



افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی با استفاده از لایه‌های جاذب پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ آلاییده با برم

مریم عالی‌دانی، مرتضی ایزدی‌فرد*، محمدابراهیم قاضی

دانشکده فنی‌یک، دانشگاه صنعتی شاهرود

(دریافت مقاله: ۹۷/۱/۲۸، نسخه نهایی: ۹۷/۵/۱۴)

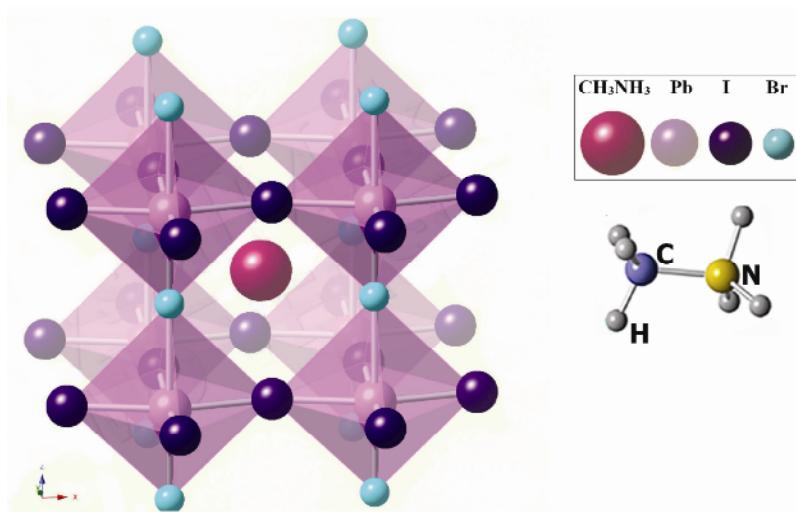
چکیده: ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ یکی از معروف‌ترین و پرکاربردترین ترکیبات پروسکایتی هالیدی بر پایه سرب است که در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی استفاده می‌شود. یکی از راههای مقابله با مسئله ناپایداری این ساختار پروسکایتی در شرایط معمولی، آلایش برم در این ترکیب است. در این کار، ضمن بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه‌های جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ آلاییده با برم (با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰، ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۱:۲، ۰:۱) که به روش دومرحله‌ای چرخشی-چرخشی تهیه شدند، پارامترهای فوتولوئتایی سلول‌های ساخته شده برپایه این لایه‌های جاذب نیز اندازه‌گیری و تحلیل شدند. تغییرات مقادیر پارامترهای فوتولوئتایی در مدت ۱۶۲ روز از ساخت سلول‌ها به طور مرتب اندازه‌گیری شدند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که با وجود اینکه سلول شامل ترکیب پروسکایتی بدون آلایش برم دارای بیشترین بازده اندازه‌گیری شده در روز ساخت (۱۱.۶۵٪) است، ولی به مرور زمان دچار افت شدید بازده (۸.۸۶٪) می‌گردد. مقایسه نتایج به دست‌آمده نشان داد که کمترین میزان افت بازده (۱٪) مربوط به سلول دارای لایه جاذب آلاییده با نسبت مولی برم به ید ۱:۱ با بازده تبدیل انرژی ۹٪ است.

واژه‌های کلیدی: لایه‌های جاذب پروسکایتی؛ لایه‌هایی دومرحله‌ای چرخشی؛ لایه‌های جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ؛ پایداری سلول خورشیدی پروسکایتی؛ پروسکایت هالیدی هیبریدی آلی-معدنی؛ بازده تبدیل انرژی.

استفاده از آن‌ها می‌توان سلول‌های خورشیدی با بازده بالا از فاز محلول و با هزینه کم تولید نمود. بازده سلول خورشیدی تولید شده با کنترل ترکیب این مواد قابل تنظیم است. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دو دسته مستقیم و معکوس تقسیم می‌شوند. این دو نیز خود به دو ساختار مسطح و مزومتخلخل تفکیک می‌شوند [۲-۹]. در این سلول‌ها اغلب لایه پروسکایت روی یک قالب TiO_2 مزومتخلخل لایه‌نشانی می‌شود که جدایی و انتقال الکترون‌ها از طریق این قالب مزومتخلخل انجام می‌پذیرد و لایه‌ی پروسکایتی تنها به عنوان یک لایه‌ی جاذب عمل می‌کند. برای انتقال حفره در این

مقدمه
پروسکایت‌های هالیدی هیبریدی آلی-معدنی در چند سال اخیر برای استفاده در ساخت قطعات سلول‌های خورشیدی موضوع پژوهش‌های بسیاری قرار گرفته‌اند. این مواد ترکیباتی با ساختار پروسکایت با فرمول عمومی AMX_3 هستند که در آن X یک یون هالید، M یک یون سرب یا قلع و A یون یک مولکول آلی مانند متیل آمونیوم CH_3NH_3^+ یا فورم آمیدینیوم $\text{NH}_2(\text{CH})\text{NH}_2$ است (شکل ۱) [۱]. این مواد ویژگی‌های ترکیبات آلی مانند انعطاف‌پذیری بالا و سنتز آسان را به همراه ویژگی‌های خوب ترکیبات معدنی از جمله مقاومت مکانیکی و سختی بالا دارند. مزیت استفاده از این مواد این است که با

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۶۷۳۲۶۰۱، نامبر: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mizadifard@shahroodut.ac.ir

شکل ۱ طرح‌واره‌ای از ساختار پروسکایت $\text{MAPbI}_{1-x}\text{Br}_x$

نایابداری سلول ممکن است مربوط به تجزیه و یا نایابداری لایه جاذب پروسکایت و یا دیگر لایه‌های به کار رفته در سلول باشد. برای این منظور، گروهی از پژوهشگران فرآیندهای شیمیابی که منجر به تجزیه لایه پروسکایت می‌شوند را به تفصیل بررسی و معرفی کرده‌اند [۱۴]. آن‌ها چهار عامل کلیدی دما، رطوبت، تابش فرابنفش (UV) و آثار گرمایی را از عوامل مهم تجزیه پروسکایتها معرفی کرده‌اند. برخی دیگر با به کار بردن لایه‌های معدنی انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 و حفره $\text{Ni}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$ آلاییده با یون‌های به ترتیب Nb^{5+} و Li^+ و قرار دادن سلول ساخته شده به مدت ۱۰۰۰ ساعت در معرض نور، توانسته‌اند ۹۰٪ از بازده اولیه سلول را حفظ کنند [۱۵]. تأثیر کاربرد این لایه‌های معدنی در سلول، جدایش سریع حامل‌های بار و نیز حفاظت از لایه جاذب پروسکایتی در مقابل تجزیه شدن در مواجهه طولانی مدت با نور است. گروه دیگری از پژوهشگران با استفاده از لایه‌های SnO_2 به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون و نیز باقیمانده PbI_2 تبدیل نشده به ساختار پروسکایت، بین لایه SnO_2 و لایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ از تجزیه پروسکایت جلوگیری در نموده و تنها اتلاف ۱۰٪ را پس از ۷۲۰ ساعت ماندگاری در معرض هوا گزارش کرده‌اند [۱۶]. در پژوهشی دیگر با به‌کارگیری یک ماده انتقال‌دهنده حفره جدید با ویژگی آب‌گریزی که از نفوذ آب به سطح پروسکایت جلوگیری می‌کند، به افت بازده کمتر از ۱۰٪ در مدت ۱۰۰۰ ساعت دست یافته‌اند [۱۷]. پژوهشگرانی دیگر با به‌کارگیری ترکیب

سلول‌ها از ماده انتقال‌دهنده حفره پلیمری پلی-۳-هگزیل تیوفن^۱ (P3HT) استفاده می‌شود [۱۰، ۱۱]. ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ رایج‌ترین ترکیب پروسکایتی است. با ایجاد تغییراتی در این ساختار می‌توان پایابداری آن در شرایط محیط را بهبود بخشید. در دهه اخیر برای نخستین بار گزارشی از ساختار هالید پروسکایت به عنوان حساس‌کننده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای به نور ارائه شده است [۱۲]. در این گزارش برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از لایه‌های جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به ترتیب بازده‌های ۳/۱۳٪ و ۸/۳٪ اعلام شده است. استفاده از برم به دلیل افزایش گاف انرژی از یک سو سبب افزایش ولتاژ مدار باز سلول شده و از سوی دیگر به دلیل قرار نگرفتن بخشی از طیف نور خورشید در گستره‌ی جذب لایه پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ جذب نور را کاهش داده و در نتیجه افت قابل توجه جریان و بازده سلول خورشیدی را به همراه دارد. تغییراتی در ساختار و لایه‌های جاذب به کار رفته در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بازده آن‌ها به سرعت افزایش یافت تا اینکه در سال گذشته بازده ۱/۲۲٪ برای این سلول‌ها گزارش شد [۱۳].

از جمله چالش‌های سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، نایابداری آنها است. برای رقابت با سایر نسل‌های سلول خورشیدی، رسیدن به سلولی با پایابداری بالا بسیار اهمیت دارد.

1- Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

روش بررسی

آلاییده با برم $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ خالص و پروسکایتی لایه‌های نشانی لایه‌نگاری

ابتدا mg ۴۶۲ از ماده اولیه PbI₂ (ساخت شرکت شریف سولار با خلوص ۹۹.۹٪) در ml ۱ محلول دی‌متیل فرم‌آمید (DMF) حل شد و ۲ ساعت بر ساخت شرکت مرک (خلوص ۹۹.۹٪) حل شد و همزن مغناطیسی در دمای ۹۰ °C ۹۰ هم خورد و محلول به دست آمده با استفاده از صافی سرسرنگی (4.5µm PTFE) صاف شد. سپس این محلول بر یک زیرلایه TiO₂ مزومتخلخل به روش چرخشی در دو مرحله پیاپی با سرعت‌های ۳۰۰۰ و ۶۰۰۰ rpm و زمان‌های چرخش ۵ ثانیه لایه‌نشانی شد. خشک-سازی لایه‌ها نیز بر یک صفحه گرمکن، نخست در دمای ۴۰ °C و به مدت ۳ دقیقه و سپس در دمای ۱۰۰ °C برای مدت ۵ دقیقه انجام شد. در ادامه یک مجموعه محلول دیگر شامل یدیدمتیل آمونیوم (CH₃NH₃I) سنتز شده توسط این گروه و برミد متیل آمونیوم (CH₃NH₃Br) ساخت شرکت شریف سولار (خلوص ۹۹.۹٪) و ایزوپروپانول بدون آب (ساخت شرکت مرک (خلوص ۹۹.۹٪) و غلظت ۷ mg/ml با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۰ تهیه شد. سپس ۲۰۰ µl از هر محلول بر یکی از لایه‌های PbI₂ آماده شده ریخته شد و پس از گذشت ۲۰ ثانیه، لایه‌نشانی با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۲۰ ثانیه انجام شد. سرانجام، لایه‌ها در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۵ دقیقه پخت شدند. نمونه‌های تهیه شده با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲ و ۰:۱ به ترتیب با نمادهای S3، S2، S1 و S4 نام‌گذاری شدند.

ساخت سلول خورشیدی

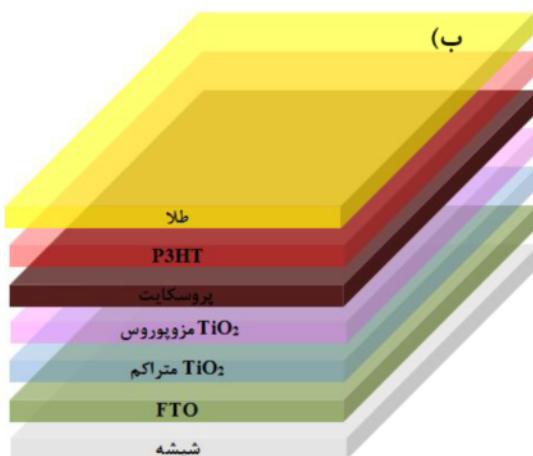
برای ساخت سلول خورشیدی مورد نظر، نخست زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشش داده شده با FTO (اکسید قلع آلایدیه با فلورین) که دارای مقاومت الکتریکی سطحی $25\Omega/\text{sq}$ بودند، توسط پودر روی Zn (Zn) و محلول HCl دو مولار لایه‌برداری (آج) شدند. سپس با آب دوبار یونیده و صابون شسته شده و به ترتیب در آب و صابون، استون، اتانول و ایزوفروپانول هر یک به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شدند. زیرلایه‌ها پس از شستشو و خشکسازی، به مدت ۱۵ دقیقه زیر تابش پرتوی UV گرفتند تا باقیمانده مواد آلی از سطح آن‌ها زدوده شوند. برای لایه‌نشانی، لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 ،

CH₃NH₃PbI₃(Cl_x)_{3-x} خورشیدی ساخته شده تنها ۱۰٪ اتلاف بازده پس از گذشت ۶۰ روز را گزارش کردند [۱۸]. همچنین دستیابی به پایداری رطوبتی بهتر با استفاده از واردکردن فنیل متیل آمونیوم (C₆H₅(CH₂)₂NH₃⁺) در زمینه پروسکایت CH₃NH₃PbI₃ تشکیل پروسکایت دو بعدی گزارش شده است [۱۹]. اگرچه این سلول خورشیدی به راحتی در شرایط محیط ساخته شد اما بازده رضایت بخشی نداشت. پژوهشگران نشان دادند که با آلایش برم در ترکیب پروسکایت، پایداری سلول خورشیدی به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد [۲۰]. این افزایش پایداری با افزایش مقدار برم، به کاهش ثابت شبکه و گذار از فاز چارگوشی به مکعبی نسبت داده شده است. پژوهشگران در تلاش برای جایگزین کردن عنصر سمی سرب با قلع، با مشکل ناپایداری شدید و اکسایش یون Sn²⁺ روبرو شدند که به نظر می رسد که این مشکل با آلایش برم تاحدی جبران می شود [۲۱]. برخی از ترکیب پروسکایتی جدید بدون سرب Cs₃Sb₂I₉ به عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی استفاده کردند [۲۲]. در طیف پراش پرتوی ایکس (XRD) این لایه پس از گذشت ۶۰ روز، علاوه بر قله های مربوط به ترکیب Cs₃Sb₂I₉ یک قله پراش ضعیف مربوط به تشکیل فاز ناخالصی CsI نیز دیده شد که با توجه به استفاده از پیش ماده اولیه CsI برای تهیه این لایه ها و چگونگی تهیه آنها، حضور آن به تجزیه ساختار به پیش ماده خود نسبت داده شد. در این پژوهش همچنین افزایش پایداری به ساختار بلوری معدنی این ترکیب و یا ساختار دانه ای آن نسبت داده شد.

چنان که اشاره شد نتایج پژوهش‌های پیرامون لایه‌های جاذب پروسکایتی در سلول‌های خورشیدی نشان می‌دهد که آلایش یون برم در لایه پروسکایتی می‌تواند منجر به افزایش پایداری ذاتی آن‌ها شود. بنابراین با توجه به اهمیت کیفیت لایه جاذب در افزایش جذب نور و انتقال الکترون‌ها و حفره‌ها به لایه انتقال‌دهنده الکترون و حفره و همچنین بازده و پایداری سلول خورشیدی، در این کار به بررسی تأثیر آلایش برم بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های جاذب پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ساخته شده به روش دومرحله‌ای چرخشی- چرخشی به منظور بهبود بازده سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه آن‌ها پرداخته شده است.

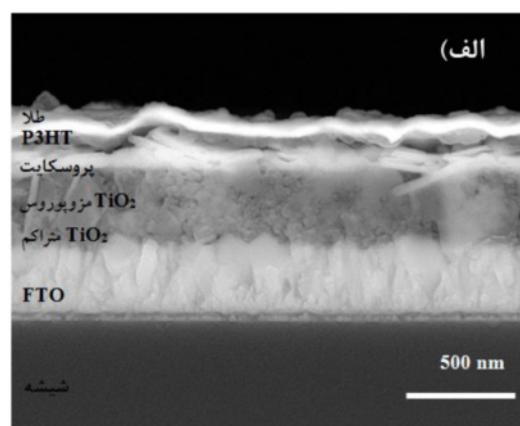
تراکم‌های اشاره شده در بخش ۱-۲ روی آن نهشته شد. برای تهیه لایه انتقال‌دهنده حفره، محلولی از پلیمر P3HT حل شده در کلروبتنن بدون آب با غلظت ۱۰ mg/ml به لایه پروسکایت با سرعت ۲۰۰۰ rpm به مدت ۴۵ ثانیه لایه‌نشانی شد. برای بهبود بلورینگی لایه P3HT آنها در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۵ دقیقه در محفظه پرشده از گاز نیتروژن نیز پخت شد. سرانجام جهت اتصال الکتریکی، یک لایه نازک از طلا به روش تبخیر حرارتی در خلاً با استفاده از یک الگو بر زیرلایه لایه‌نشانی شد. طرحواره‌ای از سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مزومنتلخل خل ساخته شده در شکل ۲ ب و همچنین تصویر SEM از مقطع عرضی یک سلول نوعی در شکل ۲ الف نشان داده شده است.

مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌های جاذب پروسکایتی سنتز شده با استفاده از یک پراش‌سنج پرتو X (Bruker, AXS)، با پرتوی کالت با طول موج $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ انجام شد. ریختار و زبری سطح لایه‌ها نیز با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی (FESEM: HITACHI S-4160) و (AFM: VeecoPCResearch) و یک میکروسکوپ نیروی اتمی (UV-Vis: Shimadzu 1800) بررسی شدند. ویژگی‌های نوری لایه‌ها با استفاده از یک طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (XRE, Ivium) مشخصه فوتولوئتایی سلول خورشیدی ساخته شده با استفاده از یک پتانسیوواستات (AM 1.5) شیبیه‌ساز سلول خورشیدی واسنجی شده ۱۰۰ mW/cm² شدت ایران (Sharif Solar 10-2) ساخت ایران بررسی شدند.



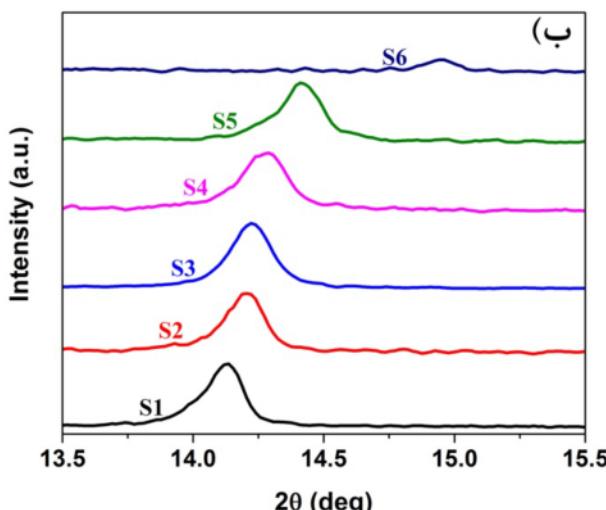
شکل ۲ الف- یک تصویر SEM نوعی از مقطع عرضی سلول خورشیدی ساخته شده و ب- طرحواره‌ای از سلول خورشیدی پروسکایتی مزومنتلخل ساخته شده در این پژوهش.

محلولی از تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)، HCl و اتانول بدون آب (ساخت شرکت مرک با خلوص بیش از ۹۹.۹٪) تهیه شده و با سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ ثانیه بر زیرلایه FTO لایه‌نشانی شد و بلاfacسله قسمتی از آن برای الکتریکی در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه پخت شدند. پس از آن، لایه‌ها در محلول TiCl_4 ۴۰ mM در آب دو بار (یونیده) به مدت نیم ساعت در یک کوره الکتریکی آزمایشگاهی در دمای ۷۰ °C قرار داده شده و سپس با آب دوبار (یونیده) شستشو داده شده و در کوره خشک‌سازی و سپس در یک کوره‌ای در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شدند. برای تهیه لایه مزومنتلخل TiO_2 ، محلولی از خمیر نانوذرات TiO_2 (با اندازه ذره حدود ۲۰ نانومتر ساخت شرکت شریف سولار)، رقیق شده در اتانول بدون آب به نسبت وزنی ۱:۳/۵ تهیه گردید و بر لایه‌های پیشتر تهیه شده قبلی با سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد. بلاfacسله روی صفحه داغ ۷۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد. با کنترل شرایط لایه‌نشانی چرخشی و غلظت پیش‌ماده‌های مورداستفاده، یک لایه TiO_2 با ضخامت ۴۰۰ nm تهیه گردید. لایه‌ها پس از خشک‌سازی، درون یک کوره بازپخت شدند. سپس مرحله غوطه‌وری لایه‌ها در محلول TiCl_4 و گرمادهی آنها در یک کوره آزمایشگاهی در دمای ۷۰ °C به مدت نیم ساعت و بازپخت دوباره در کوره تکرار شد. پس از تهیه لایه مزومنتلخل TiO_2 ، لایه پروسکایت خالص و آلاییده با برم با



است. به عنوان مثال، نمودار ویلیامسون- هال نوعی مربوط به نمونه‌های S1 و S5 (به ترتیب فازهای چارگوشی و مکعبی) در شکل ۴ نشان داده شده است. برای رسم نمودارها از پنج قله شدیدتر (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۰۰) و (۳۰۰) در نمونه‌های S1 و S2 و قله‌های (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۳۰۰) در نمونه‌های S3 و قله‌های (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای نمونه‌های S4، S5 و S6 استفاده شده است. اندازه بلورک‌های S4، S5 و S6 از سایر نمونه‌ها بیشتر هستند. کاهش چگالی مرزدانه‌ها با افزایش اندازه بلورک‌ها در لایه جاذب پروسکایتی می‌تواند باعث کاهش میزان بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها شود که امری مطلوب برای عملکرد بهتر سلول خورشیدی است. پارامترهای شبکه (a, c) و حجم یاخته یکه (V) لایه‌های پروسکایت با استفاده از روابط زیر داده‌های وابسته به قله‌های پراش اصلی (۱۱۰) و (۱۰۰) به ترتیب برای ساختارهای چارگوشی و مکعبی به دست آمدند:

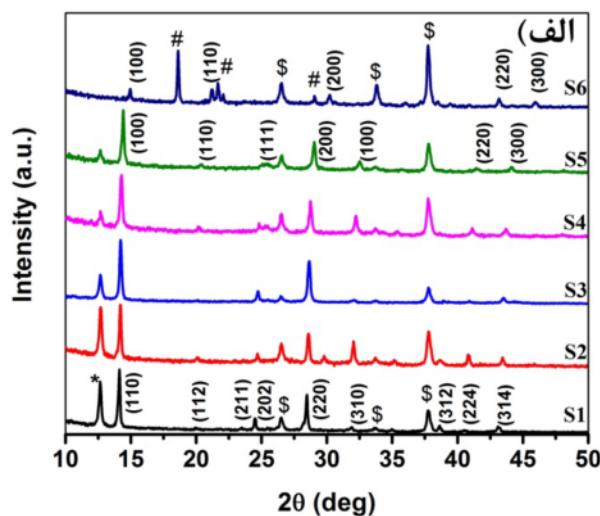
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2)$$



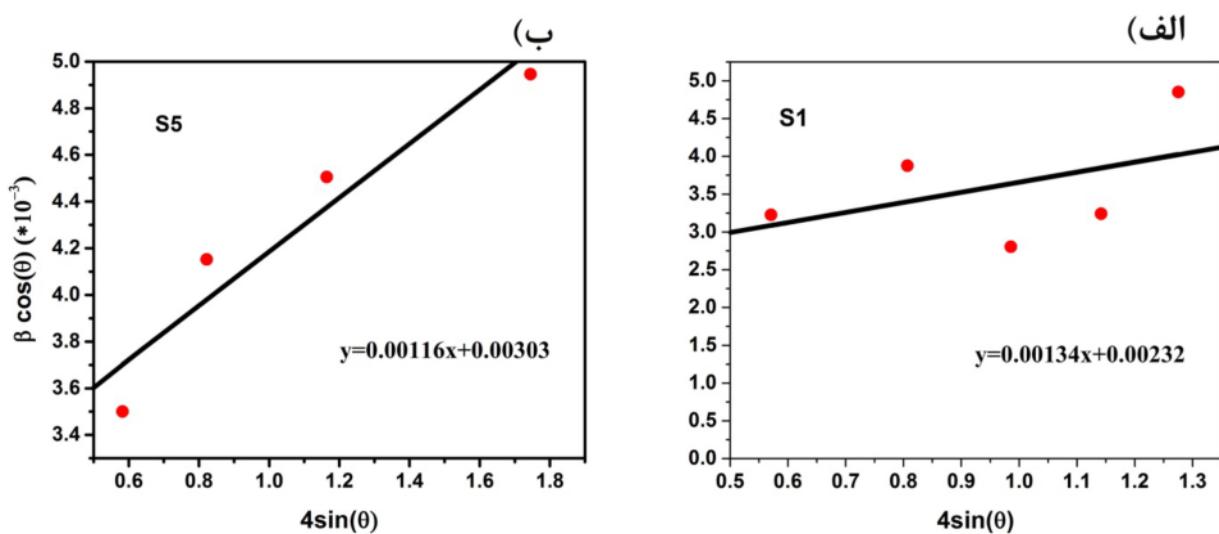
بحث و بررسی
طرح‌های پراش پرتو X ثبت شده برای لایه‌های پروسکایت تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در الگوی XRD نمونه‌های S2 و S1 (نمونه‌های بدون برم و با آلایش بسیار کم برم) قله‌های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰) و (۳۱۲) و (۲۲۴) و (۳۱۴) مربوط به تشکیل ساختار پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ظاهر شده‌اند [۲۰، ۲۳]. قله ظاهر شده در زاویه حدود 14.5° مربوط به ترکیب PbI_2 باقیمانده و تبدیل نشده به ساختار پروسکایت در لایه است. چنان که در شکل ۳ ب دیده می‌شود با افزایش مقدار برم در لایه‌ها، قله اصلی (۱۱۰) ساختار پروسکایت به دلیل تغییر پارامترهای ساختاری شبکه به سمت زوایای بزرگتر جا به جا می‌شود که با گزارش‌های پیشین همخوانی دارد [۲۰]. قله‌های ظاهر شده در الگوی XRD نمونه‌های S3-S6 (دارای یون برم) تأیید کننده تشکیل ساختار پروسکایت با فاز مکعبی است [۲۰، ۲۴، ۲۵]. اندازه متوسط بلورک‌ها (D) با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال (۱) برآورد شد:

$$\beta \cos\theta = \frac{kl}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (1)$$

در این رابطه β نیم پهنا در نصف ارتفاع بیشینه قله پراش، θ زاویه پراش، λ طول موج پرتوایکس و ϵ کرنش میکروسکوپی



شکل ۳ الف- الگوی XRD لایه‌های جاذب $\text{MAPbI}_{1-x}\text{Br}_x$ با نسبت‌های مولی برم به ید مختلف، ب- نمایش قله (۱۱۰) در گستره زاویه‌ای بزرگ‌شده برای مشاهده بهتر جایه‌جایی این قله. قله‌های دارای علامت مربع (#) و ستاره (×) به ترتیب مربوط به فازهای ثانویه PbBr_2 و PbI_2 و قله‌های دارای علامت \$ متعلق به زیرلایه FTO هستند.



شکل ۴ نمودارهای ویلیامسون- هال مربوط به نمونه های: الف- S1 و ب- S5.

جدول ۱ مشخصه های ساختاری به دست آمده از بررسی الگوی XRD لایه های جاذب نمونه های S6, S5, S4, S3, S2, S1

نمونه	نسبت مولی (I:Br)	اندازه بلورک (nm)	سیستم بلوری	کرنش ($\times 10^{-2}$)	پارامترهای شبکه (Å)		حجم یاخته یکه (Å³)
					a=b	c	
S1	۱:۰	۶۹/۴۰	چارگوشی	۱/۳۴	۸,۸۶۳	۱۲,۶۵۴	۹۹۴,۰۰۷
S2	۳:۱	۷۵,۲۴		۱/۰۵	۸,۸۱۶	۱۲,۳۰۷	۹۵۶,۵۲۴
S3	۲:۱	۷۷,۷۸		۱/۱۸	۶,۲۱۹	۲۴,۰۵۰۳	
S4	۱:۱	۴۸,۳۵		۱/۰۷	۶,۲۰۰	۲۲۸,۳۴۹	
S5	۱:۲	۵۳,۱۴		۱/۱۶	۶,۱۴۱	۲۳۱,۶۳۱	
S6	۰:۱	۶۸,۲۲		۱/۰۳	۵,۹۲۳	۲۰۷,۸۳۵	

به دست آمده در جدول ۱ گزارش شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش مقدار برم در ترکیب، پارامتر شبکه و درنتیجه حجم یاخته یکه کاهش یافته است. کاهش پارامتر های شبکه را می‌توان به کوچک‌تر بودن ساعع یونی ید 1.96 \AA نسبت به برم 2.2 \AA نسبت داد. کرنش میکروسکوپی در نمونه‌ها تغییر قابل توجهی ندارد. نمونه های S1 و S6 به ترتیب دارای بیشترین و کمترین کرنش در شبکه بلوری خود هستند. برای بررسی ریختاری لایه های جاذب پروسکایت خالص $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ و آلاییده با برم تصاویر SEM از سطح آنها ثبت شد که این تصاویر در شکل ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که با حضور برم، لایه ها متراکم‌تر شده و دانه‌بندی در آنها به طور کلی تغییر می‌کند. شکل غالب دانه ها در نمونه های برم دار S2 و S3 و S5 تقریباً مکعبی است. در نمونه S4 (با نسبت مولی ۱:۱) دانه ها ریزتر و خلل و فرج در سطح کمتر

که در آن n مرتبه پراش، λ طول موج پرتوی X d_{hkl} فاصله صفحات بلوری هم خانواده و θ زاویه برآگ است.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (4)$$

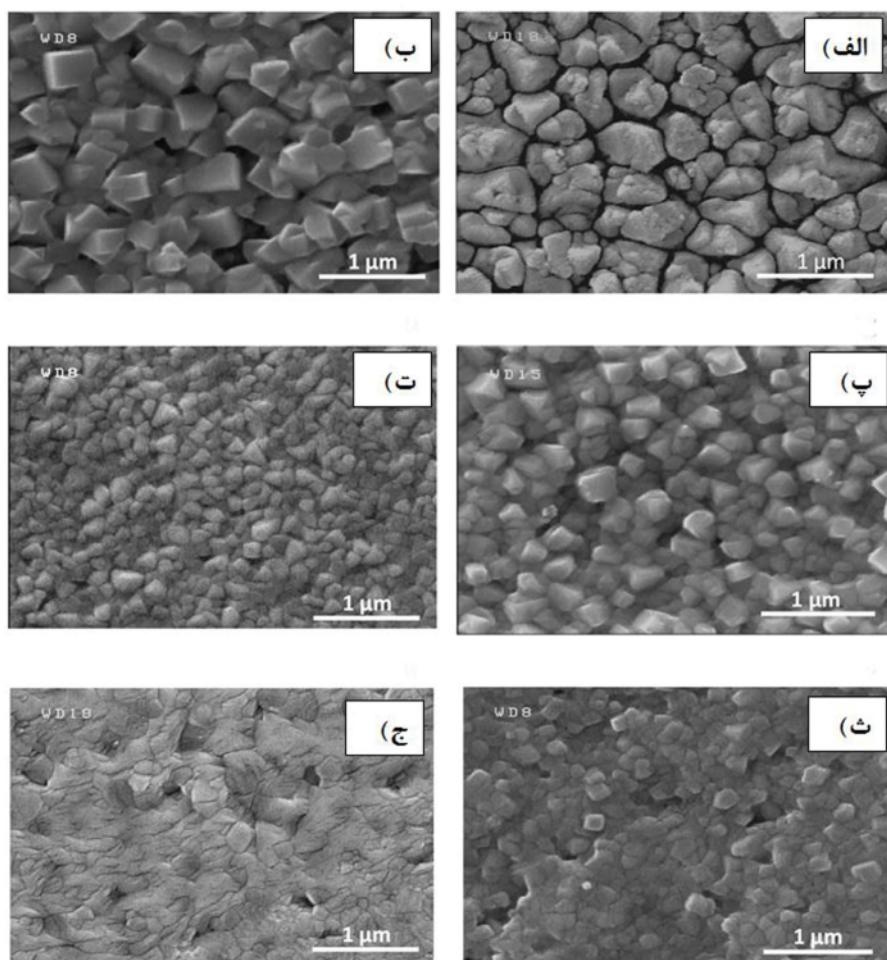
$$V = a^2 \times c \quad (5)$$

$$V = a^3 \quad (6)$$

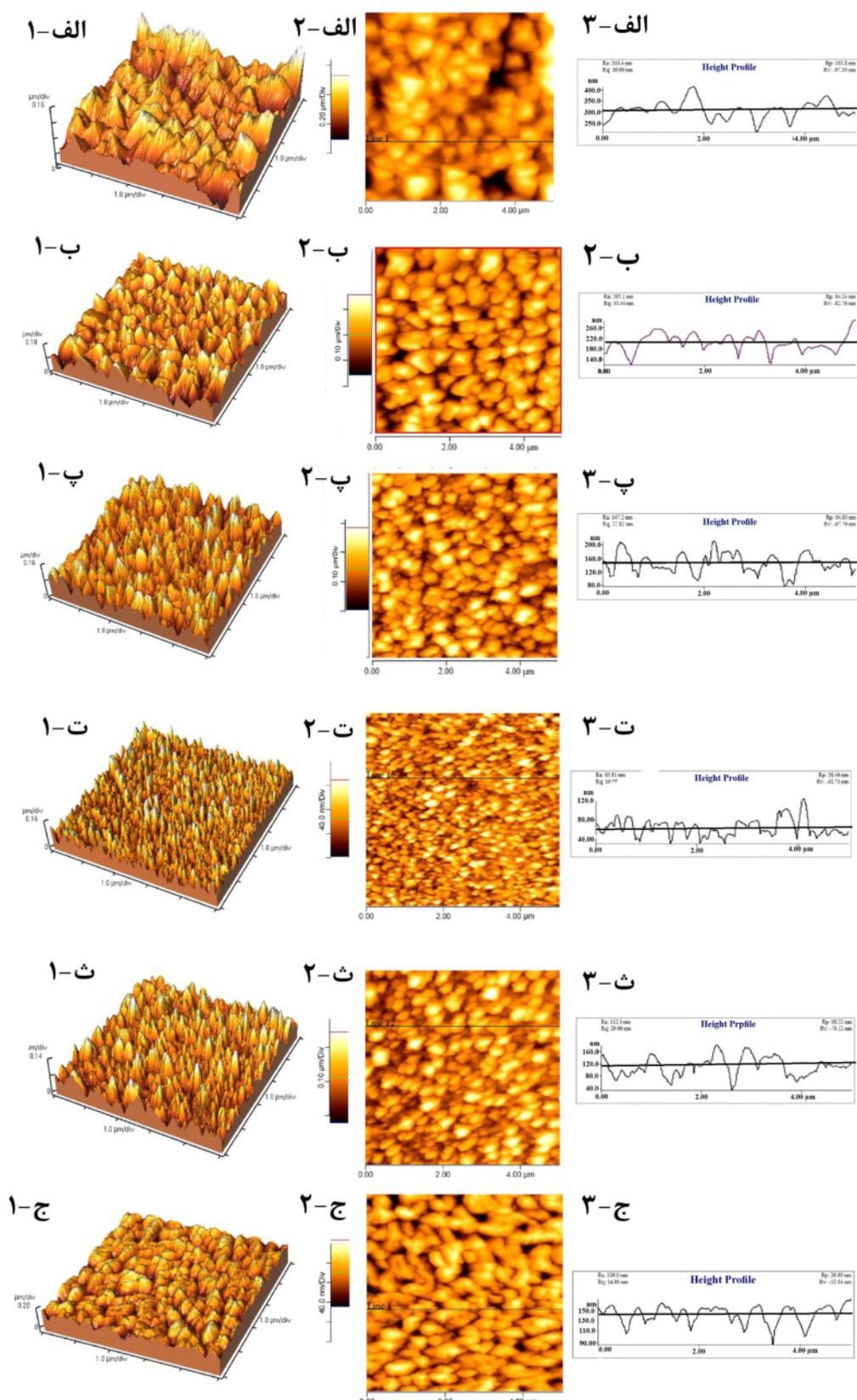
روابط (۳) و (۵) برای محاسبه پارامترهای شبکه ساختار چارگوشی و روابط (۴) و (۶) نیز برای محاسبه پارامترهای شبکه ساختار مکعبی استفاده می‌شوند. پارامترهای ساختاری

شد. ریشه میانگین مربعی (RMS) زبری سطح در ابعاد $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ با استفاده از تصاویر AFM و نرمافزار ProScan محاسبه شد. تصاویر سه و دو بعدی و همچنین نیمرخ تغییر زبری سطح لایه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان داد که مقدار RMS لایه‌ها از مقدار 36.99 nm برای نمونه S1 (نمونه بدون آلایش برم) به مقدار 14.6 nm برای نمونه S6 (نمونه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) کاهش یافته است. زبری سطح لایه بدون ید (16.97 nm) نیز در مقایسه با سایر نمونه‌ها کمتر است. مقادیر RMS به دست آمده برای لایه‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. مقایسه این نتایج نشان می‌دهد که ورود برم به نمونه (تا نمونه S4) ابتدا باعث کاهش قابل توجه زبری سطح و یکنواختی آن می‌شود، اما با افزایش آن (نمونه S5) زبری باز افزایش می‌یابد.

شده‌اند و ساختار لایه را ترکیبی از دانه‌های بیشتر کروی و مکعبی تشکیل می‌دهند. نمونه‌های با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰ (S1) و ۱:۱ (S4) به ترتیب دارای بزرگ‌ترین و کوچک‌ترین اندازه دانه هستند. چنانکه در شکل‌های ۴ الف و ۴ دیده می‌شود با افزایش برم به ید ۱:۰ تا نسبت مولی ۱:۱ (نمونه‌های S1 و S4) اندازه دانه‌ها کاهش یافته است. سپس با افزایش بیشتر برم (نمونه S5) اندازه دانه‌ها باز کمی افزایش یافته است و شاهد در هم فرورفتگی دانه‌های تقریباً مکعبی هستیم. دانه‌بندی برای نمونه S6 که تنها شامل برم است، به طور کلی متفاوت از سایر نمونه‌ها بوده و حضور حفره‌هایی روی سطح لایه مشهود است. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های با نسبت مولی برم ثابت و ید متفاوت (نمونه‌های S2 و S3 و S4) نشان می‌دهد که با غالب شدن اثر نسبت مولی برم ابعاد دانه‌ها ریزتر و لی توزیع آنها یکنواخت‌تر شده است. برای بررسی زبری سطوح لایه‌های جاذب پروسکایتی تصاویر AFM از سطح آنها تهیه



شکل ۵ تصاویر SEM ثبت شده از سطح لایه‌های جاذب پروسکایتی الف- نمونه S1، ب- نمونه S2، پ- نمونه S3، ت- نمونه S4، ژ- نمونه S5، و ج- نمونه S6



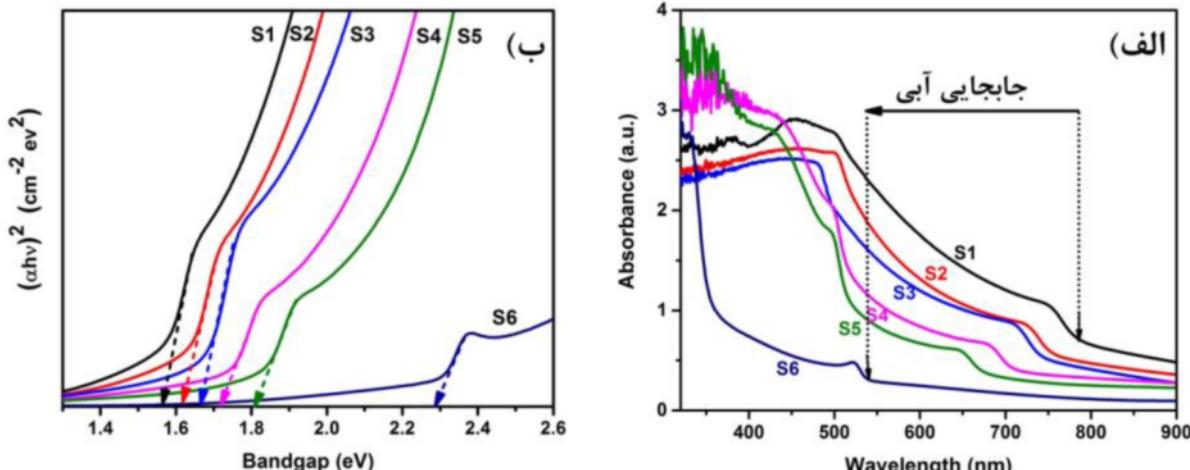
شکل ۶ تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ نیمرخ (۱)، دوبعدی (۲) و سهبعدی (۳) ثبت شده از سطح لایه های جاذب پروسکایتی: الف-
S1 .S6 -ب، س5 -پ، س4 -ت، س3 -ث، س2 -ج

فروودی ($h\nu$) و برون‌یابی قسمت خطی این منحنی با محور انرژی، گاف نواری مستقیم لایه‌های پروسکایت برآورد شد (شکل ۷ ب). مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. مقایسه گاف نواری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار برم در ترکیب پروسکایت هالیدی، گاف نواری افزایش و بر عکس با افزایش مقدار ید، گاف نواری کاهش می‌یابد. مقادیر گاف انرژی به دست آمده با گزارش دیگران همخوانی دارد [۲۰، ۲۷، ۲۸]. با افزایش نسبی مقدار برم در لایه‌های پروسکایت امکان تشکیل ترازهای جدید انرژی در بالای لبه نوار رسانش و یا پایین لبه ظرفیت فراهم شده و به این ترتیب موجب یک جابجایی آبی در لبه جذب ذاتی و درنتیجه افزایش گاف انرژی می‌شود. این پهن‌شدگی ترازهای انرژی در لبه جذب می‌تواند منجر به افزایش ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول خورشیدی گردد [۲۹، ۳۰].

برای بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها، طیف جذب (A) آن‌ها نسبت به طول موج فوتون فروودی اندازه‌گیری شد. نتایج این اندازه‌گیری در شکل ۷ الف نشان داده شده است. مقایسه طیف‌های جذب نشان می‌دهد که نمونه بدون برم S1 (CH₃NH₃PbI₃) دارای بیشترین میزان جذب و نمونه بدون ید S6 (CH₃NH₃PbBr₃) دارای کمترین میزان جذب هستند. همچنین چنانکه در شکل ۷ دیده می‌شود با افزایش نسبی مقدار برم در لایه‌ها، لبه جذب ذاتی به دلیل افزایش گاف نواری از طول موج حدود ۷۹۰ nm در نمونه S1 به حدود ۵۴۰ nm در نمونه S6 جابه‌جاشده است (جابه‌جایی آبی). برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از رابطه تائوک استفاده شد [۲۶]:

$$Ahv = a(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

که در آن h ثابت پلانک، v سامد فوتون فروودی و a یک مقدار ثابت است. با رسم منحنی $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون



شکل ۷ الف- طیف‌های جذب و ب- نمودارهای تائوک برای محاسبه گاف انرژی نمونه‌های مختلف.

جدول ۲ داده‌های برآمده از بررسی تصاویر AFM لایه‌های جاذب پروسکایتی و اندازه‌گیری پارامترهای فوتولیتایی سلول‌های خورشیدی برپایه این لایه‌های جاذب.

نمونه (I:Br) (نسبت مولی)	E_g (eV)	RMS (nm)	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	افت بازده سلول در مدت روز ۱۶۲ (%)
S1 (۱:۰)	۱,۵۵۶	۳۶,۹۹	۱۱,۶۵	۲۰,۵۷	۰,۹۲	۶۲	۸۶
S2 (۳:۱)	۱,۶۲۷	۳۰,۴۴	۱۰,۰۱	۱۸,۵۲	۰,۹۴	۵۸	۳۶
S3 (۲:۱)	۱,۶۵۸	۲۷,۸۲	۱۰,۴۸	۱۶,۹۳	۰,۹۸	۶۴	۴۰
S4 (۱:۱)	۱,۷۲۲	۱۶,۹۷	۹,۰۰	۱۳,۳	۱,۰۳	۶۶	۱
S5 (۱:۲)	۱,۸۱۰	۲۹,۹۶	۷,۷۶	۱۰,۱۹	۱,۱۱	۶۹	۲۷
S6 (۰:۱)	۲,۲۹۰	۱۴,۶۰	-	-	-	-	-

به دست آمده نشان می‌دهد که بیشترین (V₁₁₁) و کمترین (V_{۹۲}) مقدار V_{oc} به ترتیب مربوط به سلول‌های ساخته شده با لایه‌های جاذب پروسکایت S5 (با نسبت مولی برم به یド ۱:۲) و S1 (لایه بدون برم) است. همچنین بیشترین (mA/cm²) و S1 (۲۰.۵۷) و کمترین (۱۰.۱۹mA/cm²) مقدار J_{SC} به ترتیب در نتیجه موجب کاهش میزان جذب گردد. همچنین افزایش اندازه بلوک‌ها که با افزایش مقدار برم در نمونه‌ها مشاهده شد (جدول ۱)، منجر به کاهش نقص‌های شبکه‌ای و مراکز به تله اندازندۀ که باعث بازترکیب حامل‌های بار می‌شوند، می‌شود. همچنین کاهش نقص‌های شبکه‌ای باعث کاهش پراکندگی و جذب بیشتر فوتون‌های فروندی و تولید حامل‌های بار بیشتر می‌گردد [۳۲، ۳۱].

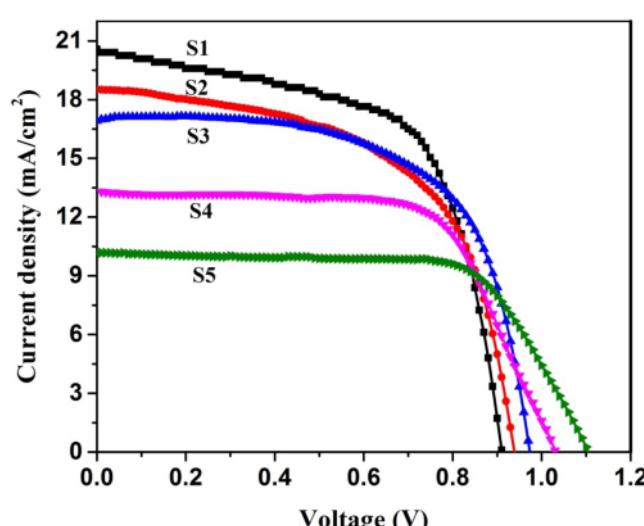
$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (8)$$

در این رابطه V_{max} و J_{max} به ترتیب بیشینه ولتاژ و چگالی جریان، V_{oc} و ولتاژ مدار باز و I_{sc} چگالی جریان اتصال کوتاه سلول است. مقادیر FF به دست آمده در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین (۰.۶۹) و کمترین (۰.۵۸) مقدار FF مربوط به سلول‌های ساخته شده با لایه‌های جاذب پروسکایتی S5 (دارای بیشترین غلظت مولی برم) و S2 (با کمترین غلظت مولی برم) است. علت افزایش FF در سلول‌های دارای برم بیشتر ممکن است به پوشش بهتر سطح لایه جاذب پروسکایتی و کاهش خلل و فرج و زبری سطح که موجب کاهش مسیرهای اتصال دهنده لایه انتقال-دهنده الکترون و حفره می‌شود مربوط باشد [۲۹]. بازده تبدیل انرژی سلول‌ها (PCE) از رابطه زیر به دست آمد [۳۳]:

$$PCE(\%) = \frac{V_{max} \times J_{max} \times 100}{P_{in}} \quad (9)$$

چنان که از تصاویر SEM و AFM مشخص شد با افزایش مقدار برم در لایه‌ها، یکنواختی و پیوستگی سطح افزایش می‌یابند که این ویژگی می‌تواند بازتاب از سطح را افزایش داده و در نتیجه موجب کاهش میزان جذب گردد. همچنین افزایش اندازه بلوک‌ها که با افزایش مقدار برم در نمونه‌ها مشاهده شد (جدول ۱)، منجر به کاهش نقص‌های شبکه‌ای و مراکز به تله اندازندۀ که باعث بازترکیب حامل‌های بار می‌شوند، می‌شود. همچنین کاهش نقص‌های شبکه‌ای باعث کاهش پراکندگی و جذب بیشتر فوتون‌های فروندی و تولید حامل‌های بار بیشتر می‌گردد [۳۲، ۳۱].

به منظور بررسی ویژگی‌های فوتولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از لایه‌های جاذب سنتز شده (نمونه‌های S1 تا S5)، نمودارهای مشخصه چگالی جریان-ولتاژ آنها اندازه‌گیری شد که در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. پارامترهای فوتولتایی به دست آمده از بررسی این نمودارها در جدول ۲ گزارش شده است. چنانکه دیده می‌شود، با افزایش غلظت مولی برم در سیستم، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول افزایش یافته است، زیرا چنانکه پیشتر اشاره شد با افزایش مقدار برم در لایه جاذب پروسکایتی، گاف انرژی افزایش یافته و بنابراین مقدار ولتاژ مدار باز سلول افزایش می‌یابد [۳۰، ۲۹]. با افزایش گاف انرژی، بخشی از طیف خورشید که در گستره انرژی‌های کمتر از انرژی گاف نواری پروسکایت است، جذب نشده و بنابراین الکترون و حفره کمتری تولید شده و چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{SC}) کاهش می‌یابد. مقایسه نتایج

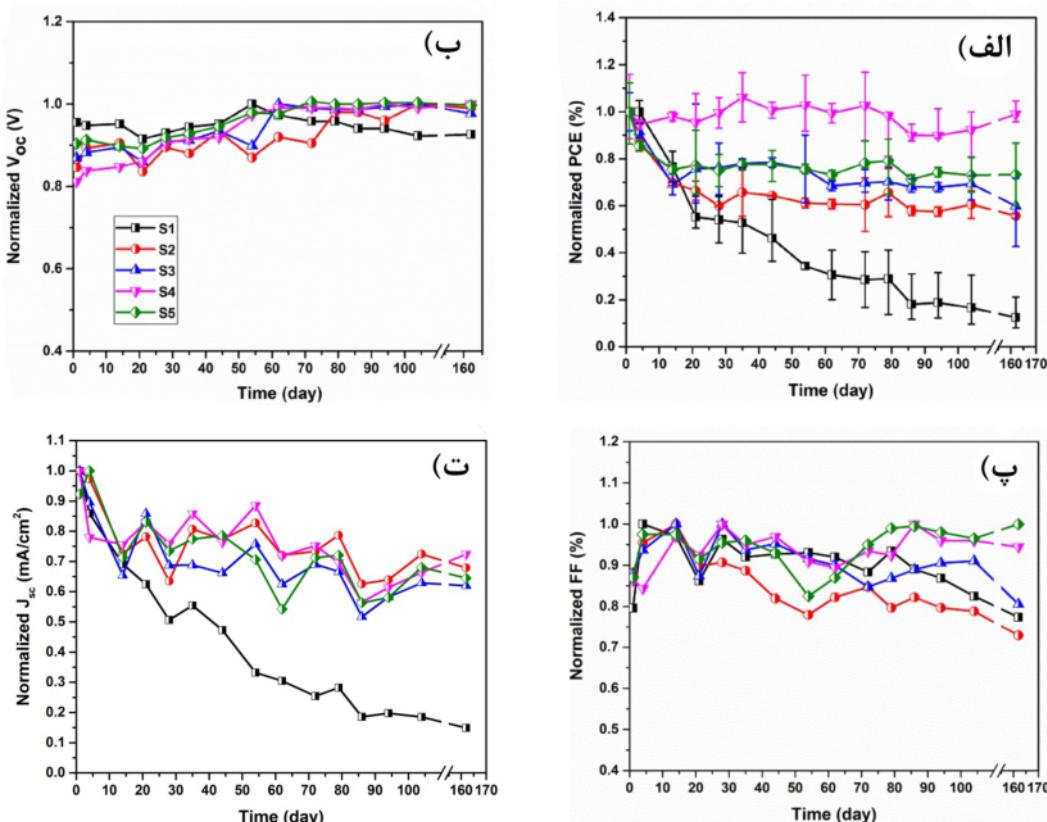


شکل ۸ منحنی‌های چگالی جریان- ولتاژ اندازه‌گیری شده برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با لایه‌های جاذب S5، S4، S3، S2، S1.

پایداری سلول شده‌اند. همچنین افزایش مقدار برم در لایه جاذب پروسکایتی تا نسبت مولی برم به ید ۱:۱ منجر به افزایش پایداری سلول خورشیدی در محیط آزاد شده است. مقادیر افت بازده سلول‌ها اندازه‌گیری شده پس از ۱۶۲ روز از ساخت سلول‌ها در جدول شماره ۲ گزارش شده است. بررسی ولتاژ مدار باز سلول‌ها نشان می‌دهد که در این مدت، مقادیر ولتاژ سلول‌ها تغییر قابل توجهی نداشته‌اند (شکل ۹ ب). در این مدت، مقادیر FF سلول‌های دارای لایه‌های جاذب S2 و S3 به ۱۷٪ و ۱۲٪ کاهش و برای سلول‌های دارای لایه‌های جاذب S4 و S5 به ترتیب ۲۳٪ و ۱۶٪ افزایش داشته‌اند (شکل ۹ پ). همچنین مقادیر J_{sc} برای سلول‌های شامل لایه‌های جاذب S1، S2، S3 و S5 به ترتیب ۸۵٪، ۳۲٪، ۳۸٪ و ۲۸٪ کاهش داشته‌اند (شکل ۹ ت). به‌طورکلی این بررسی نشان می‌دهد که پایداری بازده سلول خورشیدی دربردارنده لایه جاذب S4 (با نسبت مولی برم به ید ۱:۱) با بازده ۹٪ افت در بیش از ۵ ماه از سایر سلول‌های ساخته‌شده بیشتر است.

که در این رابطه V_{max} به ترتیب بیشینه ولتاژ و چگالی جریان سلول و P_{in} توان نور فرودی است که مقدار آن 100mW/cm^2 بود. مقادیر PCE به دست‌آمده در جدول ۲ گزارش شده است. مقایسه نتایج به دست‌آمده نشان می‌دهد که بیشترین بازده (۱۱۶۵٪) مربوط به سلول ساخته‌شده با لایه S1 (نمونه بدون برم) و کمترین مقدار آن (۷۷۶٪) نیز مربوط به سلول ساخته‌شده با لایه S5 (نمونه دارای بیشترین غلظت مولی برم) است. کاهش/افزایش قابل توجه چگالی جریان در سلول خورشیدی دربردارنده لایه پروسکایت با بیشترین/کمترین (صفر) مقدار برم منجر به کاهش/افزایش بازده تبدیل انرژی شده است.

در شکل ۹ نمودارهای تغییرات زمانی J_{sc} , V_{oc} , FF و PCE در مدت ۱۶۲ روز پس از تولید سلول‌ها نشان داده شده است. چنان‌که در شکل ۹ الف دیده می‌شود بیشترین (۸۶٪) و کمترین (۱٪) مقدار افت بازده به ترتیب مربوط به سلول‌های دربردارنده لایه‌های جاذب S1 (بدون برم) و S4 (با نسبت مولی برم به ید ۱:۱) است. نمودارهای پایداری PCE نشان می‌دهند که به‌طورکلی لایه‌های جاذب آلایده با برم باعث افزایش



شکل ۹ نمودارهای پایداری الف- PCE ب- V_{oc} و ت- J_{sc} پ- FF بر حسب زمان (روز) برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با لایه‌های جاذب مختلف.

افزایش آن، گاف نواری آن‌ها از مقدار $1/556\text{ eV}$ برای نمونه بدون برم به مقدار $2/290\text{ eV}$ برای نمونه بدون ید افزایش می‌یابد. بیشترین و کمترین میزان جذب به ترتیب برای لایه‌های بدون برم و بدون ید دیده شد. بررسی مشخصه‌های فوتولوکتیوی سلول‌های ساخته شده با استفاده از لایه‌های جاذب پروسکایتی نشان داد که سلول‌های ساخته شده دربردارنده لایه‌های پروسکایت آلاییده با برم در گستره زمانی 162 روز دارای پایداری بهتری هستند. سلول شامل لایه جاذب پروسکایتی با نسبت مولی برم به ید برابر با $1:1$ با دارا بودن بازده $7/9\%$ دارای بیشترین پایداری بازده بوده و اتفاق بازده تبدیل انرژی این سلول در بیش از 5 ماه (162 روز) تنها 1% است. بیشترین بازده تبدیل انرژی ($11/65\%$) مربوط به سلول دربردارنده لایه جاذب بدون آلایش برم بود، در حالی که بازده این سلول از پایداری مناسبی برخوردار نبود ($8/86\%$ اتفاق بازده در 162 روز).

قدردانی

نویسنده‌گان از حمایت مالی دانشگاه شاهرود و همچنین خدمات آزمایشگاهی آزمایشگاه نانوپتاکترونیک (NOPL) دانشگاه تربیت مدرس تقدیر و تشکر می‌نمایند. همچنین نویسنده‌گان از سرکار خانم دکتر عرب‌پور بابت نقطه نظرات ارزشمندانه و از جناب آقای مهندس شکرالله‌زاده بابت همکاری در انجام بررسی‌های AFM کمال تشکر را دارند.

مراجع

- [1] Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G., "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties", *Inorganic chemistry* 52 (2013) 9019-9038.
- [2] Cao K., Li H., Liu S., Cui J., Shen Y., Yang m., " $MAPbI_{3-x}Br_x$ mixed halide perovskites for fully printable mesoscopic solar cells with enhanced efficiency and less hysteresis", *Nanoscale* 8 (2016) 8839-8846.
- [3] Kim H.S., Park N.G., "Parameters affecting $I-V$ hysteresis of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO_2 layer", *The journal of physical chemistry letters* 5 (2014) 2927-2934.
- [4] Eperon G.E., Burlakov V.M., Docampo P., Goriely A., Snaith H.J., "Morphological control for high performance, solution-processed planar

توضیح علت پایداری سلول خورشیدی ساخته شده با استفاده از لایه‌های جاذب آلاییده با برم می‌توان به دلایل مختلفی اشاره کرد در پایداری سلول خورشیدی دربردارنده لایه‌های جاذب پروسکایتی آلاییده با برم، ممکن است به ساختار متراکم و یکنواخت‌تر لایه‌های جاذب در حضور یون‌های برم مربوط باشد. با توجه به نتایج برآمده از بررسی تصاویر SEM و AFM حضور و افزایش مقدار برم در لایه‌های پروسکایتی می‌تواند سطح تماس لایه انتقال‌دهنده حفره (P3HT) و لایه جاذب در سلول خورشیدی را افزایش داده باشد. بنابراین پوشش بهتر فصل مشترک لایه پروسکایت با لایه P3HT مانع تماس لایه جاذب پروسکایتی با جو پیرامون آن شده و در نتیجه این عامل نیز ممکن است به افزایش پایداری سلول کمک کرده باشد.

از سوی دیگر، افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی ممکن است در اثر جا نشانی اتم‌های کوچک‌تر Br^- به جای اتم‌های بزرگ‌تر I در ساختار بلوری پروسکایت آلاییده با برم و در نتیجه کاهش ثابت شبکه و گذار از فاز چارگوشی به فاز مکعبی رخداده باشد [۲۰]. همچنین برهم‌کنش قوی‌تر بین Br^- و $CH_3NH_3^+$ نیز می‌تواند منجر به افزایش پایداری لایه‌های پروسکایتی شده باشد [۳۴].

برداشت

در این پژوهش، نخست لایه‌های جاذب پروسکایتی خالص $CH_3NH_3PbI_3$ و آلاییده با برم با نسبت‌های مولی برم به ید متفاوت ($1:0$ ، $1:1$ ، $1:2$ ، $2:1$ ، $3:1$) به روش دومرحله‌ای چرخشی-چرخشی تهیه شدند. سپس تأثیر آلایش برم بر ویژگی‌های ساختاری و نوری این لایه‌ها بررسی شد. بررسی مشخصه‌های ساختاری این لایه‌های جاذب نشان داد که حضور و افزایش برم از نسبت‌های مولی برم به ید $3:1$ به بعد باعث تغییر ساختار پروسکایتی لایه‌ها از فاز چارگوشی به فاز مکعبی می‌شود. بررسی تصاویر SEM نشان داد که با حضور برم، لایه‌ها متراکم‌تر شده و دانه‌بندی آن‌ها به طور کلی تغییر می‌کند. با افزایش مقدار برم در لایه‌ها به تدریج اندازه دانه‌ها کوچک‌تر شده و در هم فرورفتگی آن‌ها بیشتر می‌شود. بررسی تصاویر AFM نشان داد که با افزایش مقدار برم از زبری سطح لایه‌های جاذب کاسته می‌شود. سطح لایه جاذب بدون برم دارای بیشترین زبری و سطح لایه بدون ید دارای کمترین زبری است. بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها نشان داد که با حضور برم و

- [14] Niu G., Guo X., Wang L., "Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 8970-8980.
- [15] Chen W., Wu Y., Yue Y., Liu J., Zhang W., Yang X., Chen H., Bi E., Ashraful I., Grätzel M., "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers", *Science* 350 (2015) 944-948.
- [16] Song J., Zheng E., Bian J., Wang X.F., Tian W., Sanehira Y., Miyasaka T., "Low-temperature SnO_2 -based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cell", *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 10837-10844.
- [17] Kwon Y.S., Lim J., Yun H.J., Kim Y.H., Park T., "A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite", *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 1454-1460.
- [18] Tripathi N., Yanagida M., Shirai Y., Masuda T., Han L., Miyano K., "Hysteresis-free and highly stable perovskite solar cells produced via a chlorine-mediated interdiffusion method", *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 12081-12088.
- [19] Smith I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D., McGehee M.D., Karunadasa H.I., "A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability", *Angewandte Chemie* 126 (2014) 14414-14417.
- [20] Noh J.H., Im S.H., Heo J.H., Mandal T.N., Seok S.I., "Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells", *Nano letters* 13 (2013) 1764-1769.
- [21] Hao F., Stoumpos C.C., Cao D.H., Chang R.P., Kanatzidis M.G., "Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells", *Nature Photonics* 8 (2014) 489-494.
- [22] Saparov B., Hong F., Sun J.P., Hong H.S., Meng W., Cameron S., Hill I.G., Yan Y., Mitzi D.B., "Thin-film preparation and characterization of $Cs_3Sb_2I_9$: A lead-free layered perovskite semiconductor", *Chem. Mater.* 27 (2015) 5622-5632.
- [23] Qiu J., Qiu Y., Yan K., Zhong M., Mu C., Yan H., Yang S., "All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO_2 nanowire arrays", *Nanoscale* 5 (2013) 3245-3248.
- [24] Murali B., Dey S., Abdelhady A.L., Peng W., Alarousu E., Kirmani A.R., Cho N., Sarmah heterojunction perovskite solar cells", *Advanced Functional Materials* 24 (2014) 151-157.
- [5] Kiermasch D., Rieder P., Tvingstedt K., Baumann A., Dyakonov V., "Improved charge carrier lifetime in planar perovskite solar cells by bromine doping", *Scientific reports* 6 (2016) 39333.
- [6] Liu D., Kelly T.L., "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques" *Nature photonics* 8 (2014) 133-138.
- [7] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J., "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition", *Nature* 501 (2013) 395.
- [8] Pockett A., Eperon G.E., Peltola T., Snaith H.J., Walker A., Peter L.M., Cameron P.J., "Characterization of planar lead halide perovskite solar cells by impedance spectroscopy, open-circuit photovoltage decay, and intensity-modulated photovoltage/photocurrent spectroscopy" *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 3456-3465.
- [9] Zhang T., Yang M., Zhao Y., Zhu K., "Controllable sequential deposition of planar $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite films via adjustable volume expansion" *Nano letters* 15(2015) 3959-3963.
- [10] Abbas H.A., Kottokkaran R., Ganapathy B., Samiee M., Zhang L., Kitahara A., Noack M., Dalal V.L., "High efficiency sequentially vapor grown nip $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells with undoped P3HT as p-type heterojunction layer", *APL Materials* 3 (2015) 016105.
- [11] Yaghoobi Nia N., Matteocci F., Cina L., Di Carlo A., "High Efficiency Perovskite Solar Cell Based on Poly (3-hexylthiophene)(P3HT): The Influence of P3HT Molecular Weight and Mesoscopic Scaffold Layer", *ChemSusChem* 10 (2017) 3854-3860.
- [12] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *Journal of the American Chemical Society* 131(2009) 6050-6051.
- [13] Yang W.S., Park B.W., Jung E.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Lee D.U., Shin S.S., Seo J., Kim E.K., Noh J.H., "Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells", *Science* 356 (2017) 1736-1739.

$CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ film for efficient perovskite solar cells exceeding 18%", Scientific Reports 7 (2017) 44603.

[30] Sutter-Fella C.M., Li Y., Amani M., Ager J.W., Toma F.M., Yablonovitch E., Sharp I.D., Javey A., "High photoluminescence quantum yield in band gap tunable bromide containing mixed halide perovskites", Nano Lett 16 (2016) 800-806.

[31] Chen J., Shi T., Li X., Zhou B., Cao H., Wang Y., "Origin of the high performance of perovskite solar cells with large grains", Applied Physics Letters 108 (2016) 053302.

[32] Ren X., Yang Z., Yang D., Zhang X., Cui D., Liu Y., Wei Q., Fan H., Liu S.F., "Modulating crystal grain size and optoelectronic properties of perovskite films for solar cells by reaction temperature", Nanoscale 8 (2016) 3816-3822.

[33] Green M.A., "Solar cell fill factors: General graph and empirical expression", Solid-State Electronics 24 (1981) 788-789.

[34] Jeon N.J., Noh J.H., Kin Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I., "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells", Nature materials 13 (2014) 897-903.

S.P., Parida M.R., Saidaminov M.I., "Surface restructuring of hybrid perovskite crystals", ACS Energy Letters 1 (2016) 1119-1126.

[25] Fedeli P., Gazza F., Calestani D., Ferro P., Besagni T., Zappettini A., Calestani G., Marchi E., Ceroni P., Mosca R., "Influence of the Synthetic Procedures on the Structural and Optical Properties of Mixed-Halide (Br, I) Perovskite Films", The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 21304-21313.

[26] Tauc J., Menth A., "States in the gap", Journal of non-crystalline solids 8 (1972) 569-585.

[27] Hoke E.T., Slotcavage D.J., Dohner E.R., Bowring A.R., Karunadasa H.R., McGehee M.D., "Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics", Chemical Science 6 (2015) 613-617.

[28] Zhou Y., Zhou Z., Chen M., Zong Y., Huang J., Pang S., Padture N.P., "Doping and alloying for improved perovskite solar cells", Journal of Materials Chemistry A 4 (2016) 17623-17635.

[29] Tu Y., Wu J., Lan Z., He X., Donh J., Jia J., Guo P., Lin J., Huang M., Huang Y., "Modulated