

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

رساله دکتری فیزیک حالت جامد

سنتز نانو ساختارهای پروسکایتی آل- معدنی بدون سرب برای استفاده در سلول های خورشیدی

نگارنده: عالمه اسدیپور ارزفونی

استاد راهنما

دکتر مرتضی ایزدی فرد

استاد مشاور

دکتر محمدابراهیم قاضی

مهر ۱۴۰۰

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم به

وجود نازنین مادرم

دستهای مهربان پدرم

وحضور سبز خانواده ام

پروردگارم را سپاسگزارم که بار دیگر به من فرصت آموختن داد.

از استاد فرهیخته و ارجمندم جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد به خاطر راهنمایی‌های ارزشمندشان در تهیه و تدوین این رساله، تقدیر و تشکر می‌نمایم.

از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که مشاوره این اثر را بر عهده گرفتند، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر عشقی و آقای دکتر هراتی زاده از دانشگاه صنعتی شاهرود و آقای دکتر محقق از دانشگاه دامغان که زحمات و داور می و تصحیح رساله اینجانب را قبول فرمودند، صمیمانه سپاسگزارم.

از خانم دکتر عالی دانی، خانم دکتر عرب پور و آقای دکتر عامریون که در شروع کار پژوهشی و در ادامه آن مرایاری رسانند کمال تشکر را دارم.

از مسئولین آزمایشگاه نانوفیزیک آقای دکتر شهیدی و آقای مهندس عسکری و تمامی دوستان خوبم در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که در کنارشان آموختم، صمیمانه سپاسگزارم.

در پایان از مادر و پدر و خانواده عزیزم که همواره شرایط را برای من مهیا و مرا دلگرم کرده و همیشه مشوقم بوده‌اند، سپاسگزاری می‌نمایم.

تعمدنامه

اینجانب **عالمه اسدپور ارزفونی** دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک / ماده چگال دانشکده فیزیک و مهندسی

هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **سنتز نانو ساختارهای پروسکائیتی آلی-معدنی بدون**

سرب برای استفاده در سلول‌های خورشیدی تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این رساله به ساخت و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک پروسکایتی هیبریدی آلی- معدنی بدون سرب ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) و $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3)$ پرداخته شده‌است. با توجه به اینکه خصوصیات اپتیکی این لایه‌ها به طور قابل توجهی به روش سنتز لایه‌ها بستگی دارد، روش‌های مختلفی نظیر روش پوشش دهی چرخشی تک مرحله‌ای، تبخیر گرمایی و روش ترکیبی پوشش دهی چرخشی - تبخیر گرمایی برای ساخت نمونه‌های مورد نظر این لایه‌های نازک استفاده شد. روش پوشش دهی چرخشی تک مرحله‌ای ساده‌ترین و کم هزینه‌ترین روش لایه نشانی لایه‌های پروسکایتی است لیکن به دلیل سرعت بالای واکنش بین پیش ماده‌ها و همچنین تبخیر سریع حلال و تشکیل لایه‌ای غیر یکنواخت، از روش لایه‌نشانی ترکیبی پوشش دهی چرخشی - تبخیر گرمایی و تبخیر گرمایی استفاده شد. بررسی طرح‌های پراش این لایه‌ها تشکیل لایه‌های پروسکایتی ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$) با ساختار چهارگوشی را نشان دادند. بررسی خواص اپتیکی لایه‌ها نشان دهنده بهبود میزان جذب در ناحیه انرژی مورد استفاده برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بودند. سلول‌های خورشیدی شامل لایه‌های جاذب پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ تهیه شده با روش لایه‌نشانی ترکیبی پوشش دهی چرخشی - تبخیر گرمایی بازده بالاتری را نشان دادند.

به منظور بهینه سازی خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌های پروسکایتی، از جایگزینی کاتیون آلی فرم آمیدینیوم به جای بخشی از یون‌های متیل آمونیوم استفاده شد. بررسی خواص ساختاری لایه‌ها نشان داد با ورود فرم آمیدینیوم به ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ساختار بلوری لایه از فاز چهارگوشی به فاز راست گوشه تغییر می‌کند. این جایگزینی منجر به افزایش جذب اپتیکی لایه‌های پروسکایت شد. در این پژوهش به منظور جلوگیری از اکسیداسیون سریع SnI_2 از پیش ماده SnCl_2 برای ساخت لایه‌های پروسکایتی استفاده شد. همچنین در اینکار اثر افزودنی اسید هیدرویدیک بر خصوصیات لایه‌های کلردار

بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد افزودن اسید هیدرویدیک به میزان ۱٪ حجمی باعث بهبود در میزان جذب در ناحیه مورد مطالعه می‌شود. در ادامه این پژوهش لایه‌های نازک پروسکایتی بر پایه بیسموت با دو روش پوشش دهی چرخشی و روش ترکیبی پوشش دهی چرخشی - تبخیر گرمایی سنتز شدند و سپس کاتیون‌های متیل آمونیوم با کاتیون‌های فرم آمیدینیوم جایگزین شدند. مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها تشکیل ساختارهای پروسکایت شش گوشه را تایید نمودند. بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها نشان داد که لایه‌های پروسکایتی دارای ضریب جذب بالایی (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) هستند. در ادامه خواص فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با این لایه‌های جاذب نیز بررسی شدند.

کلمات کلیدی : پروسکایت آلی - معدنی، لایه‌های جاذب $\text{ASnI}_3 (\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+)$

لایه‌های پروسکایتی بر پایه بیسموت، لایه نشانی ترکیبی پوشش دهی چرخشی - تبخیر گرمایی، بازده سلول خورشیدی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- عالمه اسدپور ارزفونی، مرتضی ایزدی فرد، محمد ابراهیم قاضی، (۱۳۹۹)، بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه‌های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده به روش تبخیر گرمایی تک مرحله‌ای، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۲۸(۴)، ۱۰۳۷-۱۰۵۰.

۲- عالمه اسدپور ارزفونی، مرتضی ایزدی فرد، محمد ابراهیم قاضی، فرزانه عرب‌پور، (۱۴۰۰)، بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری و الکتریکی لایه‌های نازک پروسکایتی MA(FA)SnICl_2 سنتز شده به روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۲۹(۴).

3. Asadpour Arzefooni A, Izadifard M, Ghazi M. E, (2021) " Effects of an additive on the Optical, Structural and Photovoltaic properties of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ for application in solar cells" **Semiconductor Science and Technology**, submitted paper.

۳-عالمه اسدپور ارزفونی، مرتضی ایزدی فرد، محمد ابراهیم قاضی، (۱۳۹۷)، بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده به روش تبخیر حرارتی، بیست و شمین همایش ملی بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره) قزوین.

فهرست مطالب

فصل اول معرفی ترکیبات پروسکایت.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ ویژگی های ساختارهای پروسکایتی.....	۴
۱-۲-۱ گاف نواری.....	۴
۲-۲-۱ ضریب جذب.....	۴
۳-۲-۱ طول پخش.....	۵
۴-۲-۱ ویژگی های ترابرد بار.....	۶
۵-۲-۱ انرژی بستگی اکسیتون در پروسکایت ها.....	۶
۶-۲-۱ چگالی عیوب.....	۷
۳-۱ پروسکایت های برپایه قلع.....	۸
۱-۳-۱ ساختار بلوری و خصوصیات پروسکایت های بر پایه قلع.....	۹
۲-۳-۱ ساختار الکترونی.....	۱۰
۴-۱ سلول های خورشیدی پروسکایت.....	۱۰
۱-۴-۱ ساختار سلول های خورشیدی پروسکایت.....	۱۱
۲-۴-۱ بازده و پایداری.....	۱۴
۵-۱ روش های ساخت ترکیبات پروسکایتی.....	۱۵
۱-۵-۱ روش محلول یک مرحله ای.....	۱۶
۲-۵-۱ روش مهندسی حلال.....	۱۷
۳-۵-۱ لایه نشانی با روش تبخیری.....	۱۹
۴-۵-۱ روش ترکیبی (پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی).....	۲۰
۶-۱ مروری بر کارهای انجام شده.....	۲۱
۱-۶-۱ بررسی اثر تغییر کاتیون.....	۲۱
۲-۶-۱ بررسی اثر روش لایه نشانی.....	۲۳

۳-۶-۱	بررسی اثر تغییر هالید	۲۷
۷-۱	لایه های پروسکایتی برپایه بیسموت	۲۹
۳۷	فصل دوم روش های مشخصه یابی	
۱-۲	پراش پرتو ایکس (XRD)	۳۸
۲-۲	طیف سنجی مرئی - فرا بنفش (UV-Vis)	۴۰
۳-۲	آنالیز رامان (Raman)	۴۲
۴-۲	آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی	۴۳
۵-۲	آنالیز تفکیک انرژی	۴۵
۶-۲	آنالیز فوتولومینسانس	۴۶
۷-۲	آنالیز I-V	۴۷
۸-۲	تحلیل سلول خورشیدی	۴۸
۱-۸-۲	جریان اتصال کوتاه (I_{sc})	۴۹
۲-۸-۲	ولتاژ مدار باز (V_{oc})	۴۹
۳-۸-۲	ضریب پر شدگی (FF)	۴۹
۴-۸-۲	بازده تبدیل نیرو (PCE)	۵۰
۵-۸-۲	مقاومت سری و موازی	۵۰
۵۳	فصل سوم روش های رشد لایه های مورد مطالعه	
۱-۳	مقدمه	۵۴
۲-۳	رشد لایه پروسکایت به روش پوشش چرخشی یک مرحله ای	۵۴
۱-۲-۳	رشد لایه های پروسکایت $MA_{1-x}FA_xSnI_3$ به روش پوشش چرخشی یک مرحله ای	۵۴
۲-۲-۳	سنتز لایه های $FASnICl_2$ و $MASnICl_2$	۵۵
۳-۲-۳	سنتز لایه $MASnI_{3-x}Cl_x$ با اثر افزودنی هیدرویدیک اسید (HI)	۵۶
۳-۳	رشد لایه پروسکایت به روش تبخیر گرمایی	۵۷
۱-۳-۳	سنتز لایه $MASnI_3$ به روش تبخیر گرمایی	۵۷
۲-۳-۳	سنتز لایه $MASnI_3$ به روش ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی	۵۸

۳-۳-۳	سنتر لایه MASnI_3 به روش ترکیبی تبخیر گرمایی- پوشش چرخشی.....	۵۸
۳-۴	رشد لایه های پروسکایتی بر پایه بیسموت.....	۵۹
۳-۴-۱	سنتر لایه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به روش پوشش چرخشی تک مرحله ای.....	۵۹
۳-۴-۲	سنتر لایه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به روش ترکیبی تبخیر گرمایی- پوشش چرخشی.....	۶۰
فصل چهارم نتایج و بحث.....		
۴-۱	مقدمه.....	۶۲
۴-۲	بررسی لایه های تهیه شده به روش پوشش چرخشی تک مرحله ای.....	۶۲
۴-۲-۱	بررسی اثر آلایش کاتیون در لایه $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{SnI}_3$	۶۲
۴-۲-۲	بررسی اثر تغییر پیش ماده SnCl_2	۶۹
۴-۲-۳	بررسی لایه $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ با اثر افزودنی هیدرویدیک اسید (HI).....	۸۰
۴-۳	بررسی اثر روش تبخیر گرمایی.....	۸۷
۴-۳-۱	بررسی اثر زیر لایه بر نمونه های رشد یافته به روش تبخیر گرمایی.....	۸۷
۴-۳-۲	بررسی تفاوت لایه های رشد یافته به دو روش لایه نشانی ترکیبی پوشش چرخشی- تبخیر گرمایی.....	۹۷
۴-۴	بررسی پروسکایت های بر پایه بیسموت.....	۱۰۳
۴-۴-۱	بررسی نمونه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تهیه شده به روش پوشش چرخشی.....	۱۰۳
۴-۴-۲	بررسی لایه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تهیه شده به روش تبخیر گرمایی- پوشش چرخشی.....	۱۱۰
فصل پنجم ساخت سلول خورشیدی بر پایه پروسکایت های سنتر شده.....		
۵-۱	مقدمه.....	۱۱۸
۵-۲	ساخت سلول خورشیدی.....	۱۱۸
۵-۲-۱	لایه برداری شیشه FTO.....	۱۱۸
۵-۲-۲	شستشوی زیر لایه.....	۱۱۹
۵-۲-۳	لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون TiO_2	۱۱۹

۴-۲-۵ لایه نشانی لایه مزومتخلخل TiO_2	۱۲۰
۵-۲-۵ لایه نشانی لایه پروسکایت	۱۲۱
۶-۲-۵ لایه نشانی لایه انتقال دهنده حفره	۱۲۱
۷-۲-۵ لایه نشانی الکتروود طلا	۱۲۱
۵-۳ مشخصه یابی سلول های خورشیدی ساخته شده بر پایه لایه های جاذب تهیه شده در فصل ۳	۱۲۳
۱-۳-۵ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه ی جاذب MASnI_3	۱۲۳
۲-۳-۵ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب P, SP و PS	۱۲۴
۳-۳-۵ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب S1, S2, S3 و S4	۱۲۷
۴-۳-۵ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب بر پایه بیسموت	۱۲۹
۴-۵ نتیجه گیری	۱۳۱
۵-۵ پیشنهادات	۱۳۲
مراجع	۱۳۴

فهرست جداول

جدول ۱-۱. پارامترهای فوتوولتایی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب $MA_3Bi_2I_9$ و $FA_3Bi_2I_9$ در حلال های متفاوت [۹۳].....	۳۴
جدول ۱-۴. پارامترهای ساختاری محاسبه شده از طرح های XRD نمونه های $FA_xMA_{1-x}SnI_3$	۶۴
جدول ۲-۴. گاف انرژی و ضخامت نمونه های $FA_xMA_{1-x}SnI_3$	۶۷
جدول ۳-۴. داده های مستخرج از طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های M و F.....	۷۱
جدول ۴-۴. پارامترهای ساختاری و مقادیر گاف انرژی لایه های نازک $MA_3SnI_3-xCL_x$	۸۱
جدول ۵-۴. گاف انرژی و پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های $CH_3NH_3SnI_3$ سنتز شده روی زیرلایه های مختلف.....	۸۹
جدول ۶-۴. گاف انرژی و داده های مستخرج از الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های PS و SP سنتز شده.....	۹۸
جدول ۷-۴. داده های مستخرج از الگوهای پراش پرتو X نمونه های FBI و MBI.....	۱۰۴
جدول ۸-۴. داده های مستخرج از الگوهای پراش پرتو X نمونه های FBI2 و MBI2.....	۱۱۱
جدول ۱-۵. مشخصه های فوتوولتایی سلول های خورشیدی شامل لایه جاذب MS.....	۱۲۴
جدول ۲-۵. پارامترهای فوتوولتایی سلول های خورشیدی شامل لایه های جاذب PS، SP و P.....	۱۲۶
جدول ۳-۵. پارامترهای فوتوولتایی سلول های خورشیدی حاوی لایه های جاذب S1، S2، S3 و S4.....	۱۲۹
جدول ۴-۵. پارامترهای فوتوولتایی سلول های خورشیدی حاوی لایه های جاذب FBI، MBI، FBI2 و FBI2.....	۱۳۱

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ ساختارهای بلوری پروسکایت الف) در دمای پایین فاز راست گوشه ب) در دمای بالا فاز مکعبی. ۳.....
- شکل ۲-۱ مقایسه ضریب جذب در طول موج های مختلف در مواد مختلف فتوولتائیک..... ۵
- شکل ۳-۱ نمودار بازده سلول های خورشیدی..... ۱۱
- شکل ۴-۱ چهار ساختار اصلی سلول های خورشیدی پروسکایت الف وپ) نوع p-i-n ب و ت) نوع n-i-p..... ۱۲
- شکل ۵-۱ یک طرحواره از ترازهای انرژی لایه های جاذب پروسکایت و انواع ETL، HTM و الکترودهای رایج..... ۱۳
- شکل ۶-۱ تصاویر SEM لایه های پروسکایت $MASnI_3$ انباشت شده روی لایه مزومتخلخل TiO_2 با استفاده از حلال های متفاوت الف) DMF ب) N-Methyl-2-pyrrolidone پ و ت) DMSO..... ۱۷
- شکل ۷-۱ الف) روش ضدحلال برای آماده سازی لایه های پروسکایتی $FASnI_3$ تصاویر SEM از سطح لایه های $FASnI_3$ ب) بدون کلروبنزن پ) با کلروبنزن ت) با تولوئن ث) با دی اتیل اتر به عنوان ضدحلال. ۱۸.....
- شکل ۸-۱ طرحواره ای از روش VASP و LT-VASP..... ۲۰
- شکل ۹-۱ الف وب) طیف های XRD پ) طیف جذب ت) طیف PL ترکیبات $FA_xMA_{1-x}SnI_3$ ۲۲
- شکل ۱۰-۱ تصاویر SEM الف) $MASnI_3$ ب) $FA_{0.25}MA_{0.75}SnI_3$ پ) $FA_{0.5}MA_{0.5}SnI_3$ ت) $FA_{0.75}MA_{0.25}SnI_3$ ث) $FASnI_3$ (مقیاس اندازه گیری $3 \mu m$)..... ۲۳
- شکل ۱۱-۱ تصاویر SEM لایه $MASnI_3$ با استفاده از روش تبخیر حرارتی دو منبعی..... ۲۴
- شکل ۱۲-۱ الف) طیف XRD ب) طیف جذب، ضریب جذب و نمودار تاوک نمونه $MASnI_3$ با استفاده از روش تبخیر حرارتی دو منبعی..... ۲۴
- شکل ۱۳-۱ تصاویر SEM لایه الف) روش LT-VASP ب) روش VASP پ) روش یک مرحله ای..... ۲۵
- شکل ۱۴-۱ طیف های XRD لایه $MASnI_3$ به روش LT-VASP و روش VASP و روش یک مرحله ای..... ۲۶
- شکل ۱۵-۱ الف) نمودارهای تاوک ب) طیف های جذب لایه $MASnI_3$ سنتز شده به روش LT-VASP و روش VASP و روش یک مرحله ای..... ۲۶
- شکل ۱۶-۱ طیف های جذب لایه های پروسکایت متیل آمونیوم قلع سه هالیدی..... ۲۷

شکل ۱-۱۷ الف) طیف های XRD لایه های پروسکایت متیل آمونیوم قلع با ترکیب سه هالید ب و پ) طیف های XRD در دو زاویه پراش خاص..... ۲۹

شکل ۱-۱۸ تصاویر SEM از سطح لایه های الف و ب) $MA_3Bi_2I_9$ و پ و ت) $Cs_3Bi_2I_9$ ۳۱

شکل ۱-۱۹ الف) طرح های پراش XRD برای $FA_3Bi_2I_9$ و ب) تصویر SEM لایه نازک $MA_3Bi_2I_9$ در حلال DMF پ) لایه نازک $FA_3Bi_2I_9$ در حلال DMF ت) لایه نازک $MA_3Bi_2I_9$ در حلال DMSO..... ۳۲

شکل ۱-۲۰ الف) نمودار جذب و ب) نمودار تاوک برای گاف مستقیم و پ) نمودار PL برای لایه های $MA_3Bi_2I_9$ و $FA_3Bi_2I_9$ ۳۳

شکل ۱-۲۱ الف) تصویر SEM لایه نازک $MA_3Bi_2I_9$ ب) طرح های پراش XRD برای $MA_3Bi_2I_9$ و BiI_3 ۳۵

شکل ۲-۱ طرحواره پراش پرتو ایکس توسط صفحات بلوری..... ۳۸

شکل ۲-۲ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس دانشگاه دامغان..... ۴۰

شکل ۲-۳ تصویر دستگاه طیف سنج UV-Vis مدل Shimadzo-1800 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۲

شکل ۲-۴ تصویر دستگاه طیف سنجی رامان مدل Avantes 532-Ci واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۳

شکل ۲-۵ طرحواره ای از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۴۴

شکل ۲-۶ تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۵

شکل ۲-۷ تصویر دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS2065 مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۷

شکل ۲-۸ تصویر دستگاه پتانسیواستات مدل XRE, Ivium, Netherlands و یک دستگاه شبیه ساز سلول خورشیدی مدل SIM-1000 مستقر در دانشکده برق و کامپیوتر دانشگاه تربیت مدرس..... ۴۸

شکل ۳-۱ تصاویر لایه های تهیه شده $FA_xMA_{1-x}SnI_3$ با نسبت های (۱/۰، ۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵ و $x=۰/۰$)..... ۵۵

شکل ۳-۲ تصاویر لایه های رشد یافته الف) M و ب) F..... ۵۶

شکل ۳-۳ الف) تصاویر محلول های تهیه شده $MA_3SnI_3-xCl_x$ با نسبت های مختلف HI ب) لایه های تهیه شده با نسبت های مختلف HI..... ۵۷

شکل ۳-۴ تصویر لایه تهیه شده MA_3SnI_3 به روش تبخیر حرارتی بر روی زیر لایه FTO..... ۵۸

شکل ۳-۵ تصویر لایه تهیه شده الف) SP ب) PS..... ۵۹

- شکل ۳-۶ الف) تصویر لایه تهیه شده الف) MBI ب) FBI ۶۰
- شکل ۴-۱۱ الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های $FA_xMA_{1-x}SnI_3$ ۶۳
- شکل ۴-۲ تصاویر SEM از سطح نمونه های الف) $MA_{0.75}FA_{0.25}SnI_3$ ب) $MA_{0.5}FA_{0.5}SnI_3$ ت) $MA_{0.25}FA_{0.75}SnI_3$ و ث) $FASnI_3$. تصاویر ضمیمه در شکل، برش مقطع عرضی را با مقیاس ۵۰۰ nm نشان می دهد. ۶۵
- شکل ۴-۳ طیف های الف) جذب و ب) عبور لایه های پروسکایت $FA_xMA_{1-x}SnI_3$ ۶۶
- شکل ۴-۴ منحنی های ضریب جذب لایه های $FA_xMA_{1-x}SnI_3$ ۶۷
- شکل ۴-۵ نمودار تاوک لایه های پروسکایت $FA_xMA_{1-x}SnI_3$ ۶۷
- شکل ۴-۶ طیف های PL لایه های $FA_xMA_{1-x}SnI_3$ ۶۸
- شکل ۴-۷ طرح های پراش XRD لایه ها M و F ۷۰
- شکل ۴-۸ نمودارهای ویلیامسون-هال لایه های الف) M و ب) F ۷۰
- شکل ۴-۹ تصاویر FESEM از سطح لایه های: الف) و ب) M و ت) F و تصاویر FESEM از مقطع لایه های: ث) M و ج) F ۷۲
- شکل ۴-۱۰ طیف های EDS لایه های الف) M و ب) F ۷۳
- شکل ۴-۱۱ منحنی های جذب لایه های M و F ۷۴
- شکل ۴-۱۲ منحنی های عبور لایه های M و F ۷۴
- شکل ۴-۱۳ منحنی های ضریب جذب لایه های M و F ۷۵
- شکل ۴-۱۴ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری لایه های M و F ۷۵
- شکل ۴-۱۵ طیف های PL لایه های M و F ۷۶
- شکل ۴-۱۷ نمودارهای ضرایب شکست لایه های M و F ۷۷
- شکل ۴-۱۶ نمودارهای ضرایب خاموشی لایه های M و F ۷۷
- شکل ۴-۱۸ نمودارهای ولتاژ-جریان در شرایط تاریکی و روشنایی لایه های: الف) M و ب) F ۷۸
- شکل ۴-۱۹ طرح های XRD لایه های سنتز شده با درصدهای مختلف HI ۸۱
- شکل ۴-۲۰ طیف های EDS لایه های S_1, S_2, S_3 و S_4 ۸۲
- شکل ۴-۲۱ تصاویر FESEM از سطح لایه ها. تصاویر ضمیمه در شکل، برش مقطع عرضی را با مقیاس ۵۰۰ nm نشان می دهد. ۸۳
- شکل ۴-۲۲ منحنی های جذب و عبور لایه های S_1, S_2, S_3 و S_4 ۸۴
- شکل ۴-۲۳ منحنی های ضریب جذب و خاموشی لایه های S_1, S_2, S_3 و S_4 ۸۵
- شکل ۴-۲۴ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری لایه های S_1, S_2, S_3 و S_4 ۸۵
- شکل ۴-۲۵ طیف های PL لایه ها. ۸۶

شکل ۴-۲۶ طیف های پراش پرتو X لایه های MASnI_3 بر روی زیرلایه های FTO ، TiO_2 و Glass.	۸۹
شکل ۴-۲۷ نمودارهای ویلیامسون هال (نمونه های الف) Glass (ب) FTO (پ) TiO_2 .	۹۰
شکل ۴-۲۸ طیف های رامان لایه های پروسکایت MASnI_3 سنتز شده.	۹۱
شکل ۴-۲۹ تصویر FESEM ثبت شده از لایه های جاذب پروسکایتی الف و ب) لایه TiO_2 ، پ و ت) لایه FTO ، ث و ج) لایه Glass.	۹۲
شکل ۴-۳۰ نمودارهای عبور نمونه های پروسکایتی MASnI_3 سنتز شده.	۹۴
شکل ۴-۳۱ منحنی های ضریب جذب نمونه های پروسکایتی MASnI_3 .	۹۴
شکل ۴-۳۲ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری لایه ها پروسکایتی MASnI_3 سنتز شده.	۹۵
شکل ۴-۳۳ منحنی های: الف) ضریب خاموشی ب) ضریب شکست نمونه های پروسکایتی MASnI_3 .	۹۶
شکل ۴-۳۴ الگوهای پراش پرتو X لایه های SP و PS.	۹۹
شکل ۴-۳۵ نمودارهای ویلیامسون هال (نمونه های: الف) PS (ب) SP.	۹۹
شکل ۴-۳۶ تصویر FESEM ثبت شده از لایه های جاذب پروسکایتی الف و ب) لایه PS ، پ و ت) لایه SP.	۱۰۰
شکل ۴-۳۷ طیف های الف) جذب و ب) عبور لایه های پروسکایت PS و SP.	۱۰۱
شکل ۴-۳۸ نمودار تاوک لایه های پروسکایت PS و SP.	۱۰۱
شکل ۴-۳۹ طیف های ضریب جذب و ضریب خاموشی لایه های پروسکایت PS و SP.	۱۰۲
شکل ۴-۴۰ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پروسکایت MBI و FBI.	۱۰۳
شکل ۴-۴۱ طیف های رامان لایه های MBI و FBI.	۱۰۵
شکل ۴-۴۲ تصاویر FESEM لایه های پروسکایت الف و ب) MBI (پ و ت) FBI.	۱۰۶
شکل ۴-۴۳ طیف های: الف) جذب و ب) عبور لایه های پروسکایت $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.	۱۰۷
شکل ۴-۴۴ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای لایه های پروسکایت MBI و FBI.	۱۰۷
شکل ۴-۴۵ ضرایب جذب و خاموشی لایه های MBI و FBI.	۱۰۸
شکل ۴-۴۶ طیف های PL لایه های MBI و FBI.	۱۰۸
شکل ۴-۴۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پروسکایت MBI2 و FBI2.	۱۱۱
شکل ۴-۴۸ تصاویر FESEM از سطح و مقطع لایه های الف و ب و ج) FBI2 (پ و ت و ث) MBI2.	۱۱۲
شکل ۴-۴۹ طیف های جذب و عبور لایه های پروسکایت MBI2 و FBI2.	۱۱۳

- شکل ۴-۵۰ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای لایه های پروسکایت MBI2 و FBI2 ۱۱۴
- شکل ۴-۵۱ ضرایب جذب و خاموشی لایه های MBI2 و FBI2 ۱۱۴
- شکل ۴-۵۲ طیف های PL لایه های MBI2 و FBI2 ۱۱۵
- شکل ۵-۱ مرحله لایه برداری FTO ۱۱۹
- شکل ۵-۲ تصویر FESEM از بالای سطح لایه TiO_2 مزومتخلخل بر روی لایه انتقال دهنده TiO_2 .
..... ۱۲۰
- شکل ۵-۳ (الف) طرح شماتیک از سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل، (ب) تصویر یک سلول ساخته شده، (ج) تصویر FESEM نوعی از مقطع عرضی سلول خورشیدی ساخته شده در این پژوهش ۱۲۲
- شکل ۵-۴ نمودار چگالی جریان- ولتاژ برای سلول خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب $MASnI_3$ به روش پوشش دهی چرخشی ۱۲۳
- شکل ۵-۵ نمودارهای چگالی جریان- ولتاژ اندازه گیری شده برای سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب SP، PS و P ۱۲۵
- شکل ۵-۶ نمودارهای چگالی جریان- ولتاژ اندازه گیری شده برای سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب S1، S2، S3 و S4 ۱۲۸
- شکل ۵-۷ نمودارهای چگالی جریان- ولتاژ اندازه گیری شده برای سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب MBI، FBI، MBI2 و FBI2 ۱۳۰

فصل اول

معرفی ترکیبات پروسکایت

۱-۱ مقدمه

در طی سال‌های اخیر پروسکایت‌های آلی- معدنی با توجه به خواص نوری و الکترونی جالب، توجه محققین را به سوی خود جلب کرده‌اند. از این ترکیبات در زمینه‌هایی از جمله سلول‌های فوتوولتایی، دیودهای نور گسیل^۱ (LED) استفاده شده است [۱]. این مواد ترکیباتی با ساختارهای سه‌تایی با فرمول عمومی ABX_3 هستند. این ساختارها از هشت‌وجهی‌های BX_6 تشکیل شده‌اند که در آنها کاتیون‌های بزرگ A در حفره‌های هشت‌وجهی قرار دارند که در آن X آنیون هالوژن یا ترکیب آنها، B یون فلزی دو ظرفیتی (مانند سرب یا قلع) و A یون یک کاتیون آلی یا فلزی مانند متیل آمونیوم^۲ یا فرم آمیدینیوم^۳ می‌باشد (شکل ۱-۱). اگرچه پروسکایت‌ها موضوع تحقیقات گسترده‌ای در طول چند سال گذشته بوده‌اند، لیکن هنوز درک کامل و عمیقی از خواص آنها حاصل نشده‌است. ارتباط بین گاف نواری و کمیت‌های فیزیکی دیگر، موضوع بسیاری از تحقیقات بوده‌است. در بیشتر پروسکایت‌های مورد استفاده در ساخت قطعات فوتوولتائی، از متیل آمونیوم (MA^+)، سرب (Pb^{2+}) و یک هالید مانند ید استفاده شده‌است [۲]. ماهیت عناصر موجود در این ترکیب و میزان وابستگی آنها به دما، باعث می‌شود ساختار ایده آل مکعبی به ساختارهای چهار وجهی^۴ و راست گوشه^۵ تغییر یابد [۲]. در همه پروسکایت‌های متیل آمونیوم سرب تری یدید $MAPbI_3$ روند مشابه‌ای مشاهده شده‌است. فاز مکعبی در دمای بالا، فاز چهار وجهی در دمای متوسط و فاز راست گوشه در دماهای پایین، پایدار هستند [۳]. با این حال، هر پروسکایت دمای انتقال فاز خود را دارد به طوری که به عنوان مثال، در دمای اتاق $MAPbI_3$ دارای ساختار چهار وجهی است، در حالی که $MAPbBr_3$ و $MAPbCl_3$ یک ساختار مکعبی دارند [۴].

پیدا کردن ارتباط بین ساختار شیمیایی و فیزیکی با خواص ترکیب حاصل یک ابزار مفید برای غلبه بر برخی از مسائل اساسی است که توسعه بیشتر این ترکیبات را محدود کرده‌اند. شکل پذیری

¹ Light Emitter diode

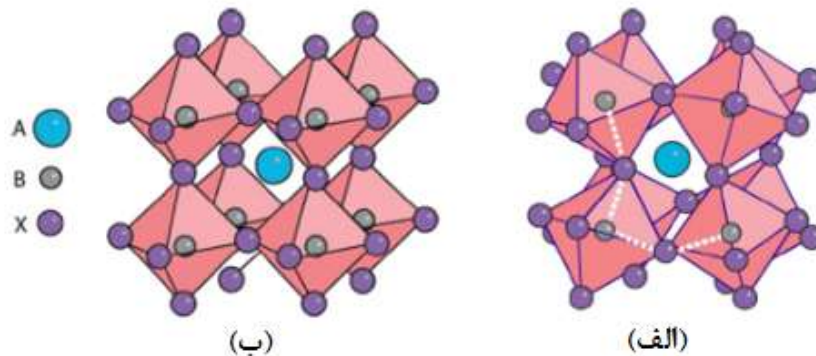
² Methylammonium (CH_3NH_3)

³ Formamidinium ($NH_2(CH)NH_2$)

⁴ Tetragonal

⁵ Orthorhombic

پروسکایت‌ها، یعنی امکان اینکه ترکیبی از ۲ کاتیون و یک آنیون تشکیل ساختار پروسکایت بدهند، موضوع بسیاری از مطالعات بوده‌اند [۵-۷].



شکل ۱- (ا) ساختارهای بلوری پروسکایت الف) در دمای پایین فاز راست گوشه ب) در دمای بالا فاز مکعبی [۹].

اگرچه ساختار اصلی پروسکایت نسبتاً ساده است، هنوز تعداد زیادی از تغییرات ساختاری ممکن در میان آنها وجود دارد، چرا که در جایگاه‌های A و B تقریباً می‌توان هر عنصر از جدول تناوبی را جایگزین کرد. اندازه یون‌های A و B تا حد زیادی شبکه بلوری پروسکایت را تحت تاثیر قرار می‌دهند. تشکیل پروسکایت‌ها با بررسی دو کمیت عامل تلرانس گلد اسمیت (τ) و عامل هشت وجهی پیش بینی می‌شود. هر دو کمیت یک معنای فیزیکی دارند و هر یک به عنوان شرط لازم اما نه کافی برای تشکیل ساختار پروسکایتی مورد توجه قرار می‌گیرند. عامل تلرانس، به صورت زیر تعریف می‌شود [۸]:

$$\tau = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad 1-1$$

که در آن r_A شعاع کاتیون آلی، r_B شعاع کاتیون فلزی و r_X شعاع هالید می‌باشد. مقدار بهینه τ برای ساختارهای پروسکایت مکعبی بین ۰/۹ و ۱ قرار دارد. ساختار مکعبی ایده آل هنگامی رخ می‌دهد که این ضریب برابر یک باشد، در حالی که $\tau < 1$ نشان می‌دهد که A بیش از حد کوچک است. همچنین $\tau > 1$ نشان می‌دهد که A برای قرار گرفتن در حفره بین هشت وجهی BX_6 بیش از حد بزرگ است. با این حال، همانطور که در بالا اشاره شد، این عامل یک شرط لازم برای تشکیل ساختار پروسکایتی است

¹ Goldschmidt tolerance factor

² Octahedral factor

اما کافی نیست. این به این معنی است که برای ترکیبات با $1 \leq \tau \leq 0.9$ اگر عامل هشت وجهی در محدوده مناسب قرار نگیرد ممکن است ساختار پروسکایتی تشکیل نشود. عامل هشت وجهی تنها به ساختار معدنی مربوط است و با نسبت زیر داده می‌شود:

$$\mu = r_B/r_X \quad 2-1$$

مقدار مناسب μ برای تشکیل یک ساختار پروسکایتی بین 0.414 و 0.732 است [۸].

۲-۱ ویژگی های ساختارهای پروسکایتی

۱-۲-۱ گاف نواری

گاف نواری یک عامل بسیار مهم برای یک ماده فتوولتائیک است، زیرا طبق گفته شوکلی-کوئیزر^۱ حداکثر بازده نظری را که می‌توان به دست آورد، وابسته به گاف نواری مواد است [۱۰]. پروسکایت MAPbI_3 یک ماده با گاف نواری مستقیم در حدود 1.58 eV است [۱۱]. با توجه به محدودیت شوکلی-کوئیزر حداکثر بازدهی که می‌توان از یک سلول خورشیدی پروسکایت به دست آورد 31% است. بنابراین، پروسکایت می‌تواند باعث افزایش چشمگیر بازده تبدیل انرژی شود. هوک^۲ و همکاران در سال 2015 جنبه جالبی از ترکیبات پروسکایت را گزارش کردند [۱۲]. آنها نشان دادند که برای یک پروسکایت با هالید ترکیبی شامل اتم‌های ید و برم ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$) می‌توان گاف انرژی را تغییر داد. با تغییر ضریب استوکیومتری بین ید و برم، می‌توان گاف نواری پروسکایت را از حدود 1.55 eV تا حدود 1.6 eV تغییر داد.

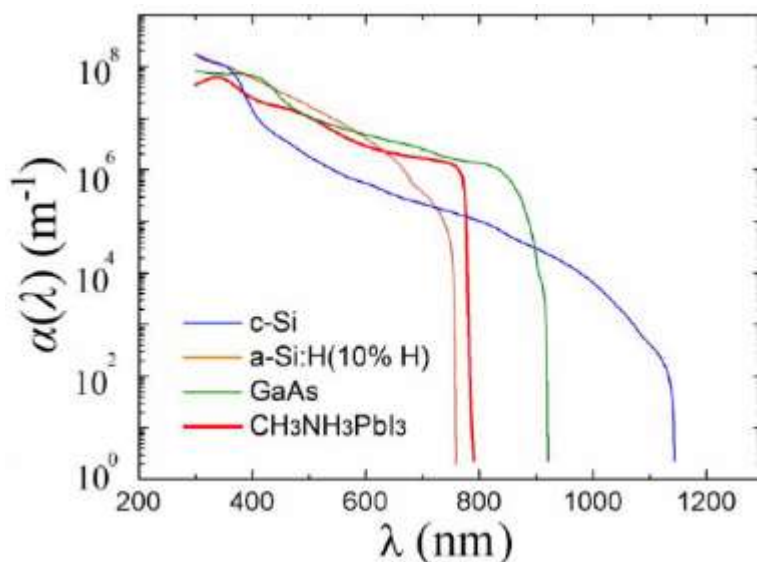
۲-۲-۱ ضریب جذب (α)

ضریب جذب ویژگی بسیار مهمی برای یک لایه جاذب است. میزان تولید حامل‌های بار در یک سلول خورشیدی به ضریب جذب لایه‌ی جاذب بستگی دارد. در نیم‌رسانای با گاف مستقیم، هرچه ضریب جذب

¹Shockley – Queisser

²Hock

لایه بیشتر باشد، ضخامت لایه‌ی جاذب می‌تواند بسیار کمتر از طول پخش^۱ حامل‌های بار باشد. همین امر منجر به جذب بیشتر فوتون‌های فرودی و ایجاد و جمع آوری موثر حامل‌های بار می‌شود. شکل ۱-۲ مقایسه ضریب جذب را در طول موج‌های مختلف در بین مواد مختلف فتوولتائیک نشان می‌دهد [۱۳]. این شکل نشان می‌دهد که پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ دارای ضریب جذب ($10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$) به طور قابل توجهی بالاتر از سیلیکون بلوری است. ضریب جذب پروسکایت حتی بالاتر از GaAs است که به طور موثر ضخامت لایه جاذب مورد نیاز را تا ۵۰۰ نانومتر کاهش می‌دهد. این بدان معناست که فقط ضخامت‌های حدود ۱۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر برای جذب بیشتر فوتون‌های فرودی کافی است.



شکل ۱-۲ مقایسه ضریب جذب در طول موج‌های مختلف در مواد مختلف فتوولتائیک [۱۳].

۱-۲-۳ طول پخش

در مقایسه با سایر نیم‌رساناها، پروسکایت‌ها دارای طول پخش حامل بزرگی (حدود ۱۷۵ nm) در ساختار تک بلور (MAPbI_3) هستند که حاکی از طول عمر و تحرک بالای حامل‌ها است. مقادیر مشاهده شده مشابه مقادیری است که در نیم‌رساناهای تک بلوری گروه III-V گزارش شده است [۱۴]. تحرک حامل‌ها برای ترکیبات پروسکایتی MAPbI_3 در بازه $10 - 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ گزارش شده است [۱۵]. گروه‌های

¹ Diffusion Length

تحقیقاتی مختلفی گزارش داده‌اند که پروسکایت‌ها از تحرک و طول عمر حامل بزرگی برخوردار هستند، که این می‌تواند منجر به طول پخش بزرگتری شود [۱۶-۱۷].

۱-۲-۴ ویژگی‌های ترابرد بار

پروسکایت‌ها این ویژگی را دارند که در آن‌ها انتقال بار الکترون و حفره به طور متوازن صورت پذیرد، این ویژگی ترابرد بار دوقطبی نامیده می‌شود. این ویژگی بر اساس مطالعات تجربی در اندازه‌گیری زمان پرواز (ToF) به اثبات رسیده است [۱۸ و ۱۹]. در اکثر نیم‌رساناها، انتقال بار الکترون‌ها و حفره‌ها نامتوازن هستند زیرا جرم موثر الکترون و حفره در آنها متفاوت است. اما محاسبات نظری نشان می‌دهد که در ترکیبات پروسکایتی جرم موثر الکترون ($m_e^* = 0.23m_0$) به جرم موثر حفره ($m_h^* = 0.29m_0$) به هم نزدیک است [۲۰]. این امر منجر به این می‌شود که ویژگی انتقال بار دوقطبی داشته باشند [۲۱]. انتقال متوازن الکترون‌ها و حفره‌ها در حین جمع‌آوری بار، روی جریان اتصال کوتاه^۳ (J_{sc})، ولتاژ مدار باز^۴ (V_{oc}) و ضریب پرشدگی^۵ (FF) در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی اثر می‌گذارد. بنابراین ترکیبات پروسکایت خصوصیات دوگانه نوع n و نوع P از خود نشان می‌دهند لذا می‌توان از آنها در ساخت ابزارهای لایه نازک که دارای لایه‌های با سطح مشترک متفاوت هستند استفاده کرد.

۱-۲-۵ انرژی بستگی اکسیتون در پروسکایت‌ها

انرژی بستگی اکسیتون یک کمیت مهم در عملکرد سلول‌های خورشیدی بر پایه ساختارهای پروسکایتی است. انرژی بستگی اکسیتون توسط محاسبات نظری، جذب اپتیکی، جذب مغناطیسی یا

1 Ambipolar

2 Time of flight

3 Short Circuit Current (J_{sc})

4 Open Circuit Voltage (V_{oc})

5 Fill Factor

6 Exciton

فوتولومینسانس وابسته به دما تخمین زده می‌شود. در سال ۱۹۹۰ هیراساوا^۱ و همکارانش نشان دادند که برانگیختگی‌های نوری در این مواد می‌تواند منجر به تولید اکسیتون‌های نوع مات وانیر^۲ گردد [۲۲]. انرژی بستگی اکسیتون ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ با استفاده از مطالعات نظری حدود 37 meV گزارش شده است [۲۲]. انرژی بستگی اکسیتون‌ها در ساختارهای پروسکایتی بسیار کمتر از مواد آلی است که انرژی بستگی‌شان در حدود $1-2 \text{ eV}$ گزارش شده است [۲۳]. اکسیتون‌های نوع مات وانیر، انرژی بستگی در بازه $98-20 \text{ meV}$ دارند [۲۳]. اکسیتون‌های فرنکل^۳ در نیمرساناهای آلی انرژی بستگی بزرگتری دارند. انرژی بستگی کم باعث می‌شود تعداد زیادی حامل بار آزاد از طریق تجزیه سریع در دمای اتاق تولید شوند [۲۴].

به لحاظ نظری، برانگیختگی نوری می‌تواند باعث انتقال الکترون‌های نوار ظرفیت به نوار رسانش شود؛ اگر انرژی فوتون فرودی از گاف نواری نیمرسانا بیشتر باشد الکترون‌های رسانشی تولید می‌شوند. الکترون‌های رسانشی تحت تأثیر دو فرآیند قرار می‌گیرند: انتقال توسط میدان داخلی و واهلش^۴ از طریق تشکیل اکسیتون‌ها و فرآیندهای چند فونونی. در نتیجه نسبت حامل به اکسیتون با تغییر میدان داخلی و فرآیند چندفونونی می‌تواند تغییر کند. با این اوصاف کنترل این نسبت یک روش کلیدی برای بهبود ویژگی‌های گسیل نوری و فوتولتاییک در ساختارهای پروسکایتی است.

۱-۲-۶ چگالی عیوب^۵

حالت‌های وابسته به چگالی عیوب شبکه بلوری درون گاف نواری یک ماده فوتولتاییک یک فاکتور بسیار مهم است، زیرا مکانیسم بازترکیب به چگالی این حالت‌ها بستگی دارد. عیوب در نیمرساناها در داخل نوار انرژی، حالت‌های انرژی است که حامل‌ها (الکترون‌ها یا حفره‌ها) را به دام می‌اندازد و از عملکرد آن

¹ Hirasawa

² Wannier-mott

³ Frenkel

⁴ Relaxation

⁵ Defects Density

حامل ها در دستگاه جلوگیری می کند. سطح نواقص در نیم رساناها به صورت عمیق^۱ یا کم عمق^۲ طبقه بندی می شوند [۲۵]. تله های عمیق حالت هایی هستند که حامل ها برای فرار به انرژی بیشتری از آنچه در دمای اتاق ($kT \sim 26 \text{ meV}$) موجود است، نیاز دارند، در حالی که برای فرار از سطح کم عمق، انرژی کمتر از دمای اتاق نیاز است. عبور از تله های کم عمق آسان است زیرا در دمای اتاق انرژی کافی برای فرار حامل ها وجود دارد. با این وجود تله های سطح عمیق، حامل ها را از حرکت به ترازهای ظرفیت یا رسانش باز می دارند. در نتیجه، دستگاه هایی با چگالی زیاد تله های عمیق، در عمل با مشکلاتی روبرو می شوند. برای دستگاه های خورشیدی، این تله ها به طور موثر حامل های تولید شده توسط فوتون را از دستگاه حذف می کنند و باعث کاهش کارایی دستگاه می شوند [۲۶].

۱-۳ پروسکایت های بر پایه قلع

همه سلول های خورشیدی پروسکایت^۳ (PSC) با عملکرد بالا که در حال حاضر گزارش شده اند اساساً براساس پروسکایت های مبتنی بر سرب بنا شده اند [۲۷-۳۰]. با این حال، سمیت PSC های سرب دار اهمیت زیادی دارد، زیرا ممکن است به بدن انسان و محیط طبیعی آسیب برساند [۳۱-۳۴]. از لحاظ نظری، سرب می تواند با فلزاتی مانند قلع (Sn) [۳۵]، بیسموت (Bi) [۳۶]، مس (Cu) [۳۷]، شبه فلز ژرمانیوم (Ge) [۳۸]، یا آنتیموان (Sb) [۳۹] جایگزین شود. محتمل ترین گزینه غیر سمی Sn است که در همان گروه سرب (Pb) در جدول تناوبی قرار دارد. علاوه بر این، نزدیکی شعاع Sn^{2+} ($1/35 \text{ \AA}$) با Pb^{2+} ($1/49 \text{ \AA}$)، نشان می دهد Sn می تواند جایگزین سرب شود و ساختار اصلی پروسکایت را حفظ کند [۴۰]. همچنین قلع دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^2$ مشابه سرب است، که نشان می دهد پروسکایت قلع دار دارای خصوصیات مشابه با پروسکایت بر پایه سرب است [۴۱]. پروسکایت های بر پایه قلع حتی در برخی خصوصیات اپتوالکترونیک بهتر از پروسکایت های بر پایه سرب هستند. PSC های مبتنی بر

¹ Deep

² Shallow

³ Perovskite solar cell

سرب دارای گاف نواری پهن تر ($1/5$ تا $1/7$ eV) [۴۲-۴۳] از نمونه ایده آل برای لایه جاذب سلول‌های خورشیدی ($1/4$ eV) هستند. در مقابل، پروسکایت‌های قلع‌دار مانند پروسکایت متیل آمونیوم قلع‌تری-یدید ($1/3$ eV) (MASnI_3)، فرم آمیدینیوم قلع‌تری‌یدید ($1/41$ eV) [۴۴] و CsSnI_3 ($1/3$ eV) [۴۵]، دارای گاف نواری باریک‌تری هستند، که برای دستیابی به PSC کارآمد مناسب‌تر است. پروسکایت‌های قلع‌دار دارای تحرک حامل بزرگی هستند چنین تحرک بالایی یک ویژگی منحصر به فرد است که طول پخش حامل بار بیش از 500 nm را در لایه‌های MASnI_3 امکان پذیر می‌سازد [۴۶]. ضرایب جذب نوری بالا از دیگر مزایای پروسکایت‌های بر پایه قلع است [۴۷]. با این حال، Sn^{2+} در پروسکایت‌های قلع‌دار ناپایدار است و به راحتی اکسید می‌شود، که این می‌تواند باعث بدتر شدن خصوصیات نیم‌رسانا و مورفولوژی لایه پروسکایت شود و کارایی و پایداری این مواد را کاهش دهد. در ادامه ابتدا در مورد ساختار و خصوصیات الکترونیکی پروسکایت‌های قلع‌دار بحث شده‌است. در مرحله بعدی، روش‌های اخیر برای تهیه PSC های بر پایه قلع توضیح داده شده‌است.

۱-۳-۱ ساختار بلوری و خصوصیات پروسکایت های بر پایه قلع

ساختار بلوری پرو سکایت‌های قلع‌دار مانند پرو سکایت‌های مبتنی بر سرب به شکل عمومی ABX_3 است، که توسط شبکه‌ای از هشت‌وجهی‌های SnX_6 ($X = \text{I}, \text{Br}$)، ساخته می‌شود که یک کاتیون آلی $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ را در بر می‌گیرد، همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده‌است [۴۸]. پایداری ساختار پروسکایت را می‌توان با استفاده از عامل تلرانس (τ) که با معادله (۱-۱) داده می‌شود ارزیابی کرد. هنگامی که τ بین $0/813$ تا $1/107$ باشد، ساختار پروسکایت در یک حالت پایدار قرار دارد و وقتی مقدار τ بین $0/9$ تا $1/0$ باشد پروسکایت مکعبی تشکیل می‌شود. بنابراین، تنظیم τ می‌تواند از نظر ساختاری پایداری پروسکایت قلع را بهبود بخشد. با تغییر یون A می‌توان ساختار بلوری را تنظیم کرد. به عنوان مثال، تحت شرایط محیط، ترکیب MASnI_3 یک ساختار بلوری شبه چهارگوشی ($P4mm$) با ثابت‌های شبکه $a=b=6/16\text{\AA}$ و $c=6/23\text{\AA}$ دارد [۴۹]، در حالی که FASnI_3 یک ساختار راست

گوشه دارد [۵۰]. CsSnI_3 یک ساختار بلوری لوزی رخ^۱ سه بعدی فاز سیاه (B- γ) را در دمای اتاق نشان می‌دهد. این ترکیب هنگامی که در معرض هوا قرار می‌گیرد، به فاز Y تغییر می‌کند [۵۱]. ساختار بلوری آن را نیز می‌توان با تغییر یون‌های X تنظیم کرد. با ترکیب آنیون Br در $\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$ ، ساختار بلوری از لوزی رخ (CsSnI_3) به مکعبی (CsSnBr_3) تبدیل می‌شود [۵۲].

۱-۳-۲ ساختار الکترونی

محاسبه نظری ساختار الکترونی برای تجزیه و تحلیل خصوصیات الکترونی دستگاه مفید است. با استفاده از محاسبه نظری تابع چگالی، می‌توانیم ساختار الکترونی پروسکایت قلع را محاسبه کنیم. مطالعات نشان داده‌است که ساختارهای الکترونیکی ASnX_3 دارای ویژگی‌های مشترک هستند [۵۳-۵۴]. با مطالعه بیشتر ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ ، برنال^۲ و همکاران دریافتند که گاف نواری به طور عمده توسط پیوند Br-Sn تعیین می‌شود، در حالی که کاتیون آلی در شکل‌گیری نوار ظرفیت و نوار رسانش شرکت نمی‌کند و عملکرد آن تأمین الکترون در مواد پروسکایت است [۵۳]. در فاز مکعبی ($\alpha\text{-CsSnI}_3$)، هوانگ^۳ و لامبرشت^۴ نیز نتایج مشابهی را بدست آوردند [۵۴]. فنگ^۵ و همکاران در پروسکایت‌های MASnX_3 با تغییر X تغییر گاف نواری از مقدار 1.67 eV به 3.0 eV را گزارش کردند [۵۵]. به عنوان مثال، MASnI_3 دارای یک گاف نواری 1.3 eV [۴۴] و MASnBr_3 دارای یک گاف نواری 2.15 eV است [۵۵].

۱-۴ سلول‌های خورشیدی پروسکایت

در سال‌های اخیر، PSC به شدت توسعه یافته‌اند و بازده تبدیل انرژی آنها^۶ (PCE) از 3.8% در سال ۲۰۰۹ به 25.2% در سال ۲۰۱۹ افزایش یافته است [۵۶ و ۵۷]. لایه جاذب نور در این نوع سلول‌های خورشیدی شامل یک ترکیب آلی-معدنی با ساختار پروسکایت است خصوصیات اپتیکی بسیار خوب از

¹ Ortogonal

² Bernal

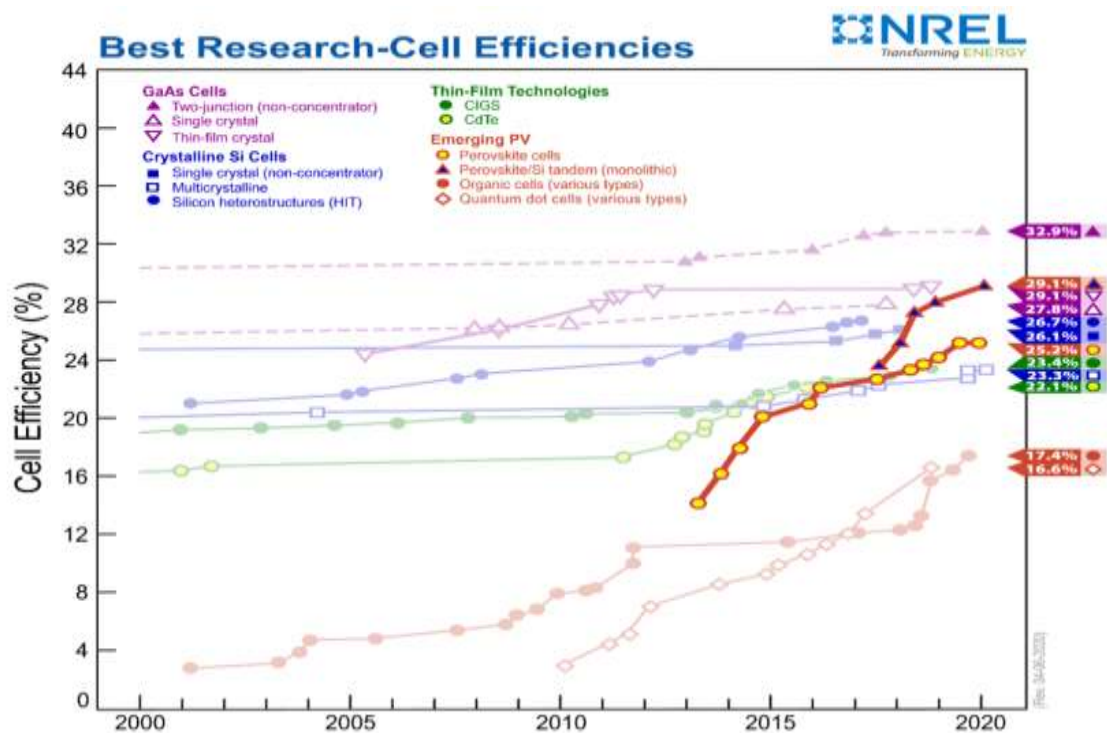
³ Huang

⁴ Lambrecht

⁵ Feng

⁶ Power conversion efficiency

جمله ضریب جذب بالا و گاف انرژی مناسب، باعث شده تا این ترکیبات به عنوان لایه جاذب نور در سلول‌های خورشیدی بسیار مناسب باشند. شکل (۱-۳) نمودار بازده سلول‌های خورشیدی را نشان می‌دهد که بیانگر رشد چشمگیر بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی است.



شکل ۱-۳ نمودار بازده سلول‌های خورشیدی.

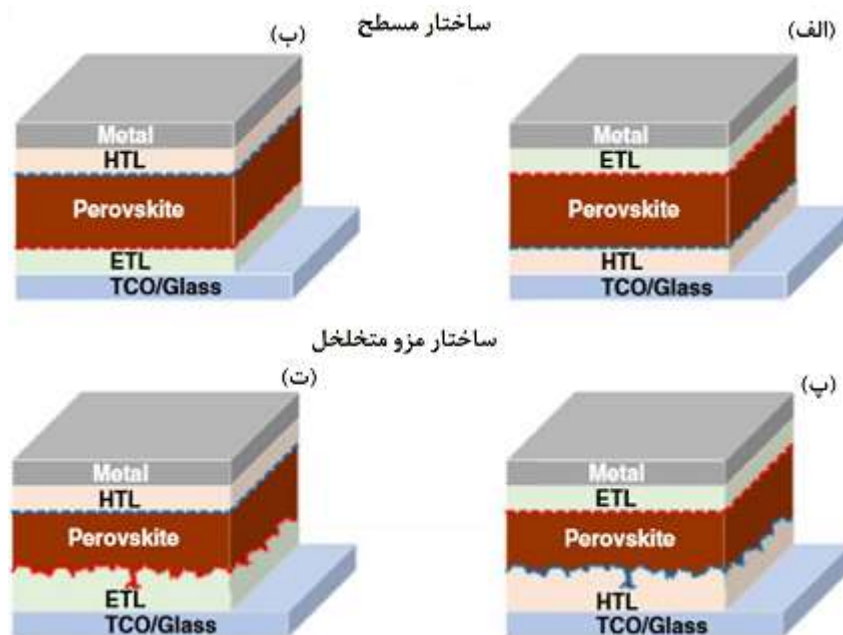
روند سریع رشد بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در نمودار مشاهده می‌شود [۵۸].

۱-۴-۱ ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایت

چهار ساختار اصلی برای سلول‌های پروسکایت وجود دارد که در شکل ۱-۴ نشان داده شده‌است، پیکربندی‌های نوع n (n-i-p) و نوع p (p-i-n) که بر روی لایه‌های پروسکایت مسطح و مزومتخلخل ساخته شده‌اند که در شکل دیده می‌شود (شکل ۱-۴). لایه پروسکایت به عنوان لایه جاذب استفاده می‌شود که بین یک لایه انتقال دهنده الکترون^۱ (ETL) و یک لایه انتقال دهنده حفره^۲ (HTL) قرار دارد.

^۱ Electron Transport layer

^۲ Hole Transport layer

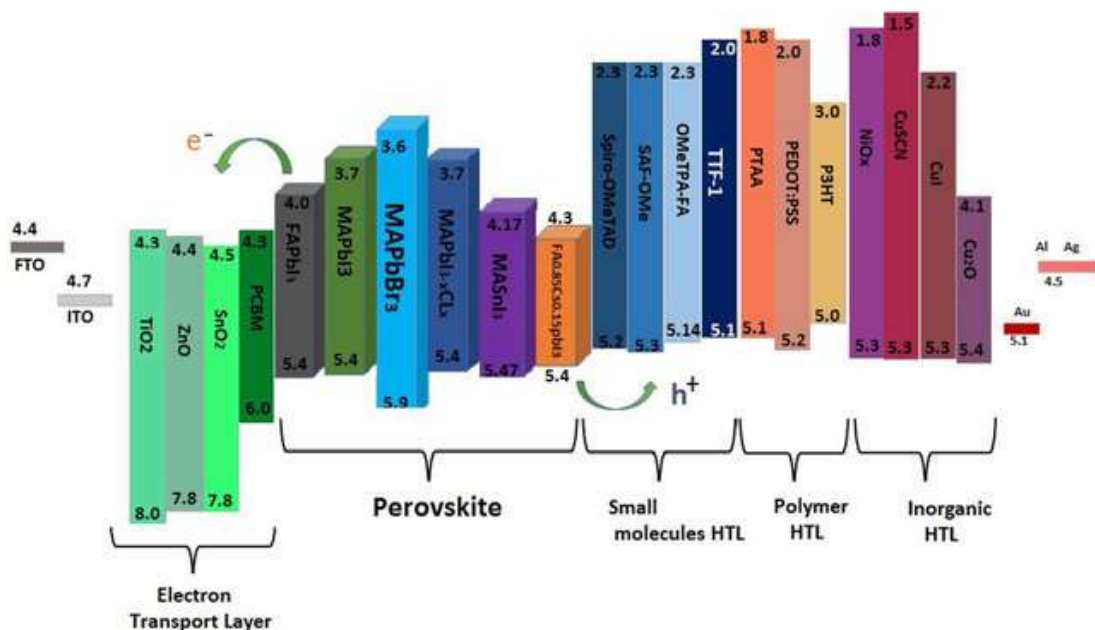


شکل ۴-۱ چهار ساختار اصلی سلول های خورشیدی پروسکایت الف وپ) نوع p-i-n ب و ت) نوع n-i-p [۶۳].

سلول های خورشیدی مورد بحث بر روی لایه های شیشه ای استاندارد با یک پوشش از یک اکسید رسانای شفاف^۱ (TCO) که به عنوان آند عمل می کند، ساخته شده اند. ساختارهای مورد بررسی در اینجا از اکسید قلع آلاینده با ایندیم (ITO) و اکسید قلع آلاینده با فلورین (FTO) برای آند به عنوان TCO استفاده می کنند [۵۹-۶۱]. سطح انرژی FTO کمی کمتر از ITO، ۴/۴eV در مقابل ۴/۷eV است (شکل ۵-۱) که به بازده استخراج حفره کمک می کند و در نتیجه جریان J_{sc} بسیار بهتری را برای FTO نسبت به ITO ایجاد می کند [۵۹-۶۱]. استفاده از TiO_2 ، که به فرآیند پخت در دمای بالا نیاز دارد، نیاز استفاده از FTO را بیش از ITO در دستگاه های استاندارد n-i-p ایجاد می کند [۶۲]. از پلی (۳،۴-اتیلن دیوکسی تیوفن) پلی استیرن سولفونات^۲ (PEDOT: PSS) به عنوان لایه انتقال دهنده حفره (HTL) در این کار استفاده می شود. PEDOT: PSS این مزیت را دارد که کم هزینه است و به راحتی از طریق پوشش چرخشی رسوب می کند.

¹ Transparent Conductive Oxides

² Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate



شکل ۵-۱ یک طرحواره از ترازهای انرژی لایه های جاذب پروسکایت و انواع HTM، ETL و الکترودهای رایج [۱۵].

HTL موثرتر دیگری مانند^۱ (Spiro-MEOTAD) و پلی تری آمین^۲ (PTAA) نیز در دسترس است. با این حال ساختار معکوس استفاده از Spiro-MEOTAD را محدود می کند زیرا پروسکایت نمی تواند روی این لایه، لایه نشانی شود. لایه بعدی در ساختار، لایه انتقال دهنده الکترون (ETL) است. در حال حاضر، محبوب ترین ETL برای مواد پروسکایت TiO₂ است [۶۳]. سایر گزینه های محبوب شامل SnO₂، ZnO و NiO_x است [۶۴]. استفاده از ساختار دستگاه معکوس، انتخاب ETL را محدود می کند زیرا روش رسوب نباید به لایه پروسکایت که روی آن رسوب می کند آسیب برساند. فولرین های C₆₀ و C₇₁ و PCB^۳ از دیگر ETL های مورد استفاده می باشند.

آخرین لایه استفاده شده کاتد است. گزینه های زیادی مانند آلومینیوم، نقره، طلا و نانولوله های کربن وجود دارد. مس نیز امتحان شده است، با این وجود تحرک اتم های مس منجر به ایجاد نمک های CuI می شود که عملکرد را در سلول پروسکایت کاهش می دهد. نقره بالاترین رسانایی و آلومینیوم کمترین میزان رسانایی در بین این مواد را دارد، لیکن نقره ماده بسیار گرانتتری است.

^۱ Octakis (4-methoxyphenyl)-9-9'-spirobi[9H-fluorene]-2-2',7,7'-tetramine

^۲ Poly (triaryl amine), poly[bis(4-phenyl) (2,4,6-trimethylphenyl) amine]

^۳ bathocuproine

استفاده از ساختار مزومتخلخل برای دستیابی به بازده بیشتر پیشنهاد شده است [۶۳]. مزیت ساختار دستگاه مزومتخلخل نسبت به دستگاه‌های مسطح به طول پخش الکترون کوتاه‌تر و همچنین تبدیل ناقص احتمالی مواد اولیه به ترکیب پروسکایت در سلول‌های پروسکایت مسطح نسبت داده شده است [۶۵]. ساخت لایه‌های مزومتخلخل به دلیل هزینه آن بسیار آسانتر از لایه‌های مسطح است [۶۶]. در رایج ترین دستگاه نوع n (شکل ۱-۴)، ETL بر روی یک اکسید رسانای شفاف نشاند می‌شود. در ساختار نوع p، این ترتیب برعکس می‌شود، یعنی رابط جلویی متشکل از TCO-HTL-perovskite و رابط پشتی به عنوان Perovskite-ETL-metal است.

الزامات اساسی برای استفاده از لایه‌های ETL و HTL عبارتند از: تطبیق سطح انرژی، هدایت آسان حامل از پروسکایت به آند/کاتد، جذب نوری کم، انعطاف پذیری مکانیکی و در نهایت هزینه کم [۶۳]. دلیل تفاوت لایه‌های ETL و HTL بین دستگاه‌های n-i-p و p-i-n این است که ترتیب مراحل رشد لایه در ساخت سلول اهمیت دارد [۶۳]. یک HTL آلی مانند (Spiro-MeOTAD) و سایر لایه‌های انتقال دهنده آلی) نمی‌تواند از رشد یک لایه پروسکایت پشتیبانی کند زیرا رشد لایه به یک سطح آب دوست احتیاج دارد. رشد لایه‌های انتقال دهنده با چالش رسوب گذاری TiO_2 ، ZnO و یا PSS/PEDOT همراه است: برای اینکار یا از دماهای بالا که باعث تجزیه لایه پروسکایت می‌شود و یا از حلال‌هایی که می‌توانند لایه پروسکایت را حل کنند استفاده می‌شود [۶۴]. بنابراین، در حالی که انتخاب گسترده‌ای از ETL ها و HTL ها در دسترس است، حلال‌ها، آب دوستی و درجه حرارت مورد استفاده، ساختار و محل قرارگیری آنها را در ساختار سلول پروسکایت تعیین می‌کند.

۱-۴-۲ بازده و پایداری

بالاترین PCE گزارش شده برای یک PSC بر پایه قلع مربوط به PSC با لایه جاذب FASnI_3 ۹/۶٪ است که هنوز به طور قابل توجهی از PSC های مبتنی بر سرب کمتر است [۶۷]. علت اصلی این است که در PSC های قلع دار هنگامی که در معرض هوا یا حتی در گلاو باکس با اکسیژن فوق العاده کم قرار گیرد، Sn^{2+} به راحتی به Sn^{4+} اکسید می‌شود [۶۸]. به عنوان مثال در ترکیب CsSnI_3 هنگامی که در دمای

نزدیک دمای اتاق هستید، Sn^{2+} به راحتی اکسید می‌شود و این ترکیب مستعد تغییر فاز می‌شود و در نتیجه $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{I}_6$ با تراکم بالای نقص Sn^{4+} تولید می‌شود.

از سوی دیگر از آنجایی که در این ترکیبات Sn^{2+} به راحتی به Sn^{4+} اکسید می‌شود، این مسئله باعث می‌شود Sn^{2+} به راحتی در هنگام تشکیل لایه از بین برود و تهی جاهای Sn مانند اتم‌های پذیرنده نوع p با تراکم حامل بالا عمل کنند که این فرایند می‌تواند باعث بازترکیب شدید حامل‌ها شده، در نتیجه بازده دستگاه و تکرار پذیری آن کاهش می‌یابد [۶۹]. همچنین علاوه بر عدم پایداری شیمیایی که در بالا ذکر شد، در لایه‌های پروسکایت قلع‌دار نیز مشکلاتی وجود دارد. با توجه به اینکه Sn^{2+} در مقابل اسید لوئیس قوی‌تری است، SnI_2 با $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ سریعتر واکنش داده و منجر به تشکیل ساختار پروسکایتی می‌شود که این می‌تواند مانع رشد یکنواخت لایه شود. این کمبودها منجر به بی ثباتی PSC های برپایه قلع می‌شود.

۵-۱ روش های ساخت ترکیبات پروسکایتی

روش‌های مختلفی برای تهیه لایه‌های پروسکایتی مبتنی بر سرب مانند روش محلول یک مرحله‌ای^۱ [۴۲]، محلول دو مرحله‌ای^۲ [۷۰]، تبخیر حرارتی خلا^۳ [۷۱]، روش ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی^۴ [۷۲] و روش‌های مهندسی حلال [۷۳] به کار برده می‌شود. با این حال، این روش‌ها برای پروسکایت‌های مبتنی بر سرب مناسب هستند اما به دلیل سرعت متفاوت تبلور پیش ماده‌ها در حلال، غالباً این روش‌ها کاملاً برای تهیه پروسکایت‌های مبتنی بر Sn سازگار نیستند [۷۴ و ۷۵]. به عنوان مثال، MASnI_3 بسیار سریعتر از MAPbI_3 در حلال مشابه متبلور می‌شود. این امر به راحتی با تشکیل خود به خودی یک لایه پروسکایت MASnI_3 سیاه پس از چرخش مشهود است، در حالی که تبلور کامل MAPbI_3 بسیار کندتر است و تنها پس از بازپخت حرارتی حاصل می‌شود. این اختلاف ناشی از حلالیت

¹ One-step spin coating

² Two-step spin coating

³ Thermal evaporation method

⁴ Vapor Assistant Solution Process

پایین SnI_2 با MAI در دی متیل فرمامید^۱ (DMF) و دی متیل سولفوکسید^۲ (DMSO) است که باعث تبلور سریع پروسکایت می‌شود [۷۵]. با این حال، SnI_2 دارای حلالیت بسیار بهتری در ایزوپروپانول (IPA) است که یک حلال معمولی برای MAI در روش سنتز محلولی دومرحله‌ای است. بنابراین، روش محلول دو مرحله‌ای که به طور گسترده استفاده می‌شود، برای لایه‌های پروسکایت مبتنی بر Sn به خوبی کار نمی‌کند [۷۴]. با این وجود می‌توان با استفاده از روش‌های اصلاح شده یا خاص و اغلب با افزودن معرف‌های خاص در محلول‌های پیش ساز، لایه‌های پروسکایت مبتنی بر Sn با کیفیت مناسب را تهیه کرد.

۱-۵-۱ روش محلول یک مرحله‌ای

روش پوشش چرخشی یک مرحله‌ای با استفاده از DMF به عنوان حلال، اولین بار برای ساخت لایه‌های $\text{MASnI}_{3-x}\text{Br}_x$ استفاده گردید که از روش‌های ساخت سلول خورشیدی MAPbI_3 برگرفته شده است [۷۶]. لایه‌های پروسکایت باید برای جلوگیری از تماس مستقیم اکسید قلع آلوده شده با فلورین (FTO) و HTL و الکتروود فلزی، روی لایه‌های مزومتخلخل TiO_2 رسوب کنند. با این حال، روش یک مرحله‌ای با حلال‌های رایج مانند DMF یا GBL برای پروسکایت‌های Sn خوب کار نمی‌کند زیرا دستیابی به لایه‌های پروسکایت مبتنی بر Sn بر روی لایه‌های مسطح دشوار است. این به دلیل حلالیت پایین SnI_2 نسبت به PbI_2 و سرعت بلورینگی سریعتر پروسکایت‌های بر پایه Sn نسبت به پروسکایت‌های بر پایه Pb است. این مسئله انگیزه هائو و همکاران برای بررسی اثرات حلال در تبلور لایه‌های پروسکایت MASnI_3 است [۷۵]. مشخص شد که حلال DMSO تبلور پروسکایت را از طریق تشکیل ترکیب اضافی واسطه پایدار $\text{SnI}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ که قبل از تشکیل پروسکایت متبلور می‌شود، عقب می‌اندازد (شکل ۱-۶). همانطور که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است، ریختار^۵ لایه‌های MASnI_3 تهیه شده در حلال‌های

^۱ Dimethylformamide

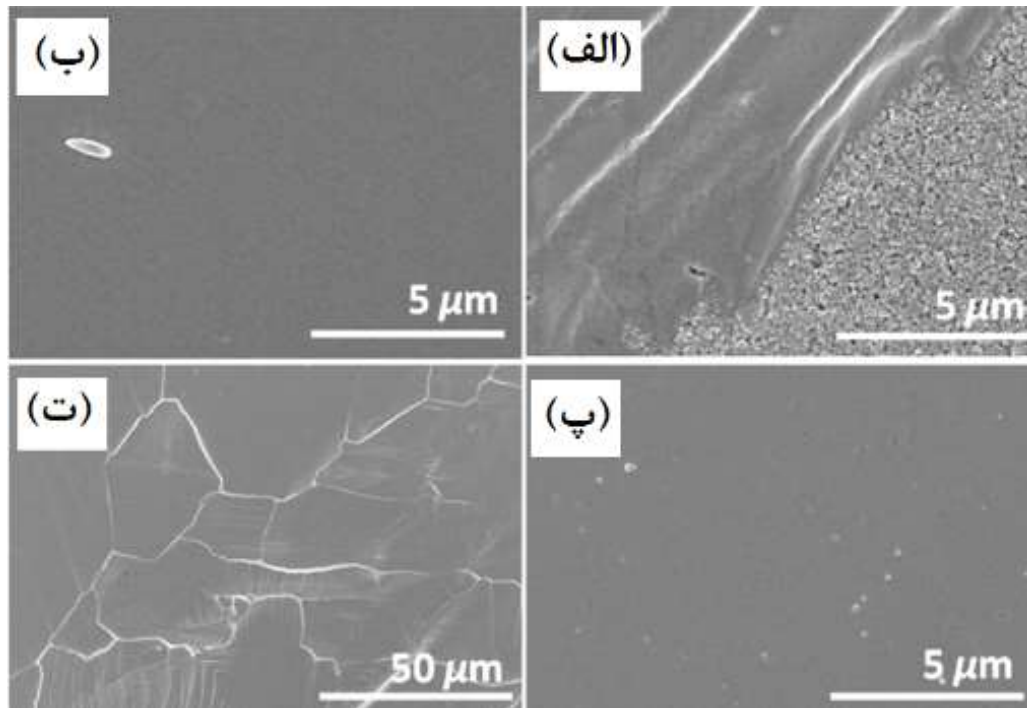
^۲ Dimethylsulfoxide

^۳ γ -butyrolactone

^۴ Hao

^۵ Morphology

مختلف متفاوت می‌باشند. لایه‌های تهیه شده از DMSO یکنواختی بهتری را روی TiO_2 مزومتخلخل نشان می‌دهند. در مقابل، لایه‌های بدست آمده از حلال DMF از کیفیت ضعیف‌تری برخوردار هستند.



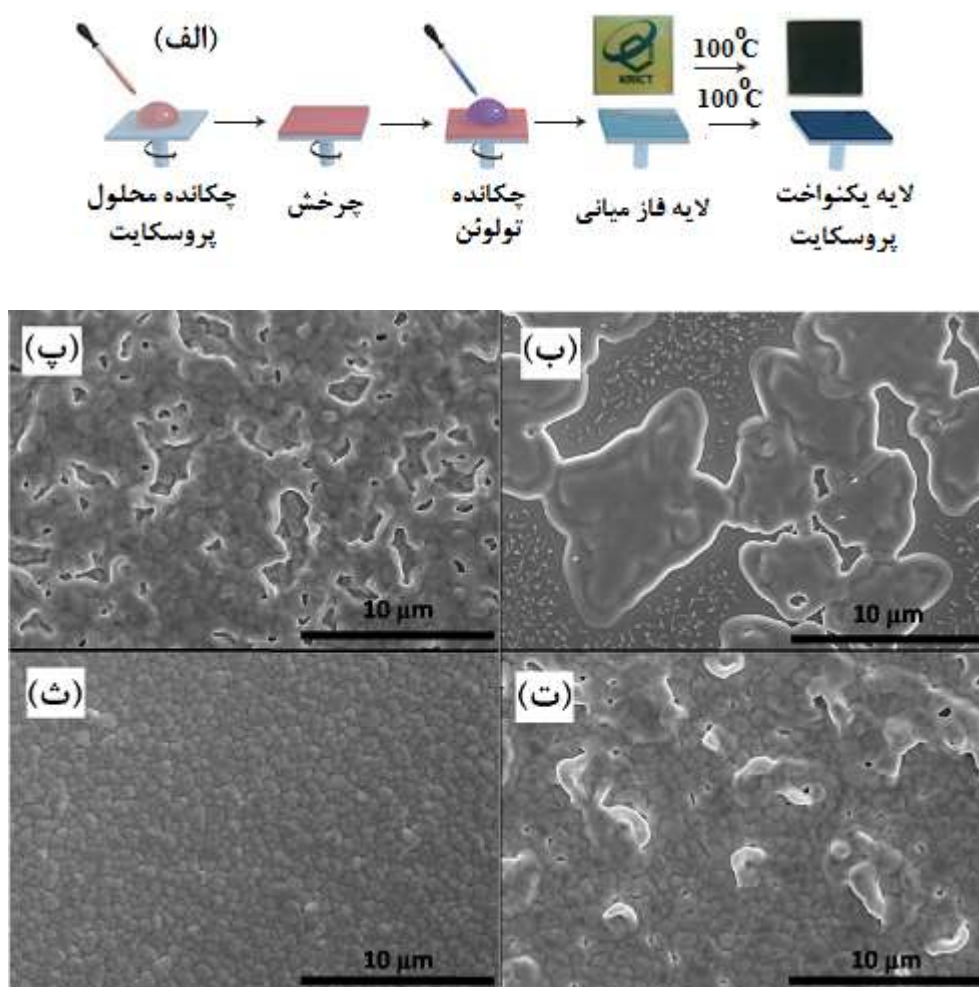
شکل ۱-۶ تصاویر SEM لایه‌های پروسکایت MASnI_3 انباشت شده روی لایه مزومتخلخل TiO_2 با استفاده از حلال‌های متفاوت (الف) DMF (ب) N-Methyl-2-pyrrolidone (پ و ت) DMSO [۷۵].

۱-۵-۲ روش مهندسی حلال

DMSO یک حلال معمولی برای روش مهندسی حلال است که به طور گسترده‌ای در پروسکایت‌های مبتنی بر سرب استفاده می‌شود [۷۳]. روش مهندسی حلال از حلال مخلوط برای تهیه پیش ماده‌های پروسکایت مانند GBL/DMSO [۷۳]، DMF/DMSO [۷۷] و GBL/NMP [۷۸] استفاده می‌کند. در طی فرایند پوشش چرخشی، یک ضد حلال که با حلال مخلوط می‌شود اما پروسکایت را حل نمی‌کند، روی زیرلایه چرخان چکانده می‌شود [۷۳]. ضد حلال می‌تواند کلروبنزن [۷۹]، تولوئن [۷۳]، دی اتیل اتر [۷۷] و سایر حلال‌های غیر قطبی باشد که در آن پروسکایت‌ها نامحلول هستند. با چکیدن ضد حلال، تمام ترکیبات محلول پیش ماده به یک لایه یکنواخت از بلورهای ریز پروسکایت و ترکیبات

^۱N-methyl-2-pyrrolidone

اضافی MI_2 تبدیل می‌شوند [۷۳]. پس از بازپخت، می‌توان لایه‌های پروسکایتی یکنواخت و بلوری بدست آورد. روش مهندسی حلال، که به آن روش ضد حلال نیز گفته می‌شود، می‌تواند واکنش سریع بین FAI / MAI و SnI_2 را عقب بیندازد، که تشکیل یک سطح یکنواخت و متراکم را امکان پذیر می‌کند. لیائو^۱ و همکاران از روش مهندسی حلال برای ساخت لایه‌های پروسکایت $FASnI_3$ استفاده کرده- اند [۵۰].



شکل ۷-۱ (الف) روش ضدحلال برای آماده سازی لایه های پروسکایتی $FASnI_3$ تصاویر SEM از سطح لایه های $FASnI_3$ (ب) بدون کلروبنزن (پ) با کلروبنزن (ت) با تولوئن (ث) با دی اتیل اتر به عنوان ضدحلال [۵۰].

¹ Liao

نویسندگان، ریختار لایه‌های پروسکایت FASnI_3 را با روش مهندسی حلال با ضد حلال‌های مختلف مقایسه کردند (شکل ۷-۱) نتایج این بررسی نشان داد که استفاده از ضد حلال دی اتیل اتر یک عامل کلیدی برای ساخت لایه یکنواخت و بدون حفره است. فوجیهارا^۱ و همکاران از مخلوطی از تولوئن^۲ و هگزان^۳ به عنوان یک ضد حلال برای تهیه یک لایه پروسکایت مسطح استفاده کردند [۸۰]. به دلیل تبدیل سریع SnI_2 به $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ، به ندرت از روش دو مرحله‌ای برای تهیه پروسکایت‌های قلع‌دار استفاده می‌شود [۸۱]. به طور کلی، استفاده از روش محلول به دلیل راحتی تهیه و هزینه نسبتاً کم سودمند است [۸۲].

۱-۵-۳ لایه نشانی با روش تبخیری

با توجه به نقطه ذوب پایین پیش ماده‌های مورد استفاده برای تهیه ترکیبات پروسکایتی، با استفاده از روش‌های رسوب گذاری از فاز بخار نیز می‌توان لایه‌های پروسکایت با کیفیت مناسب را تهیه کرد. در مقایسه با روش‌های محلول، روش‌های رسوب گذاری از فاز بخار امکان تهیه لایه‌های نازک را در ناحیه وسیع بدون آسیب رساندن به لایه‌های زیرین فراهم می‌کند [۷۱]. علاوه بر این، استفاده از روش‌های انباشت از بخار می‌تواند از بکارگیری برخی حلال‌های ناسازگار برای تهیه پروسکایت‌های مبتنی بر Sn جلوگیری کند. لایه‌های پروسکایتی تهیه شده با روش‌های تبخیر حرارتی دارای سطح یکنواختی هستند. برای پروسکایت‌های قلع‌دار، یو^۴ و همکاران از روش تبخیر هم زمان برای تهیه لایه پروسکایتی MASnI_3 استفاده کردند [۸۳]. مواد پروسکایت مبتنی بر Sn مانند FAI ، MAI ، MABr ، SnI_2 و SnBr_2 می‌توانند با تبخیر به راحتی بر روی لایه‌ها رسوب کنند [۸۳-۸۶]. یو و همکاران لایه‌های نازک MASnI_3 را در دمای اتاق با استفاده از روش تبخیر حرارتی تهیه کردند [۸۳]. لایه‌های MASnI_3 تهیه شده توسط روش تبخیری دو منبعی، سطوح صاف و پوششی یکنواخت را نشان دادند. یونگ^۵ و همکاران نیز تهیه لایه‌های

¹ Fujihara

² Toluene

³ Hexzan

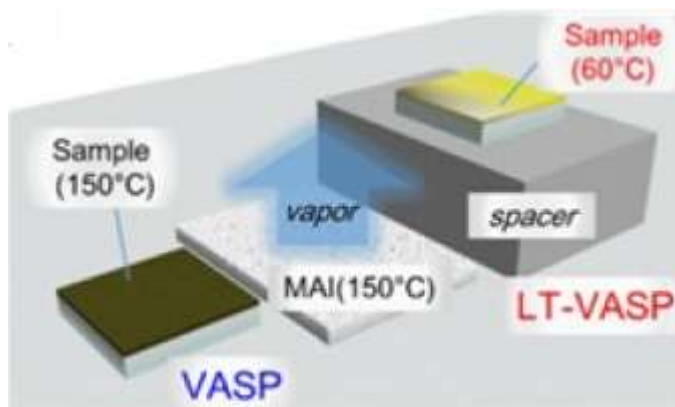
⁴ Yu

⁵ Jung

MASnBr₃ را با استفاده از روش تبخیر حرارتی گزارش کردند [۸۴]. نویسندگان در اینکار دو روش مختلف را امتحان کردند: تبخیر همزمان پیش ماده‌های MABr و SnBr₂ و تبخیر پی در پی پیش ماده‌های SnBr₂ و MABr. نتایج این کار نشان داد که لایه‌های MASnBr₃ تهیه شده توسط تبخیر پی در پی می‌تواند از اکسیداسیون سطح به دلیل محافظت توسط لایه پوششی بالایی MABr جلوگیری کند.

۱-۵-۴ روش ترکیبی (پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی)

یوکویاما^۱ و همکاران برای ساخت لایه‌های MASnI₃ و MASnI_{3-x}Br_x یک روش لایه نشانی به کمک فاز بخار در دمای پایین^۲ (LT-VASP) پیشنهاد کردند [۷۴]. این فرایند به طور عمده شامل دو مرحله است: چرخش لایه‌های SnI₂ روی بسترهای TiO₂ مزومخلخل و سپس قرار دادن این لایه‌ها روی پودر MAI با فاصله مناسب (شکل ۱-۸) [۷۴]. پودر MAI در یک ظرف کوچک تمیز قرار می‌گیرد و در دمای ۱۵۰°C نگهداری می‌شود تا بخار MAI ایجاد شود. نویسندگان این مقاله دریافتند که درجه حرارت زیر لایه در هنگام تهیه لایه‌ها بسیار مهم است.



شکل ۱-۸ طرحواره ای از روش VASP و LT-VASP.

در مطالعه دیگری [۸۶] یوکویاما و همکاران دریافتند که فازهای ثانویه تولید شده توسط آب موجود در هوا مانند SnO و Sn(OH)₂، نیز در لایه‌های پروسکایت نهایی MASnX₃ تشکیل می‌شود. بنابراین،

¹ Yokoyama

² Low Temperatur Vappor Assistant Solution Process

ترکیبات MASnI_3 سنتز شده با روش LT-VASP پایداری بهتری در هوا نشان دادند. اخیراً، زی^۱ و همکارانش با استفاده از یک روش چند منظوره سازگار با محیط زیست مبتنی بر آب، سلول‌های خورشیدی کارآمد مبتنی بر FASnI_3 ساختند [۸۵]. در این کار زیرلایه‌ها ابتدا با استفاده از روش محلول با لایه‌های FAI پوشانده شده و سپس به روش تبخیر با لایه‌های SnI_2 رسوب گذاری شدند تا لایه‌های پروسکایتی FASnI_3 حاصل شوند.

۱-۶ مروری بر کارهای انجام شده

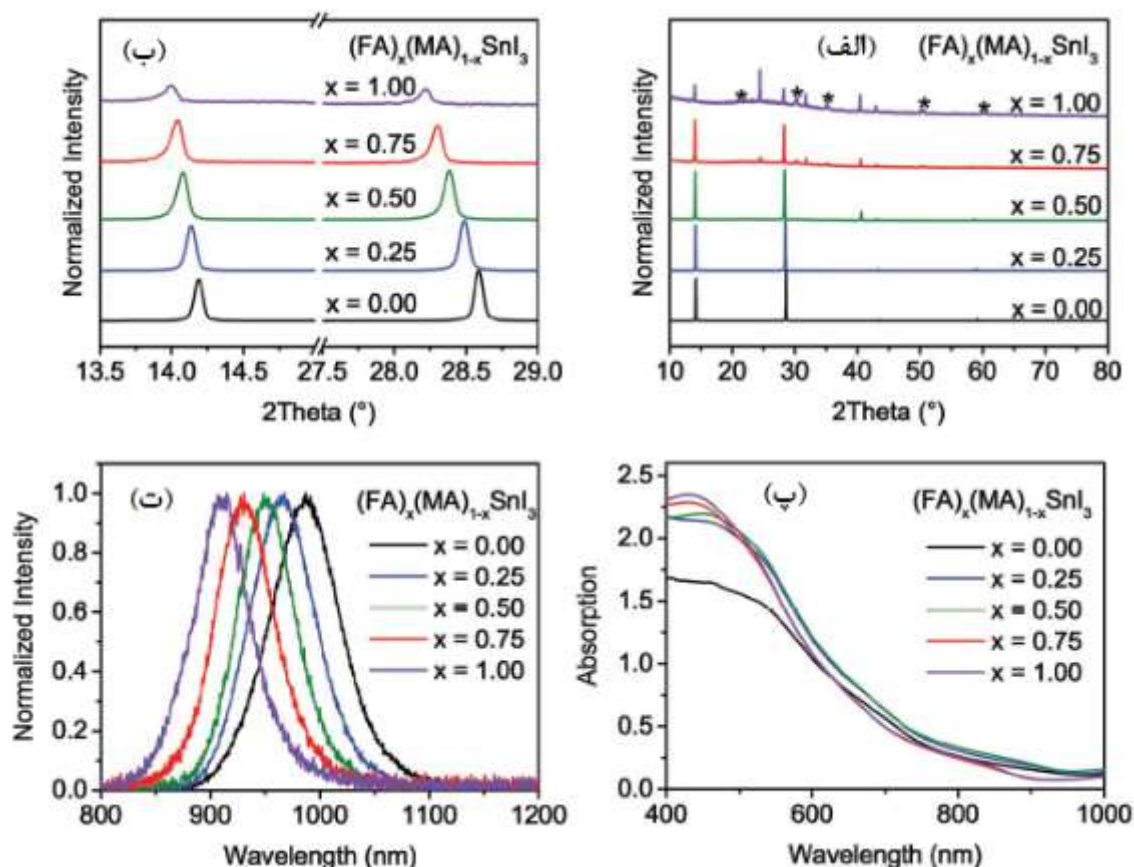
۱-۶-۱ بررسی اثر تغییر کاتیون

ژائو و همکاران^۲ [۸۷] اثر تغییر کاتیون را بر خواص ساختاری و اپتیکی در لایه‌های نازک پروسکایتی $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{SnI}_3$ تهیه شده به روش تک مرحله‌ای بررسی کردند. نمونه‌ها با استفاده از DMSO به عنوان حلال و کلرو بنزن به عنوان ضدحلال در طول روند تشکیل لایه‌ها استفاده شد و SnF_2 به عنوان یک افزودنی در پیش ماده‌ها اضافه شد. طیف‌های XRD برای نمونه‌ها نشان می‌دهد ترکیب MASnI_3 دارای دو قله در 14° و 28° است که به صفحات شبکه (۱۰۱) و (۲۰۲) مربوط می‌شود. با افزایش مقدار X در ترکیب شدت قله‌ها کاهش می‌یابد و برای لایه FASnI_3 قله‌های (۱۰۱) و (۲۰۲) ضعیف‌تر شدند در حالی که قله (۲۰۱) در اطراف 24° شدیدتر شده است. جابه‌جایی زاویه‌های پراش به زاویه پراش کوچکتر و کاهش شدت قله‌های پراش مربوط به صفحات (۱۰۱) و (۲۰۲) با افزایش مقدار FA، باعث افزایش پارامترهای شبکه می‌شود که احتمالاً به دلیل جایگزینی تدریجی کاتیون‌های کوچکتر MA با کاتیون‌های بزرگتر FA است (شکل ۱-۹ الف و ب). همچنین خواص نوری لایه‌ها اندازه‌گیری شد. لبه جذب کاملاً نامعلوم است که ممکن است مربوط به شکل گیری حالت‌های دنباله نواری باشد (شکل ۱-۹ پ). به علت اکسید شدن Sn^{2+} در حین اندازه‌گیری در هوا، تعیین گاف‌های نواری با استفاده از طیف

¹ Xi

² Zhao.etal

فوتولومینسانس^۱ (PL) نمونه‌ها تعیین شد که مقادیر ۱/۲۶ eV، ۱/۲۸ eV، ۱/۳۰ eV، ۱/۳۳ eV، ۱/۳۶ eV به ترتیب برای مقادیر ۰/۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰ به دست آمده‌است که روند افزایشی را با افزایش مقدار FA نشان می‌دهند (شکل ۹-۱ ت).

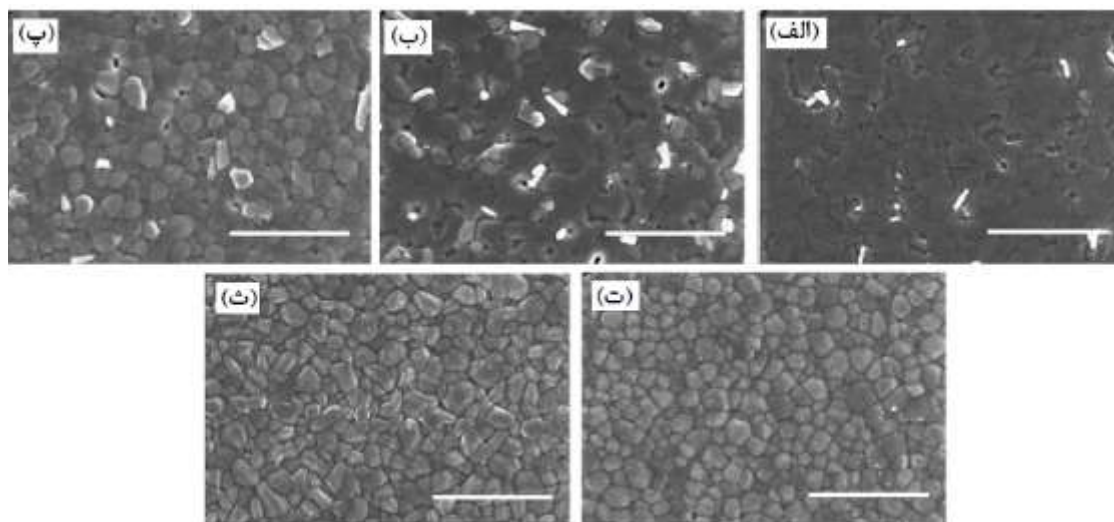


شکل ۹-۱ الف و ب) طیف های XRD (پ) طیف جذب (ت) طیف PL ترکیبات $(FA)_x(MA)_{1-x}SnI_3$ [۸۷].

ریختار سطح لایه‌ها با تصاویر SEM در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده‌است. لایه MA_1SnI_3 توزیع پیوسته‌تر و بدون مرز دانه‌های آشکار را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار FA در ترکیب، مرز دانه‌ها به تدریج بیشتر مشاهده شدند و لایه FA_1SnI_3 دانه‌های بلوری را با لبه تیز و مرز دانه‌های شفاف نشان می‌دهد. در مقادیر کمتر FA تعدادی دانه‌های سفید در لایه مشاهده شده‌است که ممکن است به فازهای جداگانه ناشی از SnF_2 مربوط شود. این لایه‌ها همچنین پوشش کامل سطح همراه با حفره‌های کم را نشان می‌دهند. با

¹ PhotoLuminescence

مقادیر بالاتر FA (۱ و $x=0.75$) ریختار لایه بهبود بیشتری یافت، پوشش کامل سطح و عدم مشاهده فازهای جداگانه، که ممکن است باعث بازده بالاتر دستگاه شود [۸۷].



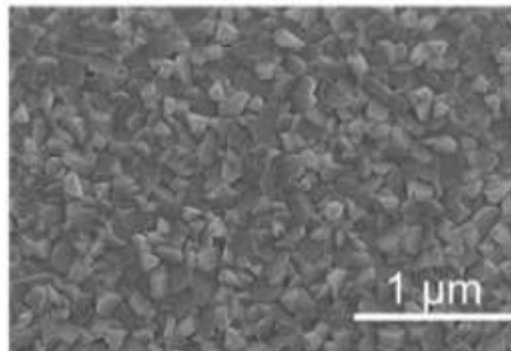
شکل ۱۰-۱ تصاویر SEM (الف) MASnI_3 (ب) $\text{FA}_{0.25}\text{MA}_{0.75}\text{SnI}_3$ (پ) $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{SnI}_3$ (ت) $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ (ث) FASnI_3 (مقیاس اندازه گیری $3 \mu\text{m}$).

۱-۶-۲ بررسی اثر روش لایه نشانی

یو^۱ و همکاران [۸۸] لایه‌های نازک MASnI_3 را در دمای اتاق با استفاده از روش تبخیر حرارتی دو منبعی با پارامترهای نرخ لایه نشانی 1 Å/S برای SnI_2 و فشار $8 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ برای MAI و با نسبت ۱:۱ برای پیش ماده‌ها تهیه کردند. تصاویر SEM از لایه‌های نازک، دانه بندی متراکم شده را در یک منطقه بزرگ نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱-۱۱ دیده می‌شود، هیچ حفره مشخصی در لایه‌های نازک مشاهده نمی‌شود. طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۱-۱۲ الف نشان داده شده‌است. قله‌های مشخصه مشاهده شده در $2\theta = 59.1^\circ$ ، 43.4° ، 40.8° ، 28.5° ، 14.1° به ترتیب با صفحات (۱۰۰)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۲۲۱) و (۴۰۰) مطابقت دارند. همه این قله‌ها به ساختار مکعبی پروسکایت MASnI_3 تعلق دارند و الگوی محاسبه شده XRD نیز در شکل ۱-۱۲ الف نشان داده شده‌است. در مقایسه با الگوی XRD محاسبه شده به روش تئوری یا الگوهای اندازه‌گیری شده XRD گزارش شده از لایه‌های MASnI_3

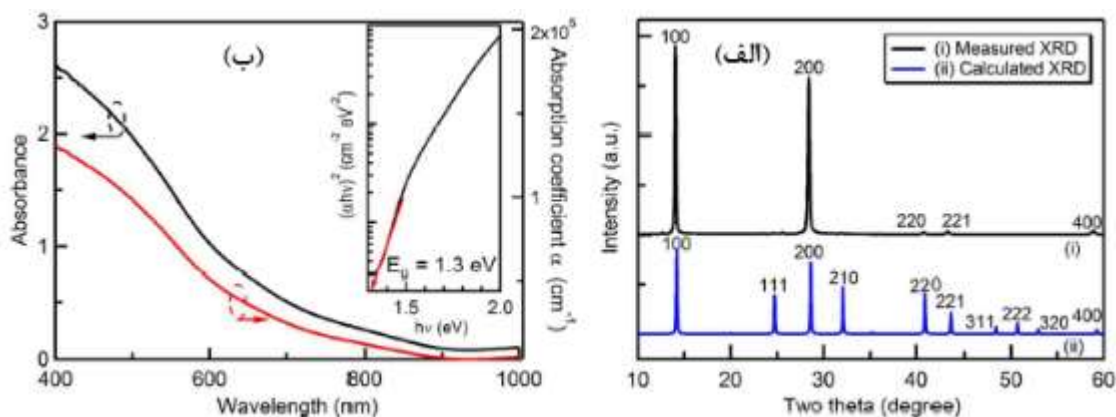
^۱Yu

با روش محلول تک مرحله‌ای یا لایه‌های MASnI_3 سنتز شده با روش ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی جهت ترجیحی قوی را در جهت (۱۰۰) نشان می‌دهند.



شکل ۱-۱۱ تصاویر SEM لایه MASnI_3 با استفاده از روش تبخیر حرارتی دو منبعی [۸۸].

ویژگی‌های نوری لایه‌ها توسط طیف سنجی UV-Vis بررسی شدند. شکل (۱-۱۲) طیف جذب لایه را نشان می‌دهد. ضریب جذب برای لایه‌ها از مرتبه 10^5 cm^{-1} بدست آمده است. گاف نواری بدست آمده از نمودار تاوک^۱ که در قسمت شکل ۱-۱۲ ب نشان داده شده است، در حدود 1.3 eV است.



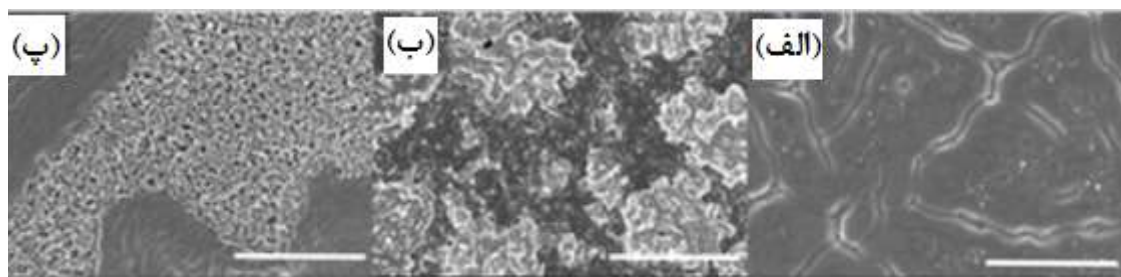
شکل ۱-۱۲ (الف) طیف XRD (ب) طیف جذب و نمودار تاوک نمونه MASnI_3 با استفاده از روش تبخیر حرارتی دو منبعی.

همانطور که در بخش روش لایه نشانی ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی ذکر شد یوکویاما^۲ و همکاران [۷۴] یک فرآیند ترکیبی روش پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی با درجه حرارت پایین برای ساخت لایه‌های MASnI_3 پیشنهاد کردند. لایه تهیه شده با روش LT-VASP در دمای زیر لایه 60°C

¹ Tauc

² Yokoyama

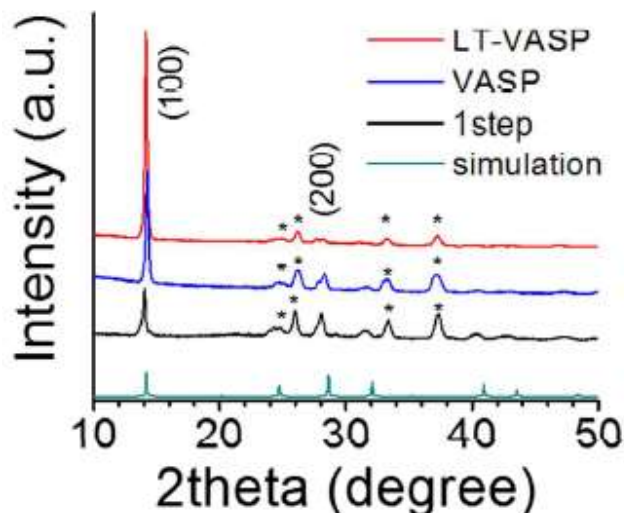
(شکل ۱-۱۳ الف)، ریختار بهتری را در مقایسه با لایه تهیه شده با روش محلول تک مرحله‌ای نشان می‌دهد. لایه‌هایی که به روش متداول VASP با زیرلایه در دمای بالاتر تهیه می‌شوند، حاوی بلورک‌های بزرگ با پوشش ناقص هستند (شکل ۱-۱۳ ب) که احتمالاً به دلیل تبلور سریع SnI_2 است. در حالی که قسمت زیادی از سطح TiO_2 مزومتخلخل به عنوان زیرلایه برای لایه MASnI_3 یک مرحله‌ای (شکل ۱-۱۳ پ) بدون پوشش باقی مانده‌است، سطح لایه VASP صاف تر و بهتر پوشیده شده‌است، که برای عملکرد دستگاه مفید است. با این وجود، بلورهای بزرگی در سطح لایه VASP تشکیل می‌شوند و باعث پوشش ناقص می‌شوند. این رفتار به دلیل تبلور سریع SnI_2 در روش VASP نسبت داده می‌شود، مانند اینکه در طول فرآیند تبخیر MAI در دمای بالا، لایه SnI_2 به طور همزمان متبلور می‌شود (که به عنوان فرآیند ۱ نامیده می‌شود).



شکل ۱-۱۳ تصاویر SEM لایه الف) روش LT-VASP ب) روش VASP پ) روش یک مرحله‌ای.

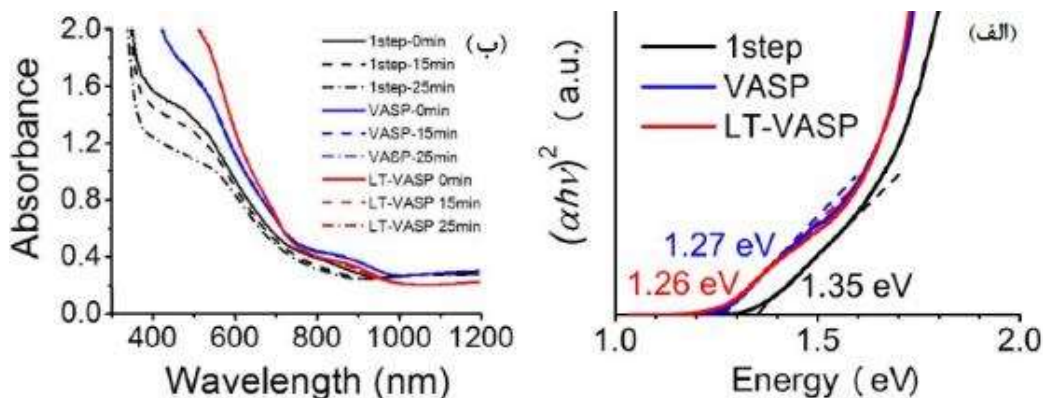
ریختار نهایی لایه پروسکایت MASnI_3 به سرعت فرآیند ۱ و واکنش بین جامد و بخار (SnI_2 و MAI) بستگی دارد (که به عنوان فرآیند ۲ شناخته می‌شود). اگر فرآیند ۲ سریعتر از فرآیند ۱ باشد، لایه حاصل دارای یک سطح پیوسته و صاف خواهد بود. برعکس، اگر فرآیند ۱ سریعتر از فرآیند ۲ باشد، لایه از جزایر مجزا MASnI_3 تشکیل خواهد شد. در نتیجه با هدف ساخت یک لایه با کیفیت بالا، نویسندگان در روش VASP دمای زیرلایه SnI_2 را کاهش دادند تا روند تبلور مضر SnI_2 را متوقف کنند. شکل ۱-۱۴ الگوهای XRD لایه‌های مختلف MASnI_3 را که از روش‌های یک مرحله‌ای و VASP تهیه شده‌اند نشان می‌دهد. ساختار شبه مکعبی MASnI_3 بدون در نظر گرفتن روش ساخت در هر دو لایه به ترتیب با دو قله پراش برجسته در 2θ و $14/3^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) تشکیل شده‌است.

قابل توجه است که لایه‌های LT-VASP جهت ترجیحی قوی تر در جهت (۰۰۱) دارند که توسط صفحات (۱۰۰) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۴ طیف های XRD لایه MASnI_3 به روش LT-VASP و روش VASP و روش یک مرحله ای.

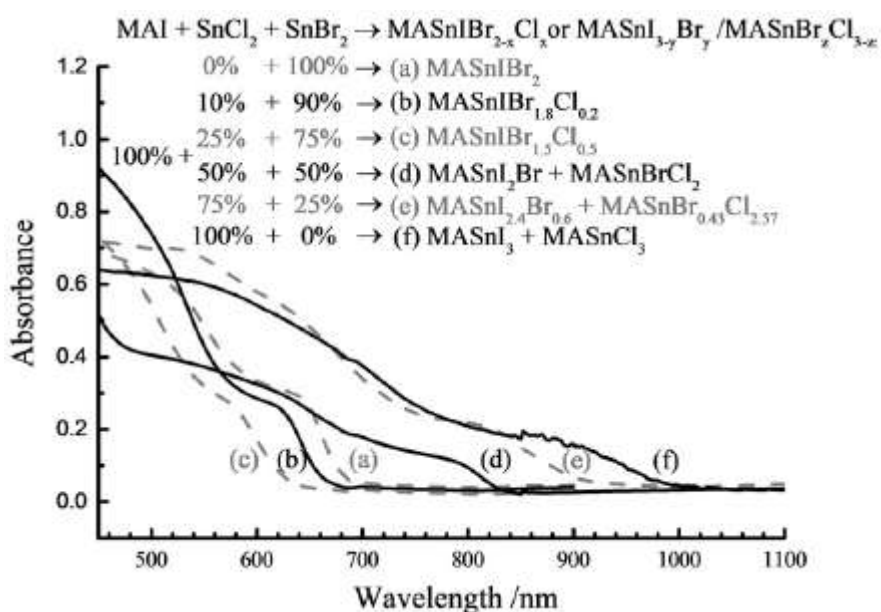
گاف نواری لایه‌های یک مرحله‌ای، VASP و LT-VASP با استفاده از نمودار تاوک به ترتیب برابر با 1.26 eV ، 1.27 eV و 1.35 eV بدست آمد (شکل ۱-۱۵ الف). طیف جذب این لایه‌ها در شکل ۱-۱۵ ب نشان داده شده است. کاهش مقدار جذب در لایه‌های سنتز شده با روش یک مرحله‌ای می‌تواند نتیجه تخریب فاز پروسکایت هنگام قرار گرفتن در معرض هوا باشد.



شکل ۱-۱۵ الف) نمودارهای تاوک ب) طیف های جذب لایه MASnI_3 سنتز شده به روش LT-VASP و روش VASP و روش یک مرحله ای.

۳-۶-۱ بررسی اثر تغییر هالید

تسای^۱ و همکاران [۸۹] ترکیبی از MAI و پیش ماده‌های $\text{SnCl}_2 / \text{SnBr}_2$ را با درصد مساوی با نسبت-های مختلف $\text{SnCl}_2 / \text{SnBr}_2$ (۰/۱۰۰، ۱۰/۹۰، ۲۵/۷۵، ۵۰/۵۰، ۷۵/۲۵، ۱۰۰/۰) برای تشکیل پروسکایت‌های متیل آمونیوم قلع سه هالیدی^۲ گزارش دادند، همانطور که در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۶ طیف های جذب لایه های پروسکایت متیل آمونیوم قلع سه هالیدی.

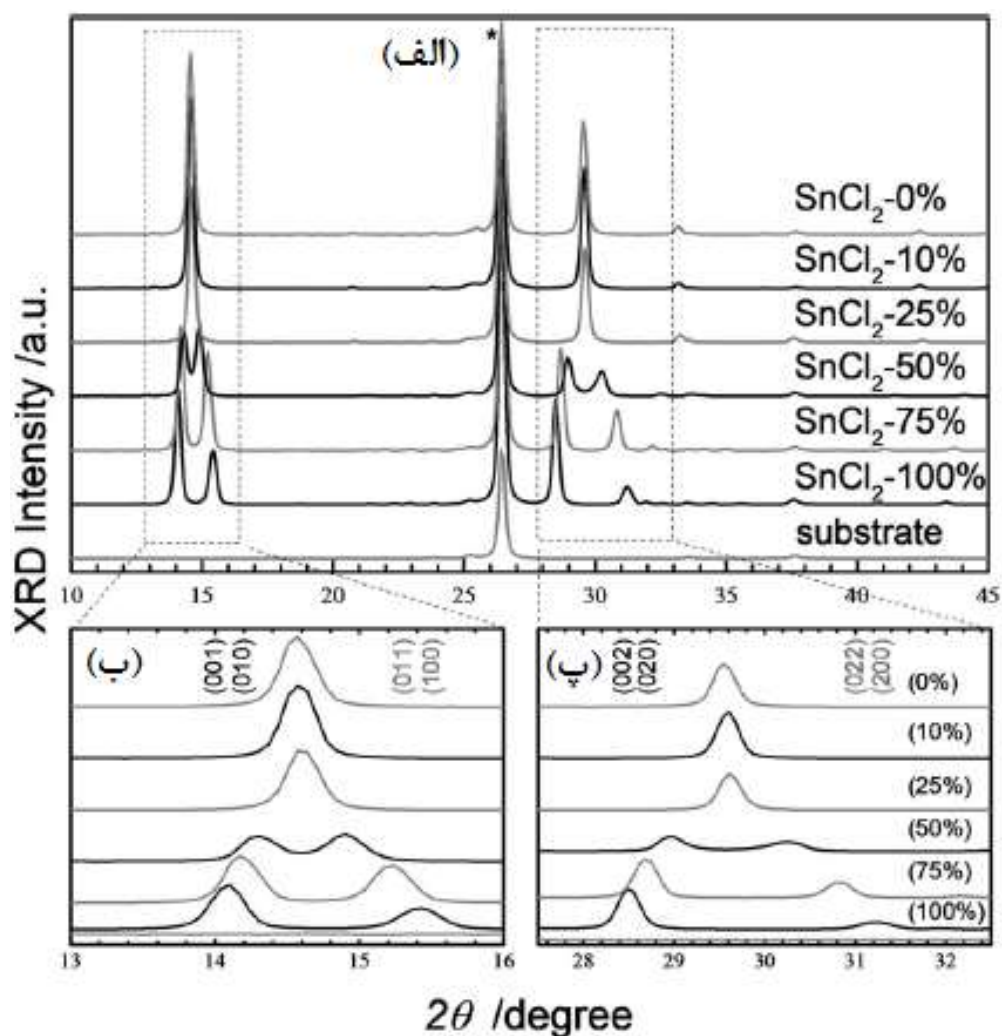
با شروع نسبت $0\% \text{ SnCl}_2 / 100\% \text{ SnBr}_2$ برای ماده پروسکایت MASnIBr_2 لبه جذب در طول موج 700 nm اتفاق افتاد و گاف نواری 1.81 eV بدست آمد. با افزایش مقدار SnCl_2 از 0% به 25% در ترکیب جابه جایی آبی در طیف جذب رخ داد که باعث ایجاد گاف نواری با مقدار 1.97 eV شد. در نسبت مساوی $50\% \text{ SnCl}_2 / 50\% \text{ SnBr}_2$ طیف جذب یک جابه جایی قرمز در طول موج حدود 850 nm را نشان داد (گاف نواری برابر 1.49 eV). با افزایش نسبت‌های $\text{SnCl}_2 / \text{SnBr}_2$ جابه‌جایی لبه جذب نزدیک به 1000 nm ، مقدار گاف نواری 1.25 eV در $100\% \text{ SnCl}_2$ بدست آمد. شکل ۱-۱۷ طیف‌های XRD نمونه‌های تهیه شده در نسبت‌های مختلف $\text{SnCl}_2 / \text{SnBr}_2$ را نشان می‌دهد. شکل‌های ب و پ

¹ Tsai

² Methylammonium -mixed tri-halide Sn perovskites

طیف‌های XRD را در دو زاویه پراش خاص نشان می‌دهد. قله پراش در زاویه $2\theta = 26/58^\circ$ که با علامت "*" مشخص شده است به دلیل لایه کربن زیرلایه‌ها برای همه نمونه‌ها است. دو قله پراش در زوایای حدود $2\theta = 15^\circ$ و تقریباً $2\theta = 30^\circ$ برای نمونه های ۰٪، ۱۰٪ و ۲۵٪ SnCl_2 مشاهده شد، این دو قله مشخص به دو قله جداگانه تقسیم می‌شوند. جدایی قله پراش برای نمونه‌های با ۵۰٪، ۷۵٪ و ۱۰۰٪ SnCl_2 افزایش یافته است. برای نمونه ۰٪ SnCl_2 ، واکنش ۱۰۰٪ MAI با ۱۰۰٪ SnBr_2 بلورهای MASnIBr_2 با گروه تقارن فضایی P4mm تشکیل شد. اگرچه MASnIBr_2 دارای ساختار بلوری چهار گوشه است ($a = b \neq c$) اما در اصل شبه مکعبی با $a \approx c$ است. برای ۱۰ و ۲۵٪ SnCl_2 ، دو قله پراش به زوایای بزرگتر منتقل شده‌اند، که نشان می‌دهد اتم کلر در ساختارهای بلور وارد شده است و پروسکایت‌های قلع سه هالیدی، $\text{MASnIBr}_{2-x}\text{Cl}_x$ را با ساختار بلوری شبه مکعبی مشابه نمونه MASnIBr_2 با اندازه بلورک کوچکتر تشکیل شد. همچنین طیف جذب پروسکایت قلع ترکیب هالید جابجایی آبی لبه جذب را از ۰ تا ۲۵٪ SnCl_2 به نشان می‌دهد (شکل ۱-۱۵). برای ۵۰-۱۰۰٪ SnCl_2 ، نمونه $\text{MASnI}_{3-y}\text{Br}_y$ گروه فضایی (P4mm) و نمونه $\text{MASnBr}_z\text{Cl}_{3-z}$ گروه فضایی (P1c1) با توجه به نسبت پیش ماده‌ها تولید شده‌اند (شکل ۱-۱۷). اندازه ثابت‌های شبکه $\text{MASnI}_{3-y}\text{Br}_y$ (ساختار بلوری شبه مکعبی) افزایش یافته در حالی که اندازه ثابت‌های شبکه $\text{MASnBr}_z\text{Cl}_{3-z}$ (مونوکلینیک) با افزایش نسبت SnCl_2 کاهش می‌یابد.

همانطور که در شکل ۱-۱۷ ب و پ نشان داده شده است، با افزایش نسبت‌های $\text{SnCl}_2 / \text{SnBr}_2$ ، قله‌های منتظر با صفحات (۰۰۱)، (۰۱۰)، (۰۰۲) و (۰۲۰) $\text{MASnI}_{3-y}\text{Br}_y$ به زوایای پراش کوچکتر تغییر می‌یابد در حالی که صفحات (۰۱۱)، (۱۰۰)، (۰۲۲) و (۲۰۰) $\text{MASnBr}_z\text{Cl}_{3-z}$ به زاویه‌های پراش بزرگتر جابه جا می‌شوند.



شکل ۱۷-الف) طیف های XRD لایه های پروسکایت متیل آمونیوم قلع با ترکیب سه هالید ب و پ) طیف های XRD در دو زاویه پراش خاص.

۷-۱ لایه های پروسکایتی بر پایه بیسموت

آرایش الکترونی $6s^2 6p^0$ برای Pb^{2+} اجازه می دهد تا اوربیتال پر $6s$ با اوربیتال های $5p$ در نوار ظرفیت ترکیب شود و اوربیتال $6p$ خالی سرب در نوار رسانش تشکیل می شود، که به حالت های نقص کم عمق در مواد و طول عمر طولانی حامل کمک می کند. علاوه بر این، چگالی حالت بالای اوربیتال p نزدیک لبه نوار منجر به جذب قوی مواد می شود. فقط Tl^+ ، Pb^{2+} و Bi^{3+} همان آرایش الکترونیکی $6s^2 6p^0$ دارند، که در بین آنها تنها میزان سمی بودن Bi کم است. علاوه بر این، به علت مجاور بودن کاتیون-های Pb^{2+} و Bi^{3+} در جدول تناوبی، شعاع یونی بسیار نزدیکی دارند (شعاع یونی $1.03 \text{ \AA}$)، که این می تواند

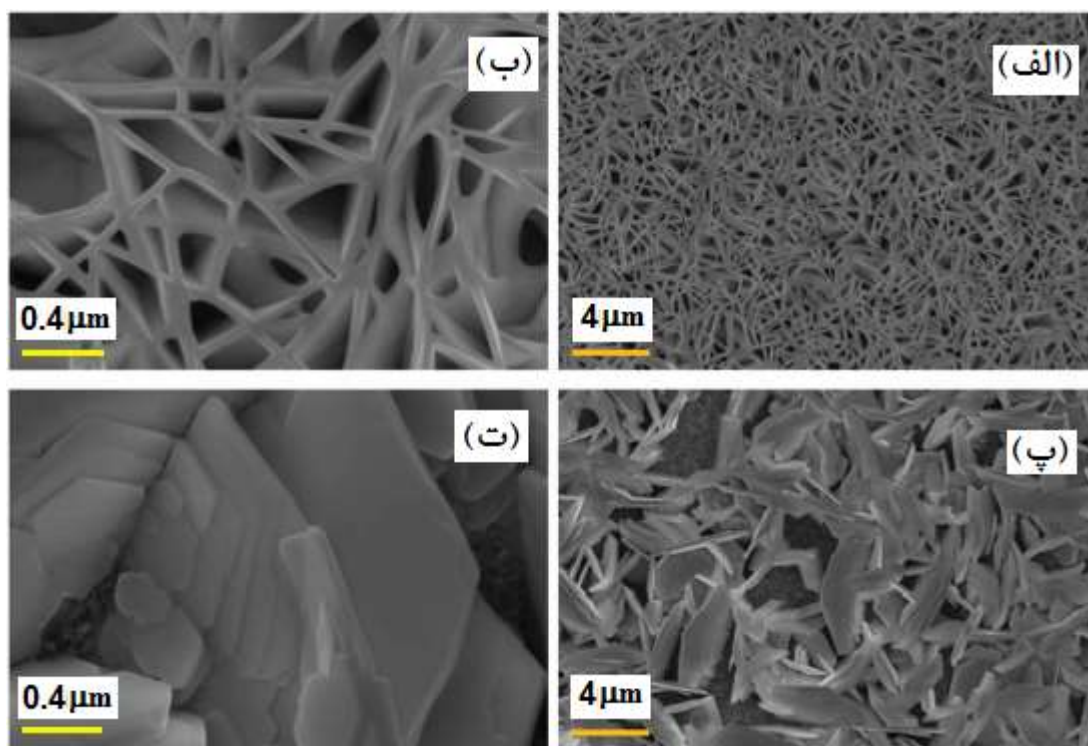
به ترکیب آسان Bi^{3+} در شبکه پروسکایت منجر شود. Bi^{3+} یک یون فلزی پایدار امیدوارکننده است که مثل Sn^{2+} به راحتی تحت اتمسفر اکسید نمی‌شود [۹۰]. ترکیب کنترل شده Bi^{3+} به شبکه MAPbBr_3 و MAPbI_3 منجر به تغییر گاف نواری در حدود 300 meV ، 10^4 برابر افزایش در رسانش الکتریکی و تغییر در نوع حامل‌های باراکثريت از مثبت به منفی شده‌است [۹۱].

تحقیقات کمی روی ساختارهای بلوری، خواص نوری و الکتریکی لایه‌های پروسکایت بر پایه بیسموت مانند $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ یا $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ انجام شده‌است. جوهانسون^۱ و همکاران پروسکایت $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ را سنتز کردند و برای اولین بار در دستگاه‌های فتوولتائیک به کار بردند [۹۲]. از آنجا که جانشین‌های Bi^{3+} چند ظرفیتی هستند، پروسکایت $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ شامل پروسکایت لایه‌ای با خوشه‌های هشت وجهی دوتایی $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{-3}$ که توسط A^+ (یا CS^+ یا MA^+) احاطه شده‌اند می‌باشد.

ضریب جذب برای پروسکایت‌های مختلف بیسموت از مرتبه 10^5 cm^{-1} در طول موج 450 nm برآورد شد. گاف نواری ترکیبات $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به ترتیب 2.1 eV و 2.2 eV تخمین زده شد [۹۲]. نوع ترکیب اثر قابل توجهی بر ریختار پروسکایت‌های بیسموت دارد. پروسکایت $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ یک ساختار لایه نازک پیوسته با ضخامت حدود 50 nm تشکیل می‌دهد (شکل ۱-۱۸ الف وب) در حالی که $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (شکل ۱-۱۸ پ و ت) از ورق‌های نازک شش ضلعی تشکیل شده‌است. بازده سلول خورشیدی مبتنی بر لایه‌های $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در حدود 1.09% گزارش شد. بنابراین، کنترل ریختار برای بالا بردن بازده پایین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه بیسموت مورد نیاز است. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه بیسموت پایداری خوبی را پس از یک ماه در شرایط اتمسفر خشک و تاریک (رطوبت زیر 10%) نشان می‌دهند.

¹ Johanson

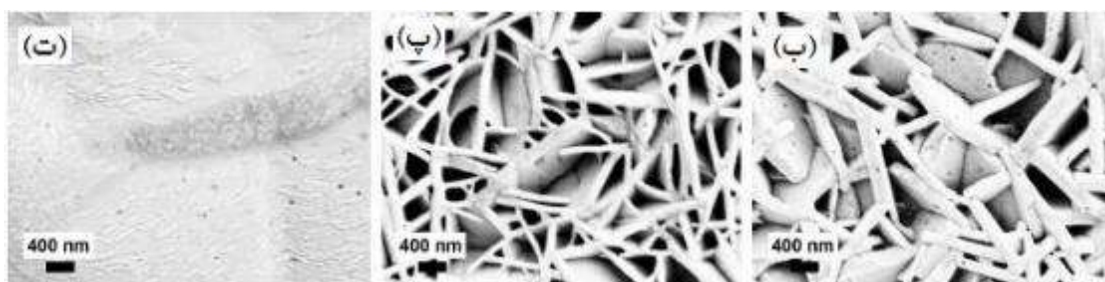
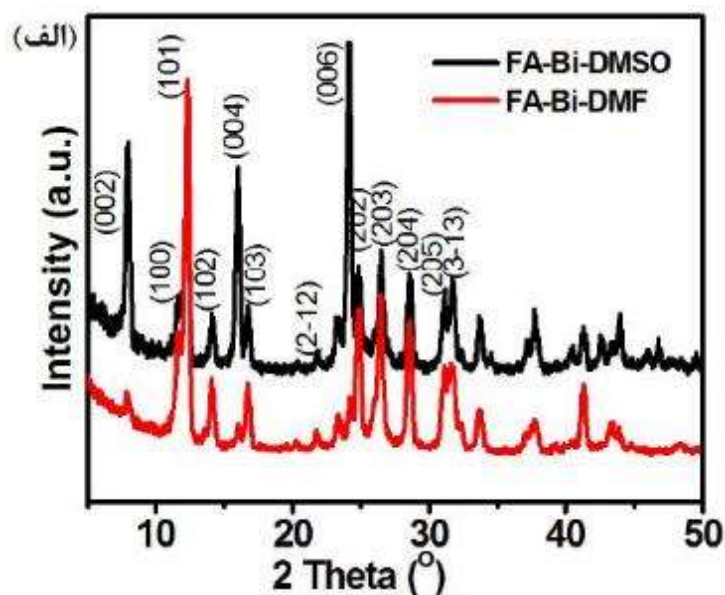
² bioctahedral



شکل ۱۸-۱ تصاویر SEM از سطح لایه های الف و ب) $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و پ و ت) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [۹۲].

اخیراً، لان^۱ و همکاران [۹۳] در سال ۲۰۱۹ گزارش کردند که جایگزینی کاتیون های A در پروسکایت-های هالیدی خواص نوری آنها را تغییر داده است، و بنابراین آنها یک ماده پروسکایت بیسموت مبتنی بر فرم آمیدینیم ($\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) با حلال های متفاوت DMF و DMSO تهیه کردند. الگوی XRD (شکل ۱-۱) برای $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ یک ساختار شش گوشه با یک سلول واحد بزرگتر را در مقایسه با پروسکایت $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تایید کرد. تصاویر SEM از سطح نمونه ها در شکل ۱۹-۱ نشان داده شده است. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تهیه شده از DMF دارای ساختارهای شبکه ای مشابه متشکل از لایه های نازک به هم پیوسته هستند (شکل ۱۹-۱ ب و پ). ضخامت لایه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ از ۲۰ نانومتر تا ۲۰۰ نانومتر متغیر است. با این حال، لایه $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تهیه شده از DMSO، دارای یک ساختار صفحه ای در مقیاس بزرگ است (شکل ۱۹-۱ ت).

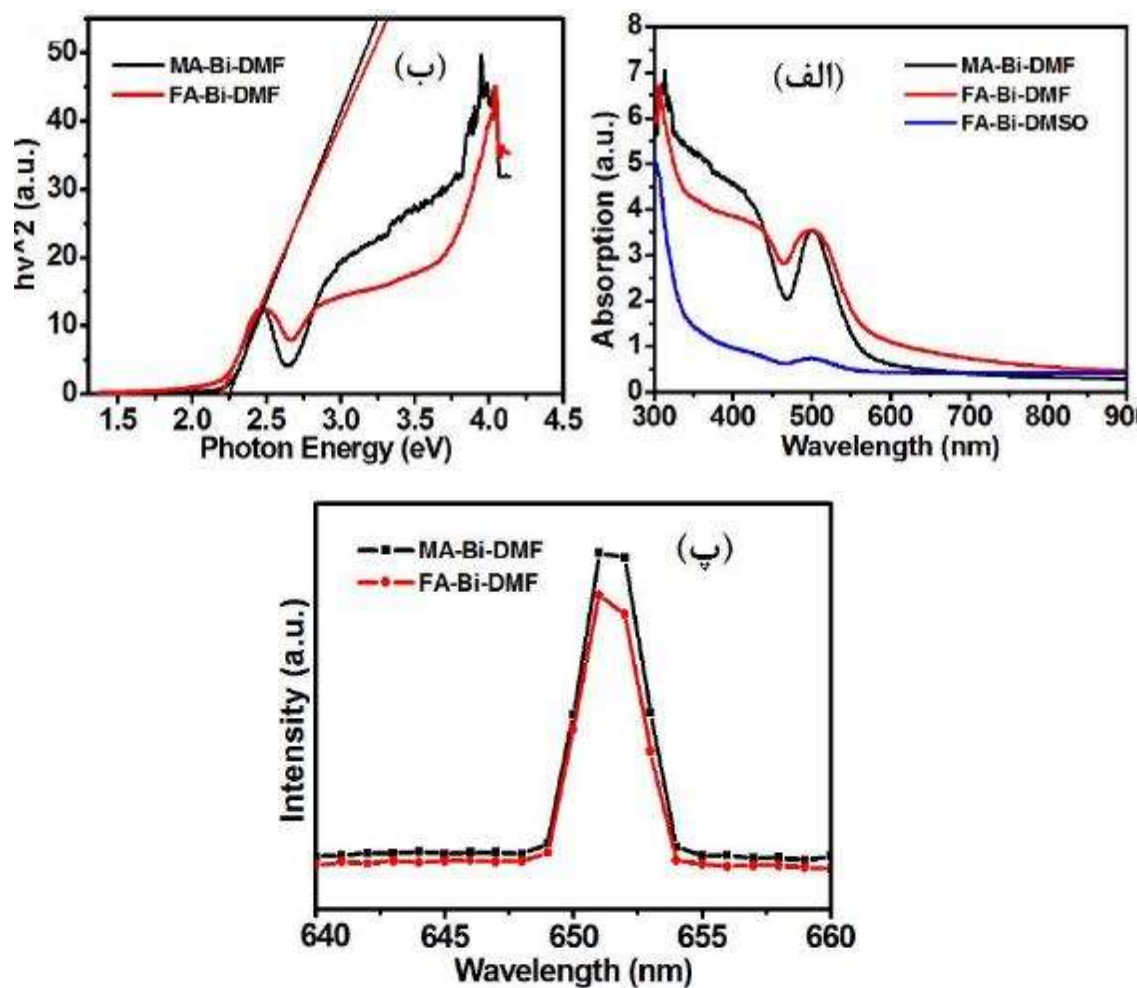
¹Lan



شکل ۱-۱۹ الف) طرح های پراش XRD برای $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و ب) تصویر SEM لایه نازک $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در حلال DMF پ) لایه نازک $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در حلال DMF ت) لایه نازک $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در حلال DMSO [۹۳].

شکل ۱-۲۰ الف طیف جذب $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ را در محدوده ۳۰۰-۹۰۰ nm نشان می دهد. با همان حلال DMF، لایه پروسکایت $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ دارای لبه جذب پایین تری نسبت به پروسکایت $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ بود. بر این اساس، گاف های نواری محاسبه شده از نمودار تاوک (شکل ۱-۲۰ ب) به ترتیب $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ برای ۲/۲۵ eV و ۲/۱۹ eV بود. اثر کاتیون A در تفاوت گاف نواری پروسکایت-های بیسموت نسبت به پروسکایت های سرب-هالید ضعیف تر بود، یعنی تنها ۰/۰۶ eV بین $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ اختلاف است. این نتیجه را می توان به این واقعیت نسبت داد که فضای خالی جایگاه B در پروسکایت با ساختار $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ، اثر کاتیون A را بر روی خواص نوری کاهش می دهد. با توجه به اثرات ریخت شناسی بر جذب لایه ها، FA-Bi-DMF بدیهی است که جذب بالاتری نسبت به FA-Bi-DMSO

نشان می‌دهد. این نتیجه را می‌توان به تغییر ریزساختار به صفحات لایه‌ای نسبت داد، که به شدت باعث کاهش پراکندگی نور تابشی می‌شود و در نتیجه جذب نور را کاهش می‌دهد. شکل ۱-۲۰ پ طیف PL نمونه‌ها را نشان می‌دهد. قله تحریک $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تقریباً در ۶۵۲ نانومتر واقع شده‌است و شدت آن با قله در پروسکایت $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ قابل مقایسه است.



شکل ۱-۲۰ (الف) نمودار جذب و (ب) نمودار تاوک برای گاف مستقیم و (پ) نمودار PL برای لایه‌های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [۹۳].

جدول ۱-۱ نشان دهنده کمیت‌های فوتوولتایی بدست آمده از سلول‌های ساخته شده با این لایه‌های جاذب می‌باشد.

جدول ۱-۱. پارامترهای فوتوولتایی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در حلال های متفاوت [۹۳].

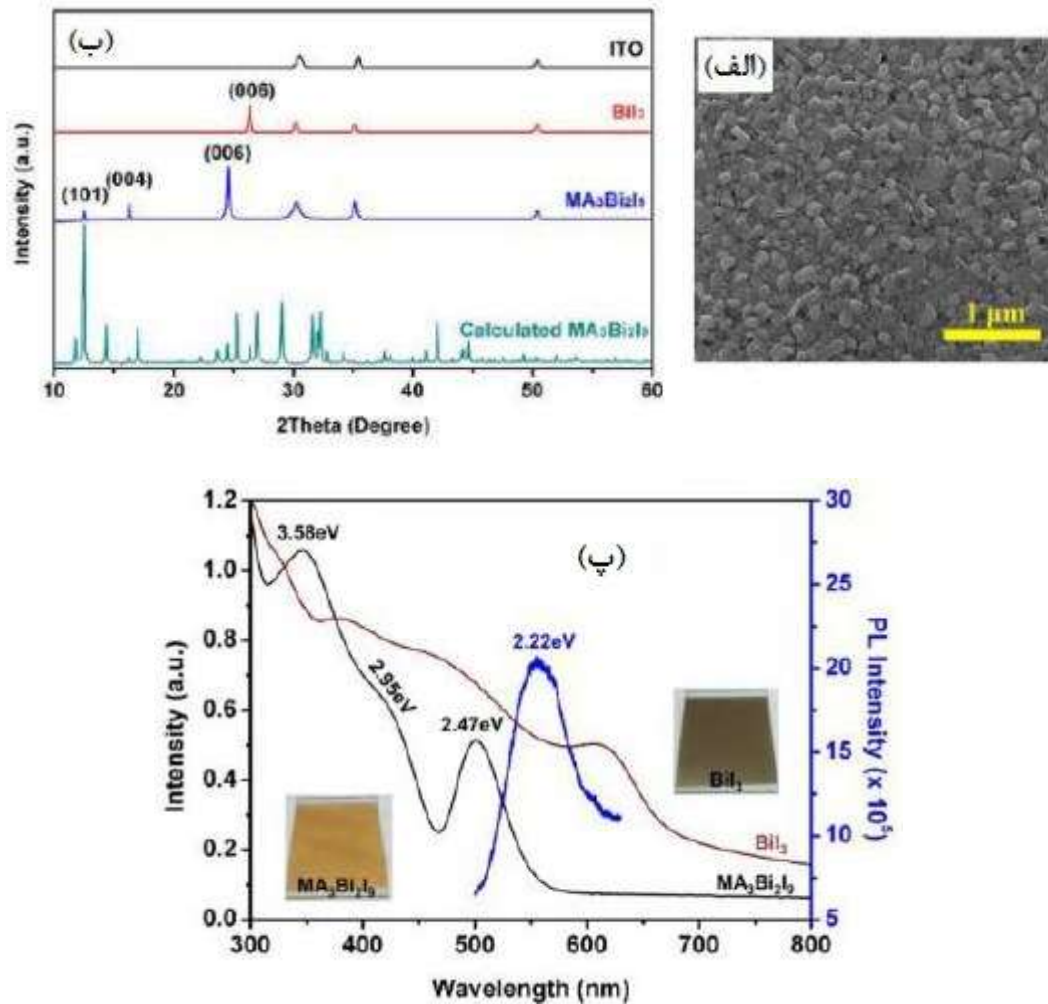
نمونه	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
MA-Bi-DMF	۰/۴۳	۰/۰۶۷	۳۹/۵	۰/۰۱۰
FA-Bi-DMF	۰/۴۸	۰/۰۷۸	۳۷/۰	۰/۰۱۳
FA-Bi-DMSO	۰/۴۵	۰/۱۱۰	۴۵/۹	۰/۰۲۲

همچنین ران^۱ و همکاران [۹۴] سنتز یک لایه نازک $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ مسطح، پایدار و متراکم را از طریق یک روش جدید دو مرحله ای تبخیر-پوشش چرخشی گزارش دادند. روش تبخیر حرارتی منجر به یک لایه مسطح و متراکم BiI_3 شد. سپس با لایه نشانی MAI به روش پوشش چرخشی بر روی لایه BiI_3 و فرآیند حرارت دهی در دمای 120°C ، لایه نازک $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ یکنواخت و بدون حفره با دانه های پیوسته مشاهده شد (شکل ۱-۲۱ الف).

با توجه به الگوهای XRD لایه های نازک BiI_3 و $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (شکل ۱-۲۱ ب) قله (۰۰۶) برای لایه BiI_3 در 26° و قله های $12/84^\circ$ ، $16/58^\circ$ و $24/82^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۰۰۶) برای لایه $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ مشاهده شد که ساختار شش گوشه با گروه فضایی $P6_3/mmc$ را تایید کرد. طیف های جذب لایه های نازک BiI_3 و $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و طیف PL لایه $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در شکل ۱-۲۱ پ نشان داده شده است. طیف جذب لایه $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ یک قله جذب اکسیتونی قوی را در $2/47\text{ eV}$ به همراه دو قله جذب دیگر در $2/95\text{ eV}$ و $3/58\text{ eV}$ نشان داد که به عنوان انتقال الکترون از سطح S به حالت های برانگیخته تراز P در Bi^{3+} در حالتی که انرژی فوتون فرودی افزایش می یابد نسبت داده شد. میزان گاف نواری $2/22\text{ eV}$ محاسبه شد که با موقعیت مرکز قله طیف PL لایه نازک $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (شکل ۱-۲۰ پ)

¹ Ran

مطابقت داشت. سلول خورشیدی ساخته شده با ساختار ناهمگون مسطح و لایه جاذب $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ مقدار $V_{oc}=0.83\text{ V}$ را نشان داد و به بازده به مقدار 39% رسید.



شکل ۱-۲۱ الف) تصویر SEM لایه نازک $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ب) طرح های پراش XRD برای $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و BiI_3 [۹۴].

فصل دوم

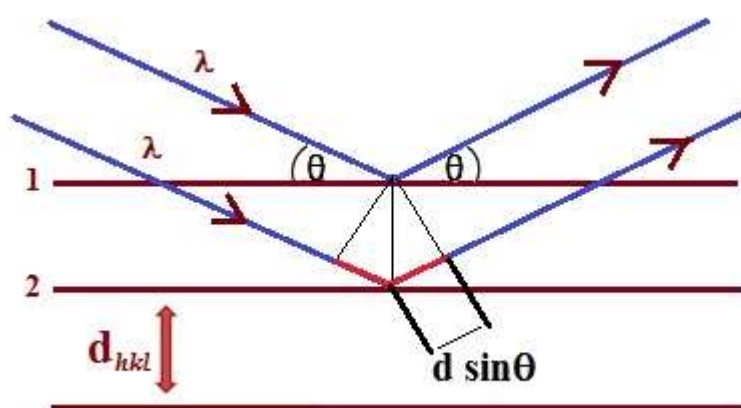
روش های مشخصه یابی

۱-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) یک روش طیف سنجی است که اطلاعات مفیدی مربوط به ساختار بلوری یک نمونه را می‌دهد. این کار با فرود پرتو X به سطح نمونه در زوایای مختلف و مشاهده پرتو X پراکنده و منعکس شده از نمونه انجام می‌شود. فاصله بین اتم‌ها در ساختارهای بلوری تقریباً برابر با طول موج پرتو X است. پراش پرتو X پراکندگی پرتوهای تابیده توسط اتم‌های بلور است. رابطه فازی بین پرتوهای اشعه ایکس پراکنده شده، موجب تداخل سازنده و مخرب می‌شود. اگر اختلاف طول مسیر برابر با یک عدد صحیح از طول موج پرتو X باشد، تداخل سازنده است. در شکل ۱-۲ اختلاف مسیر پرتو X از صفحه‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. رابطه ۱-۲ موقعیت زاویه‌ای پرتو پراش را توضیح می‌دهد و به عنوان قانون براگ شناخته می‌شود [۹۵]. بنابراین مطابق این رابطه، پراش، به زاویه پرتو فرودی و نیز فاصله بین صفحات بلوری بستگی دارد.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (۱ - ۲)$$

در این رابطه n یک عدد صحیح (۱، ۲، ...)، d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری هم خانواده و (hkl) شاخص‌های میلر این صفحات هستند.



شکل ۱-۲ طرحواره پراش پرتو ایکس توسط صفحات بلوری.

¹ Miller indices

الگوی XRD دارای یک سری قله در زوایای خاص خواهد بود که از برخورد پرتو X با صفحات مختلف اتمی ناشی می‌شود. الگوی پراش پرتو X برای هر ساختار بلوری منحصر به فرد است. با استفاده از موقعیت قله‌های پراش، شکل قله‌ها و پهنای قله‌ها در نیمه بیشینه^۱ (FWHM) و تجزیه و تحلیل آنها می‌توان اطلاعات مفیدی در خصوص ساختار بلوری یک نمونه بدست آورد. همچنین با استفاده از این اطلاعات و رابطه دبای شرر^۲ (۲-۲) و رابطه ویلیامسون-هال^۳ (۳-۲) و نیز روابط (۴-۲) و (۵-۲) می‌توان نوع ساختار بلوری، اندازه متوسط بلورک (D)، کرنش شبکه بلوری (ε) و چگالی دررفتگی‌ها (δ) را بدست آورد [۹۶ و ۹۵].

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta \quad (۲-۲)$$

$$\beta \cos\theta = k\lambda/D + 4\varepsilon \sin\theta \quad (۳-۲)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (۴-۲)$$

$$\varepsilon = \beta \cos\theta/4 \quad (۵-۲)$$

که در آن k یک ثابت (۰/۹)، λ طول موج پرتو ایکس (۱/۵۴۰ Å)، β پهنای قله‌ها پراش در نیمه بیشینه است. ثابت‌های شبکه بلوری (a, b, c) و همچنین حجم سلول واحد ساختار چهارگوشی^۴ نیز به ترتیب با استفاده از رابطه براگ (رابطه ۱-۲) و ۶-۲ و ۷-۲ محاسبه شدند:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + bk^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۶-۲)$$

$$v = a^2 \times c \quad (۷-۲)$$

همچنین ثابت‌های شبکه بلوری (a, b, c) و حجم سلول واحد ساختار راست گوشه به ترتیب با استفاده از رابطه براگ (رابطه ۱-۲) و ۸-۲ و ۹-۲ و برای ساختار شش گوشه^۵ نیز به ترتیب با استفاده از رابطه ۱۰-۲ و ۱۱-۲ محاسبه شدند:

^۱ Full width half maximum

^۲ Debye-Scherrer

^۳ Williamson-Hall

^۴ Tetragonal

^۵ Hexagonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (۸-۲)$$

$$v = abc \quad (۹-۲)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + l^2/c^2 \quad (۱۰-۲)$$

$$v = \frac{3\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (۱۱-۲)$$

تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance Bruker مجهز به هدف مسی با طول موج $K_{\alpha} = 1.540 \text{ \AA}$ استفاده شده در این رساله در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس دانشگاه دامغان.

۲-۲ طیف سنجی مرئی – فرا بنفش (UV-Vis)

طیف سنجی UV-Vis اندازه گیری کمی جذب، عبور یا بازتاب نور از ماده به صورت تابعی از طول موج است. این کار معمولاً با اندازه گیری شدت نور عبوری از نمونه و مقایسه آن با شدت نور عبوری از یک نمونه مرجع انجام می شود. این آنالیز برای بررسی خواص نوری نمونه ها انجام می شود. در این طیف سنج

ناحیه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰nm استفاده می‌شود. با استفاده از طیف‌های جذب (A) و ضخامت‌های لایه‌ها (t)، ضریب جذب لایه (α) از رابطه ۷-۲ محاسبه می‌شود [۹۷]:

$$\alpha = (2.303A)/t \quad (12-2)$$

وقتی یک فوتون حامل انرژی E بزرگتر از گاف انرژی نمونه به نمونه برخورد کند جذب می‌شود. با استفاده از ضریب جذب (α) نمونه‌ها در طول موج‌های مختلف می‌توان گاف نواری آنها را به کمک رابطه تاوک^۱ (رابطه ۱۳-۲) محاسبه کرد [۹۸]:

$$(\alpha h\nu) = c(h\nu - E_g)^m \quad (13-2)$$

که در آن $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و c یک ثابت است. در صورتی که $m = \frac{1}{2}$ باشد نوع گذار مستقیم و چنانچه $m = 2$ باشد نوع گذار غیر مستقیم خواهد بود. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برازش قسمت خطی این نمودار با محور انرژی ($(\alpha h\nu)=0$) گاف نواری هر لایه تخمین زده می‌شود.

ضریب خاموشی (k) معیاری از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی فرودی توسط محیط است. اگر ضریب خاموشی یک محیط در گستره‌ای از طول موج فرودی کوچک باشد نشان دهنده عبور آسان این ناحیه طول موجی از آن محیط است. ضرایب خاموشی و شکست (n) نمونه‌ها از رابطه (۱۴-۲) و (۱۵-۲) بدست می‌آیند [۹۷]:

$$K = \alpha\lambda/4\pi \quad (14-2)$$

$$n = \left[\frac{1+R}{1-R} \right] + \left[\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right]^{1/2} \quad (15-2)$$

که در این رابطه R معرف میزان بازتاب از لایه‌ها است. برای بررسی در این رساله از دستگاه اسپکتروفوتومتری دوباریکه‌ای مدل Shimadzo-1800 در گستره طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰nm واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. شکل ۳-۲ تصویری از این دستگاه را نشان می‌دهد.

¹ Tauc



شکل ۲-۳ تصویر دستگاه طیف سنج UV-Vis مدل Shimadzu-1800 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

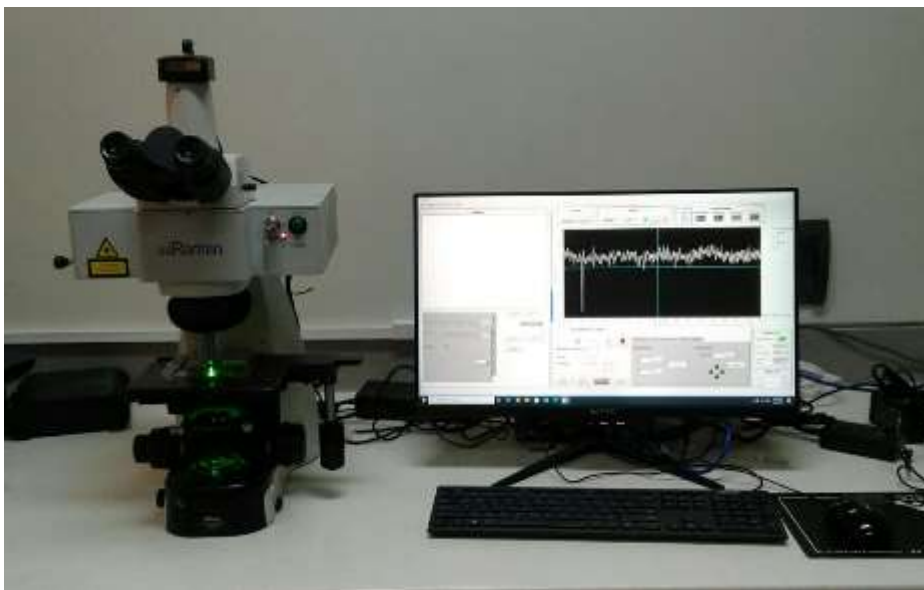
۲-۳ آنالیز رامان (Raman)

هنگامی که نور با ماده برخورد می‌کند، میدان الکترومغناطیسی نوسانی نور توزیع بار در ماده را آشفته می‌کند که می‌تواند منجر به تبادل انرژی و اندازه حرکت شود. به عنوان مثال می‌توان به تحریکات الکترونی و ارتعاشات مولکولی یا ارتعاشات چرخشی در مایعات و گازها، تحریکات الکترونی و فونون‌های نوری در جامدات و نوسانات الکترون-پلاسما^۱ در پلاسما اشاره کرد [۹۹]. رامان یک روش پراکندگی نور است، که به موجب آن یک مولکول، نور فرودی از یک منبع نور تکفام لیزر را پراکنده می‌کند. بیشترین نور پراکنده در همان طول موج منبع فرودی لیزر است که آن را پراکندگی ریلی^۲ می‌نامند. با این وجود مقدار کمی نور (به طور معمول ۸-۱۰٪) در طول موج‌های مختلف پراکنده می‌شود که به ساختار شیمیایی نمونه بستگی دارد و به آن پراکندگی رامان گفته می‌شود. این اثر متقابل نور با پیوندهای شیمیایی موجود در یک ماده است. طیف سنجی رامان یک روش تجزیه و تحلیل شیمیایی غیر مخرب است که اطلاعات دقیق در مورد ساختار شیمیایی و ترکیب فازی فراهم می‌کند. طیف رامان به صورت

¹ Plasma

² Rayleigh scattering

شدت برحسب میزان جابه جایی طول موج نور اندازه گیری می شود. هر قله وابسته به یک ارتعاش پیوند مولکولی خاص است. مشخصات طیف عمومی (موقعیت قله و شدت نسبی قله) اثر منحصر به فردی را ایجاد می کند که می تواند برای شناسایی یک ماده و تشخیص آن از دیگر مواد استفاده شود. در این رساله آنالیز رامان با یک دستگاه مدل Avantes 532-Ci با طول موج تحریک ۵۲۰ nm در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد که در شکل ۴-۲ نشان داده شده است.



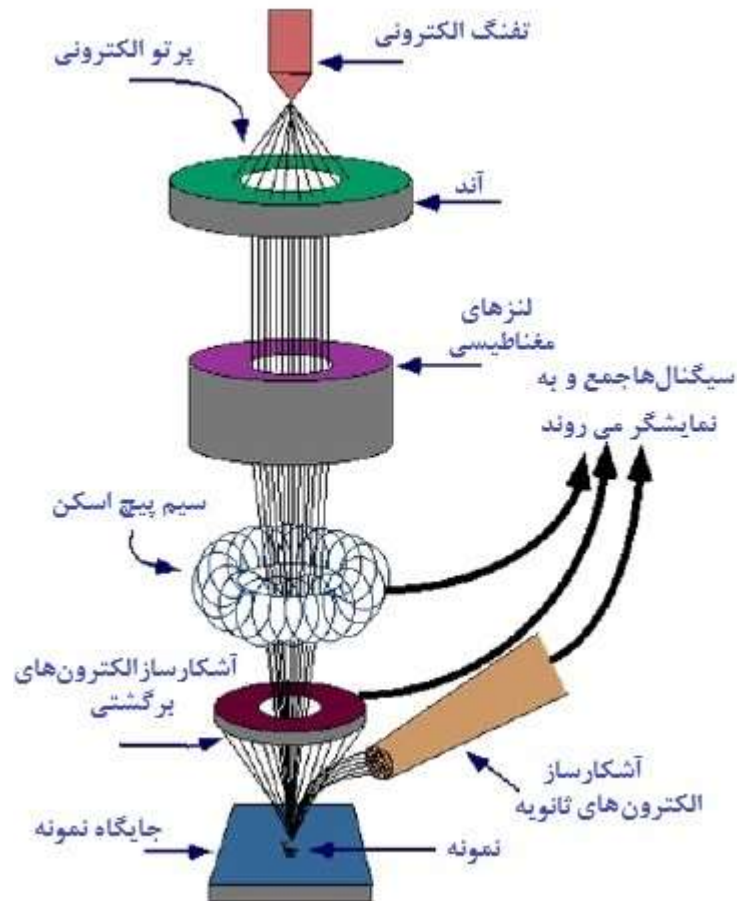
شکل ۴-۲ تصویر دستگاه طیف سنجی رامان مدل Avantes 532-Ci واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۴-۲ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) روش مرتبط برای تولید اطلاعات در مورد یک نمونه هستند. FESEM تصاویری از سطح و مقطع نمونه را در محدوده نانومتر تولید می کند در حالی که EDX اطلاعاتی راجع به ترکیب اولیه نمونه ارائه می دهد. قسمت اصلی میکروسکوپ الکترونی روبشی ستون الکتريکی است که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. ستون الکتريکی در خلا بالا نگه داشته می شود. یک دستگاه FESEM معمولاً از تفنگ الکترونی، لنزهای مغناطیسی، سیم پیچ اسکن، ردیاب الکترون

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

برگشتی و ردیاب الکترونی ثانویه تشکیل شده است. هنگامی که ولتاژ 10KV تا 20KV بین آند و تفنگ الکترونی اعمال می شود، تفنگ الکترونی پرتوی الکترونی ایجاد می کند.



شکل ۲-۵ طرحواره ای از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی.

این پرتو الکترون از میدان های الکترومغناطیسی و لنزها عبور می کند تا پرتو به سمت نمونه متمرکز شود. کیفیت تصویر به تمرکز پرتو الکترون روی نمونه بستگی دارد. سیم پیچ های اسکن الکترونیکی به پرتو اجازه می دهد تا در سراسر نمونه حرکت کند [۱۰]. سرانجام، تعدادی سیگنال مختلف مانند اشعه ایکس، الکترون ثانویه و الکترون برگشتی از نمونه ساطع می شوند و به منظور تولید تصویر FESEM جمع می شوند. ردیاب های FESEM پرتو ایکس، الکترون های ثانویه و الکترون های برگشتی را جمع می کنند تا آنها را به سیگنال تبدیل کنند. سیگنال های جمع آوری شده شامل اطلاعاتی در مورد ریختار نمونه و همچنین ترکیب شیمیایی آن است. از الکترون های ثانویه برای تولید تصاویر FESEM استفاده

می‌شود. تصاویر گرفته شده از نمونه‌ها در این رساله با استفاده از یک دستگاه FESEM مدل Zeiss دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است (شکل ۲-۶). این سیستم دارای پتانسیل انرژی تصادفی در محدوده ۳۵۰ ولت - ۳۰ کیلو ولت برای پرتو است و دارای وضوح تصویر در محدوده نانومتر است. این سیستم همچنین مجهز به سیستم پرتو ایکس پاشندگی انرژی (EDS) برای ارائه تجزیه و تحلیل ساختار شیمیایی است.



شکل ۲-۶ تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۵ آنالیز تفکیک انرژی (EDS)

در صورتی که دستگاه آنالیز SEM مجهز به آشکارساز EDS باشد، علاوه بر تصویر برداری از سطح نمونه، داده‌های مربوط به عناصر تشکیل دهنده نمونه نیز قابل استخراج می‌باشد. برای تعیین ساختارهای بلوری ماده از الکترون‌های پس پراکنده و پراشیده استفاده می‌شود. از پرتو X برای تعیین ترکیب شیمیایی و تجزیه و تحلیل اولیه استفاده می‌شود. پرتو X با برخورد غیر الاستیک الکترون‌های تصادفی با الکترون‌های موجود در اوربیتال‌های گسسته اتم‌های نمونه تولید می‌شود. وقتی الکترون برانگیخته به حالت پایه خود باز می‌گردد، پرتو ایکس با طول موج ثابت تولید می‌کند. این طول موج مربوط به اختلاف

¹ Energy Dispersive X-ray

سطح انرژی الکترون در عنصر خاص است. قابلیت‌های توصیفی این روش به طور کلی بر اساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصربه‌فرد است که مجموعه منحصربه‌فردی از قله‌ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد [۱۰۱]. با استفاده از آنالیز EDX همچنین می‌توان توزیع و پراکندگی عناصر در نمونه را نیز تشخیص داد. این آنالیز به ما کمک می‌کند که بدانیم آیا ترکیبات آلیاژی صحیح در نمونه وجود دارد و همچنین اینکه آیا منطقه تصویربرداری شده حاوی محصولات تشکیل دهنده پروسکایت مانند PbI_2 یا بالاتر از مقدار مورد انتظار مواد آلی است.

۲-۶ آنالیز فوتولومینسانس

در فرآیند فوتولومینسانس (PL) الکترون‌های لایه مورد نظر با گرفتن انرژی از فوتون‌های تابیده شده به تراز با انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. حال که الکترون در حالت برانگیخته شده قرار دارد باید بار دیگر از طریق از دست دادن انرژی که ممکن است با نشر نور همراه باشد به حالت پایه یا تعادل خود برگردد. این انتشار نور به صورت شدت بر حسب طول موج اندازه‌گیری می‌شود. لازم به ذکر است که در این روش، فوتون‌هایی می‌توانند الکترون‌های نمونه را برانگیخته کنند که انرژی بالاتری از گاف نواری نمونه داشته باشند. بنابراین، در آنالیز فوتولومینسانس، به فوتون‌هایی که انرژی آن از گاف نواری نمونه بیشتر باشد، لازم است. این آنالیز غیر مخرب است و اغلب برای مشخصه‌یابی نوری مواد نیم‌رسانا مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از طیف PL از یک نیم‌رسانا می‌تواند حدود گاف نواری آن را تخمین زد. با استفاده از آنالیز PL می‌توان وجود تله‌ها به علت ناخالصی‌ها و یا عیوب را در یک نمونه مورد بررسی قرار داد. تله‌ها با به دام انداختن الکترون و بازترکیب حامل‌ها باعث تغییر در میزان تابش و در نتیجه تغییر شدت در طیف PL می‌شوند [۱۰۲]. طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه موجود در پژوهشگاه شریف مدل CARY ECLIPSE با طول موج برانگیختگی ۹۰۰nm-۲۰۰nm (لامپ گزنون) اندازه‌گیری شد.

۷-۲ آنالیز I-V

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی لایه‌ها از جمله مواردی است که با استفاده از نتایج آن می‌توان در خصوص نقش ناخالصی‌ها و نقص‌های بلوری روی خواص مورد نظر قضاوت نمود. خواص الکتریکی لایه‌ها به وسیله یک دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS2065 مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود (شکل ۷-۲) بررسی شد. جهت الکتروگذاری لایه‌ای به ضخامت 100 nm از جنس طلا با استفاده از الگو شانه‌ای بر روی لایه‌ها به روش کندوپاش لایه نشانی شد و سپس با اتصال دو سیم نازک مسی به الکتروود با استفاده از چسب نقره یا کربن یک اتصال فلز با لایه نیم‌رسانا ایجاد شد.



شکل ۷-۲ تصویر دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS2065 مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

سپس در ادامه با متصل کردن پایانه‌های خروجی دستگاه به اتصالات لایه مورد نظر و اعمال ولتاژ در یک بازه‌ی معین، میزان جریان الکتریکی عبوری از لایه و پاسخ‌های نوری لایه‌ها، در دو حالت تاریکی و روشنایی تحت تابش نور قرمز با شدت 0.14 W/cm^2 اندازه‌گیری شدند. با استفاده از نمودارهای جریان-ولتاژ حساسیت نوری (S) لایه‌ها با استفاده از رابطه (۱۶-۲) اندازه‌گیری شدند [۱۰۳]:

$$S = (I_L - I_D)/I_D \quad (16-2)$$

در این رابطه I_L جریان الکتریکی در شرایط روشنایی و I_D جریان الکتریکی در شرایط تاریکی است. همچنین می توان نسبت I_L/I_D ، که معرف پاسخ نوری است، برای لایه ها بدست آورد.

۸-۲ تحلیل سلول خورشیدی

با استفاده از این تحلیل می توان بازده سلول (PCE) و همچنین ولتاژ مدار باز (V_{oc})، جریان مدار کوتاه (I_{sc}) و ضریب پرشدگی (FF) سلول را تعیین نمود. همچنین، از منحنی طیف جریان-ولتاژ اطلاعاتی نیز در مورد مقاومت های سری^۱ و موازی^۲ سلول بدست آورد. برای محاسبه پارامترهای مربوط به سلول خورشیدی، تحلیل جریان-ولتاژ با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات مدل XRE, Ivium, Netherlands و یک دستگاه شبیه ساز سلول خورشیدی کالیبره شده $1/5 AM$ با شدت $100 mW/cm^2$ مدل SIM-1000 مستقر در دانشکده برق و کامپیوتر دانشگاه تربیت مدرس (شکل ۸-۲) استفاده شد.



شکل ۸-۲ تصویر دستگاه پتانسیواستات مدل XRE, Ivium, Netherlands و یک دستگاه شبیه ساز سلول خورشیدی مدل SIM-1000 مستقر در دانشکده برق و کامپیوتر دانشگاه تربیت مدرس.

¹ Series
² Shunt

۲-۸-۱- جریان اتصال کوتاه (I_{sc})

I_{sc} بزرگترین جریانی است که ممکن است از یک سلول خورشیدی گرفته شود. این جریان در یک سلول خورشیدی است که ولتاژ سلول در آن صفر است و به دلیل تولید و جمع شدن حامل‌های تولید شده توسط نور ایجاد می‌شود. مقاومت سری بیش از حد جریان اتصال کوتاه را کاهش می‌دهد. برای یک سلول خورشیدی با تلفات مقاومتی متوسط، جریان اتصال کوتاه برابر با جریان تولید شده توسط نور است. مقاومت سری در سلول‌های خورشیدی، مقاومت ناشی از مقاومت در اتصال‌های نیمه‌رسانا-فلزی و مقاومت در برابر اتصال‌های فلزی است. جریان اتصال کوتاه نیز به تلفات نوری سلول خورشیدی، قدرت منبع نور برخوردکننده، احتمال جمع‌آوری و سطح سلول خورشیدی بستگی دارد. این جریانی است که از سلول در هنگام اتصال کوتاه یا به عبارت دیگر هنگامی که مقاومت صفر است به دست می‌آید. این امر تا حد زیادی به الکترون‌های تولید شده و بازترکیب سطحی الکترون‌ها و حفره‌ها بستگی دارد. جریان سلول خورشیدی معمولاً به صورت چگالی جریان، $J_{sc} = I_{sc}/A$ (mA/cm^2) نشان داده می‌شود، جایی که A ناحیه موثر سلول خورشیدی است. این جریان تابعی از تابش خورشید، خصوصیات نوری و احتمال انتقال بار سلول است [۲۵].

۲-۸-۲- ولتاژ مدار باز (V_{oc})

ولتاژی است که در آن هیچ جریانی از مدار خارجی عبور نمی‌کند و بیشترین ولتاژی است که یک سلول خورشیدی می‌تواند تولید کند و واحد آن برحسب V می‌باشد.

۲-۸-۳- ضریب پرشدگی (FF)

ضرب پرشدگی اندازه‌گیری حداکثر توان خروجی از یک سلول خورشیدی است که میزان مربع بودن منحنی $I-V$ را نشان می‌دهد و به عنوان نسبت حداکثر توان به حاصل ضرب V_{oc} و J_{sc} برای سلول خورشیدی تعریف می‌شود [۲۵]:

¹ Short circuit

² Open circuit

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (17-2)$$

که در آن V_m و J_m مقادیر ولتاژ و جریان در حداکثر قدرت هستند. ضریب پرشدگی، نسبت پارامترهای فیزیکی یکسان است، هیچ واحدی ندارد. ضریب پرشدگی تابعی از مقاومت‌های سری و موازی سلول خورشیدی است. برای^۱ DSSC، ضریب پرشدگی میزان تلفات الکتریکی و الکتروشیمیایی در حین کار سلول را نشان می‌دهد. برای به دست آوردن فاکتور پرشدگی بالاتر، بهینه سازی مقاومت موازی و کاهش مقاومت سری مورد نیاز است [۲۵].

۲-۸-۴ بازده تبدیل نیرو (PCE)

بازده تبدیل توان یک سلول خورشیدی به عنوان نسبت حداکثر انرژی الکتریکی خروجی به انرژی ورودی از خورشید تعریف می‌شود [۲۵].

$$PCE = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (18-2)$$

جایی که P_{in} توان ورودی نور خورشید است. بازده به طور کلی با درصد بیان می‌شود. ماکزیمم مقدار حاصل ضرب داده‌های ولتاژ در چگالی جریان را می‌توان به عنوان بازده در نظر گرفت. شرایط استاندارد بین المللی برای اندازه گیری بازده سلول‌های خورشیدی تحت تابش خورشید AM ۱/۵ و در دمای ۲۵°C است.

۲-۸-۵ مقاومت سری و موازی

مقاومت سری هنگام خروج جریان دارای سه جزء اصلی است. اولین جزء که نتیجه اتصالات است به عنوان مقاومت اتصالات شناخته می‌شود. هنگامی که حامل‌ها به سمت الکتروود حرکت می‌کنند، هنگام انتقال از یک لایه به لایه دیگر با مقاومت مواجه می‌شوند. تنظیم تراز انرژی لایه‌ها، کیفیت اتصالات، ضخامت لایه، نوع اتصالات (مزو یا مسطح) همگی روی مقاومت سری تاثیر دارند. جزء دیگر مقاومت در

¹ Dye sentesize solar cells

ماده پروسکایت رخ می‌دهد. حامل‌های تولید شده در لایه جاذب باید به لایه‌های انتقال دهنده الکترون و حفره منتقل شوند. مقاومت در برابر انتقال به درون این لایه می‌تواند به کیفیت بلور، نقص‌های تله‌ای، سطوح ناخالصی و چگالی بلور مرتبط باشد. بنابراین، این مقاومت متفاوت از مقاومت اتصالات مدل‌سازی می‌شود، زیرا نشان‌دهنده کیفیت لایه جاذب است. آخرین جزء مقاومت، مقاومت اتصالات الکترودهای بالا و پایین است. این مقاومت را می‌توان با استفاده از الکترودهای با کیفیت بهتر مانند طلا و اکسیدهای رسانای شفاف مناسب‌تر (TCO)، بهتر تنظیم کرد. صرف نظر از منشأ مقاومت سری، هدف هر دستگاهی نزدیک شدن مقاومت سری به صفر است. مقدار این مقاومت را می‌توان از شیب نمودار $J-V$ در نزدیکی V_{oc} بدست آورد. مقاومت موازی (شنت)، مقاومت اولیه دیگر است. برخلاف مقاومت سری، مقاومت موازی باید تا حد امکان بزرگ باشد (مقدار آن برای یک سلول ایده‌آل باید بی‌نهایت باشد). دلیل تمایل به مقاومت موازی بزرگ این است که مقاومت موازی بزرگ از افت جریان جلوگیری می‌کند. دستگاه‌هایی که مقاومت موازی کوچک دارند، با ارائه مسیری جایگزین برای جریان تولید شده، مقدار زیادی از جریان خود را از دست می‌دهند. مقاومت موازی کوچک، اثر کاهش ولتاژ مدار باز دستگاه (V_{oc}) و جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) را به دنبال دارد و عمده‌تأ در دستگاه‌های با عملکرد ضعیف دیده می‌شود. مقدار این مقاومت را نیز می‌توان از شیب نمودار $J-V$ در نزدیکی J_{sc} بدست آورد.

فصل سوم

روش های رشد لایه های مورد مطالعه

۳-۱ مقدمه

در این پژوهش، لایه‌های جاذب پروسکایتی هالیدی بر پایه غیرسرب با استفاده از پیش ماده‌های مختلف و انواع روش‌های سنتز نمونه‌ها مانند لایه‌نشانی تک مرحله‌ای پیش ماده‌ها (پوشش‌دهی چرخشی)، لایه نشانی به روش تبخیر گرمایی، لایه‌نشانی ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی تهیه شدند و سپس مشخصه‌یابی آنها انجام شد. برای تهیه لایه‌ها و همچنین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی از یدید قلع^۱ و یدید بیسموت^۲ شرکت سیگما^۳ با خلوص ۹۹/۹۹٪، MAI و FAI شرکت شریف سولار با خلوص ۹۹/۹۹٪، ایزوپروپانول و اتانول بدون آب شرکت مرک^۴ با خلوص بیشتر از ۹۹/۹۹٪، SnCl_2 شرکت مرک با خلوص ۹۹/۹۹٪، DMF و دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) بدون آب، کلروبنزن شرکت مرک با خلوص ۹۹/۹۹٪، تیتانیوم ایزو پروپوکساید (TTIP) شرکت مرک با خلوص ۹۹٪، HCl شرکت مرک، P3HT شرکت اوسیل^۵، ورقه طلای ۴۲ عیار، خمیر TiO_2 با سایز حدود ۲۰ نانومتری شفاف شرکت شریف سولار در این کار استفاده شد. در ادامه به شرح روش‌های سنتز لایه‌ها پرداخته شده‌است.

۳-۲ رشد لایه پروسکایت به روش پوشش چرخشی یک مرحله

ای

۳-۲-۱ رشد لایه‌های پروسکایت $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{SnI}_3$ به روش پوشش

چرخشی یک مرحله‌ای

ابتدا ۳۷۲ mg از SnI_2 به همراه ۱۵۹ mg از MAI هرکدام در ۱ ml حلال DMF/DMSO به نسبت (۴:۱) حل شدند و سپس محلول‌های حاصل به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ قرار گرفتند. سپس هر دو محلول را به نسبت مولی ۱:۱ ($\text{MAI}:\text{SnI}_2$) با یکدیگر مخلوط کرده و

¹ SnI_2

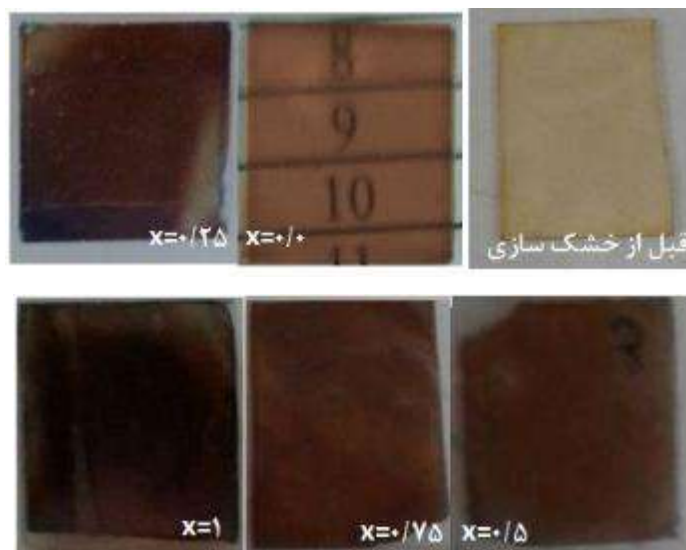
² BiI_3

³ Sigma

⁴ Merck

⁵ Ossila

مجدداً به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای 70°C هم خورد. همچنین ۳۷۲ mg از SnI_2 به همراه ۱۷۲mg از FAI در ۱ ml حلال DMF/DMSO به نسبت (۴:۱) حل شده و ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای 70°C هم خورد. سپس این دو محلول نیز به نسبت مولی ۱:۱ ($\text{FAI}:\text{SnI}_2$) با یکدیگر مخلوط شده و مجدداً به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای 70°C قرار گرفت. سپس با استفاده از فیلتر سرسرنکی $\text{PTFE}(4.5\mu\text{m})$ این محلول‌ها (MASnI_3 و FASnI_3) فیلتر شدند. آنگاه این دو محلول به نسبت‌های حجمی ($x=0/0$ و $0/25$ ، $0/5$ ، $0/75$ ، $1/0$) با هم ترکیب شدند و محلول‌های بدست آمده بر روی زیرلایه TiO_2 مزومتخلخل (یا شیشه) ۳۰ ثانیه با آهنگ ۳۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد. در ثانیه ۲۰ از چرخش، $150\mu\text{l}$ کلروبنزن بر روی لایه در حال چرخش چکانده شد. خشک‌سازی لایه‌ها روی گرمکن ابتدا در دمای 40°C و سپس در دمای 70°C به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. تصاویر لایه‌های سنتز شده در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



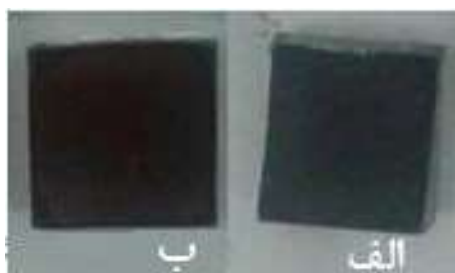
شکل ۱-۳ تصاویر لایه های تهیه شده $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{SnI}_3$ با نسبت های (۱/۰، ۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵ و $x=0/0$).

۲-۲-۳ سنتز لایه های MASnI_2 و FASnI_2

برای تهیه لایه MASnI_2 ، ابتدا $1/157$ میلی گرم از SnCl_2 و 318 میلی گرم متیل آمونیوم یدید (MAI) در محلول DMF ترکیب و محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C هم زده شد. سپس لایه‌ای

از این محلول به روش پوشش دهی چرخشی بر روی زیر لایه شیشه‌ای ابتدا با آهنگ ۱۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه و سپس با آهنگ ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۰ ثانیه انباشت شد. لایه تهیه شده ابتدا به رنگ زرد بود که با قرار دادن بر روی یک صفحه داغ با دمای 80°C تیره (تقریباً سیاه) شد. تصویر لایه سنتز شده در شکل ۲-۳ الف نشان داده شده است. این نمونه با نماد M نامگذاری شد.

برای تهیه لایه FASnICl_2 ابتدا ۱/۱۵۷ میلی گرم از SnCl_2 و ۳۴۴ میلی گرم از فرم آمیدینیومیدید (FAI) در یک میلی لیتر DMF ترکیب و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C هم زده شد. سپس مانند روش قبلی لایه‌ای از این محلول به روش پوشش دهی چرخشی بر روی زیر لایه شیشه‌ای ابتدا با آهنگ ۱۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه و سپس با آهنگ ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۰ ثانیه انباشت شد. لایه سنتز شده ابتدا زرد رنگ بود که با قرار دادن بر روی یک صفحه داغ با دمای 80°C رنگ آن به قهوه‌ای متمایل به سیاه تغییر کرد. تصویر لایه سنتز شده در شکل ۲-۳ ب نشان داده شده است. این نمونه با نماد F نامگذاری شد.

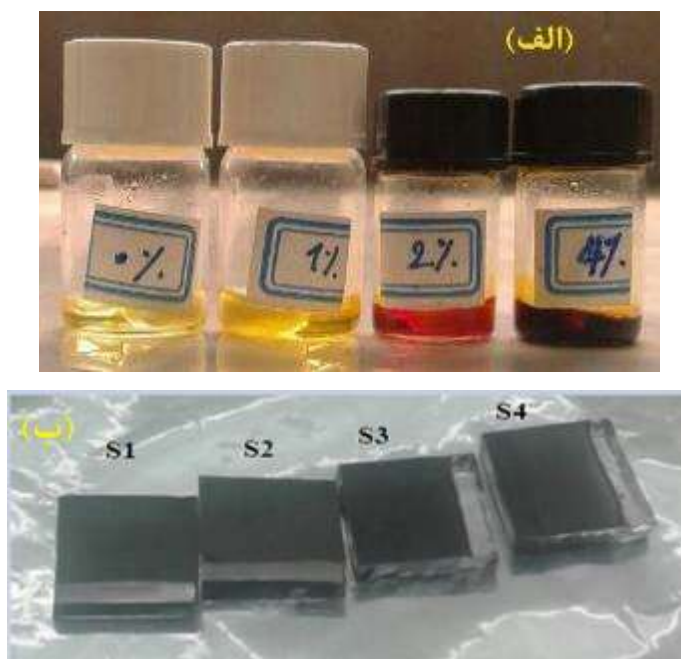


شکل ۲-۳ تصاویر لایه های رشد یافته الف (M و ب) F.

۳-۲-۳ سنتز لایه $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ با اثر افزودنی هیدرویدیک اسید (HI)

برای تهیه نمونه‌ها ابتدا ۱۹۵ میلی گرم از SnCl_2 و ۳۱۸ میلی گرم متیل آمونیومیدید (MAI) به همراه اسید هیدرویدیک با نسبت‌های متفاوت ۱٪، ۲٪، ۴٪ (DMF:HI) در محلول DMF ترکیب و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 60°C هم زده شد. تصاویر این محلول‌ها در شکل ۳-۳ الف نشان داده شده است. سپس ۴۰ μl از این محلول به روش پوشش دهی چرخشی بر روی زیر لایه TiO_2 مزو متخلخل با آهنگ ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ ثانیه انباشت شد. در ثانیه ۲۰ از چرخش، ۱۵۰ μl کلروبنزن بر روی لایه در

حال چرخش چکانده شد. لایه تهیه شده ابتدا به رنگ زرد بود که با قرار دادن بر روی یک صفحه داغ با دمای 80°C تیره (تقریباً سیاه) شد. لایه‌های ساخته شده با درصدهای مختلف ۰٪، ۱٪، ۲٪، ۴٪ به ترتیب با نماد S1، S2، S3 و S4 نامگذاری شدند. تصاویر لایه‌های سنتز شده در شکل ۳-۳ ب نشان داده شده‌است.



شکل ۳-۳ الف) تصاویر محلول های تهیه شده $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ با نسبت های مختلف HI (ب) لایه های تهیه شده با نسبت های مختلف HI.

۳-۳ رشد لایه پروسکایت به روش تبخیر گرمایی

۳-۳-۱ سنتز لایه MASnI_3 به روش تبخیر گرمایی

در این روش زیرلایه‌های شیشه‌ای، FTO و FTO پوشش داده شده با TiO_2 درون محفظه تبخیر گرمایی به ارتفاع ۱۵ cm از قایقک دستگاه در جایگاه مربوطه قرار داده شدند. سپس ترکیب پیش ماده‌های یدید قلع (SnI_2) و متیل آمونیوم یدید ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) به نسبت ۱:۱ درون قایقک درون دستگاه ریخته شد. فشار پایه محفظه دستگاه تبخیر گرمایی دستگاه 4×10^{-4} Torr و جریان عبوری از قایقک ۱۰۰ آمپر انتخاب شدند. تصویر لایه تهیه شده بر روی زیرلایه FTO در شکل ۳-۴ نشان داده شده‌است.



شکل ۳-۴ تصویر لایه تهیه شده MASnI_3 به روش تبخیر حرارتی بر روی زیرلایه FTO.

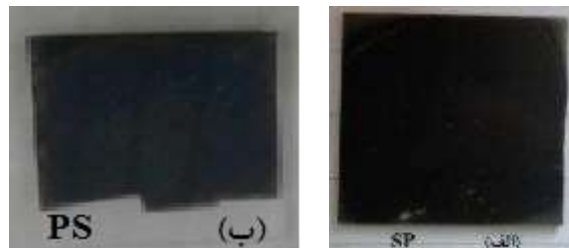
۳-۳-۲ سنتز لایه MASnI_3 به روش ترکیبی پوشش چرخی-تبخیر گرمایی

در این روش ابتدا ۳۷۱mg از SnI_2 در ۱ml حلال DMF حل شد و سپس محلول حاصل به مدت ۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای 70°C هم خورد. ۵۰ μl از این محلول بر روی زیرلایه شیشه‌ای به مدت ۳۰ ثانیه با آهنگ چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه لایه نشانی شد. سپس لایه‌ها درون محفظه تبخیر گرمایی به ارتفاع ۱۵cm از قایقک دستگاه در جایگاه مربوطه قرار داده شدند. در ادامه پیش ماده MAI درون قایقک درون دستگاه ریخته شد. فشار پایه محفظه دستگاه تبخیر گرمایی دستگاه تور 4×10^{-4} و جریان عبوری از قایقک ۱۰۰ آمپر انتخاب شدند. تصویر لایه رشد یافته در شکل ۳-۵ الف نشان داده شده است. این لایه با نماد SP نامگذاری شد.

۳-۳-۳ سنتز لایه MASnI_3 به روش ترکیبی تبخیر گرمایی-پوشش چرخی

در این کار ابتدا زیرلایه‌های شیشه‌ای درون محفظه تبخیر گرمایی به ارتفاع ۱۵cm از قایقک دستگاه در جایگاه مربوطه قرار داده شدند. سپس پیش ماده یدید قلع درون قایقک درون دستگاه ریخته شد. فشار پایه محفظه دستگاه تبخیر گرمایی دستگاه تور 4×10^{-4} و جریان عبوری از قایقک ۱۰۰ آمپر انتخاب شدند و لایه‌های SnI_2 تهیه شدند. سپس محلول بی‌رنگ شفاف MAI در ایزوپروپانول خشک با غلظت

۱۰ mg/ml تهیه شد و ۱۰۰ μ l محلول MAI بر روی لایه SnI_2 تهیه شده چکانده شد و پس از گذشت ۲۰ ثانیه (به منظور نفوذ MAI در SnI_2) این مجموعه با آهنگ ۳۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ ثانیه چرخانیده شد و سپس بر روی صفحه داغ در دمای 70°C به مدت ۱۰ دقیقه خشک سازی شد. تصویر لایه رشد یافته در شکل ۳-۵ ب نشان داده شده است. این لایه با نماد PS نامگذاری شد.



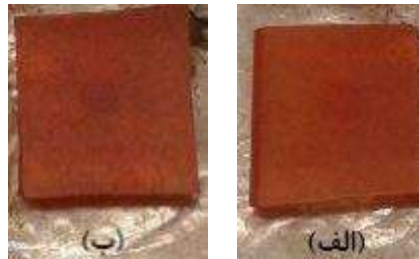
شکل ۳-۵ تصویر لایه تهیه شده الف (SP) ب (PS).

۳-۴ رشد لایه های پروسکایتی بر پایه بیسموت

۳-۴-۱ سنتز لایه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به روش پوشش چرخشی تک مرحله ای

در اینکار ابتدا محلول یک مولار BiI_3 (۵۸۹ میلی گرم از یدید بیسموت در یک میلی لیتر DMF) و محلول یک مولار MAI (۱۵۹ میلی گرم از MAI در یک میلی لیتر DMF) تهیه شدند. سپس این دو محلول به نسبت (۱:۱/۵) با هم ترکیب شد ($\text{BiI}_3:\text{MAI}$) تا محلول $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ حاصل شود. محلول حاصل با آهنگ ۵۰۰۰ rpm و ۲۰ ثانیه بر روی زیرلایه، لایه نشانی شدند. سپس لایه های تهیه شده در دمای 100°C خشک سازی شدند. این لایه ها با نماد MBI نامگذاری شدند. برای تهیه محلول پیش ماده سنتز لایه ها $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ابتدا محلول یک مولار FAI (۱۷۲ میلی گرم از FAI در یک میلی لیتر DMF) تهیه شد و سپس با محلول یک مولار یدید بیسموت به نسبت (۱:۱/۵) با هم ترکیب شدند ($\text{BiI}_3:\text{FAI}$). سپس با استفاده از این محلول ها لایه های مورد نظر با آهنگ ۳۰۰۰ rpm و ۳۰ ثانیه بر روی زیرلایه ی FTO، انباشت شدند. در ۲۰ ثانیه از چرخش، ۱۵۰ μ l کلروبنزن بر روی لایه در حال

چرخش چکانده شد. و این لایه‌ها در دمای 100°C خشک سازی شدند. این لایه‌ها با نماد FBI نامگذاری شدند. تصاویر لایه‌های رشد یافته در شکل ۳-۶ نشان داده شده‌است.



شکل ۳-۶ (الف) تصویر لایه تهیه شده (الف) MBI (ب) FBI.

۳-۴-۲ سنتز لایه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به روش ترکیبی تبخیر گرمایی - پوشش چرخشی

برای تهیه لایه‌های مورد نظر ابتدا زیرلایه‌های شیشه‌ای درون محفظه تبخیر گرمایی به ارتفاع 15cm از قایقک دستگاه در جایگاه مربوطه قرار داده شدند. سپس پیش ماده یدید بیسموت درون قایقک درون دستگاه ریخته شد. فشار پایه محفظه دستگاه تبخیر گرمایی دستگاه 4×10^{-4} و جریان عبوری از قایقک 100 آمپر انتخاب شدند و لایه‌های BiI_3 تهیه شدند. سپس محلول بی‌رنگ شفاف MAI در ایزوپروپانول خشک با غلظت 20 mg/ml تهیه شد و $100\text{ }\mu\text{l}$ از محلول MAI بر روی لایه BiI_3 تهیه شده چکانده و پس از گذشت 20 ثانیه (به منظور نفوذ MAI در BiI_3) این مجموعه با آهنگ rpm 3000 به مدت 10 ثانیه چرخانیده شد. سپس بر روی صفحه داغ در دمای 120°C به مدت 10 دقیقه خشک سازی شد. این لایه با نماد MBI2 نامگذاری شد. به روش مشابه برای تهیه لایه‌های FABi_3I_9 محلول بی‌رنگ شفاف FAI در ایزوپروپانول خشک با غلظت 20 mg/ml تهیه شد و $100\text{ }\mu\text{l}$ از محلول FAI بر روی لایه BiI_3 تهیه شده به روش تبخیر گرمایی (توضیح داده شده در ابتدای بخش) چکانده و پس از گذشت 20 ثانیه (به منظور نفوذ FAI در BiI_3) این مجموعه با آهنگ 3000 rpm به مدت 10 ثانیه چرخانیده شد. سپس بر روی صفحه داغ در دمای 120°C به مدت 10 دقیقه خشک سازی شد. این لایه با نماد FBI2 نامگذاری شد.

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

در این فصل، تأثیر روش‌های لایه‌نشانی و استفاده از مخلوط هالیدها و افزودنی HI بر لایه جاذب پروسکایتی مورد بررسی قرار گرفته‌است. خواص ساختاری و نوری و الکتریکی لایه‌های جاذب پروسکایتی تهیه شده، از طریق آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، طیف‌های فوتولومینسانس (PL) و مشخصه یابی جریان-ولتاژ بررسی شده‌اند.

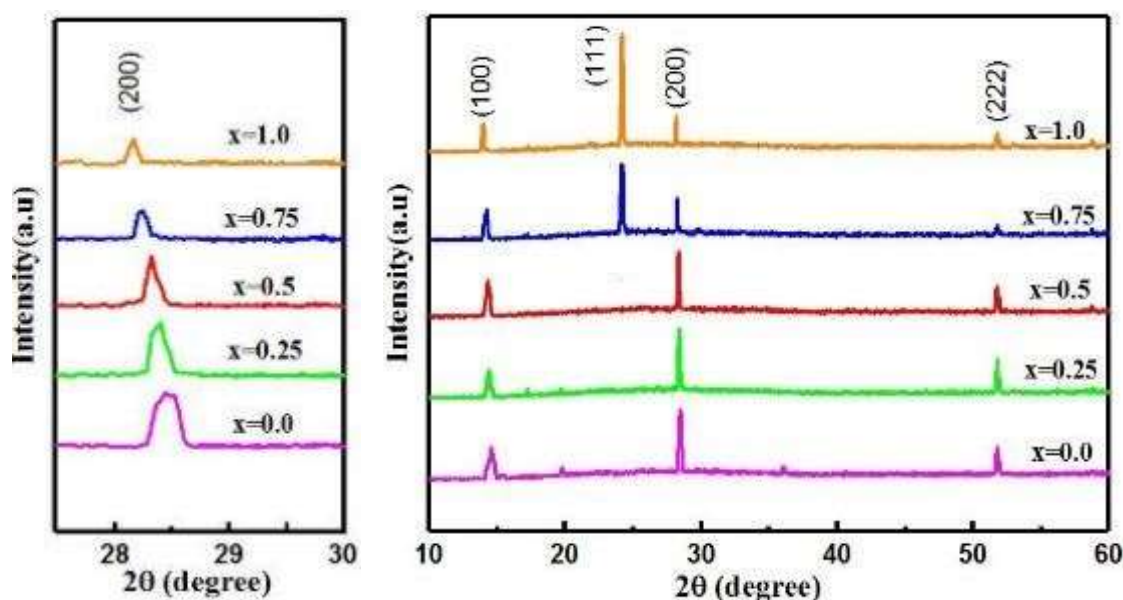
۴-۲ بررسی لایه‌های تهیه شده به روش پوشش چرخشی تک مرحله‌ای

۴-۲-۱ بررسی اثر آرایش کاتیون در لایه $MA_{1-x}FA_xSnI_3$

در این قسمت به بررسی اثر آرایش کاتیون FA در لایه $MA_{1-x}FA_xSnI_3$ پرداخته شده‌است. طرح‌های پراش پرتو X (XRD) ثبت شده برای نمونه‌ها در شکل ۴-۱ آمده‌است. در طرح‌های XRD نمونه‌های با مقادیر x ، ۰/۵ و ۰/۲۵ و ۰/۰، قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۲۰۰) و (۲۲۲) به ترتیب در زوایای 14° ، 28° و 52° ظاهر شده‌اند که تاییدکننده تشکیل ساختار چهارگوشی (فاز α) پروسکایتی است [۱۰۴ و ۱۰۵]. همچنین قله‌های پراش ظاهر شده از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۲) به ترتیب در زوایای 14° ، 25° ، 28° و 52° در طرح XRD نمونه‌های دارای x برابر ۰/۷۵ و ۱/۰ تایید کننده تشکیل ساختار پروسکایت با فاز راست گوشه است [۱۰۶]. همانطور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار FAI در نمونه‌ها یک جابه‌جایی به سمت زوایای کوچکتر برای قله ارجح پراش از صفحات (۲۰۰) و کاهش در شدت قله آن مشاهده می‌شود. جابه‌جایی زاویه پراش به سمت مقادیر کوچکتر می‌تواند باعث افزایش ثابت‌های شبکه شود که احتمالاً به دلیل جایگزینی کاتیون کوچکتر MA با کاتیون بزرگتر FA است که در توافق با گزارش‌های دیگران است [۱۰۷ و ۱۰۸]. اندازه بلورک‌ها در این ترکیبات پروسکایتی با استفاده از رابطه شرر تخمین زده شدند. با استفاده از روابط (۲-۲) و

۴-۲ و ۵-۲ اندازه متوسط بلورکها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش شبکه بلوری (ϵ) در لایه‌های سنتز شده تخمین زده شدند. ثابت‌های شبکه بلوری (a , b , c) با استفاده از روابط ۱-۲ (رابطه براگ) و حجم سلول واحد ساختار چهارگوشی با روابط ۶-۲ و ۷-۲ و همچنین برای ساختار بلوری راست گوشه لایه‌ها نیز با روابط ۸-۲ و ۹-۲ محاسبه شدند.

برای محاسبه اندازه متوسط بلورکها با توجه به زاویه و پهنا در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) از قله پراش مربوط به دسته صفحات (200) به دست آمدند که نتایج این محاسبات در جدول ۴-۱ به همراه پارامترهای شبکه گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورکها با افزایش مقدار FA به تدریج افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل جایگزینی کاتیون کوچکتر MA با کاتیون بزرگتر FA و مقادیر کرنش کوچکتر (دررفتگی‌های کمتر) در شبکه بلوری این لایه باشد. افزایش اندازه بلورکها در لایه پروسکایتی موجب کاهش چگالی مرزخانه‌ها و کاهش میزان بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها می‌شود که می‌تواند موجب عملکرد بهتر سلول خورشیدی گردد.

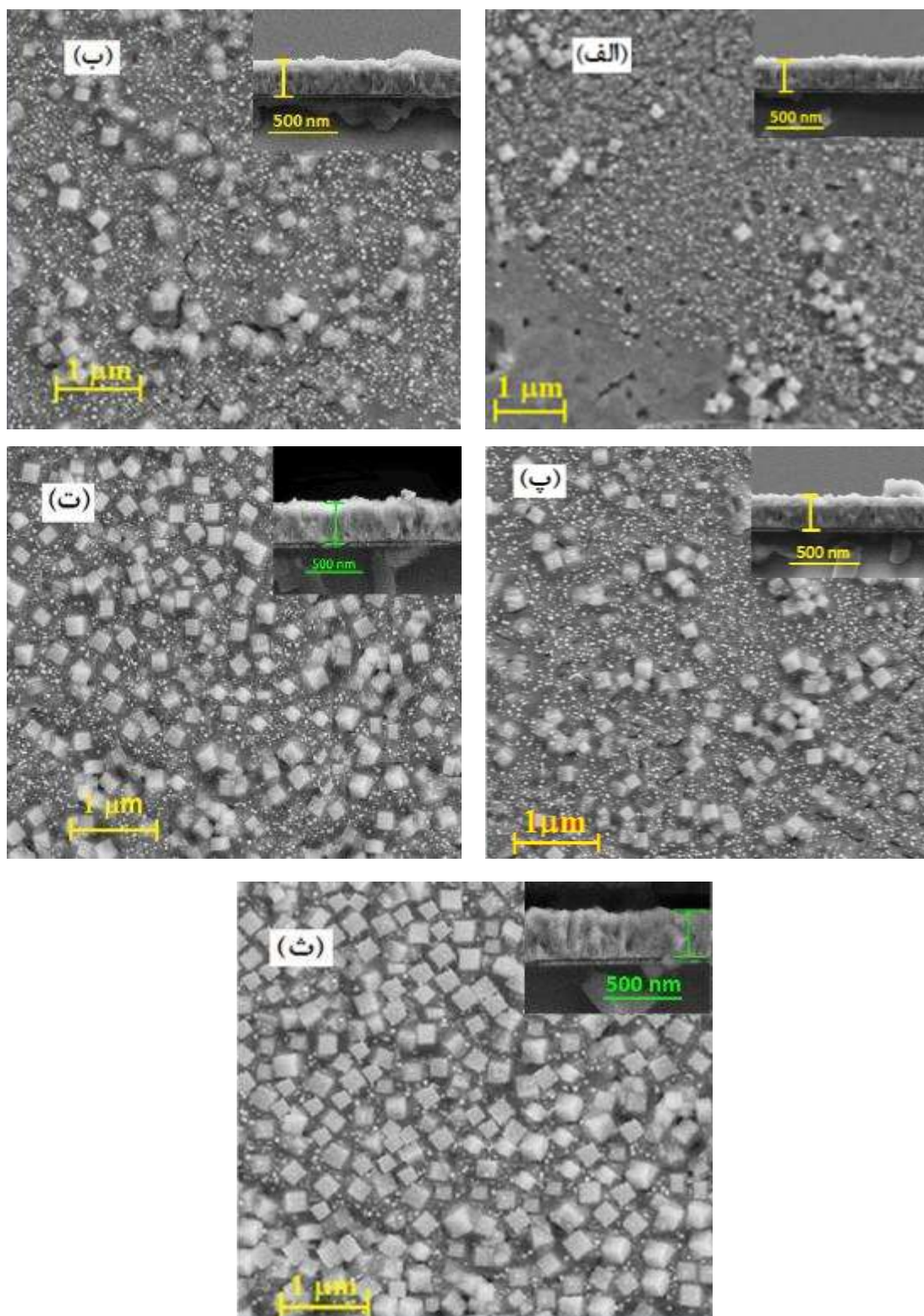


شکل ۴-۱۱ الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های $FA_xMA_{1-x}SnI_3$

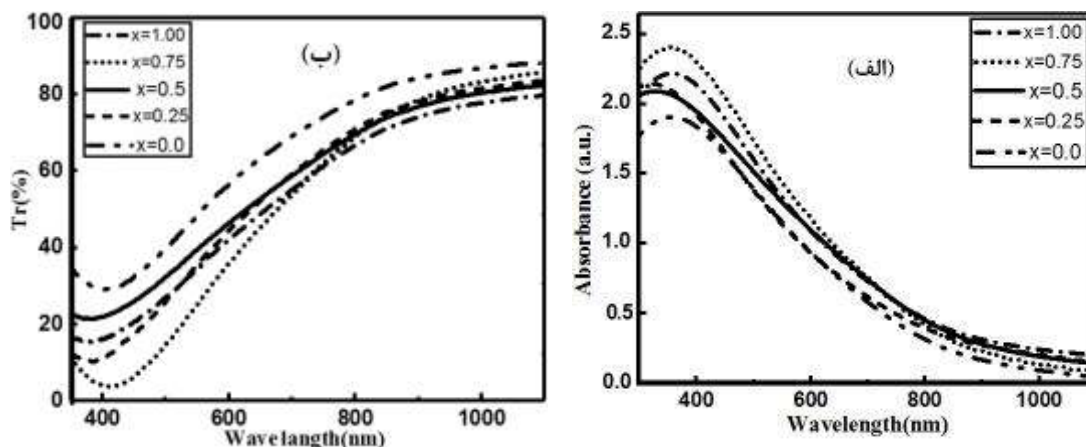
جدول ۴-۱. پارامترهای ساختاری محاسبه شده از طرح های XRD نمونه های $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{SnI}_3$

نمونه	D(nm)	$\varepsilon (\times 10^{-4})$	$\delta (\times 10^{10})$ (cm^{-2})	ساختار بلوری	a=b (Å)	c (Å)	V(cell) m^3
x=۰/۰	۴۰/۵۸	۸/۵	۶/۰۷	چهارگوشی	۶/۲۸	۵/۸۱	۲۲۹/۱۳۷
x=۰/۲۵	۵۴/۶	۶/۳	۳/۳۵	چهارگوشی	۶/۲۶	۵/۸۷	۲۳۰/۰۳
x=۰/۵	۶۱/۷	۵/۶	۲/۶۲	چهارگوشی	۶/۲۸	۵/۸۶	۲۳۱/۱۰۹
x=۰/۷۵	۷۲/۸	۴/۷	۱/۸۸	اورتورومبیک	a=۶/۳۰	۵/۸۷	۲۳۳/۳۵
					b=۶/۳۱		
x=۱/۰	۷۴/۷	۴/۶	۱/۷۹	اورتورومبیک	a=۶/۳۳	۵/۸۵	۲۳۳/۶۶
					b=۶/۳۱		

در شکل ۴-۲ تصاویر FESEM از سطح نمونه‌ها در مقیاس $1\text{ }\mu\text{m}$ نشان داده شده‌است. بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان داد که سطح نمونه‌ها از بلورهای مکعبی با ابعاد متوسط 170 nm پوشیده شده‌است که با افزایش مقدار FA در ترکیب تعداد بلورها افزایش یافته‌است. همچنین با استفاده از تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها ضخامت لایه محاسبه شده‌است. تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها، در ضمیمه شکل‌های ۴-۲ آورده شده‌است و نتایج در جدول ۴-۲ بیان شده‌است. همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار FA، چگالی این مکعب‌ها به طور قابل توجهی افزایش یافته‌است. همچنین در سطح نمونه با مقدار $x=0/0$ حفره‌هایی مشاهده می‌شود که در نمونه‌های با مقدار بیشتر FA ($0/75$ و $1/0$) این حفره‌ها کاهش یافته‌اند. افزایش اندازه متوسط دانه‌ها در نمونه با مقدار $x=1/0$ نسبت به نمونه با مقدار $x=0/0$ و توزیع نسبتاً یکنواخت تر آن که در تصاویر FESEM مشاهده می‌شود منجر به کاهش مرز دانه‌ها و بنابراین کاهش مراکز بازترکیب حامل‌های بار و بهبود کار آیی این لایه پروسکائیتی در یک سلول خورشیدی به عنوان لایه جاذب خواهد شد. بنابراین به نظر می‌رسد سطح نمونه با مقدار ($0/75$ و $1/0$) دارای شرایط بهتری نسبت به لایه‌های دیگر برای استفاده در سلول خورشیدی به عنوان لایه جاذب است.

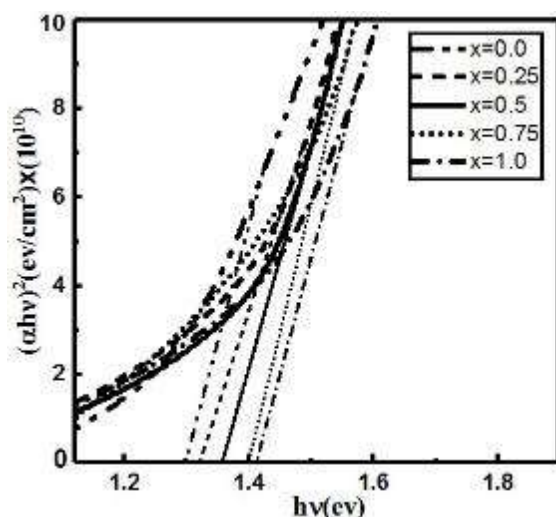


شکل ۴-۲ تصاویر FESEM از سطح نمونه های الف) MASnI_3 ب) $\text{MA}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{SnI}_3$ پ) $\text{MA}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{SnI}_3$ ت) $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{SnI}_3$ و ث) FASnI_3 . تصاویر ضمیمه در شکل، برش مقطع عرضی را با مقیاس ۵۰۰ nm نشان می دهد.

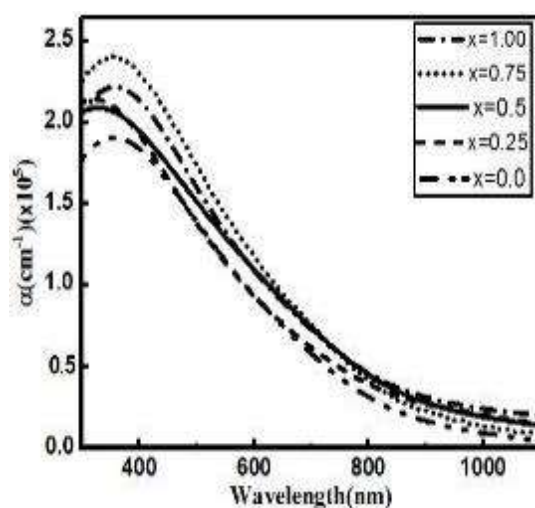


شکل ۳-۴ طیف های الف) جذب و ب) عبور لایه های پروسکایت $FA_xMA_{1-x}SnI_3$

برای بررسی ویژگی های نوری لایه ها طیف های جذب و عبور آنها در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm اندازه گیری شدند که نتایج آنها در شکل ۳-۴ آمده است. طیف جذب نمونه ها نشان می دهد که مقدار جذب برای تمام لایه ها با افزایش طول موج از مقدار بیشینه به مقدار کمینه می رسد و مقدار جذب برای لایه $x=0.75$ نسبت به لایه های دیگر بیشتر می باشد. در ادامه بررسی ویژگی های نوری لایه ها ضرایب جذب و گاف نواری آنها محاسبه شدند. با استفاده از طیف های جذب و ضخامت های لایه ها، ضرایب جذب لایه ها (α) از رابطه ۲-۱۲ محاسبه شدند. مقادیر ضرایب جذب محاسبه شده برای لایه ها در ناحیه مرئی از مرتبه حدود 10^5 cm^{-1} می باشد (شکل ۴-۴) که نشان می دهد لایه های سنتز شده در این محدوده دارای جذب بالایی هستند. ضریب جذب در ناحیه طول موجی نزدیک گاف نواری لایه ها در لایه با مقدار $x=1/0$ نسبت به لایه های دیگر به طور محسوسی بزرگتر است. برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه ها (E_g) از رابطه تاوک (رابطه ۲-۱۳) استفاده شد. نمودارهای مربوطه در شکل ۴-۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۵ نمودار تاوک لایه های پروسکایت
FA_xMA_{1-x}SnI₃



شکل ۴-۶ منحنی های ضریب جذب لایه های
FA_xMA_{1-x}SnI₃

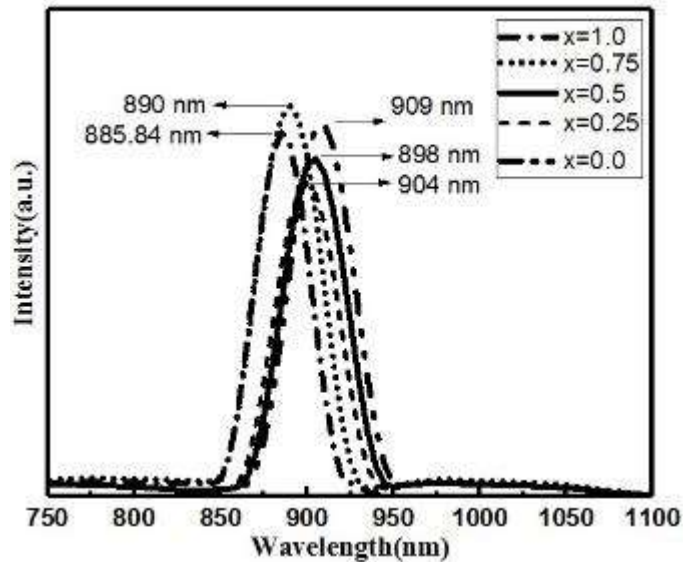
مقادیر گاف نواری بدست آمده (E_g) برای لایه‌ها در جدول ۴-۱ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده در محدوده گاف نواری گزارش شده برای لایه‌های پروسکایتی MASnI₃ و FASnI₃ می‌باشند [۱۰۸-۱۰۹]. با افزایش غلظت FA مقدار گاف نواری احتمالاً به دلیل کاهش حالت‌های وابسته به کرنش و دررفتگی شبکه بلوری افزایش یافته است. مقادیر گاف نواری و ضرایب جذب بدست آمده نشان می‌دهد که لایه پروسکایت MA_{0.25}FA_{0.75}SnI₃ برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی مناسبتر است.

جدول ۴-۲. گاف انرژی و ضخامت نمونه های FA_xMA_{1-x}SnI₃

نمونه	x=۰/۰	x=۰/۲۵	x=۰/۵۰	x=۰/۷۵	x=۱/۰
E_g (eV)	۱/۳۱	۱/۳۵	۱/۳۷	۱/۴	۱/۴۱
ضخامت (nm)	۳۲۴	۳۳۸	۳۴۴	۳۶۲	۳۵۴

برای بررسی خاصیت نورتابی لایه‌ها، طیف‌های PL آنها در همان ناحیه طول موجی طیف‌های عبور در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. درطیف‌های PL لایه‌ها یک قله شبه گاوسی در بازه‌ی طول موجی ۸۸۵ nm - ۹۰۹ nm (نزدیک گاف نواری لایه‌های پروسکایتی) مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه x=۰/۷۵ به دلیل جذب بیشتر (شکل‌های ۴-۱۰ و ۴-۱۳) و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره کمی از شدت قله‌های مشابه در لایه‌های

دیگر بیشتر است. موقعیت قله طیف PL در لایه‌ها از $x=0/0$ تا $x=1/0$ یک جابجایی آبی به دلیل افزایش گاف نواری این لایه نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶ طیف های PL لایه های $FA_x MA_{1-x} SnI_3$.

برداشت

مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها از طریق بررسی طرح‌های XRD نشان داد که نمونه‌های با مقدار $x=0/0$ ، $0/25$ و $x=0/5$ دارای ساختار پروسکایت چهارگوشی در فاز α و نمونه‌های با مقدار $0/75$ و $x=1$ دارای ساختار راست گوشه هستند و بلورینگی با افزایش غلظت FAI به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نشان داد نحوه دانه‌بندی در لایه پروسکایت با تغییر کاتیون تغییر می‌کند. اندازه متوسط بلورک‌ها در لایه‌های پروسکایتی با افزایش مقدار کاتیون FAI در ترکیب اندکی افزایش می‌یابد. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد با تغییر میزان کاتیون FAI، گاف نواری لایه‌ها از مقدار $1/31$ eV ($x=0/0$) به مقدار $1/41$ eV ($x=1/0$) تغییر می‌کند. همچنین میزان جذب لایه‌ها بزرگ و از مرتبه 10^5 cm^{-1} بودند. ضریب جذب نمونه $x=0/75$ کمی از نمونه‌های دیگر بیشتر بود. نتایج اینکار نشان داد نمونه $FA_{0.75}MA_{0.25}SnI_3$ و $FASnI_3$ سنتز شده با داشتن گاف انرژی مناسب در محدوده‌ی طیف خورشید و ریختار مناسب سطح لایه و ویژگی‌های دیگری نظیر ضریب جذب بزرگ

(از مرتبه 10^5 cm^{-1}) گزینه مناسبتری برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی می‌باشد.

۴-۲-۲ بررسی اثر تغییر پیش ماده SnCl_2

در این بخش به بررسی اثر تغییر پیش ماده SnI_2 با SnCl_2 پرداخته‌ایم. به این منظور نمونه‌های با کاتیون‌های مختلف MA (MASnCl_2) و FA (FASnCl_2) را مورد بررسی قرار دادیم.

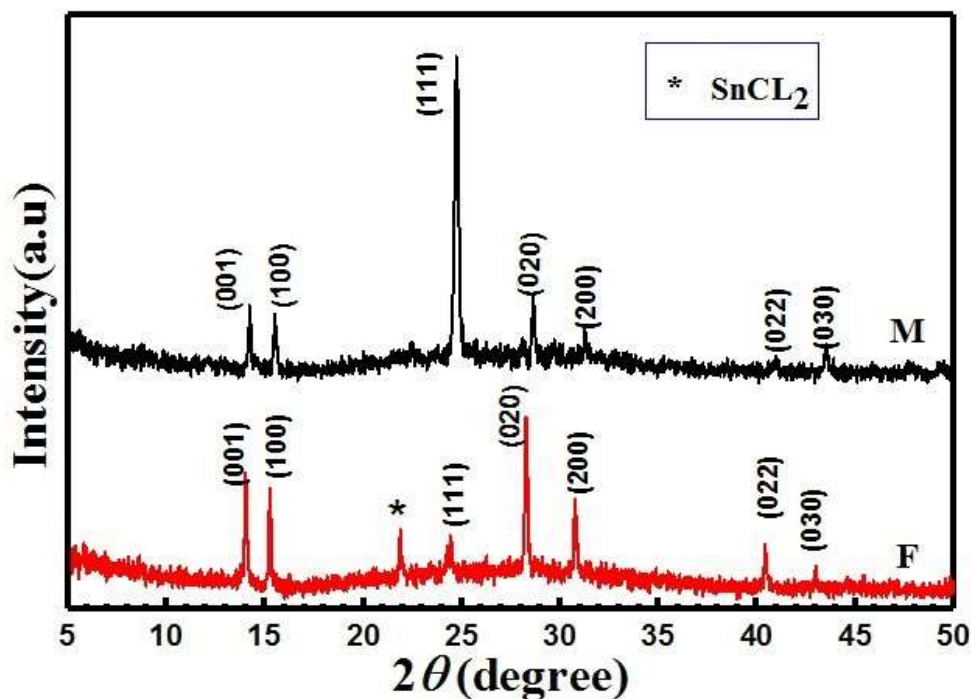
خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری لایه‌های سنتز شده، طرح‌های XRD آنها ثبت شدند. طرح‌های پراش لایه‌های سنتز شده در شکل ۴-۷ نشان داده شده‌است. در طرح‌های پراش لایه‌های M و F قله‌های پراش از صفحات (۰۰۱)، (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۰۲۲) و (۰۳۰) تاییدکننده تشکیل ساختار چهارگوشی (فاز α) پروسکایتی است [۱۱۲-۱۱۰]. در شکل ۴-۷ قله‌های علامتگذاری شده با علامت "*" نشانگر حضور ترکیب SnCl_2 در ساختار می‌باشد [۱۱۰]. در لایه‌های پروسکایتی کلردار تشکیل شده با توجه به تناسب عنصری ۱:۱ (کلرید قلع و متیل‌آمونومیدید)، استفاده از پیش ماده کلرید قلع کمبود ید را جبران کرده‌است. در اینصورت واکنش شیمیایی در محلول طبق معادله ۴-۱ رخ داده است:

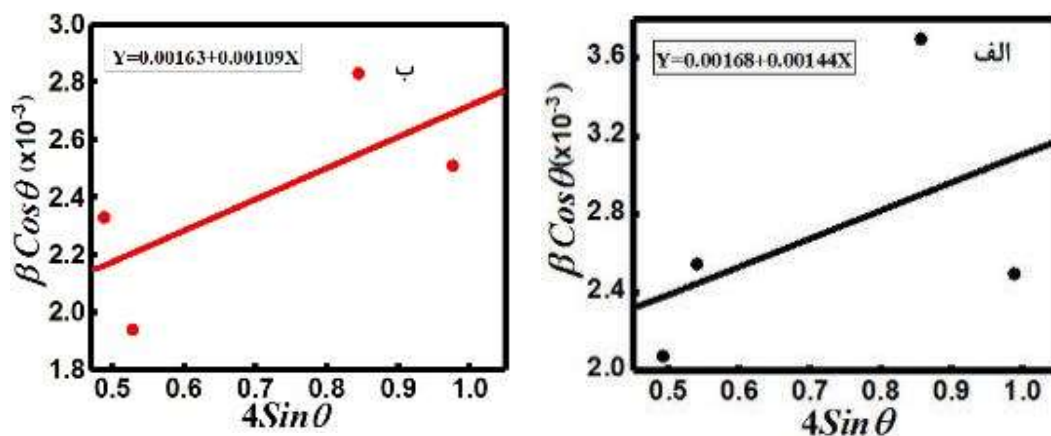


با استفاده از روابط (۲-۳) (رابطه ویلیامسون- هال) و ۲-۴ و با رسم منحنی $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ (شکل ۴-۸)، به ترتیب اندازه متوسط بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش شبکه بلوری (ϵ) در لایه‌های سنتز شده MA(FA)SnCl_2 تخمین زده شدند. ثابت‌های شبکه بلوری (a , b , c) و همچنین حجم سلول واحد سیستم چهارگوشی لایه‌ها نیز به ترتیب با استفاده از روابط ۲-۱ و ۲-۶ و ۲-۷ محاسبه شدند. برای محاسبه پارامترهای شبکه از دسته صفحات مربوط به قله‌های پراش (۰۰۱)، (۱۱۱)، (۰۲۰) و (۰۲۲) استفاده شد. مقادیر بدست آمده برای این پارامترها در جدول ۴-۳ گزارش شده‌است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها در لایه F به طور محسوسی

بیشتر از لایه M است که می‌تواند به دلیل مقادیر کرنش کوچکتر (در رفتگی‌های کمتر) و همچنین جایگزینی کاتیون بزرگتر FAI به جای کاتیون MAI در شبکه بلوری این لایه باشد. همچنین ثابت‌های شبکه بلوری لایه‌های F نسبت به لایه‌های M اندکی بزرگتر هستند. به طور کلی ثابت‌های شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده برای این ساختارهای پروسکایتی در توافق خوبی است [۱۱۰].



شکل ۴-۷ طرح‌های پراش XRD لایه‌های M و F.



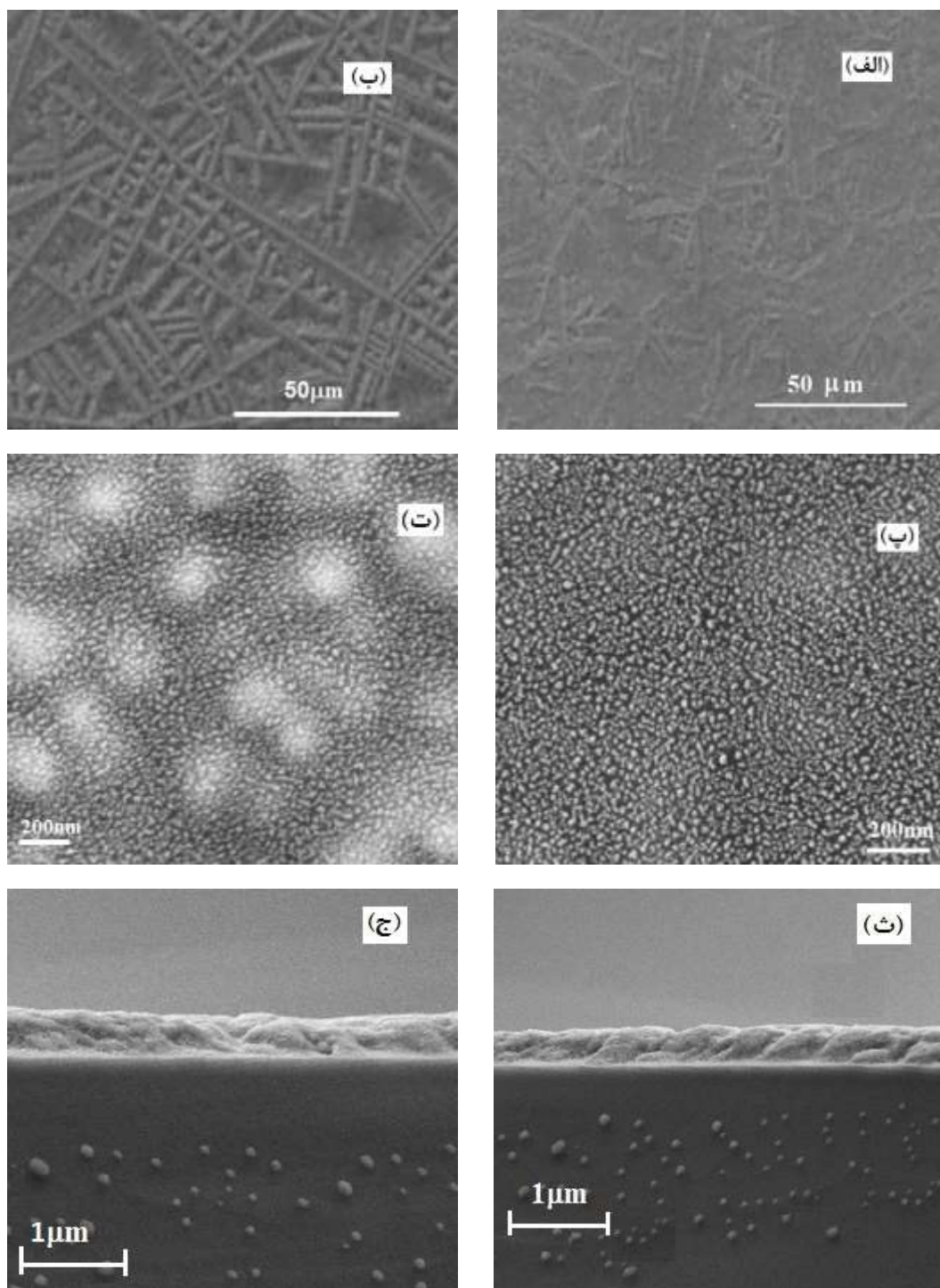
شکل ۴-۸ نمودارهای ویلیامسون-هال لایه‌های الف (M) و ب (F).

جدول ۴-۳. داده های مستخرج از طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های M و F.

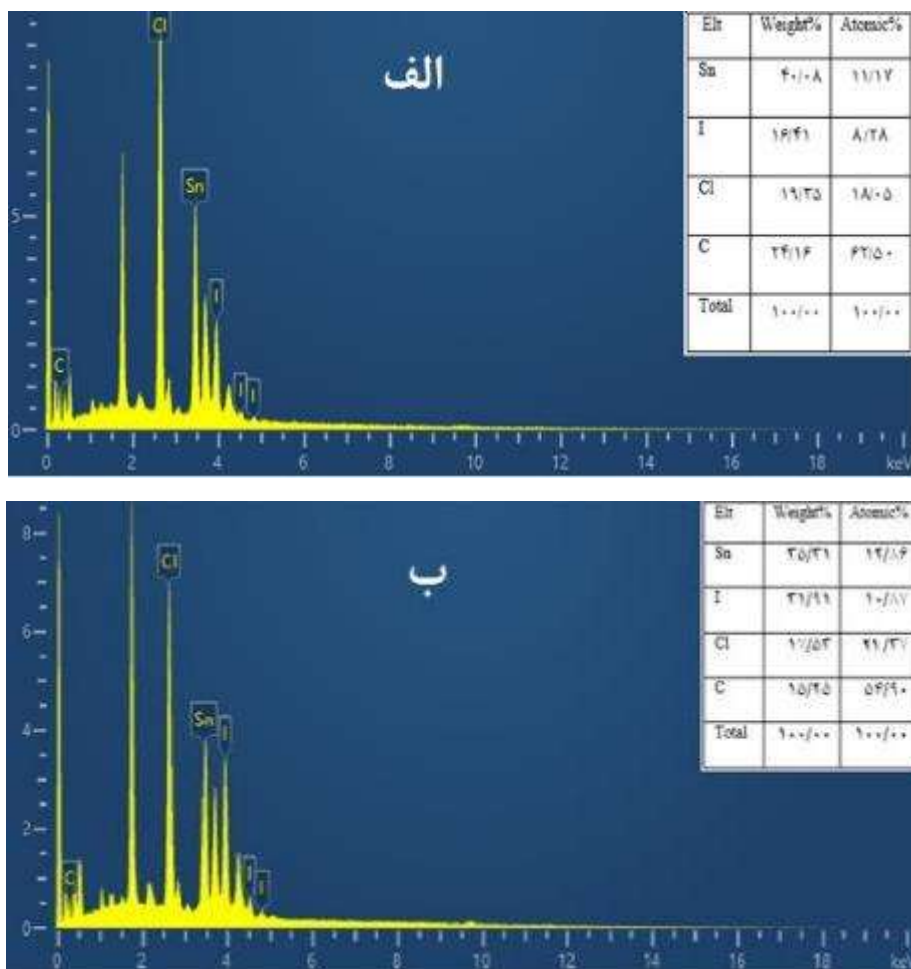
لایه	E_g (eV)	اندازه بلورک (nm)	پارامترهای شبکه (Å)		$V(\text{cell}) \text{ m}^3$	$\delta (\times 10^{-3})$ (nm) ⁻²	ϵ ($\times 10^{-3}$)
			a = b	c			
M	۱,۵۴	۸۲,۵	۵,۷۲	۶,۲۲	۲۰۳,۵۱	۰,۴۵۷	۱,۴۴
F	۱,۴۸	۸۵	۵,۸	۶,۳	۲۱۱,۹۳	۰,۲۶۱	۱,۰۹

ریختار سطح

برای بررسی بیشتر ویژگی های ساختاری و مشاهده ریختار لایه ها تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج آنها در دو مقیاس $50 \mu\text{m}$ و 200 nm برای هر دو لایه F و M در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهد که سطح لایه های F و M شامل قطعات میله مانندی با قطرهای تقریباً ثابت ولی طول های مختلف می باشند. این میلک ها خود از دانه های نسبتاً کروی یکنواختی به ابعاد متوسط ۳۰ نانومتر (شکل ۴-۹پ) تشکیل شده اند. در لایه FASnICl_2 سطح این میلک ها برجسته تر و تراکم آنها بیشتر است. همچنین با استفاده از تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه ها (شکل ۴-۹ث و ج) ضخامت لایه M برابر 550 nm و لایه F برابر 500 nm تخمین زده شده است. برای بررسی تناسب عنصری لایه ها طیف های EDS لایه ها اندازه گیری شدند، که نتایج آن در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. مطابق درصد های اتمی گزارش شده در طیف EDS لایه ها تناسب عنصری اتم های Cl به مجموع اتم های I و Sn در هر دو لایه به ترکیب اصلی (۱:۱) نزدیک است. این تناسب در لایه F کمی بهتر از لایه M می باشد. این نتایج با الگوهای XRD لایه ها در توافق است [۱۱۳].



شکل ۴-۹ تصاویر FESEM از سطح لایه های: الف و ب (پ M و ب و ت F) و تصاویر FESEM از مقطع لایه های: ث (M و ج F).

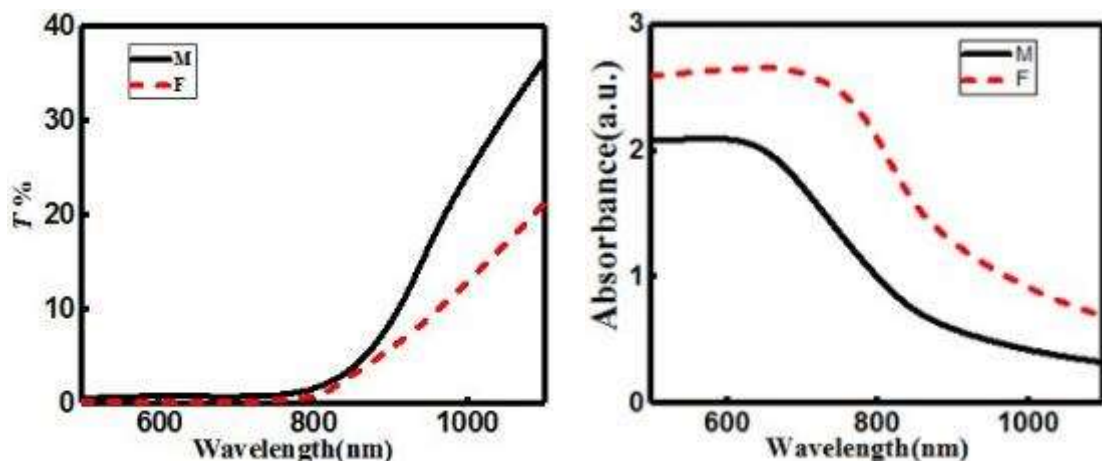


شکل ۴-۱۰ طیف های EDS لایه های الف (M) و ب (F)

خواص اپتیکی

برای بررسی ویژگی های نوری لایه ها طیف های عبور و جذب آنها در بازه طول موجی ۵۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه گیری شدند. که نتایج آنها در شکل های ۴-۱۱ و ۴-۱۲ آمده است. میزان عبور برای لایه M در ناحیه فرورسرخ در طول موج ۱۱۰۰ nm به بیشترین مقدار خود حدود ۳۶٪ می رسد. در حالی که این میزان برای لایه F حدود ۲۲٪ است که نشان دهنده عبور کمتر لایه F نسبت به لایه M می باشد. طیف جذب نمونه ها نشان می دهد که مقدار جذب برای هر دو لایه M و F با افزایش طول موج از مقدار بیشینه به مقدار کمینه می رسد و مقدار جذب برای لایه F نسبت به لایه M بیشتر می باشد. در ادامه بررسی ویژگی های نوری لایه ها ضرایب جذب و گاف نواری آنها محاسبه شدند. با استفاده از طیف های جذب و

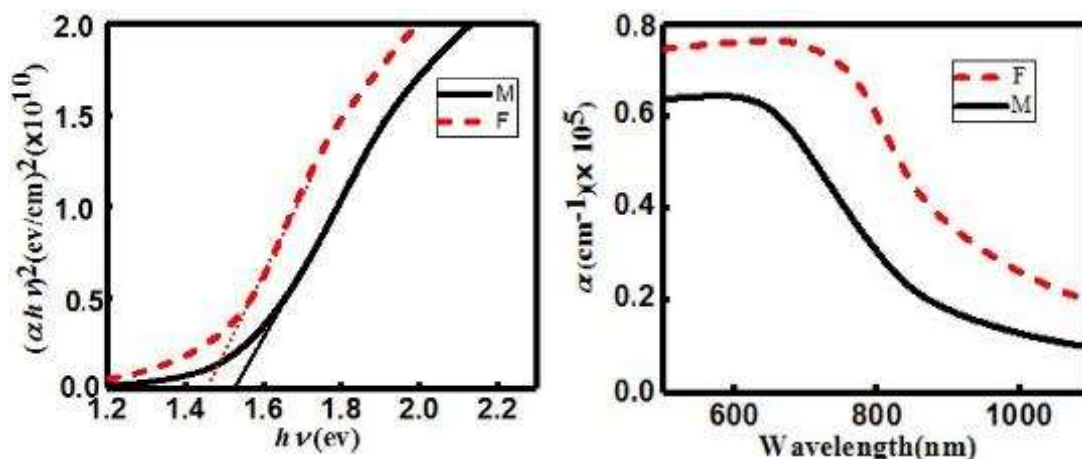
ضخامت‌های لایه‌ها، ضرایب جذب لایه‌ها (α) از رابطه ۲-۱۲ محاسبه شدند. نمودار ضرایب جذب لایه -های F و M در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده‌است. مقادیر ضرایب جذب محاسبه شده برای هر دو لایه در ناحیه مرئی از مرتبه حدود 10^5 cm^{-1} می‌باشد که نشان می‌دهد لایه‌های سنتز شده در این محدوده دارای جذب بالایی هستند. ضریب جذب در ناحیه طول موجی نزدیک گاف نواری لایه‌ها در لایه F نسبت به لایه M به طور محسوسی بزرگتر است.



شکل ۴-۱۲ منحنی‌های عبور لایه‌های M و F.

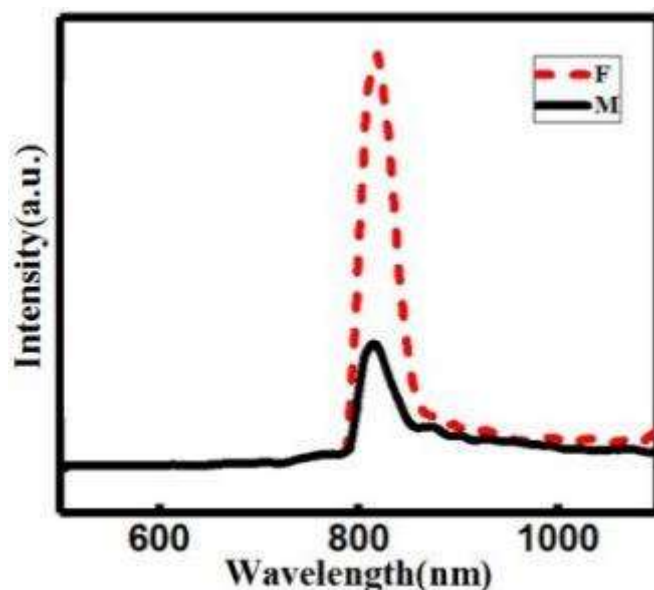
شکل ۴-۱۱ منحنی‌های جذب لایه‌های M و F.

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها (E_g) از رابطه تاوک (رابطه ۲-۱۳) استفاده شد. نمودارهای مربوطه در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده‌است. مقادیر گاف نواری بدست آمده (E_g) برای لایه‌ها در جدول ۲-۴ گزارش شده‌است. مقادیر بدست آمده در محدوده گاف نواری گزارش شده برای لایه‌های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ می‌باشند [۱۱۴-۱۱۳]. لایه M دارای گاف نواری نسبتاً بزرگتری (1.54 eV) در مقایسه با گاف نواری نسبت به لایه F (1.48 eV) می‌باشد. این اختلاف در توافق با مقادیر اندازه بلورک‌های محاسبه شده (جدول ۱) برای این لایه‌ها است. لایه با اندازه متوسط بلورک کوچکتر (M) دارای گاف نواری بزرگتری است که این رفتار ممکن است با اثر محدودیت کوانتومی در توافق باشد. مقادیر گاف نواری و ضرایب جذب بدست آمده نشان می‌دهد که این لایه‌ها برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جاذب بسیار مناسب می‌باشند [۱۱۵].



شکل ۴-۱۳ منحنی های ضریب جذب لایه های M و F
شکل ۴-۱۴ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری لایه های M و F.

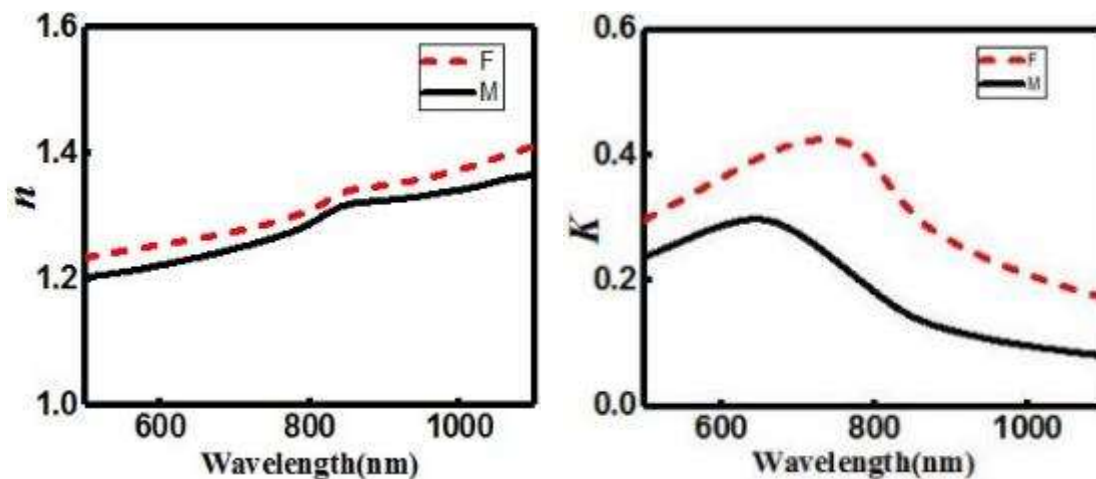
برای بررسی خاصیت نورتابی لایه‌ها، طیف‌های PL آنها در همان ناحیه طول موجی طیف‌های عبور در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده‌است. در طیف‌های PL هر دو لایه یک قله شبه گاوسی در طول موج ۸۱۲ nm برای لایه M و در طول موج ۸۱۸ nm برای لایه F (نزدیک گاف نواری لایه‌های پروسکایتی) مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه F به دلیل جذب بیشتر (شکل‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳) و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره به طور قابل توجهی از شدت قله مشابه در لایه M بیشتر است. موقعیت قله طیف PL لایه F نسبت به موقعیت قله مشابه در لایه M یک جابجایی قرمز را به دلیل کاهش گاف نواری این لایه نشان می‌دهد. دنباله‌های نواری در طول موج‌های بلند (ناحیه کم انرژی) در طیف‌های عبور و جذب و PL لایه‌های M و F، به دلیل حضور نقص‌های بلوری (جدول ۴-۲) دیده می‌شوند.



شکل ۴-۱۵ طیف های PL لایه های M و F.

در ادامه بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها، ضریب خاموشی (K) آنها از رابطه‌ی (۲-۱۴) بدست آمدند. نمودارهای تغییرات ضرایب خاموشی لایه‌های F و M در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده‌است. همانگونه که انتظار می‌رود ضرایب خاموشی لایه‌ها با افزایش طول موج و نزدیک شدن به ناحیه گاف نواری شروع به افزایش می‌کند و در طول موج‌های نزدیک لبه جذب نمونه‌ها (گاف نواری) به بیشینه خود (حدود ۰/۴۱ برای لایه F و ۰/۳ برای لایه M) می‌رسد و پس از آن دوباره کاهش می‌یابد. همچنین به طور کلی مقدار ضریب خاموشی لایه F نسبت به لایه M در همه بازه‌های طول موج اندازه‌گیری شده افزایش یافته‌است که این با نتایج جذب در لایه‌ها (شکل ۴-۱۲) در توافق می‌باشد. در بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها ضرایب شکست آنها از معادله ۲-۱۵ محاسبه شدند. نمودار تغییرات ضرایب شکست بر حسب طول موج در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده‌است. بررسی تغییرات ضرایب شکست لایه‌ها نشان می‌دهد که مقادیر $n(\lambda)$ لایه‌ها با افزایش طول موج در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده افزایش یافته‌اند و تغییرات آنها در محدوده ۱/۴-۱/۲ می‌باشد. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که به طور کلی مقادیر ضریب شکست در بازه طول موجی محاسبه شده برای لایه F بیشتر از لایه M است، که این با توجه به نتایج بدست آمده در بررسی ویژگی‌های ساختاری لایه‌ها (جدول ۴-۲)، می‌تواند به بلورینگی بهتر و در نتیجه پکیدگی بیشتر

این لایه در مقایسه با لایه M مربوط باشد. پراکندگی از مرز دانه‌ها می‌تواند به کوچکتر شدن ضریب شکست منجر شود. ضریب شکست بسته به ضخامت، چگالی لایه، شبکه بلوری و عیوب داخلی تغییر می‌کند [۱۲۳].

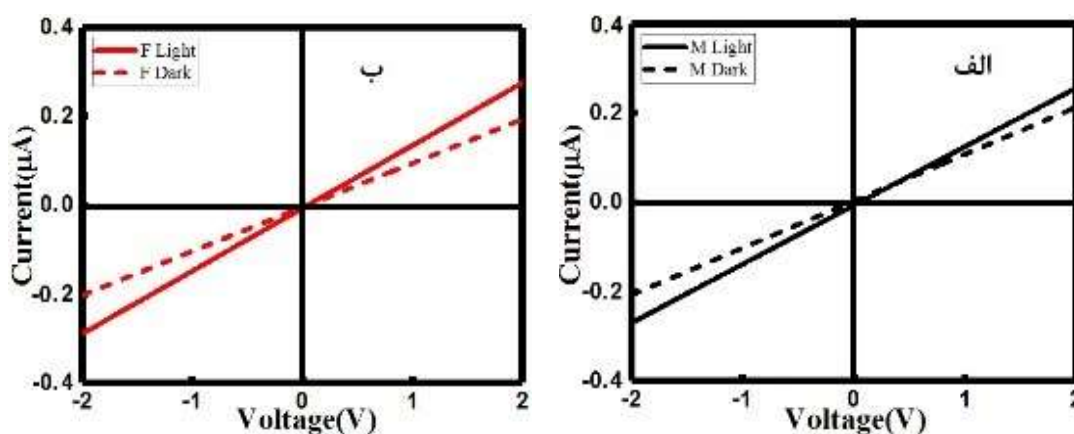


شکل ۴-۱۷ نمودارهای ضرایب شکست لایه های M و F.

شکل ۴-۱۶ نمودارهای ضرایب خاموشی لایه های M و F.

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی لایه‌ها از جمله مواردی است که با استفاده از نتایج آن می‌توان در خصوص نقش ناخالصی‌ها و نقص‌های بلوری روی خواص مورد نظر قضاوت نمود. در لایه‌های پروسکایتی بر پایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ میزان حفره‌های ناشی از Sn^{+4} می‌تواند مقاومت الکتریکی لایه‌ها را تغییر دهد، لذا کنترل غلظت Sn^{+4} در لایه‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است [۱۱۳]. برای بررسی پاسخ‌های نوری لایه‌ها، تغییرات جریان‌های الکتریکی در بازه‌ی $\pm 2 \text{ V}$ در دو حالت تاریکی و روشنایی تحت تابش نور قرمز با شدت 0.14 mW/cm^2 برای آنها اندازه‌گیری شدند که نتایج مربوطه در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده‌است. برای این اندازه‌گیری از لایه‌های مربع شکل با ابعاد $(1.4 \text{ cm} \times 1.4 \text{ cm})$ استفاده شد. این بررسی نشان داد که هر دو لایه در بازه ولتاژهای اندازه‌گیری شده رفتار اهمی از خود نشان می‌دهند. مقادیر مقاومت الکتریکی سطحی (R_{sh}) بدست آمده از این اندازه‌گیری‌ها برای لایه‌های F و M به ترتیب برابر $\text{M}\Omega/\text{sq}$ و $4/8 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ می‌باشند. کاهش مقاومت سطحی لایه F (حدود $1/6$) می‌تواند به اندازه بلورک بزرگتر و در نتیجه کاهش پراکندگی حامل‌های بار از مرزدانه‌ها و چگالی در رفتگی کمتر در این لایه مربوط

باشد که منجر به تحرک حامل‌های بالاتر می‌شود. با استفاده از نمودارهای جریان-ولتاژ حساسیت نوری (S) لایه‌ها با استفاده از رابطه (۲-۱۶) اندازه‌گیری شدند. مقادیر محاسبه شده نشان می‌دهد که حساسیت نوری لایه F برابر ۰/۳۹ و لایه M برابر ۰/۱۹ است. همچنین نسبت I_L/I_D ، که معرف پاسخ نوری است، برای لایه‌های F و M به ترتیب برابر ۱/۳۹ و ۱/۲۰ بدست آمدند. این نتایج نشان می‌دهند که حساسیت و پاسخ نوری لایه‌ها نیز به طور محسوسی با تغییر کاتیون آلی تغییر می‌کند. لایه‌های $FASnCl_2$ دارای حساسیت و پاسخ نوری بالاتری نسبت به لایه‌های $MASnCl_2$ هستند که نشان دهنده توانایی خوب این لایه‌ها در تولید جریان فوتوالکترونی است.



شکل ۴-۱۸ نمودارهای ولتاژ-جریان در شرایط تاریکی و روشنایی لایه‌های (الف: M و ب: F).

برداشت

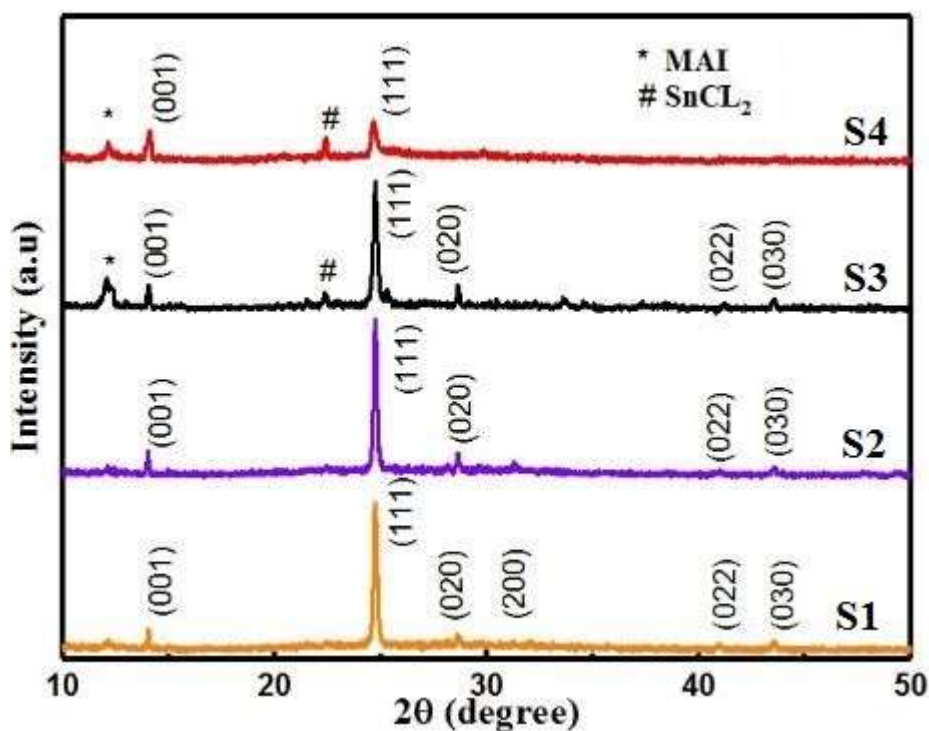
در این قسمت لایه‌های نازک $MASnCl_2$ و $FASnCl_2$ با استفاده از پیش ماده کلرید قلع به روش پوشش دهی چرخشی تک مرحله‌ای بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شدند. سپس خواص ساختاری، ریختاری، الکتریکی و نوری این لایه‌ها اندازه‌گیری، مقایسه و ارزیابی شدند. مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای ساختار پروسکایت چهارگوشی (فاز α) هستند و نمونه $FASnCl_2$ دارای بلورینگی بهتری است. نتایج این بررسی نشان داد که بلورینگی با تغییر کاتیون آلی به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که سطح لایه‌های F و

M شامل قطعات میله مانندی می‌باشند که خود از دانه‌های نسبتاً کروی یکنواختی به ابعاد متوسط ۳۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین با تغییر کاتیون آلی در لایه FASnICl_2 سطح این میلک‌ها برجسته‌تر و تراکم آنها بیشتر است. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های پروسکایتی دارای ضریب جذب بالا (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) در محدوده امواج مرئی هستند و با تغییر کاتیون آلی گاف نواری مستقیم لایه‌ها از مقدار ۱٫۴۸ eV برای لایه FASnICl_2 به مقدار ۱٫۵۴ eV برای لایه MASnICl_2 افزایش می‌یابد. درطیف‌های PL ثبت شده در دمای اتاق برای هر دو لایه پروسکایتی یک قله نسبتاً قوی شبه گاوسی نزدیک گاف نواری آنها مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه F به طور قابل توجهی (حدود سه و نیم برابر) از شدت قله مشابه در لایه M بیشتر است. علت این افزایش قابل توجه می‌تواند به کاهش چگالی مراکز بازترکیب غیر تابشی و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره مربوط باشد. اندازه-گیری منحنی جریان-ولتاژ لایه‌ها نشان داد که آنها دارای رفتار اهمی بوده و تغییر کاتیون آلی از MAI به FAI باعث کاهش اندکی در مقاومت سطحی (۶٪) لایه پروسکایتی می‌شود. حساسیت نوری و پاسخ نوری لایه‌ها نیز با تغییر کاتیون آلی تغییر می‌کند، به گونه‌ای که این مقادیر در لایه FASnICl_2 از نمونه MASnICl_2 بیشتر است. به طور کلی نتایج این کار نشان دادند که نوع کاتیون مورد استفاده در تهیه محلول انباشت (MA یا FA) می‌تواند به طور محسوسی خواص ساختاری، الکتریکی و نوری لایه‌های پروسکایتی کلردار را تغییر دهد. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که لایه‌های نازک FASnICl_2 سنتز شده به روش چرخشی تک مرحله‌ای به طور نسبی خواص ساختاری و نوری بهتری از خود نشان می‌دهند. بررسی خواص نوری لایه‌های نازک MA(FA)SnICl_2 سنتز شده در این کار نشان می‌دهد که به طور کلی این لایه‌ها می‌توانند گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باشند. اگرچه مقایسه خواص فیزیکی این لایه‌ها نشان داد که لایه‌های نازک FASnICl_2 گزینه مناسب تری برای اینکار هستند.

۴-۲-۳ بررسی لایه $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ با اثر افزودنی هیدرویدیک اسید (HI)

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری لایه‌های سنتز شده، طرح‌های XRD آنها ثبت شدند. طرح‌های پراش لایه‌های سنتز شده در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده‌است. در طرح‌های پراش لایه‌ها، قله‌های پراش صفحات (۰۰۱)، (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۰۲۲) و (۰۳۰) تاییدکننده تشکیل ساختار چهارگوشی (فاز α) پروسکایتی است [۱۱۶، ۱۱۲].

در شکل ۴-۱۹ قله‌های علامت‌گذاری شده با علامت "*" نشانگر حضور ترکیب MAI و علامت "#" نشانگر ترکیب SnCl_2 در ساختار لایه‌های S3 و S4 می‌باشند که می‌تواند نشان دهنده تجزیه لایه به پیش ماده‌های اولیه به دلیل افزایش درصد آب در افزودنی HI (57% in water) در این لایه‌ها باشد [۱۱۶]. در لایه‌های پروسکایتی به نظر می‌رسد یون‌های کلر تنها باعث جابه جایی کم قله‌های پراش از قله‌های پراش مربوط به ترکیب MASnI_3 باشد. با توجه به تناسب عنصری ۱:۳ (کلرید قلع و متیل آمونیوم یدید)، استفاده از پیش ماده کلرید قلع کمبود ید را جبران کرده‌است. با استفاده از روابط ۲-۲ و ۴-۲ و ۵-۲ اندازه متوسط بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش شبکه بلوری (ϵ) در لایه‌های سنتز شده تخمین زده شدند. برای محاسبه پارامترهای شبکه از دسته صفحات مربوط به قله‌ی پراش (۱۱۱) استفاده شد. مقادیر بدست آمده برای این پارامترها در جدول ۴-۴ گزارش شده‌است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها در لایه S2 به طور محسوسی بیشتر از لایه‌های دیگر است که می‌تواند به دلیل مقادیر کرنش کوچکتر (در رفتگی‌های کمتر) در شبکه بلوری این لایه باشد. به طور کلی ثابت‌های شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده برای ساختارهای پروسکایتی مشابه این ترکیب در توافق خوبی است [۱۱۶].



شکل ۴-۱۹ طرح های XRD لایه های سنتز شده با درصدهای مختلف HI.

جدول ۴-۴. پارامترهای ساختاری و مقادیر گاف انرژی لایه های نازک $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

نمونه	گاف نواری (eV)	اندازه بلورک (nm)	پارامترهای شبکه (Å)		حجم سلول واحد (Å ³)	$\delta (\times 10^{-3})$ (nm) ⁻²	$\epsilon (\times 10^{-3})$	ضخامت (nm)
			a = b	c				
S1	۱/۵۸	۴۳/۸	۶/۱۷	۶/۳۱	۲۴۰/۲۱۴	۵/۲۱	۰/۰۷۹	۳۸۳
S2	۱/۵۰	۴۷/۳	۶/۱۹	۶/۳۰	۲۴۱/۳۹۱	۴/۴۶	۰/۰۷۲	۴۱۲
S3	۱/۸۰	۳۷/۵	۶/۱۸	۶/۳۰	۲۴۰/۶۱۲	۷/۱۱	۰/۰۹۲	۲۷۴
S4	۱/۹۰	۳۲/۴	۶/۲۰	۶/۲۹	۲۴۱/۷۸۰	۹/۵۲	۰/۱۰۶	۲۴۹

برای بررسی تناسب عنصری لایه ها طیف های EDS لایه ها اندازه گیری شدند، که نتایج آن در شکل

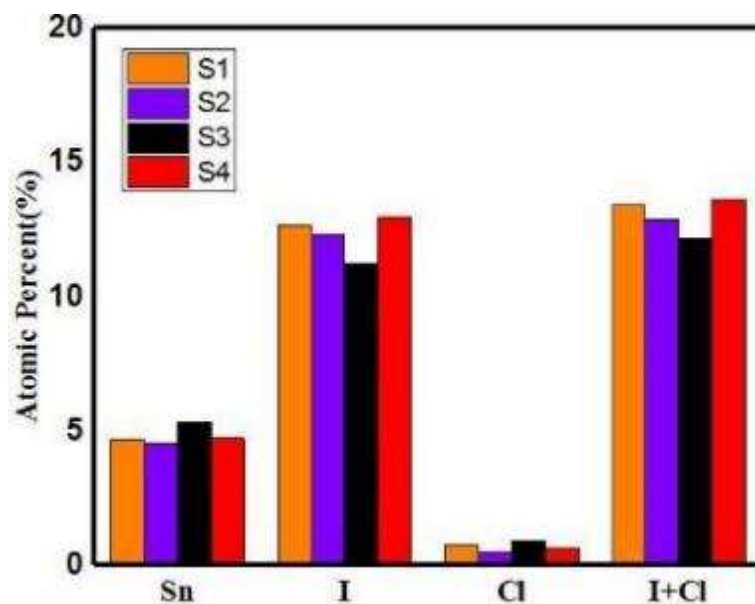
۴-۲۰ نشان داده شده است. با توجه به درصد اتمی گزارش شده در طیف EDS لایه ها، اثر جزئی Cl

در ترکیب وجود دارد [۱۱۳].

در این حالت، احتمالاً یک واکنش شیمیایی در محلول طبق معادله (۴-۲) رخ داده است:

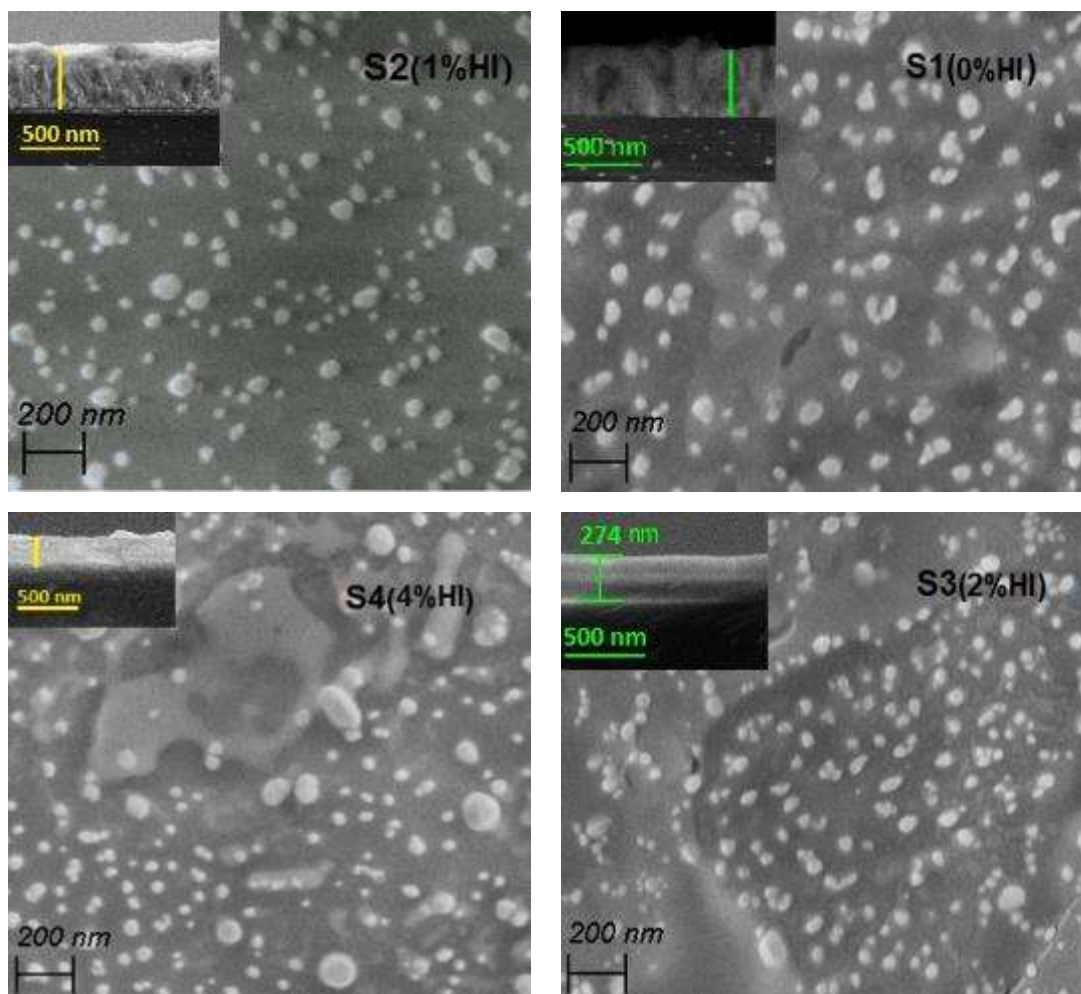


(۲-۴)



شکل ۴-۲۰ طیف های EDS لایه های S1، S2، S3 و S4.

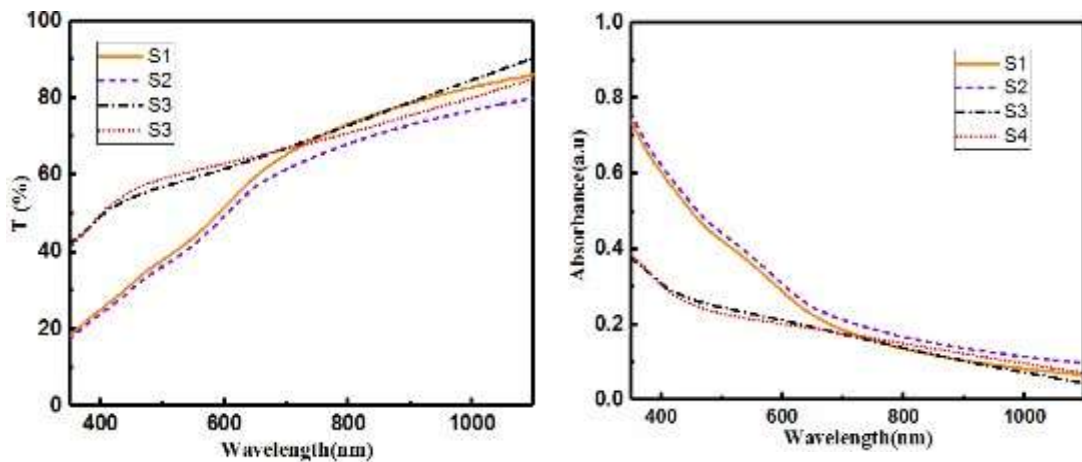
برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری و مشاهده ریکتار لایه‌ها تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج آنها در مقیاس ۲۰۰nm برای هر چهار لایه در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده‌است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که سطح لایه‌ها شامل بلورهای کروی شکل می‌باشند. در لایه S1 سطح لایه دارای حفره و غیر یکنواخت می‌باشد. در لایه S2 در سطح لایه حفره مشاهده نمی‌شود و سطح لایه بدون ترک و یکنواخت می‌باشد و بلورهای کروی شکل با قطر تقریباً یکسان در این لایه تشکیل شده‌است. در لایه S3 در سطح لایه حفره‌ها همراه با ترک‌هایی مشاهده می‌شود. لایه S4 به نظر می‌رسد به دلیل درصد آب موجود در HI موجب تخریب لایه و غیر یکنواختی آن شده‌است [۱۱۳]. این کاهش در پوشش سطح با کاهش تدریجی جذب نوری لایه نازک وابسته است که در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده‌است، که نشان می‌دهد که کاهش توانایی جذب نور در کاهش کارایی دستگاه نقش دارد. همچنین با استفاده از تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها در ضمیمه شکل‌های ۴-۲۱ ضخامت لایه‌ها محاسبه شده‌است و نتایج در جدول ۴-۴ بیان شده‌است.



شکل ۴-۲۱ تصاویر FESEM از سطح لایه ها. تصاویر ضمیمه در شکل، برش مقطع عرضی را با مقیاس ۵۰۰ nm نشان می دهد.

برای بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها طیف‌های عبور و جذب آنها در بازه طول موجی ۵۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند. که نتایج آنها در شکل‌های ۴-۲۲ آمده‌است. طیف جذب نمونه‌ها نشان می‌دهد که مقدار جذب برای تمام لایه‌ها با افزایش طول موج از مقدار بیشینه به مقدار کمینه می‌رسد. این روند به طور بالعکس برای طیف عبور برقرار است. در بین این نمونه‌ها، نمونه S2 با ۱۷٪ HI دارای بیشترین میزان جذب و کمترین مقدار عبور (شکل ۴-۲۲) می‌باشد. میزان عبور برای لایه S3 در ناحیه فروسرخ (طول موج‌های حدود ۱۱۰۰ nm) به بیشترین مقدار خود (حدود ۹۰٪) می‌رسد در حالی که این میزان برای لایه S2 حدود ۷۰٪ است. در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) میزان عبور کاهش می‌یابد و به مقدار

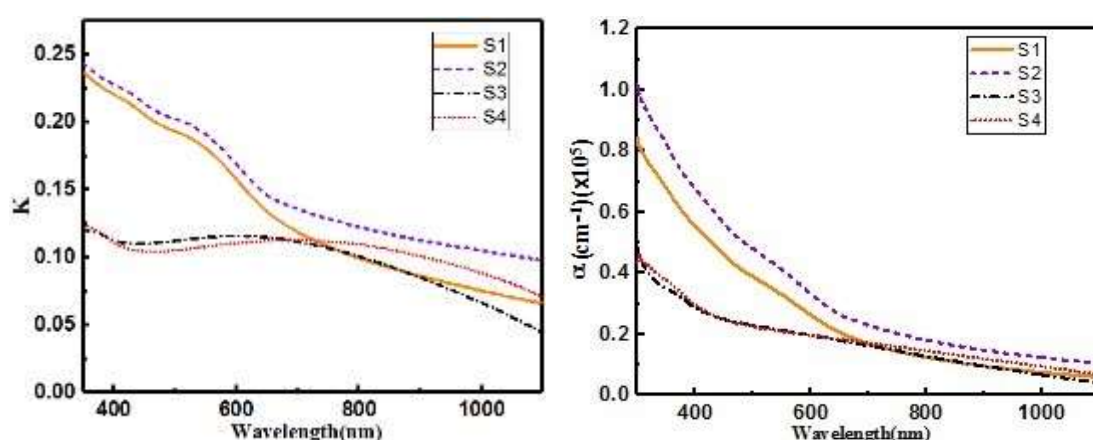
۴۰٪ برای لایه S3 و S4 و ۱۹٪ برای لایه S1 و S2 می‌رسد که این کاهش میزان عبور ممکن است به دلیل کاهش ضخامت در لایه S3 و S4 باشد.



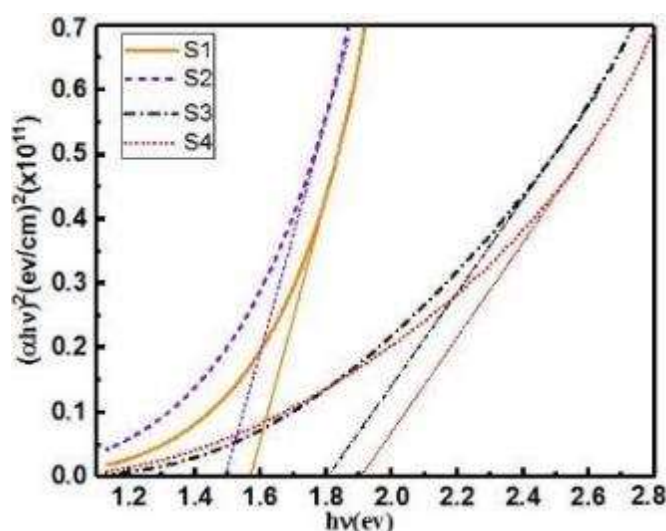
شکل ۴-۲۲ منحنی های جذب و عبور لایه های S1, S2, S3 و S4.

در ادامه بررسی ویژگی های نوری لایه ها ضرایب جذب و خاموشی آنها محاسبه شدند. با استفاده از طیف های جذب و ضخامت لایه ها، ضرایب جذب لایه ها (α) از رابطه ۲-۱۲ و ضرایب خاموشی از رابطه (۲-۱۴) محاسبه شدند. نمودار ضرایب جذب و خاموشی لایه ها در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است. مقادیر ضرایب جذب محاسبه شده برای هر چهار لایه در ناحیه مرئی از مرتبه حدود 10^5 cm^{-1} می باشد. ضریب جذب در تمامی ناحیه طول موجی در لایه S2 نسبت به لایه های دیگر به طور محسوسی بزرگتر است. دنباله های نواری در طول موج های بلند (ناحیه کم انرژی) در طیف های جذب به دلیل حضور نقص های بلوری دیده می شوند. لایه های S3 و S4 (با مقدار ۲ و ۴٪ افزودنی HI) از جذب بسیار پایینی برخوردار می باشند. هر چه جذب لایه در ناحیه مرئی بیشتر باشد بدان معنی است که انرژی فوتون های فرودی در این ناحیه برابر یا بیشتر از گاف نواری است که باعث جذب فوتون های نوری بیشتری در این محدوده می باشد و باعث برانگیختگی بیشتر الکترون ها و ایجاد حامل های بیشتر در سلول های خورشیدی می گردد. برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه ها (E_g) از رابطه تاوک (۱۳-۲) استفاده شد. نمودارهای مربوطه در شکل ۴-۲۴ نشان داده شده است. مقادیر گاف های نواری بدست آمده (E_g) برای لایه ها در جدول ۴-۳ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده در محدوده گاف های نواری گزارش شده برای لایه های

پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ می‌باشند [۱۱۳-۱۱۴]. لایه S2 دارای گاف نواری نسبتاً کوچکتری (۱/۵ eV) در مقایسه با گاف نواری لایه‌های دیگر می‌باشد. این اختلاف در توافق با مقادیر اندازه متوسط بلورک‌ها (جدول ۳-۴) برای این لایه‌ها است. لایه با اندازه بلورک کوچکتر (S4) احتمالاً به دلیل اثر محدودیت کوانتومی دارای گاف نواری بزرگتری است. مقادیر گاف نواری و ضرایب جذب بدست آمده برای لایه S2 نشان می‌دهد که این لایه برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جاذب، کاندیدای مناسبی می‌باشد [۱۱۵].



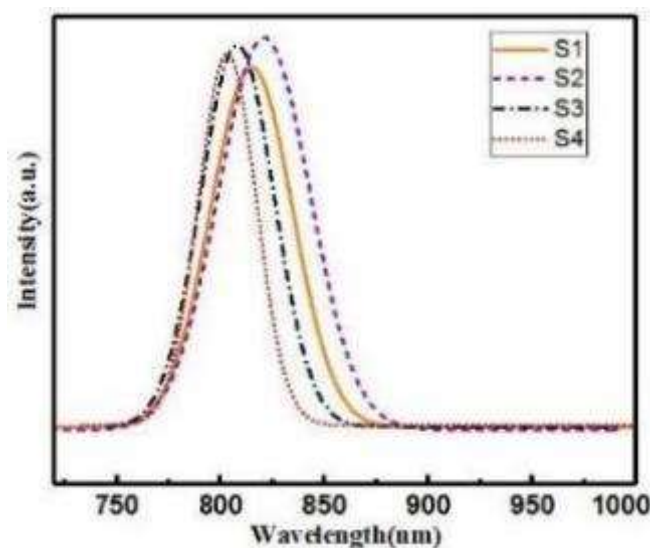
شکل ۲۳-۴ منحنی‌های ضریب جذب و خاموشی لایه‌های S1، S2، S3 و S4.



شکل ۲۴-۴ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌های S1، S2، S3 و S4.

برای بررسی خاصیت نورتابی لایه‌ها، طیف‌های PL آنها در همان ناحیه طول موجی طیف‌های عبور در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند که نتایج آنها در شکل ۲۵-۴ نشان داده شده است. درطیف‌های PL هر

چهار لایه یک قله شبه گاوسی در طول موج تقریباً ۸۱۲ nm برای لایه‌ها (نزدیک گاف نواری لایه‌های پروسکایتی) مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه S2 به دلیل جذب بیشتر (شکل ۴-۲۲) و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره، از شدت قله مشابه در سه لایه دیگر اندکی بیشتر است. موقعیت قله طیف PL لایه S2 نسبت به موقعیت قله مشابه در لایه S1 یک جابجایی قرمز به دلیل کاهش گاف نواری این لایه نشان می‌دهد. در دو لایه S3 و S4 یک جابه جایی آبی نسبت به لایه S1 مشاهده می‌شود که با افزایش گاف نواری در این دو لایه منطبق است.



شکل ۴-۲۵ طیف های PL لایه ها.

برداشت

در این کار لایه‌های نازک $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ با استفاده از پیش ماده کلرید قلع و با درصدهای مختلف HI به عنوان افزودنی به روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای تهیه شدند. سپس خواص ساختاری، ریختاری، نوری و فوتولومینسانس این لایه‌ها اندازه‌گیری، مقایسه و ارزیابی شدند. مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای ساختار پروسکایت چهارگوشی (فاز α) هستند و نمونه S2 دارای بلورینگی بهتری است. نتایج این بررسی نشان داد که بلورینگی با تغییر میزان افزودنی HI به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که سطح لایه‌ها شامل بلورهای کروی شکلی می‌باشند. با افزودن ۱٪ HI در لایه $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ سطح این لایه یکنواخت‌تر و

بدون حفره شده است. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد که لایه پروسکایتی S2 دارای ضریب جذب بالا (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) هستند و با افزودن HI گاف نواری مستقیم لایه‌ها از مقدار 1.6 eV برای لایه S1 به مقدار 1.5 eV برای لایه S2 کاهش می‌یابد و سپس با افزایش غلظت HI به 2% و 4% مقدار گاف نواری برای لایه S3 و S4 به ترتیب به 1.85 eV و 1.89 eV افزایش می‌یابد. درطیف‌های PL ثبت شده برای هر ۴ لایه پروسکایتی، یک قله نسبتاً قوی شبه گاوسی نزدیک گاف نواری آنها مشاهده شد که شدت این قله در لایه S2 از شدت قله مشابه در سه لایه دیگر بیشتر بود. علت این افزایش قابل توجه می‌تواند به کاهش چگالی مراکز بازترکیب غیر تابشی و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره مربوط باشد. به طور کلی نتایج این کار نشان دادند که افزودنی HI در تهیه محلول انباشت می‌تواند به طور محسوسی خواص ساختاری، نوری و فوتولومینسانس لایه‌های پروسکایتی کلردار را تغییر دهد. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که لایه S2 (با افزودنی HI به میزان 1%) سنتز شده به روش چرخشی تک مرحله‌ای به طور نسبی خواص ساختاری و نوری بهتری از خود نشان می‌دهند. بررسی خواص نوری لایه‌های نازک سنتز شده در این کار نشان می‌دهد که به طور کلی لایه S2 می‌تواند گزینه مناسب تری برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باشند.

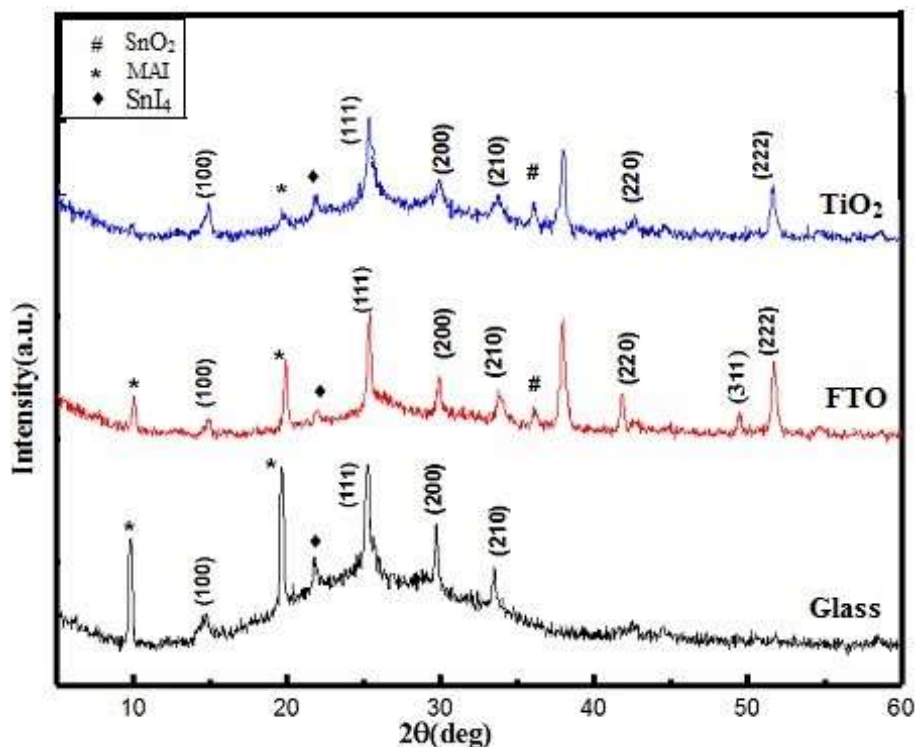
۳-۴ بررسی اثر روش تبخیر گرمایی

۱-۳-۴ بررسی اثر زیرلایه بر نمونه‌های رشد یافته به روش تبخیر گرمایی

در نمونه‌های مورد بحث در فصل سوم از روش تبخیر گرمایی استفاده شد. روش تهیه این نمونه‌ها در بخش ۱-۳-۳ توضیح داده شده است. در این بخش اثر نوع زیر لایه را بر خواص لایه نازک MASnI_3 تهیه شده به روش تبخیر گرمایی بررسی می‌کنیم. نمونه‌ها با نام زیرلایه‌ها به ترتیب با FTO، Glass و TiO_2 معرفی شده‌اند. برای بررسی خواص ساختاری لایه‌های سنتز شده طرح‌های پراش پرتوی X آنها ثبت شدند. طرح‌های پراش لایه‌های سنتز شده در شکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. وجود قله‌های پراش از صفحات (100) ، (111) ، (200) ، (221) ، (311) و (222) تایید کننده ساختار چهارگوشی (فاز

(α) پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ می‌باشد [۱۰۴-۱۰۵]. طیف‌های مربوط به نمونه‌های با زیرلایه‌های TiO_2 و FTO بلورینگی بیشتر لایه پروسکایت را نشان می‌دهد. در شکل ۴-۲۶ قله‌های علامتگذاری شده با علامت * نشانگر حضور ترکیب متیل آمونیوم یدید در ساختار می‌باشند. حضور این قله‌ها نشان دهنده این واقعیت است که همه متیل آمونیوم یدید به کار رفته در ساختار پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ حضور ندارد و یکی از دلایل آن می‌تواند مربوط به ابعاد بلورک‌های قلع یدید باشد که نفوذ متیل آمونیوم یدید در آن را دشوار می‌سازد [۱۱۱]. همچنین قله‌های علامتگذاری شده با علامت # نشانگر حضور ترکیب دی اکسید قلع ناشی از زیرلایه FTO به کار رفته می‌باشد چنانکه این قله‌ها در نمونه با زیر لایه شیشه مشاهده نمی‌شوند. قله‌های علامتگذاری شده با ♦ نشانگر حضور ترکیب قلع یدید (IV) می‌باشند. که بیانگر تغییر ترکیب پیش ماده قلع یدید با اکسیژن و تشکیل دی اکسید قلع و قلع یدید (IV) می‌باشد [۱۱۷]. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۳) و با رسم منحنی $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ و برازش قسمت خطی منحنی به دست آمده، اندازه متوسط بلورک‌ها (D) و کرنش میکروسکوپی (ϵ) لایه‌های سنتز شده محاسبه شدند. نمودارهای ویلیامسون-هال مربوطه در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. برای رسم این نمودارها از سه قله پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۱) و (۲۰۰) استفاده شد. مقادیر بدست آمده برای اندازه متوسط بلورک‌ها و نیز کرنش میکروسکوپی شبکه در جدول ۴-۵ گزارش شده است. اندازه متوسط بلورک‌ها در لایه انباشت شده روی زیرلایه‌های FTO و TiO_2 از لایه شیشه‌ای بیشتر است که این نتیجه با تغییرات کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده در توافق است. کاهش در کرنش شبکه بلوری را می‌توان به عواملی نظیر کاهش نقص‌های بلوری نظیر دررفتگی‌ها و مرز دانه‌ها نسبت داد. کرنش میکروسکوپی در لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده روی زیر لایه شیشه‌ای از دو لایه دیگر بیشتر است. ضمناً کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده از منحنی‌های ویلیامسون-هال برای هر سه نمونه منفی است، که بیانگر تراکمی بودن نوع کرنش‌های ایجاد شده در لایه‌ها می‌باشد. ثابت‌های شبکه بلوری (a,b,c) سیستم چهارگوشی لایه‌ها با استفاده از رابطه (۲-۱) و رابطه (۲-۶) محاسبه شدند. برای محاسبه پارامترهای شبکه از دسته صفحات مربوط به قله‌های پراش (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۱)

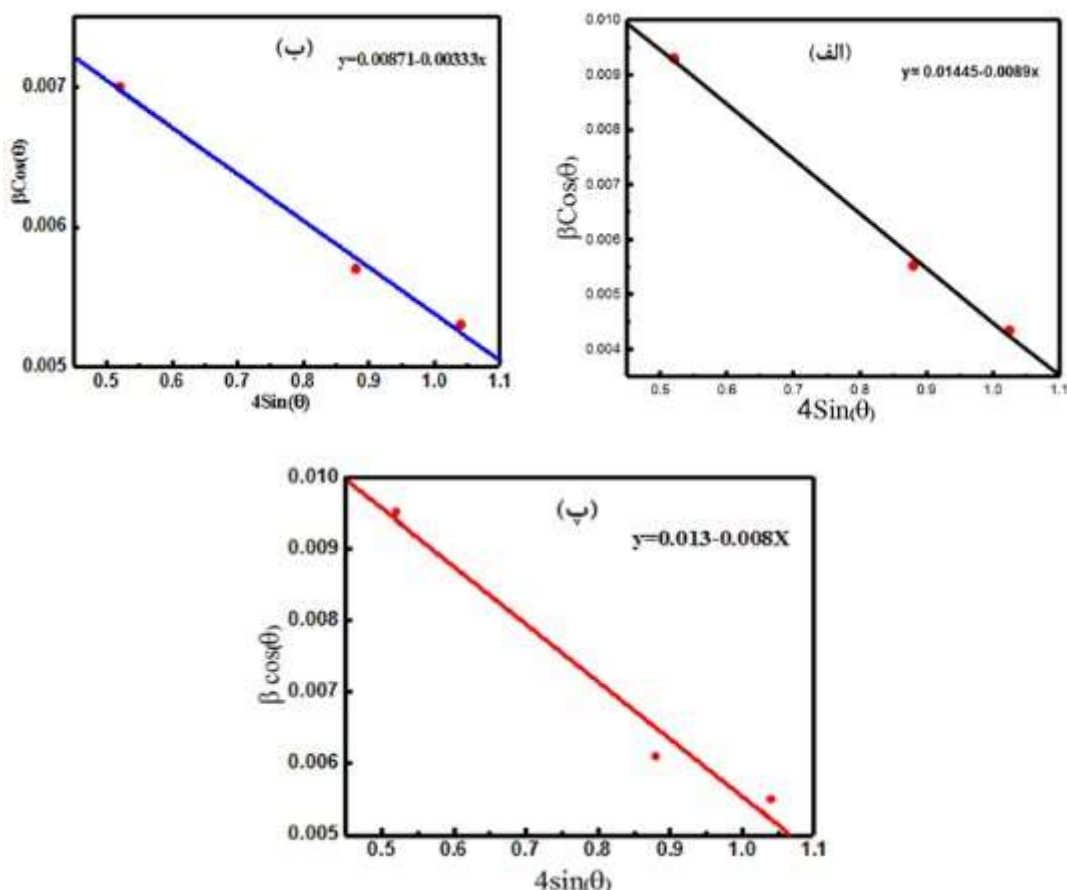
استفاده شد. در جدول ۴-۵ پارامترهای ساختاری بدست آمده از آنالیز XRD نمونه‌ها گزارش شده‌است. ثابت‌های شبکه $b=a$ لایه‌ها یکسان و ثابت c آنها با تغییر زیرلایه قدری تغییر کرده‌است به گونه ای که کمترین/ بیشترین مقدار c متعلق به لایه پروسکایتی FTO/Glass می باشد. به طور کلی در لایه با کرنش شبکه بلوری کمتر (لایه پروسکایتی FTO) اندازه c بیشتر است. ثابت‌های شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده برای ساختارهای پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ در توافق خوبی است [۱۰۴].



شکل ۴-۲۶ طیف های پراش پرتو X لایه های MASnI_3 بر روی زیرلایه های TiO_2 , FTO و Glass.

جدول ۴-۵. گاف انرژی و پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده روی زیرلایه های مختلف.

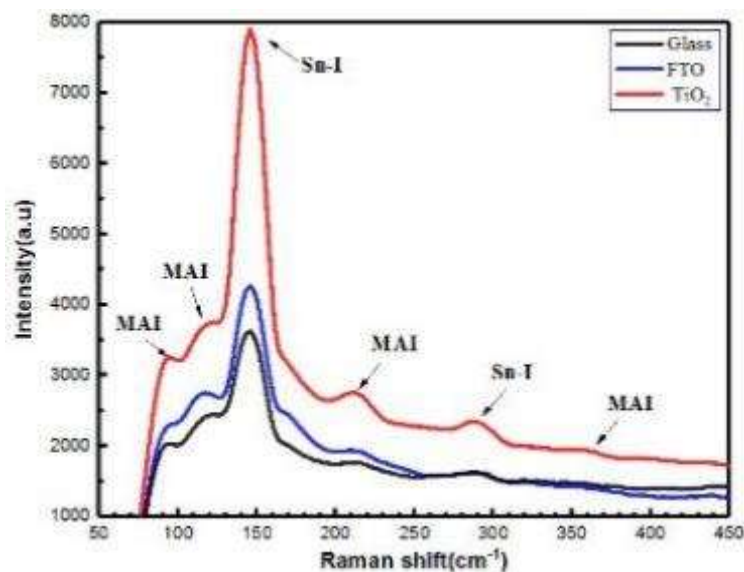
زیرلایه	$E_g(\text{eV})$	کرنش $\epsilon \times 10^{-3}$	اندازه بلورک (nm)	پارامترهای شبکه (nm)	
				a = b	C
Glass	۱/۴۴	-۸/۹	۹/۵۰	۶/۲۲	۵/۶۱
FTO	۱/۲۳	-۳/۳	۱۵/۹۰	۶/۲۲	۵/۹۰
TiO_2	۱/۵۳	-۸/۰	۱۰/۶۰	۶/۲۲	۵/۷۲



شکل ۴-۲۷ نمودارهای ویلیامسون هال نمونه های الف (Glass ب) FTO پ) TiO_2 .

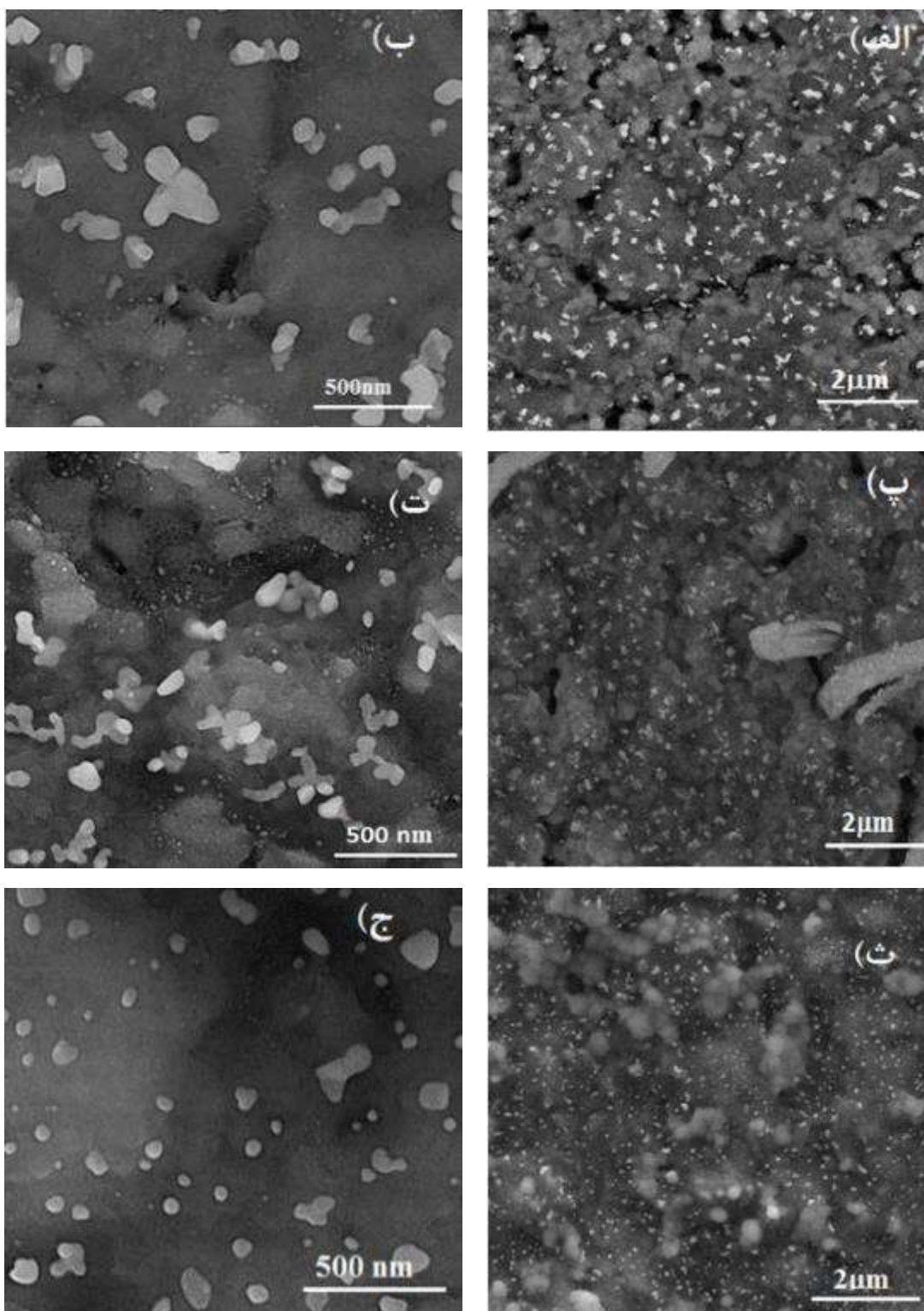
برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری لایه‌ها طیف‌های رامان آنها اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. در طیف‌های رامان لایه‌ها یک قله با شدت زیاد در موقعیت cm^{-1} ۱۴۵ به همراه قله ضعیف‌تر در موقعیت cm^{-1} ۲۸۵ مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به پیوندهای خمشی و کششی Sn-I در ساختار بلوری پروسکایت است [۱۱۸].

در نمونه‌های انباشت شده روی زیر لایه‌های شیشه و FTO این قله‌ها ضعیف‌تر و پهن‌تر شده‌اند. قله‌هایی در موقعیت cm^{-1} ۹۴ و ۲۱۰ و ۱۱۵ می‌توانند مربوط به مدهای ارتعاشی کاتد متیل آمونیوم و قله در طول موج cm^{-1} ۳۶۰ مربوط به مدهای چرخشی کاتد متیل آمونیوم (CH_3NH_3^+) مرتبط باشند بر اساس تجزیه و تحلیل طیف‌های رامان، لایه‌های آماده شده دارای ساختار چهارگوشی با بلورینگی بالا است که با نتایج XRD سازگار است [۱۱۹].



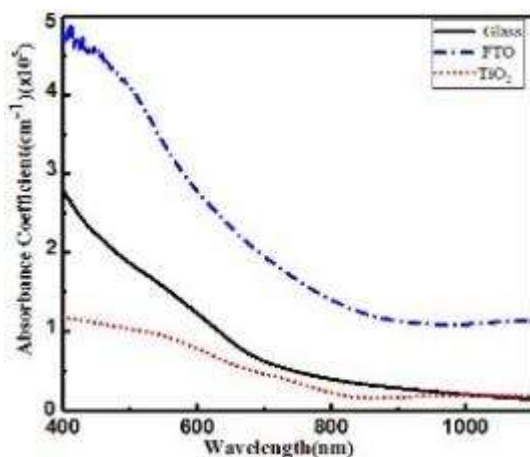
شکل ۴-۲۸ طیف های رامان لایه های پروسکایت MASnI_3 سنتز شده.

برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری و ریخت شناسی لایه‌ها تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج آنها در دو مقیاس $2\mu\text{m}$ و 500nm در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده‌است. مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد با تغییر زیرلایه، نحوه پوشش دهی زیرلایه‌ها توسط لایه‌های پروسکایتی تغییر محسوسی کرده‌است. لایه Glass نسبت به دو لایه دیگر متراکم‌تر و دارای تخلخل کمتری است و نوع دانه‌بندی نیز با دانه بندی دو نمونه دیگر متفاوت است. اندازه متوسط دانه‌ها در این لایه حدود 90nm می‌باشد. بررسی تصاویر FESEM نشان می‌دهد که اگر چه در هر دو لایه پروسکایتی FTO و TiO_2 ترک خوردگی وجود دارد لیکن در نمونه FTO دانه‌ها ریزتر و خلل و فرج و همچنین ترک خوردگی در سطح نسبت به نمونه TiO_2 کمتر است.

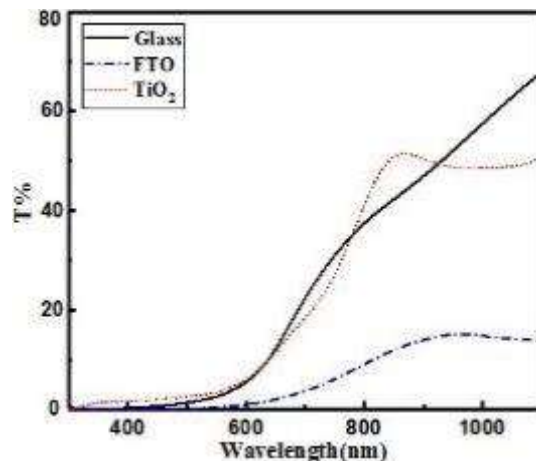


شکل ۴-۲۹ تصویر FESEM ثبت شده از لایه های جاذب پروسکایتی الف و ب) لایه TiO_2 ، پ و ت) لایه FTO، ث و ج) لایه Glass.

برای بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها طیف‌های عبور و بازتاب آنها در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند که منحنی عبور نمونه‌ها در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده است. میزان عبور برای لایه FTO در نواحی با طول موج کمتر از ۶۰۰ nm و برای لایه Glass و TiO_2 مزومتخلخل در کمتر از ۵۰۰ nm هیچ عبوری نداشته و به همین خاطر لایه‌ها در ناحیه نور مرئی به رنگ تیره دیده می‌شوند و میزان عبور برای لایه FTO در ناحیه فروسرخ به بیشترین مقدار خود حدود ۱۷٪ می‌رسد که نسبت به دو لایه دیگر کمتر می‌باشد. میزان عبور برای لایه با زیرلایه شیشه به حدود ۷۰ درصد و لایه TiO_2 حدود ۵۰ درصد می‌رسد. با استفاده از طیف‌های عبور و جذب ثبت شده و ضخامت‌های محاسبه شده برای لایه‌ها، ضریب جذب لایه‌ها (α) از رابطه ۲-۱۲ بدست آمدند (شکل ۴-۳۱). مقادیر ضریب جذب بدست آمده از مرتبه 10^5 cm^{-1} می‌باشند که نشان می‌دهد لایه‌های سنتز شده برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی مناسب هستند. بیشترین ضریب جذب متعلق به لایه انباشت شده روی زیر لایه FTO و در نواحی طول موج نور مرئی و قرمز اتفاق می‌افتد و کمترین مقدار متعلق به لایه انباشته شده بر روی زیرلایه TiO_2 می‌باشد. لبه جذب برای سه لایه در طول موج نزدیک به ۹۰۰ nm رخ داده است و میزان جذب در طول موج‌های کوتاه‌تر بیشترین مقدار خود را دارا می‌باشد. همچنین در محدوده بین طول موج ۹۰۰ nm تا ۱۱۰۰ nm میزان جذب نمونه‌های با زیرلایه شیشه و TiO_2 مزو متخلخل با هم برابر بوده و در طول موج‌های پایین‌تر از آن (محدوده‌ی نور مرئی) نمونه با زیرلایه شیشه دارای جذب بیشتری نسبت به نمونه TiO_2 مزومتخلخل می‌باشد. طبق رابطه ۲-۱۲ ضریب جذب با ضخامت لایه نسبت عکس دارد. افزایش ضریب جذب لایه انباشت شده روی زیرلایه FTO را می‌توان به ضخامت کمتر این لایه و همچنین درصد عبور کم این لایه نسبت داد. در لایه با زیرلایه TiO_2 ضخامت بیشتر این لایه و همچنین بازتاب بیشتر به دلیل افزایش یکنواختی سطح لایه، می‌تواند سبب کاهش ضریب جذب باشد.



شکل ۳۱-۴ منحنی های ضریب جذب نمونه های پروسکایتی MASnI_3 .



شکل ۳۰-۴ نمودارهای عبور نمونه های پروسکایتی MASnI_3 سنتز شده.

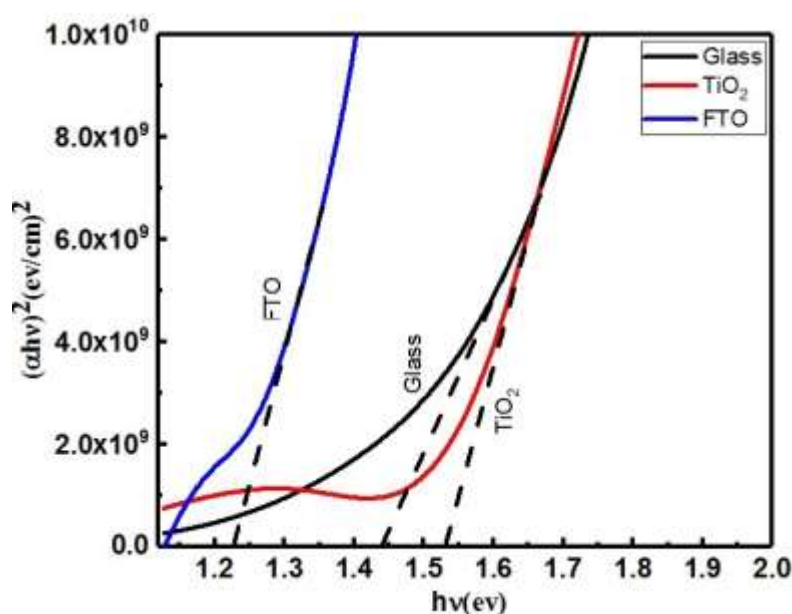
ضخامت لایه ها نیز با استفاده از نرم افزار پوما^۱ تخمین زده شد. این نرم افزار بر مبنای یک روش بهینه سازی نقطه ای برای حداقل برآزش مربعی طیف های عبور تجربی با طیف هایی که از طریق محاسبه $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ بدست می آیند توسط چامبولیرون^۲ و همکارانش در دانشگاه کمپیناس برزیل طراحی شده است [۱۲۰]. ضخامت تخمین زده شده لایه ها برای لایه های با زیرلایه TiO_2 ، زیرلایه FTO و زیرلایه شیشه به ترتیب ۲۴۰ nm، ۱۷۰ nm، ۲۱۵ nm هستند.

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه ها از رابطه تاوک (رابطه ۲-۱۳) استفاده شد (شکل ۴-۳۲). مقادیر گاف نواری بدست آمده (E_g) برای لایه ها در جدول ۴-۴ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده در توافق نزدیک با گزارش های موجود برای لایه های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ می باشند مقدار ۱/۲۵ eV - ۱/۳ eV گزارش شده است [۱۲۱]. لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ انباشت شده روی زیرلایه FTO دارای گاف نواری کوچکتری (۱/۲۳ eV) نسبت به دولایه دیگر است (حدود ۱۸٪ کاهش). گاف های نواری لایه های انباشت شده روی زیرلایه های شیشه ای و TiO_2 مزومتخلخل تقریباً یکسان (۱/۵ eV) هستند که با توجه به محدوده ی مطلوب برای سلول خورشیدی (۱/۴ eV) [۱۰۸ و ۱۱۵]، در این گزارش گاف نواری مطلوب - تری برای لایه های سنتز شده نسبت به نمونه های سنتز شده به روش پوشش دهی چرخشی بدست

¹ PUMA

² Chambouleyron et al

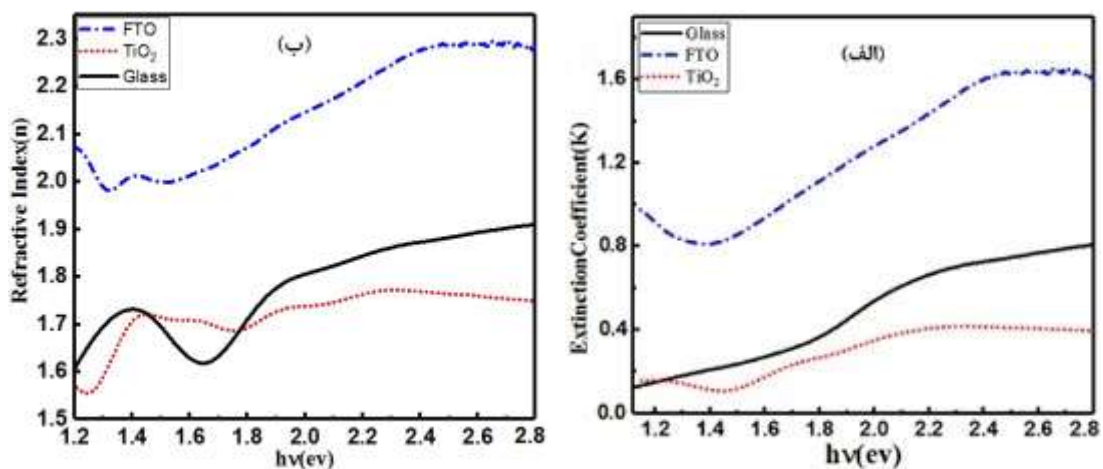
آوردیم. علت این تغییرات می‌تواند به ضریب جذب کمتر این لایه‌ها و کاهش اندازه بلورک‌ها و همچنین وقوع پدیده محدودیت کوانتومی نسبت داد. تغییرات گاف نواری لایه‌ها با تغییرات ثابت شبکه بلوری C آنها در توافق است. لایه با ثابت شبکه کوچکتر (لایه انباشت شده روی زیرلایه TiO_2 مزومتخلخل) گاف نواری بزرگتری دارد. بنابراین تغییرات گاف نواری لایه‌ها با تغییرات کرنش شبکه بلوری آنها همبسته است. یون‌های متیل‌آمونیم موجود در فاز متیل‌آمونیم دید می‌تواند باعث ایجاد نواقص بلوری و ایجاد دنباله نواری شوند که به صورت دنباله نواری در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و در طیف جذب مشاهده می‌شوند که قابل تفکیک از اثرات مربوط به ساختار پروسکایت هستند. این ناخالصی‌ها MAI و SnI_2 در کارهای دیگران نیز گزارش شده‌اند [۱۱۱].



شکل ۴-۳۲ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها پروسکایتی MASnI_3 سنتز شده.

با توجه به تصاویر FESEM در نمونه با زیرلایه TiO_2 یکنواختی سطح افزایش می‌یابد که منجر به بازتاب بیشتر سطح در این نمونه و در نتیجه باعث کاهش جذب می‌گردد. از جهتی افزایش اندازه بلورک باعث کاهش مرزدهانه‌ها و کاهش بازترکیب حامل‌ها و افزایش حامل‌های بار در لایه پروسکایت می‌شود. در این کار ضریب خاموشی لایه‌ها از رابطه‌ی (۴-۱۴) و ضریب شکست آنها از رابطه‌ی (۴-۱۵) (شکل ۴-۳۳)

بدست آمدند. همانگونه که انتظار می‌رود ضریب خاموشی همه لایه‌ها با افزایش انرژی که میزان جذب افزایش می‌یابد افزایش یافته‌اند. همچنین به طور کلی مقدار ضریب خاموشی لایه انباشت شده روی زیرلایه FTO نسبت به دونمونه دیگر در همه بازه‌های انرژی اندازه‌گیری شده افزایش یافته‌است که نشان دهنده جذب بهتر این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر می‌باشد. با تغییر طول موج وابسته به تابش فرودی ضریب شکست نیز تغییر می‌کند. یک ضریب شکست کوچک می‌تواند به علت پراکندگی در مرز دانه‌ها اتفاق بیفتد [۱۲۳]. بررسی تغییرات ضریب شکست لایه‌ها نشان می‌دهد که مقادیر $n(\lambda)$ لایه‌ها در محدوده (۱/۴-۲/۸) تغییر می‌کند که با مقدار گزارش شده در کارهای دیگران در توافق است [۱۲۲]. ضریب شکست نمونه با زیرلایه FTO در ناحیه‌ی مرئی از دو نمونه دیگر بیشتر است که می‌تواند نشانگر بلورینگی بهتر و پکیدگی بیشتر این نمونه در مقایسه با دو نمونه دیگر باشد که این نتایج با نتایج حاصل از بررسی طرح‌های پراش پرتو X و تصاویر FESEM لایه‌ها در توافق است.



شکل ۴-۳۳ منحنی‌های: الف) ضریب خاموشی ب) ضریب شکست نمونه‌های پروسکایتی MASnI_3 .

برداشت

مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها از طریق بررسی طرح‌های XRD نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایت چهارگوشی در فاز α هستند و بلورینگی با تغییر زیرلایه به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نشان داد نحوه دانه‌بندی در لایه پروسکایت با زیرلایه‌های متفاوت

تغییر می‌کند. اندازه متوسط بلورک‌ها در لایه‌های پروسکایتی انباشت شده روی زیرلایه‌های اکسید رسانای شفاف FTO و TiO_2 مزومتخلخل کمی بیشتر از لایه انباشت شده روی زیر لایه شیشه‌ای بودند (حدود ۳۵٪). همچنین طیف‌های رامان اندازه‌گیری شده حضور مدهای ارتعاشی وابسته به پیوندهای خمشی و کششی Sn-I در ساختارهای بلوری پروسکایت سنتز شده را تایید کردند. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد با تغییر زیرلایه گاف نواری لایه‌ها از مقدار $1/32 \text{ eV}$ (زیرلایه FTO) به مقدار $1/50 \text{ eV}$ (زیرلایه TiO_2 مزومتخلخل) تغییر می‌کند (حدود ۱۴٪ افزایش). همچنین میزان جذب لایه‌ها بزرگ و از مرتبه 10^5 cm^{-1} بودند. ضریب جذب نمونه انباشت شده روی زیرلایه FTO کمی از نمونه‌های دیگر بیشتر بود. نتایج اینکار نشان داد نمونه‌های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده با روش آسان و کم هزینه تبخیر گرمایی تک مرحله‌ای با داشتن گاف انرژی مناسب در محدوده‌ی طیف خورشید و ویژگی‌های منحصر به فرد دیگری نظیر ضریب جذب بزرگ (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) گزینه‌های مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند.

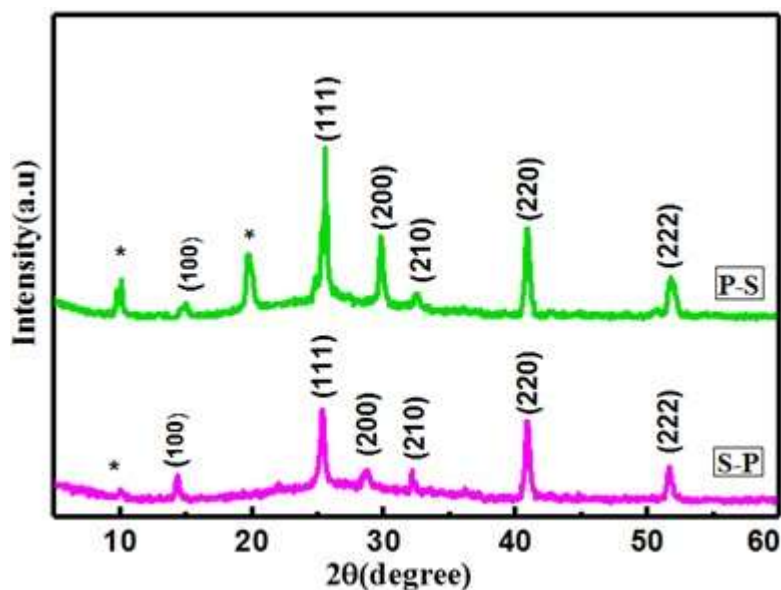
۴-۳-۲ بررسی تفاوت لایه‌های رشد یافته به دو روش لایه نشانی ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی

در این قسمت به بررسی تفاوت لایه‌های رشد یافته به دو روش ترکیبی تبخیر گرمایی-پوشش دهی چرخشی (PS) و روش لایه نشانی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی (SP) پرداخته شده‌است. برای بررسی خواص ساختاری لایه‌های سنتز شده طرح‌های پراش پرتوی X آنها ثبت شدند. طرح‌های پراش لایه‌های سنتز شده در شکل ۴-۳۴ نشان داده شده‌است. وجود قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) تایید کننده ساختار چهارگوشی (فاز α) پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ می‌باشد [۱۰۴]. الگوی XRD مربوط به نمونه SP بلورینگی بهتر لایه پروسکایت را نشان می‌دهد (فاز ثانویه کمتر). در شکل ۴-۳۴ قله‌های علامت‌گذاری شده با علامت * نشانگر حضور ترکیب متیل آمونیوم یدید در ساختار می‌باشند. در نمونه SP تنها یک قله ضعیف مربوط به MAI مشاهده می‌شود که نشان دهنده

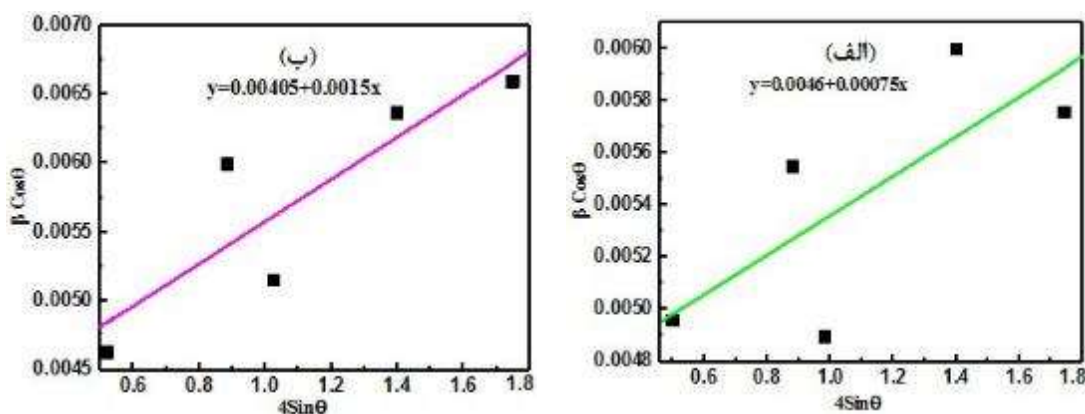
ترکیب تمام متیل آمونیوم به کار رفته در محلول در ساختار پروسکایت است [۱۱۱]. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۳) و با رسم منحنی $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ و برازش قسمت خطی منحنی به دست آمده، اندازه متوسط بلورکها (D) و کرنش میکروسکوپی (ε) لایه‌های سنتز شده محاسبه شدند. نمودارهای ویلیامسون-هال مربوطه در شکل ۴-۳۵ نشان داده شده‌است. برای رسم این نمودارها از ۵ قله پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) استفاده شد. مقادیر بدست آمده برای اندازه متوسط بلورکها و نیز کرنش میکروسکوپی شبکه در جدول ۴-۶ گزارش شده‌است. اندازه متوسط بلورکها در لایه SP بیشتر از لایه PS است که این نتیجه با تغییرات کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده در توافق است. کاهش در کرنش شبکه بلوری را می‌توان به عواملی نظیر کاهش نقص‌های بلوری نظیر دررفتگی‌ها و مرز دانه‌ها نسبت داد. کرنش میکروسکوپی در لایه SP بیشتر است. ضمناً کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده از منحنی‌های ویلیامسون-هال برای هر دو نمونه مثبت است، که بیانگر کششی بودن نوع کرنش‌های ایجاد شده در لایه‌ها می‌باشد. ثابت‌های شبکه بلوری (a,b,c) سیستم چهارگوشی لایه‌ها با استفاده از رابطه براگ (۱-۲) و رابطه (۶-۲) محاسبه شدند. برای محاسبه پارامترهای شبکه از دسته صفحات مربوط به قله‌های پراش (۱۰۰) و (۱۱۱) استفاده شدند. در جدول ۴-۶ پارامترهای ساختاری بدست آمده از آنالیز XRD نمونه‌ها گزارش شده‌است. ثابت‌های شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده برای ساختارهای پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ در توافق خوبی است [۱۰۴].

جدول ۴-۶. گاف انرژی و داده‌های مستخرج از الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های PS و SP سنتز شده.

لایه	$E_g(\text{eV})$	$\delta (\times 10^{10})$ (cm^{-2})	کرنش $\varepsilon \times 10^{-4}$	اندازه بلورک (nm)	پارامترهای شبکه (nm)		ضخامت لایه (nm)
					a = b	c	
SP	۱/۳۰	۸/۵۳	۱۵	۳۴/۲۲	۵/۹۵	۶/۳۱	۲۴۱
PS	۱/۳۲	۱۱	۷/۵	۳۰/۱۳	۵/۸۸	۶/۲۱	۳۵۰



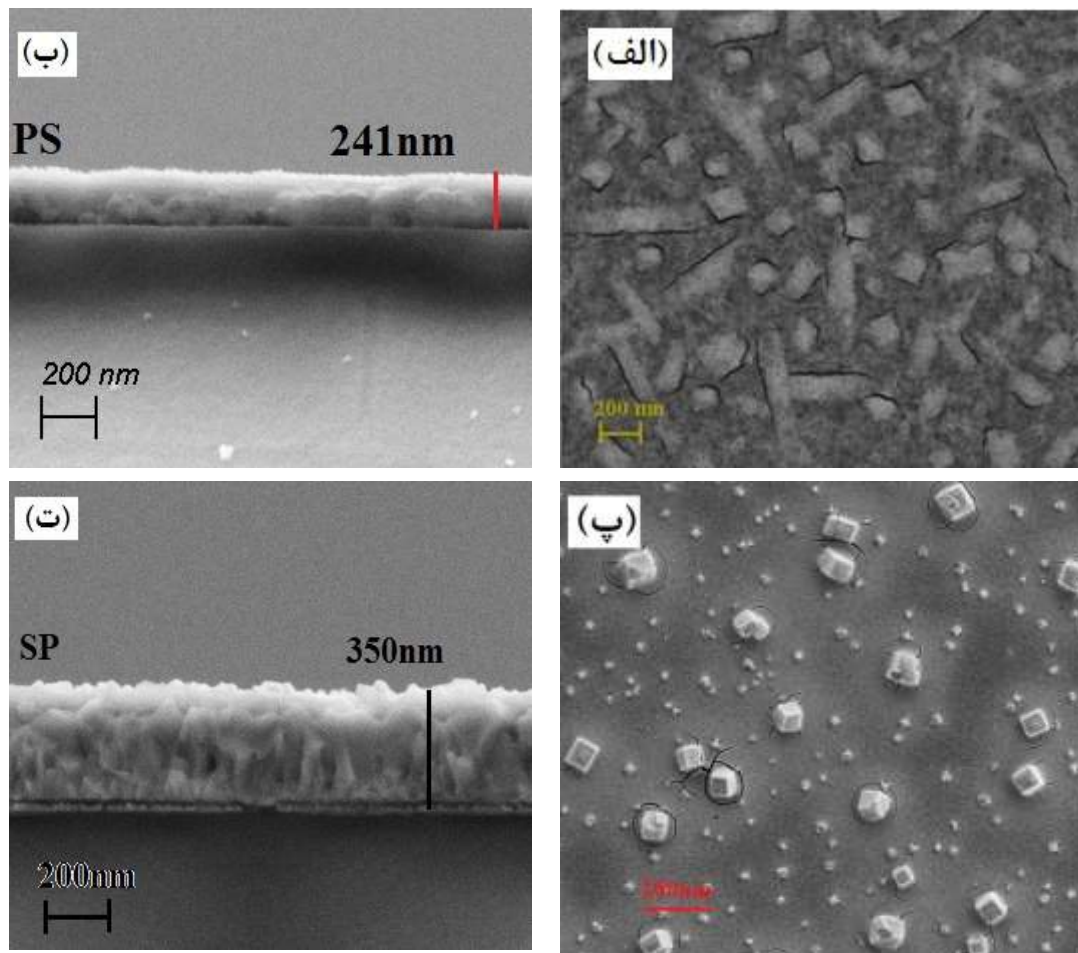
شکل ۴-۳۴ الگوهای پراش پرتو X لایه های SP و PS



شکل ۴-۳۵ نمودارهای ویلیامسون هال نمونه های: الف) PS ب) SP.

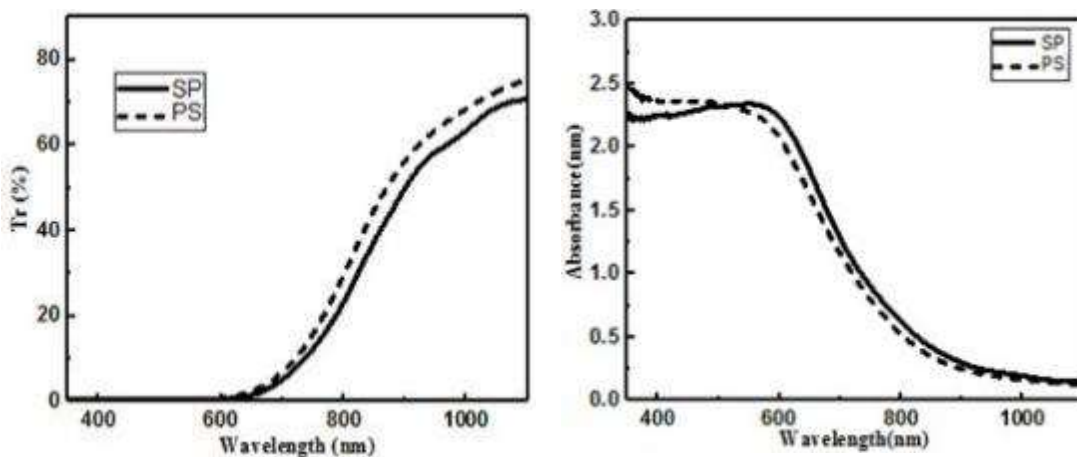
برای بررسی مورفولوژی سطح و دانه بندی لایه های PS و SP از تصاویر FESEM از سطح لایه ها استفاده شد. همانطور که در شکل ۴-۳۶ الف ملاحظه می شود در لایه PS، اندازه متوسط دانه ها افزایش یافته است. همچنین تصاویر FESEM از سطح لایه ها در مقیاس ۲۰۰ nm (شکل ۴-۳۶) نشان می دهد در نمونه PS ترک های قابل توجهی در سطح مشاهده می شود. در سطح این لایه ها دانه هایی مکعبی شکل با اندازه متوسط ۱۰۰ nm دیده می شود و همچنین دانه های کروی شکل ریز با ابعاد متوسط ۲۰ nm مشاهده می شود که نشان دهنده این است که در این نمونه، دانه ها فرصت رشد بیشتر و به هم پیوستگی بطور کامل را نداشته اند. در نمونه SP به دلیل زمان نفوذ بهتر MAI به درون لایه SnI_2 از میزان

حفره‌ها و ناپیوستگی‌ها کاسته شده است تاجایی که در نمونه پوشش سطح تقریباً کامل شده و ترک-های کمتری در سطح لایه مشاهده می‌شود.

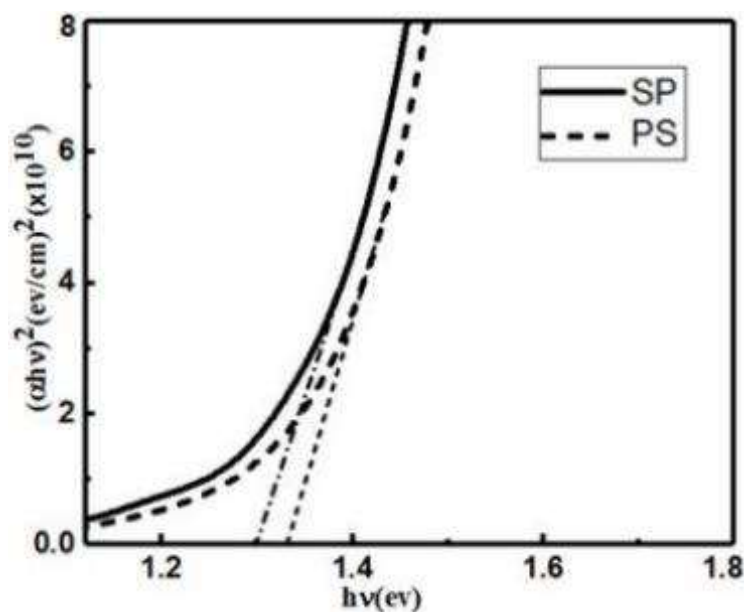


شکل ۴-۳۶ تصویر FESEM ثبت شده از لایه‌های جاذب پروسکایتی الف و ب) لایه PS ، پ و ت) لایه SP.

برای بررسی خواص نوری لایه‌ها طیف جذب و عبور آنها برحسب طول موج فوتون ورودی در بازه nm ۱۱۰۰-۳۰۰ اندازه‌گیری شدند. نتایج این اندازه‌گیری در شکل ۴-۳۷ نشان داده شده‌است. مقایسه طیف‌های عبور و جذب نشان می‌دهند در لایه SP میزان عبور (جذب) کاهش (افزایش) یافته‌است. برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از رابطه تاوک (رابطه ۲-۱۳) استفاده شد (شکل ۴-۳۸). مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۴-۶ گزارش شده‌است.

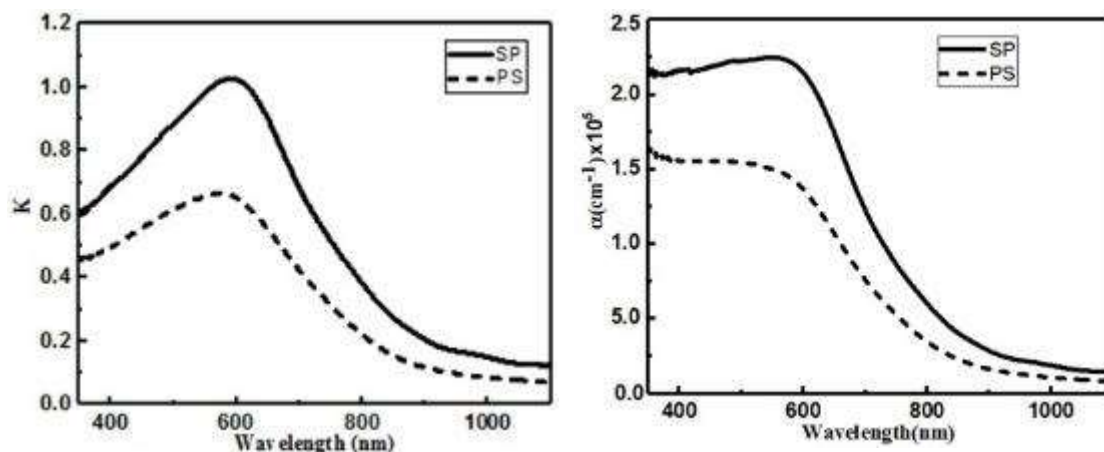


شکل ۳۷-۴ طیف های الف) جذب و ب) عبور لایه های پروسکایت PS و SP.



شکل ۳۸-۴ نمودار تاوک لایه های پروسکایت PS و SP.

مقایسه گاف نواری نمونه‌ها نشان می‌دهد که گاف نواری از ۱٫۳۲ eV در لایه PS با کرنش بیشتر به ۱٫۳ eV در لایه SP با کرنش بزرگتر کاهش یافته‌است. همچنین به منظور بررسی‌های بیشتر لایه‌ها ضریب جذب و ضریب خاموشی برای لایه PS و SP محاسبه شد. ضریب جذب این لایه‌ها از مرتبه 10^5 cm^{-1} می‌باشد. با افزایش طول موج میزان جذب در هر دو لایه کاهش می‌یابد. همچنین میزان ضریب جذب و ضریب خاموشی برای لایه SP بیشتر از لایه PS می‌باشد.



شکل ۴-۳۹ طیف های ضریب جذب و ضریب خاموشی لایه های پروسکایت PS و SP.

برداشت

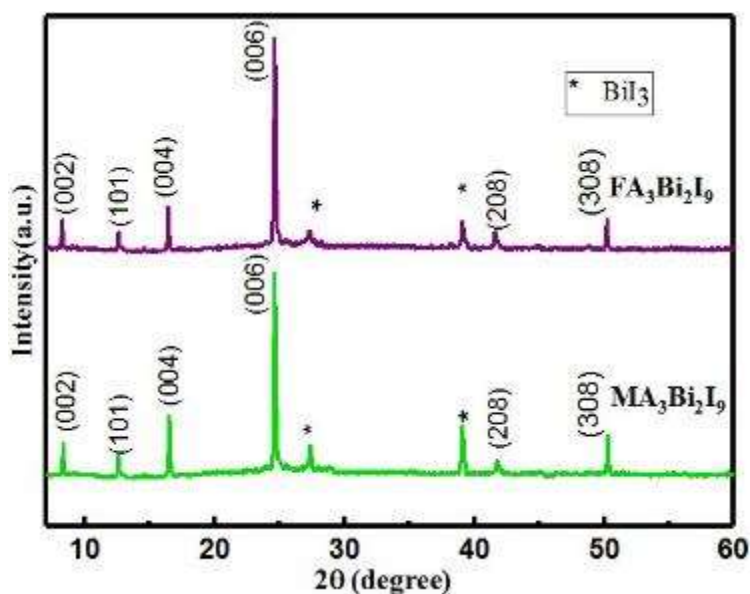
مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها از طریق بررسی طرح‌های XRD نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایت چهارگوشی در فاز α هستند و بلورینگی با تنوع روش به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نشان داد نحوه دانه‌بندی در لایه پروسکایت با روش‌های متفاوت تغییر می‌کند. مورفولوژی لایه‌های پروسکایتی انباشت شده به روش PS متفاوت از لایه انباشت شده به روش SP بودند. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد با تغییر روش گاف نواری لایه‌ها از مقدار ۱/۳۲ eV (PS) به مقدار ۱/۳۰ eV (SP) تغییر می‌کند. همچنین میزان جذب لایه‌ها بزرگ و از مرتبه 10^5 cm^{-1} بودند. ضریب جذب نمونه SP کمی از نمونه‌های PS بیشتر بود. نتایج نشان داد نمونه‌های SP سنتز شده با روش لایه نشانی ترکیبی پوشش چرخشی- تبخیر گرمایی با داشتن گاف انرژی مناسب در محدوده‌ی طیف خورشید و ضریب جذب بزرگ (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) گزینه‌های مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند.

۴-۴ بررسی پروسکایت های بر پایه بیسموت

۴-۴-۱ بررسی نمونه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تهیه شده به روش

پوشش چرخشی

در ادامه به بررسی نمونه های $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (MBI) و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (FBI) می پردازیم. طرح های پراش پرتو X ثبت شده برای این نمونه ها در شکل ۴-۴۰ آمده است. در الگوی XRD نمونه ها، قله های پراش در زوایای $8/30^\circ$ ، $12/56^\circ$ ، $16/30^\circ$ ، $24/60^\circ$ ، $41/56^\circ$ و $50/30^\circ$ که به ترتیب مربوط به دسته صفحات (002) ، (004) ، (101) ، (208) ، (308) و (006) می باشند قرار دارند که تشکیل ساختار پروسکایت با فاز شش گوشه با گروه فضایی $P6_3/mmc$ را تایید می کنند [۱۲۴ و ۱۲۵]. همان طور که در شکل ۴-۴۰ مشاهده می شود قله ظاهر شده در زاویه های حدوداً 27° و $39/1^\circ$ مربوط به فاز ثانویه BiI_3 باقیمانده در لایه و تبدیل نشده به ساختار پروسکایت است. در طیف XRD نمونه ها مشاهده می شود که شدت نسبی قله پراش متعلق به فاز BiI_3 در لایه FBI ضعیفتر بوده و نشان دهنده این است که نسبت به لایه MBI مقدار کمی BiI_3 در ترکیب لایه FBI باقی مانده و مولکول های FAI نفوذ بهتری در BiI_3 داشته است.



شکل ۴-۴۰ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پروسکایت MBI و FBI.

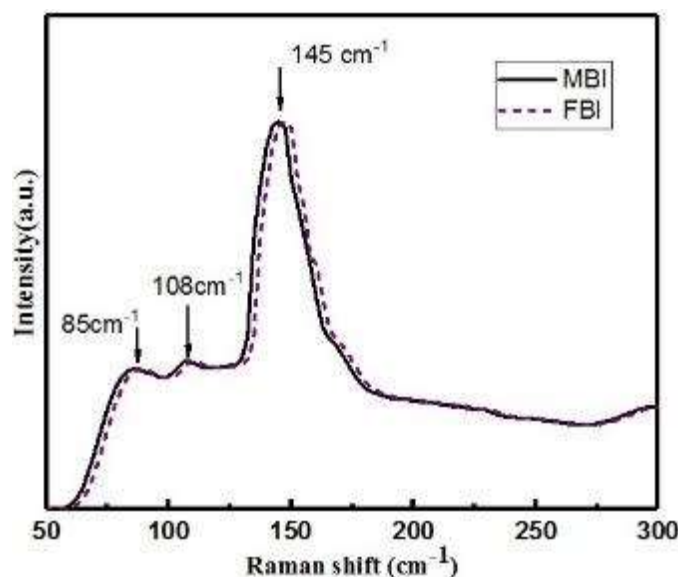
جدول ۴-۷ داده‌های مستخرج از آنالیز XRD نمونه‌های MBI و FBI را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با جایگزینی کاتیون بزرگتر FAI (با توجه به بزرگتر بودن شعاع یونی FAI نسبت به MAI)، ثابت شبکه (a) و بنابراین حجم سلول واحد افزایش یافته‌است. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی و چگالی دررفتگی، به ترتیب با استفاده از رابطه دبای-شرر (رابطه ۲-۲) و رابطه ۲-۴ و ۲-۵ به دست آمد. ثابت‌های شبکه بلوری (a, b, c) و همچنین حجم سلول واحد سیستم شش گوشه لایه‌ها نیز به ترتیب با استفاده از روابط ۱-۲ (رابطه براگ) و ۲-۱۰ و ۲-۱۱ محاسبه شدند. برای محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها از قله پراش مربوط به دسته صفحات (۰۰۶) استفاده شد که نتایج این محاسبات در جدول ۴-۷ به همراه پارامترهای شبکه گزارش شده‌است. اندازه ثابت‌های شبکه با تقریب بسیار خوبی با نتایج حاصل از گزارشات دیگران مطابقت دارد [۱۲۴]. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش مقدار FA افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل جایگزینی کاتیون کوچکتر MA با کاتیون بزرگتر FA و مقادیر کرنش کوچکتر (چگالی دررفتگی‌های کمتر) در شبکه بلوری این لایه باشد.

جدول ۴-۷. داده‌های مستخرج از الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های MBI و FBI.

نمونه‌ها	اندازه بلورک (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-4})$	$\delta (\times 10^{10})$ (cm ⁻²)	پارامترهای شبکه		حجم سلول واحد (Å ³)	ضخامت (nm)
				a=b (Å)	c (Å)		
MBI	۶۳/۸۰	۵/۴	۲/۴۵	۸/۴۶	۲۱/۵۳	۱۳۳۴/۵	۲۸۸
FBI	۷۲/۶۴	۴/۷	۱/۸۹	۸/۴۸	۲۱/۵۸	۱۳۴۳/۹	۳۰۲

برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری لایه‌ها طیف‌های رامان آنها اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۴-۴۱ نشان داده شده‌است. در طیف‌های رامان لایه‌ها یک قله با شدت زیاد در موقعیت cm⁻¹ ۱۴۵ به همراه قله ضعیف‌تر در موقعیت cm⁻¹ ۱۰۸ مشاهده می‌شود که مربوط به پیوندهای حاصل در ساختار پروسکایت MBI است [۱۲۶، ۱۲۷] که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Bi-I می‌باشد [۱۲۶]. همچنین یک قله با شدت ضعیف در cm⁻¹ ۸۵ مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند BiI₃ می‌باشد

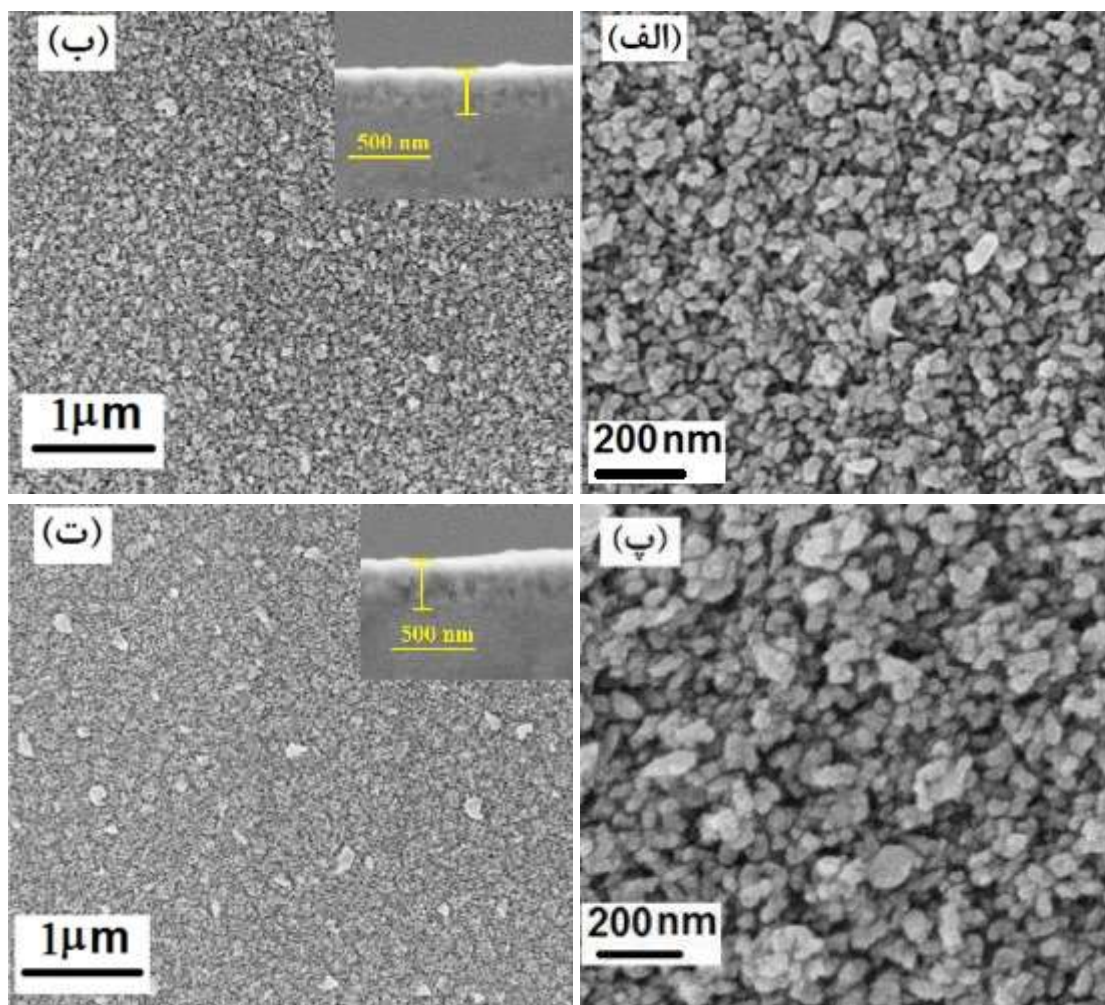
[۱۲۸ و ۱۲۹]. در نمونه‌های FBI موقعیت این قله‌ها در مقایسه با نمونه MAI اندکی به سمت مقادیر بزرگتر جابه‌جا شده‌است که علت آن می‌تواند به نواقص بلوری و کرنش‌های کمتر در این نمونه باشد [۱۳۰]. بنابراین طیف رامان، تشکیل لایه‌های نازک MBI و FBI را که با استفاده از روش پوشش چرخشی سنتز شده‌اند را تایید می‌کند.



شکل ۴-۴۱ طیف رامان لایه‌های MBI و FBI.

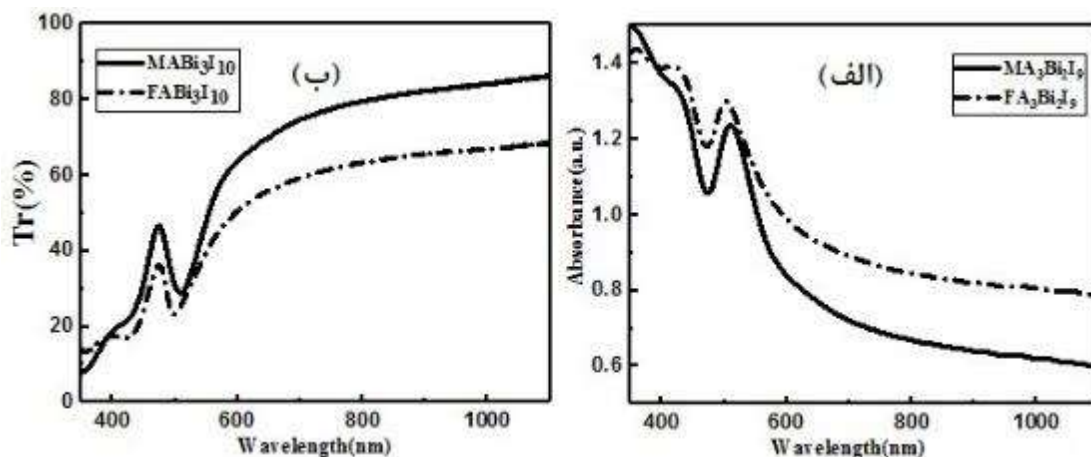
ریختار سطح

برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری و مشاهده ریختار لایه‌ها تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج آنها در دو مقیاس $1\mu\text{m}$ و 200nm برای هر دو لایه MBI و FBI در شکل ۴-۴۲ نشان داده شده‌است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که سطح لایه‌های MBI و FBI شامل دانه‌های کروی شکل با اندازه‌های تقریباً یکسان حدود 30nm می‌باشند. در لایه FBI اندازه این دانه‌ها برجسته‌تر و تراکم آنها بیشتر است. همچنین تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها در ضمیمه شکل‌های ۴-۴۲ آورده شده‌است. مقادیر ضخامت لایه‌ها در جدول ۴-۴ بیان شده‌است.

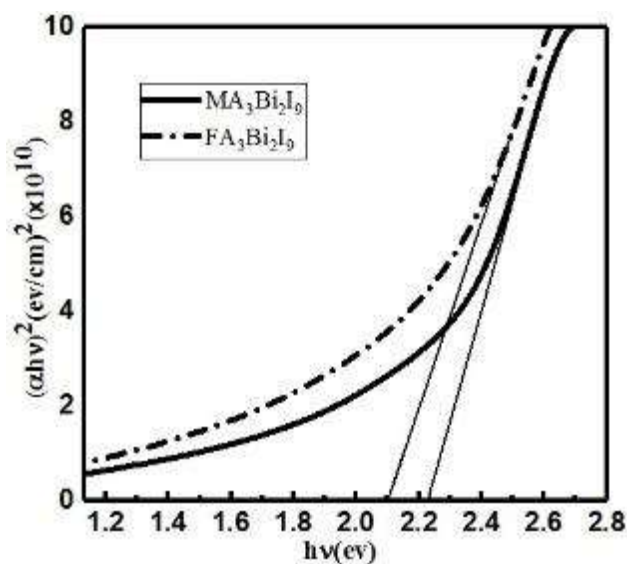


شکل ۴-۴۲ تصاویر FESEM لایه های پروسکایت الف وب) MBI پ و ت) FBI.

به منظور بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک پروسکایت، طیف عبور لایه‌ها در طول موج $300\text{--}nm$ اندازه‌گیری شده و در شکل ۴-۴۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴-۴۳ الف نشان داده شده است، نمونه‌های FBI میزان عبور کمتری را در گستره طول موج اندازه‌گیری شده نشان می‌دهند. نمودار جذب این لایه‌ها (شکل ۴-۴۳ ب) نیز همین روند را بالعکس نشان می‌دهد. گاف نواری مستقیم لایه‌ها با استفاده از رابطه تاوک (رابطه ۲-۱۳) محاسبه شد (شکل ۴-۴۴). با جایگزینی کاتیون FAI، گاف نواری این لایه به مقدار بسیار کمی از مقدار $2/22\text{eV}$ برای نمونه MBI به مقدار $2/1\text{eV}$ برای نمونه FBI کاهش می‌یابد.

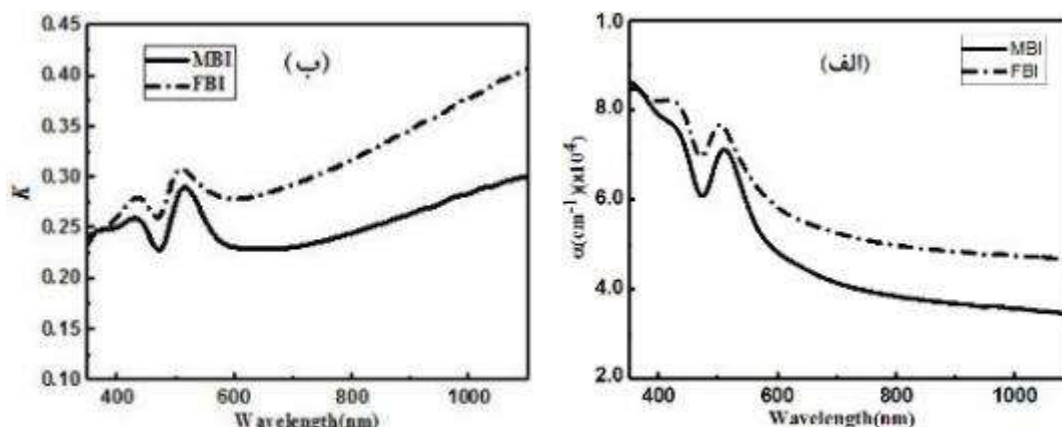


شکل ۴۳-۴ طیف های: الف) جذب و ب) عبور لایه های پروسکایت $MA_3Bi_2I_9$ و $FA_3Bi_2I_9$.



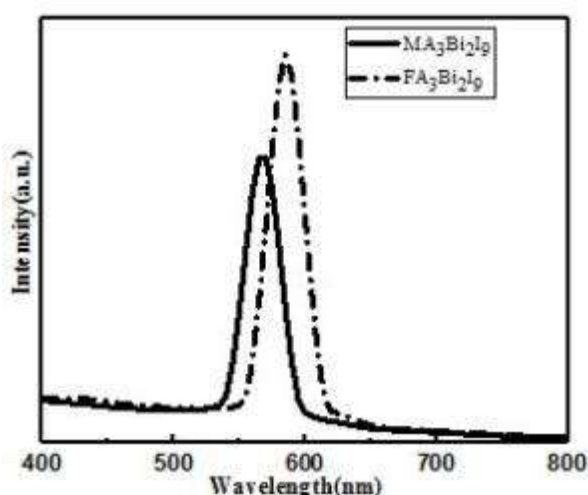
شکل ۴۴-۴ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای لایه های پروسکایت $MA_3Bi_2I_9$ و $FA_3Bi_2I_9$.

همچنین ضرایب جذب و خاموشی این لایه ها محاسبه شدند. نتایج حاصل در شکل ۴۵-۴ نشان داده شده است. ضرایب جذب برای این لایه ها از مرتبه 10^4 cm^{-1} می باشد که یک مرتبه بزرگی از نمونه های مشابه پروسکایتی سرب دار و قلع دار کمتر می باشد. ضرایب جذب و خاموشی برای لایه FBI نسبت به لایه MBI در تمام بازه طول موجی اندازه گیری شده بیشتر می باشد.



شکل ۴-۴۵ ضرایب جذب و خاموشی لایه های FBI و MBI.

برای بررسی خاصیت نورتابی لایه‌ها، طیف‌های PL آنها در ناحیه طول موجی ۴۰۰-۹۰۰ nm در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۴-۴۶ نشان داده شده‌است. درطیف‌های PL هر دو لایه یک قله شبه گاوسی در طول موج ۵۷۰ nm برای لایه MBI و در طول موج ۵۸۵ nm برای لایه FBI (نزدیک گاف نواری لایه‌ها) مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه FBI به دلیل جذب بیشتر (شکل-های ۴-۴۳ الف) و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره به طور قابل توجهی از شدت قله مشابه در لایه MBI بیشتر است.



شکل ۴-۴۶ طیف های PL لایه های FBI و MBI.

موقعیت قله طیف PL لایه FBI نسبت به موقعیت قله مشابه در لایه MBI یک جابجایی قرمز به دلیل کاهش گاف نواری این لایه نشان می‌دهد. دنباله‌های نواری در طول موج‌های بلند (ناحیه کم انرژی) در

طیف‌های عبور و جذب لایه‌های MBI و FBI، به دلیل حضور نقص‌های بلوری (جدول ۴-۶) دیده می‌شوند.

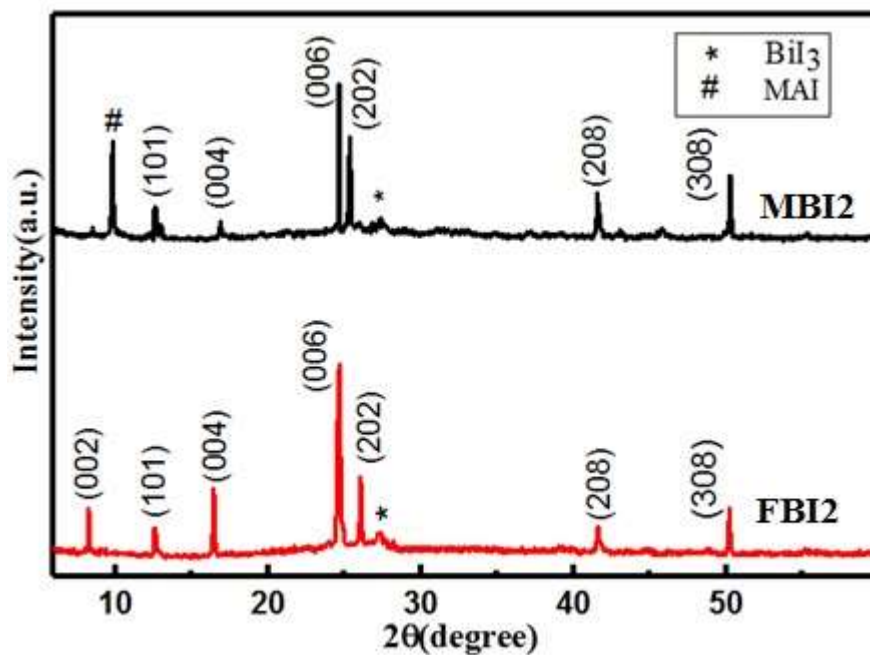
برداشت

در این قسمت لایه‌های نازک $MA_3Bi_2I_9$ و $FA_3Bi_2I_9$ به روش پوشش چرخشی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شدند. سپس خواص ساختاری، ریختاری و نوری این لایه‌ها اندازه‌گیری، مقایسه و ارزیابی شدند. مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای ساختار پروسکایت شش گوشه با گروه فضایی $P6_3/ccm$ هستند و بلورینگی با تغییر کاتیون FA به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که سطح لایه‌های MBI و FBI شامل دانه‌های کروی شکلی با ابعاد متوسط 30 نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین با تغییر کاتیون آلی در لایه FBI اندازه‌ی این دانه‌ها بزرگتر و تراکم آنها بیشتر است. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های پروسکایتی دارای ضریب جذب بالا (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) هستند و با تغییر کاتیون آلی گاف نواری مستقیم لایه‌ها از مقدار 2.22 eV برای لایه MBI به مقدار 2.1 eV برای لایه FBI کاهش می‌یابد. درطیف‌های PL ثبت شده در دمای اتاق برای هر دو لایه پروسکایتی یک قله شبه گاوسی نزدیک گاف نواری آنها مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه FBI اندکی از شدت قله مشابه در لایه M بیشتر است. علت این افزایش قابل توجه می‌تواند به کاهش چگالی مراکز بازترکیب غیر تابشی و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره مربوط باشد. به طور کلی نتایج این کار نشان دادند که نوع کاتیون مورد استفاده در تهیه محلول انباشت (MA یا FA) می‌تواند به طور محسوسی خواص ساختاری و نوری لایه‌های پروسکایتی بر پایه بیسموت را تغییر دهد. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که لایه‌های نازک FBI سنتز شده به روش پوشش چرخشی به طور نسبی خواص ساختاری و نوری بهتری از خود نشان می‌دهند. بررسی خواص نوری لایه‌های نازک $MA(FA)_3Bi_2I_9$ سنتز شده در این کار نشان می‌دهد که به طور کلی این لایه‌ها می‌توانند گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باشند.

۴-۴-۲ بررسی لایه های $MA_3Bi_2I_9$ و $FA_3Bi_2I_9$ تهیه شده به روش تبخیر

گرمایی - پوشش چرخشی

در ادامه به بررسی نمونه های $MA_3Bi_2I_9$ و $FA_3Bi_2I_9$ تهیه شده به روش ترکیبی تبخیر گرمایی-پوشش چرخشی می پردازیم. این نمونه ها را MBI_2 و FBI_2 می نامیم. طرح های پراش پرتو X ثبت شده برای نمونه ها در شکل ۴-۴۷ آمده است. در الگوی XRD نمونه ها، قله های پراش از صفحات مربوط به تشکیل ساختار پروسکایت با فاز شش گوشه مانند روش پوشش دهی چرخشی ظاهر شده اند [۱۲۴]. همان طور که در شکل ۴-۴۷ مشاهده می شود، بر خلاف روش پوشش دهی چرخشی، قله پراش متعلق به BiI_3 در لایه ها مشاهده نمی شود و نشان دهنده این است که در این روش مولکول های MAI و FAI نفوذ بهتری در BiI_3 داشته اند و کاملاً با BiI_3 ترکیب شده و لایه پروسکایت تشکیل شده است. در لایه MBI_2 یک قله پراش در زاویه 10° مربوط به تشکیل فاز MAI مشاهده می شود که نشانگر این می باشد که مقداری از متیل آمونیوم یدید با BiI_3 ترکیب نشده و در محلول باقی مانده است. اما در لایه FBI_2 قله ای مربوط به تشکیل فاز FAI مشاهده نمی شود که نشان دهنده نفوذ بهتر FAI و ترکیب کامل آن با BiI_3 می باشد. جدول ۴-۷ داده های مستخرج از آنالیز XRD نمونه های MBI_2 و FBI_2 را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود با جایگزینی کاتیون بزرگتر FAI ، ثابت شبکه (a) و بنابراین حجم سلول واحد افزایش یافته است. اندازه متوسط بلورک ها و کرنش میکروسکوپی و چگالی در رفتگی، به ترتیب با استفاده از رابطه رابطه ۲-۲ و رابطه ۲-۴ و ۵-۲ به دست آمدند. ثابت های شبکه بلوری (a, b, c) و همچنین حجم سلول واحد سیستم شش گوشه لایه ها نیز به ترتیب با استفاده از روابط ۱-۲ (رابطه براگ) و ۱۰-۲ و ۱۱-۲ محاسبه شدند.

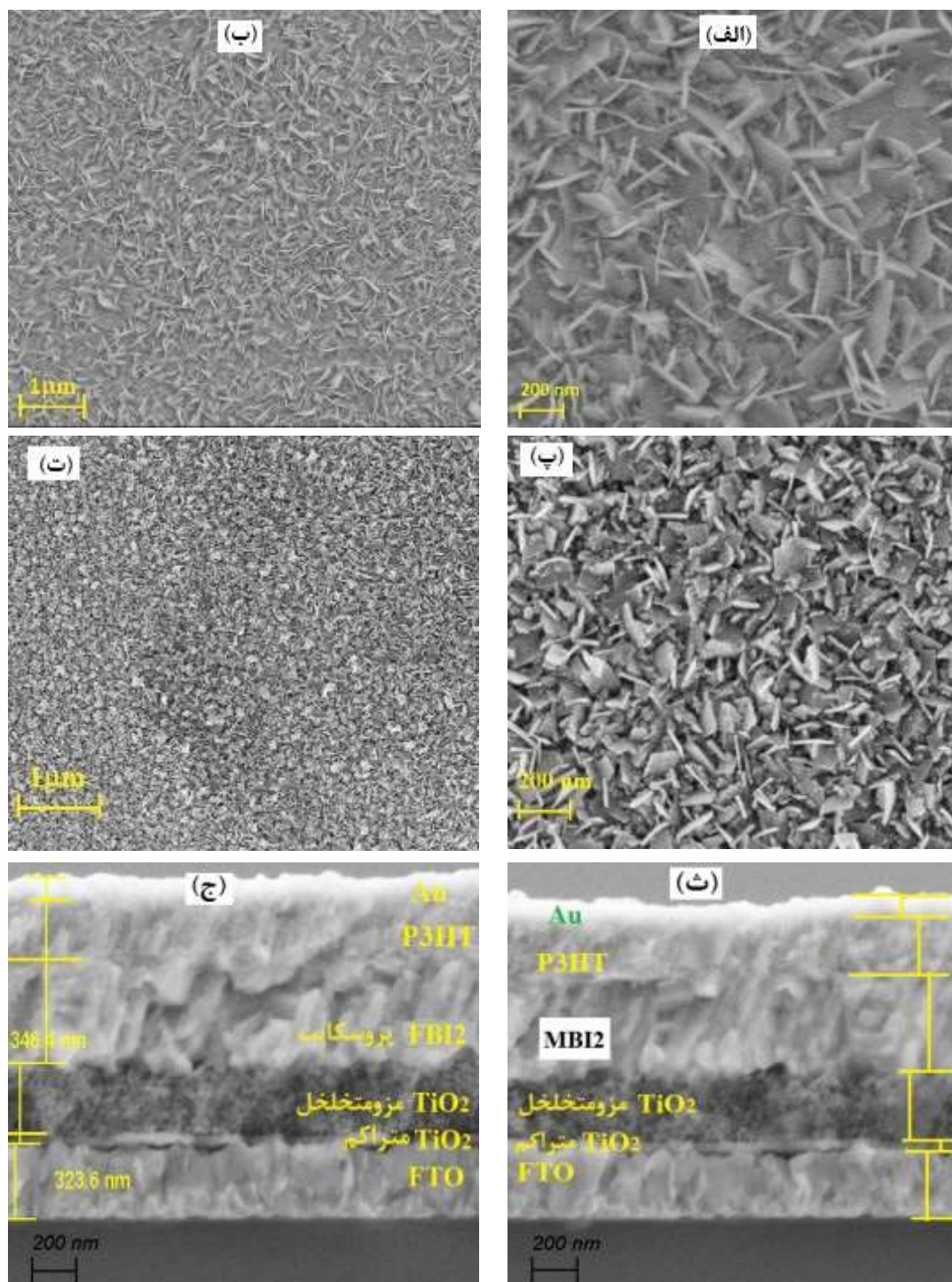


شکل ۴-۴۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پروسکایت FBI2 و MBI2.

برای محاسبه اندازه متوسط بلورک نمونه ها با توجه به قله ارجح و پهنا در نصف ارتفاع بیشینه از قله پراش مربوط به دسته صفحات (۰۰۶) به دست آمدند که نتایج این محاسبات در جدول ۴-۸ به همراه پارامترهای شبکه گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهند که اندازه متوسط بلورک ها با افزایش مقدار FA به تدریج افزایش می یابد که می تواند به دلیل جایگزینی کاتیون کوچکتر MA با کاتیون بزرگتر FA و مقادیر کرنش کوچکتر (چگالی دررفتگی های کمتر) در شبکه بلوری این لایه باشد.

جدول ۴-۸. داده های مستخرج از الگوهای پراش پرتو X نمونه های FBI2 و MBI2.

نمونه ها	D(nm)	$\epsilon (\times 10^{-4})$	$\delta (\times 10^{10})$ (cm ⁻²)	a=b (Å)	c (Å)	V(cell)m ³
MBI2	۶۸/۷۰	۴/۴	۲/۲۵	۸/۴۶	۲۱/۵۶	۱۳۳۶/۳۴
FBI2	۷۷/۵۳	۳/۲	۱/۶۰	۸/۵۰	۲۱/۶۰	۱۳۵۱/۵۰

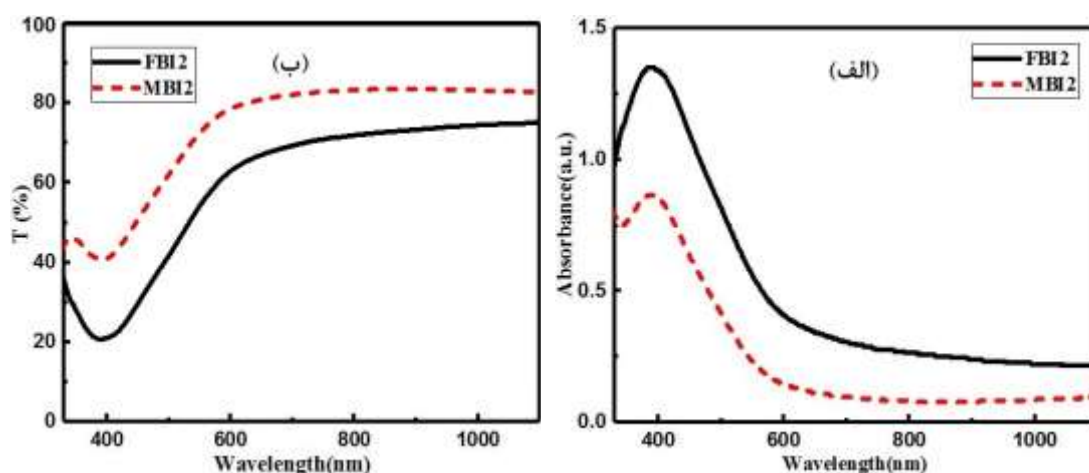


شکل ۴-۴۸ تصاویر FESEM از سطح و مقطع لایه های الف و ب و ج FBI2 پ و ت و ث MBI2.

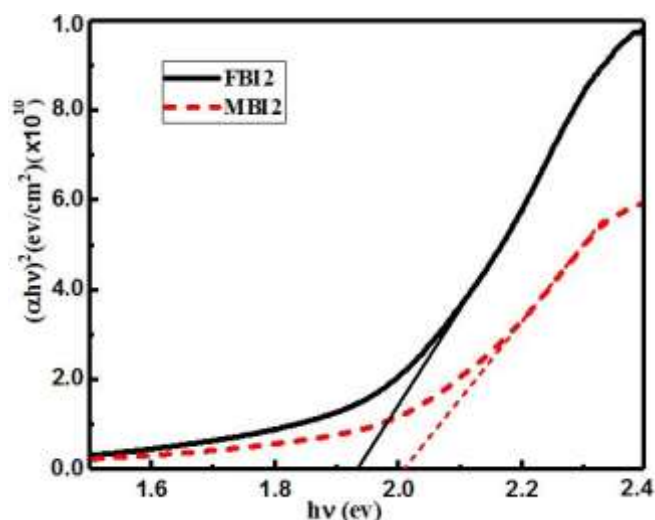
ریختار سطح

برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری و مشاهده ریختار لایه‌ها تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج آنها در دو مقیاس $1\mu\text{m}$ و 200nm برای هر دو لایه FBI2 و MBI2 در شکل ۴-۴۸ نشان

داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که سطح لایه‌های FBI2 و MBI2 از صفحات در هم فرورفته‌ای با ضخامت متوسط ۳۰ نانومتر (شکل ۴-۴۸ الف) تشکیل شده‌اند. در لایه FBI2 سطح این صفحات اندکی بزرگتر و تراکم آنها کمتر است. همچنین با استفاده از تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها (شکل ۴-۴۸ ب) ضخامت لایه MBI2 برابر ۳۴۳ nm و لایه FBI2 برابر ۳۴۶ nm تخمین زده شد. به منظور بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک پروسکایت، طیف جذب و عبور لایه‌ها در طول موج ۳۵۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شده و نتایج در شکل ۴-۴۹ نشان داده شده است. همانطور که در شکل نشان داده شده است، طیف‌های جذب برای نمونه FBI2 میزان جذب بیشتری را در گستره طول موج اندازه‌گیری شده نشان می‌دهند. میزان جذب در طول موج تقریباً ۶۲۰ nm شروع به افزایش می‌کند و با کاهش طول موج به بیشترین مقدار خود می‌رسد. نمونه MBI2 نیز در طول موج ۶۰۰ nm شروع به افزایش می‌کند و با کاهش طول موج میزان جذب در این لایه نیز افزایش می‌یابد. نمودار عبور این لایه‌ها (شکل ۴-۴۹ ب) نیز همین روند را بالعکس نشان می‌دهد. گاف نواری مستقیم لایه‌ها با استفاده از رابطه تاوک (رابطه ۲-۱۳) محاسبه شد. نتایج در شکل ۴-۵۰ نشان می‌دهد با جایگزینی کاتیون FAI، گاف نواری این لایه از مقدار ۲/۱ eV برای نمونه MBI2 به مقدار ۱/۹۴ eV برای نمونه FBI2 کاهش می‌یابد.

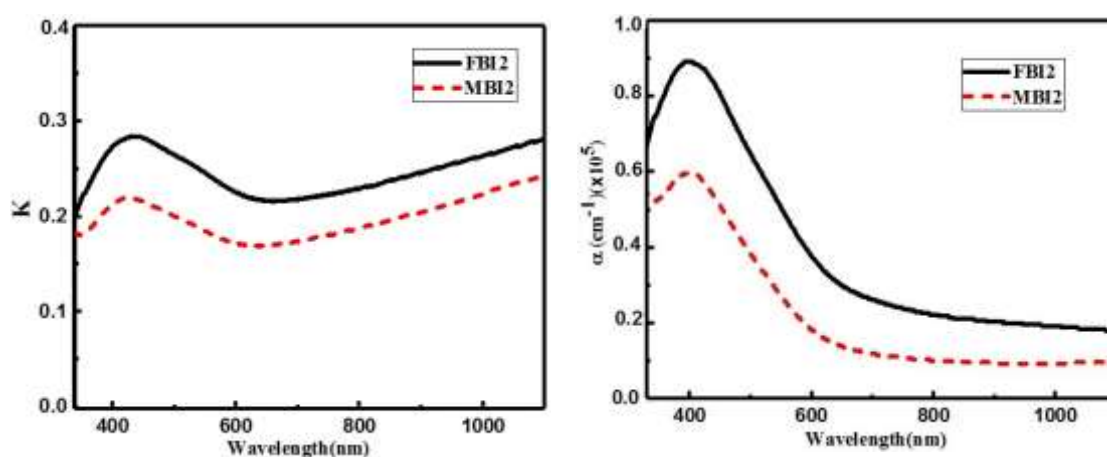


شکل ۴-۴۹ طیف های جذب و عبور لایه های پروسکایت FBI2 و MBI2.



شکل ۴-۵ نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای لایه های پروسکایت FBI2 و MBI2.

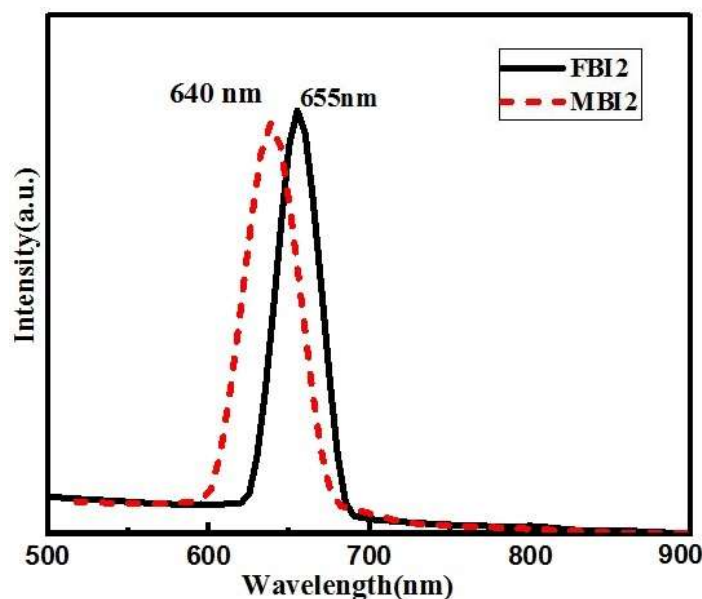
همچنین ضرایب جذب و خاموشی این لایه ها محاسبه شد. نتایج در شکل ۴-۵۱ نشان داده شده است. ضرایب جذب برای این لایه ها از مرتبه 10^5 cm^{-1} می باشد که تقریباً با نمونه های مشابه پروسکایت سربدار و قلع دار در یک مرتبه می باشد. ضرایب جذب و خاموشی برای لایه MBI2 نسبت به لایه FBI2 در تمام بازه طول موجی اندازه گیری شده کمتر می باشد.



شکل ۴-۵۱ ضرایب جذب و خاموشی لایه های FBI2 و MBI2.

برای بررسی خاصیت نورتایی لایه ها، طیف های PL آنها در ناحیه طول موجی $500\text{--}900 \text{ nm}$ در دمای اتاق اندازه گیری شدند که نتایج آن در شکل ۴-۵۲ نشان داده شده است. در طیف های PL هر دو لایه یک قله شبه گاوسی در طول موج 640 nm برای لایه MBI2 و در طول موج 655 nm برای لایه FBI2

(نزدیک گاف نواری لایه‌ها) مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه FBI2 به دلیل جذب بیشتر در این محدوده طول موجی (۳۵۰-۷۰۰ nm) (شکل‌های ۴-۴۹ الف) و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره از شدت قله مشابه در لایه MBI2 بیشتر است. موقعیت قله طیف PL لایه FBI2 نسبت به موقعیت قله مشابه در لایه MBI2 یک جابجایی قرمز به دلیل کاهش گاف نواری این لایه نشان می‌دهد. دنباله‌های نواری در طول موج‌های بلند (ناحیه کم انرژی) در طیف‌های عبور و جذب لایه‌های MBI2 و FBI2، به دلیل حضور نقص‌های بلوری دیده می‌شوند.



شکل ۴-۵۲ طیف های PL لایه های FBI2 و MBI2.

برداشت

در این قسمت لایه‌های نازک $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به روش ترکیبی تبخیر گرمایی- پوشش چرخشی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شدند. سپس خواص ساختاری، ریختاری و نوری این لایه‌ها اندازه‌گیری، مقایسه و ارزیابی شدند. مطالعه ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای ساختار پروسکایت شش گوشه با گروه فضایی $\text{P6}_3/\text{ccm}$ هستند و بلورینگی با تغییر کاتیون FA به طور محسوسی تغییر می‌کند. نتایج این بررسی نشان داد که بلورینگی با تغییر کاتیون آلی به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که سطح لایه‌های FBI2 و MBI2 شامل

صفحات با ضخامت متوسط ۳۴۵ نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین با تغییر کاتیون آلی در لایه FBI2 سطح این صفحات برجسته‌تر و تراکم آنها بیشتر است. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های پروسکایتی دارای ضریب جذب بالا (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) هستند و با تغییر کاتیون آلی گاف نواری مستقیم لایه‌ها از مقدار ۱/۹۴ eV برای لایه FBI2 به مقدار ۲/۱ eV برای لایه MBI2 افزایش می‌یابد. در طیف‌های PL ثبت شده در دمای اتاق برای هر دو لایه پروسکایتی یک قله نسبتاً قوی شبه گاوسی نزدیک گاف نواری آنها مشاهده می‌شود. شدت این قله در لایه FBI2 اندکی از شدت قله مشابه در لایه M بیشتر است. علت این افزایش می‌تواند به کاهش چگالی مراکز بازترکیب غیر تابشی و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون - حفره مربوط باشد. به طور کلی نتایج این کار نشان دادند که روش به کار گرفته شده برای رشد لایه و نوع کاتیون مورد استفاده (MA یا FA) در تهیه محلول انباشت می‌تواند به طور محسوسی خواص ساختاری و نوری لایه‌های پروسکایتی بر پایه بیسموت را تغییر دهد. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که لایه‌های نازک FBI2 سنتز شده به روش تبخیر گرمایی-پوشش چرخشی به طور نسبی خواص ساختاری و نوری بهتری از خود نشان می‌دهند. بررسی خواص نوری لایه‌های نازک $\text{MA(FA)}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ سنتز شده در این کار نشان می‌دهد که به طور کلی این لایه‌ها می‌توانند گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باشند.

فصل پنجم

ساخت سلول خورشیدی بر پایه پروسکایت های سنتر

شده

۵-۱ مقدمه

مهمترین کاربرد لایه‌های پروسکایتی استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی می‌باشد. در این بخش به بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده توسط لایه‌های جاذب پروسکایت تهیه شده در فصل ۳ می‌پردازیم. این سلول‌ها، از طریق آنالیزهای جریان-ولتاژ مورد بررسی قرار گرفتند و پارامترهای فوتوولتایی آنها محاسبه گردید که در ادامه به نحوه ساخت و نتایج بدست آمده پرداخته شده است.

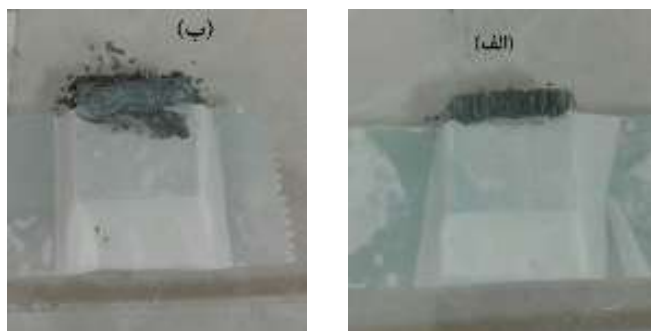
۵-۲ ساخت سلول خورشیدی

برای ساخت سلول خورشیدی با لایه‌های جاذب پروسکایتی مورد نظر مراحل زیر به ترتیب انجام شد :

۵-۲-۱ لایه برداری شیشه FTO

ابتدا زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشش داده شده با FTO (اکسید قلع آلیایده با فلورین) در ابعاد cm^2 $1/4 \times 1/4$ برش داده شدند. مقاومت الکتریکی سطحی این زیرلایه‌ها $25 \Omega/sq$ می‌باشد. سپس به منظور جلوگیری از اتصال کوتاه در سلول‌ها، یک سمت لایه FTO به ابعاد $1/4 cm \times 0/4 cm$ برداشته^۱ شد. به این منظور، با چسب کالک نواحی که نباید پاک شوند را کاملاً می‌پوشانیم. سپس مقدار کمی پودر روی (Zn) بر روی FTO ریخته و چند قطره محلول HCl رقیق شده در آب (با غلظت ۲ مولار)، روی پودر روی می‌ریزیم. پودر روی و HCl در سطح FTO واکنش داده و منجر به پاک شدن لایه FTO خواهد شد. سپس سطح را پاک می‌کنیم (شکل ۵-۱). همچنین برای مشخص شدن ناحیه برداشته شده، پشت قسمت برداشته شده در نمونه را علامت‌گذاری می‌کنیم.

¹ Etch



شکل ۵-۱ مرحله لایه برداری FTO.

۵-۲-۲ شستشوی زیر لایه

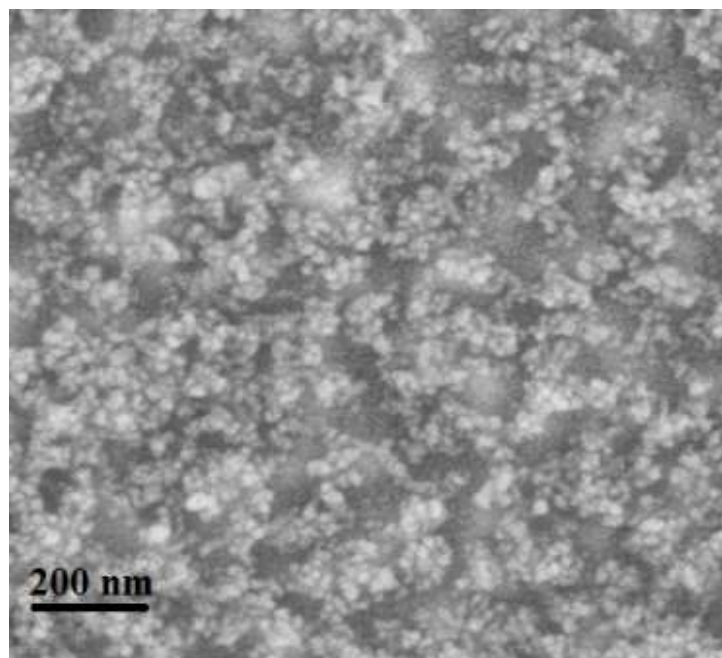
زیر لایه‌های لایه برداری شده را ابتدا با آب دو بار یونیزه و صابون شسته و سپس لایه‌ها به ترتیب در آب دو بار یونیزه، استون، اتانول و ایزوپروپانول هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده می‌شوند. پس از هر مرحله شستشو در حمام اولتراسونیک، زیر لایه‌ها با آب دو بار یونیزه شسته شدند. در انتها زیر لایه‌ها با گاز ازت خشک شدند.

۵-۲-۳ لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون TiO_2

برای لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون TiO_2 ، ابتدا ۳۵ μl اسید هیدروکلریک به ۲/۵۳ ml اتانول خشک اضافه شد. سپس در ظرفی دیگر ۱۶۹ μl تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید درون ۲/۵۳ ml اتانول خشک ریخته و محلول روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس محلول اول حین چرخش به آن اضافه شد و درب ظرف به منظور جلوگیری از ورود رطوبت به محلول بسته شد. محلول نهایی ۳ تا ۴ ساعت روی همزن مغناطیسی هم خورد. محلول نهایی کاملاً بیرنگ و شفاف شد. سپس ۲۰۰ μl از محلول بر روی FTO در حال چرخش ریخته و با آهنگ ۲۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی شد. به منظور جلوگیری از افزایش مقاومت FTO برای گرفتن اتصال، مقابل ناحیه برداشته شده با اتانول خشک توسط گوش پاک‌کن پاک شد. سپس لایه‌ها برای بازپخت در دمای $500^{\circ}C$ به مدت نیم ساعت درون یک کوره الکتریکی قرار داده شدند. لایه نهایی باید کاملاً شفاف باشد.

۵-۲-۴ لایه نشانی لایه مزومتخلخل TiO_2

برای تهیه لایه مزومتخلخل TiO_2 ، اتانول خشک با خمیر نانو ذرات TiO_2 به نسبت وزنی ۱:۳/۵) برای لایه جاذب با روش تبخیر گرمایی (۱:۲/۵) مخلوط و سپس درب ظرف بسته شد. سپس محلول ۲ بار در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه (هر بار ۲۰ دقیقه) قرار داده شد و سپس ۳ تا ۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. محلول نهایی به رنگ سفید بدست آمد. سپس این محلول بر روی لایه انتقال دهنده TiO_2 در مرحله قبل، ریخته و با سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. سپس مقابل ناحیه برداشته شده مانند مرحله قبل با اتانول پاک شد و بلافاصله روی هات پلیت در دمای 70°C به مدت ۱۰ دقیقه به منظور خشک سازی قرار گرفت. پس از خشک سازی، لایه‌ها درون یک کوره به مدت نیم ساعت با دمای 500°C بازپخت شدند. یک لایه TiO_2 مزومتخلخل با ضخامت ۴۰۰ nm (و ضخامت ۵۰۰ nm برای نسبت وزنی ۱:۲/۵) بدست آمد. تصویر FESEM از سطح این لایه در شکل ۵-۲ نشان داده شده‌است.



شکل ۵-۲ تصویر FESEM از بالای سطح لایه TiO_2 مزومتخلخل بر روی لایه انتقال دهنده TiO_2 .

۵-۲-۵ لایه نشانی لایه پروسکایت

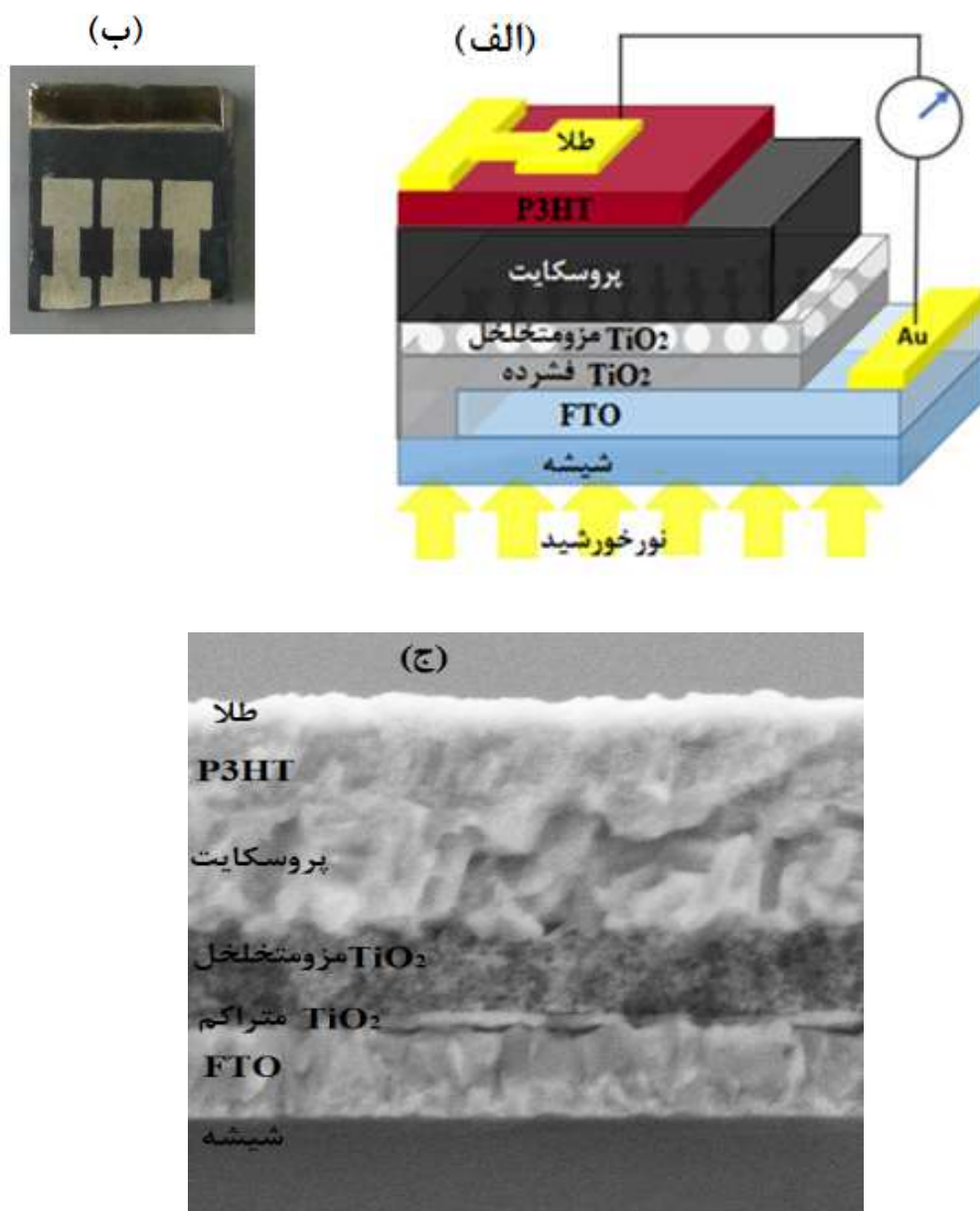
پس از رشد لایه مزومتخلخل TiO_2 ، لایه‌های پروسکایت تهیه شده به روش‌های ذکر شده در فصل ۳، روی آن انباشت شد. سپس قبل از خشک‌سازی مطابق مراحل قبل، مقابل ناحیه برداشته شده، با اتانول خشک پاک شد.

۵-۲-۶ لایه نشانی لایه انتقال دهنده حفره

۱۵ mg از پلیمر P3HT در ۱ ml حلال کلروبنزن بدون آب حل شد. سپس ۱۵ μl از محلول تهیه شده بر روی لایه پروسکایت با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۲۵ ثانیه لایه‌نشانی شد و ناحیه مقابل قسمت برداشته شده با حلال کلروبنزن پاک شد.

۵-۲-۷ لایه نشانی الکتروود طلا

در انتها جهت اتصال الکتریکی با استفاده از یک الگو یک لایه نازک از طلا (حدوداً ۱۰۰ nm) به روش تبخیر حرارتی در خلأ بر روی زیرلایه P3HT لایه‌نشانی شد. یک طرحواره و تصویر یک سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل ساخته شده در شکل ۵-۴-الف-ب نشان داده شده است. همچنین یک تصویر FESEM از مقطع عرضی یک سلول خورشیدی نوعی ساخته شده در شکل ۵-۴-ج نشان داده شده است.



شکل ۵-۳-الف) طرح شماتیک از سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل، ب) تصویر یک سلول ساخته شده، ج) تصویر FESEM نوعی از مقطع عرضی سلول خورشیدی ساخته شده در این پژوهش.

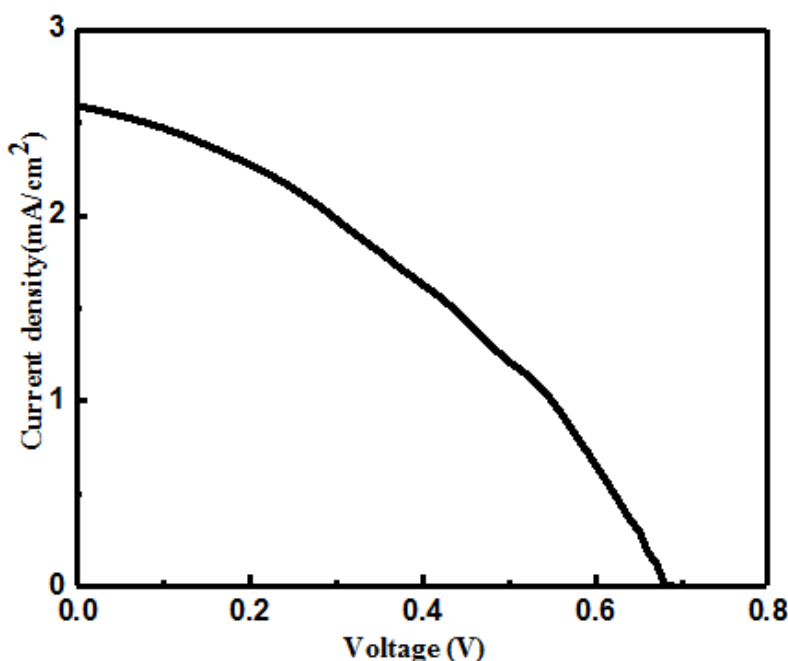
۳-۵ مشخصه یابی سلول های خورشیدی ساخته شده بر پایه

لایه های جاذب تهیه شده در فصل ۳

۱-۳-۵ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه ی جاذب

MASnI₃

به جهت بررسی عملکرد سلول خورشیدی شامل لایه های جاذب پروسکایتی MASnI₃ (MS) تهیه شده به روش پوشش دهی چرخشی تک مرحله ای آنالیزهای فوتوولتایی در شرایط ۱/۵ AM - ۱۰۰ mW/cm² و بر روی سلول هایی با مساحت ۰/۰۹ cm² انجام شد. نمودار مشخصه چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی ساخته شده با این لایه ی جاذب در شکل ۴-۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۵ نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای سلول خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب MASnI₃ به روش پوشش دهی چرخشی.

در جدول ۵-۱ نتایج حاصل از آنالیز این نمودار شامل مقادیر ولتاژ مدار باز، چگالی جریان اتصال کوتاه، ضریب پرشدگی، بازده، مقاومت سری (R_s) و مقاومت شانت (R_{sh}) گزارش شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد بازده این سلول حدود ۰/۶۵٪ می باشد. یکی از عوامل موثر بر عملکرد سلول خورشیدی میزان باز ترکیب الکترون حفره تولید شده در لایه جاذب می باشد. عوامل موثر دیگر بر عملکرد

سلول خورشیدی شامل مقاومت شانت و سری می‌باشد. مقاومت سری ناشی از مقاومت لایه‌ها و اتصالات سلول و مقاومت شانت ناشی از نشت جریان و عیوب شبکه‌ای است. برای یک سلول ایده‌آل مقدار مقاومت سری برابر صفر و مقاومت شانت برابر بی نهایت می‌باشد.

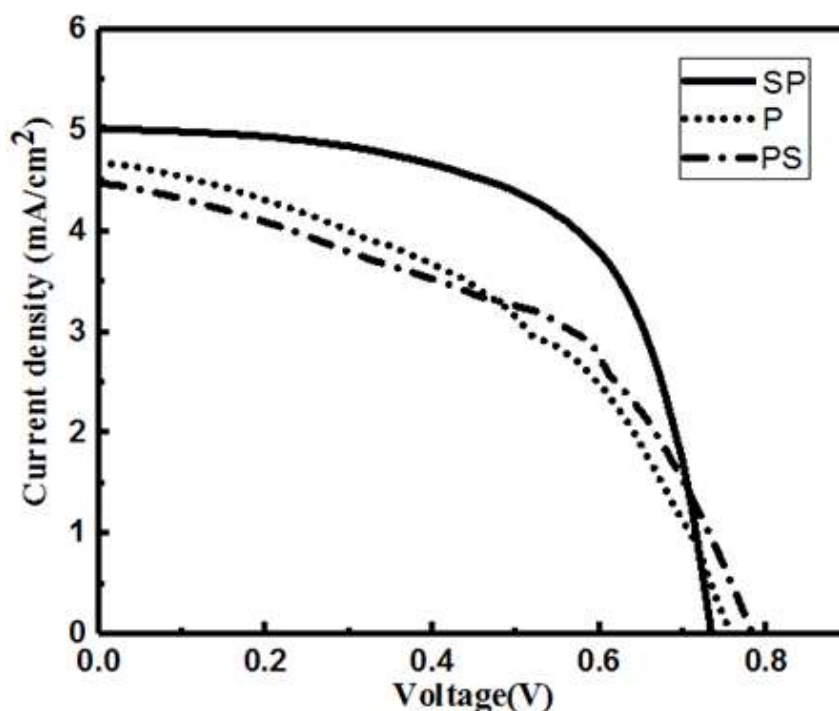
جدول ۵-۱. مشخصه های فوتوولتایی سلول های خورشیدی شامل لایه جاذب MS.

سلول شامل لایه جاذب	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{sh}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
MS	۰/۶۵	۲/۵۸	۰/۶۷	۳۸	۱۶۱	۹۸۶

مقادیر مقاومت سری و شانت را می‌توان از شیب نمودار چگالی جریان - ولتاژ به ترتیب در نزدیکی V_{oc} و J_{sc} بدست آورد. با توجه به مقدار بالای مقاومت سری و مقدار کم مقاومت شانت نسبت به مقادیر گزارش شده در گزارشات دیگران [۱۳۱] می‌توان نتیجه گرفت نشت جریان و مقاومت اتصالات و لایه‌ها در سلول بالا بوده و در نتیجه بازده سلول ساخته شده بسیار پایین می‌باشد.

۵-۳-۲ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب PS و SP, P

به جهت بررسی حضور لایه‌های نازک پروسکایتی تهیه شده به روش تبخیر گرمایی و روش لایه نشانی به کمک فاز بخار سلول‌های خورشیدی شامل لایه های جاذب پروسکایت PS, SP و لایه MASnI_3 که در این قسمت لایه P نامیده می‌شود، ساخته شدند. نمودارهای مشخصه چگالی جریان - ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده با این لایه‌های جاذب در شکل ۵-۵ نشان داده شده‌است.



شکل ۵-۵ نمودارهای چگالی جریان- ولتاژ اندازه گیری شده برای سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب SP، PS و P.

در جدول ۵-۲ نتایج حاصل از آنالیز این نمودار گزارش شده است. بهترین پارامترهای فوتوولتایی مربوط به لایه SP می باشد. در لایه SP به دلیل افزایش گاف انرژی افزایش ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول مشاهده شد. به دلیل افزایش گاف انرژی بخش بیشتری از طیف خورشید که در محدوده انرژی گاف نواری پروسکایت است، جذب گردیده و بنابراین الکترون و حفره بیشتری تولید شده و چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) در این لایه افزایش یافت. بیشترین (5 mA/cm^2) و کمترین مقدار ($4/47 \text{ mA/cm}^2$) J_{sc} به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با نمونه های SP و PS می باشد. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می دهد بیشترین و کمترین مقدار V_{oc} به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با لایه های جاذب پروسکایت P و SP می باشد. عامل پرشدگی (FF) سلول ها با استفاده از رابطه (۲-۱۷) به دست آمد. با توجه به مقادیر بدست آمده بیشترین ($62/6$) و کمترین (46) مقدار FF به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با لایه های جاذب پروسکایتی SP و PS می باشد. علت افزایش FF در سلول های ساخته شده با لایه جاذب SP احتمالاً به پوشش بهتر سطح لایه جاذب پروسکایتی و کاهش ترک ها و

حفره‌های سطح که موجب کاهش مسیرهای اتصال لایه انتقال دهنده الکترون و لایه انتقال دهنده حفره می‌شود مربوط باشد [۱۳۲]. بازده تبدیل انرژی سلول‌ها (PCE) از رابطه (۲-۱۸) محاسبه شد. سلول‌های ساخته شده با لایه SP با جذب بیشتر دارای بازده بیشتر می‌باشد که همچنین ممکن است به دلیل کرنش و چگالی دررفتگی‌های کمتر و بلورینگی بهتر لایه باشد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد بیشترین بازده ۲/۲۹٪ مربوط به سلول ساخته شده با لایه SP و کمترین مقدار آن ۱/۵۹٪ نیز متعلق به سلول ساخته شده با لایه PS می‌باشد. مقایسه مقادیر مقاومت سری و شانت در نمونه‌ها با گزارشات دیگران [۱۳۱] نشان می‌دهد مقاومت سری کمتر در نمونه SP می‌تواند به مقاومت کمتر لایه‌ها و اتصالات و در نتیجه بازده بیشتر سلول مربوط باشد. طبق نتایج بدست آمده با افزایش R_s مقدار FF و PCE در نمونه‌ها کاهش یافته‌است. در بعضی مطالعات بازده و ضریب پرشدگی را به مقاومت سری مرتبط کرده‌اند [۱۳۳]. ون دایک^۱ و همکارانش گزارش کردند که افزایش R_s از مقدار ۰/۳۶ به مقادیر ۱/۸۰ و ۳/۶ اهم به ترتیب ۲۵٪ و ۵۰٪ مقادیر PCE و FF را کاهش می‌دهد و مشخص می‌کند که مقادیر PCE و FF به شدت تحت تأثیر R_s قرار دارند [۱۳۴]. همچنین مقاومت شانت در نمونه‌ها افزایش یافته‌است که منجر به افزایش V_{oc} در نمونه‌ها شده‌است. مقایسه نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که پارامترهای فوتوولتایی سلول شامل نمونه P نسبت به نمونه PS بهتر می‌باشند که احتمالاً به دلیل مورفولوژی بهتر این لایه است.

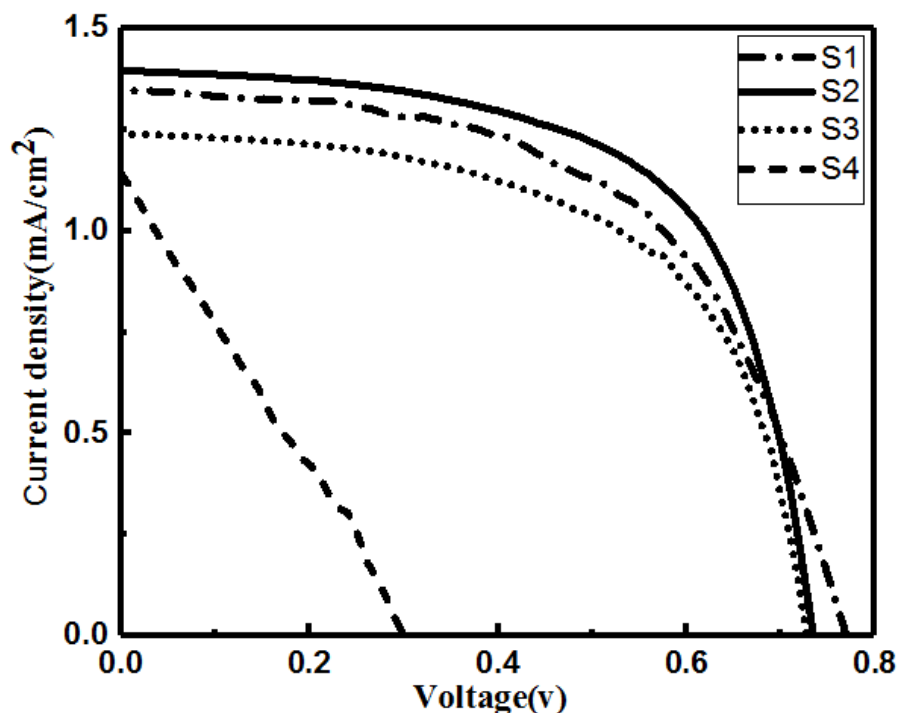
جدول ۵-۲. پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی شامل لایه‌های جاذب PS، SP و P

سلول شامل لایه	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{sh} (Ω.cm ²)
SP	۲/۲۹	۵	۰/۷۳	۶۲/۶	۱۹/۱۲	۲۷۰۲/۷
P	۱/۷۱	۴/۴۷	۰/۷۶	۵۰/۳	۵۱/۸۱	۸۲۶
PS	۱/۵۹	۴/۶۸	۰/۷۴	۴۶	۵۳/۹۰	۷۵۷/۵

¹ Van Dyk

۵-۳-۳ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب S1, S2, S3 و S4

با استفاده از لایه های نازک پروسکایتی تهیه شده با پیش ماده SnCl_2 و افزودنی HI، سلول های خورشیدی با لایه های جاذب پروسکایت S1، S2، S3 و S4 ساخته شدند. در شکل ۵-۶ نمودارهای مشخصه چگالی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی ساخته شده نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی این نمودار در جدول ۵-۲ گزارش شده است. همان طور که مشاهده می شود در سلول شامل لایه S1 (با افزایش غلظت افزودنی HI تا مقدار ۱٪)، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول افزایش یافته است. با افزایش غلظت افزودنی تا ۲٪ و ۴٪ (لایه های S3 و S4) ولتاژ مدار باز در سیستم کاهش می یابد، به دلیل جذب پایینتر لایه های S3 و S4، بخشی از طیف خورشید که در محدوده انرژی گاف نواری پروسکایت است، جذب نگردیده و بنابراین الکترون و حفره کمتری تولید شده و چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) کاهش خواهد یافت. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می دهد بیشترین و کمترین مقدار V_{oc} به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با لایه های جاذب پروسکایت S1 و S4 می باشند. همچنین بیشترین (۱/۴) و کمترین مقدار ($1/1$) J_{sc} به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با نمونه های S2 و S4 می باشد. عامل پرشدگی سلول ها با استفاده از رابطه (۲-۱۷) به دست آمد. مقادیر FF به دست آمده در جدول (۵-۲) گزارش شده است. با توجه به مقادیر بدست آمده بیشترین (۶۳) و کمترین (۲۶) مقدار FF به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با لایه های جاذب پروسکایتی S2 و S4 می باشند. علت افزایش FF در سلول های ساخته شده با لایه جاذب S2 ممکن است به پوشش بهتر سطح لایه جاذب پروسکایتی و کاهش خلل و فرج سطح که موجب کاهش مسیرهای اتصال لایه انتقال دهنده الکترون و لایه انتقال دهنده حفره می شود مربوط باشد [۱۳۲].



شکل ۵-۶ نمودارهای چگالی جریان- ولتاژ اندازه گیری شده برای سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب S1، S2، S3 و S4.

بازده تبدیل انرژی سلول ها (PCE) از رابطه (۲-۱۸) محاسبه شد. مقادیر PCE به دست آمده در جدول ۳-۵ گزارش شده است. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می دهد بیشترین بازده (۶۴٪) مربوط به سلول با لایه جاذب S2 (لایه شامل ۱٪ HI) و کمترین مقدار آن (۱٪) نیز متعلق به سلول با لایه جاذب S4 (لایه شامل ۴٪ HI) می باشد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی تصاویر FESEM حضور HI به میزان ۱ درصد حجمی در لایه های پروسکایتی می تواند به پوشش بهتر لایه پروسکایت کمک کند و این عامل نیز ممکن است به افزایش بازده سلول کمک نموده باشد. مقایسه نتایج مربوط به مقاومت شانت و سری سلول های ساخته شده بیانگر آن است که مقاومت سری نمونه S2 نسبت به نمونه های دیگر کاهش یافته که این می تواند منجر به افزایش بازده سلول ساخته شده با لایه جاذب S2 باشد.

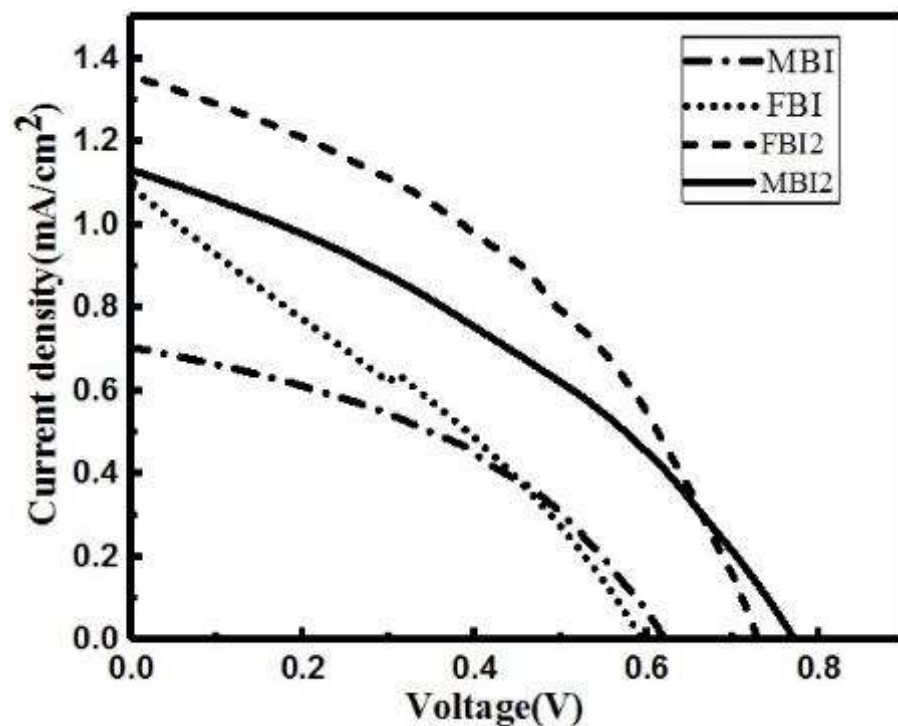
جدول ۳-۵. پارامترهای فوتوولتایی سلول های خورشیدی حاوی لایه های جاذب S1، S2، S3 و S4.

سلول شامل لایه با غلظت HI	PCE (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{sh} (KΩ.cm ²)
S1 (%۰)	۰/۵۸	۱/۳۴	۰/۷۶	۵۷	۱۳۷	۴/۶۷۲
S2 (%۱)	۰/۶۴	۱/۴۰	۰/۷۳	۶۳	۷۳/۷	۹/۶۱۵
S3 (%۲)	۰/۵۴	۱/۲۴	۰/۷۳	۶۱	۸۸/۴۱	۱۶/۶۶
S4 (%۴)	۰/۱۰	۱/۱۲	۰/۳۰	۲۶	۲۰۸/۳۳	۰/۲۵۸

۳-۴-۵ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب بر پایه بیسموت

به جهت بررسی لایه های نازک پروسکایتی تهیه شده بر پایه بیسموت و بررسی اثر کاتیون FA و همچنین بررسی اثر نسبت پیش ماده ها بر عملکرد سلول خورشیدی، سلول های خورشیدی با لایه های جاذب پروسکایت MBI و FBI و همچنین MBI2 و FBI2 ساخته شدند. نمودارهای مشخصه چگالی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی ساخته شده در شکل ۵-۷ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آنالیز این نمودار در جدول ۴-۵ گزارش شده است. همان طور که مشاهده می شود در لایه FBI با کاهش گاف نواری لایه جاذب، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول کاهش یافته است. در لایه های MBI2 و FBI2 ولتاژ مدار باز در سیستم کاهش می یابد. به دلیل جذب پایین تر لایه های MBI و FBI بخشی از طیف خورشید که در محدوده انرژی گاف نواری پروسکایت است، جذب نگردیده و بنابراین الکترون و حفره کمتری تولید شده و چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) کاهش خواهد یافت. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می دهد بیشترین و کمترین مقادیر V_{oc} به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با لایه های جاذب پروسکایتی MBI2 و FBI می باشند. همچنین بیشترین (۱/۳۶) و کمترین مقدار (۰/۷۰) J_{sc} به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده با نمونه های FBI2 و MBI می باشند. عامل پرشدگی (FF) سلول ها با استفاده از رابطه (۱۷-۲) به دست آمد. مقادیر FF به دست آمده در جدول ۴-۵ گزارش شده است. با توجه به مقادیر بدست آمده بیشترین (۴۲) و کمترین (۳۱) مقدار FF به ترتیب متعلق به سلول های ساخته شده

با لایه‌های جاذب پروسکایتی FBI2 و FBI می‌باشند. علت افزایش FF در سلول‌های ساخته شده با لایه جاذب FBI2 ممکن است به پوشش بهتر سطح لایه جاذب پروسکایتی و کاهش خلل و فرج سطح که موجب کاهش مسیرهای اتصال لایه انتقال دهنده الکترون و لایه انتقال دهنده حفره می‌شود مربوط باشد [۱۳۲].



شکل ۵-۷ نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ اندازه گیری شده برای سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه های جاذب MBI, FBI, FBI2 و MBI2.

مقادیر PCE به دست آمده در جدول ۵-۴ گزارش شده است. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می‌دهد بیشترین بازده (۰/۴۲٪) مربوط به سلول با لایه جاذب FBI2 و کمترین مقدار آن (۰/۱۸٪) نیز متعلق به سلول با لایه جاذب MBI می‌باشد. کاهش/افزایش قابل توجه چگالی جریان در سلول خورشیدی حاوی لایه پروسکایت با لایه جاذب FBI2/MBI منجر به کاهش/افزایش بازده تبدیل انرژی شده است. افزایش چگالی جریان می‌تواند به علت کاهش مقاومت سری در نمونه FBI2 نسبت به نمونه‌های دیگر

باشد. همچنین افزایش مقاومت سری باعث کاهش بازده و FF در نمونه‌های MBI2 و FBI شده- است [۱۳۴]. مقادیر بدست آمده برای بازده با مقادیر گزارش شده مطابقت خوبی دارد [۱۳۵-۱۳۸].

جدول ۴-۵. پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی لایه‌های جاذب MBI، FBI، MBI2 و FBI2.

نمونه‌ها	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
MBI	۰/۱۸	۰/۷۰	۰/۶۲	۴۱	۳۷۳/۴۱	۲/۴۳×۱۰ ^۳
FBI	۰/۲۰	۱/۱۰	۰/۵۹	۳۱	۳۱۰/۰۰	۰/۶۰۰×۱۰ ^۳
MBI2	۰/۳۱	۱/۱۲	۰/۷۷	۳۶	۲۳۶/۰۰	۱/۴۵×۱۰ ^۳
FBI2	۰/۴۲	۱/۳۶	۰/۷۲	۴۲	۲۱۶/۶۸	۱/۶۰×۱۰ ^۳

۴-۵ نتیجه گیری

نتایج حاصل از اندازه‌گیری منحنی چگالی جریان - ولتاژ حاکی از آنست که روش لایه نشانی به کمک فاز بخار باعث بهبود تمامی پارامترهای سلول خورشیدی مانند بازده، عامل پرشدگی، جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز می‌شود. افزایش بازده از ۰/۶۵ برای لایه $MASnI_3$ سنتز شده به روش پوشش دهی چرخشی به مقدار ۲/۲۹ برای لایه $MASnI_3$ سنتز شده به روش لایه نشانی ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی حاصل شد. افزایش بازده می‌تواند به علت پوشش سطحی و مورفولوژی بهتر در این لایه و کاهش مقاومت سری باشد. همچنین بررسی اثر افزودن کلر با استفاده از پیش ماده کلرید قلع حاکی از کاهش بازده نسبت به نمونه بدون کلر می‌باشد. اما افزودن اسید هیدرویدیک به عنوان افزودنی تا مقدار بهینه ۱٪ حجمی می‌تواند منجر به یک لایه متراکم‌تر و یکنواخت‌تر شود و این کاهش بازده را جبران کند (بازده ۰/۶۴٪). بررسی نتایج فوتوولتایی نمونه‌ها نشان داد که افزودنی مقدار HI بیشتر از میزان بهینه ۱۷٪ در محلول پروسکایت منجر به رشد ناقص دانه‌ها در لایه می‌شود که منجر به خواص الکتریکی و اتصالات ضعیف در سطح لایه و کاهش استخراج حامل می‌شود. HI بیش از حد ($> ۱۷\%$) مقدار آب اضافی را وارد می‌کند و در نتیجه لایه پروسکایت ضعیف با حفره‌های بسیار و غیر

یکنواخت بدست می‌آید که باعث افزایش مقاومت سری و کاهش کمیت‌های فوتوولتایی در سلول‌های خورشیدی ساخته شده با این لایه‌های جاذب می‌شود. در ادامه جایگزینی عنصر قلع با بیسموت مورد بررسی قرار گرفت. در این کار، یک ماده پروسکایت بیسموت مبتنی بر فرم آمیدینیوم و متیل آمونیوم سنتز شدند. نتایج بررسی ویژگی‌های فوتوولتایی این سلول‌ها بیانگر آن است که لایه‌های $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به عنوان یک لایه جاذب برای سلول‌های خورشیدی مناسب تر از $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ است. سلول‌های شامل لایه‌های $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ چگالی جریان بیشتر ($3/03 \text{ mA/cm}^2$) و بازده بهتر ($1/07$) را نشان می‌دهند، که بیشتر از سلول‌های خورشیدی پروسکایت بیسموت مبتنی بر متیل آمینیوم است. بررسی سلول‌های شامل لایه‌های $\text{MA}(\text{FA})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ تهیه شده به روش ترکیبی تبخیر گرمایی-پوشش دهی چرخشی نشان می‌دهد با تغییر کاتیون متیل آمونیوم به فرم آمیدینیوم پارامترهای چگالی جریان و بازده بهبود یافته است. افزایش چگالی جریان می‌تواند احتمالاً به دلیل کاهش مقاومت سری در لایه‌ها باشد.

۵-۵ پیشنهادات

- با توجه به مزایای روش لایه‌نشانی ترکیبی پوشش چرخشی-تبخیر گرمایی، می‌توان از این روش برای لایه‌نشانی پروسکایت‌های با کاتیون فرم آمیدینیوم و سزیم استفاده کرد.
- همانطور که در این رساله بیان شد، یکی از موانع تجاری سازی سلول‌های پروسکایت عدم پایداری طولانی مدت این مواد در برابر رطوبت است. یکی از راهکارهای حل این مسئله می‌تواند استفاده از کامپوزیت‌های رسانا برای پایداری این لایه‌ها باشد.
- استفاده از کاتیون‌های با زنجیره بلند آلی چون بوتیل آمونیوم آیداید و یا اتیل آمونیوم آیداید به منظور افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی.
- به کار بردن افزودنی‌های متفاوت دیگر در تهیه لایه جاذب پروسکایتی
- رشد لایه‌های پروسکایتی برپایه قلع و بیسموت دوبعدی.

- لایه انتقال دهنده حفره بر روی لایه جاذب پروسکایت به روش پوشش چرخشی لایه نشانی می‌شود که اینکار ممکن است باعث تخریب لایه جاذب شود. استفاده از روش‌های دیگر مانند تبخیر گرمایی و همچنین پلیمرهای و حلال‌های دیگر برای لایه انتقال دهنده حفره می‌تواند منجر به پوشش بهتر این لایه شود.
- استفاده از دیگر لایه‌های انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی ساخته شده به منظور جمع‌آوری و انتقال بهتر الکترون مانند لایه های ZnO.

- [1] Yin, W. J., Shi, T., Yan, Y. (2014) "Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber" **App Phys Lett**, **104**(6), p. **063903**.
- [2] Liga, S. M. (2017) "Components-bandgap relationships in hybrid organic-inorganic perovskites" **Univ. Van Amsterdam**, pp. **1-41**.
- [3] Ong, K.P., Goh, T.W., Xu, Q. and Huan, A. (2015) "Structural evolution in methylammonium lead iodide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ " **Physical Chemistry A**, **119**(44), pp.**11033-11038**.
- [4] Brittan, S., Adhyaksa, G.W.P. and Garnett, E.C. (2015) "The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications" **MRS communications**, **5**(1), pp.**7-26**.
- [5] Li, C., Soh, K.C.K. and Wu, P. (2004) "Formability of ABO_3 perovskites" **Alloys and compounds**, **372**(1-2), pp.**40-48**.
- [6] Giaquinta, D.M. and Zur Loye, H.C. (1994) "Structural predictions in the ABO_3 phase diagram" **Chemistry of materials**, **6**(4), pp. **365-372**.
- [7] Travis, W., Glover, E.N.K., Bronstein, H., Scanlon, D.O. and Palgrave, R.G. (2016) "On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system" **Chemical Science**, **7**(7), pp.**4548-4556**.
- [8] Li, C., Lu, X., Ding, W., Feng, L., Gao, Y., & Guo, Z. (2008) "Formability of ABX_3 (X= F, Cl, Br, I) Halide Perovskites" **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, **64**(6), pp. **702-707**.
- [9] Green, M.A., Jiang, Y., Soufiani, A.M. and Ho-Baillie, A., (2015) "Optical properties of photovoltaic organic–inorganic lead halide perovskites" **Physical Chemistry letters**, **6**(23), pp. **4774-4785**.
- [10] Green, M. A., Ho-Baillie, A., Snaith, H. J. (2014) "The emergence of perovskite solar cells" **Nature photonics**, **8**(7), pp. **506-514**.
- [11] Samiee, M., Konduri, S., Ganapathy, B., Kottokkaran, R., Abbas, H.A., Kitahara, A., Joshi, P., Zhang, L., Noack, M. and Dalal, V., (2014) "Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells" **Applied Physics Letters**, **105**(15), p. **153502**.
- [12] Hoke, E.T., Slotcavage, D.J., Dohner, E.R., Bowring, A.R., Karunadasa, H.I. and McGehee, M.D., (2015) "Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics" **Chemical Science**, **6**(1), pp.**613-617**.
- [13] Ziang, X., Shifeng, L., Laixiang, Q., Shuping, P., Wei, W., Yu, Y., Li, Y., Zhijian, C., Shufeng, W., Honglin, D. and Minghui, Y., (2015) "Refractive index and extinction coefficient of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ studied by spectroscopic ellipsometry" **Optical Materials Express**, **5**(1), pp.**29-43**.

- [14] Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L. and Huang, J., (2015) "Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals" **Science**, **347**(6225), pp. 967-970.
- [15] Hamed, M.S. and Mola, G.T., 2020. "Mixed halide perovskite solar cells: progress and challenges" **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, **45**(2), pp.85-112.
- [16] Zhao, Y., A.M. Nardes, and K. Zhu, (2014) "Solid-State Mesostructured Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Solar Cells: Charge Transport, Recombination, and Diffusion Length" **Physical Chemistry Letters**, **5**(3), pp. 490-494.
- [17] Salim, T., Kadro, J., Khuc, M.T., Haselsberger, R., Cheng, L., Xia, H., Gurzadyan, G.G., Su, H., Lam, Y.M., Marcus, R.A. and Michel-Beyerle, M.E., (2015) "Elucidating the role of disorder and free-carrier recombination kinetics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films" **Nature communications**, **6**(1), pp.1-8.
- [18] Green, M. A., Ho-Baillie, A and Snaith, H. J. (2014) "The emergence of perovskite solar cells" **Nature Photonics**, **8**, pp.506-514
- [19] Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C.-S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Kim, H. j., Sarkar, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M and Seok, S. I. (2013) "Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors" **Nature Photonics**, **7**, pp. 486-491.
- [20] Giorgi, G., Fujisawa, J. I., Segawa, H and Yamashita, K. (2013) "Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional analysis" **Phys. Chem. Lett**, **4**, pp. 4213-4216.
- [21] Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A. and Snaith, H. J. (2013) "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber" **Science**, **342**, pp. 341-344.
- [22] Hirasawa, M., Ishihara, T., Goto, T., Uchida, K. and Miura, N. (1994) "Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ " **Physica B**, **201**, pp. 427-430
- [23] Gorgoi, M., Zahn, D. R. T. (2005) "Band bending in copper Phthalocyanine on hydrogen-passivated Si (111)" **Organic electronics**, **6**, pp.168-174.
- [24] Hsiao, Y.C., Wu, T., Li, M. and Hu, B., (2015) "Magneto-optical studies on spin-dependent charge recombination and dissociation in perovskite solar cells" **Advanced Materials**, **27**(18), pp. 2899-2906.
- [25] Manspecker C., (2018), PhD. thesis, "Role of the cation in hybrid organic-inorganic perovskite solar materials" **Material Science and Engineering. depart. Texas State University**.

- [26] Yin, W.J., Shi, T. and Yan, Y., (2015) "Superior photovoltaic properties of lead halide perovskites: insights from first-principles theory" **Physical Chemistry C**, **119**(10), pp. 5253-5264.
- [27] Yin, W. J., Shi, T. and Yan, Y., (2014) " Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance" **Adv. Mater**, **26**, p. 4653.
- [28] Zhang, J., Bai, D., Jin, Z., Bian, H., Wang, K., Sun, J., Wang, Q., Liu, S. (2018) "3D–2D–0D Interface Profiling for Record Efficiency All-Inorganic CsPbBrI₂ Perovskite Solar Cells with Superior Stability" **Adv. Energy Mater**, **8**, p. 1703246.
- [29] Fang H. H., Wang F., Adjokatse S., Zhao N., Even J., Loi A. M. (2016) "Photoexcitation dynamics in solution-processed formamidinium lead iodide perovskite thin films for solar cell applications" **Light: Sci. Appl.**, **5**, p. e16056.
- [30] Jiang, J., Wang, Q., Jin, Z., Zhang, X., Lei, J., Bin, H., Zhang, Z.G., Li, Y. and Liu, S. (2018) "Polymer doping for high-efficiency perovskite solar cells with improved moisture stability" **Advanced Energy Materials**, **8**(3), p. 1701757.
- [31] Hodes, G. and Cahen, D., (2014) "Perovskite cells roll forward" **Nature Photonics**, **8**(2), pp.87-88.
- [32] Shi Z., Guo J., Chen Y., Li Q., Pan Y., Zhang H., Xia Y. and Huang W. (2017) "Lead-free organic–inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: recent advances and perspectives " **Advanced Materials**, **29**(16), p.1605005.
- [33] Boix, P.P., Agarwala, S., Koh, T.M., Mathews, N. and Mhaisalkar, S.G. (2015) "Perovskite solar cells: beyond methylammonium lead iodide" **Physical Chemistry Letters**, **6**(5), pp.898-907.
- [34] Grätzel M. (2014) "The light and shade of perovskite solar cells" **Nature Materials**, **13**(9), pp.838-842.
- [35] Kumar, M.H., Dharani, S., Leong, W.L., Boix, P.P., Prabhakar, R.R., Baikie, T., Shi, C., Ding, H., Ramesh, R., Asta, M. and Graetzel, M., (2014) "Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation" **Advanced Materials**, **26**(41), pp.7122-7127.
- [36] Park, B.W., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo, H., Boschloo, G. and Johansson, E.M., (2015). Bismuth based hybrid perovskites A₃Bi₂I₉ (A: methylammonium or cesium) for solar cell application" **Advanced Materials**, **27**(43), pp.6806-6813.
- [37] Jahandar, M., Heo, J.H., Song, C.E., Kong, K.J., Shin, W.S., Lee, J.C., Im, S.H. and Moon, S.J., (2016) "Highly efficient metal halide substituted CH₃NH₃I(PbI₂)_{1-x}(CuBr₂)_x planar perovskite solar cells" **Nano Energy**, **27**, pp.330-339.
- [38] Krishnamoorthy, T., Ding, H., Yan, C., Leong, W.L., Baikie, T., Zhang, Z., Sherburne, M., Li, S., Asta, M., Mathews, N. and Mhaisalkar, S.G., (2015) "Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications" **Materials Chemistry A**, **3**(47), pp.23829-23832.

- [39] Boopathi, K.M., Karuppuswamy, P., Singh, A., Hanmandlu, C., Lin, L., Abbas, S.A., Chang, C.C., Wang, P.C., Li, G. and Chu, C.W., (2017) "Solution-processable antimony-based light-absorbing materials beyond lead halide perovskites" **Materials Chemistry A**, 5(39), pp.20843-20850.
- [40] Noel, N.K., Stranks, S.D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.A., Sadhanala, A., Eperon, G.E., Pathak, S.K., Johnston, M.B. and Petrozza, A., (2014) "Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications" **Energy & Environmental Science**, 7(9), pp.3061-3068.
- [41] Zhu, Z., Chueh, C.C., Li, N., Mao, C. and Jen, A.K.Y., (2018) "Realizing Efficient Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells via a Sequential Deposition Route" **Advanced materials**, 30(6), p.1703800.
- [42] Kim, H.S., Lee, C.R., Im, J.H., Lee, K.B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Yum, J.H., Moser, J.E. and Grätzel, M., (2012) "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%" **Scientific reports**, 2(1), pp.1-7.
- [43] Wang, K., Jin, Z., Liang, L., Bian, H., Bai, D., Wang, H., Zhang, J., Wang, Q. and Liu, S., (2018) "All-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15%" **Nature communications**, 9(1), pp.1-8.
- [44] Koh, T.M., Krishnamoorthy, T., Yantara, N., Shi, C., Leong, W.L., Boix, P.P., Grimsdale, A.C., Mhaisalkar, S.G. and Mathews, N., (2015) "Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications" **Materials Chemistry A**, 3(29), pp.14996-15000.
- [45] Lee, B., He, J., Chang, R.P. and Kanatzidis, M.G., (2012) "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency" **Nature**, 485(7399), pp.486-489.
- [46] Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D. and Kanatzidis, M.G., (2013) "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties". **Inorganic chemistry**, 52(15), pp.9019-9038.
- [47] Marshall, K.P., Walker, M., Walton, R.I. and Hatton, R.A., (2016) "Enhanced stability and efficiency in hole-transport-layer-free CsSnI₃ perovskite photovoltaics" **Nature Energy**, 1(12), pp.1-9.
- [48] Hao, F., Stoumpos, C.C., Cao, D.H., Chang, R.P. and Kanatzidis, M.G., (2014) "Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells" **Nature photonics**, 8(6), pp.489-494.
- [49] Hao, F., Stoumpos, C.C., Guo, P., Zhou, N., Marks, T.J., Chang, R.P. and Kanatzidis, M.G., (2015) "Solvent-mediated crystallization of CH₃NH₃SnI₃ films for heterojunction depleted perovskite solar cells" **the American Chemical Society**, 137(35), pp.11445-11452.
- [50] Liao, W., Zhao, D., Yu, Y., Grice, C.R., Wang, C., Cimaroli, A.J., Schulz, P., Meng, W., Zhu, K., Xiong, R.G. and Yan, Y., (2016) "Lead-free inverted planar formamidinium

tin triiodide perovskite solar cells achieving power conversion efficiencies up to 6.22%" **Advanced Materials**, **28**(42), pp.9333-9340.

[51] Rajendra Kumar, G., Kim, H.J., Karupannan, S. and Prabakar, K., (2017) "Interplay between iodide and tin vacancies in CsSnI₃ perovskite solar cells" **Physical Chemistry C**, **121**(30), pp.16447-16453.

[52] Sabba, D., Mulmudi, H.K., Prabhakar, R.R., Krishnamoorthy, T., Baikie, T., Boix, P.P., Mhaisalkar, S. and Mathews, N., (2015) "Impact of anionic Br-substitution on open circuit voltage in lead free perovskite (CsSnI₃-xBr_x) solar cells" **Physical Chemistry C**, **119**(4), pp.1763-1767.

[53] Bernal, C. and Yang, K., (2014) "First-principles hybrid functional study of the organic-inorganic perovskites CH₃NH₃SnBr₃ and CH₃NH₃SnI₃" **Physical Chemistry C**, **118**(42), pp.24383-24388.

[54] Huang, L. y., Lambrecht, W. R. L. (2013) **Phys. Rev. B**, **88**, p. 1652031.

[55] Feng, J. and Xiao, B., (2014) "Effective masses and electronic and optical properties of nontoxic MASnX₃ (X= Cl, Br, and I) perovskite structures as solar cell absorber: a theoretical study using HSE06" **Physical Chemistry C**, **118**(34), pp.19655-19660.

[56] Lee, J.W., Dai, Z., Han, T.H., Choi, C., Chang, S.Y., Lee, S.J., De Marco, N., Zhao, H., Sun, P., Huang, Y. and Yang, Y., (2018) "2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells" **Nature communications**, **9**(1), pp.1-10.

[57] Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Ho-Baillie A.W., (2020) "*Prog. Photovoltaics Res*". **28**,3, pp. 3-15.

[58] Welch E.W. (2019) "First Principle Modeling of Hybrid Halide Perovskites for Optoelectronic Applications" **Material Science and Engineering. depart. Texas State University-San Marcos**.

[59] Sima, C., Grigoriu, C., and Antohe, S., (2010) "Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO" **Thin Solid Films**, **269**, 519(2), pp. 595-597.

[60] Choi, W.J., Kwak, D.J., Park, C.S. and Sung, Y.M., (2012) "Characterization of transparent conductive ITO, ITiO, and FTO Films for application in photoelectrochemical cells" **Nanosci. Nanotechnol**, **12**(4), pp. 3394-3397.

[61] Qiao Q., Beck J., Lumpkin R. and Pretko J., (2006) "A comparison of fluorine tin oxide and indium tin oxide as the transparent electrode for P3OT / TiO₂ solar cells" **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, **90**, pp. 1034-1040.

[62] Baek, W.H., Choi, M., Yoon, T.S., Lee, H.H. and Kim, Y.S., (2010) "Use of fluorine-doped tin oxide instead of indium tin oxide in highly efficient air-fabricated inverted polymer solar cells" **Applied Physics Letters**, **96**(13), p.133506.

[63] Manspecker, C., Venkatesan, S., Zakhidov, A. and Martirosyan, K.S., (2017) "Role of interface in stability of perovskite solar cells" **Current Opinion in Chemical Engineering**, **15**, pp.1-7.

- [64] Manspecker, C., Scruggs, P., Preiss, J., Lyashenko, D.A. and Zakhidov, A.A., (2016) "Reliable annealing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films deposited on ZnO" **J. of Physical Chemistry C**, **120**(12), pp.6377-6382.
- [65] Shi, Y., Xing, Y., Li, Y., Dong, Q., Wang, K., Du, Y., Bai, X., Wang, S., Chen, Z. and Ma, T., (2015) " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ in Planar or Mesoporous Perovskite Solar Cells: Comprehensive Insight into the Dependence of Performance on Architecture" **Physical Chemistry C**, **119**(28), pp.15868-15873.
- [66] H. Post, "http://www.huffingtonpost.com/clayton-b-cornell/perovskite-solar-cell-key_b_11069628.html. Accessed November 2016.," 2016.
- [67] Ran, C., Gao, W., Li, J., Xi, J., Li, L., Dai, J., Yang, Y., Gao, X., Dong, H., Jiao, B. and Spanopoulos, I., (2019) "Conjugated organic cations enable efficient self-healing FASnI_3 solar cells" **Joule**, **3**(12), pp.3072-3087.
- [68] Chen, J., Luo, Z., Fu, Y., Wang, X., Czech, K.J., Shen, S., Guo, L., Wright, J.C., Pan, A. and Jin, S., (2019) "Tin (IV)-tolerant vapor-phase growth and photophysical properties of aligned cesium tin halide perovskite (CsSnX_3 ; X= Br, I) nanowires" **ACS Energy Letters**, **4**(5), pp.1045-1052.
- [69] Xu, P., Chen, S., Xiang, H.J., Gong, X.G. and Wei, S.H., (2014) "Influence of defects and synthesis conditions on the photovoltaic performance of perovskite semiconductor CsSnI_3 " **Chemistry of Materials**, **26**(20), pp.6068-6072.
- [70] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M., (2013) "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells" **Nature**, **499**(7458), pp.316-319.
- [71] Liu, M., Johnston, M.B. and Snaith, H.J., (2013) "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition" **Nature**, **501**(7467), pp.395-398.
- [72] Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H.S., Wang, H.H., Liu, Y., Li, G. and Yang, Y., (2014) "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process" **the American Chemical Society**, **136**(2), pp.622-625.
- [73] Jeon, N.J., Noh, J.H., Kim, Y.C., Yang, W.S., Ryu, S. and Seok, S.I., (2014) "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells" **Nature materials**, **13**(9), pp.897-903.
- [74] Yokoyama, T., Cao, D.H., Stoumpos, C.C., Song, T.B., Sato, Y., Aramaki, S. and Kanatzidis, M.G., (2016) "Overcoming short-circuit in lead-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite solar cells via kinetically controlled gas-solid reaction film fabrication process" **Physical chemistry letters**, **7**(5), pp.776-782.
- [75] Hao, F., Stoumpos, C.C., Guo, P., Zhou, N., Marks, T.J., Chang, R.P. and Kanatzidis, M.G., (2015) "Solvent-mediated crystallization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ films for heterojunction depleted perovskite solar cells" **the American Chemical Society**, **137**(35), pp.11445-11452.

- [76] Hao, F., Stoumpos, C.C., Cao, D.H., Chang, R.P. and Kanatzidis, M.G., (2014) "Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells" **Nature photonics**, **8**(6), pp.489-494.
- [77] Ahn, N., Son, D.Y., Jang, I.H., Kang, S.M., Choi, M. and Park, N.G., (2015) "Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead (II) iodide" **the American Chemical Society**, **137**(27), pp.8696-8699.
- [78] Yang, M., Li, Z., Reese, M.O., Reid, O.G., Kim, D.H., Sio, S., Klein, T.R., Yan, Y., Berry, J.J., Van Hest, M.F. and Zhu, K., (2017) "Perovskite ink with wide processing window for scalable high-efficiency solar cells" **Nature Energy**, **2**(5), pp.1-9.
- [79] Saliba, M., Matsui, T., Domanski, K., Seo, J.Y., Ummadisingu, A., Zakeeruddin, S.M., Correa-Baena, J.P., Tress, W.R., Abate, A., Hagfeldt, A. and Grätzel, M., (2016) "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance". **Science**, **354**(6309), pp.206-209.
- [80] Fujihara, T., Terakawa, S., Matsushima, T., Qin, C., Yahiro, M. and Adachi, C., (2017) "Fabrication of high coverage MASnI_3 perovskite films for stable, planar heterojunction solar cells" **Materials Chemistry C**, **5**(5), pp.1121-1127.
- [81] Yang, Z., Rajagopal, A., Chueh, C.C., Jo, S.B., Liu, B., Zhao, T. and Jen, A.K.Y., (2016) "Stable Low-Bandgap Pb–Sn Binary Perovskites for Tandem Solar Cells" **Advanced Materials**, **28**(40), pp.8990-8997.
- [82] Li, Y., Sun, W., Yan, W., Ye, S., Rao, H., Peng, H., Zhao, Z., Bian, Z., Liu, Z., Zhou, H. and Huang, C., (2016) "50% Sn-Based Planar Perovskite Solar Cell with Power Conversion Efficiency up to 13.6%" **Advanced Energy Materials**, **6**(24), p.1601353.
- [83] Yu, Y., Zhao, D., Grice, C.R., Meng, W., Wang, C., Liao, W., Cimaroli, A.J., Zhang, H., Zhu, K. and Yan, Y., (2016). "Thermally evaporated methylammonium tin triiodide thin films for lead-free perovskite solar cell fabrication" **RSC advances**, **6**(93), pp.90248-90254.
- [84] Jung, M.C., Raga, S.R. and Qi, Y., (2016) "Properties and solar cell applications of Pb-free perovskite films formed by vapor deposition" **RSC advances**, **6**(4), pp.2819-2825.
- [85] Xi, J., Wu, Z., Jiao, B., Dong, H., Ran, C., Piao, C., Lei, T., Song, T.B., Ke, W., Yokoyama, T. and Hou, X., (2017) "Multichannel Interdiffusion Driven FASnI_3 Film Formation Using Aqueous Hybrid Salt/Polymer Solutions to ward Flexible Lead-Free Perovskite Solar Cells" **Advanced Materials**, **29**(23), p.1606964.
- [86] Yokoyama, T., Song, T.B., Cao, D.H., Stoumpos, C.C., Aramaki, S. and Kanatzidis, M.G., (2017) "The origin of lower hole carrier concentration in methylammonium tin halide films grown by a vapor-assisted solution process" **ACS Energy Letters**, **2**(1), pp.22-28.

- [87] Zhao, Z., Gu, F., Li, Y., Sun, W., Ye, S., Rao, H., Liu, Z., Bian, Z. and Huang, C., (2017) "Mixed-organic-cation tin iodide for lead-free perovskite solar cells with an efficiency of 8.12%" **Advanced Science**, **4**(11), p.1700204.
- [88] Yu, Y., Zhao, D., Grice, C.R., Meng, W., Wang, C., Liao, W., Cimaroli, A.J., Zhang, H., Zhu, K. and Yan, Y., (2016) "Thermally evaporated methylammonium tin triiodide thin films for lead-free perovskite solar cell fabrication" **RSC advances**, **6**(93), pp.90248-90254.
- [89] Tsai, C.M., Mohanta, N., Wang, C.Y., Lin, Y.P., Yang, Y.W., Wang, C.L., Hung, C.H. and Diau, E.W.G., (2017) "Formation of Stable Tin Perovskites Co-crystallized with Three Halides for Carbon-Based Mesoscopic Lead-Free Perovskite Solar Cells" **Angewandte Chemie International Edition**, **56**(44), pp.13819-13823.
- [90] Mohan, R., (2010) "Green bismuth" **Nature chemistry**, **2**(4), pp.336-336.
- [91] Zhou, Y., Chen, J., Bakr, O.M. and Sun, H.T., (2018) "Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications" **Chemistry of Materials**, **30**(19), pp.6589-6613.
- [92] Park, B.W., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo, H., Boschloo, G. and Johansson, E.M., (2015) "Bismuth based hybrid perovskites A_3BiI_9 (A: methylammonium or cesium) for solar cell application" **Advanced materials**, **27**(43), pp.6806-6813.
- [93] Lan, C., Liang, G., Zhao, S., Lan, H., Peng, H., Zhang, D., Sun, H., Luo, J. and Fan, P., (2019) "Lead-free formamidinium bismuth perovskites (FA) $_3BiI_9$ with low bandgap for potential photovoltaic application" **Solar Energy**, **177**, pp.501-507.
- [94] Ran, C., Wu, Z., Xi, J., Yuan, F., Dong, H., Lei, T., He, X. and Hou, X., (2017) "Construction of compact methylammonium bismuth iodide film promoting lead-free inverted planar heterojunction organohalide solar cells with open-circuit voltage over 0.8 V" **Physical Chemistry letters**, **8**(2), pp.394-400.
- [95] Maghouli M., Eshghi H., (2019) "Effect of deposition time on physical properties of nanostructured CdS thin films grown by chemical bath deposition technique" **Superlattices and Microstructures**, **128**, pp. 327-333.
- [96] Williamson G.K., Hall W.H., (1953) "X-ray Line broadening from filed aluminium and wolfram" **Acta metallurgica** ,**1**, pp. 22–31.
- [97] Olaleru, S.A., Kirui, J.K., Wamwangi, D., Jhamba, L., Erasmus, R., Mwakikunga, B. and Roro, K., (2021) "Enhanced optical properties of perovskite thin film through material optimization for photovoltaic application" **In E3S Web of Conferences**, **239**, **EDP Sciences**.
- [98] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., (1966) "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium" **Physica status solidi B**, **15**, pp. 627-637.
- [99] Bass, M., DeCusatis, C., Li, G., Mahajan, V.N., Enoch, J., Stryland, E. and America, O.S., (2009) "Handbook of Optics: Optical properties of materials, nonlinear optics, quantum optics" **Optical Society of America**.

- [100] Goldstein, J. ed., (2012) "Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis" **Springer Science & Business Media**.
- [101] Iefanova, A., (2016) "Lead Free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Thin-Film with P-type Semiconducting Nature and Metal-like Conductivity" **Electrical engineering and computer science. depart. South Dakota State University**.
- [102] Bhosale, J.S., Moore, J.E., Wang, X., Bermel, P. and Lundstrom, M.S., (2016) "Steady-state photoluminescent excitation characterization of semiconductor carrier recombination" **Review of Scientific Instruments**, **87(1)**, p.013104.
- [103] Baloch, A.A., Alharbi, F.H., Grancini, G., Hossain, M.I., Nazeeruddin, M.K. and Tabet, N., (2018) "Analysis of photocarrier dynamics at interfaces in perovskite solar cells by time-resolved photoluminescence" **Physical Chemistry C**, **122(47)**, pp.26805-26815.
- [104] Hao, F., Stoumpos, C.C., Cao, D.H., Chang, R.P. and Kanatzidis, M.G., (2014) "Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells" **Nature photonics**, **8(6)**, pp.489-494.
- [105] Ippili, S., Jella, V., Eom, J.H., Kim, J., Hong, S., Choi, J.S., Tran, V.D., Van Hieu, N., Kim, Y.J., Kim, H.J. and Yoon, S.G., (2019) "An eco-friendly flexible piezoelectric energy harvester that delivers high output performance is based on lead-free MASnI_3 films and MASnI_3 -PVDF composite films" **Nano Energy**, **57**, pp.911-923.
- [106] Ozaki, M., Katsuki, Y., Liu, J., Handa, T., Nishikubo, R., Yakumaru, S., Hashikawa, Y., Murata, Y., Saito, T., Shimakawa, Y. and Kanemitsu, Y., (2017) "Solvent-coordinated tin halide complexes as purified precursors for tin-based perovskites". **ACS omega**, **2(10)**, pp. 7016-7021.
- [107] Dang, Y., Zhou, Y., Liu, X., Ju, D., Xia, S., Xia, H. and Tao, X., (2016) "Formation of hybrid perovskite tin iodide single crystals by top-seeded solution growth" **Angewandte Chemie International Edition**, **55(10)**, pp. 3447-3450.
- [108] Zhao, Z., Gu, F., Li, Y., Sun, W., Ye, S., Rao, H., Liu, Z., Bian, Z. and Huang, C., (2017) "Mixed-organic-cation tin iodide for lead-free perovskite solar cells with an efficiency of 8.12%" **Advanced Science**, **4(11)**, p. 1700204.
- [109] Koh, T.M., Krishnamoorthy, T., Yantara, N., Shi, C., Leong, W.L., Boix, P.P., Grimsdale, A.C., Mhaisalkar, S.G. and Mathews, N., (2015) "Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications" **Materials Chemistry A**, **3(29)**, pp. 14996-15000.
- [110] Tsai C.M., Wu H.P., Chang S.T., Huang C.F., Wang C.H., Narra S., Yang Y.W., Wang C.L., Hung C.H. Diau E.W.G., (2016)"Role of tin chloride in tin-rich mixed-halide perovskites applied as mesoscopic solar cells with a carbon counter electrode" **ACS Energy Letters**, **1(6)**, pp. 1086-1093.

- [111] Weiss M., Horn J., Richter C., Schlettwein.D., (2016) "Preparation and characterization of methylammonium tin iodide layers as photovoltaic absorbers", **Physica status solidi A**, **213**, 975-981.
- [112] Moyez S.A., Roy S., (2017) "Thermal engineering of lead-free nanostructured $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ perovskite material for thin-film solar cell", **Nanoparticle Research**, **20(1)**, pp. 1-13
- [113] Dualeh A., Gao P., Seok S.I., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., (2014) "Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters" **Chemistry of Materials**, **26**, pp. 6160–6164.
- [114] Tsai C.M., Mohanta N., Wang C.Y., Lin Y.P., Yang Y.W., Wang C.L., Hung C.H., Diau E.W.G., (2017) "Formation of Stable Tin Perovskites Co-crystallized with Three Halides for Carbon-Based Mesoscopic Lead-Free Perovskite Solar Cells" **Angewandte Chemie**, **129(44)**, pp. 14007-14011.
- [115] Tai Q., Cao J., Wang T., Yan F., (2019) "Recent advances toward efficient and stable tin-based perovskite solar cells" **EcoMat**, **1**, p. e12004.
- [116] Kim, J., Yun, J.S., Wen, X., Soufiani, A.M., Lau, C.F.J., Wilkinson, B., Seidel, J., Green, M.A., Huang, S. and Ho-Baillie, A.W., (2016) "Nucleation and growth control of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ for planar perovskite solar cell" **Physical Chemistry C**, **120(20)**, pp.11262-11267.
- [117] Sawada Y., Suzuki M., (1994) "Thermal change of SnI , thin films. Part 3. Isothermal change under light radiation" **Thermochemica Acta**, **243**, pp. 95- 100.
- [118] Wang L., Huang X., Li D., Li F., Zhao Z., Li W., Huang Y., Wu G., Zhou Q., Liu B., Cui T., (2015) "Pressure-Induced Amorphization and Recrystallization of SnI_2 " **Physical Chemistry C**, **119**, pp. 19312-19317.
- [119] Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J. M., Lee M.M., Snaith H.J., Petrozza A., Angelis F.D., (2014) "The Raman Spectrum of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment" **Physical Chemistry letters**, **5**, pp. 279-284.
- [120] Birgin E.G., Chambouleyron I., Martínez J.M., (1999) "Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization" **Computational Physics**, **151**, pp. 862-880.

- [121] Yu Y., Zhao D., Grice C. R., Meng W., Wang C., Liao W., Cimaroli A. J., Zhang H., Zhu K., Yan Y., (2016) "Thermally Evaporated Methylammonium Tin Triiodide Thin Films for Lead-Free Perovskite Solar Cell Fabrication" **RSC advances**, **6**, pp. **90248-90254**.
- [122] Minhyung C., (2016) "Fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite solar cells using vacuum process", **AIP Advances**, **6**.
- [123] Hosseinpour R., Izadifard M., Ghazi M., (2017)"Study of Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Synthesized by Spin Sol-Gel" **Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy**, **25**, **635-646**.
- [124] Lyu, M., Yun, J.H., Cai, M., Jiao, Y., Bernhardt, P.V., Zhang, M., Wang, Q., Du, A., Wang, H., Liu, G. and Wang, L., (2016) "Organic–inorganic bismuth (III)-based material: A lead-free, air-stable and solution-processable light-absorber beyond organolead perovskites" **Nano Research**, **9(3)**, pp.**692-702**.
- [125] Park, B.W., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo, H., Boschloo, G. and Johansson, E.M., (2015) "Bismuth based hybrid perovskites $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A: methylammonium or cesium) for solar cell application" **Advanced materials**, **27(43)**, pp.**6806-6813**.
- [126] Bhorde, A., Nair, S., Borate, H., Pandharkar, S., Aher, R., Punde, A., Waghmare, A., Shinde, P., Vairale, P., Waykar, R. and Doiphode, V., (2020) "Highly stable and Pb-free bismuth-based perovskites for photodetector applications" **New Journal of Chemistry**, **44(26)**, pp.**11282-11290**.
- [127] Öz, S., Hebig, J.C., Jung, E., Singh, T., Lepcha, A., Olthof, S., Jan, F., Gao, Y., German, R., van Loosdrecht, P.H. and Meerholz, K., (2016) "Zero-dimensional $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite for optoelectronic applications" **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **158**, pp.**195-201**.
- [128] Yang, Y., Wang, C., Hou, J. and Dai, J., (2003) "Raman scattering, far infrared spectrum of BiI_3 nanocrystallites" **Materials Letters**, **57(15)**, pp.**2185-2188**.
- [129] Hsueh, H.C., Chen, R.K., Vass, H., Clark, S.J., Ackland, G.J., Poon, W.C. and Crain, J., (1998) "Structure, structural phase transitions, mechanical properties, defects, etc-Compression mechanisms in quasimolecular XI_3 (X= As, Sb, Bi) solids" **Physical Review-Section B-Condensed Matter**, **58(22)**, pp.**14812-14822**.
- [130] Wojtaś, M., Jakubas, R. and Baran, J., (2005) "Vibrational study of the ferroelastic phase transition in $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]$ " **Vibrational spectroscopy**, **39(1)**, pp.**23-30**.

- [131] Ma, C. and Park, N.G., (2020) "A realistic methodology for 30% efficient perovskite solar cells" **Chem**, **6(6)**, pp. **1254-1264**.
- [132] Tu, Y., Wu, J., Lan, Z., He, X., Dong, J., Jia, J., Guo, P., Lin, J., Huang, M. and Huang, Y., (2017) "Modulated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ film for efficient perovskite solar cells exceeding 18%" **Scientific reports**, **7(1)**, pp.1-8.
- [133] Mundhaas, N., Yu, Z.J., Bush, K.A., Wang, H.P., Häusele, J., Kavadiya, S., McGehee, M.D. and Holman, Z.C., (2019) "Series resistance measurements of perovskite solar cells using $J_{sc}-V_{oc}$ measurements" **Solar RRL**, **3(4)**, p.1800378.
- [134] Van Dyk, E.E. and Meyer, E.L., (2004) "Analysis of the effect of parasitic resistances on the performance of photovoltaic modules" **Renewable energy**, **29(3)**, pp.333-344.
- [135] Park, B. W.; Philippe, B.; Zhang, X.; Rensmo, H.; Boschloo, G.; Johansson, E. M.J., (2015) "Bismuth Based Hybrid Perovskites $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application" **Adv. Mater**, **27**, pp. **6806-6813**.
- [136] Singh, T.; Kulkarni, A.; Ikegami, M.; Miyasaka, T., (2016) "Effect of Electron Transporting Layer on Bismuth-Based Lead-Free Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ for Photovoltaic Applications" **ACS Appl. Mater. Interfaces**, **8**, pp.14542-14547.
- [137] Zhang, X., Wu, G., Gu, Z., Guo, B., Liu, W., Yang, S., Ye, T., Chen, C., Tu, W., Chen, H., (2016) "Active-Layer Evolution and Efficiency Improvement of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ -Based Solar Cell on TiO_2 -Deposited ITO Substrate" **Nano Res**, **9**, pp.2921-2930.

Abstract

This thesis has investigated the synthesis and characterization of lead-free organic-inorganic hybrids perovskite thin films ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$). Since the optical properties of these layers significantly depend on the synthesis method, various methods such as the One-step spin-coated and thermal evaporation method and vapor assistant solution process for the synthesis of these thin films were used. The one-step spin coating method is the simplest and least expensive method of deposition of perovskite thin films, but due to the high reaction rate between the precursors and the rapid evaporation of the solvent and formed non-uniform layers, used the vapor assistant solution process and thermally evaporated method. Investigation of diffraction patterns in the synthesized layers showed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite thin films with a tetragonal structure. Examination of the optical properties of the layers showed an improvement in the amount of absorption in the energy region used for perovskite solar cells. Solar cells, including the perovskite layer prepared by the vapor assistant solution process, have higher PCE. Then, to optimize the perovskite layer's electrical and optical properties, the substitution of Formamidinium cation was used instead of part of methylammonium ions. Study of the structural properties of the layers showed that with the entry of the Formamidinium into the MASnI_3 compound, the crystal structure of the layer changes from the tetragonal to the orthorhombic. This substitution increased the optical absorption of the perovskite layer. In this study, to prevent rapid oxidation of SnI_2 , SnCl_2 precursor was used to synthesizing perovskite layers.

The use of SnCl_2 precursor probably results in forming an intermediate phase that decomposes with increasing annealing time and eventually forms a perovskite phase. The formation of this intermediate phase slowed down, forming the perovskite layer and improving the crystallinity. The effect of hydroiodic acid additive on chlorinated layers was also investigated. The results show that adding hydroiodic acid at a rate of 1%V improves the amount of absorption in the study region. In the continuation of this study, perovskite thin layers based on Bismuth were synthesized by two methods of spin coating and vapor assistant solution process, and then Methylammonium cation was replaced with Formamidinium cation. The study of the structural properties of these samples confirmed the formation of the perovskite structure of hexagonal. Examination of the optical properties of the samples showed that the perovskite layers have a high absorption

coefficient (of the order 10^4 cm^{-1}). Then the photovoltaic properties of solar cells made with these absorbent layers were also investigated.

Key words: organic-inorganic hybrid perovskite, ASnI_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) absorber layers, Bi based Perovskite layers, the vapor assistant solution process, the evaporation method, efficiency of solar cell



Shahrood University of
Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

Ph.D. Thesis in Solid State Physics

Synthesis of Lead-free organic-inorganic Perovskite nano structures for solar cell applications

By: Alemeh Asadpour Arzefooni

Supervisor:
Dr. Morteza Izadifard

Advisor:
Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

October, 2021