

بدائل منخفضة التكلفة لطبقة نقل الثقب-Spiro-OMeTAD في خلايا البيروفسكايت الشمسية الخالية من الرصاص بالمحاكاة العددية

محمد شرابي، موفق رقية*، سعيد مندو

قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة إدلب

<https://orcid.org/0009-0005-4075-9745>

الملخص:

تُعدّ البيروفسكايت الخالية من الرصاص مثل CsSnI_3 مواد موصلة واحدة للطاقة الشمسية المستدامة، إلا أنّ أدائها يتأثر بشكل كبير بخيار طبقة نقل الثقب. في هذا البحث، استُعملت محاكاة SCAPS-1D (معايرة ببيانات تجريبية) لدراسة مجموعة واسعة من الطبقات (Cu_2O , CZTSe, CBTS, CuSCN, CuO, Spiro-IA, MoO_3 , PTAA, GaAs , CuSbS_2 , MoS_2 , P3HT, PEDOT:PSS, CIS) بوصفها بدائل منخفضة التكلفة لمركب Spiro-OMeTAD. أظهرت النتائج أنّ كثافة تيار القصر (J_{sc}) تراوحت بين ($30\text{--}32\text{ mA/cm}^2$) لمعظم الحالات، بينما اختلف كمن الدارة المفتوحة (V_{oc}) ومعامل الملء (FF) تبعاً لطبيعة المادة. حققت طبقات مثل Cu_2O , CZTSe, CBTS أعلى كفاءة ($PCE \approx 20\%$) ($V_{oc} \approx 0.91\text{ V}$ مع $FF \approx 70\text{--}72\%$)، تلتها طبقات Spiro-IA, CuO, CuSCN بكفاءة جيدة ($PCE \approx 19\text{--}20\%$) مع ($V_{oc} \approx 0.88\text{--}0.89\text{ V}$) و ($FF \approx 67\text{--}69\%$). أما طبقات MoO_3 , PTAA, GaAs فقد سجلت كفاءة مقبولة ($PCE \approx 17\text{--}18\%$) مع ($V_{oc} \approx 0.88\text{--}0.90\text{ V}$) و ($FF \approx 63\text{--}66\%$)، في حين اقتصرَت طبقات CuSbS_2 , MoS_2 , P3HT, PEDOT:PSS على كفاءة منخفضة ($PCE \approx 15\text{--}16\%$) مع ($V_{oc} \approx 0.81\text{--}0.85\text{ V}$) و ($FF \approx 54\text{--}60\%$). تؤكد هذه الدراسة على وجود العديد من الطبقات كبدايل منخفضة التكلفة لطبقة Spiro-OMeTAD.

الكلمات المفتاحية:

خلايا بيروفسكايت الشمسية، خالية من الرصاص CsSnI_3 ، طبقة نقل الثقب HTL، محاكاة SCAPS-1D، كفاءة تحويل الطاقة، Spiro-OMeTAD.

Low-Cost Alternatives for the Hole Transport Layer Spiro-OMeTAD in Lead-Free Perovskite Solar Cells Using Numerical Simulation

Mohammad Sharabi, Mwaffak Rukiah*, Saeed Mando

Department of Physics Faculty of Science, Idlib University

Abstract

Lead-free perovskites such as CsSnI_3 are promising absorber for sustainable solar energy; however, their performance is highly dependent on the choice of hole transport layer (HTL). In this work, **SCAPS-1D simulations** (calibrated with experimental data) were employed to investigate a wide range of materials (Cu_2O , CZTSe , CBTS , CuSCN , CuO , **Spiro-IA**, MoO_3 , PTAA , GaAs , CuSbS_2 , MoS_2 , P3HT , PEDOT:PSS , CIS) as low-cost alternatives to **Spiro-OMeTAD**. Results indicate that the short-circuit current density (**Jsc**) remained nearly constant in the range of (**30–32 mA/cm²**) for most cases, while the open-circuit voltage (**Voc**) and fill factor (**FF**) varied depending on the material. Materials such as Cu_2O , CZTSe , and CBTS achieved the highest efficiencies (**PCE $\approx$ 20–21%**) with (**Voc $\approx$ 0.91 V**) and (**FF $\approx$ 70–72%**). They were followed by CuSCN , CuO , and **Spiro-IA**, which exhibited good efficiencies (**PCE $\approx$ 19–20%**) with (**Voc $\approx$ 0.88–0.89 V**) and (**FF $\approx$ 67–69%**). Other materials such as MoO_3 , PTAA , and GaAs showed acceptable efficiencies (**PCE $\approx$ 17–18%**) with (**Voc $\approx$ 0.88–0.90 V**) and (**FF $\approx$ 63–66%**), whereas CuSbS_2 , MoS_2 , P3HT , PEDOT:PSS , and CIS were lower efficiencies (**PCE $\approx$ 15–16%**) with (**Voc $\approx$ 0.81–0.85 V**) and (**FF $\approx$ 54–60%**). This study confirms that the availability of several HTL layers that can serve as low-cost alternatives to **Spiro-OMeTAD**.

Keywords:

Perovskite solar cells, lead-free CsSnI_3 , hole transport layer (HTL), **SCAPS-1D**, power conversion efficiency (PCE), **Spiro-OMeTAD**.

* Atomic Energy Commission of Syria.

1- المقدمة:

شهدت مجالات الطاقة الشمسية تطوراً سريعاً خلال العقدین الماضیین، مدفوعة بالحاجة العالمية إلى مصادر طاقة نظيفة ومستدامة. من بین مختلف المنظومات الكهروضوئية، برزت خلايا بيروفسكايت الشمسية (PSCs) بوصفها أحد الحلول الواعدة، إذ ارتفعت كفاءتها من 3.8% إلى 25.2% خلال اثنتي عشرة سنة [1,2].

هذا الإنجاز السريع يعكس الإمكانيات الكبيرة لمواد البيروفسكايت الهالوجينية، التي تتميز بخصائص بصرية وإلكترونية استثنائية، مثل معامل امتصاص عالٍ، وانخفاض طاقة ربط الأزواج (إلكترون-ثقب)، وطول مسافات انتشار الشحنات، إضافة إلى فجوات طاقة مناسبة للتطبيقات الكهروضوئية [3].

رغم هذه المزايا، فإن معظم خلايا بيروفسكايت الشمسية عالية الكفاءة تعتمد على مركبات تحتوي على الرصاص، مثل MAPbI_3 و CsPbI_3 . ما يثير مخاوف جدية حول استدامة هذه التقنية على المدى الطويل [4,5]. لذلك، اتجهت الأبحاث مؤخراً نحو تطوير بدائل خالية من الرصاص، تحافظ على الأداء العالي وتقلل الأثر البيئي.

في هذا السياق، برز CsSnI_3 بوصفها أحد البدائل الواعدة لمركبات الرصاص في خلايا بيروفسكايت الشمسية. يمتاز هذا المركب بفجوة طاقة مباشرة تبلغ حوالي (1.3 eV)، وهو نطاق مثالي لامتصاص الطيف الشمسي [6]. إضافة إلى معامل امتصاص مرتفع وقدرة جيدة على نقل الشحنات، ما يجعله مناسباً للاستعمال بوصفه طبقة فعالة ماصة للضوء. كما يمكن تصنيع CsSnI_3 عند درجات حرارة منخفضة نسبياً [7]، وهو ما يفتح المجال لتطبيقات جديدة مثل الخلايا المرنة والخلايا المزدوجة (الترادفية) (Tandem Solar Cells) [8,9]. هذه الخصائص تجعل من CsSnI_3 خياراً إستراتيجياً لتطوير خلايا بيروفسكايت شمسية خالية من الرصاص، صديقة للبيئة، وقابلة للتوسع الصناعي.

تُعد طبقة نقل الثقوب HTL عنصراً جوهرياً في البنية الطباقية لخلايا البيروفسكايت الشمسية، إذ تتحكم بشكل مباشر في ديناميكية جمع ونقل الشحنات الموجبة، وتؤثر على جميع مؤشرات الأداء الكهروضوئي بما في ذلك جهد الدارة المفتوحة، وكثافة تيار الدارة المقصورة،

¹ MA مركب عضوي الميثيل أمونيوم CH_3NH_3

ومعامل الملء، والكفاءة الكلية للجهاز [10]. ومن بين مختلف الطبقات المستعملة في هذا السياق، برز مركب **Spiro-OMeTAD²** كخيار قياسي نظرًا لأدائه العالي، توافقه الممتاز مع مستويات الطاقة للطبقة الماصة، وشفافيته البصرية التي تسمح بامتصاص فعال للضوء، إضافة إلى إمكانية تحسين خواصه الكهربائية عن طريق بعض الإضافات التي تزيد من الناقلية وتعزز كفاءة جمع الثقب [11,12]. هذه المزايا جعلت منه مادة مرجعية في معظم التصاميم التي حققت كفاءات قياسية عالميًا.

ومع ذلك، فإن التكلفة المرتفعة لمركب **Spiro-OMeTAD**، إلى جانب محدودية استقراره على المدى الطويل، وحاجتها إلى الإشابة، وعدم استقرارها الحراري تُشكل عائقًا أمام اعتماده في التطبيقات التجارية واسعة النطاق [13]. لذلك، يُمثل البحث عن بدائل منخفضة التكلفة وأكثر استدامة خطوة استراتيجية ضمن مسار تطوير خلايا بيروفسكايت شمسية خالية من الرصاص، قادرة على الجمع بين الأداء العالي والجدوى الاقتصادية، بما يفتح المجال أمام تطبيقات صناعية واسعة النطاق.

2- المواد والطرق

2-1 المحاكاة العددية باستخدام SCAPS-1D

طوّر قسم الإلكترونيات والمعلوماتية (ELIS) في جامعة جنت - بلجيكا برنامج **SCAPS-1D**، الذي يعتمد على معادلات فيزيائية دقيقة وواقعية، ما يتيح دراسة وتصميم مجموعة واسعة من البنى المختلفة للأجهزة الكهروضوئية. **SCAPS-1D**. يعتمد هذا البرنامج على معادلات فيزيائية دقيقة وواقعية، ما يتيح تصميم ودراسة طيف واسع من البنى المختلفة للأجهزة الكهروضوئية. يتمتع برنامج **SCAPS-1D** بمرونة كبيرة في محاكاة أداء الخلايا الشمسية، الأمر الذي يجعله أداة فعّالة لفهم الخصائص الفيزيائية وتقدير تأثير الطبقات والمواد المكوّنة للخلية المدروسة [14,15].

يعتمد البرنامج على حل معادلة بواسون التي تصف التوزيع الكهروستاتيكي للجهد داخل البنية [16].

² مركب عضوي اسمه 9,9'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl) amino] -2,2',7,7'-Spirobifluorene، وصيغته الكيميائية (C₈₁H₆₈N₄O₈).

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} [p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p - \rho_n] \quad (1)$$

إذ تمثل (Ψ) الكمون الكهربائي، و (ϵ_r) السماحية النسبية، و (ϵ_0) سماحية الفراغ، بينما يرمز (N_D) و (N_A) إلى تراكيز الشوائب المانحة والآخذة، و (n) و (p) إلى تراكيز الإلكترونات والثقوب، و (ρ_p) و (ρ_n) إلى كثافة الشحنة الإلكترونات والثقوب.

كما يعتمد البرنامج على معادلات الاستمرارية للإلكترونات والثقوب والتيارات الجرف والانتشار، والتي تصف توليد وإعادة اتحاد حوامل الشحنة [17]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + (G_n - R_n) \quad (2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + (G_p - R_p) \quad (3)$$

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4)$$

$$J_p = q\mu_p pE - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5)$$

إذ (J_n) و (J_p) تمثلان كثافة تيار الإلكترونات والثقوب، و (G) و (R) معدلات التوليد وإعادة الاتحاد.

إذ (μ_n) و (μ_p) تمثلان حركية الإلكترونات والثقوب، و (D_n) و (D_p) معاملات الانتشار. كما يقوم البرنامج بحساب مؤشرات الأداء الأساسية للخلية الشمسية.

ويمكن أن نعرف معامل الملء (FF) بالعلاقة:

$$F_F = \frac{V_{mp} \times J_{mp}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (6)$$

إذ (J_{mp}) و (V_{mp}) يمثلان كثافة التيار والجهد عند نقطة الاستطاعة العظمى، بينما يشير (J_{sc}) إلى كثافة تيار القصر و (V_{oc}) إلى كمون الدارة المفتوحة.

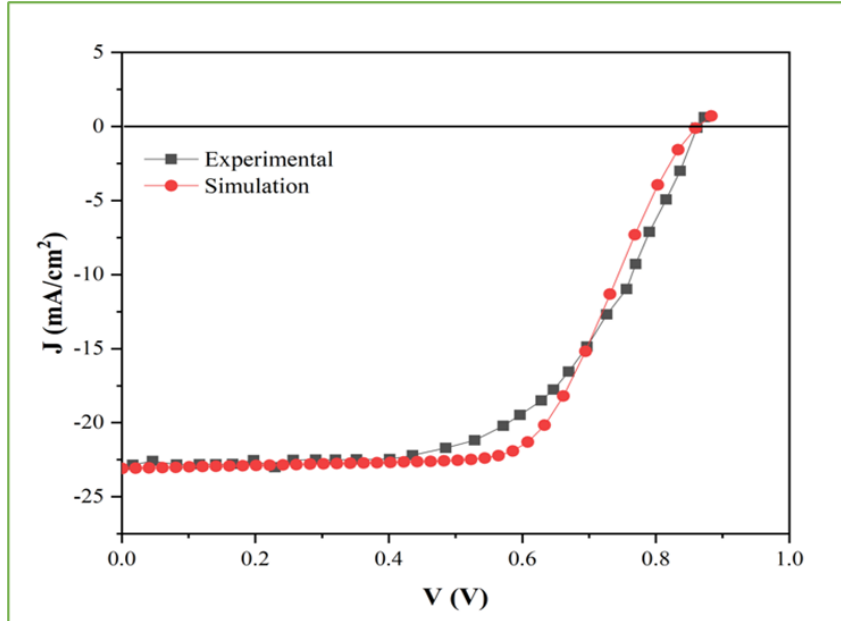
أما كفاءة الخلية الشمسية (η) فتُحسب وفق المعادلة:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times F_F}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (7)$$

إذ (Pin) الاستطاعة الضوئية الداخلة، التي تعادل طيف الإشعاع القياسي AM 1.5G [18].

2-2 معايرة الخلية الشمسية المرجعية:

استُعملت خلية شمسية مرجعية مصنّعة فعليًا لها بنية طبقية تقليدية للاعتماد عليها في معايرة المحاكاة تتكون هذه الخلية من بيروفسكايت CsSnI_3 بوصفها مادة ماصة، بسماكة 330nm، مدمجة بين طبقة نقل الإلكترونات من TiO_2 بسماكة 150 nm وطبقة نقل الثقوب من Spiro-OMeTAD بسماكة 200 nm، مع طبقة تلامس أمامية من ITO وطبقة تلامس خلفية من Au [19]. تهدف هذه المعايرة إلى توفير نقطة مقارنة معيارية للتصاميم التي ستُختبر لاحقاً لضمان دقة المحاكاة مقارنة بالنتائج التجريبية. أُجريت المحاكاة ببرنامج SCAPS-1D تحت ظروف معيارية، تشمل (1) درجة حرارة محيطية تقارب 300 K، (2) كثافة شدة ضوئية مقدارها 100 mW/cm^2 (3) تردد 1 MHz، وفق طيف الشمس القياسي AM 1.5G، وقد ضُبِطت قيم مناسبة لكل من المقاومة التسلسلية R_s والمقاومة النفرعية R_{sh} ومعاملات إعادة الاتحاد، إضافة إلى اعتماد نموذج امتصاصية ملائم، وذلك



الشكل (1) مقارنة بين منحنيات التيار-كمون (J-V) لنتائج المحاكاة والنتائج التجريبية

بغية تحقيق تطابق جيد بين نتائج المحاكاة والنتائج التجريبية للخلية المرجعية. إذ يُظهر الجدول (1) التطابق شبه التام بين خصائص الخلية التجريبية والخلية المستعملة في النمذجة، مما يؤكد صحة المحاكاة بوصفها أساساً لدراسة تأثير طبقات نقل الثقوب على أداء خلايا (CsSnI_3) .

الجدول (1): الخصائص الكهروضوئية للخلية الشمسية من المحاكاة والقياسات التجريبية

الخاصية	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
القيم المرجعية	0.86	23.20	65.00	12.96
قيم المحاكاة	0.86	23.09	65.11	12.96

كما يظهر أيضاً التطابق في نتائج النمذجة والقيم التجريبية الفعلية لخصائص الخلية الشمسية المعتمدة من خلال المخطط (J-V) الشكل (1).

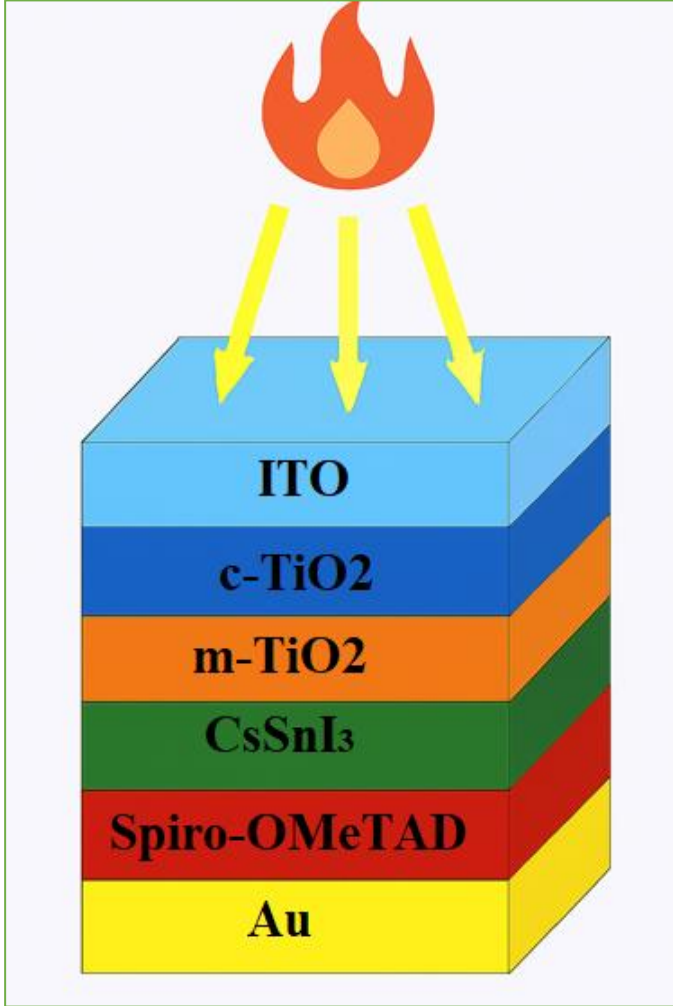
2-3 التركيب البنيوي للخلية:

في هذه الدراسة مثلت خلية شمسية واحدة ببنية تقليدية مستوية $n-i-p$ ، وقد اختير أكسيد القصدير المشوب بالإنديوم (ITO) كطبقة اتصال أمامي شفافة، بينما استعمل الذهب (Au) بوصفه طبقة اتصال خلفية معدنية. تتألف البنية الداخلية للخلية من طبقة ماصة من CsSnI_3 في المنطقة الوسطى (i-region)، محاطة بطبقتين لنقل الشحنات:

- طبقة نقل ثقوب من Spiro-OMeTAD في جهة p [20,21].
- طبقتان لنقل الإلكترونات في جهة n طبقة $c\text{-TiO}_2$ (تقليدية) وطبقة $m\text{-TiO}_2$ (مسامية).

مثلت الطبقة المسامية $m\text{-TiO}_2$ عددياً من خلال اعتماد تدرج خطي للخصائص الفيزيائية عبر سماكتها، يبدأ من جهة الطبقة الماصة وصولاً إلى الطبقة التقليدية $c\text{-TiO}_2$ ، وذلك بغية محاكاة الانتقال التدريجي في البنية وتحقيق توافق أفضل في نقل الإلكترونات عند الواجهة. عند تعريض الخلية للإضاءة، تتولد الأزواج (إلكترون-ثقب) داخل طبقة CsSnI_3 ، إذ تنفصل هذه الأزواج عند الوصلات بين مناطق n و p. تنتقل الثقوب إلى طبقة نقل الثقوب (Spiro-OMeTAD)، بينما تنتقل الإلكترونات إلى طبقتي TiO_2 ، ويسهم الحقل

الكهربائي المتكوّن عند الواجهات بين الطبقات المختلفة في تسريع عملية فصل الأزواج وتحسين جمع حاملات الشحنة.



الشكل (2) بنية الخلية الشمسية المعتمدة

حُدّدت سماكة الطبقات وفق تصميم مدروس يوازن بين الامتصاص الضوئي وكفاءة النقل

كما يلي:

- الطبقة الماصّة 800 nm.
- طبقة نقل الثقوب Spiro-OMeTAD 200 nm .

- الطبقة المسامية $m\text{-TiO}_2$ 50 nm .
- الطبقة التقليدية $c\text{-TiO}_2$ 100 nm .

كما اعتمدت القيم نفسها التي اعتمدت خلال معايرة الخلية المرجعية بما في ذلك درجة الحرارة، وشدة الإضاءة، ومعامل الامتصاص، والمقاومات التسلسلية والتفرعية، ومعاملات إعادة اتحاد.

نُظمت جميع الخصائص الفيزيائية والبارامترات المتعلقة بالطبقات المكوّنة للخلية الشمسية، بما في ذلك: السماكة، فجوة الطاقة، الألفة الإلكترونية، كثافة الشوائب، كثافة العيوب، ثابت العزل، ومعاملات حركية الإلكترونات والثقوب، وعُرضت بشكل مُفصل في الجدول (2) . اعتمدت الدراسة على قيمة ثابتة للسرعة الحرارية لجميع الطبقات بمقدار $(1 \times 10^7 \text{ cm/s})$ [22]، في حين حُدّد تابع العمل لطبقة الاتصال الخلفي (Au) بقيمة (5.1 eV) [23].

تناولت الدراسات السابقة أهميّة طبقة نقل الثقوب على أداء خلايا البيروفسكايت الشمسية، على سبيل المثال إحدى المقالات [24] درست طبقات عدة اتصال خلفي (Ag, Cr, Cu, Ni, Pt) مع وبدون طبقة نقل ثقوب لتحديد أفضل البدائل.

أما المقالة [25] فهي الأقرب من حيث بنية الجهاز إلى هذا العمل، حيث اعتمدت على إدراج العيوب السطحية بين الطبقات ضمن نموذج المحاكاة ومعايرة خلية شمسية تجريبية مرجعية. في المقابل، يقدم هذا العمل تمثيلاً أكثر واقعية للخسائر الفيزيائية، من خلال تضمين تأثيرات إعادة الاتحاد الإشعاعي وخسائر اتحاد أوجر. كما أن طبقة نقل الإلكترونات في الدراسة المرجعية مثلت بوصفها طبقة واحدة تقليدية، بينما يعتمد هذا العمل على بنية مزدوجة تشمل طبقة $m\text{-TiO}_2$ المسامية وطبقة $c\text{-TiO}_2$ ، إذ مثلت الطبقة المسامية $m\text{-TiO}_2$ على شكل تدرج للخصائص الفيزيائية بين الطبقة الماصة CsSnI_3 وطبقة $c\text{-TiO}_2$ لتحسين محاكات انتقال الإلكترونات. إضافة إلى ذلك، يركّز هذا العمل على تقييم بدائل منخفضة التكلفة لطبقة Spiro-OMeTAD تصلح للإنتاج التجاري مستقبلاً، مع إمكانية تطوير أدائها بحيث تقترب من كفاءة هذه الطبقة أو تتحسن عنها، مما يعزز جدوى البحث في التطبيقات الصناعية.

الجدول (2): الخصائص الفيزيائية والبارامترات المعتمدة لطبقات خلية بيروفسكايت الشمسية المبنية على CsSnI_3 .

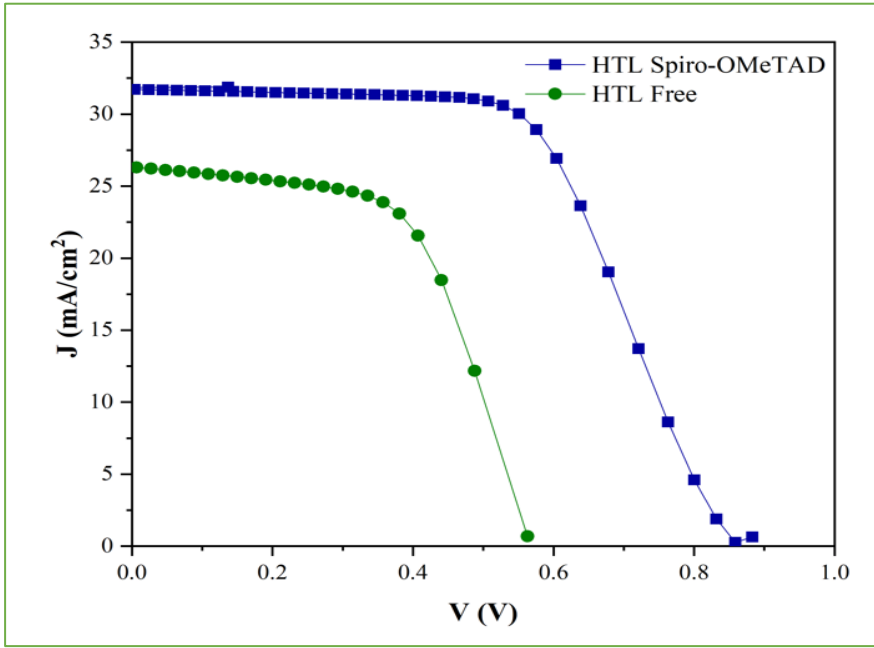
الخاصية الفيزيائية	ITO	TiO_2	CsSnI_3	Spiro-OMeTAD
السماكة (nm)	500	150	800	200
E_g (eV)	3.5	3.2	1.27	3
χ (eV)	4	4	4.47	2.45
ϵ_r	9	9	18	3
N_C (cm^{-3})	2.2×10^{18}	1.0×10^{21}	1.0×10^{19}	2.2×10^{18}
N_V (cm^{-3})	2.2×10^{18}	2.0×10^{20}	1.0×10^{19}	1.9×10^{19}
μ_n ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	20	20	4.37	2.0×10^{-4}
μ_p ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	10	10	4.37	2.0×10^{-4}
N_A (cm^{-3})	0	0	1.8×10^{16}	2.0×10^{18}
N_D (cm^{-3})	1.0×10^{21}	5.0×10^{19}	0	0
N_t (cm^{-3})	1.0×10^{15}	1.0×10^{17}	1.0×10^{13}	1.0×10^{15}
المراجع	[26]	[25]	[25]	[25]

3- النتائج والمناقشة

3-1 أثر طبقة نقل الثقوب على أداء الخلية المرجعية:

لتوضيح الأثر الفعلي لطبقة نقل الثقوب HTL على أداء الخلية الشمسية المرجعية، أُجريت محاكاة للبنية نفسها بعد حذف طبقة Spiro-OMeTAD، مع الحفاظ على جميع المعاملات والشروط التشغيلية الأخرى ثابتة.

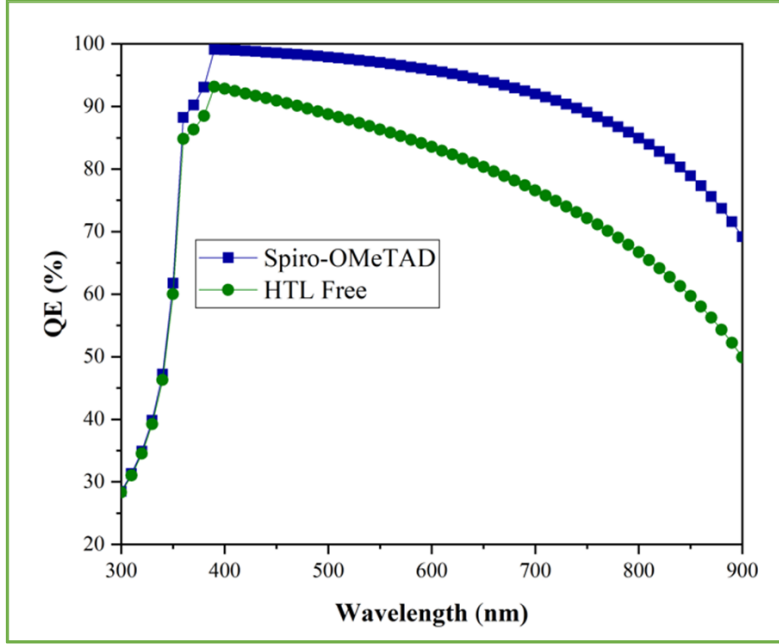
أظهرت النتائج في حال عدم وجود طبقة نقل ثقوب كفاءة قدرها ($PCE = 8.95\%$)، مع جهد دائرة مفتوحة نحو ($V_{OC} = 0.559 \text{ V}$)، وكثافة تيار الدارة المقصورة



الشكل (3) مقارنة منحنيات J-V للخلية الشمسية المرجعية في حالتي وجود وغياب طبقة HTL

الشكل (3). إنَّ مقارنة منحنيني ($J-V$) للحالتين مع HTL وبدون HTL تُظهر انخفاضاً ملحوظاً في جميع الخصائص الكهروضوئية عند غياب طبقة HTL، ما يبرز أهميتها في تحسين أداء الخلية الشمسية.

كذلك يظهر هذا التحسن بوضوح من خلال المردود الكوانتي الخارجي (QE) كما هو موضح في الشكل (4)، إذ تُظهر الخلية المزودة بطبقة HTL قيمة أعلى عبر معظم النطاق الطيفي مقارنةً بالخلية بدون هذه الطبقة.



الشكل (4) مقارنة المردود الكوانتي الخارجي QE للخلية الشمسية المرجعية المزودة بطبقة نقل الثقوب HTL والخلية بدون هذه الطبقة، موضحاً أثر وجودها على الاستجابة الطيفية.

يُشكّل تعديل طبقة نقل الثقوب HTL محوراً أساسياً في هذا العمل البحثي، لما لها أثر مباشر في تحديد الخصائص الكهروضوئية والأداء العام للخلية الشمسية. إذ تتحكم هذه الطبقة في كفاءة جمع ونقل الشحنات الموجبة، وتؤثر على جهد الدارة المفتوحة، وكثافة تيار الدارة المقصورة، ومعامل الملء، ومن ثمّ على الكفاءة الكلية للجهاز. ومن هذا المنطلق، فإن دراسة تأثير تغيير هذه الطبقة تمثل خطوة ضرورية لفهم آليات تحسين الأداء. وتُعد مادة Spiro-OMeTAD من أكثر الطبقات شيوعاً في هذا المجال، إلا أن ارتفاع تكلفتها يشكل عائقاً أمام التطبيقات واسعة النطاق. لذلك، يسعى هذا العمل إلى استكشاف بدائل أكثر اقتصادية، مع الحفاظ على كفاءة الأداء، ضمن مسار التحسينات المقترحة للبنية الكاملة للخلية الشمسية.

3-2 تقييم بدائل طبقة نقل الثقوب باستعمال طبقات مختلفة HTL:

في هذه المرحلة من الدراسة، تُبنت طبقة نقل الإلكترونات ETL المكوّنة من البنية المزدوجة $c\text{-TiO}_2/m\text{-TiO}_2$ ، مع إبقاء باقي مكونات الخلية الشمسية ثابتة، وذلك لضمان أن أي تغيير في الأداء يعود حصرياً إلى تغيير نوع طبقة نقل الثقوب HTL . استبدلت طبقة نقل الثقوب HTL تدريجياً بمجموعة من الطبقات المختلفة بهدف دراسة تأثير كل منها على الأداء الكهروضوئي للخلية الشمسية، إذ أبقينا السماكة كما هي في الخلية التي تعتمد على طبقة Spiro-OMeTAD في الخلية المرجعية (200nm)، وشملت هذه الطبقات:

- مواد عضوية (Spiro-IA, PTTA).
- مواد غير عضوية (CuI, CuSCN, CuSbS₂, CZTSSe, CBTS, CIS,)
- (MoS₂, GaAs, Cu₂O, CuO, MoO₃).
- بوليمرات (P₃HT, PEDOT:PSS).

اختبرت هذه الطبقات لتمثل طيفاً واسعاً من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، بما في ذلك اختلاف فجوات الطاقة، ومحاذاة مستويات الطاقة مع طبقة الممتص، وتنوع البنية البلورية بين العضوية وغير العضوية، إضافةً إلى تباين الناقلية الكهربائية ونفاذية الضوء. هذا التنوع يتيح إجراء تقييم شامل لأداء الخلية الشمسية تحت نفس ظروف المحاكاة، ويساعد على تحديد الطبقة التي تحقق أفضل توازن بين الكفاءة والاستقرار والتكلفة، مما يعزز من موثوقية النتائج المستخلصة ويُبرز إمكانات كل مادة كبديل محتمل لطبقة نقل الثقوب التقليدية، إذ إن خصائص جميع الطبقات مبينة في الجدول (3)، وتجدر الإشارة أن قيم الخصائص الفيزيائية المدرجة تمثل قيمة تقريبية يمكن أن تتغير في ظروف التصنيع الفعلي. إذ قد تختلف الخصائص الفيزيائية والكهربائية لطبقة نقل الثقوب تبعاً لطبيعة البنية، سواء كانت على شكل فيلم رقيق أو مادة Bulk ، لكن تغيرات هذه القيم كان لها أثر طفيف على تغير ميزات الخلية الشمسية. أما بالنسبة لطبقة Spiro-IA أخذت قيمة عرض المجال المحظور (E_g)، وقيمة الألفة الإلكترونية (χ) من المرجع فقط وبقيت باقي القيم مساوية لقيم Spiro-OMeTAD وذلك لعدم توفر المعلومات الكافية.

الجدول (3): الخصائص الفيزيائية والبارامترات المعتمدة لطبقات نقل الثقوب HTL.

CuSbS ₂	CuI	Cu ₂ O	CuSCN	Spiro-IA	الخاصية الفيزيائية
200	200	200	200	200	السماكة (nm)
1.58	3.1	2.2	3.8	2.54	E_g (eV)
4.2	2.1	3.4	1.4	2.7	χ (eV)
14.6	6.5	7.5	10	3	ϵ_r
$2.0 \times 10^{+18}$	$2.8 \times 10^{+19}$	$2.0 \times 10^{+19}$	$2.8 \times 10^{+19}$	$2.2 \times 10^{+18}$	N_C (cm ⁻³)
$1.0 \times 10^{+19}$	$1.0 \times 10^{+19}$	$1.0 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+18}$	$1.9 \times 10^{+19}$	N_V (cm ⁻³)
49	100	200	100	2.0×10^{-4}	μ_n (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
49	43.9	80	25	2.0×10^{-4}	μ_p (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
$1.0 \times 10^{+18}$	$1.0 \times 10^{+18}$	$1.0 \times 10^{+18}$	$1.8 \times 10^{+18}$	$2.0 \times 10^{+18}$	N_A (cm ⁻³)
0	0	0	0	0	N_D (cm ⁻³)
$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	N_t (cm ⁻³)
[25]	[25]	[25]	[25]	[13]	المراجع

الجدول (3): الخصائص الفيزيائية والبارامترات المعتمدة لطبقات نقل الثقوب HTL.

MoO ₃	MoS ₂	CuO	CBTS	CZTSe	الخاصية الفيزيائية
200	200	200	200	200	السماكة (nm)
3	1.29	1.51	1.9	4.46	E_g (eV)
2.3	4.2	4.07	3.6	1.0	χ (eV)
5.7	13.6	18.1	5.4	9.1	ϵ_r
$4.386 \times 10^{+19}$	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.2 \times 10^{+19}$	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.2 \times 10^{+18}$	N_C (cm ⁻³)
$4.343 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$	$5.5 \times 10^{+20}$	$1.8 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$	N_V (cm ⁻³)
1.0×10^{-4}	100	100	30	145	μ_n (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
1.0×10^{-4}	150	0.1	10	40	μ_p (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
$1.0 \times 10^{+18}$	$1.0 \times 10^{+17}$	$1.0 \times 10^{+18}$	$1.0 \times 10^{+18}$	$5.0 \times 10^{+16}$	N_A (cm ⁻³)
0	0	0	0	0	N_D (cm ⁻³)
$1.5 \times 10^{+17}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	N_t (cm ⁻³)
[25]	[25]	[25]	[25]	[25]	المرجع

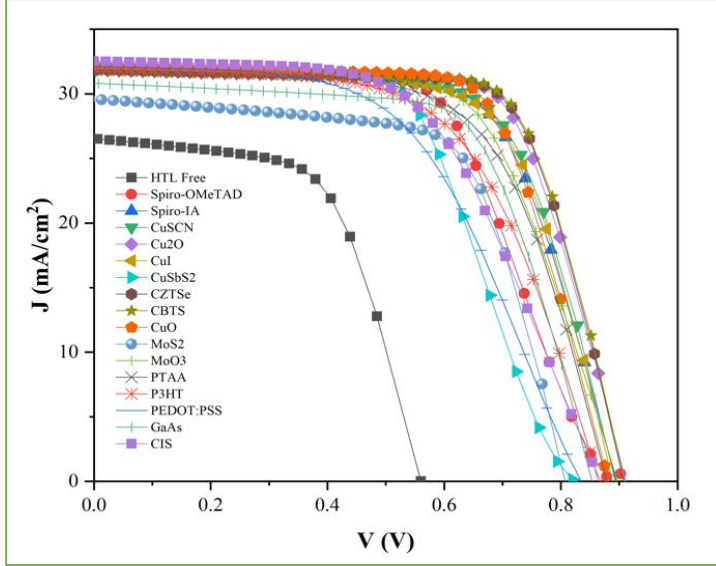
الجدول (3) الخصائص الفيزيائية والبارامترات المعتمدة لطبقات نقل الثقوب HTL.

CIS	GaAs	PEDOT:PSS	P ₃ HT	PTAA	الخاصية الفيزيائية
200	200	200	200	200	السماكة (nm)
1.5	1.42	1.6	1.7	2.96	E_g (eV)
3.55	4.07	3.4	3.5	2.3	χ (eV)
13.6	12.9	3	3	9	ϵ_r
$1.0 \times 10^{+19}$	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.0 \times 10^{+21}$	$1.0 \times 10^{+21}$	N_C (cm ⁻³)
$1.0 \times 10^{+18}$	$1.8 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$	$2.0 \times 10^{+21}$	$1.0 \times 10^{+21}$	N_V (cm ⁻³)
25	8500	4.5×10^{-2}	1.8×10^{-3}	1	μ_n (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
25	400	4.5×10^{-2}	1.86×10^{-2}	40	μ_p (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
$1.3 \times 10^{+18}$	$1.0 \times 10^{+11}$	$1.0 \times 10^{+18}$	$1.0 \times 10^{+18}$	$1.0 \times 10^{+18}$	N_A (cm ⁻³)
0	0	0	0	0	N_D (cm ⁻³)
$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	$1.0 \times 10^{+15}$	N_t (cm ⁻³)
[28]	[27]	[25]	[25]	[25]	المرجع

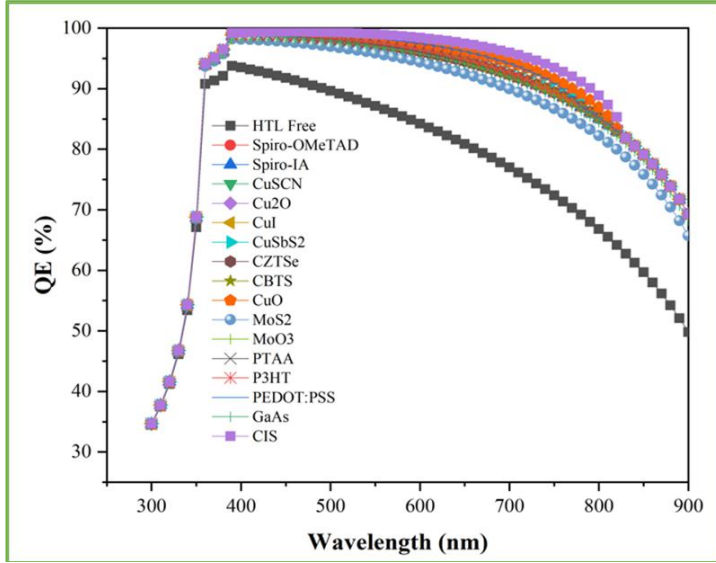
الجدول (4) نتائج المحاكاة لأداء الخلية الشمسية باستخدام طبقة مختلفة كطبقة نقل ثقوب HTL.

PCE %	FF %	$J_{sc} (mA. cm^{-2})$	$V_{oc} (V)$	طبقة نقل الثقوب (HTL)
8.95	60.21	26.53	0.56	HTL-free
17.42	61.67	31.85	0.88	Spiro-OMeTAD
19.29	67.60	31.85	0.89	Spiro-IA
19.51	68.38	31.85	0.89	CuSCN
20.59	70.72	31.91	0.91	Cu₂O
19.26	67.82	31.85	0.89	CuI
15.94	60.16	32.19	0.82	CuSbS₂
20.78	71.60	31.86	0.91	CZTSe
20.91	71.66	31.97	0.91	CBTS
19.78	69.65	32.21	0.88	CuO
15.93	66.48	29.58	0.81	MoS₂
18.72	65.50	31.85	0.90	MoO₃
17.91	63.93	31.85	0.88	PTAA
16.64	60.28	31.90	0.86	P₃HT
14.67	54.72	32.13	0.83	PEDOT:PSS
17.64	66.94	30.82	0.85	GaAs
16.13	57.10	32.53	0.87	CIS

يبين الجدول (4) قيم نتائج أداء الخلية الشمسية لطبقات نقل ثقب مختلفة، كما ويبين الشكل (5) المخطط (J-V) لهذه الخلايا، ويبين الشكل (6) تغير المردود الكوانتي (QE) بدلالة طول الموجة لكافة الخلايا المدروسة.



الشكل (5) منحنيات التيار-الجهد (J-V) للخلية الشمسية باستخدام طبقات مختلفة لنقل ثقب (HTL)



الشكل (6) منحنيات المردود الكمي الخارجي (QE) للخلية الشمسية باستخدام طبقات مختلفة لنقل ثقب (HTL)

أظهرت النتائج أنَّ هناك مجموعة من طبقات نقل الثقب يمكن تصنيفها ضمن الطبقات الجيدة، إذ تراوحت كفاءتها بين 19% و 21%، مع جهد دائرة مفتوحة بحدود 0.88-0.91 V، وتيار قصر يقارب $31.8-32.21 \text{ mA/cm}^2$ ، ومعامل ملء مرتفع يتراوح بين 67-72% وتشمل هذه الفئة طبقات مثل CuSCN ، CBTS ، CZTSe ، Cu_2O ، CuI ، Spiro-IA ، و CuO ، والتي أثبتت قدرتها على تحقيق أداء قوي وأعلى من طبقة نقل الثقب المراد استبدالها Spiro-OMeTAD .

أما الطبقات المقبولة فقد سجلت كفاءة في حدود 17-18%، مع جهد دائرة مفتوحة يقارب 0.88-0.90 V، وتيار قصر في مجال $31-32 \text{ mA/cm}^2$ ، ومعامل ملء متوسط بين 63-66% وتشمل هذه المجموعة طبقات مثل PTAA ، MoO_3 ، و GaAs ، والتي تُظهر أداءً جيداً لكنه أقل من الطبقات الجيدة والتي يمكن اعتبارها ضمن بدائل طبقة Spiro-OMeTAD خصوصاً إذا ما أُجري عليها بعض عمليات التحسين الإضافية. في المقابل، هناك طبقات غير مناسبة سجلت كفاءة منخفضة تقارب 15-16%، مع جهد دائرة مفتوحة في حدود 0.81-0.85 V، وتيار قصر يقارب $29-32 \text{ mA/cm}^2$ ، ومعامل ملء منخفض بين 54-60% وتشمل هذه الفئة P3HT ، MoS_2 ، CuSbS_2 ، و PEDOT:PSS ، و CIS ، والتي أظهرت قصوراً واضحاً في الأداء وتحتاج إلى مزيد من العمل والتطوير قبل أن تصبح بدائل عملية قابلة للتطبيق.

4- الاستنتاجات

خلصت هذه الدراسة إلى أن أداء خلايا البيروفسكايت الشمسية الخالية من الرصاص، المعتمدة على CsSnI_3 ، يتأثر بشكل أساسي بنوع طبقة نقل الثقب المستعملة، نظراً لأثرها المباشر في محاذاة مستويات الطاقة وكفاءة جمع الشحنات. أظهرت نتائج المحاكاة أن بعض الطبقات غير العضوية والنصف ناقلة مثل Cu_2O ، CZTSe ، و CBTS حققت كفاءة مرتفعة تقارب 20-21% مع جهد دائرة مفتوحة ($V_{oc} \approx 0.91 \text{ V}$) ومعامل ملء ($FF \approx 70-72\%$)، ما يجعلها أفضل البدائل وأكثرها ملاءمة. في المقابل، سجلت طبقات أخرى مثل PTAA ، MoO_3 ، و GaAs كفاءة مقبولة في حدود 17-18% مع قيم ($V_{oc} \approx 0.88-0.90 \text{ V}$) و ($FF \approx 63-66\%$)، ما يشير إلى إمكانية تطويرها لتصبح

خيارات عملية كبديل لطبقة **Spiro-OMeTAD**. أما الطبقات ذات الأداء المنخفض مثل **CIS**، **PEDOT:PSS**، **P3HT**، **MoS₂**، **CuSbS₂** فقد اقتصرت كفاءتها على 15-16% مع **Voc** منخفض (0.81-0.85 V) ومعامل ملء ضعيف (54-60%)، ما يؤكد الحاجة إلى تطويرها لتصبح مناسبة قبل اعتمادها بوصفها بدائل.

تُبرز هذه النتائج أن اختيار طبقة نقل الثقوب لا يقل أهمية عن تصميم الطبقات الأخرى في البنية الكاملة للخلية الشمسية، إذ يُسهم بشكل مباشر في تحسين جهد الدارة المفتوحة (**Voc**) ومعامل الملء (**FF**) ومن ثمَّ الكفاءة الكلية. كما أن التركيز على الطبقات غير العضوية وأنصاف النواقل ذات الكفاءة المرتفعة يُمثل مساراً واعداً لتحقيق التوازن بين الأداء العالي والاستقرار والجدوى الاقتصادية. وفي هذا السياق، فإن اعتماد بدائل منخفضة التكلفة مقارنةً بمركب **Spiro-OMeTAD**، مثل الأكاسيد المعدنية (**Cu₂O**، **MoO₃**) أو أنصاف النواقل الكبريتية (**CBTS**، **CZTSe**)، يُعد خطوة إستراتيجية لتقليل التكاليف مع الحفاظ على مستويات كفاءة جيدة، في المقابل يُعد تطوير الطبقات ذات الأداء المنخفض ضرورة لتوسيع قاعدة البدائل المتاحة وتحقيق مرونة أكبر في التصميم. ومع التركيز أنه يوجد طبقات مثل (**CBTS**، **CZTSe**، **GaAs**) تُستعمل تقليداً بوصفها طبقات ماصة في الخلايا الشمسية وأبرزنا إمكانية استعمالها بوصفها طبقة بديلة لنقل الثقوب ولكن بشكل نظري حيث يمكن أن تعاني عملياً من العديد من المشاكل والمعوقات، كذلك لدينا طبقة (**Cu₂O**) لاتزال غير مستقرة في خلايا بيروفسكايت الشمسية. إن دمج هذه الاعتبارات ضمن نموذج المحاكاة يمنح رؤية أكثر واقعية ويُسهم في توجيه الجهود البحثية نحو تطوير خلايا بيروفسكايت خالية من الرصاص تجمع بين الكفاءة العالية والاستدامة الإنتاجية، مع جدوى اقتصادية أكبر في التطبيقات الصناعية واسعة النطاق.

5-المراجع

- [1] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.” Accessed: Nov. 27, 2025. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>
- [2] B. Khagendra Prasad Phulara and P. D. Salvatore Fava A Dissertation, “DESIGN AND ANALYSIS OF LEAD-FREE PEROVSKITE BASED SOLAR CELL DEVICES IN STANDALONE AND TANDEM CONFIGURATION,” 2022. [Online]. Available: www.pveducation.org
- [3] C. Q. Xia *et al.*, “Limits to Electrical Mobility in Lead-Halide Perovskite Semiconductors,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 14, pp. 3607–3617, Apr. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcclett.1c00619.
- [4] S. Zhao, W. Cai, H. Wang, Z. Zang, and J. Chen, “All-Inorganic Lead-Free Perovskite(-Like) Single Crystals: Synthesis, Properties, and Applications,” May 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/smt.202001308.
- [5] W. Li, T. Mi, T. Tian, M. Yang, and H. Pang, “Mitigating Lead Toxicity in Halide Perovskite Solar Cells: Strategies for Sustainable Development,” Apr. 01, 2025, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/inorganics13040123.
- [6] T. Ye *et al.*, “Ambient-Air-Stable Lead-Free CsSnI₃ Solar Cells with Greater than 7.5% Efficiency,” *J Am Chem Soc*, vol. 143, no. 11, pp. 4319–4328, Mar. 2021, doi: 10.1021/jacs.0c13069.
- [7] M. K. Hossain *et al.*, “Deep Insights into the Coupled Optoelectronic and Photovoltaic Analysis of Lead-Free CsSnI₃ Perovskite-Based Solar Cell Using DFT Calculations and SCAPS-1D Simulations,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 25, pp. 22466–22485, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c00306.
- [8] M. T. Islam *et al.*, “Investigation of CsSn_{0.5}Ge_{0.5}I₃-on-Si Tandem Solar Device Utilizing SCAPS Simulation,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 68, no. 2, pp. 618–625, Feb. 2021, doi: 10.1109/TED.2020.3045383.
- [9] W. Tang, T. Liu, and O. Fenwick, “High thermoelectric performance based on CsSnI₃ thin films with improved stability,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 10, no. 13, pp. 7020–7028, Mar. 2022, doi: 10.1039/d1ta11093d.

- [10] A. Shpatz Dayan and L. Etgar, "Study of Electron Transport Layer-Free and Hole Transport Layer-Free Inverted Perovskite Solar Cells," *Solar RRL*, vol. 6, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1002/solr.202100578.
- [11] L. Nakka, Y. Cheng, A. G. Aberle, and F. Lin, "Analytical Review of Spiro-OMeTAD Hole Transport Materials: Paths Toward Stable and Efficient Perovskite Solar Cells," Aug. 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/aesr.202200045.
- [12] F. M. Rombach, S. A. Haque, and T. J. Macdonald, "Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells," Oct. 01, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1ee02095a.
- [13] I. M. Abdellah *et al.*, "Facile and low-cost synthesis of a novel dopant-free hole transporting material that rivals Spiro-OMeTAD for high efficiency perovskite solar cells," *Sustain Energy Fuels*, vol. 5, no. 1, pp. 199–211, Jan. 2021, doi: 10.1039/d0se01323d.
- [14] M. F. Rahman *et al.*, "Concurrent investigation of antimony chalcogenide (Sb₂Se₃ and Sb₂S₃)-based solar cells with a potential WS₂ electron transport layer," *Heliyon*, vol. 8, no. 12, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e12034.
- [15] M. F. Rahman *et al.*, "Design and numerical analysis of CIGS-based solar cell with V₂O₅ as the BSF layer to enhance photovoltaic performance," *AIP Adv*, vol. 13, no. 4, Apr. 2023, doi: 10.1063/5.0138354.
- [16] R. A. Jabr, M. Hamad, and Y. M. Mohanna, "Newton-Raphson solution of Poisson's equation in a pn diode."
- [17] M. F. Wahid *et al.*, "Performance Enhancement of Lead-Free CsSnI₃ Perovskite Solar Cell: Design and Simulation With Different Electron Transport Layers," *IEEE Access*, vol. 12, pp. 8296–8312, 2024, doi: 10.1109/ACCESS.2024.3352444.
- [18] M. K. Hossain *et al.*, "Effect of dye extracting solvents and sensitization time on photovoltaic performance of natural dye sensitized solar cells," *Results Phys*, vol. 7, pp. 1516–1523, 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2017.04.011.
- [19] L. J. Chen, C. R. Lee, Y. J. Chuang, Z. H. Wu, and C. Chen, "Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Quantum Rods with High-Performance Solar Cell Application," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 24, pp. 5028–5035, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.jpclett.6b02344.
- [20] J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Choi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. Il Seok, "Nanostructured TiO₂/CH₃NH₃PbI₃

- heterojunction solar cells employing spiro-OMeTAD/Co-complex as hole-transporting material,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 38, pp. 11842–11847, Oct. 2013, doi: 10.1039/c3ta12681a.
- [21] “Spiro-OMeTAD (Spiro-MeOTAD) | 207739-72-8, >99.0% | Ossila.” Accessed: Nov. 27, 2025. [Online]. Available: <https://www.ossila.com/products/spiro-ometad>
- [22] R. Tala-Ighil Zaïr, C. Oudjehani, and K. Tighilt, “SCAPS Simulation for Perovskite Solar Cell,” *Journal of Solar Energy Research Updates*, vol. 8, pp. 21–26, Oct. 2025, doi: 10.31875/2410-2199.2021.08.3.
- [23] O. A. Muhammed, D. Eli, P. H. Boduku, J. Tasiu, M. S. Ahmad, and N. Usman, “Modeling and simulation of lead-free perovskite solar cell using scaps-1D,” *East European Journal of Physics*, vol. 2021, no. 2, pp. 146–154, 2021, doi: 10.26565/2312-4334-2021-2-12.
- [24] E. Danladi *et al.*, “Impact of hole transport material on perovskite solar cells with different metal electrode: A SCAPS-1D simulation insight,” *Heliyon*, vol. 9, no. 6, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16838.
- [25] S. M. Seyed-Talebi, M. Mahmoudi, and C. H. Lee, “A Comprehensive Study of CsSnI3-Based Perovskite Solar Cells with Different Hole Transporting Layers and Back Contacts,” *Micromachines (Basel)*, vol. 14, no. 8, Aug. 2023, doi: 10.3390/mi14081562.
- [26] M. K. Hossain *et al.*, “Deep Insights into the Coupled Optoelectronic and Photovoltaic Analysis of Lead-Free CsSnI3 Perovskite-Based Solar Cell Using DFT Calculations and SCAPS-1D Simulations,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 25, pp. 22466–22485, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c00306.
- [27] I. Qasim *et al.*, “Attainment of Stable (FTO/ZnO/CdS/CH3NH3SnI3/GaAs/Au) Perovskite Solar Cell With Above 23% Photovoltaic Performance Using Solar Capacitance Simulator,” Aug. 10, 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-731428/v1.
- [28] M. Hasanzadeh Azar *et al.*, “SCAPS Empowered Machine Learning Modelling of Perovskite Solar Cells: Predictive Design of Active Layer and Hole Transport Materials,” *Photonics*, vol. 10, No. 3, Mar. 2023, doi: 10.3390/photonics10030271.