



معرفی انواع حساس‌کننده‌های سلول‌های خورشیدی نانوساختاری

عفت حنیفه‌زاده^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، محسن محسنی‌بزرگی^۳، شیما موسی‌خانی^۴، علی امیری زرنندی^۴، فریناز کوچک^۵، حسن سامعی^۵، رضا سلیمی^۵

- ۱- کارشناس ارشد، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
 - ۲- دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
 - ۳- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
 - ۴- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
 - ۵- دانشجوی دکتری، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
- تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۱۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۷/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۵/۸/۲۵

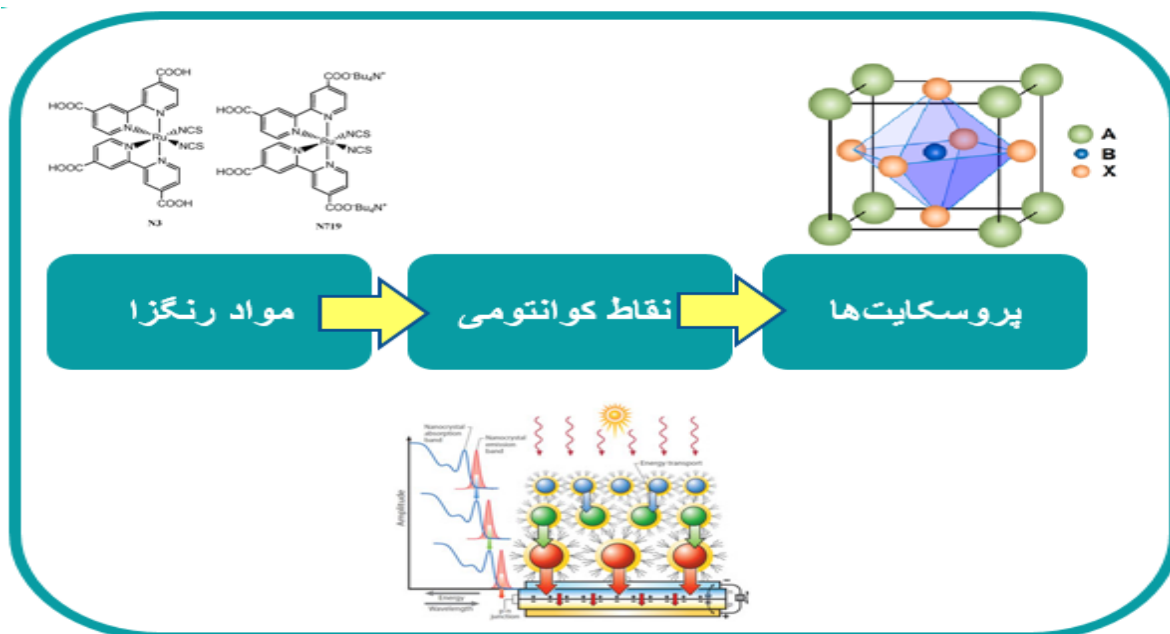
چکیده

در سلول‌های خورشیدی نانوساختار، وظیفه جذب نور خورشید بر عهده حساس‌کننده است. پس از گذشت حدود ربع قرن از ظهور این نسل از سلول‌های خورشیدی، انواع حساس‌کننده‌های آن‌ها شامل مواد رنگزا، نقاط کوانتومی و پروسکایت‌ها بوده و در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های هر حساس‌کننده، شکاف انرژی، رفتار نوری و میزان جذب نور آن است. در هر نوع از حساس‌کننده‌ها، رفتار نوری به نوعی و با تغییر مشخصات خاصی از ساختار مولکولی تغییر می‌کند. در این مقاله به معرفی انواع حساس‌کننده‌ها و بررسی ارتباط ساختار و رفتار نوری هر کدام پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی

سلول خورشیدی، حساس‌کننده، ماده رنگزا، نقاط کوانتومی، پروسکایت.

چکیده تصویری





Introduction to Different Sensitizers of Nanostructured Solar Cells

Effat Hanifehzadeh^{1,2}, Ali Asghar Sabbagh Alvani^{2*}, Mohsen Mohseni², Shima Moosakhani^{1,2}, Ali Amiri Zarandi², Farinaz Koochak¹, Hassan Sameie¹, Reza Salimi¹

1- Color and Polymer Research Center of Iran (CPRC), Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, P. O. Box: 15875-4413.

2- Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, P. O. Box: 15875-4413.

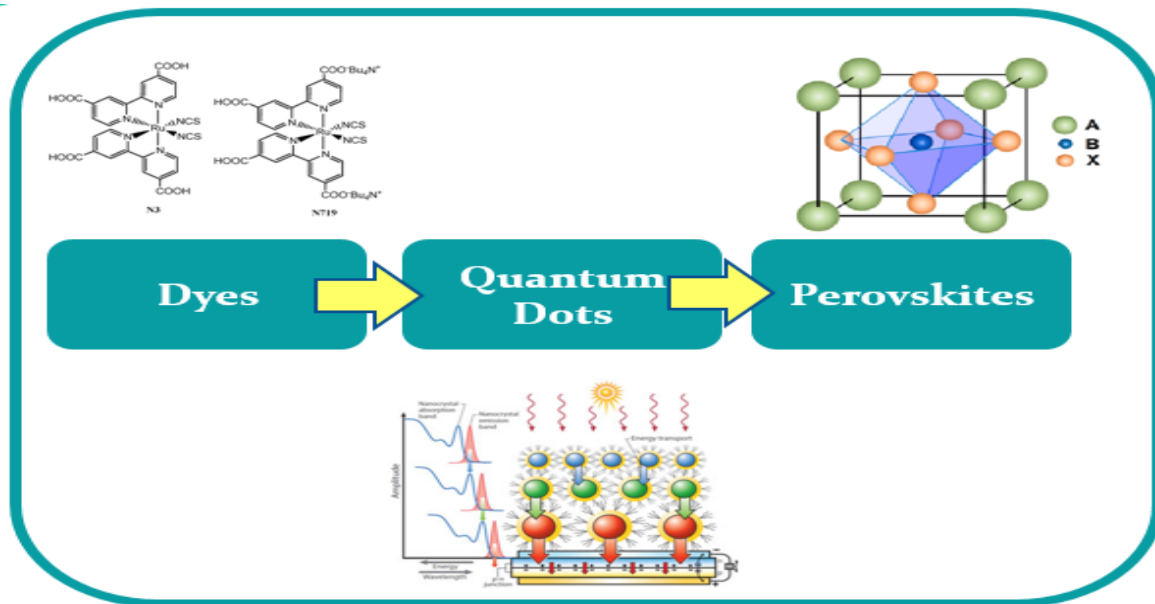
Abstract

In nanostructured solar cells, sensitizers are responsible for light absorption. A quarter century after the birth of this kind of solar cells, different types of sensitizers, containing dyes, quantum dots and perovskites have been introduced and used in solar cells. One of the most important features of a sensitizer is its band gap, optical properties and ability of light absorption. In each kinds of sensitizers, molecular structure determines optical properties. In this paper the relation between structure and optical properties of different sensitizers were discussed.

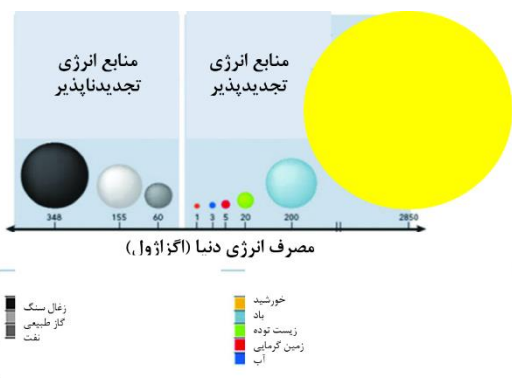
Keywords

Solar cell, Sensitizer, Dye, Quantum dot (QD), Perovskite.

Graphical abstract



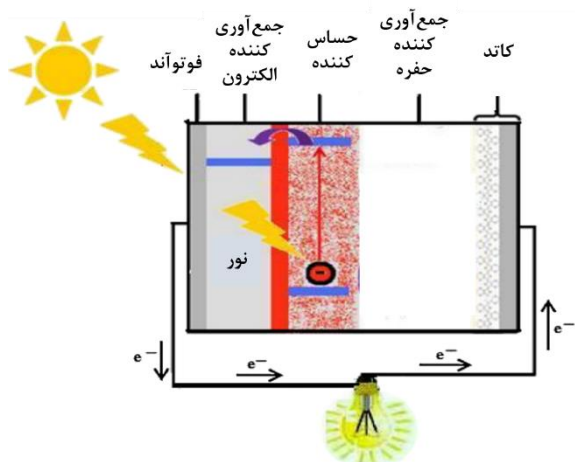
۱- مقدمه



شکل ۲- سهم انواع منابع انرژی در تامین نیاز انرژی [۳]

۲- اجزا و عملکرد سلول‌های خورشیدی نانوساختاری

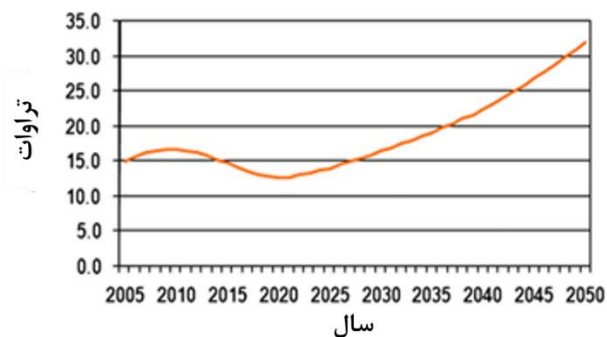
اجزای اصلی تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی عبارت است از: حساس‌کننده‌ها^۵ ماده جمع‌آوری‌کننده الکترون^۶ ماده جمع‌آوری‌کننده حفره^۷ الکترون شمارنده^۸



شکل ۳- چگونگی ایجاد جریان الکتریکی توسط سلول خورشیدی [۵]

تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته، شامل چند مرحله است که جذب فوتون نور برخوردی، توسط ماده حساس‌کننده، اولین مرحله می‌باشد. این فوتون سبب تهییج الکترون در حساس‌کننده و تولید اگزایتون‌ها^۹ (جفت الکترون-حفره^{۱۰}) می‌شود. الکترون تهییج یافته در ادامه می‌تواند

براساس پیش‌بینی کارشناسان انرژی، در سال ۲۰۵۰، دنیا به ۳۰ تراوات انرژی نیاز خواهد داشت (شکل ۱). از سوی دیگر سوخت‌های فسیلی، تجدیدناپذیر بوده و استفاده از آن‌ها نیز با تولید آلاینده و اثرات گلخانه‌ای همراه است. بنابراین، منابع تجدیدپذیر مناسب‌ترین گزینه برای رفع نیاز آینده بشر به انرژی خواهند بود. در بین انواع منابع انرژی تجدیدپذیر، خورشید بهترین گزینه جهت تأمین انرژی است و از آنجایی که تبدیل انرژی خورشید به الکتریسیته، طبق پدیده فوتولتائیک رخ می‌دهد، استفاده از سلول‌های خورشیدی، که اساس عملکردشان بر اساس پدیده فوتولتائیک بوده، ضروری است. در همین راستا از سال‌ها پیش تا کنون، نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی معرفی شده‌اند. سلول‌های نسل اول، سلول‌های بر پایه سیلیکون، هزینه‌های تولید و نصب زیادی دارند. در ادامه، نسل دوم، بر پایه فناوری لایه نازک به منظور کاهش مصرف مواد نیمه‌رسانا معرفی شدند. که این دسته از سلول‌های خورشیدی در کنار هزینه کم، بازده پایین‌تری نیز نسبت به نسل اول داشتند. سلول‌های خورشیدی نانوساختاری که به عنوان نسل سوم شناخته می‌شوند، به منظور افزایش بازده و دستیابی به فناوری ارزان مورد توجه قرار گرفتند [۳-۱]. در این نسل بازده، به عوامل مختلفی وابسته است. یکی از این عوامل کارایی حساس‌کننده‌های نوری است که وظیفه جذب نور را بر عهده دارند. در این راستا حساس‌کننده‌های مختلفی بسته به قدرت جذب و اندازه شکاف انرژی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در سال ۱۹۹۱، گراتزل^۱ برای اولین بار سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا^۲ را معرفی کرد [۴] و بعد از آن حساس‌کننده‌های نقاط کوانتومی^۳ و پروسکایت‌ها^۴ مورد استفاده قرار گرفته‌اند و تلاش زیادی برای افزایش بازده هر دسته انجام شده است. در ادامه، پس از بیان کلیات نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی نانوساختاری، به معرفی این حساس‌کننده‌ها و بررسی رفتار نوری آن‌ها پرداخته می‌شود.



شکل ۱- پیش‌بینی تقاضای انرژی در سال‌های آینده [۱]

⁵ Sensitizer

⁶ Electron transporting material (ETM)

⁷ Hole transporting material (HTM)

⁸ Counter electrode

⁹ Excitons

¹⁰ Electron-hole pair

¹ Gratzel

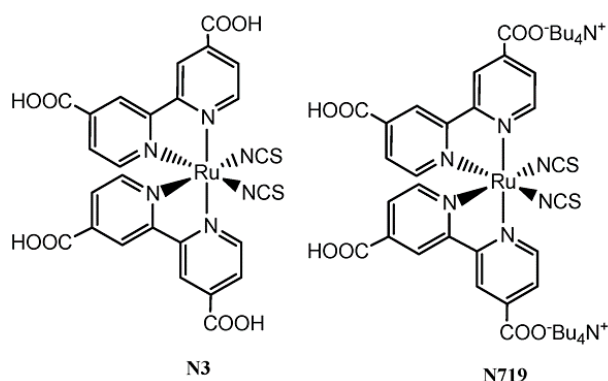
² Dyes

³ Quantum dots (QDs)

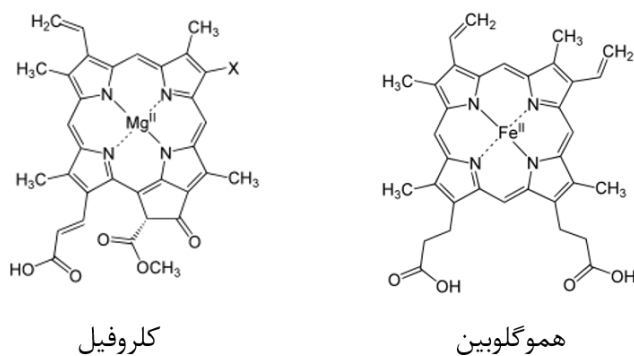
⁴ Perovskites

۳-۱- مواد رنگزا

اولین دسته از حساس کننده‌ها که در سلول‌های خورشیدی نانوساختار مورد استفاده قرار گرفتند، مواد رنگزا بودند. مهم‌ترین ویژگی این مواد توانایی جذب نور در محدوده مرئی است [۹]. معروف‌ترین حساس کننده‌های این دسته، مواد رنگزایی با نام تجاری N3 و N719^۴ هستند. با دقت در ساختار این مواد رنگزا (شکل ۴) و ساختارهای مربوط به کلروفیل و هموگلوبین که به مولکول‌های تنفسی معروف هستند (شکل ۵)، می‌توان دریافت که تا چه اندازه در ساخت این مواد رنگزا از طبیعت الهام گرفته شده است. همچنین می‌توان به مواد رنگزایی طبیعی همچون مواد رنگزایی استخراج شده از انار که عباس بهجت و همکارانش [۱۰] از آن استفاده کرده‌اند، اشاره کرد.



شکل ۴- ساختار مولکولی دو ماده رنگزایی پرکاربرد در سلول‌های خورشیدی [۱۱].



شکل ۵- ساختار مولکولی هموگلوبین و کلروفیل (مولکول‌های تنفسی) [۱۲].

همانطور که از ساختارهای مواد رنگزا برمی‌آید، این مولکول‌های آلی-فلزی دارای اجزای مشخصی در ساختار خود هستند که هرکدام نقشی را در یک مولکول حساس کننده ایفا می‌کنند [۱۳]. این اجزا عبارتند از:

۱- مرکز جذب نور (فلز)

۲- گروه‌های انتقال دهنده الکترون (سیستم مزدوج و حلقه‌های بنزنی)

به حالت پایه خود بازگشته و بازترکیب^۱ شود یا به لایه‌های مجاور خود نفوذ کند. برای برقراری جریان می‌بایست الکترون به تراز رسانش^۲ لایه جمع‌آوری کننده الکترون وارد شود. هم‌زمان با ورود الکترون به این لایه، حفره نیز به لایه جمع‌آوری کننده حفره نفوذ می‌کند. الکترون نفوذ کرده به درون لایه جمع‌آوری کننده الکترون، از طریق اتصال‌ها به سمت فوتوآند حرکت می‌کند. حفره نیز پس از عبور از لایه جمع‌آوری کننده حفره، در الکتروود شمارنده، با الکترون بازترکیب شده و مدار کامل می‌گردد. با جذب فوتون‌های متعدد و تهییج و حرکت الکترون‌های دیگر، جریان در سلول ایجاد می‌شود [۶]. شکل ۳ این چرخه‌ی الکترون را در یک سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا با الکتروولیت مایع نشان می‌دهد. شایان ذکر است که علاوه بر الکتروولیت‌های مایع که دارای جفت اکسایش-کاهش هستند، الکتروولیت‌های جامد نیز در سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شوند.

نحوه‌ی چینش ترازهای انرژی لایه‌های مختلف در سلول خورشیدی بسیار حائز اهمیت است؛ بدین صورت که باید تراز هدایت حساس کننده، که الکترون تهییج یافته در آن قرار دارد، بالاتر از تراز هدایت جمع‌آوری کننده الکترون باشد تا الکترون به آسانی به تراز پایین‌تر منتقل شود. از سوی دیگر، در فصل مشترک حساس کننده و جمع‌آوری کننده حفره نیز انتقال الکترون به حساس کننده انجام می‌شود؛ در نتیجه تراز ظرفیت حساس کننده نیز می‌بایست پایین‌تر از تراز ظرفیت جمع‌آوری کننده حفره باشد [۷].

۳- ماده حساس کننده

این بخش از سلول می‌تواند ساختارهای شیمیایی متفاوت آلی، معدنی و آلی-معدنی داشته باشد. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، جذب فوتون توسط حساس کننده، سبب انتقال الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت می‌شود. لذا، فوتون جذب شده باید انرژی لازم جهت این انتقال را داشته باشد [۸]. هرچه شکاف انرژی حساس کننده کوچک‌تر باشد، فوتون‌های بیشتری توانایی تهییج الکترون‌ها را پیدا می‌کنند. بدین ترتیب، فوتون‌های مربوط به طول موج‌های بلندتر نیز توسط جذب جذب می‌شوند و میزان برداشت نور توسط سلول خورشیدی افزایش می‌یابد. لبه جذب هر ماده مطابق رابطه ۱، به ازای شکاف انرژی حساس کننده محاسبه می‌شود. از این رو، محدوده جذب، یکی از مهم‌ترین مشخصات هر حساس کننده و معیاری برای مقایسه انواع آن‌ها است.

$$\lambda = 1240/Eg \quad (1)$$

در رابطه‌ی فوق λ ، طول موج برحسب نانومتر و Eg ، شکاف انرژی برحسب الکترون-ولت است.

³ Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)

⁴ Cis-Bis(isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II)

¹ Recombination
² Conduction band

۳-۱-۱- ارتباط رفتار نوری و ساختار مواد رنگزا

رفتار نوری مواد رنگزا تابعی از ساختار مولکولی آن‌ها است. هرچه در یک ساختار شانس تهییج و حرکت الکترون بیشتر شود، میزان جذب نور افزایش می‌یابد. به عنوان مثال یانگ^۱ و همکارانش، سه مولکول ماده رنگزای آلی را مطالعه نمودند [۱۶]. ساختار این مواد رنگزا در شکل ۶ و منحنی‌های جذب آن‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده شده است که با افزایش حجم بخش الکترون دهنده، الکترون‌های بیشتری توانایی جذب فوتون را پیدا می‌کنند، در نتیجه منحنی جذب مواد رنگزای YA422 بالاتر از YA421 و نیز بالاتر از IQ4 قرار می‌گیرد. به عبارتی ارتباط مستقیم بین میزان جذب نور و حجم گروه الکترون دهنده وجود دارد.

¹ Yang

۳- گروه عاملی به منظور اتصال به نیم رسانای اکسید فلزی (کربوکسیلیک اسید)

۴- گروه عاملی به منظور تنظیم شکاف انرژی (N=C=S)

این اجزا می‌توانند در حساس‌کننده‌های مختلف کم یا زیاد شوند، یا حتی در یک حساس‌کننده یکی از این اجزا وجود نداشته باشد. به طور مثال، مواد رنگزای آلی فاقد کاتیون فلزی هستند. در این مواد رنگزا ساختار مولکول دارای این اجزا می‌باشد [۱۴]:

۱- گروه‌های الکترون دهنده (مانند آمین آروماتیک، کاربازول و کومارین)

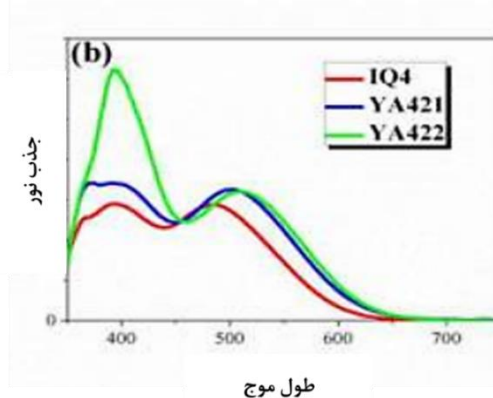
۲- گروه‌های انتقال‌دهنده الکترون (مانند تیوفن و فنیل)

۳- گروه‌های الکترون‌گیرنده (مانند سیانو آکرلیک اسید)

مواد رنگزای آلی نسبت به ترکیبات آلی-فلزی انعطاف‌پذیری و قیمت پایین‌تر دارند و بررسی مقالات نشان می‌دهد که در سال‌های اخیر تمرکز بر روی مواد رنگزای آلی بیش از آلی-فلزی است. مواد رنگزای مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی را بر اساس ساختار شیمیایی آنها نیز می‌توان طبقه‌بندی کرد. بر این اساس، تاکنون مواد رنگزا برپایه کومارین، تیوفن و ایندولین به واسطه ویژگی‌های منحصر به فردشان در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۵].

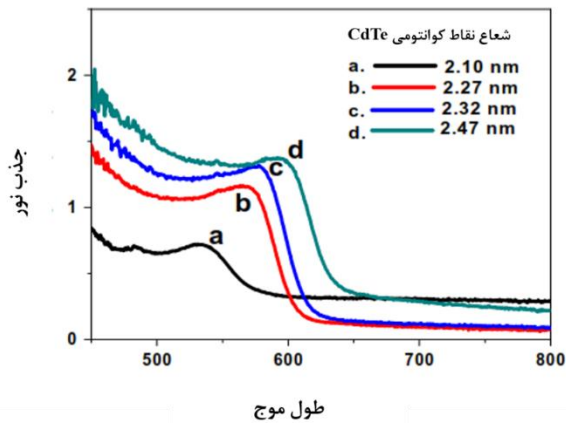


شکل ۶- ساختار مولکولی مواد رنگزای IQ4 و YA421 و YA422 [۱۶].



شکل ۷- نمودارهای جذبی مواد رنگزای IQ4 و YA421 و YA422 [۱۶].

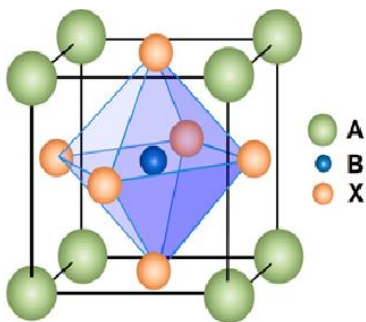
۳-۲- نقاط کوانتومی



شکل ۹- نمودارهای جذبی نقاط کوانتومی با اندازه ذرات مختلف [۲۳].

۳-۳- پروسکایت‌ها

پروسکایت‌ها نانوساختارهای آلی-معدنی به فرم عمومی ABX_3 هستند. در اغلب ساختارهایی که با عنوان پروسکایت شناخته می‌شوند، موقعیت X ، توسط اکسیژن اشغال می‌شود. اما در کاربردهای سلول خورشیدی، به جای اکسیژن، هالوژن استفاده می‌شود. A جزء آلی در ساختار است که با 12 آنیون X احاطه می‌شود. B نیز فلز دو ظرفیتی همچون Pb است که با قرار گرفتن بین 6 آنیون در این ساختار پایدار می‌گردد (شکل ۱۰) [۲۴]. ویژگی‌هایی که باعث شده است پروسکایت‌ها به عنوان جاذب نور در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند، عبارتند از: ضریب جذب بالا، خواص انتقال الکتریکی خوب و شکاف انرژی مناسب [۲۵].



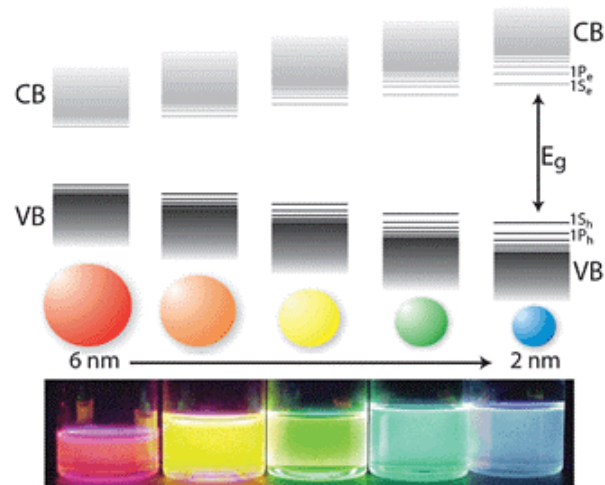
شکل ۱۰- ساختار بلوری پروسکایت [۲۴].

در سال ۲۰۰۹، میاساکا^۳ و همکارانش برای اولین بار از ساختارهای پروسکایتی به عنوان ماده جاذب نور در سلول‌های خورشیدی استفاده کردند [۲۶]. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی از سال ۲۰۰۹ تاکنون بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند و پیشرفت چشم‌گیری در مقایسه با انواع دیگر سلول‌های خورشیدی داشته‌اند (شکل ۱۱) [۲۷]. همچنین به گزارش مجله Science و انجمن پیشرفت علوم آمریکا سلول‌های خورشیدی پروسکایتی یکی از ۱۰ زمینه برتر تحقیقاتی در سال ۲۰۱۳ انتخاب شده است [۲۸].

دسته بعدی از حساس کننده‌ها که در سلول‌های خورشیدی نانوساختاری مورد استفاده قرار گرفتند، نیمه‌رساناهای معدنی موسوم به نقاط کوانتومی هستند. ویژگی‌های خاص نقاط کوانتومی [۱۷] از قبیل شکاف انرژی قابل تنظیم، ضریب جذب بالا، تهییج چندگانه و محدوده جذب بالا (طول موج‌های بلند محدوده زیرقرمز نزدیک) باعث شده طیف وسیعی از نیمه‌رساناها، همچون CdS/CdS [۱۸]، AgI [۱۹]، PbS_xSe_{1-x} [۲۰] و $CuInS_2$ [۲۱] به عنوان حساس کننده در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار بگیرند.

۳-۲-۱- ارتباط رفتار نوری و ساختار نقاط کوانتومی

یکی از خواص منحصر به فرد نقاط کوانتومی اثر حبس کوانتومی^۱ است؛ بدین معنا که با تغییر اندازه ذرات، شکاف انرژی تغییر می‌کند. با افزایش اندازه ذره، شکاف انرژی کوچک می‌شود و ماده حساس کننده توانایی جذب فوتون‌های کم انرژی‌تر، در محدوده طول موج‌های بالاتر را نیز پیدا می‌کند. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که محدوده جذب افزایش پیدا کند (شکل ۸).



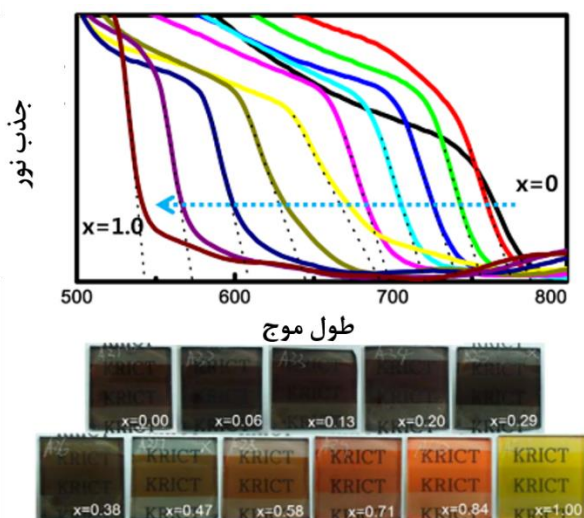
شکل ۸- اثر حبس کوانتومی [۲۲].

در مقاله‌ی بدوی^۲ و همکارانش نقاط کوانتومی $CdTe$ با اندازه‌های مختلف سنتز و به عنوان حساس کننده در سلول خورشیدی به کار برده شدند [۲۳] بررسی میزان جذب این نقاط کوانتومی اثر حبس کوانتومی را در این آزمایشات به وضوح نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، نقاط کوانتومی با اندازه ذره $2/47$ nm با بیشترین اندازه ذره، کوچک‌ترین شکاف انرژی و بیشترین محدوده جذب را دارد. در مقابل، کوچک‌ترین نقاط کوانتومی با اندازه ذره $2/10$ nm به دلیل شکاف انرژی بزرگتر کم‌ترین محدوده جذب را دارد.

³ Miyasaka

¹ Quantum confinement

² Badawi

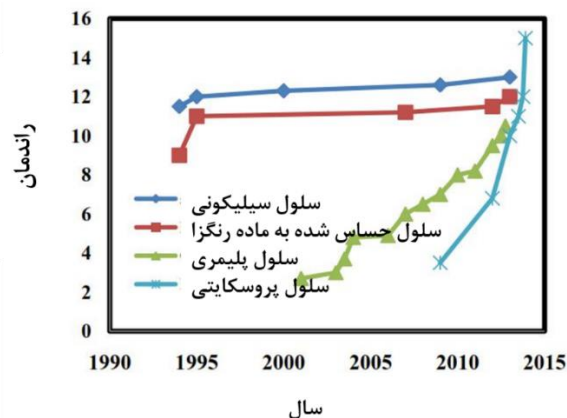


شکل ۱۲- تنظیم شکاف انرژی پروسکایت با تغییر هالوزن [۲۸].

به هنگام استفاده از ترکیب دو هالوزن ید و کلر در پیش‌ساز پروسکایت، میزان کلر در آنالیز عنصری بسیار کم‌تر از میزان کلر اولیه به دست می‌آید [۳۰، ۳۱]. به بیان دیگر، چنانچه از دو هالوزن با شعاع یونی نزدیک به هم برای تهیه پروسکایت‌ها استفاده شود، تنظیم شکاف انرژی آسان خواهد بود. همانطور که در مقاله فوق نشان داده شد، جایگزینی آنیون‌های ید با برم به راحتی قابل انجام است. اما در صورت استفاده از هالوزن‌هایی با شعاع یونی با اختلاف زیاد، امکان تنظیم شکاف انرژی به صورت کنترل شده وجود ندارد. در مورد دوم، استفاده از ید و کلر، اگرچه ساختار هندسی و شکاف انرژی پروسکایت تقریباً تغییر نمی‌کند، ولی خواص انتقال الکتریکی به خوبی افزایش می‌یابد [۳۰].

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به آلاینده‌گی سوخت‌های فسیلی و افزایش نیاز روز افزون به منابع انرژی، نیاز است تا از منابع انرژی تجدیدپذیر استفاده شود. در این بین خورشید بهترین گزینه است که یکی از راه‌های بهره‌برداری از آن استفاده از سلول‌های خورشیدی و تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته است. بدین منظور نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی توسعه یافته‌اند. در سلول‌های خورشیدی نانو ساختاری (نسل سوم)، وظیفه جذب نور بر عهده مواد حساس‌کننده است که انواع این حساس‌کننده‌ها شامل مواد رنگزا، نقاط کوانتومی و پروسکایت‌ها در این مقاله معرفی و به ویژگی‌های هر کدام اشاره شد. بررسی ارتباط ساختار هر یک از این حساس‌کننده‌ها با رفتار نوری‌شان نشان می‌دهد که چگونه می‌توان با تغییر ساختار مولکولی، جذب در محدوده طول موج تابشی خورشید را کنترل کرد.



شکل ۱۱- مقایسه روند بهبود بازده انواع سلول‌های خورشیدی [۲۷].

۳-۱- ارتباط رفتار نوری و ساختار پروسکایت‌ها

در پروسکایت‌ها با تغییر هر کدام از اجزاء، خواص ماده همچون شکاف انرژی تغییر می‌کند. به عنوان مثال تغییر گروه آلی از CH_3NH_3^+ به $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ در ساختار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ سبب کاهش شکاف انرژی و به تبع آن افزایش محدوده جذب می‌شود. با بزرگ‌تر شدن شعاع کاتیون آلی، طبق رابطه ۱ فاکتور t مربوط به پروسکایت بزرگ‌تر می‌شود. افزایش t تا زمانی که در محدوده مجاز برای پروسکایت‌ها باشد و منجر به تغییر ساختار نشود، سبب افزایش تقارن، هم‌زمان با کاهش شکاف انرژی می‌شود. که^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ نشان دادند این اتفاق در مورد ساختار جدید هم رخ داده و شکاف انرژی از $1/55 \text{ eV}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) به $1/47 \text{ eV}$ ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$) کاهش یافت [۲۵]. کاهش شکاف انرژی سبب افزایش لبه جذب از طول موج 800 nm به حدود 850 nm شد؛ در نتیجه الکترون‌های بیشتری تهییج یافته و جریان افزایش پیدا کرد. تغییر هالوزن یکی دیگر از فاکتورهایی است که سبب تغییر شکاف انرژی پروسکایت می‌شود. با افزایش شعاع هالوزن، ساختار اوکتاهدرال مربوط به پروسکایت بزرگ‌تر و طبق اثر حبس کوانتومی، شکاف انرژی کوچک‌تر می‌شود. در مقاله‌ای که نه^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ منتشر کردند، از مخلوط مقادیر مختلفی از دو هالوزن ید و برم برای سنتز پروسکایت استفاده شده است [۲۹]. برای پروسکایت‌هایی با فرمول $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ شکاف انرژی به ترتیب برابر $1/58 \text{ eV}$ و $2/22 \text{ eV}$ به دست آمد. شکل ۱۲ نشان می‌دهد که چگونه افزایش نسبت برم به ید سبب افزایش شکاف انرژی و کاهش لبه جذب شده است. همچنین در این شکل به خوبی مشاهده می‌شود که تنظیم شکاف انرژی، امکان ساخت سلول‌هایی با فام‌های متنوع و دلخواه را فراهم می‌کند.

¹ Koh

² Noh

۵- مراجع

1. N. Asim, et al., "A review on the role of materials science in solar cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5834-5847, **2012**.
2. J. H. Heo, et al., "Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", *Nature Photonics*, 7(6), 486-491, **2013**.
3. K. G. Reddy, et al., "On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology", *Phys. Chem. Chemical Phys.*, 16(15), 6838-6858, **2014**.
4. B. O'regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, 353(6346), 737-740, **1991**.
5. S. Tadesse., et al., "Natural dye-sensitized solar cells using pigments extracted from *Syzygium guineense*", *J. Photon. Energy*. 2(1), **2012**.
6. N.-G. Park, "Light management in dye-sensitized solar cell", *Korean J. Chem. Eng.*, 27(2), 375-384, **2010**.
7. O. Malinkiewicz, et al., "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers", *Nature Photonics*, 8(2), 128-132, **2014**.
8. Q. Zhang, G. Cao, "Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells", *Nano Today*, 6(1), 91-109, **2011**.
9. O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, "Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells", *Nature nanotechnology*, 4(9), 592-597, **2009**.
10. F. Jafari., et al., "A dye-sensitized solar cell based on natural photosensitizers and a PEDOT:PSS/TiO₂ film as a counter electrode", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 69(2), 20502, **2015**.
11. <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/291579/fig6/>
12. <http://www.energiseforlife.com/health-benefits-of-liquid-chlorophyll>
13. M. C. So, et al., "Metal-organic framework materials for light-harvesting and energy transfer", *Chem. Communications*, 51(17), 3501-3510, **2015**.
14. X. Guo, et al., "Dithieno [2, 3-d; 2', 3'-d'] benzo [1, 2-b; 4, 5-b'] dithiophene based organic sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Rsc Adv.* 4(96), 54130-54133, **2014**.
15. مژگان. حسین نژاد، سیامک. مرادیان، مواد رنگزای آلی برای استفاده در سلول خورشیدی، مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۲۹-۳۲، ۱۳۹۰.
16. J. Yang, et al., "Influence of the donor size in d- π -a organic dyes for dye-sensitized solar cells". *J. Am. Chem. Soc.*, 136(15), 5722-5730, **2014**.
17. مژده. طاهریان علی اصغر. صباغ الوانی، رضا. سلیمی فرزانه. طباطبائی حسینی، شیما. موسی خانی، نقاط کوانتومی: از ساخت تا کاربرد، مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۹-۱۶، ۱۳۹۱.
18. C. J. Raj, et al., "Highly efficient ZnO porous nanostructure for CdS/CdSe quantum dot sensitized solar cell". *Thin Solid Films*, 548, 636-640, **2013**.
19. S. Moosakhani, et al. "A Novel Silver Base Sensitizer for Quantum Dots Sensitized Solar Cells". in *Freeform Optics. Opt. Soc. Am.* **2013**.
20. W. Ma, et al., "Photovoltaic Devices Employing Ternary PbS x Se1-x Nanocrystals". *Nano letters*, 9(4), 1699-1703, **2009**.
21. W. Yue, et al., "Incorporating CuInS₂ quantum dots into polymer/oxide-nanoarray system for efficient hybrid solar cells". *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 114, 43-53, **2013**.
22. Celso de Mello Donegá, Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 1512-1546, **2011**.
23. A. Badawi, et al., "Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells", *Solar Energy*, 88, 137-143, **2013**.
24. H. S. Kim, S. H. Im, N.-G. Park, "Organolead halide perovskite: New horizons in solar cell research", *J. Phys. Chem. C*, 1 (11), 5615-5625, **2014**.
25. T. M. Koh, et al., "Formamidinium-containing metal-halide: an alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells". *J. Phys. Chem. C*, 118(30), 16458-16462, **2013**.
26. A. Kojima, et al., "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.* 131(17), 6050-6051, **2009**.
27. G. Hodes, "Perovskite-based solar cells", *Sci.* 342(6156), 317-318, **2013**.
28. <http://news.sciencemag.org/2013/12/sciences-top-10-breakthroughs-2013>.
29. J. H. Noh, et al., "Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells". *Nano letters*, 13(4), 1764-1769, **2013**.
30. J. You, et al., "Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility". **2014**.
31. S. Colella, et al., "MAPbI₃-xCl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties". *Chem. Mater.* 25(22), 4613-4618, **2013**.