



Semnan University



Research Article

Synthesis and Application of Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells at Doped-Free Condition

Esmail Sheibani* , Mostafa Moslemloo Maryam Ghasabadi

Department of Chemistry- University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 13/Jun/2023

Revised: 02/Sep/2023

Accepted: 07/Oct/2023

Keywords:

perovskite solar cell, hole-transporting materials, doped-free, - cost-effective.

ABSTRACT

In recent years, numerous efforts have been made to synthesize new hole-transporting materials (HTMs) for perovskite solar cells (PSC) with the aim of replacing spiro-OMeTAD. However, to improve the conductivity and mobility of these materials, chemical additives are mostly used, which not only increase the cost but also reduce the stability and efficiency of perovskite solar cells in the long term due to the moisture sensitivity of perovskite crystals. Therefore, small organic molecules 2 and 6 were synthesized using cost-effective raw materials to improve the synthesis route, solubility, and morphology on the perovskite surface compared to spiro-OMeTAD for additive-free hole transport materials. The chemical properties, purity, and identification of these molecules were confirmed using electrochemical methods, UV-Vis spectroscopy, and NMR spectroscopy. In addition, thermal stability and robustness of new HTMs were measured and investigated by differential scanning calorimetric (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Due to the donor-acceptor type π -system, the molecules used to increase the charge transfer mobility and thus reduce the use of chemical additives. The photovoltaic parameters of the solar cell made from HTMs 2 and 6 were determined by photovoltaic analysis, and the results showed that the performance of the device containing hole-transporting layer 6 was almost the same as of spiro-OMeTAD in additive-free conditions, with a current density of 14.68 mA/cm², an open-circuit voltage of 0.82 V, a fill factor of 0.65, and a power conversion efficiency of 7.88%.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.30882.2184>

© 2024 Semnan University.

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

*.Corresponding author: Assistant Professor of Applied Chemistry. E-mail address: e.sheibani@sci.ui.ac.ir

How to cite this article:

سنتز و کاربرد مواد انتقال دهنده حفره آلی در سلول خورشیدی پروسکایت در

شرایط بدون افزودنی

اسماعیل شبیانی*، مصطفی مسلم پور، مریم غیاث آبادی

دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۳/۲۳	<p>در سال‌های اخیر، با هدف جایگزینی انتقال دهنده حفره اسپایروآمتاد، تلاش‌های فراوانی در زمینه سنتز مواد انتقال حفره جدید از (HTMs) برای سلول خورشیدی پروسکایت (PSC) انجام شده است. با این حال، برای بهبود هدایت و تحرک‌پذیری این مواد، بیشتر از افزودنی‌های شیمیایی استفاده می‌شود که علاوه بر افزایش هزینه، مخرب بوده و به دلیل جاذب رطوبت بودن سرعت تخریب کریستال‌های پروسکایت را افزایش می‌دهند و باعث کاهش پایداری و بازدهی سلول‌های خورشیدی در درازمدت می‌شوند. در نتیجه با توجه به اهمیت سنتز مواد انتقال حفره (HTMs) بدون افزودنی، مولکول‌های کوچک آلی ۲ و ۶ با استفاده از مواد اولیه مقرون به صرفه، به منظور بهبود مسیر سنتز، حلالیت و ایجاد مورفولوژی بهتر بر روی سطح پروسکایت نسبت به اسپایروآمتاد سنتز، و با استفاده از روش الکتروشیمیایی، طیف جذب و نشر و طیف سنجی NMR، خواص شیمیایی، خلوص و شناسایی آن تایید گردید؛ علاوه بر این، پایداری حرارتی و استحکام HTMs جدید توسط کالریمتری اسکن تفاضلی (DSC) و آنالیز وزن سنجی (TGA) اندازه‌گیری و بررسی شد. مولکول‌های مورد استفاده به دلیل وجود سیستم π از نوع دهنده-گیرنده، تحرک انتقال بار را افزایش داده و از این رو استفاده از افزودنی‌های شیمیایی را کاهش می‌دهند. در ادامه سلول خورشیدی حاصل از HTMs ۲ و ۶ با آنالیزهای فوتولتائیک مشخصه یابی شد، نتایج نشان می‌دهد که سلول حاوی لایه منتقل کننده حفره ۶ دارای عملکرد تقریباً مشابه به شاهد انتقال دهنده حفره اسپایروآمتاد در شرایط بدون افزودنی می‌باشد که در آن شدت جریان $14/68 \text{ mA/cm}^2$، ولتاژ مدار باز برابر با $0/82$ ولت، فاکتور پرشدگی برابر با $0/65$ و بازدهی توان تبدیل $7/88\%$ نشان داده شده است.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۱۱	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۷/۱۵	
کلمات کلیدی:	
سلول خورشیدی پروسکایت، مواد منتقل کننده حفره، بدون افزودنی، مقرون به صرفه.	
DOI: https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.30882.2184	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)	

۱- مقدمه

در میان نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی، سلول خورشیدی پروسکایتی، از عناصر فراوان و نسبتاً مقرون به صرفه‌تری استفاده می‌کنند، که سنتز راحت‌تری نیز در پیش داشته؛ و تقریباً توانایی جذب نور را در تمام طول موج‌های مرئی دارند. این سلول‌ها در بین فناوری‌های دیگر، بازده توان تبدیل (PCE)^۱ رقابتی، با پتانسیل عملکرد بالاتر را نشان داده اند، اما پایداری آن‌ها در مقایسه با فناوری‌های فتولتائیک سیلیکون محدود است، از طرفی سلول‌های خورشیدی پروسکایت نویدبخش ایجاد پنل‌های خورشیدی بر روی اکثر سطوح، از جمله سطوح انعطاف پذیر می‌باشند، که علاوه بر آن امکان چاپ سه بعدی آن‌ها

¹ Conversion power efficiency

باعث شده توجه محققان به صورت گسترده‌ای به این حوزه تحقیقاتی جلب شود [۱ و ۲]. در یک دهه اخیر، سلول‌های خورشیدی حالت جامد پروسکایت بیشترین رشد را در بین سیستم‌های فتوولتائیک داشته و با اثرپذیری از اجزای تشکیل دهنده، به خصوص لایه‌ی انتقال دهنده حفره (HTL)^۱، به بازده بالای ۲۶٫۰۸٪ رسیده‌اند [۳]، و این در حالی است که سلول‌های پروسکایت تاندومی بازده ۲۹٫۱۵٪ را بدست آورده‌اند [۴]، که نشان دهنده پتانسیل آن‌ها برای تحول بازار فتوولتائیک است.

همانطور که ذکر شد، HTM^۲ در عملکرد PSC نقش حیاتی دارند [۵]. اهمیت HTM در کاهش فرآیند بازترکیبی و تجمع حفره در رابط آن با فیلم پروسکایت است، از این رو سطوح انرژی باید مناسب باشد و نیروی محرکه لازم برای انتقال بار را فراهم کند؛ سطح (HOMO)^۳ در مواد حامل حفره باید کمی بالاتر از لایه ظرفیت پروسکایت و سطح انرژی (LUMO)^۴ آن کمتر از لایه هدایت پروسکایت باشد تا به عنوان یک مانع از انتقال الکترون بین لایه آند و پروسکایت رفتار کند [۶]. علاوه بر این، کیفیت فیلم HTM در پروسه لایه نشانی پروسکایت در PSC معمولی و معکوس بسیار حائز اهمیت بوده، چرا که در سیستم‌های متداول، ماده انتقال دهنده حفره بعد از لایه پروسکایت لایه نشانی می‌شود. این فرآیند با روش‌هایی مانند لایه نشانی چرخشی یا تبخیر حرارتی در یک محفظه خلاء انجام شده که مانع آسیب به لایه پروسکایت می‌گردد؛ اما در حالت معکوس، HTM قبل از لایه پروسکایت لایه نشانی می‌شود و لایه منتقل کننده حفره باید نسبت به حلال‌های قطبی (دی متیل فرمامید (DMF) یا دی متیل سولفوکسید (DMSO)) در حین لایه نشانی مقاوم باشد. پروسکایت‌ها نمی‌توانند به تنهایی فرآیند انتقال حفره را انجام دهند؛ از طرفی دیگر استفاده از HTM می‌تواند از تماس مستقیم الکتروود فلزی با فیلم پروسکایت نیز جلوگیری کند؛ در نتیجه همانطور که اشاره شد باعث کاهش بازترکیب می‌شود [۷ و ۸ و ۹]. علاوه بر آن HTM، در بلوری شدن پروسکایت، پایداری سلول و ساخت سلول عملیاتی نقش تعیین کننده دارد [۱۰]، چرا که تاثیر مستقیم بر افزایش کمی و کیفی پارامترهای فتوولتائیک مانند چگالی جریان اتصال کوتاه (Jsc)^۵، ولتاژ مدار باز (Voc)^۶، ضریب پرشدگی (FF)^۷، راندمان تبدیل فوتون فرودی و محدوده‌ی پاسخ سلول خورشیدی برای عملکرد بهتر سلول در شرایط بدون تنش و پسماند^۸ از خود نشان می‌دهد [۱۱].

تا به حال، مطالعات زیادی درباره انتقال دهنده‌های حفره صورت گرفته است [۱۱ و ۱۲]، که در این میان انتقال دهنده‌های حفره‌ی آلی به دلیل ویژگی‌هایی از جمله: پایداری بلندمدت، سنتر مقرون به صرفه و حلالیت مناسب، آن‌ها را برای استفاده در PSC جذاب می‌سازد. شایع‌ترین ماده HTM بر پایه ترکیبات آلی در سلول‌های خورشیدی پروسکایت اسپایروآمتاد می‌باشد. این

¹ Hole Transporting Layers

² Hole transport materials

³ Highest Occupied Molecular Orbital

⁴ Lowest Occupied Molecular Orbital

⁵ Short Circuit Current

⁶ open-circuit voltage

⁷ Fill Factor

⁸ hysteresis

ترکیب به دلیل داشتن خواص فتوولتاییک مناسب شامل دمای انتقال شیشه بالا ($T_g = 120\text{ }^\circ\text{C}$)، حلالیت بالا، ویژگی آمورف، پتانسیل یونیزاسیون و بازده بالا مورد توجه قرار گرفته است؛ با وجود این اسپایروآمتاد دارای چندین مشکل، از جمله هزینه بالا، فرآیند سنتز پیچیده و پایداری نامناسب می باشد. علاوه بر این، اسپایروآمتاد خالص، تحرک حفره و هدایت کمی از خود در سلول نشان می دهد. از این رو با اضافه کردن موادی مانند LiTFSI ^۱، TBP ^۲ و Co(III) TFSI ^۳، و اصلاح آن تحرک حفره افزایش یافته و باعث بهبود PCE تا مرز ۲۳٪ شده است [۱۳ و ۱۴ و ۱۵]. با این حال، این افزودنی ها به دلیل ماهیت آبدوستی منشاء ناپایداری سلول در طولانی مدت می باشد و لایه پروسکایت را تخریب و تجزیه می کند [۱۶ و ۱۷]؛ بنابراین، در این مقاله مولکول های کوچک آلی جدیدی به عنوان لایه انتقال دهنده ی حفره سنتز شده، که داری ویژگی هایی از جمله: سازگاری با محیط، پایداری حرارتی مناسب، سنتز آسان و مقرون به صرفه و هدایت شونددگی قابل قبول می باشند؛ علاوه بر این دارای اختلاف انرژی مناسبی بوده، که به انتقال آسان حفره از لایه پروسکایت، و در نتیجه به افزایش ولتاژ مدار باز کمک کند. در ادامه مولکول های آلی کوچک ۲ و ۶ با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای، طیف سنجی NMR، و طیف جذب و نشر خواص شیمیایی، خلوص و شناسایی آن تایید شد؛ و به کمک آنالیز های حرارتی توسط کالریمتری اسکن تفاضلی (DSC)^۴ و آنالیز وزن سنجی (TGA)^۵ پایداری آن اندازه گیری شد؛ و در شرایط بدون افزودنی عملکرد آن ها به عنوان HTM در سلول های خورشیدی پروسکایتی متداول مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت؛ که نتایج امیدوار کننده ای را به همراه داشت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده برای انجام واکنش های شیمیایی، که در ادامه به آن ها می پردازیم، اغلب از کمپانی مرک و آلدریچ تهیه گردید، و شناسایی حدواسط ها و محصولات های نهایی با استفاده از اطلاعات طیفی آن ها انجام گرفته است.

۲-۲- دستگاه ها

در این مقاله، به منظور اثبات ساختاری و بررسی ویژگی های مواد سنتزی، از دستگاه ها و تجهیزاتی از جمله: دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته Bruker Avance – 400 (NMR)، دستگاه فلورسنت مدل Shimadzu BF-5000، دستگاه جذب ماورابنفش مدل Perkin-Elmer-Lambds 265، و استفاده از صفحه های TLC حاوی شناساگر فلورسانس فعال در طول موج ۲۵۴ نانومتر، برای بررسی پیشرفت واکنش مورد استفاده قرار گرفت.

¹ Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

² 4-Tert-butylpyridine

³ Cobalt(III) tris(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)

⁴ Differential scanning calorimetry

⁵ Thermogravimetric analysis

۲-۳- سنتز ترکیب ۲

۲-۳-۱- سنتز ۶،۲- دی برموانتراسن ۱۰،۹- (۹aH, ۴aH) دی آن

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ته گرد مجهز به مگنت مغناطیسی و میرد، ۲/۳ گرم مس (II) بروماید و ۱/۰۸ میلی لیتر ترشیو بوتیل نیتريت، در ۲۰ میلی لیتر حلال استونیتریل حل شد و تحت گاز آرگون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت، و به تدریج ۱ گرم ۶،۲- دی آمینو آنتراکینون به بالن اضافه گشت، پس از گذشت ۵ ساعت رفلاکس و اتمام واکنش به آن ۲۵ میلی لیتر آب و ۲۵ میلی لیتر هیدروژن کلراید اضافه و رسوب حاصله با صاف کردن ساده جدا و خشک شد.

۲-۳-۲- سنتز ۶،۲- بیس (بیس (۴- متوکسی فنیل) آمینو) آنتراسن-۱۰،۹- (۹aH, ۴aH) دی آن

مخلوطی از ۵۰۰ میلی گرم ۶،۲- دی برموانتراسن ۱۰،۹- (۹aH, ۴aH) دی آن، ۶۸۸ میلی گرم بیس (۴- متوکسی فنیل) و ۳۹۳ میلی گرم سدیم ترشیو بوتوکسید در ۲۰ میلی لیتر حلال تولوئن خشک، در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ته گرد مجهز به مگنت مغناطیسی و میرد حل گردید و تحت گاز آرگون قرار گرفت، سپس به ظرف واکنش ۹۰ میلی گرم تریس (دی بنزیلیدین استون) دی پالیدیم، و ۴۰ میلی گرم تری- ترشیو بوتیل فسفونیوم تترا فلورو بورات اضافه شد. پس از ۱۲ ساعت رفلاکس، مخلوط واکنش متوقف گردید، در ادامه با استفاده از اتیل استات و آب، فازهای آلی و آبی جدا شده و توسط روتاری حلال آلی تبخیر گشت، و رسوب حاصل بوسیله ستون کروماتوگرافی با نسبت حلال ۱:۱۰ از پترولیوم اتر و اتیل استات خالص شد.

۲-۴- سنتز ترکیب ۶

۲-۴-۱- سنتز ۹،۹- بی آنتراسن

۱ گرم آنتراسن ۱۰،۹- دی آن، ۱ گرم روی (Zn) و ۵ میلی لیتر هیدروژن کلراید (HCl) در ۱۰ میلی لیتر حلال استیک اسید در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ته گرد مجهز به مگنت مغناطیسی و میرد قرار گرفت، سپس مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار داده شد، و پس از پایان واکنش رسوب حاصل جدا و توسط حلال متانول از طریق تبلور مجدد، خالص گردید.

۲-۴-۲- سنتز ۱۰،۱۰- دی برموانتراسن ۹،۹- بی آنتراسن

مخلوطی از ۴۰۰ میلی گرم ۹،۹- بی آنتراسن در ۵۰ میلی لیتر حلال کربن تتراکلراید در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به مگنت مغناطیسی بارگذاری گردید، به تدریج به آن ۴۰۰ میلی گرم برومید در حین انجام واکنش اضافه شد. پس از ۱۲ ساعت حلال واکنش تبخیر و رسوب بدست آمده توسط حلال متانول از طریق تبلور مجدد محصول خالص بدست آمد.

۲-۴-۳- سنتز N10, N10, N10', N10' - تتراکیس (۴- متوکسی فنیل) [۹'و ۹- بی آنتراسن ۱۰،۱۰-] - دیامین

مخلوطی از ۱۳۰ میلی گرم ۱۰،۱۰- دی برموانتراسن ۹،۹- بی آنتراسن سنتز شده از مرحله قبل، ۱۶۶ میلی گرم بیس (۴- متوکسی فنیل) آمین و ۱۱۷ میلی گرم سدیم ترشیو بوتوکسید در ۱۰ میلی لیتر حلال تولوئن خشک، در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ته گرد

مجهز به مگنت مغناطیسی و مبرد قرار داده شد، و سپس تحت شرایط گاز آرگون به ظرف واکنش ۲۴ میلی گرم تریس(دی بنزیلیدین استون) دی پالادیم و ۷ میلی گرم تری- ترشیو بوتیل فسفونیوم تترا فلورو بورات اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت و پس از رسیدن به دمای محیط، حلال آن تبخیر و با استفاده از اتیل استات و آب، فازهای آلی و آبی از هم جدا شده و حلال فاز آلی تبخیر شد، سپس نمونه جامد، توسط ستون کروماتوگرافی با نسبت ۱:۲۰ از پترولیوم اتر و اتیل استات مورد عمل خالص سازی قرار گرفت.

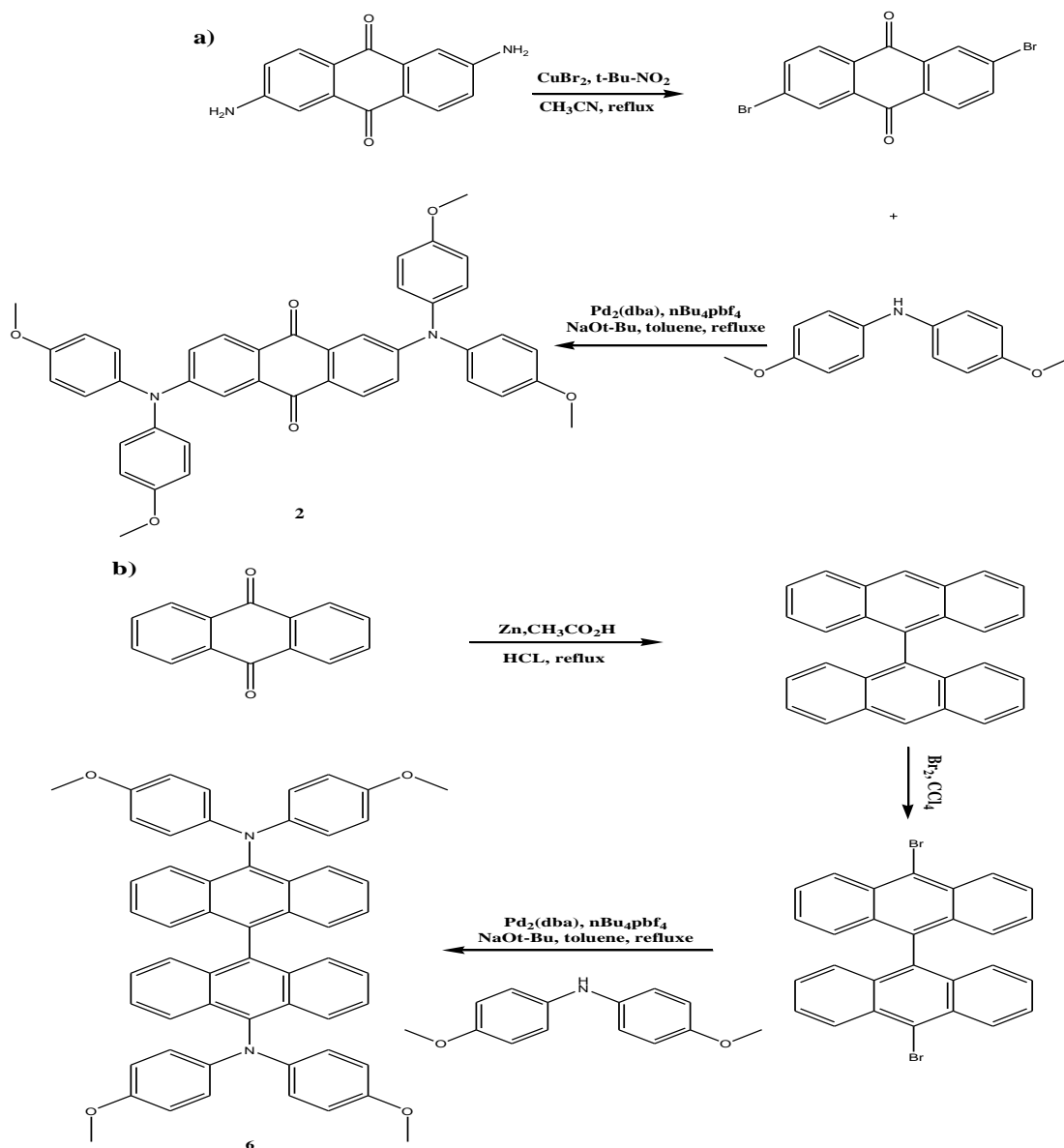
۲-۵- روش ساخت سلول خورشیدی

در این پژوهش ساخت پروسکایت با روش دو مرحله‌ای و سه کاتیونی با تکنیک ضد حلال [۱۸] برای منتقل کننده ۲ و ۶ استفاده شده است، که در ادامه به صورت مختصر به روش ساخت آن می پردازیم. قابل ذکر است که تمام مراحل ساخت سلول از حساسیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد، در نتیجه دقت و تمرکز تاثیر بسزایی در تهیه مورفولوژی فیلم نهایی تهیه شده دارد. بستر شیشه‌ای هادی اکسید قلع ایندیم (ITO) ابتدا توسط پودر روی و محلول هیدروکلریک اسید ۴ مولار خراشیده و سپس با استفاده از روش اولتراسونیک در آب دیونیزه، اتانول مطلق و استون به ترتیب تمیز می‌شود. در ادامه به مدت ۱۵ دقیقه تحت تاثیر یووی-اوزون؛ و علاوه بر این به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تحت تاثیر حرارت قرار می‌گیرد؛ و پس از آن، بقایای مواد آلی موجود در سطح به مدت ۱۰ دقیقه توسط اسپری شدید اوزون برداشته می‌شوند. به منظور قرار دادن لایه فشرده TiO_2 مطابق روش معمول گزارش شده در مقالات، از محلول تیتانیوم ایزوپروکساید در اتانول به روش لایه نشانی دورانی با سرعت ۲۰۰۰ دور برثانیه در مدت ۳۰ ثانیه استفاده شده است. حال این لایه در دمای $500^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه در آون نگهداری می‌شود، سپس از خمیر TiO_2 در اتانول و روش لایه نشانی برای نشان دادن تیتانیوم مزوپروس استفاده می‌شود. در این مرحله ضخامت مطلوب برای لایه مزوپروس در حد ۳۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر بوده که البته سرعت لایه نشانی و غلظت محلول پارامترهای تعیین کننده‌ای دیگری در کیفیت بازده نهایی می‌باشد. در روش دو مرحله‌ای نخست محلول یدید سرب موجود در حلال DMF بر روی لایه مزوپروس به روش لایه نشانی دورانی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $70^\circ C$ حرارت داده می‌شود. بعد از رسیدن به دمای اتاق، فیلم را در محلول ایزوپروپانول ایجاد شده از متیل آمونیوم یدید قرار داده و رنگ زرد آن تبدیل به رنگ قهوه‌ای می‌شود که ناشی از تشکیل هیبرید آلی- معدنی پروسکایت می‌باشد. در این فرآیند از نمک سزیم یدید برای ایجاد پایداری و بازده بیشتر، و از حلال‌هایی مثل تولوئن به عنوان ضد حلال جهت تبخیر سریعتر DMF و DMSO استفاده می‌شود. در ادامه، لایه با سرعت ۲۰۰۰ دور برثانیه به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده و در دمای $70^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری می‌شود. اکنون از محلول استاندارد اسپایرو که ۷۲,۳ میلی گرم از آن در یک میلی لیتر کلروبنزن حل شده، با سرعت ۳۰۰۰ دور برثانیه به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی انجام می‌گیرد. تمام مواد جدید سنتز شده در این طرح با همین غلظت استفاده گردید. در نهایت، سلول به مدت یک شب در فضای باز و تاریک (رطوبت زیر ۱۰ درصد)

قرار گرفت، سپس یک تماس پشتی نقره با ضخامت نزدیک به ۲۰۰ نانومتر با روش تبخیر حرارتی در یک محفظه خلاء با فشار پایه حدود ۱۰ تا ۶ بار بر روی HTM ایجاد شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

دو منتقل کننده حفره جدید ۲ و ۶ مطابق شکل ۱ همانطور که در بخش تجربی به تفصیل توضیح داده شد، مورد سنتز قرار گرفت.



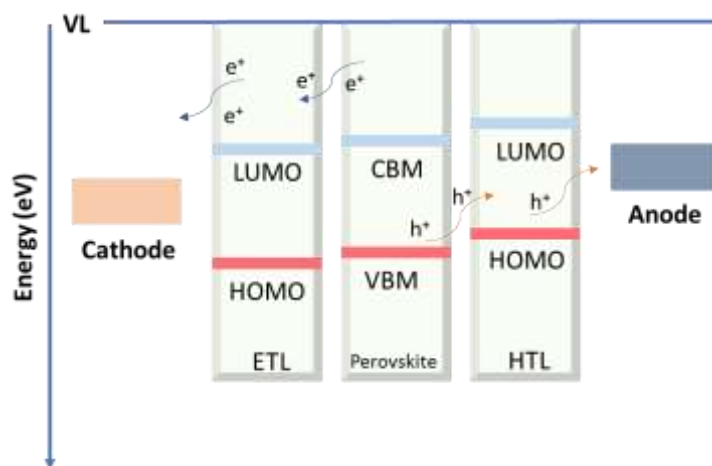
شکل ۱- مسیر سنتزی (a) و (b) به ترتیب مراحل سنتز چند مرحله‌ای مواد انتقال دهنده حفره‌ی ۲، ۶.

۳-۱ نتایج طیف بینی مولکولی (طیف جذب فرابنفش-مرئی و نشر) ترکیب ۲ و ۶

طیف سنجی UV-vis کاربردهای بسیار متفاوتی در شیمی آلی دارد و یکی از اساسی‌ترین این کاربردها استفاده از انتقال الکترونیکی برای شناسایی رفتار فوتوفیزیکی مولکول‌ها است. محلول ترکیبات آلی در برابر تابش نسبتاً پرنرژی که بخش

فرابنفش (۲۰۰-۴۰۰ نانومتر) و مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) طیف الکترومغناطیسی را تشکیل می‌دهد، با توجه به سطوح انرژی اوربیتال مولکولی و غلظت می‌توانند شفاف، نیمه شفاف یا رنگی باشند. جذب پرتوهای فرابنفش و مرئی در مولکول‌های آلی به گروه‌های عاملی خاصی (کروموفورها) محدود می‌شود که حاوی الکترون‌های ظرفیت انتقال‌های $n \rightarrow \pi$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ هستند [۱۹].

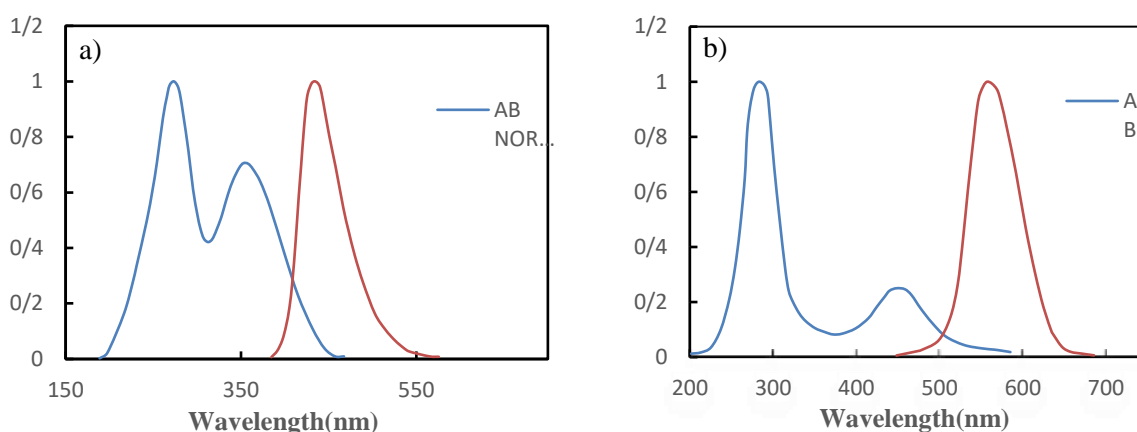
ترکیب ۲ و ۶ به صورت مجزا در حلال دی‌کلرومتان حل شده و سپس طیف جذب و نشر آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. به ترتیب بیشترین طول موج جذب (λ_{abs}) برای ترکیب ۲ و ۶ در محدوده طول موج‌های ۲۷۳، ۳۵۲ و ۲۸۳، ۴۴۸ نانومتر قرار دارد. این جذب مربوط به انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ سیستم آروماتیک است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود این ترکیب در ناحیه مرئی جذب قوی ندارد و این امر یکی از ویژگی‌های یک ماده انتقال‌دهنده حفره موثر و کارآمد برای سیستم پروسکایت با پیکربندی متداول است، زیرا حداکثر انرژی در این ناحیه توسط پروسکایت جذب می‌شود؛ در نتیجه اکسیتون بیشتری ایجاد شده و استخراج بار از سطح پروسکایت تسهیل می‌شود (شکل ۲).



شکل ۲- نمایش شماتیک انتقال بار از سطوح انرژی لایه پروسکایت و لایه‌های انتقال بار در یک PSC با ساختار مسطح.

در شکل ۳، منحنی آبی و نارنجی رنگ، به ترتیب پیک جذب و نشر ترکیبات را نشان می‌دهند. با توجه به محل تلاقی دو پیک جذب و نشر ترکیب ۲ و ۶ به ترتیب در طول موج ۴۰۸، ۴۹۸ نانومتر، گاف انرژی (E_g) ترکیبات، با استفاده از فرمول (۱) بر حسب الکترون ولت محاسبه می‌شود (جدول ۱).

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$



شکل ۳- نمودارهای (a) و (b) به ترتیب مربوط به طیف جذب و نشر ترکیب ۲ و ۶ می‌باشند که منحنی آبی رنگ پیک جذب و نارنجی پیک نشر ترکیبات را نشان می‌دهند.

جدول ۱- نتایج حاصل از طیف جذب و نشر ترکیبات کارآمد ۲ و ۶

نام ترکیب	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	گاف انرژی (eV)
۲	۳۲۵، ۲۷۳	۴۳۳	۳/۰۳
۶	۴۴۸، ۲۸۳	۵۵۷	۲/۴۸

۳-۲- نتایج ولتامتری چرخه‌ای ترکیب ۲ و ۶

ولتامتری چرخه‌ای (CV) ^۱ یک روش علمی و قدرتمند است که برای توصیف الکتروشیمیایی مقادیر کمی و کیفی از مواد محلول و رسوبات روی سطح رسانا استفاده می‌شود. در این روش، در هنگام اندازه‌گیری جریان در الکتروود کار، پتانسیل الکتروود کار به صورت چرخه‌ای و خطی با سرعت، به بالا و پایین تغییر می‌کند [۲۰]. برای انجام اندازه‌گیری CV، محلول‌های یک‌دهم میلی‌مولار ترکیبات را در حلال دی‌کلرومتان خشک حاوی یک‌دهم مولار الکتروولیت تترابوتیل‌آمونیم هگزاfluorofosfates تهیه می‌کنیم. سپس اندازه‌گیری را در یک سلول سه الکتروودی انجام می‌دهیم، که شامل الکتروود کار از جنس کربن-شیشه، الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید (حاوی محلول پتاسیم کلراید با غلظت سه مولار) و الکتروود کمکی از جنس پلاتین است. منحنی CV از نمونه‌های مختلف در شرایط ذکر شده با سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه اندازه‌گیری می‌شود. سپس با تعیین نقطه اولین اکسیداسیون از نمودار CV و استفاده از رابطه‌های (۲) و (۳)، سطوح HOMO و LUMO به ترتیب بر حسب الکترون‌ولت محاسبه می‌شوند. که در اینجا E_g (رابطه (۴)) گاف انرژی می‌باشد که از حاصل تقسیم عدد ۱۲۴۰ (الکترون‌ولت. آمپر) بر طول موج برخورد منحنی جذب و نشر بدست می‌آید.

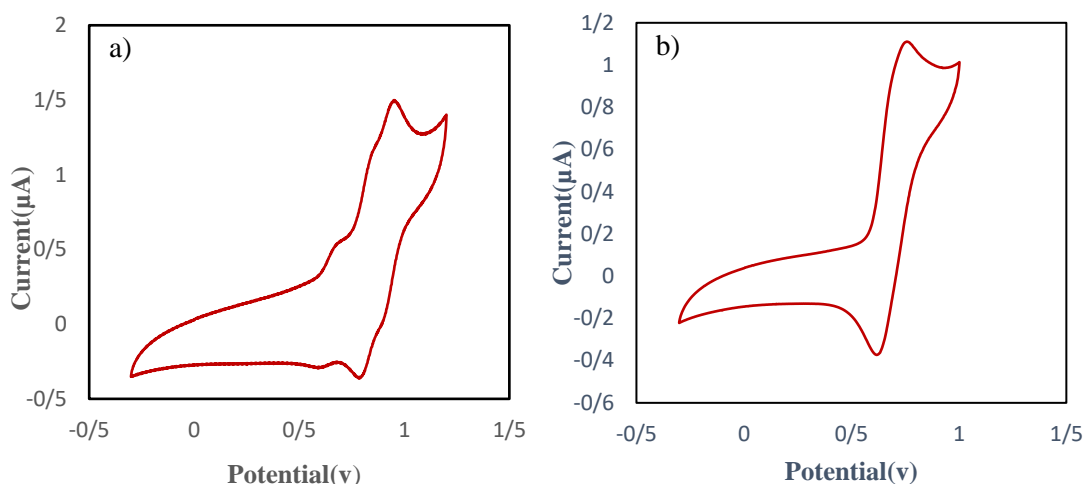
$$E_{HOMO} = -(E_{OX} + 4.4) \quad (2)$$

$$E_{LUMO} = E_g + E_{HOMO} \quad (3)$$

¹ Cyclic voltammetry

$$E_g = \frac{(h.c)/e}{\lambda} \quad (4)$$

منحنی CV ترکیبات برگشت پذیر است و نشان دهنده پایداری الکتروشیمیایی بالای نمونه‌ها می‌باشد (شکل ۴). هر دو ساختار شامل دو پیک اکسایش هستند و اولین پیک اکسایش برای ترکیب ۲ و ۶ به ترتیب برابر با ۰/۸۶۰ و ۰/۹۶۰ ولت نسبت به الکتروود رفرنس هیدروژن می‌باشد که در جدول ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۴- نمودارهای (a) و (b) به ترتیب مربوط به ولتامتری چرخه‌ای ترکیب ۲ و ۶ می‌باشند که با سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه اندازه‌گیری شده‌است.

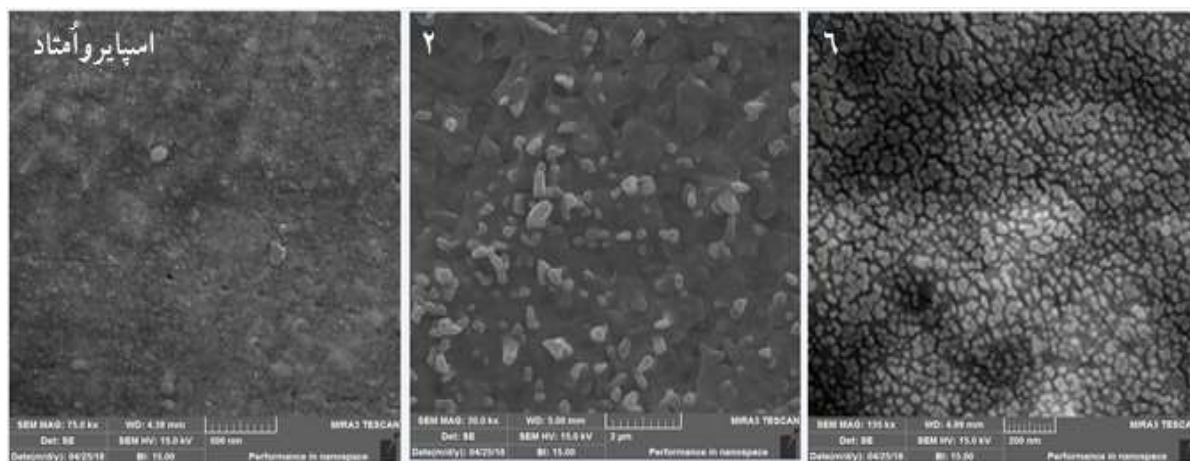
جدول ۲- نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای ترکیب ۲ و ۶ نسبت به الکتروود رفرنس هیدروژن.

نام ترکیب	HOMO(ev) Vs NHE(mv)	HOMO(ev) vs vacuum	LUMO(ev) vs vacuum
۲	۸۶۰	-۵/۲۶	-۲/۲۳
۶	۹۶۰	-۵/۳۶	-۲/۸۸

۳-۳- تصاویر FESEM

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱ یک تکنیک تصویربرداری پیشرفته است که برای به دست آوردن تصاویر با وضوح بالا از سطح نمونه استفاده می‌شود. در FESEM، از یک شعاع متمرکز الکترون برای اسکن سطح نمونه استفاده می‌شود و سیگنال‌های حاصله برای ایجاد تصویری با اطلاعات زمینه‌نگاری دقیق به کار برده می‌شود. جهت بررسی و مشاهده سطوح مقطع، نمونه ۲، ۶ و اسپایروامتاد بر روی سطح پروسکایت لایه نشانی شده‌اند. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، سطح حاوی اسپایروامتاد مسطح و یکنواختی بیشتری نسبت به نمونه ۲ و ۶ را نشان می‌دهد و این آنالیز با پارامتر فاکتورپردگی و مقدار بیشتر ولتاژ مدار باز آن همخوانی دارد.

¹ Field emission scanning electron microscopy

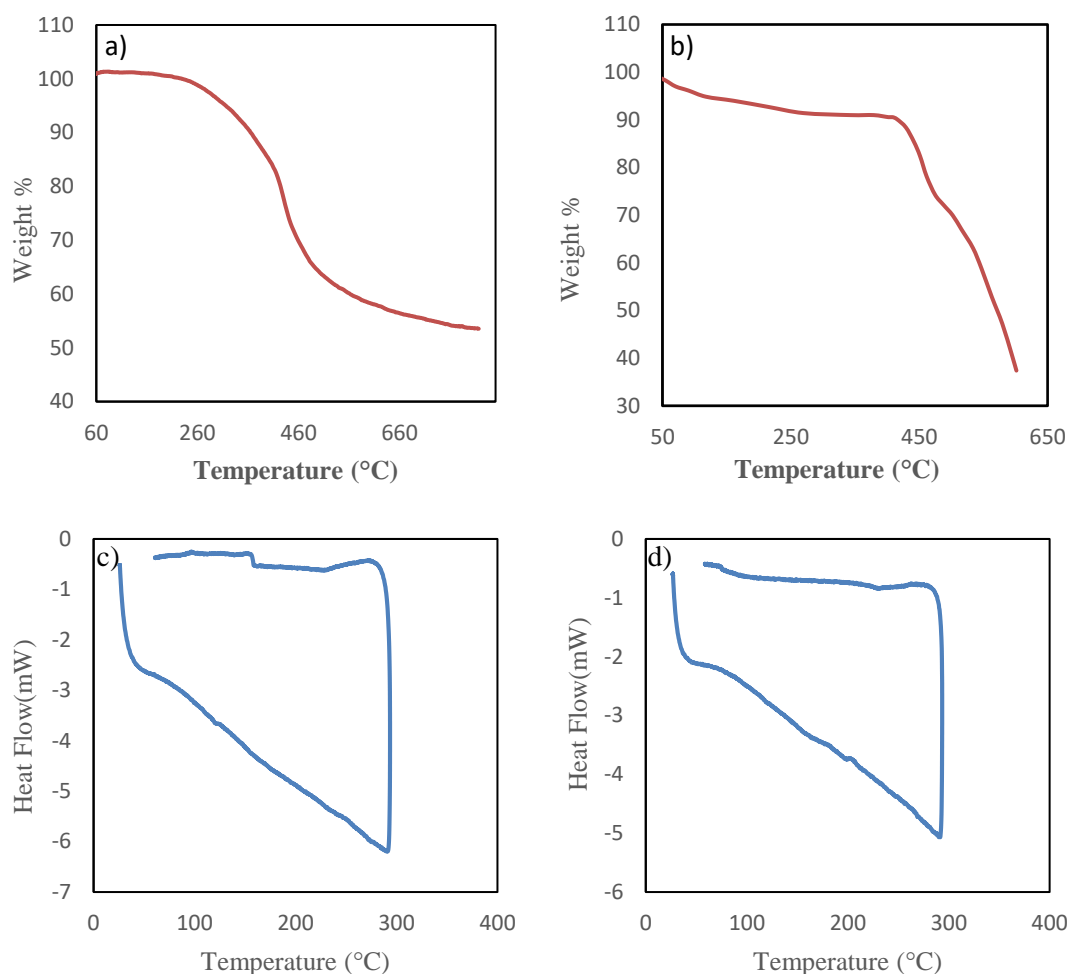


شکل ۵- تصویر FESEM از سطح نمونه‌های اسپایروآمتاد، ۲ و ۶ می‌باشد که سطح حاوی نمونه‌های ۲ و ۶ یکنواختی کمتری نسبت به اسپایروآمتاد از خود نشان می‌دهند.

۳-۴- آنالیزهای حرارتی

آنالیز حرارتی برای بررسی خواص حرارتی و پایداری مواد در برابر دما مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ که با ارائه بینشی در مورد مسیرهای تخریب حرارتی، اطلاعات کمی در مورد تغییرات جرم و محدوده دمایی بحرانی، کمک می‌کند تا تصمیمات آگاهانه‌ای در مورد انتخاب مواد، بهینه‌سازی و استراتژی‌های کپسوله‌سازی برای افزایش عملکرد در سلول‌های خورشیدی گرفته شود. آنالیز حرارتی TGA و DSC برای بررسی خواص حرارتی ترکیبات ۲ و ۶ انجام شد؛ و دمای تجزیه ۲ و ۶ در اتمسفر N_2 به ترتیب ۳۴۳ و ۴۱۵ درجه سانتیگراد ثبت گردید (شکل ۶). علاوه بر این، ما آزمایش‌های DSC را تحت N_2 انجام دادیم. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)^۱، ترکیب ۲ و ۶ به ترتیب ۱۶۱ و ۲۲۵ درجه سانتیگراد تعیین شد (شکل ۶). در نتیجه سلول ساخته شده بر پایه‌ی ماده‌ی انتقال دهنده‌ی ۶، نسبت به ماده‌ی ۲ می‌تواند پایداری بیشتری را در شرایط دمایی بالا از خود نشان دهد، و دیرتر دستخوش تغییرات دمایی شود.

¹ Glass transition temperatures



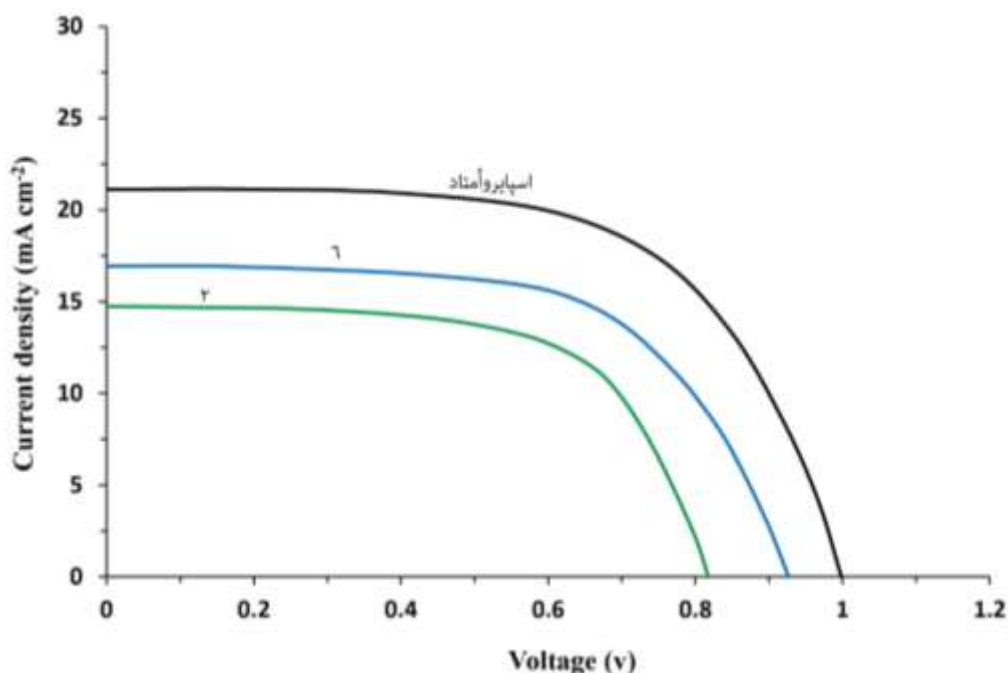
شکل ۶- نمودارهای TGA و DSC مربوط به ترکیبات ۲ و ۶. (a) نمودارهای TGA، a و b به ترتیب مربوط به ترکیبات ۲ و ۶. (c-d) نمودارهای DSC، c و d به ترتیب مربوط به ترکیبات ۲ و ۶.

۳-۴- عملکرد فتوولتائیک مواد انتقال دهنده حفره بدون افزودنی ۲ و ۶

در شرایط بدون افزودنی، سلول بر پایه اسپایرامتاد بازده $7/98\%$ را نشان داده است. علاوه بر این، مقادیر ولتاژ مدار باز و جریان مدار کوتاه آن در جدول ۳، و منحنی جریان-ولتاژ (I-V) آن در شکل ۷ نشان شده است. در شرایط برابر، با استفاده از ترکیب ۲ و ۶ به عنوان انتقال دهنده حفره، به ترتیب بازده $7/08\%$ و $7/88\%$ توسط سلول نشان داده شد. در نتیجه پارامترهای فتوولتائیک سلول ساخته شده ترکیب ۶ نسبت به ۲ بهتر بوده و برابر با شدت جریان $14/68 \text{ mA/cm}^2$ ، ولتاژ مدار باز برابر با $0/82$ ولت و فاکتور پرشدگی برابر با $0/65$ در شرایط بدون افزودنی است. که حاکی بر آن است، ترکیب ۶ در شرایط یکسان ساخت سلول عملکرد فتوولتائیک بهتری را به نمایش گذاشت. علاوه بر این، سطوح HOMO ماده انتقال دهنده حفره ۲ و ۶ در شرایط محلول

¹ Current-Voltage

پایین تر از اسپایروآمتاد می باشد، اما در سلول ساخته شده نسبت به اسپایروآمتاد مقادیر ولتاژ مدار باز آن ها کمتر می باشد که بیانگر عوامل دیگر در تعیین ولتاژ مدار باز در سلول است.



شکل ۷- نمودار I-V مربوط به سلول خورشیدی پروسکایتی متداول مبتنی بر مواد انتقال دهنده ی حفره اسپایروآمتاد و ترکیبات ۲ و ۶.

جدول ۳- داده های فتوولتائیک سلول خورشیدی پروسکایتی متداول مبتنی بر مواد انتقال دهنده ی حفره اسپایروآمتاد و ترکیبات ۲ و ۶.

HTM بدون افزودنی	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mAcm^2)$	FF	$\eta(\%)$
اسپایروآمتاد	۱/۰۰	۲۱/۲۴	۰/۳۷	۷/۹۸
۲	۰/۹۳	۱۶/۹۶	۰/۴۵	۷/۰۸
۶	۰/۸۲	۱۴/۶۸	۰/۶۵	۷/۸۸

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از مواد اولیه مقرون به صرفه مولکول های کوچک آلی منتقل کننده حفره ۲ و ۶ سنتز، و با استفاده از روش الکتروشیمیایی، طیف جذب و نشر و طیف سنجی NMR، خواص شیمیایی، خلوص و شناسایی تایید گردید، و به عنوان انتقال دهنده ی حفره در سلول های خورشیدی پروسکایتی بدون شرایط افزودنی استفاده شد. علاوه بر این به کمک آنالیزهای حرارتی TGA و DSC، بررسی خواص پایداری و حرارتی ترکیبات مورد سنجش قرار گرفت و بینش گستره ای نسبت به بهینه سازی و انتخاب مواد به ما داد؛ که در صدد آن بتوانیم پایداری سلول خورشیدی را افزایش دهیم. در ادامه، پارامترهای فتوولتائیک مواد انتقال دهنده ی حفره ۱ و ۲ نسبت به اسپایروآمتاد به عنوان مرجع سنجیده شد؛ مولکول های مورد استفاده به دلیل وجود سیستم مزدوج و برهمکنش $\pi-\pi$ ، تحرک انتقال بار را افزایش داده و از این رو استفاده از افزودنی های شیمیایی را کاهش می دهند، در نتیجه علاوه بر مقرون به صرفه بودن، و سنتز راحت تر، پایداری مناسب حرارتی برای ساخت سلول را دارا می

باشند. قابل ذکر است که دو نیمه‌هادی جدید سنتز شده ۲ و ۶ به ترتیب دارای بازده توان تبدیل ۷/۰۸، ۷/۸۸ بوده که ساختار ۶ بازده توان تبدیل آن تقریباً با اسپایروآمتاد یکسان می‌باشد.

۵- تقدیر و تشکر

در این پروژه تحقیقاتی از دانشگاه اصفهان به منظور حمایت‌های ارائه شده تقدیر و تشکر می‌شود.

۶- منابع

- [1] Song, T.-B., Chen, Q., Zhou, H., Jiang, C., Wang, H.-H., Yang, Y.M., . . . Yang, Y. (2015). Perovskite solar cells: film formation and properties. *J Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 9032-9050.
- [2] Sheibani, E., Heydari, M., Ahangar, H., Mohammadi, H., Fard, H.T., Taghavinia, N., . . . Tajabadi, F. (2019). 3D asymmetric carbazole hole transporting materials for perovskite solar cells. *Solar Energy*, 189, 404-411.
- [3] Park, J., Kim, J., Yun, H.-S., Paik, M.J., Noh, E., Mun, H.J., . . . Seok, S.I. (2023). Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides. *J Nature*, 616(7958), 724-730.
- [4] Al-Ashouri, A., Köhnen, E., Li, B., Magomedov, A., Hempel, H., Caprioglio, P., . . . Smith, J.A. (2020). Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with > 29% efficiency by enhanced hole extraction. *J Science*, 370(6522), 1300-1309.
- [5] Tang, C.W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *J Applied physics letters*, 48(2), 183-185.
- [6] Shahinuzzaman, M., Afroz, S., Mohafez, H., Jamal, M., Khandaker, M.U., Sulieman, A., . . . Islam, M.A. (2022). Roles of Inorganic Oxide Based HTMs towards Highly Efficient and Long-Term Stable PSC—A Review. *J Nanomaterials*, 12(17), 3003.
- [7] Sajid, S., Alzahmi, S., Salem, I.B., Park, J., & Obaidat, I.M. (2023). Lead-Free Perovskite Homo Junction-Based HTM-Free Perovskite Solar Cells: Theoretical and Experimental Viewpoints. *J Nanomaterials*, 13(6), 983.
- [8] Wu, J., Ma, Z., Huang, S., Lei, Y., Guo, H., Fang, Y., . . . Lin, Y. (2022). Directly purifiable Pre-oxidation of Spiro-OMeTAD for stability enhanced perovskite solar cells with efficiency over 23%. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135457.
- [9] Sheibani, E., Yang, L., & Zhang, J. (2020). Recent Advances in Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 4(12).
- [10] Yao, Y., Cheng, C., Zhang, C., Hu, H., Wang, K., & De Wolf, S. (2022). Organic Hole-Transport Layers for Efficient, Stable, and Scalable Inverted Perovskite Solar Cells. *J Advanced Materials*, 34(44), 2203794.
- [11] Sheibani, E., Moslempoor, M., & Arami Ghahfarokhi, F. (2023). Investigation of Hole Transporting Materials Based on p-type Polymers in Invert Perovskite Solar Cells (In press). *Science and Technology*, 1.

- [12] Park, H.H. (2022). Efficient and stable perovskite solar cells based on inorganic hole transport materials. *J Nanomaterials*, 12(1), 112.
- [13] Ahn, N., Son, D.-Y., Jang, I.-H., Kang, S.M., Choi, M., & Park, N.-G. (2015). Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via Lewis base adduct of lead (II) iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 137(27), 8696-8699.
- [14] Jeon, N.J., Lee, H.G., Kim, Y.C., Seo, J., Noh, J.H., Lee, J., & Seok, S.I. (2014). o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *J Journal of the American Chemical Society*, 136(22), 7837-7840.
- [15] Wu, J., Ma, Z., Huang, S., Lei, Y., Guo, H., Fang, Y., . . . Lin, Y. (2022). Directly purifiable Pre-oxidation of Spiro-OMeTAD for stability enhanced perovskite solar cells with efficiency over 23%. *J Chemical Engineering Journal*, 437, 135457.
- [16] Franckevičius, M., Mishra, A., Kreuzer, F., Luo, J., Zakeeruddin, S.M., & Grätzel, M. (2015). A dopant-free spirobi [cyclopenta [2, 1-b: 3, 4-b'] dithiophene] based hole-transport material for efficient perovskite solar cells. *J Materials Horizons*, 2(6), 613-618.
- [17] Chen, Y., Yang, X., Wang, W., Ran, R., Zhou, W., Shao, Z., & Fuels. (2020). Tuning the A-site cation deficiency of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskite oxides for high-efficiency triiodide reduction reaction in dye-sensitized solar cells. *J Energy*, 34(9), 11322-11329.
- [18] Konstantakou, M., Perganti, D., Falaras, P., & Stergiopoulos, T. (2017). Anti-solvent crystallization strategies for highly efficient perovskite solar cells. *J Crystals*, 7(10), 291.
- [19] Laskin, A., Laskin, J., & Nizkorodov, S.A. (2015). Chemistry of atmospheric brown carbon. *J Chemical reviews*, 115(10), 4335-4382.
- [20] Pu, X., Zhao, D., Fu, C., Chen, Z., Cao, S., Wang, C., & Cao, Y. (2021). Understanding and calibration of charge storage mechanism in cyclic voltammetry curves. *J Angewandte Chemie International Edition*, 60(39), 21310-21318.

