

بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران دانشگاه تربیت مدرس



۱۳۹۵ بهمن ۱۳۹۵ 23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology Tarbiat Modares University, Tehran, Iran January 31- February 2, 2017

بررسی اثر تغییر هالوژن در عملکرد سلولهای خورشیدی پروسکایتی سرب هالید

محبوبه سادات حسيني، احمد مشاعى، عبدالعلى عليزاده، نسيم محمديان

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه

چکیده – از آنجایی که لایه پرو سکایت نقش مهمی در بهبود عملکرد سلول خور شیدی ایفا می کند، تنظیم خواص اپتیکی مادهی پرو سکایت از طریق کنترل ترکیبات سازندهی آن امکان پذیر است. لذا در این پژوهش پارامترهای فوتوولتایی سلولهای خور شیدی ساخته شده بر پایهی پرو سکایت CH₃NH₃PbI₃ و CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x و CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x بر ست آمده برای CH₃NH₃PbI₃ و CH₃NH₃PbI₃ به تر تیب برابر V/۶۱٪ و V/۶۱٪ است که بازدهی بالاتر برای CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x ناشی از ضریب پرشدگی بهتر آن است.

کلیدواژه- سلول خورشیدی پروسکایتی، پروسکایت هالوژن ترکیبی

The effect of halogen variation in performance of lead halide perovskite solar cells

Mahbube sadat Hosseini, Ahmad Moshaii, Abdolali Alizadeh, Nasim Mohammadian

Tarbiat Modares University, Science Faculty

Abstract- Since the perovskite layer plays an important role in improving performance of perovskite solar cells, adjusting optical properties of the perovskite material is accessible by controlling the constituents of the perovskite layer. Therefore, in this study, photovoltaic parameters of solar cells made based on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskites are investigated. The best power conversion efficiency obtained for CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x were 7.61% and 9.61% respectively. Also, the higher efficiency of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x was due to better fill factor of the cell made by this material.

Keywords: Perovskite solar cell, mixed halide perovskite

۱– مقدمه

در سالهای اخیر، در میان نسلهای مختلف سلولهای خور شیدی، سلولهای خور شیدی پروسکایتی به علت قیمت ارزان و رشد سریع بازده (۳/۸٪ در سال ۲۰۰۹ [1] تا ۲۲/۱٪ در سال ۲۰۱۶ [2]) مورد توجه قرار گرفتهاند. پروسکایتها ویژگی های اپتیکی و الکتریکی مطلوبی جهت استفاده در وسایل الکتریکی نوری دارند که از آنجمله می توان به جذب بالا، گاف نواری مستقیم[3]، تحرک پذیری زیاد حامل های بار[4] و انرژی بستگی اکسایتونی[5] کم اشاره کرد. سلولهای خورشیدی پروسکایتی عموماً از سه لایهی: انتقال دهندهی الکترون، جاذب پروسکایت و انتقال دهندهی حفره تشکیل شدهاند. نکته قابل ملاحظه در انتخاب مواد برای لایه های مختلف، توجه به چیدمان ترازهای انرژی این مواد در کنار یکدیگر است بطوریکه باید تراز رسانش پرو سکایت بالاتر از تراز ر سانش مادهی انتقال دهندهی الکترون (TiO2) و تراز ظرفیت آن پایین تر از تراز ظرفیت مادهی انتقال دهندهی حفره(Spiro-OMeTAD) با شد. نحوهی قرار گیری این لایهها و تراز انرژی مربوط به آنها بترتیب در شـکل۱ و ۲ نشـان دادهشده است. به موادی با ساختار شیمیایی AMX₃ پروسکایت می گویند که A کاتیون تک ظرفیتی آلی یا معدنی (Cs^+ معدنی ($Ch(NH_2)_2^+$ ، $CH_3NH_3^+$) معدنی (دوظرفيتي (*Pb²⁺,Sn²⁺,Ge) و X آنيون تـک ظرفيتي (هالوژن های ⁻Cl⁻,Br⁻,I) است. با توجه به پژوهش های انجام شده، هر یک از این مؤلفهها میتوانند نقش بسزایی در کیفیت و عملکرد سلول خورشیدی ایفا کنند[6]. بر همین اساس در این پژوهش اثر تغییر هالوژن بر عملکرد سلول خور شیدی پرو سکایتی موردتوجه قرار گرفته است. از میان پروسیکایت های موجود، دو نوع پروسیکایت MAPbI₃ و MAPbI_{3-x}Cl_x انتخاب و ســـنتز شــد. ســـپس محلول ييش مادهی حاصل، بر روی لایهی انتقال دهندهی الکترون (TiO₂) به روش پو شش دهی چرخ شی لایه نشانی شد به دنبال آن لايهى انتقال دهندهى حفره (Spiro-OMeTAD) و اتصال پشتی (طلا)، روی آن قرار گرفت و پارامترهای فوتوولتایی سلولهای خورشیدی ساخته شده با دو نوع پروسکایت مذکور اندازه گیری و مقایسه شد.



شکل۱: نحوهی قرارگیری لایههای مختلف در سلول خورشیدی پروسکایتی



شکل۲: چیدمان ترازهای انرژی لایههای مختلف سلول خورشیدی پروسکایتی

۲- روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد موردنیاز

شیشه رسانای (Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) ، هیدروکلریک اسید، پودر روی، اتانول، استون، محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید، محلول تیتانیوم تتراکلرید، خمیر نانو ساختار تیتانیوم دیاکسید، پودر سرب یدید، پودر سرب کلرید، پودر متیل آمونیوم یدید، دی متیل فرمامید، ایزوپروپانول

۲-۲- روش ساخت سلول

برای ساخت سلول خور شیدی پرو سکایتی، ابتدا قسمتی از زیر لایهی شــیشــهای FTO توسـط پودر روی و محلول ۲مولاریته هیدروکلریک اسید لایهبرداری شد. زیر لایهها ابتدا با کف صابون و آب دیونیزه شستشو شد و سپس حدود ۱۵

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

^v Optoelectronic devices

دقیقه در حمام اولتراسونیک با استون و اتانول قرار گرفت. پس از خشـک شـدن زیر لایهها، لایهی سـد کنندهی حفره TiO2 با استفاده از لایه نشانی چرخشی ۲۰۰۰ دور در دقیقهی محلول اسیدی تیتانیوم ایزوپروپوکسید در اتانول و یخت در ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه به د ست آمد. برای به دست آوردن لایهی متراکم یکنواخت، زیر لایهها در محلول ۴۰ میلیمولار تیتانیوم تتراکلرید به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد غوطهور گردید و سپس با آب دیونیزه شسته شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. لایهی متخلخل TiO₂ با لایه نشانی چرخشیی ۴۵۰۰ دور در دقیقهی محلول خمیر نانو ساختار TiO2 رقیقشده در اتانول و قرار گیری در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه تشکیل شد. مجدداً لایهی متخلخل در محلول تیتانیوم تتراکلرید ۴۰میلیمولار به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد غوطهور گردید و سیپس با آب دیونیزه شیسیته شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. برای پروسکایت MAPbI₃ ، از روش لایه نشانی چرخشی دومرحلهای استفاده شد بدین صورت که ابتدا محلول ۱مولار سربیدید در دی متیل فرمامید تهیهشده و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت چرخش قرار گرفت سیس محلول حاصل به روش چرخشی با ۳۰۰۰ دور در دقیقه برای ۵ ثانیه و ۶۵۰۰ دور در دقیقه برای ۵ ثانیه لایه نشانی شده و به مدت ۳ دقیقه در ۴۰ درجه سانتی گراد و ۵ دقیقه در ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. پس از سرد شدن زیر لایه ها محلول متیل آمونیوم یدید در ایزوپروپانول (۲۰ میلی گرم بر میلیلیتر) به صورت چرخشی روی زیر لایهی سرب یدید لایه نشانی شده و به مدت ۵ دقیقه در ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. برای پروسکایت MAPbI_{3-x}Cl_x ، محلول ۴۰٪ وزنی متیل آمونیوم یدید و سرب کلرید با نرخ مولی ۳ به ۱ در دی متیل فر مامید تهیه شــد و در د مای ۷۰ در جه سانتی گراد تحت چرخش قرار گرفت. سیس محلول حا صل روی لایهی متخلخل TiO₂ به روش چرخشیی با ۲۰۰۰ دور در دقیقه لایه نشانی شد و به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. سپس سلولهای ساخته شده، پیش از زدن لایهی انتقال دهندهی حفره و الکترود شمارنده یک شب در دسیکاتور قرار گرفت. برای لایهی انتقال دهندهی

۱۳۹۵ بهمن ۱۳۹۵

۲-۲- نتایج و نمودارها

با استفاده از دستگاه Sharif Solar Simulator پارامترهای فوتوولتایی سلولهای خورشیدی تحت تابش دهی فوتوولتایی بهترین سلول برای هر دو نوع پروسیکایت در فوتوولتایی بهترین سلول برای هر دو نوع پروسیکایت در جدول ۱ گردآوری شده است. شکل ۳ نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ سلولهای ساخته شده را نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده برای ساختار سلولهای پروسکایتی در حالتی که کلر در ساختار پروسیکایت واردشده با توجه به افزایش ضریب پر شدگی به نظر می سد مقاومتهای داخلی سلول تقریباً کاهش یافته است اما همان طور که از نتایج کلر نتوانسته جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدارباز سلول را بهبود بخشد. این مسئله میتواند به دلیل افزایش نرخ بازتر کیب روی سطح MAPbI_{3-x}Clr با لایههای کناریاش باشد که

جدول ۱: پارامترهای فوتوولتایی به دست آمده برای بهترین سلولهای خورشیدی ساختهشده بر پایهی دو نوع پروسکایت MAPbI3 و -MAPbI3 کو xClx (۲۰۰۰ ولتاژ مدارباز، sig چگالی جریان مدار کوتاه، FF ضریب پرشدگی و PCE بازده تبدیل توانی)

پروسکایت	V _{oc} (V)	j _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE %
MAPbI ₃	۰/۸۴	22/22	٠/۴	٧/۶١
MAPbI _{3-x} Cl _x	۰/۷۳	22/22	۰/۵۹	٩/۶١

به هر حال نتایج نشان می دهد که سلول های ساخته شده در حالتی که کلر درون ساختار پروسکایت وارد شده بازده بهتری را از خود نشان داده اند که این مسئله بیشتر تحت تأثیر کاهش مقاومت های داخلی سلول و کریستالیتی بهتر در اثر تزریق کلر به ساختار پروسکایت اتفاق افتاده است.

¹ Physical Vapor Deposition

T. Edvinsson, "Effect of metal cation replacement on the electronic structure of metalorganic halide perovskites: Replacement of lead with alkaline-earth metals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 93, no. 14, pp. 1–10, 2016.

[7] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N.-G. Park, "Growth of CH3NH3PbI3 cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 11, pp. 927–32, Nov. 2014.



شکل ۳: نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ برای دو نوع پروسکایت

۳- نتیجهگیری

در این پژوهش با مقایسه ی پارامترهای فوتوولتایی بهدست آمده برای دو نوع پروسکایت MAPbI₃ و IMAPbI₃ و Ischar xCl_x و با توجه به بازده و ضریب پرشدگی بهتر MAPbI3 و I xCl_x ، ظاهراً بهبود کیفیت این نوع لایه ی پروسکایت و یا اتصال بهتر آن با انتقال دهندههای الکترون و حفره را داریم.

سپاسگزاری

در اینجا شایسته است از همه کسانی که در انجام مراحل تحقیقاتی و آزمایشگاهی پروژه بودند؛ بهویژه از اعضای محترم گروه فیزیک دانشگاه تربیت مدرس، کمال تشکر و قدردانی را نماییم.

مراجع

- A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–1, May 2009.
- [2] "nrel." [Online]. Available: http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jp g.
- [3] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Gratzel, and H. Han, "A holeconductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability," *Science (80-.).*, vol. 345, no. 6194, pp. 295–298, Jul. 2014.
- [4] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, Aug. 2013.
- [5] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, and N. Miura, "Comparative study on the excitons in leadhalide-based perovskite-type crystals CH3NH3PbBr3 CH3NH3PbI3," *Solid State Commun.*, vol. 127, no. 9–10, pp. 619–623, Sep. 2003.
- [6] M. Pazoki, T. J. Jacobsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, and