



بررسی اثر دما بر مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون انتقال دهنده‌ی حفره

مهناز مظفری^۱، عباس بهجت^۲، بی بی فاطمه میرجلیلی^۳

^۱ گروه پژوهشی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد

^۲ گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

^۳ گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه یزد

چکیده - در این پژوهش برای لایه‌نشانی پروسکایت، از روش لایه‌نشانی دو مرحله‌ای استفاده شد. در مرحله اول، محلول سرب‌یدید به روش لایه-نشانی چرخشی بر روی لایه‌ی نانو ساختار تیتانیوم‌دی‌اکسید قرار گرفت. در مرحله دوم، با روش لایه‌نشانی غوطه‌وری، محلول ایزوپروپانول FAI $(HC(NH_2)_2I)$ با دماهای مختلف بر روی سرب‌یدید نشاند. نتیجه‌ی این دو مرحله لایه‌نشانی، قرار گرفتن یک لایه‌ی پروسکایت $HC(NH_2)_2PbI_3$ بر روی لایه‌ی متخلخل TiO_2 بود. مشخصه‌یابی فوتوولتایی سلول، از قبیل بازده تبدیل توان، ضریب پرشدگی، ولتاژ مدار باز، چگالی جریان مدار کوتاه انجام گرفت و نتایج با یکدیگر مقایسه گردید تا دمای بهینه مشخص شود.

کلید واژه: پروسکایت، سلول‌های خورشیدی نانو ساختار، دما، لایه‌نشانی دو مرحله‌ای.

Temperature effects on photovoltaic properties of hole- transport- free perovskite solar cells

M. Mozaffari ^{a,b}, A. Behjat ^{a,b}, and F. Mirjalili ^{a,c}

^a Photonics Research Group, Engineering Research Center, Yazd University, Yazd, Iran

^b Atomic and Molecular Group, Physics Department, Yazd University, Yazd, Iran

^c Chemistry Department, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract- In this research, two-step deposition technique was used to fabricate and modify perovskite solar cells. In first step, PbI_2 solution deposited on TiO_2 nanostructure by spin coating method. Then the substrate dipped in Formamidine iodide solution at different temperatures to form $HC(NH_2)_2PbI_3$ perovskite. The photovoltaic characterization of solar cell such as the power conversion efficiency (PCE), Fill Factor (FF), Open Circuit Voltage (V_{oc}) and Short Circuit Current (J_{sc}) were analyzed to obtain the optimum dip-coating temperature.

Keywords: Perovskite, Nanostructured Solar Cells, Temperature, two-step deposition technique.

۱- مقدمه

هیدروکلریک اسید، پودر روی، اتانول، ایزوپروپانول، تیتانیوم ایزوپروکسید، خمیر نانو ساختار تیتانیوم دی اکسید، دی-متیل فرمامید، پودر سربیدید، پودر $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$.

۲-۲- روش ساخت سلول های خورشیدی پروسکایتی

جهت ساخت سلول های خورشیدی پروسکایتی، ابتدا بخشی از لایه ی FTO بر روی شیشه، با توجه به ساختار موردنظر به روش شیمیایی (پودر روی و HCl) لایه برداری شد. مراحل شستشو زیرلایه ها به ترتیب، با آب و صابون، آب مقطر، استون، اتانول تحت اولتراسونیک انجام شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $^{\circ}\text{C} 120$ قرار گرفت تا خشک شود. لایه ی سدکننده ی الکترون، به روش چرخشی و با سرعت چرخش 4000 دور بر دقیقه لایه نشانی شد. این لایه مانع از بازگشت الکترون و بازترکیب الکترون-حفره در سلول می شود. در ساخت این محلول، از تیتانیوم ایزوپروکسید به عنوان پیش-ماده TiO_2 ، محلول دو مولار هیدروکلریک اسید و اتانول استفاده شد [۶]. بعد از خشک شدن لایه در دمای $^{\circ}\text{C} 120$ ، تا دمای $^{\circ}\text{C} 500$ و به مدت ۶۰ دقیقه پخت داده شد. لایه ی نانو ساختار تیتانیوم دی اکسید نیز به روش چرخشی و با سرعت چرخش 4000 دور بر دقیقه لایه نشانی شد. برای انجام این کار، خمیر تیتانیوم دی اکسید با اتانول رقیق شد. این لایه، وظیفه ی انتقال الکترون را به عهده دارد. این لایه نیز ابتدا در دمای $^{\circ}\text{C} 120$ خشک شد و در ادامه، به مدت ۶۰ دقیقه تا دمای $^{\circ}\text{C} 500$ پخت داده شد. محلول زرد رنگ یک مولار سربیدید در دی متیل فرمامید، به روش چرخشی و با سرعت 4000 دور بر دقیقه، لایه نشانی شد. زیر لایه ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $^{\circ}\text{C} 90-70$ قرار گرفت و در مرحله ی دوم لایه نشانی، درون محلول $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ با غلظت 10 mg/ml در ایزوپروپانول با دماهای مختلف ($^{\circ}\text{C} 20$ (دمای محیط)، $^{\circ}\text{C} 40$ ، $^{\circ}\text{C} 60$ ، $^{\circ}\text{C} 80$ و $^{\circ}\text{C} 100$) غوطه ور شد. در این مرحله پروسکایت $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ تشکیل می شود. زیر لایه های غوطه وری شده در محلول با دماهای $^{\circ}\text{C} 20$ ، $^{\circ}\text{C} 40$ و $^{\circ}\text{C} 60$ در دمای $^{\circ}\text{C} 80$ و زیر لایه ها در محلول $^{\circ}\text{C} 100$ در دمای $^{\circ}\text{C} 80$ و زیر لایه ها در محلول $^{\circ}\text{C} 100$ در دمای $^{\circ}\text{C} 60$ به مدت ۲۰ دقیقه خشک شد. در آخرین مرحله، ۶۰ نانومتر طلا توسط دستگاه کندوپاش به عنوان الکتروود مقابل لایه نشانی شد.

در سال های اخیر تحقیقات در زمینه ساخت سلول های خورشیدی پروسکایتی به دلیل ویژگی های منحصر بفرد آن رشد چشم گیری یافته است. استفاده از پروسکایت در ساخت سلول های خورشیدی، اولین بار در سال ۲۰۰۹ میلادی توسط میاساکا گزارش شد. این سلول ها بر پایه ی سلول های خورشیدی حساس شده به رنگ (DSSCs) ساخته شد و پروسکایت به عنوان حساس کننده در این سلول ها به کار برده شد [۱]. از آنجا که الکتروولیت مایع استفاده شده در این سلول ها، باعث خوردگی پروسکایت می شد؛ در سال ۲۰۱۲ میلادی از الکتروولیت جامد به جای الکتروولیت مایع استفاده شد. این امر باعث افزایش پایداری سلول ها و نیز افزایش بازده آن تا ۹/۷٪ شد [۲]. پروسکایت های آلی-معدنی با کاتیون های آلی مختلف سنتز می شود. این امر نشان می دهد که اندازه کاتیون آلی در گاف اپتیکی پروسکایت تاثیر می-گذارد [۳]. با تغییر کاتیون CH_3NH_3^+ به یک کاتیون $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ بزرگتر، گاف انرژی پروسکایت کاهش می یابد. همچنین فاکتور تلورانس گلدشمیت در مورد کاتیون $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ بزرگتر است [۴]. پروسکایت FAPbI_3 دارای دو فاز $\alpha\text{-FAPbI}_3$ سیاه رنگ و $\delta\text{-FAPbI}_3$ زرد رنگ است [۵]. فاز $\alpha\text{-FAPbI}_3$ مناسب برای سلول های خورشیدی پروسکایتی است و با توجه به اینکه با تشکیل پروسکایت در دمای محیط یک لایه ی پروسکایت به رنگ قهوه ای روشن و گاهی زرد رنگ حاصل می شد؛ در این پژوهش اثر دماهای مختلف محلول ایزوپروپانول FAI در تشکیل پروسکایت FAPbI_3 به روش دو مرحله ای غوطه وری بررسی شد. در ادامه به اثر دماهای مختلف پخت لایه ی پروسکایت پرداخته شد و مشخصه های فوتوولتایی آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- روش انجام آزمایش

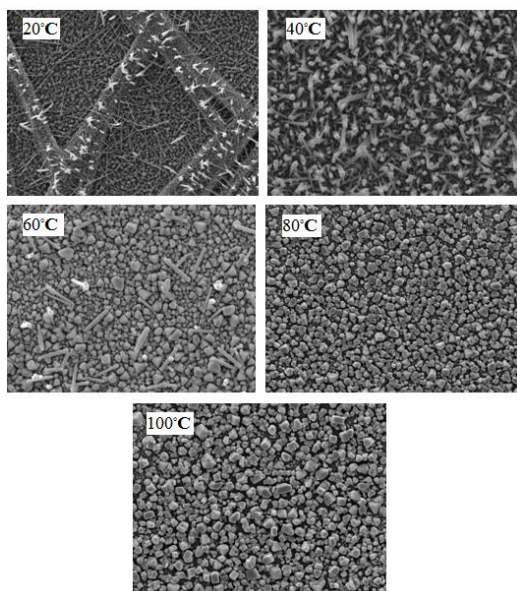
در این پژوهش برای لایه نشانی پروسکایت، از روش لایه-نشانی دو مرحله ای استفاده شد که در ادامه توضیح داده می شود.

۲-۱- مواد مورد نیاز

شیشه ی رسانای Fluorine-doped Tin Oxide (FTO).

۳- نتایج و داده‌ها

سرعت تبخیر می‌شود که منجر به تشکیل سطح پروسکایت غیریکنواخت می‌شود. به همین دلیل بازده تبدیل توان سلول‌ها با دمای 100°C محلول $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ کاهش می‌یابد.



شکل ۲: تصاویر SEM از سطح پروسکایت FAPbI_3 تشکیل شده در دماهای مختلف غوطه‌وری.

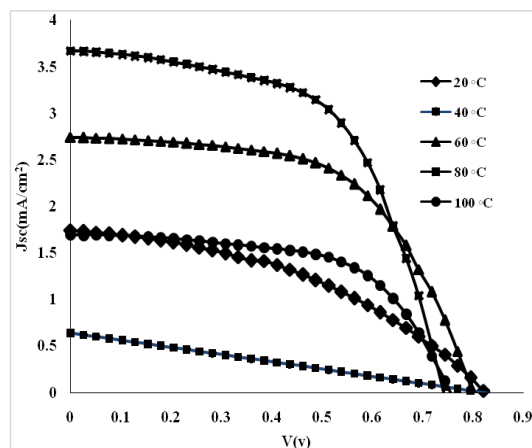
بنابراین در این پژوهش دمای 80°C به عنوان بهترین دمای محلول ایزوپروپانول $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ برای تشکیل پروسکایت انتخاب می‌شود و سپس به بررسی سه بازه دمایی مختلف (120°C – 100°C ، 165°C – 150°C و 185°C – 170°C) برای پخت لایه‌ی پروسکایت می‌پردازیم. در بازه دمایی 185°C – 170°C رنگ پروسکایت از قهوه‌ای تیره به زرد تبدیل می‌شود که می‌توان نتیجه گرفت که پروسکایت در این بازه دمایی از بین می‌رود. نمودار چگالی جریان – ولتاژ سلول‌ها با دماهای مختلف پخت در شکل ۳ نشان داده شده است.

در این پژوهش با افزایش دمای غوطه‌وری لایه‌ی پروسکایت با رنگ تیره‌تر (از قهوه‌ای روشن به سمت قهوه‌ای تیره متمایل به مشکی) تشکیل می‌شود. مشخصات فوتوولتایی سلول‌ها تحت تابش نور با توان 100 میلی‌وات بر سانتی مترمربع (AM1.5) اندازه‌گیری شد. مشخصه‌های فوتوولتایی از قبیل چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازده تبدیل توان را می‌توان در جدول ۱ مشاهده کرد. همچنین منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های ساخته شده را می‌توان در شکل ۱ مشاهده کرد.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای J_{sc} ، V_{oc} ، FF و PCE در دماهای مختلف غوطه‌وری.

dip-coating temperature ($^{\circ}\text{C}$)	20	40	60	80	100
$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	1.75	0.64	2.74	3.67	1.70
$V_{oc}(\text{V})$	0.82	0.81	0.81	0.73	0.76
FF(%)	40	25.5	57	58	59
PCE(%)	0.59	0.14	1.26	1.56	0.76

شکل ۱ نشان می‌دهد که سلول‌ها با دمای غوطه‌وری 80°C بهترین عملکرد را داشته است.



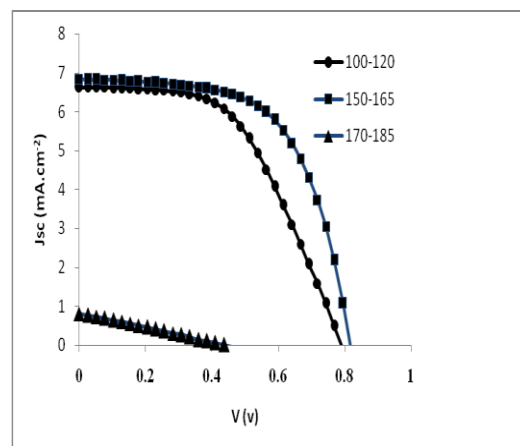
شکل ۱: نمودار چگالی جریان-ولتاژ مربوط به دماهای مختلف غوطه‌وری.

با توجه به تصاویر SEM از سطح پروسکایت با دماهای مختلف غوطه‌وری (100°C ، 80°C ، 60°C ، 40°C ، 20°C) در شکل ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش دمای غوطه‌وری، کریستال‌های پروسکایت بهتری تشکیل می‌گردد. البته در دمای 100°C محلول ایزوپروپانول $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ به

از اعضای محترم گروه پژوهشی فوتونیک دانشگاه یزد که در انجام این آزمایشات به ما یاری رساندند، تشکر و قدردانی فراوانی می‌شود.

مراجع

- [1] Kojima, Akihiro, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells." *Journal of the American Chemical Society* 131, no. 17 (2009): 6050-6051.
- [2] Kim, Hui-Seon, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon et al. "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%." *Scientific reports* 2 (2012): 591.
- [3] Pellet, Norman, Peng Gao, Giuliano Gregori, Tae-Youl Yang, Mohammad K. Nazeeruddin, Joachim Maier, and Michael Grätzel. "Mixed-organic-cation Perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting." *Angewandte Chemie International Edition* 53, no. 12 (2014): 3151-3157.
- [4] Aharon, Sigalit, Alexander Dymshits, Amit Rotem, and Lioz Etgar. "Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar cells." *Journal of Materials Chemistry A* 3, no. 17 (2015): 9171-9178.
- [5] Wang, Zaiwei, Yuanyuan Zhou, Shuping Pang, Zewen Xiao, Jiliang Zhang, Wenqiang Chai, Hongxia Xu, Zhihong Liu, Nitin P. Padture, and Guanglei Cui. "Additive-Modulated Evolution of HC (NH₂)₂PbI₃ Black Polymorph for Mesoscopic Perovskite Solar Cells." *Chemistry of Materials* 27, no. 20 (2015): 7149-7155.
- [6] Wang, Xiaomeng, Yanling Fang, Lei He, Qi Wang, and Tao Wu. "Influence of compact TiO₂ layer on the photovoltaic characteristics of the organometal halide perovskite-based solar cells." *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014): 569-576.



شکل ۳: نمودار چگالی‌جریان- ولتاژ مربوط به دماهای مختلف پخت لایه‌ی پروسکایت.

با توجه به مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های ساخته شده در جدول ۲ مشاهده می‌شود که در بازه دمایی °C-۱۶۵ تا °C-۱۵۰ سلول‌ها بهترین مشخصات فوتوولتایی را در مقایسه با دو محدوده دمایی دیگر داشته است.

جدول ۲: مقادیر پارامترهای Jsc, Voc, FF و PCE در دماهای پخت مختلف لایه‌ی پروسکایت.

Temperature (°C)	100-120	150-165	170-185
J _{sc} (mA/cm ²)	6.62	6.83	0.81
V (v)	0.78	0.81	0.45
FF (%)	53	62	26
PCE (%)	2.73	3.41	0.1

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مشاهده شد که با افزایش دمای غوطه‌وری، لایه‌ی پروسکایت تیره‌تر (از قهوه‌ای روشن به سمت قهوه‌ای تیره متمایل به مشکی) تشکیل می‌شود. با توجه به مشخصه‌یابی‌های فوتوولتایی، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای محلول ایزوپروپانول HC(NH₂)₂I در دمای °C-۸۰ شرایط برای تشکیل لایه‌ی پروسکایت با کریستال‌های مناسب‌تری فراهم می‌شود و افزایش دمای پخت در بازه دمایی °C-۱۶۵ تا °C-۱۵۰ باعث بهبود عملکرد فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی FAPbI₃ می‌شود.

سپاسگزاری