

بررسی لایه های نازک پروسکایت بر پایه قلعی ($CH_3NH_3SnI_3$)

به منظور استفاده در سلول های خورشیدی

عنایت الله عرفانی^۱، بشیر احمد نیازی^۲

۱- پوهنیار، دیپارتمنت فزیک، پوهنځی انجنیری، پوهنتون بلخ، مزار شریف، افغانستان (نویسنده مسئول).

enayatullah.erfani11@gmail.com - <http://orcid.org/0009-0007-0929-0277>

۲- پوهنیار، دیپارتمنت فزیک، پوهنځی ساینس، پوهنتون بلخ، مزار شریف، افغانستان.

bashirahmadniazi2020@gmail.com - <http://orcid.org/0009-0005-3850-0750>

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۷ - تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۲/۶)

چکیده

موضوع اصلی در این تحقیق بررسی لایه های نازکی پروسکایتی بر پایه قلعی ($CH_3NH_3SnI_3$) میتایل آمونیم دیدید قلعه و استفاده از آن در سلول های خورشیدی نسل جدید است که هدف از آن دستیابی به سولر سیستم های است که هم کارکرد بالا داشته و علاوه بر غیر سمی بودن دارای پایداری بیش تر هم باشد. بررسی های پارامترهای ساختاری و آپتیکی لایه های قلعی آیویداید SnI_2 نشان داد این ماده می تواند به عنوان ماده فعال در سلول های خورشیدی پروسکایتی بدون سرب به کار رود. به همین منظور، یک پروسکایت بر پایه قلعی با ساختار $CH_3NH_3SnI_3$ از طریق یک روش لایه نشانی دومرحله ای چرخشی-تبخیری در موجودیت محلول ایزوپروپانول ساخته شده و پس از بررسی پارامترهای مؤثر در لایه نشانی از قبیل درجه حرارت حرارت دهی و هم چنین درجه حرارت منبع تبخیر محلول، مقادیر مطلوب آن ها به دست آمد. نتایج مطالعه اثر حرارت دهی بر ویژگی های آپتیکی و مورفولوژی سطحی آن نشان داد که حرارت حرارت دهی در محدوده $75^\circ C$ تا $150^\circ C$ روی لایه نازک SnI_2 تأثیر زیادی بر جهت گیری ترجیحی لایه ها دارد. دمای حرارت دهی بهینه برای این پیش ماده پروسکایت نزدیک به دمای $100^\circ C$ به دست آمد و در این دما گاف انرژی آن از $1.86 eV$ به حدود $1.42 eV$ کاهش یافت و در ساختار سلول خورشیدی متخلخل در مقیاس آزمایشگاهی به کار برده شد. کارکرد سلول به مقدار مطلوب 2.06% فیصد می رسد که به طور نسبی 46% فیصد کارکرد سلول خورشیدی را نسبت به نمونه بدون تبخیر محلول افزایش می دهد.

کلمات کلیدی: تبخیر، سلول خورشیدی، فوتوولتائیک، گاف انرژی، لایه نازک.

Investigation of CH₃NH₃SnI₃ Thin layers and its use in solar cells

Enayatullah Erfani^{1*}, Bashir Ahmad Niazi²

1*. Teaching Assistant, department of Physics, Faculty of Engineering, Balkh University, Mazar-e-Sharif, Afghanistan (corresponding author).

enayatullah.erfani11@gmail.com - <http://orcid.org/0009-0003-6149-3670>

2. Teaching Assistant, department of Physics, Faculty of Science, Balkh University, Mazar-e-Sharif, Afghanistan.

bashirahmadniazii2020@gmail.com - <http://orcid.org/0009-0005-3850-0750>

(Received: 07/01/2024 - Accepted: 25/04/2024)

Abstract

The main subject of this research is the investigation of perovskite thin layers based on tin and its use in new generation solar cells, the purpose of which is to achieve solar systems that have high performance and are more stable in addition to being non-toxic. Investigations of structural and optical parameters of SnI₂ tin iodide layers showed that this substance can be used as an active substance in lead-free perovskite solar cells. For this purpose, a tin-based perovskite with CH₃NH₃SnI₃ structure was made through a two-stage rotary-evaporation layering method in the presence of isopropanol solution, and after checking the effective parameters in layering such as heating temperature and also the temperature of the solution evaporation source, their optimal values Obtained. The results of the study of the effect of heating on its optical properties and surface morphology showed that the heating temperature in the range of 75°C to 150°C on the SnI₂ thin layer has a great effect on the preferred orientation of the layers. The optimal heating temperature for this perovskite precursor was found to be close to 100°C, and at this temperature, its energy gap decreased from 1.86 eV to 1.42 eV, and it was used in the porous solar cell structure on a laboratory scale. The efficiency of the cell reaches the optimal value of 2.06%, which relatively increases the efficiency of the solar cell by 46% compared to the sample without evaporation of the solution.

Keywords: Evaporation, Solar Cells, Photovoltaic, Energy Gaffe , Thin Layer.

مقدمه

روش های مختلفی برای ساخت لایه های نازک $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ با کیفیت بالا وجود دارد که می توان به روش چرخشی تک مرحله ای، روش تبخیر حرارتی و روش های چرخشی دو مرحله ای؛ مانند چرخشی-چرخشی یا چرخشی-غوطه وری اشاره کرد. به دلیل سمی بودن سرب (Pb) در ساختار پروسکایت، ممکن است ترجیح داده شود که عنصر دیگری از گروه ۱۴ مانند Sn جایگزین سرب شود. پروسکایت مبتنی بر سرب هم چنین برای بلوری شدن نیاز به حرارت دارد، در حالی که پروسکایت بر پایه Sn در دمای اتاق متبلور می شود (Noel & et al., 2014).

سلول های خورشیدی پروسکایتی به دلیل بازده بالا، هزینه پایین مواد و فرایند ساخت آسان مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. این سلول های خورشیدی دارای خواص اپتیکی و الکتریکی منحصر به فردی از جمله ضریب جذب بالا، تحرک بالای حامل های بار و طول نفوذ بلند هستند. بازده تبدیل توان سلول های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از مهندسی لایه ها، بهینه سازی ترکیب مواد جاذب و روش های لایه نشانی در طی یک دهه اخیر از ۳/۸٪ به بیش از ۲۵٪ رسیده است. در سال های اخیر استفاده از پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ و لایه های نازک آن به عنوان جاذب نور در سلول های خورشیدی با ترکیبات کاربن مورد توجه محققین در زمینه سلول های خورشیدی پروسکایتی بدون سرب قرار گرفته است (Wang, 2022). دو مشکل عمده در ساخت سلول های خورشیدی پروسکایتی بر پایه قلعی وجود دارد. اول این که در روش معمول رسوب دهی چرخشی نمی توان به آسانی لایه نازک با پوشش یک نواخت تولید کرد. دوم این که با توجه به سهولت اکسیدیشن آیون قلعی پروسکایت تولید شده با غلظت بالای حفره برای ساخت سلول خورشیدی مطلوب نیست. در مقایسه با روش لایه نشانی رسوب دهی چرخشی، لایه نشانی در فاز بخار معمولاً منجر به تشکیل لایه های یک نواخت و سطحی صاف می شود (Zhao & et al., 2015). اهمیت لایه جاذب پروسکات با ترکیب قلعی این است علاوه بر سمی نبودن آن بازده بالا دارد. هدف کلی تحقیق این است که لایه جاذب پروسکایت با ترکیب قلعی به جای سرب را به روش تبخیری به دست بیاوریم.

مواد و وسایل مورد نیاز

برای ساخت مواد مورد نیاز، ساخت لایه نازک پروسکایت و مشخصه یابی آن ها از مواد و دستگاه های آزمایشگاهی استفاده شده است. تمام مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت های معتبر تولید کننده مواد کیمیاوی با درصد بالا خالص بودن تهیه گردید. که شامل: اتانول خالص بدون آب ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)، کلروبنزن بدون آب ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) (۹۹.۰٪)، ایزوپروپانول

بدون آب (۹۹.۵٪)، تتراایزوپروپوکساید (TTIP)، اسید کلریدریک (HCl) (۳۷٪)، دی متایل فرمامید بدون آب (DMF, 98%)، دی متایل سولفوکسید بدون آب (DMSO, 99%۹۹)، خمیر نانوذرات تیتانیم دی اکسید (TiO₂) ۲۰ نانومتری تهیه شده از شرکت شریف سولار است. تجهیزات مورد استفاده در این پایان نامه که تصویر آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است شامل دستگاه‌های زیر است:

حمام فراصوت (اولتراسونیک): به منظور افزایش کیفیت لایه‌های نازک و داشتن چسبندگی مناسب مواد لایه‌نشانی شده به زیرلایه‌ها، باید نمونه‌ها عاری از هرگونه چربی، رسوبات و سایر آلودگی‌های فوق ریز باشند بدین جهت، برای تمیز نمودن زیرلایه‌ها از دستگاه حمام فراصوت استفاده می‌شود. این دستگاه با ایجاد امواج فراصوت، باعث می‌شود که هرگونه آلودگی هرچند ریز از سطح زیرلایه کنده شده و سطح بسیار تمیزی ایجاد گردد.

هم‌زن مگناطیسی: از این دستگاه برای هم‌زدن مخلوط‌ها یا محلول‌ها استفاده می‌شود. **کوره افقی:** به منظور حرارت‌دهی نمونه در دماهای بالا در حدود ۵۰۰°C از کوره مکعبی ساخت شرکت شیمی صنعت استفاده می‌گردد. مزیت کوره افقی در سیستم کنترل حرارت قابلیت برنامه‌ریزی در ۹ مرحله و حداکثر حرارت نهایی ۱۱۵۰°C است.

ترازوی دیجیتال: برای وزن کردن مواد، از ترازوی دیجیتال مدل HR-300 Series با دقت چهار رقم اعشار موجود در آزمایشگاه استفاده شد.



(ب)



(الف)



(د)



(ج)



(ز)

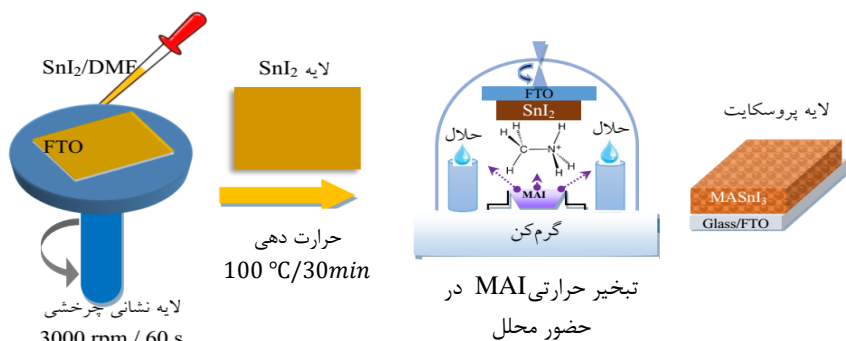
شکل ۱. دستگاه های آزمایشگاهی مورد استفاده در ساخت نمونه ها؛ دستگاه حمام فرا صوت (الف)، همزن گرمکن مقناطیسی (ب)، کوره افقی (ج)، ترازوی دیجیتال (د) و دستگاه لایه نشانی چرخشی (ز)

دستگاه لایه نشانی چرخشی: جهت لایه نشانی محلول ها شامل پلیمرها و نانوذرات و ... از دستگاه لایه نشانی چرخشی استفاده می شود، که دارای قابلیت ایجاد لایه های با ضخامت مختلف است که وابسته به سرعت و زمان چرخش است. در این روش که بر اساس نیروی گریز از مرکز عمل می کند، بستر زیرلایه بر روی نگهدارنده که قابل چرخیدن است قرار می گیرد سپس مقدار معینی از محلول حاوی ماده موردنظر (تقریباً $50 \mu\text{liter}$) را در مرکز زیرلایه ریخته می شود و با وارد کردن اطلاعات مربوط به زمان و سرعت و شتاب لازم، صفحه شروع به چرخش می کند. در اثر چرخش زیرلایه، یک لایه بسیار نازک از ماده موردنظر در روی سطح آن پهن می شود و پس از خشک شدن زیرلایه، ماده بر روی زیرلایه، لایه نشانی می شود. بر اساس غلظت محلول، تعداد دورهای چرخش و سرعت و زمان چرخش، ضخامت لایه قابل تنظیم است.

بخش تجربی

برای ساخت لایه جاذب پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ که مختصراً MASnI_3 هم نامیده می شود، به دو ماده یکی متایل امونیم آیوداید MAI و SnI_2 نیاز است.

برای تشکیل لایه جاذب پروسکایت، به روش تبخیر MAI بر روی SnI_2 در محفظه شیشه ای با درجه حرارت های مختلف منبع حرارتی (100°C ، 200°C و 300°C) به مدت ۲ ساعت فرایند لایه نشانی انجام شد. مراحل ساخت این روش که توسط محقق ترتیب شده است در شکل ۲ آورده شده است.



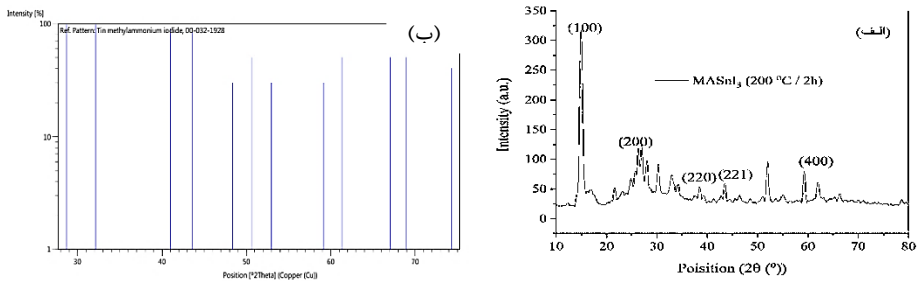
شکل ۲. مراحل لایه‌نشانی پروسکایت MASnI₃ به روش چرخشی - تبخیری

از آنجا که محلول ایزوپروپانول در MAI بر خلاف SnI₂ انحلالیت خوبی دارد، در حین فرایند تبخیر از چند قطره محلول (۲ قطره) در مجاور زیر لایه SnI₂ قرار داده شد (در طرح‌واره شکل ۱ محل قرارگیری آن‌ها مشخص است). زیرا محلول ایزوپروپانول به‌طور قابل کنترل بخار می‌شود و انتقال دینامیکی MAI را کنترل می‌کند و با نفوذ به داخل لایه SnI₂ یک لایه پروسکایت متراکم و بدون حفره ایجاد می‌کند.

بحث و بررسی نتایج

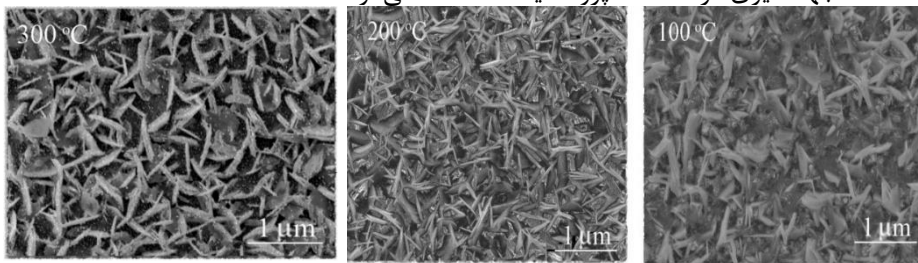
شکل ۳ الف) الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) لایه نازک MASnI₃ تشکیل شده با تبخیر MAI در درجه حرارت ۲۰۰ °C را نشان می‌دهد که داده‌ها توسط دستگاه طیف‌سنجی بدست آمده و گراف آن در برنامه اورجین ترسیم شده است. پیک‌های مشخصه مشاهده شده در ۵۹/۱°، ۴۳/۴°، ۴۰/۸°، ۲۸/۵°، ۱۴/۱° که به ترتیب با شاخص بلوری صفحات میلر (۱۰۰)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۲۲۱) و (۴۰۰) مطابقت دارند. همه این پیک‌ها به ساختار چهارگوشه پروسکایت MASnI₃ تعلق دارند با الگوی XRD استاندارد نشان داده شده در شکل ۲ ب) منطبق است و در مقایسه با الگوی XRD اندازه‌گیری شده گزارش شده در مقالات دیگر که پروسکایت MASnI₃ به روش محلولی ساخته شده است مطابقت دارد (Noel & et al., 2014). فیلم‌های MASnI₃ تبخیر شده در درجه حرارتی یک جهت‌گیری ترجیحی قوی در جهت (۱۰۰) نشان می‌دهند که مکانیسم جهت‌گیری ترجیحی هنوز در دست بررسی است. مقایسه نتایج حاصل از تفرق پرتو ایکس (XRD) با مقالات دیگر نشان می‌دهد که در این تحقیق پروسکایت تشکیل شده در درجه حرارت اتاق دارای ساختار چهارگوشه در فاز α می‌باشد (Stoumpos & et al., 2013). قله‌های اضافه می‌تواند ناشی از عدم تشکیل کامل متیل آمونیوم یدید به

پروسکایت باشد که یکی از دلایل آن می تواند به مسطح بودن زیرلایه و ابعاد بلورک های SnI_2 باشد که نفوذ متیل آمونیوم یدید به داخل آن را دشوار می سازد (Weiss & et al., 2016).



شکل ۳. الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) لایه نازک MASnI_3 (الف) ساخته شده به روش چرخشی-تبخیری در درجه حرارت $200\text{ }^\circ\text{C}$ ، (ب) استاندارد.

برای بررسی مورفولوژی سطح و نحوه دانه بندی لایه های پروسکایت، تشکیل شده با درجه حرارت های مختلف منبع حرارتی تبخیر MAI، از تصاویر SEM استفاده شد. همان طور که از شکل ۴ مشاهده می شود در نمونه با درجه حرارت منبع حرارتی $100\text{ }^\circ\text{C}$ ، پروسکایتی که روی FTO لایه نشانی شده است، سطح فیلم نسبتاً ناهموار، غیر یکنواخت و دارای حفره و تخلخل می باشد که می تواند به دلیل درجه حرارت تبخیر کم ایجاد شده باشند. دانه های ورقه ای شکل در اندازه های مختلف به صورت جزیره ای رشد کرده اند و در بعضی نقاط نانو میله هایی تشکیل داده اند. جهت گیری در صفحات پروسکایت مشاهده نمی گردد.



شکل ۴. تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) در آزمایشگاه از پروسکایت MASnI_3 تشکیل شده با درجه حرارت های مختلف منبع تبخیر MAI.

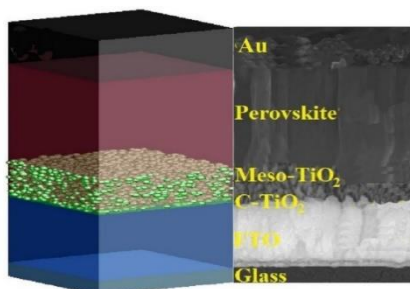
بر اثر افزایش درجه حرارت تبخیر محلول سطح لایه پروسکایت یکنواخت تر می شود و با افزایش درجه حرارت منبع تبخیر بلورها بیش تر رشد کرده، به هم می پیوندند و روند رشد بلور، از طبیعت جزیره ای به فرم فشرده و درهم تبدیل می شود. هم چنین بلوری شدن فیلم بیشتر و جهت دارتر می گردد. در درجه حرارت $300\text{ }^\circ\text{C}$ درجه، فیلم یکنواخت تر و با مخلوط کمتر،

دانه‌ها فشرده‌تر و به شکل ورقه‌ای یکسان با جهت‌گیری تصادفی و اندازه دانه‌ها نیز افزایش می‌یابد. افزایش اندازه دانه‌ها در اثر درجه حرارت بالاتر، به سبب کاهش کثافت مراکز هسته‌زایی است که سبب رشد تعداد کمتری از مراکز و ایجاد صفحات بزرگ‌تر می‌شود. در فیلم‌های نازک عواملی مانند انرژی سطح، تنش‌ها و نقص‌های شبکه بلور، تغییرات فاز در ترکیب مورد استفاده، اثر متقابل بین لایه و زیرلایه و ... در تعیین ساختار و جهت‌گیری فیلم مؤثرند (Long & et al., 2020). کوچک شدن اندازه بلورهای پروسکایت می‌تواند ناشی از تبدیل فازهایی مثل SnO_2 و SnI_4 و یا در اثر افزایش بی‌نظمی سطح باشد. زیرا فیلم تمایل به کم کردن انرژی سطح دارد و تغییر فاز بلور می‌تواند تا رسیدن به تک فاز خالص و پایدار، سبب ایجاد بی‌نظمی بیشتر شود (Flatken & et al., 2022).

با توجه به نتایج به‌دست آمده، پروسکایتی که با روش آمیزش محلولی-تبخیری MAI در درجه حرارت 200°C ساخته شده است لایه‌ای کاملاً فشرده مشاهده می‌شود؛ لذا افزایش مؤثر عملکرد سلول خورشیدی را می‌توان به آن نسبت داد. رشد بلور پروسکایت با کیفیت عالی بر روی زیر لایه مسطح بی‌شکل نسبت به زیرلایه متخلخل کریستالی بسیار سخت می‌باشد. بنابراین با این بررسی می‌توان استدلال کرد که لایه پروسکایت MASnI_3 برای سلول خورشیدی پروسکایتی متخلخل با این روش مناسب است. به همین منظور در سلول خورشیدی پروسکایتی متخلخل با ساختار $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{MASnI}_3/\text{Au}$ نیز به کار برده شد و عملکرد فوتوولتائیک آن نیز مورد بررسی قرار گرفت.

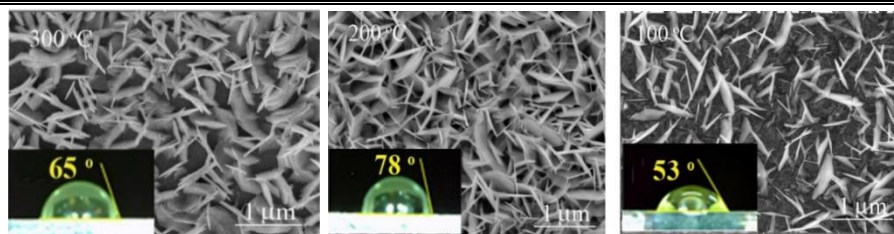
جهت ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی، مطابق با روش معمول در مقالات (Amrollahi & et al, 2021) لایه‌های سلول خورشیدی مطابق با ساختار شکل ۵ لایه‌نشانی شد. به طور خلاصه، ابتداء بخشی از لایه FTO بر روی شیشه (فوتوآند)، با توجه به ساختار موردنظر به روش کیمیاوی لایه برداری شد. این عمل به منظور جداسازی دو الکتروود (فوتو انود و مقابل) سلول انجام می‌شود. مراحل شستشوی سلول به ترتیب، با آب و صابون، آب مقطر، اتانول و اسیتون انجام شد و به مدت ۲۰ دقیقه در درجه حرارت 120°C قرار گرفت تا خشک شود. لایه مسدودکننده الکترون (c-TiO_2)، به روش چرخشی و با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه (محلول رقیق شده TTIP و اتانول) لایه نشانی شد. این لایه، مانع از بازگشت الکترون و باعث به وجود آمدن نوارهای ظرفیت و هدایت در سلول می‌شود. بعد از خشک شدن لایه در حرارت 120°C ، تا حرارت 500°C و به مدت ۳۰ دقیقه پخته شد. لایه نانو ساختار دی اکسید تیتانیوم (mp-TiO_2) نیز به روش چرخشی و با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه لایه نشانی شد. برای انجام این کار، خمیر تیتانیوم دی اکسید با اتانول به نسبت ۱ به ۵ رقیق شد. این

لایه، وظیفه انتقال الکترون را بر عهده دارد. این لایه نیز ابتداء در حرارت 120°C خشک شد و در ادامه، به مدت ۳۰ دقیقه تا حرارت 500°C پخت داده شد. محلول مطابق شکل ۲ به روش چرخشی بر روی بستر mp-TiO_2 و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه، لایه نشانی شد. سلول به مدت ۳۰ دقیقه در حرارت 100°C قرار گرفت و در مرحله دوم لایه نشانی، متایل امونیم آیوداید به روش تبخیری مطابق شکل ۴ در سه درجه حرارت 100°C ، 200°C و 300°C به مدت ۲ ساعت انجام شد. در آخرین مرحله، 60 nm طلا به عنوان الکتروود مقابل به روش اسپاترینگ لایه نشانی شد.



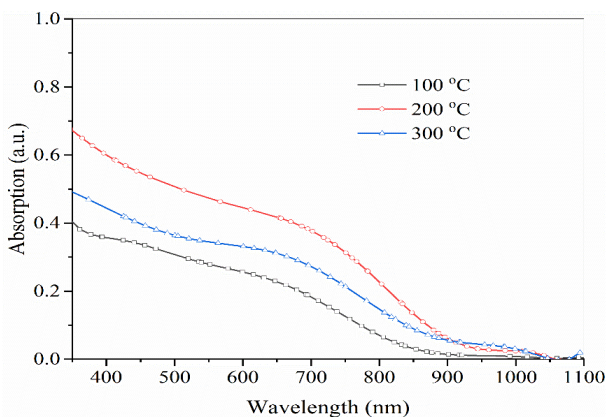
شکل ۴. مراحل ساختار لایه های سلول خورشیدی پروسکایتی متخلخل

در شکل ۵ تصاویر SEM بلورهای پروسکایت MASnI_3 در سلول خورشیدی مشاهده می شود. همان طور که مشهود است، در درجه حرارت 200°C برای تبخیر MAI اندازه بلورهای پروسکایت بزرگ تر از حالتی است که در درجه حرارت 300°C و 100°C تبخیر انجام گرفته شد. هم چنین فاصله بین بلورهای پروسکایت نسبت به حالت 100°C و 300°C درجه کاهش یافته و ورقه های پروسکایت به صورت لایه های متراکم و به هم فشرده تر در کنار هم شکل گرفته اند. هم چنین در حاشیه تصاویر SEM اندازه گیری زاویه تماس قطره آب نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود هرچه زاویه تماس بیشتر باشد سطح در مقابل تأثیر رطوبت و تخریب آن مقاوم تر است. این بدان معناست که این مواد قابلیت استفاده در ساختارهای لایه نازک را دارند. در سلول های خورشیدی پروسکایتی متخلخل، کیفیت لایه پروسکایت در کارکرد سلول بسیار مؤثر است. حال اثر این تغییر اندازه صفحات پروسکایت را در نمودار J-V بررسی می شود.



شکل ۵. تصویر SEM لایه جاذب پروسکایت $MASnI_3$ تشکیل شده بر بستر mp-TiO₂ با درجه حرارت‌های مختلف منبع تبخیر MAI به همراه زاویه تماس قطره آب (تصویر گرفته شده در آزمایشگاه)

طیف جذبی UV-Vis لایه‌های پروسکایت $MASnI_3$ در شکل ۶ نشان می‌دهد که توسط دستگاه طیف سنج رسم شده است. جذب قابل توجه در همه طول موج‌ها برای نمونه‌های ساخته شده وجود دارد و جذب برای نمونه ساخته شده با حرارت تبخیر MAI در ۲۰۰ °C نسبت به سایر درجه حرارت‌ها بیشتر است که نتیجه آن افزایش تزریق چارچ و کارکرد در این سلول‌ها می‌شود. زیرا سطح این سلول‌ها دارای کمترین نقص ظاهری است که به مرفولوژی مطلوب‌تر و انتقال چارچ بهتر در لایه پروسکایت مربوط می‌شود. از طرفی با افزایش حرارت تبخیر بیشتر از ۲۰۰ °C جذب به طور محسوسی کاهش یافته است که احتمالاً ناشی از نواقص سطحی باشد که در تصاویر SEM می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۶. طیف جذب UV-Vis لایه جاذب پروسکایت $MASnI_3$ تشکیل شده به روش تبخیر MAI در درجه حرارت‌های مختلف منبع تبخیر محلول.

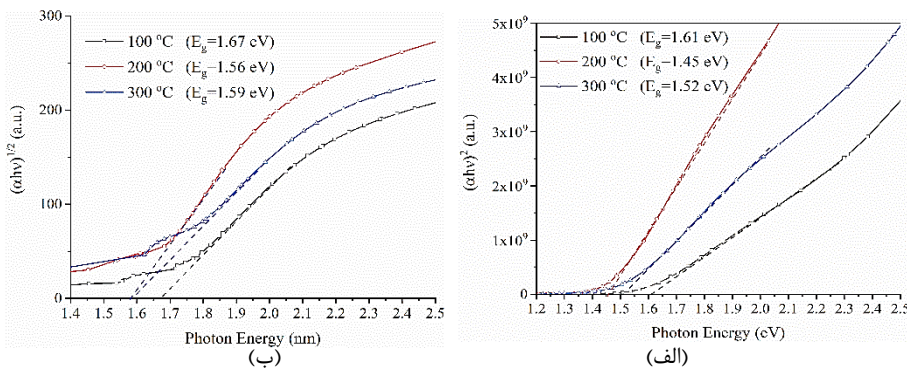
با رسم نمودار تائوک می‌توان شکاف انرژی بین گذارهای الکترونی مستقیم و غیر مستقیم از نوار ظرفیت به نوار هدایت را به دست آورد. شکل ۷ (الف) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی

فوتون فرودی ($h\nu$) برای پروسکایت های لایه نشانی شده به روش تبخیری MAI در درجه حرارت های مختلف تبخیر، نشان می دهد.

همان طور که نشان داده شد، مقدار شکاف انرژی گذار مستقیم در پروسکایت لایه نشانی شده به روش تبخیر MAI در حرارت 200°C ($E_g=1.45\text{ eV}$) منطبق بر شکاف نواری MASnI_3 ساخته شده به روش یک مرحله ای محلولی گزارش شده ($E_g=1.4\text{ eV}$) است (Mohanty et al., 2023).

شکل ۷ (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ را بر حسب انرژی فوتون $h\nu$ برای پروسکایت های لایه نشانی شده به روش تبخیر MAI در درجه حرارت های مختلف، نشان می دهد. برای هر لایه پروسکایت لایه نشانی شده، شکاف نواری گذار غیرمستقیم حداکثر به اندازه 90 MeV کمتر از شکاف نواری گذار مستقیم است (Pandech & et al., 2020). این اختلاف ناچیز بین شکاف نواری گذارهای مستقیم و غیرمستقیم لایه پروسکایت MASnI_3 به دلیل جفت شدگی اسپین-مدار ناشی از شکافت راشبا در نوار رسانش است (Gao et al., 2016).

اثر شکافت راشبا در مبحث سلول خورشیدی پروسکایتی دارای دو مزیت اساسی است. اول این که وجود این اثر باعث افزایش طول عمر الکترون-حفره می شود؛ دوم این که وجود شکافت راشبا از باز ترکیب الکترون و حفره در گذارهای مستقیم جلوگیری می کند (Pazoki & et al., 2022).

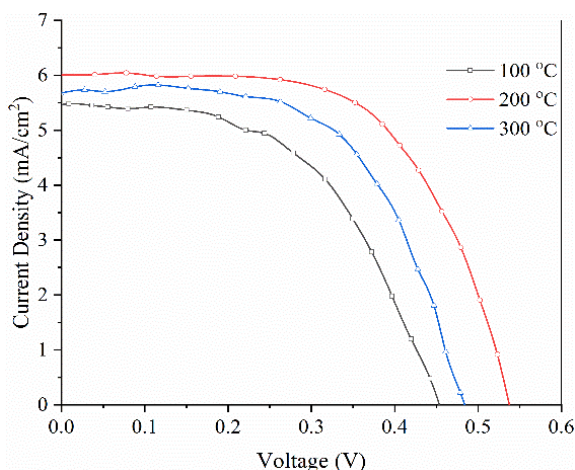


شکل ۷. (الف): نمودار تائوک برای شکاف انرژی گذار مستقیم پروسکایت MASnI_3 لایه نشانی شده به روش تبخیر MAI در درجه حرارت های مختلف منبع تبخیر. (ب) نمودار تائوک برای شکاف انرژی گذار غیر مستقیم پروسکایت MASnI_3 لایه نشانی شده به روش تبخیر MAI در درجه حرارت های مختلف منبع تبخیر (Pandech & et al., 2020).

در شکل ۸ منحنی کثافت جریان-ولتاژ (J-V) سلول خورشیدی بر پایه پروسکایت MASnI_3 نشان داده شده است. برای حالتی که تشکیل پروسکایت در درجه حرارت 300°C تبخیر MAI بود، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) و فاکتور پرشدگی (FF) نسبت به حالتی که در تشکیل

بلورهای پروسکایت درجه حرارت تبخیر 200°C اعمال شده است، کاهش یافته است. در واقع نقص در ساختار بلورهای پروسکایت تشکیل شده و فاصله زیاد بین بلورها عاملی برای بازترکیب چارچ های برقی و افزایش مقاومت شده است. این عوامل، از پارامترهای تأثیرگذاری بر روی عملکرد نهایی سلول خورشیدی می باشند. بنابراین هرچه پوششی دهی پروسکایت مناسب تر باشد، به طوری که سطح یک نواختی از پروسکایت تشکیل شود، تأثیر بسزایی در عملکرد نهایی سلول خواهد داشت.

پارامترهای فوتو ولتائیک سلول های ساخته شده با سه درجه حرارت مختلف که از نمودار کثافت جریان-ولتاژ استخراج شده اند در جدول ۲ آورده شده است. سلول های ساخته شده در درجه حرارت تبخیر 200°C بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر درجات حرارت نشان می دهند (با کثافت جریان 6.06 mA/cm^2 ، ولتاژ مدار باز 0.53 V ، ضریب فراوانی 0.63 و کارکرد 2.02%). (pazoki & et al, 2022)



شکل ۸. نمودار J-V سلول های ساخته شده با لایه جاذب MASnI_3 ترسیم شده در برنامه اورجین به روش تبخیر محلول در درجه حرارت های مختلف.

جدول ۱: مشخصات فوتوولتائیک سلول های خورشیدی ساخته شده با لایه جاذب MASnI_3

درجه حرارت تبخیر MAI	جریان اتصال کوتاه J_{sc} (mA/cm^2)	ولتاژ مدار باز V_{oc} (V)	ضریب پرشدگی FF	کارکرد PCE (%)
100°C	۵/۴۷	۰/۴۵	۰/۵۶	۱/۳۸
200°C	۶/۰۶	۰/۵۳	۰/۶۳	۲/۰۲
300°C	۵/۷۱	۰/۴۸	۰/۶۱	۱/۶۷

نتیجه گیری

سلول های خورشیدی پروسکایتی تاکنون پیشرفت زیادی در حوزه کارکرد و فراوری آسان داشته اند؛ اما تاکنون چالش هایی دارند، که از جمله این چالش ها هزینه بیش تر و مدت زمان طولانی در فرایند ساخت می توان نام برد. هم چنین ساخت این سلول ها تاکنون در مرحله آزمایشگاهی بوده و تا صنعتی شدن نیاز به تحقیقات بیشتری دارد. در این تحقیق SnI_2 و MAI به عنوان مواد اصلی برای ساخت لایه پروسکایت بر پایه قلعی استفاده شده است. در این مقاله، از روش تبخیری متایل امونیم آیوداید در حضور محلول ایزوپروپانول برای ساخت و لایه نشانی لایه جاذب پروسکایت بر پایه MASnI_3 استفاده شد. مشاهده شد که پارامترهای لایه نشانی، اثر بسزایی بر روی کیفیت مرفولوژی سطح پروسکایت و میزان بلوری بودن آن دارد و عملکرد فوتولتائیک سلول را تحت تأثیر قرار می دهند. چنان که در درجه حرارت 200°C لایه پروسکایت که به صورت روش تلفیقی محلولی- تبخیری ساخته شد، لایه باکیفیت و با کمینه نواقص به دست آمد و بهترین عملکرد سلول خورشیدی با کارکرد $2/02\%$ را نشان داد.

مناقشه

اکثر تحقیقات صورت گرفته روی پروسکایت مشتقات سربی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ است که با وجود پیشرفت چشمگیر، به دلیل سمی بودن و مضر بودن برای انسان و محیط زیست خطرات ناشی از آن در انجمنی متشکل از کارشناسان در اتحادیه اروپا مورد بررسی قرار گرفت. از آن جایی که این ماده در تماس با محلول های قطبی مانند آب به PbI_2 که یک ماده بسیار سرطان زا است تبدیل می شود؛ در بسیاری از کشورها استفاده از آن ممنوع می باشد.

برتری تحقیق هذا این است لایه نازکی مورد بررسی قرار گرفت که به جای عنصر سرب Pb از عنصر قلعی Sn که در عین گروپ با تعداد الکترون های آزاد مشابه قرار دارد در آن کار گرفته شده است. از طرفی عملکرد فوتوالکتریک خوبی از خود نشان می دهد مانند $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$. در این کار تحقیقی از روش تبخیری جهت ساخت پروسکایت های مبتنی بر قلعی به عنوان پروسکایت بدون سرب و با درجه سمیت کمتر استفاده شد. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می دهد که با افزایش درجه حرارت حرارت دهی، گاف نواری کاهش می یابد و برای نمونه ساخته شده در درجه حرارت 200°C به حدود $1/45\text{ eV}$ می رسد. هم چنین کارکرد آن چند برابر افزایش می یابد. نتایج نشان می دهد که با افزایش درجه حرارت تبخیر برای درجه حرارت های بیش تر از 200°C پارامترهای ساختاری و اپتیکی و هم چنین پارامترهای فوتولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده کاهش می یابد.

منابع و مأخذ

- Amrollahi Bioki, H., Moshaii, A., and Borhani Zarandi, M. (2021). "In-situ additive engineering of PbI_2 framework by dopamine for improving performance of mesostructure $CH_3NH_3PbI_3$ solar cells," *Nanochemistry Research*, 6 239-247
- Flatken, M. A., Radicchi, E., Wendt, R., Buzanich, A. G., Härk, E., Pascual, J. et al. (2022). "Role of the Alkali Metal Cation in the Early Stages of Crystallization of Halide Perovskites," *Chemistry of Materials*, 34 1121-1131
- Gao, W., Gao, X., Abtew, T. A., Sun, Y.-Y., Zhang, S., & Zhang, P. (2016). "Quasiparticle band gap of organic-inorganic hybrid perovskites: Crystal structure, spin-orbit coupling, and self-energy effects," *Physical Review B*, 93 085202
- Long, C.-Y., Wang, N., Huang, K.-Q., Li, H.-Y., Liu, B., and Yang, J.-L. (2020). "Two-step processed efficient perovskite solar cells via improving perovskite/PTAA interface using solvent engineering in PbI_2 precursor," *Chinese Physics B*, 29 048801
- Mohanty, S., Mangal, S., and Singh, U. P. (2023). "Synthesis and characterization of Methylammonium tin iodide ($CH_3NH_3SnI_3$) absorber layer for photovoltaic applications," *Materials Today: Proceedings*, 2023/06/19/
- Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.-A. et al. (2014). "Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications," *Energy & Environmental Science*, 7 3061-3068.
- Pandech, N., Kongnok, T., Palakawong, N., Limpijumngong, S., Lambrecht, W. R., and Junghawan, S. (2020) "Effects of the van der Waals interactions on structural and electronic properties of $CH_3NH_3(Pb, Sn)(I, Br, Cl)_3$ halide perovskites," *ACS Omega*, 5 25723-25732.
- Pazoki, M., Imani, R., Röckert, A., and Edvinsson, T. (2022). "Electronic structure of 2D hybrid perovskites: Rashba spin-orbit coupling and impact of interlayer spacing," *Journal of Materials Chemistry A*, 10 20896-20904
- Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D., and Kanatzidis, M. G. (2013). "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties," *Inorganic Chemistry*, 52 9019-9038
- Weiss, M., Horn, J., Richter, C., and Schlettwein, D. (2016). "Preparation and characterization of methylammonium tin iodide layers as photovoltaic absorbers," *Physica Status Solidi (A)*, 213 975-981
- Zhao, X., and Park, N.-G. (2015). "Stability issues on perovskite solar cells," *Photonics*, 2 1139-1151.