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

مهندسی گاف انرژی پروسکایت با فرایند وَسپ

عاطفه فتح‌زاده، بهرام عبداللهی نژند، محمدکاظم مروج فرشی

دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، هسته پژوهشی نانو پلاسمو فوتونیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده – در این مقاله، به بررسی اثر ترکیب‌های آلی هالوژن‌های برم و ید بر اندازه‌ی گاف انرژی پروسکایت در روش لایه نشانی وَسپ[1] می‌پردازیم. برای مهندسی گاف انرژی با این روش، ابتدا لایه‌های $PbBr_xI_{2-x}$ (x=0, 1, 2) را با روش چرخشی بر بستر مزو TiO_2 نشانده و برای رسیدن به دما و زمان بهینه، در دماها ومدت‌های گونان در معرض بخار MABr قرار می‌دهیم. با این روش، به دلیل استفاده از بخارهای نمک متیل آمین، لایه‌های پروسکایت کندتر و در نتیجه با سطحی هموارتر و دانه‌های درشت‌تر تشکیل خواهند شد. به‌علاوه، با توجه به امکان سنتز انبوه لایه‌های پروسکایت در ابعاد بزرگ و مصرف بهینه مواد در این فرایند، روش وَسپ از روش لایه نشانی چرخشی دو مرحله‌ای متداول در ساخت لایه‌های پروسکایت ارزان‌تر است و یکی از موانع تولید انبوه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را از سر راه برمی‌دارد.

کلید واژه- مهندسی گاف انرژی، پروسکایت، وَسپ.

Bandgap Engineering of Perovskite via Vapor-Assisted Solution Process (VASP)

A. Fathzadeh, B. Abdollahi Nejand, M. K. Moravvej-Farshi

Faculty of ECE, Nano Plasmo-Photonic Research Group, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract- Using the Vapor-Assisted Solution Process (VASP), we investigate the effect of the bromine and iodine halogen organic compounds on the perovskite bandgap. For the bandgap engineering, layers of $PbBr_xI_{2-x}$ (x=0, 1, 2), deposited on Meso substrates, are exposed to the MABr vapor and optimize the time and temperature for this process. Presence of MABr vapor increases the time required for the formation of the perovskite layer, with larger grans and more uniform surface. Moreover, as compared the ordinary two-step spin coating, VASP has the capability of synthesizing perovskite layers in large-scales with lower costs. Hence, VASP can overcome an obstacle that mass production of perovskite solar cells is facing.

Keywords: Band Engineering, perovskite, Vapor-Assisted Solution Process.

مقدمه

با وجود اینکه کمتر از ۹ سال از کشف قابلیت مواد پروسکایت برای سلول‌های خورشیدی و ساخت اولین سلول خور شیدی پروسکایتی می‌گذرد، سرعت پیشرفت این نوع سلول‌های خورشیدی قابل توجه بوده‌است. به طوری‌که، در سال‌های اخیر دستیابی به رکورد بازده

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

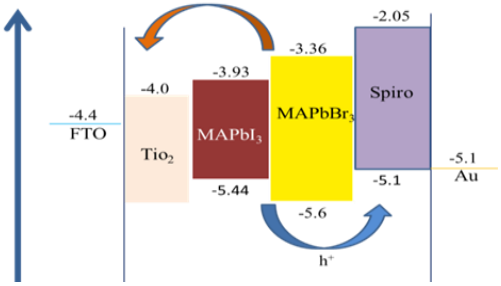
[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]

۲۲٫۳٪ میسر شده است[۱]. ویژگی‌هایی مانند گاف انرژی مستقیم و تنظیم پذیر، ضریب جذب نوری زیادو تحرک پذیری بزرگ حامل‌ها، هزینه کم ساخت و روش‌های ساده سنتز، موجب جلب توجه بسیاری از محققان شده است[۲].

پروسکایت دارای گاف انرژی مستقیم و درنتیجه ضریب جذب بزرگ است[۳]. طیف جذبی آن با طیف انتشاری خورشید(از فرو سرخ تا فرابنفش) تطابق خوبی دارد و برای کاربرد فتوولتایی مناسب است. با تغییر و ترکیب آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف دستیابی به گاف انرژی در گستره‌ی ۱٫۶ تا ۲٫۳ الکترون ولت میسر می‌شود. در واقع، طبق قانون ویگارد[۲] با افزایش شعاع آنیون ثابت شبکه و جذب افزایش می‌یابد[۴].

به طور معمول، ساختار سلول‌های خورشیدی از نوع p-i-n است. با تابش نور بر پیوند، فوتون‌هایی که انرژی آن‌ها از گاف پروسکایت بیشتر است، زوج الکترون-حفره تولید کرده(شکل۱) و میدان الکتریکی موجود در ناحیه تهی، باعث حرکت الکترون‌ها به ناحیه n (لایه انتقال دهنده الکترون) و حرکت حفره‌ها به ناحیه p (لایه انتقال دهنده حفره) می‌شود[۵].

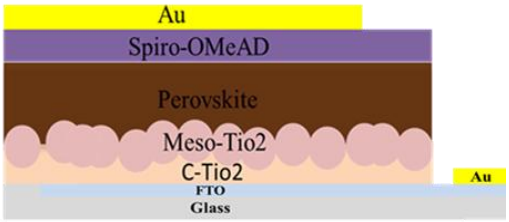
لایه نشانی با بخار می‌تواند یکی از روش‌های ساخت لایه پروسکایت در ابعاد بزرگ باشد. در این روش، به علت استفاده از بخار نمک آمین زمان واکنش با پیش ماده اول طولانی تر شده و فرصت بلوری شدن پروسکایت به طور یکنواخت فراهم می‌شود. در نتیجه دانه‌های درشت‌تری تشکیل شده و مرزِ دانه‌ها و در نتیجه مراکز بازترکیب کاهش یافته، باعث بهبود بازدهی می‌شود[۶].



شکل ۱: شمای ساده‌ای از عملکرد سلول خورشیدی

روش آزمایش

شکل ۲ ساختار کلی افزاره ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل۲: ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی

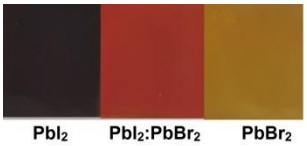
برای بستر سلول خورشیدی، شیشه FTO[۳] با ابعاد ۱٫۴ cm×۱٫۴ cm را با چسب کالک الگودهی می‌کنیم. به طوری که حدود ۳ میلیمتر پایین سلول بیرون بماند و روی آن پودر روی ریخته، سپس ۱۰۰μL محلول ۲ مولارHCl روی پودر میریزیم تا لایه‌هادی را از میان بردارد. سپس زیرلایه‌ها را طی چندین مرحله با مایع و آب یون زدایی شده و ۲-پروپانول در حمام التراسونیک شستشو می‌دهیم و در دمای ۱۲۰ C° خشک می‌کنیم. برای لایه جمع کننده الکترون، یک لایه TiO_2 محلول در اتانول را با روش چرخشی لایه نشانی کرده و سپس در دمای ۵۰۰ C° به مدت ۳۰ دقیقه پخت داده می‌شود. برای ترمیم لایه، نمونه ها را در دمای ۷۰ C° در محلول ۴۰ میلی مولار $TiCl_4$ به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور می‌کنیم و بعد از آن دوباره به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ C° حرارت می‌دهیم. سپس برای ایجاد لایه متخلخل، محلول نانوذرات[۴] TiO_2 که به نسبت ۲ به ۷ در اتانول حل شده را

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]

لایه نشانی کرده و مراحل گرمادهی و ترمیم را تکرار می-کنیم.

برای تشکیل لایه پروسکایت، در مرحله اول نسبت یک مولار PbI_2، PbI_2:$PbBr_2$(۱:۱) و $PbBr_2$ را در DMF حل کرده و به روش لایه نشانی چرخشی، با دور ۶۰۰۰rpm برای مدت ۲۰ ثانیه، لایه نشانی کرده و برای ۱۰ دقیقه در دمای ۱۰۰C° گرمادهی می‌کنیم. سپس نمونه‌ها را در پتریدیش شیشه‌ای قرار داده و اطراف آن‌ها پودر MABr می‌ریزیم. و برای مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۵۰C° در آون قرار می‌دهیم تا پیش ماده اول در معرض بخار MABr قرار گرفته و پروسکایت تشکیل شود. شکل ۳ نمایشگر رنگ پروسکایت‌های سنتز شده بر روی سه بستر پیش گفته است. در این شکل دیده می‌شود با افزایش نسبت ید در بستر رنگ پروسکایت به ترتیب از زرد به ارغوانی و قهوه ای تغییر می کند.



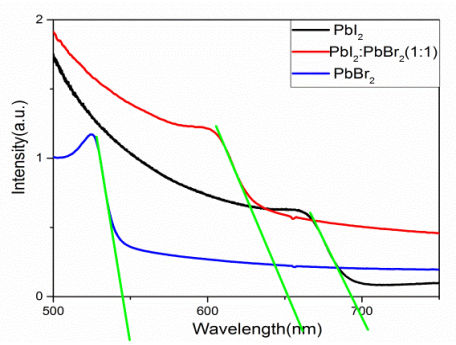
شکل ۳: نمونه سلول‌های ساخته شده با نسبت مختلف ید و برم

دما و زمان در این مرحله اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا درصورتی‌که زمان کوتاه یا دما کم باشد، امکان عدم تشکیل پروسکایت وجود دارد. و برعکس احتمال تشکیل پروسکایت برم برای همه نسبت‌ها، یا تجزیه و تخریب نمونه‌ها وجود خواهد داشت.

سپس Spiro-OMeTAD به عنوان لایه انتقال دهنده حفره، با دور ۴۰۰۰rpm و زمان ۳۰ ثانیه با روش چرخشی، لایه نشانی شد. در آخر لایه نازک طلا به ضخامت ۸۰nm با روش تبخیر حرارتی لایه نشانی شد.

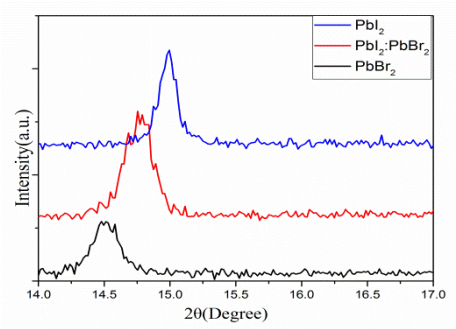
نتایج و تحلیل‌ها

شکل ۴ نموار جذب نمونه‌های مختلف را نمایش می‌دهد. لبه جذب برای پروسکایت با زیرلایه PbI_2، PbI_2:$PbBr_2$ (۱:۱) و $PbBr_2$ به ترتیب برابر ۶۹۳، ۶۵۱ و ۵۴۶ نانومتر است. گاف انرژی هر پروسکایت از محل برخورد خط‌های مستقیم با محور افقی به دست می‌آید.



شکل۴: نمودارجذب برای ۳ نمونه مختلف با نسبت متفاوت ید و برم

قله‌های اصلی پروسکایت ید در زوایای ۱۴٫۱°، ۲۸٫۴°، ۳۹٫۱° و ۳۱٫۹° قرار دارد که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۲۲۰)، (۳۱۰) و (۳۳۰) است. قله‌های مربوط به پروسکایت مرکب ید و برم نیز در همین گروه از صفحات اما در زوایای بزرگتر قرار دارند. شکل ۵ نشان می‌دهد قله اصلی پروسکایت‌های سنتز شده در زوایای ۱۴٫۶°، ۱۴٫۷° و ۱۴٫۹° قرار گرفته اند. مشاهده جابه جایی قله ها به سمت زوایای بزرگتر با افزایش نسبت برم بیانگر تشکیل پروسکایت‌های مرکب مورد نظر است.

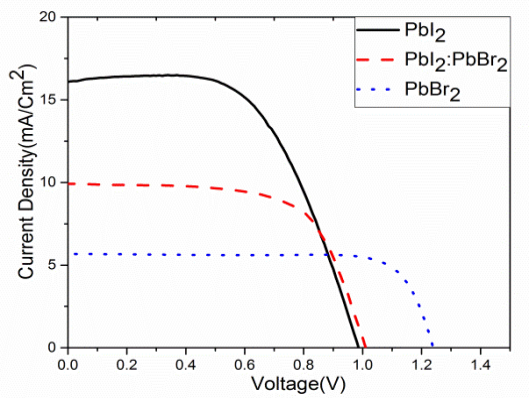


شکل ۵: نموادر XRD: نمایش قله‌های اصلی پروسکایت‌های مرکب ید و برم.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]

شکل ۵ نشان می‌دهد، حتی با زیرلایه PbI_2 پروسکایت مرکب ید و برم تشکیل خواهد شد. این اتفاق به خاطر استفاده از MABr در روش وَسپ است. شکل ۶ نمایشگر مشخصه‌های J-V سلول‌های خورشیدی ساخته شده‌است. در این شکل دیده می‌شود، با افزایش برم در پروسکایت‌های سنتز شده بر بسترهای PbI_2، PbI_2:$PbBr_2$(۱:۱) و $PbBr_2$، ضریب پرشدگی و ولتاژ مدار باز افزایش و شدت جریان اتصال کوتاه بازدهی کاهش می یابد. این مشخصه‌ها به همراه گاف انرژی متناظر با هر پروسکایت در جدول ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۶- نمودار مشخصه سلول‌های ساخته شده

جدول ۱: مشخص های فوتوولتایی سلول‌های ساخته شده

بستر	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	E_G (eV)
PbI_2	۰٫۹۹	۱۶٫۱	۰٫۵۶	۹٫۳	۱٫۷۸
PbI_2:$PbBr_2$(۱:۱)	۱٫۰۲	۱۰٫۱	۰٫۶۸	۷٫۱	۱٫۹۳
$PbBr_2$	۱٫۲۳	۵٫۶	۰٫۷۸	۵٫۵	۲٫۲۹

نتیجه گیری

با بهره‌گیری از روش نسبتا ساده و ارزان وَسپ می‌توان کیفیت لایه‌های پروسکایت تشکیل شده را بهبود بخشید. درواقع حضور بخار نمک متیل آمین باعث کاهش مرز دانه‌ها و هموارتر شدن سطح لایه پروسکایت شده است. نشان دادیم که با تغییر نسبت برم در ترکیب زیرلایه‌ها ($PbBr_xI_{2-x}$) و قرار دادن آن‌ها در معرض بخار MABr در دماهای مختلف و مدت زمان‌های گوناگون، مهندسی گاف انرژی پروسکایت به سادگی میسر می‌شود. گاف‌های حاصل از تغییر نسبت برم (۰≤x≤۲)، گاف‌هایی در گستره‌ی ۱٫۷۸ تا ۲٫۲۹ الکترون ولت را موجب شده است.

سپاس گزاری

این تحقیق از پیشتیبانی مالی دانشگاه تربیت مدرس طی قرارداد IG-39703 استفاده کرده‌است. به‌علاوه، نویسندگان از همکاران آزمایشگاه نانو اپتوالکترونیک و آقای فرزاد مرده کتانی سپاسگزاری می‌کنند.

مرجع‌ها

[1] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," Nature photonics, vol. 8, p. 506, 2014.

[2] G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. T.-W. Wang, et al., "Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps," Science, vol. 354, pp. 861-865, 2016.

[3] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S. Wei, “Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review,” J. Mater. Chem. A, vol. 3, no. 17, pp. 8926–8942, 2015.

[4] A. Kitai, Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction: John Wiley & Sons, 2011.

[5] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.-H. Wei, "Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review," Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, pp. 8926-8942, 2015.

[6] Vapor-assisted solution process for perovskite materials and solar cells," MRS Bulletin, vol. 40, pp. 667-673, 2015.

[1] Vapor-assisted solution process (VASP)
[2] Vegard's law
[3] Fluorine-doped tin oxide
[4] TiO_2 Paste

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]