



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



تأثیر نسبت‌های مختلف حلال بر مورفولوژی و کارایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه‌ی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

ابراهیم یزدی^۱، عباس بهجت^۲، فرزانه ولی‌پور^۱، نعیمه ترابی^۲

^۱ گروه پژوهشی فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد
^۲ گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده - استفاده از دینامیک لایه نشانی اسید و باز لوئیس برای لایه نشانی فیلم پروسکایت یکی از راه‌های تهیه‌ی فیلم پروسکایت یکنواخت می‌باشد. از آنجایی که حلال‌های مورد استفاده برای ساخت محلول پروسکایت به طور مستقیم بر مورفولوژی و کارایی سلول خورشیدی پروسکایتی تأثیرگذار است در این پژوهش به بررسی تأثیر نسبت مختلف حلال بر مورفولوژی و کارایی سلول خورشیدی پرداخته شد. در گزارش‌های مختلف نسبت مناسب حلال DMSO به DMF ۱:۴ اعلام شده است. تصاویر SEM و منحنی ولتاژ-جریان نشان می‌دهد با توجه به شرایط موجود در محیط آزمایشگاه برخلاف گزارش‌های قبلی نسبت حجمی مناسب به صورت ۱:۹ از حلال‌های DMSO و DMF می‌باشد.

کلیدواژه - پروسکایت، پایداری، سلول خورشیدی، مزومخلخل، نانو ساختاری

The effects of different solvent ratios on the morphology and performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ based perovskite solar cells

E. Yazdi^{1,2}, A. Behjat^{1,2}, F. Valipour^{1,2}, N. Torabi^{1,2}

¹ Photonics Research Group, Yazd University, Yazd, Iran

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

Abstract- To achieve a pinhole-free and perovskite film with high crystalline use the Lewis acid-base adduct method is one of the viable way to regulate perovskite crystal growth. The solvents used to make the solution of perovskite directly affect the morphology and efficiency of the perovskite solar cells. In this study different ratio of DMSO-DMF were applied to fabricate solar cells. The suitable ratio of DMSO/DMF is reported as 1/4. Contrary to previous reports, it was shown that the ratio of 1/9 for DMSO/DMF is more suitable base on the experimental data.

Keywords: perovskite, stability, solar cell, meso-porous, nano-structure

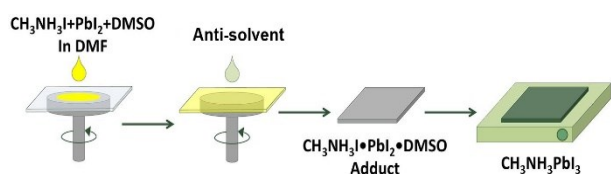
۱-مقدمه

پس از معرفی مواد آلی- معدنی هیبریدی پروسکایت به عنوان ماده‌ی جاذب در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه در سال ۲۰۰۹ [۱] و تغییر انتقال دهنده‌ی حفره از الکترولیت مایع به ماده‌ی جامد معدنی Spiro-OMeTAD نسل جدیدی از سلول‌های خورشیدی ظهور کرد [۲، ۳] و در مدت زمان کوتاهی توانست با جلب توجه محققان؛ رشد سریع بازده را به همراه آورد به گونه‌ای که بازدهی این نوع سلول‌ها از حدود ۳٪ در سال ۲۰۰۹ به بیش از ۲۳٪ در سال ۲۰۱۷ رسیده است [۴]. از عواملی که این مواد را برای استفاده در سلول‌های خورشیدی قابل استفاده کرده است می‌توان به خواص الکترو- اپتیکی مناسب؛ نظیر باندگپ مستقیم و قابل تنظیم، طول پخش زیاد حامل‌های بار، فرآیند ساخت آسان و... اشاره کرد. [۵، ۶].

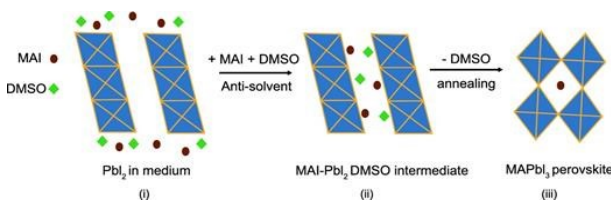
بر اساس ترتیب و نوع قرارگیری لایه‌ها بر روی هم هنگام ساخت سلول خورشیدی ساختارهای مختلفی برای این نوع از سلول‌ها پیشنهاد شده است؛ پارک و همکاران در سال ۲۰۱۴ با تحقیق بر روی ساختارهای مزومتخلخل^۱، ابر ساختار^۲، پلنر^۳ و حساس شده نشان دادند در میان ساختارهای فوق دو ساختار مزومتخلخل و پلنر بازدهی بیشتری دارد [۷]. در این پژوهش از ساختار مزومتخلخل بدون انتقال دهنده‌ی حفره که در شکل ۱ نشان داده شده، استفاده شده است. از عوامل تأثیرگذار بر روی بازدهی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی کیفیت لایه‌ی پروسکایت می‌باشد. مهندسی حلال به عنوان یکی از راه‌کارها برای رسیدن به کیفیت مناسب لایه‌ی پروسکایت توسط گروه‌های بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است [۸].

استفاده از روش لایه نشانی تک مرحله‌ای برای ساخت فیلم پروسکایت یکی از روش‌های متداول لایه نشانی می‌باشد. یکی از مشکلات استفاده از این روش کنترل رشد بلور پروسکایت است. تحقیقات نشان می‌دهد که ارتباط قوی بین حلال‌ها و روش‌های اصلاح رسوب‌گذاری بعد از لایه نشانی با هسته‌گذاری و رشد بلور وجود دارد. به نظر می‌رسد هرچه آهنگ هسته‌گذاری بیشتر باشد اندازه‌ی دانه‌ها بزرگ‌تر و فیلم یکنواخت‌تری تشکیل می‌شود. استفاده از دینامیک اسید و باز لئوئیس برای تهیه‌ی یک فیلم مناسب یکی از راه‌کارهای پیشنهاد شده و مؤثر برای رشد بلور پروسکایت می‌باشد. برای این کار ابتدا لازم است با حل کردن نمک سرب یدید (PbI₂) و متیل آمونیم یدید (MAI) در حلال‌های قطبی- حلقوی دی‌متیل فرمامید (DMF) و دی‌متیل سولفید (DMSO) محلول پروسکایت را آماده نمود [۸].

اسید لئوئیس به‌عنوان پایگاهی برای یک جفت الکترون دهنده و یک جفت الکترون گیرنده تعریف می‌شود [۹]. برای تهیه‌ی فیلم پروسکایت یکنواخت و باکیفیت با استفاده از فیلم‌های آماده شده با DMSO خالص نیاز به روشی برای حذف سریع و مناسب حلال داریم. یکی از این روش‌ها استفاده از یک حلال دیگر در محلول پیش ماده و سپس حذف آن با استفاده از آنتی‌سالونت در مرحله‌ی لایه نشانی می‌باشد. در شکل ۲ - ب دینامیک و مراحل لایه نشانی به روش تک مرحله‌ای



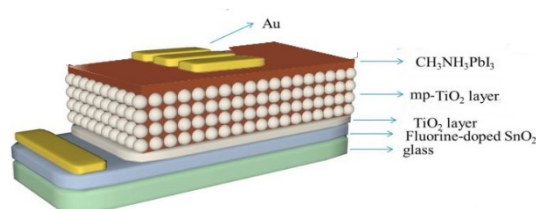
(الف)



(ب)

شکل ۲: (الف) شماتیک لایه نشانی پروسکایت به روش تک مرحله‌ای. (ب) دینامیک لایه نشانی

چرخشی نشان داده شده است.



شکل ۱: نمای ساختار سلول خورشیدی مزومتخلخل بدون انتقال دهنده- ی حفره

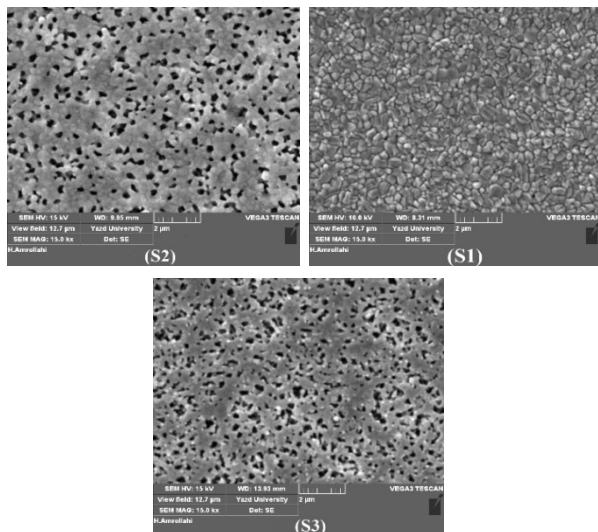
^۳ Planar

^۱ Meso-peros

^۲ Meso-Superstructured

$$S1 = \frac{1}{9} \left(\frac{DMSO}{DMF} \right), S2 = \frac{2}{8} \left(\frac{DMSO}{DMF} \right), S3 = \frac{3}{7} \left(\frac{DMSO}{DMF} \right)$$

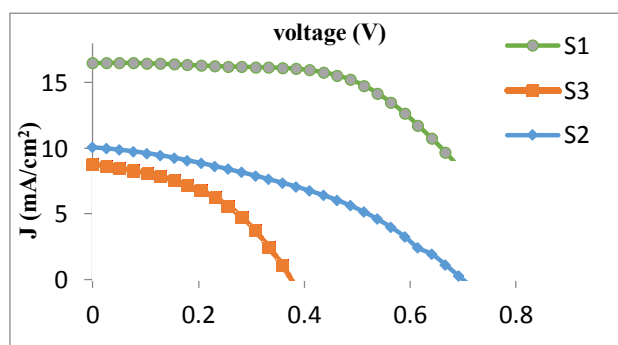
حفره‌هایی بر روی سطح است در حالی که نمونه‌ی S1 از مورفولوژی یکنواخت‌تری برخوردار است.



شکل ۳: تصاویر SEM از سطح پروسکایت

علاوه بر شکل‌گیری بهتر بلورهای پروسکایت در نمونه‌ی S2 نسبت به S3، فیلم نمونه‌ی S2 از حفره‌های کمتر و کوچک‌تری نسبت به S3 برخوردار است؛ در حالی که نمونه‌ی S1 دارای سطح یکنواخت و بلورهای بزرگ با مرزبندی دانه‌های مشخص است.

در شکل ۴ منحنی ولتاژ-جریان نمونه‌های ساخته شده با نسبت‌های مختلف نشان داده شده است. همچنین در جدول ۱ مشخصات فوتوولتائیکی نمونه‌ها از منحنی شکل ۳ استخراج شده است.



شکل ۴: منحنی ولتاژ-جریان

[†]Sputtering

در این پژوهش با تغییر نسبت حلال‌های DMF و DMSO به بررسی تأثیر نسبت‌های مختلف حلال‌ها بر مورفولوژی پروسکایت و کارایی سلول خورشیدی پرداخته شده است. نتایج حاصل از آنالیز ولتاژ-جریان (IV) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که نسبت ۹:۱ DMF به DMSO علاوه بر مورفولوژی مناسب مشخصات فوتوولتائیکی بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر دارد.

۲- روش آزمایش

برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی ابتدا قسمتی از شیشه‌ی FTO توسط پودر روی و محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار لایه برداری شد. سپس نمونه‌ی الگودهی شده به ترتیب با آب و صابون، آب دیونیزه، استون، اتانول و ایزوپروپانول به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک^۱ قرار گرفت بعد از اتمام مراحل شستشو به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ °C قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. لایه‌ی bl-TiO₂ به روش چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه لایه نشانی و سپس تحت دمای ۵۰۰ °C قرار گرفت. سپس از خمیر نانو ذرات TiO₂ با ابعاد ۲۰ نانومتر به عنوان لایه‌ی متخلخل استفاده شد. لایه‌ی پروسکایت با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی به صورت تک مرحله‌ای لایه نشانی شد، برای این منظور از نسبت‌های مختلف حجمی ۳:۷، ۲:۸ و ۱:۹ DMSO به DMF به عنوان حلال جهت آماده‌سازی محلول پروسکایت استفاده شد. همچنین محلول پروسکایت با حل کردن پیش ماده‌های PbI₂ و CH₃NH₃I₃ (MAI) سنتز شده در گروه فوتونیک دانشگاه یزد [۱۰] در DMSO به نسبت‌های ۱:۱:۲، ۱:۱:۳ و ۱:۱:۱ ساخته شد. در نهایت از آنتی‌سالونت^۲ جهت اصلاح سطح و آینه‌ای شدن فیلم پروسکایت استفاده گردید.

فیلم‌های آماده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ °C پخت داده شد. در انتها از روش کند و پاش^۳ برای لایه نشانی ۶۰ نانومتر طلا استفاده کردیم.

۳- بحث و نتایج

نسبت حلال‌ها در نمونه‌های ساخته شده به صورت زیر است: تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است نمونه‌ی S2 و S3 دارای

^۱ Ultrasonic

^۲ Anti-solvent

مراجع

- [۱] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," *Science*, vol. 338, 2012.
- [۲] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites," *Science*, vol. 338, pp. 643-647, November 2, 2012.
- [۳] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, *et al.*, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," *Sci Rep*, vol. 2, p. 591, 2012.
- [۴] <https://www.nrel.gov/pv/>. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.jpg> (۲۰۱۸).
- [۵] W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, "Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 4653-4658, 2014.
- [۶] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, *et al.*, "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃," *Science*, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [۷] H.-S. Kim, S. H. Im, and N.-G. Park, "Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 5615-5625, 2014.
- [۸] J. Wang, F. Di Giacomo, J. Brüls, H. Gortler, I. Katsouras, P. Groen, *et al.*, "Highly Efficient Perovskite Solar Cells Using Non-Toxic Industry Compatible Solvent System," *Solar RRL*, vol. 1, p. 170009, ۲۰۱۷.
- [۹] D. Li, J. Shi, Y. Xu, Y. Luo, H. Wu, and Q. Meng, "Inorganic-organic halide perovskites for new photovoltaic technology," *National Science Review*, 2017.
- [۱۰] E. Yazdi, A. Behjat, F. Valipour, N. Torabi, and A. Sani, "The effect of synthesis method of PbI₂ on the hole-transport-free perovskite solar cell performance," *Iranian Conference on Optics and Photonics Engineering and Technology*, vol. 24, pp. 13-16, 2018.
- [۱۱] P. Zhao, B. J. Kim, X. Ren, D. G. Lee, G. J. Bang, J. B. Jeon, *et al.*, "Antisolvent with an Ultrawide Processing Window for the One-Step Fabrication of Efficient and Large-Area Perovskite Solar Cells," *Advanced Materials*, p. 1802763, 2018.

جدول ۱: مشخصات فوتوولتاییکی

نمونه	V _{oc}	J _{sc}	FF	Eff%
S1	0.83	16.50	0.55	7.64
S2	0.70	10.06	0.39	2.80
S3	0.37	8.7684	0.44	1.44

عکس شیب نمودار در نقطه‌ای اتصال کوتاه وجود مقاومت سری را برای نمونه‌های S2 و S3 نشان می‌دهد که می‌توان این مقاومت را به کیفیت پایین لایه‌ی پروسکایت و وجود حفره‌ها روی سطح نسبت داد. در روش تک مرحله‌ای لایه نشانی در سه مرحله زیر صورت می‌گیرد:

در مرحله‌ی اول بعد از ریختن محلول بر روی زیر لایه و روشن کردن دستگاه لایه نشانی چرخشی در چند ثانیه اول ماده‌ی اضافی حذف می‌گردد. سپس هنگام ریختن آنتی سالونت حلال DMF به سرعت حذف شده و یک فاز میانی به صورت MAI-DMSO-PbI₂ تشکیل می‌شود. در نهایت هنگام فرآیند پخت، حلال DMSO تبخیر شده و فیلم پروسکایت تشکیل می‌گردد [۱۱]. با توجه به فرآیند تشکیل لایه‌ی پروسکایت در روش تک مرحله‌ای، حلال غالب DMF است و باعث حل شدن پیش ماده‌ها و تشکیل (PbI₆)⁴⁻ می‌شود و حلال DMSO نقش واسطه را هنگام تشکیل پروسکایت ایفا می‌کند. شکل ۲ شماتیک این روش را نشان می‌دهد.

به نظر می‌رسد با افزایش میزان DMSO حالت فاز میانی از تعادل خارج شده و کاتیون MA⁺ نمی‌تواند در میان هشت وجهی‌های (PbI₆)⁴⁻ به درستی جایگزین شود بنابراین شاید بتوان حفره‌های موجود در نمونه‌های S2 و S3 را به این امر نسبت داد.

۴- نتیجه‌گیری

در این آزمایش با تغییر نسبت مختلف DMF و DMSO به بررسی تأثیر میزان حلال‌ها بر مورفولوژی سطح پروسکایت و کارایی سلول‌های ساخته شده پرداخته شد. با توجه به تصاویر SEM و منحنی ولتاژ-جریان نسبت مناسب، $\left(\frac{\text{DMSO}}{\text{DMF}}\right)$ به $\frac{1}{9}$ دست آمد. در این نسبت بلورهای تشکیل شده یکنواخت‌تر، بزرگ‌تر و سطح نمونه‌ها آینه‌ای‌تر است.