

بررسی اثر اضافه کردن کاتیون ترکیبی روبیدیم-سزیم بر عملکرد سلول‌های

خورشیدی پروسکایتی هالید و کاتیون ترکیبی $\text{FAMAPb}(\text{IBr})_3$

محمدجعفر نامور¹، محمدحسین عباسپور فرد^{1*}، محمود رضائی رکن آبادی²، عباس بهجت³، مسعود میرزائی⁴

¹گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

²گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

³گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

⁴گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

دریافت: 1396/10/09 ویرایش نهائی: 1397/06/17 پذیرش: 1397/07/09

چکیده

استفاده از کاتیون‌های ترکیبی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ترکیبی به دلیل افزایش ناحیه طول موج جذبی و به طبع آن بهبود کارایی بسیار امیدوار کننده است. در این تحقیق، کاتیون ترکیبی روبیدیم-سزیم (RbCsI_2) به محلول اصلی پروسکایت با ساختار $\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ تزریق گردید. این محلول اصلی، حاوی هم کاتیون‌های MA و FA و هم آنیون‌های بروم (Br) و ید (I) می باشد. نسبت‌های روبیدیم و سزیم برابر هم انتخاب شد و نسبت محلول یدید روبیدیم-سزیم برابر 5% کل محلول اصلی پروسکایت در نظر گرفته شد. برای مقایسه سلولی دیگر به عنوان سلول شاهد ساخته شد که در آن فقط کاتیون سزیم (CsI) به محلول اصلی پروسکایت با ساختار فوق‌الذکر تزریق شد. در ادامه سلول ساخته شده حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم با سلول شاهد بر اساس مشخصه‌یابی‌های I-V، XRD و SEM مقایسه گردیدند. نتایج نشان دادند که بازده سلول حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم 0/51% بیشتر از بازده سلول شاهد حاوی سزیم می باشد. همچنین تصاویر SEM نشان دادند که حفره‌ها در پروسکایت حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم کمتر از سلول شاهد می باشد که نتجتاً، این اثر باعث انتقال بار و رسانندگی بهتر در سلول می شود. علاوه بر این پیک‌های موجود در الگوی پراش برای سلول حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم شدت بیشتری نسبت به سلول شاهد داشتند که نشان‌دهنده بلورینگی و خلوص بیشتر پروسکایت حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم بود که منجر به انتقال بهتر حامل‌های بار و بازده بیشتر سلول گردید. این مشخصه‌یابی‌ها نشان داد که عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم نسبت به سلول شاهد بهبود یافته است.

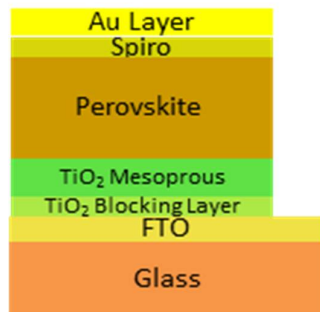
کلیدواژگان: سلول خورشیدی پروسکایتی، کاتیون‌های ترکیبی، بلورینگی، بازده.

مقدمه

انرژی هسته‌ای، اهمیت و ضرورت استفاده از انرژی نور خورشید را که منبعی پاک، نامحدود و رایگان است برای بشر آشکار می کند. سلول‌های خورشیدی

با توجه به آلاینده‌گی، هزینه زیاد و رو به اتمام بودن منابع انرژی‌های فسیلی و همچنین محدودیت‌های

* نویسنده مسول: abaspour@um.ac.ir



شکل 1. طرح شماتیک سلول خورشیدی پروسکایتی ترکیبی شامل لایه‌های رسانای شفاف (FTO)، یلاک با ضخامت تقریبی 30 نانومتر، مزوپروس با ضخامت تقریبی 100 نانومتر، پروسکایت (400 نانومتر)، انتقال‌دهنده حفره (50 نانومتر)، لایه طلا (60 نانومتر).

این توجه به خاطر ویژگی‌های فوق‌العاده ماده پروسکایت از قبیل افزایش جذب نور، طول پخش زیاد حامل‌های بار، اندازه گاف (band-gap) کم و قابل تنظیم، و بازترکیب پایین حامل‌های بار می‌باشد [3-5]. ماده پروسکایت اولین بار در سال 2009 برای بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به‌عنوان ماده جاذب نور جامد استفاده شد. برای این منظور ماده پروسکایت جایگزین رنگدانه در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای شد و بازده قابل توجه 3/8% برای سلول‌های خورشیدی حساس شده گزارش گردید [6].

بعدها با بهینه‌سازی الکترولیت مایع بازده این نوع از سلول‌ها به 6/5% رسید [7]. عیب مهم سلول‌های حساس شده، پایداری کم سلول می‌باشد. در ادامه پژوهش‌های سلول‌های حساس شده، پژوهشگران الکترولیت جامد را جایگزین الکترولیت مایع کردند و این نوع از سلول‌ها را بهبود دادند که بهبود این نوع از

تجهیزاتی هستند که رسیدن به این هدف مهم یعنی تبدیل انرژی تابشی خورشید را به انرژی قابل استفاده محقق می‌سازند. سلول‌های فوتوولتائیک¹، نور خورشید را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. سلول‌های خورشیدی اولین بار در سال 1954 از ماده سیلیکون که ماده‌ای سمی و ساخت آن پرهزینه است، ساخته شدند. بعدها با تحقیقات بیشتر عملکرد سلول‌های خورشیدی بهبود و توسعه یافتند. برای مثال در یک کار شبیه‌سازی شده با استفاده از ماده گالیم فسفات (GaP) به‌عنوان لایه ذاتی به جای لایه سیلیکون آمورف ذاتی بازده سلول خورشیدی سیلیکونی را افزایش داده‌اند [1]. همواره تحقیقات در زمینه بهبود و توسعه سلول‌های خورشیدی به‌منظور افزایش بازده، پایداری بیشتر، هزینه ساخت کمتر و مواد کم ضررتر بوده است. یکی از پارامترهای مهم برای بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی، میزان جذب فوتون توسط سطح مؤثر سلول می‌باشد. در این ارتباط، در یک کار انجام شده با استفاده از برانگیختگی مدهای اپتیکی درون سلول، احتمال جذب فوتون توسط سلول را افزایش داده‌اند که این امر موجب افزایش بازده سلول شده است [2]. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، نسل سوم از سلول‌های خورشیدی فوتوولتائیک می‌باشند. این نوع سلول‌های خورشیدی که اخیراً توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌خود جلب کرده است، نانوساختاری می‌باشند (شکل 1).

¹ Photovoltaic

ساختار را اصطلاحاً FMC گویند [13-17]. پروسکایت حاوی کاتیون‌های FMC نسبت به پروسکایت حاوی کاتیون‌های FM/MA پایداری بیشتری دارند. زیرا به‌طور کلی تزریق عناصر غیرآلی و مواد گوناگون دیگر به‌محلول پروسکایت باعث افزایش آنتروپی و پایداری سلول، تغییر نرخ هسته‌زایی و اندازه هسته، مورفولوژی و افزایش بلورینگی پروسکایت می‌شود. این مجموعه پارامترها باعث بهبود پایداری و بازده سلول می‌شوند. اثرات دیگر تبادل هالیدها با کاتیون‌ها و مواد دیگر عبارتند از افزایش جذب نور مرئی [18]، کاهش انرژی تحریکی، رسیدن طول پخش الکترون حفره به میکرومتر، کاهش اندازه گاف و گاف انرژی قابل تنظیم از 1/1 تا 2/3 الکترون ولت. [19,20].

ترکیب کردن پروسکایت‌های خالصی مانند MAPbI_3 و FAPbI_3 که نتیجه آن کاتیون‌های ترکیبی است باعث بهبود پایداری و بازده سلول می‌شود. پروسکایت FAPbI_3 نسبت به پروسکایت MAPbI_3 دارای باند گپ کوچک‌تر است اما FAPbI_3 به‌تنهایی در دمای اتاق کریستالی می‌شود پایداری ساختاریش را نیز از دست می‌دهد. در یک پژوهش انجام‌شده، با اضافه کردن پروسکایت MAPbBr_3 به پروسکایت FAPbI_3 ، پروسکایت FAPbI_3 را پایدارتر و بازده سلول را نیز افزایش داده‌اند [21]. در تحقیقی دیگر که از کاتیون ترکیبی FA با Cs به‌صورت $\text{FA}_{0.3}\text{Cs}_{0.1}$ استفاده شد، جذب نوری و بازده بیشتر به‌دست آمد [22]. بیشترین اثر سزیم در پروسکایت‌های سه کاتیونه، افزایش پایداری سلول می‌باشد [23]. در خصوص آنیون‌ها نیز هالید I از هالید Br اثر بهتری دارد چون پروسکایت CsPbI_3 از پروسکایت CsPbBr_3 باند

سلول‌های خورشیدی توسط پژوهشگران ادامه دارد [8,9]. همان‌طور که اشاره شد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به‌خاطر هزینه پایین ساخت، روش ساخت آسان و استفاده از مواد کم‌ضرر و بازده قابل مقایسه با سلول‌های نسل اول، قابل رقابت با سلول‌های سیلیکونی می‌باشند. بنابراین در صورت بهبود راندمان و پایداری می‌تواند جایگزینی مناسب برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی باشند. یکی از لایه‌های مهم در این سلول‌های خورشیدی نانو ساختاری لایه جاذب نور پروسکایت می‌باشد. جذب نور بیشتر توسط لایه جاذب یکی از پارامترهای مهم در عملکرد بهتر سلول خورشیدی می‌باشد.

فرمول کلی این لایه به‌صورت ABX_3 می‌باشد. به‌طوری‌که A یک کاتیون یک ظرفیتی مثل متیل آمونیم $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{FA}$ ، فرمامیدینیم $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MA}$ سزیم (Cs)، سدیم (Na) و روبیدیم (Rb) می‌باشد. B یک فلز دو ظرفیتی است که می‌تواند ژرمانیم (Ge^{2+})، قلع (Sn^{2+}) و یا سرب (pb^{2+}) باشد. X یک هالوژن است که آنیون لایه جاذب می‌باشد و می‌تواند کلر (Cl)، برم (Br^-) و یا ید (I^-) باشد.

تا کنون برای بهبود سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر روی قسمت‌های مختلف آن کار شده است. تحقیقاتی که بر روی کاتیون‌ها و مخصوصاً ترکیب کاتیون‌ها و ترکیب کردن آنیون‌ها انجام شده باعث بهبودی بیشتر سلول شده است [10-12]. از این رو در حال حاضر بهترین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی سلول‌هایی هستند که کاتیون آنها ترکیبی از FA, MA و یک کاتیون دیگر مثل سزیم CS یا کاتیون دیگر می‌باشد و آنیون سلول هم ترکیب برم (Br) و ید (I) می‌باشد که این

لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم، MA و FA. این مواد از مواد بی ضرر هستند و نسبت به ترکیبات Pb و Sn مستعد اکسیداسیون هستند که در صورت استفاده در لایه جاذب به عنوان کاتیون باعث افزایش فاکتور ترانس گلدشمیت و افزایش پایداری و بازده سلول می شود [34]. با توجه به محاسبات فاکتور ترانس، CsPbI₃ و MAPbI₃ و FAPbI₃ فاز فتواکتیو پروسکایت را بهبود می بخشد و در یک تحقیق که فیلم های پروسکایت RbPbI₃ و CsPbI₃ در درجه حرارت های متفاوت پخت داده شدند، تأیید شده است که فاز سیاه پروسکایت فتواکتیو و فاز زرد پروسکایت غیر فتواکتیو از هم تفکیک شدند [35].

در گروه مواد قلیایی ذکر شده، با آنکه لیتیم، سدیم و پتاسیم خارج از دامنه هستند ولی RbPbI₃ با یک اختلاف کوچکی کمتر بهبود می یابد که این اختلاف کم یک مزیت است. این اختلاف کم به خاطر اختلاف کوچک در شعاع یونی روبیدیم (152 پیکومتر) و سزیم (167 پیکومتر) می باشد. اما ممکن است ترکیب دو کاتیون روبیدیم و سزیم سبب بهبودی بیشتر نسبت به کاتیون سزیم به تنهایی باشد.

در این مقاله به منظور بررسی تأثیر کاتیون های ترکیبی بر عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایتی، کاتیون های روبیدیم و سزیم به نسبت مساوی با هم ترکیب شدند. این کاتیون ترکیبی به محلول پروسکایت حاوی کاتیون و آنیون ترکیبی FAMAPb(IBr)₃ اضافه گردید، در حالی که به نمونه شاهد فقط کاتیون سزیم به محلول پروسکایت ذکر شده اضافه شد. مقایسه رفتار و عملکرد سلول های مورد مطالعه با توجه به

گپ مناسب تری دارد [24]. علاوه بر باند گپ، ید نسبت به برم جذب نوری بیشتری نیز دارد [25].

اضافه کردن مقدار کمی از کاتیون های کوچکتر مثل MA به کاتیون های بزرگتر مثل FA باعث بلورینگی شدن و پایداری بیشتر فاز پروسکایت می شود. کاتیون سزیم غیر آلی که اخیراً توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است دارای شعاع یونی 1/81 آنگسترم است که نسبت به شعاع یونی MA (2/7 آنگسترم) و FA (2/79 آنگسترم) کوچکتر می باشد [26]. محققین این اثر را به وسیله ترکیب Cs/MA بررسی کرده اند [27]. محققین دیگر با اضافه کردن مقدار کمی کاتیون سزیم Cs به کاتیون FA به نتیجه مشابه رسیدند [28]. پژوهشگران تأیید کردند که دلیل بهبودی سلول با اضافه کردن کاتیون های کوچکتر به کاتیون های بزرگتر (مانند کاتیون ترکیبی Cs/MA یا Cs/FA یا MA/FA)، تنظیم شدن شعاع یونی مؤثر ترکیب و در جهت افزایش فاکتور ترانس گلدشمیت می باشد [29,30]. در کاتیون های ترکیبی سه گانه FA/MA/Cs هر کاتیون به طور جداگانه و منحصر به فردی فاز فتواکتیو (سیاه) پروسکایت را نشان می دهد [31,32]. تنظیم کردن فاکتور ترانس گلدشمیت یکی از پارامترهایی است که می تواند نشانه بهبودی سلول باشد. این فاکتور از رابطه زیر به دست می آید:

$$t = \tau_A + \tau_I (2^{1/2}(\tau_{pb} + \tau_I))^{1/2} \quad 1$$

که در آن τ شعاع یونی و t بین 0/8 تا 1 می باشد [33] و تقریباً شامل همه کاتیون های کوچک می باشد.

مواد قلیایی که می توانند شامل کاتیون یا کاتیون های ترکیبی لایه جاذب سلول پروسکایتی باشند عبارتند از:

این لایه ابتدا 70 میکرولیتر اسیدکلریک دو مولار به 5 میلی‌لیتر اتانول خالص اضافه شد. همچنین 700 میکرولیتر TTIP به 5 میلی‌لیتر اتانول خالص اضافه گردید. در حالی که محلول دومی در حال چرخش و ترکیب شدن بود محلول اولی به صورت قطره‌قطره به محلول دومی اضافه شد. سپس محلول نهایی به منظور نداشتن ناخالصی تصفیه گردید.

پس از آماده شدن محلول لایه‌نشانی، لایه بلاک به روش لایه‌نشانی چرخشی (Spin Coating) بر روی FTO انجام شد. برای این کار 200 میکرولیتر از محلول TTIP ضمن چرخش با سرعت 2000 دور بر دقیقه به مدت 30 ثانیه بر روی FTO ریخته شد. سپس نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای 500 درجه سانتیگراد در کوره افقی حرارت داده شدند.

لایه مزوپروس دی‌اکسیدتیتانیم: برای محلول‌سازی این لایه یک گرم خمیر دی‌اکسیدتیتانیم TiO_2 در 5 سی‌سی اتانول حل شد. سپس جهت حل شدن کامل، محلول به مدت 12 ساعت توسط همزن مغناطیسی و در دمای ثابت به هم زده شد. لایه مزوپروس باید بلافاصله بعد از پخت لایه بلاک، بر روی آن لایه‌نشانی شود. برای این کار 50 میکرولیتر از محلول TiO_2 را روی نمونه ریخته و لایه‌نشانی با روش چرخشی با 4000 دور بر دقیقه و مدت زمان 30 ثانیه انجام شد. در نهایت نمونه‌ها مجدداً نیم‌ساعت در دمای 500 درجه سانتیگراد پخت داده شدند.

لایه جاذب پروسکایت: محلول اصلی لایه جاذب، محلول پروسکایت با ساختار

مشخصه‌یابی‌های نمودار جریان-ولتاژ و بازده، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت.

کارهای آزمایشگاهی

مواد و روش‌ها

الف - ساخت نمونه‌ها

در این تحقیق پنج نمونه سلول حاوی کاتیون ترکیبی روییدیم-سزیم و پنج نمونه سلول که فقط حاوی کاتیون سزیم بود، ساخته شد. در ابتدا شیشه‌های پوشش داده شده با اکسید رسانای شفاف FTO در ابعاد $1/4 \times 1/4$ سانتیمتر برش زده شدند. سپس شیشه‌ها از سمت FTO و از طرف یک لبه به اندازه 2 تا 3 میلی‌متر با استفاده از پودر روی و اسید کلریک نارسانا شدند، که اصطلاحاً آن‌را "سونش"¹ کردن گویند. پس از مرحله سونش، شیشه‌ها (زیرلایه‌ها) با آب و مایع ظرفشویی شسته شدند. به منظور حذف هر گونه مواد ناخالصی زیرلایه‌ها در سه مرحله و هر بار به ترتیب با آب دوبار یونیزه، استون و اتانول شسته شدند و بعد از هر مرحله به مدت 10 دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شدند. پس از آن زیرلایه‌ها به مدت 20 دقیقه در حرارت 120 درجه سانتیگراد در دستگاه Oven قرار داده شدند. بعد از حرارت دهی، محلول‌های ساخته شده در دمای اتاق و تحت رطوبت 13% به ترتیب زیر بر روی FTO لایه‌نشانی شدند. همچنین سطح ناحیه فعال هر سلول با استفاده از ماسک 0/09 سانتیمتر مربع انتخاب شد.

لایه بلاک دی‌اکسیدتیتانیم: ماده اصلی این لایه تیتانیم ایزوپروپوکساید TTIP است. برای محلول‌سازی ماده

¹ Etching

FAPbI₃ و MAPbBr₃ و همچنین محلول نهایی پروسکایت که شامل کاتیون‌های ترکیبی جدید می‌باشد برای محلول‌سازی نیاز به حرارت دهی ندارند و در دمای اتاق با تکان دادن حل می‌شوند. محلول کاتیون CsI با جرم مولی 389/715g/litr و محلول کاتیون RbI با جرم مولی 318/5 g/litr با استفاده از حلال DMSO ساخته شدند و سپس این دو محلول به نسبت مساوی ترکیب شد تا کاتیون ترکیبی جدید RbCsI₂ به دست آید.

لایه‌نشانی محلول پروسکایت به روش چرخشی در دو مرحله به صورت زیر انجام شد. برای لایه‌نشانی پروسکایت، 40 میکرولیتر از محلول پروسکایت آماده شده بر روی هر نمونه ریخته شد و مراحل زیر انجام گردید:

Step1: 1000 rpm/min, 15s

Step2: 4000 rpm/min, 30s

در 15 ثانیه آخر لایه‌نشانی در مرحله دوم، مقدار 200 میکرولیتر کلروبنزن به صورت ملایم و در حدود 0/8 ثانیه روی نمونه ریخته شد. برای پخت لایه پروسکایت بعد از اتمام لایه‌نشانی، نمونه‌ها یک ساعت در دمای 100 درجه سانتی‌گراد صرفاً روی صفحه داغ حرارت داده شدند. لایه‌نشانی پروسکایت در دمای محیط 30 درجه سانتی‌گراد و رطوبت هوای 13% انجام پذیرفت.

لایه انتقال‌دهنده حفره Spiro-OMeTAD: برای تهیه 1 میلی‌لیتر از این محلول انتقال‌دهنده حفره به صورت زیر عمل شد:

1 – (72.3 mg) Spiro in 1ml (Cholorobenzen)

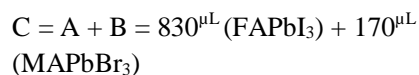
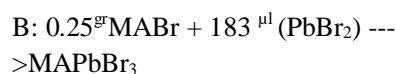
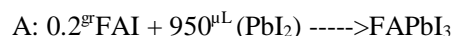
2 – (520 mg) LiTFSI in 1 ml (Acetonitrile)

3/5 FA_{0.87}MA_{0.13}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})₃ بود. برای تهیه 3/5 میلی‌لیتر محلول پروسکایت مراحل زیر انجام شد.

3 میلی‌لیتر محلول 1/5 مولار PbI₂ با غلظت 2916 mg/3ml با 1 میلی‌لیتر محلول 1/5 مولار PbBr₂ با غلظت 550mg/1ml ترکیب شد.

حلال محلول‌های PbI₂ و PbBr₂ ترکیب دو حلال DMF و DMSO با نسبت حجمی به ترتیب 4 به 1 و چگالی DMF برابر 940 و چگالی DMSO برابر 1100 میلی‌گرم بر لیتر بود.

محلول‌های PbI₂ و PbBr₂ به مدت 10 دقیقه تحت دمای 180 درجه سانتی‌گراد ضمن تکان دادن حرارت داده شدند تا کاملاً حل شوند. وقتی کاملاً حل شدند محلول شفاف می‌آید. محلول پروسکایت با فرمول زیر ساخته شد:



محلول به دست آمده C، همان محلول پروسکایت است که شامل کاتیون‌های ترکیبی FA و MA و آنیون‌های ترکیبی Br و I می‌باشد. برای اضافه کردن کاتیون ترکیبی جدید، به ازای هر 950 میکرولیتر محلول پروسکایت، 50 میکرولیتر (معادل 5% محلول پروسکایت) کاتیون ترکیبی RbCSI₂ اضافه شد تا محلول نهایی پروسکایت ترکیبی به دست آید. برای سلول شاهد هم به ازای هر 950 میکرولیتر محلول پروسکایت 50 میکرولیتر (5%) محلول CsI اضافه شد. محلول‌های

از شرکت الدریدج. بقیه مواد از شرکت شریف سولار خریداری گردید. دستگاه شبیه‌ساز نورخورشید ساخت شرکت شریف سولار بود. شدت نور دستگاه برای اندازه‌گیری‌ها، با استفاده از سلول سیلیکونی استاندارد کالیبره شد و برای مشخصات نوری AM 1/5 و 100 mW/cm^2 و گستره طیفی 380 تا 9000 نانومتر تنظیم گردید. مقادیر جریان و ولتاژ با استفاده از دستگاه کیتلی (Keithley) مدل 2400 ساخت امریکا متصل به دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی و رایانه مجهز به نرم افزار لب ویو (Lab view) اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث:

همان‌طور که قبلاً بیان شد در این تحقیق دو نوع سلول ساخته شد. در سلول نوع اول به سلول خورشیدی پروسکایتی هالید و کاتیون ترکیبی $\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ کاتیون ترکیبی جدید به نام یدید روییدیم سزیم RbCsI_2 اضافه گردید، به‌طوری‌که نسبت سزیم به روییدیم مساوی و مقدار آن برابر با 5% کل محلول اصلی پروسکایت بود. در ترکیب حاصل، کاتیون‌ها عبارت بودند از FA, MA, Cs, Rb و آنیون این ترکیب، ترکیب برم-ید Br/I . چون مقدار زیاد برم باعث افزایش باند گپ پروسکایت می‌شود مقدار برم کم انتخاب شد. همچنین سلول نوع دوم که قبلاً گزارشی از آن توسط محققین منتشر شده است [17] به‌عنوان سلول شاهد در نظر گرفته شد، به‌سلول خورشیدی پروسکایتی هالید و کاتیون ترکیبی CsI فقط کاتیون $\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ اضافه گردید. برای مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده، بهترین نمونه سلول ساخته شده از هر نوع انتخاب شد

مقدار 28/8 میکرولیتر (معادل 26/6 میلی‌گرم) تری بوتیل پیریدین TBP به‌محلول اولی اضافه شد و سپس 17/5 میکرولیتر از محلول دوم به‌محلول اولی اضافه شد. در نهایت محلول حاصل که همان محلول اسپایرو می‌باشد به‌مدت 30 دقیقه در دمای 60 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد.

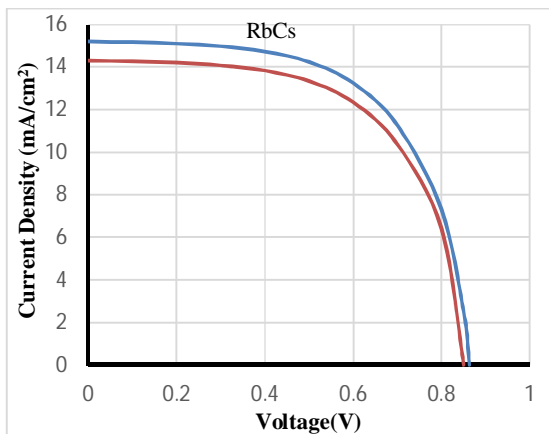
لایه انتقال دهنده حفره، بلافاصله بعد از حرارت‌دهی لایه پروسکایت و رسیدن دمای سلول به‌دمای اتاق، به‌روش لایه‌نشانی چرخشی پوشش داده شد. برای لایه‌نشانی این لایه، مقدار 30 میکرولیتر محلول اسپایرو روی هر نمونه ریخته شد و با سرعت 4000 دور بر دقیقه به‌مدت 30 ثانیه لایه‌نشانی شد. بعد از لایه‌نشانی اسپایرو نمونه‌ها برای جلوگیری از جذب رطوبت به‌مدت 15 ساعت داخل دسی کاتور قرار داده شد و با پوشش، نمونه‌ها از نور هم محافظت شدند.

لایه کاتد طلا: لایه‌نشانی کاتد به‌روش تبخیری در خلأ انجام شد. از ماده طلا برای رسانش بهتر استفاده گردید. مقدار طلای مورد استفاده برای این منظور 75 میلی‌گرم بود که با آهنگ 4 آنگسترم بر ثانیه بر روی لایه انتقال‌دهنده حفره لایه‌نشانی شد. ضخامت تقریبی لایه طلا با توجه به کالیبره بودن سیستم لایه‌نشانی حدود 60 نانومتر در نظر گرفته شد.

ب: مواد و تجهیزات:

مواد مورد استفاده در این تحقیق ساخت شرکت‌های ذیل بودند:

حلال‌های شیمیایی از شرکت مرک آلمان؛ FA, MA از شرکت دایسول؛ انتقال دهنده حفره Spiro-OMeTAD از شرکت برون، تری بوتیل پیریدین TBP



شکل 2. نمودار جریان ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده حاوی کاتیون‌های روبیدیم-سزیم (منحنی آبی) و سزیم (منحنی قرمز).

و همچنین متوسط بازده سلول‌ها و خطای آنها محاسبه شدند. سپس دو نوع سلول ساخته شده با توجه به نتایج بازده $J-V$ تصاویر SEM و نمودار XRD مقایسه و مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

نمودارهای جریان-ولتاژ مربوط به سلول‌های ساخته شده در شکل 2 رسم شده است. همچنین سایر مشخصه‌های مربوط به دو سلول از قبیل بازده ماکزیمم و بازده متوسط به همراه خطای آنها در جدول 1 آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد بازده سلول حاوی کاتیون RbCs بیشتر از بازده سلول حاوی فقط کاتیون Cs است.

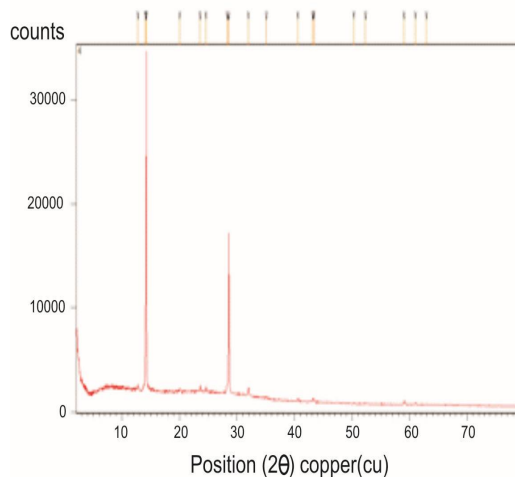
جدول 1. بازده و دیگر مشخصات سلول‌های پروسکایتی حاوی کاتیون RbCsI₂ و کاتیون حاوی CsI₂ ساخته شده در این تحقیق.

کاتیون	J _{cs} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	(Ave ± Stdv) Eff (%)	Eff (Max) (%)
RbCsI ₂	15,19	0,86	64,37	8,17±0,16	8,41
CsI	14,45	0,85	64,31	7,40±0,37	7,90

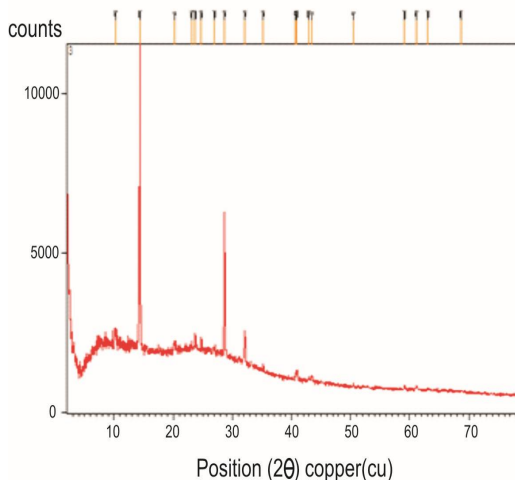
هگزگونال غیر فتواکتیو FAPbI₃ وجود ندارد. به نظر می‌رسد همان‌طوری که پیش‌بینی شده بود تزیی کاتیون ترکیبی Rb-Cs ایجاد فاز زرد را متوقف کرده است و شدت پیک پروسکایت را افزایش داده است. این اثر باعث خلوص و بلورینگی بیشتر پروسکایت شده است.

با توجه به نمودارهای XRD، شدت پیک پروسکایت حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم (شکل 3) بیشتر از شدت پیک پروسکایت حاوی کاتیون سزیم (شکل 4) می‌باشد. این امر نشان‌دهنده بلورینگی بهتر و خلوص بیشتر پروسکایت حاوی کاتیون روبیدیم-سزیم نسبت به پروسکایت حاوی کاتیون سزیم می‌باشد. بلورینگی و خلوص بهتر پروسکایت باعث سهولت در انتقال بار در سلول و در نتیجه افزایش بازدهی سلول خورشیدی می‌شود. همچنین با توجه به نمودارهای XRD پیک پروسکایت در 14/8 روی داده و پیک ضعیف PbI₂ هم در 12/4 روی داده که با نتایج تحقیقات گذشته [38-36 و 17]، در توافق خوبی است و اثری از پیک فاز زرد

می‌شود. نتیجه این اثرات، باعث افزایش بازده سلول می‌شود. علاوه بر این اضافه کردن کاتیون ترکیبی رویدیم-سزیم به کاتیون FA/MA باعث جداسازی بهتر پیک‌ها و هدایت فاز فتوکتیو پروسکایت به سمت ساختار مکعبی شده است که این نتیجه با کارهای قبلی در توافق خوبی است [17]. هرچه پیک‌های ثانویه پروسکایت یا شدت پیک پروسکایت بیشتر باشد نشان دهنده عملکرد خوب سلول می‌باشد. هرچه شدت پیک PbI_2 بیشتر باشد نشان دهنده وجود ناخالصی بیشتر در پروسکایت می‌باشد و باعث کاهش انتقال بار و کاهش بازدهی سلول می‌شود. همچنین افزایش تعداد کاتیون‌ها به پروسکایت‌های هالید ترکیبی برم-ید باعث افزایش طیف جذبی نور می‌شود و این اثر باعث بهبود بازده و پایداری سلول می‌شود که این نتایج در کارهای محققین دیگر نیز گزارش شده است [17]. انتظار می‌رود که سلول چهارکاتیونه این تحقیق که شامل MA و FA و رویدیم-سزیم هستند (Rb/Cs)، بازده و پایداری بهتری نسبت به سلول‌های سه کاتیونه نمونه شاهد که شامل MA و FA و سزیم (Cs) هستند، داشته باشند. استفاده از کاتیون‌های ترکیبی چهارگانه باعث کاهش غلظت کاتیون‌ها نیز می‌شود که تأثیر قابل توجهی بر تفکیک فازها و پایداری بیشتر پروسکایت دارد. متوقف کردن فاز زرد در ترکیب جدید پروسکایت با استفاده از اضافه کردن کاتیون‌های ترکیبی، روش مفیدی برای بهبود سلول خورشیدی پروسکایتی است. قبل از این بازده‌های بالای پروسکایت در نتیجه تنظیمات خیلی دشوار لایه‌های انتقال دهنده الکترون و حفره به دست می‌آمد. لکن اضافه کردن کاتیون‌های ترکیبی به ماده

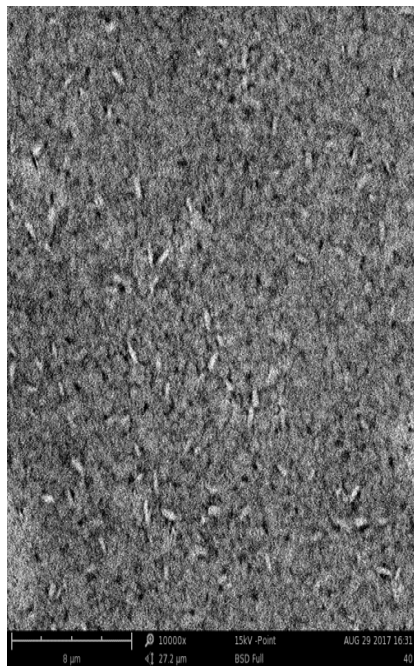


شکل 3. الگوی پراش (XRD) مربوط به پروسکایت حاوی کاتیون RbCs

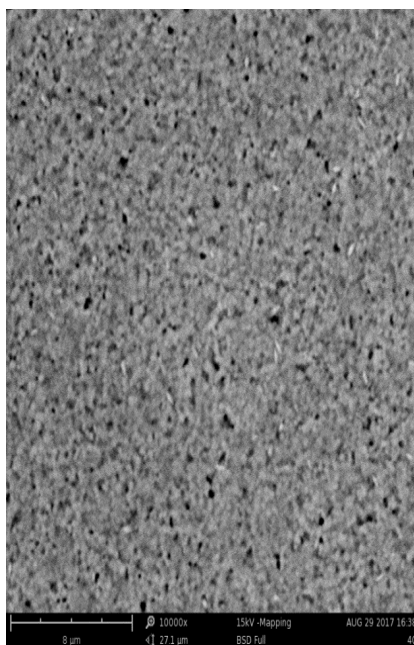


شکل 4. الگوی پراش (XRD) مربوط به پروسکایت حاوی کاتیون Cs.

به طور کلی اضافه کردن کاتیون‌های ترکیبی از یک سو باعث کاهش شعاع یونی مؤثر و افزایش فاکتور تفرانس گلدشمیت و افزایش آنتروپی سیستم می‌شود که این موضوع در نهایت باعث افزایش پایداری سلول و از سوی دیگر باعث افزایش طیف جذب نور، متوقف کردن فاز دلتای زرد و افزایش بلورینگی پروسکایت



شکل 5. تصویر SEM از پروسکایت حاوی کاتیون RbCs طول مقیاس روی تصویر 8 میکرون می باشد.



شکل 6: تصویر SEM از پروسکایت حاوی کاتیون Cs. طول مقیاس روی تصویر 8 میکرون می باشد.

جاذب پروسکایت، بدون اینکه تأثیر منفی روی پارامترهای دیگر سلول داشته باشد فاز فتووکاتیو پروسکایت را بهبود می بخشد. این کار روش مهم و مفیدی جهت بهبود عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایتی می باشد.

برای بررسی بیشتر، مورفولوژی سطح سلول های ساخته شده نیز مورد مطالعه قرار گرفت، چون مورفولوژی نقش کلیدی در عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایت دارد. مورفولوژی ضعیف می تواند باعث ایجاد حفره ها در لایه پروسکایت شود و این عمل سبب می شود سطح پوشش لایه جاذب نور کاهش یابد. در نتیجه در سیستم اصطلاحاً نشتی و یا به عبارت دیگر اتصال کوتاه به وجود می آید این اثر تماس بین لایه های نوع n و p، مسیرهای کوتاه و مقاومت کم داخل سلول ایجاد می کند. بنابراین مقاومت شانت (RSH) یا موازی سلول و در نهایت ولتاژ مدار باز Voc سلول کاهش یافته و فاکتور پرشوندگی² سلول نیز کاهش می یابد. تصاویر SEM نشان می دهند پروسکایت حاوی کاتیون روییدیم-سزیم (شکل 5) حفره های کمتری نسبت به پروسکایت حاوی سزیم (شکل 6) دارد. همان طور که ذکر شد حفره های کمتر روی سطح کریستالی پروسکایت باعث انتقال بار بهتر در داخل سلول می شود. همچنین باعث کاهش به دام افتادگی حامل های بار می شود. انتقال بار بیشتر و به دام افتادگی کمتر حامل ها تأثیر قابل توجهی بر روی جریان در داخل سلول خورشیدی دارد و در نهایت باعث افزایش بازده سلول می شود (39).

² Fill Factor

نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه یکی از راه‌های بهبود و توسعه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، مهندسی ماده جاذب سلول و کار بر روی تغییر کاتیون‌ها و مخصوصاً استفاده از کاتیون‌های ترکیبی است، از این رو در این تحقیق، در یک نمونه کاتیون ترکیبی جدید RbCs به پروسکایت هالید و کاتیون ترکیبی اضافه شد و در نمونه دیگر به‌عنوان نمونه شاهد کاتیون Cs به‌همان پروسکایت هالید و کاتیون ترکیبی اضافه گردید. سپس این دو سلول با توجه به مشخصه‌یابی‌های بلور شناسی SEM و XRD و همچنین اندازه‌گیری جریان و ولتاژ که عملکرد سلول را مشخص می‌کنند، با همدیگر مقایسه شدند. این بررسی‌ها نشان داد که حفره‌های سطحی در پروسکایت کاتیون ترکیبی RbCs کمتر از پروسکایت حاوی کاتیون Cs است. در نتیجه انتقال بار در پروسکایت حاوی کاتیون RbCs بهتر از پروسکایت سلول شاهد می‌باشد. همچنین طیف XRD نشان داد که شدت پیک پروسکایت سلول حاوی کاتیون RbCs بیشتر از شدت پیک پروسکایت سلول حاوی کاتیون Cs است. این موضوع نشان دهنده بلورینگی بهتر پروسکایت و خلوص بهتر سلول حاوی کاتیون RbCs نسبت به سلول حاوی کاتیون Cs (سلول شاهد) است. بازده سلول حاوی کاتیون RbCs نیز بیشتر از بازده سلول حاوی کاتیون Cs به‌دست آمد. کار بر روی کاتیون‌ها و استفاده از کاتیون‌های ترکیبی روشی مناسبی برای بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی می‌باشد بدون اینکه اثر منفی روی پارامترهای دیگر داشته باشد.

تشکر و قدردانی

مؤلفین از حمایت‌های دانشگاه فردوسی مشهد و همچنین از همکاری‌های آزمایشگاه سلول‌های خورشیدی دانشگاه صنعتی شریف و آزمایشگاه فوتونیک دانشگاه یزد به‌دلیل همکاری در انجام این پروژه تشکر می‌نمایند.

مرجع‌ها

- [1] N. Memariyani, M. Omrani, M. Minbashi, Efficiency improvement of solar cell of heterogeneous silicone with gallium intrinsic layer, *Journal of research of particle systems* **14** (2017) 103-112.
- [2] I. Firozi, I. Mohammadi, Designing of nanoplasmonic solar cells based on excitation optical mods of inside the cell, *Journal of research of particle systems* **15** (2017) 89-102.
- [3] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, *Science* **342** (2013) 342-341.
- [4] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: high local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps, *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014) 13818-13825.
- [5] J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S. Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Mater* **9** (2014) 897-903.

- perovskite light absorber for hybrid solar cells, *Nano Energy*, **7** (2014) 80–85.
- [14] J.W. Lee, D.H. Kim, H.S. Kim, S.W. Seo, S.M. Cho, N.G. Park, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell, *Advanced Energy Materials*, **5** (2015) 1310.
- [15] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röhrlisberger, M. Grätzel, Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells, *Energy Environ. Science* **9** (2016) 656–662.
- [16] Z. Li, M. Yang, J.S. Park, S.H. Wei, J.J. Berry, K. Zhu, Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys, *Chem Mater*, **28** (2016) 284–292.
- [17] M. Saliba, T. Matsui, J.Y. Seo, K. Domanski, J.P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Science*, **9** (2016) 1989–1997.
- [18] F. Hao, C.C. Stoumpos, D.H. Cao, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, Perovskite photonic sources, *Nat Photonics* **8** (2014) 489–494.
- [19] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Electro-optics of perovskite solar cells, *Science* **342** (2013) 341–344.
- [20] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, Electron-Hole Diffusion Lengths, *Science* **347** (2015) 967–970.
- [6] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light Sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 6050–6051.
- [7] 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*, **3** (2011) 4088–4093.
- [8] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R.B. Humphry, 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%, *Scientific Reports* **2** (2012) 591–596.
- [9] National Renewable Energy Laboratory, Best Research-Cell Efficiencies chart: www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [10] N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.L. Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells, *Nature*, **517** (2015) 476–480.
- [11] M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells, *Nature Energy* **15017** (2016) 1.doi.org/10.1038/nenergy.2015.17
- [12] X. Li, D. Bi, C. Yi, J.D. Décoppet, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science* **353** (2016) 58–62.
- [13] H. Choi, J. Jeong, H.B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.H. Kim, G.Y. Kim, Cesium-doped methylammonium lead iodide

Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chemistry of Materials*, **28** (2016) 284-292.

[30] V.M. Goldschmidt, Goldshmidt tolerance factor, *Die Nature wissenschaften*, **14** (1926)477-485.

[31] H.L. Wells, S. Schunemann, S. Brittan, K. Chen, Z. Anorg, Halide Perovskite 3D Photonic Crystals for Distributed Feedback Lasers, *Chem*, **4** (2017) 2522-2528.

[32]D. B. Mitzi, K. Liang, Synthesis resistivity and thermal properties of the cubic perovskite $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{SnI}_3$ and related systems, *Journal of Solid State Chemistry*, **134** (1997) 376-381.

[33] G. Kieslich, S.J. Sun, A.K. Cheetham, Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: New tricks for an old dog, *Chemical Science*, **5** (2014) 4712-4715.

[34] F. Hao, C.C. Stoumpos, D.H. Cao, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **8** (2014) 489-494.

[35] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.I. YouanSeo, A. Ummadisingu, M. Gratzel, Incorporation of Rubidium Cation Perovskite Solar Cells Improves Photovoltaic Performance, *Science*, **354** (2016) 206-209.

[36] Z. Li, M. Yang, J.S. Park, S.H. Wei, J.J. Berry, K. Zhu, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chemistry of Materials*, **28** (2016) 284-292.

[21] N.J. Jeon, J. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, J. Soe, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells, *Nature*, **517** (2015) 476-480.

[22] J.W. Lee, J. Brabec, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell, *Adv Energy Mater*, **5** (2015) 1501310.

[23] M. Kulbak, D. Cahen, J. Hodes, How important is the organic part of lead halides, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **6** (2015) 2452-2456.

[24] C.K. Moller, Lead Halide Perovskite Nanocrystal in the Research, *Nature*, **182** (1958)1436-1436.

[25] Y. Bekenstein, B.A. Koscher, S.W. Eaton, P. Yang, A.P. Alivisatos, Ultrathin Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanowire, *Journal of the American Chemical Society*, **137** (2015) 16008-16011.

[26] N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.L. Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells, *Nature*, **517** (2015) 476-480.

[27] N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.L. Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Material*, **13** (2015) 897-903.

[28] H. Choi, J. Jeong, H.B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.H. Kim, J.Y. Kim, Entropic stabilization of mixed A-cation ABX_3 metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells, *Nano Energy*, **7** (2014) 80-85.

[29] Z. Li, M. Yang, J.S. Park, S.H. Wei, J.J. Berry, K. Zhu, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium

- [37] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Gratzel, S.M. Zakeeruddin, U. Rothlisberger, M. Gratzel, Entropic stabilization of mixed A-cation ABX_3 metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells, *Energy Environ Science*, **9** (2016) 656-662.
- [38] J.W. Lee, D.H. Kim, H.S. Kim, S.W. Seo, S.M. Cho, N.G. Park, Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo-and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell, *Advanced Energy Materials*, **5** (2015) 255-265.
- [39] S. Agarwal, P.R. Nair, Pinhole efficiency variation in perovskite solar cells, *Applied physics*, **22** (2017) 163104. doi.org/10.1063/1.4996315.