

## Research Paper

# Application of Graphene Oxide Quantum Dots in Planar Perovskite Solar Cell

Zahra Hosseini<sup>1\*</sup>, Azin Babaei<sup>2</sup>

1. Faculty of Advanced Technologies, Shiraz University, Shiraz, Iran.

2. Instituto de Ciencia Molecular, University of Valencia, 46980 Paterna, Spain.

Received: 2021/08/25

Revised: 2021/10/17

Accepted: 2021/12/12

Use your device to scan and read the article online



DOI:

10.30495/jnm.2021.28790.1935

### Keywords:

Perovskite, Solar Cell, Graphene Oxide, Quantum Dot, Planar Structure.

### Abstract

**Introduction:** Carbon is cheap and abundant in nature which can significantly reduce the cost of solar cell fabrication. In recent years, carbon nanostructures have gained special attention for application in perovskite solar cells.

**Methods:** In this research, graphene oxide quantum dots (GOQDs) have been used in a planar perovskite solar cell. For this purpose, GOQDs with sizes smaller than 10 nm were synthesized by the hydrothermal method. The GOQDs were spin coated on ITO to make a planar n-i-p perovskite solar cell with the structure ITO/GOQD/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMETAD/Ag.

**Findings:** The absorption spectrum of the GOQDs shows no overlap with absorption band of the MAPbI<sub>3</sub> perovskite layer. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis show that a uniform film of crystalline MAPbI<sub>3</sub> perovskite has been formed on the GOQD layer. The best device performance achieved in this research for the planar perovskite solar cell is as follows: J<sub>sc</sub>=21.9 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub>=1.02 V, FF=0.67 and PCE=15%.

**Citation:** Hosseini Z, Babaei A. Application of Graphene Oxide Quantum Dots in Planar Perovskite Solar Cell. Quarterly Journal of New Materials. 2021; 12 (44): 53-64..

**\*Corresponding author:** Zahra Hosseini

**Address:** Faculty of Advanced Technologies, Shiraz University, Shiraz, Iran.

**Tell:** +987136139656

**Email:** zahrahosseini@shirazu.ac.ir

## Extended Abstract

### Introduction

Hybrid perovskite solar cells have got much attention during the last decade because of the fast progress of power conversion efficiency exceeding 25%. In the planar perovskite solar cell structure, the perovskite layer is coated on the electron transport layer (ETL) and the hole transport layer (HTL) is placed on top of the perovskite layer. In this structure, the device is illuminated from the ETL side. Therefore, the electrical and optical characteristics of the ETL has a great impact on the perovskite solar cell performance. Different materials such as PCBM has been reported to be used as the electron transport material in the planar perovskite solar cell, but PCBM is very expensive and finding a cheap replacement for the PCBM can be a great step in reducing the perovskite solar cell cost. Here, graphene oxide quantum dots (GOQDs) with 5-10 nm size are synthesized with hydrothermal method and are applied in the planar perovskite solar cell.

### Materials and Methods

GOQDs were prepared using the hydrothermal method. 0.4 g citric acid (Merck) and 0.224 g sodium hydroxide (Merck) were dissolved into 7.2 ml DI water to form a clear solution. Then, the solution was heated at 190 °C for 24 hours in an electric oven. The product was then dried by rotary evaporator, washed and dispersed in DI water to make the GOQDs with the desired concentration.

For making the perovskite solar cell, the glass coated ITO was cut and etched according to the common pattern using HCl solution and zinc powder. After cleaning, the ITO glasses were heated in 500 °C for 30 min. GOQDs was spin coated onto the substrates at 4000 rpm for 40 s and dried at 120 °C for 15 min. For deposition of perovskite layer,  $\text{PbI}_2$  (Aldrich),  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (Dyesol) and dimethyl sulfoxide (Aldrich) were dissolved in N,N-dimethylformamide (Aldrich) with a molar ratio of 1:1:1. Prepared solution was spin coated on the substrates at 4000 rpm for 25 s. After 5 second of spinning, 0.5 ml diethyl ether (Aldrich) was poured on the

substrates. The perovskite films were then crystallized at 100 °C for 5 min. the final perovskite layer with 400 nm thickness has a shiny black color. The Spiro-OMETAD layer was then coated on the perovskite layer by spin coating at 4000 rpm in 20 s. The HTL is 200 nm thick. Finally, a 100 nm thick Ag layer is coated on the device by thermal evaporation.

### Results and Discussion

The absorption spectrum of the GOQDs show that these particles absorb photons with wavelengths smaller than 300 nm. This confirms that no visible photon will be absorbed in the GOQD layer and there will be no absorption loss in the device. TEM images of the GOQDs show that their size is in the range of 5-10 nm.

In the planar perovskite solar cell fabricated in this research, the  $\text{MAPbI}_3$  layer is placed between GOQD and Spiro-OMETAD layers as ETL and HTL respectively. The PL spectra of the perovskite coated on GOQD layer show a quenched intensity compared to the PL spectrum of the perovskite layer coated on ITO. This implies that the injection of electrons from the perovskite layer to the GOQDs happens efficiently.

In order to see the quality of the perovskite layer coated on the GOQD layer, SEM image of the perovskite layer has been investigated. The SEM image confirms the formation of a uniform perovskite layer. Moreover, the XRD analysis shows the successful crystallization of the perovskite layer coated on GOQD.

Solutions of GOQD with different concentrations have been prepared and utilized in spin coating of the GOQD layer. The comparison between the performances of the devices fabricated with these layers show that the 5 mg/ml concentration is the best concentration for the GOQD solution. The best device performance achieved in this research for the planar perovskite solar cell is as follows:  $J_{sc}=21.9 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=1.02 \text{ V}$ ,  $FF=0.67$  and  $PCE=15\%$ . This device shows a high external quantum efficiency of around 80% in a wide wavelength range from 350-800 nm.

## Conclusion

In this research, GOQDs with 5-10 nm size were synthesized by hydrothermal method. The GOQDs were used in a planar perovskite solar cell with the structure ITO/GOQD/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMETAD/Ag. The GOQDs coated on ITO using a 5mg/ml solution of GOQDs in water. Spin coating of the GOQDs performed at 4000 rpm in 40 s. The GOQDs show a narrow absorption band at short wavelengths smaller than 300 nm. Therefore, no absorption loss in the perovskite solar cell will happen because of the GOQDs. The SEM and XRD analysis of the perovskite layer coated on the GOQD layer confirms the uniform formation of a crystalline layer. The best device performance achieved in this research for the planar perovskite solar cell is as follows: J<sub>sc</sub>=21.9 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub>=1.02 V, FF=0.67 and PCE=15%.

## Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

## Funding

No funding.

## Authors' contributions

Design and conceptualization: Zahra Hosseini.

Methodology and data analysis: Zahra Hosseini and Azin Babaei.

Supervision and final writing: Zahra Hosseini.

## Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## استفاده از نقاط کوانتومی اکسید گرافن در سلول خورشیدی پروسکایت

زهرا حسینی<sup>۱\*</sup>، آدین بابایی<sup>۲</sup>

۱. دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

۲. پژوهشکده علوم مولکولی، دانشگاه والنسیا، پترنا، اسپانیا.

## چکیده

کربن یک عنصر فراوان در طبیعت و نسبتاً ارزان قیمت است که می‌تواند هزینه ساخت سلول خورشیدی را بطور قابل توجهی کاهش دهد. در سال‌های اخیر ترکیبات کربنی بطور ویژه جهت استفاده در سلول خورشیدی پروسکایت مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، نقاط کوانتومی اکسید گرافن در سلول خورشیدی پروسکایت مسطح مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بدین منظور، نقاط کوانتومی اکسید گرافن به روش هیدروترمال سنتز شده‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از این ذرات نشان می‌دهد که اندازه نقاط کوانتومی اکسید گرافن کوچکتر از ۱۰ نانومتر می‌باشد. این نقاط کوانتومی سپس جهت ساخت سلول خورشیدی با ساختار ITO/GOQD/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMETAD/Ag، به روش لایه نشانی چرخشی بر روی زیرلایه اکسید قلع-ایندیوم (ITO) لایه نشانی می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز پراش پرتو ایکس از لایه پروسکایت نشان می‌دهند که این لایه با ساختار کریستالی مناسب، به صورت یکنواخت و پیوسته بر روی لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن لایه نشانی شده است. همچنین، بررسی شدت نورتایی لایه پروسکایت لایه نشانی شده بر روی نقاط کوانتومی اکسید گرافن، در مقایسه با شدت نورتایی لایه پروسکایت بر روی ITO نشان می‌دهد که انتقال الکترون از لایه پروسکایت به نقاط کوانتومی اکسید گرافن بطور موثری اتفاق می‌افتد و در نتیجه نورتایی لایه پروسکایت در حالت مجاورت با لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. سلول خورشیدی پروسکایت مسطح ساخته شده، عملکرد بسیار مناسبی با مشخصات جریان اتصال کوتاه (Jsc) ۲۱/۹ mA/cm<sup>2</sup>، ولتاژ مدار باز (Voc) ۱/۰۲ V، ضریب پرشدگی (FF) ۰/۶۷ و بازده تبدیل توان (PCE) ۱۵% نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر ویژگی مناسب نقاط کوانتومی اکسید گرافن به عنوان ماده انتقال‌دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۰۳

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

10.30495/jnm.2021.28790.1935

## واژه‌های کلیدی:

پروسکایت، سلول خورشیدی، اکسید گرافن، نقاط کوانتومی، ساختار مسطح.

\* نویسنده مسئول: زهرا حسینی

نشانی: دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۷۱۳۶۱۳۹۶۵۶

پست الکترونیکی: zahrahosseini@shirazu.ac.ir

## مقدمه

جنس اکسید قلع اضافه کردند و مشاهده کردند با جذب نور در نقاط کوانتومی گرافن، الکترون‌های تولید شده در لایه اکسید قلع ترازهای تله را پر کرده و خاصیت این لایه را به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون بهبود می‌بخشند (۱۶). همچنین پنگ و همکارانش نشان دادند که حضور نقاط کوانتومی گرافن بر روی ذرات اکسید قلع در لایه انتقال دهنده الکترون، به تنظیم بهتر ترازهای انرژی این لایه با لایه پروسکایت، و در نتیجه انتقال راحت‌تر الکترون‌ها از لایه پروسکایت به این لایه کمک می‌کند (۱۷). از دیگر کاربردهای نقاط کوانتومی گرافن در سلول خورشیدی پروسکایت می‌توان به استفاده از این نقاط کوانتومی به عنوان ناخالصی در لایه انتقال دهنده الکترون از جنس  $TiO_2$  اشاره کرد که توسط گروه‌های مختلفی گزارش شده است (۱۸، ۱۹).

در این تحقیق از نقاط کوانتومی اکسید گرافن به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت مسطح استفاده شده است. همانطور که در پاراگراف قبل مرور شد، نانو ساختارهای مختلف کربنی در بخش‌های مختلف سلول خورشیدی پروسکایت و با اهداف متفاوت بکار گرفته شده و نتایج آن توسط محققین گزارش شده است. اما هیچ گزارشی مبنی بر استفاده مستقل از نقاط کوانتومی اکسید گرافن به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت وجود ندارد. نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که الکترون‌ها به راحتی از لایه پروسکایت به لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن منتقل شده و جمع‌آوری می‌شوند. بنابراین این لایه می‌تواند به عنوان یک لایه انتقال دهنده الکترون ارزان قیمت و با عملکرد مناسب به عنوان جایگزین PCBM در سلول خورشیدی پروسکایت مورد استفاده قرار گیرد. غلظت‌های مختلف نقاط کوانتومی در ساخت این لایه مورد استفاده قرار گرفته و عملکرد سلول خورشیدی برای انتخاب غلظت مناسب بررسی شده است.

## مواد و روش‌ها

نقاط کوانتومی اکسید گرافن به روش هیدروترمال سنتز شده‌اند. ۰/۴ گرم اسید سیتریک (Merck) و ۰/۲۲۴ گرم هیدروکسید سدیم (Merck) در ۷/۲ میلی‌لیتر آب بدون یون حل شده و آنقدر هم زده می‌شود تا محلول شفاف حاصل شود. سپس محلول به اتوکلاو منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد حرارت‌دهی می‌شود. محلول حاصل توسط تبخیرکننده چرخشی خشک شده، پودر حاصل با اتانول خالص شسته می‌شود تا ناخالصی‌ها جدا شوند. سپس محلول حاوی پودر بدست آمده در اتانول، در شرایط ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و پودر نقاط کوانتومی اکسید گرافن حاصل می‌شود. برای لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون، پودر نقاط کوانتومی اکسید گرافن با غلظت مورد نظر در آب بدون یون پخش شده و به روش لایه نشانی چرخشی، بر روی شیشه پوشش داده شده با اکسید رسانای شفاف (ITO) لایه نشانی می‌شود.

جهت ساخت سلول خورشیدی، ابتدا زیر لایه شیشه پوشش داده شده با ITO (Indium Tin Oxide) برش داده شده و قسمتی از سطح ITO از طریق خوردگی شیمیایی و با استفاده از محلول آبی اسید هیدروکلریک و پودر روی الگوسازی شده است. پس از شستشوی ITO

حوزه سلول‌های خورشیدی بر پایه مواد آلی-معننی پروسکایت، در سال‌های اخیر با شتاب زیادی پیشرفت کرده است. با رشد سریع بازده این نوع سلول‌های خورشیدی، توجه بسیاری هم در حوزه تحقیق و هم در صنعت به این سلول‌های خورشیدی به عنوان کاندیداهای برتر برای نسل بعدی تکنولوژی فوتوولتائیک جلب شده است. از جنبه‌های جذاب سلول‌های خورشیدی پروسکایت می‌توان به جذب نور قوی، گاف انرژی مستقیم با اندازه مناسب، تحرک‌پذیری بالای حامل‌های بار، طول نفوذ زیاد حامل‌های بار، قیمت پایین و راحتی ساخت اشاره کرد (۱). این برتری‌ها باعث دستیابی به بازده حدود ۲۵٪ برای این نوع سلول خورشیدی شده است (۲، ۳). ساختار مرسوم سلول خورشیدی پروسکایت مسطح، شامل یک لایه از ماده پروسکایت است که در میان یک لایه انتقال دهنده الکترون و یک لایه انتقال دهنده حفره قرار گرفته است (۴). لایه انتقال دهنده الکترون بر روی شیشه پوشش داده شده با اکسید رسانای شفاف لایه نشانی می‌شود و الکترون مقابل (نقره یا طلا) بر روی لایه انتقال دهنده حفره قرار می‌گیرد. بنابراین نور از سمت لایه انتقال دهنده الکترون به سلول خورشیدی تابیده می‌شود. ویژگی‌های الکتریکی و نوری لایه انتقال دهنده الکترون از پارامترهای بسیار مؤثر بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایت مسطح می‌باشد (۵-۷). در تحقیقات گزارش شده، ترکیبات بسیار متنوعی به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت استفاده شده است که از برترین آنها می‌توان به دو ترکیب PCBM (phenyl-C61-[6,6]) و C60 (butyric acid methyl ester) اشاره کرد (۵، ۸، ۹). استفاده از PCBM به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت، به دلیل قابلیت بالای این ترکیب در جداسازی الکترون منجر به بازده بالا در سلول خورشیدی می‌شود. اما قیمت بالای این ترکیب از عوامل محدود کننده در استفاده از آن در ساخت سلول خورشیدی پروسکایت در مقیاس بالا محسوب می‌شود. به همین دلیل محققین به دنبال یافتن جایگزین‌های مناسب با قیمت پایین و سادگی ساخت جهت استفاده در لایه انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت هستند.

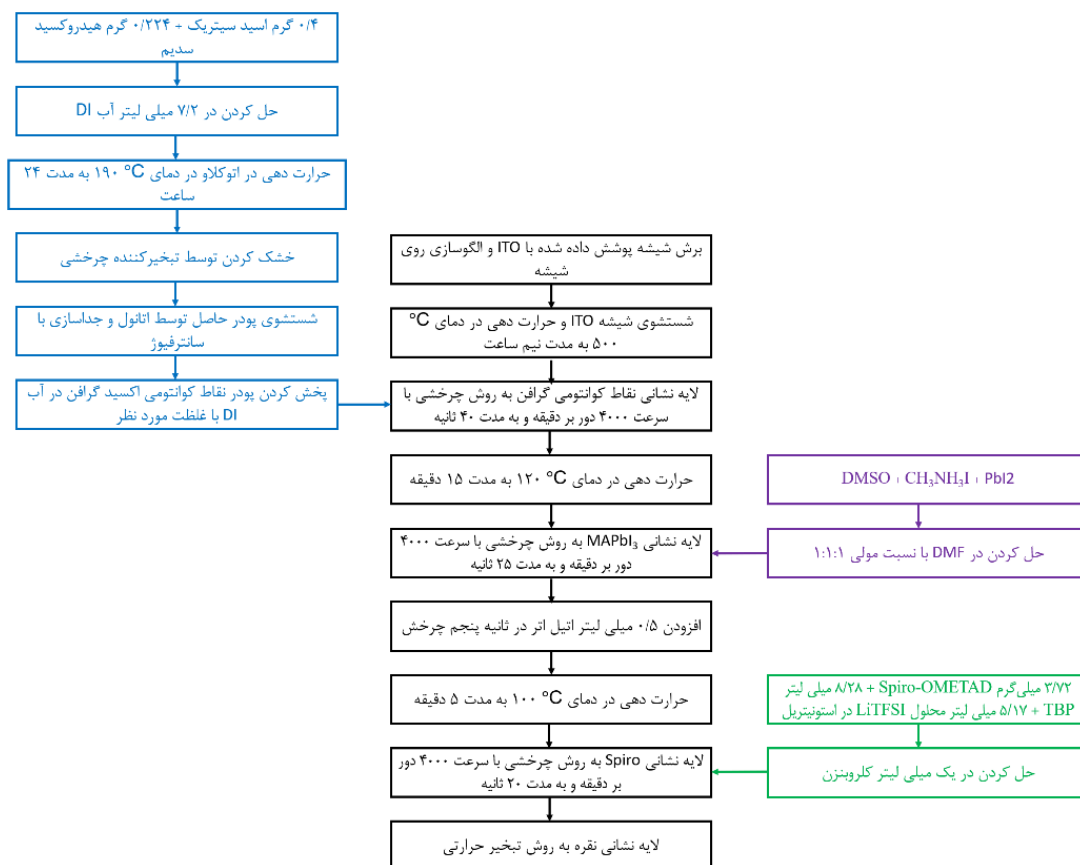
خانواده نانو ساختارهای کربنی، از جمله نقاط کوانتومی گرافن و نقاط کوانتومی اکسید گرافن، به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد شیمیایی، الکتریکی و نوری، در سال‌های اخیر در کاربردهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۰-۱۴). این نقاط کوانتومی دارای طیف جذب پهن، شدت نورتابی بالا، و پایداری شیمیایی خوب هستند، و غیرسمی بودن و تولید آسان و ارزان از دیگر ویژگی‌های آنها محسوب می‌شود (۱۱). در سال‌های اخیر، گزارش‌های مختلفی در رابطه با کاربرد این نقاط کوانتومی در سلول خورشیدی پروسکایت جهت بهبود ویژگی‌های مختلف سلول خورشیدی به چاپ رسیده است. ژو و همکارانش یک لایه بسیار نازک از نقاط کوانتومی گرافن، در میان لایه پروسکایت و لایه انتقال دهنده الکترون از جنس  $TiO_2$  قرار دادند و مشاهده کردند که به دلیل جدایش راحت‌تر الکترون در سلول، بازده سلول خورشیدی پروسکایت از ۸/۸٪ به حدود ۱۰٪ افزایش یافت (۱۵). خی و همکارانش مقدار کمی از نقاط کوانتومی گرافن به لایه انتقال دهنده الکترون از

و ۱۷/۵ میلی لیتر محلول LiTFSI در استونیتریل، در ۱ میلی لیتر کلروبنزن آماده می‌شود. در مرحله آخر، لایه نقره با ضخامت ۱۰۰ نانومتر به عنوان لایه اتصال به روش تبخیر حرارتی بر روی سلول خورشیدی لایه نشانی می‌شود. مراحل سنتز مواد و ساخت سلول خورشیدی پروسکایت بطور کامل در فلوجارت شکل ۱ نشان داده شده است.

طیف جذب و طیف تابش محلول نقاط کوانتومی اکسید گرافن به ترتیب با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV 1280 Shimadzu و اسپیکترومتر فلورسنت Cary Eclipse اندازه‌گیری شده است. شکل و اندازه نقاط کوانتومی اکسید گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری Zeiss EM900 مورد ارزیابی قرار گرفت. ساختار کریستالی لایه پروسکایت با آزمون پراش پرتو ایکس بررسی شد. این آزمون به وسیله دستگاه Bruker D8 ADVANCE و با استفاده از پرتو ایکس  $\text{Cu K}\alpha$  با طول موج  $1.540 \text{ \AA}$  آنکستروم انجام شده است. مورفولوژی لایه پروسکایت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM; MIRA3 TESCAN-XMU ارزیابی شد. مشخصه جریان-ولتاژ سلول خورشیدی با استفاده از تجهیزات الکتروشیمی (AUTO LAB PGSTAT302N) اندازه گیری شده است. جهت ثبت طیف IPCE سلول خورشیدی از یک مجموعه شامل لامپ زنون، تکفام ساز نور فرودی و Keithley source meter استفاده شده است.

با اتانول، محلول اسیدی رقیق اسید کلریدریک، استن، و آب بدون یون، زیرلایه‌ها در دمای  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت نیم ساعت حرارت داده شده‌اند. محلول نقاط کوانتومی اکسید گرافن با غلظت معین به روش لایه نشانی چرخشی با سرعت  $4000$  دور بر دقیقه و به مدت  $40$  ثانیه بر روی زیرلایه لایه نشانی می‌شود. بعد از حرارت دهی در دمای  $120^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت  $15$  دقیقه، لایه نشانی لایه پروسکایت بر روی آن انجام می‌شود. بدین منظور  $\text{PbI}_2$  (Aldrich, 99%)،  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (Dyesol) و دی متیل سولفوکساید (DMSO, Aldrich) با نسبت مولی  $1:1:1$  در  $\text{N,N-dimethylformamide}$  (DMF, Aldrich) حل شده است. محلول حاضر با سرعت  $4000$  دور بر دقیقه و به مدت  $25$  ثانیه بر روی نقاط کوانتومی اکسید گرافن لایه نشانی شده است. در ثانیه پنجم چرخش،  $0.5$  میلی لیتر دی اتیل اتر (Aldrich) یکجا و آنی بر روی زیرلایه ریخته می‌شود. لایه شفاف بدست آمده سپس در دمای  $100^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت  $5$  دقیقه حرارت دهی و کریستالی می‌شود (۲۰). لایه پروسکایت نهایی، با ضخامت حدود  $400$  نانومتر، رنگ مشکی براقی دارد.

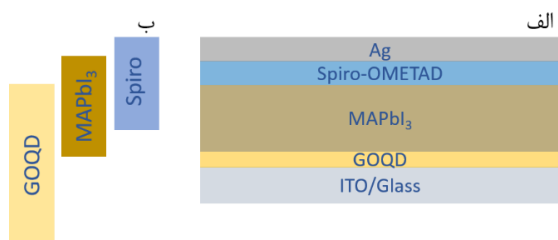
بعد از آن، محلول Spiro-OMETAD به عنوان لایه انتقال دهنده حفره به روش لایه نشانی چرخشی با سرعت  $4000$  دور بر دقیقه و به مدت  $20$  ثانیه بر روی لایه پروسکایت لایه نشانی می‌شود. ضخامت این لایه حدود  $200$  نانومتر می‌باشد. محلول لایه نشانی Spiro-OMETAD با حل کردن  $2/3$  میلی گرم Spiro-OMETAD،  $2/8$  میلی لیتر TBP،



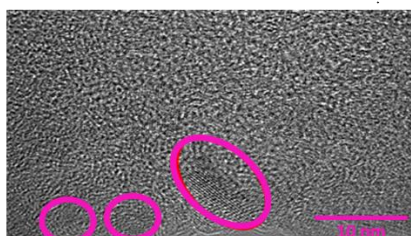
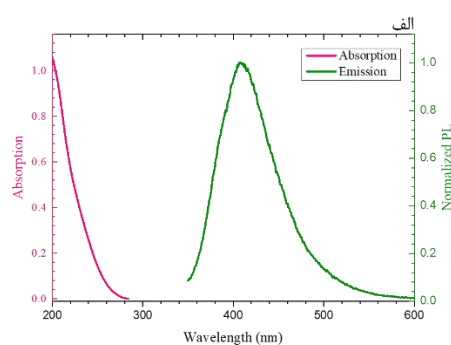
شکل ۱. فلوجارت نشان دهنده مراحل سنتز مواد و ساخت سلول خورشیدی پروسکایت

## نتایج و بحث

در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد اندازه نقاط کوانتومی اکسید گرافن در بازه ۵ تا ۱۰ نانومتر قرار دارد.



شکل ۲. الف) طرحواره سلول خورشیدی پروسکایت مسطح n-i-p با لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون. ب) وضعیت نسبی ترازهای انرژی لایه‌های مختلف در سلول خورشیدی پروسکایت.

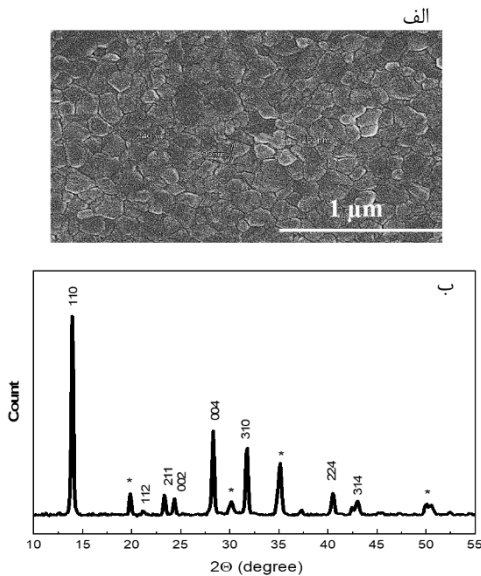


شکل ۳. الف) طیف جذب و تابش، ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی اکسید گرافن.

دومین ویژگی ماده انتقال دهنده الکترون که بر رفتار سلول خورشیدی پروسکایت موثر است، محل نسبی پایینترین تراز انرژی در باند هدایت این ماده نسبت به باند هدایت ماده پروسکایت، و در واقع توانایی انتقال الکترون آن می‌باشد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پایینترین تراز انرژی در باند هدایت نقاط کوانتومی اکسید گرافن در انرژی پایین‌تری نسبت به پایین‌ترین تراز انرژی باند هدایت  $\text{MAPbI}_3$  قرار دارد. بنابراین انتظار می‌رود الکترون‌های حاضر در باند هدایت ماده پروسکایت به راحتی به لایه انتقال دهنده الکترون منتقل شوند. برای نشان دادن این اتفاق، نمودار تابش لایه پروسکایت بر روی ITO، و نمودار تابش لایه پروسکایت لایه نشانی شده بر روی لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن اندازه گیری و در شکل ۴ نشان داده شده است.

طرحواره ساختار سلول خورشیدی پروسکایت در این تحقیق در شکل ۲الف نشان داده شده است. ساختار سلول مسطح بوده و نقاط کوانتومی اکسید گرافن،  $\text{MAPbI}_3$  و Spiro-OMETAD به ترتیب به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون، ماده جاذب نور و ماده انتقال دهنده حفره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. محل نسبی ترازهای انرژی این لایه‌ها به طور کیفی در شکل ۲ب نشان داده شده است. در این ساختار نور از سمت لایه انتقال دهنده الکترون یا به عبارتی از سمت ITO بر سلول خورشیدی فرود می‌آید. بدین ترتیب، با فرود نور بر سلول خورشیدی پروسکایت، نور از شیشه پوشش داده شده با ITO و همچنین لایه انتقال دهنده الکترون عبور کرده و به لایه پروسکایت می‌رسد. سپس نور در لایه پروسکایت جذب شده، و جفت‌های الکترون-حفره در این لایه تولید می‌شوند. حامل‌های بار الکترون و حفره با نفوذ در لایه پروسکایت به مرزهای این لایه با لایه‌های انتقال دهنده الکترون و حفره می‌رسند. به دلیل پایین‌تر بودن لبه باند هدایت در لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن، الکترون‌های تولید شده در لایه پروسکایت به لایه انتقال دهنده الکترون منتقل می‌شوند. در سوی دیگر، به دلیل بالاتر بودن لبه باند والانس در لایه Spiro-OMETAD نسبت به لبه باند ظرفیت در لایه پروسکایت، حفره‌های تولید شده به سرعت به لایه انتقال دهنده حفره منتقل می‌شوند. بدین ترتیب، پیش از بازترکیب الکترون و حفره، جدایش بار اتفاق می‌افتد و حامل‌های بار تولید شده در لایه پروسکایت در تولید جریان در مدار خارجی مشارکت خواهند داشت (۴، ۲۱).

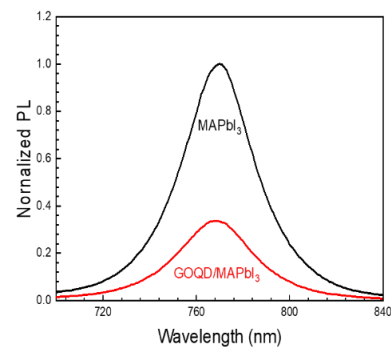
با توجه به نحوه عملکرد سلول خورشیدی پروسکایت که در پاراگراف قبل توضیح داده شد، ویژگی‌های مختلفی از ماده انتقال دهنده حفره وجود دارد که در عملکرد سلول خورشیدی بسیار مهم است. ویژگی اول، میزان شفافیت لایه انتقال دهنده نور در برابر فوتون‌های مرئی می‌باشد. در سلول خورشیدی پروسکایت، مطلوب است که کل نور در لایه جاذب نور پروسکایت جذب شود و فوتون‌های جذب شده در بقیه لایه‌های سلول خورشیدی در تولید جریان نقشی نخواهند داشت و تلف می‌شوند. زیرا تنها جذب نور در لایه پروسکایت منجر به تولید حامل‌های بار الکترون و حفره‌ای می‌شود که مطابق مکانیزم شرح داده شده در تولید جریان در سلول خورشیدی مشارکت دارند. شکل ۳الف طیف جذب و تابش نقاط کوانتومی اکسید گرافن سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل ملاحظه می‌شود، نقاط کوانتومی اکسید گرافن سنتز شده، تنها فوتون‌های با طول موج کوچکتر از ۳۰۰ نانومتر را جذب کرده و هیچ فوتونی در بازه طول موج‌های مرئی جذب نمی‌کنند. این ویژگی تضمین می‌کند که استفاده از این نقاط کوانتومی در سلول خورشیدی پروسکایت، هیچ اتلافی ناشی از جذب فوتون‌های مرئی توسط نقاط کوانتومی اکسید گرافن ایجاد نمی‌کند. شکل ۳الف همچنین نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی سنتز شده، فوتون‌هایی با طول موج بزرگتر در ناحیه مرئی تابش می‌کنند. پیک تابش نقاط کوانتومی اکسید گرافن در طول موج ۴۰۸ نانومتر قرار دارد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی اکسید گرافن



شکل ۵. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ب) طیف پراش اشعه ایکس از لایه پروسکایت بر روی لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن

به منظور تعیین غلظت مناسب نقاط کوانتومی اکسید گرافن در محلول لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون، سه غلظت متفاوت از نقاط کوانتومی اکسید گرافن (۲، ۵ و ۱۰ میلی گرم) در تهیه یک میلی لیتر از محلول لایه نشانی مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این محلول‌ها، لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون انجام و سلول‌های خورشیدی ساخته شدند. سپس عملکرد این سلول‌های خورشیدی تحت تابش نور شبیه‌ساز طیف خورشید (AM 1.5G) با شدت ۱۰۰ میلی وات بر سانتی-متر مربع مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج ارزیابی این سلول‌های خورشیدی پروسکایت در جدول ۱ گزارش شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، استفاده از غلظت ۵ میلی گرم بر میلی لیتر در تهیه محلول لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون منجر به ایجاد سلول خورشیدی با عملکرد بهتر شده است. این سلول خورشیدی در مقایسه با سلول‌های ساخته شده با محلول نقاط کوانتومی اکسید گرافن با غلظت‌های ۲ و ۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر، جریان اتصال کوتاه بالاتر، ولتاژ مدار باز بالاتر و همچنین FF بسیار بالاتری دارد. بدین ترتیب غلظت ۵ میلی گرم بر میلی لیتر به عنوان غلظت مناسب جهت ساخت سلول خورشیدی در ادامه انتخاب شده است. قابل ذکر است عدم حضور لایه انتقال دهنده الکترون در ساختار موجب باز ترکیب زیاد حامل‌های بار در سطح ITO و کاهش شدید ولتاژ مدار باز و ضریب پرشدگی سلول خورشیدی می‌شود. بنابراین سلول خورشیدی بدون لایه انتقال دهنده الکترون عملکرد مناسبی نخواهد داشت (۴)

همانطور که ملاحظه می‌شود، در حالتی که لایه پروسکایت بر روی لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن قرار گرفته است، نورتابی بسیار ضعیف‌تری دارد. این مشاهده تایید می‌کند که بعد از جذب نور و تولید جفت الکترون-حفره در لایه پروسکایت، الکترون‌ها به سرعت به لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن منتقل می‌شوند. بنابراین غلظت الکترون-حفره‌هایی که در لایه پروسکایت شانس باز ترکیب و تابش فوتون دارند کاهش می‌یابد (۲۰).



شکل ۴. نورتابی لایه پروسکایت در مقایسه با لایه پروسکایت لایه نشانی شده بر روی نقاط کوانتومی اکسید گرافن

یک ویژگی مهم دیگر که باید در کاربرد نقاط کوانتومی گرافن به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت در نظر گرفته شود، پایداری حرارتی این نقاط کوانتومی می‌باشد. مراجع معتبر نشان می‌دهند تجزیه حرارتی نقاط کوانتومی اکسید گرافن در دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتیگراد (حدود ۱۸۰ درجه سانتیگراد) آغاز می‌شود (۲۲). با توجه به پایین تر بودن دمای کاری سلول خورشیدی پروسکایت (کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد) از دمای تجزیه حرارتی نقاط کوانتومی اکسید گرافن، می‌توان از پایداری لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن در این کاربرد اطمینان داشت.

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شد، لایه پروسکایت با ترکیب MAPbI<sub>3</sub> بر روی لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن لایه نشانی می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی از لایه پروسکایت (شکل ۵الف) نشان می‌دهد که لایه ایجاد شده یک لایه یکنواخت و پیوسته می‌باشد. ابعاد دانه‌های تشکیل شده در این لایه حدود ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. طیف پراش اشعه ایکس از لایه پروسکایت در شکل ۵ب نشان داده شده است. این طیف نشان دهنده پیک‌های کریستالی مربوط به ساختار کریستالی MAPbI<sub>3</sub> می‌باشد که در شکل مشخص شده‌اند (۲۴). پیک-های مشخص شده با علامت ستاره مربوط به زیر لایه ITO می‌باشد. به طور کلی شکل ۵ نشان می‌دهد لایه پروسکایت با ساختار کریستالی مورد نظر و کیفیت مطلوب به خوبی بر روی لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن تشکیل شده است.



جدول ۱. مشخصات فوتولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایت ساخته شده با غلظت‌های متفاوت از محلول نقاط کوانتومی اکسید گرافن

Efficiency (%)	FF (%)	Voc (V)	Jsc (mA cm <sup>-2</sup> )	غلظت نقاط کوانتومی اکسید گرافن (mg/mL)
۷/۱	۴۲/۲	۰/۹۴	۱۶/۹	۲
۱۵/۰	۶۷/۴	۱/۰۲	۲۱/۹	۵
۱۱/۱	۵۶/۷	۰/۹۴	۲۰/۹	۱۰

نقاط کوانتومی اکسید گرافن در سلول خورشیدی ایجاد نمی‌شود. بدین- ترتیب کل نور فرودی در لایه جاذب نور پروسکایت جذب شده و جفت- های الکترون-حفره در این لایه تولید می‌شوند. بازده کوانتومی بالای بدست آمده در این ساختار نشانه جذب بالای نور در لایه پروسکایت و جمع‌آوری موثر حامل‌های بار الکترون و حفره به ترتیب توسط لایه‌های انتقال دهنده الکترون و حفره در این ساختار می‌باشد (۲۵).

### جمع‌بندی

در این تحقیق، نقاط کوانتومی اکسید گرافن با اندازه ۵ تا ۱۰ نانومتر به روش هیدروترمال ساخته شدند. سپس این نقاط کوانتومی به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت با ساختار ITO/GOQD/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMETAD/Ag مورد استفاده قرار گرفتند. لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون با استفاده از محلول نقاط کوانتومی اکسید گرافن با غلظت ۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به روش لایه نشانی چرخشی انجام شد. طیف جذب نقاط کوانتومی اکسید گرافن نشان دهنده بازه جذب باریکی در طول موج‌های کوچکتر از ۳۰۰ نانومتر می‌باشد. این بازه جذب باریک در ناحیه فرابنفش مؤید این مطلب است که اگرچه نور پیش از ورود به لایه جاذب نور پروسکایت، از لایه انتقال دهنده الکترون عبور می‌کند، هیچ نوع اتلافی ناشی از جذب نور در لایه انتقال دهنده الکترون اتفاق نمی‌افتد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی لایه پروسکایت نشان می‌دهند که این لایه به خوبی بر روی لایه انتقال دهنده الکترون لایه نشانی می‌شود و لایه کاملاً یکنواخت و پیوسته می‌باشد. سلول خورشیدی ساخته شده با ساختار ذکر شده در بهترین حالت دارای بازده تبدیل توان ۱۵٪ می‌باشد.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

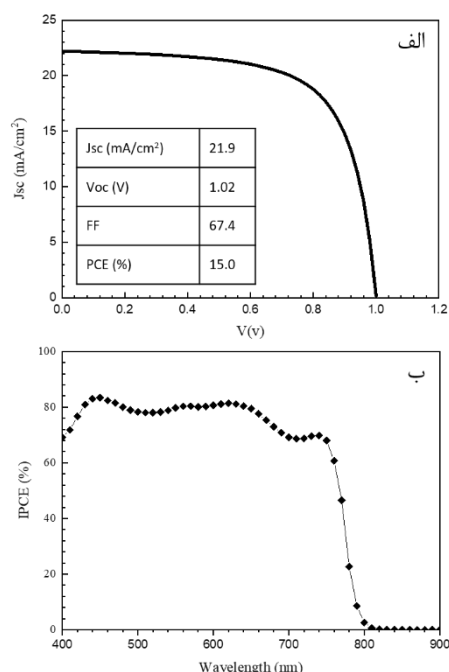
همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

### حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

### مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده‌پردازی: زهرا حسینی؛ روش‌شناسی و تحلیل داده‌ها: زهرا حسینی، آدین بابایی؛ نظارت و نگارش نهایی: زهرا حسینی.



شکل ۶. الف) نمودار جریان-ولتاژ، ب) نمودار بازده کوانتومی خارجی سلول خورشیدی پروسکایت با لایه نقاط کوانتومی اکسید گرافن به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون

شکل ۶ نمودار جریان-ولتاژ و همچنین نمودار بازده کوانتومی سلول خورشیدی با بالاترین بازده را نشان می‌دهد. جریان اتصال کوتاه این سلول خورشیدی برابر ۲۱/۹ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، ولتاژ مدار باز برابر ۱/۰۲ ولت و ضریب پرشوندگی آن برابر ۶۷٪ بدست آمده است. بدین ترتیب این سلول خورشیدی بازدهی برابر ۱۵٪ دارا می‌باشد. شکل ۵ب نشان می‌دهد که سلول خورشیدی ساخته شده در بازه پهنی از طول موج‌ها، از ۴۰۰ نانومتر تا حدود ۸۰۰ نانومتر، بازده کوانتومی خارجی نسبتاً بالایی در حدود ۸۰٪ دارا می‌باشد. همانطور که در طیف جذب نشان داده شده در شکل ۲الف نیز ملاحظه شد، نقاط کوانتومی اکسید گرافن نور را در طول موج‌های مرئی جذب نمی‌کنند. بنابراین، هرچند در این ساختار، نور قبل از رسیدن به لایه پروسکایت از لایه انتقال دهنده الکترون عبور می‌کند، هیچ نوع اتلافی ناشی از عبور نور از لایه

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

## References

- Tai Q, Cao J, Wang T, Yan F. Recent advances toward efficient and stable tin-based perovskite solar cells. *EcoMat*. 2019;1(1):1–15. [doi:10.1002/eom2.12004]
- Kim G, Min H, Lee KS, Lee DY, Yoon SM, Seok S Il. Impact of strain relaxation on performance of  $\alpha$ -formamidinium lead iodide perovskite solar cells. *Science*. 2020;370(6512):108–12. [doi:10.1126/science.abc4417]
- Jeong J, Kim M, Seo J, Lu H, Ahlawat P, Mishra A, et al. Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Nature*. 2021;592(7854):381–5. [doi:s41586-021-03406-5]
- Liu D, Kelly TL. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photonics*. 2013;8(2):133–8. [doi:10.1038/nphoton.2013.342]
- Zhu Z, Xue Q, He H, Jiang K, Hu Z, Bai Y, et al. A PCBM Electron Transport Layer Containing Small Amounts of Dual Polymer Additives that Enables Enhanced Perovskite Solar Cell Performance. *Adv Sci*. 2016;3(9):1500353. [doi:10.1002/advs.201500353]
- Lakhdar N, Hima A. Electron transport material effect on performance of perovskite solar cells based on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>GeI<sub>3</sub>. *Opt Mater*. 2020;99:109517. [doi:S0925346719307372]
- Zhou Y, Yang S, Yin X, Han J, Tai M, Zhao X, et al. Enhancing electron transport via graphene quantum dot/SnO<sub>2</sub> composites for efficient and durable flexible perovskite photovoltaics. *J Mater Chem A*. 2019;7(4):1878–88. [doi:C8TA10168J]
- Weber CD, Bradley C, Lonergan MC. Solution phase n-doping of C60 and PCBM using tetrabutylammonium fluoride. *J Mater Chem A*. 2014;2(2):303–7. [doi:c3ta14132b]
- Yang Z, Xie J, Arivazhagan V, Xiao K, Qiang Y, Huang K, et al. Efficient and highly light stable planar perovskite solar cells with graphene quantum dots doped PCBM electron transport layer. *Nano Energy*. 2017;40:345–51. [doi:10.1016/j.nanoen.2017.08.008]
- Sabetghadam SA, Hosseini Z, Zarei S, Ghanbari T. Improvement of the current generation in silicon solar cells by utilizing graphene quantum dot as spectral converter. *Mater Lett*. 2020;279:128515. [doi:10.1016/j.matlet.2020.128515]
- Zarei S, Hosseini Z, Sabetghadam SA, Ghanbari T. Improved sensitivity in self-powered photoelectrochemical UV photodetector by application of graphene quantum dots. *Eur Phys J Plus*. 2021;136(5):515. [doi:10.1140/epjp/s13360-021-01529-2]
- Paulo S, Palomares E, Martinez-Ferrero E. Graphene and Carbon Quantum Dot-Based Materials in Photovoltaic Devices: From Synthesis to Applications. *Nanomaterials*. 2016;6(9):157. [doi:2079-4991/6/9/157]
- Gupta V, Chaudhary N, Srivastava R, Sharma GD, Bhardwaj R, Chand S. Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. *J Am Chem Soc*. 2011;133(26):9960–3. [PMID:21650464]
- Bak S, Kim D, Lee H. Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review. *Curr Appl Phys*. 2016;16(9):1192–201. [doi:10.1016/j.cap.2016.03.026]
- Zhu Z, Ma J, Wang Z, Mu C, Fan Z, Du L, et al. Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron Extraction: The Role of Graphene Quantum Dots. *J Am Chem Soc*. 2014 Mar 12;136(10):3760–3. [doi:10.1021/ja4132246]
- Xie J, Huang K, Yu X, Yang Z, Xiao K, Qiang Y, et al. Enhanced Electronic Properties

- of SnO<sub>2</sub> via Electron Transfer from Graphene Quantum Dots for Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*. 2017;11(9):9176-82. [doi:10.1021/acsnano.7b04070]
17. Pang S, Zhang C, Zhang H, Dong H, Chen D, Zhu W, et al. Boosting performance of perovskite solar cells with Graphene quantum dots decorated SnO<sub>2</sub> electron transport layers. *Appl Surf Sci*. 2020;507:145099. [doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145099]
  18. Biccari F, Gabelloni F, Burzi E, Gurioli M, Pescetelli S, Agresti A, et al. Graphene-Based Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: A Step-Up for an Efficient Carrier Collection. *Adv Energy Mater*. 2017;7(22):1701349. [doi:10.1002/aenm.201701349]
  19. Ebrahimi M, Kermanpur A, Atapour M, Adhami S, Heidari RH, Khorshidi E, et al. Performance enhancement of mesoscopic perovskite solar cells with GQDs-doped TiO<sub>2</sub> electron transport layer. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2020;208:110407. [doi:10.1016/j.solmat.2020.110407]
  20. Icli KC, Ozenbas M. Fully metal oxide charge selective layers for n-i-p perovskite solar cells employing nickel oxide nanoparticles. *Electrochim Acta*. 2018;263:338-45. [doi:10.1016/j.electacta.2018.01.073]
  21. Gonzalez-Pedro V, Juarez-Perez E, Arsyad W, Barea E, Fabregat-Santiago F, Mora-Sero I, et al. General Working Principles of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*. 2014;14(2):888-93. [doi: 10.1021/nl404252e]
  22. Fathizadeh M, Tien H. N, Khivantsev K, Song Z, Zhou F, Yu M. Polyamide/nitrogen-doped graphene oxide quantum dots (N-GOQD) thin film nanocomposite reverse osmosis membranes for high flux desalination. *Desalination*. 2019;451:125-32. [doi:10.1016/j.desal.2017.07.014]
  23. Torres D, Sebastian D, Lazaro M. J, Pinilla J.L, Suelves I, Arici A.s. et al. Performance and stability of counter electrodes based on reduced few-layer graphene oxide sheets and reduced graphene oxide quantum dots for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2019;306:396-406. [doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.105]
  24. H. Zarenezhad, M. Halali, M. Askari. Effect of Chlorine in Perovskite Layers Morphology and Efficiency of Perovskite Solar Cells in One step & Spin-Dip Deposition Methods. *Journal of New Materials*. 1397; 9(34):121-132. [In Persian]
  25. Yang B, Dyck O, Poplawsky J, Keum J, Puretzky A, Das S, et al. Perovskite Solar Cells with Near 100% Internal Quantum Efficiency Based on Large Single Crystalline Grains and Vertical Bulk Heterojunctions. *Journal of the American Chemical Society*. 2015;137(29):9210-13. [doi:10.1021/jacs.5b03144]

