



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



## بررسی پایداری حرارتی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه $\text{MAPbI}_3$

فرزانه ولی‌پور<sup>۱</sup>، عباس بهجت<sup>۱</sup>، ابراهیم یزدی<sup>۱</sup>، نعیمه ترابی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه پژوهشی فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

<sup>۲</sup> گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده - با وجود بهبود بازدهی و رشد سریع سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در سال‌های اخیر یکی از چالش‌های پیش رو جهت صنعتی شدن این نوع از سلول‌ها، عدم پایداری آن‌ها در برابر حرارت است. در این پژوهش به بررسی روند تخریب پروسکایت تحت حرارت  $120^\circ\text{C}$  و در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای پرداخته شده است. منحنی ولتاژ-جریان نشان می‌دهد ۵۳٪ توان اولیه در ۲۰ دقیقه اول از بین می‌رود. همچنین تفاوت میان فیلم پروسکایت ساخته شده و سلول کامل، نشان می‌دهد که تخریب سلول کامل سریع‌تر از فیلم پروسکایت رخ می‌دهد که به نظر می‌رسد دلیل آن نفوذ یون‌های کاند به داخل پروسکایت است. نتایج این پژوهش می‌تواند در انتخاب راهکار عملی مناسب جهت پایداری سازی حرارتی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه- سلول خورشیدی، پروسکایت، پایداری حرارتی، نانو ساختاری.

## Thermal stability study of $\text{MAPbI}_3$ - based perovskite solar cells

F. Valipour<sup>1,2</sup>, A. Behjat<sup>1,2</sup>, E. Yazdi<sup>1,2</sup>, N. Torabi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Photonics Research Group, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>2</sup> Atomic and Molecular Group, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd

**Abstract-** Performance of an organic-inorganic halide perovskite solar cells have been improved recently. However, thermal stability is a challenge to the commercialization of organic-inorganic halide perovskite solar cell technology. In this work; thermal stability of perovskite solar cells in air at  $120^\circ\text{C}$ , and in 20-minute interval time are investigated. The primary power conversion efficiency of the fabricate cells decreases in the first 20 minutes. Thermal degradation of the fabricated perovskite films and the fabricated cells was compared... It was observed that the thermal decomposition of the perovskite-based solar cell was faster than the perovskite film. This instability is related to the tendency of metal electrodes migrating into the perovskite at elevated temperatures. The results of this study can be considered in choosing the appropriate practical method to solve thermal stability problem of perovskite solar cells.

**Keywords:** solar cell, perovskite, thermal stability, nano-structure

## ۱- مقدمه

سپس تحت دمای  $500^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. از خمیر نانوذرات  $\text{TiO}_2$  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 نسبت حجمی ۱:۹ دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و دی‌متیل‌سولفید (DMSO) به‌عنوان حلال استفاده شد. همچنین محلول پروسکایت با حل کردن پیش ماده‌های  $\text{PbI}_2$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI) در DMSO به نسبت ۱:۱:۱ مول به دست آمد. در نهایت از آنتی‌سالونت<sup>۲</sup> جهت اصلاح سطح و آینه‌ای شدن فیلم پروسکایت استفاده گردید. فیلم آماده‌شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  پخت داده شد. در انتها از روش کند و پاش<sup>۳</sup> برای لایه نشانی ۶۰ نانومتر طلا استفاده کردیم.

## ۲-۲- روش بررسی پایداری

برای بررسی پایداری حرارتی و میزان تحمل دمایی با توجه به این که دمای پخت لایه‌ی پروسکایت  $100^{\circ}\text{C}$  است، دمای انجام آزمایش جهت بررسی پایداری  $120^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد. ابتدا نمونه‌های سلول کامل با زمان بندی‌های ۲۰ دقیقه‌ای تحت دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد و برای جلوگیری از تأثیر عوامل مخرب دیگر همچون نور و رطوبت بر روی نمونه‌ها پوششی قرار داده تا تنها عامل تخریب پروسکایت حرارت باشد. مشخصات فوتولتائیکی سلول مورد استفاده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: مشخصات فوتولتائیک سلول قبل از دما دهی

$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	Eff%
۰/۸۳	۱۴/۷۶	۰/۵۶	۶/۹۴

در مرحله دوم، فیلم پروسکایت (بدون کاتد طلا) بر روی لایه‌ی نانو ذرات متخلخل  $\text{TiO}_2$  لایه نشانی شد و به مدت ۱۴۰ دقیقه تحت حرارت قرار گرفت و روند تخریب آن بررسی شد.

<sup>۲</sup> anti-solvent

<sup>۳</sup> sputtering

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دلیل خواص اپتیکی و الکتریکی مناسب [۱-۳]، همچنین فرایند ساخت آسان در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و رشد قابل توجهی داشته است؛ به‌گونه‌ای که بازدهی آن در چند سال اخیر از ۳٪ به ۲۳/۳٪ رسیده است [۴، ۵].

با این وجود این مواد برای صنعتی شدن با مشکل پایداری روبرو هستند. از عوامل تخریب این دسته از سلول‌های خورشیدی می‌توان به دو عامل محیطی (رطوبت، حرارت، اکسیژن و...) و عامل درونی (نحوه‌ی سنتز مواد، تراز ها و...) اشاره کرد [۶].

در این پژوهش با توجه به اینکه پروسکایت  $\text{MAPbI}_3$  در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  گذار فاز بین ساختار تتراگونال و ساختار مکعبی دارد و در نهایت دمای  $100^{\circ}\text{C}$  را تحمل می‌کند [۷]، روند تخریب پروسکایت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار داده شد. همچنین برای ساخت نمونه‌ی آزمایشگاهی از ساختار مزومتخلخل بدون انتقال‌دهنده‌ی حفره با ترکیب  $\text{FTO/bl-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{Perovskite}/\text{Au}$  استفاده شده است. بررسی و تحلیل عوامل تخریب حرارتی لایه‌ی پروسکایت، نقش مؤثری در انتخاب راه‌کار مناسب برای پایداری بیشتر این دسته از سلول‌های خورشیدی در مقابل حرارت ایفا می‌کند.

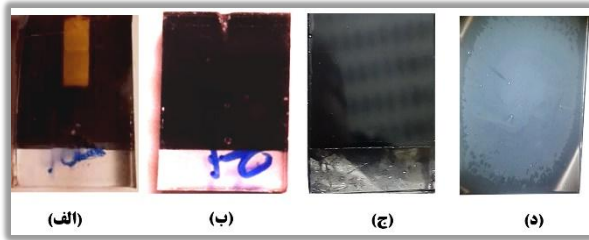
## ۲- روش آزمایش

### ۲-۱ روش ساخت سلول

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<sup>۱</sup> قرار گرفت بعد از اتمام مراحل شستشو به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. لایه‌ی  $\text{bl-TiO}_2$  به روش چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه لایه نشانی و

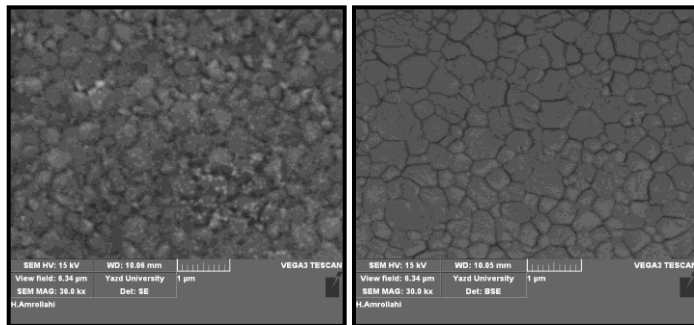
<sup>۱</sup> ultrasonic

### ۳- بحث و نتایج



شکل ۲: الف) پشت سلول پروسکایت (همراه با کاتد طلا) بعد از حرارت،  
ب) پشت پروسکایت (همراه با کاتد طلا) قبل از حرارت، ج) فیلم  
پروسکایت، د) فیلم پروسکایت بعد از حرارت.

نمونه‌ی فیلم بدون کاتد بعد از حرارت دهی از نظر ظاهری تنها کمی کدر شده است (شکل ۲-ج و ۲-د). برای بررسی میزان تخریب پروسکایت در این حالت از آنالیز SEM و XRD نمونه‌ها استفاده شد.

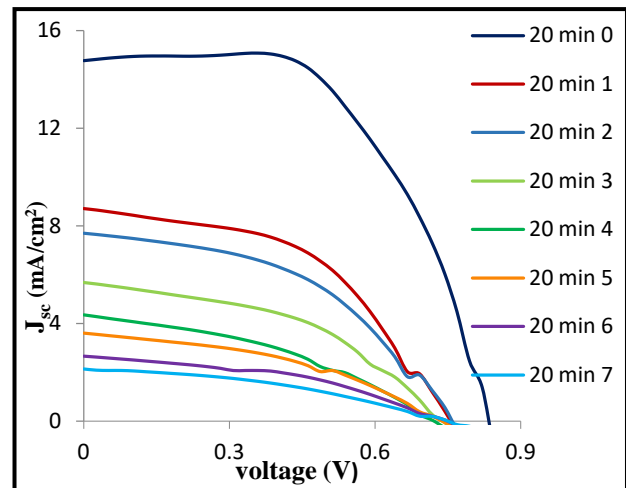


الف) ب)

شکل ۳: تصاویر SEM الف) قبل از حرارت دهی، ب) بعد از حرارت دهی

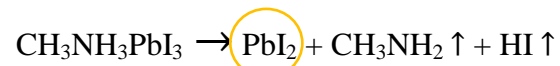
تصاویر SEM (شکل ۳) حاکی از آن است که بعد از ۱۴۰ دقیقه حرارت دهی، سطح پروسکایت از حالت بلوری خارج شده و مرز بین دانه‌ها از بین رفته است و همین امر باعث کاهش جریان خروجی می‌شود. همچنین نقش پراش XRD فیلم پروسکایت (شکل ۴) نشان می‌دهد که پیک سرب‌یدید در  $2\theta = 12/5^\circ$  ظاهر شده است و این امر بیانگر تجزیه پروسکایت می‌باشد که با نتایج آنالیزهای دیگر کاملاً سازگار است.

سلول‌ها به مدت ۱۴۰ دقیقه با فاصله‌ی زمانی ۲۰ دقیقه در دمای  $120^\circ\text{C}$  حرارت داده شد نمودار ولتاژ-جریان هر کدام از نمونه‌ها ثبت شد. با توجه به نمودار ولتاژ-جریان بدست آمده (شکل ۱) بیشترین افت بازدهی در ۲۰ دقیقه اول رخ داده و بازدهی از ۶/۹٪ به ۳/۲٪ رسیده است.



شکل ۱: نمودار ولتاژ-جریان سلول حرارت داده شده

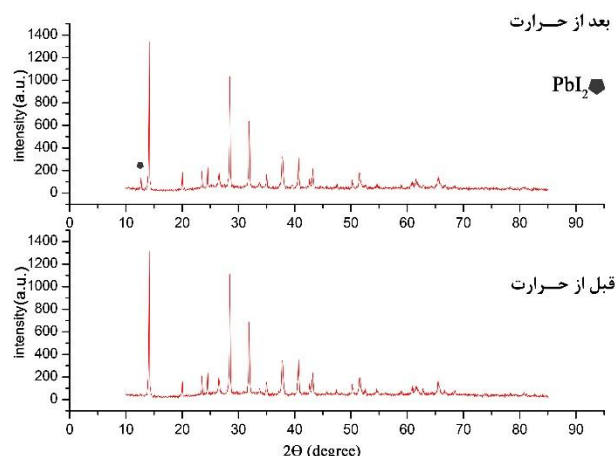
واکنش زیر فرایند تخریب پروسکایت در مجاورت حرارت را بیان می‌کند [۶].



همان‌طور که از واکنش مشخص است پس از حرارت، محصول باقی مانده سرب یدید است. نحوه‌ی تخریب فیلم پروسکایت و سلول کامل در شکل ۲ نمایان است. تصاویر گرفته شده از پشت سلول به وضوح نشان می‌دهد بعد از حرارت پروسکایت به  $\text{PbI}_2$  تجزیه شده است؛ اما برای مشاهده تجزیه‌ی فیلم پروسکایت رشد داده شده بر روی لایه‌ی مزومتخلخل  $\text{TiO}_2$  از نقش پراش XRD استفاده گردید.

در شکل ۲ مشخص است که تجزیه‌ی پروسکایت با کاتد طلا بیشتر از کناره‌های کاتد رخ می‌دهد. نفوذ یون‌های طلا در هنگام حرارت دهی باعث تخریب پروسکایت شده و با عبور از پروسکایت و لایه‌ی مزومتخلخل  $\text{TiO}_2$  در لایه‌ی بلاک  $\text{TiO}_2$  متوقف می‌شوند به همین دلیل به راحتی می‌توان سرب‌یدید باقی مانده را با چشم مشاهده نمود.

- origins of the superior solar cell performance," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 4653-4658, 2014.
- [2] 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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ," *Science*, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [3] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, et al., "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," *Science*, vol. 342, pp. 341-344, 2013.
- [4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites," *Science*, vol. 338, 2012.
- [5] (2018). <https://www.nrel.gov/pv/>. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.jpg>
- [6] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, and A. Uddin, "Stability of perovskite solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 147, pp. 255-275, 2016.
- [7] Y. Yu, C. Wang, C. R. Grice, N. Shrestha, J. Chen, D. Zhao, et al., "Improving the Performance of Formamidinium and Cesium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells using Lead Thiocyanate Additives," *ChemSusChem*, vol. 9, pp. 3288-3297, 2016.



شکل ۴: نقش پراش XRD

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی پایداری حرارتی و تفاوت نحوه تجزیه پروسکایت در دو حالت مختلف پرداخته شد. بر اساس ظاهر نمونه‌ها تخریب پروسکایت در سلول کامل بیشتر از ناحیه کاتد طلا می باشد. مشخصه‌یابی ولتاژ-جریان نشان داد ۵۳٪ از توان اولیه در ۲۰ دقیقه اول از بین می‌رود. شاید بتوان با استفاده از لایه‌ی به هم پکیده در بین لایه پروسکایت و کاتد طلا از نفوذ یون‌های طلا به داخل سلول جلوگیری به عمل آورد و پایداری حرارتی سلول را افزایش داد.

#### ۵- مراجع

- [1] W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, "Unique properties of halide perovskites as possible