



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



## مهندسی گاف انرژی پروسکایت با فرایند وِسپ

عاطفه فتحزاده، بهرام عبداللهی نژند، محمدکاظم مروج فرشی

دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، هسته پژوهشی نانو پلاسمو فوتونیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده - در این مقاله، به بررسی اثر ترکیب‌های آلی هالوژن‌های برم و ید بر اندازه‌ی گاف انرژی پروسکایت در روش لایه نشانی وِسپ<sup>۱</sup> می‌پردازیم. برای مهندسی گاف انرژی با این روش، ابتدا لایه‌های  $\text{PbBr}_x\text{I}_{2-x}$  ( $x=0, 1, 2$ ) را با روش چرخشی بر بستر مزو  $\text{TiO}_2$  نشانده و برای رسیدن به دما و زمان بهینه، در دماها و مدت‌های گوناگون در معرض بخار  $\text{MABr}$  قرار می‌دهیم. با این روش، به دلیل استفاده از بخارهای نمک متیل آمین، لایه‌های پروسکایت کندتر و در نتیجه با سطحی هموارتر و دانه‌های درشت‌تر تشکیل خواهند شد. به‌علاوه، با توجه به امکان سنتز انبوه لایه‌های پروسکایت در ابعاد بزرگ و مصرف بهینه مواد در این فرایند، روش وِسپ از روش لایه نشانی چرخشی دو مرحله‌ای متداول در ساخت لایه‌های پروسکایت ارزان‌تر است و یکی از موانع تولید انبوه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را از سر راه برمی‌دارد. کلید واژه- مهندسی گاف انرژی، پروسکایت، وِسپ.

## Bandgap Engineering of Perovskite via Vapor-Assisted Solution Process (VASP)

A. Fathzadeh, B. Abdollahi Nejang, M. K. Moravvej-Farshi

Faculty of ECE, Nano Plasmo-Photonic Research Group, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

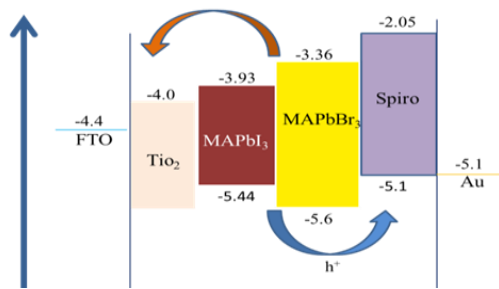
**Abstract-** Using the Vapor-Assisted Solution Process (VASP), we investigate the effect of the bromine and iodine halogen organic compounds on the perovskite bandgap. For the bandgap engineering, layers of  $\text{PbBr}_x\text{I}_{2-x}$  ( $x=0, 1, 2$ ), deposited on Meso substrates, are exposed to the  $\text{MABr}$  vapor and optimize the time and temperature for this process. Presence of  $\text{MABr}$  vapor increases the time required for the formation of the perovskite layer, with larger grains and more uniform surface. Moreover, as compared the ordinary two-step spin coating, VASP has the capability of synthesizing perovskite layers in large-scales with lower costs. Hence, VASP can overcome an obstacle that mass production of perovskite solar cells is facing.

Keywords: Band Engineering, perovskite, Vapor-Assisted Solution Process.

سلول خورشیدی پروسکایتی می‌گذرد، سرعت پیشرفت این نوع سلول‌های خورشیدی قابل توجه بوده‌است. به طوری‌که، در سال‌های اخیر دستیابی به رکورد بازده

### مقدمه

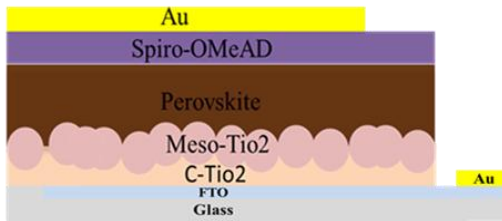
با وجود اینکه کمتر از ۹ سال از کشف قابلیت مواد پروسکایت برای سلول‌های خورشیدی و ساخت اولین



شکل ۱: شمای ساده‌ای از عملکرد سلول خورشیدی

## روش آزمایش

شکل ۲ ساختار کلی افزاره ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲: ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی

برای بستر سلول خورشیدی، شیشه  $\text{FTO}^3$  با ابعاد  $14 \text{ cm} \times 14 \text{ cm}$  را با چسب کالک الگودهی می‌کنیم. به طوری که حدود ۳ میلی‌متر پایین سلول بیرون بماند و روی آن پودر روی ریخته، سپس  $100 \mu\text{L}$  محلول ۲ مولار  $\text{HCl}$  روی پودر میریزیم تا لایه‌های را از میان بردارد. سپس زیرلایه‌ها را طی چندین مرحله با مایع و آب یون زدایی شده و ۲-پروپانول در حمام التراسونیک شستشو می‌دهیم و در دمای  $120^\circ \text{C}$  خشک می‌کنیم. برای لایه جمع‌کننده الکترون، یک لایه  $\text{TiO}_2$  محلول در اتانول را با روش چرخشی لایه نشانی کرده و سپس در دمای  $500^\circ \text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه پخت داده می‌شود. برای ترمیم لایه، نمونه‌ها را در دمای  $70^\circ \text{C}$  در محلول ۴۰ میلی مولار  $\text{TiCl}_4$  به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور می‌کنیم و بعد از آن دوباره به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای  $500^\circ \text{C}$  حرارت می‌دهیم. سپس برای ایجاد لایه متخلخل، محلول نانوذرات  $\text{TiO}_2^4$  که به نسبت ۲ به ۷ در اتانول حل شده را

۲۲٫۳٪ میسر شده است [۱]. ویژگی‌هایی مانند گاف انرژی مستقیم و تنظیم پذیر، ضریب جذب نوری زیلدو تحرک پذیری بزرگ حامل‌ها، هزینه کم ساخت و روش‌های ساده سنتز، موجب جلب توجه بسیاری از محققان شده است [۲].

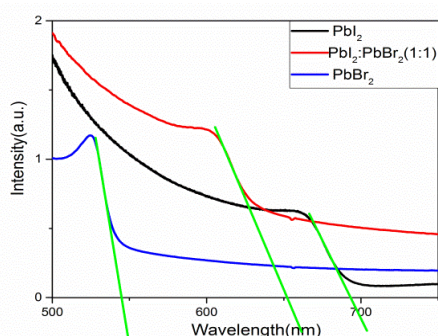
پروسکایت دارای گاف انرژی مستقیم و در نتیجه ضریب جذب بزرگ است [۳]. طیف جذبی آن با طیف انتشاری خورشید (از فرو سرخ تا فرابنفش) تطابق خوبی دارد و برای کاربرد فتوولتایی مناسب است. با تغییر و ترکیب آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف دستیابی به گاف انرژی در گستره‌ی ۱٫۶ تا ۲٫۳ الکترون ولت میسر می‌شود. در واقع، طبق قانون ویگارد<sup>۲</sup> با افزایش شعاع آنیون ثابت شبکه و جذب افزایش می‌یابد [۴].

به طور معمول، ساختار سلول‌های خورشیدی از نوع p-i-n است. با تابش نور بر پیوند، فوتون‌هایی که انرژی آن‌ها از گاف پروسکایت بیشتر است، زوج الکترون-حفره تولید کرده (شکل ۱) و میدان الکتریکی موجود در ناحیه تهی، باعث حرکت الکترون‌ها به ناحیه n (لایه انتقال دهنده الکترون) و حرکت حفره‌ها به ناحیه p (لایه انتقال دهنده حفره) می‌شود [۵].

لایه نشانی با بخار می‌تواند یکی از روش‌های ساخت لایه پروسکایت در ابعاد بزرگ باشد. در این روش، به علت استفاده از بخار نمک آمین زمان واکنش با پیش ماده اول طولانی تر شده و فرصت بلوری شدن پروسکایت به طور یکنواخت فراهم می‌شود. در نتیجه دانه‌های درشت‌تری تشکیل شده و مرز دانه‌ها و در نتیجه مراکز بازترکیب کاهش یافته، باعث بهبود بازدهی می‌شود [۶].

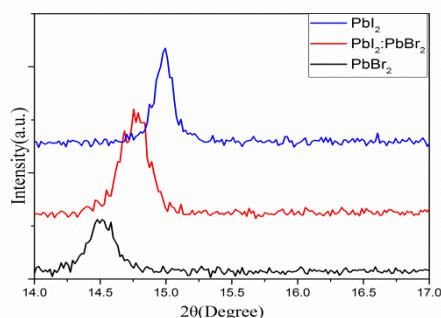
## نتایج و تحلیل‌ها

شکل ۴ نمودار جذب نمونه‌های مختلف را نمایش می‌دهد. لبه جذب برای پروسکایت با زیرلایه  $PbI_2$ ،  $PbI_2:PbBr_2$  (۱:۱) و  $PbBr_2$  به ترتیب برابر ۶۹۳، ۶۵۱ و ۵۴۶ نانومتر است. گاف انرژی هر پروسکایت از محل برخورد خط‌های مستقیم با محور افقی به دست می‌آید.



شکل ۴: نمودار جذب برای ۳ نمونه مختلف با نسبت متفاوت ید و برم

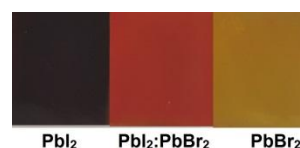
قله‌های اصلی پروسکایت ید در زوایای  $14.7^\circ$ ،  $14.1^\circ$ ،  $28.4^\circ$ ،  $39.1^\circ$  و  $31.9^\circ$  قرار دارد که به ترتیب مربوط به صفحات  $(110)$ ،  $(220)$ ،  $(310)$  و  $(330)$  است. قله‌های مربوط به پروسکایت مرکب ید و برم نیز در همین گروه از صفحات اما در زوایای بزرگتر قرار دارند. شکل ۵ نشان می‌دهد قله اصلی پروسکایت‌های سنتز شده در زوایای  $14.6^\circ$ ،  $14.7^\circ$  و  $14.9^\circ$  قرار گرفته‌اند. مشاهده جابه جایی قله‌ها به سمت زوایای بزرگتر با افزایش نسبت برم بیانگر تشکیل پروسکایت‌های مرکب مورد نظر است.



شکل ۵: نمودار XRD: نمایش قله‌های اصلی پروسکایت‌های مرکب ید و برم.

لایه نشانی کرده و مراحل گرمادهی و ترمیم را تکرار می‌کنیم.

برای تشکیل لایه پروسکایت، در مرحله اول نسبت یک مولار  $PbI_2$ ،  $PbI_2:PbBr_2$  (۱:۱) و  $PbBr_2$  را در DMF حل کرده و به روش لایه نشانی چرخشی، با دور ۶۰۰۰ rpm برای مدت ۲۰ ثانیه، لایه نشانی کرده و برای ۱۰ دقیقه در دمای  $100^\circ C$  گرمادهی می‌کنیم. سپس نمونه‌ها را در پتریدیش شیشه‌ای قرار داده و اطراف آن‌ها پودر MABr می‌ریزیم. و برای مدت ۱۵ دقیقه در دمای  $150^\circ C$  در آن قرار می‌دهیم تا پیش ماده اول در معرض بخار MABr قرار گرفته و پروسکایت تشکیل شود. شکل ۳ نمایشگر رنگ پروسکایت‌های سنتز شده بر روی سه بستر پیش گفته است. در این شکل دیده می‌شود با افزایش نسبت ید در بستر رنگ پروسکایت به ترتیب از زرد به ارغوانی و قهوه ای تغییر می‌کند.



شکل ۳: نمونه سلول‌های ساخته شده با نسبت مختلف ید و برم

دما و زمان در این مرحله اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا در صورتی که زمان کوتاه یا دما کم باشد، امکان عدم تشکیل پروسکایت وجود دارد. و برعکس احتمال تشکیل پروسکایت برم برای همه نسبت‌ها، یا تجزیه و تخریب نمونه‌ها وجود خواهد داشت.

سپس Spiro-OMeTAD به عنوان لایه انتقال دهنده حفره، با دور ۴۰۰۰ rpm و زمان ۳۰ ثانیه با روش چرخشی، لایه نشانی شد. در آخر لایه نازک طلا به ضخامت ۸۰ nm با روش تبخیر حرارتی لایه نشانی شد.

دماهای مختلف و مدت زمان‌های گوناگون، مهندسی گاف انرژی پروسکایت به سادگی میسر می‌شود. گاف‌های حاصل از تغییر نسبت برم ( $0 \leq x \leq 2$ )، گاف‌هایی در گستره‌ی ۱٫۷۸ تا ۲٫۲۹ الکترون ولت را موجب شده است.

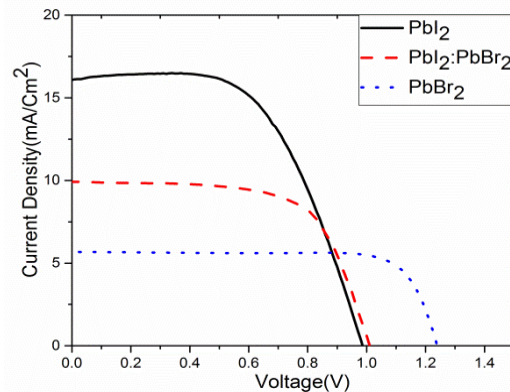
## سپاس‌گزاری

این تحقیق از پشتیبانی مالی دانشگاه تربیت مدرس طی قرارداد IG-39703 استفاده کرده‌است. به‌علاوه، نویسندگان از همکاران آزمایشگاه نانو اپتوالکترونیک و آقای فرزاد مرده‌کتانی سپاس‌گزاری می‌کنند.

## مرجع‌ها

- [1] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature photonics*, vol. 8, p. 506, 2014.
- [2] G. E. Eperon, T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Green, J. T.-W. Wang, et al., "Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps," *Science*, vol. 354, pp. 861-865, 2016.
- [3] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S. Wei, "Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 8926-8942, 2015.
- [4] A. Kitai, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*: John Wiley & Sons, 2011.
- [5] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.-H. Wei, "Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 8926-8942, 2015.
- [6] Vapor-assisted solution process for perovskite materials and solar cells," *MRS Bulletin*, vol. 40, pp. 667-673, 2015.

شکل ۵ نشان می‌دهد، حتی با زیرلایه  $PbI_2$  پروسکایت مرکب ید و برم تشکیل خواهد شد. این اتفاق به خاطر استفاده از MABr در روش وِسپ است. شکل ۶ نمایشگر مشخصه‌های J-V سلول‌های خورشیدی ساخته شده‌است. در این شکل دیده می‌شود، با افزایش برم در پروسکایت‌های سنتز شده بر بسترهای  $PbI_2$ ،  $PbBr_2$  و  $PbI_2:PbBr_2(1:1)$ ، ضریب پرتشدگی و ولتاژ مدار باز افزایش و شدت جریان اتصال کوتاه بازدهی کاهش می‌یابد. این مشخصه‌ها به همراه گاف انرژی متناظر با هر پروسکایت در جدول ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۶- نمودار مشخصه سلول‌های ساخته شده

جدول ۱: مشخص‌های فوتوولتایی سلول‌های ساخته شده

بستر	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $mA/cm^2$ )	FF	PCE (%)	$E_G$ (eV)
$PbI_2$	۰٫۹۹	۱۶٫۱	۰٫۵۶	۹٫۳	۱٫۷۸
$PbI_2:PbBr_2(1:1)$	۱٫۰۲	۱۰٫۱	۰٫۶۸	۷٫۱	۱٫۹۳
$PbBr_2$	۱٫۲۳	۵٫۶	۰٫۷۸	۵٫۵	۲٫۲۹

## نتیجه‌گیری

با بهره‌گیری از روش نسبتا ساده و ارزان وِسپ می‌توان کیفیت لایه‌های پروسکایت تشکیل شده را بهبود بخشید. درواقع حضور بخار نمک متیل آمین باعث کاهش مرز دانه‌ها و هموارتر شدن سطح لایه پروسکایت شده است. نشان دادیم که با تغییر نسبت برم در ترکیب زیرلایه‌ها ( $PbBr_xI_{2-x}$ ) و قرار دادن آن‌ها در معرض بخار MABr

<sup>1</sup> Vapor-assisted solution process (VASP)

<sup>2</sup> Vegard's law

<sup>3</sup> Fluorine-doped tin oxide

<sup>4</sup>  $TiO_2$  Paste