

بررسی اثر ضخامت لایه کربنی در سلول‌های خورشیدی پروسکایت بر پایه خمیر کربنی

محبوبه شاهپری^۱، عباس بهجت^۲

- ۱- گروه پژوهشی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد
- ۲- گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده - در این مقاله، سلول‌های خورشیدی پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ بر پایه کاتد کربنی و با استفاده از فرایندهای قابل پرینت ساخته و مورد بررسی قرار گرفتند. از آنجا که ضخامت لایه کربنی بر روی عملکرد این دسته از سلول‌ها اثر می‌گذارد، سلول‌های با ضخامت‌های مختلف از کاتد کربن ساخته شدند. بهترین عملکرد مربوط به سلول‌هایی با ضخامت کاتد کربنی در حدود $11\mu m$ می‌باشد. ویژگی‌هایی از جمله فراوانی، قیمت پایین و ویژگی‌های منحصر بفرد دیگر مواد کربنی به عنوان کاتد، کاربرد گسترده‌ای را در زمینه سلول‌های خورشیدی پروسکایت پیشنهاد می‌کند.

کلید واژه - سلول‌های خورشیدی پروسکایت، ضخامت لایه کربنی، کاتد کربنی

The Effect of Carbon Counter Electrode Thickness on the Efficiency of full Printable Perovskite Solar Cells

Shahpari Mahboubeh^{1,2}, Behjat Abbas^{1,2}

¹ Photonics Research Group, Engineering Research Center, Yazd University, Yazd, Iran

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

Abstract- In this paper perovskite solar cells based on carbon counter electrode (CCE) by printable technique were studied. Since the thickness of carbon layer is very effective on the performance of perovskite solar cells, CCEs with different thicknesses were used in fabricated cells. The best efficiency was obtained for cells using CCE with the thickness of $11\mu m$. Exceptional properties of carbon materials such as abundant availability and low cost suggest its further application in perovskite solar cells.

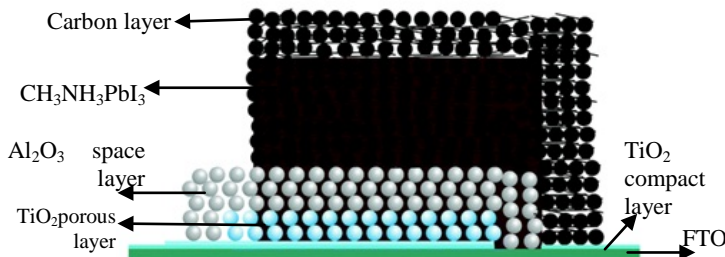
Keywords: Carbon counter electrode CCE, Perovskite solar cells, Thickness of CCE

۱- مقدمه

در ابتدا شیشه‌های لایه‌نشانی شده با FTO توسط پودر روی و محلول HCl (2M) سونش می‌شوند و سپس تحت آلتراسونیک با آب مقطر و اتانول کاملاً شسته می‌شوند. سپس زیر لایه‌ها توسط محلول اسیدی TTIP در اتانول به عنوان لایه سد کننده حفره با لایه نشانی چرخشی، لایه-نشانی می‌شوند. زیرلایه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه حرارت‌دهی می‌شوند. سپس نانوذرات TiO_2 (20nm) که خمیر آن به نسبت ۱ به ۳.۵ توسط اتانول رقیق شده است و لایه Al_2O_3 که خمیر آن نیز با اتانول رقیق شده است، با روش لایه نشانی چرخشی لایه نشانی می‌شوند و سپس در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه حرارت‌دهی می‌شوند. لایه کربنی با ضخامت‌های مختلف که توسط دفعات لایه‌نشانی کنترل می‌شود به روش دکتر بلید بر روی لایه‌های قبلی لایه‌نشانی شده و در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه حرارت‌دهی می‌شود. پس از نشانیدن قطره‌ای از PbI_2 (2 μ l) بر روی کاتد کربن و سپس حرارت‌دهی ۷۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول متیل‌آمونومیدید در ۲- پروپرانول غوطه‌ور می‌شوند و سپس مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه حرارت‌دهی می‌شوند. رنگ نمونه‌ها وقتی از سمت آند مشاهده می‌شوند به صورت سیاه است که نشان‌دهنده تشکیل $CH_3NH_3PbI_3$ در حالت جامد است.

۳- بحث و نتایج

شکل ۱ طرحواره‌ای از سلول‌های خورشیدی پروسکایت بر پایه کاتد کربن که لایه TiO_2 نانومتخلخل، لایه عایق Al_2O_3 و لایه کربن بر روی زیر لایه (لایه سد کننده حفره FTO/ TiO_2) به صورت لایه به لایه، لایه‌نشانی شده‌اند را نشان می‌دهد.



شکل ۱: طرحواره‌ای از سلول‌های پروسکایت ساخته شده بر پایه خمیر کربنی

سلول‌های خورشیدی هیبریدی بر پایه هالیدهای سرب (Perovskite solar cells) در سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ابزارهای فوتولتائیک مطرح شده‌اند. این سلول‌ها ابتدا در سال ۲۰۰۹ معرفی شدند که رشد سریعی در سال‌های اخیر داشته‌اند [۱]. در این سلول‌ها از ماده پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ به عنوان حساس‌کننده برای سلول‌های بر پایه تیتانیوم‌دی‌اکسید استفاده می‌شود. بیشترین کاتدهای مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی پروسکایت، اغلب فلزات طلا و نقره هستند که تحت شرایط خلا بالا باید لایه‌نشانی شوند [۲]. بنابراین استفاده از کاتدهای با قیمت مناسب در این نوع از سلول‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کربن یکی از مواد ارزان‌قیمت با فراوانی بالا در طبیعت می‌باشد که در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ نیز مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از ویژگی‌های کربن این است که تابع کار آن eV ۵- بسیار نزدیک به طلا eV ۵/۱- می‌باشد [۳]. بنابراین این ویژگی‌ها کربن را به عنوان یک ماده مناسب برای جایگزینی طلا در کاتد سلول‌های خورشیدی پروسکایت بر پایه $CH_3NH_3PbI_3$ معرفی می‌کند. در این مقاله از کاتد کربن در سلول‌های خورشیدی پروسکایت با استفاده از فرایندهای لایه‌نشانی پیرنت استفاده شده است. بواسطه این‌که پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ می‌تواند بطور همزمان به‌عنوان جمع‌آوری کننده نور و رسانای حفره عمل کند، در این‌جا سلول‌های ساخته شده فاقد هرگونه ماده نوع p برای انتقال حامل بار مثبت می‌باشند.

۲- روش آزمایش

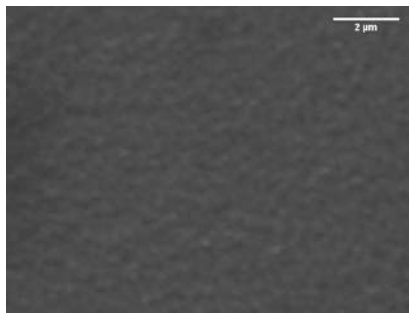
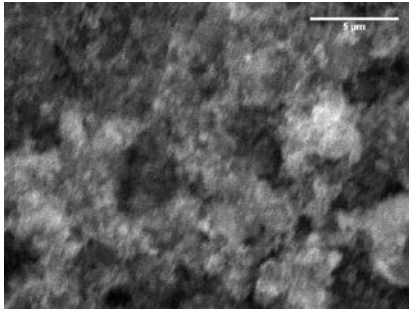
۲-۱ تهیه خمیر کربنی

یک گرم کربن سیاه با مقادیر مناسبی از پودر گرافیت و نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در حلال تریپنول حل می‌شوند و سپس اتیل سلولز به محلول افزوده می‌شود. محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت آلتراسونیک قرار می‌گیرد و سپس تا بدست آوردن غلظت مناسب اجازه می‌دهیم تا حلال آن تبخیر شود.

۲-۲ ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت بر

پایه خمیر کربنی

می‌دهد. قبل از تزریق پیش‌ماده‌های پروسکایت، تخلخل-هایی در سطح کربنی پس از حرارت‌دهی آن، مشاهده می‌شود که این تخلخل‌ها به نفوذ ماده پروسکایت به داخل لایه TiO_2 کمک می‌کنند. پس از تزریق پیش‌ماده‌های پروسکایت، تخلخل‌های موجود در سطح کربن پر می‌شوند.

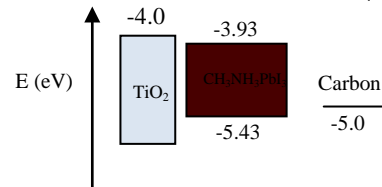


شکل ۴: تصاویر SEM سطح کاتد کربنی قبل و بعد از تزریق پیش‌ماده‌های پروسکایت

یک لایه بسیار ضخیم از کاتد کربنی از نفوذ PbI_2 به داخل لایه TiO_2 جلوگیری می‌کند و در نتیجه این باعث پرتشدگی ناقص منافذ آن می‌شود و این امر منجر به کاهش جذب نور و در نتیجه کاهش چگالی جریان می‌شود. در حالی که یک لایه بسیار نازک از کاتد کربنی هم ضریب گنجایش (Fill Factor) را کاهش می‌دهد که این به دلیل رسانندگی کم می‌باشد. بنابراین ضخامت لایه کربنی باید مقدار بهینه‌ای را داشته باشد. به‌منظور فهم دقیق اثر کاتد کربنی متخلخل و بدست آوردن ضخامت بهینه، سلول‌هایی با ضخامت‌های مختلف کربن ساخته شدند. شکل ۵ تصاویر SEM از سطح مقطع لایه‌های کربنی با ضخامت‌های مختلف را نمایش می‌دهد.

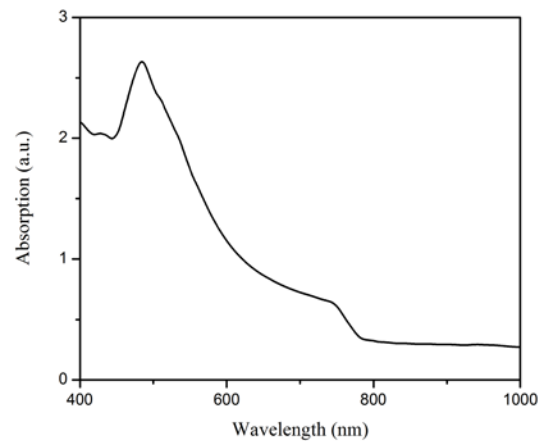
در جدول ۱ رسانندگی‌های لایه‌های کربنی با ضخامت‌های مختلف، نمایش داده شده‌اند. مشخص است که با افزایش ضخامت لایه کربنی، رسانندگی لایه‌ها افزایش می‌یابد.

در این سلول‌ها، وقتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ نور را جذب می‌کند، الکترون را در تراز رسانش (-3.93 eV) و حفره را در تراز ظرفیت (-5.43 eV) ایجاد می‌کند. چون نور رسانش TiO_2 در 4 eV است و نور رسانش Al_2O_3 در 1.32 eV می‌باشد، بنابراین الکترون در نور رسانش $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ تنها می‌تواند به TiO_2 برود. حفره در تراز ظرفیت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ هم می‌تواند به کربن (-5 eV) برود (شکل ۲).



شکل ۲: ترازهای انرژی متناظر با TiO_2 ، $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ و Carbon

طیف جذبی لایه پروسکایت بر روی زیرلایه‌های TiO_2 و Al_2O_3 در شکل ۳ نمایش داده شده است.

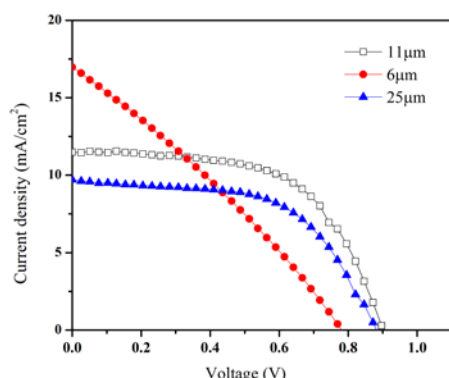


شکل ۳: تصاویر SEM سطح کاتد کربنی قبل و بعد از تزریق پیش‌ماده‌های پروسکایت

طیف جذبی نشان‌دهنده این است که جذب در ناحیه وسیعی از طیف مرئی صورت گرفته است.

مطالعه بر روی کاتد کربن به عنوان یک جزء ضروری از این دسته از سلول‌ها، بسیار مهم است. ضخامت لایه کاتد کربنی مزوپروس بر روی کریستالی شدن PbI_2 و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ اثر می‌گذارد، چون مسیری برای نفوذ هردو پیش‌ماده‌های PbI_2 و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ می‌باشد [۴]. شکل ۴ تصاویر SEM سطح کاتد کربنی را قبل و بعد از تزریق PbI_2 و غوطه‌وری در محلول $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ نشان

پروسکایت به داخل TiO_2 ، کاهش می‌یابد. مشاهده می‌شود که بهترین عملکرد سلول‌ها مربوط به ضخامت لایه کربنی در حدود $11 \mu\text{m}$ است.



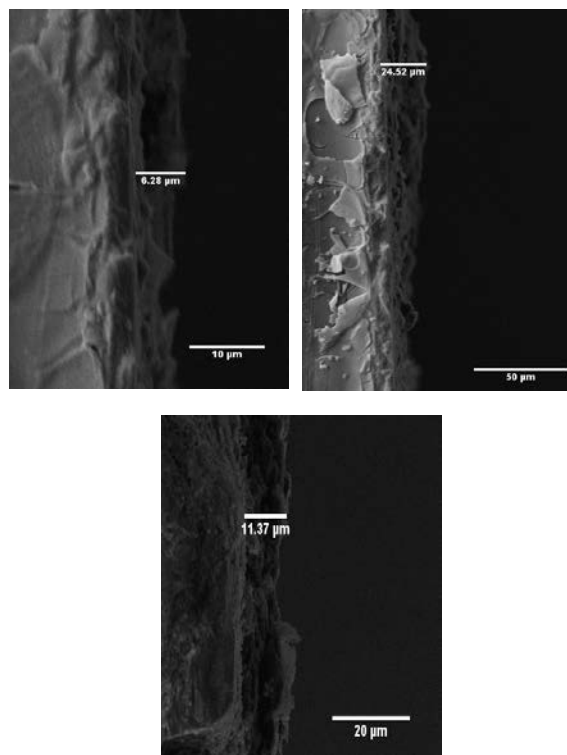
شکل ۶: منحنی‌های چگالی جریان-ولتاژ با استفاده از ضخامت‌های مختلف کاتد کربن

۴- نتیجه‌گیری

سلول‌های پروسکایت بدون استفاده از ماده انتقال دهنده حفره و با استفاده از $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به عنوان جاذب نور و حامل حفره ساخته شدند. این سلول‌ها با استفاده از کاتد کربنی و بصورت کاملاً قابل پرینت تهیه شدند. مشاهده می‌شود که تغییر ضخامت لایه کربنی بر روی رسانندگی آن اثر می‌گذارد و با افزایش ضخامت، رسانندگی لایه‌ها بهتر می‌شود. اما در عین حال این افزایش ضخامت باعث نفوذ کمتر ماده پروسکایت به لایه تیتانیوم‌دی‌اکسید می‌شود. از آنجا که ضخامت لایه کربنی بر عملکرد سلول اثر می‌گذارد، ضخامت بهینه لایه کربنی برای این سلول‌ها بدست آمد که در حدود $11 \mu\text{m}$ می‌باشد.

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] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells.," *Nature*, Vol. 499, No. 7458, pp. 316-325, 2013.
- [3] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, and H. Han, "Full printable processed mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells with carbon counter electrode.," *Sci. Rep.*, Vol. 3, pp. 3132, 2013.
- [4] T. Leijtens, B. Lauber, G. E. Eperon, S. D. Stranks, and H. J. Snaith, "The importance of perovskite pore filling in organometal mixed halide sensitized TiO_2 -based solar cells.," *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 5, No. 7, pp. 1096-1102, 2014.



شکل ۵: تصاویر SEM سطح مقطع لایه‌های کربنی با ضخامت‌های مختلف

جدول ۱: رسانندگی لایه‌های کربن با ضخامت‌های مختلف

6 μm	11 μm	25 μm
88 Ω/\square	31 Ω/\square	17 Ω/\square

شکل ۶ مشخصه‌های چگالی جریان و ولتاژ این سلول‌ها را تحت تابش 1.5 AM و $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ نشان می‌دهد. پارامترهای دیگر در جدول ۲ خلاصه شده‌اند.

جدول ۲: پارامترهای فوتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایت با استفاده از ضخامت‌های مختلف کاتد کربن

ضخامت کاتد کربن	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)
6 μm	0.782	16.97	0.29	3.87
11 μm	0.910	11.48	0.58	6.08
25 μm	0.884	9.70	0.56	4.87

همانگونه که منحنی‌های چگالی جریان-ولتاژ نشان می‌دهند با کاهش ضخامت چگالی جریان افزایش یافته و ضریب گنجایش به دلیل کاهش رسانندگی، کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است. با افزایش ضخامت لایه کربنی تا $25 \mu\text{m}$ میکرومتر نیز چگالی جریان به دلیل کاهش نفوذ مواد