



डोपिंग और सॉल्वेंट इंजीनियरिंग द्वारा हैलाइड पेरोव्स्काइट पतली फिल्म की स्थिरता में वृद्धि: एक प्रारंभिक अध्ययन

निधि सिंह, अंजली गुप्ता, आर के शुक्ल, अंचल श्रीवास्तव
भौतिक विज्ञान विभाग, लखनऊ विश्वविद्यालय, लखनऊ – 226007
लेखक से संवाद के लिए ईमेल* - srivastava_anchal@lkouniv.ac.in

आलेख प्राप्त: २२ जुलाई २०२६; अंतिम संशोधन: ०६ सितम्बर २०२६; स्वीकृत: ०७ सितम्बर २०२६

प्रथम ऑनलाइन प्रकाशित: २७ सितम्बर २०२६

सारांश

बढ़ती बिजली की मांग को पूरा करने के लिए पेरोव्स्काइट सौर सेल (PSCs) एक उच्च-कार्यक्षमता और कम लागत वाला सौर विकल्प प्रस्तुत करते हैं, परंतु फेज-अस्थिरता और सीसे (Pb) का विषैलापन इनके बड़े पैमाने पर उपयोग को सीमित करता है। इस अध्ययन में बैडगैप को संतुलित करने और वातावरणीय स्थिरता बढ़ाने के लिए सीज़ियम-आधारित पूर्ण-अकार्बनिक मिश्रित-हैलाइड पेरोव्स्काइट्स (CsPbI_2Br) का अन्वेषण किया गया है। विषैलेपन और संरचनात्मक दोषों को कम करने के लिए, कम विषैले तत्वों के मिश्रण (डोपिंग) द्वारा आंशिक प्रतिस्थापन रणनीति अपनाई गई। क्रिस्टलीकरण को नियंत्रित करने के लिए विरोधी-विलायक अभियांत्रिकी के साथ एक बहु-चरण जमाव तकनीक का परीक्षण किया गया। विशेष रूप से, विरोधी-विलायक के रूप में इथेनॉल का उपयोग करके बहु-चरण विधि द्वारा निर्मित 1% Cd-मिश्रित CsPbI_2Br परतों ने वांछित प्रकाश-सक्रिय काले घनीय (α) फेज को सफलतापूर्वक स्थिर किया। 'यूवी-विज स्पेक्ट्रोस्कोपी' ने 595 नैनोमीटर पर एक तीव्र अवशोषक बिंदु की पुष्टि की। इस इथेनॉल-उपचारित परत ने सामान्य वातावरण में 19 घंटे के स्थायित्व का उत्कृष्ट प्रदर्शन किया, जो केवल 20 मिनट में खराब होने वाली टोल्यूनि-उपचारित परतों से काफी बेहतर है। यह इथेनॉल-सहायता प्राप्त बहु-चरण प्रक्रिया को उच्च प्रदर्शन वाले सौर सेलों के लिए एक मजबूत रणनीति के रूप में स्थापित करता है।

सूचक शब्द : अकार्बनिक पेरोव्स्काइट; विरोधी-विलायक अभियांत्रिकी; बहु-चरण जमाव; फेज स्थिरता; कम-सीसा दृष्टिकोण; सौर ऊर्जा क्षमता



Enhancement of Stability of Halide Perovskite Thin Films via dopant and solvent engineering: A Preliminary Study

Nidhi Singh, Anjali Gupta, R. K. Shukla, Anchal Srivastava
Department of Physics, University of Lucknow, Lucknow – 226007
Corresponding Author Email*: srivastava_anchal@lkouniv.ac.in

Received on: 22 July 2026; Final Revision: 06 September 2026; Accepted: 07 September 2026
Published Online First on: 27 September 2026

Abstract

To meet rising electricity demands, perovskite solar cells (PSCs) offer a high-efficiency, low-cost photovoltaic alternative, yet phase instability and lead toxicity limit their large-scale deployment. This study explores Cs-based all-inorganic mixed-halide perovskites (CsPbI_2Br) to optimize bandgaps and enhance environmental stability. To mitigate toxicity and structural defects, a partial substitution strategy (Pb-lean approach) using low-toxicity dopants was implemented. We investigated a multi-step deposition technique combined with antisolvent engineering to control crystallization. Notably, 1% Cd-doped CsPbI_2Br films fabricated via this multi-step route using ethanol as an antisolvent successfully stabilized the desired photoactive black cubic (α) phase. UV-Vis spectroscopy confirmed a sharp initial absorption peak at 595 nm. This ethanol-processed film demonstrated a superior 19-hour durability window under ambient conditions, drastically outperforming toluene-treated films, which degraded within 20 minutes, establishing ethanol-assisted multi-step processing as a robust strategy for high-performance PSCs.

Keywords: Inorganic Perovskite; Antisolvent Engineering; Multi-step Deposition; Phase Stability; Pb-lean Approach; Photovoltaic Performance

लेखक परिचय

सुश्री निधि सिंह

सुश्री निधि सिंह वर्तमान में भौतिकी विभाग, लखनऊ विश्वविद्यालय में एक शोध छात्रा (रिसर्च स्कॉलर) हैं। उनके शोध का मुख्य ध्यान SCAPS 1-D सॉफ्टवेयर का उपयोग करके पेरोव्स्काइट सौर सेल (perovskite solar cells) की दक्षता और अन्य मापदंडों का अनुकरण (सिमुलेशन) करना है। इसके अतिरिक्त, वह ZnO (जिंक ऑक्साइड) नैनोसंरचनाओं के संश्लेषण (synthesis) और ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक उपकरणों में इसके अनुप्रयोग पर भी काम कर रही हैं। उन्होंने उत्तर प्रदेश सरकार के उच्च शिक्षा विभाग की 'सेंटर ऑफ एक्सीलेंस' योजना के तहत स्वीकृत एक परियोजना में प्रोजेक्ट फेलो के रूप में काम किया। इसके अतिरिक्त, उन्हें लखनऊ विश्वविद्यालय, लखनऊ द्वारा शोध मेधा छात्रवृत्ति प्राप्त हुई थी।



सुश्री अंजली गुप्ता

सुश्री अंजली गुप्ता भौतिकी विभाग, लखनऊ विश्वविद्यालय में एक शोध छात्रा हैं। वह वर्तमान में UPCST द्वारा वित्त पोषित एक परियोजना में जूनियर रिसर्च असिस्टेंट के रूप में काम कर रही हैं। उनका प्राथमिक शोध क्षेत्र अगली पीढ़ी की सौर प्रौद्योगिकियां, विशेष रूप से पेरोव्स्काइट सौर सेल हैं। इसके साथ ही, वह अस्थि ऊतक इंजीनियरिंग (bone tissue engineering) और दंत चिकित्सा के लिए बायोमेटेरियल्स (जैव-सामग्री) पर शोध कर रही हैं। उनकी रुचियों में संधारणीय (सस्टेनेबल) ऊर्जा, हरित सामग्री और ट्रांसलेशनल रिसर्च शामिल हैं।



डॉ. आर.के. शुक्ला

डॉ. आर.के. शुक्ला लखनऊ विश्वविद्यालय में भौतिकी के वरिष्ठ प्रोफेसर हैं और उनके खाते में अंतरराष्ट्रीय ख्याति की पत्रिकाओं में 100 से अधिक शोध प्रकाशन शामिल हैं। उन्होंने फ्री इलेक्ट्रॉन लेजर, फाइबर ऑप्टिक सेंसर और सामग्री विज्ञान (मेटेरियल्स साइंस) के क्षेत्र में काम किया है और पीएचडी शोध प्रबंधों (theses) का मार्गदर्शन किया है। डॉ. शुक्ला ने इससे पहले मैकेनिक्स (यांत्रिकी), ऑप्टिक्स (प्रकाशिकी) और प्रैक्टिकल फिजिक्स (प्रायोगिक भौतिकी) पर पुस्तकें लिखी हैं। डॉ. शुक्ला के नाम रिफ्रेक्टोमीटर सेंसर पर दो पेटेंट हैं। उन्होंने अपने विभाग में थिन (पतली) और थिक (मोटी) फिल्म प्रयोगशालाएं स्थापित की हैं और राष्ट्रीय व अंतरराष्ट्रीय सम्मेलनों में शोध पत्र प्रस्तुत किए हैं। उन्होंने विज्ञान एवं प्रौद्योगिकी विभाग (DST), भारत सरकार और विश्वविद्यालय अनुदान आयोग (UGC), नई दिल्ली द्वारा वित्त पोषित प्रमुख शोध परियोजनाओं को सफलतापूर्वक पूरा किया है।



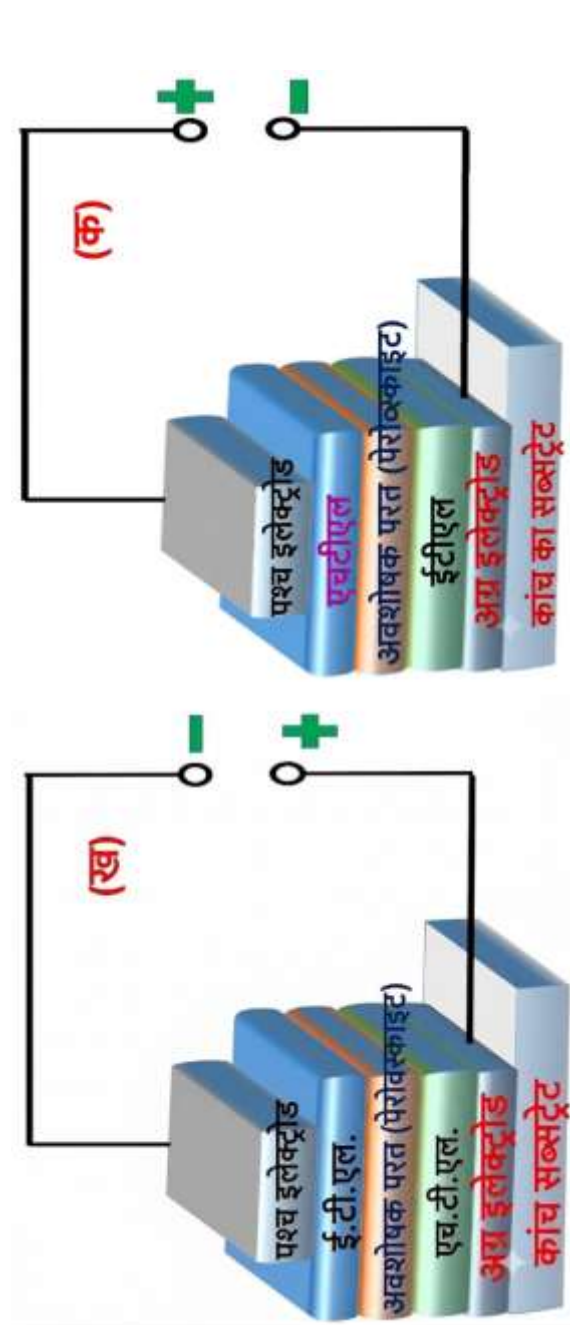
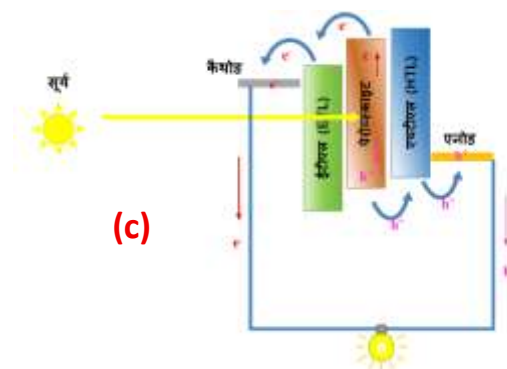
डॉ. अंचल श्रीवास्तव

डॉ. अंचल श्रीवास्तव लखनऊ विश्वविद्यालय में भौतिकी की वरिष्ठ प्रोफेसर हैं और उनके नाम 100 से अधिक शोध प्रकाशन और दो पेटेंट हैं। उन्होंने अपना डॉक्टरेट (पीएचडी) 'फ्री इलेक्ट्रॉन लेजर' पर किया है। इससे पहले उन्होंने बाइनरी और टर्नरी नैनोक्रिस्टलाइन मेटल ऑक्साइड के बैंड गैप इंजीनियरिंग, ट्रांसपेरेंट कंडक्टिंग इलेक्ट्रोड फिल्म, ऑप्टिकल सेंसर, सेमीकंडक्टिंग मेटल ऑक्साइड और/या पॉलीमर फिल्म का उपयोग करके ऑप्टिकल व इलेक्ट्रिकल थिन फिल्म सेंसर, चाल्कोगेनाइड्स, रिफ्रेक्टोमीटर सेंसर, और फ्री इलेक्ट्रॉन लेजर के विश्लेषणात्मक व सिमुलेशन अध्ययन पर काम किया था। वर्तमान में, वह सामग्री विज्ञान (मेटेरियल्स साइंस) के क्षेत्र में काम कर रही हैं। उन्होंने इससे पहले मैकेनिक्स, ऑप्टिक्स और प्रैक्टिकल फिजिक्स पर पुस्तकों का सह-लेखन किया है और विज्ञान एवं प्रौद्योगिकी विभाग (DST), जैव प्रौद्योगिकी विभाग (DBT), भारत सरकार और विश्वविद्यालय अनुदान आयोग (UGC), नई दिल्ली, UPCST लखनऊ द्वारा वित्त पोषित प्रमुख शोध परियोजनाओं को सफलतापूर्वक पूरा किया है।



प्रस्तावना

बिजली की मांग लगातार बढ़ रही है। इसलिए कुशल नवीकरणीय ऊर्जा बहुत आवश्यक हो गई है। वर्ष 2009 में सामने आए पेरोव्स्काइट सौर सेल अपनी उच्च कार्यक्षमता, कम लागत वाली निर्माण प्रक्रिया और हल्के वजन के कारण तीसरी पीढ़ी के सौर उपकरणों में सबसे उत्तम हैं। [1]

**पीएससी की संरचना और कार्यप्रणाली**

चित्र 1: (a) योजनाबद्ध आरेख: परंपरागत PSCs, (b) [कांच का सबस्ट्रेट (Glass substrate), फ्रंट इलेक्ट्रोड (Front electrode), ETL - इलेक्ट्रॉन ट्रांसपोर्ट लेयर (Electron Transport Layer), पेरोव्स्काइट परत (Perovskite layer), HTL - होल ट्रांसपोर्ट लेयर (Hole Transport Layer), और उसके बाद बैक इलेक्ट्रोड (Back electrode)] और उल्टे/इनवर्टेड PSCs, (c) [कांच का सबस्ट्रेट, फ्रंट इलेक्ट्रोड, HTL - होल ट्रांसपोर्ट लेयर, पेरोव्स्काइट परत, ETL - इलेक्ट्रॉन ट्रांसपोर्ट लेयर, और उसके बाद बैक इलेक्ट्रोड] का योजनाबद्ध आरेख। PSCs में चार्ज के प्रवाह का प्रवाह चित्रण। [2]

वर्ष 2009 से 2024 के बीच इन सौर सेलों की ऊर्जा उत्पादन क्षमता 3.8% से बढ़कर 26% से भी अधिक हो गई है। हालांकि, इन्हें बड़े पैमाने पर उपयोग में लाने के लिए अब भी कुछ चुनौतियाँ हैं, जैसे—इनका टिकाऊपन, इसमें प्रयुक्त सीसे (Pb) का विषैलापन, बड़े स्तर पर उत्पादन और कड़े परीक्षण व प्रमाणन की आवश्यकता। सीसे (Pb) का विषैला स्वभाव मानव स्वास्थ्य और पर्यावरण के लिए गंभीर संकट पैदा करता है। सीसा-मुक्त सौर सेलों के लिए अवशोषक परत से सीसे को पूरी तरह हटाना एक नई चुनौती है। इससे सामग्री में अस्थिरता और दोष उत्पन्न होने जैसी समस्याएँ आती हैं। इस संदर्भ में कम-सीसे वाले सौर सेल एक बेहतर विकल्प हैं। इनमें कम विषैले तत्वों को मिलाकर स्थिरता बढ़ाई जा सकती है। यह तकनीक आवेश वाहकों की गति को सुधारती है, ऊर्जा स्तर को संतुलित करती है और उपकरण के कार्य को बेहतर बनाती है। इससे पर्यावरण के नुकसान को कम करते हुए क्षमता बढ़ाई जा सकती है। सीसे को आंशिक रूप से अन्य तत्वों द्वारा बदला जा सकता है। शोध दर्शाते हैं कि यह मिलावट पेरोव्स्काइट पदार्थ के इलेक्ट्रॉनिक ढाँचे और स्थायित्व को प्रभावित करती है। [3, 4]

हमारे प्रयोगात्मक अध्ययन के लिए, हमने सामान्य वातावरणीय परिस्थितियों में स्थायित्व वाले नमूने प्राप्त करने के लिए सीज़ियम (Cs) आधारित मिश्रित हैलाइड पेरोव्स्काइट, CsPbI_2Br को चुना है। सीज़ियम-आधारित अकार्बनिक पेरोव्स्काइट जैसे CsPbI_3 , CsSnI_3 , CsPbBr_3 आदि के अलग-अलग लाभ और कमियाँ हैं। CsPbI_3 का बैंडगैप 1.73 eV है और यह उच्च अवशोषण क्षमता दर्शाता है जो कुशल सौर सेलों के लिए आदर्श है, लेकिन यह

फेज-अस्थिरता (phase instability) से ग्रस्त है। कमरे के तापमान पर यह अपने वांछित काले घनीय फेज (α -फेज) से अवांछित पीले ऑर्थोरोम्बिक फेज (γ -फेज) में बदल जाता है जो प्रकाश के प्रति निष्क्रिय होता है। पिछले अध्ययनों से सिद्ध हुआ है कि तापानुशीलता (एनिलिंग) के बाद, CsPbBr_3 स्थिर चतुष्कोणीय और घनीय फेज में बदल जाता है। इसकी उच्च समरूपता इसे नमी और गर्मी के विरुद्ध स्थायित्व देती है, परंतु इसका बड़ा बैंडगैप ($\sim 2.3\text{eV}$) प्रकाश को सोखने की क्षमता को काफी कम कर देता है। इसके परिणामस्वरूप शॉर्ट-सर्किट धारा घनत्व (J_{sc}) कम हो जाता है। इसलिए यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि हैलाइड के स्थान पर Br- और I- दोनों को मिलाकर: i) बैंडगैप की चौड़ाई, ii) फेज स्थिरता, और iii) वातावरणीय परिस्थितियों के विरुद्ध स्थिरता को नियंत्रित किया जा सकता है [5]। इसीलिए हमने अपने अध्ययन के लिए CsPbI_2Br को चुना है।

मिश्रित-हैलाइड संघटन गोल्डस्मिट टॉलरेंस फैक्टर को अधिक उपयुक्त सीमा में समायोजित करता है, जिससे ब्लैक पेरोव्स्काइट संरचना स्थिर हो जाती है। CsPbI_3 की तुलना में α - CsPbI_2Br बेहतर चरण (phase) और तापीय स्थिरता प्रदर्शित करता है। CsPbI_2Br में लगभग 1.8–1.9 eV का एक उपयुक्त बैंडगैप भी होता है। इन लाभों के बावजूद, CsPbI_2Br आर्द्र वातावरण के प्रति संवेदनशील बना रहता है। पानी के अणु अधिमानतः (preferentially) ग्रेन बाउंड्रीज़ और दोष-युक्त स्थलों के साथ परस्पर क्रिया करते हैं, जिससे कॉर्नर-शेयरिंग अष्टफलकीय (PbI_6) में विकृति आ जाती है और पेरोव्स्काइट ग्रेन्स के बीच स्थानीय तनाव बढ़ जाता है। ये प्रभाव प्रकाश-सक्रिय ब्लैक α -चरण को पीले गैर-पेरोव्स्काइट δ -चरण में बदलने के लिए प्रेरित कर सकते हैं, जो कम तापमान पर अधिक स्थिर होता है लेकिन कुशल फोटोवोल्टिक संचालन के लिए अनुपयुक्त है।

इसलिए, चरण स्थिरता बनाए रखने के लिए माइक्रोस्ट्रेन, पिनहोल्स, ग्रेन बाउंड्रीज़ और दोष घनत्व को न्यूनतम करना महत्वपूर्ण है। विलायक इंजीनियरिंग सघन, एकसमान और बड़े ग्रेन वाले CsPbI_2Br फिल्मों का उत्पादन करके क्रिस्टलीकरण गतिकी और फिल्म आकारिकी (morphology) में सुधार कर सकती है, जिससे नमी के प्रवेश में कमी आती है, α -से- δ चरण संक्रमण रुकता है, और उपकरण की स्थिरता बढ़ती है [6–10]।

विलायक अभियांत्रिकी/ तापानुशीलता (सॉल्वेंट इंजीनियरिंग/एनिलिंग):

पेरोव्स्काइट क्रिस्टलीकरण, फिल्म आकारिकी (film morphology) और उपकरण की स्थिरता को नियंत्रित करने के लिए एंटीसॉल्वेंट इंजीनियरिंग आवश्यक है। प्रीकर्सर विलयन घुलनशीलता, वाष्पीकरण, नाभिकीयकरण और क्रिस्टल वृद्धि को नियंत्रित करता है, जिससे फिल्म कवरेज और ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक गुण प्रभावित होते हैं। स्पिन कोटिंग के दौरान, एंटीसॉल्वेंट तेजी से होस्ट विलायक (host solvent) को निकालता है और सघन नाभिकीयकरण को प्रेरित करता है, जिससे सघन, एकसमान, अत्यधिक क्रिस्टलीय और पिनहोल-मुक्त फिल्मों का निर्माण होता है। तेजी से क्रिस्टलीकरण के लिए आमतौर पर टोल्युनि (Toluene) का उपयोग किया जाता है, जबकि एथिल एसिटेट, डाइथाइल ईथर, क्लोरोबेंजीन, डाइक्लोरोमीथेन, एन-हेक्सेन

और ट्राइक्लोरोमीथेन भी प्रभावी विकल्प हैं। एंटीसॉल्वेंट की ध्रुवीयता, क्वथनांक, प्रीकर्सर विलयन के साथ इसकी मिश्रणीयता (miscibility) और इसके उपयोग की दर ग्रेन वृद्धि, दोष घनत्व और सतह की आकारिकी को दृढ़ता से प्रभावित करती है। इसलिए, अनुकूल एंटीसॉल्वेंट उपचार पुनर्संयोजन हानियों (recombination losses) को कम कर सकता है, फिल्म कवरेज और पुनरुत्पादकता में सुधार कर सकता है, और पेरोव्स्काइट सौर सेल की दक्षता और स्थिरता को बढ़ा सकता है [11–13]।

पेरोव्स्काइट परत के जमने के बाद, इसके रूप-रंग और गुणवत्ता में सुधार करने तथा सौर सेलों में ऊर्जा की बर्बादी (नॉन-रेडिएटिव रीकम्बिनेशन) को कम करने के लिए आइसोप्रोपिल अल्कोहल (IPA), इथेनॉल (एक विषरहित, टिकाऊ और कम लागत वाला अल्कोहल) और टोल्युनि जैसे अल्कोहलों को विलायक के रूप में मिलाने का निर्णय लिया गया।

मिश्रण (डोपिंग): सीसा (Pb) एक विषैले तत्व के रूप में जाना जाता है। सीसे के स्थान पर समान इलेक्ट्रॉनिक संरचना वाले जर्मेनियम (Ge) या टिन (Sn) का उपयोग किया जा सकता है, परंतु इससे दो कारणों से अस्थिरता पैदा होती है: i) इन मिले हुए तत्वों का +2 से +4 अवस्था में ऑक्सीकरण होना और ii) इसके कारण उत्पन्न होने वाले रिक्त स्थान। CsPbI_2Br पेरोव्स्काइट्स की चरण स्थिरता और फोटोवोल्टिक प्रदर्शन में सुधार के लिए डोपिंग एक प्रभावी रणनीति है। Pb^{2+} बी-साइट्स (B-sites) पर Zn^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{2+} और In^{3+} जैसे बाहरी धातु आयनों का समावेश क्रिस्टल जालक को संशोधित कर सकता है, अकार्बनिक पेरोव्स्काइट चरण को स्थिर कर सकता है, और अवांछनीय चरण संक्रमणों को रोक सकता है। ऐसा प्रतिस्थापन (substitution) टॉलरेंस फैक्टर को बढ़ा सकता है, जिससे जालक स्थिरता में सुधार होता है, विशेष रूप से कम तापमान पर। इसके अतिरिक्त, उपयुक्त डोपेंट फिल्म आकारिकी (film morphology) को नियंत्रित कर सकते हैं, दोष घनत्व को कम कर सकते हैं, और ट्रैप स्टेट्स (trap states) को निष्क्रिय (passivate) कर सकते हैं, जो गैर-विकिरणी पुनर्संयोजन (non-radiative recombination) को रोकने और चार्ज परिवहन (charge transport) में सुधार करने में मदद करता है। परिणामस्वरूप, बी-साइट डोपिंग अधिक स्थिर, सघन और उच्च प्रदर्शन करने वाले CsPbI_2Br पेरोव्स्काइट फिल्मों और सौर सेल को प्राप्त करने का एक व्यावहारिक मार्ग प्रदान करता है [14–16]।

इसलिए, हमने सीसे को पूरी तरह हटाने के बजाय केवल आंशिक रूप से मैंगनीज (Mn) और कैडमियम (Cd) से बदलने का निर्णय लिया। मिश्रित-हैलाइड अकार्बनिक पेरोव्स्काइट परतों को एक-चरण और बहु-चरण स्पिन-कोटिंग तकनीक के माध्यम से बनाया गया था। खुली हवा और वातावरणीय परिस्थितियों में स्थिरता प्राप्त करने के लिए, हमने सामान्य वातावरण में प्रयोगों की एक श्रृंखला आयोजित की है - i) तापानुशीलता (एनिलिंग) के तापमान को बदलकर, ii) विलायक अभियांत्रिकी की रणनीतियों द्वारा, और iii) अन्य तत्वों के मिश्रण (डोपिंग) द्वारा। [17] सभी प्रयोगों में प्रकाश-सक्रिय पेरोव्स्काइट फेज के निर्माण की पुष्टि करने के लिए यूवी-विज स्पेक्ट्रोफोटोमीटर का उपयोग करके अवशोषण स्पेक्ट्रा (अरेख) प्राप्त किया गया है।

सबस्ट्रेट का शोधन (Substrate Cleaning): संदूषण को रोकने, एकसमान फिल्म निक्षेपण (uniform film deposition) और दृढ़ आसंजन सुनिश्चित करने के लिए स्वच्छ सबस्ट्रेट का होना आवश्यक है। इस कार्य में, कांच के सबस्ट्रेटों को शुरुआत में साबुन के पानी से धोने और अच्छी तरह से खंगालने के बाद, विआयनीकृत पानी और एसीटोन का उपयोग करके अल्ट्रासोनिक रूप से शोधित किया गया था। अंत में, फिल्म निक्षेपण से पहले सबस्ट्रेटों को विआयनीकृत पानी से खंगाला गया और गर्म हवा से तेजी से सुखाया गया।

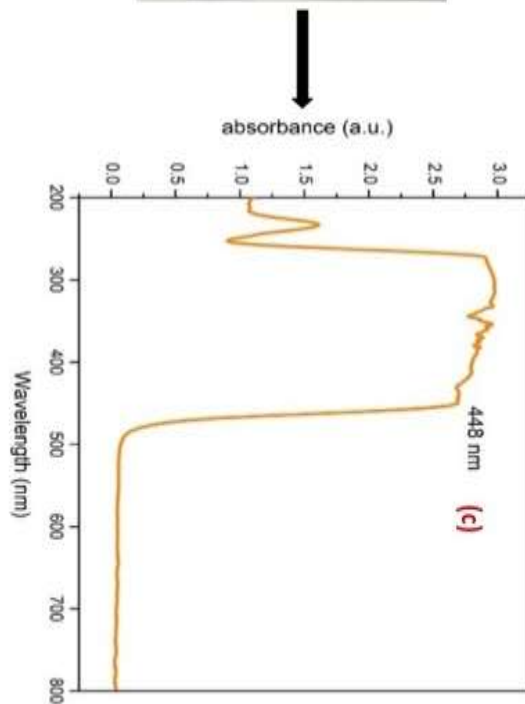
निक्षेपण की मात्रा (Deposition Volume): प्रत्येक स्पिन-कोटिंग चरण के लिए प्रीकर्सर विलयन की 200 μL मात्रा का उपयोग किया गया था।

पेरोव्स्काइट पतली फिल्म के संरचनात्मक गुणों को जानने के लिए एक्स-रे विवर्तन (X-Ray Diffraction - XRD) विश्लेषण किया जाता है। XRD पैटर्न में प्राप्त विवर्तन शिखरों (Peaks) की स्थिति से पेरोव्स्काइट के क्रिस्टल फेज की पहचान की जाती है, जिससे यह पता चलता है कि बना हुआ फेज फोटो-सक्रिय (photoactive) है या नहीं। इसी प्रकार, यूवी-विजिबल स्पेक्ट्रोफोटोमीटर द्वारा फिल्म के प्रकाश-अवशोषण स्पेक्ट्रा का अध्ययन करके अवशोषण स्पेक्ट्रा में प्राप्त पीक से यह पुष्टि होती है कि फिल्म में पेरोव्स्काइट का प्रकाश-सक्रिय α -फेज (α -phase) बना है या नहीं।

यहाँ संश्लेषित की गई पेरोव्स्काइट फिल्मों की स्थिरता (Stability) कम होने के कारण इनका एक्स-रे विवर्तन (XRD) कर पाना संभव नहीं था। इसलिए लेखकों की प्रयोगशाला में उपलब्ध मात्र यूवी-विजिबल स्पेक्ट्रोफोटोमीटर द्वारा उनके अवशोषण स्पेक्ट्रा का अध्ययन कर उनके फोटो-सक्रिय फेज की पहचान की गई है।

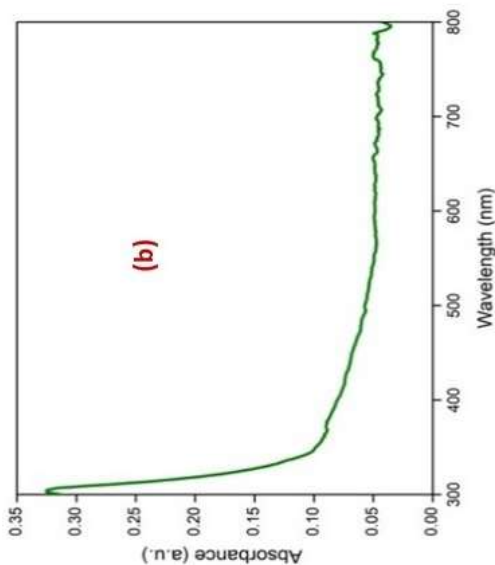
प्रयोग 1: मिश्रित-हैलाइड अकार्बनिक पेरोव्स्काइट CsPbI_2Br का 1 M (मोलर) प्रारंभिक विलयन तैयार करने के लिए, 212 मिलीग्राम CsBr और 461 मिलीग्राम PbI_2 को अलग-अलग 4:1 अनुपात वाले DMSO:DMF विलायक के मिश्रण में घोला गया। प्रत्येक प्रारंभिक विलयन को चुंबकीय विलोडक (मैग्नेटिक स्टिरर) द्वारा 1 घंटे तक हिलाया गया, फिर दोनों को आपस में मिलाकर $50 \pm 5^\circ\text{C}$ तापमान पर 3 घंटे तक हिलाया गया। इसके परिणामस्वरूप बने पीले विलयन को प्राकृतिक रूप से कमरे के तापमान तक ठंडा होने दिया गया, जिसके बाद 'यूवी-विज स्पेक्ट्रोफोटोमीटर' द्वारा प्राप्त किए गए अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) का विश्लेषण किया गया (चित्र 2)।

निष्कर्ष 1: चित्र 2a प्रारंभिक CsBr और PbI_2 के विलयनों को दर्शाता है। चित्र 2b दोनों प्रारंभिक विलयनों को मिलाने के बाद के मिश्रण का चित्र है, जबकि चित्र 2c, CsPbI_2Br के अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) को प्रस्तुत करता है। लगभग 448 नैनोमीटर पर दिखने वाला एक मुख्य बिंदु (शिखर) गैर-पेरोव्स्काइट विलयन के येलो δ -फेज (orthorhombic) को दर्शाता है, जबकि लगभग 600 नैनोमीटर के आस-पास का बिंदु गायब है, जो कि प्रकाश-सक्रिय पेरोव्स्काइट फेज (α -फेज) का मुख्य लक्षण होता है।



चित्र 2: (a) CsBr और PbI_2 प्रिकर्सर की छवि; (b) दोनों प्रिकर्सर्स को मिलाने के बाद का विलयन; (c) विलयन का अवशोषण स्पेक्ट्रा

प्रयोग 2: प्रयोग 1 को दोबारा दोहराया गया, जिसमें एकमात्र बदलाव चुंबकीय रूप से विलोडक (मैग्नेटिक स्टिरिंग) के तापमान में किया गया था। प्रारंभिक विलयनों को आपस में मिलाने के बाद, मिश्रण को मूल तापमान ($50 \pm 5^\circ\text{C}$) से बढ़ाकर $70 \pm 5^\circ\text{C}$ पर 3 घंटे तक हिलाया गया और फिर कमरे के तापमान तक ठंडा होने दिया गया। इसके बाद विलयन के अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) को प्राप्त किया गया।

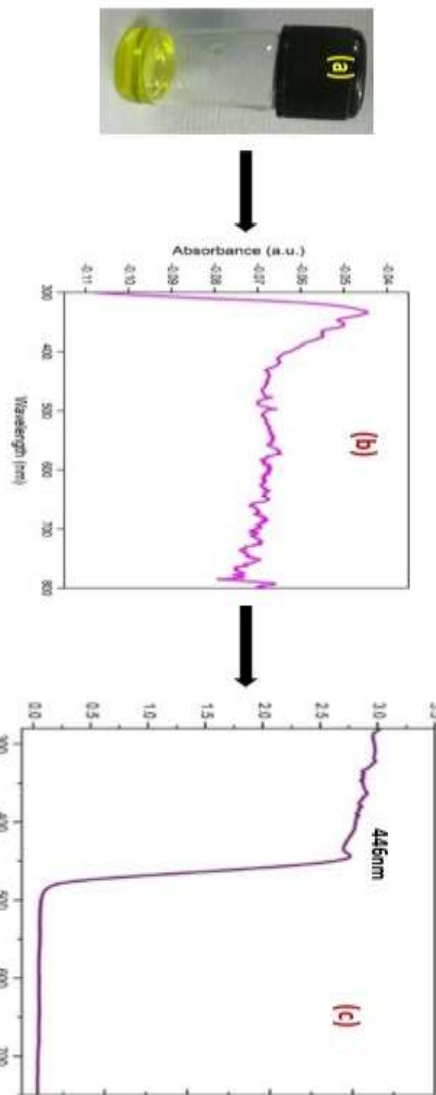


चित्र 3: (a) CsPbI₂Br प्रिकर्सर विलयन की छवि; (b) CsPbI₂Br विलयन का अवशोषण स्पेक्ट्रा

निष्कर्ष 2: जैसा कि चित्र 3b में देखा जा सकता है, पेरॉव्सकाइट से संबंधित कोई भी मुख्य बिंदु (शिखर) नहीं पाया गया है।

प्रयोग 3: प्रयोग 2 को विलायक (सॉल्वेंट) के बदले हुए अनुपात के साथ दोहराया गया, जिसमें 4:1 के स्थान पर 9:1 अनुपात वाले DMSO:DMF मिश्रण का उपयोग किया गया। तैयार किए गए विलयन के अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) को 350 नैनोमीटर से 800 नैनोमीटर की तरंगदैर्घ्य के परास में प्राप्त किया गया। पानी में 30 मिनट तक अल्ट्रासोनिक रूप से साफ की गई कांच की

स्लाइड पर एक-चरण-स्पिन-कोटिंग की गई: पहले 2000 rpm पर 10 सेकंड के लिए, और फिर घूर्णन वेग में वृद्धि कर 3000 rpm पर 30 सेकंड के लिए, जिसे चार बार दोहराया गया, पर्याप्त मोटाई प्राप्त करने के लिए। इन परतों को पहले से गर्म की गई 250°C की भट्टी (फर्नेस) में 15 मिनट तक तपाया (एनिल) गया, फिर 5 मिनट तक कमरे के तापमान पर ठंडा होने दिया गया, और इसके बाद उनके अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) को प्राप्त किया गया।



चित्र 4: (a) दोनों प्रीकर्सर्स को मिलाने के बाद विलयन (solution), CsPbI₂Br की छवि; (b) CsPbI₂Br विलयन का अवशोषण स्पेक्ट्रा; (c) CsPbI₂Br फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा

निष्कर्ष 3: चित्र 4(b) से पता चलता है कि DMSO:DMF अनुपात को 4:1 से बदलकर 9:1 करने पर विलयन के अवशोषण स्पेक्ट्रा (absorption spectra) में कोई भी CsPbI₂Br शिखर पूरी तरह समाप्त हो जाता है। फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा चित्र 4(c) में दिखाया गया है, जो 446 नैनोमीटर पर एक

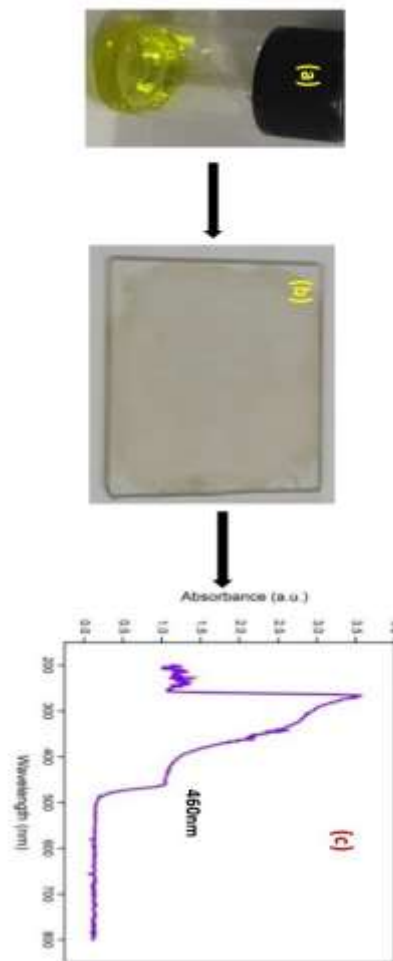
शिखर प्रदर्शित करता है। यह PSCs के लिए आवश्यक फोटोएक्टिव ब्लैक क्यूबिक फेज़ (cubic phase) के बजाय गैर-पेरोव्स्काइट येलो δ -फेज़ (orthorhombic) के बनने को दर्शाता है। फेज़ में यह अशुद्धि (phase impurity) संभवतः कम तापानुशीतन तापमान (low annealing temperature) के कारण उत्पन्न होती है।

प्रयोग 4: पेरोव्स्काइट परतों को प्रयोग 3 के समान प्रक्रिया का पालन करते हुए बनाया गया, जिसमें एकमात्र बदलाव तापानुशीतन के तापमान को बढ़ाकर 320°C करना था। अन्य सभी फेज़ अपरिवर्तित रहे। तपन के बाद, परतों के चित्र लिए गए और उनके अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) प्राप्त किए गए (चित्र 5)।

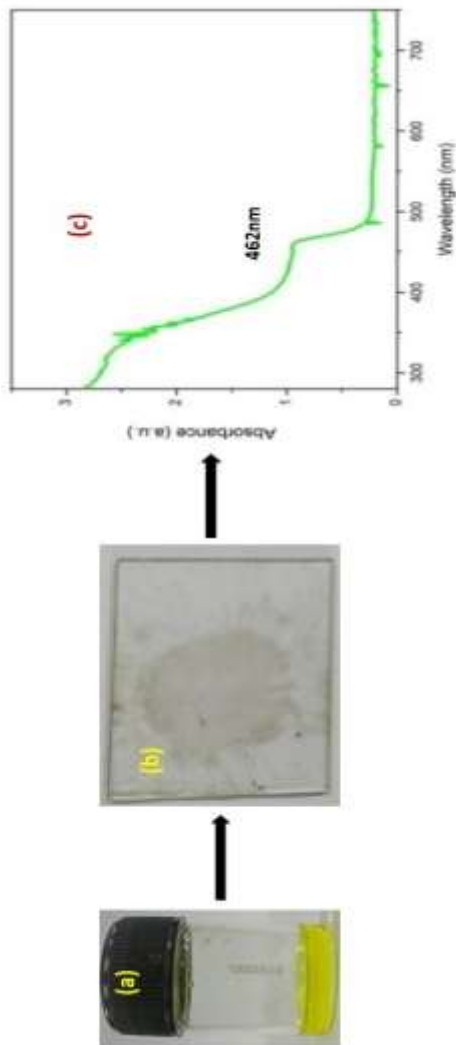
निष्कर्ष 4: जैसा कि प्रयोग 3 में देखा गया था, 460 नैनोमीटर पर अवशोषण का मुख्य बिंदु (शिखर) CsPbI_2Br के गैर-पेरोव्स्काइट पीले δ -फेज़ (ऑर्थोरोम्बिक) के बनने की पुष्टि करता है। भट्टी (फर्नेस) से तपन के तुरंत बाद लिया गया चित्र 5b एक हल्की भूरी परत दिखाता है, जो अस्थायी रूप से पेरोव्स्काइट (प्रकाश-सक्रिय काले फेज़ वाला) के बनने का संकेत देती है। फिर भी, इसका तेजी से क्षरण (खराब होना) होता है, जैसा कि ~ 600 नैनोमीटर पर पेरोव्स्काइट बिंदु के बजाय 460 नैनोमीटर पर बिंदु के दिखने से सिद्ध होता है। फेज़ का यह क्षरण संभवतः विलायक (सॉल्वेंट) के तेजी से वाष्पीकरण के कारण होता है, जहाँ DMSO/DMF के तेजी से उड़ने से परत में बारीक छेद (पिनहोल्स) और खुरदरापन पैदा हो जाता है, जिससे परत की गुणवत्ता खराब होती है और क्षरण की गति बढ़ जाती है।

प्रयोग 4: प्रयोग 4 को स्पिन-कोटिंग की बदली हुई गति के साथ दोहराया गया, जिसमें प्रीकर्सर को केवल 2000 rpm पर 30 सेकंड के लिए फैलाया गया। अन्य सभी चरण प्रयोग 4 के समान ही रहे।

निष्कर्ष 5: चित्र 6b एक हल्का भूरा रंग दर्शाता है जो प्रयोग 4 में देखे गए रंग के समान है। यह अस्थायी रूप से CsPbI_2Br पेरोव्स्काइट फेज़ के बनने का संकेत देता है, फिर भी तेजी से होने वाले क्षरण के कारण 600 नैनोमीटर के पास अपेक्षित मुख्य बिंदु (शिखर) नहीं बन पाता है। इसके बजाय, चित्र 6c में 462 नैनोमीटर पर एक स्पष्ट बिंदु उभरता है, जो गैर-पेरोव्स्काइट पीले δ -फेज़ (डेल्टा-फेज़) का मुख्य लक्षण है। यह पुष्टि करता है कि प्रकाश-सक्रिय काले पेरोव्स्काइट के बजाय मुख्य रूप से ऑर्थोरोम्बिक पीला फेज़ बना है।



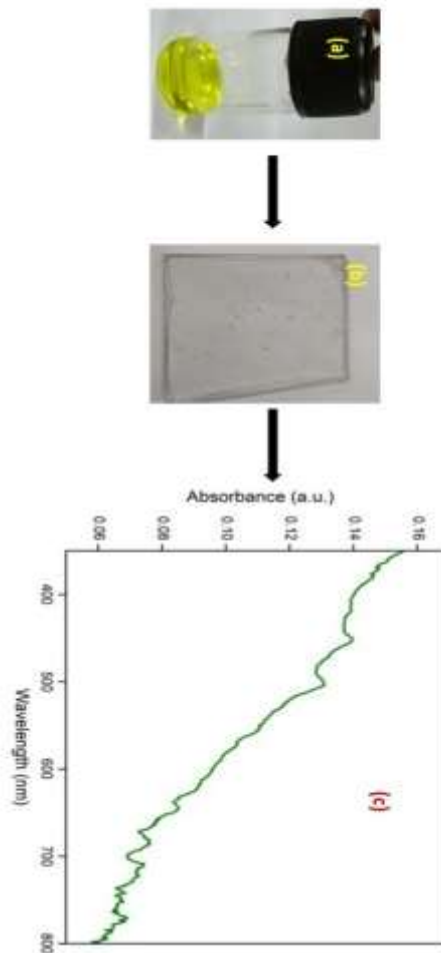
चित्र 5: (a) CsPbI_2Br प्रीकर्सर सॉल्यूशन का चित्र; (b) 320°C डिग्री सेल्सियस पर तापानुशीतन की गई CsPbI_2Br फिल्म; (c) फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा



चित्र 6: (a) प्रयोग 5 के CsPbI₂Br प्रीकर्सर विलयन की छवि; (b) 320°C पर तापानुशीतित CsPbI₂Br फिल्म; (c) फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा

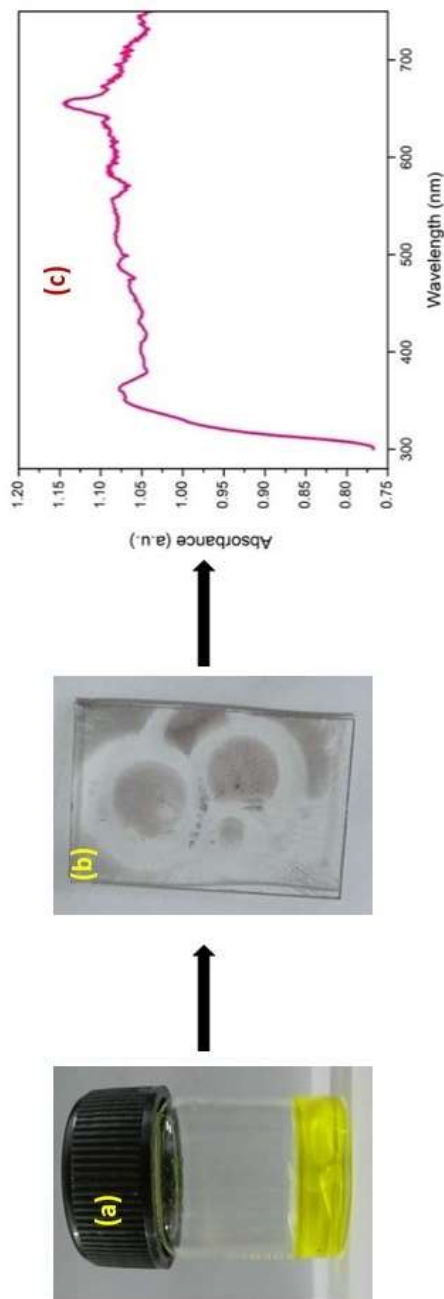
प्रयोग 6: पेरॉव्स्काइट परतों को प्रयोग 4 में बताई गई प्रक्रिया का पालन करते हुए तैयार किया गया, जिसमें विलयन डालने से पहले कांच-सब्सट्रेट को 30 मिनट के लिए 50°C पर पहले से गर्म किया गया था। शेष सभी चरण प्रयोग 4 के समान ही रहे।

निष्कर्ष 6: चित्र 7c में पेरॉव्स्काइट से संबंधित कोई भी अवशोषण बिंदु (शिखर) दिखाई नहीं देता है, जो पेरॉव्स्काइट फेज के न बनने की पुष्टि करता है। इससे यह संकेत मिलता है कि पहले से गर्म की गई कांच-सब्सट्रेट पर जमा किए गए विलयन में पेरॉव्स्काइट का क्रिस्टलीकरण (क्रिस्टल बनना) विफल हो जाता है।



चित्र 7: (a) प्रयोग 6 के CsPbI₂Br प्रीकर्सर विलयन की छवि; (b) 320°C पर तापानुशीतित CsPbI₂Br फिल्म; (c) फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा

प्रयोग 7: पेरॉव्स्काइट का प्रारंभिक विलयन बनाने के लिए विलायक (सॉल्वेंट) के मिश्रण में एक विरोधी-विलायक (एंटीसॉल्वेंट) के रूप में आइसोप्रोपिल अल्कोहल (IPA) को मिलाया गया। इसके बाद के सभी चरण प्रयोग 4 की भांति ही रहे। पेरॉव्स्काइट विलयन की एक परत की स्पिन-कोटिंग करने के बाद, नमूने की परत पर IPA की एक और परत जमा की गई और फिर उसे 15 मिनट तक 320°C पर तापानुशीतित किया गया। इसके बाद, पराबैंगनी-दृश्य स्पेक्ट्रोस्कोपी (यूवी-विज़) अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) प्राप्त करने से पहले परतों को केवल 20 मिनट के लिए कमरे के तापमान पर रखा गया।



चित्र 8: (a) प्रयोग 7 के CsPbI_2Br प्रीकर्सर विलयन की छवि; (b) 320°C पर तापानुशीतित CsPbI_2Br फिल्म; (c) फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्र

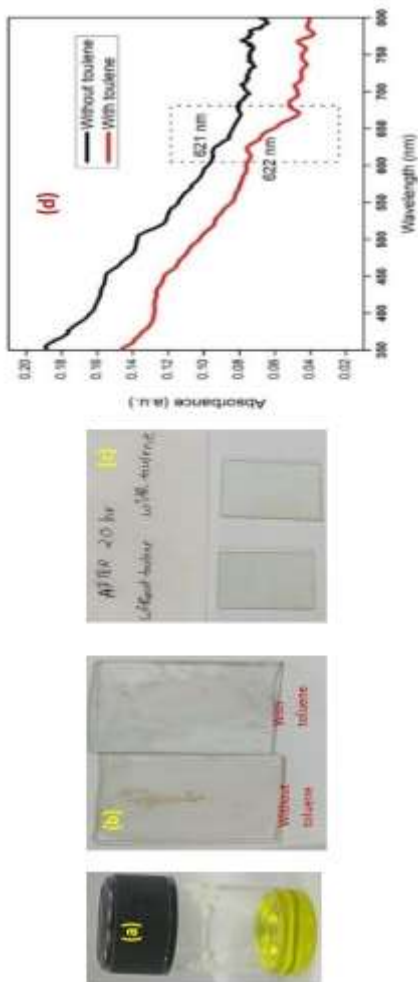
निष्कर्ष 7: इस अध्ययन में, CsPbI_2Br पेरोव्स्काइट के प्रारंभिक विलयन में विरोधी-विलायक (एंटीसॉल्वेंट) के रूप में आइसोप्रोपिल अल्कोहल (IPA) को मिलाने पर ऐसी परत प्राप्त हुई जिसमें कोई मुख्य बिंदु (शिखर) नहीं दिखाई दिया, चित्र 8c। चूंकि CsPbI_2Br का मुख्य अवशोषण बिंदु पूरी तरह से गायब है, इससे यह संकेत मिलता है कि IPA क्रिस्टल बनने (क्रिस्टलीकरण) को बढ़ावा नहीं देता है। इसका कारण तापानुशीतिन के दौरान विलायक का तेजी से बाहर

निकलना हो सकता है। भविष्य में IPA की सही मात्रा को तय करने और इसके विभिन्न चरणों के विश्लेषण के लिए 'एक्स-रे विवर्तन' (XRD) तकनीक का उपयोग करने का प्रयास किया जाना चाहिए।

प्रयोग 8: इस प्रयोग में, किसी भी विरोधी-विलायक (एंटीसॉल्वेंट) को मिलाए बिना CsPbI_2Br पेरोव्स्काइट का प्रारंभिक विलयन तैयार किया गया, जिसमें इसके बाद के सभी चरण प्रयोग 4 के अनुसार ही रहे। पेरोव्स्काइट विलयन की स्पिन-कोटिंग करने के बाद, नमूने पर विरोधी-विलायक टोल्यूनि की एक परत जमा की गई और फिर उसे 15 मिनट तक 320°C पर तापानुशीतित किया गया। यहाँ दो नमूने तैयार किए गए - एक जिसमें विरोधी-विलायक के रूप में टोल्यूनि का उपयोग किया गया (जिसे पेरोव्स्काइट स्पिन-कोटिंग के बाद जमा किया गया था) और दूसरा नियंत्रित नमूना, जिसमें कोई विरोधी-विलायक नहीं था।

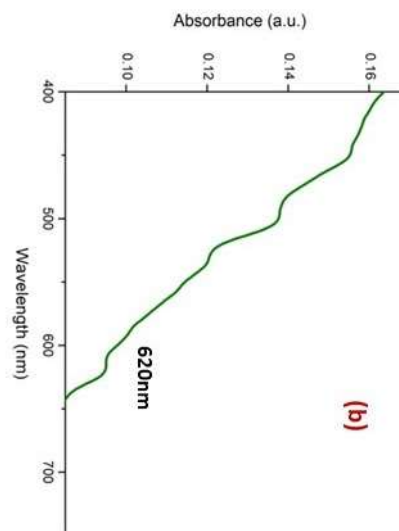
निष्कर्ष 8: प्रयोग 8 ने CsPbI_2Br पेरोव्स्काइट परत के निर्माण में विरोधी-विलायक के रूप में टोल्यूनि की भूमिका को स्पष्ट किया: दो परतें तैयार की गईं, एक जिसमें पेरोव्स्काइट स्पिन-कोटिंग के बाद टोल्यूनि जमा की गई थी, और दूसरी बिना किसी विरोधी-विलायक के, तथा दोनों को समान रूप से तपाने की प्रक्रिया से गुजारा गया। चित्र 9b तपन के तुरंत बाद लिया गया चित्र है। बायाँ नमूना धुंधला और असमान रूप-रंग के साथ अर्धपारदर्शी जमाव को दर्शाता है, जो अपूर्ण CsPbI_2Br क्रिस्टलीकरण या प्रकाश-सक्रिय न होने वाले δ - फेज के बनने का लक्षण है। इसके विपरीत, दाईं ओर का नमूना तपन के दौरान कुछ हद तक α - फेज (अल्फा- फेज) CsPbI_2Br के बनने का संकेत देता है।

बिना टोल्यूनि वाली परत में पेरोव्स्काइट से संबंधित कोई भी बिंदु (शिखर) नहीं दिखाई दिया, जो खराब क्रिस्टलीकरण और फेज अस्थिरता को दर्शाता है (चित्र 9d)। इसके विपरीत, टोल्यूनि से उपचारित परत ने 622 नैनोमीटर पर एक छोटा अवशोषण बिंदु प्रदर्शित किया, जो α - फेज CsPbI_2Br के उभरने की पुष्टि करता है। यह सुधार टोल्यूनि के उपयोग के कारण हुआ है। ये निष्कर्ष पुष्टि करते हैं कि अकार्बनिक पेरोव्स्काइट प्राप्त करने के लिए विरोधी-विलायक अभियांत्रिकी (एंटीसॉल्वेंट इंजीनियरिंग) आवश्यक है, जिसमें टोल्यूनि का प्रदर्शन विलायक-मुक्त तरीकों से बेहतर रहा। इससे यह भी संकेत मिलता है कि इसके सही उपयोग से सौर सेल अनुप्रयोगों में बेहतर प्रदर्शन के लिए बिंदु (शिखर) की तीव्रता को और बढ़ाया जा सकता है। चित्र 9(c) सामान्य वातावरण में 20 घंटे तक रखने (एजिंग) के बाद की परतों का चित्र दिखाता है। इसका रंग फीका पड़ जाता है, जो पेरोव्स्काइट फेज के क्षरण (खराब होने) का संकेत देता है।



चित्र 9: (a) CsPbI₂Br प्रीकर्सर विलयन की छवि; (b) टोल्यूनि का उपयोग करके और बिना उपयोग किए तैयार की गई CsPbI₂Br फिल्म; (c) परिवेश के वातावरण में 20 घंटे की एजिंग (उम्र बढ़ने) के बाद, टोल्यूनि का उपयोग करके और बिना उपयोग किए तैयार की गई CsPbI₂Br फिल्म; (d) टोल्यूनि के साथ और बिना टोल्यूनि वाली CsPbI₂Br फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा

प्रयोग 9: विरोधी-विलायक (एंटीसॉल्वेंट) को मिलाकर CsPbI₂Br पेरोव्स्काइट का प्रारंभिक विलयन तैयार किया गया, जिसमें इसके बाद के सभी चरण प्रयोग 4 में बताई गई प्रक्रियाओं के अनुसार ही रहे। पेरोव्स्काइट विलयन की स्पिन-कोटिंग करने के बाद, नमूने पर विरोधी-विलायक टोल्यूनि की एक परत जमा की गई। इसके बाद इसे शुरू में 5 मिनट के लिए 50°C पर सुखाया गया और फिर 15 मिनट तक 320°C पर तपाया गया। फिर नमूने को भट्टी (फर्नेस) से बाहर निकाला गया और सामान्य रूप से कमरे के तापमान तक ठंडा होने दिया गया।



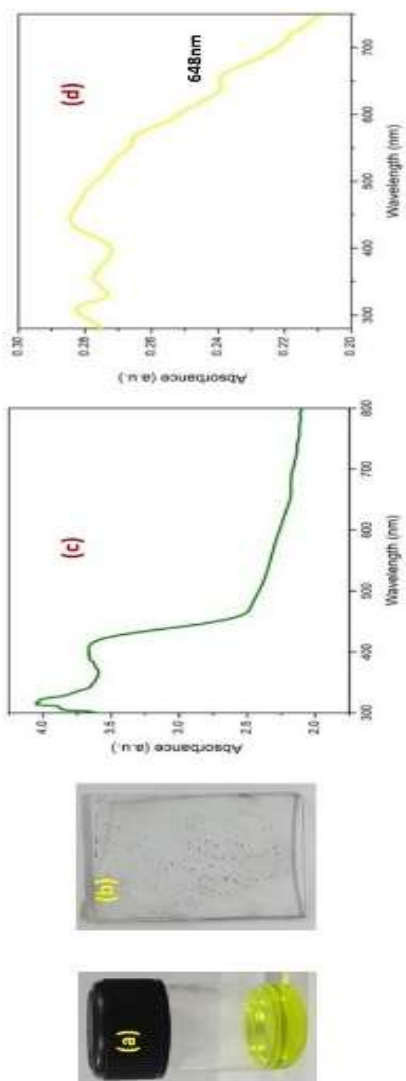
चित्र 10: (a) प्रयोग 9 के CsPbI₂Br प्रीकर्सर विलयन की छवि; (b) CsPbI₂Br फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा

निष्कर्ष 9: इस जाँच में, प्रयोग 4 की प्रक्रियाओं के अनुसार पेरोव्स्काइट की परत के ऊपर विरोधी-विलायक के रूप में टोल्यूनि का उपयोग करने, शुरू में 5 मिनट के लिए 50°C पर सुखाने और 15 मिनट तक 320°C पर तपाने के परिणामस्वरूप 620 नैनोमीटर पर एक अवशोषण बिंदु (शिखर) उभरा, चित्र 10(b)। यह स्पष्ट रूप से CsPbI₂Br पेरोव्स्काइट के प्रकाश-सक्रिय α -फेज के बनने की पुष्टि करता है। यह विशेषता, जो IPA (आइसोप्रोपिल अल्कोहल) आधारित पिछले परीक्षणों में अनुपस्थित थी, क्रिस्टल बनने की प्रक्रिया (क्रिस्टलीकरण) को नियंत्रित करने की टोल्यूनि की क्षमता को रेखांकित करती है। अल्कोहल वाले विरोधी-विलायक की तुलना में, टोल्यूनि इस प्रकार CsPbI₂Br के निर्माण को बढ़ावा देता है।

प्रयोग 10: इस प्रयोग में, 1at.% MnCl₂ मिश्रण (डोपिंग) के साथ CsPbI₂Br पेरोव्स्काइट का प्रारंभिक विलयन तैयार किया गया: 212 मिलीग्राम CsBr को 9:1 अनुपात वाले DMSO:DMF में घोला गया, और अलग से, 456 मिलीग्राम PbI₂ के साथ 1.2 मिलीग्राम MnCl₂ को उसी विलायक अनुपात में घोला गया। इसके बाद इन घोलों को प्रयोग 4 के चरणों का पालन करते हुए आपस में मिलाया गया, स्पिन-कोटिंग द्वारा उनकी परतें बनाई गईं, और समान

रूप से तापानुशीलित किया गया। यहाँ दो नमूने तैयार किए गए - एक जिसमें परत जमाने के बाद विरोधी-विलायक के रूप में टोल्यूनि का उपयोग किया गया और दूसरा नियंत्रित नमूना, जिसमें टोल्यूनि नहीं था।

निष्कर्ष 10: इस अध्ययन में, 1at. % Mn (मैंगनीज) के साथ CsPbI₂Br पेरॉव्साइट का प्रारंभिक विलयन तैयार किया गया और इसे दो परतों (स्लाइड) पर जमा किया गया, जिनमें से एक पर बाद में टोल्यूनि विरोधी-विलायक डाला गया और दूसरा बिना टोल्यूनि का नियंत्रित नमूना था। 'यूवी-विज स्पेक्ट्रोस्कोपी' से पता चला कि विरोधी-विलायक के बिना वाले नमूने में कोई मुख्य CsPbI₂Br बिंदु (~620 नैनोमीटर) नहीं था, जो खराब क्रिस्टलीकरण या फेज-अस्थिरता को दर्शाता है, भले ही इसमें Mn²⁺ का मिश्रण के रूप में उपयोग किया गया था



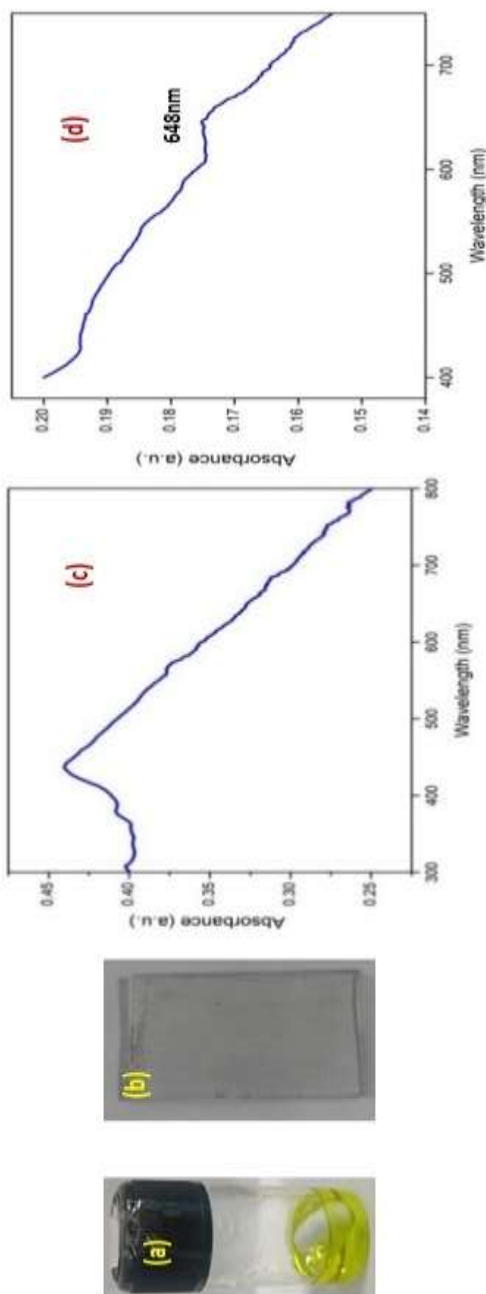
चित्र 11: (a) प्रयोग 10 के CsPbI₂Br प्रीकर्सर विलयन की छवि; (b) टोल्यूनि का उपयोग करके तैयार की गई CsPbI₂Br:Mn फिल्म; (c) बिना टोल्यूनि के तैयार की गई CsPbI₂Br:Mn फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्र; (d) टोल्यूनि का उपयोग करके तैयार की गई CsPbI₂Br:Mn फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्र।

(चित्र 11c)। इसके विपरीत, टोल्यूनि से उपचारित परत (चित्र 11d) ने 648 नैनोमीटर पर एक स्पष्ट अवशोषण बिंदु प्रदर्शित किया, जो α -फेज (अल्फा-फेज) CsPbI₂Br के बनने की पुष्टि करता है। ये परिणाम पेरॉव्साइट के निर्माण में कम मात्रा वाले MnCl₂ मिश्रण और टोल्यूनि विरोधी-विलायक की संयुक्त व सहायक भूमिका को दर्शाते हैं, हालांकि Mn की मात्रा और तपन में आगे और सुधार करने से बिंदु की तीव्रता और स्थिरता को और बढ़ाया जा सकता है।

प्रयोग 11: इसके बाद, प्रयोग 10 में बताई गई स्पिन-कोटिंग, तपन और लक्षण-निर्धारण (कैरेक्टराइजेशन) की समान प्रक्रियाओं का पालन करते हुए, परत जमाने के बाद टोल्यूनि विरोधी-विलायक उपचार के साथ और उसके बिना भी 1at.% Cd-मिश्रित (कैडमियम-डोपेड) CsPbI₂Br पेरॉव्साइट परतें तैयार की गईं।

निष्कर्ष 11: इस प्रयोग में, परत जमाने के बाद टोल्यूनि विरोधी-विलायक उपचार के साथ और उसके बिना Cd-मिश्रित CsPbI₂Br पेरॉव्साइट परतें बनाई गईं। अवशोषण स्पेक्ट्रा (आरेख) से पता चला कि बिना उपचार वाली नियंत्रित परत में प्रकाश-सक्रिय न होने वाले पेरॉव्साइट फेज (पीले या δ -फेज) का निर्माण हुआ, चित्र 12(c)। इसके विपरीत, टोल्यूनि विरोधी-विलायक के साथ तैयार की गई 1% CdCl₂-मिश्रित परत ने 648 नैनोमीटर पर एक स्पष्ट अवशोषण बिंदु (शिखर) प्रदर्शित किया, जो प्रकाश-सक्रिय α -CsPbI₂Br फेज के सफल निर्माण की पुष्टि करता है, 12(d)। यह परिणाम गैर-पेरॉव्साइट फेज को रोकने में Cd मिश्रण और टोल्यूनि विरोधी-विलायक अभियांत्रिकी की उपयोगिता को दर्शाता है, जिससे बेहतर इलेक्ट्रॉनिक गुणों और उपकरण की क्षमता के लिए मिश्रण की मात्रा में आगे और सुधार की आवश्यकता का पता चलता है।

प्रयोग 12: पारंपरिक एक-चरण विधियों से अलग, CsPbI₂Br पेरॉव्साइट परत के निर्माण के लिए एक बहु-चरण जमाव तकनीक का उपयोग किया गया। शुरुआत में, 1 मिलीलीटर DMF:DMSO (9:1 अनुपात) में PbI₂ को घोलकर 1 M (मोलर) PbI₂ का विलयन तैयार किया गया और इसे 3 घंटे तक 70°C पर हिलाया गया। इसके साथ ही, समान विलायक और परिस्थितियों में 1M CsBr का विलयन भी तैयार किया गया। साफ की गई स्लाइड पर क्रमबद्ध रूप से स्पिन-कोटिंग की गई: पहले 3000rpm पर 30 सेकंड के लिए PbI₂ को फैलाया गया और फिर इथेनॉल विरोधी-विलायक डाला गया, इसके बाद CsBr का प्रारंभिक विलयन डाला गया। सामान्य वातावरण में 5 मिनट तक छोड़ने के



चित्र 12: (a) प्रयोग 11 के CsPbI₂Br प्रीकर्सर विलयन की छवि; (b) टोल्यूनि का उपयोग करके तैयार की गई CsPbI₂Br: Cd फिल्म; (c) बिना टोल्यूनि के तैयार की गई CsPbI₂Br: Cd फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्र; (d) टोल्यूनि का उपयोग करके तैयार की गई CsPbI₂Br: Cd फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्र

बाद, इसे 15 मिनट तक 320°C पर तपाया गया। इसके बाद, तेजी से क्रिस्टल बनने की प्रक्रिया को रोकने के लिए भट्टी (फर्नेस) को कमरे के तापमान तक ठंडा

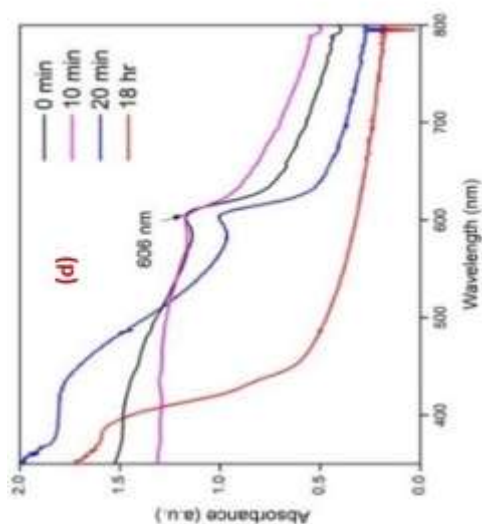
होने दिया गया, फिर परत को भट्टी से निकालकर 'यूवी-विज स्पेक्ट्रोफोटोमीटर' द्वारा उसका विश्लेषण किया गया।

निष्कर्ष 12: इस अध्ययन में, CsPbI₂Br पेरॉव्स्काइट परत के निर्माण के लिए एक बहु-चरण जमाव तकनीक का उपयोग किया गया, जिसमें इथेनॉल विरोधी-विलायक के साथ 9:1 अनुपात वाले DMF:DMSO में 1M PbI₂ और उसके बाद CsBr की क्रमबद्ध स्पिन-कोटिंग शामिल थी। विलयन डालने के तुरंत बाद, तैयार की गई परत ने पीला रंग प्रदर्शित किया जो गैर-पेरॉव्स्काइट δ - फेज का लक्षण है (चित्र 13a)। तापानुशीलता के बाद, यह गहरे भूरे रंग में बदल गया, जो प्रकाश-सक्रिय α -CsPbI₂Br पेरॉव्स्काइट फेज के बनने की पुष्टि करता है (चित्र 13b)। समय के साथ, यह भूरा रंग असमान रूप से फीका पड़ गया, जैसा कि चित्र 13c में देखा जा सकता है, जो पेरॉव्स्काइट फेज के धीरे-धीरे क्षरण होने का संकेत देता है। 'यूवी-विज' विश्लेषण, चित्र 13d, से 606 नैनोमीटर पर एक अवशोषण बिंदु (शिखर) का पता चला, जो सामान्य वातावरण में 10 मिनट तक रखने (एजिंग) के बाद स्थिर रहा, परंतु 20 मिनट के बाद इसकी तीव्रता कम हो गई और 18 घंटे के बाद अवशोषण बिंदु पूरी तरह से गायब हो गया। यह सामान्य वातावरणीय परिस्थितियों में CsPbI₂Br परतों के फेज-क्षरण को दर्शाता है।

यह बहु-चरण तरीका एक-चरण विधियों की तुलना में बेहतर क्रिस्टलीकरण और स्थिरता प्रदान करता है, जिसका प्रमाण α -CsPbI₂Br के मुख्य अवशोषण बिंदु के उभरने से मिलता है। इसका कारण इथेनॉल द्वारा क्रिस्टल बनने की प्रक्रिया में सुधार और ठंडा होने के दौरान ऊष्मीय तनाव का कम होना है, जो δ - फेज के निर्माण को रोकता है। ये परिणाम स्पष्ट करते हैं कि विरोधी-विलायक के साथ बहु-चरण प्रक्रिया बड़े पैमाने पर उच्च प्रदर्शन वाली अकार्बनिक पेरॉव्स्काइट परतें बनाने के लिए एक मजबूत नीति है, जो सौर ऊर्जा (फोटोवोल्टिक) अनुप्रयोगों के लिए आवश्यक क्रिस्टलीकरण नियंत्रण प्रदान करती है।

प्रयोग 13: प्रयोग 12 में बताई गई बहु-चरण जमाव प्रक्रिया का पालन करते हुए 1at.% Mn-मिश्रित (मैंगनीज-डोपेड) CsPbI₂Br पेरॉव्स्काइट परतें बनाई गईं, जिसमें विरोधी-विलायक (एंटीसॉल्वेंट) के रूप में इथेनॉल का उपयोग किया गया। शेष सभी निर्माण चरण समान रहे।

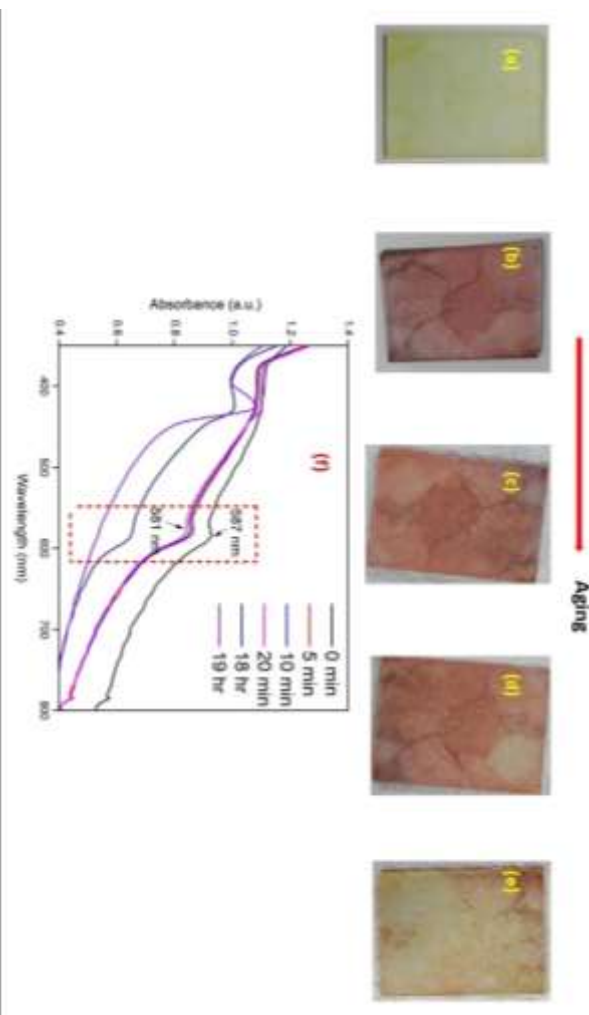
निष्कर्ष 13: इस अध्ययन में, प्रयोग 12 की तरह बहु-चरण जमाव विधि द्वारा 1at.% Mn-मिश्रित CsPbI₂Br पेरॉव्स्काइट की पतली परतें बनाई गईं। इसमें क्रमबद्ध स्पिन-कोटिंग के दौरान 3000rpm पर 30 सेकंड के लिए 1M PbI₂ (9:1 अनुपात वाले DMF:DMSO में, जिसे 3 घंटे तक 70°C पर हिलाया गया था) फैलाने के बाद इथेनॉल विरोधी-विलायक और फिर 1M CsBr का उपयोग किया गया। तपन से पहले के चित्र (चित्र 14a) ने प्रकाश-सक्रिय न होने वाले पीले δ - फेज (ऑर्थोरोम्बिक) के विशिष्ट रंग की पुष्टि की। तापानुशीलता के बाद (चित्र 14b) परत एकसमान गहरे भूरे रंग में बदल गई, जो क्रिस्टलीकरण के कारण वांछित प्रकाश-सक्रिय घनीय α - फेज में सफल परिवर्तन को दर्शाती है।



चित्र 13: (a) तापानुशीतिन से पूर्व CsPbI_2Br फिल्म की छवि; (b) तापानुशीतिन के पश्चात CsPbI_2Br फिल्म की छवि; (c) परिवेशी वातावरण में 60 मिनट काल-प्रभावन (aging) के पश्चात CsPbI_2Br फिल्म की छवि; (d) 0 मिनट, 10 मिनट, 20 मिनट तथा 18 घंटे के काल-प्रभावन के पश्चात CsPbI_2Br फिल्म का अवशोषण स्पेक्ट्रा

अवशोषक स्पेक्ट्रा (चित्र 14f) ने फेज की शुद्धता को और प्रमाणित किया, जिससे तापानुशीतिन के तुरंत बाद 587 नैनोमीटर (≈ 2.11 eV बैंडगैप) पर

एक शुरुआती अवशोषण बिंदु (शिखर) का पता चला। अल्पावधि की निगरानी (0-20 मिनट) के दौरान, बिंदु में थोड़ा सा बदलाव (ब्लूशिफ्ट) हुआ और वह 581 नैनोमीटर (≈ 2.13 eV) पर आ गया। दीर्घकालिक स्थिरता के आकलनों से मध्यम स्तर के टिकाऊपन का पता चला: गहरा भूरा रंग और स्पेक्ट्रम के लक्षण 18 घंटे तक स्पष्ट रूप से बने रहे (चित्र 14d), जो पिछले परीक्षणों के टोल्यूनि वाले नमूनों से काफी बेहतर प्रदर्शन है। हालांकि, 19 घंटे बाद (चित्र 14e) यह परत पूरी तरह से वापस पीले δ -फेज में बदल गई और अवशोषण बिंदु पूरी तरह से गायब हो गया।



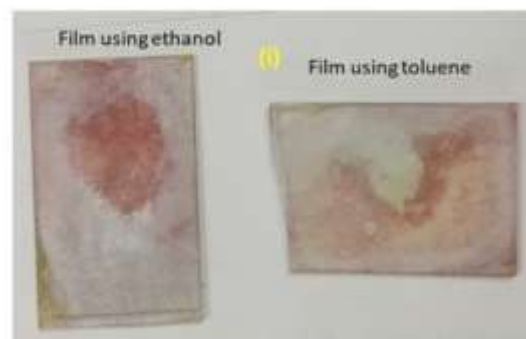
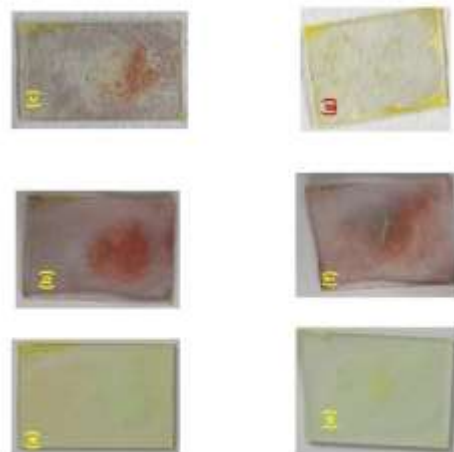
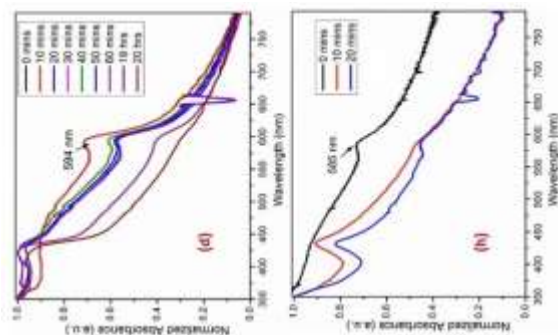
चित्र 14: (a) तापानुशीतिन से पहले इथेनॉल का उपयोग करके CsPbI_2Br फिल्म की छवि; (b) तापानुशीतिन के बाद CsPbI_2Br फिल्म; (c) परिवेशीय वातावरण में 20 मिनट पुरानी होने के बाद CsPbI_2Br फिल्म; (d) परिवेशीय वातावरण में 1 घंटे पुरानी होने के बाद CsPbI_2Br फिल्म; (e) परिवेशीय वातावरण में 19 घंटे पुरानी होने के बाद CsPbI_2Br फिल्म; (f) 0 मिनट, 5 मिनट, 10 मिनट, 20 मिनट, 18 घंटे और 19 घंटे पुरानी होने के बाद CsPbI_2Br फिल्म के अवशोषण स्पेक्ट्रा

ये निष्कर्ष बहु-चरण विधि द्वारा Mn-मिश्रित CsPbI₂Br परतों में α - फेज के निर्माण और स्थिरता को सक्षम करने में विरोधी-विलायक के रूप में इथेनॉल की महत्वपूर्ण भूमिका को स्पष्ट करते हैं। यहाँ देखी गई 18 घंटे की स्थिरता, जो टोल्यूनि के उपयोग में देखी गई 20 मिनट की तीव्र खराबी से कहीं बेहतर है, इथेनॉल को पेरोव्स्काइट निर्माण के लिए सबसे उत्तम सिद्ध करती है, हालांकि α - फेज को और अधिक समय तक बनाए रखने के लिए इसकी मात्रा और परिस्थितियों में सुधार की आवश्यकता है।

प्रयोग 14: प्रयोग 12 में बताई गई बहु-चरण जमाव विधि का उपयोग करके 1at.% Cd-मिश्रित (कैडमियम-डोपेड) CsPbI₂Br पेरोव्स्काइट परतें बनाई गईं, जिसमें पेरोव्स्काइट फेज की स्थिरता पर इथेनॉल और टोल्यूनि विरोधी-विलायकों (एंटीसॉल्वेंट्स) के प्रभावों की व्यवस्थित रूप से तुलना की गई। अन्य सभी निर्माण चरण समान रहे।

निष्कर्ष 14: इस जाँच में, प्रयोग 12 में उपयोग की गई बहु-चरण जमाव विधि द्वारा 1at.% Cd-मिश्रित CsPbI₂Br पेरोव्स्काइट की पतली परतें बनाई गईं, जिसका विशेष उद्देश्य सामान्य वातावरणीय परिस्थितियों में फेज-परिवर्तन, प्रकाशिक (ऑप्टिकल) गुणों और दीर्घकालिक स्थिरता पर इथेनॉल और टोल्यूनि विरोधी-विलायकों के प्रभावों की व्यवस्थित तुलना करना था। तापानुशीलता से पहले के चित्र (चित्र 15a और 15e) दर्शाते हैं कि दोनों नमूनों का रंग विशिष्ट रूप से पीला था, जो स्पष्ट रूप से उनके शुरुआती गैर-पेरोव्स्काइट δ - फेज की पुष्टि करता है। 320°C पर तापानुशीलता के बाद, दोनों परतें सफलतापूर्वक प्रकाश-सक्रिय घनीय α - फेज में बदल गईं, जिसका प्रमाण पीले रंग का एकसमान गहरे भूरे रंग में बदलना है (चित्र 15b और 15f)। यह सफल पेरोव्स्काइट क्रिस्टलीकरण को दर्शाता है, हालांकि इथेनॉल से उपचारित परत ने रंग की एकरूपता, तीव्रता और फैलाव के मामले में स्पष्ट रूप से बेहतर परिणाम दिखाए। अवशोषक स्पेक्ट्रा (अरेख) ने इन अवलोकनों की और पुष्टि की, जिससे तपन के तुरंत बाद तीव्र अवशोषण बिंदु (शिखर) का पता चला: इथेनॉल से तैयार परत के लिए 595 नैनोमीटर और टोल्यूनि के लिए 585 नैनोमीटर। स्थिरता के आकलनों से पता चला कि इथेनॉल से उपचारित परत ने सामान्य वातावरण में 19 घंटे तक रखने के बाद भी कम तीव्रता के साथ अपने अवशोषण बिंदु को बनाए रखा एवं 20 घंटे पश्चात उसका अवशोषण बिंदु लुप्त हो गया अर्थात् पेरोव्स्काइट के अल्फा फेज का क्षरण हो गया (चित्र 15d)। इसके विपरीत, टोल्यूनि से तैयार नमूने में पूर्ण क्षरण देखा गया, जिसका प्रमाण केवल 20 मिनट के भीतर ही 585 नैनोमीटर, चित्र 15h पर अवशोषण बिंदु का पूरी तरह से गायब होना और रंग का फीका पड़ना है। यह अंतर पेरोव्स्काइट फेज को स्थिर रखने में इथेनॉल की भूमिका को रेखांकित करता है।

कुल मिलाकर, ये निष्कर्ष स्थापित करते हैं कि Cd-मिश्रित CsPbI₂Br पेरोव्स्काइट्स में विरोधी-विलायक अभियांत्रिकी के लिए इथेनॉल, टोल्यूनि की तुलना में काफी अधिक प्रभावी है। यह न केवल बेहतर फेज-स्थिरता प्रदान करता है, बल्कि व्यावहारिक सौर ऊर्जा (फोटोवोल्टिक) उपयोग के लिए आवश्यक वातावरणीय टिकाऊपन भी देता है। लंबे समय तक α - फेज की अखंडता को बनाए रखने में विरोधी-विलायक के रूप में इथेनॉल की यह क्षमता इसे सौर सेलों के लिए बड़े पैमाने पर उपयोग की जाने वाली एक महत्वपूर्ण रणनीति बनाती है।



चित्र 15: (a) तापानुशीलता से पहले इथेनॉल का उपयोग करके CsPbI₂Br फिल्म की छवि; (b) तापानुशीलता के बाद CsPbI₂Br फिल्म; (c) परिवेशीय वातावरण में 19 घंटे पुरानी होने के बाद CsPbI₂Br फिल्म; (d) 0 मिनट, 10 मिनट, 20 मिनट, 30 मिनट, 40 मिनट, 50 मिनट, 60 मिनट, 19 घंटे और 20 घंटे पुरानी होने के बाद CsPbI₂Br फिल्म के अवशोषण स्पेक्ट्रा; (e) तापानुशीलता से पहले टोल्यूनि का उपयोग करके CsPbI₂Br फिल्म की छवि; (f) तापानुशीलता के बाद CsPbI₂Br फिल्म; (g) परिवेशीय वातावरण में 19 घंटे पुरानी होने के बाद CsPbI₂Br फिल्म; (h) 0 मिनट, 10 मिनट और 20

मिनट पुरानी होने के बाद CsPbI_2Br फिल्म के अवशोषण स्पेक्ट्रा; (i) 1 घंटे पुरानी होने के बाद फिल्म

उपसंहार: इस लेख में स्थिर पेरोव्स्काइट फिल्मों को प्राप्त करने के लिए किए गए प्रयोगों की एक श्रृंखला प्रस्तुत की गई है, जिसमें एनीलिंग स्थितियों, विलायक अनुपातों, स्पिन कोटिंग विधि, एंटीसॉल्वेंट्स और मिश्रक (dopants) में परिवर्तन किया गया। विशेष रूप से, मल्टी-स्टेप विधि द्वारा इथेनॉल को एंटी-

सॉल्वेंट के रूप में उपयोग करके तैयार की गई 1 at.% Mn- मिश्रित CsPbI_2Br फिल्मों ने परिवेशी परिस्थितियों में 18 घंटे तक प्रकाश-सक्रिय काले घनाकार α -फेज को स्थिर रखा, जबकि 1 at.% Cd- मिश्रित CsPbI_2Br फिल्मों ने इस फेज को 19 घंटे तक बनाए रखा। प्रकाश-सक्रिय पेरोव्स्काइट फेज के बनने की पुष्टि यूवी-विज स्पेक्ट्रोस्कोपी के साथ-साथ फिल्म के विशिष्ट गहरे भूरे रंग द्वारा

की गई। जांची गई सभी प्रसंस्करण स्थितियों में, इथेनॉल द्वारा संसाधित Cd- मिश्रित CsPbI_2Br फिल्मों ने परिवेशी वातावरण में 19 घंटे की सबसे लंबी स्थायित्व प्रदर्शित की, जो लगभग ~ 20 मिनट के भीतर क्षरण होने वाली टॉल्यूइन-उपचारित फिल्मों की तुलना में उल्लेखनीय रूप से श्रेष्ठ है। ये परिणाम स्थिर हैलाइड पेरोव्स्काइट पतली फिल्मों को प्राप्त करने के लिए इथेनॉल-सहायता प्राप्त मल्टी-स्टेप प्रसंस्करण को एक आशाजनक मार्ग के रूप में स्थापित करते हैं। हैलाइड पेरोव्स्काइट फिल्म के α -फेज के स्थायित्व में अभिवृद्धि हेतु लेखक प्रयासरत हैं, जिससे कि इन फिल्मों को संरचनात्मक विश्लेषण हेतु एक्स-रे विवर्तन (XRD) प्रयोगशाला तक ले जाना सम्भव हो सके।

तालिका 1 (a): प्रयोग 1-6 का सारांश तालिका के रूप में

क्र. सं.	नमूना संख्या	विलायक का अनुपात (DMSO:DMF)	प्रीकर्सर को हिलाने का तापमान	विधि	स्पिन गति एवं समय	फिल्म का एनीलिंग तापमान	प्रीकर्सर का रंग	परिणाम
1	प्रीकर्सर विलयन CsBr + PbI ₂	4:1	50 ± 5°C	—	—	—	पीला	नॉन-पेरोव्स्काइट (α) फेज पाया गया
2	प्रीकर्सर विलयन CsBr + PbI ₂	4:1	70 ± 5°C	—	—	—	पीला	कोई परिणाम प्राप्त नहीं हुआ
3	प्रीकर्सर विलयन CsBr + PbI ₂ तथा CsPbI ₂ Br फिल्म	9:1	70 ± 5°C	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 10 सेकंड, फिर 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	250°C, 15 मिनट	पीला	फिल्म में नॉन-पेरोव्स्काइट (α) फेज पाया गया
4	प्रीकर्सर विलयन CsBr + PbI ₂ तथा CsPbI ₂ Br फिल्म	9:1	70 ± 5°C	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 10 सेकंड, फिर 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	320°C, 15 मिनट	पीला	(i) नॉन-पेरोव्स्काइट फेज बना तथा फिल्म एकसमान थी।(ii) फिल्म बहुत जल्दी डिग्रेड हो गई।(iii) अवशोषण स्पेक्ट्रम के आधार पर इसे नॉन-पेरोव्स्काइट (δ) फेज माना गया।
5	प्रीकर्सर विलयन CsBr + PbI ₂ तथा CsPbI ₂ Br फिल्म	9:1	70 ± 5°C	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 30 सेकंड	320°C, 15 मिनट	पीला	(i) नॉन-पेरोव्स्काइट फेज बना तथा फिल्म असमान थी।(ii) फिल्म बहुत जल्दी डिग्रेड हो गई।(iii) अवशोषण स्पेक्ट्रम के आधार पर इसे नॉन-पेरोव्स्काइट (δ) फेज माना गया।
6	प्रीकर्सर विलयन CsBr + PbI ₂ तथा CsPbI ₂ Br फिल्म	9:1	70 ± 5°C	एक-चरण स्पिन कोटिंग	पहले 50°C पर प्रीहीट किए गए सबस्ट्रेट पर 30 मिनट के लिए जमा किया गया; फिर 2000 rpm पर 10 सेकंड और 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	320°C, 15 मिनट	पीला	कोई परिणाम प्राप्त नहीं हुआ

टेबल 1(b): सॉल्वेंट इंजीनियरिंग और डोपिंग:

तय की गई स्थितियाँ:

- प्रीकर्सर: CsBr और PbI₂
- सॉल्वेंट का अनुपात (DMSO: DMF): 9:1
- स्टिरिंग का तापमान: 70 ± 5°C
- एनीलिंग का तापमान: 320°C, 15 मिनट के लिए

क्र. सं.	पेरोव्स्काइट फिल्म	एंटी-सॉल्वेंट	डोपेंट	विधि	स्पिन कोटिंग गति एवं समय	फिल्म का रंग	परिणाम	फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज की स्थिरता अवधि
7	CsPbI ₂ Br	IPA	—	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 10 सेकंड, फिर 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	ग्रे	(i) पेरोव्स्काइट फेज नहीं पाया गया(ii) फिल्म असमान थी।	—
8	CsPbI ₂ Br	(i) टोल्यून के बिना(ii) टोल्यून के साथ	—	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 10 सेकंड, फिर 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	ग्रे-सा	(i) टोल्यून के बिना तैयार फिल्म में पेरोव्स्काइट फेज नहीं पाया गया(ii) टोल्यून के साथ तैयार फिल्म में फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज (α) पाया गया, जिसकी पुष्टि अवशोषण स्पेक्ट्रम से हुई।	स्थिर नहीं
9	CsPbI ₂ Br	टोल्यून	—	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 10 सेकंड, फिर 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	—	फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज (α) पाया गया, जिसकी पुष्टि अवशोषण स्पेक्ट्रम से हुई।	स्थिर नहीं
10	CsPbI ₂ Br	(i) टोल्यून के बिना(ii) टोल्यून के साथ	Mn	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 10 सेकंड, फिर 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	—	(i) टोल्यून के बिना तैयार फिल्म में नॉन-पेरोव्स्काइट (δ) फेज पाया गया(ii) टोल्यून के साथ तैयार फिल्म में फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज (α) पाया गया, जिसकी पुष्टि अवशोषण स्पेक्ट्रम से हुई।	—
11	CsPbI ₂ Br	(i) टोल्यून के बिना(ii) टोल्यून के साथ	Cd	एक-चरण स्पिन कोटिंग	2000 rpm पर 10 सेकंड, फिर 3000 rpm पर 30 सेकंड (कुल 40 सेकंड)	ग्रे-सा	(i) टोल्यून के बिना तैयार फिल्म में नॉन-पेरोव्स्काइट (δ) फेज पाया गया(ii) टोल्यून के साथ तैयार फिल्म में फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज (α) पाया गया, जिसकी पुष्टि अवशोषण स्पेक्ट्रम से हुई(iii) फिल्म एकसमान थी।	—

12	CsPbI ₂ Br	एथेनॉल	—	बहु-चरण स्पिन कोटिंग	PbI ₂ का 3000 rpm पर 30 सेकंड तक निक्षेपण, इसके बाद एथेनॉल, फिर CsBr का निक्षेपण	गहरा भूरा	एथेनॉल के साथ तैयार फिल्म में फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज (α) पाया गया, जिसकी पुष्टि अवशोषण स्पेक्ट्रम से हुई।	(i) वायु-परिवेश में 20 मिनट तक स्थिर।(ii) 18 घंटे में पूर्णतः डिग्रेड हो गई।
13	CsPbI ₂ Br	एथेनॉल	Mn	बहु-चरण स्पिन कोटिंग	PbI ₂ का 3000 rpm पर 30 सेकंड तक निक्षेपण, इसके बाद एथेनॉल, फिर CsBr का निक्षेपण	एकसमान गहरा भूरा	एंटी-सॉल्वेंट के रूप में एथेनॉल तथा डोपेंट Mn के साथ तैयार फिल्म में फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज (α) पाया गया, जिसकी पुष्टि अवशोषण स्पेक्ट्रम तथा फिल्म के रंग से हुई।	एथेनॉल से तैयार फिल्म वायु-परिवेश में 18 घंटे तक स्थिर रही।
14	CsPbI ₂ Br	(i) टोल्यून(ii) एथेनॉल	Cd	बहु-चरण स्पिन कोटिंग	PbI ₂ का 3000 rpm पर 30 सेकंड तक निक्षेपण, इसके बाद एंटी-सॉल्वेंट, फिर CsBr का निक्षेपण	गहरा भूरा	दोनों एंटी-सॉल्वेंट के साथ तैयार फिल्मों में फोटोएक्टिव पेरोव्स्काइट फेज (α) पाया गया, जिसकी पुष्टि अवशोषण स्पेक्ट्रम तथा फिल्म के रंग से हुई।	(i) टोल्यून से तैयार फिल्म 20 मिनट में पूर्णतः डिग्रेड हो गई।(ii) एथेनॉल से तैयार फिल्म वायु-परिवेश में 19 घंटे तक स्थिर रही।

आभार (Acknowledgement): यह कार्य विज्ञान एवं प्रौद्योगिकी परिषद (Council of Science and Technology), उत्तर प्रदेश, भारत द्वारा पत्र

संख्या CST/D-826 के अनुसार वित्तपोषित अनुसंधान परियोजना (परियोजना आईडी 3847) द्वारा समर्थित है।

संदर्भ ग्रंथ सूची (Bibliography/References)

- 1-Thirugnanasambandam, M., Iniyan, S. and Goic, R., 2010. A review of solar thermal technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(1), pp.312-322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.014>
- 2- Singh, N., Shukla, R.K. and Srivastava, A., 2026. A review on recent lead-based and lead-lean doped single-and double-perovskite solar cells for efficient, stable, and green photovoltaics. *Next Energy*, 12, p.100694. <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2026.100694>
- 3- Seyisi, T., Fouda-Mbanga, B.G., Mnyango, J.I., Nthwane, Y.B., Nyoni, B., Mhlanga, S., Hlangothi, S.P. and Tywabi-Ngeva, Z., 2025. Major challenges for commercialization of perovskite solar cells: A critical review. *Energy Reports*, 13, pp.1400-1415. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2025.01.019>
- 4- Shah, A.U.I. and Meyer, E.L., 2025. Perovskite-based solar cells in photovoltaics for commercial scalability: Current progress, challenges, mitigations and future prospectus. *Solar Energy*, 286, p.113172. [10.1016/j.solener.2024.113172](https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.113172)
- 5- Xu, S., Yang, L., Zhang, X., Wang, L., & Sun, W. (2024). Research Progress of Cs-Based All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Energies*, 17(11), 2671. <https://doi.org/10.3390/en17112671>
- 6- Mariotti, S., Hutter, O.S., Phillips, L.J., Yates, P.J., Kundu, B. and Durose, K., 2018. Stability and performance of CsPbI₂Br thin films and solar cell devices. *ACS applied materials & interfaces*, 10(4), pp.3750-3760. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14039>
- 7- Sun, F., Hou, T., Xie, K., Zhu, X., Yang, D. and Liu, X., 2025. Advancements and strategies in CsPbI₂Br perovskite solar cells for enhanced efficiency and stability. *Nanomaterials*, 15(7), p.483. <https://doi.org/10.3390/nano15070483>
- 8- Zheng, K., Ge, J., Liu, C., Lou, Q., Chen, X., Meng, Y., Yin, X., Bu, S., Liu, C. and Ge, Z., 2021. Improved phase stability of CsPbI₂Br perovskite by released microstrain toward highly efficient and stable solar cells. *InfoMat*, 3(12), pp.1431-1444. <https://doi.org/10.1002/inf2.12246>
- 9- Chen, Y., Shi, T., Liu, P., Xie, W., Chen, K., Xu, X., Shui, L., Shang, C., Chen, Z., Yip, H.L. and Zhou, G., 2019. The distinctive phase stability and defect physics in CsPbI₂Br perovskite. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(35), pp.20201-20207. <https://doi.org/10.1039/c9ta04839a>
- 10- Atourki, L., Bernabé, M., Makha, M., Bouabid, K., Regragui, M., Ihlal, A., Abd-Lefdil, M. and Mollar, M., 2021. Effect of doping on the phase stability and photophysical properties of CsPbI₂Br perovskite thin films. *RSC advances*, 11(3), pp.1440-1449. <https://doi.org/10.1039/d0ra08912e>
- 11- Min, G., Westbrook, R.J., Jiang, M., Taddei, M., Li, A., Webb, T., Sathasivam, S., Azaden, A., Palgrave, R.G., Ginger, D.S. and Macdonald, T.J., 2025. The effect of antisolvent treatment on the growth of 2D/3D tin perovskite films for solar cells. *ACS Energy Letters*, 10(1), pp.254-262. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.4c02745>
- 12- Liu, Z., Chen, M., Wan, L., Liu, Y., Wang, Y., Gan, Y., Guo, Z., Eder, D. and Wang, S., 2019. Anti-solvent spin-coating for improving morphology of lead-free (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite films. *SN Applied Sciences*, 1(7), p.706. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0727-6>
- 13- Nur-E-Alam, M., Islam, M.A., Kar, Y.B., Kiong, T.S., Misran, H., Khandaker, M.U., Fouad, Y., Soudagar, M.E.M. and Cuce, E., 2024. Anti-solvent materials enhanced structural and optical properties on ambiently fabricated perovskite thin films. *Scientific Reports*, 14(1), p.19995. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-70344-3>

- 14- Zhu, M., Qin, L., Xia, Y., Liang, J., Wang, Y., Hong, D., Tian, Y., Tie, Z. and Jin, Z., 2024. Antimony doped CsPbI₂Br for high-stability all-inorganic perovskite solar cells. *Nano Research*, 17(3), pp.1508-1515. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5981-7>
- 15- Atourki, L., Bernabé, M., Makha, M., Bouabid, K., Regragui, M., Ihlal, A., Abd-Lefdil, M. and Mollar, M., 2021. Effect of doping on the phase stability and photophysical properties of CsPbI₂Br perovskite thin films. *RSC advances*, 11(3), pp.1440-1449. <https://doi.org/10.1039/d0ra08912e>
- 16- Mali, S.S., Patil, J.V., Shinde, P.S., de Miguel, G. and Hong, C.K., 2021. Fully air-processed dynamic hot-air-assisted M: CsPbI₂Br (M: Eu²⁺, In³⁺) for stable inorganic perovskite solar cells. *Matter*, 4(2), pp.635-653. DOI: [10.1016/j.matt.2020.11.008](https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.11.008)
- 17- Ivan S. Zhidkov, Marina I. Ustinova, Maxim F. Gerasimov, Andrey I. Kukhareenko, Maxim N. Sarychev, Sergey V. Nikiforov, Seif O. Cholakh, Lyubov A. Frolova, Ernst Z. Kurmaev, Pavel A. Troshin, Self-doping and radiation stability in partial Ge substituted lead halide perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1050, 2026, 185762, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.185762>