

تأثیر روش های مختلف سنتز PbI_2 بر عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایتی بدون انتقال دهنده حفره

ابراهیم یزدی^{۱،۲}، عباس بهجت^{۱،۲}، فرزانه ولی پور^{۱،۲}، نعیمه ترابی^{۱،۲}، علی ثانی^۲

^۱ گروه پژوهشی فوتونیک مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد

^۲ گروه اتمی و مولوکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده - سلول های خورشیدی ساخته شده از مواد پروسکایتی آلی - معدنی از جمله ادوات نوری نانوساختاری هستند که به دلیل ویژگی های خاص الکترواپتیکی ماده پروسکایت از قبیل گاف انرژی مناسب و مستقیم، طول پخش حامل های بار زیاد و فرآیند ساخت آسان، اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است. معروفترین نوع این مواد آلی - معدنی $CH_3NH_3PbI_3$ می باشد که از ترکیب محلول های حاوی CH_3NH_3I و PbI_2 ساخته می شود. در این پژوهش پودر PbI_2 با استفاده از روش گلدترین و با دو فرآیند مختلف پخت؛ سنتز شد و با پودر PbI_2 خریداری شده از شرکت شریف سولار - به عنوان پودر مرجع - مقایسه گردید. نتایج نشان می دهد که در نمونه هایی که هنگام بازپخت PbI_2 از شوک حرارتی استفاده شده است؛ از مشخصات فوتوولتائیکی نظیر جریان مدار کوتاه، ضریب پرشدگی و بازدهی بهتری برخوردار است. لازم به توضیح است داده های فوق از سلول های خورشیدی بدون انتقال دهنده حفره بدست آمده و گزارش گردیده است.

کلید واژه - لایه جاذب نور، سلول خورشیدی پروسکایتی، سنتز سرب یدید.

The effect of synthesis method of PbI_2 on the hole-transport-free perovskite solar cell performance

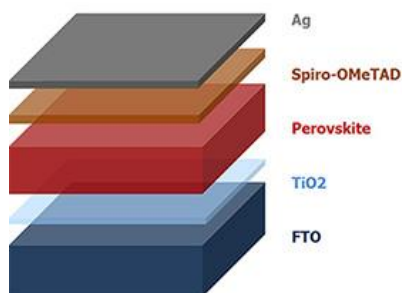
E. Yazdi^{1,2}, A. Behjat^{1,2}, F. Valipour^{1,2}, N. Torabi^{1,2}, A. Sani^{1,2}

¹ Photonics Research Group, Engineering Research Center, Yazd University, Yazd, Iran

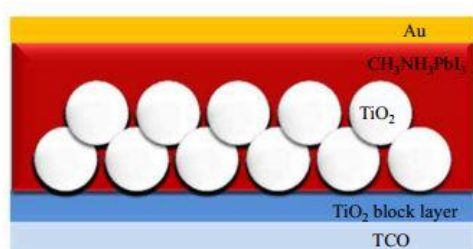
² Atomic and Molecular Group, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd,

Abstract- Solar cells fabricated by Organic-inorganic perovskite material because of optimal properties including direct band gap, large absorption coefficients, high carrier mobility and easier process is under consideration by the researcher, recently. One of these promising organic-inorganic material is $CH_3NH_3PbI_3$ which prepare by mixture of PbI_2 and CH_3NH_3I . In this research, PbI_2 powder was synthesized with Golderin technique and by two different calcination procedures and used in preparing perovskite material. Then, the perovskite solar cells with planar structure were fabricated using these materials and also PbI_2 powder purchased from Sharif Solar Company as a reference. Then, the solar cell performance including photovoltaic performance and cell efficiencies were compared. Results indicate that the solar cell samples in which PbI_2 prepared with heat-shock -process have better photovoltaic performance such as short circuit current density, fill factor and efficiency. It should be noted that these reported data are related to hole-transport- free perovskite solar cells.

Keywords: Light absorber layer, Perovskites solar cell, lead iodide synthesis



شکل ۱: ساختار لایه ای سلول خورشیدی پروسکایتی پلنر. در این ساختار لایه TiO_2 انتقال دهنده الکترون و لایه Spiro-OMeTAD انتقال دهنده حفره می باشد.



شکل ۲: ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی نانو متخلخل بدون انتقال دهنده حفره

فرمول عمومی پروسکایت به صورت ABX_3 می باشد که فرمول شیمیایی شناخته شده ترین ماده پروسکایت مورد استفاده در سلول های خورشیدی نانو ساختاری نسل سوم $CH_3NH_3PbI_3$ می باشد. برای تهیه ای این ساختار شیمیایی لازم است از دو پیش ماده متیل آمونیوم یدید (MAI) با ساختار CH_3NH_3I و سرب یدید با ساختار PbI_2 استفاده شود. در این پژوهش از سه نوع PbI_2 استفاده شده و نتیجه گرفته شد که در روش گلدرین همراه با شوک حرارتی نتایج بهتری حاصل می شود.

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 (FTO) Fluorine-doped Tin Oxid ، هیدروکلریک اسید، پودر روی، اتانول، ایزوپروپانول، تیتانیوم ایزوپروکسید، خمیر نانوساختار تیتانیوم دی اکسید، دی متیل فرم آمید، پودر سرب یدید، پودر متیل آمونیوم یدید.

۲-۲- روش ساخت

برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی ابتدا قسمتی از شیشه ی FTO توسط پودر روی و محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار لایه برداری شد سپس نمونه ی الگو دهی شده به ترتیب با آب و صابون، آب دیونیزه، استون، اتانول و ایزوپروپانول به

۱- مقدمه

اخیرا سلول های خورشیدی پروسکایتی توجه زیادی را در میان پژوهشگران به خود معطوف نموده است. این نوع سلول های خورشیدی که از سال ۲۰۰۹ معرفی شده اند [۱]. در طی سال های اخیر، بیشترین سهم تحقیقات در حوزه ی انرژی های پاک و سلول های خورشیدی را در دنیا به خود اختصاص داده اند. سلول های خورشیدی پروسکایتی از چند لایه رسانا و نیم رسانا که بر روی هم با ترتیب خاص و منظمی قرار گرفته اند تشکیل می شوند.

در بین لایه های مختلف که به روش های گوناگون بر روی سطح مورد نظر لایه نشانی می شود؛ لایه پروسکایت از اهمیت ویژه ای برخوردار است؛ زیرا پروسکایت، قلب یک سلول خورشیدی پروسکایتی محسوب می شود و وظیفه جذب نور و همچنین تولید الکترون-حفره را بر عهده دارد.

همانطور که در شکل ۱ نمایان است لایه ی پروسکایت توسط دو سطح انتقال دهنده ی الکترون (ETM) و انتقال دهنده حفره (HTM) محصور شده است. علت استفاده از این لایه ها کاهش بازترکیب و در پی آن افزایش کارایی سلول بیان شده است.

در این پژوهش از لایه انتقال دهنده ی حفره استفاده نشده است.

عمده ساختارهایی که برای سلول های خورشیدی معرفی شده اند و توانسته اند نظر پژوهشگران را به خود جلب کنند با دو عنوان ساختار پلنر و مزوپروس شناخته می شوند. که در جدول ۱ و همچنین شکل های ۱ و ۲ ساختار آنها توضیح داده شده است [۲].

جدول ۱: ساختار سلول های خورشیدی پروسکایتی

مزوپروس	FTO/ETM/Pross/Provskite/HTM/Au
پلنر	FTO/ETM/Provskite/HTM/Au

ساختاری که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته؛ در شکل ۲ نشان داده شده است. در این ساختار نانو ذرات TiO_2 با ابعاد ۲۰ نانومتر وظیفه ی افزایش سطح مقطع جاذب نور و همچنین تسهیل در عبور الکترون های تولید شده توسط پروسکایت را بر عهده دارند.

تفاوت که در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پودر را از آن خارج می‌کنیم تا یک شوک حرارتی به آن وارد شود.

۳- بحث و نتایج

برای هر نمونه پودر S1, S2, S3 شش سلول ساخته شد که بطور میانگین بازدهی آنها بصورت زیر بوده است.
 $eff\ S3 > eff\ S1 > eff\ S2$

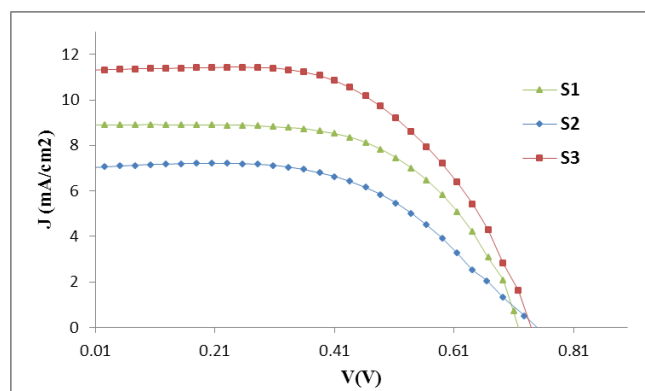
همانطور که از جدول ۲ مشخص است جریان حاصل از نمونه S3 بیش از دو نمونه دیگر است زیرا در این نمونه حامل‌های بار تولید شده بهتر توانسته‌اند در مدار خارجی قرار گیرند. از عمده دلایلی که می‌توان برای این پدیده بیان کرد تشکیل پروسکایت و بلورهای کامل‌تر می‌باشد

جدول ۲: مشخصات فوتوولتاییکی سلول‌های ساخته شده

نمودار ولتاژ - جریان نشان داده شده در زیر به وضوح نتایج

sample	V_{oc}	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	eff
S1	0.722	0.448	8.90	0.58	3.82
S2	0.745	0.354	7.03	0.553	2.846
S3	0.731	0.569	11.30	0.573	4.736

جدول فوق را نشان می‌دهد.



نمودار ۱: نمودار ولتاژ-جریان (I-V) برای سه نمونه PbI_2 مختلف.

نمودارهای فوق مؤید آن است که اتلاف حامل‌های بار نمونه‌ی S2 بیش از دیگر نمونه‌ها می‌باشد که با بررسی نتایج SEM وجود نا کاملی در این سلول‌ها را به وضوح نشان می‌دهد.

از آنجایی که در پروسکایت‌های آلی-معدنی هیبریدی در روش دو مرحله‌ای کاتیون فلزی زیر بنای رشد بلور پروسکایت می‌باشد بنابراین در نمونه سنتز شده نانو ذرات PbI_2 به روش گلدترین همراه با شوک حرارتی ساختار بلوری منظم‌تری

مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. بعد از اتمام مراحل شستشو به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. در این پژوهش از ماده‌ی $bl-TiO_2$ به عنوان لایه‌ی انتقال دهنده‌ی الکترون استفاده شده است که به روش لایه‌نشانی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور به مدت ۶۰ ثانیه لایه‌نشانی و سپس تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس از خمیر نانوذرات TiO_2 با ابعاد ۲۰ نانومتر به عنوان لایه‌ی متخلخل استفاده شده است.

برای تشکیل پروسکایت از روش دو مرحله‌ای استفاده شده است به این صورت که ابتدا سه نمونه PbI_2 تهیه شده را در حلال دی‌متیل فرم آمید (DMF) حل کرده و به روش چرخشی لایه‌نشانی می‌کنیم. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پخت داده شده و در مرحله‌ی دوم در محلول متیل آمونیوم یدید (MAI) که از قبل آماده شده‌است، فرایند غوطه‌وری انجام داده شد. در این مرحله لازم است سلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به منظور تشکیل لایه‌ی نهایی پروسکایت پخت داده شود و در انتها لایه‌نشانی طلا به روش کندوپاش انجام شده است. به منظور تهیه‌ی محلول PbI_2 ، ۴۶۰ میلی‌گرم پودر PbI_2 در یک سی‌سی (DMF) به مدت ۲ تا ۴ ساعت بوسیله‌ی همزن مغناطیسی تحت دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. همچنین برای تهیه‌ی محلول MAI، ۸ میلی‌گرم پودر MAI در ۱ سی‌سی ایزوپروپانول حل شده‌است.

۲-۳ روش سنتز PbI_2

نمونه‌ی (S1) از شرکت شریف سولار به عنوان پودر مرجع تهیه شده است.

نمونه (S2) و (S3) به روش گلدترین و به صورت زیر سنتز شد.

ابتدا یک گرم نیترات سرب در ۱۰۰ سی‌سی آب دیونیزه حل کرده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بوسیله‌ی همزن مغناطیسی، همزده شد. همچنین یک گرم پتاسیم یدید در ۱۰۰ سی‌سی آب دیونیزه حل و به مدت دو ساعت تحت دمای ۱۰۰ درجه همزده شد. در این مرحله محلول نیترات سرب را بصورت قطره قطره به محلول پتاسیم یدید اضافه کرده و اجازه می‌دهیم تا واکنش شیمیایی بصورت کامل رخ داده و رسوب زرد رنگ PbI_2 حاصل شود. رسوبات PbI_2 پس از جداسازی از محلول به مدت ۱ ساعت تحت دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در آن پخت داده می‌شود. برای پخت لازم است افزایش دمای آن بصورت تدریجی انجام شود. بعد از پایین آمدن دمای آن پودر PbI_2 از آن خارج شد.

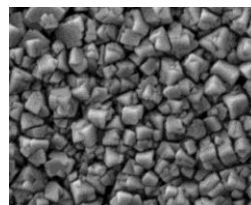
به منظور سنتز نمونه‌ی (S3) مراحل قبل را تکرار کرده با این

[۱] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 6050-6051, 2009/05/06 2009.

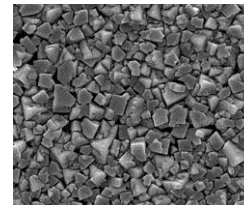
[۲] G. Park, -H.-S. Kim, S. H. Im, and N "Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 5615-5625, 2014.

تشکیل شده است که در تصاویر SEM هم می‌توان آن را به وضوح دید.

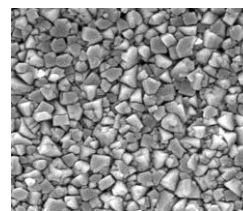
(ب)



(الف)



(ج)



شکل ۳: الف مربوط به نمونه S1، ب مربوط به نمونه S2 و ج مربوط به نمونه S3 می‌باشد.

تصاویر SEM گرفته شده از سطح پروسکایت نشان می‌دهد که در نمونه S3 است بلورهای و بهتر با چینش منظم‌تری تشکیل شده است و همین علت شاهد مشخصات فتوولتائیکی بهتری در نمونه S3 می‌باشیم. در نمونه S1 بلورهای تشکیل شده بزرگتر می‌باشد ولی نظم کمتری دارد و همچنین ناکاملی‌هایی هم در آن مشاهده می‌شود. با وجود اینکه شکل بلورهای تشکیل شده در نمونه S1 و S3 شبیه به هم می‌باشند اما این تفاوت بازدهی مربوط به این امر می‌باشد که در نمونه S1 منافذ و ناکاملی‌های زیادی وجود دارد به همین علت حامل‌های بار تولید شده دچار اتلاف می‌شوند و به راحتی نمی‌توانند از بلور خارج شده و در مدار خارجی قرار گیرند.

سپاسگزاری

از شرکت ادوات نوری ساختاری ایستایس که ما را در تمام مراحل سنتز و انجام این پژوهش یاری نمود و همچنین از اعضای گروه پژوهشی فوتونیک دانشگاه یزد تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع