

بررسی اثر تغییر حلال بر مشخصات فوتولتایی سلول خورشیدی پروسکایتی با روش لایه‌نشانی چرخشی دو مرحله‌ای

مجید خدابنده^۱، زهرا باقری^۱، احمد مشاعی^۱، سارا عباسیان^۲، سبا نظامی نژاد^۱، امیر حسین مردی^۱
^۱ دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فیزیک، بخش فیزیک
^۲ پژوهشگاه دانش‌های بنیادی، پژوهشکده فیزیک

چکیده - لایه پروسکایت نقش مهمی در بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی دارد و در واقع لایه جاذب نور خورشید است. حلال‌هایی که برای ساخت لایه پروسکایت مورد استفاده قرار می‌گیرند در کیفیت و عملکرد سلول‌های خورشیدی ساخته شده تاثیرگذار است. در این پژوهش پارامترهای فوتولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده در دو حلال آلی مورد بررسی قرار گرفت. برای لایه‌نشانی پروسکایت از روش لایه‌نشانی چرخشی دو مرحله‌ای استفاده شد. در مرحله اول سرب‌یدید در دو حلال مختلف دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) حل شد و به روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی لایه تیتانیوم‌دی‌اکسید قرار گرفت. در مرحله دوم محلول متیل‌آمونیم یدید (MAI) به روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی سرب‌یدید نشاند. نتیجه این دو مرحله لایه‌نشانی قرار گرفتن لایه پروسکایت $MAPbI_3$ بر روی لایه متخلل TiO_2 است. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای فتولتایی و نیز مورفولوژی لایه به دست آمده از حلال DMF مطلوب‌تر است.

کلیدواژه-سلول خورشیدی پروسکایتی، دی‌متیل‌فرمامید-دی‌متیل‌سولفوکسید-حلال‌های آلی- لایه‌نشانی چرخشی دو مرحله‌ای

Investigation of the effect of solvents on photovoltaic parameters of perovskite solar cells by two-step spin coating method

M.khodabandeh, Z. Bagheri, A. Moshaii*, A.Hosseinmardi, S.Abbasian, S.Nezaminezhad

^a Department of Physics, Tarbiat Modares University

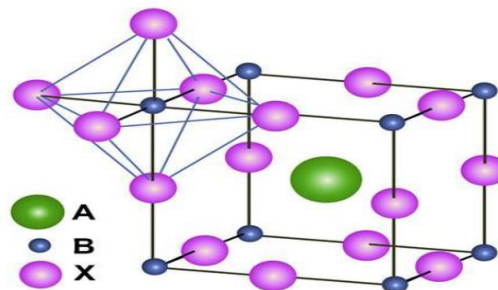
^b Institute for Research in Fundamental Science (IPM)

Abstract- perovskite layers as a absorbing light play a key role in improving the performance of perovskite solar cells. The solvents used to make the perovskite layer are effective in the quality and operation of the solar cells. In this study, photovoltaic parameters of solar cells made with two organic solvents were investigated. Deposition were used by two step method. In the first step, lead was dissolved in two different organic solvents of dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO) separately and deposited on a titanium oxide layer by rotary coating. In the second step, methyl ammonium iodide solution (MAI) was spin coated on lead iodide. The result of these two stages lead to formation of the $MAPbI_3$ layer on the TiO_2 porous layer. Studies show that, the photovoltaic parameters and morphology of the layer created with the DMF solvent is more favorable.

Keywords: perovskite solar cell, DMF, DMSO, Organic solvent, Two step spin coating.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از ترکیبات پروسکایت آلی- معدنی به عنوان جاذب نور در زمینه ساخت سلول‌های خورشیدی افزایش چشمگیری داشته است. به موادی با ساختار شیمیایی ABX_3 پروسکایت می‌گویند. A کاتیون تک ظرفیتی آلی یا معدنی ($CH_3NH_3^+$ ، $CH(NH_2)_2^+$ و Cs^+)، B کاتیون فلزی دو ظرفیتی (Pb^{2+} ، Sn^{2+} ، Ge^{2+}) و X آنیون تک ظرفیتی (هالوژن‌های Cl^- ، Br^- ، I^-) است. ساختار کریستالی آن همانند شکل ۱ است [۱]. اولین بار در سال ۲۰۰۹ میاساکا و همکارانش [۲]، از پروسکایت به عنوان رنگدانه در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه استفاده کردند و به بازده ۳٫۸ درصد رسیدند. از آن زمان پژوهش‌های زیادی در این زمینه انجام شده است و بازدهی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی اخیراً به بیش از ۲۲ درصد رسیده است [۳]. پروسکایت‌ها ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی مطلوبی دارند که از آن جمله می‌توان ضریب جذب بالا [۴]، تحریک پذیری زیاد حامل‌های بار [۵]، گاف نواری مستقیم [۶]، طول نفوذ زیاد [۷] را می‌توان نام برد.



شکل ۱: ساختار کریستالی پروسکایت، ABX_3

حلال‌هایی که برای ساخت لایه پروسکایت مورد استفاده قرار می‌گیرند در کیفیت و عملکرد سلول‌های خورشیدی ساخته شده تاثیرگذار است [۸]. در این پژوهش اثر تغییر حلال بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی مورد بررسی قرار گرفته است به این صورت که در مرحله ساخت لایه پروسکایت از دو نوع حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) و دی‌متیل سولفواکسید (DMSO) مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای فوتولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با دو حلال مذکور اندازه‌گیری و مقایسه شد.

۲- روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد مورد نیاز

شیشه رسانا (FTO)، هیدروکلریک اسید، پودر روی، اتانول، استون، محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید، خمیر نانو ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، پودر سرب یدید، پودر متیل آمونیوم یدید، دی‌متیل فرمامید (DMF)، دی‌متیل سولفواکسید (DMSO)

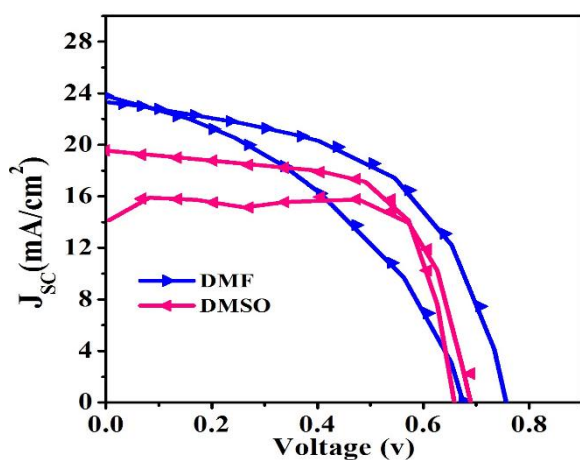
۲-۲- روش ساخت سلول

برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی، ابتدا قسمتی از زیرلایه شیشه رسانا (FTO) توسط پودر روی و محلول ۲ مولاریته هیدروکلریک اسید لایه برداری شد. سپس شیشه رسانا ابتدا با کف صابون و آب دیونیزه شستشو شد و سپس به ترتیب ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک با استون و اتانول قرار گرفت. پس از خشک شدن زیرلایه‌ها، لایه سدکننده حفره TiO_2 با استفاده از لایه نشانی چرخشی محلول اسیدی تیتانیوم ایزوپروپوکسید در اتانول و پخت در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه به دست آمد. برای به دست آوردن لایه متراکم یکنواخت، زیر لایه‌ها در محلول ۴۰ میلی‌مولار تیتانیوم تتراکلرید به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور گردید و سپس با آب دیونیزه شسته شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. لایه متخلل TiO_2 با لایه نشانی چرخشی محلول خمیر نانو ساختار TiO_2 رقیق شده در اتانول و قرارگیری در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تشکیل شد. دوباره لایه متخلل در محلول تیتانیوم تتراکلرید ۴۰ میلی‌مولار به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. برای پروسکایت $MAPbI_3$ ، از روش لایه‌نشانی چرخشی دومرحله‌ای استفاده شد، برای پروسکایت نوع اول، محلول ۱ مولار سرب یدید در دی‌متیل فرمامید (DMF) و برای پروسکایت نوع دوم، محلول ۱ مولار سرب یدید در دی‌متیل سولفواکسید (DMSO) تهیه شدند و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش قرار گرفتند سپس هر دو محلول حاصل به روش چرخشی لایه نشانی شدند و مدت ۳ دقیقه

پارامترهای ولتاژ مدار باز (V_{oc})، چگالی جریان مدار کوتاه (J_{sc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده تبدیل توان سلول (PCE) در جدول ۱ گردآوری شده است. همان طور که نتایج جدول ۱ و شکل ۴ نشان می‌دهد سلول خورشیدی پروسکایتی ساخته شده با حلال DMF مشخصات فوتولتایی بهتری را نشان می‌دهد.

جدول ۱. پارامترهای فوتولتایی به دست آمده برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ساخته شده بر پایه دو حلال DMF و DMSO

پروسکایت MAPbI ₃ در حلال	Sweep Direction	V _{oc} (V)	j _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE %
DMF	FS	0.76	20.8	0.45	7.2
	RS	0.78	16.1	0.69	8.7
DMSO	FS	0.71	17.5	0.55	6.8
	RS	0.73	16.9	0.60	7.5

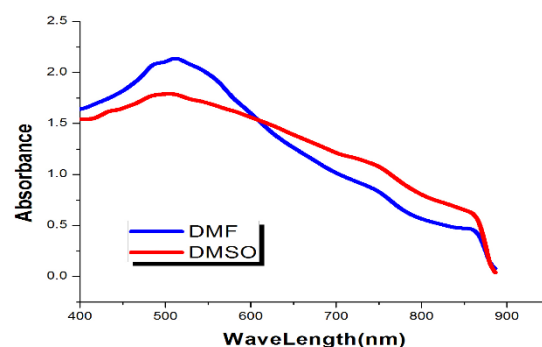


شکل ۱ نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ برای سلول‌های ساخته شده در دو حلال DMF و DMSO

در ۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۵ دقیقه در ۱۰۰ درجه سانتی-گراد خشک شدند. پس از خشک شدن زیرلایه‌ها محلول متیل آمونیوم یدید در ایزوپروپانول به صورت چرخی روی زیرلایه سرب یدید لایه نشانی شده و به مدت ۵ دقیقه در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای لایه انتقال دهنده حفره از محلول Spiro-OMeTAD به روش چرخی روی لایه پروسکایت لایه‌نشانی شد. سرانجام ۶۰ نانومتر لایه طلا به روش تبخیر حرارتی (PVD^۲) روی لایه Spiro-OMeTAD لایه نشانی شد.

۳-۲- نتایج و نمودارها

لایه پروسکایت در سلول‌های خورشیدی در واقع لایه جاذب نور خورشید است. شکل ۳ نمودار جذب نمونه‌های پروسکایت ساخته شده با دو حلال DMF و DMSO با طیف سنجی uv-vis را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است در ناحیه طول موجی ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر درصد جذب لایه پروسکایت ساخته شده با حلال DMF نسبت به DMSO بیشتر است. البته افزایش جذب در این حالت لزوماً به معنی نتایج بهتر در سلول‌های خورشیدی ساخته شده با این لایه‌ها نیست، چون فوتون جذب شده باید بتواند تولید زوج الکترون و حفره کرده و این الکترون و حفره باید بتوانند از لایه‌ها عبور کرده و جریان بهتری را برای سلول فراهم کنند.



شکل ۳. نمودار جذب بر حسب طول سلول ساخته شده حلال DMF و DMSO

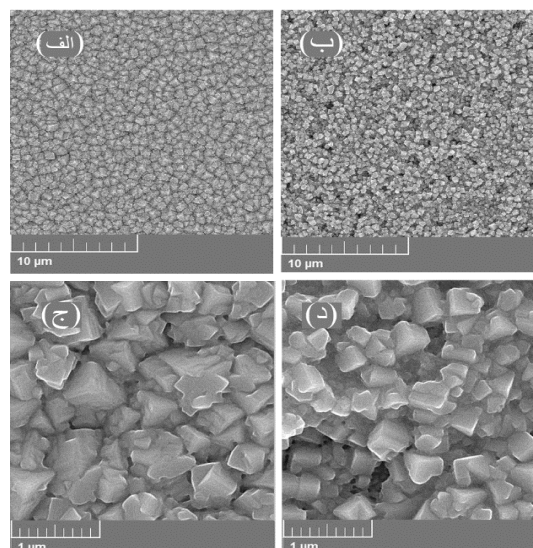
برای بررسی بیشتر کمیت‌های فوتولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده، تغییرات جریان-ولتاژ هر سلول تحت تابش دهی AM1.5G, 100mWcm² اندازه گیری شد.

نتیجه‌گیری

نقش حلال‌هایی که برای ساخت لایه پروسکایت مورد استفاده قرار می‌گیرند در کیفیت و عملکرد سلول‌های خورشیدی ساخته شده غیر قابل انکار است. در این پژوهش پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده در دو حلال آلی دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و دی‌متیل-سولفوکسید (DMSO) مورد بررسی قرار گرفت. برای لایه-نشانی پروسکایت MAPbI_3 از روش لایه‌نشانی چرخشی دومرحله‌ای استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد پارامترهای فوتوولتایی و نیز مورفولوژی لایه به دست آمده با حلال DMF مطلوب تر است.

مراجع

- [۱] Cheng, Z. and J. Lin, *Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering*. CrystEngComm, 2010. **12**(10): p. 2646-2662.
- [۲] Kojima, A., et al., *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(17): p. 6050-6051.
- [۳] NREL Best Research-Cell Efficiencies. Available online http://www.nrel.gov/ncpvimages/efficiency_chart.jpg (accessed on 26 August 2016).
- [۴] Kojima, A., et al., *Highly luminescent lead bromide perovskite nanoparticles synthesized with porous alumina media*. Chemistry Letters, 2012. **41**(4): p. 397-399.
- [۵] Kagan, C., D. Mitzi, and C. Dimitrakopoulos, *Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors*. Science, 1999. **286**(5441): p. 945-947.
- [۶] Mei, A., et al., *A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability*. Science, 2014. **345**(6194): p. 295-298.
- [۷] Stranks, S.D., et al., *Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber*. Science, 2013. **342**(6156): p. 341-344.
- [۸] Cai, B., W.-H. Zhang, and J. Qiu, *Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells*. Chinese Journal of Catalysis, 2015. **36**(8): p. 1183-1190.



شکل ۵ تصاویر SEM تهیه شده از سطح از سطح نمونه‌های پروسکایت ساخته شده در حلال DMF (الف، ج) و حلال DMSO (ب، د)

در شکل ۵ تصویر SEM لایه‌های پروسکایت ایجاد شده با دو حلال DMF و DMSO با دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است. مقایسه لایه پروسکایت ایجاد شده با حلال DMF (شکل ۵-الف) با لایه ایجاد شده با حلال DMSO (شکل ۵-ب) در مقیاس ۱۰ میکرومتر نشان‌دهنده پوشش-دهی یکنواخت‌تر و ساختار عاری از منفذ لایه پروسکایت ایجاد شده با حلال DMF است. شکل ۵-ج و شکل ۵-د همین نتایج را با بزرگنمایی بیشتر تایید می‌کند. پوشش-دهی مناسب و بهتر لایه پروسکایت از اهمیت زیادی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی برخوردار است. منافذ ساختار پروسکایت، احتمال افزایش نفوذ و برخورد لایه انتقال‌دهنده الکترون و حفره را بیشتر کرده و باعث کاهش کارایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده می‌گردد.

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی حلال‌های DMF و DMSO

حلال	نقطه جوش (°C)	چگالی (g/mL, 25 °C)	وزن مولکولی (g/mol)	چسبندگی (mPa·s, 25 °C)
DMF	۱۵۳	۰,۹۴۴	۷۳,۰۹	۰,۸
DMSO	۱۸۹	۱,۰۹۵	۷۸,۱۳	۲,۰

با توجه به جدول ۲ که خواص فیزیکی حلال‌های استفاده شده در این آزمایش را نشان می‌دهد، سرعت تبخیر بالا و چسبندگی پایین DMF خالص نسبت به DMSO خالص برای تشکیل لایه پروسکایت مناسب‌تر می‌باشد.