

بررسی و مقایسه اثر غلظت خمیر ZrO_2 بعنوان لایه مزوپروس بر عملکرد سلول

خورشیدی پروسکایتی ابرساختار بدون لایه انتقال دهنده حفره

علی اکبر دهقانی تفتی^۱، محمود برهانی زرنندی^۱، ناصر جهانبخشی زاده^۱، حجت امراللهی بیوکی^۱، ابوالفضل صفاری^۲

^۱گروه پژوهشی فوتونیک، دانشگاه یزد

^۲گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده - سلول های خورشیدی پروسکایتی بر پایه اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) نسبت به سلول های دیگر که بر پایه اکسیدهای فلزی مانند ZnO و TiO_2 ساخته می شوند دارای پایداری بیشتر و همچنین ولتاژمدار بالاتری می باشند. غلظت و شرایط لایه نشانی خمیر ZrO_2 که بعنوان لایه زیرین پروسکایت در جهت رشد بهتر بلور پروسکایت مورد استفاده قرار می گیرد، نقشی موثر در کارایی بهتر این لایه دارد. در این مقاله خمیر ZrO_2 ابتدا سنتز شده و سپس با نسبت های یک به پنج و یک به هشت در اتانول رقیق شده و ترکیب حاصل بعنوان لایه متخلخل زیرین لایه پروسکایت در ساختار سلول های خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار گرفته است. مشخصه یابی سلول های ساخته شده نشان می دهد میزان رقیق کردن خمیر ZrO_2 بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی موثر است و سلول ساخته شده بر اساس نسبت یک به هشت عملکرد بهتری را نشان می دهد.

کلیدواژه: اکسید زیرکونیوم، سلول خورشیدی پروسکایتی، لایه نشانی

Investigation and comparison of ZrO_2 paste concentration as mesoporous in super structure perovskite solar cell without hole transport layer

A.A. dehghani tafti^{a,b}, M. borhani zarandi^{a,b}, N. jahanbakhshi zade^{a,b}, H. amrollahi biyoki^{a,b}, A. saffari^{a,b}

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

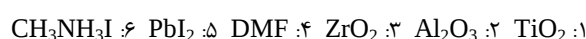
^b Atomic and Molecular Group, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract- Perovskite solar cell based on zirconium oxide (ZrO_2) has more stability and efficiency in comparison to the cells based on metallic oxides such as TiO_2 and ZnO . There are two important factors, concentration and coating paste conditions of ZrO_2 , which is used as perovskite bottom layer to support its growth. In this paper, firstly, ZrO_2 paste was synthesized and then with ratios 1:5 and 1:8, it was diluted in the ethanol. This mixture was used in the perovskite solar cell as porous bottom layer. Characterization of manufactured solar cell show that ZrO_2 paste dilution rate has high impact on the perovskite solar cell and hence ratio 1:8 presents more efficiency.

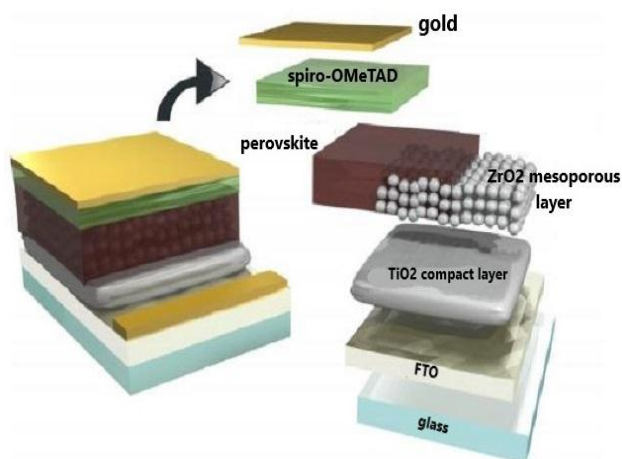
Keywords: Solar cell Perovskite, ZrO_2 , spin coating

۱- مقدمه

پروسکایت‌های آلی- معدنی اخیراً به عنوان نسل جدیدی از مواد حساس به نور در سلول‌های خورشیدی به کار برده می‌شود. در سال ۲۰۰۹ اولین سلول خورشیدی پروسکایتی، با اقتباس از سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ، توسط میاساکا معرفی گردید. وی و همکارانش $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ را به عنوان حساس‌کننده در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ مورد استفاده قرار دادند. ولی به دلیل خوردگی پروسکایت توسط الکترولیت مایع، این نوع سلول‌ها از پایداری کمی برخوردار بود [۱]. پارک و همکارانش با تغییر روش لایه‌نشانی پروسکایت توانستند بازده و پایداری این نوع سلول‌ها را بهبود بخشند [۲]. همچنین استفاده از الکترولیت‌های جامد مانند spiro-MeOTAD به جای الکترولیت مایع، عملکرد و پایداری این سلول‌ها را نیز بهبود بخشید [۳]. در سلول‌های مزوپروس پروسکایتی، اکسید تیتانیوم و ماده‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره به ترتیب، وظیفه انتقال الکترون و حفره را بر عهده دارند. اسنیس و همکارانش با جایگزین کردن لایه‌ی اکسیدتیتانیوم با لایه‌ی متخلخل اکسیدآلومینیوم متوجه شدند که پروسکایت می‌تواند علاوه بر جذب نور، وظیفه‌ی انتقال الکترون را نیز بر عهده بگیرد [۴]. از طرف دیگر تحقیقات صورت گرفته، نشان داد که پروسکایت می‌تواند به جای انتقال‌دهنده‌ی حفره نیز به کار رود. اگرچه بازده اولیه‌ی سلول‌های پروسکایتی ۸/۳٪ بود؛ ولی در حال حاضر به بازده ۲۲/۱٪ رسیده است که این بازده بسیار نزدیک به بازده سلول‌های خورشیدی سیلیکونی می باشد. [۵]. تجاری سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با مشکل پایداری این از سلول‌ها روبروست که یکی از راههای بهبود پایداری این سلول‌ها استفاده از اکسیدهای فلزی مثل اکسید تیتانیوم^۱، اکسید آلومینیوم^۲ و اکسیدزیرکونیوم^۳ است.



در این پژوهش، از خمیر اکسیدزیرکونیوم بعنوان لایه مزوپروس با نسبت‌های رقیق شده مختلف خمیر در اتانول مورد بررسی قرار گرفت و حالت بهینه آن بدست آمد. در شکل ۱ ساختار سلول خورشیدی بر پایه اکسیدزیرکونیوم با لایه انتقال دهنده حفره نشان داده شده است.



شکل ۱: طرح شماتیک از سلول خورشیدی پروسکایتی

۲- روش آزمایش

۲-۱- مواد مورد نیاز

شیشه‌ی لایه‌نشانی شده با اکسید رسانای فلزی، آلفا-ترپینئول، اتیل سلولز، اتانول، استیک اسید، دی متیل فرم‌آمید^۴، ایزوپروپانول، پودر نانوذرات زیرکونیوم، پودر سرب یدید^۵ و پودر متیل آمونیوم - یدید (مای)^۶. این مواد از شرکت ادوات نوری نانو ساختاری ایساتیس، شریف سولار و سیگما خریداری شده است. اندازه‌گیری مشخصات فوتوولتائیک سلول خورشیدی نیز توسط دستگاه Keithley2400 صورت گرفته است.

۲-۲- روش ساخت خمیر ZrO_2

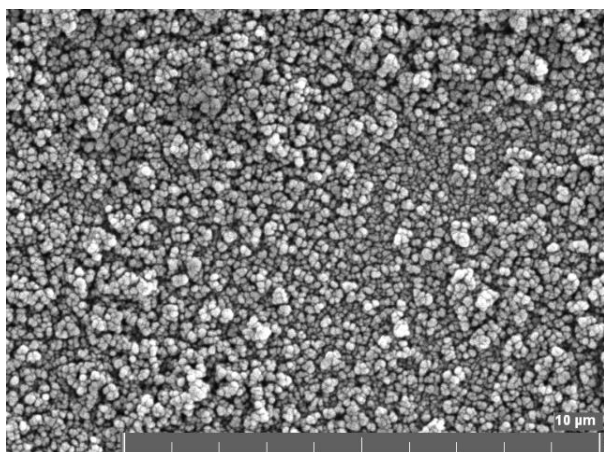
مقدار ۰/۵ میلی لیتر استیک اسید به ۳ گرم پودر اکسید زیرکونیوم اضافه شد، سپس ۱۲/۵ گرم آلفا-ترپینئول در حین چرخش، قطره قطره به آن اضافه شد و در نهایت ۳۰ میلی‌لیتر اتیل سلولز (۱۰٪

وزنی در اتانول) در حین چرخش، قطره قطره به محلول اضافه شد سپس محلول بر روی دستگاه هم زن مغناطیسی قرار داده شد و خمیر بدست آمده با نسبت های ۱ به ۵ و ۱ به ۸ در اتانول رقیق شد. درصد وزنی خمیر ساخته شده ۱۰٪ می باشد.

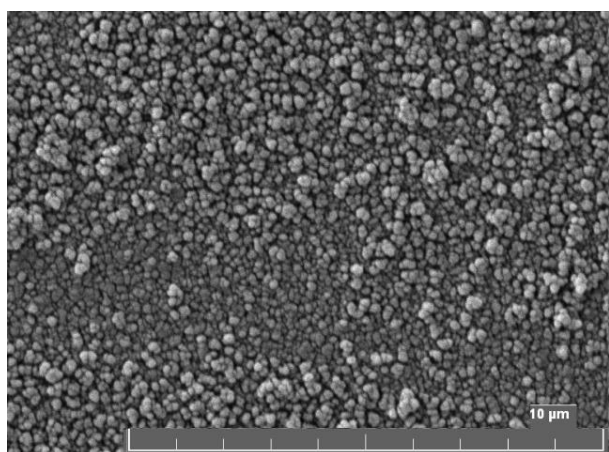
۲-۳- روش ساخت سلول خورشیدی

شیشه‌ی لایه‌نشانی شده با اکسید رسانای آلیایده با فلورین (FTO) با مقاومت ۱۵ اهم بر مربع به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. لایه‌ی FTO به روش شیمیایی (پودر روی و هیدروکلریک اسید) با توجه به مدل مورد نیاز الگودهی شد. سپس توسط مایع شست‌وشو، آب مقطر، استون و اتانول تحت اولتراسونیک قرار داده تا هرگونه آلودگی سطحی آن از بین رود. لایه‌ی سدکننده‌ی الکترون با ضخامتی در حدود ۱۰۰ نانومتر با روش لایه‌نشانی چرخشی، لایه‌نشانی و سپس تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه پخت داده شد. بعد از آن لایه‌ای از محلول رقیق شده خمیر زیرکونیم‌دی‌اکسید با روش لایه‌نشانی چرخشی با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه، به مدت ۶۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. زیرلایه به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک و سپس به مدت یک ساعت، تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شد. برای لایه‌نشانی پروسکایت بر روی لایه‌ی متخلخل از روش غوطه‌وری استفاده شد. ابتدا ۴۶۰ میلی گرم پودر سرب یدید در ۱ میلی‌لیتر دی‌متیل فرم‌آمید در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت هم خورد و بعد به روش لایه‌نشانی چرخشی، لایه‌نشانی شد. سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شد. در مرحله بعدی هر کدام از نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول مای غوطه‌ور شده و به مدت ۱۵ دقیقه داخل دسی کاتور قرار گرفت و بعد به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه پخت داده شده و در نهایت لایه نازک طلا با ضخامت ۴۰ نانومتر با روش اسپاتر در خلأ بر روی لایه پروسکایت قرار گرفت.

در این تحقیق خمیر اکسید زیرکونیوم ساخته شده در آزمایش اول با نسبت ۱ به ۵ و در آزمایش دوم با نسبت ۱ به ۸ در اتانول رقیق شد که تصویر SEM مربوط به آزمایش اول و دوم به ترتیب در شکل ۲ و شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲: تصویر SEM مربوط به آزمایش اول



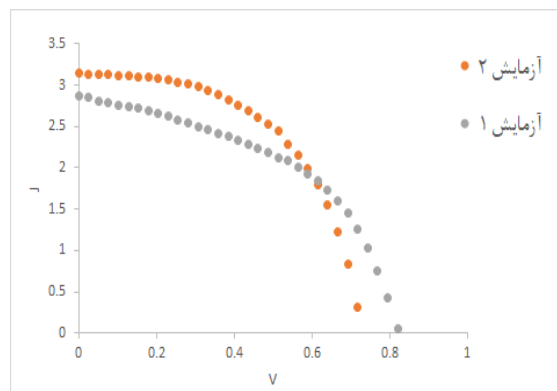
شکل ۳: تصویر SEM مربوط به آزمایش دوم

همان طور که از شکل ۲ و شکل ۳ مشاهده می‌شود رقیق کردن با نسبت ۱ به ۸ باعث کاهش میزان چسبندگی نانوذرات ZrO_2 و باعث یکنواخت‌تر شدن لایه تشکیل شده، می‌شود. همچنین نمودار جریان-ولتاژ در شکل ۴ و مشخصات فوتوولتاییکی آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

چسبندگی نانوذرات ZrO_2 بهم می‌شود که باعث یکنواخت‌تر شدن لایه تشکیل شده، می‌شود.

سپاسگزاری

از همکاری اعضای محترم گروه پژوهشی فوتونیک دانشگاه یزد و شرکت ادوات نوری نانو ساختاری ایستاتیس که در انجام این آزمایشات به ما یاری رساندند، تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۴: نمودار جریان ولتاژ سلول‌های ساخته شده

مراجع

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 17, pp 6050-6051, 2009.
- [2] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale*, Vol. 3, No. 10, pp 4088-4093, 2011.
- [3] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Scientific reports*, Vol. 2, pp, 2012.
- [4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", *Science*, Vol. 338, No. 6107, pp 643-647, 2012.
- [5] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Mesoscopic $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ heterojunction solar cells", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, No. 42, pp 17396-17399, 2012.
- [6] Bi, D., Moon, S. J., Häggman, L., Boschloo, G., Yang, L., Johansson, E. M., ... & Hagfeldt, A. Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ($CH_3NH_3PbI_3$) for thin film solar cells based on ZrO_2 and TiO_2 mesostructures. *Rsc Advances*, 3(41), 18762-18766. 2013.

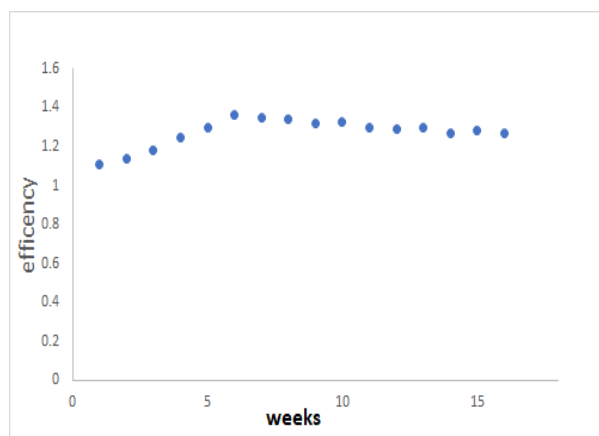
FTO / b - TiO_2 / m - ZrO_2 / $CH_3NH_3PbI_3$ / Au	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (v)	ff (%)	Eff (%)
آزمایش ۱	۲/۸۷	۰/۷۸۲	۰/۴۷	۱/۱۴
آزمایش ۲	۳/۱۴	۰/۷۳۱	۰/۵۱	۱/۴۹

جدول ۱: پارامتر مرتبط با سلول‌های ساخته شده

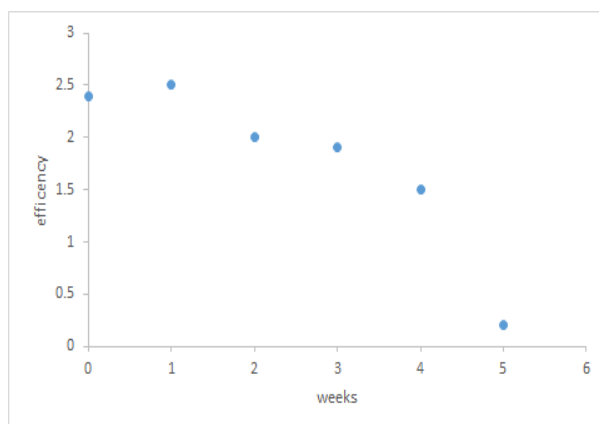
۳- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از دو نسبت مختلف برای رقیق شدن خمیر ZrO_2 در اتانول استفاده شد. با توجه به جدول مشخصات فوتولتاییکی و تصاویر SEM مشاهده شد که نسبت رقیق شدن ۱ به ۸ برای سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه ZrO_2 عملکرد بهتری را نسبت به رقیق شدن ۱ به ۵ داشته است. با توجه به اینکه ZrO_2 یک اکسید فلزی نارسا می‌باشد و در صورت ضخامت زیاد لایه به عنوان یک عایق عمل می‌کند، هرچه غلظت و ضخامت لایه مورد نظر کمتر باشد اثر مربوط به نارسایی به حداقل رسیده و انتقال بار به سمت فوتوآند افزایش یافته و باعث افزایش جریان و در نتیجه افزایش عملکرد سلول خورشیدی خواهد شد. این موضوع نشان دهنده این است که میزان رقیق کردن خمیر ZrO_2 نیز پارامتری مهم و موثر بر عملکرد سلول‌های خورشیدی بر پایه اکسید زیرکونیوم می‌باشد. همچنین رقیق کردن با نسبت ۱ به ۸ باعث کاهش میزان

شکل ۵ و شکل ۶ به ترتیب پایداری سلول خورشیدی ساخته شده با اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیوم را نشان می دهد.



شکل ۵: پایداری سلول ساخته شده با اکسید زیرکونیوم



شکل ۶: پایداری سلول ساخته شده با اکسید تیتانیوم

همان طور که از شکل ۵ و ۶ مشاهده می شود اگرچه بازده سلول ساخته شده با اکسید تیتانیوم بالاتر است اما پایداری آن نسبت به سلول ساخته شده با اکسید زیرکونیوم کمتر می باشد.