

بررسی ویژگی‌های فتولتایی سلول خورشیدی بسپاری حاوی نقاط کوانتومی با لیگاند پروسکایتی

رضوان سلطانی^۱ و علی اصغر کتباب^{۲*}

۱- دانشجوی دکترا گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- استاد گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۶، بازنگری: مرداد ۱۳۹۶، پذیرش: شهریور ۱۳۹۶

چکیده: در مطالعه حاضر برای نخستین بار اثر حضور نقاط کوانتومی سرب سولفید و تعویض لیگاند آن از لیگاند عایق و بلند زنجیره اولئیک اسید به لیگاند پروسکایتی کوتاه زنجیره متیل آمونیم سرب پدید بر ویژگی‌های فتولتایی سلول خورشیدی ناهمگون حجمی بر پایه بسپار پلی تری هگزیل تیوفن (P3HT) و یکی از مشتقات فولرن‌ها (PC₆₁BM) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج طیف جذبی به دست آمده در محدوده طول موج‌های مرئی و نزدیک به فروسرخ، بهبود جذب فوتون بسپار P3HT بر اثر حضور نقاط کوانتومی حاوی هر دو نوع لیگاند را نشان می‌دهد. همچنین، نتایج اندازه‌گیری طیف نشری نیز بیانگر بهبود جدایش اگزیتون در سلول‌های خورشیدی سه‌تایی نسبت به نوع دوتایی آن است، به گونه‌ای که نتایج یادشده انتقال الکترون از P3HT به نقاط کوانتومی و انتقال حفره از نقاط کوانتومی به P3HT را در فیلم‌های فعال نوری حاوی نقاط کوانتومی با هر دو نوع لیگاند را اثبات می‌کند. اندازه‌گیری ویژگی‌های فتولتایی سلول‌های خورشیدی تهیه شده، بیانگر این مطلب است که استفاده از نقاط کوانتومی حاوی لیگاند پروسکایتی سبب افزایش بیشتر بازدهی سلول خورشیدی می‌شود، به گونه‌ای که با افزودن ۶٪ وزنی نقاط کوانتومی حاوی لیگاند پروسکایتی، بازدهی سلول خورشیدی به مقدار ۶٪ افزایش می‌یابد. این در حالی است که حضور نقاط کوانتومی حاوی لیگاند اولئیک اسیدی نه تنها سبب بهبود بازدهی سلول خورشیدی نمی‌شود، بلکه بازده تبدیل سلول را نیز کاهش می‌دهد. این تفاوت را می‌توان به عایق بودن زنجیرهای طویل اولئیک اسید و بیشتر بودن سرعت حرکت ذرات باردار در لایه فعال نوری حاوی نقاط کوانتومی با لیگاند پروسکایتی ارتباط داد.

واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی بسپاری، سلول خورشیدی سه‌تایی، نقاط کوانتومی، حساس کننده، سرب سولفید

مقدمه

نوری با ساختار ناهمگون حجمی حاوی یک ماده الکترون دهنده (نوع p) و یک ماده الکترون گیرنده (نوع n) ساخته می‌شوند. این گروه از سلول‌های خورشیدی دارای نقاط ضعیفی مانند تحرک کم بارهای الکتریکی، طول نفوذ کم اگزیتون‌ها^۱ و جذب ناقص طیف خورشیدی هستند [۲]. جذب ناقص این نوع از سلول‌های

سلول‌های خورشیدی آلی به دلیل امکان تولید و ساخت در مقیاس صنعتی با هزینه کم، انعطاف‌پذیری و شفافیت، جایگزین مناسبی برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بشمار می‌روند [۱]. اغلب این سلول‌های خورشیدی بر پایه لایه فعال

1. Excitons

یادشده در بالا را مرتفع کرد [۱۷]. در مطالعه حاضر نقاط کوانتومی سرب سولفید به دلیل انرژی گاف کم (۰.۴۱ eV) و شعاع بور زیاد (۱۸ nm) انتخاب شدند [۱۸]. نقاط کوانتومی تهیه شده دارای لیگاند OA بوده و به منظور برطرف کردن مشکلات ناشی از وجود لیگاند عایق و بلند زنجیره اولئیک اسید (OA) که موجب کاهش بازده تبدیل سلول می‌شود، فرایند تعویض لیگاند از لیگاند عایق و بلند زنجیره OA به لیگاند کوتاه زنجیره پروسکایتی صورت پذیرفت. از میان تمامی لیگاندهای مورد استفاده توسط سایر پژوهشگران، لیگاند پروسکایتی متیل‌آمونیم‌سرب یدید (MA_4PbI_6) به دلیل داشتن قابلیت انتقال بار الکتریکی بسیار خوب که ناشی از نظم شبکه بلور آن و پایداری بالا در مقابل اکسایش است، انتخاب شد [۱۹]. در مرحله بعد، سلول‌های خورشیدی حاوی لایه فعال نوری بر پایه $P3HT:PC_{61}BM$ و مقادیر متفاوتی از نقاط کوانتومی سرب سولفید دارای لیگاند پروسکایتی با طول کوتاه ساخته و ویژگی‌های نوری و فتوولتایی آن‌ها بررسی شده است. بر اساس اطلاعات موجود این نخستین باری است که چنین نقاط کوانتومی با لیگاند پروسکایتی در لایه فعال نوری سلول خورشیدی بسیاری استفاده می‌شود. در نهایت ویژگی‌های نوری و فتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی مقادیر متفاوتی از نقاط کوانتومی پس‌وپیش از فرایند تعویض لیگاند با یکدیگر مقایسه می‌شود.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

سرب اکسید (PbO) با خلوص ۹۹/۹۹٪، اولئیک اسید (OA)، ۱- اکتادیسین (ODE)، هگزامتیل‌دی‌زیلاتین (HDMT)، محلول ۳۳٪ وزنی متیل‌آمین در اتانول خالص، محلول ۵۷٪ وزنی هیدرویدیک اسید در آب (بدون پایدارکننده)، دی‌اتیل اتر خشک، نیتریک اسید ۶۵٪، سولفوریک اسید ۹۸٪ و ۱ و ۲ دی‌کلروبنزن خشک (o-DCB) که از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شدند. سرب یدید ۹۹/۹۹٪، تولوئن خشک و N,N -دی‌متیل فرم‌آمید

خورشیدی با استفاده از مواد حساس کننده مانند بسیارهایی با انرژی گاف کم [۳ تا ۵]، کوچک مولکول‌ها [۶ و ۷] و رنگدانه‌ها [۸ و ۹] در ساختار لایه فعال نوری آن‌ها قابل حل است که به این گروه از سلول‌های خورشیدی، سلول‌های خورشیدی سه‌تایی گویند. سلول‌های خورشیدی سه‌تایی به دلیل جذب وسیع‌تر نور خورشید نسبت به سلول‌های خورشیدی دو تایی از بازدهی تبدیل انرژی الکتریکی بالاتری برخوردار هستند.

نقاط کوانتومی نیم‌رسانا نیز از جمله جاذب‌های نوری قابل اطمینان هستند، به این دلیل که ویژگی‌های منحصر به فردی مانند: انرژی گاف قابل تنظیم، شیمی سطح قابل تغییر و قابلیت تولید چندین اگزیتون با جذب یک فوتون را دارند. به‌ویژه اینکه با تغییر اندازه نقاط کوانتومی، می‌توان مقدار جذب آن‌ها را تغییر داد [۱۰ و ۱۱]. طی سال‌های گذشته نقاط کوانتومی متفاوتی همانند $CdSe$ [۱۲]، PbS [۱۳]، $CdTe$ [۱۴] و InP [۱۵] به منظور بهبود بازدهی، از طریق پهن‌تر کردن طیف جذبی و بهینه کردن جدایش و جمع‌آوری بار الکتریکی در ساختار سلول‌های خورشیدی بسیاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با توجه به مزایای ذکر شده برای نقاط کوانتومی، سلول‌های خورشیدی حاوی این مواد دارای بازدهی ضعیفی هستند که یکی از دلایل آن ویژگی عایق بودن لیگاند الئیک اسیدی است که برای پراکنش یکنواخت بیشتر نقاط کوانتومی در بسترهای $PC_{61}BM$ آلی مورد استفاده قرار گرفت. بهبود پراکنش نقاط کوانتومی در زمینه‌های آلی بر اثر حضور لیگاند الئیک ناشی از آن است که این لیگاند از سر اکسیژن خود به نقاط کوانتومی متصل شده و سربلند زنجیره اولئیک آن حلالیت در زمینه‌های آلی را میسر می‌سازد اما همین سر اولئیک به دلیل ساختار عایق خود انتقال بار الکتریکی را دچار اختلال می‌کند. برای رفع این مشکل می‌توان از لیگاندهای با طول کمتر مانند تیول‌ها [۱۶] استفاده کرد. اگرچه حساسیت بالای این لیگاندهای آلی به اکسیژن و رطوبت، سبب ناپایداری الکتریکی این گروه از مواد می‌شود. به‌تازگی استفاده از ترکیبات هالید مانند یدید در زمان تهیه نقاط کوانتومی مورد بررسی قرار گرفته است تا بتوان مشکل

تولون انجام شد. بلورهای سفید رنگ تشکیل شده، در طی ۲۴ ساعت تحت خلاء خشک و در جعبه دستکشی^۱ حاوی نیتروژن نگهداری شدند. سپس $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ و PbI_2 با نسبت مولی ۴:۱ در DMF خشک و به مدت یک ساعت در دمای 100°C داخل جعبه دستکشی حاوی نیتروژن مخلوط شده تا متیل آمونیم سرب بدید تهیه شود.

تهیه نقاط کوانتومی سرب سولفید با لیگاند پروسکایتی

بدین منظور لیگاند اولئیک اسیدی موجود در ساختار سرب سولفید با لیگاند پروسکایتی بر اساس روش پیشنهادی توسط سینتیک و همکارانش [۱۹] جایگزین شد. به این صورت که محلول سرب سولفید در نرمال هگزان (5 mg. ml^{-1}) به محلول ۳٪ وزنی $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6$ در DMF با نسبت حجمی ۱:۱ افزوده و در دمای محیط به مدت ۵ ثانیه تکان داده شد. در این حالت تغییر فاز در نانوذرات رخ داده و نانوذرات در فاز DMF حل و نرمال هگزان به صورت فاز شفاف روی آن قرار گرفت. نرمال هگزان شفاف با استفاده از یک پیپت پاستور برداشته شده و نانوذرات باقیمانده در DMF دو بار با استفاده از نرمال هگزان به منظور استخراج OAهای باقیمانده شستشو داده شد. در نهایت نانوذرات با استفاده از دستگاه گریزانه جدا و در DMF حل شدند تا محلولی با غلظت 20 mg. ml^{-1} به دست آمده آید. ساختار نهایی ساختاری هسته-پوسته است که سرب سولفید در داخل پوسته‌ای نازک از پروسکایت قرار دارد و از این پس PbI_6/PbS خوانده می‌شود.

ساخت سلول‌های فتوولتایی

تمامی سلول‌های خورشیدی در پروژه حاضر با استفاده از روش دکتر بلید^۲ در دمای محیط و با استفاده از ساختار معکوس همانند آنچه که در شکل ۱- الف نشان داده شده است، تهیه شده‌اند. سلول‌های ساخته شده شامل یک لایه قلع اکسید هیبرید شده با استفاده از ایندیم (ITO) هستند که بر روی شیشه پوشش داده و به عنوان آند

(DMF) که از شرکت Alfa Aesar تأمین شدند. همه مواد یاد شده بدون هیچگونه تغییری مورد استفاده قرار گرفتند. بسیار Poly-(3-hexylthiophene-2,5-diyl) یا P3HT با نام تجاری Sepiolid با آرایش مولکولی P200 که از شرکت BASF آلمان خریداری و یکی از مشتقات فولرن PC_{61}BM با خلوص ۹۹٫۵٪ که از Solenne BV تأمین شد.

تهیه نقاط کوانتومی سرب سولفید

نقاط کوانتومی سرب سولفید بر اساس روش یاد شده در مراجع، تهیه شده است [۲۰]. بدین ترتیب که ابتدا پیش ماده سرب التات به صورت درجا از طریق حل کردن PbO در OA تحت خلاء و در دمای 130°C طی یک ساعت تهیه شد. همچنین، پیش ماده گوگردی از طریق حل کردن ماده HDMT در حلال اکتادیان (ODE) به دست آمده آمد. سپس محلول به دست آمده، یک باره به پیش ماده سرب التات تحت اتمسفر آرگون و دمای 150°C که به شدت در حال به هم خوردن بود، افزوده شد (نسبت مولی سرب به گوگرد ۲/۰ به ۱/۷ بود). پس از خنک شدن این محلول تا دمای محیط، ODE افزوده شده و در سه مرحله شستشو صورت گرفت. فرایند شستشو از طریق رسوب دادن با اتانول خشک، سپس جداسازی با دستگاه گریزانه در دور 6000 rpm و حل کردن دوباره در نرمال هگزان خشک انجام شد. در نهایت نقاط کوانتومی تهیه شده در تولون خشک حل شد.

تهیه متیل آمونیم سرب بدید $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6$

برای این منظور، ابتدا متیل آمونیم بدید $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})$ به روش زیر تهیه شد. مقدار مول مساوی از هیدرویدیک اسید به صورت قطره قطره به محلول خنک شده اتانول خالص و متیل آمین (۱۰٪ وزنی) که به شدت هم می‌خورد، افزوده شد. مخلوط با استفاده از فرایند تبخیر دوار تبدیل به بلور شده و پس از دو بار شستشو با دی اتیل اتر خشک و سپس یک ساعت با دی اتیل اتر بازروانی و دوباره فرایند بلوری شدن از محلول با نسبت ۵ به ۱ اتانول به

1. Glove box

2. Doctor blade

جریان با تغییرات ولتاژ (J-V) است. اطلاعاتی که از این منحنی قابل استخراج هستند عبارتند از: چگالی جریان اتصال کوتاه^۲ (J_{sc})، ولتاژ مدار باز^۳ (V_{oc})، فاکتور کارایی^۴ (FF) و بازدهی تبدیل توان^۵ (PCE). ویژگی‌های J-V سلول‌های خورشیدی تهیه‌شده با استفاده از دستگاه ساخته‌شده توسط شرکت BoTest صورت گرفته و تأمین نوری از طریق شبیه‌ساز نوری Oriol Sol 1A شرکت Newport با طیف تابشی ۱.۵ G و توان خارجی (EQE) با استفاده از دستگاه QE-R Solar Cell Spectral Response Measurement System شرکت Enli Technology Company اندازه‌گیری شد. دقت اندازه‌گیری و محاسبات در تمامی مشخصات فتوولتایی چهار رقم اعشار است که اعداد بیان شده در متن به دو رقم اعشار گرد شده‌اند. بازدهی کوانتومی خارجی به صورت نسبت میان بارهای الکتریکی جمع‌آوری‌شده به تعداد فوتون‌های تابیده‌شده در هر طول موج تعریف می‌شود. طیف جذبی نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis مدل Perkin Elmer Lambda ارزیابی شد.

طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه

طیف FT-IR با استفاده از طیف‌سنج VERTEX-70 شرکت Bruker Optik GmbH و از طریق روش انعکاس کلی تقلیل یافته اندازه‌گیری شده است.

اندازه‌گیری طیف نشری

فیلم‌های فعال نوری تهیه‌شده با استفاده از تک‌فام‌ساز (HRS-2) $600 \text{ lines mm}^{-1}$ و با استفاده از لیزر با طول موج 405 nm تهییج شدند و طیف نشری آن‌ها با استفاده از آشکارساز ایندیم گالیوم آرسناید InGaAs نمایان شدند. تمام طیف‌های نشری بر اساس چگالی نوری نمونه‌ها در طول موج تهییج اصلاح شده‌اند.

مورد استفاده قرار گرفت. سپس، یک لایه روی اکسید (ZnO) به ضخامت 40 nm به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون بر آن پوشش داده شد. در مرحله بعد، لایه فعال نوری حاوی $\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}$ با ضخامت حدود 80 nm بر لایه ZnO قرار داده شد. لایه بعدی که یک لایه PEDOT:PSS است به عنوان یک لایه انتقال‌دهنده حفره بشمار رفت. در نهایت لایه نقره با ضخامت 100 nm به عنوان لایه کاتد سلول خورشیدی از طریق تبخیر حرارتی (با استفاده از دستگاه Thermal evaporator ساخت کشور آلمان) تحت خلاء معادل $6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ پوشش‌دهی شد. تمامی لایه‌ها به جز نقره با استفاده از دکتر بلید (ساخت کشور آلمان) تهیه شدند. برای تهیه لایه فعال نوری در تمامی سلول‌های ساخته‌شده، ابتدا محلول $\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}$ در حلال ODCB با غلظت 20 mg. ml^{-1} در دمای 80°C و در داخل جعبه دستکشی تهیه شد. سپس مقدار موردنیاز از محلول نانوذره در حلال DMF به محلول موردنظر افزوده و در دمای 80°C و در داخل جعبه دستکشی تا رسیدن به محلول یکنواخت مخلوط شدند. در تمامی سلول‌های ساخته‌شده نسبت بسپار به فولرن و نانوذره ۱:۱ است، بدین معنی که با افزایش مقدار نانوذره مقدار فولرن کاهش می‌یابد. ساختار شیمیایی و ترازهای انرژی مواد مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. اعداد نشان داده شده برای ترازهای انرژی ماده PbS/PbI_6 در شکل ۱-ب، مربوط به اندازه‌گیری‌های صورت گرفته توسط برون^۱ و همکارانش برای ماده سرب سولفید حاوی لیگاند تتراپوتیل آمونیم یدید است. از آنجایی که پوسته خارجی نقاط کوانتومی تهیه‌شده از ید تشکیل شده است، می‌توان ترازهای انرژی والانس و رسانایی آن را معادل لیگاند تتراپوتیل آمونیم یدید و برابر 5.7 eV و 4.5 eV دانست [۲۱].

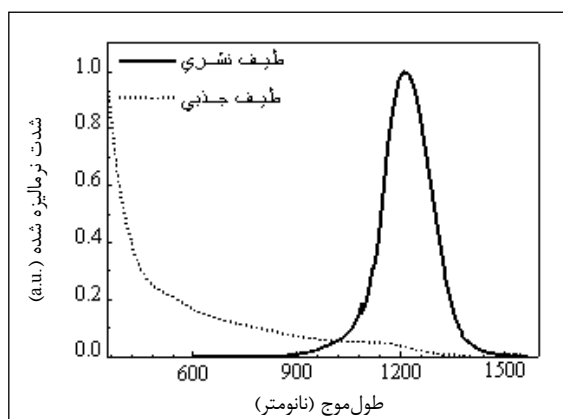
روش‌های اندازه‌گیری عملکرد سلول‌های خورشیدی تهیه‌شده

ارزیابی ویژگی‌های فتوولتایی

یکی از روش‌های ارزیابی قابلیت تبدیل فوتون به جریان الکتریسیته در سلول‌های خورشیدی، اندازه‌گیری منحنی تغییر

1. Brown 2. Short circuit current density 3. Open circuit voltage 4. Fill factor 5. Power conversion efficiency

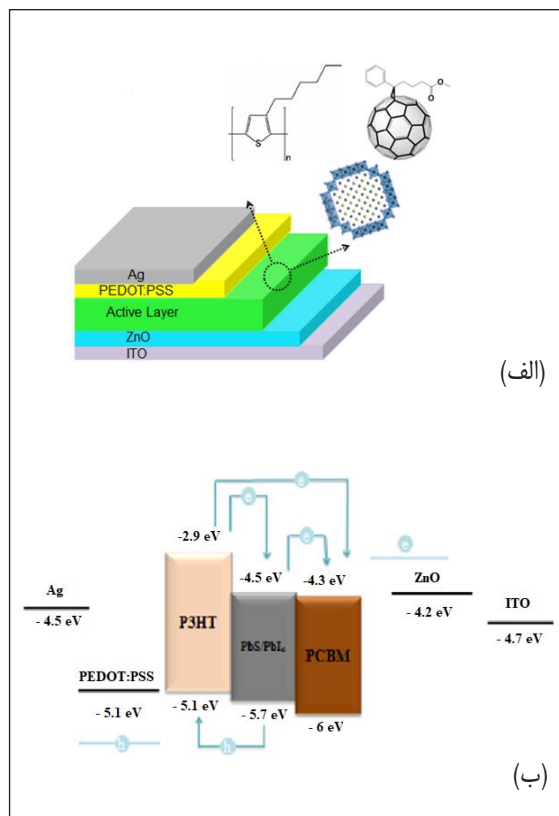
[۲۲]. با استفاده از نمودار جذب نسبت به اندازه ذره که در گذشته توسط ایتسکوس^۱ و همکارانش گزارش شده است، اندازه نقاط کوانتومی سرب سولفید حاوی لیگاند اولئیک اسید تهیه شده معادل ۳٫۸ nm است. ترازهای رسانایی و ظرفیت نقاط کوانتومی سرب سولفید با اندازه ذرات ۳٫۸ nm اندازه گیری شده که با استفاده از روش ولتامتری چرخشی توسط ایشان معادل با ۴٫۲ eV- و ۵٫۲۵ eV- نسبت به خلاء گزارش شده است [۲۳].



شکل ۲ طیف جذبی و نشری نقاط کوانتومی سرب سولفید حاوی لیگاند اولئیک اسید

در مرحله بعد، نقاط کوانتومی تهیه شده در زمینه‌ای از P3HT:PC₆₁BM قرار داده شد و ویژگی‌های سلول خورشیدی معکوس ساخته شده با استفاده از لایه فعال نوری یاد شده مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی‌های فتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با درصد‌های متفاوت از نقاط کوانتومی حاوی لیگاند اولئیک اسید در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزودن نقاط کوانتومی و افزایش درصد آن ویژگی‌های فتوولتایی شامل J_{SC} ، V_{OC} و PCE دچار افت شده و این موضوع برخلاف آن چیزی است که انتظار می‌رود زیرا که بر اساس آنچه که در شکل ۱-ب نشان داده شده است، ترازهای انرژی مواد مورد استفاده به صورت آبشاری هستند. بنابراین، فوتون‌های ناحیه مرئی که با P3HT



شکل ۱. ساختار سلول خورشیدی هیبریدی شده در این پروژه و ساختار شیمیایی مواد مورد استفاده و (ب) نمودار ترازهای انرژی مربوط

نتیجه‌ها و بحث

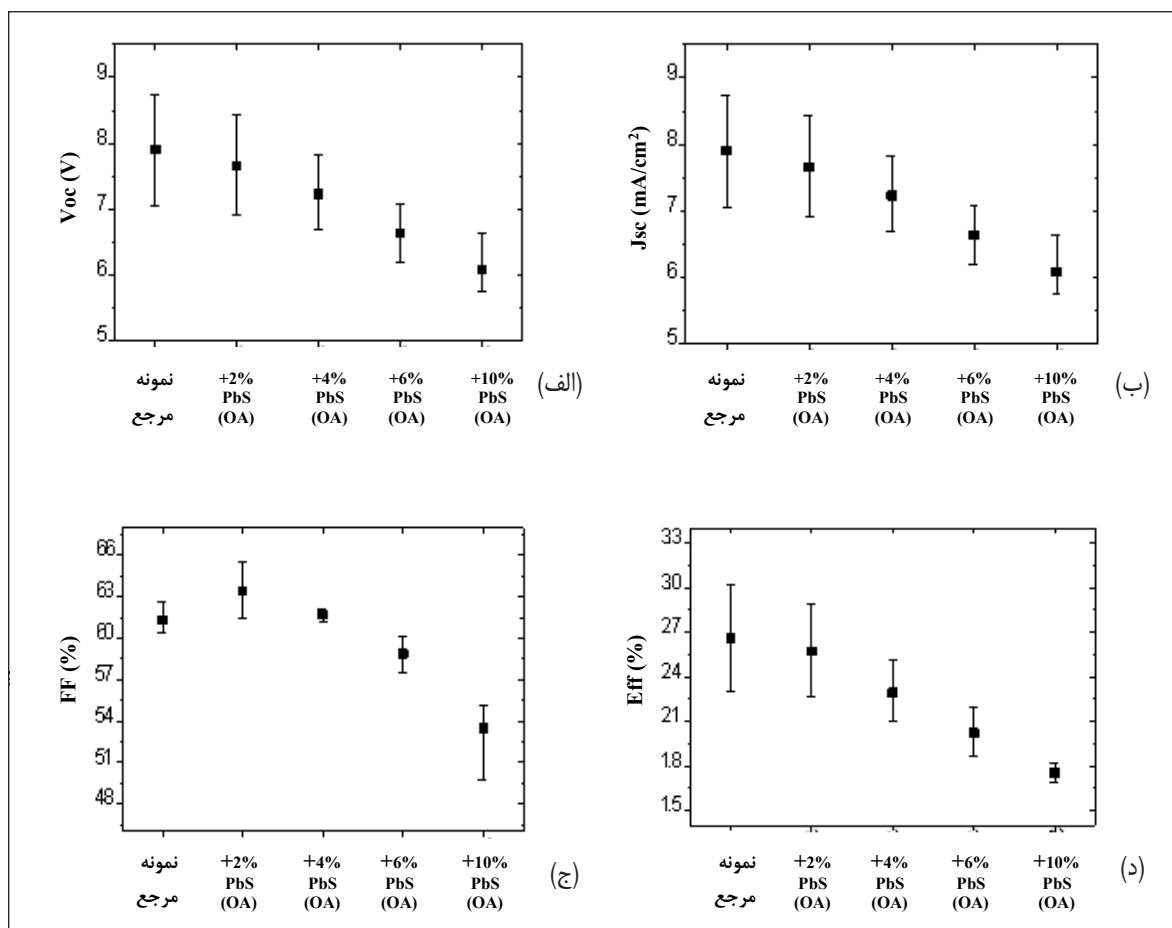
نقاط کوانتومی حاوی لیگاند اولئیک اسید

روش مرسوم برای تهیه نقاط کوانتومی سرب سولفید با ابعاد یکنواخت و توزیع اندازه ذرات باریک، روش تزریق داغ است که در نهایت سبب تولید نقاط کوانتومی می‌شود که دارای لیگاند اولئیک اسید هستند. شکل ۲ طیف جذبی و نشری نقاط کوانتومی تهیه شده را نشان می‌دهد. چنانچه در این شکل نشان داده شده، نقاط کوانتومی تهیه و حل شده در حلال نرمال هگزان دارای نخستین پیک جذبی خود در ۱۱۲۴ nm هستند که با کاهش طول موج، شدت جذب نیز افزایش نشان می‌دهد، همانند آنچه که در طیف جذبی سایر نقاط کوانتومی نیز گزارش شده است

1. Itskos

از خود نشان می‌دهد که این موضوع نشان‌دهنده وقوع انتقال الکترون از P3HT به PbS است. فیلم PbS حاوی لیگاند اولئیک اسید نیز پس از تهیج با لیزر با طول موج ۴۵۰ nm پیک نشری در گستره ۱۲۰۰ nm از خود نشان می‌دهد. همچنین، این شکل کاهش میزان نشر PbS در ناحیه IR بر اثر افزودن P3HT را نشان می‌دهد که بیانگر انتقال حفره از PbS به P3HT است. شکل ۴-ب نیز کاهش طیف PL، PbS بر اثر حضور PC₆₁BM را نشان می‌دهد که بیان‌کننده انتقال الکترون از PbS به PC₆₁BM است. بنابراین، طیف‌های نشری و ترازهای انرژی، انتقال‌های بارهای الکتریکی بیان شده را تأیید می‌کند.

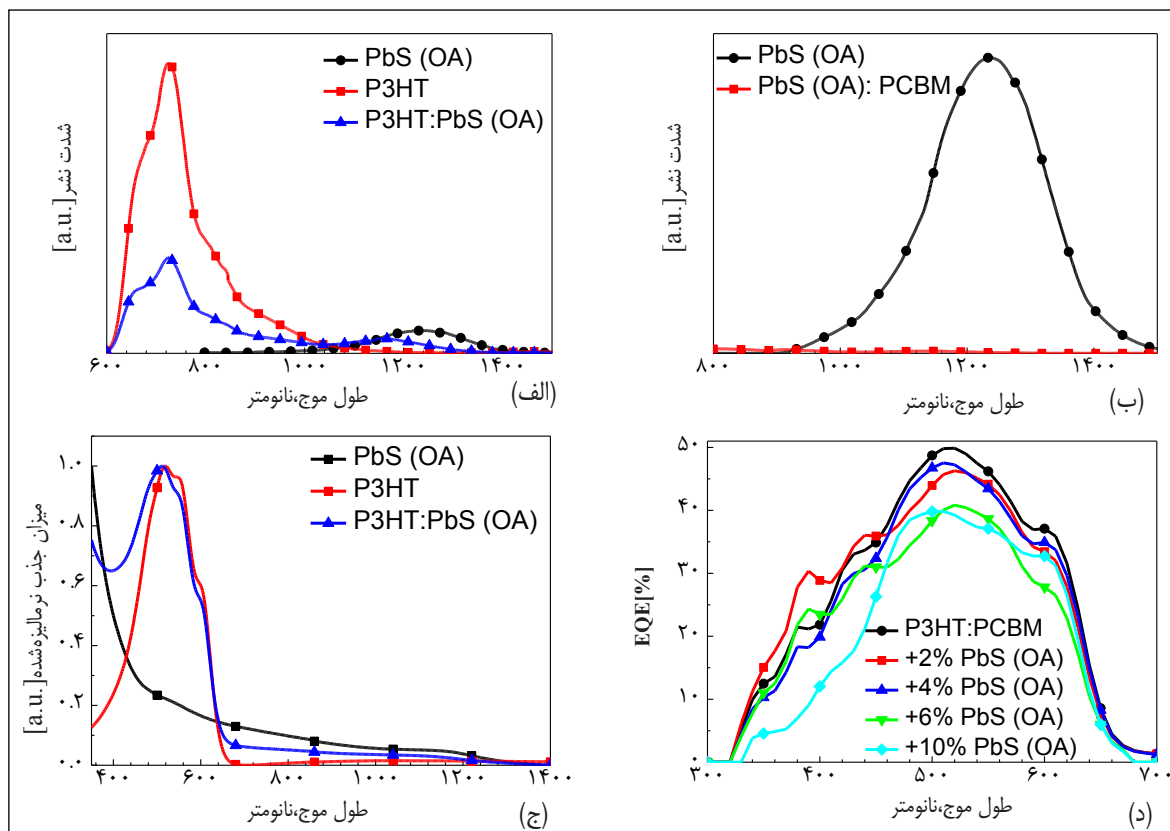
جذب می‌شوند، در فصل مشترک این ماده با PC₆₁BM و PbS جدا می‌شوند. افزون بر آن، فوتون‌های جذب‌شده با PbS در ناحیه مرئی و IR در فصل مشترک، این ماده با PC₆₁BM جدا می‌شوند و در نهایت حفره‌ها به P3HT و الکترون‌ها به PC₆₁BM منتقل و از طریق شبکه‌های این دو ماده به الکترودهای مربوطه انتقال داده می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۴-الف نشان داده شده است، پس از تهیج کردن فیلم P3HT با لیزر طول موج ۴۵۰ nm، طیف نشری آن دارای یک پیک اصلی در ۷۲۰ nm و شانه‌ای در ۶۷۰ nm است. با افزودن PbS به P3HT شدت طیف نشری آن کاهش در حدود ۷۰٪



شکل ۳ نمودار جعبه‌ای (الف) مشخصات فتولتایی ولتاژ مدار باز، (ب) جریان اتصال کوتاه، (ج) فاکتور کارایی و (د) بازدهی سلول خورشیدی حاوی نقاط کوانتومی با لیگاند اولئیک اسید

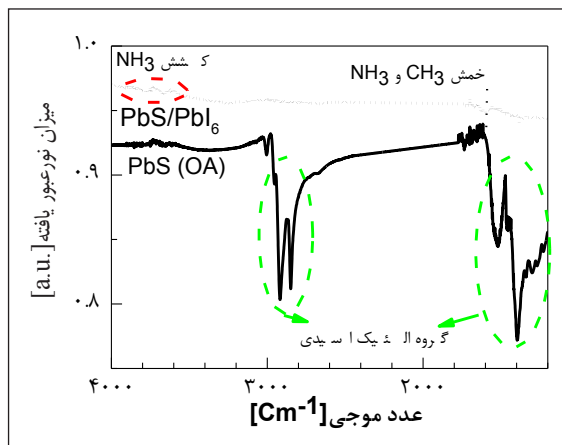
سرب سولفید و نمودار انرژی آبخاری شکل تمامی اجزا این انتظار را ایجاد می‌کند که افزودن PbS (OA) به سلول خورشیدی بر پایه P3HT:PC₆₁BM سبب بهبود کارایی سلول خورشیدی سه‌تایی نسبت به سلول خورشیدی دو تایی مرجع آن (P3HT:PC₆₁BM) شود. این در حالی است که نتایج به‌دست‌آمده و نشان داده‌شده در شکل ۳ نشان‌دهنده این مطلب نیستند. علت عمده کاهش PCE، کاهش J_{sc} است که منحنی‌های EQE نیز بیانگر این مطلب هستند (شکل ۴-د). این کاهش J_{sc} یا ناشی از ضعف در جذب فوتون است و یا ناشی از ضعف در جدایش، انتقال و جمع‌آوری بار الکتریکی است. همان‌گونه که اشاره شد، نتایج به‌دست‌آمده از طیف‌های جذبی و نشری (شکل‌های ۴-الف و ج) حاکی از

در شکل ۴-ج طیف جذبی نرمالیزه شده مربوط به فیلم‌های حاوی P3HT:PbS (OA) و P3HT:PCBM (OA) نشان داده‌شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، فیلم P3HT دارای یک پیک اصلی در گستره ۵۲۰ nm و دو شانه در محدوده‌های ۵۶۰ nm و ۶۰۰ nm است که با افزودن PbS طیف جذبی در ناحیه UV و FT-IR افزایش یافته است. حال آنکه نسبت شدت شانه‌ها نسبت به پیک اصلی کاهش نشان می‌دهد که بیانگر از بین رفتن نظم بلور زنجیره‌های P3HT بر اثر قرار گرفتن در مجاور نقاط کوانتومی PbS است. به این دلیل که نقاط کوانتومی در بین زنجیره‌های بسیاری قرار گرفته و مانع از تشکیل شبکه منظم بلور آن‌ها می‌شوند. بهبود طیف جذبی P3HT با افزودن نقاط کوانتومی



شکل ۴. طیف نشری فیلم‌های حاوی (الف) P3HT:PbS (OA) و P3HT:PCBM (OA) و (ب) PbS (OA) و PbS (OA):PCBM، (ج) طیف جذبی نرمالیزه شده فیلم‌های حاوی P3HT:PbS (OA) و P3HT:PCBM (OA) و (د) طیف بازدهی کوانتومی خارجی فیلم‌های حاوی مقادیر متفاوتی از PbS (OA)

موضوع سبب شد تا پیک‌های موجود در نمونه حاوی لیگاند اولئیک اسید به‌طور کامل مشخص و واضح باشند. به‌هرحال حذف شدن پیک‌های مشخصه OA در 1500 cm^{-1} و 1560 cm^{-1} و ظاهر شدن پیک خمشی NH_3 در 3000 cm^{-1} و کشش آن در 3600 cm^{-1} بیانگر بازدهی بالای جایگزینی لیگاند است.



شکل ۵. طیف FT-IR نقاط کوانتومی سرب سولفید حاوی لیگاند OA و MA_4PbI_6

تغییر لیگاند اولئیک اسید به پروسکایت سبب بهبود کلی جذب فوتون با لایه فعال نوری مربوطه در نواحی UV-Vis می‌شود (شکل ۶-الف). همچنین، پیک جذب فوتونیک نیز به طول‌موج‌های بیشتر انتقال می‌یابد (نمودار داخلی شکل ۶-الف). این کاهش انرژی جذب فوتون به دلیل بهبود جفت‌شدن نقاط کوانتومی، به هم ریختن طیف موجی آن و بهبود عبوردهی محیط دربرگیرنده نقاط کوانتومی است.

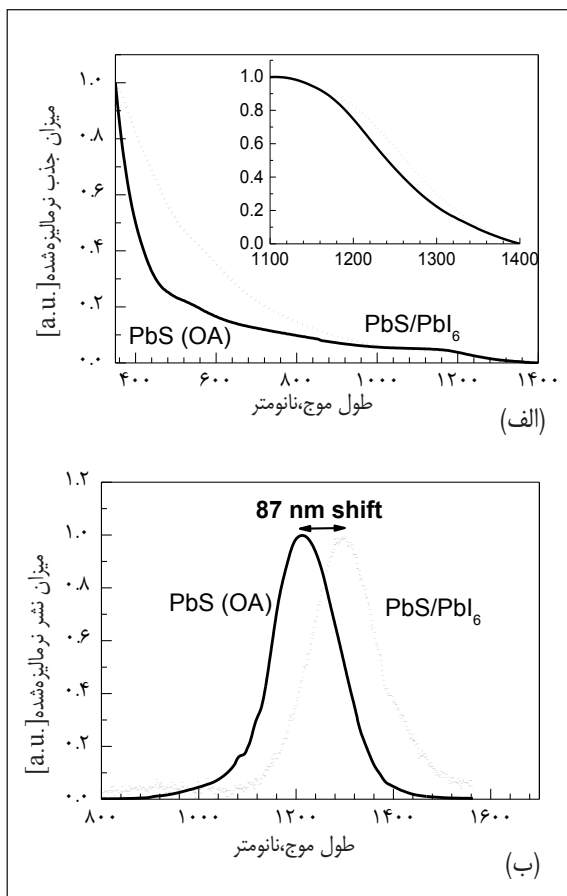
انتقال پیک نشری نقاط کوانتومی به طول‌موج‌های بالاتر به مقدار 87 nm بر اثر تغییر لیگاند (شکل ۶-ب) می‌تواند برگرفته از جفت شدن الکتریکی قوی‌تر نقاط کوانتومی در مجاورت هم باشد [۲۴].

بهبود طیف جذبی و جدایش بار الکتریکی هستند. بنابراین، کاهش J_{sc} سلول خورشیدی سه‌تایی تهیه‌شده را می‌توان به اختلال در انتقال بار الکتریکی به دلیل حضور لیگاند عایق و با طول زنجیره بلند اولئیک اسید نسبت داد [۲۲]. پس به‌منظور بهبود کارایی سلول خورشیدی، تعویض لیگاند اولئیک اسید با لیگاند با طول کوتاه‌تر که قابلیت انتقال بار الکتریکی را نیز داشته باشد، ضرورت دارد. همچنین، لیگاند پروسکایتی متیل‌آمونیم‌سرب یدید به دلیل دارا بودن قابلیت انتقال بار الکتریکی بسیار خوب که ناشی از نظم شبکه بلور آن و پایداری بالا در مقابل اکسایش، انتخاب شد [۱۹].

فرایند تعویض لیگاند

تعویض لیگاند از اولئیک اسید به متیل‌آمونیم‌سرب یدید سبب تشکیل یک ساختار هسته-پوسته با مرکز سرب سولفید و پوسته نازک پروسکایتی می‌شود [۱۹] که به‌صورت PbS/PbI_6 نشان داده می‌شود. در پروژه حاضر، نخستین شاهد بر موفق بودن فرایند تعویض لیگاند، رسوب کردن نقاط کوانتومی در حلال نرمال‌هگزان است [۱۹]. بدین‌صورت که سرب سولفید حاوی لیگاند اولئیک اسید به‌راحتی در حلال نرمال‌هگزان حل‌شده و محلول بسیار پایداری را ایجاد می‌کند. به‌محض تغییر لیگاند تمامی نقاط کوانتومی در این حلال رسوب می‌کند حال آنکه حالیت آن‌ها در حلال DMF بسیار خوب و بدون رسوب است که این موضوع همان‌گونه که اشاره شد، نخستین شاهد عینی بر تعویض موفقیت‌آمیز لیگاند است. به‌منظور بررسی کیفی و کمی این موضوع، طیف‌های FT-IR نمونه‌ها پیش و پس از تغییر لیگاند (شکل ۵) مورد بررسی قرار گرفت. پیک‌های به‌دست‌آمده در نمونه حاوی لیگاند پروسکایتی بسیار ضعیف هستند که این موضوع ناشی از عدم قابلیت تشکیل فیلم یکنواخت با این ماده و ترک‌های بسیار زیاد فیلم تشکیل‌شده از آن است. این در حالی است که فیلم تشکیل‌شده از نقاط کوانتومی حاوی لیگاند اولئیک اسید، به دلیل حضور این گروه به‌طور کامل یکنواخت بوده و این

کاهش چشمگیری را از خود نشان می‌دهد که علت آن تخریب ریخت بهینه بستر بسیاری به دلیل حضور نقاط کوانتومی است. بنابراین، بهترین بازدهی سلول خورشیدی در ترکیب درصد ۶٪ و معادل ۳۴٪ بوده که نسبت به بستر بدون نقاط کوانتومی افزایش ۳۶٪ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که اشاره شد یکی از دلایل این بهبود، افزایش جریان اتصال کوتاه است که نتایج EQE (شکل ۷-ب) نیز بیانگر این مطلب است. همان‌طور که در طیف EQE مشاهده می‌شود با افزودن نقاط کوانتومی میزان بازدهی کوانتومی خارجی در تمامی گستره طول موجی بهبود می‌یابد که علت آن بهبود جذب فوتون بر اثر حضور PbS/PbI_6 است. شکل ۷-ج بهبود جذب P3HT در طول موج‌های بالای ۷۰۰ nm بر اثر حضور نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد. همچنین، بر اثر حضور PbS/PbI_6 نسبت شدت شانه‌ها به پیک اصلی نیز افزایش می‌یابد که حاکی از بهبود آرایش‌یافتگی زنجیرهای P3HT در بلور آن‌ها بر اثر قرار گرفتن در مجاور نقاط کوانتومی است. افزون بر افزایش بازدهی جذب فوتون، بهبود جدایش اگزیتون نیز دلیل دیگری بر افزایش جریان اتصال کوتاه بر اثر حضور PbS/PbI_6 است. همان‌گونه که در شکل ۱-ب نشان داده شده است. ساختار انرژی مواد، تشکیل شده از سلول خورشیدی به صورت آبشاری است که این امر انتقال بار الکتریکی از یک ماده به دیگری را تسهیل می‌کند. شکل ۷-د بیانگر این موضوع است که زمانی که P3HT تهییج می‌شود با افزودن نقاط کوانتومی به آن طیف نشری P3HT در تمامی طول موج‌ها کاهش می‌یابد که نشان از انتقال الکترون از PbS/ به P3HT دارد. همچنین، زمانی که PbS/PbI_6 تهییج شده و سپس به بستر P3HT افزوده می‌شود، پیک PL آن که در گستره طول ۱۳۰۰ nm ظاهر می‌شود، به‌طور کامل از بین می‌رود که نشان از انتقال حفره از نقاط کوانتومی به P3HT است (نمودار داخلی شکل ۷-د). شکل ۷-ه از بین رفتن کامل پیک نشری PbS/PbI_6 بر اثر افزودن PC_{61}BM را نشان می‌دهد که این امر نشان‌دهنده انتقال الکترون از نقاط کوانتومی به PC_{61}BM است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که فوتون‌های حاوی انرژی در گستره نور مرئی با P3HT جذب شده و اگزیتون‌های تشکیل شده در فصل مشترک

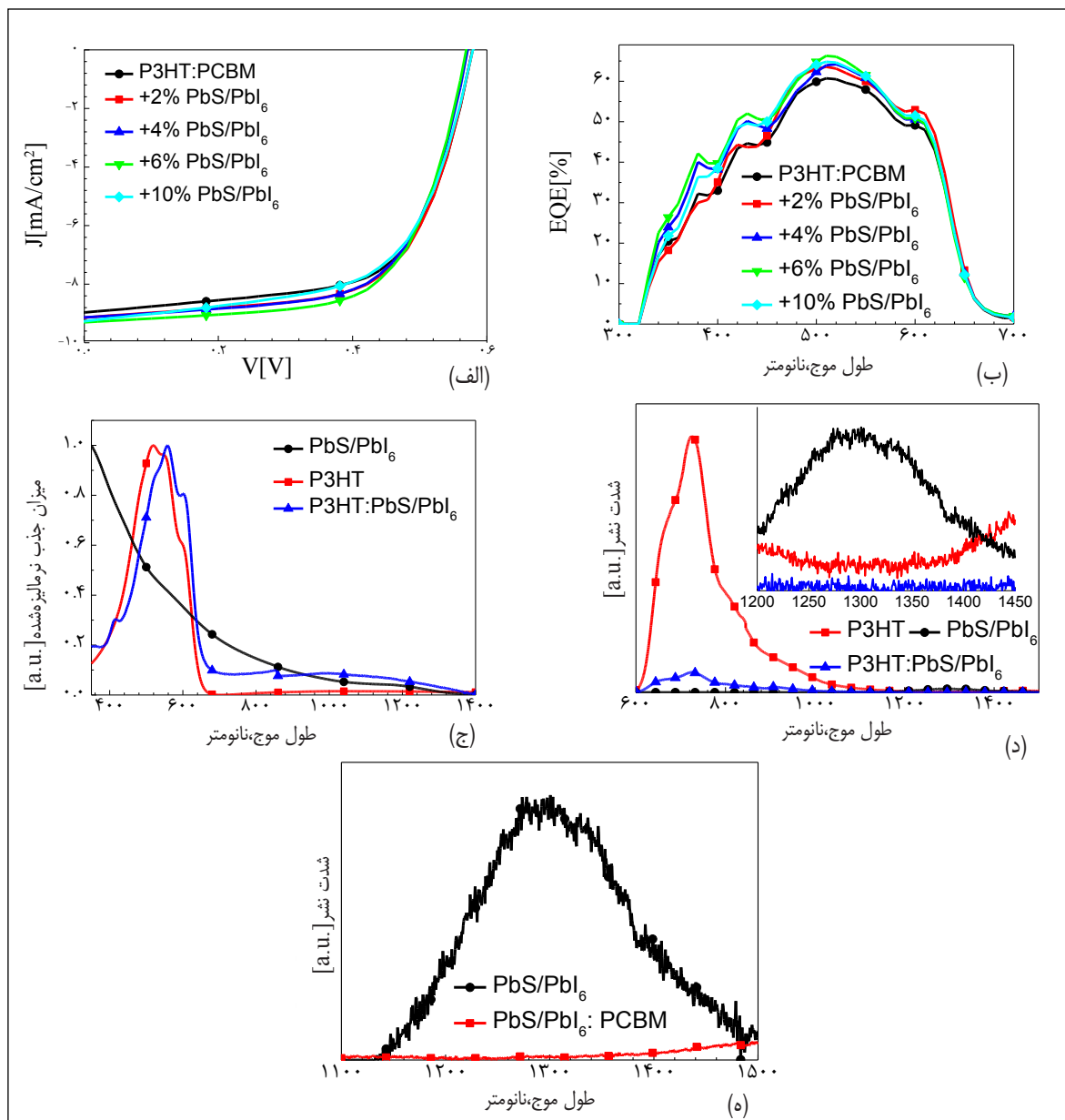


شکل ۷: طیف جذبی نرمالیزه شده (الف) (شکل داخلی نمودار با بزرگنمایی بیشتر در گستره طول موج ۱۱۰۰ تا ۱۴۰۰ nm) و (ب) طیف نشری نرمالیزه شده فیلم‌های سرب سولفید حاوی لیگندهای OA و MA_4PbI_6

در مرحله بعد ساختار هسته-پوسته تهیه شده سرب سولفید و پروسکایت (محلول 20 mg. ml^{-1} در حلال DMF) در بسترهای از $\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}$ (محلول 20 mg ml^{-1} در ODCB) قرار گرفت و ویژگی‌های سلول خورشیدی معکوس ساخته شده با استفاده از این لایه فعال نوری مورد ارزیابی قرار داده شد. ویژگی‌های فتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده دارای مقادیر متفاوتی از نقاط کوانتومی است (شکل ۷-الف و جدول ۱). همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد PbS/PbI_6 بازدهی سلول خورشیدی افزایش می‌یابد که عمده‌ترین علت آن بهبود J_{SC} و FF است. اگرچه در درصد‌های بیشتر از ۶٪ از PbS/PbI_6

این ماده با P3HT و PC₆₁BM جدا می‌شوند. در نهایت حفره‌ها و الکترون‌های تشکیل شده به ترتیب از طریق شبکه‌های P3HT و PC₆₁BM به سمت الکترودهای مربوط انتقال می‌یابند.

این ماده با نقاط کوانتومی و PC₆₁BM جدا می‌شوند. این در حالی است که فوتون‌های ناحیه UV-Vis و FT-IR در حضور نقاط کوانتومی جذب شده و اگزیتون‌های تولید شده در فصل مشترک



شکل ۷. (الف) نمودار J-V، (ب) طیف بازدهی کوانتومی خارجی سلول خورشیدی حاوی مقادیر متفاوتی از PbS/PbI₆، (ج) طیف جذبی نرمالایز شده فیلم‌های حاوی P3HT، PbS/PbI₆ و P3HT:PbS/PbI₆ (نمودار داخلی همان طیف نشری با P3HT، PbS/PbI₆ و P3HT:PbS/PbI₆)، (د) طیف نشری فیلم‌های حاوی P3HT، PbS/PbI₆ و P3HT:PbS/PbI₆ (نمودار داخلی همان طیف نشری با P3HT، PbS/PbI₆ و P3HT:PbS/PbI₆)، (ه) بزرگنمایی بیشتر را نشان می‌دهد و (ه) PbS/PbI₆:PCBM و PbS/PbI₆

جدول ۱ ویژگی‌های فتوولتایی سلول خورشیدی با ساختار معکوس حاوی مقادیر متفاوتی از PbS/PbI_۶

ساختار لایه فعال نوری	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]	بهبود (^a) PCE [%]
P3HT:PC ₆₁ BM	۰٫۵۷	۸٫۷۷	۶۲٫۸۴	۳٫۱۷	-
+ ۲ wt.% PbS/PbI _۶	۰٫۵۷	۸٫۹۳	۶۳٫۰۹	۳٫۲۴	۲٫۲۱
+ ۴ wt.% PbS/PbI _۶	۰٫۵۶	۸٫۹۳	۶۳٫۴۷	۳٫۲۲	۱٫۵۸
+ ۶ wt.% PbS/PbI _۶	۰٫۵۶	۹٫۰۹	۶۴٫۹۴	۳٫۳۴	۵٫۳۶
+ ۱ wt.% PbS/PbI _۶	۰٫۵۷	۹٫۰۶	۶۰٫۳۵	۳٫۱۵	-۰٫۶۳

a بهبود بازدهی در مقایسه با سلول مرجع

گرفت. نتایج حاکی از بهبود ۶٪ بازدهی سلول خورشیدی و رسیدن آن به مقدار ۵٫۳۶٪ بر اثر حضور ۶٪ وزنی نقاط کوانتومی حاوی لیگاند پروسکایتی دارد. این در حالی است که حضور نقاط کوانتومی حاوی لیگاند اولئیک اسیدی بازدهی سلول خورشیدی سه‌تایی را نسبت به سلول مرجع دوتایی کاهش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

سلول خورشیدی بسپاری بر پایه P3HT:PC₆₁BM و حاوی مقادیر متفاوتی از نقاط کوانتومی سرب سولفید با دو لیگاند متفاوت بلند زنجیره اولئیک اسیدی و کوتاه زنجیره پروسکایتی متیل‌آمونیم سرب بدید تهیه و ویژگی‌های نوری و فتوولتایی آن مورد ارزیابی قرار

مراجع

- [1] Guo, F.; Zhu, X.; Forberich, K.; Krantz, J.; Stubhan, T.; Salinas, M.; Halik, M.; Spallek, S.; Butz, B.; Spiecker, E.; Ameri, T.; Li, N.; Kubis, P.; Guldi, D.M.; Matt, G.J.; Brabec, C.J.; *Adv. Energy Mater.* 3, 1062-1067, 2013.
- [2] Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C.J.; *Adv. Mater.* 25, 4245-4266, 2013.
- [3] Gasparini, N.; Salvador, M.; Fladischer, S.; Katsouras, A.; Avgeropoulos, A.; Spiecker, E.; Chochos, C. L.; Brabec, C. J.; Ameri, T.; *Adv. Energy Mater.* 5, 1-7, 2015.
- [4] Gasparini, N.; Jiao, X.; Heumueller, T.; Baran, D.; Matt, G.J.; Fladischer, S.; Spiecker, E.; Ade, H.; Brabec, C.J.; Ameri, T.; *Nat. Energy* 1, 1-14, 2016.
- [5] Gasparini, N.; Katsouras, A.; Prodromidis, M.I.; Avgeropoulos, A.; Baran, D.; Salvador, M.; Fladischer, S.; Spiecker, E.; Chochos, C.L.; Ameri, T.; Brabec, C.J.; *Adv. Funct. Mater.* 25, 4898-4907, 2015.
- [6] Huang, J.H.; Velusamy, M.; Ho, K.C.; Lin, J.T.; Chu C.W.; *J. Mater. Chem.* 20, 2820-2825, 2010.
- [7] Sharma, G.D.; Singh, S.P.; Roy, M.S.; Mikroyannidis, J.A.; *Org. Electron.* 13, 1756-1762, 2012.
- [8] Min, J.; Ameri, T.; Gresser, R.; Lorenz-Rothe, M.; Baran, D.; Troeger, A.; Sgobba, V.; Leo,

- K.; Riede, M.; Guldi, D.M.; Brabec, C.J.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 5609–5616, 2013.
- [9] Ke, L.; Min, J.; Adam, M.; Gasparini, N.; Hou, Y.; Perea, J.D.; Chen, W.; Zhang, H.; Fladischer, S.; Sale, A.C.; Spiecker, E.; Tykwin-ski, R.R.; Brabec, C.; Ameri, T.; Adv. Energy Mater. 6, 1–13, 2016.
- [10] Carey, G.H.; Abdelhady, A.L.; Ning, Z.; Thon, S.M.; Bakr, O.M.; Sargent, E.H.; Chem. Rev. 115, 12732–12763, 2015.
- [11] Talapin, D.V.; Lee, J.; Kovalenko, M.V.; Shevchenko, E.V.; Chem. Rev. 110, 389–458, 2010.
- [12] Fu, H.; Choi, M.; Luan, W.; Kim, Y.S.; Tu, S.T.; Solid. State. Electron. 69, 50–54, 2012.
- [13] Jarzab, D.; Szendrei, K.; Yarema, M.; Pichler, S.; Heiss, W.; Loi, M.A.; Adv. Funct. Mater. 21, 1988–1992, 2011.
- [14] Taukeer, K.M.; Kaur, A.; Dhawan, S.K.; Chand, S.; J. Appl. Phys. 110, 044509–17, 2011.
- [15] Han, Y.W.; Lee, E.J.; Joo, J.; Park, J.; Sung, T.H.; Moon, D.K.; J. Mater. Chem. A. 4, 10444–10453, 2016.
- [16] Bisri, S.Z.; Piliago, C.; Yarema, M.; Heiss, W.; Loi, M.A.; Adv. Mater. 25, 4309–4314, 2013.
- [17] Zhitomirsky, D.; Furukawa, M.; Tang, J.; Stadler, P.; Hoogland, S.; Voznyy, O.; Liu, H.; Sargent, E.H.; Adv. Mater. 24, 6181–6185, 2012.
- [18] Wise, F.W.; Acc. Chem. Res. 33, 773–780, 2000.
- [19] Sytnyk, M.; Yakunin, S.; Schöfberger, W.; Lechner, R.T.; Burian, M.; Ludescher, L.; Killilea, N.A.; Yousefi Amin A.; Kriegner, D.; Stangl, J.; Groiss, H.; Heiss, W.; ACS Nano 11(2), 1246–1256, 2017.
- [20] Hines, M.A.; Scholes, G.D.; Adv. Mater. 15, 1844–1849, 2003.
- [21] Brown, P.R.; Kim, D.; Lunt, R.R.; Zhao, N.; Bawendi, M.G.; Grossman, J.C.; Bulovi, V.; ACS Nano 8, 1–17, 2014.
- [22] Kahmann, S.; Mura, A.; Protesescu, L.; Kovalenko, M.V.; Brabec, C.J.; Loi, M.A.; J. Mater. Chem. C 3, 5499–5505, 2015.
- [23] Itskos, G.; Papagiorgis, P.; Tsokkou, D.; Otho-nos, A.; Hermerschmidt, F.; Economopoulos S.P.; Yarema, M.; Heiss, W.; Choulis S.; Adv. Energy Mater. 3, 1490–1499, 2013.
- [24] Xu, F.; Gerlein, L.; Ma, X.; Haughn, C.; Doty, M.; Cloutier, S.; Materials (Basel) 8, 1858–1870, 2015.

Evaluation of photovoltaic properties of polymeric solar cell comprising quantum dots with perovskite ligands

Rezvan Soltani¹, Ali Asghar Katbab^{2,*}

1. Ph.D student of polymer engineering, Department Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Professor of polymer engineering, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: June 2017, Revised: July 2017, Accepted: August 2017

Abstract: In the present study, attempts have been made for the first time to investigate the influence of lead sulfide (PbS) colloidal quantum dots along with their ligand exchange from long-chain insulating oleic acid (OA) to the short-chain semiconducting methylammonium lead iodide (MA₄PbI₆), called perovskite, upon the photon harvesting efficiency and photovoltaic characteristics of bulk heterojunction (BHJ) polymeric solar cell comprising ternary photo active layer based on poly (3-hexyl thiophene)(rrP3HT) as electron donor and PC₆₁BM as acceptor. According to the photo absorption spectrum obtained within UV-Vis and NIR regions, the ternary cells based on OA and MA₄PbI₆ capped PbS exhibit enhanced photon harvesting efficiency compared with their binary counterpart cell. The steady state photoluminescence results reveal efficient electron transfer from photoexcited P3HT to QDs and hole transfer from photoexcited QDs to P3HT, leading to the improved power conversion efficiency (PCE) of the ternary cells. However, compared with OA, the semiconducting perovskite (MA₄PbI₆) ligand shows to be much more effective in increasing power conversion efficiency, so that 6% improvement in PCE is seen by the introduction of 6% PbS QD capped with perovskite ligand unlike PbS QD with OA ligand which had adverse effect on the photovoltaic properties of P₃HT: PC₆₁BM solar cell. This is explained to be due to the insulating characteristic of long chain OA as well as improved charge carrier transport in the case of PbS capped perovskite based ternary solar cells.

Keywords: Polymeric solar cells, Ternary solar cells, Quantum dots, Sensitizer, Lead sulfide