

مروری بر نقش مهاجرت یونی در رفتارهای غیرمعمول سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

فیروزه عبادی^۱، راحله محمدپور^{۱*}، نیما تقوی نیا^{۲*}

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده

در سال‌های اخیر، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دلیل روش ساخت و تولید کم هزینه و همچنین، رشد سریع بازدهی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران در این زمینه، قرار گرفته است. بزرگترین چالشی که در مقابل تجاری شدن این سلول‌ها وجود دارد مسئله عدم پایداری مشخصه‌های مهم فوتولتائیکی آنها در شرایط واقعی است. عوامل متعددی در تخریب این سلول‌ها با گذشت زمان و همچنین، تحت شرایط متفاوت گزارش شده است. با این حال یکی از مهمترین این عوامل، مهاجرت یونی در لایه‌ی فعال این سلول‌ها است که با گذشت زمان منجر به تغییرات غیرعادی در کارکرد افزاره‌ها و مواد پروسکایتی می‌شود. در این مقاله‌ی مروری، ما به بررسی نقش مهاجرت یونی در بروز برخی رفتارهای غیرمعمول در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی می‌پردازیم.

واژه‌های کلیدی: سلول‌های خورشیدی پروسکایت، مهاجرت یونی، هیستریزس، تفکیک فازی

Taghavinia@sharif.edu
mohammadpour@sharif.edu

ایمیل نویسنده مسئول:

۱- مقدمه

رشد سریع افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی [۱] به همراه سایر مزایای آنها مانند هزینه ی ساخت و مواد پایین و روش ساخت آسان [۲] از دلایل مهم توجه فزاینده‌ی گروه‌های پژوهشی به این نوع از فناوری فوتولتائیک است. استفاده از پیش‌ماده‌های محلول برای لایه‌نشانی پروسکایت یکی از مهمترین مزیت این سلول‌هاست که ساخت آنها را آسان‌تر و ارزان‌تر می‌کند. نکته‌ای که به آن باید توجه داشت این است که: هر چند فرایند ساخت از محلول، یک مزیت به شمار می‌رود؛ در عین حال عامل مهمی برای تشکیل نقص در ساختار کریستالی این مواد است [۳]. شاید بتوان گفت که بازده خیرمکنده‌ی این سلول‌ها نشان می‌دهد که این نقص‌ها در کارکرد افزاره تأثیر بسزایی ندارند؛ ولی اهمیت وجود این نقص‌ها در ساختار پروسکایت با گذشت زمان و با فرایند پیرسازی افزاره آشکار می‌شود. این نقص‌ها بنا به دلایل متفاوت با گذشت زمان در داخل ماده، مهاجرت و در برخی مناطق از جمله سطوح مشترک پروسکایت با لایه‌های انتقال دهنده‌ی الکترون و حفره، تجمع می‌کنند [۴-۶]. پدیده‌ی مهاجرت نقص‌ها در حالت نقص‌های باردار

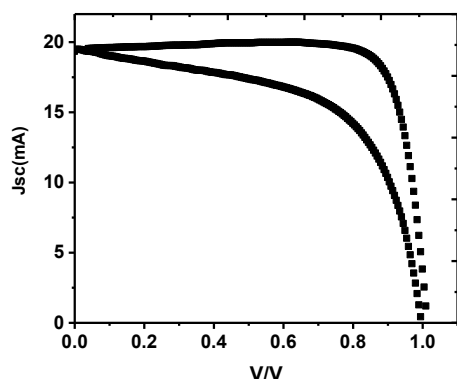
مهاجرت یونی نیز نامیده می‌شوند که حضور میدان الکتریکی مهاجرت این نوع نقص‌ها را سرعت می‌بخشد [۷، ۸] که این مسئله باعث تغییرات مخرب در مشخصات فوتولتائیکی در سلول‌های خورشیدی پروسکایت می‌شود [۹، ۴ و ۱۰]. و این در واقع به معنی عدم پایداری این سلول‌ها در شرایط واقعی و تحت شرایط تابش و دما است [۱۱، ۱۲]. در این مقاله‌ی مروری ما به بررسی رفتارهای غیرمعمول ناشی از مهاجرت یونی در سلول‌های خورشیدی پروسکایت می‌پردازیم.

۲- مهاجرت یونی در پروسکایت

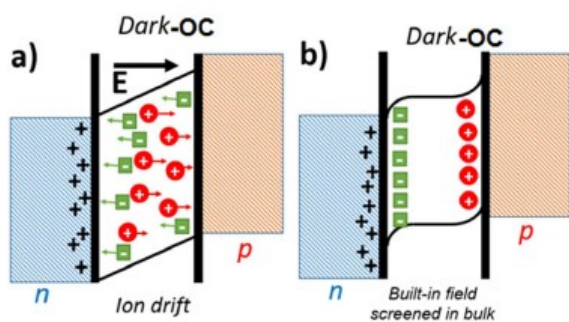
مهاجرت یونی یک پدیده‌ی به‌طور کامل شناخته شده در مواد پروسکایتی است. مهاجرت یونی در افزاره‌های پروسکایتی می‌تواند ناشی از مهاجرت یون‌های موجود در ساختار کریستالی پروسکایت و یا ناشی از ناخالصی‌های موجود در پیش‌ماده‌ها باشند که با توجه به مقدار انرژی مورد نیاز برای فعالسازی هر یک از این یونها، مهاجرت یک یا چند گونه یون می‌تواند غالب باشد. همچنین، از عوامل موثر در انرژی فعالسازی یون‌ها می‌توان به ساختار کریستالی، شعاع یونی، بار یونها و مقدار تراکم و نوع نقص‌های موجود در ساختار

می‌دهد که در نتیجه‌ی این اثر پوششی، استخراج بار در لایه‌ی پروسکایت تحت تاثیر قرار می‌گیرد و در نتیجه، جریان نوری وابسته به جهت اسکن ولتاژ می‌شود [۱۹].

شکل ۲ طرحواره‌ی ساده‌ای برای توضیح چگونگی حرکت یونها به سمت سطوح مشترک به دلیل تفاوت در تابع کار و اصلاح و یا پوشش دهی میدان الکتریکی در داخل لایه‌ی پروسکایت است.



شکل ۱. هیستریزیس در نمودار جریان-ولتاژ یک سلول خورشیدی پروسکایت.



شکل ۲. (a) دیگرام انرژی لایه پروسکایت. تحت تاثیر پتانسیل ناشی از تفاوت در تابع کار لایه‌ی انتقال دهنده‌ی الکترون و حفره یونها شروع به حرکت به سمت سطوح مشترک می‌کنند. (b) یونها تحت این میدان رانده شده و سامانه به حالت تعادل می‌رسد و پوشش میدان الکتریکی در لایه‌ی پروسکایت اتفاق می‌افتد [۲۰].

۳-۲. ظرفیت خازنی منفی

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی یکی از روش‌های قدرتمند برای شناسایی سلول‌های خورشیدی به شمار می‌رود [۲۱، ۲۲]. در این روش، با اعمال اختلال کوچک در ولتاژ اعمالی، پاسخ الکتریکی سامانه به صورت جریان و ولتاژ ثبت می‌شود و معمولاً تحلیل نتایج با کمک یک مدار معادل شامل عناصری مانند خازن و مقاومت-های سری و موازی انجام می‌شود. اختصاص یک

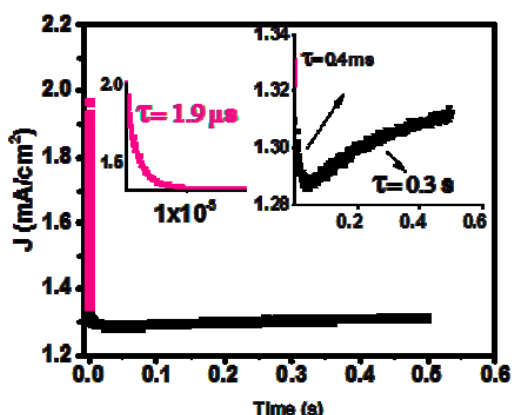
کریستالی اشاره کرد [۴]. با این حال عواملی مانند شرایط ساخت محلول و یا ترکیب پروسکایت مورد استفاده هم می‌تواند مهاجرت یونی را برای برخی از گونه‌ها کندتر و یا تسهیل کند. در ادامه، ما به بررسی سازگار و کار سه پدیده‌ی مهم و غیرمعمولی که در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ناشی از مهاجرت یونی اتفاق می‌افتد، می‌پردازیم.

۳-۳. پدیده‌های غیرمعمول ناشی از مهاجرت یونی

۳-۳-۱. هیستریزیس در نمودار جریان ولتاژ

شکل ۱ نمودار جریان ولتاژ یک سلول خورشیدی پروسکایت را در دو جهت اسکن ولتاژ نشان می‌دهد همانطور که مشاهده می‌شود، عملکرد سلول به هنگامی که از ولتاژ صفر شروع به افزایش ولتاژ می‌کنیم، متفاوت از عملکرد آن در مقایسه با زمانی است که از ولتاژ مدار باز سلول به سمت صفر اسکن می‌کنیم. به این پدیده رفتار هیستریزیسی گفته می‌شود. این پدیده پیشتر در سلول‌های خورشیدی سیلیکونی [۱۳] و در اسکن-های سریع به دلیل اثرات خازنی و همچنین، در سلول‌های خورشیدی CdS/CdTe به دلیل مهاجرت یونی [۱۴] مشاهده شده است. در سلول‌های پروسکایتی نیز، مهاجرت یونی نخستین بار پس از مشاهده‌ی پدیده‌ی هیستریزیس در نمودار جریان ولتاژ این سلولها و به عنوان یکی از عوامل ممکن در بروز این پدیده، مورد توجه قرار گرفت [۱۵]. هر چند که در ابتدا عواملی دیگری نیز مانند اثرات فروالکتریسته [۱۶] و تله‌های سطحی [۱۵] به عنوان منشأ هیستریزیس معرفی شدند، با این حال هم اکنون نتایج مطالعات، مهاجرت یونی را به عنوان محتملترین عامل هیستریزیس نشان می‌دهند [۱۷، ۱۸]. Xiao و همکارانش با نشان دادن تغییر جهت جریان نوری در طی اسکن سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در یک سلول ساختار مسطح با الکترودهای همسان، دلیل مهمی برای تایید نقش مهاجرت یونی در ایجاد پدیده‌ی هیستریزیس ارائه کردند. همچنین، Tress و همکارانش هیستریزیس وابسته به آهنگ اسکن را ناشی از فرایند تشکیل آرام یک میدان القایی برای حذف میدان الکتریکی موجود در سلول در ولتاژ بایاس اعمالی دانستند. به این معنی که بار فضایی ایجاد شده در الکترودها، ناشی از یونهای متحرک، میدان الکتریکی را در لایه‌ی پروسکایت پوشش

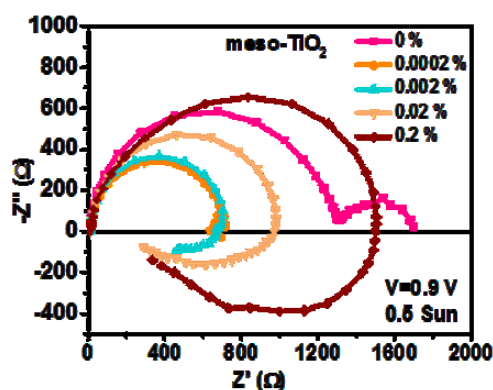
در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به صورت کنترل شده‌ای مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، بروز این پدیده با افزایش مقدار ناخالصی بیسموت نمایان تر می‌شود. همچنین، در این مقاله نشان داده شده است که در ساختارها و شرایط متفاوت میتوان این پدیده را مشاهده کرد. همچنین، مهاجرت یونی به عنوان مهمترین عامل در بروز این پدیده معرفی شده و ساز و کار آن مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۴ پاسخ سلول با رفتار خازنی منفی در مقابل اعمال پله ۲۰ میلی ولتی در حالت تاریکی [۲۵].

شکل ۴ پاسخ سلول در مقابل اعمال یک پله‌ی پتانسیل ۲۰ میلی ولتی به سامانه را نشان می‌دهد. در این پاسخ، سه فرایند گذرا در مقیاس‌های زمانی متفاوت مشاهده می‌شود که تقریباً با یک تابع نمایی مورد انتظار برای عنصر RC متناسب هستند. به طوریکه اعمال پتانسیل اختلالی به شارژ خازن با جریان $e^{-t/RC}$ می‌شود. برای دو فرایند سریعتر این معادله با مقدار مثبت برای خازن برقرار است. که در آن فرایند سریعتر مستقل از ولتاژ و مربوط به RC سامانه است. فرایند دوم مربوط به نخستین نیم‌دایره در پاسخ فرکانسی سامانه است. نکته‌ی جالب افزایش جریان در فرایند کندتر (سوم) به جای کاهش آن است و اگر از معادله بالا استفاده کنیم می‌بینیم که به صورت طبیعی ظرفیت خازن، علامت منفی به خود می‌گیرد. این پدیده فقط در سلول‌هایی مشاهده می‌شود که پدیده‌ی خازن منفی را نیز در خود نشان می‌دهند. همچنین، مقایسه‌ی ثابت زمانی این پدیده با ثابت زمانی به است آمده از داده‌های امپدانس برای فرکانس‌های مربوط به رفتار خازن منفی، تطابق خوب بین آنها را نشان می‌دهد. بنابراین، به راحتی می‌توان نتیجه گرفت که این

پدیده فیزیکی میکروسکوپیکی به هر یک از این عناصر الکتریکی، مهمترین و چالش برانگیزترین قسمت تحلیل داده‌ها به خصوص در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی است. یکی از پدیده‌های مشاهده در سلول‌های خورشیدی پروسکایت پدیده‌ی ظرفیت خازنی منفی در نمودار امپدانس این سلول‌ها است (شکل ۳).



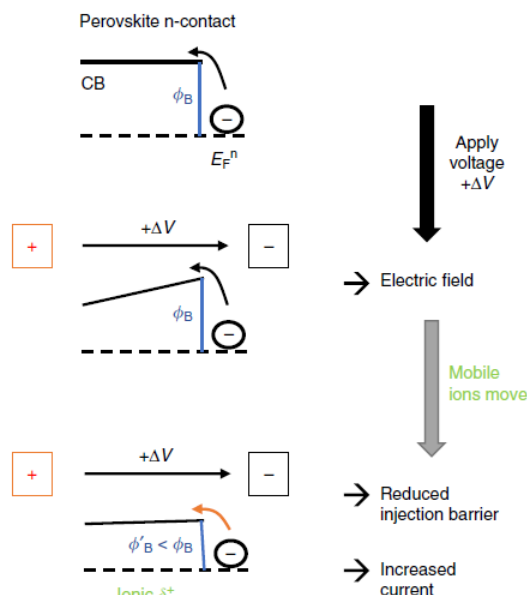
شکل ۳. نمودار نایکویست برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با درصد‌های متفاوت ناخالصی. با افزایش ناخالصی رفتار خازن منفی به صورت آشکاری افزایش می‌یابد [۲۵].

این رفتار را در مدار معادل می‌توان با حضور یک القاگر نشان داد. بنابه این دلیل که از نظر معادلاتی یک القاگر، معادل معکوس و منفی خازن است، این پاسخ القایی سامانه را "خازن منفی" نام گذاری کرده‌اند. مطابق تعریف خازن، $C = dQ/dV$ ، خازن منفی متناظر با کاهش بار با افزایش ولتاژ است. این شرایط زمانی ممکن است که افزایش ولتاژ منجر به کاهش جمعیت حالت‌های سطحی شود. رفتار خازن منفی در دیودها و در شرایط بایاس مستقیم یک پدیده‌ی معمول است که منجر به مدولاسیون رسانندگی می‌شود [۲۶]. در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی نیز بروز این رفتار خازن منفی در فرکانس‌های پایین زیاد گزارش شده است [۲۷-۳۱]. نکته‌ی قابل توجه در مورد بیشتر کارها این است که معمولاً در یک سری از سلول‌ها با شرایط ساخت یکسان، فقط برخی از آنها این ظرفیت خازن منفی را نشان داده‌اند و این مسئله، توصیف و منشأیابی این پدیده را مشکل می‌کند. همچنین، در برخی از مقالات بروز این پدیده را به ساختارهای خاصی نسبت داده‌اند. در مقاله‌ی اخیری که ما در سال ۲۰۱۹ به چاپ رساندیم [۲۵]، با افزودن ناخالصی بیسموت به محلول پروسکایت و تغییر مقدار ناخالصی، پدیده‌ی رفتار خازن منفی

۳-۳- تفکیک فازی

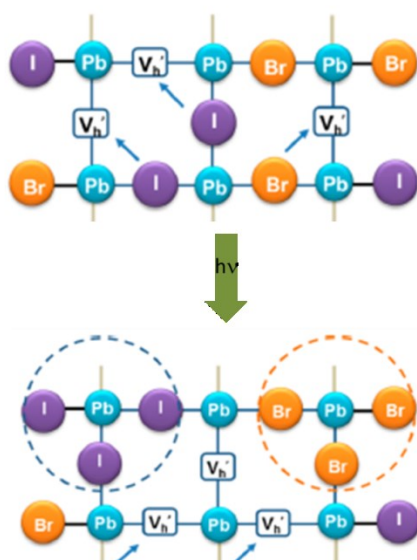
یکی از ویژگی‌های جاذب سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید عالی- معدنی، قابلیت تنظیم باند گاف آنها با تغییر نسبت هالیدهای آن است [۳۲]. افزایش مقدار برم به یید در ترکیب، شکاف انرژی آن را افزایش داده و استفاده از آنها را نامزد مناسبی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی چندپیوندی می‌کند. با این حال نخستین پیامد ناخواسته‌ای که با افزایش مقدار برم در ساختار مشاهده می‌شود، پدیده‌ی جدایش فازی است [۳۲-۳۴]. به این معنی که با قرار گرفتن فیلم یا سلول در معرض نور، پروسکایت به دو فاز با ترکیب یید کم و زیاد تفکیک می‌شود. اگر از فیلم پروسکایتی که تحت نور قرار داده شده است، به طور پی در پی طیف فوتولومینسانس گرفته شود، مشاهده می‌شود که با گذشت زمان محل پیک تغییر می‌کند و یا حتی در مواردی دوپیک فوتولومینسانس همزمان قابل مشاهده است. شکل ۶ مربوط به یک فیلم پروسکایت است که نسبت برم به یید در آن ۰/۳۵ به ۰/۶۵ است که به مدت ۱۵ دقیقه تحت نور یک سان بوده است. طول موج نشر این ترکیب ۷۱۰ نانومتر است که همانطور که می‌بینیم پس از قرار گرفتن تحت نور و تفکیک فازی، طیف حاصل جمع دو پیک یکی در ۷۱۰ نانومتر و دیگری در ۷۷۷ نانومتر است. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور دو پیک در آن تصدیق برای پدیده‌ی تفکیک فازی است. همچنین، حضور این پدیده را می‌توان در تغییر در جذب و همچنین تغییر در پیک XRD مشاهده کرد [۳۴]. پس از اینکه حضور این پدیده در سلول‌های خورشیدی پروسکایت مشاهده شد، بررسی‌های زیادی برای فهم سازوکار و عوامل موثر و همچنین، کاربردهای احتمالی آن انجام شده است.

رفتار نه رفتار خازنی ناشی از تجمع بار بلکه یک فرایند گذرا ناشی از افزایش با تاخیر بار، پس از اعمال ولتاژ است. این پدیده ناشی از اصلاح پتانسیل در سطوح مشترک در حضور یون‌ها است. شکل ۵ نحوه‌ی دخالت یون‌ها در ایجاد این پدیده را روشن‌تر می‌کند. در ابتدا، تغییر در ولتاژ باعث یک میدان الکتریکی می‌شود و یون‌ها تحت تاثیر این میدان بازاری می‌کنند که این بازاری و تجمع یون‌ها هم می‌تواند میدان الکتریکی و هم سد در مقابل تزریق بار را تغییر دهد. همانطور که در شکل آمده است، این بازاری در نهایت منجر به کاهش سد تزریق شده و تزریق بار را راحت‌تر می‌کند و ما می‌توانیم یک افزایش جریان را در مقیاس زمانی ثانیه مشاهده کنیم. با توجه به اینکه مقیاس زمانی که این پدیده در آن اتفاق می‌افتد بستگی به تعدی یا تعدی مهاجرت یون‌ها در میدان الکتریکی دارد. بنابر این، ثابت زمانی به دست آمده در اندازه‌گیری امپدانس مربوط به یون‌ها است. این پدیده گرچه یک پدیده‌ی نامطلوب در سلول‌های خورشیدی پروسکایت محسوب می‌شود. با این حال این فرایندهای میکروسکوپی بسیار کند می‌توانند باعث ایجاد نوعی از اثر حافظه شوند که در ساخت افزاره‌های ممریستور مورد نیاز هستند.



شکل ۵ طرحواره‌ی نحوه‌ی اثر یون‌ها در افزایش تزریق حامل‌های بار. در اینجا سمت اتصال n نشان داده شده است و برای اتصال p میتوان توضیح مشابه‌ای ارائه داد. بازاری مجدد یون‌ها با افزایش ولتاژ ΔV ، سد تزریق ϕ_B را تغییر می‌دهد. بار خالص مثبت یونی منجر به ایجاد دو قطبی سطحی می‌شود که باعث کاهش ϕ_B می‌شود. این اثر جریان را تقویت می‌کند، که به عنوان یک ظرفیت منفی بروز می‌کند.

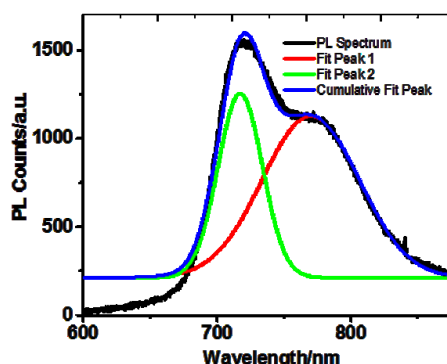
نامطلوب محسوب می‌شود، با این حال حساس بودن طیف لومینسانس آنها به نور، کاربردهای جدیدی برای مواد پروسکایتی فراهم می‌کند و می‌تواند به منظور ساخت حسگر، سوئیچ و افزاره‌های حافظه مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۷ نمایش جاهای خالی هالیدها در صفحه I-Pb فیلم پروسکایت و نحوه اثر آنها در مهاجرت یونهای هالید که در نهایت منجر به تشکیل خوشه‌های برم-غنی و ید-غنی می‌شود [۳۶].

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه هم اکنون اصلی‌ترین مسئله سلول‌های خورشیدی پروسکایت مسئله عدم پایداری ذاتی آنهاست و پدیده مهاجرت یونی نقش اساسی در ناپایداری آنها ایفا می‌کند، در این مقاله‌ای مروری ما به بررسی اجمالی در مورد پدیده‌های هیستریزیس، رفتار خازن منفی و تفکیک فازی در سلولهای خورشیدی پروسکایتی و همچنین نحوه دخالت مهاجرت یونی در ایجاد آنها پرداختیم. سازو کار عمل یون‌ها و همچنین، نوع یون‌های دخیل در بروز هر کدام از این رفتارها را مطابق نتایج تحقیقات معتبر و به طور خلاصه جمع بندی کردیم. همچنین حوزه های احتمالی برای به کارگیری این ویژگی مواد پروسکایتی به منظور ساخت افزاره هایی با کاربردهای جدید آورده شد.



شکل ۶ طیف فوتولومینسانس فیلم پروسکایت دوکاتیون با فرمول شیمیایی $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{Pb}(\text{I}_{0.65}\text{Br}_{0.35})_3$ پس از قرارگیری ۱۵ دقیقه تحت نور می باشد که با برازش نمودار آن می‌توان حضور دو پیک را مشاهده کرد.

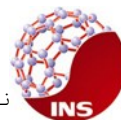
با توجه به اینکه تفکیک فازی زمانی می‌تواند اتفاق بیافتد که برخی گونه‌های یونی بتوانند از محل اولیه‌ی خود مهاجرت کرده و با تجمع در قسمت‌هایی منجر به تشکیل دو فاز متفاوت از فاز اولیه‌ی همگن شوند. بنابراین، بررسی مهاجرت یونی در فهم بهتر سازوکار تفکیک فازی در آنها ضروری است. نکته‌ی قابل توجه اینجاست که هرچند که منشأ هیستریزیس به مهاجرت هر دو نوع یون‌ها یعنی کاتیون‌ها و آنیون‌ها و تجمع آنها در سطوح مشترک نسبت داده می‌شود، مطالعات نشان می‌دهد که در پدیده‌ی تفکیک فازی مهاجرت هالیدها نقش اصلی را ایفا می‌کنند. مهاجرت یونی در پروسکایت به دلیل نقص‌هایی مانند جاهای خالی یون‌ها، نقص بین نشینی و نقص نابجایی‌ها است. در حضور نقص‌ها، ازون بر اینکه انرژی فعالسازی کمتر آنیون‌های هالیدی نسبت به کاتیون‌ها [۳۵]، احتمال مهاجرت آنها را بیشتر می‌کند. ساز و کاری که در اینجا منجر به تجمع خوشه‌های برم-غنی و ید-غنی می‌شود، می‌تواند مربوط به تفاوت در ثابت کمپلکس $\text{Pb}^{2+}/\text{I}^-$ و $\text{Pb}^{2+}/\text{Br}^-$ باشد. به‌طوری‌که هنگامی که یون‌های هالید اضافی (به نسبت مولی یکسان از I^- و Br^-) در ساختار موجود هستند، علاقه به تشکیل کمپلکس $\text{Pb}^{2+}/\text{Br}^-$ به مقدار هفت برابر بیش از $\text{Pb}^{2+}/\text{I}^-$ است [۳۶].

شکل ۷ مسیرهای مورد علاقه‌ی مهاجرت هالیدها در حضور نقص‌های شبکه را نشان می‌دهد که چگونه منجر به تشکیل دو فاز مجزای برم-غنی و ید-غنی می‌شود.

هرچند پدیده‌ی تفکیک فازی برای عملکرد سلول‌های خورشیدی، یک رفتار ناخواسته و

۵. منابع

- (2017).
- [18] V.W. Bergmann *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 19402–19409, (2016).
- [19] W. Tress *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 8, 995–1004, (2015).
- [20] F. Ebadi, M. Aryanpour, R. Mohammadpour, and N. Taghavinia, *Sci. Rep.*, 9, 11962–11968, (2019).
- [21] A. Guerrero *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 120, 8023–8032, (2016).
- [22] K. Miyano, N. Tripathi, M. Yanagida, and Y. Shirai, *Acc. Chem. Res.*, 49, 303–310, (2016).
- [23] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Sero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, and I. Mora-Sero, *Solar Cells*, 16, 478–485, (2016).
- [24] Z. Li, C.C. Mercado, M. Yang, E. Palay, and K. Zhu, *Chem. Commun.*, 16, 68–76, (2017).
- [25] F. Ebadi, N. Taghavinia, R. Mohammadpour, A. Hagfeldt, and W. Tress, *Nat. Commun.* 10, 1574–1579, (2019).
- [26] I. Mora-Seró *et al.*, *Nano Lett.*, 6, 640–650, (2006).
- [27] A. Kovalenko, J. Pospisil, O. Zmeskal, J. Krajcovic, and M. Weiter, *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, 11, 1600418–1600425, (2017).
- [28] A. Guerrero *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 120, 8023–8032, (2016).
- [29] Z. Tang and T. Minemoto, *J. Phys. Chem. C*, 28, 59–68, (2015).
- [30] Y. Feng *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, Jul. 52, 118–127, (2018).
- [31] F. Fabregat-Santiago *et al.*, *Sci. Rep.*, 2, 112–123, (2017).
- [32] W. Rehman *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 10, 361–369, (2016).
- [33] F. Brivio, C. Caetano, and A. Walsh, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 1083–1087, (2016).
- [1] “efficiency_chart.” [Online]. Available: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [2] N. G. Park, *Mater. Today*, 18, pp. 65–72, (2015).
- [3] G. Niu, X. Guo, and L. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2, 114–120, (2015).
- [4] Y. Yuan and J. Huang, “Ion Acc. Chem. Res.”, 49, 286–293, (2016).
- [5] M. H. Futscher, J. M. Lee, T. Wang, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, and B. Ehrler, *J. Phys. Chem. Lett.*, 21, 112–118, (2018).
- [6] B. Chen *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 4693–4700, (2015).
- [7] Y. Zhao *et al.*, *American Chemical Society*, 43, 116–201, (2016).
- [8] P. Calado *et al.*, *Nat. Commun.*, 7, 13831–13839, (2016).
- [9] E. L. Unger *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 7, pp. 3690–3698, (2014).
- [10] S. van Reenen, M. Kemerink, and H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 3808–3814, (2015).
- [11] B. Rivkin, P. Fassl, Q. Sun, A.D. Taylor, Z. Chen, and Y. Vaynzof, *ACS Omega*, 3, 10042–10047, (2018).
- [12] Z. Ahmad *et al.*, *Sci. Rep.*, 7, 15406–15416, (2017).
- [13] M. Herman, M. Jankovec, and M. Topič, *Int. J. Photoenergy*, 52, 27–38, (2012).
- [14] D. Albin and J. del Cueto, *Publ. J. Phys. Chem. C*, 21, 54–67, (2011).
- [15] H.J. Snaith *et al.*, *Mater. Interfaces*, 3, 112–118, (2014).
- [16] M. Coll *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 1408–1413, (2015).
- [17] W. Tress, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 3106–3114,



- [34] M.C. Brennan, S. Draguta, P.V. Kamat, and M. Kuno, *Energy Lett*, 3, 204–213, (2018).
- [35] S. J. Yoon *et al.*, *Energy Lett.*, 1, 290–296, (2016).
- [36] S. Joon Yoon, M. Kuno, and P.V. Kamat, *Energy Environ. Sci.*, 42, 118–126, (2017).