



# سنتز و بهینه‌سازی عملکرد جوهر نانوذرات $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ بر پایه حلال غیرقطبی به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

مریم حیدری رامشه<sup>۱</sup>، مژده فروزنده<sup>۲</sup>، سید محمد مهدوی<sup>۱,۲\*</sup>، نیما تقوی‌نیا<sup>۱,۲\*</sup>

۱- پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

**چکیده:** در سلول خورشیدی پروسکایتی، لایه جاذب بین لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون (ETM) و حفره (HTM) قرار می‌گیرد. لایه‌های ETM و HTM، نقش مهمی در عملکرد فتوولتاییکی ایفا می‌کنند. تاکنون بهترین بازدهی با استفاده از spiro-OMeTAD به عنوان HTM حاصل شده است. اما قیمت بالا و فرایند سنتز پیچیده ممکن است که کاربرد انبوه آن را محدود نماید. یک نیمه‌هادی معدنی مثل  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)، بدلیل تحرک‌پذیری بالا، پایداری مناسب، قابلیت سنتز و لایه‌نشانی به روش محلول ساده و ارزان، می‌تواند جایگزین امیدبخشی باشد. در این مطالعه، خمیر کربنی دما پایین به همراه نانوجوهر CZTS برای انتقال و جمع‌آوری حامل‌های حفره استفاده شد. همچنین از ترکیب CIS ( $\text{CuInS}_2$ ) به عنوان HTM مرجع استفاده شد. نانوذرات CZTS سنتز شده به روش گرمادهی تدریجی دارای فاز بلوری ورتزیت و یک ترکیب غنی از Zn هستند. حضور لایه HTM در فصل مشترک پروسکایت/کربن، اساساً تأثیر بسزایی بر روی بهبود عملکرد فتوولتاییکی دارد. سرعت چرخش و تعداد دفعات لایه‌نشانی نانوجوهر به روش پوشش‌دهی چرخشی مورد بررسی قرار گرفت. در حالت دو بار ترسیب نانوجوهر، حداکثر بازدهی ۱۲/۶۱، ۱۳/۳۸، ۱۰/۷۴ و ۱۱/۴۰٪ بترتیب برای سرعت چرخش ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۶۰۰۰ rpm بدست آمد. افزایش تعداد لایه‌های HTM باعث کاهش بازدهی و چگالی جریان می‌شود. شرایط بهینه برای سرعت چرخش ۴۰۰۰ rpm و دو بار ترسیب جوهر، بدست آمد. افزاره مبتنی بر CIS به عنوان مرجع، بازدهی ۱۵/۵٪ را نشان داد. عملکرد بهتر افزاره مبتنی بر CIS در مقایسه با CZTS، تحت تأثیر نقص‌های ذاتی کمتر و کیفیت پوشش‌دهی سطح پروسکایت است که با آنالیزهای EIS، PL،  $V_{oc}$  decay و AFM تأیید شد.

**واژگان کلیدی:** سلول خورشیدی، پروسکایت، لایه انتقال‌دهنده حفره، نیم‌رسانا کالکوژناید،  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

mahdavi@sharif.edu

بمنظور تبدیل فتوولتاییک به یکی از منابع اصلی الکتریسیته، تولید به صرفه توان الکتریکی (دلار بر وات) ضروری است [۱]. فرایند ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSCs) در مقایسه با سایر سلول‌های خورشیدی به ویژه نوع سیلیکونی، کم-

## ۱- مقدمه

درحالی که فتوولتاییک یکی از فناوری‌های مطرح برای تولید انرژی تجدیدپذیر است، سهم اندکی در تأمین انرژی جهان دارد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۲۸

زمستان ۱۴۰۰ | شماره ۴ | سال هشتم

۱۶۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۰۹

DOR: 20.1001.1.24235628.1400.8.4.19.4



به عنوان HTM در PSCs بکار گرفته شده‌اند [۱۲-۱۰]. به عنوان اولین نتایج موفق، جانشینی اسپایروامتاد با HTM معدنی بر پایه مس صورت گرفت، چرا که مس یک عنصر فراوان بوده و نیمه‌هادی‌های بر پایه مس، رسانا و پایدار هستند [۱۳]. کریستینز<sup>۳</sup> و همکاران، لایه CuI را در ساختار مستقیم استفاده کردند و بازدهی ۰/۶٪ دست یافتند [۱۴، ۱۵]. سپس CuSCN با عملکرد بهتر مورد بررسی قرار گرفت [۱۶، ۱۷]. اما کالکوژنایدی‌های فلزی با قابلیت تنظیم ترازهای انرژی و ساختار نواری مزیت بیشتری دارند و ممکن است که در آینده توجه بسیاری را به خود جلب کنند. بالاترین بازدهی‌ها (حدود ۱۶/۴۵٪) برای PSCs که از لایه‌های کالکوژنیدی بر پایه مس استفاده می‌کنند؛ مربوط به ترکیبات  $\text{CuInS}_2$  (CIS) و  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{S}_2$  است که در کنار الکتروکربنی، بدست آمده است [۱۸]. با این حال، ترکیب چهارتایی CZTS به علت شباهت ویژگی موادی با CIGS و فراوانی نسبی مواد اولیه، جایگزین مناسبی برای CIGS نه تنها به عنوان لایه جذب بلکه به عنوان HTM است [۲۰-۲۳، ۱۹]. کاربردهای دیگری مانند الکتروکترول‌های رنگدانه‌ای، شکافت آب و ترموالکتریک نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۲۴-۲۶]. در ارتباط با کاربرد HTM، این نیمه‌هادی اغلب در ساختار پروسکایت n-i-p مورد استفاده قرار گرفته است. شایان ذکر است که این پژوهش‌ها بیشتر برای لایه‌های جذب تک-کاتیونی  $\text{MAPbI}_3$  انجام شده است. رایگورو<sup>۴</sup> و همکاران، CZTS کستریت ماکرو متخلخل را به عنوان HTM برای PSC معکوس بکار گرفته و بازدهی ۳/۳٪ را گزارش کردند [۲۲]. مطالعه دیگری در مورد PSC با ساختار p-i-n از طریق مهندسی لیگاند نانوذرات CZTS توسط خانزادا<sup>۵</sup> و همکاران انجام شد [۲۷]. لیگاندهای زنجیره بلند در سطح نانوذرات CZTS با موفقیت حذف و با یونهای تترافلوربورات ( $\text{BF}_4^-$ ) جایگزین شد. حذف لیگاندها و کاهش فاصله ذرات، تحرک‌پذیری حفره‌ها را تا سه برابر افزایش داد. در سال ۲۰۱۵، وو<sup>۶</sup> و همکارانش، برای

هزینه‌تر است. مواد هیبرید هالید پروسکایت به علت ویژگی چون گاف انرژی مستقیم، ضریب جذب بزرگ و تحرک‌پذیری مناسب حامل‌های بار، با انتشار بیش از ۳۰۰۰ مقاله از سال ۲۰۰۹ در زمینه فتوولتاییک، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند و در حال حاضر بازدهی بالای ۲۵٪ ثبت شده است [۲، ۳]. در آغاز پژوهش، افزایش بازدهی PSCs روند قابل توجهی داشت و اکنون شیب کندی دارد. در حال حاضر، بهبود پایداری و کپسوله‌کردن، بمنظور حفاظت از لایه پروسکایت و مهار نشی سرب [۲، ۴]، در رأس پژوهش‌های مرتبط با تجاری‌سازی این سلول‌ها قرار دارد. از طرف دیگر، هزینه بالای طلا به عنوان الکتروکد پستی و پیچیدگی لایه‌نشانی آن با روش‌های خلأ در مقیاس بزرگ و همچنین قیمت بالای اسپایروامتاد<sup>۱</sup> به عنوان لایه انتقال دهنده حفره<sup>۲</sup> (HTM) و فرایند سنتز پیچیده، موانعی در برابر تجاری‌سازی ماژول‌های پروسکایتی هستند [۵، ۶]. علاوه بر این، آلایش HTM آلی با نمک لیتیم هیدروسکوبی بمنظور بهبود تحرک-پذیری حامل‌های حفره، خود عامل تخریب پروسکایت در حضور اکسیژن و رطوبت است. نیم‌رساناهای معدنی با رسانش نوع p بدلیل تحرک‌پذیری بالا، پایداری و قابلیت سنتز و لایه‌نشانی به روش محلول ساده و ارزان، پتانسیل بالایی برای کاربرد به عنوان HTM دارند. همچنین، در اثر قرارگیری PSCs در معرض دمای  $70^\circ\text{C}$ ، مقادیر قابل توجهی طلا از طریق HTM به داخل ماده پروسکایت نفوذ می‌کند که به طور قابل توجهی منجر به از دست رفتن عملکرد سلول خورشیدی می‌شود [۷، ۸]. به منظور جایگزینی طلا، فلزات دیگری نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نقره ارزان‌تر است، اما در تماس با لایه پروسکایت می‌تواند دچار خوردگی شود که احتمالاً بدلیل تشکیل هالید نقره است. پلاتین نیز علی‌رغم مقاومت شیمیایی بالا، قیمت بالایی دارد [۶، ۹]. در این راستا، خمیر کربنی با مقاومت الکتریکی و ویژگی شیمیایی مطلوب، گزینه مناسبی است که در این مطالعه به همراه جوهر CZTS برای انتقال و جمع‌آوری حامل‌های حفره مورد استفاده قرار گرفته است. تاکنون موارد معدودی از نیمه‌هادی‌های معدنی مانند  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{MoO}_3$ ،  $\text{PbS}$ ،  $\text{V}_2\text{O}_5$ ،  $\text{NiO}_x$ ،  $\text{CuSCN}$ ،  $\text{CuI}$

Christians<sup>۳</sup>J. Raiguru<sup>۴</sup>Khanzada<sup>۵</sup>Wu<sup>۶</sup>Spiro-OMeTAD<sup>۱</sup>Hole Transfer Material<sup>۲</sup>

موفق، الزامات بیشتری در رابطه با هزینه ساخت و اثرات زیست محیطی باید در نظر گرفته شود. روش سنتز باید در مقیاس بزرگ قابل اجرا، مقرون به صرفه و فاقد اثرات مخرب زیست محیطی باشد. تمامی فرایندها لازم است شامل حداقل گرمایش و فاقد گازهای سمی باشد. همچنین درجه خلوص فازی (به منظور ایجاد تنها یک گاف انرژی در طول هر اتصال)، پایداری کلئیدی و عدم کلوخگی (اطمینان از عملکرد)، باید مورد توجه قرار گیرد [۳۵-۳۸]. مطالعات زیادی در رابطه با روش‌های متفاوت سنتز نانوذرات سولفیدی از جمله روش‌های سالوترمال، هیدروترمال، کلئیدی، میکروویو، سونوشیمیایی گزارش شده است. در این میان، روش کلئیدی دارای مزایای بسیاری و منجر به رویکردهای متفاوت پیشرفته‌ای مانند فتوولتائیک قابل چاپ شده است. با کاهش هزینه‌های تولید ماژول با استفاده از پیش‌ماده‌های ارزان و فرایندهای تولید سریع چاپ، امکان تولید تجاری در مقیاس بزرگ مقدور خواهد شد [۳۹،۴۰]. روش‌های تزریق داغ<sup>۱۲</sup> و گرمادهی تدریجی از روش‌های متداول کلئیدی هستند که طی آن، نانوذرات مورد نظر به صورت یک هسته مرکزی احاطه شده با لیگندهای سطحی حاصل می‌شوند. روش تزریق داغ ماهیتاً دارای محدودیت زمان اختلاط است که با افزایش حجم محلول کاتیونی و در نتیجه حجم تزریق (محلول آبیونی)، اختلاط آهسته-تر و در نتیجه کمتر قابل پیش‌بینی خواهد بود. با توجه به اینکه حجم تزریق معمولاً در حدود ۵۰-۲۵٪ حجم محلول کاتیونی است به لحاظ عملی تزریق یکنواخت حجم زیاد در مقیاس وسیع دشوار و پیچیده خواهد شد. همچنین، در اغلب موارد پس از گام تزریق، به منظور رخداد آنی جوانه زنی و کُند نمودن رشد متعاقب نانوبلورها لازم است دمای واکنش کاهش داده شود. با این حال، نرخ سرمایش نمی‌تواند به طور خطی با افزایش حجم کنترل شود که منجر به غیریکنواختی نتیجه واکنش می‌شود [۴۲-۴۱، ۳۴]. در مقابل، روش سنتز گرمادهی تدریجی تک مرحله‌ای، روشی جایگزین برای سنتز نانوذرات است که مشکلات مزبور را ندارد و کاملاً قابل کنترل و مقیاس‌پذیر خواهد بود. نانوذرات مورد نظر می‌توانند در یک مقیاس کوچک در حد گرم و یا مقدار زیاد از طریق راکتور جریان پیوسته<sup>۱۳</sup> و به طور پی در پی بدست آید. در

نخستین بار در PSCs با ساختار n-i-p از نانوذرات CZTS بدون لیگاند پراکنده شده در ۱-هگزانتیول استفاده کردند [۲۸]. نانوذرات کستریت طی زمان‌های واکنش متفاوت و در نتیجه با اندازه ذرات متفاوت سنتز شدند. نانوذرات CZTS با اندازه nm ۲۰ و ضخامت ۲۰۰ nm برای لایه مربوطه، بهترین عملکرد را به عنوان HTM نشان دادند. نقاط کوانتومی CZTS با تحرک-پذیری بزرگ حفره (تقریباً  $1 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$ ) توسط یوان<sup>۷</sup> و همکارانش به عنوان HTM استفاده شد و گاف انرژی از طریق جایگزینی Se با S تنظیم شد [۱۲، ۲۹]. مطالعه دیگری توسط پاتل<sup>۸</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از CZTS سنتز شده به روش سل ژل در پیکربندی n-i-p انجام شد [۲۳]. مشخص شد که ذرات بزرگتر به دلیل کلوخگی با افزایش زمان پیری<sup>۹</sup> منجر به عملکرد ضعیف‌تری می‌شوند. شادرخ و همکاران لایه پلی‌وینیل‌پیرولیدین (PVP) را در فصل مشترک لایه جاذب و  $\text{Cu}_2\text{MSnS}_4$  استفاده کردند. نانوساختارهای  $\text{Cu}_2\text{MSnS}_4$  که M مربوط به عناصر Ni، Co و Zn است با استفاده از روش سنتز سالوترمال تهیه شدند. نانوساختارهای  $\text{Cu}_2\text{MSnS}_4$  مبتنی بر Zn، بالاترین عملکرد ۱۳/۵۷٪ را نشان دادند و حضور PVP منجر به کاهش بازترکیب بار از طریق انفعال سطحی شد [۳۰، ۳۱]. عملکرد افزاره مربوطه همچنین با بکارگیری شبکه رسانای CNT در فیلم CZTS به ۱۵/۲۱٪ رسید [۳۲]. بالاترین بازدهی ۱۷/۷۱٪ توسط کائو<sup>۱۰</sup> و همکاران در سال ۲۰۲۰ برای ساختار n-i-p با استفاده از لایه CZTS بدون لیگاند و لایه جاذب  $\text{FAPbI}_3$  و برای یک ناحیه فعال کوچک  $0.4 \text{ cm}^2$  گزارش شده است [۳۳]. به استثناء این گروه، در تمام مطالعات مربوط به CZTS از طلا به عنوان الکتروود پستی استفاده شده است.

در این مطالعه، از روش سنتز گرمادهی تدریجی<sup>۱۱</sup> برای سنتز نانوذرات CZTS به عنوان یک روش کلئیدی، استفاده شد [۳۴]. در سنتز هر ماده جدید، به منظور دستیابی به کاربرد تجاری

Meng Yuan<sup>۷</sup>

Patel<sup>۸</sup>

aging<sup>۹</sup>

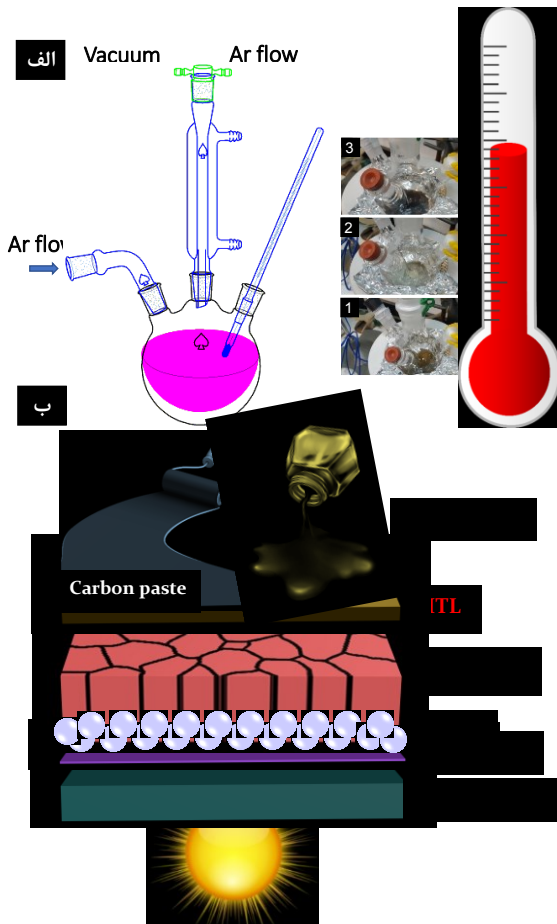
Cao<sup>۱۰</sup>

Heating-up<sup>۱۱</sup>

Hot-injection<sup>۱۲</sup>

<sup>۱۳</sup> continuous flow reactor

۲۵۰ ml ریخته شد. به طور معمول برای کاهش تشکیل فازهای ثانویه سولفید مس و جبران خروج سولفور، مقدار تیوره بیشتر و پیش ماده‌ی مس کمتری در مقایسه با مقادیر به دست آمده از نسبت استوکیومتری در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۱. الف طرحواره‌ای از فلاسک واکنش سنتز نانوذرات، (ب) پیکربندی سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل با استفاده از جوهر نانوذرات CZTS و الکتروود پستی کربن.

دهانه‌ی اصلی به یک میرد دوجداره‌ی فنردار متصل و از دو دهانه‌ی دیگر برای ورود دماسنج و گاز آرگون استفاده شد (شکل ۱-الف). از منتل برای گرمایش یکنواخت سیستم استفاده شد. سپس، محلول در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت  $60\text{ min}$  تحت خلأ (به منظور خروج گازهای اضافی) قرار گرفت. در ادامه، مجموعه تحت جو آرگون قرار گرفت و در شرایط بازروانی، دما افزایش داده شد و به مدت  $45\text{ min}$  تحت دمای  $120^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد. در مرحله بعدی دما تا  $220^{\circ}\text{C}$  بالا برده شد و به مدت  $45\text{ min}$  در این دما نگهداری شد. در نهایت، اجازه داده شد تا محلول به

این روش، تمامی پیش ماده‌ها درون ظرف واکنش مخلوط و به طور کنترل شده در گام‌های دمایی مناسب، گرم می‌شوند تا فرایند جوانه‌زنی و رشد رخ دهد. با افزایش دما، نیرومحرکه ترمودینامیکی منجر به تشکیل مونومرها از پیش ماده‌ها می‌شود. روند گرمایش در نهایت باعث جوانه‌زنی و ادامه این روند، منجر به رشد نانوذرات می‌شود [۴۳]. همان‌طور که بیان شد، روش کلوئیدی در واقع مبتنی بر استفاده از لیگاندهای سطحی با زنجیره‌های هیدروکربنی متفاوت است که ثبات و پایداری فضایی را در حلال‌های غیرقطبی و قطبی (بسته به ماهیت لیگاند) فراهم می‌کند و نانوبلورها را با حلال‌های آلی و بسیاری سازگار می‌سازد [۴۴]. در این پژوهش، از اولیل‌آمین (OLAM)، یک آمین آلیفاتیک زنجیره بلند استفاده شد که بدلیل نقطه جوش بالا ( $346^{\circ}\text{C}$ ) بطور گسترده‌ای برای سنتز نانوذرات نیم‌رسانا سولفیدی مورد استفاده قرار گرفته است. نقش اصلی OLAM این است که به عنوان حلال، احیا کننده و عامل پوششی سطح<sup>۱۴</sup> عمل کند. هنگامی که نمک‌های پیش ماده فلزی با OLAM مخلوط شوند، بطور معمول، تجزیه در دمای بالاتر از  $120^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود و باعث تشکیل کمپلکس اولئات فلزی M- $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_x$  مربوط به فلز M می‌شود [۳۷، ۴۵].

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- سنتز نانوذرات CZTS

سنتز نانوذرات CZTS، به روش سنتز شیمیایی گرمایش تدریجی و بعبارت دیگر فرایند ساده و تک مرحله‌ای ترمولیز نمک‌های فلزی در محیطی که به عنوان حلال و احیا کننده عمل نماید، انجام شد. حلال غیرقطبی OLAM به عنوان محیط سنتز و نمک‌های کلریدی ( $\text{CuCl}$ ،  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) و تیوره ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) برای تأمین کاتیون‌های مورد نظر و آنیون سولفور استفاده شد که از شرکت مرک تهیه شدند. در ابتدا حلال OLAM به مقدار  $30\text{ ml}$ ، نمک‌های فلزی به مقدار  $1/9$  و  $1$  و  $1\text{ mmol}$  به ترتیب برای کلرید مس، کلرید قلع و کلرید روی و در نهایت، مقدار  $12\text{ mmol}$  تیوره درون یک بالن سه دهانه ته‌گرد

<sup>۱۴</sup> Surfactant

سپس محلول  $FAPbI_3$  با افزودن FAI به مقدار ۲۲۰ mg به  $950 \mu l$  محلول  $PbI_2$  و محلول  $MAPbBr_3$  با افزودن ۲۵ mg از MABr به  $183 \mu l$  محلول  $PbBr_2$  و محلول CsI با حل کردن ۳۹ mg پودر مربوطه به ۱۱۰ mg حلال DMSO تهیه شدند. محلول پروسکایت سه کاتیونه طی دو مرحله؛ مرحله اول با سرعت ۱۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ s و سپس با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ s لایه‌نشانی شد، بطوریکه حلال کلروبنزن به عنوان ضدحلال در ۱۵ ثانیه آخر مرحله دوم به مقدار  $200 \mu l$  روی لایه پروسکایت تزریق شد. سپس، لایه‌ها به مدت ۶۰ min در دمای  $100^\circ C$  بازپخت شدند تا فرایند تبلور و تشکیل پروسکایت انجام شود. پس از خشک شدن لایه‌ها، لایه‌نشانی HTM بلافاصله آغاز شد. لایه HTM معدنی مرجع (ایراسول، CIS) با استفاده از جوهر نانوذرات CIS روی لایه پروسکایت به روش پوشش‌دهی چرخشی (۳۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ s) تهیه شد. عملیات خشک کردن در دمای  $100^\circ C$  به مدت ۱۰ min صورت گرفت. فرایند لایه‌نشانی دو مرتبه تکرار شد. لایه HTM متشکل از نانوذرات CZTS نیز به روش پوشش‌دهی چرخشی و با عملیات حرارتی مشابه انجام شد. سرعت چرخش ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۵۰۰۰ rpm و ۶۰۰۰ برای تکرار دو یا سه مرتبه لایه‌نشانی جوهر، مورد بررسی قرار گرفت تا شرایط بهینه بر اساس عملکرد سلول خورشیدی به دست آید. برای هر پارامتر، چهار افزاره در نظر گرفته شد. در نهایت الکتروود پستی خمیر کربن با استفاده از خمیر ایراسول به روش دکتر بلید و خشک کردن تحت دمای  $100^\circ C$  به مدت ۶۰ min انجام شد.

## ۲-۳- روش‌های شناسایی

آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و پراکندگی رامان برای بررسی فازی نانوذرات سنتز شده انجام شدند. الگوی پراش XRD با استفاده از دیفرانکتومتر اشعه ایکس مدل PANalytical, X'Pert Pro MPD و تابش لامپ مس تهیه شد. به منظور بررسی سطح مقطع افزاره پروسکایت، از آنالیز FESEM مدل Mira 3-XMU TESCAN استفاده شد. میکروسکوپ نیروی اتمی مدل VEECO-CP research مجهز به یک سوزن سیلیکونی با شعاع ۲۵ nm برای بررسی توپوگرافی سطحی و زبری سطح لایه پروسکایت قبل و پس از لایه‌نشانی

آرامی سرد شود. در ادامه، برای شست و شوی ذرات حاصله، پس از خشک شدن محفظه تا دمای اتاق، مقدار ۱۰ ml کلروفرم و ۵ ml اتانول به عنوان ضدحلال به سیستم افزوده و گریزانه با سرعت ۸۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ min انجام شد. سپس، محلول تیره شناور که حاوی محصولات جانبی و یا پیش‌ماده‌های واکنش نکرده است دور ریخته شد و مجدداً ۱۰ ml کلروفرم به رسوبات اضافه و با استفاده از امواج فراصوت، فرایند پخش‌شوندگی ذرات درون حلال انجام شد. مقدار ۱۰ ml اتانول به محلول افزوده و فرایند گریزانه مشابه پیش انجام شد. در نهایت، پس از دو بار تکرار این فرایند، نانوذرات به خوبی درون کلروفرم پخش شدند. در این مرحله جوهر پایدار نانوذرات، آماده لایه‌نشانی است.

## ۲-۲- ساخت افزاره پروسکایت

سلول خورشیدی پروسکایتی مورد نظر، طی لایه‌نشانی متوالی ETL، PSK، HTL و در نهایت الکتروود پستی روی زیرلایه الگودار FTO (به روش اچ شیمیایی) ساخته شد. طرحواره‌ای از ساختار افزاره مورد مطالعه در این پژوهش در شکل ۱-ب نشان داده شده است. پس از تهیه زیرلایه تمیز الگودار، لایه متراکم  $TiO_2$  به روش اسپری گرماکافت تحت دمای  $250^\circ C$  و با استفاده از محلول رقیق تیتانیوم ایزوپروپوکساید در اتانول مرک (نسبت حجمی ۱:۱۵) لایه نشانی شد. این فرایند با عملیات حرارتی لایه‌ها در دمای  $500^\circ C$  به مدت ۳۰ min تکمیل شد. در مرحله بعدی لایه مزومتخلخل  $TiO_2$ ، با استفاده از محلول تهیه شده از رقیق‌سازی خمیر تیتانیا (ایراسول) در اتانول مرک (نسبت حجمی ۱ به ۵/۵) بر زیرلایه‌هایی که از قبل به مدت ۱۵ min تحت UV-ozon بودند به روش پوشش‌دهی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ rpm و به مدت ۲۰ s لایه‌نشانی و به مدت ۱۰ min تحت دمای  $100^\circ C$  خشک شدند. سپس، برای تکلیس و تفجوشی تحت دمای  $500^\circ C$  به مدت ۳۰ min به کوره منتقل شدند. در مرحله بعد، لایه فتوفعال و یا قلب سلول خورشیدی لایه‌نشانی شد. پروسکایت سه کاتیونه  $Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$  به عنوان لایه جاذب انتخاب شد. به منظور آماده‌سازی محلول پروسکایت، محلول ۱/۵ مولار  $PbI_2$  و  $PbBr_2$  با استفاده از پودرهای مربوطه و حلال مورد نظر با نسبت ۴ به ۱ از DMF به DMSO تهیه شد.

است اما سنتز مبتنی بر محلول، تشکیل پلیمورف‌های بلندروی و ورتزیت نانوذرات را در دماهای پایین امکان‌پذیر ساخته است.

بررسی پایداری فازی در سیستم  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ ، نشان می‌دهد که بلورهای CZTS تک‌فاز، تنها می‌توانند در یک ناحیه ترکیبی محدود رشد نمایند [۴۶]. برخی از فازهای ثانویه مانند  $\text{Cu}_2\text{S}$ ،  $\text{CuS}$  و  $\text{SnS}$  و  $\text{SnS}_2$  ساختار بلوری متفاوتی نسبت به CZTS دارند و با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس قابل آشکارسازی هستند. اما ترکیبات  $\text{ZnS}$  و  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) ساختاری همانند ساختار بلوری CZTS دارند و بنابراین آشکارسازی آنها توسط پراش پرتو ایکس به تنهایی مشکل است و باید در کنار آن از روش‌های مشخصه‌یابی دیگری مانند پراکندگی رامان استفاده کرد [۴۶]. شکل ۲-ج، طیف پراکندگی رامان نانوذرات CZTS را نشان می‌دهد. موقعیت دقیق پیک‌ها با استفاده از برازش لورنتزی طیف مشخص شده است. شایان ذکر است که انتقال از فاز کستریت به ورتزیت و یا کاهش اندازه ذرات ( $< 50 \text{ nm}$ ) منجر به کاهش عدد موج یا جابجایی به سمت چپ می‌شود [۴۷، ۴۸]. پیک اصلی  $1/8 \text{ cm}^{-1}$  و  $3/8 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد A یا ارتعاش شبکه آنیونی است که مؤید تشکیل ترکیب CZTS بر اساس مطالعات قبلی است [۴۹، ۵۳]. پیک‌های رامان در موقعیت  $1/8 \text{ cm}^{-1}$  و  $3/8 \text{ cm}^{-1}$  نیز به ترتیب مربوط به مد B و مد E ارتعاشات شبکه کاتیونی است. پیک رامان شناسایی شده در موقعیت  $1/8 \text{ cm}^{-1}$  نیز به پیوند OLAM-S نسبت داده می‌شود. فاز ثانویه سولفید مس معمولاً در موقعیت  $1/8 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3/8 \text{ cm}^{-1}$  طیف رامان نمایان می‌شود. پیک رامان مربوط به این فاز و همچنین فازهای  $\text{ZnS}$  ( $1/8 \text{ cm}^{-1}$ ) و CTS ( $3/8 \text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده نشد. نسبت اتمی عناصر Cu:Zn:Sn:S بر اساس EDS در شکل ۲-ج، معادل ۴/۵ : ۱ : ۱/۱ : ۱/۵ است. بنابراین نانوذرات سنتز شده به لحاظ استوکیومتری، از ترکیبی فقیر از مس و غنی از روی برخوردارند. این نسبت همچنین برای دستیابی به عملکرد بهتر سلول خورشیدی لایه نازک مبتنی بر لایه جاذب CZTS در نظر گرفته می‌شود. عناصر N، O و C نیز مربوط به حضور لیگندهای سطحی OLAM است. مطابق با آنالیز DLS در شکل ۲-ه، اندازه متوسط هیدرودینامیکی نانوذرات، تقریباً  $32 \text{ nm}$  تخمین زده شد. در شکل ۲-و، طیف عبور و منحنی  $T_{auc}$  نانوذرات CZTS پخش شده در کلروفورم نشان داده شده است.

HTM در مد غیرتماسی مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌های عبور و جذب نوری توسط طیف‌سنج PerkinElmer Lambda 25 ثبت شدند. روش پراکندگی نوری پویا (DLS) برای تخمین شعاع هیدرودینامیکی نانوذرات پخش شده در کلروفورم بکار گرفته شد.

شبیه‌ساز نور خورشید (IRASOL SIM-1020) مجهز به فیلتر AM 1.5 برای ایجاد تابش  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  مورد نیاز برای اندازه‌گیری نمودار چگالی جریان-ولتاژ استفاده شد. این نمودار توسط پتانسیواستات Palmsens با نرخ اسکن  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  در جهت معکوس اندازه‌گیری شد. طیف فوتولومینسنس توسط طیف‌سنج TEC-2048 و یک لیزر دیودی (طول موج  $405 \text{ nm}$ ) ثبت شد. طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی EIS توسط سیستم پتانسیواستات-گالوانواستات (IRASOL PGE 18) و یک دیود نور سفید، ثبت شدند.

### ۳- نتایج و بحث

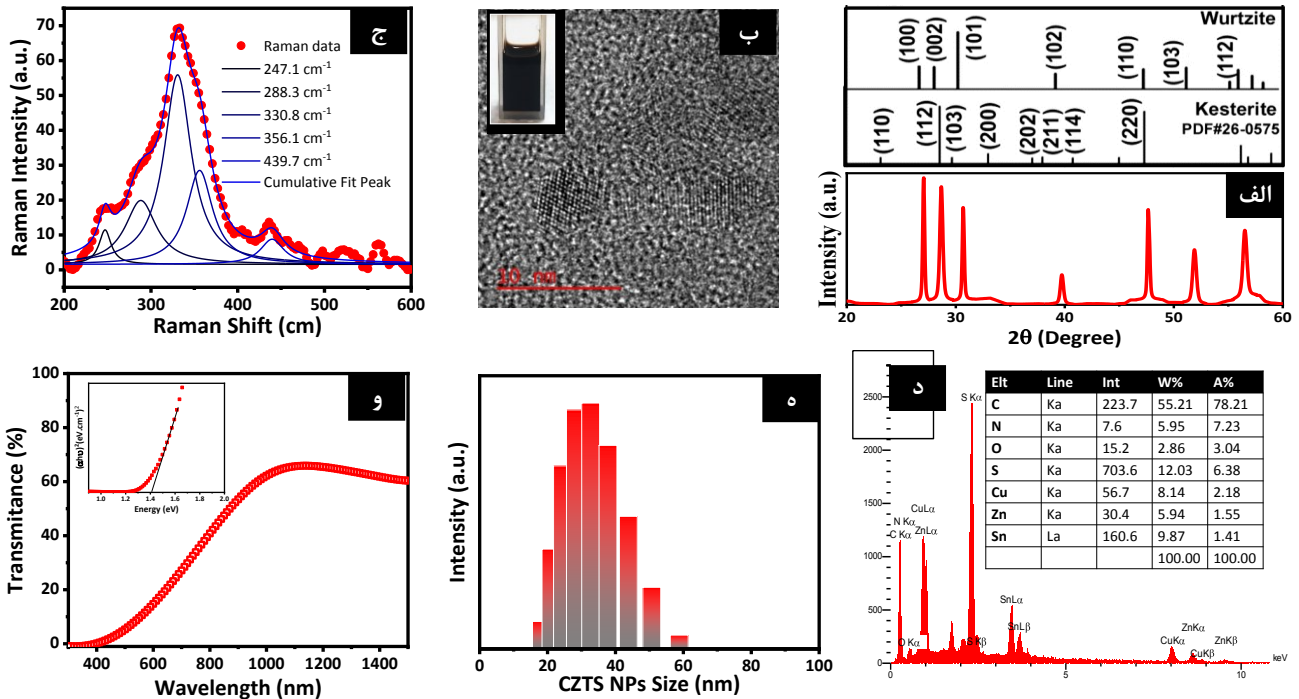
#### ۳-۱- ویژگی نانوذرات CZTS

در شکل ۲، مشخصات نانوذرات CZTS، بررسی شده است. با بررسی الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۲-الف، تبلور نانوذرات در ساختار هگزاگونال ورتزیت تأیید می‌شود. کارت استاندارد برای این فاز ورتزیت وجود ندارد و پژوهشگران با در نظر گرفتن گروه فضایی  $P6_3mc$ ، الگوی پراش اشعه ایکس مربوطه را شبیه سازی کرده‌اند که در شکل ۲-الف در مقایسه با فاز تتراگونال کستریت نشان داده شده است. بر این اساس، زوایای پراش در موقعیت‌های  $26/95^\circ$ ،  $28/49^\circ$ ،  $30/42^\circ$ ،  $39/27^\circ$ ،  $47/58^\circ$ ،  $51/76^\circ$  و  $56/34^\circ$  به ترتیب با صفحات بلوری (۱۰۰)، (۱۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۱۱۲) می‌تواند اندیس‌گذاری شود. تفاوت شدت پیک‌های پراش می‌تواند ناشی از جهت‌گیری ترجیحی، و یا وجود چند ریختی  $1^\circ$  باشد. تصویر نانوذرات با استفاده از آنالیز HRTEM در شکل ۲-ب، نیز یک فاصله صفحات (d) معادل  $0.33 \text{ nm}$  را نشان می‌دهد که بیانگر نظم هگزاگونالی نانوذرات است. ترکیب CZTS در ساختارهای بلوری مکعبی، تتراگونال (کستریت یا استانییت) و هگزاگونال متبلور می‌شود. اگرچه ساختار هگزاگونالی ورتزیت در دمای پایین ناپایدار

$1^\circ$  polymorphism

خط مستقیم منحنی  $(ahv)^2$  نسبت به  $hv$  تا قطع کردن محور افقی، مقدار  $1.42$  eV تخمین زده می‌شود.

کاهش عبور نور برای طول موج‌های کوچکتر از گاف انرژی به خوبی مشاهده می‌شود. گاف انرژی نانوذرات از طریق برون‌یابی



شکل ۲. الف) الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات CZTS در حلال کلروفرم. ب) تصویر میکروسکوپی HR-TEM، ج) طیف پراکندگی رامان با طول موج تهییج  $532$  nm، د) آنالیز شیمیایی عنصری EDS. ه) توزیع شعاع هیدرودینامیکی ذرات بر اساس آنالیز DLS، و) طیف عبور و نمودار Tauc جوهر نانوذرات CZTS پخش شده در کلروفرم.

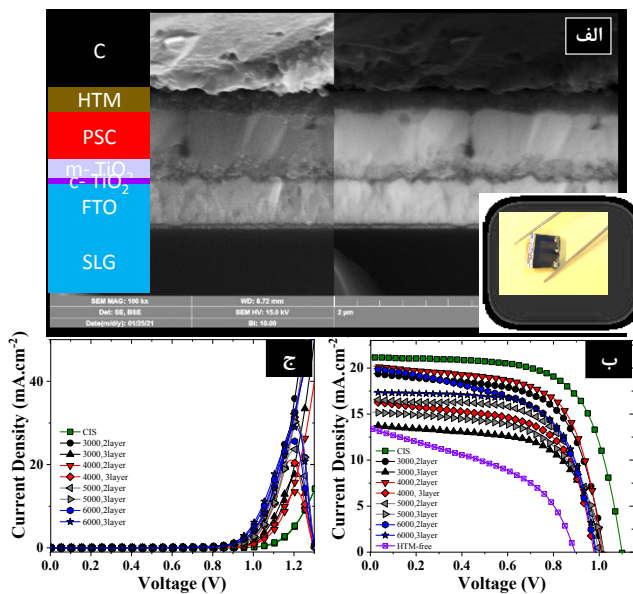
از محلول خارج می‌شود، (۳) چرخش با سرعت ثابت: در این مرحله هم بدلیل عدم کفایت نیروی جانب مرکز لایه نازک‌تر می‌شود تا به ضخامت نهایی برسد، (۴) تبخیر: تبخیر نقش عمده‌ای در تعیین ضخامت دارد. ضخامت لایه از طریق تبخیر شدن حلال تا زمانی که تمام حلال تبخیر شود، کاهش می‌یابد. گزارش‌های متعددی در مورد عوامل موثر بر لایه‌نشانی چرخشی ارائه شده است. همچنین مدل‌های متفاوتی در توجیه نتایج ارائه شده است. در تمامی گزارش‌ها غلظت محلول، سرعت لایه نشانی و نوع حلال نقش مهمی را ایفا می‌کنند. ضخامت لایه به پارامترهای متنوعی بستگی دارد، معادله (۱) نشان می‌دهد که چطور این پارامترها بر روی ضخامت تأثیر دارند. که در این رابطه  $h$ ،  $\rho_A$ ،  $\eta$ ،  $m$  و  $\omega$  به ترتیب ضخامت لایه، چگالی مایع فرار (حلال)، ویسکوزیته محلول، نرخ تبخیر و سرعت چرخش هستند. نرخ تبخیر بایستی به صورت تجربی محاسبه شود، ولی یک معادله ساده به صورت معادله (۲) پیشنهاد می‌شود [۵۷]:

$$h = (1 - \rho_A / \rho_{sol}) \cdot (3\eta m / 2\rho_A \omega^2)^{1/3} \quad (1)$$

## ۲-۳- بهینه‌سازی لایه‌نشانی

لایه‌نشانی جوهر به روش پوشش‌دهی چرخشی برای کنترل ضخامت مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌نشانی چرخشی یک روش سریع و آسان برای تولید لایه‌های نازک و همگن است [۵۴-۵۶]. در این روش، محلول در مدت زمان کمی روی زیر لایه‌های مسطح به طور یکنواخت نشاندگی می‌شود. مراحل لایه‌نشانی [۵۷] عبارت است از: (۱) ریختن محلول بر روی زیرلایه: در این مرحله بسته به غلظت محلول، تمام یا قسمتی از زیرلایه با محلول پوشانده می‌شود. مقدار محلولی که صرف این کار می‌شود بسیار بیشتر از مقداری است که در پایان بر روی زیرلایه باقی می‌ماند، (۲) شتاب گرفتن صفحه چرخان و کافی نودن نیروی جانب مرکز، باعث پخش محلول روی زیرلایه می‌شود و لایه‌های بالاتر محلول که نسبت به زیرلایه چسبندگی کمتری دارند، به صورت شعاعی از سطح نمونه خارج می‌شوند. در این مرحله مقدار زیادی

۴۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۶۰۰۰ rpm بررسی شدند. برای دومرتبه ترسیب جوهر CZTS، با افزایش سرعت چرخش، حداکثر بازدهی ۱۲/۶۱٪، ۱۳/۳۸٪، ۱۰/۷۴٪، ۱۱/۴۰٪ به ترتیب برای سرعت چرخش ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۶۰۰۰ rpm بدست آمد. برای همه سرعت‌های چرخش بررسی شده، افزایش تعداد لایه‌های HTM، باعث کاهش بازدهی و چگالی جریان اتصال کوتاه می‌شود. سرعت چرخش ۳۰۰۰ rpm و سه مرتبه ترسیب لایه HTM، که احتمالاً ضخیم‌ترین HTM است، ضعیف‌ترین عملکرد ۸/۷۳٪ را نشان داد.



شکل ۳. الف) تصویر سطح مقطع سلول خورشیدی پروسکایت در دو مد الکترون ثانویه و الکترون برگشتی. ب) و ج) ترتیب نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ در حالت روشنایی و تاریک.

پارامترهای مشخصه فتوولتائیک، یعنی ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ )، ضریب پرشدگی (FF) و بازده تبدیل توان (PCE) در شکل ۴ به طور آماری مقایسه شده است. پارامترهای فتوولتائیکی در شرایط سرعت چرخش ۳۰۰۰ rpm و سه مرتبه ترسیب HTM، پراکندگی زیادی را نشان می‌دهند. برای تمامی سرعت‌های چرخش، تکرار سه بار لایه‌نشانی جوهر HTM و بازپخت آن برای خشک شدن، مطلوب نیست و تأثیر منفی بر بازده فتوولتائیکی و چگالی جریان اتصال کوتاه دارد. با افزایش تعداد لایه‌ها از دو به سه، احتمالاً پوشش کامل و یکنواخت لایه در سطح پروسکایت ایجاد می‌شود. با این حال، پروسکایت فرایند بازپخت دیگری را برای خشک شدن متحمل

$$h = A\omega^{-2}$$

(۲)

A و B پارامترهای ثابت هستند که به صورت تجربی اندازه گیری می‌شوند. اما در بیشتر موارد مقداری بین ۰,۴ تا ۰,۷ دارد. بر اساس این رابطه با افزایش سرعت چرخش، ضخامت لایه کاهش می‌یابد. افزایش سرعت چرخش از سوی دیگر منجر به یکنواختی لایه نیز می‌شود. به همین دلیل سرعت چرخش و تعداد لایه‌ها، برای بهینه سازی ضخامت مورد بررسی قرار گرفتند.

تصویر سطح مقطع عرضی FE-SEM مربوط به سلول خورشیدی مبتنی بر CZTS در شکل ۳-الف در دو مد الکترون برگشتی و الکترون ثانویه نشان داده شده است. در این تصویر، لایه‌های متوالی تشکیل دهنده افزاره به خوبی قابل تشخیص است که به ترتیب از پایین به بالا عبارتند از شیشه، لایه اکسید هادی شفاف (FTO)، لایه متراکم  $TiO_2$  (خط نازک تیره روی FTO)، لایه مزومخلخل  $TiO_2$ ، لایه چندبلور پروسکایت متشکل از دانه‌های بزرگ پکیده، لایه CZTS روی سطح پروسکایت و نهایتاً الکتروود پستی کربن برای جمع آوری حامل‌های حفره.

نمودارهای ولتاژ-چگالی جریان (J-V) سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر لایه انتقال دهنده حفره CZTS و الکتروود کربنی در حالت تاریکی و روشنایی برای بهترین افزاره از هر پارامتر در شکل ۳-ب و ۳-ج نشان داده شده‌اند. در جدول (۱) مقادیر پارامترهای فتوولتائیکی مربوطه نیز گردآوری شده است. افزاره مبتنی بر CIS به عنوان مرجع و همچنین افزاره بدون لایه HTM نیز برای مقایسه و بررسی تأثیر وجود لایه HTM مورد مطالعه قرار گرفتند. سلول پروسکایتی مبتنی بر CIS، بازدهی ۱۵/۵٪، چگالی جریان اتصال کوتاه  $21/10 \text{ mA.cm}^{-2}$  و ولتاژ مدار باز ۱/۱ V و ضریب پرشدگی ۶۷٪ را نشان داد. عملکرد قابل قبول افزاره مرجع، تأیید کننده کیفیت فرایند ساخت سلول‌های پروسکایتی مورد مطالعه است. نمودار ولتاژ-چگالی جریان مربوط به افزاره فاقد HTM، در شکل ۳-ب، به وضوح عملکرد ضعیف، ضریب پرشدگی و ولتاژ مدار باز پایین را نشان می‌دهد که تحت تأثیر نرخ بالای بازترکیب حامل‌ها در فصل مشترک کربن/پروسکایت است. افزاره‌های مبتنی بر CZTS، با دو و سه مرتبه لایه‌نشانی HTM و سرعت چرخش ۳۰۰۰،



جدول ۱. مشخصه‌های فتوولتاییکی مربوط به سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر CIS و CZTS به عنوان HTM.

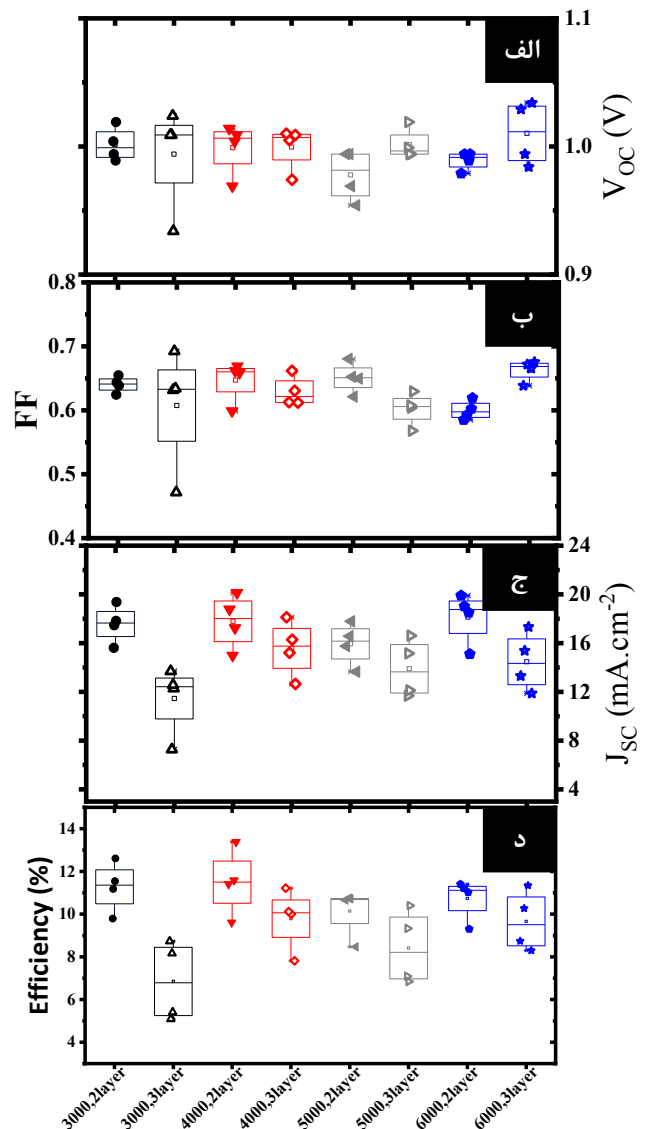
CIS	۳۰۰۰	۳	۱۵/۵۰	۲۱/۱۰	۱/۱۰	-/۶۷
۴۰۰۰	۲	Avg	۱۱/۵۰	۱۷/۷۹	۱/۰۰	-/۶۵
		Max	۱۳/۳۸	۲۰/۱۴	۱/۰۱	-/۶۷
	۳	Avg	۹/۷۹	۱۵/۵۷	۱/۰۰	-/۶۳
		Max	۱۱/۲۱	۱۸/۱۳	۱/۰۱	-/۶۶
۶۰۰۰	۲	Avg	۱۰/۷۲	۱۸/۱۳	-۰/۹۹	-/۶۰
		Max	۱۱/۴۰	۱۹/۹۱	-۰/۹۹	-/۶۲
	۳	Avg	۹/۶۶	۱۴/۴۷	۱/۰۱	-/۶۶
		Max	۱۱/۳۴	۱۷/۲۲	۱/۰۳	-/۶۸

### ۳-۳ مقایسه CIS به عنوان HTM مرجع با CZTS

یکی از ضرورت‌ها در بحث جایگزینی انرژی خورشیدی با سوخت فسیلی، دستیابی به یک فناوری انرژی خورشیدی ارزان است که حجم توان تولیدی بیش از ۱۰۰GW در سال را بدون محدودیت تأمین مواد اولیه فراهم نماید. از اینرو همراه با شروع تولید CIS در مقیاس تجاری در اواسط سال ۲۰۰۰، سایر ترکیبات مشابه مورد توجه قرار گرفت. چراکه فراوانی عنصر ایندیم در پوسته بیرونی زمین حدود ۰/۰۵ ppm تخمین زده می‌شود که در مقایسه با فراوانی ۲۵، ۷۱ و ۵/۵ ppm که به ترتیب برای مس، روی و قلع گزارش شده است، بسیار ناچیز است [۶۰-۵۸]. بنابراین شناخت و توسعه مواد لایه-نازکی که سمی و کمیاب نباشند ضروری است. اگرچه CIS، عملکرد قابل قبولی به عنوان HTM نشان داد اما جوهر نانوذرات CZTS از نظر فراوانی نسبی عناصر تشکیل دهنده برتری دارند.

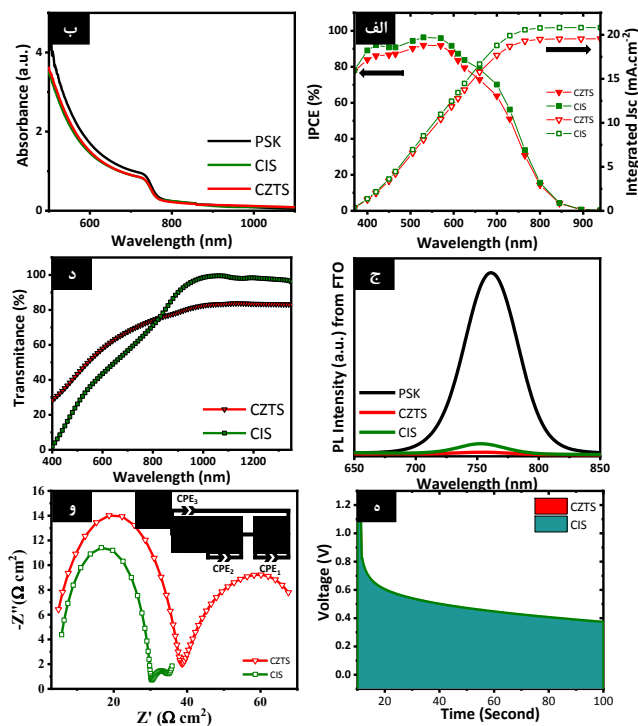
سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر CIS،  $V_{oc}$  و  $J_{sc}$  بالاتری را نسبت به CZTS نشان داد. طیف‌های IPCE سلول‌های خورشیدی مبتنی بر CIS و CZTS در شکل ۵-الف مقایسه شده‌اند. کاملاً واضح است که افزاره مبتنی بر CIS، مقادیر IPCE بسیار بیشتری را در مقایسه با CZTS، در کل محدوده طول موج نشان می‌دهد. چگالی جریان اتصال کوتاه تجمعی محاسبه شده بر اساس طیف IPCE برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر CIS و CZTS به ترتیب

می‌شود و از طرف دیگر، افزایش ضخامت لایه HTM، تراورد حامل‌های حفره را دشوار می‌سازد. بنابراین، سرعت چرخش rpm با ۴۰۰۰ با دو مرتبه تکرار لایه‌نشانی به عنوان شرایط مطلوب برای جوهر نانوذرات CZTS در نظر گرفته شد.



شکل ۴. بررسی آماری مشخصه‌های فتوولتاییکی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر CZTS با تغییر شرایط لایه‌نشانی جوهر نانوذرات CZTS.

کند. اما افزاره مبتنی بر CIS، پس از آن تغییرات کندی را دنبال کرده و پس از گذشت ۱۰۰s همچنان ولتاژی بالاتر از ۰/۴ V را نشان می‌دهد. در حالی که ولتاژ افزاره مبتنی بر CZTS، پس از گذشت ۶۰s تقریباً به صفر می‌رسد. جدایش حامل‌های الکترون و حفره منشأ تولید ولتاژ است و بازترکیب آنها افت ولتاژ را در پی دارد. حضور نقص‌ها در فصل مشترک پروسکایت/CZTS، عامل احتمالی بازترکیب حامل‌ها و عدم حفظ ولتاژ است.



شکل ۵. (الف) بازدهی تبدیل فوتون به الکترون (IPCE) و چگالی جریان تجمعی مربوطه برای PSCs مبتنی بر CIS و CZTS. (ب) طیف جذب پروسکایت قبل و پس از لایه‌نشانی HTM. (ج) طیف PL پروسکایت قبل و پس از لایه‌نشانی HTM. (د) طیف عبور نوری جوهر رقیق نانوذرات CIS و CZTS در کلروفورم. (ه) نمودار Nyquist برای PSCs مبتنی بر CIS و CZTS. (و) نمودار  $V_{oc}$ -decay مربوط به PSCs مبتنی بر CIS و CZTS و مدار معادل استفاده شده جهت برازش طیف‌های EIS.

جدول ۲. پارامترهای حاصل از برازش طیف‌های EIS با نرم افزار ZView.

HTM	$R_s$	$R_3$	$CPE_3$	$R_2$	$CPE_2$	$R_1$	$CPE_1$
CIS	۴/۵	۲۵/۵	$۴/۵ \times 10^{-7}$	۵/۵	۰/۰۲	۱۱/۱۷	۰/۷۲
CZTS	۱/۹	۳۶/۲	$۹ \times 10^{-7}$	۲۰/۸	۰/۰۰۵	۱۷/۰۰	۰/۰۲۶

$20/8 \text{ mA.cm}^{-2}$  و  $19/5$  و مطابق با نمودار J-V مربوطه است. در شکل ۵-ب، طیف جذب لایه پروسکایت در حضور و در غیاب HTM، نشان داده شده است. لبه جذب پروسکایت پس از لایه-نشانی HTM تغییری نمی‌کند. بنابراین افت IPCE برای CZTS HTM به مشکلات استخراج و جمع‌آوری حامل‌های حفره مربوط می‌شود.

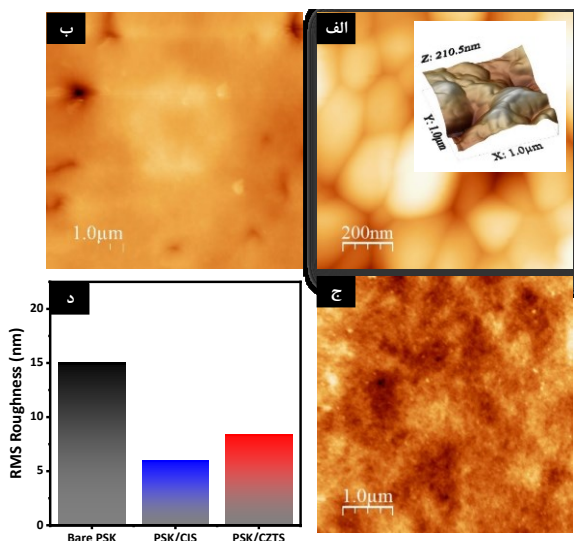
در شکل ۵-ج، طیف فوتولومینسانس مربوط به لایه پروسکایت فاقد HTM، و لایه‌های پروسکایت/CIS و پروسکایت/CZTS/PL روی زیرلایه شیشه، مقایسه شده‌اند. هر چه شدت تابش کمتر برای لایه پروسکایت بیشتر باشد به معنای وجود نقص‌های کمتر و بلورینگی بیشتر لایه پروسکایت است. پس از لایه‌نشانی CZTS، پیک PL کاملاً افت می‌کند، درحالی که در مورد CIS، افت شدت به طور کامل رخ نمی‌دهد. اعتقاد بر این است که در شرایط پایدار<sup>۱۶</sup>، استخراج حامل‌های حفره از پروسکایت به HTM رخ نداده و در نتیجه افت PL، به بازترکیب غیرتشعشی تحت تأثیر نقص‌های فصل مشترک، نسبت داده می‌شود. بعبارت دیگر چگالی نقص کمتری در فصل مشترک پروسکایت و CIS در مقایسه با CZTS، انتظار می‌رود. محاسبات نظری بر پایه سازوکارهای ترمودینامیکی و سینتیکی، عیوب متعددی را برای CZTS پیشبینی نموده‌اند که می‌تواند عملکرد افزاره نهایی را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار دهند. افزایش چگالی نقص‌ها و به تبع آن تشکیل دنباله نواری که کاهش گاف انرژی مؤثر را بدنبال دارد، در ترکیب CZTS تقریباً دوبرابر سلول‌های CIS گزارش شده است. بی‌نظمی کاتیونی در سلول‌های CIS بسیار کمتر تخمین زده می‌شود چراکه Cu به لحاظ شیمیایی مشابهت کمتری با In در مقایسه با Zn دارد [۶۱،۶۲].

در شکل ۵-د، آنچه از مقایسه طیف عبور جوهرهای CIS و CZTS، بر می‌آید این است که نانوذرات CIS دارای لبه جذب تیز هستند. در شکل ۶-ه، نمودار زمان تأخیر ولتاژ<sup>۱۷</sup> برای لایه-های HTM مورد نظر مقایسه شده است که در واقع افت ولتاژ مدار باز را بلافاصله پس از قطع منبع نور نسبت به زمان نشان می‌دهد. با قطع منبع نور، ولتاژ هر دو افزاره به طور آبی افت می-

<sup>۱۶</sup> Steady state

<sup>۱۷</sup>  $V_{oc}$  decay

بررسی کمی زبری سطح در شکل ۶-د نشان می‌دهد که زبری سطح پروسکایت از حدود ۱۵ nm به ۵ و ۸nm به ترتیب با لایه‌نشانی CIS و CZTS کاهش می‌یابد. بدیهی هست که پوشش یکنواخت و کامل سطح پروسکایت با ضخامت مناسب، در کاهش نقص‌های ساختاری فصل مشترک و جریان نشتی، نقش بسزایی دارد. در نتیجه کیفیت لایه‌نشانی CIS در مقایسه با CZTS نکته مهمی هست که در بهبود عملکرد افزاره‌های پروسکایتی بر پایه CZTS باید مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی AFM: (الف) تصویر دوبعدی و سه بعدی سطح پروسکایت، (ب) تصویر دوبعدی سطح CIS پس از لایه‌نشانی بر روی پروسکایت، (ج) تصویر دوبعدی سطح CZTS پس از لایه‌نشانی روی سطح پروسکایت، (د) تخمین زبری متوسط برای سطوح متفاوت در شکل الف تاج.

#### ۴- نتیجه گیری

جوهر نانوذرات CZTS به‌مراه الکتروود کربنی قابل چاپ و دما-پایین بمنظور استخراج و جمع‌آوری حامل‌های حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل مستقیم مبتنی بر ترکیب پروسکایتی سه کاتیونی  $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$  مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات CZTS سنتز شده به روش گرمادهی تدریجی دارای فاز بلوری ورتزیت و یک ترکیب غنی از Zn هستند. حضور لایه HTM در فصل مشترک پروسکایت/کربن، اساساً تأثیر بسزایی بر روی بهبود عملکرد افزاره

به منظور بررسی فصل مشترک پروسکایت/HTM و فرایند بازترکیب، طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS) تحت روشنایی و اعمال ولتاژ مدار باز در دامنه فرکانسی ۱M-۰/۱ Hz انجام شد. برازش طیف‌های EIS با استفاده از مدار معادل نشان داده شده در شکل ۵-و و نرم افزار Zveiw صورت گرفت [۶۳] و پارامترهای مقاومت سری خارجی  $R_s$  و عناصر فاز ثابت و مقاومت (R & CPE) برای هر قوس برآورد و که در جدول ۲ ارائه شده است. قوس فرکانس-بالا در نمودار Nyquist متناسب با  $CPE_3$  و  $R_3$  در مدار معادل است. علاوه بر ظرفیت هندسی لایه پروسکایت،  $CPE_3$  تحت تأثیر لایه‌های الکتروود نیز هست. نشان داده شده است که  $R_3$  می‌تواند تحت تأثیر مقاومت در برابر انتقال حامل حفره در فصل مشترک پروسکایت/HTM قرار گیرد. با توجه به نتایج برازش، افزاره مبتنی بر CIS دارای مقدار  $R_3$  کمتری ( $25/5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) نسبت به CZTS ( $36/2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) است، که مقاومت کمتری در برابر انتقال حامل‌ها و در نتیجه عملکرد فتوولتاییکی بهتر را نشان می‌دهد. فرایندهای انتقال یونی آهسته داخلی در سراسر لایه جاذب در فرکانس‌های میانی ( $CPE_2$  و  $R_2$ ) منعکس می‌شود.  $CPE_1$  و  $R_1$  در قوس فرکانس-پایین، به ترتیب توسط انباشت بار یونی-الکترونیکی و مقاومت بازترکیب در الکتروود جلو تعیین می‌شود. اگر حامل‌های حفره تولید شده نتوانند توسط HTM استخراج شوند، با الکترون‌ها بازترکیب می‌شوند، بنابراین  $R_3$  بزرگ منجر به  $R_1$  بزرگ می‌شود. افزاره مبتنی بر CZTS،  $R_1$  بزرگتری را در مقایسه با CIS دارد.

تصویر دوبعدی و سه بعدی AFM سطح پروسکایت در شکل ۶-الف، ریزساختار درشت-دانه‌ای از پروسکایت را نشان می‌دهد که دانه‌ها به طور پیکیده رشد کرده و به طور کامل سطح لایه مزومتخلخل  $\text{TiO}_2$  را پوشانده است. در شکل ۶-ب، لایه CIS، مرزدانه‌ها و پستی-بلندی‌های سطح پروسکایت را پوشش داده و یک سطح هموار و صاف را ایجاد نموده است. در مقابل، لایه CZTS در شکل ۶-ج، بطور یکنواخت و کامل سطح پروسکایت را نپوشانده است.

- Nat. Sustain", 2021).
- [5] M. Forouzandeh, F. Behrouznejad, E. Ghavaminia, R. Khosroshahi, X. Li, Y. Zhan, Y. Liao, Z. Ning, N. Taghavinia, "Effect of indium ratio in  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ /carbon hole collecting electrode for perovskite solar cells", *J. Power Sources*. 475, 228658, 2020.
- [6] F. Behrouznejad, M. Forouzandeh, R. Khosroshahi, K. Meraji, M.N. Badrabad, M. Dehghani, X. Li, Y. Zhan, Y. Liao, Z. Ning, N. Taghavinia, "Effective carbon composite electrode for low- cost perovskite solar cell with inorganic  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{S}_2$  hole transport material," *Sol. RRL*. 4, 1900564, 2020.
- [7] M. Heidariramsheh, M. Mirhosseini, K. Abdizadeh, S.M. Mahdavi, N. Taghavinia, "Evaluating  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  nanoparticle layers as hole-transporting materials in perovskite solar cells," *ACS Appl. Energy Mater*, 4, 5560-5573, 2021.
- [8] F. Mohamadkhani, M. Heidariramsheh, S. Javadpour, E. Ghavaminia, S.M. Mahdavi, N. Taghavinia, " $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  nanocrystals as inorganic hole transporting materials in perovskite solar cells", *Sol. Energy*. 223, 106–112, 2021.
- [9] C. Wu, K. Wang, Y. Jiang, D. Yang, Y. Hou, T. Ye, C.S. Han, B. Chi, L. Zhao, S. Wang, W. Deng, S. Priya, "All electro spray printing of carbon-based cost-effective perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater*," 31, 1–9, 2021.
- [10] S. Pitchaiya, M. Natarajan, A. Santhanam, V. Asokan, A. Yuvapragasam, V. Madurai Ramakrishnan, S.E. Palanisamy, S. Sundaram, D. Velauthapillai, "A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application," *Arab. J. Chem*, 13, 2526–2557, 2020.
- [11] S. Li, Y.L. Cao, W.H. Li, Z.S. Bo, "A brief review of hole transporting materials commonly used in perovskite solar cells," *Rare Met*. 40, 2712–2729, 2021.
- [12] M. Li, Y. Chiang, P. Shen, S.S. Juang, P.C. Chen, "P-Type and inorganic hole transporting materials for perovskite solar cells," 63-109, 2017.
- فتوولتائیک دارد. سرعت چرخش و تعداد دفعات لایه‌نشانی نانوجوهر به روش پوشش‌دهی چرخشی مورد بررسی قرار گرفت. برای دو بار ترسیب جوهر CZTS، با افزایش سرعت چرخش، حداکثر بازدهی ۱۲/۶۱٪، ۱۳/۳۸٪، ۱۰/۷۴٪، ۱۱/۴۰٪ به ترتیب برای سرعت چرخش ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۶۰۰۰ rpm بدست آمد. برای تمامی سرعت‌های بررسی شده، افزایش تعداد لایه‌های HTM منجر به کاهش بازدهی و چگالی جریان اتصال کوتاه می‌شود. سرعت چرخش ۳۰۰۰ rpm و سه بار ترسیب جوهر، که احتمالاً ضخیم‌ترین HTM است، ضعیف‌ترین عملکرد ۸/۷۳٪ را نشان داد. سرعت چرخش ۴۰۰۰ rpm و دو بار ترسیب جوهر، به عنوان شرایط بهینه بدست آمد. سلول پروسکایتی مبتنی بر CIS به عنوان مرجع، بازدهی ۱۵/۵٪ را نشان داد. عملکرد قابل قبول افزاره مرجع در مقایسه با CZTS، تحت تأثیر نقص‌های ذاتی کمتر و کیفیت پوشش‌دهی سطح پروسکایت است که توسط آنالیزهای  $V_{oc}$ ، PL، EIS و decay AFM تأیید شد.

## تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شریف بدلیل حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌شود.

## مراجع

- [1] P.K. Nayak, S. Mahesh, H.J. Snaith, D. Cahen, "Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art", *Nat. Rev. Mater*. 4, 269–285, 2019.
- [2] D. Li, D. Zhang, K. Lim, Y. Hu, Y. Rong, A. Mei, N. Park, H. Han, "A review on scaling up perovskite solar cells", *Adv. Funct. Mater*. 31, 2008621, 2021.
- [3] Y. Wang, C. Duan, P. Lv, Z. Ku, J. Lu, F. Huang, Y.-B. Cheng, "Printing strategies for scaling-up perovskite solar cells", *Natl. Sci. Rev*. 0, 2021.
- [4] S. Chen, Y. Deng, X. Xiao, S. Xu, P.N. Rudd, J. Huang, "Preventing lead leakage with built-in resin layers for sustainable perovskite solar cells,

- method promoting macro-porous Cu-Poor Zn-Rich-kesterite CZTS as HTM for inverted perovskite solar cell application," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 31, 18427-18444, 2020.
- [23] S.B. Patel, A.H. Patel, J. V Gohel, "A novel and cost effective CZTS hole transport material applied in perovskite solar cells," *CrystEngComm.* 20, 7677-7687, 2018.
- [24] Y. Chen, X. Feng, M. Liu, J. Su, S. Shen, "Towards efficient solar-to-hydrogen conversion: Fundamentals and recent progress in copper-based chalcogenide photocathodes," *Nanophotonics.* 5, 468-491, 2016.
- [25] F. Mehmood, H. Wang, W. Su, M. Khan, T. Huo, T. Chen, G. Chebanova, A. Romanenko, C. Wang, "Enhanced power factor and figure of merit of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based thermoelectric composites by Ag alloying," *Inorg. Chem.* 60, 3452-3459, 2021.
- [26] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95, 1421-1436, 2011.
- [27] L.S. Khanzada, I. Levchuk, Y. Hou, H. Azimi, A. Osvet, R. Ahmad, M. Brandl, P. Herre, M. Distaso, R. Hock, W. Peukert, M. Batentschuk, C.J. Brabec, "Effective ligand engineering of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystal surface for increasing hole transport efficiency in perovskite solar cells," *Adv. Funct. Mater.* 26, 8300-8306, 2016.
- [28] Q. Wu, C. Xue, Y. Li, P. Zhou, W. Liu, J. Zhu, S. Dai, C. Zhu, S. Yang, "Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a low-cost inorganic hole-transporting material for high-efficiency perovskite solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 28466-28473, 2015.
- [29] M. Yuan, X. Zhang, J. Kong, W. Zhou, Z. Zhou, Q. Tian, Y. Meng, S. Wu, D. Kou, "Controlling the band gap to improve open-circuit voltage in metal chalcogenide based perovskite solar cells," *Electrochim. Acta.* 215, 374-379, 2016.
- [30] Z. Shadrokh, S. Sousani, S. Gholipour, Y. Abdi, "Solar Energy Materials and Solar Cells Enhanced stability and performance of poly (4-vinylpyridine) modified perovskite solar cell with
- [13] M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, "Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis," 116, 3722-3811, 2016.
- [14] H. Wang, Z. Yu, J. Lai, X. Song, X. Yang, A. Hagfeldt, L. Sun, "One plus one greater than two: high-performance inverted planar perovskite solar cells based on a composite  $\text{CuI/CuSCN}$  hole-transporting layer," *J. Mater. Chem. A.* 6, 21435-21444, 2018.
- [15] R. Singh, P.K. Singh, B. Bhattacharya, H.W. Rhee, "Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells," *Appl. Mater. Today.* 14, 175-200, 2019.
- [16] Y. Yang, M.T. Hoang, D. Yao, N.D. Pham, V.T. Tiong, X. Wang, H. Wang, Spiro-OMeTAD or  $\text{CuSCN}$  as a preferable hole transport material for carbon-based planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 8, 12723-12734, 2020.
- [17] F. Matebese, R. Taziwa, D. Mutukwa, "Progress on the synthesis and application of  $\text{CuSCN}$  inorganic hole transport material in perovskite solar cells," *Materials.* 11, 2592, 2018.
- [18] E. Ghavaminia, F. Behrouznejad, M. Forouzandeh, R. Khosroshahi, S. Darbari, Y. Zhan, N. Taghavinia, "Polyvinylcarbazole as an efficient interfacial modifier for low-cost perovskite solar cells with  $\text{CuInS}_2/\text{Carbon}$  hole-collecting electrode," *Sol. RRL.* 74, 1-8, 2021.
- [19] S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, "Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: a critical review," *Adv. Mater.* 31, 1-11, 2019.
- [20] U. Syafiq, N. Ataollahi, P. Scardi, "Progress in CZTS as hole transport layer in perovskite solar cell," *Sol. Energy.* 196, 399-408, 2020.
- [21] H. Nan, J. Han, X. Yin, Y. Zhou, Z. Yao, X. Li, H. Lin, "Reduced graphene oxide/ $\text{CZTS}_x\text{Se}_{1-x}$  composites as a novel hole-transport functional layer in perovskite solar cells," *ChemElectroChem.* 6, 1500-1507, 2019.
- [22] J. Raiguru, B. Subudhi, B. Subramanyam, P. Mahanandia, "Intermittent sulfurization: a

- progress and future of perovskite solar cells, a comprehensive review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 53, 161-186, 2018.
- [40] S. Ye, H. Rao, Z. Zhao, L. Zhang, H. Bao, W. Sun, Y. Li, F. Gu, J. Wang, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, "A breakthrough efficiency of 19.9% obtained in inverted perovskite solar cells by using an efficient trap state passivator Cu(thiourea)I," *Journal of the American Chemical Society*, 139, 7504-7512, 2017.
- [41] S. Dias, K.L. Kumawat, S. Biswas, S.B. Krupanidhi, "Heat-up synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  quantum dots for near infrared photodetection," *RSC Adv.* 7, 23301–23308, 2017.
- [42] M. Chiang, S. Chang, C. Chen, F. Yuan, H. Tuan, "Quaternary  $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  nanocrystals: facile heating-up synthesis, band gap tuning, and gram-scale production," *J. Phys. Chem. C*, 115, 1592–1599, 2011.
- [43] A.S.R. Chesman, J. van Embden, N.W. Duffy, N. a S. Webster, J.J. Jasieniak, J. Van Embden, "In situ formation of reactive sulfide precursors in the one-pot, multigram synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals," *Cryst. Growth Des.* 13, 1712–1720, 2013.
- [44] R.A. Sperling, W.J. Parak, "Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal Inorganic nanoparticles," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368, 1333–1383, 2010.
- [45] J.W. Thomson, K. Nagashima, P.M. MacDonald, G.A. Ozin, "From sulfur-amine solutions to metal sulfide nanocrystals: Peering into the oleylamine-sulfur black box," *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5036–5041, 2011.
- [46] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, Q. Qiao, "Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells," *Energy Environ. Sci.* 8, 3134-3159, 2015.
- [47] Z. Shadrokh, A. Yazdani, H. Eshghi, "Study on structural and optical properties of wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals synthesized via solvothermal method," *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 359–366, 2017.
- quaternary semiconductor  $\text{Cu}_2\text{MSnS}_4$  (M:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) as hole transport materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 211, 110538, 2020.
- [31] Z. Shadrokh, S. Sousani, S. Gholipour, Z. Dehghan, Y. Abdi, B. Roose, "Stannite quaternary  $\text{Cu}_2\text{M}$  (M = Ni, Co)  $\text{SnS}_4$  as low cost inorganic hole transport materials in perovskite solar cells," *Energies*. 13, 5938, 2020.
- [32] Z. Shadrokh, S. Sousani, S. Gholipour, Y. Abdi, "Enhanced photovoltaic performance and stability of perovskite solar cells by interface engineering with poly (4-vinylpyridine) and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  & CNT," *Sol. Energy*. 201, 908–915, 2020.
- [33] Y. Cao, W. Li, Z. Liu, Z. Zhao, Z. Xiao, W. Zi, N. Cheng, "Ligand modification of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles boosts the performance of low temperature paintable carbon electrode based perovskite solar cells to 17.71%," *J. Mater. Chem. A*, 8, 12080–12088, 2020.
- [34] J. Van Embden, A.S.R. Chesman, J.J. Jasieniak, "The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals," *Chem. Mater.* 27, 2246–2285, 2015.
- [35] O. Stroyuk, A. Raevskaya, O. Selyshchev, V. Dzhagan, N. Gaponik, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, "Green aqueous synthesis and advanced spectral characterization nanocrystal Inks," *Scientific Reports*, 8, 1–10, 2018.
- [36] H. Zhu, E. Prince, P. Narayanan, K. Liu, Z. Nie, E. Kumacheva, "Colloidal stability of nanoparticles stabilized with mixed ligands in solvents with varying polarity," *Chem. Commun.* 56, 8131–8134, 2020.
- [37] S. Mourdikoudis, L.M. Liz-Marzán, "Oleylamine in nanoparticle synthesis," *Chem. Mater.* 25, 1465–1476, 2013.
- [38] M. Heidariramsheh, M.M. Dabbagh, S.M. Mahdavi, A. Beitollahi, "Morphology and phase-controlled growth of  $\text{CuInS}_2$  nanoparticles through polyol based heating up synthesis approach," *Mater. Sci. Semicond. Process.* 121, 105401, 2021.
- [39] N. Kumari, S.R. Patel, J. V Gohel, "Current

- coating rate on the microstructure, grain size, surface roughness and thickness of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin film prepared by the sol-gel process," *Sci. Mater.*, 25, 2–7, 2007.
- [57] M.D. Tyona, "A theoretical study on spin coating technique," *Adv. Mater. Res.*, 2, 195–208, 2013.
- [58] P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, "Synthesis of semiconductor nanocrystals, focusing on nontoxic and earth-abundant materials," *Chem. Rev.* 116, 10731–10819, 2016.
- [59] B. Pejjai, V.R. Minnam Reddy, S. Gedi, C. Park, "Review on earth-abundant and environmentally benign Cu–Sn–X (X = S, Se) nanoparticles by chemical synthesis for sustainable solar energy conversion," *J. Ind. Eng. Chem.* 60, 19–52, 2018.
- [60] A.S. Nazligul, M. Wang, K.L. Choy, "Recent development in earth-abundant kesterite materials and their applications," *J. Sustainability.* 12, 5138, 2020.
- [61] S. Ma, H. Li, J. Hong, H. Wang, X. Lu, Y. Chen, L. Sun, F. Yue, J.W. Tomm, J. Chu, S. Chen, "Origin of band-tail and deep-donor states in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells and their suppression through Sn-poor composition," *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 7929–7936, 2019.
- [62] A. Crovetto, S. Kim, M. Fischer, N. Stenger, A. Walsh, I. Chorkendorff, P.C.K. Vesborg, "Assessing the defect tolerance of kesterite-inspired solar absorbers," *Energy Environ. Sci.*, 13, 3489–3503, 2020.
- [63] E. Sheibani, M. Heydari, H. Ahangar, H. Mohammadi, H.T. Fard, N. Taghavinia, M. Samadpour, F. Tajabadi, "3D asymmetric carbazole hole transporting materials for perovskite solar cells," *Sol. Energy.* 189, 404–411, 2019.
- [48] U. V. Ghorpade, M.P. Suryawanshi, S.W. Shin, C.W. Hong, I. Kim, J.H. Moon, J.H. Yun, J.H. Kim, S.S. Kolekar, "Wurtzite CZTS nanocrystals and phase evolution to kesterite thin film for solar energy harvesting," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 19777–19788, 2015.
- [49] O. Selyshchev, Y. Havryliuk, M.Y. Valakh, V.O. Yukhymchuk, O. Raievska, O.L. Stroyuk, V. Dzhagan, D.R.T. Zahn, "Raman and X-ray photoemission identification of colloidal metal sulfides as potential secondary phases in nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic absorbers," *ACS Appl. Nano Mater.* 3, 5706–5717, 2020.
- [50] A.-J. Cheng, M. Manno, A. Khare, C. Leighton, S.A. Campbell, E.S. Aydil, "Imaging and phase identification of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using confocal Raman spectroscopy," *J. Vac. Sci.* 29, 051203, 2011.
- [51] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D.J. Norris, M. Cococcioni, "Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments," *Journal of Applied Physics*, 111, 083707, 2012.
- [52] D. Dumcenco, Y.S. Huang, "The vibrational properties study of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy," *Opt. Mater.*, 35, 419–425, 2013.
- [53] M. Guc, S. Levchenko, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, L. V. Volkova, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, "Polarized Raman scattering study of kesterite type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals," *Sci. Rep.*, 6, 1–7, 2016.
- [54] S. Engberg, F. Martinho, M. Gansukh, A. Protti, R. Küngas, E. Stamate, O. Hansen, S. Canulescu, J. Schou, "Spin-coated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells: a study on the transformation from ink to film," *Sci. Rep.* 10, 1–14, 2020.
- [55] H. Ren, X. Zou, J. Cheng, T. Ling, X. Bai, D. Chen, "Facile solution spin-coating  $\text{SnO}_2$  thin film covering cracks of  $\text{TiO}_2$  hole blocking layer for perovskite solar cells," *Coatings.*, 8, 314, 2018.
- [56] I.A.T. R. Dewi, N. I. Baa'yah, "The effect of spin



# Synthesis and Optimization of Performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based Nano-ink as Hole -Transfer Layer in Perovskite Solar Cells

Maryam Heidariramsheh <sup>a</sup>, Mozhddeh Forouzandeh <sup>b</sup>, Seyed Mohammad Mahdavi <sup>a,b,\*</sup>, Nima Taghavinia <sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran 14588-89694, Iran

<sup>b</sup> Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran 11365-9161, Iran

----

a ----

b -----

**Abstract:** In a perovskite solar cell, the photoactive layer is sandwiched between the electron and hole transfer layers (ETL and HTL). ETL and HTL play a very important role in photovoltaic performance. So far, record efficiency has been achieved using spiro-OMeTAD as HTL. But the high cost and complex synthesis process may limit its large-scale application. Inorganic semiconductors are a promising alternative due to their high mobility, stability, and the ability to synthesize and deposition by simple and inexpensive solution-based methods. In this study, a low-temperature carbon paste with  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) nanomaterials were applied to transport and collect hole carriers. **CuInS<sub>2</sub> NPs were applied as the reference HTM.** CZTS nanoparticles which are synthesized by heating-up method have a crystalline phase of wurtzite and a Zn-rich composition. The presence of the HTM layer at the perovskite/carbon interface has a significant effect on improving photovoltaic performance. The spin rate and number of HTM layers were investigated by spin-coating method. In the case of two-time deposition of nanomaterials, the maximum efficiencies of 12.61%, 13.38%, 10.74%, 11.40% were obtained for spin rates of 3000, 4000, 5000 and 6000 rpm, respectively. Increasing the number of HTM layers reduces the efficiency and current density. The spin rate of 4000 rpm and two-times deposition were obtained as optimal conditions. CIS-based device as a reference showed an efficiency of 15.5%. High performance compared to CZTS is affected by less defects and quality of perovskite surface coverage, which was confirmed by EIS, PL,  $V_{OC}$  decay and AFM analyzes.

**Keywords:** solar cell, perovskite, hole transfer layer, chalcogenide semiconductor,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

\*Correspondent Author Email: [mahdavi@sharif.edu](mailto:mahdavi@sharif.edu)

.....1400 | volume... | Issue ... | pages ...-...