



بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری و الکتریکی لایه‌های نازک پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ و $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnICl}_2$ سنتز شده به روش پوشش‌دهی چرخشی تک‌مرحله‌ای

عالمه اسدپور ارزفونی^۱، مرتضی ایزدی فرد^{۱*}، محمد ابراهیم قاضی^۱، فرزانه عرب‌پور^۲

۱- دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۲۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۲۲)

چکیده: لایه‌های نازک پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ (MASnICl_2) و $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnICl}_2$ (FASnICl_2) به روش پوشش‌دهی-چرخشی تک مرحله‌ای بر زیر لایه‌های شیشه‌ای نهشته شدند و ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکتریکی آنها بررسی گردید. مشخصه یابی ساختاری این لایه‌ها نشان داد که همه آنها دارای ساختار چارگوشی پروسکایت (فاز α) هستند و با تغییر کاتیون‌های آلی بر ویژگی‌های الکتریکی و نوری لایه‌ها نیز دیده شد. لایه‌های پروسکایتی تهیه شده دارای ضریب جذب بالایی (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) در ناحیه مرئی بودند. گاف انرژی لایه‌ها محاسبه شده براساس رابطه تائوک برای لایه FASnICl_2 برابر با 1.48 eV و برای لایه MASnICl_2 برابر با 1.54 eV است. در طیف نورتایی (PL) هر دو لایه پروسکایتی در دمای اتاق یک قله به نسبت شدید نزدیک گاف انرژی لایه‌ها دیده شد که شدت آن در لایه FASnICl_2 به طور قابل توجهی بیشتر از لایه MASnICl_2 بود. نتایج نشان داد که لایه پروسکایتی FASnICl_2 سنتز شده دارای ساختار بلورین بهتر، مقاومت الکتریکی کمتر، حساسیت و پاسخ نوری مناسب‌تر در مقایسه با لایه MASnICl_2 است و می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی باشد.

واژه‌های کلیدی: لایه‌های جاذب پروسکایتی؛ روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای؛ ویژگی‌های ساختاری؛ ویژگی‌های نوری؛ پاسخ نوری؛ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ ، $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnICl}_2$

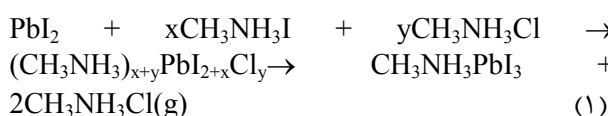
مقدمه

جدول تناوبی و دارای شعاع‌های یونی نزدیک به هم (سرب): 1.35 \AA و قلع: 1.49 \AA) هستند، قلع می‌تواند با اختلال ناچیزی جایگزین سرب در ساختار شبکه پروسکایتی شود. همچنین، پروسکایت‌های بر پایه قلع افزون بر دارا بودن گاف نواری مستقیم (1.3 eV در دمای اتاق)، تحرک حامل‌های بالاتر ($10^3 - 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$) نسبت به پروسکایت‌های بر پایه سرب ($10^2 - 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$) و پایداری بیشتری دارند [۴،۳]. با این حال، یون‌های Sn^{2+} به نسبت ناپایدار هستند و می‌توانند با تبدیل شدن به Sn^{4+} اکسید گردد. این امر به دلیل رفتار p گونه Sn^{4+} می‌تواند به یک خود آلاشی منجر شده و بنابراین مانع اصلی پیشرفت بیشتر پروسکایت‌های بر پایه قلع بوده باشد.

پروسکایت‌های ترکیبی آلی- معدنی به عنوان گروه جدیدی از ترکیب‌های نیم‌رسانا در صنعت فتوولتایی شناخته می‌شوند. از سال ۲۰۱۲، سلول‌های خورشیدی پروسکایت ترکیبی آلی - معدنی (PSC) ظهور و به سرعت پیشرفت کردند به طوری که بازده این سلول‌ها در سال ۲۰۱۹ از ۲۵٪ فراتر رفت [۱]. البته، PSC معمولی دربردارنده عنصر سرب سمی است که برای گسترش تجاری آن، باید جایگزینی انتخاب شود. گزینه‌های بسیاری برای جایگزینی سرب (Pb) با عناصر غیر سمی چون قلع (Sn)، ژرمانیوم (Ge)، مس (Cu) و منگنز (Mn) مطرح شده است [۲]. از آنجا که هر دو عنصر سرب و قلع از گروه IVA

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۶۷۳۳۶۰۱، نمابر: ۰۲۳۳۳۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mizadifard@shahroodut.ac.ir

[۱۴-۱۰]. براساس یافته‌های اخیر، ترکیب‌های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ در مقایسه با ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ طول پخش بیشتری دارند [۱۵]. همچنین گزارش شده‌است که یون‌های کلرید وارد شده تغییر ساختار بلوری، می‌تواند با اصلاح فرآیند تبلور منجر به افزایش بلورینگی، پوشش بهتر زیرلایه و اندازه بلورک‌های بزرگ‌تر و بهبود رفتار حامل‌های بار در لایه‌های $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ نسبت به لایه MAPbI_3 شوند [۱۵]. در حالت کلی، برای تشکیل فاز پروسکایت خالص از محلول PbI_2 و MAX ($X=\text{I, Cl, Br}$) با تناسب عنصری ۱:۱ ($\text{PbI}_2:\text{MAI}$) استفاده می‌شود. برای تشکیل فاز پروسکایت MAPbI_3 با نقص‌های کم عمق‌تر، غلظت متیل آمونیوم یدید را سه برابر کلرید سرب انتخاب می‌کنند. انحراف از تناسب عنصری ۳:۱ ($\text{PbCl}_2:\text{MAI}$) موجب می‌شود که متیل آمونیوم اضافی که با کلرید سرب واکنش نداده است، در لایه پروسکایت باقی بماند. معادله شیمیایی این فرآیند به صورت زیر است [۱۶]:



براساس این معادله یکی از ناخالصی‌ها در چنین لایه‌ای فرآورده جانبی MACl است برای حذف MACl اضافی، بلور پروسکایت بازیخت می‌شود که این عملیات می‌تواند بلورک‌های پراکنده پروسکایت را یکی کرده و در نتیجه اندازه بلورک‌ها را افزایش دهد در این حالت تنها مقدار کمی از یون‌های کلر (0.5%) در لایه نازک سنتز شده از فرآیند محلول باقی می‌ماند [۱۷، ۱۶]. البته، درک درست نقش کلیدی یون‌های کلر در ساختارهای پروسکایتی نیازمند بررسی‌های بیشتر است. یو و همکارانش [۱۶] نشان دادند که یون‌های کلرید چگالی CH_3NH_3^+ را کاهش داده و طی فرآیند تشکیل بس‌بلورهای پروسکایت، فرآورده جانبی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ را تولید می‌کنند. کاهش یون‌های CH_3NH_3^+ بلورینگی را افزایش می‌دهد. ویلیامز و همکاران [۱۹] نشان دادند که یون‌های کلر می‌توانند سرعت تشکیل فرآورده میانی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ را افزایش دهند. در اینجا این محصول میانی به عنوان قالبی برای هسته-گذاری عمل کرده تا حوزه‌های بس‌بلوری با اندازه بزرگ‌تر رشد نمایند و بنابراین منجر به پوشش بهتر سطح زیر لایه با لایه پروسکایتی شوند.

به هر حال، با توجه به ویژگی‌های مثبت اشاره شده برای پروسکایت‌های بر پایه قلع، در سال‌های اخیر برای سنتز پروسکایت‌های بر پایه قلع بسیار تلاش شده‌است.

اسنیث و همکاران ساخت ترکیب پروسکایتی بدون سرب بر پایه ترکیب متیل آمونیم تری یدید قلع MASnI_3 را گزارش کردند [۵]. آنها نشان داده‌اند که بلورهای MASnI_3 (با تقارن چارگوشی P4mm در فاز α) در شرایط یکسان در دمای اتاق در مقایسه با بلورهای متیل آمونیم تری یدید سرب (MAPbI_3) (با تقارن چارگوشی I4cm در فاز β) دارای تقارن بهتری هستند [۵].

کاناتزیدیس و همکاران گزارش کردند که در تهیه لایه‌های نازک پروسکایتی MASnI_3 ، تبخیر حلال و وجود حفره‌های جایگزیده آزاد به دلیل واکنش سریع‌تر بین پیش‌ماده‌های یدید قلع، SnI_2 ، و متیل آمونیوم یدید، ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}:\text{FAI}$) (در مقایسه با لایه‌های پروسکایتی MAPbI_3) اثر منفی دارند [۶].

حدود یک سال پس از انتشار نخستین مقاله در مورد سلول‌های خورشیدی پروسکایت MASnI_3 ، نتایج ترکیب فرم آمیدینیوم تری یدید قلع (FASnI_3) توسط مینگ کوه و همکاران منتشر شد. در آن پژوهش، FASnI_3 با ساختار راست گوشه و گاف نواری حدود 1.4 eV با افزودن مقدار ۲۰ درصد SnF_2 دی متیل فرمامید، با روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای سنتز شد [۷]. در پژوهشی دیگر، با بهینه‌سازی فرآیند لایه‌نشانی، انتخاب روش پوشش‌دهی چرخشی تک-مرحله‌ای در DMF/DMSO همراه با ضد حلال تولوئن، سلول‌هایی با ساختار بسیار مشابه با کار مینگ کوه و همکاران، تهیه شدند [۸]. در کارهای اولیه بر لایه‌های پروسکایت دیده شد که کنترل واکنش بین گونه‌های آلی و غیرآلی منجر به ساختارهای پروسکایتی با ویژگی‌های مطلوب و بالارفتن بازده قطعه می‌شود. کیفیت لایه پروسکایت وابسته به عوامل مختلفی چون تناسب عنصری می‌توانند. یامادا و همکاران [۹] گزارش کردند که پروسکایت‌های قلع‌دار $\text{MASnI}_{3-y}\text{Br}_y$ و $\text{MASnBr}_z\text{Cl}_{3-z}$ ($y=0,1,2,3$) ($z=0,1,2,3$) می‌توانند محلول‌های جامد پیوسته‌ای را تشکیل دهند، اما به دلیل بزرگ بودن نسبت شعاع آنیون‌های I و Cl، هیچ گزارشی برای ایجاد یک محلول جامد پیوسته کلر همراه با ید در $\text{MASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ وجود ندارد. این در حالی است که پژوهش‌های بسیاری پیرامون با پروسکایت سرب‌دار $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ انجام شده‌است

خلا، امکان پوشش‌دهی بر روی سطوح زیرلایه بزرگ و سادگی تغییر نسبت پیش ماده‌ها) بر زیرلایه‌های شیشه‌ای سنتز شدند. برای جلوگیری از اکسایش سریع قلع، به جای پیش ماده یدید قلع از کلرید قلع همراه با کاتیون‌های آلی متیل آمونیوم یدید (MAI) و فرمامیدینیوم یدید (CH(NH₂)₂I:FAI) استفاده شد تا اثر حضور کلر و کاتیون‌های مختلف بررسی شود. در اینکار برای تشکیل لایه‌های پروسکایتی، به دلیل جرم مولی کم کلرید قلع، مقدار مولاریته محلول افزایش داده شد که این منجر به تشکیل لایه‌های قهوه‌ای رنگ پروسکایتی گردید [۵].

آزمایش‌های تجربی

روش سنتز

نمونه‌ها در شرایط معمولی آزمایشگاه (رطوبت ۳۲٪ و دمای ۲۵ °C) سنتز شدند. برای این کار، نخست زیرلایه‌های شیشه‌ای در محلول آب دوبار یونیده و مایع تمیز کننده چربی شسته شده و سپس به ترتیب با آب دوبار یونیده، استون، اتانول و ایزوپروپانول هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شده و سپس با گاز ازت خشک گردیدند.

انباشت لایه MASnCl₂: ۱/۱۵۷ میلی‌گرم از SnCl₂ و ۳۱۸ میلی‌گرم متیل آمونیوم یدید (MAI) در محلول DMF (با غلظت ۲/۵ مولار) به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم زده شدند. سپس ۴۰ μL از این محلول به روش پوشش‌دهی چرخشی بر زیر لایه شیشه‌ای نخست با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه و سپس با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۰ ثانیه انباشت شد. لایه تهیه شده نخست به رنگ زرد بود که با قرارگیری بر یک صفحه داغ با دمای ۸۰ °C تیره (تقریباً سیاه) شد. این نمونه با نماد M نامگذاری شد.

انباشت لایه FASnCl₂: ۱/۱۵۷ میلی‌گرم از SnCl₂ و ۳۴۴ میلی‌گرم از فرمامیدینیوم یدید (FAI) در یک میلی لیتر DMF به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم زده شدند. سپس مانند مرحله پیش، ۴۰ μL از این محلول به روش پوشش‌دهی چرخشی بر زیر لایه شیشه‌ای نخست با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه و سپس با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۰ ثانیه انباشت شد. لایه سنتز شده نخست زرد رنگ بود که با قرارگیری بر یک صفحه داغ با دمای ۸۰ °C رنگ آن به قهوه‌ای مایل به سیاه تغییر کرد. این نمونه با نماد F نامگذاری شد.

در گزارشی از دیائو و همکاران [۲۰] برای تشکیل لایه پایدار پروسکایت بر پایه قلع، ترکیب سه هالید به کار رفت و برای سنتز لایه MASnIBr_{1-x}Cl_x از SnBr₂ به عنوان پیش ماده جایگزین SnI₂ استفاده شد [۱۹]. در این پژوهش، نسبت SnCl₂ / SnBr₂ تغییر داده شد تا با واکنش در نسبت یکسان با MAI، پروسکایت قلع خالص سنتز شود. به این ترتیب، با ۱۰٪ پیش ماده SnCl₂، ۹۰٪ پیش ماده SnBr₂ و ۱۰۰٪ پیش ماده MAI به عنوان لایه بهینه معرفی شد. نتایج مختلف نشان می‌دهند که تشکیل لایه‌های پروسکایت یک فرایند چند مرحله‌ای شامل تبخیر حلال، تبلور پروسکایت و تصعید و یا تجزیه CH₃NH₃Cl است اضافی این فرایندها به طور همزمان رخ داده و میزان نسبی آنها ترکیب و ریخت لایه نهایی را تعیین می‌کند [۱۶-۲۱].

با این حال، ژائو بیان کرد که ترکیب‌های CH₃NH₃I و PbCl₂ اولیه سفید رنگ هستند و مخلوط آنها یک محلول با رنگ زرد روشن است که این نشان می‌دهد که یک واکنش شیمیایی دیگر نیز باید صورت گرفته باشد [۱۵]. در مراحل اولیه بازپخت یا طی پوشش‌دهی چرخشی، یک مرحله میانی ممکن است رخ دهد (رابطه (۱) را ببینید). هنگام تجزیه این فاز میانی، شبکه بلوری CH₃NH₃PbI₃ می‌تواند رشد کرده و طی آن، بخارهای CH₃NH₃Cl یا کلریدهای آلی دیگر آزاد شوند [۱۵]. بر خلاف CH₃NH₃PbI₃، پروسکایت برآمده از ترکیب هالید یدید کلرید به طور قابل توجهی در هوا پایدار است. طیف‌های جذب قابلیت جذب مناسب نور در گستره بالاتر از ناحیه مرئی تا نزدیک ناحیه فروسرخ (IR) را نشان داده‌اند. پایداری بهبود یافته می‌تواند ناشی از ساختار فشرده آن، به دلیل جایگزینی اتم‌های بزرگتر ید با اتم‌های کوچکتر کلر در MAPbI_{3-x}Cl_x باشد. این منجر به کاهش ثابت شبکه و انتقال به یک فاز مکعبی می‌شود که شبیه به جایگزینی یدید با برمید است [۱۷]. بررسی‌های بیشتر بر تناسب عنصری پیش‌ماده‌ها و مقدار کلر وارد شده به ساختارهای پروسکایتی همچنان ادامه دارد.

نیز در راستای تلاش برای سنتز لایه‌های پروسکایت پایدار، غیرسمی و دوستدار محیط زیست، در این کار نخست لایه‌های نازک MA(FA)SnCl₂ با ضریب جذب بالا (در ناحیه مرئی)، پاسخ نوری و گاف نواری مناسب برای کاربردهای فوتوولتایی، با روش ساده پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای (بدون نیاز به

روش‌های مشخصه‌یابی

پس از تهیه نمونه‌ها، ویژگی‌های ساختاری، نوری و همچنین پاسخ نوری آنها بررسی گردید و ویژگی‌های ساختاری لایه‌ها با پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل UNISANCE 300XMD، با پرتوی $K_{\alpha}=1/54 \text{ \AA}$ بررسی شد. ریخت سطح لایه‌ها و همچنین ضخامت آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) هیتاچی مدل S-4160 بررسی و تجزیه عنصری با طیف سنج پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) انجام شد. ویژگی‌های نوری لایه‌ها با طیف‌سنج ناحیه مرئی-فرابنفش Shimadzu 1800 (UV-Vis) بررسی گردید. طیف‌های نورتابی (PL) نمونه‌ها در دمای اتاق در گستره طول موجی ۵۰۰-۱۱۰۰ nm با نورسنج مدل ۶۰۰۰ Shimadzo RF- با طول موج تحریک ۲۸۰ nm ثبت شد. پاسخ نوری لایه‌ها (مشخصه یابی I-V) در شرایط تاریکی و روشنایی در گستره ۲- تا ۲ ولت با تابش نور 0.14 mw/cm^2 و در تاریکی توسط یک دستگاه پتانسیواستات اندازه‌گیری شدند.

بحث و بررسی

طرح‌های پراش لایه‌های سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده‌است. در طرح‌های پراش لایه‌های M و F قله‌های پراش از صفحه‌های (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۰۲۰)، (۲۰۰)، (۰۲۲) و (۰۳۰) تاییدکننده تشکیل ساختار چارگوشی (فاز α) پروسکایتی هستند [۲۲-۲۴]. مقایسه الگوهای پراش لایه‌ها نشان می‌دهد که با وجود حضور قله ارجح (۱۱۱) در الگوی XRD لایه M، شدت نسبی قله‌های (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۰۲۰)، (۲۰۰) و (۰۲۲) برای لایه F بیشتر است که این می‌تواند به دلیل بهبود بلورینگی این لایه باشد. در شکل ۲، قله‌های با نماد

"x" مربوط به ترکیب SnCl_2 هستند [۲۲]. با مقایسه پروسکایت MASnI_3 و پروسکایت‌های سنتز شده FASnI_2 و MASnI_2 دیده می‌شود که استفاده از پیش ماده کلرید قلع به جای یدید قلع (SnI_2) منجر به تشکیل لایه‌های پروسکایتی کلردار شده است. در این حالت، واکنش شیمیایی زیر در محلول رخ داده است:



با استفاده از رابطه دبابی-شر (رابطه (۳)) [۲۵] و (۴) و (۵) و همچنین براساس رابطه ویلیامسون-هال (رابطه (۶)) و با رسم منحنی $\beta \cos \theta$ نسبت به $4 \sin \theta$ و برازش قسمت خطی منحنی (شکل ۳) [۲۶]، می‌توان اندازه متوسط بلورکها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش شبکه بلوری (ϵ) در لایه‌های سنتز شده را برآورد کرد:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

$$\delta = 1 / D^2 \quad (4)$$

$$\epsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (5)$$

$$\beta \cos \theta = k\lambda / D + 4\epsilon \sin \theta \quad (6)$$

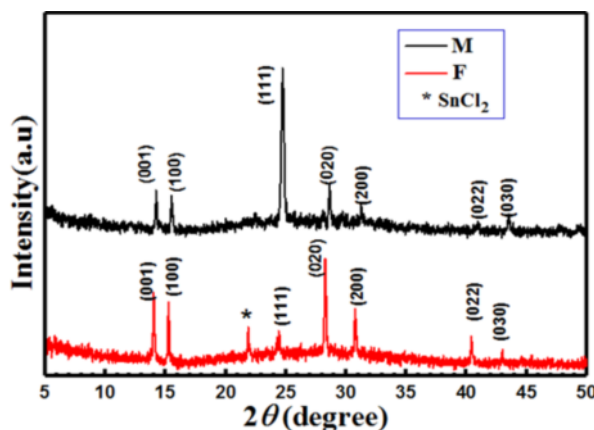
در این روابط، k یک ثابت (برابر با ۰٫۹)، λ طول موج پرتوی ایکس (1.54 \AA)، β پهنای قله پراشی در نیم ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش است.

ثابت‌های شبکه بلوری (a ، c) و حجم یاخته یکه سیستم چارگوشی لایه‌ها نیز به ترتیب با استفاده از روابط (۷)، رابطه براگ و (۸) محاسبه شدند:

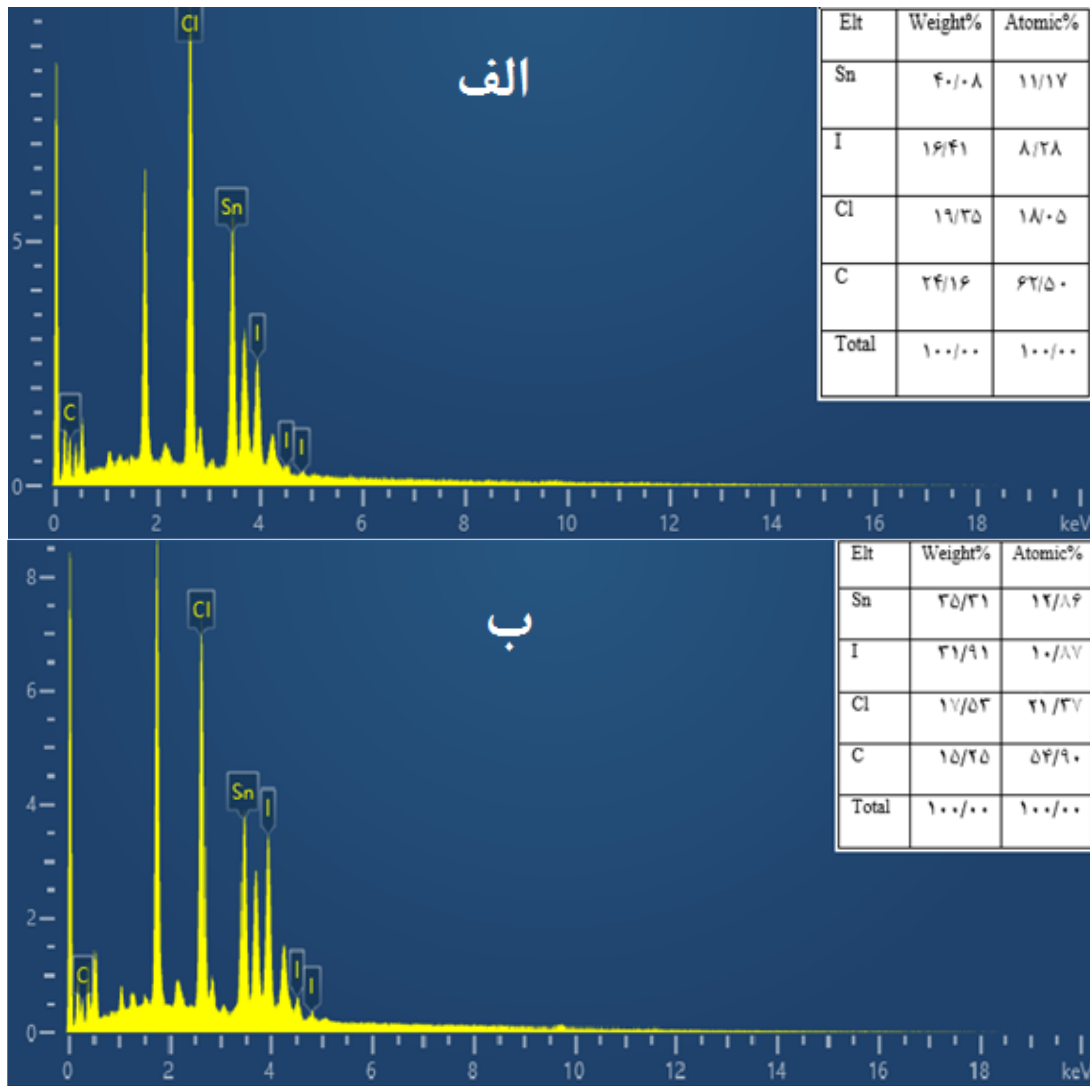
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (7)$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (8)$$

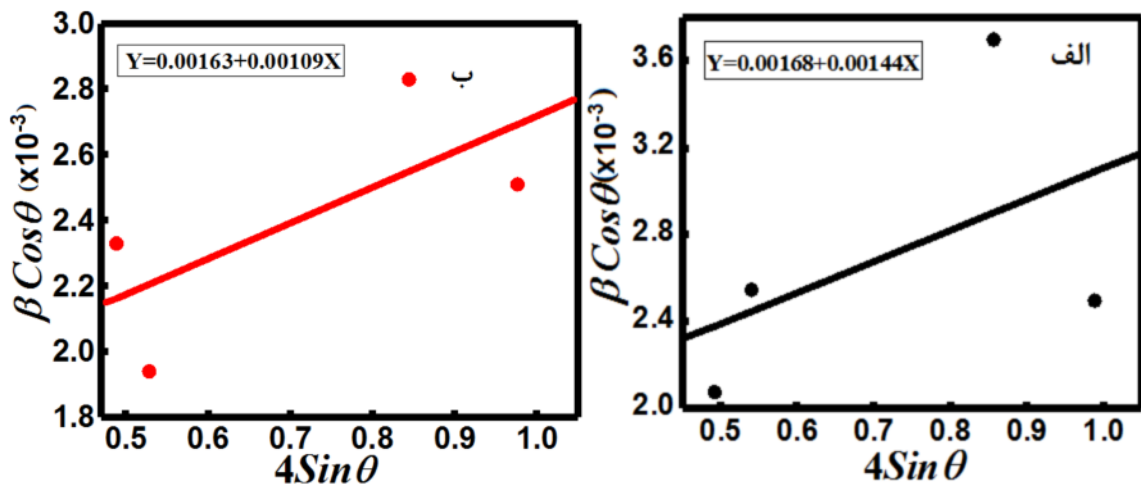
$$v = \alpha^2 \times c \quad (9)$$



شکل ۱ الگوهای XRD لایه‌های M و F سنتز شده.



شکل ۲ طیف‌های EDS لایه‌های الف (M و ب) F.



شکل ۳ نمودارهای ویلیامسون-هال لایه‌های الف (M و ب) F.

لایه‌ها براساس طیف‌های EDS لایه‌ها در شکل ۲، تناسب عنصری اتم‌های Cl نسبت به مجموع اتم‌های I و Sn در هر دو لایه به ترکیب اصلی (۱:۱) نزدیک بوده و در لایه F کمی بهتر از لایه M است. این نتایج با الگوهای XRD لایه‌ها همخوانی دارد [۲۱].

ویژگی‌های نوری لایه‌ها براساس طیف‌های عبور و جذب آنها در گستره طول موجی ۵۰۰-۱۱۰۰ nm بررسی شد. طیف جذب نمونه‌ها (شکل ۵) نشان می‌دهد که مقدار جذب برای هر دو لایه M و F با افزایش طول موج کاهش می‌یابد و مقدار جذب (A) لایه F نسبت به لایه M بیشتر است. برای بررسی بیشتر ویژگی‌های نوری لایه‌ها، با استفاده از طیف‌های جذب و ضخامت‌های لایه‌ها (d)، ضرایب جذب آنها (α) از رابطه $\alpha = (2.303A)/d$ محاسبه شدند [۲۷]:

$$a = (2.303A)/d \quad (10)$$

نمودار ضرایب جذب لایه‌های F و M در شکل ۶ نشان داده شده است. ضرایب جذب هر دو لایه در ناحیه مرئی از مرتبه 10^5 cm^{-1} هستند که نشان می‌دهند که لایه‌های سنتز شده در این گستره جذب بالایی دارند. ضریب جذب بالا قابلیت جذب فوتون‌های فرودی در این ناحیه طول موجی را برای تولید زوج الکترون-حفره در یک نیم‌رسانا نشان می‌دهد. ضریب جذب در ناحیه طول موجی نزدیک گاف نواری لایه‌ها برای لایه F نسبت به لایه M به طور محسوسی بیشتر است. گاف نواری مستقیم نمونه‌ها (E_g) از رابطه تائوک محاسبه شد [۲۸]:

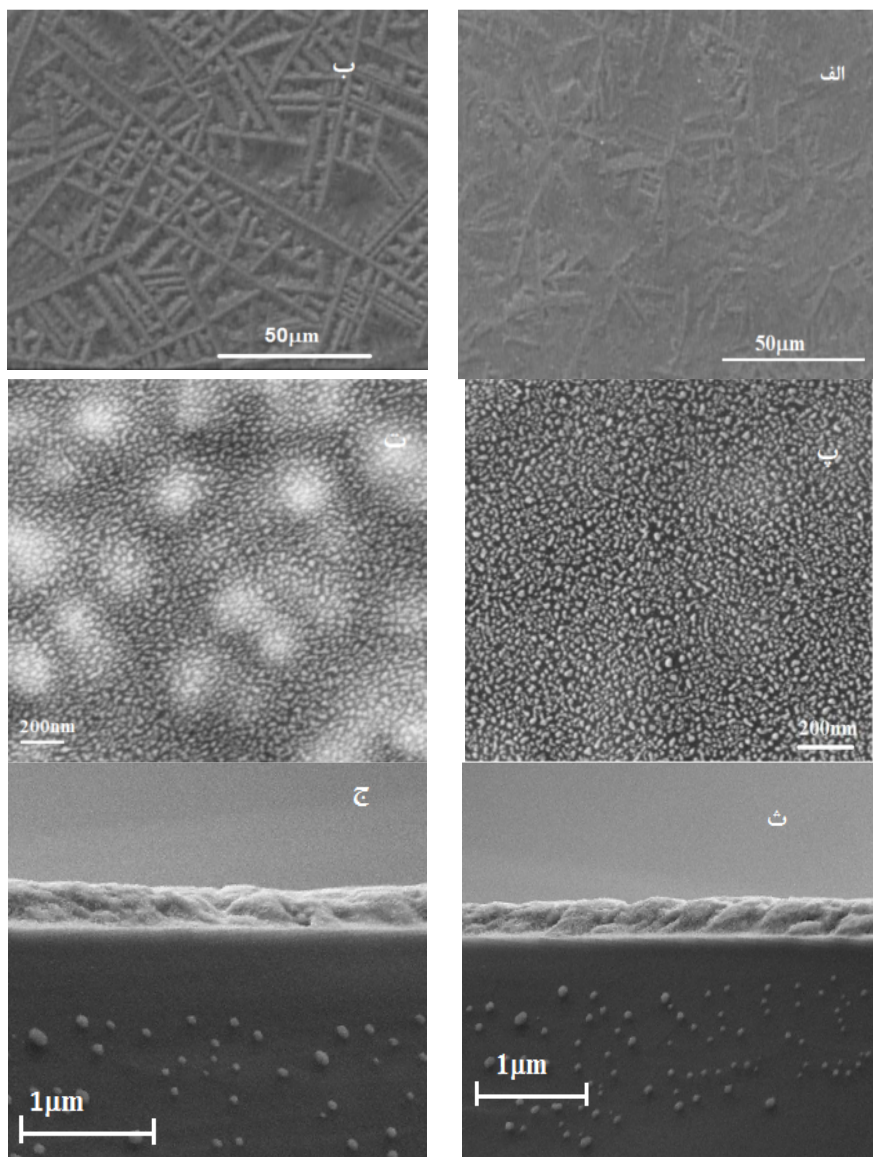
$$(ahv)^2 = c(hv - E_g) \quad (11)$$

در این روابط، n مرتبه پراش، d_{hkl} فاصله بین صفحه‌های بلوری هم خانواده با شاخص‌های میلر (hkl) هستند. ثابت‌های شبکه بر پایه دسته صفحه‌های مربوط به قله‌های پراش (۰۰۱)، (۱۱۱)، (۰۲۰) و (۰۲۲) محاسبه شدند. مقادیر بدست آمده در جدول ۱ گزارش شده‌اند. 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) در شبکه بلوری این لایه باشد. همچنین ثابت‌های شبکه بلوری لایه F نسبت به لایه M کمی بزرگتر هستند. به طور کلی، ثابت‌های شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده برای این ساختارهای پروسکایتی همخوانی خوبی دارند [۲۲].

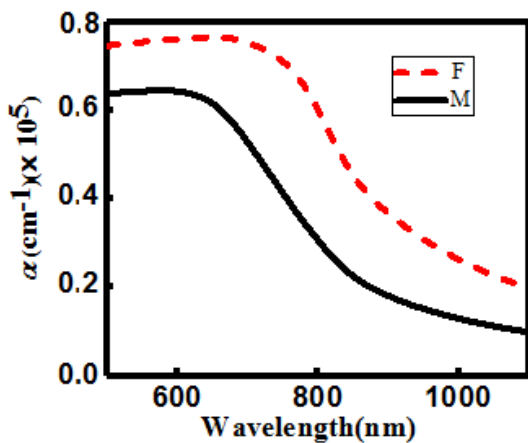
برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری و ریختار لایه‌ها، تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج آنها در دو مقیاس $50 \mu\text{m}$ و 200 nm برای هر دو لایه F و M در شکل ۴ آورده شده است. بررسی تصاویر FESEM در مقیاس $50 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد که سطح لایه‌های F و M شامل قطعه‌های میله ماندی با قطرهای تقریباً ثابت (بزرگتر از $1 \mu\text{m}$) ولی طول‌های مختلف هستند. تصاویر FESEM در مقیاس 200 nm (شکل-های ۴ پ و ت) نشان می‌دهند که این میله‌ها خود از دانه‌های به نسبت کروی یکنواختی به ابعاد متوسط 30 نانومتر تشکیل شده‌اند. در لایه FASnCl_2 برجستگی و تراکم این میله‌ها بیشتر است. همچنین براساس تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها (شکل‌های ۴ ث و ج)، ضخامت لایه M برابر با 550 nm و برای لایه F برابر با 500 nm برآورد شدند. تناسب عنصری

جدول ۱ پارامترهای ساختاری و مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک MA(FA)SnCl_2 سنتز شده.

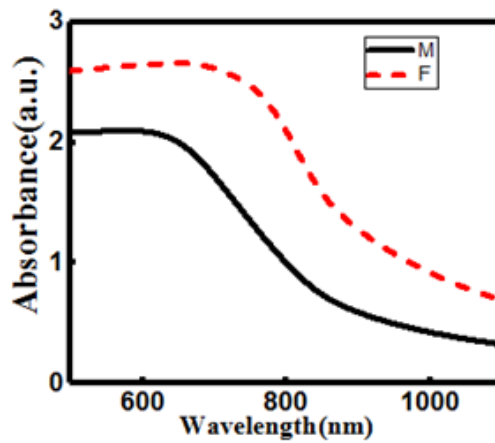
لایه	E_g (eV)	اندازه بلورک (nm)		پارامترهای شبکه (\AA)		حجم یاخته (v) (\AA^3)	$\delta (\times 10^{-3})$ (nm^{-2})	$\epsilon (\times 10^{-3})$ ویلیامسون-هال	$\epsilon (\times 10^{-3})$ دبای-شرر
		دبای-شرر	ویلیامسون-هال	a = b	c				
M	۱٫۵۴	۴۶٫۷۳	۸۲٫۵	۵٫۷۲	۶٫۲۲	۲۰۳٫۵۱	۰٫۴۵۷	۱٫۴۴	۰٫۷۶
F	۱٫۴۸	۶۱٫۸	۸۵	۵٫۸	۶٫۳	۲۱۱٫۹۳	۰٫۲۶۱	۱٫۰۹	۰٫۵۶



شکل ۴ تصاویر FESEM از سطح لایه‌های الف و پ (M و ب و ت) F. و نیز مقطع لایه‌های ث (M و ج) F

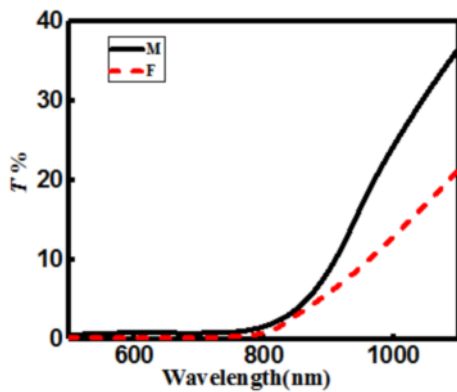


شکل ۶ تغییر ضرایب جذب لایه‌های F و M با طول موج



شکل ۵ طیف‌های جذب لایه‌های F و M

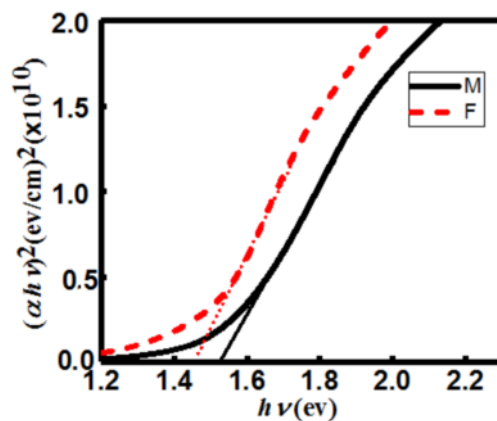
طیف‌های عبور لایه‌ها در گستره طول موجی ۱۱۰۰nm-۵۰۰ (شکل ۸) نشان می‌دهد که میزان عبور در ناحیه فرسرخ (طول موج‌های حدود ۱۱۰۰nm) برای لایه M به بیشترین مقدار خود (حدود ۳۶٪) می‌رسد، در حالی که این مقدار برای لایه F حدود ۲۲٪ است که نشان دهنده عبور کمتر این لایه نسبت به لایه M است. طیف‌های نورتایی (PL) لایه‌ها در همان گستره طول موجی در دمای اتاق در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. درطیف‌های PL، یک قله شبه گاوسی در طول موج ۸۱۲nm برای لایه M و در ۸۱۸nm برای لایه F (نزدیک گاف نواری لایه‌ها) دیده می‌شود. شدت این قله در لایه F به دلیل جذب بیشتر (شکل‌های ۵ و ۶) و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره، به طور قابل توجهی بیشتر است. موقعیت قله PL لایه F نسبت به لایه M یک جابجایی قرمز به دلیل کاهش گاف نواری این لایه نشان می‌دهد. دنباله‌های نواری در طول موج‌های بلند (ناحیه کم انرژی) در طیف‌های عبور، جذب و PL لایه‌های M و F، به دلیل حضور نقص‌های بلوری (جدول ۱) دیده می‌شوند.



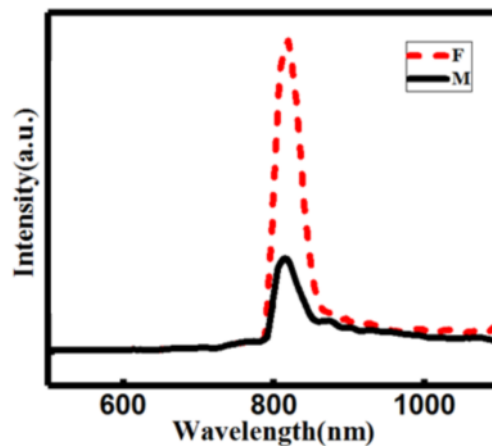
شکل ۸. طیف‌های عبور لایه‌های M و F.

که در آن $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و c یک ثابت است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ و برون‌یابی قسمت خطی آن با محور انرژی $((\alpha h\nu)^2=0)$ ، گاف نواری لایه‌ها برآورد شد (شکل ۷).

مقادیر گاف‌های نواری بدست آمده (E_g) برای لایه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده حدود گاف‌های نواری گزارش شده برای لایه‌های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ هستند [۲۰]. لایه M دارای گاف نواری بزرگتری (۱٫۵۴ eV) در مقایسه با لایه F (۱٫۴۸ eV) است. این اختلاف با اندازه متوسط بلورک‌ها (جدول ۱) در این لایه‌ها همخوانی دارد. لایه با اندازه بلورک کوچکتر (M) به احتمال بسیار به دلیل اثر محدودیت کوانتومی دارای گاف نواری بزرگتری است. مقادیر گاف نواری مناسب و ضرایب جذب بالای بدست آمده نشان می‌دهند که این لایه‌ها برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جذب نور خورشید (تولید کننده زوج الکترون-حفره) بسیار مناسب هستند [۲۹].



شکل ۷. نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌های M و F.



شکل ۹. طیف‌های PL لایه‌های M و F.

$$\varepsilon_3 = n^2 - K^2 \quad (14)$$

$$\varepsilon_i = 2nK \quad (15)$$

در این روابط n ضریب شکست و K ضریب خاموشی لایه‌ها هستند. تغییرات بخش‌های حقیقی و موهومی ضرایب دی الکتریک لایه‌ها در شکل ۱۲ نشان داده شده‌است. بررسی ضرایب دی الکتریک حقیقی لایه‌ها نشان می‌دهد که میزان پاشندگی در لایه F در گستره‌های طول موجی کوچکتر از ۶۶۰ nm و بزرگتر از ۸۷۰ nm کمی بیشتر از لایه M و در فاصله این دو گستره (حدود گاف نواری) کمی کمتر است. همچنین مقایسه بخش‌های موهومی ضرایب دی الکتریک لایه‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی میزان اتلاف در لایه F (به دلیل فرایند جذب) در سراسر گستره طول موجی محاسبه شده از لایه M بیشتر است.

رسانندگی نوری (σ_{opt}) معیاری برای پاسخگویی بسامدی ماده به تابش نور فرودی است. رسانندگی نوری با رابطه $\sigma_{opt} = anc/4\pi$ داده می‌شود.

$$\sigma_{opt} = anc/4\pi \quad (16)$$

که c سرعت نور در خلاء است [۳۲]. نمودارهای رسانش نوری لایه‌های F و M تهیه شده، در شکل ۱۳ آورده شده‌است. چنان که دیده می‌شود، لایه‌های تهیه شده دارای رسانندگی نوری مناسبی (از مرتبه 10^{14} s^{-1}) در ناحیه امواج مرئی (۷۵۰-۵۰۰ nm) هستند. همچنین در سراسر گستره طول موجی بررسی شده رسانندگی نوری لایه F به طور قابل ملاحظه‌ای از لایه M بیشتر است. چنان که انتظار می‌رود، با کاهش طول موج فوتون فرودی (افزایش انرژی)، از گستره لبه جذب به بالا، پاسخ بسامدی لایه‌ها به تابش فوتون‌های فرودی (رسانندگی نوری) به طور فزاینده‌ای افزایش می‌یابد. با توجه رسانندگی نوری لایه‌های سنتز شده، آنها، در صورت حل مشکل پایداری، انتخاب‌های مناسبی برای کاربردهای فوتوولتایی هستند.

با اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی لایه‌ها، می‌توان در مورد نقش ناخالصی‌ها و نقص‌های بلوری بر ویژگی‌های مورد نظر قضاوت نمود. در لایه‌های پروسکایتی بر پایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ، حفره‌های ناشی از Sn^{+4} می‌توانند مقاومت الکتریکی لایه‌ها را تغییر دهند، از این رو، کنترل غلظت Sn^{+4} در لایه‌ها بسیار مهم است [۲۱]. برای بررسی پاسخ نوری لایه‌ها، تغییرات جریان الکتریکی در گستره‌ی $\pm 2 \text{ V}$ در دو حالت تاریکی و روشنایی

ضریب خاموشی معیاری از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی فرودی توسط محیط است. کوچک بودن ضریب خاموشی یک محیط در گستره‌ای از طول موج فرودی نشان دهنده عبور آسان پرتوهای با این طول موج از آن محیط است. ضریب خاموشی (K) لایه‌ها از رابطه $K = \alpha\lambda/4\pi$ بدست آمد [۳۰]:

$$K = a\lambda/4\pi \quad (12)$$

تغییرات ضرایب خاموشی لایه‌های F و M در شکل ۱۰ نشان داده شده‌است. چنان 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 به لبه جذب نمونه‌ها (گاف نواری) به بیشینه خود (حدود ۰/۴۱ برای لایه F و حدود ۰/۳ برای لایه M) رسیده و پس از آن دوباره کاهش می‌یابند. همچنین به طور کلی مقدار ضریب خاموشی لایه F نسبت به لایه M در همه گستره‌های طول موج اندازه‌گیری شده بیشتر است، که این با نتایج اندازه‌گیری جذب در لایه‌ها (شکل ۵) همخوانی دارد. در بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها، ضرایب شکست آنها از رابطه زیر محاسبه شدند [۳۰]:

$$n = \left[\left[\frac{1+R}{1-R} \right] + \frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right]^{1/2} \quad (13)$$

که در این رابطه R بازتاب و K ضریب خاموشی (رابطه ۱۱) است. تغییرات ضرایب شکست نسبت به طول موج در شکل ۱۱ نشان داده شده‌است. دیده می‌شود که به طور طبیعی مقادیر $n(\lambda)$ لایه‌ها در گستره طول موجی اندازه‌گیری شده افزایش یافته‌اند و مقدار آنها در گستره ۱/۴-۱/۲ است. ضریب شکست به چگالی لایه و غلظت محیط بستگی دارد. نمونه F که در مقایسه با نمونه M دارای اندازه بلورک بزرگتر و در نتیجه چگالی در رفتگی کوچکتری است (جدول ۱)، تراکم و در نتیجه چگالی بیشتر دارد و چنان که انتظار می‌رود و نتایج این بررسی نیز نشان می‌دهد، به طور کلی مقادیر ضریب شکست این لایه در گستره طول موجی محاسبه شده بیشتر از لایه M است (شکل ۱۱).

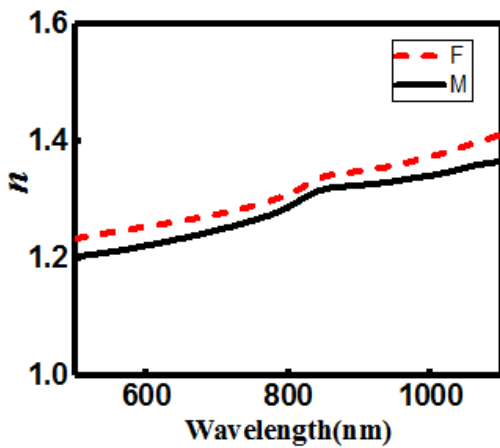
یکی دیگر از روش‌های بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها بر پایه رفتار تابع دی الکتریک (ε_2) آنهاست. بخش حقیقی تابع دی الکتریک (ε_1) که بیانگر میزان پاشندگی و بخش موهومی آن (ε_2) که نشانگر میزان اتلاف موج عبوری از لایه است. با روابط زیر تعیین می‌شوند [۳۱]:

حساسیت نوری (S) لایه‌ها با استفاده از رابطه زیر اندازه‌گیری شد [۳۳]:

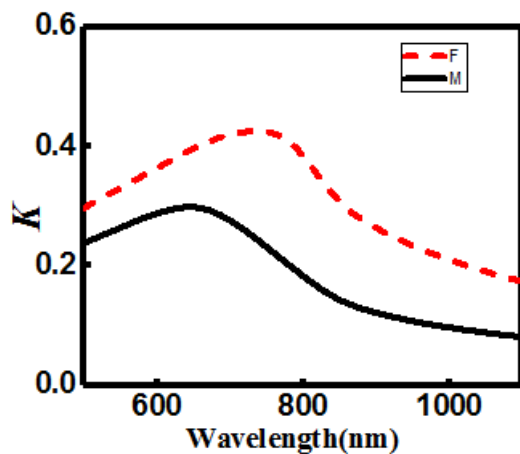
$$S = (I_L - I_D) / I_D \quad (17)$$

در این رابطه، I_L جریان الکتریکی در شرایط روشنایی و I_D جریان الکتریکی در شرایط تاریکی است. نشان می‌دهد که حساسیت نوری لایه F برابر با ۰٫۳۹ و برای لایه M برابر با ۰٫۱۹ است. همچنین نسبت I_L/I_D ، که بیانگر پاسخ نوری است، برای لایه های F و M به ترتیب برابر با ۱٫۳۹ و ۱٫۲۰ بدست آمد. 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.

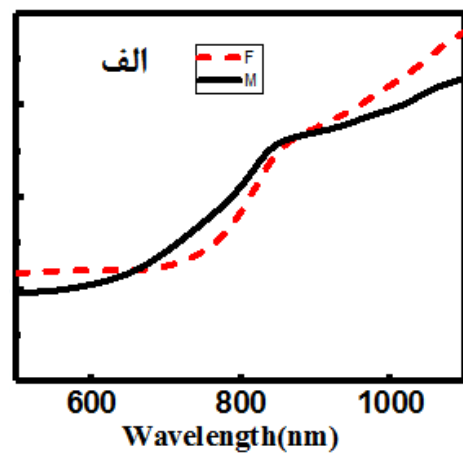
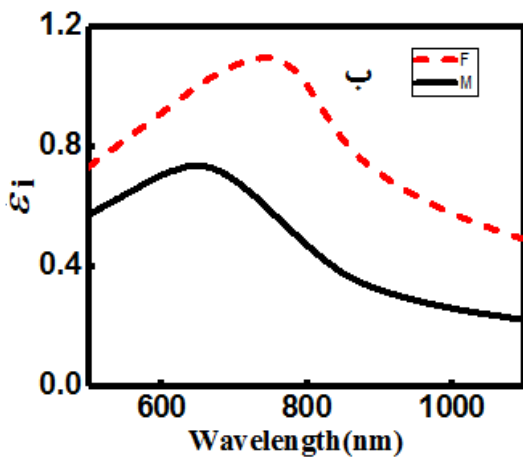
با تابش نور با شدت 0.14 mw/cm^2 برای آنها اندازه‌گیری شد که نتایج به دست آمده در شکل ۱۴ نشان داده شده‌است. این اندازه‌گیری بر لایه‌های مربع شکل به اندازه $1.4 \text{ cm} \times 1.4 \text{ cm}$ انجام شد. نتایج نشان داد که هر دو لایه در گستره ولتاژهای اندازه‌گیری شده رفتار اهمی دارند. مقاومت الکتریکی سطحی (R_{sh}) لایه‌های F و M به ترتیب برابر با $4/8$ و $5/1 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ به دست آمد. کاهش مقاومت سطحی لایه F (حدود ۶٪) می‌تواند به اندازه بلورک بزرگتر در این لایه (کاهش چگالی در رفتگی‌ها) و در نتیجه کاهش پراکندگی حامل‌های بار از مرزخانه‌ها و همچنین دانه‌بندی به نسبت یکنواخت‌تر آن مربوط باشد. کاهش پراکندگی از مرزخانه‌ها می‌تواند به افزایش تحرک حامل‌های بار منجر شود. براساس نمودارهای جریان-ولتاژ،



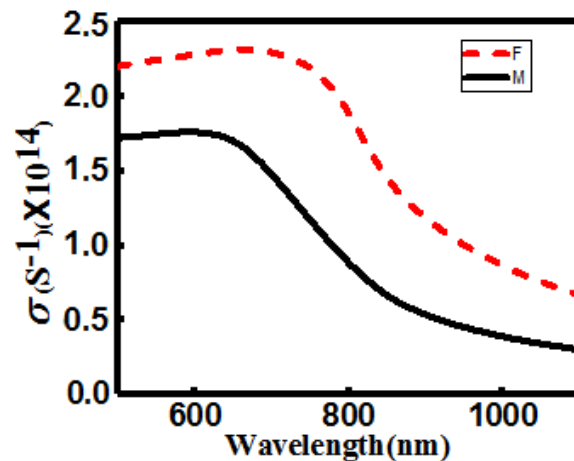
شکل ۱۱ نمودارهای ضرایب شکست لایه‌های M و F.



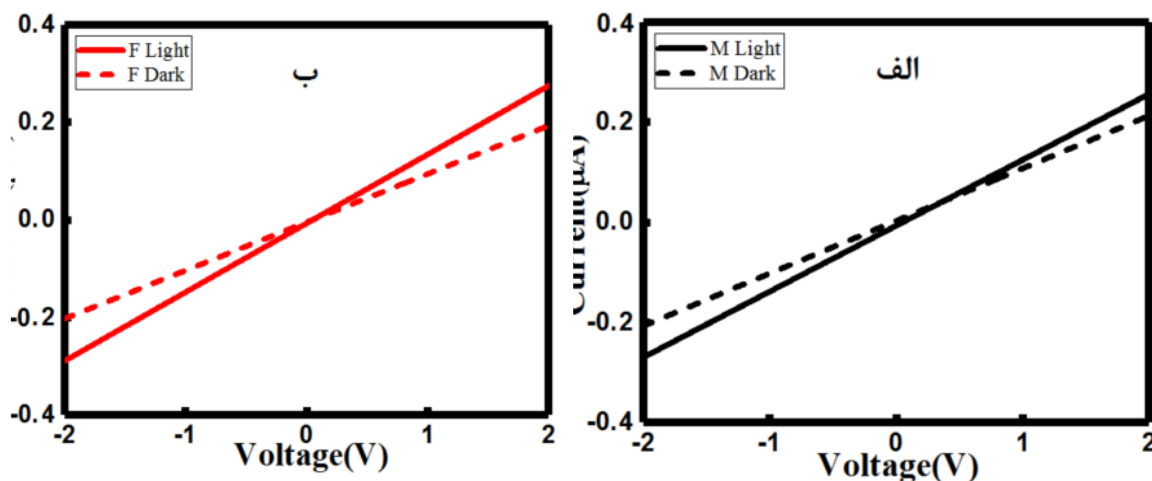
شکل ۱۰ نمودارهای ضرایب خاموشی لایه‌های M و F.



شکل ۱۲ ضرایب دی‌الکتریک (الف) حقیقی و (ب) موهومی لایه‌های M و F سنتز شده.



شکل ۱۳ نمودارهای رسانندگی نوری برای لایه‌های M و F سنتز شده.



شکل ۱۴ نمودارهای ولتاژ-جریان در شرایط تاریکی و روشنایی لایه‌های الف (M) و ب (F).

برداشت

در این کار، لایه‌های نازک FASnICl_2 و MASnICl_2 با استفاده از پیش ماده کلرید قلع به روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای بر زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شدند. سپس، ویژگی‌های ساختاری، ریختاری، الکتریکی و نوری این لایه‌ها اندازه‌گیری شدند. بررسی ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای ساختار پروسکایت چارگوشی (فاز α) هستند و نمونه FASnICl_2 دارای بلورینگی بهتری است. نتایج 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 قطعه‌های میله ماندی هستند

که خود از دانه‌های به نسبت کروی یکنواختی با اندازه متوسط 30 نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین با تغییر کاتیون آلی در لایه FASnICl_2 سطح این میله‌ها برجسته‌تر و تراکم آنها بیشتر است. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های پروسکایتی دارای ضریب جذب بالا (از مرتبه 10^5cm^{-1}) و رسانندگی نوری مناسبی (از مرتبه 10^{14}s^{-1}) در گستره امواج مرئی هستند و با تغییر کاتیون آلی، گاف نواری مستقیم لایه‌ها از مقدار 1.48 eV برای لایه FASnICl_2 به مقدار 1.54 eV برای لایه MASnICl_2 افزایش می‌یابد. در طیف‌های PL ثبت شده در دمای اتاق برای هر دو لایه پروسکایتی، یک قله به نسبت شدید شبه گاوسی نزدیک گاف نواری آنها دیده شد که شدت آن در لایه F به طور قابل

- [4] Umari P., Mosconi E., Angelis F.D., "Relativistic GW calculations on $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3SnI_3$ perovskites for solar cell applications", Scientific reports, 4 (2014) 4467-4474.
- [5] 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., Petrozza A., Herz, L.M., Snaith H. J., "Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications", *Energy & Environmental Science*, 7(9) (2014) 3061-3068.
- [6] Shi Z., Guo J., Chen Y., Li Q., Pan Y., Zhang H., Xia Y., Huang W., "Lead-Free Organic-Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives", *Advanced Materials*, 29(16) (2017)1605005.
- [7] Hao F., Stoumpos C.C., Guo P., Zhou N., Marks T.J., Chang R.P., Kanatzidis M.G., "Solvent-mediated crystallization of $CH_3NH_3SnI_3$ films for heterojunction depleted perovskite solar cells", *Journal of the American Chemical Society*, 137(35) (2015) 11445-11452.
- [8] Koh T.M., Krishnamoorthy, T., Yantara N., Shi C., Leong W.L., Boix P.P., Grimsdale, A.C., Mhaisalkar, S.G. and Mathews, N., "Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications", *Journal of Materials Chemistry A*, 3(29) (2015) 14996-15000.
- [9] Lee S.J., Shin S.S., Kim Y.C., Kim D., Ahn T.K., Noh J.H., Seo J., Seok S.I., "Fabrication of efficient formamidinium tin iodide perovskite solar cells through SnF_2 -pyrazine complex", *Journal of the American Chemical Society*, 138(12) (2016) 3974-3977.
- [10] Yamada K., Nakada K., Takeuchi Y., Nawa K., Yamane Y., "Tunable perovskite semiconductor $CH_3NH_3SnX_3$ (X: Cl, Br, or I) characterized by X-ray and DTA", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 84 (2011) 926-932.
- [11] Wehrenfennig C., Eperon G.E., Johnston M.B., Snaith H.J., Herz L.M., "High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites", *Advanced materials*, 26 (2014) 1584-1589.

توجهی (حدود سه و نیم برابر) از لایه M بیشتر بود. علت این افزایش قابل توجه می‌تواند کاهش چگالی مراکز بازترکیب غیر تابشی و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون-حفره باشد. نمودار جریان-ولتاژ لایه‌ها نشان داد که آنها دارای رفتار اهمی هستند و تغییر کاتیون آلی از MA به FA باعث کاهش کمی در مقاومت سطحی (۶٪) لایه پروسکایتی می‌شود. حساسیت نوری و پاسخ نوری لایه‌ها نیز با تغییر کاتیون آلی تغییر می‌کند، به طوری که این مقادیر در لایه $FASnICl_2$ بیشتر از لایه $MASnICl_2$ 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 ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و نوری لایه‌های پروسکایتی کلردار را تغییر دهد. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که لایه‌های نازک $FASnICl_2$ سنتز شده بروش چرخشی تک مرحله‌ای به طور نسبی ویژگی‌های ساختاری و نوری بهتری از خود نشان می‌دهند. بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک $MA(FA)SnICl_2$ سنتز شده در این کار نشان داد که به طور کلی این لایه‌ها می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باشند. البته، مقایسه ویژگی‌های ساختاری و نوری این لایه‌ها نشان داد که لایه‌های نازک $FASnICl_2$ گزینه مناسب‌تری برای این منظور هستند.

مراجع

- [1] Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Ho-Baillie A.W., "Prog. Photovoltaics Res". 28,3 (2020) 3-15.
- [2] Diao E. W. G., Jokar E., Rameez M., "Strategies to Improve Performance and Stability for Tin-Based Perovskite Solar Cells", *ACS Energy Letters*, 4(8) (2019) 1930-1937.
- [3] Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G., "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties", *Inorganic chemistry*, 52(2013) 9019-9038.

- [21] Dualeh A., Gao P., Seok S.I., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., "Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters", *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 6160–6164.
- [22] 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. Diao E.W.G., "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) (2016) 1086-1093.
- [23] Weiss M., Horn J., Richter C., Schlettwein D., "Preparation and characterization of methylammonium tin iodide layers as photovoltaic absorbers", *physica status solidi A*, 213 (2016) 975-981.
- [24] Moyez S.A., Roy S., "Thermal engineering of lead-free nanostructured $CH_3NH_3SnCl_3$ perovskite material for thin-film solar cell", *Journal of Nanoparticle Research*, 20(1) (2017) 1-13.
- [25] Maghoul M., Eshghi H., "Effect of deposition time on physical properties of nanostructured CdS thin films grown by chemical bath deposition technique", *Superlattices and Microstructures*, 128 (2019) 327-333.
- [26] Williamson G.K., Hall W.H., "X-ray Line broadening from fcc aluminium and wolfram", *Acta metallurgica* 1 (1953) 22–31.
- [27] Alidaei M., Izadifard M., Ghazi M.E., Ahmadi V., "Efficiency enhancement of perovskite solar cells using structural and morphological improvement of $CH_3NH_3PbI_3$ absorber layers", *Materials Research Express*, 5(1) (2018) 016412.
- [28] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *physica status solidi B*, 15 (1966) 627-637.
- [29] Tai Q., Cao J., Wang T., Yan F., "Recent advances toward efficient and stable tin-based perovskite solar cells", *EcoMat* 1,1 (2019) e12004.
- [30] Mosiori C.O., Njoroge W.K., Ochoo L.O., "Optical Analysis of Ag-NPs Containing Methyl Ammonium Lead Tri-Iodide Thin
- [12] Chae J., Dong Q., Huang J., Centrone A., "Chloride Incorporation Process in $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Perovskites via Nanoscale Bandgap Maps", *Nano letters*, 15 (2015) 8114–8121.
- [13] Chen Q., Zhou H., Fang Y., Stieg A.Z., Song T.B., Wang H.H., Xu X., Liu Y., Lu S., You J., Sun P., McKay J., Goorsky M.S., Yang Y., "The optoelectronic role of chlorine in $CH_3NH_3PbI_3$ (Cl)-based perovskite solar cells", *Nature communications*, 6 (2015) 7269-7278.
- [14] Chen Y., Chen T., Dai L., "Layer-by-Layer Growth of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ for Highly Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells", *Advanced Materials*, 27 (2015) 1053–1059.
- [15] Lian Z., Yan Q., Gao T., Ding J., Lv Q., Ning C., Li Q., Sun J.L., Am J., "Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ (Cl) single crystals: rapid solution growth, unparalleled crystalline quality, and low trap density toward 10^8 cm^{-3} ", *Journal of the American Chemical Society*, 138(30) (2016) 9409-9412.
- [16] Yu H., Wang F., Xie F., Li W., Chen J., Zhao N., "The Role of Chlorine in the Formation Process of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Perovskite", *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 7102–7108.
- [17] Berhe T.A., Su W.N., Chen C.H., Pan C.J., Cheng J.H., Chen H.M., Tsai M.C., Chen L.Y., Dubale A.A., Hwang B.J., "Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability", *Energy & Environmental Science*, 9(2) (2016) 323-356.
- [18] Gratzel M., "The light and shade of perovskite solar cells", *Nature Materials*, 13 (2014) 838-842.
- [19] Williams S.T., Zuo F., Chueh C.C., Liao C.Y., Liang P.W., Jen A.K.Y., "Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films", *ACS Nano*, 8 (2014) 10640-10654.
- [20] Tsai C.M., Mohanta N., Wang C.Y., Lin Y.P., Yang Y.W., Wang C.L., Hung C.H., Diao E.W.G., "Formation of Stable Tin Perovskites Co-crystallized with Three Halides for Carbon-Based Mesoscopic Lead-Free Perovskite Solar Cells", *Angewandte Chemie*, 129(44) (2017) 14007-14011.

nanostructured basic fuchsine thin films", Materials Chemistry and Physics, 163 (2015) 45-53.

[33] Klinbumrung A., Thongtem T., Thongtem S., "Characterization and gas sensing properties of CuO synthesized by DC directly applying voltage", Applied surface science, 313(2014)640-646.

Films", Traektoriâ Nauki= Path of Science, 3(9) (2017) 2007-2015.

[31] Hosseinpour R., Izadifard M., Ghazi M., "Study of Structural and Optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin films Synthesized by Spin Sol-Gel", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 635-646.

[32] Zeyada H.M., Makhlof M.M., Ismail M.I.M., Salama A.A., "Thermal behavior, structure formation and optical characteristics of