

Research Paper

Effect of Deposition Condition and Method on Physical Properties of MAPbI₃ Layers for Perovskite Solar Cell Purpose¹

Nafiseh Memarian^{2*} and Reza Rajab Bolookat³

Received:2020.12.29

Revised:2021.01.30

Accepted:2021.04.04

Abstract

In recent years, solar cells with perovskite absorber have attracted considerable attention due to rapid increase in their efficiency. In this research, MAPbI₃ layers were coated by a two-step method. Spin-spin and spin-dip methods were studied and physical properties of prepared layers were compared. Their optical and structural properties were investigated by UV-VIS, XRD and FE-SEM techniques. The results of structural analysis showed the formation of cubic phase for MAPbI₃ perovskite. In addition, the surface morphology of the layers was determined by FE-SEM images, which confirmed the formation of a uniform and cohesive layer, without any cracks or discontinuities on the surface of layer. Results showed that the optical band gap of the samples are in the range of 1.54-1.59 eV. Furthermore, the effect of precursor concentration on the physical properties of MAPbI₃ layers prepared by both methods (spin-spin and spin-dip) was also investigated. The results showed that in both methods, with increasing PbI₂ concentration, thicker layers with higher adsorption can be prepared.

Key words: *Perovskite Absorber, Methylammonium Lead Iodide, Thin Film, Spin Coating, Dip Coating.*

¹ - DOI: [10.22051/ijap.2021.34610.1191](https://doi.org/10.22051/ijap.2021.34610.1191)

²- Assistant Professor, Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran. (Corresponding Author). Email: n.memarian@semnan.ac.ir.

³ - M.Sc. in Physics, Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran. Email: r.bolookat@gmail.com

<https://jap.alzahra.ac.ir/>

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهرا
سال دهم، پیاپی ۲۳، زمستان ۱۳۹۹

مقاله پژوهشی

تأثیر شرایط و روش لایه‌نشانی در خواص فیزیکی لایه‌های MAPbI₃ به منظور استفاده در سلول خورشیدی پروسکایتی^۱

نقیسه معاریان^{۲*} و رضا رجب بلوکات^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۰۹

تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۱۱/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۵

چکیده

در سال‌های اخیر سلول‌های خورشیدی با جاذب پروسکایت به دلیل افزایش فوق‌العاده بازده، شدیداً مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. در این پژوهش لایه‌های نازک پروسکایت متیل آمونیم سرب یدید (MAPbI₃) به روش رشد دومرحله‌ای تهیه شده است. دو روش چرخشی-چرخشی و چرخشی-غوطه‌وری شد و ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های به دست آمده از این روش‌ها مقایسه شد. ویژگی‌های اپتیکی و ساختاری آن‌ها توسط روش‌های UV-VIS، XRD و FE-SEM بررسی شده است. نتایج حاصل از بررسی‌های ساختاری، فاز مکعبی را برای پروسکایت MAPbI₃ نشان داد. همچنین مورفولوژی سطح لایه‌ها در تصاویر FE-SEM مشخص شد، که تشکیل یک لایه منسجم، بدون هیچگونه ترک و ناپوستگی را تأیید می‌کند. نتایج نشان داد که گاف اپتیکی نمونه‌ها در

^۱ DOI: 10.22051/ijap.2021.34610.1191

^۲ استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران. (نویسنده مسئول).

Email: n.memarian@semnan.ac.ir

^۳ دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

Email: r.bolookat@gmail.com

۵۶ / تأثیر شرایط و روش لایه‌نشانی در خواص فیزیکی لایه‌های MAPbI_3 به منظور استفاده در سلول ...

بازه $1/54 - 1/59 \text{ eV}$ است. همچنین اثر تغییر غلظت ماده اولیه بر خواص فیزیکی لایه‌های MAPbI_3 تهیه شده به هر دو روش، مشخص شد. نتایج نشان داد که در هر دو روش با افزایش غلظت PbI_2 لایه‌های با ضخامت و جذب بیشتر ساخته می‌شود.

واژگان کلیدی: جاذب پروسکایت، متیل آمونیم سرب یدید، لایه نازک، لایه‌نشانی چرخشی، لایه‌نشانی غوطه‌وری.

۱. مقدمه

با توجه به رشد فزاینده جمعیت جهان تقاضا برای انرژی در حال افزایش است. در حال حاضر کاملاً مشخص است که سوخت‌های فسیلی قادر نخواهند بود نیاز انرژی بشر در آینده را تأمین کنند. همین نقص نیاز روزافزون به استفاده از منابع انرژی جدید و تجدیدپذیر را افزایش می‌دهد. یکی از منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی است که با استفاده از اثر فوتولتایی می‌تواند به صورت مستقیم انرژی تابشی خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل کند. در طی سال‌های گذشته دانشمندان تحقیقات گسترده‌ای بر سلول‌های خورشیدی انجام داده‌اند و سلول‌های خورشیدی با ساختارهای متفاوتی مطالعه و ساخته شده‌اند [۱، ۲]. سلول خورشیدی پروسکایت یکی از جدیدترین انواع سلول‌های خورشیدی است که امروزه مد توجه گسترده محققان قرار گرفته است. در این سلول‌ها یک لایه جاذب نور (ناحیه فعال سلول) وجود دارد که بر اساس نوع سلول متفاوت و یکی از انواع پلیمر یا ماده معدنی یا هیبرید آلی/معدنی است. این لایه وظیفه جذب نور خورشید و تولید زوج الکترون-حفره را بر عهده دارد. عموماً از پروسکایت‌های آلی/معدنی برای این لایه استفاده می‌شود [۳].

درک ساختار پروسکایت‌ها هم از نظر علمی و هم کاربردی یکی از مسائل چالش برانگیز فیزیک و شیمی حالت جامد است. این ترکیبات به دلیل داشتن خواص فیزیکی و ساختاری و شیمیایی فوق‌العاده از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. از این ترکیبات به دلیل داشتن خواص عالی از جمله ضریب جذب نوری عالی، تحرک حامل‌های بار مطلوب، قابلیت محلول‌سازی و همچنین خواص اپتیکی و الکتریکی مناسب، در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی استفاده می‌شود. نوع عناصر تشکیل دهنده، اندازه و بار یونی و ساختار نهایی، خواص این ترکیبات را تعیین می‌کند [۴-۶].

ساختار شیمیایی پروسکایت‌ها را می‌توان به شکل AMX_3 توصیف کرد، که در این ترکیبات A نقش یک کاتیون آلی یا معدنی، M به عنوان یک یون فلزی و X نقش آنیون را ایفا می‌کند. معمولاً از هالوژن‌های (Cl Br I) به عنوان آنیون فلزی X و از فلزات دو ظرفیتی نظیر Pb^{2+} ،

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهراء، سال دهم، پیاپی ۲۳، زمستان ۱۳۹۹ / ۵۷

Cu^{2+} ، Fe^{2+} ، Sn^{2+} و ... به عنوان کاتیون فلزی M استفاده می‌شود [۴]. در هالیدهای آلی-معدنی، کاتیون A معمولاً یک کاتیون کوچک انتخاب می‌شود و بیشتر کاتیون‌هایی مثل متیل آمونیم (CH_3NH_3^+)، اتیل آمونیم ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$) و فرمامیدینوم ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) استفاده می‌شود [۷، ۸]. در میان ترکیبات پروسکایت آلی-معدنی متیل آمونیم سرب یدید MAPbI_3 (با فرمول $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) به دلیل داشتن خواص اپتیکی و الکتریکی بسیار مناسب مورد توجه محققان در زمینه سلول‌های خورشیدی قرار گرفته است. در سال‌های اخیر تحقیقاتی بر ترکیبات پروسکایت اتیل آمونیم و مخصوصاً فرمامیدیم هم انجام شده است و حتی بر ترکیبات با کاتیون-های آلی دیگر هم بررسی‌هایی انجام شده است، اما بهترین سلول‌های خورشیدی با MAPbI_3 تهیه شده‌اند [۶، ۷].

ترکیب MAPbI_3 در ساختارهای بلوری مکعبی، تتراگونال یا ارتورمبیک متبلور می‌شود [۹]. چندین روش برای لایه‌نشانی لایه‌های پروسکایتی گزارش شده است. یکی از روش‌هایی که به صورت گسترده در ساخت سلول‌های پروسکایت استفاده می‌شود، روش رشد تک‌مرحله‌ای از فاز محلول است. در این روش هر دو پیش‌ماده پروسکایت (برای مثال PbI_2 و MAI برای MAPbI_3) در یک حلال قوی حل شده سپس با روش چرخشی لایه‌نشانی می‌شود. اما نتایج نشان می‌دهد که لایه‌های به‌دست آمده با این روش یکنواخت نیست و بازده کمتری نسبت به نمونه‌های تهیه‌شده با روش‌های دومرحله‌ای دارند [۱۰، ۱۱]. همچنین لایه‌های نازک پروسکایت هالیدهای آلی-معدنی با روش لایه‌نشانی بخار در خلأ نیز تهیه شده‌اند. معمولاً این لایه‌نشانی با روش دو منبع [۱۲-۱۴] یا تک منبع [۱۵] انجام می‌شود. در حالت اول هر دو ماده به صورت بخار به ترتیب لایه‌نشانی می‌شوند اما در حالت دوم معمولاً PbI_2 به روش چرخشی و لایه بعدی به صورت بخار لایه‌نشانی می‌شود. روش دیگر لایه‌نشانی پی‌درپی از فاز محلول است که به دو دسته مهم چرخشی-چرخشی و چرخشی-غوطه‌وری انجام می‌شود. در روش اول (چرخشی-چرخشی) ابتدا پیش‌ماده سرب به روش چرخشی لایه‌نشانی می‌شود و پس از آن ترکیب آلی نیز به روش چرخشی بر روی آن لایه‌نشانی می‌شود. در روش چرخشی-غوطه‌وری ابتدا یک لایه از محلول داغ ماده معدنی مثل PbI_2 که در حلال DMF تهیه شده است به روش چرخشی نشانداده می‌شود و سپس با غوطه‌ور کردن این لایه در محلول آلی مثل $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)، لایه پروسکایت یکنواختی تهیه می‌شود. با این روش سلول‌هایی با بازده ۱۵٪ به‌دست آمده است [۱۶]. امروزه بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به بیش از ۲۰٪ رسیده است [۱۴، ۱۷، ۱۸]. بنابراین پیدا کردن یک روش ساده و عملی و در عین حال کم هزینه، برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک پروسکایت در ادامه راه تحقیقات سلول خورشیدی پروسکایتی حائز اهمیت است. در این پژوهش اثر غلظت ماده

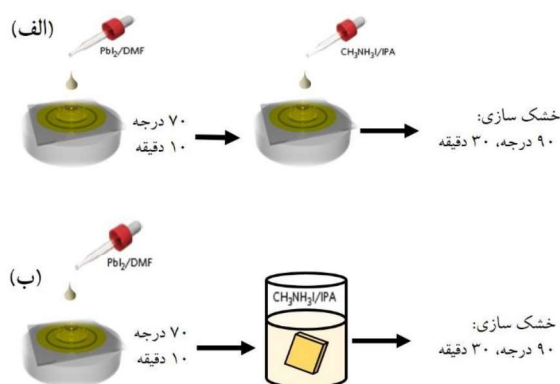
۵۸ / تأثیر شرایط و روش لایه‌نشانی در خواص فیزیکی لایه‌های MAPbI₃ به منظور استفاده در سلول ...

اولیه Pbl₂ بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های MAPbI₃ تهیه‌شده به دو روش چرخشی-چرخشی و چرخشی-غوطه‌وری بررسی و مقایسه شده است.

۲. بخش تجربی

در این پژوهش لایه‌های نازک پروسکایت MAPbI₃ به دو روش چرخشی-چرخشی و چرخشی-غوطه‌وری بر روی زیرلایه شیشه‌ای تهیه شد. ابتدا محلول Pbl₂ در حلال DMF با سه غلظت ۲۵۰ و ۳۵۰ و ۴۵۰ میلی‌گرم در میلی‌لیتر تهیه شد. همچنین، محلول ۲۵ mg/ml از CH₃NH₃I تهیه شد. لایه‌نشانی Pbl₂ را با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰S انجام دادیم. سپس، نمونه‌ها بر گرم‌کن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در مجاورت هوا به مدت ۱۰ دقیقه خشک شد. برای روش چرخشی-چرخشی لایه‌نشانی محلول MAI با سرعت ۲۰۰۰rpm به مدت ۳۰S انجام گرفت و برای روش چرخشی-غوطه‌وری لایه‌نشانی MAI با روش غوطه‌وری در محلول به مدت ۳ دقیقه انجام شد. پس از آن لایه‌ها با حلال ۲-پروپانول شسته شد. در نهایت لایه‌ها در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه داخل آون خشک شدند. شکل ۱ الف طرحی از مراحل کار به روش چرخشی-چرخشی و شکل ۱ ب مراحل کار برای روش چرخشی-غوطه‌وری را نمایش می‌دهد.

به منظور بررسی مشخصه‌های اپتیکی نمونه‌ها از لایه‌ها آنالیز UV-VIS با استفاده از دستگاه Perkin Elmer مدل Lambda 25 گرفته شد. همچنین پراش اشعه ایکس از نمونه‌ها (XRD) با استفاده از دستگاه Bruker D8 Advance PW 3810 با تابش CuK α بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) برای بررسی مورفولوژی سطحی و همچنین سطح مقطع نمونه‌ها توسط دستگاه SIGMA VP-500 از شرکت ZEISS گرفته شد.



شکل ۱ طرحی از مراحل کار (الف) روش چرخشی-چرخشی، (ب) روش چرخشی-غوطه‌وری.

۳. نتایج و بحث

از لایه‌های تهیه شده آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) گرفته شد. الگوی XRD نمونه‌های ساخته شده به روش چرخشی-چرخشی در شکل ۲ و نمودار XRD نمونه‌های ساخته شده به روش چرخشی-غوطه‌وری در شکل ۳ نمایش داده شده است. برای مقایسه دقیق تر الگوی پراش مربوط به PbI_2 نیز در شکل‌های فوق آورده شده است.

با توجه به شکل ۲، قله‌های اصلی پراش در زوایای $14/2$ و $28/5$ دیده می‌شود که با دسته صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) در فاز مکعبی با گروه فضایی $Pm-3m$ برای $MAPbI_3$ یکسان است [۱۹، ۲۰]. تشخیص فاز ساختار $MAPbI_3$ نیاز به دقت فراوانی دارد. حضور دو قله پراش مربوط به صفحات (۲۱۱) و (۲۱۳) که در زوایای $23/65$ و $31/01$ با تقارن مکعبی همخوانی ندارد و تنها در فاز تتراگونال این ماده دیده می‌شود، برای تشخیص فاز مکعبی از تتراگونال بسیار سودمند است [۲۰، ۲۱].

در نمودار مربوط به نمونه‌های 450 mg/ml و 350 یک قله در زاویه $12,7$ درجه مشاهده می‌شود که مربوط به PbI_2 است که با افزایش غلظت PbI_2 افزایش یافته است. حضور این قله به دلیل آن است که در روش چرخشی-چرخشی وقتی محلول MAI بر سطح لایه‌نشانی می‌شود با لایه‌های سطحی PbI_2 واکنش می‌دهد و این لایه‌ها مانع واکنش بیشتر با لایه‌های داخلی PbI_2 می‌شود. بنابراین در نمودار مربوط به نمونه دارای غلظت 250 mg/ml چون غلظت کم است و لایه نازک تر است، همه PbI_2 واکنش داده و قله مربوط به آن در XRD دیده نمی‌شود اما در نمونه‌های بعدی با افزایش ضخامت مقدار این قله افزایش می‌یابد.

همچنین، دسته صفحاتی مثل (۱۱۰) و (۲۱۰) و (۱۱۱) که شدت ناچیزی دارند یا غایب هستند، با افزایش غلظت رشد کرده‌اند که نشان‌دهنده افزایش ضخامت و بلورینگی لایه است. با افزایش غلظت، پهنای قله‌ها در نیم ارتفاع بیشینه کاهش می‌یابد که به افزایش اندازه بلورک‌ها می‌انجامد. ثابت شبکه، اندازه بلورک (D)، کرنش شبکه (ε) و چگالی نقص‌ها (δ)، که از روابط زیر محاسبه شده است، در جدول ۱ آورده شده است [۲۲].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

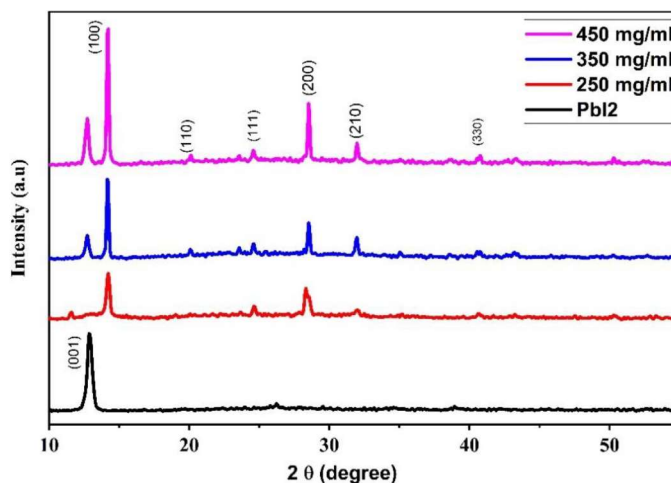
$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

در این روابط، λ طول موج اشعه ایکس تابشی ($1,54 \text{ \AA}$)، β پهنای قله در نیم ارتفاع بیشینه (FWHM) و θ زاویه براگ مربوط به قله پراش است.

۶۰ / تأثیر شرایط و روش لایه‌نشانی در خواص فیزیکی لایه‌های MAPbI_3 به منظور استفاده در سلول ...

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با توجه به نمودار پراش لایه‌ها، همانند روش لایه‌نشانی قبل، قله‌های اصلی در زوایای $14/2^\circ$ و $28/5^\circ$ درجه قرار دارند که با دسته‌صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) در فاز مکعبی با گروه فضایی pm-3m مطابقت دارد. قله‌های مربوط به PbI_2 با علامت ستاره مشخص شده‌اند. در نمودار مربوط به غلظت 250 mg/ml تقریباً قله‌ای برای PbI_2 مشاهده نمی‌شود. زیرا به دلیل ضخامت کم لایه پروسکایت تقریباً تمام لایه PbI_2 به پروسکایت تبدیل شده است. ولی در نمودارهای بعدی به دلیل عدم پوشش لایه‌های عمیق‌تر PbI_2 به وسیله لایه‌های سطحی پروسکایت که ناشی از افزایش ضخامت است، شاهد افزایش شدت قله مربوط به PbI_2 هستیم [۲۳]. در جدول ۲ پارامترهای ساختاری نمونه‌های تهیه‌شده با روش چرخشی-غوطه‌وری آورده شده است. از مقایسه نتایج مربوط به دو دسته از نمونه‌ها مشاهده می‌کنیم که اندازه بلورک برای حالت لایه‌نشانی چرخشی-چرخشی بزرگ‌تر از حالت چرخشی-غوطه‌وری است. ثابت شبکه برای نمونه‌ها در بازه $6/2^\circ$ تا $6/3^\circ$ آنگستروم به دست آمد که با نتایج دیگر محققان همخوانی دارد [۲۴، ۲۱]. همچنین از جدول ۱ و ۲ مشاهده می‌شود که در هر دو روش لایه‌نشانی، با افزایش غلظت محلول PbI_2 ثابت شبکه کاهش یافته است که در سایر گزارش‌ها نیز چنین پدیده‌ای گزارش شده است [۲۵]. این تغییر در ثابت شبکه در خواص اپتیکی نمونه‌ها نظیر ضریب جذب و اندازه گاف آنها تأثیر می‌گذارد که در ادامه این موضوعات را تشریح می‌کنیم.



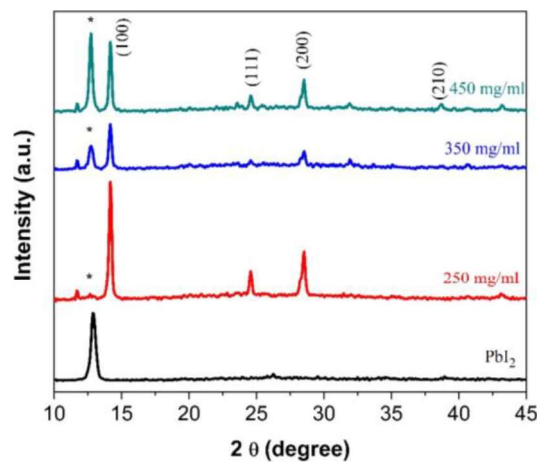
شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه‌های تهیه‌شده به روش چرخشی-چرخشی با غلظت‌های مختلف محلول PbI_2 .

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهراء، سال دهم، پیاپی ۲۳، زمستان ۱۳۹۹ / ۶۱

جدول ۱ اندازه بلورکها و کرنش و چگالی نقص برای غلظت‌های مختلف PbI_2

لایه‌نشانی شده به روش چرخشی-چرخشی.

غلظت mg/ml	ثابت شبکه (Å)	اندازه ذرات (nm)	کرنش (10^{-4})	چگالی نقص $10^{15}m^{-2}$
۲۵۰	۶/۳۲۳	۳۱/۲۹	۱۱/۰۸	۱
۳۵۰	۶/۲۸۴	۴۱/۷	۸/۳۱	۰/۶
۴۵۰	۶/۲۷۶	۴۱/۷	۸/۳۱	۰/۶



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه‌های تهیه‌شده به روش چرخشی-غوطه‌وری با غلظت‌های مختلف محلول PbI_2 .

جدول ۲ اندازه بلورکها و کرنش و چگالی نقص برای غلظت‌های مختلف PbI_2

لایه‌نشانی شده به روش چرخشی-غوطه‌وری.

غلظت mg/ml	ثابت شبکه (Å)	اندازه ذرات (nm)	کرنش (10^{-4})	چگالی نقص $10^{15}m^{-2}$
۲۵۰	۶/۲۹۳	۲۳/۵۲	۱۰/۳۴	۰/۹
۳۵۰	۶/۲۸۹	۳۲/۱۶	۱۰/۷۷	۱
۴۵۰	۶/۲۸۳	۳۴/۲۹	۱۰/۱	۰/۸

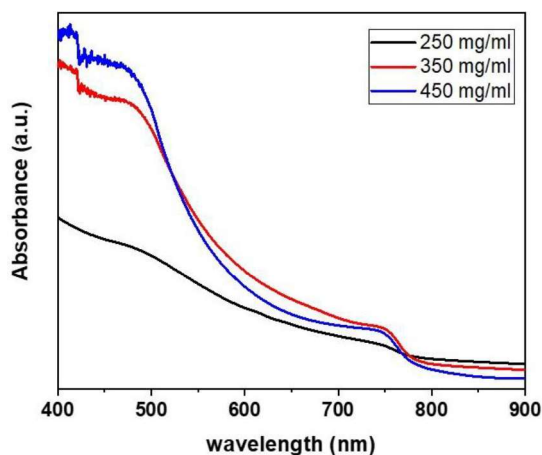
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف جذب آن‌ها گرفته شد. شکل ۴ طیف جذب لایه‌های تهیه‌شده به روش چرخشی-چرخشی و شکل ۵ طیف جذب لایه‌های تهیه‌شده به روش چرخشی-غوطه‌وری را نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود که لایه‌ها در محدوده طیف مرئی نور خورشید یعنی طول موج ۴۰۰nm تا ۸۰۰nm دارای جذب عالی هستند و لبه جذب این نمونه‌ها در ناحیه مادون قرمز است.

۶۲ / تأثیر شرایط و روش لایه‌نشانی در خواص فیزیکی لایه‌های MAPbI_3 به منظور استفاده در سلول ...

با افزایش غلظت PbI_2 و افزایش ضخامت لایه‌ها کاملاً مشخص است که جذب نمونه‌ها افزایش یافته است. بنابراین برای جذب بهتر در سلول خورشیدی، لایه‌های دارای غلظت بیشتر مناسب‌تر است. با توجه به نمودارهای جذب می‌توان با استفاده از رابطه تاک گاف نواری را برای لایه‌ها محاسبه کرد [۲۶].

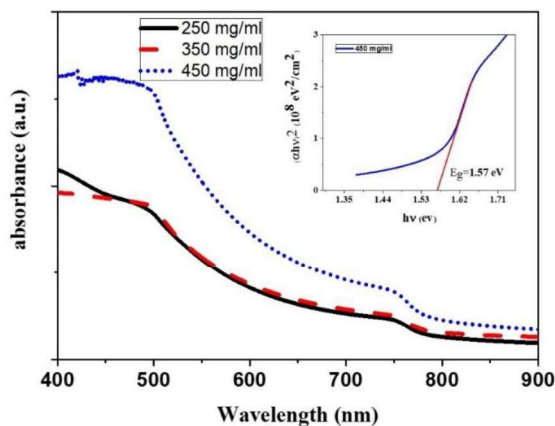
$$(\alpha hv) = A (hv - E_g)^n \quad (4)$$

در رابطه بالا، hv انرژی فوتون فرودی، n برای گاف مستقیم $\frac{1}{2}$ و برای گاف غیر مستقیم ۲، A ضریب تناسب و α ضریب جذب ماده است. با رسم نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv می‌توان با برون‌یابی قسمت خطی نمودار و پیدا کردن محل تقاطع با محور X ، گاف نواری را محاسبه کرد که برای مثال برای نمونه 450 mg/ml درون شکل ۵ رسم شده است. با توجه به مطالعات تجربی [۱۴] و نظری [۲۷] انجام شده، گاف نواری این ترکیب مستقیم است، بنابراین برای محاسبه گاف اپتیکی نمونه‌ها $n = \frac{1}{2}$ در نظر گرفته شده است. گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. اندازه گاف برای نمونه‌ها در بازه $1.54 - 1.59 \text{ eV}$ به دست آمد که با مقدار گاف نواری برای MAPbI_3 تطابق خوبی دارد [۲۱]. همچنین از مقایسه شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که لایه‌های رشد یافته با روش چرخش-غوطه‌وری جذب بیشتری را نشان می‌دهد. این امر به دلیل ضخامت بیشتر این لایه‌هاست که در تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌ها که در قسمت بعدی می‌آید، کاملاً مشخص است.



شکل ۴ طیف جذب لایه‌های پروسکایت با روش چرخشی-غوطه‌وری با غلظت‌های متفاوت.

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهراء، سال دهم، پیاپی ۲۳، زمستان ۱۳۹۹ / ۶۳

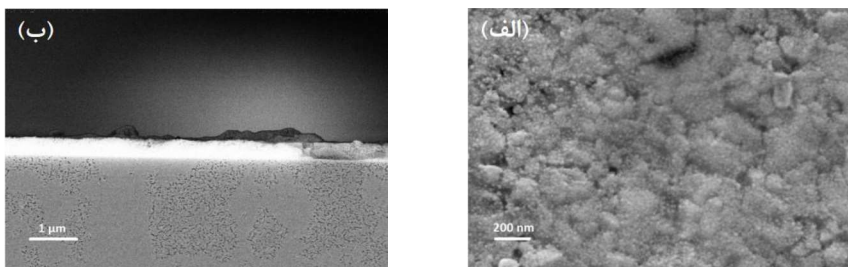


شکل ۵ طیف جذب لایه‌های پروسکایت با روش چرخشی-غوطه‌وری با غلظت‌های متفاوت.

جدول ۳ اندازه گاف انرژی برای لایه‌های MAPbI3 در شرایط مختلف.

روش لایه‌نشانی	چرخشی-چرخشی			چرخشی-غوطه‌وری		
	۲۵۰ mg/ml	۳۵۰ mg/ml	۴۵۰ mg/ml	۲۵۰ mg/ml	۳۵۰ mg/ml	۴۵۰ mg/ml
غلظت PbI_2	۲۵۰ mg/ml	۳۵۰ mg/ml	۴۵۰ mg/ml	۲۵۰ mg/ml	۳۵۰ mg/ml	۴۵۰ mg/ml
E_g (eV)	۱/۵۴	۱/۵۹	۱/۵۹	۱/۵۶	۱/۵۷	۱/۵۷

مورفولوژی سطحی و ضخامت لایه‌ها با استفاده از فن FESEM بررسی شد. از نمونه‌های با غلظت ۴۵۰ mg/ml تصاویر FE-SEM گرفته شد که در شکل ۶ و ۷ به ترتیب برای روش چرخشی-چرخشی و چرخشی-غوطه‌وری آورده شده است. بر اساس شکل ۶ (الف) ساختار سطحی پروسکایت به صورت موزاییکی است. همچنین از شکل ۶ ب می‌توان ضخامت لایه را به دست آورد که این ضخامت برابر ۴۰۰ nm است. در تصویر عرضی می‌توان مشاهده کرد که لایه پروسکایت تنها بر سطح نمونه تشکیل شده است و این ساختار موزاییکی پروسکایت اجازه نفوذ محلول MAI را به لایه‌های درونی نمی‌دهد.

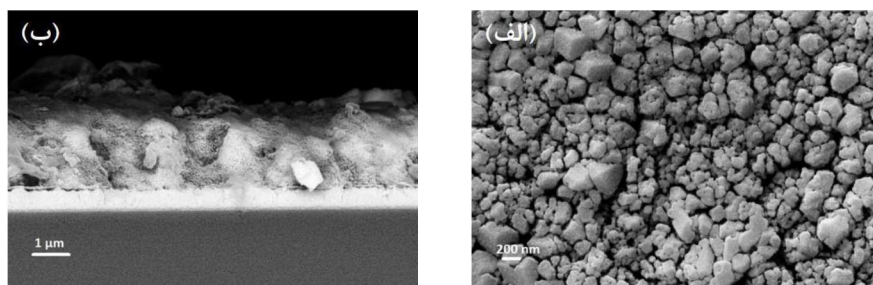


شکل ۶ تصاویر FESEM؛ (الف) سطحی

(ب) سطح مقطع از نمونه تهیه شده به روش چرخشی-چرخشی با غلظت ۴۵۰ mg/ml.

۶۴ / تأثیر شرایط و روش لایه‌نشانی در خواص فیزیکی لایه‌های MAPbI_3 به منظور استفاده در سلول ...

در تصویر ۷ الف که از سطح نمونه گرفته شده است، کاملاً مشخص است که در این روش لایه‌های پروسکایت به صورت نانو مکعب‌های MAPbI_3 بر روی شیشه لایه‌نشانی می‌شوند. برخلاف حالت لایه‌نشانی چرخشی-چرخشی که به صورت موزاییکی و صاف و فشرده بود. در برش عرضی (شکل ۷ ب) از نمونه، ضخامت لایه پروسکایت در حدود $2/5$ میکرومتر به دست می‌آید که به مراتب بیشتر از نمونه مشابه با روش لایه‌نشانی چرخشی-چرخشی است. این افزایش ضخامت را می‌توان به مدت زمان غوطه‌وری در محلول نسبت داد که زمان واکنش بین دو پیش ماده را نسبت به روش قبل افزایش می‌دهد.



شکل ۷ تصاویر FESM. (الف) سطحی (ب) سطح مقطع از نمونه تهیه شده به روش چرخشی-غوطه‌وری با غلظت 450 mg/ml .

۴. نتیجه‌گیری

با استفاده از دو روش لایه‌نشانی چرخشی-چرخشی و چرخشی-غوطه‌وری لایه‌های MAPbI_3 تهیه شد. همچنین اثر غلظت ماده اولیه PbI_2 بر خواص ساختاری و اپتیکی و مورفولوژی لایه‌های تهیه شده مطالعه شد. بر اساس نمودار جذب نمونه‌ها هرچه غلظت PbI_2 افزایش می‌یابد، لایه‌ها ضخیم‌تر شده در نتیجه مقدار جذب لایه افزایش می‌یابد. همچنین از مقایسه دو روش مشخص شد که لایه‌های رشد یافته با روش دوم به مراتب ضخیم‌تر از روش اول است و همچنین اندازه ذرات به دست آمده در این روش کوچک‌تر از حالت قبلی است و این ویژگی برای پر کردن لایه‌های متخلخل زیرین در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی بهتر است. در نتیجه استفاده از روش چرخشی - غوطه‌وری برای کاربرد این لایه‌ها به عنوان جاذب نور در سلول‌های خورشیدی مناسب است.

۵. تقدیر و تشکر

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه سمنان سپاسگزاری می‌شود.

منابع

- [1] Wang, P., Guo, Y., Yuan, S., Yan, C., Lin, J., Liu, Z., Lu, Y., Bai, C., Lu, Q., Dai, S. and Cai, C., 2016. Advances in the structure and materials of perovskite solar cells. *Research on Chemical Intermediates*, **42**, 625-639, (2016).
- [2] Zhang, W.H. and Cai, B., Organolead halide perovskites: a family of promising semiconductor materials for solar cells. *Chinese Science Bulletin*, **59**, 2092-2101, (2014).
- [3] Grätzel, M., The light and shade of perovskite solar cells. *Nature materials*, **13**, 838-842, (2014).
- [4] Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L. and Luo, G., Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, **115**, 2136-2173, (2015).
- [5] Park, N.G., Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, **18**, 65-72, (2015).
- [6] Boix, P.P., Nonomura, K., Mathews, N. and Mhaisalkar, S.G., Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials today*, **17**, 16-23, (2014).
- [7] Zhang, S., Lanty, G., Lauret, J.S., Deleporte, E., Audebert, P. and Galmiche, L., Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid nanolayer structure semiconductors. *Acta Materialia*, **57**, 3301-3309, (2009).
- [8] Tanaka, K., Takahashi, T., Ban, T., Kondo, T., Uchida, K. and Miura, N., Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. *Solid state communications*, **127**, 619-623, (2003).
- [9] Luo, S. and Daoud, W.A., Crystal Structure Formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -xCl_x Perovskite. *Materials*, **9**, 123, (2016).
- [10] Eperon, G.E., Burlakov, V.M., Docampo, P., Goriely, A. and Snaith, H.J., Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, **24**, 151-157, (2014).
- [11] Bing, J., Huang, S., & Ho-Baillie, A. W. A review on halide perovskite film formation by sequential solution processing for solar cell applications. *Energy Technology*, **8**, 1901114, (2020).
- [12] Salau, A.M., Fundamental absorption edge in PbI_2 : KI alloys. *Solar Energy Materials*, **2**, 327-332, (1980).
- [13] Era, M., Hattori, T., Taira, T. and Tsutsui, T., Self-organized growth of PbI_2 -based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition. *Chemistry of materials*, **9**, 8-10, (1997).
- [14] Kaya, Ismail C., Kassio PS Zanoni, Francisco Palazon, Michele Sessolo, Hasan Akyildiz, Savas Sonmezoglu, and Henk J. Bolink. "Crystal Reorientation and Amorphization Induced by Stressing Efficient and Stable P-I-N Vacuum-Processed MAPbI₃ Perovskite Solar Cells." *Advanced Energy and Sustainability Research: 2000065*, (2021).
- [15] Mitzi, D.B., Prikas, M.T. and Chondroudis, K., Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique. *Chemistry of materials*, **11**, 542-544, (1999).
- [16] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskitesensitized solar cells. *Nature*, **499**, 316-319, (2013).
- [17] X. Zheng, Y. Hou, C. Bao, J. Yin, F. Yuan, Z. Huang, K. Song, J. Liu, J. Troughton, N. Gasparini, C. Zhou, Y. Lin, D.-J. Xue, B. Chen, A. K. Johnston, N. Wei, M. N. Hedhili, M. Wei, A. Y. Alsalloum, P. Maity, B. Turedi, C. Yang, D. Baran, T. D. Anthopoulos, Y. Han, Z.-H. Lu, O. F. Mohammed, F. Gao, E. H. Sargent, O. M. Bakr, *Nat. Energy*, **5**, 131 (2020).
- [18] Jung, Eui Hyuk, Nam Joong Jeon, Eun Young Park, Chan Su Moon, Tae Joo Shin, Tae-Youl Yang, Jun Hong Noh, and Jangwon Seo. "Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3-hexylthiophene)." *Nature* **567**, 511-515, (2019).

- [19] Kong, W., Ye, Z., Qi, Z., Zhang, B., Wang, M., Rahimi-Iman, A. and Wu, H., Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 16405-16411, (2015).
- [20] Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J.M., Schreyer, M., Wei, F., Mhaisalkar, S.G., Graetzel, M. and White, T.J., Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 5628-5641, (2013).
- [21] Takeo Oku, Kosyachenko, Leonid A., ed. *Solar Cells: New approaches and reviews*. BoD-Books on Demand, chapter 3, 2015.
- [22] Malliga, P., Pandiarajan, J., Prithvikumaran, N. and Neyvasagam, K., Influence of film thickness on structural and optical properties of sol-gel spin coated TiO_2 thin film. *J Appl Phys*, **6**, 22-28, (2014).
- [23] Liang, K., Mitzi, D. B., & Prikas, M. T. *Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique*. *Chemistry of Materials*, **10**, 403-411, (1998).
- [24] Yuji Ando, Yuya Ohishi, Kohei Suzuki, Atsushi Suzuki, and Takeo Oku, Rietveld refinement of the crystal structure of perovskite solar cells using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and other compounds, *AIP Conference Proceedings* **1929**, 020003, (2018).
- [25] Fu, Kunwu, Swee Sien Lim, Yanan Fang, Pablo P. Boix, Nripan Mathews, Tze Chien Sum, Lydia H. Wong, and Subodh Mhaisalkar. "Modulating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite crystallization behavior through precursor concentration." *Nano: Brief Reports and Reviews*, **9**, 1440003, (2014).
- [26] Elangovan, E. and Ramamurthi, K., A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, **249**, 183-196, (2005).
- [27] Jayan, K. Deepthi, and Varkey Sebastian. "A review on computational modelling of individual device components and interfaces of perovskite solar cells using DFT." In *AIP Conference Proceedings*, 2162, 020036, (2019).