



بررسی اثر روش‌های لایه نشانی لایه جاذب بر عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با هالوزن ترکیبی بدون ماده انتقال دهنده حفره

فاطمه دوست حسینی^۱، عباس بهجت^{۱*}، حمیدرضا محسنی^۲

۱- گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

۲- گروه پژوهشی فوتونیک دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

۳- دانشکده فیزیک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

چکیده: یکی از راه‌های بهبود بازده و پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، مهندسی سطح‌ها و کنترل ریخت‌شناسی لایه پروسکایت است که به شدت روی عملکرد فتوولتاییک سلول تأثیر می‌گذارد. یکی از این راه‌ها استفاده از روش سنتز و لایه‌نشانی مناسب برای دستیابی به لایه با کیفیت است. در این کار، چهار روش بهینه‌شده (S1: روش دو مرحله‌ای بر پایه محلول، S2: روش تک‌مرحله‌ای با ضد حلال، S3: روش تک‌مرحله‌ای بدون ضد حلال، و S4: روش تلفیقی محلول به کمک تبخیری) برای سنتز پروسکایت ترکیبی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ به کار برده شده است. از بررسی عملکرد سلول‌های ساخته‌شده، دینامیک انتقال بار و ریخت‌شناسی سطح پروسکایت می‌توان نتیجه گرفت که روش S4 موجب سنتز لایه پروسکایت فشرده و بدون نقص با پوشش سطح عالی است و بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر روش‌ها نشان می‌دهد (با چگالی جریان 13.70 mA/cm^2 ، ولتاژ مدار باز 1 Volt ، فاکتور پرشدگی 0.63 و بازده 8.82%). اما از نظر تجاری‌سازی و اقتصادی روش S3 به مواد و انرژی کمتری نیاز دارد و مقرون به صرفه‌تر است.

واژگان کلیدی: پروسکایت، ریخت‌شناسی، نواقص سطح، مراکز بازترکیب بار، دینامیک انتقال بار

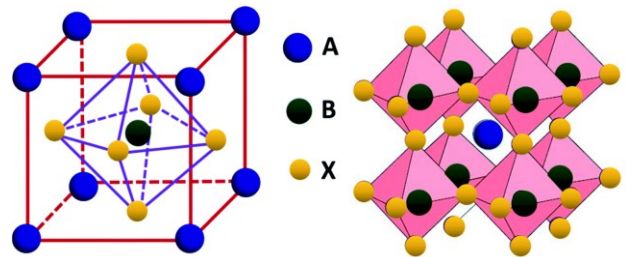
*abehjat@yazd.ac.ir

هالوزن‌های مناسب و همچنین، ترکیبی از هالوزن‌های گوناگون، پروسکایت‌هایی با رنگ و گاف انرژی گوناگون ایجاد کرد [۳]. پروسکایت‌های مختلط یا ترکیبی نسبت به پروسکایت‌های غیرترکیبی پایداری شیمیایی بالاتری دارد، زیرا پروسکایت در حضور رطوبت به PbI_2 تجزیه می‌شود. ساختار بلوری پروسکایت با فرمول عمومی ABX_3 تعریف می‌شود که A و B کاتیون هستند که در گوشه و مرکز جرم سلول واحد مکعبی مستقر هستند و X نیز آنیون است که مرکز وجه را اشغال می‌کند. اگر X یک آنیون هالوزنی باشد، موقعیت‌های A و B به ترتیب به‌وسیله کاتیون‌های

۱- مقدمه

پیشرفت سلول‌های خورشیدی نسل سوم منجر به ظهور ترکیب‌های جدیدی شد که در این بین، خانواده ترکیب‌های پروسکایت به دلیل ویژگی منحصربه‌فردشان موردتوجه بسیاری از دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفتند [۱]. از مزایای سلول‌های پروسکایتی ساخت آسان، سریع و کم‌هزینه است، گرچه این سلول‌ها از نظر پایداری و کارایی هنوز با سلول‌های نسل اول فاصله دارند، ولی پتانسیل بالایی برای ورود به عرصه صنعت از خود نشان داده‌اند [۲]. یکی از ویژگی‌های بسیار جذاب مواد پروسکایت، گاف انرژی قابل تنظیم آن است که می‌توان با تعویض هالوزن و استفاده از

تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی پر می‌شود [۴]. شکل ۱ ساختار بلوری پروسکایت را نشان می‌دهد.



شکل ۱: نمایی از ساختار بلوری پروسکایت

تلاش برای بهبود بازده و پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی از مهم‌ترین هدف‌های پژوهشگران است. این کار با تغییر و مهندسی مواد، بهبود و تغییر روش‌های لایه‌نشانی و مهندسی سطح‌های مشترک و لایه‌های میانی صورت می‌گیرد. از طرفی، ساخت فیلم‌های پروسکایتی با کیفیت بالا به منظور دستیابی به بازده‌های بالاتر اهمیت زیادی دارد [۵]. ویژگی‌های اپتوالکترونیکی لایه‌های نازک پروسکایتی، به شدت وابسته به مقدار و نوع بلورینگی است که ریخت‌شناسی سطح را کنترل می‌کند و ریخت‌شناسی و پوشش زیرلایه، بر بازده، تفکیک و جدایی بار، طول پخش حامل‌ها و دینامیک بازترکیب بار در لایه‌های پروسکایتی بسیار مؤثر است [۶ و ۷]. ریخت‌شناسی لایه‌های پروسکایت متأثر از روش لایه‌نشانی پروسکایت روی زیرلایه، شرایط محیطی هنگام رشد فیلم، دمای پخت و مدت‌زمان دما‌دهی، نسبت مواد اولیه، حلال‌ها و افزودنی‌های مورد استفاده است و روش‌های بسیاری برای سنتز و لایه‌نشانی لایه جاذب پروسکایت، گزارش شده است که هر کدام دارای مزایا و معایبی هستند و وابستگی شدیدی به مواد مورد استفاده در ساختار پروسکایت دارد [۸ و ۹]. هم‌زمان می‌بایست هزینه روش لایه‌نشانی و سهولت و قابلیت تجاری‌سازی را در نظر داشت. پرواضح است که لایه‌نشانی بر پایه محلول نسبت به لایه‌نشانی تبخیری ارزان‌تر و به‌آسانی قابل اجراست، اما در روش تبخیری، بلورهای رشد داده‌شده به نسبت یکنواخت هستند و به تقریب تمام پیش ماده‌های هالوژنی به پروسکایت تبدیل می‌شود [۱۰]. در این کار چهار روش گوناگون برای سنتز پروسکایت ترکیبی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ در سلول‌های با ساختار نیمه متخلخل به کار برده شد. اثر پارامترهای لایه‌نشانی بر مشخصات فتوولتاییکی سلول‌هایی که با این روش‌ها ساخته شدند،

بررسی و مقایسه شد. ۱- روش دو مرحله‌ای غوطه‌وری بر پایه محلول (S1) ۲- روش تک‌مرحله‌ای با ضد حلال^۱ (S2) ۳- روش تک‌مرحله‌ای بدون ضد حلال (S3) ۴- روش تلفیقی محلول به کمک تبخیری^۲ (S4) (VASP) [۱۱]. پس از ساخت سلول عملکرد فتوولتاییکی، دینامیک انتقال بار و ریخت‌شناسی آن‌ها بررسی و مقایسه شد. مشاهده شد که لایه‌نشانی پروسکایت با روش‌های تلفیقی (محلول-تبخیری) و تک‌مرحله‌ای بدون ضد حلال دارای بلورهای پروسکایت با سایز بزرگ‌تر و نقص‌های کمتر در مرز دانه‌ها است و مشخصات فتوولتاییکی سلول‌هایی که با این دو روش ساخته شدند (JSC، VOC، FF و eff) مطلوب‌تر از دو روش دیگر (غوطه‌وری و تک‌مرحله‌ای با ضد حلال) است.

۲- بخش تجربی

سنتز پودر MAI و MACl

متیل آمونیوم یدید یا مای (MAI) با افزودن ۳۰ میلی‌لیتر اسید هیدرویدیک (HI) ۵۷ درصد وزنی در آب به صورت قطره‌قطره به ۲۷/۸۶ میلی‌لیتر متیل‌آمین ۴۰ درصد وزنی در متانول سنتز شد. درحالی‌که تحت حمام یخ (صفر درجه سانتی‌گراد) قرار داشت. سپس این ترکیب به مدت دو ساعت در حمام یخ و تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. در مرحله بعد به وسیله یک دستگاه روتاری تحت دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تبخیر شد تا زمانی که مواد جامدی به دست آمد. این مواد جامد در اتانول باز کریستال و چندین مرتبه با دی‌اتیل اتر شسته شدند. در نهایت تحت خلاء و در دمای اتاق بلورهای سفیدرنگ مای به دست آمد [۱۲]. همچنین، پودر MACl به روشی مشابه سنتز شد. به طوری که ۲۳ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک (HCl) ۱۲ مولار به صورت قطره‌قطره به ۲۳/۳۳ میلی‌لیتر متیل‌آمین ۴۰ درصد وزنی در متانول تحت دمای صفر درجه سانتی‌گراد افزوده شد و پس از واکنش و استراحت، با تبخیر حلال و شست‌وشو، بلورهای MACl به دست آمدند.

1 Anti Solvent

2 Vapor-assisted solution process

آماده‌سازی زیرلایه

نخست شیشه پوشانده شده با FTO ^۳ به‌عنوان زیرلایه الگودهی^۴ شد. به این صورت که برای برداشتن لایه FTO از ترکیب پودر زینک و محلول اسید هیدروکلریک (HCl) ۲ مولار استفاده شد. سپس این زیرلایه‌ها در اولتراسونیک با صابون، آب مقطر، استون، اتانول و ایزوپروپانول هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه مورد شست‌وشو قرار گرفت و تحت هوا خشک شد. در نهایت در دمای 120°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه گرمادهی شد.

آماده‌سازی پروسکایت برای روش‌های گوناگون لایه نشانی

روش اول (S1): نخست PbI_2 و PbCl_2 با نسبت مولی ۴ به ۱ در DMF حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه و دمای 70°C درجه تحت همزن مغناطیسی قرارداد شد. سپس این محلول روی زیرلایه تمیز FTO با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به‌صورت چرخشی لایه‌نشانی شد. سپس نمونه به مدت ۲۰ دقیقه تحت دمای 70°C درجه قرارداد شد. نمونه پس از سرد شدن در محلول ایزوپروپانولی MAI به مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور شد که این روش دو-مرحله‌ای منجر به تشکیل بلورهای مکعبی پروسکایت شد.

روش دوم (S2): نخست پیش‌ماده پروسکایتی با مخلوطی از PbI_2 و PbCl_2 با نسبت مولی ۴ به ۱، در DMF و DMSO (با نسبت ۴ به ۱) حل شد و محلول به‌دست آمده به مدت نیم ساعت تحت دمای 70°C درجه قرار گرفته شد. پس از سرد شدن محلول، پیش‌ماده‌های کاتیونی MAI و MACl به آن افزوده شد و تحت همزن قرار گرفت. پس از آماده‌شدن، پیش‌ماده پروسکایتی به‌صورت تک‌مرحله‌ای و چرخشی بر روی زیرلایه لایه‌نشانی شد. در ثانیه ششم از شروع چرخش، 150 میکرولیتر ضدحلال دی‌اتیل‌تر روی نمونه ریخته شد. بلورهای پروسکایت با زوده شدن حلال اضافی تشکیل شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 100°C درجه پخت داده شد.

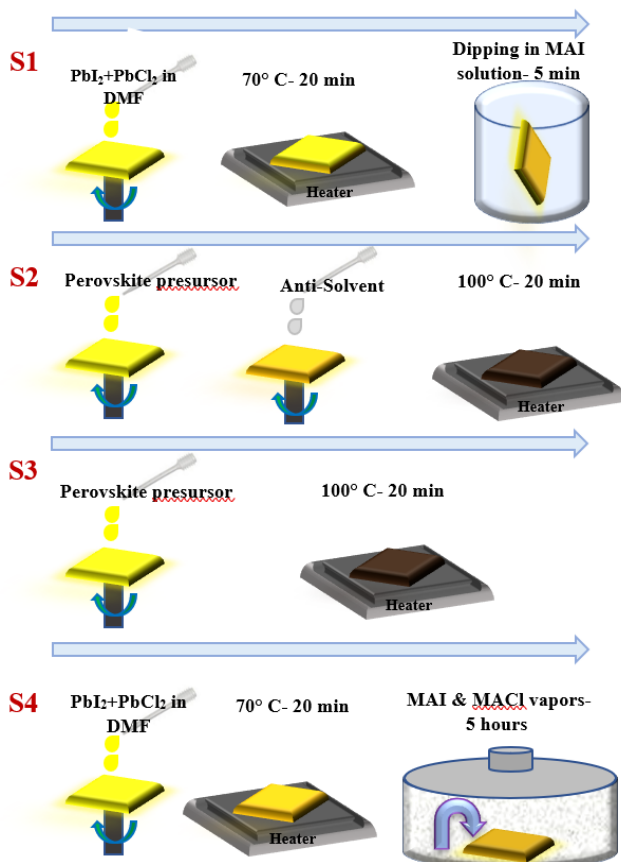
روش سوم (S3): نخست PbI_2 و PbCl_2 با نسبت مولی ۱ به ۱ در DMF حل شد و سپس پیش‌ماده کاتیونی MAI به آن افزوده شد. محلول به‌دست آمده بدون ضدحلال به‌صورت تک‌مرحله‌ای روی زیرلایه، لایه‌نشانی شد. نمونه در 100°C درجه سانتی‌گراد

3. Fluorine-doped tin oxide
4. Etching

برای ۲۰ دقیقه گرمادهی شد و بلورهای درشت و قهوه‌ای‌رنگ پروسکایت ایجاد شد.

روش چهارم (S4): این روش لایه‌نشانی مانند روش اول دومرحله‌ای است. نخست PbI_2 و PbCl_2 با نسبت مولی ۴ به ۱ در DMF حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه و دمای 70°C درجه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس این محلول روی زیرلایه تمیز FTO با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به‌صورت چرخشی لایه‌نشانی شد. سپس نمونه‌ها داخل یک ظرف در بسته که حاوی پیش‌ماده‌های کاتیونی MAI و MACl بودند قرار داده شد و به مدت ۵ ساعت تحت دمای 150°C درجه سانتی‌گراد نگاه‌داشته شد. با بخارشدن تدریجی ماده‌های کاتیونی روی نمونه، لایه قهوه‌ای‌رنگ بلورهای پروسکایت تشکیل شد.

تمامی روش‌ها و مقادیرهای گزارش شده برای سنتز پروسکایت با هالوژن ترکیبی مربوط به حالت بهینه سلول خورشیدی حاوی آن است.

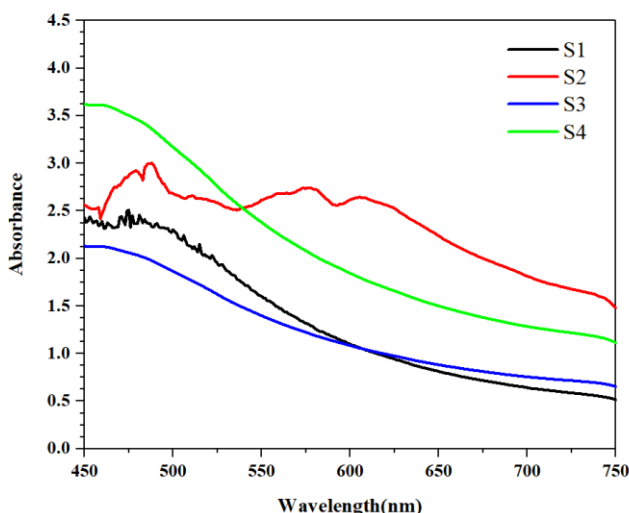


شکل ۲: طرح شماتیک روش‌های متفاوت لایه‌نشانی لایه جاذب پروسکایت

ساخت سلول خورشیدی

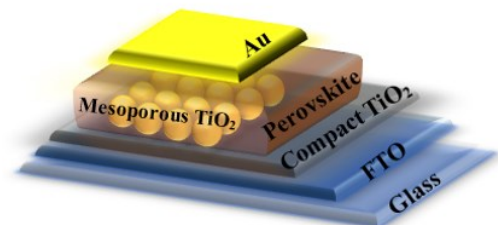
دستگاه اسپکترومتر (UV-Vis) SPECORD 250 مدل Analytik Jena AG, Germany) تهیه شد. مشخصه‌یابی طیف فتولومینسانس (PL) به منظور بررسی دینامیک انتقال بار در سلول با استفاده از دستگاه (FL-Ar, IRAN) انجام شد. در نهایت، دستگاه Keithley 2400 و شبیه‌ساز خورشیدی Sharif Solar برای ارزیابی پارامترهای فتوولتاییک سلول (J-V) به کار گرفته شد.

در شکل ۴، طیف جذب فیلم $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ برای روش‌های گوناگون لایه‌نشانی (S1-S4) ارائه شده است. متفاوت بودن جذب ناشی از مقدار و نوع بلورینگی پروسکایت است. این موضوع در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمایش داده شده است (شکل ۵). در الگوی پراش برای روش اول (S1) و چهارم (S4) پیک کوچکی در 12.6° مشاهده می‌شود که مربوط به PbI_2 است و در دو روش دیگر این پیک ظاهر نشده است بدین معنی که در روش اول (دو مرحله‌ای غوطه‌وری) و روش چهارم (روش تلفیقی محلول به کمک تبخیری) مقدار اندکی PbI_2 واکنش نداده در لایه جذب باقی مانده است که می‌تواند نقش محافظ را ایفا کند [۱۳]. پیک‌هایی که در زوایای حدود 14° و 28° وجود دارد در هر چهار روش حضور دارند اما این پیک‌ها برای روش سوم و چهارم (لایه‌نشانی تک مرحله‌ای بدون ضد حلال و روش تلفیقی محلول به کمک تبخیری) بسیار تیز و واضح‌تر هستند که می‌توان شدت زیاد آن‌ها را به بلورینگی بالا و تشکیل خوب بلورهای پروسکایت مربوط دانست.



شکل ۴: طیف جذب پروسکایت‌های سنتز شده با روش‌های متفاوت (S1-S4)

نخست یک لایه سدکننده نازک از اکسید تیتانیوم (TiO_2) فشرده^۵ (که حاوی TTIP^۶ و هیدروکلریک اسید (HCl) ۲ مولار در اتانول با خلوص بالاست) با روش لایه‌نشانی دورانی با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و مدت ۴۰ ثانیه، بر روی زیرلایه‌هایی که از قبل الگودهی و تمیز شده بودند پوشش داده شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شدند. در مرحله بعد، خمیر رقیق‌شده‌ای از نانوذرات TiO_2 (۲۵ نانومتری) در اتانول، با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه بر سطح نمونه‌ها لایه‌نشانی شد. این لایه نقش لایه انتقال‌دهنده الکترون را برعهده دارد. سپس لایه جذب پروسکایت به چهار روشی که در بخش آماده‌سازی ذکر شد، تهیه و روی لایه انتقال‌دهنده الکترون لایه‌نشانی شد. همه سلول‌ها بدون لایه انتقال‌دهنده حفره تهیه شدند، چرا که خود پروسکایت، افزون بر این که جذب خوبی است، می‌تواند انتقال‌دهنده حامل‌های بار نیز باشد (لازم به ذکر است با به کارگیری یک لایه انتقال‌دهنده حفره اضافی بازده سلول ساخته شده به مراتب افزایش خواهد یافت). در نهایت پس از ماسک کردن سلول‌ها یک لایه از طلا با ضخامت ۶۰ نانومتر به عنوان کاتد روی سطح نمونه روش کند و پاش^۷ لایه‌نشانی شد. شکل شماتیک از ساختار سلول در شکل ۳ مشاهده می‌شود.



شکل ۳: طرح شماتیک از ساختار سلول‌های ساخته شده

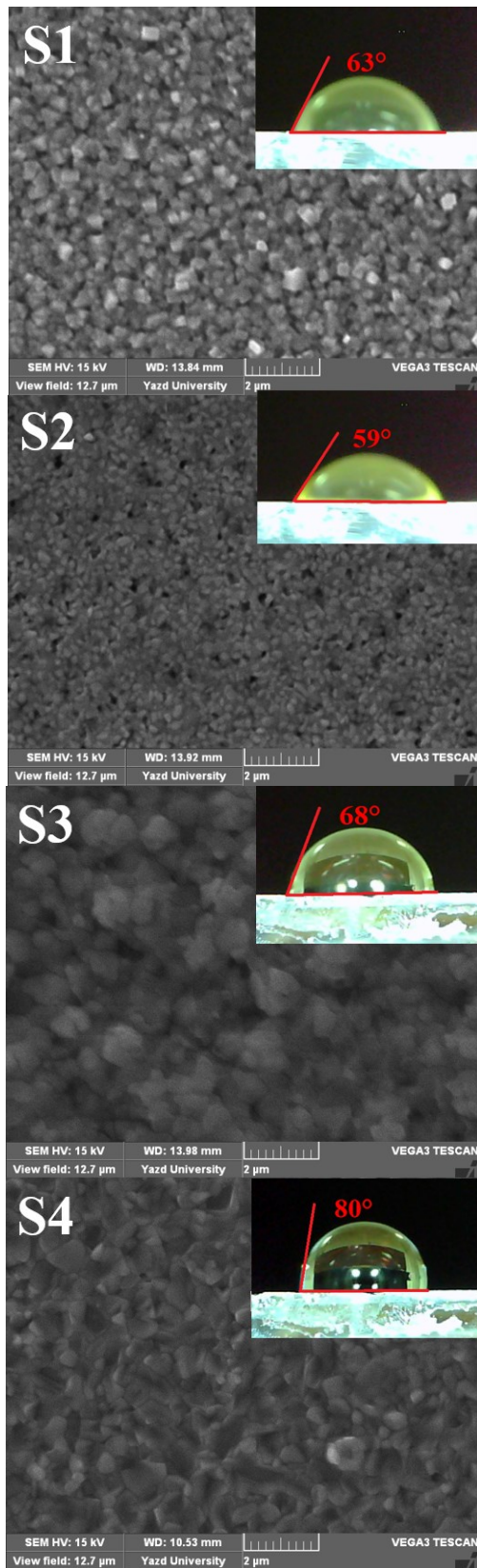
۳- نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی

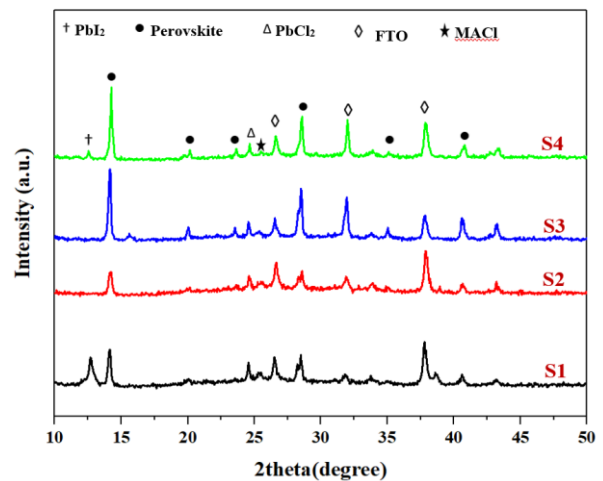
در این کار، ساختار کریستالی و کیفیت لایه‌های پروسکایت به وسیله الگوی پراش پرتو ایکس با دستگاه (Bruker, Germany) مورد ارزیابی قرار گرفت. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح لایه پروسکایت با دستگاه TESCAN مدل Vega 3 ساخت کشور چک تهیه شد. طیف جذب لایه‌های پروسکایت با

5. TiO_2 compact layer
6. Titanium tetraisopropoxide
7. Sputtering

فکتور پرشدگی ۰.۶۳ و بازده ۸۲٪. پارامترهای فتوولتاییکی سلول‌های ساخته‌شده با چهار روش در جدول ۱ خلاصه شده است.

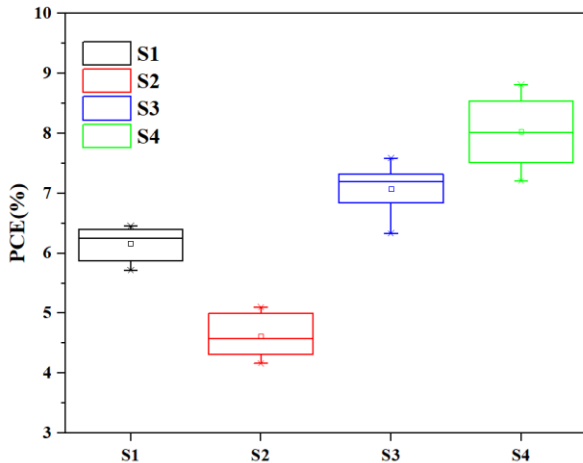


شکل ۶: تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح فیلم پروسکایت سنتز شده با روش‌های گوناگون و زاویه تماس قطره آب روی سطح

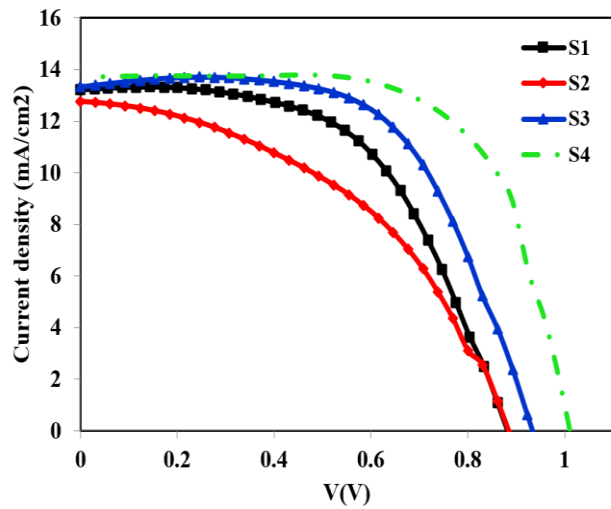


شکل ۵: الگوی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) برای FTO/TiO₂/perovskite آماده‌شده به روش‌های گوناگون

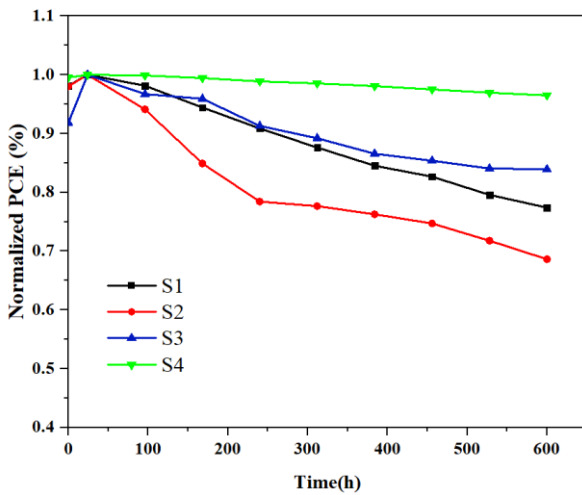
در شکل ۶ تصویرهای SEM، ریخت‌شناسی سطح را نشان می‌دهد. در روش S1، بلورها به صورت مکعبی شکل تشکیل شده‌اند اما در سه روش دیگر، پروسکایت‌های سنتز شده، بی‌شکل هستند. در روش S2، سایز بلورها نسبت به بقیه کوچک‌ترند و دارای نواقص سطح و حفره‌هایی هست که به‌طور احتمال هنگام شست‌وشو با ضدحلال ایجاد شده و می‌تواند به‌عنوان مرکزهای تله و بازترکیب بار عمل کند و عملکرد سلول را علی‌رغم جذب بالا کاهش دهد [۱۴ و ۱۶]. چراکه کیفیت سطح پروسکایت به مقدار زیادی به شرایط شست‌وشو با ضدحلال بستگی دارد مانند زمان شست‌وشو، مقدار ضدحلال و سرعت ریختن آن روی نمونه. در روش S3، اندازه بلورها افزایش یافته و لایه‌ای فشرده با نواقص سطحی کمتر قابل مشاهده است. در روش S4، که پروسکایت با روش تلفیقی محلول به کمک تبخیری سنتز شده است، لایه‌ای به‌طور کامل فشرده مشاهده می‌شود که نقص و تله‌ای در سطح مشاهده نمی‌شود. از این‌رو، افزایش مؤثر عملکرد سلول را می‌توان به آن نسبت داد. همچنین، در حاشیه تصویرهای SEM، اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، هرچه زاویه تماس بیشتر باشد، سطح در مقابل تأثیر رطوبت و تخریب آن مقاوم‌تر است. گزارش پایداری سلول نیز این موضوع را تأیید می‌کند [۱۷]. نمودار چگالی جریان-ولتاژ (J-V) در شکل ۷ عملکرد فتوولتاییکی سلول‌های به‌دست آمده از روش‌های گوناگون را نشان می‌دهد. سلول‌های ساخته‌شده با روش S4 بهترین عملکرد را در مقایسه با سایرین نشان می‌دهند (با چگالی جریان ۱۳/۷۰ mA/cm²، ولتاژ مدار باز ۱ Volt،



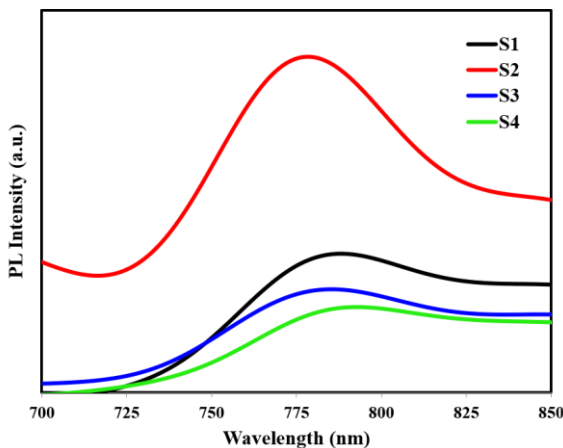
شکل ۸: نتیجه‌های آماری برای بازده ۱۰ سلول ساخته‌شده در هر روش



شکل ۷: نمودار (J-V) سلول‌های ساخته‌شده با چهار روش ذکر شده در مقاله



شکل ۹: پایداری سلول‌های ساخته‌شده با چهار روش مذکور



شکل ۱۰: طیف فتولومینسانس (PL) نمونه‌های ساخته‌شده

جدول ۱: مشخصات فتولتائیک سلول‌های خورشیدی

بازده PCE (%)	ضریب پرشدگی FF	ولتاژ مدار باز Voc (V)	جریان اتصال کوتاه Jsc (mA/cm ²)	نوع سلول
۶,۴۶	۰,۵۶	۰,۸۷	۱۳,۲۲	S1
۵,۱۰	۰,۴۵	۰,۸۸	۱۲,۷۶	S2
۷,۵۹	۰,۶۰	۰,۹۴	۱۳,۳۲	S3
۸,۸۲	۰,۶۳	۱,۰۰	۱۳,۷۰	S4

شکل ۸ یک تحلیل آماری از ۱۰ سلول ساخته‌شده را به صورت نمودار جعبه‌ای برای مشخصه بازده نمایش می‌دهد. در ادامه پایداری سلول‌های ساخته‌شده به روش‌های مذکور برای مدت ۶۰۰ ساعت که در محیط معمولی و ظرف در بسته نگهداری می‌شده، گزارش شده است (شکل ۹). همان‌طور که دیده می‌شود بازده سلول‌ها پس از گذشت یک روز برای تمامی نمونه‌ها افزایش داشته است که می‌تواند ناشی از بهبود ویژگی‌های تماس فصل‌های مشترک بین لایه‌ها باشد [۱۸]. افزون‌بر این، بهترین پایداری برای سلول ساخته‌شده به روش S4 است که می‌تواند ناشی از سطح فشرده و بدون حفره پروسکایت باشد. کم‌ترین پایداری مربوط به سلول‌های ساخته‌شده با ضد حلال (S2) است که بنابر احتمال، ناشی از نواقص سطحی و حفره‌های تشکیل‌شده در سطح پروسکایت است که نقش مراکز بازترکیب را ایفا کرده (شکل ۱۰) و منجر به نفوذ رطوبت و تجزیه پروسکایت در درازمدت شده و پایداری سلول را کاهش می‌دهد.

در شکل ۱۰، اندازه‌گیری طیف فتولومینسانس (PL) برای فیلم‌های پروسکایت به دست آمده از چهار روش انجام شده است تا مکانیسم دینامیک انتقال بار در سلول بررسی شود. می‌بینیم که

perovskite solar cells,” *Science*, 345, 542-546, 2014.

[2] F.C. Krebs, M. Hösel, M. Corazza, B. Roth, M.V. Madsen, S.A. Gevorgyan, R.R. Søndergaard, D. Karg, M. Jørgensen, “Freely available OPV—the fast way to progress,” *Energy Technology*, 1, 378-381, 2013.

[3] N. Yantara, F. Yanan, C. Shi, H.A. Dewi, P.P. Boix, S.G. Mhaisalkar, N. Mathews, “Unravelling the effects of Cl addition in single step CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells,” *Chemistry of Materials*, 27, 2309-2314, 2015.

[4] N.-G. Park, “Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology,” *Materials today*, 18, 65-72, 2015.

[5] J. Ye, L. Zhu, L. Zhou, X. Liu, X. Zhang, H. Zheng, G. Liu, Z. Shao, X. Pan, S. Dai, “Effective and reproducible method for preparing low defects perovskite film toward highly photoelectric properties with large fill factor by shaping capping layer,” *Solar Energy*, 136, 505-514, 2016.

[6] Q. Chen, N. De Marco, Y.M. Yang, T.-B. Song, C.-C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang, “Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications,” *Nano Today*, 10, 355-396, 2015.

[7] S. Jin, Y. Wei, F. Huang, X. Yang, D. Luo, Y. Fang, Y. Zhao, Q. Guo, Y. Huang, J. Wu, “Enhancing the perovskite solar cell performance by the treatment with mixed anti-solvent,” *Journal of Power Sources*, 404, 64-72, 2018.

[8] W.-G. Choi, S. Na, C.-G. Park, T. Moon, “Organic-cation-mixed (FA, MA) PbI₃ through sequential vapor growth for planar perovskite solar cells,” *Solar Energy*, 178, 56-60, 2019.

فرونشانی^۸ پیک PL برای روش S4 از روش‌های دیگر بیشتر است که نشان‌دهنده تزریق مؤثرتر الکترون به لایه انتقال‌دهنده الکترون (TiO₂) و ممانعت از بازترکیب بار است [۱۹ و ۲۰]. همان‌طور که دیده می‌شود، سلول S2 دارای کمترین تزریق بار و بنابر احتمال بیشترین بازترکیب است که ناشی از حضور حفره‌ها و مرز دانه‌هاست.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، چهار روش گوناگون بهینه‌شده برای سنتز و لایه‌نشانی لایه جاذب پروسکایت به کار گرفته شد. مشاهده شد که پارامترهای لایه‌نشانی، اثر بسزایی بر روی کیفیت و ریخت‌شناسی سطح پروسکایت و مقدار بلورینگی آن دارد و عملکرد فتوولتاییک سلول را تحت تأثیر قرار می‌دهند. چنان‌که در روش S4 که لایه پروسکایت به‌صورت روش تلفیقی محلول به کمک تبخیری ساخته شد، لایه با کیفیت و با کمینه نواقص به‌دست آمد و بهترین عملکرد با بازده ۸/۸۲٪ را نشان داد. اما این روش به‌دلیل عملیات تبخیر، مواد و انرژی زیادی که لازم دارد مقرون‌به‌صرفه نیست. به همین دلیل از لحاظ اقتصادی و به‌منظور تجاری‌سازی روش S3 پیشنهاد می‌شود. سلول‌های به‌دست آمده از روش S2 که از ضدحلال استفاده شد به‌دلیل نواقص و حفره‌های ایجادشده که نقش مراکز بازترکیب بار را بازی می‌کنند عملکرد سلول را به‌شدت کاهش می‌دهند. این تأثیرها به‌وضوح در مشخصه‌های دینامیک انتقال بار (PL) و پایداری نمونه‌ها نشان داده می‌شود.

تشکر و قدردانی:

مؤلفین از حمایت مالی بنیاد ملی علوم ایران تحت قرارداد شماره 96003879 تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, “Interface engineering of highly efficient

- [16] S.K. Yadavalli, Y. Zhou, N.P. Padture, "Exceptional grain growth in formamidinium lead iodide perovskite thin films induced by the δ -to- α phase transformation," ACS Energy Letters, 3, 63-64, 2017.
- [17] J. Yang, S. Xiong, T. Qu, Y. Zhang, X. He, X. Guo, Q. Zhao, S. Braun, J. Chen, J. Xu, "Extremely Low-Cost and Green Cellulose Passivating Perovskites for Stable and High-Performance Solar Cells," ACS applied materials & interfaces, 11, 13491-13498, 2019.
- [18] D. Wang, L. Zhang, K. Deng, W. Zhang, J. Song, J. Wu, Z. Lan, "Influence of Polymer Additives on the Efficiency and Stability of Ambient-Air Solution-Processed Planar Perovskite Solar Cells," Energy Technology, 6, 2380-2386, 2018.
- [19] H.-B. Chen, X.-H. Ding, X. Pan, T. Hayat, A. Alsaedi, Y. Ding, S.-Y. Dai, "Incorporating c60 as nucleation sites optimizing pbi2 films to achieve perovskite solar cells showing excellent efficiency and stability via vapor-assisted deposition method," ACS applied materials & interfaces, 10, 2603-2611, 2018.
- [20] A. Pang, D. Shen, M. Wei, Z.N. Chen, Highly "Efficient Perovskite Solar Cells Based on Zn₂Ti₃O₈ Nanoparticles as Electron Transport Material," ChemSusChem, 11, 424-431, 2018.
- [9] M. Mozaffari, A. Behjat, B.F. Mirjalili, "The effect of solution process control on the formation of the α -FAPbI₃ perovskite: FAPbI₃ versus MAPbI₃ solar cells," Solar Energy, 174, 780-785, 2018.
- [10] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process," Journal of the American Chemical Society, 136, 622-625, 2014.
- [11] T. Du, N. Wang, H. Chen, H. Lin, H. He, "Comparative study of vapor-and solution-crystallized perovskite for planar heterojunction solar cells," ACS applied materials & interfaces, 7, 3382-3388, 2015.
- [12] D. Bi, W. Tress, M.I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J.P.C. Baena, "Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites," Science advances, 2, 150-170, 2016.
- [13] D.H. Cao, C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.J. Katz, O.K. Farha, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, "Remnant PbI₂, an unforeseen necessity in high-efficiency hybrid perovskite-based solar cells?," Apl Materials, 2, 091-101, 2014.
- [14] B. Liu, S. Wang, Z. Ma, J. Ma, R. Ma, C. Wang, "High-performance perovskite solar cells with large grain-size obtained by the synergy of urea and dimethyl sulfoxide," Applied Surface Science, 467, 708-714, 2019.
- [15] M. Zhang, Z. Wang, B. Zhou, X. Jia, Q. Ma, N. Yuan, X. Zheng, J. Ding, W.H. Zhang, "Green Anti-Solvent Processed Planar Perovskite Solar Cells with Efficiency Beyond 19%," Solar Rrl, 2, 170-213, 2018.



The study of deposition schemes effect of absorbing layer on performance of hole transport material free halogen mixed perovskite solar cells

F. Doosthosseini^{1,2}, A. Behjat^{*1,2}, H. R. Mohseni^{2,3}

1. Atomic and Molecular Division, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd, Iran
2. Photonics Research Group, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd, Iran
3. Department of Physics, Rafsanjan University of Vali-e-Asr, Iran

Abstract: The quality of the perovskite film as an absorbing layer has a key role on photovoltaic performance of perovskite solar cells. One of the essential ways to control the perovskite crystal layer quality and morphology, is application of the suitable deposition method. In this work, we have used four optimised methods (i.e. S1: two step immersion, S2: one step with antisolvent, S3: one step without antisolvent and S4: vapor- assisted solution process) of fabricating perovskite absorbing layer of solar cells. The study of fabricated solar cells revealed that the S4 method leads to the dense and pin-hole-free and fully coverage layers of perovskite which present the best performance (PCE: 8.82%, J_{SC} : 13.70 mA/cm², V_{OC} : 1 V and FF: 0.63). However, in commercialization and economical point of view, S3 method is suggested.

Keywords: Perovskite, Morphology, Defects, Charge recombination centers, Carrier transport dynamic