Tanta University
Faculty of Science
Physics Department

Preparation and Characterization of Perovskite Solar Cells with and without Passivation Media

A Thesis

Submitted for the Degree of Master in physics
(Solid State Physics)

By

Radwa Esmael Abo-Shady

Physics Department
Faculty of Science, Tanta University

Supervisors

Prof. Dr. Hassanien Mohammed El-Labany

Prof. of Experimental Solid State Physics - Physics Department
Faculty of Science, Tanta University

Prof. Dr. Shaker Mabrouk Ebrahim

Prof. of Material Science Physics - Material Science Department
Institute of Graduate Studies and Research, Alexandria University

Lecturer. Dr. Ayman Moussa El-Tahan

Physics Department
Faculty of Science, Tanta University

2021

الملخص العربي

في هذه الدراسة ، تم تحضير وتوصيف خلايا البيروفسكايت الشمسية بإستخدام سلسلة متتالية من طرق التخميل التي تم تحضيرها بمواد معالجة مختلفة لإنتاج خلية شمسية عالية الكفاءة. فهذه الخلايا برغم نجاحها الساحق إلا أنها تواجه عده عقبات مثل الحواجز بين واجهات الطبقات وفي نفس الطبقة بين الحبيبات ، هذه الحواجز تقاوم مرور حاملات الشحنة. و للتغلب على هذا الخلل يتم استخدام وسائل التخميل في أغلب الطبقات.

تُستخدم الخلايا الشمسية البيروفسكايت التقليدية الخالية من طبقات مرور الفجوات (HTL) والتي يتم تصنيعها بواسطة طريقة التسلل و هي تسلل طبقة البيروفسكايت خلال القطب الكاربوني المسامي الذي تم تحضيره عن طريق تقنية الطباعة. تم تصنيع واختبار أربعة هياكل رئيسيةمن خلايا البيروفسكايت الشمسية وهي:

الخلية الأولى: ($FTO / BL\text{-}TiO_2 / MP\text{-}TiO_2 / MAPbI_3 / C$)

الخلية الثانية: ($FTO / BL\text{-}TiO_2 / MP\text{-}TiO_2 / MAPbI_{3-x}Cl_x / C$)

الخلية الثالثة: ($FTO / BL\text{-}TiO_2 / MP\text{-}TiO_2 / MAPbI_{3-x}Cl_x / CB / C$)

الخلية الرابعة ($FTO / BL\text{-}TiO_2 / MP\text{-}TiO_2 / TiCl_4 / MAPbI_{3-x}Cl_x /CB/C$)

الفصل الأول يتضمن مقدمة عن أهمية مصادر الطاقة المتجددة و إتجاه جميع الدول لإستخدام الطاقة الشمسية و تصنيع اجيال مختلفة من الخلايا الشمسية و طريقة عملها ثم التركيز على الجيل الثالث من الخلايا الشمسية والذي يتضمن خلايا البيروفسكايت الشمسية و انواعها المختلفة و العيوب التي تواجهها و كيفية التغلب عليها.

الفصل الثاني يعرض نتائج الأبحاث السابقة منذ عام ٢٠١٢ حتى عام ٢٠٢٠ و النتائج التي اظهرتها عن خلايا البيروفسكايت الشمسية الخالية من طبقة نقل الثقوب و المصنعة بطريقة التسلل و المعالجة بوسائل مختلفة من التخميل الكيميائي.

الفصل الثالث يتضمن المواد الكيميائية المستخدمة لإجراء البحث و كيفية صناعة خلايا البيروفسكايت الشمسية المختلفة و معالجتها بطرق التخميل ، في البداية تم إجراء التخميل الذاتي في بنية طبقة حصاد الضوء ($MAPbI_3$) ، تم تنفيذه من خلال اضافة نسبة صغيرة ١٠% من كلوريد الرصاص أثناء تحضير البنية الأساسية للحلية لتصبح طبقة تجميع

الضوء عباره عن ($MAPbI_{3-x}Cl_x$)، تم تصنيع MA_3PbI_3 و $MA_3PbI_{3-x}Cl_x$ا لمستخدمان عبر طريقة الخطوة الواحدة. ثانيا نتجه إلي تقنية التخميل السطحي على الطبقة النشطة عن طريق عملية المعالجة بمذيب غير قطبي مناسب مثل الكلوروبنزين (CB). و في النهاية ، تم استهداف طريقة تخميل الواجهة بين طبقة نقل الإلكترون (ETL) والطبقة النشطة لتحقيق جهات اتصال انتقائية إلكترونية فعالة. تم تصنيع الجسيمات النانوية من ثاني اكسيد التيتانيوم (TiO_2) المستخدمة في تصنيع طبقة نقل الإلكترونات المسامية (ETL) عبر طريقة النمو الحراري المائي ، يتم ترسيب طبقة نقل إلكترونات جديدة مصنوعة من $TiCl_4$ بطريقة الغمس على الطبقة المسامية TiO_2 .

يحتوي الفصل الرابع على نتائج التى حصلنا عليها من خلال تقنيات توصيف مختلفة مثل المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM) والتحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي (UV-VIS) و مطيافية اللمعان الضوئي (PL) و مطياف فوريه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) و المسح المجهري الإلكتروني (SEM) وحيود الأشعة السينية(XRD) .

عند تحضير مركبات البيروفسكايت تم توصيفها بحيود الأشعة السينية (XRD) للتأكد من تكوين المركب حيث أظهر مركب $MAPbI_3$ و مركب $MAPbI_{3-x}Cl_x$ بنية تركيب ناجحه و لكن في حالة ال $MAPbI_{3-x}Cl_x$ نجد القمم (003) ، (009) عند , $38.9°$, $12.9°$ التي تكون خاصة بال PbI معناه انه يوجد فائض من لم يذوب مما اضاف للخلية من تخميل حيث أنه يترسب الفائض بين الحبيبات مما يمنع اعاده تركيب الشحنات مرة اخرى. و قياس مطياف فوريه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) أظهر تكوين الروابط في المركبين و أظهرت القمة عند $711cm^{-1}$ في المركب $MAPbI_{3-x}Cl_x$ الرابطة بين C-Cl نتيجة لإنضمام ال Cl .

أولاً من خلال تطبيق طريقة التخميل الذاتي ، نجد عن طريق قياس مدى امتصاص و قياس فجوة النطاق بال (UV-VIS) أن حافة الامتحاص الخاصه بالمركب الجديد $MAPbI_{3-x}Cl_x$ تكون عند 750 nm اكبر قليلا من حافة الامتصاص لدى $MAPbI_3$ التي تكون عند 748 nm كما يظهر $MAPbI_{3-x}Cl_x$ ايضا منحنى امتصاص أعلى و فجوة نطاق 1.49 eV اكبر من فجوة نطاق 1.45 eV الخاصة ب $MAPbI_3$ ، فهذه البنية الجديدة تحتوي على فجوة نطاق موسعة تتيح حساسية الأشعة فوق البنفسجية الضوء لتقليل كثافة الخلل، و نلاحظ أن لفيلم $MAPbI_{3-x}Cl_x$ قمة اقل لمنحنى PL، مما يشير إلى الإثارة الأقل

ومعدل إعادة التركيب الأعلى، و عن طريق قياس ال SEM نلاحظ تكون حبوب بشكل اكبر حيث و تجانس السطح بشكل افضل، و تزداد كفاءة الخلايا الشمسية من ١,٦٣٪ بدون التخميل ، إلى ٤,٠٩٪ و زاد ال Jsc من (mA/cm^2) 16.8 الي(mA/cm^2) 18.52 و ال Voc من 0.227 V إلى 0.434 V ، فعندما يتحسن نقل الشحنات داخل الطبقة النشطة و يؤدي إلى مزيد من حركة حاملات الشحنة وامتصاص ضوء أعلى وكفاءة أعلى و التقليل من اعادة تركيب الشحنة مره أخرى.

و من أجل ضمان تبلور طبقة البيروفسكايت باستخدام الكلوروبنزين (CB) كمحلول مضاد للمذيبات ينتج عنه أغشية بيروفسكايت مستوية ذات تجانس عالي وخالية من الثقوب ، زادت الكفاءة إلى ٤.٤٥٪ و زاد ال Jsc الي (mA/cm^2) 19.66 و ال Voc إلى 436 V. 0 و نلاحظ أن لفيلم $MAPbI_{3-x}Cl_x$ بدون معالجة CB تعطي قمة اقل لمنحنى PL، مما يشير إلى الإثارة الأقل ومعدل إعادة التركيب الأعلى من الطبقة الرقيقة $MAPbI_{3-x}Cl_x$المعالجة بواسطة CB ، كما زاد معدل امتصاص الضوء و حافة الامتصاص وصلت إلي 758nm ، و زادت فجوة النطاق إلى 1.54eV . فعندما عولجت الخلية بعملية غسل بالكلوروبنزين ، تم الحصول على حجم حبيبات أكبر وتضاريس سطح بلورية موحدة ومعبأة بكثافة كما أدى إلى تقليل إعادة تركيب الشحنة ، وتحسين نقل الشحنة عبر الطبقة ، وتحقيق أغشية بيروفسكايت بسطح أكثر نعومة من التي لا تحتوي على مضادات للمذيبات.

و بما أن خلايا البيروفسكايت الشمسية تتكون من عدة طبقات تنتقل بينها الشحنات فيما بينها، وعندما تكون كل طبقة أقل ارتباطًا بالطبقة الأخرى ، فإنها تُظهر مقاومة السلسلة التي تزيد من حدوث إعادة تركيب الشحنة، للتغلب على هذه المقاومة ، فإن الخلية ذات الطبقة الجديدة من معالجة $TiCl_4$ لها سطح مسامي متجانس ومناسب لتسلل البيروفسكايت و تعطي كفاءة أعلى، مع العلم أنه عند اجراء قياس مدى الإمتصاص نجد أن امتصاص طبقة $MP\text{-}TiO_2$ زاد مع اضافة طبقة رقيقة من محلول $TiCl_4$ و مع ذلك بالمقارنة بين الخلية بدون التخميل والخلايا الأخرى بالسلسلة المتتالية من طرق التخميل نجد أن سلسلة طرق التخميل تحدث فرقًا كبيرًا في الآداء وكفاءة الخلايا و لوحظ أن الخلية المثلى هي التي تم تصنيعها بجميع طرق التخميل التي تتمتع بأفضل أداء على الخلايا الثلاث الأخرى ذاتالكفاءة ٦,٥% ، و Jsc (mA/cm^2) 20 و ال Voc 0.56 V , و ذلك لأن هذه المعالجة أدت إلى نعومة سطح طبقة نقل الالكترونات و شكلها المتجانس الذي سمح للبيروفسكايت بالتغلغل

خلاله و يكون التداخل افضل لمنع اعادة تركيب الشحنات مرة اخرى بحيث تكون البنية الجديدة ذات الأداء الأعلى هي:

(FTO / BL-TiO_2 / MP-TiO_2 /$TiCl_4$/ $MAPbI_{3-x}Cl_x$/ CB/CCE)

أدت هذه السلسلة المتعاقبة من طرق التخميل إلى تحسين كفاءة الجهاز وتقليل إعادة تركيب ناقلات الشحن والوصول إلى الطريقة المثلى للخلية الشمسية بيروفسكايت ذات التكوين المسامي التقليدي الخالية من طبقة نقل الفجوات (HTL) .

جامعة طنطا
كلية العلوم
قسم الفيزياء

تحضير و توصيف خلايا البيروفسكايت الشمسية بوسائل التخميل و بدون وسائل التخميل

رسالة مقدمة للحصول على درجة الماجستير فى العلوم فى الفيزياء

مقدمة من

رضوى اسماعيل ابوشادي سعد

قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة طنطا

المشرفون

أ.د/ حسنين محمد اللباني

أستاذ فيزياء الجوامد التجريبية - قسم الفيزياء
كلية العلوم- جامعة طنطا

أ.د/ شاكر مبروك إبراهيم

أستاذ علوم المواد - قسم علوم المواد - معهد الدراسات العليا و البحوث - جامعة الأسكندرية

د/ أيمن موسى الطحان

قسم الفيزياء
كلية العلوم- جامعة طنطا

٢٠٢١