای آلی و معدنی به هم

پیوند خورده و ساختار و ترکیب جدیدی را پدید آورده‌اند. این هیبریدها در انواع متفاوتی وجود دارند که

گونه‌ای از آنها پروسکایتها^۲ هیبرید آلی-معدنی می‌باشد که از لایه‌های معدنی تشکیل شده است که توسط

مولکولهای آلی از هم جدا شده‌اند. اخیراً پروسکایتها^۳ آلی-معدنی توجه فراوانی را به دلیل ساختار منحصر

به فرد تناوبی انباسته از لایه‌های آلی و معدنی به خود جلب کرده‌اند. به طور عمومی، ترکیبات رایج،

بخش‌های آلی و معدنی را در قالب یک ماده کنار هم قرار می‌دهند تا خواص جدیدی را با همکاری هم

ایجاد کنند. همکاری بخش‌های آلی و معدنی همچنین در تعداد زیادی از مواد هیبریدی طبیعی نیز یافت می-

شود. به عنوان یک مثال جالب، مروارید و صدف جانداران دریایی می‌باشد که بر هم کنش بین بخش آلی و

معدنی را بر اساس میکروساختارهای^۴ لایه‌ای متناوب از خود نشان می‌دهد^[4]. صدف از کریستال

آرگونایت^۵ CaCO_3 و ماتریس^۶ آلی (شامل پروتئین^۷، پلی ساکارید^۸ و آب) تشکیل شده است. هر

¹ Organic-inorganic hybrids

² Proskite

³ Microstructures

⁴ Aragonite

⁵ Matrix

⁶ proteins

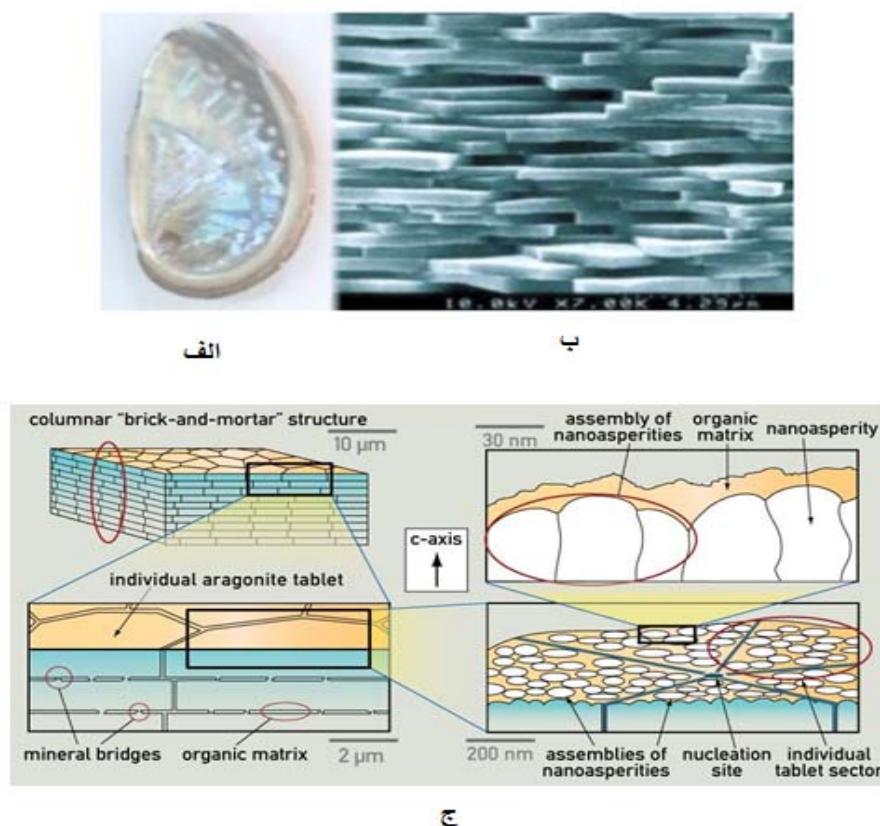
کریستال^۸ آرگونایت یک صفحه چند گوش با ضخامتی در حدود 0.5 nm می‌باشد. صفحات به هم فشرده

شده‌اند و در یک ساختار لایه‌ای سازمان یافته‌اند. ساختار صدف در شکل (۱-۱) مشاهده می‌شود. ماتریس

آلی، با ضخامتی در حدود 20 nm ، صفحات را از هم جدا کرده است. انرژی لازم برای متلاشی کردن

ساختار صدف، سه برابر ساختار CaCO_3 یکپارچه و خالص است و سختی آن قابل مقایسه با

سرامیکهای^۹ مدرن امروزی است که همکاری بخش‌های آلی و معدنی را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱) - ساختار صدف

⁷ polysaccharides

⁸ Crystal

⁹ ceramics

در اغلب ترکیبات، بخش‌های آلی و معدنی به شکل تصادفی^{۱۰} به هم متصل شده‌اند یا نظم کوتاه برد دارند،

اما هیبریدهای نوع پروسکایت، ساختار معینی دارند و مولکولهای آلی و معدنی، کریستالی با نظم بلند برد

تشکیل می‌دهند. می‌توان ساختارها را به آسانی با بررسی طرح پراش پرتو ایکس^{۱۱} مشخص کرد. همچنین

ساختار یگانه ساندویچ^{۱۲} مانند در ابعاد مولکولی خواص منحصر به فرد الکترونیکی، اپتیکی و مغناطیسی را

به وجود می‌آورد. در پروسکایتهای آلی معدنی، بخش‌های آلی و معدنی خواص فیزیکی خود را به ساختار

اضافه می‌کنند و همچنین خواص جدیدی را نیز بوجود می‌ورند. معمولاً بخش معدنی خواص

اپتوالکترونیکی^{۱۳} و مغناطیسی^{۱۴}، استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر حرارت را از خود نشان می‌دهند.

مولکولهای آلی می‌توانند خواص اپتوالکترونیکی مواد معدنی را بهبود ببخشند. و نیز قابلیت ساخت فیلم

نازک^{۱۵} با فرآیندی کم هزینه و ساده همانند اسپین کوتینگ^{۱۶} که برای مواد معدنی خالص امکان پذیر نیست

را فراهم می‌سازند. همچنین ساختار، شکل و خواص وابسته به بارهای الکتریکی مولکولهای آلی اثرات

مهمنی بر ساختار نهايی پروسکایت دارند.

¹⁰ Random

¹¹ X-ray

¹² Sandwich

¹³ Optoelectronic

¹⁴ Magnetic

¹⁵ Thin film

¹⁶ Spin coating

در بیست سال گذشته، پروسکایتها^{۱۷} آلی-معدنی به ویژه آنهایی که حاوی هالیدهای فلزی^{۱۸} گروه چهار اصلی از جدول تناوبی هستند (شامل Ge^{+2} و Sn^{+2} و Pb^{+2}) به دلیل خواص اپتوالکترونیکی خوب و پتانسیل آنها برای ساخت ادوات اپتوالکترونیکی، توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند.

۱-۱-۲) معرفی ساختار پروسکایت

پروسکایت گونه‌ای از کلسیم تیتانیوم اکساید^{۱۹} می‌باشد که از کلسیم تیتانات^{۲۰} با فرمول شیمیایی $CaTiO_3$ تشکیل شده است. این کانی در کوههای اورال^{۲۱} روسیه توسط گوستاو رز^{۲۲} در ۱۸۳۹ کشف شد و سپس توسط معدن شناس روسی L.A perovski ساختار کریستالی همانند ساختار $CaTiO_3$ هستند، نهاد که به عنوان ساختار پروسکایت شناخته می‌شوند.

ساختار پایه‌ای پروسکایت نسبتاً ساده است. ساختار پروسکایت ایده‌آل را می‌توان به شکل AMX_3 نوشت که در آن اتم M عموماً کاتیون^{۲۳} فلزی است و X یک آئیون^{۲۴} (همانند I^- , Br^- , Cl^- , O^{+2} و غیره) است. آنها ساختار هشت وجهی^۶ MX_6 را تشکیل می‌دهند که در آن M در مرکز هشت وجهی و X در گوشها قرار دارد. ساختار یاد شده در شکل (۲) نشان داده شده است.

¹⁷ Metal halide

¹⁸ calcium titanium oxide

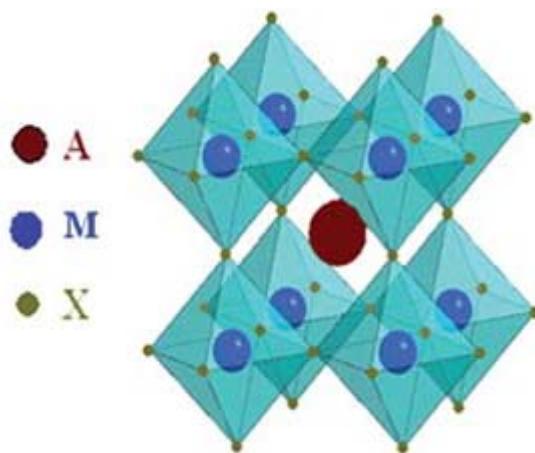
¹⁹ Calcium titanate,

²⁰ Ural

²¹ Gustav rose

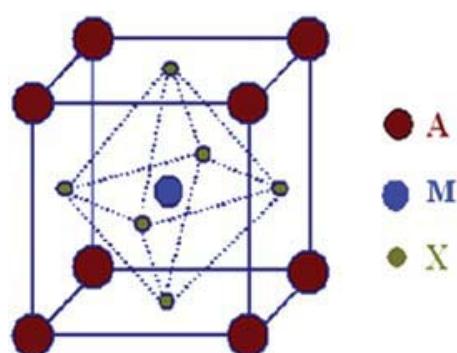
²² Cation

²³ Anion



شکل (۲-۱)- ساختار هشت وجهی MX_6 ترکیبات پروسکایت

در شکل (۳-۱) نمایی از کریستال تشکیل یافته از این هشت وجهی‌ها را نشان می‌دهد. اتم A مربوط به اتم فلزی می‌شود که برای برقراری تعادل بار الکتریکی در شبکه کریستال قرار می‌گیرد.



شکل (۳-۱)- کریستال تشکیل یافته پروسکایت

۱-۱-۳) پایداری پروسکایت

در ساختار پروسکایت تنگ پکیده^{۲۴}، کاتیون A باید درون حفره تشکیل شده از کنار هم قرار گرفتن چهار

هشت وجهی که از گوشها به هم وصل شده‌اند، بگنجد. هر کاتیون A توسط نزدیکترین ۱۲ آنیون X

احاطه شده است (عدد کئوردیناسیون^{۲۵} ۱۲). بنابراین کاتیون A محدود به ابعاد حفره مذکور می‌باشد. لذا

کاتیون A بسیار بزرگ نمی‌تواند در داخل حفره قرار بگیرد. برای یک پروسکایت ایده‌آل با گروه‌های فضایی

مکعبی $Pm\bar{3}m$ ، فرض می‌شود که یونها در ترکیب کاملاً تنگ هم چیده شده‌اند و شعاع‌های یونی آنها رابطه

هندسی زیر را دارند

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_M + r_X) \quad (1)$$

که در آن r_A ، r_M و r_X به ترتیب شعاع‌های یونی A ، M و X هستند. برای مطالعه پایداری یک پروسکایت،

گولد اشمیت^{۲۶} یک فاکتور دامنه مجاز^{۲۷} t بر اساس رابطه (۱) در اوایل دهه ۱۹۲۰ پیشنهاد کرد که بصورت

زیر می‌باشد:

$$t = (r_A + r_B) / \sqrt{2}(r_M + r_X) \quad (2)$$

²⁴ Closed packed

²⁵ Coordination

²⁶ V. M. Goldschmidt

²⁷ Tolerance factor

که در آن t فاکتور دامنه مجاز می‌باشد. اگر $1 \approx t$ باشد، ترکیب پروسکایت، سیستم ایزومتریک^{۲۸} (هم اندازه)

با گروه فضایی $Pm3m$ می‌باشد. تا به امروز فاکتور تلورانس گلدن اشمت به طور گسترده به عنوان یک

اصل برای بررسی روابط شعاع یونی و پیش‌بینی ساختار و پایداری ساختارهای پروسکایت مکعبی مورد

پذیرش واقع شده است[2]. این یک فرمول نیمه تجربی است و عموماً برای اکثر ساختارهای پروسکایت

مکعبی $t < 1.05$ می‌باشد، هر چند که این محدوده کمی برای ساختارهای واپیچیده وسیعتر است و

چنانچه مقدار t از این محدوده تجاوز کند، آن پروسکایت امکان تشکیل ندارد و ناپایدار خواهد بود[3]. اما

فاکتور t تنها برای محاسبه تقریبی است، چرا که ساختار پروسکایت دقیقاً یونی^{۲۹} نیست.

۱-۱-۴) مولکولهای آلی در ساختار هیبرید پروسکایت

در پروسکایت هیبرید آلی-معدنی، اتم A با کاتیون آلی جایگزین می‌شود. به دلیل محدودیت فضایی، تنها

کاتیونهای آلی کوچک می‌توانند در ساختار سه بعدی پروسکایت قرار بگیرند. به طور معمول کاتیونهای آلی

²⁸ Isometric

²⁹ Ionic

شامل سه یا کمتر پیوند $C-N-C$ یا $C-N$ هستند. مثالهای عمومی متیل آمونیوم^{۳۰} و فورمامیدینیوم^{۳۱}

هستند [4].

پس از جانشینی مولکول آلی مناسب در جایگاه A ، تک لایه معدنی توسط دو لایه مولکول آلی به شکل

ساندویچ مانند از دو طرف احاطه می‌شود و پروسکایت دو بعدی بدست می‌آید که با فرمول کلی

$(R-NH_3^+)_2MX_4$ شخص می‌شود که در آن $R-NH_3^+$ کاتیون آلیفاتیک^{۳۲} یا آروماتیک^{۳۳} آمونیوم^{۳۴} می-

باشد، X یک هالوژن^{۳۵} و M یون فلزی همانند Cu^{+2} ، Ni^{+2} ، Co^{+2} ، Fe^{+2} ، Mn^{+2} ، Pd^{+2} ، Cd^{+2} ، Ge^{+2} ، Sn^{+2} باشد، R یون فلزی همانند Eu^{+2} ، Pb^{+2} و غیره می‌باشد. از طرفی R می‌تواند کاتیون دو آمینه^{۳۶} ($NH_3^+-R-NH_3^+$) باشد و گروه

آمین در دو انتهای مولکول آلی قرار گیرد و فرمول شیمیایی متناظر با ترکیب پروسکایت به شکل

$(NH_3^+-R-NH_3^+)MX_4$ می‌باشد. ساختار پایه پروسکایت هیبرید آلی معدنی دو بعدی در شکل (۱-۴)

نمایش داده شده است.

³⁰ Methylammonium

³¹ Formamidinium

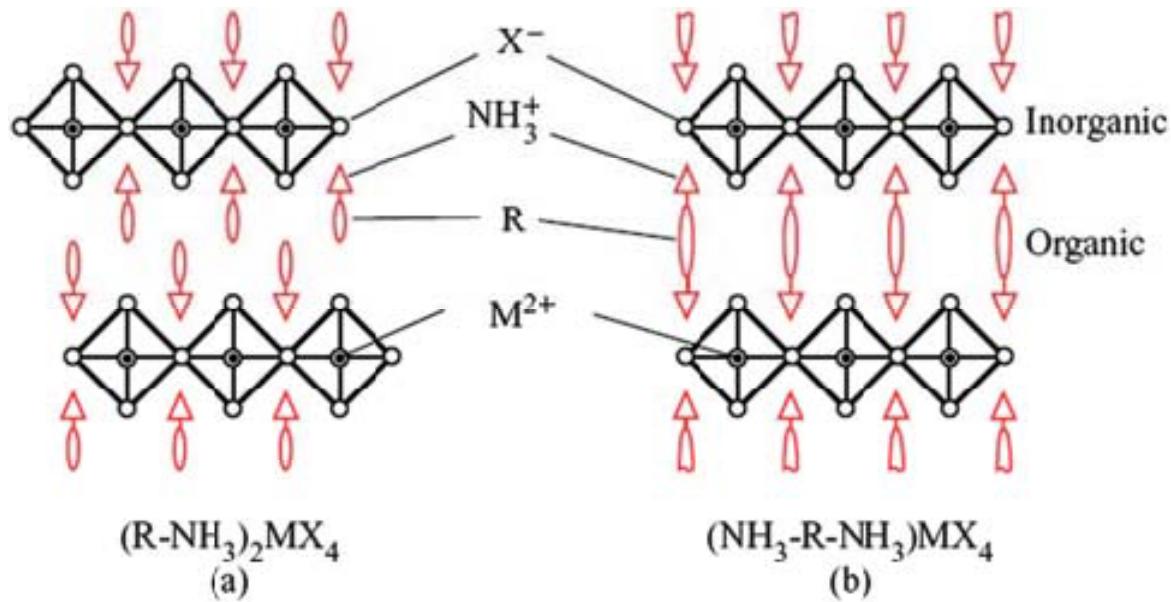
³² Aliphatic

³³ Aromatic

³⁴ Ammonium

³⁵ Halogen

³⁶ Amine



شکل (۴-۱)- ساختار هیبرید آلی معدنی با دو لایه مولکولهای آلی (a) و یک لایه مولکولهای آلی (b) در بین صفحات معدنی

مولکولهای آلی بین صفحات معدنی مجاور، برای $(NH_3^+ - R - NH_3^+)MX_4$ و $(R - NH_3)_2MX_4$ به ترتیب

دو لایه و تک لایه می‌باشد.

۱-۵-۱) ساختار بخش معدنی هیبرید پروسکایت

علاوه بر ساختار تک لایه، ضخامت بخش معدنی پروسکایت می‌تواند دو لایه، سه لایه و حتی بیشتر باشد.

در شکل (۵) ساختار پروسکایت هیبرید آلی معدنی با تعداد لایه‌های معدنی متفاوت نشان داده شده است.