بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

بررسی اثر تغییر هالوژن در عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی سرب هالید

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

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه

چکیده – ازآنجایی‌که لایه پرو سکایت نقش مهمی در بهبود عملکرد سلول خور شیدی ایفا می‌کند، تنظیم خواص اپتیکی ماده‌ی پرو سکایت از طریق کنترل ترکیبات سازنده‌ی آن امکان‌پذیر ا ست. لذا در این پژوهش پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خور شیدی ساخته شده بر پایه‌ی پرو سکایت $CH_3NH_3PbI_3$ و $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ برر سی شده ا ست. بهترین بازده به‌د ست‌آمده 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.

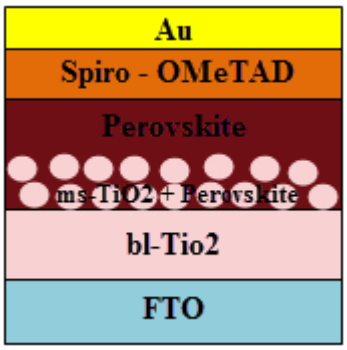
Keywords: Perovskite solar cell, mixed halide perovskite

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

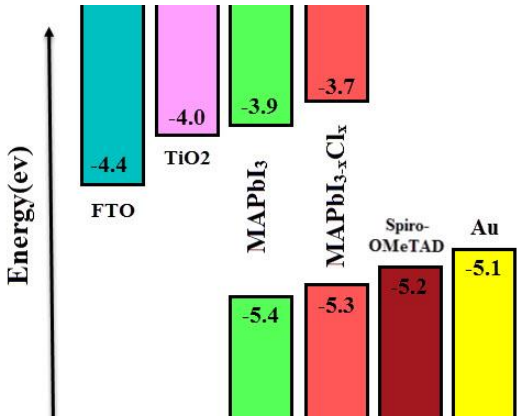
این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

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[1] دارند که از آن‌جمله می‌توان به جذب بالا، گاف نواری مستقیم[3]، تحرک‌پذیری 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 تشکیل‌شده‌اند. نکته قابل ملاحظه در انتخاب مواد برای لایه‌های مختلف، توجه به چیدمان ترازهای انرژی این مواد در کنار یکدیگر است بطوریکه باید تراز رسانش پروسکایت بالاتر از تراز رسانش ماده‌ی انتقال‌دهنده‌ی الکترون(TiO2) و تراز ظرفیت آن پایین‌تر از تراز ظرفیت ماده‌ی انتقال دهنده‌ی حفره(Spiro-OMeTAD) باشد. نحوه‌ی قرارگیری این لایه‌ها و تراز انرژی مربوط به آن‌ها بترتیب در شکل۱ و ۲ نشان داده‌شده است. به موادی با ساختار شیمیایی AMX_3 پروسکایت می‌گویند که A کاتیون تک ظرفیتی آلی یا معدنی ($CH_3NH_3^+$ ، $CH(NH_2)_2^+$ و Cs^+)، M کاتیون فلزی دوظرفیتی (Pb^{2+},Sn^{2+},Ge^{2+}) و X آنیون تک ظرفیتی (هالوژن های Cl^-,Br^-,I^-) است. با توجه به پژوهش های 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 موردتوجه قرار گرفته است. از میان پروسکایت های موجود، دو نوع پروسکایت $MAPbI_3$ و $MAPbI_{3-x}Cl_x$ انتخاب و سنتز شد. سپس محلول پیش ماده‌ی حاصل، بر روی لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی الکترون (TiO_2) 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 ساخته‌شده با دو نوع پروسکایت مذکور اندازه‌گیری و مقایسه شد.



شکل۱: نحوه‌ی قرارگیری لایه‌های مختلف در سلول خورشیدی پروسکایتی



شکل۲: 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 ۲مولاریته هیدروکلریک اسید لایه‌برداری شد. زیر لایه‌ها ابتدا با کف صابون و آب دیونیزه شستشو شد و سپس حدود ۱۵

[1] Optoelectronic devices

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

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 رقیق‌شده در اتانول و قرارگیری در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تشکیل شد. مجدداً لایه‌ی متخلخل در محلول تیتانیوم تتراکلرید ۴۰میلی‌مولار 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 ۱مولار سرب‌ید در دی متیل فرمامید تهیه‌شده 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) به‌صورت 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 دی متیل 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 ساخته‌شده، پیش از زدن لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره و الکترود شمارنده یک شب در دسیکاتور قرار گرفت. برای لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره مقدار ۲۰میکرو لیتر از محلول Spiro-OMeTADکه با توجه به پژوهش‌های گزارش‌شده تهیه‌شده بود[7]، به روش چرخشی با ۴۰۰۰دور در دقیقه روی لایه‌ی پروسکایت قرار گرفت. سرانجام ۶۰ نانومتر لایه‌ی طلا به روش تبخیر حرارتی (PVD)[1] 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. پارامتر های فوتوولتایی بهترین سلول برای هر دو نوع پروسکایت در جدول ۱ گردآوری شده است. شکل ۳ نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ سلول‌های ساخته‌شده را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده برای ساختار سلول‌های پروسکایتی در حالتی که کلر در ساختار پروسکایت واردشده با توجه به افزایش ضریب پر شدگی 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 مدارکوتاه و ولتاژ مدارباز سلول را بهبود بخشد. این مسئله می‌تواند به دلیل افزایش نرخ بازترکیب روی سطح $MAPbI_{3-x}Cl_x$ با لایه‌های کناری‌اش باشد که موجب کاهش جریان مدارکوتاه و ولتاژ مدارباز شده است.

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

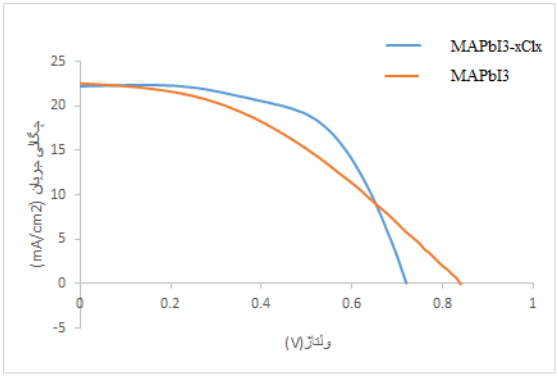
پروسکایت	V_{oc} (V)	j_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE %
$MAPbI_3$	۰/۸۴	۲۲/۵۵	۰/۴	۷/۶۱
$MAPbI_{3-x}Cl_x$	۰/۷۳	۲۲/۲۳	۰/۵۹	۹/۶۱

به‌هرحال 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.

[1] Physical Vapor Deposition

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]



شکل۳: نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ برای دو نوع پروسکایت

۳- نتیجه‌گیری

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

سپاسگزاری

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 CH3NH3PbBr3 CH3NH3PbI3,” *Solid State Commun.*, vol. 127, no. 9–10, pp. 619–623, Sep. 2003.

[6] M. Pazoki, T. J. Jacobsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, and 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 CH3NH3PbI3 cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 11, pp. 927–32, Nov. 2014.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]