بررسی انتقال‌دهنده حفره فتالوسیانین مس(Cupc) برعملکرد و پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

سید مصطفی طالب رکنی
معاونت بهره برداری، امور انتقال نیروی تهران۱
شرکت برق منطقه‌ای تهران
تهران، ایران
Mostafataleb28@yahoo.com

فرزانه حاذقی
بخش لیزر و فوتونیک
دانشگاه کاشان
کاشان، ایران
farzanehhazeghi@yahoo.com

چکیده **— فتالوسیانین‌های فلزی بعنوان دسته‌ی مهمی از نیم‌رساناهای آلی یا مواد انتقال‌دهنده‌ی حفره بصورت گسترده‌ای در سلول‌های خورشیدی آلی استفاده می‌شوند. در این بررسی، فتالوسیانین مس (Cupc) با تحرک‌پذیری حفره نسبتا بالا و ترازهای HOMO و LUMO مناسب بعنوان لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی متیل آمونیوم یدید سرب استفاده شده است. نتایج آزمایش‌های انجام شده در این بررسی نشان می‌دهند که استفاده از فتالوسیانین مس بعنوان لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره باعث افزایش بازدهی و بهبود پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در مقایسه با سلول‌های بدون لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی حفره است.**

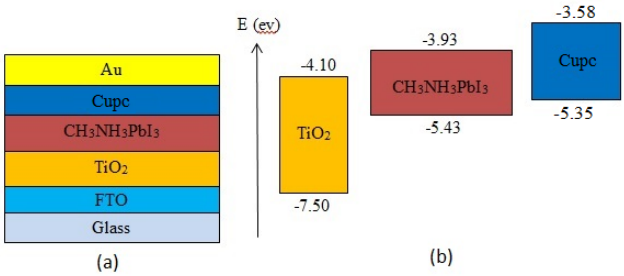
واژه‌های کلیدی **—** ***بازدهی ؛ پروسکایت ؛ فتالوسیانین مس ؛ لایه انتقال دهنده حفره ؛ پایداری.***

۱. مقدمه

بر اساس گزارش آژانس بین المللی انرژی، مصرف انرژی جهان با نرخ رشد میانگین ۲٪ در سال در حال افزایش است. افزایش در مصرف انرژی با این نرخ رشد، منجر به دو برابر شدن مصرف انرژی در هر دوره ۳۵ ساله خواهد شد. به‌بیان دیگر مقدار مصرف انرژی جهان در سال ۲۰۴۵ دو برابر مقدار مصرف کنونی آن خواهد بود. اما جهان به‌زودی با بحران کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی به‌عنوان مهمترین منبع تولید انرژی روبه‌رو می-شود.از اینرو جایگزینی منابع انرژی تجدیدپذیر مانند توربین‌های بادی و آبی و سلول‌های خورشیدی ضروری به‌نظر می‌رسد[1]. انرژی خورشیدی فراوان‌ترین منبع انرژی روی زمین است. تابش یک دقیقه نور خورشید که به سطح زمین می‌رسد برای پاسخگویی تقاضای انرژی یک سال جهان کفایت می‌کند. در حال حاضر تبدیل نور خورشید به انرژی الکتریکی می‌تواند از طریق فوتوولتائیک‌های خورشیدی انجام شود. سلول‌های خورشیدی ساخته شده از کریستال‌های سیلیکون اغلب به عنوان نسل اول سلول‌های خورشیدی اشاره می‌شوند و بازار فوتوولتائیک را در نیم قرن گذشته در اختیار داشته‌اند. نسل سوم فناوری فوتوولتائیک‌ها شامل: فوتوولتائیک‌های آلی، سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی و غیره هستند. این دسته از سلول‌های خورشیدی به جهت بازدهی تبدیل توان بالا و هزینه ساخت پایین به سرعت در حال پیشرفت هستند[2,3]. مواد پروسکایتی به‌دلیل داشتن خصوصیات اپتوالکترونیک عالی شامل گاف باند مناسب(1.5 ev)، ضریب جذب بالا($>10^{-4}cm^{-1}$) و طول پخش طولانی(100-1000nm)، مناسب برای استفاده در ابزارهای فوتوولتائیک هستند. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در شرایط محیطی ناپایدار هستند. استفاده از مواد انتقال‌دهنده حفره و الکترون مناسب می‌تواند انتخاب خوبی برای کاهش هزینه ساخت سلول و افزایش مقاومت لایه جاذب پروسکایت در مقابل تخریب‌های محیطی از جمله رطوبت باشد. بطور کلی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی شامل سه لایه‌ی اصلی هستند که لایه‌ی جاذب پروسکایت بین لایه‌ی انتقال‌دهنده حفره نوع p و لایه‌ی انتقال‌دهنده الکترون نوع n واقع شده است[4, 5]. لایه‌های انتقال‌دهنده حفره

نقش مهمی در استخراج و انتقال حامل‌های بار دارند. مواد انتقال‌دهنده حفره به دو دسته معدنی و آلی تقسیم می‌شوند، انتقال‌دهنده‌های حفره آلی مانند Spiro-OMETAD، PTAA بسیار گران قیمت و ناپایدار هستند. نیم‌رساناهای فلزی آلی بر پایه فتالوسیانین‌ها مانند فتالوسیانین مس (Cupc) و انتقال‌دهنده‌های حفره معدنی مانند NiO معمولا از لحاظ شیمیایی پایدارتر و مقرون‌به‌صرفه‌تر هستند. پیوندهای قوی π-π بین مولکول‌های فتالوسیانین مس باعث شده است که این ماده ساختار بلوری توده‌ای، محکم و تحرک پذیری حفره بالایی داشته باشد. فتالوسیانین مس (Cupc) باپایداری گرمایی و شیمیایی عالی و هزینه پایین، به‌دلیل تحرک‌پذیری حفره بالا معمولا بعنوان ماده نوع p در سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد. استفاده از فتالوسیانین مس در ابزارهای الکترونیکی بویژه به عنوان نیم‌رسانای نوع p در فوتوولتائیک‌های آلی و دیودهای نورگسیل آلی تجاری شده است [6]. یان و همکارانش در سال ۲۰۱۵، فتالوسیانین مس را در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با ساختار مسطح و با توجه به اینکه تمام لایه ها بصورت لایه‌نشانی تبخیر حرارتی در خلاء انجام شده بود، بکار بردند و بازدهی تبدیل توان ۱۵٫۴۲٪ را گزارش کردند[7]. هدف از این پژوهش، بررسی نقش انتقال‌دهنده حفره بر عملکرد و پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی و همچنین استفاده از ماده انتقال‌دهنده حفره Cupc بعنوان ماده‌ای با پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب، قیمت پایین و تحرک‌پذیری حفره بالا به جای استفاده از ماده گران قیمت و ناپایدار Spiro-OMETAD با استفاده از روش‌های لایه‌نشانی مقرون‌به‌صرفه است.

در این مطالعه، سلول خورشیدی مزومتخلخل پروسکایتی با ساختار Glass/FTO/TiO_2(b)/TiO_2(m)/$CH_3NH_3PbI_3$/Cupc/Au ساخته و بررسی شد. در این ساختار فلورین دوپ شده در اکسید قلع لایه‌ی رسانای شفاف و الکترود آند(FTO)، تیتانیوم دی اکساید (TiO_2(b)) لایه‌ی سد کننده‌ی حفره، تیتانیوم دی اکساید مزومتخلخل (TiO_2(m)) لایه انتقال‌دهنده الکترون، متیل آمونیوم یدید سرب ($CH_3NH_3PbI_3$) لایه‌ی جاذب پروسکایت، فتالوسیانین مس (Cupc) لایه‌ی انتقال دهنده حفره و لایه‌ی سد کننده الکترون و طلا (Au) الکترود کاتد است. شکل ۱ شماتیک ترازهای انرژی ساختار سلول خورشیدی ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱: (a) ساختار سلول،(b) همبستگی تراز انرژی سلول خورشیدی پروسکایتی.

۱،۱. مواد و دستگاه‌ها

تیتانیوم ترا ایزوپروپکساید (TTiP)، هیدروکلریک اسید(HCL)، اتانول (C_2H_5OH)، ۲-ایزوپروپانول ($CH_3CH(OH)CH_3$) و دی متیل فرمامید (C_3H_7NO) و کلروبنزن از شرکت مرک خریداری شد. پودر زینک،خمیر TiO_2، سرب یدید (PbI_2) و شیشه رسانای شفاف (FTO)، . متیل آمونیم یدید(CH_3NH_3I) از شرکت شریف سولار تهیه گردید. فتالوسیانین مس (Cupc) از شرکت سیگما آلدریچ و طلا با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ از سوییس خریداری شدند.

کوره، آون، دستگاه اسپین کوت (شرکت فن دقیق کوثر)، دستگاه لایه نشانی تبخیر در خلا (شرکت ایده‌آل وکیوم)، دستگاه اندازه‌گیری جریان-ولتاژ (شرکت شریف سولار)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN مدل VEGA II ساخت کشور چک)، دستگاه طیف سنجی UV-vis (Cary *UV-Vis* 4000 ،Agilent).

۲. روش ساخت سلول

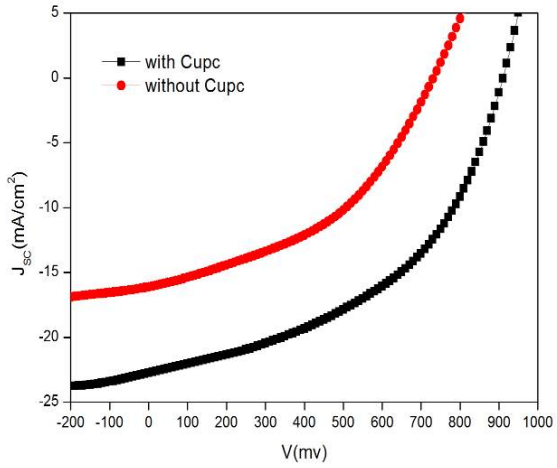
یکی از مراحل مهم در ساخت سلول شستشوی آن است. شستشوی نامناسب سلول‌ها باعث افزایش مقاومت FTO می‌شود. زیرلایه‌های FTO با پودر روی و هیدروکلریک اسید رقیق شده سونش شده و طی چندین مرحله با آب صابون ، آب دو بار تقطیر ، اتانول و استون در حمام آلتراسونیک شسته و سپس در آون خشک می‌شوند. تیتانیوم دی‌اکساید که لایه سد کننده حفره است با پیش ماده TTIP به روش چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ ثانیه لایه نشانی می‌شود و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده و به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره بازپخت می‌شود. خمیر تیتانیوم با اتانول رقیق شده و با روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ ثانیه لایه نشانی می‌شود. نمونه های لایه نشانی شده به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره بازپخت می‌شوند. این لایه، لایه انتقال‌دهنده الکترون است. پروسکایت درون این لایه‌ی متخلخل نفوذ کرده و با افزایش نسبت سطح به حجم آن، باعث افزایش جذب نور و به دنبال آن تولید جفت الکترون و حفره می‌شود و الکترون‌ها را به سمت الکترود آند

هدایت می‌کند. در این مرحله لایه‌نشانی پروسکایت انجام می‌شود که به عنوان لایه جاذب از اهمیت قابل توجه‌ای برخوردار است. جهت تهیه‌ی محلول سرب یدید، دی متیل فرمامید همراه با دی متیل سولفوکساید را با سرب یدید محلول کرده و به مدت دو ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد هم می‌خورد، پس از سرد شدن محلول متیل آمونیوم یدید به آن اضافه می‌شود. محلول بدست آمده به روش لایه نشانی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۴۵ ثانیه روی نمونه‌ها لایه نشانی می‌شود، در حین چرخش محلول کلروبنزن برای اصلاح سطحی لایه‌ی پروسکایت روی لایه ریخته می‌شود. نمونه‌های لایه نشانی شده به مدت ۱ دقیقه روی هیتر ۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ دقیقه روی هیتر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شوند. در اینجا برای بررسی تاثیر لایه انتقال‌دهنده حفره Cupc بر عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، تعدادی از سلول‌ها درون گلاوباکس قرار گرفته و تعداد دیگری برای لایه نشانی Cupc انتخاب می‌شوند. فتالوسیانین‌ها حل‌پذیری ضعیفی در محلول های آلی دارند و از طرفی محلول‌های آلی سبب تخریب زیرلایه پروسکایت می‌شوند. از اینرو در این آزمایش از روش لایه نشانی تبخیر حرارتی برای لایه‌نشانی لایه انتقال‌دهنده حفره Cupc استفاده شده است. یک لایه ۵۰ نانومتری از ماده بنفش رنگ Cupc توسط دستگاه تبخیر حرارتی تحت فشار 1.5×10^{-4} میلی بار و با آهنگ 0.1 نانومتر بر ثانیه بر روی لایه‌ها لایه‌نشانی شد. آخرین مرحله ساخت سلول‌ها، نشاندن یک لایه ۶۰ تا ۱۰۰ نانومتری طلا روی لایه‌ها است. این کار با استفاده از دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی انجام شده است. سلول‌ها با Cupc و بدون Cupc در شابلون بعنوان ماسک قرار می‌گیرند تا ناحیه‌ی فعال سلول‌ها کاملا مشخص باشد. ناحیه فعال برای آزمایش‌های ما ۳×۴ میلی‌متر مربع است. طلا تحت فشار 3.5×10^{-4} میلی بار و با آهنگ ۰,۲ نانومتر بر ثانیه بر روی نمونه‌ها لایه‌نشانی می‌شود. شکل ۲، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ساخته شده با انتقال‌دهنده حفره فتالوسیانین مس و بدون فتالوسیانین مس را نشان می‌دهد.

شکل۲: سلول خورشیدی پروسکایتی با فتالوسیانین مس(سمت چپ)، و بدون فتالوسیانین مس (سمت راست).

۳. بحث و نتایج

برای مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ساخته شده با انتقال‌دهنده حفره فتالوسیانین مس (Cupc) و بدون انتقال‌دهنده حفره بر عملکرد و پایداری سلول خورشیدی، منحنی‌های چگالی جریان–ولتاژ تحت تابش 1.5Am و توان تابشی $100(mW/cm^2)$ برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی اندازه‌گیری شدند (شکل۳). پارامترهای فوتوولتائیک سلول شامل

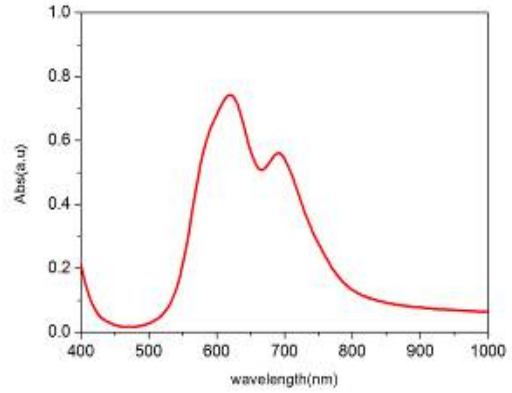


جریان اتصال کوتاه (Jsc)، ولتاژ مدار باز (Voc)، عامل انباشت (FF) و بازدهی تبدیل توان (PCE) از منحنی‌های چگالی جریان–ولتاژ استخراج شدند (جدول۱). نتایج بدست آمده از نمودارهای چگالی جریان–ولتاژ نشان می‌دهند که سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با انتقال‌دهنده حفره فتالوسیانین مس (Cupc) به عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره در مقایسه با سلول‌های خورشیدی بدون انتقال‌دهنده حفره عملکرد بهتری داشته و بازدهی سلول بطور قابل توجهی افزایش یافته است.

شکل۳: نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ برای سلول خورشیدی پروسکایتی با Cupc و بدون Cupc

جدول ۱: پارامترهای فوتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با Cupc و بدون Cupc.

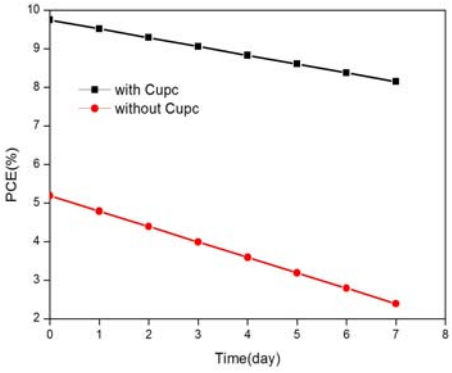
طیف UV-vis ماده انتقال دهنده حفره Cupc، دو پیک در ناحیه مرئی، یکی در حدود ۶۰۰ nm و دیگری در ۷۰۰ nm را نشان می‌دهد (شکل ۴). جذب نور در این ناحیه مشخص می‌کند که علاوه بر تولید اکسیتون در لایه جاذب پروسکایت، این لایه نیز با ایجاد اکسیتون، جریان مدار بسته بیشتری



در سلول ایجاد کرده است.

شکل۴: نمودار طیف جذب (UV-Vis) ماده انتقال‌دهنده حفره Cupc.

اساسا سلول‌های خورشیدی برای اینکه قابلیت تجاری شدن داشته باشند نیاز به ویژگی‌های مهمی از جمله بازدهی بالا، پایداری مناسب و قیمت تمام شده پایین دارند. از اینرو تست پایداری زمانی سلول‌های ساخته شده در این مطالعه بدون کپسوله کردن سلول‌ها انجام و پایداری زمانی سلول‌ها با انتقال‌دهنده حفره و بدون انتقال‌دهنده حفره با هم مقایسه شد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود سلول خورشیدی با انتقال‌دهنده

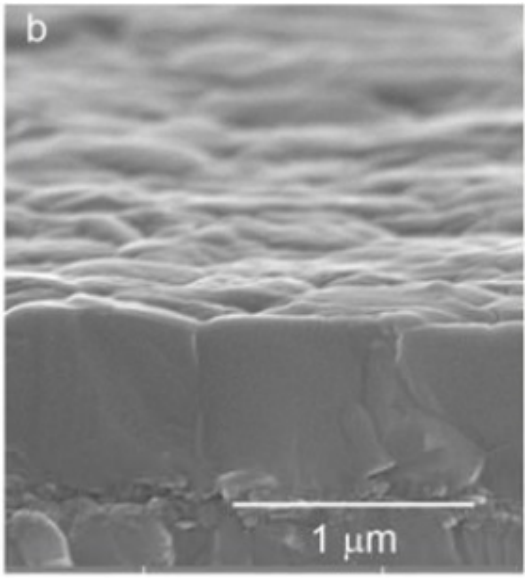


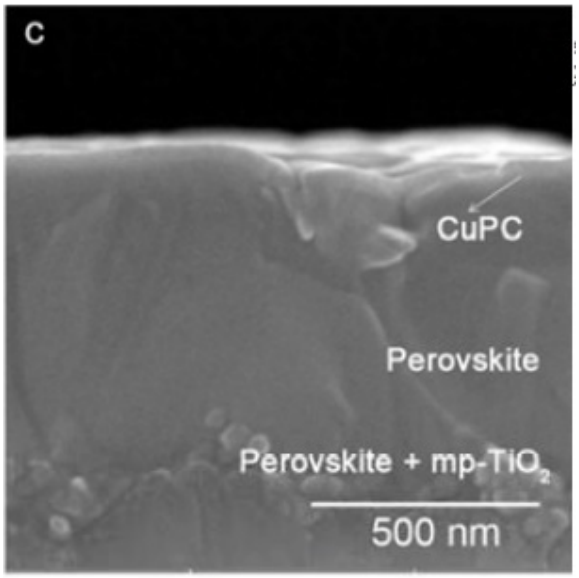
Photovoltaic parameters	J_{SC}(mA/cm^2)	V_{OC}(mV)	FF(%)	η(%)
Without Cupc	15.85	740	44.27	5.19
With Cupc	22.70	920	46.69	9.75

حفره در مقایسه با سلول پایه (بدون انتقال دهنده حفره) پایداری زمانی بهتری نشان می‌دهد.

شکل ۵: نمودار بازدهی سلول خورشیدی پروسکایتی بر حسب روز(تست پایداری زمانی سلول بعد از گذشت هفت روز).

تصاویری از پوشش سطحی فتالوسیانین مس (Cupc) روی لایه‌ی پروسکایت توسط میکروسکوپ الکترون روبشی گرفته شد. همانطور که در شکل 6(a) مشاهده می‌شود تمام سطح فیلم پروسکایت توسط یک فیلم نازک از انتقال‌دهنده حفره فتالوسیانین مس (Cupc) پوشانده شده است. شکل 6(b,c) لایه‌نشانی ۵۰ نانومتر فتالوسیانین مس را روی سطح پروسکایت بطور یکنواخت و بدون هیچ شکافی در سطح نشان می‌دهند.





شکل۶: (a) تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی از سطح سلول با لایه‌نشانیCupc (b) تصویر از سطح مقطع سلول با لایه‌نشانی Cupc.

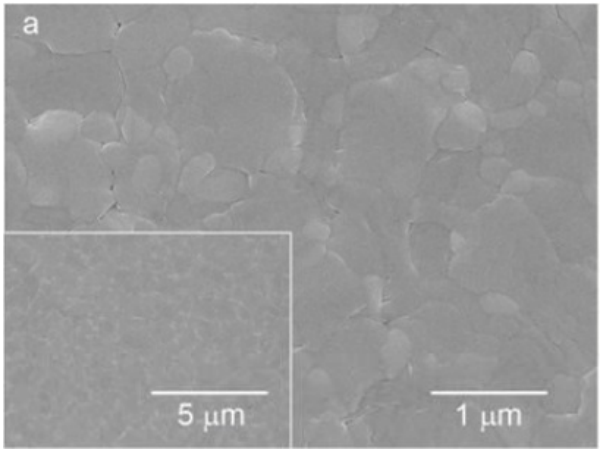
شکل۶(c): تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی سطح مقطع سلول پروسکایتی برای مشخص کردن لایه‌های مختلف.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با و بدون انتقال‌دهنده حفره فتالوسیانین مس ساخته شدند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که بازدهی سلول ساخته شده با انتقال‌دهنده حفره در مقایسه با سلول بدون انتقال‌دهنده حفره ۸۷٪ افزایش داشته است. بهترین بازدهی9.75 درصد با لایه انتقال دهنده حفره با ضخامت ۵۰ نانومتر به‌دست آمد. همچنین تست پایداری زمانی سلول‌ها نشان داد، بازدهی سلول پروسکایتی بدون لایه انتقال‌دهنده حفره از 5.19 به 4.26 درصد (با شیب 0.4) بعد از هفت روز کاهش یافت در حالی که بازده سلول، با لایه انتقال دهنده حفره Cupc از 9.75 به 8.15 درصد (با شیب ۰،۲) در مدت مشابه افت کرد. مجموع همه عوامل نشان می‌دهد که استفاده از لایه انتقال دهنده حفره Cupc در بازدهی و طول عمر سلول در تولید تجاری می‌تواند نقش مهمی را ایفا کند.

قدردانی

از جناب آقای دکتر سید محمدباقر قریشی که آزمایشگاه لایه نازک و بخش پژوهشی نانو دانشگاه کاشان را در اختیار ما قرار دادند و در طراحی و



ساخت قطعات ما را یاری نمودند، صمیمانه سپاسگزاریم.

منابع

[1] D. Wang, M. Wright, N. Kumar Elumalai, A. Uddin, "*Stability of perovskite solar cells*", Solar Energy Materials Solar Cells. 147, 255–275 (2016).

[2] M. I. Hossain, F. H. Alharbi, N. Tabet, "*Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells*", Solar Energy. 120, 370–380 (2015).

[3] Peng Zhang and Jiang Wu, "*Enhanced efficiency and environmental stability of planar perovskite solar cells by suppressing photocatalytic decomposition*" Journal of Materials Chemistry A (2017).

[4] Jin-Miao Wang, Zhao-Kui Wang, "*Small Molecule−Polymer Composite Hole-Transporting Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells*" ACS Applied Materials & Interfaces, 253508 (2017).

[5] Xichang Bao, Junyi Wang, "*Interface Engineering of a Compatible PEDOT DerivativeBilayer for High Performance Inverted PerovskiteSolar Cells*", Advanced Materials Interfaces(2016).

[6] Y. C. Kim, T.Y. Yang, "*Engineering interface structure between lead halide perovskite and copper phthalocyanine for efficient and stable perovskite*", Energy & Environmental Science(2017).

[7] Laura Caliò,a Jorge Follana-Berná, "*Cu(II) and Zn(II) based Phthalocyanine as Hole selective layers for Perovskite Solar Cells*", Sustainable Energy & Fuels (2017).