

بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه‌های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده به روش تبخیر گرمایی تک مرحله‌ای

عالمه اسدپور ارزفونی، مرتضی ایزدی فرد*، محمد ابراهیم قاضی

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

(دریافت مقاله: ۹۸/۱۱/۲، نسخه نهایی: ۹۹/۲/۲۰)

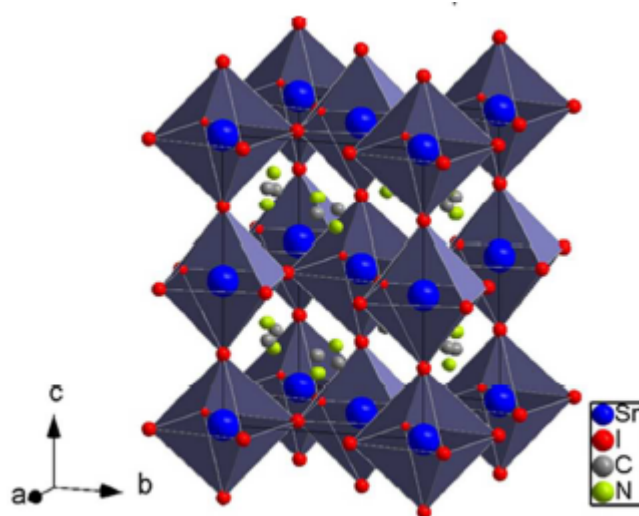
چکیده: در این پژوهش، نخست لایه‌های نازک MASnI_3 به روش آسان و کم هزینه تبخیر گرمایی تک مرحله‌ای بر زیرلایه‌هایی از جنس شیشه، $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) و TiO_2 مزومتخلخل سنتز شدند و سپس، ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری آنها بررسی گردید. طرح‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌های رامان نمونه‌ها نشان دادند که همه لایه‌ها دارای ساختار پروسکایتی چارگوشی در فاز α هستند. بررسی پارامترهای ساختاری لایه‌ها و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) از سطح آنها نشان داد که بلورینگی و ریختار لایه‌ها با تغییر زیرلایه‌ها به طور محسوسی تغییر می‌کنند. همچنین بررسی ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های پروسکایتی سنتز شده نشان داد که با وجود ضخامت کم لایه‌ها (حدود ۲۰۰ nm)، همه آنها، به ویژه لایه پروسکایتی نهشته شده روی زیرلایه FTO، دارای ضریب جذب بالایی (از مرتبه 10^5 cm^{-1}) در گستره طول موجی مورد استفاده برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند. این نتیجه به همراه مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای لایه‌ها (۱/۵۳-۱/۲۸ eV) نشان می‌دهد که لایه‌های سنتز شده گزینه بسیار مناسبی به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند.

واژه‌های کلیدی: لایه‌های جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ؛ روش تبخیر گرمایی؛ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی؛ پروسکایت هالیدی هیبریدی آلی-معدنی؛ لایه‌های جاذب پروسکایتی.

مقدمه

معدنی از جمله پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، مقاومت مکانیکی و سختی بسیار دارند (شکل ۱). ساختار بلوری پروسکایت‌ها منجر به ویژگی‌های ارزشمندی مانند زمان بازترکیب طولانی حامل‌ها و جذب قوی در ناحیه مرئی شده که موجب محبوبیت این ترکیب‌ها در کاربردهای نورولتایی گردیده است. بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، که در سال ۲۰۰۹ معرفی شدند، به سرعت از بازده سایر سلول‌های خورشیدی در حال ظهور مانند سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ (DSSC)، سلول‌های خورشیدی آلی (OSC) و سلول‌های خورشیدی سیلیکون بی شکل سبقت گرفته است [۲]. این پیشرفت بیشتر به ویژگی‌های نورولتایی برتر جاذب-های پروسکایتی بر پایه سرب مانند ضریب جذب بالا،

در سال‌های گذشته، ساختارهای پروسکایتی هالید-فلزی با توجه به ویژگی‌های نوری و الکتریکی بی‌مانند خود برای استفاده در ساخت قطعات نورولتایی مانند سلول‌های خورشیدی و دیودهای نورگسیل، مورد اقبال قابل توجهی قرار گرفته‌اند [۱] این مواد ترکیب‌هایی با فرمول عمومی ABX_3 هستند که در آن A می‌تواند عنصر سزیم یا کاتیون‌هایی آلی مانند متیل آمونیوم (CH_3NH_3) یا فرم آمیدینیوم $(\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2)$ باشد، X جایگاه اتم‌های هالوژن مانند ید، لرو و برم و B یک یون فلزی دو ظرفیتی (مانند سرب یا قلع) است. این مواد ویژگی‌های ترکیب‌های آلی مانند انعطاف‌پذیری بالا و سنتز آسان را به همراه ویژگی‌های خوب ترکیب‌های



شکل ۱. یاخته یک ترکیب پروسکایت MASnI_3 .

شده‌اند. در سال ۲۰۱۴، گروهی از پژوهشگران نخستین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون سرب با بازده ۵/۴۸ درصد را توسط فرایند سل-ژل چرخشی ساختند [۶]. آنها از لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ بر دی اکسید تیتانیوم مزومتخلخل^۱ به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون (ETL) استفاده کردند که ریخت شناسی سطح، زبری همراه با حفره‌های بسیار را نشان داد. پس از آن، پژوهشگران دیگری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ را گزارش کردند که بازده آنها تا ۶/۴ درصد بهبود یافته بود [۷]. البته پایداری $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ در برابر اکسایش و طول پخش کوتاه حامل-های بار به عنوان مشکلات قابل توجه برای لایه‌های پروسکایت بدون سرب سنتز شده به روش سل-ژل گزارش شده‌است [۷]. بر اساس گزارش‌های [۸-۱۰]، دو مشکل عمده در ساخت لایه-های جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه قلع وجود دارد. نخست اینکه با روش معمول، یعنی سل ژل چرخشی، به آسانی نمی‌توان لایه‌های نازک با پوشش یکنواخت را تولید کرد، چون در فرایند پوشش‌دهی چرخشی، لایه انتقال دهنده الکترون که در زیرلایه پروسکایت قرار دارد باعث کیفیت ضعیف فصل مشترک با لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ می‌شود. در این راستا، فرایند تبخیر گرمایی می‌تواند روش مناسبی برای رشد لایه پروسکایت بدون سرب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ باشد، زیرا انجام

طول نفوذ طولانی حامل‌ها و گاف انرژی مناسب آنها مربوط می‌شود. باوجود این افزایش سریع بازده (۲۲/۱٪)، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه سرب همچنان با چالش‌هایی مانند ناپایداری در برابر گرما و رطوبت، سمی بودن و نهشته سرب مواجه هستند [۳]. پروسکایت‌های بر پایه سرب با تماس با برخی از حلال‌های قطبی مانند آب به یدید سرب تجزیه شده و موجب بروز نگرانی‌های زیست محیطی می‌شوند. از این رو، جایگزینی سرب در ترکیب پروسکایت و سنتز لایه‌های پروسکایت با بازده بالا از مهم‌ترین مسائل در زمینه تجاری-سازی و کاربرد عملی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در آینده است. به تازگی تلاش‌های گسترده‌ای برای سنتز پروسکایت‌های بدون سرب انجام شده است [۵،۴].

یک روش ساده برای گسترش پروسکایت‌های بدون سرب جایگزینی عنصر سرب با عنصر قلع (Sn) است. قلع مانند سرب از عناصر گروه ۱۴ جدول تناوبی با همان ظرفیت و شعاع یونی ۶۹ pm نزدیک به شعاع یونی سرب (۷۹ pm) است. همچنین مشخص شده است که قلع می‌تواند با یون‌های متیل آمونیوم و ید (I) ساختار پروسکایت را تشکیل دهد. بنابراین، پروسکایت-های بر پایه قلع با فرمول شیمیایی ASnX_3 برای سنتز پیشنهاد شده‌اند. براین اساس، از سال ۲۰۱۴ گزارش‌هایی پیرامون سلول‌های خورشیدی شامل لایه‌های جاذب پروسکایتی بدون سرب بر پایه قلع منتشر شده است، اما همه آن لایه‌های جاذب توسط فرایند سل-ژل چرخشی ساخته

فرایند رشد در خلأ مزایای متعددی چون تمیز بودن محیط رشد و کیفیت بسیار خوب لایه همراه است. در مقایسه با فرآیند سل-ژل چرخشی، استفاده از روش تبخیر گرمایی اغلب منجر به تولید لایه‌هایی با سطوح صاف و یکنواخت می‌شود. مشکل دوم به سهولت اکسایش یون قلع مربوط می‌شود که منجر به تولید لایه‌های پروسکایتی با تراکم بالای حفره می‌شود که برای ساخت سلول‌های خورشیدی نامطلوب است. محیط تمیز در فرآیند تبخیر گرمایی در کاهش اکسایش لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ بسیار موثر است. افزون بر این، در این روش امکان کنترل نرخ لایه‌نشانی و فشار محفظه رشد وجود دارد که همه اینها می‌توانند منجر به تولید لایه‌های پروسکایت یکنواخت با کیفیت شوند. در این پژوهش، نخست لایه‌های جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ به روش تبخیر گرمایی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای، شیشه پوشش داده شده با اکسید قلع آلاییده با فلوئور (FTO) و TiO_2 مزومتخلخل سنتز شدند و سپس، اثر زیرلایه بر ویژگی‌های ساختاری و نوری این نمونه‌ها بررسی شد.

روش بررسی

نخست زیرلایه‌های شیشه‌ای و FTO با مقاومت سطحی $2/\text{sq}$ در ۲۵ در محلول آب دوبار یونیزه و صابون شسته شده و سپس به ترتیب با آب دوبار یونیزه، استون، اتانول و ایزوپروپانول هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شدند. پس از خشک سازی، برای ایجاد لایه انتقال دهنده الکترون، محلولی از تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید^۲، اسید کلریدریک^۳ و اتانول بدون آب تهیه شد و یک لایه TiO_2 به روش سل-ژل چرخشی با سرعت ۲۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ ثانیه بر زیرلایه FTO نهشته شده و سپس درون یک کوره الکتریکی در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه پخت شد. برای تهیه لایه مزومتخلخل TiO_2 ، نخست خمیری از نانوذرات TiO_2 در اتانول به نسبت ۱:۷ رقیق شد و سپس به روش سل ژل چرخشی بر لایه TiO_2 پیشین با سرعت ۴۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی شد. در پایان، این لایه بر یک صفحه گرمکن در دمای 70°C خشک گردید و سپس دوباره درون یک کوره الکتریکی در دمای 500°C به مدت ۳۰ min پخت شد. در

ادامه، زیرلایه‌های شیشه‌ای، FTO و TiO_2 مزومتخلخل درون محفظه تبخیر گرمایی به ارتفاع ۱۵ cm از قایقک دستگاه قرار داده شدند. سپس، ترکیب پیش ماده‌های یدیدقلع^۴ از سیگما آلدريج با خلوص ۹۹/۹۹٪ و یدید متیل‌آمونیم^۵ (از شرکت سان لب) به نسبت ۱:۱ درون قایقک درون دستگاه ریخته شد. فشار پایه محفظه دستگاه تبخیر گرمایی 10^{-4} تور و جریان عبوری از قایقک ۱۰۰ آمپر بودند. ویژگی‌های ساختاری لایه‌های سنتز شده یک پراش سنج مدل UNISANCE $\square 300\text{XMD}$ با پرتوی ایکس $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ و همچنین طیف‌سنج رامان مدل Avantes $\square \mu\text{-532-Ci}$ با طول موج تحریک 532nm بررسی شدند. ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) هیتاچی مدل S-4160 بررسی شد. برای بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها از یک طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Shimadzu 1800 استفاده شد. ضخامت $\square$ لایه‌ها $\square$ نیز $\square$ با $\square$ استفاده $\square$ از $\square$ نرم $\square$ افزار $\square$ پوما^۶ برآورد شد. $\square$ این نرم افزار بر اساس یک روش بهینه‌سازی نقطه‌ای برای کمترین برازش مربعی طیف‌های عبور تجربی با طیف‌ها برآمده از محاسبه ضریب شکست و ضریب خاموشی به صورت تابعی از طول موج $n(\lambda)$ و $k(\lambda)$ توسط چامبولیرون و همکاران در دانشگاه کمپیناس برزیل طراحی شده است [۱۱].

بحث و بررسی

برای تعیین ویژگی‌های ساختاری لایه‌های سنتز شده طرح‌های پراش پرتوی X (XRD) آنها بررسی شدند. طرح‌های پراش لایه‌های سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۱)، (۳۱۱) و (۲۲۲) تشکیل ساختار چارگوشی (فاز α) پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ را نشان می‌دهد [۱۲، ۶]. در طرح‌های XRD نمونه‌ها، قله‌های پراش مربوط به فاز ناخالصی دی اکسید قلع (SnO_2) با فازهای ثانویه یدید متیل آمونیم (MAI) و یدید قلع (SnI_4) نیز دیده می‌شوند. در نمونه‌های نهشته شده روی زیرلایه‌های بس بلوری TiO_2 و FTO، شدت نسبی قله‌های

4- SnI2
5- CH3NH3I
6- PUMA

2- TTIP
3- HCL

متوسط بلورکها (D) و کرنش میکروسکوپی (ε) در شبکه بلوری لایه‌ها برآورد شدند [۱۵]:

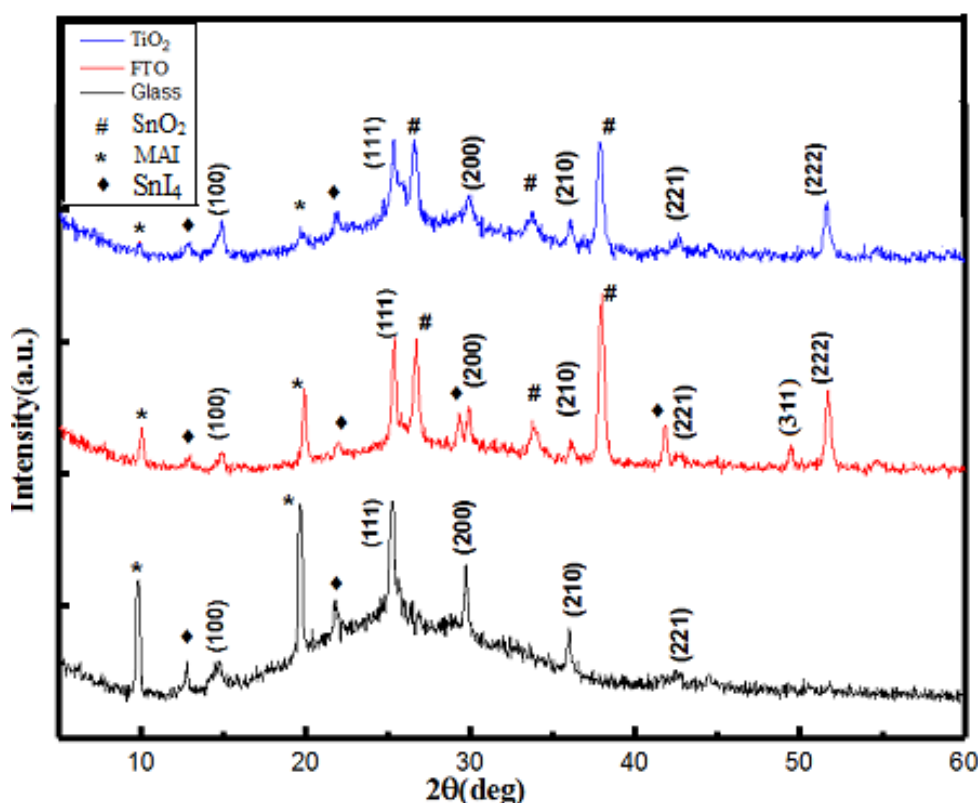
(۲)

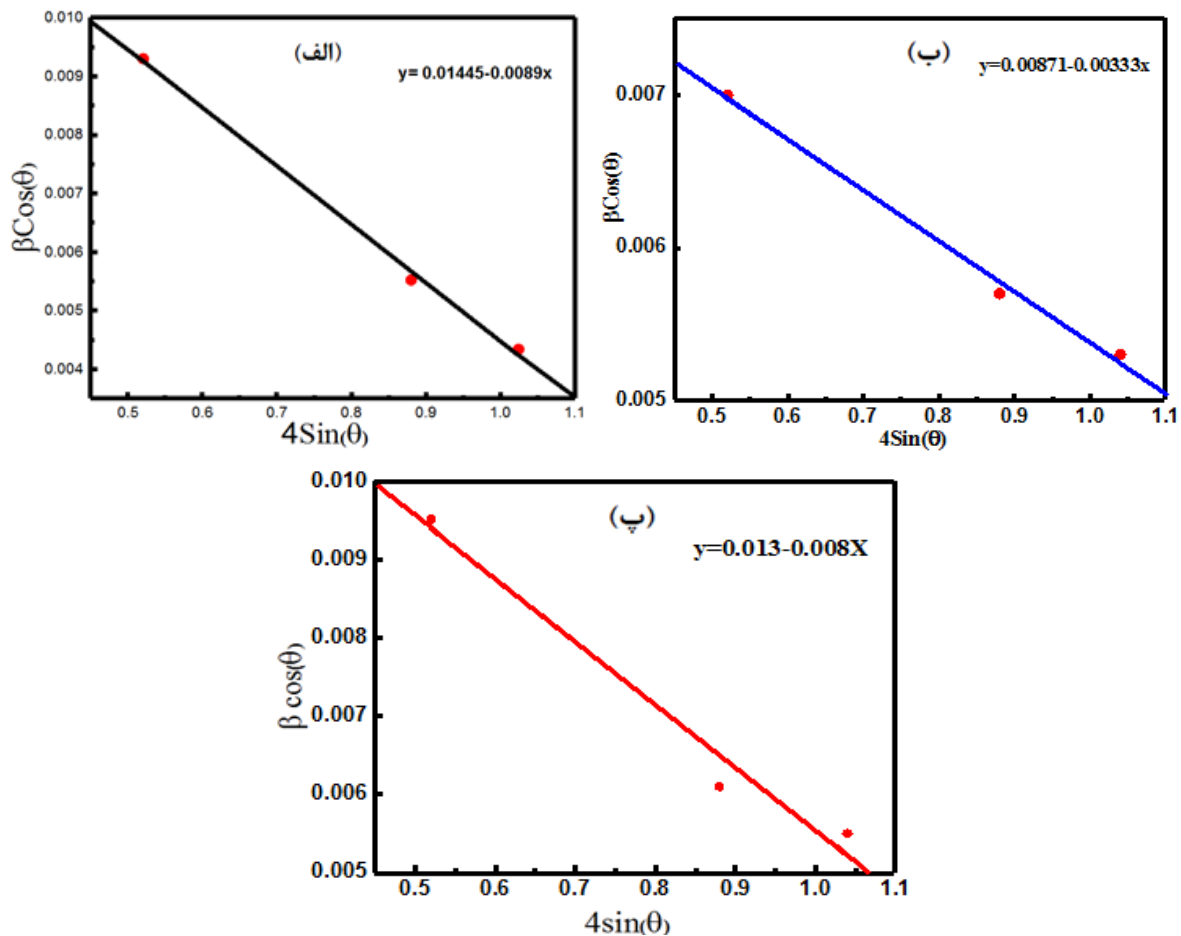
در این رابطه، K مقدار ثابت $\frac{K\lambda}{D\sin\theta}$ ، λ طول موج پرتوی ایکس برابر با $1.540\text{ \AA}$ ، β پهنای قله پراش در نصف ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش است. نمودارهای ویلیامسون-هال نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده‌است. برای رسم آنها از داده‌های سه قله پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۱) و (۲۰۰) که در هر سه نمونه شدت نسبی مناسبی دارند، استفاده شد. مقادیر بدست آمده برای اندازه متوسط بلورکها و نیز کرنش میکروسکوپی شبکه در جدول ۱ گزارش شده است. اندازه متوسط بلورکها در لایه نهشته شده زیرلایه‌های FTO و TiO_2 تقریباً یکسان و از لایه شیشه‌ای کمی بیشتر است که این امر با تغییرات کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده همخوانی دارد. افزایش اندازه بلورک باعث کاهش مرزخانه‌ها، کاهش بازترکیب حامل‌ها و افزایش حامل‌های بار در لایه پروسکایت می‌شود.

پراش مربوط به ساختار SnO_2 قابل توجه هستند. به علت ضخامت کم لایه‌های پروسکایتی سنتز شده در این پژوهش (به طور متوسط حدود 200 nm)، حضور این قله‌ها را می‌توان به زیرلایه‌های بس بلوری استفاده شده نسبت داد. این قله‌ها در لایه پروسکایتی سنتز شده روی زیرلایه شیشه‌ای به دلیل بی-شکل بودن این زیرلایه دیده نمی‌شوند. از سوی دیگر، شدت نسبی قله‌های پراش مربوط به فازهای ثانویه MAI و SnI_4 در لایه پروسکایتی سنتز شده بر زیرلایه شیشه‌ای نسبت به شدت نسبی این قله‌ها در دو نمونه دیگر بیشتر است. حضور قله‌های پراش مربوط به فاز ثانویه MAI نشان می‌دهد که 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 اندازه بلورک‌های قلع یدید باشد که نفوذ متیل آمونیوم یدید در آن را دشوار می‌سازد [۱۳]. تغییر ترکیب پیش ماده قلع یدید و تشکیل SnO_2 و SnI_4 را می‌توان با رابطه زیر بیان کرد [۱۴]:



در ادامه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۲) و رسم منحنی $\beta \cos \theta$ نسبت به $4\sin \theta$ و برازش خطی آن اندازه



شکل ۲ طرح‌های پراش پرتوی ایکس لایه‌های پروسکایتی MASnI_3 .شکل ۳ نمودارهای ویلیامسون-هال لایه‌های پروسکایتی MASnI_3 با (الف) زیرلایه شیشه، (ب) زیرلایه FTO و (پ) زیرلایه TiO_2 .جدول ۱ داده‌های مستخرج از طیف پراش پرتو ایکس لایه‌های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده روی زیرلایه‌های مختلف.

زیرلایه	$E_g(\text{eV})$	کرنش $\varepsilon \times 10^{-3}$	اندازه بلورک (nm)	پارامترهای شبکه (nm)	
				a = b	c
شیشه	۱٫۴۹	-۸٫۹	۹٫۵۰	۶٫۲۲	۵٫۶۱
FTO	۱٫۲۸	-۳٫۳	۱۵٫۹	۶٫۲۲	۵٫۹۰
TiO_2	۱٫۵۳	-۸٫۰	۱۰٫۶۰	۶٫۲۲	۵٫۷۲

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (۳)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۴)$$

که λ طول موج پرتوی X ، n مرتبه پراش، d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری هم خانواده با شاخص میلر (hkl) و θ زاویه براگ است.

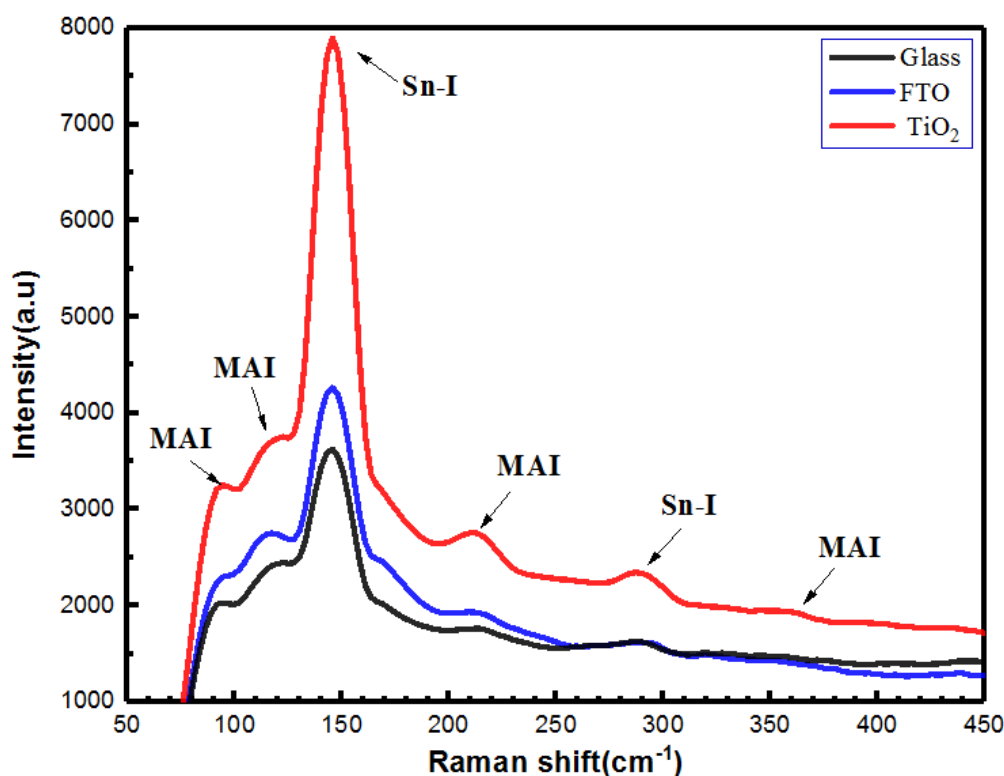
کاهش کرنش شبکه بلوری را می‌توان به عواملی چون کاهش نقص‌های بلوری مانند دررفتگی‌ها و مرزدانه‌ها نسبت داد. کرنش میکروسکوپی در لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده بر زیرلایه شیشه‌ای از دو لایه دیگر بیشتر است. افزون بر این، کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده برای هر سه نمونه منفی است که بیانگر تراکمی بودن نوع کرنش‌های ایجاد شده در لایه‌هاست. ثابت‌های شبکه بلوری (a,b,c) سیستم چارگوشی لایه‌ها با استفاده از رابطه‌های زیر محاسبه شدند:

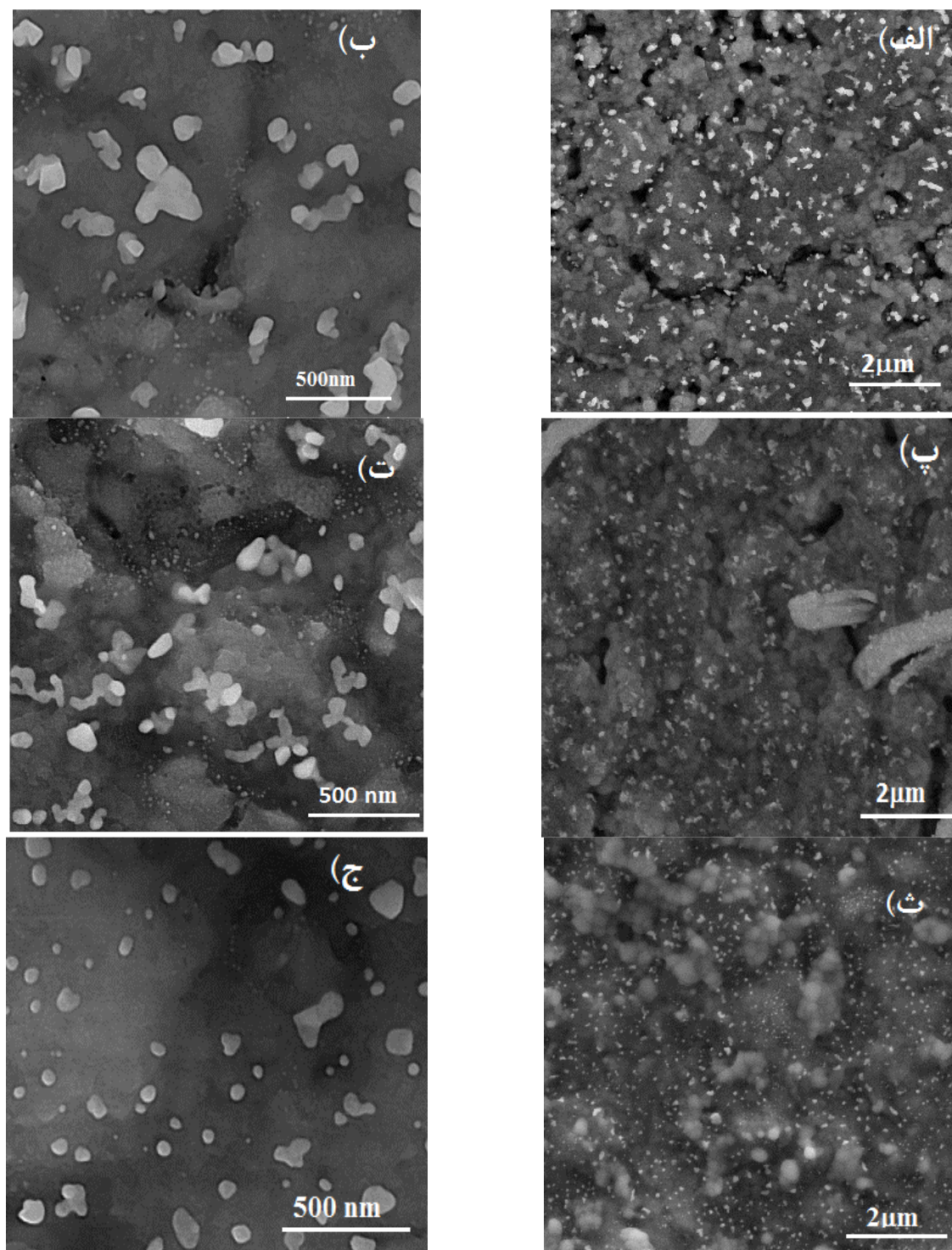
باشند [۱۷]. این نتایج نشان دهنده بلورینگی خوب ساختارهای پروسکایتی چارگوشی سنتز شده هستند که با نتایج XRD نمونه‌ها همخوانی دارند.

برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی لایه‌ها، تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج در دو مقیاس ۲ nm و ۵۰۰ nm □ در شکل ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که با تغییر زیرلایه، پوشش‌دهی زیرلایه‌ها توسط لایه‌های پروسکایتی تغییر محسوسی کرده است. لایه نهشته شده روی زیرلایه شیشه‌ای نسبت به دو لایه دیگر متراکم‌تر و دارای تخلخل کمتری بوده و نوع دانه‌بندی آن نیز با دو نمونه دیگر متفاوت است. اندازه متوسط دانه‌ها در این لایه حدود

۹۰ nm است. بررسی تصاویر FESEM نشان می‌دهد که اگر چه در هر دو لایه پروسکایتی نهشته شده روی زیر لایه‌های TiO_2 مزومتخلخل و FTO ترک خوردگی‌هایی وجود دارد، اما در نمونه نهشته با زیر لایه FTO، دانه‌ها ریزتر هستند و خلل و فرج و همچنین ترک‌خوردگی‌های در سطح نسبت به نمونه نهشته شده روی زیرلایه مزومتخلخل TiO_2 کمتر است.

پارامترهای ساختاری بدست آمده با استفاده از دسته صفحات (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۱) در جدول ۱ نمونه‌ها گزارش شده است. دیده می‌شود که ثابت‌های شبکه a و b لایه‌ها یکسان و ثابت c آنها با تغییر زیرلایه قدری تغییر کرده است به طوری که کمترین/بیشترین مقدار c مربوط به لایه پروسکایتی نهشته شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای/FTO است. به طور کلی در لایه با کمترین کرنش شبکه بلوری (لایه پروسکایتی روی زیرلایه FTO) اندازه c بیشتر است. ثابت‌های شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده برای ساختارهای پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ همخوانی خوبی دارد [۶]. برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری لایه‌ها از طیف‌های رامان آنها (شکل ۴) استفاده شد. در طیف‌های رامان لایه‌ها یک قله شدید در 145 cm^{-1} به همراه قله ضعیف‌تری در 285 cm^{-1} دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به مدهای خمشی و کششی Sn-I در ساختار بلوری پروسکایت است [۱۶]. در نمونه‌های نهشته روی زیر لایه‌های شیشه و FTO، این قله‌ها ضعیف‌تر و پهن‌تر هستند. قله‌های در ۹۴ و ۲۱۰ و 115 cm^{-1} می‌توانند به مدهای ارتعاشی کاتد متیل آمونیوم و قله در عدد موج 360 cm^{-1} به مدهای چرخشی کاتد متیل آمونیوم (CH_3NH_3^+) مربوط



شکل ۴ طیف‌های رامان لایه‌های پروسکایت MASnI_3 .شکل ۵ تصاویر FESEM از لایه‌های جاذب پروسکایتی با الف و ب) زیرلایه TiO_2 ، پ و ت) زیرلایه FTO، ث و ج) زیرلایه شیشه.

برای محاسبه گاف نواری، E_g ، مستقیم نمونه‌ها از رابطه تاوک استفاده شد [۱۸]:

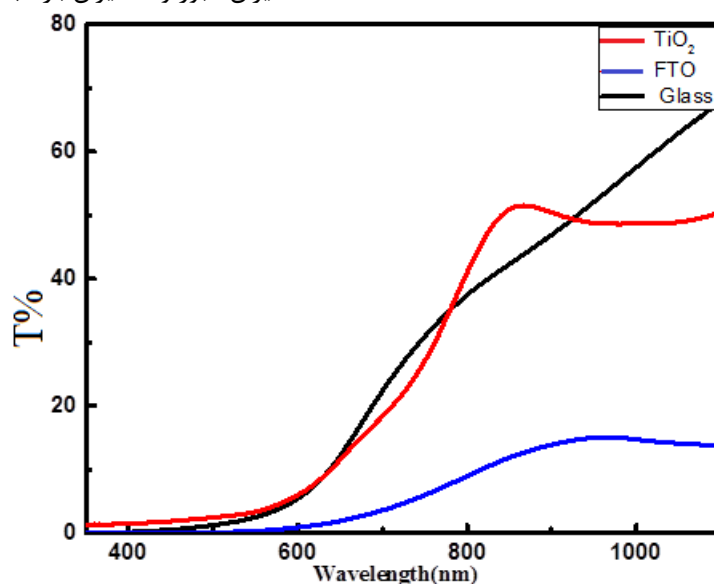
$$(ahv)^2 = c(hv - E_g) \quad (5)$$

که در آن α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و c یک

ثابت است. با رسم نمودار $(ahv)^2$ نسبت به $h\nu$ و برونمایی بخش خطی آن تا محور انرژی گاف نواری نمونه‌ها برآورد شد (شکل ۷). با استفاده از طیف‌های عبور و بازتاب ثبت شده و ضخامت‌های برآورد شده برای لایه‌ها (t) ضریب جذب لایه‌ها (α) از رابطه زیر بدست آمدند (شکل ۸) [۱۹]:

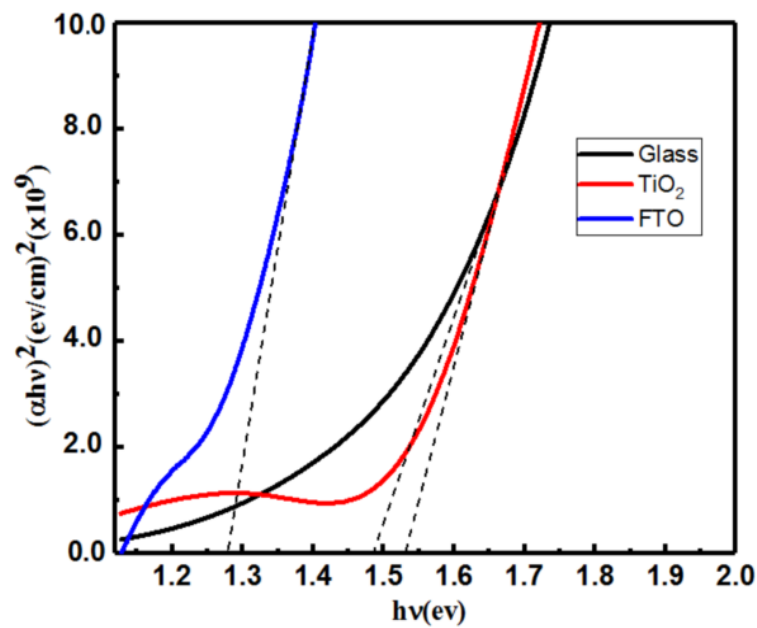
$$\alpha = \left(\frac{-1}{t} \right) \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right) \quad (6)$$

که T میزان عبور و R میزان بازتاب نور از سطح لایه است.

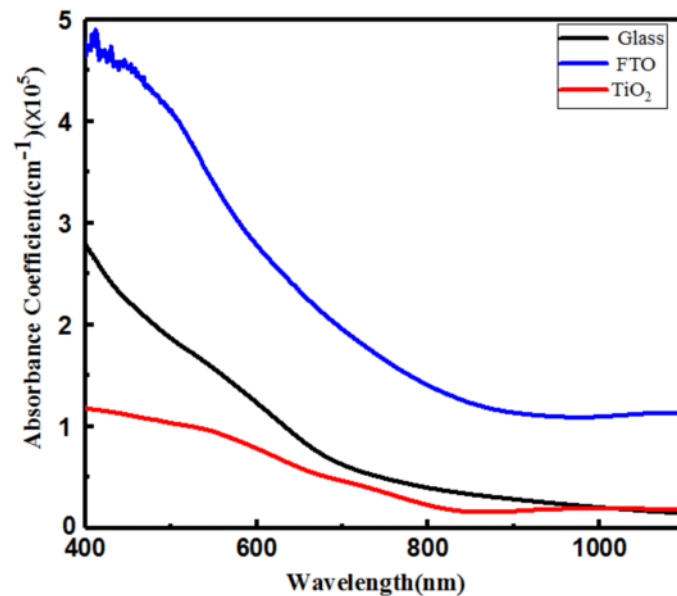


شکل ۶ نمودارهای عبور نمونه‌های پروسکایتی $MASnI_3$.

برای بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها طیف‌های عبور و بازتاب آنها در گستره طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند که منحنی‌های عبور نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. دیده می‌شود که لایه با زیرلایه FTO در طول موج‌های کمتر از ۶۰۰ nm و لایه‌های با زیرلایه‌های شیشه‌ای و TiO_2 مزومتخلخل در طول موج‌های کمتر از ۵۰۰ nm هیچ عبوری ندارند و از این رو، لایه‌ها در ناحیه نور مرئی به رنگ تیره دیده می‌شوند. میزان عبور برای لایه با زیرلایه FTO در ناحیه فروسرخ به بیشترین مقدار خود یعنی حدود ۱۷٪ می‌رسد که نسبت به دو لایه دیگر کمتر است. میزان عبور برای لایه با زیرلایه شیشه‌ای به حدود ۷۰٪ و برای لایه با زیرلایه TiO_2 به حدود ۵۰٪ می‌رسد.



شکل ۷. نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها پروسکایتی MASnI_3 .



شکل ۸. منحنی‌های ضریب جذب نمونه‌های پروسکایتی MASnI_3 .

میزان جذب در طول موج‌های کوتاه‌تر بیشترین مقدار خود را داراست. همچنین در گستره طول موجی ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ nm، میزان جذب نمونه‌های با زیرلایه‌های شیشه ای و TiO_2 مزو متخلخل یکسان بوده و در طول موج‌های پایین‌تر (گستره‌ی نور مرئی)، نمونه با زیرلایه شیشه ای دارای جذب بیشتری نسبت به نمونه TiO_2 مزومتخلخل است. باتوجه به رابطه (۶)، ضریب جذب با ضخامت لایه نسبت عکس دارد. افزایش ضریب جذب لایه نهشته شده روی زیرلایه FTO را می‌توان به ضخامت

مقادیر ضریب جذب بدست آمده از مرتبه 10^5 cm^{-1} هستند که نشان می‌دهد که با وجود ضخامت کم لایه ها (به طور متوسط حدود ۲۰۰ nm)، نمونه های سنتز شده برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی بسیار مناسب هستند. بیشترین ضریب جذب مربوط به لایه نهشته شده روی زیرلایه FTO و در نواحی نور مرئی و فروسرخ رخ می‌دهد و کمترین مقدار مربوط به لایه با زیرلایه TiO_2 است. لایه جذب برای سه لایه در طول موج نزدیک به ۹۰۰ nm رخ داده و

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 از سطح آن به دلیل افزایش یکنواختی سطح لایه می تواند عامل کاهش ضریب جذب باشد.

مقادیر گاف نواری بدست آمده برای لایه ها در جدول ۱ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده ($1.53-1.28 \text{ eV}$) با گزارش های دیگران ($1.3-1.25 \text{ eV}$) برای لایه های پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ [۲۰] همخوانی خوبی دارند. گاف نواری لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ نهشته شده روی زیرلایه FTO دارای گاف نواری (1.28 eV) نسبت به دولایه دیگر کمتر است (حدود 1.46 eV). [۱۴] تفاوت بین انرژی های زیرلایه های شیشه ای (1.49 eV) و TiO_2 مزومتلخل (1.53 eV) تقریباً یکسان هستند. نتایج نشان می دهند که لایه های سنتز شده کاندیدای بسیار مناسبی برای استفاده در سلول های خورشیدی پروسکایتی به عنوان لایه جاذب هستند [۲۲، ۲۱]. با توجه به تغییر اندازه بلورکهای نمونه ها، تغییر گاف نواری آنها را می توان به اثر محدودیت کوانتومی نسبت داد. همچنین تغییرات گاف نواری لایه ها با تغییرات ثابت شبکه بلوری c آنها همخوانی دارد، به طوری که لایه با ثابت شبکه کوچکتر (با زیرلایه TiO_2 مزومتلخل) گاف نواری بزرگتری دارد. بنابراین تغییرات گاف نواری لایه ها با تغییرات کرنش شبکه بلوری آنها همبسته است. از سوی دیگر، لبه جذب ذاتی (گاف نواری) فازهای ناخالصی مانند SnO_2 (3.6 eV) [۲۳] و SnI_4 (2.02 eV) [۱۳] از لبه جذب ذاتی لایه های پروسکایتی گزارش شده در کارهای دیگران (حدود 1.3 eV) [۲۰] و نیز در اینکار قابل تفکیک هستند. همچنین یون های متیل آمونیوم (MAI) موجود در فاز یدید متیل آمونیوم اغلب می توانند باعث ایجاد نقص های بلوری و در نتیجه دنباله نواری برای طیف های جذب و پراکندگی نور فرودی و نیز تضعیف ویژگی های الکتریکی لایه های پروسکایتی شوند. بنابراین به طور کلی، حضور این ناخالصی ها اگرچه می توانند باعث تضعیف ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه ها شوند، اما آثار حضور آن ها از ویژگی های لایه های پروسکایتی به طور قابل قبولی قابل تفکیک هستند. البته حضور این ناخالصی ها در کارهای دیگران پیرامون ویژگی های فیزیکی ساختارهای پروسکایتی مشابه پرداخته شده است نیز گزارش شده است [۱۳].

چنان که پیشتر اشاره شد، از جمله مدل هایی که برای تعیین ثابت های نوری و برآورد ضخامت یک لایه نازک، استفاده می شود، روش بهینه سازی چامبولیرون است. در این روش، با توجه به گستره تغییرات ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (k) و ضخامت لایه (t)، در هر طول موج، با استفاده از معادله زیر جوابی به صورت $T(\square, n_i, S, d)$ به دست می آید:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (7)$$

سپس، با در نظر گرفتن برخی از مدل های برازشی مانند مدل کوشی^۷ مجموعه جواب هایی که با آنها، عبارت کمترین مقدار (کمترین خطا) را دارد انتخاب می شوند. در این جا، T_i مقدار تجربی عبور مربوط به i امین طول موج است. روش کار چنین است که پس از به دست آوردن طیف عبور و مقدار عبور در هر طول موج، مقادیر ضریب شکست ($1.2 \leq n \leq 3.57$) و ضریب خاموشی ($0 \leq k \leq 1$) در یک گستره ویژه اختیار می شوند. با در نظر گرفتن یک ضخامت تقریبی، مقدار عبور محاسبه شده و نمودار آن رسم می شود. سپس، دو منحنی عبور تجربی و نظری به دست آمده با استفاده از مدل کوشی برازش می شوند و با در نظر گرفتن کمترین خطا، مقدار ضخامت برآورد می شود.

ضخامت، ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها با استفاده از داده های عبور و با اعمال قیدهای زیر برای داده های عبوری که در معادله جایگزین می شوند، محاسبه می شوند:

الف) برای همه طول موج ها (λ)، همواره ضریب شکست بزرگتر یا مساوی با یک ($n(\square) \geq 1$) و ضریب خاموشی بزرگتر یا مساوی صفر ($k(\square) \geq 0$) هستند.

ب) ضریب شکست و ضریب خاموشی از طول موج همواره توابعی نزولی از طول موج هستند.

پ) ضریب شکست همواره تابعی محدب از طول موج است.

ت) در گستره طول موجی، همواره نقطه عطفی مانند $\square_{\min}$ وجود دارد ضریب خاموشی که برای طول موج های بزرگتر از آن، تابعی محدب و برای مقادیر کوچکتر از آن، تابعی مقعر است. با اعمال این قیدها بر معادله (۶) داریم [۱۱]:

کارهای دیگران [۲۴] همخوانی دارد. 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؛ این نتایج با نتایج برآمده از بررسی طرح‌های پراش پرتو ایکس و تصاویر FESEM لایه‌ها همخوانی دارد [۲۵].

از دیگر ویژگی‌های نوری ماده تابع دی الکتریک (ϵ) آن است. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک $\epsilon_r = n^2 - k^2$ یک ماده (پاشندگی) نشانگر میزان کاهش سرعت موج عبوری از آن و قسمت موهومی تابع دی الکتریک $\epsilon_i = 2nk$ بیانگر میزان اتلاف موج عبوری از ماده است [۲۶].

نمودار تغییرات قسمت‌های حقیقی و موهومی ضریب دی

الکتریک لایه‌ها در شکل ۱۰ آورده شده‌است. دیده می‌شود که ضریب دی الکتریک حقیقی برای لایه با زیرلایه TiO_2 مزومتخلخل نسبت به دو لایه دیگر کمتر است. همچنین، ثابت دی الکتریک موهومی برای لایه با زیرلایه شیشه‌ای کمترین مقدار و برای لایه با زیر لایه TiO_2 مزومتخلخل بیشترین مقدار را دارد.

رسانندگی نوری (σ_{opt}) معیاری برای پاسخگویی بسامدی ماده به تابش نور فرودی است. رسانندگی نوری با رابطه زیر داده می‌شود [۲۷]:

$$\sigma_{\text{opt}} = \frac{anc}{4\pi} \quad (18)$$

که c سرعت نور در خلأ است. منحنی‌های رسانش نوری لایه-های تهیه شده در شکل ۱۱ نشان داده شده‌است. لایه‌های تهیه شده پاسخ نوری خوبی در گستره 10^{13} s^{-1} دارند. مقایسه طیف‌های رسانندگی لایه‌ها نشان می‌دهد که رسانندگی نوری برای لایه با زیرلایه TiO_2 کمترین مقدار و برای لایه با زیرلایه FTO بیشترین مقدار را دارد. با افزایش انرژی فوتون فرودی، رسانندگی نوری افزایش می‌یابد که این نشان دهنده‌ی جذب بالای لایه‌های تهیه شده در ناحیه مرئی و نیز تحرک الکترون‌ها به وسیله‌ی فوتون فرودی است.

$$A = 16n_s(n^2 + k^2) \quad (8)$$

$$n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+n_s^2) + k^2] \quad (9)$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)]2\cos\theta - \quad (10)$$

$$k[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\theta$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-n_s^2) + k^2] \quad (11)$$

$$\square = 4\square t_r\square \quad (12)$$

$$x = \exp(-t) \quad (13)$$

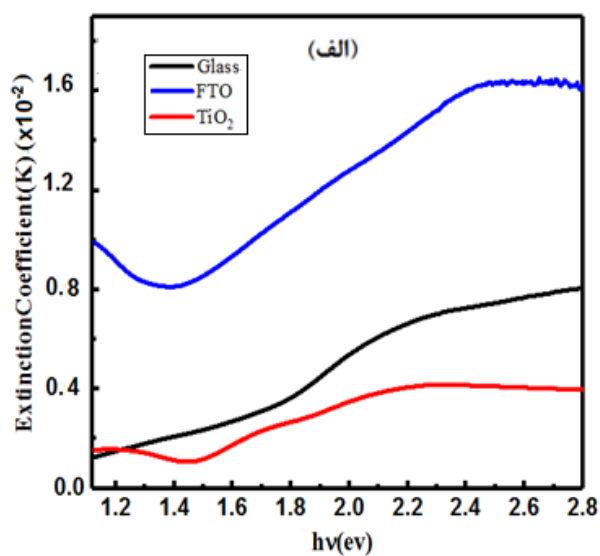
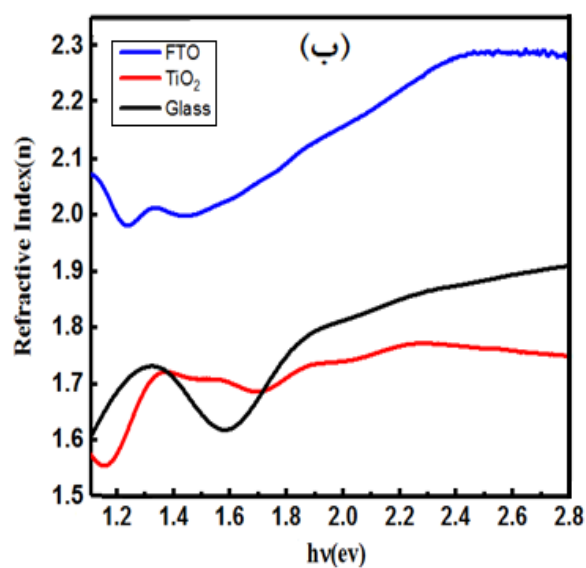
که در این مجموعه معادلات، n_s قسمت حقیقی ضریب شکست لایه است. ضخامت برآورد شده برای لایه‌های با زیرلایه TiO_2 ، زیرلایه FTO، زیرلایه شیشه به ترتیب برابر با ۲۴۰، ۱۷۰ و ۲۱۵ nm هستند.

ضریب خاموشی یک لایه معیاری از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی فرودی توسط آن است. اگر ضریب خاموشی لایه برای گستره‌ای از طیف نور خورشید کوچک باشد نشان دهنده عبور آسان از آن نور در این نواحی از طیف است. در این پژوهش، ضریب خاموشی شکست و ضریب شکست لایه‌ها از رابطه‌های زیر آنها بدست آمدند:

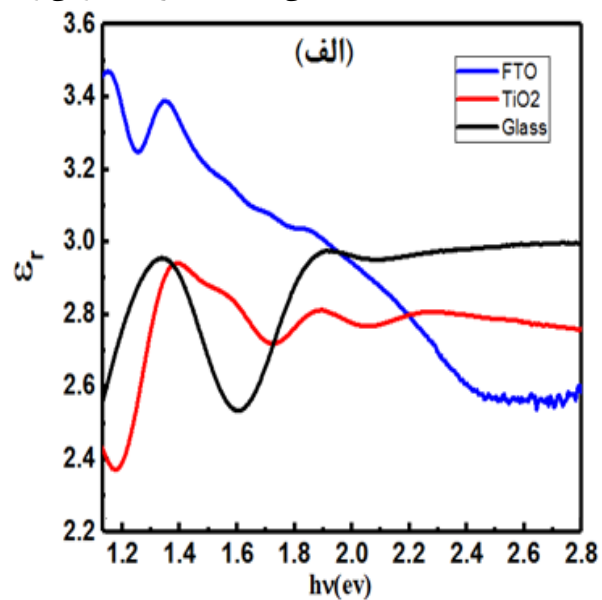
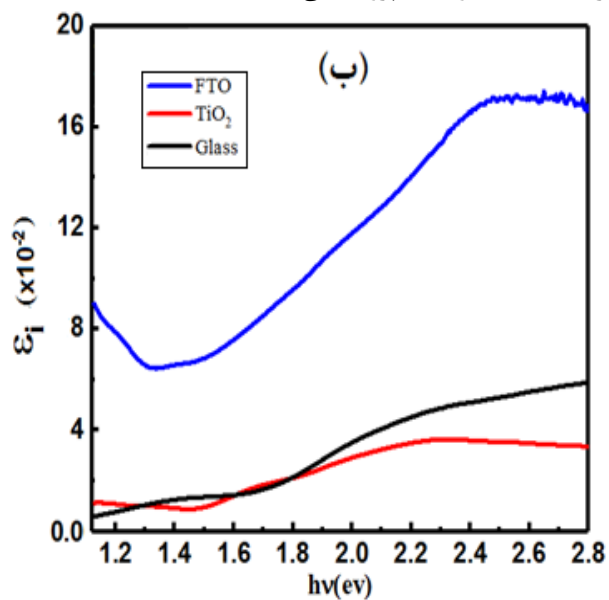
$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (14)$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} \right) - k^2} \quad (15)$$

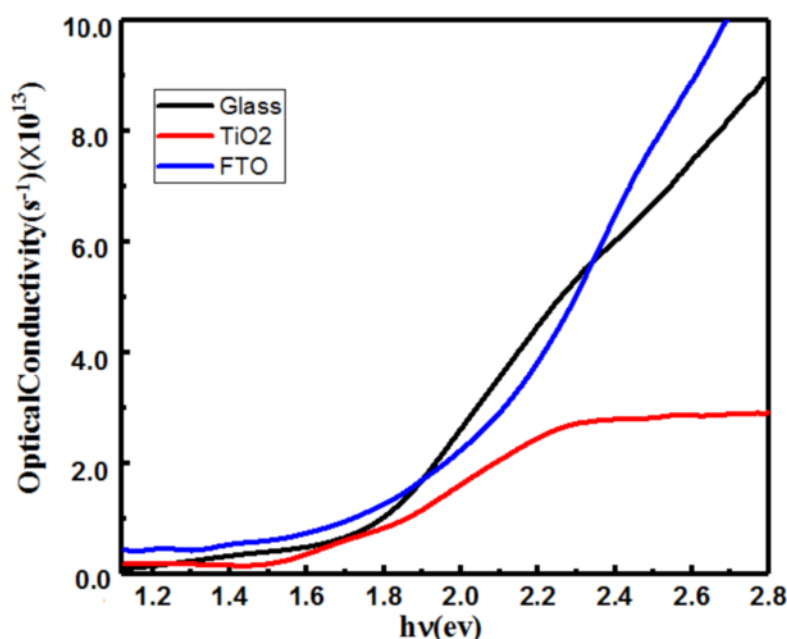
که ضریب جذب لایه‌ها (α) از رابطه ۶ بدست آمده است. نمودارهای تغییرات ضریب خاموشی و ضریب شکست لایه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. چنان که انتظار می‌رود، ضریب خاموشی همه لایه‌ها با افزایش انرژی و در نتیجه افزایش میزان جذب، افزایش می‌یابد. همچنین به طور کلی، مقدار ضریب خاموشی لایه نهشته شده روی زیرلایه FTO نسبت به دو نمونه دیگر در همه گستره انرژی اندازه‌گیری شده افزایش یافته است که نشان دهنده جذب بهتر این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر است. با تغییر طول موج تابش فرودی، ضریب شکست نیز تغییر می‌کند. ضریب شکست کوچک می‌تواند ناشی از پراکندگی در مرزخانه‌ها باشد. نتایج نشان می‌دهد که مقادیر (λ) لایه‌ها در گستره ۱/۲-۳/۵۷ تغییر می‌کند که با مقدار گزارش شده در



شکل ۹ منحنی‌های: الف) ضریب خاموشی و ب) ضریب شکست نمونه‌های پروسکایتی MASnI_3 .



شکل ۱۰ نمودارهای تغییرات بخش‌های: الف) حقیقی و ب) موهومی ضریب دی الکتریک لایه‌های MASnI_3 .



شکل ۱۱ منحنی رسانش اپتیکی نمونه‌های پروسکایتی MASnI_3 .

برداشت

در این پژوهش، لایه‌های نازک MASnI_3 به روش آسان و کم هزینه تبخیر گرمایی تک مرحله‌ای روی سه زیرلایه شیشه‌ای، FTO و TiO_2 مزومخلخل تهیه شدند. سپس، اثر زیرلایه بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و ریخت‌شناسی لایه‌ها بررسی شد. نتایج ساختاری این نمونه‌ها براساس بررسی پراش پرتو ایکس (XRD) آنها نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایت چارگوشی در فاز α هستند و بلورینگی به طور محسوسی وابسته به زیرلایه است. بررسی تصاویر FESEM نشان داد که دانه‌بندی در لایه پروسکایت با تغییر زیرلایه به طور محسوسی تغییر می‌کند. اندازه متوسط بلورها در لایه‌های پروسکایتی نهشته شده روی زیرلایه‌های اکسید رسانای شفاف FTO و TiO_2 مزومخلخل کمی (حدود ۳۵٪) بیشتر از لایه با زیرلایه شیشه‌ای بودند. همچنین، طیف‌های رامان اندازه‌گیری شده حضور مدهای ارتعاشی خمشی و کششی پیوند Sn-I در ساختارهای بلوری پروسکایت سنتز شده را تایید کردند. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد که با تغییر زیرلایه، گاف نواری لایه‌ها از ۱٫۲۸ الکترون ولت (زیرلایه FTO) تا ۱٫۵۳ الکترون ولت (زیرلایه TiO_2 مزومخلخل) تغییر می‌کند. همچنین، میزان جذب لایه‌ها بالا و از مرتبه 10^{-5} است. ضریب جذب نمونه نهشته شده روی زیرلایه FTO

از نمونه‌های دیگر بیشتر است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ سنتز شده در این پژوهش با داشتن گاف انرژی مناسب (۱٫۲۸-۱٫۵۳ eV) و ویژگی‌های بی‌مانندی چون ضریب جذب بزرگ (از مرتبه 10^{-5} cm^{-1})، با وجود ضخامت‌های کم (حدود ۲۰۰ nm) گزینه‌های بسیار مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند.

قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی شاهرود تقدیر می‌نمایند.

مراجع

- [1] Yin W. J., Shi T., Yan Y., "Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber", Applied Physics Letters 104 (2014)063903.
- [2] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 6050-6051.
- [3] Noel N. K., Stranks S.D., Abate A., Wehrenfennig C., Guarner S., Haghighirad A.A., Sadhanala A., Eperon G.E., Johnston M.B., Petrozza A.M., Herz L.M., Snaith H.J., "Lead-Free

- films and MASnI_3 -PVDF composite films', Nano Energy 57 (2019) 911-923.
- [13] 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.
- [14] Sawada Y., Suzuki M., "Thermal change of SnI_2 thin films. Part 3. Isothermal change under light radiation", *Thermochemica Acta* 243 (1994) 95-100.
- [15] Williamson G.K., Hall W.H., "X-ray Line broadening from fided aluminium and wolfram", *Acta metallurgica* 1 (1953) 22-31.
- [16] Wang L., Huang X., Li D., Li F., Zhao Z., Li W., Huang Y., Wu G., Zhou Q., Liu B., Cui T., "Pressure-Induced Amorphization and Recrystallization of SnI_2 ", *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 19312-19317.
- [17] Quarti C., Grancini G., Mosconi E., Bruno P., Ball J. M., Lee M.M., Snaith H.J., Petrozza A., Angelis F.D., "The Raman Spectrum of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment", *The journal of physical chemistry letters* 5 (2014) 279-284.
- [18] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *physica status solidi B* 15 (1966) 627-637.
- [19] Amerioun M.H., Ghazi M.E., Izadifard M., Bahramian B., "Preparation and characterization of CuInS_2 absorber layers by sol-gel method for solar cell applications", *The European Physical Journal Plus* 131 (2016) 113.
- [20] Yu Y., Zhao D., Grice C. R., Meng W., Wang C., Liao W., Cimaroli A. J., Zhang H., Zhu K., Yan Y., "Thermally Evaporated Methylammonium Tin Triiodide Thin Films for Lead-Free Perovskite Solar Cell Fabrication", *RSC advances* 6 (2016) 90248-90254.
- [21] Zhao Z., Gu F., Li Y., Sun W., Ye S., Rao H., Liu Z., Bian Z., Huang C., "Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12%", *Advanced Science* 4 (2017) 1700204.
- Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications*", *Energy Environmental Science* 7 (2014) 3061 – 3068.
- [4] Konstantakou M., Stergiopoulos T., "A critical review on tin halide perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017) 11518-11549.
- [5] Zhao Z., Gu F., Li Y., Sun W., Ye S., Rao H., Liu Z., Bian Z., Huang C., "Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12%", *Advanced Science* 4 (2017) 1700204.
- [6] Hao F., Stoumpos C.C., Cao D. H., Chang R.P.H., Kanatzidis M.G., "Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells", *Nature Photonics* 8 (2014) 489.
- [7] 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.
- [8] Malinkiewicz O., Yella A., Lee Y. H., Espallargas G. M., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., Bolink H., "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers", *Nature Photonics* 8 (2014) 128-132.
- [9] Polander L.E., Pahner P., Schwarze M., Saalfrank M., Koerner C., Leo K., "Hole-transport material variation in fully vacuum deposited perovskite solar cells", *Apl Materials* 2 (2014) 081503.
- [10] Chen C.W., Kang H.W., Hsiao S.Y., Yang P.F., Chiang K.M., Lin H.W., "Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition", *Advanced Material* 26 (2014) 6647-6652.
- [11] Birgin E.G., Chambouleyron I., Martínez J.M., "Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization", *Journal of Computational Physics* 151 (1999) 862-880.
- [12] 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., Yoon S.G., "An eco-friendly flexible piezoelectric energy harvester that delivers high output performance is based on lead-free MASnI_3

Cu₂ZnSnS₄ Thin films Synthesized by Spin Sol-Gel, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 635-646.

[26] Maheshwari B. U., Kumar V. S., "Influence of annealing on p-type *Cu₂ZnSnS₄* thin film by dip coating solution growth technique for the application of solar cell", *Journal of Modern Optics* 61 (2014) 1225-1230.

[27] Fujiwara H., "Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications", John Wiley & Sons (2007).

[22] Tai Q., Cao J., Wang T., Yan F., "Recent advances toward efficient and stable tin-based perovskite solar cells", *EcoMat* 1 (2019) e12004.

[23] Park JS., Kim DY., Kim WB., Park IK., "Realization of Eu-doped p-SnO₂ thin film by spray pyrolysis deposition", *Ceramics International* 46 (2020) 430-434.

[24] Minhyung C., "Fabrication of CH₃NH₃SnI₃ perovskite solar cells using vacuum process", *AIP Advances* 6 (2016).

[25] Hosseinpour R., Izadifard M., Ghazi M., "Study of Structural and Optical Properties of