

مروری بر سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی: چالش‌ها و فرصت‌ها

محمد بادروج

گروه فیزیک، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران

Review on Metal-Organic Halide Perovskite Solar Cells: Challenges and Opportunities

Mohammad Badrooj

Department of Physics, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran

Abstract

The solar cells based on perovskite materials have attracted a lot of attentions in recent years. These technologies, have been the subject of numerous researches due to their ability to achieve high efficiency with low cost. Based on this, relying on existing knowledge and to gain a deeper insight into this field of technology, this research has a comprehensive review of the effective factors on the production processes and the intrinsic challenges of halide perovskite solar cells (HPSCs) and monitors stepwise the background of scientific research conducted on solutions to improve performance, increase stability and reduce toxicity of these types of devices. Investigations showed that, in addition to the type of deposition method and the architecture of the components, the most important issues to achieve a perovskite solar cell with high photovoltaic performance include improving the morphology, reducing the energy barrier for nucleation, controlling the uniform growth of perovskite crystals and reducing the hysteresis effect. These parameters can be optimized by using the engineering of solvents and additives, adjusting the coating variables such as processing and post-processing temperatures, and managing the reaction time. Also, research on the replacement of lead element with other less toxic elements shows that until now, the most promising results for tin-based perovskite solar cells have been obtained with a power conversion efficiency (PCE) of about 9-12%. This efficiency compared to lead-based perovskites, which is about 26% to 2023, is still not competitive and requires more effort in this field of research.

Keywords: Perovskite materials, Lead-free perovskite solar cells, Stability, Hysteresis phenomenon, Toxicity.

Received: 17/10/2022

Accepted: 11/12/2022

چکیده

سلول‌های خورشیدی مبتنی بر مواد پروسکایت، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این فناوری‌ها، به دلیل توانایی در دستیابی به بازده بالا با صرف هزینه کم، موضوع تحقیقات متعددی را به خود اختصاص داده‌اند. بر این اساس، این تحقیق، با هدف دستیابی به بینش عمیق‌تر در این حوزه از فناوری، مروری جامع بر عوامل مؤثر بر فرآیندهای ساخت، دستاوردها و چالش‌های پیش‌روی سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی دارد و راهکارهای بهبود عملکرد، افزایش پایداری و کاهش میزان سمیت لایه جاذب این نوع افزارها را به‌صورت گام به گام مورد مطالعه قرار می‌دهد. بررسی‌ها نشان داد که علاوه بر نوع روش لایه‌نشانی و نحوه معماری اجزاء، مهم‌ترین عوامل برای دستیابی به یک سلول خورشیدی پروسکایت با عملکرد فتوولتائیک بالا، بهبود ریخت‌شناسی، کاهش سد انرژی برای هسته‌سازی، کنترل رشد یکنواخت بلورهای پروسکایت و کاهش اثر پسماند می‌باشند و این پارامترها را می‌توان با استفاده از مهندسی حلال‌ها و مواد افزودنی، تنظیم متغیرهای پوشش‌دهی از قبیل دمای فرآوری و پسا فرآوری و مدیریت زمان واکنش‌ها بهینه کرد. همچنین، تحقیقات در خصوص جایگزینی عنصر سرب با سایر عناصر کم‌سمی‌تر نشان می‌دهد که تا کنون امیدوارکننده‌ترین نتایج برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر قلع، با بازده تبدیل توان حدود ۹-۱۲٪، بدست آمده است. این بازده در مقایسه با پروسکایت‌های مبتنی بر سرب، که تا سال ۲۰۲۳ حدود ۲۶٪ است، هنوز قابل رقابت نیست و نیاز به تلاش‌های بیشتری در این حوزه از تحقیقات می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مواد پروسکایت، سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون سرب، پایداری، پدیده پسماند، سمیت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۰

نویسنده مسئول: محمد بادروج

نشانی: دزفول، گروه فیزیک، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی

پست الکترونیکی: mo.badrooj@iau.ac.ir

۱. مقدمه

سوخت‌های فسیلی، قرن‌هاست که نقش مهمی در توسعه علم و فناوری ایفا می‌کنند. آنها، فواید و دستاوردهای زیادی را در صنایع و زندگی روزمره انسان‌ها به ارمغان آورده‌اند. با این حال، احتمال دارد در آینده‌ای نزدیک، با توسعه انرژی‌های جایگزین و پیشرفت فناوری‌های مبتنی بر انرژی‌های تجدیدپذیر، این نوع سوخت‌ها از چرخه زندگی و فناوری حذف گردند. علاوه بر این، سوخت‌های فسیلی سستی می‌توانند منجر به برخی مشکلات زیست‌محیطی از جمله آلودگی هوا و اثر گلخانه‌ای در جو زمین شوند. در این بین، یکی از امیدوارکننده‌ترین جایگزین‌ها، انرژی خورشیدی می‌باشد که اعتقاد بر این است که پاک‌ترین منبع انرژی است. سلول خورشیدی، نوعی افزاره است که می‌تواند مستقیماً انرژی نور را با اثر فتولتائیک به انرژی الکتریکی تبدیل کند. در طول چند دهه گذشته، با توسعه علم مواد و فناوری‌های ساخت، انواع مختلفی از سلول‌های خورشیدی ساخته شده است، مانند سلول خورشیدی سیلیکونی آمورف، سلول خورشیدی سیلیکونی بلوری، سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه، سلول خورشیدی لایه‌نازک، سلول خورشیدی پروسکایت و ... در این حوزه از فناوری‌های نوظهور، سلول خورشیدی پروسکایت (PSC)^۱ از زمان اولین رونمایی در سال ۲۰۰۹ [۱]، به دلیل رشد خارق‌العاده که در افزایش بازده تبدیل توان (PCE)^۲ (بیش از ۲۵٪ تا به امروز) از خود نشان داده‌اند، توجه بالایی را به خود جلب کرده‌اند. در این بین، سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی^۳، به دلیل ضریب جذب نور بالا، طول‌پخش بلند حامل‌ها و قابلیت رشد آسان از فاز محلول یا بخار، به یک فناوری فتولتائیک لایه‌نازک امیدبخش بدل شده‌اند. در حال حاضر، بالاترین بازده تبدیل توان سلول‌ها خورشیدی مبتنی بر هالید پروسکایت به ۲۵/۷

٪ رسیده است [۲]، که از رکورد سلول‌های خورشیدی مس ایندیم گالیوم سلنیوم (CIGS)^۴ فراتر رفته و به سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بلوری نزدیک می‌شود. علاوه بر این، بکارگیری تکنیک‌های لایه‌نشانی در مقیاس بالا از جمله روش‌های پوشش‌دهی بلید^۵، اسلات-دای^۶، چاپ صفحه‌ای^۷ و استراتژی‌های پوشش‌دهی افشانه‌ای^۸ در تولید لایه‌های پروسکایت و لایه‌های انتقال بار، امکان تولید ماژول‌های خورشیدی پروسکایت با مساحت بزرگ را فراهم نموده است. اخیراً، بازده تأیید شده حدود ۱۸٪ برای یک زیر ماژول سلول خورشیدی پروسکایت با مساحت بیش از ۸۰۰cm^۲ گزارش شده است که نشان از پتانسیل بالای این مواد جهت استفاده صنعتی از آنها دارد [۲]. همچنین، بررسی‌ها نشان می‌دهد که سلول‌های خورشیدی پروسکایت قابل چاپ، توانسته‌اند عمومی‌ترین استانداردهای بین‌المللی IEC61215:2016 را برای فناوری فتولتائیک اخذ نمایند [۳]. از سوی دیگر، سلول‌های خورشیدی چندپشته^۹ مبتنی بر مواد پروسکایت، با بازده تبدیل توان بهبودیافته در مقایسه با سلول‌های خورشیدی پروسکایت تک‌اتصال^{۱۰}، نیز به دلیل ایجاد شرایطی همچون کاهش چگالی نواقص و افزایش طول انتشار حامل‌ها، پیشرفت‌های شگرفی داشته‌اند [۴، ۵]. در حال حاضر، بالاترین بازده مورد تأیید سلول‌های خورشیدی چندپشته مبتنی بر مواد پروسکایت مربوط به سیلیکون-پروسکایت چندپشته^{۱۱} می‌باشد که به بیش از ۲۹٪ افزایش یافته است [۶]. در شکل ۱، نمودار مقایسه سیر تکامل بازده تبدیل توان انواع سلول‌های خورشیدی از سال ۲۰۱۰ تا ۲۰۲۲ نشان داده شده است. شرکت آکسفورد پی‌وی^{۱۲}، اولین خط تولید ۱۰۰MW در اندازه کامل را بنیان‌گذاری کرد [۷]. یک مسئله بالقوه برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت، مقیاس‌پذیری موردنیاز جهت تجاری‌سازی محصول نهایی است.

⁷ Screen printing,

⁸ Spray coating strategies

⁹ Tandem

¹⁰ Single-junction

¹¹ Silicon-Perovskite Tandem

¹² Oxford PV

¹ Perovskite Solar Cell: PSC

² Power Conversion Efficiency: PCE

³ Metal-Organic Halide Perovskite Solar Cells

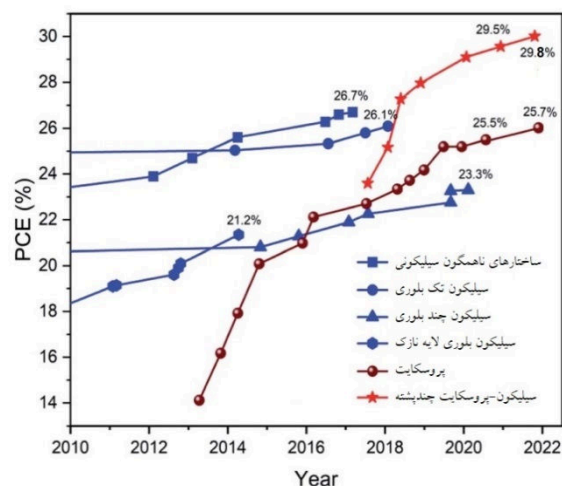
⁴ Copper indium gallium selenium

⁵ Blade coating

⁶ Slot-die

با فرآیند رول به رول است که توان عملیاتی بالایی دارد [۱۹].
[۱۸].

روش‌های تولید با مقیاس صنعتی مانند پوشش‌دهی چاپ صفحه‌ای و پوشش‌دهی اسلات-دای به عنوان امیدوارکننده‌ترین راه‌حل برای تولید سلول‌های خورشیدی در ابعاد بزرگ شناخته می‌شوند [۲۰]. این روش‌ها با موفقیت برای ساخت ماژول‌های بیش از 100 cm^2 استفاده شده‌اند (جدول ۱). علاوه بر پیشرفت در بازده، پایداری طولانی مدت سلول‌های خورشیدی پروسکایت در برابر عواملی همچون رطوبت، نور و گرما نیز در سال‌های اخیر به طور قابل توجهی بهبود یافته است، که این دستاوردها را می‌توان به استفاده از استراتژی مختلف برای ساخت سد پنخس^۱ در برابر مهاجرت یون‌ها، مهندسی مواد افزودنی، طراحی الکترودهای مبتنی بر کربن‌های بدون حساسیت شیمیایی و توسعه تکنیک‌های کپسوله کردن سلول‌های خورشیدی نسبت داد [۲۱-۲۳].



شکل ۱- نمودار مقایسه سیر تکامل بازده تبدیل نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی از سال ۲۰۱۰ تا ۲۰۲۲ [۲۱].

روش پوشش‌دهی چرخشی که برای اکثر تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی استفاده می‌شود، برای تولید پوشش‌های یکنواخت در مقیاس بزرگ قابل استفاده نیست. این موضوع، به دلیل عدم توانایی این روش در ایجاد ضخامت یکنواخت فیلم در ابعاد بزرگ، ضایعات زیاد مواد اولیه و عدم سازگاری

جدول ۱- مقایسه مشخصات ماژول‌های سلول‌های خورشیدی پروسکایت در مقیاس بزرگ که توسط شرکت‌ها یا مؤسسات مختلف ساخته شده‌اند [۸].

نام شرکت/مؤسسه	کشور	بازده تبدیل توان (%)	روش ساخت	مساحت سطح
Oxford photovoltaics United [9]	انگلستان	۲۹/۵۲	سیلیکون-پروسکایت چندپشته	در هر سل 1 cm^2
Kaunas University of Technology [10]	لیتوانی	۲۳/۹۰	پوشش‌دهی چرخشی	ناحیه فعال از ماژول ^۲ 26 cm^2
Saule Technology [11]	لهستان	۱۰/۲۰	پوشش‌دهی بلید	ماژول قابل انعطاف $7/15 \text{ cm}^2$
Imec [12]	بلژیک	۱۸/۶۰	سلول خورشیدی پروسکایت	ماژول 16 cm^2
NEDO and Panasonic [13]	ژاپن	۱۶/۰۹	پوشش‌دهی چاپ صفحه‌ای	ماژول 8.02 cm^2
Toshiba and NEDO [14]	ژاپن	۱۱/۷۰	سلول خورشیدی پروسکایت	ماژول 7.03 cm^2
Solliance [15]	هلند	۱۴/۵۰	پوشش‌دهی اسلات-دای	در هر سل 144 cm^2
Chinese Academy of Science (CAS) [16]	چین	۱۹/۲۰	پوشش‌دهی اسلات-دای	ماژول 16 cm^2
Microquanta [17]	چین	۲۴/۱۰	سلول خورشیدی پروسکایت	ماژول 20 cm^2

^۱ Diffusion barrier

بالای لایه‌های نازک پروسکایت، عبارت است از کاهش سد انرژی برای هسته‌سازی و تقویت رشد یکنواخت بلورهای پروسکایت [۲۸]. لایه‌نشانی و تبلور مطلوب را می‌توان با استفاده از انتخاب نوع استراتژی لایه‌نشانی (یک یا چندمرحله‌ای)، مهندسی حلال و تنظیم متغیرهای پوشش‌دهی از قبیل دمای فرآوری و پسا‌فرآوری، مدیریت زمان و... تسهیل کرد [۲۹]. رسوب فاز جامد از یک محلول، معمولاً توسط وضعیت ترمودینامیک حلال و نیروهای بین سطوح مشترک (تنش‌های سطحی مایع-جامد/مایع-گاز/گاز-جامد) کنترل می‌شود. بسته به روش لایه‌نشانی، فاکتورهای عملیاتی مختلفی ممکن است بر شرایط ترمودینامیک محلول و پدیده‌های بین‌سطحی حاکم باشد. برهمکنش‌های فازی و تغییرات فاز در یک محلول، ضرورتاً تحت تأثیر دمای لایه‌نشانی، غلظت محلول، شرایط محیطی، ماهیت حلال و ویژگی‌های سطحی ماده زیرلایه قرار دارند [۳۰]. در ادامه این بخش، به مروری بر عوامل کلیدی در بالا بردن کیفیت و عملکرد لایه‌های نازک پروسکایت و بررسی چالش‌های پیش‌روی آنها می‌پردازیم.

۲. ۱. تأثیرات دما و عملیات گرمایی

بعد از مرحله لایه‌نشانی، برای تبدیل کامل لایه‌ی پیش‌ماده به پروسکایت، انجام یک سری عملیات حرارت‌دهی^۵ ضروری می‌باشد. این فرآیند حرارت‌دهی می‌تواند ساختار بلور، اندازه‌ی دانه‌ها و یکنواختی لایه را تغییر دهد. نرخ تبخیر و روند حذف حلال‌ها، عوامل مهمی هستند که بر اندازه و توزیع دانه‌ها، ریخت‌شناسی و در نتیجه کیفیت نهایی پوشش سطحی لایه‌های نازک پروسکایت تأثیر می‌گذارند. بنابراین، کنترل دقیق فرآیند عملیات گرمایی بسیار ضروری است. کوهن^۶ و همکاران [۲۸]، دریافتند که انجام عملیات حرارت‌دهی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۷۰°C به شکل مؤثری بر افزایش نرخ رشد دانه‌های بلوری و بنابراین یکنواختی پوشش لایه پروسکایت تأثیر می‌گذارد. ولی افزایش دمای حرارت‌دهی تا بیش از ۲۰۰°C منجر به ذوب شدن بلور و

به‌موازات پیشرفت سلول‌های خورشیدی پروسکایت به سمت تجاری‌سازی، بهره‌برداری از مواد پروسکایت بدون سرب^۱ دوستدار محیط‌زیست نیز به یک موضوع تحقیقاتی داغ در این زمینه تبدیل شده است، چراکه سمیت عنصر سرب در سلول‌های خورشیدی پروسکایت حاوی سرب، باعث نگرانی در خصوص آلودگی محیط‌زیست می‌شود [۲۵، ۲۴]. تاکنون، بالاترین بازده مورد تأیید برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون سرب، حدود ۱۲٪ بوده که از طریق به حداقل رساندن چگالی نواقص در فیلم‌های پروسکایت هالید قلع^۲ با روش لایه‌نشانی رشد قالب دهی^۳ حاصل شده است [۲۶]. در تحقیق پیش رو، بخش دوم از مطالعه مرور جامع بر سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی؛ شامل بررسی عوامل مؤثر و پارامترهای حاکم بر فرآیندهای ساخت، مرور دستاوردها و معرفی چالش‌های پیش‌روی سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید از جمله معضل پایداری، پدیده پسماند و سمیت آنها ارائه می‌گردد. بخش اول این پژوهش با عنوان مروری بر سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی: ساختار، معماری و روش‌های ساخت، قبلاً گزارش شده است [۲۷].

۲. ۲. عوامل مؤثر بر فرآیندهای ساخت سلول‌های

خورشیدی پروسکایت

دستیابی به یک سلول خورشیدی با عملکرد فتوولتائیک بالا، صرفاً وابسته به انتخاب نوع روش ساخت یا نحوه معماری لایه‌ها در این ابزارها نیست. تاکنون، سلول‌های خورشیدی مختلفی مبتنی بر مواد پروسکایت هم از نوع متخلخل و هم از نوع صفحه‌ای بصورت تک‌اتصال یا چندپشته، با تغییرات و اصلاحات مختلف فیزیکی و شیمیایی، ساخته شده‌اند. بدون در نظر گرفتن نوع معماری و فرمولاسیون شیمیایی، عملکرد این سلول‌ها تا حد زیادی وابسته به ریخت‌شناسی^۴ و کیفیت هر یک از لایه‌های آنهاست. مهم‌ترین مسئله برای به‌دست‌آوردن ریخت‌شناسی مطلوب و بنابراین عملکرد

⁴ Morphology

⁵ Annealing

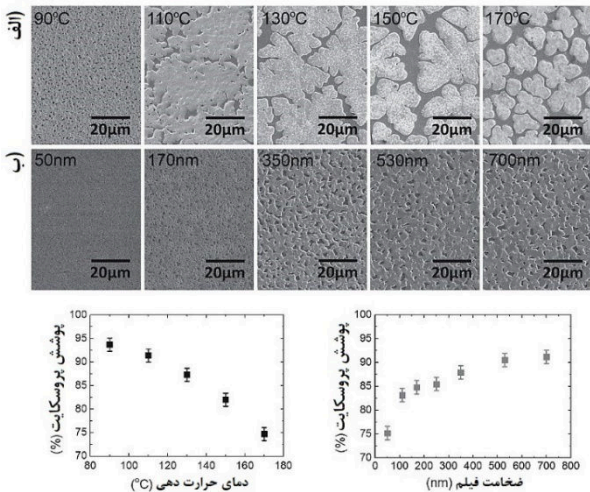
⁶ Cohen

¹ Lead-free perovskite materials

² Tin halide perovskite

³ Templated growth deposition

در شکل ۳، ارائه شده است. مشاهده می شود که استفاده از TiO_2 ، چه به عنوان لایه ی فشرده و چه لایه ی متخلخل، نیازمند عملیات حرارت دهی در دماهای بالاتر از $400^\circ C$ است. اما با استفاده از گرافن یا تیتانیوم استیل استونات (TiACAC) یا استفاده از یک چینش متفاوت از جمله $CuInS_2/Al_2O_3/CH_3NH_3PbI_3$ ، دما تا حدود $150^\circ C$ کاهش می یابد.



شکل ۲- الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوشش سطحی لایه پروسکایت الف) در دماهای مختلف با ضخامت ثابت (700nm) ، ب) با ضخامت مختلف در دمای ثابت $90^\circ C$ ، همراه با منحنی تغییرات پوشش برحسب دما و ضخامت [۳۳].

۲.۲. غلظت محلول های پیش ماده

در هر فرآیند لایه نشانی، تأثیر غلظت اولیه ی محلول های پیش ماده بر روی نرخ رسوب و رفتار تبلور نهایی، یک مسئله ی چالش برانگیز محسوب می شود. غلظت محلول طی دوره ی تبلور تغییر می کند، بنابراین نیروی محرکه مورد نیاز برای تولید هسته های بلورهای اولیه ممکن است چندین مرتبه بزرگ تر از نیروی محرکه مورد نیاز برای بلورهای بعدی باشد. غلظت بالاتر مواد پیش ماده باعث رسوب سریع تر می شود که در نتیجه این فرآیند، بلورها بصورت آمورف و با توزیع نایکناخت با احتمال بیشتری تشکیل خواهند شد. از طرفی، ذرات یا بلورهای رسوب کرده از یک محلول پیش ماده رقیق (غلظت پایین) دارای شانس کمتری برای

کاهش بازده افزاره می شود. از طرفی، دواله^۱ و همکاران [۳۱]، یک محدوده بهینه ی دمایی گزارش دادند که باعث پوشش سطحی بالای پروسکایت و در نتیجه افزایش توان جذب نور می شود. مشاهدات در این تحقیق نشان داد که در دمای حرارت دهی پایین (کمتر از $60^\circ C$)، ساختار پروسکایت بصورت کامل شکل نمی گیرد. افزایش دما از $60^\circ C$ به $100^\circ C$ منجر به افزایش در جذب نور می شود. لیکن، حرارت دهی در دماهای بالاتر از $110^\circ C$ باعث توزیع غیریکنواخت بلور، پوشش پایین و کاهش بازده افزاره می شود. افزایش دمای حرارت دهی، باعث رشد سریع و شکل گیری بلورهای شبه جزیره ای بزرگ تر با نواحی قطرانی^۲ (تبدیل یک لایه نازک مایع به قطره بر روی زیرلایه خود) بزرگ میان آن ها خواهد شد (شکل ۲). بنابراین با افزایش دمای حرارت دهی، نوعی تغییر شکل از یک لایه متراکم با حفره های ثابت^۳ به یک لایه با جزیره های پراکنده مشاهده خواهد شد، که در این صورت شکاف های بزرگ میان این بخش ها منجر به ایجاد تماس مستقیم میان لایه های انتقال دهنده الکترون/حفره و در نتیجه کاهش بازده افزاره می شود. از طرفی، دستیابی به امکان ساختن سلول های خورشیدی پروسکایت در دماهای پایین از آن جهت مطلوب و مفید است که هزینه ی تولید و مراحل ساخت، به ویژه در تولید صنعتی مقیاس بزرگ و همچنین ساخت سلول های چندپیوندی^۴ انعطاف پذیر، را به طرز چشمگیری کاهش می دهد. این در حالی است که فرآوری لایه های انتقال دهنده الکترون که عموماً از جنس اکسیدهای سرامیکی هستند، نیازمند دماهای بالا هستند. بنابراین، تلاش های زیادی جهت کاهش نیاز به استفاده از دماهای بالا در سلول های خورشیدی پروسکایت انجام شده است. برای مثال، کوشش های زیادی برای جایگزین کردن لایه ی فشرده ی TiO_2 از قبیل استفاده از گرافن^۵، صورت پذیرفته است [۳۲]. دماهای عملیاتی بیشینه ی مورد نیاز برای آماده سازی تعدادی از سلول های خورشیدی پروسکایت با ساختارهای مختلف

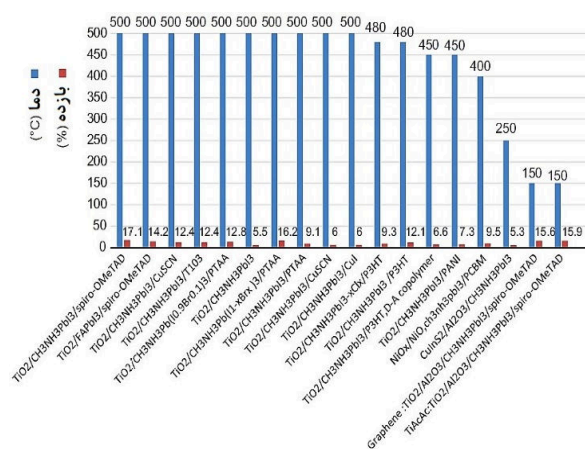
⁴ Multijunction
⁵ Graphene

¹ Dualeh
² Dewetting
³ Pin-holes

عملکرد لایه‌های نازک پروسکایت از جهات مختلفی اهمیت دارد. نرخ تبخیر بصورت مستقیم تحت تأثیر نقطه‌ی جوش حلال قرار دارد. نرخ تبخیر می‌تواند بر میزان رسوب ماده‌ی حل‌شده و کیفیت بلور تشکیل‌شده تأثیر بگذارد. نسبت سازگاری حلال/حل‌شونده، قدرت نیروهای بین‌مولکولی را تعیین می‌کند که باز هم بر روی رسوب و تبلور تأثیر خواهد گذاشت. از طرفی، تعدادی از حلال‌های دارای خواص قطبی می‌توانند بارهای اضافی را بر روی سطح لایه ایجاد کنند که این منجر به تقویت ویژگی‌های الکتریکی می‌شود [۳۴]. همچنین، ویژگی‌های فیزیکی حلال از قبیل تنش‌سطحی^۲ می‌تواند بر میزان ترشدگی سطحی و بنابراین پوشش نهایی تأثیر بگذارد [۳۵]. بر این اساس، تعدادی از تحقیقات در سلول‌های خورشیدی پروسکایت بر روی تنظیم ویژگی‌های ماده لایه‌ی جاذب، از طریق مهندسی حلال تمرکز یافته است. در حال حاضر، ان-ان-دی متیل فورمامید (DMF)^۳ و دی متیل سولفوکساید (DMSO)^۴ و گاما-بوتیرولاکتون (GBL)^۵ معمولاً به‌عنوان حلال برای PbX_2 استفاده می‌شوند و ۲- پروپانول (IPA)^۶ و ان-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)^۷ رایج‌ترین حلال‌ها برای CH_3NH_3I هستند [۳۳]. مطالعات مختلف نشان می‌دهند که با استفاده از ترکیبی از DMF و DMSO، یا DMF و GBL، پوشش بالایی از لایه پروسکایت و همین‌طور بازده بالا را می‌توان به‌دست‌آورد. کای^۸ و همکاران [۳۶]، GBL و DMSO را با DMF بصورت مجزا ترکیب نمودند و در ترکیبی با کسر حجمی ۲۰٪ از DMF و ۴۰٪ از DMSO، بهترین پوشش سطحی و بیشترین جذب نور با بازده در حدود ۱۶٪ را گزارش دادند (شکل ۴).

به‌منظور بهبود ریخت‌شناسی لایه پروسکایت در یک ساختار صفحه‌ای، علاوه بر مهندسی حلال، می‌توان هسته‌زایی و رشد بلورهای پروسکایت را از طریق استفاده از یک سری مواد افزودنی به محلول‌های پیش‌ماده دست‌کاری نمود. برای مثال، افزودن یک درصد وزنی ۱، ۸-دی آیودو اکتان (DIO)^۹

تجمیع و توده شدن هستند و در نتیجه یک توزیع یکنواخت اما بدون پوشش مطلوب را تشکیل می‌دهند [۳۶]. جذب مؤثر نور و بازده بالای سلول، مستلزم درصد بالای از پوشش سطحی است. کوهن^۱ و همکاران [۲۸]، گزارش دادند که در یک فرآیند لایه‌نشانی متوالی با افزایش غلظت محلول متیل‌آمونیم آیوداید (CH_3NH_3I) (از ۰/۰۶ تا ۰/۱۵ molar)، تبدیل شیمیایی پیش‌ماده‌ها به پروسکایت افزایش می‌یابد که این باعث بهبود در ضریب پرشدگی، جریان اتصال‌کوتاه و بازده تبدیل‌توان خواهد شد. همچنین بر همین اساس مشاهده‌شده است که یک مقدار غلظت آستانه برای CH_3NH_3I وجود دارد که پس از آن، ممکن است یک لایه‌ی اضافی از CH_3NH_3I در بخش بالایی لایه‌ی پروسکایت تشکیل شود که جذب نور لایه‌ی پروسکایت را کاهش می‌دهد. از طرفی، یک غلظت بسیار پایین CH_3NH_3I در محلول، ممکن است منجر به حل شدن دوباره‌ی بلورهای PbX_2 شود که باعث تبدیل شیمیایی پایین و پوشش ضعیف فیلم بدست آمده خواهد شد.



شکل ۳- دمای عملیاتی مورد نیاز برای تهیه سلول‌های خورشیدی پروسکایت با ساختارهای مختلف [۳۳].

۳.۲. حلال‌ها و افزودنی‌ها

تأثیرات حلال‌های بکار برده شده به‌منظور حل کردن و رقیق نمودن محلول‌های پیش‌ماده، بر روی ویژگی‌های فیزیکی و

⁶ Isopropanol or 2-propanol

⁷ N-methyl-2-pyrrolidone

⁸ Cai

⁹ 1,8-diiodooctane:

¹ Cohen

² Surface tension

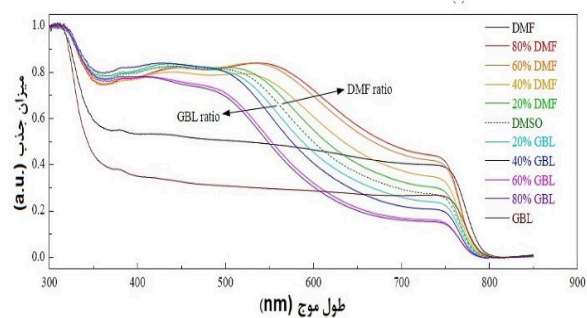
³ N,N-dimethylformamide

⁴ Dimethylsulfoxide

⁵ γ -butyrolactone

دانه‌های متفاوت، شناخته شده که در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت با بازده بالا بکار برده می‌شوند. اولین رویکرد، مبتنی بر این است که با استفاده از محلول‌های سازگار با PbI_2 (مثلاً DMSO)، نرخ تبلور را کاهش داده و در نتیجه فرآیند نفوذ محلول MAI به درون PbI_2 را در طول فرآیند لایه‌نشانی دو مرحله‌ای، کند کنیم [۴۱]. این کار باعث می‌شود که اندازه‌ی دانه‌ی بلورهای پروسکایت، نسبتاً کوچک اما یکنواخت و در حدود 200nm باشند. در حالیکه در صورت استفاده از محلول DMF به جای DMSO، که چنین برهم‌کنش منطقی با PbI_2 ندارد، اندازه‌ی دانه‌ها در محدوده بین 50 تا 330nm یک توزیع غیریکنواخت پیدا می‌کنند. در این تحقیق، نتیجه افزایش کیفیت لایه باعث می‌شود که متوسط بازده تبدیل توان سلول‌های خورشیدی پروسکایت $12/5\%$ بدست آید [۲۹]. در رویکرد دوم، با کنترل ریخت‌شناسی سطح لایه، از طریق کنترل محلول یا دما، به دینامیک تبلور، شتاب بیشتری داده می‌شود و بلورهایی در ابعاد میکرونی یا بزرگ‌تر ایجاد می‌گردد. این دانه‌های بلوری پروسکایتی بزرگ، موجب بهبود در پخش و انتقال حامل می‌شوند. از طرفی حرارت‌دهی محلول، در مقایسه با حرارت‌دهی زیرلایه، یک روش کارآمد برای تهیه‌ی پروسکایت‌هایی با دانه‌های بزرگ است. همچنین، دست‌کاری فرآیند رشد بلور در حین فرآیند رسوب‌دهی محلول، از طریق اضافه کردن یک حلال ثانویه، که اصطلاحاً به آن آنتی حلال^۳ نیز گفته می‌شود، امکان کنترل اندازه‌ی دانه را فراهم می‌سازد. به عنوان مثال، ژیانو^۴ و همکاران [۴۲]، از طریق پوشش‌دهی چرخشی آنتی حلال کلروبنزن^۵ (CB) روی یک لایه‌ی $MAPbI_3$ که هنوز تر بود و با استفاده از محلول DMF پوشش‌دهی چرخشی شده بود، اندازه‌ی دانه پروسکایت و یکنواختی آنها را کنترل کردند (شکل ۵). لایه‌ی پروسکایت یکنواخت بدست آمده شامل دانه‌هایی با ابعاد میکرونی بود و متوسط بازده تبدیل توان آن $13/9\%$ را نشان می‌داد.

به محلول $PbCl_2$ باعث بهبود پایداری آن شده و منجر به هسته‌زایی و رشد بلور یکنواخت پروسکایت و تشکیل فیلم‌های صاف‌تر شد [۳۷]. در تحقیقی دیگر، اسید هیدروکلریک به پیش‌ماده‌های PbI_2 و $MAPbI_3$ افزوده شد تا به این ترتیب، به فرآیندهای لایه‌نشینی محلول فوق کمک کند. افزاره‌های ساخته شده بازده تبدیل توان بیش از 14% داشتند [۳۸]. استفاده از افزودنی‌های پلیمری از قبیل پلی اتیلن گلیکول (PEG)^۱ نیز می‌تواند پوشش غشای پروسکایت را از طریق به تعویق انداختن رشد و تجمع بلورهای پروسکایت و همچنین کاهش فضاهای خالی در لایه پروسکایت، در طول فرآیند تبخیر و خشک کردن بهبود بخشد [۳۹]. در یک مطالعه‌ی دیگر، استفاده از افزودنی ۱- کلرونتالین (CN)^۲ در محلول‌های پروسکایت هالید مخلوط منجر به پوشش بالاتر و غشای صاف‌تر و همین‌طور افزایش در جذب لایه و بازده افزاره شد [۴۰].



شکل ۴- مقایسه طیف جذبی مرئی-فرابنفش فیلم‌های پروسکایت $MAPbI_3$ لایه‌نشانی شده از فاز محلول با نسبت‌های مختلفی از حلال‌ها [۳۶].

۲. ۴. تأثیر اندازه‌ی دانه

دانه‌هایی با اندازه‌ی کوچک، میزان مرزدانه‌های درون لایه‌ی پروسکایت را افزایش می‌دهند بطوریکه این مرزدانه‌ها می‌توانند به عنوان تله‌های بار عمل کرده و موجب افزایش بازترکیب بارها و در نتیجه کاهش بازده افزاره گردند. در کارهای اخیر، در زمینه‌ی کنترل فرآیند رسوب‌دهی محلول که در تولید لایه‌های پروسکایت مورد استفاده قرار می‌گیرد، دو رویکرد مختلف برای تهیه‌ی لایه‌های فعال نوری با اندازه

⁴ Xiao

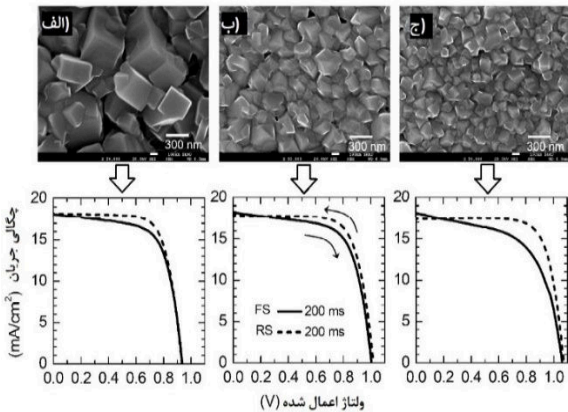
⁵ Chlorobenzene

¹ Polyethylene glycol

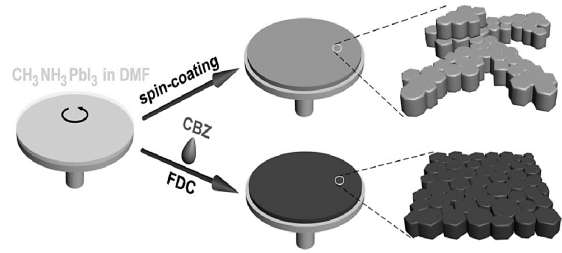
² 1-chloronaphthalene

³ Anti-solvent

از طریق اسکن FS، به مقدار حالت پایدار نزدیک‌تر است. در شروع کار تحقیق بر روی علل این پدیده، گزارش‌های مختلفی در خصوص دلایل مشاهده‌ی پدیده پسماند ارائه شد، از جمله: اثر تله‌اندازی عیوب^۵، اثر فروالکترونیک^۶، اثرات ظرفیت^۷، اثرات گذرا^۸ و تحرکات یونی^۹ [۴۳]. با وجود تفاوت در علل گزارش شده، لیکن به‌طور کلی، بر اینکه نرخ اسکن بر میزان پسماند اثر مستقیم دارد، توافق جمعی وجود دارد. طبق گزارش اسنیت^{۱۰} و همکاران [۴۴]، کاهش نرخ اسکن، میزان پسماند را به‌جای اینکه کاهش دهد، افزایش می‌دهد (میزان اسکن از 0.3 Vs^{-1} تا 0.044 Vs^{-1}). اما در تحقیقات انجام‌شده توسط سانچز^{۱۱} و همکاران، با اعمال نرخ اسکن بالا برای سلول‌های MAPbI_3 و همچنین FAPbI_3 ، پسماند بسیار شدیدی مشاهده می‌شود [۴۵]. از طرفی، گزارش شده است که می‌توان با افزایش اندازه‌ی بلور پروسکایت و افزودن یک لایه‌ی سرپوش پروسکایت^{۱۲}، پدیده پسماند را کاهش داد [۴۶]. برعکس، بلورهای پروسکایت کوچک و نیز ساختارهای مسطح، موجب ذخیره بیشتر بار و در نتیجه افزایش پسماند می‌شوند (شکل ۶).



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ لایه‌نشانی شده با غلظت‌های مختلف $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ، (الف)، $1.94/41 \text{ mM}$ ، (ب) $0.52/42 \text{ mM}$ ، (ج) $0.62/91 \text{ mM}$ ، همراه با مشخصه‌های جریان - ولتاژ آنها تحت اسکن FS و RS [۴۷].



شکل ۵- طرح‌واره‌ای از روش پوشش‌دهی چرخشی معمولی و پوشش‌دهی تبلور سریع با کمک آنتی-حلال در ساخت فیلم‌های پروسکایت [۴۲].

۳. چالش‌های پیش‌روی سلول‌های خورشیدی پروسکایت

علی‌رغم پیشرفت‌های چشمگیر سال‌های اخیر در زمینه‌ی توسعه‌ی سلول‌های خورشیدی پروسکایت، هنوز چالش‌های مهمی پیش‌روی آن وجود دارد. این چالش‌ها عموماً شامل افزایش بازده این سلول‌ها با صرف هزینه کمتر، افزایش تکرارپذیری تولید سلول‌های کارآمد، حذف پدیده پسماند در طول کار سلول، کاهش میزان تخریب سلول در شرایط محیطی ناشی از رطوبت هوا، افزایش چسبندگی میان لایه‌های مختلف سلول، توسعه‌ی مکانیکی سلول‌های خورشیدی پروسکایت انعطاف‌پذیر و هم‌چنین کاهش مقدار سمیت لایه جاذب سلول‌های پروسکایت مبتنی بر سرب می‌باشند. در این بخش، به بررسی مهم‌ترین چالش‌ها در این حوزه می‌پردازیم.

۳.۱. پدیده پسماند^۱ در آزمون J-V

بازده عملکردی^۲ یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های یک افزاره سلول خورشیدی است. گزارش‌های متعددی در خصوص تفاوت‌های چشمگیر بازده با توجه به جهت و نرخ اسکن ولتاژ اعمال شده (اسکن روبه‌جلو (FS)^۳ و اسکن معکوس (RS)^۴) وجود دارد. این اختلاف، پدیده پسماند نام‌گرفته است که مانعی است برای اندازه‌گیری صحیح بازده افزاره در حالت پایدار. معمولاً بازده تبدیل توان بدست آمده

⁷ Capacitive effects

⁸ Transient effects

⁹ Ionic motions

¹⁰ Snaith

¹¹ Sanchez

¹² Perovskite capping layer

¹ Hysteresis

² Operational efficiency

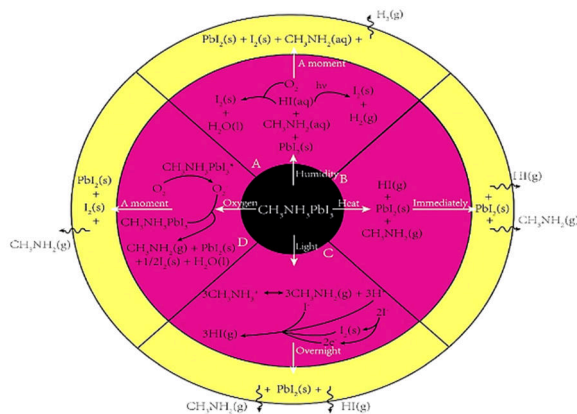
³ Forward scanning

⁴ Reverse scanning

⁵ Defect-trapping effect

⁶ Ferroelectric effect

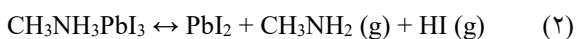
در دست‌یابی به فناوری ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت با مقیاس‌های بزرگ و تجاری‌سازی محصولات تولیدی، توجه به پایداری و طول‌عمر این محصولات، به همان اندازه بازده آنها، دارای ضرورت و اهمیت می‌باشد. درحالی‌که نیم‌رساناهای معدنی دارای پایداری طبیعی هستند، نیم‌رساناهای آلی معمولاً نسبت به نور، اکسیژن، گرما و رطوبت حساس هستند. بنابراین، در سلول خورشیدی مبتنی بر مواد پروسکایتی، لایه‌ی پروسکایت و نیز بعضی از مواد بکارگرفته‌شده در لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون (ETL)^۶ و حفره (HTL)^۷، معمولاً هنگام قرارگرفتن در معرض اکسیژن، رطوبت و ... تجزیه و تخریب می‌شوند. در این بخش به بررسی مختصری در خصوص عوامل ناپایدارکننده و رویکردهای مقابله با آنها در سلول خورشیدی پروسکایت می‌پردازیم (شکل ۷).



شکل ۷- خلاصه‌ای فرآیندهای تخریب و بی‌ثبات کننده ناشی از تأثیر مستقیم نور، اکسیژن، گرما و رطوبت بر لایه پروسکایت همراه با محصولات جانبی به وجود آمده [۶۲].

۳.۲.۱. پایداری حرارتی

در تحقیقی که توسط دواله و همکاران [۳۱]، انجام گرفت، یک مکانیسم احتمالی برای تخریب حرارتی مواد پروسکایت با معادله زیر پیشنهاد شد:



بر این اساس، دمای تجزیه و تخریب سلول خورشیدی پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در اثر استرس حرارتی، بین ۱۰۰

برای تعیین مقدار پسماند، شاخص پسماند^۱ J-V با شاخص HI و به شکل زیر تعریف شده است [۴۵]:

$$HI = \frac{J_{rs}\left(\frac{V_{oc}}{2}\right) - J_{fs}\left(\frac{V_{oc}}{2}\right)}{J_{fs}\left(\frac{V_{oc}}{2}\right)} \quad (1)$$

که در آن $J_{fs}(V_{oc}/2)$ جریان‌های نوری در نصف V_{oc} برای اسکن مستقیم و $J_{rs}(V_{oc}/2)$ در نصف V_{oc} برای اسکن معکوس است. وقتی اختلاف میان اسکن‌ها افزایش پیدا می‌کند، HI به سمت ۱ میل می‌کند. توصیه شده است که اندازه‌گیری پسماند، همراه با اندازه‌گیری‌های J-V و بازده کوانتومی خارجی (EQE)^۲ گزارش شود.

براساس مطالعه‌ی که توسط شائو^۳ و همکاران [۵۷]، انجام‌گرفته، گزارش شد که ممکن است مکان‌های به دام اندازی بار بر روی سطوح و مرزدانه‌های لایه پروسکایت مسئول این پدیده باشند. براساس این تحقیق، این مکان‌های به تله‌اندازی بار در مرزدانه‌ها را می‌توان از طریق پوشش‌دهی پروسکایت با یک لایه C_{60} و یا با استفاده از یک محلول ترکیبی پروسکایت-PCBM غیرفعال کرد [۵۸]. به نظر آنگر^۴ و همکارانش [۵۹]، پسماند در سلول‌های خورشیدی پروسکایت می‌تواند نتیجه‌ی اثرات لحظه‌ای مربوط به ساخت پیش‌ماده‌ها، کیفیت بلورینگی و اندازه‌ی حوزه‌های بلوری و اثرات فصل‌مشترک بین لایه‌های این نوع سلول‌ها باشد. در ادامه تحقیقات در این حوزه، اسنیت و همکاران [۶۰، ۶۱]، تحرکات یونی را به‌عنوان مکانیزم ایجاد پسماند پیشنهاد کردند. استدلال این پیشنهاد، وجود یون‌های اضافی یدید و متیل‌آمونیم در یک لایه‌ی پروسکایت است. اگرچه تلاش‌های زیادی برای درک بهتر منشأ پسماند و به حداقل رساندن اثر آن انجام‌شده است، لیکن پدیده پسماند در عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایت به‌شدت تحت بررسی است و یک روش کلی مؤثر جهت غلبه بر آن هنوز گزارش نشده است (جدول ۲).

۳.۲. پایداری^۵

⁵ Stability

⁶ Electron transport layers: ETL

⁷ Hole transport layers: HTL

¹ Hysteresis Index: HI

² External Quantum Efficiency: EQE

³ Shao

⁴ Unger

سلول‌های خورشیدی آلانید به Bi^{3+} ، پایداری حرارتی بالاتری از خود نشان دادند. براساس این گزارش، پس از ۲۲ روز نگهداری سلول‌ها در دمای 80°C ، سلول خورشیدی آلانید به Bi^{3+} موفق شدند ۸۱٪ از بازده اولیه خود را حفظ کنند، در حالی که سلول‌های بدون آلانیدگی، تقریباً کل بازده خود را از دست دادند.

تا 140°C و حتی در بعضی موارد از دمای بالاتر از 300°C گزارش شده است [۶۳]. چن^۱ و همکارانش [۶۴]، به‌طور سیستماتیک، تأثیر آلایش سلول‌های خورشیدی پروسکایت با یون‌های Bi^{3+} را بررسی کردند. آنها دریافتند که یون‌های Bi^{3+} ممکن است بتوانند به افزایش اندازه دانه‌ها و کاهش سوراخ‌ها و عیوب شبکه کمک کنند. علاوه بر این،

جدول ۲- خلاصه‌ای از نتایج حاصل از استراتژی‌های مختلف جهت کاهش اثر پسماند در سلول‌های خورشیدی پروسکایت.

رویکرد/پیکربندی		جهت اسکن	ولتاژ مدار باز (V)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm ²)	ضریب پرشدگی (%)	بازده تبدیل توان (%)
اصلاح لایه جاذب پروسکایت	MAPbI ₃ with doping KSCN[48]	روبه جلو	۱/۰۸۵	۲۴/۲۳	۷۲/۷۰	۱۹/۱۲
		معکوس	۱/۰۹۰	۲۴/۳۳	۷۴/۰۰	۱۹/۶۲
	FA _{0.83} CS _{0.17} PbI ₃ with doping guanidinium[49]	روبه جلو	۱/۰۵۰	۲۱/۸۸	۷۳/۹۵	۱۶/۹۴
		معکوس	۱/۰۵۳	۲۱/۸۰	۷۴/۰۲	۱۷/۰۲
	Polymerization-assisted FA _{1-x} MA _x PbI ₃ grain growth[50]	روبه جلو	۱/۱۴۲	۲۴/۹۰	۸۰/۸۰	۲۳/۰۰
		معکوس	۱/۱۴۵	۲۴/۹۰	۷۹/۷۰	۲۲/۶۰
	2D/3D perovskite [(NH ₄) _{2.4} (FA) ₈ Pb ₉ I _{28.4}] _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15} [51]	روبه جلو	۱/۰۹۰	۲۲/۹۶	۷۲/۷۷	۱۸/۲۱
		معکوس	۱/۰۹۰	۲۲/۸۵	۷۳/۴۳	۱۸/۲۵
مهندسی لایه انتقال دهنده الکترون	Graphene/SnO ₂ [52]	روبه جلو	۱/۰۸۴	۲۳/۲۱	۶۹/۰۰	۱۷/۳۶
		معکوس	۱/۰۹۱	۲۳/۰۶	۷۲/۰۰	۱۸/۱۱
	UVO treatment SnO ₂ [53]	روبه جلو	۱/۰۸۵	۲۰/۳۰	۷۵/۵۰	۱۶/۷۰
		معکوس	۱/۰۸۵	۲۰/۴۰	۷۶/۳۰	۱۷/۲۰
	ITO/PEIE/C ₆₀ [54]	روبه جلو	۱/۰۱۶	۱۸/۰۰	۷۰/۰۰	۱۲/۱۸
		معکوس	۱/۰۲۰	۱۷/۹۰	۷۳/۰۰	۱۳/۳۰
مهندسی لایه انتقال دهنده حفره	PEOz-PEDOT:PSS[55]	روبه جلو	۱/۰۷۵	۲۰/۱۹	۷۹/۰۰	۱۷/۱۵
		معکوس	۱/۰۷۵	۲۰/۲۲	۸۰/۰۰	۱۷/۳۹
	BCF doped P-TT-TPD[56]	روبه جلو	۱/۰۳۰	۲۲/۱۵	۷۴/۳۵	۱۷/۰۹
		معکوس	۱/۰۴۰	۲۲/۴۹	۷۴/۸۶	۱۷/۵۰

دمای 120°C در مجاورت هوا تحت عملیات حرارت‌دهی قرار گرفتند و الگوهای پراش اشعه ایکس مربوطه اندازه‌گیری و مقایسه شدند. بررسی‌ها نشان داد پس از ۳۵ دقیقه، سلول خورشیدی معمولی، $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به‌طور قابل توجهی به PbI_2 تجزیه و نهایتاً تخریب شد، درحالی‌که

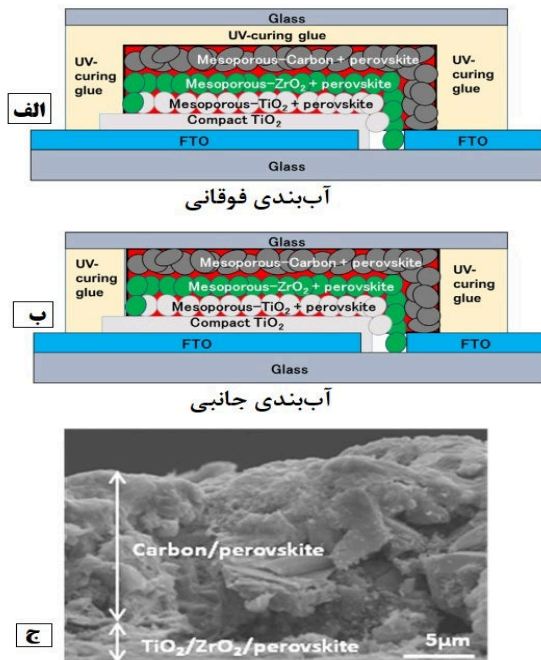
زو^۲ و همکاران [۶۵]، دریافتند که پایداری حرارتی را می‌توان با افزودن گوانیدین تیوسیانات (GITC)^۳ بهبود بخشید. لایه‌نازک پروسکایت با روش معمولی دو مرحله‌ای، از طریق افزودن GITC به محلول پیش‌ماده سرب تهیه شد. برای بررسی پایداری حرارتی سلول خورشیدی، افزاره‌ها در

³ Guanidine thiocyanate

¹ Chen

² Zou

برای مثال، برانوال^۳ و همکاران [۶۶]، گزارش دادند که تکنیک آب‌بندی می‌تواند بر عملکرد حرارتی تأثیر مستقیم داشته باشد.

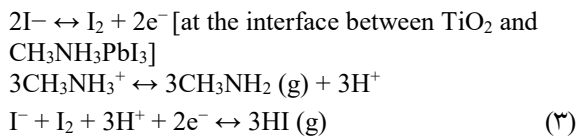


شکل ۸ - طرح‌واره‌ای از سلول خورشیدی سه لایه‌ای (الف) آب‌بندی فوقانی و (ب) آب‌بندی جانبی، (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی عرضی از سطح مقطع سلول آب‌بندی شده، (د) مقایسه پارامترهای فوتوولتائیک سلول‌های خورشیدی آب‌بندی شده (آب‌بندی فوقانی □، آب‌بندی جانبی ○، بدون آب‌بندی Δ) و (ه) بازده تبدیل توان افزاره ساخته شده با تکنیک آب‌بندی جانبی [۶۶].

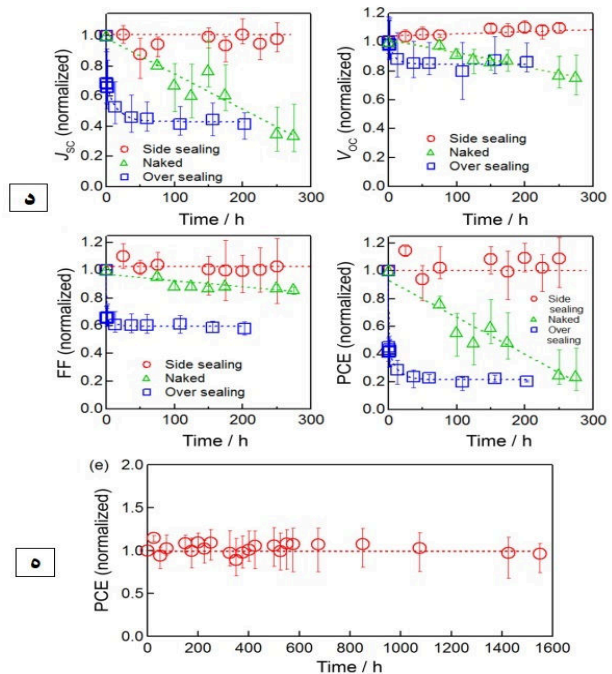
تولید صنعتی و تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت ارائه دهد.

۳.۲.۲. پایداری نور فرابنفش (UV)

محققان دریافتند که نور فرابنفش می‌تواند لایه‌های پروسکایت را تخریب کند. یک مکانیسم تخریب برای سلول‌های خورشیدی $CH_3NH_3PbI_3$ با لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 توسط ایتو^۷ و همکاران [۶۷]، با واکنش‌های زیر ارائه شد:



افزاره آلائیده شده تنها تغییر فاز جزئی داشته است. جهت کاهش اثرات مخرب ناشی از ناپایداری حرارتی تحقیقاتی زیادی در خصوص تکنیک‌های کپسوله‌کردن^۱ یا آب‌بندی کردن^۲ سلول‌های خورشیدی پروسکایت گزارش شده است.



در این تحقیق، از نوعی چسب خشک‌کننده فرابنفش^۴ برای آب‌بندی سلول‌های خورشیدی پروسکایت با الکترودهای کربنی متخلخل استفاده کردند. دو طراحی مختلف آب‌بندی در این کار مورد بررسی قرار گرفت که عبارت‌اند از آب‌بندی فوقانی^۵ و آب‌بندی جانبی^۶ (شکل ۸). نتایج نشان داد، سلول خورشیدی با آب‌بندی فوقانی در $100^\circ C$ ، پایداری حرارتی پایینی داشت. از سوی دیگر، سلول خورشیدی با آب‌بندی جانبی، پایداری حرارتی بسیار بالایی داشت بطوریکه حتی پس از مدت‌زمان ۱۵۰۰ ساعت، بدون تغییر قابل توجهی در بازده تبدیل توان به کارش ادامه می‌داد. درخصوص دلایل این پدیده بحث و بررسی زیادی گزارش شده است. بااین‌حال، این یافته می‌تواند یک مسیر امیدوارکننده جهت

⁵ Over sealing

⁶ Side sealing

⁷ Ito

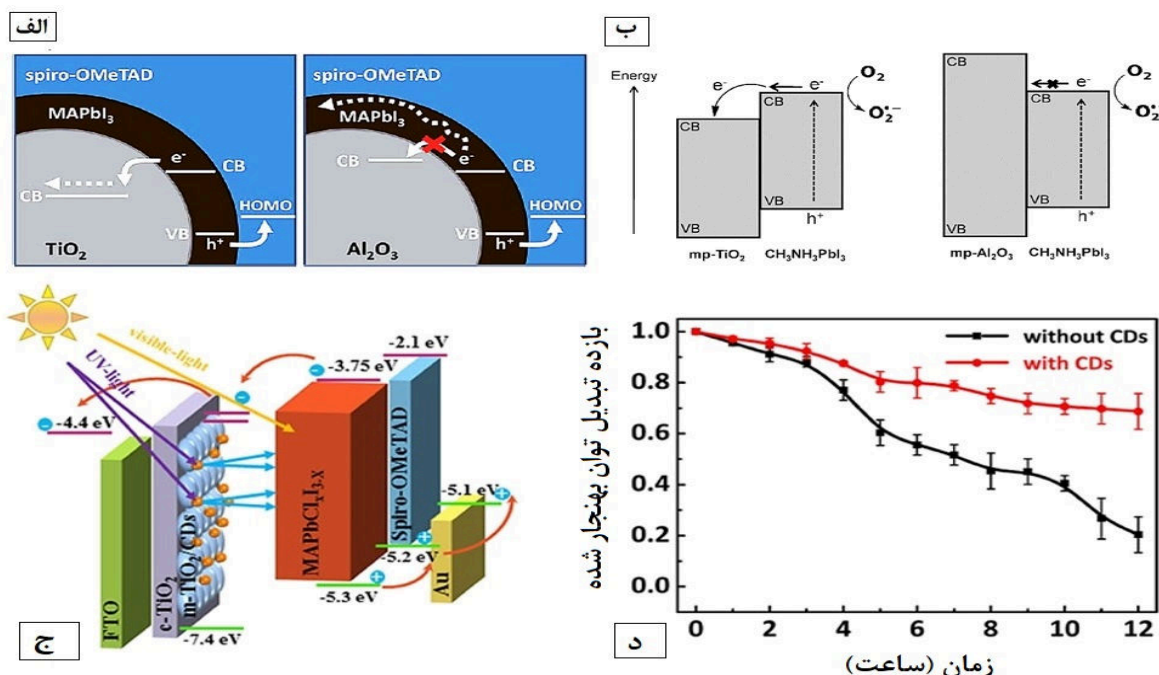
¹ Encapsulation technique

² Sealing technique

³ Baranwal

⁴ UV-curing glue

آنها معتقد بودند سلول‌های خورشیدی حاوی زیرلایه TiO_2 ، نسبت به نور خورشید حساس بوده و تحت شرایط نورتابی، ناپایدار می‌شوند



شکل ۹- الف) طرح‌واره‌ای از نحوه انتقال بار از الکترون‌های تهییج شده $MAPbI_3$ به اکسیژن و شکل‌گیری سوپراکسید، ب) علت عملکرد بالاتر تولید سوپراکسید در سیستم $Al_2O_3/MAPbI_3$ نسبت به سیستم $TiO_2/MAPbI_3$ در شکل نشان داده شده است. در سیستم $Al_2O_3/MAPbI_3$ ، الکترون‌ها بر روی پروسکایت باقی می‌مانند و می‌توانند با اکسیژن، برای تشکیل سوپراکسید واکنش دهند [۶۸]. ج و د) رویکرد افزایش پایداری سلول‌ها در برابر نور فرابنفش با استفاده از نقاط کربنی (CD) [۶۹].

شبکه TiO_2 ، مکان‌های تله‌اندازی الکترون‌ها را به‌طور دائم غیرفعال می‌کند. هاگو^۲ و همکاران [۶۸]، نشان دادند که با قرار گرفتن سلول در معرض نور، روی لایه‌ی پروسکایت $MAPbI_3$ ، به شکل خودبه‌خودی الکترون‌هایی تولید می‌شوند که می‌توانند با اکسیژن آزاد هوا واکنش نشان داده و یک سوپراکسید^۳ بسیار واکنش‌پذیر O_2^- تشکیل دهند. این سوپراکسیدها، از طریق واکنش با بخش متیل‌آمونیم پروسکایت به لایه پروسکایت هجوم می‌برند و بدین ترتیب افزاره را تخریب می‌کنند (شکل ۹-الف و ب). محصول جانبی این واکنش، تشکیل مولکول‌های آب است که موجب تسریع فرآیند تخریب سلول می‌گردد. لذا با توجه به این مسئله می‌توان با خارج کردن سریع الکترون‌های ایجادشده، از تشکیل سوپراکسید جلوگیری کرد و فرآیند تخریب را کاهش داد، یا اجزای متیل‌آمونیم را با گونه‌هایی بدون

TiO_2 می‌تواند به‌عنوان نوعی فتوآند، الکترون‌ها را یون‌های I^- مربوط به $CH_3NH_3PbI_3$ در نواحی سطحی استخراج کند و نهایتاً منجر به تخریب لایه پروسکایت گردد. در تحقیقی مشابه گزارش شد که سلول‌های خورشیدی پروسکایت با لایه TiO_2 متخلخل، تحت تابش نور فرابنفش، ناپایداری نوری شدیدی از خود نشان می‌دهند و بعد از حدود ۴ ساعت نورتابی تحت نور فرابنفش، بازده آنها در حدود ۸۵٪ مقدار اولیه کاهش می‌یابد [۷۰]. این در حالی است که، سلول‌های خورشیدی بدون لایه TiO_2 متخلخل (مثلاً بر پایه‌ی Al_2O_3 متخلخل) حتی با قرار گرفتن در معرض نور پیوسته‌ی خورشید به مدت ۱۰۰۰ ساعت، عملکرد کاملاً ثابتی دارند. پاتاک^۱ و همکاران [۷۱]، گزارش دادند که سلول‌های خورشیدی بر پایه TiO_2 آلائیده با Al ، بازده بالاتر و پایداری بیشتری در برابر نور دارند، زیرا Al افزوده‌شده به

³ Superoxide

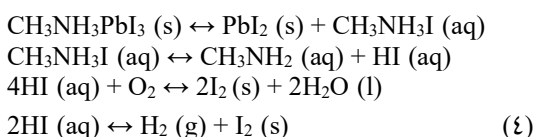
¹ Pathak

² Haque

از ۱۲ ساعت قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش حفظ کنند، درحالی که نمونه بدون نقاط کربنی فقط ۲۰٪ را نگه می‌دارد. علاوه بر این، بازده تبدیل توان سلول‌های خورشیدی با اضافه کردن نقاط کربنی از ۱۴/۶٪ به ۱۶/۴٪ افزایش می‌یافت (شکل ۹-ج و د).

۳.۲.۳. پایداری رطوبتی

مکانیسم تخریب سلول‌های پروسکایت در اثر رطوبت، نخستین بار توسط فراست^۶ و همکاران [۷۴]، به کمک مقایسه طیف‌های پراش اشعه ایکس (XRD) تغییرات فاز لایه پروسکایت، قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض رطوبت گزارش شد. بطور معمول، پروسکایت با واکنش‌های زیر هیدرولیز شود [۷۵]:



بر این اساس، اعتقاد بر این است که آب به‌عنوان یک کاتالیزور، در فرآیند تخریب سلول‌های خورشیدی پروسکایت عمل می‌کند [۷۶]. همچنین، منشاء ناپایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایت در برابر رطوبت تا اندازه‌ای به ماهیت نم‌گیر بودن^۷ نمک‌های آمینه مربوط می‌شود [۷۷]. فرآیند تخریب از طریق رطوبت در هر دو ترکیب MAPbI_3 و $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ، به گونه مشابهی صورت می‌گیرد بطوریکه در آنها گروه متیل‌آمین از طریق تصعید تخریب شده و در ادامه بلورک‌های زردرنگ PbI_2 شکل می‌گیرند [۶۳]. از طرفی، تشکیل PbI_2 ، با تغییر رنگ MAPbI_3 ، بعد از گرم شدن سلول فقط در طی مدت‌زمانی برابر ۳۰ دقیقه در دمای حدود 150°C در مجاورت هوا، نمایان می‌شود. FAPbI_3 ، پایداری حرارتی بهتری دارد، زیرا با گرم شدن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای 150°C در هوا، هیچ تغییر رنگی نشان نمی‌دهد، اگرچه وقتی به مدت ۱۵ دقیقه در معرض هوای مرطوب قرار گیرد ($\text{RH}=100\%$)، FAPbI_3 هم به میزانی مشابه MAPbI_3 تخریب می‌شود

پروتون‌های اسیدی که درگیر واکنش می‌شوند، تعویض کرد. میزان تخریب در سلول‌های خورشیدی مبتنی بر TiO_2 نسبت به سلول‌های خورشیدی مسطح، بسیار کمتر بوده که این نشان‌دهنده‌ی مزیت استفاده از ساختارهای متخلخل در طراحی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی است. به‌طورکلی، کاربردی‌ترین راه برای بهبود پایداری در برابر نور فرابنفش، بکارگیری موادی است که به‌عنوان جاذب اشعه فرابنفش از نور خورشید عمل می‌کنند. بر این اساس، سان^۱ و همکاران [۷۲]، یک لایه جاذب فرابنفش در بالای زیرلایه FTO اضافه کردند تا نور فرابنفش با طول‌موج ۴۰۰-۲۷۵ nm را جذب کند. این استراتژی باعث شد مقاومت سلول در برابر اشعه ماوراءبنفش بسیار بهبود یابد بطوریکه سلول‌های خورشیدی با ماده جاذب فرابنفش، پس از قرار گرفتن به مدت ۲۵ ساعت در معرض تابش، به بازده ۱۳/۶۷٪ رسیدند درحالی که افزاره بدون لایه جاذب فرابنفش، تقریباً تمام بازده خود را از دست می‌داد. کائو^۲ و همکاران [۷۳]، با الهام از طبیعت، ترکیب سیناپویل مالات^۳ (SM) را به‌عنوان ماده ضد آفتاب معرفی کردند که می‌تواند از گیاهان در برابر نور فرابنفش محافظت کند. پوشش سطح TiO_2 با SM (یک عامل ضد آفتاب کارآمد) از یک طرف، پایداری نور فرابنفش سلول‌های خورشیدی را بهبود بخشید و از سوی دیگر باعث افزایش بازده آنها گردید چراکه SM، پیوند سطحی بین TiO_2 و مواد پروسکایت را افزایش می‌داد. ایده دیگر برای افزایش طول‌عمر سلول در برابر تخریب نور، تبدیل اشعه فرابنفش به نوری با طول‌موج دیگر است. بر این اساس، جین^۴ و همکاران [۶۹]، نقاط کربنی^۵ (CD) با ویژگی‌هایی همچون جذب بالای فرابنفش، نشر وابسته به طول‌موج و خاصیت فتوشیمیایی پایدار، را در لایه‌های TiO_2 متخلخل به روش پوشش‌دهی غوطه‌وری اضافه کردند. نتایج آزمون درخشندگی نشان داد که افزودن نقاط کربنی می‌تواند نور فرابنفش را به نور آبی تبدیل کند. سلول‌های خورشیدی با نقاط کربنی می‌توانند بیش از ۷۰٪ از بازده اولیه خود را پس

⁵ Carbon dots

⁶ Frost

⁷ Hygroscopic

¹ Sun

² Cao

³ Sinapoyl Malate

⁴ Jin

باشد. در واقع، جایگزینی اتم‌های بزرگ I با اتم‌های کوچک Br منجر به کاهش ثابت شبکه می‌شود که در نتیجه آن، یک ساختار مکعبی فشرده‌تر را ایجاد می‌کند. این مسئله منطبق با مشاهدات اسمیت^۷ و همکاران [۸۵]، است که پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایت ساخته‌شده توسط یک ساختار دوبعدی $[\text{Pb}_3\text{I}_{10}](\text{MA})_2(\text{PEA})_2$ ^۸ و یک ساختار معمولی سه‌بعدی $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$ را مورد مقایسه قرار دادند (شکل ۱۰). آنها دریافتند که اگرچه بازده تبدیل توان $[\text{Pb}_3\text{I}_{10}](\text{PEA})_2(\text{MA})_2$ با مقدار ۴/۷۳٪ پایین بود، با این وجود، در مقایسه با $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$ پایداری بهتری را در مقابل رطوبت از خود نشان می‌داد. در این تحقیق، پایداری لایه‌های پروسکایت از طریق مقایسه طیف‌های پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور خاص، هر دو لایه $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ و $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$ به مدت ۴۶ روز در رطوبت نسبی ۵۲٪ قرار گرفتند، که در طی آن طیف‌های پراش اشعه ایکس بصورت دوره‌ای جمع‌آوری شدند. بر این اساس، مشاهده گردید با قرار گرفتن $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$ در معرض آب، در طیف‌های بدست آمده، به تدریج پیک‌های فاز PbI_2 نمایان شده و پس از ۴۰ روز به‌طور کامل فاز اصلی PbI_2 تشکیل می‌شود. این درحالی‌که در طول این مدت در طیف‌های نمونه $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ ، تفاوت قابل توجهی دیده نمی‌شود. در مقایسه با لایه‌های انتقال‌دهنده بار از نوع آلی، استفاده از نانو ذرات NiO_x نوع p و ZnO نوع n به ترتیب به‌عنوان لایه‌های انتقال‌دهنده حفره و الکترون غیرآلی، منجر به بهبود پایداری در مقابل تخریب آب و اکسیژن می‌شوند. یک ساختار غیرآلی p-i-n ساخته‌شده توسط یو^۹ و همکاران [۸۶]، یک بازده برابر با ۱۴/۶٪ را نشان داد بطوری‌که ۹۰٪ کارایی خود را بعد از ۶۰ روز مجاورت در هوا و در دمای اتاق حفظ می‌کرد. پایداری افزاره‌های پروسکایت معمولاً با فاکتوری به نام زمان T_{80} مشخص می‌شود که معادل است با مدت‌زمانی که طول

[۷۸]. چندین رویکرد برای کاهش حساسیت پروسکایت‌ها به رطوبت پیشنهاد شده است، از جمله استفاده از پروسکایت‌ها هالیدی ترکیبی، تشکیل اتصال عرضی بلوری در پروسکایت با استفاده از آلکیل فوسفونیک اسید ω -آمونیم کلریدها^۱ [۷۹] و بکارگیری لایه‌های انتقال‌دهنده‌ی محافظ.

وی^۲ و همکاران [۸۰]، برای یک سلول خورشیدی پروسکایت MAPbI_3 ، یک لایه‌ی انتقال حفره محافظ با استفاده از دوده‌ی شمع ساختند و نشان دادند که افزاره پس از یک ماه قرار گرفتن در معرض هوای خشک (RH = ۲۰٪) بدون کپسوله‌کردن^۳، ۸۵٪ از بازده خود را حفظ می‌کند.

بکارگیری لایه‌های انتقال‌دهنده حفره محافظ بدین معنی است که از مواد غیرآلی [۸۱] یا مواد آب‌گریز^۴ [۸۲]، برای بهبود پایداری در برابر رطوبت، بر روی سلول خورشیدی پروسکایت استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال، هن و همکارانش [۸۳]، از اتصالات $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ آلاییده با حفره و TiO_x آلاییده با الکترون برای جداسازی انتخابی حامل‌های بار ناشی از جذب نور در یک ساختار مسطح MAPbI_3 استفاده کردند. بازده تبدیل توان سلول مذکور، بیش از ۱۵٪ بود و پس از ۱۰۰۰ ساعت قرار گرفتن در معرض نور، بیش از ۹۰٪ از کارایی خود را حفظ می‌کرد. سلول‌های خورشیدی MAPbI_3 بدون کپسوله‌سازی^۵ که شامل لایه‌ی NiO_x با ۵٪ از Ca تهیه‌شده بودند، بعد از ۲۴۰ ساعت نگهداری در هوای آزاد، ۹۰٪ از کارایی اولیه‌ی خود را حفظ کرده بودند. برخی از محققان سعی کردند با افزودن یون‌های اضافی، مقاومت بلورهای پروسکایت در برابر عامل رطوبت را بهبود بخشند. نوه^۶ و همکاران [۸۴]، دریافتند که پروسکایت هالید ترکیبی، چنانچه در محیطی با رطوبت بالاتر از ۵۵٪ نگهداری شوند، پایداری بهتری را نسبت به پروسکایت تک‌هالیدی نشان می‌دهند. این امر ممکن است به دلیل ساختار فشرده‌ی پروسکایت هالید ترکیبی ایجاد شده

⁶ Noh

⁷ Smith

⁸ $\text{PEA}=\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}^{3+}$, $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}^{3+}$

⁹ You

¹ Alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides

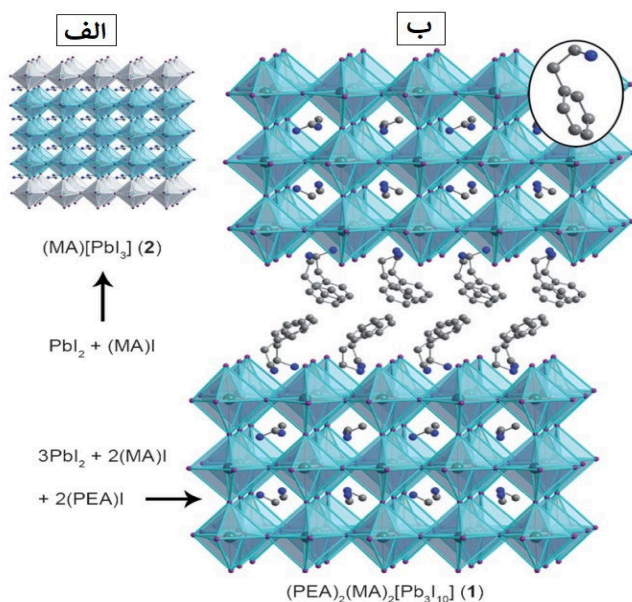
² Wei

³ Encapsulation

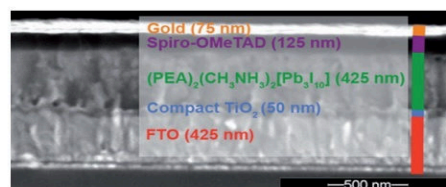
⁴ Hydrophobic

⁵ Unencapsulated

[۸۷]. اگرچه پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایت در معرض رطوبت به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است، اما هنوز با تجاری‌سازی این افزاره‌های خیلی فاصله وجود دارد. به‌علاوه، مکانیزم تخریب لایه‌ی پروسکایت توسط آب، هنوز به‌طور کامل مشخص نشده است.

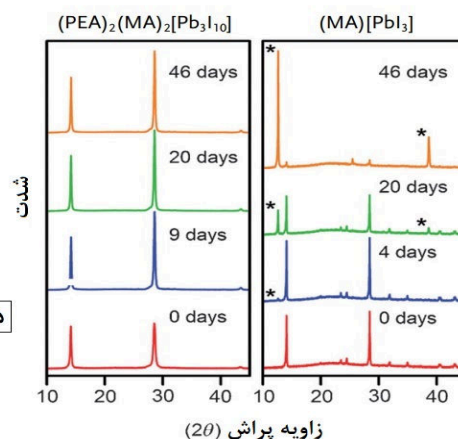


می‌کشد تا یک سلول خورشیدی پروسکایت کپسوله نشده^۱، ۸۰٪ از کارایی اولیه‌ی خود را از دست بدهد [۸۷، ۸۸]. یوو^۲ و همکارانش برای افزاره PEDOT:PSS/MAPbI₃/PC₆₁BM/TiO₂/Al در ۲۳°C و RH=۵۰٪، به T₈₀ در حدود ۱۰۰ ساعت دست یافتند



ج

د



شکل ۱۰- الف) ساختار بلوری پروسکایت سه‌بعدی $(MA)[PbI_3]$ و ب) پروسکایت دو‌بعدی $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$ (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی عرضی و پیکربندی سلول ساخته شده پروسکایت دو‌بعدی $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$ و مقایسه طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های $(MA)[PbI_3]$ و $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$ [۸۵].

و دوست‌دار محیط‌زیست باشد. به همین دلیل مواد پروسکایت بدون سرب^۴ به عنوان مواد جاذب نور مورد توجه و مطالعه وسیعی قرار گرفته‌اند. برای خارج کردن سرب از ترکیبات پروسکایت، باید جایگزینی مناسب با سمیت کمتر برای سرب پیدا کنیم. در خصوص کاهش میزان سمیت لایه جاذب سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر سرب، تاکنون دو نوع اقدامات اصلاحی اعمال شده است: (۱) جایگزینی جزئی: تشکیل یک کاتیون فلزی با سمیت کم از طریق جایگزینی جزئی عنصر سرب با فلزات کم‌سمی دیگر (۲) جایگزینی کلی: جایگزینی کامل عنصر سرب و استفاده از عناصر فلزی مناسب دیگر [۸۹]. در اینجا، لازم به ذکر است که بالاترین بازده گزارش شده برای سلول‌های

۳.۳. سمیت لایه جاذب

سمی بودن سرب برای انسان و محیط‌زیست به چالشی برای توسعه و کاربرد آتی سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر لایه جاذب سرب تبدیل شده است. این، یکی از عوامل ایجاد تأثیر منفی بر صنعتی شدن و جلوگیری از پذیرش محصول نهایی آن در بازار است. لذا، در پیشبرد فناوری سلول‌های خورشیدی پروسکایت، حوزه‌ی تحقیقاتی دیگر عبارت است از بررسی نگرانی‌ها و چالش‌های مرتبط با استفاده از عنصر سمی سرب در لایه جاذب سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر سرب. یک سلول خورشیدی ایده‌آل باید کم‌هزینه، روش ساخت ساده، پایدار نسبت به شرایط محیط، دارای طول عمر بالا و همچنین ایمن

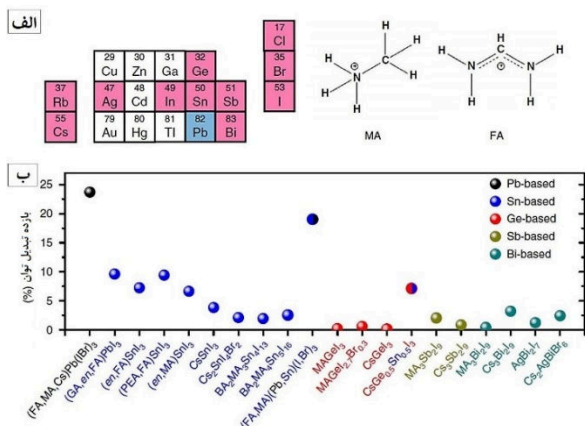
³ Toxicity

⁴ Lead-Free Perovskites

¹ Unencapsulated solar cell

² Yu

پروسکایت هالید مبتنی بر سرب از طریق جایگزینی کاتیون‌های فلزی صورت گرفته می‌پردازیم.



شکل ۱۱- مواد بالقوه برای لایه جاذب سلول خورشیدی پروسکایت. الف) کاتیون‌های بالقوه برای موقعیت A، فلزات، مواد آلی و هالیدها (I, Br, Cl)، ب) رکورد ثبت شده بازده نماینده‌ای از سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر Pb, Sn, Ge, Sb, Bi [۹۸].

۳.۳. ۱. سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر قلع

(Sn)^۶

قلع (Sn)^۶، یکی از عناصر گروه ۱۴ در جدول تناوبی است که دارای شعاع یونی مشابه (۱/۳۵ Å) با هم‌گروهی خود، (Pb ۱/۴۹Å) است. این ویژگی، تشکیل پروسکایت‌های مبتنی بر قلع را متناسب با APbX₃ امکان‌پذیر کرده است [۹۸-۱۰۱]. پروسکایت‌های مبتنی بر قلع با فرمول عمومی ASnX₃ نشان داده می‌شوند، که در آن A به‌طور معمول کاتیون متیل‌آمونیم (MA⁺)، فورمامیدینوم (FA⁺)، سزیوم Cs⁺ و X یک آنیون از گروه هالوژن‌ها است. این مواد، به دلیل تمایل سریع‌تر به تشکیل اکسیدهای بی‌اثر، جایگزین کم‌سمی و ایمن‌تری نسبت به پروسکایت‌های سرب هستند. به‌طور کلی، قلع به‌عنوان مناسب‌ترین عنصر فلزی برای جانشینی سرب در نظر گرفته می‌شود. اسنیت و همکاران [۱۰۲]، یک سلول خورشیدی پروسکایت کاملاً بدون سرب که در آن از MASnI₃ به‌عنوان لایه جاذب نوری استفاده شده بود، با یک ساختار پروسکایت معمولی AMX₃ را گزارش کردند. در این نوع سلول خورشیدی، لایه جاذب

خورشیدی پروسکایت که در آنها عنصر سرب به‌طور کامل جایگزین شده در حدود ۱۰٪ می‌باشد [۹۰]. همه عناصری که حالت اکسیداسیون پایدار ۲+ دارند، نامزدهای بالقوه برای جایگزینی سرب در پروسکایت‌های هالید ABX₃ هستند.

بررسی ضرب تحمل گلدشمیت^۱

$$(t = \frac{r_A+r_X}{\sqrt{2(r_A+r_X)}}) \text{ و ضرب هشت‌وجهی } (\mu = \frac{r_B}{r_X}) [91]$$

(r_X و r_B)، به ترتیب شعاع یونی عناصر در موقعیت‌های B و

X از ساختار مولکولی (ABX₃)، که به ترتیب، امکان

شکل‌پذیری^۳ و پایداری ساختارهای پروسکایت را ارزیابی

می‌کنند، پیش‌بینی می‌کند که کاتیون‌های بسیاری قابلیت

جایگزین شدن بجای یون‌های Pb²⁺ در پروسکایت‌ها را

داشته باشند: مانند عناصر گروه ۱۴، فلزات واسطه^۴ یا فلزات

قلیایی خاکی^۵ [۹۲-۹۴]. شبیه‌سازی مدل‌های نظری در

خصوص موضوع جایگزینی سرب در پروسکایت‌های هالید

نشان می‌دهد که بسیاری از عناصر مذکور، دارای گاف انرژی

بزرگ در محصول نهایی پروسکایت تشکیل شده هستند. از

میان این عناصر، گزینه‌هایی که گاف انرژی مناسبی دارند

عبارت‌اند از: Hg²⁺، Ga²⁺، In²⁺، Cu²⁺، Ge²⁺، Sn²⁺،

Cd²⁺، Ni²⁺، Mn²⁺، Mg²⁺، V²⁺ و همچنین Bi³⁺ و Sb³⁺. از

این بین، با توجه به پایداری پروسکایت‌های تشکیل شده و

ویژگی‌های فتوولتائیک آنها، از جمله گاف‌نوری که نباید از

گاف‌نوری بهینه حد کوئیزر-شاکلی^۶ فاصله داشته باشد،

فلزات کاتیونی Sn²⁺، Ge²⁺، Cu²⁺، In²⁺، Ga²⁺، Bi³⁺ و Sb³⁺

بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹۵-۹۷]. شکل ۱۱، عناصر،

ساختار و ترکیبات معمول مورد استفاده در سنتز

پروسکایت‌های هالید حاوی سرب و بدون سرب، همراه با

خلاصه‌ای از نتایج بدست آمده از تحقیقات صورت

گرفته‌شده جهت کاهش جزئی و یا حذف کامل سرب از این

نوع ترکیبات را در طول یک دهه گذشته را نشان می‌دهند.

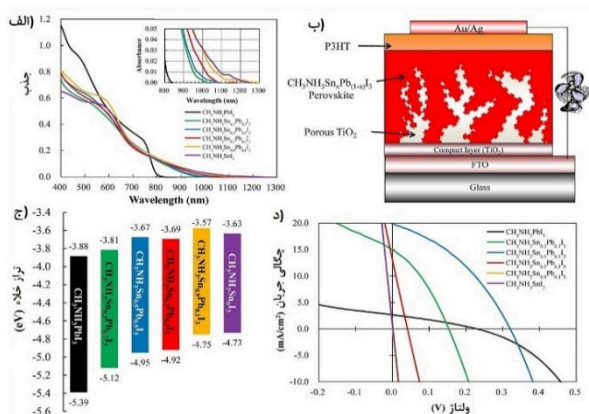
در این بخش به بررسی کوتاهی از تلاش‌های اخیر که در

جهت کاهش سمیت در لایه جاذب سلول‌های خورشیدی

⁵ Alkaline earth metals
⁶ Shockley-Queisser limit
⁷ Tin-Based Perovskites

¹ Goldschmidt Tolerance Factor
² Octahedral Factor
³ Formability
⁴ Transition metals

اکسیداسیون Sn^{2+} انجام شده یا در حال انجام می‌باشد. موازی با توسعه پروسکایت‌های خالص مبتنی بر قلع، روش‌های ترکیب قلع با پروسکایت‌های مبتنی بر سرب و تشکیل پروسکایت‌های ترکیبی سرب/قلع با گاف‌نوری کم^۶ ($\text{ASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{X}_3$)، یک مسیر جایگزین برای کاهش سمیت سرب فراهم کرد. ترکیب قلع به همراه سرب برای اولین بار توسط اوگومی^۷ و همکارانش انجام شد [۱۰۴]. در سال ۲۰۱۴، آنها از ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ ، به‌عنوان لایه جاذب استفاده کردند و بیشترین بازده را در سلول $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ با بازده ۴/۱۸٪ گزارش دادند (شکل ۱۲).



شکل ۱۲- الف) طیف‌های جذبی مرئی-فرابنفش، ب) طرح‌واره ای از ساختار سلول ساخته‌شده، ج) دیاگرام تراز گاف‌انرژی و د) مشخصه $J-V$ نمونه‌های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ با مقادیر مختلف نسبت مولار (x) [۱۰۴].

هائو^۸ و همکاران، یک سلول خورشیدی پروسکایت مبتنی بر قلع با هالید ترکیبی $\text{MASn}_x\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ را در ساختار متخلخل $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MASn}_x\text{I}_{3-x}\text{Br}_x/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ مورد مطالعه قرار دادند [۱۰۵]. مشاهدات نشان داد که با افزایش نسبت Br/I در هالیدهای مخلوط، گاف‌نوری در پروسکایت‌های $\text{MASn}_x\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ افزایش پیدا می‌کند و به دلیل کاهش پوشش سطحی و شفاف‌تر شدن فیلم‌ها، محدوده جذب نور آنها کمتر می‌شود (شکل ۱۳).

پروسکایت بر روی زیرلایه TiO_2 لایه‌نشانی شد. برای بهترین سلول، بازده حدود ۶٪ بدست آمد. اما در این تحقیق، تکرارپذیری نتایج یک مشکل بزرگ بود. از گزارش خلاصه‌عملکرد سلول‌های ساخته‌شده، مشخص شد که تعدادی از افزاره‌ها، بدون نشان دادن هیچ بازدهی، اتصال-کوتاه شده بودند. حتی آن دسته از سلول‌هایی که بازده مناسبی داشتند، وقتی در شرایط محیطی آزمایش قرار می‌گرفتند، در طی چند دقیقه، به‌سرعت تخریب شده و به لایه‌های کاملاً شفاف تبدیل می‌شدند. در همان زمان، کاناتزیدیس^۱ و همکاران [۱۰۳]، تحقیق دقیق‌تری در مورد پروسکایت‌های هالید فلزی مبتنی بر قلع گزارش کردند. در این تحقیق، پروسکایت‌های هالید قلع مختلف، ابتدا به روش‌های متفاوتی سنتز و سپس ساختار بلوری، خواص نوری و ویژگی‌های حمل‌ونقل حامل‌های الکتریکی این مواد به‌طور جامع مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. براساس نتایج این تحقیق، پروسکایت‌های مبتنی بر قلع، حساسیت بسیار بالایی به اکسیژن دارند و Sn^{2+} ناپایدار در صورتی که در معرض اکسیژن و رطوبت محیط قرار بگیرند، به‌طور خود-به‌خودی به Sn^{4+} پایدار، اکسیده می‌شوند. به این پدیده که باعث آلایدگی خودبه‌خودی حفره^۲ در ماده پروسکایت می‌گردد، فرآیند خود آلایدگی^۳ می‌گویند. در نتیجه، در MASnI_3 در عرض چند دقیقه در معرض شرایط محیطی، به‌طور کامل تخریب می‌شود [۱۰۲]. این پدیده مهم‌ترین چالش پیش رو در این حوزه تحقیقاتی محسوب می‌گردد. در طی فرآیند اکسیداسیون Sn^{2+} به Sn^{4+} ، نه تنها از Sn^{2+} بین می‌رود بلکه با جایگزین شدن Sn^{2+} با Sn^{4+} ، دو الکترون اضافی به درون بلور پروسکایت رها می‌شوند. لذا، فرآیند خود آلایدگی منجر به تغییرات غیرعادی^۴ در غلظت حامل‌های ذاتی در پروسکایت‌های مبتنی بر قلع می‌گردد. به‌طور کلی، حضور Sn^{4+} در لایه‌های پروسکایت موجب کاهش تحرک‌پذیری^۵ حامل‌ها و افزایش بازترکیب آنها می‌شود. تحقیقات فوق‌العاده‌ای برای متوقف کردن

⁵ Mobility

⁶ Low-bandgap mixed Sn/Pb perovskites

⁷ Ogomi

⁸ Hao

¹ Kanatzidis

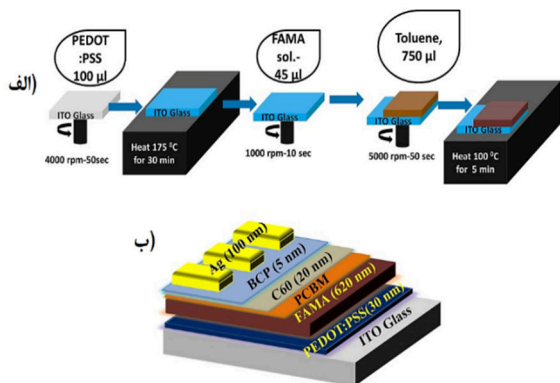
² Spontaneous hole-doping

³ Self-doping

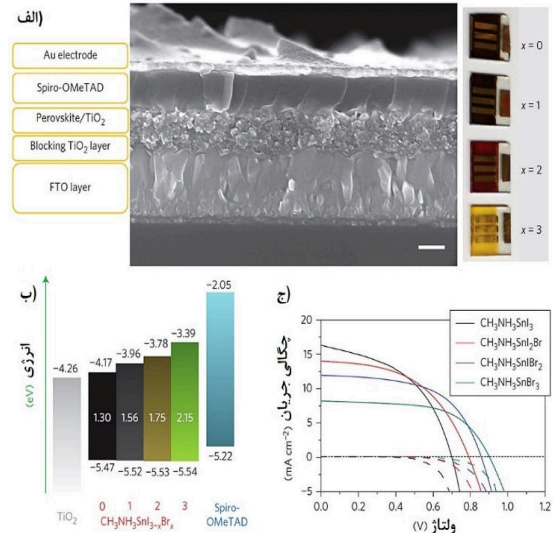
⁴ Anomalous

خورشیدی پروسکایت هالید هستند. بجای استفاده از اکسید فلزی معدنی، از فولرن (C_{60}) و مشتقات آن به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون در ساختار معکوس استفاده گردید. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که این ماده، حالت‌های به دام اندازی بار را منفعل می‌کند و باعث کاهش پدیده پسماند در مشخصه J-V سلول‌ها می‌شود. مارشال^۲ و همکاران [۱۰۷]، سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر قلع با ساختار معکوس ITO/CuI/CsSnI₃/C₆₀/BCP/Al را مورد بررسی قرار دادند. در سال ۲۰۱۸، کاپیل^۳ و همکاران [۱۰۸]، یک سلول خورشیدی پروسکایت با گاف‌انرژی کم از طریق مهندسی سطح مشترک^۴ میان پروسکایت و لایه انتقال‌دهنده الکترونی را گزارش کردند که در آن به بازده ۱۷/۶٪ دست یافته اند (شکل ۱۴).

در سال ۲۰۱۹، لی^۵ و همکاران [۱۰۹]، یک سلول خورشیدی پروسکایت دوتایی سرب-قلع با بالاترین بازده بالغ بر ۱۹٪ را از طریق کاهش جریان اشباع معکوس با استفاده از بکارگیری ترکیبی از یون‌های باریم (Br) گزارش داد. در جدول ۳، خلاصه‌ای از نتایج بدست آمده در سال‌های اخیر در حوزه تحقیقاتی سلول‌های خورشیدی مبتنی بر قلع جمع‌آوری شده است.



شکل ۱۴- الف) طرح‌واره ای از مراحل ساخت و ب) نمای ساختار سلول خورشیدی پروسکایت مسطح وارون ITO/PEDOT:PSS/(FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4-x}(MAPbBr₃)_x/PCBM/C₆₀/BCP/Ag [۱۰۸].



شکل ۱۳- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی عرضی از سطح مقطع سلول خورشیدی پروسکایت MASnI_{3-x}Br_x، ب) دیاگرام تراز گاف‌انرژی و د) مشخصه J-V سلول‌های ساخته شده با مقادیر مختلف نسبت مولار (x) [۱۰۵].

با این حال، افزاره‌ها هنوز تجزیه قابل‌توجهی از ماده پروسکایت را نشان می‌دادند بطوریکه فقط در ۲۴ ساعت، ۳۶٪ از مقدار اولیه بازده خود را حفظ می‌کردند. علاوه بر متیل‌آمونیم (MA)، از سزیوم (Cs) و فورمامیدینوم (FA) نیز می‌توان به‌عنوان یک کاتیون برای پروسکایت‌های هالید مبتنی بر قلع استفاده کرد. کومارا^۱ و همکاران [۱۰۶]، سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالیدی را که در آن از CsSnI_{3-x}Br_x و CsSnI₃ به‌عنوان لایه جاذب نور استفاده کرده بودند، گزارش دادند. CsSnI₃ گاف‌انرژی بسیار کمی معادل ۱/۲۷ eV را نشان می‌دهد که منجر به شروع جذب نور در نزدیکی ۹۵۰ nm می‌شود. در نتیجه، افزاره‌های مبتنی بر CsSnI₃ مقادیر بسیار بالا J_{sc} را تا حداکثر ۲۷/۶۷ mA/cm² نشان می‌دهند. در مقایسه با CsSnI₃، FASnI₃ مقدار شکاف باند ۱/۴۱ eV را دارد که به شکاف باند بهینه برای سلول‌های خورشیدی تک‌اتصال‌ی نزدیک‌تر است. بازده سلول‌های مبتنی بر FASnI₃ کمی بالاتر از سلول‌های مبتنی بر CsSnI₃ در حدود ۲/۱۰٪ گزارش شد. ساختارهای مسطح معکوس، نوع دیگری از ساختارهای متداول جهت تولید سلول‌های

⁴ Interface

⁵ Li

¹ Kumar

² Marshall

³ Kapil

ژرمانیوم MAGeX_3 ، بالقوه‌ترین کاندید برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت هستند زیرا ضریب تحمل گلدشمیت برای $\text{MAGeX}_3[\text{X:Cl, Br, I}]$ به ترتیب دارای مقدار $1/0.05$ ، 0.988 و 0.965 است که نزدیک به محدوده بهینه $1/0.3 < t < 0.99$ برای تشکیل یک ساختار ایده‌آل پروسکایت سه‌بعدی پایدار است. MAGeI_3 ، دارای گاف‌نواری نوری^۱ 1.63 eV است که از نظر اندازه، بزرگ‌تر از $(1/0.55 \text{ eV})$ و MAPbI_3 (1.30 eV) و MASnI_3 و پایداری بهتری در هوا در مقایسه با MAPbI_3 از خود نشان می‌دهد [۱۱۹].

جدول ۳- پارامترهای فتولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر قلع (Sn)

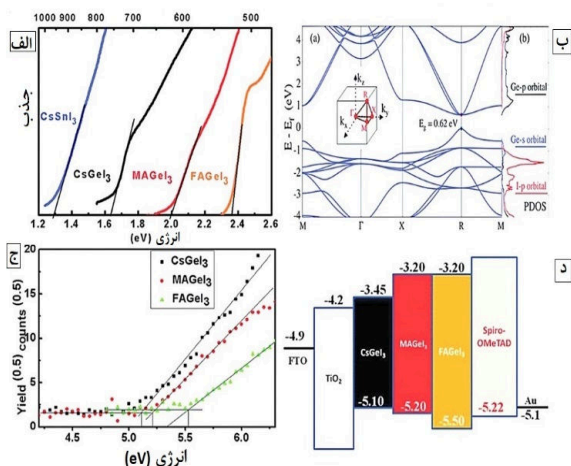
بازده تبدیل توان (%)	ضریب پرشدگی (%)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm^2)	ولتاژ مدار باز (v)	پیکربندی	لایه جاذب
۶/۴۰	۴۲	۱۶/۸۰	۰/۸۸	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [102]	MASnI ₃
۵/۷۳	۵۷	۱۲/۳۳	۰/۸۲	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [105]	MASnIBr ₂
۴/۲۷	۵۹	۸/۲۶	۰/۸۸	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [105]	MASnBr ₃
۳/۸۰	۵۱	۱۹/۹۰	۰/۳۸	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/PTAA/Au [110]	MASnI ₃ +hydrazine vapor
۸/۱۲	۶۲	۲۱/۲۰	۰/۶۱	ITO/PEDOT:PSS/absorber/C ₆₀ /BCP/Ag [111]	(FA) _{0.75} (MA) _{0.25} SnI ₃
۶/۶۰	۶۴	۲۱/۳۰	۰/۴۸	ITO/PEDOT:PSS/absorber/C ₆₀ /BCP/Ag [111]	FASnI ₃
۲/۱۸	۵۲	۱۳/۳۷	۰/۳۱	Glass/FTO/TiO ₂ /absorber/carbon [112]	MASnIBr _{2-x} Cl _x +SnBr ₂
۵/۲۷	۶۰	۲۳/۱۰	۰/۳۸	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /ZnS/absorber/PTAA/Au [113]	FASnI ₃ +SnF ₂
۸/۱۲	۶۲	۲۱/۲۰	۰/۶۱	ITO/PEDOT:PSS/absorber/C ₆₀ /BCP/Ag [111]	FA _{0.75} MA _{0.25} SnI ₃ +SnF ₂
۵/۹۴	۶۹	۱۴/۴۰	۰/۵۹	ITO/NiO _x /absorber/PCBM/Al [114]	(PEA) ₂ (FA) ₂ Sn ₂ I ₂₈ +SnF ₂
۶/۷۷	۷۳	۲۰/۰۰	۰/۴۷	ITO/PEDOT:PSS/absorber/C ₆₀ /BCP/Ag [115]	FASnI ₃ +LiF (5 nm)
۹/۶۰	۷۱	۲۱/۳۰	۰/۵۸	ITO/PEDOT:PSS/absorber/C ₆₀ /BCP/Ag [116]	FASnI ₃ +2% EDAI ₂
۵/۸۵	۶۰	۲۲/۱۵	۰/۴۳	FTO/mp-TiO ₂ /absorber/PTAA/Au [117]	FASnI ₃ +10%PN
۴/۸۱	۴۹	۲۵/۷۱	۰/۳۸	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/PTAA/Au [118]	CsSnI ₃ +SnI ₂
۲/۰۰	۳۷	۲۷/۷۰	۰/۲۴	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/m-MTDATA/Au [106]	CsSnI ₃ +SnF ₂
۱/۵۶	۴۳	۱۱/۶۰	۰/۳۱	ITO/mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [119]	CsSnIBr ₂ +SnF ₂
۳/۰۴	۵۹	۱۴/۰۰	۰/۳۷	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/PTAA/Au [110]	CsSnBr ₃ +SnF ₂
۳/۲۰	۵۷	۱۷/۴۰	۰/۳۱	FTO/c-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /absorber/C [120]	CsSnIBr ₂ +HPA-SnF ₂

۳. ۲. سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر ژرمانیوم (Ge)

ژرمانیوم (Ge)، یکی دیگر از نامزدهای جایگزینی سرب در لایه جاذب سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر سرب می‌باشد. Ge^{2+} ، شعاع یونی کوچکی (73 pm) در مقایسه با کاتیون فلزی دو ظرفیتی Pb^{2+} و Sn^{2+} دارد. Ge^{2+} نسبت به Pb^{2+} سمیت کمی دارد [۱۲۱]. در مقایسه با Pb ($3/2$) و Sn ($1/96$)، ژرمانیوم دارای الکترون‌گاتیوی $2/1$ است لذا مستعد اکسیداسیون است. هالیدهای متیل‌آمونیم

^۱ Optical bandgap

یک کاندید بالقوه برای کاربردهای فتوولتائیک بکار گرفت. $2D-(PEA)_2GeI_4$ پایداری بیشتری در هوا نسبت به $3D-MAGeI_3$ دارد که این ویژگی، به وجود یک زنجیره بلند آلی آب‌گریز نسبت داده می‌شود.



شکل ۱۵- (الف) طیف جذب نوری $CsGeI_3$ ، $MAGeI_3$ و $FAGEI_3$ در مقایسه با $CsSnI_3$ ، (ب) ساختار باند محاسبه شده و چگالی پیش‌بینی شده حالات $CsGeI_3$ ، (ج) طیف‌سنجی فوتوالکترون در هوا از نمونه‌های پودری و (د) دیاگرام تراز انرژی $CsGeI_3$ ، $MAGeI_3$ و $FAGEI_3$ [۱۲۲].

علاوه بر این، لیانگ^۶ و همکاران [۱۲۶]، یک نوع پروسکایت آلی-غیرآلی هیبریدی رودلسدن-پوپر دوبعدی^۸ با فرمولاسیون $BA_2MA_{n-1}MI_{3n+1}$ [M = Sn or Ge, n = 2-4] را معرفی و از طریق محاسبات DFT مورد بررسی قرار دادند. این ترکیب، دارای ویژگی‌های جذب نور بالا و برانگیختگی نوری قابل قبول جهت بکارگیری در توسعه سلول‌های خورشیدی بدون سرب می‌باشد. به‌طورکلی، پروسکایت‌های مبتنی بر Ge، ویژگی‌های ساختاری الکترواپتیکی بسیار متفاوتی با ساختارهای مبتنی بر سرب نشان می‌دهند و بنابراین برای بهبود بازده استخراج بار در این افزاره‌ها باید ETL و HTL بکارگرفته شده در آنها بهینه شوند. مهم‌تر از همه، عدم تثبیت یون‌های Ge^{2+} ، به دلیل اکسیداسیون آنها به Ge^{4+} در پروسکایت مبتنی بر Ge،

مطالعات انجام شده توسط کریشنامورتی^۱ و همکاران [۱۲۲]، در خصوص مواد پروسکایت مبتنی بر $AGeX_3$ (A: Cs^+ ، $CH_3NH_3^+$ ، $HC(NH_2)_2^+$) مقادیر تخمینی گاف نواری نوری به کمک نمودار تاک پلات^۲ را برای $CsGeI_3$ (۱/۶۳ eV)، $MAGeI_3$ (۲eV) و $FAGEI_3$ (۲/۳ eV) نشان داد. بعلاوه، $CsGeI_3$ پایداری حرارتی بالاتری را ($۸۵۰^\circ C$) در مقایسه با $MAGeI_3$ و $FAGEI_3$ ($۲۵۰^\circ C$) نشان می‌دهد (شکل ۱۵). همچنین در این تحقیق گزارش شد که سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر Ge دارای دو مقدار V_{oc} متفاوت هستند که این به دلیل اکسیداسیون آنها به Ge^{4+} در طول فرآیند ساخت رخ می‌دهد. کوپاچیچ^۳ و همکاران [۱۲۳]، دریافتند که اضافه کردن یون‌های برمید (Br) به پروسکایت‌های $MAGeI_3$ ، نه تنها باعث افزایش عملکرد فتوولتائیک آنها می‌شود، بلکه پایداری آنها را نیز تا حدی کمی افزایش می‌دهد. جایگزینی ۱۰٪ از یون‌های یدید با برمید، منجر به ساخت پروسکایت $MAGeI_{2.7}Br_{0.3}$ با بازده تبدیل توان ۰/۵۷٪ می‌شود. جوو^۴ و همکاران [۱۲۴]، یک پروسکایت ترکیبی مبتنی بر یون‌های ژرمانیوم، روبیدیم و قلع، به نام $RbSn_{0.5}Ge_{0.5}I_3$ با گاف نواری نوری مستقیم در محدوده ۰/۹-۱/۶ و با یک طیف جذب نوری مطلوب و قابل مقایسه با پروسکایت‌های $MAPX_3$ را گزارش دادند. این ماده با داشتن تحرک پذیری بالای حامل‌های بار، پایداری خوبی در برابر رطوبت از خود نشان می‌داد. چنگ^۵ و همکاران [۱۲۵]، از طریق شبیه‌سازی عددی به کمک محاسبه محاسبه نظریه تابع چگالی (DFT)^۶، یک ماده پروسکایت دوبعدی $[(PEA)_2GeI_4](C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2$ متشکل از صفحات یدید ژرمانیوم معدنی جداشده با لایه‌های آلی PEA، با گاف نواری مستقیم ۲/۱۷ eV را معرفی و مورد بررسی قرار دادند.

این ماده پروسکایت در دمای اتاق با طول عمر متوسط، ویژگی تابناکی از خود نشان می‌دهد و می‌توان آن را به‌عنوان

⁶ Density functional theory

⁷ Liang

⁸ 2D Ruddlesden-Popper hybrid organic-inorganic perovskite

¹ Krishnamoorthy

² Tauc plot

³ Kopacic

⁴ Ju

⁵ Cheng

همچنان یک مشکل بسیار چالش برانگیز است که باید حل شود. علاوه بر این، مشکل ضعف پایداری و بازده بسیار پایین این مواد، کاربردهای فتولتائیک این نوع پروسکایت‌ها را محدود کرده است (جدول ۴).

جدول ۴- پارامترهای فتولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر ژرمانیوم (Ge)

لایه جاذب	پیکربندی	ولتاژ مدار باز (v)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm ²)	ضریب پرشدگی (%)	بازده تبدیل توان (%)
MAGeI ₃	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [122]	۰/۱۵	۴/۰۰	۳۰	۰/۲۰
CsGeI ₃	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [122]	۰/۰۷	۵/۷۰	۲۷	۰/۱۱
CsGeI ₃	FTO/mp-TiO ₂ /CsGeI ₃ /P3HT Au [128]	۰/۵۷	۱۰/۴۹	۵۳	۳/۲۰
FA ₄ Ge ₁₁ Sb ₁₁ Cl ₁₂	FTO/TiO ₂ /perovskite/spiro/Au[129]	۰/۷۳	۲۳/۱۰	۵۳	۴/۷۰
FA _{0.75} MA _{0.25} Sn _{1-x} Ge _x I ₃	ITO/PEDOT/perovskite/C ₆₀ /BCP/Ag/Au[130]	۰/۴۳	۲۰/۳۰	۶۰	۴/۷۹

پارک^۲ و همکاران [۱۳۲]، با تهیه لایه‌های نازک پروسکایت ساده (MA)₃Bi₂I₉ و پروسکایت مخلوط (MA)₃Bi₂I_{9-x}Cl_x گزارش شد. سلول‌های خورشیدی (MA)₃Bi₂I₉، با بازده تبدیل توان ۰/۱۲٪ در مقایسه با (MA)₃Bi₂I_{9-x}Cl_x با بازده ۰/۰۰۳٪، عملکرد بهتری را نشان دادند. همچنین جایگزینی یید با کلرید در (MA)₃Bi₂I_{9-x}Cl_x، گاف‌نواری را از ۲/۱ به ۲/۴ eV تغییر داد. در ادامه این تحقیقات، ژنگ^۳ و همکاران [۱۳۳]، با بکارگیری یک لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO₂ متخلخل در کنار یک لایه جاذب پروسکایت (MA)₃Bi₂I₉، افزایش بازده سلول خورشیدی ساخته‌شده تا ۰/۴۲٪ را مشاهده کردند. اکانو^۴ و همکاران [۱۳۴]، لایه (MA)₃Bi₂I₉ را به‌عنوان لایه جاذب نور از طریق روش رسوب به کمک گاز^۵ لایه‌نشانی کردند. نتایج نشان داد که نسبت به روش پوشش‌دهی چرخشی، این روش موجب افزایش کیفیت ریخت‌شناسی سطح لایه و در نتیجه افزایش بازده تا حدود ۰/۰۸٪ می‌گردد. جین^۶ و همکاران [۱۳۵]، با استفاده از روش لایه‌نشانی مبتنی بر فرآیند محلول به کمک بخار^۷ (VASP)، با قرار دادن فیلم‌های BiI₃ در معرض بخار CH₃NH₃I، منجر به افزایش کیفیت ریخت‌شناسی، کارایی و پایداری این فیلم‌ها در هوای محیط شدند. سلول خورشیدی ساخته‌شده با این روش، دارای بازده تبدیل توان

۳.۳. سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر

بیسموت (Bi)

بیسموت (Bi)، می‌تواند یون‌های ۳+ با پیکربندی الکترونی لایه ظرفیت مشابه با Pb²⁺، با شعاع یونی ۱۰۳ pm، در مقایسه با Pb²⁺ (۱۱۹ pm) و Sn²⁺ (۱۱۰ pm) تشکیل دهد. عدد الکترونگاتیوی بیسموت، در مقایسه با Pb (۲/۳۳) و Sn (۱/۹۶)، برابر با ۲/۰۲ است [۹۳]. پروسکایت‌های مبتنی بر بیسموت با فرمول کلی A₃Bi₂X₉ نشان داده می‌شوند که در آن A می‌تواند MA، Cs، NH₃ و Ag باشد. این مواد به دلیل ماهیت کم‌سمی خود توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۲۷].

این نوع ترکیبات پروسکایت، می‌توانند دایمرهای صفر بعدی، زنجیرواره‌های یک‌بعدی، لایه‌های دوبعدی یا ساختارهای الپازولیت^۱ سه‌بعدی پروسکایتی تشکیل دهند. تک‌بلور متیل‌آمونوم مبتنی بر بیسموت (MA)₃Bi₂I₉ (MBI)، یک ساختار شش‌ضلعی منظم با قطری از مرتبه ۱۰۰ تا ۲۰۰ nm را تشکیل می‌دهند. فیلم‌های MBI، پایداری بالایی در برابر رطوبت ۵۰٪ هوای محیط و در دمای اتاق به مدت ۴۰ روز از خود نشان می‌دهند [۱۳۱]. اولین مطالعه بر روی پروسکایت مبتنی بر بیسموت (MA)₃Bi₂I₉ توسط

⁵ Gas-assisted deposition

⁶ Jain

⁷ Vapor-assisted solution process

¹ Elpasolite

² Park

³ Zhang

⁴ Okano

بالای ۳/۱۷٪ و خواص اپتوالکترونیکی بهبودیافته‌ای شد که می‌توانست ویژگی‌های فتوولتائیک خود را برای مدت ۶۰ روز، تنها با ۰/۱٪ کاهش در کارایی حفظ کند. یلوویک^۱ و همکاران [۱۳۶]، چهار ترکیب $\text{LiBiI}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{MnBiI}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{MgBiI}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و $\text{KBiI}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ را گزارش دادند که با داشتن گانف‌نواری مستقیم 1.76 eV -^۱ می‌توانند به‌عنوان لایه جذب نور بالقوه استفاده شوند. لهنر^۲ و همکاران [۱۳۷]، پروسکایت‌های لایه‌ای دوبعدی Rb_3BiI_9 و K_3BiI_9 را با گانف‌نواری مستقیم 2.1 eV معرفی کردند که با روش محلول یا واکنش‌های حالت جامد تهیه می‌شدند. در تحقیقات مشابه، پروسکایت‌های دوتایی محلول سنتز شدند. بر این اساس، گزارش شد که

بالای ۳/۱۷٪ و خواص اپتوالکترونیکی بهبودیافته‌ای شد که می‌توانست ویژگی‌های فتوولتائیک خود را برای مدت ۶۰ روز، تنها با ۰/۱٪ کاهش در کارایی حفظ کند. یلوویک^۱ و همکاران [۱۳۶]، چهار ترکیب $\text{LiBiI}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{MnBiI}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{MgBiI}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و $\text{KBiI}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ را گزارش دادند که با داشتن گانف‌نواری مستقیم 1.76 eV -^۱ می‌توانند به‌عنوان لایه جذب نور بالقوه استفاده شوند. لهنر^۲ و همکاران [۱۳۷]، پروسکایت‌های لایه‌ای دوبعدی Rb_3BiI_9 و K_3BiI_9 را با گانف‌نواری مستقیم 2.1 eV معرفی کردند که با روش محلول یا واکنش‌های حالت جامد تهیه می‌شدند. در تحقیقات مشابه، پروسکایت‌های دوتایی محلول سنتز شدند. بر این اساس، گزارش شد که

جدول ۵- پارامترهای فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر بیسموت (Bi)

بازده تبدیل توان٪	ضریب پرشدگی٪	اتصال جریان mA/cm^2 کوتاه	ولتاژ مدار باز v	بیکربندی	لایه جاذب
۰/۱۹	۴۶	۱/۱۶	۰/۳۵	FTO/TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/P3HT/Au [131]	MA ₃ BiI ₉
۰/۳۹	۳۴	۱/۳۹	۰/۸۳	ITO/PEDOT:PSS/absorber/C ₆₀ /BCP/Ag[134]	MA ₃ BiI ₉
۰/۰۷	۴۹	۰/۲۲	۰/۶۶	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PCBM/Ca/Al [143]	MA ₃ BiI ₉
۰/۰۰۳	۳۸	۰/۱۸	۰/۰۴	FTO/TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au[132]	MA ₃ BiI _{9-x} Cl _x
۰/۰۸	۵۰	۰/۲۷	۰/۵۷	FTO/TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/PTAA/PIDT-DFBT/Ag[144]	(MA ₃ BiI ₉) _{0.2} (BiI ₃) _{0.8}
۰/۰۲۷	۴۳	۰/۱۲	۰/۴۰	FTO/c-TiO ₂ /HDABiI ₅ /mp-TiO ₂ /Spiro-OMeTAD/Au[145]	HDABiI ₅
۸/۰۰	Glass/FTO/TiO ₂ /Cs ₃ BiI ₉ /PTAA/Au[146]	Cs ₃ BiI ₉
۰/۰۶	۲۷	۰/۳۷	۰/۶۱	ITO/MA ₃ BiI ₉ /Spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag[147]	MA ₃ BiI ₉ +FPDI
۱/۲۲	۶۷	۳/۳۰	۰/۵۶	ITO/TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/P3HT/Ag[148]	AgBiI ₇
۲/۴۳	۶۳	۳/۹۳	۰/۹۸	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au[149]	Cs ₂ AgBiBr ₆
۰/۴۰	۳۸	۳/۴۰	۰/۳۱	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/P3HT/Ag[143]	CsBiI ₆
۰/۹۰	۵۴	۲/۷۱	۰/۶۲	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/ZrO ₂ /C [134]	C ₆ H ₅ NBiI ₄
۰/۰۳	۴۳	۰/۱۲	۰/۴۰	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au[143]	(H ₃ NC ₆ H ₁₂ NH ₃)BiI ₅
۰/۰۲	۳۷	۰/۱۸	۰/۰۲	FTO/TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/P3HT/Ag[143]	Cs ₃ BiI ₉
۱/۰۹	۶۰	۲/۱۵	۰/۸۵	FTO/TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Ag[132]	Cs ₃ BiI ₉

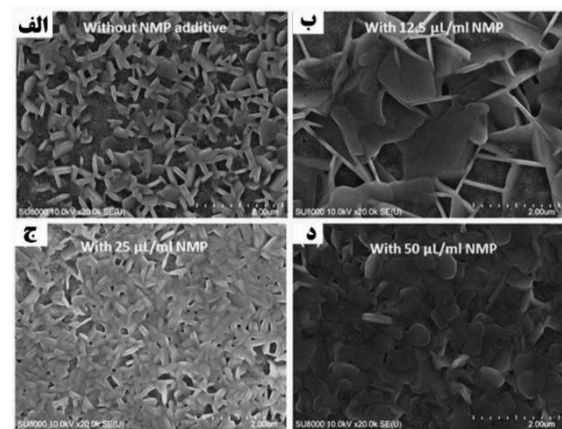
³ Heo

¹ Yelovik

² Lehner

۵/۶ eV، پایداری بهتری در مقایسه با فرم دایمر صفر بعدی $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ در هوا نشان می‌دهند. با این حال، مقادیر بازده تبدیل توان سلول خورشیدی پروسکایت با فرم لایه‌ای $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ، به عنوان جاذب نور، نزدیک به ۱٪ گزارش شده است که نشان‌دهنده عملکرد کلی فتوولتائیک بسیار پایین این ترکیب است. پروسکایت لایه‌ای دوبعدی $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ، با جایگزینی کاتیون Rb^+ با شعاع کوچک‌تر $1/72 \text{ \AA}$ به جای کاتیون $(1/88 \text{ \AA}) \text{Cs}^+$ ، از طریق فرآیند واکنش محلول‌های RbI و SbI_3 توسط هاریکیش^۲ و همکاران [۱۵۲]، گزارش شد. بازده سلول خورشیدی بدست آمده ۰/۶۶٪ بود که پایداری حرارتی بالایی تا 250°C را نشان می‌داد. هبگ^۳ و همکاران [۱۵۳]، لایه‌های مسطح و نازک $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ را با روش پوشش‌دهی چرخشی تهیه کردند. براساس این تحقیق، $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ فقط یک ساختار دایمری صفر بعدی را تشکیل می‌دهد. در این ساختار، آنیون‌های هشت‌وجهی $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ ، کاتیون‌های MA^+ را احاطه کرده‌اند. لایه‌های نازک به‌دست آمده، با ضریب جذب بالای 10^4 cm^{-1} و گاف نواری نوری ۲/۱۴ eV، بازده تبدیل توان ۰/۴۹٪ را نشان می‌دهد. ژیانگ^۴ و همکاران [۱۵۴]، برای سنتز فیلم‌های لایه‌ای دوبعدی آمونیوم (CH_3NH_3) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x}$ استفاده کردند. اضافه کردن متیل‌آمونیم کلرید به محلول‌های پیش‌ماده پروسکایت، از تشکیل فاز نامطلوب دایمر صفر بعدی جلوگیری می‌کند که این منجر به سنتز فیلم‌های با کیفیت بالا، جهت کاربرد در سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون سرب می‌گردد. بازده تبدیل توان این فیلم‌ها ۲٪ بدست آمد. زو و دینگ^۵ [۱۵۵]، خانواده‌ای از مواد جاذب نور پروسکایت $0 < x < 9$ $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ را سنتز کردند. میزان جذب نور را می‌توان با تغییر نسبت I و Br تنظیم کرد. شروع جذب برای این فیلم‌ها با تغییر مقدار x از ۹ به ۰، از ۵۵۸ به ۴۵۳ نانومتر کاهش می‌یابد. بر این اساس، تک‌بلورهای $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ با تحرک‌پذیری حامل‌های بار

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی $(\text{MA})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ با غلظت‌های مختلف از NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) در شکل ۱۶، نشان داده شده است.



شکل ۱۶- تصاویر SEM سطحی از $(\text{MA})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ بدون و با غلظت های مختلف NMP [۱۵۰].

۳.۳. ۴. سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر آنتیموان (Sb)

آنتیموان (Sb)، یکی دیگر از نامزدهای بالقوه برای جایگزینی سرب در لایه جاذب سلول‌های خورشیدی پروسکایت است. آنتیموان، توانایی تشکیل یون‌های $3+$ با پیکربندی الکترونی ظرفیتی مشابه با Pb^{2+} را دارد. Sb^{3+} سه ظرفیتی، دارای شعاع یونی کوچکی (۷۶ pm) در مقایسه با کاتیون فلزی دو ظرفیتی Pb^{2+} (۱۱۹ pm) و Sn^{2+} (۱۱۰ pm) است و عدد الکترونگاتیوی آن، در مقایسه با Pb (۲/۳۳) و Sn (۱/۹۶) ۲/۰۵ است.

پروسکایت‌های بدون سرب مبتنی بر آنتیموان، یک دایمر صفر بعدی^۱ یا یک ساختار لایه‌ای دوبعدی با فرمول عمومی $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ تشکیل می‌دهند که در آن A، یک کاتیون آلی یا معدنی و X یک هالوژن است [۱۵۱]. انتخاب گونه‌های کاتیون یا آنیون، تکنیک لایه‌نشانی و فرآیندهای به‌کاررفته در حین ساخت، نوع ساختار و ابعاد پروسکایت‌های مبتنی بر آنتیموان را تعیین می‌کنند.

فیلم‌های لایه‌ای قرمز رنگ $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ، با گاف نواری مستقیم ۲/۰۵ eV، ضریب جذب بالای 10^4 cm^{-1} و انرژی یونیزاسیون

⁴ Jiang

⁵ Zuo and Ding

¹ OD dimer

² Harikesh

³ Hebig

می‌آید، چراکه Cu^{2+} ماهیت کاملاً غیرسمی دارد. Cu^{2+} دارای شعاع یونی کوچک‌تر (73pm) در مقایسه با Pb^{2+} و Sn^{2+} است و نسبت به Sn^{2+} و Ge^{2+} در هوا پایدارتر است [۱۶۳، ۱۶۲]. پروسکایت‌های مبتنی بر مس، معمولاً ساختارهای پروسکایت لایه‌ای دوبعدی با فرمول کلی $(\text{RNH}_3)_2\text{CuX}_4$ تشکیل می‌دهند که در آن RNH_3^+ یک کاتیون آلیفاتیک^۵ یا آروماتیک^۶ و X هم یک هالوژن است. به‌طور معمول، این ترکیبات از مواد پروسکایت را می‌توان به راحتی در شرایط مناسب، با روش رشد از محلول تهیه کرد. یک سلول خورشیدی پروسکایت مبتنی بر مس دوبعدی $[\text{p-F-C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3]_2\text{CuBr}_4$ و $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ با محدوده جذب از ۳۰۰ تا 750nm گزارش شده است [۱۶۲]. مقادیر بازده تبدیل توان بدست آمده از این سلول‌های خورشیدی به ترتیب ۰/۵۱٪ و ۰/۶۳٪ می‌باشند که پس از ۱ روز نگهداری در هوا با رطوبت ۵۰٪ و بدون کپسوله‌کردن حاصل شده‌اند. به‌منظور مطالعه عملکرد فتوولتائیک و پایداری هالیدهای ترکیبی مبتنی بر مس، سلول‌های خورشیدی مبتنی بر $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$ ، توسط کرتچیا^۷ و همکاران [۱۶۳]، مورد بررسی قرار گرفتند. براساس این تحقیق، با تنظیم نسبت Cl/Br ، می‌توان جذب نوری را در ناحیه مادون قرمز نزدیک^۸ افزایش داد. همچنین، مشاهده گردید مقدار کم Cl^- باعث افزایش ثبات و تبلور مواد پروسکایت می‌شود. در بین نمونه‌های مورد بررسی، بالاترین بازده تبدیل توان با ۰/۱۷٪ برای $\text{MA}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ گزارش شد. همچنین طبق این نتایج، $\text{MA}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ و $(\text{MA})_2\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{3.5}$ در شرایط محیطی نسبت به سایر نمونه‌ها، پایدارتر بودند.

لی و همکاران [۱۶۴]، فیلم‌های پروسکایت با ساختار مکعبی بسیار پایدار $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CuBr}_2\text{I}$ را گزارش دادند که رفتار آب‌گریزی خارق‌العاده‌ای از خود نشان می‌دهند. طیف XRD این فیلم‌های پروسکایت، حتی پس از ۴ ساعت غوطه‌ور شدن در آب هیچ تغییری را نشان نمی‌داد. لیکن، ضریب

$10^{-1}\text{V}^{-1}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ، به ولتاژ مدارباز $1/0.3$ ولت و بازده تبدیل توان ۰/۵۱٪ دست یافتند. استفاده از مواد پروسکایت ترکیبی مبتنی بر کلکوژناید^۱ و هالیدها می‌تواند یک استراتژی مؤثر برای ساخت سلول‌های خورشیدی کارآمد، ارزان و پایدار باشد. وارگاس^۲ و همکاران [۱۵۶]، یک پروسکایت لایه‌ای فلزی $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ ، به‌عنوان لایه جاذب نور برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت گزارش دادند. پروسکایت $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ ، با ترکیبی از کاتیون‌های Cu^{2+} و Sb^{2+} به شکل لایه به لایه تشکیل می‌شود و رسانندگی^۳ آن، یک مرتبه بزرگ‌تر از MAPbI_3 است. $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ ، دارای پایداری نوری و حرارتی بسیار بالا و مقاومت مناسب در برابر رطوبت است. خواص فتوولتائیک به‌دست‌آمده این ترکیب، نوید استفاده بیشتر از این ماده را در فناوری سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون سرب می‌دهد. اثر جایگزینی آنتیمون (Sb) با بیسموت (Bi) در یک پروسکایت لایه‌ای دو بعدی $(\text{NH}_4)_3(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{I}_9$ ، به‌عنوان لایه جاذب نور توسط هاریکش و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۱۶۱]. جایگزینی جزئی Sb با Bi، ساختار بلور را تغییر نداد، اما حجم سلول واحد را افزایش داد. نتایج این تحقیق نشان داد که ضریب جذب لایه پروسکایت، با افزایش غلظت Bi، به دلیل افزایش چگالی حالات در باند رسانش آن، افزایش می‌یابد. این در حالی است که گاف‌نواری برای فیلم (۵٪) Bi، به دلیل جفت شدن اسپین-مدار بالاتر، از $2/27\text{eV}$ به $2/16\text{eV}$ کاهش می‌یابد (شکل ۱۷). حضور بیسموت، باند هدایت و ظرفیت را به سمت پایین تغییر می‌دهد و در نتیجه مقادیر پتانسیل یونیزاسیون^۴ را از $5/78\text{eV}$ به $5/9\text{eV}$ برای ترکیب (۵۰٪) Bi افزایش می‌دهد (جدول ۶).

۳.۳. ۵. سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر مس (Cu)

کاتیون دو ظرفیتی Cu^{2+} ، عنصر مناسب دیگری برای جایگزینی Pb^{2+} در لایه جاذب مواد پروسکایت به حساب

⁵ Aliphatic

⁶ Aromatic

⁷ Cortecchia

⁸ Nearinfrared

¹ Chalcogenide

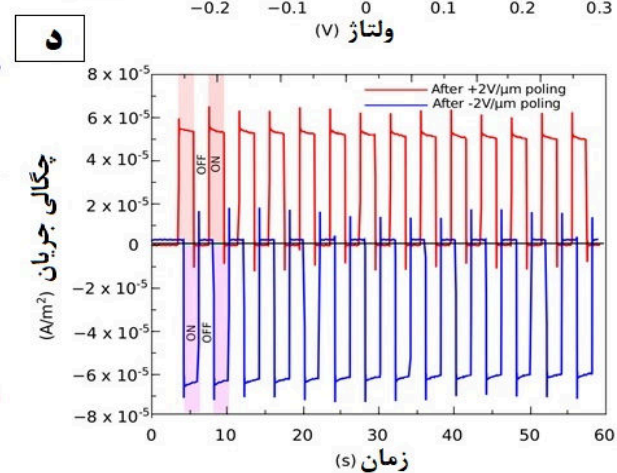
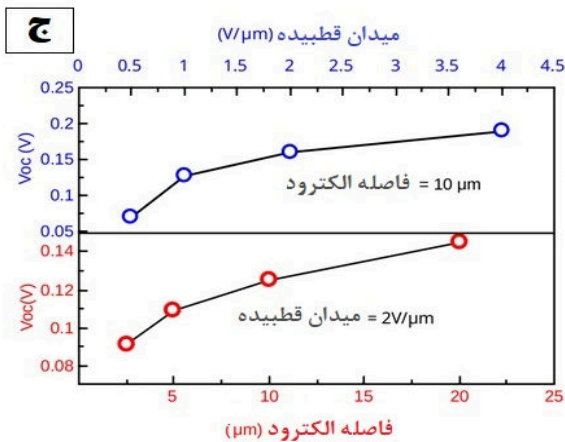
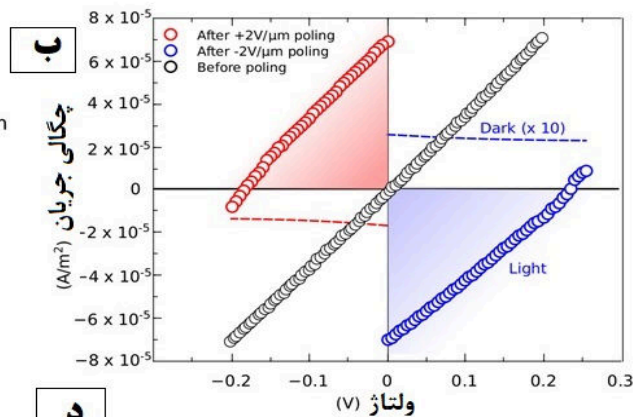
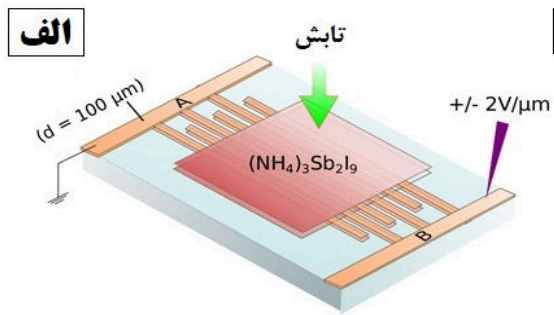
² Vargas

³ Conductivity

⁴ Ionization potential

شده است (جدول ۷). مقادیر محاسبه شده، خارج از محدوده بهینه برای یک ساختار پروسکایت سه بعدی پایدار است ($0.99 < t < 1/0.3$ و $0.895 < \mu < 0.42$)، بنابراین $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ بصورت ساختارهای دو بعدی متبلور می شود. مشاهدات نشان می دهد که جایگزینی Cl^- با I^- یا Br^- در ساختار $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ، اثرات متفاوتی بر زوایای پیوند، ابعاد سلول واحد و شعاع یونی دارد [۱۶۵]. مقادیر کم بازده تبدیل توان $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ به دلیل کاهش Cu^{2+} ناشی از چگالی تله بالاتر است (شکل ۱۸).

جذب پایین و جرم سنگین حفره ها در این ساختار موجب کاهش بازده تا حدود ۰/۵٪ می گردد. سلول های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر مس $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ و $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_2\text{X}_2$ [X = I, Br] توسط السمن^۱ و همکاران [۱۶۵]، مورد مطالعه قرار گرفتند. بررسی طیف های XRD نشان داد که $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_2$ دارای ساختار بلوری مونوکلینیک بوده و $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ با ساختار اورتورومبیک متبلور می شود. ضریب تحمل (t) و فاکتور هشت وجهی (μ) محاسبه شده برای $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ به ترتیب برابر با ۱/۰۴ و ۰/۴۰۳ گزارش



شکل ۱۷- (الف) پیکربندی افزاره فتوولتائیک مبتنی بر مواد پروسکایت $(\text{NH}_4)_3(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{I}_9$ ، (ب) منحنی های J-V اندازه گیری شده افزاره، قبل و بعد از قطب دار کردن منفی و مثبت آنها، (ج) تغییر ولتاژ مدار باز بر حسب فاصله الکترود و میدان قطبیده اعمال شده و (د) پاسخ افزاره به پالس های نوری ۲ ثانیه ای [۱۶۱].

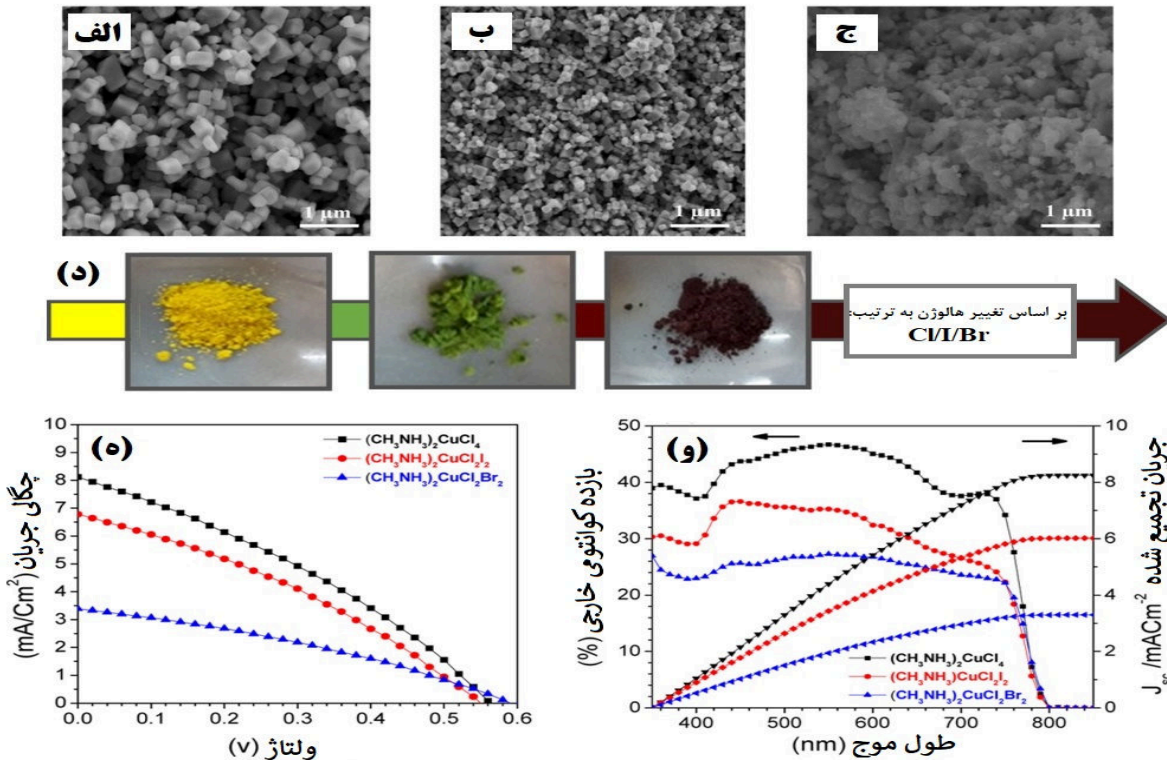
¹ Elseman

جدول ۶- پارامترهای فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر آنتیموان (Sb)

لایه جاذب	پیکربندی	ولتاژ مدار باز (v)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm ²)	ضریب پرشدگی (%)	بازده تبدیل توان (%)
Cs ₃ Sb ₂ I ₉	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Al [157]	۲/۳۴	۰/۶۲	۴۶	۰/۶۷
Cs ₃ Sb ₂ I ₉ +HI	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Al [157]	۲/۹۱	۰/۶۰	۴۸	۰/۸۴
	FTO/C-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/PolyTPD/Au [152]	۲/۱۱	۰/۵۵	۵۷	۰/۶۶
	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PC ₆₁ BM/nano-ZnO/Al [158]	۱/۰۰	۰/۹۰	۵۵	Rb ₃ Sb ₂ I ₉
MA ₃ Sb ₂ I ₉	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PC ₆₁ BM/CO ₆₀ /BCP/Al [157]	۳/۸۱	۰/۶۴	۴۵	MA ₃ Sb ₂ I ₉
MA ₃ Sb ₂ I ₉ +HI	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PC ₆₁ BM/CO ₆₀ /BCP/Al [157]	۵/۴۱	۰/۶۲	۶۰	۲/۰۴
(NH ₄) ₃ Sb ₂ I _x Br _{9-x}	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PC ₆₁ BM/Al [155]	۱/۱۵	۱/۰۳	۴۲	۰/۵۱
MASbSi ₂	FTO/BL/mp-TiO ₂ /absorber/PCPD/TBT/PEDOT:PSS/Au [159]	۸/۱۲	۰/۶۵	۵۸	۳/۰۸
(N-EtPY)SbBr ₆ (standard)	ITO/C-TiO ₂ /absorber/P3HT/Au [160]	۵/۱۰	۱/۲۸	۵۸	۳/۸۰
(N-EtPY)SbBr ₄ (inverted)	ITO/PEDOT:PSS/absorber/PDI/Ag [160]	۵/۱۰	۱/۰۳	۵۸	۳/۱۰

جدول ۷- پارامترهای فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر مس (Cu)

لایه جاذب	پیکربندی	ولتاژ مدار باز (v)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm ²)	ضریب پرشدگی (%)	بازده تبدیل توان (%)
(CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃) ₂ CuBr ₄	FTO/C-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Ag [162]	۰/۸۸	۱/۷۸	۴۰	۰/۶۳
(p-F-C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ -NH ₃) ₂ CuBr ₄	FTO/TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTADLiTFSI/Ag [162]	۰/۸۷	۱/۴۶	۴۰	۰/۵۱
MA ₂ CuCl ₂ Br ₂	FTO/C-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [163]	۰/۲۶	۰/۲۲	۳۲	۰/۰۲
MA ₂ CuCl _{0.5} Br _{3.5}	FTO/C-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [163]	۰/۲۹	۰/۲۱	۲۸	۰/۰۰۲
C ₆ H ₄ NH ₂ CuBr ₂ I	FTO/C-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /absorber/ZrO ₂ /C [164]	۰/۲۰	۶/۲۰	۴۶	۰/۴۶
(CH ₃ NH ₃) ₂ CuCl ₄	FTO/TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [165]	۰/۵۶	۸/۱۲	۵۲	۲/۴۱
(CH ₃ NH ₃) ₂ CuCl ₂ I ₂	FTO/TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [165]	۰/۵۴	۶/۷۸	۴۷	۱/۷۵
(CH ₃ NH ₃) ₂ CuCl ₂ Br ₂	FTO/TiO ₂ /absorber/Spiro-OMeTAD/Au [165]	۰/۵۸	۳/۳۵	۵۰	۰/۹۹



شکل ۱۸- (الف - ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (د) عکس‌هایی که تغییر رنگ پودرهای مواد را با تغییر غلظت هالوزن Cl/I/Br نشان می‌دهند به ترتیب: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (زرد)، $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_2\text{I}_2$ (سبز) و $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ (قهوه‌ای تیره) و (ه) نمودار J-V و بازده کوانتومی خارجی (EQE) نمونه‌ها [۱۶۵].

فتولتائیک و بازده سلول‌ها گردد. علاوه بر بازده، معضل پایداری نیز یک مسئله بسیار مهم در سلول‌های خورشیدی محسوب می‌شود، چراکه مواد پروسکایت می‌توانند به راحتی با رطوبت، نور فرابنفش و گرمای بیش از حد مجاز، به سرعت تجزیه شوند، که این موضوع یک چالش بسیار بزرگ برای تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت محسوب می‌گردد. لذا، برای بهبود پایداری ذاتی مواد پروسکایت، یون‌های مختلفی به آنها اضافه شد و در موارد بسیاری هم از روش‌های مهندسی جهت بهبود پایداری آنها استفاده گردید. از جمله، برای بهبود پایداری در برابر رطوبت، از لایه‌های آب‌گریز برای محافظت از لایه‌های پروسکایت در برابر خیس شدن استفاده شده است. همچنین، برای بهبود پایداری در برابر نور، نه تنها می‌توان از یک لایه مسدودکننده نور فرابنفش که می‌تواند این پرتو را جذب کند، استفاده کرد بلکه می‌توان از نوعی مواد نیم‌رسانای لومینسانس که قادرند با تغییر در ناحیه طول‌موج، نور فرابنفش را به نور مرئی تبدیل کنند، استفاده نمود. از طرفی،

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پارامترهای حاکم بر فرآیندهای ساخت، عوامل مؤثر بر عملکرد فتولتائیک، دستاوردها و چالش‌های پیش‌روی سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعات نشان می‌دهند به منظور بهبود بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایت، تاکنون روش‌ها و استراتژی‌های زیادی بکارگرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی لایه‌های نازک پروسکایت، به شدت به جزئیات فرآیندهای حین ساخت بستگی دارد و در تعیین بازده تبدیل توان افزاره نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. همچنین، اتخاذ یک سری فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی در طول مرحله ساخت و یا اضافه کردن برخی از مواد افزودنی یا یون‌های خاص به اجزاء مختلف یک سلول‌های خورشیدی پروسکایت، می‌تواند منجر به افزایش اندازه دانه‌ها، کاهش عیوب شبکه‌ای، اصلاح ریزساختارها در سطوح فصل مشترک میان لایه پروسکایت با لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون/حفره و در نتیجه افزایش پارامترهای

- [2] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 57), *Progress in photovoltaics: research and applications*, **29** (2021) 3-15.
- [3] A. Mei, Y. Sheng, Y. Ming, Y. Hu, Y. Rong, W. Zhang, S. Luo, G. Na, C. Tian, X. Hou, Stabilizing perovskite solar cells to IEC61215: 2016 standards with over 9,000-h operational tracking, *Joule*, **4** (2020) 2646-2660.
- [4] X. Luo, T. Wu, Y. Wang, X. Lin, H. Su, Q. Han, L. Han, Progress of all-perovskite tandem solar cells: the role of narrow-bandgap absorbers, *Science China Chemistry*, **64** (2021) 218-227.
- [5] K. Xiao, R. Lin, Q. Han, Y. Hou, Z. Qin, H.T. Nguyen, J. Wen, M. Wei, V. Yeddu, M.I. Saidaminov, All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm² using surface-anchoring zwitterionic antioxidant, *Nature Energy*, **5** (2020) 870-880.
- [6] A. Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, A. Magomedov, H. Hempel, P. Caprioglio, J.A. Márquez, A.B. Morales Vilches, E. Kasparavicius, J.A. Smith, Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with > 29% efficiency by enhanced hole extraction, *Science*, **370** (2020) 1300-1309.
- [7] PV Magazine, *Oxford PV Completes 100 MW Factory Build Out*. 2021 Available online: <https://www.pvmagazine.com/2021/07/23/oxford-pv-completes-100-mw-factory-build-out/> (accessed on 5 July 2022).
- [8] P. Roy, A. Ghosh, F. Barclay, A. Khare, E. Cuce, Perovskite Solar Cells: A Review of the Recent Advances, *Coatings*, **12** (2022) 1089.
- [9] *Breaking Efficiency Records with Tandem Solar Cells*. 2022. Available online: <https://www.chemistryworld.com/news/breaking-efficiency-records-with-tandem-solar-cells/4015529.article> (accessed on 29 May 2022).
- [10] C. Liu, Y. Yang, K. Rakstys, A. Mahata, M. Franckevicius, E. Mosconi, R. Skackauskaite, B. Ding, K.G. Brooks, O.J. Uziobo, Tuning structural isomers of phenylenediammonium to afford efficient and stable perovskite solar cells and modules, *Nature communications*, **12** (2021) 1-9.
- [11] Researchers at CHOSE and Saule Technologies Design a Large-Area Flexible Perovskite Solar Module Using a Fully Scalable Deposition Technique. 2021. Available online: <https://www.perovskite-info.com/researchers-chose-and-saule-technologiesdesign-large-area-flexible-perovskite> (accessed on 29 May 2022).
- [12] Imec Realizes 18.6% Efficient Perovskite Solar Cell. 2021. Available online: <https://www.electronicsforu.com/technologytrends/research-papers/imec-realizes-18-6-efficient-perovskite-solar-cell> (accessed on 29 May 2022).
- [13] Japan's NEDO and Panasonic Achieve 16.09% Efficiency for Large-Area Perovskite Solar Cell Module. 2020 Available online: <https://www.perovskite-info.com/japan-s-nedo-and-panasonic-achieve-1609-efficiency-large-area-perovskite-solar> (accessed on 29 May 2022).
- [14] Saule Technologies on Its Way to Launching Prototype Production Line in Q4 2019. Available online: <https://www.perovskiteinfo.com/saule-technologies-its-way>

بررسی‌ها نشان می‌دهد سمی بودن سرب برای انسان و محیط‌زیست به چالشی برای توسعه و کاربردهای آتی سلول‌های خورشیدی پروسکایت با لایه‌های جاذب مبتنی بر سرب تبدیل شده است. این عامل، یکی از دلایل ایجاد تأثیرات منفی بر صنعتی شدن و جلوگیری از پذیرش محصول نهایی آن در بازار است. لذا، حوزه‌ی تحقیقاتی مهمی که در سال‌های اخیر به شدت مطرح بوده عبارت است از بررسی نگرانی‌ها و چالش‌های مرتبط با استفاده از عنصر سمی سرب در سلول‌های خورشیدی پروسکایت. بطور کلی، یک سلول خورشیدی ایده‌آل باید کم‌هزینه، دارای روش ساخت ساده، پایدار نسبت به شرایط محیطی، دارای طول عمر بالا و همچنین ایمن و دوستدار محیط‌زیست باشد. به همین دلیل مواد پروسکایت بدون سرب به عنوان مواد جاذب نور مورد توجه و بررسی وسیعی قرار گرفته‌اند. در این راستا، برای خارج کردن سرب از ترکیبات پروسکایت، باید جایگزینی مناسب با سمیت کمتر بجای سرب پیدا کنیم. امیدوارکننده‌ترین نتایج برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر قلع با بازده تبدیل توان حدود ۹-۱۲٪ گزارش شده است. متأسفانه، این اندازه از بازده در مقایسه با پروسکایت‌های مبتنی بر سرب که تا سال ۲۰۲۳ حدود ۲۶٪ است، هنوز قابل رقابت نیست. لذا تا دستیابی به یک مکانیزم کلی جهت جلوگیری کامل از تخریب سلول‌های خورشیدی مبتنی بر مواد پروسکایت و تبدیل این نوع ابزار فتوولتائیک به یک فناوری دوستدار محیط‌زیست با بازدهی بالا، راه طولانی در پیش بوده و تحقیقات بیشتری مورد نیاز می‌باشد.

سپاسگزاری

نویسنده، مراتب قدردانی و تشکر صمیمانه خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول و به‌ویژه حوزه معاونت پژوهشی این واحد در پشتیبانی و حمایت از این تحقیق اعلام می‌دارد.

مرجع‌ها

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the american chemical society*, **131** (2009) 6050-6051.

- [28] B.-E. Cohen, S. Gamliel, L. Etgar, Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells, *APL materials*, **2** (2014) 081502.
- [29] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng, L. Han, Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 2934-2938.
- [30] F. Hao, C.C. Stoumpos, Z. Liu, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, Controllable Perovskite Crystallization at a Gas-Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%, *Journal of the American Chemical Society*, **136** (2014) 16411-16419.
- [31] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, **24** (2014) 3250-3258.
- [32] J.T.-W. Wang, J.M. Ball, E.M. Barea, A. Abate, J.A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells, *Nano Letters*, **14** (2014) 724-730.
- [33] M. Habibi, F. Zabihi, M.R. Ahmadian-Yazdi, M. Eslamian, Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part II: Perovskite solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62** (2016) 1012-1031.
- [34] A.T. Barrows, A.J. Pearson, C.K. Kwak, A.D.F. Dunbar, A.R. Buckley, D.G. Lidzey, Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 2944-2950.
- [35] M. Habibi, M. Eslamian, F. Soltani-Kordshuli, F. Zabihi, Controlled wetting/dewetting through substrate vibration-assisted spray coating (SVASC), *Journal of Coatings Technology and Research*, **13** (2016) 211-225.
- [36] B. Cai, W.-H. Zhang, J. Qiu, Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells, *Chinese Journal of Catalysis*, **36** (2015) 1183-1190.
- [37] J.J. Kim, B. Bumhee, K. Sukjin, K. Sunkyu, K. Heegon, D.H. Jung, J. Kim, Magnetically-coupled current probing structure consisting of TSVs and RDLs in 2.5D and 3D ICs, in: 2014 International 3D Systems Integration Conference (3DIC), 2014, pp. 1-6.
- [38] G. Li, T. Zhang, Y. Zhao, Hydrochloric acid accelerated formation of planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite with high humidity tolerance, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 19674-19678.
- [39] C.-Y. Chang, C.-Y. Chu, Y.-C. Huang, C.-W. Huang, S.-Y. Chang, C.-A. Chen, C.-Y. Chao, W.-F. Su, Tuning Perovskite Morphology by Polymer Additive for High Efficiency Solar Cell, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7** (2015) 4955-4961.
- [40] X. Song, W. Wang, P. Sun, W. Ma, Z.-K. Chen, Additive to regulate the perovskite crystal film growth in planar heterojunction solar cells, *Applied Physics Letters*, **106** (2015) 033901.
- launching-prototype-production-line-q4-2019 (accessed on 29 May 2022).
- [15] Great Cell Unveils Its Perovskite-Based Solar Cells Commercialization Roadmap 2018. Available online: <https://www.perovskite-info.com/greatcell-unveils-its-perovskite-based-solar-cells-commercialization-roadmap> (accessed on 29 May 2022).
- [16] M. Du, X. Zhu, L. Wang, H. Wang, J. Feng, X. Jiang, Y. Cao, Y. Sun, L. Duan, Y. Jiao, High-pressure nitrogen-extraction and effective passivation to attain highest large-area perovskite solar module efficiency, *Advanced Materials*, **32** (2020) 2004979.
- [17] Chinese PV Industry Brief: Microquanta Builds 12 MW Ground-Mounted Project with Perovskite Solar Modules. 2022. Available online: <https://www.pv-magazine.com/2022/02/18/chinese-pv-industry-brief-microquanta-builds-12-mw-groundmounted-project-with-perovskite-solar-modules> (accessed on 29 May 2022).
- [18] Y.Y. Kim, T.Y. Yang, R. Suhonen, M. Välimäki, T. Maaninen, A. Kemppainen, N.J. Jeon, J. Seo, Gravure-printed flexible perovskite solar cells: toward roll-to-roll manufacturing, *Advanced science*, **6** (2019) 1802094.
- [19] B. Dou, J.B. Whitaker, K. Bruening, D.T. Moore, L.M. Wheeler, J. Ryter, N.J. Breslin, J.J. Berry, S.M. Garner, F.S. Barnes, Roll-to-roll printing of perovskite solar cells, *ACS Energy Letters*, **3** (2018) 2558-2565.
- [20] Y. Rong, Y. Ming, W. Ji, D. Li, A. Mei, Y. Hu, H. Han, Toward industrial-scale production of perovskite solar cells: screen printing, slot-die coating and emerging techniques, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **9** (2018) 2707-2713.
- [21] H. Su, T. Wu, D. Cui, X. Lin, X. Luo, Y. Wang, L. Han, The application of graphene derivatives in perovskite solar cells, *Small Methods*, **4** (2020) 2000507.
- [22] S. Bai, P. Da, C. Li, Z. Wang, Z. Yuan, F. Fu, M. Kawecki, X. Liu, N. Sakai, J.T.-W. Wang, Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives, *Nature*, **571** (2019) 245-250.
- [23] D. Wei, F. Ma, R. Wang, S. Dou, P. Cui, H. Huang, J. Ji, E. Jia, X. Jia, S. Sajid, Ion-migration inhibition by the cation- π interaction in perovskite materials for efficient and stable perovskite solar cells, *Advanced Materials*, **30** (2018) 1707583.
- [24] T. Wu, X. Liu, X. Luo, X. Lin, D. Cui, Y. Wang, H. Segawa, Y. Zhang, L. Han, Lead-free tin perovskite solar cells, *Joule*, **5** (2021) 863-886.
- [25] C. Wang, Y. Zhang, F. Gu, Z. Zhao, H. Li, H. Jiang, Z. Bian, Z. Liu, Illumination durability and high-efficiency Sn-based perovskite solar cell under coordinated control of phenylhydrazine and halogen ions, *Matter*, **4** (2021) 709-721.
- [26] X. Liu, T. Wu, J.-Y. Chen, X. Meng, X. He, T. Noda, H. Chen, X. Yang, H. Segawa, Y. Wang, Templated growth of FASnI₃ crystals for efficient tin perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, **13** (2020) 2896-2902.

[۲۷] م. بادروج، مروری بر سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی: ساختار،

معماری و روش‌های ساخت، نشریه علمی تحقیقات در علوم مهندسی سطح و نانو

مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، ۴ (۱۴۰۱) ۱-۱۹.

- [54] L. Peng, Z. Liu, Reduce the hysteresis effect with the PEIE interface dipole effect in the organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ solar cell, *Organic Electronics*, **62** (2018) 630-636.
- [55] D. Huang, T. Goh, L. McMillon-Brown, J. Kong, Y. Zheng, J. Zhao, Y. Li, S. Zhao, Z. Xu, A.D. Taylor, PEOZ-PEDOT: PSS Composite Layer: A Route to Suppressed Hysteresis and Enhanced Open-Circuit Voltage in a Planar Perovskite Solar Cell, *ACS applied materials & interfaces*, **10** (2018) 25329-25336.
- [56] K. Kranthiraja, V.M. Arivunithi, U.K. Aryal, H.-Y. Park, W. Cho, J. Kim, S.S. Reddy, H.-K. Kim, I.-N. Kang, M. Song, Efficient and hysteresis-less perovskite and organic solar cells by employing donor-acceptor type π -conjugated polymer, *Organic Electronics*, **72** (2019) 18-24.
- [57] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, J. Huang, Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells, *Nature communications*, **5** (2014) 1-7.
- [58] J. Xu, A. Buin, A.H. Ip, W. Li, O. Voznyy, R. Comin, M. Yuan, S. Jeon, Z. Ning, J.J. McDowell, P. Kanjanaboos, J.-P. Sun, X. Lan, L.N. Quan, D.H. Kim, I.G. Hill, P. Maksymovych, E.H. Sargent, Perovskite-fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes, *Nature Communications*, **6** (2015) 7081.
- [59] E.L. Unger, E.T. Hoke, C.D. Bailie, W.H. Nguyen, A.R. Bowring, T. Heumüller, M.G. Christoforo, M.D. McGehee, Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 3690-3698.
- [60] J. Beilsten-Edmands, G.E. Eperon, R.D. Johnson, H.J. Snaith, P.G. Radaelli, Non-ferroelectric nature of the conductance hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-based photovoltaic devices, *Applied Physics Letters*, **106** (2015) 173502.
- [61] Y. Zhang, M. Liu, G.E. Eperon, T.C. Leijtens, D. McMeekin, M. Saliba, W. Zhang, M. de Bastiani, A. Petrozza, L.M. Herz, M.B. Johnston, H. Lin, H.J. Snaith, Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic-inorganic perovskite solar cells, *Materials Horizons*, **2** (2015) 315-322.
- [62] Z. Wang, Z. Shi, T. Li, Y. Chen, W. Huang, Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the A cation and X anion, *Angewandte Chemie International Edition*, **56** (2017) 1190-1212.
- [63] B. Philippe, B.-W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E.M.J. Johansson, H. Rensmo, Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation, *Chemistry of Materials*, **27** (2015) 1720-1731.
- [64] C. Chen, D. Liu, B. Zhang, W. Bi, H. Li, J. Jin, X. Chen, L. Xu, H. Song, Q. Dai, Carrier interfacial engineering by bismuth modification for efficient and thermoresistant perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, **8** (2018) 1703659.
- [65] J. Zou, W. Liu, W. Deng, G. Lei, S. Zeng, J. Xiong, H. Gu, Z. Hu, X. Wang, J. Li, An efficient guanidinium isothiocyanate additive for improving the photovoltaic performances and thermal stability of perovskite solar cells, *Electrochimica Acta*, **291** (2018) 297-303.
- [41] L. Zhu, J. Shi, S. Lv, Y. Yang, X. Xu, Y. Xu, J. Xiao, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Temperature-assisted controlling morphology and charge transport property for highly efficient perovskite solar cells, *Nano Energy*, **15** (2015) 540-548.
- [42] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.B. Cheng, L. Spiccia, A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells, *Angewandte Chemie International Edition*, **53** (2014) 9898-99.
- [43] F. Wu, R. Pathak, Q. Qiao, Origin and alleviation of JV hysteresis in perovskite solar cells: A short review, *Catalysis Today*, **374** (2021) 86-101.
- [44] H.J. Snaith, A. Abate, J.M. Ball, G.E. Eperon, T. Leijtens, N.K. Noel, S.D. Stranks, J.T.-W. Wang, K. Wojciechowski, W. Zhang, Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5** (2014) 1511-1515.
- [45] R.S. Sanchez, V. Gonzalez-Pedro, J.-W. Lee, N.-G. Park, Y.S. Kang, I. Mora-Sero, J. Bisquert, Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5** (2014) 2357-2363.
- [46] H.-S. Ko, J.-W. Lee, N.-G. Park, 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of PbI_2 morphology in two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 8808-8815.
- [47] H.-S. Kim, N.-G. Park, Parameters affecting I-V hysteresis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO_2 layer, *The journal of physical chemistry letters*, **5** (2014) 2927-2934.
- [48] R. Zhang, M. Li, Y. Huan, J. Xi, S. Zhang, X. Cheng, H. Wu, W. Peng, Z. Bai, X. Yan, A potassium thiocyanate additive for hysteresis elimination in highly efficient perovskite solar cells, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6** (2019) 434-442.
- [49] N.D. Pham, C. Zhang, V.T. Tiong, S. Zhang, G. Will, A. Bou, J. Bisquert, P.E. Shaw, A. Du, G.J. Wilson, H. Wang, Tailoring Crystal Structure of $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$ Perovskite Through Guanidinium Doping for Enhanced Performance and Tunable Hysteresis of Planar Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, **29** (2019) 1806479.
- [50] Y. Zhao, P. Zhu, M. Wang, S. Huang, Z. Zhao, S. Tan, T.-H. Han, J.-W. Lee, T. Huang, R. Wang, J. Xue, D. Meng, Y. Huang, J. Marian, J. Zhu, Y. Yang, A Polymerization-Assisted Grain Growth Strategy for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials*, **32** (2020) 1907769.
- [51] H. Zheng, S. Dai, K. Zhou, G. Liu, B. Zhang, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Pan, New-type highly stable 2D/3D perovskite materials: the effect of introducing ammonium cation on performance of perovskite solar cells, *Science China Materials*, **62** (2019) 508-518.
- [52] M. Zhu, W. Liu, W. Ke, L. Xie, P. Dong, F. Hao, Graphene-modified tin dioxide for efficient planar perovskite solar cells with enhanced electron extraction and reduced hysteresis, *ACS applied materials & interfaces*, **11** (2018) 666-673.
- [53] P.F. Méndez, S.K.M. Muhammed, E.M. Barea, S. Masi, I. Mora-Sero, Analysis of the UV-Ozone-Treated SnO_2 Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis, *Solar RRL*, **3** (2019) 1900191.

- crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides, *Nature Chemistry*, **7** (2015) 703-711.
- [80] Z. Wei, K. Yan, H. Chen, Y. Yi, T. Zhang, X. Long, J. Li, L. Zhang, J. Wang, S. Yang, Cost-efficient clamping solar cells using candle soot for hole extraction from ambipolar perovskites, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 3326-3333.
- [81] M.-H. Li, P.-S. Shen, K.-C. Wang, T.-F. Guo, P. Chen, Inorganic p-type contact materials for perovskite-based solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 9011-9019.
- [82] L. Zheng, Y.-H. Chung, Y. Ma, L. Zhang, L. Xiao, Z. Chen, S. Wang, B. Qu, Q. Gong, A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability, *Chemical Communications*, **50** (2014) 11196-11199.
- [83] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraf, M. Grätzel, L. Han, Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science*, **350** (2015) 944.
- [84] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S.I. Seok, Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells, *Nano Letters*, **13** (2013) 1764-1769.
- [85] I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, H.I. Karunadasa, A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability, *Angewandte Chemie International Edition*, **53** (2014) 11232-11235.
- [86] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers, *Nature Nanotechnology*, **11** (2016) 75-81.
- [87] Y.-Y. Yu, R.-S. Chiang, H.-L. Hsu, C.-C. Yang, C.-P. Chen, Perovskite photovoltaics featuring solution-processable TiO₂ as an interfacial electron-transporting layer display to improve performance and stability, *Nanoscale*, **6** (2014) 11403-11410.
- [88] M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, D.C. Olson, M.T. Lloyd, P. Morvillo, E.A. Katz, A. Elschner, et.al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95** (2011) 1253-1267.
- [89] M. Lyu, J.-H. Yun, P. Chen, M. Hao, L. Wang, Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives, *Advanced Energy Materials*, **7** (2017) 1602512.
- [90] S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G.R. Blake, G.H. ten Brink, L.J.A. Koster, M.A. Loi, Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency, *Advanced Energy Materials*, **8** (2018) 1702019.
- [91] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX₃ (X= F, Cl, Br, I) Halide Perovskites, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **64** (2008) 702-707.
- [92] S. Chatterjee, A.J. Pal, Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **6** (2018) 3793-3823.
- [93] S.F. Hoefler, G. Trimmel, T. Rath, Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review, *Monatshfte für Chemie-Chemical Monthly*, **148** (2017) 795-826.
- [66] A.K. Baranwal, S. Kanaya, T.A.N. Peiris, G. Mizuta, T. Nishina, H. Kanda, T. Miyasaka, H. Segawa, S. Ito, 100 C thermal stability of printable perovskite solar cells using porous carbon counter electrodes, *ChemSusChem*, **9** (2016) 2604-2608.
- [67] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, H. Nishino, Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 16995-17000.
- [68] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchuchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S.A. Haque, The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers, *Angewandte Chemie International Edition*, **54** (2015) 8208-8212.
- [69] J. Jin, C. Chen, H. Li, Y. Cheng, L. Xu, B. Dong, H. Song, Q. Dai, Enhanced performance and photostability of perovskite solar cells by introduction of fluorescent carbon dots, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9** (2017) 14518-14524.
- [70] T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, H.J. Snaith, Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nature Communications*, **4** (2013) 2885.
- [71] S.K. Pathak, A. Abate, P. Ruckdeschel, B. Roose, K.C. Gödel, Y. Vaynzof, A. Santhala, S.-I. Watanabe, D.J. Hollman, N. Noel, A. Sepe, U. Wiesner, R. Friend, H.J. Snaith, U. Steiner, Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO₂, *Advanced Functional Materials*, **24** (2014) 6046-6055.
- [72] Y. Sun, X. Fang, Z. Ma, L. Xu, Y. Lu, Q. Yu, N. Yuan, J. Ding, Enhanced UV-light stability of organometal halide perovskite solar cells with interface modification and a UV absorption layer, *Journal of Materials Chemistry C*, **5** (2017) 8682-8687.
- [73] J. Cao, X. Lv, P. Zhang, T.T. Chuong, B. Wu, Feng Xet al Plant sunscreen and Co (II)/(III) porphyrins for UV-resistant and thermally stable perovskite solar cells: from natural to artificial, *Adv Mater*, **30** (2018) 1-9.
- [74] J.M. Frost, K.T. Butler, F. Brivio, C.H. Hendon, M. Van Schilfegaarde, A. Walsh, Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells, *Nano letters*, **14** (2014) 2584-2590.
- [75] G. Niu, X. Guo, L. Wang, Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 8970-8980.
- [76] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **147** (2016) 255.
- [77] Y.S. Kwon, J. Lim, H.-J. Yun, Y.-H. Kim, T. Park, A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic–inorganic hybrid solar cells based on a perovskite, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 1454-1460.
- [78] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 982.
- [79] X. Li, M. Ibrahim Dar, C. Yi, J. Luo, M. Tschumi, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, H. Han, M. Grätzel, Improved performance and stability of perovskite solar cells by

- Highly Efficient 17.6% Tin–Lead Mixed Perovskite Solar Cells Realized through Spike Structure, *Nano Letters*, **18** (2018) 3600-3607.
- [109] C. Li, Z. Song, D. Zhao, C. Xiao, B. Subedi, N. Shrestha, M.M. Junda, C. Wang, C.S. Jiang, M. Al-Jassim, Reducing Saturation-Current Density to Realize High-Efficiency Low-Bandgap Mixed Tin–Lead Halide Perovskite Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, **9** (2019) 1803135.
- [110] T.-B. Song, T. Yokoyama, C.C. Stoumpos, J. Logsdon, D.H. Cao, M.R. Wasielewski, S. Aramaki, M.G. Kanatzidis, Importance of reducing vapor atmosphere in the fabrication of tin-based perovskite solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (2017) 836-842.
- [111] Z. Zhao, F. Gu, Y. Li, W. Sun, S. Ye, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12%, *Advanced Science*, **4** (2017) 1700204.
- [112] C.M. Tsai, N. Mohanta, C.Y. Wang, Y.P. Lin, Y.W. Yang, C.L. Wang, C.H. Hung, E.W.G. Diau, Formation of Stable Tin Perovskites Co-crystallized with Three Halides for Carbon-Based Mesoscopic Lead-Free Perovskite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, **56** (2017) 13819-13823.
- [113] W. Ke, C.C. Stoumpos, J.L. Logsdon, M.R. Wasielewski, Y. Yan, G. Fang, M.G. Kanatzidis, TiO₂–ZnS cascade electron transport layer for efficient formamidinium tin iodide perovskite solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, **138** (2016) 14998-15003.
- [114] Y. Liao, H. Liu, W. Zhou, D. Yang, Y. Shang, Z. Shi, B. Li, X. Jiang, L. Zhang, L.N. Quan, Highly oriented low-dimensional tin halide perovskites with enhanced stability and photovoltaic performance, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (2017) 6693-6699.
- [115] C. Ran, J. Xi, W. Gao, F. Yuan, T. Lei, B. Jiao, X. Hou, Z. Wu, Bilateral interface engineering toward efficient 2D–3D bulk heterojunction tin halide lead-free perovskite solar cells, *ACS Energy Letters*, **3** (2018) 713-721.
- [116] E. Jocar, C.-H. Chien, A. Fathi, M. Rameez, Y.-H. Chang, E.W.-G. Diau, Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, **11** (2018) 2353-2362.
- [117] W. Ke, C.C. Stoumpos, I. Spanopoulos, M. Chen, M.R. Wasielewski, M.G. Kanatzidis, Diammonium cations in the FASnI₃ perovskite structure lead to lower dark currents and more efficient solar cells, *ACS Energy Letters*, **3** (2018) 1470-1476.
- [118] T.-B. Song, T. Yokoyama, S. Aramaki, M.G. Kanatzidis, Performance enhancement of lead-free tin-based perovskite solar cells with reducing atmosphere-assisted dispersible additive, *ACS Energy Letters*, **2** (2017) 897-903.
- [119] D. Sabba, H.K. Mulmudi, R.R. Prabhakar, T. Krishnamoorthy, T. Baikie, P.P. Boix, S. Mhaisalkar, N. Mathews, Impact of anionic Br–substitution on open circuit voltage in lead free perovskite (CsSnI₃-xBr x) solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 1763-1767.
- [120] W. Li, J. Li, J. Li, J. Fan, Y. Mai, L. Wang, Additive-assisted construction of all-inorganic CsSnI₃ 2 mesoscopic [94] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects, *Chemical reviews*, **119** (2019) 3036-3103.
- [95] M.R. Filip, F. Giustino, Computational screening of homovalent lead substitution in organic–inorganic halide perovskites, *The Journal of Physical Chemistry C*, **120** (2015) 166-173.
- [96] K. Wang, D. Yang, C. Wu, M. Sanghadasa, S. Priya, Recent progress in fundamental understanding of halide perovskite semiconductors, *Progress in Materials Science*, **106** (2019) 100580.
- [97] J. Miao, F. Zhang, Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors, *Journal of Materials Chemistry C*, **7** (2019) 1741-1791.
- [98] W. Ke, M.G. Kanatzidis, Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells, *Nature communications*, **10** (2019) 965.
- [99] M. Saliba, J.P. Correa-Baena, M. Grätzel, A. Hagfeldt, A. Abate, Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance, *Angewandte Chemie International Edition*, **57** (2018) 2554-2569.
- [100] 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** (2015) 355-396.
- [101] T. Leijtens, R. Prasanna, A. Gold-Parker, M.F. Toney, M.D. McGehee, Mechanism of Tin Oxidation and Stabilization by Lead Substitution in Tin Halide Perovskites, *ACS Energy Letters*, **2** (2017) 2159-2165.
- [102] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 3061-3068.
- [103] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties, *Inorganic Chemistry*, **52** (2013) 9019-9038.
- [104] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S.S. Pandey, T. Ma, S. Hayase, CH₃NH₃Sn_xPb(1-x)I₃ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5** (2014) 1004-1011.
- [105] F. Hao, C.C. Stoumpos, D.H. Cao, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **8** (2014) 489.
- [106] M.H. Kumar, S. Dharani, W.L. Leong, P.P. Boix, R.R. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta, Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation, *Advanced Materials*, **26** (2014) 7122-7127.
- [107] K.P. Marshall, R.I. Walton, R.A. Hatton, Tin perovskite/fullerene planar layer photovoltaics: improving the efficiency and stability of lead-free devices, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 11631-11640.
- [108] G. Kapil, T.S. Ripolles, K. Hamada, Y. Ogomi, T. Bessho, T. Kinoshita, J. Chantana, K. Yoshino, Q. Shen, T. Toyoda, T. Minemoto, T.N. Murakami, H. Segawa, S. Hayase,

- bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability, *Nano Energy*, **49** (2018) 614-624.
- [136] N.A. Yelovik, A.V. Mironov, M.A. Bykov, A.N. Kuznetsov, A.V. Grigorieva, Z. Wei, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov, Iodobismuthates containing one-dimensional Bi⁴⁻ anions as prospective light-harvesting materials: synthesis, crystal and electronic structure, and optical properties, *Inorganic Chemistry*, **55** (2016) 4132-4140.
- [137] A.J. Lehner, D.H. Fabini, H.A. Evans, C.-A. Hébert, S.R. Smock, J. Hu, H. Wang, J.W. Zwanziger, M.L. Chabinye, R. Seshadri, Crystal and electronic structures of complex bismuth iodides A₃Bi₂I₉ (A= K, Rb, Cs) related to perovskite: aiding the rational design of photovoltaics, *Chemistry of Materials*, **27** (2015) 7137-7148.
- [138] D.M. Fabian, S. Ardo, Hybrid organic-inorganic solar cells based on bismuth iodide and 1, 6-hexanediammonium dication, *Journal of Materials Chemistry A*, **4** (2016) 6837-6841.
- [139] S. Sun, S. Tominaka, J.-H. Lee, F. Xie, P.D. Bristowe, A.K. Cheetham, Synthesis, crystal structure, and properties of a perovskite-related bismuth phase, (NH₄)₃Bi₂I₉, *APL Materials*, **4** (2016) 031101.
- [140] E.T. McClure, M.R. Ball, W. Windl, P.M. Woodward, Cs₂AgBiX₆ (X= Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors, *Chemistry of Materials*, **28** (2016) 1348-1354.
- [141] A.H. Slavney, T. Hu, A.M. Lindenberg, H.I. Karunadasa, A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications, *Journal of the American chemical society*, **138** (2016) 2138-2141.
- [142] F. Wei, Z. Deng, S. Sun, F. Xie, G. Kieslich, D.M. Evans, M.A. Carpenter, P.D. Bristowe, A.K. Cheetham, The synthesis, structure and electronic properties of a lead-free hybrid inorganic-organic double perovskite (MA)₂KBiCl₆ (MA= methylammonium), *Materials Horizons*, **3** (2016) 328-332.
- [143] S. Öz, J.-C. Hebig, E. Jung, T. Singh, A. Lepcha, S. Olthof, F. Jan, Y. Gao, R. German, P.H.M. van Loosdrecht, Zero-dimensional (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite for optoelectronic applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **158** (2016) 195-201.
- [144] M. Abulikemu, S. Ould-Chikh, X. Miao, E. Alarousu, B. Murali, G.O.N. Ndjawa, J. Barbé, A. El Labban, A. Amassian, S. Del Gobbo, Optoelectronic and photovoltaic properties of the air-stable organohalide semiconductor (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉, *Journal of Materials Chemistry A*, **4** (2016) 12504-12515.
- [145] M.R. Filip, S. Hillman, A.A. Haghighirad, H.J. Snaith, F. Giustino, Band gaps of the lead-free halide double perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from theory and experiment, *The journal of physical chemistry letters*, **7** (2016) 2579-2585.
- [146] J.H. Heo, M.H. Lee, D.H. Song, C.E. Song, J.-J. Lee, K.-H. Hong, S.H. Im, Planar Type Trivalent Bismuth Based Pb-Free Perovskite Solar Cells, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **10** (2018) 591-595.
- perovskite solar cells with superior thermal stability up to 473 K, *Journal of materials chemistry A*, **4** (2016) 17104-17110.
- [121] V.N.U. R. H. Kretsinger, E. A. Permyakov, *Encyclopedia of Metalloproteins*, Springer, New York, 2013.
- [122] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W.L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, M. Sherburne, S. Li, M. Asta, N. Mathews, Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 23829-23832.
- [123] I. Kopacic, B. Friesenbichler, S.F. Hoefler, B. Kunert, H. Plank, T. Rath, G. Trimmel, Enhanced performance of germanium halide perovskite solar cells through compositional engineering, *ACS Applied Energy Materials*, **1** (2018) 343-347.
- [124] M.-G. Ju, J. Dai, L. Ma, X.C. Zeng, Lead-free mixed tin and germanium perovskites for photovoltaic application, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (2017) 8038-8043.
- [125] P. Cheng, T. Wu, J. Zhang, Y. Li, J. Liu, L. Jiang, X. Mao, R.-F. Lu, W.-Q. Deng, K. Han, (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂GeI₄: a layered two-dimensional perovskite with potential for photovoltaic applications, *The journal of physical chemistry letters*, **8** (2017) 4402-4406.
- [126] L. Ma, M.-G. Ju, J. Dai, X.C. Zeng, Tin and germanium based two-dimensional Ruddlesden-Popper hybrid perovskites for potential lead-free photovoltaic and photoelectronic applications, *Nanoscale*, **10** (2018) 11314-11319.
- [127] L.C. Lee, T.N. Huq, J.L. Macmanus-Driscoll, R.L.Z. Hoye, Research Update: Bismuth-Based Perovskite-Inspired Photovoltaic Materials. *APL Mater.* **6** (2018) 12-14.
- [128] X.C.Y. C. Y. Huang, G. Cui, Z. Liu, S. Pang, H. Xu, *CN Patent*, 103943368.
- [129] W.B. Dai, S. Xu, J. Zhou, J. Hu, K. Huang, M. Xu, Lead-free, stable, and effective double FA₄GeI₂SbI₂ICl₁₂ perovskite for photovoltaic applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **192** (2019) 140-146.
- [130] N. Ito, M.A. Kamarudin, D. Hirotsu, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Ogomi, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Mixed Sn-Ge perovskite for enhanced perovskite solar cell performance in air, *The journal of physical chemistry letters*, **9** (2018) 1682-1688.
- [131] M. Lyu, J.-H. Yun, M. Cai, Y. Jiao, P.V. Bernhardt, M. Zhang, Q. Wang, A. Du, H. Wang, G. Liu, Organic-inorganic bismuth (III)-based material: A lead-free, air-stable and solution-processable light-absorber beyond organolead perovskites, *Nano Research*, **9** (2016) 692-702.
- [132] B.W. Park, B. Philippe, X. Zhang, H. Rensmo, G. Boschloo, E.M.J. Johansson, Bismuth based hybrid perovskites A₃Bi₂I₉ (A: methylammonium or cesium) for solar cell application, *Advanced materials*, **27** (2015) 6806-6813.
- [133] X. Zhang, G. Wu, Z. Gu, B. Guo, W. Liu, S. Yang, T. Ye, C. Chen, W. Tu, H. Chen, *Nano Res.* **9** (2016) 2921.
- [134] T. Okano, Y. Suzuki, Gas-assisted coating of Bi-based (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ active layer in perovskite solar cells, *Materials letters*, **191** (2017) 77-79.
- [135] S.M. Jain, D. Phuyal, M.L. Davies, M. Li, B. Philippe, C. De Castro, Z. Qiu, J. Kim, T. Watson, W.C. Tsoi, An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉

- [161] P.C. Harikesh, B. Wu, B. Ghosh, R.A. John, S. Lie, K. Thirumal, L.H. Wong, T.C. Sum, S. Mhaisalkar, N. Mathews, Doping and Switchable Photovoltaic Effect in Lead-Free Perovskites Enabled by Metal Cation Transmutation, *Advanced Materials*, **30** (2018) 1802080.
- [162] X.-P. Cui, K.-J. Jiang, J.-H. Huang, Q.-Q. Zhang, M.-J. Su, L.-M. Yang, Y.-L. Song, X.-Q. Zhou, Cupric bromide hybrid perovskite heterojunction solar cells, *Synthetic Metals*, **209** (2015) 247-250.
- [163] D. Cortecchia, H.A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P.P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, Lead-free MA₂CuCl_xBr_{4-x} hybrid perovskites, *Inorganic chemistry*, **55** (2016) 1044-1052.
- [164] X. Li, X. Zhong, Y. Hu, B. Li, Y. Sheng, Y. Zhang, C. Weng, M. Feng, H. Han, J. Wang, Organic-inorganic copper (II)-based material: A low-toxic, highly stable light absorber for photovoltaic application, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8** (2017) 1804-1809.
- [165] A.M. Elseman, A.E. Shalan, S. Sajid, M.M. Rashad, A.M. Hassan, M. Li, Copper-substituted lead perovskite materials constructed with different halides for working (CH₃NH₃)₂Cu_x4-based perovskite solar cells from experimental and theoretical view, *ACS applied materials & interfaces*, **10** (2018) 11699-11707.
- [147] J. Huang, Z. Gu, X. Zhang, G. Wu, H. Chen, Lead-free (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite solar cells with fluorinated PDI films as organic electron transport layer, *Journal of Alloys and Compounds*, **767** (2018) 870-876.
- [148] Z.Y. Y. Kim, A. Jain, O. Voznyy, G. H. Kim, M. Liu, L. N. Quan, F. P. G. de Arquer, R. Comin, J. Z. Fan, E. H. Sargent, *Angew. Chem., Int. Ed.* **55** (2016) 958666.
- [149] E. Greul, M.L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, T. Bein, Highly stable, phase pure Cs₂AgBiBr₆ double perovskite thin films for optoelectronic applications, *Journal of Materials Chemistry A*, **5** (2017) 19972.
- [150] A. Kulkarni, T. Singh, M. Ikegami, T. Miyasaka, Photovoltaic enhancement of bismuth halide hybrid perovskite by N-methyl pyrrolidone-assisted morphology conversion, *RSC advances*, **7** (2017) 9456-9460.
- [151] B. Saparov, F. Hong, J.-P. Sun, H.-S. Duan, W. Meng, S. Cameron, I.G. Hill, Y. Yan, D.B. Mitzi, Thin-film preparation and characterization of Cs₃Sb₂I₉: a lead-free layered perovskite semiconductor, *Chemistry of Materials*, **27** (2015) 5622-5632.
- [152] P.C. Harikesh, H.K. Mulmudi, B. Ghosh, T.W. Goh, Y.T. Teng, K. Thirumal, M. Lockrey, K. Weber, T.M. Koh, S. Li, Rb as an alternative cation for templating inorganic lead-free perovskites for solution processed photovoltaics, *Chemistry of Materials*, **28** (2016) 7496-7504.
- [153] J.-C. Hebig, I. Kuhn, J. Flohre, T. Kirchartz, Optoelectronic properties of (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ thin films for photovoltaic applications, *ACS energy letters*, **1** (2016) 309-314.
- [154] F. Jiang, D. Yang, Y. Jiang, T. Liu, X. Zhao, Y. Ming, B. Luo, F. Qin, J. Fan, H. Han, Chlorine-incorporation-induced formation of the layered phase for antimony-based lead-free perovskite solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, **140** (2018) 1019-1027.
- [155] C. Zuo, L. Ding, Lead-free Perovskite Materials (NH₄)₃Sb₂I_xBr_{9-x}, *Angewandte Chemie*, **129** (2017) 6628-6632.
- [156] B. Vargas, E. Ramos, E. Pérez-Gutiérrez, J.C. Alonso, D. Solis-Ibarra, A direct bandgap copper-antimony halide perovskite, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (2017) 9116-9119.
- [157] K.M. Boopathi, P. Karuppuswamy, A. Singh, C. Hanmandlu, L. Lin, S.A. Abbas, C.C. Chang, P.C. Wang, G. Li, C.W. Chu, Solution-processable antimony-based light-absorbing materials beyond lead halide perovskites, *Journal of Materials Chemistry A*, **5** (2017) 20843-20850.
- [158] J.-C. Hebig, I. Kühn, J. Flohre, T. Kirchartz, Optoelectronic Properties of (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ Thin Films for Photovoltaic Applications, *ACS Energy Letters*, **1** (2016) 309-314.
- [159] R. Nie, A. Mehta, B.-w. Park, H.-W. Kwon, J. Im, S.I. Seok, Mixed sulfur and iodide-based lead-free perovskite solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, **140** (2018) 872-875.
- [160] S.A. Adonin, L.A. Frolova, M.N. Sokolov, G.V. Shilov, D.V. Korchagin, V.P. Fedin, S.M. Aldoshin, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, Antimony (V) (complex halides: lead-free perovskite-like materials for hybrid solar cells, *Advanced Energy Materials*, **8** (2018) 1701140.