

بهینه‌سازی هم‌افزای لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS و شرایط بازپخت برای افزایش بازده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

میترا ایمنی، حجت امراللهی بیوکی*، محمود برهانی زرنندی

دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

پست الکترونیکی: h.amrollahi@yazd.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۴/۳۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۵/۰۳/۰۷)

چکیده:

لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL) نقش اساسی در کارایی و پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ایفا می‌کند. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) با ساختار مزومتخلخل، به دلیل تطابق مناسب ترازهای انرژی، گزینه‌ای رایج برای ETL است، اما محدودیت‌هایی نظیر تحرک الکترونی پایین، بازترکیب شدید حامل‌های بار و ناپایداری تحت تابش ماوراءبنفش دارد. در این پژوهش، به منظور بهبود عملکرد اپتوالکترونیکی ETL، سطح TiO_2 با نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم (CdS) به روش لایه‌نشانی متوالی یونی (سیلار) اصلاح شد و تأثیر دمای بازپخت (۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) نیز مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) نشان دادند که افزودن CdS به ساختار ETL موجب تشکیل لایه‌های پروسکایت فشرده‌تر و بلوری‌تر با اندازه دانه‌های بزرگ‌تر می‌شود. طیف جذب اپتیکی (UV-Vis) و درخشایی نوری (PL) نیز بیانگر جابه‌جایی قرمز لبه جذب و کاهش شدت PL بود که نشان از بهبود بلورینگی و کاهش بازترکیب تابشی است. نتایج اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتائی برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون لایه انتقال‌دهنده حفره نشان داد که با پنج مرحله رسوب‌دهی CdS به روش سیلار و بازپخت آن در دمای ۴۰۰ °C، بازده تبدیل توان (PCE) به ۵/۸٪ افزایش یافت، که در مقایسه با TiO_2 خالص بازپخت‌شده در ۵۰۰ °C با PCE معادل ۴/۴٪، بهبود قابل توجهی دارد. افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز در سلول‌های خورشیدی بر پایه ETL آلاینش‌یافته با CdS نیز به کاهش بازترکیب حامل‌ها و بهبود انتقال بار نسبت داده شد. این نتایج نشان می‌دهد که اصلاح سطح TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS و بهینه‌سازی حرارتی در دمای پایین‌تر نه تنها موجب بهبود ویژگی‌های ریخت‌شناسی و اپتیکی لایه ETL می‌شود، بلکه عملکرد نهایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را نیز به طور معناداری افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 ، نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم، دمای بازپخت، ریخت‌شناسی سطح، عملکرد فوتوولتائی.

۱. مقدمه

گزینه‌ای جذاب برای نسل جدید فناوری‌های فوتوولتائی محسوب می‌شوند. بازده تبدیل توان این سلول‌ها، با بهره‌گیری از مهندسی دقیق لایه‌ها، بهینه‌سازی ترکیب مواد جاذب و توسعه روش‌های نوین لایه‌نشانی، طی یک دهه گذشته از حدود ۳/۸٪ به بیش از ۲۵٪ رسیده است [۱]. در ساختار مرسوم سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، لایه جاذب بر پایه متیل‌آمونیم سرب یدید (MAPbI_3) است که معمولاً بر

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دلیل بازدهی بالا، قیمت پایین مواد اولیه و فرآیند ساخت نسبتاً ساده، توجه گسترده‌ای را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. این نوع سلول‌ها با برخورداری از ویژگی‌های منحصربه‌فردی چون ضریب جذب نوری بالا، تحرک قابل توجه حامل‌های بار و طول نفوذ بلند،

روی زیرلایه‌ای از نانوذرات TiO_2 قرار می‌گیرد که نقش لایه انتقال‌دهنده الکترون^۱ (ETL) را نیز ایفا می‌کند. با این حال، چالش‌هایی همچون بازترکیب الکترون-حفره در TiO_2 ، مانع از دستیابی به عملکرد بهینه این سلول‌ها می‌شود. در راستای غلبه بر این محدودیت‌ها، مطالعات متعددی در زمینه بهبود خواص نوری و الکتریکی اجزای مختلف سلول، به‌ویژه ETL، انجام شده است. از جمله رویکردهای مؤثر در این زمینه، استفاده از پوشش‌های بازدارنده نفوذ رطوبت مانند لایه‌های پلیمری، کربنی یا اکسیدهای فلزی است که بین پروسکایت و لایه‌های انتقال‌دهنده بار جای می‌گیرد [۲]. همچنین پژوهش‌هایی به‌منظور اصلاح مستقیم ساختار بلوری پروسکایت و بهبود پایداری آن از طریق جایگزینی کاتیون‌های بزرگ‌تر در شبکه بلوری پروسکایت متداول شده است که شبکه سه‌بعدی MAPbI_3 را به یک پروسکایت دوبعدی مسطح تبدیل می‌کند و آن را جهت به‌کارگیری در مقیاس تجاری پایدارتر می‌سازد [۳]. در کنار این تلاش‌ها، استفاده از نانوساختارهای پراکنده نور مانند نانوساختارهای متخلخل در ساختار پروسکایت نیز به عنوان روشی مؤثر در افزایش بهره‌وری نوری مطرح شده‌اند. نانوساختارهای پلاسمونی بر پایه طلا و نقره به‌طور قابل‌توجهی جمع‌آوری نور در سلول‌های خورشیدی، تولید حامل‌های بار، افزایش جذب نور و بازده کلی را افزایش می‌دهند [۴]. از آنجایی که ETL نقش مهمی را در جداسازی و انتقال بار در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ایفا می‌کند، استفاده از ساختارهای مختلف TiO_2 (مثل نانو لوله‌ها و نانو میله‌ها) و انتخاب مناسب آن، می‌تواند در انتقال سریع‌تر حامل‌های بار تأثیر داشته باشد. نانوذرات TiO_2 ، با شکاف نواری حدود 3.2 eV و نرخ پایین بازترکیب، از پرکاربردترین مواد در ETL به‌شمار می‌روند. اما وجود نقص‌های سطحی و تخلخل‌های ناخواسته، بهره‌وری آن‌ها را محدود می‌سازد [۵]. ساختارهای یک‌بعدی مسیر مستقیم‌تری را برای انتقال الکترون‌ها نسبت به نانوذرات فراهم می‌کنند و در نتیجه، سرعت انتقال الکترون‌ها را افزایش می‌دهد. بنابراین نانوساختارهای یک‌بعدی با انتقال سریع‌تر

الکترون احتمال بازترکیب را کاهش و بازده تبدیل انرژی را افزایش می‌دهند.

در سال‌های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای برای بهبود عملکرد نهایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، به‌ویژه با تمرکز بر انتقال مؤثر الکترون‌های تولیدشده در لایه جاذب به سمت زیرلایه رسانای شفاف، از طریق اصلاح سطحی لایه TiO_2 با استفاده از اکسیدهای فلزی با گاف نواری پهن صورت گرفته است. بهره‌گیری از چنین موادی می‌تواند به تشکیل لایه‌های سدکننده‌ای منجر شود که از عبور ناخواسته الکترون‌ها به سوی لایه انتقال‌دهنده حفره یا الکتروود پشتی جلوگیری کند. برای مثال، استفاده از لایه نازکی از MgO بر روی سطح TiO_2 ، باعث افزایش ولتاژ مدار باز و ضریب پرشدگی سلول می‌شود. این اثرات عمدتاً به کاهش نرخ بازترکیب حامل‌ها در ناحیه مرزی بین MgO و لایه پروسکایت نسبت داده شده است [۶].

در همین راستا، سولفید کادمیوم (CdS) نیز به دلیل پایداری شیمیایی بالا و ساختار بلوری مناسب خود، همراه با تعداد زیادی گروه‌های سولفیدی فعال که می‌توانند با شبکه پروسکایتی پیوند برقرار کنند، به‌عنوان گزینه‌ای مؤثر برای بهبود خواص سطحی و انتقال بار معرفی شده است [۷]. یکی از راه‌کارهای بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی، بهره‌گیری از نقاط کوانتومی به‌عنوان نانوذرات جاذب نور و تسهیل‌کننده انتقال بار است. از جمله این مواد، استفاده از نقاط کوانتومی CdS به‌عنوان لایه کمکی انتقال‌دهنده الکترون، به‌ویژه به دلیل نزدیکی ساختار بلوری آن با TiO_2 ، سنتر آسان، و هزینه پایین، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این نقاط کوانتومی، علاوه بر افزایش جذب نوری در ناحیه مرئی، با کاهش نواقص سطحی و بازترکیب غیرتابشی، موجب ارتقاء چشمگیر عملکرد و بهره‌وری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی می‌شوند.

در این پژوهش، نقش حساس‌سازی لایه متخلخل انتقال الکترون TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS به روش جذب و واکنش متوالی لایه‌های یونی^۲ (سیلار) و تأثیر تعداد چرخه‌ها بر خواص ریخت‌شناسی، اپتیکی و فوتوولتائی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر متیل آمونیوم سرب یدید

۱. Electron Transport Layer

۲. Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)

($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین شرایط بازپخت لایه ETL نیز در دماهای مختلف با یکدیگر مقایسه می‌شود و پس از آن شرایط بهینه برای استفاده از لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL) اصلاح شده با CdS ، که دارای ساختار باند رسانش آنبشاری با TiO_2 است؛ با هدف کاهش بازترکیب حامل‌ها، افزایش ولتاژ مدار باز، چگالی جریان اتصال کوتاه و نهایتاً بازدهی کلی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون لایه انتقال‌دهنده حفره با ساختار $\text{FTO} / \text{c-TiO}_2 / \text{mp-TiO}_2 / \text{CdS}_{(x)} / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 / \text{Au}$ به دست می‌آید. نوآوری این کار در بررسی هم‌زمان بهینه‌سازی تعداد چرخه‌های سیلار CdS و شرایط بازپخت حرارتی و ارتباط آن با تغییرات ساختاری و پاسخ اپتوالکترونیکی سلول خورشیدی پروسکایتی است.

۲. بخش تجربی

در این پژوهش، از تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) با خلوص ۹۷٪، نیترات کادمیوم ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)، سولفید سدیم (Na_2S) و اسید هیدروکلریک از شرکت Sigma-Aldrich به عنوان مواد شیمیایی پایه استفاده شد. همچنین، حلال‌های دی‌متیل فرم‌امید (DMF)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، دی‌اتیل اتر و اتانول از Merck تهیه شدند.

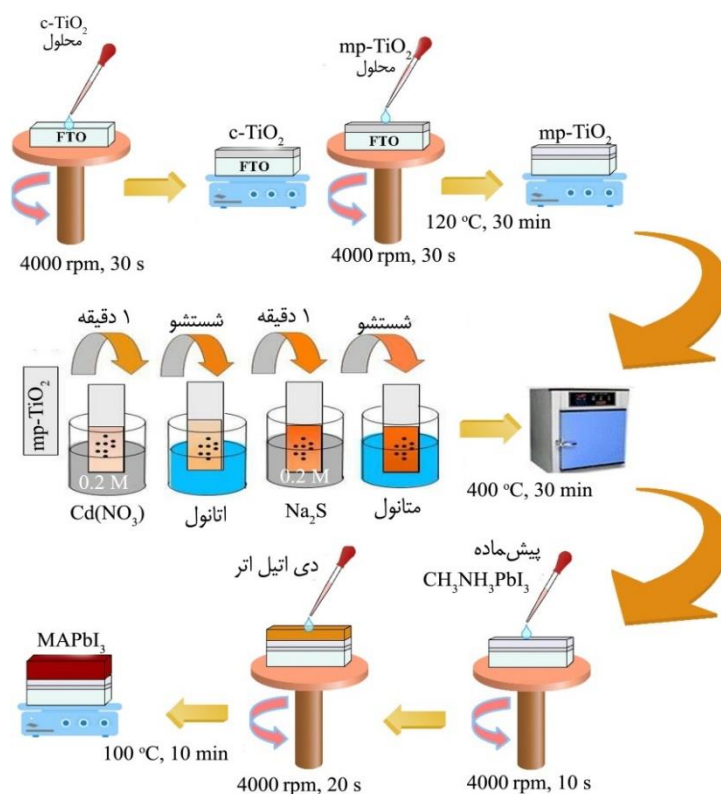
سرب یدید (PbI_2)، خمیر دی‌اکسید تیتانیوم، متیل آمونیوم یدید ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) و زیرلایه‌های شیشه‌ای با پوشش اکسید قلع آلاییده با فلئوئور (FTO) نیز از شرکت شریف سولار تهیه شدند.

مراحل ساخت لایه‌های ETL و حساس‌سازی آن با نقاط کوانتومی CdS و همچنین سلول خورشیدی پروسکایتی در طرح‌واره شکل ۱ آورده شده است. به طور خلاصه، زیرلایه‌های FTO، پس از الگودهی با پودر روی و محلول هیدروکلریک اسید، به منظور حذف آلودگی‌های سطحی به ترتیب در محلول صابون، آب مقطر، استون و اتانول تحت فرآیند فراصوت قرار گرفتند. لایه سدکننده حفره (c-TiO_2) با روش لایه‌نشانی چرخشی از محلول حاوی TTIP، اتانول و اسید هیدروکلریک

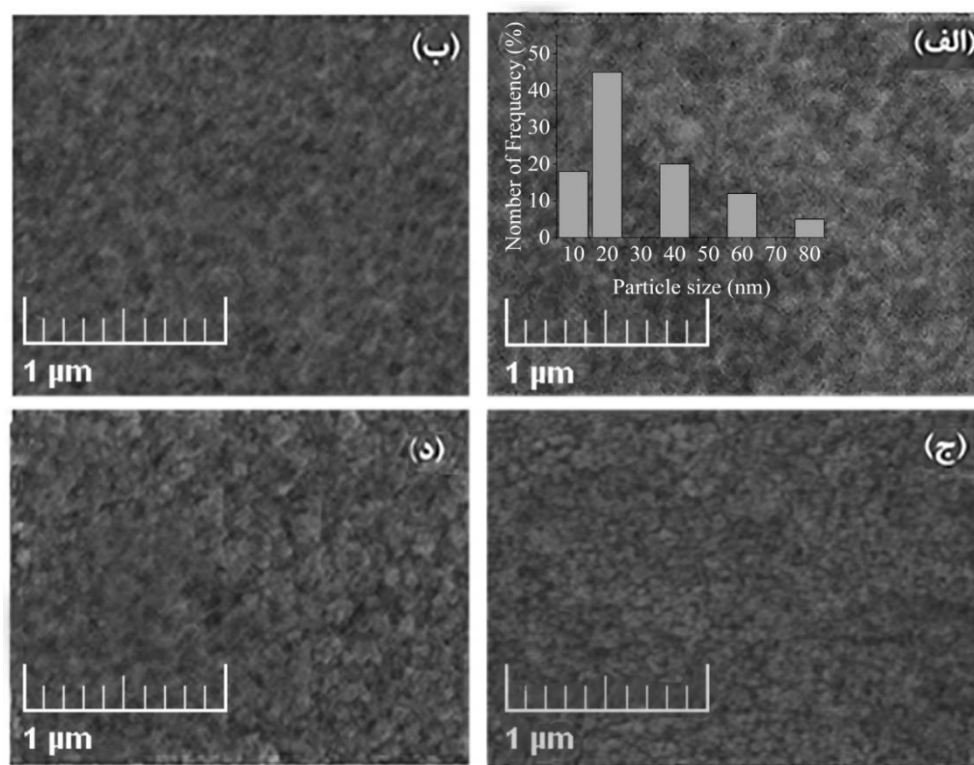
۲ مولار تهیه شد. این محلول با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه روی زیرلایه‌ها اعمال و سپس در دمای 120°C به مدت ۳۰ دقیقه خشک گردید. برای تهیه لایه مزومتخلخل TiO_2 (mp-TiO_2)، از خمیر حاوی نانوذرات TiO_2 با اندازه حدود ۲۰ نانومتر استفاده شد که با نسبت ۱:۵ در اتانول رقیق گردید و به روش چرخشی با شرایط مشابه (۴۰۰۰ دور در دقیقه، ۳۰ ثانیه) روی بستر c-TiO_2 لایه‌نشانی شد، سپس در دمای 120°C به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد.

حساس‌سازی لایه mp-TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS به روش سیلار انجام شد. در این فرآیند ابتدا زیرلایه mp-TiO_2 در محلول ۰/۲ مولار از $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ در اتانول به مدت یک دقیقه قرار می‌گیرد، سپس با اتانول کاملاً شسته شده و در محلول ۰/۲ مولار Na_2S در متانول و آب دیونیزه به مدت یک دقیقه دیگر قرار می‌گیرد. در نهایت نیز شست‌وشوی مجدد در محلول متانول انجام می‌شود. این فرآیند در چرخه‌های ۳ الی ۷ مرحله لایه‌نشانی انجام شد. سپس زیرلایه‌ها به مدت ۵ دقیقه در دمای 100°C خشک شدند و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 400°C پخت شدند تا ساختار $\text{FTO} / \text{c-TiO}_2 / \text{mp-TiO}_2 / \text{CdS}$ تکمیل گردد. در ادامه، لایه پروسکایت روی بستر $\text{mp-TiO}_2 / \text{CdS}$ ، به روش چرخشی با استفاده از محلول PbI_2 و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (با غلظت ۱/۳۵ مول در $\text{DMSO}:\text{DMF}$) با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. در ثانیه دهم، چند قطره از دی‌اتیل اتر به عنوان ضدحلال به سرعت روی سطح ریخته شد. پس از پایان فرآیند، لایه پروسکایت در دمای 100°C به مدت ۱۰ دقیقه خشک گردید. در گام نهایی، الکتروود پستی طلا با ضخامت حدود ۶۰ نانومتر به روش کندوپاش در شرایط خلأ روی لایه پروسکایتی لایه‌نشانی شد. سطح فعال هر سلول خورشیدی حدود ۰/۰۴ سانتی‌متر مربع است.

برای بررسی ریخت‌شناسی سطحی لایه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN VEGA3 استفاده شد. به منظور بررسی ساختار بلوری لایه‌ها، با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Bruker D8 Advance، الگوی XRD نمونه‌ها مورد تحلیل قرار گرفت.



شکل ۱. طرح‌واره مراحل لایه‌نشانی و بازپخت $\text{mp-TiO}_2/\text{CdS}$ و ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی.

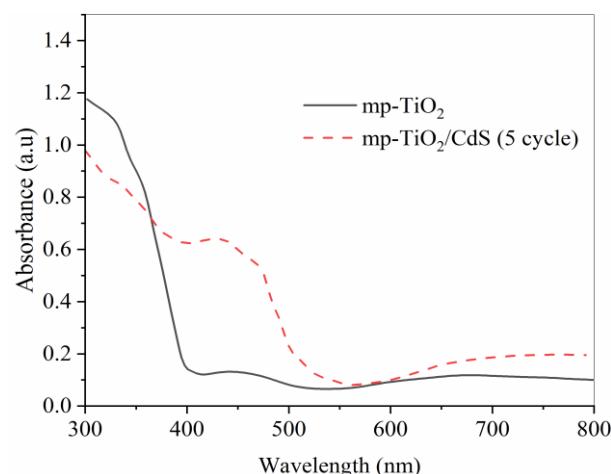


شکل ۲. تصاویر SEM از سطح لایه متشکل از نانوذرات متخلخل TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS به روش سیلار، (الف) بدون لایه‌نشانی CdS با نمودار ستونی از اندازه نانوذرات TiO_2 ، حساس شده با CdS با تعداد چرخه‌های سیلار (ب) ۳ چرخه، (ج) ۵ چرخه، و (د) ۷ چرخه.

است. با افزودن نقاط کوانتومی CdS به سطح نانوذرات TiO_2 ، این نقاط سطح ذرات را پوشانده و موجب کاهش نسبی تخلخل لایه می‌شوند. این پدیده به کوچک‌تر بودن اندازه ذرات CdS نسبت به نانوذرات TiO_2 نسبت داده می‌شود؛ به‌گونه‌ای که نفوذ این ذرات به داخل حفره‌های موجود در ساختار TiO_2 موجب کاهش نسبی تخلخل سطح لایه TiO_2 می‌شود. درحالی‌که، همچنان ساختار متخلخل مناسبی برای نفوذ مؤثر پیش‌ماده پروسکایتی حفظ شده است.

با افزایش تعداد چرخه‌های سیلار، پوشش نقاط کوانتومی CdS به‌مراتب افزایش یافته و در نتیجه میزان تخلخل لایه کاهش می‌یابد. این افزایش یکنواختی در لایه CdS ، اگرچه می‌تواند انتقال الکترون را بهبود دهد، اما ممکن است نفوذپذیری محلول پروسکایت به عمق لایه mp-TiO_2 را محدود کند و بر کیفیت بلوری لایه جاذب اثر بگذارد. بنابراین، انتخاب تعداد بهینه‌ای از چرخه‌های سیلار برای دستیابی به تعادل میان پوشش سطحی مؤثر و حفظ ساختار متخلخل، برای عملکرد بهینه سلول خورشیدی ضروری است.

شکل ۳، طیف جذب نوری (UV-Vis) مربوط به نانوذرات متخلخل TiO_2 و ساختار حساس‌شده با نقاط کوانتومی TiO_2/CdS را نمایش می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، محدوده جذب نانوذرات TiO_2 خالص بین ۳۰۰ تا ۳۹۰ نانومتر قرار دارد، که عمدتاً مربوط به گاف انرژی نسبتاً بالای آن است. در مقابل، ساختار TiO_2/CdS در ناحیه ۴۳۰ تا ۵۳۰ نانومتر جذب قابل توجهی نشان می‌دهد. همچنین، لبه جذب TiO_2 اصلاح‌شده با CdS به وضوح دارای جابه‌جایی قرمز قابل توجهی است. این گسترش جذب نوری و جابه‌جایی لبه جذب به سمت طول‌موج‌های بلندتر (جابه‌جایی قرمز)، به پهنای باند انرژی کوچک‌تر CdS نسبت داده می‌شود که در محدوده ۵۵۰ نانومتر جذب مؤثری دارد. بنابراین، تشکیل ساختار TiO_2/CdS موجب افزایش چشم‌گیر پاسخ نوری در ناحیه مرئی و افزایش جذب انرژی خورشیدی می‌شود؛ امری که برای بهبود عملکرد فوتوولتائی بسیار حائز اهمیت است [۸].



شکل ۳. طیف جذب اپتیکی در ناحیه طول‌موج نور مرئی برای نانوذرات TiO_2 و TiO_2/CdS .

برای اندازه‌گیری طیف‌های جذب و نشر در ناحیه طول‌موج نور مرئی-مادون قرمز (UV-Vis) از طیف‌سنج Avaspec 2048 TEC Spectrophotometer و همچنین از دستگاه اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) مدل Keithley 2400 تحت تابش استاندارد خورشیدی 1000 W/m^2 با شدت 100 mW/cm^2 برای ارزیابی عملکرد فوتوولتائی سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده، استفاده شد. بازده تبدیل فوتون فرودی به جریان (IPCE) سلول خورشیدی با تاباندن نور با طول‌موج مشخص به سلول و اندازه‌گیری جریان سلول انجام می‌شود. برای اندازه‌گیری IPCE سلول‌های ساخته‌شده از دستگاه iRASOL ساخت شرکت شریف‌سولار ایران استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

در شکل ۲، تصاویر سطحی SEM مربوط به لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL) شامل نانوذرات متخلخل TiO_2 و نانوذرات TiO_2 حساس‌شده با نقاط کوانتومی CdS ، پس از اعمال چرخه‌های مختلف به روش سیلار نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، نانوذرات TiO_2 به‌صورت یکنواخت و متراکم بر روی سطح زیرلایه FTO قرار گرفته‌اند. نمودار ستونی ضمیمه شده در شکل ۲. (الف) نشان می‌دهد که ابعاد این نانوذرات به‌طور میانگین حدود 20 nm

علاوه بر این، در پیوند ناهمگون TiO_2/CdS ، تعداد زیادی نقص یا تهی جای اکسیژن تک الکترونی مقید و همچنین برهم کنش های الکترونی قوی شکل می گیرد که می تواند به طور مؤثری نرخ باز ترکیب جفت های الکترون-حفره تولید شده در اثر جذب نور را کاهش دهد [۹]. کاهش باز ترکیب، یکی از عوامل اصلی در بهبود عملکرد نوری و افزایش بازده تبدیل توان ابزارهای مبتنی بر TiO_2 به شمار می رود.

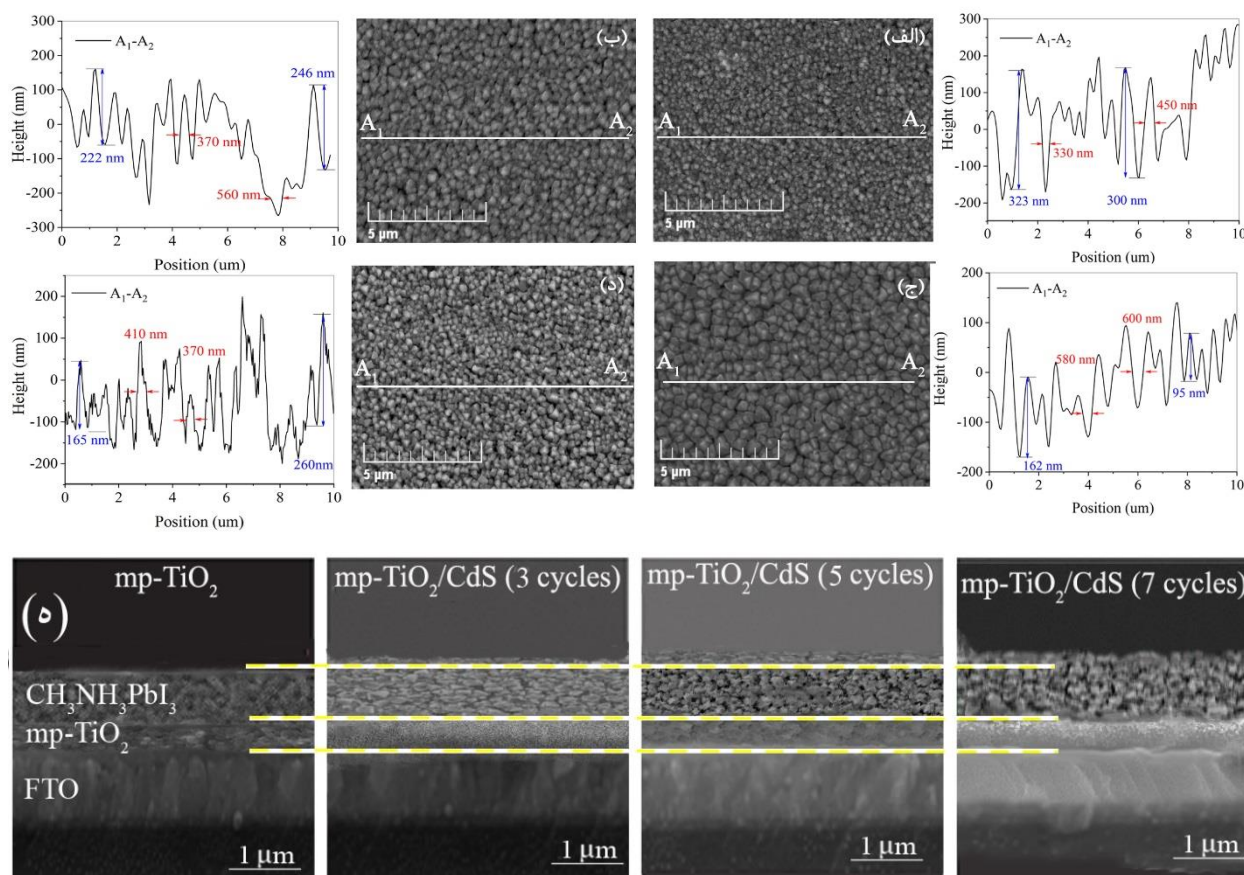
شکل ۴، تصاویر SEM برای بررسی ریخت شناسی سطح سلول های خورشیدی پروسکایتی بر پایه TiO_2 متخلخل اصلاح شده با نقاط کوانتومی CdS با ساختار $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{CdS}_{(x)}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ را نشان می دهد؛ که $x=3, 5, 7$ تعداد چرخه های انجام شده در فرایند سیلار برای لایه نشانی CdS است. مشاهده می شود با افزایش تعداد چرخه های لایه نشانی CdS ، سطح لایه پروسکایتی فشرده تر، و یکنواخت تر شده و اندازه بلورهای پروسکایت نیز بزرگ تر شده است. این تغییرات بیانگر بهبود کیفیت ساختاری لایه پروسکایتی در حضور مقادیر بیشتر CdS است [۱۰].

به منظور تعیین کیفی یکنواختی و تغییرات نسبی زبری سطح لایه های پروسکایتی، علاوه بر تحلیل کیفی تصاویر SEM، از قابلیت استخراج پروفایل کلیشه ای (Stereographic) در نرم افزار جانبی دستگاه میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. در این روش، با بهره گیری از روش تضاد عمق میدان در مد تصویربرداری الکترون های ثانویه، تغییرات توپوگرافی سطح در امتداد خطوط مشخص شده (A_1-A_2) استخراج گردید. همان گونه که در شکل های ۴ (الف) تا ۴ (د) مشاهده می شود، نمودار رخ نمای عمق سطحی از لایه پروسکایتی در امتداد خط A_1-A_2 امکان مقایسه نسبی پستی و بلندی سطح و برآورد اختلاف ارتفاع بین قله ها و دره ها را فراهم می کند که به طور غیرمستقیم معیارنسبی از صافی سطح را به دست می دهد. مقایسه فاصله و دامنه نوسانات رخ نماها نشان می دهد که نمونه های پروسکایتی لایه نشانی شده بر روی لایه $\text{TiO}_2/\text{mp-TiO}_2$ آلایده با CdS با ۵ چرخه سیلار (شکل ۴ (ج))،

دارای توزیع یکنواخت تر دانه ها و نوسانات ارتفاعی کمتر (در حدود ۳۰۰-۳۵۰ نانومتر) است. لازم به ذکر است که این روش امکان تعیین کمی پارامترهای زبری (مانند RMS) را فراهم نمی کند، اما ابزار مناسبی برای مقایسه کیفی و نسبی یکنواختی سطح محسوب می شود.

برای بررسی دقیق تر تأثیر CdS بر ضخامت لایه پروسکایتی، تصاویر SEM از سطح مقطع لایه های مختلف برای بررسی دقیق تر تأثیر CdS بر ضخامت لایه پروسکایتی، ۴ (ه) آورده شده است. نتایج نشان می دهد ضخامت لایه های c-TiO_2 ، mp-TiO_2 و پروسکایت به ترتیب تقریباً ۵۰، ۲۵۰ و بین ۳۰۰ تا ۳۵۰ نانومتر متغیر بودند. با این حال تغییرات ضخامت لایه ها با افزایش تعداد چرخه های سیلار CdS چندان چشم گیر نبوده است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که حضور CdS اثر قابل توجهی بر ضخامت لایه های فعال نداشته است. علاوه بر این، همان طور که در تصاویر شکل ۴ (ه) مشاهده می شود، حساس سازی لایه TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS نه تنها منجر به بهبود رشد بلورهای پروسکایتی شده، بلکه یکنواختی و فشرده گی لایه جاذب را نیز به طور محسوسی افزایش داده است. این یافته ها با مشاهدات حاصل از تصاویر سطحی SEM در شکل های ۴ (الف) تا ۴ (د) مطابقت کامل دارد و تأیید می کند که اصلاح لایه TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS می تواند به بهبود ساختار و کیفیت بلوری لایه پروسکایتی منجر شود.

به منظور بررسی اثر حساس سازی زیر لایه mp-TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS بر ساختار بلوری لایه های پروسکایتی، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تحلیل شد. مطابق با نمودار شکل ۵ (الف)، در همه نمونه ها، قله های مشخصه در زوایای 2θ و 24.6° ، 23.7° ، 20.1° ، $22.14^\circ \approx 20^\circ$ دیده می شود که به ترتیب به صفحات بلوری (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۰۲) و (۲۲۰) فاز چهار گوشه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ نسبت داده می شود؛ که با نتایج مربوط به ساختار بلوری پروسکایتی مرجع [ICDD, ۲۰۱۸] مطابقت دارد.



شکل ۴. تصاویر SEM و نمودار رخ‌نمای عمق سطحی از سطح لایه پروسکایتی لایه‌نشانی شده بر روی mp-TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS ؛ (الف) بدون لایه‌نشانی CdS ، (ب) ۳ چرخه سیلار، (ج) ۵ چرخه سیلار، (د) ۷ چرخه سیلار، و (ه) سطح مقطع عرضی مربوط به سلول خورشیدی با ساختار $\text{FTO} / \text{c-TiO}_2 / \text{mp-TiO}_2 / \text{CdS}_{(x)} / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ با x چرخه سیلار CdS .

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

در رابطه دبی-شرر، K ثابت شرر است (معمولاً حدود ۰/۹، اما بسته به عواملی مانند شکل بلورک می‌تواند متفاوت باشد)، λ طول موج پرتو ایکس چشمه $\text{Cu}_{K\alpha}$ (۰/۱۵۴ نانومتر)، β نیم‌پهنای ماکزیمم قله پراش و θ زاویه براگ متناظر با آن قله است.

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد پروسکایت تشکیل شده بر روی بستر mp-TiO_2 حساس شده با ۵ چرخه سیلار CdS ، کمترین مقدار FWHM ، کمترین میکرو کرنش و کمترین چگالی نابجایی و بیشترین اندازه بلورک را داراست.

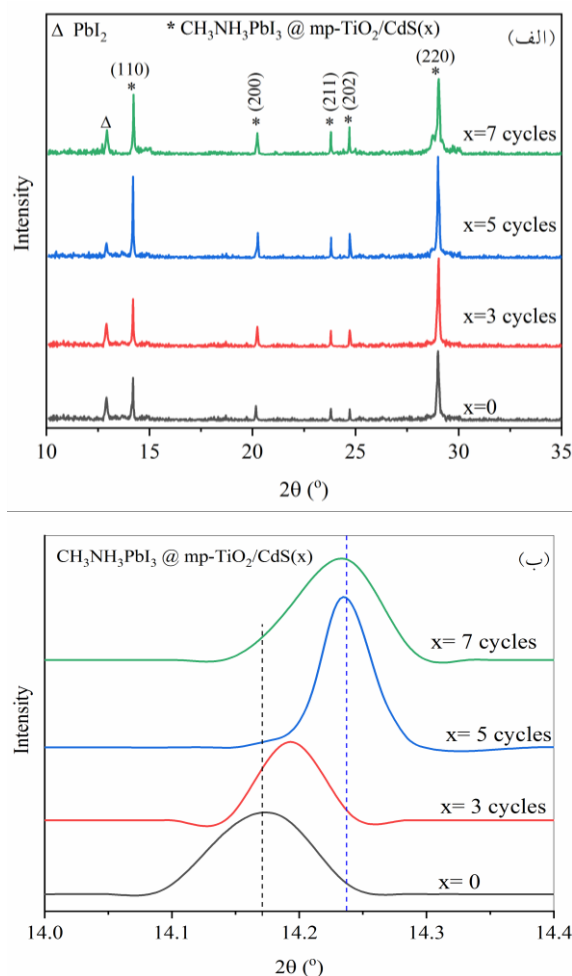
همچنین حضور قله ضعیف در محدوده $2\theta \approx 12/8^\circ$ مربوط به PbI_3 واکنش نداده است [۱۱]. با افزایش تعداد چرخه‌های لایه‌نشانی سیلار CdS تا مقدار بهینه (۵ چرخه)، شدت قله‌های (۱۱۰) و (۲۲۰) افزایش یافته و هم‌زمان کاهش نسبی قله PbI_3 مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بهبود فرآیند واکنش و افزایش درجه بلورینگی است. این افزایش شدت همراه با کاهش نیم‌پهنای ماکزیمم (FWHM) قله (۱۱۰)، بیانگر افزایش اندازه بلورک و کاهش کرنش شبکه است (شکل ۵. (ب)). در جدول ۱، پارامترهای ساختاری بلور پروسکایتی تشکیل شده بر روی بستر mp-TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS ، شامل اندازه بلورک‌ها (D)، میکرو کرنش (ε) و چگالی نابجایی‌ها (δ) است. این کمیت‌ها به ترتیب با استفاده از روابط دبی-شرر (رابطه (۱))، ویلیامسون-هال (رابطه (۲)) و رابطه (۳) محاسبه شد [۱۲]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

انتقال بار و در نهایت افزایش پارامترهای فوتوولتائی شود [۱۳].

شکل ۶. (الف)، طیف جذب اپتیکی (UV-Vis) لایه‌های پروسکایتی تشکیل شده بر روی بستر mp-TiO_2 که با نقاط کوانتومی CdS به روش سیلار حساس شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش تعداد چرخه‌های سیلار، میانگین جذب نوری در نزدیکی لبه جذب افزایش یافته و لبه جذب به‌وضوح به سمت طول موج‌های بلندتر (قرمز) جابه‌جا شده است. از آنجا که ضخامت لایه‌ها نسبتاً نازک است، این افزایش جذب و جابه‌جایی لبه، نشان‌دهنده تأثیر مستقیم نقاط کوانتومی CdS در بهبود گسترش طیف جذبی و نیز کاهش انرژی گاف نواری است. همچنین، رفتار متفاوت جذب در ناحیه مرئی، به‌ویژه در نمونه‌های با نقاط کوانتومی CdS ، به تفاوت در بلورینگی و نظم ساختاری لایه پروسکایتی نسبت داده می‌شود که خود بیانگر نقش اساسی اصلاح سطح TiO_2 در کنترل ویژگی‌های اپتیکی لایه جذب است [۱۴].

شکل ۶. (ب)، طیف درخشایی نوری (PL) لایه‌های پروسکایت را نمایش می‌دهد. همان‌طور که از نمودار پیداست، با افزایش تعداد چرخه‌های فرآیند سیلار برای CdS ، شدت قله PL به‌صورت پیوسته کاهش می‌یابد. این کاهش شدت، بیانگر کاهش بازترکیب تابشی و افزایش انتقال مؤثر حامل‌ها در مرز مشترک بین لایه انتقال‌دهنده الکترون و لایه پروسکایت است. چنین رفتاری معمولاً به کاهش نقص‌های ساختاری و بهبود بلورینگی لایه جذب نسبت داده می‌شود [۱۵]. با این حال، زمانی که تعداد چرخه‌های لایه‌نشانی CdS از ۵ فراتر می‌رود، شدت قله PL مجدداً افزایش می‌یابد. این افزایش همراه با جابه‌جایی قله به سمت طول‌موج‌های بلندتر و ظهور قله‌های ثانویه در طیف PL است که می‌تواند نشانگر تشکیل فازهای بلوری متفاوت یا تبلور ناقص در ساختار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ باشد. چنین اختلالاتی منجر به افزایش نقص در نوار رسانش و کاهش بازده تزریق الکترون در مرز مشترک پروسکایت به TiO_2 می‌شود، که نهایتاً می‌تواند موجب افت چگالی جریان اتصال کوتاه و کاهش بازده کلی سلول شود.



شکل ۵. (الف) الگوی XRD لایه‌های پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ تشکیل شده بر روی بستر mp-TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS با چرخه‌های مختلف سیلار، و (ب) الگوی XRD با بزرگنمایی بهنجار شده در محدوده $2\theta \approx 14^\circ$.

جدول ۱. میانگین اندازه بلورک، میکرو کرنش و چگالی نابجایی لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر روی بستر mp-TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS با چرخه‌های مختلف سیلار (x)

x چرخه	D (nm)	$\varepsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-5}$ (line/nm ²)
۰	۱۰۵	۲/۶۸	۹/۲۵
۳	۱۲۳	۲/۲۹	۶/۷۵
۵	۱۷۵	۱/۵۸	۳/۲۶
۷	۱۱۸	۲/۳۵	۷/۱۳

علاوه بر این، در شکل ۵. (ب)، جابه‌جایی جزئی قله (۱۱۰) به زاویه‌های بزرگ‌تر 2θ در این نمونه حاکی از بهبود نظم بلوری و کاهش نقص‌های شبکه است. این بهبود ساختاری می‌تواند موجب کاهش مراکز بازترکیب حجمی و مرزی، بهبود

انرژی، فرایند استخراج الکترون را تسهیل کرده و با کاهش بازترکیب غیرتابشی در ناحیه مرزی به افزایش ولتاژ مدار باز و بهبود جریان اتصال کوتاه در ساختار سلول کمک کند. پدیده‌ای که در مطالعات پیشین نیز به‌عنوان عامل مهم در افزایش V_{oc} و بهبود عملکرد سلول‌های پروسکایتی گزارش شده است [۱۷، ۱۸]. با این حال، کاهش شدت PL (شکل ۶. ب)) و افزایش V_{oc} (شکل ۷. الف)) نشان می‌دهد که نقش غالب، بهبود جدایش بار و کاهش بازترکیب غیرتابشی در مرز مشترک ETL/پروسکایت است.

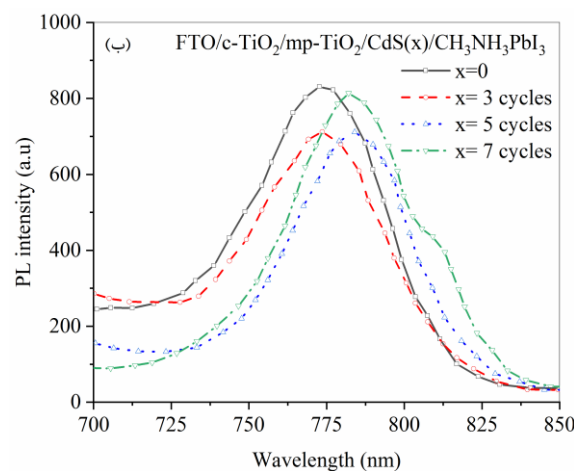
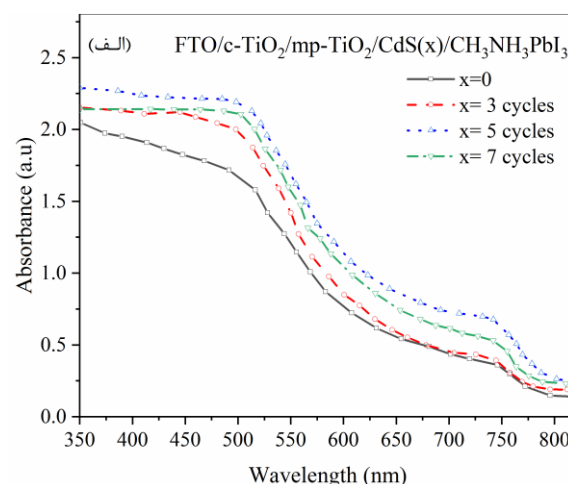
شکل ۷. الف))، نمودار مشخصه چگالی جریان-ولتاژ (J-V) مربوط به سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون لایه انتقال‌دهنده حفره، با ساختار $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{CdS}_{(x)}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$ به همراه طرح‌واره تطابق نوارهای انرژی لایه‌های آن را نشان می‌دهد. در این ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون به صورت ترکیب آبشاری از TiO_2/CdS است که به روش سیلار در چرخه‌های مختلف بر روی TiO_2 تشکیل شده است. پارامترهای مهم عملکرد این سلول‌ها شامل ولتاژ مدار باز (V_{oc})، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده تبدیل توان (PCE) است، که در جدول ۲ به‌طور خلاصه آورده شده است. لازم به ذکر است که بازده تبدیل توان سلول خورشیدی به سه پارامتر فوتوولتائی (J_{sc} ، V_{oc} ، FF) وابسته است که از روی نمودار J-V به‌دست می‌آید. روابط (۴) و (۵) وابستگی بازده تبدیل توان سلول به این پارامترهای فوتوولتائی را نشان می‌دهد:

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{mac}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (4)$$

$$PCE = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (5)$$

در این روابط، V_{max} و J_{max} به ترتیب ولتاژ و چگالی جریان بیشینه و P_{in} توان نور ورودی هستند.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، افزودن نقاط کوانتومی CdS به سطح TiO_2 موجب بهبود قابل‌توجه عملکرد سلول‌های خورشیدی شده است. به‌ویژه نمونه‌ای که سطح TiO_2 با ۵ چرخه سیلار CdS اصلاح شده بود، بالاترین بازده را ارائه داد.



شکل ۶. الف) طیف جذبی UV-Vis، و ب) طیف درخشایی نوری پروسکایت تشکیل شده بر روی بستر mp-TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS با چرخه‌های مختلف سیلار.

همان‌طور که ذکر شد در نمونه‌های دارای ۷ چرخه سیلار CdS ، وجود دو قله متمایز در طیف PL نشان‌دهنده وجود دو فاز متفاوت پروسکایتی است. این نتیجه با تحلیل‌های طیف جذب نیز مطابقت دارد. همچنین، در این شرایط، افزایش شدت تابش ناشی از بازترکیب اکسایتونی در $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بیانگر بروز ناپایداری ساختاری در حضور غلظت‌های بالای CdS بر سطح TiO_2 است [۱۶].

با توجه به احتمال نفوذ نقاط کوانتومی CdS در لایه متخلخل TiO_2 طی فرایند سیلار، نمی‌توان اثرات مشاهده‌شده را صرفاً به بهبود بلورینگی نسبت داد. یکنواختی سطح و کاهش دامنه نوسانات رخ‌نمای عمق سطحی (شکل ۴. ج)) می‌تواند منجر به کاهش مراکز به‌دام‌اندازی سطحی و بهبود تماس بین لایه پروسکایتی و ETL شود. این امر می‌تواند با اصلاح ترازهای

جدول ۲. پارامترهای فوتوولتائی به دست آمده از نمودار J-V سلولهای خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر ETL حساس شده با نقاط کوانتومی CdS با چرخه های مختلف سیلار (x).

ETL	x چرخه	J _{sc} mA/cm ²	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
TiO ₂ /CdS(x)	۰	۸/۸۴	۰/۷۹	۰/۵۲	۳/۶۱
	۳	۹/۶۰	۰/۸۸	۰/۴۸	۴/۰۵
	۵	۱۰/۹۶	۰/۹۱	۰/۵۹	۵/۸۸
	۷	۱۰/۵۲	۰/۹۰	۰/۴۹	۴/۶۱

در این نمونه، مقادیر J_{sc}، V_{oc} و FF به ترتیب برابر ۱۰/۹۶ mA/cm²، ۰/۹۱ V و ۰/۵۹ به دست آمد که منجر به بازدهی تبدیل توان ۵/۸۸٪ شد. این بهبود عملکرد را می توان به افزایش جذب نور در ناحیه مرئی، کاهش بازترکیب بار و بهبود انتقال حامل ها در مرز مشترک لایه پروسکایت/ETL نسبت داد. مطابق نمودار جذب در شکل ۶. (الف)، افزایش چرخه های CdS تا ۵ چرخه باعث افزایش جذب نوری و گسترش لبه جذب به سمت طول موج های بلندتر شده است. با این حال، افزایش تعداد چرخه های سیلار CdS به بیش از ۵ چرخه، موجب افت عملکرد سلول شد. پدیده ای که احتمالاً ناشی از پوشش بیش از حد سطح TiO₂، انسداد مسیرهای انتقال بار و یا افزایش مراکز بازترکیب حامل ها در لایه فعال سلول است [۱۹، ۲۰].

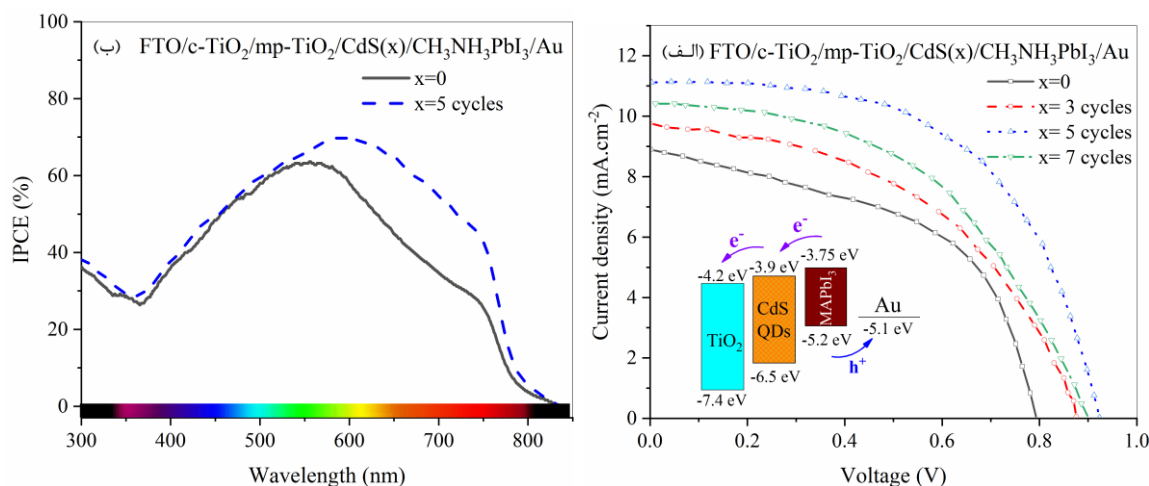
شکل ۷. (ب)، طیف IPCE نمونه ها را در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان می دهد. این داده ها با منحنی های J-V همخوانی کامل دارند و بیانگر افزایش عملکرد سلول های حاوی CdS هستند. در این میان، نمونه با ۵ چرخه CdS بیشترین پاسخ IPCE را نشان داد که بیانگر استخراج بهتر حامل ها و کاهش مؤثر بازترکیب غیرتابشی در مرز مشترک پروسکایت/ETL است. همچنین، افزایش مقدار V_{oc} را می توان به کاهش گاف نواری و جابه جایی سطح فرمی به سمت نوار رسانش نسبت داد که منجر به استخراج مؤثرتر الکترون ها در لایه های زیرین می گردد [۲۱]. به طور کلی، حضور نقاط کوانتومی CdS در سطح TiO₂ منجر به بهبود قابل توجهی در

عملکرد اپتوالکترونیکی و بهره وری کلی سلول های خورشیدی پروسکایتی شده است.

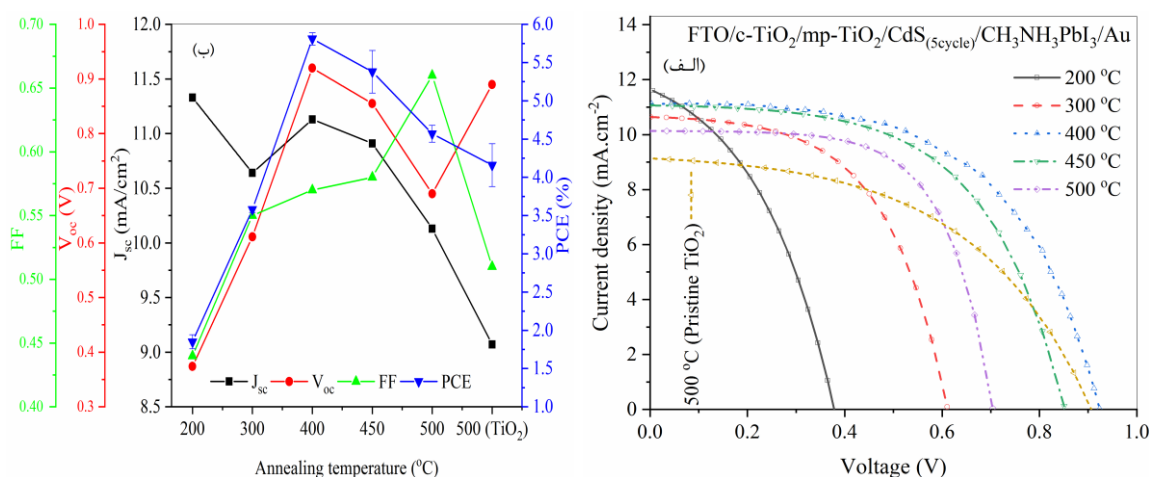
به منظور بررسی تأثیر دمای بازپخت لایه انتقال دهنده الکترون (ETL) بر پایه ساختار TiO₂/CdS بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی، نمودار چگالی جریان-ولتاژ (J-V) سلول که ETL آن ها در دماهای مختلف (۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد) بازپخت شدند، در شکل ۸. (الف) آورده شده است. پارامترهای فوتوولتائی استخراج شده از آن ها در نمودارهای شکل ۸. (ب) با یکدیگر مقایسه شدند.

همان طور که از مقایسه نتایج شکل ۸. (ب) واضح است، بازده سلول خورشیدی پروسکایتی ساخته شده با ETL مبتنی بر TiO₂/CdS بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C به ۵/۸۸٪ می رسد. در حالی که، بازده در سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه TiO₂ به تنهایی (Pristine) که به طور مرسوم در دمای ۵۰۰ °C پخت می شود ۴/۲۳٪ است. این افزایش بازدهی به دلیل این است که چگالی جریان و ضریب پرشدگی در این سلول نسبت به سلول مبتنی بر TiO₂ بیشتر است. علت بهبود FF به ریخت شناسی نانوذرات و کیفیت لایه ها به خصوص لایه پروسکایتی برمی گردد. در واقع، لایه TiO₂/CdS سبب بهبود کیفیت لایه پروسکایتی و ایجاد پوشش فشرده تر پروسکایت می شود. از طرفی کیفیت بالای لایه پروسکایتی دلیل دیگری برای انتقال بیشتر الکترون-حفره و بهبود تحرک حامل های بار است، که سبب بهبودی J_{sc} می شود. یکی از عوامل مؤثر بر افزایش V_{oc} در سلول های خورشیدی پروسکایتی انتخاب ماده های انتقال دهنده الکترون با گاف انرژی مناسب است. بهبود V_{oc} در سلول خورشیدی با لایه انتقال الکترون TiO₂ به دلیل گاف انرژی نسبتاً بزرگ این ماده است [۲۲].

این مقایسه به روشنی نشان می دهد که دمای بازپخت، نقش تعیین کننده ای در بهینه سازی ریخت شناسی، بلورینگی و خواص الکترونی لایه TiO₂/CdS ایفا می کند. نتایج حاصل از منحنی های J-V نشان داد که با افزایش دمای بازپخت از ۲۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی گراد، عملکرد سلول خورشیدی به تدریج بهبود می یابد و با وجود تغییرات غیرقابل پیش بینی



شکل ۷. (الف) منحنی‌های چگالی جریان-ولتاژ (J-V) و (ب) طیف‌های IPCE سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر ETL حساس شده به نقاط کوانتومی CdS با چرخه‌های مختلف سیلار.



شکل ۸. (الف) نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بدون لایه انتقال‌دهنده حفره با استفاده از ترکیب آبخاری ETL بر پایه TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS بازپخت شده در دماهای مختلف. (ب) منحنی تغییرات پارامترهای فوتوولتائی شامل چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده (PCE) هر سلول نسبت به دماهای مختلف بازپخت ETL.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر هم‌افزایی نقاط کوانتومی CdS و شرایط بازپخت بر ویژگی‌های اپتیکی، ریخت‌شناسی و عملکرد فوتوولتائی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بدون لایه انتقال‌دهنده حفره بررسی شد. با اصلاح سطح لایه مزومتخلخل TiO_2 از طریق حساس‌سازی با نقاط کوانتومی CdS به روش سیلار و اعمال بازپخت حرارتی در دماهای مختلف، ساختار آبخاری TiO_2/CdS به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون در نظر گرفته شد. نتایج تجربی حاصل از تحلیل‌های XRD، UV-Vis، PL و تصاویر SEM نشان داد که اصلاح لایه ETL موجب بهبود چشم‌گیر در کیفیت

در مقادیر پارامترهایی نظیر J_{sc} ، V_{oc} و FF، بیشینه بازدهی سلول در دمای 400°C حاصل می‌شود.

اما افزایش دما به 500°C ، به‌جای بهبود، منجر به کاهش نسبی بازدهی شد؛ که می‌تواند به دلیل تبلور بیش‌ازحد، تخریب ساختار نانوذرات یا ایجاد ترک‌های سطحی در لایه ETL باشد. در نتیجه می‌توان دمای 400°C را به‌عنوان دمای بهینه بازپخت برای لایه TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS در نظر گرفت، که نه تنها عملکرد الکتریکی سلول را بهبود می‌بخشد بلکه می‌تواند جایگزین مناسبی برای دمای متداول 500°C در فرآیند ساخت ETL بر مبنای TiO_2 به تنهایی باشد.

ساختار آبشاری TiO_2/CdS همراه با بازپخت حرارتی کنترل شده، رویکردی مؤثر در بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر متیل آمونیوم سرب یدید (MAPbI_3) دارد و می‌تواند مسیر توسعه نسل‌های آینده سلول‌های خورشیدی کم‌هزینه و پربازده را هموار سازد.

قدردانی

نویسندگان از جناب آقای آقای دکتر محمدعلی حداد عضو هیأت علمی دانشکده فیزیک دانشگاه یزد به دلیل حمایت‌ها و تجربیات ارزشمندی که گروه پژوهشی ایشان در آزمایشگاه بیناب‌نگاری لیزری در اختیار قرار دادند تشکر و قدردانی می‌کنند.

ریخت‌شناسی، افزایش جذب نور در ناحیه مرئی و کاهش بازترکیب حامل‌های بار در مرز مشترک با پروسکایت می‌شود. پارامترهای کلیدی عملکرد سلول‌ها شامل V_{oc} ، J_{sc} ، FF و PCE مورد ارزیابی قرار گرفتند. بالاترین بازده تبدیل توان معادل ۵/۸۸٪ در نمونه‌ای حاصل شد که در آن لایه TiO_2 با ۵ مرحله لایه‌نشانی CdS حساس‌سازی شد و تحت بازپخت در دمای 400°C قرار گرفت. این مقدار معادل افزایش ۳۰ درصدی نسبت به سلول پایه (TiO_2) بدون نقاط کوانتومی (CdS) است که در دمای 500°C بازپخت شده بود. بهینه‌سازی ساختار لایه ETL با استفاده از ترکیب آبشاری TiO_2/CdS و شرایط بازپخت مناسب، منجر به استخراج مؤثرتر بار، کاهش تلفات ناشی از بازترکیب و بهبود هماهنگی انرژی در فصل مشترک‌ها شد.

در مجموع، نتایج این مطالعه بیانگر آن است که به‌کارگیری

مراجع

1. Y Wu, et al., *Energy Environ. Sci.* **15** (2022) 4700.
2. Q Wang, et al., *Nano Energy* **128** (2024) 109892.
3. M Mozaffari, et al., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **36** (2025) 151.
4. S B Ivriq, M H Mohammadi, and R S Davidsen, *Sci. Rep.* **15** (2025) 1478.
5. Z Xie, et al., *Nano Energy* **11** (2015) 400.
6. M Devi and M R Panigrahi, *Int. J. Nanoelectron. Mater.* **10** (2017) 63.
7. M Peng, et al., *Adv. Funct. Mater.* **31** (2021) 2105051.
8. L Gangadhar and P Praseetha, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* **43** (2021) 588.
9. T Chen, et al., *Materials* **16** (2023) 3927.
10. W A Dunlap-Shohl, et al., *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 16437.
11. F Zu, et al., *RSC Adv.* **10** (2020) 17534.
12. B Nakhaee, M Borhani Zarandi, and N Jahanbakhshi Zadeh, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **34** (2023) 1094.
13. Z Yang, et al., *J. Mater. Chem. A* **11** (2023) 3070.
14. Z Lv, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 16326.
15. H Amrollahi Bioki, A Moshii, and M Borhani Zarandi, *Nanoscale* **7** (2020) 129.
16. S Parveen, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **539** (2019) 619.
17. Y Zhou, et al., *Nanomaterials* **12** (2022) 2102.
18. L Givalou, et al., *Electrochim. Acta* **473** (2024) 143523.
19. S Sucharitakul, et al., *Electrochim. Acta* **521** (2025) 145901.
20. C Zhen, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** (2019) 4586.
21. W Tress, "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures", Springer, (2016).
22. M K Nazeeruddin, *Mater. Sustain. Energy* **72** (2018) 185.