



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



## مهندسی لایه‌های انتقال دهنده بار به منظور بهبود پایداری سلول خورشیدی پروسکایتی با ساختار مسطح

علی ثانی<sup>۱</sup>، عباس بهجت<sup>۱</sup>، مسعود نعمت الهی<sup>۲</sup>، نعیمه ترابی<sup>۳</sup>

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

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

<sup>۳</sup> گروه مهندسی پلیمر و شیمی، دانشگاه یزد

چکیده: این پژوهش به منظور بهبود پایداری سلول خورشیدی پروسکایتی با استفاده از مهندسی سطح لایه‌ها انجام شده است. با ساخت و مشخصه‌یابی سلول با ساختار **FTO/C<sub>60</sub>/perovskite/Au** که **C<sub>60</sub>** با غلظت ۱۳٪، مولار در آن، به بازدهی ۱۱ درصد دست یافتیم. با قرار دادن این سلول در شرایط تاریک و دمای اتاق، با گذشت ۱۴۴۰ ساعت، سلول ۷۰ درصد از بازدهی اولیه خود را حفظ کرد و اثری از زردشدگی در لایه پروسکایت مشاهده نشد. طراحی و انجام آزمایش فوق و همچنین استفاده از **PEDOT:PSS** در ساختار سلول نشان داد که وجود زاویه تماس کمتر (۱۴°) در سلول اخیر منجر به جذب رطوبت در ساختار پروسکایت می‌شود که تجزیه و زردشدگی پروسکایت را در پی خواهد داشت. در حالیکه استفاده از فولرین **C<sub>60</sub>** با زاویه تماس ۸۰° مانع از جذب رطوبت توسط سلول شده است. کلید واژه: پایداری، زاویه‌تماس، سلول خورشیدی پروسکایت، فولرین.

### Charge transfer engineering of layers for stability of perovskite solar cells with planar structure

Ali Sani, Abbas Behjat, Masoud Nematollahi, Naeimeh Torabi

<sup>1</sup> Atomic and Molecular Group, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd,

<sup>2</sup> Photonics Research Group, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>3</sup> Department of Chemical and Polymer Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

**Abstract:** In this work, stability of perovskite solar cell with interface engineering of charge transport layers was investigated. Experiments demonstrates PEDOT:PSS hydrophilic underlayer leads to absorb moisture of air in the cell due to low contact angle (14°) causing the degradation decomposition of perovskite films. To solve this problem, we employ a classical organic small molecule C<sub>60</sub> as the underlayer of perovskite films to achieve 11.1% of power conversion efficiency with remarkable moisture tolerance exposed to the atmosphere. With fabrication and characterization of solar cells with FTO/C<sub>60</sub>/perovskite/Au structure which is used 0.13M of C<sub>60</sub> solution, the analyzing demonstrated fullerene hydrophobic underlayer not only drives the crystalline grain growth of high quality perovskite, but also contributes to the moisture tolerance of PSCs so C<sub>60</sub> based devices maintained 70% of its efficiency over 1440 hour in air condition.

## مقدمه

تا به امروز شاهد پیشرفت چشمگیر بازده سلول‌های پروسکایتی از ۳٫۸٪ تا ۲۳٫۳٪ بوده‌ایم [۱]. ساختار سلول‌های پروسکایتی به طور کلی به دو دسته متخلخل و مسطح تقسیم بندی می‌شوند، که نوع مسطح به دلیل کم هزینه بودن ساخت و پایداری بالاتر مسیر خود را به سوی تولید انبوه و تجاری سازی آغاز کرده است. عوامل تخریب لایه‌های سلول خورشیدی پروسکایتی به دو صورت محیطی و ذاتی هستند که عوامل محیطی مثل جذب رطوبت و نفوذ اکسیژن را با روش‌های مختلفی مانند کیسوله کردن کاهش می‌دهند [۲]. تخریب ذاتی به دلیل عناصر فعال شیمیایی در داخل پروسکایت می‌باشد که تخریب سلول را تسریع می‌کند. حرکت یون در بین لایه‌های میانی نیز باعث بوجود آمدن ترکیبات جدیدی در داخل لایه‌ها شده که پایداری سلول را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳]. یکی از روش‌های جلوگیری از تخریب لایه‌های میانی در سلول، استفاده از ترکیبات آبگریز است [۴]. در این پژوهش با تحلیل زاویه تماس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تاثیر لایه‌ی آبگریز بر جذب رطوبت و تغییرات مورفولوژی در لایه‌ی پروسکایتی را بررسی کردیم. از این رو دو ماده‌ی متداول در سلول‌های خورشیدی مسطح یعنی PEDOT:PSS (آبدوست) و  $C_{60}$  (آبگریز) را مورد بررسی قرار دادیم. با پیشنهاد، ساخت و مشخصه‌یابی ساختار جدید و نسبتاً ساده  $FTO/C_{60}/Perovskite/AU$  و تحلیل نتایج، مشخصه ولتاژ-جریان نشان داد که این ساختار دارای بازدهی و پایداری بیشتری در مقایسه با تحقیقات مشابه می‌باشد [۵].

## روش آزمایش

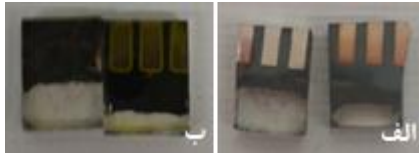
مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل شیشه رسانا شده با لایه اکسید قلع دوپ شده با فلئور (FTO)،  $C_{60}$  (فلورین) خریداری شده از شرکت آلدریج (کد ۳۷۹۶۴۶)،

پلی (۳،۴)تیلین دی اکسی تیوفن (PEDOT:PSS) خریداری شده از شرکت اکسیر، کلرینزن (CB) و دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و دی‌متیل‌سولفواکسید (DMSO) خریداری شده از شرکت مرک آلمان، سرب‌یدید ( $PbI_2$ ) و متیل‌آمونوم‌یدید (MAI) سنتز شده در گروه فوتونیک دانشگاه یزد مورد استفاده قرار گرفتند. لایه فولرن با روش لایه نشانی چرخشی لایه نشانی شد (محلول با غلظت  $C_{60}:DCB$  به نسبت ۱۰:۱۰۰۰ با سرعت ۲۰۰۰ rpm زمان ۶۰ ثانیه)، محلول پروسکایت با غلظت یک مولار سرب‌یدید و متیل‌آمونوم‌یدید در حلال‌های DMF و DMSO تهیه شد و روی هیتر در دمای  $70^{\circ}$  به مدت ۳۰ دقیقه قرار دادیم تا محلول پروسکایت یکنواخت حاصل شود. محلول پروسکایت بر روی لایه  $C_{60}$  و PEDOT:PSS با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱ دقیقه لایه نشانی شد و در حین لایه نشانی از آنتی‌سالونت کلروبنزن به منظور اصلاح سطح پروسکایت استفاده شد و سلول را در دمای  $100^{\circ}$  درجه به مدت ۴۵ دقیقه پخت دادیم. لایه‌نشانی الکتروود طلا و نقره بصورت لایه نشانی تبخیری به ضخامت ۶۰ نانومتر صورت گرفت. برای بررسی تأثیر مواد مختلف موجود در ساختار بر میزان جذب رطوبت و تخریب پروسکایت دو ساختار زیر ساخت و مشخصه‌یابی شد:

1. FTO/PEDOT:PSS/Perovskite/ $C_{60}$ /Ag
2. FTO/ $C_{60}$ /Perovskite/ $C_{60}$ /Ag

تنها تفاوت این دو ساختار  $C_{60}$  و PEDOT:PSS است که به ترتیب به عنوان انتقال دهنده الکترون و حفره استفاده شده‌اند. حضور رطوبت در ساختار منجر به تجزیه پروسکایت و تولید یون ید می‌شود به این صورت که هرچه میزان رطوبت بیشتر باشد تجزیه و میزان یون تولید شده بیشتر خواهد بود [۶]. از طرفی استفاده از الکتروود نقره به دلیل واکنش با یون ید تولید شده فرایند تجزیه و زردشدگی را تسریع می‌کند [۷] و منجر به کاهش زمان

PEDOT:PSS (ساختار ۱) به دلیل جذب رطوبت در ساختار میزان زرد شدگی و تخریب پروسکایت و واکنش یونهای ید با الکتروود نقره (تیره شدن نقره) بیشتر و سریعتر بوده است.



شکل ۲: تصاویر تجزیه لایه پروسکایت پس از ۱۰ روز سلول‌های سمت راست مربوط به ساختار ۱ و سلول‌های سمت راست مربوط به ساختار ۲ (باشد الف) رو به الکتروود و سطح سلول (ب) پشت الکتروود و سطح

### ساخت و مشخصه یابی سلول

با توجه نتایج آزمایشات انجام شده سلول خورشیدی پروسکایتی مسطح با ساختار  $FTO/C_{60}/PVSC/Au$  (شکل ۳) را ساخته و مشخصه‌یابی کردیم و تغییرات پارامترهای فتوولتاییکی آن را طی ۶۰ روز (۱۴۴۰ ساعت) مورد بررسی قرار دادیم.



شکل ۳: شماتیکی از ساختار سلول

بالاترین بازدهی سلول با ساختار پیشنهادی نشان داده شده در شکل ۳، به ۱۱/۱ درصد رسید که بالاتر از بیشینه‌ی بازدهی‌ها در ساختار بدون انتقال دهنده حفره که ۱۰،۱۵ بوده است [۹]. در جدول ۱ پارامترهای مربوط به عملکرد سلول ساخته شده خلاصه شده است.

Efficiency(%)	$V_{oc}(v)$	$J_{sc}(mAcm^{-2})$	xFF
۱۱/۱	۸۵/۰	۲۲/۹۵	۰/۵۶

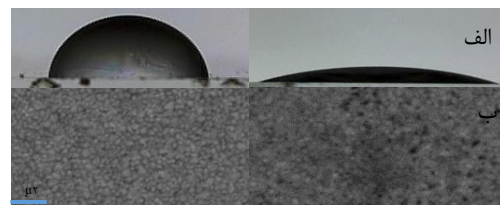
جدول ۱: بالاترین بازدهی در ساختار صفحه‌ای بدون انتقال

در شکل ۴ نمودارهای میانگین پارامترهای الکتریکی سلول را طی گذشت ۶۰ روز نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پس از سه روز به بیشینه‌ی پارامترها دست یافتیم و پس افتی اندک تا روز چهاردهم تقریباً پارامترها تا روز ۶۰ام ثابت

تخریب پروسکایت توسط رطوبت می‌شود (اساساً نقره نقش شتابدهنده را در این آزمایش داشته است). در نهایت با استناد به نتایج بدست آمده از آزمایش فوق سلول مسطح  $FTO/C_{60}/Perovskite/Au$  را ساخته و مشخصه یابی کردیم و پارامترهای فتوولتاییکی آن را طی بیش از ۱۵۰ روز در شرایط تاریک و در مجاورت هوای عادی با رطوبت نسبی ۲۰ درصد مورد بررسی قرار دادیم.

### تحلیل نتایج

برای مقایسه‌ی میزان ترشوندگی از اندازه‌گیری زاویه تماس با آب  $C_{60}$  و PEDOT:PSS با روش قطره نشسته، استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است، متوسط زاویه تماس برای  $C_{60}$  و PEDOT:PSS به ترتیب ۸۲ و ۱۴ درجه اندازه‌گیری شد که تفاوت در انرژی سطحی و میزان ترشوندگی این دو فیلم را به خوبی نشان می‌دهد. در شکل ۱ (ب) تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پروسکایت نشان داده شده است که نشان می‌دهد هرچه زاویه تماس بیشتر باشد کریستال‌های سطح بزرگتر و مرزخانه‌ها کمتر می‌شود که خود منجر بهبود پایداری و کاهش هیستریسیس سلول می‌شود [۸]. همانطور که مشاهده می‌شود متوسط اندازه ذرات برای لایه پروسکایت با زیر لایه  $C_{60}$  (شکل سمت چپ) ۳۰۰ نانومتر در حالیکه این مقدار برای پروسکایت با زیر لایه PEDOT:PSS (شکل سمت راست) در حدود ۱۱۰ نانومتر می‌باشد همچنین در شکل سمت راست بلورها به هم فشرده‌تر حفرات کمتر است که این امر نیز بر پایداری سلول مؤثر خواهد بود.



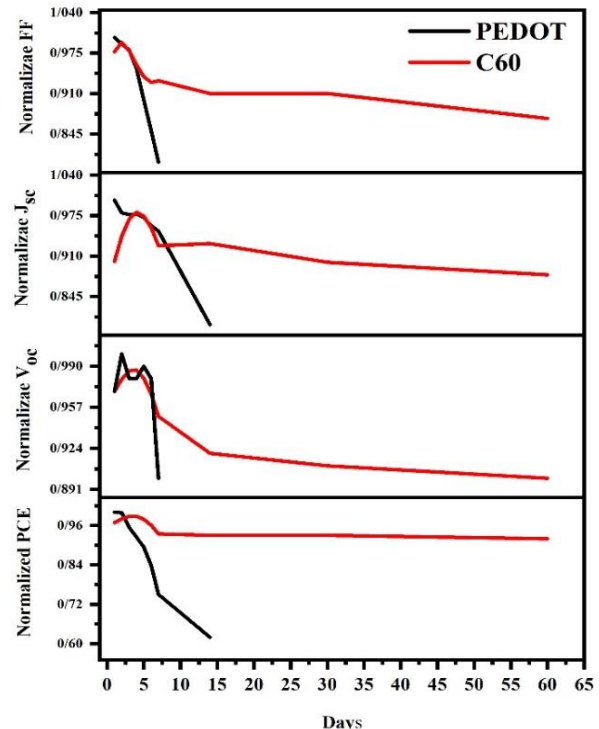
شکل ۴: تصاویر زاویه تماس آب با تکنیک قطره نشسته بر روی سطوح PEDOT:PSS و  $C_{60}$  (ب) تصاویر SEM پروسکایت بر روی  $C_{60}$  و PEDOT:PSS

در شکل ۲ تصاویر زرد شدگی و تجزیه پروسکایت در دو ساختار آزمایشی پس از ۱۰ روز نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در ساختار شامل

## مرجع‌ها

- [1] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.
- [2] H. Tsai *et al.*, "High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells," *Nature*, vol. 536, no. 7616, pp. 312–316, 2016.
- [3] M. nematollahi, M. tavakoli *et al.*, "Plasma surface modification of Poly(3-hexylthiophene)(P3HT) layer to enhance perovskite solar cell performance", *International congress on Nanoscience & Nanotechnology(ICNN2018.)*
- [4] L. Qiu *et al.*, "Engineering Interface Structure to Improve Efficiency and Stability of Organometal Halide Perovskite Solar Cells," pp. 511–520, 2017.
- [5] J. A. Christians, P. A. Miranda Herrera, and P. V. Kamat, "Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 4, pp. 1530–1538, Feb. 2015.
- [6] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga, and Y. Qi, "Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 13, pp. 2–7, 2015.
- [7] C. Besleaga *et al.*, "Iodine Migration and Degradation of Perovskite Solar Cells Enhanced by Metallic Electrodes," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 24, pp. 5168–5175, 2016.
- [8] C. Bi, Q. Wang, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, and J. Huang, "Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7747, 2015.
- [9] W. Liu *et al.*, "Diameter engineering on TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for improved hole-conductor-free perovskite solar cells," *Sol. Energy*, vol. 166, pp. 42–49, May 2018.
- [10] W. Y. Chen *et al.*, "Low-cost solution-processed copper iodide as an alternative to PEDOT:PSS hole transport layer for efficient and stable inverted planar," *Nanoscale Research Letters*, pp. 159–168, 2017.

مانده اند. این در حالی است که وی و همکاران [۱۰] با ساختار FTO/PEDOT:PSS/PVSC/PCBM/AI برای ساختار معکوس صفحه‌ای مشتمل بر PEDOT:PSS افت شدیدی را در حدود ۸۰ درصد بازدهی برای ۳۵۰ ساعت ثبت کرده است که قابل توجیه با نتایج آزمایش می‌باشد.



شکل ۴: نمودارهای میانگین پارامترهای الکتریکی سلول را طی گذشت ۶۰ روز در برای سلول بر پایه C60 (خط قرمز) و ۱۴ روز برای سلول بر پایه PEDOT:PSS (خط سیاه) ارجاع شده به مقاله‌ی وی [۱۰]

## نتیجه‌گیری

با بررسی خواص آبدوستی دو لایه معمول در ساختارهای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مشخص شد که جایگزین کردن لایه فولرن با لایه PEDOT:PSS، فولرن می‌تواند نقش بسیار موثری در پایداری سلول داشته باشد. نتایج آزمایش نشان داد که ساختار FTO/C60/Perovskite/AU بازدهی و پایداری به مراتب بیشتری را نسبت به بهترین گزارش‌های قبلی دارد.