



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران. ۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷



بهبود ویژگی‌های نوری و الکتریکی سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه بر پایه نانو ذرات Zn_2SnO_4 به کمک اعمال میدان الکتریکی در فرایند پخت

محسن شجاعی فر، مرتضی عاصمی، عزالدین مهاجرانی و مجید قناعت شعار

ایران، تهران، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزر و پلاسما

Shojaeifar.mohsen@gmail.com, e-mohajerani@sbu.ac.ir, asemi.physics@gmail.com, m-ghanaat@sbu.ac.ir

چکیده - سلول‌های خورشیدی نانو ساختار نسل سوم نظیر سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه به دلیل هزینه ساخت پایین و بدون آلاینده‌گی جایگزینی نسبت به سلول‌های خورشیدی سیلیکونی مطرح شده‌اند. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه مبتنی بر نانو ذرات Zn_2SnO_4 به دلیل ویژگی‌های بارز محبوبیت ویژه‌ای در بین پژوهشگران دارند. اما سطح موثر کم و تراز-های تله بسیار عوامل منفی هستند که عملکرد این نوع از سلول‌ها را محدود می‌کند. اعمال میدان الکتریکی در حین فرایند پخت به دلیل اثرات مثبت بر ویژگی‌های نوری و الکتریکی نانو ساختار می‌تواند عملکرد این قطعات را ارتقا دهد. این تکنیک با تغییر در مورفولوژی نانو ذرات قادر است سطح موثر را در جهت افزایش جذب نور و از سویی با کاهش ترازهای تله و افزایش مقاومت باز ترکیب ترا برد بار الکتریکی را تسهیل نماید. این روش در قطعات الکترواپتیکی فراوانی حاوی محیط نانو ساختار نظیر سلول‌های خورشیدی پروسکایت قابل استفاده است.

کلید واژه - سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه بر پایه نانو ذرات Zn_2SnO_4 ، اعمال میدان الکتریکی در حین فرایند پخت، مورفولوژی، سطح، طول عمر الکترون

Electro-optical enhancement of nonporous Zn_2SnO_4 -based dye-sensitized solar cell by electric field assisted sintering

Mohsen Shojaeifar, Morteza Asemi, Ezeddin Mohajerani, Majid Ghanaatshoar

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Abstract- Third generation nanostructure-based solar cells such as dye-sensitized solar cells (DSSCs) are green and low-cost future substitute for silicon-based solar cells. Zn_2SnO_4 -based DSSCs are attractive due to their interesting properties, but aggregated Zn_2SnO_4 nanoparticles with their limited surface and numerous trap states deteriorate DSSC performance. Electric field assisted sintering (EFAS) due to its outstanding impacts on optical and electrical characteristics can boost DSSC performance. EFAS could manipulate nanostructure matrix remarkably enhanced light harvesting further; this method helps to improve electron transportation by decreasing trap states and increasing recombination resistance. The reported strategy is applicable in numerous electro-optical devices including nanoporous medium such as perovskite solar cells.

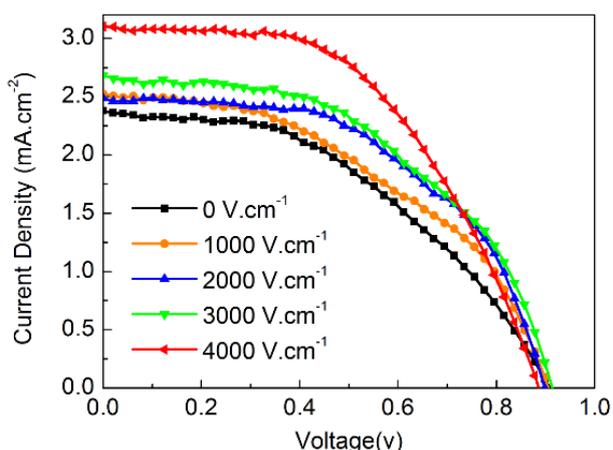
Keywords: Zn_2SnO_4 -based dye-sensitized solar cell, Electric field assisted sintering, morphology, surface area, electron lifetime

مقدمه

رنگینه های اتصال نیافته به سطح نانو ذرات، نمونه با اتانول بدون آب شستشو شدند. برای تشکیل کاتد لایه‌ای از خمیر پلاتین بر روی زیر لایه FTO به روش دکتر بلید لایه نشانی شده و در دمای ۴۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه پخت شد. در مرحله بعد برای ساخت سلول، آند و کاتد به یکدیگر متصل شدند به نحوی که یک پلیمر ترموپلاستیک اطراف آند را پوشانده بود و به منظور اتصال و آببندی سلول به مدت ۹۰ ثانیه در آن با دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس محلول حاوی الکترولیت ید از طریق یک سوراخ کوچک به داخل سلول تزریق شد و در نهایت سوراخ آبدی و آماده مشخصه یابی شد [۵].

نتایج و بحث

بعد از بستن سلول ابتدا اندازه‌گیری جریان-ولتاژ در مورد نمونه-های یاد شده انجام شد. شکل ۱ نمودار جریان-ولتاژ را در مورد نمونه‌های ساخته شده نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد میدان الکتریکی توانسته است تاثیر چشمگیری بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه بر پایه نانو ذرات Zn_2SnO_4 داشته باشد.



شکل ۱: نمودار جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه مبتنی بر نانو ذرات Zn_2SnO_4 پخت شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و با میدان الکتریکی ۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر

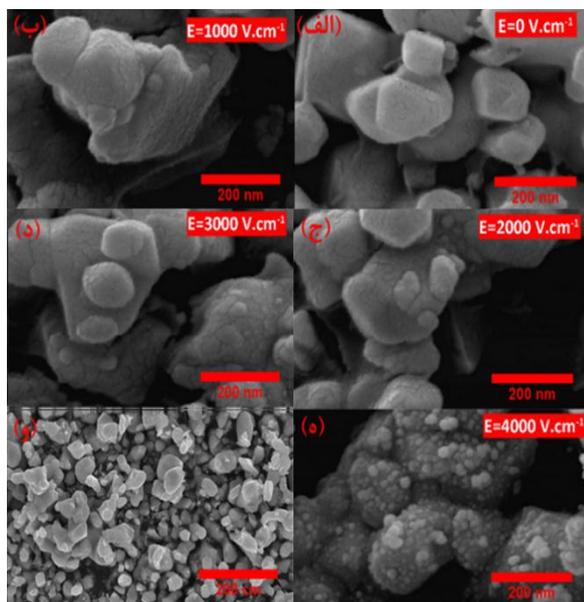
بر اساس نتایج بدست آمده بازدهی از ۱٪ به ۱۹٪ افزایش یافته است، که بیانگر بهبود ۹۰ درصدی راندمان است. چگالی جریان

دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواص الکترواپتیکی منحصر به فرد محبوبیت ویژه‌ای در بین پژوهشگران دارد، اما اکسیدهای فلزی دیگری از قبیل ZnO ، SnO_2 ، Nb_2O_5 و Zn_2SnO_4 مورفولوژی مختلف به وفور مورد بررسی قرار گرفته است [۱،۲]. Zn_2SnO_4 ویژگی‌های برجسته‌ای در مقایسه با TiO_2 دارد این ماده باندگپ (۳/۶ eV) و موبیلیتی ($1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) بزرگتری دارد [۳]. وجود چنین مشخصات بارزی سبب شده است محققان توجه ویژه‌ای در جهت افزایش راندمان این نوع از سلول-های خورشیدی داشته باشند. اما راندمان سلول‌های خورشیدی مبتنی بر این نوع از نیمه رسانا به دلیل ساختار کلوخیده و سطح موثر کم هنوز پایین است [۴]. با توجه به امکان تاثیر اعمال میدان الکتریکی [۵] بر سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه‌ای بر پایه TiO_2 و بررسی بیشتر این پدیده، تکنیک اعمال میدان الکتریکی بر روی نانوساختارهای مبتنی بر Zn_2SnO_4 به کار گرفته شد. اگر چه راندمان گزارش شده در این پژوهش به بزرگی بهترین گزارشات مطرح در دنیا نیست اما این تکنیک پتانسیل استفاده در بهترین شرایط آزمایشی و ماده را دارد تا دست آوردهای شگرفی را ثبت نماید.

روش تهیه سلول

جهت سنتز نانو ذرات Zn_2SnO_4 ، ابتدا مقدار مشخصی از پودر SnO_2 و ZnO به عنوان پیش مواد ترکیب شد و داخل آسیاب گلوله‌ای با وبال‌ها و گلوله‌های زیرکونیا قرار گرفت [۶]. شکل ۲ (و) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو ذرات را بعد از سنتز نشان می‌دهد. خمیر حاوی نانو ذرات بر روی زیر لایه پوشیده شده با FTO لایه نشانی شد. سپس زیر لایه ها در حین فرایند حرارت دهی تحت میدان الکتریکی قرار گرفتند در این مرحله سعی شد نمونه‌هایی با میدان الکتریکی ۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر تهیه شوند. در مرحله پخت، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. بعد از پخت با میدان های مختلف، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت درون محلول رنگدانه N719 قرار گرفتند سپس به منظور جدا کردن

نانوساختار کمک می‌کند تا بتواند جریان بیشتری در سلول تولید کند.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از نانو ذرات Zn_2SnO_4 موجود در لایه فوتوآند بعد از پخت به همراه اعمال میدان الکتریکی (الف) ۰، (ب) ۱۰۰۰، (ج) ۲۰۰۰، (د) ۳۰۰۰، (ه) ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر و (و) نانو ذرات بعد از سنتز

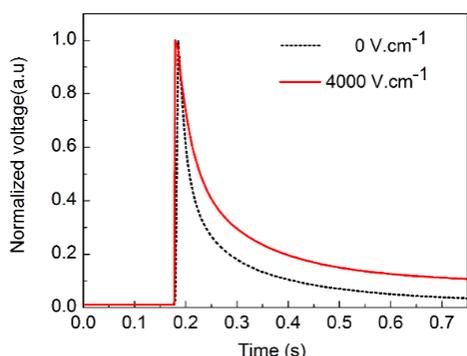
به منظور بررسی دقیق‌تر افزایش سطح موثر در نانو ساختار Zn_2SnO_4 آزمایش باز جذب رنگینه صورت گرفت. شکل ۳ نمودار جذب محلول رنگینه را در اثر حل شدن رنگینه نفوذی در ساختار Zn_2SnO_4 بعد از قرار گیری فوتوآند در محلول ۰/۱ مولار NaOH را نشان می‌دهد. این آزمایش در مورد فوتوآند-هایی که در حین فرایند پخت تحت میدان‌های مختلف بوده‌اند، تکرار شد. نتایج نشان می‌دهد، نمونه‌هایی که تحت میدان‌های قوی (۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر) قرار داشتند جذب رنگینه قابل توجهی در مقایسه با نمونه‌های دیگر از خود نشان داده‌اند. نتایج حاصل از آزمایش بازجذب کاملاً با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (شکل ۲) همخوانی دارند. بر اساس طیف جذب و قانون بیر لامبرت میزان جذب رنگینه در اثر اعمال میدان الکتریکی از مقدار $10^{-8} \times 1/0$ به $5/3 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ به ترتیب در مورد نمونه بدون و با میدان ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر افزایش یافته است.

الکتریکی از ۲/۴ به ۳/۱ در مورد نمونه‌های C1 و C5 افزایش یافت نشان می‌دهد جریان الکتریکی ۲۹٪ ارتقا یافته است، همچنین فرایند اعمال میدان توانسته است فاکتور انباشت را از ۰/۴۵ به ۰/۶۳ به ترتیب در مورد نمونه‌های C1 و C5 افزایش دهد. بیشترین بهبود در مورد نمونه‌ای است که در حین ساخت تحت میدان الکتریکی ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر بوده است. افزایش فاکتور انباشت در اثر اعمال میدان الکتریکی به دلیل کاهش اثرات مقاومتی در نانوساختار و مسدود کردن مسیر های جریان‌های باز ترکیب در لایه رخ می‌دهد. تمامی نمونه‌ها ولتاژ مدار باز بالایی در حدود ۰/۹ ولت دارند. افزایش جریان سلول بیانگر افزایش سطح و جذب بیشتر رنگینه در فوتوآند و از سویی ارتقای مشخصات الکتریکی نظیر ضریب پخش است. جزئیات مشخصات جریان-ولتاژ سلول‌های مورد بررسی در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱: مشخصات الکتریکی سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه مبتنی بر نانو ذرات Zn_2SnO_4 که فوتوآند آن‌ها در مرحله پخت تحت میدان الکتریکی ۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر بوده‌اند.

ولتاژ مدار باز (V)	چگالی جریان مدار کوتاه (mA.cm^{-2})	فاکتور انباشت	راندمان (%)	میدان الکتریکی (V.cm^{-1})	سلول
۰/۹	۲/۴	۰/۴۵	۱	۰	C1
۰/۹	۲/۵	۰/۴۵	۱	۱۰۰۰	C2
۰/۹	۲/۵	۰/۵۴	۱/۲	۲۰۰۰	C3
۰/۹	۲/۷	۰/۵۰	۱/۲	۳۰۰۰	C4
۰/۹	۳/۱	۰/۶۳	۱/۹	۴۰۰۰	C5

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از نانو ذرات Zn_2SnO_4 را بعد از پخت و تحت میدان‌های الکتریکی ۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، اثر میدان الکتریکی بر مورفولوژی نانو ذرات به خوبی مشهود است. بر خلاف میدان‌های کوچک، میدان قوی توانسته است سطح نانو ذرات را به خوبی تحت تاثیر قرار دهد به نحوی که ذرات تاول گونه نانومتری بر سطح نانو ذراتی که تحت میدان ۴۰۰۰ ولت بر سانتی متر بوده اند، پدید آمده است. این پدیده به شدت به افزایش سطح



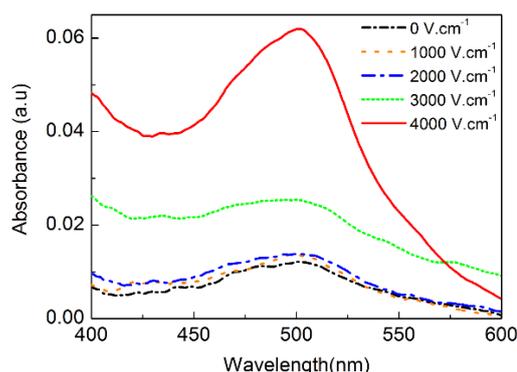
شکل ۴: نمودار افت ولتاژ مدار باز مبتنی بر نانو ذرات Zn_2SnO_4 حاوی فوتوآند بدون و با میدان 4000 ولت بر سانتی متر در اثر تحریک نور لیزر پالسی

نتیجه گیری

اعمال میدان الکتریکی در حین فرایند ساخت می‌تواند با تغییر در مورفولوژی نانو ساختار به افزایش سطح و جذب بیشتر نور کمک نماید از سویی با کاهش ترازهای تله و افزایش طول عمر الکترون ترابرد بار را در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه تسهیل کند.

مرجع‌ها

- Pooya Tahay, Meysam Babapour, Ali Alavi, Zahra Parsa NS (2017) Inter-relation Between TiO_2 Nanoparticles Size and Kind/Size of Dyes on the Mechanism and Conversion Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. *Phys Chem Chem Phys* 19:11187–11196. <https://doi.org/10.1039/C7CP01159H>
- Zhang Q, Dandeneau CS, Zhou X, Cao G (2009) ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Mater* 21:4087–4108. <https://doi.org/10.1002/adma.200803827>
- Jaculine MM, Raj CJ, Das SJ (2013) Hydrothermal synthesis of highly crystalline Zn_2SnO_4 nanoflowers and their optical properties. *J Alloys Compd* 577:131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.158>
- Asemi M, Ghanaatshoar M (2018) Minimizing the charge recombination rate at the FTO/ Zn_2SnO_4 interface by metal oxide semiconductors in DSSCs. *J Mater Sci* 53:7551–7561. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2092-z>
- Shojaeifar M, Mohajerani E (2018) The effect of temperature on electric field assisted sintering in dye-sensitized solar cells. *J Mater Sci* 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2934-8>
- M. Asemi, M. Ghanaatshoar, Minimizing the charge recombination rate at the FTO/ Zn_2SnO_4 interface by metal oxide semiconductors in DSSCs, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 7551–7561. [doi:10.1007/s10853-018-2092-z](https://doi.org/10.1007/s10853-018-2092-z).



شکل ۳: نمودار جذب نور در ناحیه طیفی $400-600$ نانومتر از محلول رنگینه N719 حل شده از فوتوآند بر پایه نانو ذرات Zn_2SnO_4 که تحت میدان الکتریکی $0, 1000, 2000, 3000$ و 4000 ولت بر سانتی متر بوده اند.

به منظور بررسی اثر میدان بر طول عمر الکترون و ترازهای تله، از آزمایش فوتو ولتاژ گذرای القای لیزری^۱ استفاده شد. با کمک این روش می‌توان طول عمر الکترون را تخمین زد. در این آزمایش از طول موج 532 نانومتر و طول پالس 10 نانو ثانیه به منظور تولید فوتو الکترون‌ها در سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه استفاده شد. شکل ۴ منحنی افت ولتاژ مدار باز را در مورد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه مبتنی بر نانو ذرات Zn_2SnO_4 با فوتوآند های بدون و با میدان 4000 ولت بر سانتی متر را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که سلول با فوتوآند پخت شده با میدان الکتریکی طول عمر بزرگتری دارد، میانگین طول عمر الکترون با کمک برازش تابع افت نمایی ($\exp(-t/\tau)$) بر داده‌های افت ولتاژ به صورت تقریبی قابل تخمین است. در این رابطه t ، زمان و τ میانگین ثابت زمانی است که قبل از آن الکترون باز ترکیب می‌شود. در نهایت طول عمر الکترون برابر با 3 و 5 میلی ثانیه به ترتیب در مورد نمونه بدون و با میدان 4000 ولت بر سانتی متر تخمین زده شد.

¹ Laser-induced photo-voltage transient