

بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران. ۹–۱۱ بهمن ۱۳۹۷



بررسی پایداری حرارتی سلولهای خورشیدی پروسکایتی بر پایهی MAPbI₃

فرزانه ولی پور^{او۲}، عباس بهجت^{او۲}، ابراهیم یزدی^{او۲}، نعیمه ترابی^{۲۶۱}

^۱ گروه پژوهشی فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد ^۲ گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده – با وجود بهبود بازدهی و رشد سریع سلولهای خورشیدی پروسکایتی در سالهای اخیر یکی از چالشهای پیش رو جهت صنعتی شدن این نوع از سلولها، عدم پایداری آنها در برابر حرارت است. در این پژوهش به بررسی روند تخریب پروسکایت تحت حرارت C^o ۱۲۰ و در فواصل زمانی ۲۰ دقیقهای پرداخته شده است. منحنی ولتاژ –جریان نشان میدهد ۵۳٪ توان اولیه در ۲۰ دقیقه اول از بین میرود. همچنین تفاوت میان فیلم پروسکایت ساخته شده و سلول کامل، نشان میدهد که تخریب سلول کامل سریع *تر* از فیلم پروسکایت رخ میدهد که به نظر میرسد دلیل آن نفوذ یونهای کاتد به داخل پروسکایت است. نتایج این پژوهش می تواند در انتخاب راهکار عملی مناسب جهت پایدارسازی حرارتی سلولهای خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار گیرد.

كليدواژه- سلول خورشيدى، پروسكايت، پايدارى حرارتى، نانو ساختارى.

Thermal stability study of MAPbI₃ - based perovskite solar cells

F. Valipour^{1,2}, A. Behjat^{1,2}, E. Yazdi^{1,2}, N. Torabi^{1,2}

¹ Photonics Research Group, Yazd University, Yazd, Iran ² Atomic and Molecular Group, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd

Abstract- Performance of an organic-inorganic halide perovskite solar cells have been improved recently. However, thermal stability is a challenge to the commercialization of organic-inorganic halide perovskite solar cell technology. In this work; thermal stability of perovskite solar cells in air at 120°C, and in 20-minute interval time are investigated. The primary power conversion efficiency of the fabricate cells decreases in the first 20 minutes. Thermal degradation of the fabricated perovskite films and the fabricated cells was compared... It was observed that the thermal decomposition of the perovskite-based solar cell was faster than the perovskite film. This instability is related to the tendency of metal electrodes migrating into the perovskite at elevated temperatures. The results of this study can be considered in choosing the appropriate practical method to solve thermal stability problem of perovskite solar cells.

Keywords: solar cell, perovskite, thermal stability, nano-structure

۱–مقدمه

سلولهای خورشیدی پروسکایتی به دلیل خواص اپتیکی و الکتریکی مناسب[۱–۳]، همچنین فرایند ساخت آسان در سالهای اخیر مورد توجه پژوهشگران قرارگرفته و رشد قابل توجهی داشته است؛ به گونهای که بازدهی آن در چند سال اخیر از ۳٪ به ۲۳/۳ ٪ رسیده است[۴, ۵].

با این وجود این مواد برای صنعتی شدن با مشکل پایداری روبرو هستند. از عوامل تخریب این دسته از سلولهای خورشیدی میتوان به دو عامل محیطی (رطوبت، حرارت، اکسیژن و…) و عامل درونی (نحوهی سنتز مواد، تراز ها و…) اشاره کرد[8].

در این پژوهش با توجه به اینکه پروسکایت MAPbI3 در دمای ۵۵°C گذار فاز بین ساختار تتراگونال و ساختار مکعبی دارد و در نهایت دمای ۲۰۰۵ گذار فاز بین ساختار تتراگونال و ساختار مکعبی دارد و پروسکایت دمای ۲۰۰۵ در نهایت دمای ۲۰۰۲ را تحمل میکند[۷]، روند تخریب پروسکایت در دمای ۲۰۰۲ مورد بررسی قرار داده شد. موجنین برای ساختار میات TiO2/mp-TiO2/Perovskite/Au استفاده شده است. بررسی و تحلیل عوامل تخریب حرارتی لایه پروسکایت، نقش مؤثری در انتخاب راهکار مناسب برای پایداری بیشتر این دسته میکند. از سلولهای خورشیدی در مقابل حرارت ایفا میکند.

۲- روش آزمایش

۲-۱ روش ساخت سلول

برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی ابتدا قسمتی از شیشهی FTO توسط پودر روی و محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار لایه برداری شد. سپس نمونهی الگودهی شده به ترتیب با آب و صابون، آب دیونیزه، استون، اتانول و ایزوپروپانول به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک^۱ قرار گرفت بعد از اتمام مراحل شستشو به مدت ۲۰ دقیقه در دمای^C ۱۲۰ قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. لایهی FIO-1d به روش چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه لایه نشانی و

سپس تحت دمای ۵۰۰[°]C قرار گرفت. از خمیر نانوذرات TiO₂ با ابعاد ۲۰ نانومتر به عنوان لایهی متخلخل استفاده شد.

لایهی پروسکایت با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی به صورت تک مرحلهای لایه نشانی شد، برای این منظور از نسبت حجمی ۱:۹ دیمتیلفرمامید(DMF) و دیمتیلسولفید (DMSO) بهعنوان حلال استفاده شد. همچنین محلول پروسکایت با حل کردن پیش مادههای PbI2 و CH₃NH₃I (MAI) در DMSO به نسبت ۱:۱:۱ مول به دست آمد. در نهایت از آنتیسالونت^۲ جهت اصلاح سطح و آینهای شدن فیلم پروسکایت استفاده گردید. فیلم آمادهشده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای℃ ۱۰۰۰ پخت داده شد. در انتها از روش کند و پاش^۳ برای لایه نشانی ۶۰ نانومتر طلا استفاده کردیم.

۲-۲-روش بررسی پایداری

برای بررسی پایداری حرارتی و میزان تحمل دمایی با توجه به این که دمای پخت لایهی پروسکایت ۲۰°۲۰ است، دمای انجام آزمایش جهت بررسی پایداری ۲°۲۰ انتخاب شد. ابتدا نمونههای سلول کامل با زمان بندیهای ۲۰ دقیقهای تحت دمای ۲°۲۰ قرار داده شد و برای جلوگیری از تأثیر عوامل مخرب دیگر همچون نور و رطوبت بر روی نمونهها پوششی قرار داده تا تنها عامل تخریب پروسکایت حرارت باشد. مشخصات فوتوولتائیکی سلول مورد استفاده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: مشخصات فوتوولتائیک سلول قبل از دما دهی

Voc	\mathbf{J}_{sc}	FF	Eff%
•/\\	14/78	•/۵۶	۶/٩۴

در مرحله دوم، فیلم پروسکایت (بدون کاتد طلا) بر روی لایهی نانو ذرات متخلخل TiO2 لایه نشانی شد و به مدت ۱۴۰ دقیقه تحت حرارت قرار گرفت و روند تخریب آن بررسی شد.

¹ ultrasonic

² anti-solvent

³ sputtering

۳-بحث و نتايج

سلولها به مدت ۱۴۰ دقیقه با فاصلهی زمانی ۲۰ دقیقه در دمای ۲۰۰۵ حرارت داده شد نمودار ولتاژ-جریان هر کدام از نمونهها ثبت شد. با توجه به نمودار ولتاژ- جریان بدست آمده (شکل ۱) بیشترین افت بازدهی در ۲۰ دقیقه اول رخداده و بازدهی از ۶/۹٪ به ۲/۲٪ رسیده است.



شکل ۱: نمودار ولتاژ-جریان سلول حرارت داده شده

واکنش زیر فرایند تخریب پروسکایت در مجاورت حرارت را بیان می کند[8].

 $CH_{3}NH_{3}PbI_{3} \rightarrow PbI_{2} + CH_{3}NH_{2} \uparrow + HI \uparrow$

همان طور که از واکنش مشخص است پس از حرارت، محصول باقی مانده سرب یدید است. نحوهی تخریب فیلم پروسکایت و سلول کامل در شکل ۲ نمایان است. تصاویر گرفته شده از پشت سلول به وضوح نشان میدهد بعد از حرارت پروسکایت به PbI₂ تجزیه شده است؛ اما برای مشاهده تجزیهی فیلم پروسکایت رشد داده شده بر روی لایهی مزومتخلخل TiO₂ از نقش پراش XRD استفاده گردید.

در شکل ۲ مشخص است که تجزیهی پروسکایت با کاتـد طـلا بیشتر از کنارههای کاتد رخ میدهـد. نفـوذ یـونهـای طـلا در هنگام حرارت دهی باعث تخریب پروسکایت شده و با عبـور از پروسکایت و لایهی مزومتخلخل 2GiC در لایـهی بـلاک TiO متوقف میشوند به همین دلیل به راحتی میتـوان سـربیدیـد باقیمانده را با چشم مشاهده نمود.



شکل ۲: الف) پشت سلول پروسکایت (همراه با کاتد طلا) بعد از حرارت، ب) پشت پروسکایت (همراه با کاتد طلا) قبل از حرارت، ج) فیلم پروسکایت، د) فیلم پروسکایت بعد از حرارت.

نمونهی فیلم بدون کاتد بعد از حرارت دهی از نظر ظاهری تنها کمی کدر شده است (شکل ۲-ج و ۲-د). برای بررسی میزان تخریب پروسکایت در این حالت از آنالیز SEM و XRD نمونه-ها استفاده شد.



(الف)

(ب)

شکل ۳: تصاویر SEM. الف) قبل از حرارت دهی، ب) بعد از حرارت دهی

تصاویر SEM (شکل ۳) حاکی از آن است که بعد از ۱۴۰ دقیقه حرارت دهی، سطح پروسکایت از حالت بلوری خارج شده و مرز بین دانهها از بین رفته است و همین امر باعث کاهش جریان خروجی میشود. همچنین نقش پراش XRD فیلم پروسکایت (شکل ۴) نشان میدهد که پیک سربیدید در ۵-۵۲ = θ۲ ظاهر شده است و این امر بیانگر تجزیه پروسکایت میباشد که با نتایج آنالیزهای دیگر کاملاً سازگار است. بیست وپنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران، ۹–۱۱ بهمن ۱۳۹۷

origins of the superior solar cell performance," Advanced Materials, vol. 26, pp. 4653-4658, 2014.

- [2] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al., "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH3NH3PbI3," Science, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [3] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, et al., "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," Science, vol. 342, pp. 341-344, 2013.
- [4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on mesosuperstructured organometal halide perovskites," Science, vol. 338, 2012.
- [5] (2018). <u>https://www.nrel.gov/pv/</u>. Available: <u>https://www.nrel.gov/pv/assets/images/effi</u> <u>ciency-chart.jpg</u>
- [6] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, and A. Uddin, "Stability of perovskite solar cells," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 147, pp. 255-275, 2016.
- Y. Yu, C. Wang, C. R. Grice, N. Shrestha,
 J. Chen, D. Zhao, et al., "Improving the Performance of Formamidinium and Cesium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells using Lead Thiocyanate Additives," ChemSusChem, vol. 9, pp. 3288-3297, 2016.



شکل ۴: نقش پراش XRD

۴-نتیجهگیری

در این پژوهش به بررسی پایداری حرارتی و تفاوت نحوهی تجزیه پروسکایت در دو حالت مختلف پرداخته شد. بر اساس ظاهر نمونهها تخریب پروسکایت در سلول کامل بیشتر از ناحیه کاتد طلا می باشد. مشخصهیابی ولتاژ-جریان نشان داد ۵۳٪ از توان اولیه در ۲۰ دقیقهی اول از بین میرود. شاید بتوان با استفاده از لایهی به هم پکیده در بین لایه پروسکایت و کاتد طلا از نفوذ یونهای طلا به داخل سلول جلوگیری به عمل آورد و پایداری حرارتی سلول را افزایش داد.

۵–مراجع

[1] W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, "Unique properties of halide perovskites as possible