

بررسی اثر ضخامت لایه بر عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه نانوذرات ZnO و SnO₂

علی عرب خراسانی | اسماعیل ساعی و ایرانی‌زاد* | امیر بیات

گروه فیزیک ماده چگال، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

چکیده

در این پژوهش، فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از نانوذرات اکسیدروی و دی‌اکسید قلع به طور جداگانه با روش دکتر بلید برای هر دو نیم‌رسانا با ضخامت‌های ۷، ۱۳، ۱۵ و ۱۶/۵ میکرومتر ساخته و توسط رنگ‌دانه N719 حساس‌سازی شدند. با استفاده از تحلیل پراش اشعه ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ساختار و ریخت‌شناسی نانوذرات بررسی شدند. چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، بازدهی و ضریب پرشدگی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با تحلیل منحنی جریان-ولتاژ محاسبه شدند و براساس این نتایج، مشخص شد که سلول با ضخامت ۱۵ میکرومتر برای هر دو اکسید فلزی بالاترین بازده را دارد و برای اکسیدروی و دی‌اکسید قلع به ترتیب بازده $3/83\%$ و $2/24\%$ به دست آمد.

واژگان کلیدی: سلول خورشیدی، رنگدانه، اکسیدروی، دی‌اکسید قلع، دکتر بلید، نانوذره.

۱ مقدمه

یافتن و توسعه منابع انرژی جایگزین سوخت‌های فسیلی، یکی از چالش‌های اصلی کشورهای در حال توسعه و توسعه یافته است. خورشید یک منبع انرژی فراوان و رایگان و همیشه در دسترس است. برای تبدیل نور خورشید به جریان الکتریسیته می‌توان از سلول‌های خورشیدی استفاده کرد [۱]. یک نوع مناسب از سلول‌های خورشیدی برای جذب نور خورشید و تبدیل آن به جریان الکتریسیته، سلول خورشیدی رنگدانه‌ای است. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه، به دلیل اینکه از مواد ارزانی ساخته می‌شوند و نیاز به خالص‌سازی بیشتر ندارند و همچنین از فناوری نسبتاً کم‌هزینه برخوردار هستند، مورد علاقه

محققان قرار گرفته‌اند. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای نانوبلوری برای اولین بار توسط گراتزل^۱ و ارگان^۲ ابداع شد [۲]. سلول‌ها به‌طور معمول از چند بخش تشکیل شده‌اند: شیشه رسانای شفاف، فیلم نانو متخلخل نیم‌رسانا، مولکول‌های رنگدانه که بر روی سطح نیم‌رسانا قرار می‌گیرند، الکترولیت اکسایش-کاهش I^-/I_3^- و الکترود شمارنده که غالباً از پلاتین و یا کربن ساخته می‌شود [۳]. الکترود آند شامل یک زیرلایه اکسید رسانای شفاف، نیم‌رسانای اکسید فلزی با شکاف انرژی بزرگ و حساس شده با رنگدانه است [۴]. نیم‌رسانای مورد استفاده باید از نظر شیمیایی پایدار، غیر سمی، سازگار با محیط زیست، ارزان و دارای فعالیت فوتوکاتالیستی مناسب باشد و نسبت به رنگدانه جایگاه‌های انرژی مناسب داشته باشد. سطح موثر زیاد نانو اکسیدهای فلزی متخلخل، افزایش جذب نور به دلیل افزایش جذب رنگدانه را به همراه دارد. اکسیدهای فلزی مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه، نور خورشید را در طول موج‌های پایین‌تر از طول موج آستانه یعنی در محدوده ناحیه فرابنفش جذب می‌کنند. از سوی دیگر، رنگدانه فقط مسئول جذب نور در ناحیه مرئی و فرورسرخ است. در یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، ابتدا نور توسط رنگدانه جذب شده، الکترون و حفره تولید می‌شود و الکترون تولید شده با توجه به جایگاه مناسب ترازهای انرژی رنگدانه نسبت به نوار رسانش نیم‌رسانا، به نیم‌رسانا منتقل شده و از طریق مدار خارجی به کاتد منتقل می‌شود. پس از آن، یک زوج اکسایش-کاهش، (به‌طور معمول دید / تری دید)، رنگدانه اکسید شده را احیا می‌کند و حفره را به سمت الکترود کاتد که غالباً با پلاتین پوشش داده شده است، منتقل می‌کند. الکترود شمارنده، نقش باز پس دهی الکترون‌های

1. Gratzel
2. Oreagan

نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips XPert MPD بررسی شدند. جهت مشخصه‌یابی سلول از دستگاه شبیه‌ساز طیف خورشید Solar Simulator: SIM-1000 استفاده شد.

روش آزمایش

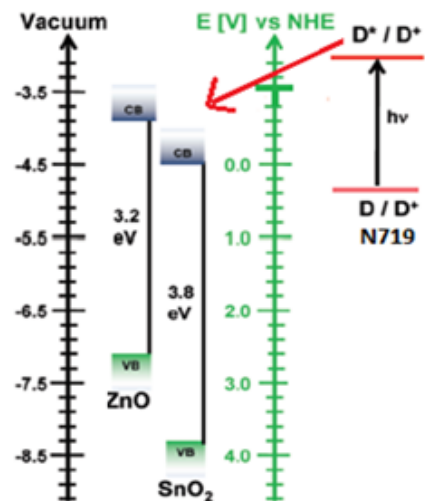
تهیه خمیر حاوی نانوذرات

به منظور لایه نشانی اکسیدهای فلزی ZnO و SnO₂ به روش دکتر بلید، خمیر هر یک از اکسیدهای فلزی به طور جداگانه تهیه شدند. بدین منظور، خمیر ۲۰٪ وزنی از اکسید فلزی، با ترکیب ۰/۵ گرم (دی‌اکسید قلع یا اکسیدروی)، ۱/۷۵ گرم تریپنئول، ۰/۲۵ گرم اتیل سلولز در اتانول تهیه شد، سپس با استفاده از دستگاه تبخیرکننده دورانی اتانول موجود در خمیر حذف شد.

ساخت فوتوآند

برای ساخت فوتوآند پس از اینکه لایه سدی بر روی زیرلایه FTO لایه نشانی شد، محیطی به ابعاد ۰/۵ × ۰/۵ سانتی‌متر مربع، توسط تیغه فلزی بر روی چسب کالک ایجاد و بر روی زیرلایه FTO چسبانده، و با استفاده از روش دکتر بلید، لایه‌ای از خمیر اکسید مورد نظر بر روی زیرلایه ساخته شد. نمونه‌های لایه نشانی شده داخل کوره در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ دقیقه قرار داده شد تا لایه خشک شود و بتوان چسب را از روی FTO برداشت. به منظور افزایش ضخامت لایه فوتوآند، بعد از خشک شدن لایه نشانی اول درون کوره با تکرار عمل لایه نشانی توسط روش دکتر بلید ضخامت لایه افزایش داده شد. برای حذف پلیمرهای موجود در خمیر و تفجوشی ذرات اکسیدی، نمونه‌ها درون کوره به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت حرارت قرار گرفتند. در مرحله بعد جهت حساس سازی لایه‌ها به رنگدانه، نمونه‌ها در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد درون محلول اتانولی ۰،۴ مولار رنگدانه N719 در زمان‌های مختلف قرار داده شد. شکل ۲ نحوه لایه نشانی با روش دکتر بلید را نمایش می‌دهد.

تولید شده در آند که از طریق مدار خارجی به کاتد رسیده‌اند را به الکترولیت بر عهده دارد [۵]. با توجه به شرایط و پارامترهای شرح داده شده، نانوذرات ZnO و SnO₂ به دلیل جایگاه‌های مناسب انرژی نسبت به رنگدانه (شکل ۱)، قیمت پایین، پایداری شیمیایی و ساخت بسیار آسان به عنوان نیم‌رسانا و بستر مناسب برای جذب رنگدانه [۶ و ۷] مورد استفاده قرار گرفت و با روش دکتر بلید لایه نشانی شد. دکتر بلید یکی از روش‌هایی است که به طور گسترده برای تولید لایه‌های نازک بر روی صفحاتی با مساحت بزرگ استفاده می‌شود. قابلیت لایه نشانی سطوح بزرگ، اتلاف کمتر ماده مورد استفاده برای لایه نشانی و یکنواخت بودن لایه از مزایای روش دکتر بلید است. به منظور لایه نشانی نانوذرات ZnO و SnO₂، خمیر حاوی نانوذرات آن‌ها با استفاده از روش دکتر بلید بر روی زیرلایه شفاف و رسانا لایه نشانی شد و به عنوان آند سلول خورشیدی مورد استفاده قرار گرفت.

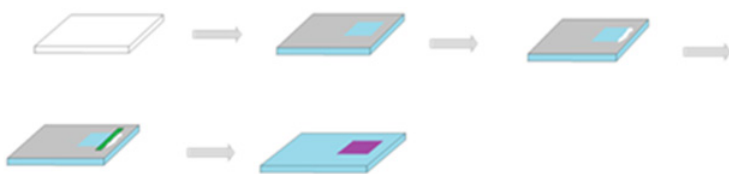


شکل ۱ | جایگاه سطوح انرژی اکسیدروی، دی‌اکسید قلع و رنگدانه N719

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

برای ساخت خمیر، از اتیل سلولز (آلدیچ)، اتانول مطلق (مرک)، تریپنئول (مرک) و نانوذرات دی‌اکسید قلع و اکسیدروی استفاده شد. برای ساخت لایه سدی یا فشرده TiO₂ از TiCl₄ (مرک). جهت حساس سازی، از رنگدانه N719 (شرکت توسعه فناوری شریف سولار). در ساخت سلول از FTO، الکترولیت، پلاتین (شرکت توسعه فناوری شریف سولار) استفاده شد. تصاویر با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Mira 3-XMU از پژوهشکده رازی می‌باشند. ساختار کریستالی



شکل ۲ | مراحل ساخت آند، از چپ به راست

ساخت کاتد (الکتروکود شمارنده)

به منظور وارد نمودن الکترولیت درون سلول خورشیدی، بر روی زیرلایه شفاف رسانا، با استفاده از مته مینیاتوری تک سوراخ کوچکی ایجاد نموده و زیرلایه‌ها شستشو داده شدند. پس از شستشوی زیر لایه‌ها، یک قطره از محلول H_2PtCl_6 با استفاده از قطره‌چکان بر روی زیرلایه FTO و در اطراف سوراخ انداخته شد، سپس زیرلایه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای $470^\circ C$ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.



شکل ۳ | مراحل ساخت کاتد، از چپ به راست

سرمه‌بندی و ساخت سلول خورشیدی

به منظور ساخت سلول، فوتوآند و کاتدی که از قبل آماده شده است، با استفاده از چسب پلیمری خاص به نام سرلین به همدیگر چسبانده می‌شوند. بدین صورت که چسب سرلین در ابعادی بزرگ‌تر از ناحیه فعال فوتوآند تهیه و اطراف ناحیه فعال قرار داده می‌شود و کاتد بر روی آن قرار داده می‌شود؛ سپس با استفاده از گیره، کاتد بر روی فوتوآند ثابت شده و به مدت ۹۰ ثانیه در دمای $120^\circ C$ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. در نهایت الکترولیت I^-/I_3^- را با ایجاد خلأ از طریق سوراخ تعبیه شده بر روی الکتروکود مقابل وارد سلول نموده و با استفاده از شیشه و چسب سرلین سوراخ به طور کامل پوشانده می‌شود. در این مرحله سلول به طور کامل ساخته شده و برای مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ آماده است.



شکل ۴ | مراحل بستن سلول، از چپ به راست

۳ نتایج و بحث

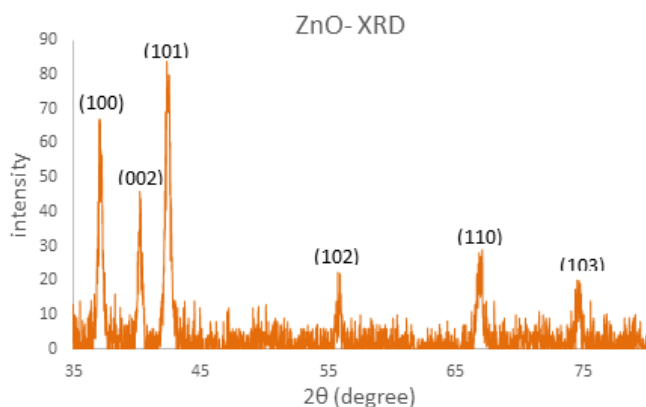
طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس

شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس را برای تک لایه ZnO نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که الگوی پراش در زوایای 2θ برابر $36/60^\circ$ ، 40° ، $42/10^\circ$ ، $55/60^\circ$ ، $66/40^\circ$ و $74/60^\circ$ دارای قله است که به ترتیب نمایشگر صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۱۰) است. این صفحات، ساختار بلوری هگزاگونال ZnO را تأیید می‌کنند. با توجه به شکل ۵، صفحه (۱۰۱) دارای

شدت بیشتری است و بیانگر این است که رشد نانوذرات در جهت صفحه (۱۰۱) بیشتر است. اندازه بلورک‌های ZnO توسط رابطه دباي - شرر به دست آمده است.

$$(1) d = A\lambda / B \cos\theta$$

در این رابطه d اندازه نانوذرات، A یک عدد ثابت، λ طول موج اشعه X، θ زاویه براگ و B عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن است. مطابق با فرمول بالا اندازه بلورک‌های اکسیدروی تقریباً برابر ۳۴ نانومتر محاسبه شد.



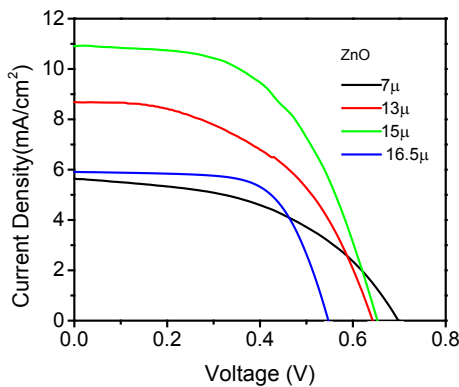
شکل ۵ | طیف پراش اشعه X از لایه ZnO

الگوی پراش به دست آمده از اکسید قلع که بر روی FTO لایه نشانی شده در شکل ۶ نشان داده شده است. زمینه آمورف طیف، مربوط به زیر لایه شفاف رسانا است، پیک‌های مشاهده شده در طیف با شماره کارت استاندارد ۱۱۴۷-۰۷۲-۰۱-۰۱ مطابقت و ساختار بلوری تتراگونال دی‌اکسید قلع را تأیید می‌کنند. در بررسی این طیف، هفت قله پراش در زوایای $30/8^\circ$ ، $39/4^\circ$ ، $44/0^\circ$ ، $60/6^\circ$ ، $64/4^\circ$ ، $72/8^\circ$ و $77/8^\circ$ درجه، مشاهده می‌شود که هر کدام نمایانگر صفحات بلوری می‌باشند، سه صفحه (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱) متعلق به اکسید قلع است که بر روی زیر لایه FTO لایه نشانی شده است. جهت بلوری ارجح در این لایه در راستای (۱۱۰) و (۲۰۰) است. اندازه بلورک‌ها با توجه به تحلیل طیف پراش و رابطه دباي - شرر تقریباً برابر با ۲۳ نانومتر تعیین شد.

شکل ۷ ب تصویر FE-SEM در مقیاس ۲۰۰ نانومتر از سطح اکسید قلع را نمایش می‌دهد، در این تصویر مشاهده می‌شود که اندازه نانوذرات SnO₂ به طور متوسط ۲۵ نانومتر می‌باشند و ذرات به یکدیگر چسبیده‌اند.

مشخصه یابی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی

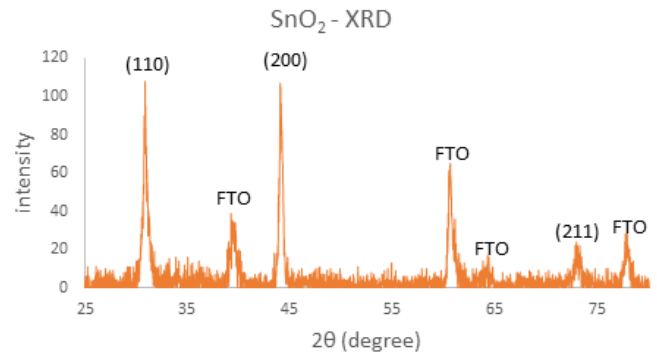
نمودار جریان-ولتاژ یکی از مشخصه‌یابی‌های مهم جهت بررسی عملکرد سلول خورشیدی است. نمودارهای ۸ و ۹، جدول‌های ۱ و ۲ مشخصه جریان-ولتاژ و اطلاعات حاوی بازده، چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز و ضریب پرتشدگی برای اکسیدهای فلزی ZnO و SnO₂ را نمایش می‌دهند. در این تحقیق جهت بهینه سازی ضخامت لایه، به منظور دستیابی به بالاترین بازده برای هر اکسید، چهار سلول، به ترتیب با ضخامت‌های ۷، ۱۳، ۱۵ و ۱۶ میکرومتر ساخته شد.



شکل ۸ نمودار جریان-ولتاژ فوتوآند اکسیدروی با ضخامت‌های مختلف

جدول ۱ پارامترهای مشخصه سلول خورشیدی بر پایه ZnO

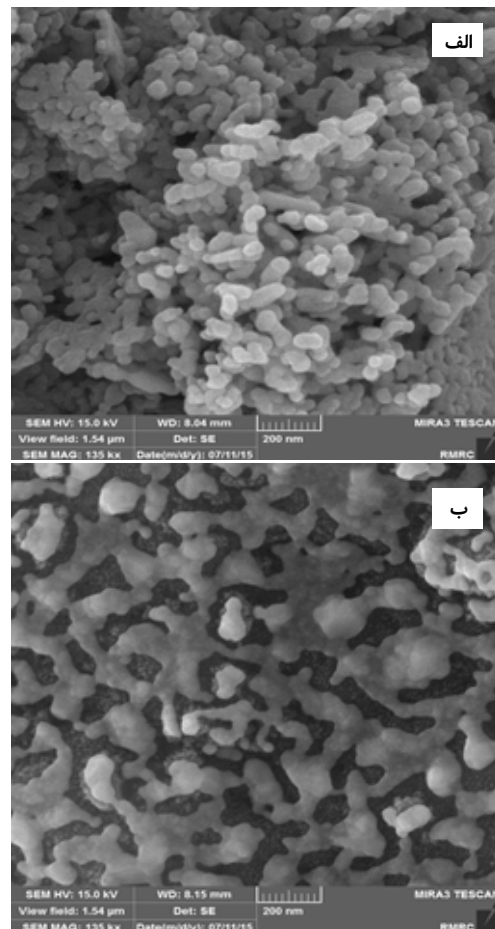
فاکتور پرتشدگی (%)	ولتاژ مدارباز (V)	چگالی جریان مدار کوتاه (mA/cm ²)	بازده (%)	نمونه ZnO
۴۸	۰/۶۹	۵/۶۴	۱/۸۹	ضخامت ۷ میکرومتر
۵۰	۰/۶۴	۸/۶۸	۲/۷۹	ضخامت ۱۳ میکرومتر
۵۴	۰/۶۵	۱۰/۹	۳/۸۳	ضخامت ۱۵ میکرومتر
۶۶	۰/۵۴	۵/۹	۲/۱۳	ضخامت ۱۶/۵ میکرومتر



شکل ۶ طیف پراش اشعه‌ی X از لایه‌ی SnO₂

میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختارهای لایه نشانی شده بر روی زیرلایه شفاف رسانا را نشان می‌دهد. طبق شکل ۷ الف اندازه نانوذرات ZnO به طور متوسط ۳۵ نانومتر تعیین شد. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود نانوذرات آگلومره شده‌اند که این حالت در پراکندگی نور و در افزایش بازده سلول تأثیر به‌سزایی می‌تواند داشته باشد.

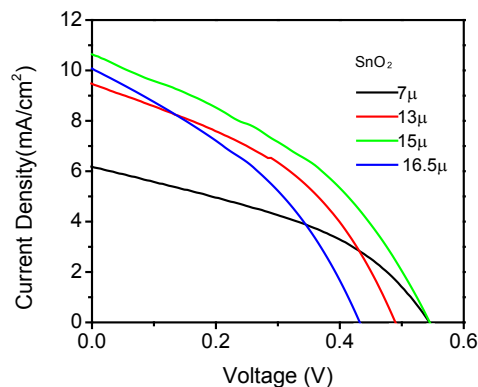


شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) لایه‌ی اکسیدروی (ب) لایه‌ی دی‌اکسید قلع

رسانش اکسیدروی نسبت به دی‌اکسیدقلع کمتر است. این امر می‌تواند توجیهی برای بالاتر بودن چگالی جریان در اکسیدروی نسبت به دی‌اکسیدقلع باشد [۸]. از آنجاکه جریان مدارباز برابر با اختلاف تراز فرمی نیم‌رسانا با پتانسیل جفت $I-/I_+$ است، و از طرفی انرژی لبه تراز دی‌اکسیدقلع نسبت به اکسیدروی پایین‌تر است، به همین علت ولتاژ مدارباز دی‌اکسیدقلع از اکسیدروی کمتر است [۹].

۴ نتیجه‌گیری

در این مقاله، فوتوآند سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای با استفاده از اکسیدروی و دی‌اکسیدقلع برای ضخامت‌های ۷، ۱۳، ۱۵، ۱۶/۵ ساخته شد. لایه‌ها با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از مشخصه‌یابی جریان - ولتاژ، مشخص شد که بهینه‌ترین لایه با استفاده از لایه نشانی دکتر بلید، لایه‌ای با ضخامت ۱۵ میکرومتر می‌باشد. همچنین مقایسه منحنی جریان - ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای اکسیدروی و دی‌اکسیدقلع، نشان داد که عملکرد نیم‌رسانای اکسیدروی بالاتر از دی‌اکسیدقلع است.



شکل ۹ نمودار جریان-ولتاژ فوتوآند دی‌اکسیدقلع با ضخامت‌های مختلف

جدول ۲ پارامترهای مشخصه سلول خورشیدی بر پایه SnO₂

فاکتور پرشدگی (%)	ولتاژ مدارباز (V)	چگالی جریان مدار کوتاه (mA/cm²)	بازده (%)	نمونه SnO₂
۴۰	۰/۵۴	۶/۱۸	۱/۳۴	ضخامت ۷ میکرومتر
۴۲	۰/۴۸	۹/۴۸	۱/۹۱	ضخامت ۱۳ میکرومتر
۳۹	۰/۵۴	۱۰/۶۴	۲/۲۴	ضخامت ۱۵ میکرومتر
۳۷	۰/۴۳	۱۰/۰۷	۱/۶	ضخامت ۱۶/۵ میکرومتر

همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود برای هر دو اکسید فلزی بالاترین بازده، متعلق به سلول با ضخامت ۱۵ میکرومتر و سپس سلول با ضخامت ۱۳ میکرومتر است که بازده بالاتری نسبت به سلول با ضخامت ۱۶/۵ میکرومتر دارد.

با افزایش ضخامت الکتروند، سطح فعال بزرگ‌تری جهت جذب رنگدانه فراهم می‌شود. همچنین مسیر عبور نور در فوتوآند افزایش پیدا کرده و احتمال جذب نور بالا می‌رود. از طرفی با افزایش ضخامت، الکترون با مسافت طولانی برای رسیدن به جمع‌کننده FTO مواجه می‌شود؛ بنابراین منجر به افزایش بازترکیب الکترون با I_+ بر روی نیم‌رسانا، و کاهش طول عمر الکترون در فیلم نیم‌رسانا می‌شود.

نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که بازده اکسیدروی بالاتر از دی‌اکسیدقلع است. هرچقدر جرم مؤثر الکترون بیشتر باشد، احتمال به تله افتادن الکترون‌های تراز رسانش کاهش می‌یابد و در نتیجه انتقال مؤثرتر و بازترکیب کمتر می‌شود. جرم مؤثر الکترون در اکسیدهای SnO₂، ZnO، به ترتیب برابر $m_0/2$ ، m_0 است. به همین ترتیب احتمال به تله افتادن الکترون در تراز

مراجع

- [1] V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, "Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 52, pp. 54–64, 2015.
- [2] B. Oregano, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, 1991.
- [3] K. Hwanga, Y. Jeongb, C. Choia, Y. Jin, G. Kimc, Y. Kook, S. Jina, D. Parkb, "Statistical TiO_2 /dye-mass dependence and dye-regeneration efficiency on dye-sensitized solar cells," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 383–388, 2015.
- [4] B. E. Hardin, H. J. Snaith and M. D. McGehee, "The renaissance of dye-sensitized solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 6, pp. 162–169, 2012.
- [5] D. Maheswari, D. Sreenivasan, "Review of TiO_2 Nanowires in Dye Sensitized Solar Cell," *Applied Solar Energy*, vol. 51, no. 2, pp. 112–116, 2015.
- [6] Z. Li, Y. Zhou, R. Sun, Y. Xiong, H. Xie, Z. Zou, "Nanostructured SnO_2 photoanode-based dye-sensitized solar cells," *Advanced Materials for Clean Energy*, vol. 59, no. 18, pp. 2122–2134, 2014.
- [7] B Qifeng Zhang, C. Dandeneau, X. Cao, "ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater*, vol. 21, no. 41, pp. 4087–4108, 2009.
- [8] P. Jayaweera, A. Perera, K. Tennakone, "Why Gratzel's cell works so well," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, no. 3, pp. 707–711, 2008.
- [9] P. Tiwana, P. Docampo, M. Johnston, H. Snaith, L. Herz, "Electron Mobility and Injection Dynamics in Mesoporous ZnO, SnO_2 and TiO_2 Films Used in Dye-Sensitized Solar Cells," *Acs Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 5105–5111, 2011.

Investigation of Thickness Effect of Films on Performance of Dye Sensitized Solar Cell Based on ZnO and SnO₂ Nanoparticles

A. Arabkhorasani | E. Saievar-Iranizad* | A. Bayat

Condensed Matter Physics Group, Faculty of Basic Science, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

Abstract

In this study, the photo-anodes of dye sensitized solar cells were fabricated based on zinc oxide (ZnO) and tin dioxide (SnO₂) nanoparticles separately. The layers with thicknesses of 7, 13, 15 and 16.5 μm were prepared using doctor blade method for both semiconductor and were sensitized with N719 dye. The structure and morphology of nanoparticles obtained using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. Efficiency parameter, short circuit current density, open circuit voltage and fill factor of the current voltage curve of cells were obtained. According to characterization of the current – voltage curve, it was shown that the of photo-anode with thickness of 15 μm for both metal oxide, have the highest efficiency of about 3.83% and 2.24%, for ZnO and SnO₂, respectively.

Keywords

Solar cell, Dye, Zinc oxide, Tin dioxide, Doctor blades, Nanoparticles.