

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

رساله دکتری فیزیک حالت جامد

رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک پروسکائیتی هالیدی برپایه سرب قابل کاربرد

در سلول‌های خورشیدی

نگارنده: مریم عالی‌دائی

استاد راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی‌فرد

استاد مشاور:

دکتر محمدابراهیم قاضی

تیر ۱۳۹۷



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

ویرایش:

فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)  
(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود خانم مریم عالی دانی دانشجوی دکتری رشته فیزیک حالت جامد به شماره دانشجویی ۹۲۴۶۳۵۵ ورودی بهمن ماه سال ۱۳۹۷ در تاریخ ۹۷/۰۴/۲۵ از رساله نظری / عملی خود با عنوان: رشد و مشخصه یابی لایه های نازک پروسکایتی هالیدی بر پایه سرب قابل کاربرد در سلول های خورشیدی پایه سرب به درجه: ۱۹/۸۵ به درجه: نائل گردید.

<input checked="" type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹-۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹-۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱-	دکتر مرتضی آیزدی فرد	استاد راهنما	دانشیار	
۲-	دکتر محمد ابراهیم قاضی	مشاور	دانشیار	
۳-	دکتر حسین عشقی	استاد مدعو داخلی	استاد	
۴-	دکتر محمدباقر رحمانی	استاد مدعو داخلی	استادیار	
۵-	دکتر محمدمهدی باقری محقق	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
۶-	دکتر احسان ابراهیمی	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده	استادیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی خانم... مریم عالی دانی... بعمل آید.

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

۹۷/۴/۲۵



تقدیم به

پدر، مادر و برادر عزیزم

که در سختی‌ها و دشواری‌های زندگی همواره یآوری دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم و

مطمئن برایم بوده‌اند.

## تشکر و قدردانی

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه‌های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش رساله خود را به پایان رسانده‌ام، بر خود لازم می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی‌رسید.

ابتدا، از استاد گرانقدرم آقای دکتر مرتضی ایزدی‌فرد که زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال سپاس را دارم.

از استاد عالی قدرم آقای دکتر محمدابراهیم قاضی که زحمت مشاوره این رساله را بر عهده داشتند، صمیمانه تشکر می‌کنم.

از استاد گرامی آقای دکتر وحید احمدی که با مشاوره های خود، در دوره فرصت مطالعاتی بنده را یاری رساندند کمال تشکر را دارم.

از دوست عزیزم خانم دکتر عرب‌پور که سخاوتمندانه بنده را در انجام این پایان نامه یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنم.

از مسئولین آزمایشگاه‌های نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود و آزمایشگاه نانوآپتوالکترونیک دانشگاه تربیت مدرس، جناب آقایان عسگری، شهیدی و شکرالله‌زاده و سایر دوستانی که در این پژوهش اینجانب را یاری نمودند تشکر می‌کنم.

سپاس آخر را به مهربانترین همراهان زندگیم، به مادر و پدر عزیزم تقدیم می‌کنم که حضورشان در فضای زندگیم مصداق بی‌ریای سخاوت بوده است.

## تعهد نامه

اینجانب مریم عالی دائی دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده‌ی پایان‌نامه رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک هالیدی برپایه سرب قابل کاربرد در سلول‌های خورشیدی. تحت راهنمایی آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می‌شوم :

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

تاریخ:

امضای دانشجو :

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

در این رساله برای لایه نشانی لایه‌های نازک پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) از روش‌های مختلف تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای استفاده شد. سپس خواص ساختاری و اپتیکی این لایه‌ها بررسی شدند. نتایج حاصل از این بررسی‌ها نشان دادند لایه‌های تهیه شده به روش دومرحله‌ای (چرخشی-غوطه‌وری و چرخشی-نسبت به روش تک مرحله‌ای دارای پوشش سطح بهتر و یکنواخت-تری هستند. مقایسه لایه‌های سنتز شده  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  به روش چرخشی-غوطه‌وری با تغییر زمان غوطه‌وری در محلول MAI ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) نشان داد مدت زمان غوطه‌وری مناسب برای تشکیل این ساختار پروسکایتی ۱۰ دقیقه می‌باشد. به منظور افزایش پایداری لایه‌های پروسکایتی،  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  با برم (Br) آلائیده شدند. نتایج بررسی خواص فیزیکی لایه‌ها نشان داد با ورود برم به ترکیب پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ، ساختار بلوری از فاز چهارگوش به فاز مکعبی تغییر کرده و گاف‌نواری نیز از  $1.57 \text{ eV}$  برای نمونه بدون برم به  $2.3 \text{ eV}$  برای نمونه بدون ید افزایش می‌یابد. در این کار با تغییر زمان غوطه‌وری لایه  $\text{PbI}_2$  در محلول MABr ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ) و یا لایه  $\text{PbBr}_2:\text{PbI}_2$  در محلول MAI امکان کنترل میزان ورود برم در لایه پروسکایت برای دستیابی به لایه‌های مناسب جهت کاربرد به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی بررسی شد. همچنین در این کار به منظور صرفه‌جویی در استفاده از پیش‌ماده‌ها ی مورد نیاز، لایه‌های پروسکایتی اشاره شده با روش چرخشی-چرخشی نیز تهیه شدند. تأثیر پارامترهای مختلف چرخش نظیر سرعت و زمان چرخش، غلظت محلول MAI ( $20, 10, 7, 40 \text{ mg/ml}$ )، مدت زمان بارگذاری محلول MAI، مدت زمان پخت لایه پروسکایت و همچنین تأثیر میزان آلايش برم بر روی لایه پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  بررسی شد. نتایج این بررسی نشان داد غلظت مناسب محلول MAI و زمان بارگذاری بهینه به ترتیب  $7 \text{ mg/ml}$  و  $40$  ثانیه می‌باشد. در ادامه این کار با استفاده از لایه‌های جاذب تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی-چرخشی، تعدادی سلول خورشیدی ساخته شده و پارامترهای فوتوولتایی آن‌ها اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری‌های

الکتریکی نشان دادند سلول‌های خورشیدی شامل لایه پروسکایتی تهیه شده از محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml دارای طول عمر الکترون بیشتر و بازده تبدیل انرژی بالاتری می‌باشند. سپس به منظور بهبود جذب در این سلول‌ها، ماده انتقال‌دهنده حفره پلیمری (P3HT) با PCBM ترکیب شد تا یک پیوندگاه ناهمگون حجمی تشکیل شود. با این تکنیک باقیمانده فوتون‌های جذب نشده در لایه جاذب پروسکایتی توسط این لایه که بر روی لایه جاذب پروسکایتی قرار می‌گیرد جذب شده و بنابراین منجر به بهبود پارامترهای فوتوولتایی سلول می‌شود. تحلیل پارامترهای به دست آمده از آنالیز امپدانس نشان داد با ورود PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره، مقاومت بازترکیب افزایش و مقاومت انتقال بار کاهش می‌یابد.

تغییر زمان بارگذاری محلول MAI نشان داد سلول خورشیدی شامل لایه جاذب با زمان انباشت ۴۰ ثانیه دارای بیشترین طول عمر الکترون و بازده می‌باشد. در ادامه، به منظور بررسی پایداری سلول‌های خورشیدی شامل لایه‌های جاذب آلیئده با برم  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ ، تغییرات پارامترهای فوتوولتایی در مدت ۱۶۲ روز از ساخت سلول‌ها به‌طور مرتب اندازه‌گیری شدند. نتایج این بررسی نشان داد علی‌رغم اینکه سلول شامل ترکیب پروسکایتی بدون آلیش برم دارای بیشترین بازده اندازه‌گیری شده در روز ساخت (۱۱/۶۵٪) است لیکن این سلول به‌مرور زمان دچار افت شدید بازده (۰/۸۶٪) می‌شود. مقایسه نتایج به دست آمده نشان داد کمترین میزان افت بازده (۰/۱٪) مربوط به سلول دارای لایه جاذب آلیئده با نسبت مولی برم به ید ۱:۱ با بازده تبدیل انرژی ۰/۹٪ است.

کلمات کلیدی: لایه‌های جاذب پروسکایتی، لایه‌های جاذب  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ . لایه‌نشانی دومرحله‌ای چرخشی، پایداری سلول خورشیدی پروسکایتی، بازده تبدیل انرژی، آنالیز امپدانس.



## لیست مقالات مستخرج از رساله

۱. "افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی با استفاده از لایه‌های جاذب پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  آلاینده با برم"، مریم عالی دائی، مرتضی ایزدی‌فرد، محمد ابراهیم قاضی، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، پذیرش ۹۷/۰۱/۲۶، چاپ پاییز ۹۷.
۲. "رشد و مشخصه‌یابی لایه نازک  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  به منظور کاربرد در سلول خورشیدی" مریم عالی-دائی، مرتضی ایزدی‌فرد، محمد ابراهیم قاضی؛ بیست و دومین گردهمایی سالانه فیزیک ماده چگال، دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان، ۹۵/۰۳/۰۶.
۳. "بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک پروسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  سنتز شده به روش دو مرحله‌ای در زمان‌های غوطه‌وری متفاوت" مریم عالی‌دائی، مرتضی ایزدی‌فرد، محمد ابراهیم قاضی؛ کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۵؛ دانشگاه شیراز؛ ۹۵/۰۶/۰۳.
4. "Efficiency enhancement of perovskite solar cells using structural and morphological improvement of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  absorber layers" Alidaie, Maryam; Izadifard, Morteza; Mohammad Ebrahim, Ghazi; Vahid Ahmadi, Material research express, 8 January 2018.
5. "Interfacial defect passivation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells based on polymer hole transport layer: Electrochemical impedance study" Alidaie, Maryam; Izadifard, Morteza; Mohammad Ebrahim, Ghazi; Farzaneh Arabpour Roghabadi, Vahid Ahmadi, Electrochimica Acta, submitted paper.
6. "Performance recovery of degraded third generation solar cells" Inventors: Farzaneh Arabpour Roghabadi, Nasibeh Mansoor Rezaei Foomani, Maryam Alidaie, Vahid Ahmadi, Seyed Mojtaba Sadrameli, Morteza Izadifard; Mohammad Ebrahim Ghazi, Us Patent, IP 3214, Accepted in Iran, in US filling presses, 2017.
7. "Efficiency enhancement of perovskite solar cells via the morphology and crystallinity improvements of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  absorber layer" Maryam Alidaie; Morteza

Izadifard; Mohammad Ebrahim, Ghazi; Vahid Ahmadi, International biennial conference ultrafine grained and nanostructured materials (UFGNSM), 2017/11/12, Kish Island Iran.

8. “Lifetime improvement of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by encapsulation” Nasibeh Mansoor Rezaei Foomani, Farzaneh Arabpour Roghabadi, Maryam Alidaei, Seyed Mojtaba Sadrameli, Vahid Ahmad, Farhood Najafi, Morteza Izadifard, Mohammad Ebrahim Ghazi, International biennial conference ultrafine grained and nanostructured materials (UFGNSM), 2017/11/12, Kish Island Iran.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول: معرفی ترکیب‌های پروسکایت هیبریدی آلی - معدنی

- ۱-۱ مقدمه ..... ۲
- ۲-۱ ویژگی‌های انتقال بار در ترکیب‌های پروسکایتی هالیدی ..... ۶
- ۳-۱ جذب نور در لایه‌های پروسکایتی ..... ۷
- ۴-۱ طول نفوذ بزرگ حامل‌های بار در ترکیب‌های پروسکایتی ..... ۸
- ۵-۱ ویژگی نوع P غالب در ترکیب  $MAPbI_3$  ..... ۹
- ۶-۱ ویژگی نوع n در ترکیب  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  ..... ۱۰
- ۷-۱ انرژی بستگی اکسیتون در ترکیب‌های پروسکایت ..... ۱۰
- ۸-۱ ویژگی‌های فرو الکترونیک در ترکیب‌های پروسکایت ..... ۱۲
- ۹-۱ ناپایداری ترکیب‌های پروسکایت هالیدی هیبریدی آلی معدنی ..... ۱۵
- ۱۰-۱ سابقه‌ی استفاده از ساختارهای پروسکایتی در سلول‌های خورشیدی ..... ۲۲
- ۱۱-۱ روش‌های لایه‌نشانی لایه جاذب پروسکایت ..... ۳۹
- ۱-۱۱-۱ روش‌های لایه‌نشانی از محلول ..... ۳۹
- ۲-۱۱-۱ روش‌های لایه‌نشانی از فاز بخار ..... ۴۱
- ۱۲-۱ ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ..... ۴۴
- ۱-۱۲-۱ ساختار مسطح ..... ۴۵

۲-۱۲-۱ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر اساس اکسید فلزی مزومتخلخل ..... ۴۵

۳-۱۲-۱ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مزوآبرساختار ..... ۴۵

## فصل دوم: ساز و کار فیزیکی و عملکرد سلول‌های خورشید

۱-۲ مقدمه ..... ۴۸

۲-۲ طیف خورشید ..... ۴۸

۳-۲ اصول عملکرد و اجزاء سلول‌های خورشیدی ..... ۵۲

۴-۲ معادلات سلول خورشیدی ..... ۵۶

۱-۴-۲ چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ ) ..... ۵۹

۲-۴-۲ ولتاژ مدارباز ( $V_{oc}$ ) ..... ۶۰

۳-۴-۲ عامل پرشدگی (FF) ..... ۶۰

۴-۴-۲ بازده تبدیل انرژی سلول خورشیدی ..... ۶۱

۵-۲ مدل دیودی سلول خورشیدی ..... ۶۲

۱-۵-۲ مقاومت سری و موازی ..... ۶۳

## فصل سوم: روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک پروسکایتی

۱-۳ مقدمه ..... ۶۶

۲-۳ سنتز پیش‌ماده متیل آمونیوم یدید (MAI) ..... ۶۶

۳-۳ سنتز لایه پروسکایت با هالیدهای I، Br و Cl به روش تک‌مرحله‌ای ..... ۶۸

۴-۳ سنتز لایه‌های پروسکایت به روش دومرحله‌ای چرخشی- غوطه‌وری ..... ۶۸

۱-۴-۳ سنتز لایه  $MAPbI_3$  با تغییر زمان غوطه‌وری در پیش‌ماده MAI ..... ۶۹

- ۲-۴-۳ سنتز لایه‌های  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  توسط ماده اولیه  $\text{PbBr}_2$  با تغییر زمان غوطه‌وری در محلول MAI ..... ۶۹
- ۳-۴-۳ سنتز لایه‌های  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  با تغییر زمان غوطه‌وری در محلول MAI: MABr ..... ۷۰
- ۵-۳ سنتز لایه پروسکایت به روش دومرحله‌ای پوشش‌دهی چرخشی ..... ۷۱
- ۱-۵-۳ سنتز لایه  $\text{MAPbI}_3$  با تغییر غلظت پیش‌ماده MAI ..... ۷۱
- ۲-۵-۳ سنتز لایه  $\text{MAPbI}_3$  با تغییر زمان بارگذاری محلول MAI بر روی زیرلایه  $\text{PbI}_2$  ..... ۷۲
- ۳-۵-۳ سنتز لایه  $\text{MAPbI}_3$  با تغییر زمان پخت ..... ۷۲
- ۴-۵-۳ سنتز لایه  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  با تغییر آرایش برم ..... ۷۲
- ۵-۵-۳ سنتز لایه  $\text{MAPbCl}_3$  به روش دومرحله‌ای چرخشی ..... ۷۳
- ۶-۳ تجهیزات و روش‌های اندازه‌گیری ..... ۷۴
- ۱-۶-۳ آنالیز پراش پرتو ایکس ..... ۷۴
- ۲-۶-۳ طیف‌سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis) ..... ۷۶
- ۳-۶-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ..... ۷۸
- ۴-۶-۳ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ..... ۸۰
- ۵-۶-۳ مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ (J-V) ..... ۸۱
- ۶-۶-۳ آنالیز افت ولتاژ مدارباز (OCVD) ..... ۸۲
- ۷-۶-۳ آنالیز امپدانس ..... ۸۲
- ۱-۷-۶-۳ مدل امپدانس یک سیستم واقعی ..... ۸۴

## فصل چهارم: مشخصه‌یابی، نتایج و بحث لایه‌های نازک پروسکایتی

- ۱-۴ مقدمه ..... ۸۸
- ۲-۴ نتایج آنالیز لایه‌های پروسکایتی  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) سنتز شده به روش لایه‌نشانی تک -  
مرحله‌ای ..... ۸۸
- ۳-۴ بررسی لایه‌های تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی - غوطه‌وری ..... ۹۲
- ۱-۳-۴ بررسی اثر زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده آلی (MAI) ..... ۹۳
- ۲-۳-۴ بررسی اثر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده  $\text{MABr:MAI}$  ..... ۹۸
- ۳-۳-۴ بررسی اثر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده MAI ..... ۱۰۸
- ۴-۴ نتایج سنتز به روش دومرحله‌ای چرخشی - چرخشی ..... ۱۱۳
- ۱-۴-۴ بررسی اثر غلظت پیش‌ماده آلی MAI ..... ۱۱۳
- ۲-۴-۴ بررسی تأثیر مدت‌زمان بارگذاری محلول MAI در ترکیب  $\text{PbI}_2$  ..... ۱۲۰
- ۳-۴-۴ بررسی تأثیر مدت‌زمان پخت روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$   
..... ۱۲۷
- ۱-۳-۴-۴ بررسی مدت‌زمان پخت لایه  $\text{MAPbI}_3$  (محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml) ..... ۱۲۸
- ۲-۳-۴-۴ بررسی مدت‌زمان پخت لایه  $\text{MAPbI}_3$  (محلول MAI با غلظت ۴۰ mg/ml) ..... ۱۳۳
- ۴-۴-۴ بررسی تأثیر میزان آرایش برم در ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  ..... ۱۳۸
- ۵-۴-۴ مقایسه لایه‌های  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{I, Br, Cl}$ ) تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی ..... ۱۴۸

## فصل پنجم: ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هالیدی بر پایه سرب

- ۱-۵ مقدمه ..... ۱۶۰

- ۲-۵ ساخت سلول خورشیدی ..... ۱۶۰
- ۱-۲-۵ برش و لایه برداری شیشه FTO ..... ۱۶۰
- ۲-۲-۵ شستشوی شیشه FTO ..... ۱۶۱
- ۳-۲-۵ لایه‌نشانی لایه سدکننده حفره  $TiO_2$  ..... ۱۶۱
- ۴-۲-۵ لایه‌نشانی لایه مزومتخلخل  $TiO_2$  ..... ۱۶۲
- ۵-۲-۵ لایه‌نشانی لایه پروسکایت ..... ۱۶۴
- ۶-۲-۵ لایه‌نشانی لایه انتقال‌دهنده حفره ..... ۱۶۴
- ۶-۲-۵ لایه‌نشانی الکتروود طلا ..... ۱۶۴
- ۳-۵ آنالیز سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه لایه‌های جاذب پروسکایتی معرفی شده در بخش ۴ ..... ۱۶۵
- ۱-۳-۵ بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مجموعه لایه‌های جاذب SA (اثر غلظت پیش‌ماده آلی MAI) ..... ۱۶۶
- ۲-۳-۵ بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با لایه‌های جاذب مجموعه SE (تأثیر آرایش برم) ..... ۱۷۰
- ۳-۳-۵ بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب SA1 با کاربرد لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT:PCBM ..... ۱۷۴
- ۴-۳-۵ بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مجموعه لایه‌های جاذب SB (اثر مدت زمان بارگذاری پیش‌ماده آلی MAI) ..... ۱۸۶

## فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

- ۱-۶ نتایج آنالیز لایه‌های پروسکایتی  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) سنتز شده به روش لایه‌نشانی تک مرحله‌ای ..... ۱۹۲
- ۲-۶ تأثیر زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده آلی (MAI) ..... ۱۹۲
- ۳-۶ تأثیر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده  $\text{MABr:MAI}$  ..... ۱۹۲
- ۴-۶ تأثیر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده MAI ..... ۱۹۳
- ۵-۶ تأثیر غلظت پیش‌ماده آلی MAI ..... ۱۹۳
- ۶-۶ تأثیر مدت‌زمان بارگذاری محلول MAI در ترکیب  $\text{PbI}_2$  ..... ۱۹۴
- ۷-۶ تأثیر مدت‌زمان پخت لایه  $\text{MAPbI}_3$  (محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml) ..... ۱۹۴
- ۸-۶ تأثیر مدت‌زمان پخت لایه  $\text{MAPbI}_3$  (محلول MAI با غلظت ۴۰ mg/ml) ..... ۱۹۴
- ۹-۶ تأثیر میزان آرایش برم در ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  ..... ۱۹۵
- ۱۰-۶ تأثیر کاربرد PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT ..... ۱۹۵
- ۱۱-۶ پیشنهادات برای مطالعات آتی ..... ۱۹۶
- منابع ..... ۱۹۷



## فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل (۱-۱) طرح‌واره‌ای از ساختار پروسکایت  $ABX_3$  و نمایی از هشت‌وجهی  $PbX_6$ ..... ۳
- شکل (۲-۱) نمودار روند افزایش بازده سلول‌های خورشیدی در طی سال‌های ۲۰۱۷-۱۹۷۵. روند سریع رشد بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در این نمودار مشاهده می‌شود..... ۴
- شکل (۳-۱) طیف جذب خطی لایه‌های نازک  $MAPbI_3$  و  $MAPbBr_3$ ..... ۸
- شکل (۴-۱) (الف) طرح‌واره‌ای از یک سلول خورشیدی ناهمگون  $Au/MAPbI_3/TiO_2$ ، (ب) نمودار تراز انرژی سلول خورشیدی مورد بحث که جدایی بار الکتریکی را نشان می‌دهد..... ۹
- شکل (۵-۱) افزایش قسمت حقیقی گذردهی با فوتون تحریک‌شده از تاریکی تا  $1\text{ sun}$  برای پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  و رگرسیون خطی ثابت دی‌الکتریک برحسب شدت تابش در فرکانس  $50\text{ MHz}$ ..... ۱۳
- شکل (۶-۱) (الف) ثابت دی‌الکتریک و (ب) تغییر ممان دوقطبی ( $\Delta\mu$ ) بر حسب تابعی از فرکانس مدولاسیون برای لایه‌های نازک  $MAPbI_3$ ،  $FAPbI_3$  و  $MASnPbI_3$ ..... ۱۴
- شکل (۷-۱) جریان‌های فوتونی برای قطعات (۱) بدون لایه  $PCBM$  و دارای لایه  $PCBM$  که (۲) به مدت ۱۵ دقیقه و (۳) ۴۵ دقیقه باز پخت حرارتی شده‌اند. مثلث‌های توخالی و توپر به ترتیب جهت روبش از بایاس منفی به مثبت و بالعکس را نشان می‌دهد..... ۱۴
- شکل (۸-۱) خراب شدن پروسکایت در رطوبت و هوا. (الف) طیف پراش پرتو ایکس و (ب) طیف جذب لایه  $MAPbI_3$  لایه‌نشانی شده بر روی لایه  $TiO_2$  قبل و بعد از تجزیه شدن..... ۱۷

شکل (۹-۱) (الف) طیف جذب و (ب) الگوهای XRD لایه‌های جاذب معدنی (۱)  $Sb_2S_3$ ، (۲)  $MAPbI_3$  تازه، (۳)  $MAPbI_3$  (پس از ۱۲ ساعت قرارگیری در معرض نور)، (۴)  $Sb_2S_3/ MAPbI_3$  تازه، (۵)  $Sb_2S_3/ MAPbI_3$  (پس از ۱۲ ساعت قرارگیری در معرض نور) و (۶)  $PbI_2$  پرینت شده بر روی الکترودهای نانوبلوری  $TiO_2$  بلافاصله بعد از لایه‌نشانی و پس از ۱۲ ساعت نگهداری در معرض تابش نور AM1.5 ..... ۱۸

شکل (۱۰-۱) موقعیت قله‌های پراش پرتو ایکس محاسبه‌شده برای فازهای چهارگوشه و مکعبی ترکیب  $MAPbI_3$  ..... ۲۰

شکل (۱۱-۱) ترسیم شبکه Pnma از DFT در فشار (الف) صفر و (ب) ۱۰ GPa کاتیون‌های متیل آمونیوم (N آبی، C مشکی، D نارنجی) در بین هشت‌وجهی‌های  $PbBr_6$  مشاهده می‌شوند. در این شکل افزایش کج‌شدگی و انحنای هشت‌وجهی‌ها تحت فشار، به وضوح دیده می‌شود..... ۲۱

شکل (۱۲-۱) وابستگی دمایی رسانایی حرارتی نمونه‌های (الف) تک‌بلور، (ب) بس‌بلور  $MAPbI_3$  و (ج) خطوط سمت چپ از مدل نظری به‌دست‌آمده‌اند. نمودار درونی، جزئیات در گذار ساختاری از راست لوزی به چهارگوشه در دمای ۱۶۰ K را نشان می‌دهد..... ۲۱

شکل (۱۳-۱) اندازه‌گیری‌های امپدانس برحسب ضخامت  $TiO_2$ ، (۱) ۰/۶ mm، (۲) ۱/۱۵ mm و (۳) ۱/۴ mm (الف) جریان تاریکی در طول اندازه‌گیری‌های امپدانس (ب) مقاومت بازترکیب استخراج‌شده از اندازه‌گیری‌های امپدانس در تاریکی (ج) مقاومت بازترکیب (خطوط پیوسته) و ظرفیت متناظر (خط تیره‌ها) حاصل از اندازه‌گیری‌های تحت روشنایی (د) طول عمر الکترون تحت روشنایی..... ۲۳

شکل (۱۴-۱) مشخصه‌های فوتوولتائیک سلول خورشیدی حساس‌شده با پروسکایت  $MAPbI_3$ ، (الف) چگالی جریان فوتونی برحسب تابعی از ولتاژ بایاس مستقیم، (ب) IPCE برحسب تابعی از طول‌موج فرودی و (ج) چگالی جریان فوتونی اتصال کوتاه به‌عنوان تابعی از شدت نور..... ۲۴

شکل (۱-۱۵) نمودار چگالی جریان- ولتاژ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با مواد مختلف پلیمری انتقال‌دهنده حفره P3HT, PCDTBT, PTAA, PCPDTBT..... ۲۴

شکل (۱-۱۶) (الف) الگوهای XRD متعلق به (۰، ۰/۰۶، ۰/۱۳، ۰/۲۰، ۰/۲۹، ۰/۳۸، ۰/۴۷، ۰/۵۸، ۰/۷۱، ۰/۸۴، ۱/۰)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  بزرگنمایی شده در ناحیه قله‌های چهارگوشه (۰۰۴) و (۲۲۰) و مکعبی (۲۰۰). (ب) ساختارهای بلوری و بردارهای شبکه در صفحه (۱۰۰) فاز چهارگوشه (I4mcm) (بالا) و فاز مکعبی (Pm3m) (پایین) نمایش داده شده‌اند. پارامترهای شبکه شبه مکعبی (شبکه چهارگوشه) یا مکعبی برحسب تابعی از ترکیب x برم  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ..... ۲۶

شکل (۱-۱۷) الگوی XRD لایه‌های پروسکایت تهیه‌شده از فاز محلول و بخار..... ۲۷

شکل (۱-۱۸) تصاویر SEM از سطح و از مقطع عرضی لایه‌های پروسکایت تهیه‌شده به دو روش لایه-نشانی از فاز (الف-ج-و) محلول و (ب-د-ه) بخار..... ۲۸

شکل (۱-۱۹) روش مهندسی حلال برای تهیه لایه پروسکایت ضخیم و یکنواخت..... ۲۹

شکل (۱-۲۰) (الف) تغییر پارامترهای فوتوولتاییک با گذشت زمان تحت روشنایی ثابت  $\text{mW cm}^{-2}$  ۱۰۰ و دمای  $100^\circ\text{C}$ . منحنی I-V به‌طور خودکار هر دو ساعت یکبار اندازه‌گیری شده و منبع نوری، آرایه‌ای از LED های سفید بوده است. (ب) الگوهای پراش پرتو ایکس لایه  $\text{PbI}_2$  بر روی بسترهای شیشه و  $\text{TiO}_2$  متخلخل، قبل و بعد از تبدیل شدن به ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$ ..... ۳۰

شکل (۱-۲۱) مقایسه روش‌های لایه‌نشانی  $\text{MAPbI}_3$ : (الف-د) دومرحله‌ای ترتیبی، (ب-ه) لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای با استفاده از حلال DMF و (ج-و) لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای با استفاده از حلال GBL بر روی زیرلایه FTO..... ۳۱

شکل (۱-۲۲) (الف) طیف جذب و فوتولومینسانس حالت پایا (PL) لایه‌های پروسکایت بهینه‌شده تهیه‌شده از  $\text{PbI}_2$  دما داده شده،  $\text{PbI}_2(\text{DMF})$  و  $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$ . (ب) اندازه‌گیری‌های PL وابسته به

زماندر قله گسیلی با طول موج (۷۶۵ nm) از لایه‌های پروسکایت مختلف. از یک لیزر دیودی پالسی

پیکواتنیبه با توان ۵ mW با طول موج برانگیختگی ۶۳۸/۸ nm استفاده شد..... ۳۲

شکل (۱-۲۳) طرح‌واره‌ای از انتقال بار در سلول خورشیدی بر اساس  $TiO_2$  مزومتخلخل (سمت چپ)

و سلول خورشیدی بر اساس  $Al_2O_3$  غیر تزریقی..... ۳۳

شکل (۱-۲۴) (الف) مشخصه‌های جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی با بهترین کارایی تهیه شده با

استفاده از لایه‌های به هم فشرده ( $TiO_x$ ) آمورف، ( $ht-TiO_2$ ) دما بالا و ( $lt-TiO_2$ ) دما پایین. (ب)

منحنی جریان-ولتاژ در حالت تاریکی و روشنی برای سلول خورشیدی دارای بالاترین بازده، از

طریق کاربرد لایه انتقال‌دهنده الکترون  $lt-TiO_2$  و افزایش ضخامت لایه پروسکایت..... ۳۴

شکل (۱-۲۵) تأثیر طراحی سلول بر پسماند جریان-ولتاژ. منحنی‌های جریان-ولتاژ اندازه‌گیری شده

از بایاس مستقیم به اتصال کوتاه و اتصال کوتاه به بایاس مستقیم تحت نور خورشید شبیه‌سازی شده

AM 1.5 برای سلول خورشیدی دارای آلومینای مزومتخلخل با ضخامت ۴۰۰ nm و سرعت اسکن

..... ۰/۰۱ V/s ۳۵

شکل (۱-۲۶) (الف) طیف پراش پرتو ایکس لایه‌های  $Cs_3Sb_2I_9$  رشدیافته در راستای ترجیحی محور

c. پس از ۶۰ روز نگهداری لایه‌ها در هوای محیط، در طیف پراش پرتو ایکس، قله کوچکی متعلق به

$CsI$  مشاهده می‌شود. (ب) الگوهای پراش پرتو ایکس یک لایه  $MAPbI_3$  نگهداری شده در هوای

محیط با محصول ثانویه  $PbI_2$  را نشان می‌دهد..... ۳۶

شکل (۱-۲۷) (الف) طیف جذب محلول  $I_2$  در ایزوپروپانول (۱) بلافاصله (۲) یک روز و (۳) ۷ روز پس

از حل شدن. (ب) منحنی‌های فوتولومینسانس وابسته به زمان در لایه‌های پروسکایت هدف و کنترل

شده. این اندازه‌گیری در طول موج نشری ۸۲۵ nm انجام شده است..... ۳۸

شکل (۱-۲۸) طرح‌واره‌ای از روش‌های لایه‌نشانی از فاز محلول. روش لایه‌نشانی (الف) تک‌مرحله‌ای

(ب) دومرحله‌ای چرخشی (ج) دومرحله‌ای چرخشی-غوطه‌وری..... ۴۲

- شکل (۱-۲۹) طرح‌واره‌ای از روش‌های لایه‌نشانی از فاز بخار. (الف) لایه‌نشانی دومنبعی در خلأ (ب) لایه‌نشانی بخار ترتیبی (ج) لایه‌نشانی..... ۴۲
- شکل (۱-۳۰) طرح‌واره‌ای از طراحی سلول‌های خورشیدی. (الف) ساختار مزوسکوپیک p-i-n (ب) ساختار مسطح p-i-n (ج) ساختار مسطح n-i-p (د) ساختار مزوسکوپیک n-i-p. نماد n، i و p مربوط به نیم‌رساناهای به ترتیب نوع n، ذاتی و نوع p است..... ۴۴
- شکل (۱-۳۱) طرح‌واره‌ای از انتقال و جابه‌جایی بار در یک سلول خورشیدی پروسکایت سنتز شده با  $TiO_2$  (سمت چپ) و سلول خورشیدی بر اساس  $Al_2O_3$  (سمت راست). الکترون‌ها با دایره توپر و حفره‌ها با دایره‌های توخالی نمایش داده شده‌اند..... ۴۵
- شکل (۲-۱) طیف انرژی و طیف طول موج حاصل از طیف فرازمینی و زمینی خورشید..... ۴۹
- شکل (۲-۲) طرح‌واره‌ای از توده هوای جوی به ضخامت  $t_0$ . ضریب توده‌هوا  $t/t_0$  به زاویه از خط عمود بستگی دارد..... ۴۹
- شکل (۲-۳) حد بازده نهایی (بیشینه بازده) برحسب تابعی از گاف نواری نیم‌رسانا..... ۵۲
- شکل (۲-۴) (الف) نمودار تراز انرژی نیم‌رساناهای نوع n و p. (ب) هم‌ترازی انرژی برای پیوند p-n..... ۵۴
- شکل (۲-۵) طرح‌واره‌ای از (الف) نمودار تراز انرژی و (ب) ساختار سلول خورشیدی مزوسکوپیک.... ۵۶
- شکل (۲-۶) نمودار تراز انرژی اجزاء مختلف تشکیل‌دهنده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی..... ۵۷
- شکل (۲-۷) انواع باز ترکیب الکترون - حفره..... ۵۷
- شکل (۲-۸) منحنی چگالی جریان - ولتاژ و موقعیت نقطه کار،  $V_m$ ،  $J_m$ ،  $J_{sc}$ ،  $V_{oc}$ ..... ۶۱
- شکل (۲-۹) مدل مداری معادل ساده‌شده برای سلول فوتوولتاییک..... ۶۳
- شکل (۲-۱۰) نحوه محاسبه مقاومت سری ( $R_s$ ) و موازی ( $R_{sh}$ ) از نمودار چگالی جریان - ولتاژ و تأثیر دور شدن این مقاومت‌ها از حالت ایده‌آل..... ۶۴

شکل (۱-۳) مراحل سنتز پیش‌ماده MAI. (الف) افزودن HI به  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  در دمای  $0^\circ\text{C}$ ، (ب) شستن رسوب حاصله با دی‌اتیل‌اتر، (ج) خشک‌سازی در دمای  $50^\circ\text{C}$  توسط تبخیرکننده روتاری..... ۶۷

شکل (۲-۳) (الف) لایه  $\text{PbI}_2$  لایه‌نشانی شده بر روی شیشه و (ب) لایه پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$ ..... ۶۹

شکل (۳-۳) تصاویر لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  (۱) SE2، (۲) SE3، (۳) SE4، (۴) SE5، (۵) SE6 و (۶)  $\text{PbI}_2$  ..... ۷۳

شکل (۴-۳) طرح‌واره‌ای از فرآیندهای پراش در اندازه‌گیری XRD ..... ۷۴

شکل (۵-۳) طرح‌واره‌ای از جذب نور با شدت  $I_0$  توسط لایه‌ای به ضخامت  $l$  ..... ۷۷

شکل (۶-۳) یک نمودار تائوک نوعی برای یک نیم‌رسانای با گاف نواری مستقیم در این کار..... ۷۸

شکل (۷-۳) طرح‌واره‌ای از اجزاء یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ..... ۷۸

شکل (۸-۳) طرح‌واره‌ای از یک دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM ..... ۸۱

شکل (۹-۳) اندازه‌گیری‌های وابسته به زمان یک آنالیز امپدانس در یک فرکانس مشخص. یک اختلال ولتاژ سینوسی با دامنه  $V_0$  اعمال شده و سیگنال پاسخ جریان سینوسی با دامنه  $I_0$  و اختلاف فاز  $\emptyset$  مشاهده می‌شود..... ۸۳

شکل (۱۰-۳) نمایش امپدانس مدار به صورت برداری..... ۸۴

شکل (۱۱-۳) (الف) نمودار نایکوئیست، (ب) نمودار بود و (ج) مدار معادل امپدانس شبیه‌سازی شده ۸۶

شکل (۱-۴) طیف XRD لایه‌های پروسکایت (الف)  $\text{MAPbI}_3$ ، (ب)  $\text{MAPbBr}_3$  و (ج)  $\text{MAPCl}_3$ . علامت مربع (#) قله متعلق به  $\text{PbCl}_2$  است..... ۸۹

شکل (۲-۴) تصاویر SEM از سطح لایه‌های (الف)  $\text{MAPbI}_3$ ، (ب)  $\text{MAPbBr}_3$  و (ج)  $\text{MAPbCl}_3$  رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای با مقیاس (۱)  $1\ \mu\text{m}$  و (۲)  $5\ \mu\text{m}$  ..... ۹۱

شکل (۳-۴) (الف)، (ج)، (ه) تصاویر دوبعدی (ب)، (د)، (و) تصاویر سه‌بعدی لایه‌های به‌ترتیب  $MAPbI_3$ ،  $MAPbBr_3$  و  $MAPbCl_3$  ..... ۹۲

شکل (۴-۴) الگوهای پراش اشعه ایکس لایه‌های پروسکایتی  $(MAPbI_3)$ ،  $DA1$  و  $DA2$  و  $DA3$  که به ترتیب با زمان‌های غوطه‌وری ۱، ۱۰ و ۱۵ دقیقه تهیه شده‌اند. الگوی پراش لایه  $PbI_2$  نیز در این شکل آمده است..... ۹۴

شکل (۵-۴) تصاویر SEM از سطح نمونه‌های الف)  $DA1$  با مدت‌زمان غوطه‌وری ۱ min، ب)  $DA2$  با مدت‌زمان غوطه‌وری ۱۰ min و ج)  $DA3$  با مدت‌زمان غوطه‌وری ۱۵ min. بزرگنمایی تصاویر  $1 \mu m$  است. در ضمیمه شکل‌ها، مقادیر SEM از مقطع لایه‌ها با بزرگنمایی ۵۰۰ nm نشان داده شده است..... ۹۵

شکل (۶-۴) طیف‌های (الف) عبور، (ب) جذب و (ج) ضریب جذب لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_3$  با زمان‌های غوطه‌وری (DA1) ۱ min، (DA2) ۱۰ min و (DA3) ۱۵ min و تخمین گاف نواری این لایه‌ها..... ۹۷

شکل (۷-۴) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_3$  با زمان‌های غوطه‌وری (DA1) ۱ min، (DA2) ۱۰ و (DA3) ۱۵ min و تخمین گاف نواری این لایه‌ها..... ۹۷

شکل (۸-۴) طیف XRD نمونه‌های پروسکایت  $(MAPbI_{3-x}Br_x)$ ،  $DE1$  و  $DE2$  و  $DE3$  با زمان غوطه‌وری در محلول MAI: MABr به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ min..... ۹۹

شکل (۹-۴) نمودار ویلیامسون-هال لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Br_x$  لایه‌های  $DE1$ ،  $DE2$  و  $DE3$  ..... ۱۰۰

شکل (۱۰-۴) تصاویر SEM در مقیاس‌های (۱)  $1 \mu m$  و (۲)  $5 \mu m$  از سطح لایه‌های  $MAPbI_{3-x}Br_x$  با زمان‌های غوطه‌وری در MAI:MABr الف) ۲ min ( $DE1$ )، ب) ۵ min ( $DE2$ ) و ج) ۱۰ min ( $DE3$ ) لایه‌نشانی شده بر روی شیشه..... ۱۰۱

شکل (۴-۱۱) طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب لایه‌های پروسکایت DE1، DE2 و DE3 ..... ۱۰۳

شکل (۴-۱۲) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت DE1، DE2 و DE3 با زمان‌های غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه ..... ۱۰۳

شکل (۴-۱۳) طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های پروسکایت DF1 (MAPbI<sub>3</sub>)، DF2 و DF3 به ترتیب با زمان‌های غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه ..... ۱۰۴

شکل (۴-۱۴) نمودار ویلیامسون- هال نمونه‌های پروسکایت DF1 (MAPbI<sub>3</sub>)، DF2 و DF3 برای محاسبه اندازه بلورک نمونه‌ها ..... ۱۰۴

شکل (۴-۱۵) طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب لایه‌های پروسکایت DF1، DF2 و DF3 ..... ۱۰۷

شکل (۴-۱۶) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت DF1، DF2 و DF3 ..... ۱۰۷

شکل (۴-۱۷) طیف‌های (الف) عبور (ب) جذب (ج) انعکاس لایه‌های پروسکایت DB1، DB2 و DB3 با زمان غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ ..... ۱۰۹

شکل (۴-۱۸) نمودار تائوک و تخمین گاف نواری لایه‌های پروسکایت DB1، DB2 و DB3 با زمان غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ ..... ۱۱۰

شکل (۴-۱۹) طیف‌های (الف) عبور، (ب) جذب و (ج) انعکاس لایه‌های پروسکایت DD1، DD2 و DD3 و DD3 با زمان غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ ..... ۱۱۱

شکل (۴-۲۰) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت DD1، DD2 و DD3 با زمان‌های غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ min ..... ۱۱۲

شکل (۴-۲۱) طیف‌های XRD لایه‌های پروسکایت SA1، SA2، SA3 و SA4 با غلظت- های MAI به ترتیب ۷، ۱۰، ۲۰، ۴۰. mg/ml. علامت \* مربوط به ترکیب PbI<sub>2</sub> می‌باشد ..... ۱۱۴



شکل (۴-۲۲) تصاویر SEM از لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با غلظت‌های مختلف MAI (الف) SA1: ۷mg/ml, SA2: ۱۰ mg/ml, SA3: ۲۰ mg/ml, SA4: ۴۰ mg/ml ..... ۱۱۵

شکل (۴-۲۳) تصاویر SEM از مقطع عرضی لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با غلظت‌های مختلف MAI (الف) SA1: ۷ mg/ml, SA2: ۱۰ mg/ml, SA3: ۲۰ mg/ml, SA4: ۴۰ mg/ml ..... ۱۱۸

شکل (۴-۲۴) تصاویر AFM (الف) و (ب) سه‌بعدی، (ج) و (د) دو بعدی و (ه)، (و) پروفایل زبری از سطح لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با غلظت کم (SA1) و زیاد (SA4) محلول MAI ..... ۱۱۷

شکل (۴-۲۵) ضریب جذب و عبور لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از غلظت‌های مختلف MAI ..... ۱۱۹

شکل (۴-۲۶) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از غلظت‌های مختلف MAI برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های SA1, SA2, SA3, SA4 ..... ۱۱۹

شکل (۴-۲۷) طیف XRD لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SB1, SB2, SB3, SB4 و SB5 با زمان بارگذاری محلول MAI به ترتیب ۰ S, ۲۰ S, ۳۰ S, ۴۰ S, ۶۰ S بر روی لایه  $\text{PbI}_2$  ..... ۱۲۰

شکل (۴-۲۸) نمودارهای ویلیامسون-هال برای لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SB1, SB2, SB3, SB4 و SB5 ..... ۱۲۰

شکل (۴-۲۹) تصاویر SEM با مقیاس (۱)  $1 \mu\text{m}$  و (۲)  $5 \mu\text{m}$  از روی لایه‌های  $\text{MAPbI}_3$  با زمان‌های بارگذاری متفاوت MAI (الف) ۰ s (SB1)، (ب) ۲۰ s (SB2)، (ج) ۳۰ s (SB3)، (د) ۴۰ s (SB4) و (ه) ۶۰ s (SB5) ..... ۱۲۵

شکل (۴-۳۰) طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SB1, SB2, SB3, SB4 و SB5 با زمان بارگذاری محلول MAI به ترتیب ۰ S, ۲۰ S, ۳۰ S, ۴۰ S, ۶۰ S بر روی شیشه ..... ۱۲۶

شکل (۴-۳۱) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از زمان‌های بارگذاری مختلف MAI روی زیرلایه شیشه، برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5.....۱۲۶

شکل (۴-۳۲) طیف XRD لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SC1، SC2، SC3 با زمان‌های پخت متفاوت به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ min و غلظت ۷ mg/ml محلول MAI بر روی FTO.....۱۲۸

شکل (۴-۳۳) نمودارهای ویلیامسون- هال لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SC1، SC2، SC3.....۱۲۹

شکل (۴-۳۴) تصاویر AFM (۱) سه‌بعدی و (۲) دوبعدی و (۳) پروفایل زبری سطح لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با مدت زمان پخت (الف) ۵ min (SC1)، (ب) ۱۰ min (SC2) و (ج) ۱۵ min (SC1) تهیه شده از محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml.....۱۳۱

شکل (۴-۳۵) طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SC1، SC2 و SC3 با غلظت ۷ mg/ml محلول MAI زمان پخت ۵ min، ۱۰ min و ۱۵ min.....۱۳۲

شکل (۴-۳۶) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از غلظت‌های مختلف MAI روی زیرلایه شیشه، برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های SC1، SC2 و SC3.....۱۳۲

شکل (۴-۳۷) طیف XRD لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SD1، SD2، SD3 با زمان‌های پخت متفاوت به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ min و غلظت ۴۰ mg/ml محلول MAI بر روی FTO.....۱۳۴

شکل (۴-۳۸) نمودارهای ویلیامسون- هال لایه‌های پروسکایت ( $\text{MAPbI}_3$ ) SD1، SD2، SD3.....۱۳۴

شکل (۴-۳۹) تصاویر SEM از سطح لایه‌های  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده با زمان‌های پخت متفاوت (الف)، (ب) ۵ min (SD1)، (ج)، (د) ۱۰ min (SD2) و (ه)، (و) ۱۵ min (SD3) در مقیاس‌های ۱  $\mu\text{m}$  (سمت چپ) و ۵  $\mu\text{m}$  (سمت راست).....۱۳۶

شکل (۴-۴۰) طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3</sub>)، SD1، SD2، SD3 با زمان‌های پخت متفاوت به ترتیب ۵ min، ۱۰ min، ۱۵ min و غلظت ۴۰ mg/ml محلول MAI ..... ۱۳۷

شکل (۴-۴۱) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت MAPbI<sub>3</sub>، نمونه‌های SD1، SD2 و SD3 ..... ۱۳۷

شکل (۴-۴۲) الف- الگوی XRD لایه‌های جاذب MAPbI<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> با نسبت‌های مولی برم به ید مختلف، ب- نمایش قله ارجح پراش از صفحات (۱۱۰) در محدوده زاویه‌ای بزرگ‌شده برای مشاهده بهتر جابه-جایی این قله. قله‌های دارای علامت مربع (#) و ستاره (\*) به ترتیب متعلق به فازهای PbBr<sub>2</sub> و PbI<sub>2</sub> و قله‌های دارای علامت (\$) متعلق به زیرلایه FTO می‌باشند ..... ۱۳۹

شکل (۴-۴۳) نمودارهای ویلیامسون-هال مجموعه نمونه‌های SE تهیه شده با نسبت‌های مولی برم به ید متفاوت ..... ۱۴۰

شکل (۴-۴۴) تصاویر SEM ثبت‌شده از سطح لایه‌های جاذب پروسکایتی (الف) نمونه SE1، (ب) نمونه SE2، (ج) نمونه SE3، (د) نمونه SE4، (ه) نمونه SE5، (و) نمونه SE6 ..... ۱۴۲

شکل (۴-۴۵) تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ پروفایل زبری (۳)، دوبعدی (۲) و سه‌بعدی (۱) ثبت‌شده از سطح لایه‌های جاذب پروسکایتی: (الف) SE1، (ب) SE2، (ج) SE3، (د) SE4، (ه) SE5، (و) SE6 ..... ۱۴۵

شکل (۴-۴۶) الف) طیف‌های جذب و (ب) نمودارهای تائوک لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub>) SE1، SE2، SE3، SE4، SE5 و SE6 با نسبت‌های مولی (I:Br) به ترتیب ۱:۰، ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۱:۱، ۲:۱ و ۱:۲ ..... ۱۴۷

شکل (۴-۴۷) الگوهای XRD لایه‌های پروسکایت رشد یافته به روش‌های به ترتیب دومرحله‌ای و تک‌مرحله‌ای (۱) و (۲) MAPbI<sub>3</sub>، (۳) و (۴) MAPbBr<sub>3</sub>، (۵) و (۶) MAPbCl<sub>3</sub>. قله‌های دارای

علامت (+)، (\$) و ستاره (\*) به ترتیب متعلق به فازهای  $PbCl_2$ ،  $PbBr_2$  و  $PbI_2$  و قله‌های دارای علامت مربع (#) متعلق به زیرلایه FTO می‌باشند..... ۱۴۸

شکل (۴-۴۸) تصاویر SEM از سطح لایه‌های (الف)  $PbI_2$ ، (ب)  $PbBr_2$  و (ج)  $PbCl_2$  با مقیاس (۱)  $1 \mu m$  و (۲)  $5 \mu m$ ..... ۱۵۰

شکل (۴-۴۹) تصاویر SEM لایه‌های (الف)  $MAPbI_3$ ، (ب)  $MAPbBr_3$  و (ج)  $MAPbCl_3$  تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی در مقیاس‌های (۱)  $1 \mu m$  و (۲)  $5 \mu m$ ..... ۱۵۱

شکل (۴-۵۰) تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ، دوبعدی (۱) و سه‌بعدی (۲) ثبت شده از سطح لایه‌های: (الف)  $PbI_2$ ، (ب)  $PbBr_2$ ، (ج)  $PbCl_2$ ..... ۱۵۲

شکل (۴-۵۱) تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ دو (۱) و سه‌بعدی (۲) لایه‌های پروسکایت (الف)  $MAPbI_3$ ، (ب)  $MAPbBr_3$  و (ج)  $MAPbCl_3$  سنتز شده به روش دومرحله‌ای چرخشی..... ۱۵۴

شکل (۴-۵۲) طیف‌های جذب لایه‌های (الف)  $PbI_2$ ،  $PbBr_2$  و  $PbCl_2$  (ب) پروسکایت  $MAPbI_3$ ،  $MAPbBr_3$ ،  $MAPbCl_3$  لایه‌نشانی شده بر روی شیشه..... ۱۵۵

شکل (۴-۵۳) طیف‌های عبور لایه‌های (الف)  $PbI_2$ ،  $PbBr_2$  و  $PbCl_2$  (ب) پروسکایت  $MAPbI_3$ ،  $MAPbBr_3$ ،  $MAPbCl_3$  لایه‌نشانی شده بر روی شیشه..... ۱۵۵

شکل (۴-۵۴) نمودار تائوک لایه‌های (الف)  $PbI_2$ ،  $PbBr_2$ ،  $PbCl_2$  و (ب) پروسکایت  $MAPbX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ ) لایه‌نشانی شده بر روی شیشه، به روش دومرحله‌ای چرخشی..... ۱۵۶

شکل (۵-۱) مراحل سونش لایه FTO..... ۱۶۱

شکل (۵-۲) (الف) محلول سل  $TiO_2$  در حلال اتانول خشک و (ب) تصویر SEM از سطح لایه  $TiO_2$  مزومتخلخل..... ۱۶۳

- شکل (۳-۵) (الف) طیف جذب (ب) نمودار تائوک لایه  $\text{TiO}_2$  آناز با گاف نواری غیرمستقیم  $3/31\text{eV}$  بر روی شیشه..... ۱۶۳
- شکل (۴-۵) (الف) طرح‌واره‌ای از سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل ساخته‌شده، (ب) تصویر یک سلول نوعی ساخته شده (ج) یک تصویر SEM نوعی از مقطع عرضی سلول خورشیدی ساخته شده در این پژوهش..... ۱۶۵
- شکل (۵-۵) نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ (J-V) اندازه‌گیری شده سلول‌های خورشیدی ساخته شده براساس لایه‌های جاذب پروسکایت SA1، SA2، SA3، SA4 با غلظت‌های مختلف MAI به ترتیب ۷، ۱۰، ۲۰ و  $40\text{ mg/ml}$ ..... ۱۶۷
- شکل (۶-۵) نمودارهای افت ولتاژ مدار باز برحسب زمان سلول‌های خورشیدی ساخته شده براساس لایه‌های جاذب پروسکایت SA1، SA2، SA3، SA4 با غلظت‌های مختلف MAI به ترتیب  $7\text{ mg/ml}$ ، ۱۰، ۲۰ و  $40\text{ mg/ml}$ ..... ۱۶۹
- شکل (۷-۵) تصویر مقطع عرضی از یک سلول شامل لایه جاذب SE..... ۱۷۰
- شکل (۸-۵) نمودارهای چگالی جریان- ولتاژ اندازه‌گیری شده برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با لایه‌های جاذب SE1، SE2، SE3، SE4، SE5 با نسبت برم به ید به ترتیب ۱:۰، ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۴:۱..... ۱۷۱
- شکل (۹-۵) نمودارهای پایداری (الف) PCE (ب)  $V_{oc}$  (ج) FF و (د)  $J_{sc}$  برحسب زمان (روز) برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با لایه‌های جاذب SE1، SE2، SE3، SE4 و SE5..... ۱۷۳
- شکل (۱۰-۵) (الف) نمودار چگالی جریان- ولتاژ سلول‌های خورشیدی با/بدون PCBM با تغییر جهات اسکن از جریان اتصال کوتاه به ولتاژ مدار باز (اسکن مستقیم) و برعکس (اسکن معکوس). (ب) طیف جذب لایه پروسکایت، لایه پروسکایت/  $\text{P3HT:PCBM}$  و لایه  $\text{P3HT:PCBM}$ ..... ۱۷۵

شکل (۵-۱۱) تحلیل آماری (الف) PCE، (ب)  $V_{oc}$ ، (ج)  $J_{sc}$  و (د) FF از ۱۵ سلول از هر دو نوع سلول شامل لایه انتقال دهنده حفره P3HT و P3HT:PCBM (۱:۰/۵) ..... ۱۷۷

شکل (۵-۱۲) طرح‌واره‌ای از (الف) اثرات تداخل در سلول خورشیدی پروسکایتی و جذب فوتون در P3HT (ب) مسیر فوتون‌های فرودی در لایه پروسکایت و جذب در P3HT. نوارهای انرژی و احتمال انتقال الکترون در سلول‌های خورشیدی شامل (ج) P3HT:PCBM و (د) P3HT ..... ۱۷۸

شکل (۵-۱۳) (الف) نمودار افت ولتاژ مدار باز و (ب) طول عمر الکترون سلول خورشیدی پروسکایتی با/ بدون PCBM ..... ۱۸۰

شکل (۵-۱۴) (الف) طیف امپدانس سلول‌های خورشیدی پروسکایتی شامل لایه انتقال دهنده حفره (الف) P3HT:PCBM، (ب) P3HT بر حسب تابعی از ولتاژ اعمالی تحت تابش ۱ sun. (ج) ظرفیت شیمیایی در مدار باز بر حسب فرکانس و (د) منحنی‌های نایکوئیست سلول‌های دارای لایه انتقال-دهنده حفره P3HT و P3HT:PCBM در مدار باز ..... ۱۸۱

شکل (۵-۱۵) ظرفیت خازنی (الف)  $C_1$ ، (ب)  $C_2$ . (ج) مقاومت باز ترکیب ( $R_{Rec}$ ) و (د) مقاومت انتقال ( $R_{Tr}$ ) سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با/ بدون PCBM بر حسب ولتاژهای اعمالی ..... ۱۸۵

شکل (۵-۱۶) نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ (J-V) اندازه‌گیری شده سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر اساس لایه‌های جاذب پروسکایت SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5 با زمان‌های بارگذاری مختلف محلول MAI به ترتیب ۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه ..... ۱۸۷

شکل (۵-۱۷) (الف) نمودار افت ولتاژ مدار باز و (ب) طول عمر الکترون سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر اساس لایه‌های جاذب پروسکایت SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5 ..... ۱۸۹

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) مقادیر پارامترهای ساختاری وابسته به دمای ترکیب $\text{MAPbX}_3$ ( $X=\text{Cl, Br, I}$ ).....	۱۹
جدول (۲-۱) خلاصه پارامترهای فوتوولتایی به‌دست آمده برای سلول-FTO/bl-TiO <sub>2</sub> /mp- TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /HTM/Au.....	۲۵
جدول (۳-۱) ساختار و بازده قطعات بهینه‌ای که تاکنون از لایه‌نشانی پروسکایت به روش‌های مختلف گزارش شده است.....	۴۳
جدول (۱-۳) پارامترهای سنتز لایه‌های پروسکایت $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ تهیه شده به روش غوطه‌وری....	۷۰
جدول (۲-۳) پارامترهای سنتز لایه‌های پروسکایت $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ تهیه شده به روش غوطه‌وری....	۷۱
جدول (۱-۴) پارامترهای ساختاری مستخرج از داده‌های الگوی XRD و گاف نواری لایه‌های پروسکایت $\text{MAPbX}_3$ ( $X=\text{Cl, Br, I}$ ) به روش تک‌مرحله‌ای.....	۸۹
جدول (۲-۴) داده‌های مستخرج از طیف‌های پراش اشعه ایکس، ضخامت و گاف نواری نمونه‌های DA1، DA2 و DA3.....	۹۴
جدول (۳-۴) داده‌های مستخرج از طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های DE1، DE2 و DE3.....	۱۰
جدول (۴-۴) داده‌های مستخرج از طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های DF1، DF2 و DF3.....	۱۰۵
جدول (۵-۴) پارامترهای بلوری محاسبه شده برای لایه‌های SA تهیه شده با غلظت‌های مختلف MAI.....	۱۱۴
جدول (۶-۴) پارامترهای به‌دست آمده از آنالیز XRD، SEM و گاف نواری لایه‌های SB تهیه شده در زمان‌های بارگذاری مختلف.....	۱۲۱
جدول (۷-۴) مشخصات لایه‌های $\text{MAPbI}_3$ تهیه شد از محلول MAI با غلظت‌های مختلف.....	۱۲۷

- جدول (۴-۸) پارامترهای بدست آمده از آنالیز XRD و گاف نواری لایه‌های SC با غلظت ۷ mg/ml  
 محلول MAI ..... ۱۲۹
- جدول (۴-۹) اندازه بلورک، پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد بدست آمده از آنالیز XRD و  
 همچنین گاف نواری لایه‌های SD با غلظت ۴۰ mg/ml محلول MAI ..... ۱۳۵
- جدول (۴-۱۰) پارامترهای ساختاری مستخرج از داده‌های الگوی XRD لایه‌های جاذب نمونه‌های  
 SE1, SE2, SE3, SE4, SE5, SE6 ..... ۱۴۱
- جدول (۴-۱۱) گاف نواری بدست آمده از رابطه تائوک و زبری سطح مستخرج از آنالیز تصاویر AFM  
 لایه‌های جاذب پروسکایتی برای مجموعه نمونه‌های SE تهیه شده با نسبت‌های مولی برم به ید  
 متفاوت ..... ۱۴۷
- جدول (۴-۱۲) پارامترهای ساختاری مستخرج از داده‌های الگوی XRD و مقادیر گاف نواری لایه‌های  
 پروسکایت  $MAPbX_3$  (X=Cl, Br, I) تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی ..... ۱۴۹
- جدول (۵-۱) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی  
 لایه‌های جاذب (SA) ..... ۱۶۷
- جدول (۵-۲) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی این  
 لایه‌های جاذب مجموعه SE ..... ۱۷۱
- جدول (۵-۳) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی دارای  
 لایه جاذب پروسکایت SA1 و لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT با/ بدون PCBM ..... ۱۷۸
- جدول (۵-۴) نتایج حاصل از تحلیل داده‌های EIS در حالت مدار باز ..... ۱۸۴
- جدول (۵-۵) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی  
 مجموعه لایه‌های جاذب SB ..... ۱۸۷



## فصل اول

معرفی ترکیب‌های پروسکایت هیبریدی آلی- معدنی

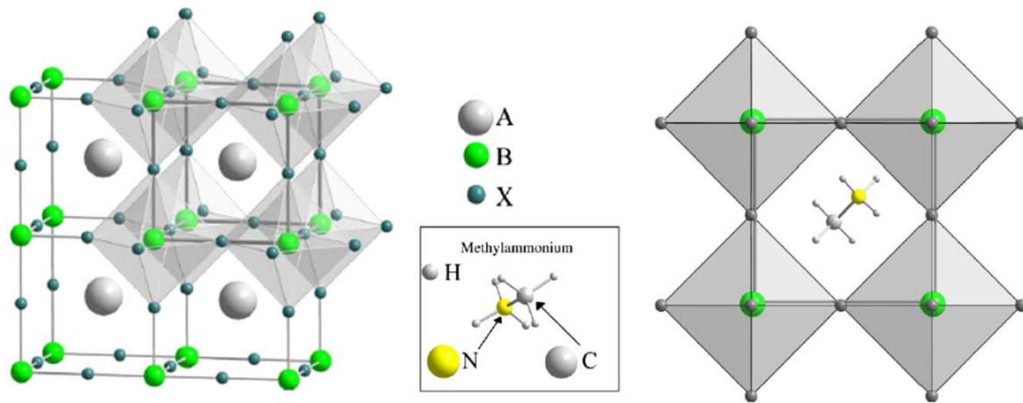
## ۱-۱ مقدمه

ترکیبی معدنی با فرمول  $\text{CaTiO}_3$  به عنوان اولین ترکیب پروسکایتی شناخته می‌شود که در سال ۱۸۳۱ معرفی شد و به افتخار کاشف آن لئو پروفسکی<sup>۱</sup>، زمین‌شناس روسی، پروسکایت<sup>۲</sup> نامیده شد. امروزه تمام ترکیباتی که ساختار بلوری مشابه با ترکیب  $\text{CaTiO}_3$  دارند، پروسکایت نامیده می‌شوند. مواد پروسکایت هالیدی هیبریدی آلی- معدنی<sup>۳</sup> ترکیباتی با ساختار عمومی پروسکایت  $\text{AMX}_3$  هستند که در آن X یون عنصر هالید ( $\text{Cl}^-$ ،  $\text{Br}^-$  و  $\text{I}^-$ )، A یون یک مولکول آلی بزرگ مانند متیل آمونیوم ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ; MA) یا فورم آمیدینیوم ( $\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2$ ; FA) که توسط ۱۲ آنیون X احاطه شده، M یک فلز کوچک‌تر مانند سرب (Pb) یا قلع (Sn) که با ۶ آنیون X پیوند داشته و هشت وجهی  $\text{MX}_6$  در شبکه سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند، می‌باشد (شکل ۱-۱). این مواد ویژگی‌های خاص ترکیبات آلی مانند انعطاف‌پذیری بالا و سنتز آسان را همراه با خواص خوب ترکیبات معدنی از جمله مقاومت مکانیکی و سختی زیاد دارند. در طی دهه اخیر، این ترکیبات محور انجام پژوهش‌های قابل توجهی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در ساخت سلول‌های خورشیدی قرار گرفته‌اند. حسن استفاده از این مواد این است که با استفاده از آن‌ها می‌توان سلول‌های خورشیدی با بازده زیاد از فاز محلول و با هزینه کم تولید نمود. بازده سلول خورشیدی تولید شده، با کنترل ترکیب و نظم ساختاری این مواد قابل تنظیم خواهد بود. شکل ۱-۲ روند افزایش بازده نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی را در طی حدود چهار دهه نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در حالی که بازده نسل‌ها و انواع دیگر سلول‌های خورشیدی، پس از سال‌های طولانی تحقیق و پژوهش و به مرور زمان افزایش یافته است، بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در بازه زمانی کمتر از ۵ سال به ۲۲٪ رسیده است. به‌طور مثال بازده سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای و آلی پس از گذشت بیش از ۲۰ سال از آغاز ظهورشان، به ترتیب حدود ۱۱/۹٪ و ۱۱/۵٪ است.

<sup>1</sup> Lev Perovski

<sup>2</sup> Perovskite

<sup>3</sup> Organic-Inorganic halide perovskite



شکل (۱-۱) طرح‌واره‌ای از ساختار پروسکایت  $ABX_3$  و نمایی از هشت‌وجهی  $[PbX_6]$ .

معمولاً سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر روی یک لایه  $TiO_2$  مزومتخلخل<sup>۱</sup> لایه‌نشانی می‌شوند که جدایی و انتقال الکترون‌ها از طریق این لایه انجام می‌پذیرد و لایه‌ی پروسکایت تنها به‌عنوان یک لایه‌ی جاذب نور عمل می‌کند. با ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با ساختار مسطح که در آن‌ها از  $TiO_2$  مزومتخلخل استفاده نمی‌شود مشاهده شد که حتی این ساختارها هم بازده خوبی دارند و این امر نشان‌دهنده این است که جدایی بار در ماده‌ی جاذب پروسکایت هیبریدی، اتفاق می‌افتد و هم برای الکترون‌ها و هم برای حفره‌ها نفوذ بار مؤثری وجود دارد. برخی از این رفتارها ممکن است به خاطر وضعیت غیرعادی مربوط به نقص‌های ذاتی<sup>۲</sup> باشد. محاسبات نظری ساختار الکترونی برای ترکیب متیل آمونیوم سرب یدید<sup>۳</sup> نشان داده است که نقص‌های نقطه‌ای از قبیل تهی‌جاها<sup>۴</sup> ( $V_{MA}$ ،  $V_{Pb}$  و  $V_{Ti}$ ) یا نقص‌های بین‌نشینی<sup>۵</sup> ( $I_i$ ،  $Pb_i$  و  $MA_i$ ) به دلیل اینکه انرژی تشکیل پایینی دارند، اغلب نقص‌های موجود در این ترکیب هستند. علاوه بر این، نقص‌های ناشی از جایگزینی کاتیون‌ها ( $Pb_{MA}$  و  $MA_{Pb}$ ) و ضد جایگاهی<sup>۶</sup> ( $I_{MA}$ ،  $I_{Pb}$ ،  $Pb_I$  و  $MA_I$ ) نیز می‌توانند تشکیل شوند. نقص‌های تهی‌جا فقط ترازهای کم عمق در لبه‌های نوار ایجاد می‌کنند [۲]. به همین علت در ترکیبات پروسکایتی نیمه عمر

<sup>1</sup> Mesoporous

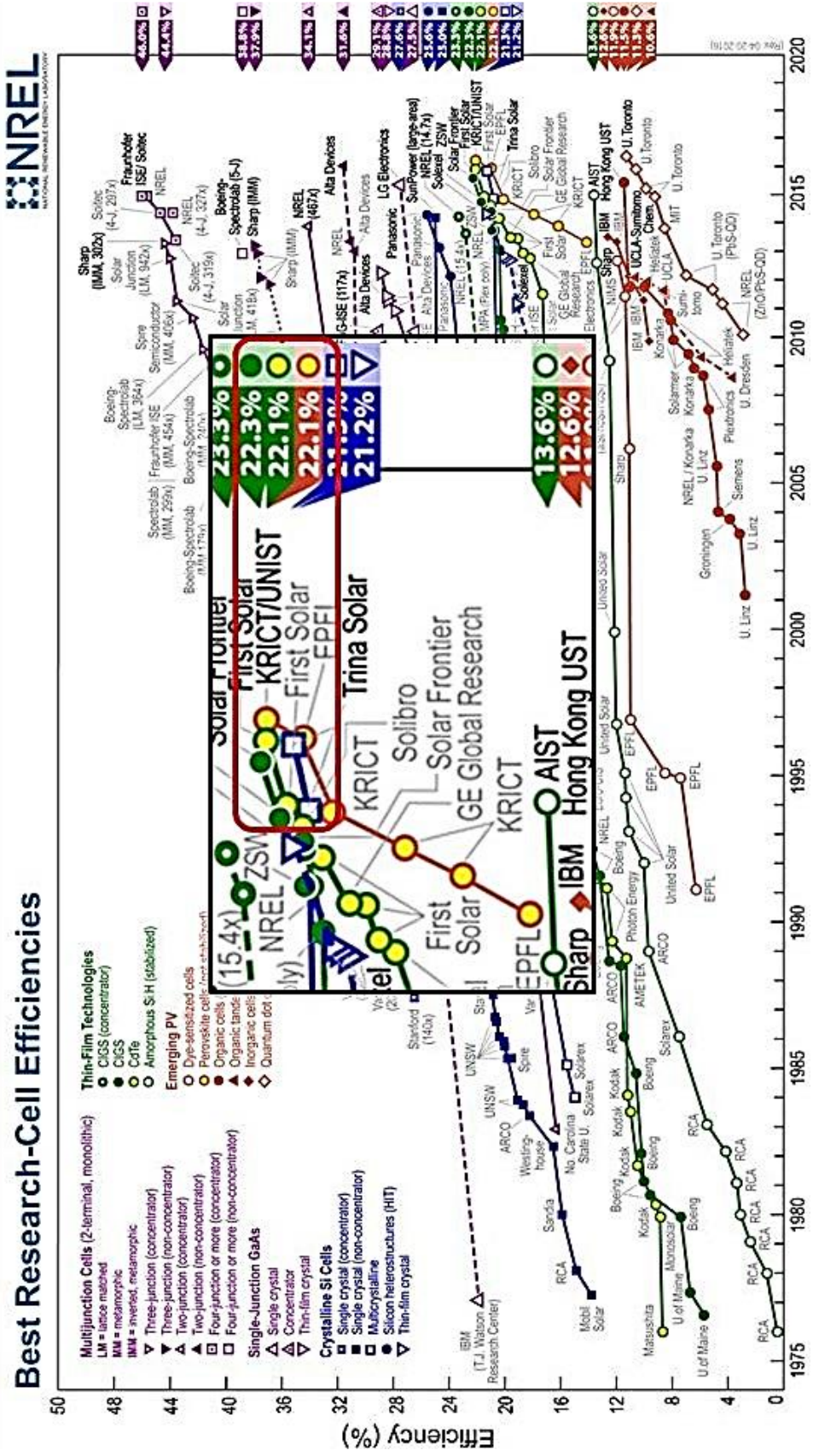
<sup>2</sup> Intrinsic defects

<sup>3</sup>  $CH_3NH_3PbI_3$  (MAPbI<sub>3</sub>)

<sup>4</sup> Vacancy

<sup>5</sup> Interstitials

<sup>6</sup> Antisite defect



شکل (۲-۱) نمودار روند افزایش بازده سلول‌های خورشیدی در طی سال‌های ۲۰۱۷-۱۹۷۵. روند سریع رشد بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در این نمودار مشاهده می‌شود [۳].

اکسیتون‌ها<sup>۱</sup> نسبتاً طولانی و طول نفوذ حامل‌های بار، بزرگ می‌باشند. ضمناً عدم حضور ترازهای نقص عمیق<sup>۲</sup> می‌تواند توجیهی برای بزرگ بودن ولتاژ مدارباز<sup>۳</sup> ( $V_{oc}$ ) در این مواد باشد. همچنین رسانندگی لایه پروسکایتی بسته به روش رشد آن می‌تواند از نوع n یا نوع P باشد. اما علیرغم این نکات، هنوز پرسش‌های بنیادین بسیاری مطرح است. مثلاً هنوز واضح نیست که مولکول‌های آلی در بازده این ترکیبات چه نقشی ایفا می‌کنند. برخی مطالعات نظری نشان داده است که مولکول‌های آلی سهم چشمگیری در ساختار نواری در نزدیکی کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت ندارند ولی می‌توانند بر طول پیوند Pb-I و Pb-I-Pb تأثیرگذار بوده و با تغییر ساختار  $MAPbI_3$  بر روی ساختار الکترونی نیز تأثیر داشته باشند[۴]. جالب توجه است که چیده‌مان هندسی گروه متیل آمونیوم (MAI) هنوز کاملاً شناخته‌شده نیست. در دمای پایین (زیر ۱۵۰ K) بلور  $MAPbI_3$  ساختار راست لوزی<sup>۴</sup> دارد که در آن هشت‌وجهی  $PbI_6$  تغییر شکل می‌دهد [۴]. این تغییر شکل، درجات آزادی چرخش متیل آمونیوم را در ناحیه لوزی شکل محدود می‌کند و در نتیجه نظم فضایی ترکیب MAI را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این مورد، کاتیون آلی در جای خود ثابت بوده و فقط حول محور C-N می‌چرخد. هنگامی که دما افزایش می‌یابد و ساختار ماده با عبور از ساختار چهارگوش به تدریج مکعبی می‌شود، مولکول‌های  $CH_3NH_3$  به راحتی بین قفس‌های هشت‌وجهی می‌چرخند [۴]. در بالاتر از دمای اتاق، این چرخش، سریع است. آنالیز بلورشناسی و اندازه‌گیری‌های تشدید مغناطیسی هسته<sup>۵</sup> (NMR) نشان داده‌اند که مکان دقیق گروه‌های متیل آمونیوم را نمی‌توان تشخیص داد[۵].

ترکیب  $MAPbI_3$  یک نیم‌رسانای با گاف نواری حدود ۱/۵۵ eV در دمای اتاق است که در آن موقعیت دقیق کمینه نوار رسانش به نحوه آرایش مولکول‌ها بستگی دارد. علیرغم پیشرفت‌های زیاد در مطالعه ی ساختارهای پروسکایت هیبرید آلی-معدنی، هنوز هم علت طول عمر بالای حامل‌ها در این مواد

<sup>1</sup> Exciton

<sup>2</sup> Deep defect levels

<sup>3</sup> Open-circuit voltage ( $V_{oc}$ )

<sup>4</sup> Orthorhombic

<sup>5</sup> Nuclear magnetic resonance (NMR)

محل بحث می‌باشد. اجزای آلی و غیر آلی به ترتیب مسئول ویژگی فروالکترونیک و نیم‌رسانایی هستند. خاطرنشان می‌شود که پروسکایت‌های هالید سرب متیل آمونیوم ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , X=Cl, Br or I) در بین دیگر اعضای خانواده‌ی پروسکایت‌ها قابلیت‌های زیادی برای استفاده در قطعات فوتوولتاییک از خود نشان داده‌اند. علاوه بر این، انتخاب کاتیون‌های آلی یا آنیون‌های هالید دیگر نیز این امکان را می‌دهد تا گونه‌های مختلف پروسکایت برای عملکرد بهتر سلول‌های فوتوولتاییک مورد بررسی قرار گیرند. با توجه به حضور عنصر سمی سرب در این ترکیب، پروسکایت‌های بدون سرب از قبیل پروسکایت هالید قلع نیز سنتز و مطالعه شده‌اند. در ادامه به بررسی ویژگی‌های لایه‌های پروسکایت پرداخته شده است.

## ۲-۱ ویژگی‌های انتقال بار در ترکیب‌های پروسکایتی هالیدی

تا به امروز پروسکایت‌های هالیدی متیل آمونیوم یدید سرب ( $\text{MAPbI}_3$ )، متیل آمونیوم یدید-برمید سرب ( $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ) و متیل آمونیوم یدید-کلرید سرب ( $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) به‌عنوان بهترین کاندیداها برای ساخت سلول‌های فوتوولتاییک دارای بازده زیاد معرفی شده‌اند [۶-۸]. این مواد دارای ویژگی انتقال بار خوب همراه با خاصیت انتقال بار دوقطبی<sup>۱</sup> (انتقال بار الکترون و حفره متوازن) هستند. علاوه بر این، مطالعات اخیر نشان داده‌اند که توانایی انتقال بار در این مواد را می‌توان با آرایش کلر و برم و کنترل ساختاری بهبود بخشید. ویژگی امبیپولار در پروسکایت‌ها بر اساس مطالعات تجربی در اندازه‌گیری زمان پرواز<sup>۲</sup> (ToF) [۹]، جریان القایی باریکه الکترونی<sup>۳</sup> (EBIC) [۱۰]، و ترانزیستورهای لایه‌نازک<sup>۴</sup> (TFTs) [۱۱] به اثبات رسیده است. در اکثر نیم‌رساناها به دلیل تفاوت در جرم مؤثر الکترون و حفره آن‌ها، انتقال بار توسط حامل‌های بار الکترون و حفره نامتوازن است. لیکن محاسبات نظری نشان می‌دهند که در ترکیبات پروسکایتی جرم مؤثر الکترون‌ها ( $m_e^* = 0.23m_0$ ) و حفره‌ها ( $m_h^* = 0.29m_0$ ) نزدیک به هم هستند [۱۲]. این امر منجر به این می‌شود که این ترکیبات ویژگی

<sup>1</sup> Ambipolar

<sup>2</sup> Time of flight

<sup>3</sup> Electron beam induced current

<sup>4</sup> Thin-film transistors

انتقال بار دوقطبی از خود نشان دهند. انتقال متوازن الکترون‌ها و حفره‌ها در حین جمع‌آوری بار، روی قطبش حجمی و در نتیجه جریان اتصال کوتاه<sup>۱</sup> ( $J_{sc}$ )، ولتاژ مدارباز<sup>۲</sup> ( $V_{oc}$ ) و ضریب پرشدگی<sup>۳</sup> (FF) در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی اثر می‌گذارد. بنابراین ترکیبات پروسکایت ویژگی‌های دوگانه نوع n و P از خود نشان می‌دهند که در قطعات دارای لایه‌های نازک با فصل مشترک متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱]. هنوز هم درک مکانیزم انتقال بار متوازن در سلول‌های خورشیدی شامل لایه‌های نازک پروسکایتی به‌عنوان یک چالش باقی مانده است.

### ۳-۱ جذب نور در لایه‌های پروسکایتی

یکی از ویژگی‌های ساختارهای پروسکایت هالیدی، ضریب جذب نوری بالای ( $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) آن‌ها در ناحیه طیف مرئی-فروسرخ نزدیک است. این ویژگی همراه با تحرک زیاد حامل‌های بار در حدود  $10^{-1} - 1 \text{ Cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  سبب شده این مواد در سلول‌های خورشیدی به‌عنوان لایه جذب به کار روند [۱۳]. ضریب جذب نوری بالای پروسکایت منجر به جذب نوری مناسب در لایه مزومتخلخل دارای ضخامت کم می‌شود. جذب نوری و فوتولومینسانس<sup>۴</sup> پروسکایت بستگی به هالید فلزی به‌کاررفته در پروسکایت دارد. با حضور ید در ساختار پروسکایتی گاف نواری کوچک خواهد شد و با حضور برم گاف نواری پروسکایت افزایش خواهد یافت. حضور مخلوطی از ید و برم در ترکیب پروسکایت می‌تواند منجر به تغییر گاف نواری آن شود. در شکل (۳-۱) طیف جذب دو ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  و  $\text{MAPbBr}_3$  نشان داده شده است. برای هر دو پروسکایت در نزدیکی گاف انرژی شاهد یک افزایش شدید جذب هستیم که با ریشه دوم جذب برای حامل‌های آزاد هم‌خوانی ندارد و نشان‌دهنده حضور اکسیتون‌ها در فرآیند جذب می‌باشد [۱۵]. طبق مدل ارائه شده توسط یانگ و همکارانش طیف جذب پروسکایت از مجموع جذب لبه نواری و جذب اکسیتونی حاصل می‌شود. به این ترتیب می‌توان گاف انرژی و انرژی بستگی اکسیتون‌ها را برای پروسکایت‌ها محاسبه کرد. طبق این مدل برای ترکیب

<sup>1</sup> Short Circuit Current ( $J_{sc}$ )

<sup>2</sup> Open circuit voltage

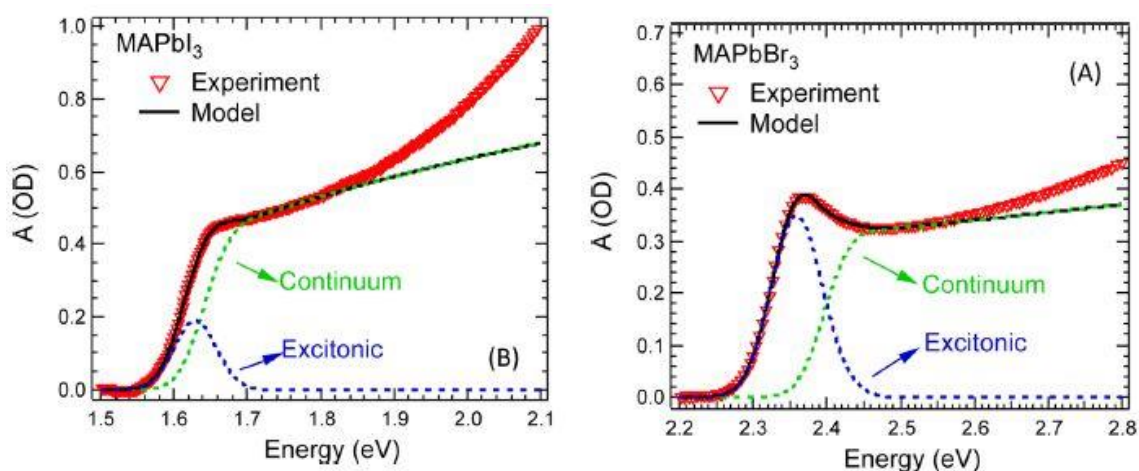
<sup>3</sup> Fill Factor

<sup>4</sup> Photoluminescence

MAPbBr<sub>3</sub> گاف نواری ( $E_g$ ) و انرژی بستگی اکسیتون‌ها ( $E_b$ ) به ترتیب برابر  $۲/۳۹ \pm ۰/۰۱$  meV و

$۱/۶۴ \pm ۰/۰۱$  meV برای ترکیب MAPbI<sub>3</sub> به ترتیب برابر  $۴۰/۳ \pm ۰/۱$  meV و

و  $۱۳/۱ \pm ۰/۰۱$  meV به دست آمده‌اند [۱۶].



شکل (۳-۱) طیف جذب خطی لایه‌های نازک MAPbBr<sub>3</sub> و MAPbI<sub>3</sub> [۱۶].

### ۴-۱ طول نفوذ بزرگ حامل‌های بار در ترکیب‌های پروسکایتی

طول نفوذ حامل‌های بار برای ساختار بس‌بلوری MAPbI<sub>3</sub> در حدود ۱۰۰ nm و برای ساختار

MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> در حدود 1 μm گزارش شده است [۱۷-۱۹]. این مقادیر بسیار بزرگ‌تر از مقادیر طول

نفوذ در نیم‌رساناهای آلی (حدود ۱۰ nm) می‌باشند [۱۸]. به‌طور معمول، طول نفوذ کوتاه می‌تواند

احتمال باز ترکیب حامل‌های بار را افزایش داده و بنابراین تجمع بار آن‌ها را کاهش دهد. این امر می-

تواند منجر به عملکرد ضعیف سلول فوتوولتاییک شامل ترکیبات پروسکایتی شود. طول نفوذ حامل-

های بار ( $L_D$ ) توسط طول عمر ( $\tau$ ) و تحرک حامل ( $\mu$ ) طبق رابطه (۱-۱) تعیین می‌شود [۱۹].

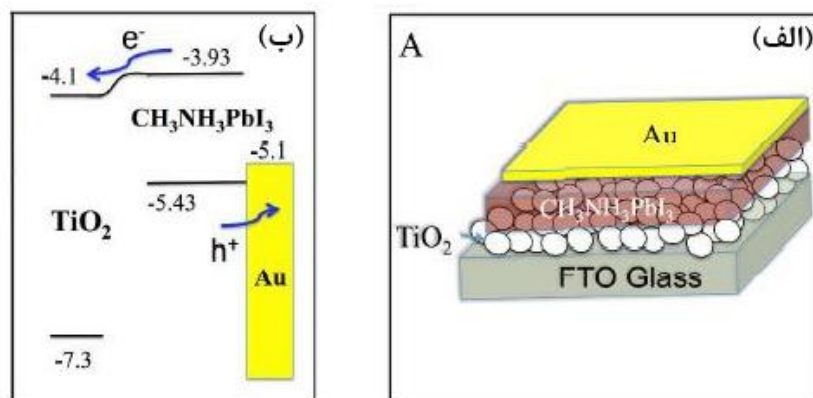
$$L_D = \sqrt{\left(\frac{k_B T \mu \tau}{e}\right)} \quad (1-1)$$



در این رابطه  $K_B$  و  $T$  و  $e$  به ترتیب، ثابت بولتزمن، دمای مطلق و بار بنیادی هستند. پارامترهای  $\tau$  و  $\mu$  وابسته به میزان و نوع بلورینگی، اندازه بلورکها و نقص‌های ساختاری پروسکایت می‌باشند.

## ۱-۵ ویژگی نوع P غالب در ترکیب MAPbI<sub>3</sub>

اگرچه پروسکایت‌ها ویژگی‌های انتقال بار متوازن دارند، در سلول‌های خورشیدی که در آن‌ها لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره<sup>۱</sup> (HTL) به کار نرفته، لایه MAPbI<sub>3</sub> عملکردی مانند ماده انتقال‌دهنده حفره از خود نشان می‌دهد. اتگار<sup>۲</sup> و همکاران برای اولین بار برای یک سلول خورشیدی ناهمگون<sup>۳</sup> بدون لایه‌ی رسانای حفره Au/ MAPbI<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>، بازده ۵/۵٪ را گزارش کردند [۲۰]. پس از آن لابن<sup>۴</sup> و همکارانش یک ناحیه تهی در فصل مشترک MAPbI<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> مشاهده کردند که نشانگر تشکیل یک پیوندگاه p-n است (شکل ۱-۴) [۲۱]. هنگامی که از لایه TiO<sub>2</sub> استفاده می‌شود، ترکیب MAPbI<sub>3</sub> رفتار نوع P از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱-۴-ب) مشاهده می‌شود، پایین‌تر بودن لبه‌ی نوار رسانش TiO<sub>2</sub> از لبه‌ی نوار رسانش ترکیب MAPbI<sub>3</sub> موجب می‌شود الکترون‌ها به لایه TiO<sub>2</sub> انتقال



شکل (۱-۴) (الف) طرح‌واره‌ای از یک سلول خورشیدی ناهمگون Au/ MAPbI<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>، (ب) نمودار تراز انرژی سلول خورشیدی مورد بحث که جدایی بار الکتریکی را نشان می‌دهد [۲۱].

<sup>1</sup> Hole Transport layer

<sup>2</sup> Etgar

<sup>3</sup> Heterojunction solar cell

<sup>4</sup> Laban

یافته و لایه‌ی  $\text{MAPbI}_3$  که در این ساختار دارای حامل‌های اکثریت حفره است، حفره‌ها را به الکتروند  
طلا انتقال دهد.

## ۱-۶ ویژگی نوع n در ترکیب $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

لی<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش کرده‌اند که عملکرد فوتوولتاییک در سلول‌های خورشیدی شامل لایه جاذب  
 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  را می‌توان با جانشین‌سازی  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بهبود بخشید [۲۲]. این  
گروه از طریق فن‌آوری کاهش فوتوجریان و فوتوولتاژ گذرا<sup>۲</sup> نشان دادند که انتقال الکترون از طریق  
لایه  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  سریع‌تر از لایه  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل انجام می‌پذیرد [۲۲]. در اینجا لایه  
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$  به‌عنوان ماده جاذب و همچنین نیم‌رسانای نوع n عمل می‌کند. درحالی که یو<sup>۳</sup> و  
همکارانش با استفاده از طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه X<sup>۴</sup> (XPS) مشاهده کردند که اختلاف انرژی  
بین تراز فرمی و لبه‌ی نوار ظرفیت حدود  $1/1 \text{ eV}$  است که این با توجه به گاف نواری ترکیب  
 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  ( $1/5 \text{ eV}$ )، گواهی بر نیم‌رسانای نوع n بودن این ترکیب است [۲۳].

## ۱-۷ انرژی بستگی اکسیتون در ترکیب‌های پروسکایت

انرژی بستگی اکسیتون یک پارامتر کلیدی در عملکرد فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی بر پایه  
ساختارهای پروسکایتی است. به‌طور کلی در اثر جذب نور یا اعمال میدان الکتریکی به نیم‌رسانا،  
الکترون، حفره و یا زوج الکترون-حفره (اکسیتون) ایجاد می‌شود. امکان تشکیل اکسیتون در نیم-  
رساناها یک ویژگی ذاتی برای آن‌ها به شمار می‌رود که با انرژی بستگی مشخص می‌شود. انرژی  
بستگی اکسیتون، انرژی لازم برای شکستن پیوند کولنی بین زوج الکترون-حفره و تبدیل آن‌ها به  
حامل‌های آزاد است. بر اساس اندازه انرژی بستگی، اکسیتون‌ها به دودسته وانیر<sup>۵</sup> و فرنکل<sup>۱</sup> تقسیم

<sup>1</sup> Lee

<sup>2</sup> Transient Photocurrent and Photovoltage Decay Technique

<sup>3</sup> You

<sup>4</sup> X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

<sup>5</sup> Wannier

می‌شوند. در اکسیتون‌های وانیر فاصله متوسط بین الکترون و حفره (شعاع بوهر<sup>۲</sup>) در مقایسه با طول سلول واحد شبکه بزرگ‌تر است اما در اکسیتون‌های فرنکل، شعاع بوهر از مرتبه طول سلول واحد شبکه یا کوچک‌تر از آن است. به این ترتیب انرژی بستگی اکسیتون فرنکل بسیار بیشتر از اکسیتون وانیر بوده و جدایش حامل‌ها در آن به سختی صورت می‌گیرد. اکسیتون‌های فرنکل عمدتاً در نیم‌رساناهای با گاف انرژی بزرگ و برخی مواد آلی وجود دارد. انرژی بستگی اکسیتون توسط اندازه‌گیری‌های جذب اپتیکی، جذب مغناطیسی [۲۴] یا فوتولومینسانس وابسته به دما تخمین زده می‌شود. در سال ۱۹۹۰ هیراساوا<sup>۳</sup> و همکارانش نشان دادند که برانگیختگی‌های نوری در مواد پروسکایتی می‌تواند منجر به تولید اکسیتون‌های از نوع وانیر<sup>۴</sup> با شعاع بوهر حدود  $28 \text{ \AA}$  گردد [۲۵]. انرژی بستگی اکسیتون‌ها در ساختارهای پروسکایتی بسیار کمتر از مواد آلی است. انرژی بستگی مواد آلی در حدود  $1400 - 200 \text{ meV}$  گزارش شده است [۲۶]. اکسیتون‌های نوع وانیر، انرژی بستگی بسیار کمتری (در حدود  $98 - 20 \text{ meV}$ ) دارند [۲۵]. انرژی بستگی کم باعث می‌شود تعداد زیادی حامل بار آزاد از طریق شکستن پیوند کولنی زوج الکترون-حفره در دمای اتاق تولید شوند. اما مطالعات، حضور اکسیتون‌های وانیر (با انرژی بستگی  $50 - 19 \text{ meV}$ ) را در ساختارهای پروسکایت و سلول‌های خورشیدی پروسکایتی نشان می‌دهد [۲۷، ۲۸]. در ترکیبات پروسکایتی در دمای اتاق به دلیل هم‌پوشانی ضعیف بین توابع موج الکترون و حفره تقریباً تمامی اکسیتون‌ها به حامل‌های آزاد تبدیل می‌شوند. بنابراین می‌توان گفت که سازوکار جذب در پروسکایت‌ها عمدتاً جذب لبه نواری است. به لحاظ نظری، برانگیختگی نوری می‌تواند باعث انتقال الکترون‌های نوار ظرفیت به نوار رسانش شود؛ اگر انرژی فوتون فرودی از گاف نواری نیم‌رسانا بیشتر باشد الکترون‌های رسانشی تولید می‌شوند. الکترون‌های رسانشی تحت تأثیر دو فرآیند قرار می‌گیرند: الف) انتقال توسط میدان داخلی ب) واهلش<sup>۵</sup> از طریق تشکیل اکسیتون‌ها و فرآیندهای چند فونونی. در نتیجه نسبت اکسیتون/حامل با تغییر میدان داخلی و فرآیند

<sup>1</sup> Frenkel

<sup>2</sup> Bohr radius

<sup>3</sup> Hirasawa

<sup>4</sup> Wannier-type

<sup>5</sup> Relaxation

چند فونونی می‌تواند تغییر کند. کنترل نسبت اکسیتون / حامل یک روش کلیدی برای بهبود ویژگی‌های گسیل نوری و فوتوولتاییک در ساختارهای پروسکایتی است.

## ۸-۱ ویژگی‌های فروالکتریک در ترکیب‌های پروسکایت

پروسکایت‌ها را می‌توان به دو شکل بس بلور و تک بلور تهیه کرد. در حالت کلی خواص فروالکتریکی به علت شکستن تقارن مرکزی بلور رخ می‌دهد که به دلیل گذار ساختاری از فاز راست لوزی و یا فاز مکعبی به فاز چهارگوش<sup>۱</sup> ایجاد می‌شود [۲۹، ۳۰]. قطبش فروالکتریک ذاتی در پروسکایت‌ها پارامترهای فوتوولتاییک  $V_{oc}$ ،  $J_{sc}$  و  $FF$  را در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی تحت تأثیر قرار می‌دهد. محاسبات نظری انجام شده نشان می‌دهند که مولکول‌های آلی  $MAI^+$  در پروسکایت‌ها حدود  $6 \text{ \AA}$  از هم فاصله دارند که انرژی برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی دائمی آن‌ها حدود  $25 \text{ meV}$  تخمین زده شده است [۳۱]. این انرژی برهم‌کنش کوچک، قابل مقایسه با انرژی گرمایی در دمای اتاق ( $meV$ ) است بنابراین رفتار فروالکتریک را می‌توان توسط چرخش این دوقطبی‌ها پیش‌بینی نمود. فروست<sup>۲</sup> و همکارانش با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو<sup>۳</sup>، گذاری از فاز آنتی‌فروالکتریک این دوقطبی‌ها در دمای اتاق به فاز پارالکتریک در دمای بالا (حدود  $1000 \text{ K}$ ) را پیش‌بینی کرده‌اند [۳۱]. همچنین بنا به گزارش این گروه ویژگی فروالکتریک و قطبش پذیری، ناشی از چرخش مولکولی  $MAI$  در ساختار پروسکایت است. علاوه بر این، حدس زده می‌شود که حوزه‌های فروالکتریک بر حسب تابعی از دما و میدان الکتریکی اعمالی به علت چرخش کاتیون‌های آلی تغییر می‌کنند. در نتیجه به لحاظ نظری پیش‌بینی می‌شود که پروسکایت‌ها ویژگی فروالکتریک ذاتی از خود نشان دهند.

پرز<sup>۴</sup> و همکارانش ثابت دی‌الکتریک حقیقی را برای ترکیب  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  به صورت تابعی از فرکانس تحت شرایط ولتاژ بایاس، روشنایی و دما به دست آوردند. آن‌ها برای فرکانس‌های پایین در حالت

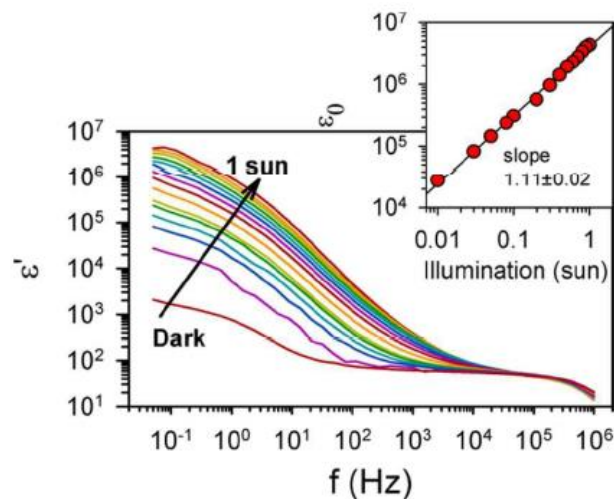
<sup>1</sup> Tetragonal

<sup>2</sup> Frost

<sup>3</sup> Monte carlo

<sup>4</sup> Juarez-Perez

تاریکی یک ثابت دی‌الکتریک ذاتی بزرگ از مرتبه حدود ۱۰۰۰ برای ترکیب  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  گزارش کردند که تحت برانگیختگی فوتونی با ضریب ۱۰۰۰ افزایش می‌یابد (شکل ۱-۵) [۳۲]. مطالعات تجربی نشان می‌دهند که دوقطبی‌های دائمی وابسته به کاتیون‌های آلی را می‌توان توسط میدان الکتریکی یا برانگیختگی فوتونی اصلاح کرد که به این وسیله می‌توان ویژگی‌های فروالکتریک را در پروسکایت‌ها تنظیم نمود.

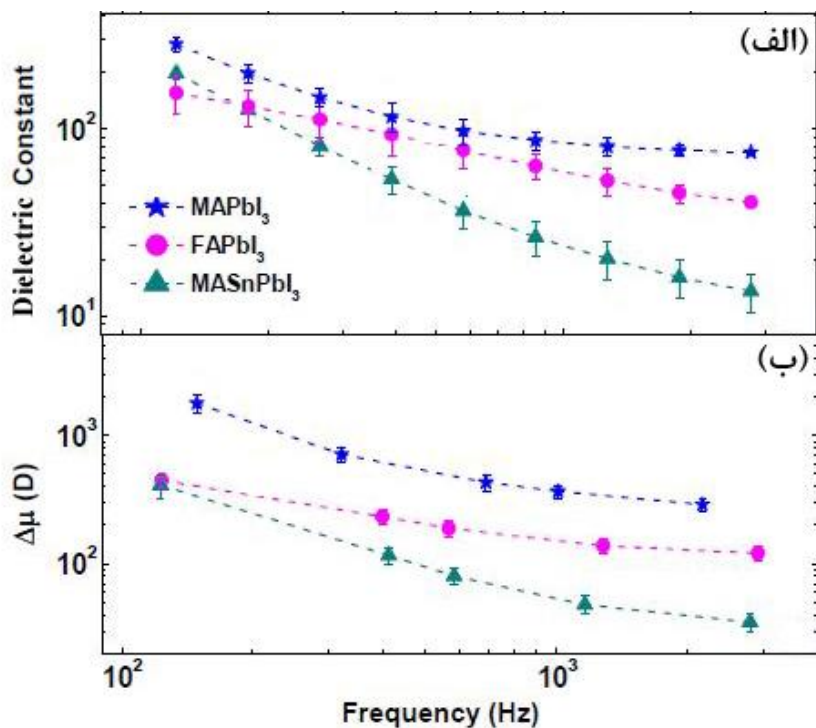


شکل (۱-۵) افزایش قسمت حقیقی گذردهی با فوتون تحریک‌شده از تاریکی تا ۱ sun برای پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  و رگرسیون خطی ثابت دی‌الکتریک برحسب شدت تابش در فرکانس ۵۰ MHz [۳۲].

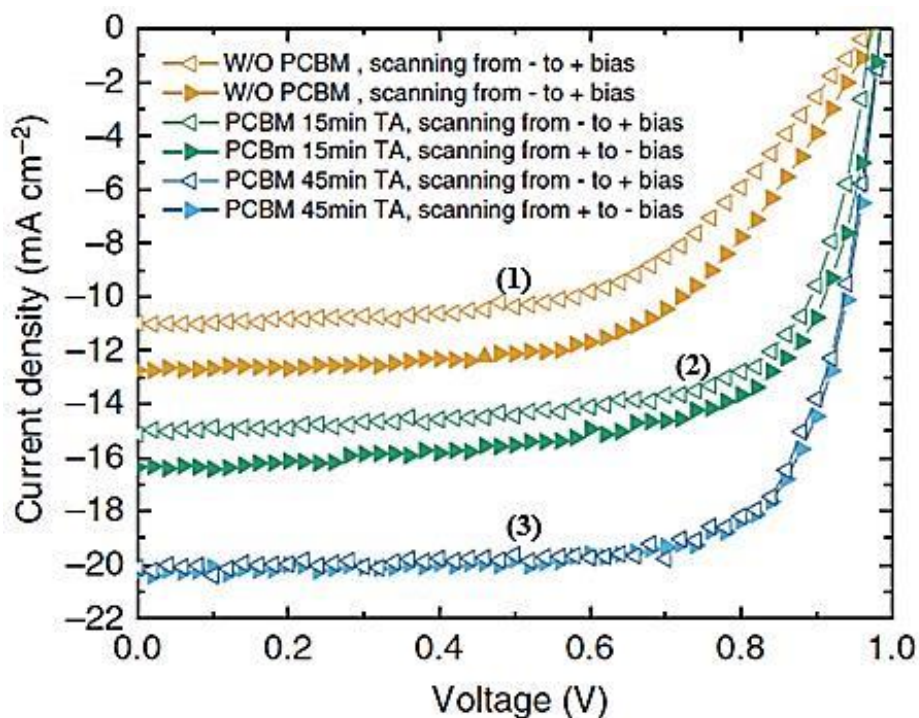
وو<sup>۱</sup> و همکاران نشان دادند که تغییر ساختار مولکول آلی از  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  به  $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$  ویژگی‌های دی‌الکتریکی را به علت دوقطبی‌های مولکولی متفاوت آن‌ها به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین آن‌ها نشان دادند که تغییر فلز از Pb به Sn نیز ویژگی‌های دی‌الکتریک را تحت تأثیر قرار می‌دهد، زیرا قطبش‌های یونی  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Sn}^{2+}$  با یکدیگر متفاوت هستند (شکل ۱-۶) [۳۳]. در بسیاری از سلول‌های خورشیدی پروسکایت فلز-آلی هالیدی پسماند چگالی جریان فوتونی بزرگی مشاهده می‌شود که این ویژگی منجر به کاهش بازده و پایداری این قطعات می‌شود. شائو<sup>۲</sup> و همکاران

<sup>1</sup> Wu

<sup>2</sup> Shao



شکل (۶-۱) (الف) ثابت دی الکتریک و (ب) تغییر ممان دوقطبی ( $\Delta\mu$ ) بر حسب تابعی از فرکانس مدولاسیون برای لایه‌های نازک MAPbI<sub>3</sub>، FAPbI<sub>3</sub> و MASnPbI<sub>3</sub> [۳۳].



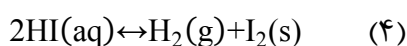
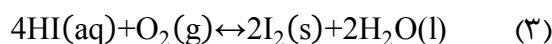
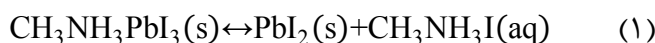
شکل (۷-۱) جریان‌های فوتونی برای قطعات (۱) بدون لایه PCBM و دارای لایه PCBM که (۲) به مدت ۱۵ دقیقه و (۳) ۴۵ دقیقه باز پخت حرارتی شده‌اند. مثلث‌های توخالی و توپر به ترتیب جهت روبش از بایاس منفی به مثبت و بالعکس را نشان می‌دهد [۳۴].

مراکز به دام اندازنده حامل‌های بار در روی سطح و مرزدانه‌ها در مواد پروسکایت را منشأ پسماند جریان فوتونی در این سلول‌ها معرفی کردند [۳۴]. گزارش این گروه نشان داد لایه‌های فولرین<sup>۱</sup> شده بر روی پروسکایت‌ها می‌تواند این مراکز بار را از بین برده و بنابراین منجر به حذف پسماند فوتوجریان شود. آن‌ها با انباشت یک‌لایه PCBM<sup>۲</sup> و باز پخت حرارتی به مدت ۴۵ دقیقه موفق به کاهش مراکز به دام اندازنده بار به اندازه‌ی دومرتبه بزرگی شدند (شکل ۱-۷). این امر منجر به حذف پسماند شده و به این ترتیب به سلول‌های خورشیدی MAPbI<sub>3</sub> دارای بازده دو برابر دست یافتند.

## ۱-۹ ناپایداری ترکیب‌های پروسکایت هالیدی هیبریدی آلی معدنی

گروهی از محققین، فرآیندهای شیمیایی که منجر به تجزیه لایه پروسکایت می‌شوند را به تفصیل معرفی کرده‌اند [۳۵]. آن‌ها چهار عامل کلیدی دما، رطوبت، تابش فرابنفش (UV) و اثرات حرارتی را عامل تجزیه پروسکایت معرفی کردند.

به علت حساسیت پروسکایت‌ها به رطوبت، در طول فرآیند ساخت و آنالیز قطعه سلول خورشیدی، پایداری اجزاء تحت تأثیر قرار گرفته و تجزیه پروسکایت (به عنوان مثال ترکیب MAPbI<sub>3</sub>) تحت تأثیر رطوبت به صورت زیر رخ می‌دهد:



<sup>۱</sup> Fullerene

<sup>۲</sup> Phenyl-C61-butyl acid methyl ester (PCBM)

واکنشی تعادلی ۲ منجر به حضور MAI،  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  و HI در لایه می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود دو راه برای تجزیه HI وجود دارد. یکی از آن‌ها واکنش اکسایش در حضور اکسیژن و دیگری واکنش فوتوشیمیایی در حضور تابش UV است که HI به  $\text{H}_2$  و  $\text{I}_2$  تجزیه می‌شود.

بنابراین در مناطق با آب‌وهوای دارای رطوبت زیاد، فرآیند ساخت در داخل یک محفظه بسته<sup>۱</sup> در حضور یک گاز خنثی انجام می‌پذیرد. معمولاً تجزیه ترکیب  $\text{MAPbI}_3$  در رطوبت در حدود ۵۵٪ آغاز می‌شود که این امر با تغییر رنگ لایه پروسکایت از رنگ قهوه‌ای تیره به زرد قابل مشاهده است [۸]. تجزیه پروسکایت منجر به کاهش قابل توجه بازده سلول خورشیدی خواهد شد. گروه نیو<sup>۲</sup> و همکاران نشان دادند که جذب لایه  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$  با ضخامت بین ۳۵۰ و ۸۰۰ nm پس از قرار گرفتن در هوای با رطوبت ۶۰٪ و دمای  $35^\circ\text{C}$  به مدت ۱۸ ساعت به شدت کاهش می‌یابد (شکل ۱-۸-ب) [۳۵]. الگوی XRD<sup>۳</sup> لایه‌ها نشان داد قله‌های متعلق به ترکیب  $\text{MAPbI}_3$  به‌طور قابل توجهی تضعیف شده‌اند که نشان‌دهنده تجزیه ساختار پروسکایت است (شکل ۱-۸-الف). قله‌های جدید ظاهر شده در زوایای  $34/3^\circ$ ،  $39/5^\circ$  و  $52/4^\circ$  پس از تجزیه پروسکایت، مربوط به پراش از صفحات (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۰۰۴)، ساختار  $\text{PbI}_2$  با فاز شش‌ضلعی و قله جدید در زاویه  $38/7^\circ$  متعلق به پراش از صفحه (۲۰۱) فاز راست لوزی  $\text{I}_2$  است.

در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی معمولاً از آند  $\text{TiO}_2$  متراکم و یا مزومتخلخل استفاده می‌شود.  $\text{TiO}_2$  ماده‌ای با گاف نواری ۳/۳ eV است و نقش فوتوکاتالیست برای اکسایش آب و ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل<sup>۴</sup> و نیز اکسایش گونه‌های ارگانیک ایفا می‌کند. هیتوشی<sup>۵</sup> و همکاران با مطالعه الگو-های XRD و نمودارهای جذب (UV-Vis) نشان دادند پس از قرار دادن لایه  $\text{MAPbI}_3$  در معرض نور به مدت ۱۲ ساعت، ترکیب پروسکایت به  $\text{PbI}_2$  تبدیل می‌شود (شکل ۱-۹) [۳۶]. برای رفع این مشکل

<sup>1</sup> Glovebox

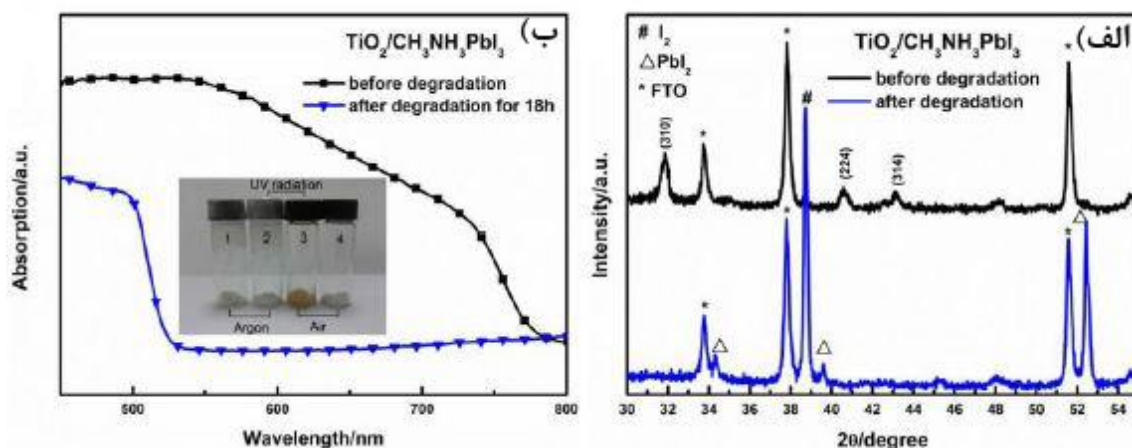
<sup>2</sup> Niu

<sup>3</sup> X-ray diffraction pattern

<sup>4</sup> Hydroxyl

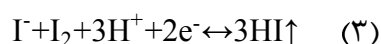
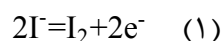
<sup>5</sup> Hitoshi





شکل (۱-۸) خراب شدن پروسکایت در رطوبت و هوا. (الف) طیف پراش پرتو ایکس و (ب) طیف جذب لایه  $\text{MAPbI}_3$  لایه‌نشانی شده بر روی لایه  $\text{TiO}_2$  قبل و بعد از تجزیه شدن [۳۵].

آن‌ها از یک لایه  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  بین لایه پروسکایت و  $\text{TiO}_2$  استفاده کردند. مکانیسم ممکن برای شرح فرآیند تجزیه در لایه تحت تابش نور به صورت زیر معرفی شد:

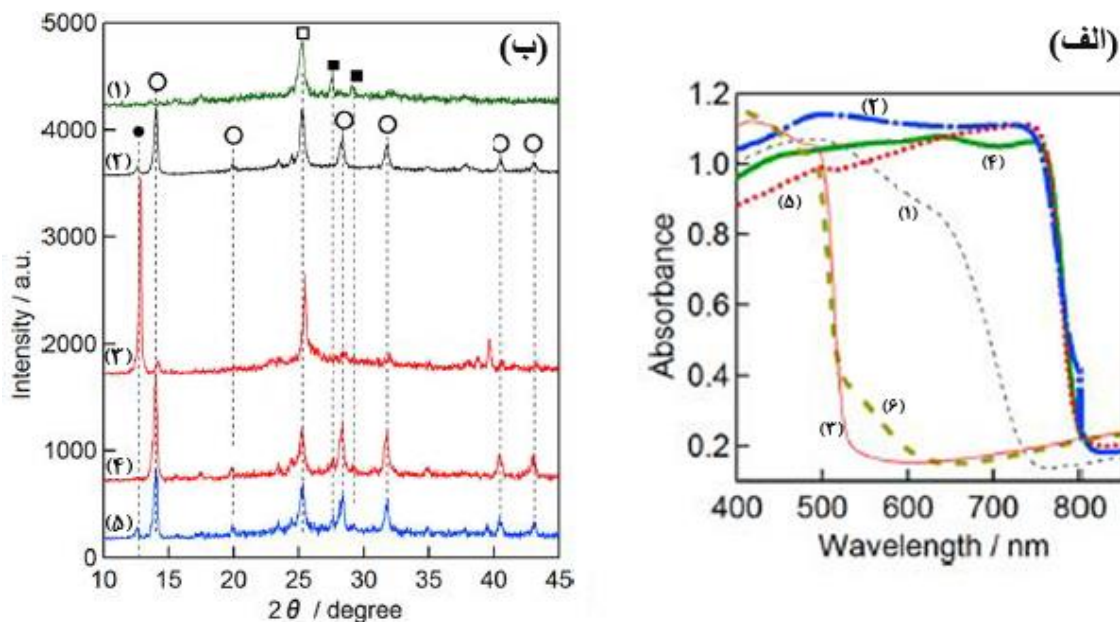


واکنش ۱ در فصل مشترک پروسکایت و  $\text{TiO}_2$  رخ می‌دهد. در ابتدا الکترون‌های  $\text{I}^-$  را گرفته و ساختار پروسکایت را تخریب کرده و موجب تشکیل  $\text{I}_2$  می‌شود. در آخر الکترون‌های جمع‌آوری شده در فصل مشترک پروسکایت و  $\text{TiO}_2$  می‌توانند منجر به واکنش کاهشی شده و  $\text{I}_2$  را به  $\text{HI}$  تبدیل نماید.  $\text{HI}$  تولیدشده نیز به دلیل داشتن نقطه جوش پایین به آسانی تبخیر می‌شود.

برای بررسی پایداری پروسکایت  $\text{AMX}_3$ ، گلدشمیت<sup>۱</sup> عامل تلورانس (t) را با معادله زیر معرفی کرد:

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

<sup>1</sup> Goldschmidt



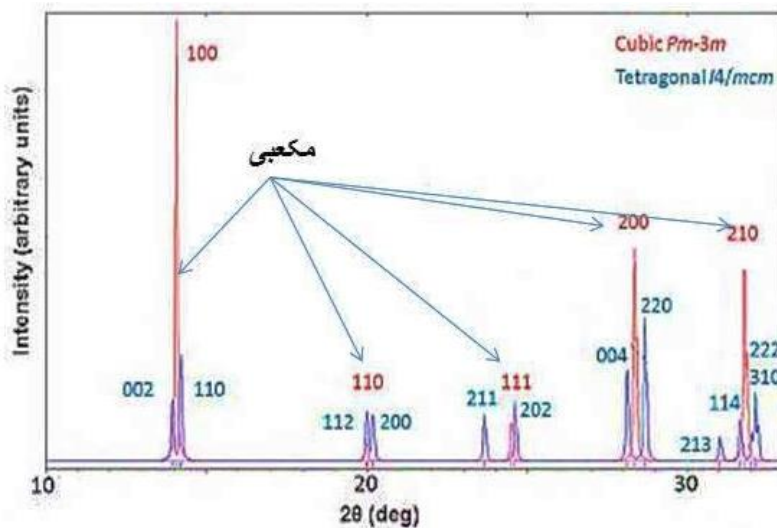
شکل (۱-۹) (الف) طیف جذب و (ب) الگوهای XRD لایه‌های جاذب معدنی  $Sb_2S_3$  (۱)،  $MAPbI_3$  (۲)، تازه، (۳)  $MAPbI_3$  (پس از ۱۲ ساعت قرارگیری در معرض نور)، (۴)  $Sb_2S_3/ MAPbI_3$  تازه، (۵)  $Sb_2S_3/ MAPbI_3$  (پس از ۱۲ ساعت قرارگیری در معرض نور) و (۶)  $PbI_2$  پرینت شده بر روی الکترودهای نانوبلوری  $TiO_2$  بلافاصله بعد از لایه‌نشانی و پس از ۱۲ ساعت نگهداری در معرض تابش نور AM1.5 [۳۶].

که در آن  $r_A$ ،  $r_M$  و  $r_X$  شعاع یون‌ها در جایگاه‌های A، M و X می‌باشند. برای تشکیل ساختار پایدار پروسکایت اندازه شعاع یونی توسط عامل تلورانس تعیین می‌شود. برای ساختار پروسکایت مکعبی ایده‌آل، عامل تلورانس برابر یک است. به‌طور تجربی برای پایدارترین پروسکایت t دارای مقادیر بین ۰/۸ و ۱ است و افزایش t منجر به افزایش تقارن می‌شود [۳۷، ۳۸]. برای سلول‌های خورشیدی شامل ترکیب پروسکایتی  $MAPbI_3$  اجزاء گوناگونی از جمله  $CS^+$ ،  $CH_3CH_2NH_3^+$ ،  $HN=CHNH_3^+$ ،  $Sn^{2+}$ ،  $Br^-$  و  $Cl^-$  به ترکیب اضافه می‌شوند تا ساختار بلوری و گاف نواری را بهینه نمایند [۸، ۳۹-۴۲]. علاوه بر شعاع یونی، گذار فاز در اثر دما و فشار نیز بر روی پایداری تأثیرگذار است. وبر<sup>۱</sup> و همکاران، وابستگی دمایی ساختار  $MAPbX_3$  (X=Cl, Br, I) را بررسی کردند [۴۳]. همان‌طور که در جدول (۱-۱) ملاحظه می‌شود، با افزایش دما، تقارن افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است در دمای اتاق ترکیب  $MAPbI_3$  دارای ساختار چهارگوش و  $MAPbBr_3$  و  $MAPbCl_3$  دارای ساختار مکعبی هستند.

<sup>۱</sup> Weber

جدول (۱-۱) مقادیر پارامترهای ساختاری وابسته به دمای ترکیب  $MAPbX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ ) [۴۳].

فاز	دما (K)	سیستم بلوری	گروه نقطه‌ای	پارامترهای شبکه ( $\text{\AA}$ )	حجم سلول واحد ( $\text{\AA}^3$ )
<b>MAPbCl<sub>3</sub></b> $\alpha$	$> 178/8$	مکعبی	Pm3m	$a=5/675$	182/8
	172/9-178/9	چهارگوش	P4/mmm	$a=5/655$ $c=5/630$	180/1
	$< 172/9$	راست لوزی	P222 <sub>1</sub>	$a=5/673$ $b=5/628$ $c=11/182$	357/0
<b>MAPbBr<sub>3</sub></b> $\alpha$	$> 236/9$	مکعبی	Pm3m	$a=5/901$	357/0
	155/1-236/9	چهارگوش	I4/mmm	$a=8/322$ $c=11/832$	206/3
	149/5-155/1	چهارگوش	P4/mmm	$a=5/894$ $c=5/861$	819/4
	$< 144/5$	راست لوزی	Pna2 <sub>1</sub>	$a=7/979$ $b=8/580$ $c=11/849$	811/1
<b>MAPbI<sub>3</sub></b> $\alpha$	$> 327/4$	مکعبی	Pm3m	$a=6/329$	253/5
	162/2-327/4	چهارگوش	I4/mmm	$a=8/855$ $c=12/659$	992/6
	$< 162/2$	راست لوزی	Pna2 <sub>1</sub>	$a=8/861$ $b=8/581$ $c=12/620$	959/5



شکل (۱۰-۱) موقعیت قله‌های پراش پرتو ایکس محاسبه‌شده برای فازهای چهارگوش و مکعبی ترکیب  $\text{MAPbI}_3$  [۲۹].

بیکی<sup>۱</sup> و همکاران شرح مفصلی از مشخصه‌یابی ساختاری و فیزیکی ترکیب  $\text{MAPbI}_3$  ارائه کردند. آن‌ها در این کار توسط آنالیزهای XRD و آنالیز گرماسنجی افتراقی DSC<sup>۲</sup> نشان دادند در دماهای بالاتر (نزدیک  $56^\circ\text{C}$ ) ساختار چهارگوش پروسکایت کاملاً به مکعبی تبدیل می‌شود. شکل (۱۰-۱) موقعیت قله‌های پراش محاسبه شده برای ساختار پروسکایتی در فاز مکعبی و چهارگوش را نشان می‌دهد [۲۹]. علاوه بر این آن‌ها نشان دادند برای ترکیب  $\text{MAPbBr}_3$  تحت فشار کمتر از  $1\text{ GPa}$  گذار فاز رخ داده و در حدود  $2/8\text{ GPa}$  بی‌شکل<sup>۳</sup> می‌شود. کاهش حجم سلول تحت فشار به کج شدن هشت-وجهی  $\text{PbBr}_6$  نسبت داده شد [۴۴]. تغییر تقارن ایجاد شده توسط کج‌شدگی هشت وجهی‌ها در اثر فشار و دما (شکل ۱-۱۱)، ویژگی‌های اپتیکی و الکترونیکی پروسکایت و بنابراین بازده فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی شامل این ترکیب را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۸].

پیسونی<sup>۴</sup> و همکاران نشان دادند بس‌بلور و تک‌بلورهای  $\text{MAPbI}_3$  رسانایی حرارتی بسیار کمی دارند (شکل ۱-۱۲) [۴۵]. این یعنی تابش نور بر روی لایه پروسکایت باعث ایجاد گرما در داخل پروسکایت

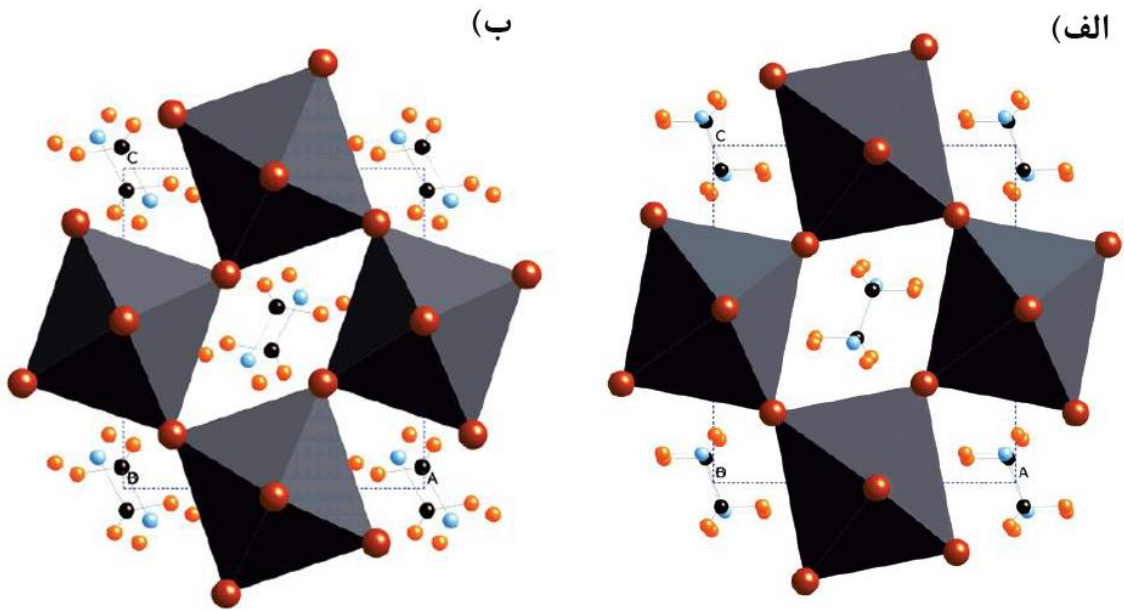
<sup>1</sup> Baikie

<sup>2</sup> Differential scanning calorimetry

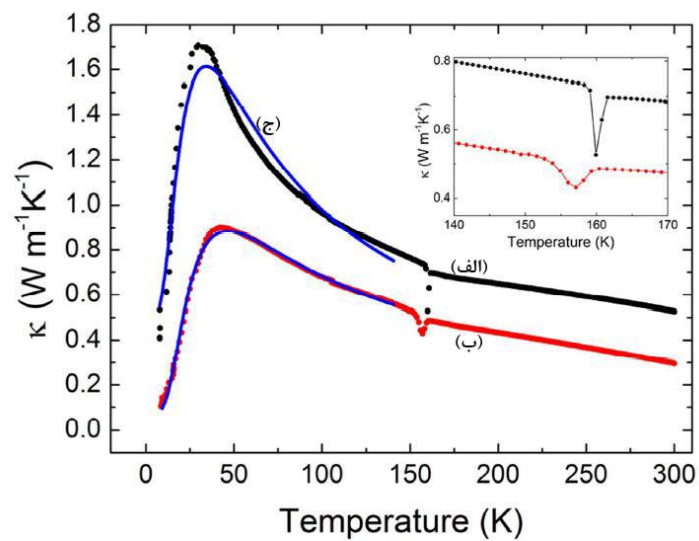
<sup>3</sup> Amorphous

<sup>4</sup> Pisoni

شده و به دلیل رسانایی حرارتی کم آن، گرما به سرعت درون آن پخش نشده و می‌تواند موجب ایجاد تنش‌های مکانیکی گردد و بنابراین طول عمر قطعات فوتوولتاییک را کاهش دهد.



شکل (۱۱-۱) ترسیم شبکه Pnma از DFT در فشار (الف) صفر و (ب) ۱۰ GPa. کاتیون‌های متیل‌آمونیم (N آبی، C مشکی، D نارنجی) در بین هشتم‌وجهی‌های  $PbBr_6$  مشاهده می‌شوند. در این شکل افزایش کج‌شدگی و انحنای هشتم‌وجهی‌ها تحت فشار، به وضوح دیده می‌شود [۴۴].



شکل (۱۲-۱) وابستگی دمایی رسانایی حرارتی نمونه‌های (الف) تک‌بلور، (ب) بس‌بلور  $MAPbI_3$  و (ج) خطوط آبی رنگ سمت چپ از مدل نظری به‌دست‌آمده‌اند. نمودار درونی، جزئیات در گذار ساختاری از راست لوزی به چهارگوش در دمای ۱۶۰ K را نشان می‌دهد [۴۵].

## ۱-۱۰ سابقه‌ی استفاده از ساختارهای پروسکایتی در سلول‌های خورشیدی

برای اولین بار در سال ۲۰۰۹ ترکیب هالید سرب متیل آمونیوم در سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای مورد استفاده قرار گرفت [۴۶]. در این کار از ترکیبات  $\text{MAPbI}_3$  و  $\text{MAPbBr}_3$  به‌عنوان رنگ‌دانه برای حساس کردن الکترودهای  $\text{TiO}_2$  استفاده شد. در سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای شامل پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با الکترولیت مایع  $\text{I}_2/\text{LiI}$  جریان  $11 \text{ mA/cm}^2$ ، ولتاژ  $0.6 \text{ V}$  و بازده  $3.81\%$  تحت روشنایی  $1 \text{ sun}$  حاصل شد. همچنین با ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbBr}_3$  و الکترولیت  $\text{Br}_2/\text{LiBr}$ ، ولتاژ بیشتر  $0.96 \text{ V}$  و جریان کمتر  $5.6 \text{ mA/cm}^2$  حاصل شد که منجر به بازده تبدیل انرژی  $3.1\%$  شد. ایم<sup>۱</sup> و همکاران با اصلاح سطح لایه  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل توسط ترکیب  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  و بهینه‌سازی غلظت  $\text{MAPbI}_3$ ، جریان اتصال کوتاه و بازده سلول را به ترتیب به  $16 \text{ mA/cm}^2$  و  $6.5\%$  گزارش کردند [۴۷]. برای لایه پروسکایتی ضریب جذب برابر با  $10^4 \text{ cm}^{-1} \times 1/5$  در طول موج  $550 \text{ nm}$  گزارش شد در حالی که رنگ‌دانه N719 دارای ضریب جذب  $10^3 \text{ cm}^{-1} \times 1/5$  در طول موج  $540 \text{ nm}$  بود. لیکن این سلول‌ها به علت تجزیه سریع پروسکایت در الکترولیت مایع پایداری بسیار کمی داشتند. با حدود ۱۰ دقیقه در معرض روشنایی قرار دادن سلول، افتی در حدود ۸۰ درصد برای بازده سلول مشاهده شد. یک سال بعد با جایگزین کردن الکترولیت مایع با یک ماده انتقال‌دهنده حفره<sup>۲</sup> (HTM) جامد مشکل تجزیه پروسکایت برطرف شد. کیم و همکارانش با استفاده از ترکیب<sup>۳</sup> spiro-OMeTAD به‌عنوان ماده انتقال‌دهنده حفره، بازده سلول  $\text{mp-TiO}_2/\text{MAPbI}_3$  را به  $9.7\%$  افزایش دادند [۴۸]. آن‌ها برای یافتن ارتباط ضخامت  $\text{TiO}_2$  و بازده فوتوولتاییک سلول‌ها از طیف‌سنجی امپدانس استفاده کردند (شکل ۱-۱۳). در این کار سه ضخامت مختلف  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل ( $0.6 \mu\text{m}$ ،  $1.15 \mu\text{m}$  و  $1.4 \mu\text{m}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها در این سلول‌ها برای لایه مزومتخلخل  $\text{TiO}_2$  در فاز آناتاز<sup>۴</sup> ضخامت بهینه  $600 \text{ nm}$  را گزارش کردند که منجر به تولید جریان  $17.6 \text{ mA/cm}^2$  و بازده تبدیل فوتون فرودی به الکترون

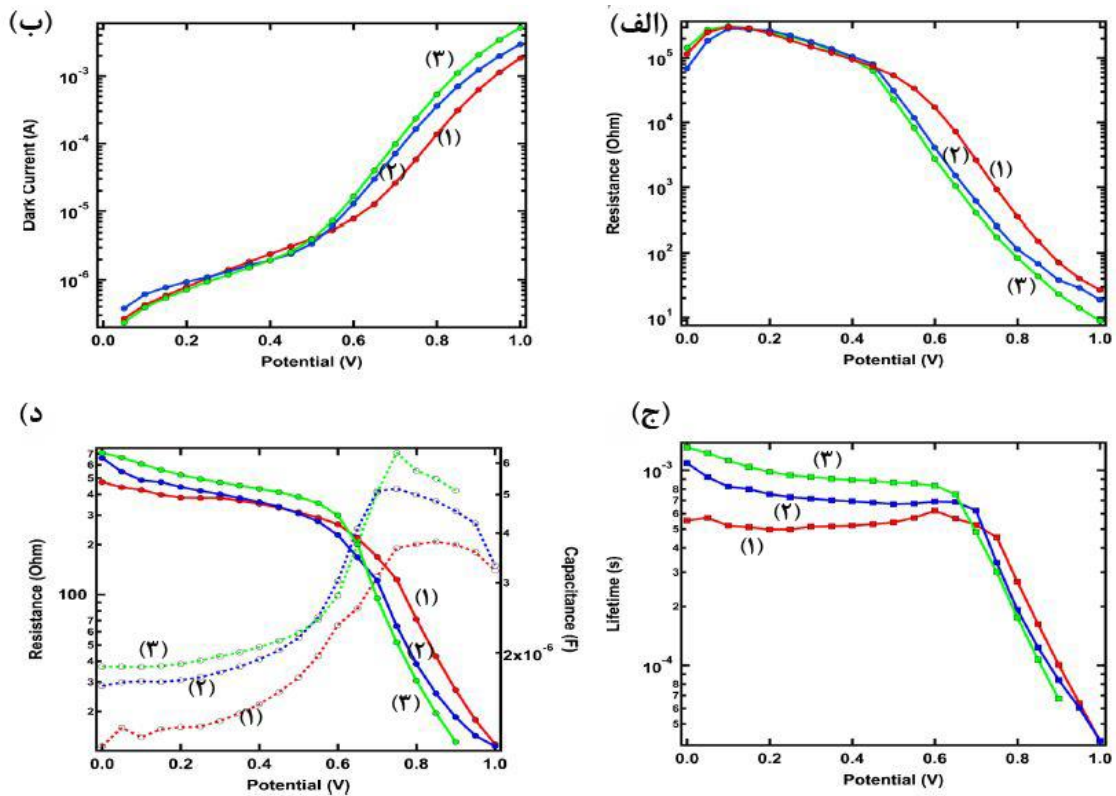
<sup>1</sup> Im

<sup>2</sup> Hole transport material

<sup>3</sup> 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spiro-bifluorene

<sup>4</sup> Anatase

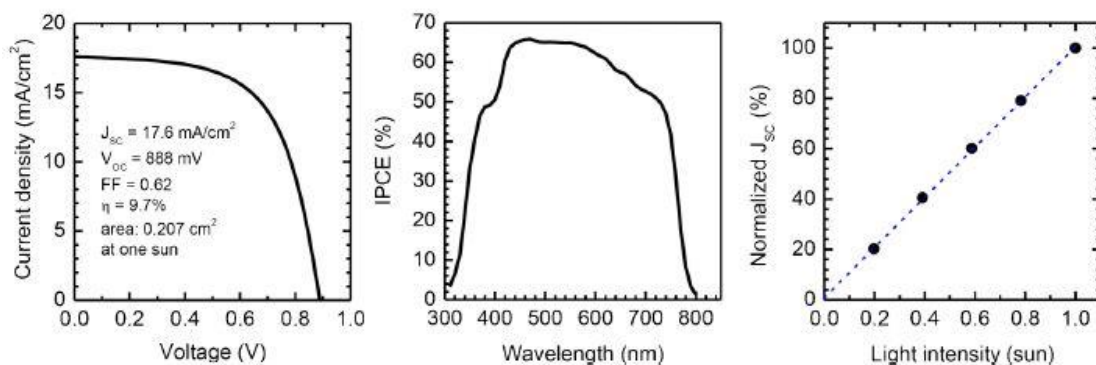
<sup>۱</sup>(IPCE) بیش از ۵۰٪ برای نور با طول موج ۴۵۰ تا ۷۵۰ nm شد (شکل ۱-۱۴). همچنین رابطه مستقیمی بین افزایش شدت نور تابیده شده بر سطح نمونه و چگالی جریان اتصال کوتاه <sup>۲</sup>( $J_{sc}$ ) مشاهده شد. همچنین پس از ۵۰۰ ساعت نگهداری در دمای اتاق و شرایط تاریکی در بازده این سلول‌ها افتی مشاهده نگردید. البته در این کار هیچ داده‌ای در خصوص نگهداری سلول در شرایط روشنایی گزارش نشده است. گروه دیگری در سلول خورشیدی با ساختار مشابه، از ترکیب پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  استفاده کرده و مقادیر  $18 \text{ mA/cm}^2$  و  $7.6\%$  را به ترتیب برای  $J_{sc}$  و بازده گزارش کردند [۲۲]. اما این گروه هیچ داده‌ای مربوط به پایداری سلول ارائه نکردند. همچنین گروه‌های دیگری



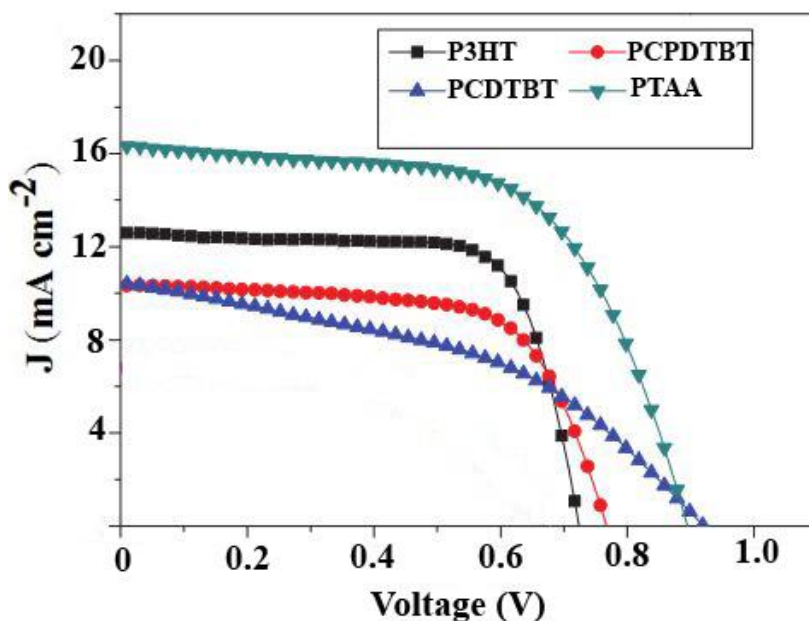
شکل (۱-۱۳) اندازه‌گیری‌های امپدانس برحسب ضخامت  $TiO_2$ ، (۱)  $0.6 \text{ mm}$ ، (۲)  $1.15 \text{ mm}$  و (۳)  $1/4 \text{ mm}$  (الف) جریان تاریکی در طول اندازه‌گیری‌های امپدانس (ب) مقاومت بازترکیب استخراج‌شده از اندازه‌گیری‌های امپدانس تاریکی (ج) مقاومت بازترکیب (خطوط پیوسته) و ظرفیت متناظر (خط تیره‌ها) حاصل از اندازه‌گیری‌های تحت روشنایی (د) طول عمر الکترون تحت روشنایی [۴۸].

<sup>۱</sup> Incident photon to electron conversion efficiency

<sup>۲</sup> Short circuit current density



شکل (۱-۱۴) مشخصه‌های فوتوولتائیک سلول خورشیدی حساس شده با پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$ ، (الف) چگاری جریان فوتونی برحسب تابعی از ولتاژ بایاس مستقیم، (ب) IPCE برحسب تابعی از طول موج فرودی و (ج) چگالی جریان فوتونی اتصال کوتاه به عنوان تابعی از شدت نور [۴۸].



شکل (۱-۱۵) نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با مواد مختلف پلیمری انتقال‌دهنده حفره PCPDTBT، PTAA، PCDTBT، P3HT [۱۱].

از دیگر مواد انتقال‌دهنده حفره استفاده کرده‌اند. در بین چهار پلیمر  $\text{PTAA}^1$ ،  $\text{P3HT}^2$ ،  $\text{PCPDTBT}^3$ ،  $\text{PCDTBT}^4$  مورد استفاده، پلیمر PTAA در سلول خورشیدی  $\text{mp-TiO}_2/\text{MAPbI}_3$  بهترین بازده را (۱۲٪) نشان داد (شکل ۱-۱۵) [۱۱]. در جدول (۱-۲) پارامترهای فوتوولتائیک این

<sup>1</sup> Poly(triaryl)amine

<sup>2</sup> Poly(3-hexylthiophene)

<sup>3</sup> Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)- benzothiadiazole]

<sup>4</sup> Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]



سلول‌ها گزارش شده است. در کاربردی دیگر با استفاده از پروسکایت حاوی برم  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  به جای  $\text{MAPbI}_3$  همراه با PTAA به‌عنوان HTM بازده مشابه (۱۲/۳٪) توسط نوح و همکارانش گزارش شد [۸]. براساس گزارش آن‌ها با استفاده از برم به میزان بیشتر از ۲٪ اتمی و نگهداری سلول در دمای اتاق در محیط آزاد، ۴ روز نگهداری در رطوبت ۳۵٪، یک روز نگهداری در رطوبت ۵۵٪ و در نهایت ۱۵ روز نگهداری در رطوبت ۳۵٪ بازده سلول به‌خوبی حفظ می‌شود (۱۰٪-۹ افت). آن‌ها حساسیت کم سلول‌های  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (با مقدار  $x > 0.2$ ) به رطوبت را به ساختار پایدار و متراکم آن نسبت دادند زیرا جابه‌جایی اتم‌های ید با اتم‌های کوچک‌تر برم موجب کاهش ثابت شبکه و گذار فاز از ساختار چهارگوش به ساختار پایدار مکعبی می‌شود (شکل ۱-۱۶). به‌طور تجربی تغییرات غیرخطی گاف نواری لایه‌های پروسکایتی  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $E_g$ ) با درصد اتمی  $x$  با رابطه زیر داده می‌شود [۸]:

$$E_g [\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3] = E_g[\text{MAPbI}_3] + (E_g[\text{MAPbBr}_3] - E_g[\text{MAPbI}_3] - b)x + bx^2 \quad (3-1)$$

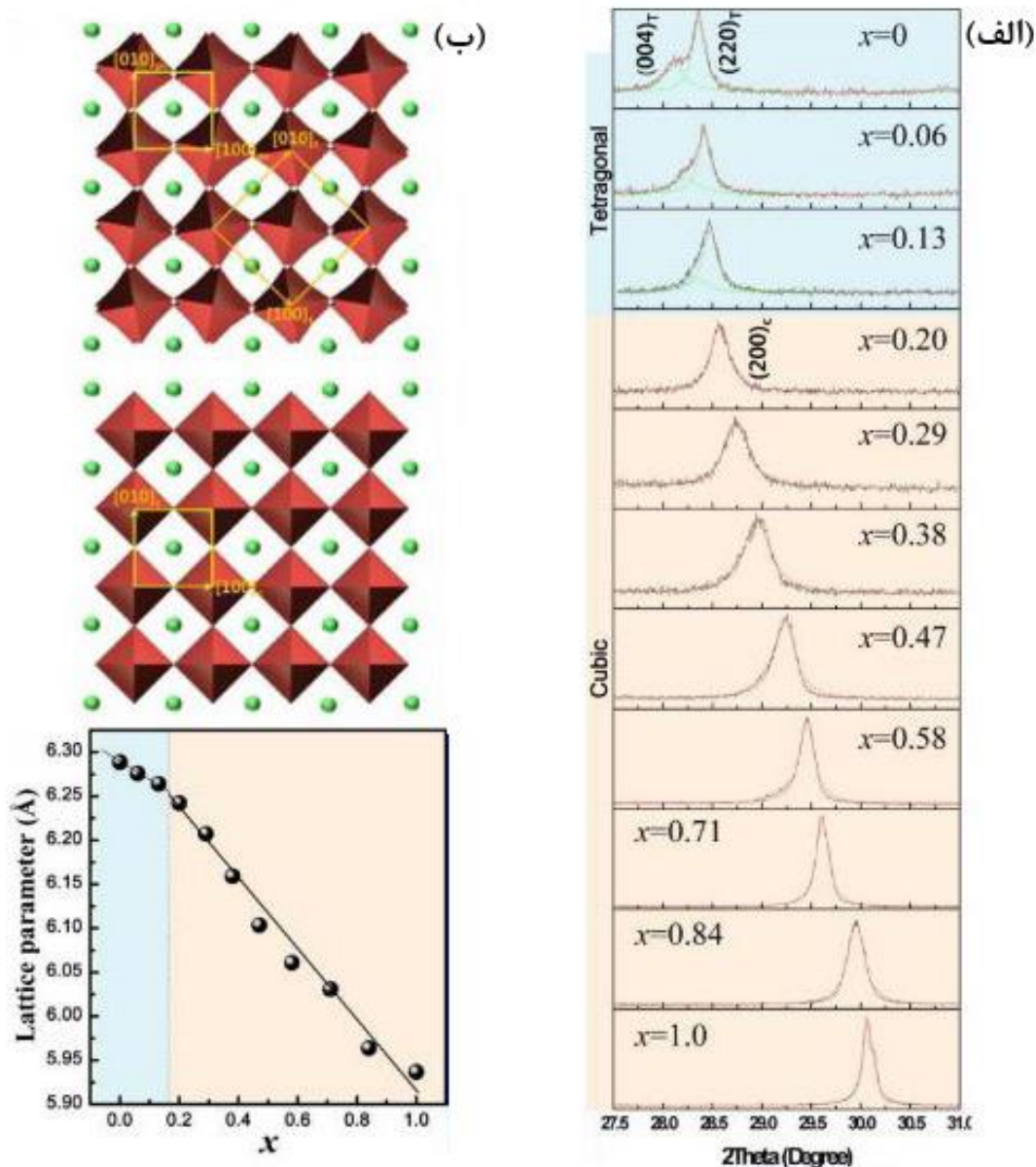
که در آن  $b$  پارامتر خمشی<sup>۱</sup> است. در این کار با ترسیم  $E_g$  برحسب  $x$  مقدار  $x$  پارامتر خمشی برابر  $eV$  ۰/۳۳ به‌دست آمد [۸]. لذا فرمول (۳-۱) به‌صورت زیر بازنویسی شد:

$$E_g(x) = 1.57 + 0.39x + 0.33x^2 \quad (4-1)$$

جدول (۲-۱) خلاصه پارامترهای فوتوولتایی به‌دست آمده برای سلول  $\text{FTO}/\text{bl-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{HTM}/\text{Au}$  [۱۱].

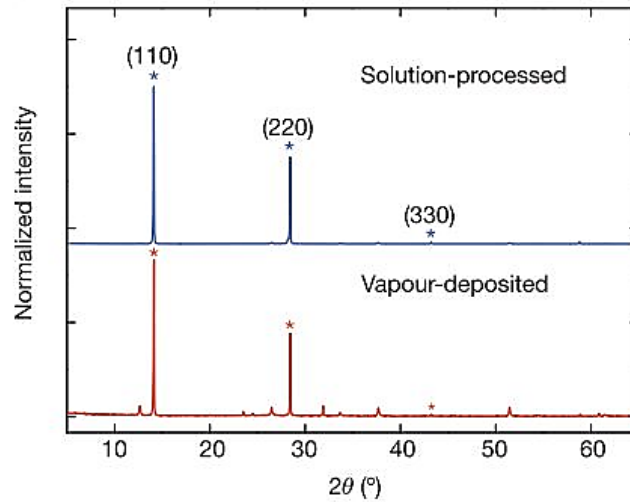
HTM	$J_{sc}(\text{mA cm}^{-2})$	$V_{oc}(\text{V})$	FF (%)	PCE, (%)
P3HT	۱۲/۶	۰/۷۳	۷۳/۲	۶/۷
PCPDTBT	۱۰/۳	۰/۷۷	۶۶/۷	۵/۳
PCDTBT	۱۰/۵	۰/۹۲	۴۳/۷	۴/۲
PTAA	۱۶/۴	۰/۹۰	۶۱/۴	۹/۰
بدون HTM	۶/۸	۰/۶۸	۵۳/۸	۲/۵

<sup>۱</sup> Bowing parameter



شکل (۱-۱۶) (الف) الگوهای XRD متعلق به (۰، ۰/۰۶، ۰/۱۳، ۰/۲۰، ۰/۲۹، ۰/۳۸، ۰/۴۷، ۰/۵۸، ۰/۷۱، ۰/۸۴، ۱/۰،  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  بزرگنمایی شده در ناحیه قله‌های چهارگوش (۰۰۴) و (۲۲۰) و مکعبی (۲۰۰) ( $2\theta = 27/5-31^\circ$ ). (ب) ساختارهای بلوری و بردارهای شبکه در صفحه (۱۰۰) فاز چهارگوش (I4mcm) و (بالا) و فاز مکعبی (Pm3m) (پایین) نمایش داده شده‌اند. پارامترهای شبکه شبه مکعبی (شبکه چهارگوش) یا مکعبی برحسب تابعی از ترکیب x بر م  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  [۸].

افزایش بازده سلول خورشیدی در گام اول نیازمند بهبود کیفیت لایه‌های پروسکایت بلورین، یعنی لایه‌ای بدون حفره‌های سوزنی و با پوشش سطح کامل و یکنواخت است. محققین برای دستیابی به لایه پروسکایت با کیفیت مناسب روش‌های مختلفی را به کار برده‌اند. روش لایه‌نشانی از فاز بخار توسط



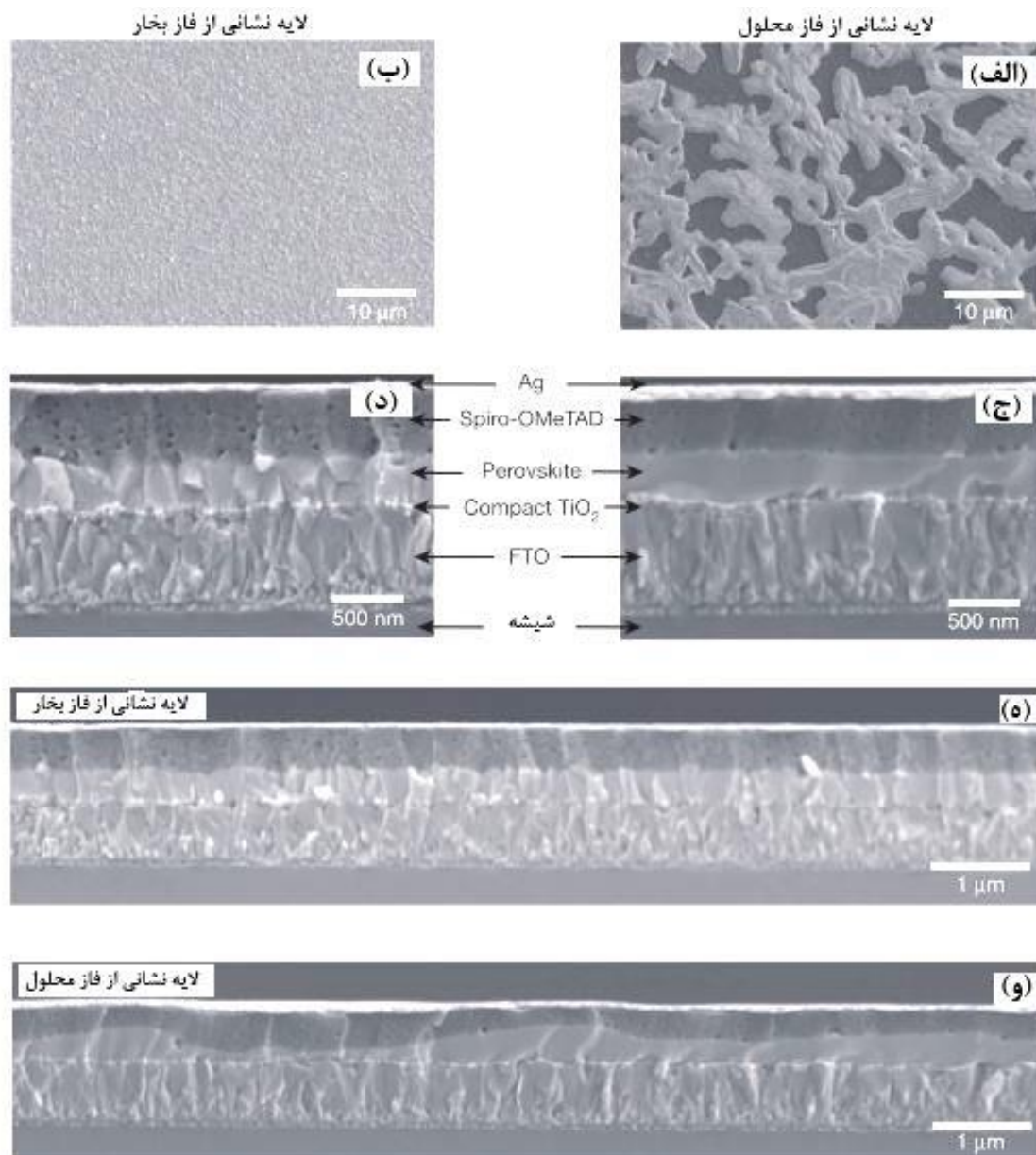
شکل (۱۷-۱) الگوی XRD لایه‌های پروسکایت تهیه‌شده از فاز محلول و بخار [۴۹].

لیو و همکاران معرفی شد<sup>۱</sup>. در این روش برای لایه‌نشانی لایه جاذب پروسکایت از یک سیستم تبخیر حرارتی شامل دو منبع آلی MAI و معدنی  $PbCl_2$  استفاده شد. آن‌ها با استفاده از سلول ساخته شده با ساختار FTO/bl  $TiO_2$ /  $MAPbI_{3-x}Cl_x$ /Spiro/Ag به بازده بیش از ۱۵٪ دست یافتند [۴۹]. شکل (۱۷-۱) الگوی XRD لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  تهیه‌شده از فاز بخار و مایع بر روی زیرلایه FTO را نشان می‌دهد. قله‌های پراش (۱۱۰)، (۲۲۰)، (۳۳۰) برای لایه‌های پروسکایت تهیه‌شده به هر دو روش لایه‌نشانی از فاز بخار و محلول در زوایای  $14/12^\circ$ ،  $28/44^\circ$  و  $43/23^\circ$  در موقعیت‌های یکسان ظاهر شده و نشان می‌دهد هر دو ساختار دارای ساختار بلوری راست لوزی می‌باشند. شکل (۱۸-۱) تصاویر  $SEM^2$  نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود سطح لایه تهیه‌شده از فاز بخار دارای پوشش یکنواخت‌تر و اندازه دانه‌های بزرگ‌تری است. تصاویر SEM از مقطع عرضی نمونه‌ها نشان می‌دهند لایه پروسکایتی تهیه‌شده از فاز محلول و فاز بخار به ترتیب ضخامتی در حدود ۴۱۰ nm و ۳۳۰ nm دارند و لایه پروسکایت تهیه‌شده با استفاده از روش لایه-نشانی از فاز بخار کاملاً یکنواخت بوده و مناسب تولید سلول در مقیاس بزرگ است. البته روش لایه-نشانی از فاز محلول بیشتر مورد توجه است، زیرا در این روش ماده بسیار کمتری مصرف‌شده و لذا

<sup>۱</sup> Liu

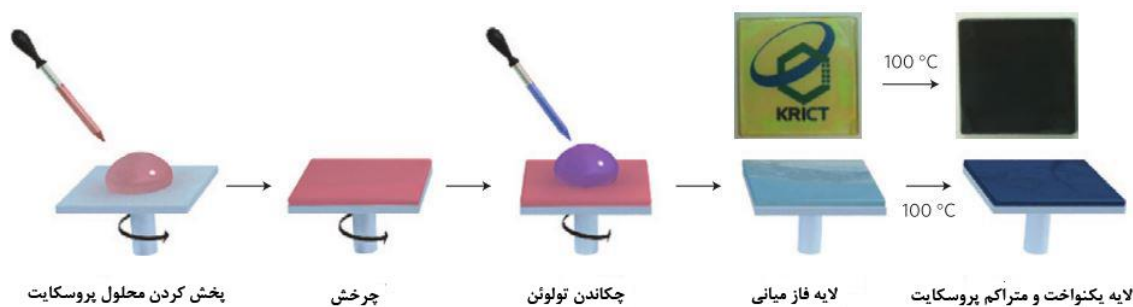
<sup>۲</sup> Scanning electron microscope

صرفه اقتصادی بیشتری دارد. در ابتدا لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbX}_3$  به روش تک‌مرحله‌ای از طریق لایه‌نشانی محلولی شامل  $\text{PbI}_2$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) تهیه می‌شد. اما بلورینگی سریع و غیرقابل کنترل پروسکایت در این روش منجر به تغییرات زیاد در مورفولوژی لایه پروسکایت می‌شود. جئون<sup>۱</sup> و همکاران برای اولین بار روش ضد حلال (مهندسی حلال) را برای دستیابی به لایه پروسکایت



شکل (۱-۱۸) تصاویر SEM از سطح و از مقطع عرضی لایه‌های پروسکایت تهیه‌شده به دو روش لایه‌نشانی از فاز (الف-ج-و) محلول و (ب-د-ه) بخار [۴۹].

<sup>۱</sup> Jeon



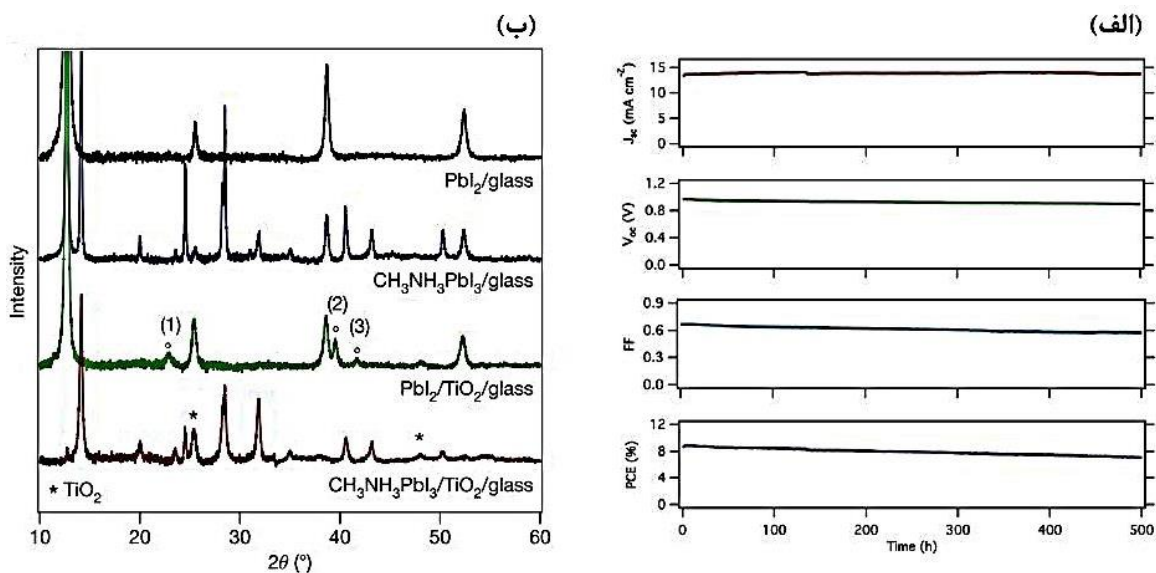
شکل (۱۹-۱) روش مهندسی حلال برای تهیه لایه پروسکایت ضخیم و یکنواخت [۵۰].

باکیفیت زیاد به کاربرده (شکل ۱۹-۱) و نشان دادند<sup>۱</sup> DMSO قادر است از طریق تشکیل فاز میانی MAI-pbI<sub>2</sub>-DMSO رشد بلور پروسکایت را به تأخیر اندازد [۵۰]. آن‌ها با استفاده مخلوطی از حلال-های GBL<sup>۲</sup> و DMSO و افزودن قطره قطره تولوئن و تشکیل لایه ضخیم (۳۵۰ nm) و یکنواخت پروسکایت CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>) (x=۰/۱-۰/۱۵) و لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون (TiO<sub>2</sub>) و حفره (PTAA) به ضخامت ۲۰۰ nm و به بازده ۱۶/۲٪ دست یافتند. در سال ۲۰۱۳ بروشکا<sup>۳</sup> و همکارانش با استفاده از روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای و ساختار-FTO/bl TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/spiro- و ساختار-OMeTAD/Au بازده تبدیل انرژی را به ۱۵٪ ارتقا دادند [۵۱]. در این روش در ابتدا PbI<sub>2</sub> روی زیرلایه TiO<sub>2</sub> مزومتخلخل لایه‌نشانی شده و پس از حرارت دهی در محلول MAI در ایزوپروپانول (با غلظت ۱۰ mg/ml) به مدت ۶۰ ثانیه غوطه‌ور شده و لایه پروسکایت با مورفولوژی یکنواخت تشکیل شد. شکل (۱-۲۰-ب) الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌های PbI<sub>2</sub> را بر روی دو زیرلایه شیشه و TiO<sub>2</sub> متخلخل، قبل و بعد از قرارگیری در مجاوت محلول MAI و تبدیل شدن به ترکیب پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود PbI<sub>2</sub> لایه‌نشانی شده بر روی شیشه تنها دارای چهار قله پراش از صفحات (۰۰۱)، (۰۰۲)، (۰۰۳) و (۰۰۴) مربوط به تشکیل ساختار شش‌گوشی است، لیکن الگوی XRD مربوط به PbI<sub>2</sub> لایه‌نشانی شده بر روی TiO<sub>2</sub> متخلخل

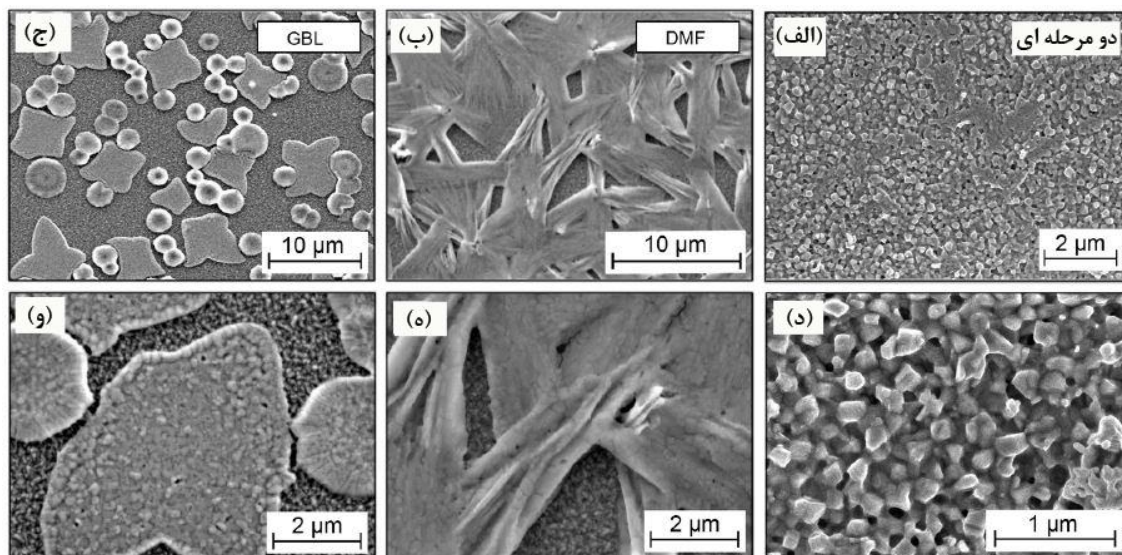
<sup>1</sup> Dimethyl sulfoxide

<sup>2</sup> Gamma-Butyrolactone

<sup>3</sup> Burschka



شکل (۱-۲۰) (الف) تغییر پارامترهای فوتوولتاییک با گذشت زمان تحت روشنایی ثابت  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  و دمای  $45^\circ\text{C}$ . منحنی I-V به‌طور خودکار هر دو ساعت یک‌بار اندازه‌گیری شده و منبع نوری، آرایه‌ای از LED های سفید بوده است. (ب) الگوهای پراش پرتو ایکس لایه  $\text{PbI}_2$  بر روی بسترهای شیشه و  $\text{TiO}_2$  متخلخل، قبل و بعد از تبدیل شدن به ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  [۵۱].



شکل (۱-۲۱) مقایسه روش‌های لایه‌نشانی  $\text{MAPbI}_3$ : (الف-د) دومرحله‌ای ترتیبی، (ب-ه) لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای با استفاده از حلال DMF و (ج-و) لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای با استفاده از حلال GBL بر روی زیرلایه FTO [۵۱].

دارای سه قله پر اش بیشتر می‌باشد که متعلق به تشکیل ساختار بلوری  $\text{PbI}_2$  هستند. این امر نشان‌دهنده این است که حضور  $\text{TiO}_2$  متخلخل به‌عنوان زیرلایه، موجب رشد صفحات بلوری  $\text{PbI}_2$  در

جهت مختلف می‌شود. همچنین حضور قله متعلق به  $PbI_2$  پس از غوطه‌وری در محلول MAI و تشکیل ترکیب  $MAPbI_3$ ، نشان‌دهنده این است که مدت زمان حدود ۶۰ s نیز برای تبدیل شدن کامل به ساختار پروسکایت کافی نبوده و زمان بیشتری برای تبدیل شدن کامل  $PbI_2$  به ساختار پروسکایت لازم است. این گروه برای بررسی پایداری این سلول، آن را تحت گاز آرگون بسته‌بندی کرده و در دمای  $45^\circ C$  به مدت ۵۰۰ ساعت تحت روشنایی 1-sun حاصل از دیوهای گسیلنده نور سفید قرار دادند. شکل (۱-۲۰-الف) تغییر پارامترهای فوتوولتاییک این سلول را در اثر گذر زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، کاهشی در  $J_{sc}$  سلول‌ها مشاهده نشده و بیش از ۸۰٪ بازده تبدیل انرژی نیز حفظ می‌شود. لازم به ذکر است که PCE اولیه سلول که تحت آزمایش پایداری قرار داشته است، در ابتدا تنها ۸٪ گزارش شده است. افت بازده تبدیل انرژی (PCE)<sup>۱</sup> که منجر به کاهش  $V_{oc}$  و ضریب پرشدگی (FF) سلول می‌شود، به کاهش مقاومت موازی  $(R_{sh})^2$  نسبت داده شده است. همچنین در این کار، کنترل بهتر مورفولوژی پروسکایت و تکرارپذیری بهتر بازده سلول برای روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای گزارش شد. در روش تک‌مرحله‌ای محلولی از  $PbI_2$  و MAI در حلال  $DMF^3$  (GBL) تهیه شده و به روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی FTO لایه‌نشانی شد. همان‌طور که در شکل‌های (۱-۲۱-ب - ج - ه - و) ملاحظه می‌شود لایه  $MAPbI_3$  تهیه شده به این روش کاملاً سطح زیرلایه را پوشش نداده است [۵۱]. مقایسه دو روش تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای نشان می‌دهد که در روش دومرحله‌ای بلورک‌های  $MAPbI_3$  کوچکتری تشکیل شده و سطح زیرلایه FTO کاملاً پوشش داده شده است (شکل ۱-۲۱-الف-د).

چن<sup>۴</sup> و همکاران روشی مبنی بر بلورینگی سریع پروسکایت از طریق افزودن کلروبنزن به فاز میانی  $DMF- MAPbI_3$  ارائه دادند [۵۲]. آن‌ها با روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای با استفاده از کمپلکس  $PbI_2(DMSO)$  موفق به تشکیل لایه پروسکایت با اندازه دانه بزرگ و مرز دانه‌های جهت یافته عمودی

<sup>1</sup> Power conversion efficiency

<sup>2</sup> Shunt resistance

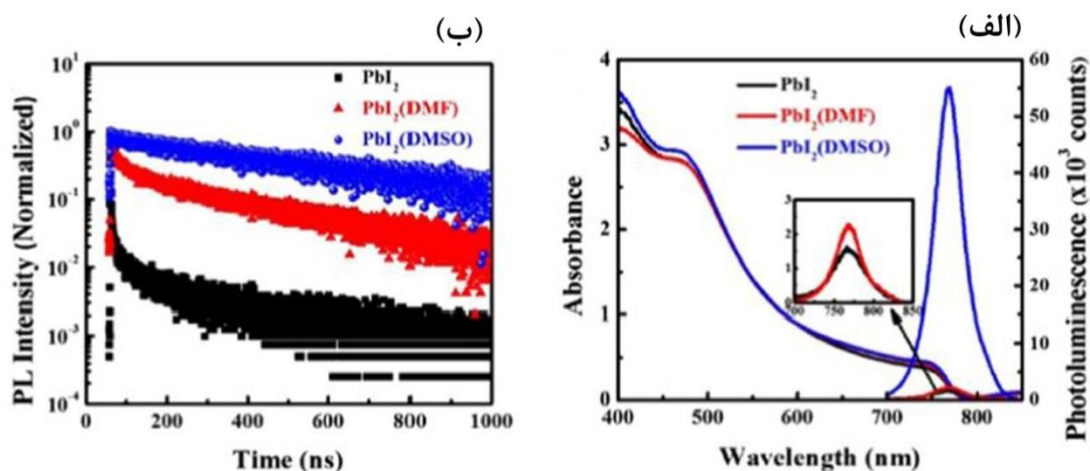
<sup>3</sup> Dimethylformamide

<sup>4</sup> Chen

و طول عمر حامل و شدت فوتولومینسانس (PL) بیشتر شدند. آن‌ها در این کار موفق به ساخت سلول و طول عمر حامل و شدت فوتولومینسانس (PL) بیشتر شدند. آن‌ها در این کار موفق به ساخت سلول خورشیدی با ساختار مسطح معکوس (۱) و بازده ۱۷٪ شدند.

ITO /PEDOT:PSS /PTAA /MAPbI<sub>3</sub> (280nm) /PCBM /ZnO /Al(100 nm) (1)

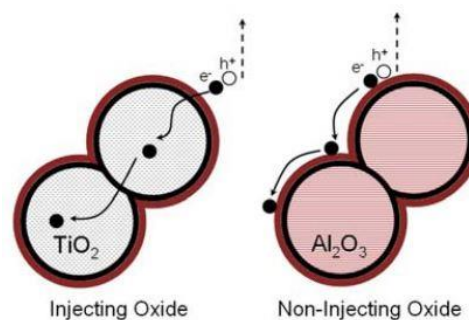
شکل (۱-۲۲-ب) طیف PL وابسته به زمان در قله نشی با طول موج ۷۶۵ nm را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با بهبود کیفیت لایه پروسکایتی PbI<sub>2</sub>(DMSO) افت PL آهسته‌تر صورت پذیرفته و با کاهش بازترکیب‌های غیر تابشی شدت PL افزایش یافته است. افزایش ۳۰ برابری شدت PL حالت پایا (شکل ۱-۲۲-الف) حاکی از کاهش بازترکیب غیرتابشی است که توسط ترازهای وابسته به نقص‌های بلوری می‌توانند ایجاد شوند. لایه پروسکایت تبدیل‌شده از PbI<sub>2</sub> دارای کوتاه‌ترین طول موج حامل با ثابت زمانی ۴۷ ns است، درحالی‌که لایه‌های پروسکایت تشکیل‌شده از فاز میانی PbI<sub>2</sub>(DMF) و PbI<sub>2</sub>(DMSO) به ترتیب دارای طول عمرهای ۱۳۰ ns و ۵۲۳ ns می‌باشند. این نتایج نشان‌دهنده این است که با کنترل واکنش بین MAI و PbI<sub>2</sub> کیفیت لایه پروسکایت بهینه‌شده و



شکل (۱-۲۲-الف) طیف جذب و فوتولومینسانس حالت پایا (PL) لایه‌های پروسکایت بهینه‌شده تهیه‌شده از PbI<sub>2</sub> دما داده شده، PbI<sub>2</sub>(DMF) و PbI<sub>2</sub>(DMSO). (ب) اندازه‌گیری‌های PL وابسته به زمان در قله گسیلی با طول موج (۷۶۵nm). از لایه‌های پروسکایت مختلف. از یک لیزر دیودی پالسی پیکوثانیه با توان ۵ mW با طول موج برانگیختگی ۶۳۸/۸ استفاده شد [۵۲].



مراکز بازترکیب غیر تابشی کاهش می‌یابند. اگرچه  $\text{TiO}_2$  در فناوری سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای برای بیش از ۲۰ سال نقش بی‌رقیبی را ایفا می‌کرد، تلاش زیادی برای جایگزین کردن  $\text{TiO}_2$  با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی شد. با جایگزین کردن  $\text{TiO}_2$  با لایه‌ای از  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به ضخامت ۵۰۰ nm، در سلول شامل  $\text{MAPbI}_3$  و اسپایرو، با حدود ۲۰۰ mV افزایش در  $V_{oc}$  و عدم‌تغییر  $J_{sc}$ ، بازده از ۷/۶ به ۱۰/۹٪ افزایش یافت [۲۲]. خاطرنشان می‌سازیم آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) یک ماده عایق با گاف نواری پهن ۷-۹ eV می‌باشد [۵۳] که نوار رسانش آن بسیار بالاتر از  $\text{TiO}_2$  بوده الکترون‌های برانگیخته توسط نور در لایه  $\text{MAPbI}_3$  نمی‌توانند به آن تزریق شوند. بنابراین آلومینا تنها به‌عنوان یک داربست با ابرساختار مزو<sup>۱</sup> برای  $\text{MAPbI}_3$  عمل می‌کند و الکترون‌ها بدون دخالت  $\text{Al}_2\text{O}_3$  فقط از طریق  $\text{MAPbI}_3$  به الکتروود FTO منتقل می‌شوند (شکل ۱-۲۳). برطبق داده‌های فوتولومینسانس و جذب وابسته به زمان، طول نفوذ مؤثر الکترون‌ها در  $\text{MAPbI}_3$  بیش از ۱  $\mu\text{m}$  گزارش شد [۱۷]. این امر موجب می‌شود حتی هنگامی که از ماده عایق آلومینا استفاده می‌شود، تولید فوتوجریانی به بزرگی ۱۸  $\text{mA}/\text{cm}^2$  امکان‌پذیر باشد. استفاده از آلومینا، ائتلاف در پتانسیل تزریق را از بین برده و منجر به ۲۰۰ mV افزایش در  $V_{oc}$  شده است. به‌منظور کاهش هزینه سلول خورشیدی پروسکایتی، روش جدیدی برای تهیه لایه مزو ابرساختار آلومینا ( $\text{ms-Al}_2\text{O}_3$ ) و لایه متراکم سد کننده

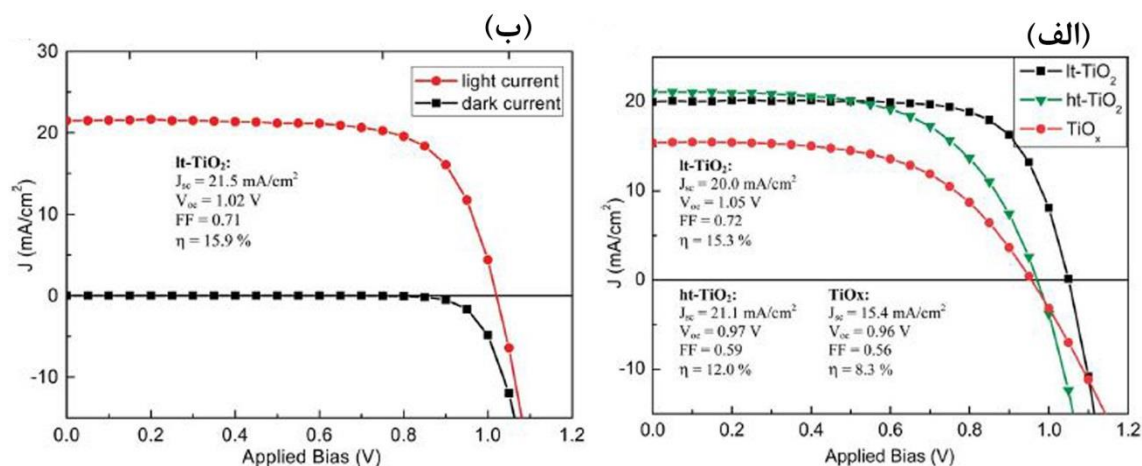


شکل (۱-۲۳) طرح‌واره‌ای از انتقال بار در سلول خورشیدی بر اساس  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل (سمت چپ) و سلول خورشیدی بر اساس  $\text{Al}_2\text{O}_3$  غیر تزریقی [۲۲].

<sup>۱</sup> meso-superstructured scaffold

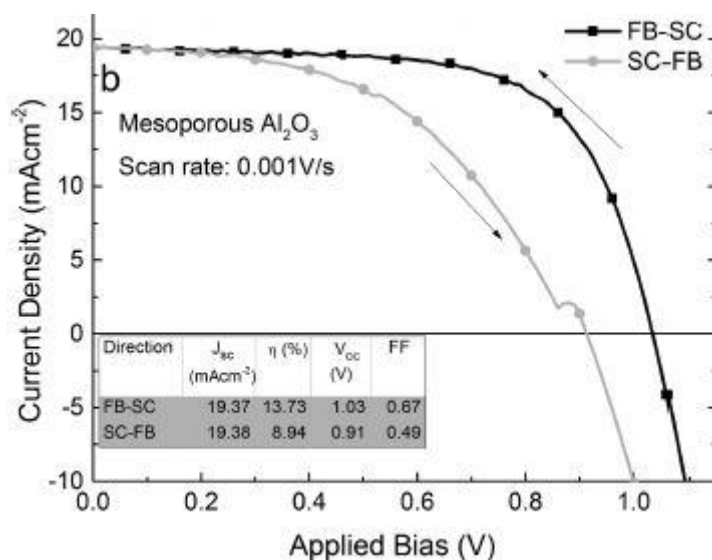
<sup>۲</sup> Non-injecting

حفره  $\text{TiO}_2$  در دمای پایین  $150^\circ\text{C}$  ارائه شد [۵۴]. توسط بهینه‌سازی ضخامت لایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و لایه متراکم سدکننده حفره  $\text{TiO}_2$  رکورد بازده  $15/9\%$  تحت روشنایی 1-sun در سلول خورشیدی پروسکایتی  $\text{ms-Al}_2\text{O}_3/\text{MAPbI}_3/\text{spiro}$  حاصل شد (شکل ۱-۲۴) [۵۵]. لازم به ذکر است این بازده تبدیل انرژی از بیشینه توان خروجی در منحنی J-V محاسبه شد که از بایاس مستقیم به اتصال کوتاه اندازه‌گیری شده بود. در مقاله دیگری که توسط همان گروه گزارش شده است، نشان داده شد که جهت و سرعت اسکن تأثیر زیادی بر منحنی J-V اندازه‌گیری شده و نقطه کار (نقطه بیشینه توان) متناظر در سلول‌های با طراحی  $\text{ms-Al}_2\text{O}_3/\text{MAPbI}_3/\text{spiro}$  دارد [۵۶]. برای مثال در سرعت اسکن  $1\text{ mV/s}$ ، در بایاس مستقیم به اتصال کوتاه  $1\text{ mV/s}$  (FB-SC)<sup>۱</sup> توان خروجی بیشینه برابر  $1\text{ mW/cm}^2$   $13/7$  به دست آمد لیکن در اسکن در جهت مخالف  $8/9\text{ mW/cm}^2$  بود (شکل ۱-۲۵). اما آن‌ها نشان دادند نقطه کار سلول  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MAPbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}$  حاصل از منحنی J-V اندازه‌گیری شده در جهت FB-SC ( $0/74\text{ V}$ ) با نقطه کار اندازه‌گیری شده در حالت پایا ( $0/75\text{ V}$ ) در مدت  $500$  ساعت در توافق است. بنابراین آن‌ها استدلال کردند که بازده  $15/9\%$  که در مقاله قبلی گزارش کرده



شکل ۱-۲۴ (الف) مشخصه‌های جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی با بهترین کارایی تهیه شده با استفاده از لایه‌های به هم فشرده ( $\text{TiO}_x$ ) آمورف، ( $\text{ht-TiO}_2$ ) دما بالا و ( $\text{It-TiO}_2$ ) دما پایین. (ب) منحنی جریان-ولتاژ در حالت تاریکی و روشنایی برای سلول خورشیدی دارای بالاترین بازده، از طریق کاربرد لایه انتقال‌دهنده الکترون  $\text{It-TiO}_2$  و افزایش ضخامت لایه پروسکایت [۵۵].

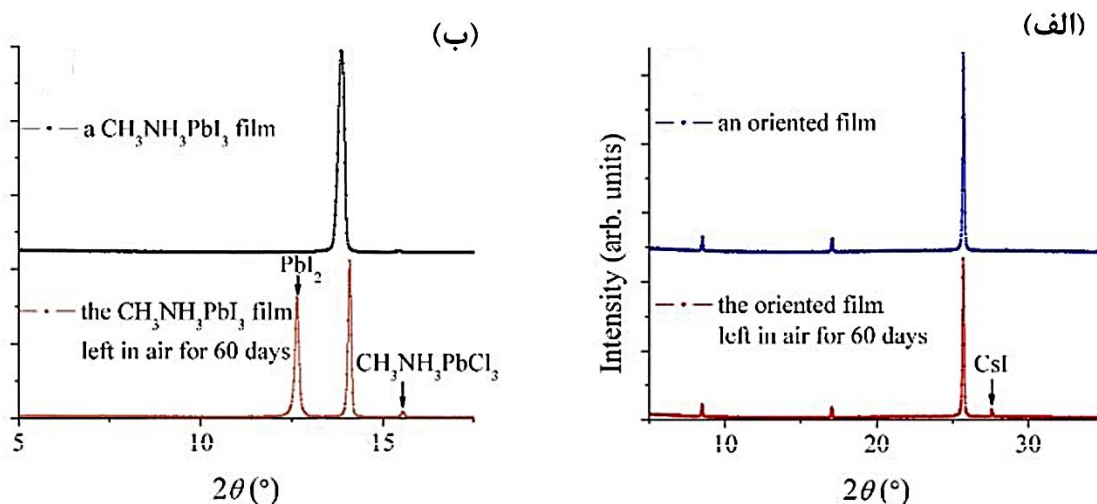
<sup>1</sup> forward bias to short circuit



شکل (۱-۲۵) تأثیر طراحی سلول بر پسماند جریان-ولتاژ. منحنی‌های جریان-ولتاژ اندازه‌گیری شده از بایاس مستقیم به اتصال کوتاه و اتصال کوتاه به بایاس مستقیم تحت نور خورشید شبیه‌سازی شده AM 1.5 برای سلول خورشیدی دارای آلومینای مزومتخلخل با ضخامت ۴۰۰ nm و سرعت اسکن ۰/۰۱ V/s [۵۶].

بودند هنوز تخمین خوبی برای بازده حالت پایا است [۵۵]. محققین در تلاش برای جایگزین کردن عنصر سرب (به علت سمی بودن) با قلع، با مشکل ناپایداری شدید و اکسید شدن یون  $Sn^{2+}$  مواجه شدند که این مسئله با آلودگی برم تا حدی جبران می‌شود [۵۷]. ترکیب  $CH_3NH_3SnI_3$  دارای گاف نواری  $1/3$  eV و یک لبه جذب در  $950$  nm است که در مقایسه با ترکیب مرسوم  $MAPbI_3$  با گاف نواری  $1/55$  eV جابه‌جایی قرمز قابل‌ملاحظه‌ای دارد. برای پوشش دادن محدوده نور مرئی آن‌ها از ترکیب  $CH_3NH_3SnI_{3-x}Br_x$  استفاده کرده و بیشترین میزان بازده ( $0.5/73$ ) را از ترکیب  $MASnIBr_2$  به دست آوردند.

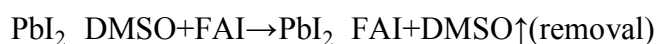
گروهی از محققین، از ترکیب پروسکایتی جدید بدون سرب  $Cs_3Sb_2I_9$  دارای گاف نواری  $2/05$  eV استفاده کردند [۴۱]. آن‌ها با بررسی طیف XRD این لایه نشان دادند که بعد از گذشت ۶۰ روز، علاوه بر قله‌های مربوط به ترکیب  $Cs_3Sb_2I_9$  فقط یک قله بسیار کوچک متعلق به ترکیب  $CsI$  مشاهده شد که مربوط به تجزیه ساختار پروسکایت به ماده اولیه تشکیل‌دهنده‌اش است (شکل ۱-۲۶). این افزایش پایداری به ساختار بلوری غیر آلی  $Cs_3Sb_2I_9$  یا اندازه بزرگ دانه‌ها ( $> 1 \mu m$ ) نسبت داده شد.



شکل (۱-۲۶) (الف) طیف پراش پرتو ایکس لایه‌های  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  رشد یافته در راستای ترجیحی محور c. پس از ۶۰ روز نگهداری لایه‌ها در هوای محیط، در طیف پراش پرتو ایکس، قله کوچکی متعلق به CsI مشاهده می‌شود. (ب) الگوهای پراش پرتو ایکس یک لایه  $\text{MAPbI}_3$  نگهداری شده در هوای محیط با محصول ثانویه  $\text{PbI}_2$  را نشان می‌دهد [۴۱].

در صورتی که در طیف XRD متعلق به ترکیب  $\text{MAPbI}_3$  بعد از گذشت ۶۰ روز یک قله بزرگ متعلق به فاز ثانویه  $\text{PbI}_2$  دیده شد که نشان‌دهنده تجزیه ترکیب پروسکایتی است. آن‌ها با ثبت طیف XRD به‌طور پیوسته در این مدت نشان دادند تنها دو هفته پس از تولید لایه  $\text{MAPbI}_3$  علائم ظهور این قله در لایه پروسکایت نگهداری شده در هوای محیط مشاهده می‌شود.

در سال ۲۰۱۵ سئوک<sup>۱</sup> و همکاران، رویکردی جدید برای لایه‌نشانی لایه‌های  $\text{FAPbI}_3$  با کیفیت خوب ارائه دادند و موفق به ساخت سلولی با بازده ۲۰/۱٪ شدند [۵۸]. این رویکرد شامل بلورینه شدن فورم آمیدینیوم یدید ( $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I})^+$ ) توسط تبادل بین مولکولی مستقیم مولکول‌های DMSO جای‌گرفته در بین هشت وجهی‌های  $\text{PbI}_2$  با فورم آمیدینیوم یدید (FAI) طبق واکنش زیر است.



این فرآیند منجر به تشکیل لایه‌های FAI با راستای بلوری ترجیحی (۱۱۱)، میکروساختارهای متراکم

با دانه‌های بزرگ و سطوحی بدون  $\text{PbI}_2$  اضافی شد. برای تهیه کمپلکس  $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_2$ ، ابتدا  $\text{PbI}_2$

<sup>۱</sup> Seok

<sup>۲</sup> FAI

را در DMSO حل کردند سپس به این محلول به آرامی تولوئن اضافه کرده و رسوب سفیدرنگ حاصل شده را خشک نمود. برای تهیه لایه پروسکایت این پودر را در DMF حل کرده و بر روی  $TiO_2$  مزومتخلخل لایه‌نشانی کردند. سپس محلولی از FAI و MABr در ایزوپروپانول را بر روی این لایه شفاف لایه‌نشانی کرده و به این ترتیب لایه قهوه‌ای تیره پروسکایت تهیه شد.

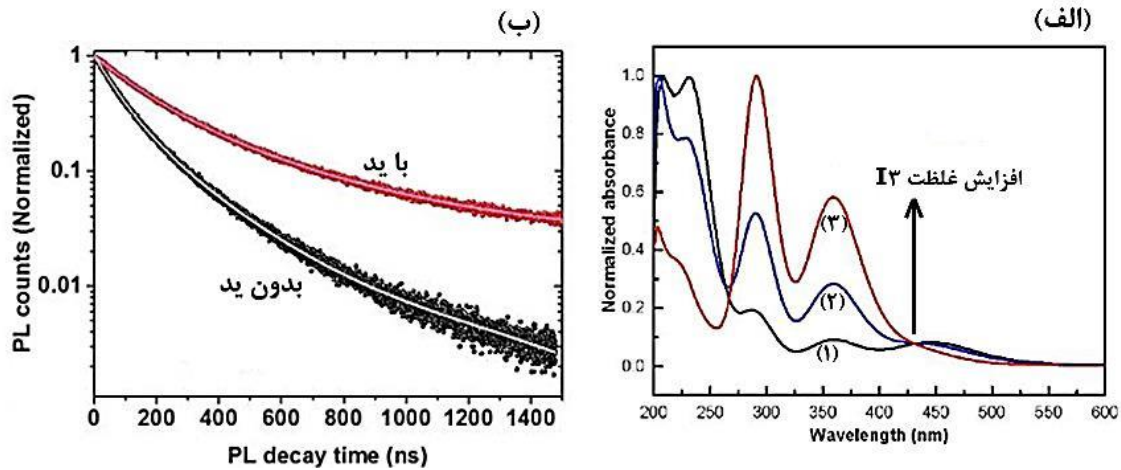
سلیبا<sup>۱</sup> و همکاران با اضافه کردن ماده معدنی سزیم (Cs) به ترکیبات پروسکایت سه کاتیون یک سلول خورشیدی ساختند که نه تنها بازده بالاتری داشت (۲۱/۱٪) بلکه پایدارتر هم بود. این سلول ناخالصی فازی کمتری داشت و به شرایط ساخت نیز حساسیت کمتری نشان داد [۵۹]. آن‌ها پروسکایت‌های سه کاتیون به فرم کلی  $Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{(1-x)}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$  را مورد بررسی قرار دادند. با استفاده از سه کاتیون سزیم (Cs)، متیل آمونیوم (MA) و فرم آمیدینیوم (FA) موفق به ساخت لایه‌های پروسکایت با کیفیت شده و بازده سلول را به بیش از ۲۱٪ افزایش دادند و همچنین بعد از ۲۵۰ ساعت کارکرد سلول بازده ۱۸٪ را گزارش دادند. این پروسکایت‌های سه کاتیون به لحاظ حرارتی پایدارتر هستند و نوسانات متغیرهای محیطی اطراف از قبیل دما، بخارهای حلال‌ها و عملیات حرارتی تأثیر کمتری بر آن‌ها دارد. بنابراین این سلول‌ها تکرارپذیری خوبی دارند که یکی از کلیدهای دستیابی به سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در مقیاس انبوه و باقیمت مناسب است.

در سال ۲۰۱۷ گروه پروفیسور سئوک با ساختار (۱) به روش پوشش دومرحله‌ای چرخشی و وارد نمودن یون‌های ید اضافی در سیستم و کاهش تله وابسته به ترازهای عمیق در لایه‌های پروسکایت موفق به ثبت رکورد بازده تبدیل انرژی ۲۲/۱٪ شدند [۶۰].

(۱) FTO/bl- $TiO_2$ (60 nm)/mp- $TiO_2$ (150 nm)/perovskite(500 nm)/PTAA(50 nm)/Au(100 nm)

آن‌ها محلول  $PbBr_2 / PbI_2$  در حلال‌های DMSO: DMF به نسبت حجمی ۲:۸ را بر روی لایه نازک  $TiO_2$  مزومتخلخل لایه‌نشانی چرخشی کردند. سپس محلول  $I_2$  در IPA که ۷ روز در دمای ۸۰ هم‌زده

<sup>1</sup> Saliba



شکل ۱-۲۷ (الف) طیف جذب محلول  $I_2$  در ایزوپروپانول (۱) بلافاصله (۲) یک روز و (۳) ۷ روز پس از حل شدن. (ب) منحنی‌های فوتولومینسانس وابسته به زمان در لایه‌های پروسکایت هدف و کنترل شده. این اندازه‌گیری در طول موج نشری  $825 \text{ nm}$  انجام شده است [۶۰].

شده بود را با مقادیر مختلف (۵-۰ mmol) به محلول MABr /FAI در ایزوپروپانول اضافه کرده و بر روی لایه  $PbBr_2 / PbI_2$  لایه‌نشانی کردند. شکل (۱-۲۷-الف) طیف جذب محلول  $I_2$  در ایزوپروپانول را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود شدت قله‌های جذب  $I_3^-$  در طول موج‌های  $291 \text{ nm}$  و  $361 \text{ nm}$  با افزایش زمان چرخش افزایش یافته و پس از گذشت ۷ روز تمام ید به  $I_3^-$  تبدیل شده است. تشکیل تله‌های وابسته به ترازهای عمیق از قبیل نقص‌های ناشی از جایگزینی کاتیون‌ها و جایگاه‌های متضاد که مسئول مراکز بازترکیب غیرتابشی در لایه پروسکایت می‌باشند بستگی به این دارد که کدام نواحی دارای میزان ید بسیار زیاد و کدام نواحی دارای ید بسیار کم هستند. افزایش ولتاژ این سلول‌ها نشان‌دهنده این واقعیت است که حضور  $I_3^-$  موجب کاهش ترازهای عمیق در لایه پروسکایت می‌شود. وجود فراوان اتم‌های ید در سطح لایه پروسکایت موجب برهم‌کنش قوی آن‌ها با اتم‌های تیتانیوم در مرز مشترک پروسکایت و  $TiO_2$  شده و منجر به کاهش بازترکیب مرزی و افزایش بازده سلول می‌شود. شکل (۱-۲۷-ب) طیف فوتولومینسانس وابسته به زمان را نشان می‌دهد. در شکل (۱-۲۷-ب) تغییرات وابسته به زمان PL توسط رابطه (۱-۵) برازش شده است.

$$y = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (۱-۵)$$

که در آن  $\tau_1$  و  $\tau_2$  به ترتیب طول عمر کوتاه<sup>۱</sup> و طول عمر بلند<sup>۲</sup> PL می‌باشند. کاهش سریع PL را به بازترکیب‌های غیرتابشی و کاهش کند آن به بازترکیب‌های تابشی نسبت داده می‌شود. طیف PL لایه پروسکایت شامل  $I_3^-$  دارای طول عمر کوتاه ۱۳۸ ns و طول عمر بلند ۱۱۰۵ ns بود درحالی‌که این مقادیر برای لایه پروسکایت بدون  $I_3^-$  به ترتیب ۷۲ ns و ۲۲۸ ns می‌باشند. طول عمر بیشتر گذار PL در لایه هدف به کاهش غلظت نقص‌ها و افزایش بلورینگی لایه پروسکایت نسبت داده شد.

از آنجایی‌که براساس مطالعات نظری برای سلول خورشیدی بر پایه لایه‌های جاذب پروسکایتی  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  بیشینه مقدار بازده تبدیل انرژی نظری در حدود ۳۱/۴٪ گزارش شده است، لذا هنوز هم انگیزه زیادی برای انجام تحقیقات در این حوزه وجود دارد [۶۱].

## ۱-۱۱ روش‌های لایه‌نشانی لایه جاذب پروسکایت

پژوهش‌های مختلفی با هدف افزایش بازده و پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در حال انجام است. یکی از رویکردها، رشد بهینه لایه‌های جاذب پروسکایتی از طریق فرآیندهای مختلف رشد است. روش‌های لایه‌نشانی لایه‌های پروسکایت به دو گروه لایه‌نشانی از محلول و لایه‌نشانی از فاز بخار طبقه‌بندی می‌شوند. در ادامه روش‌های لایه‌نشانی ساختارهای پروسکایتی به‌اجمال معرفی شده است.

### ۱-۱۱-۱ روش‌های لایه‌نشانی از محلول

لایه‌نشانی ساختار پروسکایتی از محلول به چهار روش تک‌مرحله‌ای<sup>۳</sup> (OSSD)، دو مرحله‌ای ترتیبی<sup>۴</sup> (TSSD)، دو مرحله‌ای چرخشی<sup>۵</sup> (TSSCD) و افشانه‌ای<sup>۶</sup> (SCD) انجام می‌شود.

#### ۱-۱-۱۱-۱ روش لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای (OSSD)

<sup>1</sup> Short PL lifetime

<sup>2</sup> Long PL lifetime

<sup>3</sup> One-step solution deposition (OSSD)

<sup>4</sup> Two-step sequential deposition (TSSD)

<sup>5</sup> Two step spin-coating deposition (TSSCD)

<sup>6</sup> Spray coating deposition (SCD)

در این روش ابتدا به‌طور همزمان یک مول از MAI و یک مول از  $PbI_2$  را در حلال‌های متفاوت GBL، DMF یا DMSO حل کرده و سپس بر روی بستری مناسب به روش چرخشی انباشت می‌شود و سرانجام در دمای  $100^\circ C$  پخت می‌گردد (شکل ۱-۲۸-الف) [۴۶]. در این روش به دلیل عدم کنترل بر مورفولوژی بلور و کیفیت لایه حاصل‌شده با این روش، به‌منظور بهبود بلورینگی و پوشش سطح لایه پروسکایت باید از یکی از روش‌های مهندسی حلال و یا استفاده از افزودنی‌ها در محلول پیش‌ماده‌ها استفاده شود [۳۹، ۶۲-۶۴].

#### ۱-۱۱-۲ روش لایه‌نشانی ترتیبی (SDP)

در این روش محلول  $PbX_2$  ( $X=I, Cl$ ) در حلال DMF یا DMSO حل‌شده و سپس بر روی یک زیرلایه مسطح یا متخلخل به روش چرخشی لایه‌نشانی می‌شود. سپس این لایه در محلول MAI (حل‌شده در ایزوپروپانول) در مدت‌زمان مناسب غوطه‌ور می‌گردد تا به ساختار پروسکایتی تبدیل شود (شکل ۱-۲۸-ج) [۵۱، ۶۵]. در این روش با تغییر دمای واکنش یا مدت زمانی که زیرلایه در معرض ایزوپروپانول قرار می‌گیرد، اندازه و جهت بلور پروسکایتی روی زیرلایه را می‌توان کنترل کرد.

#### ۱-۱۱-۳ روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای چرخشی (TSSD)

در این روش ابتدا  $PbI_2$  را در DMF و MAI را در ایزوپروپانول حل کرده و سپس به ترتیب بر روی زیرلایه موردنظر لایه‌نشانی چرخشی انجام می‌شود (شکل ۱-۲۸-ب). پس از حرارت دادن زیرلایه و نفوذ پیش‌ماده‌ها در هم، لایه پروسکایت هیبرید هالید آلی تولید می‌شود [۶۰، ۶۵-۶۷]. این روش بسیار ساده و مقرون‌به‌صرفه است زیرا از مقدار ماده بسیار کمتری نسبت به روش SDP استفاده می‌شود. همچنین روش قابل‌کنترلی است و لایه‌های به‌دست‌آمده از این روش به‌عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی از کیفیت مناسبی برخوردار هستند.



#### ۱-۱۱-۴ روش لایه‌نشانی از طریق اسپری (SCD)

این روش برای اولین بار توسط باروز<sup>۱</sup> و همکاران ارائه شد. در این روش محلول پیش ماده MAI و PbCl<sub>2</sub> به نسبت مولی ۳:۱ در DMF یا DMSO با غلظت کلی ۱۰۰ mg/ml با استفاده از روش اسپری لایه‌نشانی می‌شود و پس از عملیات پخت، ترکیب MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> تشکیل می‌گردد [۶۸].

#### ۱-۱۱-۲ روش‌های لایه‌نشانی از فاز بخار

لایه‌نشانی ساختار پروسکایتی از فاز بخار به سه روش دو منبعی در خلأ<sup>۲</sup> (DSVD)، ترتیبی بخار<sup>۲</sup> (SVD) و لایه‌نشانی از محلول به کمک بخار (VASP) انجام می‌شود. در ادامه، این روش‌ها به اختصار شرح داده شده‌اند.

#### ۱-۱۱-۲-۱ لایه‌نشانی دو منبعی در خلأ (DSVD)

در این روش MAI و PbCl<sub>2</sub> از دو منبع جداگانه در خلأ (10<sup>-5</sup> mbar) به‌طور پیوسته تبخیر شده، سپس با نسبت مولی ۴:۱ از بالای دو بوته سرامیکی عبور داده شده و سپس روی زیرلایه موردنظر انباشت می‌شوند (شکل ۱-۲۹-الف). این کار در محفظه بسته محتوی گاز نیتروژن انجام می‌شود [۴۹].

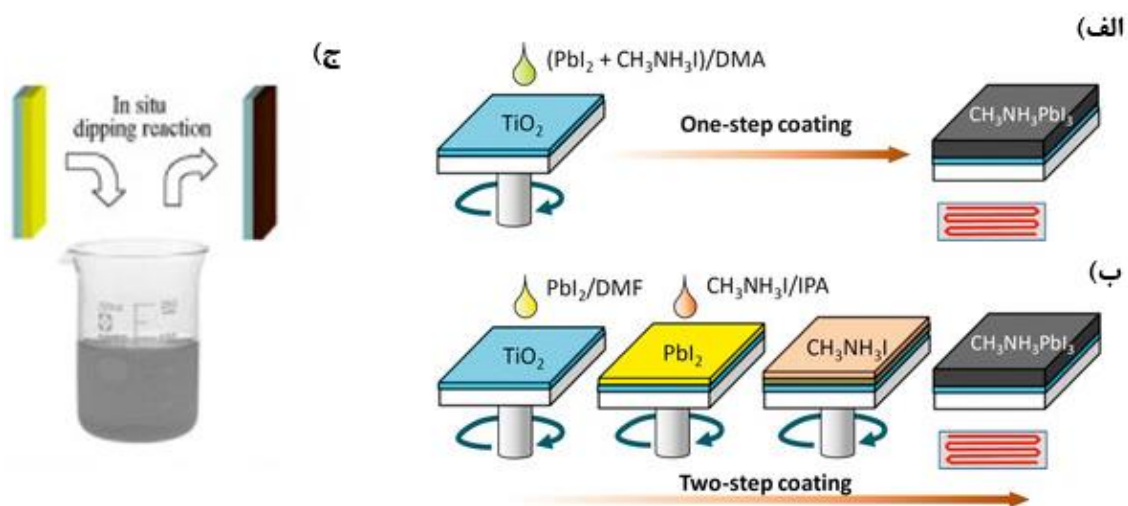
#### ۱-۱۱-۲-۲ روش لایه‌نشانی بخار ترتیبی (SVD)

در این روش MAI و PbX<sub>2</sub> (X=I,Cl) را لایه به لایه از طریق بخار لایه‌نشانی می‌کنند. MAI و PbX<sub>2</sub> واکنش درونی انجام داده و سپس باز پخت حرارتی می‌شوند تا تبدیل به بلور پروسکایت شوند (شکل ۱-۲۹-ب) [۶۹، ۷۰].

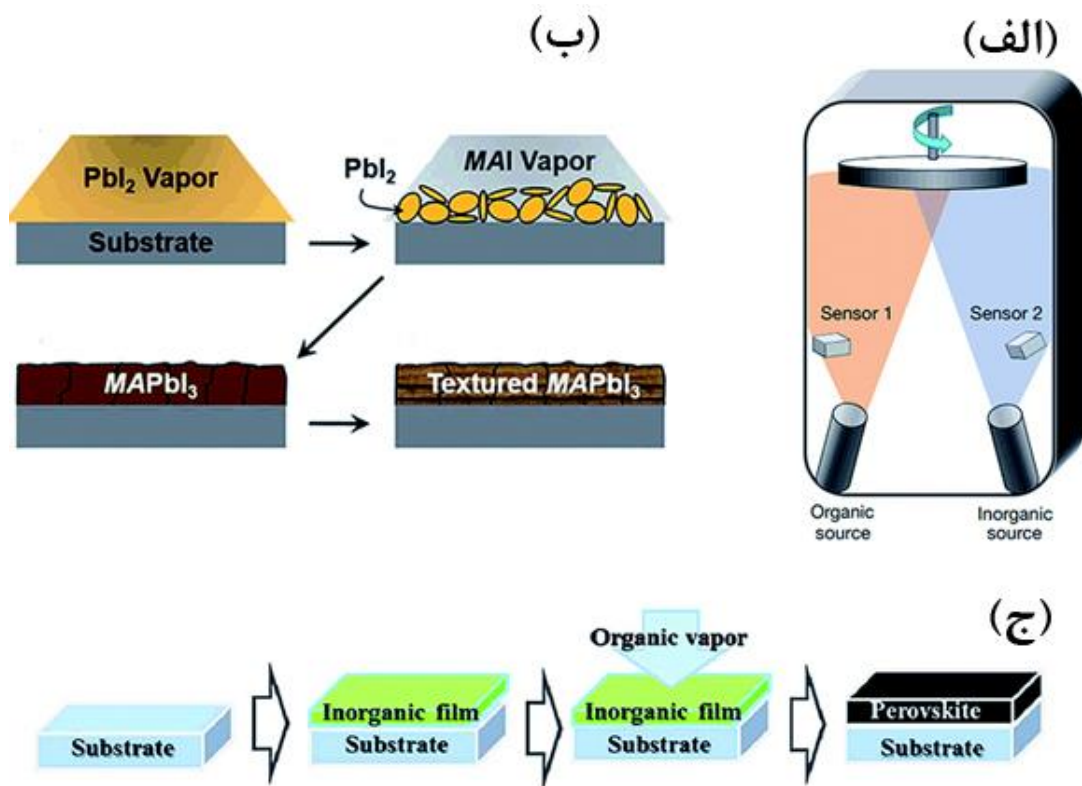
<sup>1</sup> Barrows

<sup>2</sup> Dual source vacuum deposition (DSVD)

<sup>2</sup> Sequential vapour deposition (SVD)



شکل ۱-۲۸ طرح‌واره‌ای از روش‌های لایه‌نشانی از فاز محلول. روش لایه‌نشانی (الف) تک‌مرحله‌ای (ب) دو مرحله‌ای چرخشی (ج) دو مرحله‌ای چرخشی - غوطه‌وری [۷۱].



شکل ۱-۲۹ طرح‌واره‌ای از روش‌های لایه‌نشانی از فاز بخار. (الف) لایه‌نشانی دومنبعی در خلأ (ب) لایه‌نشانی بخار ترتیبی (ج) لایه‌نشانی VASP [۷۲].

### ۱-۱۱-۲-۳ فرآیند لایه‌نشانی از محلول به کمک بخار (VASP)

در این روش، ابتدا محلول  $PbI_2$  در DMF روی زیرلایه موردنظر لایه‌نشانی چرخشی شده و سپس در دمای  $110^\circ C$  به مدت ۱۵ دقیقه خشک می‌شود. سپس لایه  $PbI_2$  حاصل، در اتمسفر  $N_2$  با بخار MAI در دمای  $150^\circ C$  پخت می‌شود (شکل ۱-۲۹-ج). بعد از خنک شدن، آن را با ایزوپروپانول شسته، خشک کرده و مجدداً پخت می‌شود [۷۳].

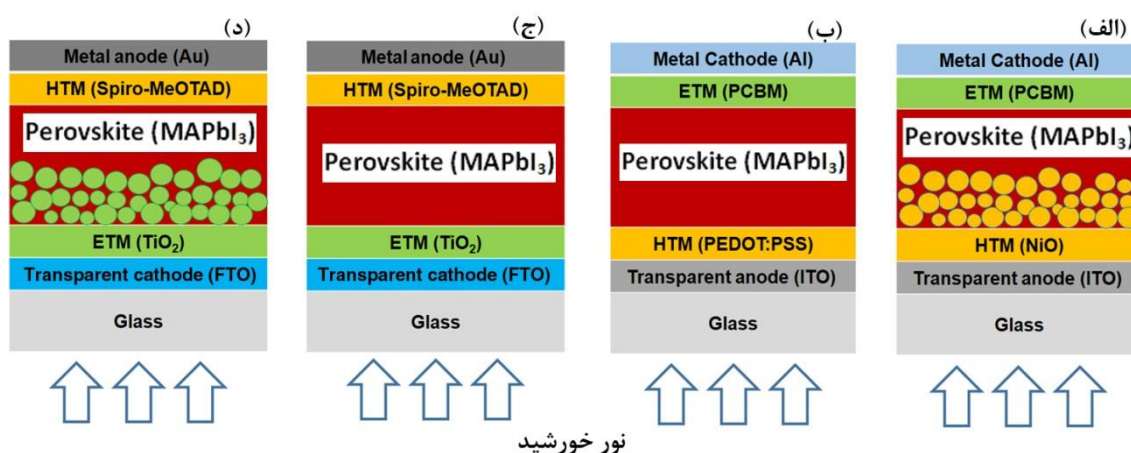
در جدول (۳-۱) سلول‌های خورشیدی برپایه لایه‌های پروسکایتی تهیه شده با تمام روش‌های ذکر شده که دارای بالاترین بازده هستند گزارش شده است.

جدول (۳-۱) ساختار و بازده قطعات بهینه‌ای که تاکنون از لایه‌نشانی پروسکایت به روش‌های مختلف گزارش شده است.

فرآیند لایه‌نشانی	ساختار سلول خورشیدی	$J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
OSSD	ITO/PEIE/bl-TiO <sub>2</sub> (Y)/MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /spiro/Au [74]	۲۲/۷۵	۱/۱۳	۷۵/۰۱	۱۹/۳
TSSD	FTO/ bl- TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> / MAPbI <sub>3</sub> /H111/Au [75]	۱۹/۸	۱/۰۸	۷۲	۱۵/۴
TSSCD	ITO /bl-TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> /FAMAPbI <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub> /PTAA/Au [60]	۲۵	۱/۱۱	۸۱/۷	۲۲/۶
DSVD	FTO /bl-TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> / MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /spiro/Ag [49]	۲۱/۵	۱/۰۷	۶۷	۱۵/۴
SVD	ITO /PEDOT:PSS/ MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /C- 60/Bphen/Ca/Ag [70]	۲۰/۹	۱/۰۲	۷۲/۲	۱۵/۴
VASP	ITO /PEDOT:PSS/ MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /PC- 60BM /Ca/AL [73]	۱۹/۸	۰/۹۲۴	۶۶/۳	۱۲/۱

## ۱-۱۲ ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

همان‌طور که در شکل (۱-۳۰) نشان داده شده است، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر اساس پیوندگاه ناهمگون به دو صورت n-i-p یا p-i-n ساخته می‌شوند. در ساختار n-i-p ترکیب پروسکایت بر روی یک ماده نوع n مانند  $\text{TiO}_2$  یا  $\text{ZnO}$  لایه‌نشانی می‌شود. در این ساختار که به ساختار مستقیم نیز معروف است از سمتی که نور به سلول تابانده می‌شود الکترون جمع‌آوری می‌شود. در ساختار p-i-n ترکیب پروسکایت بر روی یک ماده نوع p (مانند NiO یا PEDOT:PSS) لایه‌نشانی شده و از سمتی که به سلول نور تابانده می‌شود حفره جمع‌آوری می‌شود. این ساختار به ساختار معکوس نیز شهرت دارد. از طرفی سلول‌های پروسکایتی بر اساس زیرلایه و یا در واقع داربست<sup>۱</sup> مورد استفاده برای لایه‌نشانی لایه جاذب پروسکایت به دو دسته ساختارهای مسطح<sup>۲</sup> و مزوسکوپیک طبقه‌بندی می‌شوند (شکل ۱-۳۰). در ادامه این ساختارها به اجمال شرح داده شده‌اند.



شکل (۱-۳۰) طرح‌واره‌ای از طراحی سلول‌های خورشیدی. (الف) ساختار مزوسکوپیک p-i-n (ب) ساختار مسطح p-i-n (ج) ساختار مسطح n-i-p (د) ساختار مزوسکوپیک n-i-p. نماد n، i و p مربوط به نیم‌رساناهای به ترتیب نوع n، ذاتی و نوع p است [۷۶].

<sup>1</sup> Scaffold  
<sup>2</sup> Planer

## ۱-۱۲-۱ ساختار مسطح

قطعاتی که در آن‌ها لایه جاذب پروسکایت بر روی بستری با سطح یکنواخت و کاملاً به هم فشرده لایه‌نشانی می‌شوند (مانند  $\text{TiO}_2$  به هم فشرده<sup>۱</sup>) ساختار مسطح نامیده می‌شوند (شکل ۱-۳۰-ب و ج) [۷۰، ۷۷]. در این ساختارها به‌منظور دستیابی به جریان بیشتر و بازده بالاتر نیاز به کنترل دقیق مورفولوژی لایه پروسکایت و دستیابی به لایه‌ای کاملاً یکنواخت و صیقلی می‌باشند.

## ۱-۱۲-۲ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر اساس اکسید فلزی مزومتخلخل

در این سلول‌ها پروسکایت بر روی داربستی از اکسید فلزی مزومتخلخل (مثل  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل) لایه‌نشانی می‌شود. در حین فرایند لایه‌نشانی مقداری از ماده پروسکایت در داخل تخلخل‌های داربست نفوذ کرده و مابقی ماده پروسکایت بر روی آن تشکیل لایه سرپوش<sup>۲</sup> می‌دهد (شکل ۱-۳۰-الف و ب). با این روش نیازی به کنترل دقیق ضخامت لایه پروسکایت نیست و به سهولت منجر به تولید جریان زیادی می‌شود. از جمله اکسیدهای فلزی متعارف مورد استفاده می‌توان  $\text{TiO}_2$  نوع n مزومتخلخل،  $\text{ZnO}$  مزومتخلخل و یا نانو میله‌های  $\text{ZnO}$  نوع n و  $\text{NiO}$  نوع p مزومتخلخل را نام برد [۷۸-۸۰]. هنگامی که از  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل استفاده می‌شود دو مسیر برای انتقال الکترون وجود دارد، یکی از داخل پروسکایت و دیگری از داخل ماده  $\text{TiO}_2$ . مهم‌ترین دلیل استفاده از لایه مزومتخلخل فراهم نمودن یک جایگاه متخلخل برای نشاندن لایه پروسکایت است ضمن اینکه این کار نیاز به کنترل دقیق مورفولوژی (مانند قطعات مسطح) را کاهش می‌دهد.

## ۱-۱۲-۳ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مزوابر ساختار

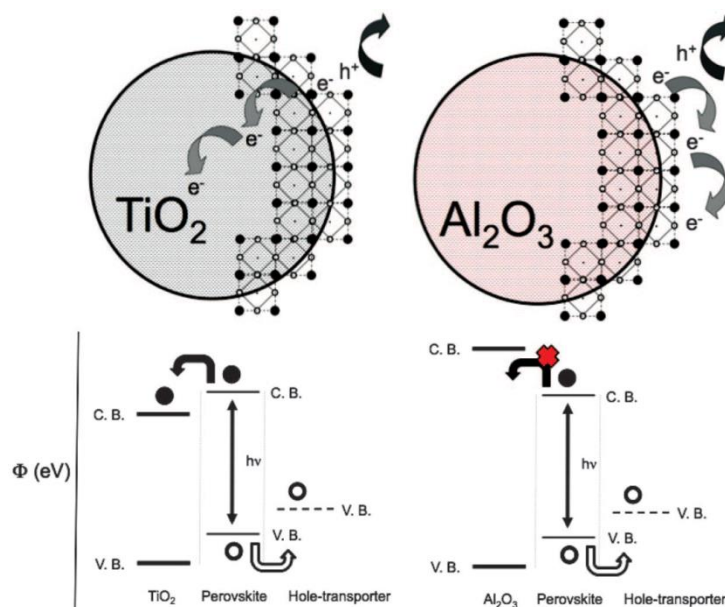
در این سلول‌ها به‌جای  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل از  $\text{Al}_2\text{O}_3$  مزومتخلخل به‌عنوان داربست استفاده می‌شود.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  یک ماده عایق با گاف انرژی در حدود ۹ - ۷ eV است و صرفاً به‌عنوان قالبی عمل می‌کند

<sup>۱</sup> Compact  $\text{TiO}_2$

<sup>۲</sup> Capping layer

که پروسکایت روی آن لایه‌نشانی می‌شود [۵۳]. در سلول‌های مزومتخلخل انتقال الکترون از طریق لایه پروسکایت خیلی سریع‌تر از لایه  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل صورت می‌پذیرد. همچنین هنگامی که از چارچوب  $\text{Al}_2\text{O}_3$  استفاده می‌شود ولتاژ مدارباز ( $V_{oc}$ ) نسبت به قطعه‌ای که در آن از  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل استفاده شده، چندصد میکروولت بیشتر است. همچنین بازده سلول نیز افزایش می‌یابد. در سلول مزوآبرساختار، به دلیل اینکه تراز رسانش آلومینا بالاتر از ماده پروسکایت است، الکترون‌ها به آلومینا انتقال پیدا نمی‌کنند، بنابراین ماده پروسکایت هم به‌عنوان لایه جاذب و هم به‌عنوان ماده نوع n عمل می‌کند و بار الکترونی را به خارج از قطعه انتقال می‌دهد (شکل ۱-۳۲). جمع‌آوری بار در قطعه مبتنی بر  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ده برابر سریع‌تر از قطعات بر اساس  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل است که نشان می‌دهد

نفوذ الکترون از طریق فاز پروسکایت سریع‌تر از انتقال از طریق  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل است [۲۲].



شکل (۱-۳۱) طرح‌واره‌ای از انتقال و جابه‌جایی بار در یک سلول خورشیدی پروسکایت سنتز شده با  $\text{TiO}_2$  (سمت چپ) و سلول خورشیدی بر اساس  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (سمت راست). الکترون‌ها با دایره توپر و حفره‌ها با دایره‌های توخالی نمایش داده شده‌اند [۲۲].

## فصل دوم

ساز و کار فیزیکی و عملکرد سلول‌های خورشید

## ۱-۲ مقدمه

در این فصل ابتدا طیف تابش خورشید معرفی گردیده و سپس به بررسی معادلات حاکم بر سلول‌های خورشیدی پرداخته شده است.

## ۲-۲ طیف خورشید

تابش خورشیدی شامل فوتون‌هایی با طول‌موج یا انرژی‌های مختلف است. شار خورشیدی در خارج از جو زمین بیشتر از روی زمین است زیرا بعضی از فوتون‌ها توسط مولکول‌های جو زمین جذب می‌شوند (شکل ۱-۲). طول مسیر عبوری از درون جو (t) برای تابش حاصل از خورشید با زاویه فرود  $\alpha$  نسبت به خط عمود بر سطح زمین با رابطه زیر به دست می‌آید:

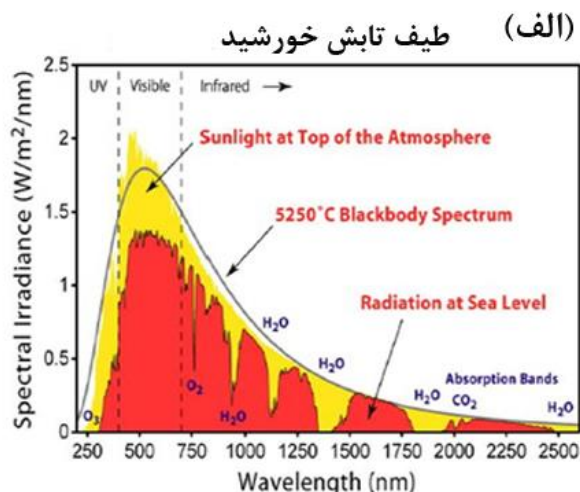
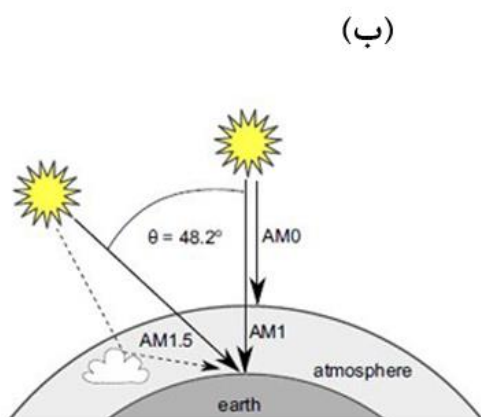
$$t = \frac{t_0}{\cos \alpha} \quad (1-2)$$

این رابطه، طیف خورشید واقعی حاصل از جذب توسط لایه‌ای از هوا به ضخامت  $t_0$  را مشخص می‌کند (شکل ۲-۲). طیف خورشید برحسب ضخامت توده‌هوای جو<sup>۱</sup> ( $t_0$ ) به سه دسته طبقه‌بندی می‌شود. طیف خارج از جو، طیف فرازمینی نامیده می‌شود و با AM0 نشان داده می‌شود. در سطح زمین برای پرتوهای خورشید که به‌طور عمود بر سطح زمین فرود می‌آیند، طیف را با AM 1.0 نشان می‌دهند؛ زیرا  $\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\cos 0} = 1$ . طیف معمول برای آب‌وهوای معتدل AM 1.5 است که متناظر با زاویه فرودی تابش خورشید نسبت به خط عمود بر سطح  $\alpha = 48^\circ$  است (شکل ۱-۲-ب). هر دو طیف AM 1.5 و AM 1 طیف زمینی هستند اما طیف استاندارد برای اندازه‌گیری بازده سلول‌های خورشیدی AM 1.5 است. اما برای استفاده زمینی دو استاندارد تعریف می‌شود. طیف AM 1.5 جهانی (AM 1.5G) برای ماژول‌های دارای صفحات مسطح به‌کار می‌رود و چگالی توان انتگرال‌گیری شده آن  $100 \frac{mW}{cm^2}$  است. بیشینه مقدار تابش خورشید در محدوده طیف مرئی قرار می‌گیرد که در محدوده انرژی ۳eV-۱/۵ و در محدوده طول‌موج ۴۰۰-۷۰۰ nm قرار دارد. طیف AM1.5 مستقیم (AM1.5D) برای دستگاه‌های

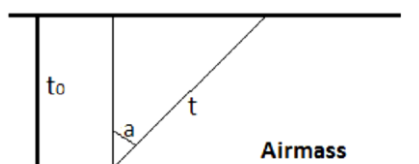
<sup>1</sup> Atmospheric airmass (AM)

<sup>2</sup> Integrated power density





شکل (۱-۲) طیف انرژی و طیف طول موج حاصل از طیف فرازمینی و زمینی خورشید [۸۱].



شکل (۲-۲) طرحواره‌ای از توده هوای جوی به ضخامت  $t_0$ . ضریب توده هوا  $t/t_0$  به زاویه از خط عمود بستگی دارد.

تبدیل خورشیدی که دارای سیستم‌های متمرکزکننده نور با آینه یا عدسی هستند مورد استفاده قرار می‌گیرد. زیرا این طیف، فقط شامل نور مستقیم خورشید است. اما طیف AM 1.5G نور پراکنده شده از جو را نیز در برمی‌گیرد و بنابراین برای دستگاه‌های فتوولتائیک بدون ابزار متمرکزکننده نور کاربرد دارد. این طیف شامل پرتوهای مستقیم از خورشید به علاوه جزء احاطه‌کننده خورشیدی در یک صفحه  $2/5$  درجه‌ای در اطراف خورشید است. این طیف دارای چگالی توان انتگرال‌گیری شده  $90 \frac{mW}{cm^2}$  ناشی از تقریب شاکلی<sup>۱</sup> و کوپیسر<sup>۲</sup> است. این چگالی توان از مقدار توان حاصل از تابش جسم سیاه  $(157/7 \frac{mW}{cm^2})$  با دمای سطح  $6000 K$  بسیار کوچک‌تر می‌باشند [۸۲].

<sup>1</sup> Shockley

<sup>2</sup> Queisser

انتگرال گیری روی کل طیف طول موج خورشید، چگالی جریان انرژی بر یک سطح عمود بر خورشید را مطابق رابطه زیر می دهد [۸۳].

$$j_{AM\ 1.5}(\lambda) = 2 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{hc_0^2 d\Omega d\lambda}{\lambda^5 (\exp(\frac{hc_0}{\lambda k T_s}) - 1)} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} S(\lambda) d\lambda \approx 1000 \frac{W}{m^2} \equiv 1 \text{ sun} \quad (2-2)$$

که در آن  $S(\lambda)$  چگالی جریان انرژی فوتون های خورشید بر بازه طول موج بر حسب واحد  $W/m^2/nm$  است که تابش طیفی<sup>۱</sup> نیز نامیده می شود. همچنین در این رابطه  $\lambda_{min} = 280 \text{ nm}$  و  $\lambda_{max} = 4000 \text{ nm}$  و  $T_s$  دمای خورشید است که برابر با  $6000 \text{ K}$  است و  $d\Omega$  زاویه فضایی احاطه شده توسط خورشید است.

بازده سلول های خورشیدی را به روش های مختلفی می توان اندازه گیری کرد. یکی از آن ها مدل تعادل دقیق<sup>۲</sup> است که اولین بار در سال ۱۹۶۱ توسط شاکلی و کوپیسر معرفی شد و از آن زمان تاکنون مدل استاندارد برای محاسبه بازده سلول های خورشیدی بوده است [۸۴، ۸۵]. نظریه تعادل دقیق، بر اساس تعادل آماری بین تولید اکسیتون و احتمال بازترکیب الکترون و حفره در سلول خورشیدی است. بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$J = q(R_{gen} - R_{rec}) \quad (3-2)$$

که در آن  $q$  بار الکترون ( $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )،  $R_{gen}$  نرخ تولید زوج الکترون-حفره به علت جذب فوتون های فرودی از خورشید،  $R_{rec}$  نرخ کلی بازترکیب حامل های بار برانگیخته شده با فوتون و  $J$  جریان خارج شده از سلول بر واحد سطح سلول است. از این معادله بازده سلول های خورشیدی و نیز مشخصه های جریان-ولتاژ سلول محاسبه می شوند.

برای محاسبه حد بازده نهایی ( $\eta^{ul}$ ) سلول خورشیدی دارای لایه جاذب نور، شاکلی و کوپیسر فرض های زیر را در نظر گرفتند:

<sup>1</sup> Spectral irradiance

<sup>2</sup> Detailed balance model

- سلول خورشیدی دارای ضخامت محدود و بنابراین حجم محدودی است.
- سلول خورشیدی شامل یک پیوندگاه تنها به‌عنوان یک پیوند ایده آل برای جداسازی زوج الکترون - حفره ( $e^-h^+$ ) از طریق جذب فوتون است.
- سلول، بدون اتلاف است؛ دستخوش اتلاف‌های ناشی از باز ترکیب حامل‌ها نمی‌شود ( $R_{rec}=0$ ).
- سلول خورشیدی و خورشید، هر دو جسم سیاه هستند.
- جذب نور درون سلول از یک تابع پله‌ای به‌صورت زیر تبعیت می‌کند [۸۳]:

$$a(E) = \begin{cases} 1 & E \geq E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad (۴-۲)$$

جذب در سلول به انرژی فوتون فرودی ( $E$ ) و ضریب جذب ماده جاذب بستگی دارد، یعنی تنها فوتون‌های فرودی با انرژی بیشتر از انرژی گاف نواری  $E_g$  جذب سلول می‌شوند و مابقی فوتون‌ها عبور می‌کنند. به ازای هر فوتون جذب‌شده یک زوج الکترون - حفره ( $h^+e^-$ ) مجزا تولید می‌شود که در ولتاژ  $V_g = \frac{E_g}{q}$  جمع‌آوری می‌شوند.

- از هیچ ابزار نوری برای متمرکز کردن نور خورشید استفاده نمی‌شود.
- فوتون جذب‌شده با انرژی بیشتر از انرژی گاف نواری می‌تواند موجب اتلاف‌های حرارتی شود زیرا می‌تواند انرژی جنبشی اضافی‌اش را به فونون‌های شبکه بلوری منتقل کند.

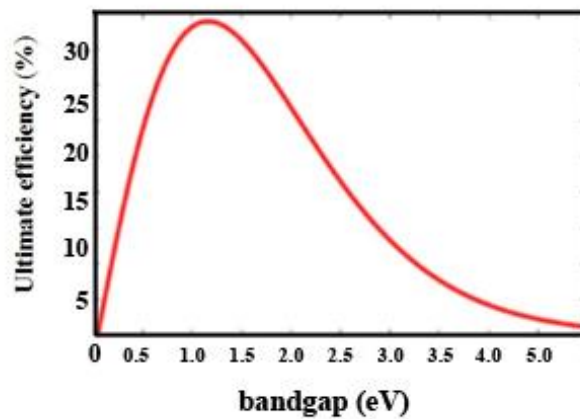
فرض‌های بالا منجر به حد بازده نهایی تعریف‌شده ( $\eta^{ul}$ ) به‌صورت زیر می‌شود [۸۴، ۸۶]:

$$\eta^{ul} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_g}{J_{AM 1.5}} \quad (۵-۲)$$

که در آن  $J_{sc}$  چگالی جریان تولیدشده توسط فوتون است که به چگالی جریان اتصال کوتاه معروف است

بر اساس تقریب شاکلی و کویسر، بیشینه بازده تبدیل انرژی نور به الکتربسیته برای تابش AM 1.5G برابر ۳۳/۱۶٪ است و نیاز به نیم‌رسانایی با گاف نواری (۹۲۸ nm)  $1/34$  eV دارد. بر اساس همین

تقریب برای سلول‌های خورشیدی با لایه جاذب پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با گاف نواری حدوداً  $1.57 \text{ eV}$  حد نهایی بازده حدود  $31\%$  است [۸۲, ۸۷]. شکل (۲-۳) بیشینه بازده سلول خورشیدی برحسب تابعی از گاف نواری نیم‌رسانای جاذب به کار رفته در آن را نشان می‌دهد. قله منحنی مربوط به مقدار بهینه بازده بیشینه است. این منحنی مقدار بهینه  $\eta^{\text{ul}} = 33\%$  در  $E_g = 1.17 \text{ eV}$  را می‌دهد. در هر دو حالت  $E_g \rightarrow 0$  یا  $E_g \rightarrow \infty$  مقدار  $\eta^{\text{ul}}$  به صفر میل می‌کند.



شکل (۲-۳) حد بازده نهایی (بیشینه بازده) برحسب تابعی از گاف نواری نیم‌رسانا [۸۸].

### ۳-۲ اصول عملکرد و اجزاء سلول‌های خورشیدی

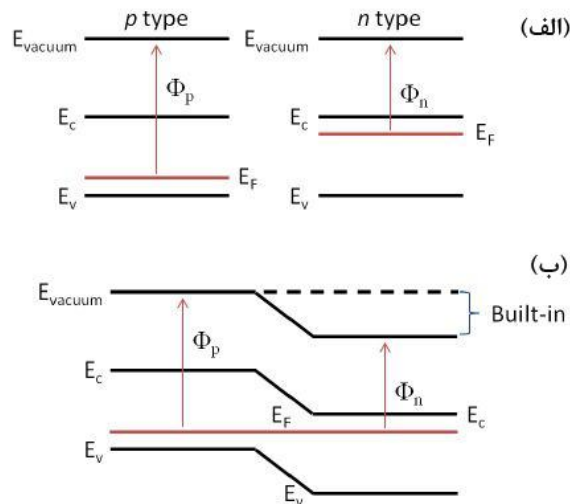
جذب نور و تولید بار الکتریکی، دو فرآیند مهم در سلول‌های خورشیدی هستند. انتقال بار در قالب جریان الکتریکی سومین فرآیند است که به منظور آن سلول خورشیدی نیازمند یک عدم تقارن برای پیش‌راندن الکترون و حفره‌ها در دو جهت متفاوت است.

سلول‌های خورشیدی شامل مواد نیم‌رسانا هستند. نیم‌رسانا ماده‌ای است که بین نوار رسانش و نوار ظرفیت دارای گاف انرژی ممنوعه است. این مواد دارای این قابلیت هستند که با جذب فوتون یا با اعمال میدان الکتریکی خارجی، الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار رسانش هدایت کرده و تبدیل به ماده‌ای با رسانایی مناسب شوند. جای خالی الکترون در نوار ظرفیت به‌عنوان یک شبه ذره عمل کرده و حفره نامیده می‌شود. الکترون و حفره می‌توانند به ترتیب درون نوار رسانش و ظرفیت مواد نفوذ

کنند. بزرگی گاف نواری انرژی، بر خصوصیات جذب نور مواد تأثیر بسیاری دارد زیرا تنها فوتون‌هایی که انرژی بیش از گاف نواری دارند می‌توانند جذب ماده شوند. همچنین این امر تعیین‌کننده بیشینه جریانی است که یک سلول خورشیدی دارای لایه جاذب نیم‌رسانا می‌تواند تولید کند. هرچه نور بیشتری جذب شود جریان بیشتری تولید خواهد شد. در یک سلول خورشیدی برای خارج کردن الکترون‌های برانگیخته با نور به خارج از افزاره، سطح مشترک مواد به‌دقت مهندسی می‌شوند. جدایش بار در پیوندگاه بین یک ماده دارای رسانایی الکترون زیاد (ماده نوع n) و یک ماده با رسانایی حفره زیاد (ماده نوع p) اتفاق می‌افتد. در این پیوندگاه، بارهای برانگیخته با فوتون به سمت ماده دارای رسانایی بیشتر متناظر با خودشان (یعنی الکترون‌ها به سمت ماده نوع n و حفره‌ها به سمت ماده نوع p) حرکت می‌کنند. فراتر از تشکیل پیوندگاه p-n، الکترون‌ها از سوی ماده نوع n تمایل به نفوذ به سمت ماده نوع p دارند که دارای بار مثبت است و برعکس. این الکترون‌ها و حفره‌ها در مرکز سلول خورشیدی بازترکیب می‌شوند و ناحیه تخلیه را ایجاد می‌کنند که در آن هیچ بار متحرکی وجود ندارد. به علت نفوذ الکترون‌ها به خارج از سمت نوع n، این سمت از سلول خورشیدی به‌طور مثبت باردار می‌شود؛ درحالی‌که سمت نوع p به علت از دست دادن حفره به‌صورت منفی باردار می‌شود. این اختلاف بار، یک میدان الکتریکی داخلی ایجاد می‌کند که الکترون‌ها را به سمت نوع n هل می‌دهد (شکل ۲-۴). در این نقطه هیچ بار متحرکی در ناحیه پیوندگاه باقی نمی‌ماند. به‌محض نورتابی، فوتون‌ها توسط پیوندگاه p-n جذب می‌شوند و الکترون‌ها به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند و در نوار ظرفیت حفره‌ها را بر جای می‌گذارند. این الکترون‌ها به سمت ناحیه نوع n سلول خورشیدی نفوذ می‌کنند و از طریق مدار خارجی جمع‌آوری می‌شوند. برای جلوگیری از ورود مجدد الکترون‌ها به سمت ناحیه نوع n سلول خورشیدی و بازترکیب شدن به حفره‌های حاضر در آنجا، یک میدان الکتریکی خارجی بر این مدار اعمال می‌شود. در مورد سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، پیوندگاه بین سیلیکون نوع n و p ایجاد می‌شود و پیوندگاه تحت عنوان پیوندگاه همگون<sup>۱</sup> شناخته می‌شود. همچنین پیوندگاه

---

<sup>۱</sup> Homojunction.



شکل (۴-۲) (الف) نمودار تراز انرژی نیم‌رساناهای نوع n و p. (ب) هم‌ترازی انرژی برای پیوند p-n.

می‌تواند بین دو نیم‌رسانای نوع n و p با مواد مختلف (برای مثال CdS/CdTe) ایجاد شود که به اصطلاح پیوندگاه ناهمگون<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. در سلول‌های خورشیدی ناهمگون، جدایش بار به علت اتصال ماده جاذب نور با یک ماده دیگر (یعنی پیوندگاه ناهمگون) اتفاق می‌افتد. ضمناً ترازهای انرژی این مواد به گونه‌ای انتخاب می‌شوند که جدایش الکترون‌ها از نوار رسانش امکان‌پذیر باشد. بسیاری از سلول‌های خورشیدی نسل جدید، مثل سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، ارگانیک و رنگ‌دانه‌ای دارای پیوندگاه ناهمگون هستند. در سلول‌های خورشیدی نسل سوم از تغییر تراز فرمی برای تولید میدان الکتریکی داخلی استفاده می‌شود که حامل‌های بار را در جهت معکوس هم به حرکت وا می‌دارد. این میدان توسط یک سد پتانسیل در مرز مشترک لایه جاذب نور و دو ماده بهینه‌شده که لایه‌های جداکننده الکترون<sup>۲</sup> (ETL) و حفره<sup>۳</sup> (HTL) نامیده می‌شوند ایجاد می‌شود. این امر منجر به خم شدن نوار رسانش و ظرفیت ماده جاذب در مرزهای مشترک با دولایه جداکننده می‌شود؛ مشابه با آنچه در پیوندگاه P-n رخ می‌دهد. هنگامی که به سلول نور تابیده می‌شود، الکترون‌ها و حفره‌ها توسط میدان داخلی جدا شده و به سمت مخالف منتقل می‌شوند. این وضعیت با پیوندگاه کلاسیکی p-n فرق دارد و

<sup>۱</sup> Heterojunctions.

<sup>۲</sup> Electron transport layer

<sup>۳</sup> Hole transport layer

پیوند p-i-n نامیده می‌شود که در آن یک لایه نیم‌رسانای ذاتی<sup>۱</sup> (نوع i یعنی ماده جاذب نور) بین دو لایه نوع n و نوع p ساندویچ می‌شود. لایه نوع p دارای تراز فرمی عمیق است و بنابراین مسئول جدا کردن حفره‌ها است. ماده نوع n در طرف دیگر سلول قرار گرفته و دارای تراز فرمی بالاتر است و بنابراین مسئولیت جدا کردن الکترون‌ها در سلول را به عهده دارد. میدان داخلی ساخته شده توسط مناطق نوع n و p میدان الکتریکی را در طول نیم‌رسانای ذاتی گسترش می‌دهد. حامل‌های بار ایجاد شده توسط تابش نور در ناحیه ذاتی توسط این میدان الکتریکی به سمت اتصالات مربوط به خود رانده می‌شوند. نوار انرژی سلول p-i-n در شکل (۲-۵-الف) مشاهده می‌شود.

یکی از مهم‌ترین امتیازهای سلول‌های خورشیدی p-i-n ساختار ساده آن‌ها است. تقریباً تمامی این سلول‌ها از چهار جزء ماده فعال، دو لایه جداکننده الکترون و حفره و الکترودها (شکل ۲-۵-ب) تشکیل شده است که در ادامه درباره هر یک توضیحاتی ارائه شده است.

(۱) لایه فعال هسته. این لایه، قسمت اصلی سلول خورشیدی است که در آن نور جذب می‌شود و بارهای الکتریکی تولید می‌شوند. این لایه می‌تواند شامل یک نیم‌رسانا و یا دو نیم‌رسانا به صورت دو لایه و یا مخلوط در هم باشد.

(۲) لایه جداکننده الکترون (ETL). این لایه، لایه‌ای با ترازهای انرژی مناسب است. نوار رسانش آن نزدیک نوار رسانش لایه فعال و نوار ظرفیت آن پایین‌تر از نوار ظرفیت لایه فعال است. با این ساختار، لایه انتقال‌دهنده الکترون می‌تواند الکترون‌ها (و نه حفره‌ها) را از ماده فعال جدا کند.

(۳) لایه جداکننده حفره (HTL). طرز کار این لایه همانند لایه قبلی اما با حفره‌ها است. دارای نوار ظرفیت نزدیک به نوار ظرفیت ماده فعال و نوار رسانش بالاتر از نوار رسانش ماده فعال است.

(۴) الکترودها. پایانه‌هایی هستند که سلول را به مدار خارجی متصل می‌کنند. دو الکترودها وجود دارد: الکترودها بالایی و الکترودها پایینی. نور خورشید از یک طرف سلول وارد می‌شود بنابراین حداقل یکی

---

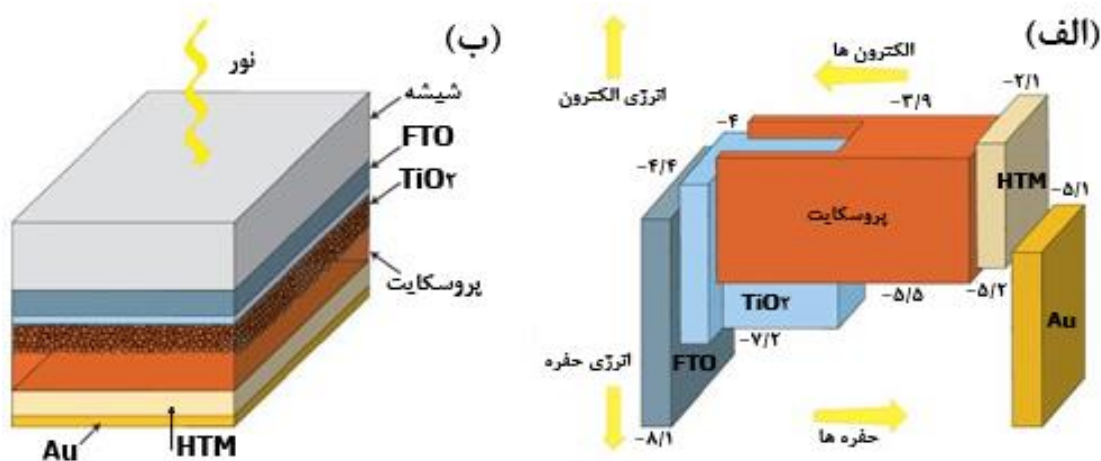
<sup>۱</sup> Intrinsic semiconductor

از الکترودها باید شفاف باشند.

با این پیکربندی، بارهای تولیدشده توسط مسیر جداکننده جمع‌آوری می‌شوند. ترازهای انرژی دولایه داخلی جداکننده، در سلول خورشیدی میدان درونی را ایجاد می‌کنند که نیروی پیشران برای جدایی حامل‌ها است. شکل (۲-۵) طرح‌واره‌ای از سلول خورشیدی پروسکایتی و نمودارهای تراز انرژی متناظر با آن را نشان می‌دهد. ماده فعال بین  $\text{TiO}_2$  و ماده پلیمری انتقال‌دهنده حفره اسپایرو قرار می‌گیرد. در این ساختار، الکترون‌های برانگیخته با فوتون، از طریق  $\text{TiO}_2$  و حفره‌ها از طریق اسپایرو به مدار خارجی منتقل می‌شوند. نمودار تراز انرژی مواد مختلف مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در شکل (۲-۶) نشان داده شده است.

## ۲-۴ معادلات سلول خورشیدی

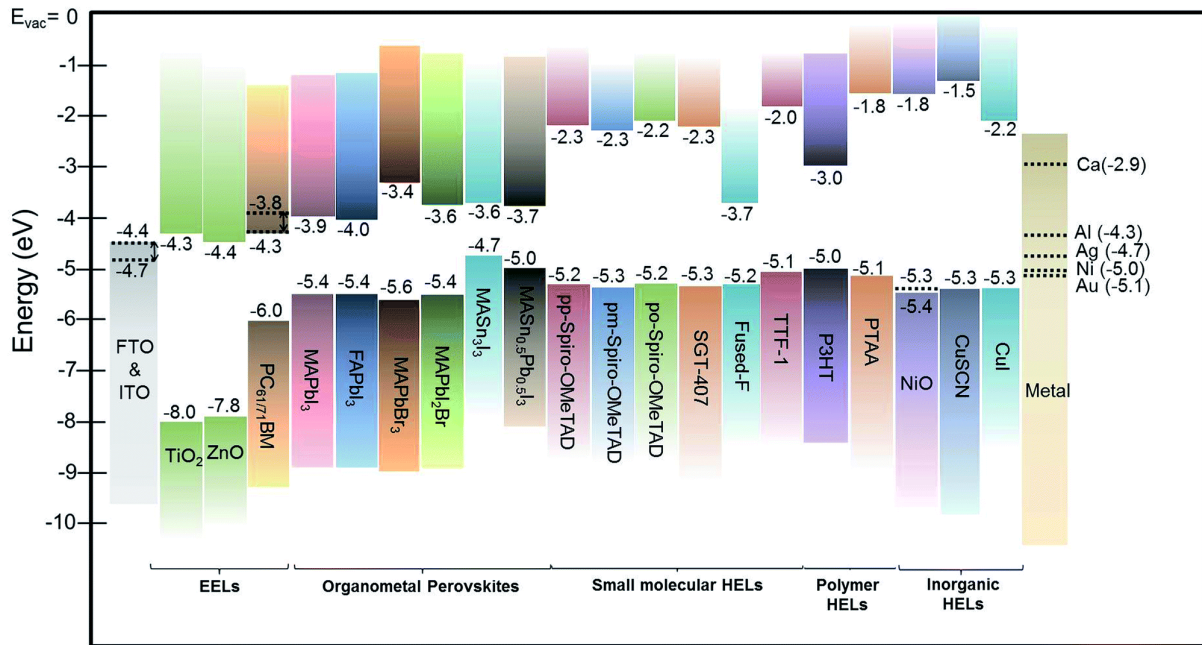
سلول خورشیدی، به زبان ساده، چیزی جز یک دیود پیوندگاه p-n تحت روشنایی نیست. برای دستیابی به معادلات سلول خورشیدی، معادله (۲-۳) باید مجدداً بازسازی شود. به این منظور لازم است عبارت بازده کوانتومی خارجی<sup>۱</sup> (EQE) سلول که به‌عنوان بازده تابشی شناخته می‌شود را تعریف کنیم [۸۶]:



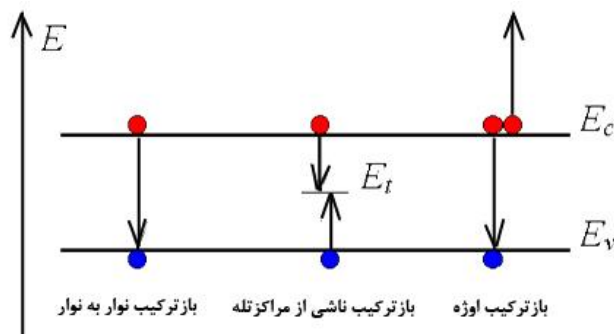
شکل (۲-۵) طرح‌واره‌ای از (الف) نمودار تراز انرژی و (ب) ساختار سلول خورشیدی مزوسکوپیک [۸۹].

<sup>۱</sup> External quantum efficiency





شکل (۶-۲) نمودار تراز انرژی اجزاء مختلف تشکیل دهنده سلول های خورشیدی پروسکایتی [۸۹].



شکل (۷-۲) انواع باز ترکیب الکترون-حفره.

$$EQE = \frac{R_{rec}^{rad}}{R_{rec}} = \frac{R_{rec}^{rad}}{R_{rec}^{rad} + R_{rec}^{non-rad}} \quad (۶-۲)$$

باز نویسی معادله ۶-۲ منجر به رابطه زیر می شود:

$$R_{rec}^{non-rad} = R_{rec}^{rad} \frac{(1-EQE)}{EQE} \quad (۷-۲)$$

$R_{rec}^{rad}$  نرخ باز ترکیب حامل های آزاد حاصل از اتلاف های تابشی، یعنی گسیل یک فوتون از سلول به علت باز ترکیب الکترون-حفره است. همچنین  $R_{rec}^{non-rad}$  نرخ کلی باز ترکیب غیر تابشی حامل ها است

که در آن‌ها فوتونی گسیل نمی‌شود. یک مثال از این نوع بازترکیب، بازترکیب اوژه<sup>۱</sup> است که هنگامی رخ می‌دهد که حامل‌های بار بازترکیب می‌شوند و انرژی حاصل به فونون‌های بلور منتقل می‌شود. مثالی دیگر، بازترکیب شوکلی-رید-هال<sup>۲</sup> (SRH) است که هنگامی رخ می‌دهد که حامل‌های بار آزاد به علت حضور حفره‌های ناشی از نقص‌های بلوری، در داخل بلور به دام می‌افتند. اتلاف‌های حرارتی نیز جزء این بازترکیب هستند و هنگامی رخ می‌دهند که فونون‌های دارای انرژی بالا، انرژی مازاد خود را به شبکه بلوری انتقال می‌دهند. در شکل (۲-۷) سه نوع بازترکیب الکترون-حفره نشان داده شده است. در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مشاهده شده است که حضور و رفتار اکسیتون‌های وانیر سبب تضعیف اتلاف انرژی می‌شود [۹۰، ۹۱]. با قرار دادن حد نهایی بازده 1 (EQE) در رابطه (۲-۶) حد بیشینه یک سلول خورشیدی هنگامی حاصل می‌شود که در واقع تمامی اتلاف‌ها تابشی باشند (یعنی  $R_{rec}^{non-rad}=0$ ). حد تعادل دقیق یا به عبارتی حد شوکلی-کویسر [۸۴] اصلاح حد نهایی با دو فرض اساسی زیر است:

۱. اتلاف تابشی به‌عنوان تنها مکانیسم اتلاف فوتون‌ها از سلول خورشیدی در نظر گرفته می‌شود. عبارت بازترکیب تابشی از نیم‌رسانا از رابطه ون-روزبروک-شوکلی<sup>۳</sup> (VRS) تبعیت می‌کند [۹۲] که کاملاً مشابه با تابش جسم سیاه است اما علاوه بر آن پتانسیل شیمیایی سلول ( $\mu$ ) نیز وارد محاسبات می‌شود [۸۶]:

$$R_{rec}^{rad} = \frac{2\Omega_c n^2}{h^3 c_0^2} \int_0^\infty e(E) \frac{E^2 dE}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT_c}\right) - 1} \quad (۲-۸)$$

در این رابطه  $\mu=qV$  و در سراسر نیم‌رسانا ثابت فرض می‌شود. همچنین  $V$  ولتاژ جمع‌آوری شده از سلول،  $T_c$  دمای سلول در  $300\text{ K}$  و  $\Omega_c$  زاویه فضایی است که تحت آن زاویه فوتون‌ها از سطح بالایی سلول خارج می‌شوند. برای یک سلول با ساختار مسطح  $\Omega_c=\pi$  است [۸۴].

<sup>1</sup> Auger recombination

<sup>2</sup> Shockley-Reed-Hall

<sup>3</sup> Van Roosbroeck-Shockley

۲. روشنایی همانند رابطه (۲-۴) یک تابع پله‌ای است. شرط حالت پایا این است که نرخ کلی انتشار فوتون برابر با نرخ فوتون‌های خورشیدی جذب شده هستند.

بر اساس تابش جسم سیاه، داریم [۸۶]:

$$J=q(R_{\text{gen}}-R_{\text{rec}}^{\text{rad}}-R_{\text{rec}}^{\text{non-rad}}) \quad (۹-۲)$$

$$J=q \left[ \frac{2\Omega_s}{h^3 c_0^2} \int_0^\infty a(E) \frac{E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{kT_s}\right)-1} - \frac{2\pi n^2}{(EQE)h^3 c_0^2} \int_0^\infty e(E) \frac{E^2 dE}{\exp\left(\frac{E-qV}{kT_c}\right)-1} \right] \quad (۱۰-۲)$$

بخش مهمی از بازده سلول خورشیدی، ولتاژ سلول ( $V_c = \frac{kT_c}{q}$ ) است که هیچ‌گاه هم‌اندازه با ولتاژ گاف

نواری ( $V_g = \frac{E_g}{q}$ ) نمی‌شود؛ یعنی  $E_g - qV > kT_c$  که در آن  $V$  ولتاژ جمع‌آوری شده از سلول است. این تقریب دیودی ایده آل نامیده می‌شود. بنابراین می‌توانیم معادله ۲-۱۰ را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$J=J_{sc}-J_0 \exp\left(\frac{qV}{kT_c}\right)=(J_{sc}-J_0)+J_0(1-\exp\left(\frac{qV}{kT_c}\right))=J_{sc}+J_0(1-\exp\left(\frac{V}{V_c}\right)) \quad (۱۱-۲)$$

که در آن از تقریب  $J_{sc}-J_0 \approx J_{sc}$  تحت روشنایی استفاده کردیم.  $J_0$  چگالی جریان اشباع در حالت تاریکی است که باید تا حد امکان در سلول خورشیدی کمینه شود.  $J_0$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$J_0=q \frac{2\pi n^2}{(EQE)h^3 c_0^2} \int_0^\infty a(E) \frac{E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{kT_c}\right)} = \frac{q}{(EQE)} \int_0^\infty a(E) \phi_{\text{cell}}(E) dE \quad (۱۲-۲)$$

معادله (۲-۱۱) معادله جریان-ولتاژ سلول خورشیدی نامیده می‌شود. در حد تابشی برای یک سلول خورشیدی که در آن تمام بازترکیب‌ها تابشی هستند EQE برابر با یک خواهد بود و چگالی جریان اشباع در حالت تاریکی بسیار کم خواهد بود.

## ۲-۴-۱ چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ )

چگالی جریان اتصال کوتاه عبارت از جریان جمع‌آوری شده از سلول بر واحد سطح زمانی که بار خارجی به سلول اعمال نشده  $V=0$  باشد که با رابطه زیر داده می‌شود [۸۶].

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} a(E) \phi(E) dE = q \frac{2\Omega_s}{h^3 c_0^2} \int_0^{\infty} a(E) \frac{E^2 dE}{\exp\left(\frac{E}{kT_s}\right) - 1} \quad (13-2)$$

## ۲-۴-۲ ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )

ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ ) ولتاژ جمع‌آوری شده از سلول است وقتی که هیچ جریانی به مدار خارجی وارد نمی‌شود؛ یعنی  $J=0$ . بنابراین با قرار دادن  $J=0$  در معادله (۱۱-۲) خواهیم داشت:

$$V_{oc} = V_c \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \quad (14-2)$$

که در آن  $V_c (= \frac{kT}{q})$  ولتاژ حرارتی سلول است. اولین گزینه برای افزایش  $V_{oc}$  این است که با تغییر شکل طیفی  $a(E)$  مقدار  $J_0$  را کاهش دهیم؛ هر چه شکل پله‌ای تیزتر شود  $V_{oc}$  بیشتر می‌شود. گزینه بعدی برای افزایش  $V_{oc}$  افزایش EQE است؛ این کار با کمینه کردن مسیرهای بازترکیب غیر تابشی صورت می‌پذیرد و  $V_{oc}$  به حد تابشی نزدیک‌تر می‌شود. بنابراین بازده تابشی به اختلاف گاف نواری و ولتاژ مدار باز مربوط می‌شود. این اختلاف، اتلاف پتانسیل نامیده می‌شود و از رابطه زیر به دست می‌-

آید [۸۶]:

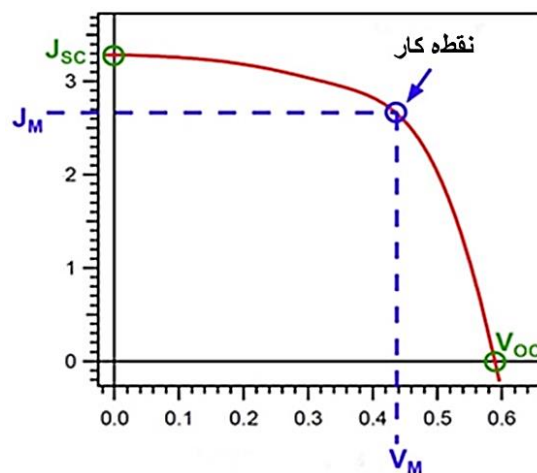
$$V_{oc} = \left(\frac{E_g}{q}\right) - V_{Loss} \quad (15-2)$$

## ۲-۴-۳ عامل پرشدگی (FF)

عامل پرشدگی (FF) به صورت نسبت توان خروجی سلول وقتی که بار خارجی به سلول اعمال شده باشد (که توان بیشینه  $P_m$  نامیده می‌شود) به توان خروجی از سلول در شرایط مدار باز و اتصال کوتاه (که توان اسمی  $P_n$  نامیده می‌شود) تعریف می‌شود [۹۳]:

$$FF = \frac{P_m}{P_n} = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (16-2)$$

در این رابطه  $J_m$  و  $V_m$  به ترتیب چگالی جریان و ولتاژ در نقطه کار هستند. حاصل ضرب  $J_m$  و  $V_m$  بیشینه توان خروجی سلول است (شکل ۸-۲). عامل پرشدگی، پارامتر مهمی در سلول‌های خورشیدی است زیرا به بازده تبدیل انرژی سلول (PCE) و همچنین گاف نواری نیم‌رسانا ( $E_g$ ) مربوط بوده و به ما نشان می‌دهد که چه مقدار  $P_m$  به  $P_n$  نزدیک می‌شود. سلول‌های خورشیدی پربازده دارای عامل پرشدگی FF بزرگی هستند.



شکل (۸-۲) منحنی چگالی جریان-ولتاژ و موقعیت نقطه کار،  $V_m$ ،  $J_m$ ،  $J_{sc}$ ،  $V_{oc}$

## ۲-۴-۴ بازده تبدیل انرژی سلول خورشیدی

کارایی سلول‌های خورشیدی پروسکائیتی و دیگر سلول‌ها توسط بازده تبدیل انرژی<sup>۱</sup> (PCE) آن‌ها مشخص می‌شود. این بازده از طریق اندازه‌گیری چگالی جریان سلول برحسب تابعی از ولتاژ خارجی اعمالی به دست می‌آید. شکل (۸-۲) نمونه‌ای از منحنی چگالی جریان-ولتاژ (J-V) و موقعیت چهار پارامتر سلول‌های خورشیدی تحت شرایط روشنایی را نمایش می‌دهد.  $J_{sc}$  چگالی جریان اندازه‌گیری شده در شرایط اتصال کوتاه است که ولتاژ خارجی اعمال نشده است. جریان از میدان الکتریکی داخلی سلول استخراج می‌شود. ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، ولتاژ در مدار باز می‌باشد، یعنی زمانی که هیچ جریانی در

<sup>۱</sup> Power Conversion Efficiency

مدار الکتریکی جاری نیست. بازده تبدیل انرژی توسط معادله زیر محاسبه می‌شود [۹۳]:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = FF \times V_{oc} \times J_{sc} \quad (17-2)$$

$P_{out}$  بیشینه توان خروجی در نقطه کار مشخص شده در حالت روشنایی می‌باشد.  $P_{in}$  توان نور فرودی به مساحت مشخصی از یک سلول خورشیدی است. مقدار استاندارد  $P_{in}$  برای گزارش بازده سلول‌های خورشیدی  $100 \text{ mW/cm}^2$  است.

## ۵-۲ مدل دیودی سلول خورشیدی

سلول خورشیدی را می‌توان با یک منبع جریان که با یک دیود موازی می‌شود مدل‌سازی کرد. وقتی - که هیچ نوری به سلول تابانده نشود (حالت تاریکی) که سلول جریان تولید کند، سلول خورشیدی مانند یک دیود رفتار می‌کند [۹۴]. وقتی که شدت نور فرودی افزایش یابد توسط سلول خورشیدی جریان الکتریکی تولید می‌شود. در یک سلول ایده‌آل، جریان کل  $I$  برابر با جریان تولیدشده توسط اثر فتوالکتریک ( $I_l$ ) منهای جریان دیودی ( $I_D$ ) است [۹۳]:

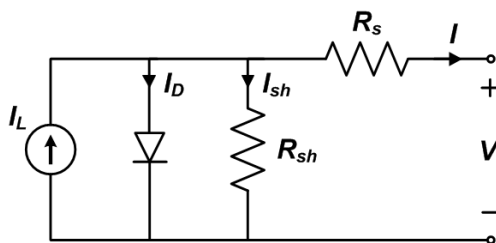
$$I = I_l - I_D = I_l - I_0 \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (18-2)$$

در این رابطه  $I_0$  جریان اشباع دیودی،  $q$  بار الکتریکی ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) و  $k$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای سلول برحسب کلوین، ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) و  $V$  ولتاژ اندازه‌گیری شده از سلول است. البته مدل دقیق‌تر شامل دو دیود است. با بسط معادله (۱۸-۲) به معادله مدل مداری ساده زیر می‌رسیم که در آن  $n$  فاکتور ایده‌آلی است و معمولاً عددی بین ۱ و ۲ است. همچنین  $R_s$  و  $R_{sh}$  به ترتیب مقاومت‌های سری<sup>۱</sup> و موازی<sup>۲</sup> هستند که در ادامه به توضیح آن‌ها خواهیم پرداخت [۹۳].

$$I = I_l - I_0 \left( e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (19-2)$$

<sup>1</sup> Series resistance

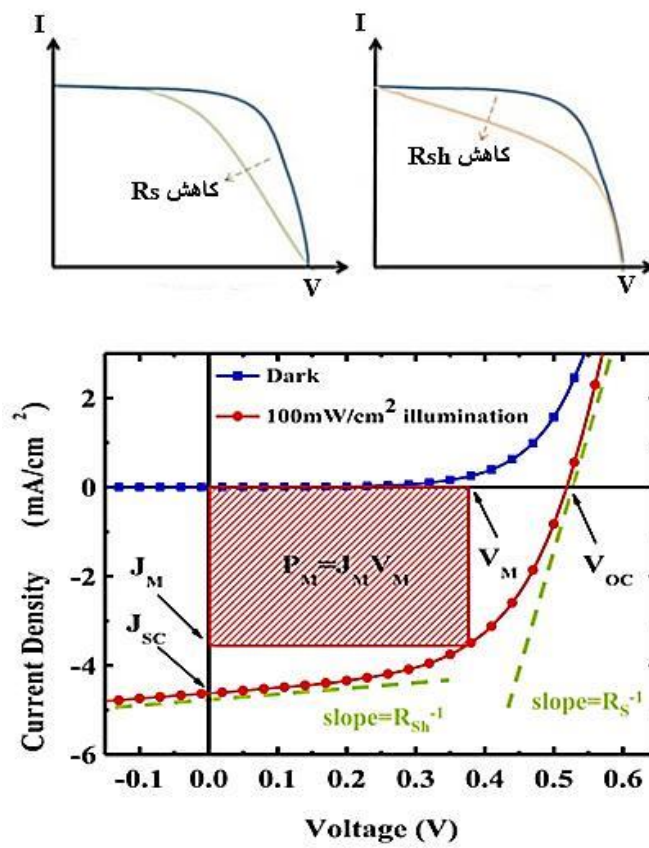
<sup>2</sup> Shunt resistance



شکل (۹-۲) مدل مداری معادل ساده شده برای سلول فوتوولتاییک [۹۵].

## ۲-۵-۱ مقاومت سری و موازی

در طول کارکرد سلول، بازده سلول‌های خورشیدی به علت اتلاف توان در مقاومت‌های داخلی کاهش می‌یابد. این مقاومت‌ها طبق شکل (۹-۲) به صورت مقاومت موازی ( $R_{sh}$ ) و مقاومت سری ( $R_s$ ) مدل سازی می‌شوند. در یک سلول ایده آل مقاومت موازی بینهایت خواهد بود و مسیر دیگری برای شارش جریان فراهم نمی‌کند در حالی که مقاومت سری برابر با صفر است در نتیجه قبل از بارگذاری افت ولتاژ بیشتری دیده نمی‌شود. کاهش مقاومت موازی و افزایش مقاومت سری موجب کاهش عامل پرشدگی (FF) و بیشینه توان سلول خواهد شد (شکل ۲-۱۰). چنانچه مقاومت موازی خیلی کاهش یابد، ولتاژ مدارباز سلول ( $V_{oc}$ ) کاهش می‌یابد در حالی که افزایش مقاومت سری باعث کاهش قابل ملاحظه  $J_{sc}$  می‌شود. مقدار مقاومت‌های سری و موازی به طور تقریبی از عکس شیب منحنی  $J-V$  به ترتیب در  $V_{oc}$  و  $J_{sc}$  به دست می‌آیند (شکل ۲-۱۰) [۹۶].



شکل (۲-۱۰) نحوه محاسبه مقاومت سری ( $R_s$ ) و موازی ( $R_{sh}$ ) از نمودار چگالی جریان-ولتاژ و تأثیر دور شدن این مقاومت‌ها از حالت ایده‌آل [۹۷].



## فصل سوم

روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک پروسکائیتی

### ۳-۱ مقدمه

همانگونه که در بخش (۱-۱۱) اشاره گردید، با توجه به اینکه کیفیت ساختاری و اپتیکی لایه‌های پروسکایت به نحوه لایه‌نشانی وابسته می‌باشد لذا در این کار لایه‌های پروسکایتی  $\text{MAPbX}_3$  و  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  (X=Cl, Br, I) به روش‌های لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای سنتز شدند. برای تهیه لایه‌ها و همچنین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی از  $\text{MABr}$ ،  $\text{PbI}_2$  و خمیر  $\text{TiO}_2$  شفاف با ابعاد ذرات ۲۰ نانومتری شرکت شریف سولار با خلوص ۹۹/۹٪ و DMF و DMSO بدون آب،  $\text{TiCl}_4$  و کلروبنزن، ایزوپروپانول، اتانول بدون آب،  $\text{MACl}$ ،  $\text{PbCl}_2$ ،  $\text{TTIP}$  و  $\text{HCl}$  شرکت مرک<sup>۱</sup> با خلوص بیشتر از ۹۸٪ و  $\text{PbBr}_2$  شرکت سیگما<sup>۲</sup> با خلوص بیشتر از ۹۸٪،  $\text{P3HT}$  و  $\text{PCBM}$  شرکت لوم تک<sup>۳</sup>، ورقه طلای ۲۴ عیار استفاده شد. همچنین در بخش ابتدایی این کار از متیل آمونیوم یدید (MAI) شرکت شریف سولار با خلوص ۹۹/۹۹٪ و در ادامه از MAI سنتز شده در این کار استفاده شد. در ادامه به شرح روش سنتز ترکیب MAI، روش‌های سنتز لایه‌ها و همچنین مشخصه‌یابی آن‌ها پرداخته شده است.

### ۳-۲ سنتز پیش‌ماده متیل آمونیوم یدید (MAI)

ابتدا ۱۳/۵ ml محلول متیل آمین<sup>۴</sup> ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) (۴۰ wt% در محلول آبی) را در یک بالن ریخته و داخل ظرفی پر شده از یخ قرار داده شد. در حالی که این محلول در حال هم‌خوردن بر روی همزن مغناطیسی (در دمای ۰°C) قرار داشت، ۱۵ ml اسید هیدرویدیک<sup>۵</sup> (HI) (۵۷ wt% در آب) بصورت قطره قطره به آن اضافه شد. پس از دو ساعت به هم خوردن، رسوب شیری رنگی حاصل شد. سپس بالن به یک دستگاه تبخیرکننده روتاری<sup>۶</sup> با دمای حمام ۵۰°C متصل شده و خشک‌سازی شد.

<sup>1</sup> Merck

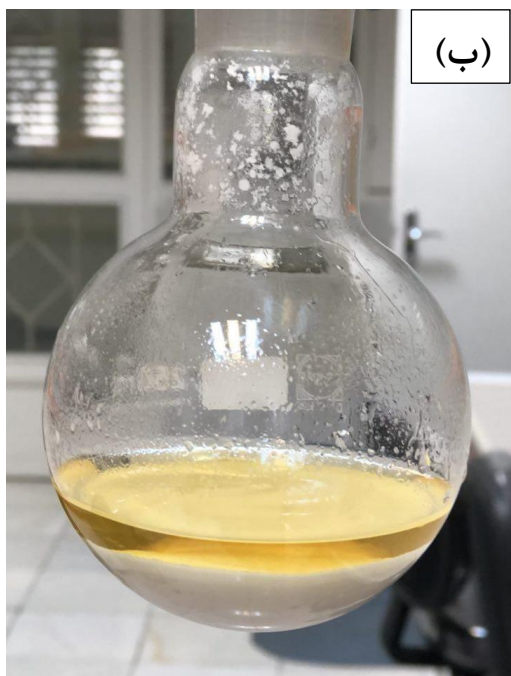
<sup>2</sup> Sigma

<sup>3</sup> Lumtec

<sup>4</sup> Methylamine

<sup>5</sup> Hydroiodic acid

<sup>6</sup> Rotary evaporator



(ب)



(الف)



(ج)

شکل (۱-۳) مراحل سنتز پیش‌ماده MAI. (الف) افزودن HI به  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  در دمای  $0^\circ\text{C}$ ، (ب) شستن رسوب حاصله با دی‌اتیل‌اتر، (ج) خشک‌سازی در دمای  $50^\circ\text{C}$  توسط تبخیرکننده روتاری.

پس از سه بار تکرار فرآیند برداشتن حلال (خشک‌سازی توسط دستگاه تبخیرکننده روتاری) و شستشو با دی‌اتیل‌اتر<sup>۱</sup>، پودر بلورین سفید رنگ MAI به‌دست آمد (شکل ۱-۳).

<sup>1</sup> Diethyl ether

### ۳-۳ سنتز لایه پروسکایت با هالیدهای I, Br و Cl به روش تک مرحله‌ای

برای سنتز لایه پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  ابتدا ۴۶۱ mg از  $\text{PbI}_2$  و ۱۵۷ mg از MAI هرکدام در ۱ ml حلال DMF حل شده و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $90^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. سپس هر دو محلول زرد رنگ به نسبت مولی (PbI<sub>2</sub> : MAI) ۱:۳ با یکدیگر مخلوط شده و مجدداً به مدت ۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفت. در ادامه با استفاده از فیلتر سرسرنگی (PTFE(4.5 $\mu\text{m}$ ) این محلول فیلتر شده و بر روی زیرلایه به مدت ۴۵ ثانیه با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد. خشک‌سازی لایه‌ها بر روی صفحه‌داغ در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۵ دقیقه انجام شد.

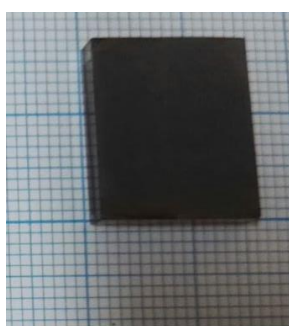
برای سنتز لایه  $\text{MAPbBr}_3$  هم از روش ذکر شده در پاراگراف قبل استفاده شد. در اینجا از مخلوط دو محلول کاملاً شفاف ۳۶۷ mg از  $\text{PbBr}_2$  و ۱۱۲ mg از MABr در ۱ ml حلال DMF که باهم مخلوط شدند استفاده شد.

برای سنتز لایه  $\text{MAPbCl}_3$  ابتدا ۲۷۸ mg از پودر  $\text{PbCl}_2$  و ۶۷/۵ mg از MACl هرکدام در ۱ ml حلال DMSO حل شده و به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. سپس هر دو محلول بی‌رنگ با یکدیگر مخلوط شدند و مجدداً به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفت. سپس با استفاده از فیلتر سرسرنگی (PTFE(4.5 $\mu\text{m}$ ) این محلول فیلتر شده و بر روی زیرلایه به مدت ۴۵ ثانیه با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد. خشک‌سازی لایه‌ها بر روی صفحه‌داغ در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت ۴ دقیقه انجام شد. لازم به ذکر است در ابتدا از حلال DMF نیز برای محلول‌سازی استفاده شد اما چون پودر پیش‌ماده کلر در آن حل نمی‌شد از حلال قطبی‌تر DMSO استفاده شد.

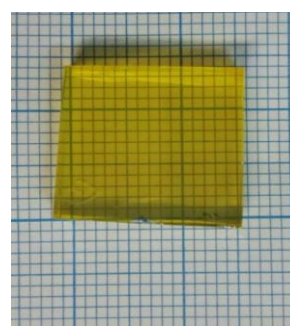
### ۳-۴ سنتز لایه‌های پروسکایت به روش دوم مرحله‌ای چرخشی - غوطه‌وری

### ۳-۴-۱ سنتز لایه $\text{MAPbI}_3$ با تغییر زمان غوطه‌وری در پیش ماده MAI

ابتدا ۴۶۱ mg از  $\text{PbI}_2$  در ۱ ml حلال DMF حل شده و محلول زردرنگ شفاف حاصل شد. سپس این محلول به مدت ۶ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفت. در ادامه با استفاده از فیلتر سرسرنگی (PTFE  $4.5\mu\text{m}$ ) این محلول فیلتر شده و بر روی زیرلایه شیشه به مدت ۱۰ ثانیه با سرعت چرخش ۶۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد. خشک‌سازی لایه‌ها در یک کوره الکتریکی لوله‌ای در دمای  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. سپس این لایه‌ها در داخل محلول بی‌رنگ شفاف شامل متیل آمونیوم یدید (MAI) و ایزوپروپانول بدون آب با غلظت ۱۰ mg/ml در زمان‌های مختلف ۱، ۱۰ و ۱۵ دقیقه غوطه‌ور شدند. بلافاصله پس از غوطه‌وری لایه‌ها در محلول مشاهده شد که رنگ لایه‌ها از زرد به قهوه‌ای تغییر می‌کند (شکل ۳-۲) که این نشان‌دهنده نفوذ مولکول‌های ماده آلی در داخل  $\text{PbI}_2$  و تبدیل شدن آن به ساختار پروسکایتی است [۹۸]. نمونه‌ها بلافاصله پس از غوطه‌وری، با ایزوپروپانول و دی‌کلرومتان شسته شدند. پس از این مرحله، مجدداً لایه‌ها در دمای  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه پخت شدند. نمونه‌های با زمان‌های غوطه‌وری به ترتیب ۱، ۱۰ و ۱۵ دقیقه با نمادهای DA1، DA2، و DA3 نام‌گذاری شدند.



(ب)



(الف)

شکل (۳-۲) (الف) لایه  $\text{PbI}_2$  لایه‌نشانی شده بر روی شیشه و (ب) لایه پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$ .

### ۳-۴-۲ سنتز لایه‌های $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ توسط ماده اولیه $\text{PbBr}_2$ با تغییر زمان غوطه‌وری در محلول MAI

ابتدا محلول یک مولار  $\text{PbI}_2$  و  $\text{PbBr}_2$  در حلال DMF تهیه و فیلتر شد. سپس این محلول به مدت ۱۰ ثانیه با سرعت چرخش ۶۰۰۰ دور بر دقیقه بر روی شیشه لایه‌نشانی شد. خشک‌سازی لایه‌ها به

مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در یک آون انجام شد. سپس لایه‌ها در محلول MAI در ایزوپروپانول بدون آب با غلظت  $10\text{ mg/ml}$  غوطه‌ور شدند. سپس لایه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  داخل آون پخت شدند. نمونه‌های تهیه‌شده از زمان‌های غوطه‌وری مختلف ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه به ترتیب با نمادهای DB1، DB2، DB3 نام‌گذاری شدند.

نمونه‌های DD1، DD2 و DD3 نیز دقیقاً مطابق با روش ذکر شده در پاراگراف قبل ولی با زمان و سرعت چرخش محلول  $\text{PbI}_2$  و  $\text{PbBr}_2$  به ترتیب ۳۰ ثانیه و ۳۰۰۰ دور بر دقیقه تهیه شدند. در جدول (۱-۳) پارامترهای سنتز این لایه‌ها دسته بندی شده است.

جدول (۱-۳) پارامترهای سنتز لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  تهیه شده به روش غوطه‌وری.

		دور و مدت زمان چرخش	
		$6000\text{ rev/min}$ ، $10\text{ S}$	$3000\text{ rev/min}$ ، $30\text{ S}$
زمان غوطه‌وری (min)	۲	DB1	DD1
	۵	DB2	DD2
	۱۰	DB3	DD3

### ۳-۴-۳ سنتز لایه‌های $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ با تغییر زمان غوطه‌وری در محلول MABr:

#### MAI

در این کار محلول یک مولار  $\text{PbI}_2$  در حلال DMF تهیه شده و به مدت ۱۰ ثانیه با سرعت چرخش  $6000$  دور بر دقیقه بر روی شیشه لایه‌نشانی شد. خشک‌سازی لایه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در آون انجام شد. سپس محلول MAI:MABr به نسبت مولی ۱:۱ در ایزوپروپانول بدون آب با غلظت  $10\text{ mg/ml}$  تهیه شد. در ادامه لایه‌های  $\text{PbI}_2$  در این محلول غوطه‌ور شده و نهایتاً به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  داخل آون پخت شدند. نمونه‌های تهیه‌شده از زمان‌های غوطه‌وری مختلف ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه به ترتیب با نمادهای DE1، DE2، DE3 نام‌گذاری شدند. با توجه به نسبت مولی ۱:۱ انتظار بر این است که مقدار  $x=1$  باشد.

نمونه‌های DF1، DF2 و DF3 نیز دقیقاً مطابق با روش ذکر شده در پاراگراف قبل ولی با زمان و سرعت چرخش محلول  $PbI_2$  به ترتیب ۳۰ ثانیه و ۳۰۰۰ دور بر دقیقه تهیه شدند. در جدول (۳-۲) پارامترهای سنتز این لایه‌ها دسته بندی شده است.

جدول (۳-۲) پارامترهای سنتز لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Br_x$  تهیه شده به روش غوطه‌وری.

		دور و مدت زمان چرخش	
		۶۰۰۰ rev/min ، ۱۰ S	۳۰۰۰ rev/min ، ۳۰ S
زمان غوطه‌وری (min)	۲	DE1	DF1
	۵	DE2	DF2
	۱۰	DE3	DF3

### ۳-۵ سنتز لایه پروسکایت به روش دومرحله‌ای پوشش دهی چرخشی

#### ۳-۵-۱ سنتز لایه $MAPbI_3$ با تغییر غلظت پیش‌ماده MAI

ابتدا ۴۶۲ mg از  $PbI_2$  در ۱ ml حلال DMF حل شده و چند ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $90^\circ C$  قرار گرفت. سپس با استفاده از فیلتر سرسنگی (PTFE  $4.5\mu m$ ) این محلول فیلتر شد. سپس این محلول بر روی زیرلایه  $TiO_2$  مزومتخلخل (یا شیشه) به مدت ۵ ثانیه با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و ۵ ثانیه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد [۹۹]. خشک‌سازی لایه‌ها روی صفحه‌داغ در دمای  $40^\circ C$  به مدت ۳ دقیقه و سپس  $100^\circ C$  به مدت ۵ دقیقه انجام شد. محلول متیل آمونیوم یدید (MAI) در ایزوپروپانول بدون آب با غلظت‌های مختلف ۱۰، ۷، ۲۰ و  $40\text{ mg/ml}$  تهیه شد. سپس ۲۰۰  $\mu l$  از این محلول بر روی زیرلایه  $PbI_2$  ریخته شده و پس از ۲۰ ثانیه تأخیر، با چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. پس از این مرحله، لایه‌ها در دمای  $100^\circ C$  به مدت ۵ دقیقه پخت شدند. نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف ۱۰، ۷، ۲۰ و  $40\text{ mg/ml}$  به ترتیب SA1، SA2، SA3 و SA4 نام‌گذاری شدند.

### ۲-۵-۳ سنتز لایه MAPbI<sub>3</sub> با تغییر زمان بارگذاری محلول MAI بر روی زیرلایه PbI<sub>2</sub>

به منظور بررسی تأثیر مدت زمان انباشت محلول MAI روی PbI<sub>2</sub> بر ساختار پروسکایت MAPbI<sub>3</sub>، سه نمونه با غلظت‌های یکسان ۷ mg/ml از محلول MAI در حلال IPA و با زمان انباشت متفاوت ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه ساخته شدند. روش لایه‌نشانی مطابق بخش (۱-۵-۳) انجام شد. نمونه‌های با زمان انباشت ۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه به ترتیب SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5 نامیده شدند. نمونه SB2 مشابه نمونه SA1 بخش (۱-۵-۳) می‌باشد.

### ۳-۵-۳ سنتز لایه MAPbI<sub>3</sub> با تغییر زمان پخت

لایه‌های پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> به روش شرح داده شده در بخش (۱-۵-۳) با دو غلظت MAI مختلف ۷ mg/ml (نمونه‌های SC) و ۴۰ mg/ml (نمونه‌های SD) تهیه شدند. زمان پخت لایه پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> در دمای ۱۰۰°C برای لایه‌های SC1(SD1)، SC2(SD2) و SC3(SD3) به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه تنظیم شد.

### ۴-۵-۳ سنتز لایه MAPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> با تغییر آرایش برم

ابتدا محلول یک مولار PbI<sub>2</sub> مطابق روش شرح داده شده در قسمت‌های قبل تهیه و فیلتر شد. سپس این محلول بر روی زیرلایه TiO<sub>2</sub> مزومتخلخل (یا شیشه) به مدت ۵ ثانیه با سرعت چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و ۵ ثانیه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد [۹۹]. خشک‌سازی لایه‌ها روی صفحه-داغ در دمای ۴۰°C به مدت ۳ دقیقه و سپس ۱۰۰°C به مدت ۵ دقیقه انجام شد. محلول شامل متیل آمونیوم یدید و متیل آمونیوم برمید (MAI و MABr) و ایزوپروپانول بدون آب با غلظت ۷ mg/ml برای نسبت‌های مولی برم/ید ۱:۰، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲ و ۰:۱ تهیه شد. سپس ۲۰۰ μl از این محلول بر روی زیرلایه PbI<sub>2</sub> ریخته شده و پس از ۲۰ ثانیه تأخیر، با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. پس از این مرحله، لایه‌ها در دمای ۱۰۰°C به مدت ۵ دقیقه پخت



شدند. نمونه‌های تهیه‌شده با نسبت‌های مولی برم‌ید  $1:0$ ،  $3:1$ ،  $2:1$ ،  $1:1$ ،  $1:2$  و  $0:1$  به ترتیب SE1، SE2، SE3، SE4، SE5 و SE6 نام‌گذاری شدند (شکل ۳-۳).



شکل (۳-۳) تصاویر لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  (۱) SE2، (۲) SE3، (۳) SE4، (۴) SE5، (۵) SE6 و (۶)  $\text{PbI}_2$

### ۳-۵-۵ سنتز لایه $\text{MAPbCl}_3$ به روش دومرحله‌ای چرخشی

برای تهیه محلول یک مولار  $\text{PbCl}_2$  از حلال قطبی تر  $\text{DMSO}^1$  (نسبت به DMF) نیز استفاده شد. به این منظور ابتدا  $278/1$  mg از پودر سفیدرنگ  $\text{PbCl}_2$  در  $0/5$  ml حلال DMSO حل شد. سپس به این محلول شفاف،  $0/5$  ml حلال DMF اضافه شد و یک ساعت در حال هم‌زدن بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفت. سپس محلول بی‌رنگ شفاف  $\text{MgCl}^2$  در ایزوپروپانول خشک با غلظت  $7$  mg/ml تهیه شد. لایه بلافاصله بر روی صفحه داغ قرار داده شده و به مدت ۵ دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  و سپس ۵ دقیقه در دمای  $120^\circ\text{C}$  خشک شد. پس از سرد شدن لایه  $\text{PbCl}_2$ ،  $250$   $\mu\text{l}$  محلول  $\text{MgCl}$  بر روی لایه  $\text{PbCl}_2$  ریخته شده و پس از گذشت زمان ۲۰ ثانیه (به منظور نفوذ مولکول‌های  $\text{MgCl}$  در  $\text{PbCl}_2$ ) با سرعت‌های چرخش ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و سپس ۶۵۰۰ دور بر دقیقه هر کدام به مدت ۵ ثانیه لایه‌نشانی شد. سپس لایه حاصل بر روی صفحه داغ در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۵ دقیقه پخت شد.

<sup>1</sup> Dimethyl sulfoxide

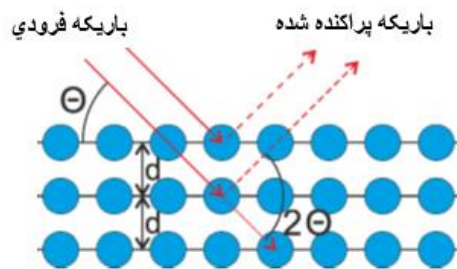
<sup>2</sup>  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$

### ۳-۶ تجهیزات و روش‌های اندازه‌گیری

در این بخش تجهیزات فرآیند لایه‌نشانی و همچنین روش‌هایی که توسط آن‌ها لایه‌های سنتز شده مورد آنالیز کمی و کیفی قرار گرفته‌اند معرفی شده‌اند.

#### ۳-۶-۱ آنالیز پراش پرتو ایکس

پراش پرتو ایکس (XRD) ابزار مناسبی برای مشخصه‌یابی ساختار اتمی مواد بلوری و تحلیل ترکیب مخلوط‌های فازی است. اساس اندازه‌گیری‌های XRD پراش امواج الکترومغناطیسی (پرتو X) در محدوده طول موجی آنگستروم از ساختارهایی است که ابعادی در همان حدود دارند (شکل ۳-۴).



شکل (۳-۴) طرح‌واره‌ای از فرآیندهای پراش در اندازه‌گیری XRD.

تداخل سازنده فقط در شبکه‌های بلوری مواد رخ داده و بنابراین منجر به تشکیل الگوهای پراش می‌شوند. ارتباط بین زاویه تداخل سازنده و فواصل بین صفحات بلوری ( $d_{hkl}$ ) با قانون براگ<sup>۱</sup> داده می‌شود:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (۱-۳)$$

در این رابطه  $n$ ، مرتبه پراش،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس (برای لوله مس و کبالت به ترتیب  $1.54 \text{ \AA}$  و  $1.78 \text{ \AA}$ )،  $d_{hkl}$  فاصله صفحات هم‌خانواده،  $\theta$  زاویه براگ و  $(h, k, l)$  اندیس‌های میلر<sup>۲</sup> هستند [۱۰۰]. با استفاده از طیف پراش پرتو X می‌توان اطلاعات مفیدی راجع به ساختار بلوری مواد از جمله سیستم

<sup>11</sup> Bragg's law

<sup>2</sup> Miller indices

و فاز بلوری، کرنش<sup>۱</sup>، اندازه بلورک<sup>۲</sup> و حجم سلول واحد به دست آورد.

در این کار لایه‌های جاذب پروسکایت دارای ساختار چهارگوش یا مکعبی هستند و برای این ساختارها رابطه بین فاصله دسته صفحات بلوری و پارامترهای شبکه (a, c) به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \quad (3-3)$$

همچنین حجم سلول واحد (V) مربوط به ساختارهای چهارگوش و مکعبی به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$V=a^2 \times c \quad (4-3)$$

$$V=a^3 \quad (5-3)$$

اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر<sup>۳</sup> (۶-۳) و قله‌های ارجح فاز چهارگوش یا فاز مکعبی و یا رابطه ویلیامسون-هال<sup>۴</sup> (رابطه ۷-۳) تخمین زده شده است. در رابطه شرر از کرنش صرف نظر می‌شود اما در رابطه ویلیامسون-هال اندازه کرنش نیز در نظر گرفته شده و پهن شدگی قله پراش به اندازه دانه و کرنش نسبت داده می‌شود [۱۰۱].

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6-3)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (7-3)$$

در این روابط  $\beta$  پهنای کامل در نصف مقدار بیشینه قله (FWHM)<sup>۵</sup>،  $\theta$  زاویه قله پراش پرتو x، k یک

<sup>1</sup> Strain

<sup>2</sup> Crystalite size

<sup>3</sup> Scherrer

<sup>4</sup> Williamson-Hall

<sup>5</sup> Full width at half maximum

ضریب ثابت  $(\sim 0.189)$ ،  $\lambda$  طول موج و  $\epsilon$  کرنش در شبکه بلوری لایه است. به منظور محاسبه کرنش و اندازه بلورک از روش ویلیامسون-هال ابتدا نمودار  $\beta \cos \theta$  بر حسب  $\epsilon \sin \theta$  رسم می‌شود و سپس از روی شیب نمودار و عرض از مبدأ آن به ترتیب کرنش و اندازه متوسط بلورک‌ها  $D$  محاسبه می‌شود. آنالیز XRD لایه‌های نازک در این پژوهش با استفاده از یک دستگاه پراش پرتو X (Model Bruker, X (AXS)، مجهز به لوله کبالت با طول موج  $K_{\alpha}=1.789 \text{ \AA}$  و یک دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker AXS-B8-Advance مجهز به لوله مس با طول موج  $K_{\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$  انجام شد.

### ۳-۶-۲ طیف‌سنجی ناحیه مرئی - فرابنفش (UV-Vis)

طیف‌سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش با کاوش گذارهای نوری از تراز پایه تا ترازهای برانگیخته مختلف، اطلاعات ارزشمندی از ساختار الکترونی مواد به دست می‌دهد. این روش برای تعیین کیفی و کمی ویژگی‌های جذب نمونه‌های جامد و مایع به کار می‌رود. در یک نمونه، جذب ( $A$ ) در یک طول موج معین با معادله زیر داده می‌شود که در آن  $I$  شدت اندازه‌گیری شده و  $I_0$  شدت پرتو فرودی (اندازه-گیری شده بدون حضور نمونه) است.

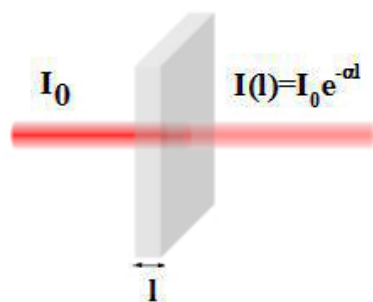
$$A(\lambda) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (۸-۳)$$

طبق قانون بیر-لمبرت<sup>۱</sup> هنگامی که پرتو نور با شدت کم  $I_{0,E}$  و انرژی  $E (= h\nu)$  از نمونه‌ای به ضخامت  $l$  عبور می‌کند، پرتو خروجی دارای شدت  $I_E(l)$  خواهد بود:

$$I_E(l) = I_{0,E} e^{-\alpha(E)l} \quad (۹-۳)$$

که در آن  $\alpha(E)$  ضریب جذب نمونه در انرژی  $h\nu$  است (شکل ۳-۵). هنگامی که فوتون فرودی با گذار الکترونی ماده در توافق است، توسط ماده جذب می‌شود. اگر میدان خارجی توزیع طیفی  $\rho(h\nu)$  داشته باشد، بخشی از مؤلفه‌ها جذب شده و بخشی دیگر از نمونه عبور کرده و یا اینکه منعکس می‌شوند. اختلاف بین توزیع طیفی پرتوهای ورودی و خروجی، طیف جذب نمونه را می‌دهند.

<sup>۱</sup> Beer-Lambert law



شکل (۳-۵) طرحواره‌ای از جذب نور با شدت  $I_0$  توسط لایه‌ای به ضخامت  $l$ .

بین جذب ( $A$ )، عبور ( $T$ ) و انعکاس ( $R$ ) نور رابطه زیر برقرار است:

$$A+T+R=1 \quad (۱۰-۳)$$

همچنین با استفاده از رابطه (۳-۹) ضریب جذب نمونه‌ها را می‌توان به دست آورد:

$$\alpha(E)=2.303 \frac{A(E)}{l} \quad (۱۱-۳)$$

پارامتر مهم دیگری که می‌تواند از این آنالیز به دست آید، گاف نواری مواد است. برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها از رابطه تائوک<sup>۱</sup> استفاده می‌شود:

$$\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)^n \quad (۱۲-۳)$$

که در آن  $\alpha$  ضریب جذب لایه‌ها،  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  بسامد فوتون فرودی،  $A$  یک عدد ثابت مستقل و  $n$

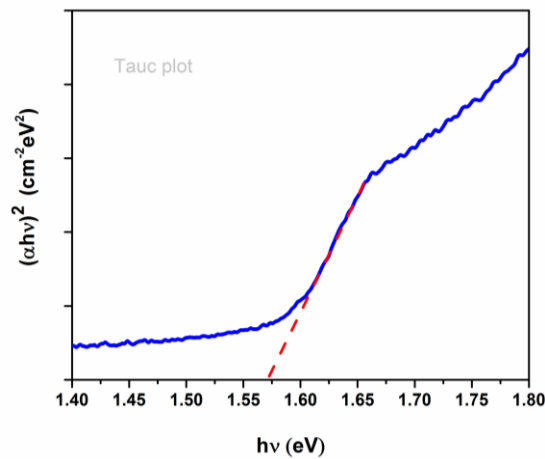
برای نیم‌رساناهای مستقیم و غیر مستقیم به ترتیب برابر با ۲ و  $\frac{1}{2}$  می‌باشد. با برون‌یابی قسمت خطی

این منحنی با محور انرژی می‌توان گاف نواری نمونه‌ها را تخمین زد (شکل ۳-۶). در این پژوهش،

خواص نوری لایه‌ها با استفاده از اندازه‌گیری‌های طیف عبوری و جذبی به کمک دستگاه طیف‌سنج

UV-Vis (مدل‌های Shimadzu 1800 و Avantes Spec 2048 Netherland) بررسی شدند.

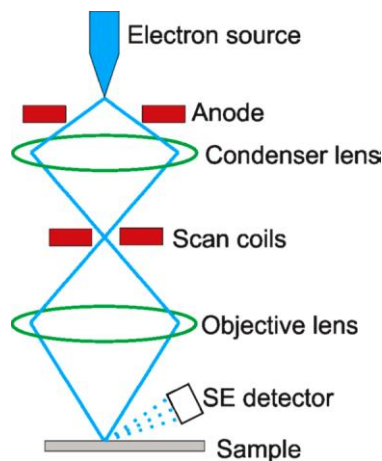
<sup>1</sup> Tauc relation



شکل (۳-۶) یک نمودار تائوک نوعی برای یک نیم‌رسانای با گاف نواری مستقیم در این کار.

### ۳-۶-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی ابزاری مفید برای مشخصه‌یابی سطوح و مورفولوژی‌های در ابعاد نانو است. طرح‌واره‌ای از چیده‌مان این دستگاه در شکل (۳-۷) نشان داده شده است.



شکل (۳-۷) طرح‌واره‌ای از اجزاء یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM [۱۰۲].

باریکه الکترونی در منبع الکترون تولید می‌شود. معمولاً این منبع یک فیلمان از جنس تنگستن است که با ولتاژ اعمالی ۳ تا ۳۰ kV داغ می‌شود. الکترون‌ها توسط یک آند روزنه‌مانند شتاب‌دار می‌شوند و باریکه الکترون توسط عدسی‌های متمرکزکننده گوناگون، متمرکز شده و توسط سیم‌پیچ‌های اسکن-

کننده روی قسمت‌های مختلف نمونه جابه‌جا می‌شود. وقتی که پرتو به نمونه اصابت می‌کند چند اتفاق رخ می‌دهد: پرتو الکترونی به‌راحتی از نمونه عبور می‌کند و اطلاعات پراش و فاز را می‌دهد، یا اینکه از سطح به عقب پراکنده می‌شود<sup>۱</sup> (BE) که تقریباً انرژی‌اش ثابت می‌ماند، یا اینکه توسط نمونه جذب می‌شود که این شرط لازم برای اندازه‌گیری‌های SEM است. سرعت این الکترون جذب‌شده، درون ماده کاهش یافته و الکترونی با انرژی کمتر گسیل می‌کند که الکترون ثانویه<sup>۲</sup> (SE) نامیده می‌شود. الکترون‌های ثانویه توسط یک آشکارساز آشکارسازی می‌شود. این آشکارساز در زاویه‌ای مناسب با محفظه نگهداری نمونه قرار می‌گیرد. در این روش جهت‌های سطح و ارتفاع‌های مختلف و ترکیب ماده‌ای که مورد تابش قرار گرفته، تأثیر زیادی بر مقدار الکترون‌های ثانویه که به آشکارساز می‌رسند دارند. با اسکن نقطه‌به‌نقطه سطح نمونه توسط پرتو الکترونی و ثبت شدت الکترون ثانویه برای هر نقطه، تصویر میکروسکوپ نمونه تولید می‌شود [۱۰۳]. هنگامیکه باریکه الکترونی به سطح نمونه‌های نارسانا و یا نیم‌رسانا برخورد می‌کند در روی نمونه تجمع یافته و قادر به حرکت بر روی نمونه نخواهند بود، به این ترتیب، باریکه الکترونی بعدی تابیده شده با این الکترون‌های تجمع یافته روی سطح نمونه واکنش داده و موجب برهم زدن وضوح تصویر خواهند شد. به این منظور برای انجام آنالیز SEM نمونه‌های نارسانا و یا نیم‌رسانا یک پوشش نازک از طلا یا نقره یا یک فلز مناسب به روش رسوب فیزیکی بخار<sup>۳</sup> و یا کندوپاش<sup>۴</sup> بر روی نمونه ایجاد می‌شود.

در این کار برای بررسی موفولوژی لایه‌های نازک پروسکایتی از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) مدل‌های HITACHI S-4160 و VEGA\\TESCAN-XMU استفاده شد. اندازه دانه‌ها با استفاده از نرم‌افزار دیجیمایزر<sup>۵</sup> از تصاویر SEM تخمین زده شدند.

---

<sup>1</sup> Backscattered

<sup>2</sup> Secondary electrons

<sup>3</sup> Physical vapor deposition

<sup>4</sup> Sputtering

<sup>5</sup> Digimizer

### ۳-۶-۴ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۱</sup> (AFM)

میکروسکوپ نیروی اتمی همچون میکروسکوپ تونلی روبشی از زیرمجموعه‌های میکروسکوپ پروبی روبشی به حساب می‌آید. این میکروسکوپ از یک کاوشگر<sup>۲</sup> بسیار تیز برای کاوش و نقشه‌برداری از پستی و بلندی‌های سطح نمونه استفاده می‌کند. شکل (۳-۸) طرح‌واره‌ای از طرز کار میکروسکوپ اتمی را نشان می‌دهد. میکروسکوپ نیروی اتمی نیروهای میدان نزدیک بین اتم‌های نوک کاوشگر و اتم‌های سطح نمونه را ردیابی می‌کند. از آنجایی که میکروسکوپ نیروی اتمی محدود به سطوح هادی الکتریکی نیست، گسترده‌تر از میکروسکوپ تونلی روبشی مورد استفاده قرار می‌گیرد. دستگاه AFM از طریق تماس نوک کاوشگر با سطح نمونه تصویربرداری می‌کند. یک نیروی دافعه یونی از سطح به نوک کاوشگر اعمال می‌شود و آنرا را به سمت بالا خم می‌کند. مقدار خم‌شدگی توسط پرتوی لیزر منعکس شده به آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود. این آشکارساز می‌تواند نیرو را محاسبه نماید. با ثابت نگه‌داشتن نیرو و همچنین اسکن سطح توسط نوک کاوشگر، پروفایل سطح اسکن می‌شود و تصویر توپوگرافی سطح ثبت می‌شود.

با استفاده از این آنالیز، زبری سطح را نیز می‌توان اندازه‌گیری کرد. زبری میانگین سطح ( $\Delta$ ) با رابطه زیر تعریف می‌شود:

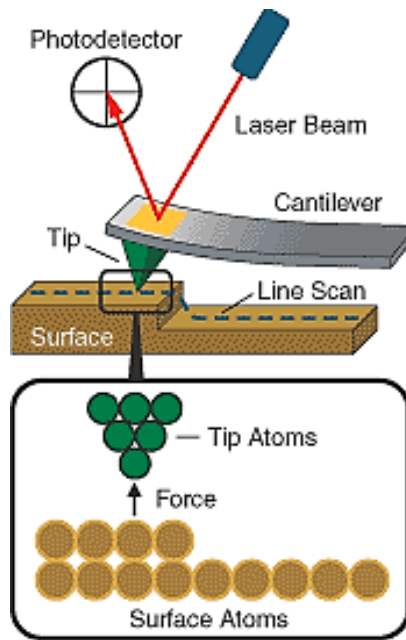
$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - x_{ave})^2} \quad (3-13)$$

در این رابطه  $N$  تعداد کل پیکسل‌ها در هر تصویر AFM،  $x_i$  ارتفاع در آمین پیکسل و  $x_{ave}$  ارتفاع متوسط برای هر تصویر AFM است. در این کار آنالیز سطح نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه AFM (مدل Veeco, CP-Research, USA) انجام شد. اندازه میانگین زبری‌ها و کلیه اطلاعات AFM با استفاده از نرم‌افزار ProScan به دست آمدند.

<sup>1</sup> Atomic force microscopy

<sup>2</sup> Probe





شکل (۳-۸) طرح‌واره‌ای از یک دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM [۱۰۴].

### ۳-۶-۵ مشخصه‌یابی جریان - ولتاژ (J-V)

سلول‌های خورشیدی از طریق بازده تبدیل انرژی ( $\eta$ , PCE) با یکدیگر مقایسه می‌شوند. برای این‌که از یکسان بودن شرایط اندازه‌گیری در آزمایشگاه‌های مختلف اطمینان حاصل کنیم، اندازه‌گیری‌ها تحت شرایط استاندارد انجام می‌شوند. استاندارد جریان برای اندازه‌گیری سلول‌های خورشیدی، توده‌هوای ASTM G173-03، AM 1.5 جهانی (AM 1.6G) در شدت نور کل  $100 \frac{mW}{cm^2}$  (1 sun) است. این طیف مربوط به طیف استاندارد گسیل شده توسط خورشید، اصلاح شده برای جو و پراکندگی توسط جو است. بازده یک سلول خورشیدی توسط اندازه‌گیری‌های جریان-ولتاژ تحت نورتابی 1-sun اندازه‌گیری می‌شود. برای این اندازه‌گیری، محدوده‌ای از ولتاژ به سلول خورشیدی اعمال می‌شود و جریان شارش یافته در سلول خورشیدی ثبت می‌شود. با تحلیل منحنی به دست آمده از این آنالیز، پارامترهای سلول خورشیدی از جمله  $V_{oc}$ ، FF،  $J_{sc}$  و PCE به دست می‌آیند. خواص فوتوولتایی سلول خورشیدی ساخته شده در این کار با استفاده از یک دستگاه پتانسیو استات (Model: XRE, Ivium) و یک دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی کالیبره شده AM1.5 با شدت  $100 mW/cm^2$  (شرکت شریف

سولار ایران بررسی شدند.

### ۳-۶-۶ آنالیز افت ولتاژ مدار باز (OCVD)<sup>۱</sup>

آنالیز افت ولتاژ مدار باز، یکی از قدیمی‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری طول عمر حامل بار است. این آزمایش نیز همانند آنالیز جریان-ولتاژ با به‌کارگیری دستگاه شبیه‌ساز طیف خورشید و دستگاه پتانسیواستات انجام می‌شود. در این روش، سلول در حالت مدار باز مورد نورتایی قرار گرفته تا فوتولتاژ ثابتی برقرار شود. سپس نور را خاموش کرده و افت ولتاژ با زمان ثبت می‌شود. تحلیل نرخ افت ولتاژ، اطلاعاتی راجع به طول عمر حامل به دست می‌دهد.

با به دست آوردن شیب منحنی  $V_{oc}$  بر حسب زمان و استفاده از فرمول زیر طول عمر الکترون‌ها به دست می‌آید:

$$\tau_n = - \left( \frac{k_B T}{e} \right) \times \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (3-14)$$

که در آن  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای مطلق،  $e$  بار الکترون و  $V_{oc}$  ولتاژ مدار باز و  $t$  زمان است.

### ۳-۶-۷ آنالیز امپدانس<sup>۲</sup>

آنالیز امپدانس، یک تکنولوژی حوزه فرکانس با اختلال کوچک است. این آنالیز در مشخصه‌یابی محدوده‌ای از مواد دارای رفتارهای یونی و الکترونی از جمله سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. سلول خورشیدی سیستم پیچیده‌ای است که برای تحلیل نیاز به روش‌های اختلال کوچک توسط توابع خطی دارد. در طیف‌سنجی امپدانس، سیگنال ورودی معمولاً یک سیگنال ولتاژ متناوب (AC) با دامنه کوچک است. در این کار معمولاً از دامنه حدود  $V_{rms} = 10 \text{ mV}$  استفاده می‌شود، گرچه بنا بر خطی بودن پاسخ می‌توان آن را تغییر داد. سیگنال جریان خروجی فرکانسی مشابه با

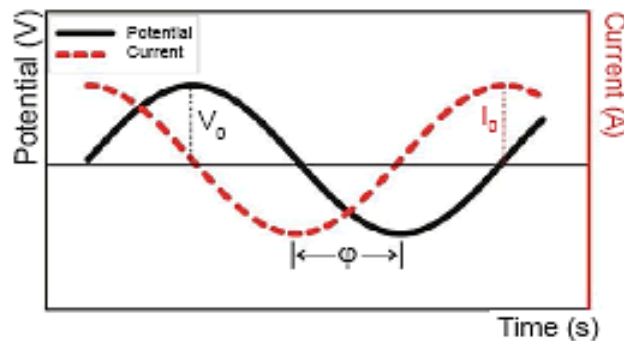
<sup>1</sup> Open circuit voltage decay

<sup>2</sup> Impedance spectroscopy

سیگنال ورودی دارد اما دامنه می تواند متفاوت باشد و فاز آن بسته به امپدانس سیستم جابه جا می - شود (شکل ۳-۹). تابع انتقال امپدانس شکل متناوب (AC) قانون اهم است؛ یعنی

$$Z = \frac{V}{I} \quad (15-3)$$

که در آن  $Z$  امپدانس مختلط است.



شکل (۳-۹) اندازه گیری های وابسته به زمان یک آنالیز امپدانس در یک فرکانس مشخص. یک اختلال ولتاژ سینوسی با دامنه  $V_0$  اعمال شده و سیگنال پاسخ جریان سینوسی با دامنه  $I_0$  و اختلاف فاز  $\phi$  مشاهده می شود [۱۰۵].

سیگنال ولتاژ سینوسی ورودی به صورت زیر در نظر گرفته می شود:

$$V = V_0 \cos \omega t \quad (16-3)$$

که در آن دامنه  $V_0$  و  $\omega$  فرکانس زاویه ای است که با  $\omega = 2\pi f$  داده می شود که در آن  $f$  فرکانس است. پاسخ جریان به این سیگنال ورودی به صورت زیر خواهد بود:

$$I = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (17-3)$$

که در آن  $\phi$  جابه جایی فاز در سیگنال خروجی و  $I_0$  دامنه است. مرسوم است که این معادلات با استفاده از رابطه اولر<sup>۱</sup> به شکل مختلط زیر نوشته شود:

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad (18-3)$$

<sup>1</sup> Euler's formula

این رابطه، سیگنال‌های خروجی و ورودی را به شکل زیر می‌دهد:

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (۱۹-۳)$$

$$I = I_0 e^{i\omega t} e^{-i\phi} \quad (۲۰-۳)$$

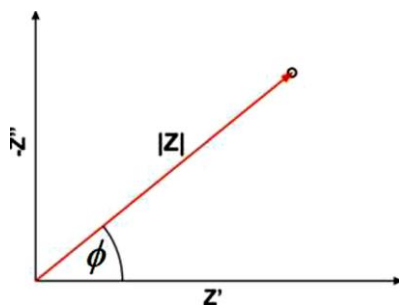
بنابراین امپدانس با معادله زیر داده می‌شود:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\phi} = |Z| e^{i\phi} \quad (۲۱-۳)$$

در نتیجه امپدانس، به اندازه دامنه  $|Z|$  و جابه‌جایی فاز  $e^{i\phi}$  بستگی دارد. امپدانس را معمولاً به صورت برداری در نمودار نایکوئیست<sup>۱</sup> نمایش داده می‌شود (شکل ۱۰-۳). مؤلفه‌های حقیقی و موهومی امپدانس در نمودار نایکوئیست به ترتیب توسط  $Z'$  و  $Z''$  نشان داده می‌شوند.

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (۲۲-۳)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (۲۳-۳)$$



شکل (۱۰-۳) نمایش امپدانس مدار به صورت برداری [۱۰۵].

### ۳-۶-۷-۱ مدل امپدانس یک سیستم واقعی

در سامانه‌های واقعی، برای مدل کردن مقاومت‌های انتقال بار نظیر مقاومت انتقال و بازترکیب، از مقاومت‌های R استفاده می‌شود. برای مدل‌سازی ذخیره بار از خازن‌ها استفاده می‌شود. یک فرآیند معمول که با استفاده از اندازه‌گیری‌های فرکانس مورد مطالعه قرار می‌گیرد، انتقال بار در مرز مشترک-

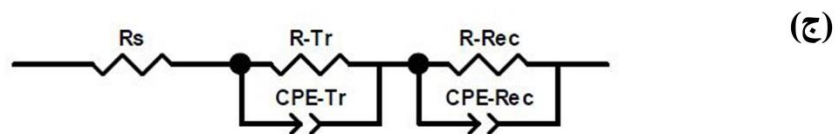
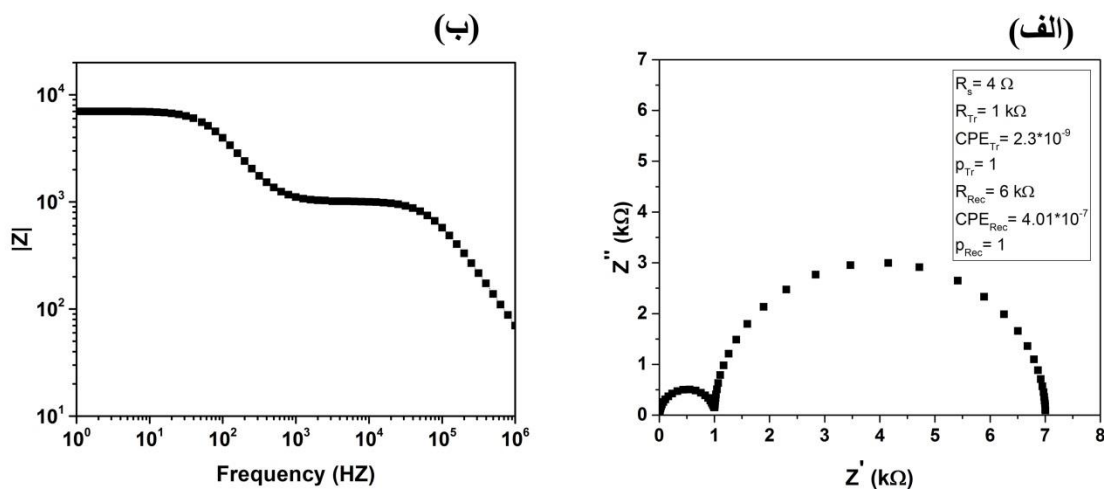
<sup>۱</sup> Nyquist plot

های نیم‌رساناهای درون سلول خورشیدی است. مدار معادل پاسخ امپدانس سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در این کار مطابق شکل (۳-۱۱-ج) است. ایجاد بار در مرز مشترک لایه‌ها با یک خازن مدل‌سازی می‌شود. انتقال بار القایی الکترون‌ها از مرز مشترک با یک مقاومت و یک خازن که به‌طور موازی به هم بسته شده‌اند مدل‌سازی می‌شود. همچنین مدار شامل یک مقاومت است که با مجموعه قبلی به‌طور سری بسته‌شده و مقاومت سری سیستم را نشان می‌دهد. در طیف امپدانس، پاسخ نیم-دایره‌ای نشان می‌دهد که از جزء RC سرچشمه می‌گیرد و این نیم‌دایره در فرکانس بالا محور افقی را قطع کرده که نشان‌دهنده مقاومت سری  $R_s$  است، زیرا در فرکانس بالا خازن به‌صورت مدار اتصال کوتاه عمل می‌کند. قطر نیم‌دایره، مقاومت انتقال بار ( $R_{Tr}$ )<sup>۱</sup> را می‌دهد. با استفاده از رابطه ثابت زمانی (RC) می‌توان ظرفیت خازنی را محاسبه کرد. منحنی نایکوئیست (شکل ۳-۱۱-الف) هیچ اطلاعاتی مربوط به فرکانس هر نقطه را به ما نمی‌دهد، بدین منظور داده امپدانس را در منحنی بود<sup>۲</sup> (شکل ۳-۱۱-ج) نمایش می‌دهند که مؤلفه‌های بزرگی و فاز را به‌صورت تابعی از فرکانس نمایش می‌دهد. در عمل، داده‌های امپدانس با استفاده از برازش حداقل مربعات غیرخطی توسط نرم‌افزار برازش به دست می‌آیند. با استفاده از نرم‌افزارهای برازش از قبیل Z-View نیم‌دایره‌ها برازش شده، از قطر هر نیم‌دایره مقدار مقاومت R و از فرکانس نقطه بیشینه نیم‌دایره ثابت زمانی هر فرآیند به دست می‌آید. سپس با استفاده از نسبت  $\frac{\tau}{R}$  ظرفیت خازنی هر فرآیند محاسبه می‌شود.

وقتی که از اجزاء مداری خطی برای مدل‌سازی سامانه‌های واقعی استفاده می‌کنیم با پیچیدگی‌های زیادی روبرو می‌شویم. مسئله اصلی حضور خازن‌های ناکامل است. در اصل هر چیزی جز خازن دارای صفحات موازی تخت ممکن است کمی نوسان فرکانس نشان دهد. به‌طور معمول مرز مشترک مواد چند درجه ناهمگنی نشان می‌دهند که منجر به رفتار خازنی غیر ایده آل می‌شود. در این موقعیت‌ها

<sup>1</sup> Charge transfer resistance

<sup>2</sup> Bode plot



شکل (۳-۱۱) (الف) نمودار نایکوئیست، (ب) نمودار بود و (ج) مدار معادل امپدانس شبیه‌سازی شده

مدار با المان فاز ثابت <sup>۱</sup>(CPE) مدل‌سازی می‌شود. امپدانس المان فاز ثابت با رابطه زیر داده می‌شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^p} \quad (۳-۲۴)$$

که در آن T یک ثابت با واحد  $Fcm^{-2}S^{p-1}$  و p مربوط به زاویه‌ای است که منحنی مربوط به پاسخ خازن کامل در صفحه مختلط باید بچرخد تا منحنی خازن واقعی را بدهد. پاسخ امپدانس CPE یک خط راست در زاویه فاز  $-90^\circ \times p$  است. بنابراین هرچه مقدار p به عدد ۱ نزدیک شود خازن واقعی خواهیم داشت (خط عمودی در منحنی نایکوئیست).

<sup>۱</sup> Constant phase element

## فصل چهارم

مشخصه‌یابی، نتایج و بحث لایه‌های نازک پروسکایتی

## ۴-۱ مقدمه

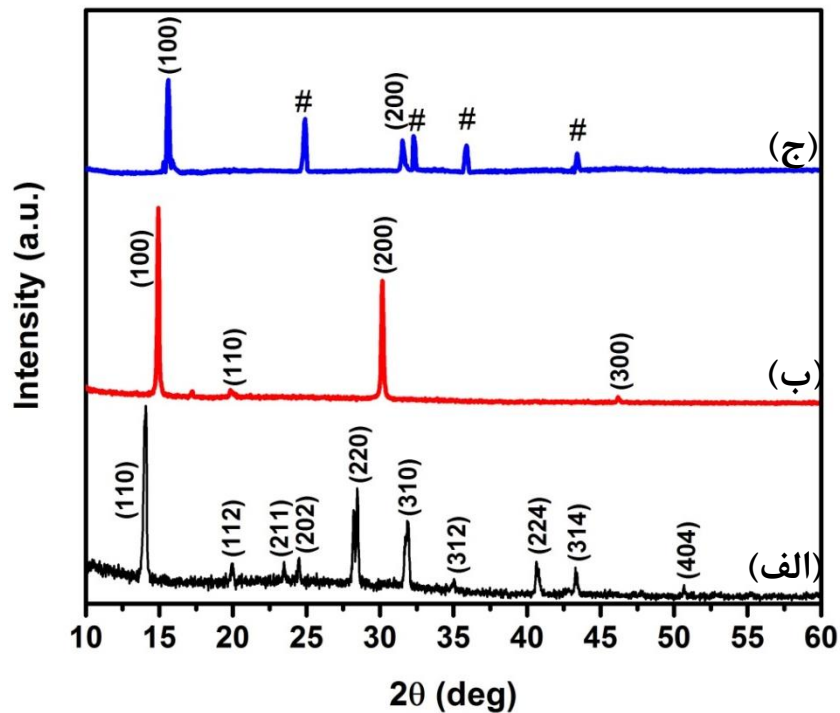
در این بخش، تأثیر روش لایه‌نشانی از فاز محلول، تغییر پارامترهای لایه‌نشانی و استفاده از مخلوط هالیدها بر لایه جاذب پروسکایتی مورد بحث بررسی قرار گرفته است. خواص ساختاری و نوری لایه-های جاذب پروسکایتی تهیه‌شده، از طریق آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر ثبت‌شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف‌سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis) بررسی شدند.

## ۴-۲ نتایج آنالیز لایه‌های پروسکایتی $\text{MAPbX}_3$ (X= Cl, Br, I) سنتز شده به

### روش لایه‌نشانی تک مرحله‌ای

در این بخش به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbX}_3$  (X= Cl, Br, I) تهیه شده به روش تک‌مرحله‌ای که شرح نحوه سنتز آن‌ها در بخش (۳-۳) داده شد، پرداخته شده است. شکل (۴-۱) طیف‌های XRD این لایه‌ها را نشان می‌دهد. در الگوی XRD لایه  $\text{MAPbI}_3$  (شکل ۴-۱-الف) قله‌های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۱۲)، (۲۲۴)، (۳۱۴) و (۴۰۴) مربوط به تشکیل ساختار پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با فاز چهارگوش حضور دارند. در شکل (۴-۱-ب) قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۳۰۰) متعلق به ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbBr}_3$  در فاز مکعبی مشاهده می‌شود. همچنین در شکل (۴-۱-ج) قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) مربوط به ساختار مکعبی پروسکایت  $\text{MAPbCl}_3$  دیده می‌شود. مقایسه الگوی XRD لایه‌ها نشان می‌دهد در الگوی XRD لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbBr}_3$  و  $\text{MAPbI}_3$  رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای هیچ قله پراشی متعلق به پیش‌ماده‌های پروسکایت (یعنی  $\text{PbI}_2$  و  $\text{PbBr}_2$ ) مشاهده نمی‌شود که این حاکی از این واقعیت است که در روش تک‌مرحله‌ای که با لایه‌نشانی محلول شامل مخلوط هر دو پیش‌ماده پروسکایت (مثلاً  $\text{MAI}:\text{PbI}_2$  برای سنتز  $\text{MAPbI}_3$ ) انجام می‌شود، ساختار پروسکایت به سهولت شکل گرفته است و ترکیبات  $\text{PbI}_2$  و  $\text{PbBr}_2$  در لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  و  $\text{MAPbBr}_3$  تشکیل شده، باقی نمانده است. لیکن در طیف پراش اشعه ایکس لایه نازک





شکل (۱-۴) طیف XRD لایه‌های پروسکایت (الف)  $\text{MAPbI}_3$ ، (ب)  $\text{MAPbBr}_3$  و (ج)  $\text{MAPCl}_3$ . علامت مربع (#) قله متعلق به  $\text{PbCl}_2$  است.

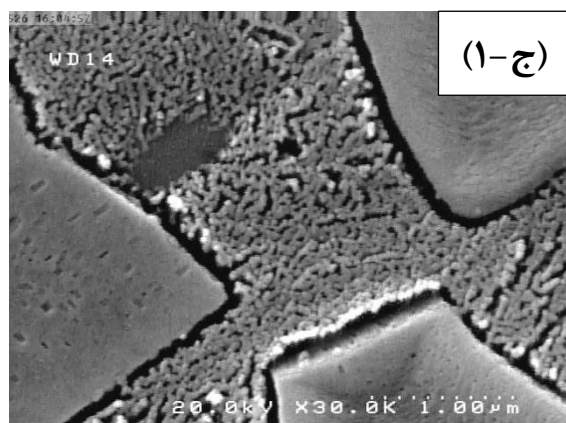
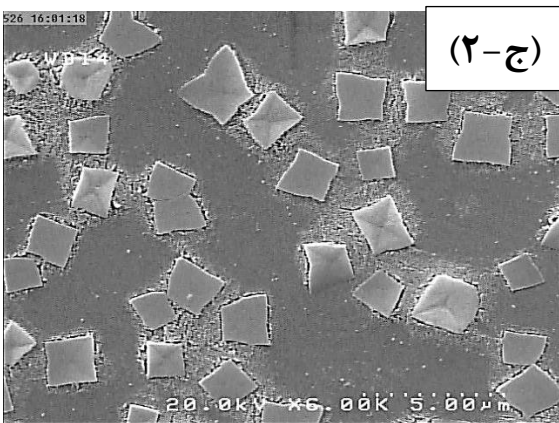
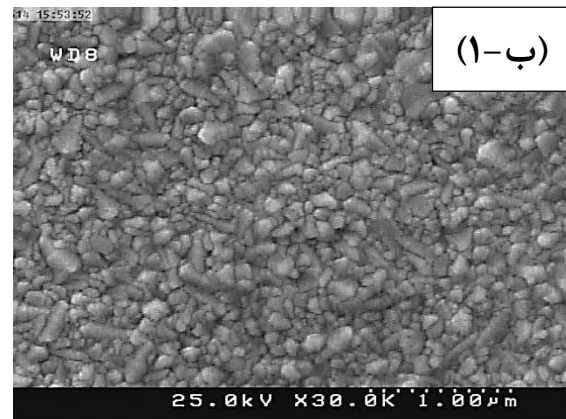
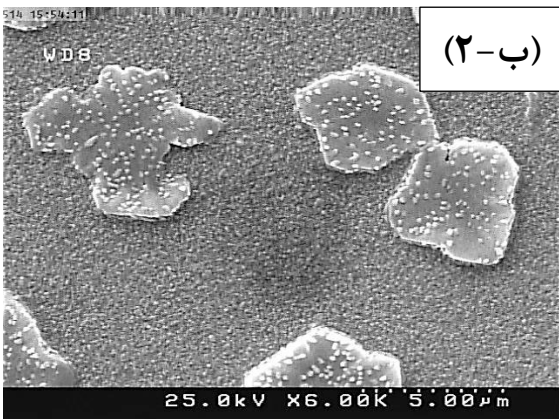
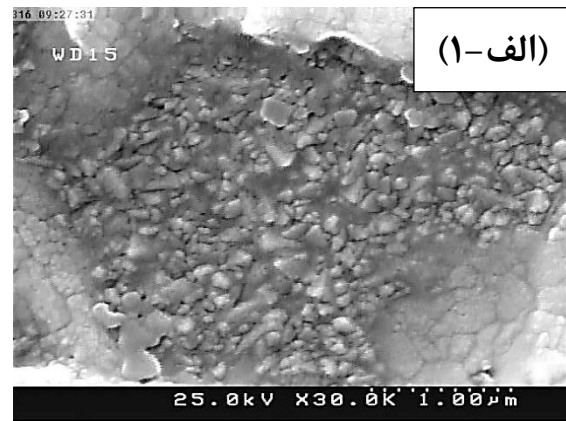
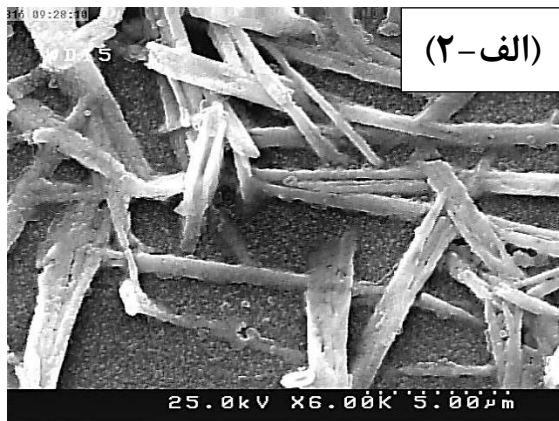
جدول (۱-۴) پارامترهای ساختاری مستخرج از داده‌های الگوی XRD و گاف نواری لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbX}_3$  ( $X=\text{Cl, Br, I}$ ) به روش تک‌مرحله‌ای.

نمونه	زبری (nm)	اندازه بلورک (nm)	کرنش ( $\times 10^{-3}$ )	سیستم بلوری	پارامترهای شبکه ( $\text{\AA}$ )		حجم سلول واحد ( $\text{\AA}^3$ )
					a=b	c	
$\text{MAPbI}_3$	۱۴۷/۹	۴۸/۶۴	۰/۴۸	چهارگوش	۸/۸۹۱	۱۲/۵۴۸	۹۹۱/۹۱۲
$\text{MAPbBr}_3$	۳۶۶/۳	۷۰/۶۲	۰/۴۶	مکعبی	a=b=c		۲۰۷/۱۶۰
					۵/۹۱۷		
$\text{MAPbCl}_3$	۹/۲	۶۸/۷۱	-		۵/۶۶۲		۱۸۱/۵۰۵

$\text{MAPbCl}_3$  (شکل ۴-۱-ج) فقط دو قله پراش از صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) متعلق به پروسکایت  $\text{MAPbCl}_3$  حضور دارند و سایر قله‌ها متعلق به پیش‌ماده  $\text{PbCl}_2$  می‌باشند. احتمالاً نسبت مولی ۱:۱ برای  $\text{MACl}:\text{PbCl}_2$  به اندازه کافی مناسب نبوده و به غلظت بیشتری از پیش‌ماده  $\text{MACl}$  در محلول

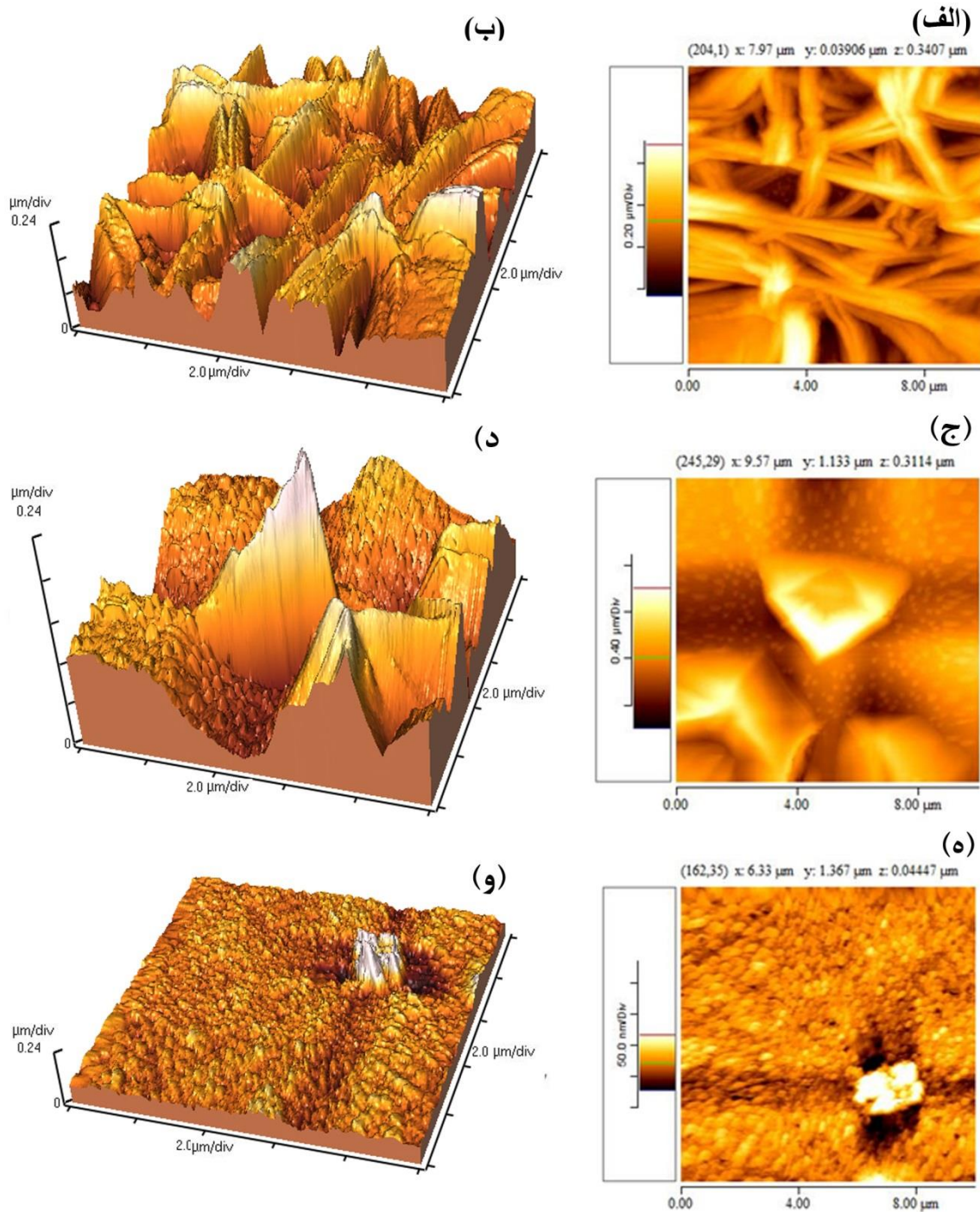
انباشت برای تبدیل شدن کامل MACl به پروسکایت  $\text{MAPbCl}_3$  لازم است. در جدول (۴-۱) پارامترهای ساختاری به دست آمده از تحلیل آنالیز XRD نمونه‌ها آمده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با کاهش شعاع یون هالیدی ( $r_I > r_{Br} > r_{Cl}$ ) ثابت شبکه و حجم سلول واحد لایه پروسکایتی مربوطه کاهش یافته است. اندازه متوسط بلورک‌ها در لایه‌های  $\text{MAPbI}_3$  و  $\text{MAPbBr}_3$  که ساختار بطور کامل شکل گرفته است از روش ویلیامسون-هال (رابطه ۳-۷) محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد کمترین و بیشترین مقدار اندازه متوسط بلورک‌ها به ترتیب متعلق به  $\text{MAPbI}_3$  و  $\text{MAPbBr}_3$  می‌باشد.

برای بررسی ریخت‌شناسی لایه‌های پروسکایتی رشد یافته به روش تک مرحله‌ای، تصاویر FESEM از سطح آن‌ها تهیه شد که در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. بررسی تصاویر FESEM لایه  $\text{MAPbI}_3$  نشان می‌دهد سطح این لایه از شاخه‌های تقریباً ممزوج‌شده‌ای با طول متوسط بزرگ‌تر از  $10 \mu\text{m}$  و ضخامت متوسط  $500 \text{ nm}$  می‌باشد که فواصل بین آن‌ها با دانه‌های تقریباً سطحی با ابعاد متوسط  $150 \text{ nm}$  پر شده است (شکل ۴-۲-الف). همچنین بررسی شکل (۴-۲-ب) برای لایه  $\text{MAPbBr}_3$  نشان می‌دهد سطح زیرلایه از دانه‌های نسبتاً یکنواختی به ابعاد حدوداً  $150 \text{ nm}$  پوشش داده شده است. تصاویر FESEM در مقیاس بزرگ‌تر ( $5 \mu\text{m}$ ) برای این لایه نشان می‌دهد که در سطح این لایه صفحات کوچک‌تری با قطر حدوداً  $5 \mu\text{m}$  بطور پراکنده حضور دارند. در سطح این صفحات نیز دانه‌های ریزتری به‌طور پراکنده حضور دارند. سطح نمونه  $\text{MAPbCl}_3$  شامل دانه‌های ریز و صفحات تقریباً مربع‌شکلی با ابعاد حدود  $2 \mu\text{m}$  می‌باشد. صفحات مشاهده شده دارای سطحی یکنواختی بوده که فواصل بین آن‌ها با دانه‌های بسیار ریز به ابعاد حدود  $50 \text{ nm}$  پر شده است. مقایسه تصاویر FESEM در شکل‌های (۴-۴۸-ج) و (۴-۲-ج) نشان می‌دهد احتمالاً این دانه‌های ریز، ذرات مربوط به پیش‌ماده  $\text{PbCl}_2$  تبدیل نشده به ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbCl}_3$  باشند. نتایج نشان داد بدون حضور افزودنی و مهندسی حلال در روش تک‌مرحله‌ای قادر به دستیابی به لایه با دانه‌بندی یکسان و یکنواخت و پوشش سطح کامل نخواهیم بود. این امر موجب می‌شود این لایه‌ها (بدون کاربرد افزودنی)



شکل (۲-۴) تصاویر SEM از سطح لایه‌های (الف)  $\text{MAPbI}_3$ ، (ب)  $\text{MAPbBr}_3$  و (ج)  $\text{MAPbCl}_3$  رشد یافته به روش تکمرحله‌ای با مقیاس (۱)  $1 \mu\text{m}$  و (۲)  $5 \mu\text{m}$ .

برای کاربرد به عنوان لایه جاذب مناسب نباشند. شکل (۳-۴) تصاویر AFM دو و سه بعدی از سطح این لایه‌ها را نشان می‌دهد. زبری محاسبه شده از آنالیز با نرم افزار Proscan (جدول ۴-۱) نشان می‌دهد لایه  $\text{MAPbBr}_3$  دارای بیشترین میزان زبری ( $366/3 \text{ nm}$ ) و لایه  $\text{MAPbCl}_3$  دارای کمترین میزان زبری ( $9/2 \text{ nm}$ ) می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد این لایه‌ها دارای جذب بسیار کم می‌باشند.



شکل (۳-۴) (الف)، (ج)، (ه) تصاویر دوبعدی (ب)، (د)، (و) تصاویر سه‌بعدی لایه‌های به‌ترتیب  $\text{MAPbI}_3$ ،  $\text{MAPbBr}_3$  و  $\text{MAPbCl}_3$

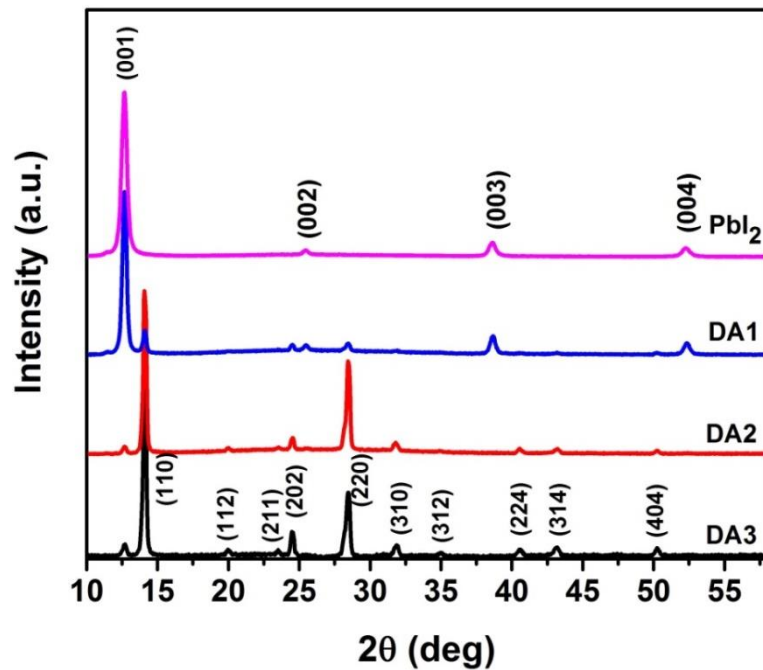
### ۳-۴ بررسی لایه‌های تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی - غوطه‌وری

نتایج لایه‌های پروسکایتی  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) سنتز شده به روش تک‌مرحله‌ای در بخش (۴-۲) نشان داد لایه‌های سنتز شده به این روش در این کار برای کاربرد لایه جاذب سلول خورشیدی از

کیفیت لازم برخوردار نیستند. لذا در ادامه به بررسی روش سنتز دومرحله‌ای لایه‌ها پرداخته خواهد شد.

#### ۴-۳-۱ بررسی اثر زمان غوطه‌وری در محلول پیش ماده آلی (MAI)

نمونه‌های DA طبق روش شرح‌داده شده در بخش (۳-۴-۱) با تغییر زمان غوطه‌وری لایه  $PbI_2$  در محلول MAI تهیه شدند. طرح‌های پراش پرتو X ثبت‌شده برای نمونه‌ها در شکل (۴-۴) آمده است. در این شکل، طرح پراش اشعه X لایه  $PbI_2$  نیز برای مقایسه آورده شده است. در الگوهای XRD نمونه‌های DA1، DA2 و DA3، قله‌های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۱۲)، (۲۲۴) و (۳۱۴) مربوط به تشکیل ساختار چهارگوش پروسکایتی  $MAPbI_3$ ، به ترتیب در زوایای  $14/1^\circ$ ،  $20^\circ$ ،  $23/5^\circ$ ،  $24/5^\circ$ ،  $28/5^\circ$ ،  $31/8^\circ$ ،  $35^\circ$ ،  $40/6^\circ$  و  $43/2^\circ$  ظاهر شده‌اند. قله‌های پراش متناظر با تشکیل ساختار شش‌گوشه  $PbI_2$  در این طرح دیده می‌شود. در نمونه DA1 بازمان غوطه‌وری خیلی کم (۱ دقیقه)، قله  $PbI_2$  در زاویه  $12/7^\circ$  همچنان غالب بوده و تبدیل  $PbI_2$  به ساختار پروسکایت به‌طور کامل انجام‌نشده است. با افزایش زمان غوطه‌وری در نمونه‌های DA2 و DA3 نسبت به نمونه DA1 شدت نسبی قله‌های مربوط به ساختار  $PbI_2$  کاهش یافته و شدت نسبی قله‌های مربوط به ترکیب پروسکایت  $MAPbI_3$  به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافته است. کاهش شدت نسبی قله‌های  $PbI_2$  در نمونه‌های DA2 و DA3 حاکی از آن است که با افزایش زمان غوطه‌وری، نفوذ ماده آلی MAI در  $PbI_2$  به‌خوبی صورت پذیرفته و ساختار تقریباً کامل پروسکایت  $MAPbI_3$  تشکیل شده است. اندازه متوسط بلورک‌ها در این ترکیب پروسکایتی با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۳-۶) تخمین زده شدند. مقدار متوسط اندازه بلورک برای نمونه‌های DA1، DA2 و DA3 (با توجه به موقعیت زاویه و اندازه پهنا در نصف بیشینه) با استفاده از داده‌های قله‌های پراش (۱۱۰) و (۲۰۲) به دست آمدند که نتایج این محاسبات در جدول (۴-۲) به همراه پارامترهای شبکه محاسبه شده با استفاده از روابط (۳-۱) و (۳-۲) گزارش شده است. نتایج حاصل شده با نتایج گزارش شده برای لایه‌های پروسکایتی دارای



شکل (۴-۴) الگوهای پراش اشعه ایکس لایه‌های پروسکایتی (MAPbI<sub>3</sub>)، DA1، DA2 و DA3 که به ترتیب با زمان-های غوطه‌وری ۱، ۱۰ و ۱۵ دقیقه تهیه شده‌اند. الگوی پراش لایه PbI<sub>2</sub> نیز در این شکل آمده است.

جدول (۴-۲): داده‌های مستخرج از طیف‌های پراش اشعه ایکس، ضخامت و گاف نواری نمونه‌های DA1، DA2 و DA3.

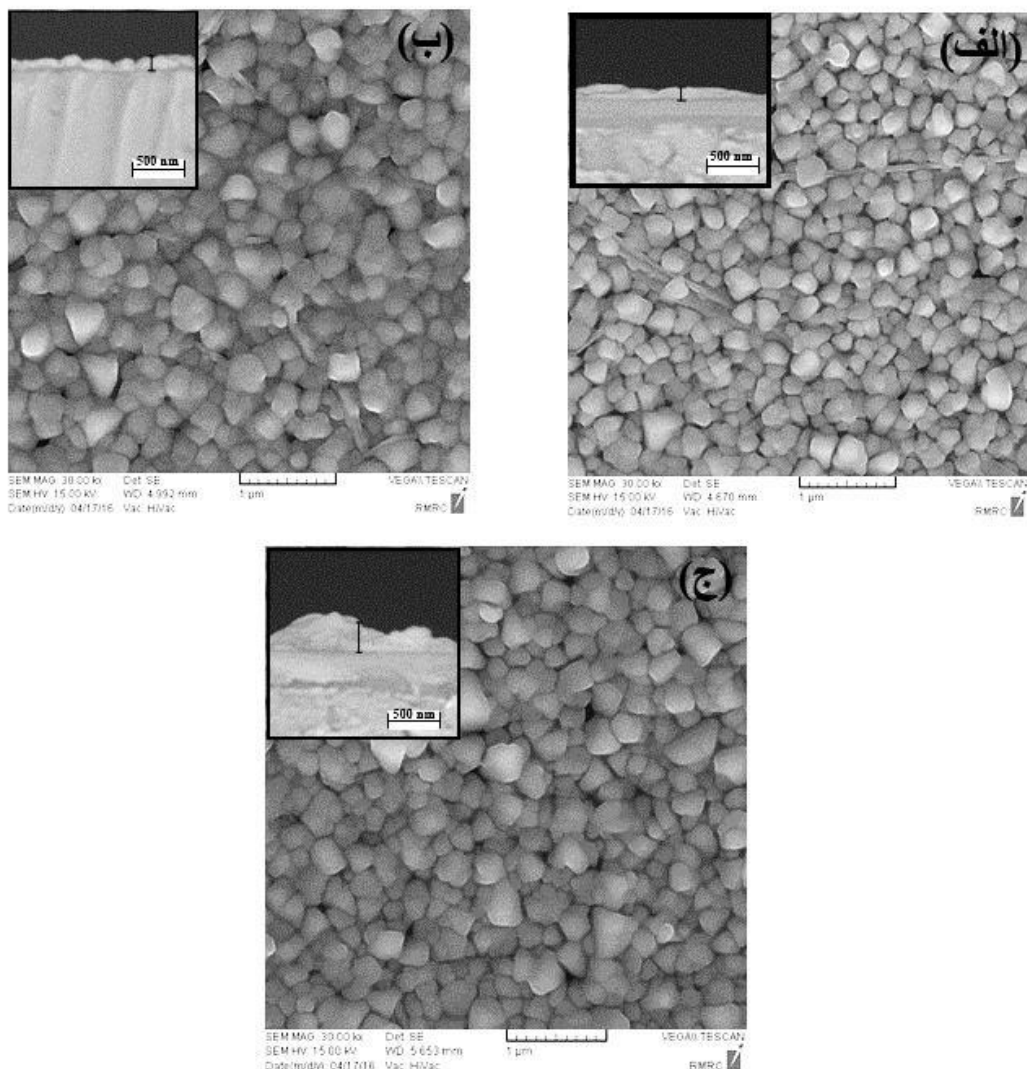
نمونه	DA1	DA2	DA3
اندازه بلورک (روش شرر) (nm)	۵۵	۶۰	۵۰
پارامترهای شبکه (Å)	a=b	۸/۸۹۵	۸/۸۷۴
	C	۱۲/۵۵۲	۱۲/۵۳۹
ضخامت (nm)	۱۰۵	۱۲۵	۲۶۰
گاف نواری (eV)	۱/۵۴۳±۰/۰۰۱	۱/۵۴۱±۰/۰۰۳	۱/۵۳۵±۰/۰۰۱

ساختار چهارگوش در فاز  $\beta$  در توافق می‌باشد [۲۹، ۱۰۶]. اندازه بلورک بزرگ‌تر، دانه‌بندی (شکل ۴-۴)

(۵) و یکنواختی ظاهری پوشش سطح نمونه DA2 نشان می‌دهد که این نمونه از ساختار نسبتاً

مناسب‌تری برخوردار است.

در شکل (۴-۵) تصاویر SEM نمونه‌های DA1، DA2 و DA3 در مقیاس  $1\ \mu\text{m}$  نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری، اندازه دانه‌ها از مقدار متوسط حدوداً  $150\ \text{nm}$  به مقدار حدود  $250\ \text{nm}$  افزایش یافته است. افزایش اندازه متوسط دانه‌ها در نمونه DA2 نسبت به نمونه DA1 و توزیع نسبتاً یکنواخت آن که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود منجر به کاهش مرزهای دانه و بنابراین کاهش مراکز بازترکیب حامل‌های بار و بهبود کارایی لایه پروسکایتی

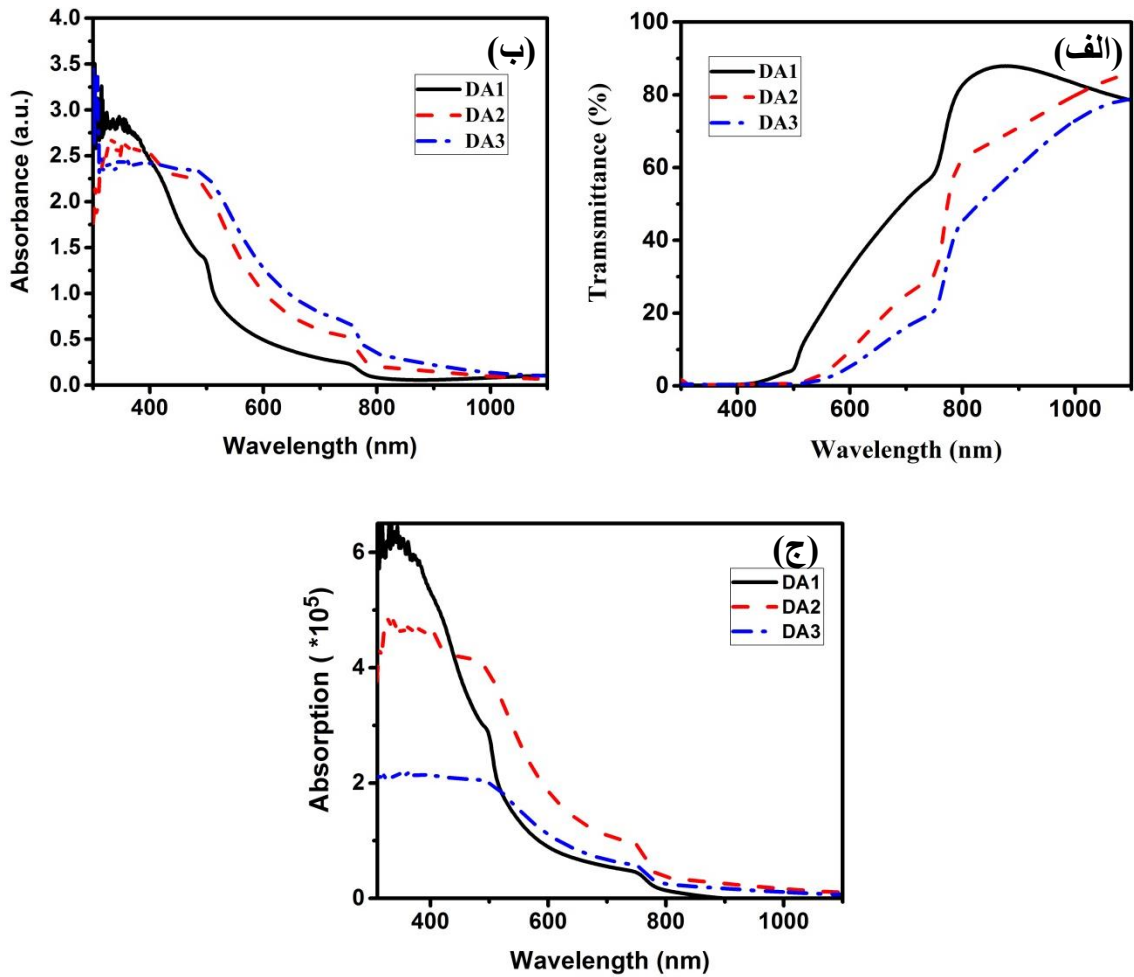


شکل (۴-۵) تصاویر SEM از سطح نمونه‌های الف) DA1 با مدت زمان غوطه‌وری  $1\ \text{min}$ ، ب) DA2 با مدت زمان غوطه‌وری  $10\ \text{min}$  و ج) DA3 با مدت زمان غوطه‌وری  $15\ \text{min}$  بزرگنمایی تصاویر  $1\ \mu\text{m}$  است. در ضمیمه شکل‌ها، مقادیر SEM از مقطع لایه‌ها با بزرگنمایی  $500\ \text{nm}$  نشان داده شده است.

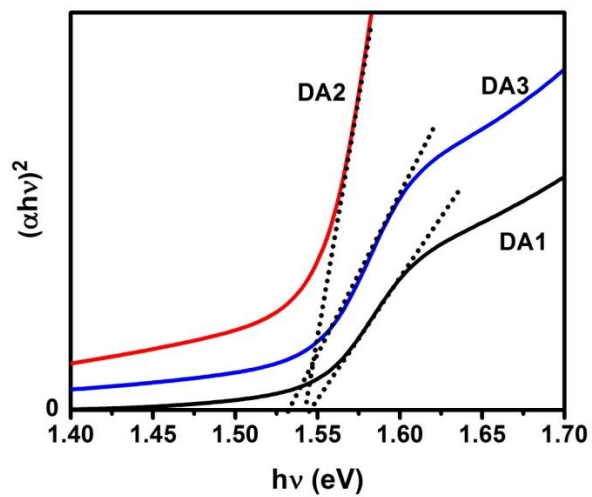
MAPbI<sub>3</sub> در یک سلول خورشیدی به عنوان لایه جاذب خواهد شد. بررسی دقیق تر تصاویر SEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان ناپیوستگی بین دانه‌های تشکیل شده (روزنه‌های سیاه‌رنگ بین دانه‌ها) در سطح نمونه DA3 نسبت به نمونه DA2 (به دلیل زمان بیشتر غوطه‌وری در داخل محلول MAI در ایزوپروپانول) کمی بیشتر است. بنابراین به نظر می‌رسد سطح نمونه DA2 دارای همگنی بهتری نسبت به لایه‌های دیگر برای استفاده در سلول خورشیدی به عنوان لایه جاذب است. مقایسه ضخامت لایه‌های اندازه‌گیری شده از تصاویر SEM از مقطع عرضی لایه‌ها نشان می‌دهد به طور طبیعی افزایش زمان غوطه‌وری از یک دقیقه تا ۱۵ دقیقه تأثیر قابل توجهی در ضخامت لایه‌ها داشته است.

برای بررسی خواص نوری لایه‌ها، طیف‌های عبور (T) و جذب (A) آن‌ها در بازه طول‌موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند (شکل ۴-۶) میزان عبور به‌طور کلی در بازه طول‌موجی اندازه‌گیری شده برای نمونه DA1 بیشتر است که این می‌تواند به دلیل ضخامت کمتر این نمونه باشد. به‌طور کلی میزان جذب نیز برای لایه‌های با ضخامت بیشتر، بزرگ‌تر می‌باشد (شکل ۴-۶-ب). برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها، با توجه به رابطه (۳-۱۲) نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  رسم شدند (شکل ۴-۷). ضریب جذب لایه‌ها ( $\alpha$ ) نیز با استفاده از داده‌های جذب و رابطه (۳-۱۱) محاسبه شدند. مقادیر ضرایب جذب به دست آمده نشانگر میزان جذب خوب لایه‌ها به منظور استفاده در سلول‌های خورشیدی است (شکل ۴-۶-ج). سپس با برون‌یابی قسمت خطی این منحنی با محور انرژی، گاف نواری لایه‌ها تخمین زده شد (شکل ۴-۷). نتایج این بررسی نشان داد که زمان غوطه‌وری ۱۰ min برای تشکیل لایه‌های پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> مناسب‌تر است. گاف نواری لایه‌های DA1، DA2 و DA3، به ترتیب ۱/۵۴۳، ۱/۵۴۱ و ۱/۵۳۵ eV به دست آمد. مقادیر به دست آمده در توافق با نتایج گزارش شده برای گاف نواری لایه‌های پروسکایتی MAPbI<sub>3</sub> است [۱۰۷]. این بررسی نشان داد که تغییر زمان غوطه‌وری تأثیر قابل توجهی در گاف نواری لایه‌ها ندارد. با توجه به محدوده گاف نواری به دست آمده و سایر نتایج استخراج شده قبلی نشانه خوب دیگری در استفاده از لایه‌های DA2 به عنوان لایه جاذب در سلول خورشیدی است.





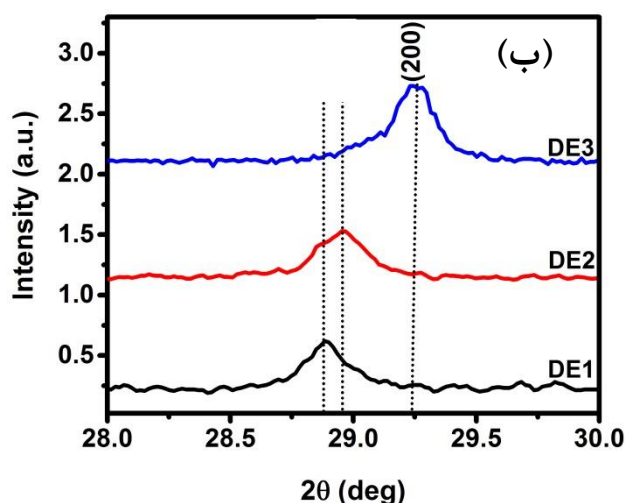
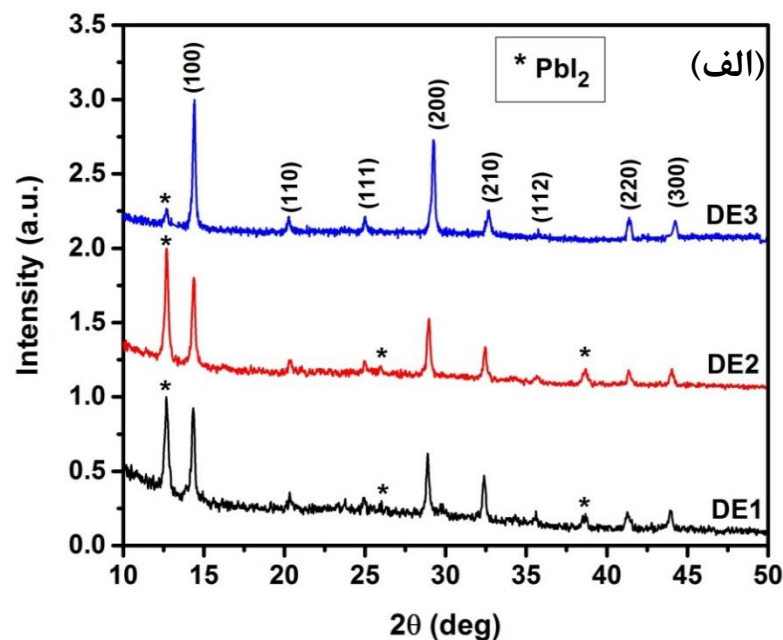
شکل (۴-۶) طیف‌های عبور، (الف) جذب و (ب) جذب  $\alpha$  لایه‌های پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> با زمان‌های غوطه‌وری (DA1) ۱ min، (DA2) ۱۰ min و (DA3) ۱۵ min بر روی زیرلایه شیشه.



شکل (۴-۷) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> با زمان‌های غوطه‌وری (DA1) ۱ min، (DA2) ۱۰ min و (DA3) ۱۵ min و تخمین گاف نواری این لایه‌ها.

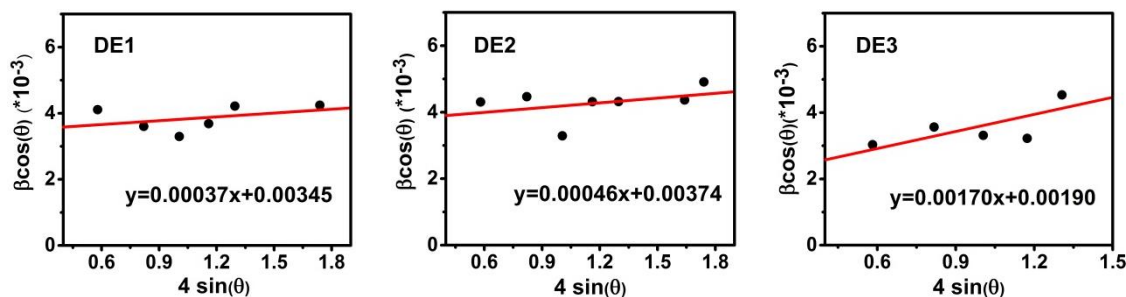
### ۲-۳-۴ بررسی اثر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده MABr:MAI

گزارش شده است که حضور برم در ترکیب پروسکایت منجر به پایداری شبکه بلوری و افزایش طول-عمر سلول خورشیدی خواهد شد [۸, ۱۰۸]. ورود برم با شعاع یونی کمتر از ید منجر به تشکیل ساختار پکیده‌تر و افزایش عامل تلورانس خواهد شد که ساختار پکیده‌تر پروسکایت از تخریب  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  در ترکیب پروسکایت جلوگیری می‌کند. لذا به این منظور در نمونه‌های DE برای آرایش برم از ترکیب MABr استفاده شد. روش تهیه این نمونه‌ها در بخش (۳-۴-۳) توضیح داده شده است. طرح‌های پراش پرتو X ثبت‌شده برای نمونه‌ها در شکل (۴-۸-الف) آمده است. در الگوی XRD نمونه-های DE آلاینده با برم، قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۱۱۲) و (۲۲۰) و (۳۰۰) مربوط به تشکیل ساختار پروسکایت با فاز مکعبی ظاهر شده‌اند [۸, ۱۰۹, ۱۱۰]. قله ظاهرشده در زاویه حدوداً  $12/5^\circ$  مربوط به ترکیب  $\text{PbI}_2$  باقیمانده در لایه و تبدیل نشده به ساختار پروسکایت است. همان‌طور که در شکل (۴-۸-ب) مشاهده می‌شود با افزایش میزان برم در لایه‌ها یک جابه‌جایی به سمت زوایای  $2\theta$  بزرگ‌تر برای قله ارجح پراش از صفحات (۲۰۰) ساختار پروسکایت به دلیل ورود برم با شعاع یونی کوچک‌تر از ید مشاهده می‌شود که در توافق با گزارش دیگران است [۸]. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۳-۷) تخمین زده شد. نمودار ویلیامسون-هال متعلق به نمونه‌های DE در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. برای ترسیم این نمودار از شش قله پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰) و (۳۰۰) در نمونه SE1 و قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰) و (۱۱۲) و (۳۰۰) در نمونه SE2 استفاده شد. برای نمونه SE3 نیز از همان قله‌های پراش از صفحات مشابه برای نمونه SE2 به غیر از قله (۳۰۰) استفاده شده است. در جدول (۴-۳) اندازه بلورک‌های به‌دست‌آمده از آنالیز XRD نمونه‌ها گزارش شده است. مقایسه ابعاد بلورک‌ها نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری از ۲ به ۱۰ min اندازه آن‌ها از مقدار  $46/67$  به  $43/05$  nm کاهش یافته و مجدداً با افزایش زمان غوطه‌وری به ۱۵ min (نمونه SE3) به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش ( $84/74$  nm) می‌یابد. کرنش میکروسکوپی



شکل (۴-۸) (الف) طیف XRD نمونه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  (DE1، DE2 و DE3 با زمان غوطه‌وری در محلول MAI: MABr به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ min). (ب) مقایسه جابه‌جایی قله (۲۰۰) لایه‌ها.

برای همه نمونه‌ها مثبت بوده و بنابراین از نوع کششی می‌باشد. با افزایش زمان غوطه‌وری اندازه کرنش میکروسکوپی نیز افزایش یافته است. مقدار کرنش در نمونه DE1 که اندازه بلورک بزرگ‌تری نسبت به نمونه DE2 دارد، به‌طور طبیعی کوچکتر است. لیکن مقدار کرنش در نمونه DE3 که اندازه بلورک بزرگ‌تری نسبت به دو نمونه دیگر دارد، به‌طور قابل توجهی بزرگ‌تر است. در جدول (۳-۴) پارامترهای ساختاری به‌دست‌آمده از آنالیز XRD نمونه‌ها گزارش شده است. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهند با افزایش زمان غوطه‌وری لایه  $\text{PbI}_2$  در محلول MAI : MABr، از نمونه DE1 به DE2 و

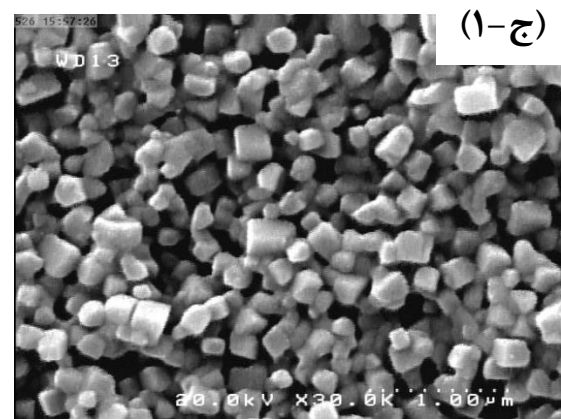
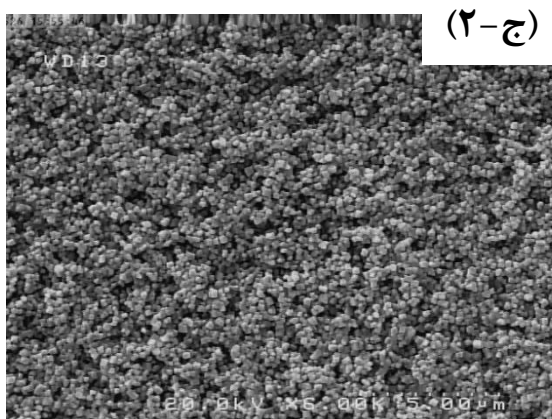
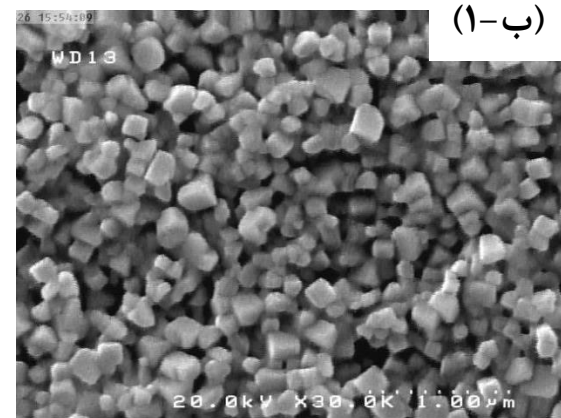
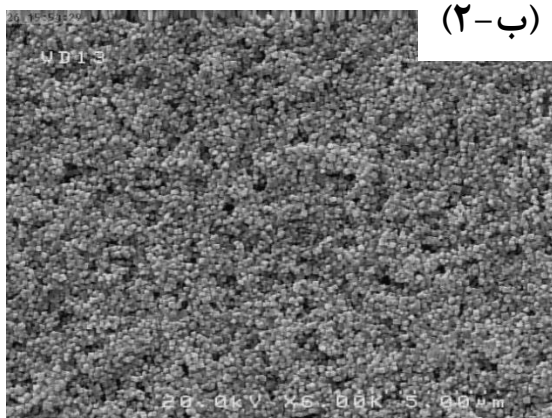
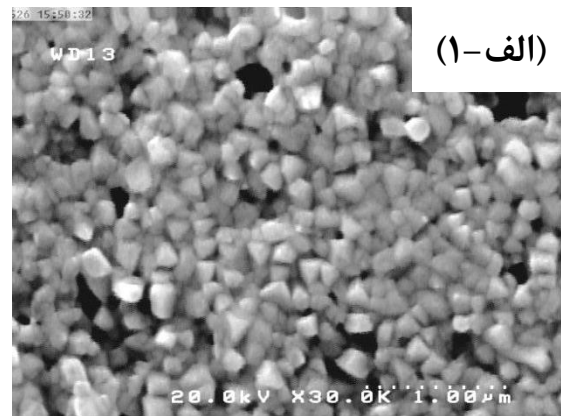
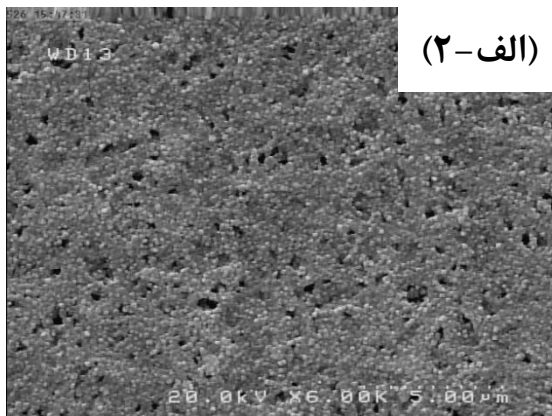


شکل (۴-۹) نمودار ویلیامسون- هال لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  لایه‌های DE1، DE2 و DE3.

جدول (۴-۳) داده‌های مستخرج از طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های DE1، DE2 و DE3.

نمونه	DE1	DE2	DE3
گاف نواری ( $\pm 0.001$ ) (eV)	۱/۷۵۷	۱/۷۷۸	۱/۷۹۹
ثابت شبکه a (Å)	۶/۱۷۴	۶/۱۶۰	۶/۱۴۵
حجم سلول واحد (Å <sup>3</sup> )	۲۳۵/۳۴۲	۲۳۳/۷۴۴	۲۳۲/۰۴۴
اندازه بلورک $D_{W-H}$ (nm)	۴۶/۶۷	۴۳/۰۵	۸۴/۷۴
اندازه بلورک $D_{Sh}$ (nm)	۴۲/۱۰	۳۸/۰۹	۴۴/۲۶
کرنش ( $\times 10^{-3}$ )	۰/۳۷	۰/۴۶	۱/۷۰

DE3، پارامتر شبکه و در نتیجه حجم سلول واحد کاهش یافته است. این نتیجه ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش زمان غوطه‌وری میزان بیشتری برم (نسبت به ید) وارد ترکیب شده است، که با توجه به اینکه شعاع یونی برم ( $1/96 \text{ \AA}$ ) نسبت به ید ( $2/2 \text{ \AA}$ ) کوچک‌تر است می‌تواند منجر به کاهش پارامتر شبکه شده باشد. برای بررسی مورفولوژی سطح و دانه‌بندی لایه‌های DE از تصاویر FESEM از سطح لایه‌ها استفاده شد. همانطور که در شکل (۴-۱۰-الف) ملاحظه می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول MAI:MABr از ۲ به ۱۰ دقیقه، اندازه متوسط دانه‌ها از ۱۷۵ nm برای نمونه DE1 به ۲۲۰ nm برای نمونه DE3 افزایش یافته است. همچنین مقایسه تصاویر FESEM در



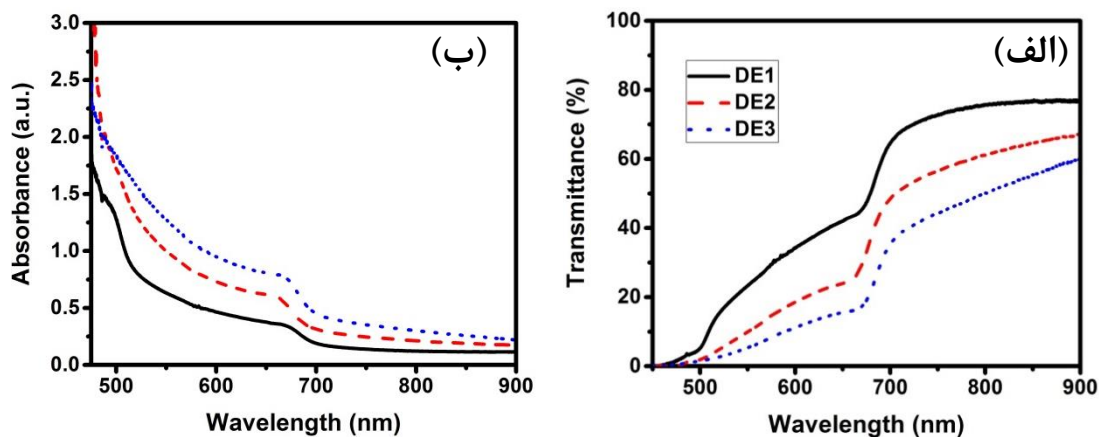
شکل (۴-۱۰) تصاویر SEM در مقیاس‌های (۱)  $1 \mu\text{m}$  و (۲)  $5 \mu\text{m}$  از سطح لایه‌های  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  با زمان‌های غوطه‌وری در  $\text{MAI}:\text{MABr}$  (الف) ۲ min (DE1)، (ب) ۵ min (DE2) و (ج) ۱۰ min (DE3) لایه‌نشانی شده بر روی شیشه.

مقیاس  $5 \mu\text{m}$  (شکل ۴-۱۰-۲) نشان می‌دهد سطح نمونه DE1 شامل خلل و فرج‌های بیشتری در مقایسه با نمونه‌های DE2 و DE3 می‌باشد که می‌تواند به دلیل زمان غوطه‌وری کم ایجاد شده باشند.

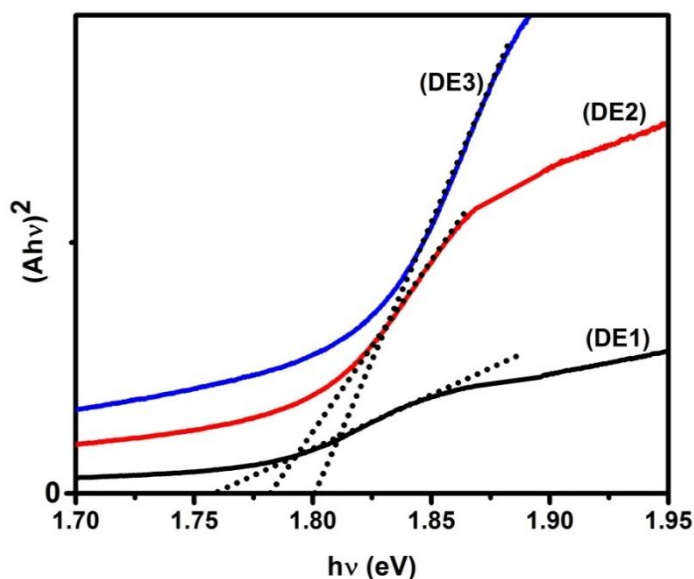
احتمالاً در این مدت دانه‌ها فرصت رشد بیشتر و پیوستگی کامل را نداشته‌اند. با افزایش زمان غوطه‌وری از ۲ به ۱۰ دقیقه از میزان حفره‌ها و ناپیوستگی‌ها کاسته شده است تا جاییکه در نمونه DE3 با زمان غوطه‌وری ۱۵ دقیقه پوشش سطح تقریباً کامل شده و دانه‌ها روی هم انباشته شده و حفره‌ها سوزنی در مرزدانه‌ها کاهش یافته‌اند.

برای بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های DE، طیف‌های عبور و جذب این لایه‌ها در محدوده طول‌موجی ۴۰۰-۹۰۰ nm اندازه‌گیری شدند (شکل ۴-۱۱). مقایسه طیف‌های جذب و عبور نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری از ۲ دقیقه به ۱۰ دقیقه میزان عبور (جذب) کاهش (افزایش) یافته است که با روند افزایش اندازه دانه‌ها و هم‌پیوستگی آن‌ها در نمونه‌ها در توافق است. گاف نواری مستقیم نمونه‌های DE با استفاده از رابطه تائوک (۳-۱۲) و برازش قسمت خطی نمودار  $(Ah\nu)^2 - h\nu$  به دست آمد (شکل ۴-۱۲). همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری لایه  $PbI_2$  در محلول MAI:MABr، گاف نواری لایه‌های DE1، DE2 و DE3 به ترتیب از ۱/۷۵۷ eV به ۱/۷۷۸ eV و ۱/۷۹۹ eV افزایش یافته است. این نتیجه با نتایج حاصل از طیف XRD و کاهش ثابت شبکه این لایه‌ها (جدول ۴-۳) در توافق بوده و تأییدی بر ورود مقدار بیشتری برم نسبت به ید در ترکیب پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Br_x$  است. افزایش نسبی غلظت برم در ترکیب پروسکایت  $MAPbI_{(3-x)}Br_x$  منجر به جابه‌جایی آبی لبه جذب ذاتی و در نتیجه افزایش گاف انرژی می‌گردد. پهن‌شدگی ترازهای انرژی در لبه جذب می‌تواند منجر به افزایش ولتاژ مدار باز (Voc) سلول خورشیدی گردد (رابطه ۲-۱۶) [۱۱۱]، [۱۱۲].

مقایسه نتایج به دست آمده از آنالیزهای ساختاری و اپتیکی نشان داد نمونه DE3 با زمان غوطه‌وری ۱۵ دقیقه در محلول MAI:MABr برای کاربرد به عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی از سایر نمونه‌ها مناسب‌تر می‌باشد. زیرا با افزایش زمان غوطه‌وری، گاف نواری به میزان قابل توجهی افزایش نیافته است ( $\sim 0.02$  eV) ولی اندازه دانه و جذب در این نمونه بیشتر و میزان عبور، کمتر از دو نمونه دیگر

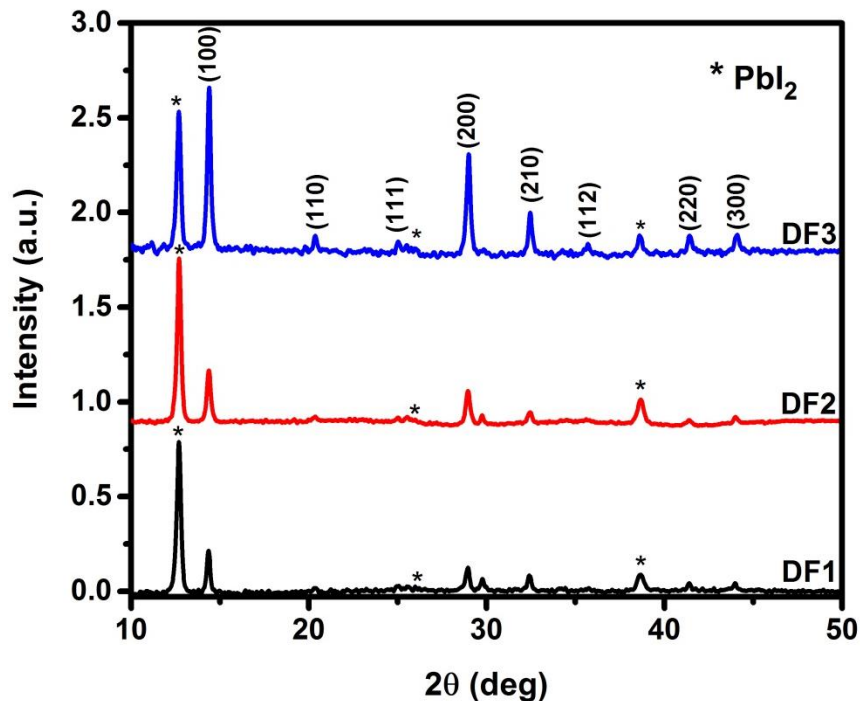


شکل (۴-۱۱) طیف‌های عبور و جذب لایه‌های پروسکایت DE1، DE2 و DE3.

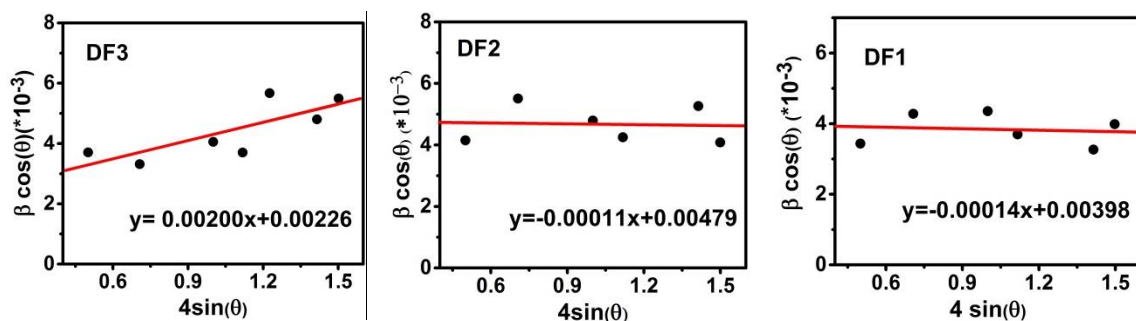


شکل (۴-۱۲) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت DE1، DE2 و DE3 با زمان‌های غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه.

است. در ادامه به بررسی نمونه‌های DF می‌پردازیم. تنها تفاوت این نمونه‌ها با نمونه‌های قبلی (DE) در پارامترهای لایه‌نشانی (سرعت و مدت چرخش) لایه  $PbI_2$  می‌باشد. در بخش (۳-۴-۳) به شرح روش تهیه نمونه‌های DF پرداخته شده است. طرح‌های پراش پرتو X ثبت شده برای نمونه‌ها در شکل (۴-۱۳) آمده است. در الگوی XRD نمونه‌های DE آلاینده با برم، قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۱۱۲) و (۲۲۰) و (۳۰۰) مربوط به تشکیل ساختار پروسکایت با فاز مکعبی ظاهر شده‌اند [۸، ۱۰۹، ۱۱۰]. همان‌طور که در شکل (۴-۱۳) مشاهده می‌شود با افزایش زمان



شکل (۴-۱۳) طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  (DF1، DF2 و DF3) به ترتیب با زمان‌های غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه.



شکل (۴-۱۴) نمودار ویلیامسون-هال نمونه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  (DF1، DF2 و DF3) برای محاسبه اندازه بلورک نمونه‌ها.

غوطه‌وری در لایه‌ها یک جابه‌جایی کمی به سمت زوایای  $2\theta$  بزرگ‌تر به دلیل تغییر پارامترهای ساختاری شبکه مشاهده می‌شود. قله ظاهر شده در زاویه حدوداً  $12/5^\circ$  مربوط به ترکیب  $\text{PbI}_2$  باقیمانده در لایه پروسکایت است. همانطور که در طیف XRD نمونه‌های DF1 و DF2 مشاهده می‌شود، شدت نسبی قله پراش متعلق به  $\text{PbI}_2$  از قله‌های مربوط به تشکیل ساختار  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  بسیار بیشتر است که می‌تواند نشان‌دهنده این واقعیت باشد که در مدت غوطه‌وری تا ۵ min (نمونه DF2) بیشتر است.



مقدار زیادی  $PbI_2$  در ترکیب باقی مانده و کاملاً به پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Br_x$  تبدیل نشده است. از مقایسه الگوی XRD لایه‌های DF1 و DF2 با لایه DF3 مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری تا 10 min از شدت قله متعلق به  $PbI_2$  کاسته شده و بر شدت نسبی قله‌های پراش از پروسکایت  $MAPbI_{3-x}Br_x$  افزوده شده است (شکل 4-13). این به این معنی است که مولکول‌های MAI و MABr در این مدت فرصت کافی برای نفوذ به داخل  $PbI_2$  و تبدیل آن به ساختار پروسکایت را داشته‌اند. مقایسه طیف XRD لایه‌های DF (شکل 4-13) با DE (شکل 4-8) نشان می‌دهد در مدت زمان غوطه‌وری مشابه (مثلاً طیف XRD لایه DF3 را با DE3 مقایسه کنید) شدت نسبی قله‌های پروسکایت به قله  $PbI_2$  در نمونه‌های DE به مراتب بیشتر از نمونه‌های DF می‌باشد. با توجه به اینکه تنها پارامتر تغییر کرده در نمونه‌های DF نسبت به نمونه‌های DE، پارامترهای چرخش لایه‌های  $PbI_2$  هستند، بنابراین تغییر پارامترهای چرخش احتمالاً منجر به تغییر ضخامت لایه  $PbI_2$  شده است، به گونه‌ای که ضخامت این لایه در نمونه DE کمتر از نمونه DF بوده و بنابراین در مدت زمان انتخابی فرصت کافی برای نفوذ MAI:MABr در لایه  $PbI_2$  فراهم شده است. جدول (4-4) داده‌های مستخرج

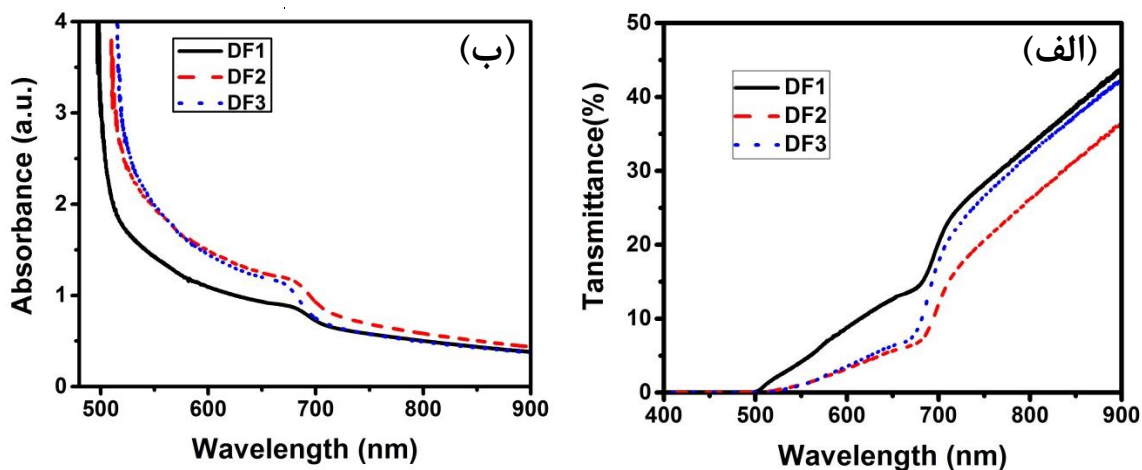
جدول 4-4 داده‌های مستخرج از طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های DF1، DF2 و DF3.

نمونه	DF1	DF2	DF3
گاف نواری (eV) ( $\pm 3$ meV)	۱/۶۷۴	۱/۶۹۴	۱/۷۳۵
ثابت شبکه a (Å)	۶/۱۶۵	۶/۱۵۶	۶/۱۴۸
حجم سلول واحد (Å <sup>3</sup> )	۲۳۴/۳۱۵	۲۳۳/۲۹۰	۲۳۲/۳۸۰
اندازه بلورک ( $D_{w-h}$ ) (nm)	۳۴/۸۲	۲۸/۹۴	۶۱/۳۳
اندازه بلورک ( $D_{sh}$ ) (nm)	۳۵/۵۱	۲۹/۲۹	۳۷/۷۰
کرنش ( $\times 10^{-3}$ )	-۰/۱۴	-۰/۱۱	۲/۰۰

از آنالیز XRD نمونه‌های DF را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری، ثابت شبکه (a) و بنابراین حجم سلول واحد کاهش یافته است. با توجه به کوچک‌تر بودن شعاع یونی برم نسبت به ید، این کاهش ثابت شبکه با افزایش زمان غوطه‌وری گواهی بر ورود بیشتر اتم‌های برم در ترکیب پروسکایت می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی در نمونه‌ها، با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال (رابطه ۳-۷) به دست آمد. در شکل (۴-۱۴) نمودارهای ویلیامسون- هال نمونه‌های DF نشان داده شده‌اند. کرنش‌های میکروسکوپی به دست آمده لایه‌های DF1 و DF2 منفی هستند که حاکی از آن است که در این نمونه‌ها، کرنش از نوع تراکمی می‌باشد. همچنین کرنش در لایه‌های DF1 و DF2 در مقایسه با لایه DF3 کوچک‌تر است. کرنش در لایه DF3 مثبت و بنابراین از نوع کششی می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود کرنش در این لایه بسیار بیشتر از دو لایه قبلی بوده بنابراین اندازه متوسط بلورک به دست آمده از رابطه شرر (رابطه ۳-۶) برای این نمونه (۳۷/۷۰ nm) بسیار کمتر از اندازه متوسط بلورک به دست آمده از رابطه ویلیامسون‌هال (۶۱/۳۳ nm) می‌باشد.

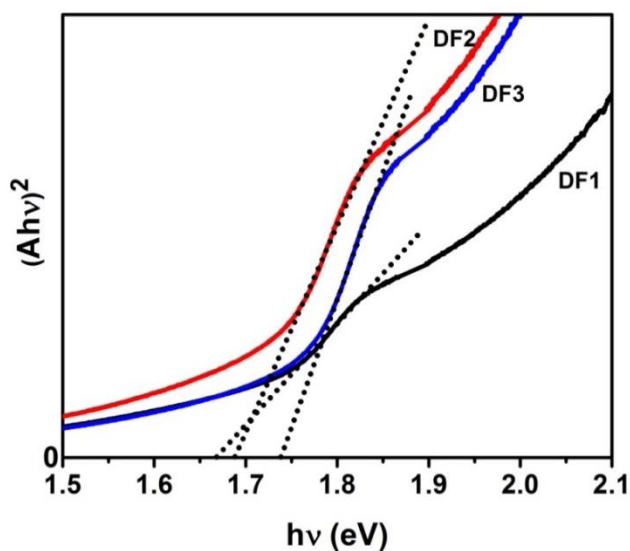
به منظور بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک پروسکایت، طیف عبور لایه‌ها در طول موج nm ۴۰۰-۹۰۰ اندازه‌گیری شدند و نتایج آن‌ها در شکل (۴-۱۵) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴-۱۵) الف) مشاهده می‌شود، نمونه‌های DF1 و DF2 به ترتیب بیشترین و کمترین میزان عبور را در گستره طول موج اندازه‌گیری شده نشان می‌دهند. نمودار جذب این لایه‌ها (شکل ۴-۱۵-ب) نیز همین روند را نشان می‌دهد.

گاف نواری لایه‌های DF با استفاده از رابطه تائوک (رابطه ۳-۱۲) و شکل (۴-۱۶) محاسبه شدند. نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری، گاف نواری این لایه‌ها از مقدار  $1/674 \text{ eV}$  برای نمونه DF1 به  $1/694 \text{ eV}$  برای نمونه DF2 و  $1/735 \text{ eV}$  برای نمونه DF3 افزایش می‌یابد. افزایش گاف نواری با کاهش ثابت‌های شبکه برای این سه لایه در توافق است (جدول ۴-۴). مقایسه تغییرات گاف



شکل (۴-۱۵) طیف‌های عبور (الف) و جذب لایه‌های پروسکایت DF1، DF2 و DF3.

نواری، ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد نمونه‌های DF تهیه شده از لایه  $PbI_2$  با پارامترهای چرخش (۳۰s، ۳۰۰۰ rpm) با نمونه‌های DE تهیه شده از لایه  $PbI_2$  با پارامترهای چرخش (۱۰s)، (۶۰۰۰ rpm) نشان می‌دهد تغییر این پارامترها در نمونه‌های DF کمتر از نمونه‌های DE می‌باشد. احتمالاً ضخامت  $PbI_2$  تهیه شده برای نمونه‌های DF بیشتر از نمونه‌های DE بوده و بنابراین احتمالاً میزان نفوذ MAI و MABr در آن کمتر بوده و بنابراین تغییرات در لایه‌های DE با افزایش زمان غوطه‌وری کم می‌باشد.



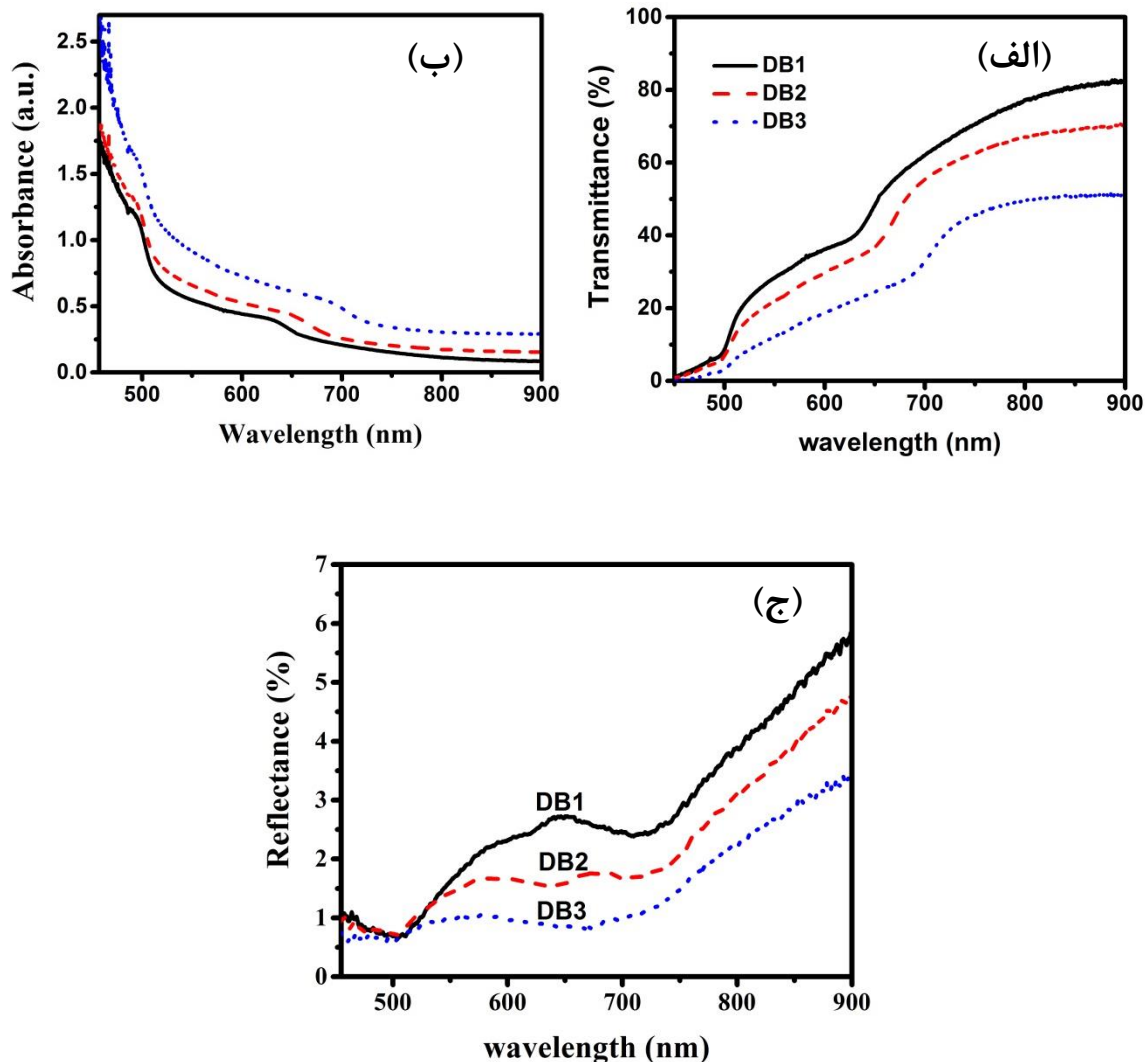
شکل (۴-۱۶) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت DF1، DF2 و DF3 گاف نواری.

## نتیجه:

همانطور که می‌دانیم آرایش برم در ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  منجر به افزایش پایداری این ترکیب خواهد شد. بنابراین در این بخش، دو مجموعه نمونه DE و DF با آرایش برم توسط ترکیب  $\text{MABr}$  تهیه شدند که شرایط چرخش در تهیه لایه‌های  $\text{PbI}_2$  در آن‌ها با یکدیگر متفاوت بود. محلول  $\text{PbI}_2$  در مجموعه DE با سرعت ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ ثانیه و در مجموعه DF، با سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. برای تهیه لایه پروسکایت  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  نمونه‌های DE1 (DF1)، DE2 (DF2) و DE3 (DF3)، لایه‌های  $\text{PbI}_2$  در محلول  $\text{MAI}:\text{MABr}$  به ترتیب به مدت ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای ساختاری و اپتیکی لایه‌ها نشان داد در هر دو مجموعه با افزایش زمان غوطه‌وری، میزان برم وارد شده در ترکیب پروسکایت و بنابراین گاف نواری به میزان جزئی افزایش می‌یابد. لیکن گاف نواری در نمونه‌های DF حدوداً ۰/۱ eV کمتر از نمونه‌های DE می‌باشد. این نتیجه حاکی از آن است که در نمونه‌های DF، افزایش ضخامت لایه  $\text{PbI}_2$  به دلیل تفاوت شرایط چرخش محلول  $\text{PbI}_2$ ، منجر به کاهش نفوذ محلول  $\text{MABr}/\text{MAI}$  در لایه  $\text{PbI}_2$  شده است. با مقایسه طیف‌های XRD مجموعه DE با DF (شکل‌های (۴-۸) و (۴-۱۳)) ملاحظه می‌شود که در مجموعه DF شدت نسبی قله پروسکایت به  $\text{PbI}_2$  بسیار کمتر از مجموعه DE می‌باشد که این نتیجه نیز گواهی بر این مطلب است که در نمونه DF میزان  $\text{MAI}/\text{MABr}$  وارد شده به لایه  $\text{PbI}_2$  کمتر از مجموعه DE می‌باشد. با توجه به این نتایج، مجموعه DE و از بین آن‌ها نمونه DE3 با زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه برای کاربرد به‌عنوان لایه خورشیدی مناسب‌تر می‌باشد.

### ۳-۳-۴ بررسی اثر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده MAI

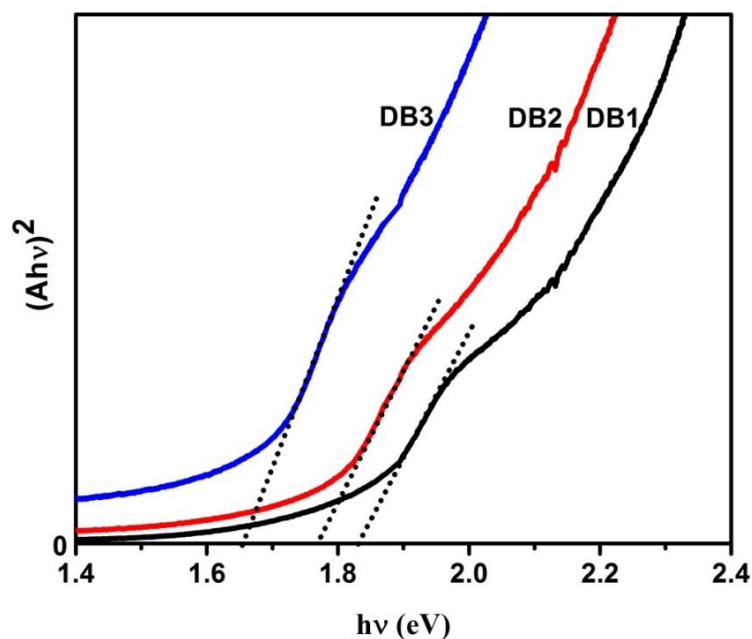
با توجه به اینکه کیفیت لایه‌های سنتز شده با برم به نوع محلول پیش‌ماده وابسته است لذا برای آرایش برم از دو ترکیب  $\text{MABr}$  (بخش ۳-۴-۳) و  $\text{PbBr}_2$  استفاده شده است. آرایش برم در نمونه‌های DB با استفاده از ترکیب  $\text{PbBr}_2$  انجام شد. در بخش (۳-۴-۲) به شرح روش تهیه نمونه‌های DB



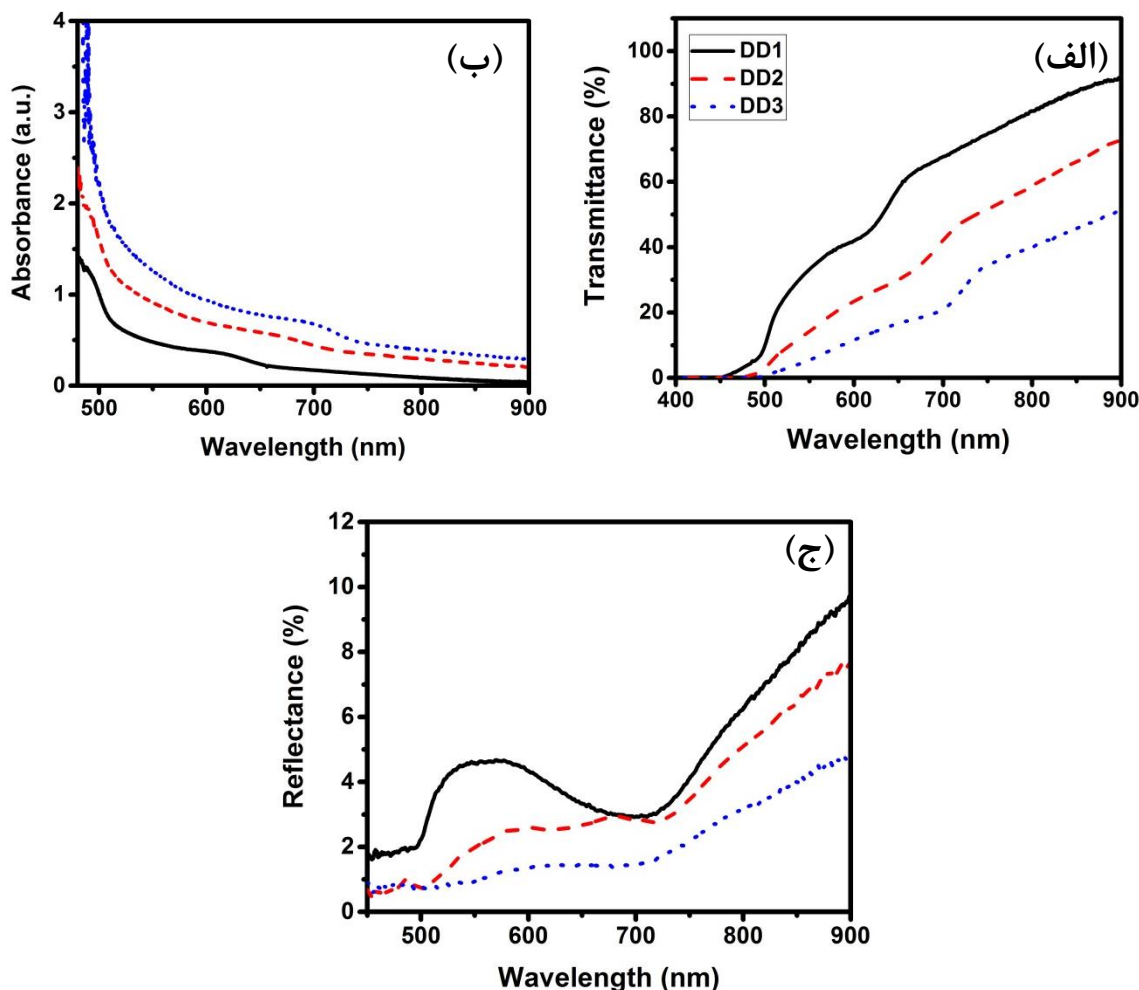
شکل (۴-۱۷) طیف‌های عبور (الف) جذب (ب) جذب (ج) انعکاس لایه‌های پروسکایت DB1، DB2 و DB3 با زمان غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ min.

پرداخته شده است. شکل (۴-۱۷) طیف‌های عبور (T) و جذب (A) و انعکاس (R) لایه‌های DB را در بازه طول موج ۴۵۰-۹۰۰ nm نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری لایه‌های  $PbI_2$ - $PbBr_2$  در محلول MAI از نمونه DB1 (۲ min) به DB2 (۵ min) و DB3 (۱۰ min) عبور کاهش یافته (شکل ۴-۱۷ الف) و جذب نیز افزایش یافته (شکل ۴-۱۷ ب) است. این افزایش جذب و کاهش عبور به علت افزایش زمان غوطه‌وری در محلول MAI می‌باشد که مولکول‌های ماده آلی MAI فرصت کافی برای نفوذ در شبکه‌های هشت وجهی  $PbI_2$ - $PbBr_2$  داشته و به ساختار پروسکایت  $MAPbI_{(3-x)}Br_x$  تبدیل شده‌اند. در بین این نمونه‌ها، نمونه DB1 با مدت زمان غوطه‌وری

۲ دقیقه دارای کمترین میزان جذب و بیشترین مقدار عبور و انعکاس (شکل ۴-۱۷-ج) می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری لایه جذب لایه‌های پروسکایتی به ترتیب جابه‌جا شده است. برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها، مطابق رابطه (۳-۱۲)، نمودارهای  $(Ahv)^2 - hv$  رسم شدند (شکل ۴-۱۸). با برون‌یابی قسمت خطی این منحنی با محور انرژی، گاف نواری لایه‌های DB1، DB2 و DB3 به ترتیب  $1.822 \pm 0.001$  eV،  $1.763 \pm 0.002$  eV و  $1.654 \pm 0.002$  eV به دست آمد. همانطور که می‌دانیم با افزایش برم در ترکیب، پایداری و همچنین گاف نواری لایه‌ها افزایش خواهد یافت [۸]. بنابراین در این نمونه‌ها احتمالاً با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول MAI مقدار بیشتری از مولکول‌های MAI وارد ترکیب شده و یدهای بیشتری جایگاه‌های اطراف هشت‌وجهی‌های  $PbI_6$  را اشغال کرده و از مقدار x در ترکیب  $MAPbI_{(3-x)}Br_x$  کاسته شده است که این می‌تواند منجر به کاهش گاف نواری لایه‌ها از ۱.۸۲۲ eV به ۱.۶۵۴ eV شده باشد. مقادیر گاف نواری در توافق با گزارشات دیگران است [۸]. بنابراین به نظر می‌رسد با این روش قادر خواهیم بود با افزایش و یا کاهش زمان غوطه‌وری در محلول MAI گاف نواری لایه را برای کاربردی خاص مهندسی کنیم.

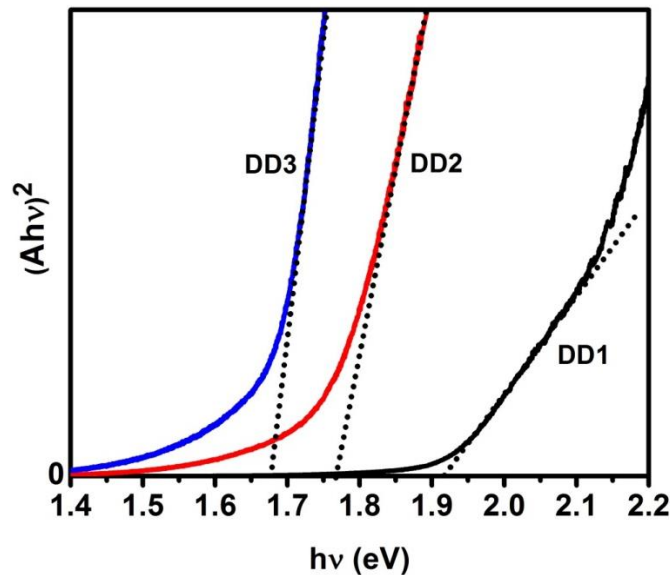


شکل (۴-۱۸) نمودار تائوک و تخمین گاف نواری لایه‌های پروسکایت DB1، DB2 و DB3 با زمان غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ min.



شکل (۴-۱۹) طیف‌های عبور، جذب و (ج) انعکاس لایه‌های پروسکایت DD1، DD2 و DD3 با زمان غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ min.

در ادامه نمونه‌های DD بررسی شدند. در این نمونه‌ها نیز برای آرایش برم از  $\text{PbBr}_2$  استفاده شد. تفاوت این نمونه‌ها با نمونه‌های قبلی (DB) در سرعت و مدت چرخش محلول  $\text{PbI}_2:\text{PbBr}_2$  می‌باشد (رجوع شود به جدول (۴-۱)). طیف عبور، جذب و انعکاس این نمونه‌ها در شکل (۴-۱۹) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود روند تغییرات طیف‌های عبور، جذب و انعکاس با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول MAI در نمونه‌های DC مشابه با نمونه‌های DB می‌باشد. برای محاسبه گاف نواری این لایه‌ها از رابطه تائوک (۳-۱۲) و رسم منحنی  $(Ah\nu)^2 - h\nu$  استفاده شد (شکل ۴-۲۰). گاف نواری لایه‌های DD1، DD2 و DD3 به ترتیب  $1.916 \pm 0.002$  eV،  $1.772 \pm 0.016$  eV و  $1.763 \pm 0.002$  eV به دست آمد. مقایسه گاف نواری این لایه‌ها با لایه‌های DB ( $1.822$  eV، DB1:  $1.763$  eV)



شکل (۴-۲۰) نمودار تائوک لایه‌های پروسکایت DD1، DD2 و DD3 با زمان‌های غوطه‌وری در محلول MAI به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ min.

DB2: و DB3: ۱/۶۵۴ eV نشان می‌دهد با وجود مشابه بودن مواد، غلظت و زمان غوطه‌وری این نمونه‌ها با نمونه‌های قبلی (DD)، میزان ید وارد شده به ساختار در اثر قرار گیری در مجاورت MAI متفاوت می‌باشد. بعد از ۲ min غوطه‌وری، مقدار ید وارد شده به نمونه DD1 کمتر از نمونه DB1 می‌باشد. این ممکن است به دلیل افزایش ضخامت احتمالی نمونه DD1 نسبت به نمونه DB1 به دلیل شرایط چرخش متفاوت لایه  $PbI_2$ - $PbBr_2$  در نمونه DD1 (۳۰ s، ۳۰۰۰ rpm) نسبت به نمونه (۱۰ s، صورت گرفته، سپس با افزایش زمان غوطه‌وری به ۵ min نفوذ ید در نمونه DD2 نسبت به نمونه DB2 تسریع شده است.

#### نتیجه:

در این بخش، دو مجموعه نمونه DB و DD با آرایش برم توسط ترکیب  $PbBr_2$  تهیه شدند که شرایط چرخش در تهیه لایه‌های  $PbBr_2$ : $PbI_2$  در آن‌ها با یکدیگر متفاوت بود. محلول  $PbBr_2$ : $PbI_2$  در مجموعه DB با سرعت ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ ثانیه و در مجموعه DD، با سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. برای تهیه لایه پروسکایت  $MAPbI_{(3-x)}Br_x$  نمونه‌های DB1 (DD1)،



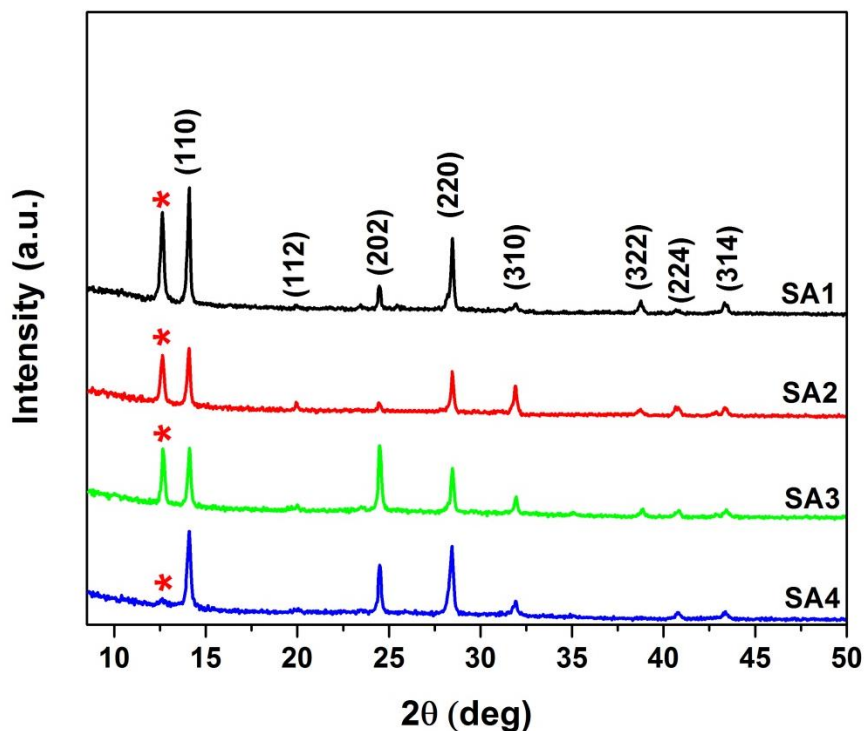
DB2 (DD2) و DB3 (DD3)، لایه‌های  $PbI_2$  در محلول MAI به ترتیب به مدت ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شدند. نتایج نشان داد در هر دو مجموعه با افزایش زمان غوطه‌وری، میزان MAI وارد شده در ترکیب پروسکایت افزایش و بنابراین گاف نواری کاهش می‌یابد. همچنین گاف نواری در نمونه DD1 حدوداً  $0.1 \text{ eV}$  کمتر از نمونه DB1 می‌باشد. لیکن گاف نواری دو نمونه DD2 و DB2 و همچنین نمونه‌های DD3 و DB3 با یکدیگر تفاوت کمی دارد. یعنی با افزایش زمان غوطه‌وری بیش از ۲ دقیقه نرخ ورود ترکیب MAI در دو مجموعه DD و DB تفاوت چندانی نداشته است.

#### ۴-۴ نتایج سنتز به روش دومرحله‌ای چرخشی - چرخشی

در بخش (۳-۴) به سنتز لایه‌های پروسکایتی  $MAPbX_3 (X=Cl, Br, I)$  پرداخته شد. لیکن با توجه به مصرف بسیار بالای مواد اولیه در روش دومرحله‌ای چرخشی - غوطه‌وری و همچنین نتایج بهتر سلول‌های شامل لایه‌های جاذب پروسکایتی  $MAPbX_3 (X=Cl, Br, I)$  تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی - چرخشی، در ادامه به سنتز و بررسی لایه‌های تهیه شده به این روش پرداخته شده است.

#### ۱-۴-۴ بررسی اثر غلظت پیش ماده آلی MAI

شکل (۲۱-۴) الگوهای XRD نمونه‌های پروسکایت SA تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی با تغییر غلظت محلول MAI (به روش شرح داده شده در بخش ۳-۵-۱) را نشان می‌دهد. قله‌های پراش مشاهده شده در زوایای  $14/09^\circ$ ،  $19/99^\circ$ ،  $24/51^\circ$ ،  $28/47^\circ$ ،  $31/87^\circ$ ،  $35/04^\circ$ ،  $38/50^\circ$ ،  $40/76^\circ$  و  $43/41^\circ$  به پراش از صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۱۲)، (۳۲۲)، (۲۲۴) و (۳۱۴) به دلیل تشکیل ساختار پروسکایت چهارگوش  $MAPbI_3$  مربوط می‌باشند [۱۱۳] در الگوی پراش پرتو ایکس، قله متعلق به ترکیب  $PbI_2$  نیز در زاویه  $12/60^\circ$  مشاهده می‌شود که البته با افزایش غلظت MAI از شدت این قله کاسته شده است. برای نمونه SA4 که در تهیه آن از محلول MAI با غلظت بیشتری ( $40 \text{ mg/ml}$ ) استفاده شده است، قله  $PbI_2$  مشاهده شده بسیار ضعیف است که نشان می‌دهد تقریباً تمام  $PbI_2$  به ساختار پروسکایت  $MAPbI_3$  تبدیل شده است. جدول (۴-۵) نتایج

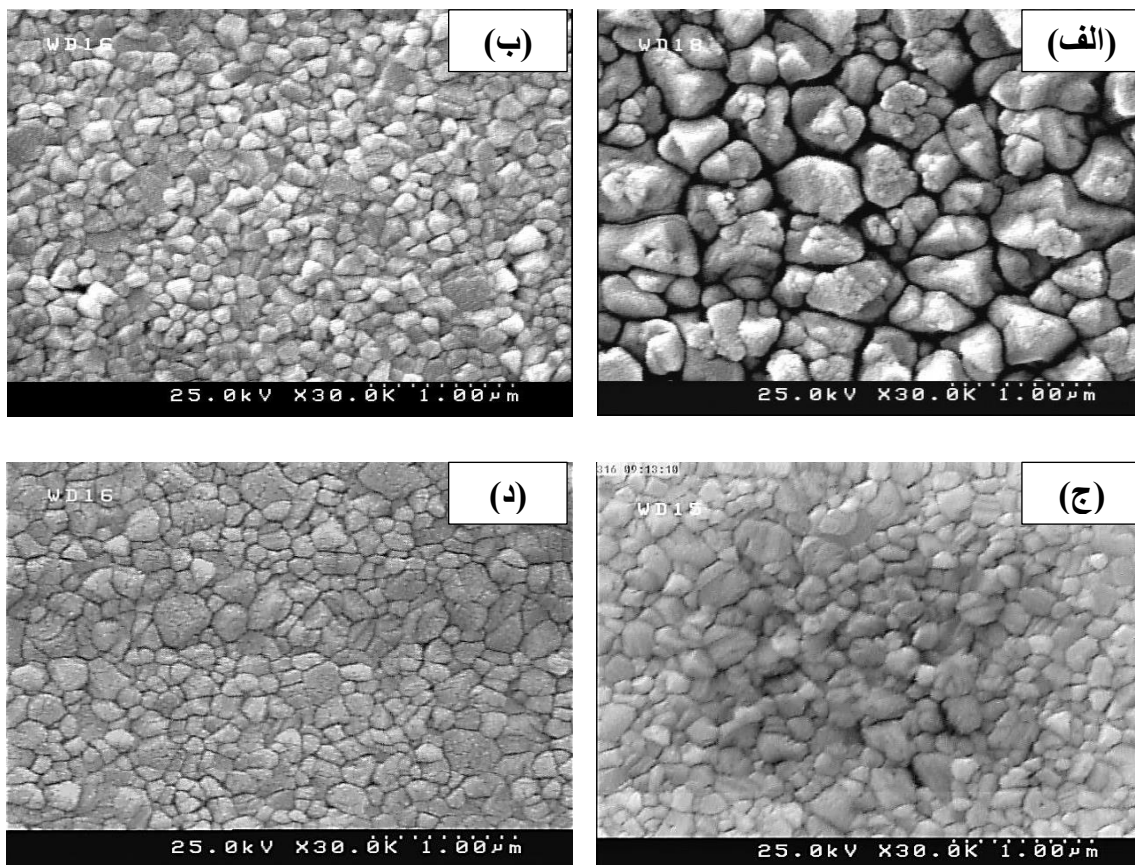


شکل (۴-۲) طیف‌های XRD لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3</sub>)، SA1، SA2، SA3 و SA4 با غلظت‌های MAI به ترتیب ۷، ۱۰، ۲۰، ۴۰ mg/ml. علامت \* مربوط به ترکیب PbI<sub>2</sub> می‌باشد.

جدول (۴-۵) پارامترهای بلوری محاسبه شده برای لایه‌های SA تهیه شده با غلظت‌های مختلف MAI.

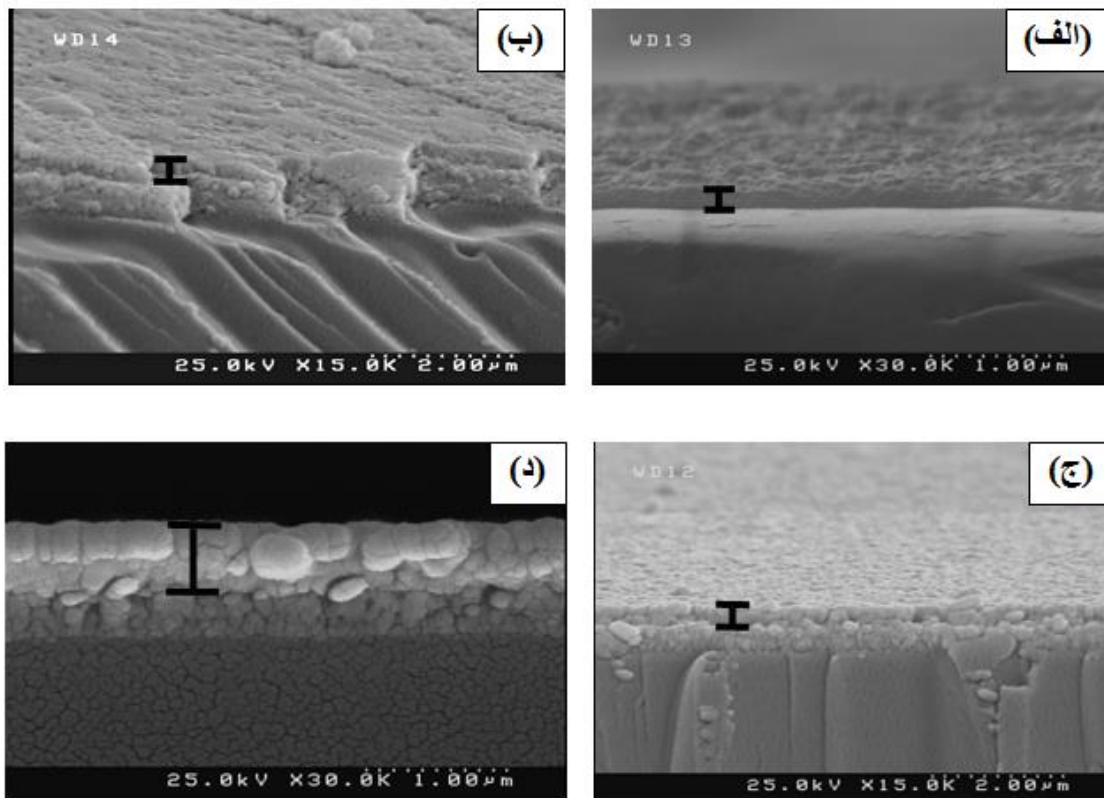
نمونه	اندازه دانه (nm)	اندازه بلورک (nm)	پارامترهای شبکه (Å)		حجم سلول واحد (Å <sup>3</sup> )	زبری (nm)	ضخامت (nm)	گاف نواری (eV) (±1 meV)
			a=b	c				
SA1	۶۰۰	۵۰/۲	۸/۹۱	۱۲/۵۲	۹۹۳/۹۴	۱۱۱/۶	۱۷۰	۱/۵۶۰
SA2	۱۵۰	۴۴/۸	۸/۸۶	۱۲/۶۷	۹۴۴/۵۹	-	۲۳۰	۱/۵۶۹
SA3	۲۵۰	۴۶/۷	۸/۸۲	۱۲/۷۸	۹۹۴/۱۹	-	۲۹۰	۱/۵۵۵
SA4	۲۸۰	۳۸	۸/۹۱	۱۲/۶۱	۱۰۰۱/۰۸	۶۰/۲۸	۴۸۰	۱/۵۶۳

حاصل از تحلیل طیف XRD این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. اندازه متوسط بلورک در این لایه‌ها با استفاده از داده‌های دو قله (۱۱۰) و (۲۲۰) و رابطه شرر محاسبه شده است. برای محاسبه پارامترهای شبکه و حجم سلول‌های واحد این نمونه‌ها از روابط براگ (۳-۱) و (۳-۲) استفاده شده است. مقایسه



شکل (۴-۲۲) تصاویر SEM از لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با غلظت‌های مختلف MAI (الف)  $\text{SA1: } 7 \text{ mg/ml}$ ,  $\text{SA2: } 10 \text{ mg/ml}$ ,  $\text{SA3: } 20 \text{ mg/ml}$ ,  $\text{SA4: } 40 \text{ mg/ml}$

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد اگرچه در نمونه SA1 حضور قله پراش مربوط به ساختار  $\text{PbI}_2$  مشاهده می‌شود لیکن این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر از بلورینگی بهتری برخوردار است. برای ارزیابی مورفولوژی نمونه‌ها، تصاویر FESEM از سطح برای تمامی نمونه‌ها ثبت شدند که در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، سطح زیرلایه‌ها توسط توزیع نسبتاً یکنواختی از دانه‌های بهم چسبیده پوشیده شده است. در نمونه‌های SA1، SA2 و SA3 این دانه‌بندی برجسته‌تر از نمونه SA4 می‌باشد. اندازه دانه‌ها در نمونه SA1 در مقایسه با سایر نمونه‌ها درشت‌تر و برجسته‌تر می‌باشد. اندازه متوسط دانه‌ها در نمونه SA2 از سایر نمونه‌ها ریزتر است. با مقایسه تصاویر ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت MAI به بیش از  $7 \text{ mg/ml}$  اندازه دانه‌ها از مقدار حدود  $600 \text{ nm}$  برای نمونه SA1 به  $150$ ،  $250$  و  $280 \text{ nm}$  برای نمونه‌های SA2، SA3 و SA4 کاهش



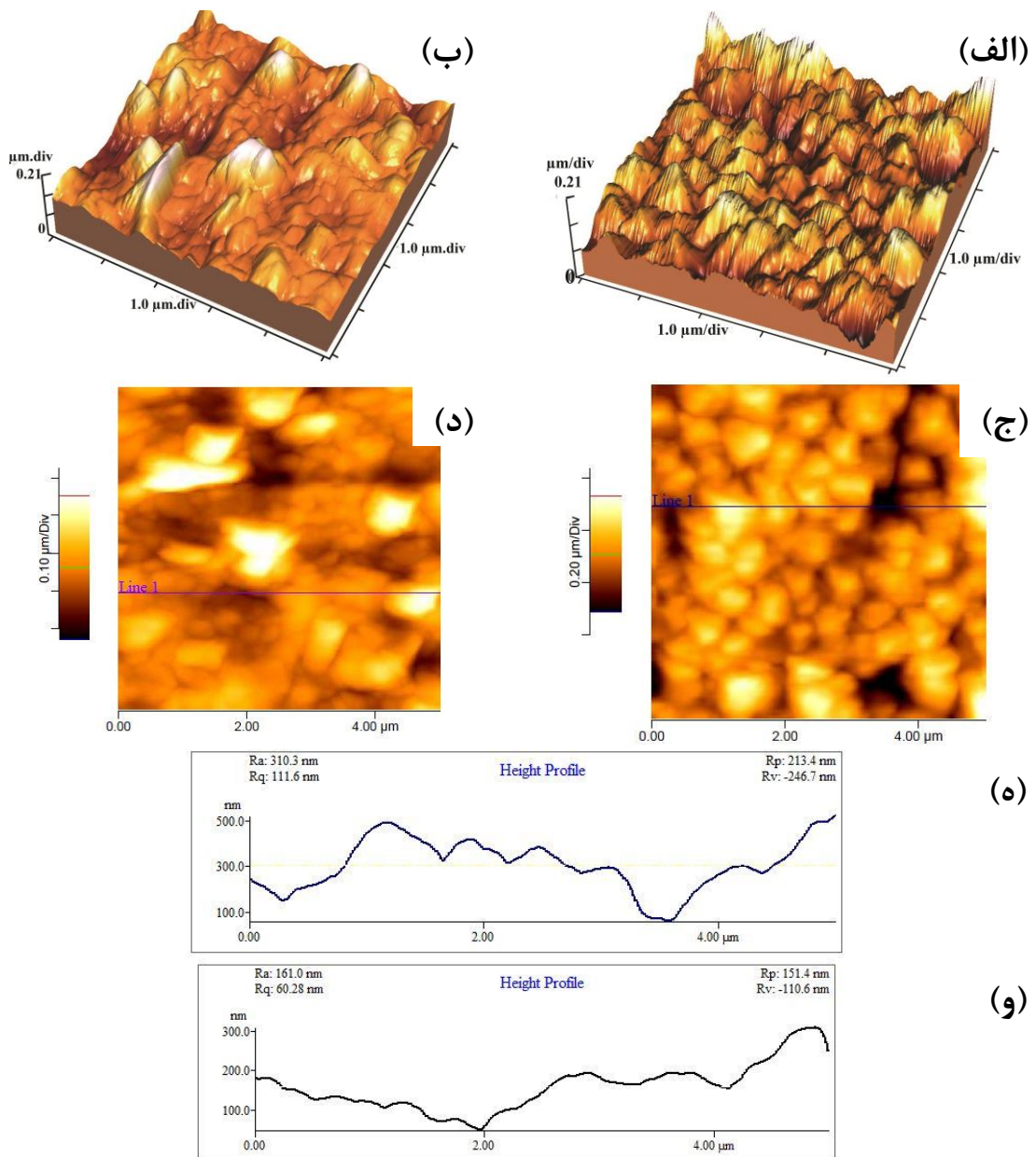
شکل (۴-۲۳) تصاویر SEM از مقطع عرضی لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با غلظت‌های مختلف MAI (الف)  $7 \text{ mg/ml}$  (ب)  $10 \text{ mg/ml}$ ، (ج)  $20 \text{ mg/ml}$ ، (د)  $30 \text{ mg/ml}$ ، (ه)  $40 \text{ mg/ml}$ .

می‌یابد. بررسی این نتایج نشان می‌دهند که یک غلظت مناسب MAI می‌تواند منجر به اندازه دانه و بلورک بزرگتر و بنابراین بلورینگی بهتر شود. هم‌پیوستگی جزیره‌ها در لایه‌های تهیه شده به‌خصوص لایه تهیه شده از محلول MAI با غلظت  $7 \text{ mg/ml}$  را می‌توان نتیجه مکانیسم عمل‌آوری استوالد<sup>۱</sup> دانست. این مکانیسم به‌طور کلی می‌تواند منجر به به‌هم پیوستن جزیره‌ها در طی رشد لایه شود [۱۱۴]. در این مکانیسم به‌دلیل اینکه احتمال ترک اتم‌ها از جزایر کوچک‌تر بیشتر از جزایر بزرگ‌تر است لذا هسته‌های تازه جوانه‌زده که شعاع کمتر از شعاع بحرانی داشته و بنابراین از پایداری کمتری برخوردارند به قیمت تشکیل هسته‌های بزرگ از بین می‌روند. از سوی دیگر با افزایش غلظت MAI ممکن است، انرژی آزاد گیبس<sup>۲</sup> کاهش یافته و در نتیجه نیروی پیشران برای هسته‌سازی، افزایش یابد. این پدیده می‌تواند منجر به تشکیل هسته‌های بحرانی با ابعاد کوچکتر شود (نمونه‌های

<sup>۱</sup> Ostwald ripening

<sup>۲</sup> Gibbs free energy

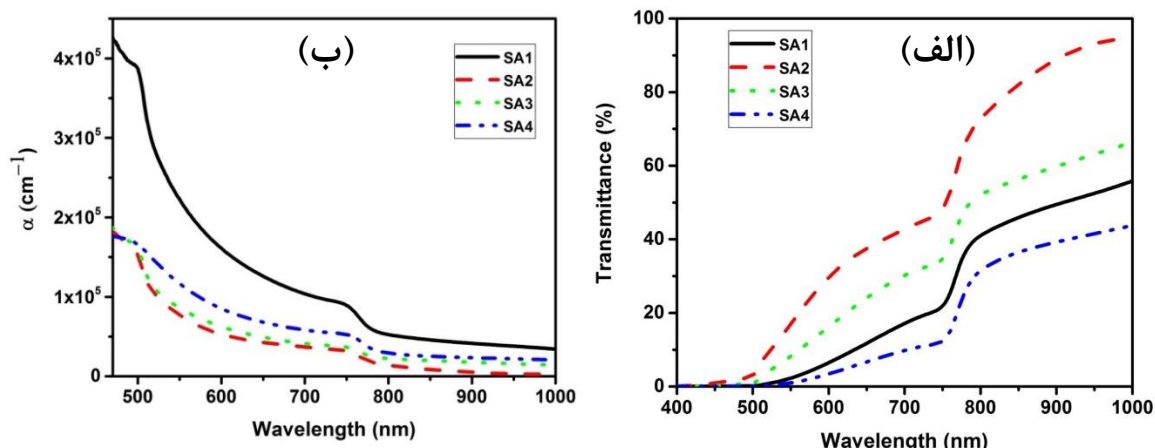
SA2 و SA4). در نتیجه در نمونه SA1 به نظر می‌رسد فرآیند هم‌پیوستگی جزیره‌ها فعال‌تر بوده لذا دانه‌های بزرگ‌تری در سطح این لایه تشکیل شده است. در شکل (۴-۲۳)، تصاویر SEM از مقطع عرضی لایه‌ها برای محاسبه ضخامت آن‌ها نشان داده شده است. مقادیر ضخامت به دست آمده در جدول (۴-۵) گزارش شده است. ضخامت لایه‌ها با افزایش غلظت MAI به طور قابل توجهی افزایش یافته‌اند. لایه SA1 دارای کمترین ضخامت (۱۷۰ nm) و لایه SA4 دارای بیشترین ضخامت ۴۸۰ nm



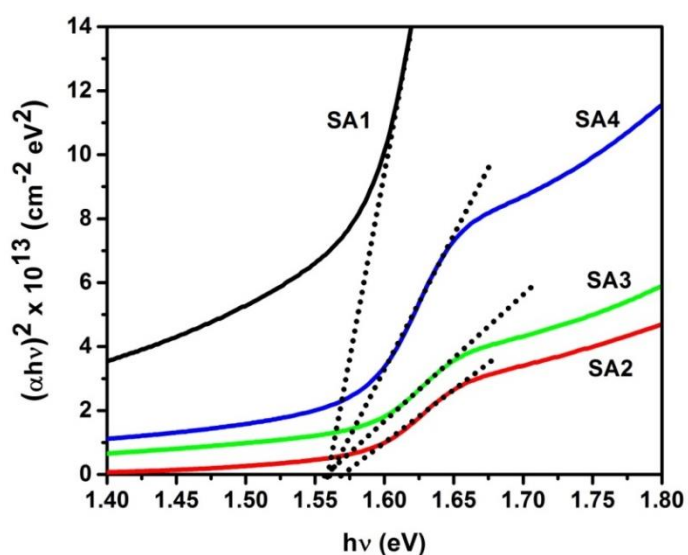
شکل (۴-۲۴) تصاویر AFM (الف) و (ب) سه بعدی، (ج) و (د) دو بعدی و (ه)، (و) پروفایل زبری از سطح لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با غلظت کم (SA1) و زیاد (SA4) محلول MAI.

می‌باشند. تصاویر AFM دو و سه‌بعدی نمونه‌های SA1 و SA4 در شکل (۴-۲۴) نشان داده شده‌اند. این تصاویر، حضور قله‌های تیزتر در سطح در لایه‌های پروسکایت تهیه شده از غلظت MAI کمتر (نمونه SA1) را تأیید می‌کند. پروفایل زبری سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد نمونه با غلظت MAI بیشتر، دارای زبری سطح کمتری می‌باشد (جدول ۴-۵).

به منظور بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک پروسکایت، طیف عبور لایه‌ها در طول موج nm ۴۰۰-۱۱۰۰ اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴-۲۵-الف) نشان داده شده است، نمونه‌های SA2 و SA4 به ترتیب دارای بیشترین و کمترین میزان عبور در گستره طول‌موج اندازه‌گیری شده می‌باشند. عبور بیشینه/کمینه نمونه SA4/SA2 می‌تواند مربوط به ضخامت کمتر/بیشتر این نمونه در مقایسه با نمونه SA1 باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش ضخامت از نمونه SA2 به SA4 عبور کاهش و جذب افزایش یافته است. گرچه نمونه SA1 در مقایسه با سایر نمونه‌ها کمترین ضخامت را دارد (جدول ۴-۵)، مقدار عبور آن کمتر از نمونه‌های SA2 و SA3 و بیشتر از نمونه SA4 می‌باشد که ممکن است به دلایل دیگری از جمله اندازه دانه، مورفولوژی و زبری سطح (شکل ۴-۲۴-الف) مربوط باشد [۱۱۵]. همچنین در طول‌موج حدود ۵۰۰nm، قله جذب مربوط به ترکیب  $PbI_2$  نیز مشاهده می‌شود که دلیل بر حضور مقداری  $PbI_2$  تبدیل نشده به ساختار پروسکایت است. شکل (۴-۲۵-ب) تغییرات ضریب جذب ( $\alpha$ ) با انرژی فوتون فرودی برای لایه‌های نازک پروسکایت را نشان می‌دهد. همانطور که توقع داریم مقادیر ضرایب جذب نمونه‌ها بسیار زیاد است. ضریب جذب در انرژی‌های فوتون بالاتر از مقدار  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  مقدار پیشی می‌گیرد. نمونه SA1 دارای بیشترین میزان ضریب جذب می‌باشد که احتمالاً به مورفولوژی سطح آن‌ها در مقایسه با سایر نمونه‌ها مربوط می‌باشد [۱۱۵, ۱۱۶]. گاف نواری مستقیم لایه‌ها با استفاده از رابطه تائوک (۳-۱۲) محاسبه شد (شکل ۴-۲۶). مقادیر گاف نواری محاسبه شده در جدول (۴-۵) ثبت شده است. مقادیر گاف نواری نمونه‌های SA1, SA2, SA3 و SA4 به ترتیب ۱/۵۶۰،



شکل (۴-۲۵) ضریب جذب و عبور لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از غلظت‌های مختلف MAI.



شکل (۴-۲۶) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از غلظت‌های مختلف MAI. برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های SA1, SA2, SA3, SA4.

۱/۵۶۹، ۱/۵۵۵ و ۱/۵۶۳ eV می‌باشد که مشابه با مقادیر گزارش شده توسط دیگران هستند [۱۱۷].

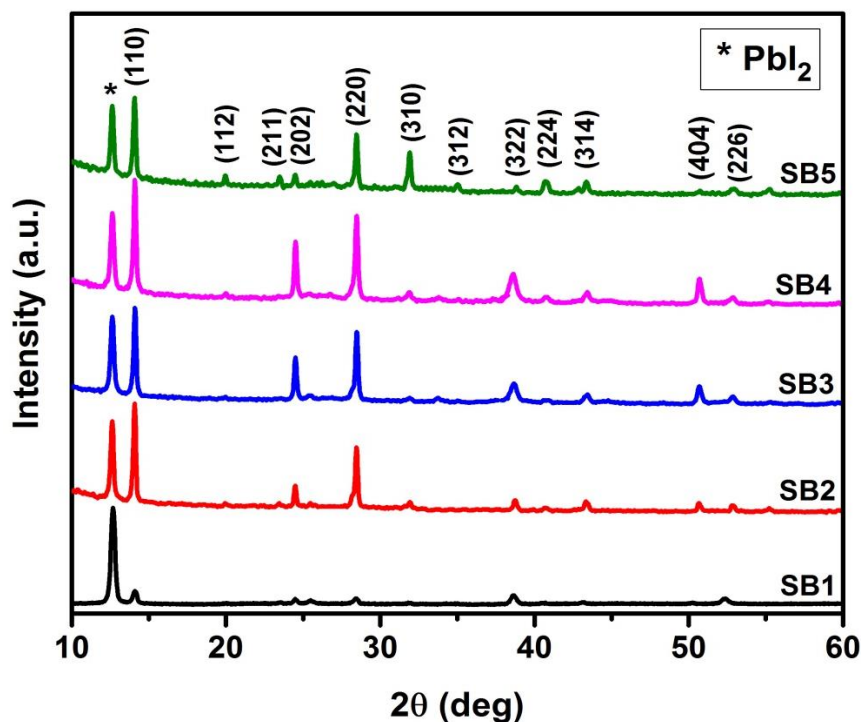
### نتیجه:

در این بخش لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  به روش دومرحله‌ای چرخشی-چرخشی تهیه شدند. در مجموعه SA، محلول MAI با غلظت‌های مختلف ۷، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ mg/ml بر روی لایه  $\text{PbI}_2$  به روش چرخشی لایه‌نشانی شد. نتایج نشان داد نمونه SA1 با غلظت ۷ mg/ml در مقایسه با سایر نمونه‌های

بررسی شده در این بخش، برای استفاده به عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی مناسب تر می باشد.

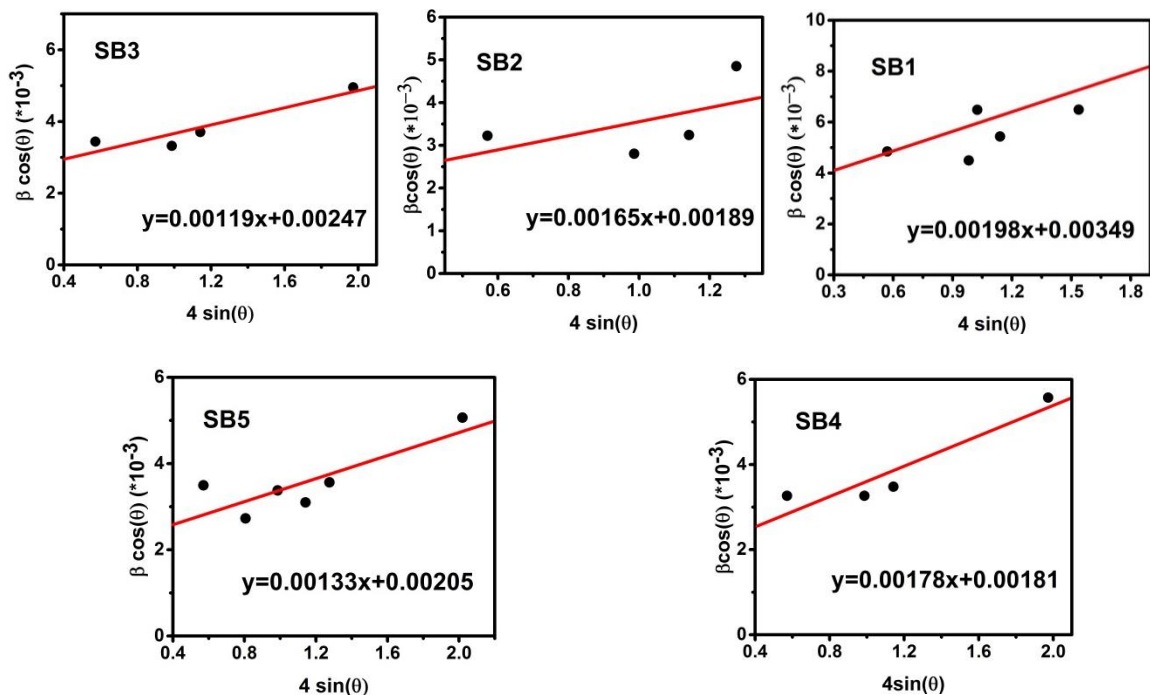
#### ۲-۴-۴ بررسی تأثیر مدت زمان بارگذاری محلول MAI در ترکیب $PbI_2$

این مجموعه طبق روش شرح داده شده در بخش (۳-۵-۲) تهیه شدند. طرح های پراش اشعه X ثبت شده برای نمونه های SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5 با زمان بارگذاری محلول MAI به ترتیب ۰ s، ۲۰ s، ۳۰ s، ۴۰ s و ۶۰ s در شکل (۴-۲۷) آمده است. در الگوهای XRD نمونه های SB، قله های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۱۲)، (۳۲۲)، (۲۲۴)، (۳۱۴)، (۴۰۴) و (۲۲۶) مربوط به تشکیل ساختار چهارگوش پروسکایتی  $MAPbI_3$  به ترتیب در زوایای  $۱۴/۱۱^\circ$ ،  $۱۹/۹۹^\circ$ ،  $۲۳/۵۱^\circ$ ،  $۲۴/۵۰^\circ$ ،  $۲۸/۴۶^\circ$ ،  $۳۱/۸۵^\circ$ ،  $۳۵/۰۰^\circ$ ،  $۳۸/۵^\circ$ ،  $۴۰/۵۶^\circ$ ،  $۴۳/۱۵^\circ$ ،  $۵۰/۲۲^\circ$  و  $۵۲/۱۱^\circ$  ظاهر شده اند. در نمونه های SB در زاویه  $۱۲/۶^\circ$  قله متعلق به تشکیل ترکیب  $PbI_2$



شکل (۴-۲۷) طیف XRD لایه های پروسکایت  $(MAPbI_3)$  SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5 با زمان بارگذاری محلول MAI به ترتیب ۰ s، ۲۰ s، ۳۰ s، ۴۰ s، ۶۰ s بر روی لایه  $PbI_2$ .





شکل (۴-۲۸) نمودارهای ویلیامسون- هال برای لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3</sub>) SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5

جدول (۴-۶) پارامترهای به‌دست آمده از آنالیز XRD، SEM و گاف نواری لایه‌های SB تهیه شده در زمان‌های بارگذاری مختلف MAI.

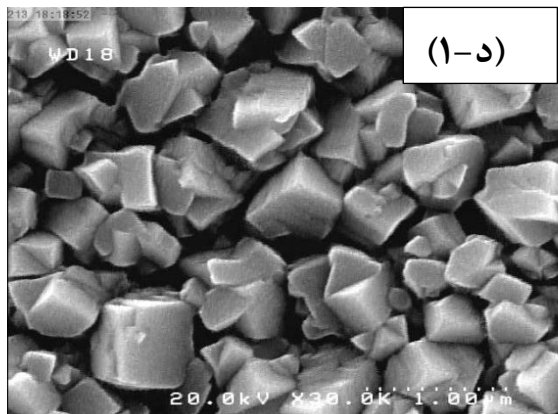
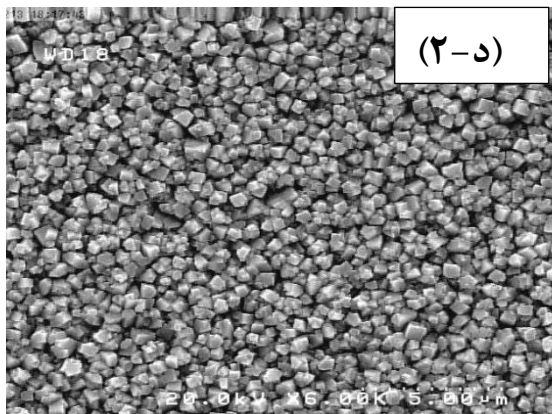
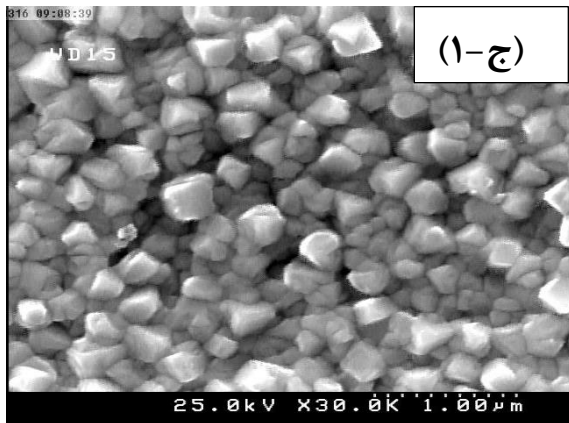
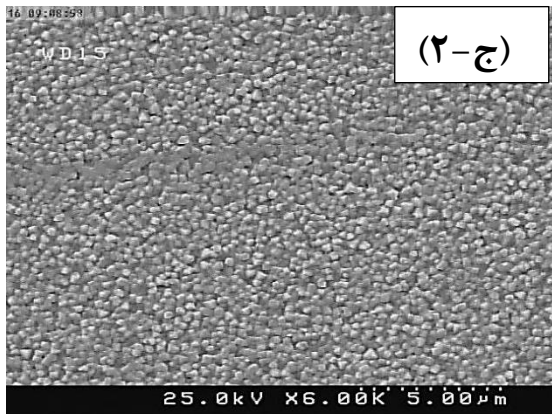
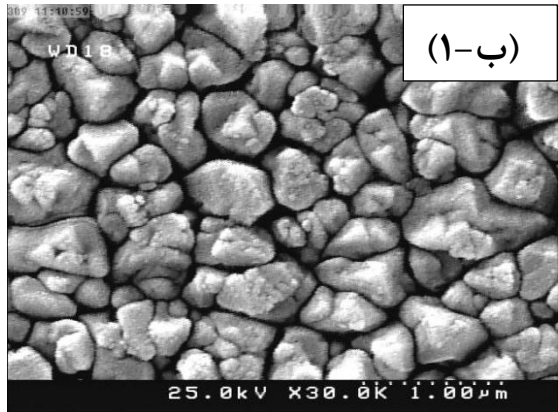
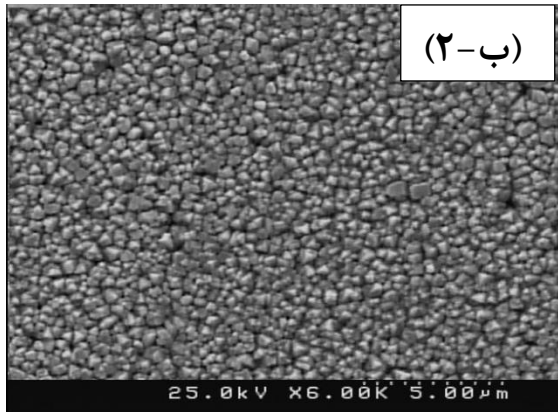
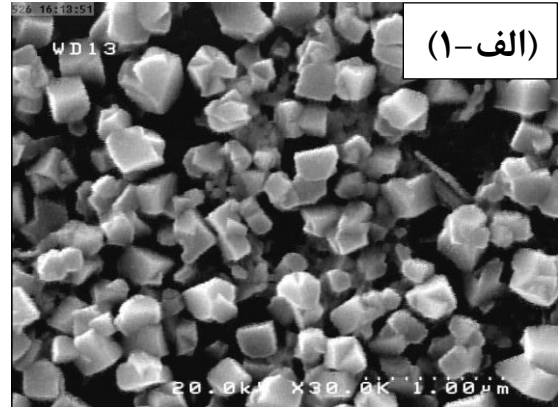
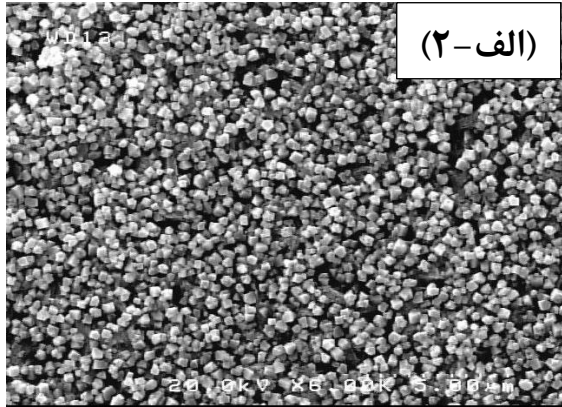
نمونه	مدت زمان بارگذاری (s)	گاف نواری (± ۰/۰۰۱) (eV)	اندازه دانه (nm)	اندازه بلورک (nm)	کرنش (× ۱۰ <sup>-۳</sup> )	پارامترهای شبکه (Å)		حجم سلول واحد (Å <sup>3</sup> )
						a=b	c	
SB1	۰	۱/۴۹۳	۲۹۰	۴۶/۱۳	۱/۹۸	۸/۸۷۵	۱۲/۷۷۸	۱۰۰۶/۴۶۷
SB2	۲۰	۱/۵۵۶	۶۰۰	۸۵/۱۹	۱/۶۵	۸/۸۶۴	۱۲/۶۴۳	۹۹۳/۳۳۹
SB3	۳۰	۱/۵۶۱	۲۵۰	۶۵/۱۹	۱/۱۹	۸/۸۵۳	۱۲/۶۴۸	۹۹۱/۳۱۷
SB4	۴۰	۱/۵۵۴	۶۱۵	۸۸/۹۶	۱/۷۸	۸/۸۵۳	۱۲/۶۶۱	۹۹۲/۳۵۲
SB5	۶۰	۱/۵۵۸	۲۵۰	۷۸/۵۴	۱/۳۳	۸/۸۶۹	۱۲/۶۴۱	۹۹۴/۳۵۴

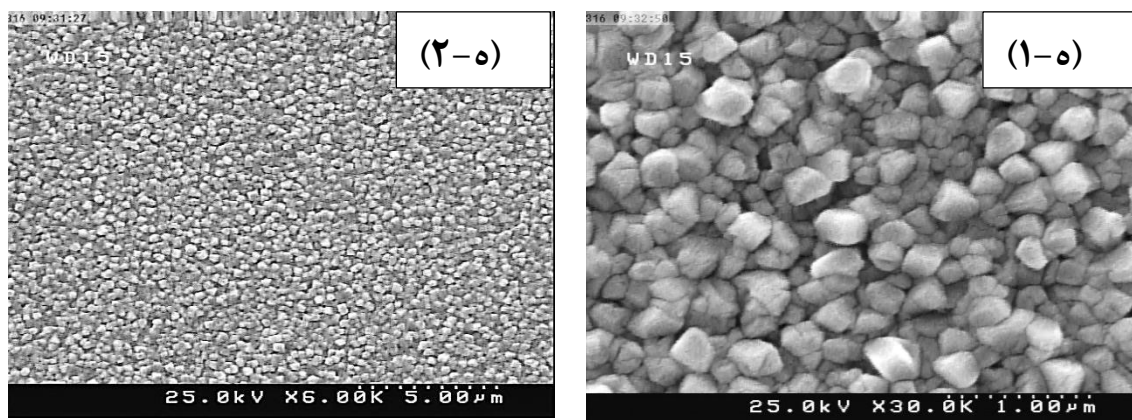
نیز مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد در کلیه نمونه‌های تهیه شده از محلول MAI با غلظت ۷mg/ml حتی با افزایش زمان بارگذاری محلول MAI پیش از فرآیند چرخش نیز تمام PbI<sub>2</sub> به ساختار

پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تبدیل نمی‌شود. همانطور که در شکل (۴-۲۷) مشاهده می‌شود، نمونه SB1 (نمونه بدون زمان بارگذاری MAI) دارای بیشترین شدت نسبی قله  $\text{PbI}_2$  نسبت به قله‌های فاز پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  می‌باشد بنابراین چنانچه پیش از چرخش فرصت کافی برای بارگذاری محلول MAI به درون لایه  $\text{PbI}_2$  داده نشود، مولکول‌های ماده آلی MAI به اندازه کافی در لایه  $\text{PbI}_2$  نفوذ نکرده و به ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تبدیل نمی‌شود. بنابراین قله‌های پراش مربوط به لایه پروسکایت SB1 بسیار ضعیف بوده و قله متعلق به  $\text{PbI}_2$  در زاویه  $12/6^\circ$  دارای شدت نسبی بزرگ‌تری می‌باشد. با افزایش زمان بارگذاری محلول MAI به ۲۰ s (لایه SB2) از شدت قله  $\text{PbI}_2$  کاسته شده و شدت نسبی قله‌های متعلق به پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  افزایش می‌یابد. کاهش شدت نسبی قله  $\text{PbI}_2$  با افزایش زمان بارگذاری ممکن است حاکی از این واقعیت باشد که مقدار بیشتری از یدید سرب به پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تبدیل شده است [۱۱۸]. با افزایش زمان بارگذاری از ۲۰ ثانیه (نمونه SB2) تا ۴۰ ثانیه (نمونه SB4) تغییر چندانی در شدت نسبی قله  $\text{PbI}_2$  مشاهده نمی‌گردد لیکن با افزایش زمان انباشت به ۶۰ s (نمونه SB5) مجدداً بر شدت نسبی قله  $\text{PbI}_2$  افزوده شده است. احتمالاً با افزایش مدت قرارگیری محلول MAI بر روی لایه  $\text{PbI}_2$  در مجاورت هوا، و اثر رطوبت به محلول وارد شده و واکنش تجزیه پروسکایت فعال گردیده است. طیف XRD متعلق به نمونه SB5 نشان می‌دهد رشد بلور در جهات مختلف بلوری رخ داده و از شدت نسبی قله‌های متعلق به لایه پروسکایت قدری کاسته شده است. پارامترهای مستخرج از آنالیز طیف XRD نمونه‌های SB در جدول (۴-۶) گزارش شده است. با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال (رابطه ۳-۷) اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در لایه-ها محاسبه شدند. در شکل (۴-۲۸) نمودار ویلیامسون- هال نمونه‌های SB نشان داده شده است. برای رسم نمودارهای ویلیامسون- هال نمونه SB1 از قله‌های پراش از صفحات بلوری (۱۱۰)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۲۲) و (۲۲۶)، برای نمونه SB2، از قله‌های (۱۱۰)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰) و برای نمونه‌های SB3 و SB4 از قله‌های (۱۱۰)، (۲۰۲)، (۲۲۰) و (۴۰۴) و همچنین برای نمونه SB5 از قله‌های پراش (۱۱۰)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۲۲) و (۲۲۶) استفاده شده است. کرنش

میکروسکوپی به دست آمده از منحنی‌های ویلیامسون- هال برای تمامی نمونه‌ها مثبت و بنابراین از نوع کششی است. مقادیر به دست آمده برای اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی مربوط به نمونه‌ها نیز در جدول (۴-۶) گزارش شده است. برای محاسبه پارامترهای شبکه و حجم سلول‌های واحد این نمونه‌ها از روابط براگ (۱-۳) و فاصله صفحات چهارگوش (۲-۳) استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد نمونه‌های SB2 و SB4 نسبت به نمونه‌های دیگر از بلورینگی بهتری برخوردار بوده و در نمونه بدون زمان انباشت (نمونه SB1) اندازه متوسط بلورک‌ها بسیار کمتر و کرنش میکروسکوپی به مراتب بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد. با افزایش زمان انباشت محلول MAI از ۲۰ s (نمونه SB2) به ۳۰ s (نمونه SB3) از اندازه متوسط بلورک‌ها کاسته شده و مجدداً با افزایش زمان انباشت به ۴۰ s (نمونه SB4) اندازه متوسط بلورک‌ها افزایش می‌یابند.

به منظور بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها، تصاویر FESEM برای تمامی نمونه‌ها ثبت شده و در شکل (۴-۲۹) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، ذرات با توزیع نسبتاً یکنواختی سطح این لایه‌ها را پوشش داده‌اند. شکل غالب ذرات در نمونه‌ها به غیر از نمونه SB2، تقریباً مکعبی است. دانه‌ها در نمونه SB2 کلوخه‌ای بوده و از تجمع ذرات بیشتری تشکیل شده‌اند و سطح دانه‌ها برجستگی کمتری (تخت) نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. نمونه‌های SB2 و SB4 نسبت به سایر نمونه‌ها دارای اندازه متوسط دانه بزرگتری می‌باشند. تیزی دانه‌ها در نمونه SB4 با مدت زمان انباشت ۴۰s از سایر نمونه‌ها بیشتر است. در سطح نمونه بدون زمان بارگذاری SB1 خلل و فرج بیشتری مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد در این نمونه در این نمونه به دلیل اینکه مولکول‌های MAI فرصت کافی برای نفوذ در لایه  $PbI_2$  نداشته‌اند لذا تعداد هسته‌های اولیه کمی برای ترکیب پروسکایت شکل گرفته است و اندازه متوسط دانه‌ها کوچک می‌باشند. با مقایسه تصاویر FESEM ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان بارگذاری محلول MAI از ۲۰s (نمونه SB2) به ۳۰ s (نمونه SB3) اندازه متوسط کلوخه‌ها از مقدار حدود ۶۰۰ nm به ۲۵۰ nm کاهش یافته است، ضمن اینکه شکل دانه‌ها از حالت کلوخه‌ای به شکل تقریباً مکعبی تبدیل شده‌اند. با افزایش زمان بارگذاری از ۳۰ s به ۴۰ s اندازه

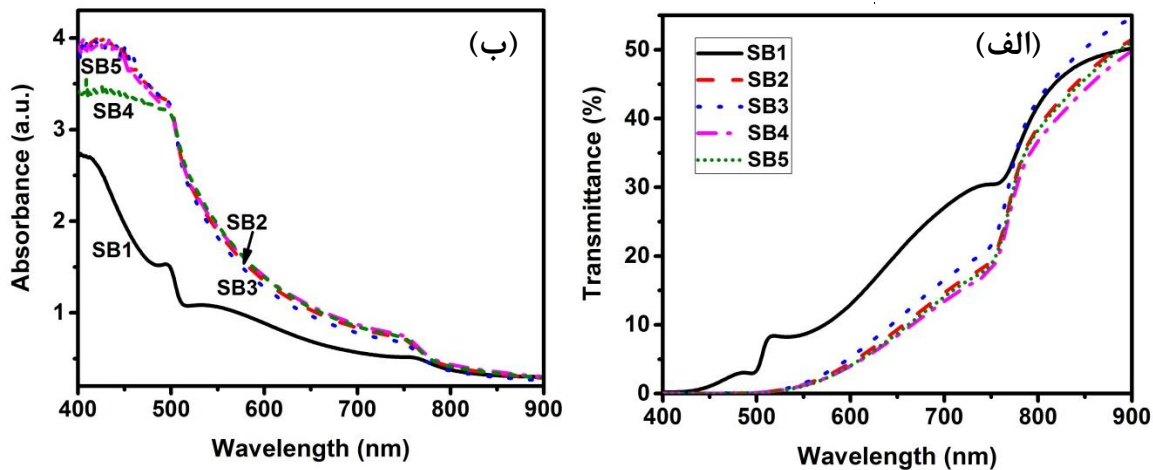




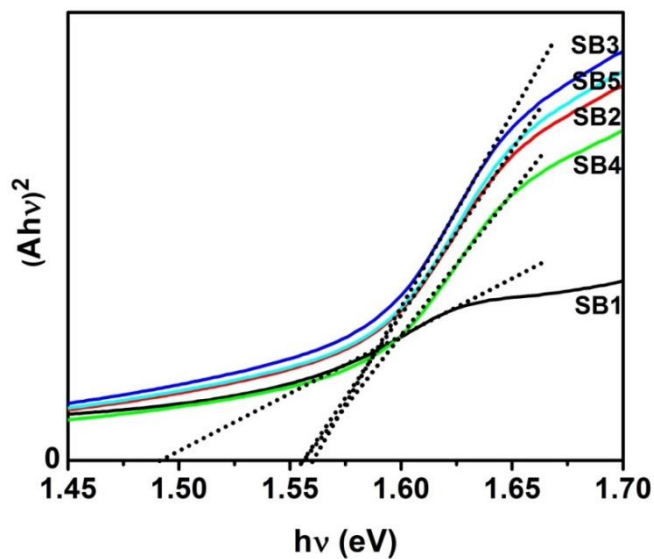
شکل (۴-۲۹) تصاویر SEM با مقیاس (۱)  $1 \mu\text{m}$  و (۲)  $5 \mu\text{m}$  از روی لایه‌های  $\text{MAPbI}_3$  با زمان‌های بارگذاری متفاوت MAI (الف)  $0 \text{ s}$  (SB1)، (ب)  $20 \text{ s}$  (SB2)، (ج)  $30 \text{ s}$  (SB3)، (د)  $40 \text{ s}$  (SB4) و (ه)  $60 \text{ s}$  (SB5).

دانه به حدود  $615 \text{ nm}$  (نمونه SB4) افزایش یافته و مجدداً با افزایش زمان به  $60 \text{ s}$  اندازه متوسط دانه‌ها به حدود  $250 \text{ nm}$  (نمونه SB5) کاهش یافته است. نمونه SB2 با زمان غوطه‌وری  $20 \text{ s}$  از بین سایر نمونه‌ها دارای سطح صاف‌تری می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که مدت زمان مناسب بارگذاری MAI بر روی لایه  $\text{PbI}_2$  منجر به تغییر قابل ملاحظه‌ای در مورفولوژی لایه‌ها خواهد شد. برای بررسی خواص نوری لایه‌های SB، طیف‌های عبور و جذب آن‌ها در بازه طول موجی  $400\text{--}900 \text{ nm}$  اندازه‌گیری شدند (شکل ۴-۳۰). مقایسه طیف‌های عبور نشان می‌دهد که نمونه SB1 (نمونه با اندازه بلورک کوچک‌تر و خلل و فرج بیشتر) نسبت به سایر نمونه‌ها از عبور بیشتری برخوردار است. میزان عبور در سایر نمونه‌ها در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده تقریباً یکسان است. در خصوص طیف‌های جذب نیز این روند به‌طور معکوس حاکم است. در طول موج حدود  $500 \text{ nm}$ ، قله جذب مربوط به ترکیب  $\text{PbI}_2$  نیز به وضوح مشاهده می‌شود که دلیل بر حضور مقداری  $\text{PbI}_2$  تبدیل نشده به ساختار پروسکایت است. این قله در نمونه SB1 تیزتر است. این امر در توافق با طیف XRD لایه SB1 (۴-۲۷) و حضور قله پراش  $\text{PbI}_2$  با شدت نسبی قابل توجه در مقایسه با قله‌های پراش ساختار پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  می‌باشد.

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها، نمودارهای  $(Ah\nu)^2 - h\nu$  رسم شدند (شکل ۴-۳۱). سپس



شکل (۳-۴) طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  (SB1, SB2, SB3, SB4, SB5) با زمان بارگذاری محلول MAI به ترتیب ۰ S, ۲۰ S, ۳۰ S, ۴۰ S, ۶۰ S بر روی شیشه.



شکل (۳-۴) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از زمان‌های بارگذاری مختلف MAI روی زیرلایه شیشه، برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های SB1, SB2, SB3, SB4, SB5.

با برون‌یابی قسمت خطی این منحنی با منحنی انرژی گاف نواری لایه‌ها محاسبه شد. مقادیر گاف نواری لایه‌ها در جدول (۴-۶) گزارش شده است. گاف نواری لایه‌های SB2, SB3, SB4, SB5 و تقریباً یکسان و در حدود  $1/560 \text{ eV}$  و گاف نواری لایه SB1 حدود  $1/493 \text{ eV}$  تخمین زده شد. کاهش گاف نواری (حدود  $70 \text{ meV}$ ) در نمونه SB1 ممکن است به حضور ترازهای ناخالصی کم عمق در لایه‌های نوار رسانش و یا ظرفیت مربوط باشد که باعث جابه‌جایی قرمز لایه جذب و در نتیجه کاهش

گاف نواری می‌شود. بررسی این نتایج نشان می‌دهد نمونه‌های SB2 و SB4 با زمان بارگذاری محلول MAI به ترتیب ۲۰ و ۴۰ s برای کاربرد به‌عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی کاندید مناسب‌تری هستند.

**نتیجه:** در بخش (۴-۴-۱)، نمونه SA1 تهیه شده از محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml به‌عنوان لایه جاذب بهینه معرفی شد. لذا در این بخش، مجموعه SB با استفاده از بارگذاری و چرخش محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml بر روی لایه PbI<sub>2</sub> و با زمان‌های بارگذاری مختلف ۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه تهیه شدند. نتایج نشان داد نمونه SB4 با زمان بارگذاری ۴۰ ثانیه در مقایسه با سایر نمونه‌های بررسی شده در این بخش، برای استفاده به‌عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی مناسب‌تر می‌باشد.

#### ۴-۴-۳ بررسی تأثیر مدت زمان پخت روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه پروسکایت

##### MAPbI<sub>3</sub>

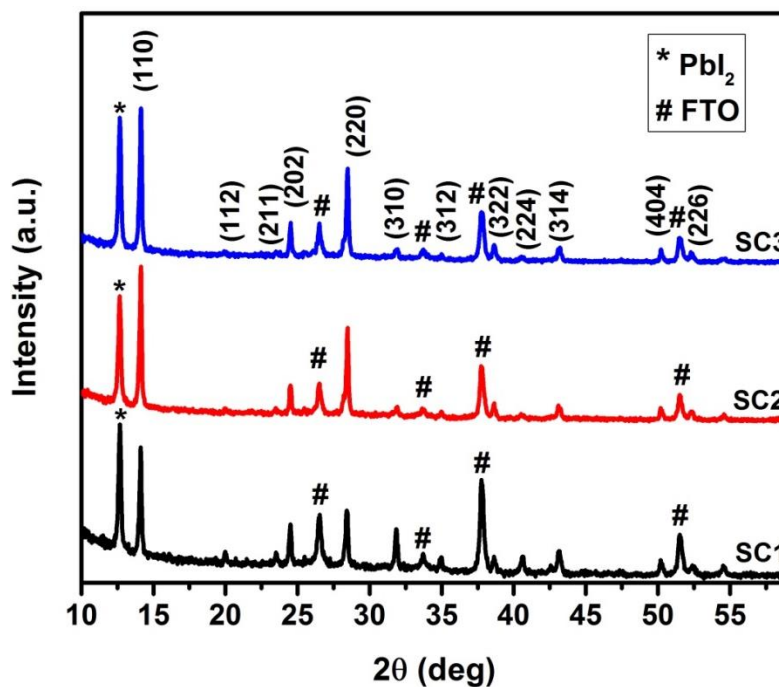
با توجه به نتایج حاصل از بخش (۴-۴-۱) نمونه‌های پروسکایت تهیه شده از محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml و ۴۰ mg/ml برای استفاده به‌عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی از بین سایر نمونه‌های آزمایش شده دارای کیفیت بهتری بودند. بنابراین در این قسمت به بررسی نتایج حاصل از تأثیر مدت زمان پخت در دمای ۱۰۰°C بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> تهیه شده از محلول MAI با غلظت‌های ۷ mg/ml (نمونه‌های SD) و ۴۰ mg/ml (نمونه‌های SC) پرداخته شده است. شرح نمونه‌های مورد نظر در جدول (۴-۷) آمده است:

جدول (۴-۷) مشخصات لایه‌های MAPbI<sub>3</sub> تهیه شده از محلول MAI با غلظت‌های مختلف.

زمان پخت (min)	۵	۱۰	۱۵	۵	۱۰	۱۵
نام نمونه	SC1	SC2	SC3	SD1	SD2	SD3
غلظت MAI (mg/ml)	۷	۷	۷	۴۰	۴۰	۴۰

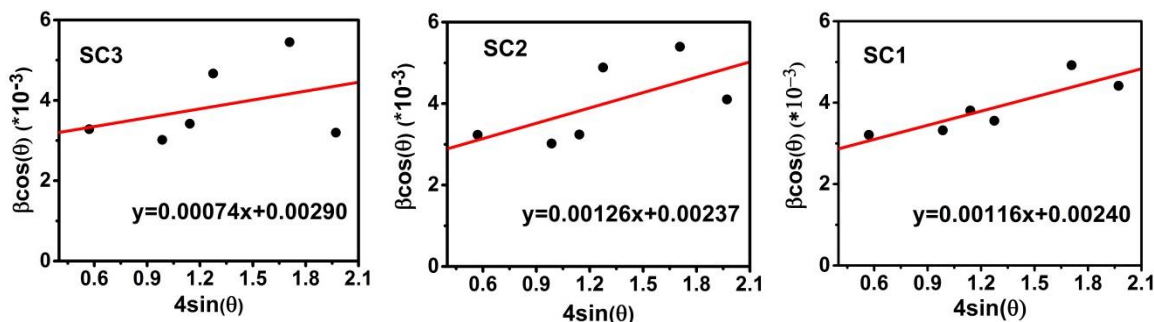
#### ۴-۳-۱ بررسی مدت زمان پخت لایه $\text{MAPbI}_3$ (محلول MAI با غلظت ۷ mg/ml)

نمونه‌های پروسکایتی SC1، SC2 و SC3 طبق روش شرح داده شده در بخش (۳-۵-۳) به روش دومرحله‌ای چرخشی تهیه شدند. شکل (۴-۳۲) الگوهای XRD این لایه‌ها را نشان می‌دهد. قله‌های پراش مشاهده شده در زوایای  $14/11^\circ$ ،  $19/99^\circ$ ،  $23/51^\circ$ ،  $24/50^\circ$ ،  $28/46^\circ$ ،  $31/85^\circ$ ،  $35/00^\circ$ ،  $38/50^\circ$ ،  $40/56^\circ$ ،  $43/15^\circ$  و  $50/22^\circ$  و  $52/50^\circ$  مربوط به پراش از صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۱۲)، (۳۲۲)، (۲۲۴)، (۳۱۴)، (۴۰۴) و (۲۲۶) ساختار پروسکایت چهارگوش  $\text{MAPbI}_3$  می‌باشند [۱۱۳]. در الگوی XRD این نمونه‌ها یک قله پراش متعلق به ترکیب  $\text{PbI}_2$  در زاویه  $12/60^\circ$  نیز مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل (۴-۳۲) مشاهده می‌شود در نمونه SC1 شدت قله  $\text{PbI}_2$  از قله ارجح پروسکایت (قله (۱۱۱)) نیز بیشتر بوده است که نشان می‌دهد مقدار زیادی از  $\text{PbI}_2$  به ترکیب پروسکایت تبدیل نشده و در لایه  $\text{PbI}_2$  باقی مانده است. با افزایش زمان پخت از ۵ دقیقه (نمونه SC1) به ۱۰ دقیقه (نمونه SC2) از شدت نسبی این قله کاسته شده و به نظر



شکل (۴-۳۲) طیف XRD لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3</sub>) SC1، SC2، SC3 با زمان‌های پخت متفاوت به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ min و غلظت ۷ mg/ml محلول MAI بر روی FTO.





شکل (۴-۳) نمودارهای ویلیامسون- هال لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3</sub>)، SC1، SC2، SC3.

جدول (۴-۸) پارامترهای بدست آمده از آنالیز XRD و گاف نواری لایه‌های SC با غلظت ۷ mg/ml محلول MAI.

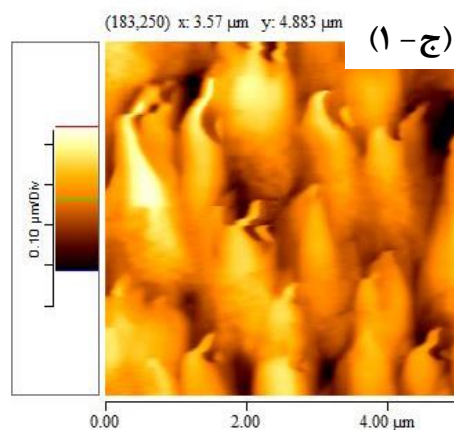
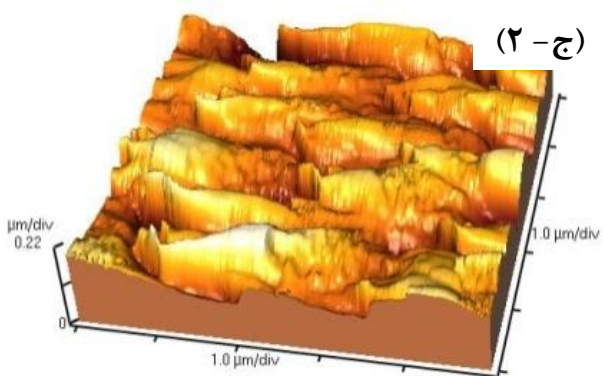
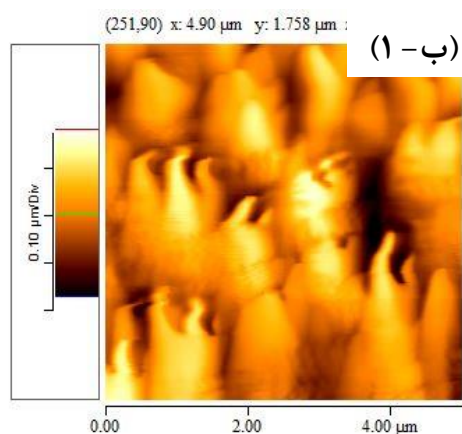
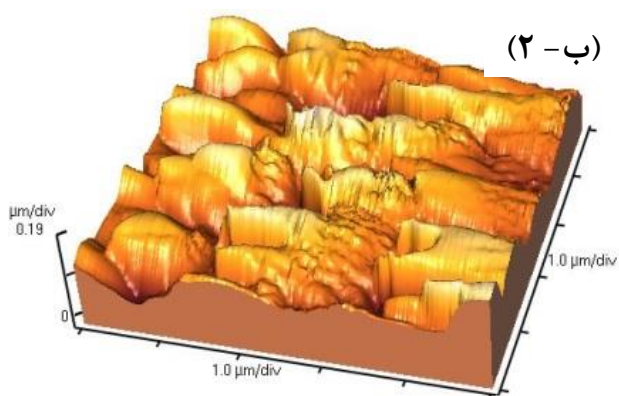
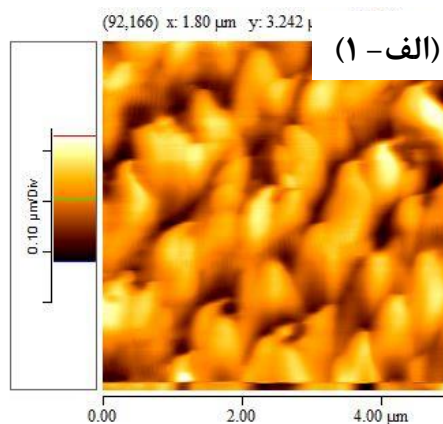
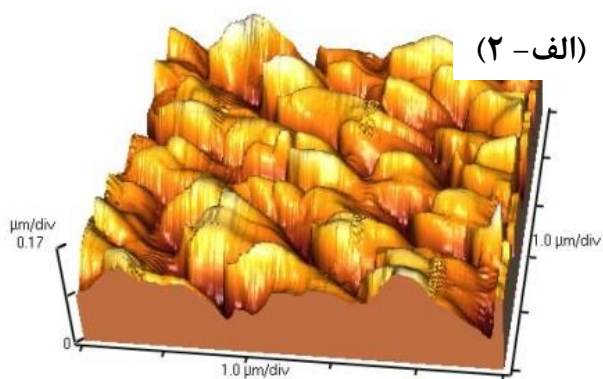
نمونه	گاف نواری (eV) (±۰/۰۰۱)	اندازه بلورک (D <sub>Sh</sub> ) (nm)	اندازه بلورک (nm)	کرنش (× ۱۰ <sup>-۳</sup> )	پارامترهای شبکه (Å)		حجم سلول واحد (Å <sup>۳</sup> )
					a=b	c	
SC1	۱/۵۴۳	۴۲/۵۶	۶۷/۰۹	۱/۱۶	۸/۸۶۹	۱۲/۶۴۱	۹۹۴/۳۵۴
SC2	۱/۵۳۶	۴۲/۴۷	۶۷/۹۴	۱/۲۶	۸/۸۶۳	۱۲/۶۴۳	۹۹۳/۳۳۹
SC3	۱/۵۳۸	۴۳/۹۹	۵۵/۵۲	۰/۷۴	۸/۸۵۹	۱۲/۶۵۹	۹۹۳/۳۶۲

می‌رسد مقدار بیشتری از PbI<sub>2</sub> به ساختار پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> تبدیل شده است. با افزایش زمان پخت از ۱۰ دقیقه (نمونه SC2) به ۱۵ دقیقه (نمونه SC3) مجدداً بر شدت نسبی قله PbI<sub>2</sub> افزوده شده است. با توجه به حساسیت ترکیب پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> به دما، احتمالاً با افزایش مدت زمان پخت (بیشتر از ۱۰ دقیقه)، پروسکایت MAPbI<sub>3</sub> تشکیل شده به تدریج تجزیه شده و MAI از این ترکیب خارج شده و PbI<sub>2</sub> بیشتری در ترکیب باقی مانده است [۱۱۹]. در جدول (۴-۸) نتایج حاصل از محاسبه پارامترهای ساختاری این نمونه‌ها گزارش شده است. در شکل (۴-۳) نمودار ویلیامسون- هال نمونه‌های SC برای محاسبه اندازه بلورک‌ها و همچنین کرنش میکروسکوپی در شبکه بلوری پروسکایت نشان داده شده است. برای رسم این نمودارها از قله‌های پراش از صفحات بلوری (۱۱۰)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۱۴) و (۴۰۴) استفاده شده است. کرنش میکروسکوپی به دست آمده از

منحنی‌های ویلیامسون‌های برای هر سه نمونه مثبت است که نشانگر این واقعیت است که کرنش حاصل در این نمونه‌ها از نوع کششی است. مقادیر به‌دست آمده برای اندازه متوسط بلورک‌ها و نیز کرنش میکروسکوپی مربوط به نمونه‌ها در جدول (۴-۸) گزارش شده است. با افزایش مدت زمان پخت، از ۵ به ۱۰ دقیقه اندازه متوسط بلورک‌ها از مقدار  $67/09 \text{ nm}$  برای نمونه SC1 به مقدار  $55/52 \text{ nm}$  برای نمونه SC2 افزایش و سپس با افزایش زمان پخت تا ۱۵ دقیقه به مقدار  $55/52 \text{ nm}$  برای نمونه SC3 کاهش یافته است.

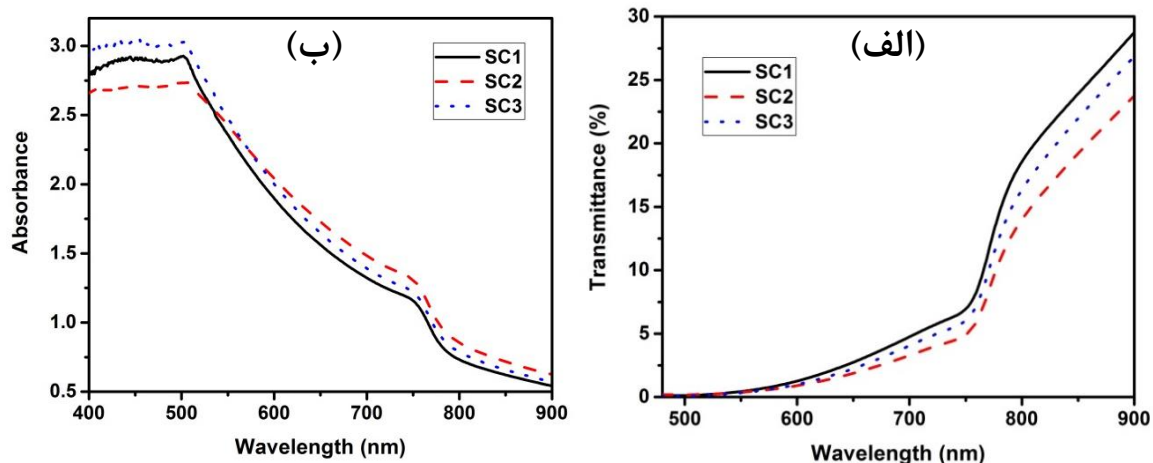
برای بررسی زبری سطوح لایه‌های SC از ثبت تصاویر AFM استفاده شد. ریشه میانگین مربعی زبری سطح (RMS) در ابعاد  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  با استفاده از تصاویر AFM و نرم‌افزار ProScan محاسبه شد. تصاویر دو و سه‌بعدی AFM از سطح لایه‌ها در شکل (۴-۳۴) نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان داد مقدار RMS لایه‌ها از  $43/86 \text{ nm}$  برای نمونه SC1 به  $50/65 \text{ nm}$  برای نمونه SC2 و سپس  $56/91 \text{ nm}$  برای نمونه SC3 افزایش یافته است. بنابراین به‌طور کلی با افزایش زمان پخت، زبری سطح لایه‌ها افزایش یافته است.

به منظور بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک پروسکایت SD، طیف‌های عبور و جذب لایه‌ها در طول موج  $400-900 \text{ nm}$  اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل (۴-۳۵) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، با افزایش زمان پخت از ۵ (نمونه SC1) به ۱۰ دقیقه (SC2) در محدوده طول‌موجی اندازه‌گیری شده، میزان عبور کاهش و میزان جذب افزایش یافته است. سپس با افزایش زمان پخت به ۱۵ دقیقه (نمونه SC3) در مقایسه با نمونه SC2 میزان عبور، قدری افزایش و میزان جذب کمی کاهش یافته است. در بین این سه نمونه SC2 دارای کمترین میزان عبور و بیشترین میزان جذب می‌باشد. در طول موج‌های کمتر از  $500 \text{ nm}$  (نزدیک لبه جذب  $\text{PbI}_2$ ) [۱۲۰]، بیشترین میزان جذب مربوط به نمونه SC3 و کمترین میزان جذب، مربوط به نمونه SC2 می‌باشد که می‌تواند نشانگر فزونی ترکیب  $\text{PbI}_2$  در نمونه SC3 و کاهش آن در نمونه SC2 باشد. این

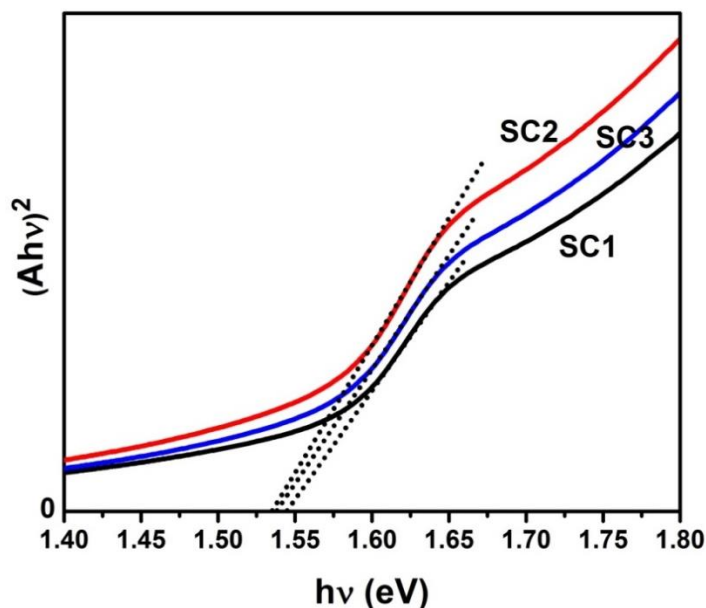


شکل (۴-۳۴) تصاویر AFM (۱) سه‌بعدی و (۲) دوبعدی و (۳) پروفایل زبری سطح لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با مدت زمان پخت (الف) ۵ min (SC1)، (ب) ۱۰ min (SC2) و (ج) ۱۵ min (SC1) تهیه شده از محلول MAI با غلظت ۰.۷mg/ml.

نتیجه در توافق با نتایج حاصل از بررسی الگوی پراش نمونه‌ها می‌باشد. بررسی طیف عبور در ناحیه طول موج حدود ۷۸۰ nm نشانگر یک جابه‌جایی قرمز ضعیف در نمونه SC1 به سمت نمونه SC2 می



شکل (۴-۳۵) طیف‌های عبور و جذب لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$ ، SC1، SC2 و SC3 با غلظت  $\text{mg/ml}$  ۷ محلول MAI زمان پخت ۵ min، ۱۰ min و ۱۵ min.



شکل (۴-۳۶) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده از غلظت‌های مختلف MAI روی زیرلایه شیشه، برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های SC1، SC2 و SC3.

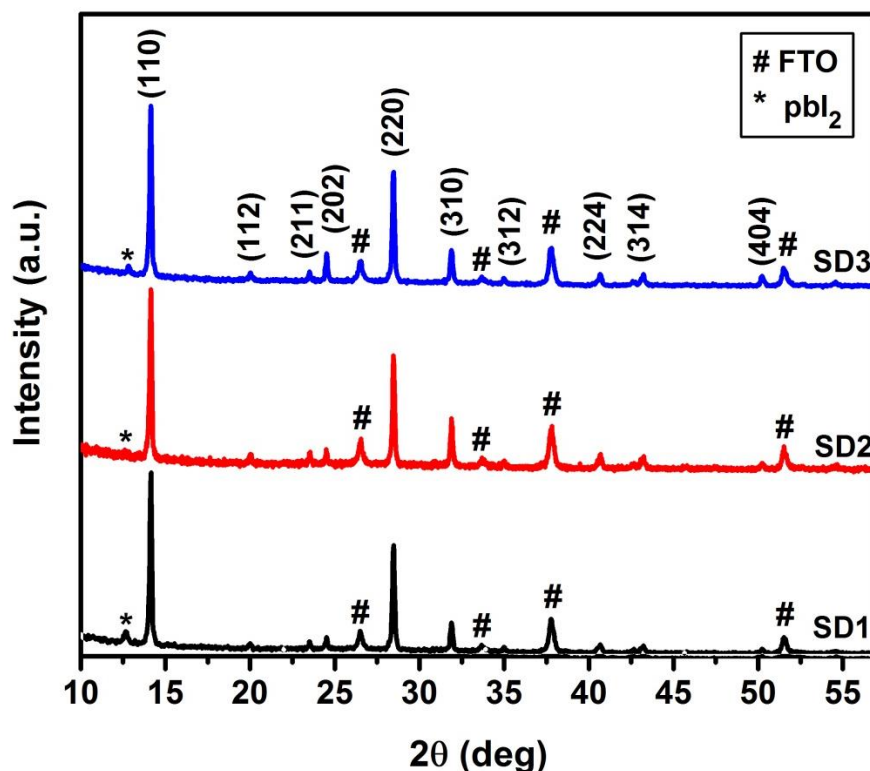
باشد. شکل (۴-۳۶) منحنی تائوک لایه‌های SC برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها را نشان می‌دهد. با برازش قسمت خطی این نمودار و استفاده از رابطه (۳-۱۲) گاف نواری لایه‌های SC به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد با افزایش زمان پخت لایه‌ها گاف نواری به مقدار جزئی از مقدار  $\text{eV}$   $1/0.543$  برای نمونه SC1 به  $1/0.536$  و  $1/0.538$   $\text{eV}$  برای نمونه‌های SC2 و SC3 کاهش یافته است.

## نتایج:

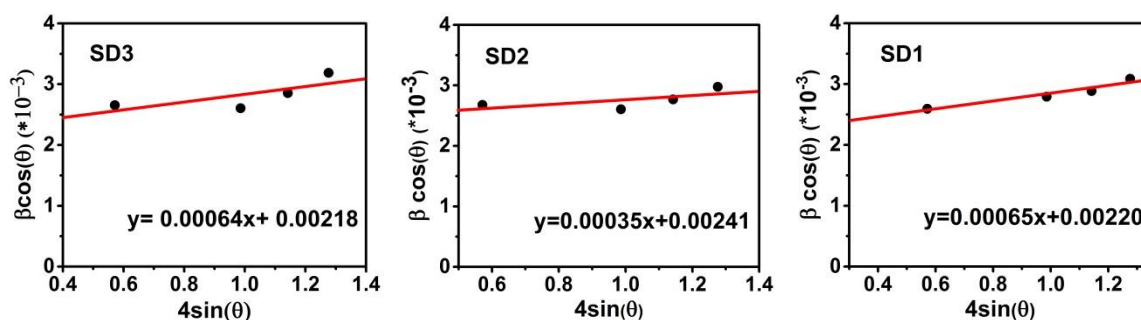
در مجموعه SC، لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  با غلظت 7 mg/ml و با تغییر زمان پخت در دمای  $100^\circ\text{C}$  تهیه شدند. نتایج نشان داد با افزایش زمان پخت تا 10 دقیقه (نمونه SC2) میزان تشکیل ترکیب پروسکایت افزایش یافته است و گاف نواری به میزان جزئی کاهش می‌یابد. همچنین نمونه SC2 در بین این نمونه‌ها دارای کمترین میزان عبور و بنابراین بیشترین میزان جذب می‌باشد بنابراین به نظر می‌رسد این نمونه با مدت زمان پخت 10 دقیقه نسبت به دو نمونه دیگر لایه جاذب مناسب‌تری باشد.

## ۴-۳-۲ بررسی مدت‌زمان پخت لایه $\text{MAPbI}_3$ تهیه‌شده از محلول MAI با غلظت 40mg/ml

شکل (۴-۳۷) الگوهای XRD نمونه‌های پروسکایت SD1، SD2 و SD3 تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی طبق روش شرح داده شده در بخش (۳-۵-۳) را نشان می‌دهد. قله‌های پراش مشاهده شده از صفحات بلوری (110)، (112)، (211)، (202)، (220)، (310)، (312)، (224)، (314) و (404) مربوط به تشکیل ساختار پروسکایت چهار گوشه  $\text{MAPbI}_3$  می‌باشند [113]. در الگوی XRD نمونه‌های SD1 و SD3، یک قله پراش ضعیف متعلق به ترکیب  $\text{PbI}_2$  در زاویه  $12/60^\circ$  نیز مشاهده می‌شود. این قله در نمونه SD2 تهیه شده در مدت زمان پخت 10 دقیقه تقریباً حذف شده است. در جدول (۴-۱۱) پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از الگوی XRD لایه‌ها گزارش شده است. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی ناشی از جابه‌جایی سلول واحد شبکه بلوری نسبت به حالت عادی آن (بدون کرنش) با استفاده از نمودارهای ویلیامسون- هال محاسبه شدند (شکل ۴-۳۸). برای رسم این نمودارها از قله‌های پراش از صفحات بلوری (110)، (112)، (211)، (202) و (220) استفاده شد. مقادیر مثبت کرنش میکروسکوپی به دست آمده نشانگر کرنش کششی در لایه‌ها است. برای محاسبه پارامترهای شبکه و حجم سلول‌های واحد این نمونه‌ها از روابط براگ



شکل (۴-۳۷) طیف XRD لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3</sub>) SD3, SD2, SD1 با زمان‌های پخت متفاوت به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ min و غلظت ۴۰ mg/ml محلول MAI بر روی FTO.



شکل (۴-۳۸) نمودارهای ویلیامسون-هال لایه‌های پروسکایت (MAPbI<sub>3</sub>) SD1, SD2 و SD3.

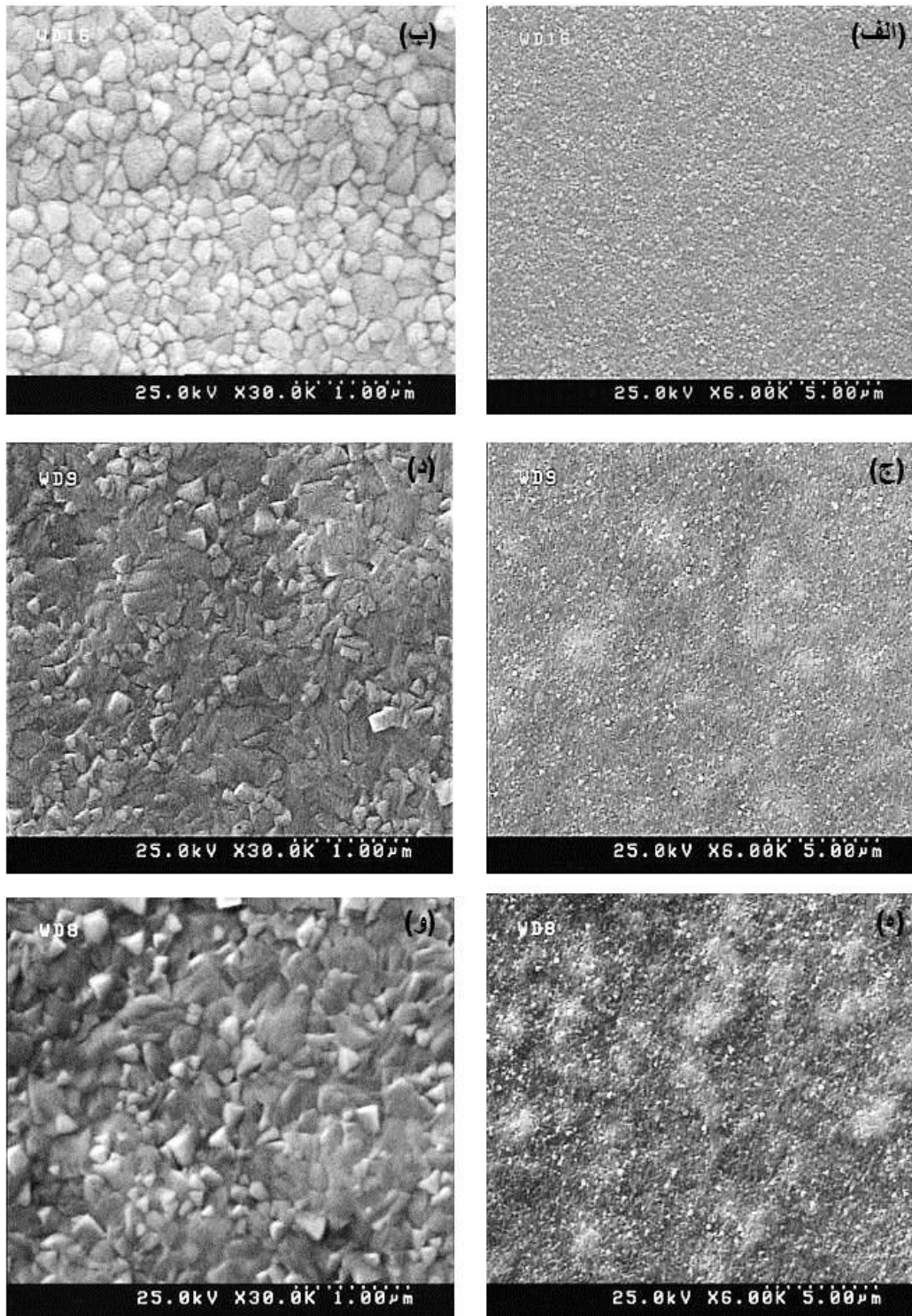
(رابطه ۳-۱) و ثابت شبکه چهارگوش (رابطه ۳-۲) استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند با افزایش دمای پخت تغییر قابل ملاحظه‌ای در پارامترهای شبکه این سه نمونه رخ نمی‌دهد. مقایسه اندازه بلورک‌ها نشان می‌دهد با افزایش دمای پخت از ۵ min به ۱۰ min اندازه متوسط بلورک‌ها کاهش یافته و مجدداً با افزایش دما به ۱۵ min افزایش می‌یابد.

جدول (۴-۹) اندازه بلورک، پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد بدست آمده از آنالیز XRD و همچنین گاف نواری لایه‌های SD با غلظت ۴۰ mg/ml محلول MAI.

نمونه	گاف نواری (eV) (±۰/۰۰۱)	اندازه بلورک D <sub>Sh</sub> (nm)	اندازه بلورک D <sub>W-H</sub> (nm)	کرنش (× ۱۰ <sup>-۳</sup> )	پارامترهای شبکه (Å)		حجم سلول واحد (Å <sup>۳</sup> )
					a=b	c	
SD1	۱/۵۸۱	۵۶/۹۳	۷۳/۱۹	۰/۶۵	۸/۸۵۳	۱۲/۶۶۱	۹۹۲/۳۱۴
SD2	۱/۵۸۲	۵۸/۵۶	۶۶/۸۱	۰/۳۵	۸/۸۵۳	۱۲/۶۷۴	۹۹۳/۳۳۲
SD3	۱/۵۸۳	۵۷/۳۵	۷۳/۸۶	۰/۶۴	۸/۸۵۳	۱۲/۶۶۱	۹۹۲/۳۱۴

به منظور بررسی نحوه دانه‌بندی در ساختار نمونه‌ها تصاویر FESEM از سطح آن‌ها ثبت شد. در شکل (۴-۳۹) این تصاویر FESEM نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان داد با افزایش دمای پخت از ۵ min (نمونه SD1) به ۱۰ min (نمونه SD2) و سپس ۱۵ min (نمونه SD3) شکل دانه‌ها تغییر کرده و مرزدانه‌ها به هم پیوسته و لایه‌ها متراکم‌تر شده‌اند. به‌طور کلی افزایش زمان پخت، نحوه دانه‌بندی و شکل دانه‌ها و همچنین تراکم آن‌ها روی سطح زیرلایه را به‌طور قابل توجهی تغییر داده است.

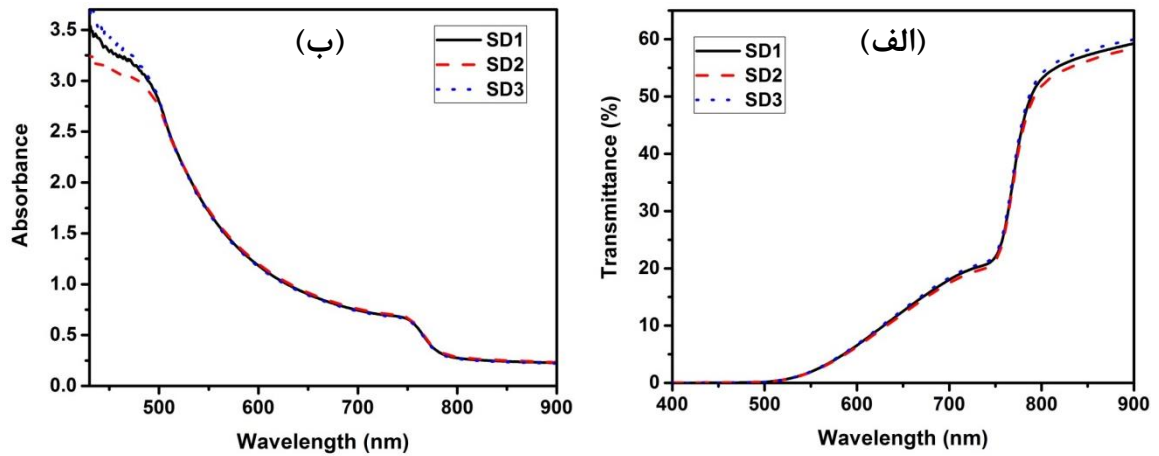
به منظور بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک پروسکایت SD، طیف عبور لایه‌ها در طول موج ۴۰۰-۹۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شدند. نتایج این اندازه‌گیری‌ها و در شکل (۴-۴۰) نشان داده شده است. طیف‌های عبور و جذب هر سه نمونه در بازه طول-موجی اندازه‌گیری شده رفتار کاملاً مشابهی دارند و هر سه نمونه دارای یک لبه جذب در طول موج حدود ۷۹۰ nm هستند. بنابراین به نظر می‌رسد که تغییر زمان پخت تأثیری در رفتار اپتیکی لایه‌ها نداشته است. تغییر اندک طیف‌های جذب در طول-موج‌های کمتر از ۵۰۰ nm ممکن است به دلیل تغییر غلظت PbI<sub>2</sub> موجود در هر یک از سه نمونه پروسکایتی تهیه شده باشد. بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری الگوی XRD لایه‌ها نشان می‌دهد شدت نسبی قله‌های مربوط به ترکیب PbI<sub>2</sub> در نمونه‌های SD1 و SD3 بیشتر از نمونه SD2 است. در



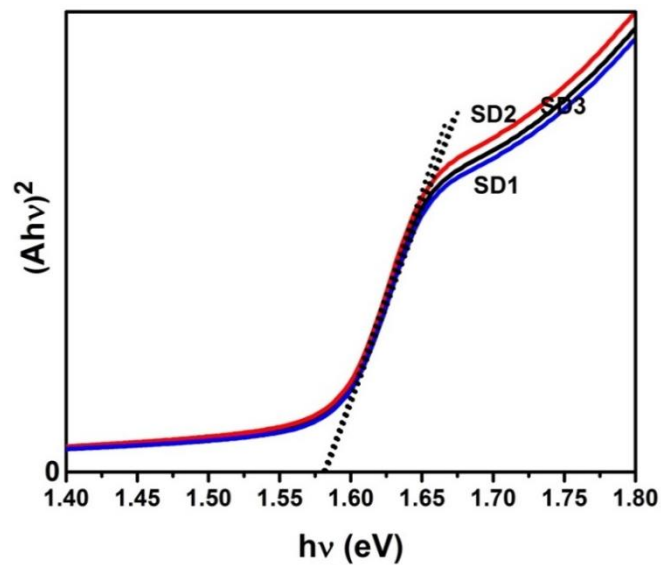
شکل (۴-۳۹) تصاویر SEM از سطح لایه‌های  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده با زمان‌های پخت متفاوت (الف)، (ب) ۵ min (SD1)، (ج)، (د) ۱۰ min (SD2) و (ه)، (و) ۱۵ min (SD3) در مقیاس‌های ۱  $\mu\text{m}$  (سمت چپ) و ۵  $\mu\text{m}$  (سمت راست).

اینجا نیز میزان جذب در طول موج‌های کمتر از ۵۰۰ nm برای این دو نمونه، بیشتر از نمونه SD1





شکل (۴-۴) طیف‌های عبور و جذب لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  (SD1، SD2، SD3 با زمان‌های پخت متفاوت به ترتیب ۵ min، ۱۰ min، ۱۵ min و غلظت ۴۰ mg/ml MAI.



شکل (۴-۴) منحنی‌های تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$ ، نمونه‌های SD1، SD2 و SD3.

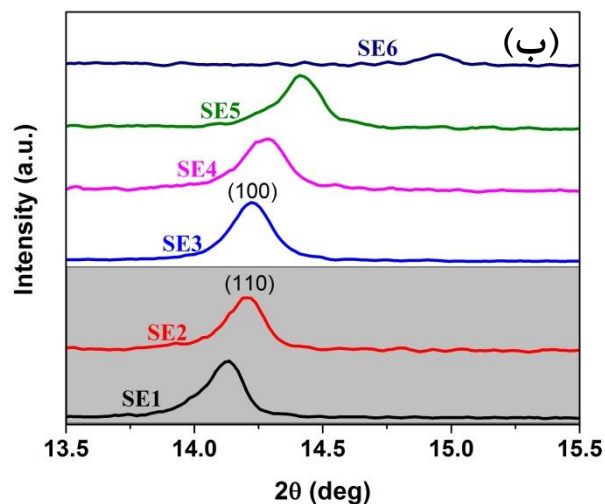
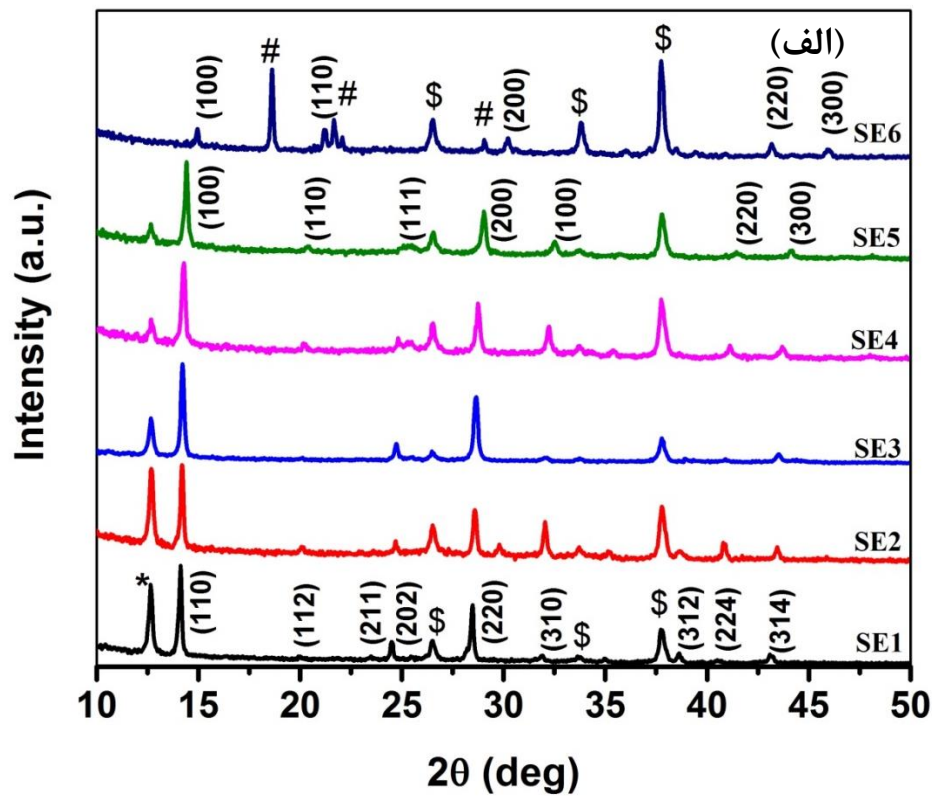
می‌باشد. برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها از رابطه تائوک (۳-۱۲) استفاده شد. نمودارهای مربوطه در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. از برازش قسمت خطی این نمودارها با محور انرژی، مقدار گاف نواری لایه‌ها برابر  $1.58 \text{ eV}$  به دست آمد که در توافق با مقدار گزارش شده می‌باشد [۲]. همانطور که در جدول (۴-۹) ملاحظه می‌شود با افزایش زمان پخت لایه‌ها تقریباً تغییری در گاف نواری ( $\text{eV}$ ) رخ نداده است.

نتیجه:

برای تهیه لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  مجموعه SD از محلول MAI با غلظت ۴۰ mg/ml استفاده شد. در سنتز این نمونه‌ها، زمان پخت در دمای  $100^\circ\text{C}$  از ۵ دقیقه برای نمونه SD1 به ۱۰ دقیقه برای نمونه SD2 و سپس ۱۵ دقیقه برای نمونه SD3 افزایش یافت. نتایج نشان داد افزایش زمان پخت تأثیر قابل ملاحظه‌ای در رفتار اپتیکی لایه‌ها در طول موج‌های بیشتر از ۵۰۰nm نداشته است. لیکن نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و SEM نشان دادند کیفیت ترکیب پروسکایت SD2 با زمان پخت ۱۰ دقیقه مناسب‌تر از سایر نمونه‌ها می‌باشد.

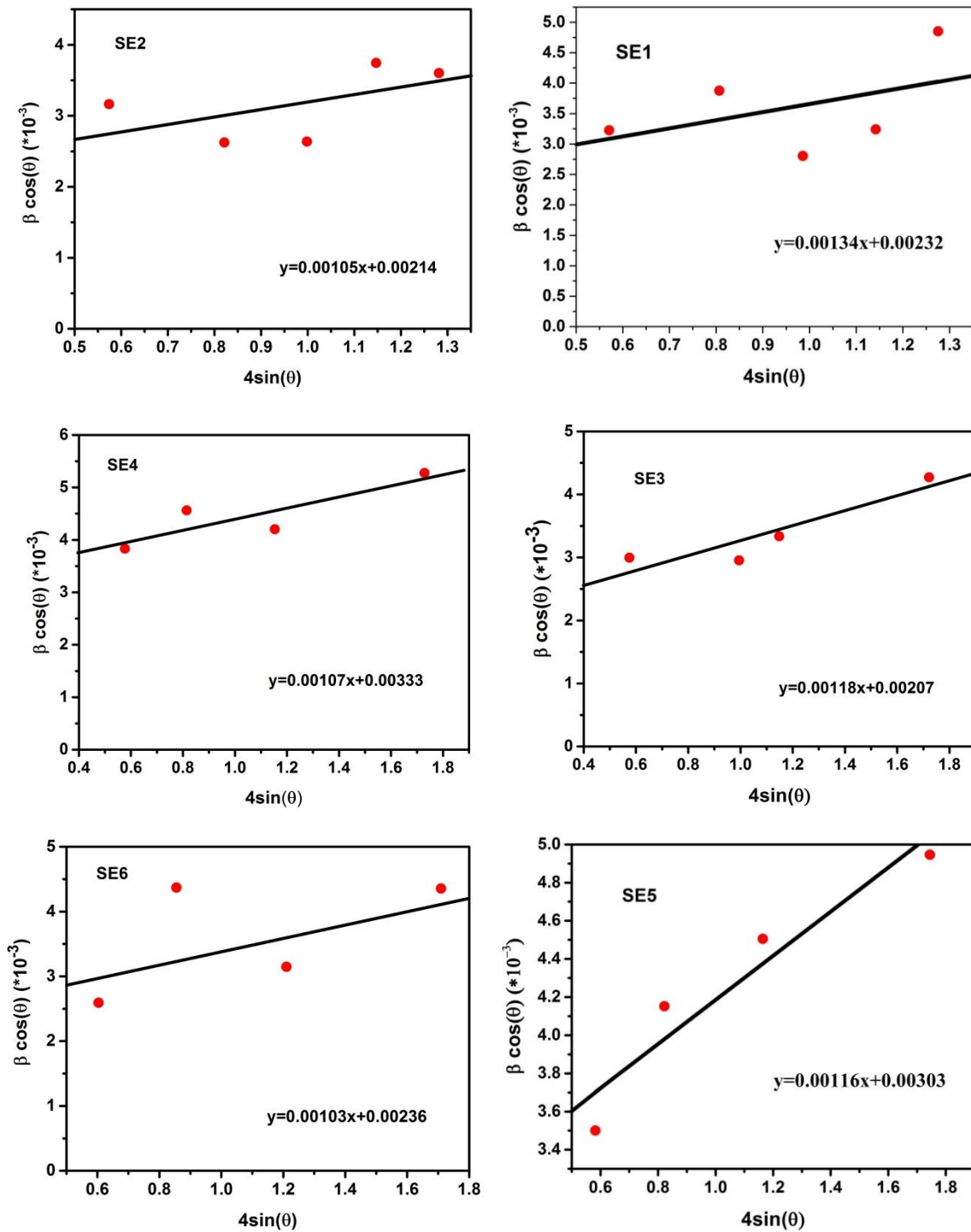
#### ۴-۴-۴ بررسی تأثیر میزان آلایش برم در ترکیب پروسکایت $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$

طرح‌های پراش پرتو X ثبت شده برای نمونه‌های SE1-SE6 تهیه شده به روش شرح داده شده در بخش (۳-۵-۴) در شکل (۴-۴۲) آمده است. در الگوی XRD نمونه‌های SE1 و SE2 (نمونه‌های بدون برم و با آلایش بسیار کم برم) قله‌های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰) و (۳۱۲)، (۲۲۴) و (۳۱۴) مربوط به تشکیل ساختار پروسکایتی چهارگوش  $\text{MAPbI}_3$  ظاهر شده‌اند [۸، ۱۱۳]. قله ظاهر شده در زاویه حدوداً  $12/6^\circ$  مربوط به ترکیب  $\text{PbI}_2$  باقیمانده در لایه و تبدیل نشده به ساختار پروسکایت است. همان‌طور که در شکل (۴-۴۲-ب) مشاهده می‌شود با حضور و افزایش غلظت برم در لایه‌ها یک جابه‌جایی به سمت زوایای  $2\theta$  بزرگ‌تر ایجاد می‌کند که دلیل آن جانشان یون برم به جای یون ید با شعاع یونی متفاوت است که در توافق با گزارش دیگران است [۸]. قله‌های ظاهر شده در الگوی XRD نمونه‌های حاوی مقادیر بیشتر برم (SE3-SE6) تأییدکننده تشکیل ساختار پروسکایت با فاز مکعبی است [۸، ۱۰۹، ۱۱۰]. اندازه بلورکها (D) با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال تخمین زده شد. نمودار ویلیامسون- هال متعلق به نمونه‌های SE مربوط به فازهای به ترتیب چهارگوش و مکعبی در شکل (۴-۴۳) نشان داده شده است. برای ترسیم این نمودارها از



شکل (۴-۴۲-الف) الگوی XRD لایه‌های جاذب  $MAPbI_{1-x}Br_x$  با نسبت‌های مولی برم به ید مختلف، ب- نمایش قله ارجح پراش از صفحات (۱۱۰) در محدوده زاویه‌ای بزرگ‌شده برای مشاهده بهتر جابه‌جایی این قله. قله‌های دارای علامت مربع (#) و ستاره (\*) به ترتیب متعلق به فازهای  $PbBr_2$  و  $PbI_2$  و قله‌های دارای علامت (\$) متعلق به زیرلایه FTO می‌باشند.

پنج قله پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۲۰) و (۳۱۰) برای نمونه‌های SE1 و SE2 و قله-های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۳۰۰) برای نمونه SE3 و قله‌های پراش از صفحات



شکل (۴-۴۳) نمودارهای ویلیامسون-هال مجموعه نمونه‌های SE تهیه شده با نسبت‌های مولی برم به ید متفاوت.

(۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای نمونه‌های SE4، SE5 و SE6 استفاده شده است. در جدول (۴-۴)

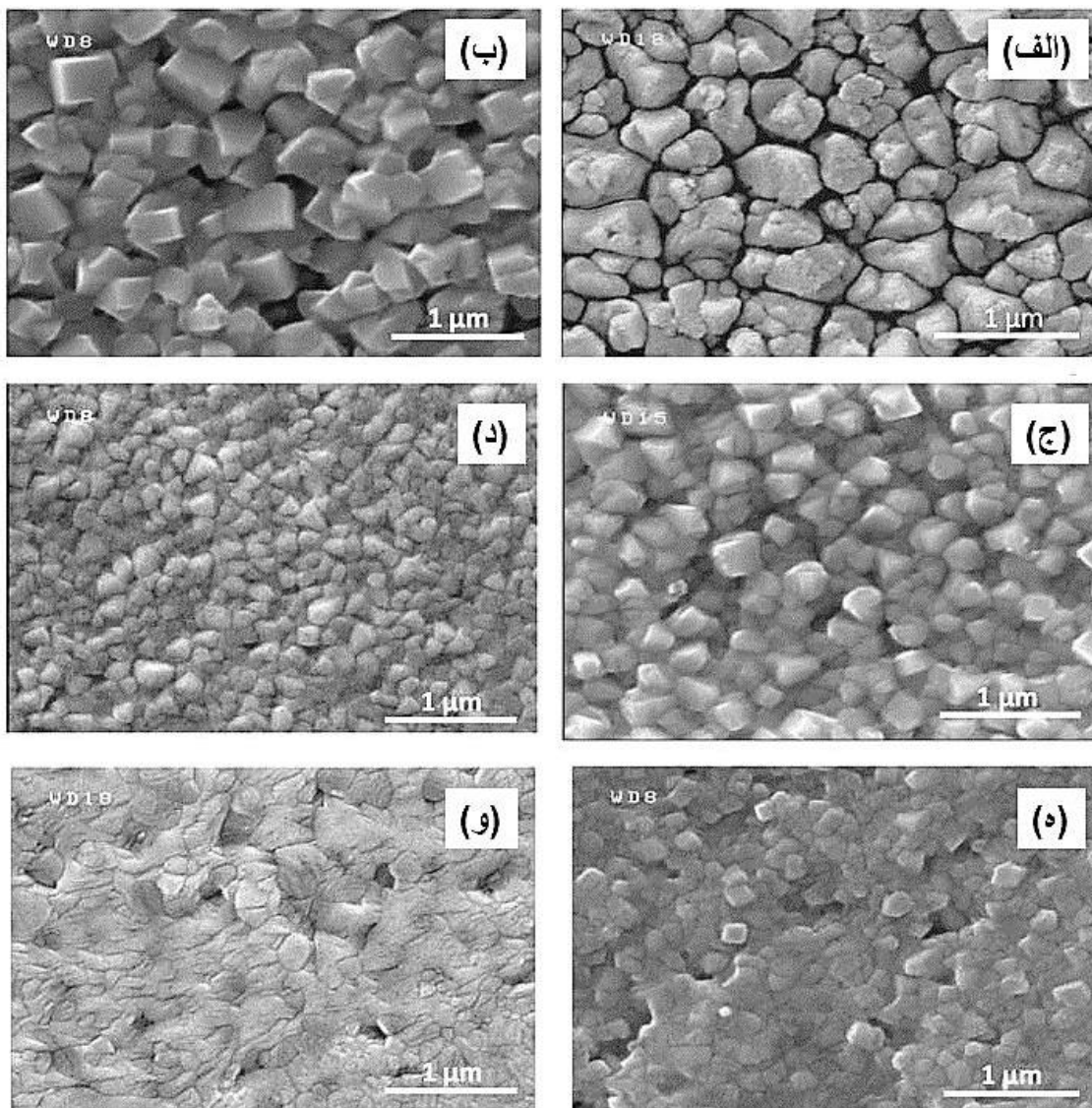
(۱۰) پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از آنالیز XRD نمونه‌ها گزارش شده است. مقایسه

ابعاد بلورک‌ها نشان می‌دهد با افزایش غلظت مولی برم در صورت ثابت ماندن غلظت مولی ید (نمونه

جدول (۴-۱۰) پارامترهای ساختاری مستخرج از داده‌های الگوی XRD لایه‌های جاذب نمونه‌های SE1، SE2، SE3، SE4، SE5، SE6.

نمونه	نسبت مولی (I:Br)	اندازه بلورک $D_{sh}$ (nm)	اندازه بلورک (nm)	سیستم بلوری	کرنش $(\times 10^{-3})$	پارامترهای (Å) شبکه		حجم سلول واحد (Å <sup>3</sup> )
						a=b	c	
SE1	۱:۰	۴۶/۳۴	۶۹/۴۰	چهارگوش	۱/۳۴	۸/۸۶۳	۱۲/۶۵۴	۹۹۴/۰۰۷
SE2	۳:۱	۵۸/۸۷	۷۵/۲۴		۱/۰۵	۸/۸۱۶	۱۲/۳۰۷	۹۵۶/۵۲۴
SE3	۲:۱	۵۲/۱۹	۷۷/۷۸	مکعبی	۱/۱۸	۶/۲۱۹		۲۴۰/۵۰۳
SE4	۱:۱	۳۶/۵۴	۴۸/۳۵		۱/۰۷	۶/۲۰۰		۲۳۸/۳۴۹
SE5	۱:۲	۳۸/۲۷	۵۳/۱۴		۱/۱۶	۶/۱۴۱		۲۳۱/۶۳۱
SE6	۰:۱	۴۱/۹۷	۶۸/۲۲		۱/۰۳	۵/۹۲۳		۲۰۷/۸۳۵

های SE4 و SE5)، اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. اندازه متوسط بلورک‌های نمونه‌های SE2 و SE3 از سایر نمونه‌ها بیشتر هستند. کاهش چگالی مرزدانه‌ها با افزایش اندازه بلورک‌ها در لایه جاذب پروسکایتی می‌تواند باعث کاهش میزان بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها، که امری مطلوب برای عملکرد بهتر سلول خورشیدی است، گردد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند با افزایش میزان برم در ترکیب، پارامترهای شبکه در هر دو ساختار بلوری چهارگوش و مکعبی و در نتیجه حجم سلول واحد شبکه بلوری کاهش یافته است. کاهش پارامتر شبکه را می‌توان به کوچک‌تر بودن شعاع یونی اتم‌های جایگزین ید نسبت به برم ( $2/2:1/96 \text{ \AA}$ ) نسبت داد. برای بررسی مورفولوژی لایه‌های جاذب  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  تصاویر SEM از سطح آن‌ها ثبت گردید که این تصاویر در شکل (۴-۴۳) نشان داده شده است. مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد با حضور برم، لایه‌ها متراکم‌تر شده و نحوه دانه‌بندی در آن‌ها به‌طور کلی تغییر می‌کند. شکل غالب دانه‌ها در نمونه‌های برم‌دار SE2 و SE3 و SE5 تقریباً مکعبی است. در نمونه SE4 (نسبت مولی ۱:۱) دانه‌ها ریزتر و خلل و فرج در سطح کمتر شده و



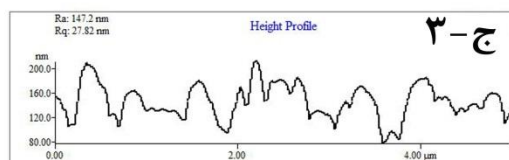
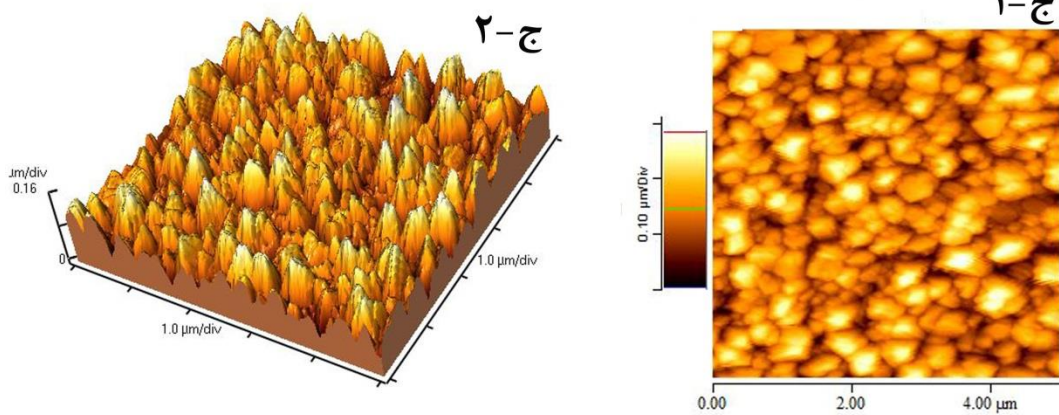
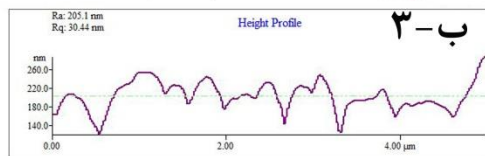
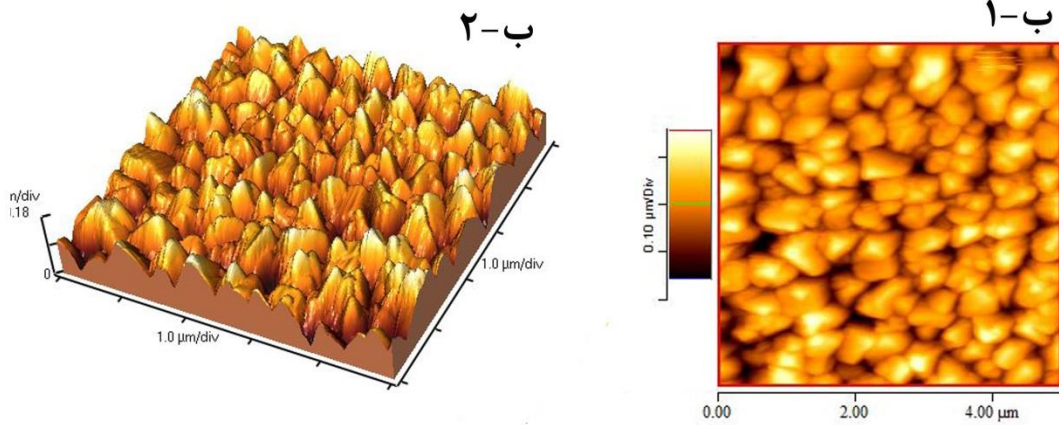
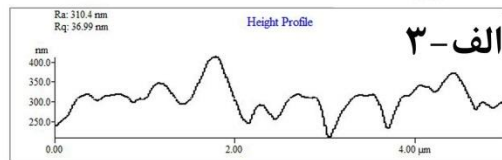
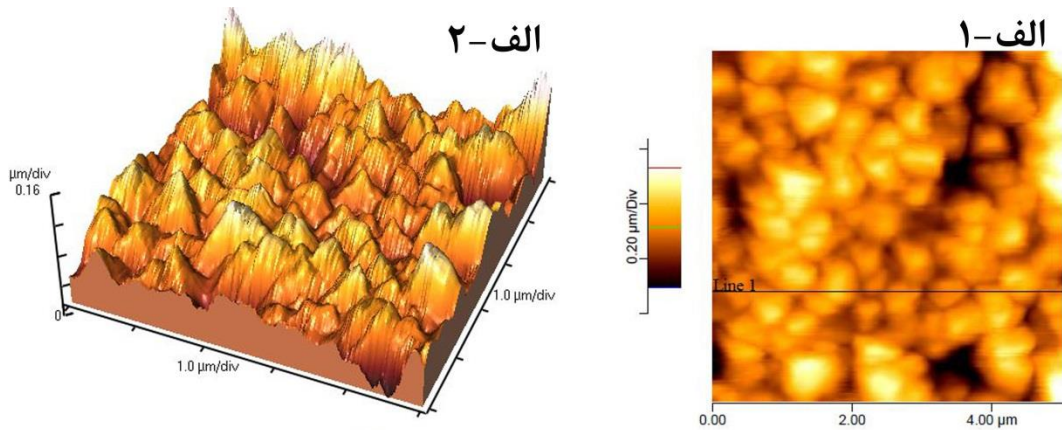
شکل (۴-۴۴) تصاویر SEM ثبت شده از سطح لایه‌های جاذب پروسکایتی (الف) نمونه SE1، (ب) نمونه SE2، (ج) نمونه SE3، (د) نمونه SE4، (ه) نمونه SE5، (و) نمونه SE6.

ساختار لایه را ترکیبی از دانه‌های بیشتر کروی و مکعبی تشکیل می‌دهند. نمونه‌های با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰ (SE1) و ۱:۱ (SE4) به ترتیب دارای بزرگ‌ترین و کوچک‌ترین اندازه دانه می‌باشند. همان‌طور که در شکل‌های (۴-۴۴-الف) و شکل (۴-۴۴-د) دیده می‌شود با افزایش نسبت مولی برم به ید ۱:۰ (نمونه SE1) تا نسبت مولی ۱:۱ (نمونه SE4) اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. سپس با افزایش بیشتر برم (نمونه SE5) اندازه دانه‌ها مجدداً کمی افزایش یافته و شاهد ممزوج شدن بیشتر دانه‌های تقریباً مکعبی هستیم. برای نمونه SE6 که تنها شامل برم می‌باشد نحوه دانه‌بندی به‌طور کلی

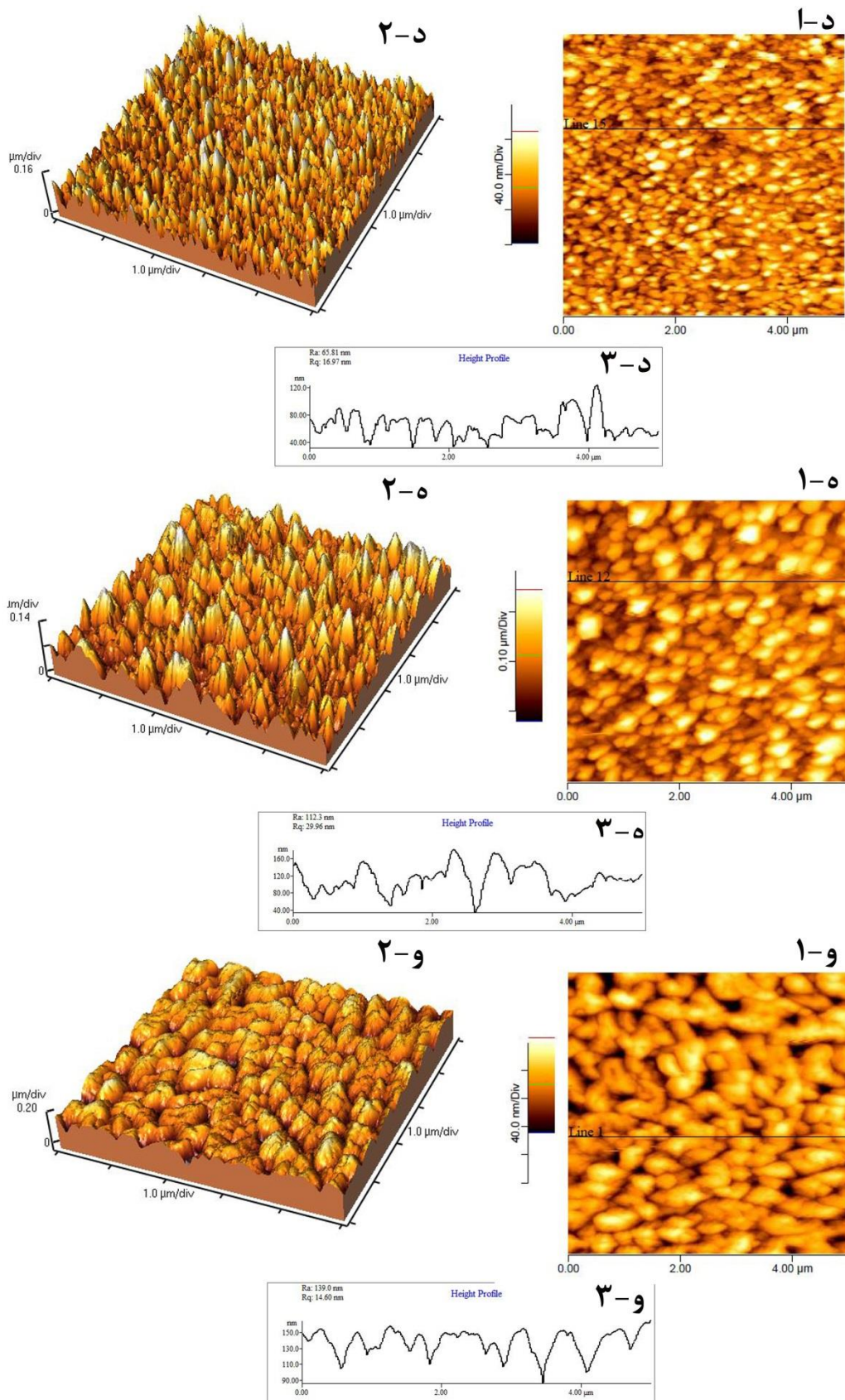
متفاوت از سایر نمونه‌ها بوده و حضور حفره‌هایی روی سطح لایه مشهود می‌باشد. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های با نسبت مولی برم ثابت و ید متفاوت (نمونه‌های SE2 و SE3 و SE4) نشان می‌دهد با افزایش غلبه نسبت مولی برم ابعاد دانه‌ها ریزتر ولیکن توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر می‌شود.

برای بررسی زبری سطوح لایه‌های جاذب  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  از تصاویر AFM آن‌ها استفاده شد. ریشه میانگین مربعی (RMS) زبری سطح در ابعاد  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  با استفاده از تصاویر AFM و نرم‌افزار ProScan محاسبه شد که مقادیر آن‌ها در جدول (۴-۱۱) گزارش شده است. تصاویر سه و دوبعدی و همچنین پروفایل تغییر زبری سطح لایه‌ها در شکل (۴-۴۵) نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان داد مقدار RMS لایه‌ها از مقدار  $36/99\text{ nm}$  برای نمونه SE1 (نمونه بدون آلایش برم  $\text{MAPbI}_3$ ) به مقدار  $14/6\text{ nm}$  برای نمونه SE6 (نمونه بدون ید  $\text{MAPbBr}_3$ ) کاهش یافته است. زبری سطح لایه SE4 ( $16/97\text{ nm}$ ) نیز در مقایسه با سایر نمونه‌ها کوچک است. مقایسه مقادیر RMS به دست آمده برای لایه‌ها (جدول ۴-۱۱) نشان می‌دهد ورود برم به نمونه‌ها تا نسبت مولی برم به ید ۱:۱ (نمونه SE4) ابتدا باعث کاهش قابل توجه زبری سطح و یکنواختی آن می‌گردد لیکن با افزایش آن تا نسبت مولی برم به ید ۱:۲ (نمونه SE5) مجدداً زبری افزایش می‌یابد.

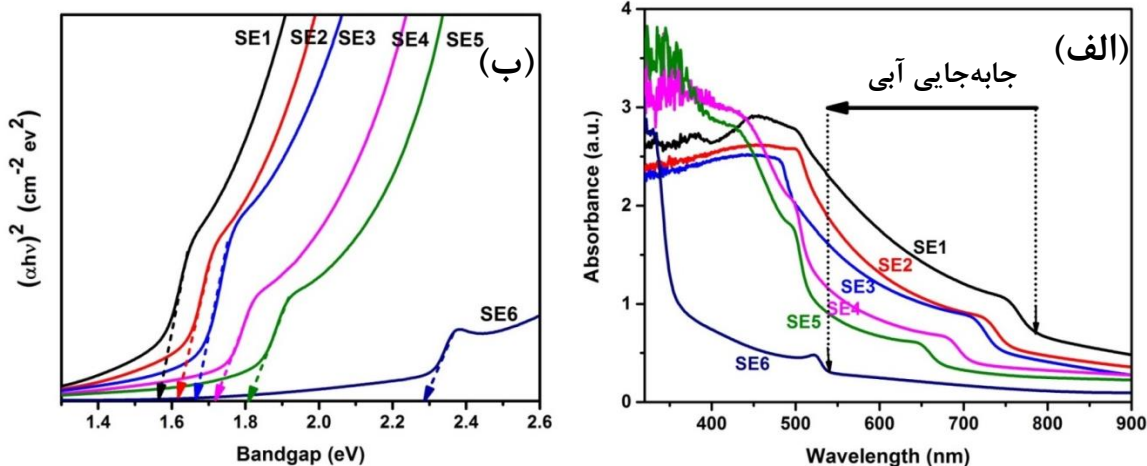
برای بررسی خواص نوری لایه‌ها طیف جذب (A) آن‌ها برحسب طول موج فوتون ورودی اندازه‌گیری شدند. نتایج این اندازه‌گیری در شکل (۴-۴۶-الف) نشان داده شده است. مقایسه طیف‌های جذب لایه‌ها نشان می‌دهد نمونه بدون برم SE1 ( $\text{MAPbI}_3$ ) دارای بیشترین میزان جذب و نمونه بدون ید SE6 ( $\text{MAPbBr}_3$ ) دارای کمترین میزان جذب هستند. همان‌گونه که از تصاویر SEM و AFM مشخص گردید با افزایش غلظت برم در لایه‌ها، یکنواختی و پیوستگی سطح افزایش می‌یابد که این ویژگی می‌تواند بازتاب از سطح را افزایش و لذا موجب کاهش میزان جذب گردد. همچنین افزایش اندازه بلورک‌ها که با افزایش غلظت ید در نمونه‌ها مشاهده گردید (جدول ۴-۱۱)، منجر به کاهش نقص‌های شبکه‌ای و مراکز به تله اندازنده که باعث باز ترکیب حامل‌های بار، بوده باشد. این کاهش







شکل (۴-۴) تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ پروفایل زبری (۳)، دوبعدی (۲) و سه‌بعدی (۱) ثبت‌شده از سطح لایه‌های جاذب پروسکایتی: (الف) SE1، (ب) SE2، (ج) SE3، (د) SE4، (ه) SE5، (و) SE6.



شکل (۴-۴۶) (الف) طیف‌های جذب و (ب) نمودارهای تائوک لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ، SE1، SE2، SE3، SE4، SE5 و SE6 با نسبت‌های مولی (I:Br) به ترتیب ۱:۰، ۱:۱، ۱:۲ و ۰:۱.

نقص‌های شبکه‌ای باعث کاهش پراکندگی و جذب بیشتر فوتون‌های فرودی و تولید حامل‌های بار بیشتر می‌گردد [۱۱۵، ۱۱۶].

همچنین همان‌طور که در شکل (۴-۴۶-الف) مشاهده می‌گردد با افزایش نسبی غلظت برم در لایه‌ها، لبه جذب ذاتی به دلیل افزایش گاف نواری از طول‌موج حدود ۷۹۰ nm در نمونه SE1 به حدود ۵۴۰ nm در نمونه SE6 جابه‌جاشده است (جابه‌جایی آبی). برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از رابطه تائوک استفاده شد [۱۲۱]. با رسم منحنی  $(Ah\nu)^2$  برحسب انرژی فوتون فرودی  $(h\nu)$  و برون‌یابی قسمت خطی این منحنی با محور انرژی، گاف نواری مستقیم لایه‌های پروسکایت تخمین زده شد (شکل ۴-۴۶-ب). مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در جدول (۴-۱۱) گزارش شده است. مقایسه گاف نواری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت برم در ترکیب پروسکایت هالیدی، گاف نواری افزایش و به‌طور معکوس با افزایش غلظت ید، گاف نواری کاهش می‌یابد. مقادیر گاف انرژی به‌دست‌آمده در توافق با گزارش دیگران است [۸، ۱۲۲-۱۲۴]. با افزایش نسبی غلظت برم در پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  امکان تشکیل ترازهای جدید انرژی در بالای لبه نوار رسانش و یا پایین لبه ظرفیت فراهم گردیده و به‌این ترتیب منجر به جابه‌جایی آبی لبه جذب ذاتی و در نتیجه افزایش گاف انرژی می‌گردد.

این پهن‌شدگی ترازهای انرژی در لبه جذب می‌تواند منجر به افزایش ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ ) سلول

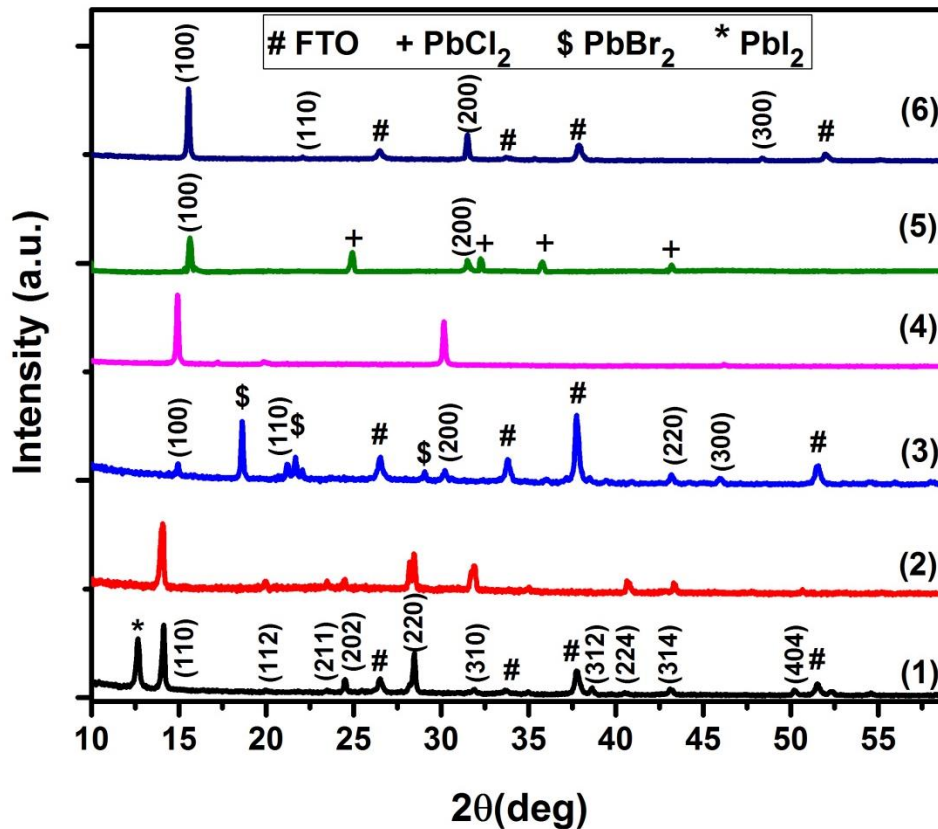
جدول (۴-۱۱) گاف نواری بدست آمده از رابطه تائوک و زبری سطح مستخرج از آنالیز تصاویر AFM لایه‌های جاذب پروسکایتی برای مجموعه نمونه‌های SE تهیه شده با نسبت‌های مولی برم به ید متفاوت.

نمونه	SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6
نسبت مولی (I:Br)	(۱:۰)	(۲:۱)	(۳:۱)	(۱:۱)	(۱:۲)	(۰:۱)
درصد اتمی X	۰	۰/۲۵	۰/۳۶	۰/۹	۱/۳۵	۳
گاف نواری (eV)	۱/۵۵۶	۱/۶۲۷	۱/۶۵۸	۱/۷۲۲	۱/۸۱۰	۲/۲۹۰
زبری (nm)	۳۶/۹۹	۳۰/۴۴	۲۷/۸۲	۱۶/۹۷	۲۹/۹۶	۱۴/۶۰

خورشیدی نیز گردد [۱۱۱, ۱۱۲]. همچنین با استفاده از رابطه (۴-۱) مقادیر درصد اتمی (x) نمونه‌ها به دست آمده و در جدول (۴-۱۱) گزارش شده است.

#### نتیجه:

در این بخش، تأثیر آرایش برم در ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  مورد بررسی قرار گرفت. لایه-های SE با تغییر نسبت مولی ید به برم ۱:۰، ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۱:۲ و ۰:۱ تهیه شدند. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد لایه SE1 (بدون حضور برم) و SE2 (با نسبت برم به ید ۳:۱) دارای فاز چهارگوش بوده و با افزایش برم به ید بیشتر از نسبت مولی ۲:۱، ساختار پروسکایت از فاز چهارگوش به مکعبی تغییر می‌کند. نتایج حاصل از آنالیز SEM و UV-Vis نشان داد در بین این نمونه‌ها، نمونه SE1 (بدون آرایش برم) دارای اندازه دانه بزرگتر و همچنین جذب بیشتر است. بنابراین انتظار می‌رود سلول خورشیدی ساخته شده بر اساس این لایه بازده بالاتری داشته باشد. در بخش (۵-۳-۲) به بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مجموعه لایه‌های جاذب SE پرداخته خواهد شد. اثر آرایش برم بر پایداری این سلول‌ها نیز در بخش مذکور مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل (۴-۴۷) الگوهای XRD لایه‌های پروسکایت رشد یافته به روش‌های به ترتیب دومرحله‌ای و تک‌مرحله‌ای (۱) و (۲)  $\text{MAPbI}_3$ ، (۳) و (۴)  $\text{MAPbBr}_3$ ، (۵) و (۶)  $\text{MAPbCl}_3$ . قله‌های دارای علامت (+)، (\$) و ستاره (\*) به ترتیب متعلق به فازهای  $\text{PbCl}_2$ ،  $\text{PbBr}_2$  و  $\text{PbI}_2$  و قله‌های دارای علامت مربع (#) متعلق به زیرلایه FTO می‌باشند.

#### ۴-۴-۵ مقایسه لایه‌های $\text{MAPbX}_3$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) تهیه شده به روش دومرحله‌ای

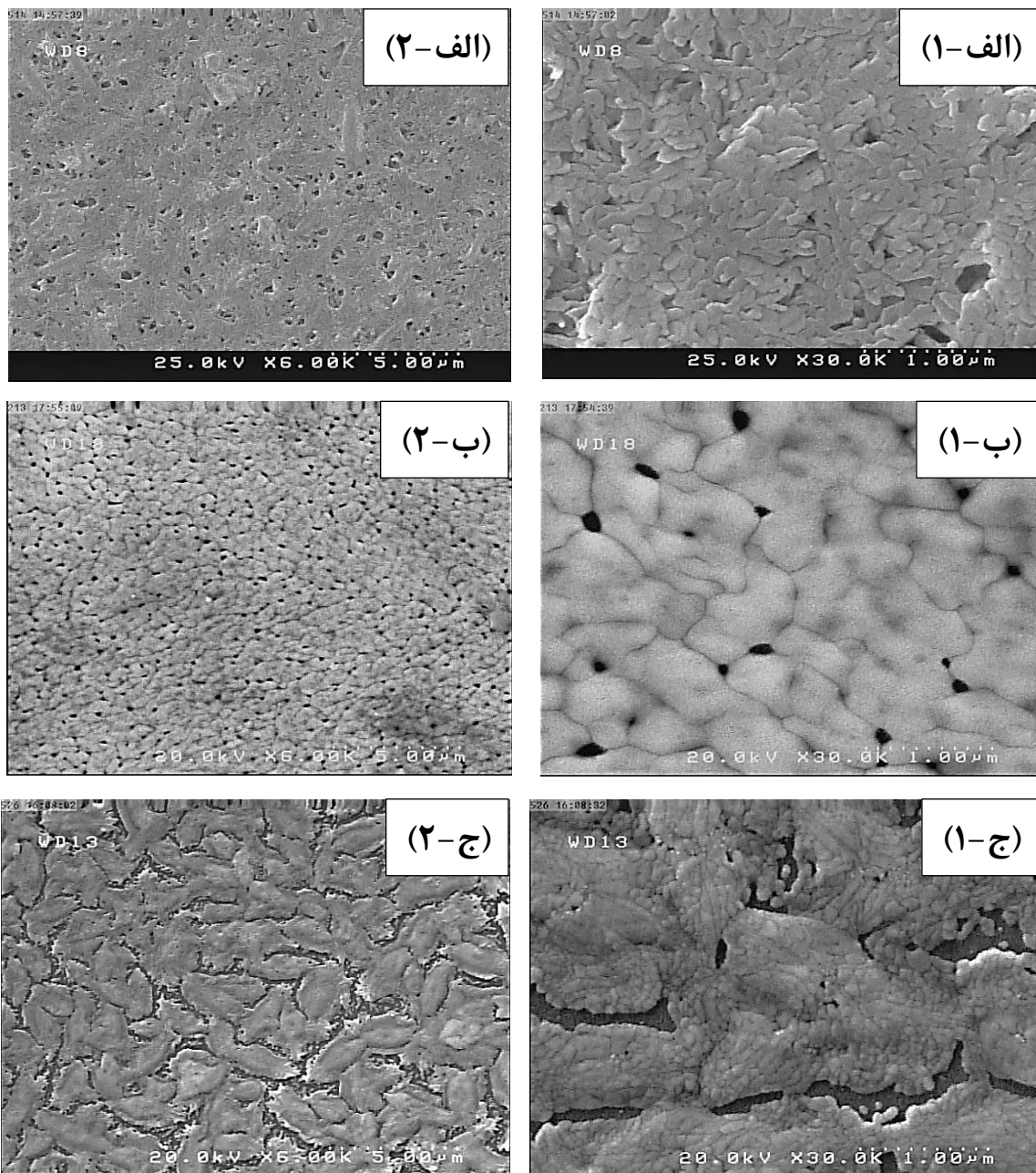
##### چرخشی

در این بخش به مقایسه لایه‌های پروسکایت با یون هالید متفاوت رشد یافته به روش دو مرحله‌ای پرداخته شده است. طیف XRD این لایه‌ها در شکل (۴-۴۷) نشان داده شده‌اند. موقعیت قله‌های پراش ثبت شده از لایه‌های  $\text{MAPbI}_3$ ،  $\text{MAPbBr}_3$  و  $\text{MAPbCl}_3$  رشد یافته به روش دومرحله‌ای (شکل ۴-۴۷-۲) حاکی از تشکیل ساختار پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  در فاز چهارگوش و پروسکایت‌های  $\text{MAPbBr}_3$  و  $\text{MAPbCl}_3$  در فاز مکعبی می‌باشند. از بین این لایه‌ها فقط در لایه پروسکایت  $\text{MAPbCl}_3$  فاز ثانویه  $\text{PbCl}_2$  وجود نداشته و به نظر می‌رسد تمامی آن به ساختار پروسکایت تبدیل

جدول (۴-۱۲) پارامترهای ساختاری مستخرج از داده‌های الگوی XRD و مقادیر گاف نواری لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbX}_3$  ( $X=\text{Cl, Br, I}$ ) تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی.

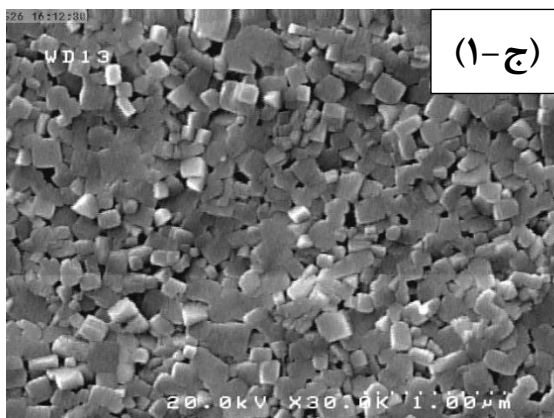
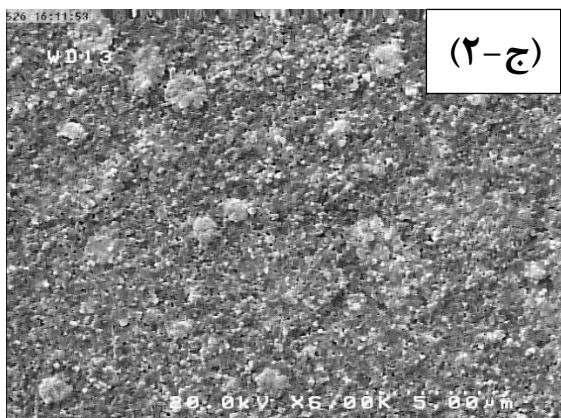
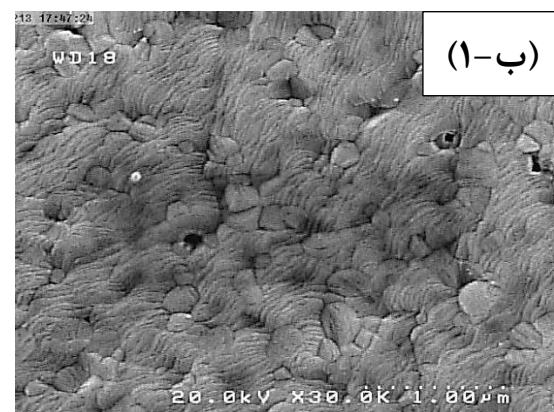
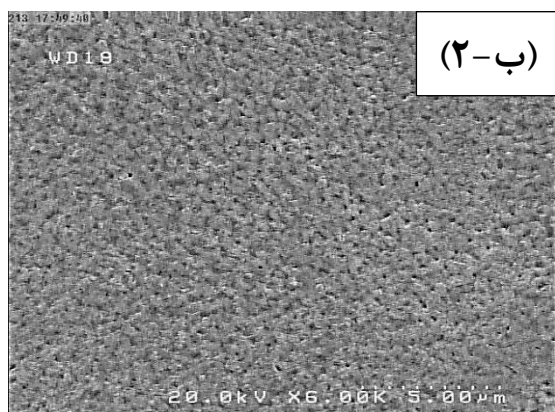
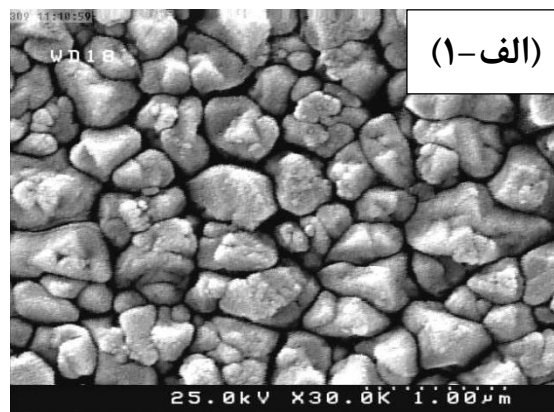
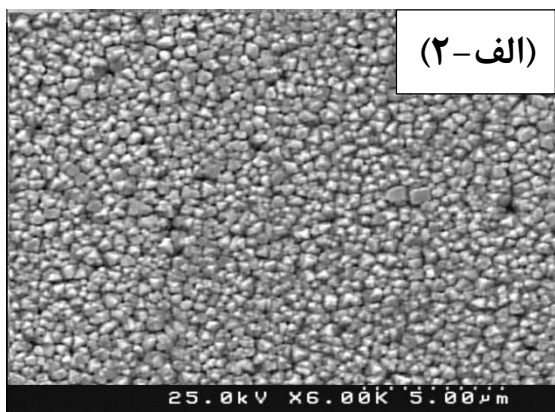
نمونه	گاف نواری (eV)	زبری (nm)	اندازه بلورک (nm)	سیستم بلوری	کرنش ( $\times 10^{-3}$ )	پارامترهای (Å) شبکه		حجم سلول واحد ( $\text{Å}^3$ )
						a=b	c	
$\text{MAPbI}_3$	۱/۵۵۶	۳۷	۶۹/۴۰	چهارگوش	۱/۳۴	۸/۸۶۳	۱۲/۶۵۴	۹۹۴/۰۰۷
$\text{MAPbBr}_3$	۲/۲۹۰	۱۵	۶۸/۲۲	مکعبی	۱/۰۳	a=b=c		۲۰۷/۸۳۵
						۵/۹۲۳		
$\text{MAPbCl}_3$	۳/۰۳۴	۱۱	۸۰/۹۰		۰/۹۳	۵/۵۶۲		۱۸۱/۵۰۵

شده است. در طیف XRD این نمونه (به غیر از قله‌های پراش مربوط به زیرلایه FTO)، صرفاً قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۳۰۰) متعلق به تشکیل ساختار پروسکایت  $\text{MAPbCl}_3$  مشاهده می‌شود. این می‌تواند حاکی از این واقعیت باشد که شرایط لایه‌نشانی برای ترکیب  $\text{MAPbCl}_3$  رشد یافته به روش دومرحله‌ای بهینه بوده است. در جدول (۴-۱۲) پارامترهای ساختاری حاصل از آنالیز XRD نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند ثابت شبکه با کوچک شدن شعاع یونی یون هالید کاهش یافته است. شعاع یونی I، Br و Cl به ترتیب برابر ۲/۲۰، ۱/۹۶ و  $1/81 \text{ Å}$  می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی لایه‌ها با استفاده از روش ویلیامسون-هال (رابطه ۳-۷) به‌دست آمد. اندازه متوسط بلورک‌ها برای ترکیب  $\text{MAPbI}_3$  کمی بیشتر از ترکیب  $\text{MAPbBr}_3$  و به‌طور محسوسی کمتر از ترکیب  $\text{MAPbCl}_3$  می‌باشد. مقایسه طیف XRD لایه‌های  $\text{MAPbCl}_3$  رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای (شکل ۴-۴۷-۵ و ۶) نشان می‌دهد در روش دومرحله‌ای برخلاف روش تک‌مرحله‌ای پروسکایت  $\text{MAPbCl}_3$  بدون است. پیش‌ماده  $\text{PbCl}_2$  (برخلاف الگوی XRD دو نمونه دیگر  $\text{MAPbBr}_3$  و  $\text{MAPbI}_3$ ) تشکیل شده است. مقایسه اندازه



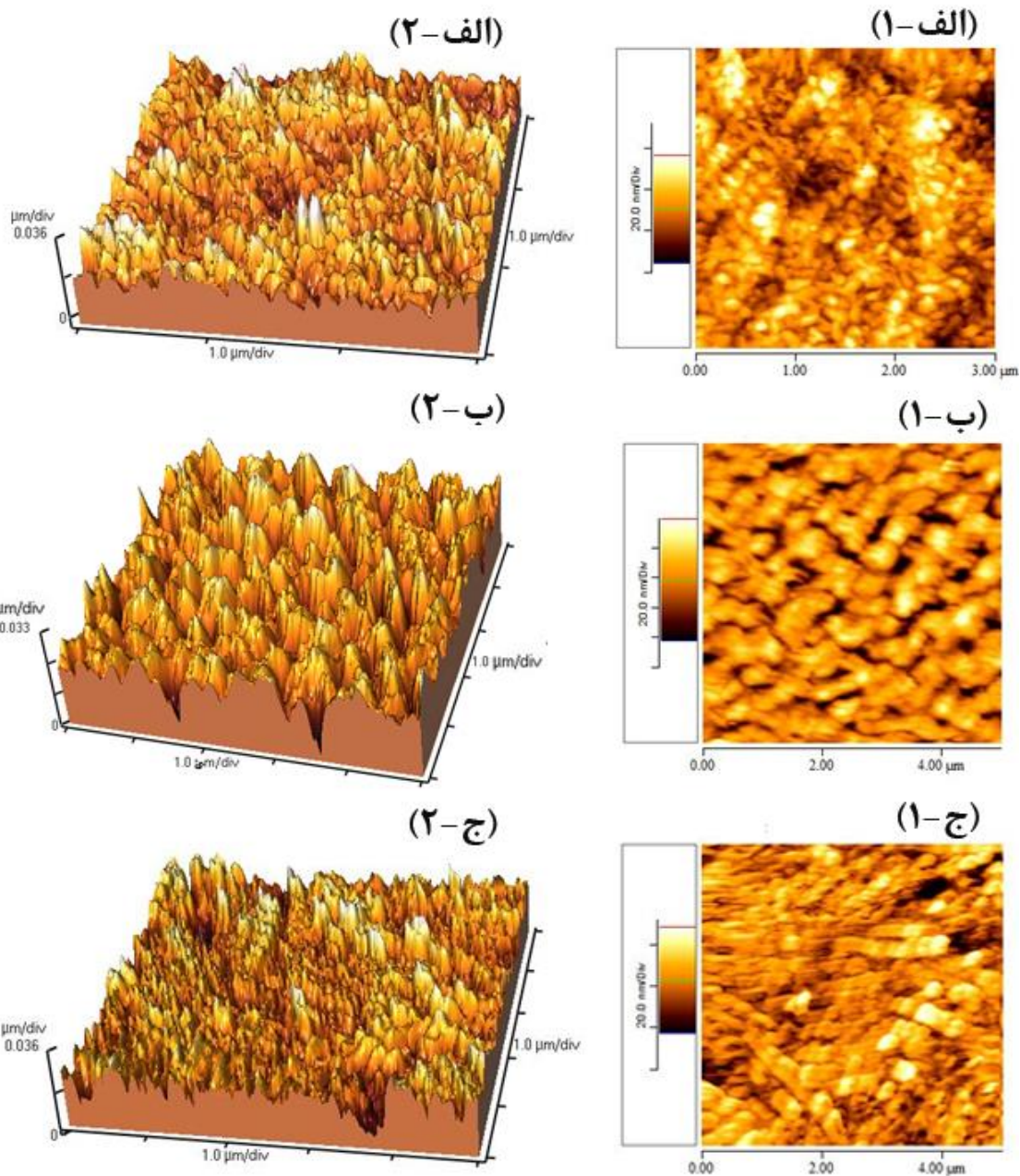
شکل (۴-۴۸) تصاویر SEM از سطح لایه‌های (الف)  $PbI_2$ ، (ب)  $PbBr_2$  و (ج)  $PbCl_2$  با مقیاس (۱)  $1 \mu m$  و (۲)  $5 \mu m$ .

متوسط بلورک‌های  $MAPbI_3$  رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای (۴۸/۶۴ nm) با  $MAPbI_3$  رشد یافته به روش دو مرحله‌ای (۶۹/۴۰ nm) نشان می‌دهد علی‌رغم اینکه ساختار پروسکایت تشکیل شده در هر دو روش، چهارگوش می‌باشد لیکن اندازه متوسط بلورک و همچنین کرنش میکروسکوپی در روش تک‌مرحله‌ای بسیار کوچکتر می‌باشد. لیکن مقایسه نتایج جدول (۱-۴) با (۴-۱۲) برای پروسکایت  $MAPbBr_3$  نشان می‌دهد لایه پروسکایت رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای نسبت به روش دو مرحله‌ای



شکل (۴-۴۹) تصاویر SEM لایه‌های الف)  $\text{MAPbI}_3$ ، ب)  $\text{MAPbBr}_3$  و ج)  $\text{MAPbCl}_3$  تهیه شده به روش دومرحله‌ای چرخشی در مقیاس‌های (۱)  $1 \mu\text{m}$  و (۲)  $5 \mu\text{m}$ .

دارای اندازه دانه و کرنش میکروسکوپی کوچکتری می‌باشد. همچنین با مقایسه نتایج حاصل از طیف‌های XRD لایه‌های  $\text{MAPbBr}_3$  تهیه شده به روش تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای (شکل ۴-۴۷-۴ و ۳) مشاهده می‌شود که در طیف XRD ترکیب  $\text{MAPbCl}_3$  در روش تک مرحله‌ای اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی در لایه تهیه شده به روش تک‌مرحله‌ای به‌طور محسوسی به‌ترتیب بزرگ‌تر و



شکل (۴-۵) تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ، دوبعدی (۱) و سه‌بعدی (۲) ثبت‌شده از سطح لایه‌های: (الف)

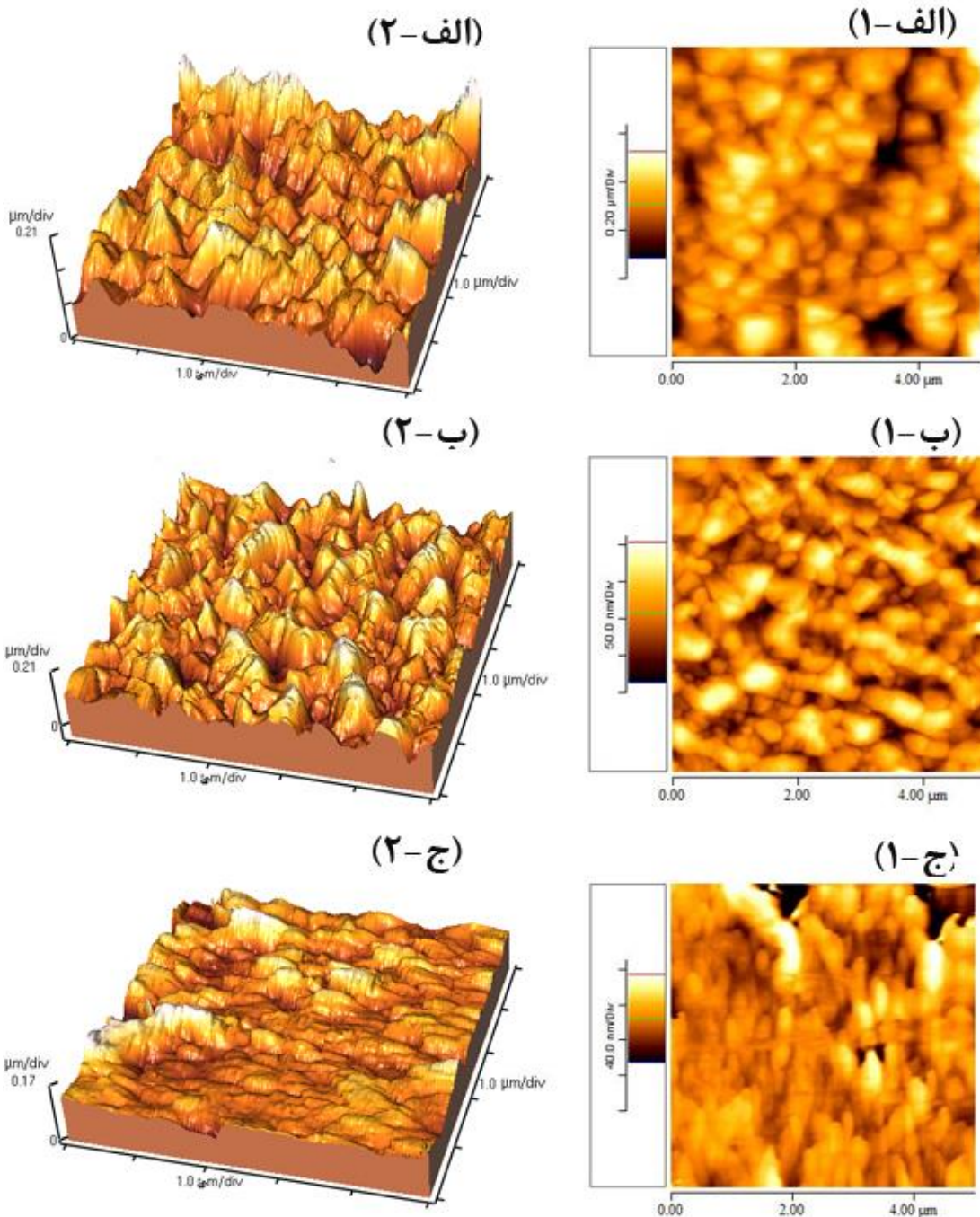
$PbI_2$ ، (ب)  $PbBr_2$ ، (ج)  $PbCl_2$ .

کوچک‌تر شده‌اند. شکل (۴-۴) تصاویر FESEM از سطح لایه‌های  $PbX_3$  ( $x=Cl, Br, I$ ) را قبل از لایه‌نشانی MAX و تبدیل شدن به ساختار پروسکایت  $MAPbX_3$  نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۴-۴-الف) ملاحظه می‌شود، دانه‌های  $PbI_2$  تقریباً بیضی‌شکل بوده که طول متوسط آن‌ها حدود  $nm$



۲۰۰ است و روی هم انباشته شده‌اند. همچنین حفره‌هایی در سطح این لایه مشاهده می‌شود. لایه  $PbBr_2$  در مقایسه با لایه  $PbI_2$  دارای دانه‌بندی متفاوتی می‌باشد که به صورت پیوسته سطح لایه‌ها را پوشانیده‌اند. ابعاد این دانه‌ها حدود  $1\ \mu m$  می‌باشند. در تصویر FESEM (۴-۴۸-ب-۲) این لایه در مقیاس  $5\ \mu m$  حضور حفره‌های سوزنی شکل زیادی مشاهده می‌شود. در تصویر (۴-۴۸-ج) از سطح لایه  $PbCl_2$  جزیره‌هایی با بزرگی بیش از  $2\ \mu m$  مشاهده می‌شود که از دانه‌های بسیار ریز به هم چسبیده‌ای با ابعاد متوسط  $50\ nm$  تشکیل شده‌اند. پیوستگی مرز بین جزیره‌ها ضعیف است یعنی پوشش سطح زیرلایه توسط لایه  $PbCl_2$  کامل نیست. شکل (۴-۴۹) تصاویر FESEM از سطح لایه-های پروسکایت  $MAPbX_3$  تهیه شده به روش دو مرحله‌ای نشان داده شده است. این تصاویر، دانه-بندی متفاوتی را برای ترکیب‌های پروسکایت تشکیل شده از هالیدهای مختلف را نشان می‌دهند. با کوچکتر شدن شعاع یون هالید در ترکیب پروسکایتی، مورفولوژی لایه‌ها به‌طور کلی تغییر کرده است. سطح لایه  $MAPbI_3$  از کلوخه‌های درهم‌فرو رفته برجسته‌ای با ابعاد مختلف که خود شامل ذرات ریزتری هستند تشکیل شده است. در تصویر FESEM از سطح این لایه در مقیاس  $5\ \mu m$  دیده می‌شوند که این کلوخه‌ها با ابعاد متوسط حدود  $600\ nm$  به‌طور یکنواختی سطح زیرلایه را به‌خوبی پوشش داده‌اند. مورفولوژی سطح لایه بیشتر متأثر از سطح لایه  $PbBr_2$  می‌باشد. مجموعه‌ای از پستی و بلندی‌های به هم پیوسته‌ای که سطح زیرلایه را پوشش داده‌اند. مورفولوژی سطح لایه  $MAPbCl_3$  متفاوت‌تر از دو لایه دیگر است. در این نمونه سطح زیرلایه با دانه‌های نوعاً به شکل مکعبی و نسبتاً یکتواخت با ابعاد متوسط  $200\ nm$  پوشانیده شده است. البته خلل و فرج‌هایی نیز در فضای بین این دانه‌های مکعبی به‌خوبی قابل مشاهده است. مقایسه تصاویر FESEM لایه‌ها در مقیاس  $5\ \mu m$  نشان می‌دهد که لایه  $MAPbCl_3$  از تراکم بیشتری برخوردار است.

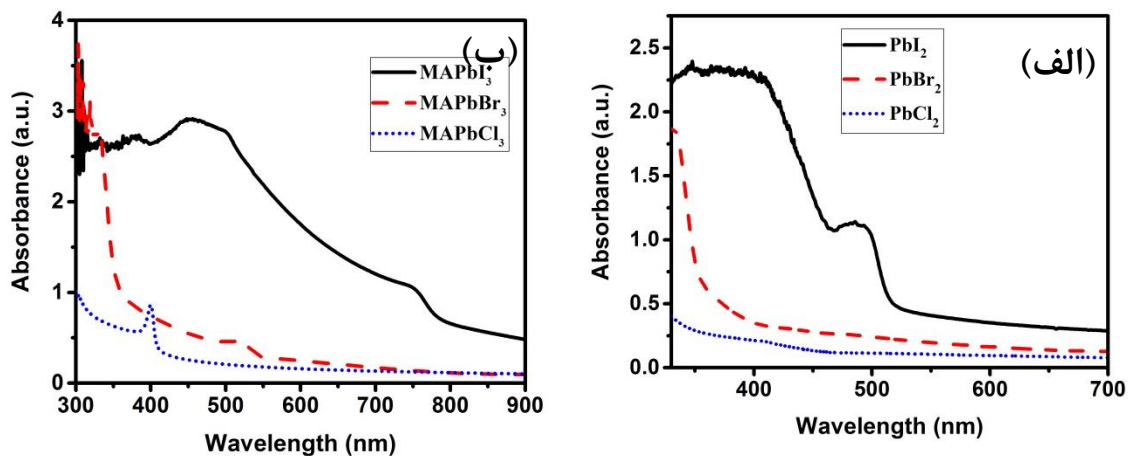
برای بررسی بیشتر سطح لایه‌های پروسکایتی و همچنین لایه‌های هالیدی اولیه تهیه شده، تصاویر AFM آن‌ها نیز بررسی شدند. شکل‌های (۴-۵۱) و (۴-۵۲) تصاویر AFM دو و سه‌بعدی لایه‌های



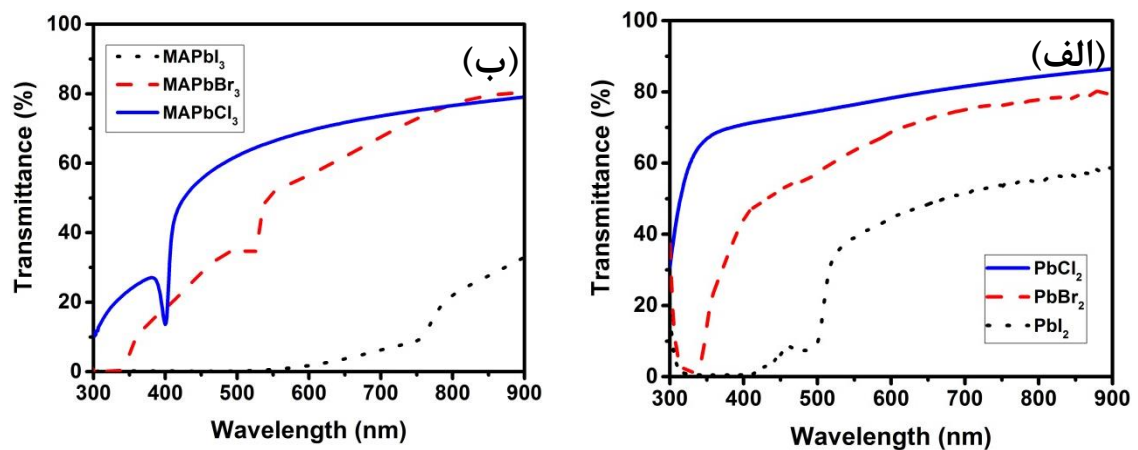
شکل (۴-۵) تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ دو (۱) و سه بعدی (۲) لایه‌های پروسکایت الف)  $\text{MAPbI}_3$ ، ب)  $\text{MAPbBr}_3$  و ج)  $\text{MAPbCl}_3$  سنتز شده به روش دومرحله‌ای چرخشی.

هالیدی  $\text{PbX}_2$  و پروسکایت  $\text{MAPbX}_3$  را نشان می‌دهد. مقادیر زبری سطح لایه‌های هالیدی پروسکایتی در جدول (۴-۱۲) گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که زبری سطح لایه هالیدی  $\text{PbCl}_2$  ( $\sim 9$  nm) از سایر لایه‌ها کمتر است. همچنین زبری سطح لایه پروسکایتی  $\text{MAPbCl}_3$

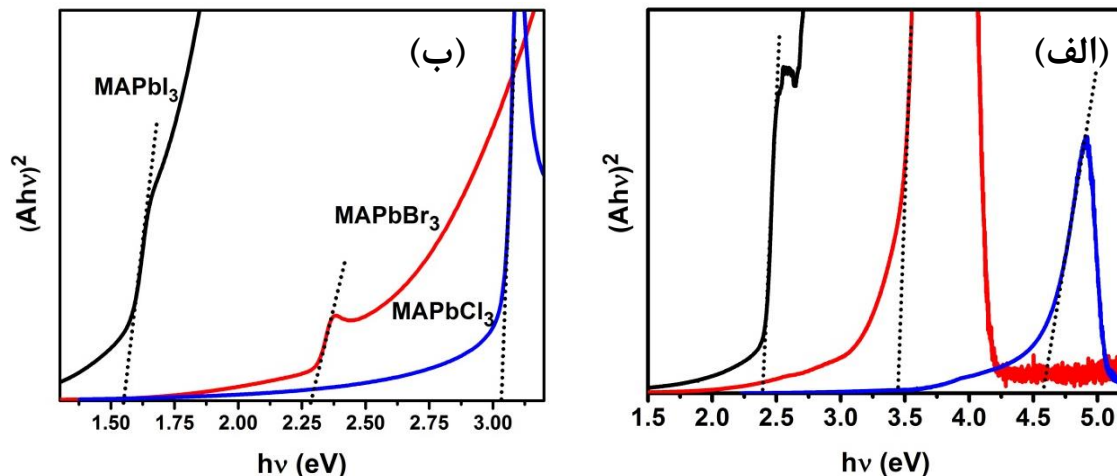
(۱۱ nm) نیز از سایر لایه‌های پروسکایتی کمتر است. به این ترتیب به نظر می‌رسد بین زبری سطح لایه هالیدی و لایه پروسکایتی رابطه مستقیمی وجود دارد. برای بررسی خواص نوری لایه‌های  $PbX_3$  و  $MAPbX_3$  طیف عبور و جذب این لایه‌ها اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل (۴-۵۲) و (۴-۵۳) نشان داده شدند. همانطور که مشاهده می‌شود لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_3$  و  $MAPbCl_3$  و لایه‌های هالیدی  $PbI_2$  و  $PbCl_2$  به ترتیب دارای بیشترین و کمترین میزان جذب می‌باشند. به‌طور عکس این لایه‌ها به ترتیب کمترین و بیشترین میزان عبور را از خود نشان می‌دهند. لبه جذب لایه‌ها نیز از نمونه



شکل (۴-۵۲) طیف‌های جذب لایه‌های  $PbI_2$ ،  $PbBr_2$  و  $PbCl_2$  (الف) و پروسکایت  $MAPbI_3$ ،  $MAPbBr_3$ ،  $MAPbCl_3$  (ب) لایه‌نشانی شده بر روی شیشه.



شکل (۴-۵۳) طیف‌های عبور لایه‌های  $PbI_2$ ،  $PbBr_2$  و  $PbCl_2$  (الف) و پروسکایت  $MAPbI_3$ ،  $MAPbBr_3$ ،  $MAPbCl_3$  (ب) لایه‌نشانی شده بر روی شیشه.



شکل (۴-۵۴) نمودار تائوک لایه‌های (الف)  $PbCl_2$ ،  $PbBr_2$ ،  $PbI_2$  و (ب) پروسکایت  $MAPbX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ ) لایه-نشانی شده بر روی شیشه، به روش دومرحله‌ای چرخشی.

شامل ید به نمونه شامل کلر دارای جابه‌جایی آبی (افزایش گاف نواری) می‌باشد. مقادیر جذب نشان می‌دهد این لایه‌ها نسبت به لایه‌های به‌دست آمده از روش تک‌مرحله‌ای بخش (۲-۴) دارای جذب بسیار بیشتری هستند که این نیز خود دلیل دیگری برای تأیید این مطلب است که لایه‌های پروسکایت رشد یافته به روش دومرحله‌ای در این کار برای کاربرد به‌عنوان لایه جاذب در سلول خورشیدی مناسب‌تر هستند. گاف نواری مستقیم این لایه‌ها با استفاده از رابطه تائوک و شکل (۴-۵۴) به‌دست آمد. گاف نواری  $PbI_2$ ،  $PbBr_2$  و  $PbCl_2$  به ترتیب برابر  $۲/۴۰۱$ ،  $۳/۵۰۳$  و  $۴/۵۵۰$  eV به دست آمد. گاف نواری لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_3$ ،  $MAPbBr_3$  و  $MAPbCl_3$  رشد یافته به روش دومرحله‌ای به ترتیب  $۱/۵۵۶$ ،  $۲/۲۷۳$  و  $۳/۰۲۴$  eV به‌دست آمد [۱۲۵].

### نتایج:

در این بخش لایه‌های پروسکایتی  $MAPbX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ ) سنتز شده به روش دو مرحله‌ای با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج نشان داد زبری این لایه‌ها متأثر از لایه هالیدی  $PbX_2$  می‌باشد. لایه‌های پروسکایتی  $MAPbI_3$  و  $MAPbCl_3$  به ترتیب دارای بیشترین و کمترین میزان زبری بودند. همچنین این لایه‌های پروسکایتی با لایه‌های  $MAPbX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ ) رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای بخش

(۲-۴) مقایسه شدند. نتایج آنالیز XRD نشان داد در روش دومرحله‌ای، لایه هالیدی  $PbCl_2$  به‌طور کامل به ساختار پروسکایتی  $MAPbCl_3$  تبدیل شده است. لیکن در دولایه  $MAPbI_3$  و  $MAPbBr_3$  حضور چندین قله  $PbI_2$  و  $PbBr_2$  در طیف XRD نشان‌دهنده این است که در این دو لایه مقادیر قایل توجهی یدید/برمید سرب وجود دارد. مقایسه مقادیر جذب و عبور لایه‌های پروسکایتی رشد یافته با این دو روش نشان داد مقادیر جذب (عبور) در پروسکایت رشد یافته به روش دو مرحله‌ای به مراتب بیشتر از روش تک‌مرحله‌ای می‌باشد که این نتیجه حاکی از آن است که لایه‌های پروسکایتی رشد یافته به روش دو مرحله‌ای برای کاربرد به‌عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی مناسب‌تر هستند. لذا در فصل ۵ صرفاً به بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با لایه‌های پروسکایتی به روش دومرحله‌ای پرداخته شده است.



## فصل پنجم

ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکائیتی هالیدی بر پایه

سرب

## ۵-۱ مقدمه

در این بخش به بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از بعضی لایه‌های جاذب پروسکایتی سرب‌دار تهیه شده در این کار پرداخته شده است که در بخش‌های قبلی خواص ساختاری و اپتیکی آن‌ها بررسی شدند. کیفیت این سلول‌ها، از طریق آنالیزهای مختلفی از جمله آنالیز جریان-ولتاژ، افت ولتاژ مدارباز (OCVD) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ارزیابی شده‌اند. همچنین نتایج حاصل از کاربرد مخلوط مواد پلیمری مورد استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی پلیمری به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره در این سلول‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

## ۵-۲ ساخت سلول خورشیدی

برای ساخت سلول خورشیدی مزومتخلخل با استفاده از بعضی لایه‌های جاذب پروسکایتی تهیه شده در این کار مراحل زیر به ترتیب انجام شدند:

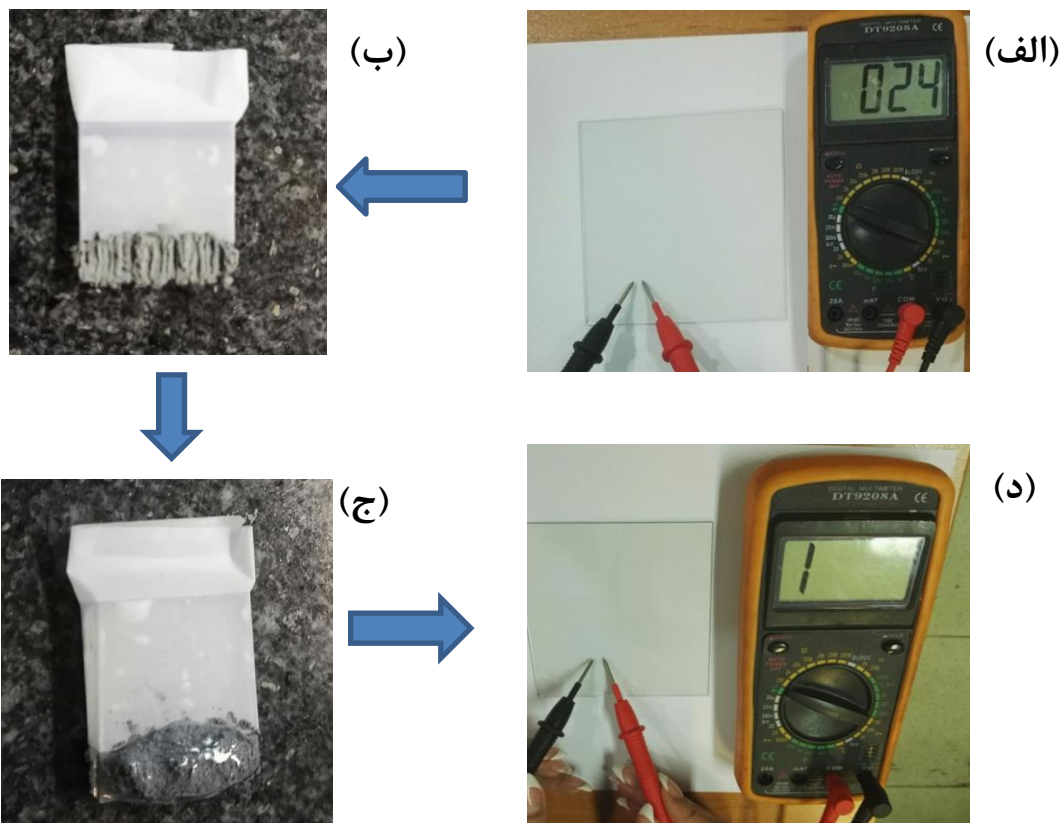
### ۵-۲-۱ برش و لایه برداری شیشه FTO

ابتدا زیرلایه‌های شیشه‌ی پوشش داده‌شده با FTO که دارای مقاومت الکتریکی سطحی  $25 \Omega/\text{sq}$  بودند، با ابعاد  $1/4 \times 1/4 \text{ cm}^2$  برش داده شدند. سپس جهت جلوگیری از اتصال کوتاه سلول‌ها، یک سمت FTO را سونش<sup>۱</sup> شدند. به این منظور، مطابق شکل (۵-۱) با چسب کالک نواحی که نباید سونش شوند کاملاً پوشانیده شدند. در ادامه مقدار کمی پودر روی (Zn) بر روی FTO ریخته شد و سپس توسط قطره چکان، چند قطره محلول HCl دو مولار به این پودر اضافه گردید. واکنش پودر روی و HCl در مجاورت سطح FTO منجر به لایه‌برداری (اچ) FTO خواهد شد. برای مشخص شدن ناحیه لایه‌برداری شده، نمونه توسط قلم الماس شماره‌گذاری شد.

---

<sup>1</sup> Etching





شکل (۵-۱) مراحل سونش لایه FTO.

### ۵-۲-۲ شستشوی شیشه FTO

شیشه FTO سونش شده را با آب دو بار یونیزه و صابون شسته و به ترتیب در آب و صابون، استون، اتانول و ایزوپروپانول هر یک به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شدند. لازم به ذکر است پس از هر مرحله شستشو در حمام فراصوت، این شیشه با آب دو بار یونیزه شسته شدند. پس از شستشو و خشک‌سازی زیرلایه‌ها در یک آون در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، آن‌ها را به مدت ۱۵ دقیقه در معرض تابش پرتو ماوراء بنفش (UV) قرار دادیم تا باقیمانده مواد آلی از سطح آن زدوده شود.

### ۵-۲-۳ لایه‌نشانی لایه سدکننده حفره $\text{TiO}_2$

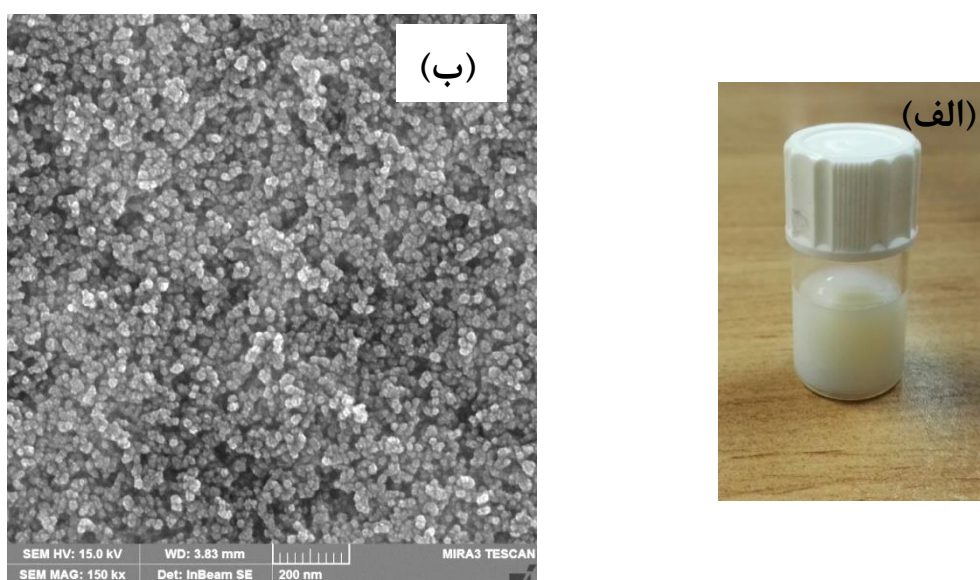
برای لایه‌نشانی لایه انتقال‌دهنده الکترون (سدکننده حفره)  $\text{TiO}_2$ ، محلولی از تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)، HCl و اتانول بدون آب شرکت مرک با خلوص بیشتر از ۹۹/۹٪ تهیه شد.

برای تهیه این محلول، ابتدا به ۲/۵۳ ml اتانول بدون آب به HCl (۳۵  $\mu$ l) اضافه شد سپس در ظرفی دیگر ۲/۵۳ ml اتانول بدون آب ریخته و به آن ۳۶۹  $\mu$ l تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید اضافه گردید. سپس این محلول را روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و محلول اول به آن اضافه گردید. برای جلوگیری از ورود رطوبت به محلول، بایستی بلافاصله درب ظرف بسته شود. درحین تهیه محلول، محیط انجام کار باید رطوبت کمی داشته و کلیه ظروف و محلول‌ها کاملاً خشک بوده و محلول حاصل باید کاملاً بی‌رنگ و شفاف باشد. پس از تهیه سل سدکننده، ۲۵۰  $\mu$ l از محلول را به سرعت بر روی FTO ریخته و با سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ ثانیه بر روی زیرلایه FTO لایه‌نشانی انجام شد. بلافاصله پس از توقف چرخش، ناحیه روبروی محل سونش شده توسط گوش پاک‌کن آغشته به اتانول مرک پاک گردید. این قسمت از FTO پس از هر بار لایه‌نشانی به منظور گرفتن اتصال (جلوگیری از افزایش مقاومت FTO) پاک می‌شود. سپس لایه‌ها درون یک کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳۰ دقیقه پخت شدند. پس از این مرحله، لایه‌ها در محلول  $\text{TiCl}_4$  (۴۰ mM) در آب دو بار یونیزه) در یک آون آزمایشگاهی در دمای ۷۰°C به مدت نیم ساعت قرار داده‌شده و پس از شستشو با آب دوباریونیزه و خشک‌سازی در آون مجدداً در یک کوره در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شدند. لازم به ذکر است که لایه حاصل شده کاملاً شفاف بود.

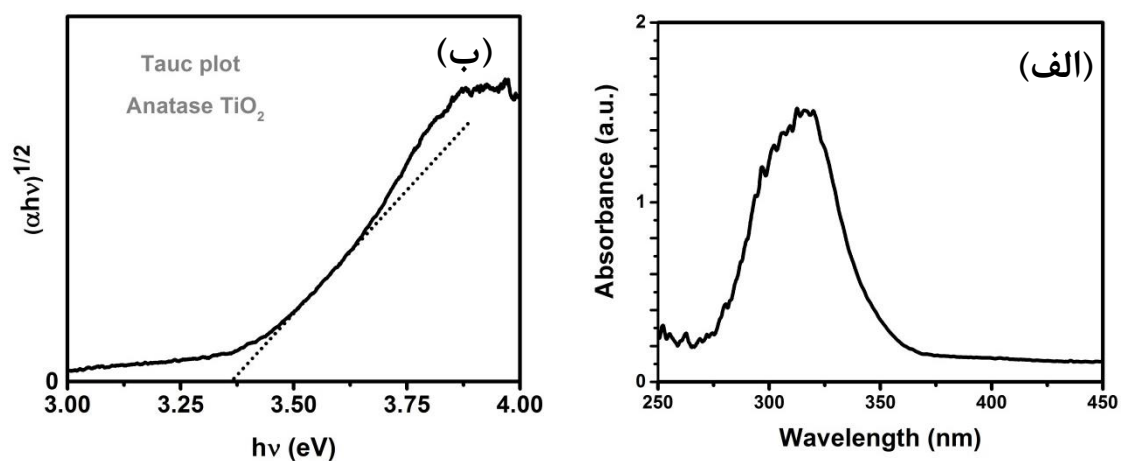
#### ۴-۲-۵ لایه‌نشانی لایه مزومتخلخل $\text{TiO}_2$

برای تهیه لایه مزومتخلخل  $\text{TiO}_2$ ، محلولی از خمیر نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (با ابعاد ذره حدود ۲۰ نانومتر) با ساختار آناز شرکت شریف سولار رقیق‌شده در اتانول تهیه شد. برای تهیه این محلول، خمیر  $\text{TiO}_2$  و اتانول بدون آب به نسبت وزنی ۱:۳/۵ با یکدیگر مخلوط شده و پس از پوشاندن درب پارافیلیم، به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شده و سپس چند ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا محلول رقیق سفید رنگی حاصل شود (شکل ۵-۲-الف). سپس این محلول بر روی لایه‌های تهیه‌شده قبلی با سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شدند. در

ادامه ناحیه روبروی محل سونش توسط گوش پاک‌کن آغشته به اتانول پاک شده و بلافاصله روی صفحه داغ در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. با کنترل شرایط لایه‌نشانی چرخشی و غلظت پیش‌ماده‌های مورد استفاده، یک لایه  $\text{TiO}_2$  با ضخامت  $400\text{ nm}$  تولید شد. شکل (۵-۲-ب) تصویر SEM این لایه را نشان می‌دهد. پس از انجام مرحله خشک‌سازی، لایه‌ها درون یک کوره بازپخت شدند و مجدداً مرحله غوطه‌وری لایه‌ها در محلول  $\text{TiCl}_4$  و حرارت دهی آن در یک آون آزمایشگاهی در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت نیم ساعت تکرار و سپس بازپخت مجدد در کوره انجام شد.



شکل (۵-۲) (الف) محلول سل  $\text{TiO}_2$  در حلال اتانول خشک. (ب) تصویر SEM از سطح لایه  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل.



شکل (۵-۳) (الف) طیف جذب (ب) نمودار تائوک لایه  $\text{TiO}_2$  آناتاز با گاف غیرمستقیم  $3.31\text{ eV}$  روی شیشه.

در شکل (۵-۳-الف) طیف جذب لایه  $TiO_2$  دارای فاز آناتاز نشان داده شده است. در این طیف، یک لبه جذب در طول موج ۳۷۰ nm مشاهده می‌شود. ساختار آناتاز  $TiO_2$  دارای گاف نواری غیر مستقیم بوده و بنابراین گاف نواری این ترکیب (۳/۳۱ eV) با استفاده از برازش قسمت خطی نمودار  $h\nu - (\alpha h\nu)^2$  با محور انرژی (شکل ۵-۳-ب) به دست آمد [۱۲۶].

### ۵-۲-۵ لایه‌نشانی لایه پروسکایت

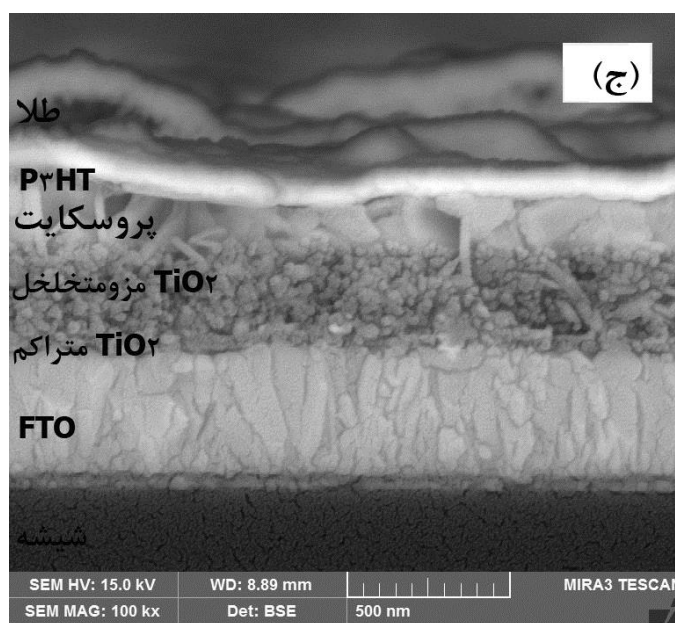
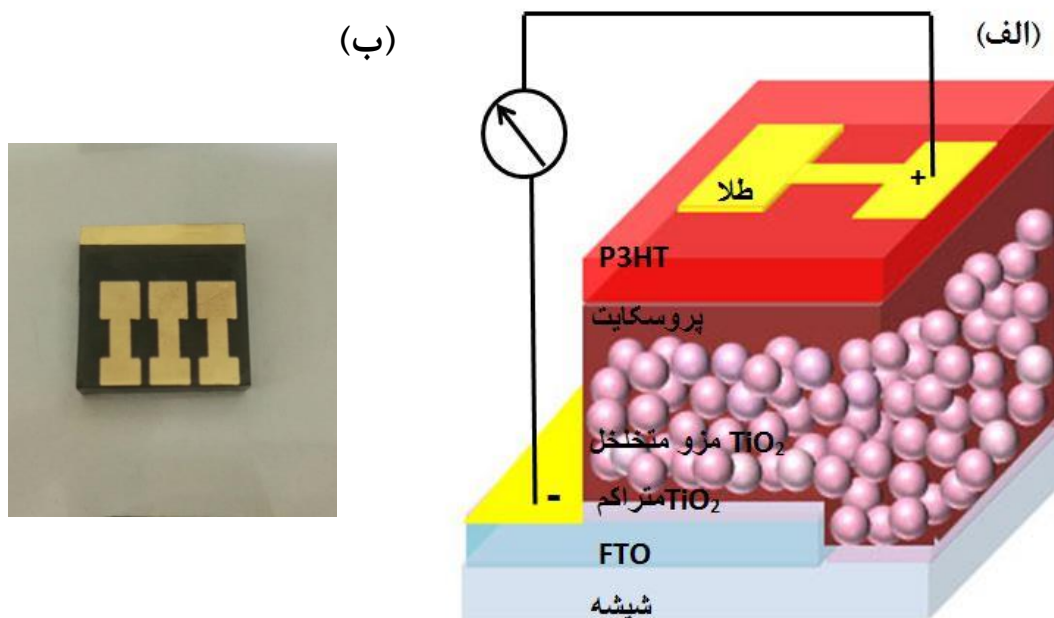
پس از تهیه لایه مزومتخلخل  $TiO_2$ ، لایه پروسکایت با غلظت و روش اشاره‌شده در بخش (۳-۵) روی آن انباشت شد. سپس قبل از حرارت دهی مطابق قسمت‌های قبل، ناحیه روبروی محل سونش پاک-سازی شد.

### ۵-۲-۶ لایه‌نشانی لایه انتقال دهنده حفره

برای تهیه لایه انتقال دهنده حفره، محلولی از پلیمر P3HT حل‌شده در کلروبنزن با غلظت ۱۰ mg/ml بر روی لایه پروسکایت با سرعت ۲۰۰۰ rpm به مدت ۴۵ ثانیه لایه‌نشانی شده و ناحیه روبروی محل سونش توسط گوش‌پاک‌کن آغشته به کلروبنزن پاک شد. برای بهبود بلورینگی لایه P3HT عملیات پخت در دمای  $120^\circ C$  به مدت ۵ دقیقه در داخل محفظه پرشده از گاز نیتروژن انجام شد.

### ۵-۲-۶ لایه‌نشانی الکتروود طلا

در مرحله آخر جهت اتصال الکتریکی یک لایه‌نازک از طلا (حدوداً ۱۰۰ nm) به روش تبخیر حرارتی در خلأ با استفاده از یک الگو بر روی زیرلایه لایه‌نشانی شد. یک طرح‌واره و یک افزاره از سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل ساخته‌شده در این کار در شکل (۵-۴-الف-ب) نشان داده‌شده است. همچنین یک تصویر SEM از مقطع عرضی یک سلول خورشیدی نوعی ساخته‌شده در شکل (۵-۴-ج) نشان داده شده است.

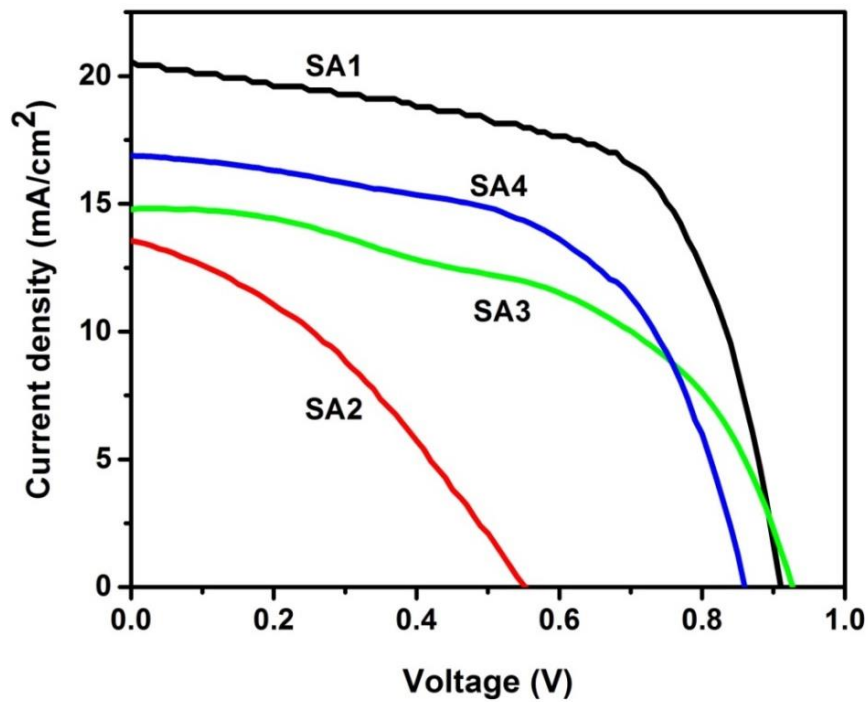


شکل (۴-۵) (الف) طرح‌واره‌ای از سلول خورشیدی پروسکایتی مزو متخلخل ساخته شده، (ب) تصویر یک سلول نوعی ساخته شده (ج) یک تصویر SEM نوعی از مقطع عرضی سلول خورشیدی ساخته شده در این پژوهش.

### ۳-۵ آنالیز سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه لایه‌های جاذب پروسکایتی معرفی شده در بخش ۴

### ۵-۳-۱ بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مجموعه لایه‌های جاذب SA (اثر غلظت پیش ماده آلی MAI)

به منظور بررسی تأثیر لایه‌های نازک پروسکایتی  $\text{MAPbI}_3$  تهیه شده با غلظت‌های مختلف MAI یعنی نمونه‌های SA1 (7 mg/ml)، SA2 (10 mg/ml)، SA3 (20 mg/ml) و SA4 (40 mg/ml) بر بازده سلول خورشیدی، چهار سلول خورشیدی شامل این لایه‌های جاذب ساخته شدند. در شکل (۵-۵) نمودارهای مشخصه چگالی جریان-ولتاژ (J-V) سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده نشان داده شده است. پارامترهای فوتوولتایی استخراج‌شده از منحنی‌های J-V از قبیل بازده سلول خورشیدی، فاکتور پرشدگی (FF)، چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ )، ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، مقاومت سری ( $R_s$ ) و مقاومت موازی ( $R_{sh}$ ) در جدول (۵-۱) گزارش شده است. بهترین پارامترهای فوتوولتایی ثبت شده، مربوط به سلول خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب SA1 می‌باشد. همانطور که در بخش مربوطه اشاره گردید نمونه SA1 دارای بیشترین میزان جذب در بین مجموعه لایه‌های پروسکایتی SA (شکل ۴-۲۵-ب) بود و بنابراین در اینجا نیز شاهد بالاتر بودن بازده سلول شامل این لایه جاذب نسبت به سایر سلول‌های ساخته شده می‌باشیم. این نتایج نشان داد سلول خورشیدی شامل لایه جاذب با کمترین مقدار MAI (SA1) دارای بیشترین مقدار بازده (۱۱/۶٪) می‌باشد. این ممکن است به دلیل بزرگ‌تر بودن اندازه دانه و یا پوشش مناسب لایه انتقال‌دهنده الکترون ( $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل) توسط لایه پروسکایت SA1 نیز باشد که از ایجاد مسیرهای موازی و بازترکیب حامل‌های بار در لایه جلوگیری می‌کند. دلیل دیگر آن نیز می‌تواند به حضور مؤثر  $\text{PbI}_2$  در لایه جاذب سلول خورشیدی شامل لایه جاذب SA1 مربوط باشد. [۱۳۳, ۱۳۴]. همانطور که در گزارش‌های دیگر نیز ذکر کرده‌اند، حضور  $\text{PbI}_2$  اضافی در لایه پروسکایت، می‌تواند منجر به بهبود بلورینگی لایه پروسکایت شود [۱۲۷]. همچنین حضور یک لایه نازک  $\text{PbI}_2$  اضافی می‌تواند به‌عنوان یک لایه سد کننده الکترون عمل کرده و از بازگشت الکترون‌ها به لایه پروسکایت و بازترکیب الکترون و حفره‌ها جلوگیری می‌کند [۱۲۸]. همانطور که قبلاً گفته شد، لایه پروسکایت SA1 دارای اندازه دانه بزرگتری بوده که این منجر به کاهش مرزدانه‌ها شده است



شکل (۵-۵) نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ (J-V) اندازه‌گیری شده سلول‌های خورشیدی ساخته شده براساس لایه-های جاذب پروسکایت SA1، SA2، SA3، SA4 با غلظت‌های مختلف MAI به ترتیب ۷، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ mg/ml.

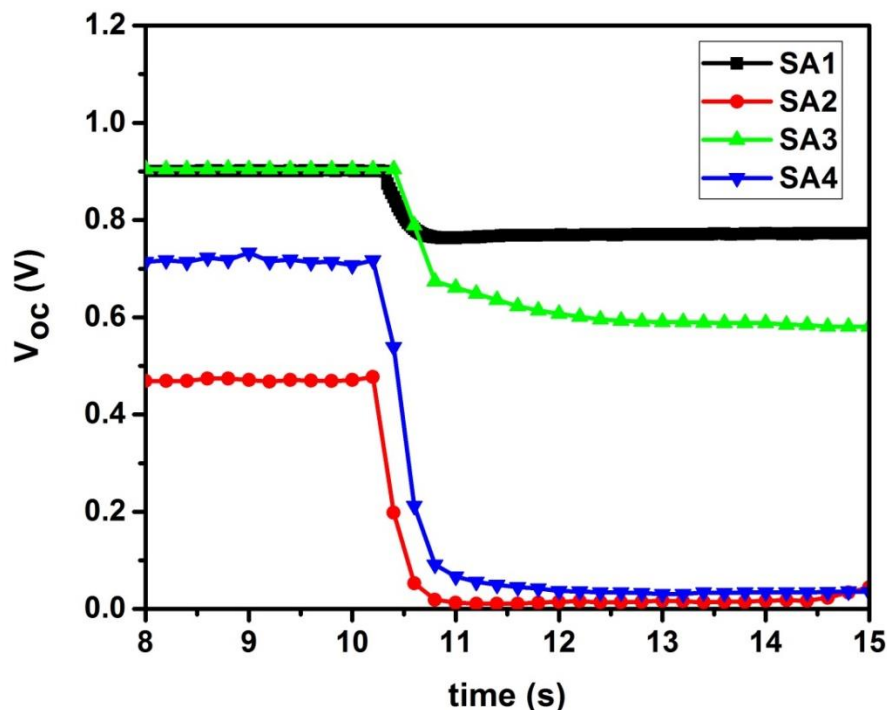
جدول (۵-۱) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی لایه‌های جاذب (SA).

نمونه (غلظت MAI)	غلظت MAI (mg/ml)	بازده (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
SA1	۷	۱۱/۶	۲۰/۶	۰/۹۲	۰/۶۲	۶	۲۹۷
SA2	۱۰	۲/۷	۱۳/۵	۰/۵۶	۰/۳۵	۲۵	۱۹۰
SA3	۲۰	۷/۱	۱۴/۸	۰/۹۳	۰/۵۱	۱۲	۸۵۰
SA4	۴۰	۸/۲	۱۶/۹	۰/۸۶	۰/۵۷	۹	۷۷۳

[۱۲۷، ۱۲۹] بنابراین نرخ بازترکیب حامل‌های بار کاهش یافته و بازده تبدیل انرژی افزایش یافته است. سلول خورشیدی شامل لایه SA2 دارای ضعیف‌ترین پارامترهای فوتوولتایی می‌باشد که ممکن

است به علت بازترکیب زیاد حامل‌های بار در لایه باشد. این لایه دارای کوچکترین اندازه دانه (بنابراین بیشترین مرزدانه) و کمترین میزان جذب نور می‌باشد بنابراین بیشترین میزان بازترکیب حامل‌های بار در این نمونه رخ می‌دهد. به منظور بررسی دینامیک حامل‌های بار در سلول‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف MAI، آنالیز افت ولتاژ مدار باز انجام شد. شکل (۵-۶) منحنی‌های افت ولتاژ مدار باز را نسبت به زمان نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، پس از خاموش کردن نور، کاهش سریعی در فوتولتاژ سلول‌های شامل لایه جاذب SA2 و SA4، مشاهده می‌شود. همچنین فوتولتاژ سلول ساخته شده با نمونه SA1 آهسته تر از سایر سلول‌ها افت می‌کند. نقص‌های موجود در ساختار بلوری منجر به کاهش طول عمر حامل‌های بار تولید شده توسط فوتون در لایه جاذب می‌شود، زیرا مسیرهای بازترکیب اضافی، کاهش حامل‌های بار اضافی را تسریع می‌کنند [۱۳۰]. همچنین سطوح مشترک می‌توانند در مسیر انتقال بار، جایگاه‌های تله ایجاد کرده و دینامیک بازترکیب را تحت تأثیر قرار دهند. اگر تعداد قابل ملاحظه‌ای تراز وابسته به تله کم عمق برای الکترون و حفره‌ها وجود داشته باشد، حضور حامل‌های بار دارای طول عمر زیاد می‌تواند مربوط به فرآیند خارج شدن آهسته حامل‌ها از این تله‌ها باشد. بنابراین افت سریع و آهسته ولتاژ به ترتیب به بازترکیب حامل‌های آزاد و بازترکیب حامل‌هایی که به کندی از تله خارج می‌شوند مربوط می‌شود. از طرف دیگر برخلاف ترازهای تله کم عمق، اگر تعداد ترازهای وابسته به تله‌های عمیق که به عنوان مراکز بازترکیب عمل می‌کنند افزایش یابد، طول عمر حامل بار کاهش می‌یابد. بنابراین در سلول خورشیدی شامل لایه جاذب SA1 (به علت دارا بودن اندازه دانه‌های بزرگتر) ممکن است ترازهای تله کم عمق فعال تر از سایر لایه‌ها باشد. از طرف دیگر در سلول‌های شامل لایه SA2 و SA4 (اندازه دانه کوچکتر) پس از خاموش کردن نور، فوتولتاژ سریعاً افت می‌کند. این ممکن است به علت تجمع بیشتر حامل‌های بار در سطح مشترک باشد که منجر به بازترکیب سریع حامل‌های بار می‌شود. علاوه بر این در سلول ساخته شده با لایه‌های SA1 و SA3، پتانسیل الکتروستاتیک حاصل از تجمع یون‌های متحرک کند در هر دو طرف سطح مشترک موجب طولانی شدن زمان افت می‌شود. این پتانسیل الکتروستاتیک برای سلول‌های شامل



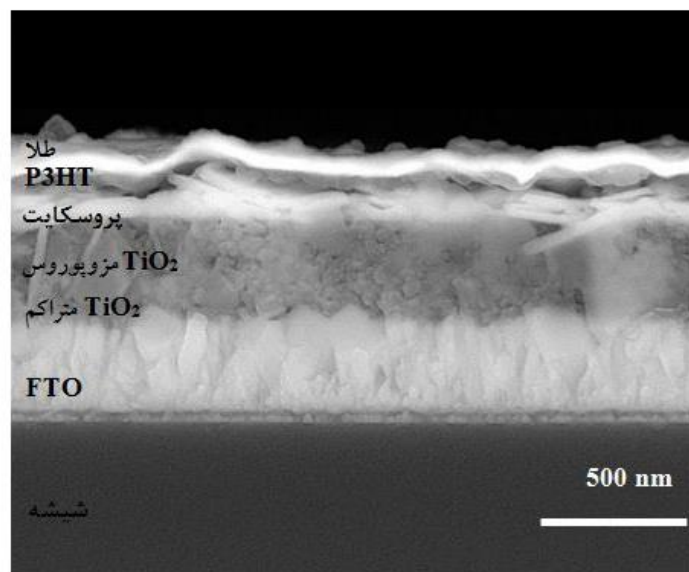


شکل (۵-۶) نمودارهای افت ولتاژ مدار باز برحسب زمان سلول‌های خورشیدی ساخته شده براساس لایه‌های جاذب پروسکایت SA1، SA2، SA3، SA4 با غلظت‌های مختلف MAI به ترتیب ۷، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ mg/ml.

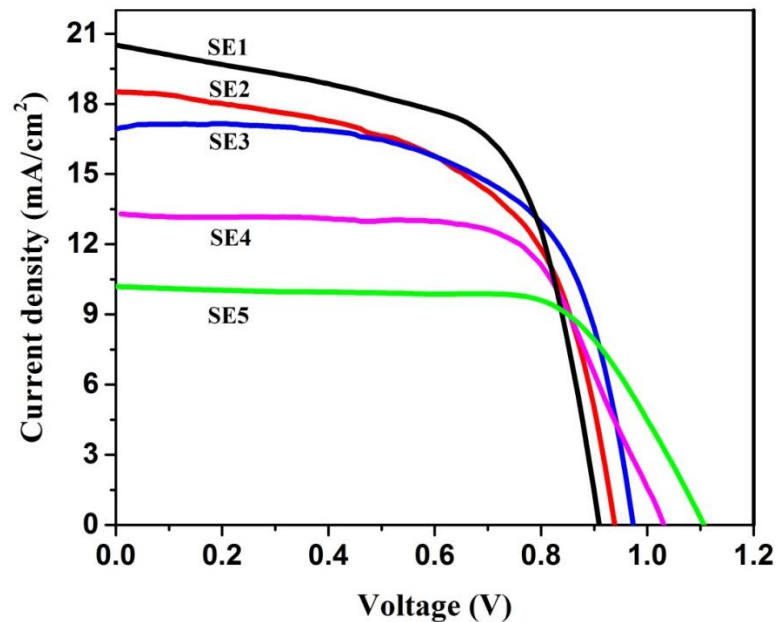
لایه‌های SA2 و SA4 بسیار کمتر از پتانسیل الکتروستاتیک سلول‌های خورشیدی شامل لایه‌های SA1 و SA3 می‌باشد زیرا نرخ بازترکیب در این لایه‌ها بیشتر است. این پتانسیل الکتروستاتیک فراتر از پتانسیل داخلی طبیعی مرز مشترک تحت نورتابی است و تا حدی بازترکیب بیشتر در شرایط مدار باز را جبران می‌کند [۵۰، ۱۳۷]. در نتیجه‌ی این پدیده یک فوتولتاژ اضافی در منحنی‌های افت فوتولتاژ سلول‌های شامل لایه‌های جاذب SA1 و SA3 مشاهده می‌شود که پس از گذشت زمان ۱۴ s نیز منحنی به صفر نمی‌رسد (شکل ۵-۶). ولتاژ مدار باز بزرگ‌تر سلول‌های SA1 و SA3 (۰/۹۳) در مقایسه با ولتاژ مدار باز دیگر سلول‌ها (۰/۵۶ و ۰/۸۶ V) می‌تواند مربوط به پتانسیل الکتروستاتیک اضافی بسیار بیشتر سلول‌های شامل لایه‌های SA1 و SA3 باشد. لازم به ذکر است با مجموعه آزمایش‌های انجام شده در این کار یافتن منشأ واقعی افزایش طول عمر حامل‌ها سلول‌های خورشیدی ساخته شده دشوار می‌باشد.

### ۵-۳-۲ بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با لایه‌های جاذب مجموعه SE (تأثیر آرایش برم)

در این کار ویژگی‌های فوتولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با لایه‌های جاذب SE1 و SE2 و SE3 و SE4 و SE5 نیز بررسی شدند. شکل (۷-۵) تصویر مقطع عرضی یکی از این سلول‌ها را نمایش می‌دهد. در شکل (۸-۵) نمودارهای مشخصه چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده نشان داده شده است. نتایج حاصل از آنالیز این نمودار در جدول (۲-۵) گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت مولی برم در سیستم، ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ ) سلول افزایش یافته است زیرا همان‌گونه که قبلاً اشاره شد با افزایش میزان برم در لایه جاذب پروسکایتی، گاف انرژی افزایش یافته و بنابراین میزان ولتاژ مدار باز سلول افزایش می‌یابد [۱۱۱، ۱۱۲]. با افزایش گاف انرژی، بخشی از طیف خورشید که در محدوده انرژی‌های کمتر از انرژی گاف نواری پروسکایت است، جذب نگردیده و بنابراین الکترون و حفره کمتری تولید شده و چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ ) کاهش خواهد یافت. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می‌دهد بیشترین ( $V_{oc}$  ۱/۱۱ V) و کمترین ( $V_{oc}$  ۰/۹۲ V) مقدار ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ ) به ترتیب متعلق به سلول‌های ساخته شده با لایه‌های جاذب پروسکایتی SE5



شکل (۷-۵) تصویر مقطع عرضی از یک سلول شامل لایه جاذب SE.

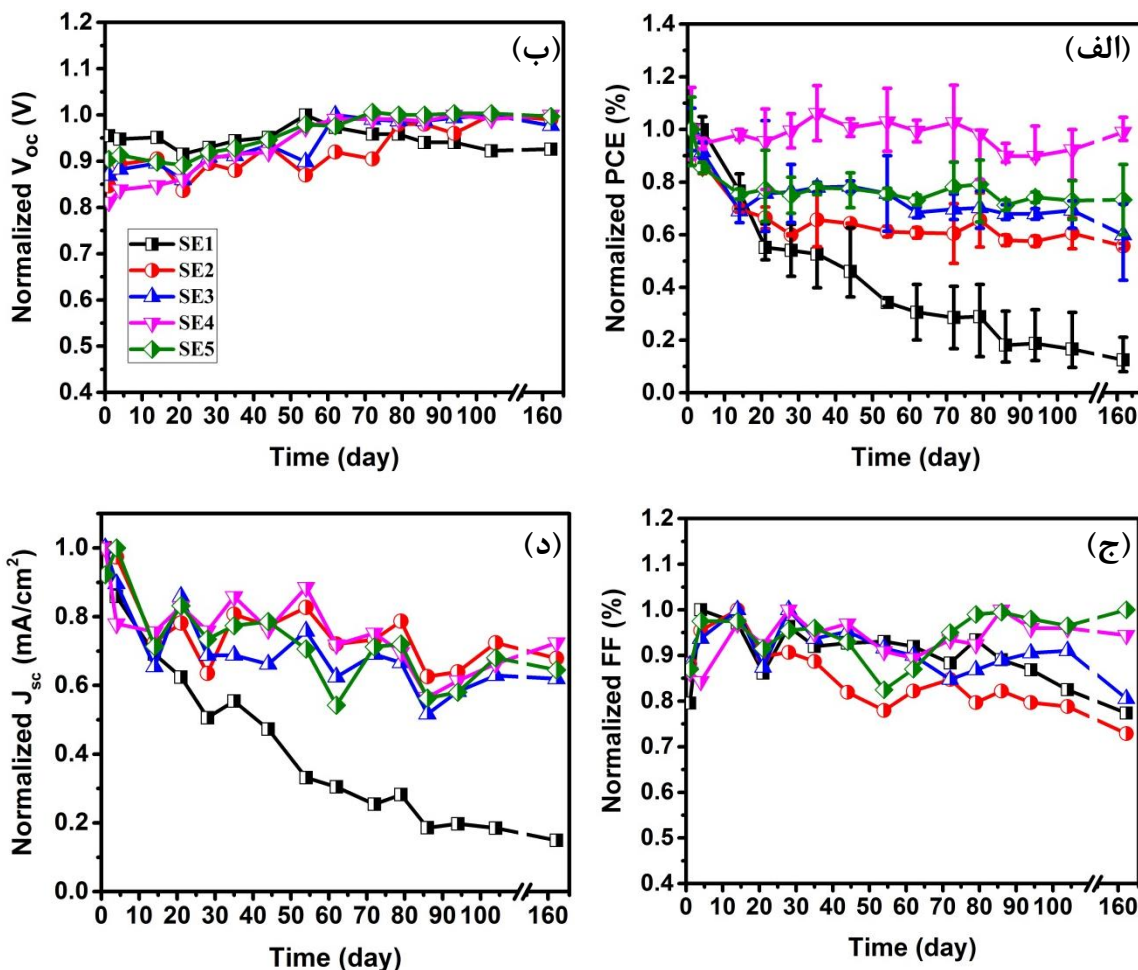


شکل (۵-۸) نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ اندازه‌گیری شده برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با لایه‌های جاذب SE1، SE2، SE3، SE4، SE5 با نسبت برم به ید به ترتیب ۱:۰، ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۱:۱، ۲:۱.

جدول (۵-۲) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی این لایه‌های جاذب مجموعه SE.

نمونه‌ها	PCE	$J_{sc}$	$V_{oc}$	FF	افت بازده سلول در طی مدت ۱۶۲ روز (%)
نسبت مولی (I:Br)	(%)	( $mA/cm^2$ )	(V)	(%)	
SE1 (۱:۰)	۱۱/۶۵	۲۰/۵۷	۰/۹۲	۶۲	۸۶
SE2 (۳:۱)	۱۰/۰۱	۱۸/۵۲	۰/۹۴	۵۸	۳۶
SE3 (۲:۱)	۱۰/۴۸	۱۶/۹۳	۰/۹۸	۶۴	۴۰
SE4 (۱:۱)	۹/۰۰	۱۳/۳	۱/۰۳	۶۶	۱
SE5 (۱:۲)	۷/۷۶	۱۰/۱۹	۱/۱۱	۶۹	۲۷
SE6 (۰:۱)	-	-	-	-	-

(نسبت مولی برم به ید ۱:۲) و SE1 (لایه بدون برم) می‌باشد. همچنین بیشترین ( $20/57 \text{ mA/cm}^2$ ) و کمترین ( $10/19 \text{ mA/cm}^2$ ) مقدار  $J_{sc}$  به ترتیب متعلق به سلول‌های ساخته‌شده با نمونه‌های SE1 و SE5 می‌باشد. عامل پرشدگی (FF) سلول‌ها با استفاده از رابطه (۲-۱۷) به دست آمد. مقادیر FF به دست‌آمده در جدول (۲-۵) گزارش شده است. با توجه به نتایج به دست‌آمده بیشترین ( $0/69$ ) و کمترین ( $0/58$ ) مقدار FF متعلق به سلول‌های ساخته‌شده با لایه‌های جاذب پروسکایتی SE5 (حاوی بیشترین غلظت مولی برم) و SE2 (حاوی کمترین غلظت مولی برم) است. علت افزایش FF در سلول‌های حاوی برم بیشتر ممکن است به پوشش بهتر سطح لایه جاذب پروسکایتی و کاهش خلل و فرج و در نتیجه زبری سطح که موجب کاهش مسیرهای اتصال‌دهنده لایه انتقال‌دهنده الکترون و حفره می‌شود مربوط باشد [۱۱۱]. مقادیر بازده تبدیل انرژی (PCE) به دست‌آمده نیز در جدول (۲-۵) گزارش شده است. مقایسه نتایج به دست‌آمده نشان می‌دهد بیشترین بازده ( $11/65\%$ ) مربوط به سلول ساخته‌شده با لایه SE1 (نمونه بدون برم) و کمترین مقدار آن ( $7/76\%$ ) نیز متعلق به سلول ساخته‌شده با لایه SE5 (نمونه دارای بیشترین غلظت مولی برم) می‌باشد. کاهش/افزایش قابل توجه چگالی جریان در سلول خورشیدی حاوی لایه پروسکایت با بیشترین/کمترین (صفر) میزان برم منجر به کاهش/افزایش بازده تبدیل انرژی شده است. در ادامه پایداری بازده تبدیل انرژی سلول‌های ساخته‌شده مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۹-۵) نمودارهای تغییرات PCE،  $V_{oc}$ ،  $J_{sc}$  و FF برحسب زمان (روز) در طی مدت‌زمان ۱۶۲ روز از تولید سلول‌ها را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل (۹-۵) الف مشاهده می‌شود بیشترین ( $86\%$ ) و کمترین ( $1\%$ ) مقدار افت بازده به ترتیب متعلق به سلول‌های حاوی لایه‌های جاذب SE1 (بدون برم) و SE4 (با نسبت مولی برم به ید ۱:۱) می‌باشند. نمودارهای پایداری PCE نشان می‌دهند به‌طور کلی لایه‌های جاذب آلاییده با برم باعث افزایش پایداری سلول شده‌اند. همچنین افزایش میزان برم در لایه جاذب پروسکایتی تا نسبت مولی برم به ید ۱:۱ پایداری سلول خورشیدی در محیط آزاد را افزایش داده است. مقادیر افت بازده سلول‌ها در طی مدت‌زمان ۱۶۲ روز در جدول (۲-۵) گزارش شده است. بررسی ولتاژ مدار باز سلول‌ها نشان می‌دهد در طول این



شکل (۹-۵) نمودارهای پایداری (الف) PCE (ب)  $V_{oc}$  (ج) FF و (د)  $J_{sc}$  برحسب زمان (روز) برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با لایه‌های جاذب SE1، SE2، SE3، SE4 و SE5.

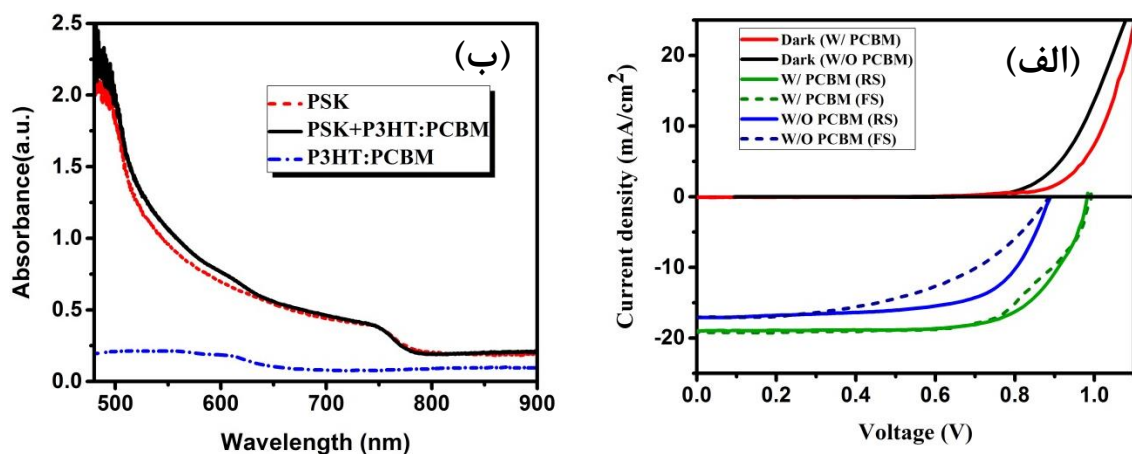
مدت‌زمان، مقادیر  $V_{oc}$  سلول‌ها تغییر قابل توجهی نداشته‌اند (شکل ۹-۵-ب). در طی این مدت مقادیر FF سلول‌های شامل لایه‌های جاذب SE2 و SE3 به ترتیب ۱۷٪ و ۱۲٪ کاهش و برای سلول‌های حاوی نمونه‌های SE4 و SE5 به ترتیب ۲۳٪ و ۱۶٪ افزایش داشته‌اند (شکل ۹-۵-ج). همچنین مقادیر  $J_{sc}$  برای سلول‌های شامل لایه‌های SE1، SE2، SE3، SE4 و SE5 به ترتیب ۸۵٪، ۳۲٪، ۳۸٪، ۲۸٪ و ۳۰٪ کاهش داشته‌اند (شکل ۹-۵-د). به‌طور کلی این بررسی نشان می‌دهد پایداری بازده سلول خورشیدی حاوی لایه جاذب SE4 (با نسبت مولی برم به ید ۱:۱) با بازده ۹٪ و افت ۱٪ در طی مدت زمان بیش از ۵ ماه از سایر سلول‌های ساخته‌شده بیشتر است.

دلایل مختلفی ممکن است برای توضیح علت پایداری سلول خورشیدی ساخته شده با استفاده از لایه های جاذب آلیپده با برم مطرح شود. منشأ پایداری سلول خورشیدی حاوی لایه های جاذب پروسکایتی آلیپده با برم، ممکن است به ساختار متراکم و یکنواخت تر لایه های جاذب در حضور یون های برم مربوط باشد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی تصاویر SEM و AFM حضور و افزایش میزان برم در لایه های پروسکایتی می تواند سطح تماس لایه انتقال دهنده حفره (P3HT) و لایه جاذب در سلول خورشیدی را افزایش داده باشد. بنابراین پوشش بهتر فصل مشترک لایه پروسکایت با لایه P3HT مانع تماس لایه جاذب پروسکایتی با اتمسفر پیرامون آن شده و لذا این عامل نیز ممکن است به افزایش پایداری سلول کمک کرده باشد. از سوی دیگر افزایش پایداری سلول های خورشیدی ممکن است در اثر جای نشانی اتم های کوچک تر Br به جای اتم های بزرگ تر I در ساختار بلوری  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  و در نتیجه کاهش ثابت شبکه و گذار از فاز چهارگوش به فاز مکعبی رخ داده باشد [۸]. همچنین برهم کنش قوی تر بین یون های  $\text{Br}^-$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  نیز می تواند منجر به افزایش پایداری لایه های پروسکایتی شده باشد [۱۳۲].

### ۳-۳-۵ بررسی سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب SA1 با کاربرد لایه

#### انتقال دهنده حفره P3HT:PCBM

در این قسمت به بررسی سلول های ساخته شده با ساختار- Meso (FTO (400 nm)/C-TiO<sub>2</sub> (30nm)/Meso-TiO<sub>2</sub> (350 nm)/SA1 sample (170 nm)/P3HT:PCBM (30 nm)/Au (100 nm) شده است. به منظور بررسی بازده تبدیل انرژی و مشخصه های این سلول ها، مشخصه های جریان- ولتاژ این سلول ها در حالت تاریکی و روشنایی از ولتاژ مدار باز به جریان اتصال کوتاه (اسکن معکوس) و بالعکس (اسکن مستقیم) اندازه گیری شدند که نتایج آن ها در شکل (۵-۱۰) نشان داده شده است. پارامترهای محاسبه شده از آنالیز J-V سلول ها از جمله بازده تبدیل انرژی (PCE)، چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ )، ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، عامل پرشدگی (FF)، مقاومت سری ( $R_s$ ) و مقاومت موازی ( $R_{sh}$ ) در جدول



شکل (۵-۱۰) (الف) نمودار چگالی جریان - ولتاژ سلول‌های خورشیدی با/بدون PCBM با تغییر جهت اسکن از جریان اتصال کوتاه به ولتاژ مدار باز (اسکن مستقیم) و برعکس (اسکن معکوس). (ب) طیف جذب لایه پروسکایت، لایه پروسکایت / P3HT:PCBM و لایه P3HT:PCBM

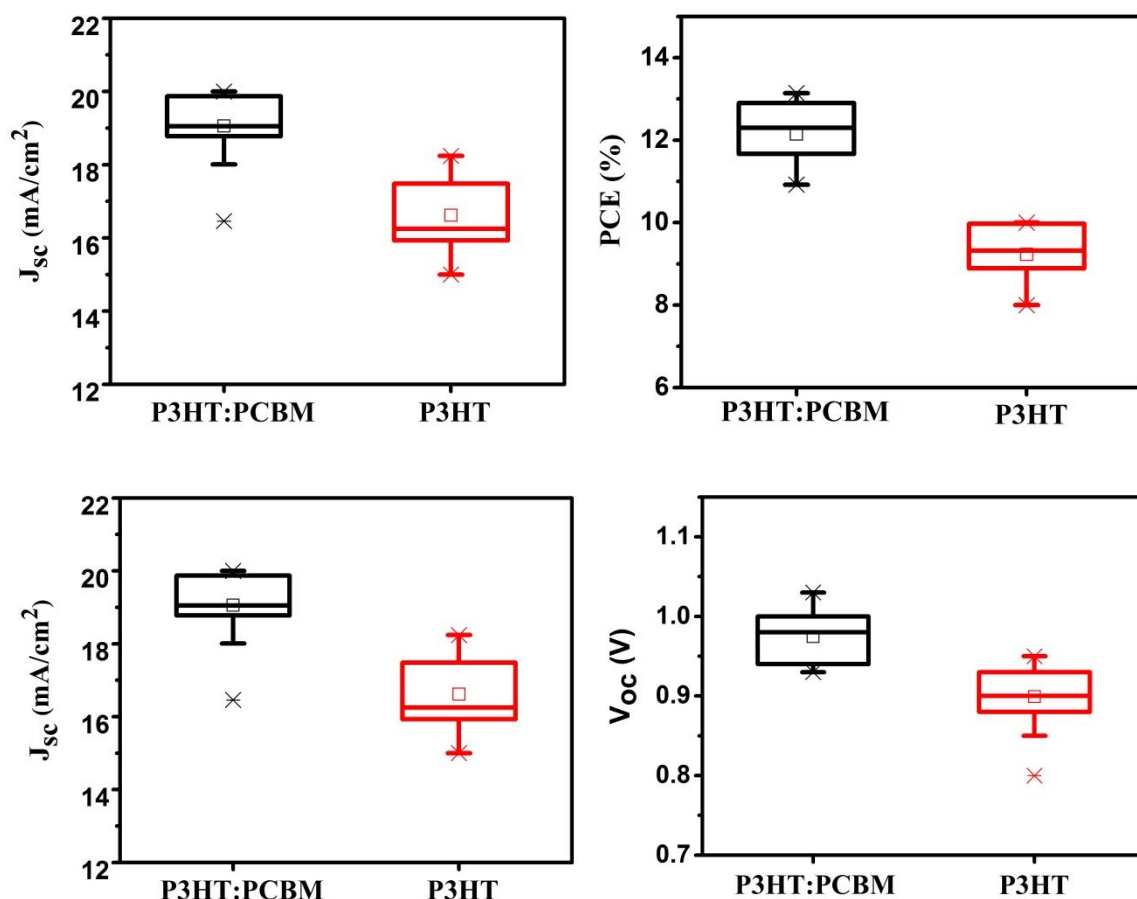
جدول (۵-۳) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی دارای لایه جاذب پروسکایت SA1 و لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT با/بدون PCBM.

HTL	جهت اسکن	PCE (%)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ (K $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
P3HT:PCBM (۱:۰/۵ wt%)	RS	۱۳/۱۴	۱۹/۰۲	۰/۹۸	۰/۷۰	۴/۸	۳/۰۳
	FS	۱۲/۹۰	۱۹/۱۷	۰/۹۹	۰/۶۸	۵/۶	۲/۰۹
P3HT:PCBM (۱:۱ wt%)	RS	۱۱/۲۵	۱۸/۰۳	۰/۹۷	۰/۶۴	۸/۳	۳/۳۰
	FS	۱۱/۰۷	۱۸/۵۹	۰/۹۴	۰/۶۳	۷/۲	۱/۴۰
P3HT	RS	۱۰/۰۰	۱۷/۱۱	۰/۸۹	۰/۶۶	۶/۸	۱/۶۶
	FS	۷/۶۳	۱۷/۰۸	۰/۸۹	۰/۵۰	۱۳/۲	۱/۵۱

(۵-۳) گردآوری شده است. همانطور که این نتایج نشان می‌دهند با به کار بردن لایه PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT، بازده سلول‌ها بطور چشمگیری افزایش یافته است. همانطور که در شکل

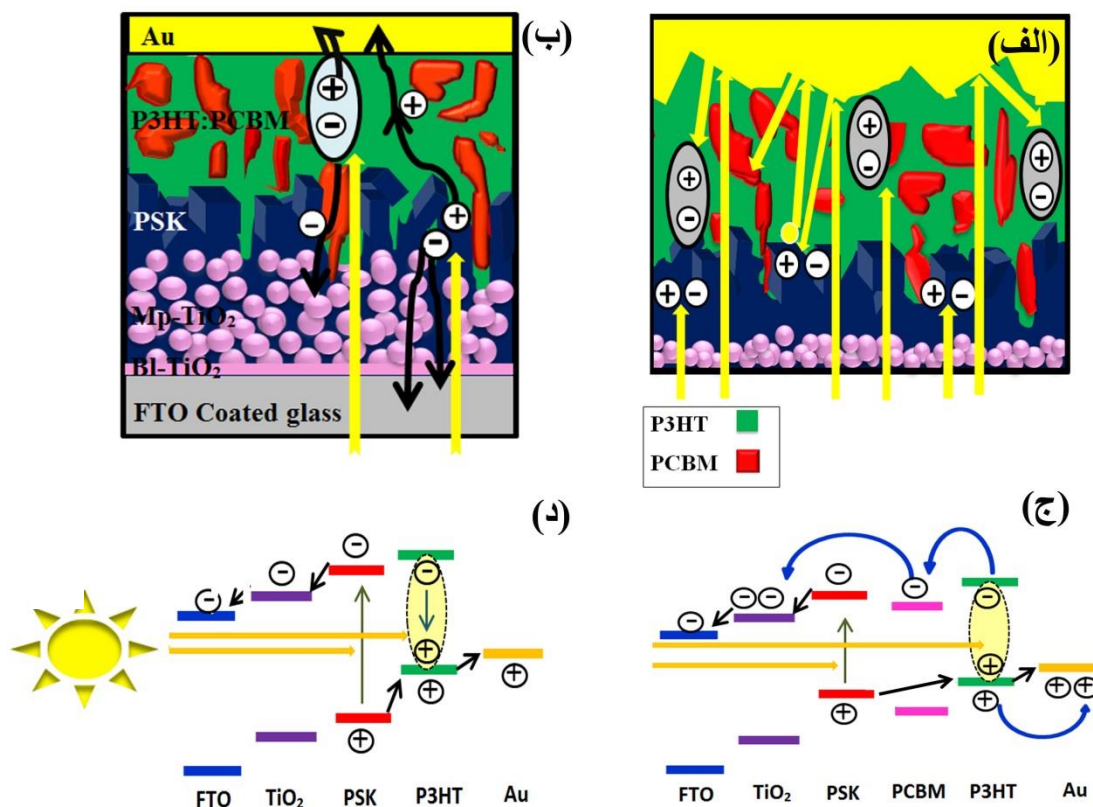
(۵-۱۰-الف) مشاهده می‌شود سلول خورشیدی حاوی لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT بسته به جهت اسکن جریان- ولتاژ دارای پسماند قابل توجهی است درحالی‌که سلول حاوی لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT:PCBM در دو جهت مختلف اسکن دارای پسماند کمی می‌باشد. بنابراین احتمالاً مرز مشترک پروسکایت/ P3HT در مقایسه با سطح مشترک پروسکایت/ P3HT:PCBM پسماند جریان- ولتاژ بسیار کمتری دارد. محققین نشان داده‌اند که منشأ رفتار پسماند به عوامل مختلفی از جمله مورفولوژی لایه‌های پروسکایت، مهاجرت یون، سرعت اسکن جریان-ولتاژ بستگی دارد [۱۳۳-۱۳۵]. در این کار با توجه به اینکه تنها تفاوت دو سلول، لایه انتقال‌دهنده حفره می‌باشد بنابراین منشأ پسماند نمی‌تواند به مورفولوژی لایه پروسکایت مربوط باشد. همچنین سرعت اسکن جریان- ولتاژ هر دو سلول نیز یکسان (۵۰ mV/S) بوده است. از طرف دیگر گزارشاتی مبنی بر تأثیر مثبت PCBM بر کاهش پسماند جریان- ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی از طریق غیرفعال کردن نقص‌های سطحی که به-عنوان مراکز بازترکیب عمل می‌کنند ارائه شده است. بنابراین در این کار ملاحظه شد که با اصلاح سطوح مشترک پروسکایت و لایه‌های انتقال‌دهنده حفره و الکترون می‌توان رفتار پسماند سلول خورشیدی پروسکایتی را کنترل کرد. همچنین برای انتخاب نسبت بهینه PCBM به P3HT از دو نسبت وزنی ۱/۵: ۱ و ۱:۱ استفاده شد. نتایج نشان داد سلول‌های تهیه شده از لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT:PCBM با درصد وزنی ۱/۵: ۱ به ۱ دارای بازده بالاتر و همچنین پارامترهای فتوولتایی بهتری می‌باشند بطوریکه بازده (PCE)،  $J_{sc}$  و FF و  $V_{oc}$  سلول‌های ساخته شده با لایه انتقال‌دهنده حفره خالص P3HT نسبت به سلول‌های شامل (۱/۵: ۱) P3HT:PCBM به ترتیب از ۱۰٪،  $17/11$  mA/cm<sup>2</sup>،  $0/66$  V و  $0/89$  به  $13/14$ ٪،  $19/02$  mA/cm<sup>2</sup>،  $0/70$  و  $0/98$  V افزایش یافته است. این مشخصه‌یابی، ۳۱٪ افزایش بازده در سلول‌های حاوی PCBM نسبت به سلول‌های حاوی لایه خالص P3HT را نشان می‌دهد. حضور مسیرهای موازی دارای رسانایی بالا در پیوندگاه‌های سلول خورشیدی که به علت حضور ناخالصی‌ها و حفره‌های سوزنی در پیوندگاه‌ها ایجاد می‌شوند منجر به کاهش مقاومت‌های موازی خواهد شد [۱۳۶]. در سلول‌هایی که از ترکیب PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره





شکل (۵-۱۱) تحلیل آماری (الف) PCE، (ب)  $V_{oc}$ ، (ج)  $J_{sc}$  و (د) FF از ۱۵ سلول از هر دو نوع سلول شامل لایه انتقال-دهنده حفره P3HT و P3HT:PCBM (۱:۰/۵).

P3HT آن‌ها استفاده شده است، افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقدار مقاومت موازی ( $3/0.3 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ ) =  $R_{sh}$ ) نسبت به سلول‌های حاوی لایه P3HT خالص ( $R_{sh} = 1/66 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ ) مشاهده می‌شود. این نشان می‌دهد در سلول‌های بدون PCBM مسیرهای موازی به‌نوعی خنثی‌سازی می‌شوند و جریان نشتی کمی در این سلول‌ها وجود دارد. مقاومت سری ( $R_s$ ) در اثر مقاومت در لایه‌های نیم‌رسانا و همچنین اتصالات فلز-نیم‌رسانا در سلول خورشیدی ایجاد می‌شود. در سلول‌های حاوی PCBM، مقاومت سری نیز کاهش یافته است. کاهش مقاومت سری ( $R_s$ ) و افزایش مقاومت موازی ( $R_s$ ) در سلول‌های شامل PCBM منجر به افزایش عامل پرشدگی در این سلول‌ها شده است. تحلیل آماری مشخصه‌های J-V از

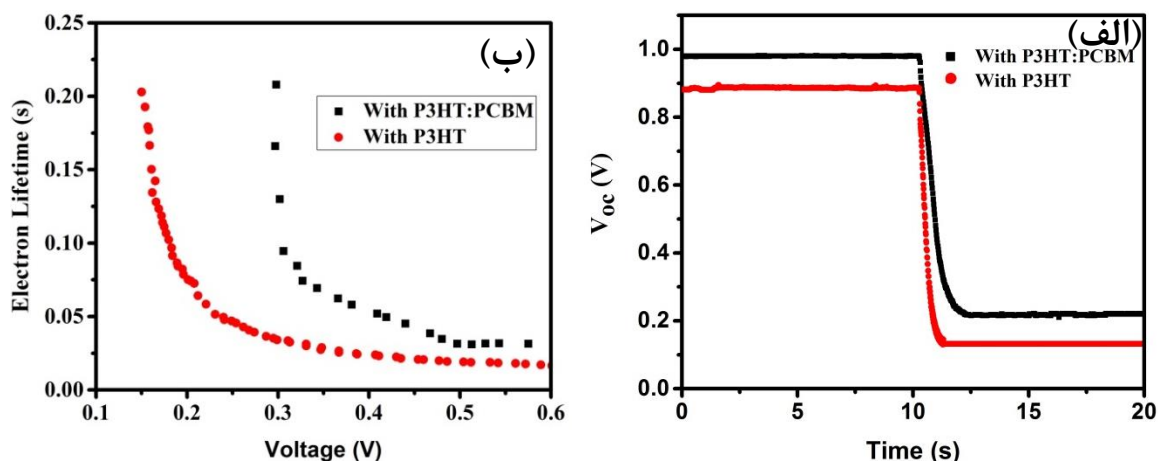


شکل (۵-۱۲) طرح‌واره‌ای از (الف) اثرات تداخل در سلول خورشیدی پروسکایتی و جذب فوتون در P3HT (ب) مسیر فوتون‌های فرودی در لایه پروسکایت و جذب در P3HT. نورهای انرژی و احتمال انتقال الکترون در سلول‌های خورشیدی شامل P3HT:PCBM (ج) و P3HT (د) و (هـ).

۱۵ سلول از هر نمونه در شکل (۵-۱۱) نشان داده شده است که بازده بهتر سلول‌های شامل PCBM را تأیید می‌کند. اگرچه مخلوط P3HT:PCBM به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره عمل می‌کند لیکن P3HT و PCBM هر کدام به تنهایی به ترتیب نقش ماده انتقال‌دهنده حفره (HTM) و ماده انتقال‌دهنده الکترون (ETM) را ایفا می‌کنند. برای فهم مکانیزم اثر مطلوب کاربرد PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT فرآیند فتوولتائیک در سلول خورشیدی پروسکایتی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵-۱۲). در سلول خورشیدی پروسکایتی، فوتون‌های فرودی توسط لایه پروسکایت جذب شده و الکترون و حفره‌های تولیدشده به ترتیب به لایه انتقال‌دهنده الکترون (TiO<sub>2</sub>) و حفره (P3HT) انتقال می‌یابند (شکل ۵-۱۲-د). در طول فرآیند فتوولتائیک، پدیده‌های دیگری نیز در لایه پروسکایت اتفاق می‌افتند، به‌عنوان نمونه بعضی از فوتون‌ها توسط لایه پروسکایت جذب نمی‌شوند.

حضور حفره‌های سوزنی و مرزدانه‌ها و در نتیجه پوشش ناکامل سطح موجب می‌شود در نواحی پوشش داده نشده، مسیرهای مستقیمی ایجاد شوند (شکل ۵-۱۲-ب) که منجر به کاهش نرخ تولید اکسیتون شوند [۱۳۷]. این یکی از مکانیزم‌های اتلاف بازده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی است. همچنین از این جهت که ضخامت لایه سلول خورشیدی پروسکایتی قابل مقایسه با طول موج نور فرودی می‌باشد، ممکن است تداخل نوری نیز رخ دهد که نقش مهمی در رفتار ساختار چند لایه ایفا می‌کند (شکل ۵-۱۲-الف) [۱۳۸]. تمام لایه‌ها در رفتار نوری سلول سهیم هستند و جذب نور به شدت به عبور و انعکاس از سطوح مشترک لایه‌ها بستگی دارد. بعضی از فوتون‌ها نمی‌توانند توسط لایه پروسکایت جذب شوند بنابراین این فوتون‌های آزاد می‌توانند توسط لایه P3HT جذب شوند (شکل ۵-۱۲-ج). P3HT یک پلیمر مرسوم مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی پلیمری است [۱۳۹] که دارای گاف نواری  $1.9 \text{ eV}$  در دمای اتاق و ضریب جذب بالا در محدوده طول موج مرئی می‌باشد. جذب برخی از فوتون‌های فرودی در لایه PCBM:P3HT توسط طیف جذب این لایه-ها تأیید شده است (شکل ۵-۱۰-ب). این طیف، افزایش جذب در حضور لایه P3HT را نشان می‌دهد. همچنین حضور قله اکسیتونی P3HT در طول موج حدود  $620 \text{ nm}$  در طیف جذب لایه MAPbI<sub>3</sub>/P3HT:PCBM مشاهده می‌شود [۱۴۰]. بنابراین در سلول پروسکایتی، اکسیتون‌ها نه تنها در لایه پروسکایت بلکه در لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT نیز شکل می‌گیرند. اما برخلاف انرژی بستگی کم پروسکایت ( $\sim 20 \text{ meV}$ ) [۱۴۱]، انرژی بستگی اکسیتون در پلیمرها زیاد ( $\sim 500 \text{ meV}$ ) است [۱۴۲] بنابراین آن‌ها در دمای اتاق تجزیه نمی‌شوند. بنابراین مخلوطی از ماده انتقال‌دهنده حفره P3HT با یک ماده پذیرنده الکترون مناسب یک پیوندگاه ناهمگون حجمی<sup>۱</sup> تشکیل می‌دهد که امکان تجزیه اکسیتون‌های فوتوبرانگیخته در HTL را فراهم می‌کند. ساختار پیوندگاه حجمی ناهمگون، ساختار استاندارد لایه‌فعال به کار رفته در سلول‌های خورشیدی پلیمری است و P3HT:PCBM یک مخلوط از مشتقات مزدوج پلیمر- فولرین در این قطعات است [۱۴۳]. در این ساختار، ترکیبات دهنده

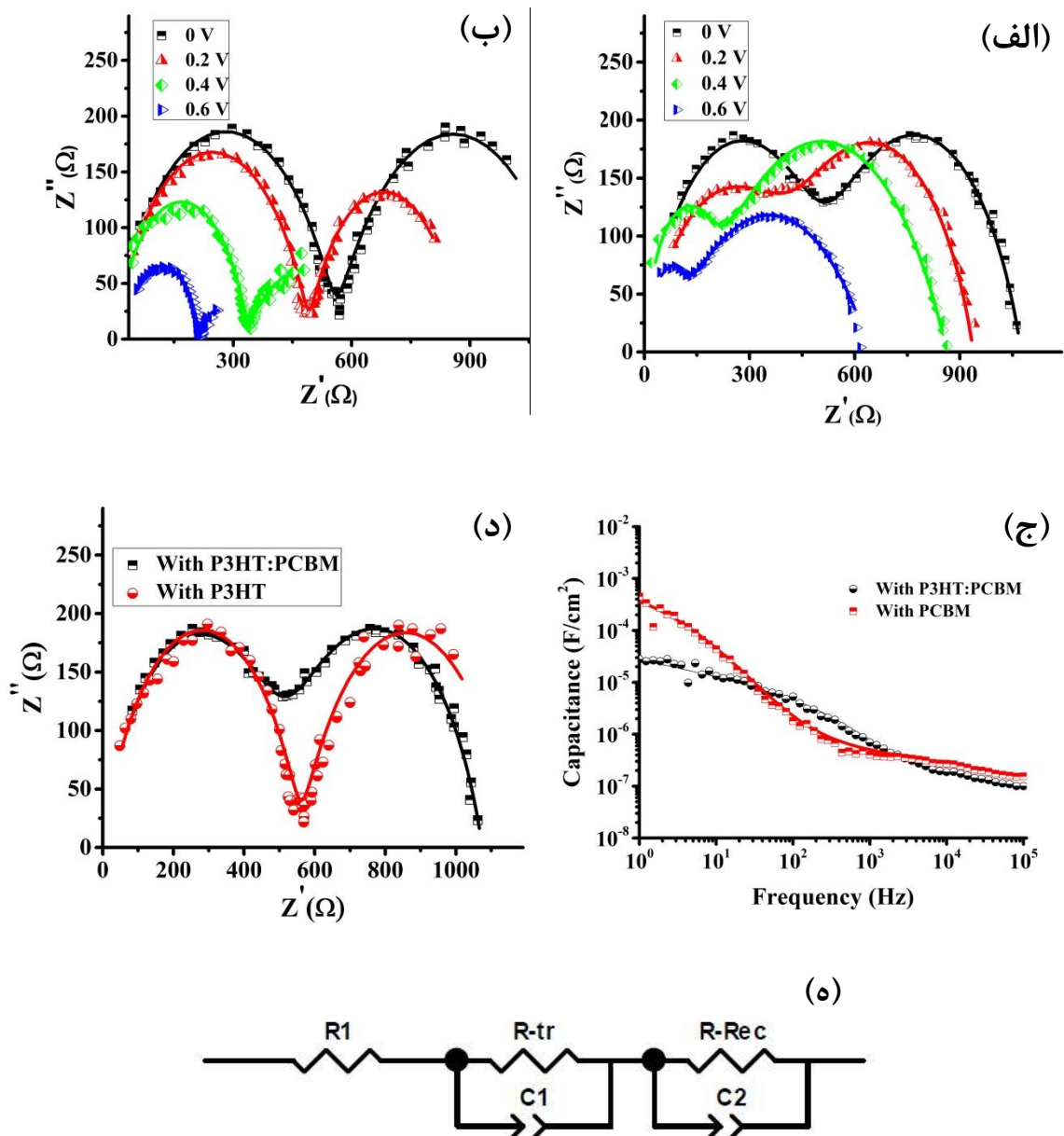
<sup>1</sup> Bulk heterojunction



شکل (۵-۱۳) (الف) نمودار افت ولتاژ مدار باز و (ب) طول عمر الکترون سلول خورشیدی پروسکایتی با/ بدون PCBM.

و پذیرنده با یکدیگر مخلوط می‌شوند تا یک شبکه در هم نفوذ کرده<sup>۱</sup> با مساحت سطح مشترک کافی تشکیل دهند که منجر به تجزیه اکسیتون‌ها شود [۱۴۴]. حضور PCBM سهم فوتون‌های جذب شده توسط P3HT در فوتوجریان را بطور چشمگیری افزایش می‌دهد، زیرا PCBM در نقش یک پذیرنده الکترون عمل کرده و موجب تجزیه اکسیتون‌های جذب شده توسط P3HT خواهد شد. مقایسه سلول‌های خورشیدی شامل P3HT و P3HT:PCBM افزایش فوتوجریان در حضور PCBM را نشان می‌دهد که حاکی از آن است که این حامل‌های بار فوتوبرانگیخته در لایه انتقال‌دهنده حفره جمع-آوری شده‌اند. با مشاهده تصاویر AFM (۴-۲۴-ج) و SEM (۴-۲۲-الف) لایه پروسکایت این سلول‌ها (نمونه SA1) می‌بینیم که لایه پروسکایت کاملاً یکنواخت نیست و دارای زبری حدود ۱۱۰ nm می‌باشد. دانه‌های بزرگ و تیز ناپیوسته منجر به تشکیل حفره‌های سوزنی و مرزدانه‌ها به عنوان دو چالش اصلی در این سلول‌ها می‌باشند که با روش‌های مختلفی اصلاح می‌شوند [۱۴۵، ۱۴۶]. به‌علت واکنش سریع پیش‌ماده‌های پروسکایت، مکانیزم بلورینگی و نحوه دانه‌بندی لایه‌ها به‌سختی کنترل می‌شوند. حفره‌های سوزنی موجود در لایه منجر به تماس مستقیم HTM با لایه  $TiO_2$  مزومتخلخل شده و مسیرهای نشتی موازی ایجاد می‌کنند که این می‌تواند بازده فوتوولتاژیک را کاهش دهد. از آنجاییکه

<sup>۱</sup> Interpenetrating bicontinuous network



شکل (۵-۱۴) (الف) طیف امپدانس سلول‌های خورشیدی پروسکایتی شامل لایه انتقال‌دهنده حفره (الف) P3HT:PCBM، (ب) P3HT برحسب تابعی از ولتاژ اعمالی تحت تابش ۱ sun. (ج) ظرفیت شیمیایی در مدار باز بر حسب فرکانس و (د) منحنی‌های نایکوئیست سلول‌های دارای لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT:PCBM و P3HT در مدار باز.

نقص‌های ایجاد شده توسط تماس مستقیم HTM و ETM نقش دیودهای موازی را ایفا می‌کنند، مقادیر FF و  $V_{oc}$  کاهش می‌یابند [۱۳۷]. جزئیات بیشتر در ارتباط با تأثیر کاربرد PCBM در این سلول‌ها توسط آنالیز الکتریکی انجام شد. به این منظور اندازه‌گیری‌های افت  $V_{oc}$  انجام شد که نتایج

به دست آمده در شکل (۵-۱۳-الف) نشان داده شده‌اند. طول عمر الکترون ( $\tau_n$ ) نیز از رابطه (۳-۱۴) به دست آمد (شکل ۵-۱۳-ب). سلول خورشیدی شامل PCBM نسبت به سلول‌های حاوی P3HT خالص، زمان طولانی‌تری را برای افت  $V_{oc}$  نشان می‌دهد که حاکی از نرخ بازترکیب کمتر و طول عمر بیشتر حامل بار می‌باشد. برای بررسی دقیق‌تر علت بیشتر بودن بازده سلول‌های حاوی PCBM، اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس (EIS) انجام شد. پاسخ‌های سلول‌های خورشیدی در حالت روشنایی تحت ولتاژهای مختلف ثبت شدند. پاسخ امپدانس هر دو قطعه در شکل (۵-۱۴-الف و ب) نشان داده شده است. طیف‌ها با یک مدار معادل (شکل ۵-۱۴-ه) با استفاده از نرم‌افزار Zview برازش شدند. پارامترهای حاصل از پاسخ‌های امپدانس تحت شرط مدار باز (شکل ۵-۱۴-د) در جدول ۴-۵ گزارش شده‌اند. نیم‌دایره مشاهده شده در نواحی فرکانس‌های بالا مربوط به انتقال بار ( $R_{tr}^1$ ) در HTL، ETL و سطوح مشترک آن‌ها با لایه پروسکایت و جدایی بار در الکتروود طلا می‌باشد [۱۴۷]. نیم‌دایره مشاهده شده در فرکانس‌های کم مربوط به مقاومت بازترکیب<sup>۲</sup> ( $R_{Rec}$ ) در مرز مشترک لایه پروسکایت /  $TiO_2$  و دارای ظرفیت شیمیایی  $C_2$  می‌باشد [۱۴۷-۱۴۹]. مقاومت  $R_s$  دیگر مقاومت مشاهده شده در ناحیه فرکانس بالا می‌باشد که مربوط به مقاومت سری سیم‌ها و الکتروود FTO می‌باشد. مقایسه  $R_{Rec}$  دو نوع سلول تحت روشنایی و اعمال ولتاژهای مختلف (شکل ۵-۱۴-الف و ب) نشان می‌دهد در حضور PCBM مقدار  $R_{Rec}$  افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده نرخ بازترکیب کمتر در این سلول‌ها نسبت به سلول‌های شامل P3HT خالص می‌باشد. افزایش  $R_{Rec}$  در حضور PCBM را می‌توان به خنثی شدن مراکز بازترکیب از قبیل نقص‌ها و مسیرهای موازی نشتی در سطوح مشترک پروسکایت مربوط کرد. این نتایج در توافق با بازده بالاتر سلول شامل PCBM می‌باشند. بنابراین افزایش ولتاژ مدار باز سلول‌های حاوی PCBM را نیز می‌توان به کاهش بازترکیب حامل‌ها در اثر افزایش  $R_{Rec}$  نسبت داد. همچنین با افزایش ولتاژ بایاس اعمالی مقاومت بازترکیب ( $R_{Rec}$ ) کاهش می‌یابد (شکل ۵-۱۵-ج) که مربوط به تراکم بیشتر حامل‌های بار در ولتاژ اعمالی بیشتر می‌باشد. شیب

<sup>1</sup> Transport resistance

<sup>2</sup> Recombination resistance

کمتر کاهش  $R_{Rec}$  با ولتاژ اعمالی در سلول شامل PCBM نشان دهنده FF بیشتر این سلول نسبت به سلول بدون PCBM است که این نتیجه در توافق با نتایج حاصل از آنالیز J-V (شکل ۵-۱۰-الف) می‌باشد. اما در مورد مقاومت انتقال ( $R_{tr}$ )، ممکن است مخلوط PCBM با P3HT به‌عنوان یک نقص برای انتقال حفره‌ها عمل کند. لیکن نتایج آنالیز امپدانس نشان می‌دهد نه تنها PCBM انتقال حامل-های آزاد را دچار اختلال نمی‌کند بلکه مقاومت انتقال حتی از سلول خورشیدی شامل P3HT خالص نیز کمتر شده است. همانطور که قبلاً توضیح داده شد P3HT:PCBM یک شبکه درهم‌نفوذ کرده با نواحی دارای مرز مشترک وسیع است که در مقیاس نانو با هم مخلوط شده‌اند. این مورفولوژی یک ناحیه مرز مشترک با کیفیت بالا ایجاد می‌کند که می‌تواند الکترون‌ها و حفره‌ها را به ترتیب به ماده دهنده و پذیرنده انتقال دهد (شکل ۵-۱۲-ب). برای بررسی مکانیسم تجمع بار در سلول‌ها قسمت حقیقی ظرفیت مختلط با اندازه‌گیری EIS به‌دست آمد. در نمودار ظرفیت-فرکانس (C-F) برای هر دو نوع سلول، دو نمودار در دو ناحیه فرکانس بالا و فرکانس پایین وجود دارد. بخش مربوط به فرکانس‌های بالا در منحنی‌ها را با فرکانس  $C_1$  و ناحیه مربوط به فرکانس‌های کم را با فرکانس  $C_2$  علامت گذاری می‌کنیم. این دید کلی پاسخ ظرفیت خازنی است و مقدار ظرفیت خازنی با برآزش توسط مدل مداری معادل به‌دست می‌آید.  $C_1$  معمولاً به ظرفیت ناشی از اثرات قطبش مختلف لایه-های پروسکایت (بطور مثال نقص‌های یونی و تغییر جهت<sup>۱</sup>) مربوط می‌شود [۱۴۹-۱۵۲]. مطابق گزارش‌های دیگران ظرفیت خازنی در فرکانس‌های پایین ( $C_2$ ) معمولاً مربوط به تجمع یونی در سطح-مشترک‌های سلول خورشیدی و جابه‌جایی بارهایی است که درون لایه پروسکایت به کندی حرکت می‌کنند (یعنی یون‌ها) [۱۵۲]. همانطور که در شکل (۵-۱۴-ج) مشاهده می‌شود ظرفیت خازنی در فرکانس پایین در سلول شامل PCBM یک مرتبه بزرگی از سلول حاوی P3HT خالص کمتر است. به‌خاطر اینکه تنها تفاوت این دو دستگاه، در لایه انتقال دهنده حفره می‌باشد، اختلاف ظرفیت خازنی دو دستگاه در فرکانس پایین ( $C_2$ ) را می‌توان به لایه انتقال دهنده حفره و یا مرز مشترک پروسکایت/

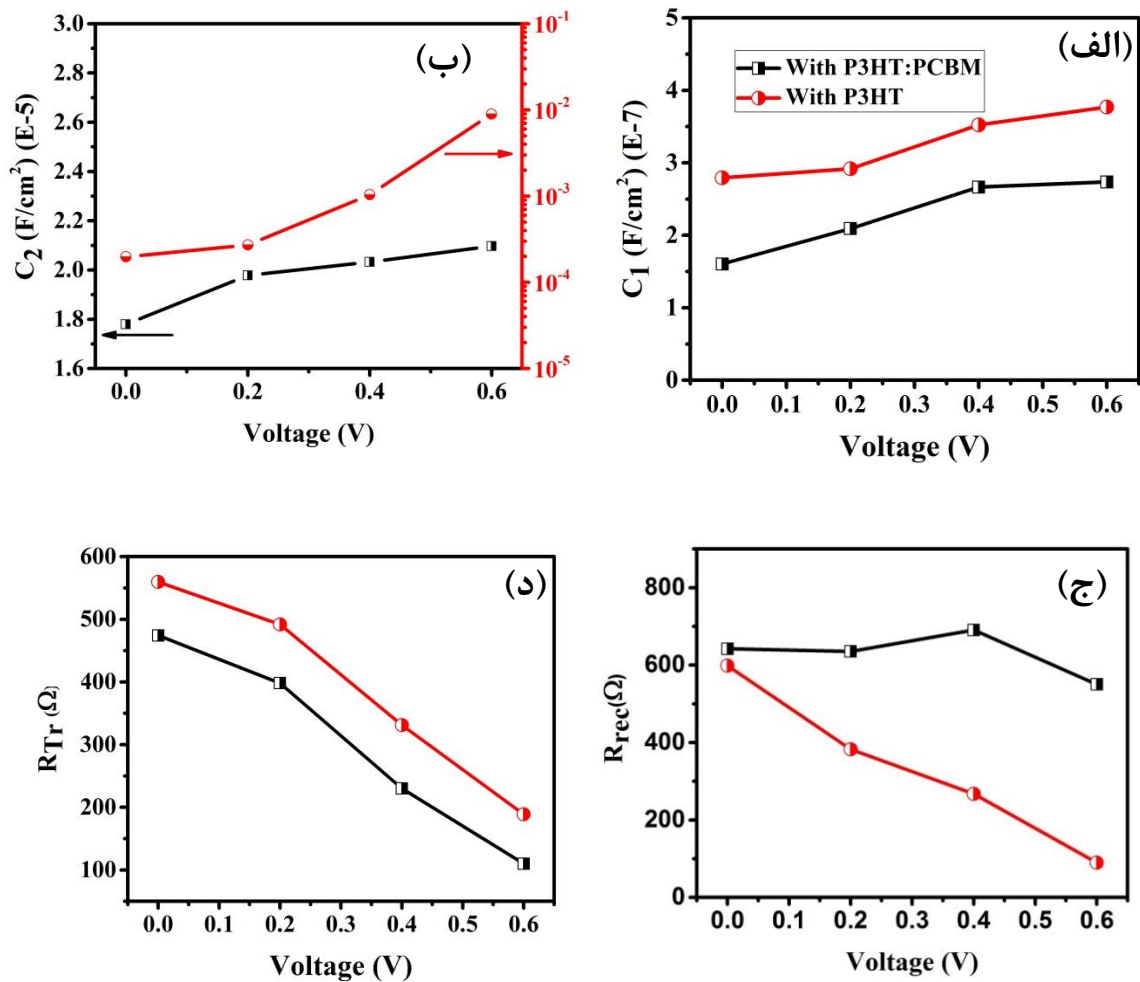
<sup>1</sup> Reorientation

جدول (۴-۵) نتایج حاصل از تحلیل داده‌های EIS در حالت مدار باز.

لایه انتقال‌دهنده حفره	$R_{tr} (\Omega)$	$R_{rec} (\Omega)$	$C_1 (F/cm^2)$	$C_2 (\mu F/cm^2)$
P3HT:PCBM	۴۷۲/۲	۶۴۲/۳	$1/6 \times 10^{-7}$	۲۲
P3HT	۵۵۹/۵	۵۹۸/۸	$2/79 \times 10^{-7}$	۱۹۸

HTL مربوط کرد. ظرفیت خازنی  $C_2$  بیشتر در سلول شامل P3HT خالص مربوط به حضور مراکز نقص بیشتر در سطح مشترک پروسکایت و P3HT می‌باشد. در قطعات دارای لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT:PCBM هر دو ظرفیت خازنی  $C_1$  و  $C_2$  کمتر از قطعات شامل P3HT خازن است که در توافق با پسماند مشاهده شده در شکل (۵-۱۰-الف) می‌باشد. در بعضی از مقالات منشأ پسماند جریان-ولتاژ به مورفولوژی پروسکایت نسبت داده شده است [۱۳۴] اما در این تحقیق، تنها تفاوت دو قطعه در لایه انتقال‌دهنده می‌باشد و مورفولوژی پروسکایت بدون تغییر باقی مانده است. اگرچه بعضی محققین معتقدند مهاجرت یون (مثلاً  $I^-$  و  $MA^+$ ) نقشی حیاتی در پسماند سلول ایفا می‌کند [۱۳۳] لیکن در این کار برداشتن یون‌ها امکان پذیر نبوده است بنابراین انتظار داریم پسماند جریان-ولتاژ در اثر کنترل سطح مشترک لایه پروسکایت با لایه انتقال‌دهنده حفره کاهش یافته باشد. شکل‌های (۵-۱۵-الف و ب) نتایج حاصل از ظرفیت‌های خازنی  $C_1$  و  $C_2$  به ترتیب در فرکانس‌های بالا و پایین را برحسب تابعی از ولتاژ بایاس برای هر دو نوع سلول نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود  $C_2$  با افزایش ولتاژ بایاس برای هر دو قطعه افزایش می‌یابد اما در سلول‌های حاوی P3HT خالص با افزایش ولتاژ اعمالی از ۰ به ۰/۶ V ظرفیت  $C_2$  با دو مرتبه بزرگی افزایش می‌یابد که مربوط به تجمع یون و بار زیاد در مرز پروسکایت/HTL و پروسکایت/ETL می‌باشد. مقایسه  $C_1$  با  $C_2$  نشان می‌دهد (شکل ۵-۱۵-الف و ب) که در سلول شامل P3HT خالص مقدار و همچنین افزایش ظرفیت خازنی  $C_2$  با





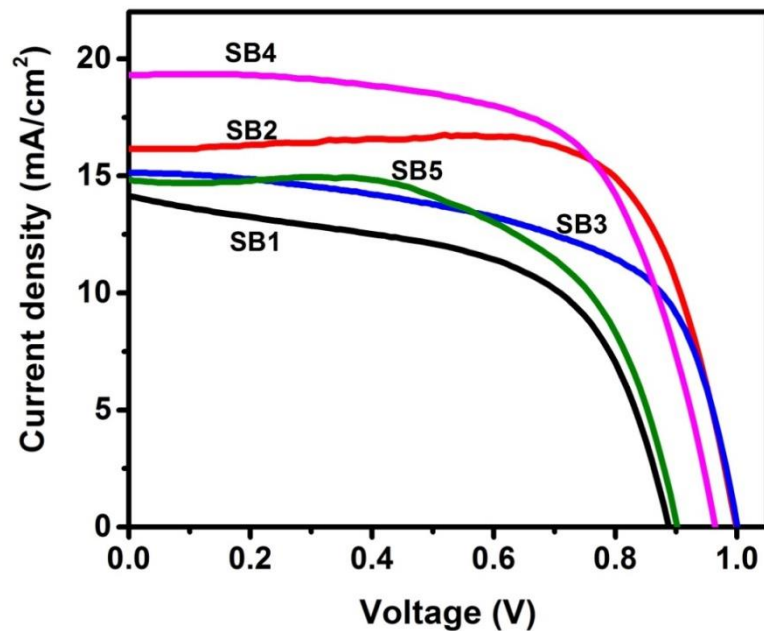
شکل (۵-۱۵) ظرفیت خازنی (الف)  $C_1$ ، (ب)  $C_2$ ، (ج) مقاومت باز ترکیب ( $R_{rec}$ ) و (د) مقاومت انتقال سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با/ بدون PCBM بر حسب ولتاژهای اعمالی.

ولتاژ اعمالی بیشتر از  $C_1$  می‌باشد (جدول ۵-۴). همچنین در سلول شامل P3HT خالص اختلاف  $C_1$  و  $C_2$  خیلی بیشتر از سلول حاوی PCBM است. این نشان می‌دهد که در سلول‌های حاوی P3HT خالص حرکت یون‌ها نسبت به جابه‌جایی الکترون‌ها و حفره‌ها ظرفیت بیشتری ایجاد می‌کند [۱۵۳]. همانطور که قبلاً بیان شد  $C_2$  توسط تجمع بارهای فوتوبرانگیخته در سطح مشترک‌های موجود در سلول خورشیدی ایجاد می‌شود. در شکل (۵-۱۵-ب) مشاهده می‌شود که مقادیر  $C_2$  برای سلول حاوی PCBM در مقایسه با مقادیر آن برای سلول بدون PCBM خیلی کمتر است. این نشان دهنده کاهش تجمع بار در سطح پروسکایت/HTL و در نتیجه افزایش  $V_{oc}$  و  $J_{sc}$  می‌باشد. این به معنی عبور

بهبتر بارها از درون سطح مشترک‌ها است. این مشاهدات در تطابق با افزایش  $R_{Rec}$  می‌باشند که پیش‌تر توضیح داده شد.

### ۵-۳-۴ بررسی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مجموعه لایه‌های جاذب SB (اثر مدت زمان بارگذاری پیش ماده آلی MAI)

در این بخش، تأثیر کاربرد لایه‌های نازک پروسکایتی  $MAPbI_3$  تهیه شده با محلول MAI با غلظت  $7 \text{ mg/ml}$  و با زمان‌های بارگذاری مختلف بر روی لایه  $PbI_2$  بر پارامترهای فوتوولتایی بررسی شده است. در این کار ۵ سلول خورشیدی شامل لایه‌های جاذب، (۰ ثانیه) SB1، (۲۰ ثانیه) SB2، (۳۰ ثانیه) SB3، (۴۰ ثانیه) SB4 و (۶۰ ثانیه) SB5 ساخته شدند. در شکل (۵-۱۶) نمودار چگالی جریان-ولتاژ (J-V) سلول‌های خورشیدی ساخته شده نشان داده شده است. پارامترهای فوتوولتایی استخراج شده از این منحنی‌ها مانند بازده سلول خورشیدی (PCE)، عامل پرشدگی (FF)، چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ )، ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، مقاومت سری ( $R_s$ ) و مقاومت موازی  $R_{sh}$  در جدول (۵-۵) گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد سلول خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب SB4 دارای بهترین پارامترهای فوتوولتایی ثبت شده PCE،  $J_{sc}$ ،  $V_{oc}$  و FF به ترتیب  $12.4\%$ ،  $19.30 \text{ mA/cm}^2$  و  $0.97 \text{ V}$  و  $0.64$  در بین سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مجموعه لایه‌های جاذب SB می‌باشد. همانطور که در بخش (۴-۴-۲) اشاره گردید به غیر از نمونه SB1، میزان جذب لایه‌های مجموعه نمونه‌های SB در محدوده طول موج بالاتر از  $500 \text{ nm}$  (شکل ۴-۳۴) تقریباً یکسان می‌باشد. همچنین جذب در نمونه SB4 در محدوده کمتر از  $500 \text{ nm}$  که مربوط به جذب توسط لایه  $PbI_2$  می‌باشد، کمتر از نمونه‌های SB2، SB3 و SB5 می‌باشد که تأییدی بر حضور کمتر  $PbI_2$  در لایه SB4 می‌باشد. بنابراین یکی از دلایل بالاتر بودن بازده سلول شامل لایه SB4 ( $12.4\%$ ) نسبت به سایر سلول‌های بررسی شده در این کار ممکن است مربوط به میزان کمتر  $PbI_2$  در این لایه جاذب پروسکایتی باشد، زیرا حضور  $PbI_2$  به میزان بهینه در لایه پروسکایت منجر به بهبود بلورینگی و خنثی



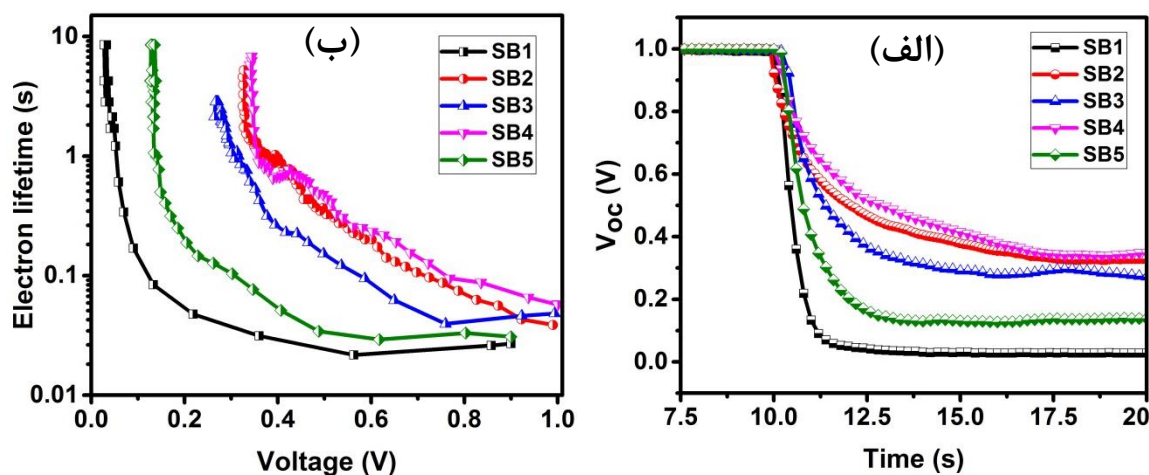
شکل (۵-۱۶) نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ (J-V) سلول‌های خورشیدی ساخته شده شامل لایه‌های جاذب پروسکایت SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5.

جدول (۵-۵) داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی مجموعه لایه‌های جاذب SB.

نمونه	زمان بارگذاری MAI (ثانیه)	بازده (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
SB1	۰	۷/۱۴	۱۴/۱۴	۰/۸۹	۰/۵۱	۱۱/۹	۲۱۰
SB2	۲۰	۱۱/۹۸	۱۶/۱۵	۱/۰۰	۰/۷۴	۷/۸	۴۵۲۰
SB3	۳۰	۹/۱۸	۱۵/۱۳	۱/۰۱	۰/۶۰	۸/۶	۱۰۴۱
SB4	۴۰	۱۲/۰۴	۱۹/۳۰	۰/۹۷	۰/۶۴	۸/۳	۳۰۸۳
SB5	۶۰	۸/۰۳	۱۴/۸۶	۰/۹۱	۰/۵۹	۹/۷	۷۲۳

سازی مرزخانه‌ها و بنابراین بهبود بازده سلول خورشیدی می‌شود درحالی که میزان بیشتر این ترکیب، خود عامل مخرب در سیستم بوده و منجر به کاهش جذب در خواهد شد [۱۵۴، ۱۵۵]. همچنین

افزایش بازده سلول خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب SB4 ممکن است به دلیل بزرگتر بودن اندازه متوسط دانه‌های پروسکایت منجر به افزایش پراکندگی می‌شود بنابراین اندازه بلورک بزرگتر و سطح تماس بزرگتر می‌توانند منجر به بهبود انتقال بار در لایه شوند [۱۵۶, ۱۵۷]. از سوی دیگر علت کاهش قابل ملاحظه عامل پرشدگی (FF) برای سلول شامل لایه SB4 (۰/۶۴) نسبت به سلول شامل لایه SB2 (۰/۷۴) ممکن است مربوط به زبری بیشتر لایه SB4 باشد. نتایج حاصل از اندازه-گیری‌های جریان-ولتاژ نشان می‌دهد اگرچه نمونه SB1 دارای اندازه متوسط دانه بزرگتری نسبت به نمونه‌های SB3 و SB5 می‌باشد، لیکن دارای  $J_{sc}$  و  $V_{oc}$  کمتری می‌باشد. افت قابل ملاحظه‌ی این پارامترها در سلول شامل لایه جاذب SB1 ممکن است به علت نایکنواختی و حضور حفره‌های بسیار در سطح این لایه باشد، زیرا پوشش ناکامل سطح لایه انتقال‌دهنده الکترون ( $TiO_2$ ) توسط لایه پروسکایت SB1 (شکل ۴-۲۹ الف) منجر به اتصال لایه انتقال‌دهنده حفره و نواحی پوشش داده نشده از لایه انتقال‌دهنده الکترون و بنابراین افزایش بازترکیب الکترون-حفره می‌شود [۱۳۷]. ایجاد مسیرهای موازی از طریق نواحی مذکور سبب ایجاد جریان نشتی در این سلول خواهد شد. این مسیر-های موازی در مدار معادل سلول خورشیدی مانند یک دیود موازی عمل کرده و می‌توانند منجر به کاهش قابل ملاحظه  $V_{oc}$  و عامل پرشدگی (FF) و بازده تبدیل انرژی (PCE) گردد [۱۳۷, ۱۵۸]. همچنین ناپیوستگی در سطح پروسکایت می‌تواند منجر به کاهش جذب شود، زیرا در نواحی که لایه پروسکایتی وجود ندارد، به علت عبور نور، جذب کاهش یافته و این می‌تواند منجر به کاهش قابل ملاحظه فوتوجریان در سلول شامل لایه جاذب SE1 نسبت به سلول‌های دیگر مجموعه لایه‌های جاذب SE شود. کاهش قابل ملاحظه‌ی جذب در لایه SB1 (شکل ۴-۳۰) نیز تأیید کننده همین مطلب می‌باشد. بی‌نظمی‌های ساختاری در نزدیکی یا درون مرزخانه‌ها، از قبیل تهی‌جاها یا نقص‌های بین‌نشینی، ترازهای تله (به دان اندازه‌دهنده) بار را ایجاد می‌کنند [۱۵۹, ۱۶۰]. این ترازها می‌توانند به-عنوان مراکز بازترکیب بار عمل کرده و منجر به کاهش تحرک حامل شده و در نتیجه  $V_{oc}$  و FF کاهش یابد [۱۶۱-۱۶۳]. هر چند دو لایه جاذب SB3 و SB5 دارای اندازه و شکل دانه و همچنین



شکل (۵-۱۷) (الف) نمودار افت ولتاژ مدار باز و (ب) طول عمر الکترون سلول‌های خورشیدی ساخته شده براساس لایه-

های جاذب پروسکایت SB1، SB2، SB3، SB4 و SB5.

مرزدانه‌های تقریباً یکسان (شکل ۴-۲۹ ج و ه) و همچنین جذب و عبور تقریباً برابر می‌باشند لیکن پارامترهای فتوولتایی سلول شامل لایه جاذب SB5 کمتر از SB3 می‌باشد. این نتیجه می‌تواند در اثر حضور  $PbI_2$  بیشتر در لایه SB5 باشد، زیرا همانطور که قبلاً اشاره شد حضور  $PbI_2$  در لایه پروسکایت می‌تواند مانند شمشیر دولبه عمل کند. وجود مقدار کمی  $PbI_2$  در بین  $TiO_2$  و پروسکایت، منجر به بهبود پارامترهای فتوولتایی شده و مراکز بازترکیب در سطح لایه پروسکایت را غیر فعال می‌کند. از طرفی حضور مقدار زیاد این ترکیب به‌عنوان یک لایه ضخیم عایق الکترونیکی عمل کرده و بازده سلول را کاهش می‌دهد [۱۶۴، ۱۶۵]. بنابراین بیشترین بازده وقتی حاصل می‌شود که اکثر  $PbI_2$  (نه همه) به ساختار پروسکایت تبدیل شود [۱۶۶].

به منظور بررسی دینامیک حامل‌های بار در سلول‌های ساخته شده با زمان‌های بارگذاری مختلف MAI، آنالیز افت ولتاژ مدار باز انجام شد. شکل (۵-۱۷) منحنی‌های افت ولتاژ مدار باز به‌نجر شده را نسبت به زمان نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، پس از خاموش کردن نور فرودی، کاهش سریعی در فتوولتاژ سلول‌های شامل لایه جاذب SB1 و SB5 مشاهده می‌شود. همچنین فتوولتاژ سلول ساخته شده با نمونه SB4 آهسته تر از سایر سلول‌ها افت می‌کند که نشان

می‌دهد طول عمر حامل‌ها در این سلول بیشتر است (شکل ۵-۱۷-ب). بنابراین در سلول شامل لایه جاذب SB4 سرعت بازترکیب حامل‌ها از سایر سلول‌ها کمتر بوده و در نتیجه بازده این سلول بیشتر می‌باشد. نقص‌های موجود در ساختار بلوری منجر به کاهش طول عمر حامل‌های بار تولید شده توسط فوتون در لایه جاذب گردد، زیرا مسیرهای موازی بازترکیب، موجب تسریع بازترکیب و کاهش حامل-های بار می‌شوند [۱۳۰]. همچنین سطوح مشترک می‌توانند در مسیر انتقال بار مراکز به دام اندازنده بار ایجاد کرده و دینامیک بازترکیب را تحت تأثیر قرار دهند. بنابراین لایه SB1 با بیشترین میزان تله در مرزخانه‌ها دارای کوتاه‌ترین طول عمر الکترون (شکل ۵-۱۷-ب) می‌باشد که این نتیجه در توافق با کمترین میزان بازده در این سلول نسبت به سایر سلول‌های ساخته شده با مجموعه لایه‌های جاذب SB است. همچنین طول عمر بیشتر الکترون در نمونه SB3 نسبت به نمونه SB5 (شکل ۵-۱۷-ب) نیز با بازده بیشتر سلول SB3 نسبت به SB5 در توافق است.

بررسی و مقایسه نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که سلول خورشیدی شامل لایه جاذب SB4 یعنی نمونه تهیه شده با زمان بارگذاری محلول MAI برابر با ۴۰ ثانیه دارای بیشترین بازده است.

## فصل ششم

### نتیجه‌گیری و پیشنهادات

## ۱-۶ نتایج آنالیز لایه‌های پروسکایتی $\text{MAPbX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) سنتز شده به روش

### لایه‌نشانی تک مرحله‌ای

این بررسی نشان داد که نمونه پروسکایت شامل  $\text{MAPbI}_3$  دارای ساختار چهارگوش و نمونه‌های پروسکایت حاوی برم  $\text{MAPbBr}_3$  و کلر  $\text{MAPbCl}_3$  دارای ساختار مکعبی می‌باشند. همچنین در نمونه‌های  $\text{MAPbI}_3$  و  $\text{MAPbBr}_3$  رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای، ساختار پروسکایت به سهولت شکل گرفته و ترکیبات  $\text{PbI}_2$  و  $\text{PbBr}_2$  در لایه‌های پروسکایت تشکیل شده، باقی نمی‌ماند. کمترین و بیشترین اندازه متوسط بلورک به ترتیب متعلق به نمونه‌های  $\text{MAPbI}_3$  و  $\text{MAPbBr}_3$  بود. همچنین گاف نواری این لایه‌ها با کاهش شعاع یونی هالید افزایش یافت. نتایج به دست آمده نشان داد که بدون حضور افزودنی و مهندسی حلال در روش تک مرحله‌ای قادر به دستیابی به لایه با دانه‌بندی یکسان و یکنواخت و پوشش سطح کامل نخواهیم بود و این لایه‌ها (بدون کاربرد ضد حلال) برای کاربرد به-عنوان لایه جاذب مناسب نیستند.

## ۲-۶ تأثیر زمان غوطه‌وری در محلول پیش ماده آلی (MAI)

نتایج به دست آمده در این کار نشان دادند با افزایش زمان غوطه‌وری، نفوذ ماده آلی MAI در  $\text{PbI}_2$  به خوبی صورت پذیرفته و ساختار تقریباً کامل پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  تشکیل می‌شود. همچنین افزایش زمان غوطه‌وری تأثیر قابل توجهی در افزایش ضخامت لایه‌ها دارد. علاوه بر این با افزایش زمان غوطه‌وری گاف نواری به میزان بسیار کم کاهش می‌یابد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که زمان غوطه‌وری  $\text{min}$  ۱۰ برای تشکیل لایه‌های پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  مناسب‌تر است.

## ۳-۶ تأثیر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش ماده $\text{MABr}:\text{MAI}$

نتایج این بررسی نشان داد با افزایش زمان غوطه‌وری، میزان برم وارد شده در ترکیب پروسکایت و بنابراین گاف نواری به میزان جزئی افزایش می‌یابد. لیکن گاف نواری در نمونه‌های تهیه شده از محلول  $\text{PbI}_2$  با سرعت لایه‌نشانی کندتر (۳۰۰۰ دور بر دقیقه، به مدت ۳۰ ثانیه) حدوداً  $0.1 \text{ eV}$  کمتر



از نمونه‌های تهیه شده از محلول  $PbI_2$  با سرعت لایه‌نشانی تندتر ( $6000$  دور بر دقیقه، به مدت  $10$  ثانیه) می‌باشد. این نتیجه حاکی از آن است که در نمونه‌های تهیه شده با سرعت لایه‌نشانی کمتر، افزایش ضخامت لایه  $PbI_2$  به دلیل تفاوت شرایط چرخش محلول  $PbI_2$ ، منجر به کاهش نفوذ محلول MABr/MAI در لایه  $PbI_2$  شده است که این با نتایج XRD نمونه‌ها نیز در توافق است. با توجه به این نتایج، نمونه‌های پروسکایت تهیه شده از محلول  $PbI_2$  با شرایط لایه‌نشانی  $3000$  دور بر دقیقه به مدت  $30$  ثانیه و زمان غوطه‌وری  $10$  دقیقه برای کاربرد به‌عنوان لایه خورشیدی مناسب‌تر می‌باشد.

#### ۴-۶ تأثیر آرایش برم و زمان غوطه‌وری در محلول پیش‌ماده MAI

نتایج این بررسی نشان داد با افزایش زمان غوطه‌وری، میزان MAI وارد شده در ترکیب پروسکایت افزایش و بنابراین گاف نواری به میزان جزئی (حدود  $0.5\%$ ) کاهش می‌یابد.

#### ۵-۶ تأثیر غلظت پیش‌ماده آلی MAI

نتایج این بررسی نشان داد بهترین پارامترهای فوتوولتایی ثبت شده، مربوط به سلول خورشیدی شامل لایه جاذب تهیه شده با پیش‌ماده MAI با غلظت  $7\text{ mg/ml}$  می‌باشد. همچنین سلول خورشیدی شامل لایه جاذب پروسکایتی تهیه شده از محلول MAI با غلظت  $10\text{ mg/ml}$  دارای ضعیف‌ترین پارامترهای فوتوولتایی بود، زیرا این لایه دارای کوچکترین اندازه دانه (بنابراین بیشترین مرزدانه) و کمترین میزان جذب نور می‌باشد؛ بنابراین بیشترین میزان بازترکیب حامل‌های بار در این نمونه رخ می‌دهد. همچنین آنالیز افت ولتاژ مدار باز این سلول‌ها نشان داد پس از خاموش کردن نور، کاهش سریعی در فوتوولتاژ سلول‌های شامل لایه جاذب تهیه شده از محلول MAI با غلظت  $10\text{ mg/ml}$  و  $40$  مشاهده می‌شود. همچنین فوتوولتاژ سلول ساخته شده با این نمونه، آهسته‌تر از سایر سلول‌ها افت می‌کند که با افزایش پارامترهای فوتوولتایی این سلول در مقایسه با سایر سلول‌ها در توافق است.

## ۶-۶ تأثیر مدت زمان بارگذاری محلول MAI در ترکیب $PbI_2$

نتایج این بررسی نشان داد افزایش زمان بارگذاری تا ۴۰ ثانیه منجر به نفوذ بهتر محلول MAI در لایه  $PbI_2$  شده و مقدار بیشتری از آن به ترکیب پروسکایت  $MAPbI_3$  تبدیل می‌شود. همچنین این نتایج نشان داد نمونه با زمان بارگذاری صفر ثانیه دارای کمترین گاف نواری (حدوداً  $1/493 \text{ eV}$ ) می‌باشد. همچنین در تصاویر SEM این لایه ناپیوستگی در دانه‌ها و حضور حفره‌های بسیاری مشاهده شد. همچنین نمونه‌های با زمان بارگذاری ۳۰ و ۶۰ ثانیه با کمترین اندازه دانه (حدوداً  $250 \text{ nm}$ ) دارای سریع‌ترین افت ولتاژ مدار باز و کمترین طول عمر الکترون بودند. نمونه با زمان بارگذاری ۴۰ ثانیه دارای بیشترین اندازه دانه (حدوداً  $615 \text{ nm}$ ) و کمترین افت ولتاژ مدار باز و بیشترین طول عمر حامل و همچنین بالاترین بازده در بین این سلول‌ها بود.

## ۶-۷ تأثیر مدت زمان پخت لایه $MAPbI_3$ (محلول MAI با غلظت $7 \text{ mg/ml}$ )

نتایج این بررسی نشان داد با افزایش زمان پخت تا ۱۰ دقیقه میزان تشکیل ترکیب پروسکایت افزایش و گاف نواری به میزان جزئی کاهش می‌یابد. همچنین این نمونه دارای کمترین میزان عبور و بنابراین بیشترین میزان جذب بود بنابراین این بررسی نشان داد که نمونه با مدت زمان پخت ۱۰ دقیقه نسبت به دو نمونه دیگر لایه جاذب مناسب‌تری می‌باشد.

## ۶-۸ تأثیر مدت زمان پخت لایه $MAPbI_3$ (محلول MAI با غلظت $40 \text{ mg/ml}$ )

بررسی لایه‌های پروسکایت  $MAPbI_3$  تهیه شده از محلول MAI با غلظت  $40 \text{ mg/ml}$  و تغییر زمان پخت در دمای  $100^\circ\text{C}$  از ۵ به ۱۰ و ۱۵ دقیقه نشان داد افزایش زمان پخت تأثیر قابل ملاحظه‌ای در رفتار اپتیکی لایه‌ها در طول موج‌های بیشتر از  $500 \text{ nm}$  ندارد. لیکن نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و SEM نشان دادند کیفیت ترکیب پروسکایت تهیه شده در مدت زمان پخت ۱۰ دقیقه مناسب‌تر از سایر نمونه‌ها است.

## ۹-۶ تأثیر میزان آلایش برم در ترکیب پروسکایت $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$

بررسی تأثیر آلایش برم در ترکیب پروسکایت  $\text{MAPbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$  نشان داد نشان داد لایه (بدون حضور برم و لایه با نسبت برم به ید ۳:۱ دارای فاز چهارگوشه بوده و با افزایش برم به ید بیشتر از نسبت مولی ۲:۱، ساختار پروسکایت از فاز چهارگوشه به مکعبی تغییر می‌کند. همچنین نتایج نشان داد با افزایش برم در ترکیب، گاف نواری افزایش می‌یابد. در بین این نمونه‌ها، نمونه بدون آلایش برم دارای اندازه دانه بزرگتر و همچنین جذب بیشتری بود. این نتایج نشان داد با افزایش غلظت مولی برم در سیستم، ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ ) سلول افزایش و چگالی جریان اتصال کوتاه سلول، کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری جریان-ولتاژ این سلول‌ها در مدت ۱۶۲ روز نشان داد سلول شامل لایه جاذب با نسبت برم به ید با فقط ۱٪ کاهش بازده، دارای بیشترین پایداری در این مجموعه سلول‌ها می‌باشد. همچنین هرچند سلول شامل لایه جاذب بدون آلایش برم دارای بیشترین بازده در روز ساخت است لیکن در طی مدت ۱۶۲ روز ۸۵٪ کاهش بازده داشته است. این نتایج حاکی از این هستند که ورود برم منجر به افزایش بازده سلول می‌شود.

## ۱۰-۶ تأثیر کاربرد PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره P3HT

نتایج این بررسی نشان داد با کاربرد PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره، بازده سلول (و سایر پارامترهای فوتوولتایی) افزایش یافته و پسماند جریان-ولتاژ کاهش می‌یابد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز امپدانس نشان داد مقاومت بازترکیب در سلول شامل PCBM افزایش یافته و ظرفیت خازنی در نواحی فرکانس بالا و پایین بطور قابل ملاحظه‌ای نسبت به سلول‌های شامل لایه جاذب P3HT خالص کمتر می‌باشد. بنابراین حضور PCBM در لایه انتقال‌دهنده حفره از طریق غیر فعال‌سازی مراکز بازترکیب در سطوح مشترک پروسکایت، منجر به کاهش تراکم حامل‌های بار و بنابراین کاهش بازترکیب حامل‌های بار شده و به پارامترهای فوتوولتایی سلول را بهبود می‌بخشد.

## ۱۱-۶ پیشنهادات برای مطالعات آتی

با توجه به پژوهش‌های انجام شده و نتایج به دست آمده، موارد زیر برای ادامه تحقیقات در زمینه سلول‌های خورشیدی بر پایه ترکیبات پروسکایتی بر پایه ترکیبات پر پیشنهاد می‌شود:

۱- استفاده از سزیم و برم در ترکیب پروسکایت هالیدی بر پایه سرب به منظور افزایش پایداری سلول خورشیدی پروسکایتی.

۲- بهبود مرز مشترک پروسکایت و لایه‌های انتقال‌دهنده حفره و الکترون با استفاده از لایه‌های بافر در سطوح مشترک پروسکایت.

۳- تمرکز بر کاهش پسماند جریان-ولتاژ در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی از طریق بهبود مورفولوژی پروسکایت و فصل مشترک‌های پروسکایت.

۴- بهبود کیفیت لایه‌های پروسکایتی رشد یافته به روش تک‌مرحله‌ای از طریق کاربرد روش‌های مختلف ضد حلال و اضافه نمودن انواع افزودنی به محلول مواد اولیه.

۵- ساخت سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر و همچنین سلول‌های دارای ساختار معکوس.

# منابع

- [1] Yang L., Barrows A. T., Lidzey D. G., and Wang T. (2016) "Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells", **Rep. Prog. Phys.**, **79**, **2**, p **026501**.
- [2] Yin W. J., Shi T., and Yan Y. (2014) "Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber", **Appl. Phys. Lett.**, **104**, **6**, p **063903**.
- [3] NREL (2016) Best Research-Cell Efficiencies. Available: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).
- [4] Motta C., El-Mellouhi F., Kais S., Tabet N., Alharbi F., and Sanvito S. (2015) "Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>", **Nat. Commun.**, **6**, p. **7026**.
- [5] Knop O., Wasylishen R. E., White M. A., Cameron T. S., and Oort M. J. V. (1990) "Alkylammonium lead halides. Part 2. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation", **Can J Chem**, **68**, **3**, pp **412**.
- [6] Leijtens T. (2014) "Electronic properties of meso-superstructured and planar organometal halide perovskite films: charge trapping, photodoping, and carrier mobility", **ACS. nano.**, **8**, **7**, pp **7147**.
- [7] D'Innocenzo V. (2014) "Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites", **Nat. Commun.**, **5**, p **3586**.
- [8] Noh J. H., Im S. H., Heo J. H., Mandal T. N., and Seok S. I. (2013) "Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells", **Nano. Lett.**, **13**, **4**, pp **1764**.
- [9] Dong Q. (2015) "Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals", **Science.**, **347**, **6225**, pp **967**.
- [10] Green M. A., Ho-Baillie A., and Snaith H. J. (2014) "The emergence of perovskite solar cells", **Nat. Photonics.**, **8**, **7**, pp **506**.
- [11] Heo J. H. (2013) "Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", **Nat photonics.**, **7**, **6**, pp **486**.
- [12] Giorgi G., Fujisawa J. I., Segawa v, and Yamashita K. (2013) "Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis", **J. Phys. Chem. Lett.**, **4**, **24**, pp **4213**.
- [13] Wehrenfennig C., Eperon G. E., Johnston M. B., Snaith H. J., and Herz L. M. (2014) "High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites", **Adv Mater**, **26**, **10**, pp **1584**.
- [14] De Wolf S. (2014) "Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance", **J. Phys. Chem. Lett.**, **5**, **6**, pp. **1035**.
- [15] Elliott R. (1957) "Intensity of optical absorption by excitons", **Phys Rev**, **108**, **6**, p **1384**.
- [16] Yang Y., Yang M., Li Z., Crisp R., Zhu K., and Beard M. C. (2015) "Comparison of recombination dynamics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite films: influence of exciton binding energy", **J. Phys. Chem. Lett.**, **6**, **23**, pp **4688**.
- [17] Stranks S. D. (2013) "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber", **Science**, **342**, **6156**, pp **341**.

- [18] Xing G. (2013) "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", **Science**, **342**, **6156**, pp **344**.
- [19] Li Y. (2015) "Direct observation of long electron-hole diffusion distance in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin film", **Sci. Rep.**, **5** pp **123**.
- [20] Etgar L. (2012) "Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction solar cells", **J. Am. Chem. Soc.**, **134**, **42**, pp **17396**.
- [21] Laban W. A. and Etgar L. (2013) "Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells", **Energ. Environ. Sci.**, **6**, **11**, pp **3249**.
- [22] Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka v, Murakami T. N., and Snaith H. J. (2012) "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", **Science**, **338**, **6107**, pp **643**.
- [23] Yu H., Wang F., Xie v, Li W., Chen J., and Zhao N. (2014) "The Role of Chlorine in the Formation Process of " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ " Perovskite", **Adv Funct Mater**, **24**, **45**, pp **7102**.
- [24] Tanaka K. (2005) "Electronic and excitonic structures of inorganic-organic perovskite-type quantum-well crystal  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ ", **Jpn. J. Appl. Phys.**, **44**, **8R**, p **5923**.
- [25] Hirasawa M., Ishihara V., Goto T., Uchida V., and Miura N. (1994) "Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound  $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ ", **Physica B: Condensed Matter**, **201**, pp **427**.
- [26] Knupfer M. (2003) "Exciton binding energies in organic semiconductors" **Appl. Phys. A. Mater. Sci. Process.**, **77**, **5**, pp **623**.
- [27] Hsiao Y. C., Wu T., Li M., and Hu B. (2015) "Magneto-Optical Studies on Spin-Dependent Charge Recombination and Dissociation in Perovskite Solar Cells", **Adv. Mater.**, **27**, **18**, pp. **2899**.
- [28] Sum T. C. and Mathews N. (2014) "Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics", **Energ. Environ. Sci.**, **7**, **8**, pp **2518**.
- [29] Baikie T. (2013) "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  for solid-state sensitised solar cell applications", **J. Mater. Chem. A.**, **1**, **8**, pp **5628**.
- [30] Rakita Y. (2017) "Tetragonal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  is ferroelectric", **PANS**, **114**, **28**, pp **E5504**.
- [31] Frost J. M., Butler K. T., and Walsh A. (2014) "Molecular ferroelectric contributions to anomalous hysteresis in hybrid perovskite solar cells", **Apl Materials**, **2**, **8**, p **081506**.
- [32] Juarez-Perez E. J. (2014) "Photoinduced giant dielectric constant in lead halide perovskite solar cells", **J. of Phys. Chem. Lett.**, **5**, **13**, pp **2390**.
- [33] Wu X., Yu H., Li L., Wang F., Xu H., and Zhao N. (2015) "Composition-dependent light-induced dipole moment change in organometal halide perovskites", **J. of Phys. Chem. B.**, **119**, **2**, pp **1253**.
- [34] Shao Y., Xiao Z., Bi C., Yuan Y., and Huang J. (2014) "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  planar heterojunction solar cells", **Nat. Commun.**, **5**, p **5784**.
- [35] Niu G., Guo X., and Wang L. (2015) "Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells", **J. of Mater. Chem.**, **3**, **17**, pp **8970**.

- [36] Ito S., Tanaka S., Manabe K., and Nishino H. (2014) "Effects of surface blocking layer of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  on nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells", **J. of Phys. Chem. C.**, **118**, **30**, pp **16995**.
- [37] Mitzi D. B. (2007) "Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials", **Progress in Inorganic Chemistry, Volume 48**, pp **1**.
- [38] Amat A. (2014) "Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting", **Nano. Lett.**, **14**, **6**, pp **3608**.
- [39] Zhao Y. and Zhu K. (2014) " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ -assisted one-step solution growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells", **J. of Phys. Chem. C.**, **118**, **18**, pp **9412**.
- [40] Hao F. (2015) "Solvent-mediated crystallization of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  films for heterojunction depleted perovskite solar cells", **J. of Am. Chem. Soc.**, **137**, **35**, pp **11445**.
- [41] Saparov B. (2015) "Thin-film preparation and characterization of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ : A lead-free layered perovskite semiconductor", **Chem. Mater.**, **27**, **16**, pp **5622**.
- [42] Pang S. (2014) " $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_3$ : An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells", **Chem. Mater.**, **26**, **3**, pp **1485**.
- [43] Poglitsch A. and Weber D. (1987) "Dynamic disorder in methylammonium trihalogeno plumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy", **J. of Chem. Phys.**, **87**, **11**, pp **6373**.
- [44] Swainson I., Tucker M., Wilson D., Winkler B., and Milman V. (2007) "Pressure response of an organic-inorganic perovskite: methylammonium lead bromide", **Chem. Mater.**, **19**, **10**, pp **2401**.
- [45] Pisoni A. (2014) "Ultra-low thermal conductivity in organic-inorganic hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", **J. of phys. chem. lett.**, **5**, **14**, pp **2488**.
- [46] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., and Miyasaka T. (2009) "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells" **J. of Am. Chem. Soc.**, **131**, **17**, pp **6050**.
- [47] Im J. H., Lee C. R., Lee J. W., Park S. W., and Park N. G. (2011) "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", **Nanoscale**, **3**, **10**, pp **4088**.
- [48] Kim H. S. (2012) " (Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% ", **Sci. rep.**, **2** , pp **101**.
- [49] Liu M., Johnston M. B., and Snaith H. J. (2013) "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition", **Nature**, **501**, **7467**, p **395**.
- [50] Jeon N. J., Noh J. H., Kim Y. C., Yang W. S., Ryu S., and Seok S. I. (2014) "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells", **Nat. mat.**, **13**, **9**, p **897**.
- [51] Burschka J. (2013) "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", **Nature**, **499**, **7458**, p **316**.
- [52] Fu W. (2016) "Controlled crystallization of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films for perovskite solar cells by various  $\text{PbI}_2(\text{X})$  complexes", **Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.**, **155**, pp **331**.



- [53] Filatova E. O. and Konashuk A. S. (2015) "Interpretation of the changing the band gap of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depending on its crystalline form: connection with different local symmetries", **J. of. Phys. Chem. C.**, **119**, **35**, pp **20755**.
- [54] Ball J. M., Lee v, Hey A., and Snaith H. J. (2013) "Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells", **Energ. Environ. Sci.**, **6**, **6**, pp **1739**.
- [55] Wojciechowski K., Saliba M., Leijtens T., Abate A., and Snaith H. J. (2014) "Sub-150 C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency", **Energ. Environ. Sci.**, **7**, **3**, pp **1142**.
- [56] Snaith H. J. (2014) "Anomalous hysteresis in perovskite solar cells", **J. of. phys. chem. lett.**, **5**, **9**, pp **1511**.
- [57] Hao F., Stoumpos C. C., Cao V., Chang R. P., and Kanatzidis M. G. (2014) "Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells", **Nat. Photonics.**, **8**, **6**, pp **489**.
- [58] Yang W. S. (2015) "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange", **Science**, **348**, **6240**, pp **1234**.
- [59] Saliba M. (2016) "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency", **Energ. Environ sci**, **9**, **6**, pp **1989**.
- [60] Yang W. S. (2017) "Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells", **Science**, **35**, **6344**, pp **1376**.
- [61] Yin W. J., Yang v, Kang J., Yan Y., and Wei S. H. (2015) "Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review", **J. of. Mat. Chem. A.**, **3**, **17**, pp **8926**.
- [62] Xiao M. (2014) "A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells", **Angew. Chem.**, **126**, **37**, pp **10056**
- [63] Zuo C. and Ding L. (2014) "An 80.11% FF record achieved for perovskite solar cells by using the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  additive", **Nanoscale**, **6**, **17**, pp **9935**.
- [64] Liang P. W. (2014) "Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells", **Adv. Mater.**, **26**, **22**, pp **3748**.
- [65] Liu, D. and Kelly T. L. (2014) "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques", **Nat. photonics.**, **8**, **2**, pp **133**.
- [66] Im J. H., Jang I. H., Pellet N., Grätzel M., and Park N. G. (2014) "Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells", **Nat. nanotechnology.**, **9**, **11**, pp **927**.
- [67] Dong Q., Xiao Z., Wang Q., Bi C., Shao Y., and Huang J. (2007) "Preparing high-efficiency perovskite solar cell", **SPIE**, **2**, **1**, p **1**.
- [68] Barrows A. T., Pearson A. J., Kwak C. K., Dunbar V, Buckley A. R., and Lidzey D. G. (2014) "Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition", **Energ, Environ. Sci.**, **7**, **9**, pp **2944**.
- [69] Hu H. (2014) "Vapour-based processing of hole-conductor-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite/ $\text{C}_{60}$  fullerene planar solar cells", **RSC. Advances.**, **4**, **55**, pp **28964**.
- [70] Chen C. W., Kang H. W., Hsiao S. Y., Yang P. F., Chiang v, and Lin H. W. (2014) "Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition", **Adv. Mater.**, **26**, **38**, pp **6647**.

- [71] Lee J. W. and Park N. G. (2015) "Two-step deposition method for high-efficiency perovskite solar cells", **MRS. Bull.**, **40**, **8**, pp **654**.
- [72] Cui J. (2015) "Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells", **Sci. Technol. Adv. Mat.**, **16**, **3**, p **036004**.
- [73] Chen Q. (2013) "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process", **J. of. Am. Chem. Soc.**, **136**, **2**, pp **622**.
- [74] Zhou H. (2014) "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells", **Science**, **345**, **6196**, pp **542**.
- [75] Li H. (2014) "Hole-Transporting Small Molecules Based on Thiophene Cores for High Efficiency Perovskite Solar Cells", **Chem. Sus. Chem.**, **7**, **12**, pp **3420**.
- [76] Song Z., Wathage S. C., Phillips A. B., and Heben M. J. (2016) "Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications", **J. of. Photonics. for Energy**, **6**, **2**, p **022001**.
- [77] Zhang T., Yang M., Zhao Y., and Zhu K. (2015) "Controllable sequential deposition of planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite films via adjustable volume expansion", **Nano. Lett.**, **15**, **6**, pp **3959**.
- [78] Bi D., Boschloo G., Schwarzmüller S., Yang L., Johansson E. M., and Hagfeldt A. (2013) "Efficient and stable  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells", **Nanoscale**, **5**, **23**, pp **11686**.
- [79] Wang K. C. (2014) "P-type mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells", **Sci. rep.**, **4**, **4756**, p **1**.
- [80] Lee J. W., Lee T. Y., Yoo v, Grätzel M., Mhaisalkar S., and Park N. G. (2014) "Rutile  $\text{TiO}_2$ -based perovskite solar cells", **J. of. Mat. Chem. A.**, **2**, **24**, pp **9251**.
- [81] Ranabhat K., Patrikeev L., Antal'evna-Revina A., Andrianov K., Lapshinsky V., and Sofronova E. (2016) "An introduction to solar cell technology", **J. of. Appl. Engin. Sci.**, **14**, **4**, pp **481**.
- [82] Rühle S. (2016) "Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells", **Sol. Energy.**, **130**, pp **139**.
- [83] Abrams Z. R., (2012), PhD. thesis, "Thermodynamics, Entropy, Information and the Efficiency of Solar Cells", Appl Sci & Tech. University of California. Berkeley,.
- [84] Shockley W. and Queisser H. J. (1961) " (Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", **J. of. Appl. Phys.**, **32**, **3**, pp **510**.
- [85] Tiedje T., Yablonovitch E., Cody G. D., and Brooks B. G. (1984) "Limiting efficiency of silicon solar cells", **IEEE Trans Electron Devices**, **31**, **5**, pp **711**.
- [86] Belghachi A. (2015) "Theoretical calculation of the efficiency limit for solar cells" Vol.1, in *Solar Cells-New Approaches and Reviews: InTech*, p. 57.
- [87] Sha W. E., Ren X., Chen L., and Choy W. C. (2015) "The efficiency limit of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells", **Appl. Phys. Lett.**, **106**, **22**, p **221104**.
- [88] Tivanov M., Moskalev A., I. Kaputskaya, and P. Zukowski, (2016)"Calculation the ultimate efficiency of pn-junction solar cells taking into account the semiconductor absorption coefficient," ed: Society of Polish Electrical and Electronics Engineers, **Przegląd Elektro technic**, p. **85**.

- [89] Chueh C. C., Li C. Z., and Jen A. K. Y. (2015) "Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells", **Energ. Environ. Sci.**, **8**, **4**, pp **1160**.
- [90] Tvingstedt K. (2014) "Radiative efficiency of lead iodide based perovskite solar cells", **Sci. rep.**, **4**, **6071**. p **1**.
- [91] Tanaka K., Takahashi T., Ban T., Kondo T., Uchida K., and Miura N. (2003) "Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ", **Solid State Commun.**, **127**, **9**, pp **619**.
- [92] Van Roosbroeck W. and Shockley W. (1954) "Photon-radiative recombination of electrons and holes in germanium", **Phys. Rev.**, **94**, **6**, p **1558**.
- [93] Rusirawan D. and Farkas I. (2014) "Identification of model parameters of the photovoltaic solar cells", **Energy Procedia**, **57**, pp **39**.
- [94] Wenham S., Green M., Watt M., and Corkish R. (2007) "The characteristics of sunlight" de Applied Photovoltaics, pp 3, London, Earthscan.
- [95] Luque, A. and Hegedus S. (2011), "**Handbook of photovoltaic science and engineering**", John Wiley & Sons, Ltd, UK. 2, pp . **172**.
- [96] Li Y. (2013) "Evaluation of methods to extract parameters from current–voltage characteristics of solar cells", **Sol. Energy.**, **90**, pp **51**.
- [97] Qi, B. and Wang J. (2013) "Fill factor in organic solar cells", **PCCP**, **15**, **23**, pp **8972**.
- [98] Fu Y. *et al.* (2015) "Solution growth of single crystal methylammonium lead halide perovskite nanostructures for optoelectronic and photovoltaic applications", **J. of. Am. Chem. Soc.**, **137**, **17**, pp **5810**.
- [99] Moehl T. (2014) "Strong photocurrent amplification in perovskite solar cells with a porous  $\text{TiO}_2$  blocking layer under reverse bias", **J. of. phys. chem. lett**, **5**, **21**, pp **3931**.
- [100] Bragg W. H. and Bragg W. L. (1913) "The reflection of X-rays by crystals" Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, **88**, **605**, pp **428**.
- [101] Suryanarayana C. and Norton M. G. "Practical aspects of X-ray diffraction," in X-Ray Diffraction: Springer, (1998), pp **63**.
- [102] Joy D. C. (2006) "Scanning electron microscopy", **Mater. Sci. Technol.** **88**. p **1**.
- [103] Von Ardenne M. (1938) "Das elektronen-rastermikroskop" Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, **109**, **9**, pp **553**.
- [104] Rugar, D. and Hansma P. (1990) "Atomic force microscopy", **Phys. Today.**, **43**, **10**, pp. **23**
- [105] Santos A., Davis J. J., and Bueno P. R. (2015) "Fundamentals and applications of impedimetric and redox capacitive biosensors", **J. of. Anal. Bioanal. Tech**, **S7**, p **1**.
- [106] Stoumpos C. C., Malliakas C. D., and Kanatzidis M. G. (2013) "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties", **Inorg. Chem.**, **52**, **15**, pp **9019**.
- [107] Dittrich T., Awino C., Prajontat P., Rech B., and Lux-Steiner M. C. (2015) "Temperature dependence of the band gap of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  stabilized with PMMA: A modulated surface photovoltage study", **J. of. Phys. Chem. C.**, **119**, **42**, pp **23968**

- [108] Bi, C., Yuan Y., Fang Y., and Huang J. (2015) "Low-Temperature Fabrication of Efficient Wide-Bandgap Organolead Trihalide Perovskite Solar Cells", **Adv. Energ. Mat.**, **5**, **6**, pp **1**.
- [109] Murali B. (2016) "Surface restructuring of hybrid perovskite crystals", **ACS Energ. Lett.**, **1**, **6**, pp **1119**.
- [110] Fedeli P. (2015) "Influence of the Synthetic Procedures on the Structural and Optical Properties of Mixed-Halide (Br, I) Perovskite Films", **J. of. Phys. Chem. C.**, **119**, **37**, pp **21304**.
- [111] Tu Y. (2017) "Modulated  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  film for efficient perovskite solar cells exceeding 18%", **Sci. Rep.**, **7**, p **44603**.
- [112] Sutter-Fella C. M.(2016) "High photoluminescence quantum yield in band gap tunable bromide containing mixed halide perovskites", **Nano. Lett.**, **16**, **1**, pp **800**.
- [113] Qiu J. (2013) "All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional  $\text{TiO}_2$  nanowire arrays", **Nanoscale**, **5**, **8**, pp **3245**.
- [114] Kim S. Y., Jo H. J., Sung S. J., and Kim D. H. (2016) "Perspective: Understanding of ripening growth model for minimum residual  $\text{PbI}_2$  and its limitation in the planar perovskite solar cells", **APL. Materials**, **4**, **10**, p **100901**.
- [115] Chen J., Shi T., Li X., Zhou B., Cao H., and Wang Y. (2016) "Origin of the high performance of perovskite solar cells with large grains", **Appl. Phys. Lett.**, **108**, **5**, p **053302**.
- [116] Ren X. (2016) Modulating crystal grain size and optoelectronic properties of perovskite films for solar cells by reaction temperature", **Nanoscale**, **8**, **6**, pp **3816**.
- [117] Grätzel, M. (2014) "The light and shade of perovskite solar cells", **Nat. materials**, **13**, **9**, pp **838**.
- [118] Melvin A. A., Stoichkov V. D., Kettle J., Mogilyansky D., Katz E. A., and Visoly-Fisher I. (2018) "Lead iodide as a buffer layer in UV-induced degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films", **Sol. Energy.**, **159**, pp **794**.
- [119] Supasai, T., Rujisamphan N., Ullrich K., Chemseddine A., and Dittrich T. (2013) "Formation of a passivating  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$  interface during moderate heating of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  layers", **Appl. Phys. Lett.**, **103**, **18**, p **183906**.
- [120] Misra R. K. (2015) "Temperature-and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight", **J. of. phys. chem. lett**, **6**, **3**, pp **326**.
- [121] Tauc J. and Menth A. (1972) "States in the gap", **J. of. Non. Cryst. Solids.**, **8**, pp **569**.
- [122] Cao K., Li H., Liu S., Cui, J., Shen Y., and Wang M. (2016) " $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  mixed halide perovskites for fully printable mesoscopic solar cells with enhanced efficiency and less hysteresis", **Nanoscale**, **8**, **16**, pp **8839**.
- [123] Hoke E. T., Slotcavage D. J., Dohner E. R., Bowring A. R., Karunadasa H. I., and McGehee M. D. (2015) "Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics", **Chem. Science.**, **6**, **1**, pp **613**.
- [124] Zhou Y. (2016) "Doping and alloying for improved perovskite solar cells ". **J. of Mat. Chem. A.**, **4**, **45**, pp **17623**.

- [125] Liga S. M., (2017), literature thesis, "Components-bandgap relationships in hybrid organic-inorganic perovskites" Universiteit van Amsterdam.
- [126] Guang-Lei T., Hong-Bo H., and Jian-Da S. (2005) "Effect of microstructure of TiO<sub>2</sub> thin films on optical band gap energy", **Chin. phys. lett.**, **22**, **7**, p 1787.
- [127] Grancini G. (2014) "The impact of the crystallization processes on the structural and optical properties of hybrid perovskite films for photovoltaics", **J. of phys. chem. lett.**, **5**, **21**, pp 3836.
- [128] Ma Y. (2017) "Controlled Growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Using a Dynamically Dispensed Spin-Coating Method: Improving Efficiency with a Reproducible PbI<sub>2</sub> Blocking Layer", **Chem. Sus. Chem.**, **10**, **12**, pp 2677.
- [129] Kim Y. C. (2016) "Beneficial effects of PbI<sub>2</sub> incorporated in organo-lead halide perovskite solar cells", **Adv. Energ. Mat.**, **6**, **4**,
- [130] Kiermasch D., Rieder P., Tvingstedt K., Baumann A., and Dyakonov V. (2016) "Improved charge carrier lifetime in planar perovskite solar cells by bromine doping", **Sci. rep.**, **6**, pp 1.
- [131] Gottesman R. (2016) "Dynamic phenomena at perovskite/electron-selective contact interface as interpreted from photovoltage decays", **Chem**, **1**, **5**, pp 776.
- [132] Jeon, N. J., J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok (2014) "Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells", **Nat. mat.**, **13**, **9**, pp. 897.
- [133] Chen B. (2015) "Impact of Capacitive Effect and Ion Migration on the Hysteretic Behavior of Perovskite Solar Cells", **J. of Phys. Chem. Lett.**, **6**, **23**, pp. 4693.
- [134] Chen B., Yang M., Priya S., and Zhu K. (2016) "Origin of J–V Hysteresis in Perovskite Solar Cells", **J. of Phys. Chem. Lett.**, **7**, **5**, pp 905.
- [135] Zhang Y. (2015) "Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic–inorganic perovskite solar cells", **Materials Horizons**, **2**, **3**, pp 315.
- [136] Dhass A., Natarajan E., and Ponnusamy L. (2012) "Influence of shunt resistance on the performance of solar photovoltaic cell," international conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM), p 382, Chennai, India.
- [137] Eperon G. E., Burlakov V. M., Docampo P., Goriely A., and Snaith H. J. (2014) "Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells", **Adv. Funct. Mater.**, **24**, **1**, pp 151.
- [138] Ball J. M. (2015) "Optical properties and limiting photocurrent of thin-film perovskite solar cells", **Energ. Environ. Sci**, **8**, **2**, pp 602.
- [139] Roghabadi F. A., Kokabi M., Ahmadi V., and Abaeiani G. (2017) "Structure optimization of P3HT: CdSe hybrid solar cell using optical analysis and electrochemical impedance spectroscopy", **Thin Solid Films**, **621**, pp 19.
- [140] Tamai Y., Ohkita H., Benten H., and Ito S. (2015) "Exciton diffusion in conjugated polymers: from fundamental understanding to improvement in photovoltaic conversion efficiency", **J. of Phys. Chem. Lett.**, **6**, **17**, pp 3417.
- [141] Sun S. (2014) "The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells", **Energ. Environ. Sci.**, **7**, **1**, pp. 399.

- [142] Arkhipov V. and Bäessler H. (2004) " (Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers", **physica status solidi (a)**, **201**, **6**, pp **1152**
- [143] Roghabadi F. A., Aghmiuni K. O., and Ahmadi V. (2016) "Optical and electrical simulation of hybrid solar cell based on conjugated polymer and size-tunable CdSe quantum dots: Influence of the QDs size", **Org. Electron.**, **34**, pp **164**.
- [144] Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F., and Heeger A. J. (1995) "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions", **Science**, **270**, **5243**, pp **1789**.
- [145] Wang F. (2017) "Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells by Interfacial Engineering Using Solution-Processed Polymer Layer ", **J. of Phys. Chem. C.**, **121**, **3**, pp **1562**.
- [146] Saliba M. (2016) "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance", **Science**, **354**, **6309**, pp **206**.
- [147] Shit, A. and Nandi A. K. (2016) "Interface engineering of hybrid perovskite solar cells with poly (3-thiophene acetic acid) under ambient conditions", **PCCP**, **18**, **15**, pp **10182**.
- [148] Liu Y. (2016) "Understanding interface engineering for high-performance fullerene /perovskite planar heterojunction solar cells", **Adv. Energ. Mat.**, **6**, **2** , pp **1**.
- [149] Galatopoulos F., Savva A., Papadas I. T., and Choulis S. A. (2017) "The effect of hole transporting layer in charge accumulation properties of pin perovskite solar cells", **APL. Mat**, **5**, **7**, p **076102**.
- [150] Bag M. (2015) "Kinetics of ion transport in perovskite active layers and its implications for active layer stability". **J. of. Am. Chem. Soc.**, **137**, **40**, pp **13130**.
- [151] Guerrero A. (2016) "Properties of contact and bulk impedances in hybrid lead halide perovskite solar cells including inductive loop elements", **J. of. Phy. Chem. C.**, **120**, **15**, pp **8023**.
- [152] Almora O., Zarazua I., Mas-Marza E., Mora-Sero I., Bisquert J., and Garcia-Belmonte G. (2015) "Capacitive dark currents, hysteresis, and electrode polarization in lead halide perovskite solar cells", **J. of. phys. chem. lett.**, **6**, **9**, pp **1645**.
- [153] Mohammadian N., Moshaii A., Alizadeh A., Gharibzadeh S., and Mohammadpour R. (2016) "Influence of Perovskite Morphology on Slow and Fast Charge Transport and Hysteresis in the Perovskite Solar Cells", **J. of. phys. chem. lett.**, **7**, **22**, pp **4614**.
- [154] Hsu H. Y., Ji L., Du M., Zhao J., Yu E. T., and Bard A. J. (2016) "Optimization of PbI<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Composites by Scanning Electrochemical Microscopy", **J. of. Phys. Chem. C.**, **120**, **35**, pp **19890**.
- [155] Wang, H. Y. *et al.* (2017) "Adverse Effects of Excess Residual PbI<sub>2</sub> on Photovoltaic Performance, Charge Separation, and Trap-State Properties in Mesoporous Structured Perovskite Solar Cells", **Chem. A. Europ. Journal** ,**23** ,**16**, pp **3986**.
- [156] Graetzel, M., R. A. Janssen, D. B. Mitzi, and E. H. Sargent (2012) "Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics", **Nature**, **488**, **7411**, p **304**.

- [157] Zheng, L. *et al.* (2014) "Improved light absorption and charge transport for perovskite solar cells with rough interfaces by sequential deposition", **Nanoscale**, **6**, **14**, pp **8171**.
- [158] Han, L., N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate (2004) "Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells", **Appl. Phys. Lett.**, **84**, **13**, pp **2433**.
- [159] Yu, H., H. Lu, F. Xie, S. Zhou, and N. Zhao (2016) "Native Defect-Induced Hysteresis Behavior in Organolead Iodide Perovskite Solar Cells", **Adv. Funct. Mater.**, **26**, **9**, pp **1411**.
- [160] Agiorgousis M. L., Sun Y. Y., Zeng H., and Zhang S. (2014) "Strong covalency-induced recombination centers in perovskite solar cell material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", **J. of Am. Chem. Soc.**, **136**, **41**, pp **14570**.
- [161] Long R., Liu J., and Prezhdoo O. V. (2016) "Unravelling the effects of grain boundary and chemical doping on electron–hole recombination in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite by time-domain atomistic simulation", **J. of Am. Chem. Soc.**, **138**, **11**, pp **3884**.
- [162] Yin W. J., Chen H., Shi T., Wei S. H., and Yan Y. (2015) "Origin of high electronic quality in structurally disordered  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and the passivation effect of Cl and O at grain boundaries", **Adv. Elec. Mat.**, **1**, **6**, p **1**.
- [163] Son D. Y. (2016) "Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells", **Nat. Energy.**, **1**, **7**, p **1608**.
- [164] Lee Y. H., Luo J., Humphry-Baker R., Gao V., Grätzel M., and Nazeeruddin M. K. (2015) "Unraveling the reasons for efficiency loss in perovskite solar cells", **Adv. Funct. Mater.**, **25**, **25**, pp **3925**.
- [165] Bi D., El-Zohry A. M., Hagfeldt A., and Boschloo G. (2015) "Unraveling the effect of  $\text{PbI}_2$  concentration on charge recombination kinetics in perovskite solar cells", **Acs. Photonics.**, **2**, **5**, pp **589**.
- [166] Cao D. H. (2014) "Remnant  $\text{PbI}_2$ , an unforeseen necessity in high-efficiency hybrid perovskite-based solar cells?", **Apl. Materials**, **2**, **9**, p **091101**.





## Abstract

In this dissertation,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin films were synthesized by two-step and one-step methods. Then the structural and optical properties of the synthesized  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) perovskite thin films were investigated. The results showed that the surface uniformity and surface coverage are better in two-step (spin-dip and spin-spin) method. Comparison of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin films prepared by spin-dip method showed that the best dipping time for perovskite structure formation is 10 minutes. In order to increase the stability of the perovskite layers, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  was doped with bromine (Br). Investigation of the structural and optical properties of the layers showed that with introducing the bromine to  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , the crystalline structure was changed from tetragonal to the cubic and the bandgap was increased from 1.57 eV (for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) to 2.3 eV (for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ). By changing the dipping time of the  $\text{PbI}_2$  layer in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  solution or  $\text{PbI}_2$ :  $\text{PbBr}_2$  layer in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  solution, the appropriate amount of bromine entering the perovskite layer for solar cell applications was controlled. Due to the high consumption of the materials in the spin-dipping method, the perovskite thin films were also prepared by economical spin-spin coating method. The effect of different spin parameters such as speed, spin time, MAI solution concentration (7, 10, 20 and 40 mg/ml), MAI loading time, annealing time and also bromine concentration on the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite layer were investigated. The results showed that the optimum concentration and loading time of MAI solution were 7 mg/ml and 40 s, respectively. Then some solar cells were made by a group of absorber layers prepared by spin-spin method and photovoltaic parameters of the cells were measured. Electrical measurements showed that, the cell contains a perovskite layer prepared by MAI concentration of 7 mg/ml has a longer electron lifetime and higher energy conversion efficiency (PCE). Then, in order to improve absorption in these cells, the polymeric hole transport layer (P3HT) was combined with PCBM and a bulk heterojunction (BHJ) was formed. This BHJ layer was used in polymeric solar cells as an absorber layer. With this technique, the non-absorbed photons are absorbed by this layer and thus will improve photovoltaic parameters of the cells. The analysis of the parameters obtained from the impedance spectroscopy showed that with the presence of the PCBM in the hole transport layer, recombination resistance increases and carrier transfer resistance decreases. Moreover, the results showed that the cell contains an

absorber layer with an loading time of 40 seconds has the highest electron lifetime and PCE. In order to investigate the stability of solar cells including the absorber layer of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ , the photovoltaic parameters of the cells were measured continuously for 162 days. The results of this study showed that even though the bromide-free perovskite device has the highest PCE (11.65%), but it suffer from a significant drop in PCE (86%) during 162 days. Comparison of the results showed that the lowest rate of efficiency loss (1%) was obtained for the cell including of an absorber layer prepared with I:Br molar ratio of 1:1 with a ratio of 9%.

Key words: Perovskite absorber layer,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( X=I, Br, Cl), Two step sequential spin coating method, Perovskite solar cell stability, power conversion efficiency (PCE), impedance spectroscopy.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Physics and Nuclear Engineering**

**PhD Dissertation in Solid State Physics**

**Growth and Characterization of Lead Halide Perovskite Thin Films  
for Solar Cell Application**

**By: Maryam Alidaei**

**Supervisor:**

**Dr. Morteza Izadifard**

**Advisor:**

**Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**July 2018**