



## بررسی اثر دما بر مشخصه‌های فوتولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون انتقال دهنده‌ی حفره

مهناز مظفری<sup>۱</sup>، عباس بهجت<sup>۲</sup>، بی بی فاطمه میرجلیلی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه پژوهشی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد

<sup>۲</sup> گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

<sup>۳</sup> گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه یزد

چکیده - در این پژوهش برای لایه‌نشانی پروسکایت، از روش لایه‌نشانی دو مرحله‌ای استفاده شد. در مرحله اول، محلول سرب‌یدید به روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی لایه‌ی نانو ساختار تیتانیوم‌دی‌اکسید قرار گرفت. در مرحله دوم، با روش لایه‌نشانی غوطه‌وری، محلول ایزوپروپانول  $FAI$  ( $HC(NH_2)_2I$ ) با دماهای مختلف بر روی سرب‌یدید نشاند. نتیجه‌ی این دو مرحله لایه‌نشانی، قرار گرفتن یک لایه‌ی پروسکایت  $HC(NH_2)_2PbI_3$  بر روی لایه‌ی متخلخل  $TiO_2$  بود. مشخصه‌یابی فوتولتایی سلول، از قبیل بازده تبدیل توان، ضریب پرشدگی، ولتاژ مدار باز، چگالی جریان مدار کوتاه انجام گرفت و نتایج با یکدیگر مقایسه گردید تا دمای بهینه مشخص شود.

کلید واژه: پروسکایت، سلول‌های خورشیدی نانو ساختار، دما، لایه‌نشانی دو مرحله‌ای.

## Temperature effects on photovoltaic properties of hole- transport- free perovskite solar cells

M. Mozaffari<sup>a,b</sup>, A. Behjat<sup>a,b</sup>, and F. Mirjalili<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Photonics Research Group, Engineering Research Center, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>b</sup> Atomic and Molecular Group, Physics Department, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>c</sup> Chemistry Department, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract- In this research, two-step deposition technique was used to fabricate and modify perovskite solar cells. In first step,  $PbI_2$  solution deposited on  $TiO_2$  nanostructure by spin coating method. Then the substrate dipped in Formamidine iodide solution at different temperatures to form  $HC(NH_2)_2PbI_3$  perovskite. The photovoltaic characterization of solar cell such as the power conversion efficiency (PCE), Fill Factor (FF), Open Circuit Voltage ( $V_{oc}$ ) and Short Circuit Current ( $J_{sc}$ ) were analyzed to obtain the optimum dip-coating temperature.

Keywords: Perovskite, Nanostructured Solar Cells, Temperature, two-step deposition technique.

۱- مقدمه

هیدروکلریک اسید، پودر روی، اتانول، ایزوپروپانول، تیتانیوم ایزوپروکسید، خمیر نانو ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، دی-متیل‌فرمامید، پودر سرب‌یدید، پودر  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ .

۲-۲- روش ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

جهت ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، ابتدا بخشی از لایه‌ی FTO بر روی شیشه، با توجه به ساختار موردنظر به روش شیمیایی (پودر روی و HCl) لایه‌برداری شد. مراحل شستشو زیرلایه‌ها به ترتیب، با آب و صابون، آب مقطر، استون، اتانول تحت اولتراسونیک انجام شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $120^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا خشک شود. لایه‌ی سدکننده‌ی الکترون، به روش چرخشی و با سرعت چرخش  $4000$  دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد. این لایه مانع از بازگشت الکترون و بازترکیب الکترون-حفره در سلول می‌شود. در ساخت این محلول، از تیتانیوم‌ایزوپروکسید به عنوان پیش-ماده  $\text{TiO}_2$ ، محلول دو مولار هیدروکلریک‌اسید و اتانول استفاده شد [۶]. بعد از خشک‌شدن لایه در دمای  $120^\circ\text{C}$ ، تا دمای  $500^\circ\text{C}$  و به مدت ۶۰ دقیقه پخت داده شد. لایه‌ی نانو ساختار تیتانیوم‌دی‌اکسید نیز به روش چرخشی و با سرعت چرخش  $4000$  دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد. برای انجام این کار، خمیر تیتانیوم‌دی‌اکسید با اتانول رقیق شد. این لایه، وظیفه‌ی انتقال الکترون را به عهده دارد. این لایه نیز ابتدا در دمای  $120^\circ\text{C}$  خشک شد و در ادامه، به مدت ۶۰ دقیقه تا دمای  $500^\circ\text{C}$  پخت داده شد. محلول زرد رنگ یک مولار سرب‌یدید در دی‌متیل‌فرمامید، به روش چرخشی و با سرعت  $4000$  دور بر دقیقه، لایه‌نشانی شد. زیر لایه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $90^\circ\text{C}$  -  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفت و در مرحله‌ی دوم لایه‌نشانی، درون محلول  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$  با غلظت  $10\text{ mg/ml}$  در ایزوپروپانول با دماهای مختلف ( $20^\circ\text{C}$  دمای محیط)،  $40^\circ\text{C}$ ،  $60^\circ\text{C}$ ،  $80^\circ\text{C}$  و  $100^\circ\text{C}$  غوطه‌ور شد. در این مرحله پروسکایت  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  تشکیل می‌شود. زیر لایه‌های غوطه‌وری شده در محلول با دماهای  $20^\circ\text{C}$ ،  $40^\circ\text{C}$  و  $60^\circ\text{C}$  در دمای  $60^\circ\text{C}$  و زیرلایه‌ها در محلول  $80^\circ\text{C}$  در دمای  $80^\circ\text{C}$  و زیرلایه‌ها در محلول  $100^\circ\text{C}$  در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه خشک شد. در آخرین مرحله،  $60$  نانومتر طلا توسط دستگاه کندوپاش به عنوان الکتروود مقابل لایه‌نشانی شد.

در سال‌های اخیر تحقیقات در زمینه ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد آن رشد چشم‌گیری یافته است. استفاده از پروسکایت در ساخت سلول‌های خورشیدی، اولین بار در سال ۲۰۰۹ میلادی توسط میاساکا گزارش شد. این سلول‌ها بر پایه‌ی سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگ (DSSCs) ساخته شد و پروسکایت به عنوان حساس‌کننده در این سلول‌ها به کار برده شد [۱]. از آنجا که الکتروولیت مایع استفاده شده در این سلول‌ها، باعث خوردگی پروسکایت می‌شد؛ در سال ۲۰۱۲ میلادی از الکتروولیت جامد به جای الکتروولیت مایع استفاده شد. این امر باعث افزایش پایداری سلول‌ها و نیز افزایش بازده آن تا  $9.7\%$  شد [۲]. پروسکایت‌های آلی-معدنی با کاتیون‌های آلی مختلف سنتز می‌شود. این امر نشان می‌دهد که اندازه کاتیون آلی در گاف اپتیکی پروسکایت تاثیر می‌گذارد [۳]. با تغییر کاتیون  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  به یک کاتیون  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$  بزرگتر، گاف انرژی پروسکایت کاهش می‌یابد. همچنین فاکتور تلورانس گلدشمیت در مورد کاتیون  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$  بزرگتر است [۴]. پروسکایت  $\text{FAPbI}_3$  دارای دو فاز  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  سیاه‌رنگ و  $\delta\text{-FAPbI}_3$  زرد رنگ است [۵]. فاز  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  مناسب برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی است و با توجه به اینکه با تشکیل پروسکایت در دمای محیط یک لایه‌ی پروسکایت به رنگ قهوه‌ای روشن و گاهی زرد رنگ حاصل می‌شود؛ در این پژوهش اثر دماهای مختلف محلول ایزوپروپانول FAI در تشکیل پروسکایت  $\text{FAPbI}_3$  به روش دو مرحله‌ای غوطه‌وری بررسی شد. در ادامه به اثر دماهای مختلف پخت لایه‌ی پروسکایت پرداخته شد و مشخصه‌های فوتوولتایی آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش انجام آزمایش

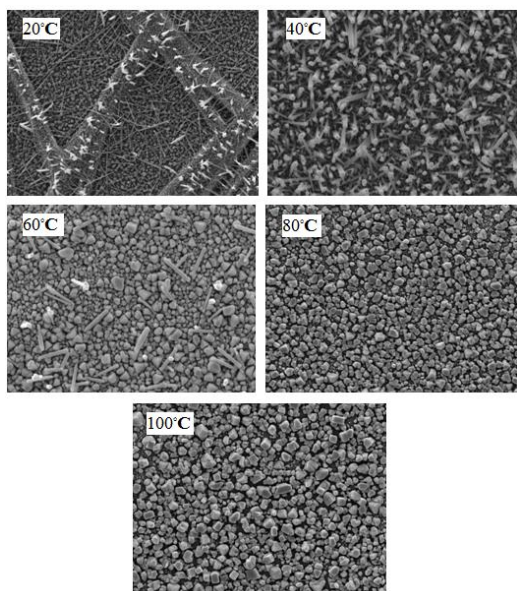
در این پژوهش برای لایه‌نشانی پروسکایت، از روش لایه-نشانی دو مرحله‌ای استفاده شد که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۱-۲- مواد مورد نیاز

شیشه‌ی رسانای Fluorine-doped Tin Oxide (FTO).

۳- نتایج و داده‌ها

سرعت تبخیر می‌شود که منجر به تشکیل سطح پروسکایت غیریکنواخت می‌شود. به همین دلیل بازده تبدیل توان سلول‌ها با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  محلول  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$  کاهش می‌یابد.



شکل ۲: تصاویر SEM از سطح پروسکایت  $\text{FAPbI}_3$  تشکیل شده در دماهای مختلف غوطه‌وری.

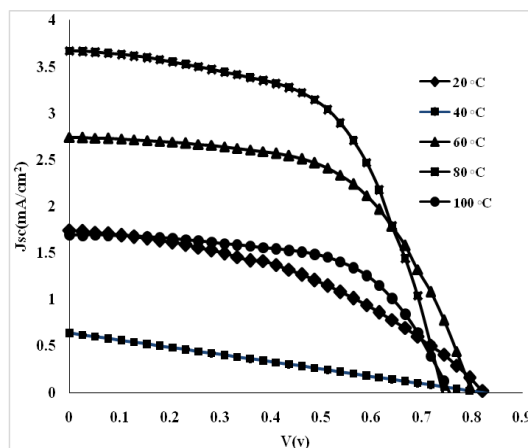
بنابراین در این پژوهش دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به عنوان بهترین دمای محلول ایزوپروپانول  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$  برای تشکیل پروسکایت انتخاب می‌شود و سپس به بررسی سه بازه دمایی مختلف ( $120^{\circ}\text{C}$ – $100^{\circ}\text{C}$ ،  $165^{\circ}\text{C}$ – $150^{\circ}\text{C}$  و  $185^{\circ}\text{C}$ – $170^{\circ}\text{C}$ ) برای پخت لایه‌ی پروسکایت می‌پردازیم. در بازه دمایی  $185^{\circ}\text{C}$ – $170^{\circ}\text{C}$  رنگ پروسکایت از قهوه‌ای تیره به زرد تبدیل می‌شود که می‌توان نتیجه گرفت که پروسکایت در این بازه دمایی از بین می‌رود. نمودار چگالی جریان – ولتاژ سلول‌ها با دماهای مختلف پخت در شکل ۳ نشان داده شده است.

در این پژوهش با افزایش دمای غوطه‌وری لایه‌ی پروسکایت با رنگ تیره‌تر (از قهوه‌ای روشن به سمت قهوه‌ای تیره متمایل به مشکی) تشکیل می‌شود. مشخصات فوتوولتایی سلول‌ها تحت تابش نور با توان  $100$  میلی‌وات بر سانتی مترمربع ( $\text{AM1.5}$ ) اندازه‌گیری شد. مشخصه‌های فوتوولتایی از قبیل چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازده تبدیل توان را می‌توان در جدول ۱ مشاهده کرد. همچنین منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های ساخته شده را می‌توان در شکل ۱ مشاهده کرد.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای  $J_{sc}$ ،  $V_{oc}$ ، FF و PCE در دماهای مختلف غوطه‌وری.

dip-coating temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	20	40	60	80	100
$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	1.75	0.64	2.74	3.67	1.70
$V_{oc}(\text{V})$	0.82	0.81	0.81	0.73	0.76
FF(%)	40	25.5	57	58	59
PCE(%)	0.59	0.14	1.26	1.56	0.76

شکل ۱ نشان می‌دهد که سلول‌ها با دمای غوطه‌وری  $80^{\circ}\text{C}$  بهترین عملکرد را داشته است.



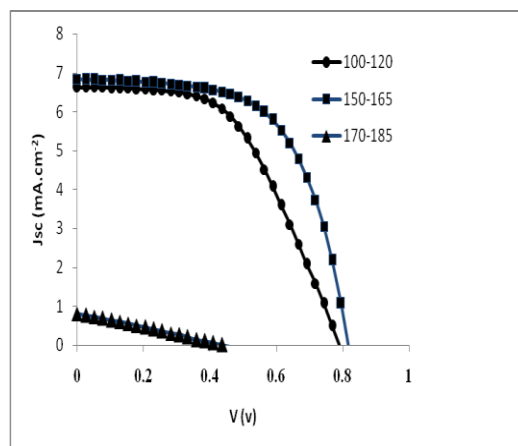
شکل ۱: نمودار چگالی جریان-ولتاژ مربوط به دماهای مختلف غوطه‌وری.

با توجه به تصاویر SEM از سطح پروسکایت با دماهای مختلف غوطه‌وری ( $100^{\circ}\text{C}$ ،  $80^{\circ}\text{C}$ ،  $60^{\circ}\text{C}$ ،  $40^{\circ}\text{C}$ ،  $20^{\circ}\text{C}$ ) در شکل ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش دمای غوطه‌وری، کریستال‌های پروسکایت بهتری تشکیل می‌گردد. البته در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  محلول ایزوپروپانول  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$  به

از اعضای محترم گروه پژوهشی فوتونیک دانشگاه یزد که در انجام این آزمایشات به ما یاری رساندند، تشکر و قدردانی فراوانی می‌شود.

### مراجع

- [1] Kojima, Akihiro, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells." *Journal of the American Chemical Society* 131, no. 17 (2009): 6050-6051.
- [2] Kim, Hui-Seon, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon et al. "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%." *Scientific reports* 2 (2012): 591.
- [3] Pellet, Norman, Peng Gao, Giuliano Gregori, Tae-Youl Yang, Mohammad K. Nazeeruddin, Joachim Maier, and Michael Grätzel. "Mixed-organic-cation Perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting." *Angewandte Chemie International Edition* 53, no. 12 (2014): 3151-3157.
- [4] Aharon, Sigalit, Alexander Dymshits, Amit Rotem, and Lioz Etgar. "Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar cells." *Journal of Materials Chemistry A* 3, no. 17 (2015): 9171-9178.
- [5] Wang, Zaiwei, Yuanyuan Zhou, Shuping Pang, Zewen Xiao, Jiliang Zhang, Wenqiang Chai, Hongxia Xu, Zhihong Liu, Nitin P. Padture, and Guanglei Cui. "Additive-Modulated Evolution of HC (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> Black Polymorph for Mesoscopic Perovskite Solar Cells." *Chemistry of Materials* 27, no. 20 (2015): 7149-7155.
- [6] Wang, Xiaomeng, Yanling Fang, Lei He, Qi Wang, and Tao Wu. "Influence of compact TiO<sub>2</sub> layer on the photovoltaic characteristics of the organometal halide perovskite-based solar cells." *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014): 569-576.



شکل ۳: نمودار چگالی‌جریان-ولتاژ مربوط به دماهای مختلف پخت لایه‌ی پروسکایت.

با توجه به مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های ساخته شده در جدول ۲ مشاهده می‌شود که در بازه دمایی °C-۱۶۵ تا °C-۱۵۰ سلول‌ها بهترین مشخصات فوتوولتایی را در مقایسه با دو محدوده دمایی دیگر داشته است.

جدول ۲: مقادیر پارامترهای  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF و PCE در دماهای پخت مختلف لایه‌ی پروسکایت.

Temperature (°C)	100-120	150-165	170-185
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	6.62	6.83	0.81
V (v)	0.78	0.81	0.45
FF (%)	53	62	26
PCE (%)	2.73	3.41	0.1

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مشاهده شد که با افزایش دمای غوطه‌وری، لایه‌ی پروسکایت تیره‌تر (از قهوه‌ای روشن به سمت قهوه‌ای تیره متمایل به مشکی) تشکیل می‌شود. با توجه به مشخصه‌یابی‌های فوتوولتایی، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای محلول ایزوپروپانول HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I در دمای °C-۸۰ شرایط برای تشکیل لایه‌ی پروسکایت با کریستال‌های مناسب‌تری فراهم می‌شود و افزایش دمای پخت در بازه دمایی °C-۱۶۵ تا °C-۱۵۰ باعث بهبود عملکرد فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی FAPbI<sub>3</sub> می‌شود.

سپاسگزاری