



تاثیر روش‌های مختلف سنتز $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی

احسان حسینی، معصومه بهرامی درشوری، زهرا براتی بروجنی، سید محمد باقر قرشی

دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده- در این پژوهش با توجه به اهمیت روش ساخت لایه جاذب ماده پروسکایت در عملکرد سلول خورشیدی نانو ساختار پروسکایتی و وابستگی جذب به گاف انرژی، پیش ماده متیل آمونیوم یدید به سه روش سنتز گردید. سپس این سه ماده سنتز شده در ساختار FTO/bl- $\text{TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$ به عنوان پیش ماده پروسکایت به کار گرفته شد. عملکرد هر یک از سلول‌های ساخته شده توسط آنالیزهای I-V و UV-vis و XRD مورد بررسی قرار گرفت. پس از بررسی آنالیزها مشخص شد ماده $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ که در درون محفظه اتمسفر کنترل شده مخلوط و خشک شد، بازدهی بهتری از خود نشان داد.

کلید واژه- پروسکایت، سلول خورشیدی، متیل آمونیوم یدید

The effect of synthesis methods $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ on perovskite solar cell performance

Ehsan Hosseini; Masumeh Bahrami Dareshori; Zahra Barati Borujeni; Seyed Mohammad Bagher Ghorashi

Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan

Abstract- In this paper, the importance of the manufacturing method absorbent layer of perovskite material in the performance of perovskite nano-structure solar cell and dependence of absorbance to the energy gap, the precursor methyl ammonium iodide has been synthesized in three ways. Then the three synthesized materials in the structure of the FTO/bl- $\text{TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$ has been used as a perovskite precursor. The performance of each manufactured cell by UV-vis, XRD and IV have been examined. The analysis indicates that $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, which mixed and dried in Glove Box, is shown better efficiency.

Keywords: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, Perovskite, Solar cell

مقدمه

های کاتد و آند و لایه‌های انتقال دهنده الکترون و حفره و لایه مخلوط پروسکایت مزوپروس تشکیل شده‌است. پروسکایت ماده مناسبی برای سلول خورشیدی پلنر است چون دارای طول عمر حامل‌های مناسب و طول پخش بزرگ می باشد. می‌توان گفت ماده پروسکایت برای سلول‌های خورشیدی ماده مناسبی است [۵].

روش آزمایش

۲-۱ روش‌های سنتز متیل آمونیوم دیدید

روش اول: در ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر را درون بشر ۲۵۰ سی‌سی ریخته و سپس ۱۲ میلی‌لیتر متیل‌آمین ۴۰٪ به آن اضافه شد و بعد از آن در درون محفظه اتمسفر کنترل شده و با حضور گاز نیتروژن، ۵ سی‌سی هیدرویدیک اسید ۵۷٪ به صورت قطره قطره در دمای صفر درجه اضافه شد. دو ساعت این‌ماده روی همزن مغناطیسی قرار داده تا کاملاً مخلوط شود سپس دما به ۵۰ رسید و دو ساعت نیز در آن دما قرار داده شد. پس از آن ماده‌ای زرد رنگ حاصل شد و در آخر به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه درون کوره قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. ماده حاصل از این فرآیند یک ماده سفید رنگ است.

روش دوم: ۵۰ میلی‌لیتر متانول را درون بشر ۲۵۰ سی‌سی ریخته و پس از آن ۱۲ میلی‌لیتر متیل‌آمین ۴۰٪ به آن اضافه و سپس در دمای اتاق ۵ میلی‌لیتر هیدرویدیک اسید ۵۷٪ به صورت قطره‌قطره اضافه و به مدت دو ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا کامل هم بخورد. پس از آن دمای همزن مغناطیسی به ۵۰ رسید و دو ساعت در آن دما قرار داده شد. این بار یک ماده کرم رنگ حاصل شد و در آخر به مدت یک شبانه روز در درون کوره ۵۰ درجه گذاشته شد تا شبکه کریستالی تشکیل شود که یک پودر سفید رنگ حاصل شد [۶].

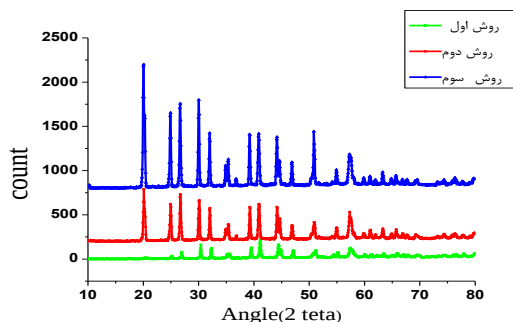
روش سوم: در ابتدا ۲۵ میلی‌لیتر متیل‌آمین ۴۰٪ درون بشر ۵۰ سی‌سی ریخته پس از آن در درون محفظه اتمسفر کنترل شده و در دمای صفر درجه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و ۱۱ میلی‌لیتر هیدرویدیک اسید ۵۷٪ به صورت قطره‌قطره به آن اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت در این شرایط مخلوط شد. پس از آن دمای همزن مغناطیسی به ۶۰ درجه رسید و دو ساعت محلول در

انرژی خورشیدی یکی از انرژی‌های ارزان و پاک می‌باشد که در طبیعت وجود دارد. در تکنولوژی‌های پیشرفته تلاش شده است تا انرژی‌های مورد نیازشان را از خورشید تامین کنند [۱]. یکی از این تلاش‌ها سلول‌های خورشیدی است. سلول‌های خورشیدی لایه نازک یکی از پرتعدادترین شاخه‌های مورد مطالعه در حال حاضر می‌باشد. در دهه اخیر از ماده‌ای به نام پروسکایت در سلول‌های خورشیدی لایه نازک استفاده می‌شود [۴]. این ماده باعث انقلاب بزرگی در بازده سلول‌های خورشیدی شده است به طوری که در این مدت زمان کوتاه پس از ساخت اولین سلول بازده آن به ۲۰/۱٪ رسیده است. ماده پروسکایت از یک بخش هیبریدی آلی و یک بخش معدنی تشکیل شده است [۳]. این ماده چون از ترکیب مواد آلی و معدنی بدست می‌آید باعث کاهش هزینه سلول‌های خورشیدی می‌شود. ماده‌ی پروسکایت بر اساس متیل‌آمین خاصیت انتقال فاز دارد که این ممکن است به خاطر حرکت کاتیون‌های یون آمین در میان محوره‌های C-N با محور کریستال‌ها باشد. وقتی دما پایین باشد انتقال فاز آن منحصر به فرد است ولی وقتی دما بالا می‌رود چرخش آن سریع اتفاق می‌افتد و از فاز مکعبی به فاز تتراگونال انتقال پیدا می‌کند. چگالی بالای پروسکایت یکی از نقص‌های این ماده است که با تنظیم آهنگ متیل آمونیوم دیدید و سرب دیدید در سنتز این مواد می‌توان این نقص را برطرف کرد. خواص ماده‌ی پروسکایت مانند ساختار بلورین، مورفولوژی سطح، گاف انرژی، خلوص ماده و بلوری شدن پروسکایت به نوع سنتز بستگی دارد [۲]. علاوه بر این پروسکایت دارای قابلیت‌هایی همچون حل پذیری مناسب و ساخت در دمای پایین است که باعث شده تا بتواند با دیگر سلول‌های خورشیدی رقابت کند. مواد پروسکایتی تقریباً همه‌ی مشخصات یک نیمه‌هادی خوب را دارا می‌باشد که می‌توان از این مشخصات به گاف انرژی کم؛ ضریب خاموشی بالا؛ تحرک پذیری بالا و طول پخش زیاد اشاره کرد [۴]. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را به دو دسته تقسیم می‌کنند. ۱. پلنرها که از لایه‌های کاتد و آند و انتقال دهنده الکترون و حفره و پروسکایت تشکیل شده است. ۲. مزوپروس که از لایه-

زمان، چرخش با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه انجام گرفت و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای لایه نشانی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ از سه نمونه سنتز شده استفاده شد. برای تهیه محلول مقدار ۱۰ میلی‌گرم از $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ را با ۱ سی‌سی ایزوپروپانول به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. مقدار ۵۰ میکرولیتر از محلول بر روی سل چکانده و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه چرخیده شد. برای اصلاح سطح، ۳۰ ثانیه پس از شروع چرخش مقدار ۵۰ میکرولیتر ایزوپروپانول اضافه شد. در نهایت لایه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. آخرین مرحله ساخت سلول لایه نشانی طلا است که این کار با استفاده از دستگاه لایه نشانی تبخیری انجام شد.

نتایج و بحث

از ماده‌های سنتز شده XRD گرفته شد (شکل ۱) که نشان می‌دهد فاز پروسکایت و شبکه بلوری در هر روش تشکیل شده است. در روش اول بعضی از پیک‌های کوچک وجود ندارد که نشانگر این است که بعضی از جهت‌گیرهای بلوری بطور کامل تشکیل نشده است. در نمونه سوم دیده می‌شود که شدت پیک‌ها نسبت به نمودار اصلی کمتر است که نشان می‌دهد که جهت‌گیری صفحات کامل نیستند.



شکل ۱: XRD از مواد سنتز شده $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

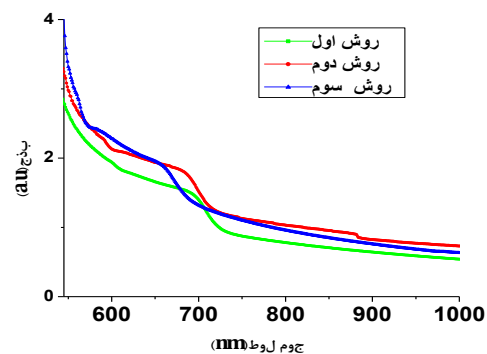
با استفاده از دستگاه UV-VIS نمودار جذب لایه متیل آمونیوم یدید سنتز شده رسم شد. که با توجه به این نمودارها و با استفاده از محاسبات، گاف انرژی برای مواد سنتز شده به ترتیب ۲/۳۶ eV و ۲/۳۴۵ eV و ۱/۹۲ eV اندازه‌گیری شد.

آن‌ما قرار گرفت که در این فرآیند یک پودر کرم رنگ حاصل شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌تر به آن اضافه و در دمای ۵۰ درجه خشک و در مدت ۲۴ ساعت سه بار این فرایند تکرار شد تا شبکه کریستالی آن تشکیل شود و خلوص آن نیز افزایش پیدا کند. در آخر یک پودر سفید رنگ حاصل شد [۷].

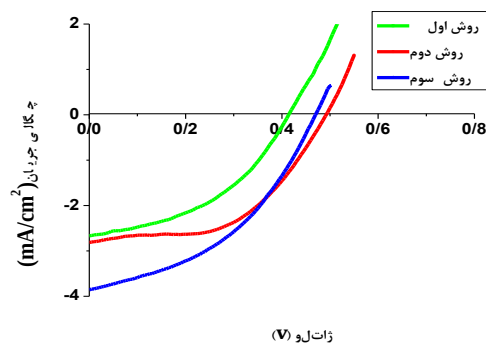
۲-۲ روش ساخت سلول خورشیدی

ساختار سلول در این پژوهش به صورت $\text{FTO/bl-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$ است. ابتدا لایه نازکی از اکسید قلع آلاییده شده با فلورین یا به طور مختصر FTO لایه نشانی شد و در ادامه با استفاده از پودر روی و اسید هیدروکلریک دمولار مقداری از FTO لایه برداری شد. بعد از لایه‌برداری، مراحل شستشوی سلول‌ها انجام گرفت به این صورت که به ترتیب در محلول آب و صابون، آب دو بار یونیزه شده، استون، متانول، مجدداً آب دو بار یونیزه شده قرار داده شد. در هر مرحله، ظرف حاوی سلول‌ها، به مدت ۲۰ دقیقه درون دستگاه حمام صوتی قرار گرفت. در ادامه به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. برای لایه نشانی bl-TiO_2 مقدار ۱ سی‌سی از TiCl_4 با ۲۵ سی‌سی آب ترکیب و تحت دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه درون دستگاه آون قرار داده شد تا لایه نشانی انجام شود. بعد از آن سلول‌ها با آب دو بار یونیزه شده شسته و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره باز پخت شد. برای لایه نشانی mp-TiO_2 ، خمیر تیتانیوم اکساید با اتانول خالص به نسبت ۱ گرم به ۳/۵ گرم و قرار دادن در دستگاه حمام صوتی به مدت ۱۸ دقیقه رقیق شد. لایه نشانی به روش چرخشی با مقدار ۱۴۰ میکرولیتر با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه انجام گرفت. سپس در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه خشک و پخت نهایی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در مرحله بعد سرب‌یدید لایه‌نشانی شد. برای تهیه محلول یک مولار از پودر زرد رنگ سرب یدید، ۴۶۰ میلی‌گرم از آن با ۱ سی‌سی DMF خالص به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار گرفت. لایه نشانی سرب یدید به صورت چرخشی انجام شد. مقدار ۷۰ میکرولیتر از محلول زرد رنگ روی سل ریخته و پیش از شروع چرخش به مدت ۳ دقیقه به آن فرصت نفوذ داده شد. بعد از گذشت این

- [۳] Jiang, Z., Chen, X., Lin, X., Jia, X., Wang, J., Pan, L., ... & Sun, Z. (2016). Amazing stable open-circuit voltage in perovskite solar cells using AgAl alloy electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 146, 35-43.
- [۴] Sfyri, G., Kumar, C. V., Raptis, D., Dracopoulos, V., & Lianos, P. (2015). Study of perovskite solar cells synthesized under ambient conditions and of the performance of small cell modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 134, 60-63.
- [۵] Cui, J., Yuan, H., Li, J., Xu, X., Shen, Y., Lin, H., & Wang, M. (2016). Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells. *Science and Technology of Advanced Materials*.
- [۶] Cui, X. P., Jiang, K. J., Huang, J. H., Zhou, X. Q., Su, M. J., Li, S. G., ... & Song, Y. L. (2015). Electrodeposition of PbO and its in situ conversion to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for mesoscopic perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 51(8), 1457-1460.
- [۷] Liu, J., Wu, Y., Qin, C., Yang, X., Yasuda, T., Islam, A., ... & Han, L. (2014). A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(9), 2963-2967.



شکل ۲. نمودار UV سلول خورشیدی با سه نمونه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ بررسی های نمودار IV از سلول های خورشیدی ساخته شده با سه نمونه مختلف $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ نشان داد که بازدهی سلول با استفاده از نمونه سوم بهتر از سایر نمونه ها بود.



ش

کل ۳. نمودار IV سلول خورشیدی با سه نمونه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

جدول ۱. نتایج بهینه سازی سلول خورشیدی با سه نمونه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(\mu A/cm^2)$	FF(%)	PCE(%)
روش ۱	۰/۴۱۵	۲۶۷۰/۲۴	۴۳/۶۰	۰/۴۸
روش ۲	۰/۴۹۰	۲۸۱۳/۳۳	۵۲/۰۹	۰/۷۱
روش ۳	۰/۴۷۰	۳۸۶۰/۱۸	۴۲/۰۷	۰/۷۷

مراجع

- [1] Kesari, Y., & Athawale, A. (2015). Ultrasound assisted bulk synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite at room temperature. *Materials Letters*, 159, 87-89.
- [۲] Amalie, Dualeh, Nicolas Tétreault, Thomas Moehl, Peng Gao, Mohammad Khaja, Nazeeruddin, Michael Grätzel, Adv. Funct. Mater. 24(2014)3250–3258.