

بررسی اثر دما بر ساخت و خواص نوری نانوساختارهای پروسکایتی بر پایه قلع با قابلیت کاربرد به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی

عفت حنیفه زاده^{۱*}، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، شیما موسی‌خانی^{۳*}، علی امیری زرنندی^۱، فریناز کوچک^۲، حسن سامعی^۲، رضا سلیمی^۲

^۱دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۲پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

عهده دار مکاتبات: sabbagh_alvani@aut.ac.ir

در این مقاله اثر عملیات حرارتی در تهیه نانوساختارهای پروسکایتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس نشان از حصول بالاترین خلوص ساختار کریستالی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ در عملیات حرارتی در 120°C داشت. همچنین نمونه تهیه شده در دمای مذکور بر اساس آزمون طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بیشترین میزان جذب را دارا می‌باشد. نتایج حاصل از طیف‌نگاری پاشندگی انرژی اشعه ایکس نیز نشان‌دهنده تمایل بیشتر اتم Cl نسبت به I برای ورود به ساختار پروسکایتی بر پایه Sn بوده و پروسکایت سنتز شده ساختار کریستالی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{0.8}\text{Cl}_{2.2}$ دارد.

چکیده

تاریخ دریافت:

۹۵/۶/۱۲

تاریخ پذیرش:

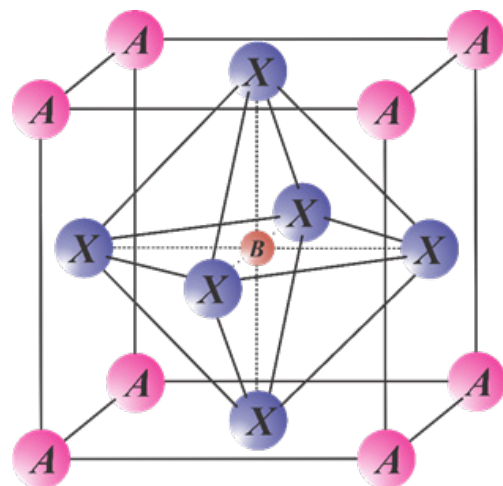
۹۵/۱۰/۲۸

نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات/سیلیکا؛ بسپارش تعلیقی
درج، روکش بسپاری، پلی وینیل پیرولیدون

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

انرژی خورشیدی یکی از پاک‌ترین و در دست‌ترین منابع تجدیدپذیر انرژی است که می‌تواند در آینده بهترین گزینه برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی باشد [۱-۳]. سلول‌های خورشیدی تجهیزات فتوولتاییکی^۱ هستند که نور خورشید را جذب کرده و آن را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. سلول‌های خورشیدی نانو ساختاری یکی از انواع تجهیزات مذکور است که در آنها جاذب‌های نور یا به عبارت دیگر حساس کننده‌هایی از جمله مواد رنگزا [۴، ۵]، نقاط کوانتومی^۲ [۶، ۷] و پروسکایت‌ها^۳ [۸، ۹] در نقش قلب سیستم عمل می‌کند. در این بین، پروسکایت‌ها، به عنوان جدیدترین حساس کننده‌ها، ساختارهای آلی-معدنی به فرم ABX_3 (شکل ۱) دارند که در آنها A کاتیون آلی تک ظرفیتی، B کاتیون فلزی دو ظرفیتی و X هالید تک ظرفیتی است [۱۰].



شکل ۱) ساختار کریستالی پروسکایت [۵]

پروسکایتی که بیش از همه در سلول‌های خورشیدی استفاده شده است ساختاری به فرم $CH_3NH_3PbI_3$ دارد که در آن $CH_3NH_3^+$ ، Pb^{2+} و I^- به ترتیب در جایگاه‌های A، B و X قرار دارند. چالش مورد توجه در ساختارهای مذکور، تغییر خواص الکتریکی و نوری با تغییر هر یک از یون‌ها می‌باشد چرا که باعث تغییر در شکاف انرژی^۴ و به تبع آن لبه جذب^۵ پروسکایت و در نتیجه تغییر در عملکرد قلب سلول خورشیدی می‌شود [۱۱-۱۳]. به عنوان مثال، بر اساس مطالعات انجام شده، جایگزینی کاتیون فلزی Sn با Pb باعث کاهش شکاف انرژی و در نتیجه جابجایی لبه جذب پروسکایت به سمت طول موج‌های بلندتر و افزایش میزان جذب نور می‌شود [۱۴].

سنتز پروسکایت‌ها به منظور استفاده در سلول‌های خورشیدی با روش‌های متفاوتی از جمله رسوب‌دهی تک مرحله‌ای^۶ [۱۵]، رسوب‌دهی پی در پی^۷ [۱۶] و رسوب‌دهی از فاز بخار^۸ [۱۷] قابل انجام است. در روش‌های مذکور، پیش ماده‌ها تحت عملیات حرارت‌دهی قرار می‌گیرند، از این رو دما یکی از مهم‌ترین پارامترها در سنتز پروسکایت‌ها است. مطالعه اثر دما بر ساختار شیمیایی پروسکایت بر پایه Pb نشان داد که با افزایش دما تا یک دمای بهینه تشکیل ساختار بهبود می‌یابد و پس از آن، افزایش دما سبب ایجاد ناخالصی در سیستم می‌گردد [۱۸].

در این مقاله سعی شده است برای اولین بار اثر دما و در نتیجه محدوده دمای بهینه در سنتز پروسکایت با ساختار شیمیایی $x-CH_3NH_3SnI_3Cl_3$ به روش رسوب‌دهی تک مرحله‌ای مورد بررسی قرار گیرد و سپس رفتار جذب نور و اندازه ذرات نیز به صورت تابعی از دمای سنتز مشاهده گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

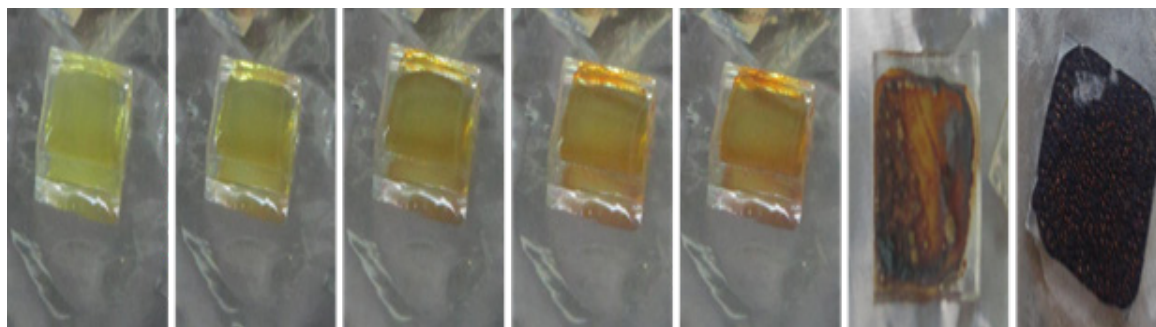
برای سنتز پروسکایت‌ها به روش رسوب‌دهی تک مرحله‌ای، متیل آمونیوم یدید (CH_3NH_3I ، شریف سولار)، قلع کلرید ($SnCl_2$ ، مرک) و دی متیل فرمامید (DMF، مرک) مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش کار

این پژوهش با هدف بهینه سازی شرایط ساخت پروسکایت انجام گرفت، لذا از روش رسوب‌دهی تک مرحله‌ای بهره گرفته شد تا نیازی به ایجاد لایه‌های دیگر نبوده و امکان شناسایی ساختار کریستالی پروسکایت به راحتی فراهم گردد. در این روش نسبت مولی برابر از دو پیش ماده نمک متیل آمونیوم یدید و قلع کلرید با نسبت وزنی ۴۰٪ در DMF حل شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای $50^\circ C$ درون گلوباکس و تحت اتمسفر نیتروژن همزده شد و در انتها محلولی به رنگ زرد روشن به دست آمد. در ادامه فیلم‌های نازکی از این محلول به کمک دستگاه پوشش‌دهی چرخشی روی لام شیشه‌ای پوشش داده شد و تحت عملیات حرارت‌دهی قرار گرفت تا ضمن تبخیر حلال، کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در سیستم به یکدیگر نزدیک شده و نانوساختار کریستالی شکل بگیرد. در شکل ۲ تغییر رنگ محلول ضمن حرارت‌دهی به تصویر کشیده شده است که نشان دهنده انجام واکنش و تشکیل ساختار پروسکایتی می‌باشد.

1 Photovoltaic Devices
2 Quantum Dots
3 Perovskites
4 Band Gap

5 Band Edge
6 One Step Deposition
7 Sequential Deposition
8 Vapor Deposition



شکل ۲) تغییر رنگ مواد اولیه و تشکیل ساختار پروسکایتی

SAMX استفاده گردید. لازم به ذکر است که جهت آنالیز دقیق نمونه‌ها و هدایت بهتر الکترون‌ها، پوشش طلا روی نمونه‌ها اعمال گردید.

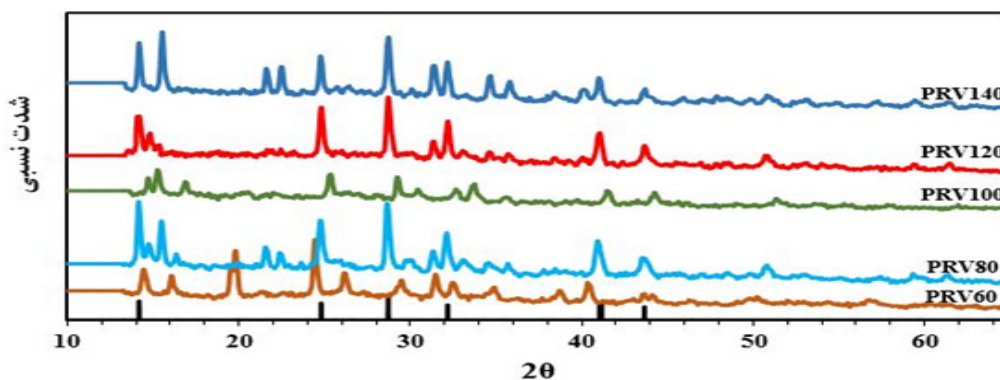
۳- نتایج و بحث ۳-۱- XRD

به منظور اطمینان از تشکیل فاز کریستالی مورد نظر، الگوی پراشی نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف با آزمون XRD مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به اینکه الگوی پیک‌های مربوط به ساختار پروسکایتی آلی-معدنی سنتز شده در مجموعه اطلاعات فازشناسی استاندارد JCPDS موجود نیست، بررسی تشکیل ساختار پروسکایتی از طریق آنالیز XRD، به استناد مراجع معتبر انجام می‌شود. بر این اساس، ساختار مورد نظر باید در زوایای $14/17$ ، $28/49$ و $43/27$ درجه پیک‌هایی شاخص مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۲۲۰) و (۳۳۰) نشان دهد [۱۴، ۱۶، ۱۹، ۲۰]. البته جابجایی پیک‌ها در محدوده ۲-۳ درجه را می‌توان به علت تنش‌های وارده به ساختار کریستالی ناشی از شرایط دمایی دانست. در رابطه با نمونه‌ی PRV۲۵ که در شکل ۴- الف نشان داده شده است، باید گفت که نمونه‌ی مذکور به مدت ۳ هفته در دمای اتاق قرار داده شد تا ساختار کریستالی مورد نظر پس از تبخیر کامل حلال شکل گیرد.

با توجه به هدف یافتن دمای بهینه برای سنتز پروسکایت، نمونه‌های PRV۲۵، PRV۶۰، PRV۸۰، PRV۱۰۰، PRV۱۲۰ و PRV۱۴۰ به ترتیب در سطوح دمایی 25°C ، 60°C ، 80°C ، 100°C و 120°C مورد آزمایش قرار گرفتند.

۳-۲- آزمون‌ها

از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Bruker AXS: ADVANCE D۸ با لامپ مس در طول موج $1/5404$ آنگستروم، برای بررسی شرایط فازی محصولات استفاده گردید. رفتار انعکاسی نمونه‌ها در محدوده‌ی مرئی به کمک آزمون طیف سنجی UV-Vis و تست از نمونه‌های پشت پوش اندازه‌گیری شد و سپس به کمک رابطه کیوبلکا-مانک داده‌های جذبی از روی این اطلاعات به دست آمد. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Stereoscan) Cambridge scanning electron S ۳۶۰ microscopy بهره گرفته شد. در نهایت نیز آنالیز طیف نگاری پاشندگی انرژی اشعه ایکس (Energy Dispersive (X-ray Spectroscopy (EDS or EDX)) به منظور تعیین نوع و میزان عناصر ورودی به ساختار نمونه‌های پروسکایتی از طیف نگار VEGA II TESCAN و آنالیزور



شکل ۳) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف

پروسکایت شکل گرفته است ولی به دلیل حضور پیش ماده واکنش نداده در محصول، خلوص محصول نهایی کم است. مطابق نمونه‌ی قبل، ظاهر سیاه رنگ نمونه (شکل ۴-ج)، قبل از انجام آزمون، حاکی از تشکیل ساختار کریستالی مطلوب بود.

با افزایش دما، در طیف XRD مربوط به نمونه‌ی PRV۱۰۰ (شکل ۴-د) اثری از مواد اولیه مشاهده نشد؛ لذا نمونه‌ی سنتز شده در این دما دارای خلوص بیشتری نسبت به دماهای پایین‌تر است. در این دما پیک‌های پروسکایتی مشاهده می‌شود ولی شدت آنها خیلی کم است و نشان از درجه پایین کریستال شدن در این دما دارد، همچنین یک پیک نامشخص در زاویه ۱۵/۲۶ وجود دارد که همین موضوع دلیلی برای افزایش دوباره‌ی دمای سنتز به دماهای بالاتر از ۱۰۰°C شد. در نمونه‌ی سنتزی در دمای ۱۲۰°C، افزایش شدت پیک‌ها مؤید درجه بالاتر کریستالی شدن و تشکیل پروسکایت بهتر نسبت به نمونه‌های قبلی است و رنگ ظاهری نمونه‌ها نیز نشانگر این موضوع می‌باشد (شکل ۴-ه).

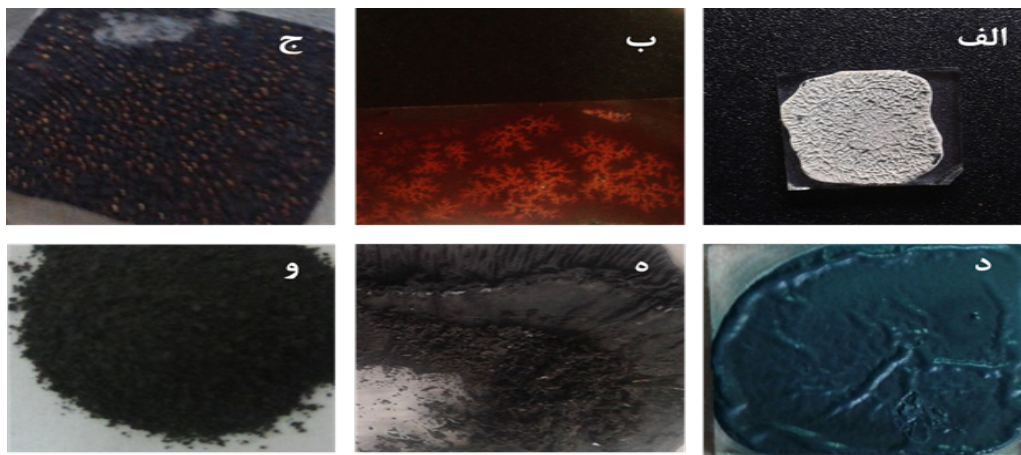
تصویر نمونه PRV۱۴۰ در شکل ۴ و آورده شده است. نکته قابل توجه در این دما تشکیل ساختاری مشابه نمونه‌ی PRV۸۰ است به این مفهوم که در این دمای مجدداً SnCl_۲ در ساختار کریستالی شکل گرفته است. در شکل ۳ شباهت الگوی پراشی دو نمونه‌ی PRV۸۰ و PRV۱۴۰ کاملاً قابل مشاهده است.

تشابه الگوی XRD دو نمونه‌ی PRV۸۰ و PRV۱۴۰ نشان می‌دهد که ساختارهای کریستالی پروسکایت بر پایه Sn همانند پروسکایت‌های رایج بر پایه Pb تنها در بازه‌ی دمایی محدودی پایدار هستند. به بیان دیگر، با افزایش دما تا ۱۲۰°C، افزایش انرژی جنبشی یون‌ها باعث نزدیک‌تر شدن آنها به یکدیگر و کاهش انرژی پتانسیل مجموعه واکنشی می‌گردد. این دما ایده‌آل‌ترین شرایط را برای تشکیل کریستال‌های پروسکایتی فراهم می‌آورد.

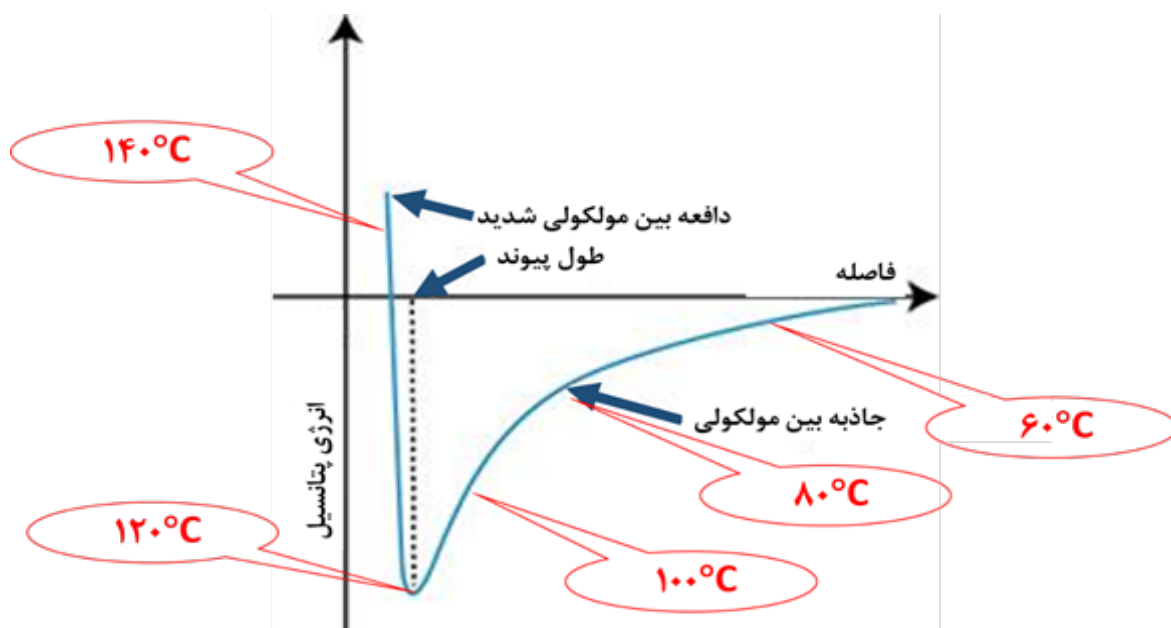
. ظاهر سفید رنگ نمونه نشان از عدم تشکیل ساختار کریستالی دارد زیرا با توجه به نتایجی که از ساختارهای مشابه در مقالات مرتبط مشاهده شده است این ماده شکاف انرژی کوچکی دارد و رنگ آن باید تیره باشد مطلوب دارد که دلیل آن را می‌توان به اکسید شدن کاتیون‌های فلزی قلع و تشکیل محصول جانبی نسبت داد.

نمونه‌ی PRV۶۰ تحت عملیات حرارتی قرار گرفت، دارای قسمت‌هایی زرد و قسمت‌هایی سیاه رنگ بود (شکل ۴-ب). با توجه به شکاف انرژی کوچک ساختارهای کریستالی پروسکایتی و در نتیجه قابلیت جذب تمام محدوده نور مرئی می‌توان پیش‌بینی کرد که به وجود آمدن قسمت‌های سیاه نشان‌دهنده‌ی تشکیل جزئی پروسکایت‌ها در برخی نقاط است [۲۱]. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های موجود در زوایای ۱۴/۳۷، ۲۹/۴۲ و ۴۰/۳۲ با پیک‌های ذکر مربوط به پروسکایت مطابقت داشته و پیش‌بینی تشکیل جزئی پروسکایت بر اساس ظاهر رنگی نمونه را تایید می‌کند. علاوه بر پیک‌های پروسکایت در طیف نمونه PRV۶۰، دو پیک دیگر با شدت قابل توجه در زوایای ۱۹/۷۲ و ۲۶/۰۵ نیز به چشم می‌خورند که با الگوی پراشی پیش ماده همخوانی داشته و مربوط به ساختار CH_۳NH_۳I است [۲۲].

با افزایش دما از ۶۰°C به ۸۰°C سه پیک در زوایای ۱۴/۱۵، ۲۹/۲۹ و ۴۰/۹۳ نسبت به PRV۶۰، شدت بیشتری یافته‌اند که مربوط به رشد بهتر ساختار کریستالی پروسکایت در نمونه‌ی PRV۸۰ است. در این نمونه، علاوه بر پیک‌های مشخص پروسکایتی، دو پیک ۲۱/۵۱ و ۲۲/۳۳ نیز ظاهر شده‌اند. مقایسه این نتایج با الگوهای پیش ماده نشان می‌دهد که به احتمال زیاد این دو پیک مربوط به حضور SnCl_۲ در محصول است. بنابراین می‌توان گفت در نمونه‌ی PRV۸۰ کریستال



شکل ۴) تصویر نمونه‌های سنتز شده در دماهای الف) ۶۰°C، ب) ۸۰°C، ج) ۱۰۰°C، د) ۱۰۰°C، ه) ۱۲۰°C و و) ۱۴۰°C



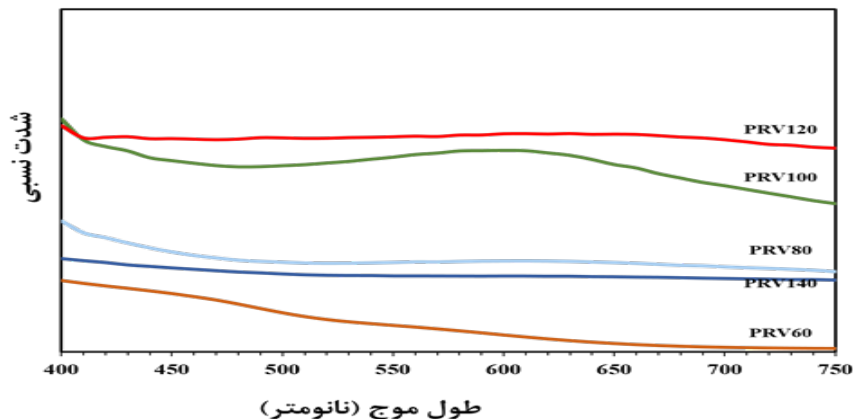
شکل ۵) طرحواره پیشنهادی از نمودار پتانسیل بر حسب فاصله برای نمونه‌هایی با دمای سنتز مختلف

سنجی UV-Vis ثبت شد. مطابق شکل ۶ میزان جذب نور، با افزایش دما از 60°C تا 120°C ، افزایش می‌یابد و در دمای 120°C ، به بیشترین میزان خود رسیده و در ادامه با افزایش دما به 140°C ، کاهش می‌یابد. نتایج این آزمون نیز تایید کننده‌ی نتایج آزمون XRD است. همانطور که در بخش قبل ذکر شد در دو نمونه‌ی PRV100 و PRV120 خلوص کریستال پروسکایتی بالاتر از بقیه است و میزان جذب نور این دو نمونه نیز به دلیل خلوص بالای آنها، زیاد است. همچنین شایان ذکر است که شباهت ساختار کریستالی PRV80 و PRV140 بر اساس نتایج XRD، در نمودارهای جذبی این دو نمونه نیز به چشم می‌خورد.

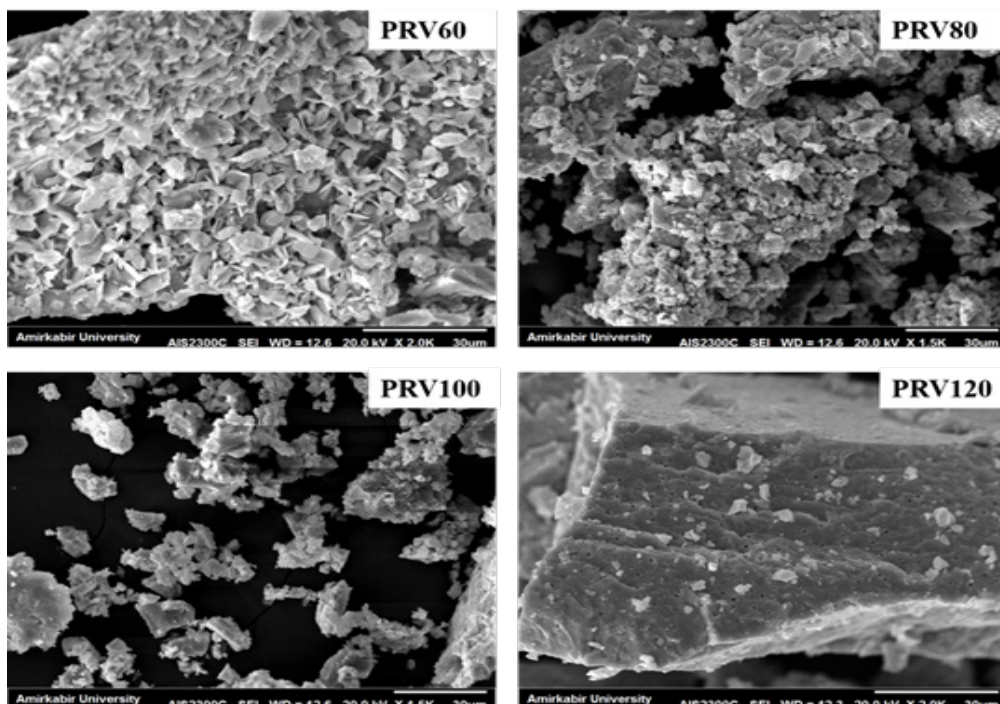
در دماهای پایین‌تر از 120°C ، انرژی فعال‌سازی لازم برای ایجاد پیوند و در نتیجه تشکیل کریستال فراهم نمی‌شود و فاصله یون‌ها از هم زیاد است؛ در دماهای بالاتر از 120°C نیز افزایش بیش از حد انرژی جنبشی باعث دور شدن مجدد یون‌ها و از بین رفتن جزئی کریستال‌ها و تشکیل دوباره مواد اولیه می‌شود. به طور شماتیک می‌توان نمودار انرژی پتانسیل بر حسب فاصله را در مورد این واکنش به صورت شکل ۵ پیشنهاد داد.

۳-۲- طیف سنجی UV-Vis

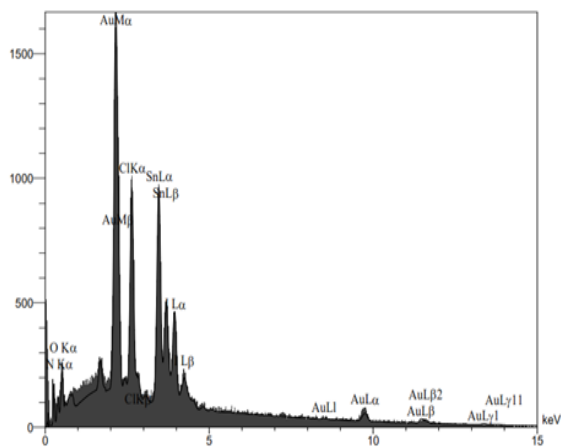
رفتار جذبی در محدوده‌ی طول موج‌های مرئی، برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف، به کمک طیف



شکل ۶) نمودار جذب نور برای نمونه‌هایی با دمای سنتز مختلف



شکل ۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف



شکل ۸) طیف نگاری پاشندگی اشعه ایکس برای نمونه پروسکایتی بهینه (PRV120)

دلیل دیگر برای ورود بیشتر و راحت‌تر اتم‌های Cl به ساختار کریستالی پروسکایت، اندازه شعاع یونی آن است که اثر خود را در فاکتور اوکتاهدرال (μ) نشان می‌دهد (رابطه ۱). همانطور که در مراجع هم اشاره شده است؛ چنانچه فاکتور اوکتاهدرال بین 0.442 تا 0.895 باشد، ساختار کریستالی پروسکایتی می‌تواند شکل گیرد [۱۰]. در محاسبه این فاکتور تنها شعاع یونی کاتیون فلزی (Sn) و هالوژن (I, Cl) دخیل است که برای دو ساختار SnI_6 و $SnCl_6$ محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. مطابق نتایج گزارش شده، فاکتور اوکتاهدرال

1 Octahedral factor

۳-۳-۳- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای بررسی مورفولوژی پروسکایت‌ها از تصویربرداری SEM بهره گرفته شد و همانطور که از شکل ۷ پیداست، ذرات تقریباً صفحه‌ای می‌باشند. بر اساس تصاویر با بیشتر شدن دمای سنتز، اندازه ذرات بزرگتر می‌شود که این می‌تواند به دلیل نفوذ ذرات در یکدیگر ناشی از عملیات حرارتی در دمای بالا باشد.

۳-۳-۴- آنالیز طیف نگاری پاشندگی انرژی اشعه ایکس

در نهایت، آنالیز طیف نگاری پاشندگی انرژی اشعه ایکس (EDX) برای نمونه بهینه، PRV120، که دارای نسبت مولی برابر از مواد اولیه بود انجام شد و طیف این نمونه در شکل ۸ و نتایج عددی آن در جدول ۱ آورده شده است.

مطابق اعداد گزارش شده در جدول ۱ نسبت اتم‌های Cl به I که وارد ساختار پروسکایت شده است، $2/69$ به دست آمده در حالی که نسبت این دو هالوژن در مواد اولیه، ۲ است. این مشاهده بدان معناست که اتم‌های I تمایل کمتری برای ورود به ساختار کریستالی پروسکایت دارند. این اتفاق می‌تواند به دلیل اختلاف در نرخ الکترون‌گاتیوی دو اتم Cl و I، یا اختلاف در اندازه شعاع یونی این دو هالوژن باشد. در توجیه دلیل اول، باید اشاره کرد که میزان الکترون‌گاتیوی I کمتر از Cl است و اساساً اتم I جزء عناصر پایدار به حساب می‌آید که تمایل زیادی برای انجام واکنش ندارد و در ترکیب اولیه خود پایدارتر است [۲۳]. از این رو، اتم‌های Cl برای ورود به ساختار کریستالی پروسکایت، در رقابت با اتم‌های I شانس بیشتری دارند.

که تمایل هالوژن‌ها برای ورود به ساختار کریستالی پروسکایت یکسان نیست و در ساختار پروسکایتی برپایه Sn اتم Cl بیش از I در تشکیل کریستال شرکت می‌کند. همچنین مطابق نتایج آزمون EDX عدد x در ساختار پروسکایتی و فرمول ساختاری آن $CH_3NH_3SnI_{0.8}Cl_{2.2}$ تعیین شد.

جدول ۱) نتایج عددی طیف نگاری پاشندگی اشعه ایکس برای نمونه پروسکایتی بهینه

عنصر	درصد اتمی موجود در پروسکایت
C	۲۹/۷۵
N	۲۰/۱۱
O	۳۰/۶۹
Sn	۶/۹۷
Cl	۷/۷۹
I	۲/۸۹
Au	۱/۸۱

فاکتور اوکتاهدرال	شعاع یونی فلز (pm)	شعاع یونی هالوژن (pm)	ترکیب شیمیایی کریستال
۰/۴۵۸	۸۳	۱۸۱	SnCl ₆
۰/۳۷۷	۸۳	۲۲۰	SnI ₆

جدول ۲) فاکتور اوکتاهدرال برای SnCl₆ و SnI₆

۵- مراجع

- [1] Reddy, K.G., et al., On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nano-technology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. 16(15): p. 6838-6858.
- [2] Noel, N.K., et al., Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7(9): p. 3061-3068.
- [3] Asim, N., et al., A review on the role of materials science in solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. 16(8): p. 5834-5847.
- [4] Liang, L., et al., Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ with NIR-absorption and visible upconversion luminescence. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013. 198: p. 459-465.
- [5] Sauvage, F., et al., Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO₂ beads achieve power conversion efficiencies over 10%. *ACS Nano*, 2010. 4(8): p. 4420-4425.

برای SnI₆، برابر ۰/۳۷۷ محاسبه شده که در محدوده ذکر شده نیست و می‌توان ادعا کرد که ساختارهای اوکتاهدرالی که پایه‌ی شکل‌گیری پروسکایت در ترکیب بر پایه‌ی قلع است، SnCl₆ بوده و اتم‌های I میزان کمتری جایگزین Cl شده‌اند.

$$\mu = r \text{ metal cation} / r \text{ halogen anion} \quad (۱)$$

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله نمونه‌های پروسکایتی به منظور بررسی دمای بهینه سنتز، در ماه‌های مختلف تحت عملیات حرارت‌دهی قرار گرفتند و نتایج XRD نشان داد ۱۲۰°C دما بهینه سنتز پروسکایت با ساختار $x-CH_3NH_3SnI_xCl_3$ می‌باشد. همچنین مطابق آزمون طیف سنجی UV-Vis نمونه سنتز شده در این دما، بیشترین میزان جذب نور را در مقایسه با دیگر نمونه‌ها دارا بوده که نشان می‌دهد در کاربرد به عنوان حساس‌کننده سلول خورشیدی می‌تواند عملکرد مناسبی داشته باشد. آزمون EDX نیز بر روی نمونه بهینه انجام شد و مشخص گردید

- [17] Liu, M., M.B. Johnston, and H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013. 501(7467): p. 395-398.
- [18] Dualeh, A., et al., Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 2014. 24(21): p. 3250-3258.
- [19] Stoumpos, C.C., C.D. Malliakas, and M.G. Kanatzidis, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic chemistry*, 2013. 52(15): p. 9019-9038.
- [20] Hao, F., et al., Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 2014. 8(6): p. 489-494.
- [21] Noh, J.H., et al., Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*, 2013. 13(4): p. 1764-1769.
- [22] Ogomi, Y., et al., CH₃NH₃Sn_xPb(1-x)I₃ Perovskite solar cells covering up to 1060 nm. *The journal of physical chemistry letters*, 2014. 5(6): p. 1004-1011.
- [23] Curtis, C., A. Clayton, and A. Yankovsky, *Edexcel IGCSE Chemistry: Revision Guide*. 2011: Pearson Education Limited.
- [6] Moosakhani, S., et al., Non-toxic silver iodide (AgI) quantum dots sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin*, 2014. 60: p. 38-45.
- [7] کیانی سجاد، صباغ الوانی علی اصغر و همکاران، بهینه‌سازی ساختاری و بررسی خواص فتوفیزیکی نانو ذرات سلنید نقره، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۱۳، ۱۳۹۴، ۹۵۸-۹۵۱
- [8] Arora, N., et al., High Open-Circuit Voltage: Fabrication of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Solar Cells Using Fluorene-dithiophene Derivatives as Hole-Transporting Materials. *ACS Energy Letters*, 2016.
- [9] Wei, Q., et al., The effect of transparent conductive oxide on the performance CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell without electron/hole selective layers. *Solar Energy*, 2016. 135: p. 654-661.
- [10] Kim, H.-S., S.H. Im, and N.-G. Park, Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(11): p. 5615-5625.
- [11] Koh, T.M., et al., Formamidinium-containing metal-halide: An alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 118(30): p. 16458-16462.
- [12] Colella, S., et al., MAPbI₃-xCl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chemistry of Materials*, 2013. 25(22): p. 4613-4618.
- [13] Suarez, B., et al., Recombination study of combined halides (Cl, Br, I) perovskite solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 2014. 5(10): p. 1628-1635.
- [14] Hao, F., et al., Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136(22): p. 8094-8099.
- [15] Sun, S., et al., The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7(1): p. 399-407.
- [16] Burschka, J., et al., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013. 499(7458): p. 316-319.