



مقاله کامل پژوهشی

ساخت و بهینه‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای با به‌کارگیری ساختارهای دولایه‌ای انتقال‌دهنده الکترون TiO_2/WO_3 ، $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ و SnO_2/WO_3

مژگان کاظم‌زاده عطوفی^۱، مهدی رنجبر^{۲*}، احمد کرمانپور^۳، نیما تقوی‌نیا^۴، مهسا حیدری^۵

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، اصفهان، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، اصفهان، ایران

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، اصفهان، ایران

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

^۵ دانشجوی دکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، تهران، ایران

چکیده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSCs)، تخلیه مؤثر الکترون‌ها و کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره در فصل مشترک لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL)/پروسکایت، برای دستیابی به عملکرد بالاتر ضروری است. در این پژوهش، اثر حضور یک لایه بسیار نازک اکسید فلزی با ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر بر روی ETL اصلی با ضخامت ۵۰ نانومتر در بهبود عملکرد فتوولتاییکی سلول، مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، مجموعه کاملی از ساختارهای دولایه‌ای برای سه ماده اکسید فلزی ETL رایج در PSC یعنی TiO_2 ، SnO_2 و WO_3 به روش دقیق و تکرارپذیر کندوپاش بسامد رادیویی، لایه‌نشانی شد و عملکرد آن‌ها به‌عنوان ETL در سلول، مورد مقایسه قرار گرفت. مشخصه‌یابی‌های ساختاری و الکتریکی سلول‌ها و ETL‌های مختلف، توسط پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی UV-vis، آنالیز مت-شاکتی و نمودارهای J-V مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که به‌کارگیری ساختارهای دولایه‌ای $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ -UTL، TiO_2/WO_3 -UTL و SnO_2/WO_3 -UTL با ایجاد صف‌بندی مؤثرتر ترازهای انرژی، بازدهی سلول را به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، با استفاده از ساختارهای دولایه‌ای معکوس آن‌ها یعنی $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ -UTL، WO_3/TiO_2 -UTL و WO_3/SnO_2 -UTL بازدهی سلول‌ها کاهش یافت. نتایج حاصل‌شده، یک رهیافت ساده و امیدبخش را برای طراحی مؤثرتر ادوات فتوولتاییکی با عملکرد بهبودیافته پیشنهاد می‌دهد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۱/۱۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۹/۰۹/۱۸

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۰۸

کلیدواژه‌ها:

سلول خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای،

کندوپاش بسامد رادیویی،

SnO_2

WO_3

TiO_2



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.225445.1084>

URL: http://www.jamt.ir/article_126424.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 1-12

Synthesis and Optimization of Planar Perovskite Solar Cells Using $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2/WO_3 and SnO_2/WO_3 Electron Transport Bilayer Structures

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، اصفهان، اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده فیزیک، تلفن: ۰۳۱-۳۳۹۱۳۷۵۴، دورنگار: -

پیام نگار: ranjbar@iut.ac.ir

Please cite this article as: Kazemzadeh Otoufi, M., Ranjbar, M., Kermanpur, A., Taghavinia, N., Heydari, M., "Synthesis and optimization of planar perovskite solar cells using $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2/WO_3 and SnO_2/WO_3 electron transport bilayer structures", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 1-12. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.225445.1084>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Mozhgan Kazemzadeh Otofui ¹, Mehdi Ranjbar ^{2*}, Ahmad Kermanpur ³, Nima Taghavinia ⁴, Mahsa Heydari ⁵¹ Ph. D. Candidate, Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran² Associate Professor, Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran³ Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran⁴ Professor, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran⁵ Ph. D. Student, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran**Paper History:**

Received: 2020-04-03

Revised in revised form: 2020-12-08

Accepted: 2021-05-29

Keywords:

Planar Perovskite Solar Cell,

RF Sputtering,

TiO₂,SnO₂,WO₃

Abstract In perovskite solar cells (PSCs), effective electron extraction and reduction of electron-hole pair recombination at the electron transport layer (ETL)/perovskite interface is essential for obtaining higher performance. In this research, the presence effect of a metal oxide ultra-thin layer (< 10 nm thick) on the major ETL (\approx 50 nm thick) in improving the photovoltaic performance of the cell was investigated. For this purpose, a complete set of bilayer structures for the three common ETL metal oxide materials TiO₂, SnO₂ and WO₃, were provided using the accurate and reproducible radio-frequency (RF) sputtering deposition method, and their performance as ETL in the cell was compared. Structural and electrical characterizations of different cells and ETLs were examined by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), UV-vis spectroscopy, Mott-Schottky analysis and J-V diagrams. The use of TiO₂/SnO₂-UTL, TiO₂/WO₃-UTL and SnO₂/WO₃-UTL bilayer structures has been shown to significantly increase cell efficiency by creating more efficient energy band alignment. On the other hand, using their inverted bilayer structures, SnO₂/TiO₂-UTL, WO₃/TiO₂-UTL, and WO₃/SnO₂-UTL, resulted in reduced cell efficiency. The results suggest a simple and promising approach to design more efficient photovoltaic devices with improved performance.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.225445.1084>
[URL: http://www.jamt.ir/article_126424.html](http://www.jamt.ir/article_126424.html)
۱- مقدمه

در جهان امروز که عصر الکترونیک نام دارد، انرژی الکتریکی به علت قابلیت تبدیل آسان و پاک به سایر انرژی‌های موردنیاز، بالاترین میزان توجه و تقاضا را در میان ملت‌ها به خود اختصاص داده است [۱ و ۲]. این درحالی است که توفیق بشر امروز در تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به الکتریکی و بهره‌برداری از این منبع انرژی پاک و غنی، علی‌رغم نیاز جدی بدان، تاکنون بسیار ناچیز بوده است. در میان انواع مختلف ادوات فتوولتاییکی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSC) بیش از همه، نیازهای فعلی را برآورده می‌سازند. بازدهی تبدیل توان این سلول‌ها، رشد چشمگیری را (از ۳/۸ تا ۲۵/۲ درصد) تنها در طول یک دهه از خود نشان داده‌اند [۳].

لایه انتقال‌دهنده الکترون^۱ (ETL)، سهم بسزایی را در دستیابی به بازدهی‌های بالا در PSC ها ایفاء می‌کند [۴ و ۵]. مشخصات لایه انتقال‌دهنده الکترون شامل صف‌بندی سطوح انرژی، تحرک‌پذیری بار، حالت‌های تله‌ای و پارامترهای وابسته به ریخت‌شناسی، نوع ماده و خصوصیات فصل مشترک وابسته به آن، در تعیین عملکرد فتوولتاییکی این سلول‌ها نقش بسیار حیاتی دارد [۶ و ۷]. هرچند در اغلب PSC های پربازده از ETL های مزومتخلخل استفاده می‌شود [۷]، اما به‌کارگیری این لایه‌ها مشکلاتی از قبیل پیچیده نمودن فرآیند ساخت و چالشی

نمودن تولید آن‌ها به روش پوشش‌دهی چرخشی در ابعاد بزرگ را نیز در پی دارد [۸ و ۹]. از این‌رو، به‌کارگیری ساختار صفحه‌ای برای این سلول‌ها به دلیل قابلیت تولید آن‌ها به‌صورت ساده و ورقه‌ای، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۰-۱۳]. با این وجود، می‌دانیم که PSC های صفحه‌ای، اغلب بازدهی کمتر و پسماند^۳ بالاتری را در مقایسه با PSC های نوع مزومتخلخل از خود نشان می‌دهند که به دلیل وجود عیوب^۴ در ETL و تماس‌های مستقیم بین پروسکایت و لایه FTO^۵ می‌باشد [۱۴ و ۱۵].

بهینه‌سازی لایه انتقال‌دهنده الکترون به‌طورکلی با ایجاد تغییر در ماده تشکیل‌دهنده آن و یا در مرز فصل مشترک آن با لایه پروسکایت انجام می‌شود. پژوهش‌هایی که تاکنون در این راستا انجام شده است را می‌توان به‌طورکلی به ۵ شاخه: انتخاب بهینه ماده تشکیل‌دهنده ETL، استفاده از روش آلیش‌دهی و یا ایجاد کامپوزیت جهت ارتقای کیفیت ماده تشکیل‌دهنده ETL، اصلاح لایه انتقال‌دهنده الکترون به‌لحاظ ریخت‌شناسی و خواص فیزیکی آن و مهندسی مطلوب فصل مشترک میان ETL و لایه پروسکایت در ساختار PSC های مسطح؛ تفکیک کرد [۷ و ۱۶]. باز ترکیب بار، اغلب در مرز بین لایه پروسکایت و ETL اتفاق می‌افتد. مهندسی فصل مشترک به‌عنوان یک روش مؤثر در افزایش بازدهی سلول‌ها شناخته شده است که تاکنون در انواع مختلفی مانند اضافه نمودن

³ Hysteresis⁴ Defects⁵ Fluorine-Doped Tin Oxide¹ Perovskite Solar Cell² Electron Transport Layer

۲- کارهای آزمایشگاهی

۲-۱- اچ کردن و شستشوی زیرلایه‌ها

زیرلایه‌های FTO به ابعاد مربعی $1/4 \times 1/4$ سانتی‌متر ابتدا توسط پودر روی و محلول اسید کلریدریک رقیق‌شده ی ۲ مولار، به روش شیمیایی اچ شدند. بعدازآن، زیرلایه‌ها در حمام اولتراسونیک به ترتیب در محلول‌های آب صابون، آب دی یونیزه، محلول بسیار رقیق اسید کلریدریک، استون خالص، اتانول خالص و ایزوپروپانول؛ در هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه؛ شستشو یافته و در نهایت پیش از پوشش‌دهی لایه انتقال‌دهنده الکترون و برای تمیز شدن بیشتر سطح، به مدت نیم‌ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شدند.

۲-۲- پوشش‌دهی لایه‌های نازک و یا بسیار نازک از TiO_2

WO_3 و SnO_2

لایه‌های TiO_2 با استفاده از هدف^۴ فلزی Ti (با خلوص ۹۹٫۵ درصد، قطر دو اینچ، ضخامت ۵ میلی‌متر و از شرکت Loterios ایتالیا) تهیه شدند. در روش کندوپاش، پس از رسانیدن خلأ تا مقدار 6×10^{-4} تور^۵ در محفظه، ورود گازهای آرگون و اکسیژن به ترتیب به عنوان گازهای کار و واکنشی به میزان ۴ sccm و ۲ sccm، توسط دو دستگاه کنترل‌کننده دبی جرمی^۶ (MFC) به صورت جداگانه کنترل شد؛ به طوری که در نهایت فشار کلی گاز داخل محفظه در حین لایه‌نشانی برابر 1.05×10^{-2} تور بود. پیش از انجام لایه‌نشانی (پیش از کنار رفتن شاتر^۷) نیز، سطح هدف به مدت ۱۰ دقیقه پیش، کندوپاش شد. در حین لایه‌نشانی، توان دستگاه برابر ۱۰۰ وات، دمای نگهدارنده زیرلایه به مقدار ۲۰۰ درجه سلسیوس و فاصله زیرلایه‌ها از هدف برابر ۷ سانتی‌متر بود.

در لایه‌نشانی‌های SnO_2 نیز شرایط و پارامترهای لایه‌نشانی کاملاً مشابه با آنچه در مورد TiO_2 گفته شد، کنترل گردید با این تفاوت که در لایه‌نشانی آن از یک هدف سرامیکی SnO_2 (با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد، قطر ۲ اینچ،

تک‌لایه‌های خودآراییده [۷، ۱۷ و ۱۸]، وارد نمودن ملکول‌های ارگانیکی [۱۹] و اصلاح سطح ETL [۴ و ۲۰] مورد مطالعه قرار گرفته است. اضافه نمودن یک لایه بسیار نازک از برخی نیم‌رساناهای اکسید فلزی شفاف (مانند ZnO ، SrO و MgO) نیز به عنوان یک روش توانمند در بهبود بیرون کشیدن الکترون و کاهش بازترکیب بار، معرفی شده است [۷، ۱۶ و ۲۱]. نمونه‌هایی از استفاده موفقیت‌آمیز این راهبرد در ایجاد صف‌بندی مؤثرتر ترازهای انرژی [۲۵-۲۲]، بسترسازی مناسب جهت تشکیل باکیفیت‌تر لایه پروسکایت [۲۶]، کاهش چگالی حالت‌های تله‌ای [۲۳] و جلوگیری از برهم‌کنش‌های شیمیایی نامطلوب [۲۲] در گزارشات علمی دیده می‌شود.

در پژوهش حاضر، هدف اصلی، بررسی اثر حضور UTL^1 ‌هایی با ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر از یک نیم‌رسانای اکسید فلزی با شکاف^۲ نواری پهن در فصل مشترک لایه اصلی انتقال‌دهنده الکترون و پروسکایت می‌باشد. این مطالعه، نه تنها یک گزینه مناسب جهت افزایش بازدهی PSC‌ها به شمار می‌آید بلکه در به دست آوردن یک نگرش و درک بهتر و عمیق‌تر از سازوکار انتقال الکترون در این‌گونه از ادوات فتونیک نیز بسیار مفید است. مطالعه این ساختارهای دولایه‌ای برای سه نیم‌رسانای نوع n متداول و پرکاربرد به عنوان انتقال‌دهنده الکترون در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی یعنی TiO_2 ، SnO_2 و WO_3 به صورت یک مجموعه کامل و متناظر با یکدیگر مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد سلول‌های مختلف مبتنی بر آن‌ها مقایسه شد. به منظور مقایسه مطلوب عملکرد ETL‌های مختلف، از روش دقیق، تکرارپذیر و صنعت سازگار (به لحاظ امکان لایه‌نشانی در ابعاد وسیع) کندوپاش^۳ بسامد رادیویی، در انجام لایه‌نشانی آن‌ها استفاده شد. همچنین جهت حصول اطمینان از نتایج، اثر حضور UTL‌های مختلف با دو ضخامت مختلف ۴ و ۱۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، معلوم شد که با به کارگیری مطلوب این‌گونه ساختارهای دولایه‌ای می‌توان مشخصات فتوولتاییکی و عملکرد سلول‌ها را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داد.

⁴ Target

⁵ Torr

⁶ Mass Flow Controller

⁷ Shutter

¹ Ultra-Thin Layer

² Gap

³ Sputtering

سپس ۵۰ میکرولیتر از محلول یدید سزیوم CsI (با خلوص ۹۹٫۹۹۹ درصد، Sigma-Aldrich) (۱٫۵ میلی مول) در DMSO (۱ میلی لیتر) در ۹۵۰ میکرولیتر از محلول بالا حل شد. در مرحله بعد، این محلول پروسکایتی سه‌کاتیون بر روی زیرلایه‌های FTO/ETL به روش پوشش‌دهی چرخشی ابتدا در ۱۰۰۰ rpm/10 s و سپس در ۶۰۰۰ rpm/30 s لایه‌نشانی شد.

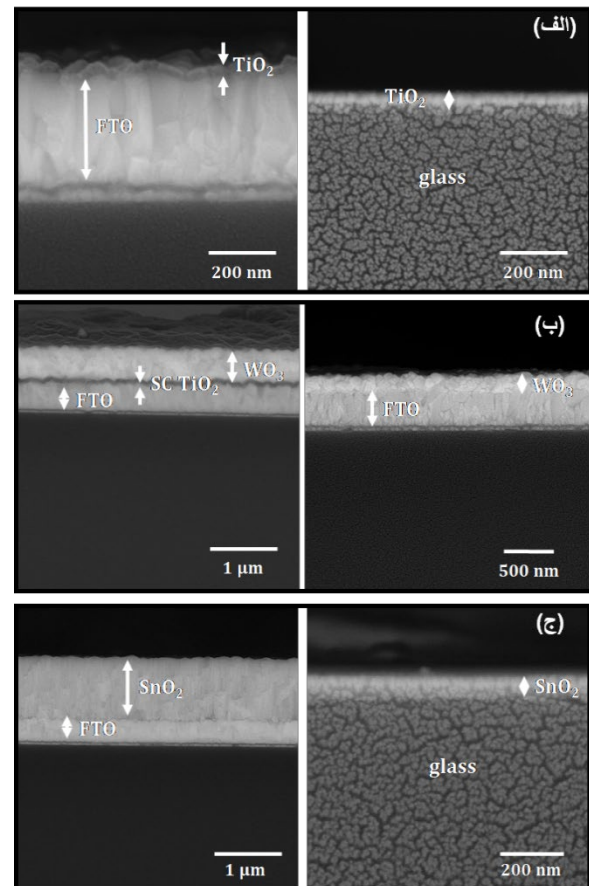
در ۱۵ ثانیه پایانی، ۲۰۰ میکرولیتر از ضد حلال اتیل استات به آرامی بر روی زیرلایه ریخته شد و در نهایت، لایه‌ها بلافاصله در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس بر روی گرمکن به مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده شدند.

۲-۴- پوشش‌دهی لایه انتقال‌دهنده حفره و الکتروود طلا

بلافاصله پس از تکمیل حرارت‌دهی پروسکایت، لایه انتقال‌دهنده حفره اسپایرومتد^۱ (۰٫۹۹ درصد) بر روی این ساختار چندلایه، با فرایند پوشش‌دهی چرخشی دیگری در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. محلول مورد استفاده در این مرحله شامل ۷۲٫۳ میلی‌گرم پودر اسپایرومتد در ۱ میلی‌لیتر کلروبنزن بود که با ۱۷٫۵ میکرولیتر از محلول ۵۲۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از نمک لیتیوم بیس (تریفلوئورومتیل-سولفونیل) ایمید (Li-TFSI) (۹۹٫۵ درصد، Sigma-Aldrich) در استونیتریل و ۲۸٫۸ میکرولیتر از ۴-ترشیوبوتیل پیریدین (TBP) (۹۶ درصد، Sigma-Aldrich) آلاینده شده بود. در نهایت، لایه طلا با ضخامت ۸۰ نانومتر به‌عنوان الکتروود مقابل، روی لایه انتقال‌دهنده حفره، تحت خلأ بالا با استفاده از یک دستگاه تبخیر حرارتی DTT (Nano-Structured Coatings Co.) لایه‌نشانی شد.

۲-۵- مشخصه‌یابی‌ها

برای مطالعه ساختار بلوری لایه‌های مختلف از دستگاه پراش پرتوایکس با مدل ASEWARE AW-DX300 با لامپ $\text{CuK}\alpha$ با طول‌موج (۱٫۵۴۰۶) آنگستروم استفاده شد. تصاویر FE-SEM از نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از مدل TESCAN-Mira3 با وضوح بالا تهیه شد. جذب و عبور لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی مختلف ساخته‌شده توسط دستگاه PerkinElmer مدل Lambda 25



شکل ۲. تصاویر برش عرضی نوعی FE-SEM از لایه‌های فشرده (الف) TiO_2 ، (ب) WO_3 و (ج) SnO_2 پوشش‌دهی شده به روش کندوپاش بسامد رادیویی بر روی زیرلایه‌های متنوع، که در کالیبراسیون کنترل ضخامت مورد استفاده قرار گرفت

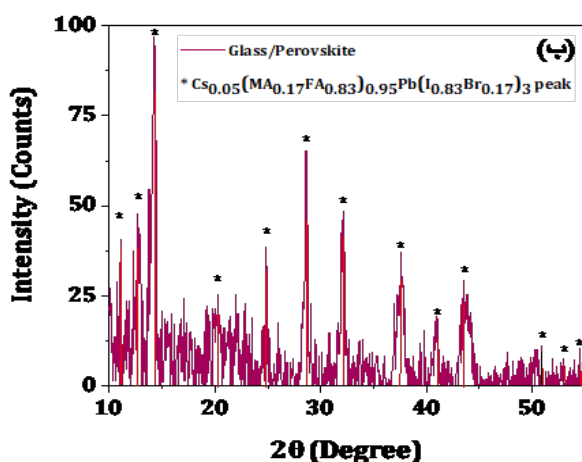
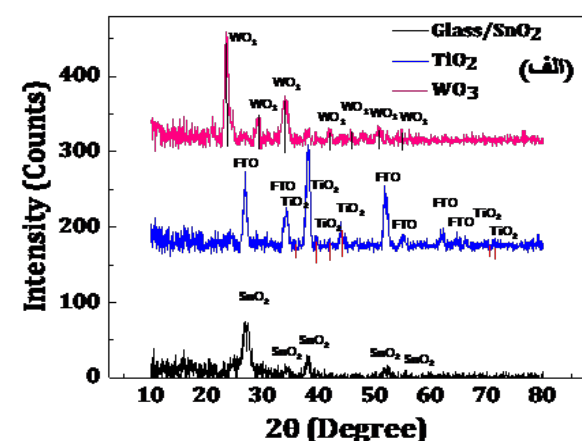
۲-۳- لایه‌نشانی پروسکایت

جهت پوشش‌دهی لایه جاذب نور پروسکایتی با فرمول $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ بر روی لایه‌های ETL، از روش لایه‌نشانی چرخشی تک‌مرحله‌ای استفاده شد. بدین منظور، محلول اولیه با اضافه نمودن فرمامیدینیوم یدید $\text{FAI}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I})$ (۹۸ درصد، Dyesol) به میزان (۱ میلی مول)، یدید سرب PbI_2 (با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد، TCI) (۱٫۵ میلی مول)، متیل آمونیوم برمید $\text{MABr}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br})$ (۹۸ درصد، Dyesol) (۱ میلی مول) و برمید سرب PbBr_2 (با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد، IRASOL) (۱٫۵ میلی مول) به دو حلال بدون آب دی‌متیل فرمامید DMF (با خلوص ۹۹٫۵ درصد، Merck) و دی‌متیل سولفوکساید DMSO (با خلوص ۹۹٫۹ درصد، Merck) (ترکیب‌شده با نسبت حجمی ۴:۱، DMF:DMSO) تهیه شد.

¹ Spiro-OMeTAD

که از انطباق آن‌ها با الگوهای استاندارد (ICSD cards)، ساختار مربوط به لایه‌های مختلف تعیین شد. جدول (۱) پارامترهای به‌دست‌آمده از مشخصه‌یابی XRD را برای لایه‌های مختلف نشان می‌دهد. شایان ذکر است که در بررسی‌های مربوط به انطباق‌سنجی الگوهای پراش پرتوایکس نمونه‌ها با الگوهای کارت‌های استاندارد، هیچ‌گونه علائمی از تشکیل دیگر ترکیبات مربوط به اکسیدهای فلزی مانند SnO، TiO، WO و یا WO₂ مشاهده نمی‌شود.

شکل ۳ (ب) الگوی پراش پرتوایکس لایه پروسکایت ساخته‌شده را نشان می‌دهد که برای آن، تشکیل ساختار پروسکایتی با فرمول $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ از تطابق با مقالات ثابت می‌شود [۳۲]. این مشخصه‌یابی همراه با تصویر برش عرضی سلول (شکل ۱ (ب)) و تصویر از بالای لایه پروسکایت (شکل ۱ (ج))، کیفیت بالای لایه پروسکایت ساخته‌شده در سلول‌ها را به‌خوبی ثابت می‌کند.



شکل ۳. نمودار نتایج XRD به‌دست‌آمده از (الف) لایه‌های فشرده اکسید فلزی با ضخامت ۵۰ نانومتر و (ب) لایه پروسکایت مورد استفاده در سلول‌های ساخته شده

UV/VIS Spectrometer با تابش پرتو در محدوده طول‌موج ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر ثبت شد. آنالیز مت-شاتکی^۱ از لایه‌های اصلی انتقال‌دهنده الکترونی TiO₂، SnO₂ و WO₃، در یک سلول از جنس کوارتز و در داخل محلول ۰/۵ مول بر لیتر از نمک سولفات سدیم (Na₂SO₄) حل‌شده در آب (با pH برابر ۶) و با ترکیبی از سه الکتروود مختلف، توسط دستگاه Metrohm-Autolab Potentiostat انجام شد. الکتروودهای کار، مرجع و شمارنده در این اندازه‌گیری به‌ترتیب: لایه اکسید فلزی/FTO، Ag/AgCl (۳ مول بر کیلوگرم KCl) و پلاتین (Pt) بودند. اسکن با بسامد سیگنال ۱۰۰۰ هرتز و سرعت ۵۰ mV/s در تاریکی انجام شد. منحنی‌های J-V سلول‌ها با استفاده از یک دستگاه Sharif Solar SIM-1000 کالیبره‌شده توسط یک فتودیود تورلنز (Thorlabs Photodiode) تحت تابش نور شبیه‌سازی شده با خورشید به مقدار ۱/۵ AM (100 mW/cm²) گرفته شد. نمودارهای J-V با سرعت اسکن ۵ mV s⁻¹ توسط یک دستگاه اندازه‌گیری (Keithley 2400) ثبت شد. این اندازه‌گیری‌ها با ماسک نمودن سطح فعال سلول‌ها با یک ناحیه باز به مساحت ۰/۰۹ سانتی متر مربع صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز پراش پرتوایکس

نتایج مشخصه‌یابی XRD از لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی مختلف ساخته شده یعنی SnO₂، WO₃ و TiO₂ لایه‌نشانی شده، در شکل ۳ (الف) گزارش شده است. هرچند کلیه لایه‌های مورد بررسی در این شکل دارای ضخامت ۵۰ نانومتر می‌باشند، اما با توجه به آنکه شرایط لایه‌نشانی به روش کندوپاش در مورد ضخامت‌های کمتر از ۱۰ نانومتر نیز به‌صورت یکسان حفظ می‌شود، این ساختار به لایه‌های بسیار نازک مورد بررسی در این پژوهش با ضخامت‌های کمتر از ۱۰ نانومتر نیز نسبت داده می‌شود.

داده‌های XRD^۲ برای لایه‌های مختلف با نرم‌افزار X'Pert Pro MPD مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت

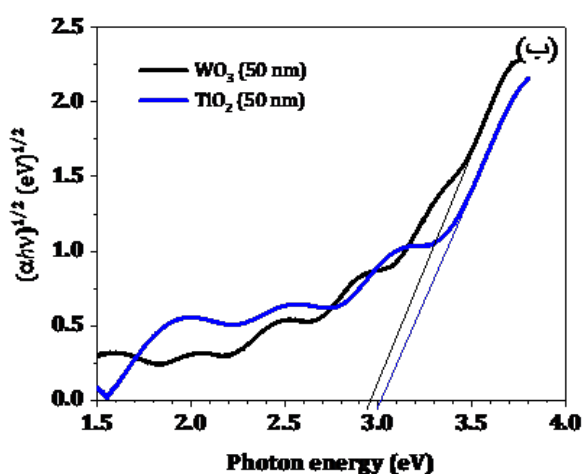
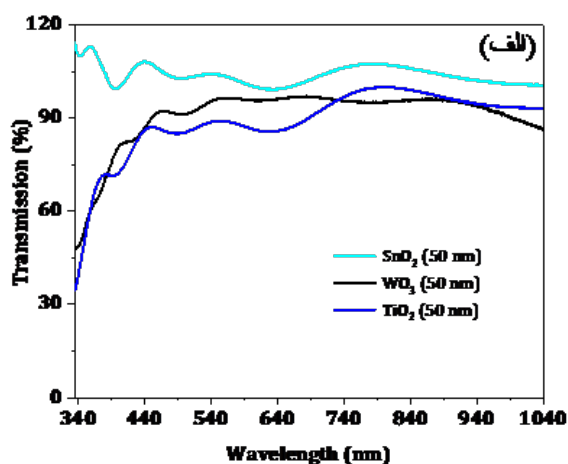
^۱ Mott-Schottky Analysis

^۲ X-Ray Diffraction

جدول ۱. پارامترها و نتایج به دست آمده از مشخصه‌یابی XRD لایه‌های اکسید فلزی پوشش‌یافته به روش کندوپاش بسامد رادیویی

کد مرجع	شبکه بلوری	نام ICSD	نام معدنی	زاویه پرتو X	فرمول شیمیایی
۰۱-۰۷۷-۰۴۴۷	تتراگونال	Tin Oxide	Cassiterite, Syn	۰٫۲°	SnO ₂
۰۱-۰۸۸-۱۱۷۵	تتراگونال	Titanium Oxide	Rutile-Synthetic	۰٫۹°	TiO ₂
۰۰-۰۰۵-۰۳۶۳	مونوکلینیک	Tungsten Oxide	...	۰٫۲°	WO ₃

۳-۲- طیف‌سنجی ماوراء بنفش مرئی^۱ (UV-vis)



شکل ۴. طیف‌های UV-vis عبوری از لایه‌های اکسید فلزی متفاوت پوشش‌دهی شده و (ب) گاف‌های نواری سنجیده برای آنها

۳-۳- آنالیز مت-شاتکی

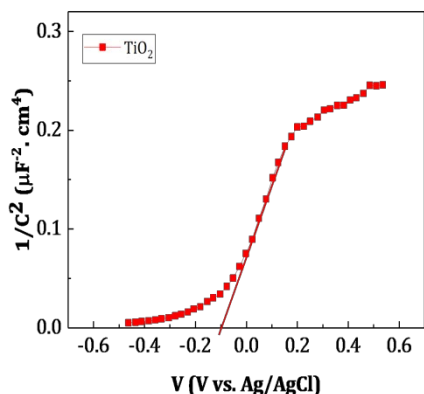
شکل ۵ نمودارهای آزمون مت-شاتکی مربوط به لایه‌های اکسید فلزی SnO₂، TiO₂ و WO₃ به ضخامت ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. در این نمودارها شیب مثبت منحنی، نشان‌دهنده نوع n بودن نیم‌رسانای موردبررسی می‌باشد. مقادیر

شکل ۴ (الف)، طیف عبور ماوراء بنفش مرئی مربوط به لایه‌های اکسید فلزی مختلف موردبررسی با ضخامت ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود کلیه منحنی‌های عبوری در این نمودار، چندین قله پی‌درپی از خود نشان می‌دهند که اثباتی بر یکنواخت بودن ETL‌های لایه‌نشانی شده است [۳۳]. از سوی دیگر، شفافیت بالای ۸۰ درصد در کل ناحیه مرئی برای این لایه‌های اکسید فلزی، نشان‌دهنده مطلوب بودن استفاده از آنها به‌عنوان انتقال‌دهنده الکترون جهت فراهم کردن امکان جذب کافی در پروسکایت می‌باشد [۳۴]. استفاده دیگری که از طیف عبوری لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی اصلی می‌شود، محاسبه گاف نواری آنها، براساس فرمول تاؤک به‌صورت رابطه (۱) می‌باشد (شکل ۴ (ب)):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

که در آن برای گذارهای مجاز غیرمستقیم $m=2$ بوده و برای گذارهای مجاز مستقیم $m=0.5$ است. براساس مقالات، گاف انرژی برای لایه‌های نازک از هر دو نوع WO₃ [۳۵] و TiO₂ [۳۶ و ۳۷] به‌صورت مجاز غیرمستقیم در نظر گرفته می‌شود. شایان ذکر است که محاسبه گاف نواری برای WO₃ و TiO₂ به‌صورت مجاز مستقیم نیز انجام گرفت؛ اما مقادیری به‌دور از انتظار براساس آن حاصل شد. در مورد لایه‌های SnO₂، از آنجاکه براساس داده‌های طیف عبوری، به نظر می‌آید مد بازتابی بر مد عبوری آن غالب می‌باشد، گاف نواری برای این‌گونه از لایه‌ها محاسبه نشده است.

¹ Ultraviolet-Visible Spectroscopy



شکل ۵. نمودارهای آنالیز مت-شاتکی از لایه‌های اکسید فلزی پوشش‌دهی شده بر زیرلایه FTO

جدول (۲) مقادیر محاسبه‌شده لبه‌های انرژی براساس نتایج طیف ماوراء بنفش مرئی و مت-شاتکی را نشان می‌دهد که از آن برای ترسیم صف‌بندی ترازهای انرژی در سلول استفاده شده است. به‌علاوه مقادیر محاسبه‌شده برای N_D و V_{fb} به همراه مقادیر ورودی ϵ_r و N_c در محاسبات مت-شاتکی در جدول (۳) ارائه شده‌اند.

جدول ۲. مقادیر لبه‌های انرژی سنجیده براساس نتایج مت-شاتکی و UV-Vis برای لایه‌های فشرده اکسید فلزی پوشش‌یافته به روش کندوپاش بسامد رادیویی

لایه نازک	E_c (eV)	E_g (eV)	E_v (eV)
TiO ₂	-۴٫۹۴	۳٫۰۱	-۷٫۹۵
SnO ₂	-۴٫۶۹	۳٫۵۰*	-۸٫۱۹
WO ₃	-۴٫۵۹	۲٫۹۲	-۷٫۵۱

* براساس مرجع [۲۷]

جدول ۳. مقادیر به‌کاررفته برای پارامترهای ورودی و محاسبه‌شده براساس فرمول‌ها در اندازه‌گیری‌های مت-شاتکی

لایه	N_D (cm ⁻³)	V_{fb} (eV)	ϵ_r	N_c (cm ⁻³)
TiO ₂	$1,88 \times 10^{18}$ (exp)*	-۴٫۷۹ (exp)	۳۱ [۳۹]	$6,67 \times 10^{20}$ [۴۰]
SnO ₂	$2,42 \times 10^{19}$ (exp)	-۴٫۷۴ (exp)	۷٫۲۵ [۴۱]	$3,61 \times 10^{18}$ [۴۲]
WO ₃	$3,68 \times 10^{19}$ (exp)	-۴٫۶۰ (exp)	۵٫۷۶ [۴۳]	$1,96 \times 10^{19}$ [۴۴]

* به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی مت-شاتکی

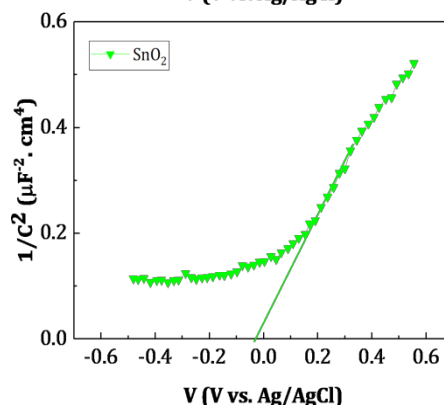
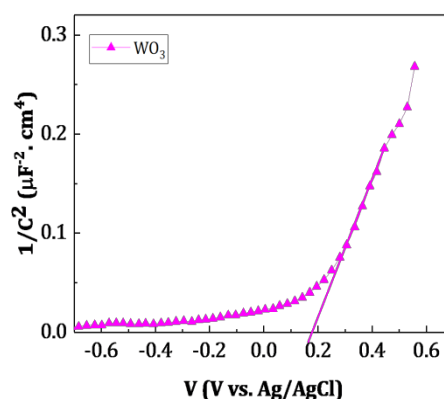
N_D و V_{fb} با استفاده از معادله مت-شاتکی در رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

$$1/C^2 = 2/(\epsilon_0 \epsilon_r e N_D) (V - V_{fb} - kT/e) \quad (2)$$

که در آن N_D ، e ، ϵ_0 ، ϵ_r و V_{fb} به ترتیب غلظت حامل‌های بار، بار الکترون، گذردهی خلأ، ثابت دی‌الکتریک نیم‌رسانا، پتانسیل سطح فرمی و پتانسیل اعمال‌شده را نشان می‌دهند [۳۸]. براساس شیب و طول از مبدأ خط برازش‌شده با قسمت خطی نمودارها (شکل ۵) می‌توان به ترتیب N_D و موقعیت سطح فرمی (V_{fb}) (بسته به مرجع Ag/AgCl) را به‌دست آورد. سپس با استفاده از رابطه (۳):

$$E_c = V_{fb} + kT \ln(N_D/N_c) \quad (3)$$

که در آن N_c چگالی حالت‌های انرژی در نوار ظرفیت می‌باشد، می‌توان مقدار کمینه نوار رسانش E_c را برای لایه‌های مختلف محاسبه کرد. سپس با داشتن مقدار E_c و مقدار گاف نواری که براساس داده‌های UV-Vis برای لایه‌ها محاسبه شد، مقدار بیشینه نوار ظرفیت E_v نیز محاسبه می‌شود.

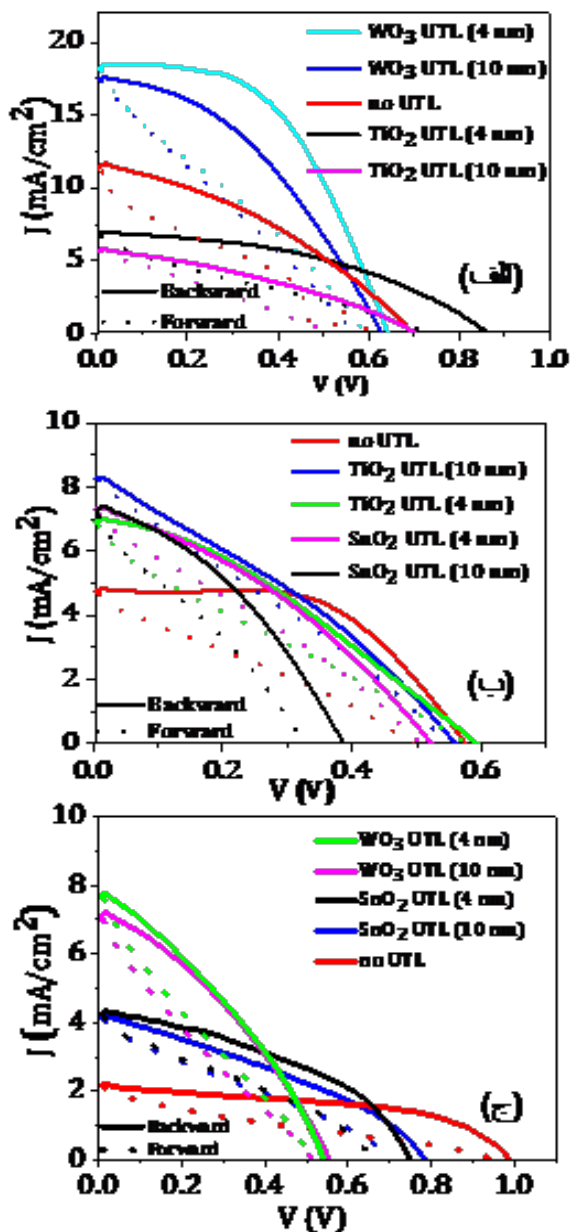


۳-۴- مطالعه مشخصه‌یابی‌های فتوولتاییکی سلول‌ها

نمودار مشخصه‌یابی J-V ی سلول‌های ممتاز (شامپیون) مورد مقایسه در شکل ۶ (الف-ج) ارائه شده است. همچنین به منظور مقایسه بیشتر، پارامترهای فتوولتاییکی این سلول‌ها در جدول (۴) نشان داده شده است. از آنجایی که همواره بازدهی‌ها در حالت اسکن معکوس بالاتر از اسکن مستقیم است، بازدهی‌های ارائه شده و مورد بررسی، مربوط به اسکن معکوس می‌باشد. در شکل می‌بینیم که به کارگیری ساختارهای دولایه‌ای SnO_2 - TiO_2 -CL/ WO_3 -UTL، TiO_2 -CL/ SnO_2 -UTL و CL/WO_3 -UTL موجب افزایش مطلوب بازدهی می‌شود و به وارونه به کارگیری ساختارهای معکوس یعنی دولایه‌ای‌های WO_3 - SnO_2 -CL/ TiO_2 -UTL، SnO_2 -CL/ TiO_2 -UTL و WO_3 -CL/ TiO_2 -UTL، اثر نامطلوب کاهش بازدهی را نشان می‌دهند. همچنین دیده می‌شود که در همه موارد UTL‌های با ضخامت کمتر (۴ نانومتر)، اثربخشی بیشتری بر افزایش بازدهی نسبت به UTL‌های با ضخامت بیشتر (۱۰ نانومتر) داشته‌اند. به علاوه مشاهده می‌شود که با اضافه شدن UTL‌های WO_3 بر روی لایه‌های فشرده ۵۰ نانومتری (از جنس SnO_2 یا TiO_2)، هرچند V_{oc} کاهش می‌یابد، اما J_{sc} به قدری افزایش می‌یابد که در مجموع، شاهد افزایش بازدهی در سلول هستیم.

نتایج به دست آمده از به کارگیری این ساختارهای دولایه‌ای که به صورت ایجاد اثرات مطلوب بر افزایش بازدهی و یا اثرات نامطلوب کاهش بازدهی مشاهده شد، به خوبی بر اساس صف بندی نوارهای انرژی، قابل تحلیل است. شکل ۷ (الف)، نمایی از لبه‌های انرژی محاسبه شده برای لایه‌های اکسید فلزی را بر اساس نتایج مت-شاتکی و طیف‌سنجی ماوراء بنفش مرئی (جدول ۲) نشان می‌دهد. با بررسی کلیه حالت‌های مربوط به افزایش بازدهی با اضافه شدن لایه بسیار نازک اکسید فلزی و همین‌طور حالت‌های کاهش بازدهی، ارتباط کامل آن‌ها با نحوه صف بندی ترازهای انرژی ثابت می‌شود. از این مطالعه درمی‌یابیم که هرگاه مقدار کمینه نوار رسانش^۱ (CBM) لایه بسیار نازک، مابین مقادیر مربوط به آن برای لایه پروسکایت و لایه فشرده اکسید فلزی انتقال‌دهنده الکترونی اصلی ۵۰ نانومتری قرار گیرد (شکل ۷ (ب))،

الکترون‌های نورالقایی، سد انرژی کوتاه‌تری را در مقابل خود یافته و در نتیجه به‌طور روان‌تری به الکترود انتهایی FTO منتقل می‌شوند [۲۸]. به این ترتیب با کمتر شدن تجمع بار، باز ترکیب کاهش یافته و در نهایت بازدهی سلول افزایش می‌یابد [۴۵]. بالعکس در مواردی که صف بندی ترازهای انرژی به گونه‌ای باشد که مقدار کمینه نوار رسانش لایه بسیار نازک، کمتر از مقدار کمینه نوار رسانش لایه فشرده داشته باشد (شکل ۷ (ج))، سدی در مقابل انتقال الکترون به وجود آمده و احتمال باز ترکیب بار بیشتر می‌شود [۴۶].

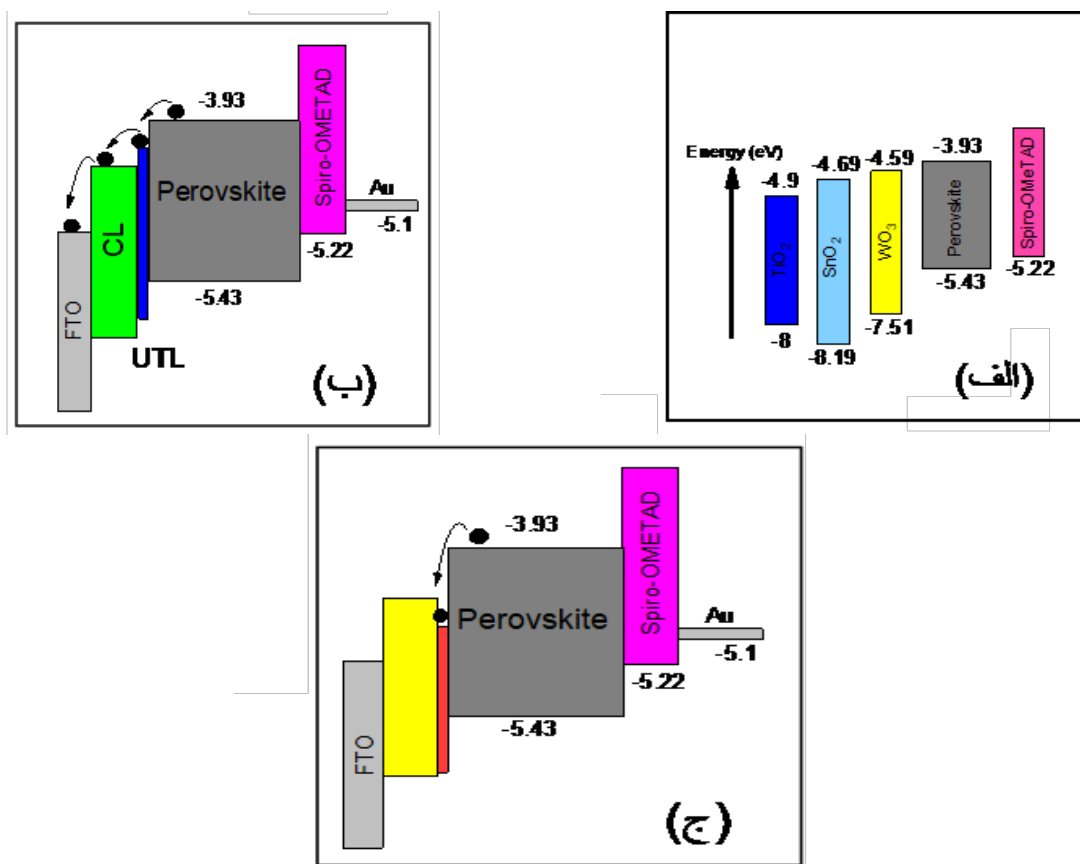


شکل ۶. مقایسه عملکرد فتوولتاییکی مربوط به سلول‌های شامپیون بر پایه (الف) SnO_2 و (ب) WO_3 و (ج) TiO_2

¹ Conduction Band Minimum

جدول ۴. پارامترهای فتولتاییکی PSC های شامپیون در حالت اسکن معکوس

لایه اصلی	UTL	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
SnO ₂	WO ₃ (۴ nm)	۱۸٫۰۳	۰٫۶۴	۰٫۵۳	۶٫۱۰
	WO ₃ (۱۰ nm)	۱۷٫۴۶	۰٫۶۳	۰٫۴۰	۴٫۴۵
	فاقد UTL	۱۱٫۳۶	۰٫۷۰	۰٫۳۶	۲٫۹۰
	TiO ₂ (۴ nm)	۶٫۷۰	۰٫۸۶	۰٫۴۵	۲٫۵۷
	TiO ₂ (۱۰ nm)	۵٫۶۳	۰٫۷۰	۰٫۳۶	۱٫۴۱
WO ₃	فاقد UTL	۴٫۶۷	۰٫۵۷	۰٫۵۹	۱٫۵۷
	TiO ₂ (۱۰ nm)	۸٫۲۱	۰٫۵۶	۰٫۳۲	۱٫۴۷
	TiO ₂ (۴ nm)	۶٫۸۰	۰٫۵۷	۰٫۳۵	۱٫۳۷
	SnO ₂ (۴ nm)	۷٫۲۰	۰٫۵۲	۰٫۳۶	۱٫۳۳
	SnO ₂ (۱۰ nm)	۷٫۲۳	۰٫۳۹	۰٫۳۸	۱٫۰۶
TiO ₂	WO ₃ (۴ nm)	۷٫۶۲	۰٫۵۴	۰٫۳۴	۱٫۳۹
	WO ₃ (۱۰ nm)	۷٫۰۱	۰٫۵۵	۰٫۳۵	۱٫۳۶
	SnO ₂ (۴ nm)	۴٫۲۰	۰٫۷۵	۰٫۴۳	۱٫۳۴
	SnO ₂ (۱۰ nm)	۴٫۱۱	۰٫۷۹	۰٫۳۴	۱٫۱۲
	فاقد UTL	۲٫۱۴	۰٫۹۹	۰٫۵۱	۱٫۰۸



شکل ۷. نمودارهای طرح کلی از (الف) جایگاه سکوی انرژی لایه‌های مختلف سلول در مقایسه با یکدیگر و نحوه‌ی صاف‌بندی، (ب) مطلوب و (ج) نامطلوب نوارهای انرژی با اضافه شدن لایه بسیار نازک اکسید فلزی

۴- نتیجه‌گیری

مراجع

- Farzan, H., "The study of thermostat impact on energy consumption in a residential building by using TRNSYS", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 6, (2019), 15-20. <https://dx.doi.org/10.30501/JREE.2019.95531>
- Torknik, F. S., Choi, G. M., Maghsoudipour, A., Kianpour Rad, M., "Nanostructuring platinum nanoparticles on Ni/Ce0.8Gd0.2O₂-δ anode for low temperature solid oxide fuel cell via single-step infiltration: A case study", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 4, (2018), 45-51. <https://dx.doi.org/10.30501/ACP.2018.90833>
- Web., Available at: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- Ke, W., Fang, G., Wan, J., Tao, H., Liu, Q., Xiong, L., Qin, P., Wang, J., Lei, H., Yang, G., Qin, M., Zhao, X., Yan, Y., "Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells", *Nature Communications*, Vol. 6, (2015), 6700-6706. <https://doi.org/10.1038/ncomms7700>
- Liu, H., Huang, Z., Wei, S., Zheng, L., Xiao, L., Gong, Q., "Nano-structured electron transporting materials for perovskite solar cells", *Nanoscale*, Vol. 8, (2016), 6209-6221. <https://doi.org/10.1039/C5NR05207F>
- Salehi, A., Sadrnezhad, S., "Comparison of carbon nitride nanosheets synthesized by thermal and ultrasonic thermal (combined) methods", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 4, (2020), 1-7. (In Farsi). <https://dx.doi.org/10.30501/JAMT.2020.93224>
- Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W., Fang, G., "Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, (2016), 3970-3990. <https://doi.org/10.1039/C5TA09011C>
- Eslami Afrooz, I., Chuan Ching, D. L., "Effect of novel swirl distributor plate on hydrodynamics of fluidized bed gasifier", *International Journal of Engineering*, Vol. 32, (2019), 1358-1365. <https://dx.doi.org/10.5829/IJE.2019.32.10A.04>
- Li, X., Bi, D., Yi, C., Décoppet, J. -D., Luo, J., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Grätzel, M., "A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells", *Science*, Vol. 353, (2016), 58-62. <https://science.sciencemag.org/content/353/6294/58>
- Chen, W., Wu, Y., Yue, Y., Liu, J., Zhang, W., Yang, X., Chen, H., Bi, E., Islam, A., Grätzel, M., Han, L., "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers", *Science*, Vol. 35, (2015), 944-948. <https://science.sciencemag.org/content/350/6263/944>
- Jiang, Q., Zhang, L., Wang, H., Yang, X., Meng, J., Liu, H., Yin, Z., Wu, J., Zhang, X., You, J., "Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC (NH₂)₂PbI₃-based perovskite solar cells", *Nature Energy*, Vol. 2, (2017), 16177. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.177>
- Tan, H., Jain, A., Voznyy, O., Lan, X., De Arquer, F. P. G., Fan, J. Z., Quintero-Bermudez, R., Yuan, M., Zhang, B., Zhao, Y., Fan, F., Li, P., Na Quan, L., Zhao, Y., Lu, Z. -H., Yang, Z., Hoogland, S., Sargent, E. H., "Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation", *Science*, Vol. 355, (2017), 722-726. <https://science.sciencemag.org/content/355/6326/722>
- Wu, Y., Yang, X., Chen, W., Yue, Y., Cai, M., Xie, F., Bi, E., Islam, A., Han, L., "Perovskite solar cells with 18.21 % efficiency and area over 1 cm² fabricated by heterojunction engineering", *Nature Energy*, Vol. 1, (2016), 16148. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.148>
- Choi, J., Song, S., Hörantner, M. T., Snaith, H. J., Park, T., "Well-defined nanostructured, single-crystalline TiO₂ electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells", *ACS Nano*, Vol. 10, (2016), 6029-6036. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01575>
- Edri, E., Kirmayer, S., Henning, A., Mukhopadhyay, S., Gartsman, K., Rosenwaks, Y., Hodes, G., Cahen, D., "Why lead methylammonium tri-iodide perovskite-based solar cells require a mesoporous electron transporting scaffold (but not necessarily a hole conductor)", *Nano Letters*, Vol. 14, (2014), 1000-1004. <https://doi.org/10.1021/nl404454h>

دولایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی TiO₂/SnO₂، TiO₂/WO₃ و SnO₂/WO₃ به‌طور جداگانه در ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به‌کار برده شدند. این‌گونه لایه‌های کامپوزیتی می‌تواند فواید مربوط به هر دو لایه را در خود جمع کرده و به‌این‌ترتیب کاربرد وسیع‌تری را در ادوات فتوولتاییکی از خود نشان دهد. ساختارهای از نوع TiO₂/SnO₂-UTL، TiO₂/WO₃-UTL و SnO₂/WO₃-UTL به همراه جاذب پروسکایت، ساختار نوارهای انرژی مؤثرتری را نسبت به حالت بهینه‌نیافته ایجاد می‌کند که با جلوگیری از جمع و بازترکیب بار در فصل مشترک، منجر به افزایش بازدهی سلول می‌شود. برخلاف آن، برای دولایه‌های با ساختار معکوس یعنی SnO₂/TiO₂-UTL، WO₃/TiO₂-UTL و WO₃/SnO₂-UTL شاهد کاهش بازدهی در سلول‌ها بودیم که تصدیقی بر سهم عمده صف‌بندی ترازهای انرژی در این بهینه‌سازی عملکرد سلول‌هاست. بهترین عملکرد در این پژوهش برای سلول‌های برپایه SnO₂ CL/WO₃ (۴ نانومتر) مشاهده شد که با به‌کارگیری این ساختارها به بازدهی بالاتر از ۶ درصد برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای دست یافتیم. همچنین نشان داده شد که UTL‌های با ضخامت کمتر، در بهبود بخشی به عملکرد PSC‌ها مؤثرتر بوده‌اند. نتایج مربوط به این پژوهش نشان می‌دهد که با به‌کارگیری یک روش ساده در مهندسی فصل مشترک می‌توان به ادوات فتوولتاییکی بهینه‌یافته باقابلیت بسیار بالاتری دست یافت.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان به دلیل فراهم کردن امکانات لازم جهت انجام لایه‌نشانی‌ها با روش کندوپاش بسامد رادیویی، از آزمایشگاه پوشش‌های نانو ساختار دانشگاه صنعتی شریف برای مساعدتی که در به انجام رسانیدن لایه‌نشانی‌ها و آزمون‌های مشخصه‌یابی داشته‌اند و همچنین از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری ایران برای تأمین بخشی از بودجه لازم در انجام این پروژه تشکر به عمل می‌آورند.

31. Noh, M. F. M., Teh, C. H., Daik, R., Lim, E. L., Yap, C. C., Ibrahim, M. A., Ludin, M. A., Yusoff, A. R. B. M., Jang, J., Teridi, M. A. M., "The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 6, (2018), 682-712. <https://doi.org/10.1039/C7TC04649A>
32. Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency", *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, (2016), 1989-1997. <https://dx.doi.org/10.1039/C5EE03874J>
33. Swanepoel, R., "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 17, (1984), 896. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3735/17/10/023/meta>
34. Wang, K., Shi, Y., Dong, Q., Li, Y., Wang, S., Yu, X., Wu, M., Ma, T., "Low-temperature and solution-processed amorphous WO_x as electron-selective layer for perovskite solar cells", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, (2015), 755-759. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00010>
35. Ganbavle, V., Agawane, G., Moholkar, A., Kim, J., Rajpure, K., "Structural, optical, electrical, and dielectric properties of the spray-deposited WO₃ thin films", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 23, (2014), 1204-1213. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0873-3>
36. Lim, S., Huang, N. M., Lim, H. N., Mazhar, M., "Surface modification of aerosol-assisted CVD produced TiO₂ thin film for dye sensitised solar cell", *International Journal of Photoenergy*, (2014). <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/586707>
37. Reyes-Coronado, D., Rodriguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M., Cab, C., de Coss, R. d., Oskam, G., "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile", *Nanotechnology*, Vol. 19, (2008), 145605. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/14/145605/meta>
38. Li J., Wu, N., "Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review", *Catalysis Science & Technology*, Vol. 5, (2015), 1360-1384. <https://doi.org/10.1039/C4CY00974F>
39. Berberich, L., Bell, M., "The dielectric properties of the rutile form of TiO₂", *Journal of Applied Physics*, Vol. 11, (1940), 681-692. <https://doi.org/10.1063/1.1712721>
40. Kormann, C., Bahemann, D. W., Hoffmann, M. R., "Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, (1988), 5196-5201. <https://doi.org/10.1021/j100329a027>
41. Yıldırım, M. A., Yıldırım, S. T., Sakar, E. F., Ateş, A., "Synthesis, characterization and dielectric properties of SnO₂ thin films", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 133, (2014), 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.035>
42. Button, K. J., Fonstad, C. G., Dreybrodt, W., "Determination of the electron masses in stannic oxide by submillimeter cyclotron resonance", *Physical Review B*, Vol. 4, (1971), 4539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.4539>
43. Paliwal, A., Sharma, A., Tomar, M., Gupta, V., "Optical properties of WO₃ thin films using surface plasmon resonance technique", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, (2014), 043104. <https://doi.org/10.1063/1.4862962>
44. Berak J. M., Sienko, M., "Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 2, (1970), 109-133. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90040-X)
45. Roh, S. -J., Mane, R. S., Min, S. -K., Lee, W. -J., Lokhande, C., Han, S. -H., "Achievement of 4.51 % conversion efficiency using ZnO recombination barrier layer in TiO₂ based dye-sensitized solar cells", *Applied Physics Letters*, Vol. 89, (2006), 253512. <https://doi.org/10.1063/1.2410240>
46. Minemoto T., Murata, M., "Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 133, (2015), 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.036>
47. Mohammadian-Sarcheshmeh, H., Mazloun-Ardakani, M., "Recent advancements in compact layer development for perovskite solar cells", *Heliyon*, Vol. 4, (2018), 00912. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00912>
48. Abrusci, A., Stranks, S. D., Docampo, P., Yip, H. -L., Jen, A. K. -Y., Snaith, H. J., "High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers", *Nano Letters*, Vol. 13, (2013), 3124-3128. <https://doi.org/10.1021/nl401044q>
49. Wojciechowski, K., Stranks, S. D., Abate, A., Sadoughi, G., Sadhanala, A., Kopidakis, N., Rumbles, G., Li, C. -Z., Friend, R. H., Jen, A. K. -Y., Snaith, H. J., "Heterojunction modification for highly efficient organic-inorganic perovskite solar cells", *ACS Nano*, Vol. 8, (2014), 12701-12709. <https://doi.org/10.1021/nn505723h>
50. Yang, D., Zhou, X., Yang, R., Yang, Z., Yu, W., Wang, X., Li, C., Liu, Z. (F.), Chang, R. P. H., "Surface optimization to eliminate hysteresis for record efficiency planar perovskite solar cells", *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, (2016), 3071-3078. <https://doi.org/10.1039/C6EE02139E>
51. Li, Y., Zhu, J., Huang, Y., Liu, F., Lv, M., Chen, S., Hu, L., Tang, J., Yao, J., Dai, S., "Mesoporous SnO₂ nanoparticle films as electron-transporting material in perovskite solar cells", *RSC Advances*, Vol. 5, (2015), 28424-28429. <https://doi.org/10.1039/C5RA01540E>
52. Osali, S., Esfahani, H., Karami, H. R., "Photoluminescence and IR properties of Al doped ZnO nanofibers." *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 4, (2020), 9-17. (In Farsi). <https://dx.doi.org/10.30501/JAMT.2020.104190>
53. Kulkarni, A., Jena, A. K., Chen, H. -W., Sanehira, Y., Ikegami, M., Miyasaka, T., "Revealing and reducing the possible recombination loss within TiO₂ compact layer by incorporating MgO layer in perovskite solar cells", *Solar Energy*, Vol. 136, (2016), 379-384. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.07.019>
54. Lu, H., Tian, W., Gu, B., Zhu, Y., Li, L., "TiO₂ electron transport bilayer for highly efficient planar perovskite solar cell", *Small*, Vol. 13, (2017), 1701535. <https://doi.org/10.1002/smll.201701535>
55. Xu, X., Zhang, H., Shi, J., Dong, J., Luo, Y., Li, D., Meng, Q., "Highly efficient planar perovskite solar cells with a TiO₂/ZnO electron transport bilayer", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, (2015), 19288-19293. <https://doi.org/10.1039/C5TA04239A>
56. Otoufi, M. K., Ranjbar, M., Kermanpur, A., Taghavinia, N., Minbashi, M., Forouzandeh, M., Ebadi, F., "Enhanced performance of planar perovskite solar cells using TiO₂/SnO₂ and TiO₂/WO₃ bilayer structures: Roles of the interfacial layers", *Solar Energy*, Vol. 208, (2020), 697-707. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.08.035>
57. Kogo, A., Ikegami, M., Miyasaka, T., "A SnO_x-brookite TiO₂ bilayer electron collector for hysteresis-less high efficiency plastic perovskite solar cells fabricated at low process temperature", *Chemical Communications*, (2016). <https://doi.org/10.1039/C6CC02589G>
58. Qiu, L., Liu, Z., Ono, L. K., Jiang, Y., Son, D. Y., Hawash, Z., He, S., Qi, Y., "Scalable fabrication of stable high efficiency perovskite solar cells and modules utilizing room temperature sputtered SnO₂ electron transport layer", *Advanced Functional Materials*, (2018), 1806779. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806779>
59. Huang, X., Hu, Z., Xu, J., Wang, P., Wang, L., Zhang, J., Zhu, Y., "Low-temperature processed SnO₂ compact layer by incorporating TiO₂ layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 164, (2017), 87-92. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.010>
60. Lu, G., He, F., Pang, S., Yang, H., Chen, D., Chang, J., Lin, Z., Zhang, J., Zhang, C., "A PCBM-modified TiO₂ blocking layer towards efficient perovskite solar cells", *International Journal of Photoenergy*, (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/2562968>
61. Eze, V. O., Seike, Y., Mori, T., "Efficient planar perovskite solar cells using solution-processed amorphous WO_x/fullerene C60 as electron extraction layers", *Organic Electronics*, Vol. 46, (2017), 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.04.024>