

مروری بر سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی: ساختار، معماری و روش‌های ساخت

محمد بادروج

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

Review on Metal-Organic Halide Perovskite Solar Cells: Structure, Architecture and Fabrication Methods

Mohammad Badrooj

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

Abstract

In recent years, towards the development of emerging technologies related to renewable energies, the Perovskite solar cells have been the focus of many researchers in applied sciences and optoelectronic industries. Among these, metal-organic halide perovskite materials have shown many remarkable characteristics, including high light absorption range, tunable band gap, low exciton binding energy, and long diffusion length of charge carriers. These characteristics make these materials occupy a special place in emerging photovoltaic technologies. In this research, with the aim of creating a better understanding and gaining a more complete insight about solar cells based on metal-organic halide perovskite materials, a part of a comprehensive review of this type of technology, which includes the introduction of the crystalline structure of perovskite materials, the study of architectural types and familiarity with the manufacturing methods of lead-based perovskite solar cells are investigated.

Keywords: Perovskite solar cells, Metal-organic halide, Cell architecture, Solution-based deposition, Vapor deposition

Received: 06/07/2022

Accepted: 15/08/2022

چکیده

در سال‌های اخیر در مسیر توسعه فناوری‌های در حال ظهور مرتبط با انرژی‌های تجدیدپذیر، سلول‌های خورشیدی پروسکایت مرکز توجه بسیاری از تحقیقات علوم کاربردی و صنایع الکترونیک نوری بوده‌اند. در این بین، مواد پروسکایت هالید فلز-آلی، مشخصه‌های قابل توجه بسیاری از خود نشان داده‌اند از جمله؛ دامنه‌ی جذب نور بالا، گاف-نوازی قابل تنظیم، انرژی پیوند اکسیژن کم و طول پخش بلند حامل‌های بار که این ویژگی‌ها باعث می‌شود مواد مذکور در فناوری‌های نوظهور فتوولتائیک جایگاه ویژه‌ای به خود اختصاص دهند. در این تحقیق، با هدف ایجاد درک بهتر و دستیابی به بینش کامل‌تر در خصوص سلول‌های خورشیدی مبتنی بر مواد پروسکایت هالید فلز-آلی، بخشی از مرور جامع بر این نوع فناوری که شامل معرفی ساختار بلوری مواد پروسکایت، مطالعه انواع معماری و آشنایی با روش‌های ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر سرب است مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: پروسکایت، سلول‌های خورشیدی، هالید فلز-آلی، معماری سلول، لایه‌نشانی مبتنی بر محلول، لایه‌نشانی بخار

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۲۴

نویسنده مسئول: محمد بادروج

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

پست الکترونیکی: mo.badrooj@iau.ac.ir

۱. مقدمه

سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک منابع انرژی تجدید پذیر جذاب و امیدوارکننده‌ای هستند که به‌عنوان یک جایگزین قابل قبول برای سیستم‌های تولید برق مبتنی بر سوخت فسیلی به شمار می‌روند. در سال‌های اخیر تهیه مواد مورد نیاز سلول‌های خورشیدی با هزینه‌ی کم و به‌کارگیری روش‌های ساخت سلول‌ها بدون اتکا به فناوری‌های پیچیده از جمله خلا، مورد توجه و مطالعه بیشتری قرار گرفته که این امر منجر به ظهور نسل جدیدی از سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک شده است. با این حال، تحقیقات پیرامون این نوع سلول‌های خورشیدی نوظهور، به دلیل کاهش در هزینه‌ی تولید سلول‌های خورشیدی سیلیکونی و همین‌طور چالش‌های مرتبط با پایداری و سمیت این نوع از سلول‌ها، کندتر شده است. اغلب می‌توان لایه‌های سلول‌های خورشیدی نوظهور را از فاز محلول یا از بخار ایجاد کرد و با استفاده از روش‌های ارزان قیمت بر روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر و شفاف، تولید نمود. دو دسته مهم از سلول‌های خورشیدی نوظهور که به‌خوبی در گروه سلول‌های خورشیدی مبتنی بر محلول یا بخار جای می‌گیرند عبارت‌اند از: سلول‌های خورشیدی پلیمری (آلی) و پروسکایت. سایر سلول‌های خورشیدی ساخته شده از محلول شامل: سلول‌های خورشیدی کوانتوم دات^۱، کستریت^۲، کالکوپریت^۳ و... هستند. در این بین، سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی^۴ (MOHP)، به دلیل موفقیت‌های چشمگیری که در ثبت رکورد بازده تبدیل توان^۵ (PCE) از ۳/۸۱٪ [۱] تا ۲۵/۷٪ [۲] توسط محققان مختلف داشته‌اند، به‌عنوان یکی از جذاب‌ترین تکنیک‌های فتوولتائیک نوظهور در دهه گذشته، محسوب می‌شوند. بهبود سریع PCE این نسل از سلول‌های خورشیدی را می‌توان ناشی از خصوصیات فوق‌العاده نوری آنها همچون سطح مقطع جذب بزرگ [۳]، طول پخش حامل بلند [۴]، گاف نواری قابل تنظیم

با کاتیون‌ها یا آنیون‌های مخلوط [۵]، ضریب تحمل^۶ مناسب [۶] و نیمه‌عمر بالا حالت برانگیخته‌شده [۷] دانست. این ویژگی‌های بارزش باعث شد تا سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی در طیف وسیعی از کاربردها مانند آشکارسازهای نوری [۸]، لیزرها [۹] دیودهای نشر نوری [۱۰] و ادوات ترموالکتریک [۱۱] مورد توجه و استفاده قرار گیرند. این نوع از سلول‌های خورشیدی، از موادی که دارای فراوانی بالا در طبیعت هستند ساخته می‌شوند و آنها را می‌توان در دماهای پایین به‌راحتی با استفاده از یک محلول مناسب، متبلور ساخت [۱۴-۱۲]. متیل‌آمونوم یدید سرب ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) یک مولکول نیم‌رسانای ساخته شده سبک با یک ساختار پروسکایت بوده که به‌عنوان پرکاربردترین نوع این ماده در سلول‌های خورشیدی پروسکایت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده، دارای یک گاف نواری مناسب در حدود $1/5 \text{ eV}$ منطبق با مقادیر نزدیک به طول موج 800 nm در طیف نور خورشید است [۱۲، ۱۳]، لذا $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ یک نیم‌رسانای مولکولی ساخته شده سبک ایده‌آل، برای جذب نور محسوب می‌شود. جدای از ویژگی ضریب جذب نور بالا، لایه پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در مقایسه با سایر نیم‌رساناهای غیرآلی، دارای یک انرژی پیوند اکسیتون ضعیف است که به همین دلیل الکترون‌ها و حفره‌ها به‌سادگی، تولیدشده و در شرایط محیطی شارش می‌یابند [۱۵]. علی‌رغم پیشرفت‌های چشمگیر سال‌های اخیر در زمینه‌ی توسعه‌ی سلول‌های خورشیدی پروسکایت، هنوز چالش‌های مهمی پیشرو 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

⁶ Tolerance factor

¹ Quantum dot

² Kesterite

³ Chalcopyrite

⁴ Metal-Organic Halide Perovskite

⁵ Power conversion efficiency

دست یافتند. گام مهم بعدی استفاده از لایه Al_2O_3 به عنوان یک زیربنا^۸ با ساختار متخلخل، به جای TiO_2 بود [۱۷]. این نوع سلول خورشیدی بازدهی نسبتاً بالایی داشتند که این نشانگر بازده خوب انتقال بارهای حامل در لایه‌ی فعال نور پروسکایت بود. در گزارشی دیگر لیو^۹ و همکاران، نشان دادند که می‌توان از سلول‌های خورشیدی پروسکایت با اتصال ناهمگن مسطح با روش لایه‌ی نشانی تبخیری استفاده کرد و بدون نیاز به لایه‌های متخلخل، دستگاه‌هایی با بازده تبدیل توان بیش از ۱۵ درصد فراهم نمود [۱۸]. از سال ۲۰۱۲ به بعد، معماری‌های مختلفی از سلول‌های خورشیدی پروسکایت صورت گرفت که منجر به افزایش سریع PCE آنها گردید. بر این اساس، تا سال ۲۰۲۲، بالاترین PCE برابر با ۲۵/۷ درصد گزارش شده است هرچند که این سلول هنوز پایدار نیست [۲].

در مقاله مروری پیش رو، بخش اول از مرور جامع بر سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی؛ شامل معرفی ساختار بلوری مواد پروسکایت، آشنایی با انواع معماری سلول‌های خورشیدی پروسکایت و مرور انواع روش‌های ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر سرب، مورد بررسی قرار می‌گیرد. بخش دوم از این مروری جامع، به دستاوردها و چالش‌های پیش روی فناوری‌های مبتنی بر سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی اختصاص دارد که پیرو تحقیق حاضر در آینده مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲. ساختار بلوری مواد پروسکایت

پروسکایت یک کانی اکسید تیتانیوم کلسیم است که از کلسیم تیتانات تشکیل شده و دارای فرمول $CaTiO_3$ است. این ماده‌ی معدنی براساس نام معدن شناس روسی، لئو پروسکی^{۱۰} نام‌گذاری شده است [۱۹]. معمولاً ترکیباتی که دارای نوع ساختار بلوری مشابه با $CaTiO_3$ ، یعنی ABX_3 ، باشند را پروسکایت می‌نامند. در ساختار ABX_3 ، A یک

سمیت سلول‌های پروسکایت مبتنی بر سرب می‌باشند. اولین نیم‌رسانای پروسکایت، هالید سرب سزیم ($CsPbX_3$) که در آن X می‌تواند Cl، Br یا I باشد) بود که توسط مولر^۱ در ۱۹۵۷ معرفی شد و از آنجائی که ویژگی رسانندگی نوری بالایی داشت به عنوان یک نیم‌رسانا طبقه‌بندی گردید. اولین پروسکایت هیبریدی آلی-معدنی سه‌بعدی توسط وبر^۲ در ۱۹۷۸ پیشنهاد داده شد که در آن سزیم با کاتیون‌های متیل‌آمونیم^۳ (MA) جایگزین شده بود [۱۶]. با افزایش تقاضا جهت دستیابی به منابع ارزان‌قیمت انرژی‌های تجدید پذیر، در تلاش برای بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه^۴ (DSSC)، کوچیما و همکاران، از مولکول‌های پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ و $CH_3NH_3PbBr_3$ به عنوان حساس گر در یک سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه مبتنی بر الکترولیت مایع استفاده نمودند [۱]. با این حال، این نوع سلول‌ها، طول عمر کوتاهی داشتند و بازده توان آنها به ترتیب برای حساس کننده‌ی پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ برابر با ۳/۸۱ درصد و برای حساس کننده‌ی پروسکایت $CH_3NH_3PbBr_3$ برابر با ۳/۱۳ درصد به دست آمد. با تغییر الکترولیت و بهینه‌سازی روش لایه‌نشانی، پایداری سلول بهبود یافته و بازده آنها دو برابر شد. گراتزل نشان داد که $CH_3NH_3PbI_3$ می‌تواند نور را بهتر از جاذب‌های حساس‌شده‌ی بکارگرفته‌شده در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه معمولی، از قبیل روتنیوم N719، جذب کند [۱۲]. به عنوان یک پیشرفت برجسته، نوعی طراحی جدید ارائه شد که در آن، الکترولیت مایع با یک لایه‌ی حالت جامد جایگزین شده بود. این کار توسط کیم^۵ در سال ۲۰۱۲ انجام شد [۳]. آنها از ترکیبات اسپایروامتد^۱ و دی‌اکسیدتیتانیوم متخلخل^۲ به ترتیب، به عنوان مواد انتقال‌دهنده حفره و الکترون استفاده کردند و برای اولین بار در سلول خورشیدی پروسکایت حالت جامد مبتنی بر اتصال ناهمگن متخلخل به بازده تبدیل توان ۹/۷ درصدی

⁶ Spiro-OMeTAD

⁷ Mesoporous TiO_2

⁸ Scaffold

⁹ Liu

¹⁰ Lev Perovski

¹ Muller

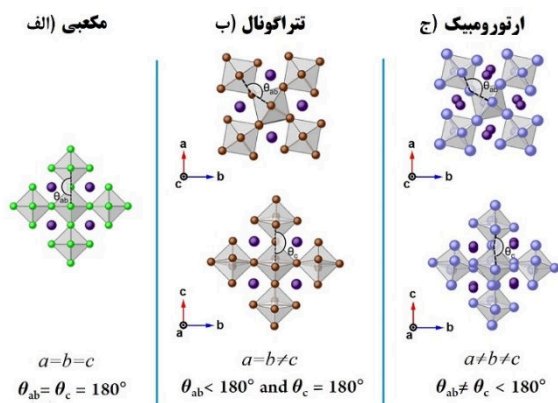
² Weber

³ Methyl ammonium: MA

⁴ Dye Sensitized Solar Cells: DSSC

⁵ Kim

به‌طور معمول، در پروسکایت‌های هالید فلز-آلی، ساختار ABX_3 به این صورت شکل می‌گیرد که A شامل کاتیون‌های آلی تک‌ظرفیتی که معمولاً شامل متیل‌آمونیم^۱ MA و فورامایدینوم^۲ FA می‌باشند و B شامل کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی مختلف از جمله Pb^{2+} , Sn^{2+} , Eu^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} است. این کاتیون‌ها با آنیون‌های هالوژنی X از جمله Cl^- , Br^- و I^- ترکیب می‌شوند [۲۳، ۲۴]. از ترکیب این اجزاء به نسبت‌های مختلف، مواد پروسکایتی مختلفی به دست می‌آیند که معروف‌ترین ترکیبات آن عبارت‌اند از: $MAPbBr_{(3-x)}Cl_x$ ، $MAPbI_{(3-x)}Br_x$ ، $MAPbI_{(3-x)}Cl_x$ ، $Cs_x(MA)_{1-x}PbI_3$ ، $(MA)_x(FA)_{1-x}PbI_3$ ، $FAPbI_{(3-x)}Cl_x$ در جدول ۱، وابستگی مشخصات ساختار بلوری پروسکایت‌های هالید فلز-آلی ($X = Cl, Br, I$) به دما، به‌طور خلاصه بیان شده است.



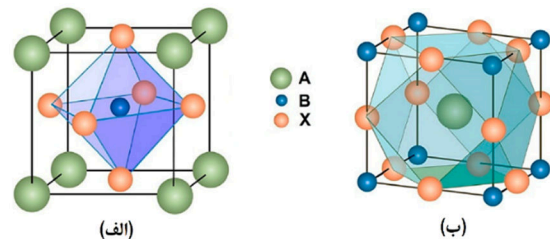
شکل ۲- طرح‌واره ای از ساختار بلوری پروسکایت ABX_3 در فاز (الف) مکعبی، (ب) تتراگونال و (ج) اورتورومبیک [۲۱].

در ساختارهای مواد پروسکایت، قابلیت شکل‌پذیری^۳ ساختار بر اساس ضریب تحمل^۴ t [۲۶] و پایداری^۵ ساختار بر اساس ضریب هشت‌وجهی^۶ μ [۲۷] ارزیابی می‌شوند که مطابق روابط زیر قابل محاسبه می‌باشند:

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

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

کاتیون نسبتاً بزرگ است درحالی‌که B یک کاتیون فلزی کوچک و X می‌تواند شامل اکسیژن، کربن، نیتروژن یا یک هالوژن (کلر، بروم یا ید) باشد [۱۴]. به‌طور کلی، پروسکایت‌های هالید دارای سه ساختار بلوری مکعبی، تتراگونال و اورتورومبیک می‌باشند. بسته به شرایط محیطی و دمای فرآوری، امکان تشکیل هر سه ساختار بلوری وجود دارد. این ساختارها، با کاهش دما به‌صورت تغییر فاز به ترتیب از سیستم مکعبی به تتراگونال و سپس با کاهش بیشتر دما به سیستم اورتورومبیک قابل مشاهده می‌باشند [۲۰]. مطابق با دو دیدگاه می‌توان ساختار شبکه مکعبی پروسکایت هالید را نمایش داد. در دیدگاه اول، اتم‌های A، محل رأس‌های مکعب را اشغال می‌کنند، اتم‌های B، نقطه‌ای درون یک هشت‌وجهی در مرکز شبکه مکعبی (BX_6) اشغال می‌کنند و اتم‌های X، موقعیت‌هایی را در مراکز وجوه شبکه مکعبی اشغال می‌کنند (شکل ۱-الف). اما در دیدگاه دوم، اتم‌های A، محل مرکز شبکه مکعبی را اشغال می‌کنند، اتم‌های B، محل رأس‌های شبکه را اشغال می‌کنند و اتم‌های X، روی یال‌های شبکه، رئوس یک مکعب هشت‌وجهی را حول اتم‌های A تشکیل می‌دهند (AX_{12}) (شکل ۱-ب). در ساختارهای پروسکایت ABX_3 ، با افزایش دما، در نتیجه تغییر جهت‌گیری کاتیون‌های متیل‌آمونیم و خم شدن زاویه پیوند B-X-B، هشت‌وجهی‌های BX_6 نسبت به موقعیت‌های تعادلی‌شان کج شده که این، امکان ایجاد سه ساختار بلوری مکعبی، تتراگونال و اورتورومبیک را در دماهای مختلف به وجود می‌آورد (شکل ۲) [۲۲، ۲۱، ۱۸].



شکل ۱- ساختار بلوری پروسکایت (الف) با هشت‌وجهی BX_6 و (ب) با مکعب هشت‌وجهی AX_{12} [۲۱].

⁴ Tolerance factor
⁵ Stability
⁶ Octahedral factor

¹ $CH_3NH_3^+ : MA$
² $HC(NH_2)_2^+ : FA$
³ Formability

گرفتن اثر دما می‌گردد. به‌طور کلی مقدار t برای پروسکایت‌های هالیدی در محدوده‌ای بین ۰/۸۱ تا ۱/۱۱ می‌باشد. به‌علاوه، خواص الکترونیکی بلورهای پروسکایت به تقارن ساختار آنها نیز بستگی دارد، به‌طوری‌که زمانی که t کوچک‌تر از ۱ باشد، این خواص پایین‌ترین حد خود را خواهند داشت. بر این اساس، برای ایجاد ساختار پروسکایت، شعاع‌های کاتیون باید بین ۱/۶ و ۲/۵ آنگستروم باشد [۲۸].

که در آن، t_A ، t_B و t_X به ترتیب نشان‌دهنده‌ی شعاع یونی یون‌ها در مکان‌های A، B و X هستند (شکل ۱). در خصوص گروه کاتیون‌های گروه فلزات انتقالی، از قبیل Pb، ساختار ایده‌ال به‌صورت شبکه مکعبی است که در آن t در محدوده‌ای بین ۰/۸۹ تا ۱/۱۰ قرار دارد و در نتیجه این‌گونه ساختارها برای سلول‌های خورشیدی پایدارتر و مناسب‌تر هستند. مقادیر کمتر t باعث کاهش تقارن شبکه و در نتیجه ظهور ساختارهای تتراگونال و یا اورتورومبیک، بدون در نظر

جدول ۱- وابستگی پارامترهای ساختار بلوری پروسکایت به دما [۲۰].

| ابعاد شبکه (pm) | گروه فضایی | سیستم بلوری | دما (کلوین) | فاز | ترکیب |
|--------------------------------------|--------------------|-------------|-------------|----------|---|
| a = 567.5 | Pm3m | مکعبی | > 178.8 | α | CH ₃ NH ₃ PbCl ₃ |
| a = 565.6 c = 563.0 | P 4/mmm | تتراگونال | 172.9-178.8 | β | |
| a = 567.3 b = 562.8 c = 1118.2 | P 222 ₁ | ارتورومبیک | < 172.9 | γ | |
| a = 590.1 | Pm3m | مکعبی | > 236.9 | α | CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ |
| a = 832.2 c = 1183.2 | 14/mcm | تتراگونال | 155.1-236.9 | β | |
| a = 589.4 c = 586.1 | P4/mmm | تتراگونال | 149.5-155.1 | γ | |
| a = 797.9 b = 858.0 c = 1184.9 | Pna2 ₁ | ارتورومبیک | < 144.5 | δ | |
| a = 632.85 | Pm3m | مکعبی | > 327.4 | α | CH ₃ NH ₃ PbI ₃ |
| a = 885.5 c = 1265.9 | 14/mcm | تتراگونال | 162.2-327.4 | β | |
| a = 886.1 b = 858.1 c = 1262.0 | Pna2 ₁ | ارتورومبیک | < 162.2 | γ | |

سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل^۶ و نوع دوم، سلول‌های خورشیدی پروسکایت مسطح^۷ که در آن همه‌ی لایه‌ها مسطح و یکنواخت هستند (شکل ۳) [۲۹]. چون پروسکایت‌ها می‌توانند ویژگی‌ها یک حامل بار دوقطبی را داشته باشند (می‌توانند الکترون‌ها و حفره‌ها را هدایت کنند)، برای ساخت یک سلول خورشیدی پروسکایتی لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون/حفره ضرورتی ندارند. هرچند، استفاده از لایه‌های انتقال‌دهنده

۳. ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایت

به‌طور معمول یک سلول خورشیدی پروسکایت، ساختاری متشکل از زیرلایه، الکترودها، یک لایه‌ی جاذب نور^۱ (ماده پروسکایت) و لایه‌های انتقال‌دهنده حامل‌های بار (انتقال‌دهنده‌ی حفره^۲ HTL) و انتقال‌دهنده الکترون^۳ (ETL)) دارد. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دو نوع اصلی تقسیم می‌شوند بطوریکه هر نوع را می‌توان در دو ساختار مستقیم^۴ و ساختار وارون^۵ تولید کرد: نوع اول،

⁵ Inverted Structure

⁶ Mesoscopic perovskite solar cell: MPSC

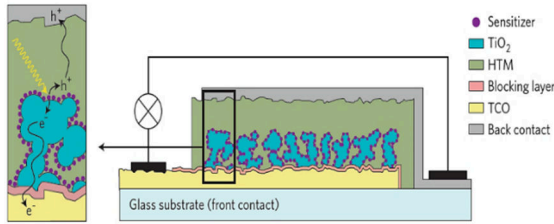
⁷ Planar perovskite solar cell: PPSC

¹ Absorber layer

² Hole Transporter Layer: HTL

³ Electron Transporter Layer: ETL

⁴ Normal Structure



شکل ۴- طرح‌واره از سطح مقطع یک سلول خورشیدی متخلخل حالت جامد با استفاده از رنگ‌دانه N719 یا $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به‌عنوان حساس کننده [۳۰].

۴. سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل

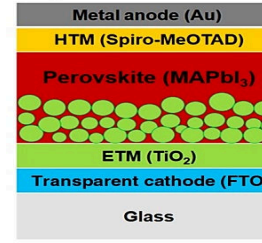
در طراحی‌های اولیه، نانو ذرات پروسکایت به‌عنوان جاذب نور عمل می‌کردند. به محض جذب فوتون‌ها، حامل‌های الکتریکی برانگیخته‌شده و الکترون‌ها به درون لایه انتقال‌دهنده الکترون مجاور (معمولاً دی‌اکسید تیتانیوم)، که به صورت یک لایه با ذراتی در حد ابعاد ۲۰ تا ۱۰۰ nm بوده و به اصطلاح یک لایه متخلخل^۷ را تشکیل می‌دهد و حفره‌ها به سمت لایه انتقال حفره هم‌جوار سوق داده می‌شوند. معمولاً یک لایه از دی‌اکسید تیتانیوم فشرده^۸ به‌عنوان یک مسدودکننده حفره^۹ در مجاورت و قبل از لایه انتقال‌دهنده الکترون لایه‌نشانی می‌شود [۲۱]. لایه‌های جاذب و لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون/حفره بین یک الکتروکاتد اکسید رسانا شفاف (TCO)^{۱۰} پوشش داده‌شده بر روی یک زیرلایه‌ی شیشه‌ای (یا یک لایه‌ی شفاف انعطاف‌پذیر) و یک الکتروکاتد اتصال فلزی^{۱۱} قرار داده می‌شوند [۳۰]. این نوع چینش را سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل می‌نامند، که به‌صورت طرح‌واره‌ای در شکل ۵ نشان داده شده است.

۵. سلول‌های خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای

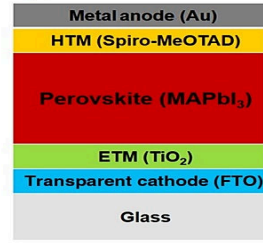
مشکلی که همواره در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل وجود دارد این است که پوشش‌دهی لایه‌های مسدودکننده یا لایه‌ی متخلخل مستلزم ساخت در ده‌ماه‌ای بالا بوده و در نتیجه یک فرآیند گران قیمت محسوب

الکترون/حفره در دستگاه‌های فتوولتائیک پروسکایت، به علت بهبود انتقال بار از لایه‌ی فعال نور و در نتیجه کاهش ترکیب مجدد بار، معمولاً بازده تبدیل قدرت را بالا می‌برد.

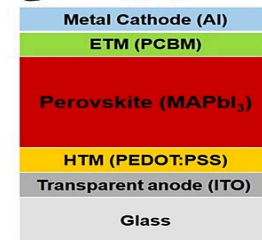
متخلخل نوع: n-i-p (الف)



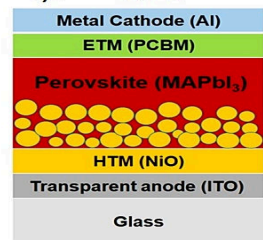
صفحه‌ای نوع: n-i-p (ب)



صفحه‌ای نوع: p-i-n (ج)



متخلخل نوع: p-i-n (د)



شکل ۳: طرح‌واره‌ای از سلول‌های خورشیدی پروسکایت (الف)

متخلخل (n-i-p، ب) صفحه‌ای (p-i-n، ج) صفحه‌ای (p-i-n، د) و متخلخل p-i-n [۲۹].

در یک دستگاه معمولی مواد زیرلایه از یک شیشه‌ی سخت یا پلیمر انعطاف‌پذیر (مثل پلی‌اتیلن ترفتالات^۱ یا پلی‌اتیلن نفتالات^۲) تشکیل شده است که با یک لایه‌ی رسانای نیمه شفاف اکسید قلع ایندیوم^۳ (ITO)، اکسید قلع آلانید با فلورین^۴ (FTO) و اکسید روی ایندیوم^۵ (IZO) پوشیده شده است. مواد معمولی مورد استفاده برای اتصالات پشت^۶ در دستگاه‌ها نیز شامل طلا، نقره، آلومینیوم و مواد دیگری بر پایه‌ی کربن می‌باشند. اولین سلول خورشیدی پروسکایت (شکل ۴)، در واقع یک نسخه‌برداری از سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگینه (DSSC) حالت جامد بود که در آن مولکول‌های رنگ‌دانه با نانوذرات پروسکایت دیدسرب و الکترولیت مایع با یک لایه‌ی انتقال‌دهنده حفره در حالت جامد به نام اسپایروامتد جایگزین شده بودند.

⁷ Mesoporous

⁸ Compact-TiO₂

⁹ Hole-blocking layer

¹⁰ Transparent conducting oxide

¹¹ Metal contact electrode

¹ Polyethylene terephthalate:PET

² Polyethylene naphthalate:PEN

³ Indium tin oxide

⁴ Fluorine-doped tin oxide

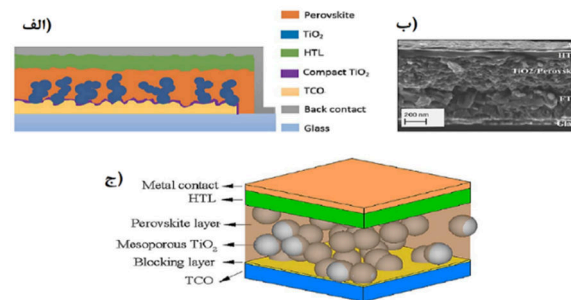
⁵ Indium Zinc Oxide

⁶ Back contacts

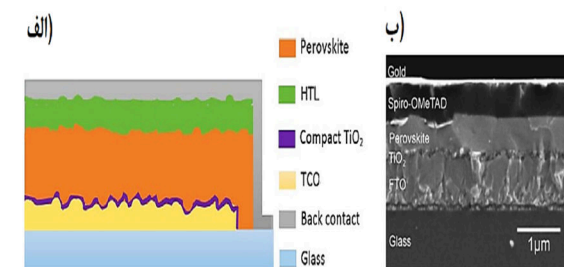
۶. مقایسه سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل و صفحه‌ای

تاکنون، مقادیر به دست آمده راندمان سلول‌های پروسکایت نوع متخلخل، به طور متوسط بیشتر از مقادیر نوع صفحه‌ای این نوع سلول‌ها بوده است که این نتایج ناشی از عوامل مختلفی می‌باشد. در نوع متخلخل، در مقایسه با نوع صفحه‌ای، فاصله‌ی بین مراکز تولید بار و سطح مشترک پروسکایت و لایه انتقال‌دهنده الکترون، طول پخش کوتاه‌تر است (۱۰ نانومتر برای متخلخل در مقابل ۲۵۰ نانومتر برای صفحه‌ای). طول پخش بالا در نوع صفحه‌ای باعث افزایش احتمال بازترکیب بارهای مخالف می‌شود. ایجاد لایه‌های بسیار نازک پروسکایت در سلول‌های صفحه‌ای برای دست یافتن به مسافت تحرک‌پذیری بار^۱ بسیار کوتاه، ممکن است منجر به نقص‌هایی در لایه‌نازک و پوشش‌سطحی^۲ پایین شود. یک لایه پروسکایت ناپیوسته با پوشش سطحی پایین، بخش بزرگی از نور برخوردی را عبور داده و اجازه می‌دهد بین لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون و حفره برقراری اتصال مستقیم رخ دهد. یعنی به عنوان یک دیود موازی در سلول خورشیدی عمل می‌کند، که این باعث کاهش ولتاژ مدارباز^۳ (V_{oc})، کسر پرشدگی^۴ (FF) و در نتیجه کاهش بازده می‌شود [۳۴]. یک طول پخش بهینه برای لایه پروسکایت، به منظور اجتناب از بازترکیب در یک لایه نازک پروسکایت سالم در حدود ۱۰۰ نانومتر است و این شرایط را می‌توان در سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل به شکل ساده‌تری به دست آورد. در مقایسه با سلول‌های خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای، کنترل ضخامت در سلول‌های پروسکایت متخلخل نسبتاً ساده‌تر است که این امر به دلیل منافذ موجود در لایه زیرین است که به عنوان یک قالب برای رشد بلورها عمل می‌کنند. در طراحی‌های اخیر، از مواد پلیمری همچون: پلی سولفونات (۳،۴-اتیلن دی‌اکسید یوفن) پلی استایرن^۵ (PEDOT:PSS) و

می‌شود. همچنین، لایه‌ی متخلخل ممکن است دارای همگنی ساختاری نبوده، بنابراین، احتمال پر نشدن کامل منافذ به وسیله لایه پروسکایت وجود دارد که این منجر به توزیع غیریکنواخت و نامطلوب بلورهای پروسکایت و کاهش عملکرد سلول خواهد شد [۳۱]. برای حل این مسئله، روش چپش این نوع سلول‌ها به صورت صفحه‌ای پیشنهاد می‌شود [۳۲]. سلول‌های خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای ممکن است در ساختار مستقیم یا در ساختار معکوس تولید شوند. در روش مستقیم تولید سلول‌های خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای، از اسپایروامند و دی‌اکسید تیتانیوم متراکم به ترتیب به عنوان لایه‌های انتقال‌دهنده حفره و الکترون استفاده می‌کنند (شکل ۶).



شکل ۵- الف) طرح‌واره دوبعدی از سطح مقطع، ب) تصویر SEM از سطح مقطع و ج) طرح سه‌بعدی یک سلول خورشیدی پروسکایت متخلخل [۳۰].



شکل ۶- الف) طرح‌واره دوبعدی از سطح مقطع، ب) تصویر SEM از سطح مقطع یک سلول خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای [۳۳].

⁵ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate

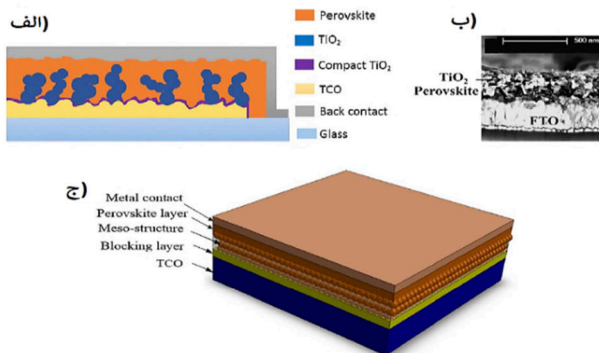
¹ Charge mobility distance

² Surface coverage

³ Open circuit voltage

⁴ Fill factor

شده است که حذف لایه انتقال‌دهنده حفره منجر به کاهش بازده دستگاه می‌شود [۳۵].

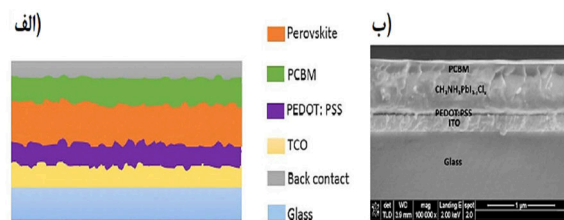


شکل ۸- الف) طرح واره دوبعدی از سطح مقطع، ب) تصویر SEM از سطح مقطع و ج) طرح واره ای سه‌بعدی یک سلول خورشیدی پروسکایت بدون لایه انتقال‌دهنده حفره [۳۶].

۸. معماری سلول‌های خورشیدی پروسکایت

معماری یک سلول پروسکایت به معنی انتخاب نوع مواد استفاده‌شده در هر لایه، طراحی چیدمان لایه‌ها و تنظیم هم‌ترازی نوارهای انرژی لایه‌ها به شکل قابل‌توجه‌ای بر عملکرد الکترونیکی و نوری دستگاه تأثیر می‌گذارند. در سال‌های اخیر، با هدف افزایش بازده، انواع مختلفی از مواد با ویژگی‌ها متفاوت در ساخت سلول‌های خورشیدی مورد مطالعه قرار گرفته شده، ضمن اینکه سایر عوامل از قبیل هزینه‌ی مواد، پایداری و روش‌های ساخت مطلوب نیز به عنوان فاکتورهای تعیین‌کننده، همواره مدنظر بوده‌اند. برای انتخاب نوع مواد لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون و حفره، دو عامل را باید به دقت در نظر گرفت: اول، توانایی ماده برای استخراج بار و تحرک‌پذیری آن و دوم، تراز نمودن سطح انرژی در لایه‌های مختلف سلول. قابلیت بالای تحرک‌پذیری بار، باعث کاهش مقاومت سری و افزایش مقاومت موازی می‌شود و بنابراین کسر پرشدگی FF دستگاه و بازده را بهبود می‌بخشد [۳۷]. به‌علاوه، بالاترین تراز اوربیتال مولکولی اشغال‌شده^۳ (HOMO) ماده انتقال‌دهنده حفره (یا نوار ظرفیت^۴ (VB) ماده انتقال‌دهنده الکترون) و پایین‌ترین

پلی (۳-هگزیل تیوفن-۲،۵-دییل)^۱ (P3HT) به‌عنوان ماده انتقال‌دهنده حفره و از فنیل-C61-بوتیریک اسید متیل استر^۲ (PCBM) به‌عنوان ماده انتقال‌دهنده الکترون استفاده شده است تا بدین‌سان سلول‌های خورشیدی پروسکایت پلیمری تولید شوند [۳۵]. از مزیت منحصربه‌فرد لایه‌ی فعال پروسکایت، در مقایسه با مثلاً لایه‌ی فعال پلیمر، توانایی آنها در به‌دست‌آوردن توأم ویژگی جذب نور بالا با قابلیت تحرک‌پذیری بار بیشتر می‌باشد [۳۶]. شکل ۷، یک شکل عمومی از سلول‌های خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای پلیمری را نشان می‌دهد.



شکل ۷- الف) طرح واره دوبعدی از سطح مقطع، ب) تصویر SEM از سطح مقطع یک سلول خورشیدی پروسکایت پلیمری صفحه‌ای (در ساختار معکوس) [۳۵].

۷. سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون لایه انتقال‌دهنده الکترون/حفره

می‌توان سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون لایه انتقال‌دهنده الکترون تولید کرد که در این موارد عموماً از Al_2O_3 به‌عنوان لایه متخلخل استفاده می‌شود. به‌علاوه، سلول‌های خورشیدی پروسکایت بدون لایه انتقال‌دهنده حفره، هرچند با چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدارباز بسیار پایین‌تر، نیز تولید شده‌اند. در این چینش، لایه انتقال‌دهنده حفره به‌صورت کامل حذف می‌شود (شکل ۸)، بنابراین، لایه‌ی پروسکایت قادر است نقش دوگانه‌ی لایه‌های فعال و انتقال‌دهنده الکترون/حفره را ایفا کند. هرچند ساخت سلول‌های خورشیدی بدون لایه انتقال‌دهنده حفره، به دلیل حذف ماده گران‌قیمت اسپایروامتد و مواد مشابه، دارای مقرون به صرفه بودن بالاتری است، اما مشاهده

¹ Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl)

² Phenyl-C61-butyrac acid methyl ester

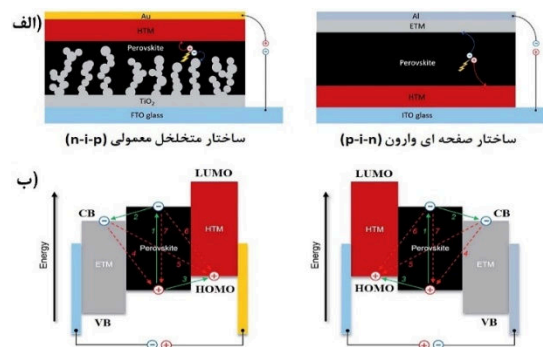
³ Highest occupied molecular orbital

⁴ Valence band

انتقال‌دهنده الکترون و لایه‌ی جاذب نور به‌اندازه‌ی کافی پایین باشد. میزان فرآیند بازترکیب در سطح مشترک به اختلاف تراز نوار هدایت لایه انتقال‌دهنده الکترون و لایه‌ی فعال و اختلاف تراز نوار ظرفیت لایه‌ی فعال و لایه انتقال‌دهنده حفره بستگی دارد [۴۰].

مینه موتو^۴ و همکاران، فرآیند انتقال بار در یک سلول خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای را شبیه‌سازی و تحلیل نمودند تا از آن طریق، اختلاف تراز گاف‌انرژی بهینه بین لایه انتقال‌دهنده الکترون و لایه‌ی پروسکایت و همچنین لایه‌ی پروسکایت و لایه انتقال‌دهنده حفره را به دست آورند [۴۰]. براساس این گزارش، مشخص شد که موقعیت بهینه سطح تراز انرژی لایه‌های تشکیل‌دهنده یک سلول خورشیدی پروسکایت بدین صورت می‌باشد که سطح انرژی نوار هدایت مربوط به لایه انتقال‌دهنده الکترون باید بین ۰ تا ۰/۳ eV پایین‌تر از سطح انرژی نوار هدایت لایه‌ی فعال باشد درحالی‌که سطح انرژی تراز HOMO مربوط به لایه انتقال‌دهنده حفره باید بین ۰ تا ۰/۲ eV بالاتر از سطح انرژی نوار ظرفیت لایه‌ی فعال قرار داشته باشد. یک اختلاف کمتر از صفر، بین نوار هدایت لایه انتقال‌دهنده الکترون و لایه‌ی فعال منجر به کاهش در V_{OC} و یک اختلاف بیشتر از ۰/۳ مانع جمع‌آوری الکترون‌ها و کاهش شارش حامل بار خواهد شد. به شکل مشابه، یک اختلاف بیشتر ۰/۲ eV تراز HOMO مربوط به لایه انتقال‌دهنده حفره و نوار ظرفیت لایه‌ی فعال باعث افزایش احتمال بازترکیب بار در سطح مشترک و یک اختلاف کمتر از صفر باعث تخلیه‌ی ناقص الکترون در لایه‌ی فعال می‌شود. شکل ۱۰، نشان‌دهنده‌ی تراز انرژی تعدادی از موادی است که تاکنون در لایه‌های مختلف سلول‌های خورشیدی پروسکایت گزارش شده‌اند.

اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده^۱ (LUMO) ماده انتقال‌دهنده حفره (یا نوار هدایت^۲ (CB) ماده انتقال‌دهنده الکترون) باید تطابق مناسبی با لبه‌های گاف‌انرژی لایه‌ی پروسکایت داشته باشد. یک HOMO با سطح انرژی بالا باعث کاهش در ولتاژ مدارباز می‌شود، درحالی‌که یک HOMO با سطح انرژی پایین باعث کاهش نیروی محرکه برای استخراج حفره از لایه‌ی پروسکایت می‌شود که این منجر به بازترکیب بارها خواهد گردید [۳۴]. در سلول‌های خورشیدی پیوند ناهمگن^۳، ولتاژ مدارباز، براساس تفاوت بین تراز انرژی HOMO بانرژی نوار رسانش پذیرنده الکترون تعیین می‌شود [۳۸]. برای یک ماده انتقال‌دهنده حفره با عملکرد بالا، توانایی انتقال حفره بالا و همچنین تطابق‌پذیری تراز انرژی HOMO با تراز انرژی لایه‌ی فعال، مورد انتظار است. شکل ۹، نشان‌دهنده‌ی نحوه عملکرد یک سلول خورشیدی پروسکایت و فرآیند انتقال بار است. معمولاً، ولتاژ مدار باز کمتر از مقدار نظری است که این به دلیل اتلاف‌ها در لایه‌ی پروسکایت از قبیل بازترکیب است. برای افزایش مؤثر ولتاژ مدار باز، نوار هدایت ماده انتقال‌دهنده الکترون و لایه‌ی فعال باید از نظر تراز انرژی در وضعیت بهینه شده‌ای نسبت به هم قرار داشته باشند [۳۹].



شکل ۹- الف) یک سلول خورشیدی متخلخل با ساختار معمولی (n-i-p) و مسطح با ساختار وارون (p-i-n)، ب) طرح‌واره‌ای از تراز انرژی و فرآیندهای انتقال بار در معماری‌های مختلف سلول خورشیدی پروسکایت [۳۹].

به‌علاوه، برای به دست‌آوردن یک ولتاژ مدار باز بالا، می‌بایست بازترکیب حامل‌ها در سطح مشترک میان لایه

³ Heterojunction

⁴ Minemoto

¹ Lowest unoccupied molecular orbital

² Conduction band

(ب) روش‌های لایه‌نشانی از فاز بخار

- روش لایه‌نشانی تبخیر هم‌زمان
- روش لایه‌نشانی تبخیر متوالی
- روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی ترکیبی (HCVD)
- روش پوشش‌دهی افشانه‌ای فراصوتی (USC)
- لایه‌نشانی به روش تبخیر آبی

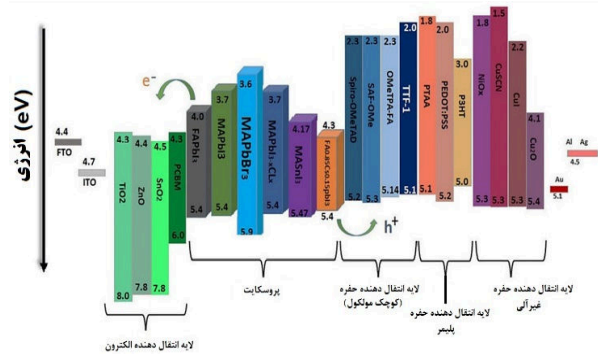
(ج) سایر روش‌ها

(الف) روش لایه‌نشانی از فاز محلول

در حال حاضر، ساخت لایه‌ی پروسکایت از فاز محلول، از طریق دو رویکرد اصلی بر پایه روش چکاندن^۱ پیش‌ماده‌ها، انجام می‌شود:

- روش لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای^۲

در روش لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای، ابتدا بنا بر میزان غلظت و استوکیومتری موردنیاز، یک محلول پیش‌ماده آلی-معدنی متشکل از پودرهای CH_3NH_3X ، PbX_2 ، $(X=I, Cl, Br)$ و ترکیبی از حلال‌های آلی مناسب، با نسبت حجمی دلخواه را در یک ظرف مشترک آماده کرده و اجازه داده می‌شود این پیش‌ماده‌ها تحت دما و شرایط تعیین‌شده‌ای باهم واکنش دهند. سپس، محلول پیش‌ماده تهیه‌شده را به روش پوشش‌دهی چرخشی^۳، تحت برنامه زمان‌بندی و تعداد دور مشخص، بر روی لایه انتقال‌دهنده الکترون (برای مثال mp- TiO_2) که قبلاً لایه‌نشانی شده، چکانده و فرآیند لایه‌نشانی انجام می‌گیرد (شکل ۱۱). در ادامه با اعمال فرآیندهای مناسب خشک‌کردن و حرارت‌دهی، لایه‌ی پروسکایت هالید سرب به‌دست می‌آید [۱۲]. سلول‌های خورشیدی تولیدشده به این روش تا حدود ۲۰٪ بازدهی دارند [۴۲]. مشکل روش مذکور، تبدیل ناقص پیش‌ماده‌ها به بلورهای پروسکایت در طول مرحله رسوب‌دهی می‌باشد.



شکل ۱۰- نمایش سطح انرژی ترازهای نوار ظرفیت (در بعضی موارد تراز HOMO) و ترازهای نوار هدایت (در بعضی موارد تراز LUMO) از پرکاربردترین مواد مورد استفاده در لایه‌های مختلف سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید [۴۱].

۹. روش‌های ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت

مبتنی بر سرب

عملکرد فتوولتائیک و بازده سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک نوظهور، شامل سلول‌های خورشیدی پروسکایت، تا حد زیادی به ریخت‌شناسی، نوع نانو ساختارها، نحوه تبدیل پیش‌ماده‌ها به مواد پروسکایت، پوشش سطحی لایه‌ها، بلورینگی و ناهمواری یا یکنواختی سطح لایه‌ها بستگی دارد که این‌ها نیز به‌نوبه‌ی خود تحت تأثیر روش لایه‌نشانی و پارامترهای این فرآیند قرار دارند. در سلول‌های خورشیدی پروسکایت، ساخت لایه‌ی پروسکایت نیازمند توجه خاص و رویکردهای جدید است درحالی‌که برای سایر لایه‌ها از قبیل لایه انتقال‌دهنده الکترون/حفره، روش‌های سنتی را می‌توان مورد استفاده قرارداد. در این بخش به بررسی خلاصه‌ای از کاربردی‌ترین روش‌های تولید سلول‌های خورشیدی پروه متداول‌ترین روش‌های تشکیل لایه پروسکایت را می‌توان در قالب زیر دسته‌بندی کرد:

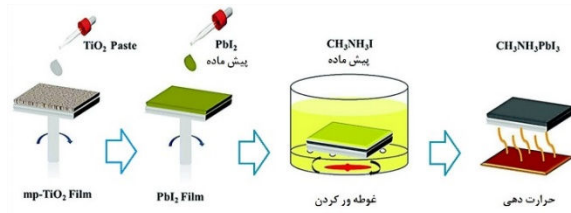
(الف) روش لایه‌نشانی از فاز محلول

- روش لایه‌نشانی تک‌مرحله‌ای
- روش لایه‌نشانی دو مرحله‌ای متوالی

³ Spin coating

¹ Casting method

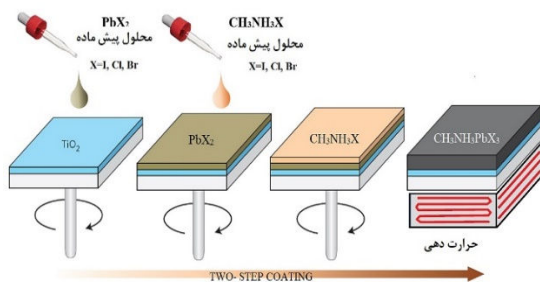
² Single step deposition



شکل ۱۲- طرح واره از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای چرخش- غوطه‌وری [۴۳، ۴۴].

رویکرد دوم: لایه‌نشانی دومرحله‌ای چرخش-چرخش^۳

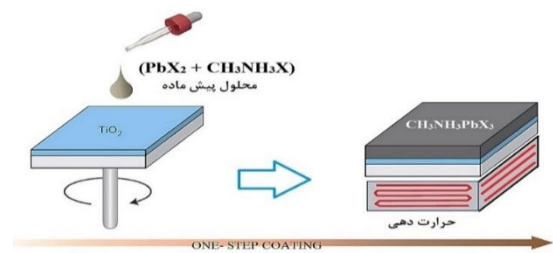
در این روش هم، محلول‌های پیش‌ماده هالید فلزی PbX_2 و هالید آلی CH_3NH_3X ، در حلال‌های مناسب در دو ظرف به‌طور جداگانه تهیه می‌شوند. لایه‌نشانی پیش‌ماده‌ها به ترتیب در دو مرحله انجام می‌گیرد. در ابتدا پیش‌ماده هالید فلزی PbX_2 بر روی لایه انتقال‌دهنده الکترون (مثلاً $mp-TiO_2$) چکانیده شده و به روش پوشش‌دهی چرخشی، لایه‌نشانی می‌شود تا لایه PbX_2 رسوب کند. در مرحله دوم، پس از سرد شدن زیرلایه‌ها، مقدار مناسبی از محلول پیش‌ماده CH_3NH_3X بر روی لایه PbX_2 چکانده و از طریق پوشش‌دهی چرخشی، با یک برنامه زمان‌بندی و تعداد دور مشخص، یک لایه CH_3NH_3X رسوب داده می‌شود. در ادامه با اعمال فرآیندهای مناسب خشک‌کردن و حرارت‌دهی، لایه پروسکایت سرب هالید به‌دست می‌آید (شکل ۱۳) [۴۵].



شکل ۱۳- طرح واره از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای چرخش-چرخش [۴۲].

ب) روش‌های لایه‌نشانی بخار^۴

علی‌رغم بازده بالای حاصل از روش‌های لایه‌نشانی مبتنی بر محلول، ساخت لایه‌ی نازک پروسکایتی یکنواخت با مساحت زیاد از طریق پوشش‌دهی چرخشی چالش‌برانگیز



شکل ۱۱- طرح واره از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش لایه‌نشانی چرخشی تک‌مرحله‌ای (X=I, Cl, Br) [۴۲].

روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای متوالی^۱

برای حل مشکل مذکور در روش تک‌مرحله‌ای، دو رویکرد جدیدتر، براساس نوعی روش لایه‌نشانی دومرحله‌ای متوالی از محلول‌های CH_3NH_3X ، PbX_2 (X=I, Cl, Br) پیشنهاد می‌شود.

رویکرد اول: لایه‌نشانی دومرحله‌ای چرخش- غوطه‌وری^۲

در این روش، محلول‌های پیش‌ماده هالید فلزی PbX_2 و هالید آلی CH_3NH_3X ، در حلال‌های مناسب با غلظت‌های مشخص و در دو ظرف جداگانه تهیه می‌شوند. لایه‌نشانی پیش‌ماده‌ها به ترتیب در دو مرحله انجام می‌گیرد. در ابتدا پیش‌ماده هالید فلزی PbX_2 بر روی لایه انتقال‌دهنده الکترون (مثلاً $mp-TiO_2$) چکانیده شده و به روش پوشش‌دهی چرخشی، لایه‌نشانی می‌شود تا لایه PbX_2 رسوب کند. در مرحله بعد، نمونه لایه‌نشانی شده را به درون ظرف محتوی محلول پیش‌ماده هالید آلی CH_3NH_3X منتقل کرده و برای مدت مشخصی در آن غوطه‌ور می‌گردد (شکل ۱۲). در ادامه با اعمال فرآیندهای مناسب خشک‌کردن و حرارت‌دهی، لایه پروسکایت سرب هالید به‌دست می‌آید. غلظت محلول CH_3NH_3X و مدت زمان غوطه‌ورسازی، تأثیر زیادی بر روی مورفولوژی و در نتیجه عملکرد سلول خواهد داشت. این غلظت می‌بایست در پژوهش مربوطه بهینه‌سازی گردد [۴۳، ۴۴].

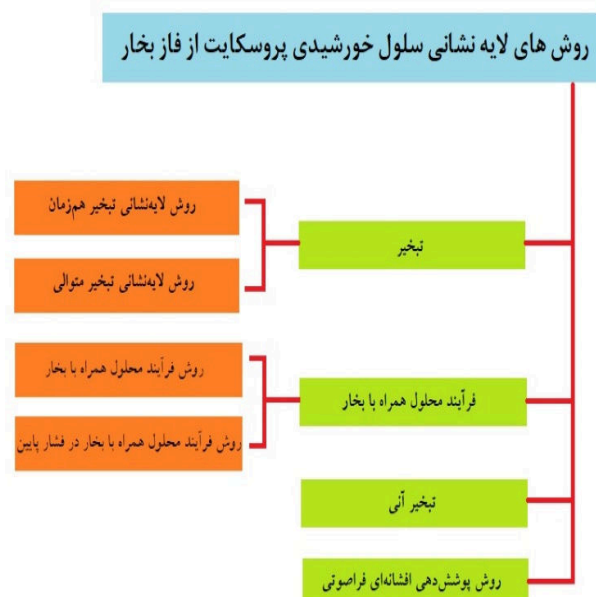
³ Spin-spin

⁴ Vapor deposition technique

¹ Sequential two-step deposition

² Spin-dip

تبخیر هم‌زمان، متراکم‌تر و از نظر مورفولوژی، یکنواخت‌تر از روش مبتنی بر محلول بودند (شکل ۱۶).



شکل ۱۴- دسته‌بندی روش‌های مختلف لایه‌نشانی از فاز بخار برای تولید سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید [۴۷].

در این تحقیق، با سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید مسطحی که شامل یک‌لایه انتقال‌دهنده حفره از نوع اسپایروامتد بودند، به بازده ۱۵ درصدی دست یافتند. از سوی دیگر، مالینکیویچ^۴ و همکاران [۴۸]، با استفاده از روش تبخیر هم‌زمان دو منبع PbI_2 (دمای تبخیر ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد) و CH_3NH_3I (دمای تبخیر ۷۰ درجه سانتی‌گراد)، سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید مسطح با ساختار وارون همراه با یک‌لایه‌ی مسدودکننده‌ی حفره‌ی آلی ساختند. نسبت $PbI_2:CH_3NH_3I$ با تغییر دمای تبخیر منبع غیرآلی (PbI_2) و ثابت نگه‌داشتن دمای منبع آلی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تعیین می‌شد. بر این اساس، بازده سلول خورشیدی که ضخامت لایه‌ی پروسکایت آن در حدود ۲۸۵ نانومتر بود به ۱۲٪ رسید.

است. روش لایه‌نشانی بخار، یک روش جایگزین امیدوارکننده دیگر به‌جای روش پوشش‌دهی چرخشی محلول با هدف تولید سلول در مساحت یا مقیاس بزرگ می‌باشد. این روش مزایای منحصربه‌فردی برای تبلور پروسکایت باکیفیت دارد. اولاً، روش لایه‌نشانی بخار باعث حصول بالاتر خلوص واکنش‌دهنده‌های پیش‌ماده، تحت محیطی با خلأ بالا، می‌شود. ثانیاً، فرآیندهای واکنش شیمیایی در روش لایه‌نشانی بخار، بسیار آهسته‌تر از روش‌های مبتنی بر فاز محلول صورت می‌پذیرد که این برای تشکیل بلورک‌های پروسکایتی منظم، بسیار سودمند است. ضمناً پارامترهای ماکروسکوپی قابل کنترل مثل فشار، نرخ تبخیر و دمای لایه‌نشانی، موجب می‌گردد تا روش لایه‌نشانی بخار را به روشی دقیق و قابل تکرار مبدل سازد. در اواخر دهه‌ی ۱۹۹۰، روش‌های لایه‌نشانی خلأ و تبخیر حرارتی^۱ برای ساخت لایه‌های نازک سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید به‌منظور دستیابی به شرایط کنترل استوکیومتری و تولید چاه کوانتومی دوبعدی رایج گردید [۴۶]. در این بخش بررسی سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید ساخته‌شده از روش‌های لایه‌نشانی بخار بیان می‌گردد. بر این اساس، رایج‌ترین روش‌های بکارگرفته‌شده در این حوزه، طبقه‌بندی و در شکل ۱۴ نشان داده‌شده است.

روش لایه‌نشانی تبخیر هم‌زمان^۲

در سال ۲۰۱۳، لیو^۳ و همکاران [۱۸]، یک سیستم لایه‌نشانی تبخیر هم‌زمان دو منبعی برای ساخت لایه‌ی پروسکایت مسطح $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ از طریق تبخیر هم‌زمان منبع ۱ (منبع ماده آلی (CH_3NH_3I) و منبع ۲ (منبع ماده معدنی $(PbCl_2)$ در محفظه خلأ بالا، گزارش کردند (شکل ۱۵-الف). طبق نتایج به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، ساختار کریستالی لایه‌های پروسکایت لایه‌نشانی شده از طریق هر دو روش تبخیر هم‌زمان و روش مبتنی بر محلول، به‌طور مشابه به‌دست‌آمدند (شکل ۱۵-ب). نمونه‌های لایه‌های پروسکایت هالید لایه‌نشانی شده به روش

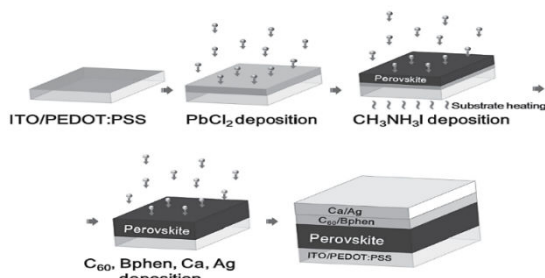
³ Liu

⁴ Malinkiewicz

¹ Thermal ablation

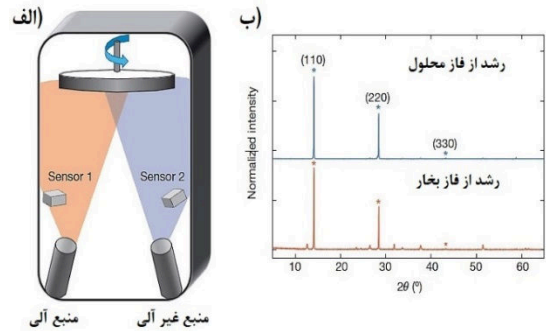
² Co-evaporation deposition

سمت زیرلایه‌ها هدایت و در آنجا تصعید می‌شوند تا بدین ترتیب یک سلول خورشیدی پروسکایت مسطح ساخته شود. این روش برای اولین بار توسط چن^۲ و همکاران [۴۹]، جهت تشکیل لایه‌ی جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ از طریق تصعید متوالی PbCl_2 و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ بر زیرلایه‌ی PEDOT:PSS/ITO به‌کاربرده شد (شکل ۱۷). این روش لایه‌نشانی تبخیری لایه به لایه در خلأ، امکان تشکیل ساختار بلوری بزرگ و بسیار همگن (لایه‌ی پروسکایت با ضخامت ۴۳۰ نانومتر) را فراهم می‌کند. ضمناً مشخص شد که دمای زیرلایه تأثیر قابل توجهی بر کیفیت لایه‌های لایه‌نشانی شده دارد. با بهینه‌سازی دمای زیرلایه (۸۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد)، به سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید مسطح با بازده قابل توجه ۱۵/۴٪ دست یافتند.

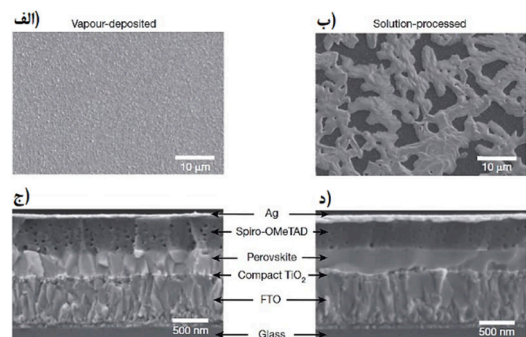


شکل ۱۷- طرح‌واره ای از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش لایه‌نشانی تبخیر متوالی برای ساخت لایه‌ی پروسکایت مسطح $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x]$ [۴۱].

یانگ^۳ و همکاران [۵۰]، با دوره‌ای کردن لایه‌نشانی پیش‌ماده‌های PbCl_2 و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ، یک فرایند تبخیر متوالی تعدیل‌شده گزارش کردند (شکل ۱۸). این روش امکان کنترل بهتر بر فرایند لایه‌نشانی، یکپارچگی بیشتر در مورفولوژی لایه و خلوص بالاتر فاز بلوری را فراهم می‌کند. همچنین مشخص شد که ضخامت لایه‌ی PbCl_2 بر مورفولوژی سطح لایه‌های پروسکایت اثر می‌گذارد. در صورتی‌که ضخامت PbCl_2 کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، لایه‌ی پروسکایت یکنواخت است و پوشش کامل دارد. باین‌حال، چنانچه ضخامت PbCl_2 بیشتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، سوراخ‌های کوچکی روی لایه‌های پروسکایت ظاهر



شکل ۱۵- (الف) طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش لایه‌نشانی تبخیر هم‌زمان برای ساخت لایه‌ی پروسکایت مسطح $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ، مقایسه طیف‌های XRD ساختار بلوری لایه‌های پروسکایت لایه‌نشانی شده از طریق هر دو روش تبخیر هم‌زمان و روش مبتنی بر محلول [۱۸].



شکل ۱۶- (الف) و (ب) مقایسه تصاویر SEM از سطح فیلم لایه پروسکایت لایه‌نشانی شده از فاز بخار و فاز محلول، (ج) و (د) مقایسه تصاویر SEM از سطح مقطع سلول‌های ساخته‌شده براساس دو روش مذکور [۱۸].

- روش لایه‌نشانی تبخیر متوالی^۱

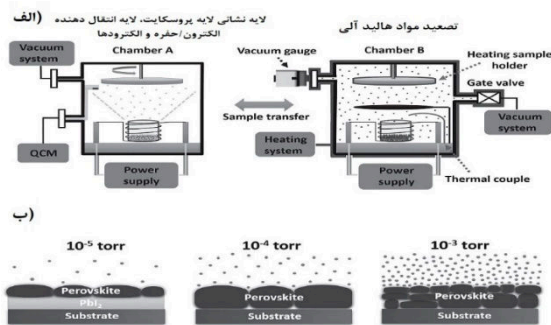
به‌طورکلی، روش لایه‌نشانی تبخیر هم‌زمان، مستلزم صرف هزینه و کنترل دقیق شرایط تبخیر برای هر دو منبع ماده است تا بتوان کیفیت سلول‌های خورشیدی پروسکایت لایه‌نشانی شده را حفظ کرد. برای رفع این مسئله یک روش لایه‌نشانی بخار تعدیل‌شده در خلأ به‌صورت رسوب‌دهی تبخیری لایه به لایه منابع پیش‌ماده پیشنهاد می‌شود. روش لایه‌نشانی تبخیر متوالی، همانند روش پوشش‌دهی دومرحله‌ای در ساخت مبتنی بر محلول، شامل لایه‌نشانی لایه پروسکایت از فاز بخار به‌صورت لایه‌نشانی لایه به لایه پیش‌ماده‌های آلی و معدنی است. در این روش، منابع هالید سرب و هالید متیل‌آمونیم، یکی پس از دیگری از طریق تبخیر حرارتی به

³ Yang

¹ Sequential evaporation deposition

² Chen

می‌پذیرد. نتایج، احتمال کمی را برای تشکیل لایه‌ی پروسکایتی در فشار بسیار پایین، از طریق فرایند لایه‌نشانی بخار در خلأ نشان می‌دهند.

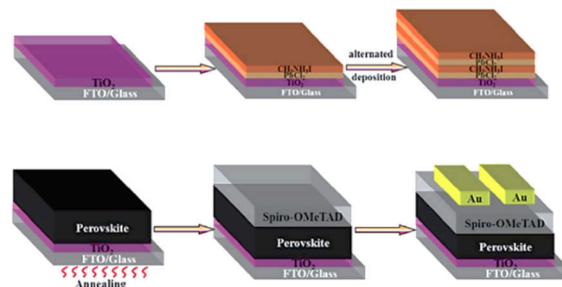


شکل ۲۰- الف) طرح‌واره‌ای از محفظه ساخت سلول‌های خورشیدی و محفظه واکنش پیش‌ماده‌های پروسکایت در فشارهای مختلف. ب) طرح‌واره‌ای از لایه پروسکایت تشکیل شده ناشی از تصعید پیش‌ماده هالید آلی تحت فشارهای مختلف [۵۱].

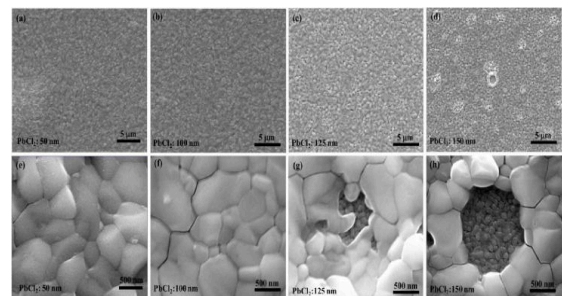
روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی ترکیبی (HCVD)^۲

۱) روش فرآیند محلول همراه با بخار (VASP)^۳ برخلاف سیستم‌های لایه‌نشانی بخار در خلأ بالا، برای تهیه لایه‌ی پروسکایت با استفاده از روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی ترکیبی، به جای یک محفظه‌ی خلأ پیچیده، معمولاً از یک محفظه بسته در فشار جو یا خلأ کم (10^{-2} تور) استفاده می‌شود. در روش HCVD، از حلال‌های واسطه (مثلاً DMF) استفاده نمی‌شود و فرآیند تشکیل پروسکایت در سطح مشترک گاز-جامد صورت می‌گیرد. از زیرشاخه‌های روش لایه‌نشانی HCVD می‌توان به روش لایه‌نشانی فرآیند محلول همراه با بخار (VASP) اشاره کرد که از آن در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت استفاده می‌شود. به لحاظ نظری، فرآیند محلول همراه با بخار شامل مزیت‌هایی نسبت به روش‌های ساخت صرفاً از فاز محلول یا فاز بخار می‌باشد. به‌طورکلی در این روش، فرآیند تبلور پروسکایت با قراردادن زیرلایه‌ی پوشیده از هالید فلزی (مثلاً PbI_2)، که قبلاً از طریق پوشش‌دهی چرخشی تهیه شده، در محیطی پر از گاز هالید آلی (مثلاً CH_3NH_3I) در فشار اتمسفر صورت می‌گیرد (شکل ۲۱). چن^۴ و همکاران [۵۲]، اولین گزارش از به‌کارگیری روش فرآیند محلول همراه با

می‌شود (شکل ۱۹). بهترین بازده به‌دست‌آمده 17.03% گزارش شد.



شکل ۱۸- طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش لایه‌نشانی تبخیر متوالی، با دوره‌ای کردن لایه‌نشانی پیش‌ماده‌های CH_3NH_3I و $PbCl_2$ برای ساخت لایه‌ی پروسکایت مسطح $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ [۵۰].



شکل ۱۹- مقایسه تصاویر SEM سطحی از فیلم‌های پروسکایت مسطح $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ساخته شده به روش لایه‌نشانی تبخیر متوالی دوره‌ای با ضخامت‌های مختلف لایه $PbCl_2$ در دو مقیاس $5 \mu m$ و $500 nm$ [۵۰].

در سال ۲۰۱۶، شیائو^۱ و همکاران [۵۱]، سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید با بازده $17/6\%$ درصدی با پارامترهای فتوولتائیک $1/0.6V$ ، $22/7 mA/cm^2$ و کسر پرشدگی $0/73$ گزارش کرده‌اند که تا آن زمان بهترین ثبت بازده برای روش‌های مبتنی بر بخار بود. با دست‌کاری جزئی فشار بخار هالید آلی، طی فرایند تبخیر متوالی، مشخص شد که لایه‌ی هالید فلزی قادر است در دامنه‌ی فشار 10^{-3} – 10^{-4} تور تنها در ۲ ساعت، به‌طور کامل به پروسکایت تبدیل شود. بدین روش، لایه‌های پروسکایتی با سطح هموار و بلورک‌هایی با اندازه میکرومتری، تحت فشار بخار 10^{-4} تور به‌دست‌آمدند (شکل ۲۰). در فشار پایین^۵ 10^{-4} ، تبدیل هالید فلزی به پروسکایت به‌طور ناقص صورت

³ Vapor-assisted solution process

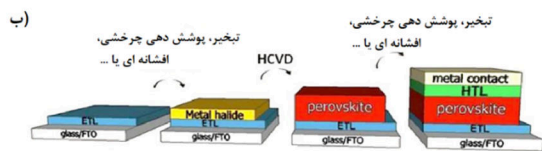
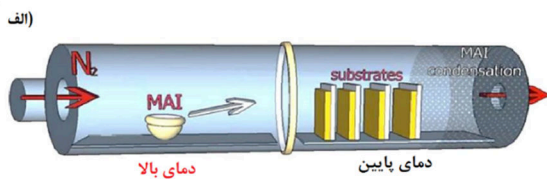
⁴ Chen

¹ Shiao

² Hybrid chemical vapor deposition

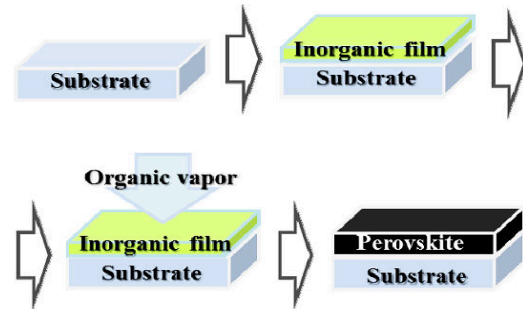
(۲) روش فرآیند محلول همراه با بخار در فشار پایین (LP-VASP)

در میان روش های تهیه لایه های پروسکایت از فاز بخار، روش لایه نشانی فرآیند محلول همراه با بخار در فشار پایین (LP-VASP) در مقایسه با روش لایه نشانی فرآیند محلول همراه با بخار در فشار اتمسفر (AP-VASP)، مزیت های بیشتری از جمله نرخ انتشار بخار سریع تر، دمای تصعید کمتر و زمان واکنش کوتاه تر گزارش شده است. در اکثر تحقیقاتی که در آنها از روش LP-VASP برای ساخت سلول خورشیدی استفاده می شود، یک کوره لوله ای بکار برده می شود که در آن از یک یا دو منطقه گرمایی برای گرم کردن پودرهای پیش ماده ی آلی و زیرلایه ها استفاده می شود. روش LP-VASP، برای اولین بار توسط لیدن^۲ و همکاران [۵۴]، در یک سیستم با منطقه گرمایی دوگانه^۳ گزارش شد (شکل ۲۳). بخار CH_3NH_3I با تبخیر پیش ماده در منطقه اول گرمایی با دمای بالا (۱۸۵ درجه سانتی گراد) ایجاد و از طریق تخلیه با گاز بی اثر به منطقه دوم با دمای کم حمل می شود (بخش واکنش ۱۷۰-۱۶۰ درجه سانتی گراد). در این سیستم، بخار CH_3NH_3I به طور یکنواخت منتشر می شود و برای تشکیل پروسکایت ترکیبی از روی لایه PbI_2 عبور داده می شود. طبق این گزارش، در فشار پایین در حدود ۱ تور، تبدیل پروسکایت طی ۱ ساعت به طور کامل تکمیل و دستگاهی با بازده ۱۱/۸٪ ارائه شد.



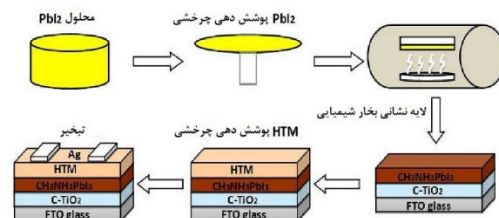
شکل ۲۳- طرح واردهای از الف) محفظه واکنش در کوره لوله ای، ب) مراحل لایه نشانی فرآیند محلول با بخار در فشار پایین (LP-VASP) [۵۴].

بخار برای سنتز لایه های نازک پروسکایت هالید مسطح را ارائه کردند که در آنها، بازده تبدیل توان به ۱۲/۱٪ می رسید.



شکل ۲۱- طرح وارده از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش فرآیند محلول همراه با بخار (VASP) [۵۲].

این روش، سینتیک هسته زایی مطلوبی ایجاد می کند و از تبلور سریع مشاهده شده در رویکردهای مبتنی بر محلول جلوگیری می کند. ضمناً گزارش بازده بیش از ۱۰٪ سلول های خورشیدی پروسکایت هالید بدون لایه انتقال دهنده حفره، برتری لایه های پروسکایتی تهیه شده به روش VASP را تأیید می کند. به جز سلول های خورشیدی پروسکایت مبتنی بر یدید، لایه های پروسکایتی مبتنی بر برومید نیز با جایگزینی کردن پیش ماده ها با $PbBr_2$ و CH_3NH_3Br با موفقیت سنتز شدند. زیرلایه $PbBr_2$ از طریق پوشش دهی چرخشی لایه نشانی شد. سپس نمونه به انتهای یک محفظه ی بسته حامل گاز CH_3NH_3Br منتقل شد. سلول های خورشیدی بر پایه ی برومید به علت گاف نواری زیاد، ولتاژ مدارباز ۱/۴۵ ولت داشتند [۵۳]. بعدها، در این روش، محیط فرآیند تبلور پروسکایت گاز- جامد از یک محفظه ی بسته به یک کوره لوله ای تغییر داده شد (شکل ۲۲).



شکل ۲۲- طرح واردهای از مراحل تهیه لایه پروسکایت به روش لایه نشانی فرآیند محلول با بخار (VASP) در یک کوره لوله ای [۵۳].

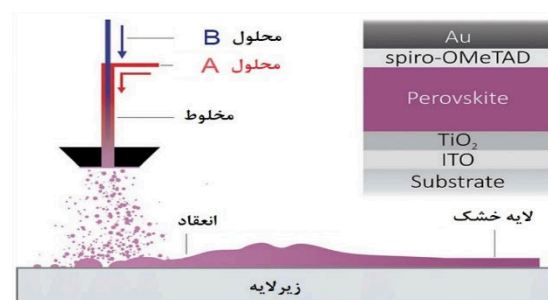
¹ Low pressure-vapor-assisted solution process

² Leyden

³ Dual heating zones system

- روش پوشش‌دهی افشانه‌ای فراصوتی (USC)^۱

فرآیند پوشش‌دهی فراصوتی (USC)، شامل انتقال محلول پیش‌ماده از طریق پمپ سرنگی و سپس به‌کارگیری یک افشانک فراصوت جهت اسپری کردن نمونه بر روی زیرلایه می‌باشد [۵۵] (شکل ۲۴). روشی USC، ساده، ارزان و قابل‌استفاده در فشار محیط برای لایه‌نشانی لایه‌نازک در ابعاد بزرگ است. انتخاب پیش‌ماده، براساس ویژگی فراریت^۲ آن، قابل‌تغییر است. اولین تحقیق در خصوص لایه‌نشانی لایه پروسکایت با استفاده از روش پوشش‌دهی فراصوتی در فشار محیط، توسط گروه لوئیس^۳ و همکاران انجام شد که در آن $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ را روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای لایه‌نشانی کردند [۵۶]. پیش‌ماده $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ از مخلوط $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ و PbBr_2 در حلال N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF) در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲ ساعت تهیه شد. پس از گرده‌سازی پیش‌ماده $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ به کمک پمپ سرنگی، گاز حاملی از آرگون، ذرات آئروسول^۴ تولیدشده را بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای، که در کوره لوله‌ای داغ تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده بودند، منتقل می‌کرد. در همان سال باچوو، لایه‌نشانی لایه‌ی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ را در مقیاس بزرگ روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای پوشیده از TiO_2 به مساحت 40 cm^2 گزارش کرد [۵۷].



شکل ۲۴- طرح‌واره‌ای از روش پوشش‌دهی افشانه‌ای فراصوتی (USC) [۵۵].

- لایه‌نشانی به روش تبخیر آبی^۵

تبخیر آبی یک تکنیک دیگر برای تهیه‌ی لایه‌ی پروسکایتی سطح و یکنواخت است. لونگو^۶ و همکاران [۵۸]، تبخیر آبی را با این فرآیند لایه‌نشانی معرفی کردند: الف) لایه‌نشانی پیش‌ماده پروسکایت، روی ورق تانتالیم^۷ از طریق پوشش‌دهی بالشتکی^۸، ب) حرارت‌دهی زیرلایه‌ها در دمای ۸۰ درجه تا تشکیل بلورهای پروسکایت و ج) سپس انتقال زیرلایه‌های تانتالیم پوشش داده‌شده با لایه پروسکایت به درون محفظه‌ی خلأ و عبور جریان بالا از ورق تانتالیم و در نتیجه تبخیر آبی پروسکایت (شکل ۲۵). این روش برای تولید ساختارهای چندلایه‌ای و کنترل دقیق ضخامت لایه‌ها مطلوب است. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر تبخیر آبی با $V_{OC} = 1.067\text{ V}$ ، $J_{sc} = 18.0\text{ mA/cm}^2$ ، $\text{FF} = 12/2\%$ و $\text{PCE} = 12/2\%$ دست یافتند.

ج) سایر روش‌ها

به طور کلی، در سال‌های اخیر، لایه‌های مختلف سلول‌های خورشیدی پروسکایت در مقیاس آزمایشگاهی از طریق روش‌هایی نوآورانه‌ای همچون پوشش‌دهی چرخشی و غوطه‌ورسازی^۹، دکتر بلید^{۱۰} [۵۹]، رسوب‌دهی لایه‌ی اتمی^{۱۱} [۶۰]، سل-ژل [۶۱] و غیره ساخته می‌شوند. باین‌حال، برای تولید در مقیاس صنعتی و تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایت، از روش‌هایی دیگری با توان مقیاس دهی بالا از قبیل پوشش‌دهی افشانه‌ای^{۱۲} [۶۲]، چاپ جوهرافشان^{۱۳}، چاپ ورقه‌ای^{۱۴}، پوشش‌دهی با سریچ شکافدار^{۱۵} [۶۳] و لرزش کنترل‌شده‌ی زیرلایه توأم با پوشش‌دهی قطره‌چکانی^{۱۶} استفاده می‌شود. به‌طور اجمالی، نمودار شکل ۲۶، نشان‌دهنده‌ی تأثیر روش‌های مختلف استفاده‌شده برای ساخت لایه انتقال‌دهنده الکترون، حفره و لایه‌ی فعال سلول‌های خورشیدی پروسکایت در یک دهه

⁹ Dip coating

¹⁰ Doctor blading

¹¹ Atomic layer deposition: ALD

¹² Spray coating

¹³ Ink-jet printing

¹⁴ Screen printing

¹⁵ Slot-die coating

¹⁶ Substrate vibration assisted drop casting: SVADC

¹ Ultrasonic spraying coating

² Volatility

³ Lewis

⁴ Aerosol

⁵ Flash evaporation

⁶ Longo

⁷ Tantalum foil

⁸ Meniscus coating

گذشته است که آمار آن از مقالات مختلف استخراج شده است.

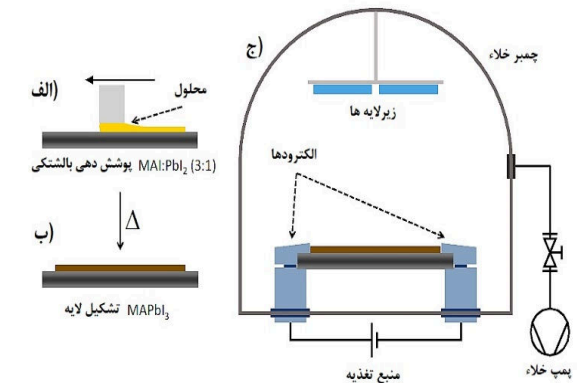
کرد که در آینده، برای تولید صنعتی در مقیاس بزرگ، دستیابی به فرآیندهای کنترل شده و تعریف استانداردهای جدید برای ایجاد یکنواختی در مساحت زیاد به همراه کنترل کیفیت بالا مهم ترین چالش مورد توجه محققین این حوزه به شمار می آید. در سال های اخیر، در سلول های خورشیدی پیشرفته از ترکیبات چندگانه از جمله پروسکایت های مبتنی بر کاتیون ترکیبی یا ترکیبات هالیدی برای تشکیل ماده پروسکایت استفاده می کنند که این انتظار می رود با تلاش های بیشتر، عملکرد فوتولتائیک سلول های خورشیدی پروسکایت هالید فلز-آلی بازم بهبود پیدا کنند. اما همه این سیستم های پیچیده هنوز با روش های لایه نشانی بهینه شده به طور کامل بررسی نشده اند و برای درک کامل پدیده های فیزیکی و شیمیایی پیش روی این فناوری به کار بیشتری نیاز است.

سیاسگزاری

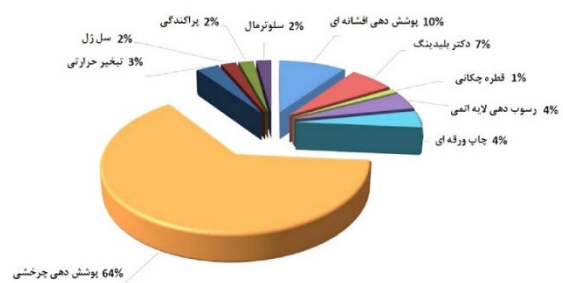
نویسنده مراتب قدردانی و تشکر خود از دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول و حوزه معاونت علمی این واحد در پشتیبانی و حمایت از این تحقیق را اعلام می دارد.

مرجع ها

- [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.
- [2] National Renewable Energy Laboratory (NREL) Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on September 9, 2022).
- [3] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Scientific reports*, **2** (2012) 1-7.
- [4] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science*, **347** (2015) 519-522.
- [5] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S.S. Pandey, T. Ma, S. Hayase, CH₃NH₃SnxPb(1-x)I₃ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5** (2014) 1004-1011.
- [6] A.J. Neukirch, I.I. Abate, L. Zhou, W. Nie, H. Tsai, L. Pedesseau, J. Even, J.J. Crochet, A.D. Mohite, C. Katan, Geometry Distortion and Small Polaron Binding Energy Changes with Ionic Substitution in Halide Perovskites, *The journal of physical chemistry letters*, **9** (2018) 7130-7136.
- [7] C. Wehrenfennig, G.E. Eperon, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz, High charge carrier mobilities and lifetimes in



شکل ۲۵- طرح واره ای از روش لایه نشانی تبخیر آبی [۵۸].



شکل ۲۶- مقایسه درصد استفاده از روش های مختلف لایه نشانی در ساخت سلول های خورشیدی پروسکایت هالید در طول یک دهه گذشته [۶۴].

۱۰. نتیجه گیری

در این تحقیق، با هدف ایجاد درک بهتر و دستیابی به بینش جامع تر، مشخصه های ساختاری مواد پروسکایت هالید فلز-آلی مورد بررسی قرار گرفت. معماری های مختلف سلول های خورشیدی پروسکایت از نظر چیدمان و تنظیم هم ترازی نوارهای انرژی لایه جاذب و لایه های انتقال دهنده الکترون/حفره، مورد مقایسه قرار گرفت. همچنین مروری تفصیلی بر روش های معمول ساخت سلول های خورشیدی پروسکایت هالید مبتنی بر سرب صورت پذیرفت. بررسی ها نشان می دهد که پوشش دهی چرخشی، رایج ترین روش استفاده شده در تحقیقات آزمایشگاهی است که این امر به دلیل قابلیت کنترل فرآیند و هزینه ی پایین این روش است و پوشش دهی افشانه ای در رتبه دوم قرار دارد که بیشتر در ادوات مقیاس بزرگ و تجاری سازی فناوری مذکور مورد استفاده قرار می گیرد. در کل می توان این گونه جمع بندی

- [27] 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.
- [28] M. Rini, N. Dean, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R.W. Schoenlein, A. Cavalleri, Control of the electronic phase of a manganite by mode-selective vibrational excitation, *Nature*, **449** (2007) 72-74.
- [29] S. Zhaoning, C.W. Suneth, B.P. Adam, J.H. Michael, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications, *Journal of Photonics for Energy*, **6** (2016) 1-23.
- [30] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, **499** (2013) 316-319.
- [31] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites, *Science*, **338** (2012) 643-647.
- [32] M. Samiee, S. Konduri, B. Ganapathy, R. Kottokaran, H.A. Abbas, A. Kitahara, P. Joshi, L. Zhang, M. Noack, V. Dalal, Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells, *Applied Physics Letters*, **105** (2014) 153502.
- [33] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H.J. Snaith, Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells, *Advanced Functional Materials*, **24** (2014) 151-157.
- [34] Z. Yang, W.-H. Zhang, Organolead halide perovskite: A rising player in high-efficiency solar cells, *Chinese Journal of Catalysis*, **35** (2014) 983-988.
- [35] J. You, Z. Hong, Y. Yang, Q. Chen, M. Cai, T.-B. Song, C.-C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility, *ACS nano*, **8** (2014) 1680-1674.
- [36] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A.K. Chandiran, B. Liu, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, **134** (2012) 17396-17399.
- [37] P. Nagarjuna, K. Narayanaswamy, T. Swetha, G.H. Rao, S.P. Singh, G.D. Sharma, CH₃NH₃PbI₃ perovskite sensitized solar cells using a DA copolymer as hole transport material, *Electrochimica Acta*, **151** (2015) 21-26.
- [38] H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, J.Y. Kim, Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells, *Nano Energy*, **7** (2014) 80-85.
- [39] K. Rakstys, C. Igci, M.K. Nazeeruddin, Efficiency vs. stability: dopant-free hole transporting materials towards stabilized perovskite solar cells, *Chemical Science*, **10** (2019) 6748-6769.
- [40] T. Minemoto, M. Murata, Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **133** (2015) 8-14.
- [41] M.S.G. Hamed, G.T. Mola, Mixed Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **45** (2020) 85-112.
- [42] J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃, *APL Materials*, **2** (2014) 081510.
- [43] S. Aharon, B.E. Cohen, L. Etgar, Hybrid Lead Halide Iodide and Lead Halide Bromide in Efficient Hole Conductor Free organolead trihalide perovskites, *Advanced materials*, **26** (2014) 1584-1589.
- [8] F. Cao, L. Meng, M. Wang, W. Tian, L. Li, Gradient Energy Band Driven High-Performance Self-Powered Perovskite/CdS Photodetector, *Advanced Materials*, **31** (2019).
- [9] N. Zhang, K. Wang, H. Wei, Z. Gu, W. Sun, J. Li, S. Xiao, Q. Song, Postsynthetic and selective control of lead halide perovskite microlasers, *The journal of physical chemistry letters*, **7** (2016) 3886-3891.
- [10] Z. Wei, J. Xing, The Rise of Perovskite Light-Emitting Diodes, *The journal of physical chemistry letters*, **10** (2019) 3035-3042.
- [11] P. Wu, Y. Xiong, L. Sun, G. Xie, L. Xu, Enhancing thermoelectric performance of the CH₃NH₃PbI₃ polycrystalline thin films by using the excited state on photoexcitation, *Organic Electronics*, **55** (2018) 90-96.
- [12] M. Grätzel, The light and shade of perovskite solar cells, *Nature Materials*, **13** (2014) 838-842.
- [13] L. Zhu, Accelerating Content-Based Image Retrieval via GPU-Adaptive Index Structure, *The Scientific World Journal*, **2014** (2014) 829059.
- [14] N.-G. Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Materials today*, **18** (2015) 65-72.
- [15] T.C. Sum, N. Mathews, Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 2518-2534.
- [16] D. Weber, CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure, **33** (1978) 1443-1445.
- [17] S. Guarnera, A. Abate, W. Zhang, J.M. Foster, G. Richardson, A. Petrozza, H.J. Snaith, Improving the long-term stability of perovskite solar cells with a porous Al₂O₃ buffer layer, *The journal of physical chemistry letters*, **6** (2015) 432-437.
- [18] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature*, **501** (2013) 395-398.
- [19] H.J. Snaith, Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **4** (2013) 3630-3623.
- [20] A. Poglitsch, D. Weber, Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy, *The Journal of chemical physics*, **87** (1987) 6373-6378.
- [21] W. Liu, Y. Liu, J. Wang, C. Wu, C. Liu, L. Xiao, Z. Chen, S. Wang, Q. Gong, Twin Domains in Organometallic Halide Perovskite Thin-Films, *Crystals*, **8** (2018)
- [22] W. Geng, L. Zhang, Y.-N. Zhang, W.-M. Lau, L.-M. Liu, First-principles study of lead iodide perovskite tetragonal and orthorhombic phases for photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 19565-19571.
- [23] P. Gao, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 2448-2463.
- [24] P.P. Boix, S. Agarwala, T.M. Koh, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6** (2015) 898-907.
- [25] L. Yang, A.T. Barrows, D.G. Lidzey, T. Wang, Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells, *Reports on Progress in Physics*, **79** (2016) 026501.
- [26] V.M. Goldschmidt, Die gesetze der kristallochemie, *Naturwissenschaften*, **14** (1926) 477-485.

- [59] Y. Deng, E. Peng, Y. Shao, Z. Xiao, Q. Dong, J. Huang, Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers, *Energy & Environmental Science*, **8** (2015) 1550-1554.
- [60] M. Petrović, V. Chellappan, S. Ramakrishna, Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments, *Solar Energy*, **122** (2015) 678-699.
- [61] A. Sarkar, N.J. Jeon, J.H. Noh, S.I. Seok, Well-Organized Mesoporous TiO₂ Photoelectrodes by Block Copolymer-Induced Sol-Gel Assembly for Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 16688-16693.
- [62] 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.
- [63] K. Hwang, Y.-S. Jung, Y.-J. Heo, F.H. Scholes, S.E. Watkins, J. Subbiah, D.J. Jones, D.-Y. Kim, D. Vak, Toward Large Scale Roll-to-Roll Production of Fully Printed Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials*, **27** (2015) 1241-1247.
- [64] 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.
- Perovskite Solar Cell, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 17160-17165.
- [44] Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao, J. Huang, Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 2619-2623.
- [45] G. Li, K.L. Ching, J.Y.L. Ho, M. Wong, H.S. Kwok, Identifying the optimum morphology in high-performance perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, **5** (2015) 1401775.
- [46] D.B. Mitzi, M.T. Prikas, K. Chondroudis, Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique, *Chemistry of Materials*, **11** (1999) 542-544.
- [47] P.-S. Shen, Y.-H. Chiang, M.-H. Li, T.-F. Guo, P. Chen, Research Update: Hybrid organic-inorganic perovskite (HOIP) thin films and solar cells by vapor phase reaction, *APL Materials*, **4** (2016) 091509.
- [48] O. Malinkiewicz, A. Yella, Y.H. Lee, G.M. Espallargas, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, H.J. Bolink, Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers, *Nature Photonics*, **8** (2014) 128-132.
- [49] C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao, P.-F. Yang, K.-M. Chiang, H.-W. Lin, Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition, *Advanced Materials*, **26** (2014) 6647-6652.
- [50] D. Yang, Z. Yang, W. Qin, Y. Zhang, S. Liu, C. Li, Alternating precursor layer deposition for highly stable perovskite films towards efficient solar cells using vacuum deposition, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 9401-9405
- [51] S.-Y. Hsiao, H.-L. Lin, W.-H. Lee, W.-L. Tsai, K.-M. Chiang, W.-Y. Liao, C.-Z. Ren-Wu, C.-Y. Chen, H.-W. Lin, Efficient All-Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells by Controlling Reagent Partial Pressure in High Vacuum, *Advanced Materials*, **28** (2016) 7013-7019.
- [52] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process, *Journal of the American Chemical Society*, **136** (2014) 622-625.
- [53] R. Sheng, A. Ho-Baillie, S. Huang, S. Chen, X. Wen, X. Hao, M.A. Green, Methylammonium Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells by Vapor-Assisted Deposition, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 3545-3549.
- [54] M.R. Leyden, L.K. Ono, S.R. Raga, Y. Kato, S. Wang, Y. Qi, High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014) 18742-18745.
- [55] S. Das, B. Yang, G. Gu, P.C. Joshi, I.N. Ivanov, C.M. Rouleau, T. Aytug, D.B. Geohegan, K. Xiao, High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells by Using a Combination of Ultrasonic Spray-Coating and Low Thermal Budget Photonic Curing, *ACS Photonics*, **2** (2015) 680-686.
- [56] D.J. Lewis, P. O'Brien, Ambient pressure aerosol-assisted chemical vapour deposition of (CH₃NH₃)PbBr₃, an inorganic-organic perovskite important in photovoltaics, *Chemical Communications*, **50** (2014) 6319-6321.
- [57] D.S. Bhachu, D.O. Scanlon, E.J. Saban, H. Bronstein, I.P. Parkin, C.J. Carmalt, R.G. Palgrave, Scalable route to CH₃NH₃PbI₃ perovskite thin films by aerosol assisted chemical vapour deposition, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 9071-9073.
- [58] G. Longo, L. Gil-Escrig, M.J. Degen, M. Sessolo, H.J. Bolink, Perovskite solar cells prepared by flash evaporation, *Chemical Communications*, **51** (2015) 7376-7378.