

مایعات یونی برای سلول های خورشیدی پروسکایتی کارآمد و پایدار: یک مرور جامع

محمدسعید رجب زاده^۱، کریم عبدی زاده^۲، فریبا تاج آبادی^۳، نیما تقوی نیا^۴*

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

^۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

^۳ پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

^۴ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

چکیده: سلول های خورشیدی پروسکایتی به سرعت در بازده تبدیل توان پیشرفت کرده اند و در مقیاس آزمایشگاه به بیش از ۲۶٪ رسیده اند، اما انتقال این بازده های چشمگیر به سلول هایی با دوام و در مقیاس بزرگ همچنان یک چالش محسوب می شود. یکی از گلوگاه های کلیدی، فرآیند ساخت لایه های پروسکایتی با کیفیت بالا با استفاده از حلال ها و افزودنی های سمی و فرار است که مقیاس پذیری و پایداری بلندمدت را مختل می کند. مایعات یونی به عنوان دسته ای همه کاره از مواد برای رفع این چالش ها مطرح شده اند. مایعات یونی در اصل نمک های آلی هستند که در دمای اتاق یا نزدیک به آن به حالت مایع در می آیند و دارای فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی و حلالیت هستند. این مقاله مروری، دیدگاهی جامع از جایگاه مایعات یونی در فناوری فتوولتائیک پروسکایتی ارائه می دهد. کاربردهای کلیدی و سازوکارهایی که مایعات یونی از طریق آن ها کیفیت لایه پروسکایت را بهبود می دهند، از جمله سینتیک تبلور کنترل شده و غیرفعال سازی عیوب بررسی می شود. روش های مختلف سنتز و ادغام آن ها برای ساخت سلول های خورشیدی پروسکایت کارآمد بدون نیاز به ضدحلال های سمی با جزئیات تشریح شده اند. افزایش عملکرد و بهبود پایداری نیز مورد توجه قرار گرفته است، به طوری که سلول های خورشیدی پروسکایت مهندسی شده با مایعات یونی بازده هایی در حد بهترین سلول های خورشیدی موجود (۲۰-۲۴٪) و عملکردی طولانی تری تحت شرایط تنش از خود نشان می دهند. این بررسی از طریق تحلیل تحقیقات اخیر، نشان می دهد که مایعات یونی نه تنها جایگزینی مناسب برای حلال های فرار هستند، بلکه افزودنی هایی چندمنظوره اند که می توانند سطح جدیدی از عملکرد و پایداری را در سلول های خورشیدی پروسکایتی ممکن سازند.

واژگان کلیدی: مایعات یونی، سلول خورشیدی پروسکایتی، حلال های سبز، فرآیند ساخت سلول خورشیدی، غیرفعال سازی.

f.tajabadi@merc.ac.ir, taghavinia@sharif.edu

به صورت ABX_3 ظاهر می شوند، جایی که A کاتیونی مانند متیل آمونیوم (MA^+)، فرمامیدینیوم (FA^+) و یا سزیم (Cs^+)، B شامل سرب (Pb^{2+}) یا قلع (Sn^{2+}) و X شامل اتم های هالید است، خواص اپتوالکترونیکی عالی مانند گاف انرژی نواری قابل تنظیم، ضریب جذب بالا، و طول نفوذ حامل های بار طولانی را با قابلیت لایه نشانی و تشکیل در فرایند محلولی کم هزینه ترکیب می کنند.

۱- مقدمه

طی دهه گذشته شاهد پیشرفت های شگفت انگیزی در سلول های خورشیدی پروسکایتی هالیدی بوده ایم، به طوری که بازده های تأیید شده اکنون از ۲۶٪ فراتر رفته و فناوری های فتوولتائیک مستقر را به چالش کشیده اند. این نیمه رساناهای بلوری که معمولاً

با قالب اسلات^۶ و چاپ مشبک^۷ را در هوای آزاد فراهم می‌سازد. این ویژگی نیاز به حلال‌های سمی و محیط‌های کنترل‌شده را کاهش داده و امکان ساخت در مقیاس صنعتی را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، بسیاری از مایعات یونی دارای توان حل‌کنندگی خوبی برای پیش‌ماده‌های پروسکایتی (مانند FAI، MAI، PbI₂ و غیره) هستند؛ یا آن‌ها را کاملاً حل کرده یا محلول کلوئیدی پایداری تشکیل می‌دهند [۶].

حضور گروه‌های عاملی مختلف از قبیل کربونیل (به عنوان باز لویس) و دهنده پیوند هیدروژنی در یون‌های مایعات یونی، به برهمکنش قوی بین این یون‌ها و پیش‌مواد پروسکایتی منجر می‌گردد. مایعات یونی موجود در محلول پیش‌ماده پروسکایت می‌توانند با گونه‌های هالیدی سرب، کمپلکس‌های واسطه^۸ مشابه با کمپلکس‌های بازهای لوئیس (فاز میانی) که با حلال DMSO تشکیل می‌شود اما به شکلی کنترل‌شده‌تر تشکیل دهند. این موضوع می‌تواند تبلور را کند کرده و رشد دانه‌های پروسکایتی منظم‌تری را موجب شود. از طرف دیگر، این گروه‌های عاملی می‌توانند با تهی‌جای اتم‌های سرب یا هالیدها در سطوح ساختار پروسکایت پیوند داده و آن‌ها را غیرفعال کنند. این غیرفعال‌سازی باعث کاهش چگالی مراکز تله‌ی انرژی شده (که در غیر این صورت به عنوان مراکز بازترکیب غیرتابشی عمل می‌کردند) و طول عمر حامل‌ها و ولتاژ مدار باز بهبود می‌دهد. همچنین با توجه به ماهیت یونی، مایعات یونی می‌توانند در طول فرآیند بازپخت^۹ باعث حرکت یا بازآرایی یون‌ها در لایه پروسکایتی شوند. در برخی موارد، مایعات یونی در مرز دانه‌ها باقی می‌مانند و به عنوان "چسب رسانای یونی" عمل کرده که عیوب مرزی را ترمیم یا تنش را در چرخه‌های حرارتی کاهش می‌دهند. برخلاف افزودنی‌های جامد، این ترکیبات می‌توانند در مرزهای دانه‌ای و بین‌سطوح توزیع شوند تا در هنگام بازپخت اثر بهینه خود را اعمال کنند. مایعات یونی عموماً تا دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پایداری دارند و ممکن است در برابر نور نیز خنثی باقی بمانند. با تمام این تفاسیر، مایعات یونی به عنوان افزودنی‌های چندمنظوره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد بررسی قرار

با این حال، روش‌های فرایند محلولی که باعث افزایش سریع بازده شده‌اند، چالش‌های مهمی را نیز به همراه داشته‌اند. لایه نشانی متداول لایه پروسکایت بر پایه حلال‌های قطبی آپروتیک (مانند DMF، DMSO، NMP) استوار است که این حلال‌ها به شدت سمی بوده و به دلیل واکنش‌پذیری و فرار بودن، معمولاً نیاز به محیط‌های کنترل‌شده (مانند گلاوباکس^۱ یا اتاقک‌های خشک^۲) دارند. استفاده از مراحل رسوب‌دهی به وسیله ضدحلال‌هایی مانند دی‌اتیل اتر یا کلروبنزن در هنگام لایه‌نشانی چرخشی^۳ اگرچه کلید دستیابی به لایه‌های با کیفیت بالا است، اما مقیاس‌پذیری و قابلیت تکرار را پیچیده می‌کند. علاوه بر این، حساسیت به رطوبت پیش‌ماده‌ها و لایه‌های پروسکایتی به این معناست که فرایند معمولاً باید در اتمسفر کنترل شده و بدون رطوبت انجام شود؛ قرار گرفتن در معرض رطوبت محیط ممکن است منجر به تبلور نامناسب یا تخریب فوری پروسکایت شود. این عوامل، موانعی برای تولید در مقیاس بزرگ و پایداری بلندمدت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی محسوب می‌شوند [۱-۵].

مایعات یونی^۴ به عنوان راه‌حلی امیدوارکننده برای بسیاری از این مسائل مطرح شده‌اند. مایعات یونی، نمک‌هایی هستند که در دماهای پایین (اغلب زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) به حالت مایع باقی می‌مانند. این ترکیبات از یک کاتیون آلی (مانند ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، آمونیوم و غیره) به همراه یک آنیون آلی یا معدنی (مانند هالیدها، استات، تترافلوروبورات و غیره) تشکیل شده‌اند. با انتخاب مناسب کاتیون و آنیون، می‌توان ویژگی‌های مطلوبی مانند فشار بخار ناچیز (غیر فرار)، عدم اشتعال، پایداری حرارتی بالا و رسانایی یونی ذاتی را برای آن‌ها مهندسی کرد (شکل ۱). برخلاف حلال‌های آلی فرار، مایعات یونی به سرعت تبخیر نمی‌شوند، بنابراین اجازه می‌دهند تا فرآیند تشکیل لایه پروسکایتی در شرایط محیطی بدون خشک‌شدن سریع پیش برود. این موضوع امکان تبلور بدون نیاز به ضدحلال و اجرای روش‌های پوشش‌دهی بزرگ مقیاس (مانند چاپ با تیغه^۵، چاپ

^۶ Slot-die coating

^۷ Screen-printing

^۸ Intermediate adducts

^۹ Annealing

^۱ Glove Box

^۲ Dry Box

^۳ Spin-coating

^۴ Ionic Liquid

^۵ Blade-printing

می‌گیرند که این موضوع انحراف قابل توجهی از نقش‌های متداول آن‌ها در باتری‌ها و کاتالیز است [۷-۹].

اولین آزمایش‌های استفاده از مایعات یونی در فرایند ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی موفقیت‌های اثبات‌شده‌ای در بهبود بازده سلول‌های خورشیدی و پایداری ارائه شد. به عنوان مثال، چاو و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند [۱۰] که استفاده از متیل‌آمونیوم استات (MAAC) (یک مایع یونی که در دمای اتاق مایع است) به عنوان حلال سبز برای لایه پروسکایتی MAPbI_3 بدون استفاده از هیچ مرحله ضدحلال و تحت هوای آزاد (با رطوبت نسبی حدود ۵۰٪) لایه‌های یکنواخت و با کیفیت بالا به دست آورد. سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با استفاده از این حلال "نمک مذاب در دمای اتاق" بازدهی حدود ۲۰٪ داشته و بیش از ۱۰۰۰ ساعت پایداری در شرایط محیطی را نشان دادند. این یک نتیجه چشمگیر در آن زمان بود؛ یک حلال دوستدار محیط‌زیست که امکان ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با بازده ۲۰٪ و پایداری بیش از ۱۰۰۰ ساعت در هوای آزاد را فراهم کرد.

این دستاوردهای اولیه نشان دادند که مایعات یونی می‌توانند هم مشکلات سمی بودن و هم حساسیت به رطوبت را که روش‌های رایج ساخت سلول‌های پروسکایتی را دچار مشکل کرده‌اند، برطرف کنند. فراتر از ایفای نقش به‌عنوان حلال‌های جایگزین، مایعات یونی در سایر نقش‌ها در معماری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی نیز کاربردهای گسترده‌ای از خود نشان داده‌اند. محققان موفق شده‌اند این ترکیبات را به‌عنوان افزودنی در مقادیر



شکل ۱. تصویر مفهومی از نقش‌ها و مزایای گوناگون مایعات یونی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی [۸].

اندک به محلول پیش‌ماده‌های پروسکایتی رایج اضافه کنند. در این کاربرد، مایعات یونی به تنظیم سینتیک تبلور پروسکایت کمک می‌کنند. یون‌های این مواد که با یکدیگر برهمکنش قوی دارند، می‌توانند تبلور سریع را کند کنند و منجر به رشد دانه‌های منظم‌تر، دامنه‌های بلوری بزرگتر و کاهش چگالی عیوب در لایه شوند. افزودنی‌های مایع یونی همچنین در لایه‌نشانی چرخشی دو مرحله‌ای (که در آن ابتدا لایه PbI_2 رسوب داده می‌شود و سپس با واکنش با هالیدهای آلی به پروسکایت تبدیل می‌شود) استفاده شده‌اند. در این فرایندها، اضافه کردن مایعات یونی در هر دو مرحله PbI_2 یا محلول هالید آلی می‌تواند نحوه تشکیل و ریخت شناسی لایه نهایی را بهبود بخشد. علاوه بر این، مایعات یونی برای مهندسی مرز مشترک لایه‌ها به کار رفته‌اند. به عنوان مثال، رسوب یک لایه نازک مایع یونی بر روی سطح پروسکایت یا افزودن مولکول‌های آن به لایه‌های انتقال بار، به غیرفعال‌سازی تله‌های سطحی و بهبود استخراج بار کمک کرده‌است. با توجه به گستردگی کاربردها، مشخص است که مایعات یونی مجموعه‌ای از راهکارها را برای غلبه بر موانع متعدد در توسعه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ارائه می‌دهند [۱۱-۱۳].

در این مقاله مروری به طور مفصل کاربردهای مختلف مایعات یونی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بررسی خواهد شد. در بخش‌های بعدی، ابتدا کاربردهای کلیدی و سازوکارهایی را که مایعات یونی از طریق آن‌ها بر تبلور، ریخت شناسی و شیمی لایه‌های پروسکایت اثر می‌گذارند، مورد بحث قرار گرفت. با تلفیق یافته‌های دهه‌ها مطالعه اخیر، هدف ما ارائه تصویری روشن از درک به‌روز و پیشرفته درباره مایعات یونی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی و اثرات عملی آن‌هاست.

۲- کاربردها و سازوکارهای کلیدی مایعات یونی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

۲-۱- مایعات یونی به‌عنوان حلال برای پیش‌ماده‌های پروسکایت

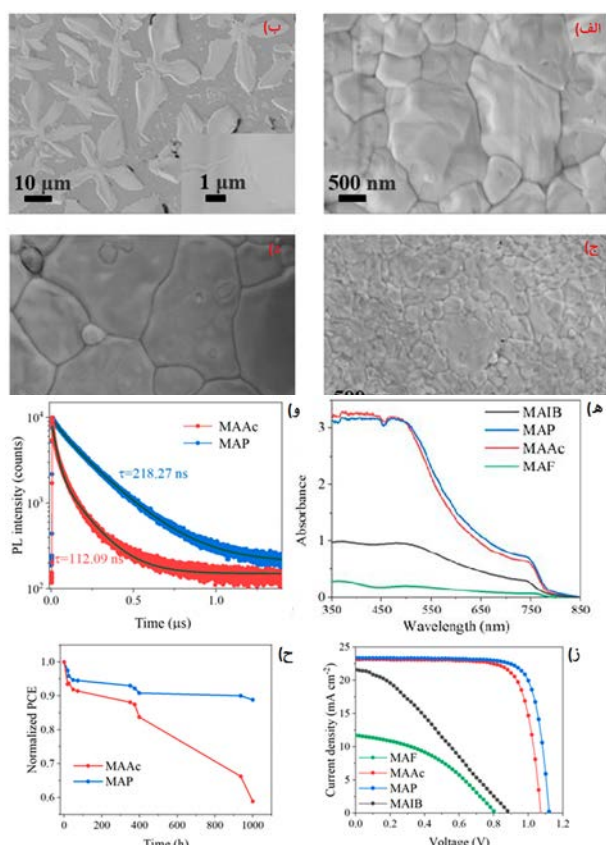
یکی از کاربردهای پیشگامانه مایعات یونی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی استفاده از آن‌ها به‌عنوان حلال یا حلال

متفاوتی با PbI_2 برهم‌کنش دارد و زنجیره‌های کوتاه‌تر کربوکسیلات کمپلکس قوی‌تری ایجاد می‌کنند، که بر سینتیک تبلور و اندازه دانه نهایی اثرگذار است (شکل ۲). در میان آن‌ها، محلول‌های پروسکایت برپایه متیل‌آمونیم پروپیونات (MAP) بهترین لایه‌های $MAPbI_3$ را از لحاظ تراکم و عدم نقص ساختاری تولید کرد. این امر منجر به دستیابی به بازده (PCE) پیش‌تاز ۲۰/۵۶٪ در یک سلول خورشیدی پروسکایتی شد. این بازده مشابه بهترین سلول‌های مرجع ساخته‌شده با حلال‌های رایج بود، با این تفاوت که بدون ضدحلال و تحت شرایط محیطی حاصل شد. نویسندگان عملکرد برتر را به برهم‌کنش مولکولی میان مایعات یونی و سرب نسبت دادند که نرخ تبلور بهینه و ریخت‌شناسی دانه‌های پروسکایت را بهبود داد. آن‌ها همچنین نشان دادند که سلول‌های مبتنی بر MAP پس از ۱۰۰۰ ساعت در جو نیتروژن (بدون کپسوله سازی سلول خورشیدی) حدود ۸۸٪

کمکی در جوهرهای پیش‌ماده پروسکایت است. در این نقش، مایعات یونی به‌صورت جزئی یا کامل جایگزین حلال‌های آلی فرار رایج می‌شوند. برای مثال، متیل‌آمونیم استات (MAAc)، متیل‌آمونیم فرمات (MAF) و متیل‌آمونیم پروپیونات (MAP) به‌عنوان حلال‌های "نمک مذاب در دمای اتاق" پایدار و سازگار با محیط‌زیست برای لایه نشانی لایه $MAPbI_3$ به‌کار گرفته شده‌اند [۱۴]. این حلال‌ها قادرند سرب یدید و متیل‌آمونیم یدید را به‌طور مؤثری حل کنند و محلولی پایدار تشکیل دهند.

در حین لایه‌نشانی لایه، فشار بخار پایین مایعات یونی باعث می‌شود لایه تر به‌سرعت خشک نشود؛ بلکه تبلور به‌آرامی پیش می‌رود و اغلب نیاز به مرحله ضدحلال را از میان می‌برد. این تبلور کنترل‌شده منجر به لایه‌های پروسکایت یکنواخت با پوشش عالی می‌شود. علاوه بر این، از آنجا که مایعات یونی مانند MAAc نسبت به DMF یا DMSO کمتر سمی هستند (و در برخی موارد حتی زیست‌تخریب‌پذیرند)، فرآیند ساخت "سبزتر" و ایمن‌تری فراهم می‌گردد [۱۵، ۱۶].

در عمل، حلال‌های مبتنی بر مایع یونی امکان لایه‌نشانی با کیفیت پروسکایت در شرایط محیطی (با رطوبت ۴۰ تا ۶۰٪) و با حداقل نقص در ساختار پروسکایت را فراهم کرده‌اند. توانایی تشکیل کمپلکس قوی برخی آنیون‌های این ترکیبات در این تأثیر نکته کلیدی محسوب می‌گردد. برای مثال، آنیون استات (Ac^-) می‌تواند با Pb^{2+} کمپلکس فاز میانی پایداری تشکیل دهد، مشابه با کمپلکس‌هایی که با DMSO ایجاد می‌شود، با این تفاوت که این کمپلکس‌ها به سرعت تبخیر نمی‌شوند. این فاز میانی، تبلور را تا مرحله بازپخت به تأخیر می‌اندازد؛ در این مرحله، استات به‌آرامی خارج شده (یا به‌صورت غیرمخرب وارد ساختار پروسکایت می‌شود)، و شبکه پروسکایتی با نظم بیشتری شکل می‌گیرد. در نتیجه، لایه‌های حاصل از حلال‌های مایع یونی معمولاً چگالی بلوری مطلوب، تله انرژی کمتر و کیفیت الکترونیکی بهتری نسبت به لایه‌هایی که به‌سرعت تبلور یافته دارند. نمونه‌ای برجسته از بررسی این مواد به عنوان حلال، توسط کارگو و همکاران [۱۷] انجام شده است که خانواده‌ای از حلال‌های برپایه مایع یونی اسیدهای کربوکسیلیک مبتنی بر متیل‌آمونیم (MA) از جمله فرمات، استات، پروپیونات و ایزوبوتیرات را به‌صورت اصولی بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که هر گروه عاملی به‌طور



شکل ۲. تصویر SEM لایه‌های پروسکایت برپایه (الف) MAAc، (ب) MAF، (ج) MAIB و (د) MAP. (ه) طیف جذب UV-vis و (ز) منحنی چگالی جریان-ولتاژ مربوط به لایه‌های پروسکایت برپایه حلال‌های مایع یونی مذکور. (و) طیف TRPL و (ح) منحنی پایداری سلول‌های ساخته شده برپایه MAAc و MAP برای ۱۰۰۰ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن [۱۷].

از بازده اولیه خود را حفظ کردند، که مزیت پایداری لایه‌های تولید شده با حلال مایع یونی را احتمالاً به دلیل تنش باقی مانده کمتر و غیرفعال سازی مرز دانه‌ها برجسته می‌کند [۱۸].

جنبه مهم دیگر این حلال‌ها، قابل استفاده بودن آن‌ها برای انواع ترکیبات مختلف پروسکایتی است. برخی از مایعات یونی به‌ویژه آن‌هایی که دارای کاتیون‌های فرامیدینوم یا متیل‌آمونوم و آنیون‌هایی شبه‌هالیدی مانند فرمات یا استات هستند، می‌توانند نه تنها پیش‌ماده‌های پروسکایت MAPbI_3 ، بلکه ترکیبات مبتنی بر FA و حتی پیش‌ماده‌های تماماً معدنی را نیز حل کنند [۱۹-۲۱]. برای نمونه، از MAAC برای حل کردن پیش‌ماده‌های FAPbI_3 به منظور دستیابی مستقیم به فاز سیاه پروسکایتی استفاده شده است. به طور معمول، پروسکایت‌های مبتنی بر FA برای پایدارسازی فاز مشکی α (و جلوگیری از تشکیل فاز زرد δ) در دمای اتاق، به مهندسی دقیق نیاز دارند. با استفاده از MAAC به عنوان حلال و انجام فرایند لایه نشانی در هوای آزاد و بدون ضدحلال، چاو و همکاران [۲۲] توانستند محلول پیش‌ماده را به صورت مولکولی مهندسی کنند. آنیون‌های Ac^- با یون Pb^{2+} پیوند داده و به طور جزئی جایگزین I^- در کمپلکس‌های تشکیل شده، می‌شود. این امر ساختار محلول را به نحوی از پیش سازماندهی کرده که تسهیل ورود FA^+ به شبکه بلوری را موجب می‌شود. پس از عملیات حرارتی، این ساختار به تشکیل لایه پروسکایتی $\alpha\text{-FAPbI}_3$ خالص (بدون هیچ فاز δ) منجر می‌گردد، امری که معمولاً با استفاده از حلال‌های متداول بسیار دشوار است. سلول‌های FAPbI_3 حاصل، بازدهی نزدیک به ۲۴٪ به دست آوردند و پایداری عملکردی چشمگیری بیش از ۱۰۰۰ ساعت را نیز حفظ کردند. این تحقیق نشان می‌دهد که چگونه استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال می‌تواند مسیرهای جدیدی برای فرآیند ساخت مانند لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای ترکیبات ذاتاً ناپایدار را فراهم آورد. این امر از طریق بهره‌گیری از برهم‌کنش‌های اختصاصی قوی که در این مورد، توانایی تشکیل کمپلکس استات با یون Pb^{2+} و اصلاح مسیر تبلور است، میسر می‌شود.

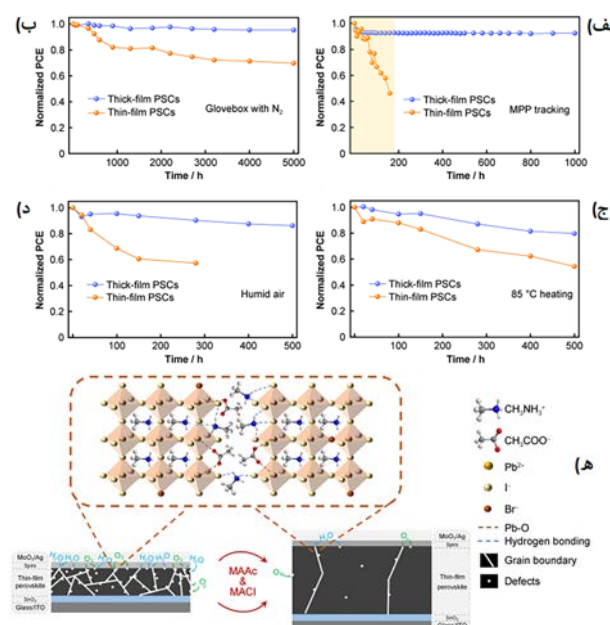
۲-۲- مایعات یونی به عنوان افزودنی برای بهبود تبلور

حتی زمانی که مایعات یونی به عنوان حلال اصلی مورد استفاده قرار نمی‌گیرند، می‌توان آن‌ها را در مقادیر کم به محلول پیش‌ماده پروسکایت (که در حلال‌های مرسوم حل شده‌اند) افزود، تا به عنوان تعدیل‌کننده‌های جوانه‌زنی و رشد بلور عمل کنند. در این کاربرد، اغلب تنها چند درصد حجمی مایع یونی به محلول افزوده می‌شود، اما این مقدار اندک می‌تواند تأثیرات بزرگی بر ریخت‌شناسی لایه پروسکایت داشته باشد.

یکی از سازوکارهای روشن عملکرد این افزودنی‌ها، پدیده رشد مجدد به روش استوالد است. در پوشش‌دهی‌های سریع و تک‌مرحله‌ای پروسکایت به‌ویژه برای ترکیبات مبتنی بر FA یا Sn ممکن است تراکم زیادی از هسته‌های بلوری کوچک ایجاد شود، که در نهایت به لایه‌ای با دانه‌های بسیار ریز و مرزهای دانه‌ای متعدد ختم می‌شود. این نوع افزودنی‌ها، به دلیل نقطه جوش بالای خود، در مرحله بازپخت در لایه باقی می‌مانند و محیطی فراهم می‌کنند که در آن بلورهای کوچک حل شده و روی بلورهای بزرگ‌تر رسوب مجدد می‌کنند و در عمل رشد مجدد بلور در محیط محلول اتفاق می‌افتد (شکل ۳) [۲۳]. برای نمونه، ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم برمید (BMIM-Br) یا BMIBr به عنوان افزودنی در پروسکایت FASnI_3 (فرامیدینوم - قلع - یدید) به کار گرفته شد تا با مشکل تبلور سریع و کنترل نشده در سیستم‌های قلع مقابله کند. در طول زمان بازپخت، BMIBr درون لایه پروسکایت به صورت مایع باقی می‌ماند و بستری برای بازآرایی یون‌ها فراهم می‌آورد. در نتیجه، دانه‌های کوچک پروسکایت قلع حل شده و دانه‌های بزرگ‌تر رشد بیشتری می‌یابند، که باعث افزایش چشمگیر میانگین اندازه دانه‌ها می‌شود. چن و همکاران گزارش دادند که با حضور BMIBr ، لایه پروسکایتی قلع از یک ساختار کاملاً چندبلوری (در نبود افزودنی) به لایه‌ای با دانه‌هایی در مقیاس میکرومتر و مرزهای دانه‌ای بسیار کمتر تبدیل شد. مهم‌تر از آن، آن‌ها مشاهده کردند که بازترکیب غیرتابشی در لایه به طور چشمگیری کاهش یافته است که به غیرفعال سازی نقوص در مرز دانه توسط مایع یونی نسبت داده شد، عیوبی که معمولاً سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر قلع را دچار مشکل می‌کنند. در اصل، افزودن مایع یونی نقش هم‌زمان تسهیل‌کننده رشد بلور و ترمیم‌کننده عیوب را ایفا کرد. در نتیجه، سلول‌های مبتنی بر قلع

که با افزودنی مایع یونی ساخته شدند، به بازده‌های به‌مراتب بالاتری (بیش از ۱۰٪ در سلول FASnI_3 ساختار معکوس) و پایداری بهتر (با حفظ حدود ۸۵٪ از بازده اولیه در اتمسفر N_2 پس از نگهداری طولانی‌مدت) دست یافتند که این امر، گامی مهم برای سلول‌های بدون سرب یا کم‌سرب به‌شمار می‌رود؛ چرا که در این دسته از سلول‌ها، اندازه کوچک دانه‌ها و تخریب سریع معمولاً موانع اصلی هستند [۲۴].

افزودنی‌های مایع یونی همچنین می‌توانند بهبودهای ویژه‌ای در بلورینگی ایجاد کنند. برخی گزارش‌ها حاکی از آن است که مایعات یونی‌ها موجب رشد جهت‌دار نواحی بلوری در لایه پروسکایتی می‌شوند. برای نمونه، یک مایع یونی با کاتیون مسطح و بزرگ (مانند ایمیدازولیوم) ممکن است ترجیحاً روی برخی سطوح بلوری خاص جذب شود، و در نتیجه نرخ رشد آن سطوح را تحت تأثیر قرار دهد، که منجر به رشد بلورهایی با جهت‌گیری ترجیحی خاص می‌شود. همچنین ممکن است یک مایع یونی با آنیون یدید، در طول فرآیند تبلور، به‌طور گذرا یدید اضافی تأمین کند، که به کاهش نقص‌های ناشی از تهی‌جایی هالید در ساختار پروسکایت کمک می‌کند [۲۵].



شکل ۳. پایداری سلول‌های برپایه لایه پروسکایت ضخیم مبتنی بر حلال MAAC در مقایسه با لایه پروسکایت نازک مبتنی بر DMF/DMSO تحت شرایط مختلف (الف) ردیابی MPP، (ب) گلاوباکس تحت اتمسفر نیتروژن، (ج) دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و (د) رطوبت محیط. شماتیک نحوه اثر MAAC و MACl بر ضخامت لایه پروسکایت و به تبع آن پایداری سلول پروسکایتی [۲۳].

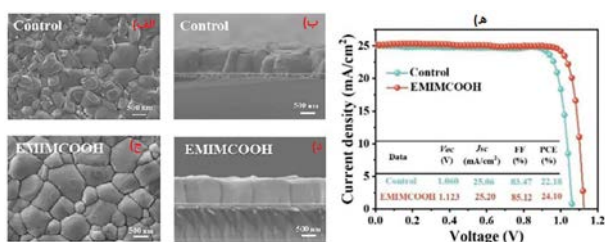
در مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۰ توسط چاو و همکاران [۲۶]، گزارش شد که مایعات یونی قادرند رشد جهت‌دار بلورهای پروسکایت را در ترکیبات پروسکایتی سرب-قلع با کاتیون‌های ترکیبی را افزایش داده و به‌صورت شیمیایی مرزهای دانه را غیرفعال کنند. این دو عملکرد هم‌زمان یعنی کنترل جهت‌گیری بلورها و غیرفعال‌سازی شیمیایی هر دو به بهبود انتقال بار در لایه کمک می‌کنند. اگرچه مکانیسم دقیق کنترل جهت‌گیری سطوح بلوری توسط مایعات یونی هنوز به‌طور کامل درک نشده است، اما روشن است که افزودنی‌های این ترکیبات امکان تنظیم ساختار میکروسکوپی لایه را فراهم می‌کنند، امری که فراتر از آن چیزی است که صرفاً از طریق نرخ خشک شدن حلال یا استفاده از ضدحلال قابل دستیابی است.

۲-۳- مایعات یونی در نقش غیرفعال‌ساز عیوب ساختاری و اصلاح‌کننده مرز مشترک

یکی دیگر از سازوکارهای حیاتی که از طریق آن مایعات یونی عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را بهبود می‌بخشند، غیرفعال‌سازی شیمیایی عیوب، به‌ویژه در سطوح و مرز مشترک لایه پروسکایت و لایه انتقال دهنده الکترون (ETL) یا حفره (HTL) است. در طول و یا پس از شکل‌گیری لایه پروسکایت، گونه‌های مایع یونی می‌توانند به مرزهای دانه و سطح لایه مهاجرت کنند. بسیاری از مایعات یونی حاوی گروه‌های عاملی هستند که می‌توانند با اتم‌های سرب کم‌هماهنگ^۱ در سطوح پروسکایت یا با تهی‌جایی هالید پیوند برقرار کنند. این غیرفعال‌سازی منجر به کاهش چگالی تله انرژی می‌شود که در غیر این صورت به‌عنوان منشأ بازترکیب غیرتابشی عمل می‌کنند.

جون فانگ ژانگ و همکاران [۲۷] این مفهوم را با استفاده از مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات (EMIMAc) برای غیرفعال کردن سلول‌های پروسکایتی با الکتروکربنی (بدون لایه انتقال دهنده حفره) به‌کار گرفتند. حضور مایع یونی منجر به افزایش ضریب پرتشدگی و کاهش بازترکیب حامل‌های بار شد، که نشان‌دهنده غیرفعال‌سازی موفق تله‌های انرژی در سطوح مرز مشترک می‌باشد. به‌طور کلی، با خنثی‌سازی نقص‌های باردار و

¹ Under-coordinated



شکل ۴. تصویر SEM از (الف و ب) سطح و مقطع لایه‌های پروسکایت مرجع و (ج و د) حاوی EMIMAC. (ه) تأثیر مثبت EMIMAC بر پارامترهای فتوولتائیکی سلول‌های پروسکایتی [۲۹].

یون‌های مایع یونی در صورت حضور ممکن است به مرز دانه‌ها منتقل شوند، اگر این جابه‌جایی باعث کاهش انرژی سطحی آن ناحیه شود. در آن موقعیت‌ها، آن‌ها می‌توانند یک لایه یونی یا کمپلکس تشکیل دهند که نقص‌های دارای بار (مانند تهی‌جای Pb^{2+} یا MA^+) را به‌طور مؤثرتری نسبت به مولکول‌های خنثی غیرفعال می‌کند. علاوه بر این، مایعات یونی باقی‌مانده در مرز دانه‌ها ممکن است لایه‌ای نازک و به لحاظ الکتریکی خنثی تشکیل دهند که از حرکت زیان‌بار یونی جلوگیری کند (یعنی یون‌هایی که موجب پسماند^۲ می‌شوند را مهار کند)، در حالی که همچنان رسانش الکترونی را ممکن می‌سازند. شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد برخی مایعات یونی که در مرزهای دانه باقی می‌مانند، می‌توانند مانند یک پلاستیسایزر (نرم‌کننده) عمل کرده و تنش مکانیکی را کاهش دهند و از گسترش ترک‌ها جلوگیری کنند. پدیده‌ای که برای پایداری در برابر سیکل‌های حرارتی بسیار مفید است [۳۰، ۳۱].

در جمع‌بندی، مایعات یونی از طریق ترکیبی از مکانیزم‌های حل‌کنندگی پیش‌ماده‌ها، هماهنگی شیمیایی، و غیرفعال‌سازی نقص‌ها به فرآیند شکل‌گیری و کیفیت لایه‌های پروسکایت کمک می‌کنند. هر یک از این مکانیزم‌ها با شواهد تجربی در مقالات علمی پشتیبانی شده‌اند، و اغلب یک مایع یونی خاص چند مزیت را به‌صورت هم‌زمان فراهم می‌کند. با پیشرفت پژوهش‌ها، درک دقیق‌تری از این رفتارها در سطح مولکولی از طریق ابزارهایی مانند NMR، طیف‌سنجی حین فرایند^۳ و شبیه‌سازی‌های محاسباتی در حال ظهور است. این شناخت، طراحی منطقی مایعات یونی را ممکن می‌سازد که می‌توانند به

پیوندهای آویزان، مایعات یونی به تثبیت سطح فرمی در بین سطوح کمک کرده و در نتیجه تلفات بازترکیب مرز مشترک را کاهش می‌دهند.

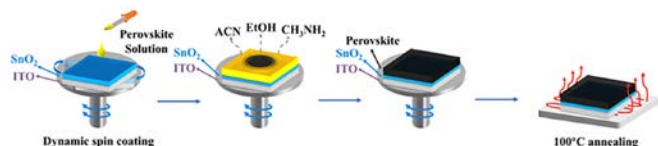
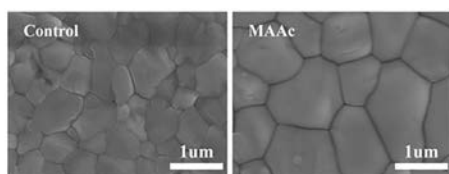
فراتر از این امر، مایعات یونی می‌توانند به‌صورت فعال کیفیت تماس بین لایه‌ها و تطابق باند انرژی را در ساختار سلول بهبود دهند. یک لایه نازک مایع یونی در بین سطح پروسکایت و لایه انتقال‌دهنده حفره، می‌تواند انرژی سطحی و ساختار الکترونیکی پروسکایت را تغییر دهد. برخی کاتیون‌های مایعات یونی مانند آن‌هایی که بر پایه پیریدینیوم یا ایمیدازولیوم هستند [۲۸]، به‌طور ملایم ماهیتی p-دوپ‌کننده دارند و در صورت اختلاط، می‌توانند هدایت‌پذیری لایه‌های انتقال‌دهنده حفره آلی مانند PTAA را افزایش دهند. لی و همکاران [۲۹] یک افزودنی مایع یونی همه‌کاره به نام ۱-تیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم فرمات (EMIMCOOH) را گزارش کردند که نه تنها وارد لایه پروسکایت می‌شد، بلکه لایه انتقال‌دهنده حفره (مانند PTAA) را نیز دوپ کرده و هدایت‌پذیری آن را در برابر حفره‌ها افزایش می‌داد، و در نتیجه ضریب پرتشدگی کل سلول بهبود می‌یافت (شکل ۴). در ساختارهای نوع معکوس سلول خورشیدی پروسکایتی (p-i-n)، مایعات یونی مانند تترا-بوتیل‌آمونیم یا هالیدهای آلکیل‌آمونیم پیش از لایه‌نشانی لایه انتقال‌دهنده الکترون بر روی سطح پروسکایت اعمال شده‌اند؛ این کار منجر به کاهش تله‌های بین‌سطحی و حتی ترمیم خطاهای چیدمان در پروسکایت‌های شبه ۲بعدی شد. در یک مورد، استفاده از یک لایه میانی مایع یونی بر روی پروسکایت برپایه فرمامیدین (FA-based) منجر به افزایش حدود ۳۰ میلی‌ولت در ولتاژ مدار باز (V_{OC}) شد و امکان دستیابی به سلولی با بازده ۲۲٪ پایدار فراهم آمد.

از نظر سازوکار، آن‌چه مایعات یونی را از افزودنی‌های خنثی رایج متمایز می‌سازد، ماهیت یونی و رفتار شبه‌مایع آن‌ها است. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که این ترکیبات بتوانند در طول فرآیند شکل‌گیری لایه و عملیات بازپخت، به‌سوی نقاطی که بیشتر مورد نیازند (مانند مرزهای دانه‌ای یا سطوح) مهاجرت کنند. این مهاجرت بر پایه کاهش آنتالپی صورت می‌گیرد بدین‌صورت که

^۲ Hysteresis

^۳ In Situ

^۱ Dangling Bonds



شکل ۵. دستیابی به بازدهی بالای ۱۹ درصد و پایداری عملکرد ۸۰ درصدی در مدت زمان ۵۰۰ ساعت تحت رطوبت ۴۰ درصد برای سلول‌های پروسکایتی حاوی MAAc ساخته شده با روش لایه‌نشانی چرخشی تک مرحله‌ای [۳۳].

از DMSO و افزودنی مایع یونی BMIM-Br لایه‌نشانی کردند و عمداً از ضدحلال اجتناب نمودند، که منجر به بهبود ریخت شناسی لایه و عملکرد سلول خورشیدی شد. حضور مایع یونی در اینجا، تبلور را به‌گونه‌ای تعدیل کرد که لایه بتواند بدون نیاز به فوق اشباعی حاصل از اعمال ضدحلال، به‌صورت کنترل‌شده خشک شود.

یکی از ملاحظات عملی در استفاده از محلول‌های پیش‌ماده حاوی حلال مایع یونی، این است که چه میزان از این حلال پس از شکل‌گیری لایه باقی می‌ماند یا باید حذف شود. در بسیاری از روش‌های لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای، بخشی از حلال مایع یونی پس از عملیات بازپخت در لایه باقی می‌ماند. پژوهشگران از روش‌هایی مانند شست‌وشوی مرحله‌ای یا بازپخت ملایم پس از لایه‌نشانی استفاده کرده‌اند تا مایعات یونی اضافی را حذف کنند، که تاثیر منفی بر خواص هدایت الکترونی لایه نداشته‌باشد. به‌ویژه آن‌که مایعات یونی مورد استفاده ماهیت عایق دارند. با این حال، برخی مطالعات نشان داده شد که مایع یونی باقی‌مانده اغلب در مرزهای دانه یا سطوح لایه پروسکایت تجمع می‌یابد و در واقع مانعی برای انتقال بار ایجاد نمی‌کند بلکه ممکن است مزایایی از جمله غیرفعال‌سازی موضعی در پی داشته باشد.

برای مثال، شی و همکاران [۳۶] در مطالعه خود درباره پروسکایت حاوی مایع یونی MAAC، مشاهده کردند که مایع یونی پس از عملیات، در بین‌سطح پروسکایت و لایه انتقال دهنده الکترون TiO_2 باقی می‌ماند و به‌عنوان یک لایه بینابینی سودمند عمل می‌کند. بنابراین، ادغام مایع یونی از طریق روش پوشش‌دهی چرخشی تک‌مرحله‌ای اغلب دارای دو عملکرد

صورت خاص برای هدف‌گیری مکانیسم‌های غالب اتلاف انرژی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به کار برده شوند. در ادامه در جدول ۱، چند نمونه مایعات یونی مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را معرفی و نقش‌ها و نتایج عملکردی حاصل از آن‌ها را نشان داده‌شد.

۳- روش‌های سنتز و ادغام مایعات یونی در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

گنجاندن مایعات یونی در فرآیند ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را می‌توان از طریق راهبردهای مختلفی انجام داد، که بسته به نقش مورد انتظار به‌عنوان حلال، افزودنی یا عامل اصلاح‌کننده سطحی متغیر است. در اینجا، روش‌ها و مسیرهای پردازش اصلی که برای ادغام مایعات یونی توسعه یافته‌اند مرور می‌شود. همچنین نحوه ادغام آن‌ها و تغییرات مورد نیاز در روند ساخت متداول سلول‌های پروسکایتی بررسی شده‌است.

۳-۱- لایه‌نشانی چرخشی تک‌مرحله‌ای

این ساده‌ترین روش لایه‌نشانی محلول پروسکایت است، که در آن محلول پیش‌ماده پروسکایتی که معمولاً حاوی PbI_2 ، هالیدهای متیل‌آمونیم یا فرامایدینوم و... است، با استفاده از مایعات یونی به‌عنوان حلال یا حلال کمکی تهیه می‌شود. هنگامی که مایعات یونی مانند MAAC یا MAP به‌عنوان حلال اصلی استفاده می‌شوند، گرانشی محلول معمولاً بالاتر از محلول‌های مبتنی بر DMF است، که می‌تواند رفتار پوشش‌دهی را تحت تاثیر قرار دهد. محققان برای سازگاری با تبخیر کند مایعات یونی، پارامترهای چرخش (سرعت، زمان افزایش سرعت و...) را در لایه‌نشانی چرخشی تنظیم کرده‌اند. نکته قابل توجه آن است که از آنجا که محلول‌های مبتنی بر مایعات یونی نیازی به ضدحلال ندارند، فرآیند ساده و تکرارپذیرتر می‌شود. در این روش می‌توان مستقیماً لایه‌نشانی را انجام داده و بدون نیاز به مرحله حساس ریختن ضدحلال بر روی لایه تر، فرایند بازپخت را انجام داد (شکل ۵). برای نمونه، این رویکرد در مورد پروسکایت‌های قلع-سرب نیز به کار گرفته شده است [۳۲-۳۴]. ژو و همکاران [۳۵] پروسکایت $\text{FASn}_y\text{Pb}_{1-y}\text{I}_3$ را با استفاده از ترکیبی

جدول ۱. تاثیر عملکرد مایعات یونی به کاررفته در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی.

منبع	بازده نهایی (%)	نتیجه (عملکرد و پایداری)	نقش مایع یونی	نوع مایع یونی / پروسکایت
[۲۲]	۲۳/۹۱	تشکیل مستقیم فاز پایدار α ، بلورینگی بسیار بالا، پایداری بیش از ۱۰۰۰ ساعت، فرایند ساده در محیط آزاد	حلال	MAAc/FAPbI ₃
[۱۰]	۲۰/۰۵	لایه‌های متراکم و یکنواخت، افزایش پایداری در محیط، کاهش چشمگیر نقص‌ها و بهبود بلورینگی	حلال	MAAc/MAPbI ₃
[۵۰]	۱۵/۱۶	افزایش بلورینگی، تشکیل لایه یکنواخت و متراکم‌تر، پایداری چشمگیر در محیط مرطوب	حلال	MAAc/MAPbI ₃
[۵۴]	۱۴	امکان تولید در شرایط محیطی، تشکیل لایه متراکم و یکنواخت با تبلور آهسته‌تر، پایداری بالا	حلال	MAAc/MAPbI ₃
[۹]	-	تشکیل کلئیدهای پایدار، محلول پیش‌ماده بسیار پایدار در شرایط حرارتی و نگهداری در هوا	حلال	MAAc/MAPbI ₃
[۲۳]	۲۰/۱۶	افزایش کیفیت لایه‌ها، اندازه دانه‌های بسیار بزرگ ($\sim 2\mu$ میکرومتر)، پایداری فوق‌العاده بیش از ۵۰۰۰ ساعت در جو نیتروژن	حلال	MAAc/MAPbI ₃
[۴۱]	۲۰/۵۲	کنترل ضخامت لایه، قابلیت چاپ صفحه‌ای در ابعاد بزرگ، تشکیل لایه‌های یکنواخت، پایداری جوهر بالا و چاپ سریع	حلال (جوهر با گرانیوی بالا)	MAAc/MAPbI ₃
[۵۳]	۲۱/۰۸	ایجاد لایه دوقطبی، تنظیم تراز سطوح انرژی، بهبود انتقال بار در فصل مشترک؛ بالاترین بازده گزارش شده برای سلول‌های بدون ETL	حلال/لایه میانی	MAAc/MAPbI ₃
[۳۸]	۲۰/۷۳	افزایش کیفیت بلورینگی لایه تحت رطوبت، پایداری بیش از ۱۳۰۰ ساعت در محیط	حلال	MAAc/FAMAPb(IBr) ₃
[۳۲]	۱۵/۴۲	تسهیل لایه‌نشانی با کمترین آسیب زیست‌محیطی، تولید لایه‌های باکیفیت، پایداری عالی (کاهش ناچیز بازدهی پس از ۷۲۰ ساعت در جو نیتروژن)	حلال	MAAc/MAPbSnI ₃
[۱۳]	۱۷/۱۰	لایه‌هایی با کیفیت بالا و بلورینگی مطلوب، بهبود برهمکنش بین اجزای پیش‌ماده، پایداری بالا (بیش از ۱۵۰۰ ساعت)	حلال	MAAc/CsPbI ₂ Br
[۴۷]	۲۱/۲۲	بهبود تبلور، کاهش اکسایش یون قلع، افزایش پایداری، رکورد بازده برای سلول‌های Sn-Pb	حلال SnI ₂ و PbI ₂ در لایه‌نشانی دو مرحله‌ای	MAAc/FAPbSnI ₃
[۱۸]	-	کیفیت لایه بالا، آستانه پایین برای گسیل القایی، پایداری عالی در شرایط رطوبت و دمای بالا	حلال	MAP/MAPbI ₃
[۱۶]	۱۵/۴۶	امکان فرآیند محلولی با مخلوط‌های آبی/الکلی، افزایش کیفیت لایه، کاهش سمیت و سازگاری با محیط زیست	حلال	MAP/MAPbI ₃

ادامه جدول ۱.

[۱۷]	۲۰/۵۶	ریخت شناسی پهنه، کاهش چشمگیر نقص‌ها، پایداری بیش از ۱۰۰۰ ساعت در جو نیتروژن، بدون نیاز به ضدحلال	حلال	MAP/MAPbI ₃
[۴۰]	۱۷	بهبود بلورینگی، رشد عمودی بلورها، بهبود فصل مشترک؛ پایداری بالا، لایه نشانی چاپ مشبک	حلال ترکیبی	MAAc+MAP /MAPbI ₃
[۵۶]	۲۰/۵۲	تسهیل تشکیل میسل‌های بزرگ، تولید لایه‌های متراکم با رشد کنترل‌شده بلورها، پایداری عالی (بیش از ۱۵۰۰ ساعت)	حلال ترکیبی	MAAc+ACN/MAPb(IBr) ₃
[۲۶]	۲۲/۰۰	چندمنظوره (حلال، افزودنی و غیرفعال‌کننده نقص)، تبلور یکنواخت، غیرفعال‌سازی نقص‌ها و افزایش پایداری	حلال / افزودنی	MAAc/FAMAPbI ₃
[۲۰]	۷/۳۷	بهبود سرعت تبلور، تشکیل دانه‌های بزرگ، کاهش تله‌های انرژی، پایداری بیش از ۱۵۰۰ ساعت در رطوبت نسبی حدود ۳۵٪	حلال/افزودنی	MAAc/CsPbBr ₃
[۵۷]	۱۶/۴۴	افزایش سایز دانه‌ها، کاهش زبری سطحی، کاهش شدید بازترکیب حامل‌ها و کاهش تحرک یون‌ها	حلال / افزودنی	MAAc+DPCI/MAPbI ₃
[۴۶]	۲۳/۳۶	تسریع تبلور، سرکوب نقص‌های Pb ^۰ ، افزایش غیرفعال‌سازی مرزدانه‌ها و افزایش دوام و پایداری	افزودنی لایه PbI ₂ در لایه‌نشانی دو مرحله‌ای	MAAc/MAPbI ₃
[۳۳]	۱۹/۰۹	تنظیم سرعت جوانه‌زنی، ایجاد لایه‌های منظم و با جهت‌گیری مناسب، پایداری بیش از ۵۰۰ ساعت در رطوبت نسبی ۴۰٪	افزودنی	MAAc/MAPb(IBr) ₃
[۳۴]	۴/۵۹	امکان ساخت بدون ضدحلال، پوشش‌دهی مناسب و قابلیت تنظیم گاف نواری	افزودنی	MAAc/MAPbSn(IBr) ₃
[۵۵]	۱۳/۵۴	کنترل سرعت تبلور، افزایش کیفیت بلورینگی، پرشدن یکنواخت منافذ، پایداری در هوای محیط بیش از ۵۰ روز	افزودنی (ساختار مزوسکوپی)	MAAc/Carbon-based MAPbI ₃
[۴۹]	۱۸/۷۶	کاهش بازترکیب غیرتابشی، بهبود بلورینگی، اصلاح فصل مشترک، بهبود چشمگیر V _{oc}	افزودنی	MAAc/(BDA)(MA) ₄ Pb ₅ I ₁₆
[۴۸]	۱۸/۹۶	بهبود توزیع فازی، جلوگیری از تجمع فازهای کم بعد (دارای n پایین)، تسهیل تشکیل فازهای شبه سه‌بعدی و افزایش پایداری	افزودنی (کمک به فرآیند لایه‌نشانی)	MAAc/PEA ₂ MA ₄₉ Pb ₅₀ I ₁₅₁
[۳۹]	۲۰/۳۴	بهبود تبلور، کاهش نقص‌ها، لایه یکنواخت در رطوبت بیش از ۸۰٪ به روش دکتر بلید، افزایش پایداری	افزودنی	MAAc+phenylurea /MAPbI ₃
[۵۱]	–	کنترل توزیع کوانتوم‌چاه‌ها، افزایش بازه جذب نوری، پاسخ پایدار در آشکارسازهای نور پهن‌باند، بهبود انتقال حامل‌ها	افزودنی	MAAc+PbSe/ BA ₂ EA ₂ Pb ₃ I ₁₀
[۳۷]	۲۰/۲۱	کاهش تنش شبکه بلوری، افزایش اندازه دانه‌ها، کاهش نقص‌ها و بهبود یکنواختی	افزودنی	MABr/MAPbI ₃

ادامه جدول ۱.

[۱۴]	۲۴/۰۹	آنیون کوچک‌تر در مایع یونی مؤثر در کاهش نقص‌های ساختاری، بهبود رشد دانه‌ها، بهبود عملکرد نوری، بهبود چشمگیر پایداری	افزودنی	MA-Based ILs/ FAMAPb(IBr) ₃
[۴۵]	۲۴/۴۱	بلورینگی بهتر، کاهش نقص‌ها، بهبود ریخت شناسی لایه؛ پایداری فوق‌العاده (حفظ ۹۶٪ بازده بعد از ۲۰۰۰ ساعت)	افزودنی، تنظیم‌کننده تبدیل PbI ₂	FAAc/FAMAPb(IBr) ₃
[۴۴]	۱۰/۰۹	بررسی اثر رشد اُستوالد و افزایش قابل توجه اندازه دانه‌ها، کاهش نقص ساختاری، پایداری بلندمدت	افزودنی	BMIBr/FAMASnIBr
[۱۹]	۱۵/۶	اصلاح اندازه دانه‌ها، کاهش نقص‌ها، افزایش آب‌گریزی، بهبود ضریب پرتشع و پایداری بیش از ۶۰۰ ساعت تحت نور	افزودنی	BMIMAc/CsPbI ₂ Br
[۲۱]	۲۰/۴۰	افزایش اندازه دانه‌ها، کاهش نقص‌های ساختاری، بهبود بلورینگی و افزایش ولتاژ مدار باز تا ۱/۲۱ ولت	افزودنی	DMAFa/CsPbI ₃
[۴۳]	۲۰/۶	کاهش نقص ساختاری، بهبود ریخت شناسی لایه در فرایند لایه نشانی دو مرحله‌ای و افزایش پایداری	افزودنی	HMII/FAPbI ₃
[۲۸]	۲۳/۳۴	افزایش اندازه دانه‌ها، کاهش نقص ساختاری، بهبود ریخت شناسی لایه و افزایش چشمگیر پایداری	افزودنی (فرایند محلولی دومرحله‌ای)	HMIMBF ₄ / FAMAPb(IBr) ₃
[۲۷]	۱۷/۰۷	افزایش ضریب پرتشع (FF) تا ۷۵٪، کاهش نقص‌ها، تنظیم تراز نوار انرژی، بهبود پایداری در شرایط محیطی	افزودنی	EMIMAc/MAPbI ₃
[۲۹]	۲۴/۱۰	بهبود ساختار متخلخل لایه PbI ₂ ، تبلور بهتر پروسکایت، کاهش تشکیل Pb ⁰ و افزایش پایداری سلول	افزودنی لایه PbI ₂ در لایه‌نشانی دو مرحله‌ای	EMIMCOOH/ FAMAPbI ₃
[۳۱]	۲۲/۰۴	کاهش نقص‌های سطح مشترک و فیلم، بهبود بلورینگی، کاهش بازترکیب غیرتابشی، افزایش قابل توجه پایداری فازی	اصلاح فصل مشترک (لایه انتقال‌دهنده الکترون/پروسکایت)	EMIM[BF ₄]/FAPbI ₃
[۳۶]	۸/۸۵	افزایش پوشش لایه پروسکایت، کاهش نقص‌ها، افزایش پایداری و ولتاژ مدار باز سلول خورشیدی	غیرفعال‌ساز فصل مشترک (پوشش‌دهی اولیه روی لایه انتقال‌دهنده الکترون)	MAAc/CsPbIBr ₂

هم‌زمان کمک به تشکیل لایه و همچنین غیرفعال‌سازی بین‌سطحی بدون نیاز به مراحل اضافی است.

۳-۲- روش‌های پوشش‌دهی مقیاس‌پذیر

فراتر از روش لایه‌نشانی چرخشی، مایعات یونی امکان‌پذیری روش‌های پردازش در شرایط محیطی مانند پوشش‌دهی با تیغه و پوشش‌دهی با قالب اسلات را نیز فراهم کرده‌اند که این روش‌ها برای تولید در مقیاس بزرگ و پیوسته مناسب‌تر هستند. یکی از چالش‌های اصلی در مقیاس‌بندی سلول‌های پروسکایتی به ابعاد

بزرگ، کنترل تبخیر حلال بر روی بسترهای بزرگ و مقابله با نوسانات رطوبت محیط است. مایعات یونی با کند کردن سرعت تبخیر و ایجاد تحمل نسبت به رطوبت محیط در طول پوشش‌دهی، به رفع این چالش کمک می‌کنند. برای مثال، فنگ و همکاران [۳۷] در سال ۲۰۲۱ رویکردی با عنوان "چاپ سبز در شرایط محیطی" برای MAPbI₃ به کار گرفتند، که در آن از جوهر پروسکایتی حاوی حلال متداول به همراه درصد کمی مایع یونی (و یک افزودنی دیگر) استفاده شد. این جوهر با تیغه بر روی سطح کشیده شد، در حالی که رطوبت نسبی محیط تا ۷۰٪

بود.

با تنظیم میکروساختار و کرنش شبکه‌ای از طریق مایع یونی، آن‌ها توانستند لایه‌های چاپی با عملکرد بالا با وجود رطوبت زیاد محیط ایجاد کنند [۳۸]. به‌طور مشابه، لی و همکاران [۳۹] در سال ۲۰۲۳ راهبردی هم‌افزا بر پایه افزودنی‌های مایع یونی برای پوشش‌دهی تیغه‌ای MAPbI_3 در بازه وسیع رطوبت نسبی ۴۵٪ تا ۸۵٪ بدون کاهش محسوس در بازده سلول خورشیدی که در شرایطی که رطوبت کنترل نشده معمولاً باعث تخریب لایه پروسکایت می‌شود، ارائه دادند. در این فرآیندها، افزودنی مایع یونی احتمالاً نقش جذب‌کننده رطوبت را ایفا می‌کند چرا که بسیاری از مایعات یونی تا حدی جاذب آب هستند و مانع تعامل مستقیم رطوبت با پیش‌ماده‌های پروسکایتی در مرحله حساس جوانه‌زنی می‌شود. به عبارت دیگر، مایع یونی به عنوان بافر رطوبتی مولکولی عمل می‌کند. نتیجه این است که حتی در رطوبت ۸۵٪ نیز، شکل‌گیری بلورهای پروسکایتی به‌طور مشابه با شرایط بدون رطوبت پیش می‌رود و در نتیجه سلول‌هایی با بازده بالا (۱۸٪) حاصل می‌شوند، در حالی که نمونه‌های کنترل بدون مایع یونی در همان شرایط شکست می‌خورند.

چاپ مشبک، به عنوان یکی دیگر از روش‌های مقیاس‌پذیر، نیز از جوهرهای حاوی مایع یونی بهره‌مند شده است. در مطالعه‌ای که توسط چن و همکاران [۴۰] در سال ۲۰۲۳ انجام شد، در یک سلول خورشیدی پروسکایتی تماماً چاپ‌شده با ساختار مزو متخلخل، خمیر پروسکایتی با گرانروی بالا با استفاده از حلال MAAC (متیل آمونیوم استات) فرموله گردید. این خمیر از طریق توری چاپ روی زیرلایه‌هایی که از قبل دارای الکتروود و لایه‌های انتقال بار چاپ‌شده بودند، اعمال شد. پس از چاپ و خشک‌سازی ملایم، عملیات حرارتی موجب تبلور پروسکایت از ماتریس مایع یونی شد. حضور مایع یونی در خمیر پیش‌ماده ضروری بود. در غیاب آن، تشکیل یک لایه پروسکایتی پیوسته از طریق چاپ مشبک (که معمولاً لایه‌های ضخیم‌تری نسبت به لایه‌نشانی چرخشی تولید می‌کند) دشوار بود، زیرا تبخیر سریع حلال و خشک‌شدن خمیر منجر به انسداد توری و ناپیوستگی لایه می‌شد. ماهیت غیر فرار MAAC موجب حفظ حالت "زنده" خمیر تا زمان اعمال کامل و حرارت‌دهی شد. نتیجه این فرآیند، سلولی با بازده ۱۷٪ بود که به صورت کاملاً چاپی (بدون

هیچ مرحله لایه‌نشانی چرخشی) ساخته شد. این نشان می‌دهد که مایع یونی می‌تواند کلید توسعه فناوری لایه نشانی به روش‌های چاپی برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باشند [۴۱].

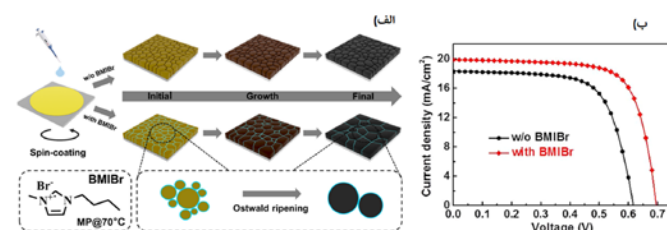
۳-۳- لایه‌نشانی متوالی دو مرحله‌ای

در روش متوالی (دو مرحله‌ای)، ابتدا یک لایه از هالید فلزی (معمولاً PbI_2) رسوب داده می‌شود و سپس با در معرض قرار دادن آن به هالید آلی (مانند MAI، FAI، یا MABr) به صورت محلول یا بخار، به پروسکایت تبدیل می‌شود. در گزارشات مایعات یونی به شیوه‌ای خلاقانه در هر دو مرحله‌ای این فرآیند به کار گرفته شده‌اند. در مرحله‌ی نخست، مقدار کمی مایع یونی به محلول پیش‌ساز PbI_2 (پیش از پوشش‌دهی) افزوده می‌شود. پژوهشگران دریافته‌اند که افزودنی‌های مایع یونی می‌توانند ریخت شناسی لایه‌ی PbI_2 را تغییر دهند. برای مثال، ساختاری متخلخل‌تر یا با جهت‌گیری بهتر ایجاد کنند تا در مرحله‌ی دوم پیش‌ماده‌های MAI یا FAI آسان‌تر به ساختار نفوذ کنند. وانگ و همکاران [۴۲] نشان دادند که افزودن مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات (BMIMAC) که با PbI_2 برهم‌کنش دارد، موجب تشکیل لایه‌ای از PbI_2 می‌شود. این امر موجب می‌شود پیش‌سازها در مرحله‌ی دوم با کارایی بالاتری به ساختار پروسکایت تبدیل شده و میزان باقیمانده‌ی PbI_2 را کاهش می‌دهد، در نتیجه پوشش بهتری از پروسکایت حاصل می‌شود. یکی از نمونه‌های مایع یونی مورد استفاده در این زمینه، ۱-سیانوپروپیل-۳-متیل ایمیدازولیوم (CPMIM- BF_4) است که به محلول PbI_2 برای پروسکایت‌های FA/Cs افزوده شده که موجب تبدیل یکنواخت‌تر و بهبود ساختار پروسکایت و مرزخانه‌ها در لایه‌ی نهایی شده است.

در مرحله‌ی دوم، مایعات یونی می‌توانند به محلول هالید آلی (مثلاً محلول FAI/MABr در ایزوپروپانول) افزوده شوند که بر روی لایه PbI_2 رسوب می‌یابد. آکین و همکاران [۴۳]، از افزودنی مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم دید (HMII) در محلول FAI برای ساخت پروسکایت مبتنی بر FA استفاده کردند. این مایع یونی در محلول موجب کند شدن تبلور پروسکایت در فصل مشترک PbI_2 و FAI و در نتیجه

منجر به رشد دانه‌های بزرگ‌تر و کاهش تهی‌جاها شد. در واقع، مایع یونی نرخ واکنش بین PbI_2 و FAI را تعدیل کرد، واکنشی که در غیر این صورت ممکن است بیش از حد سریع باشد و منجر به باقی ماندن خوشه‌های PbI_2 یا سوراخ‌های زیرمیکرونی در لایه شود. با تنظیم مقدار مایع یونی، آن‌ها توانستند تقریباً تبدیل کامل پیش‌مواد پروسکایت به FAPbI_3 با تماس بهتر در ناحیه‌ی فصل مشترک را به دست آورند که به افزایش بازدهی سلول خورشیدی حاصل منجر شد.

رویکرد نوآورانه‌ی دیگری در فرآیند دومرحله‌ای، رشد اوستوالدی با کمک مایعات یونی است. در روشی مشابه با بازپخت بخار حلال، می‌توان مایع یونی را بر روی لایه نیمه‌تبدیل‌شده‌ی پروسکایت رسوب و یا در آن نفوذ داد تا فرآیند رشد دانه‌ها را بهبود بخشد. به عنوان مثال، پس از آنکه لایه PbI_2 در محلول MAI غوطه‌ور شده و MAPbI_3 شکل گرفت، مقدار بسیار کمی مایع یونی حاوی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید (BMIBr) یا یک مایع یونی آمونیومی بر روی لایه تر به روش چرخشی لایه‌نشانی می‌شود. در طی بازپخت، این ترکیبات موجب رشد بیشتر بلورها شده، حفره‌ها را ترمیم می‌کند و بلورینگی را افزایش می‌دهد، سپس یا تبخیر شده و یا به صورت لایه‌ای غیرفعال‌کننده باقی می‌ماند (شکل ۶). چنین روش‌هایی هنوز در مرحله‌ی آزمایشی قرار دارند، اما نشان می‌دهند که مایعات یونی می‌توانند به شیوه‌هایی خلاقانه در فرآیند دومرحله‌ای لایه‌نشانی گنجانده شوند تا رشد بلورها را به حداکثر برسانند [۴۴-۴۷].



شکل ۶. (الف) طرح‌واره‌ای از فرآیند رشد اوستوالدی در تشکیل لایه پروسکایت با کمک BMIBr و (ب) تأثیر آن در بهبود عملکرد فتوولتائیکی سلول حاصل از آن [۴۴].

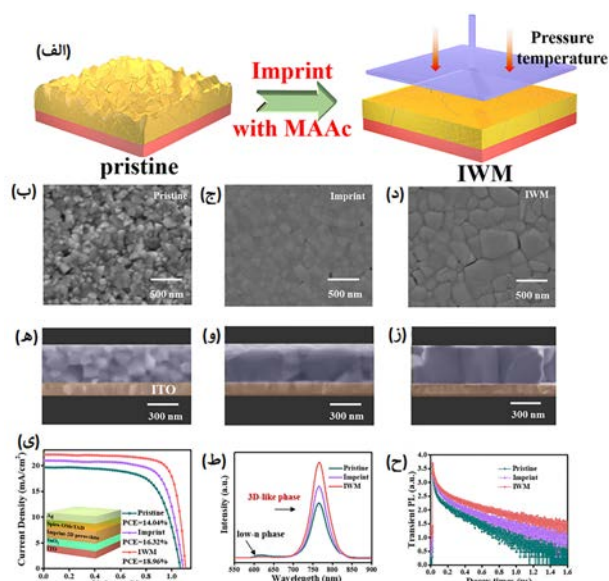
۳-۴- تیمار پس از لایه‌نشانی به وسیله مایعات یونی

در این روش به جای مخلوط کردن مایعات یونی در محلول پیش‌ساز، از این ترکیبات برای تیمار لایه‌ی تشکیل‌شده پروسکایت استفاده می‌شود. این روش مشابه تیمارهای غیرفعال‌سازی سطح با استفاده از کاتیون‌های بزرگ یا لیگندهای آلی است، اما در اینجا از مایعات یونی استفاده می‌شود. معمولاً یک مایع یونی رقیق برای مثال حل‌شده در ایزوپروپانول یا کلروبنزن که خود این حلال‌ها موجب حل شدن ساختار پروسکایت نمی‌شود، روی لایه‌ی پروسکایت لایه‌نشانی چرخشی شده و سپس خشک می‌گردد. مولکول‌های مایع یونی در ادامه به سطح و مرز دانه‌ها نفوذ می‌کنند. این روش برای غیرفعال‌سازی فصل مشترک پروسکایت‌های ۳بعدی/۲بعدی به کار رفته است. پنگ و همکاران [۴۸] از مایع یونی متیل آمونیوم استات که حاوی کاتیون آلکیل آمونیومی است، برای تیمار سطح پروسکایت استفاده کردند که در محل یک لایه‌ی پوششی پروسکایت دوبعدی تشکیل داد و پایداری را بهبود بخشید (شکل ۷). در موردی دیگر، یک مایع یونی مبتنی بر تری‌آزولیوم پس از رسوب‌گذاری برای پر کردن مرز دانه‌های پروسکایت به کار رفت و موجب کاهش جدایش فازی در برابر نور شد. مشخص شد کاتیون‌های تری‌آزولیوم و دیگر کاتیون‌های هتروسیکلیک مشابه می‌توانند با هالیدها پیوند برقرار کنند و احتمالاً مهاجرت ناخواسته هالیدها را مهار نمایند.

نمونه‌ای مشخص از این رویکرد، کار انجام‌شده روی پروسکایت‌های دوبعدی نوع دیون - ژاکوبسون (DJ) است. این ساختارها دوبعدی بوده و کاتیون‌های آلی دوظرفیتی بزرگ، صفحات پروسکایتی را از هم جدا می‌کنند. در اینجا، یک مایع یونی برای مهندسی نقص‌ها در پروسکایت DJ به کار گرفته شد؛ به طوری که پس از شکل‌گیری لایه پروسکایت، تیمار با مایع یونی انجام شد. کاتیون مایع یونی که توانایی ورود به بین لایه‌ها را داشت، موجب کاهش تله‌های الکترونی در سطح نواحی دوبعدی پروسکایت شد و در نتیجه نور تابانی فیلم پروسکایت و عملکرد فوتوولتائیک بهتری حاصل گردید. به طور مشابه، در سلول‌هایی با الکتروکربنی (که معمولاً شامل تماس مستقیم الکتروکربنی زبر با لایه‌ی پروسکایت هستند)، چکاندن مقدار اندکی مایع یونی روی پروسکایت پیش از اعمال کربن موجب

¹ Dion-Jacobson

بهبود چسبندگی در فصل مشترک پروسکایت/کربن و نیز تماس الکترونیکی بهتر شد [۴۹-۵۱].



شکل ۷. (الف) طرح واره ای از تغییرات ریزساختار بعد از تیمار IWM. تصویر SEM از سطح و مقطع لایه‌های پروسکایت (ب، ه)، Pristine، (ج، و)، Imprint، (د، ز)، IWM، (ح) طیف TRPL و (ط) PL لایه‌های پروسکایت مذکور، (ی) منحنی چگالی جریان - ولتاژ سلول‌های پروسکایتی حاصل که افزایش حدود ۵ درصد در بازدهی از طریق IWM مشهود است [۴۸].

۳-۵- اصلاح لایه‌های انتقال بار به‌وسیله مایعات یونی

یکی از کاربردهای جنبی اما قابل توجه مایعات یونی، استفاده از آن‌ها برای آلیش^۲ یا اصلاح لایه‌های انتقال بار (CTLs) است. ترکیبات انتقال‌دهنده حفره مانند Spiro-OMeTAD یا PTAA معمولاً برای هدایت الکتریکی به آلیش نیاز دارند (نظیر Li-TFSI یا tBP)، که مایعات یونی می‌توانند جایگزین یا مکمل این آلاینده‌ها شوند. برای نمونه، کاو و همکاران [۵۲] نشان دادند که افزودن یک مایع یونی با آنیون FSI⁻ به Spiro-OMeTAD موجب بهبود رسانایی و پایداری آن در برابر رطوبت شد و نیاز به آلاینده رطوبت‌دوست Li-TFSI را از بین برد (شکل ۸). در سمت لایه انتقال الکترون، مایعات یونی برای عامل‌دار کردن نانوذرات ZnO یا SnO₂ به کار رفته‌اند، به‌طوری‌که کلوتیدی با پوشش مایع یونی حاصل شده و فصل

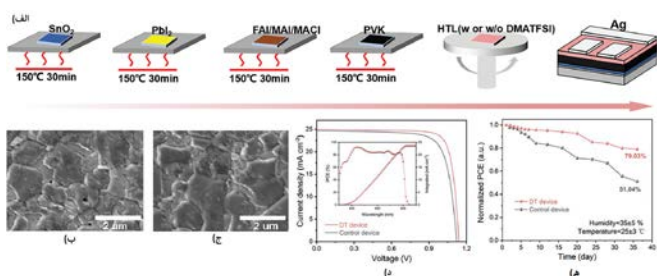
^۱ Imprint perovskite film with MAAc (IWM)

^۲ Doping

^۳ Charge Transport Layers (CTLs)

مشترک بهتری با لایه‌ی پروسکایت ایجاد می‌شود. همچنین در مواردی نیز می‌توان از آن‌ها به عنوان لایه میانی بین لایه پروسکایت و لایه رسانای شفاف ITO در سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون لایه انتقال دهنده الکترون استفاده کرد. گرچه این رویکردها به‌طور مستقیم به لایه‌ی پروسکایت مربوط نمی‌شوند، اما انعطاف‌پذیری مایعات یونی را در تنظیم کل ساختار سلول خورشیدی به‌خوبی نشان می‌دهند [۵۳].

بطور کلی در همه‌ی این روش‌ها، برخی دستورالعمل‌های کلی و عملی در کار با مایعات یونی حاصل شده‌اند. یکی از مهم‌ترین موارد، توجه به میزان خلوص این ترکیبات است. وجود آب باقی‌مانده یا ناخالصی‌های پروتون‌دار می‌تواند بر تبلور پروسکایت اثر منفی بگذارد. بنابراین مایعات یونی معمولاً پیش از استفاده در ساخت سلول‌های پروسکایتی نیاز به خشک‌سازی یا خالص‌سازی دارند. به دست آوردن غلظت بهینه‌ی مایع یونی نیز از موارد حیاتی دیگر است. مقدار کم از مایع یونی نیز می‌تواند مفید باشد، اما مقدار زیاد گاهی مضر است. برای مثال، ممکن است به‌صورت یک لایه‌ی عایق باقی بماند یا باعث مشکلات ریخت شناسیکی شود. بسیاری از مطالعات با پیمایش غلظتی^۴ به دنبال یافتن «نقطه‌ی بهینه» هستند که اغلب در محدوده‌ی ۱ تا ۵ درصد حجمی هنگام استفاده به‌عنوان افزودنی قرار دارد. همچنین باید اطمینان حاصل کرد که مایع یونی با دیگر اجزای ساختار سلول خورشیدی واکنش مخرب نداشته باشد. به‌عنوان نمونه، مایعات یونی با آنیون یدید می‌توانند الکترودهای فلزی



شکل ۸. (الف) طرح واره ای از ساخت سلول پروسکایتی در شرایط با و بدون استفاده از DMATFSI. تصویر SEM از سطح لایه پروسکایت پس از حذف (ب) LiTFSI و (ج) دوپ همزمان LiTFSI و DMATFSI. بازدهی (د) و پایداری (ه) عملکرد بهتر سلول‌های حاوی دوپ همزمان LiTFSI و DMATFSI (DTdevice) نسبت به سلول مرجع [۵۲].

^۴ Concentration Sweep

مانند نقره را در تماس مستقیم تحت بایاس دچار خوردگی کنند. طراحی مناسب ساختار سلول مانند نگه داشتن این ترکیبات در داخل لایه‌ی پروسکایت یا پوشاندن آن با لایه‌ای خنثی می‌تواند این مشکل را کاهش دهد [۵۴-۵۷].

با تسلط بر این روش‌ها و ادغام آن‌ها، پژوهشگران موفق شده‌اند مایعات یونی را با سهولت نسبی در فرآیند ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی پیشرفته وارد کنند. در واقع، بسیاری از سلول‌های خورشیدی با بازدهی بالا که در مقالات گزارش شده‌اند، اکنون در یکی از مراحل ساخت خود از مایعات یونی بهره می‌برند.

۴- جمع‌بندی

این مرور نشان داد که مایعات یونی فراتر از جایگزین‌های کم‌خطر برای حلال‌های فرار عمل می‌کنند و در مقام «افزودنی‌های چندمنظوره» قادرند هم‌زمان سینتیک تبلور را تنظیم کنند، عیوب سطحی/مرزدانه‌ای را غیرفعال سازند و مسیرهای ساخت بدون ضدحلال را ممکن کنند؛ ترکیبی که مستقیماً به بهبود کیفیت لایه، ارتقای کارایی و افزایش پایداری منجر می‌شود. مطابق شواهد گردآوری‌شده در مقاله، سلول‌های پروسکایتی مهندسی‌شده با مایعات یونی، بازده‌های رقابتی در بازه‌ی ۲۰-۲۴٪ به‌دست آورده و طول عمرهای عملیاتی طولانی‌تری زیر تنش‌های محیطی از خود نشان داده‌اند؛ هم‌زمان، منشأ این کارکردها به ویژگی‌های بنیادی مایعات یونی مانند فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی و توان حلالی/برهم‌کنشی مناسب بازمی‌گردد که آن‌ها را برای مهندسی فصل‌مشترک‌ها و کنترل تبلور در مقیاس آزمایشگاهی تا مسیرهای صنعتی جذاب می‌سازد.

از منظر فرآیندی، ادغام مایعات یونی با روش‌های مقیاس‌پذیر و روال‌های غیرفعال‌سازی پس از لایه‌نشانی، فرصت هم‌راستاسازی شیمی محلول، پنجره‌های خشک‌کردن/بازپخت، و مهندسی فصل‌مشترک‌ها را فراهم می‌کند؛ بدین ترتیب، شکاف میان کارایی‌های آزمایشگاهی و ساخت در شرایط محیطی نزدیک به صنعت قابل پرشدن است. همچنین تأکید بر نقش هم‌افزای «حل‌کنندگی کنترل‌شده/کمپلکس‌های میانی» و

«غیرفعال‌سازی شیمی نقص‌ها» نشان می‌دهد که طراحی منطقی مایعات یونی اختصاصی پروسکایت (با کاتیون/آنیون‌های هدفمند) می‌تواند مسیر بهینه‌سازی هم‌زمان بلورینگی، ریخت‌شناسی و ویژگی‌های الکترونیکی فصل‌مشترک را هموار کند.

با وجود این پیشرفت‌ها، چند چالش کلیدی باقی است که تعیین‌کننده انتقال پایدار نتایج به مقیاس ماژولی‌اند از جمله این چالش‌ها باقی‌ماندن آثار مایع یونی در لایه و تمرکز آن در مرزدانه‌ها که مرز باریک میان غیرفعال‌سازی مفید و افزایش مقاومت/تله‌های جدید را رقم می‌زند؛ مورد دیگر مهاجرت یونی و هیستریزیس تحت نور/بایاس طولانی‌مدت و نقش گونه‌های یونی افزوده‌شده در تشدید/مهار آن است؛ و در آخر سازگاری شیمیایی با لایه‌های انتقال بار و الکترودها مثلاً خوردگی Ag/Cu در حضور هالیدها یا جابه‌جایی دوپینگ در لایه انتقال‌دهنده الکترون و حفره از دیگر چالش‌های استفاده از مایعات یونی می‌باشد.

برای مسیر آینده، نتایج این مرور منطقی‌ترین اولویت‌ها را چنین ترسیم می‌کند: (الف) طراحی وظیفه‌محور مایعات یونی با گروه‌های عاملی هدفمند (برای کنترل تبلور و پرکردن تهی‌جاها یا یدید/سرب)؛ (ب) مایعات یونی قابل پلیمریزاسیون/شبکه‌ای‌شدن به‌منظور تثبیت مکانی گونه‌ها پس از بازپخت و کاهش مهاجرت یونی در کارکرد طولانی‌مدت؛ (ج) مهندسی ضدخوردگی در مجاورت فلزات/اکسیدها با انتخاب آنیون‌های کم‌خورنده.

در جمع‌بندی، مایعات یونی به‌عنوان پلی میان شیمی و مهندسی سلول خورشیدی عمل می‌کنند. با امکان تنظیم دقیق برهم‌کنش‌های میکروسکوپی درون لایه پروسکایت و در مرزهای آن، می‌توان عملکرد و پایداری ماکروسکوپی سلول را به‌گونه‌ای هدایت کرد که با روش‌های سنتی ممکن نیست. مرور مقالات علمی به‌وضوح نشان می‌دهند که این ترکیبات یکی از ستون‌های اصلی نسل بعدی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند و به‌گذار این فناوری از مرحله تحقیقاتی به راه‌حل‌های واقعی انرژی خورشیدی کمک می‌کنند. با رفع چالش‌ها و ادامه تحقیقات، این ترکیبات همچنان در خط مقدم نوآوری باقی خواهند ماند و به رفع موانع باقیمانده و آزادسازی پتانسیل کامل

12. F. Wang. X. Zhou. X. Liang. D. Duan. C.-Y. Ge. H. Lin. Q. Zhu. L. Li, H. Hu, *Adv. Energy Sustain. Res.*, 4, 2200140 (2023).

13. X. Wang. X. Ran. X. Liu. H. Gu. S. Zuo. W. Hui. H. Lu. B. Sun. X. Gao, J. Zhang, *Angew Chem. Int. Ed.*, 59, 13354 (2020).

14. F. Wang. K. Zhou. X. Liang. X. Zhou. D. Duan. C. Ge. X. Zhang. Y. Shi. H. Lin, Q. Zhu, *Small Methods*, 8, 2300210 (2024).

15. Y. Xie. B. Wu, D. Gao, J. Mater. Chem. C, 12, 6374 (2024).

16. S. Oez. J. Burschka. E. Jung. R. Bhattacharjee. T. Fischer. A. Mettenboerger. H. Wang, S. Mathur, *Nano Energy*, 51, 632 (2018).

17. L. Gu. C. Ran. L. Chao. Y. Bao. W. Hui. Y. Wang. Y. Chen. X. Gao, L. Song, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 14, 22870 (2022).

18. H. Luo. M. Pi. Z. Zhan. N. Liu. X. Zeng. J. Zeng. Y. Xiang. X. Kuang. Y. Huang, J. Du, J. Chem. Eng., 482, 148838 (2024).

19. F. Sadegh. M. Ebic. D. Prochowicz. M. Ans. J. Kruszyńska. S. Satapathi. M. Moghadam. P. Yadav, S. Akin, *Mater. Today Phys.*, 40, 101301 (2024).

20. D. Huang. P. Xie. Z. Pan. H. Rao, X. Zhong, J. Mater. Chem. A, 7, 22420 (2019).

21. S. Zai. R. Han. W. Zhao. C. Ma. W. Huang, S. Liu, *Adv. Energy Mater.*, 14, 2303264 (2024).

22. L. Chao. Y. Xia. X. Duan. Y. Wang. C. Ran. T. Niu. L. Gu. D. Li. J. Hu, X. Gao, *Joule*, 6, 2203 (2022).

فتوولتائیک‌های پروسکایتی برای انرژی پایدار کمک خواهند کرد.

مراجع

1. P. Wang. Y. Wu. B. Cai. Q. Ma. X. Zheng, W. H. Zhang, *Adv. Funct Mater.*, 29, 1807661 (2019).

2. L. Ke. S. Luo. X. Ren, Y. Yuan, J. Phys. D Appl. Phys., 54, 163001 (2021).

3. G. M. Meheretu. M. T. Yihunie, G. A. Wubetu, *Mater. Res. Express*, 11, 055514 (2024).

4. X. Li. G. Nasti. C. Dreessen. J. Dagar. R. Meitzner. D. Amoroso. P. L. Maffettone. T. Kirchartz. E. Unger, A. Abate, *Sustain. Energy Fuels.*, 9 2063 (2025).

5. J. W. Lee. D. K. Lee. D. N. Jeong, N. G. Park, *Adv. Funct. Mater.* 29, 1807047 (2019).

6. K. Zhang. X. Zhang. K. G. Brooks. B. Ding. S. Kinge. Y. Ding. S. Dai, M. K. Nazeeruddin, *Sol. RRL*, 7, 2300115 (2023).

7. J. Han. R. H. Kim. S. Huang. J. Kim, J. S. Yun, *Sol. RRL*, 8, 2400262 (2024).

8. J. Ma. L. Wang. K. He. Y. Sun. B. Li. Q. Zhao, B. Du, J. Mater. Chem. C, 12, 10837 (2024).

9. H. Gu. T. Niu. S. Zuo. Y. Cai. L. Chao. P. Müller-Buschbaum. Y. Xia. J. Zhang. G. Xing, Y. Chen, *CCS Chem.*, 4, 3264 (2022).

10. L. Chao. Y. Xia. B. Li. G. Xing. Y. Chen, W. Huang, *Chem.*, 5, 995 (2019).

11. F. Wang. D. Duan. M. Singh. C. M. Sutter-Fella. H. Lin. L. Li. P. Naumov, H. Hu, *Energy Environ. Mater.*, 6, e12435 (2023).

34. C. Q. Howlader. B. Mishra. N. Khakurel. D. Amyx. W. Geerts. G. Gibson, M. Chen, Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XXIII, SPIE2022.
35. F. Fan. Y. Zhang. M. Hao. F. Xin. Z. Zhou, Y. Zhou, J. Energy Chem., 68, 797 (2022).
36. L. Shi. H. Yuan. X. Sun. X. Li. W. Zhu. J. Wang. L. Duan. Q. Li. Z. Zhou, Z. Huang, ACS Appl. Energy Mater., 4, 10584 (2021).
37. J. Fang. Z. Ding. X. Chang. J. Lu. T. Yang. J. Wen. Y. Fan. Y. Zhang. T. Luo, Y. Chen, J. Mater. Chem. A, 9, 13297 (2021).
38. Y. Xie. S. Chen. Z. Gu. K. Xu. L. Chao, Y. Xia, J. Phys. Chem. Lett., 16, 1597 (2025).
39. H. Li. X. Feng. K. Huang. S. Lu. X. Wang. E. Feng. J. Chang. C. Long. Y. Gao, Z. Chen, Small 19, 2300374 (2023).
40. C. Chen. C. Ran. C. Guo. Q. Yao. J. Wang. T. Niu. D. Li. L. Chao. Y. Xia, Y. Chen, Adv. Energy Mater., 13, 2302654 (2023).
41. C. Chen. J. Chen. H. Han. L. Chao. J. Hu. T. Niu. H. Dong. S. Yang. Y. Xia, Y. Chen, Nature 612, 266 (2022).
42. F. Wang. T. Wang. Y. Sun. X. Liang. G. Yang. Q. Li. Y. Li. X. Zhou. Q. Zhu, A. Ng, Adv. Mater., 36, 2401476 (2024).
43. S. Akin. E. Akman, S. Sonmezoglu, Adv. Funct. Mater., 30, 2002964 (2020).
44. Z. Lin. Y. Su. R. Dai. G. Liu. J. Yang. W. Sheng. Y. Zhong. L. Tan, Y. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 15420 (2021).
23. J.-F. Hu. G. Chen. S.-Z. Yu. Y.-X. Lin. K.-Y. Wang. Z.-W. Li. G.-D. Zhang. T.-F. Pan. Y.-J. Li, M.-J. Li, Rare Met., 43, 1647 (2024).
24. X. Luo. D. Xu. C. Zheng. P. Qiu. Q. Wang. J. Gao. X. Lu. X. Gao. L. Shui, J.-M. Liu, ACS Appl. Mater. Interfaces., 15, 33643 (2023).
25. X. Zhu. M. Du. J. Feng. H. Wang. Z. Xu. L. Wang. S. Zuo. C. Wang. Z. Wang, C. Zhang, Angew Chem. Int. Ed., 60, 4238 (2021).
26. L. Chao. T. Niu. H. Gu. Y. Yang. Q. Wei. Y. Xia. W. Hui. S. Zuo. Z. Zhu, C. Pei, Research (2020).
27. J. Zhang. J. Lu. X. Li. S. Zhao. Y. Yang. P. Chen. H. Cheng. L. Zhou, ChemNanoMat., 10, e202400050 (2024).
28. F. Wang. Y. Sun. T. Wang. G. Yang. Q. Li. Y. Li. H. Lin. X. Wan. G. Li, H. Hu, Crystals, 13, 1370 (2023).
29. Y. Li. F. Wang. Q. Li. B. Tang. Y. Sun. T. Wang. X. Liang. J. Ma. X. Zhou, F. Zhang, Adv. Sci., 12, 2414515 (2025).
30. X. Deng. L. Xie. S. Wang. C. Li. A. Wang. Y. Yuan. Z. Cao. T. Li. L. Ding, F. Hao, Chem. Eng. J., 398, 125594 (2020).
31. Y. Ahmed. X. Feng. Y. Gao. Y. Ding. C. Long. M. Haider. H. Li. Z. Li. S. Huang, M. I. Saidaminov, Acta. Phys. Sin., 40, 2303057 (2024).
32. S. Lv. W. Gao. C. Ran. D. Li. L. Chao. X. Wang. L. Song. Z. Lin. L. Fu, Y. Chen, Sol. RRL, 5, 2100675 (2021).
33. T. Wang. T. Zhang. J. Zhang. B. Zhao. C. Song. H. Yin. S. Zhu. X. Sun. H. Liu, Y. Chen, J. Mater. Chem. C, 12, 913 (2024).

56. B. Sun. W. Wang. H. Lu. L. Chao. H. Gu. L. Tao. J. Hu. B. Li. X. Zong, W. Shi, J. .Chem. C, 125, 6555 (2021).
57. S. Rajabzade. K. Abdizadeh. F. A. Mahyari. F. Tajabadi. M. Heidariramsheh. M. Forouzandeh, N. Taghavinia, J. Power Sources, 630, 236134 (2025).
45. Y. Sun. R. Hu. F. Wang. T. Wang. X. Liang. X. Zhou. G. Yang. Y. Li. F. Zhang, Q. Zhu, J. Mater. Chem. C, 12, 5175 (2024).
46. X. Liang. D. Duan. M. B. Al-Handawi. F. Wang. X. Zhou. C.-y. Ge. H. Lin. Q. Zhu. L. Li, P. Naumov, Sol. RRL, 7, 2200856 (2023).
47. J. Wang. X. Zheng. C. Zhang. C. Chen. Q. Yao. T. Niu. L. Chao. Q. Guo. H. Zhang, Y. Xia, Nano Energy, 128, 109851 (2024).
48. H. Peng. D. Li. Z. Li. Z. Xing. X. Hu. T. Hu, Y. Chen, Nano-Micro Lett., 15, 91 (2023).
49. Z. Zhai. J. Chen. Q. Liu. J. Yang. S. Wang. Y. Zhu. Q. Jiang, Y. Li, Chem. Eng. J., 481, 148586 (2024).
50. J.-H. Kang. K.-H. Chae. R.-H. Kim. Y.-H. Jong. G.-J. Han, P. Kim, Results Opt., 13, 100510 (2023).
51. L. Guo. X. Yang. Y. Liang. Z. Wu. X. San. Z. Wang. L. Li. Z. Liu. J. Chen, S. Wang, Nano Lett. 24, 11599 (2024).
52. F. Cao. Z. Zhu. C. Zhang. P. Chen. S. Wang. A. Tong. R. He. Y. Wang. W. Sun, Y. Li, Small 19, 2207784 (2023).
53. D. Li. L. Chao. C. Chen. X. Ran. Y. Wang. T. Niu. S. Lv. H. Wu. Y. Xia, C. Ran, Nano Lett., 20, 5799 (2020).
54. H. Yu, B. Cao, New J. Chem., 48, 13342 (2024).
55. D. Wang. Z. Zhang. T. Huang. B. She. B. Liu. Y. Chen. L. Wang. C. Wu. J. Xiong, Y. Huang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, 9161 (2022).



Ionic liquids for efficient and stable perovskite solar cells: A comprehensive review

Saeed Rajabzade¹, Karim Abdizadeh², Fariba Tajabadi^{3,*}, Nima Taghavinia^{4,*}

¹ Center for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

² Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

³ Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

⁴ Nanoparticles and Coatings Lab, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: Perovskite solar cells have rapidly advanced in power conversion efficiency, reaching over 26% at the laboratory scale. However, transferring these impressive efficiencies to durable, large-scale devices remains a major challenge. A key bottleneck lies in the fabrication of high-quality perovskite layers, which typically relies on toxic and volatile solvents and additives that hinder scalability and long-term stability. Ionic liquids have been proposed as a versatile class of materials to overcome these challenges. Fundamentally, ionic liquids are organic salts that remain liquid at or near room temperature, characterized by negligible vapor pressure, thermal stability, and solubility. This review article provides a comprehensive perspective on the role of ionic liquids in perovskite photovoltaic technology. It examines the key applications and mechanisms by which ionic liquids enhance perovskite film quality, including controlled crystallization kinetics and defect passivation. Various synthesis and integration techniques for fabricating efficient perovskite solar cells without the use of toxic antisolvents are discussed in detail. Performance improvements and stability enhancements are also highlighted: ionic-liquid-engineered perovskite solar cells demonstrate efficiencies comparable to the best existing solar cells (20–24%) and exhibit significantly longer operational lifetimes under stress conditions. Through an analysis of recent studies, this review underscores that ionic liquids are not only suitable replacements for volatile solvents but also multifunctional additives capable of unlocking new levels of efficiency and stability in perovskite solar cells.

Keywords: Ionic liquids, Perovskite solar cell, Green solvents, Solar cell fabrication process, Passivation.