

بررسی اثر سزیم روی کاهش هیستریزیس سلول های خورشیدی پروسکایتی

نسرين صلح طلب^۱، وحید احمدی^{۱*}، بهرام عبدالهی نژند^{۳،۱}

^۱ ایران، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده برق و کامپیوتر

^۲ ایران، تهران، جهاد دانشگاهی تربیت مدرس، گروه تکنولوژی نانوذررات

چکیده - علیرغم بازدهی بالای سلول های خورشیدی پروسکایتی و همچنین سهولت ساخت آن ها، شاهد هیستریزیس در نمودار جریان - ولتاژ این سلول ها هستیم. در این پژوهش نشان داده می شود که با اضافه کردن سزیم به ساختار پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ هیستریزیس به میزان قابل توجهی کاهش می یابد. با توجه به اینکه به طور قطعی نمی توان در مورد منشأ هیستریزیس در پروسکایت نظر داد، کاهش هیستریزیس در ساختار مورد بررسی قرار می گیرد. بنظر می رسد کوچک بودن شعاع مهاجرت یونی Cs نسبت به کاتون ارگانیک CH_3NH_3 و بهبود ترازهای تله ای پروسکایت موجب کاهش هیستریزیس است.

کلید واژه - هیستریزیس، سلول خورشیدی پروسکایت، فوتولتائیک، سزیم

Effect of Cs as an Additive on Hysteresis Reduction in Perovskite Solar Cell

Nasrin Solhtalab¹, Vahid Ahmadi^{1,*}, Bahram Abdollahi Najand^{1,3}

¹ School of Electrical and Computer Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran-Iran.

³ Nanomaterial Research Group, Academic Center for Education, Culture, and Research (ACECR) at TMU, Tehran-Iran.

Abstract- Despite the high efficiency of the perovskite solar cells and the ease of their fabrication process, the presence of hysteresis is still known as an important challenge of the perovskite solar cells. In this study, it is shown that this undesirable phenomenon can be considerably mitigated by adding Cs to the structure of $CH_3NH_3PbI_3$. Although the exact reason of the hysteresis is still unknown, in this work, it is ascribed to the smaller radius of ionic migration of Cs, in comparison to organic cations such as CH_3NH_3 and improving the trap levels of perovskite.

Keywords: hysteresis, perovskite solar cell, photovoltaic, cesium

۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی از سال ۲۰۰۹ توسط میاساکا و همکاران معرفی شدند [۱]. بازدهی این سلول‌ها با پیشرفت چشمگیری که داشته از ۳/۸٪ در سال ۲۰۰۹، به بیش از ۲۲٪ در حال حاضر رسیده است [۲]. ماده جاذب نور این سلول‌های خورشیدی به دلیل ضریب جذب بالا و طول نفوذ بالای حامل و حداقل بازترکیب، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. تاکنون تغییراتی در ساختار سلول و مورفولوژی لایه‌ها و روش‌های ساخت سلول برای بهبود عملکرد سلول‌ها صورت گرفته است. با این حال مشکلات مهمی از جمله پدیده هیستریزس در منحنی جریان-ولتاژ این سلول‌ها وجود دارد. تفاوت زیادی بین منحنی جریان-ولتاژ سلول‌های پروسکایتی به دست آمده از اسکن مستقیم (از حالت اتصال کوتاه به مدار باز) و اسکن معکوس (از حالت مدار باز به اتصال کوتاه) وجود دارد که به آن رفتار هیستریزس سلول گفته می‌شود. اثر هیستریزس مشاهده شده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مانع بزرگی برای دستیابی به حداکثر بازدهی و عملکرد سلول است.

در این تحقیق به بررسی اثر سزیم در کاهش هیستریزس سلول‌های خورشیدی پرداخته می‌شود و نشان داده شده است که سزیم با کاهش تله‌های الکترونی و همچنین کاهش شعاع مهاجرت یونی سبب کاهش هیستریزس در سلول‌های خورشیدی پروسکایت می‌شود.

۲- روش آزمایش

۲-۱ ساخت افزاره

شیشه لایه نشانی شده با FTO به عنوان بستر مورد استفاده قرار گرفت. لایه FTO به روش شیمیایی با استفاده از پودر روی و HCl الگودهی شد و سپس تحت التراسونیک با آب یون‌زدایی شده (DI) و مایع شستشو و دوپروپانول شستشو شد. وقتی که نمونه‌ها خشک شد یک لایه سدکننده حفره TiO_2 با روش لایه‌نشانی چرخشی محلول اسیدی ایزوپروپوکساید تیتانیوم که در اتانول حل شده لایه نشانی شد و سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی-گراد به مدت ۳۰ دقیقه پخت داده شد. نمونه‌ها را در محلول ۴۰ میلی مولار TiCl_4 در دمای ۷۰ درجه سانتی-

گراد به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور می‌کنیم و بعد از آن دوباره به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی-گراد حرارت می‌دهیم. به این ترتیب لایه فشرده یکنواختی به دست می‌آید که مانع اتصال کوتاه شدن الکتروود طلا و لایه FTO می‌شود.

۲-۲ روش لایه نشانی پروسکایت

لایه پروسکایت به روش چرخشی تک مرحله‌ای، لایه-نشانی شد که در آن ۲۳۰ میلی گرم پودر یدید سرب (PbI_2) و ۷۹/۵ میلی گرم پودر متیل آمونیوم یدید (MAI) در ۱ ml حلال DMF حل می‌شوند. بعد از لایه نشانی پروسکایت نمونه‌ها به مدت ۳ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و ۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت حرارت قرار گرفتند. همچنین برای بررسی اثر سزیم بر عملکرد سلول، ۱۰۴ میلی گرم (۴/۰ مولار) پودر سزیم یدید (CsI) را به محلولی که دقیقاً با همان مقادیر PbI_2 و MAI بالا آماده شده بود، اضافه کردیم و روی نیمی دیگر از نمونه‌ها لایه نشانی کردیم.

۲-۳ لایه نشانی Spiro-OMeTAD و طلا

بعد از خنک شدن لایه پروسکایت در دمای اتاق، لایه انتقال دهنده حفره Spiro-OMeTAD به روش لایه نشانی چرخشی، لایه نشانی شد. در آخر لایه نازک طلا به ضخامت ۱۰۰ نانومتر با روش تبخیر حرارتی و با استفاده از ماسک لایه نشانی شد.

۲-۴ مشخصه‌یابی افزاره

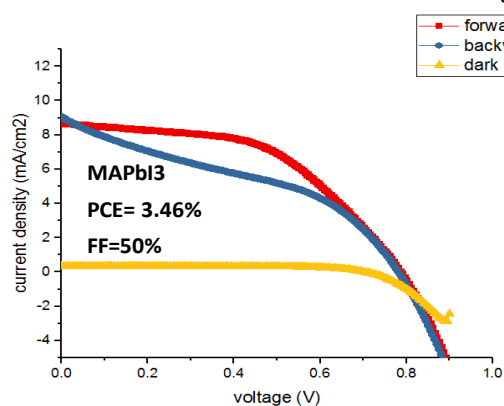
برای مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ از دستگاه شبیه ساز نور خورشید شریف سولار استفاده کردیم. همچنین برای مطالعه میکروساختار از اسکن میکروسکوپ الکترونی اثر میدانی (FE-SEM) استفاده شد. برای مطالعه نوری لایه‌های پروسکایت از آنالیز UV-vis Spectroscopy استفاده شد.

۳- نتایج و داده‌ها

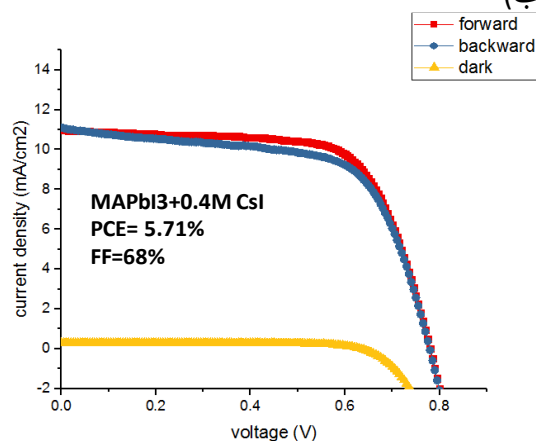
ساختاری که روی آن مطالعه می‌کنیم ساختار صفحه‌ای مستقیم FTO/c-TiO₂/PSK/SPIRO-OMeTAD/Au است که شماتیک آن در شکل ۱-الف و همچنین تصویر

قطعیّت سخن گفت. این امکان وجود دارد که کاتیون‌ها و آنیون‌ها از طریق نقص‌های کریستالی آزادانه در شبکه حرکت کنند. تحت ولتاژ مستقیم MAPbI_3 به صورت تجمع بارهای مثبت و منفی در نزدیکی لایه‌های انتقال دهنده الکترون و حفره قطبیده می‌شود. تجمع یون‌های مهاجرت کرده در فصل مشترک، پلاریته را تغییر می‌دهد و ادامه این تغییرات با اعمال ولتاژ در اسکن، باعث ایجاد رفتار هیستریزیس در منحنی جریان-ولتاژ می‌شود. از آنجایی که با افزودن سزیم به ساختار هیستریزیس کاهش پیدا کرده است می‌توان چنین تعبیر کرد که مهاجرت یونی در این ساختار نسبت به ساختاری که در آن فقط MAPbI_3 استفاده شده، کاهش یافته است که دلیل آن می‌تواند کوچک‌تر بودن شعاع مهاجرت یونی Cs نسبت به کاتیون آلی باشد.

(الف)



(ب)

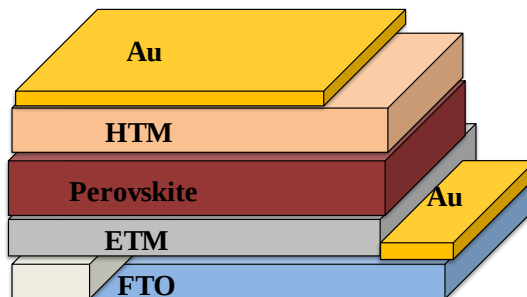


شکل ۲: نمودار جریان-ولتاژ افزاره در حالت (الف) بدون سزیم (ب) با سزیم.

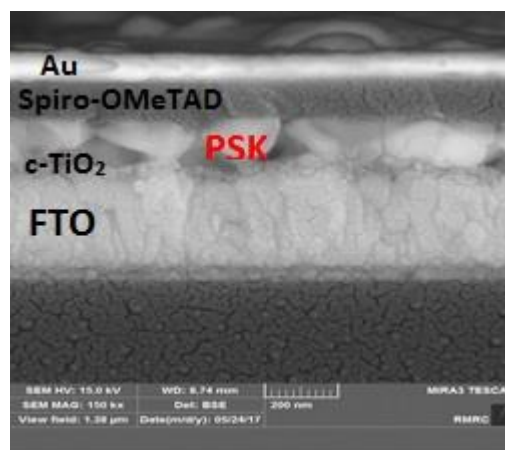
تفاوت در هیستریزیس باعث تفاوت چشمگیر در مقدار FF و PCE می‌شود. با افزایش سزیم بازده و ضریب

برشی عرضی آن در حالتی که پودر سزیم پدید به محلول اضافه کردیم، در شکل ۱-ب آمده است.

(الف)



(ب)



شکل ۱: (الف) شماتیک سلول خورشیدی با ساختار صفحه‌ای مستقیم. (ب) تصویر برش عرضی افزاره

۱-۳- هیستریزیس جریان-ولتاژ

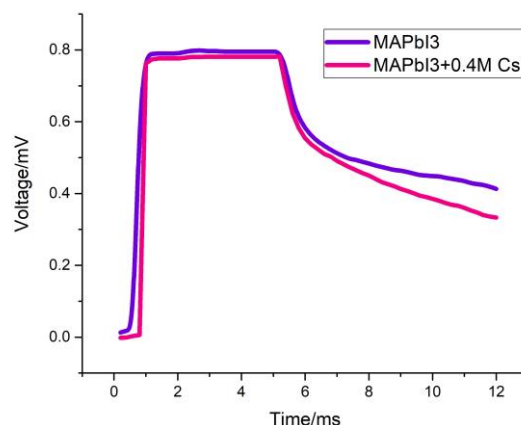
همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزودن سزیم، هیستریزیس به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. نظریات متعددی برای توضیح منشاء هیستریزیس در پروسکایت ارائه شده است از جمله: جریان خازنی که به دلیل تجمع بار در سطح تماس دو لایه به وجود می‌آید [۳]، به دام افتادن و آزاد شدن الکترون‌ها در نقص‌هایی که در لایه فعال است [۴]، مهاجرت یون‌ها درون لایه پروسکایت [۵] و پلاریزاسیون فروالکتریک ماده پروسکایت [۶].

با وجود مطالعات زیادی که روی هیستریزیس صورت گرفته همچنان در مورد منشا این پدیده نمی‌توان با

پرشوندگی نیز بهبود می یابد.

۳-۲- افت ولتاژ مدار باز

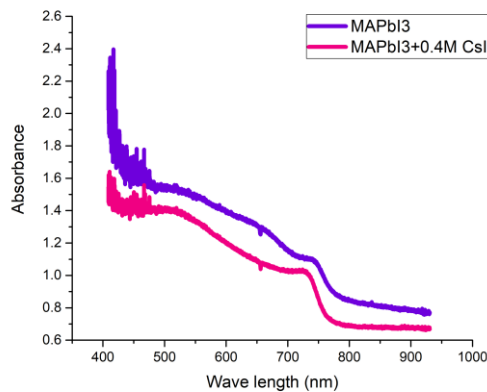
افت ولتاژ مدار باز می تواند ارتباط دقیق با هیستریزیس داشته باشد. وقتی که منبع نور خاموش می شود، حامل های باری که در حین نوردهی در لایه پروسکایت تولید شدند، بازترکیب می شوند و باعث افت فوتولتاژ می شوند. افت ولتاژ مدار باز در حالتی که سزیم در ساختار است با حالت بدون سزیم در شکل ۳ مقایسه شده است. در حالت بدون سزیم ولتاژ به کندی کاهش میابد که دلیل آن بارهای به دام افتاده درون ترازهای تله ای لایه پروسکایت است. با اضافه کردن سزیم به لایه جاذب پروسکایتی افت ولتاژ سریع تر اتفاق افتاد که دلیل آن را می توان بیشتر شدن میزان بازترکیب مستقیم حامل های بار دانست. در واقع سزیم ترازهای تله ای را کاهش داد که این تاثیر مستقیم روی کاهش هیستریزیس دارد.



شکل ۳: مقایسه افت ولتاژ مدار باز در حالتی که سزیم در ساختار است با حالتی که سزیم در ساختار نیست.

۳-۳- منحنی جذب

لبه جذب در حضور سزیم به سمت انرژی های بالاتر شیفیت پیدا می کند که به معنی افزایش ناچیز گاف انرژی است.



شکل ۴: تغییرات جذب بر حسب طول موج در دو حالت با سزیم و بدون سزیم

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با مقایسه نمودار جریان-ولتاژ و همچنین نمودار افت ولتاژ مدار باز سلول ساخته شده بر پایه MAPbI₃ در حالت خاص و حالتی که ۰,۴ مولار سزیم پدید به آن اضافه شد، اثر سزیم بر کاهش هیستریزیس مشاهده شد. که این اثر با کوچک بودن شعاع مهاجرت یونی Cs و همچنین نقش سزیم در کاهش ترازهای تله ای توجیه شد.

سپاسگزاری

همکاران این تحقیق از همکاری فعال خانم فاطمه انصاری و خانم پریا نظری قدردانی می کنند.

مراجع

- [1] 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. 6050–6051, 2009.
- [2] W. S. Yang *et al.*, "Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells," *Science (80-.)*, vol. 356, no. 6345, pp. 1376–1379, 2017.
- [3] "Origin of J-V Hysteresis in Perovskite Solar Cells," 2016.
- [4] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–7, 2014.
- [5] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 995–1004, 2015.