

بهینه سازی پارامترهای موثر در لایه نشانی فیلم پروسکایت با روش لایه نشانی دو مرحله‌ای متوالی و کاربرد در سلول خورشیدی

رحیمه صدیقی^۱، فریبا تاج آبادی^۲، نیما تقوی نیا^{۳*}

۱. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

۳. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده

تبدیل نور به انرژی با استفاده از سلول‌های خورشیدی به صورت گسترده طی ۵۰ سال گذشته با استفاده از ترکیب‌های مختلفی از نیمرساناها مورد مطالعه قرار گرفته است. پروسکایت‌های آلی-معدنی دسته جدیدی از جاذب‌های نور هستند که اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند. گاف انرژی مستقیم، ضریب جذب و تحرک پذیری بالا، این مواد را به جاذب‌های مناسبی در سلول‌های خورشیدی تبدیل کرده است. مورفولوژی، استوکیومتری و کریستالینیتی این مواد روی عملکرد سلول موثر بوده، به همین دلیل روش لایه نشانی این مواد اهمیت زیادی دارد. بازده سلول‌های پروسکایت، تنها با تغییر و بهبود روش لایه نشانی، طی دو سال از ۹٪ تا ۱۵٪ افزایش یافته است. در این پژوهش، از روش دو مرحله‌ای برای لایه نشانی پروسکایت استفاده شده است. به منظور بهبود عملکرد سلول، پارامترهای مختلفی از جمله ضخامت فیلم TiO_2 ، غلظت محلول CH_3NH_3I و یا زمان غوطه‌وری بهینه‌سازی شده است. در نهایت در شرایط بهینه، بیشینه بازدهی ۱۱/۹٪ از این سلول‌ها حاصل شد.

واژگان کلیدی: پروسکایت‌های آلی معدنی، روش دو مرحله‌ای متوالی، سلول خورشیدی.

۱ مقدمه

پروسکایت‌ها دسته‌ای از مواد کریستالی با فرمول ABX_3 هستند. در این ساختار اتم A و B کاتیون و X یک آنیون است. در پروسکایت‌های آلی معدنی، اتم A یک کاتیون آلی است. با وجود آنکه خصوصیات اپتیکی و الکتریکی پروسکایت‌ها آلی معدنی طی چندین دهه مورد مطالعه قرار گرفته بودند [۱-۴]، اما اولین بار در

سال ۲۰۰۸، گروه میاساکا از پروسکایت‌های آلی معدنی با فرمول $CH_3NH_3PbX_3$ ($X=Br, I$) به عنوان حساس کننده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده نموده و به بازده ۳/۸٪ با استفاده از الکترولیت یدید دست یافتند [۵]. این بازده بعدها توسط ایم و همکارانش با بهینه سازی الکترولیت به ۶/۵٪ افزایش یافت [۶]. در هر دو مورد پایداری سلول‌ها به دلیل حل شدن سریع پروسکایت در الکترولیت مایع بسیار کم بود. این مشکل با استفاده از اسپایروامتد به عنوان یک حامل حفره حالت جامد حل شد. کیم و همکارانش با استفاده از اسپایروامتد به بازده ۹٪ رسیدند [۷]. از آن زمان تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. بازدهی این سلول‌ها در ابعاد آزمایشگاهی اخیراً به بیش از ۲۲٪ رسیده است [۸].

به منظور استفاده از پروسکایت‌ها به عنوان جاذب در سلول‌های خورشیدی، مورفولوژی ایده آل، یک فیلم یکنواخت است که تمام سطوح داخلی ساختار TiO_2 مزومتخلخل را بپوشاند، زیرا تماس بین TiO_2 و ماده رسانای حفره باعث بازترکیب الکترون حفره و کاهش فوتوجریان می‌شود. بنابراین استفاده از روش‌هایی که منجر به کنترل بهتر مورفولوژی فیلم پروسکایت می‌شوند ضروری به نظر می‌رسد. یکی از دلایل اصلی رشد سریع بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایت، بهبود شرایط لایه نشانی آن‌ها بوده است.

فیلم پروسکایت آلی معدنی با روش‌های نسبتاً ساده‌ی مختلفی مانند لایه نشانی چرخشی لایه نشانی به روش اسپری، تبخیر در خلا و یا ترکیبی از این روش‌ها لایه نشانی می‌شود. خصوصیات اپتیکی و الکتریکی این مواد و در نتیجه عملکرد سلول، به شدت به شرایط فرآوری آن‌ها مانند نسبت مولی پیش‌ماده‌ها، شرایط اتمسفری در طول رشد فیلم و ... وابسته است. برای مثال در لایه نشانی به روش یک مرحله‌ای (لایه نشانی چرخشی)، حین

روش آزمایش

برای ساخت سلول خورشیدی، ابتدا زیرلایه‌ی رسانای شفاف (FTO) با پودر روی و محلول رقیق شده‌ی اسید هیدروکلریک (HCl) می‌شود. سپس زیرلایه با محلول آب و صابون، استون و اتانول شستشو داده می‌شود. به منظور لایه‌نشانی لایه‌ی فشرده‌ی تیتانیا، از محلول اسیدی تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید در اتانول استفاده می‌شود. این محلول با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی می‌شود. سپس لایه‌ها تا دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده می‌شود. برای لایه‌نشانی فیلم مزومتخلخل، از خمیر رقیق شده‌ی نانوذرات تیتانیا در اتانول استفاده می‌شود. سپس لایه‌ها، تا دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده می‌شوند. برای لایه‌نشانی فیلم پروسکایت، ابتدا هالید فلزی (PbI_2) روی زیرلایه، به روش لایه‌نشانی چرخشی نشانده می‌شود. به این منظور از محلول یک مولار PbI_2 در DMF استفاده می‌شود. لایه‌نشانی با سرعت ۶۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۵ ثانیه انجام می‌شود. سپس، لایه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 70°C حرارت داده می‌شوند. در مرحله‌ی بعد، پس از آنکه لایه‌ها به دمای اتاق رسیدند، در محلول $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ قرار داده می‌شوند. پس از تشکیل فیلم پروسکایت، لایه‌ها از محلول خارج شده و برای شستشو در حلال ایزوپروپانول قرار می‌گیرند. سپس در آون در دمای 70°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده می‌شوند.

برای تهیه محلول اسپایروامتد، $72/3$ میلی‌گرم اسپایروامتد، $28/8$ میکرولیتر ترت بوتیل پیریدین (TBP) و $17/5$ میکرولیتر از محلول 520 mg/ml نمک LiTFSI در استونیتریل در یک میلی‌لیتر کلروبنزن حل می‌شود. لایه‌نشانی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه انجام می‌شود. پس از گذشت ۱۲ ساعت از لایه‌نشانی اسپایروامتد، کاتد طلا به روش تبخیر حرارتی نشانده می‌شود.

لایه‌نشانی در فشار $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$ و با آهنگ $1-5^{\circ}\text{A/s}$ انجام می‌شود.

تبخیر حلال، معمولاً کریستال‌های بزرگی تشکیل می‌شود و این امر منجر به ایجاد حفره و مسیر شانت در لایه می‌شود. اولین روش موفق لایه‌نشانی پروسکایت‌ها، استفاده از روش دومرحله‌ای متوالی بود. [۹] در این روش ابتدا هالید فلزی (PbI_2) روی زیرلایه، به روش لایه‌نشانی چرخشی نشانده شده و سپس در مرحله دوم، این فیلم درون محلولی از نمک آلی قرار می‌گیرد. طی این مرحله کاتیون آلی وارد ساختار شبکه هالید فلزی شده و ساختار پروسکایت تشکیل می‌شود.

با توجه به عدم کنترل روی ساختار و مورفولوژی لایه پروسکایت در روش یک‌مرحله‌ای، از روش دومرحله‌ای متوالی برای لایه‌نشانی فیلم پروسکایت استفاده شده است. پارامترهای مختلفی از جمله ضخامت فیلم TiO_2 ، غلظت محلول $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ و یا زمان غوطه‌وری فیلم PbI_2 در این محلول روی عملکرد سلول خورشیدی تاثیرگذار است. در ادامه به منظور بهبود عملکرد سلول، پارامترهای مختلف ساخت این نوع سلول‌ها بهینه سازی شد.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

در این پژوهش، از خمیر تیتانیا (PST-20T)، سرب یدید (Sharif solar, PER-PBI2)، متیل آمونیوم یدید (Sharif solar, HTM-) و اسپایروامتد (solar, PER-MAI) شرکت شریف سولار استفاده شد. تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید، اتانول، دی متیل فرمامید و کلروبنزن ساخت شرکت مرک آلمان بودند. طیف جذب لایه‌ها با دستگاه Perkin-Elmer Lambda25 و طیف عبور بازتابی آن‌ها با دستگاه Avaspec 2048-TEC اندازه‌گیری شد. مورفولوژی لایه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (TESCAN, Mira 3-XMU) اندازه‌گیری شد. نمودار چگالی جریان - ولتاژ سلول‌ها تحت نور شبیه سازی شده خورشید توسط دستگاه (Sharif solar, SIM-1000) و با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (PalmSens) اندازه‌گیری شد.

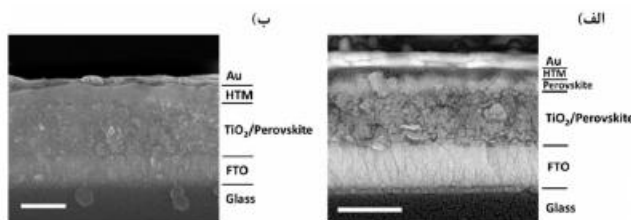
¹Tert-Butylpyridine

۳ نتایج و بحث

۱-۳ اثر ضخامت لایه مزومتخلخل TiO_2 بر روی عملکرد سلول خورشیدی:

ضخامت فیلم مزومتخلخل تیتانیا می‌تواند تاثیر زیادی روی عملکرد سلول خورشیدی داشته باشد. به منظور بهینه‌سازی بازده سلول، سلول‌هایی با استفاده از فیلم مزومتخلخل تیتانیا با ضخامت‌های مختلف از ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر ساخته شدند. شکل ۱ پارامترهای فوتوولتایی سلول خورشیدی تحت تابش AM1.5G را در ضخامت‌های مختلف فیلم مزومتخلخل تیتانیا نشان می‌دهد. پارامترهای نشان داده شده در این شکل برای غلظت 10 mg/ml محلول CH_3NH_3I و زمان یک دقیقه به دست آمده است.

همانطور که از شکل ۲ مشخص است، هنگامی که ضخامت فیلم تیتانیا افزایش می‌یابد سطح فیلم به طور کامل با پروسکایت پوشانده نمی‌شود. همین امر احتمال ایجاد سطح تماس بین TiO_2 و ماده رسانای حفره و در نتیجه بازترکیب الکترون و حفره را افزایش می‌دهد. به همین دلیل VOC سلول در فیلم‌های ضخیم‌تر کاهش می‌یابد. گرچه مطالعات بیشتری برای بررسی مکانیزم بازترکیب در این سلول‌ها مورد نیاز است، اما مشخص است که کاهش بازده جمع‌آوری بار مانع استفاده از فیلم‌های ضخیم‌تر می‌شود.

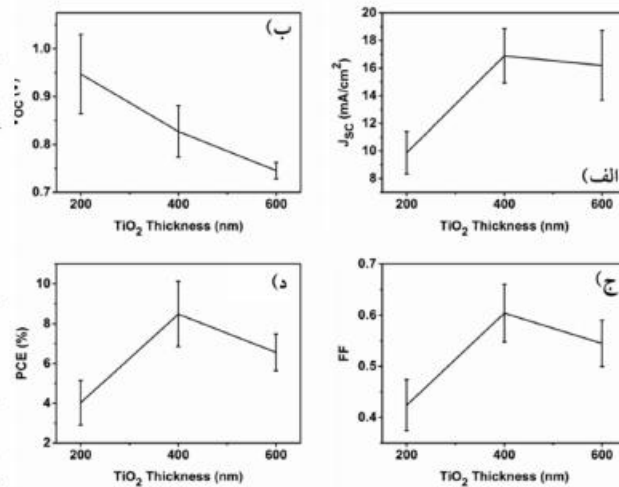


شکل ۲: تصویر SEM از سطح مقطع دو سلول با استفاده از فیلم (الف) ۲۰۰ و (ب) ۶۰۰ نانومتری TiO_2 . مقیاس تصویر ۵۰۰ nm است.

۲-۳ اثر زمان قرارگیری فیلم هالید فلزی در محلول نمک آلی:

شکل ۳ تصویر SEM از سطح فیلم پروسکایت پس از ۱، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه قرار گرفتن در محلول CH_3NH_3I را نشان می‌دهد. همانطور که این شکل نشان می‌دهد دو نوع ساختار پروسکایت تشکیل می‌شود: یک ساختار مربعی شکل و دیگری کریستال‌های بزرگ صفحه‌ای.

این تصاویر نشان می‌دهند، چگونه اندازه و تعداد این کریستال‌ها با گذشت زمان تغییر می‌کند. با توجه به این شکل واضح است که اندازه و تعداد کریستال‌های بزرگتر به زمان غوطه‌وری فیلم بستگی دارد. با کم کردن زمان واکنش می‌توان از رشد ناخواسته این کریستال‌های $CH_3NH_3PbI_3$ که می‌تواند منجر به ایجاد مسیر شانت در سلول شود، جلوگیری کرد.

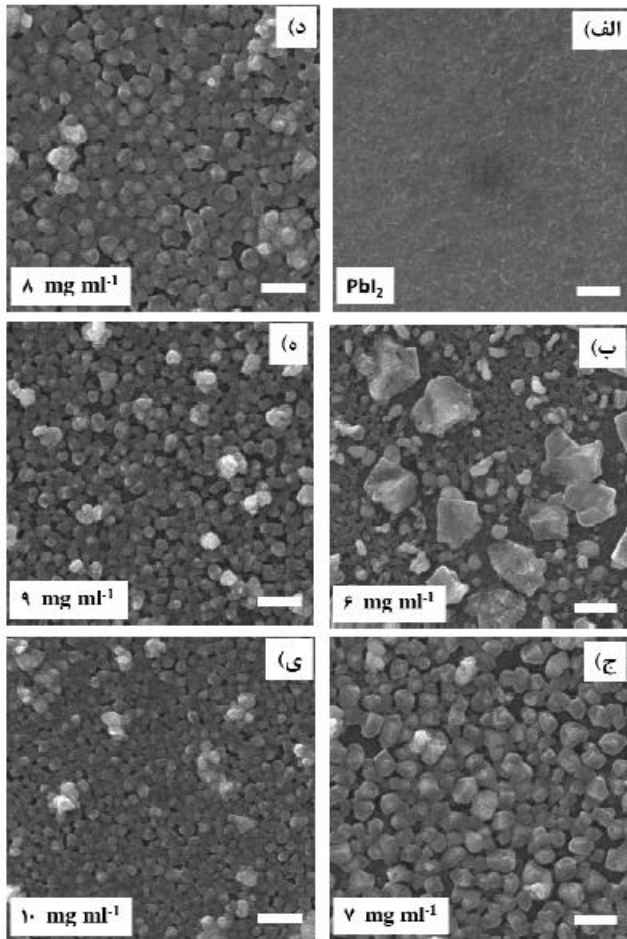


شکل ۱: (الف) چگالی جریان اتصال کوتاه، (ب) ولتاژ مدار باز، (ج) فاکتور پرکنندگی و (د) بازده سلول خورشیدی تهیه شده با ضخامت‌های مختلف فیلم مزومتخلخل تیتانیا. پارامترهای نشان داده شده در این شکل برای غلظت 10 mg/ml محلول CH_3NH_3I و زمان یک دقیقه به دست آمده است.

با افزایش ضخامت فیلم تیتانیا از ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر، J_{sc} ، VOC و بازده سلول کاهش می‌یابد. بهترین بازده برای ضخامت ۴۰۰ نانومتر به دست آمده است. با وجود افزایش ضخامت و در نتیجه افزایش جذب نور، جریان سلول با افزایش ضخامت کاهش می‌یابد. فوتوجریان به سه پارامتر جذب نور، جدایش و جمع‌آوری بار بستگی دارد. کاهش جریان می‌تواند به دلیل کاهش بازده جمع‌آوری بار و در نتیجه افزایش بازترکیب الکترون و حفره در فیلم‌های ضخیم‌تر باشد.

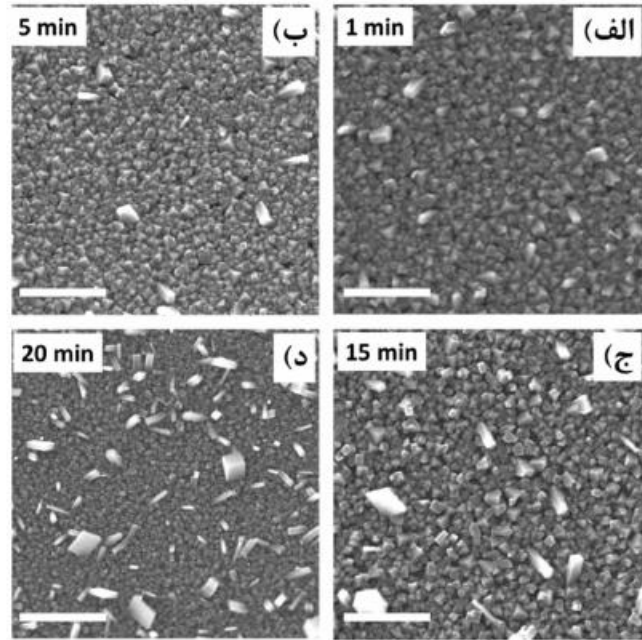
۳-۳ غلظت محلول نمک آلی:

یکی از پارامترهای موثر بر مورفولوژی لایه پروسکایت در این روش، غلظت محلول نمک آلی است. شکل ۵ (ب) تا (ی)، تصویر SEM فیلم PbI_2 پس از قرارگیری در محلول CH_3NH_3I با غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد.



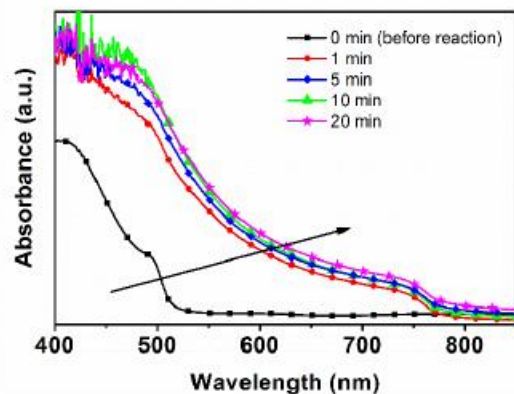
شکل ۵: تصاویر SEM لایه PbI_2 نشاندهنده روی زیرلایه مزوتمخلخل TiO_2 (الف) قبل و (ب) - (ی) پس از قرارگیری در محلول CH_3NH_3I با غلظت‌های مختلف. مقیاس تصاویر $1 \mu m$ است.

در محلول CH_3NH_3I با غلظت بالا تعداد کریستال‌های پروسکایت افزایش یافته و از طرفی اندازه متوسط این کریستال‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین سطح فیلم $CH_3NH_3PbI_3$ هموارتر است. با کاهش غلظت محلول CH_3NH_3I ، کریستال‌های $CH_3NH_3PbI_3$ بزرگ‌تر شده و ناهمواری سطح زیادتر می‌شود. برای غلظت $6 mg/ml$ ، رنگ لایه PbI_2 حین قرارگیری در



شکل ۳: تصویر SEM لایه نشانی شده به روش دومرحله‌ای در زمان‌های مختلف. (غلظت محلول CH_3NH_3I ، $10 mg/mL$ و مقیاس تصویر $2 \mu m$)

شکل ۴ نمودار تغییرات جذب اپتیکی فیلم PbI_2 با تغییر زمان قرارگیری در محلول CH_3NH_3I را نشان می‌دهد. پس از گذشت یک دقیقه از قرارگیری در محلول نمک آلی، لبه جذب از حدود $500 nm$ برای PbI_2 به حدود $800 nm$ برای $CH_3NH_3PbI_3$ تغییر می‌کند و پس از آن با گذشت زمان جذب اپتیکی لایه کمی افزایش می‌یابد. با توجه به تغییرات کم جذب اپتیکی لایه و به منظور جلوگیری از رشد ناخواسته‌ی کریستال‌های بزرگ پروسکایت با افزایش زمان؛ در ادامه، از زمان یک دقیقه برای تشکیل پروسکایت استفاده شد.



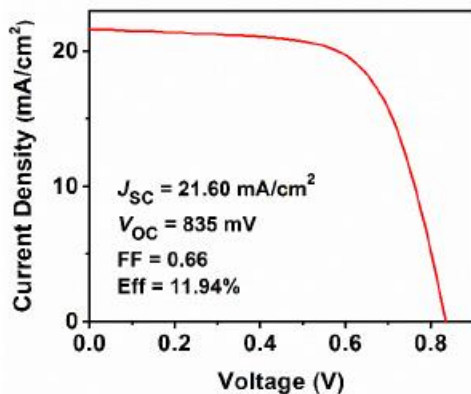
شکل ۴: طیف جذب اپتیکی لایه نشانی شده به روش دومرحله‌ای در زمان‌های مختلف. غلظت محلول CH_3NH_3I ، $10 mg/mL$ است.

محلول، تغییر چندانی نکرده و مقداری از PbI_2 بدون واکنش باقی می‌ماند. طیف عبور نفوذی لایه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. کمترین مقدار عبور مربوط به فیلم تهیه شده با غلظت mg/ml ۷ است، که با توجه به اندازه‌ی بزرگ‌تر کریستال‌های پروسکایت در این فیلم، قابل انتظار است.

پارامترهای فوتوولتایی این سلول‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. در غلظت $6 mg/ml$ کریستال‌های بزرگ پروسکایت در ابعاد میکرومتری روی زیرلایه مزومتخلخل تشکیل می‌شوند. این کریستال‌ها به طور کامل سطح زیرلایه را پوشش نداده و در نتیجه امکان ایجاد مسیر شانت در این لایه زیاد است. همین امر منجر به کاهش جریان و ولتاژ مدار باز در این سلول شده است. با افزایش غلظت و پوشش مناسب زیرلایه توسط لایه‌ی پروسکایت، جریان و ولتاژ سلول افزایش می‌یابد. بیشترین جریان مدار باز مربوط به فیلم تهیه شده در غلظت $7 mg/ml$ می‌باشد که با مقدار جذب این لایه (شکل ۶) مطابقت دارد. با افزایش غلظت و افزایش جذب فیلم پروسکایت، چگالی جریان نیز افزایش می‌یابد. پوشش سطحی مناسب فیلم پروسکایت منجر به افزایش فاکتور پرکنندگی این فیلم‌ها نسبت به غلظت $6 mg/ml$ شده است. در نهایت فیلم‌های تهیه شده در غلظت $7 mg/ml$ بهترین عملکرد را داشتند.

بهترین بازده به دست آمده از این روش 11.94% بود که در غلظت $7 mg/ml$ به دست آمد.

چگالی جریان، ولتاژ مدار باز و فاکتور پرکنندگی این سلول به ترتیب $21.6 mA/cm^2$ ، $835 mV$ و 0.66 است. نمودار چگالی جریان - ولتاژ این سلول در شکل ۸ نشان داده شده است.

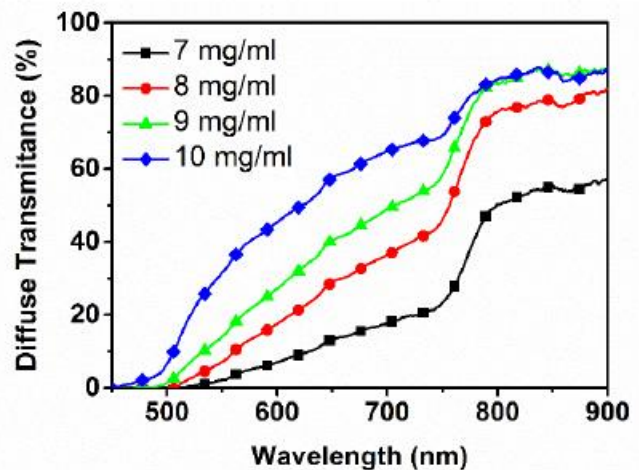


شکل ۸: نمودار چگالی جریان - ولتاژ بهترین سلول خورشیدی تهیه شده به روش دومرحله‌ای متوالی.

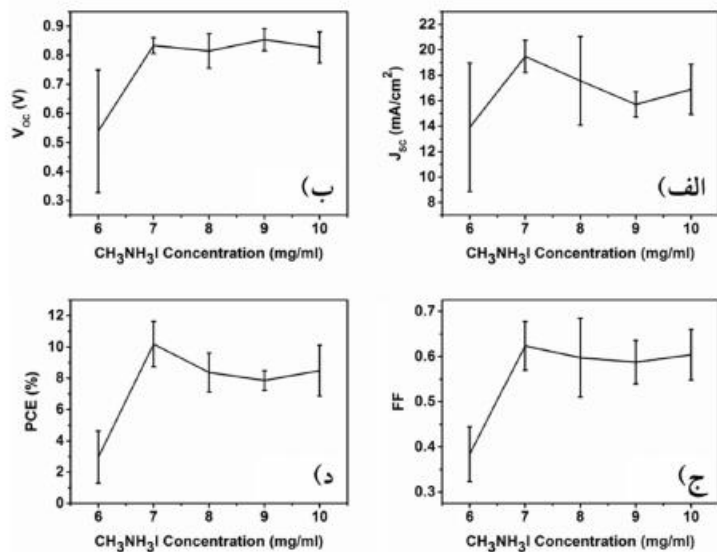
۴ نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور کنترل مورفولوژی و ساختار فیلم پروسکایت، از روش دومرحله‌ای برای تهیه‌ی این فیلم استفاده شده و پارامترهای مختلف آن از قبیل ضخامت لایه تیتانیم دی

شکل ۶: طیف عبور نفوذی فیلم‌های پروسکایت تهیه شده به روش غوطه‌وری در غلظت‌های مختلف محلول CH_3NH_3I .



شکل ۶: طیف عبور نفوذی فیلم‌های پروسکایت تهیه شده به روش غوطه‌وری در غلظت‌های مختلف محلول CH_3NH_3I .



شکل ۷: الف) چگالی جریان اتصال کوتاه، ب) ولتاژ مدار باز، ج) فاکتور پرکنندگی و د) بازده سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از محلول CH_3NH_3I با غلظت‌های مختلف. ضخامت فیلم مزومتخلخل تیتانیا $500 nm$ و زمان قرارگیری لایه در محلول، یک دقیقه است.

دقیقه بود. با توجه به پوشش مناسب و جذب بهینه‌ی این فیلم، بازدهی نزدیک به ۱۲٪ از این سلول حاصل شد.

اکسید، زمان لایه نشانی و غلظت متیل آمونیم یدید بهینه‌سازی شد. در این روش، کریستال‌های مکعبی شکلی بر روی زیرلایه‌ی مزومتخلخل تیتانیا تشکیل می‌شود. بهترین پوشش سطحی، مربوط به فیلم تهیه شده در غلظت ۷ mg/ml و در زمان یک

مراجع

- [1] A. Poglitsch, D. Weber, "Dynamic disorder in ethyl ammonium tri halogen oplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, vol. 87, pp. 6373-6378, 1987.
- [2] D.B. Mitzi, C.A. Feild, W.T.A. Harrison, A.M. Guloy, "Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure", *Nature.*, vol. 369, pp. 467-469, 1994.
- [3] D.B. Mitzi, S. Wang, C.A. Feild, C.A. Chess, A.M. Guloy, "Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing <110>-Oriented Perovskite Sheets", *Science*, vol. 267, pp. 1473-1476, 1995.
- [4] D.B. Mitzi, "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials", *Progress in Inorganic Chemistry*, pp. 1-121, 1999.
- [5] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 6050-6051. 2009.
- [6] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, "6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell, *Nanoscale*", vol. 3, pp. 4088-4093, 2011.
- [7] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 591, 2012.
- [8] National Renewable Energy Labs (NREL) Efficiency Chart, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg [accessed on August 2016].
- [9] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells.", *Nature.*, vol. 499, pp. 316-320, 2013.

Fabrication and Optimization of Perovskite Solar Cell Using Two-Step Sequential Deposition Method

R.Sedighi¹, F. Tajabadi², N. Taghavinia^{* 1,3}

¹ Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran .

² Materials and Energy Research Center, Department of Nanotechnology and Advanced materials, Karaj .

³ Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran

Abstract

Light-energy conversion by photoelectrochemical cells has been extensively studied in the past 50 years using various combinations of semiconductors. Organic–inorganic perovskites have recently attracted increasing attention as light absorber. A direct band gap, strong light absorption, and high carrier mobility make them excellent absorber in solar cells. The morphology, stoichiometry and crystallinity of perovskites have significant effect on the device performance significantly, then deposition techniques are critical to achieve high efficiency solar cells. Efficiency of perovskite solar cells improve from 9% to 15% in two years due to change of deposition method. In this research, the two step technique was employed for the deposition of perovskite films. Different parameters of this method such as TiO₂ thickness, concentration of the CH₃NH₃I solution and dipping time in the CH₃NH₃I solution were optimized. Finally, in optimized condition, we obtained a power conversion efficiency of 11.9%.

Keywords

Organic–inorganic perovskite, Two-Step sequential technique, Solar cell.