



بررسی اثر تغییر هالوژن در عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایتی سرب هالید

محبوبه سادات حسینی، احمد مشاعی، عبدالعلی علیزاده، نسیم محمدیان

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه

چکیده - از آنجایی که لایه پروسکایت نقش مهمی در بهبود عملکرد سلول خورشیدی ایفا می کند، تنظیم خواص اپتیکی ماده ی پروسکایت از طریق کنترل ترکیبات سازنده ی آن امکان پذیر است. لذا در این پژوهش پارامترهای فوتوولتایی سلول های خورشیدی ساخته شده بر پایه ی پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ و $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ بررسی شده است. بهترین بازده بهدست آمده برای $CH_3NH_3PbI_3$ و $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ به ترتیب برابر ۷/۶۱٪ و ۹/۶۱٪ است که بازدهی بالاتر برای $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ناشی از ضریب پرشدگی بهتر آن است.

کلیدواژه- سلول خورشیدی پروسکایتی، پروسکایت هالوژن ترکیبی

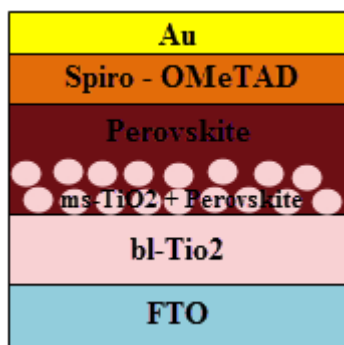
The effect of halogen variation in performance of lead halide perovskite solar cells

Mahbube sadat Hosseini, Ahmad Moshaii, Abdolali Alizadeh, Nasim Mohammadian

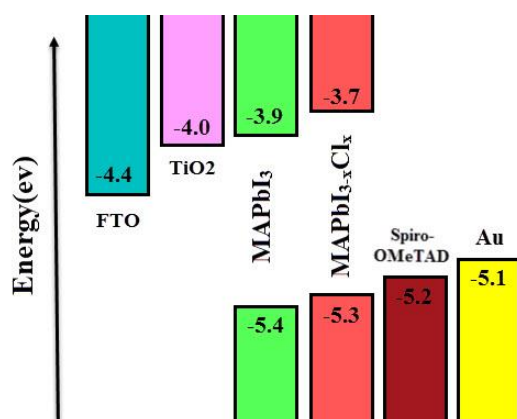
Tarbiat Modares University, Science Faculty

Abstract- Since the perovskite layer plays an important role in improving performance of perovskite solar cells, adjusting optical properties of the perovskite material is accessible by controlling the constituents of the perovskite layer. Therefore, in this study, photovoltaic parameters of solar cells made based on $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ perovskites are investigated. The best power conversion efficiency obtained for $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ were 7.61% and 9.61% respectively. Also, the higher efficiency of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ was due to better fill factor of the cell made by this material.

Keywords: Perovskite solar cell, mixed halide perovskite



شکل ۱: نحوه‌ی قرارگیری لایه‌های مختلف در سلول خورشیدی پروسکایتی



شکل ۲: چیدمان ترازهای انرژی لایه‌های مختلف سلول خورشیدی پروسکایتی

۲- روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد موردنیاز

شیشه رسانای Fluorine-doped Tin Oxide (FTO)، هیدروکلریک اسید، پودر روی، اتانول، استون، محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید، محلول تیتانیوم تتراکلرید، خمیر نانو ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، پودر سرب یدید، پودر سرب کلرید، پودر متیل آمونیوم یدید، دی متیل فرمامید، ایزوپروپانول

۲-۲- روش ساخت سلول

برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی، ابتدا قسمتی از زیر لایه‌ی شیشه‌ای FTO توسط پودر روی و محلول ۲مولار تیتروکلریک اسید لایه‌برداری شد. زیر لایه‌ها ابتدا با کف صابون و آب دیونیزه شستشو شد و سپس حدود ۱۵

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، در میان نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به علت قیمت ارزان و رشد سریع بازده (۳/۸٪ در سال ۲۰۰۹ [1] تا ۲۲/۱٪ در سال ۲۰۱۶ [2]) مورد توجه قرار گرفته‌اند. پروسکایت‌ها ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی مطلوبی جهت استفاده در وسایل الکتریکی نوری^۱ دارند که از آن جمله می‌توان به جذب بالا، گاف نواری مستقیم [3]، تحرک پذیری زیاد حامل‌های بار [4] و انرژی بستگی اکسایتونی [5] کم اشاره کرد. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی عموماً از سه لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی الکترون، جاذب پروسکایت و انتقال‌دهنده‌ی حفره تشکیل شده‌اند. نکته قابل ملاحظه در انتخاب مواد برای لایه‌های مختلف، توجه به چیدمان ترازهای انرژی این مواد در کنار یکدیگر است بطوریکه باید تراز ر سانش پروسکایت بالاتر از تراز ر سانش ماده‌ی انتقال‌دهنده‌ی الکترون (TiO₂) و تراز ظرفیت آن پایین‌تر از تراز ظرفیت ماده‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره (Spiro-OMeTAD) باشد. نحوه‌ی قرارگیری این لایه‌ها و تراز انرژی مربوط به آن‌ها بترتیب در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. به موادی با ساختار شیمیایی AMX₃ پروسکایت می‌گویند که A کاتیون تک ظرفیتی آلی یا معدنی (CH(NH₂)₂⁺، CH₃NH₃⁺ و Cs⁺)، M کاتیون فلزی دوظرفیتی (Pb²⁺، Sn²⁺، Ge²⁺) و X آنیون تک ظرفیتی (هالوژن‌های Cl⁻، Br⁻، I⁻) است. با توجه به پژوهش‌های انجام شده، هر یک از این مؤلفه‌ها می‌توانند نقش بسزایی در کیفیت و عملکرد سلول خورشیدی ایفا کنند [6]. بر همین اساس در این پژوهش اثر تغییر هالوژن بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی مورد توجه قرار گرفته است. از میان پروسکایت‌های موجود، دو نوع پروسکایت MAPbI₃ و MAPbI_{3-x}Cl_x انتخاب و سنتز شد. سپس محلول پیش ماده‌ی حاصل، بر روی لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی الکترون (TiO₂) به روش پوشش دهی چرخشی لایه‌نشانی شد به دنبال آن لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره (Spiro-OMeTAD) و اتصال پشتی (طلا)، روی آن قرار گرفت و پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با دو نوع پروسکایت مذکور اندازه‌گیری و مقایسه شد.

^۱ Optoelectronic devices

حفره مقدار ۲۰ میکرو لیتر از محلول Spiro-OMeTAD که با توجه به پژوهش‌های گزارش شده تهیه شده بود [7]، به روش چرخشی با ۴۰۰۰ دور در دقیقه روی لایه‌ی پروسکایت قرار گرفت. سرانجام ۶۰ نانومتر لایه‌ی طلا به روش تبخیر حرارتی (PVD)^۱ روی لایه‌ی Spiro-OMeTAD لایه نشانی شد.

۳-۲- نتایج و نمودارها

با استفاده از دستگاه Sharif Solar Simulator پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی تحت تابش‌دهی $AM1.5G, 100mWcm^{-2}$ اندازه‌گیری شد. پارامترهای فوتوولتایی بهترین سلول برای هر دو نوع پروسکایت در جدول ۱ گردآوری شده است. شکل ۳ نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ سلول‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده برای ساختار سلول‌های پروسکایتی در حالتی که کلر در ساختار پروسکایت وارد شده با توجه به افزایش ضریب پرتشدگی به نظر می‌رسد مقاومت‌های داخلی سلول تقریباً کاهش یافته است اما همان‌طور که از نتایج جدول ۱ مشخص است این بهبود کیفیت در اثر وارد شدن کلر نتوانسته جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز سلول را بهبود بخشد. این مسئله می‌تواند به دلیل افزایش نرخ باز ترکیب روی سطح $MAPbI_{3-x}Cl_x$ با لایه‌های کناری‌اش باشد که موجب کاهش جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز شده است.

جدول ۱: پارامترهای فوتوولتایی به دست آمده برای بهترین سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه‌ی دو نوع پروسکایت $MAPbI_3$ و $MAPbI_{3-x}Cl_x$ و ولتاژ مدار باز، j_{sc} چگالی جریان مدار کوتاه، FF ضریب پرتشدگی و PCE بازده تبدیل توانی)

پروسکایت	V_{oc} (V)	j_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE %
$MAPbI_3$	۰/۸۴	۲۲/۵۵	۰/۴	۷/۶۱
$MAPbI_{3-x}Cl_x$	۰/۷۳	۲۲/۲۳	۰/۵۹	۹/۶۱

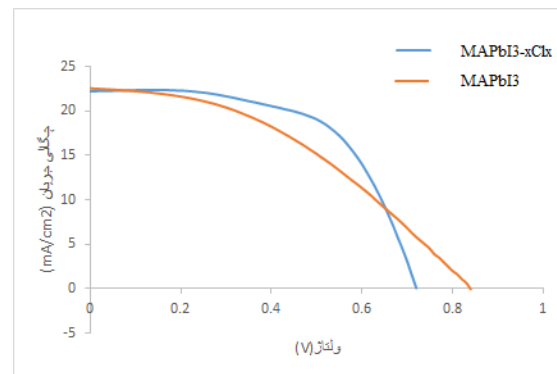
به هر حال نتایج نشان می‌دهد که سلول‌های ساخته شده در حالتی که کلر درون ساختار پروسکایت وارد شده بازده بهتری را از خود نشان داده‌اند که این مسئله بیشتر تحت تأثیر کاهش مقاومت‌های داخلی سلول و کریستالیتی بهتر در اثر تزریق کلر به ساختار پروسکایت اتفاق افتاده است.

دقیقه در حمام اولتراسونیک با استون و اتانول قرار گرفت. پس از خشک شدن زیر لایه‌ها، لایه‌ی سد کننده‌ی حفره TiO_2 با استفاده از لایه نشانی چرخشی ۲۰۰۰ دور در دقیقه‌ی محلول اسیدی تیتانیوم ایزوپروپوکسید در اتانول و پخت در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه به دست آمد. برای به دست آوردن لایه‌ی 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. لایه‌ی متخلخل TiO_2 با لایه نشانی چرخشی ۴۵۰۰ دور در دقیقه‌ی محلول خمیر نانو ساختار TiO_2 رقیق شده در اتانول و قرارگیری در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تشکیل شد. مجدداً لایه‌ی متخلخل در محلول تیتانیوم تتراکلرید ۴۰ میلی‌مولار 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. برای پروسکایت $MAPbI_3$ ، از روش لایه نشانی چرخشی دومرحله‌ای استفاده شد بدین صورت که ابتدا محلول ۱ مولار سرب‌یدید در دی‌متیل فرمامید تهیه شده و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش قرار گرفت سپس محلول حاصل به روش چرخشی با ۳۰۰۰ دور در دقیقه برای ۵ ثانیه و ۶۵۰۰ دور در دقیقه برای ۵ ثانیه لایه نشانی شده و به مدت ۳ دقیقه در ۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۵ دقیقه در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. پس از سرد شدن زیر لایه‌ها محلول متیل آمونیوم یدید در ایزوپروپانول (۲۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به صورت چرخشی روی زیر لایه‌ی سرب یدید لایه نشانی شده و به مدت ۵ دقیقه در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای پروسکایت $MAPbI_{3-x}Cl_x$ ، محلول ۴۰٪ وزنی متیل آمونیوم یدید و سرب کلرید با نرخ مولی ۳ به ۱ در دی‌متیل فرمامید تهیه شد و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش قرار گرفت. سپس محلول حاصل روی لایه‌ی متخلخل TiO_2 به روش چرخشی با ۲۰۰۰ دور در دقیقه لایه نشانی شد و به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس سلول‌های ساخته شده، پیش از زدن لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره و الکتروود شمارنده یک شب در دسیکاتور قرار گرفت. برای لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی

^۱ Physical Vapor Deposition

T. Edvinsson, "Effect of metal cation replacement on the electronic structure of metalorganic halide perovskites: Replacement of lead with alkaline-earth metals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 93, no. 14, pp. 1-10, 2016.

- [7] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N.-G. Park, "Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 11, pp. 927-32, Nov. 2014.



شکل ۳: نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ برای دو نوع پروسکایت

۳- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با مقایسه‌ی پارامترهای فوتوولتایی به‌دست‌آمده برای دو نوع پروسکایت MAPbI_3 و $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ و با توجه به بازده و ضریب پرشدگی بهتر $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ، ظاهراً بهبود کیفیت این نوع لایه‌ی پروسکایت و یا اتصال بهتر آن با انتقال‌دهنده‌های الکترون و حفره را داریم.

سیاسگزاری

در اینجا شایسته است از همه کسانی که در انجام مراحل تحقیقاتی و آزمایشگاهی پروژه بودند؛ به‌ویژه از اعضای محترم گروه فیزیک دانشگاه تربیت مدرس، کمال تشکر و قدردانی را نماییم.

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. 6050-1, May 2009.
- [2] "nrel." [Online]. Available: http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg.
- [3] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Gratzel, and H. Han, "A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability," *Science (80-.)*, vol. 345, no. 6194, pp. 295-298, Jul. 2014.
- [4] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019-9038, Aug. 2013.
- [5] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, and N. Miura, "Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$," *Solid State Commun.*, vol. 127, no. 9-10, pp. 619-623, Sep. 2003.
- [6] M. Pazoki, T. J. Jacobsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, and