

بررسی انتقال دهنده حفره فتالوسیانین روی (ZnPC) بر عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایتی

فرزانه حاذقی^۱، سید محمد باقر قریشی^۱

^۱ دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک

چکیده - فتالوسیانین های فلزی بعنوان دسته ی مهمی از نیم رساناهای آلی یا مواد انتقال دهنده ی حفره بصورت گسترده ای در سلول های خورشیدی آلی استفاده می شوند. در این بررسی، فتالوسیانین روی (ZnPC) با تحرک پذیری حفره نسبتا بالا و ترازهای HOMO و LUMO مناسب بعنوان لایه ی انتقال دهنده ی حفره در سلول های خورشیدی پروسکایتی متیل آمونیوم یدید سرب استفاده شده است. نتایج آزمایش های انجام شده در این بررسی نشان می دهند که استفاده از فتالوسیانین روی بعنوان لایه ی انتقال دهنده ی حفره باعث افزایش بازدهی سلول های خورشیدی پروسکایتی در مقایسه با سلول های بدون لایه ی انتقال دهنده ی حفره است.

کلید واژه - بازدهی، پروسکایت، فتالوسیانین روی، لایه انتقال دهنده حفره.

Investigation of zinc phthalocyanine as a hole transport material on performance of perovskite solar cells

Farzaneh Hazeghi¹, Seyed Mohamad Bagher Ghoreishi¹

¹University of Kashan, Department of physics

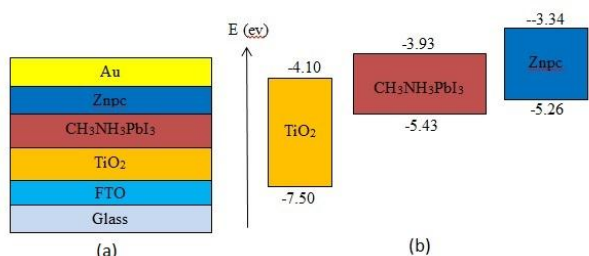
Abstract- Metal phthalocyanines as an important class of organic semiconductors or hole transport materials have been extensively used in organic solar cells. Herein, zinc phthalocyanine with relatively high hole mobility and favourable HOMO and LUMO levels has been used as a hole transport layer in methylammonium lead iodide perovskite solar cells. In this study, the results of experimental data show that the using of zinc phthalocyanine as a hole transport layer in perovskite solar cells increases power conversion efficiency in comparison with perovskite solar cells without a hole transport layer.

Keywords: Power conversion efficiency, Perovskite, zinc phthalocyanine, Hole-transport layer.

۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی اخیرا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. مواد پروسکایتی به دلیل داشتن خصوصیات اپتوالکترونیک عالی شامل گاف باند مناسب (1.5 eV)، ضریب جذب بالا ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) و طول پخش طولانی (100-1000nm)، مناسب برای استفاده در ابزارهای فوتوولتائیک هستند. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در شرایط محیطی ناپایدار هستند. استفاده از مواد انتقال دهنده‌ی حفره و الکترون مناسب می‌تواند انتخاب خوبی برای کاهش هزینه‌ی ساخت سلول و افزایش مقاومت لایه‌ی جاذب پروسکایت در مقابل تخریب‌های محیطی از جمله رطوبت باشد. بطور کلی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی شامل سه لایه‌ی اصلی هستند که لایه‌ی جاذب پروسکایت بین لایه‌ی انتقال دهنده حفره نوع p و لایه‌ی انتقال دهنده الکترون نوع n واقع شده است [1,2,3]. لایه‌های انتقال دهنده‌ی حفره نقش مهمی در استخراج و انتقال حامل‌های بار دارند. مواد انتقال دهنده‌ی حفره مناسب برای استفاده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باید خصوصیات شامل: روش‌های پردازش و خالص‌سازی آسان، تحرک‌پذیری حفره بالا جهت جلوگیری از بازترکیب حامل‌های بار در سطح پروسکایت، ترازهای انرژی متناسب با ترازهای HOMO و LUMO لایه‌ی جاذب پروسکایت، پایداری گرمایی بالا و حساسیت پایین نسبت به رطوبت داشته باشند [4,5]. مواد انتقال دهنده حفره به دو دسته معدنی و آلی تقسیم می‌شوند، انتقال دهنده‌های حفره آلی مانند Spiro-OMETAD، PTAA که بسیار گران قیمت و ناپایدار هستند و به همین دلیل کمتر در صنعت استفاده می‌شوند. نیم‌رساناهای فلزی آلی بر پایه فتالوسیانین‌ها مانند فتالوسیانین مس و فتالوسیانین روی و انتقال دهنده‌های حفره معدنی مانند NiO ، Cu_2O معمولا از لحاظ شیمیایی پایدارتر و مقرون به صرفه‌تر هستند. فتالوسیانین‌های فلزی با پایداری گرمایی و شیمیایی عالی و هزینه پایین به دلیل تحرک‌پذیری حفره بالا معمولا بعنوان ماده نوع p در سلول‌های خورشیدی کاربرد دارند [6]. اخیرا، بازدهی تبدیل توان سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از CuPC بعنوان لایه انتقال دهنده حفره ۵٪ گزارش شده است [7].

در این مطالعه، سلول خورشیدی مزومتخلخل پروسکایتی $\text{Glass/FTO/TiO}_2(\text{b})/\text{TiO}_2(\text{m})/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ZnPC}/\text{Au}$ ساخته و بررسی شد. در این ساختار فلورین دوپ شده در اکسید قلع لایه‌ی رسانای شفاف و الکتروند (FTO)، تیتانیوم دی اکساید ($\text{TiO}_2(\text{b})$) لایه‌ی سد کننده‌ی حفره، تیتانیوم دی اکساید مزومتخلخل ($\text{TiO}_2(\text{m})$) لایه انتقال دهنده الکترون، متیل آمونیوم یدید سرب ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) لایه‌ی جاذب پروسکایت، فتالوسیانین روی (ZnPC) لایه‌ی انتقال دهنده حفره و لایه‌ی سد کننده الکترون و طلا (Au) الکتروند کاتد است. شکل ۱ شماتیک ترازهای انرژی ساختار سلول خورشیدی ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱: (a) ساختار سلول، همبستگی تراز انرژی سلول خورشیدی پروسکایتی.

۲- مواد

تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTiP)، هیدروکلریک اسید (HCl)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، ۲-ایزوپروپانول ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) و دی متیل فرمامید ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) از شرکت مرک خریداری شده است. روی (Zn)، تیتانیوم دی اکساید (TiO_2) و شیشه رسانای شفاف (FTO) از شرکت شریف سولار خریداری شدند. سرب یدید (PbI_2) و متیل آمونیوم یدید ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) از شرکت ایساتیس یزد خریداری شده است. فتالوسیانین روی (ZnPC) از شرکت سیگما آلدریج خریداری شده است. طلا (Au).

۱-۲ روش ساخت سلول

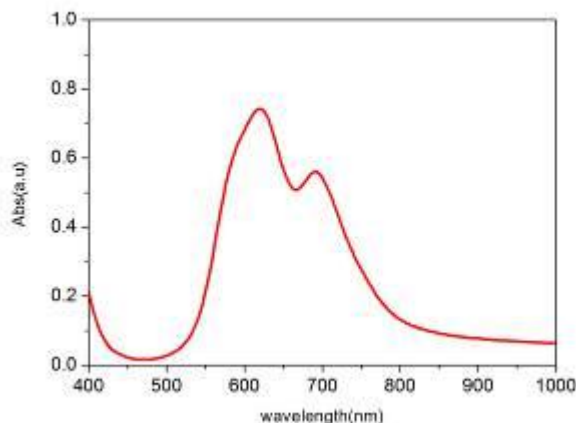
یکی از مراحل مهم در ساخت سلول شستشوی آن است. شستشوی نامناسب سلول‌ها باعث افزایش مقاومت FTO

این آزمایش از روش غوطه‌وری استفاده شده است. پس از سرد شدن زیرلایه‌ها، سلول‌ها درون بشری کوچک، که حاوی محلول متیل‌آمونیم یدید است به مدت ۵ دقیقه قرار می‌گیرند و پس از آن سلول‌ها به وسیله ۲-ایزوپروپانول شستشو داده می‌شوند. رنگ زرد لایه سرب یدید به رنگ قهوه‌ای تیره تغییر رنگ می‌دهد. پس از آن سلول‌ها در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه روی هیتر خشک می‌شوند. در این مرحله لایه جاذب پروسکایت تشکیل می‌شود. در اینجا برای بررسی تاثیر لایه انتقال‌دهنده حفره $Znpc$ بر عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، تعدادی از سلول‌ها درون گلوباکس قرار گرفته و تعداد دیگری برای لایه نشانی $Znpc$ انتخاب می‌شوند. فتالوسیانین‌ها حل‌پذیری ضعیفی در محلول‌های آلی دارند و از طرفی محلول‌های آلی سبب تخریب زیرلایه پروسکایت می‌شوند. از اینرو در این آزمایش از روش لایه نشانی تبخیر حرارتی برای لایه‌نشانی لایه انتقال‌دهنده حفره $Znpc$ استفاده شده است. یک لایه ۶۵ نانومتری از ماده آبی رنگ $Znpc$ توسط دستگاه تبخیر حرارتی تحت فشار 1.5×10^{-4} میلی‌بار و با آهنگ ۰.۱ نانومتر بر ثانیه بر روی لایه‌ها لایه‌نشانی شد. آخرین مرحله ساخت سلول‌ها، نشاندن یک لایه ۶۰ تا ۱۰۰ نانومتری طلا روی لایه‌ها است. این کار با استفاده از دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی انجام شده است. سلول‌ها با $Znpc$ و بدون $Znpc$ در شابلون بعنوان ماسک قرار می‌گیرند تا ناحیه‌ی فعال سلول‌ها کاملاً مشخص باشد. ناحیه فعال برای آزمایش‌های 4×3 میلی‌متر مربع است. طلا تحت فشار 3.5×10^{-4} میلی‌بار و با آهنگ ۰.۲ نانومتر بر ثانیه بر روی نمونه‌ها لایه‌نشانی می‌شود.

۳- نتیجه‌گیری

منحنی‌های چگالی جریان-ولتاژ تحت تابش $1.5Am$ و توان تابشی $100(mW/cm^2)$ برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با فتالوسیانین روی و بدون فتالوسیانین روی اندازه‌گیری شدند (شکل ۲). پارامترهای فوتوولتائیک سلول شامل جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، عامل انباشت (FF) و بازدهی تبدیل

می‌شود. در مرحله‌ی اول زیرلایه‌های FTO با پودر روی و هیدروکلریک اسید رقیق شده سونش شده و طی چندین مرحله با آب صابون، آب دو بار تقطیر، اتانول و استون در حمام آلتراسونیک شسته و سپس در آون خشک می‌شوند. مرحله دوم، لایه نشانی لایه سد کننده حفره است. این لایه وظیفه ممانعت از عبور حفره‌های تولید شده در لایه پروسکایت را دارد. تیتانیوم دی‌اکساید سد کننده حفره با پیش ماده TTIP به روش چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ ثانیه لایه نشانی می‌شود و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده و به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره بازپخت می‌شود. مرحله سوم، لایه نشانی لایه انتقال‌دهنده الکترون است. پروسکایت درون این لایه‌ی متخلخل نفوذ کرده و با افزایش نسبت سطح به حجم آن، باعث افزایش جذب نور و به دنبال آن تولید جفت الکترون و حفره می‌شود و الکترون‌ها را به سمت الکتروود آند هدایت می‌کند. خمیر تیتانیوم با اتانول رقیق شده و با روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ ثانیه لایه نشانی می‌شود. نمونه‌های لایه نشانی شده به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره بازپخت می‌شوند. مرحله چهارم، لایه نشانی سرب یدید است. جهت تهیه محلول سرب یدید، دی‌متیل فرمامید را با سرب یدید محلول کرده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد هم می‌خورد. محلول بدست آمده به روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ ثانیه روی نمونه‌ها لایه نشانی می‌شود. زیرلایه‌ها و محیط لایه-نشانی که همان گلوباکس است باید در دمای ۷۰ درجه قرار داشته باشد. نمونه‌های لایه نشانی شده به مدت ۲۰ دقیقه روی هیتر ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شوند. مرحله پنجم، لایه نشانی متیل‌آمونیم یدید است. جهت تهیه محلول متیل‌آمونیم یدید، متیل‌آمونیم یدید را با ۲-ایزوپروپانول خالص مخلوط کرده و سپس روی همزن قرار داده تا محلول کرم رنگ و شفاف و یکنواختی ایجاد شود. لایه نشانی این مرحله معمولاً به دو روش لایه نشانی چرخشی و روش لایه نشانی غوطه‌وری انجام می‌شود در

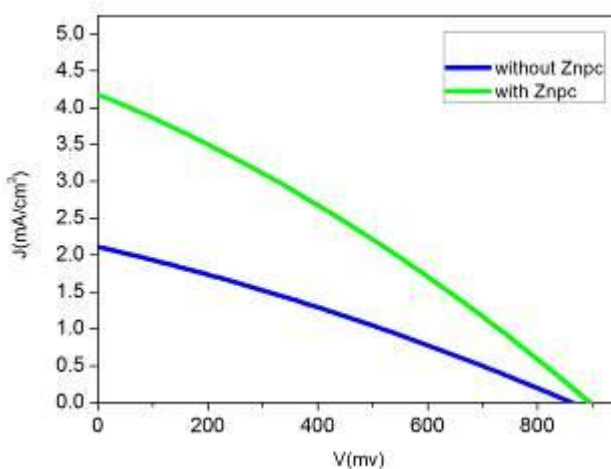


شکل ۳: نمودار طیف جذب UV-vis ماده انتقال دهنده حفره Znpc

مراجع

- [1] D. Wang, M. Wright, N. Kumar Elumalai, A. Uddin, "Stability of perovskite solar cells", Solar Energy Materials Solar Cells. 147, 255–275 (2016).
- [2] M. I. Hossain, F. H. Alharbi, N. Tabet, "Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells", Solar Energy. 120, 370–380 (2015).
- [3] Peng Zhang and Jiang Wu, "Enhanced efficiency and environmental stability of planar perovskite solar cells by suppressing photocatalytic decomposition Journal of Materials Chemistry A (2017).
- [4] Jin-Miao Wang, Zhao-Kui Wang, "Small Molecule-Polymer Composite Hole-Transporting Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells" ACS Applied Materials & Interfaces, 253508 (2017).
- [5] Xichang Bao, Junyi Wang, "Interface Engineering of a Compatible PEDOT Derivative Bilayer for High Performance Inverted Perovskite Solar Cells", Advanced Materials Interfaces (2016).
- [6] Shufang Wu, Ya Zheng, "Low cost and solution-processable zinc phthalocyanine as alternative hole transport material for perovskite solar cells", RSC Advances, No. 1, 13–17 (2016).
- [7] Laura Calì, a Jorge Follana-Berná, "Cu(II) and Zn(II) based Phthalocyanine as Hole selective layers for Perovskite Solar Cells", Sustainable Energy & Fuels (2017).

توان (η) از منحنی‌های چگالی جریان-ولتاژ استخراج شدند (جدول ۱). شکل ۳ طیف UV-vis ماده انتقال دهنده حفره Znpc را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از نمودارهای چگالی جریان-ولتاژ نشان می‌دهند که سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از ماده انتقال دهنده حفره Znpc بعنوان لایه انتقال دهنده حفره در مقایسه با سلول‌های خورشیدی بدون لایه انتقال دهنده حفره عملکرد بهتری داشته و بازدهی سلول به دو برابر مقدار بازدهی سلول‌های پایه (سلول‌های بدون Znpc) افزایش یافته است.



شکل ۴: نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با انتقال دهنده حفره Znpc (سبز رنگ) و بدون Znpc (آبی رنگ).

جدول ۱: پارامترهای فوتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با Znpc و بدون Znpc.

Photovoltaic parameters	$J_{sc} (mA/cm^2)$	$V_{oc} (mV)$	FF (%)	η (%)
Without Znpc	2.125	872	29	0.63
With Znpc	4.308	900	29	1.33