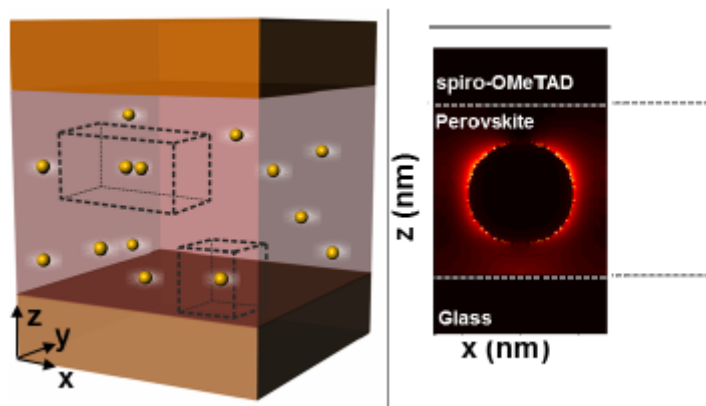


افزایش جذب در غشاء های هالید پروسکایت با نانو ذرات طلائی پلاسمونی

چکیده

در این مقاله به بررسی تحلیلی عددی افزایش جذب خورشیدی در غشاءهای هالید پروسکایت با نانو ذرات طلائی پلاسمونیک مندرج ارگانیک و غیر ارگانیک می پردازیم. تاثیر اندازه و تراکم ذرات در سیستم های واقع گرایانه آنالیز شده در مکان ذرات رندوم در غشاء پروسکایت و شکل گیری نهایی دوپار در نظر گرفته شده است. افزایش حداکثری جذب خورشیدی یکپارچه 10% را در غشاء پروسکایت به ضخامت 200nm و 6% در غشاء 300nm با حوزه های شعاع 60nm و 90nm در تراکم های حدود 10% در هر دو حالت می توان پیدا کرد. وجود دوپار افزایش جذب را تا 12% در نازک ترین غشاء می رساند. تقویت جذب از کمک مضاعف پلاسمونی نزدیک میدان و تاثیرات پراکندگی ناشی شده را می توان با توجه به شبیه سازی ها توزیع و ارزیابی نمود.

کلمات کلیدی: فتوولتائیک، پروسکایت، نانو ذرات طلائی، طراحی نوری



1. مقدمه

از زمان ظهور سلول‌های خورشیدی هالید پروسکایت ارگانیک و غیر ارگانیک، رویکردهای ساختگی مختلفی جهت بهبود عملکرد آنها کشف شده است. تلاش‌هایی جهت کنترل سفارش ترکیب یا ساختار غشاء پروسکایت و همچنین تامین سلول‌های خورشیدی تشکیل شده از آنها با ویژگی‌های جذاب جدای از کارایی بالای آنها مانند انعطاف، شفافیت و رنگ صورت گرفته است. همچنین با توجه به مسائل گویی مربوط به استفاده از فلزات سنگین، زیست پذیری متغیرهای بدون سرب آزمایش شده است.

آنالیز واکنش نوری سیستم‌های فتوولتائیک از جنبه‌های مختلف نشان داده است که جمع آوری نور در طول موج‌های بلند ($\lambda \in [650,800] \text{ nm}$) بهینه نبوده و مسیر جدیدی را جهت افزایش عملکرد دستگاه فراهم می‌سازد. در مقابل آنچه در رنگ سلول‌های حساس اتفاق افتاد، که در آن معرفی کریستال‌های فتونی منجر به افزایش قابل توجه جریان نور اتصال کوتاه می‌گردد، با یکی کردن آینه‌های دی الکتریک درون سلول‌های خورشیدی پروسکایت نمی‌تواند جهت بهبود برداشت نور در هر پیکربندی مورد استفاده قرار بگیرد، گرچه ثابت شده که این رویکرد امکان بدست آوردن محدوده وسیعی از رنگ‌ها را ممکن ساخته و سلول‌ها را برای کاربرد در فتوولتائیک یکپارچه جذاب جلوه می‌دهد. در این رابطه ویژگی تاثیرات پلاسمون سطحی موضعی نانو ذرات فلزی احتمالاً بمنظور افزایش جذب نور در محدوده طیف تعریف شده بکار گرفته شده، و تاثیرات میدانی نوری دور- نزدیک ایجاد کرده که منجر به افزایش شدت در گوی NP و پراکندگی قوی می‌گردد. هر دو پدیده را می‌توان بمنظور مطابقت با محدوده طیفی علائق تنظیم نموده، و باعث جذب بیشتر نور و بهبود عملکرد سلول پروسکایت می‌گردد. تلاش‌های اولیه‌ای جهت کشف این احتمال گزارش شده است. رویکردهای آزمایشی مختلفی بر اساس گوی‌های پلاتینی پوشیده شده از سیلیکا و کلاسترهای ذرات آلیاژ پلاتینی-نقره ای اشکال بیقاعده و مسطح انجام گرفته است. در همه موارد، افزایش عملکرد سلول مشاهده گردیده، گرچه سهم احتمالی تاثیرات افزایش میدان نزدیک بمقدار زیادی کاهش یا حذف شده است، زیرا ذرات فلزی با لایه سیلیکا پوشیده شده و در لایه فعال قرار نگرفته است. در مورد اول، بهبودی به کاهش نیروی جداگر اکسایتون نسبت داده شده که منجر به تولید حمل کننده آزاد افزایش یافته و جذب نور ثابت می‌گردد. در موارد دیگر، اینها نتیجه چندین پراکندگی و انتقال شارژ سریع در سطح مشترک پروسکایت TiO_2 می‌گردد.

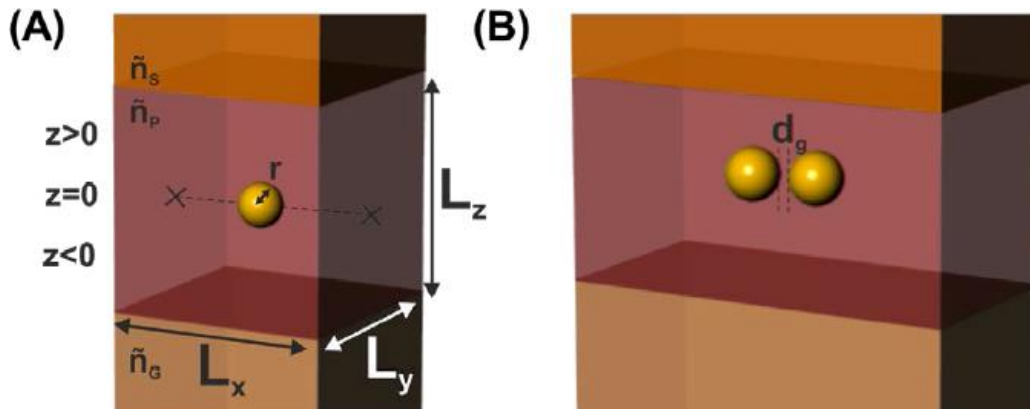
در اینجا یک تحلیلی مفصل از تاثیر ترکیب نانو ذرات طلائی پلاسمونی در جذب نوری غشاهای نازک پروسکایت هالید ارگانیک-غیر ارگانیک ارائه می گردد. افزایش تجمع نور در محدوده طیفی که جذب مواد کمتر است، و مربوط به محدوده طیفی می باشد که حداکثر فوتون های خورشیدی از سطح زمین تجاوز کرده و تاثیرات پلاسمونی اتفاق می افتد. بر این اساس، بمنظور بهینه سازی جذب نور خورشید چنین غشاهای نازک پروسکایت به همراه نانو ذرات طلائی جاسازی شده مطالعات نظام مندی را انجام می دهیم. با این هدف، افزایش میدان نزدیک پلاسمونی و تاثیرات پراکندگی را به عنوان تابع اندازه ذرات، تراکم، مکان ذره و تشکیل دوپار را جهت شرح احتمالات بالقوه که در انتشار ذرات درون غشا رخ داده و تعیین قوانین طراحی که ویژگی های جذب نور خورشید پروسکایت را به حداکثر رسانده مورد تجزیه و تحلیل قرار می دهیم.

2. نتایج و بحث

شبیه سازی ها در حوزه زمان تفاضل محدود (FDTD) سه بعدی با استفاده از راه حل های نرم افزار FDTD حاصل از راه حل های Lumerical انجام گرفته اند. طرح های کلی سیستم در شکل یک نشان داده شده است که در تخمین اول، ذرات طلا در میانه غشاء پروسکایت در فواصل برابر از هر دو سطح انتشار یافته است. یک موج صفحه ای را در نظر میگیریم که در امتداد مسیر Z انتشار یافته و از صفحه پروسکایت با ضخامت معین L_z تجاوز نموده، شامل نانو ذرات طلائی (NP) بوده، و دارای زیر لایه شیشه ای نیمه محدود و پوشش نیمه محدود اسپرو OMeTAD است. شرایط مرزی تقارن به همراه جهت های X و Y را بکار برده و اندازه های L_x و L_y صفحه پروسکایت را تعریف می نماید. شاخص انکساری پیچیده، $\tilde{n}_P(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ ، $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در اینجا از مقادیر آزمایشی جدول بندی شده در مرجع گرفته شده است، که در شکل S1 در پشتیبانی از اطلاعات فراهم شده است. از آنجاییکه با هیچ نمونه تحلیلی مناسب نداشته، شبیه سازی های طول موج انفرادی بدین صورت اجرا شده اند. برای صفحه شیشه ای $\tilde{n}_G(\omega) = 1.5$ را در نظر گرفته و برای اسپرو متوسط OMeTAD $\tilde{n}_S(\omega) = 1.7$ را در نظر میگیریم. ضریب جذب پروسکایت و طلا بطور مستقل محاسبه می گردند:

$$A_j = \omega \varepsilon_0 \int |E(x, y, z, \omega)|^2 n_j(\omega) k_j(\omega) dV_j$$

ω به عنوان فرکانس زاویه ای، E بردار میدان الکتریکی و z نشان دهنده پروسکایت، P ، یا طلا، E است. انتگرال گیری در مورد حجم پروسکایت یا طلا، V_j انجام گرفته است. انتقال (T) و انعکاس کلی (R) محاسبه شده است. شبکه با چگالی بالا بمنظور دسترسی به دقت بهتر در نظر گرفته شده و همگرایی نتایج را تضمین نموده، حداقل پالایش شبکه، 0.2nm ، در حجم های مکعبی متشکل از نانو ذرات طلا مورد استفاده قرار می گیرد. این نتایج با مقایسه نتایج بدست آمده از ضریب جذب کلی و از طریق $A=1-R-T$ با ارقام محاسبه شده $A = A_P + A_{Au}$ تخمین زده می شود. صفحه پروسکایت را به عنوان سیستم مرجع بدون AuNPs. در نظر می گیریم. محاسبات A_{Ref} ، T_{Ref} ، R_{Ref} بوسیله نمونه تحلیلی بر اساس انکسار و ضرایب انتقال در سیستم های سطح موازی با سیستم های عددی مقایسه می گردد.



شکل 1. طرح کلی یک سلول واحد با ابعاد $L_x \times L_y \times L_z$ و سیستم

SpiroOMeTAD شیشه ای پروسکایت، هر لایه با شاخص های انکساری $\tilde{n}_S(\omega)$ و $\tilde{n}_G(\omega)$ ، $\tilde{n}_P(\omega)$

مشخص شده که شامل نانو ذرات طلا (AuNP) شعاع r در $(x, y, z=0, 0, 0)$ متمرکز شده است. شماتیک های

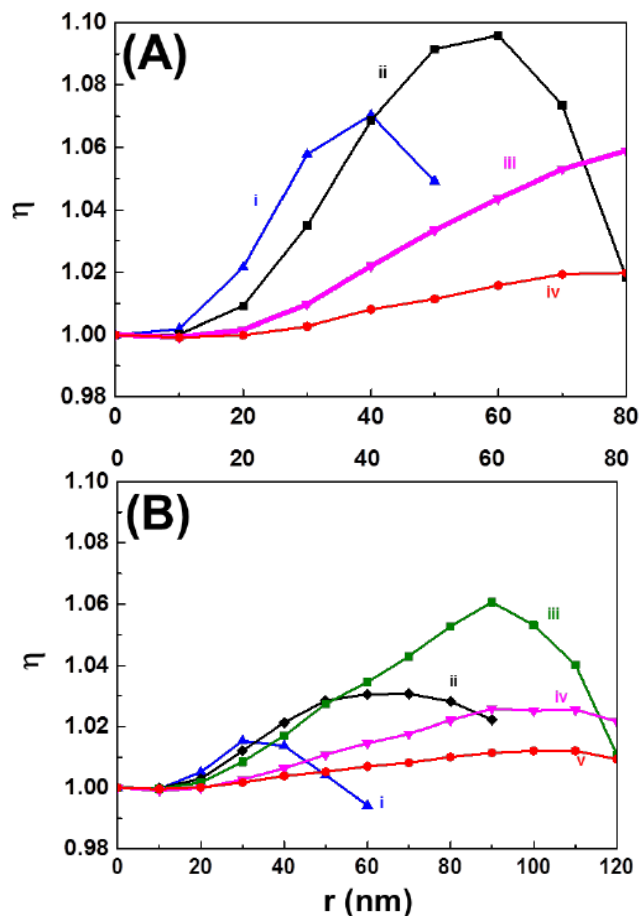
همان سیستم در پانل A که شامل 2 AuNPs بوده با فاصله d_g در یک حجم مضاعف $L_x \times L_y \times L_z$ می

باشد.

افزایش ضریب جذب خورشیدی غشاء پروسکایت η بدین صورت مشخص می گردد:

$$\eta = \frac{\int_{400}^{775} A_P(\lambda) \cdot AM1.5 d\lambda}{\int_{400}^{775} A_{Ref}(\lambda) \cdot AM1.5 d\lambda}$$

با این $\text{Photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ طیف خورشیدی در یک محدوده معین در سطح زمین با واحدها AM1.5 تعریف، اشاره به افزایش جذب داشته یعنی در برداشتن AuNPs بمنظور افزایش ضریب جذب پروسکایت سودمند بوده و $\eta < 1$ اشاره به تاثیر مخرب ضریب جذب پروسکایت دارد. در محاسبات، حد بالاتر انتگرال 775nm بوده، همانطور که نشان داده شده ضریب جذب پروسکایت در طول موج های بزرگتر منجر به افزایش کارایی کوانتوم خارجی می گردد (EQE). بنابراین، محاسبات خود را به حیطه انتگرال 400,775 nm محدود می سازیم. مجموعه پارامترهای هندسی که حجم پروسکایت ($VP = Lx \times Ly \times Lz$) را تعریف می نمایند، و اندازه گوی (شعاع r) بر اساس تحقق تجربی انتخاب می گردد. دلیل ایجاد شده در ضریب جذب پروسکایت را بوسیله قرار دادن AuNPs به عنوان تابع آنالیز می کنیم: اندازه ذره، با تغییر شعاع گوی؛ تراکم، بوسیله تغییر حجم پروسکایت مجاور؛ مکان ذره درون غشاء پروسکایت و شکل گیری دوپار.



شکل 2. افزایش جذب خورشیدی پروسکایت، η ، به عنوان تابع شعاع AuNP، r ، در یک سیستم اسپيرو

$$L_z = 200 \text{ nm} \quad \text{A} \quad \text{در پانل} \quad L_x = L_y \quad \text{پروسکایت شیشه ای} \quad \text{OMeTAD}$$

B در نظر گرفته شده و در پانل B L_x (i) 125 nm, (ii) 200 nm, (iii) 400 nm, and (iv) 600 nm

$$(B) L_z = 300 \text{ nm}$$

در نظر گرفته شده L_x (i) 150 nm, (ii) 225 nm, (iii) 300 nm, (iv) 450 nm, and (v) 600 nm

است.

شکل 2 افزایش جذب خورشیدی پروسکایت، η ، به عنوان تابع شعاع NP، r ، برای تراکم های مختلف مانند حجم

های مختلف $L_x \times L_y \times L_z$ (همانطور که در شکل اشاره شده) نشان می دهد، با توجه به $L_z = 200$ (A)

$L_z = 100$ nm, and (B) $L_z = 300$ nm. (شکل S2 در پشتیبانی از اطلاعات نتایج را برای سیستم های

nm نشان می دهد). یک مسیر کلی در تمام موارد مشاهده می گردد: η تا زمانی که به حداکثر می رسد با شعاع

ذرات افزایش میابد. بیشترین افزایش برای AuNPs (A) با شعاع 60nm در حجم پروسکایت $200 \times 200 \times$

200 یافت گردید، که در هر دو مورد مربوط به کسر پر کننده (V_{Au}/V_P) 11.3% است (مقادیر کسر پر کننده

مربوطه در جدول S1 و جدول S2 در اطلاعات پشتیبان ظاهر می گردد). در این مرحله، از جفت کردن پلاسمونیک

با در نظر گرفتن فاصله جداسازی بین ذرات طلایی مجاور جلوگیری گردید. این امر بوسیله شبیه سازی های توسعه

میدان در سیستم های $L_x \times L_y \times L_z$ شامل دو گوی جداکننده $(L_x - 2r)$ و $(L_y - 2r)$ در مسیرهای

مرتبط می باشد. این سیستم ها مربوط به سیستم مشابهی بوده که سلول واحد شامل 2 سلول واحد برای گوی های

تکی در حجم V_P است. افزایش زمینه مدلسازی و تاثیرات پراکنده و همچنین پروفایل های جذب حاصل در مقایسه

با موارد مشاهده شده برای ذرات مستقل هیچ تفاوتی را نشان نمی دهند (شکل S3 در حمایت از اطلاعات). از

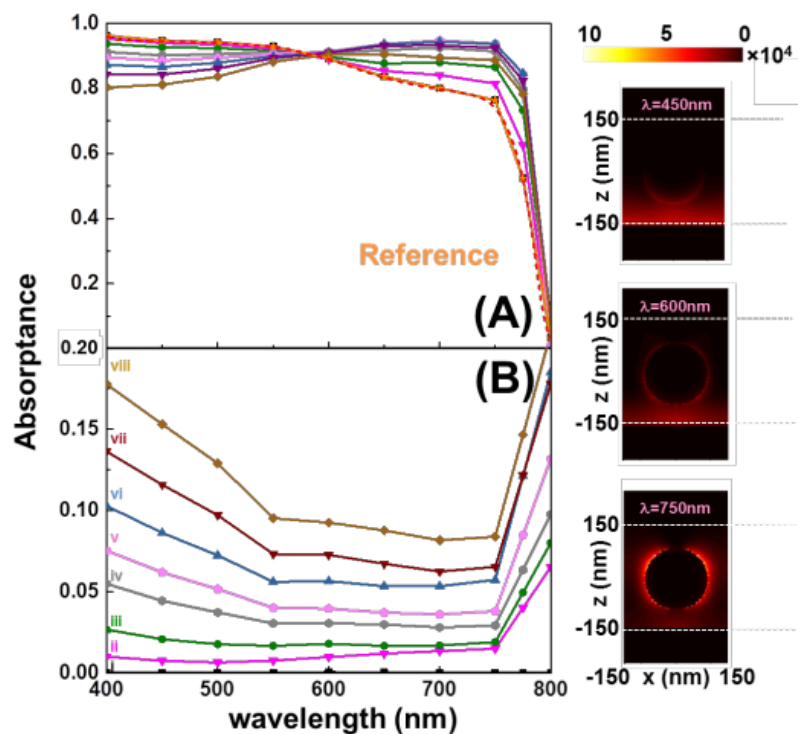
اینرو، افزایش ظرفیت گزارش شده در شکل 2 را می توان بر اساس وجود گوی های جداگانه در نظر گرفت.

برای حالت $L_z = 300 \text{ nm}$ طیف های ظرفیت جذب پروسکایت و طلا در شکل 3A و 3B برای چندین شعاع

NP نشان داده شده است. بمنظور مقایسه، نتایج بدست آمده برای سیستم مرجع یعنی حجم پروسکایت مربوطه

بدون هیچ AuNP را نشان می دهیم که با مدل های FDTD و نیمه تحلیلی محاسبه شده است. طبق پیش بینی، AuNP تاثیر بسیاری بر ضریب جذب پروسکایت در طول موج های بلند قابل دیدن دارد. در پانل A مشاهده می گردد که برای تمام ذرات، جذب نور بوسیله ماده پروسکایت یدید متیل آمونیوم سرب برای طول موج کوتاه تر از 500nm با افزایش شعاع ذرات کاهش میابد. برای $\lambda \geq 500 \text{ nm}$ ، ظرفیت افزایش پروسکایت برای تمام اندازه ها افزایش یافته که حداکثر میزان یافت شده برای $r = 90 \text{ nm}$ است. برای پانل B که تنها نور جذب شده توسط فلز در نظر گرفته شده، شکل منحنی ظرفیت جذب نشان می دهد که میزان نور جذب شده توسط فلز بطور پیوسته با اندازه ذرات در تمام طول موج ها افزایش میابد. رقابت بین این دو مواد جذب کننده منجر به ظرفیت پذیرش طلا در طول موج های بسیار کوتاه و بلند می گردد، از اینرو طیف های جذب نمونه نانو ذرات طلایی که همنوایی پلاسمون را در $\lambda \sim 550 \text{ nm}$ نشان می دهد مشاهده نمی گردد. این نتیجه مستقیم در نظر گرفتن وسیله جذب حول ذرات طلا محسوب می گردد. در سیستم هایی با حجم کمتر پروسکایت، رقابت بین این دو ماده متعادل تر بوده و همنوایی پلاسمونی مانند آنچه در شکل S4 در پشتیبانی از اطلاعات برای مورد $200 \text{ nm} = L_z$ نشان داده شده مشهود است. در این مورد که صفحه پروسکایت بدلیل مقدار کمتر مواد کمتری جذب می کند، جذب طلا یک همنوایی پلاسمونی به میزان $\sim 600 \text{ nm}$ نشان می دهد (سرخ سویی حاصل بدلیل قسمت واقعی شاخص انکساری وسیله خارجی) که با شعاع گوی به شدت آن افزوده می گردد. نقشه های گوی مرئی در شکل 3 (از بالا به پایین) پروفایل جذب به میزان $\lambda = 450 \text{ nm}$, $\lambda = 600 \text{ nm}$, $\lambda = 750 \text{ nm}$ (حداکثر ظرفیت جذب) را بطور نسبی برای $r = 90 \text{ nm}$ AuNP نشان می دهد. آنالیز نتایج به میزان $\lambda = 750 \text{ nm}$ نشان می دهد که سهم دوگانه از تاثیرات میدانی نزدیک و پراکنده بوسیله وجود NPs در غشاء پروسکایت منجر به جذب نور تقویت شده بوسیله نیمه هادی ها می گردد. در مقابل، طول موج هایی که بزرگی پراکندگی بر محل یابی میدان نزدیک چیره شده، تاثیر افزایش بطور قابل توجهی کمتر یا صفر بوده است. توجه به این مهم برای استفاده احتمالی از ذرات فلزی به عنوان فزاینده جذب نور در دستگاه های الکترونیک نوری از اهمیت بالایی برخوردار است. رویکردهای مبتنی بر ذرات پلاسمونی جهت افزایش ظرفیت جذب در سلول های خورشیدی پروسکایت AuNPs^{22,28} پوشش داده با سیلیکا را در نظر میگیرد، بنابراین، تحت فشار قرار دادن اثرات میدان

نوری نزدیک جهت بهبود جذب مولد سلول ضروری بوده است. نتایج ما مطابق با کارهای قبلی بوده که در آن هیچ افزایش جذب برای اندازه ذرات $r \approx 20$ nm مشاهده نشده است. سهم نسبی این دو تاثیر اصلی که بر جذب پروسکایت، مکان یابی میدان نزدیک و پراکنده تاثیر گذاشته، با توجه به ضخامت صفحه مد نظر بطور قابل توجهی تغییر می کند. بعلاوه، نتایج نه تنها بدلیل حجم اشغالی به ازای ماده پروسکایت وابسته به اندازه ذرات بوده بلکه تاثیرات میدان نزدیک و پراکندگی نور پلاسمونی کاملا به قطر گوی وابسته هستند. تمام این بررسی ها توضیح می دهد که چرا مقدار حداکثر در شکل 2 در ذرات با اندازه و تراکم های مختلف به عنوان تابع ضخامت سطح یافت میشود.



شکل 3. طیف های ظرفیت پذیرش یک صفحه پروسکایت $300 \times 300 \times 300 \text{ nm}^3$ AuNPs ($r=90\text{nm}$) درون، برای چندین شعاع کره (i) 10 nm, (ii) 40 nm, (iii) 60 nm, (iv) 80 nm, (v) 90 nm, (vi) 100 nm, (vii) 110 nm, (viii) 120 nm. پانل A میزان جذب پروسکایت و پانل B میزان جذب طلا را نشان می دهد. نقشه های برجسته در سمت راست مربوط به پروفایل های جذب به میزان $\lambda = 450 \text{ nm}$, 600 nm و 750 nm (از ابتدا تا انتها) برای یک AuNP شعاع 90nm بشمار می رود.

در آنچه دنبال می کنیم، تاثیر بر واکنش نوری صفحه مشخصات دیگر که احتمالاً در انتشار ذرات فلزی در یک غشاء محکم مانند مکان ذرات تصادفی درون صفحه پروسکایت و شکل گیری دوپارها حاضر گردیده مورد تجزیه و تحلیل قرار می دهیم. صفحه پروسکایت با در نظر گرفتن مکان ذرات مختلف و همراه با مسیر Z گرفتن درون صفحه آنالیز می گردد. در شکل 4 بطور مفصل مواردی را که برای آنها افزایش حداکثری ظرفیت جذب خورشیدی پروسکایت در شکل 2 یافت میشود آنالیز می کنیم

(i.e., $L_z = 200 \text{ nm}$ and $r = 60 \text{ nm}$; and $L_z = 300 \text{ nm}$ and $r = 90 \text{ nm}$) پانل A η را به

عنوان تابع مکان ذره در مسیر Z را نشان می دهد. بیاد داشته باشیم که $Z = 0 \text{ nm}$ مربوط به ذره متمرکز شده درون صفحه بوده، $Z < 0 \text{ nm}$ در سیستم هایی که ذره نزدیک زیر لایه شیشه ای قرار گرفته (مثلاً نزدیک به منبع روشنایی) و $Z > 0 \text{ nm}$ در مواردی که به پوشش spiro-OMeTAD نزدیک تر است (دور از منبع روشنایی). دایره ها نتایج را برای صفحه پروسکایت با ضخامت $L_z = 200 \text{ nm}$ با گوی های طلایی $r = 60 \text{ nm}$ نشان می دهد، در

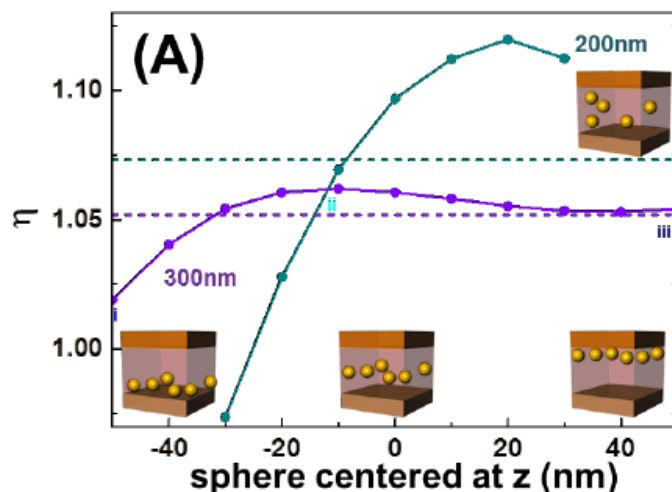
حالی که مربع ها نشان دهنده $L_z = 300 \text{ nm}$ شامل گوی هایی با شعاع $r = 90 \text{ nm}$ هستند. خطوط تیره میانگین افزایش قابل پیش بینی را نشان داده که توزیع ذره فلزی رندم را درون غشا نیمه هادی بطور نسبی برای $L_z = 200 \text{ nm}$ and $L_z = 300 \text{ nm}$ را فرض می نماید. برای spiro-OMeTAD $L_z = 200 \text{ nm}$

حداکثر افزایش برای گوی های موجود در $Z = +20$ یافت می شود که منجر به افزایش 12٪ می گردد، در حالی که غشاهای ضخیم تر افزایش حداکثری (6٪) به مقدار $Z = -10 \text{ nm}$ بدست می آید. این بدان معناست که نور باید با سرعت 50nm درون غشاء پروسکایت حرکت نماید قبل از اینکه به پراکنده ساز پلاسمونی جهت بدست آوردن عملکرد بهینه برسد. بعلاوه، این نتایج نشان دهنده اینست که توزیع رندم ذرات در مسیر Z منجر به افزایش میانگین 7٪ و 5٪ برای $L_z = 200 \text{ nm}$ and $L_z = 300 \text{ nm}$ می گردد. پانل B طیف های ظرفیت جذب را برای

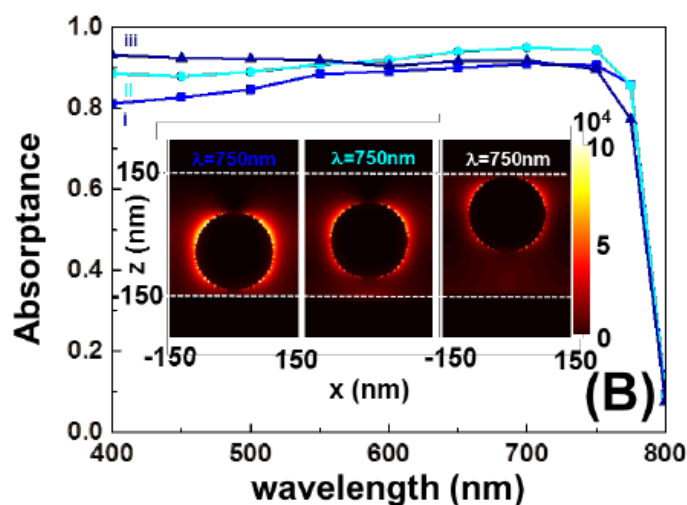
$L_z = 300 \text{ nm}$ سلول واحد که شامل AuNP of $r = 90 \text{ nm}$ در مکان های مختل بوده نشان می دهد ($Z = -50 \text{ nm}$, $Z = -10 \text{ nm}$, and $Z = 50 \text{ nm}$)، که این مقایسه نشان می دهد که شکل منحنی به این

پارامتر حساس است. نقشه تکمیلی برجسته و مرئی مربوط به پروفایل های جذب با $\lambda = 750 \text{ nm}$ بوده، طول موجی که حداکثر ظرفیت جذب در آن یافت می گردد. با توجه به آنها میتوان نتیجه گرفت که تاثیرات میدان

نزدیک زمانی که ذره نزدیک به لایه فرعی بوده مسلط است، در حالیکه تاثیرات پراکنده زمانی که نزدیک پوشش نزدیک زمانی که ذره نزدیک به لایه فرعی بوده مسلط می باشد. این دقیقاً سهم دوگانه میدان نزدیک پلاسمونی و تاثیرات پراکنده یافت شده است که ذره نزدیک به مرکز صفحه ای بوده که منجر به حداکثر افزایش ظرفیت پذیرش پروسکایت می گردد. نتایج مربوطه برای صفحه $L_z = 200 \text{ nm}$ در شکل S5 در پشتیبانی از اطلاعات نشان داده شده است.



گوی متمرکز در $z(\text{nm})$



طول موج

شکل 4. (A) افزایش جذب خورشیدی پروسکایت، η ، به عنوان تابع مکان z AuNP درون صفحه پروسکایت.

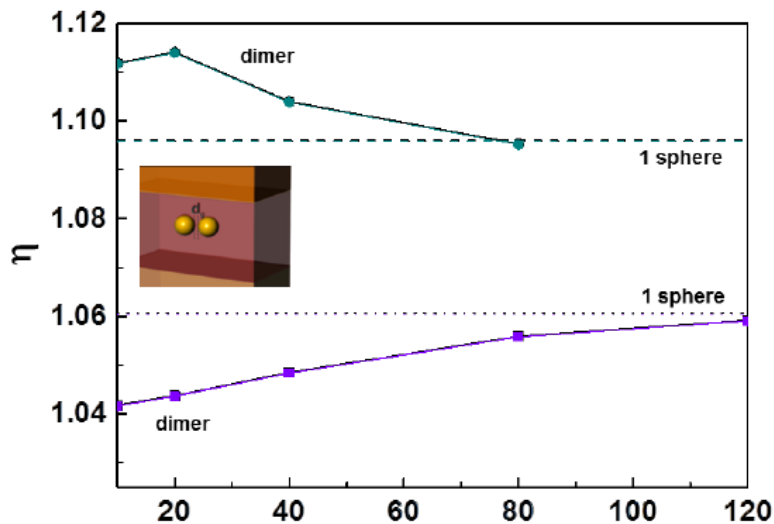
دایره ها در مورد سیستم $200 \times 200 \times 200 \text{ nm}^3$ با گوی شعاع $r=60 \text{ nm}$ و مجذورات برای

$300 \times 300 \times 300 \text{ nm}^3$ با گوی به شعاع $r=90 \text{ nm}$ توضیح می دهد. خطوط تیره مربوط به مقدار میانگین

برای تمام مکان های z در هر مورد بحساب می آید. (B) برای مورد $300 \times 300 \times 300 \text{ nm}^3$ طیف های

ظرفیت جذب در چندین مکان جذب $\lambda = 750 \text{ nm}$ (i) $z = -50 \text{ nm}$, (ii) $z = -10 \text{ nm}$, and (iii) $z = +50 \text{ nm}$

هستند. رنگ ها مربوط به مکان های اشاره شده در پانل A هستند. نقشه فرعی پروفایل جذب مربوطه به میزان نشان می دهد.



شکل 5. (A) افزایش جذب خورشیدی پروسکایت، η ، به عنوان تابع فاصله، d_g ، بین دو AuNPs با (i) شعاع

60nm در سیستم $200 \times 400 \times 200 \text{ nm}^3$ (دایره ها) و (ii) شعاع 90 nm در سیستم

$300 \times 600 \times 300 \text{ nm}^3$ (مجدور). خطوط تیره و نقطه چین مربوط به η گوی های تکی با شعاع یکسان با

نصف حجم به همان نسبت هستند.

گرچه به بررسی رقیق کردن تعلیق جامد ذرات فلزی در پروسکایت می پردازیم، از تشکیل دوپهار در طول آماده

سازی غشاها نمی توان صرفنظر کرد. آنالیز تاثیرات نوری این نتیجه نهایی لازم است. بدین منظور، در شکل 5

تاثیر تشکیل دوپار در غشاهای پروسکایت که تراکم یکسانی داشته با توجه به 2 AuNPs در حجم مضاعف

پروسکایت مورد تجزیه و تحلیل قرار می دهیم. پانل A در شکل 5 افزایش جذب خورشیدی $2(L_x \times L_y \times L_z)$

پروسکایت به عنوان فاصله بین دو ذره، d_g ، برای حجم های پروسکایت $200 \times 400 \times 200 \text{ nm}^3$ که شامل دو

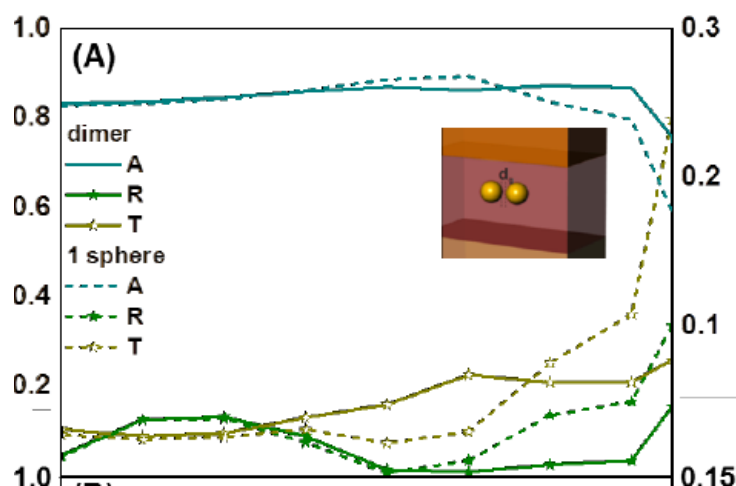
گوی با شعاع $r=60 \text{ nm}$ و $300 \times 600 \times 300 \text{ nm}^3$ که شامل دو گوی با شعاع $r=90 \text{ nm}$ بوده (مجدور) را

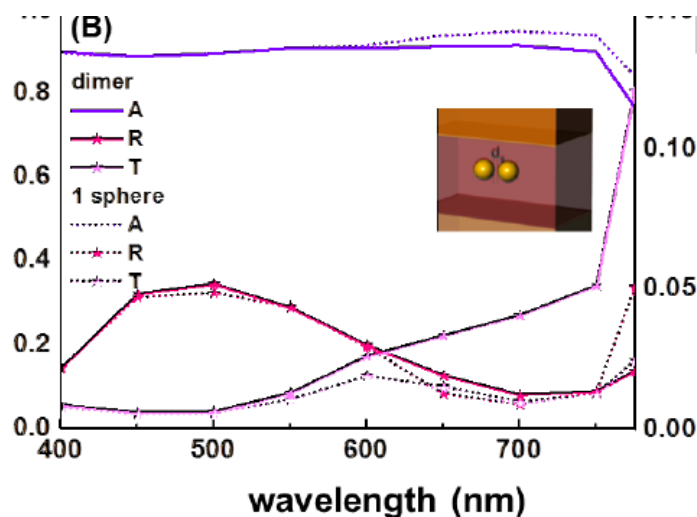
نشان می دهد. تشکیل دوپارها بطور قطع برای صفحات پروسکایت نازک (در مقایسه با نتایج برای AuNP 1)

مفید بوده، که به حداکثر افزایش 12٪ فاصله شکاف 20 nm می رسد اما تاثیر مغایر برای غشاهای ضخیم تر

بدست می آید. خطوط نقطه چین و تیره نشان دهنده افزایش ظرفیت جذب مربوطه یک گوی در نصف حجم $(200 \times 200 \times 200 \text{ nm}^3 \text{ and } 300 \times 300 \times 300 \text{ nm}^3, \text{ respectively})$ است. در هر دو مورد هنگامی که

d_g به فاصله جدایی یک سیستم برابر متشکل از دو سلول واحد با یک گوی در هر سلول نزدیک می شود، افزایش مشاهده شده تبدیل به یک گوی تکی در یک نیم حجم می گردد، تاثیرات آرایه در شبیه سازی ها حذف گردیده است. تاثیر مختلف دوپارها در جذب هر ضخامت صفحه در نظر گرفته شده دارای مبدا در واکنش های ناهمسان به غشاهای پروسکایت در طول موج های بلند است. این تاثیر بطور شفاف در شکل 6 نشان داده شده که در آنجا میزان بازتاب، عبور و ظرفیت جذب برای حضور دوپارها و همچنین گوی های واحد در دو نوع غشاء را طرح ریزی می کنیم. برای سیستم های مورد نظر و $d_g = 10 \text{ nm}$ دوپارها نور را بیشتر در جهت روبه جلو برای مورد $L_z = 300 \text{ nm}$ انتشار می دهند که منجر به انتقال بالاتر در مقایسه با گوی هایی تکی گردیده، در حالیکه برای مورد $L_z = 200 \text{ nm}$ رفتار مغایر وجود داشته، مثلا انتقال بیشتر برای گوی های تکی در مقایسه با دوپارها یافت می شود. افزایش میدان مربوطه و پروفایل های جذب در طول موجی که ظرفیت جذب پروسکایت حداکثر بوده در اشکال S6 و S7 در اطلاعات حامی نشان داده شده، نقطه حساس ایجاد شده در شکاف بین-ذره ای چنین حجم کمی را اشغال نموده که تاثیر آن بر ظرفیت جذب پروسکایت بسیار کمتر از پراکندگی آن می باشد.





شکل 6. انعکاس، انتقال و طیف های ظرفیت جذب پروسکایت برای گوی های تکی (خطوط ناپیوسته) و دویارها با فواصل شکاف 10 nm (خطوط پر) شعاع (A) 60nm در حجم های $200 \times 400 \times 200 \text{ nm}^3$ و (B) شعاع 90nm در سیستم های $300 \times 600 \times 300 \text{ nm}^3$.

نتیجه گیری

بوسیله شبیه سازی های عددی نشان دادیم که دربرداشتن نانو ذرات طلایی پلاسمونی در غشاهای پروسکایت هالاید ارگانیک-غیر ارگانیک منجر به افزایش جذب پروسکایت نور خورشید گردیده که بین محدوده 6% و 12% برای مجموعه ضخامت غشای در نظر گرفته شده است. به مجموعه خاصی از پارامترها واقع گرایانه از لحاظ اندازه و تراکم ذرات بمنظور حداکثر جذب پروسکایت دست میابیم. همچنین نشان می دهیم زمانی که تاثیرات میدان نزدیک پلاسمونی و پراکندگی نور به اندازه کافی متعادل شده عمل جذب به حداکثر می رسد. همچنین تأثیر توزیع رندم ذرات درون غشاء را مانند شکل گیری احتمالی دویارها مورد تجزیه و تحلیل قرار می دهیم، شرایطی که وقایع تحت آن برای جذب پروسکایت یافته شده سودمند یا مخرب هستند. یافته های ما یک راهنمایی جهت یافتن بهترین طراحی نوری بر اساس تاثیرات پلاسمونی برای ترکیب استاندارد و ضخامت غشاهای پروسکایت فراهم آورده و دری را بسوی بهینه سازی عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایت با در برداشتن نانو ذرات طلا درون لایه فعال می گشاید.

REFERENCES

- (1) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, 338, 643.
- (2) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **2014**, 8, 506–514.
- (3) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskitesensitized solar cells. *Nature* **2013** 499, 316–319.
- (4) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **2013** 501, 395–398.
- (5) Xiao, M.; Huang, F.; Huang, W.; Dkhissi, Y.; Zhu, Y.; Etheridge, J.; Gray-Weale, A.; Bach, U.; Cheng, Y.-B.; Spiccia, L. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9898–9903.
- (6) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Materials* **2014**, 13, 897–903.
- (7) Nie, W.; Tsai, H.; Asadpour, R.; Blancon, J.-C.; Neukirch, A. J.; Gupta, G.; Crochet, J. J.; Chhowalla, M.; Tretiak, S.; Alam, M. A.; Wang, H.-L.; Mohite, A. D. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science* **2015**, 347, 6221.
- (8) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herza, L. M.; Snaith, H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 982–988.
- (9) Roldán-Carmona, C.; Malinkiewicz, O.; Soriano, A.; Mínguez Espallargas, G.; Garcia, A.; Reinecke, P.; Kroyer, T.; Ibrahim Dar, M.; Khaja Nazeeruddin, M.; Bolink, H. J. Flexible high efficiency perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 994–997.
- (10) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1764–1769.
- (11) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **2014**, 8, 489–494.
- (12) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A.-A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herza, L. M.; Snaith, H. J. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 3061
- (13) Anaya, M.; Lozano, G.; Calvo, M. E.; Zhang, W.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Míguez, H. Optical Description of Mesostructured Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 48–53.
- (14) Lin, Q.; Armin, A.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Meredith, P. Electro-Optics of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2015**, 9, 106–112.
- (15) Ball, J. M.; Stranks, S. D.; Hö rantner, M. T.; Hüttner, S.; Zhang, W.; Crossland, E. J. W.; Ramirez, I.; Moritz, R.; Johnston, M. B.; Friend, R. H.; Snaith, H. J. Optical Properties and Limiting Photocurrent of Thin-Film Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 602–609.
- (16) Nishimura, S.; Abrams, N.; Lewis, B. A.; Halaoui, L. I.; Mallouk, T. E.; Benkstein, K. D.; Lagemaat, J. V.; Frank, A. Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6306–6310.
- (17) Colodrero, S.; Mihi, A.; Haggman, L.; Ocana, M.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Míguez, H. Porous One-Dimensional Photonic Crystals Improve the Power-Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, **2009**, 21 (7), 764.
- (18) López-López, C.; Colodrero, S.; Míguez, H. Panchromatic porous specular back reflectors for efficient transparent dye solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (2), 663–668.
- (19) Guldin, S.; Huttner, S.; Kolle, M.; Welland, M. E.; Müller-Buschbaum, P.; Friend, R. H.; Steiner, U.; Tétreault, N. Dye-sensitized solar cell based on a three-dimensional photonic crystal. *Nano Lett.* **2010**, 10 (7), 2303–2309.
- (20) Zhang, W.; Anaya, M.; Lozano, G.; Calvo, M. E.; Johnston, M. B.; Míguez, H.; Snaith, H. J. Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Tunable Structural Color. *Nano Lett.* **2015**, 15, 1698–1702.

- (21) Myroshnychenko, V.; Rodriguez-Fernandez, J.; Pastoriza-Santos, I.; Funston, A. M.; Novo, C.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M.; de Abajo, F. J. G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1792.
- (22) Zhang, W.; Saliba, M.; Stranks, S. D.; Sun, Y.; Shi, X.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Enhancement of Perovskite-Based Solar Cells Employing Core–Shell Metal Nanoparticles. *Nano Lett.*, **2013**, 13 (9), pp 4505–4510
- (23) Zelin Lu, Xujie Pan, Yingzhuang Ma, Yu Li, Lingling Zheng, Danfei Zhang, Qi Xu, Zhijian Chen, Shufeng Wang, Bo Qu, Fang Liu, Yidong Huang, Lixin Xiao and Qihuang Gong. Plasmonic-enhanced perovskite solar cells using alloy popcorn nanoparticles. *RSC Adv.* **2015**, 5, 11175-11179.
- (24) Hsua, H-L.; Juang, T-Y.; Chenc, C-P.; Hsieh, C-M.; Yang, C-C.; Huang, C-L.; Jenga, R. J. Enhanced efficiency of organic and perovskite photovoltaics from shapedependent broadband plasmonic effects of silver nanoplates. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **2015**, 140, 224–231.
- (25) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 12, 4370-4379.
- (26) <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- (27) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskitesensitized solar cells. *Nature* **2013**, 499, 316–319.
- (28) Spinelli, P.; Polman, A. Prospects of near-field plasmonic absorption enhancement in semiconductor materials using embedded Ag nanoparticles. *Optics Express* **2012** 20, S5, A642