

Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια: 3GPV-4INDUSTRY

Εμβληματική Δράση στη Διαθεματική Περιοχή: 7.1. Advanced Materials for Energy/ Υλικά για φωτοβολταϊκές κυψέλες

ΠΣΚΕ «ΤΑΕΔΡ 0537347»



Παραδοτέο Π2.1

Τεχνική έκθεση δημιουργίας υψηλής απόδοσης και σταθερότητας εργαστηριακών διαστάσεων Φ/Β από περοβσκίτη



Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	3
2. Μεθοδολογία βελτιστοποίησης	3
3. Αποτελέσματα	8
4. Συμπεράσματα.....	51

1. Εισαγωγή

Η ανάπτυξη φωτοβολταϊκών διατάξεων περοβσκίτη έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς συνδυάζει υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας με τη δυνατότητα παραγωγής μέσω χαμηλού κόστους και κλιμακούμενων διαδικασιών. Η μετάβαση από τη βασική έρευνα προς εφαρμογές με πραγματικό βιομηχανικό αντίκτυπο απαιτεί τη συστηματική διερεύνηση των υλικών, των αρχιτεκτονικών δομών και των διαδικασιών κατασκευής σε εργαστηριακό επίπεδο, ώστε να τεθούν οι κατάλληλες βάσεις για μελλοντική τεχνολογική ωρίμανση.

Στην παρούσα τεχνική αναφορά δίνεται έμφαση στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση εργαστηριακών διατάξεων περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών υψηλής απόδοσης και αυξημένης σταθερότητας, με στόχο την περεταίρω κατανόηση των βασικών μηχανισμών που επηρεάζουν τη λειτουργία και τη μακροχρόνια συμπεριφορά των υλικών ως σύστημα. Η διερεύνηση κρίσιμων παραμέτρων, όπως οι τεχνικές εναπόθεσης, η ποιότητα των λεπτών υμενίων και η διεπιφανειακή μηχανική, συμβάλλει στην ανάπτυξη αξιόπιστων και επαναλήψιμων διαδικασιών.

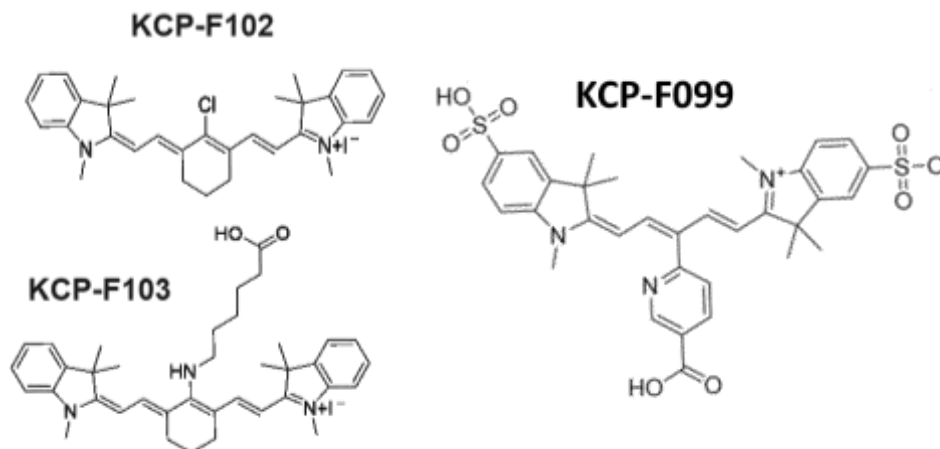
Το στάδιο αυτό λειτουργεί ως πρόδρομη φάση για την ανάπτυξη μεθόδων με αυξημένη βιομηχανική συνάφεια, καθώς τα αποτελέσματα που προκύπτουν καθοδηγούν τον σχεδιασμό τεχνικών που θα είναι συμβατές με απαιτήσεις κλιμάκωσης, παραγωγικότητας και σταθερής απόδοσης. Μέσα από αυτή τη διαδικασία δημιουργείται η απαραίτητη γνώση που γεφυρώνει το χάσμα μεταξύ εργαστηριακής και βιομηχανικής εφαρμογής, υποστηρίζοντας τη σταδιακή ενσωμάτωση της τεχνολογίας σε πραγματικά παραγωγικά περιβάλλοντα.

2. Μεθοδολογία βελτιστοποίησης

Η μεθοδολογία βασίστηκε στην κατασκευή και συγκριτική αξιολόγηση περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών διατάξεων εργαστηριακών διαστάσεων, οι οποίες κατασκευάστηκαν τόσο σε ελεγχόμενες όσο και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Οι δομές ηλιακών κυττάρων που μελετήθηκαν ήταν τόσο η ορθή n-i-p όσο και η ανάστροφη p-i-n, ενώ δοκιμάστηκαν και σχεδιασμοί με απουσία στρώματος μεταφοράς οπών. Τα πίσω ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τόσο το ηλεκτρόδιο αργύρου όσο και το ηλεκτρόδιο άνθρακα. Στόχος ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της αρχιτεκτονικής και των επιμέρους υλικών στην απόδοση και τη λειτουργική σταθερότητα των διατάξεων.

Πιο συγκεκριμένα, σχετικά με τη δομή n-i-p και το ηλεκτρόδιο του αργύρου, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σχεδιασμοί. Στον πρώτο τύπο ηλιακών κυττάρων χρησιμοποιήθηκε ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων το SnO_2 , ως ενεργό στρώμα περοβσκίτη ο FAPbI_3 και ως υλικό μεταφοράς οπών το Spiro-OMeTAD. Στα εν λόγω ηλιακά κύτταρα πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις στον περοβσκίτη, στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, καθώς και στη διεπιφάνεια περοβσκίτη και υλικού μεταφοράς οπών. Πιο συγκεκριμένα, η επιφάνεια του περοβσκίτη τροποποιήθηκε με γραφένιο με προσμίξεις θείου και μελετήθηκε η σταθερότητα της λειτουργίας του στο χρόνο με αποθήκευση σε ξηραντήρα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις τόσο στην επιφάνεια του περοβσκίτη μετά την κρυστάλλωσή του όσο και στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων με οργανικές χρωστικές (βλέπε **Εικόνα 2.1.1**). Ο χαρακτηρισμός των ηλιακών κυττάρων περιελάμβανε την καταγραφή των καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) υπό προσομοιωμένο ηλιακό φωτισμό AM1.5, ώστε να εξαχθούν κρίσιμες παράμετροι απόδοσης, όπως το ρεύμα

βραχυκύκλωσης (J_{sc}), η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), ο παράγοντας πλήρωσης (FF) και η συνολική απόδοση μετατροπής (PCE).

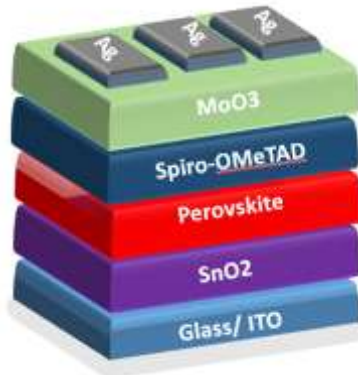


Εικόνα 2.1.1. (αριστερά) Μόρια των οργανικών χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση την επιφάνειας του στρώματος $FAPbI_3$. (δεξιά) Μόριο της οργανικής χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση του SnO_2 .

Επιπλέον, στην ίδια διάταξη, μελετήθηκε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων CeO_2 στη διεπιφάνεια του περοβσκίτη και του υλικού μεταφοράς οπών. Για αυτό το σκοπό, κατασκευάστηκαν φωτοβολταϊκές κυψελίδες με δομή $FTO/SnO_2/FAPbI_3/CeO_2/Spiro/Ag$ και μελετήθηκε η σταθερότητά τους σε σύγκριση με τα περοβσκίτικα κελιά αναφοράς. Τα κελιά μετρούνταν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τα οποία αποθηκεύονταν σε ξηραντήρες με συνθήκες χαμηλής υγρασίας. Επίσης, στα κελιά με και χωρίς την τροποποίηση, έγινε μελέτη της σταθερότητάς τους υπό θερμική καταπόνηση στους $65^\circ C$ και σε συνθήκες περιβάλλοντος, καθώς και η αντίστοιχη μελέτη καταπόνησης υπό σταθερή ακτινοβολία 0.8 ήλιων και θερμοκρασίας $25^\circ C$.

Ο δεύτερος τύπος ηλιακών κυττάρων που μελετήθηκε ενσωμάτωνε το SnO_2 ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων, τον $CsPbI_2Br$ ως ενεργό στρώμα περοβσκίτη, το Spiro-OMeTAD ως υλικό μεταφοράς οπών και το MoO_3 ως ενδιάμεσο στρώμα επαφής με το πίσω ηλεκτρόδιο (βλέπε **Εικόνα 2.1.2**). Σε αυτή τη διάταξη πραγματοποιήθηκε πειραματική μελέτη που στόχευε στη βελτιστοποίηση της ποιότητας και της απόδοσης του ενεργού στρώματος περοβσκίτη, μέσω του ελέγχου της συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος. Ο σκοπός της προσέγγισης ήταν η επίτευξη καλύτερης κρυσταλλικότητας, βελτιωμένης μορφολογίας και υψηλότερης απορροφητικής ικανότητας του ενεργού στρώματος περοβσκίτη, ώστε να ενισχυθεί η αποδοτικότητα και η σταθερότητα των φωτοβολταϊκών κυττάρων. Η βασική μεταβλητή που μελετήθηκε ήταν η συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος περοβσκίτη αποκλειστικά στο διαλύτη dimethyl sulfoxide (DMSO), εφαρμόζοντας σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης από 1 M σε 1.4 M. Η διερεύνηση των διαφορετικών συγκεντρώσεων αποσκοπούσε στον προσδιορισμό του βέλτιστου σημείου ισορροπίας μεταξύ πάχους της μεμβράνης και ποιότητας κρυστάλλου, προκειμένου να επιτευχθεί

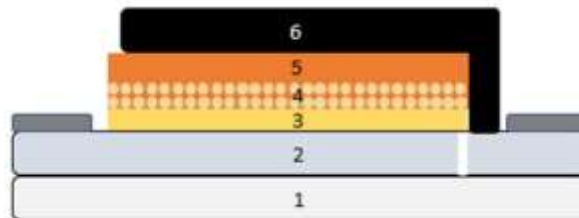
αποδοτική απορρόφηση του φωτός χωρίς υποβάθμιση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Σε αυτή την περίπτωση έγινε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των ηλιακών κυττάρων.



Εικόνα 2.1.2. Σχηματική αναπαράσταση της πολυστρωματικής δομής της φωτοβολταϊκής διάταξης σε κανονική αρχιτεκτονική (n-i-p) με το ενεργό στρώμα CsPbI₂Br.

Σχετικά με τη δομή p-i-n και το ηλεκτρόδιο του αργύρου πραγματοποιήθηκε επίσης η παρακάτω τροποποίηση. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση του υλικού Hexylammonium Bromide (HexBr) ως ενδιάμεσο στρώματος μεταξύ του περοβσκίτη και του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η παρέμβαση αυτή είχε στόχο την παθητικοποίηση διεπιφανειακών ατελειών, τη βελτίωση της ποιότητας της επαφής και τη μείωση των μηχανισμών επανασύνδεσης, συμβάλλοντας έτσι στη βελτίωση της σταθερότητας και της φωτοηλεκτρικής συμπεριφοράς του ενεργού στρώματος. Σε αυτή την περίπτωση, ο χαρακτηρισμός των υλικών και των δομών πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπικές τεχνικές φωτοφωταύγειας (photoluminescence, PL) και Transient Photoluminescence (tr-PL), προκειμένου να διερευνηθεί η ποιότητα των υμενίων, ο χρόνος ζωής των φορέων και η παρουσία παγίδων. Οι μετρήσεις αυτές εφαρμόστηκαν συγκριτικά στα δείγματα με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομου διαλύματος, καθώς και σε δείγματα με και χωρίς ενδιάμεσο στρώμα HexBr.

Σχετικά με τις διατάξεις με τη δομή n-i-p και το ηλεκτρόδιο άνθρακα, μελετήθηκαν τόσο ο σχεδιασμός με ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας όσο και υψηλής θερμοκρασίας κατεργασίας. Και στις δύο περιπτώσεις, τα δείγματα αναφοράς δεν εμπεριείχαν στρώμα μεταφοράς οπών, ενώ η κατασκευή τους πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αναφορικά με τα ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας (βλέπε **Εικόνα 2.1.3**), μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης διαφορετικών υλικών μεταφοράς ηλεκτρονίων (c-TiO₂, m-TiO₂, c-SnO₂), καθώς και του τρόπου εναπόθεσης του περοβσκίτη στην απόδοση και τη φωτο-σταθερότητα των ηλιακών κυττάρων. Επίσης, έγινε προσπάθεια παθητικοποίησης της διεπιφάνειας του m-TiO₂ / περοβσκίτη με SnO_x για μεγαλύτερη σταθερότητα των διατάξεων κατά τη λειτουργία τους υπό φως. Επιπλέον, μελετήθηκε και η ενσωμάτωση υλικού μεταφοράς οπών, τόσο εμπορικά διαθέσιμου (PEDOT-PSS) όσο και αναπτυγμένου στο εργαστήριο (NiO) για την αύξηση της απόδοσης των διατάξεων. Τέλος, σε διατάξεις απουσίας υλικού μεταφοράς οπών, μελετήθηκε η ανάπτυξη και η ενσωμάτωση διαφορετικών ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα. Οι παραπάνω μελέτες εμπεριείχαν αποτελέσματα που αφορούσαν τόσο τις δοκιμές, μορφολογικές, μηχανικές όσο και οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών/συσκευών.



Εικόνα 2.1.3. Σχηματική αναπαράσταση της πολυστρωματικής δομής της φωτοβολταϊκής διάταξης σε ορθή αρχιτεκτονική (n-i-p), απουσίας στρώματος μεταφοράς οπών, με ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας.

Σχετικά με τα ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν το ηλεκτρόδιο άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω μελέτες.

Κατασκευάστηκαν ηλιακές κυψελίδες της ορθής (n-i-p) τριπλής μεσοπορώδους δομής FTO/ETL/perovskite/C, όπου:

- Στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transport layer-ETL) επιλέχθηκε να είναι το διοξείδιο τιτανίου (TiO_2) σε συμπαγή(compact) και μεσοπορώδη (mesoporous) μορφή, όσο και σε συνδυασμό αυτών
- Περοβσκιτικά υλικά επιλέχθηκε να είναι η δομή περοβσκιτή πολλαπλών κατιόντων και μικτών αλογόνων (triple cation- CsFAMAPbI_3 , FA=formamidinium MA=methylammonium) και στη συνέχεια η δομή πολλαπλών κατιόντων και μονού αλογόνου, απουσία μεθυλαμμωνίου (MA free CsFAPbI_3)
- Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν από πάστα άνθρακα, υψηλής θερμοκρασίας ανόπτησης.

Ειδικότερα:

Το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Transport Layer) αποτελείται από 4 επιστρώσεις συμπαγούς υμενίου TiO_2 , το οποίο προέκυψε από πρόδρομο διάλυμα Titanium isopropoxide bisacetylacetonate, διαλυμένο σε αιθανόλη σε αναλογία 1:9. Στη συνέχεια επιστρώθηκε μεσοπορώδες υμένιο TiO_2 , το οποίο προέκυψε από εμπορική πάστα TiO_2 (Greatcell 30-NRD) διαλυμένη σε αιθανόλη σε αναλογία βάρους 1:6. Και τα 2 υμένια TiO_2 εναποτέθηκαν δια περιστροφής, ενώ το συνολικό πάχος του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων ήταν περίπου 500 nm.

Το στρώμα διαχωρισμού/μόνωσης (insulating layer) αποτελείται από 1 επίστρωση μεσοπορώδους υμενίου ZrO_2 , το οποίο προέκυψε από πάστα ZrO_2 , που παρασκευάστηκε από νανοσωματίδια ZrO_2 (<100 nm) και αιθυλική κυτταρίνη, διαλυμένα σε μίγμα αιθανόλης, τερπινεόλης και νερού και ομογενοποιημένα μέσω μηχανικής λείανσης. Η εναπόθεση έγινε δια περιστροφής και το πάχος του υμενίου ήταν περίπου 1 μm .

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο ήταν υμένιο άνθρακα, πάχους $\approx 8 \mu\text{m}$, το οποίο προέκυψε από πάστα άνθρακα, παρασκευασμένη από γραφίτη, μαύρο άνθρακα και αιθυλική κυτταρίνη, διαλυμένα σε μίγμα αιθανόλης και τερπινεόλης και ομογενοποιημένα μέσω μηχανικής λείανσης. Η επίστρωση έγινε με την μέθοδο doctor blading, ενώ ακολούθησε ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία (385°) για την δημιουργία του ηλεκτροδίου

Οι περοβσκίτες που επιλέχθηκε να μελετηθούν είναι ο περοβσκίτης τριπλού κατιόντος, διπλού αλογόνου $Cs_y[(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x]_{1-y}$ ($x = 0.15$ και $y=0.05$) και ο περοβσκίτης ανευ μεθυλαμμονίου διπλού κατιόντος μονού αλογόνου $Cs_xFA_yPbI_3$ ($x = 0.1$ και $y=0.9$). Η σύσταση των πρόδρομων διαλυμάτων, τα οποία καθόρισαν και τη μοριακή αναλογία των περοβσκιτών που προκύπτουν, προέκυψαν μετά από βελτιστοποίηση των παραμέτρων όπως είναι ο διαλύτης (DMF:DMSO) και η τελική συγκέντρωση του διαλύματος (1.2M).

Τόσο τα διαλύματα περοβσκίτη όσο και οι ηλιακές κυψελίδες κατασκευάστηκαν εξ ολοκλήρου σε μη ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ οι κυψελίδες δεν ενσωματώνουν στρώμα μεταφοράς οπών.

Η εισαγωγή του περοβσκιτικού διαλύματος έγινε μέσω φυσικής διάχυσης (infiltration) δια μέσω των επιμέρους στρωμάτων που απαρτίζουν την κυψελίδα, όπως φαίνεται στην Εικόνα X, και ακολούθησε θερμική κατεργασία σε 100° προκειμένου να επιτευχθεί η κρυστάλλωση του περοβσκίτη.

Στο ένθετο της **Εικόνας 2.1.4** παρουσιάζεται και η φωτογραφία μιας χαρακτηριστικής κυψελίδας αυτού του είδους.



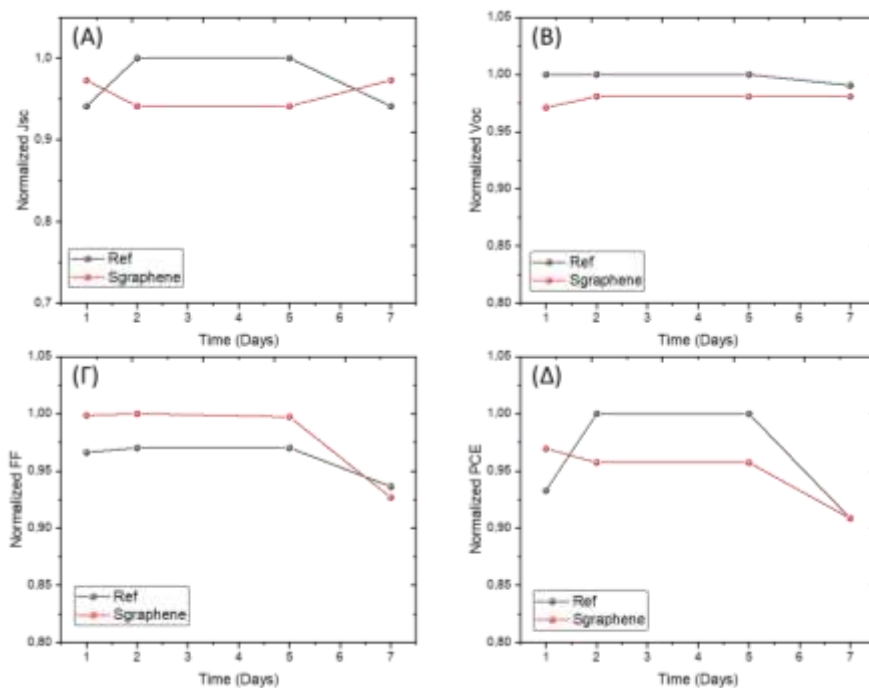
Εικόνα 2.1.4. Σχηματική αναπαράσταση της κυψελίδας τριπλής μεσοπορώδους δομής και φωτογραφία μιας τυπικής ηλιακής κυψελίδας.

Εισαγωγή πρόσθετων στο πρόδρομο διάλυμα περοβσκίτη πολλαπλών κατιόντων $CsFAPbI_3$

Με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων και ειδικότερα για την ρύθμιση του ρυθμού κρυστάλλωσης αλλά και την βελτίωση της εισχώρησης του πρόδρομου διαλύματος περοβσκίτη διαμέσου των 3 μεσοπορώδων υμενίων, το οποίο αναμένεται να αποδώσει ομογενή περοβσκιτικά υμένια, υψηλής ποιότητας κρυστάλλωσης και ανευ κενών, το οποίο με τη σειρά του θα μειώσει τις επανασυνδέσεις φορέων φορτίου και την απώλεια τάσης ανοιχτού κυκλώματος και θα αυξήσει τον παράγοντα πλήρωσης, επιλέχθηκε να εισαχθούν τα πρόσθετα chenodeoxycholic acid (CDA) και 5-ammonium valeric acid (AVA) στο πρόδρομο διάλυμα περοβσκίτη, σε συγκέντρωση 2.5mM.

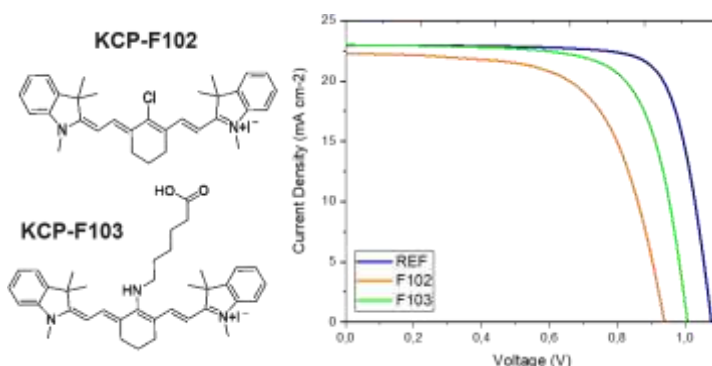
3. Αποτελέσματα

Όσον αφορά την ορθή δομή (n-i-p) με ηλεκτρόδιο αργύρου και περοβσκίτη FAPbI_3 , κατασκευάστηκαν ηλιακά κελιά με τροποποίηση της επιφάνειας του περοβσκίτη με το γραφένιο με προσμίξεις θείου. Επίσης, έγινε μελέτη της σταθερότητας της λειτουργίας τους στο χρόνο και ενώ αποθηκεύονταν σε ξηραντήρα. Οι μετρήσεις της πρώτης ημέρας ήταν αρκετά θετικές για τα τροποποιημένα κελιά, με εξαίρεση την τάση ανοικτού κυκλώματος που μειώθηκε. Ωστόσο, οι μετρήσεις τις επόμενες μέρες δείχνουν να μειώνεται σταδιακά η απόδοση, σε αντίθεση με τα κελιά αναφοράς που παρουσίασαν αύξηση, ενώ την έβδομη μέρα έφτασαν στα ίδια επίπεδα (**Εικόνα 2.1.5**). Συνεπώς, το συγκεκριμένο υλικό δεν είχε ιδιαίτερο θετικό αντίκτυπο στην λειτουργία των περοβσκιτικών ηλιακών κελιών, ούτε ως προς την απόδοση αλλά ούτε και ως προς την σταθερότητα.



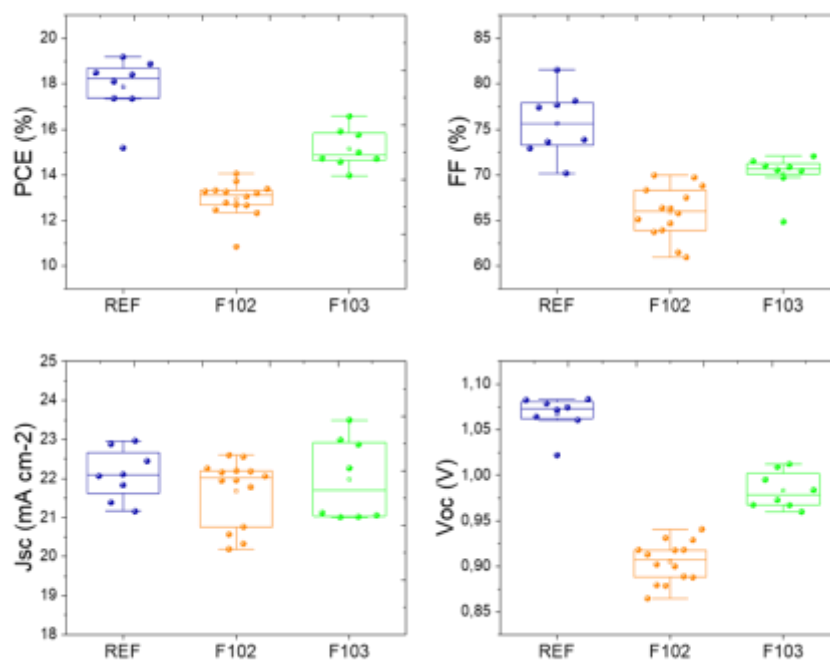
Εικόνα 2.1.5. Χρονική εξέλιξη των φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών των ηλιακών κελιών αναφοράς και των τροποποιημένων με γραφένιο θείου.

Στη συνέχεια ενσωματώθηκαν και οργανικές χρωστικές σε ολοκληρωμένα ηλιακά κελιά, τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως προς τα φωτοβολταϊκά τους χαρακτηριστικά και σε κάποιες περιπτώσεις και ως προς τη σταθερότητά τους. Οι τροποποιήσεις αφορούν την επιφάνεια του περοβσκίτη μετά την κρυστάλλωσή του και το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων SnO_2 . Από τις τρεις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση της επιφάνειας του περοβσκίτη, χρησιμοποιήθηκαν οι δύο (F102 και F103) (**Εικόνα 2.1.6**), με τις καλύτερες ενδείξεις που προέκυψαν από τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό των υμενίων περοβσκίτη, για την κατασκευή ηλιακών κυψελίδων. Οι καμπύλες J–V παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.1.6**.



Εικόνα 2.1.6. Μόρια των οργανικών χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση της επιφάνειας του στρώματος FAPbI₃. Καμπύλες J-V για τα δείγματα με την καλύτερη απόδοση για κάθε περίπτωση.

Αντίστοιχα, οι τιμές των φωτοβολταϊκών παραμέτρων και η στατιστική τους ανάλυση παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.1.7** και τον **Πίνακα 2.1.1**.

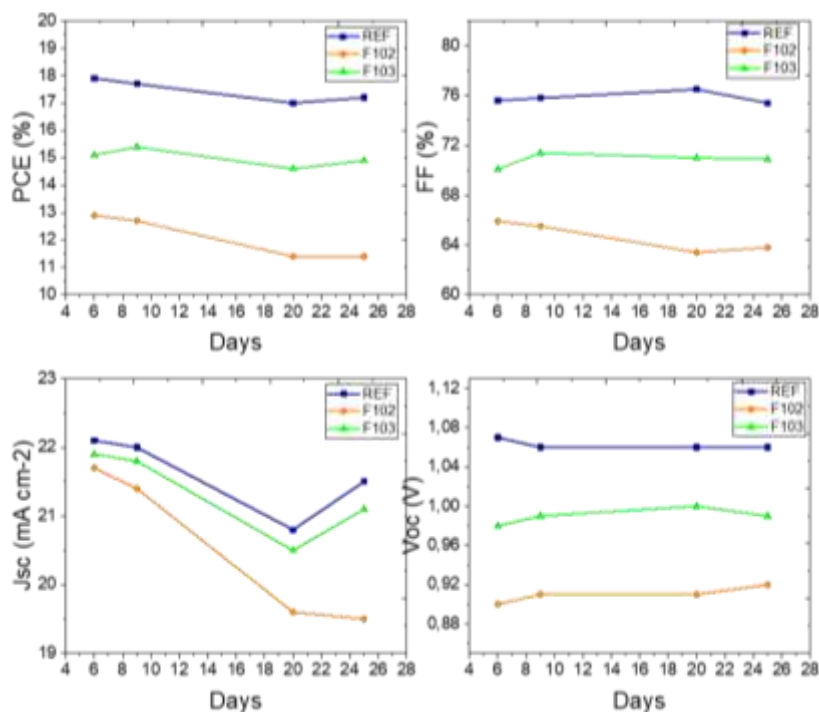


Εικόνα 2.1.7. Στατιστική ανάλυση των φωτοβολταϊκών παραμέτρων των ηλιακών κυττάρων με και χωρίς την τροποποίηση με τις χρωστικές στην επιφάνεια του περοβσκήτη.

Πίνακας 2.1.1. Στατιστική ανάλυση των φωτοβολταϊκών παραμέτρων των ηλιακών κυττάρων με και χωρίς την τροποποίηση με τις χρωστικές στην επιφάνεια του περοβσκίτη. Στις παρενθέσεις αναγράφονται οι μέγιστες τιμές.

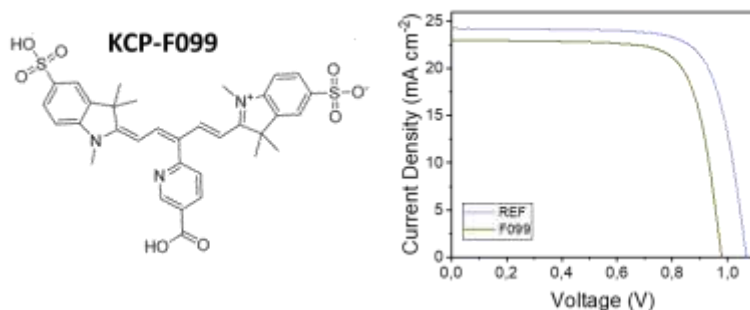
	PCE (%)	FF (%)	Jsc (mA cm ⁻²)	Voc (V)
REF	17,9±1,2 (19,2)	75,6±3,6 (77,4)	22,1±0,6 (23,0)	1,07±0,02 (1,08)
F102	12,9±0,8 (13,4)	65,9±2,8 (63,9)	21,7±0,8 (22,3)	0,90±0,02 (0,94)
F103	15,1±0,8 (16,6)	70,1±2,2 (71,5)	21,9±1,0 (23,0)	0,98±0,02 (1,01)

Είναι φανερό πως, παρόλο τις θετικές ενδείξεις από τον οπτικό χαρακτηρισμό των στρωμάτων περοβσκίτη, οι χρωστικές έχουν αρνητικό αντίκτυπο στη φωτοβολταϊκή λειτουργία των ηλιακών κελιών, ενώ και η λειτουργική τους σταθερότητα (Εικόνα 2.1.8) δεν παρουσιάζει σημαντική βελτίωση, έως και καθόλου.

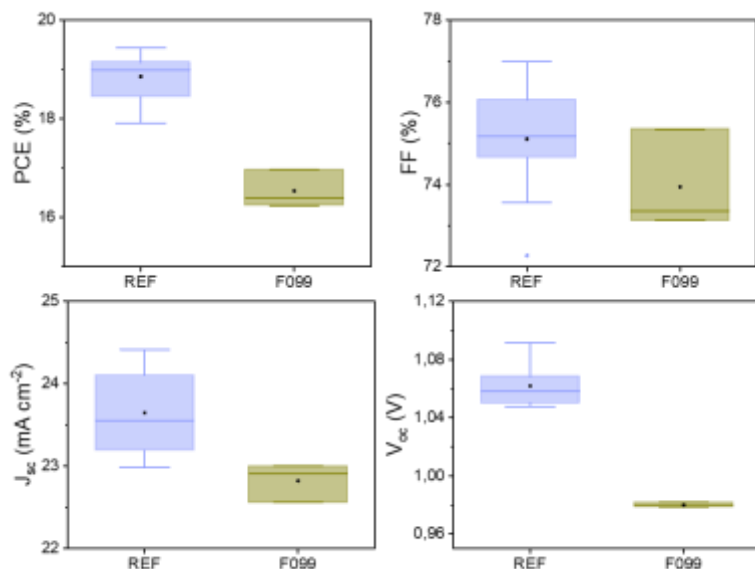


Εικόνα 2.1.8. Σταθερότητα των φωτοβολταϊκών παραμέτρων των ηλιακών κελιών με και χωρίς την τροποποίηση με τις χρωστικές στην επιφάνεια του περοβσκίτη.

Όσον αφορά την τροποποίηση του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων (SnO_2), τα αποτελέσματα ήταν και πάλι αρνητικά για τα τροποποιημένα δείγματα. Όπως φαίνεται στις **Εικόνες 2.1.9** και **2.1.10**, υπάρχει μεγάλη μείωση στις τιμές όλων των φωτοβολταϊκών παραμέτρων.



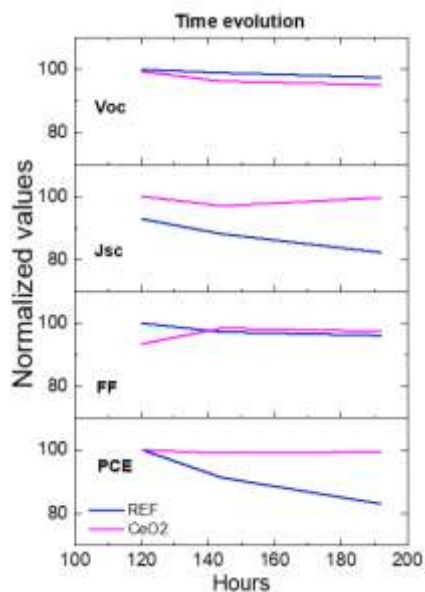
Εικόνα 2.1.9. Μόριο της οργανικής χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση του SnO_2 . Καμπύλες J-V για τα δείγματα με την καλύτερη απόδοση για κάθε περίπτωση.



Εικόνα 2.1.10. Στατιστική ανάλυση των φωτοβολταϊκών παραμέτρων των ηλιακών κελιών με και χωρίς την τροποποίηση του SnO_2 με την χρωστική.

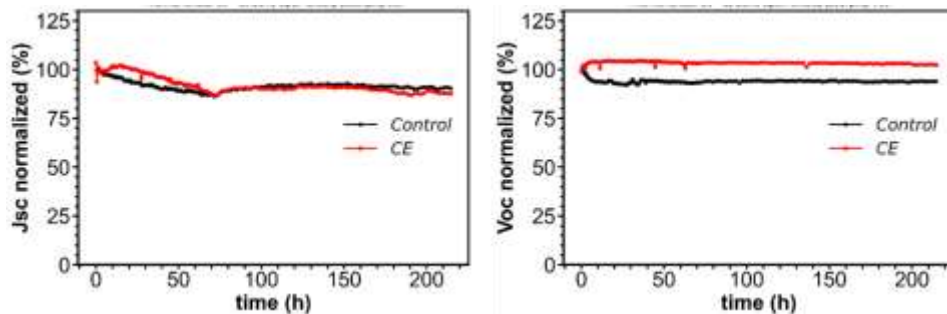
Συνολικά καμία χρωστική και κανένας τρόπος ενσωμάτωσής τους στη δομή FTO/ SnO_2 /FAPbI₃/Spiro/Ag δεν βελτίωσε την απόδοση ή την σταθερότητα των κελιών και συνεπώς δεν μελετήθηκαν περαιτέρω. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή νανοσωματιδίων CeO_2 μεταξύ της διεπιφάνειας του περοβσκίτη και του υλικού μεταφοράς οπών. Κατασκευάστηκαν φωτοβολταϊκές διατάξεις με δομή

FTO/SnO₂/FAPbI₃/CeO₂/Spiro/Ag και μελετήθηκε η σταθερότητά τους σε σύγκριση με τα περοβσκιτικά κελιά αναφοράς. Τα αποτελέσματα είναι εξίσου θετικά. Στην **Εικόνα 2.1.11** παρουσιάζεται η σταθερότητα των φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών των περοβσκιτικών κελιών αναφοράς και των τροποποιημένων. Τα κελιά μετρούνταν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τα οποία αποθηκεύονταν σε ξηραντήρες χαμηλής υγρασίας.

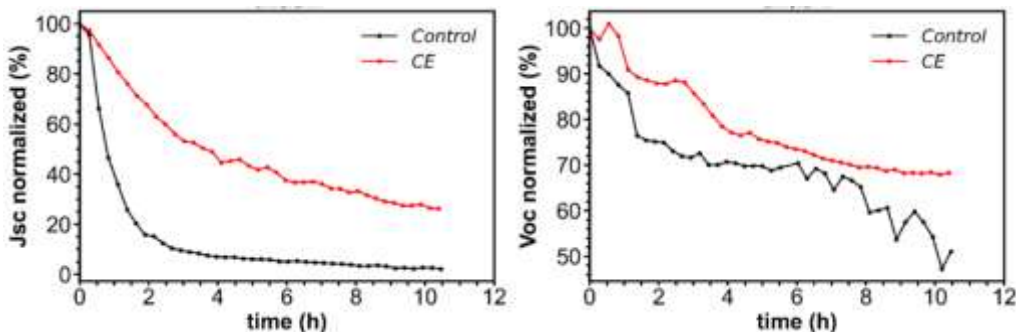


Εικόνα 2.1.11. Χρονική εξέλιξη φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών των ηλιακών κυττάρων αναφοράς και των τροποποιημένων με νανοσωματίδια CeO₂, με αποθήκευση σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας (ξηραντήρα).

Επίσης, έγινε μελέτη σταθερότητας υπό θερμική καταπόνηση στους 65°C και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.1.12**, το Jsc έμεινε σχεδόν ανεπηρέαστο και για τα δύο κελιά, ενώ το Voc για το τροποποιημένο κελί σταθεροποιήθηκε με μια μικρή αύξηση από την αρχική τιμή, σε αντίθεση με το κελί αναφοράς που σταθεροποιήθηκε μετά από μικρή μείωση από την αρχική του τιμή. Ωστόσο, αντίστοιχη μελέτη καταπόνησης υπό σταθερή ακτινοβολία 0.8 ήλιων και θερμοκρασία 25°C σε κελιά ίδιας δομής (**Εικόνα 2.1.13**) έδειξε μικρότερη και πιο αργή μείωση στις τιμές Jsc και Voc σε σχέση με τα κελιά αναφοράς.



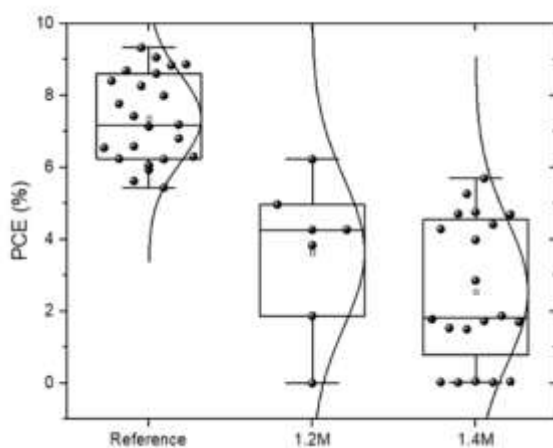
Εικόνα 2.1.12. Χρονική εξέλιξη φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών των ηλιακών κυττάρων αναφοράς και των τροποποιημένων με νανοσωματίδια CeO_2 υπό θερμική καταπόνηση στους 65°C και σε συνθήκες περιβάλλοντος.



Εικόνα 2.1.13. Χρονική εξέλιξη φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών των ηλιακών κυττάρων αναφοράς και των τροποποιημένων με νανοσωματίδια CeO_2 υπό σταθερή ακτινοβολή με 0.8 ήλιους, θερμοκρασία 25°C και συνθήκες περιβάλλοντος.

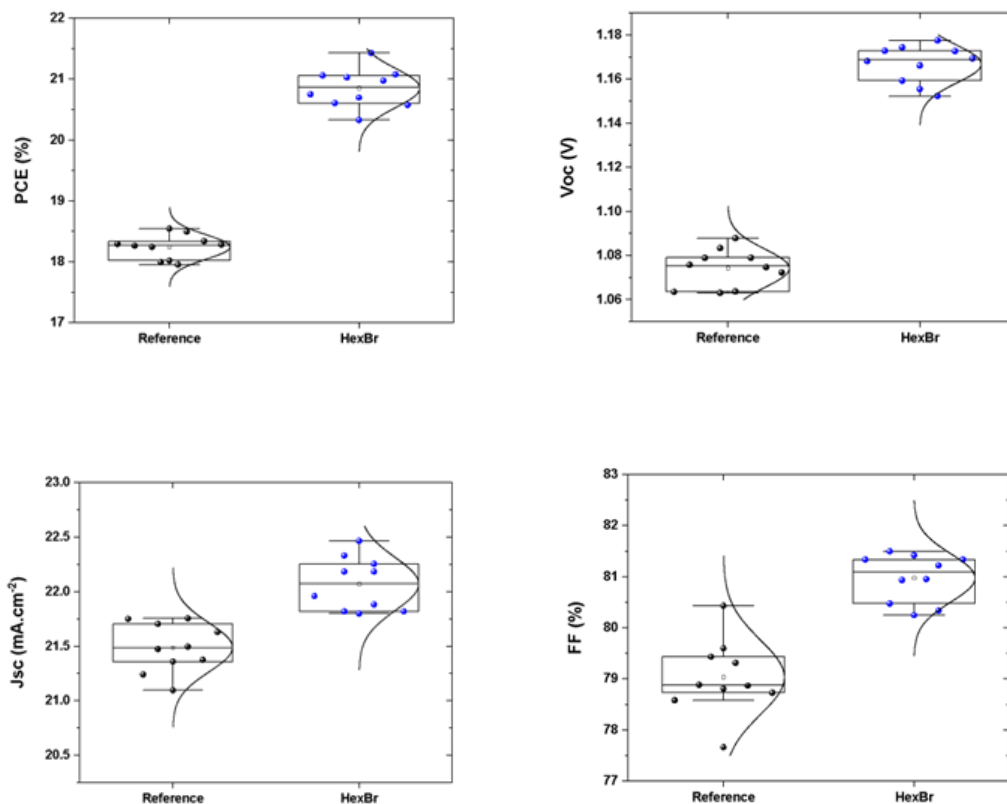
Όσον αφορά τη δομή τύπου n-i-p με ηλεκτρόδιο αργύρου και περοβσκίτη CsPbI_2Br προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα. Η πρώτη φάση της μελέτης επικεντρώθηκε στην επίδραση της συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος περοβσκίτη CsPbI_2Br , το οποίο παρασκευάστηκε αποκλειστικά σε DMSO με διαφορετικές συγκεντρώσεις: 1 M, 1.2 M και 1.4 M. Η προσέγγιση αυτή αύξησης του πάχους του ενεργού στρώματος του περοβσκίτη CsPbI_2Br μέσω της ενίσχυσης της συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος, αποσκοπούσε στη βελτίωση της οπτικής απορρόφησης του υλικού και, κατ' επέκταση, στην επίτευξη υψηλότερων τιμών J_{sc} , καθώς ένα παχύτερο στρώμα μπορεί θεωρητικά να απορροφήσει μεγαλύτερο κλάσμα του ηλιακού φάσματος. Ωστόσο, η σύνθεση του συγκεκριμένου ανόργανου περοβσκίτη παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις, κυρίως λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας των πρόδρομων ενώσεων στον διαλύτη DMSO. Παρόλο που η βιβλιογραφία υποδεικνύει το DMSO ως τον πλέον ενδεδειγμένο διαλύτη για την επίτευξη υψηλής ποιότητας υμενίων σε σύγκριση με μείγματα DMF/DMSO, η χημική του ικανότητα να διατηρεί σε πλήρη διάλυση τις πρόδρομες ενώσεις είναι περιορισμένη. Όπως καταγράφεται στα αποτελέσματα της **Εικόνας 2.1.14**, η απόδοση των διατάξεων στις συγκεντρώσεις 1.2M και 1.4M εμφανίζεται αισθητά μειωμένη σε σύγκριση με το πρότυπο διάλυμα του 1M. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην κακή κρυστάλλωση του περοβσκιτικού στρώματος, η οποία προκύπτει ως άμεση συνέπεια

της προσέγγισης του ορίου κορεσμού του DMSO. Η περιορισμένη διαλυτότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί συχνά στον σχηματισμό συσσωματωμάτων εντός του διαλύματος ή στην πρόωρη καθίζηση φάσεων κατά τη διαδικασία της επικάλυψης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υμενίων με ανομοιογενή μορφολογία, αυξημένη τραχύτητα και την παρουσία δομικών ατελειών, οι οποίες δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Συνεπώς, αντί για την προσδοκώμενη αύξηση του φωτορεύματος λόγω του μεγαλύτερου πάχους, η υποβάθμιση της κρυσταλλικής ποιότητας και η δυσχερής μεταφορά φορτίου οδήγησαν τελικά σε υποτονική φωτοβολταϊκή απόκριση, καταδεικνύοντας ότι η συγκέντρωση του 1M αποτελεί το βέλτιστο όριο για το συγκεκριμένο σύστημα διαλύτη-υλικού.



Εικόνα 2.1.14. Στατιστική κατανομή της απόδοσης μετατροπής ισχύος (PCE) για φωτοβολταϊκές κυψελίδες CsPbI₂Br με διαφορετικές συγκεντρώσεις του πρόδρομου διαλύματος (1M - δείγμα αναφοράς, 1.2M και 1.4M).

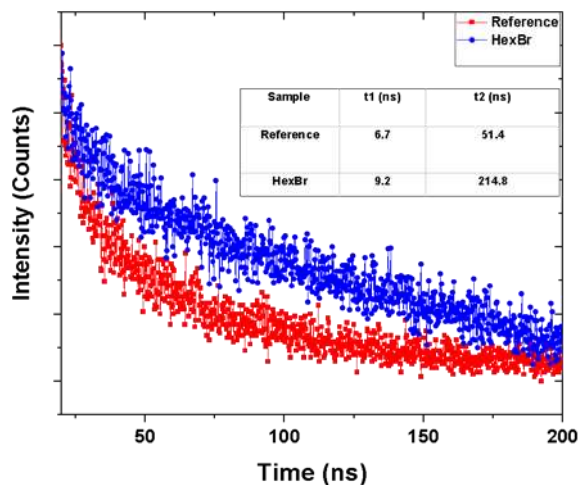
Όσον αφορά τη δομή τύπου p-i-n και το ηλεκτρόδιο αργύρου, η μελέτη επικεντρώθηκε στη βελτίωση της διεπιφάνειας μεταξύ του στρώματος περοβσκήτη και του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων, μέσω παθητικοποίησης με HexBr. Η ενσωμάτωση του HexBr μεταξύ του στρώματος περοβσκιτών και του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων αποδεικνύει σημαντική βελτίωση της απόδοσης του περοβσκιτικού φωτοβολταϊκού. Συγκεκριμένα, η PCE αυξάνεται από περίπου 19% στο σύστημα αναφοράς σε πάνω από 21%, ενώ το V_{oc} αυξάνεται από 1.07 V σε 1.16 V. Επιπλέον, το J_{sc} και FF εμφανίζουν επίσης βελτίωση, επιβεβαιώνοντας ότι η παθητικοποίηση της επιφάνειας συμβάλλει στη μείωση των σημείων επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια και στην αύξηση της συνολικής απόδοσης της συσκευής. Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων των δειγμάτων αναφοράς, καθώς και των δειγμάτων που έχουν υποστεί τροποποίηση παρατίθενται στην **Εικόνα 2.1.15**.



Εικόνα 2.1.15. Διάγραμμα των κύριων φωτοβολταϊκών παραμέτρων για το δείγμα αναφοράς και το τροποποιημένο.

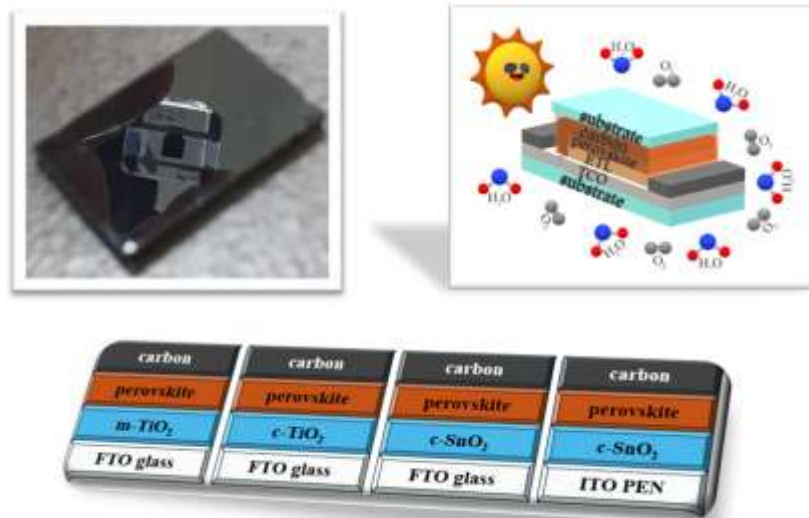
Η αύξηση της φωτοφωταύγειας (Photoluminescence, PL) είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ποιότητα του υλικού, καθώς μετρά τη ροή των επανεκπεμπόμενων φωτονίων από το υλικό όταν διεγείρεται με φως. Σε υλικά με πολλές παγίδες φορτίου ή ατέλειες, μεγάλο ποσοστό των ηλεκτρονίων που παράγονται από την απορρόφηση του φωτός ανασυνδέονται με τις οπές χωρίς να εκπέμπουν φως, μειώνοντας τη φωτοφωταύγεια. Στη συνέχεια, η αύξηση του χρόνου ζωής στο transient photoluminescence (tr-PL) (**Εικόνα 2.1.16**) είναι ένα ακόμα πολύ σημαντικό στοιχείο που ενισχύει τη θετική επίδραση του HexBr στο σύστημα περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών. Όπως και στην αύξηση της σταθερής PL, η επιμήκυνση του χρόνου ζωής στην transient PL δείχνει ότι η παθητικοποίηση από το HexBr έχει μειώσει τις παγίδες φορτίου και τις ατέλειες της επιφάνειας, όπου θα μπορούσαν να συμβαίνουν αυτές οι επανασυνδέσεις. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να παραμένουν χωριστά για μεγαλύτερο διάστημα, κάτι που μειώνει τις απώλειες ενέργειας. Ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής σημαίνει ότι οι φορείς φορτίου έχουν περισσότερο χρόνο να διαχυθούν και να συλληχθούν από το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων ETL, βελτιώνοντας έτσι τη

συνολική αποδοτικότητα της συσκευής. Αυτό εξηγεί και την αύξηση του V_{oc} και της PCE που βλέπουμε στα αποτελέσματα.



Εικόνα 2.1.16. Μετρήσεις παροδικής φωτοφωταύγειας (Transient Photoluminescence ή PL) στο δείγμα αναφοράς και το υπό διερεύνηση δείγμα (παθητικοποιημένη επιφάνεια με HexBr).

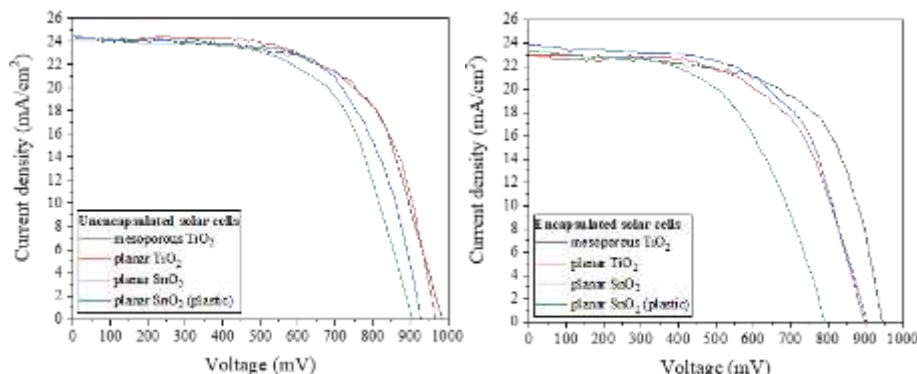
Όσον αφορά την ορθή δομή (n-i-p) με ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, πραγματοποιήθηκε εκτενής αξιολόγηση της φωτο-σταθερότητας των περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων με στόχο τη διερεύνηση της λειτουργικής τους αξιοπιστίας σε συνθήκες συνεχούς έκθεσης σε φωτισμό. Οι δοκιμές σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τα διεθνώς αναγνωρισμένα πρωτόκολλα ISOS-L1 και ISOS-L2, τα οποία επιτρέπουν την αποτίμηση της συμπεριφοράς των διατάξεων υπό συνεχή φωτισμό σε ελεγχόμενο περιβάλλον, με ή χωρίς θερμική καταπόνηση. Η μελέτη κάλυψε κυψελίδες διαφορετικής αρχιτεκτονικής και σύνθεσης, οι οποίες κατασκευάστηκαν σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Η απόδοση των κυψελίδων παρακολούθηθηκε περιοδικά με σκοπό τον υπολογισμό του δείκτη T_{85} , δηλαδή του χρονικού σημείου κατά το οποίο η απόδοση της κυψέλης φθάνει στο 85% της αρχικής της τιμής. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναδεικνύουν την επίδραση των επιμέρους υλικών επιλογών και της αρχιτεκτονικής στη φωτο-σταθερότητα των συσκευών, προσφέροντας πολύτιμες πληροφορίες για τον σχεδιασμό πιο ανθεκτικών περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων.



Εικόνα 2.1.17. Φωτογραφία ενός ενεργού στρώματος περοβσκίτη υψηλής ποιότητας (αριστερά), σχηματική αναπαράσταση των διατάξεων που μελετήθηκαν (δεξιά), οι διαφορετικές αρχιτεκτονικές των ηλιακών κυττάρων που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη της γήρανσης που προκαλείται στις συσκευές αυτές υπό συνεχή σταθερή ακτινοβολή φωτός σύμφωνα με το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (κάτω).

Σχετικά με τη μελέτη της επίδραση της χρήσης διαφορετικών υποστρωμάτων και ETLs στη φωτο-σταθερότητα των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών, διεξήχθη η παρακάτω μελέτη. Στην **Εικόνα 2.1.17** στα αριστερά παρουσιάζεται μια φωτογραφία ενός ενεργού στρώματος περοβσκίτη υψηλής ποιότητας (mirror-like) που κατασκευάστηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος για τις δοκιμές φωτο-σταθερότητας (ένα ενθυλακωμένο ηλιακό κύτταρο είναι διακριτό από την ανάκλαση στην επιφάνεια του περοβσκίτη), στα δεξιά απεικονίζεται μια σχηματική αναπαράσταση των διατάξεων που μελετήθηκαν, ενώ οι διαφορετικές αρχιτεκτονικές των ηλιακών κυττάρων που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη της γήρανσης που προκαλείται στις συσκευές αυτές υπό συνεχή σταθερή ακτινοβολή φωτός σύμφωνα με το πρωτόκολλο ISOS-L-1 παρουσιάζονται πιο λεπτομερώς στο κάτω μέρος της εικόνας. Για αυτές τις περιπτώσεις, εφαρμόστηκε ενθυλάκωση γυαλιού-γυαλιού ή πλαστικού-πλαστικού με τη χρήση θερμοπλαστικού πολυμερούς ενδιάμεσα ως υλικό ενθυλάκωσης για την ανάπτυξη άκαμπτων και εύκαμπτων φωτοβολταϊκών, αντίστοιχα, για την προστασία των υλικών των ηλιακών κυψελών από το οξυγόνο και την υγρασία.

Πριν από την αξιολόγηση της φωτο-σταθερότητας των ηλιακών κυττάρων, προσδιορίστηκαν πρώτα τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των συσκευών. Οι καμπύλες $J-V$ καταγράφηκαν τόσο πριν όσο και μετά τη διαδικασία ενθυλάκωσης (βλέπε **Εικόνα 2.1.18**). Τα κύρια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυττάρων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.1.2**.



Εικόνα 2.1.18. Αντιπροσωπευτικές καμπύλες $J-V$ μη ενθυλακωμένων και ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν τα διαφορετικά υποστρώματα και ETLs.

Πίνακας 2.1.2. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μη ενθυλακωμένων και ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν τα διαφορετικά υποστρώματα και ETLs.

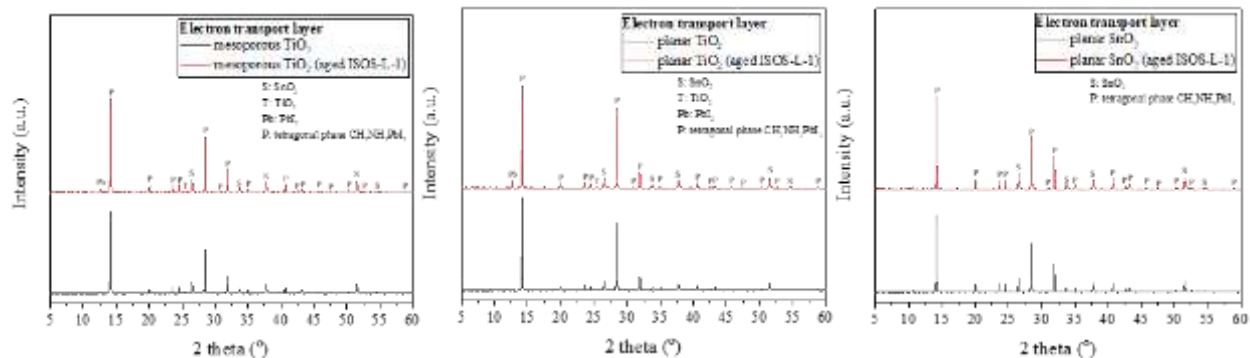
Ηλιακό κύτταρο		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)
m-TiO ₂	μη ενθυλακωμένο	24.4±0.3	985±33	0.62±0.02	14.89±0.17
	ενθυλακωμένο	23.0±0.5	946±45	0.63±0.03	13.69±0.30
c-TiO ₂	μη ενθυλακωμένο	24.0±0.4	968±48	0.66±0.01	15.32±0.28
	ενθυλακωμένο	23.0±0.6	903±39	0.59±0.02	12.24±0.21
c-SnO ₂	μη ενθυλακωμένο	24.3±0.3	927±45	0.65±0.02	14.63±0.08
	ενθυλακωμένο	23.8±0.3	899±53	0.60±0.02	12.82±0.18
c-SnO ₂ (πλαστικό)	μη ενθυλακωμένο	24.0±0.6	903±72	0.63±0.02	13.61±0.32
	ενθυλακωμένο	23.3±0.8	788±85	0.55±0.04	10.06±0.38

Ενεργός επιφάνεια $\cong 0.3 \text{ cm}^2$, η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση για κάθε χαρακτηριστικό λήφθηκαν από τον χαρακτηρισμό τριών πανομοιότυπων συσκευών.

Όπως παρατηρείται, τα ηλιακά κύτταρα παρουσίασαν PCE έως και 15%. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, γίνεται αντιληπτό ότι όλοι οι τύποι συσκευών παρουσίασαν μείωση στην απόδοσή τους μετά τη διαδικασία ενθυλάκωσης, η οποία βρέθηκε να εξαρτάται από την ακολουθούμενη αρχιτεκτονική. Μεταξύ των περιπτώσεων, οι συσκευές που χρησιμοποιούν το μεσοπορώδες ETL παρουσίασαν τη χαμηλότερη υποβάθμιση στην PCE περίπου 8%, η οποία συνδέθηκε με τη μείωση τόσο του J_{sc} όσο και του V_{oc} . Από την άλλη πλευρά, η υποβάθμιση της PCE των ηλιακών κυττάρων που χρησιμοποιούν τα επίπεδα ETLs ήταν υψηλότερη, κυρίως λόγω της επιπλέον μείωσης της τιμής του FF . Πιο συγκεκριμένα, η υποβάθμιση της PCE των διατάξεων προσδιορίστηκε σε 20%, 12% και 26% για τις περιπτώσεις c-TiO₂, c-SnO₂ και c-SnO₂ (πλαστικό υπόστρωμα), αντίστοιχα.

Πριν από την αξιολόγηση της φωτο-σταθερότητας των ηλιακών κυττάρων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1, αξιολογήθηκε η υποβάθμιση που προκαλείται από το φως του ενεργού στρώματος

περοβσκήτη που αναπτύχθηκε πάνω στα διαφορετικά ETLs. Τα δείγματα δεν ενθυλακώθηκαν, προσομοιώνοντας το σενάριο μιας μη ερμητικής ενθυλάκωσης σε μεγάλης κλίμακας κατασκευή φωτοβολταϊκών περοβσκήτη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, όπου η έκθεση σε οξυγόνο είναι πολύ πιθανή. Αρχικά, τα δομικά χαρακτηριστικά των νέων και γηρασμένων δειγμάτων προσδιορίστηκαν μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ (X-ray diffraction, XRD). Η **Εικόνα 2.1.19** παρουσιάζει τα φάσματα XRD των μη ενθυλακωμένων δειγμάτων με βάση το γυαλί πριν και μετά από 24 ώρες γήρανσης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1. Οι τυπικές κορυφές στις 14.2° , 20.1° , 23.6° , 24.6° , 28.6° , 31° , 32° , 35° , 40.7° , 42.7° , 43.2° , 45.9° , 47.5° , 50.3° , 52.3° και 59° αντιστοιχούν στα επίπεδα πλέγματος (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 0 2), (2 2 0), (2 1 3), (3 1 0), (3 1 2), (2 2 4), (0 0 6), (3 1 4), (4 2 0), (4 1 3), (4 0 4), (2 2 6) και (4 4 0) της τετραγωνικής φάσης του περοβσκήτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Από την άλλη πλευρά, η κορυφή στις 25.4° αποδίδεται στο χαρακτηριστικό επίπεδο πλέγματος (1 0 1) του ανατάση (JCPDS: No 21-1272), ενώ οι κορυφές στις 26.7° , 33.8° , 37.8° , 51.6° και 54.6° αποδίδονται στα επίπεδα πλέγματος (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1) και (2 2 0), αντίστοιχα, του τετραγωνικού SnO_2 , τα οποία προκύπτουν από το ETL ή/και το οξειδίο του κασσιτέρου με προσμίξεις ιόντων φθορίου (fluoride doped tin oxide, FTO). Τέλος, η κορυφή περίθλασης στις 12.8° που εμφανίστηκε στα φάσματα XRD ορισμένων από τα γηρασμένα δείγματα αποδίδεται στην παρουσία κρυσταλλικού PbI_2 στο στρώμα περοβσκήτη. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της κρυσταλλικότητας του πλαστικού υποστρώματος, η οποία επηρεάζει αρνητικά την ανάλυση των χαρακτηριστικών περίθλασης των κρυσταλλικών υλικών που βρίσκονται από πάνω, δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD του ενεργού στρώματος περοβσκήτη που αναπτύχθηκε στα πλαστικά εύκαμπτα υποστρώματα. Συγκρίνοντας τα φάσματα και εξετάζοντας πιο προσεκτικά τις εντάσεις των κορυφών περίθλασης του υλικού περοβσκήτη, καθώς και το πλάτος του σήματος στο μισό του μεγίστου (full width at half maximum, FWHM) των κορυφών στα κύρια κρυσταλλικά επίπεδα των δομών περοβσκήτη (δηλαδή, 110, 220 και 310) των διαφορετικών δειγμάτων πριν και μετά τη γήρανσή τους (**Πίνακας 2.1.3**), μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Η γήρανση του ενεργού στρώματος περοβσκήτη υπό συνθήκες πρωτοκόλλου ISOS-L-1 είχε ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση των δομών περοβσκήτη που αναπτύχθηκαν τόσο στο μεσοπορώδες όσο και στο επίπεδο ETL με βάση το TiO_2 , με τη μεγαλύτερη υποβάθμιση να εμφανίζεται στην περίπτωση του επιπέδου TiO_2 , η οποία επιβεβαιώνεται από την ισχυρότερη κορυφή περίθλασης που αποδίδεται στο κρυσταλλικό PbI_2 στο δείγμα. Ταυτόχρονα, τα προαναφερθέντα δείγματα παρουσίασαν μια ελαφρά μείωση του πλάτους των κορυφών (μειωμένες τιμές FWHM), υποδεικνύοντας μια αύξηση στο μέσο μέγεθος των κρυστάλλων στα μελετώμενα επίπεδα πλέγματος. Από την άλλη πλευρά, τα φάσματα των νέων και γηρασμένων δειγμάτων περοβσκήτη που αναπτύχθηκαν στο επίπεδο ETL με βάση το SnO_2 δεν παρουσίασαν καμία αξιοσημείωτη αλλαγή.

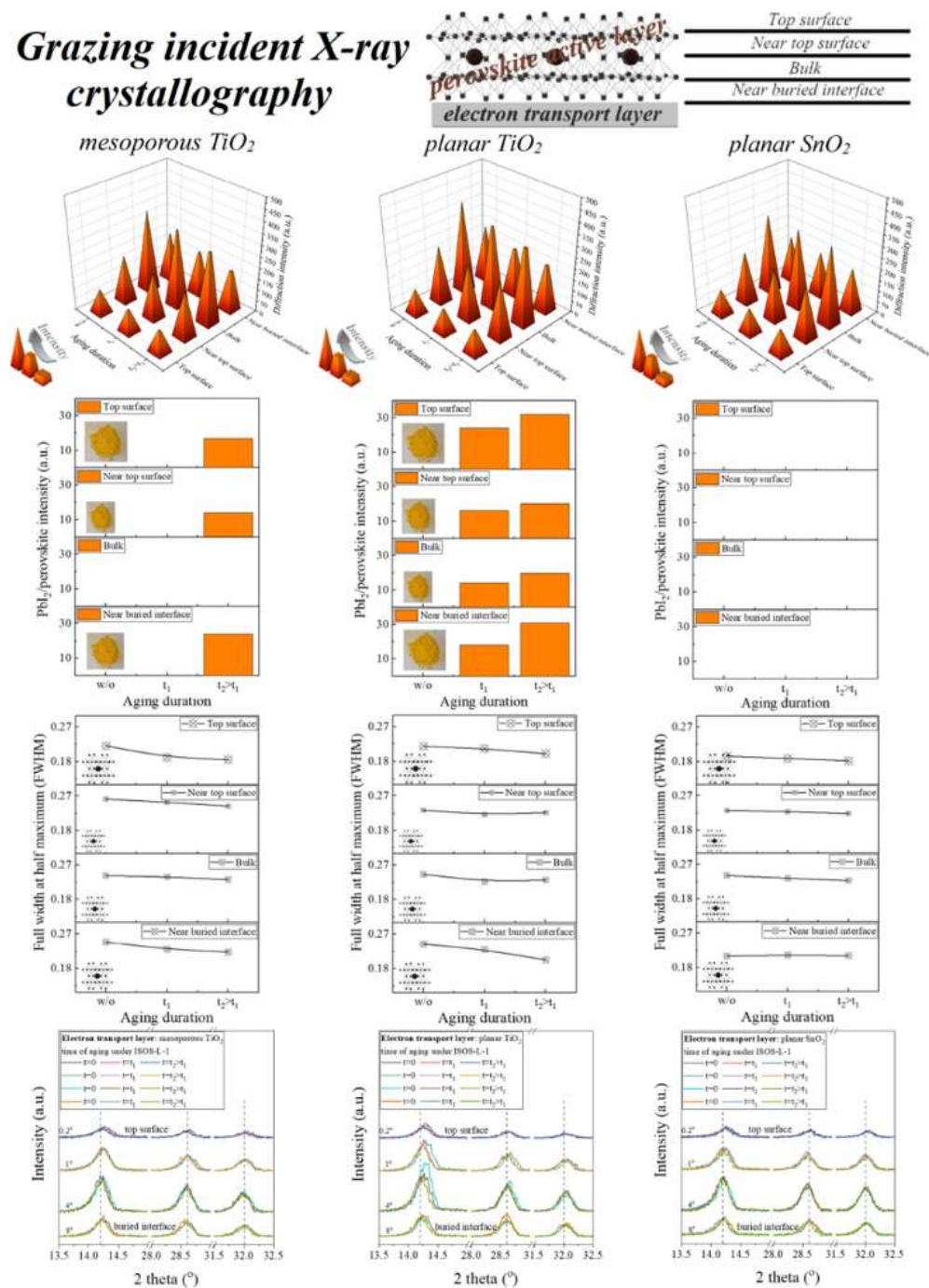


Εικόνα 2.1.19. Περιθλασιογράμματα ακτίνων X του ενεργού στρώματος περοβσκίτη πάνω σε διαφορετικά ETLs πριν και μετά τη γήρανση των δειγμάτων για 24 ώρες υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθλακωμένα δείγματα).

Πίνακας 2.1.3. Τιμές του FWHM για τα ενεργά στρώματα περοβσκίτη πάνω σε διαφορετικά ETLs πριν και μετά τη γήρανση των δειγμάτων για 24 ώρες υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθλακωμένα δείγματα).

Ενεργό στρώμα περοβσκίτη πάνω σε διαφορετικά ETL	FWHM Κρυσταλλικό επίπεδο		
	110	220	310
m-TiO ₂	0.067	0.059	0.109
m-TiO ₂ (γήρανση υπό ISOS-L-1)	0.065	0.057	0.087
c-TiO ₂	0.062	0.062	0.104
c-TiO ₂ (γήρανση υπό ISOS-L-1)	0.060	0.058	0.095
c-SnO ₂	0.058	0.057	0.082
c-SnO ₂ (γήρανση υπό ISOS-L-1)	0.058	0.057	0.077

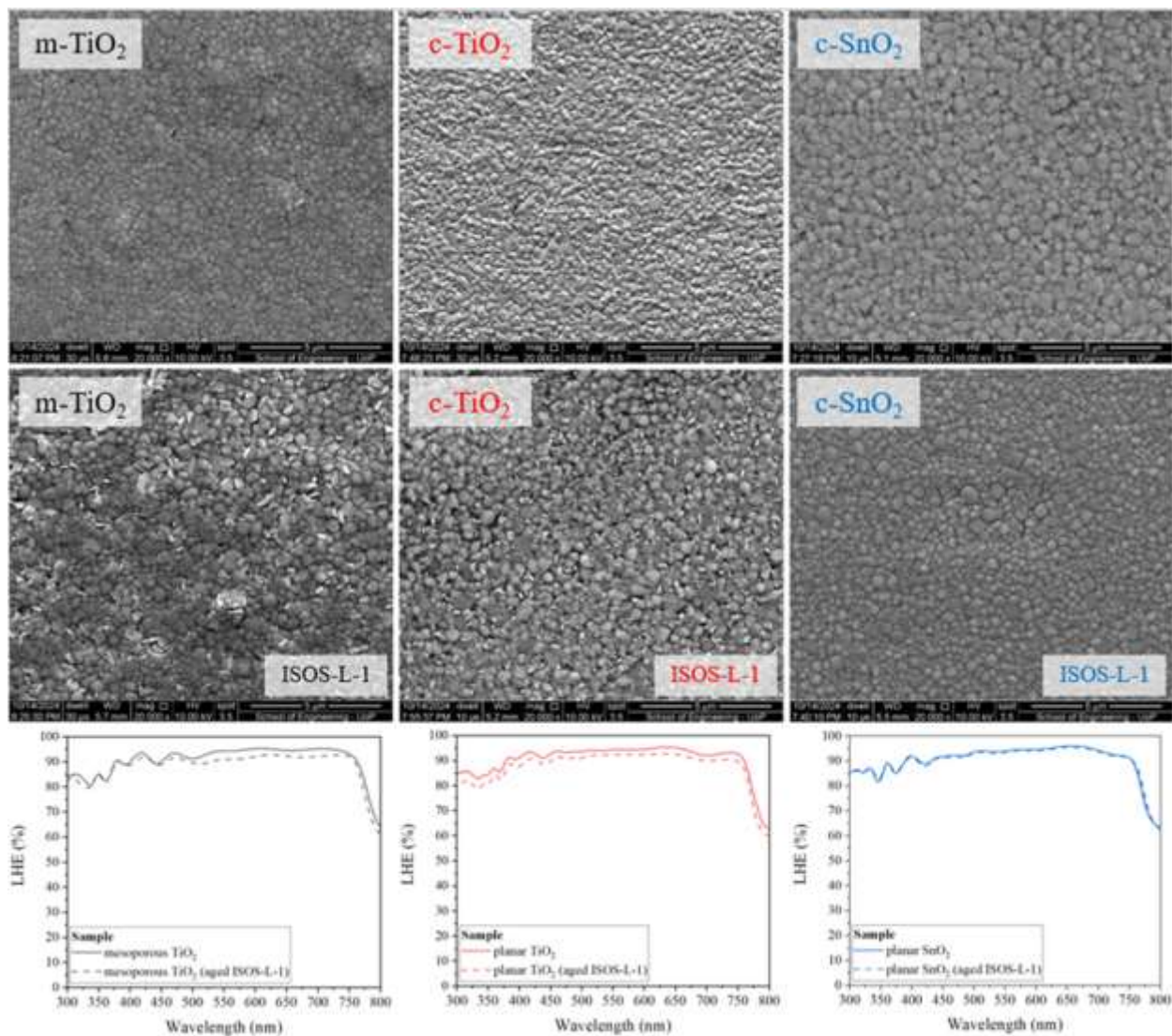
Grazing incident X-ray crystallography



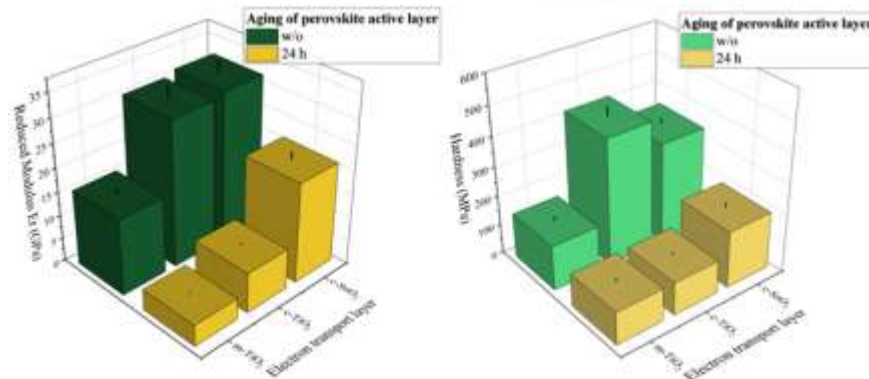
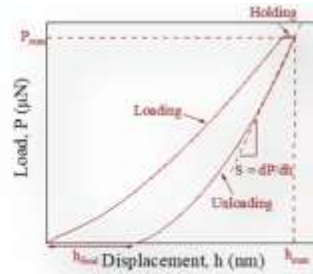
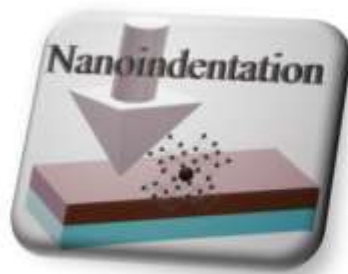
Εικόνα 2.1.20. Σχηματική αναπαράσταση του στρώματος περοβσκίτη πάνω στο ETL και παράμετροι που προκύπτουν από το GIXRD για το στρώμα περοβσκίτη πάνω σε διαφορετικά ETLs συναρτήσει της διάρκειας γήρανσης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθυλακωμένα δείγματα).

Για την καλύτερη κατανόηση της διάδοσης της βλάβης στο ενεργό στρώμα περοβσκίτη υπό συνεχή σταθερή ακτινοβολήση φωτός των ηλιακών κυττάρων σύμφωνα με το πρωτόκολλο ISOS-L-1, τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με GIXRD. Η διάδοση της βλάβης για κάθε περίπτωση στο στρώμα περοβσκίτη που έχει αναπτυχθεί πάνω στα διάφορα ETLs μπορεί να παρατηρηθεί καλύτερα από τα τρισδιάστατα ραβδογράμματα και διαγράμματα που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.1.20**. Όπως παρατηρείται από τα αποτελέσματα του GIXRD, η υποβάθμιση της περοβσκιτικής δομής (ανάπτυξη κρυσταλλικής φάσης PbI_2) είναι προοδευτική με τη διάρκεια της γήρανσης για τα δείγματα που χρησιμοποιούν τα μεσοπορώδη TiO_2 και επίπεδα TiO_2 ETLs. Σε αυτά τα δείγματα, η μεγαλύτερη υποβάθμιση εμφανίστηκε κοντά στην άνω επιφάνεια και στη «θαμμένη» διεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ του περοβσκίτη και του ETL (υψηλότερη ένταση περίθλασης PbI_2 /περοβσκίτη, που σημαίνει υψηλότερη περιεκτικότητα σε PbI_2). Συγκρίνοντας αυτά τα δείγματα, η χρήση του μεσοπορώδους TiO_2 φαίνεται να οδηγεί σε ελαφρώς υψηλότερη φωτο-σταθερότητα στο περοβσκιτικό υλικό σε σύγκριση με την περίπτωση χρήσης του επίπεδου TiO_2 . Από την άλλη πλευρά, δεν εμφανίστηκε κορυφή περίθλασης που να αποδίδεται στο κρυσταλλικό PbI_2 για το δείγμα που γίνεται χρήση του επίπεδου SnO_2 ως ETL για τη διάρκεια του πειράματος που εξετάστηκε, υποδηλώνοντας τη διατήρηση της δομικής ποιότητας του περοβσκίτη. Όσον αφορά την επίδραση της γήρανσης των δειγμάτων υπό συνεχή σταθερή ακτινοβολήση φωτός στο μέσο μέγεθος κρυστάλλων του περοβσκίτη, το FWHM έδειξε μια τάση μείωσης με την πάροδο του χρόνου, με την ένταση των κορυφών που αποδίδονται στους κρυστάλλους περοβσκίτη να μειώνεται, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του XRD που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η θλιπτική μικρο-παραμόρφωση εκτός επιπέδου στα κύρια κρυσταλλικά επίπεδα των ενεργών στρωμάτων του περοβσκίτη, η οποία εμφανιζόταν πιο έντονα στην άνω επιφάνεια του υλικού που χρησιμοποιούσαν το επίπεδο TiO_2 , μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου.

Η γήρανση υπό συνεχή σταθερή ακτινοβολήση φωτός των υβριδικών οργανικών-ανόργανων περοβσκιτών μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μορφολογικές αλλαγές στο υλικό. Η **Εικόνα 2.1.21** παρουσιάζει εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) του στρώματος περοβσκίτη που αναπτύχθηκε πάνω σε διαφορετικά ETLs και υποστρώματα πριν και μετά από 24 ώρες καταπόνησης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθυλακωμένα δείγματα). Όπως παρατηρείται, οι κόκκοι του περοβσκίτη φαίνεται να μεγαλώνουν μετά από την καταπόνηση, ενώ κενά και δευτερογενείς φάσεις PbI_2 (φωτεινές κηλίδες στις εικόνες SEM) εμφανίζονται στα όρια των κόκκων του περοβσκιτικού υλικού που αναπτύχθηκε πάνω τόσο στο μεσοπορώδες όσο και στο επίπεδο ETL με βάση το TiO_2 . Από την άλλη πλευρά, οι περοβσκίτες που αναπτύχθηκαν στο ETL με βάση το SnO_2 εμφάνισαν μεγαλύτερους κόκκους γενικά, με λιγότερες μορφολογικές αλλαγές μετά από τη γήρανση. Η υποβάθμιση της ποιότητας του ενεργού στρώματος περοβσκίτη επηρεάζει επίσης και την απόδοση στη συλλογή φωτός (light harvesting efficiency, LHE) της συσκευής. Η **Εικόνα 2.1.21** παρουσιάζει τα φάσματα LHE των δειγμάτων πριν και μετά από 24 ώρες καταπόνησης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθυλακωμένα δείγματα). Όπως παρατηρείται, όλα τα δείγματα πριν την καταπόνηση παρουσίασαν LHE της τάξης σχεδόν του 90% στο φάσμα του ορατού φωτός, με μείωση να εμφανίζεται στην περίπτωση των γηρασμένων στρωμάτων περοβσκίτη που αναπτύχθηκαν πάνω σε ETL με βάση το TiO_2 . Από την άλλη πλευρά, δεν ανιχνεύθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή στο φάσμα LHE για τα δείγματα που χρησιμοποίησαν το ETL με βάση το SnO_2 μετά τη γήρανση.



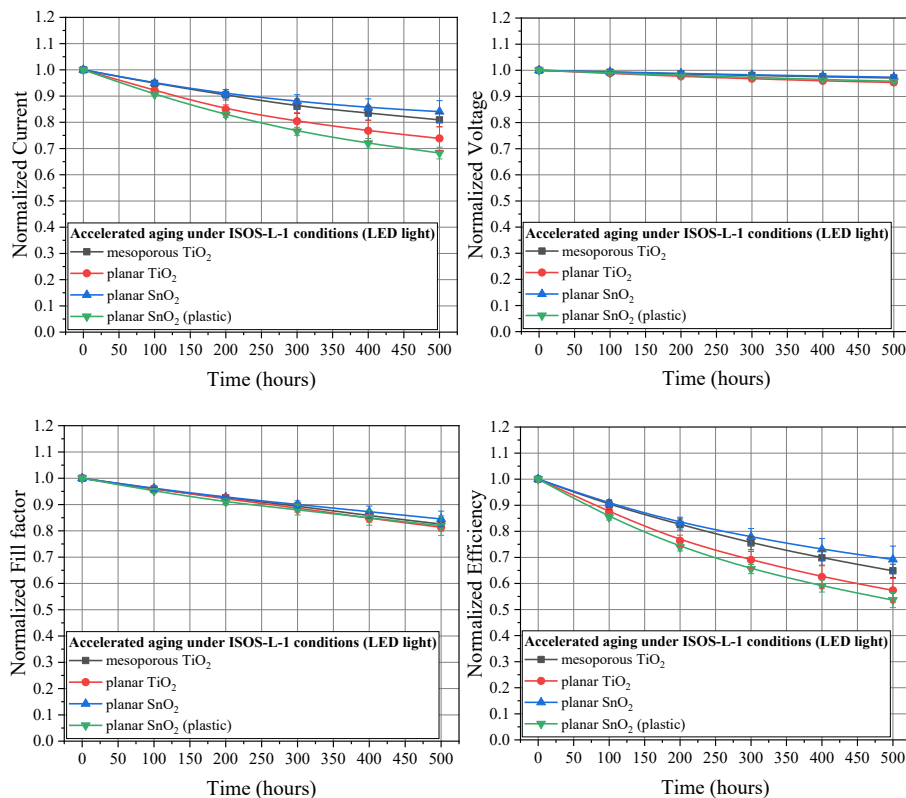
Εικόνα 2.1.21. Εικόνες SEM και φάσματα LHE που ελήφθησαν σε δείγματα ενεργού στρώματος περοβσκίτη κατασκευασμένα πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα και ETL πριν και μετά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.



Εικόνα 2.1.22. Τιμές για τα E_r (αριστερά) και H (δεξιά) του ενεργού στρώματος περοβσκίτη που αναπτύχθηκε στα διαφορετικά ETL πριν και μετά τη γήρανση των δειγμάτων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.

Η νανομηχανική ανάλυση μέσω της νανο-διείσδυσης μπορεί να αποκαλύψει τον «κρυφό» μηχανικό κόσμο των περοβσκιτών, όπου η ελαστικότητα και η σκληρότητα καθορίζουν τη σταθερότητα αυτών των υλικών. Οι μηχανικές ιδιότητες δεν είναι απλώς δομικές παράμετροι, αλλά βασικά χαρακτηριστικά για την κατανόηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των περοβσκιτών. Τα υποβαθμισμένα μηχανικά χαρακτηριστικά στους περοβσκίτες προδιαθέτουν ένα εύθραυστο κρυσταλλικό πλέγμα, με ασθενώς συνδεδεμένα ιόντα, το οποίο διευκολύνει τη μετανάστευσή τους, δημιουργώντας παγίδες φορτίου και τελικά μειώνοντας την απόδοση και τη σταθερότητα των ηλιακών κυττάρων. Από τις καμπύλες φορτίου-μετατόπισης για το ενεργό στρώμα περοβσκίτη που αναπτύχθηκε πάνω στα διαφορετικά ETL πριν και μετά τη γήρανση των δειγμάτων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθυλακωμένα δείγματα) υπολογίστηκε το μειωμένο μέτρο ελαστικότητας (reduced modulus, E_r) και η σκληρότητα (hardness, H) μέσω του λογισμικού TriboScan. Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση για τα E_r και H που χαρακτηρίζουν κάθε δείγμα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.1.22**. Όπως αποδεικνύεται από τα τρισδιάστατα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν, τα μηχανικά χαρακτηριστικά του ενεργού στρώματος περοβσκίτη εξαρτώνται από το ETL που αναπτύσσεται πάνω το υλικό. Πιο συγκεκριμένα, οι μετρήσεις νανο-διείσδυσης έδειξαν ότι η εναπόθεση περοβσκίτη πάνω σε ένα πορώδες ETL οδηγεί σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές E_r και H σε σύγκριση με την περίπτωση χρήσης ενός συμπαγούς ETL. Ο τύπος του ημιαγωγού βρέθηκε επίσης να μεταβάλλει τη φωτο-σταθερότητα του ενεργού στρώματος περοβσκίτη, σε συμφωνία με τις δομικές, μορφολογικές και οπτικές αναλύσεις που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι τα E_r

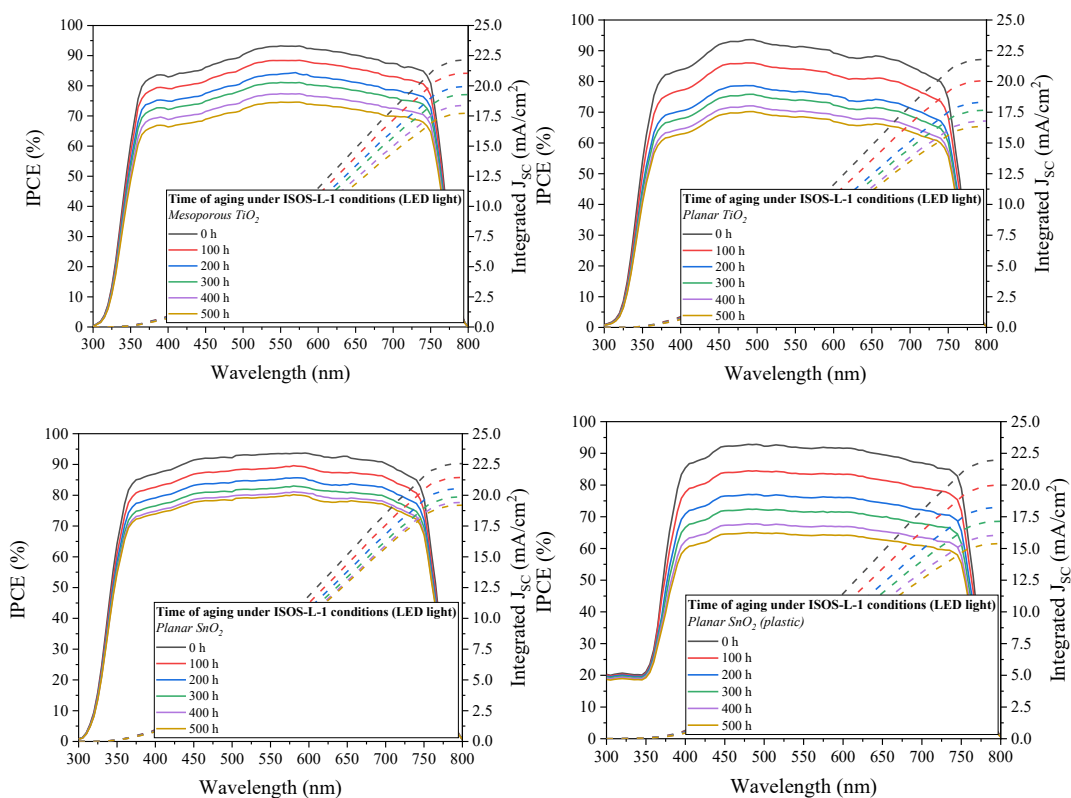
και H του περοβσκήτη μειώνονται μετά από τη γήρανσή του υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθυλακωμένα δείγματα), με τα δείγματα που χρησιμοποιούν ETL με βάση c-SnO₂ να παρουσιάζουν την υψηλότερη φωτο-σταθερότητα (δομική σταθερότητα) και το ETL με βάση c-TiO₂ τη χαμηλότερη.



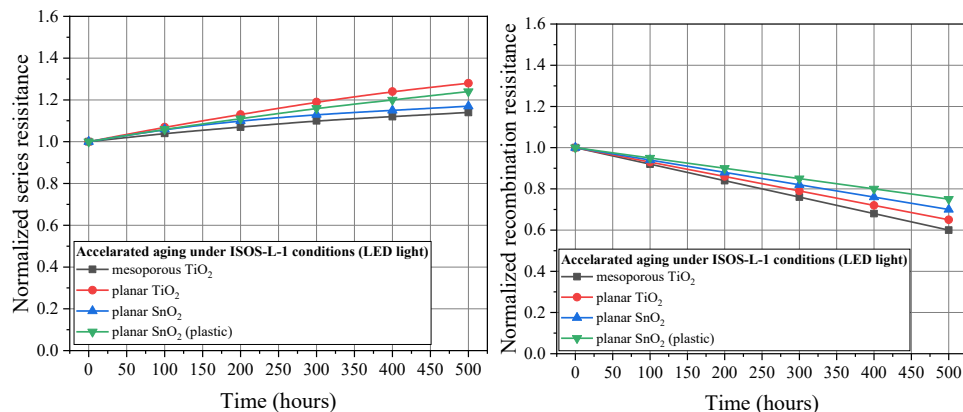
Εικόνα 2.1.23. Υποβάθμιση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν τα διαφορετικά υποστρώματα και ETLs κατά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.

Μετά τον χαρακτηρισμό των περοβσκιτικών υμενίων, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των φωτοβολταϊκών ως σύστημα. Η **Εικόνα 2.1.23** παρουσιάζει τη μεταβολή όλων των κύριων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ενθυλακωμένων φωτοβολταϊκών συσκευών με τον χρόνο γήρανσης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1. Όπως αποδεικνύεται, η υποβάθμιση των ηλιακών κυττάρων που προκαλείται από τη συνεχή σταθερή ακτινοβολή τους με φως διαφέρει ανάλογα με το εφαρμοζόμενο ETL και υπόστρωμα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η μείωση του J_{SC} ήταν ο κύριος λόγος για τη μείωση της PCE των διατάξεων και το καθοριστικό ηλεκτρικό χαρακτηριστικό για τη διαφορετική συμπεριφορά που παρατηρήθηκε μεταξύ των συγκρινόμενων φωτοβολταϊκών. Σημαντική ήταν επίσης η μείωση της τιμής του FF που παρουσίασαν όλα τα φωτοβολταϊκά με το χρόνο γήρανσής τους, ενώ η V_{OC} παρουσίασε πολύ χαμηλότερη μείωση. Μεταξύ των ηλιακών κυττάρων, οι διατάξεις που γίνεται χρήση του c-SnO₂ ETL οδήγησε στη χαμηλότερη υποβάθμιση της PCE , με τις συσκευές αυτού του τύπου να διατηρούν το 70%

της αρχικής τους απόδοσης μετά από 500 ώρες γήρανσης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1. Μετά τα περοβσκιτικά ηλιακά κύτταρα που ενσωμάτωναν το c-SnO₂ ETL, οι διατάξεις που ενσωμάτωναν το m-TiO₂, το c-TiO₂ και το c-SnO₂ (πλαστικό υποστρώμα) έδειξαν αυξημένη υποβάθμιση υπό τις συνθήκες συνεχούς σταθερής ακτινοβολήσης φωτός, διατηρώντας την αρχική τους PCE κατά 65%, 57% και 54%, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την ανάλυση κβαντικής απόδοσης που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.1.24**, αυτό ήταν αποτέλεσμα της μείωσης της απόδοσης μετατροπής των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα (incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE) σε ολόκληρο το ορατό φάσμα του φωτός, σε όλες τις περιπτώσεις των συσκευών. Ταυτόχρονα, η κινητική μεταφοράς φορτίων που καταγράφηκε από τα διαγράμματα Nyquist κατά τη διάρκεια της ανάλυσης φασματοσκοπίας εμπέδησης (βλέπε **Εικόνα 2.1.25**) έδειξε σχεδόν γραμμική αύξηση της εν σειρά αντίστασης (series resistance, R_s) και μείωση της αντίστασης επανασύνδεσης ηλεκτρονίων οπών (recombination resistance, R_{REC}) με το χρόνο γήρανσης. Κατά τη σύγκριση της συμπεριφοράς των διατάξεων, η τάση υποβάθμισης των χαρακτηριστικών που παρουσίασαν οι διατάξεις ακολούθησε την αντίστοιχη που καταγράφηκε για την PCE, η οποία αποδίδεται στην υποβάθμιση του ενεργού στρώματος περοβσκιτή, όπως επιβεβαιώθηκε και από τις αναλύσεις XRD, SEM, LHE και νανομηχανικές αναλύσεις.

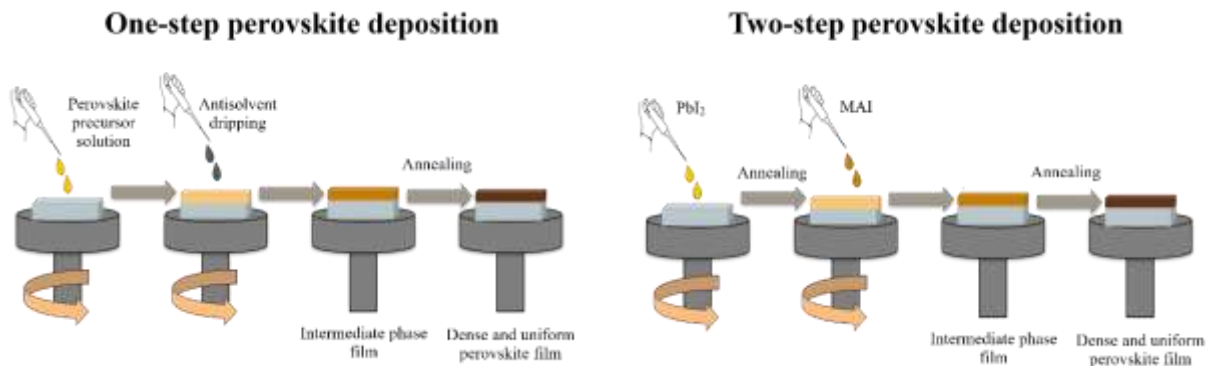


Εικόνα 2.1.24. Φάσματα IPCE των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν τα διαφορετικά υποστρώματα και ETLs κατά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.



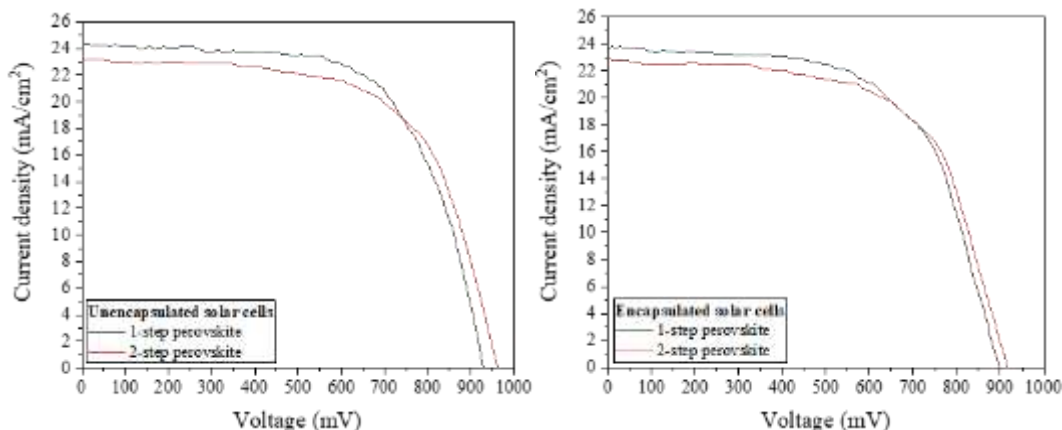
Εικόνα 2.1.25. Μεταβολή της R_S και R_{REC} των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν τα διαφορετικά υποστρώματα και ETLs κατά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.

Με βάση την αρχιτεκτονική των ηλιακών κυττάρων που οδηγεί στην υψηλότερη φωτο-σταθερότητα σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, στη συνέχεια αξιολογήθηκε η φωτο-σταθερότητα αυτού του τύπου των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών υπό συνθήκες πρωτοκόλλου ISOS-L-1 και ISOS-L-2. Πιο συγκεκριμένα αξιολογήθηκαν ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν γυάλινο υπόστρωμα και c-SnO₂ ETL, πάνω στο οποίο έχει αναπτυχθεί το ενεργό στρώμα περοβσκιτή τόσο με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου όσο και δύο σταδίων (Εικόνα 2.1.26).



Εικόνα 2.1.26. Σχηματική αναπαράσταση εναπόθεσης του ενεργού στρώματος περοβσκιτή σε ένα ή δύο στάδια σε ETL με βάση το SnO₂.

Πριν από τις δοκιμές φωτο-σταθερότητας των ηλιακών κυττάρων, προσδιορίστηκαν πρώτα τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των φωτοβολταϊκών που ενσωματώνουν το ενεργό στρώμα περοβσκιτή που αναπτύχθηκε είτε με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου είτε με τη μέθοδο εναπόθεσης δύο σταδίων. Οι καμπύλες $J-V$ καταγράφηκαν τόσο πριν όσο και μετά την ενθυλάκωση των συσκευών (Εικόνα 2.1.27). Τα κύρια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυττάρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.4.



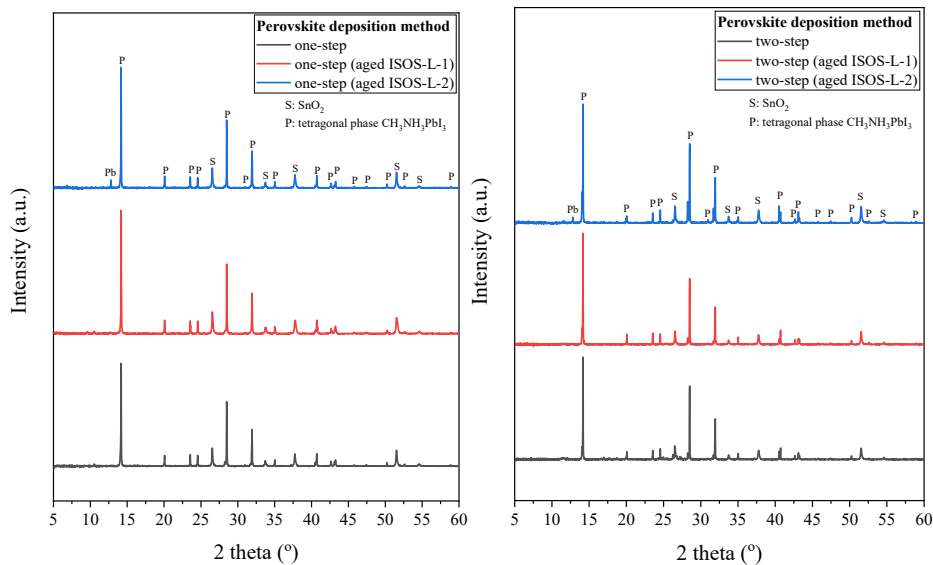
Εικόνα 2.1.27. Αντιπροσωπευτικές χαρακτηριστικές καμπύλες $J-V$ μη ενθυλακωμένων και ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν ενεργό στρώμα περοβσκίτη που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων.

Πίνακας 2.1.4. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μη ενθυλακωμένων και ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν ενεργό στρώμα περοβσκίτη που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων.

Ηλιακό κύτταρο		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)
εναπόθεση	μη ενθυλακωμένο	24.3±0.3	927±45	0.65±0.02	14.63±0.08
ενός σταδίου	ενθυλακωμένο	23.8±0.3	899±53	0.60±0.02	12.82±0.18
εναπόθεση	μη ενθυλακωμένο	23.2±0.4	962±52	0.63±0.03	14.03±0.15
δύο σταδίων	ενθυλακωμένο	22.8±0.4	917±63	0.61±0.04	12.71±0.19

Ενεργός επιφάνεια $\cong 0.3 \text{ cm}^2$, η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση για κάθε χαρακτηριστικό λήφθηκαν από τον χαρακτηρισμό τριών πανομοιότυπων συσκευών.

Όπως παρατηρείται, τα μη ενθυλακωμένα ηλιακά κύτταρα που χρησιμοποιούν το ενεργό στρώμα περοβσκίτη που αναπτύχθηκε είτε με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου είτε δύο σταδίων παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια απόδοση, με την PCE να υπερβαίνει το 14%. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, γίνεται αντιληπτό ότι και οι δύο τύποι διατάξεων παρουσίασαν μείωση στην απόδοσή τους μετά τη διαδικασία ενθυλάκωσης, η οποία προσδιορίστηκε να είναι της τάξης του 12% και 9% για την περίπτωση της μεθόδου εναπόθεσης ενός σταδίου και δύο σταδίων, αντίστοιχα. Αυτή η υποβάθμιση της απόδοσης αποδόθηκε στη μείωση όλων των κύριων χαρακτηριστικών των φωτοβολταϊκών, δηλαδή των J_{sc} , V_{oc} και FF . Η χαμηλότερη υποβάθμιση της απόδοσης που εμφανίστηκε στην περίπτωση συσκευών που χρησιμοποιούν το ενεργό στρώμα περοβσκίτη που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο εναπόθεσης δύο σταδίων μπορεί να αποδοθεί στον καλύτερο έλεγχο της κρυστάλλωσης του υμενίου κατά την κατασκευή των φωτοβολταϊκών, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη τις ατμοσφαιρικές συνθήκες με παρουσία υγρασίας.



Εικόνα 2.1.28. Περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ των ενεργών στρωμάτων περοβσκίτη που αναπτύχθηκαν πάνω στο SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων πριν και μετά τη γήρανσή τους για 24 ώρες υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2 (μη ενθυλακωμένα δείγματα).

Πριν από την αξιολόγηση της φωτο-σταθερότητας των ηλιακών κυττάρων υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2, αξιολογήθηκε η υποβάθμιση που προκαλείται από το φως του ενεργού στρώματος περοβσκίτη που αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας είτε τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου είτε δύο σταδίων (μη ενθυλακωμένα δείγματα). Όπως και προηγουμένως, αρχικά, τα δομικά χαρακτηριστικά των νέων και γηρασμένων δειγμάτων προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας XRD. Η **Εικόνα 2.1.28** παρουσιάζει τα φάσματα XRD των μη ενθυλακωμένων δειγμάτων που χρησιμοποιούν το ενεργό στρώμα περοβσκίτη που αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας τις δύο μεθόδους πριν και μετά από 24 ώρες συνεχούς σταθερής ακτινοβολήσης φωτός σύμφωνα με τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2. Οι κορυφές που εμφανίστηκαν στις 14.2°, 20.1°, 23.6°, 24.6°, 28.6°, 31°, 32°, 35°, 40.7°, 42.7°, 43.2°, 45.9°, 47.5°, 50.3°, 52.3° και 59° αντιστοιχούν στα επίπεδα πλέγματος (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 0 2), (2 2 0), (2 1 3), (3 1 0), (3 1 2), (2 2 4), (0 0 6), (3 1 4), (4 2 0), (4 1 3), (4 0 4), (2 2 6) και (4 4 0) της τετραγωνικής φάσης CH₃NH₃PbI₃. Από την άλλη πλευρά, οι κορυφές στις 26.7°, 33.8°, 37.8°, 51.6° και 54.6° αντιστοιχίζονται στα επίπεδα πλέγματος (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1) και (2 2 0), αντίστοιχα, του τετραγωνικού SnO₂, τα οποία προκύπτουν από το ETL ή/και το FTO. Τέλος, η μικρή κορυφή περιθλάσεως στις 12.8° που εμφανίστηκε στα φάσματα XRD των γηρασμένων δειγμάτων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2 αποδίδεται στην παρουσία κρυσταλλικού PbI₂ στο στρώμα περοβσκίτη. Συγκρίνοντας τα φάσματα και εξετάζοντας πιο προσεκτικά τις εντάσεις των κορυφών περιθλάσεως του περοβσκιτικού στρώματος, καθώς και το FWHM στα κύρια κρυσταλλικά επίπεδα των περοβσκιτικών δομών (δηλαδή, 110, 220 και 310) των διαφορετικών δειγμάτων πριν και μετά τη γήρανσή τους (**Πίνακα 2.1.5**), μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Η μέθοδος εναπόθεσης δύο σταδίων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγαλύτερου μεγέθους κρυστάλλων, καθώς και πιο σταθερές

περοβσκιτικές δομές υπό συνεχή σταθερή ακτινοβολή, σε σύγκριση με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις χαμηλότερες τιμές FWHM, τη χαμηλότερη διακύμανσή τους πριν και μετά τη γήρανση, καθώς και από τη χαμηλότερη ένταση της κορυφής περίθλασης που αποδίδεται στο κρυσταλλικό PbI₂, η οποία εμφανίστηκε στην περίπτωση δειγμάτων που καταπονήθηκαν υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2.

Πίνακας 2.1.5. Τιμές του FWHM για τα ενεργά στρώματα περοβσκιτική που αναπτύχθηκαν πάνω στο SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων πριν και μετά τη γήρανσή τους για 24 ώρες υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2 (μη ενθυλακωμένα δείγματα).

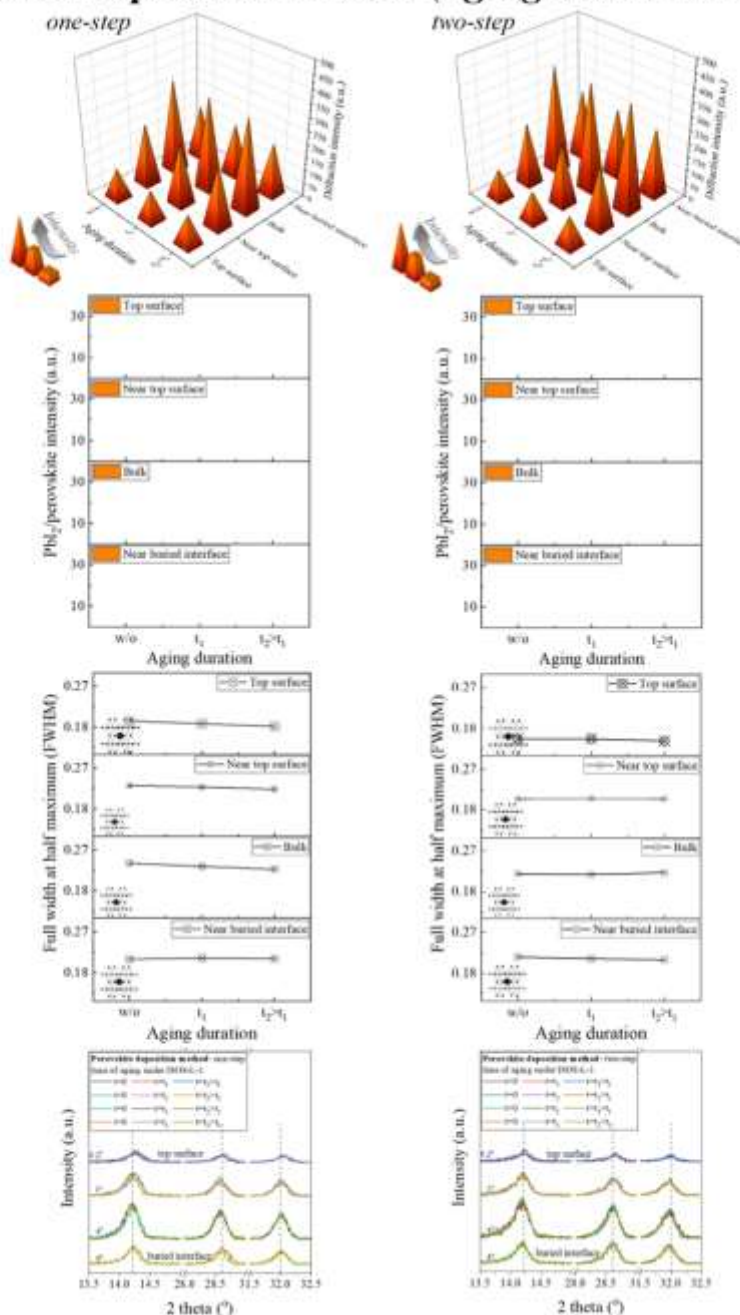
Μέθοδος εναπόθεσης περοβσκιτική	FWHM		
	Κρυσταλλικό επίπεδο		
	110	220	310
ενός σταδίου	0.058	0.057	0.082
ενός σταδίου (γήρανση υπό ISOS-L-1)	0.058	0.057	0.077
ενός σταδίου (γήρανση υπό ISOS-L-2)	0.056	0.056	0.090
δύο σταδίων	0.050	0.052	0.066
δύο σταδίων (γήρανση υπό ISOS-L-1)	0.052	0.051	0.066
δύο σταδίων (γήρανση υπό ISOS-L-2)	0.049	0.050	0.068

Για την καλύτερη κατανόηση της διάδοσης της βλάβης που προκαλείται από τη συνεχή σταθερή ακτινοβολή φωτός υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2 του ενεργού στρώματος περοβσκιτική που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων πάνω στο SnO₂ ETL, χρησιμοποιήθηκε GIXRD. Η διάδοση της βλάβης για κάθε περίπτωση μπορεί να παρατηρηθεί από τα τρισδιάστατα ραβδογράμματα και τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στις **Εικόνες 2.1.29** και **2.1.30** για την περίπτωση γήρανσης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 και ISOS-L-2, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του GIXRD, και οι δύο τύποι δειγμάτων δεν παρουσίασαν εμφανή υποβάθμιση υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1. Σε αυτήν την περίπτωση, δεν υπήρξε ανάπτυξη κρυσταλλικής φάσης PbI₂ στα δείγματα, ενώ οι κορυφές περίθλασης που αποδίδονται στους κρυστάλλους περοβσκιτική δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά ως προς την ένταση και το FWHM. Από την άλλη πλευρά, η γήρανση του περοβσκιτική (ανάπτυξη κρυσταλλικής φάσης PbI₂) ήταν εμφανής στην περίπτωση της καταπόνησής του υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2 και για τους δύο τύπους δειγμάτων. Υπό συνεχή σταθερή ακτινοβολή φωτός και αυξημένη θερμοκρασία, το στρώμα περοβσκιτική που αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης δύο σταδίων έδειξε σαφή υπεροχή, με αυτόν τον τύπο δειγμάτων να διατηρεί περισσότερο την κρυσταλλική του ποιότητα (ένταση και FWHM των κύριων κορυφών περίθλασης, περιεκτικότητα σε PbI₂), σε σύγκριση με το στρώμα περοβσκιτική που αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου. Και στους δύο τύπους δειγμάτων, η υποβάθμιση του στρώματος περοβσκιτική όσον αφορά τη δημιουργία κρυσταλλικής φάσης PbI₂ ήταν εμφανής για τη μεγαλύτερη διάρκεια γήρανσης, ενώ η μεγαλύτερη υποβάθμιση εμφανίστηκε κοντά στην άνω επιφάνεια και στη «θαμμένη» διεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ του περοβσκιτική και του ETL (υψηλότερη ένταση περίθλασης PbI₂/περοβσκιτική, που σημαίνει υψηλότερη περιεκτικότητα σε PbI₂). Όσον αφορά την επίδραση της γήρανσης στο μέσο μέγεθος κρυστάλλων του



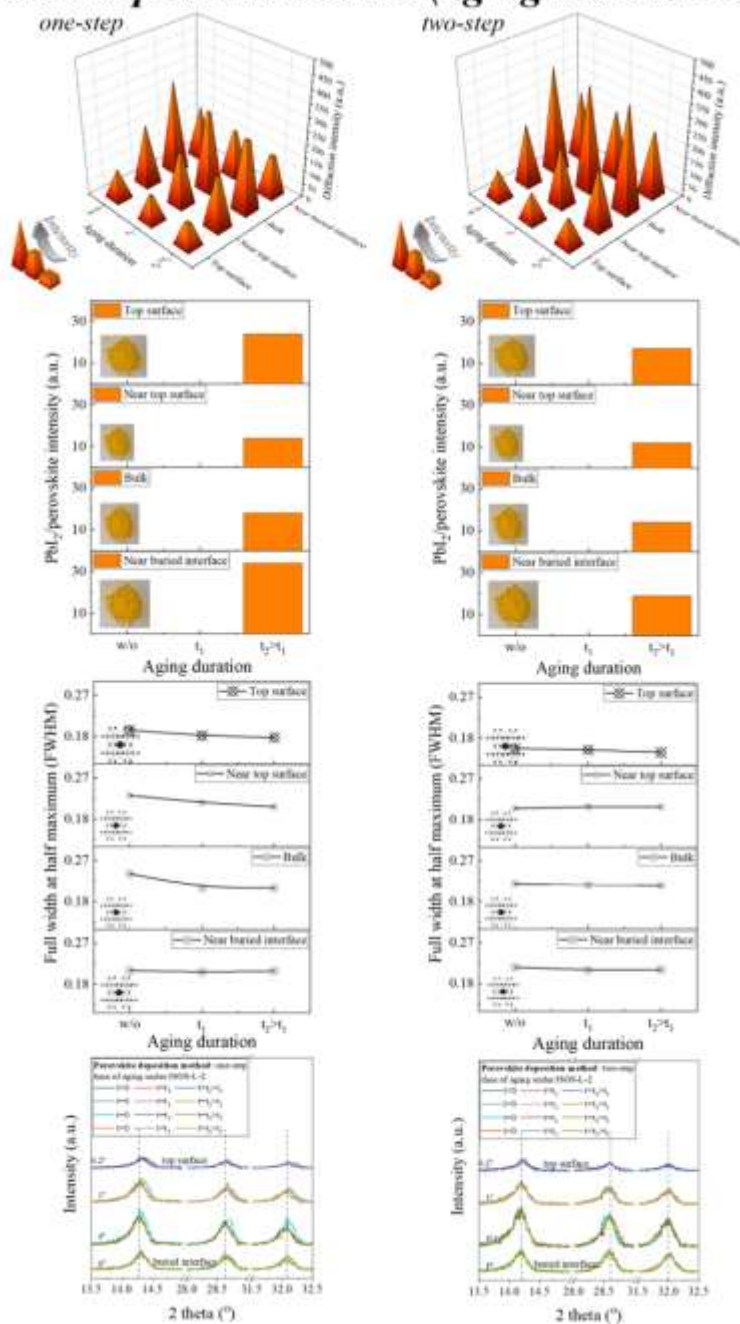
περοβσκιτικού υλικού, το FWHM έδειξε μια χαμηλή έως αμελητέα μείωση με την πάροδο του χρόνου, ειδικά για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης δύο σταδίων, υποστηρίζοντας την ανάπτυξη κρυστάλλων περοβσκήτης υψηλής ποιότητας σε ETL με βάση το SnO₂, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Η ανάπτυξη κρυστάλλων περοβσκήτης υψηλής ποιότητας χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης δύο σταδίων αποδεικνύεται επίσης από τα φάσματα GIXRD, όπου παρατηρούνται σχεδόν αμελητέες μικρο-παραμορφώσεις εκτός επιπέδου τόσο πριν όσο και μετά τη γήρανση.

perovskite deposition method (aging under ISOS-L-1)

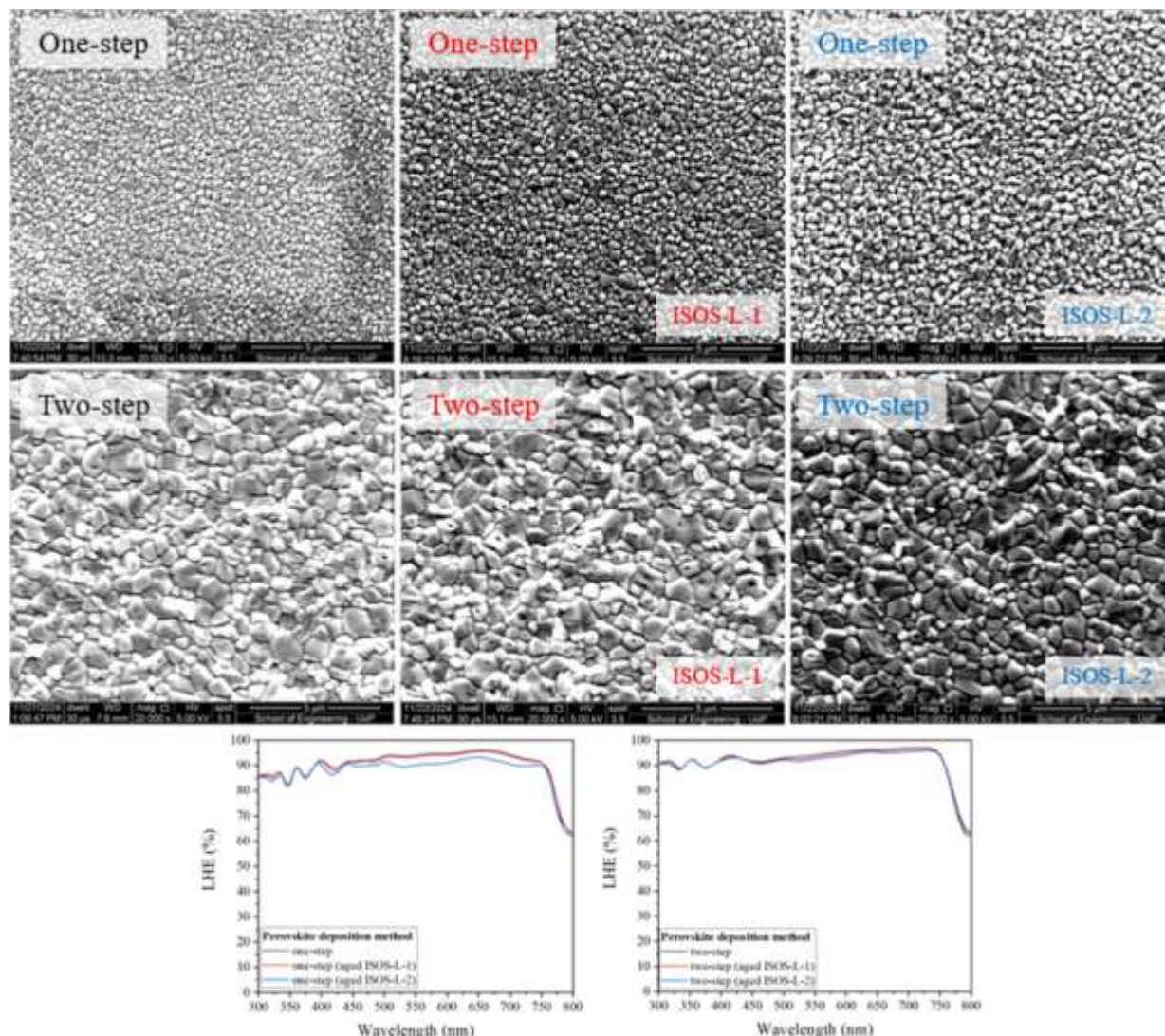


Εικόνα 2.1.29. Παράμετροι που προκύπτουν από το GIXRD για το στρώμα περοβσκίτη που κατασκευάστηκε πάνω στο SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων με τη διάρκεια γήρανσης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1 (μη ενθυλακωμένα δείγματα).

perovskite deposition method (aging under ISOS-L-2)



Εικόνα 2.1.30. Παράμετροι που προκύπτουν από το GIXRD για το στρώμα περοβσκίτη που κατασκευάστηκε πάνω στο SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων με τη διάρκεια γήρανσης υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2 (μη ενθλακωμένα δείγματα).



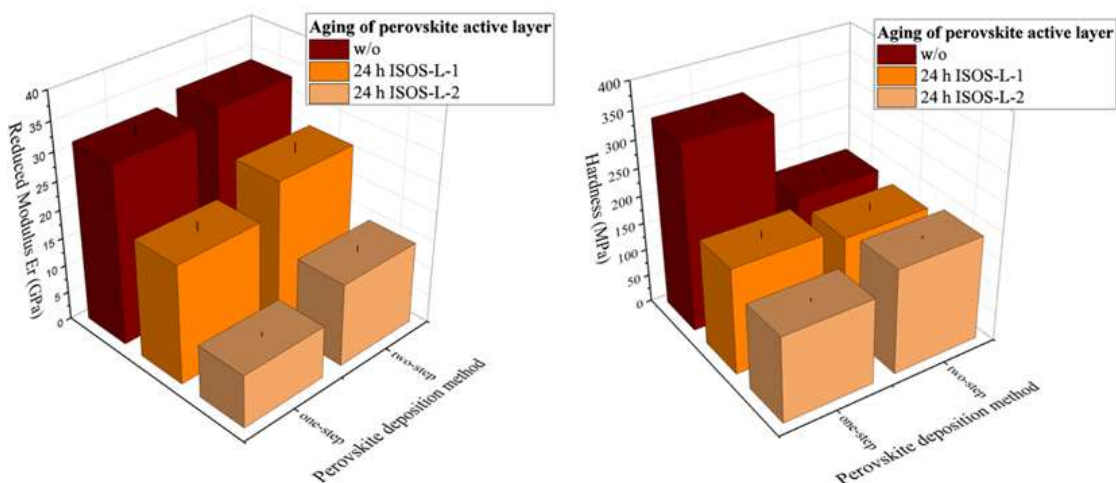
Εικόνα 2.1.31. Εικόνες SEM και φάσματα LHE που ελήφθησαν σε δείγματα με ενεργό στρώμα περοβσκίτη κατασκευασμένο πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων πριν και μετά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2.

Για την επιβεβαίωση των ευρημάτων της κρυσταλλογραφίας που σχετίζονται με τα στρώματα περοβσκίτη πριν και μετά τη γήρανσή τους υπό συνθήκες συνεχούς σταθερής ακτινοβολήσης φωτός με ή χωρίς υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, χρησιμοποιήθηκε SEM για την αξιολόγηση της μορφολογίας του υμενίου, της δομής των κόκκων και των επιφανειακών ελαττωμάτων. Η **Εικόνα 2.1.31** παρουσιάζει τις εικόνες SEM του ενεργού στρώματος περοβσκίτη που αναπτύχθηκε πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων πριν και μετά από 24 ώρες γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που

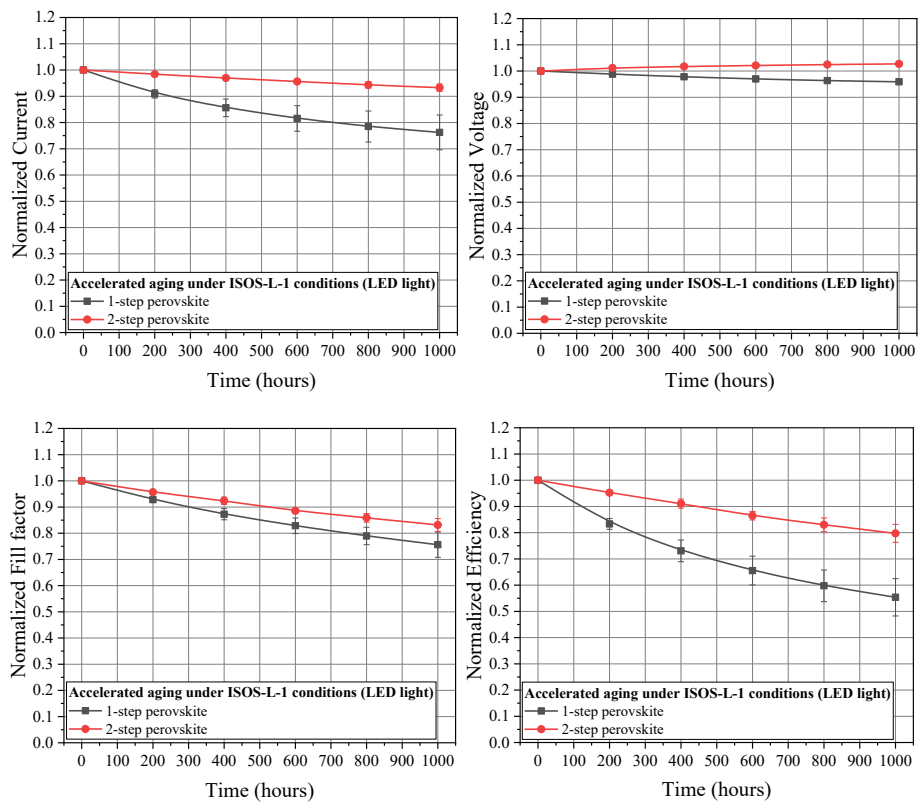
ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2 (μη ενθυλακωμένα δείγματα). Από την πρώτη όψη της τοπογραφίας, είναι προφανές ότι η μέθοδος εναπόθεσης δύο σταδίων οδηγεί στην ανάπτυξη πολύ μεγαλύτερων κόκκων περοβσκίτη, με το μέσο μέγεθος τους να είναι στη μη κλίμακα. Αυτή η μορφολογική υπεροχή προκύπτει από τον μηχανισμό διαδοχικής μετατροπής του περοβσκίτη, στον οποίο το προκατασκευασμένο υμένιο PbI_2 παρέχει χωρικά περιορισμένες θέσεις πυρήνωσης που προάγουν την ανάπτυξη προσανατολισμένων κρυστάλλων με την εναπόθεση CH_3NH_3I στην κορυφή, καταστέλλοντας την ετερογενή πυρήνωση, αποδίδοντας τελικά ένα πυκνότερο και πιο συνεχές δίκτυο κόκκων. Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μορφολογικές αλλαγές στα στρώματα περοβσκίτη σε καμία περίπτωση γήρανσης και για τις δύο μεθόδους κατασκευής του περοβσκιτικού στρώματος. Αυτή η μορφολογική σταθερότητα αποδίδεται στην καλή διεπαφή SnO_2 /περοβσκίτη και στην ανάπτυξη κόκκων περοβσκίτη υψηλής ποιότητας, οι οποίοι μετριάζουν αποτελεσματικά την υποβάθμιση που προκαλείται από τη μετανάστευση ιόντων, διατηρώντας τη μορφολογία των κόκκων. Η μορφολογική σταθερότητα που παρατηρήθηκε και για τους δύο τύπους στρωμάτων περοβσκίτη αντικατοπτρίζεται επίσης στην οπτική απόδοση των δειγμάτων (**Εικόνα 2.1.31**). Η LUE παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη καθ' όλη τη διάρκεια της μελετώμενης περιόδου γήρανσης, επιβεβαιώνοντας τη δομική ανθεκτικότητα του στρώματος περοβσκίτη. Η μείωση της LUE για το στρώμα περοβσκίτη που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο ενός σταδίου που καταπονείται υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2 προκύπτει από την επαγόμενη από το φως ιοντική μετανάστευση (κυρίως είδη I^- και $CH_3NH_3^+$) και την παραμόρφωση του πλέγματος που προκαλείται από το φως, οι οποίες προάγουν το σχηματισμό περιοχών με PbI_2 και τη μερική μετατροπή της φωτο-ενεργής περοβσκιτικής φάσης σε ανενεργή. Αυτές οι διεργασίες μειώνουν την απόδοση του συντελεστή οπτικής απορρόφησης, οδηγώντας στην παρατηρούμενη υποβάθμιση, πιο έντονη στην περίπτωση του στρώματος περοβσκίτη που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο ενός σταδίου, λόγω των μικρότερων κόκκων τους (υψηλότερη πυκνότητα ελαττωμάτων εντοπίζεται στα όρια των κόκκων).

Η νανομηχανική ανάλυση υποστηρίζει περαιτέρω την ανωτερότητα των στρωμάτων περοβσκίτη που έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο δύο σταδίων, όσον αφορά τη δομική ανθεκτικότητα, σε σύγκριση με τα στρώματα περοβσκίτη που έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο ενός σταδίου. Η μέθοδος εναπόθεσης περοβσκίτη σε δύο στάδια έχει ως αποτέλεσμα τη μικρότερη μείωση του E_r του υλικού μετά τη γήρανση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας την εναπόθεση περοβσκίτη σε ένα στάδιο. Εκτός αυτού, οι τιμές H των πρώτων δειγμάτων είναι σχεδόν οι ίδιες πριν και μετά τη γήρανση υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2 (βλ. τα τρισδιάστατα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.1.32**), υποδεικνύοντας βελτιωμένη αντοχή στην πλαστική παραμόρφωση και τη μικροδομική χαλάρωση. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο μέγεθος των κόκκων στην περίπτωση του στρώματος περοβσκίτη που έχει κατασκευαστεί με τη μέθοδο δύο σταδίων, στη μειωμένη πυκνότητα των ελαττωμάτων και στην ενισχυμένη συνοχή του υλικού, τα οποία μαζί παρέχουν ένα μηχανικά πιο άκαμπτο και πιο σταθερό πλέγμα. Αντίθετα, τα στρώματα περοβσκίτη που έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο ενός σταδίου, τα οποία χαρακτηρίζονται από μικρότερους κόκκους, παρουσιάζουν πιο έντονη υποβάθμιση του E_r λόγω παραμορφώσεων (βλ. φάσματα GIXRD για την άνω επιφάνεια) και μερική δομική αποσύνθεση υπό τάση. Η διατήρηση του H στην περίπτωση των στρωμάτων περοβσκίτη που έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο δύο σταδίων υπογραμμίζει την ανώτερη μηχανική τους ακεραιότητα, η οποία συνάδει με την ενισχυμένη κρυσταλλικότητα, τα μορφολογικά και οπτικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται από τις αναλύσεις

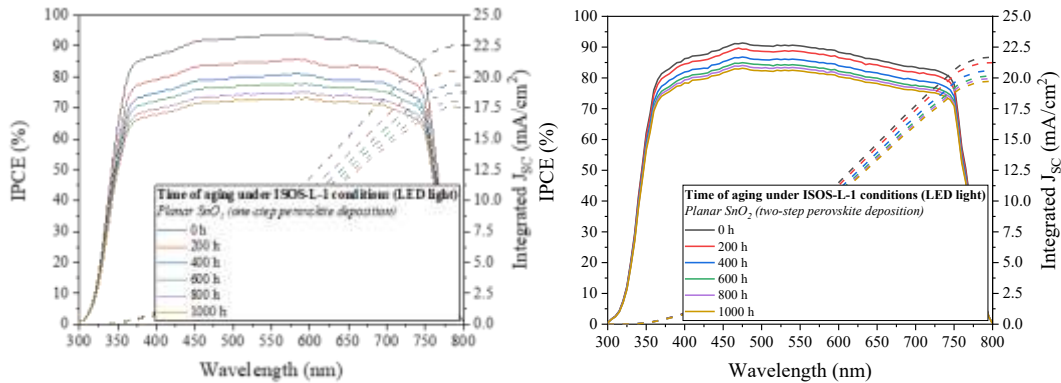
XRD, SEM και LUE. Η πιο έντονη μείωση των νανομηχανικών χαρακτηριστικών των γηρασμένων δειγμάτων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2 αποδίδεται στην υποβάθμιση του πλέγματος που προκαλείται από το φως και τη θερμική καταπόνηση, αντανακλώντας τη μηχανική υποβάθμιση και την απώλεια της συνοχής του πλέγματος. Η γήρανση των υλικών υπό αυξημένη θερμοκρασία προάγει τη χαλάρωση της μικροδομής και τον σχηματισμό πλούσιων σε PbI_2 ή ελαττωματικών περιοχών, μειώνοντας τη συνοχή των κόκκων και τη μηχανική ακαμψία. Η θερμική έκθεση του πλέγματος περοβσκίτη σε υψηλές θερμοκρασίες κάνει επίσης τα δίκτυα δεσμών Pb-I-Pb πιο εύκαμπτα, αποδυναμώνοντας την ελαστική απόκριση και μειώνοντας τα E_r .



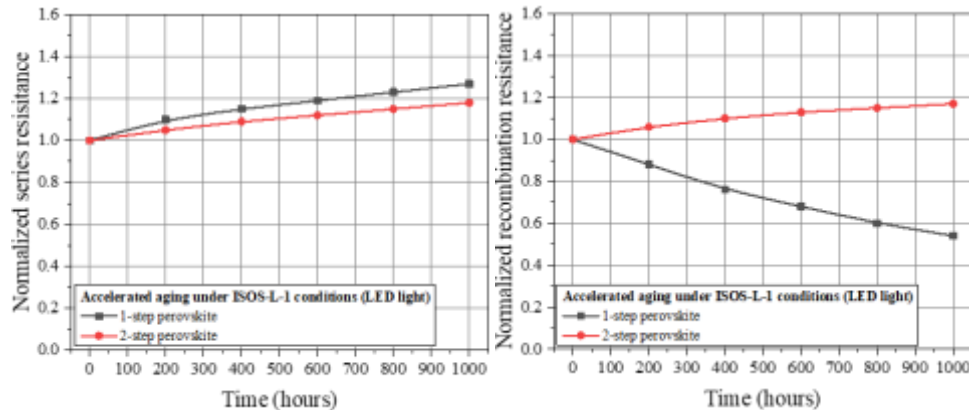
Εικόνα 2.1.32. Τιμές για τα E_r (αριστερά) και H (δεξιά) του ενεργού στρώματος περοβσκίτη που αναπτύχθηκε πάνω σε SnO_2 ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων πριν και μετά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2 (μη ενθλακωμένα δείγματα).



Εικόνα 2.1.33. Υποβάθμιση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν το ενεργό υλικό περοβσκήτη, το οποίο αναπτύχθηκε πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.



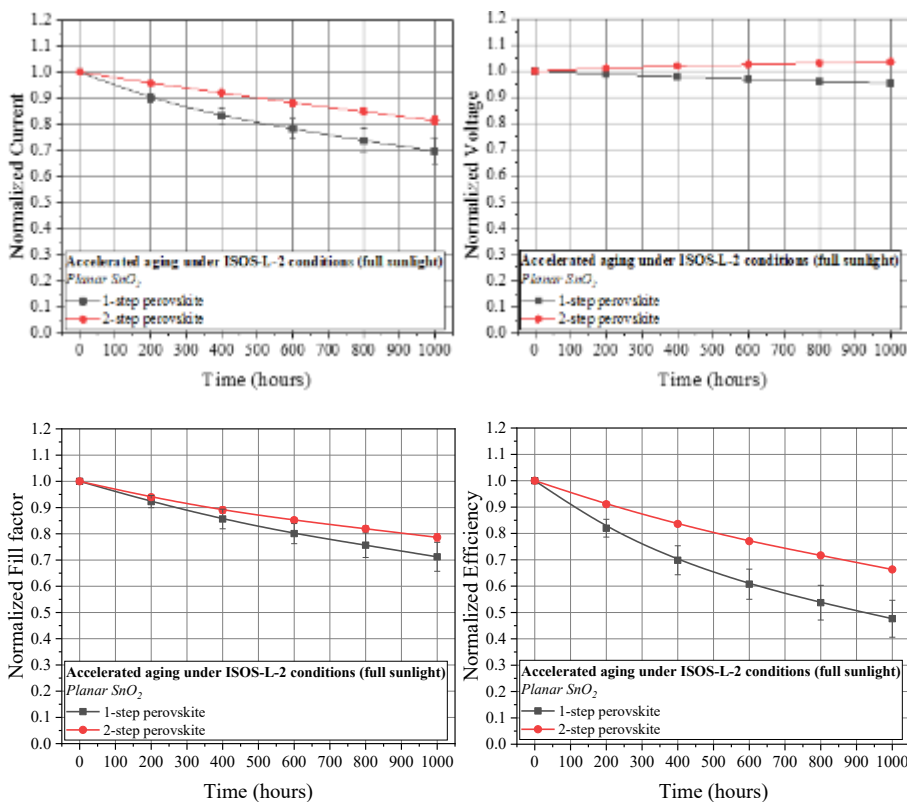
Εικόνα 2.1.34. Φάσματα IPCE των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν το ενεργό υλικό περοβσκίτη, το οποίο αναπτύχθηκε πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.



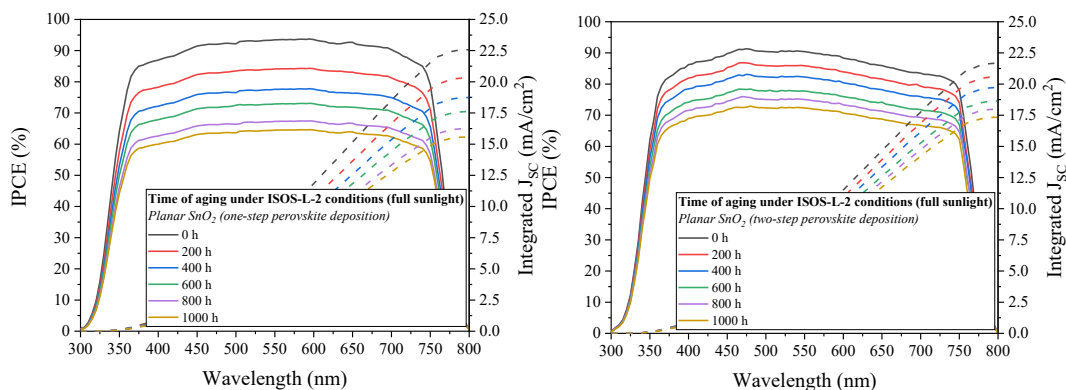
Εικόνα 2.1.35. Μεταβολή της R_S και R_{REC} των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν το ενεργό υλικό περοβσκίτη, το οποίο αναπτύχθηκε πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1.

Ύστερα από τον χαρακτηρισμό των ενεργών στρωμάτων περοβσκίτη πριν και μετά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζουν τα πρωτόκολλα ISOS-L-1 και ISOS-L-2, τα ηλιακά κύτταρα υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη γήρανση σύμφωνα με τις ίδιες συνθήκες. Στην **Εικόνα 2.1.33** παρουσιάζεται η μεταβολή των κύριων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των φωτοβολταϊκών που χρησιμοποιούν το ενεργό στρώμα περοβσκίτη που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων κατά τη γήρανσή τους υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-1. Όπως φαίνεται, ο ρυθμός υποβάθμισης των διατάξεων που προκαλείται από τη συνεχή σταθερή ακτινοβολία φωτός είναι διαφορετικός ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη του ενεργού στρώματος περοβσκίτη. Τα ηλιακά κύτταρα που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης περοβσκίτη δύο σταδίων έδειξαν σαφώς υψηλότερη σταθερότητα σε σύγκριση με την περίπτωση χρήσης της μεθόδου εναπόθεσης περοβσκίτη ενός σταδίου. Οι πρώτες διατάξεις διατήρησαν σχεδόν το 80% της αρχικής τους απόδοσης μετά από 1000 ώρες γήρανσης, ενώ οι δεύτερες σχεδόν το 55%. Και στις δύο περιπτώσεις, η μείωση των

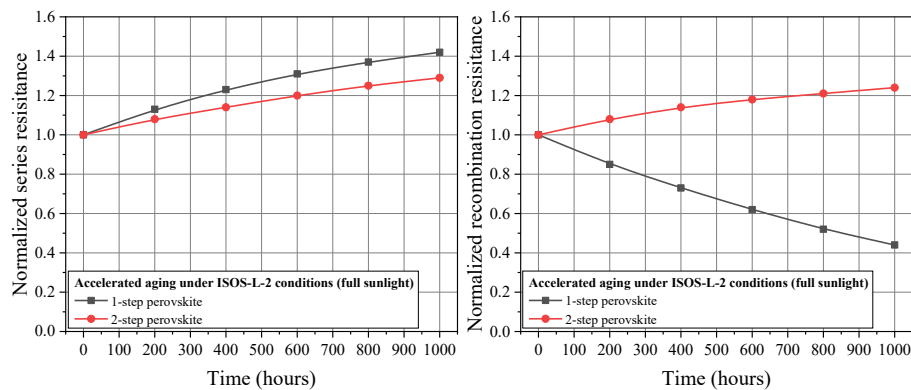
τιμών του J_{SC} και FF ήταν ο κύριος λόγος για αυτή τη μείωση της PCE , ενώ το V_{OC} έδειξε πολύ μικρότερη μεταβολή. Σύμφωνα με την ανάλυση κβαντικής απόδοσης που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.1.34**, αυτό ήταν αποτέλεσμα της μείωσης του IPCE των ηλιακών κυττάρων σε ολόκληρο το ορατό φάσμα του φωτός, με τις διατάξεις που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας την εναπόθεση περοβσκίτη δύο σταδίων να παρουσιάζουν χαμηλότερη υποβάθμιση. Ταυτόχρονα, η κινητική μεταφοράς των φορτίων μέσα στα ηλιακά κύτταρα, που καταγράφηκε με την ανάλυση φασματοσκοπίας εμπέδησης (βλ. **Εικόνα 2.1.35**), έδειξε μια σχεδόν γραμμική αύξηση του R_S με τον χρόνο γήρανσης και για τους δύο τύπους διατάξεων. Από την άλλη πλευρά, τα ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν το στρώμα περοβσκίτη χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου έδειξαν μια επιπλέον μείωση στο R_{REC} . Η τάση υποβάθμισης των ηλιακών κυττάρων συμφωνεί με τις παρατηρήσεις που έγιναν από τις αναλύσεις XRD, SEM, LHE και νανομηχανικής ανάλυσης. Η ίδια τάση υποβάθμισης παρατηρήθηκε και για τα ηλιακά κύτταρα που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη γήρανση υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2 (βλ. **Εικόνα 2.1.36**), αν και η υποβάθμιση ήταν μεγαλύτερη λόγω της επιπλέον επίδρασης της υψηλής θερμοκρασίας (βλ. **Εικόνες 2.1.36, 2.1.37 και 2.1.38**), όπως έχει ήδη συζητηθεί και αναλυθεί.



Εικόνα 2.1.36. Υποβάθμιση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν το ενεργό υλικό περοβσκίτη, το οποίο αναπτύχθηκε πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2.



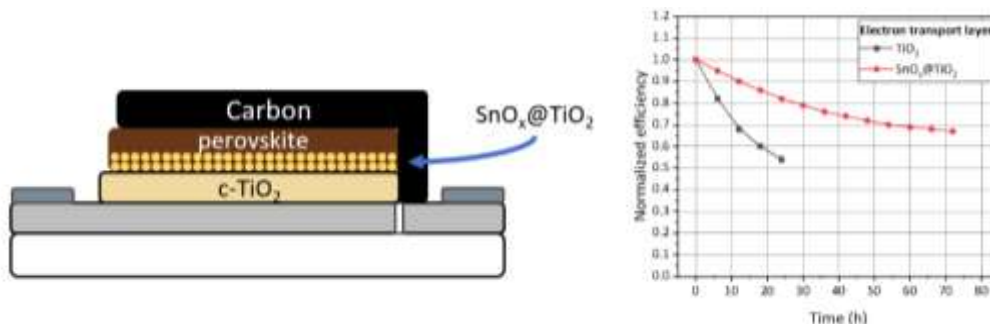
Εικόνα 2.1.37. Φάσματα IPCE των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν το ενεργό υλικό περοβσκίτη, το οποίο αναπτύχθηκε πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2.



Εικόνα 2.1.38. Μεταβολή της R_S και R_{REC} των ενθυλακωμένων ηλιακών κυττάρων που ενσωματώνουν το ενεργό υλικό περοβσκίτη, το οποίο αναπτύχθηκε πάνω σε SnO₂ ETL χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εναπόθεσης ενός σταδίου ή δύο σταδίων υπό τις συνθήκες που ορίζει το πρωτόκολλο ISOS-L-2.

Σχετικά με την ανάπτυξη περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων με τη χρήση του ηλεκτροδίου του άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας και την ανάπτυξη του στρώματος SnO_x πάνω στο μεσοπορώδες στρώμα TiO₂ ακολουθήθηκε η εξής πειραματική πορεία. Υδατικό διάλυμα tin (IV) chloride επιστρώθηκε πάνω στο μεσοπορώδες στρώμα TiO₂ και ακολούθησε απόπτηση στους ≈200°C. Στη συνέχεια εναποτέθηκε το ενεργό στρώμα περοβσκίτη όπως και στην περίπτωση του στοιχείου αναφοράς. Το στρώμα SnO_x χρησιμοποιήθηκε ως υλικό παθητικοποίησης της διεπιφάνειας TiO₂/perovskite ώστε να αναπτυχθούν πιο σταθερά ηλιακά στοιχεία σε συνεχή υψηλή ακτινοβολή. Στον Πίνακα 2.1.6 παρουσιάζονται τα κύρια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών στοιχείων με ή χωρίς την τροποποίηση του TiO₂ με SnO_x, ενώ στην Εικόνα 2.1.39 παρουσιάζεται η μεταβολή της απόδοσης των αντίστοιχων ηλιακών στοιχείων (μη ενθυλακωμένα) υπό συνεχή ακτινοβολή. Όπως διαπιστώνεται, η χρήση του SnO_x@TiO₂ ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων οδηγεί σε μεγαλύτερη φωτο-σταθερότητα στα περοβσκιτικά ηλιακά στοιχεία σε

σύγκριση με τις αντίστοιχες διατάξεις χωρίς την τροποποίηση του TiO_2 με SnO_x , ενώ η απόδοση των συγκρινόμενων ηλιακών στοιχείων είναι παρόμοια.

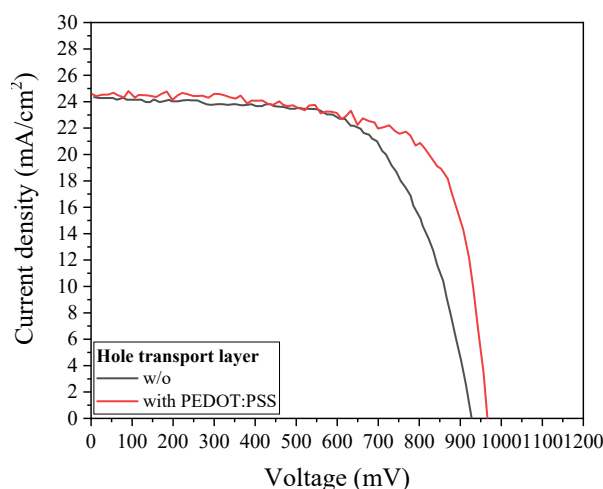


Εικόνα 2.1.39. Δομή περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων με τη χρήση TiO_2 ή $\text{SnO}_x@TiO_2$ ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων (αριστερά). Μεταβολή της ομαλοποιημένης απόδοσης σε συνάρτηση με το χρόνο, σε συσκευές που χρησιμοποιούν είτε TiO_2 είτε $\text{SnO}_x@TiO_2$ ως ETL (δεξιά).

Πίνακας 2.1.6. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών στοιχείων με τη χρήση TiO_2 ή $\text{SnO}_x@TiO_2$ ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Solar cell	electron transport layer	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)
1	TiO_2	24.2	995	0.66	15.89
2	$\text{SnO}_x@TiO_2$	24.6	998	0.65	15.96

Με στόχο την ενίσχυση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων LT-CPSC, πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη με χρήση του SnO_2 ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων και με ενσωμάτωση ή μη στρώματος μεταφοράς οπών. Στην **Εικόνα 2.1.40** και τον **Πίνακα 2.1.7** παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

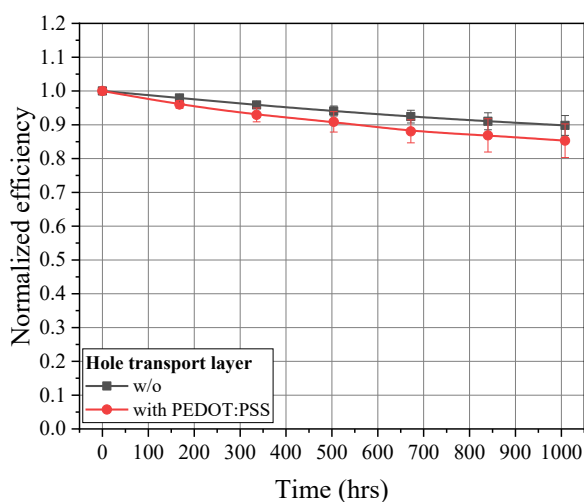


Εικόνα 2.1.40. Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V των ηλιακών στοιχείων που κατασκευάστηκαν με τη χρήση SnO_2 ως υλικού μεταφοράς ηλεκτρονίων, με και χωρίς στρώμα μεταφοράς οπών.

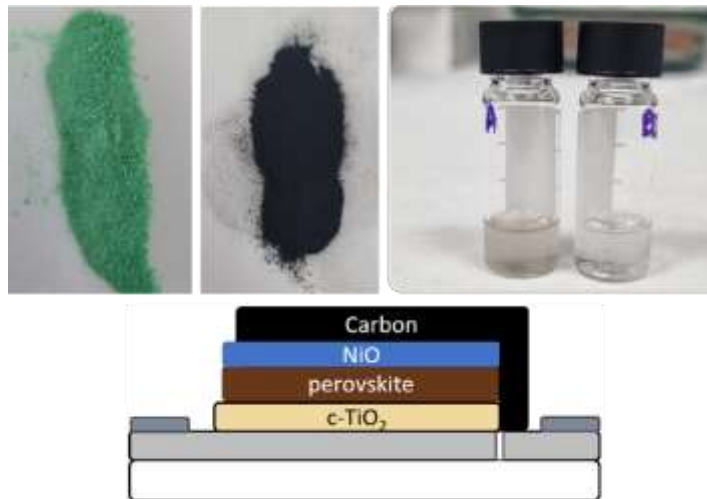
Πίνακας 2.1.7. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων που κατασκευάστηκαν με και χωρίς στρώμα μεταφοράς οπών.

solar cell type	hole transport layer	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)
1	w/o	24.3	927	0.65	14.64
2	PEDOT-PSS	24.6	968	0.70	16.67

Όπως παρατηρείται, το ηλιακό στοιχείο που ενσωματώνει το υλικό PEDOT:PSS ως υλικό μεταφοράς οπών παρουσιάζει απόδοση της τάξεως 16.67%, η οποία προσδιορίζεται ως 14% αυξημένη σε σχέση με το αντίστοιχο ηλιακό στοιχείο που δεν ενσωματώνει υλικό μεταφοράς οπών. Κύριος λόγος της αύξησης αυτής αποτελεί η αύξηση του παράγοντα πλήρωσης, με το ρεύμα βραχυκύκλωσης και την τάση ανοιχτού κυκλώματος να αυξάνεται αλλά σε λιγότερο ποσοστό. Στην **Εικόνα 2.1.41** παρουσιάζεται η μεταβολή της απόδοσης των ηλιακών στοιχείων στο χρόνο, με ή χωρίς τη χρήση στρώματος μεταφοράς οπών. Όπως παρατηρείται, τα ηλιακά στοιχεία παρουσιάζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα στην αποθήκευσή τους στο χρόνο σύμφωνα με το πρωτόκολλο ISOS-D-1, με το T_{85} να ξεπερνά τις 1000 h γήρανσης και στις δύο περιπτώσεις. Εν συγκρίσει των δύο τύπων ηλιακών στοιχείων, η χρήση του PEDOT:PSS ως υλικό μεταφοράς οπών φαίνεται να μειώνει ελαφρώς τη σταθερότητα των συσκευών, αλλά αυτή η μείωση περιορίζεται σε κάτω από 6% σε σύγκριση με το ηλιακό στοιχείο αναφοράς που δεν ενσωματώνει στρώμα μεταφοράς οπών.



Εικόνα 2.1.41. Υποβάθμιση της απόδοσης των ηλιακών στοιχείων που κατασκευάστηκαν με τη χρήση SnO₂ ως υλικού μεταφοράς ηλεκτρονίων, με και χωρίς στρώμα μεταφοράς οπών.



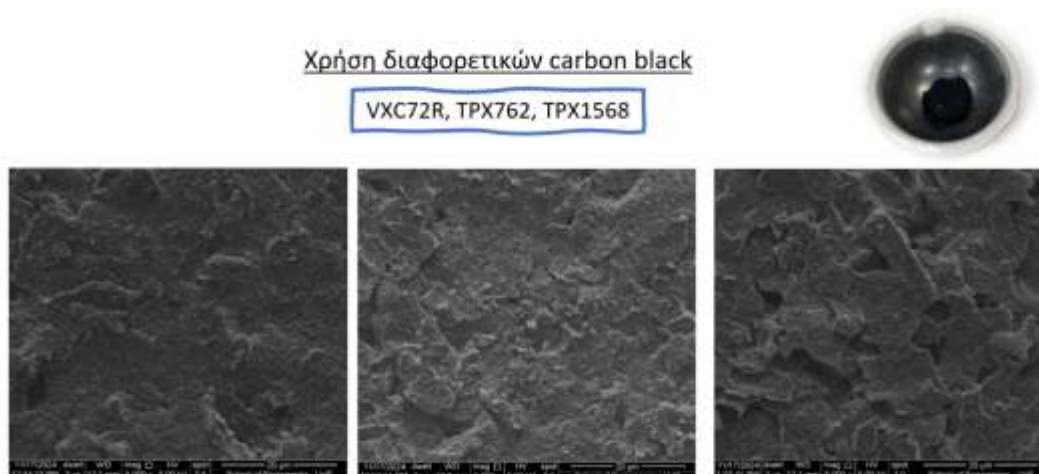
Εικόνα 2.1.42. Σκόνη NiO πριν και μετά την κρυσταλλοποίηση, μη κολλοειδές και κολλοειδές μείγμα NiO σε αλκοόλη, και δομή περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων που εφαρμόστηκε το NiO ως στρώμα μεταφοράς οπών.

Σχετικά με την ανάπτυξη περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων με τη χρήση του ηλεκτροδίου του άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας και της επιπλέον χρήσης στρώματος μεταφοράς οπών με βάση το NiO ακολουθήθηκε η παρακάτω πειραματική πορεία. Αρχικά, από υδατικό διάλυμα nickel(II) nitrate hexahydrate και ρύθμιση του pH παράχθηκε ίζημα το οποίο συλλέχθηκε και ξηράνθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία, ενώ ακολούθησε η κρυσταλλοποίηση του ιζήματος/σκόνης σε θερμοκρασίες >300 (βλέπε **Εικόνα 2.1.42**). Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια παρασκευής κολλοειδών μειγμάτων NiO σε διάφορες αλκοόλες με τη χρήση υπερήχων, σε διάφορες συγκεντρώσεις σκόνης ανά μονάδα διαλύτη. Για την ανάπτυξη των κολλοειδών μειγμάτων, η σκόνη τροποποιήθηκε επιφανειακά με τη χρήση οξέος και θερμικής κατεργασίας, ενώ στο τελικό διάλυμα είχε προστεθεί συγκεκριμένη ποσότητα αμίνης ως μέσο αποπρωτονίωσης του οξέος που έχει προσδεθεί στην επιφάνεια της σκόνης και ως ρυθμιστής του pH του μείγματος. Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν αντίστοιχα μείγματα (μη κολλοειδή) με απλή διασπορά της σκόνης NiO σε αλκοόλη. Τα διαλύματα εναποτέθηκαν με την τεχνική spin coating πάνω στο ενεργό στρώμα περοβσκιτική όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.1.42**. Το πάχος του στρώματος NiO βελτιστοποιήθηκε ώστε να επιτυγχάνεται η υψηλότερη απόδοση ενεργειακής μετατροπής στα ηλιακά στοιχεία. Όπως φαίνεται στην **Πίνακα 2.1.8**, το ηλιακό στοιχείο που ενσωματώνει NiO ως υλικό μεταφοράς οπών κατασκευασμένο από το μη κολλοειδές μείγμα παρουσιάζει μια αύξηση της απόδοσης της τάξεως του 14% σε σύγκριση με το στοιχείο αναφοράς (χωρίς υλικό μεταφοράς οπών), η οποία οφείλεται τόσο στην αύξηση του παραγόμενου φωτο-ρεύματος, της τάσης και του παράγοντα πλήρωσης. Από την άλλη πλευρά, το ηλιακό στοιχείο που ενσωματώνει NiO ως υλικό μεταφοράς οπών κατασκευασμένο από το κολλοειδές μείγμα δεν παρουσιάζει σημαντική αύξηση της απόδοσης σε σύγκριση με το στοιχείο αναφοράς (χωρίς υλικό μεταφοράς οπών), με τα κύρια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του στοιχείου να παραμένουν σχεδόν ίδια. Για το λόγο αυτό, η παρούσα μελέτη χρήζει περαιτέρω έρευνας ώστε να βελτιστοποιηθεί το κολλοειδές μείγμα.

Πίνακας 2.1.8. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών στοιχείων με ή χωρίς τη χρήση NiO ως υλικό μεταφοράς οπών.

Solar cell	hole transport layer	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)
1	w/o	23.9	985	0.68	16.01
2	NiO	24.3	1043	0.72	18.25
3	NiO-colloid	24.1	998	0.68	16.36

Σχετικά με την ανάπτυξη περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων με τη χρήση του ηλεκτροδίου του άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας με διαφορετική σύνθεση παρασκευάστηκαν τρεις διαφορετικές πάστες άνθρακα με τη χρήση διαφορετικού τύπου carbon black. Η μορφολογία των ηλεκτροδίων σε κάθε περίπτωση μπορεί να φανεί από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.1.43**. Στον **Πίνακα 2.1.9** παρουσιάζονται τα κύρια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών στοιχείων που ενσωματώνουν τα τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια. Όπως παρατηρείται, το υλικό μαύρου άνθρακα που οδηγεί στη μεγαλύτερη απόδοση είναι το VXC72R.



Εικόνα 2.1.43. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το αντι-ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας που ενσωματώνει το VXC72R, TPX762, TPX1568 μαύρο άνθρακα.

Πίνακας 2.1.9. Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυττάρων με τη χρήση του αντι-ηλεκτροδίου άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας που ενσωματώνει τους διάφορους τύπους μαύρου άνθρακα.

Solar cell	carbon black	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)
1	VXC72R	23.2	1000	0.68	15.78
2	TPX762	22.6	942	0.55	11.71
3	TPX1568	16.6	783	0.52	6.76

Σχετικά με την ανάπτυξη περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων με τη χρήση του ηλεκτροδίου του άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας με διαφορετική σύνθεση (διαφορετικού τύπου carbon black) ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία για να εξαχθεί το παρακάτω αποτελέσματα. Μια νέα πάστα άνθρακα που ενσωματώνει το μαύρο άνθρακα τύπου TPX1670 παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη σύνθεση της πάστας αναφοράς που χρησιμοποιεί το μαύρο άνθρακα VXC72R, για την κατασκευή του πίσω ηλεκτροδίου των ηλιακών κυττάρων. Σκοπός ήταν η επίτευξη υψηλότερης επιφανειακής αγωγιμότητας στο ηλεκτρόδιο και μεγαλύτερη απόδοση στα ηλιακά κύτταρα, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συγκρινόμενες σκόνες άνθρακα παρουσίασαν διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά (π.χ., βλέπε **Εικόνα 2.1.44**), τα οποία τελικά μεταβάλλουν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά της πάστας άνθρακα που είναι έτοιμη για την εκτύπωση (βλέπε **Εικόνα 2.1.45**). Όπως φαίνεται στις προαναφερθείσες εικόνες, ο όγκος του μαύρου άνθρακα TPX1670 μειώνεται σε σύγκριση με τον μαύρο άνθρακα VXC72R για την ίδια μάζα υλικού, ενώ η νέα πάστα άνθρακα που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας το πρώτο υλικό βρέθηκε επίσης λιγότερο ιξώδης σε σύγκριση με την πάστα άνθρακα αναφοράς. Και οι δύο πάστες άνθρακα εφαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας ακριβώς το ίδιο πρωτόκολλο κατασκευής για την ανάπτυξη των ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα και στη συνέχεια των ηλιακών κυττάρων, για άμεση σύγκριση.



Εικόνα 2.1.44. Εικόνα που δείχνει τους όγκους των συγκρινόμενων σκόνων μαύρου άνθρακα για την ίδια μάζα υλικού.



Εικόνα 2.1.45. Εικόνα που δείχνει τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των συγκρινόμενων παστών άνθρακα.

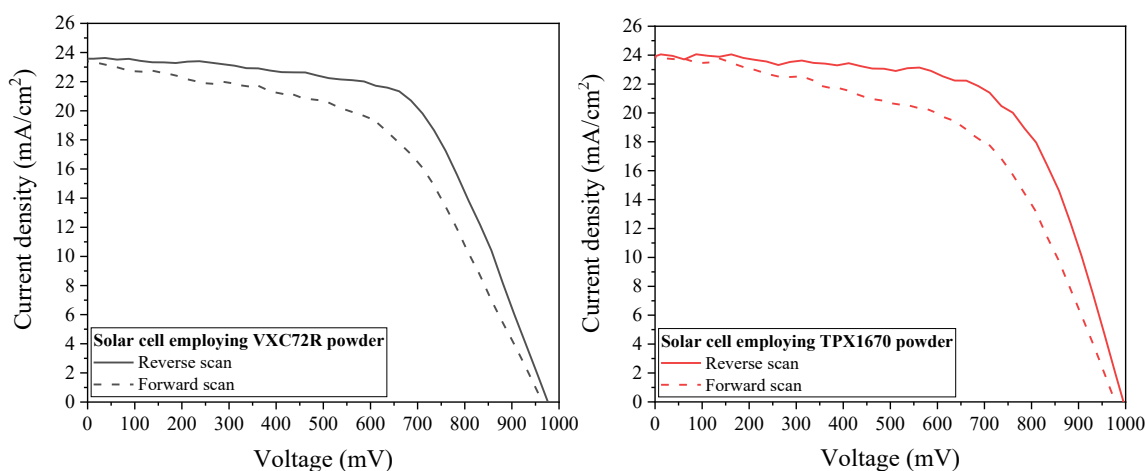
Πριν από την αξιολόγηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των ηλιακών κυττάρων, ο μαύρος άνθρακας TPX1670 συγκρίθηκε με το υλικό αναφοράς VXC72R όσον αφορά την ανάπτυξη ηλεκτροδίων άνθρακα με μετρήσεις επιφανειακής αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 4 σημείων (βλ. **Πίνακα 2.1.10**). Σε

αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι για μια αποτελεσματική συλλογή φορτίων στα ηλιακά κύτταρα, το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να παρουσιάζει επιφανειακή αντίσταση <math><15 \text{ Ohm/sq}</math>. Όπως αποδεικνύεται, το ηλεκτρόδιο με βάση τον άνθρακα που χρησιμοποιεί τον μαύρο άνθρακα TPX1670 παρουσιάζει επιφανειακή αντίσταση περίπου 10 Ohm/sq , η οποία είναι μειωμένη σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο με βάση τον άνθρακα που χρησιμοποιεί το υλικό αναφοράς VXC72R.

Πίνακας 2.1.10. Επιφανειακή αντίσταση του ηλεκτροδίου άνθρακα που ενσωματώνει τον μαύρο άνθρακα VXC72R ή TPX1670.

Ηλεκτρόδιο άνθρακα που ενσωματώνει τις σκόνες μαύρου άνθρακα	Επιφανειακή αντίσταση (Ohm/sq)
VXC72R	14
TPX1670	9

Μετά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα, κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν τα ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν τα προαναφερόμενα ηλεκτρόδια και τα αποτελέσματα συγκρίνονται. Η **Εικόνα 2.1.46** παρουσιάζει αντιπροσωπευτικές καμπύλες $J-V$ των ηλιακών κυττάρων, ενώ τα αρχικά και τα σταθεροποιημένα (10 λεπτά έκθεσης στο φως) ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων παρουσιάζονται στους **Πίνακες 2.1.11** και **2.1.12**, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.1.46. Αντιπροσωπευτικές καμπύλες $J-V$ των ηλιακών κυττάρων τα οποία ενσωματώνουν τον μαύρο άνθρακα VXC72R ή TPX1670.

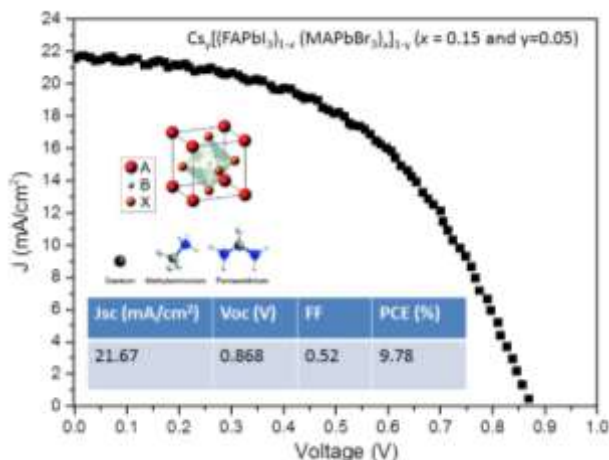
Πίνακας 2.1.11. Αρχικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυττάρων τα οποία ενσωματώνουν τον μαύρο άνθρακα VXC72R ή TPX1670.

Ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν τις διαφορές σκόνες μαύρου άνθρακα	Κατεύθυνση σάρωσης	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)	Mean PCE (%)	HI (%)
VXC72R	reverse	23.6	977	0.62	14.30	13.03	18
	forward	23.4	966	0.52	11.75		
TPX1670	reverse	24.0	996	0.64	15.30	13.94	18
	forward	23.8	978	0.54	12.57		

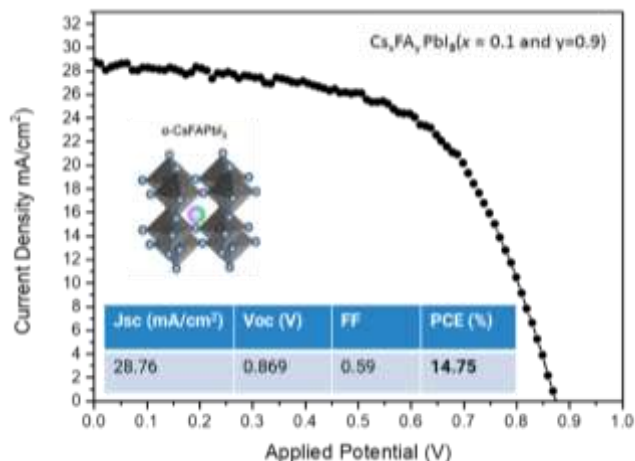
Πίνακας 2.1.12. Σταθεροποιημένα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυττάρων τα οποία ενσωματώνουν τον μαύρο άνθρακα VXC72R ή TPX1670.

Ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν τις διαφορές σκόνες μαύρου άνθρακα	Κατεύθυνση σάρωσης	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (-)	PCE (%)	Mean PCE (%)	HI (%)
VXC72R	reverse	23.2	972	0.60	13.53	12.56	14
	forward	23.2	960	0.52	11.58		
TPX1670	reverse	23.2	988	0.62	14.21	12.93	18
	forward	23.0	974	0.52	11.65		

Όσον αφορά την ορθή δομή (n-i-p) με ηλεκτρόδιο άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, οι κυψελίδες χαρακτηρίστηκαν με βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry), από όπου ελήφθησαν οι γραφικές παραστάσεις τάσης-πυκνότητας φωτορεύματος (J-V curves) και ακολούθως εξήχθησαν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων. Στις **Εικόνες 2.1.47** και **2.1.48** παρουσιάζονται τα διαγράμματα τάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για τους δύο περοβσκίτες οι οποίοι μελετήθηκαν (triple cation Cs_{0.05}[(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}]_{0.95} και double cation methylammonium-free Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃) ενώ στα ένθετα παρουσιάζεται η δομή του περοβσκίτη που χρησιμοποιήθηκε.



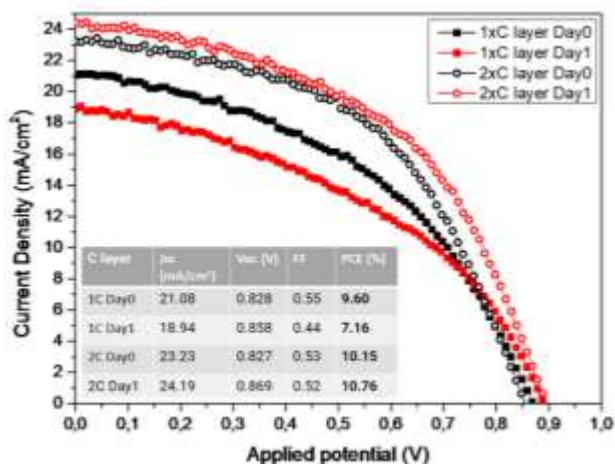
Εικόνα 2.1.47. Διάγραμμα τάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για ηλιακή κυψελίδα τριπλής μεσοπορώδους δομής, με ηλεκτρόδιο άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, που ενσωματώνει τον περοβσκίτη Cs_{0.05}[(FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}]_{0.95}. Στο ένθετο παρουσιάζεται η δομή του περοβσκίτη.



Εικόνα 2.1.48. Διάγραμμα τάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για ηλιακή κυψελίδα τριπλής μεσοπορώδους δομής, με ηλεκτρόδιο άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, που ενσωματώνει τον περοβσκίτη Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃. Στο ένθετο παρουσιάζεται η δομή του περοβσκίτη.

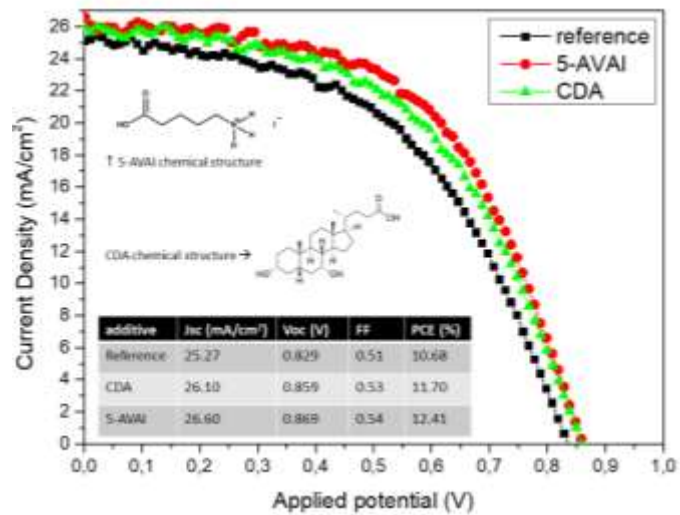
Μέσω βελτιστοποίησης σειράς παραμέτρων (θερμοκρασία ανόπτησης περοβσκίτη, χρόνος και θερμοκρασία υποστρώματος κατά την εισαγωγή του περοβσκιτικού διαλύματος, πάχος επιμέρους στρωμάτων μεταφοράς) που επιδρούν στην τελική απόδοση μετατροπής των ηλιακών κυψελίδων, επιτεύχθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης, η οποία πλησίασε σε μεγάλο βαθμό την απόδοση στόχο του 15%, με σημαντικό στοιχείο την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Σημαντική πληροφορία και βήμα προς την επίτευξη του στόχου ήταν η βελτιστοποίηση του πάχους του ηλεκτροδίου άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας, που προκύπτει μετά την θερμική κατεργασία της επιστρωμένης με την τεχνική doctor blading πάστας άνθρακα. Το πάχος καθορίστηκε από την μονή ή διπλή επίστρωση πρόδρομης πάστας άνθρακα που αποτελείται από γραφίτη, carbon black, ZrO_2 και τα κατάλληλα συνδετικά υλικά (binders) διαλυμένα σε οργανικούς διαλύτες. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τον μεταβαλλόμενο αριθμό επιστρώσεων συνοψίζονται στην **Εικόνα 2.1.49** και τον ένθετο πίνακα των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών που προέκυψαν από τα διαγράμματα τάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για τις ηλιακές κυψελίδες που κατασκευάστηκαν.



Εικόνα 2.1.49. Χαρακτηριστικά διαγράμματα τάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για τις ηλιακές κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με ηλεκτρόδια άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας διαφορετικού πάχους.

Με σκοπό την επιπλέον αύξηση της απόδοσης των διατάξεων έγινε μελέτη των προσθέτων chenodeoxycholic acid και 5-ammonium valeric acid στο περοβσκιτικό διάλυμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.1.50**.



Εικόνα 2.1.50. Χαρακτηριστικά διαγράμματα τάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για τις ηλιακές κυψελίδες που παρασκευάστηκαν με τους περοβσκίτες που ενσωματώνουν τα πρόσθετα υπό μελέτη.

4. Συμπεράσματα

Σχετικά με τα ηλιακά κύτταρα ορθής δομής με το ηλεκτρόδιο αργύρου, ακολουθούν τα εξής συμπεράσματα. Η τροποποίηση στον περοβσκίτη FAPbI₃ με γραφένιο με προσμίξεις θείου δεν είχαν θετικό αντίκτυπο στη λειτουργία των περοβσκιτικών ηλιακών κελιών, ούτε ως προς την απόδοση αλλά ούτε και ως προς τη σταθερότητα. Επιπλέον, οι τροποποιήσεις τόσο στον περοβσκίτη FAPbI₃ όσο και στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων SnO₂ με οργανικές χρωστικές είχαν αρνητικό αντίκτυπο στη φωτοβολταϊκή λειτουργία των ηλιακών κελιών, καθώς και στη λειτουργική τους σταθερότητα. Όσον αφορά τα νανοσωματίδια CeO₂, η ενσωμάτωσή τους στη δομή FTO/SnO₂/FAPbI₃/CeO₂/Spiro/Ag ικανοποιεί τον αρχικό στόχο για βελτιωμένη σταθερότητα των περοβσκιτικών κυττάρων.

Σχετικά με ηλιακά κύτταρα ορθής δομής με το ηλεκτρόδιο αργύρου και περοβσκίτη CsPbI₂Br, ακολουθούν τα εξής συμπεράσματα. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η συγκέντρωση 1 M αποτελεί το βέλτιστο σημείο ισορροπίας μεταξύ πάχους του υμενίου και κρυσταλλικής ποιότητας για το σύστημα CsPbI₂Br σε DMSO. Η προσπάθεια περαιτέρω αύξησης της συγκέντρωσης στα 1.2 M και 1.4 M, παρά την προσδοκία για ενίσχυση της οπτικής απορρόφησης, οδήγησε τελικά σε υποβάθμιση της φωτοβολταϊκής απόδοσης, λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας και της υποβαθμισμένης κρυστάλλωσης του περοβσκίτη.

Σχετικά με ηλιακά κύτταρα ανάστροφης δομής με το ηλεκτρόδιο αργύρου, ακολουθούν τα εξής συμπεράσματα. Η διεπιφανειακή παθητικοποίηση της δομής p-i-n μέσω ενσωμάτωσης του n-Hexylammonium Bromide (HexBr) μεταξύ του απορροφητή φωτός και του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL) είχε σαφώς ευνοϊκή επίδραση στα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων, οδηγώντας σε αισθητή ενίσχυση της συνολικής φωτοβολταϊκής απόδοσης κατά περίπου 10.5%.

Σχετικά με ηλιακά κύτταρα ορθής δομής με βάση το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, ακολουθούν τα εξής συμπεράσματα. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η φωτοσταθερότητα των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το ίδιο το υλικό του περοβσκίτη, αλλά αποτελεί σύνθετο χαρακτηριστικό που διαμορφώνεται σε επίπεδο ολόκληρης της συσκευής. Η έκθεση των κυψελίδων σε φως, υπό συνθήκες πρωτοκόλλων ISOS-L-1 και ISOS-L-2, προκαλεί υποβάθμιση της λειτουργίας των φωτοβολταϊκών, η οποία αποδίδεται κυρίως σε φαινόμενα που ξεκινούν από τις διεπιφάνειες και όχι σε εγγενή αστάθεια του περοβσκίτη. Η σοβαρότητα και η χωρική κατανομή των δομικών μεταβολών στο ενεργό στρώμα επηρεάζονται καθοριστικά από το είδος του υποστρώματος και τον σχεδιασμό του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων καθώς και την διαδικασία εναπόθεσης του περοβσκίτη. Η χρήση υποστρωμάτων από γυαλί, σε σύγκριση με τα πλαστικά, παρείχε σαφώς ανώτερη προστασία έναντι της υγρασίας και του οξυγόνου, οδηγώντας σε μειωμένη υποβάθμιση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των συσκευών. Όσον αφορά το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, το μεσοπορώδες TiO₂ παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά από το συμπαγές TiO₂, περιορίζοντας την εξέλιξη των διεπιφανειακών φαινομένων αποικοδόμησης. Ωστόσο, το SnO₂ αναδείχθηκε ως το σταθερότερο υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων, προσφέροντας τη βέλτιστη διεπιφανειακή σταθερότητα και αποτρέποντας σε μεγάλο βαθμό τη δημιουργία προϊόντων αποσύνθεσης, όπως το PbI₂. Επιπλέον, η σύγκριση μεταξύ one-step και two-step μεθόδων εναπόθεσης του περοβσκίτη (σε αρχιτεκτονική γυαλί/SnO₂) έδειξε ότι η προσέγγιση two-step οδήγησε σε υμένια με μεγαλύτερους, συνεκτικούς κόκκους, μειωμένη πυκνότητα ατελειών και σαφώς βελτιωμένη δομική σταθερότητα υπό συνθήκες φωτός και θερμότητας. Οι δομές αυτές

διατήρησαν υψηλά επίπεδα απόδοσης για μεγάλο χρονικό διάστημα, επιτυγχάνοντας $T_{80} > 1000$ ώρες σε ISOS-L-1 και > 500 ώρες σε ISOS-L-2, σε πλήρως βιομηχανικά συμβατές αρχιτεκτονικές. Η ενσωμάτωση ενός επιπλέον στρώματος SnO_x πάνω στο μεσοπορώδες TiO_2 ως τροποποιημένο υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων είχε θετική επίδραση στη φωτο-σταθερότητα των περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων. Συγκεκριμένα, η παθητικοποίηση της διεπιφάνειας TiO_2 /perovskite με SnO_x συνέβαλε σημαντικά στον περιορισμό της υποβάθμισης των συσκευών υπό συνεχή ακτινοβολία, όπως αποδεικνύεται από τη μικρότερη πτώση απόδοσης στον χρόνο σε σύγκριση με τις διατάξεις αναφοράς (χωρίς SnO_x). Παρότι τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά (J_{sc} , V_{oc} , FF) των δύο διατάξεων είναι συγκρίσιμα, η αυξημένη φωτο-σταθερότητα καθιστά το $\text{SnO}_x@TiO_2$ μία αξιόλογη προσέγγιση για την ενίσχυση της λειτουργικής αντοχής των συσκευών. Η ενσωμάτωση του αγωγίμου πολυμερούς PEDOT:PSS ως στρώμα μεταφοράς οπών είχε θετική επίδραση στις ηλεκτρικές αποδόσεις των περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων. Συγκριτικά με τη δομή αναφοράς χωρίς HTL, σημειώθηκε αύξηση της αποδοτικότητας των φωτοβολταϊκών από 14.64% σε 16.67% (~14% σχετική αύξηση), κυρίως λόγω βελτίωσης της τάσης ανοικτού κυκλώματος και του συντελεστή πλήρωσης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε και αυξημένη σταθερότητα κατά την αποθήκευση των συσκευών, με περιορισμένη υποβάθμιση της απόδοσης κάτω από 6% σε 1000 ώρες (ISOS-D-1). Η χρήση του NiO , τόσο σε μορφή μη κολλοειδούς όσο και κολλοειδούς μείγματος, επέφερε επίσης σημαντική ενίσχυση της απόδοσης των ηλιακών κυττάρων. Ειδικά η μη κολλοειδής μορφή του μελανιού NiO παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση, της τάξεως του 18.25%, συνδυάζοντας αυξημένες τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος και παράγοντα πλήρωσης, σε σύγκριση με τα κελία αναφοράς (χωρίς HTL). Παρόλα αυτά η μελέτη χρήζει περαιτέρω έρευνας καθώς η μη κολλοειδής μορφή του μελανιού NiO θα δημιουργήσει προβλήματα στη μακροχρόνια σταθερότητά του και την ικανότητα εκτύπωσής του. Η μελέτη τριών διαφορετικών παστών άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, με βάση μαύρου άνθρακα τύπου VXC72R, TPX762 και TPX1568, ανέδειξε σημαντικές διαφορές στις επιδόσεις των περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων. Η μελέτη ανέδειξε ότι η σύνθεση της πάστας άνθρακα επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων. Από την εφαρμογή των τριών προαναφερόμενων παστών άνθρακα, εκείνη που περιείχε μαύρο άνθρακα τύπου VXC72R επέδειξε την υψηλότερη απόδοση στα φωτοβολταϊκά (PCE = 15.78%), η οποία είναι αυξημένη κατά περίπου 34.7% σε σχέση με την απόδοση του ηλιακού κυττάρου όπου έγινε χρήση του TPX1568 μαύρου άνθρακα (11.71%). Η ανώτερη επίδοση του VXC72R αποδόθηκε στη βελτιωμένη μορφολογία του ηλεκτροδίου, όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η επιπλέον συγκριτική μελέτη μεταξύ των υλικών VXC72R και TPX1670 μαύρου άνθρακα για την εφαρμογή τους στα φωτοβολταϊκά ανέδειξε το TPX1670 ως το πλέον κατάλληλο υλικό για την ανάπτυξη ηλεκτροδίου άνθρακα. Το ηλεκτρόδιο άνθρακα που ενσωματώνει το υλικό TPX1670 εμφάνισε επιφανειακή αντίσταση 9 Ω/sq και απόδοση στα φωτοβολταϊκά 15.30%, ενώ το ηλεκτρόδιο άνθρακα που ενσωματώνει το υλικό VXC72R παρουσίασε υψηλότερη αντίσταση 14 Ω/sq και ελαφρώς χαμηλότερη απόδοση στα φωτοβολταϊκά (14.30%).

Σχετικά με τα ηλιακά κύτταρα που ενσωματώνουν το ηλεκτρόδιο άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, παρά την αρχική θετική επίδραση του πρόσθετου 5-ammonium valeric acid (AVAI) στην απόδοση της αντίστοιχης ηλιακής κυψελίδας περοβσκιτική, η έλλειψη επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα για την τελική απόφαση της μη εφαρμογής του υλικού



σε περαιτέρω πειράματα. Επιπλέον, η επίδραση του πάχους του ηλεκτροδίου άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας ήταν καθοριστικής σημασίας για την πορεία των πειραμάτων.

