

بهینه‌سازی پارامترهای سلول خورشیدی پروسکایتی با استفاده از نانومیله‌های همراهی ZnO

ایمان زهتابچی^۱، حمید غیور^{*۱}، محمود زنده‌دل^{۱،۲}

^۱ مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، اصفهان، ایران.

^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۹/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۴/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۶/۱۴

چکیده در این پژوهش نانومیله‌های هگزاگونال اکسید روی با غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۰۲۵ مولار هگزا متیلن تترا آمین (MEA) و مدت زمان‌های ۲/۵ و ۵ ساعت روی شیشه FTO طی فرایند هیدروترمال رشد داده شده است. از ترکیبات پروسکایت ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)، اسپیریوبیس فلورن متصل شده به آریل آمین Spiro-OMeTAD) و فلز طلا جهت ساخت سلول خورشیدی فاز جامد استفاده گردید. بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانومیله‌ها از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز پهنای باند انرژی (DRS) و اندازه‌گیری پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول به وسیله آنالیز ولتاژ-جریان انجام شده است. نتایج بیانگر این است که با افزایش طول نانومیله‌ها از حدود میانگین ۳۰۰nm به ۶۵۰nm در اثر افزایش زمان سنتز به ۲ برابر، جریان مدار کوتاه افزایش یافته و در نتیجه بازده سلول از ۵/۴۲٪ به ۶/۴۱٪ رسیده است. از طرفی با کاهش ۵۰ درصدی غلظت هگزا متیلن تترا آمین (MEA) میانگین قطر نانومیله‌ها از ۹۵ نانومتر به ۵۰ نانومتر کاهش یافته است که نهایتاً کاهش حدود ۱/۳ درصدی راندمان سلول را به همراه داشته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نانومیله‌های سنتز شده در مدت زمان ۵ ساعت و با غلظت کامل هگزا متیلن تترا آمین (MEA) راندمان (۶/۴۱٪) را دارند و نانومیله‌های تولید شده در مدت زمان ۲/۵ ساعت و با غلظت نصف هگزا متیلن تترا آمین (MEA) از راندمان (۴/۹۸٪) برخوردارند.

کلمات کلیدی: روی اکسید (ZnO)، سلول خورشیدی، نانومیله، پارامتر فوتوالکتروشیمیایی.

Optimization of Parameters from Perovskite Solar Cells by ZnO Aligned Nanorods

Iman zehtabchi¹, Hamid ghayour^{*1}, Mahmoud zendehdel^{1,2}

¹Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University Najafabad, Isfahan, Iran.

² Department of chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Abstract In this research ZnO hexagonal nanorods solved in hydrothermal with 0.05M and 0.025M concentrations (MEA) has been grown at 2.5 and 5 hours on the FTO. For construction of solid phase of solar cell, combination of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, Spiro-OMeTAD and gold has been used. For investigation of structural and optical specification of nano rods by SEM, XRD, DRS and determining photo electro chemical parameters of cell by voltage-current analysis has been done. Results has been shown that efficiency is reached from 5.42% to 6.41% because of increasing the synthesis time by two times which is caused to increase the average length of nanorods from 300 nm to 650nm. By 50 percent decreasing of concentration of MEA, the average diameter of the nanorods has been decreased from 95 nm to 50 nm and finally efficiency of the cell has been 1.5% decreased. Results has also been shown that the efficiency of synthesis nanorods with fully concentration of MEA during 5 hours is 6.41% and the efficiency of produced nanorods with half of concentration of MEA during 2.5 hours is 4.98%.

Keywords: ZnO, Solar cell, Nanorod, Photoelectric Parameters.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر ساختارهای نانومتری به دلیل داشتن خواص ویژه و متفاوت بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته است. نیمه‌رساناها از پرکاربردترین مواد در فناوری نانو هستند. در این میان اکسیدروی (ZnO)، نیمه‌رسانای ترکیبی گروه II-IV به علت گاف انرژی پهن (۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق) انرژی تهییج بالا (۶۰ meV) و گذردهی نور مناسب (۸۰٪) همچنین ساختارهای متنوع و منحصر به فرد کاربردهای متنوع و وسیعی از جمله در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی، پیزوالکتریک، گسیلنده های نور فرابنفش و لیزرهای با طول موج کوتاه دارد [۸-۱].

نگرانی‌های جهانی در مورد انرژی با آغاز بحران انرژی در سال ۱۹۷۳ آغاز شد که منجر به هشدار جدی در مورد کمبود سوخت‌های فسیلی گردید. علاوه بر آن گرم شدن کره زمین از آغاز دهه ۹۰ میلادی به‌عنوان عامل محرکی برای توسعه انرژی پایانپذیر و سازگار با محیط زیست (انرژی خورشید) شد [۹]. در تبدیل نور مستقیم خورشید به الکترونیته از سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود که بر مبنای اثر فوتولتاییک^۱ کار می‌کند. سلول خورشیدی یک ابزار الکتریکی است که وقتی در معرض نور قرار می‌گیرد الکترونیته تولید می‌نماید و از آنجایی که مواد نیمه‌هادی هسته اصلی سیستم‌های الکترونیکی هستند، بخش اصلی سلول‌های خورشیدی را تشکیل می‌دهند [۱۰].

اولین نسل سلول‌های خورشیدی از ماده نیمه‌رسانای برتر سیلیکون، در سال ۱۹۵۴ ساخته شد اما هزینه ساخت بالا و استفاده از مواد سمی، استفاده از سلول‌های خورشیدی سیلیکونی را تا حدودی محدود کرد [۱۱-۱۳]. نسل دوم سلول‌های خورشیدی استفاده از جامدات معدنی و مواد نیمه‌هادی با ترکیبات II-IV و III-V همچون سلول خورشیدی کادمیوم- تلوراید^۲ بود. به هر حال با توجه به بازده بالا دلیل اصلی عقب نشینی از سلول CdTe سمیت بالقوه کادمیم بود [۱۱]. با ورود نسل سوم سلول‌های خورشیدی یعنی سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ^۳ (DSSC) که بسیار کم هزینه بود، رقیبی برای نسل‌های قبلی پیدا شد. این نوع سلول‌های

خورشیدی نانوکریستالی در سال ۱۹۹۱ توسط مایکل گراتزل^۴ معرفی شد. استفاده از الکترودهای کریستالی به شدت جذب سطحی رنگ و در نتیجه بازده سلول را افزایش داد. در این میان لایه اکسید روی شامل نانومیله های هم‌راستا برای انتقال الکترون مناسب است زیرا انتقال الکترون را بهتر کرده و امکان گیرافتادگی الکترون را به حداقل می‌رساند. سنتز نانومیله‌های اکسید روی به روش‌های هیدروترمال با راندمان ۱/۶۹٪ و رسوب شیمیایی فاز بخار با راندمان ۱/۸۲٪ پژوهش‌های انجام شده در این زمینه بود که در ۲ دهه اخیر این رقم به ۷/۵٪ با استفاده از تغییر در نوع رنگدانه و الکترولیت مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای رسید. از نانوسیم‌های هم‌راستا نیز برای اولین بار در سال ۲۰۰۵ میلادی بدین منظور استفاده شد [۲۰-۱۴ و ۳-۵].

سلول‌های حالت جامد حساس شده با رنگینه^۵ (ss-DSCs) از جمله موضوعات مورد تحقیق در ۱۰ سال گذشته می‌باشد. براساس این مطالعات، سلول‌های حالت جامد همیشه دارای ساختاری مشابه با ساختارهای سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه‌ای که قبلاً گفته شد، می‌باشند با این تفاوت که الکترولیت مایع با یک نیم‌رسانای نوع P^۶ و یا مواد آلی نوع P جایگزین می‌شود. بنابراین، کیفیت ماده سازنده الکترو (خلوص و بلورینگی) برای نیم‌رساناهای نوع P یا نوع n به اندازه‌ای که برای سلول‌های فوتولتایی کلاسیک بحرانی است، برای سلول‌های (DSSC) حیاتی نیست [۲۱-۲۲]. علاوه بر این‌ها، در سلول‌های حالت جامد انتظار فناوری ارزان‌تری برای تهیه سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی می‌رود، زیرا مشکلاتی مانند نشت مایع، بسته‌بندی و خوردگی که گریبانگیر الکترولیت‌های مایع است، در سلول‌های حالت جامد وجود ندارد [۱۳ و ۴]. نقش ماده انتقال دهنده حفره^۷ در کاهش نرخ بازترکیبی الکترون-حفره، مطالعات را به سمت استفاده از ترکیبات آلی و معدنی به عنوان انتقال دهنده حفره قوی سوق داد. در این میان Spiro-OMeTAD^۸ با سرعت ۱۰-۱۰۰ برابر بیشتر احیای رنگدانه نسبت به الکترولیت‌های مایع توانست

⁴ Michael Gratzel

⁵ Solid-state dye-sensitized solar cells

⁶ P-type hole conductor

⁷ Hole transporting material

^۸ انتقال دهنده حفره - اسپیرو بیس فلورن متصل به آریل آمین

¹ Photovoltaic

² CdTe solar cells

³ Dye-sensitized solar cells

چهار شیشه FTO^۵ با ابعاد ۲cm^۲ آماده و سپس طی سه مرحله به شرح زیر شستشو داده شد:

جدول ۱. مواد اولیه مورد استفاده.

شماره	نام ماده	نام لاتین	فرمول شیمیایی	شناسه مرک
۱	استات روی چهار آبه	Zinc acetate dihydrate	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·(H ₂ O) ₂	557-34-6
۲	دومتوکسی اتانول	2-Methoxyethanol	C ₃ H ₈ O ₂	109-86-4
۳	هگزا متیلن تترا آمین	Hexa Methylene tetramin	C ₂ H ₇ NO	74-89-5
۴	نیترا روی شش آبه	Zinc nitrate tetrahydrat e	Zn(NO ₃) ₂ ·(H ₂ O) ₄	100-97-0
۵	اسپیرو متیل اوتاد	Spiro-OMeTAD	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	207739-72-8
۶	حلال کلرو بنزن	Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	108-90-7
۷	یدید سرب	Lead (II) iodide	PbI ₂	10101-63-0
۸	ایزوپروپانول ل	2-propanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0
۹	متیل آمین یدید	Methylamine iodide	CH ₃ NH ₃ I	14965-49-2
۱۰	دی متیل فرمامید	DMF	HCON(C ₂ H ₅) ₂	288-13-1
۱۱	شیشه رسانای الکتروسیسته	Fluorine doped thin oxide	FTO	242-159-0

رقیبی جدی برای هدایت کننده‌های حفره مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی مبتنی بر الکترولیت جامد باشد. آقای کیم و همکاران با استفاده از جایگزینی Spiro-OMeTAD به جای الکترولیت مایع و استفاده از پروسکایت به عنوان رنگدانه توانستند راندمان را از ۶/۵٪ به ۹٪ با توجه به عدم حلالیت پروسکایت در Spiro-OMeTAD بهبود بخشند [۲۳-۲۵]. تغییر در مدت زمان سنتز هیدروترمال و غلظت محلول پیش‌ماده جهت تهیه نانومیله‌های ZnO و تاثیر نسبت طول به قطر آنها بر روی پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول فاز جامد پروسکایت اساس مطالعه حاضر را تشکیل می‌دهد. ضمن این‌که از Spiro-OMeTAD به عنوان ماده انتقال‌دهنده حفره و فلز طلا جهت فوتوکاتد در ساخت سلول خورشیدی حاضر استفاده شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

تمام مواد اولیه مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه گردیده که در جدول (۱) نشان داده شده است.

۲-۲- تهیه بذر لایه به روش سل-ژل^۱

در تحقیق حاضر از روش سل-ژل و با عملیات لایه‌نشانی چرخشی آذرات ZnO به عنوان بذر لایه روی سطح شیشه استفاده شده است. به منظور تهیه محلول، استات روی چهارآبه ZnO در مخلوط هگزا متیلن تترا آمین (MEA)^۳ و دومتوکسی اتانول در دمای اتاق حل گردیده است. نسبت مولی ZnO به MEA برابر در نظر گرفته شده و غلظت ZnO، ۰/۰۵ مولار اتخاذ شده است. محلول حاصل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی و با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه (rpm)^۴ همزده شده تا یک محلول شفاف و پایدار به دست آید [۲۶].

۲-۳- رشد نانومیله‌های ZnO به روش هیدروترمال

۱- درآب مقطر و ماده شوینده نیم ساعت توسط آلتراسونیک

۲- درآب مقطر فقط نیم ساعت توسط آلتراسونیک

۳- در اتانول به مدت نیم ساعت توسط آلتراسونیک

^۱ Sol-gel

^۲ Spin-coating

^۳ Hexa Methylene tetramin

^۴ Round per minutes

^۵ Fluorine-doped tin oxide

استفاده شد. دستگاه IV با استفاده از منبع نور ۱ سان (Sun) با توان 100 mV/cm^2 جهت اندازه گیری طیف های ولتاژ-جریان در حالت تاریکی استفاده گردید.

پس از سنتز نانو میله ها بر روی شیشه ی FTO پروسکایت^۱ مورد استفاده به روش زیر تهیه و روی نمونه ها لایه نشانی شد.

محلول یدید سرب (PbI_2) در حلال دی متیل فرمامید^۲ در دمای ۷۰ درجه ی سانتیگراد تهیه و با استفاده از روش لایه نشانی چرخشی با دور چرخش ۷۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) به مدت ۵ ثانیه لایه نشانی شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه روی گرم کن^۳ در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. پس از لایه در محلول متیل آمین یدید و حلال ایزوپروپانول با استفاده از روش لایه نشانی نفوذی^۴ به مدت ۳۰ ثانیه قرار داده شد. سپس به مدت ۱ ساعت روی گرم کن تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا لایه نازکی از پروسکایت تشکیل شود. پس از آن با استفاده از تکنیک لایه نشانی چرخشی به مدت ۱۰ ثانیه و با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) با استفاده از محلول اسپرومتیل اوتاد و ترکیبات دوپینگ در حلال کلروبنزن پوشش داده شد. سپس لایه نازکی از فلز طلا لایه نشانی^۵ گردید. این روند کار در تهیه تمام نمونه ها یکسان بود. در جدول (۲) ترتیب نمونه ها و سلول های ساخته شده مشخص شده اند.

جدول ۲. میزان غلظت و زمان سنتز محلول هیدروترمال در نمونه های مورد بررسی.

پس از خشک شدن شیشه ها بذر لایه به طریق زیر لایه نشانی شد:

چند قطره از سل تهیه شده بر روی شیشه های هادی FTO، به صورت یک نوار باریک ریخته شد. سپس شیشه های FTO در دستگاه لایه نشانی چرخشی با دور ۴۰۰ دور بر دقیقه (rpm) به مدت ۴۰ ثانیه قرار گرفتند. پس از خشک شدن لایه، چسب باز شده و شیشه ها در داخل کوره عملیات حرارتی برای آنیل شدن در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت به طوری که یک ساعت به دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد رسیده و یک ساعت در ۳۰۰ درجه سانتیگراد نگهداری گردید (لایه در طرف رسانای شیشه ها که توسط اهم تر شناسایی شده، نشانده شد). سپس برای تهیه نانومیله ها، محلول حاوی $1/04$ گرم از نیترات روی با $0/56$ گرم از هگزا متیلن تترا آمین (MEA) به همراه ۸۰ سی سی آب دوبار تقطیر و در دو ظرف در بسته مقاوم به حرارت توسط همزن مغناطیسی به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. سپس یک ظرف به مدت ۵ ساعت و ظرف دوم به مدت $2/5$ ساعت در کوره با دمای ۹۵ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. پس از اتمام زمان رشد ظروف خارج و پس از مدت زمان ۱۰ دقیقه، شیشه ها را بیرون آورده و با فشار آب دوبار تقطیر شسته و توسط خشک کن، خشک گردیدند. پس از پوشش دهی، لایه سفید رنگ نسبتاً شفاف روی سطح شیشه ها مشاهده شد. برای دو نمونه دیگر همین روند طی گردید اما غلظت هر دو ماده هگزا متیلن تترا آمین (MEA) و نیترات روی به نصف میزان قبلی کاهش یافت. ضمن این که از همان ۸۰ cc آب دوبار تقطیر و همان دمای سنتز استفاده شد.

به منظور بررسی نوع ساختار و جهت گیری نانومیله های ZnO آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه X'pert-Highscore با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر استفاده گردید. به منظور مطالعه و بررسی مورفولوژی سطحی پوشش اعمال شده، قطر، طول و دانسیته نانومیله های ZnO و همچنین آنالیز عناصر تشکیل دهنده (EDX) نانو کریستال های اکسید روی از دستگاه VEGA/TESCAN استفاده شد و تصاویر SEM تهیه گردید. جهت اندازه گیری گاف انرژی اکسید روی و اندازه گیری میزان ضریب جذب نمونه های سنتز شده از آزمایش (DRS) توسط دستگاه طیف سنجی ماورابنفش

¹ Perovskite

² DMF

³ Hot blade

⁴ Dip-coating

⁵ Gold-sputtering

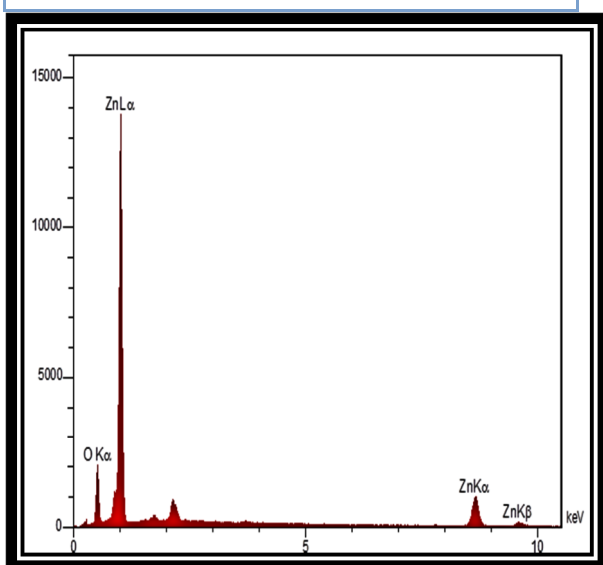
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج XRD و آنالیز EDX نانومیله‌های ZnO بر روی بذر لایه

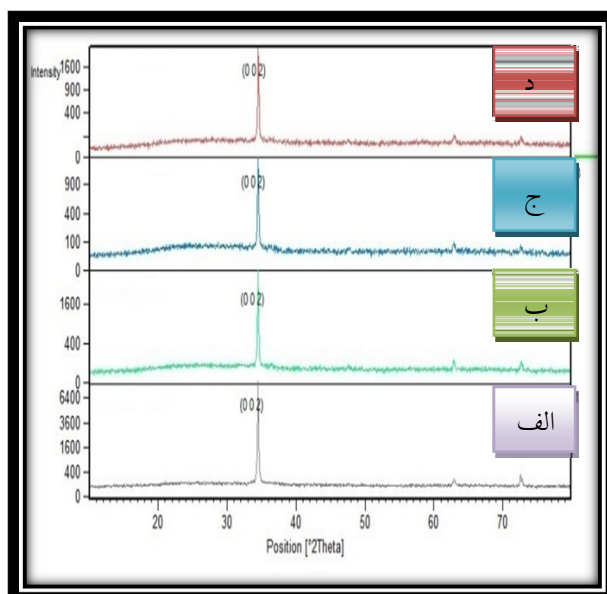
۳-۱-۱- نتایج (XRD)

شکل (۱) نتایج طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نانومیله‌های ZnO رشد یافته بر روی بذر لایه را نشان می‌دهد. تنها **بیشینه**، مربوط به صفحات (۰۰۲) است که همان صفحه قاعده منشور شش ضلعی^۱ می‌باشد و موید هم‌راستایی عالی و منحصر به فرد نانومیله‌ها است که با تصاویر SEM شکل (۴) مطابقت دارد.

شماره نمونه	غلظت محلول پیش ماده (برحسب مول بر لیتر)	زمان نگهداری در کوره در دمای ۹۵°C (ساعت)
۱	۰/۰۵۰	۵
۲	۰/۰۲۵	۵
۳	۰/۰۵۰	۲/۵
۴	۰/۰۲۵	۲/۵



شکل ۲. نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه‌های ساخته شده.



شکل ۱. نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) نانومیله‌های ZnO رشد یافته بر روی بذر لایه (الف) نمونه ۱ (ب) نمونه ۲ (ج) نمونه ۳ (د) نمونه ۴.

۳-۲- مقایسه اثر غلظت هگزا متیلن تترا آمین (MEA) و زمان

سنتز هیدروترومال بر مورفولوژی نانومیله‌های اکسیدروی (ZnO)

مطالعه تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل (۳) نشان می‌دهد که افزایش غلظت متیلن آمین به دو برابر در روش هیدروترومال، قطر نانومیله‌های ZnO رشد داده شده بر روی بذر لایه را از حدود ۵۵ نانومتر به ۸۵ نانومتر افزایش داده و همچنین تراکم و چگالی نانومیله‌های سنتز شده را زیاد کرده است.

مطلب فوق تاییدی بر پژوهش غیور و همکاران [۲۶] بر روی نانومیله‌های اکسیدروی بود که به وسیله روش اتوکلاو سنتز شده‌اند. در این پژوهش نشان داده شده که با افزایش غلظت محلول پیش ماده هگزامتیلن تترا آمین (MEA) علاوه بر

۳-۱-۲- نتایج آنالیز EDX

نتایج این آنالیز نشان می‌دهد که عناصر روی و اکسیژن به خوبی در ساختار شش‌وجهی کریستال‌های اکسید روی وجود دارند و تنها عناصری هستند که نانومیله‌های رشد یافته را تشکیل داده‌اند. این نتایج توسط آنالیز عنصری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به دست آمده است.

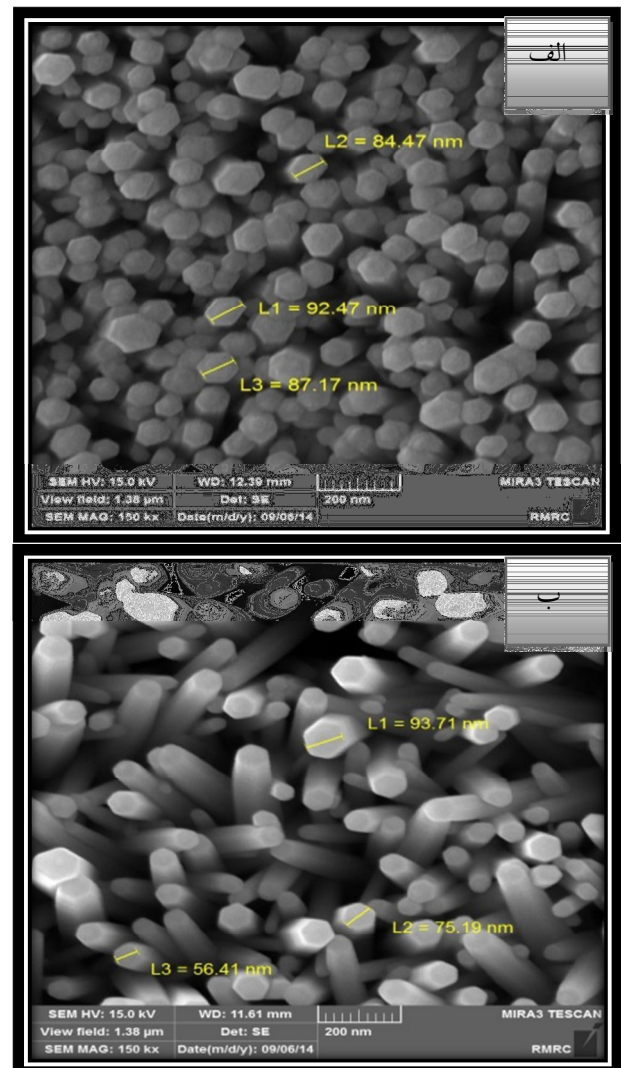
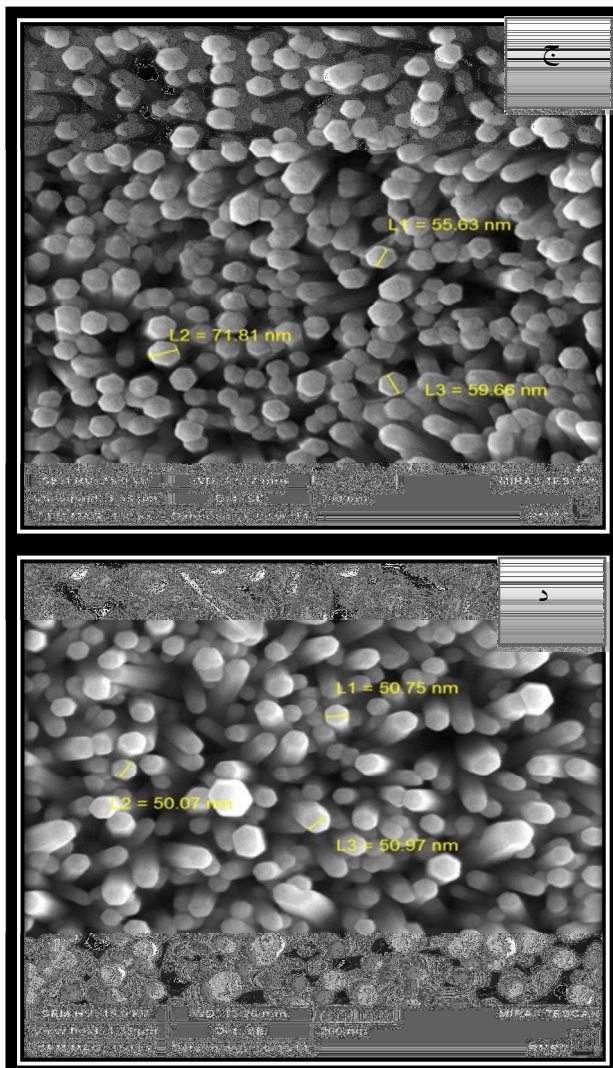
^۱ Hexagonal

دقیقه به ۴ ساعت افزایش دادند که بررسی های SEM حکایت از افزایش طول نانوسیمها داشت.

تصاویر (SEM) گرفته شده در مطالعه حاضر نشان از تأثیر دوپارامتر مذکور بر قطر و طول نانومیلهها دارد. همانگونه که در شکل (۴) مشخص است طول نانومیلهها با افزایش زمان رشد هیدروترمال به ۲ برابر از حدود میانگین ۳۴۰ نانومتر (شکل ۴-د) به ۵۷۰ نانومتر (شکل ۴-ب) افزایش یافته و قطر آنها با کاهش غلظت (MEA) از حدود ۸۵ نانومتر (شکل ۳-الف) به ۵۵ نانومتر (شکل ۳-ب) کاهش پیدا کرده است که نشان از فرصت رسوب گذاری بیشتر در زمانهای بیشتر رشد دارد.

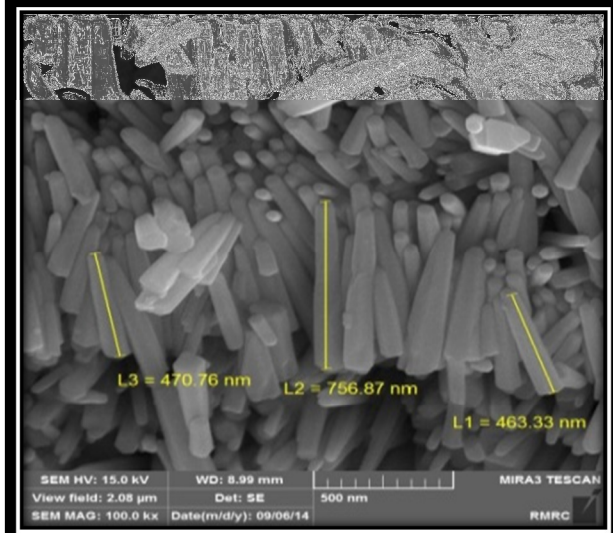
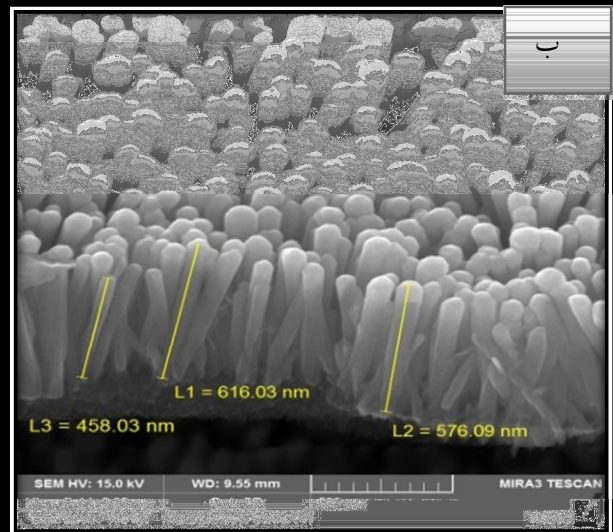
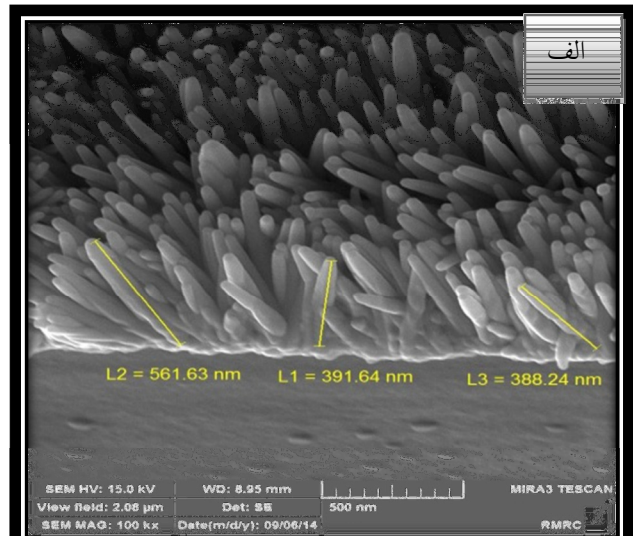
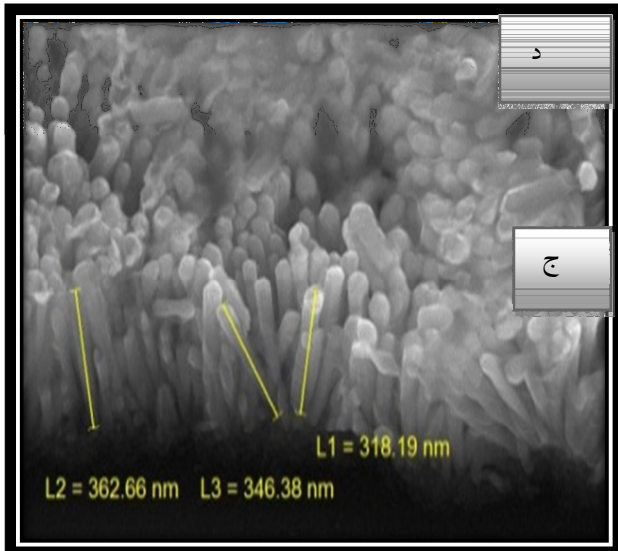
افزایش و پراکندگی اندازه قطر نانومیلهها، جهت گیری مناسب تک کریستالها در محور C هم حاصل شده است که ارتقای بیشینه (۰.۰۲) در تفرق اشعه ایکس مؤید این مطلب بوده که در غلظت های پایین نتیجه ای معکوس آنچه که گفته شد به همراه داشته است.

کوپن و همکارانش [۲۷] از جمله کسانی بودند که دو پارامتر محلول پیش ماده و زمان رشد و رسوب نانوسیمها را بررسی کردند. نتایج حاصل نشان از افزایش قطر نانوسیمها از ۸۰ به ۱۰۰ نانومتر در ازای افزایش حجم محلول از ۰/۸ میلی لیتر به ۲۷ میلی لیتر داشت. همچنین آنها زمان رشد را از ۳۰



شکل ۳. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه های ساخته شده از نمای فوقانی

(الف) نمونه ۱ با غلظت ۰/۰۵۰ مولار (MEA) (ب) نمونه ۲ با غلظت ۰/۰۲۵ مولار (MEA) (ج) نمونه ۳ با غلظت ۰/۰۵۰ مولار (MEA) (د) نمونه ۴ با غلظت ۰/۰۲۵ مولار (MEA).



شکل ۴. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌ها از نمای جانبی (الف) نمونه ۱ با زمان سنتز ۵ ساعت (ب) نمونه ۲ با زمان سنتز ۵ ساعت (ج) نمونه ۳ با زمان سنتز ۲/۵ ساعت (د) نمونه ۴ با زمان سنتز ۲/۵ ساعت

۳-۳- پارامترهای اندازه‌گیری شده سلول فاز جامد پروسکایت ساخته شده

۳-۳-۱- نتایج آزمایشهای UV-Vis حالت جامد و مقایسه گپ انرژی^۱ نانومیله‌های اکسیدروی

نمودارهای ذیل به خوبی اثرات بازتابش و عبور نور را برحسب میانگین طول موج در نمونه‌های مورد بررسی توجیه می‌کنند.

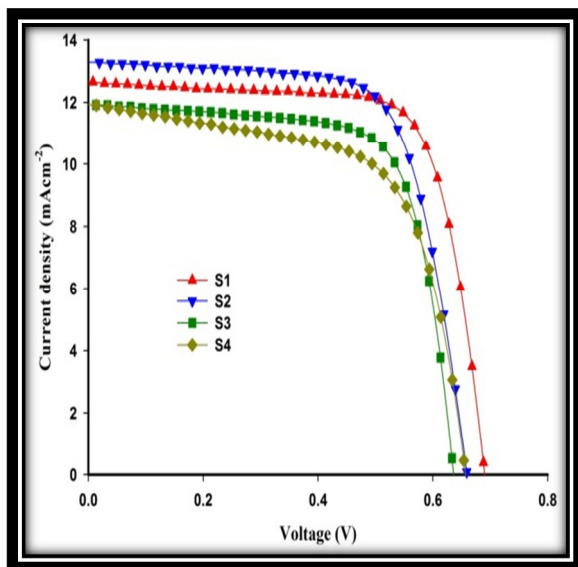
^۱ Band gap

کمشان اجازه جذب خوب رنگدانه (پروسکایت) را به نانومیله های این نمونه نداده و پرتو ورودی را بازتابش می دهد. در واقع کم بودن اندازه طول نانومیله ها سطح ویژه پایینی را برای جذب پروسکایت و نهایتاً جذب نور فراهم می کند.

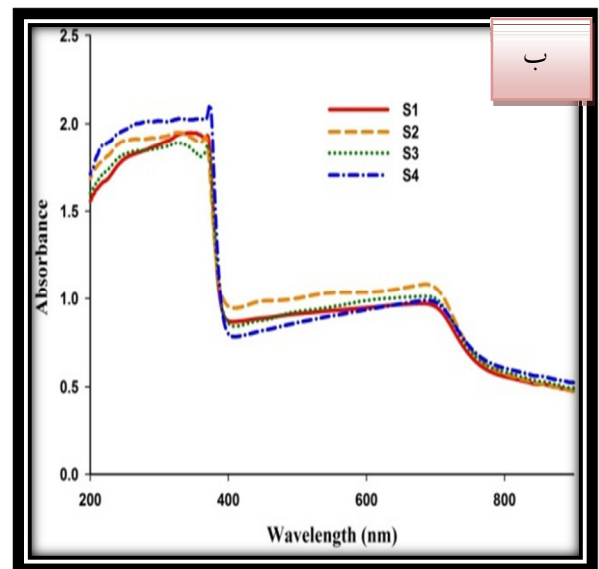
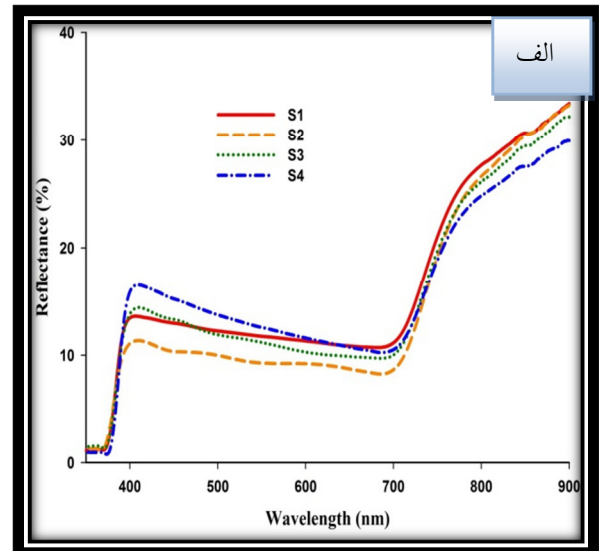
به طور کلی به خاطر استفاده از نانو ساختارهای تک بعدی و همچنین تخلخل نسبتاً پایین نانومیله ها (شکل ۳) که به هم چسبیدگی آنها را در حجم وسیعی از نمونه های سنتز شده در پی دارد می توان این گونه نتیجه گرفت که میزان پروسکایت جذبی (به عنوان رنگدانه) در تمامی نمونه ها تقریباً یکسان بوده و می توان میزان اختلاف ناچیز جذب نور در تمامی نمونه ها (شکل ۵-ب) را این گونه توجیه نمود.

جدول ۳. پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی نهایی به دست آمده از سلولهای خورشیدی ساخته شده فاز جامد پروسکایت.

s	Area (cm ²)	FF	Jsc (mAcm ⁻²)	V _{oc} (V)	Eff (%)	Intensity (Wm ⁻²)
۱	۱/۰	۰/۷۳۳	۱۲/۷	۰/۶۹	۶/۴۰	۱۰۰۰
۲	۱/۰	۰/۶۹۹	۱۳/۳	۰/۶۶	۶/۱۲	۱۰۰۰
۳	۱/۰	۰/۷۱۶	۱۲/۰	۰/۶۳	۵/۴۲	۱۰۰۰
۴	۱/۰	۰/۶۳۷	۱۲/۰	۰/۶۵	۴/۹۸	۱۰۰۰



شکل ۶. طیف های به دست آمده ولتاژ- جریان از سلول های خورشیدی ساخته شده.



شکل ۵. نتایج آزمایش UV-Vis نانومیله های اکسید روی (الف) بازتابش (ب) جذب.

مشاهده می شود که نمونه شماره ۴ مطابق شکل (۵-الف) حداکثر میزان بازتابش نور را بین طول موج های ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر دارد (این محدوده از بیشترین نرخ تولید الکترون در اکثر سلول های نانو ساختاری برخوردار است). شکل (۵-ب) نیز کمینه نرخ جذب نور را برای نمونه مذکور بیان می کند. این نتیجه گیری به شفافیت و ساختار ماده فوتوآند مربوط می باشد. نانومیله های اکسیدروی به دلیل داشتن پایین ترین قطر (حدود ۵۵ نانومتر) در اثر کمینه غلظت محلول و همچنین دارا بودن کمترین طول (حدود ۳۲۰ نانومتر) به دلیل زمان سنتز پایین از نسبت طول به قطر کمی برخوردارند. تخلخل پایین این نانومیله ها، انبوهی آنها و میانگین طول

۳-۲- بررسی نتایج آزمایش ولتاژ- جریان و پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول خورشیدی فاز جامد پروسکایت

از مقایسه نتایج جدول (۳) که براساس پارامترهای معادله (۱) به دست آمد می‌توان این‌گونه ارزیابی کرد که افزایش طول نانومیلها در اثر افزایش زمان سنتز به ۲ برابر، باعث بهبود پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول شده است. این درحالی می‌باشد که افزایش میزان غلظت محلول پیش‌ماده همین تأثیر را بر روی این پارامترها گذاشته است. راندمان تبدیل سلول خورشیدی (η) برابر با نسبت ماکزیمم توان الکتریکی خروجی ایجاد شده به مجموع توان پرتوی فرودی (P_{in}) می‌باشد [۱۱].

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad \text{معادله (۱)}$$

راندمان نهایی (۶/۴۰ درصد) که از محلول پیش‌ماده با غلظت ۰/۰۵ مولار و زمان رشد ۵ ساعتی به دست آمده، تأکیدی بر مطلب فوق است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود جریان مدار کوتاه (J_{sc}) سلول در اثر جذب بیشتر رنگدانه (پروسکایت) به علت نسبت طول به قطر بالای نانومیلها به ۱۲/۷۰ رسیده است.

از شکل (۶) و جدول (۳) می‌توان دریافت که ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلولها تقریباً یکسان بوده که حکایت از نرخ بازترکیبی تقریباً نزدیک به هم دارد. این درحالی است که در مقایسه با پژوهشی که توسط آقای کوبین و همکاران [۲۶] انجام شده، نانومیلهای اکسید روی نشانده شده بر روی ITO توسط رسوب الکتروشیمیایی افزایش بازده حدود ۱/۰۱ درصدی را با کاهش اندازه قطرها از ۱۲۰ به ۶۲ نانومتر از خود نشان داده‌اند. به طور کلی کاهش اندازه قطرها، بیشینه تبدیل فوتون به الکترون را در اثر جذب بیشتر رنگدانه در محدوده (۵۵۰-۵۲۰ نانومتر) نور مرئی به همراه دارد. این‌گونه می‌توان تفسیر کرد که در پژوهش حاضر به دلیل دامنه تغییرات طول کم (حدود ۳۰۰ نانومتر) می‌توان تا حدی از مقایسه نرخ باز ترکیبی الکترون- حفره صرف نظر نمود چرا که به دلیل ضخامت دیواره نانومیلها سنتز شده، میدان الکتریکی داخلی به وجود آمده و

باعث کاهش نرخ باز ترکیب می‌شود. در مطالعه‌ای که توسط آقای کارسون و همکاران [۲۸] صورت گرفت، این مورد تایید شده است. آنها توانستند نانومیلهای TiO_2 با طول ۱۱-۱۰ میکرومتر و قطر داخلی ۳۰۰-۱۵۰ نانومتر و ضخامت دیواره ۱۰۰-۵۰ نانومتر را با نانوسیم‌های مشابه مقایسه کنند و دریابند که افزایش ضخامت دیواره از ۵۰ به ۱۰۰ نانومتر اختلاف پتانسیلی حدود ۸۰-۳۰ میلی ولت ایجاد می‌کند که باعث به وجود آمدن ناحیه میدان الکتریکی داخلی به وسیله دیواره نانومیلها شده و فاکتور انباشتگی و ولتاژ مدار باز سلول را در اثر کاهش نرخ باز ترکیب الکترون- حفره به ۳ برابر افزایش می‌دهد.

در مطلب فوق از فاکتور انباشتگی ($FF\%$) صحبت شد. همان‌گونه که از جدول (۳) مشاهده می‌شود این پارامتر روندی مشابه ولتاژ مدار باز (V_{oc}) را طی می‌کند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، با کاهش غلظت محلول از نمونه ۱ به نمونه ۲ می‌توان افزایش جریان مدار کوتاه (J_{sc}) را از ۱۲/۷ به ۱۳/۳ مشاهده کرد. این افزایش بر اثر کاهش قطر نانومیلها از حدود ۸۵ (شکل ۳- الف) به ۵۵ نانومتر (شکل ۳- ب) و جذب بیشتر پروسکایت لایه‌نشانی شده می‌باشد اما جالب اینجاست که با توجه به جذب بیشتر رنگدانه و افزایش جریان مدار کوتاه کاهش ۰/۳ درصدی بازده از نمونه ۱ به ۲ در پی کاهش غلظت مشاهده می‌شود. علت را می‌توان در فاکتور انباشتگی جستجو کرد چرا که نفوذ ($Spiro-OMeTAD^2$) افزایش یافته و به تبع آن مکان‌های خالی بیشتری پس از رسوب‌گذاری در مابین نانومیلها به جا می‌ماند که سبب کاهش فاکتور انباشتگی از ۷۳٪ به ۶۹٪ می‌شود.

در عوض هنگامی که نمونه‌های ۴ و ۲ را بررسی می‌کنیم افزایش تأمل برانگیز جریان مدار کوتاه (جدول ۱) و افزایش طول نانومیلها از حدود میانگین ۳۴۰ نانومتر (شکل ۴- د) به ۵۷۰ نانومتر (شکل ۴- ب) در اثر افزایش زمان رشد نانومیلها به ۲ برابر مشاهده می‌شود. جذب رنگدانه و تولید الکترون در پی این میزان افزایش بیشتر شده و راندمان نهایی سلول از ۴/۹۸ درصد (نمونه ۴) به ۶/۱۲ درصد (نمونه ۲) رسیده است. نکته قابل توجه یکسان بودن نسبی فاکتور انباشتگی (FF) و

^۲ انتقال دهنده حفره - اسپرو بیس فلورن متصل به آرل آمین

^۱ Indium tin oxide

۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش را به صورت زیر می توان خلاصه نمود:

نانومیله های اکسید روی بر روی بذر لایه با غلظت و زمان های متفاوت به روش هیدروترمال رشد داده شد و اثرات آن بر پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول خورشیدی فاز جامد پروسکایت ساخته شده بررسی گردید.

نانومیله های رشد یافته در مدت زمان ۲/۵ ساعت دارای طول کمتری نسبت به زمان سنتز ۵ ساعت بوده (حدود ۳۰۰ نانومتر کمتر) و نانومیله های رشد یافته در غلظت ۰/۰۵ مولار محلول هیدروترمال از قطر میانگین بیشتری نسبت به غلظت محلول ۰/۰۲۵ مولار بر خوردار بودند (حدود ۳۰ نانومتر بیشتر).

نتایج تست ولتاژ- جریان سلول و بررسی پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی نشان از افزایش جریان مدار کوتاه و میزان پروسکایت جذبی در اثر ازدیاد طول نانومیله ها از ۳۴۰ به حدود ۵۷۰ نانومتر داشت که افزایش راندمان ۱ درصدی را به همراه داشت. همچنین کاهش قطر نانومیله ها از حدود ۸۵ نانومتر به ۵۵ نانومتر در پی کاهش غلظت از ۰/۰۵۰ به ۰/۰۲۵ مولار تاثیری مستقیم روی افزایش میزان بازترکیبی جفت الکترون- حفره داشته و راندمان سلول را به طور محسوس کاهش می دهد. به طور کلی با افزایش نسبت طول به قطر نانومیله ها بهبود چشمگیری در پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی و خواص اپتیکی سلول های خورشیدی فاز جامد پروسکایت مشاهده شد.

سپاسگزاری

در پایان از زحمات بی بدیل و پیگیری های مداوم اساتید محترم، جناب آقای دکتر حمید غیور، جناب آقای دکتر محمود زنده دل و سرکار خانم دکتر نرگس یعقوبی نیا تشکر و قدردانی می کنم و توفیق روزافزون این عزیزان را از خداوند متعال خواستارم.

ولتاژ مدار باز (V_{oc}) هر دو سلول می باشد که ثابت ماندن قطر نانومیله ها در اثر ثابت بودن غلظت هر دو محلول توجیهی کامل بر این مقوله می باشد.

در نمونه های ۳ و ۴ فاکتور اثرگذار، ضریب انباشتگی (FF) است. در جدول (۳) مشاهده می شود که جریان و ولتاژ تغییر چندانی نکرده اما افزایش غلظت به دو برابر تنها نرخ نفوذ الکتروولت (حامل حفره) به داخل خلل و فرج مابین نانومیله ها را کاهش می دهد و جاهای خالی کمتری پس از رسوب باقی می گذارد که مؤید افزایش ضریب پرشدگی (FF) و راندمان (E%) در نمونه ۳ (شکل ۴-ج) نسبت به نمونه ۴ (شکل ۴-د) می باشد.

می توان این مطلب را بیان نمود که با کاهش قطر نانومیله ها از حدود ۸۵ نانومتر به ۵۵ نانومتر در نمونه ۲ نسبت به ۱ (شکل ۳- الف و ب)، اگرچه میزان پروسکایت جذبی افزایش می یابد اما شاید انبوهی و تخلخل نسبتاً پایین تر نانومیله ها دلیل قاطعی برای کاهش نفوذ ماده انتقال دهنده حفره باشد که همین موضوع کم شدن راندمان و ولتاژ مدار باز سلول را توجیه می کند، چون کاهش قطر نانومیله ها حتی به میزان کم علاوه بر تاثیر بر میزان پروسکایت جذبی، باعث افزایش جریان کوتاه (معادله ۱) نیز می شود.

این موضوع که افزایش طول (حدود ۲ برابر) نتوانسته نقش چشمگیری در بهبود پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول های ساخته شده داشته باشد، به جامد بودن الکتروولت مورد استفاده برمی گردد زیرا نفوذ این الکتروولت در لابه لای نانومیله های اکسید روی کمی با مشکل مواجه است و شاید بتوان با افزایش طول بیشتر نانومیله ها (به ۳ یا ۵ برابر بیشتر) و رفتن به سمت تخلخل های بالا از طریق افزایش نسبت طول به قطر نانومواد تک بعدی که وظیفه انتقال الکترون به فوتوآند را برعهده دارند، پارامترهای مذکور را بهبود بخشید. به طور کلی سلول های خورشیدی که توسط الکتروولت های جامد سنتز می شوند با چالش نفوذ الکتروولت روی سطح مواد فوتوآند (افزایش نرخ بازترکیبی الکترون- حفره) مواجه هستند که دلیل عمده پایین تر بودن راندمان آنها نسبت به سلول های برپایه الکتروولت های مایع می تواند همین موضوع باشد.

مراجع

15. Singh, J. , Patil, S.S. , More, M.A. , Joag, D.S. , Tiwari, R.S. , Srivastava, O.N. , "Formatio of aligned ZnO nanorods on self-grown ZnO template and its enhanced field emission characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6157-6163.
16. Duan, X.F. , Lieber, C.M. , "General synthesis compound semiconductor nanowire". , *Adv. Mater.* 12(2000) 298-302.
17. Polsongkrama, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S., Schulte, A., "Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method", *Physica B* 403 (2008) 3713-3717.
18. Chander, R. , Raychaudhuri, A.K. , "Electrodeposition of aligned arrays of ZnO nanorods in aqueous solution, *Solid State Commun*". 145 (2008) 81-85.
19. Chen, Y.J. , Zhu, C.L. , Xiao, G. , "Ethanol sensing characteristics of ambient temperature sonochemically synthesized ZnO nanotubes", *Sens. Actuators B* 129 (2008) 639-642.
20. Liu, B., Zeng, H.C. , "Fabrication of ZnO dandelions via a modified Kirkendall process", *J. Am. Chem. Soc.* , 126 (2004) 16744-16746.
21. Premalala , E.V.A , and etal, "conductivity enhanced-p-CuSCN and its application in dye-sensitized solid-state solar cells", *Journal of Power Sources*, 203 (2012) 288-296.
۲۲. مسعود صلواتی نیاسری " سلول های خورشیدی نانو ساختار" ۱۳۸۹، دانشگاه کاشان.
23. Kim, H.-S., Lee, C.-R.; Im, J.-H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A. , Moon, S. J. , Humphry Baker, R., Yum, J.-H. , Moser, J.-E., Grätzel, M., Park, N.-G. , *Scientific Reports* 2012, 2, 591.
24. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., Snaith, H. , *Science* 2012, 338,643-647.
25. Yanfa Yan etal., *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 63903
۲۶. ح. غیور، ا. نکوبین، ش. میردامادی، ح. رضایی، "بررسی اثر غلظت پیش ماده بر میکرو نانو میله های اکسید روی" هفتمین کنگره سرامیک ایران، ۱۳۸۸.
27. Jing, Z. J. Yu., "Microwave-assisted synthesis and characterization of ZnO anorodarrays" , *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* , 19, 2009, 8-15.
28. Sze, S. M. , *Semiconductor Devices Physics and Technology*, Wiley, New York, 1985.
1. Law, M., Greene, L.E. , Johnson, J.C. , Saykally, R. Yang, P., *Nat. Mater.* 4 (2005) 455.
2. Jennings, J.R. , Peter, L.M. , "A reappraisal of the electron diffusion length in solidstat dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 16100-16104.
3. Pawar, B.N. , Cai, G. , Hama, D. , Mane, R.S. , Ganesh, T. , Ghule, A. , Sharma, R. , Jadhava, K.D., Han, S.H. , "Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009) 524-527.
4. Yi, J., Lee, J.M. , Park, W.I. , "Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architecture s for high-sensitive flexible gassensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 115 (2011) 264-269 .
5. Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Pinna, N., Donato, N., Bonavita, A. Micali, G., Neri, G., "CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized by an assisted microwave wet chemical route, *Sens. microwave Actuators B: Chem.* 143, (2009) 198-204.
6. Water, W., Fang, T. H., Ji, L. W., Lee, C. C., "Effect of growth temperature on photoluminescence and piezoelectric characteristics of ZnO nanowires", *Mater. Sci Eng. B* , 158 (2009) 75-78.
7. Wang, H., Yan, K. P., Xie, J., Duan, M., "Fabrication of ZnO colloidal photoniccrystal by spin-coating method", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 11 (2008) 44-47.
8. Shen, G.Z. , Bando, Y. , Lee, C.J. , "Synthesis, Evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process", *J. Phys. Chem. B* 109 (2005)10578-10583.
9. Lee, C. W. , Lu, H. P. , Lan, C. M. and etal., "Novel zi porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar synthesis and spectral, electrochemical, photovoltaic properties," *Chemistry: A European Journal*, 15, 6, (2009). 1403-1412.
10. tzel, M. Gr. , "Solar energy conversion by dye-sensitized photo-a voltaic cells," *Inorganic Chemistry*, 44, 20, (2005) , 6841- 6851.
11. Zhang. R., Thesis, M.Sc., Miami University, "Zinc oxide thin films for dye-sensitized solar cell applications", USA, 2007.
12. Gao, Y. , Nagai, M. , "Morphology evolution of ZnO thin films from aqueos solutions and their applicationtosolarcells", *Langmuir*, 22, 8, 2006.
13. Shinde, S.D. , Patil, G.E. , Kajale, D.D. , Gaikwad, V.B. , Jain, G.H. , "Synthesis of ZnO nanorods by spraypyrolysis for H2S gassensor", *J. Alloys Compd.* 528 (2012)109-114.
14. Feng, Q.J. , Hu, L.Z. , Liang, H.W. , Feng, Y. , Wang, J. Sun, J.C. , Zhao, J.Z. , Li, M.K. , Dong, L., "Catalyst-free growth of well-aligned arsenic-doped ZnO nanowires by chemical vapor deposition method , *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1084-1087.