Review Article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 36, No. 5, 457-485 December 2023-January 2024 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2024.3480.2261

Electron Transporting Materials Based on n-Type Polymers in Inverted Perovskite Solar Cells: A Review

Atieh Feda, Mostafa Moslempoor, Esmaeil Sheibani*

Department of Organic Chemistry and Polymer, Faculty of Chemistry, University of Isfahan, Postal Code 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 22 August 2023, accepted: 10 January 2024

ABSTRACT

erovskite solar cells (PSCs), despite the stability challenges they face, have made significant progress. It is predicted that this trend will continue due to the progress in composite engineering and the materials that make up the layers. It is expected to continue to achieve high performance and long-term stability in these cells. One of the key components and layers in PSCs is "electron transporting material" (ETM), playing a crucial role in electron transfer, extraction, and cell efficiency. ETMs are categorized into various types based on their constituent materials, including inorganic, organic, and polymer-based ETMs. Polymeric ETMs are of particular importance due to their unique properties and considering the limitations in other types of ETMs. Fullerene derivatives, which are organic ETMs, lack adequate electron mobility and solubility. However, in polymeric ETMs, the ability to connect different functional groups to their central core creates significant changes in the photovoltaic parameters of the cell. By choosing polymeric ETMs, potential advantages such as high electron mobility, easy purification, suitable solubility for processing during layer deposition, and desirable stability can be achieved. Polymeric ETMs with various central cores such as naphthalenediimide (NDI), pervlenediimide (PDI), and bithiopheneimide (BTI) have been widely used in reverse PSCs due to their high electron mobility and the absence of additives. Among them, the highest efficiency (20.43%) relates to a cell containing the PDI-core polymer PPDIN6. Additionally, researchers use n-type polymers to modify, create effective interlayer connections, and improve the photovoltaic parameters of reverse PSCs. This review article highlights that the selection of polymeric ETMs along with specific central cores can lead to meaningful changes, resulting in desirable performance and stability in PSCs.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: e.sheibani@sci.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Feda A., Moslempoor M., Sheibani E., Electron Transporting Materials Based on n-Type Polymers in Inverted Perovskite Solar Cells: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 457-485, 2023-2024.

Keywords:

perovskite solar cells, polymeric electron transporter materials, power conversion efficiency, conjugated polymers, stability

n-مروری بر مواد انتقالدهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس

عطيه فداء، مصطفى مسلم پور، اسماعيل شيباني*

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی و پلیمر، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۴۰۲/۵/۳۱، یذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۰

مقاله مرورى

دسترس پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوششم، شماره ۵. صفحه ۲۵۷- ۲۵۷، ۱۴۰۲ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2024.3480.2261

چکیدہ

واژههای کلیدی

سلولهای خورشیدی پروسکیت، مواد انتقالدهنده الکترون پلیمری، بازده تبدیل توان، پلیمرهای مزدوج، پایداری

سلولهای خورشیدی پروسکیت با وجود چالش پایداری که با آن مواجه هستند، پیشرفتهای شایان توجهی داشتهاند. پیشبینی میشود، این روند با توجه به علم مهندسی کامیوزیت و مواد تشکیلدهنده لایهها، برای دستیابی به سلولهای کارآمد و با ثبات زیاد در بلندمدت، همچنان ادامه داشته باشد. یکی از اجزا و لايه اصلى تشكيلدهنده سلولهاي خورشيدي يروسكيت، ماده انتقالدهنده الكترون است كه در انتقال و استخراج الكترون و بازده سلول نقش تعيين كنندهاى دارد. مواد انتقال دهنده الكترون براساس اجزای تشکیلدهنده به انواع مختلف آلی، غیرآلی و پلیمری تقسیمبندی می شوند. از این میان، مواد انتقال دهنده الکترون پلیمری با توجه به محدودیت های موجود در انواع دیگر و خواص ویژهای که نشان میدهند، مورد توجه قرار گرفتهاند. مشتقات فولرن از مواد انتقالدهنده الکترون آلی هستند که حليذيري و تحرك الكتروني مناسبي ندارند. اما، در مواد انتقال دهنده الكترون يليمري امكان اتصال گروههای عاملی متفاوت به واحد هسته مرکزی ماده وجود دارد که سبب ایجاد تغییرات معنادار در يارامترهاي فوتوولتايي سلول مي شود. با انتخاب مواد انتقال دهنده الكترون يليمري قابليت دستيابي به برتریهایی مانند تحرک الکترونی زیاد، خالصسازی آسان، حلپذیری مناسب برای فراوری حین لايهنشانی و پايداری مطلوب وجود دارد. از مواد انتقال دهنده الکترون پليمری با هسته های مرکزی مختلف مانند نفتالن دى ايمين، يريلن دى ايميد و بيس تيوفن ايميد به دليل تحرك الكتروني زياد و نياز نداشتن به مواد افزودنی، بیشتر در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس استفاده شده است. در این میان، بیشترین بازده (/۲۰/۴۳) به سلول دارای پلیمر PPDIN6 با هسته مرکزی پریلندی ایمید مربوط است. افزون بر این، یژوهشگران از پلیمرهای نوع-n برای اصلاح، ارتباط مؤثر میان لایهها و بهبود یارامترهای فوتوولتايي سلولهاي خورشيدي پروسكيت معكوس استفاده مىكنند. اين مقاله مروري نشان مىدهد، انتخاب مواد انتقال دهنده الكترون پلیمری همراه با هسته های مرکزی خاص، با تغییرات اساسی می تواند به نتایج مطلوبی از نظر عملکرد و پایداری در سلولهای خورشیدی پروسکیت منجر شود.

* مسئول مكاتبات، پيامنگار:

e.sheibani@sci.ui.ac.ir

فهرست مطالب

۱ – مقدمه
۲- روند پیدایش سلولهای خورشیدی۲
۲-۱ اجزا و پیکربندی سلولهای خورشیدی پروسکیت
۲–۲ بررسی مواد انتقالدهنده حفره و الکترودهای شمارنده
۳- مواد انتقالدهنده الکترون در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس ۴۶۳
۴۶۵ -انتقالدهندههای الکترون بر پایه پلیمرهای نوع-۱۹ در سلولهای پروسکیت معکوس ۴۶۵
۴۶۵ انتقالدهندههای الکترون دارای هسته مرکزی نفتالن دیایمید
۲-۴ انتقالدهندههای الکترون دارای جزء سازنده پریلندی یمید
۳-۴ انتقالدهنده ای الکترون بر پایه بیس تیوفن ایمید و سایر پلیمرها
٥- نتيجه گيري
۶- مراجع

۱ – مقدمه

تقاضای فزایندهای برای انرژی، ناشی از توسعه سریع اقتصادها بهدلیل صنعتی شدن بسیاری از کشورها وجود دارد. بنابراین، نیاز به انرژی در آينده احتمالاً در مقايسه با وضعيت فعلى افزايش بيشتري خواهد يافت که بخشی از آن بهدلیل رشد تصاعدی جمعیت جهانی است. از طرفی نیاز جامعه به انرژیهای پاک، باعث آگاهی بسیاری از پژوهشگران در جهت توسعه منابع انرژیهای تجدیدپذیر شده است. محدودبودن منابع انرژیهای تجدیدناپذیر (فسیلی) و افزایش آلودگیهای زيستمحيطي ناشى از مصرف بيش از اندازه سوختهاي فسيلي جزء بزرگترین بحرانهایی هستند که کشورها و جوامع بشری را تهدید میکند. در نتیجه، این عوامل ضرورت توجه به استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر را نشان میدهند. انرژیهای تجدیدپذیر، بهدلیل عمر طولانی و چرخههای طبیعی در این نوع انرژیها، نقش مهمی در رسیدن به اهداف توسعه دارند و تداوم مصرف انرژی برای نسلهای بعدی را تضمین میکنند. در سالهای اخیر انرژی خورشیدی بهدلیل مزایای بی شماری از جمله این واقعیت که فراوان ترین، پیوسته ترین و امکانپذیرترین منبع انرژی موجود تا به امروز بوده و ظرفیت فعلی آن بسیار فراتر از هر نیاز انرژی آینده است، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است. به همین دلیل، تلاش پژوهشگران در طراحی سامانهها یا ماژولها با فناوریهای مناسب تبدیل نور به الکتریسیته با بازده تبديل توان (power conversion efficiency, PCE) زياد، بهمنظور كاهش هزينه و افزايش كارايي، بهطور گسترده افزايش یافته است. سلولهای خورشیدی به نسلهای متفاوتی دستهبندی می شوند که پژوهشگران به دلیل پیچیدگی فرایندهای سنتز، گرانی، دسترس نایذیری و گاهی اوقات سمی بودن برخی از ترکیبات آنها، به دنبال نسل جدیدی از فناوریهای فوتوولتایی هستند که در این میان

سلولهای خورشیدی پروسکیت (perovskite solar cells, PSCs) بهدلیل ویژگیهای الکترونی-نوری بی نظیر پروسکیت از جمله شکاف انرژی تنظیم پذیر [۱]، ضریب جذب زیاد [۲] و داشتن جریان حامل بار زیاد [۳]، توجه گروههای پژوهشی و صنعتی را جلب کرده است [۴]. طبق شکل ۱ این سلولها، بهطور عمده از لایه جاذب پروسکیت (perovskite absorbent layer, PAL)، لایه انتقال دهنده الکترون حفره (hole transport layer, HTL)، لایه انتقال دهنده الکترون شدهاند. سازوکار عملکرد این سلولها را می توان بر اساس شکل ۲ به چند مرحله کلیدی تقسیم بندی کرد:

مروری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع –n در سلولهای خور شیدی پر وسکیت معکوس

- ۱) جذب نور؛ لایه پروسکیت در سلول خورشیدی فوتونهای نور خورشید را جذب می کند و سبب انتقال الکترونها از نوار ظرفیت به نوار رسانش پروسکیت می شود که تحت تأثیر ماهیت مداری الکترونهای در گیر است. این پدیده باعث ایجاد جفت الکترون-حفره (اکسیتون) در ماده پروسکیت می شود.
- ۲) جداسازی بار؛ الکترونها و حفرهها به دلیل میدان الکتریکی داخلی در لایه پروسکیت از هم جدا می شوند که این میدان الکتریکی از تفاوت الکترون خواهی میان یونهای سرب و هالید در ساختار پروسکیت ایجاد می شود.
- ۳) انتقال بار؛ در این مرحله الکترونهای آزاد به سمت نوار رسانش ETM پلیمری حرکت میکنند، در حالی که حفرهها به نوار ظرفیت یا بالاترین اوربیتال مولکولی اشغالشده (HOMO)، HTL منتقل می شوند.



شکل ۱- ساختار پایه سلول خورشیدی پروسکیت شامل لایه جاذب پروسکیت، لایه انتقالدهنده حفره، لایه انتقالدهنده الکترون و دو الکترود آند و کاتد.

Fig. 1. The basic structure of a perovskite solar cell including the perovskite absorbent layer (PAL), a hole transporting layer (HTL), an electron transporting layer (ETL), and two electrodes, anode and cathode.





شکل ۲- طرحواره سازوکار عملکرد سلول خورشیدی پروسکیت که با جذب فوتون بهکمک لایه پروسکیت آغاز می شود و به جریان الکتریکی پایان می یابد.

Fig. 2. Schematic of the working mechanism of the perovskite solar cell, which begins with the absorption of photons by the perovskite layer and ends with electric current.

- ۴) لایه انتقال الکترون و حفره؛ لایه انتقال الکترون، الکترونهای دریافتشده را به الکترود آند می رساند و نیز نقش مسدودکننده را در جهت جلوگیری از ورود حفرهها دارد. به طور هم زمان لایه ناقل حفره، که اغلب از موادی مانند پلیمرهای آلی یا سایر هیبریدهای آلی-غیر آلی تشکیل شده است، حفرهها را به الکترود مخالف هدایت می کند.
- ۵) جمع آوری و حرکت در مدار خارجی؛ الکترونها در الکترود مربوط جمع آوری شده و سپس از راه مدار خارجی به الکترود کاتد منتقل می شوند. در نتیجه، جریان الکتریکی ایجادشده در مدار خارجی می تواند برای تغذیه مصارف الکتریکی استفاده شود. گفتنی است، عوامل خارجی، مانند محیط و دما، می توانند بر دینامیک مداری و عملکرد کلی سلولهای خورشیدی پروسکیت اثر بگذارند [۵،۶].

PSCها بر اساس نوع پیکربندی لایهها در ساختار، به دو گروه متداول (n-i-p) و معکوس (p-i-n) دستهبندی میشوند. تنوع معماری در ساخت سلول، به ویژگی منحصربهفرد پروسکیت نسبت داده میشود که همزمان امکان انتفال حفره و الکترون را دارد. از یک جهت، لایههای انتقال نوع n و q، حاملهای بار را استخراج میکنند. از جهت دیگر، مسئولیت ذخیره و جلوگیری از بازترکیب حاملهای بار را در لایه فعال برعهده دارند که در ادامه بحث شده است. مهمترین عامل مؤثر بر پایداری سلولهای پروسکیت، به PAL و

رفتار نورفیزیکی-شیمیایی آن مربوط است، اگرچه توسعه ETLها و HTLها، میتواند در برطرفکردن ناپایداری پروسکیت در مسیر رسیدن به فناوری و ساخت سلول در مقیاس ماژول و صنعتی نقش تعیینکنندهای ایفا کند. در ساخت LTها، از مواد بر پایه ترکیبات آلی، غیرآلی و پلیمری استفاده میشود که عمده آنها به اکسید فلزی ترکیبات غیرآلی مربوط است و نوع معماری سلول امکان استفاده از آنها را فراهم میکند. در SPSهای معکوس، به دلیل اهمیت LTها نوع-n استفاده شده است که دارای خواص دیگری نیز مانند سطوح انرژی و حل پذیری مناسب هستند. در ادامه مقاله، این پلیمرها دقیق تر بررسی می شوند که همراه با هستههای مرکزی متمایز و با اعمال تغییرات اساسی می توان به نتایج مطلوبی از نظر عملکرد پایداری در SPSRها دست یافت [۲–۷].

۲- روند پیدایش سلولهای خورشیدی

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، سلولهای خورشیدی به سه نسل تقسیمبندی می شوند. نسل اول سلولهای خورشیدی بر پایه ویفرهای سیلیکونی هستند. کارایی این سلولها با افزایش دما کاهش می یابد. اما، این اثر نسبتاً کوچک است و آن ها هنوز در دماهای زیاد عملکرد خوبی دارند. اگرچه تا پیش از دهه اخیر به دلیل



شکل ۳-طرحواره تقسیمبندی روند پیشرفت فناوریهای فوتوولتایی براساس نسل اول، دوم و سوم.

Fig. 3. Schematic design of the classification of the progress of photovoltaic technologies based on first, second, and third generation.

فراوانی مواد خام اولیه، کمهزینهترین فناوری سلولهای خورشیدی در مقیاس تجاری بودهاند، اما از معایب این سلولها میتوان به شکاف نوار محدود، عدم امکان استفاده در سامانههای انعطاف پذیر و هزینه زیاد برای خالص سازی سیلیکون اشاره کرد. نسل دوم، شامل ساخت فیلمهای لایه نازک از مخلوط آلیاژهای فلزی از جمله کادمیم تلورید (CdTe) و مس ایندیم گالیم سلنید (CIGS) هستند که با وجود مقرون به صرفه بودن و PCE مناسب، دو عیب اساسی شامل ساخت فیلمهای با کیفیت نامطلوب در مقیاس صنعتی و استفاده از فلزات سمی و کمیاب را به همراه دارند [۱۵].

نسل سوم، شامل فناوریهای نوظهور از جمله سلول خورشیدی حساس به رنگینه جامد (DSSC)، سلولهای خورشیدی پلیمری، آلی و PSC هستند. برای اولین بار در سال ۲۰۰۹، از پروسکیت با الكتروليت مايع استفاده شد. در حالت مايع، از الكتروليتهايي مانند کمیلکس های کبالت، ید (I₂) و کینولین استفاده می شود. ویژگی هایی مانند سادگی فرایند ساخت، استفاده از مواد کمهزینه و داشتن سطوح انرژی تنظیمپذیر موجب کاربرد این نوع الکترولیتها در پیکربندیهای DSSC شده است، اما سلولهای خورشیدی بهدلیل ناپایداری ناشی از تراوش مايع الكتروليت، خوردگي بعضي از الكتروليتها و تداخل در جذب نور، با چالش مهمی روبهرو هستند [۲۲–۱۶]. البته DSSC در حالت جامد برای کاربردهای خانگی از رقیب سیلیکونی پیشی گرفته است [۲۶–۲۳]. پروسکیت بهعنوان هیبرید آلی-معدنی، در یک دهه اخیر پیشرفت چشمگیری در سنتز با پیشمادههای متفاوت با روش های مختلف داشته که به دستاوردهایی در دستیابی سلول به PCE مورد نیاز تجاریسازی، منجر شده است. یروسکیت از مزاياي بارزي مانند قابليت كنترل در روش محلول حين لايهنشاني، استفاده از مواد اولیه ارزان، راحتی فرایند ساخت و خواص الکترونی تحسين برانگيز (ضريب جذب زياد، تحمل پخش بار، تحرک يوني زیاد و قابلیت انتقال همزمان بار و الکترون) بهرممند است. گفتنی است، عملکرد فوتوولتایی شایان توجه (انرژیهای برانگیختگی کوچک برای ایجاد حالت اکسیتون و انتقال بار زیاد) و داشتن PCE رقابت یذیر با نسل های پیشین نیر یکی دیگر از مزایای بارز آن است. افزون بر این، پروسکیت بهدلیل ویژگیهای خاصی مانند رسانندگی زياد، تنظيم شكاف نوار و قابليت جابهجايي بين لايهها، از ساير نيمهرساناها متمايز مي شود. اين مواد، در محدوده نور مرئي و حتى در محدوده زیرقرمز نزدیک جذب دارند. با وجود این، به رطوبت، نور فرابنفش و اکسیژن حساس هستند که با استفاده از صافی های مناسب و کپسولدارکردن با روشهای مختلف، معایب موجود را می توان تا حدودی رفع کرد [۲۷]. از پروسکیتها در آشکارسازهای نوری و

دیودها استفاده می شود [۳۱–۲۸]. در فرایند ساخت این مواد، دما [۳۳]، غلظت محلولهای پیش ماده (۳۳]، حلالها، افزودنیها [۳۳] و اندازه دانهها [۳۵] اثر گذارند. همچنین با تنظیم غلظت محلولهای پیش ماده، سرعت رسوب دهی کاهش و احتمال تشکیل پوششهای یکنواخت، افزایش می یابد که موجب بهبود در ضریب پرشدگی (FF)، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) و در نهایت PCE سلول می شوند. یکی از برنامههای شبیه سازی سلولهای خورشیدی در اندازه گیری پارامترهای فیزیکی، برنامه IMPS-1D است که به کمک این برنامه، نمودارهای جریان –ولتاژ (V-I)، قابل ترسیم و مقادیر J_{sc} و ولتاژ مدار پنسیلوانیا توسعه یافت و از مهم ترین معادلههای کاربردی در این پنسیلوانیا توسعه یافت و از مهم ترین معادلههای کاربردی در این

، الکترون بر پایه پلیمر های نوع –n در سلولهای خورشیدی پر وسکیت معکوس

 $\frac{d}{dx(-\epsilon(x)\frac{a\Psi}{dx})} = q[p(x) - n(x) + N_{D}^{+} - N_{A}^{-} + p_{t}(x) - n_{t}(x)]$ (1)

در این معادله، Ψ پتانسیل الکتروستاتیک، n و q بهترتیب چگالی الکترونهای آزاد و حفره، n و $p_t = p_t$ گالی الکترون و حفرههای بهدامافتاده، $D_{\rm p}^+$ و $N_{\rm p}^-$ چگالی دهندگان و پذیرندگان یونشده، ٤ گذردهی دیالکتریک نیمهرسانا و q بار الکترون است [۳۶]. طبق این معادله، نمودارهای V-L در شرایط مرجع استاندارد اندازهگیری میشوند. محدوده ولتاژ در این نمودار از صفر (مدار بسته) تا مدار باز است. رفتار این نمودارها، به جهت پویش ولتاژ، سرعت و دامنه



شکل ۴- روند پیشرفت تدریجی بازده تبدیل توان با استفاده از پلیمرهای معروف در سلولهای پروسکیت معکوس. Fig. 4. The progress of the power conversion efficiency by using well-known polymers in the inverted perovskite cells.

پویش و پیکربندی سلول وابسته است. خواص حامل ها نیز از معادلات دیگری که در برنامه AMPS-1D وجود دارند، با عنوان معادلههای پیوستگی ((۲) و (۳)) برای الکترون و حفره بهدست می آید:

اد انتقالدهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع−n در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس

$$\frac{1dJ_n}{qdx} = R_n(x) - G(x) \tag{7}$$

$$\frac{\mathrm{IdJ}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{qdx}} = \mathrm{G}(\mathrm{x}) - \mathrm{R}_{\mathrm{p}}(\mathrm{x}) \tag{(7)}$$

در این معادلهها، $_{n}$ و $_{p}$ بهترتیب چگالی جریان الکترون و حفره، $_{n}$ م $_{p}$ و $_{n}$ آهنگ بازترکیب برای الکترون و حفرهها و (X) نیز آهنگ تولید است که بهصورت تابعی از x بیان می شود [۳۷]. افزون بر اهمیت پارامترهای فیزیکی در ساخت سلولهای خورشیدی، امکان استفاده از حلالهای سبز برای حفظ محیطزیست در ساخت CSC، حائز اهمیت است [۸۳]. البته حلال در مسیر تشکیل رسوبدهی، اثر بسزایی در کنترل اندازه دانه و مرز بین دانهها دارد، زیرا افزایش مرز دانههای درون لایه می توجو همی مرز دانههای است [۸۵]. البته حلال در مسیر تشکیل رسوبدهی، اثر بسزایی در کنترل اندازه دانه و مرز بین دانهها دارد، زیرا افزایش مرز دانههای کنترل اندازه دانه و مرز بین دانهها دارد، زیرا افزایش مرز دانههای کنترل اندازه دانه و مرز بین دانههای بار عمل می کند و موجب کاهش PCE سلول می شود. در نتیجه، باید اندازه دانهها را با توجه به سایر پارامترها متناسب کرد. به طور کلی، پروسکیت از آغاز تکامل توسعه و افزایش ECC پیشرفتهای چشمگیری داشته است که در شکل ۴ روند به سایر پارامترها می وسکیت در سلولهای معکوس با استفاده از توبه توسعه و افزایش (PCE) پروسکیت در سلولهای معکوس با استفاده از مولیه توسعه و افزایش (PCE) پروسکیت در سلولهای معکوس با استفاده از توبه توبیه و افزایش ECC) پروسکیت در سلولهای معکوس با استفاده از توبه توبیه و افزایش ECC) پروسکیت در سلولهای معکوس با استفاده از توبی شیلی آرمین (PCE) پروسکیت در سلولهای معکوس با استفاده از توبی توبیه و افزایش ECC) پروسکیت در سلولهای معکوس با استفاده از توبی پلیمرهای معروف از جمله پلی(PCE) و پلی[بیس (۴-فیل)) (PCE) و پلی(PCE) ایک توفن): پلی(PCE) و پلی[بیس (۴-فیل)) آمین] (PCE) و PCE) و پلی[بیس (۴-فیل)) (PCE) و پلی[PCE) و پلی[PCE) و پلی]

۲-۱ اجزا و پیکربندی سلولهای خورشیدی پروسکیت

در سالهای اخیر، سلولهای خورشیدی پروسکیت افزون بر عوامل محیطی و عملیاتی مؤثر بر طول عمر سلول، رشد چشمگیری حدود ۲۵/۷/ داشتهاند [۴۲]. همان طور که اشاره شد، PSCها از یک شیشه نیمهرسانا دارای قلع اکسید دوپهشده با فلوئور (FTO) یا قلع ایندیم اکسید (FTO)، PAL، HTL و الکترود تشکیل شدهاند که به گروه دو سلول مسطح و متخلخل هر یک از این سلولها نیز به دو نوع متداول (n-i-p) و معکوس (p-i-n) دستهبندی می شوند که در شکل ۵ آمده است [۴۵–۴۳].

سلولهای متداول و معکوس تفاوتهایی دارند از جمله: (۱) دمای بازپخت متفاوت؛ که در حالت معکوس برخلاف سلولهای متداول حدود ۲۰۰۲ است و بهدلیل پسماند کم، امکان ساخت فیلمهای همگن پروسکیت را روی بسترهای انعطاف پذیر فراهم میکند [۴۶،۴۷].

(۲) لایهنشانی با پیکربندی متفاوت؛ در سلول های متداول، ماده انتقال دهنده حفره (hole transport material, HTM) یس از لایه يروسكيت لايەنشانى مىشود. اين فرايند با روش ھايى مانند لايەنشانى چرخشی یا تبخیر گرمایی در محفظه خلاً انجام شده که مانع آسیب به لايه پروسكيت مي شود. اما در حالت معكوس، HTM پيش از لايه پروسکیت لایهنشانی میشود و لایه منتقلکننده حفره باید نسبت به حلالهای قطبی (دیمتیل فرمامید یا دیمتیل سولفوکسید) حین لايهنشاني مقاوم باشد. (٣) تفاوت در PCE؛ سلولهاي معكوس بازده کمتری نسبت به سلولهای متداول دارند. (۴) ETL متفاوت؛ اکثر سلول های متداول، به لایه ضخیم تیتانیم دی اکسید (TiO₂) یا قلع دى كسيد (SnO₂) به عنوان داربست PSC براى انتقال الكترون نیاز دارند که فرایند آمادهسازی را پیچیده میکنند و پایداری کمتری نسبت به سلولهای معکوس دارند، اما در سامانه معکوس افزون بر اکسیدهای فلزی، ETLهای پایه پلیمری نیز قابلیت استفاده دارند. با درنظر گرفتن تمام این تفاوتها، سلولهای معکوس نسبت به سلولهای متداول برای مقیاس صنعتی به واقعیت نزدیکتر هستند و پایداری بهتری نشان دادهاند. در ادامه، نقش ETLهای پایهپلیمری بهطور ویژه بر PCE سلول بررسی می شود [۵۰–۴۷].

۲-۲ بررسی مواد انتقال دهنده حفره و الکترودهای شمارنده

در حوزه PSCهای معکوس توجه گستردهای به سه دسته اصلی از HTMها شده است. دسته اول HTMهای غیرآلی از جمله نیکل اکسید (NiO)، مس اکسید (CuO)، مس تیوسیانات (CuSCN) و وانادیم پنتااکسید (V₂O₅) [۵۹–۵۱] هستند. دسته دوم HTMهای آلی با ساختار هسته مرکزی بر پایه تیوفن، اسپیرو، پورفیرین، پریلن، کربازول، تریفنیل آمین و مشتقات آنهاست (۵۵٬۵۶]. دسته آخر نیز HTMهای پلیمری پرمصرف از جمله PEDOT:PSS و PTAA است [۱۶–۵۵/۷].



شکل ۵– پیکربندی های مختلف در سلول های خورشیدی متداول و معکوس پروسکیت، در دو نوع مسطح و متخلخل.

Fig. 5. Different configurations in the conventional and inverted perovskite solar cells, in two types of planar and porous.

HTMهای پلیمری نسبت به HTMهای آلی، رسانش بهتر و قابلیت استفاده در سلولهای الکترونیکی انعطاف پذیر و چاپ سه بعدی را دارند. همچنین، به دلیل گسترش طول مسیر مزدوج شدن، این فرصت را فراهم میکنند که لایه آنها نازکتر ساخته شده و به افزایش انتقالهای الکترونی در سلول منجر شوند. ماهیت آب گریزی سطوح فیلمهای MTHهای پلیمری، مانع از نفوذ رطوبت به PAL و سبب افزایش پایداری سلول می شود [۶۲].

در PSCها، از اکسیدهای فلزی رسانای شفاف مانند ITO، بهعنوان بستر برای فرایند لایهنشانی استفاده می شود. افزون بر رسانش حفره و الكترون در ITO، شفافيت اين بسترها، امكان عبور نور را بهطور كامل فراهم میکند. جزء مهم دیگر در PSCهای معکوس، الکترودهای شمارنده هستند که نقش مهمی در جمع آوری بار و محافظت از سلول ايفا مي كنند. در پيكربندي هاي متداول، الكترود آند، در سمتي قرار می گیرد که نور خورشید جذب می شود و سپس تولید جریان الکتریکی را آغاز میکند. از طرف دیگر، الکترود کاتد، دور از منبع نور قرار می گیرد. این آرایش، امکان جریان الکترونهای تولیدشده بهوسيله الكترود آند را از راه يك مدار خارجي فراهم ميسازد. در نتیجه، مسیری برای تبدیل انرژی نور به انرژی الکتریکی قابل استفاده، ایجاد میکند [۱۷٬۶۳]. الکترودهای شمارنده، باید دارای ویژگیهایی از جمله رسانندگی الکتریکی، پایداری و سازگاری قابل قبول با سایر اجزای PSC، باشند [۶۴]. مواد متداول برای استفاده در الکترودهای شمارنده، طلا (Au) و نقره (Ag) هستند که مقاومت در برابر خوردگی و رسانندگی الکتریکی زیادی دارند [۶۴،۶۵]. با توجه به هزینه زیاد طلا و نقره، تلاش های مداومی برای کشف مواد جایگزین مانند گرافیت-دوده، فلزات واسطه غیرگرانبها و نيمهرساناهاي فلزي انجام شده است كه قابليت ايجاد كارايي و پایداری مطلوب را دارند [۶۳،۶۶،۶۷]. الکترودهای شمارنده طلا، در PSCهای معکوس، PCE خوبی دارند. اما ممکن است، در PAL نفوذ کنند و به تخریب برگشتناپذیر سلول منجر شوند، که با جایگزینی طلا با نقره، میتوان این عیب را تا حدودی پوشش داد. با این وجود، در PSCهای معکوس، بهطور معمول از آلومینیم (Al) بهدلیل مقرون بهصرفهتربودن نسبت به نقره، استفاده می شود [۶۸]. اخيراً اثر الكترود كروم (Cr)، با لايه پروسكيت داراي تركيب متيل أمونيوم سرب ترىبرميد (CH₃NH₃PbBr₃)، بررسى شده است [۶۹]، که نمایانگر کاهش پسماند سطح CH₃NH₃PbBr و فلز و نیز کاهش بازترکیبی و مقاومت سطحی است. به همین دلیل، این الكترود بهعنوان جايگزين الكترود نقره يا ألومينيم مطرح شده است. انجام بررسی های بیشتر، با قراردادن لایه نازک کروم بین الکترود

طلا و HTL، موجب كاهش انتشار بار از طلا به PAL و در نتيجه افزایش کارایی سلول شده است [۷۰،۷۱]. افزون بر موارد نامبرده، الکترودهای ترکیبی مانند Cr₂O₃/Cr ،MoO₂/Al و ZnO/Al نیز پایداری خوبی را نشان دادهاند [۷۴–۷۲]. در این میان، با استفاده از الکترودهای ترکیبی Ni/Au/Cu در ساخت PSCها، PCE معادل .//۱/۱ حاصل شد [۷۵] که استفاده از الکترود کربن ضخیم نتایج شایان توجهی را در ارتقای عملکرد و کارایی این سلولها، به ارمغان آورد. بهطور ویژه، استفاده از الکترود کربن ضخیم بههمراه HTM، عواملي نظير پايداري بهتر، ثبات بلندمدت در شرايط نوري و محيطي و PCE معادل ٪/۲/۸را در PSCها به دنبال داشته است [۷۶]. افزون بر این، در برخی از PSCها، از الکترود کربن بدون HTM نیز استفاده شده که این انتخاب، به فرایند آمادهسازی سادهتر و نیز کاهش PCE منجر شده است [۷۶،۷۷]. نمونه دیگری از PSCها، با استفاده از الکترود مس (Cu) در پیکربندی معکوس (ITO/PEDOT/MAPbI₃/Cu) ساخته شده که در آنها CH3NH3PbI بهعنوان لایه فعال استفاده می شود. این سلول ها در شرایط گرمایی بلندمدت، کمپلکس های مس یدید (CuI) تشکیل نمیدهند و این موضوع، بهبود شایان توجهی در پایداری و عملکرد PSCها داشته است [۷۸]. با استفاده از پلیمر PEDOT بهعنوان الكترود، بيشترين PCE (بيش از ٪۲۶) در PSCها بهدست آمده است که این عدد بسیار شایان توجه و منطبق با عملکر د سلولهای خورشیدی پیشرفته است [۷۹].

۳- مواد انتقال دهنده الکترون در سلول های خورشیدی پروسکیت معکوس

همان طور که اشاره شد، برای تجاری سازی PCEها، داشتن پایداری کافی در برابر عوامل محیطی و شیمیایی، PCE مناسب و هزینه ساخت قابل رقابت با سایر سلول ها، ضروری است. از این رو، انتخاب ETM مناسب به عنوان یکی از اجزای اصلی تشکیل دهنده PSCهای معکوس، بسیار حائز اهمیت است. ETTها باید معیارهایی از جمله فراوری مناسب، رسانندگی و تحرک الکترونی زیاد [۱۷۸۰]، تزریق و فراوری مناسب، رسانندگی و تحرک الکترونی زیاد [۱۷۸۰]، تزریق و هزینه کم مواد را داشته باشند. هنگام ساخت SCهای معکوس از فراوری محلول، LTM، PAL و ETM، روی یک بستر اکسید رسانای شفاف قرار می گیرد. در این فراوری، لایه قبلی باید سطوح انرژی بیشتری نسبت به لایه بعدی داشته و در محلول بعدی نامحلول باشد تا لایه نازک یکنواختی تشکیل دهد. مواد API به دست آمده،



شکل ۶- میانگین پارامترهای فوتوولتایی SnO₂ و TiO₂ بهعنوان ETM در سلولخورشیدی پروسکیت معکوس.

Fig. 6. The average photovoltaic parameters of SnO_2 and TiO_2 as an ETM in the inverted perovskite solar cell.

بهبود پارامترهای فوتوولتایی سلولهای معکوس را بههمراه دارد. افزون بر این، میتوان از PCBM در PSCهای معکوس با روش تبخیر یا فراوری محلول استفاده کرد، که در روش تبخیر، بهمنظور جلوگیری از تخریب ترکیب آلی، حداکثر دمای فراوری آن معادل ۳۵۰۰۵۲ است.

PCBMهای مختلف، در بخش C ساختار، متفاوت هستند و با تغییر این بخش از ترکیب، می توان ویژگی های PCBM را نیز تغییر داد. بهعنوان مثال، PCBMهایی با ساختار C₆₁، ویژگیهای رفع نقص سطحی بسیار عالی دارند [۹۸]. در مقابل، PCBMهایی که در ساختار خود C60 دارند، مقرون به صرفه و با حداقل یسماند هستند [۹۹]. از طرفی، PCBMهای دارای C70، بالاترین اوربیتال مولکولی اشغالشده (HOMO) مناسب با PAL دارند [۱۰۰]. این ترکیب افزون بر مزایا، معايبي مانند تمايل به جذب آب و اكسيژن دارد و در بلندمدت، مقاومت سطحي ايجادشده موجب تخريب سلول مي شود. همچنين گرانی و حلیذیری نامطلوب PCBM، احتمال تشکیل بلور و رخدادن فرايند تجمع در پروسكيت را افزايش مىدهد. افزون بر این موجب ایجاد زبری در سطوح و عدم ایجاد تماسهای مطلوب بین لایه میشود. در نتیجه انتقالهای بار بهخوبی صورت نمی گیرد و كاربردهاي الكترونيكي را با محدوديت مواجه مي كند [١٠١]. معايب نامبرده موجب شد، پژوهشگران به دنبال ترکیبات جایگزین با پایداری زیاد باشند که با تنظیم شکاف نوار و اضافهکردن زنجیرهای آلکیل، بتوان ویژگی آبگریزی را تقویت کرد، زیرا با افزایش آبگریزی سلول، ورود آب با محدودیت مواجه شده و موجب پایداری سلول می شود. با توجه به پژوهش های انجام شده، بهترین جایگزین برای تركيبات ETM ، PCBMهاى پليمرى هستند [۱۰۲،۱۰۳].

معمولاً در حلالهای قطبی مانند N، DMSO، DMF-متیل پیرولیدون (NMP) و γ- بوتير ولاكتون (GBL) محلول هستند. در نتيجه ETMهاي استفاده شده در PSCهای معکوس، باید آبدوست و نامحلول در حلالهای قطبی باشند تا تشکیل لایه نازک پروسکیتی یکنواخت را آسان کنند [۸۲]. ETMها به سه گروه متفاوت آلی، غیرآلی و یلیمری دستهبندی می شوند.ETMهای غیرآلی شامل اکسیدهای فلزی مانند روی اکسید (ZnO)، قلع اکسید (SnO₂) و تیتانیم دیاکسید (TiO₂) هستند [۸۳]. در این میان ZnO، مقرون به صرفه تر بوده، اما PCE و یایداری شیمیایی کمتری نسبت به همتایان خود دارد و در اثر قرارگرفتن در شرایط محیطی، در بلندمدت تخریب می شود [۸۴]. در مقابل SnO₂، با توجه به عمق نوار رسانش و ظرفیت، تحرک الكتروني بيشتر و تراز نوار مناسبتري با PAL، ايجاد ميكند [۸۵]. این سلولها، PCE بیشتری نسبت به PSCهای دارای TiO, دارند و خواص الکترونیکی بهتری نشان میدهند. در واقع، SnO₂، به بلورینگی سطوح سلولهای خورشیدی کمک میکند. SnO₂ بهدلیل شفافیت نوری زیاد، واکنشهای شیمیایی یا نورکاتالیزی سایر اجزا را کاهش میدهد [۸۶٬۸۷] و قابلیت تجاریسازی این سلولها را محقق می کند. امروزه PCE سلول های دارای SnO، به بیش از ٪۲۵/۸ رسیده است [۸۰–۸۸]. از سوی دیگر، _دTiO بهعنوان ETM معدنی، زماني رسانندگي الكتريكي قابل قبولي نشان ميدهد كه نانوبلورهاي آناتاز از ساختار تشکیل شده باشند. این نانوبلورها، ناشی از دماهای پخت زیاد نزدیک به C°۵۰۰ هستند که بهواسطه تحرک الکترونی ترکیب، تشکیل می شوند و هزینه سلول را افزایش می دهند. در TiO₂، جداسازی بار به مقدار کافی صورت نمی گیرد و پایداری شیمیایی کاهش می یابد و به دلیل جذب نور فرابنفش، در بلندمدت به تخریب PSC منجر می شود. میانگین پارامترهای فوتوولتایی PSCهای معکوس ساختهشده با روشهای مشابه بر پایه SnO₂ و TiO، در شکل ۶ قابل مشاهده است [۹۴-۹۱].

ری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع–n در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس

فولرن و مشتقات آن از جمله ترکیبات آلی هستند که به عنوان مواد انتقال دهنده الکترون در PSCهای معکوس به کار گرفته می شوند [۹۵]. در این میان، فولرن های چندعاملی نیز وجود دارند که عیوب سطحی پروسکیت را کمتر و با کنترل برهم کنش های شیمیایی با سطح آن، عملکرد و ثبات سلول را بهبود می بخشند [۹۶]. این ترکیب، برای اولین بار با شاخص PCE معادل /۳۸۶ گزارش شد. یکی از پرکاربردترین مشتقات فولرن، ترکیب فنیل-C61-بوتیریک اسید متیل استر (PCBM-P6]) است که به دلیل مزایایی تحسین رانگیز، توجه پژوه شگران را به خود جلب کرده است [۹۷].

ایمیدها گروه عاملی فعالی هستند و اتم اکسیژن موجود در گروه ایمید ساختار، قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی دارد و در نتیجه حل پذیری مطلوب این ترکیبات را فراهم می سازند. به طور کلی، ویژگی های مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه ایمیدها در شکل ۷، قابل مشاهده است [۱۰۴،۱۰۵]. NDI و PDI دو دسته اصلی از پلیمرهای بر پایه دی ایمیدها هستند. افزون بر این، BTI نیز دسته دیگری از پلیمرهای ایمیدی هستند، که به دلیل ویژگی های نام برده در شکل ۷ به عنوان ETM در PSCهای معکوس کاربرد دارند [۱۰۶].

در پلیمرهای نوع-n بر پایه ایمیدها با هستههای NDI و NDI و PDI، با تغییر زنجیرهای آلکیل، ساختار مولکولی آنها تغییر کرده و این تغییرات بر ویژگیهای الکتریکی آنها از جمله چگالی بار و انتقالهای الکترونی بینمولکولی و درونمولکولی اثرگذارند. در پلیمرهای نوع-n، بهطور عمده یک سمت از ساختار، بهعنوان پذیرنده الکترون و سمت دیگر بهعنوان دهنده الکترون (بهعنوانمثال تیوفن)، عمل میکند. حرکات الکترونی در این سلولها در یک جهت (از سمت دهنده به پذیرنده الکترون) صورت میگیرد. با توجه به



شکل ۷- ویژگیهای مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه ایمیدها شامل PDI ،NDI و BTI به عنوان هسته مرکزی در پلیمرهای نوع – (۱۰۷]. Fig. 7. The characteristics of the electron transporting materials based on imides, including NDI, PDI, and BTI as the central core in n-type polymers (reprinted with permission from Ref. 107. Copyright 2023 Journal of Materials Chemistry A).

وابستهبودن ویژگی های الکتروشیمیایی و نورفیزیکی پلیمرها به وزن مولکولی مواد، تنظیم وزن مولکولی پلیمر در مقیاس صنعتی بسیار مهم بوده و کوچکترین ناخالصی عملکرد سلول را تحت تأثیر قرار میدهد. افزون بر این، از پلیمرهای نوع-n در نقش بین لایه ای بهمنظور بهبود عملکرد PSCهای معکوس، تنظیم سطوح پروسکیت و کاهش عیوب، استفاده می شود [۱۰۸]. به طور کلی تله های موجود در نیمهرساناها حذفشدنی است که با حذف این تلهها و پُرشدن سطوح دارای نقص، خواص الکتریکی آنها تعییر خواهند کرد. بر اساس این واقعیت، جریان محدود بار فضایی (SCLC) بهعنوان یکی از روشهای تشخیص مقدار تلههای سطحی در PSCها شناخته شده است. در نتیجه، اثر میدان الکتریکی بزرگ اعمال شده به مواد یروسکیت، بارهای تزریقی از راه تماس اهمی تلههای سطحی را جذب می کند و بنابراین کاهش چگالی بار، محدود به اثر بار فضایی خواهد بود. بر این اساس، سه منطقه در نمودارهای J-V از جمله منطقه خطي، منطقه يُركردن تله و منطقه بدون تله قابل مشاهده است. منطقه خطی نشانگر تماس های اهمی است که چگالی جریان ارتباطی خطي با ميدان الكتريكي دارد و بهوسيله يك منطقه پركننده تله دنبال می شود و افزایش شدید جریان را همراه با افزایش میدان الکتریکی نشان می دهد.

هنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع –n در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس

در ادامه سطوح تراکم تله، تا زمانی که ولتاژ آستانه در شرایط بدون تله (VTFL) افزایش یابد، بهطور مداوم پر می شوند و در نهایت یک منطقه SCLC بدون تله ظاهر شده که با معادله (۴) نشان داده می شود:

$$n_{t} = \frac{2\epsilon\epsilon_{0}V_{TFL}}{el^{2}}$$
 (*)

در این معادله، ع ثابت دیالکتریک پروسکیت، ₆ گذردهی خلاً، ا ضخامت فیلمهای پروسکیت و e نیز بار اولیه است [۱۰۹،۱۱۰].

۹-۱ انتقال دهنده های الکترون دارای هسته مرکزی نفتان دی ایمید تاکنون، ETM های پلیمری گزارش شده بر پایه NDI، به طور عمده به همراه واحدهای تیوفن یا فلورن به عنوان واحدهای دهنده الکترون بوده اند. طول مسیر مزدوج بودن با واحدهای کوپلیمر، به طور مؤثر در بهبود تحرک الکترونی پلیمرهای NDI، مفید واقع شده است. ساختارها و پارامترهای فوتوولتایی پلیمرهای NDI دارای واحدهای کوپلیمر تیوفن، فلورن و سلنوفن، به ترتیب در شکل ۸ و جدول ۱ خلاصه شده اند [۱۱۱]. در سال ۲۰۱۸، گروه Zhang، مجموعه ای از پلیمرهای NDI بر پایه تیوفن-تیادیازول، با کد اختصاری



C₆H₁





Poly [9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)](PFN)



شکل ۸- ساختارهای پلیمرهای بر پایه NDI بهعنوان ETM در سلولهای پروسکیت معکوس.

Fig. 8. The structures of the polymers based on NDI as an ETM in the inverted perovskite cells.







Polymer based on naphthalenediimide and fluorine side chains (PN-F25%)



Polymer based on naphthalenediimide and fluorine side chains (PN-F50%)



Polymer based on naphthalenediimide and fluorine side chains (PN)



R1=-

C₂H



 $\label{eq:2.1} \ensuremath{\mathsf{4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline} \\$

Fig. 8. (Continued).

شکل ۸ (ادامه).

ول ۱- پارامترهای فوتوولتایی سلولهای پروسکیت معکوس بر پایه پلیمرهای NDI بهعنوان ETM.	جدو
Table 1. Photovoitaic parameters of the inverted perovskite cells based on NDI polymers as an ETM.	

Device analytication	V (V)	I (A /	FF	PCE	LUMO	НОМО	Def
Device architecture	$v_{oc}(v)$	$\mathbf{v}_{\rm oc}(\mathbf{v}) = \mathbf{J}_{\rm sc}(\mathrm{IIIA/cIII}^{-})$		(%)	(eV)	(eV)	Kel.
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xClx/pBTT/Ag	0.88	22.5	64.4	12.8	-3.78	-5.77	[112]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /pBTTz/Ag	0.91	21.95	72.3	14.4	-3.86	-6.01	[112]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xClx/pSNT/Ag	0.88	20.5	66.5	12	-3.88	-5.45	[112]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xCl_/PNDI2OD-TT/ZnO/Al	0.81	13.71	55	6.11	-3.87	-5.73	[113,124]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xCl_/PNDI2OD-T2/ZnO/Al	0.84	14.70	66	8.15	-3.93	-5.66	[113,124]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI_3-x Cl/PNVT-8/ZnO/Al	0.85	13.53	62	7.13	-3.91	-5.60	[113,125]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3/PC61BM: PNDI2OD-T2/	0.86	14.1	79.3	9.82	-	-	[126]
BCP/Ag							
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xCl_/PNDI2OD-T2/Al	0.884	16.90	73	10.82	-4.02	-5.51	[127]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xCl_/PNDI2DT-T2/Al	0.889	17.10	71	10.83	-4.01	-5.50	[127]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xCl_PNDI2OD-TET/Al	0.715	1.41	17.5	0.18	-3.90	-5.90	[127]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbl3/NDI2DT-TTCN/BCP/Ag	1.00	22.0	77.4	17.0	-4.14	-5.90	[128]
ITO/NiO _x /MAPbCl ₀₂ I _{2.8} /NDI-Se/Ag	0.85	20.2	55.4	9.51	-4.5	-6.2	[129]
ITO/NiO _x /MAPbCl _{0.2} I _{2.8} /NDI-BiSe/Ag	0.87	17.5	55.4	7.66	-4.4	-5.8	[129]
ITO/NiO _x /MAPbCl ₀₂ I ₂₈ /NDI-TriSe/Ag	0.97	21.1	68.2	14	-4.5	-5.7	[129]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PF-2TNDI/Ag	0.52	1.2	18	0.1	-3.78	-8.58	[122]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3.xCl/PFN-2TNDI/Ag	0.98	21.9	78	16.7	-3.84	-5.57	[122]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /P1/Ag	0.93	20.7	73	14	-3.92	-5.96	[130]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /P2/Ag	0.92	19.6	58	11	-3.94	-5.93	[130]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /P3/Ag	0.91	18.7	42	6.2	-3.93	-5.90	[130]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /P4/Ag	0.84	6.0	26	1.1	-3.97	-5.98	[130]
ITO/NiO _x /MAPbI _{3-x} Cl _x /PN/Ag	1.07	22.4	72.1	17.3	-3.87	-5.65	[131]
ITO/NiO _x /MAPbI _{3-x} Cl _x /PN-F25%/Ag	1.10	21.1	71.8	17.5	-3.88	-5.69	[131]
ITO/NiO _x /MAPbI _{3-x} Cl _x /PN-F50%/Ag	1.08	21.6	68.1	15.9	-3.91	-5.67	[131]
ITO/NiO _x /MAPbI ₃ /PNDI2OD-T2:PFN-OX/bis-C ₆₀ /Ag	1.09	20.5	75.4	16.84	-3.92	-5.69	[107]
ITO/HTL/perovskite/PFNDI/C ₆₀ /BCP/Ag	1.068	22.53	75.85	18.25	-4.00	-5.60	[132]

تشکیل ساختار با کد اختصاری pSNT می شود که دارای سطوح انرژی LUMO پایین تر و تحرک الکترونی بیشتر است، اما به دلیل نزدیک بودن سطوح HOMO در pSNT (معادل ۵/۵ –) به نوار ظرفیت PAL (معادل ۷۶ –۵/۴ –)، انتقال حفره های مسدود شده و Ma در این سلول ها کاهش می یابند [۱۱۲]. گروه پژوهشی Ma، TT ترکیبات PNVI2OD-TT (2000 (PNDI2OD-T2) و PNVT را به عنوان ETL برای PSCهای معکوس دارای گروه های کو پلیمر ، pBTTz ،pBTT و pSNT را سنتز و در ساخت سلول پروسکیتی بهکار گرفتند. مشخص شد، با واردکردن نیتروژن با هیبرید sp² به واحد ساختاری تیوفن در pBTT ساختار پلیمری pBTTz سنتز شد که در نتیجه سطح انرژی LUMO، از ۳/۷۸– به eV ۳/۸۶– تغییر کرد. افزون بر این، بهدلیل تطابق بهتر سطوح انرژی LUMO در این سلولها، PCE بهبود مییابد. از طرف دیگر، اضافهکردن ناجورآروماتیک تیادیازول به ساختار بنزوتیازول در pBTT، سبب

T2 و TVT، معرفي كرد [١١٣]، كه تحرك الكتروني بهترتيب از PNDI2OD-TT افزایش یافت [۱۱۴٬۱۱۵]. PSCهای بر یایه PNDI2OD-TT بهدلیل مقاومت سطحی زیاد، FF و PCE کمی را به خود اختصاص می دهند، اما بازده در PSCهای بر پایه N2200 با PCBM قابل مقايسه بود. اگرچه PNVT-8 بيشترين تحرك الكتروني را دارد، اما بهدلیل داشتن سطوح HOMO بالاتر، اثر مسدودکردن حفرهها را تضعیف می کند، یا بهعبارتی مقاومتی در برابر بازگشت الکترون ندارد و به کاهش FF و PCE در این سلول ها منجر می شود. این سه پلیمر با وجود ساختارهای نزدیک بههم، مشخصههای متفاوتي دارند. N2200 نسبت به PCBM، استخراج الكترون بهتري دارد. هنگامی که یک ETL کامپوزیتی از N2200 و PCBM باشد، شکلشناسی فیلمها بهبود یافته و میانگین PCE سلول از ٪۵/۷۸ به ./۸۲٪ افزایش می یابد [۱۱۴]. پلیمر PNDI2OD-TET در مقایسه با مشتقات T2، یک گروه اتیل بین حلقههای تیوفن دارد که موجب کاهش مسیر مزدوجشدن و تحرک الکترونی در سلول میشود و نتیجه این موضوع نوترکیبی شدید بار در PSCها و دستیابی به PCE کم است. این در حالی است که PCE در مشتقات T2 مزبور حدود ./٨/٨ گزارش شده است. بنابراین طول مسیر مزدوجبودن واحدهای کوپلیمری، اثر زیادی بر تحرک الکترونی پلیمرهای بر پایه NDI می گذارند. برهمکنشهای درونمولکولی حاصل از گروههای گوگرد-نیتروژن (S-N) موجود در حلقه آروماتیک در پلیمر PNDI2DT-TTCN، آن را به پلیمری با ساختار شبهمسطح تبدیل کرده و وجود گروههای گیرنده الکترون دیسیانو نیز، موجب افزایش سطوح انرژی LUMO به عدد ۴/۱۴ eV- شده است. برهم کنش های π-π موجود، به افزایش تحرک الکترونی در این پلیمر منجر شده که با قرارگرفتن گروههای تيوفن در موقعيت مناسب، مي توان سطوح انرژي ETM را بهتر تنظيم كرد [١١٧]. اين پليمر، بهدليل آبگريزبودن، قادر است بهعنوان لايه مسدودکننده در برابر نفوذ آب عمل کند و با وجود نازکبودن، روی سطوح پروسکیت را بهطور کامل بپوشاند و عیوب سطحی آن را از بین ببرد. در نتیجه، PSCهایی با پایداری محیطی و مکانیکی بهتری تشکیل دهند، که در تجهیزات انعطاف پذیر کاربرد داشته باشند. PCE در سلولهای بر پایه این پلیمر، بهطور شایان توجهی از ٪۱۴/۳ (سلولهای بر پایه PCBM) به حدود ٪۱۷ افزایش یافته است [۱۱۸]. افزون بر NDIهای دارای واحدهای تیوفن، مشتقهای سلنوفن در پلیمرهای بر پایه NDI نیز بررسی شدند. پلیمرهای ساخته شده دارای واحدهای کوپلیمری سلنوفن بهترتیب NDI-BiSe ،NDI-Se و NDI-TriSe، مشابه با مشتق،های دارای واحدهای تیوفن، بهدلیل افزایش طول مسیر مزدوج بودن، دارای تحرک حفره مناسب تر و

PCE قابل قبولی به ترتیب معادل ۹/۵۱، ۷/۶۶ و ٪۰/۱۴ هستند. در نتیجه PCE در PSCهای معکوس دارای پلیمر NDI-TriSe، نزدیک به PCE در سلولهای دارای C₆₀ است [۱۱۹]. گروه دیگر، NDIهای بر پایه واحدهای فلورن هستند که با ورود اتمهای نیتروژن به آنها، می توان نقص های سطح PAL را برطرف و عملکرد کاتدهای فلزی را کاهش داد که نتیجه این تغییرات، افزایش جمع آوری بار و بهبود عملکرد سلول را به همراه خواهد داشت [۱۲۰]. PFN، دیگر ETM یلیمری است که با داشتن دو گروه فلورن، به تشکیل فیلمهای مناسبی منجر می شود. این پلیمر، افزون بر نقش بین لایه ای که دارد، عملکرد زیادی را نیز نشان میدهد و به استخراج الکترون سرعت میبخشد. افزون بر این، عیوب و تله های سطحی PSC را غیرفعال می کند. اما، بهدلیل نبود حامل بار مناسب در ساختار، موجب ایجاد PCE کم در سلول می شود، که با افزودن برخی زنجیرهای آلکیلی آمیندار به این یلیمر، می توان PCE سلولهای معکوس را افزایش داد. یکی از این زنجیرها، ترکیب 2TNDI است که با واحدهای PFN کویلیمر می شود و پليمر جديد PFN-2TNDI را بهوجود مي آورند. پليمر PFN-2TNDI، دارای اتم نیتروژن غنی از الکترون در زنجیر آلکیل آمین خود بوده که با دادن یک جفت الکترون به فلز یا ایجاد پیوندهای كووالانسى-كووالانسى با PAL، آثار دوقطبي با الكترود كاتدى ایجاد می کند. طول مسیر مزدوجبودن و اتصال های تیوفن موجود در این پلیمر، سطوح HOMO عمیق تری را ایجاد میکند که با تقویت انتقال بار، از مقدار پسماند و عيوب سطحي پروسکيت کم مي شود و افزایش PCE سلول را به همراه دارد. بنابراین، جایگزین مناسبی در NDI معکوس بر پایه PCBM است. گروه Cai، پلیمرهای NDI کوپلیمرشده با فلورنهای مختلف (P1-P4) را با ازدحامهای فضایی متفاوت ناشی از گروههای آمینه موجود توسعه دادند که بهترتیب از P1 به P4، ازدحام فضایی گروههای آمینه افزایش مییابد. قابلیت الکتروندهندگی و پتانسیل الکترود نقره بهتدریج از ۴/۶۶ eV- به ۴/۳۶ eV- تغییر می کند [۱۲۱]. در شکل ۹، نمودار J-V این پلیمرها نشان داده شده است. این پلیمرهای آمیندار، بهعنوان لایه رابط کاتدی (CIL) نیز در PSCهای معکوس کاربرد دارند و با تنظیم مقدار تابع کار (WF) کاتد، موجب بهبود استخراج الکترون و کاهش نوترکیب و عیوب PAL می شوند که طبق شکل ۹، در فیلمهای با ضخامت ۵۰ nm، دوقطبی سطحی ایجادشده در کاتد نقره، موجب کاهش WF کاتد در پلیمرهای P1 تا P4 می شود [۱۲۲]. اخیراً گزارش هایی براساس قابلیت پلیمرهای NDI دارای زنجیرهای جانبی فلوئور، به افزایش آبگریزی سلولهای معکوس در افزایش پایداری مطرح شدهاند. در این راستا پلیمرهای دارای دو عامل فلوئور و آمین با

ر یایه پلیمر های نوع –n در سلولهای خورشیدی پر وسکیت معکوس



. روری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمر های نوع –n در سلول های خور شیدی پر وسکیت معکوس

شکل ۹- منحنی های J-V پلیمرهای P1، P2 و P4 در سلول های یر وسکیت معکوس [۱۲۲].

Fig. 9. J-V curves of the P1, P2, P3, and P4 polymers in the inverted perovskite cells (reprinted with permission from Ref. 122. Copyright 2017 American Chemical Society).

عنوانهای PN-F ۲۵٪، ۸۰٪ PN-F و ۸۰۰۶ PN-F طراحی شدند. با تنظیم دقیق نسبت زنجیرهای جانبی دارای گروههای فلوئور و آمین (نسبت بهینه: PN-F ۸۰٪)، می توان بر عملکرد کاتد اثر گذاشت و PCE معادل ۸۰٪/۱۷ گزارش شده است که بیش از بازده سلولهای بر پایه PCBM (معادل ۸۰٪/۳۰) است [۱۳۳].

کامپوزیت پلیمرهای بر پایه PFN از جمله PFN-Ox با PFN با موجب افزایش PCE می شود و تحرک الکترونی بیشتری را همراه موجب افزایش PCE می شود و تحرک الکترونی بیشتری را همراه با سطوح LUMO منطبق تر با PAL، نشان می دهد [۱۳۳]. برخی از پلیمرها مانند N-DPBI نیز به طور کلی در SCهای معکوس با لایه MAPbI3 موجب کاهش مقاومت انتقال بار می شوند و PCE سلول را افزایش می دهند [۱۳۴]. پلیمرهای مزدوج جدیدی با عنوان PFNDI نیز توسط گروه Deng، معرفی شده اند که دارای زنجیرهای جانبی استر فسفیت هستند (شکل ۸). گنجاندن گروه های استر فسفیت در این پلیمر، از نظر اتصالهای بهتر به PAL و رفع عیوب سطحی، مفید است. از این روه پژوهشی، است. از این روه پروه یکنواختی تشکیل می دهد. این گروه پژوهشی، سلول های PSC معکوس را با ضخامت Mn ۵ تهیه کرده و PCE



شکل ۱۰ – منحنی های J-V در سلول های پروسکیت معکوس با استفاده از: (a) PV-PDI (b)، PV-PDI (c)، PT-PDI (c)، PT-PDI (c)، PX-PDI (c)، PX-PDI (c) و (f) نمودار های EQE در سلول های معکوس دارای PX-PDIs [۱۳۹]. Fig. 10. J-V curves in the inverted perovskite cells by using: (a) PV-PDI, (b) PT-PDI, (c) PDBS-PDI, (d) PSe-PDI, (e) PCPDT-PDI, and

(f) EQE curves in the inverted cells with PX-PDI (reprinted with permission from Ref. 139. Copyright 2017 American Chemical Society).

سلول را پس از لایهنشانی این پلیمر بررسی کردند. PCE گزارش شده در این سلولها، معادل ۸/۸۲ است [۱۳۲]. در بین پلیمرهای دارای جزء سازنده NDI، بهترین PCEها به پلیمرهای RN، ۲۵٪ ۲۰٪ PFNDI، بهترتیب معادل ۱۷/۳، ۱۷/۵ و ۱۸/۲۵ مربوط هستند. دو پلیمر اول دارای گروههای فلوئور و آمین و پلیمر سوم دارای استرهای فسفیت هستند که این مقدار تفاوت جزئی در مقایسه با گروه بدون آمین PF-2TNDI در PCE سلولهای دارای این پلیمرها، مربوط به تفاوت در زنجیرهای آلکیل موجود است. سطوح انرژی Jumo در دو پلیمر اول، بسیار نزدیک به یکدیگر و کمی متفاوت با پلیمر سوم هستند و FF آنها بهترتیب معادل ۲۰/۱۰، ۲۰/۷ و ۷۵/۸۵ گزارش شده است. تمام پلیمرهای معرفی شده، موجب بهبود عملکرد سلولهای معکوس می شوند، اما با بهکارگیری پلیمرهای با پارامترهای فوتوولتایی بهتر، SPSهای کارآمدتری به دست خواهند آمد.

۲-۴ انتقال دهنده های الکترون دارای جزء سازنده پریلن دی ایمید با اضافه کردن زنجیرهای آلکیل مختلف به هسته های ETM ،PDIهای جدیدی طراحی میشوند که ساختار و پارامترهای فوتوولتایی آنها در شکل ۱۱ و جدول ۲ آمده است. پلیمر (P(PDI-BDT-T، جذب گستردهای در ناحیه مرئی دارد که با بهکارگیری این پلیمر در PSCهای معکوس، سطوح انرژی LUMO و HOMO بهترتیب ۳/۸۹ و ٥/٧٠ eV- بەدست مى آيد [١٣٥]. PDI-EH، پليمر ديگرى است كە با قرارگرفتن میان لایه جاذب نور و الکترود فلزی مانع از تماس فيزيكي دولايه مدنظر مي شود و تخريب PSC را به تأخير مي اندازد. سلول هاي يليمري PX-PDI نيز يذيرنده الكترون بسيار خوبي هستند [١٣۶،١٣٧] و در سلولهای انعطافپذیر بهکار گرفته میشوند. این پلیمرها از کوپلیمرهای متفاوتی مانند وینیلن (V)، تیوفن (T)، دیبنز وسیلول (DBS)، سلنوفن (Se) و سیکلوپنتادیتیوفن (CPDT) تشکیل شدهاند [۱۳۸]. در میان این کوپلیمر، PV-PDI توسط گروه پژوهشی Guo، در سامانه پروسکیت معکوس بررسی شد، این پلیمر با داشتن سطوح LUMO عميق، معادل eV -۴/۰۵ eV و ساختار مسطح، موجب عدم استقرار الکترون میشود و با پوششدهی عیوب سطحی، بیشترین PCE را بههمراه دارد [۱۳۹]. از طرفی زاویه کمتر بین واحدهای این کوپلیمر، موجب افزایش تحرک الکترونی و J_{sc} سلول میشود. اما، پلیمرهای PDBS-PDI و PCPDT-PDI، دارای سطح انرژی LUMO بالاتر و عدم سازگاری با سطح انرژی لایه پروسکیت برای انتقالهای الکترون هستند که به کاهش پایداری سلول منجر می شود. بهطور کلی، می توان از مشتقات PDI به عنوان پلیمرهای بین لایه ای میان PAL و ETM بهمنظور بهبود تماس استفاده کرد و PCE این

سلولها را بهبود بخشید که در میان مشتقات ذکرشده، بیشترین PCE متعلق به PV-PDI و معادل //۱۰/۱ است. در شکل ۱۰ منحنیهای J-V بر اساس دو روش پویش رفت (از جریان مدار کوتاه به ولتاژ مدار باز) و پویش برگشت (از ولتاژ مدار باز به جریان مدار کوتاه) برای پلیمرهای PX-PDI و مقدار الکترونهای استخراجشده نسبت به فوتونهای ورودی سلول با عنوان نمودار بازده کوانتومی خارجی (EQE) نشان داده شدهاند [۱۳۹].

. الکترون بر پایه پلیمر های نوع –n در سلولهای خورشیدی پر وسکیت معکوس

افزودن اتمهای هالوژن به هستههای PDI، به تشکیل فیلمهایی با انتقال بار مؤثرتر منجر میشود. در بین هالوژنهای مختلف، اتم برم (Br)، عملکرد بهتری در پلیمرها نشان میدهد. از اینرو، گروه Huang، پلیمری با نام Br-PDI دارای برم را طراحی کرد. این پلیمر، بهدلیل حلپذیری مناسب، عملکرد بسیار زیادی نشان داد.

PCE سلولهای بدون این یلیمر روی بسترهای ZnO، حدود ٪۴/۱ گزارش شد. در نتیجه با استفاده از این پلیمرها در سلولهای معکوس، بازده به ٪۱۰/۲۰ افزایش یافت. در بررسی طیفسنجی جذبی سایر هالوژنها، نوارهای جذبی قوی مشاهده شده است که میتواند به برهمکنشهای بینمولکولی مربوط باشد و بنابراین حل پذیری مناسبی را بههمراه ندارند، اما در برم، بهدلیل بزرگبودن شعاع اتمی، مقدار حل پذیری آن افزایش یافته و بنابراین بر هم کنش های بین مولکولی در Br-PDI ضعيف هستند [١٢۵]. پليمر BPDIQA، بهعنوان بين لايهاي [١٢۶] بين TiO, و PAL کاربرد داشته و دو واحد PDI دارد [۱۲۷] که بهدلیل داشتن برهمکنش های π - π بهتر، به بهبود J_{sc} و انتقال های الکترونی سلول منجر میشود و سطوح LUMO را به ۴/۰ eV- تغییر میدهد. از سایر ETMهای پلیمری که توسط گروه پژوهشی Zhang، معرفی شد، پلیمر PPDIDTT است. این پلیمر بهدلیل داشتن گروههای غنی از الكترون DTT-تيوفن بهعنوان دهنده قوى و جزء گيرنده الكترون PDI، موجب استخراج مؤثر بار و انتقال الکترون زیاد در PSCهای معکوس می شود [۱۴۰]. سلول های دارای PPDIDTT، برای غیرفعال کردن تلههای سطحی، در نقش باز لوئیس عمل می کند و PCE معادل ٪۱۶/۵ را نشان میدهد، در حالی که سلولهای بدون PPDIDTT، بازده ٪۲۵/۳ را نشان میدهند [۱۴۱]. از آنجا که قراردادن اتمهای گوگرد، نیتروژن یا گروههای فسفیت در PDI موجب تقویت عملکرد PSCهای معکوس میشود، پلیمرهای PPDI-F3N طراحی و سنتز شدند [۱۴۲]. گروههای آمینی موجود در این پلیمرها سطوح انرژی LUMO و HOMO را بهترتیب به ۳/۷۳ و eV - ۵/۷۳ بهبود می بخشند و با برطرف کردن عیوب سطحی PSCهای معکوس، PCE این سلولها را تا ٪۱۸/۳ افزایش میدهند [۱۴۳]. گروه Min، پلیمر دیگری را با عنوان PDINO بررسی کردند که بهعنوان کاتد سطحی بین الکترود نقره و PCBM کاربرد



شکل ۱۱- ساختارهای پلیمرهای بر پایه PDI بهعنوان ETM در سلولهای پروسکیت معکوس.

Fig. 11. The structures of the polymers based on PDI as an ETM in the inverted perovskite cells.





Polymer based on perylenediimide and phenothiazine 5,5-dioxide (PDO)(PDO-PDI3)

شکل ۱۱ (ادامه).

Fig. 11. (Continued).

دیمر، نسبت به حالت مونومر بهبود یافتهتر و نسبت به حالت تریمر، ضعیفتر است که به اثر تعداد واحدهای PDI مربوط می شود. PDI مربوط می شود. PDI ف پلیمر دیگری که به عنوان ETM در PCBM/Ag معکوس کاربرد دارد، با گروههای آمین خود موجب تغییر سطح PCBM/Ag شده و عیوب سطح پروسکیت را تا حد زیادی کاهش داده است و به افزایش مستخراج الکترون منجر می شود. PPDIN6 مهاجرت یونها را خنثی کرده و در نتیجه از الکترود نقره محافظت می کند و شاخص بازده مستند که پایداری و ویژگیهای انتقال بار خوبی نشان می دهند و به تشکیل لایههای یکنواخت منجر می شوند. پارامترهای فوتوولتایی این دو پلیمر تقریباً مشابه به یکدیگر هستند. اما، بازده SPGهای معکوس در سلولهای دارای پلیمر PDO-PDI2، معادل //۵۸۵ و در سلولهای دارای پلیمر BOD-PDI2، معادل //۵۸۸ گزارش شده است. وجود دارای پلیمر IDO-PDI3، معادل //۵۸۸ گزارش شده است. وجود دارای پلیمر IDO-PDI3، معادل //۵۸۸ گزارش شده است. وجود دارای پلیمر IDO-PDI3، معادل //۵۸۸ گزارش شده است. وجود دارای پلیمر IDO-PDI3، معادل //۱۸۵۰ هد در نتیجه

افزون بر بررسی های انجام شده، در شکل ۱۲ سطوح انرژی برخی از لایه های بر پایه پلیمرهای NDI و PDI قابل مشاهده هستند. با توجه به ویژگی های پلیمرهای بررسی شده، بیشترین PCEها به پلیمرهای PDOPDI3، PDOPDI4 و PDIN6، بهترتیب معادل ۱۸/۵۰، ۱۸/۵۰ و ۲۰/۴۳ مربوط است. سطوح انرژی LUMO این پلیمرها تقریباً نزدیک به یکدیگر است و FF آن ها به ترتیب معادل دارد. این پلیمر بینلایهای، از پخش یونهای نقره به سطح نیمهرسانا جلوگیری کرده و با برقراری تماس مناسب با الکترود نقره، فیلمهای یکنواختی همراه با جمع آوری بار عالی ایجاد میکنند [۱۴۴]. گروه Cheng، يليمر سهبعدي SFX-PDI4 را طراحي و سنتز كردند [۱۴۵]. مسیر سنتز و خالص سازی این پلیمرها ساده بوده و PCE در PSCهای معكوس را به حدود ./١٥/٣ افزايش مي دهند. از طرفي يليمر TPE-PDI4، که توسط گروه Jiang، بررسی شد، دارای هسته تترافنیل اتیلن با ساختار سهبعدی است [۱۴۶] که استخراج الکترون زیاد، حلپذیری خوب، قابلیت تشکیل فیلمهای یکنواخت و سطوح انرژی مناسب دارد. با وجود سهبعدىبودن ساختار اين دو پليمر، PCE پليمر TPE-PDI4، نسبت به SFX-PDI4، بیشتر و معادل ./۱۸/۷۸ است که این تفاوت به ويژگي نشر القاشده با كلوخگي (AIE) حلقه تترافنيل اتيلن برمي گردد. در ادامه، پلیمر PFPDI که افزون بر داشتن حلقههای تیوفن، گروههای فلورن نیز در ساختار خود دارد، بهعنوان ترکیب آلی-پلیمری بررسی شد. با وجود این، PCE آن همچنان از پلیمر TPE-PDI4 کمتر و معادل ./۱۵/۱۱ است [۱۴۷]. گروه پژوهشی Wang، درباره پلیمر دارای چند واحد PDI بررسی هایی انجام دادند. پلیمر Tr-PDI3 با داشتن سه گروه PDI، یک تریمر بهشمار میآید و دارای ساختاری مسطح و سهبعدی است، که بهدلیل فیلمهای همگن، موجب افزایش انتقالهای الکترونی میشود. دیمر di-PDI ترکیب دیگری با دو واحد PDI و تحرك الكتروني بسيار زياد است كه تمام يارامترهاي فوتوولتايي اين

. دروری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع−n در سلولهای خور شیدی پروسکیت معکوس

عطيه فداء و همكاران

	V _{oc} (V)	J _{SC}	FF	PCE	LUMO	HOMO		
Device architecture		(mA/cm2)	(%)	(%)	(eV)	(eV)	Ref.	
ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:P(PDI-BDT-T)/Ca/Al	0.80	11.5	51.1	4.71	-3.89	-5.70	[135]	
ITO/PEDOT: PSS/MAPbI3/PDI-EH/Ag	0.832	18.5	61	9.5	-	-	[137	
FTO/PEDOT:PSS/MAPbI3/PV-PDI/Al	0.931	16.6	65.6	10.14	-4.05	-5.91	[139]	
FTO/PEDOT:PSS/MAPbI3/PT-PDI/Al	0.898	14.7	47.4	6.24	-3.94	-5.85	[139]	
FTO/PEDOT:PSS/MAPbI3/PDBS-PDI/Al	0.894	19.0	33.8	5.73	-3.71	-5.73	[139]	
FTO/PEDOT:PSS/MAPbI3/PSe-PDI/Al	0.901	14.0	42.6	5.37	-3.97	-5.82	[139]	
FTO/PEDOT:PSS/MAPbI3/PCPDT-PDI/Al	0.921	6.62	31.3	1.91	-3.84	-5.33	[139]	
ITO/PEDOT: PSS/MAPbI3/Br-PDI/Ag	0.84	18.80	64.6	10.20	-3.97	-6.00	[149]	
FTO/TiO2/BPDIAQ (0.15 mg/mL)/perovskite/PC61BM/Al	0.96	20.71	68.99	13.72	-4.0	-6.1	[150]	
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xClx/PPDIDTT/PC61BM/Bphen/Ag	0.990	21.1	79.1	16.5	-3.9	-5.9	[140]	
ITO/TiO2/PPDI-F3N/MAPbI3(Cl)/spiro-OMeTAD/Au		22.8	73.7	18.3	-3.73	-5.73	[142]	
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3-xClx/PCBM/PDINO/Ag		18.8	78.5	14.0	-3.63	-6.21	[145]	
FTO/NiMgLiO/(MAPbI3)0.85 (MAPbCl3)0.15/SFX-PDI4/		19.9	71.4	15.3	-3.94	-5.96	[145]	
TiNbOx/Ag								
ITO/P3CT-Na/MAPbI3/TPE-PDI4/C60/BCP/Ag	1.052	21.98	81	18.78	-3.87	-5.92	[146]	
ITO/P3CT/MAPbI3/PFPDI/Ag	0.963	22.43	66.5	15.01	-4.02	-5.66	[147]	
ITO/P3CT-Na/perovskite/Tr-PDI3/BCP/Ag	1.032	21.47	79	17.45	-4.00	-5.97	[108]	
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI3/di-PDI/TiO2/Al	0.8	17.2	51	7.1	-4.04	-6.25	[108]	
FTO/NiOX/MAPbI3/PCBM/PPDIN6/Ag	1.08	22.68	83.4	20.43	-3.70	-5.71	[108]	
ITO/NIOX/MAPbI3-xClx/PDO-PDI2/BCP/Ag	1.02	21.36	72.77	15.85	-3.87	-5.97	[148]	
ITO/NIOX/MAPbI3-xClx/PDO-PDI3/BCP/Ag	1.10	22.64	74.31	18.50	-3.93	-6.07	[148]	

جدول ۲- پارامترهای فوتوولتایی سلولهای پروسکیت معکوس بر پایه پلیمرهای PDI بهعنوان Table 2. Photovoltaic parameters of the inverted perovskite cells based on PDI polymers as an ETM.

۷۴/۳۱ ۸۱ و ۸۳/۴ گزارش شدهاند که با افزایش مقدار PCE این پلیمرها، مقدار FF نیز افزایش مییابد. تمام پلیمرهای معرفی شده، با داشتن ویژگیهای منحصربه فرد، پارامترهای فوتوولتایی سلول را بهبود می بخشند.

۳-۴ انتقال دهندههای الکترون بر پایه بیس تیوفن ایمید و سایر پلیمرها افزون بر پلیمرهای بر پایه هسته های دی ایمید، پلیمرهای نوع-n. بر پایه BTI نیز وجود دارند که به عنوان ETM در SCهای

نوع-n، بر پایه BTI نیز وجود دارند که بهعنوان ETM در PSCهای معکوس به کار گرفته می شوند. ساختارهای و پارامترهای فوتوولتایی مربوط در شکل ۱۳ و جدول ۳ آمده است. این نوع از پلیمرها، دارای واحدهای تکرارشونده بیس تیوفن همراه با گروههای ایمید هستند که الکترونخواهی زیاد، آنها را به گزینههایی مناسب به عنوان ETM در

PSCهای معکوس، تبدیل کرده است. این پلیمرها، تحرک الکترونی قابل قبول و استخراج الکترون کارآمد از PAL را فراهم میسازند و موجب کاهش نوترکیبی حفره و الکترون و بهبود پارامترهای V_{oc} و J_{sc} میشوند [۱۰۸،۱۵۱].

به منظور افزایش کارایی BTI، آن را با گروه های عاملی مختلف از جمله اتم فلوئور عامل دار کردند تا ترکیب f-BTI2 سنتز شود [۹۲]. f-FBTI2 دارای دو اتم فلوئور متصل به تیوفن است. نتایج نشان می دهد، با افزایش تعداد اتم های فلوئور از ۱ به ۲، گروه های پذیرنده الکترون قوی تر عمل می کنند [۱۵۲] و پارامترهای فوتوولتایی بهبود می یابند. با کوپلیمرشدن مشتقات BTI با گروه های دهنده - کشنده الکترون با عنوان T-FBTI2-آ، انتقالهای الکترونی ارتقا می یابند و برای نشان دادن این موضوع، پلیمرهای T-BTI2 نیز ساخته شدند [۱۵۳].



شکل ۱۲- مقایسه بین ترازهای انرژی برخی از لایههای بر پایه پلیمرهای PDI و NDI با ترازهای انرژی سایر لایهها در سلول خورشیدی پروسکیت.

Fig. 12. The Comparison between the energy levels of some of the layers based on PDI and NDI polymers with the energy levels of the other layers in the perovskite solar cell.

f-BTI2-T و f-BTI2-T در PSCهای معکوس، بهعنوان پذیرنده الکترون عمل میکنند و PCE آنها بهترتیب معادل ۵/۴ و ۸/۱۰



شکل ۱۳– سایر ساختارهای پلیمرهای نوع–n استفادهشده بهعنوان ETM در سلولهای پروسکیت معکوس. Fig. 13. The other structures of n-type polymers used as an ETM in the inverted perovskite cells.

مجله علمی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوششم، شماره ۵، آذر–دی ۱٤۰۲

گزارش شده است. منحنیهای J-V و EQE تمام PSCهای بهدست آمده در شکل ۱۴ نشان داده شدهاند. در منحنی FFBTI2-T ،EQE پاسخهای نوری گسترده ای را از محدوده ۳۰۰ nm تا ۸۰۰ تشان می دهد که بیشترین مقدار EQE ثبت شده، در محدوده ۶۰۰ nm معادل ./۶۶ است [۱۵۳].

مروری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمر های نوع –n در سلول های خور شیدی پر وسکیت معکو

PBTI پلیمر دیگری است که در PSCهای معکوس کاربرد دارد و دارای گروههای بیس تیوفن و ایمید است. اتمهای گوگرد در حلقههای غنی از الکترون تیوفن، نقش کلیدی در غیرفعال کردن عیوب سطحی پروسکیت دارند، در نتیجه با کاهش مهاجرت یونها و حل پذیری خوب آن در حلالهای آلی معمولی، موجب افزایش پایداری و PCE سلول می شوند [۱۰۳٬۱۵۴]. افزون بر این، F8BT پلیمری بین لایه ای است که به عنوان MTT در SCPهای معکوس کاربرد دارد. امکان تشکیل سطوح با شکل شناسی همگن در اثر انتقالهای الکترونی مناسب از ADT به MTT در این پلیمر فراهم می شود. PCE سلول پیش و پس از به کاربردن این پلیمر به ترتیب، ۲۰۰۵ و ۱۰/۶۰ گزازش شده است. از دیگر پلیمرهای نوع - n، می توان به PVP اشاره کرد، که سطح BCMAg را تغییر می دهد. PCP، با تشکیل لایه دوقطبی، بر سطح MCBMA را تغییر می دهد. PCP، با تشکیل لایه دوقطبی، بر سطح IDCBM/Ag را تغییر می دهد. PCP، با تشکیل لایه دوقطبی، بر سطح IDCBM/Ag را تغییر می دهر کل سلول، به انتقالهای الکترونی با افزایش تحرک الکترونی در کل سلول، به انتقالهای الکترونی

٤٧۵

.روری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع –n در سلولهای خور شیدی پروسکیت معکوس

عطيه فداء و همكاران

جدول ۳- پارامترهای فوتوولتایی سلولهای پروسکیت معکوس بر پایه سایر پلیمرهای نوع-n بهعنوان ETM. Table 3. Photovoltaic parameters of the inverted perovskite cells based on other n-type polymers as an ETM.

Device architecture	$V_{oc}(V)$	J_{SC}	FF	PCE	LUMO	НОМО	Ref	
		(mA/cm)	(%)	(%)	(eV)	(eV)	Kei.	
ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:f-BTI2-T/LiF/A1	1.13	9.68	49.2	5.4	-3.30	-5.91	[153]	
ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:f-FBTI2-T/LiF/Al	1.05	13.60	56.5	8.10	-3.46	-5.94	[153]	
ITO/PTAA/perovskite/PBTI/BCP/Ag	0.91	21.10	54.8	10.60	-3.5	-5.5	[103]	
ITO/NiOx/MAPbI3/PC61BM:F8BT/BCP/Ag	1.04	19.3	75	15.0	-	-	[155]	
ITO/NiOx/MAPbI3:PVP/PC61BM/BCP/Ag	1.08	21.5	75	17.5	-	-	[155]	







شکل ۱۴ – منحنی های (a) J-V و (b) و EQE مربوط به پلیمرهای f-BTI2-T و f-BTI2-T در سلول های پروسکیت معکوس [۱۵۳]. Fig. 14. (a) The J-V and (b) EQE curves related to f-BTI2-T and f-FBTI2-T polymers in the inverted perovskite cells (reprinted with permission from Ref. 153. Copyright 2019 Wiley Online Library).

سرعت می بخشد و از نوترکیبی بار می کاهد. پیش از به کاربردن این پلیمر بین لایه ای در PSGهای معکوس، PCE سلول حدود ۸/۵۷/۱ بوده، و پس از استفاده از آن PCE به ۱۷/۵۷ افزایش یاقته است [۱۵۵]. وجود گروههای فعال بیس تیوفن و گروههای ایمید، سبب ایجاد ماهیت ممان دوقطبی دائمی در ساختار پلیمری BTI می شود، در نتیجه پارامترهای فوتوولتایی سلول را تقویت می کنند. این آثار با عامل دار کردن این دسته از پلیمرها به کمک گروههای الکترون کشنده مانند فلوئور، موجب تغییر چشم گیری در مقدار این پارامترها شده است.

۵- نتیجه گیری

به طور خلاصه، سه پلیمر ایمیدی با هسته های مرکزی NDI، NDI و BTI با ویژگی های سنتز آسان و مقرون به صرفه، ساختار های مزدوج برای انتقال های الکترونی همراه با حل پذیری مناسب در فرایند لایه نشانی، در پیکربندی معکوس سلول های خور شیدی پروسکیت به عنوان ETM بررسی شده اند. این پلیمرها در مقایسه با فولرن دارای مزایایی، شامل قابلیت تنظیم خواص نور فیزیکی – الکترو شیمیایی، انعطاف پذیری مکانیکی مناسب، قابلیت استفاده در چاپ سه بعدی، پایداری محیطی – عملیاتی و تطبیق پذیری با راهکار فراوری محلول پایداری محیطی – عملیاتی و تطبیق پذیری با راهکار فراوری محلول در ساختار این پلیمرها، قابلیت ایجاد اتصال های فیزیکی مانند پیوند مینجر می شوند. از طرفی، افزودن عوامل مناسبی از جمله زنجیرهای منجر می شوند. از طرفی، افزودن عوامل مناسبی از جمله زنجیرهای مسته، منهر ایکترونی بیشتر در این ساختارها می شوند. بیشترین

بازده در PSCهای معکوس بر پایه پلیمرهای NDI، به پلیمر PFNDI بازده در مربوط بوده که بهدلیل وجود استرهای فسفیت در ساختار آن، معادل ./۱۸/۲۵٪ گزارش شده است. افزون بر این یلیمر PPDIN6 بهدلیل اصلاح عيوب سطح پروسکيت، بيشترين بازده (معادل ./۲۰/۴۳) را در یلیمرهای بر یایه PDI در سلولهای معکوس به خود اختصاص داده است. از طرفي ديگر، با افزودن اتمهاي الكترونكشنده مانند فلو نور به هسته های BTI، تغییراتی جدی در ویژگی های پلیمرهای ساخته شده دیده می شود. این پیشرفت ها در ETMهای پلیمری، نمایانگر قابلیت زياد براي دستيابي به سلولهاي فوتوولتايي مقرونيهصرفه است و قابلیت PSCهای معکوس را بهعنوان جایگزین هایی مناسب برای سلولهای خورشیدی سیلیکونی مطرح میکند. با توجه به نوع واحدهای کویلیمر با هستههای پلیمرهای رسانا در متن مقاله مروری، طراحی ترکیباتی که دارای زنجیرهایی با عاملهای متفاوت باشند، گزینههای مناسبی برای افزایش برهمکنشهای بینمولکولی و بهبود پارامترهای فوتوولتایی هستند. PSCها یک فناوری نویدبخش برای تولید انرژیهای پاک است که در سالهای اخیر بهدلیل در دسترس پذیری، قابلیت جابه جایی بین لایه ها و نیاز نداشتن به روشهای پیچیده، مورد توجه قرار گرفتهاند. این سلولها بهدلیل خواص شکننده پروسکیت و رابطهای آن، با مشکل پایداری مواجه

ITO	Indium tin oxide
J_{SC}	Short circuit current density
NDI	Naphthalenedimide
PDI	Perylenediimide
PAL	Perovskite absorbent layer
PCE	Power conversion efficiency
PCBM	Phenyl-C(61)-butyric acid methyl ester-[6,6]
PEDOT:PS	S Poly(3,4-ethylene dioxy thiophene):Poly(styrene solfunate)
PTAA	Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethyl phenyl)amine]
PSC	Perovskite solar cells
V _{oc}	Open circuit voltage
SCLC	Space charge limited current
$V_{_{TFL}}$	Trap-filled limit voltage
WF	Work function

8- مراجع

1. Lamichhane A. and Ravindra N.M., Energy Gap-Refractive Index Relations in Perovskites, Materials (Basel), 13, 2020.

مجله علمی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوششم، شماره ۵، آذر–دی ۱٤۰۲

٤٧٧

AIE

BTI

CIL

DMF

HTL

DMSO

- DSSC Dye synthesized solar cell ETL Electron transport layer EQE External Quantum Efficiency Electron transport material ETM FF Fill factor FTO Fluorine-doped tin oxide LUMO Lowest unoccupied molecular orbital

Aggregation induced emission

Bithiopheneimide

Dimethylformamide

Dimethyl sulfoxide

Cathode interfacial layer

- Hole transport layer HTM Hole transport material
- HOMO Highest occupied molecular orbital

زیادی نقص در فرایند هستهزایی و بلورش بلور ایجاد میکند که بهطور عمده در بخش لایههای سطحی بالا و پایین بهوجود می آیند. این عیبها و نقص های ساختاری آثار شگرفی بر عملکرد و پایداری سلول خورشيدي اعمال مي کنند. بر اين اساس، راهکارهاي مختلف غيرفعالسازي نقص براي بهبود عملكرد سلول گزارش شدهاند. بررسی و پیداکردن راهحل مناسب برای این مسئله از راه مهندسی مولکول و قراردادن گروههای عاملی مناسب در پیرامون یا مرکز مونومر سازنده يليمر نوع-n مي تواند به عنوان راهبرد مطرح شود. بهصورت خلاصه، فراهم كردن اتصال هاي شيميايي يا فيزيكي قوى با لايه هاي اکسيد فلزي و يروسکيت، نقش کليدي و اساسي در ساخت سلول انعطاف يذير، عمر طولاني، عدم تخريب و تجزيه PAL و انتقال دانش فنی از مقیاس ماژول به چاپ سهبعدی سلول خورشیدی با روش های صنعتی و بهروز شده دارد. PSCها با وجود اینکه از لحاظ اقتصادی و بازده از سایر سلولهای فوتوولتایی برتر هستند. برای تولید انبوه با چالش های مهمی مانند اطمینان از مقیاس پذیری و تکراریذیری فرایند، توسعه روش های رشد و رسوب لایهنازک کارآمد، افزایش پایداری و به حداقل رساندن سمیت مواد به کارگرفته شده مانند استفاده از سرب در سنتز پروسکیت مواجه هستند.

مروري بر مواد انتقال دهنده الکترون بر بابه بلیمرهای نوع –n در سلول های خورشیدی بروسکیت معکوس

هستند، بهعنوان مثال، يروسكيت بهدليل ماهيت يونى خود تعداد

علائم اختصاري

- Saouma F.O., Park D.Y., Kim S.H., Jeong M.S., and Jang J.I., Multiphoton Absorption Coefficients of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Single Crystals, *Chem. Mater.*, 29, 6876-6882, 2017.
- Herz L.M., Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits, ACS Energy Lett., 2, 1539-1548, 2017.
- Khatoon S., Yadav S.K., Chakravorty V., Singh J., Singh R.B., Hasnain M.S., and Hasnain S.M., Perovskite Solar Cell's Efficiency, Stability and Scalability: A Review, *Mater. Sci. Energy Technol.*, 6, 437-459, 2023.
- Lin X., Cui D., Luo X., Zhang C., Han Q., Wang Y., and Han L., Efficiency Progress of Inverted Perovskite Solar Cells, *Energy Environ. Sci.*, 13, 3823-3847, 2020.
- Meng L., You J., Guo T.-F., and Yang Y., Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells, *Accounts Chem. Res.*, 49, 155-165, 2016.
- Liu Z., Krückemeier L., Krogmeier B., Klingebiel B., Márquez J.A., Levcenko S., Öz S., Mathur S., Rau U., Unold T., and Kirchartz T., Open-Circuit Voltages Exceeding 1.26 V in Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.*, 4, 110-117, 2018.
- Kim M., Kim G.-H., Lee T.K., Choi I.W., Choi H.W., Jo Y., Yoon Y.J., Kim J.W., Lee J., Huh D., Lee H., Kwak S.K., Kim J.Y., and Kim D.S., Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells, *Joule*, 3, 2179-2192, 2019.
- Zhu H., Liu Y., Eickemeyer F.T., Pan L., Ren D., Ruiz-Preciado M.A., Carlsen B., Yang B., Dong X., Wang Z., Liu H., Wang S., Zakeeruddin S.M., Hagfeldt A., Dar M.I., Li X., and Gratzel M., Tailored Amphiphilic Molecular Mitigators for Stable Perovskite Solar Cells with 23.5% Efficiency, *Adv Mater.*, 32, e1907757, 2020.
- Molina D., Sheibani E., Yang B., Mohammadi H., Ghiasabadi M., Xu B., Suo J., Carlsen B., Vlachopoulos N., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., and Hagfeldt A., Molecularly Engineered Low-Cost Organic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: The Substituent Effect on Non-fused Three-Dimensional Systems, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, 3156-3165, 2022.
- Wang L., Zhou H., Hu J., Huang B., Sun M., Dong B., Zheng G., Huang Y., Chen Y., and Li L., A Eu³⁺-Eu²⁺ Ion Redox Shuttle Imparts Operational Durability to Pb-I Perovskite Solar Cells,

Science, 363, 265-270, 2019.

 McMeekin D.P., Sadoughi G., Rehman W., Eperon G.E., Saliba M., Hörantner M.T., Haghighirad A., Sakai N., Korte L., and Rech B., A Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Absorber for Tandem Solar Cells, *Science*, **351**, 151-155, 2016.

. مروری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع –n در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس

- Noel N.K., Stranks S.D., Abate A., Wehrenfennig C., Guarnera S., Haghighirad A.-A., Sadhanala A., Eperon G.E., Pathak S.K., and Johnston M.B., Lead-Free Organic–Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications, *Energy Environ. Sci.*, 7, 3061-3068, 2014.
- Alidaei M., Izadifard M., Ghazi M.E., and Ahmadi V., Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells Using Structural and Morphological Improvement of CH₃NH₃PbI₃ Absorber Layers, *Mater. Res. Express*, 5, 016412, 2018.
- Askari M.B., Mirazaei V., and Mirhabibi M., Types of Solar Cells and Application, *Am. J. Opt. Photon.*, 3, 94-113, 2015.
- Foo S., Thambidurai M., Senthil Kumar P., Yuvakkumar R., Huang Y., and Dang C., Recent Review on Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells, *Int. J. Energy Res.*, 46, 21441-21451, 2022.
- Sheibani E., Moslempoor M., and Arami Ghahfarokhi F., Hole-Transporting Materials Based on p-Type Polymers in Invert Perovskite Solar Cells, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 36, 107-132, 2023.
- Bahrami A., Kazeminezhad I., and Abdi Y., Pt-Ni/rGO Counter Electrode: Electrocatalytic Activity for Dye-Sensitized Solar Cell, *Superlattices Microstruct.*, **125**, 125-137, 2019.
- Hosseinnezhad M., Moradian S., and Gharanjig K., Novel Organic Dyes Based on Thioindigo for Dye-Sensitized Solar Cells, *Dyes Pigment.*, **123**, 147-153, 2015.
- Agbolaghi S., Mohammadi-Vanyar O., and Abbaspoor S., Stabilization of Polymer Solar Cells and Their Importance in Photovoltaic Systems *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 34, 99-129, 2021.
- Mir N. and Salavati-Niasari M., Preparation of TiO₂ Nanoparticles by Using Tripodal Tetraamine Ligands as Complexing Agent via Two-Step Sol-Gel Method and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells, *Mater. Res. Bull.*, 48, 1660-1667, 2013.
- Mir N. and Salavati-Niasari M., Photovoltaic Properties of Corresponding Dye Sensitized Solar Cells: Effect of Active Sites of Growth Controller on TiO₂ Nanostructures, *Sol. Energy*, 86, 3397-3404, 2012.

مجله علمی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوششم، شماره ۵، آذر–دی ۱٤۰۲

- Lindh L., Gordivska O., Persson S., Michaels H., Fan H., Chabera P., Rosemann N.W., Gupta A.K., Benesperi I., Uhlig J., Prakash O., Sheibani E., Kjaer K.S., Boschloo G., Yartsev A., Freitag M., Lomoth R., Persson P., and Warnmark K., Dye-Sensitized Solar Cells Based on Fe N-Heterocyclic Carbene Photosensitizers with Improved Rod-Like Push-Pull Functionality, *Chem. Sci.*, **12**, 16035-16053, 2021.
- Xu B., Sheibani E., Liu P., Zhang J., Tian H., Vlachopoulos N., Boschloo G., Kloo L., Hagfeldt A., and Sun L., Carbazole-Based Hole-Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells, *Adv Mater.*, 26, 6629-34, 2014.
- Volker S.F., Collavini S., and Delgado J.L., Organic Charge Carriers for Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*, 8, 3012-28, 2015.
- Zhang J., Hao Y., Yang L., Mohammadi H., Vlachopoulos N., Sun L., Hagfeldt A., and sheibani E., Electrochemically Polymerized Poly(3,4-Phenylenedioxythiophene) as Efficient and Transparent Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells, *Electrochim. Acta*, 300, 482-488, 2019.
- Cui D., Wang Y., and Han L., China's Progress of Perovskite Solar Cells in 2019, *Sci. Bull.*, 65, 1306-1315, 2020.
- Dou L., Yang Y.M., You J., Hong Z., Chang W.H., Li G., and Yang Y., Solution-Processed Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity, *Nat. Commun.*, 5, 5404, 2014.
- Tan Z.-K., Moghaddam R.S., Lai M.L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L.M., and Credgington D., Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite, *Nat. Nanotechnol.*, 9, 687-692, 2014.
- Ashjari T., Roghabadi F.A., and Ahmadi V., Facile Synthesis of Durable Perovskite Quantum Dots Film with Near Unity Photoluminescence Quantum Yield for Efficient Perovskite Light Emitting Diode, *Appl. Surface Sci.*, **510**, 145513, 2020.
- Saeedi M., Ashjari T., Roghabadi F.A., and Ahmadi V., Efficient LED Light Converter Based on Perovskite Nanocrystals for Visible Light Communication, 3rd West Asian Symposium on Optical and Millimeter-Wave Wireless Communication (WASOWC), IEEE, 1-4, 2020.
- Xiao K., Lin R., Han Q., Hou Y., Qin Z., Nguyen H.T., Wen J., Wei M., Yeddu V., Saidaminov M.I., Gao Y., Luo X., Wang Y., Gao H., Zhang C., Xu J., Zhu J., Sargent E.H., and Tan H., All-Perovskite Tandem Solar Cells With 24.2% Certified

Efficiency and Area Over 1 cm² Using Surface-Anchoring Zwitterionic Antioxidant, *Nat. Energy*, **5**, 870-880, 2020.

- Cai B., Zhang W.-H., and Qiu J., Solvent Engineering of Spin-Coating Solutions for Planar-Structured High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *Chinese J. Catal.*, 36, 1183-1190, 2015.
- Barrows A.T., Pearson A.J., Kwak C.K., Dunbar A.D., Buckley A.R., and Lidzey D.G., Efficient Planar Heterojunction Mixed-Halide Perovskite Solar Cells Deposited via Spray-Deposition, *Energy Environ. Sci.*, 7, 2944-2950, 2014.
- 35. Zhu L., Shi J., Lv S., Yang Y., Xu X., Xu Y., Xiao J., Wu H., Luo Y., Li D., and Meng Q., Temperature-Assisted Controlling Morphology and Charge Transport Property for Highly Efficient Perovskite Solar Cells, *Nano Energy*, **15**, 540-548, 2015.
- Poplavskyy D. and Nelson J., Nondispersive Hole Transport in Amorphous Films of Methoxy-Spirofluorene-Arylamine Organic Compound, J. Appl. Phys., 93, 341-346, 2003.
- Onoda-Yamamuro N., Matsuo T., and Suga H., Dielectric Study of CH₃NH₃PbX₃ (X= Cl, Br, I), *J. Phys. Chem. Solids*, 53, 935-939, 1992.
- Lee S., Jeong D., Kim C., Lee C., Kang H., Woo H.Y., and Kim B.J., Eco-Friendly Polymer Solar Cells: Advances in Green-Solvent Processing and Material Design, *ACS Nano*, 14, 14493-14527, 2020.
- Li F., Deng X., Qi F., Li Z., Liu D., Shen D., Qin M., Wu S., Lin F., Jang S.H., Zhang J., Lu X., Lei D., Lee C.S., Zhu Z., and Jen A.K., Regulating Surface Termination for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells with Greater Than 23% Efficiency, J. Am. Chem. Soc., 142, 20134-20142, 2020.
- Li B., Li Z., Wu X., and Zhu Z., Interface Functionalization in Inverted Perovskite Solar Cells: From Material Perspective, *Nano Res. Energy*, 1, e9120011, 2022.
- Yang J., Luo X., Zhou Y., Li Y., Qiu Q., and Xie T., Recent Advances in Inverted Perovskite Solar Cells: Designing and Fabrication, *Int. J. Molecul. Sci.*, 23, 11792, 2022.
- Green M., Dunlop E., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., and Hao X., Solar Cell Efficiency Tables (version 57), *Prog. Photovolt., Res. Appl.*, **29**, 3-15, 2021.
- Mesquita I., Andrade L., and Mendes A., Perovskite Solar Cells: Materials, Configurations and Stability, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82, 2471-2489, 2018.
- Jafari M., Rahimi A., and Shokrolahi P., Surface Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles to Improve Its Distribution in Epoxy-Silica Polymer Matrix, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*

مروری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع –n در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس

(Persian), 27, 281-289, 2014.

عطيه فداء و همكاران

- 45. Dehghan M. and Behjat A., Deposition of Zinc Oxide as an Electron Transport Layer in Planar Perovskite Solar Cells by Spray and SILAR Methods Comparable with Spin Coating, *RSC Adv.*, 9, 20917-20924, 2019.
- Sheibani E., Heydari M., Ahangar H., Mohammadi H., Fard H.T., Taghavinia N., Samadpour M., and Tajabadi F., 3D Asymmetric Carbozole Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells, *Sol Energy*, 189, 404-411, 2019.
- Sheibani E., Yang L., and Zhang J., Recent Advances in Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells, *Sol. RRL*, 4, 2020.
- Mali S.S. and Hong C.K., p-i-n/n-i-p Type Planar Hybrid Structure of Highly Efficient Perovskite Solar Cells towards Improved Air Stability: Synthetic Strategies and the Role of p-Type Hole Transport Layer (HTL) and n-Type Electron Transport Layer (ETL) Metal Oxides, *Nanoscale*, 8, 10528-10540, 2016.
- Li X., Haghshenas M., Wang L., Huang J., Sheibani E., Yuan S., Luo X., Chen X., Wei C., Xiang H., Baryshnikov G., Sun L., Zeng H., and Xu B., A Multifunctional Small-Molecule Hole-Transporting Material Enables Perovskite QLEDs with EQE Exceeding 20%, ACS Energy Lett., 8, 1445-1454, 2023.
- Feng K., Guo H., Sun H., and Guo X., n-Type Organic and Polymeric Semiconductors Based on Bithiophene Imide Derivatives, *Accounts Chem. Res.*, 54, 3804-3817, 2021.
- Yu Z. and Sun L., Inorganic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells, *Small Methods*, 2, 1700280, 2018.
- Huckaba A.J., Gharibzadeh S., Ralaiarisoa M., Roldán-Carmona C., Mohammadian N., Grancini G., Lee Y., Amsalem P., Plichta E.J., and Koch N., Low-Cost TiS₂ as Hole-Transport Material for Perovskite Solar Cells, *Small Methods*, 1, 1700250, 2017.
- Heidariramsheh M., Mirhosseini M., Abdizadeh K., Mahdavi S.M., and Taghavinia N., Evaluating Cu₂SnS₃ Nanoparticle Layers as Hole-Transporting Materials in Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4, 5560-5573, 2021.
- Maram D.K., Habibiyan H., Ghafoorifard H., and Shekoofa O., Analysis of Optimum Copper Oxide Hole Transporting Layer for Perovskite Solar Cells, 27th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE), 214-219, 2019.
- 55. Nhari L.M., El-Shishtawy R.M., and Asiri A.M., Recent Progress in Organic Hole Transport Materials for Energy

Applications, Dyes Pigm., 193, 109465, 2021.

- Farokhi A., Shahroosvand H., Delle Monache G., Pilkington M., and Nazeeruddin M.K., The Evolution of Triphenylamine Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 2022.
- Ke W., Fang G., Wan J., Tao H., Liu Q., Xiong L., Qin P., Wang J., Lei H., Yang G., Qin M., Zhao X., and Yan Y., Efficient Hole-Blocking Layer-Free Planar Halide Perovskite Thin-Film Solar Cells, *Nat. Commun.*, 6, 6700, 2015.
- Liang W., Huang J., Wang Z., Huang C., Wei Q., Liao C., Ma R., Liu T., Zhu W., and Li Y., Enhancing Efficiency of Organic Solar Cells with Alkyl Diamines Doped PEDOT:PSS, ACS Mater. Lett., 5, 656-663, 2023.
- Yan W., Ye S., Li Y., Sun W., Rao H., Liu Z., Bian Z., and Huang C., Hole-Transporting Materials in Inverted Planar Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 6, 2016.
- Sheibani E., Amini M., Heydari M., Ahangar H., Keshavarzi R., Zhang J., and Mirkhani V., Hole Transport Material Based on Modified N-Annulated Perylene for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Sol. Energy*, **194**, 279-285, 2019.
- Wang L., Sheibani E., Guo Y., Zhang W., Li Y., Liu P., Xu B., Kloo L., and Sun L., Impact of Linking Topology on the Properties of Carbazole-Based Hole-Transport Materials and Their Application in Solid-State Mesoscopic Solar Cells, *Sol. RRL*, **3**, 2019.
- Sheibani E., Yang L., and Zhang J., Conjugated Polymer for Charge Transporting Applications in Solar Cells, in Organic Electrodes: Fundamental to Advanced Emerging Applications, Springer, 119-135, 2022.
- Chowdhury T.A., Zafar M.A.B., Islam M.S.-U., Shahinuzzaman M., Islam M.A., and Khandaker M.U., Stability of Perovskite Solar Cells: Issues and Prospects, *RSC Adv.*, **13**, 1787-1810, 2023.
- Lyu B., Yang L., Luo Y., Zhang X., and Zhang J., Counter Electrodes for Perovskite Solar Cells: Materials, Interfaces and Device Stability, *J. Mater. Chem. C*, 10, 10775-10798, 2022.
- Chang C-C., Tao J-H., Tsai C-E., Cheng Y-J., Hsu C-S., Cross-Linked Triarylamine-Based Hole-Transporting Layer for Solution-Processed PEDOT: PSS-Free Inverted Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 21466-21471, 2018.
- Don M.F., Ekanayake P., Jennings J.R., Nakajima H., and Lim C.M., Graphite/Carbon Black Counter Electrode Deposition

Methods to Improve the Efficiency and Stability of Hole-Transport-Layer-Free Perovskite Solar Cells, *ACS Omega*, **7**, 22830-22838, 2022.

- Pitchaiya S., Natarajan M., Santhanam A., Asokan V., Yuvapragasam A., Ramakrishnan V.M., Palanisamy S.E., Sundaram S., and Velauthapillai D., A Review on the Classification of Organic/Inorganic/Carbonaceous Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cell Application, *Arab. J. Chem.*, 13, 2526-2557, 2020.
- Wang R., Mujahid M., Duan Y., Wang Z.K., Xue J., and Yang Y., A Review of Perovskites Solar Cell Stability, *Adv. Funct. Mater.*, 29, 1808843, 2019.
- Tisdale J.T., Muckley E., Ahmadi M., Smith T., Seal C., Lukosi E., Ivanov I.N., and Hu B., Dynamic Impact of Electrode Materials on Interface of Single-Crystalline Methylammonium Lead Bromide Perovskite, *Adv. Mater. Interfaces*, 5, 1800476, 2018.
- Domanski K., Correa-Baena J.-P., Mine N., Nazeeruddin M.K., Abate A., Saliba M., Tress W., Hagfeldt A., and Grätzel M.J.A., Not All that Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells, *ACS Nano*, **10**, 6306-6314, 2016.
- Guerrero A., You J., Aranda C., Kang Y.S., Garcia-Belmonte G., Zhou H., Bisquert J., and Yang Y.J.A., Interfacial Degradation of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells, *ACS Nano*, 10, 218-224, 2016.
- 72. Sanehira E.M., Tremolet de Villers B.J., Schulz P., Reese M.O., Ferrere S., Zhu K., Lin L.Y., Berry J.J., and Luther J.M., Influence of Electrode Interfaces on the Stability of Perovskite Solar Cells: Reduced Degradation Using Moo_x/Al for Hole Collection, *ACS Energy Lett.*, **1**, 38-45, 2016.
- Kaltenbrunner M., Adam G., Głowacki E.D., Drack M., Schwödiauer R., Leonat L., Apaydin D.H., Groiss H., Scharber M.C., and White M.S., Flexible High Power-Per-Weight Perovskite Solar Cells with Chromium Oxide–Metal Contacts for Improved Stability in Air, *Nat. Mater.*, 14, 1032-1039, 2015.
- You J., Meng L., Song T.-B., Guo T.-F., Yang Y., Chang W.-H., Hong Z., Chen H., Zhou H., and Chen Q., Improved Air Stability of Perovskite Solar Cells via Solution-Processed Metal Oxide Transport Layers, *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 75-81, 2016.
- 75. Jeng J.Y., Chiang Y.F., Lee M.H., Peng S.R., Guo T.F., Chen P., and Wen T.C., CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-

Heterojunction Hybrid Solar Cells, *Adv Mater.*, **25**, 3727-3732, 2013.

- Mei A., Li X., Liu L., Ku Z., Liu T., Rong Y., Xu M., Hu M., Chen J., and Yang Y., A Hole-Conductor–Free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cell with High Stability, *Science*, 345, 295-298, 2014.
- 77. Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandiran A.K., Liu B., Nazeeruddin M.K., and Grätzel M., Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/ TiO₂ Heterojunction Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 17396-17399, 2012.
- Zhao J., Zheng X., Deng Y., Li T., Shao Y., Gruverman A., Shield J., and Huang J., Is Cu A Stable Electrode Material In Hybrid Perovskite Solar Cells for a 30-Year Lifetime?, *Energy Environ. Sci.*, 9, 3650-3656, 2016.
- Venkatesan S., Lin W.-H., Hsu T.-H., Teng H., and Lee Y., Indoor Dye-Sensitized Solar Cells with Efficiencies Surpassing 26% Using Polymeric Counter Electrodes, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 10, 2473-2483, 2022.
- Pan H., Zhao X., Gong X., Li H., Ladi N.H., Zhang X.L., Huang W., Ahmad S., Ding L., Shen Y., Wang M., and Fu Y., Advances in Design Engineering and Merits of Electron Transporting Layers in Perovskite Solar Cells, *Mater. Horiz.*, 7, 2276-2291, 2020.
- Olthof S. and Riedl T., Metal-Oxide Interface Materials for Organic and Perovskite Solar Cells, In World Scientific Reference of Hybrid Materials, Volume 2: Devices from Hybrid and Organic Materials, World Scientific, 61-104, 2019.
- Song D.H., Jang M.H., Lee M.H., Heo J.H., Park J.K., Sung S.-J., Kim D.-H., Hong K.-H., and Im S.H., A Discussion on the Origin and Solutions of Hysteresis in Perovskite Hybrid Solar Cells, *J. Phys. D*, 49, 473001, 2016.
- Amri K., Belghouthi R., Aillerie M., and Gharbi R., Guidelines for the Design of High-Performance Perovskite Based Solar Cells, *Key Eng. Mater.*, 922, 95-105, 2022.
- Kumar A., Ojha S.K., Vyas N., and Ojha A.K., Designing Organic Electron Transport Materials for Stable and Efficient Performance of Perovskite Solar Cells: A Theoretical Study, *ACS Omega*, 6, 7086-7093, 2021.
- Oishi A.H., Anjum M.T., Islam M.M., and Nayan M.F., Impact of Absorber Layer Thickness on Perovskite Solar Cell Efficiency: A Performance Analysis, *Eur. J. Electr. Eng.*, 7, 48-51, 2023.
- 86. Gil B., Yun A. J., Lim J., Cho J., Kim B., Ryu S., Kim J., and

Park B., Design of SnO₂ Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells to Achieve 2000 h Stability under 1 Sun Illumination and 85°C, *Adv. Mater. Interfaces*, **10**, 2023.

- Lee Y.H., Luo J., Son M.K., Gao P., Cho K.T., Seo J., Zakeeruddin S.M., Gratzel M., and Nazeeruddin M.K., Enhanced Charge Collection with Passivation Layers in Perovskite Solar Cells, *Adv Mater.*, 28, 3966-3972, 2016.
- Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., and Seok S.I., High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange, *Science*, 348, 1234-1237, 2015.
- Yang G., Tao H., Qin P., Ke W., and Fang G., Recent Progress in Electron Transport Layers for Efficient Perovskite Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, 4, 3970-3990, 2016.
- Ball J.M., Lee M.M., Hey A., and Snaith H.J., Low-Temperature Processed Meso-Superstructured to Thin-Film Perovskite Solar Cells, *Energy Environ. Sci.*, 6, 2013.
- 91. Ke W., Fang G., Liu Q., Xiong L., Qin P., Tao H., Wang J., Lei H., Li B., Wan J., Yang G., and Yan Y., Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6730-6733, 2015.
- 92. Barbe J., Tietze M.L., Neophytou M., Murali B., Alarousu E., Labban A.E., Abulikemu M., Yue W., Mohammed O.F., McCulloch I., Amassian A., and Del Gobbo S., Amorphous Tin Oxide as a Low-Temperature-Processed Electron-Transport Layer for Organic and Hybrid Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater.*, 9, 11828-11836, 2017.
- 93. Pinpithak P., Chen H.-W., Kulkarni A., Sanehira Y., Ikegami M., and Miyasaka T., Low-Temperature and Ambient Air Processes of Amorphous SnO_x-Based Mixed Halide Perovskite Planar Solar Cell, *Chem. Lett.*, **46**, 382-384, 2017.
- Mazaheri L., Mirabedini S.M., Esfandeh M., and Pazokifard S., Surface Modification of Silica Nanoparticles with Titanium Tetraisopropoxide and Evaluation of Their Photocatalytic Activity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 25, 221-230, 2012.
- Malinkiewicz O., Yella A., Lee Y.H., Espallargas G.M., Graetzel M., Nazeeruddin M.K., and Bolink H.J., Perovskite Solar Cells Employing Organic Charge-Transport Layers, *Nat. Photonics*, 8, 128-132, 2013.
- 96. Chen B., Rudd P.N., Yang S., Yuan Y., and Huang J., Imperfections and Their Passivation in Halide Perovskite Solar

Cells, Chem. Soc. Rev., 48, 3842-3867, 2019.

 Djurišić A.B., Liu F.Z., Tam H.W., Wong M.K., Ng A., Surya C., Chen W., and He Z.B., Perovskite Solar Cells-An Overview of Critical Issues, *Prog. Quantum. Electron.*, 53, 1-37, 2017.

مروری بر مواد انتقال دهنده الکترون بر پایه پلیمرهای نوع –n در سلولهای خورشیدی پروسکیت معکوس

- Shao Y., Xiao Z., Bi C., Yuan Y., and Huang J., Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in CH₃NH₃PbI₃ Planar Heterojunction Solar Cells, *Nat. Commun.*, 5, 5784, 2014.
- Liu X., Liu Z., Ye H., Tu Y., Sun B., Tan X., Shi T., Tang Z., and Liao G., Novel Efficient C60-Based Inverted Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis, *Electrochim. Acta*, 288, 115-125, 2018.
- 100. Sherafatipour G., Benduhn J., Patil B.R., Ahmadpour M., Spoltore D., Rubahn H.G., Vandewal K., and Madsen M., Degradation Pathways in standard and Inverted DBP-C(70) Based Organic Solar Cells, *Sci. Rep.*, 9, 4024, 2019.
- 101. Zheng Y., Kong J., Huang D., Shi W., McMillon-Brown L., Katz H.E., Yu J., and Taylor A.D., Spray Coating of the PCBM Electron Transport Layer Significantly Improves the Efficiency of Pin Planar Perovskite Solar Cells, *Nanoscale*, **10**, 11342-11348, 2018.
- 102. Pitchaiya S., Natarajan M., Santhanam A., Asokan V., Yuvapragasam A., Ramakrishnan V.M., Palanisamy S.E., Sundaram S., and Velauthapillai D., A Review on the Classification of Organic/Inorganic/Carbonaceous Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cell Application, *Arab. J. Chem.*, **13**, 2526-2557, 2020.
- 103. Chen W., Shi Y., Wang Y., Feng X., Djurišić A. B., Woo H.Y., Guo X., and He Z., n-Type Conjugated Polymer as Efficient Electron Transport Layer for Planar Inverted Perovskite Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 20.86%, *Nano Energy*, 68, 2020.
- 104. Bhosale S.V., Kalyankar M.B., Bhosale S.V., Langford S.J., Reid E.F., and Hogan C.F., The Synthesis of Novel Core-Substituted Naphthalene Diimides via Suzuki Cross-Coupling and Their Properties, *New J. Chem.*, **33**, 2009.
- 105. Ali S., Jameel M.A., Gupta A., Langford S.J., and Shafiei M., Capacitive Humidity Sensing Performance of Naphthalene Diimide Derivatives at Ambient Temperature, *Synth. Met.*, 275, 2021.
- 106. Xiong Y., Ye L., and Zhang C., Eco-Friendly Solution Processing of All-Polymer Solar Cells: Recent Advances and future Perspective, *J. Polym. Sci.*, **60**, 945-960, 2021.

مجله علمی، علوم و تکنولوژی پلیمر ، سال سیوششم، شماره ۵، آذر–دی ۱٤۰۲

- 107. Jameel M.A., Yang T.C.-J., Wilson G.J., Evans R.A., Gupta A., and Langford S.J., Naphthalene Diimide-Based Electron Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *J. Mater. Chem. A*, 9, 27170-27192, 2021.
- 108. Wang D., Ye T., and Zhang Y., Recent Advances of Nonfullerene Organic Electron Transport Materials in Perovskite Solar Cells, J. Mater. Chem., 8, 20819-20848, 2020.
- 109. Li X., Haghshenas M., Wang L., Huang J., Sheibani E., Yuan S., Luo X., Chen X., Wei C., and Xiang H., A Multifunctional Small-Molecule Hole-Transporting Material Enables Perovskite QLEDs with EQE Exceeding 20%, ACS Energy Lett., 8, 1445-1454, 2023.
- 110. Han D., Han Y., Kim Y., Lee J.-W., Jeong D., Park H., Kim G.-U., Kim F.S., and Kim B.J., Efficient, Thermally Stable Poly(3-hexylthiophene)-Based Organic Solar Cells Achieved by Non-covalently Fused-Ring Small Molecule Acceptors, *J. Mater. Chem.*, **10**, 640-650, 2022.
- 111. Chang C.-Y., Tsai B.-C., Lin M.-Z., Huang Y.-C., and Tsao C.-S., An Integrated Approach towards the Fabrication of Highly Efficient and Long-Term Stable Perovskite Nanowire Solar Cells, J. Mater. Chem., 5, 22824-22833, 2017.
- 112. Said A.A., Xie J., Wang Y., Wang Z., Zhou Y., Zhao K., Gao W.B., Michinobu T., and Zhang Q., Efficient Inverted Perovskite Solar Cells by Employing n-Type (D-A(1) -D-A(2)) Polymers as Electron Transporting Layer, *Small*, **15**, e1803339, 2019.
- 113. Wang W., Yuan J., Shi G., Zhu X., Shi S., Liu Z., Han L., Wang H.Q., and Ma W., Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Employing Polymer as the Electron Conductor, *ACS Appl. Mater.*, 7, 3994-9, 2015.
- 114. Al Kurdi K., McCarthy D.P., McMeekin D.P., and Furer S.O., Tremblay M.-H., Barlow S., Bach U., and Marder S.R., A Naphthalene Diimide Side-Chain Polymer as an Electron-Extraction Layer for Stable Perovskite Solar Cells, *Mater. Chem. Front.*, **5**, 450-457, 2021.
- 115. Peng S., Miao J., Murtaza I., Zhao L., Hu Z., Liu M., Yang T., Liang Y., Meng H., and Huang W., An Efficient and Thickness Insensitive Cathode Interface Material for High Performance Inverted Perovskite Solar Cells with 17.27% Efficiency, J. Mater. Chem. C, 5, 5949-5955, 2017.
- 116. Heo J.H., Lee S.-C., Jung S.-K., Kwon O.P., and Im S.H., Efficient and Thermally Stable Inverted Perovskite Solar Cells by Introduction of Non-fullerene Electron Transporting

Materials, J. Mater. Chem. A., 5, 20615-20622, 2017.

- 117. Jung S.K., Heo J.H., Lee D.W., Lee S.H., Lee S.C., Yoon W., Yun H., Kim D., Kim J.H., Im S.H., and Kwon O.P., Homochiral Asymmetric-Shaped Electron-Transporting Materials for Efficient Non-fullerene Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*, 12, 224-230, 2018.
- 118. Jung S.-K., Heo J.H., Lee D. W., Lee S.-C., Lee S.-H., Yoon W., Yun H., Im S.H., Kim J.H., and Kwon O.P., Nonfullerene Electron Transporting Material Based on Naphthalene Diimide Small Molecule for Highly Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 20%, Adv. Funct. Mater., 28, 2018.
- 119. Li L., Wu Y., Li E., Shen C., Zhang H., Xu X., Wu G., Cai M., and Zhu W.H., Self-Assembled Naphthalimide Derivatives as an Efficient and Low-Cost Electron Extraction Layer for n-i-p Perovskite Solar Cells, *Chem. Commun.*, **55**, 13239-13242, 2019.
- 120. Kim S.Y., Cho S.J., Byeon S.E., He X., and Yoon H.J., Self-Assembled Monolayers as Interface Engineering Nanomaterials in Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2020.
- 121. Jung S.K., Heo J.H., Oh B.M., Lee J.B., Park S.H., Yoon W., Song Y., Yun H., Kim J.H., Im S.H., and Kwon O.P., Chiral Stereoisomer Engineering of Electron Transporting Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2020.
- 122. Jia T., Sun C., Xu R., Chen Z., Yin Q., Jin Y., Yip H. L., Huang F., and Cao Y., Naphthalene Diimide Based n-Type Conjugated Polymers as Efficient Cathode Interfacial Materials for Polymer and Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater.*, 9, 36070-36081, 2017.
- 123. Ning J., Zhu Y., Hu Z., Shi Y., Ali M.U., He J., He Y., Yan F., Yang S., and Miao J., Gaining Insight into the Effect of Organic Interface Layer on Suppressing Ion Migration Induced Interfacial Degradation in Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2000837, 2020.
- 124. Chen H., Guo Y., Mao Z., Yu G., Huang J., Zhao Y., and Liu Y., Naphthalenediimide-Based Copolymers Incorporating Vinyl-Linkages for High-Performance Ambipolar Field-Effect Transistors and Complementary-Like Inverters under Air, *Chem. Mater.*, 25, 3589-3596, 2013.
- 125. Seo Y.H., Yeo J.S., Myoung N., Yim S.Y., Kang M., Kim D.Y., and Na S.I., Blending of n-Type Semiconducting Polymer and PC61BM for an Efficient Electron-Selective Material to Boost the Performance of the Planar Perovskite Solar Cell, ACS Appl.

Mater., 8, 12822-12829, 2016.

- 126. Shao S., Chen Z., Fang H.H., ten Brink G.H., Bartesaghi D., Adjokatse S., Koster L.J.A., Kooi B.J., Facchetti A., and Loi M.A., n-Type Polymers as Electron Extraction Layers in Hybrid Perovskite Solar Cells with Improved Ambient Stability, *J. Mater. Chem.*, 4, 2419-2426, 2016.
- 127. Kim H.I., Kim M.-J., Choi K., Lim C., Kim Y.-H., Kwon S.-K., and Park T., Improving the Performance and Stability of Inverted Planar Flexible Perovskite Solar Cells Employing a Novel NDI-Based Polymer as the Electron Transport Layer, *Adv. Energy Mater.*, 8, 2018.
- 128. Yan W., Wang Z., Gong Y., Guo S., Jiang J., Chen J., Tang C., Xia R., Huang W., and Xin H., Naphthalene-Diimide Selenophene Copolymers as Efficient Solution-Processable Electron-Transporting Material for Perovskite Solar Cells, *Org. Electron.*, **67**, 208-214, 2019.
- 129. Sun C., Wu Z., Yip H.-L., Zhang H., Jiang X.-F., Xue Q., Hu Z., Hu Z., Shen Y., Wang M., Huang F., and Cao Y., Amino-Functionalized Conjugated Polymer as an Efficient Electron Transport Layer for High-Performance Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 6, 2016.
- 130. Tian L., Hu Z., Liu X., Liu Z., Guo P., Xu B., Xue Q., Yip H. L., Huang F., and Cao Y., Fluoro- and Amino-Functionalized Conjugated Polymers as Electron Transport Materials for Perovskite Solar Cells with Improved Efficiency and Stability, *ACS Appl. Mater.*, **11**, 5289-5297, 2019.
- 131. Zhu Z., Chueh C.C., Zhang G., Huang F., Yan H., and Jen A.K., Improved Ambient-Stable Perovskite Solar Cells Enabled by a Hybrid Polymeric Electron-Transporting Layer, *ChemSusChem*, 9, 2586-2591, 2016.
- 132. Luzio A., Fazzi D., Natali D., Giussani E., Baeg K., Chen Z., Noh Y., Facchetti A., and Caironi M., Charge Transport Characteristics of Naphthalenediimide-Based Co-polymers with Different Oligothiophene Donor Units, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 1151-1162, 2014.
- 133. Ge C., Wu W., Hu L., Hu Y., Zhou Y., Li W.-S., and Gao X., Core-Expanded Naphthalenediimide Derivatives as Nonfullerene Electron Transport Materials for Inverted Perovskite Solar Cells, Org. Electron., 61, 113-118, 2018.
- 134. Said A.A., Wagalgave S.M., Xie J., Puyad A.L., Chen W., Wang Z., Bhosale S.V., Bhosale S.V., and Zhang Q., NDI-Based Small Molecules as Electron Transporting Layers in Solution-Processed Planar Perovskite Solar Cells, *J. Solid State Chem.*,

270, 51-57, 2019.

- 135. Zhang Y., Wan Q., Guo X., Li W., Guo B., Zhang M., and Li Y., Synthesis and Photovoltaic Properties of an n-Type Two-Dimension-Conjugated Polymer Based on Perylene Diimide and Benzodithiophene with Thiophene Conjugated Side Chains, J. Mater. Chem., 3, 18442-18449, 2015.
- 136. Hu J., Liu X., Wang K., Wu M., Huang H., Wu D., and Xia J., A Perylene Diimide Electron Acceptor with a Triphenylamine Core: Promoting Photovoltaic Performance via Hot Spin-Coating, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 2135-2141, 2020.
- 137. Akbulatov A.F., Frolova L.A., Griffin M.P., Gearba I.R., Dolocan A., Vanden Bout D.A., Tsarev S., Katz E.A., Shestakov A.F., Stevenson K.J., and Troshin P.A., Effect of Electron-Transport Material on Light-Induced Degradation of Inverted Planar Junction Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 7, 1700476, 2017.
- 138. Wang Y., Yan Z., Guo H., Uddin M.A., Ling S., Zhou X., Su H., Dai J., Woo H.Y., and Guo X., Effects of Bithiophene Imide Fusion on the Device Performance of Organic Thin-Film Transistors and All-Polymer Solar Cells, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 56, 15304-15308, 2017.
- 139. Guo Q., Xu Y., Xiao B., Zhang B., Zhou E., Wang F., Bai Y., Hayat T., Alsaedi A., and Tan Z., Effect of Energy Alignment, Electron Mobility, and Film Morphology of Perylene Diimide Based Polymers as Electron Transport Layer on the Performance of Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater.*, 9, 10983-10991, 2017.
- 140. Meng F., Liu K., Dai S., Shi J., Zhang H., Xu X., Li D., and Zhan X., A Perylene Diimide Based Polymer: A Dual Function Interfacial Material for Efficient Perovskite Solar Cells, *Mater. Chem. Front.*, 1, 1079-1086, 2017.
- 141. Zhan X., Tan Z., Domercq B., An Z., Zhang X., Barlow S., Li Y., Zhu D., Kippelen B., and Marder S.R., A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7246-7247, 2007.
- 142. Zhang M., Li T., Zheng G., Li L., Qin M., Zhang S., Zhou H., and Zhan X., An Amino-Substituted Perylene Diimide Polymer for Conventional Perovskite Solar Cells, *Mater. Chem. Front.*, 1, 2078-2084, 2017.
- 143. Yang J., Xiao B., Tajima K., Nakano M., Takimiya K., Tang A., and Zhou E., Comparison Among Perylene Diimide (PDI), Naphthalene Diimide (NDI), and Naphthodithiophene Diimide

مجله علمی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوششم، شماره ۵، آذر –دی ۱٤۰۲

(NDTI) Based n-Type Polymers for All-Polymer Solar Cells Application, *Macromolecules*, **50**, 3179-3185, 2017.

- 144. Min J., Zhang Z.-G., Hou Y., Ramirez Quiroz C.O., Przybilla T., Bronnbauer C., Guo F., Forberich K., Azimi H., Ameri T., Spiecker E., Li Y., and Brabec C.J., Interface Engineering of Perovskite Hybrid Solar Cells with Solution-Processed Perylene–Diimide Heterojunctions toward High Performance, *Chem. Mater.*, 27, 227-234, 2014.
- 145. Cheng M., Li Y., Liu P., Zhang F., Hajian A., Wang H., Li J., Wang L., Kloo L., and Yang X., A Perylenediimide Tetramer-Based 3D Electron Transport Material for Efficient Planar Perovskite Solar Cell, *Solar RRL*, **1**, 1700046, 2017.
- 146. Jiang K., Wu F., Yu H., Yao Y., Zhang G., Zhu L., and Yan H., A Perylene Diimide-Based Electron Transport Layer Enabling Efficient Inverted Perovskite Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, 6, 16868-16873, 2018.
- 147. Wan L., Zhang W., Wu Y., Li X., Song C., He Y., Zhang W., and Fang J., Efficient Light Harvesting with a Nanostructured Organic Electron-Transporting Layer in Perovskite Solar Cells, *Nanoscale*, **11**, 9281-9286, 2019.
- 148. Zheng M., Miao Y., Syed A.A., Chen C., Yang X., Ding L., Li H., and Cheng M., Spatial Configuration Engineering of Perylenediimide-Based Non-fullerene Electron Transport Materials for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells, J. Energy Chem., 56, 374-382, 2021.
- 149. Wu J.-L., Huang W.-K., Chang Y.-C., Tsai B.-C., Hsiao Y.-C., Chang C.-Y., Chen C.-T., and Chen C.-T., Simple Mono-Halogenated Perylene Diimides as Non-fullerene Electron

Transporting Materials in Inverted Perovskite Solar Cells with ZnO Nanoparticle Cathode Buffer Layers, *J. Mater. Chem.*, **5**, 12811-12821, 2017.

- 150. Thubthong K., Kumnorkaew P., Kaewprajak A., Lohawet K., Saennawa W., Promarak V., and Infahsaeng Y., Charge Transport in Perylene Based Electron Transporting Layer for Perovskite Solar Cells, *Thin Solid Films*, **741**, 139012, 2022.
- 151. Jung S.K., Lee D.S., Ann M.H., Im S.H., Kim J.H., and Kwon O.P., Non-fullerene Organic Electron-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells, *ChemSusChem*, **11**, 3882-3892, 2018.
- 152. Liao M., Duan J., Peng P., Zhang J., and Zhou M., Progress in the Synthesis of Imide-Based n-Type Polymer Semiconductor Materials, *RSC Adv.*, **10**, 41764-41779, 2020.
- 153. Sun H., Tang Y., Koh C. W., Ling S., Wang R., Yang K., Yu J., Shi Y., Wang Y., Woo H. Y., and Guo X., High-Performance All-Polymer Solar Cells Enabled by an n-Type Polymer Based on a Fluorinated Imide-Functionalized Arene, *Adv Mater*, **31**, e1807220, 2019.
- 154. Li F., Yuan J., Ling X., Zhang Y., Yang Y., Cheung S. H., Ho C. H.Y., Gao X., and Ma W., A Universal Strategy to Utilize Polymeric Semiconductors for Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Longevity, *Adv. Funct. Mater.*, 28, 2018.
- 155. Collavini S., Cabrera-Espinoza A., and Delgado J.L., Organic Polymers as Additives in Perovskite Solar Cells, *Macromolecules*, 54, 5451-5463, 2021.