



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. ۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



ساخت نقاط کوانتومی پروسکایتی CsPbI_3 و به کارگیری آن‌ها در سلول‌های خورشیدی

سارا ایران‌پور^۱، وحید صاحب^۲، حسین روح الامینی نژاد^۱

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر، کرمان

۲. بخش شیمی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان

Email: iranpoursara1994@gmail.com
Rooholamini@uk.ac.ir

چکیده- نقاط کوانتومی پروسکایتی معدنی CsPbI_3 در زمینه فوتونیک و اپتوالکترونیک توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این نقاط کوانتومی در دمای پایین دارای پایداری فاز مکعبی می‌باشند و طیف جذبی آن‌ها در محدوده ی طیف مرئی است که بسیار مناسب جهت کاربرد در سلول‌های خورشیدی است. در اینجا نانومکعب‌های کلئیدی CsPbI_3 دارای توزیع اندازه ای خاص، با استفاده از مواد تجاری ارزان قیمت سنتز شد. در این پروژه از حلال ارزان قیمت پارافین به جای اکتادسنس استفاده شد. سلول‌های خورشیدی پروسکایت های آلی-معدنی مثل MAPbI_3 از نظر بازدهی برتر هستند اما از نظر پایداری طولانی مدت با چالش بزرگی روبه‌رو شده‌اند. در این پروژه از نقاط کوانتومی پروسکایتی CsPbI_3 به عنوان لایه جاذب نور در سلول‌های خورشیدی استفاده شد و ولتاژ بالای ۶۳۰ میلی‌ولت حاصل گردید.

کلید واژه- پروسکایت، سلول خورشیدی، نقاط کوانتومی، فاز مکعبی، معدنی

Synthesis of CsPbI_3 Perovskite Quantum Dots and Their Application in Solar Cell

Sara Iranpour¹, Vahid Saheb², Hossein Rooholamini Nejad¹

1. Faculty of Physics, Shahid Bahonar University, Kerman
2. Department of Chemistry, Shahid Bahonar University, Kerman

Abstract- Colloidal nanocrystals of inorganic cesium lead halide perovskites (CsPbI_3) have attracted much attention for photonic and optoelectronic applications. CsPbI_3 quantum dots have cubic phase stabilization at low temperatures. Their absorption spectrum is within the visible range, which is very suitable for use in solar cells. **Here**, CsPbI_3 colloidal nanocubes with special size distribution were synthesized using inexpensive commercial precursors. In this paper, paraffin solvent were used instead of octadecene, which is inexpensive. Although organic-inorganic hybrid perovskites like MAPbI_3 are leading in terms of efficiency, they have been facing a huge challenge of long-term stability. **In this paper**, CsPbI_3 perovskite quantum dots were used as a light-absorbing layer in solar cells and obtained a voltage over 630 mV.

Keywords: cubic phase, organic, Perovskite, quantum dot, solar cell

مقدمه

نقاط کوانتومی کلونیدی خواص الکتریکی و نوری منحصر به فرد دارند و در زمینه اپتوالکترونیک کاربرد دارند. این نقاط کوانتومی کلونیدی دارای خواص فاصله‌نوار وابسته به اندازه، ترازهای انرژی گسسته هستند. در سلول‌های خورشیدی، نقاط کوانتومی کلونیدی باعث تولید چند اکسیتون می‌شود که منجر به افزایش بازده کوانتومی خروجی در سلول می‌شود [۱].

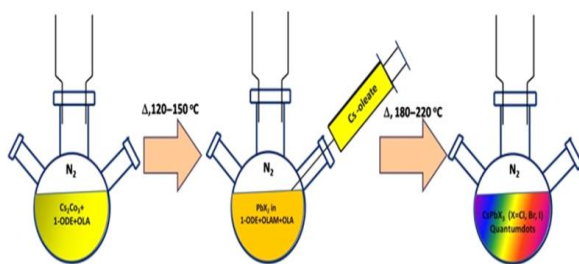
اولین مواد پروسکایت آلی- معدنی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در سال ۲۰۰۹ در سلول خورشیدی به کار برده شد. سلول‌های پروسکایتی در طول عملکردشان، کارایی خود را از دست می‌دهند و این مانع تجاری شدن این سلول‌ها شده است. مواد پروسکایت دارای فرمول عمومی ABX_3 هستند. در این ساختار B می‌تواند یک فلز از گروه چهارده مانند سرب (Pb) و قلع (Sn)، و X یک هالوژن مانند کلر (Cl)، برم (Br)، ید (I) و ترکیبی از آن‌ها باشد. با توجه به کاتیون A خانواده پروسکایت را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد. گروه اول پروسکایت هالید معدنی است که در آن A یک فلز یک ظرفیتی مانند سزیم (Cs) و یا پتاسیم (K) است؛ و گروه دوم پروسکایت هالید آلی- معدنی است که در آن A یک کاتیون آلی مانند متیل آمونیوم و یا فرامین است. در واقع محققین بر این باور هستند که قسمت کاتیون آلی دارای پایداری ضعیف گرمایی و محیطی می‌باشد. بنابراین، جایگزینی کاتیون آلی با یک کاتیون معدنی مثل (Cs^+) برای بهبود پایداری در نظر گرفته می‌شود [۲ و ۳].

پروسکایت CsPbI_3 در دمای اتاق در فاز اورتورومبیک می‌باشد و این در حالی است که فاز مکعبی فقط در دمای بالای ۳۱۰ درجه سانتیگراد حاصل می‌شود. فاکتور تحمل برای آن، ۰/۸ محاسبه شده است که نشان‌دهنده‌ی فاز اورتورومبیک می‌باشد. اندازه کاتیون Cs برای پایداری فاز کوچک است و بنابراین فوراً به فاز اورتورومبیک تبدیل می‌شود. یک راه برای پایداری ساختار کریستالی با فاز مکعبی می‌توان ارائه داد و آن کاهش ابعاد کریستال

است [۴ و ۵]. بنابراین می‌توانیم نقاط کوانتومی CsPbI_3 با فاز مکعبی را داشته باشیم و در سلول‌های خورشیدی به کار ببریم. در این مقاله یک روش سنتز برای نقاط کوانتومی ارائه می‌دهیم و به عنوان لایه جاذب نور در سلول خورشیدی به کار می‌بریم.

سنتز نانو کریستال های CsPbI_3 و به کار بردن آن در سلول خورشیدی

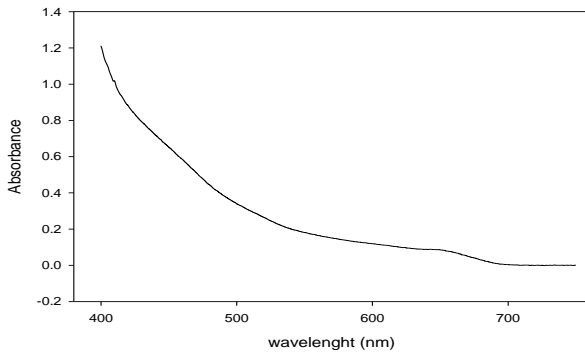
نانو کریستال‌های CsPbI_3 در فاز مایع سنتز می‌شوند. برای ساخت نقاط کوانتومی پروسکایتی همانند شکل ۱ عمل می‌کنیم. سزیم کربنات در فلاسک سه دهانه همراه با حلال‌های اولئیک اسید و اکتادسنس زیر جو نیتروژن در دمای ۱۲۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد گرم می‌شود. در طی گرم کردن پیش‌ماده سزیم (Cs-Oleate) آماده می‌شود. پیش‌ماده سزیم به منبع PbI_2 همراه با حلال‌های اولئیک اسید، اولیل آمین و اکتادسنس فوراً تزریق می‌شود. سپس محلول به دمای دلخواه (به طور معمول ۱۸۵ درجه سانتیگراد) آورده می‌شود. در نهایت فلاسک به مدت ۵ ثانیه درون حمام آب و یخ سرد شده و نقاط کوانتومی تشکیل می‌شود [۶ و ۷].



شکل ۱: ساخت نقاط کوانتومی پروسکایتی [۶]

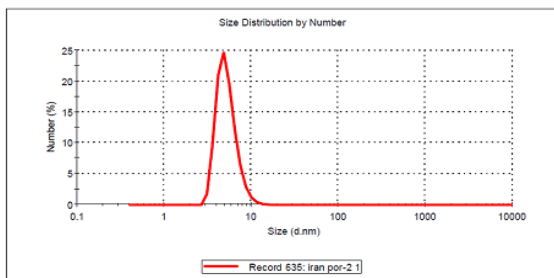
اکتادسنس یک حلال گران قیمت می‌باشد. این هیدروکربن دارای نقطه جوش بالا و فرمول مولکولی $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ می‌باشد. در اینجا از پارافین با ویژگی‌های تقریباً یکسان با اکتادسنس ولی ارزان قیمت استفاده کردیم. نتایج به دست آمده در این کار با نتایج مشاهده شده در کارهای قبلی گزارش شده در منابع علمی بسیار نزدیک به هم می‌باشد،

طیف جذبی فرابنفش- مرئی نقاط کوانتومی سنتز شده در شکل ۳ مشاهده می‌شود که توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر و یک سل کوارتزی به دست آمده است. با توجه به شکل این نقاط کوانتومی در محدوده مرئی جذب دارند.



شکل ۳: طیف جذبی فرابنفش- مرئی برای نقاط کوانتومی CsPbI_3

اندازه ابعاد نقاط کوانتومی پروسکایتی سنتز شده به کمک روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) به دست آمده است (شکل ۴). اندازه این ذرات بین ۳ تا ۱۳ نانومتر می‌باشد و می‌توان اندازه میانگین برای این ذرات را ۵ نانومتر در نظر گرفت.



شکل ۴: پراکندگی اندازه ذرات نقاط کوانتومی پروسکایتی

طیف سنجی پراش پرتو ایکس، یک تکنیک سریع آنالیزی است که برای تشخیص نوع مواد و همچنین فاز و خصوصیات کریستالی آن به کار می‌رود. همان طور که در این طیف مشاهده می‌شود، در زوایای مختلفی پیک مشخصی وجود دارد و این پیک‌ها با ایدی کارت $(01-074-1970; \text{CsPbI}_3)$ مطابقت دارد. این طیف XRD نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی CsPbI_3 بیشتر در فاز مکعبی سنتز شده‌اند.

اما مزیت آن ارزان قیمت و دردسترس بودن پارافین نسبت به هیدروکربن خالص اکتادسنس است [۵].

محلول نقاط کوانتومی برای ۳۰ دقیقه و با دور ۷۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌شود. در نتیجه روغن شناور شده و رسوب جدا می‌شود. کوانتوم‌دات رسوب شده در هگزان مجدداً حل می‌کنیم. نکته قابل توجه اینکه برای ساخت نقاط کوانتومی به گاز نیتروژن یا آرگون نیاز است [۸].

برای ساخت سلول خورشیدی، نخست شیشه رسانای شفاف FTO شستشو داده می‌شود. سپس خمیر TiO_2 که ترکیبی از نانو ذرات تیتانیوم اکسید و اسیداستیک است به روش دکتر بلید بر روی FTO لایه‌نشانی شد. و در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد پخت می‌گردد. بدین ترتیب فوتوآند آماده می‌شود. سپس سه قطره از محلول نقطه کوانتومی پروسکایتی روی آن ریخته شد. و چند قطره محلول الکترولیت روی شیشه می‌ریزیم. برای ساخت الکتروکاتد از لایه‌نشانی نانوذرات حاصل از دوده شمع به روی شیشه FTO استفاده شد. در نهایت برای مونتاژ کردن سلول، فوتوآند و الکتروکاتد بین دو گیره ساندویچ می‌گردند.

بحث و نتایج

برای ساخت نقاط کوانتومی CsPbI_3 ، سزیم اولئیت آماده شده از سدیم کربنات، اولئیک اسید و پارافین به فلاسک شامل سرب‌هالید تزریق شده و بعد از ۵ ثانیه، واکنش در حمام یخ خاموش می‌شود. بلافاصله بعد از تزریق رنگ محلول قرمز می‌شود. (شکل ۲)



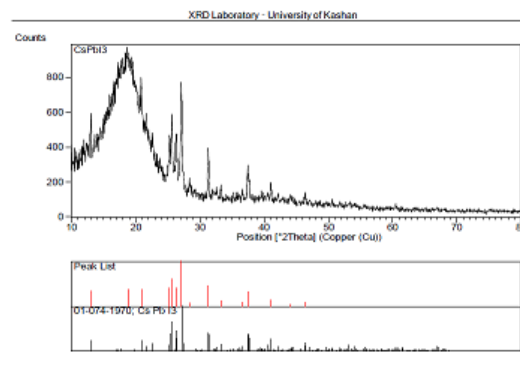
شکل ۲: ساخت نقاط کوانتومی پروسکایتی

جریان- ولتاژ به دست می‌آید. این نقطه در جایی از منحنی جریان- ولتاژ قرار دارد که بزرگترین مستطیل زیر منحنی را تشکیل دهد. بیشترین توان خروجی در این سلول برابر با 0.39 میلی‌وات بر سانتی‌مربع می‌باشد.

هم چنین برای رسم منحنی جریان- ولتاژ در تاریکی، یک مدار با ولت‌سنج موازی و آمپرسنج و منبع تغذیه متوالی به سلول بسته شد. منبع تغذیه که به صورت بایاس مستقیم به سلول متصل است. قابل ذکر است که در حالت روشن با استفاده از نور خورشید تولید حامل‌ها صورت گرفت، اما در حالت تاریک با جریان الکتریکی این امر محقق شد.

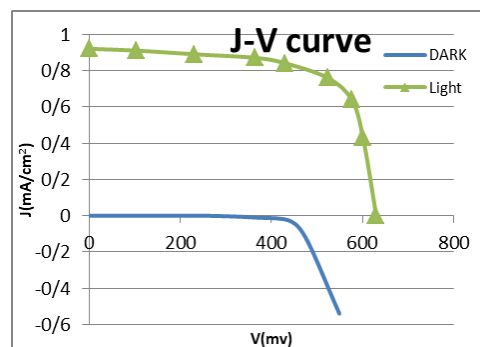
مرجع‌ها

- [1] H. Jing, Strategies for Performance Improvement of Quantum Dot Sensitized Solar Cells (Doctoral Thesis), p. 71, Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2016
- [2] S. Jonas, Perovskite solar cells (Master Thesis), University of Umeå, 2017.
- [3] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects (Chemical reviews) (2019).
- [4] Sharma, N Weiden, A. Weiss, Phase diagrams of quasibinary systems of the type: $ABX_3-A' BX_3$; $ABX_3-AB'X_3$, and $ABX_3-ABX' 3$; X= halogen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1992.
- [5] SA. Swarnkar, et al., Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics, Science, 2016.
- [6] A. Soosaimanickam, J.R. Kumar, S.M. Babu, Cesium lead halide ($CsPbX_3$, X= Cl, Br, I) perovskite quantum dots-synthesis, properties, and applications: a review of their present status, Journal of Photonics for Energy, 2016.
- [7] L. Protesescu, et al., Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut, Nano letters, 2015.
- [8] M. Shekhirev, et al., Synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots, PP. 1150-1156, Journal of Chemical Education, 2017.



شکل ۵: نمودار پراش پرتو ایکس برای نقاط کوانتومی CsPbI₃

مهم‌ترین آنالیزی که در سلول‌های خورشیدی وجود دارد، بررسی منحنی جریان- ولتاژ می‌باشد. سلول ساخته شده با نقاط کوانتومی سنتز شده، در برابر نور خورشید با شدت تابش 100 میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع قرار داده شد. سپس یک مدار با ولت‌سنج موازی و آمپرسنج و مقاومت متغیر به سلول بسته شد. با اندازه‌گیری جریان و ولتاژ در مقاومت‌های مختلف، منحنی جریان- ولتاژ رسم شد.



شکل ۶: منحنی چگالی جریان-ولتاژ مربوط به سلول خورشیدی نقطه کوانتومی پروسکایتی در تاریکی و تحت نور خورشید

همان‌طور که از شکل پیداست، چگالی جریان در حالت اتصال کوتاه (J_{sc}) برابر 0.920 میلی‌آمپر است. یعنی زمانی که مقاومت در مدار صفر و جریان بیشترین مقدار را دارد. ولتاژ در حالت مدار باز (V_{oc}) برابر 630 میلی‌ولت است. یعنی زمانی که هیچ جریانی در مدار نیست و مقاومت بی‌نهایت می‌باشد. بیشترین توان خروجی یک پارامتر مهم در سلول‌های خورشیدی محسوب می‌شود که از حاصل‌ضرب جریان و ولتاژ در نقطه خمیدگی منحنی