

بررسی اثر کلر در مورفولوژی لایه پروسکایت و بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دو روش پوشش‌دهی چرخشی یک مرحله‌ای و پوشش‌دهی چرخشی-غوطه‌وری

حمانه زارع نژاد^{۱*}، محمد حلالی^۲ و مسعود عسکری^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۲۴، ش.ص: ۱۳۲-۱۲۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۲۴)

چکیده

تقاضای انرژی در جهان به دلیل رشد جمعیت، پیشرفت صنعتی و استفاده زیاد از دستگاه‌های الکتریکی مدرن روز به روز در حال افزایش است. بنابراین، پیدا کردن یک منبع انرژی قابل اطمینان، مقرون به صرفه و تجدیدپذیر برای آینده مورد نیاز است. در سال‌های گذشته، سلول خورشیدی نقش مهمی را در رقابت انرژی جهانی و محیطی به عنوان یک منبع پاک و پایدار داشته است. در میان انواع سلول‌های خورشیدی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به عنوان سوپرستار صنعت فتوولتائیک در سال‌های اخیر پدیدار شده‌اند. در تمام انواع مختلف سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، مورفولوژی و پوشش‌دهی لایه پروسکایت نقش مهمی را در کارایی فتوولتائیکی سلول خورشیدی ایفا می‌کند. با بهبود پوشش‌دهی لایه پروسکایت و دستیابی به لایه پروسکایت متراکم و کاهش میزان حفرات، جریان الکتریکی ناشی از نور خورشید افزایش می‌یابد و باعث بالا رفتن بازده تبدیل توان (PCE) می‌گردد. در این تحقیق به منظور افزایش بازده به کمک بهبود پوشش‌دهی لایه پروسکایت، کلر به ساختار متداول پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به دو روش پوشش‌دهی چرخشی یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای پوشش‌دهی چرخشی-غوطه‌وری اضافه شده است. آزمایشات XRD، FE-SEM و اندازه‌گیری جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز با دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی به منظور مشخصه یابی، تعیین بازده سلول و مقایسه سلول‌ها انجام شد. با اضافه شدن کلر، در روش یک مرحله‌ای بازده تبدیل توان از ۸۷.۳٪ به ۷۶.۶٪ و در روش دو مرحله‌ای بازده تبدیل توان از ۸۴.۷٪ به ۲۷.۱۰٪ افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی پروسکایتی، مورفولوژی، پوشش‌دهی چرخشی، کلر، باز.

^۱ - دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف-پردیس بین الملل جزیره کیش

^۲ - دانشیار، هیات علمی دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف تهران

^۳ - استادیار، هیات علمی دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف تهران

*- نویسنده مسئول مقاله: zarenezhad_h@kish.sharif.edu

پیشگفتار

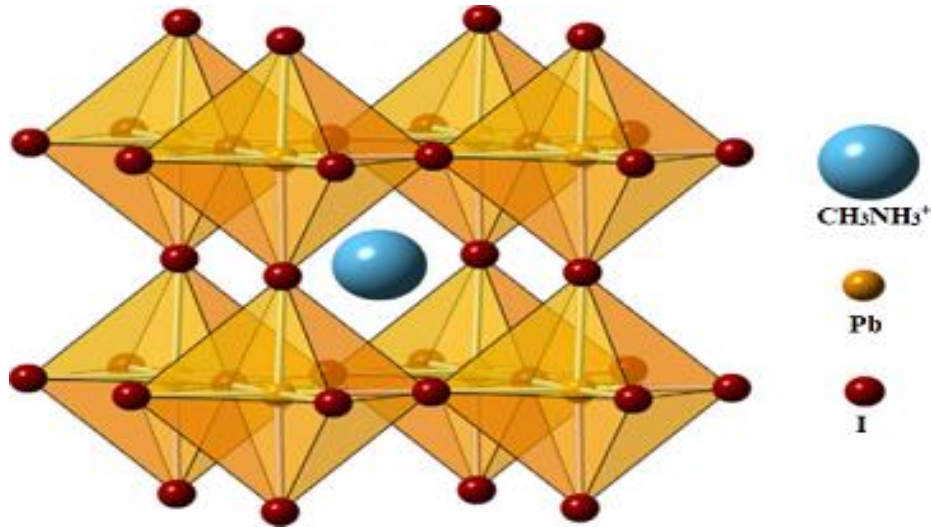
انرژی خورشیدی در میان منابع تجدیدپذیر یک منبع امیدبخش است که به طور رایگان در دسترس می باشد و در مواقع بحرانی نیاز به انرژی، در دراز مدت قابل استفاده است. از آنجایی که سوخت فسیلی منبع اعظم انرژی می باشد، دارای منابع محدود و تمام شدنی است و همچنین آلودگی هوا را در پی دارد و با توجه به گران بودن منابع دیگر، صنعت خورشیدی به دلیل رشد مصرف جهانی انرژی در حال پیشرفت می باشد. انرژی خورشیدی با کاهش تکیه بر منابع پایان پذیر و آلاینده های زیست محیطی و همچنین کاهش هزینه های تولید انرژی در حال بالا بردن بازار خود می باشد [۱-۲]. در سال های اخیر، سلول های خورشیدی پروسکایتی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و پژوهش های زیادی به دلیل خواص فتوولتائیکی بالا و هزینه ساخت پایین روی این سلول های خورشیدی انجام شده است [۳-۵].

فرمول کلی ترکیب پروسکایت را می توان با فرمول ABX_3 نشان داد که در آن A یک کاتیون آلی است که با ۱۲ آنیون X همسایه م شود. X یک یون هالید یا اکسیژن می باشد. B یک فلز دو ظرفیتی است که با ۶ آنیون X احاطه شده است. هالید پروسکایت آلی- فلزی به عنوان نسل جدیدی از مواد فتوولتائیکی که به روش محلولی فرایندپذیر، ارزان و فراوان در طبیعت هستند، پدیدار شدند. متداول ترین هالید پروسکایت آلی- فلزی که در زمینه فتوولتائیک به کار برده می شود، $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI₃) است که شامل کاتیون آلی بزرگ متیل آمونیوم ($CH_3NH_3^+$)، سرب (Pb) به عنوان کاتیون کوچک تر و ید (I) به عنوان آنیون هالوژن می باشد [۶-۷]. شکل ۱ ساختار کریستالی پروسکایت را نشان می دهد. در طول کم تر از ۵ سال بازده سلول های پروسکایتی از ۳/۸٪ به ۲۰٪ رسیده است در حالیکه برای انواع دیگر رسیدن به چنین بازدهای در حدود چند دهه به طول انجامیده است و بیش تر سلول های فتوولتائیکی هرگز به بازده ۲۰٪ نرسیده اند [۹-۱۰]. هالید پروسکایت آلی- فلزی دارای خواص نوری- الکتریکی منحصر به فردی شامل: باند ممنوعه مستقیم و با اندازه مناسب ۱/۵ eV، ضریب جذب نور خورشید بالا، حلال در حلال های

قطبی، قابلیت بلورینگی آسان، لایه نشانی با روش های پوشش دهی ارزان، تحرک زیاد و متعادل الکترون و حفره و طول نفوذ بالا هستند که باعث بالارفتن کارایی فتوولتائیکی آن ها می گردد [۱۱-۱۴].

در تمام انواع مختلف سلول های خورشیدی پروسکایتی، مورفولوژی لایه پروسکایت نقش مهمی را در کارایی فتوولتائیکی سلول خورشیدی ایفا می کند. نشان داده شده است که با بهبود پوشش دهی لایه پروسکایت، جریان الکتریکی ناشی از نور خورشید افزایش می یابد و باعث بالارفتن بازده تبدیل توان^۱ (PCE) می گردد. به دلیل حساسیت بالای سلول های خورشیدی پروسکایتی به مورفولوژی لایه پروسکایت، کنترل بلورینه شدن لایه پروسکایت یک عمل ضروری در ساخت این سلول های خورشیدی می باشد. پوشش بالای لایه پروسکایت باعث بالا رفتن جذب نور می شود و همچنین سطح لایه پروسکایت متراکم و یکنواخت، از باز ترکیب الکترون و حفره جلوگیری می کند که این به دلیل کاهش امکان تماس مستقیم بین لایه انتقال الکترون و لایه انتقال حفره می باشد [۱۵-۲۰]. وارد کردن کلر به سیستم $CH_3NH_3PbI_3$ برای تشکیل ترکیب $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ در ساختار مسطح سلول خورشیدی پروسکایتی اولین مرتبه توسط Snaith انجام شد [۲۱-۲۲]. بعد از آن توسط چندین گروه از پژوهشگران نشان داده شد که طول نفوذ حفره و الکترون در ترکیب $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ به طول نفوذ بالاتر از ۱ μm در مقایسه با ترکیب $CH_3NH_3PbI_3$ رسیده است. طول عمر الکترون ها و حفره ها در ترکیب $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ بسیار بیش تر از طول عمر آن ها در لایه $CH_3NH_3PbI_3$ می باشد. پژوهش های دیگر نشان داد که کلر در بهبود کیفیت لایه پروسکایت هم موثر است. کلر با بهینه کردن هسته زنی و رشد کریستال های پروسکایت، باعث تشکیل لایه پروسکایت با کیفیت بهتری می شود. مطالعات دیگر نشان داده است که کلر تبخیر $CH_3NH_3^+$ را طول فرایند آنیل کردن تسهیل می کند؛ زیرا MACl نسبت به MAI فرار تر است.

^۱-Power Conversion Efficiency (PCE)



شکل ۱- ساختار کریستالی پروسکایت [۸]

استونیتریل (Sigma-Aldrich)، (Sigma-Aldrich)،
LiTFSI، کلرید سرب (Sigma-Aldrich)، یدید سرب

(Sigma-Aldrich)، ان، ان، دی متیل فرم
آمید (DMF, Sigma-Aldrich)، (Sigma-Aldrich)
(Spiro-OMeTAD، طلای خام می باشد.

ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی

به منظور آماده سازی زیرلایه‌ها، قسمتی از سطح FTO به وسیله اچ با محلول آبی اسید هیدروکلریک و پودر روی الگوسازی شده است. پس از شستشو FTO با اتانول و آب بدون یون، شیشه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه به مدت نیم ساعت حرارت داده شده‌اند. محلول لازم برای پوشش‌دهی زیر لایه TiO_2 متراکم با مخلوط کردن تیتانیم ایزوپروپوکساید و اسید هیدروکلریک و فیلتر شدن محلول حاصله به دست آمده است. بدین صورت که ابتدا محلول تیتانیم ایزوپروپوکساید و اتانول آماده شده و روی همزن قرار گرفته است و سپس محلول اسید هیدروکلریک و اتانول قطره قطره به آن اضافه گردیده است. محلول نهایی با فیلتر ۲۲۰ نانومتر PTFE فیلتر می‌شود. این محلول به روش پوشش‌دهی چرخشی با سرعت ۲۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه روی زیرلایه FTO پوشش داده شده است. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰°C حرارت داده شده است. لایه TiO_2 مزوپروس به

علاوه بر این، دیده شده است که کلر منجر به رشد جهت‌دار کریستال‌های پروسکایت می‌شود که نتیجه آن ساختار بلوری کشیده‌ای از پروسکایت می‌باشد [۲۳-۲۵].

در این تحقیق کلر به دو روش پوشش‌دهی چرخشی یک مرحله‌ای^۱ و دو مرحله‌ای پوشش‌دهی چرخشی-غوطه‌وری^۲ به پیش ماده پروسکایت به منظور افزایش بازده با دستیابی به پوشش یکنواخت و پیوسته لایه پروسکایت اضافه شد.

مواد و روش

مواد

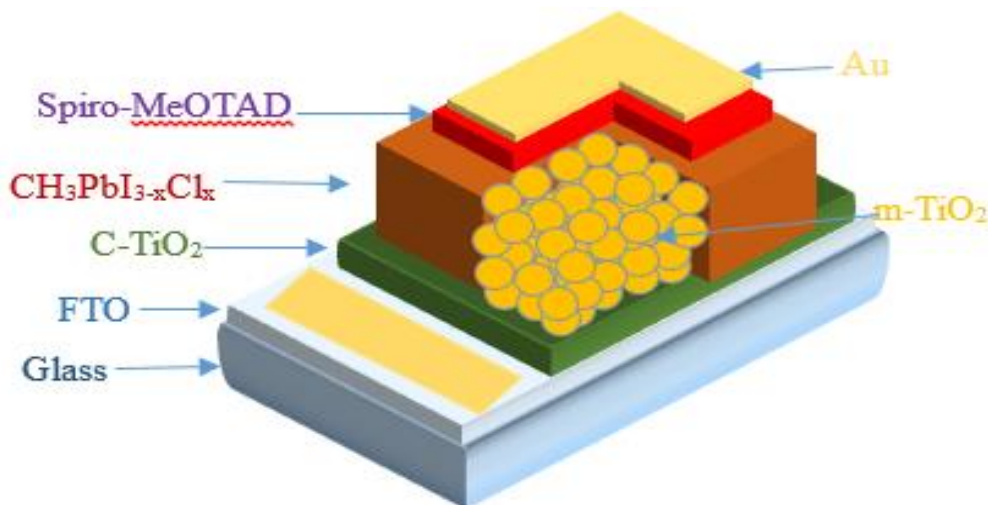
مواد مورد استفاده در این پژوهش، شیشه رسانا FTO، خمیر دی‌اکسید تیتانیم تجاری (18 NR-T, Dyesol)، تیتانیم ایزوپروپوکساید (Sigma-Aldrich)، اتانول (Merk, 99.9%)، اسید هیدروکلریک (Merk, 99.9%)، پودر روی، استون، نمک CH_3NH_3I (Sigma-Aldrich)، ایزوپروپانول (Sigma-Aldrich)، کلروبنزن (Sigma-Aldrich)، ترت بوتیل پیریدین (Sigma-Aldrich)،

^۱-One Step Deposition Method(OSD)

^۲-Spin-Dip Deposition Method(SDD)

پرخشی با سرعت ۶۵۰۰ rpm به مدت ۵ ثانیه پوشش داده شده است، سپس در دمای ۱۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه خشک گردیده‌اند. در مرحله بعد، پس از آن که لایه‌ها به دمای اتاق رسیدند، درون محلول MAI قرار داده شدند که این محلول از حل کردن پودر MAI در ایزوپروپانول بدست می‌آید. لایه‌ها تک به تک، به مدت ۴۰ ثانیه در این محلول قرار داده شدند. سپس لایه‌ها از محلول خارج شده و برای شستشو، در حلال ایزوپروپانول قرار گرفتند. لایه‌ها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ ثانیه خشک شدند. در ادامه لایه در دمای ۷۰°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند. برای آماده سازی محلول پوشش‌دهی لایه انتقال‌دهنده حفره، ابتدا تری بوتیل پیریدین به محلول Spiro-OMeTAD در کلرو بنزن اضافه شده سپس با محلول LiTFSI در استونیتریل مخلوط گردیده است. محلول حاصله به روش پوشش‌دهی چرخشی روی لایه پروسکایت با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه پوشش داده شده است. در انتها پس از گذشت ۲۴ ساعت از لایه نشانی، یک لایه از طلا به روش تبخیر حرارتی روی لایه انتقال حفره پوشش داده شده است. شکل ۲ تصویر شماتیک از سلول خورشیدی پروسکایتی با ساختار مزو پروس را نشان می‌دهد. مشخصات ساخت هر کدام از سلول‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

روش پوشش‌دهی چرخشی دی‌اکسیدتیتانیم تجاری که با اتانول رقیق شده است، روی زیر لایه TiO_2 متراکم با سرعت ۵۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه پوشش داده شده است و در دمای ۵۰°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت دیده است. زمانی که دمای لایه‌ها به ۷۰°C رسید، آن‌ها را از کوره خارج کرده و روی هات پلیتی با همین دما قرار داده می‌شوند. در نمونه‌های ۱ و ۲ برای لایه نشانی پروسکایت از روش پوشش‌دهی یک مرحله‌ای استفاده شده است. در نمونه ۱، MAI: PbI_2 به نسبت مولی ۳ به ۱ و بدون حضور کلر در حلال ان، ان، دی متیل فرم آمید (DMF) مخلوط شده و در نمونه ۲، محلول پوشش‌دهی با مخلوط کردن MAI: PbCl_2 به نسبت مولی ۳ به ۱ در DMF آماده شده است. محلول‌های حاصل به روش پوشش‌دهی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه روی زیر لایه TiO_2 مزوپروس پوشش داده شده است. سپس در دمای ۸۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۱۰۰ درجه به مدت یک ساعت خشک شده است. برای لایه نشانی پروسکایت در نمونه‌های ۳ و ۴ از روش دو مرحله‌ای استفاده شده است. در نمونه شماره ۳ در مرحله اول از محلول یک مولار PbI_2 در DMF استفاده می‌شود. در نمونه شماره ۴ از محلول یک مولار PbCl_2 که در حلال DMF مخلوط شده‌اند، استفاده شده است. محلول‌های حاصله به روش پوشش‌دهی



شکل ۲- ساختار شماتیک سلول خورشیدی پروسکایتی مزو پروس

جدول ۱- مشخصات سلول‌های ساخته شده

سلول	روش پوشش دهی	پیش ماده پروسکایت	نسبت مولی
۱	پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای	PbI ₂ , CH ₃ NH ₃ I	۱:۳
۲	پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای	PbCl ₂ , CH ₃ NH ₃ I	۱:۳
۳	پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری	PbI ₂ , CH ₃ NH ₃ I	۱:۳
۴	پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری	PbCl ₂ , CH ₃ NH ₃ I	۱:۳

مشخصه یابی

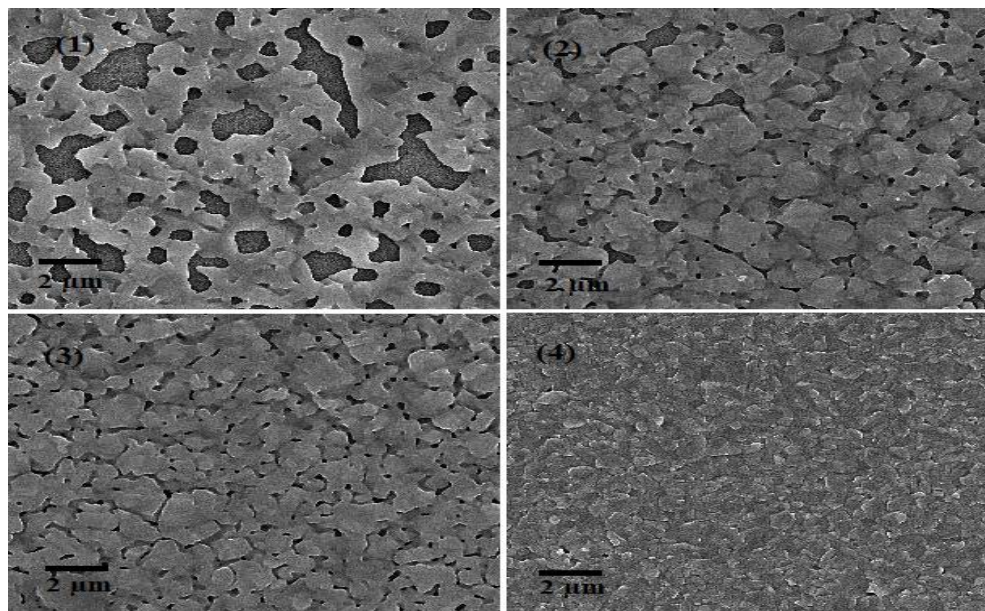
برای مطالعه مورفولوژی پروسکایت و بررسی سطح پوشش ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, TeScan, Mira III) استفاده شد. برای بررسی ساختار کریستالی و ترکیب پروسکایت از دستگاه پراش سنجی اشعه ایکس (STOE, Stadi P) استفاده شد. برای ارزیابی عملکرد فتوولتائیکی و مشخصه یابی‌های ولتاژ-جریان برای تعیین بازده سلول، اندازه‌گیری جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز از دستگاه شبیه ساز سلول خورشیدی (IVIUM Luzchem) که شدت نور استاندارد خورشید معادل AM ۱/۵ را فراهم می‌کند، استفاده شد.

نتایج و بحث

مورفولوژی

برای بررسی تغییرات مورفولوژیکی لایه پروسکایت به عنوان تابعی از روش پوشش‌دهی، حضور کلر، نشان دادن وابستگی کیفیت لایه پروسکایت، اندازه کریستال‌ها به چگونگی و رفتار رشد کریستال‌های پروسکایت از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. در شکل ۳ تصاویر مربوط به چهار سلول آورده شده است. در هر دو روش چرخشی یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای پوشش‌دهی چرخشی-غوطه‌وری، جوانه‌زنی و رشد کریستال‌های فاز پروسکایت به میزان زیادی به حضور کلر در محلول پیش ماده پروسکایت بستگی دارد. پوشاندگی لایه‌های پروسکایت با اضافه کردن کلرید سرب به محلول پیش‌ماده پروسکایت،

افزایش می‌یابد. پوشاندگی بالای لایه پروسکایت، باعث جذب بیش‌تر نور و کارایی سلول خورشیدی می‌شود. در لایه‌های پروسکایت که بدون کلر پوشش داده شده‌اند، مقدار زیادی از حفرات به راحتی دیده می‌شوند. این حفرات امکان تماس بین دو لایه m-TiO₂ و Spiro-OMeTAD را افزایش می‌دهند که منجر به بازترکیب حفره‌ها و الکترون‌ها (حامل‌های بار) در لایه پروسکایت می‌شوند. پدیده بازترکیب حامل‌های بار اثر منفی در بازه سلول خورشیدی دارد. همانطور که در شکل ۳ دیده می‌شود، در نمونه‌ای که روش یک مرحله‌ای لایه نشانی شده است (سلول ۱)، پوشش ایجاد شده همراه با حفرات زیادی می‌باشد. با اضافه کردن کلر پوشش یکنواخت‌تر با میزان حفره کمتری در هر دو روش بدست آمده است (سلول‌های ۲ و ۴). کلر با بهبود جوانه‌زنی و رشد کریستال‌های پروسکایت، باعث بهتر شدن کیفیت لایه پروسکایت و بدست آمدن پوشش هموارتر می‌گردد. به-علاوه، کلر رشد جهت‌دار کریستال‌های پروسکایت را افزایش می‌دهد که منجر به ساختار کریستالی کشیده و اندازه دانه بزرگ‌تر پروسکایت می‌گردد [۲۶-۲۷]. چنین تغییر مورفولوژیکیال وقتی از روش دو مرحله‌ای برای پوشش‌دهی لایه پروسکایت استفاده شد، چشمگیرتر بوده است و رشد بعضی از ذرات افزایش یافته و به اندازه‌ای در حدود یک میکرون رسیده است (سلول ۴). اندازه دانه بزرگ و مقدار کم‌تر مرز دانه در لایه پروسکایت به طور قابل ملاحظه‌ای، باعث بالا رفتن بازده سلول خورشیدی می‌شود.

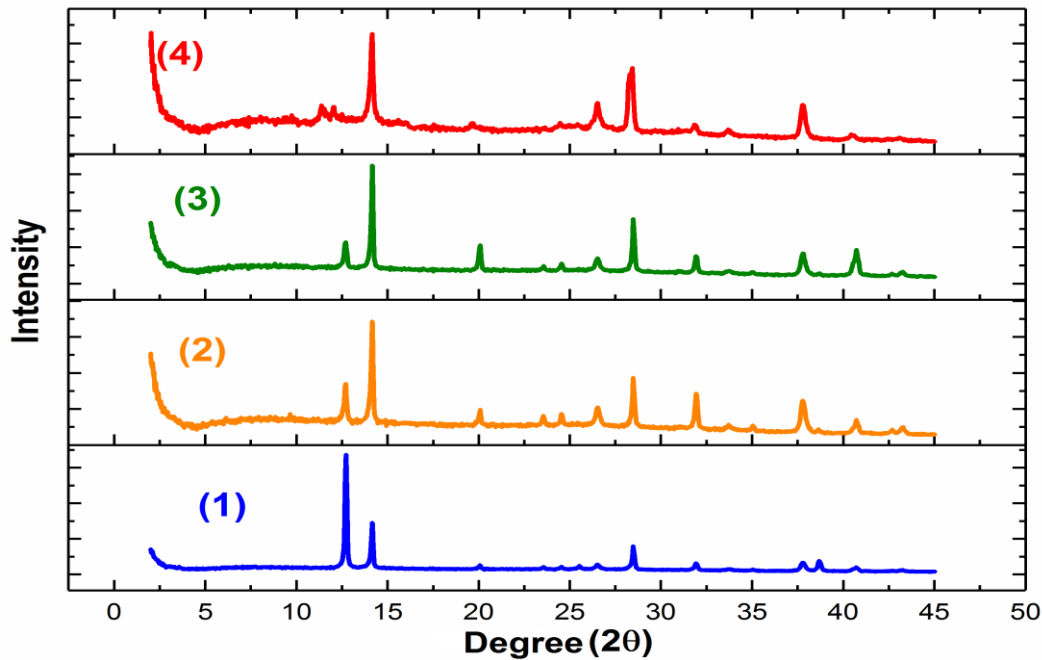


شکل ۳- تصاویر FE-SEM از سلول های پروسکایتی ساخته شده، پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای بدون کلر (سلول ۱)، پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای با کلر (سلول ۲)، پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی- غوطه وری بدون کلر (سلول ۳)، پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی- غوطه وری با کلر (سلول ۴)

از PbI_2 باقیمانده در لایه پروسکایت پوشش داده شده به روش یک مرحله ای بدون کلر (سلول ۱) و ضعیف ترین پیک در لایه پروسکایت پوشش داده شده به روش دو مرحله ای در حضور کلر دیده شده است (سلول ۴) که نشان دهنده کامل تر شدن بیش تر واکنش تشکیل پروسکایت می باشد. در هر دو روش، استفاده از کلر، باعث کاهش شدت پیک PbI_2 باقیمانده شده است که نشان می دهد، مقدار بیشتری از PbI_2 در واکنش تشکیل پروسکایت شرکت داشته اند که منجر به بهتر شدن خلوص و بلورینه شدن فاز پروسکایت می گردد (سلول های ۲ و ۴). مقدار PbI_2 باقیمانده زیاد علاوه بر اینکه باعث کامل نشدن واکنش تشکیل پروسکایت می گردد، همچنین به دلیل خواص نارسانایی الکتریکی برای کارایی و بازده سلول خورشیدی مضر می باشد [۳۰]. با استفاده از آنالیز XRD مشخص گردید، حضور کلر در محلول پیش ماده پروسکایت در هر دو روش، با کاهش میزان PbI_2 باقیمانده و افزایش واکنش تشکیل پروسکایت، باعث افزایش بازده سلول خورشیدی می شود؛ زیرا ماکزیمم تبدیل محلول پیش ماده به پروسکایت در تکرارپذیری کارایی سلول خورشیدی بسیار مهم و اساسی است.

ساختار کریستالی

برای ارزیابی کامل طبیعت ساختار کریستالی پروسکایت پوشش داده شده روی $m-TiO_2$ ، الگوهای XRD از لایه های پروسکایت پوشش داده شده به روش های مختلف و محلول های پیش ماده متفاوت، مورد بررسی قرار گرفت. موقعیت های یکسان لایه های پروسکایت در هر دو روش یک مرحله ای و دو مرحله ای نشان می دهد که میکس هالید پروسکایت یکسانی در هر دو روش بدست آمده است (شکل ۴). پیک های تفرق اصلی لایه پروسکایت مربوط به کریستال های پروسکایت در زوایای 2θ ، $14/1^\circ$ ، $28/4^\circ$ و $31/8^\circ$ به ترتیب در توافق با صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۲۲۰) و (۳۱۰) ساختار کریستالی تتراگونال پروسکایت دیده می شود [۲۸]. علاوه بر این، همان گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، یک پیک تفرق در $12/7^\circ$ (۰۰۱) دیده می شود که به PbI_2 باقیمانده که به طور کامل با MAI واکنش نداده است، اشاره دارد که نشان دهنده کامل نشدن واکنش تشکیل پروسکایت می باشد. دیده نشدن پیک تفرق در $15/68^\circ$ که مربوط به $CH_3NH_3PbCl_3$ می باشد، نشان دهنده تشکیل فاز با خلوص بالا است [۲۹]. شدیدترین پیک



شکل ۴. الگوی پراش سنجی اشعه ایکس نمونه ها، پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای بدون کلر (سلول ۱)، پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای با کلر (سلول ۲)، پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری بدون کلر (سلول ۳)، پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری با کلر (سلول ۴)

و در روش دو مرحله‌ای از ۷/۸۴٪ (سلول ۳) به ۱۰/۲۷٪ (سلول ۴) افزایش یافته است. کلر با بهبود کیفیت لایه پروسکایت و ایجاد لایه‌ای مسطح، متراکم و با میزان کمی از حفرات باعث بالا رفتن بازده فتوولتاییکی سلول خورشیدی شده است. این افزایش بازده همچنین می‌تواند به دلیل نفوذ بیش‌تر الکترون -حفره و بهبود تحرک حامل‌های بار در حضور کلر باشد [۳۱-۳۳]. بهترین بازده مربوط به سلول خورشیدی پروسکایتی ساخته شده به روش دو مرحله‌ای و با حضور کلر در محلول پیش ماده پروسکایت با جریان مدار کوتاه $16/30 \text{ mA/cm}^2$ ، ولتاژ مدار باز $0/94$ ، فاکتور پرشوندگی^۳ (FF) $0/67$ و بازده $10/27$ ٪ می‌باشد. PCE و فاکتور پرشوندگی با استفاده از روش دو مرحله‌ای و کلر افزایش یافته است. هر چه فاکتور پرشوندگی به یک نزدیک‌تر باشد، بازده بالاتری بدست می‌آید.

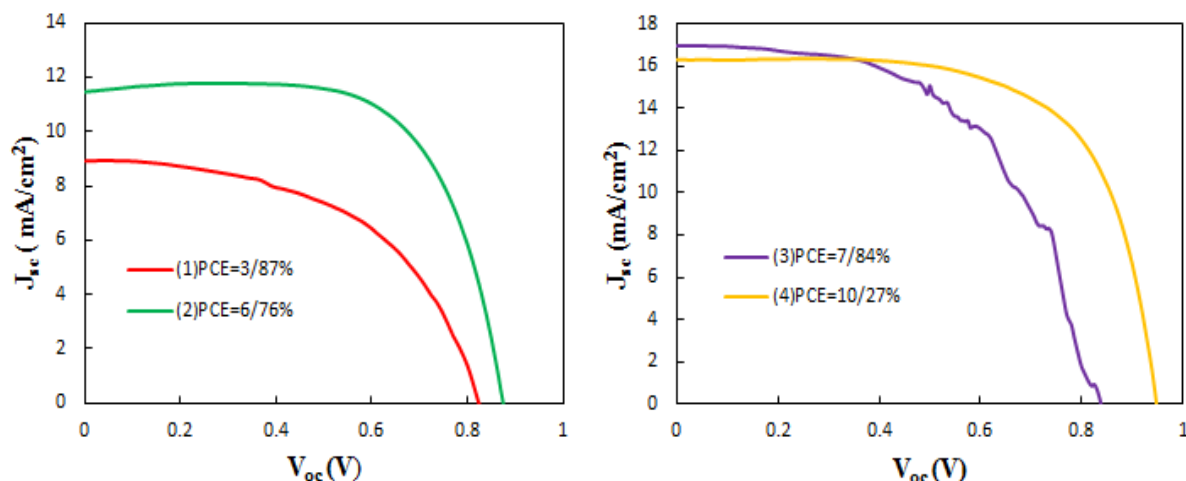
ارزیابی عملکرد فتوولتاییکی

برای بررسی اثر کلر در کارایی فتوولتاییکی سلول خورشیدی مشخصه‌های جریان مدار کوتاه^۱ (J_{sc} , mA/cm^2) و ولتاژ مدار باز^۲ (V_{oc}) هر یک از سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ساخته شده، با دستگاه شبیه ساز نور خورشید که شدت نور استاندارد خورشید معادل 100 W/m^2 را فراهم می‌کند، اندازه‌گیری شدند (شکل ۵). جدول ۲ پارامترهای فتوولتاییکی و اندازه آن‌ها را نشان می‌دهد. استفاده از کلر در هر دو روش پوشش‌دهی، باعث بالا رفتن بازده تبدیل توان سلول خورشیدی پروسکایتی شده است. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، در سلول خورشیدی پروسکایتی ساخته شده به روش یک مرحله‌ای با استفاده از کلر بازده از $3/87$ ٪ (سلول ۱) به $6/76$ ٪ (سلول ۲)

^۱- Short-Circuit Current (J_{sc})

^۲- Open-Circuit Voltage (V_{oc})

^۳- Fill Factor (FF)



شکل ۵- منحنی جریان-ولتاژ نمونه ها، پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای بدون کلر (سلول ۱)، پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای با کلر (سلول ۲)، پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری بدون کلر (سلول ۳)، پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری با کلر (سلول ۴)

جدول ۲- پارامترهای فتوولتاییکی

سلول	روش پوشش دهی	جریان مدار کوتاه (J_{sc})	ولتاژ مدار باز (V_{oc})	فاکتور پرشوندگی (FF)	بازده تبدیل توان (PCE)
۱	پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای	۸/۹۱	۰/۸۲	۰/۵۲	۳/۸۷٪
۲	پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای	۱۱/۴۶	۰/۸۷	۰/۷۱	۶/۷۶٪
۳	پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری	۱۶/۹۶	۰/۸۳	۰/۵۵	۷/۸۴٪
۴	پوشش دهی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری	۱۶/۳۰	۰/۹۴	۰/۶۷	۱۰/۲۷٪

نتیجه گیری

دانه بزرگ تر بدست آمده در لایه پروسکایت در حضور کلر با کاهش پدیده بازترکیب الکترون-حفره، باعث بالا رفتن بازده فتوولتاییکی سلول خورشیدی شده است. همچنین کلر با کاهش میزان PbI_2 باقیمانده و افزایش واکنش تشکیل پروسکایت در افزایش بازده سلول خورشیدی نقش مهمی داشته است. با اضافه شدن کلر، در روش یک مرحله ای بازده تبدیل توان از ۸۷.۳٪ به ۷۶.۶٪ و در روش دو مرحله ای بازده تبدیل توان از ۸۴.۷٪ به ۲۷.۱۰٪ افزایش یافته است.

چهار سلول خورشیدی پروسکایتی به دو روش پوشش دهی چرخشی یک مرحله ای و دو مرحله ای پوشش دهی چرخشی-غوطه وری با حضور کلر و بدون حضور کلر ساخته شد. کلر در کنترل مورفولوژی لایه پروسکایت بسیار موثر بوده است. حضور کلر در هر دو روش پوشش دهی یک مرحله ای و دو مرحله ای، باعث بهبود پوشش لایه پروسکایت شده است. پوشش یکنواخت تر با میزان حفره کم تر و اندازه

References:

- [1] O. Nematollahi, K.C. Kim, A feasibility study of solar energy in South Korea, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77 (2017) 566-579.
- [2] S. Rashidi, J.A. Esfahani, A.Rashidi, A review on the applications of porous materials in solar energy systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73 (2017) 1198-1210.
- [3] Y.Luo, F. Meng, E. Zhao, Y.Zheng, Y. Zhou, X. Tao, Fine control of perovskite-layered morphology and composition via sequential deposition crystallization process towards improved perovskite solar cells, *Journal of Power Sources* 311 (2016) 130-136.
- [4] P. Zhou, J. Wu, Y. Tu, M. Zhen, J. Huo, Y. Wei, Z. Lan, Tin oxide nanosheets as efficient electron transporting materials for perovskite solar cells, *Solar Energy*, 137 (2016) 579584.
- [5] S. Zhang, C. Zhang, E. Bi, X. Miao, H. Zeng, L. Han, Organic-inorganic halide perovskite solar cell with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ as hole conductor, *Journal of Power Sources*, 339 (2017) 61-67.
- [6] M. Shahbazi, H. Wang, Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells, *Solar Energy* 123 (2016) 7487.
- [7] M. Xiao, L. Zhao, S. Wei, Y. Li, B. Dong, Z. Xu, L. Wan, S. Wang, Application of mixed-organic-cation for high performance hole conductor-free perovskite solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science* 510 (2018) 118-126.
- [8] N. Marinova, S. Valero, J.L Delgado, Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 488 (2017) 373-389.
- [9] T. Liu, W. Liu, Y. Zhu, S. Wang, G. Wu, H. Chen, All solution processed perovskite solar cells with Ag@Au nanowires as top electrode, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 171 (2017) 43-49.
- [10] Rahul, P.K. Singh, R. Singh, V. Singh, B. Bhattacharya, Z.H. Khan, New class of lead free perovskite material for low-cost solar cell application, *Materials Research Bulletin*, 97 (2018) 572-577.
- [11] C. Sun, Y. Guo, H. Duan, Y. Chen, Y. Guo, H. Li, H. Liu, Solvent assisted growth of organic-inorganic hybrid perovskites with enhanced photovoltaic performances, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 143 (2015) 360-368.
- [12] X. Wang, M. Li, B. Zhang, H. Wang, Y. Zhao, B. Wang, Recent progress in organometal halide perovskite photodetectors, *Organic Electronics* 52 (2018) 172-183.
- [13] H. Guo, X. Huang, B. Pu, J. Yang, H. Chen, Y. Zhou, J. Yang, Y. Li, X. Niu, Impact of halide stoichiometry on structure-tuned formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_{3-a}\text{Y}_a$ hybrid perovskites, *Solar Energy* 158 (2017) 367-379.
- [14] J. Jianga, H. Taoa, S. Chena, B. Tana, N. Zhouc, L. Zhua, Y. Zhaoa, Y. Wangd, J. Tao, Efficiency enhancement of perovskite solar cells by fabricating as-prepared film before sequential spin-coating procedure, *Applied Surface Science* 371 (2016) 289-295.
- [15] C. Wang, D. Zhao, Y. Yu, N. Shrestha, C.R. Grice, W. Liao, X. Zhao, Y. Yan,

Compositional and morphological engineering of mixed cation perovskite films for highly efficient planar and flexible solar cells with reduced hysteresis, *Nano Energy* 35 (2017) 223-232.

[16] W. Fu, J. Ya, Z. Zhang, T. Ye, Y. Liu, J.W, J. Yao, C. ZhiLi, H. Li, Ho. Chen, Controlled crystallization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films for perovskite solar cells by various $\text{PbI}_2(\text{X})$ complexes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 155 (2016) 331-340.

[17] F. Han, J. Luo, Z. Wan, X. Liu, C. Jia, Dissolution-Recrystallization Method for High Efficiency Perovskite Solar Cells, *Materials Research Bulletin*, 97 (2018) 572-577.

[18] X. Xie, G. Liu, L. Chen, S. Li, Z. Liu, Solvent control of the morphology of the hole transport layer for high performance perovskite solar cells, *Chemical Physics Letters* 687 (2017) 258-263.

[19] M. Becker, M. Wark, Controlling the crystallization and grain size of sequentially deposited planar perovskite films via the permittivity of the conversion solution, *Organic Electronics* 50 (2017) 87-93.

[20] G. R. Perumallapelli, S. R. Vasa, J. Jang, Improved morphology and enhanced stability via solvent engineering for planar heterojunction perovskite solar cells, *Organic Electronics* 31 (2016) 142-148.

[21] Z. Xiao, Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, Y. Bai, Y. Deng, Q. Dong, M. Hu, C. Bi, J. Huang, Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells, *Materials Science and Engineering*, 101 (2016) 1-38.

[22] I.Grill, K. Handloser, F.C. Hanusch, N. Giesbrecht, Controlling crystal growth by

chloride-assisted synthesis: Towards optimized charge transport in hybrid halide perovskites, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 166 (2017) 269-275.

[23] L. Xiao, J. Xu, J. Luan, B. Zhang, Z. Tan, J. Yao, S. Dai, Achieving mixed halide perovskite via halogen exchange during vapor-assisted solution process for efficient and stable perovskite solar cells, *Organic Electronics* 50 (2017) 33-42.

[24] L. Atourki, E.Vega, B.Mari, M. Mollar, H. A. Ahsaine, $\text{MAPbI}_{2.9-x}\text{Br}_x\text{Cl}_{0.1}$ hybrid halide perovskites: Shedding light on the effect of chloride and bromide ions on structural and photoluminescence properties, *Applied Surface Science* 390 (2016) 744-750.

[25] G.R. Berdiyrov, F.E. Mellouhi, M.E. Madjet, F.H. Alharbi, F.M. Peeters, S. Kais, Effect of halide-mixing on the electronic transport properties of organometallic perovskites, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 148 (2016) 2-10.

[26] C. Huang, N. Fu, F. Liu, L. Jiang, X. Hao, H. Huang, Highly efficient perovskite solar cells with precursor composition-dependent morphology, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 145 (2016) 231-237.

[27] S. Luo, P. You, G. Cai, H. Zhou, F. Yan, W.A. Daoud, The influence of chloride on inter diffusion method for perovskite solar cells, *Materials Letters* 169 (2016) 236-240.

[28] F. Zheng, H. Takenaka, F. Wang, N. Z. Koocher, A. M. Rappe, First principles calculation of bulk photovoltaic effect in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6(2014)31-37.

[29] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* 501 (2013) 395–398.

[30] G. Murugadoss, H. Kanda, S. Tanaka, H. Nishino, S. Ito, H. Imahori, T. Umeyama, An efficient electron transport material of tin oxide for planar structure perovskite solar cells, *Journal of Power Sources*, 307 (2016) 891-897.

[31] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. DeAngelis, R. Mosca, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ mixed halide perovskite for hybrid solar cells : the role of chloride as dopant on the

transport and structural properties, *Chem. Mater* 25 (2013) 4613.

[32] E. Edri, S. Kirmayer, M. Kulbak, G. Hodes, D. Cahen, Chloride inclusion and hole transport material doping to improve methyl ammonium lead bromide perovskite-based high open-circuit voltage solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014) 429-433.

[33] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, Long range balanced electron and hole transport lengths in organic–inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Science* 342 (2013) 344-347.

