

بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی با حساس کردن الکترودهای TiO_2 با دو نوع نقطه کوانتومی PbS و CdS

فاطمه دوست حسینی^۱ | عباس بهجت^{۱*}

۱. گروه پژوهشی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد
۲. گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده

بازده بیش از بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با یک نوع نقطه کوانتومی است.

واژگان کلیدی: سلول‌های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، نقاط کوانتومی

استفاده از نیم‌رساناهای با گاف نواری باریک مانند سولفید سرب می‌تواند محدوده جذب نور را در سلول‌های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی به سمت ناحیه فرسرخ نزدیک توسعه دهد، که از این طریق می‌توان فوتوجریان تولید شده در سلول را افزایش داد. از طرف دیگر کاربرد PbS به عنوان حساس‌کننده در این نوع سلول‌ها موجب مشکلات ناپایداری و بازترکیب بالا می‌شود. با ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های حساس شده با نقاط کوانتومی PbS طی تعداد سیکل‌های متفاوت مشاهده شد که سلول‌های ساخته شده دارای چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز بسیار پایینی هستند. لذا اثر ترتیب کاربرد دو نوع نقطه کوانتومی سولفید سرب و سولفید کادمیوم در فوتوآند سلول به صورت $FTO/TiO_2/PbS/CdS$ و $FTO/TiO_2/CdS/PbS$ بررسی شد.

بدین منظور یک لایه CdS به روش واکنش و جذب لایه یونی متوالی (SILAR) روی نقاط کوانتومی PbS رسوب‌گذاری شد. نتایج نشان می‌دهد این لایه به عنوان لایه محافظ عمل می‌کند و تا حدی مشکلات ناپایداری و بازترکیب را مرتفع می‌کند. بعلاوه افزایش قابل توجه چگالی جریان اتصال کوتاه تا میزان $8/24 \text{ mA/cm}^2$ نیز برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده هیبریدی حساس شده با دو نوع نقطه کوانتومی PbS/CdS در مقایسه با سلول‌های حساس شده با یک نوع نقطه کوانتومی PbS (حدود $2/64 \text{ mA/cm}^2$) به دست آمد. در هر دو سلول از الکترولیت پلی‌سولفید استفاده شد. بازده سلول خورشیدی حساس شده هیبریدی تحت شرایط $1 \text{ sun (AM } 1/5 \text{ G, } 100 \text{ mA/cm}^2)$ به مقدار $1/25\%$ رسید. این

۱ مقدمه

امروزه همزمان با پیشرفت فناوری در دنیا، تقاضای انرژی بسیار افزایش یافته است. بخش عمده‌ای از انرژی مصرفی از سوخت‌های فسیلی تأمین می‌گردد. ذخیره محدود سوخت‌های فسیلی و آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از آن، موجب افزایش تقاضا برای انرژی‌های تجدیدپذیر شده است. از میان منابع انرژی تجدیدپذیر و پاک، انرژی خورشیدی مناسب‌ترین گزینه معرفی شده است [۱]. سال‌هاست که سلول‌های فوتوولتائیک^۱ برای تبدیل مستقیم نور خورشید به الکتریسیته به کار می‌روند. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه که برای اولین بار توسط گراتزل و همکارانش در سال ۱۹۹۱ معرفی و سپس توسعه داده شد [۲] به دلیل ویژگی‌های بسیار عالی مانند هزینه تولید بسیار پایین، فناوری ساخت آسان و اثرات زیست محیطی کم، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۳]. اگرچه بازده‌های نسبتاً خوبی برای این سلول‌ها گزارش شده است اما استفاده از رنگ‌های گران‌قیمت برای حساس کردن این‌گونه سلول‌های خورشیدی، هنوز آن‌ها را برای کاربردهای عملی غیرممکن ساخته است [۴]. علاوه بر این، ناحیه جذب نور رنگ‌های مولکولی بسیار

1. Photovoltaic

بطور تجربی نشان داده شده، در تک کریستال TiO_2 حساس شده با PbS، زمانی که الکترولیت پلی سولفید مورد استفاده قرار می‌گیرد، جمع‌آوری فوتوجریان دارای بازده کوانتومی بزرگتر از یک الکترون بر فوتون است [۴]. همچنین PbS دارای شعاع بوهراکسایتون بزرگ حدود ۲۰ نانومتر است که می‌تواند به اثرات سایز کوانتومی وسیع منجر شود. از طرفی استفاده از حالت حجمی PbS در سلول‌های خورشیدی حساس شده دارای مشکلاتی به شرح ذیل است:

- به دلیل گاف نواری پایین، بازده تئوری بیشینه سلول بسیار کمتر از ۳۳٪ (حد ترمودینامیکی شاکلی-کویزر) است.
- باند رسانش آن در مقایسه با TiO_2 به عنوان ماده حامل الکترون در انرژی پایین‌تری قرار گرفته است، بنابراین قادر به تزریق الکترون از PbS به TiO_2 نیست.
- PbS در حضور زوج‌های اکسایشی/کاهشی مانند یدید/تری یدید و پلی سولفید پایدار باقی نمی‌ماند.

دو مشکل نخست می‌تواند با کاهش اندازه نانوذرات PbS به زیر شعاع بوهراکسایتون مرتفع شود که این نتیجه از اثر محصورسازی کوانتومی به دست می‌آید. نقاط کوانتومی PbS نسبت به حالت حجمی آن دارای انرژی گاف نواری بزرگتری است، در نتیجه موقعیت باند رسانش آن بالاتر است و موجب تسریع تزریق الکترون به TiO_2 می‌شود [۸]. در این تحقیق، تاثیر به‌کارگیری دو نوع متفاوت از حساس‌کننده نقاط کوانتومی CdS و PbS در سلول در مقایسه با یک نوع حساس‌کننده و اثر ترتیب اعمال آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای رسوب‌گذاری هر دو نوع نقطه کوانتومی از روش واکنش و جذب لایه یونی متوالی (سیلار) استفاده شد و سپس تعداد سیکل‌های بهینه هر کدام تعیین شد.

۲ بخش تجربی

آماده‌کردن زیرلایه‌ها

از شیشه لایه‌نشانی شده با اکسید قلع آلیبده شده با فلئور (FTO) با مقاومت سطحی ۸ اهم بر سانتی متر مربع به عنوان زیرلایه استفاده شد. زیرلایه‌های FTO را با آب و صابون شستشو داده و درون یک بشر قرار دادیم به طوریکه طرف رسانای آن به سمت بالا باشد و به ترتیب با محلول‌های آب دی یونیزه، استون و اتانول هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت شستشو دادیم. سپس در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود [۳].

محدود است. در سال‌های اخیر برای بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، روش‌های دیگری نیز اتخاذ شده است. یکی از این رویکردها، استفاده از الکترودهای ساخته شده از لایه نازک TiO_2 است که با نقاط کوانتومی مانند CdSe، CdS و یا PbS اصلاح شده است و نور را در ناحیه مرئی جذب می‌کنند [۳]. استفاده از نقاط کوانتومی به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های حساس شده نسبت به رنگ‌های مرسوم چندین مزیت دارند [۴]:

- گاف نواری نانوذرات نیم‌رسانا می‌تواند توسط اندازه آن‌ها تنظیم شود تا محدوده جذب‌شان بر ناحیه مورد نظر طیف خورشیدی منطبق شود.
- دارای گشتاورهای دو قطبی ذاتی بزرگ هستند که می‌تواند به یک جدایی سریع بار در سلول منجر شود.
- دارای ضرایب خاموشی بزرگ هستند که منجر به کاهش جریان تاریک و افزایش بازده کل می‌شود.

• نقاط کوانتومی می‌توانند به ازای جذب یک فوتون، چند جفت الکترون-حفره (اکسایتون) تولید کنند که باعث افزایش بازده تبدیلی سلول می‌شود.

جاذب‌های نور می‌توانند حامل‌های بار تولید شده توسط نور را در مرز دو محیط متفاوت سریعاً جدا کنند که منجر به کاهش بازترکیب می‌شود. یکی از چالش‌های موجود در سلول‌های خورشیدی حساس شده، افزایش پهنای جذب نور از ناحیه مرئی به مادون قرمز نزدیک طیف خورشید است تا با جذب بیشتر نور، فوتوجریان بیشتری تولید شود. ناحیه جذب رنگ‌های مولکولی که معمولاً در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ (DSSCs) استفاده می‌شوند، محدود است. مواد نیم‌رسانا می‌توانند همه فوتون‌های دارای انرژی بالاتر از گاف نواری‌شان (E_g) را جذب کنند در حالیکه رنگ‌های مولکولی تنها فوتون‌هایی را می‌توانند جذب کنند که انرژی‌شان متناظر با گذارهای مولکولی آن‌هاست [۷-۵].

در سال‌های اخیر، نانوذرات نیم‌رساناهای گوناگونی شامل PbS، Sb_2S_3 ، $CuInS_2$ ، CdSe، CdS، PbS، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از میان این نانومواد، PbS در نقش حساس‌کننده مؤثرتر ظاهر شده است که ناشی از گاف نواری متناسب آن در حالت حجمی، ۰/۸ eV، است که می‌تواند باند جذب را به سمت ناحیه مادون قرمز نزدیک توسعه دهد. اخیراً

لایه‌نشانی TiO_2

در این بخش از دو نوع خمیر ویسکوز که به ترتیب شامل نانوذرات TiO_2 با قطر ۲۰ و ۴۰۰ نانومتر است استفاده شد. این خمیرها از شرکت توسعه فناوری شریف سولار خریداری شد و با روش دکتر بلید که یک روش لایه‌نشانی غلطکی است روی زیرلایه‌های FTO تمیز، لایه‌نشانی شد.

ابتدا FTO با یک لایه شفاف شامل ذرات TiO_2 آنتاز با اندازه ۲۰ نانومتر لایه‌نشانی و سپس به مدت نیم ساعت در آن تحت دمای ۱۲۰ درجه حرارت داده شد. این لایه در سلول نقش انتقال‌دهنده الکترون را دارد. سپس لایه دوم که شامل ذرات بزرگتر با اندازه ۴۰۰ نانومتر است روی لایه اول با روش دکتر بلید لایه‌نشانی شد که نقش پراکننده نور را بعهده دارد. این لایه با پراکنده کردن نور ورودی به سلول موجب می‌شود تا نور مسیر بیشتری در سلول طی کند که موجب افزایش بیشتر جذب نور و متعاقباً افزایش عملکرد سلول می‌شود. پس از لایه‌نشانی لایه دوم، نمونه‌ها در کوره با دمای ۴۵۰ درجه به مدت نیم ساعت پخت داده شدند. پس از پخت، هنگامی که دمای کوره به ۸۰ درجه رسید نمونه‌ها از کوره خارج شدند [۹].

حساس کردن الکتروکود TiO_2 با نقاط کوانتومی PbS/CdS

برای رسوب‌گذاری نقاط کوانتومی PbS و CdS روی الکتروکود TiO_2 از روش واکنش و جذب لایه یونی متوالی (سیلار) استفاده شد. به طور خلاصه برای رسوب‌گذاری نقاط کوانتومی PbS، الکتروکود TiO_2 آماده شده ابتدا در محلول آبی ۰/۰۵ مولار $Pb(NO_3)_2$ (به عنوان پیش‌ماده کاتیونی) به مدت ۱ دقیقه غوطه‌ور شد و سپس با آب دی‌یونیزه شسته و کاملاً خشک شد. در مرحله بعد این الکتروکود در محلول آبی ۰/۰۲ مولار Na_2S (به عنوان پیش‌ماده آنیونی) به مدت ۱ دقیقه غوطه‌ور شد و سپس مراحل شستشو و خشک کردن تکرار شد. عمل شستشو پس از هر غوطه‌وری به این دلیل است که یون‌های اضافی باقیمانده که اثر منفی در عملکرد سلول دارند، حذف شوند. این مراحل به عنوان یک سیکل سیلار در نظر گرفته می‌شود [۹].

برای رسوب‌گذاری نقاط کوانتومی CdS نیز الکتروکود ابتدا در پیش‌ماده کاتیونی ۰/۰۵ مولار $Cd(NO_3)_2$ به مدت یک دقیقه غوطه‌ور شد و بعد با حلال پیش‌ماده (که در اینجا آب دی‌یونیزه است) شسته و خشک شد. سپس غوطه‌وری در پیش‌ماده

آنیونی ۰/۰۵ مولار Na_2S و بعد، شستشو و خشک کردن انجام شد. این مراحل نیز یک سیکل سیلار برای لایه‌نشانی نقاط کوانتومی CdS است [۱۰]. اندازه نقاط کوانتومی می‌تواند با تعداد سیکل‌های غوطه‌وری کنترل شود. این روش چنان طراحی شده است که اندازه ذرات در یک تک لایه در طی یک سیکل غوطه‌وری افزایش می‌یابد. می‌توان با تکرار چند بار آزمایش، سیکل بهینه را به دست آورد که به ازای آن، بازده سلول بیشینه می‌شود [۱۱].

در این تحقیق، این لایه‌نشانی‌ها با تعداد سیکل‌های متفاوت برای حساس کردن الکتروکود TiO_2 یکبار فقط با نقاط کوانتومی PbS، بار دیگر فقط با نقاط کوانتومی CdS و سپس ترکیب این دو با ترتیب PbS/CdS و CdS/PbS به عنوان نمونه‌های هیبریدی انجام شد. بدین ترتیب چهار نمونه الکتروکود حساس شده برای استفاده در ساخت سلول به دست آمد. روش به دست آوردن سیکل بهینه در هر یک از موارد فوق در بخش ۳-۱ توضیح داده شده است.

تهیه الکتروکود

در این تحقیق از الکتروکود پلی‌سولفید استفاده شده است. این الکتروکود شامل محلول‌های ۲ مولار S و ۰/۰۵ مولار Na_2S به عنوان زوج اکسایشی / کاهش و ۰/۰۲ مولار KCl به عنوان ماده افزودنی است که در حلال آب/متانول (به نسبت حجمی ۳:۷) به حجم ۱۰ میلی لیتر آماده شد. محلول حاصل به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به خوبی حل شود و محلول یکنواختی به دست آید.

آماده کردن الکتروکود مقابل (کاتد)

از CoS (سولفید کبالت) به عنوان کاتالیزور در الکتروکود مقابل استفاده شد. این الکتروکود مقابل با روش سیلار طی ۶ سیکل با استفاده از پیش‌ماده‌های $Co(acetate)$ ۰/۰۵ مولار و Na_2S ۰/۰۵ مولار آماده شد. برای این کار، زیرلایه‌های FTO تمیز ابتدا در محلول آبی $Co(acetate)$ و سپس در محلول آبی Na_2S هر کدام به مدت ۳۰ ثانیه غوطه‌ور شد [۱].

مجموع کردن سلول

فوتوالکتروکود و الکتروکود مقابل با دوگیره به هم متصل شدند و الکتروکود با کمک یک سرنگ به داخل آن تزریق شد و هر یک از سلول‌های ساخته شده با استفاده از دستگاه Keithley 2400 و شبیه ساز خورشیدی 100 mW/cm^2 با $AM\ 1.5G$ مشخصه‌یابی شدند.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ تعیین سیکل بهینه سیلار در رسوب گذاری نقاط

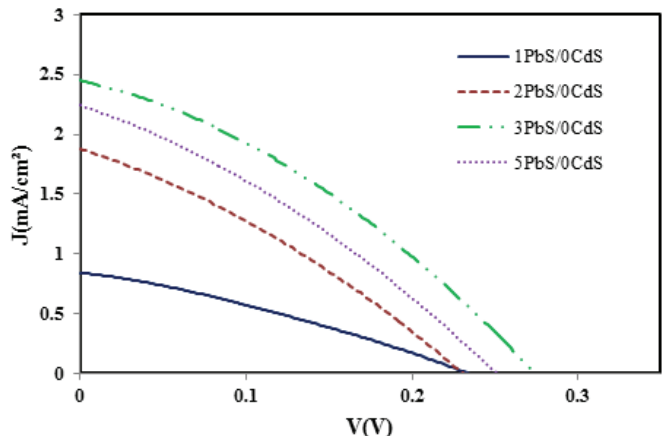
کوانتومی PbS و CdS

الف) تعیین سیکل بهینه سیلار در رسوب گذاری نقاط کوانتومی PbS

الکترو د لایه TiO_2 آماده شده چنان که در بخش ۲-۳ بیان شد با نقاط کوانتومی PbS طی سیکل های متفاوت حساس شدند و سپس این فوتوالکترودها را با الکترو د مقابل CoS مجتمع نموده و پس از تزریق الکترو لیت به داخل آن ها، سلول های ساخته شده را مورد مشخصه یابی جریان-ولتاژ ($I-V$) قرار دادیم. شکل ۱ نمودار جریان-ولتاژ مربوط به نمونه های آزمایشگاهی است که تنها با نقاط کوانتومی PbS طی سیکل های متفاوت حساس شده اند. مشخصه های دیگر این نمونه ها از قبیل بازدهی، ولتاژ مدار باز، چگالی جریان اتصال کوتاه و فاکتور پرشدگی نیز اندازه گیری و محاسبه گردید که در جدول ۱ نشان داده شده است. ولتاژ سلول، هنگامی که جریان آن برابر صفر است را ولتاژ مدار باز (V_{OC}) می نامند و جریان اتصال کوتاه (I_{SC}) در شرایطی اندازه گیری می شود که پتانسیل اعمالی برابر صفر باشد. چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{SC}) برابر با جریان اتصال کوتاه تقسیم بر مساحت ناحیه فعال سلول است. دو مشخصه بازدهی (η) و فاکتور پرشدگی (FF) نیز از روابط زیر محاسبه شدند.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (1)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (2)$$



شکل ۱ مقایسه مشخصه جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی سرب سولفید (PbS) با تعداد سیکل های سیلار یک (۱PbS/۰CdS)، دو (۲PbS/۰CdS)، سه (۳PbS/۰CdS)، پنج (۵PbS/۰CdS)

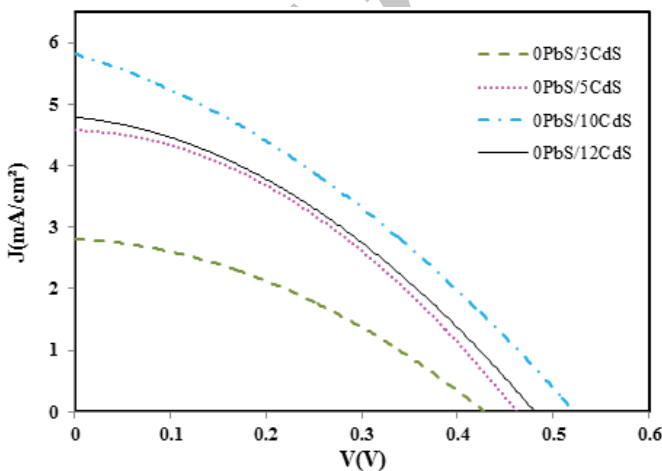
جدول ۱ نتایج حاصل از مشخصه یابی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی PbS با تعداد سیکل های متفاوت

PbS(Y)	CdS(X)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF
۱	۰	۰.۲۳	۰.۸۸	۰.۰۶	۰.۳۰
۲	۰	۰.۲۳	۱.۷۵	۰.۱۴	۰.۳۱
۳	۰	۰.۲۸	۲.۶۴	۰.۲۰	۰.۲۸
۵	۰	۰.۲۸	۲.۲۲	۰.۱۶	۰.۲۷
۷	۰	۰.۲۸	۱.۷۵	۰.۱۴	۰.۳۱

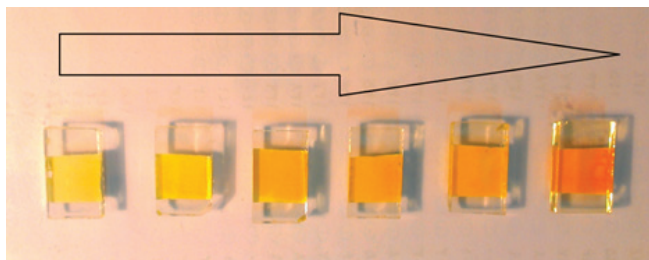
با افزایش تعداد سیکل های سیلار در رسوب گذاری PbS، رنگ فوتوالکترودها از قهوه ای کم رنگ به قهوه ای متمایل به مشکی تغییر می کند. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۱ تعداد سیکل بهینه سیلار در رسوب گذاری PbS، ۳ مرتبه به دست آمد که به ازای آن بازده سلول بیشینه شده است.

ب) تعیین سیکل بهینه سیلار در رسوب گذاری نقاط کوانتومی CdS

همان طور که در بخش ۲-۳ ذکر شد، الکترو د TiO_2 با روش سیلار طی سیکل های متفاوت با نقاط کوانتومی CdS حساس شد و سلول با فوتوالکترودهای حاصل مجتمع و مشخصه یابی شد تا سیکل بهینه تعیین شود. شکل ۲ نمودار جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی حساس شده تنها با نقاط کوانتومی CdS با تعداد سیکل های متفاوت است و سایر مشخصه های سلول در جدول ۲ بیان شده است.

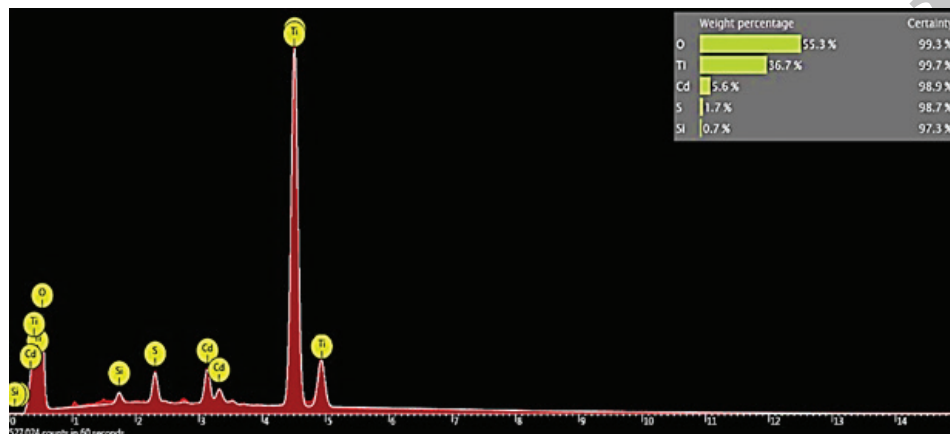


شکل ۲ مقایسه مشخصه جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی حساس شده با CdS با تعداد سیکل های سیلار سه (۰PbS/۳CdS)، پنج (۰PbS/۵CdS)، ده (۰PbS/۱۰CdS) و دوازده (۰PbS/۱۲CdS)



شکل ۳ با افزایش تعداد سیکل سیلار رنگ الکترواد از زرد کم رنگ به نارنجی تغییر می کند.

بررسی ترکیبات شیمیایی الکترواد لایه TiO_2 حساس شده با نقاط کوانتومی CdS توسط EDX نیز انجام شد که در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴ تصویر EDX فوتوآند حساس شده با نقاط کوانتومی CdS

چنان که در شکل ۴ مشخص است پس از این که لایه TiO_2 با نقاط کوانتومی CdS حساس شد، عناصر Cd و S در نمونه دیده می شود که این گواه لایه نشانی موفق CdS روی سطح لایه TiO_2 است.

۲-۳ بررسی اثر ترتیب بکارگیری نقاط کوانتومی PbS و CdS

در این قسمت برای این که ترتیب مطلوب بکارگیری این دو نوع نقطه کوانتومی در سلول تعیین شود تنها تعداد سیکل های بهینه که در قسمت ۳-۱ تعیین شد را مورد آزمایش قرار دادیم. بدین صورت که فوتوآند را یکبار ابتدا با نقاط کوانتومی CdS (طی ۱۰ سیکل) و سپس با نقاط کوانتومی PbS (طی ۳ سیکل) حساس کردیم و بار دیگر ترتیب حساس سازی را معکوس کردیم، یعنی فوتوآند ابتدا با نقاط کوانتومی PbS (طی ۳ سیکل) و سپس با نقاط کوانتومی CdS (طی ۱۰ سیکل) حساس شد. این دو سلول با ترتیب های حساس سازی متفاوت مشخصه یابی شدند و نتایج

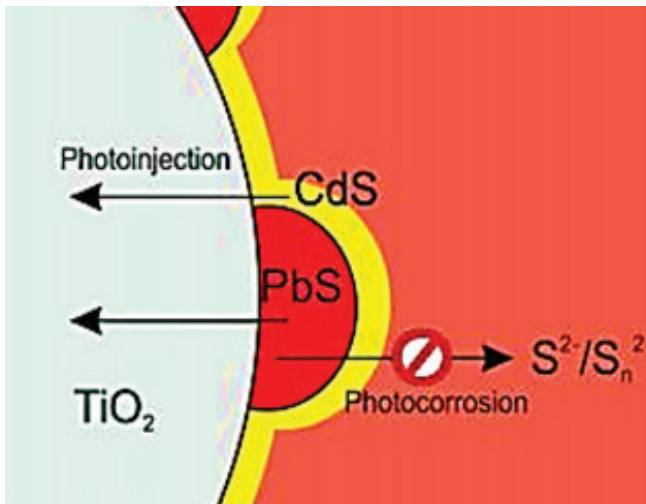
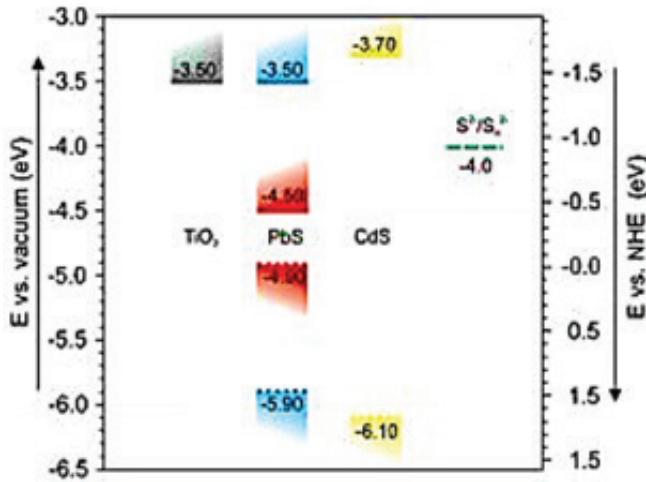
جدول ۲ نتایج حاصل از مشخصه یابی جریان - ولتاژ سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی CdS با تعداد سیکل های متفاوت

PbS (Y)	CdS (X)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF
۰	۳	۰.۴۴	۲.۸۸	۰.۴۲	۰.۳۴
۰	۵	۰.۴۸	۴.۹۴	۰.۷۲	۰.۳۱
۰	۱۰	۰.۵۳	۵.۹۱	۱.۰۵	۰.۳۴
۰	۱۲	۰.۴۹	۵.۱۱	۰.۷۸	۰.۳۲

نتایج به دست آمده نشان می دهد که در حساس کردن فوتوآند با نقاط کوانتومی با استفاده از روش سیلار، هر چه تعداد سیکل های سیلار افزایش یابد چگالی جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز و متعاقباً بازده سلول افزایش می یابد تا زمانی که به یک سیکل بهینه می رسد که به ازای آن پارامترهای نامبرده پیشینه می شود. در این بررسی، برای قسمت الف تعداد سیکل بهینه برای PbS برابر ۳ و برای قسمت ب برای CdS برابر ۱۰ به دست آمد. زمانی که رسوب گذاری نقاط کوانتومی با تعداد سیکل های سیلار پایین انجام می شود نقاط کوانتومی، لایه TiO_2 را به صورت جزئی می پوشاند و افزایش تعداد سیکل های رسوب گذاری به

پوشش کامل لایه TiO_2 منجر می شود. اگر حساس سازی بیش از تعداد سیکل بهینه انجام شود این افزایش سیکل عملکرد سلول را کاهش می دهد که می تواند به بازده تزریق بار ضعیف نسبت داده شود و به نظر می رسد ناشی از عوامل زیر باشد:

- کاهش اثر کوانتوم سایز نقاط کوانتومی بزرگ که منجر به کاهش نیروی رانشی برای تزریق بار (الکترون ها و حفره ها) می شود.
 - افزایش تعداد تله های باز ترکیب در خود نقاط کوانتومی با اندازه بزرگ
 - جلوگیری از انتقال یون های اکسایشی/کاهشی به دلیل مسدود شدن منافذ های ساختار توسط نقاط کوانتومی [۱۲].
- با افزایش تعداد سیکل های سیلار برای رسوب گذاری نقاط کوانتومی CdS رنگ الکتروادها از زرد کم رنگ به نارنجی تغییر می کند که در شکل ۳ دیده می شود:



شکل ۶ نمایش ساختار تراز فوتوالکترود سلول و نقش لایه محافظ PbS برای CdS

۳-۳ بررسی اثر کاربرد دو نوع نقطه کوانتومی PbS و

CdS طی سیکل‌های متفاوت در سلول

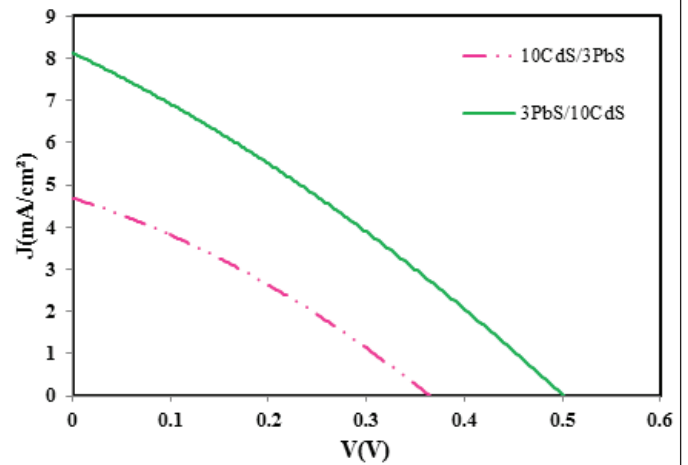
با در نظر گرفتن ترتیب مطلوب، سلول‌های خورشیدی حساس شده با دو نوع نقطه کوانتومی PbS و CdS با تعداد سیکل‌های متفاوت ساخته شده و مورد مشخصه‌یابی قرار گرفتند.

فوتوآند نمونه‌های هیبریدی ساخته شده به صورت $FTO/TiO_2/PbS(Y)/CdS(X)$ برچسب زده شد که X و Y به ترتیب به تعداد سیکل‌های سیلار PbS و CdS اشاره دارد.

۳-۴ طیف جذبی فوتوآنها

در شکل ۷ منحنی‌های جذب اپتیکی فوتوالکترودهای $FTO/TiO_2/PbS(Y)/CdS(X)$ نشان داده شده است.

زیر به دست آمد. در شکل ۵ نمودار جریان-ولتاژ و در جدول ۳ مشخصه‌های دو سلول آمده است.



شکل ۵ مقایسه مشخصه جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس شده با دو نوع نقطه PbS و CbS با ترتیب‌های متفاوت.

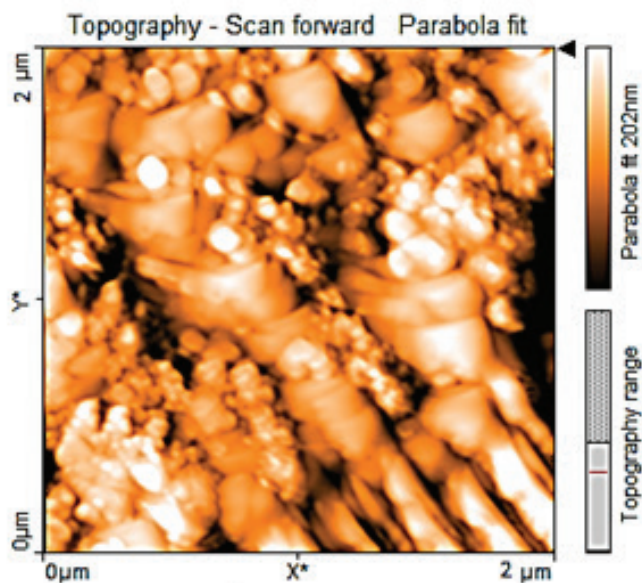
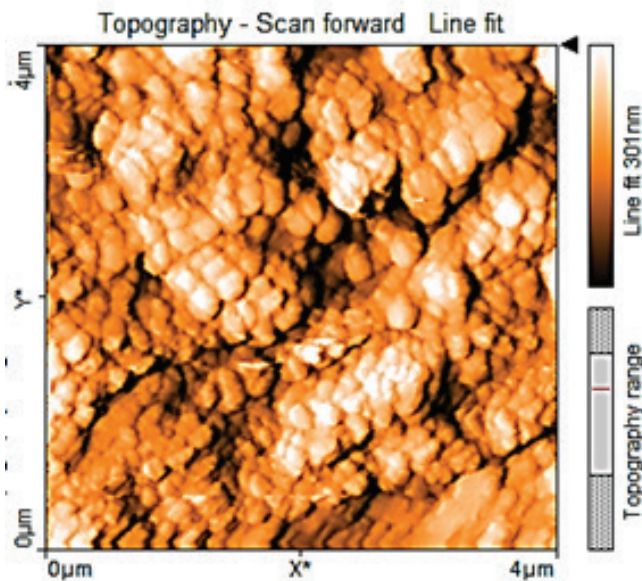
جدول ۳ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی PbS و CbS با ترتیب‌های متفاوت

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF
CdS(۱۰)/PbS(۳)	۰٫۳۶	۵٫۱۳	۰٫۴۵	۰٫۲۵
PbS(۳)/CdS(۱۰)	۰٫۵۳	۸٫۲۴	۱٫۲۵	۰٫۳۰

با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که ترتیب PbS/CdS مطلوب تر از CdS/PbS است. زیرا از لحاظ ساختار تراز انرژی چنان‌که در شکل ۶ دیده می‌شود اجزای فوتوالکترود سلول با ترتیب $FTO/TiO_2/PbS/CdS$ دارای یک ساختار پله‌ای (بدون سد انرژی) است که موجب ایجاد نیروی رانشی برای تزریق مؤثر الکترون می‌گردد. بنابراین فوتوجریان سلول و در نتیجه بازده آن افزایش می‌یابد [۱۳]. از طرفی همان‌طور که بیان شد، نقاط کوانتومی PbS از لحاظ شیمیایی با الکترولیت پلی‌سولفید چندان سازگار نیست و استفاده از ترتیب PbS/CdS موجب می‌شود تا لایه CdS به عنوان لایه محافظ عمل کند و از تماس مستقیم PbS با الکترولیت که باعث کاهش عملکرد سلول می‌شود، جلوگیری کند. به این ترتیب به نظر می‌رسد پایداری سلول نیز بیشتر شود.

۳-۶ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی

تصویر AFM یک نمونه از فوتوآند حساس شده با نقاط کوانتومی در شکل ۹ نشان داده شده است.

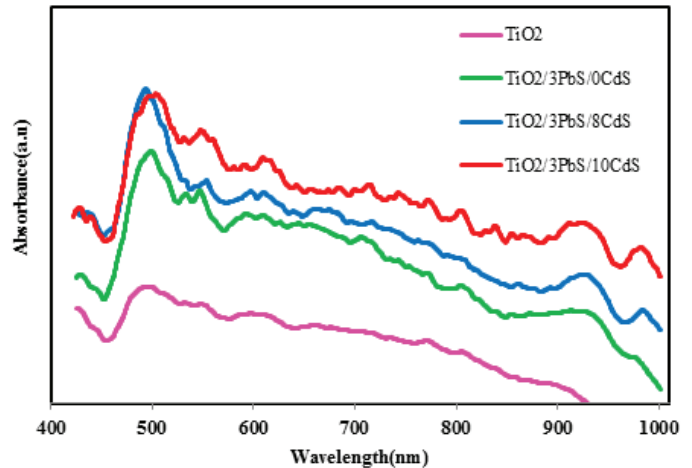


شکل ۹ تصاویر AFM فوتوآند بعد از رسوب گذاری نقاط کوانتومی CdS

این تصاویر در پنجره‌های ۴ و ۲ میکرومتر گرفته شده است که لایه‌نشانی نقاط کوانتومی روی فوتوآند به وضوح قابل تشخیص است. اندازه تقریبی نقاط کوانتومی برای سیکل بهینه در این تصاویر حدود ۹-۱۱ نانومتر تخمین زده شده است.

۳-۷ مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ

در شکل ۱۰ نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های هیبریدی و غیرهیبریدی ساخته شده نشان داده شده است. دیگر مشخصه‌های این سلول‌ها در جدول ۴ آمده است.

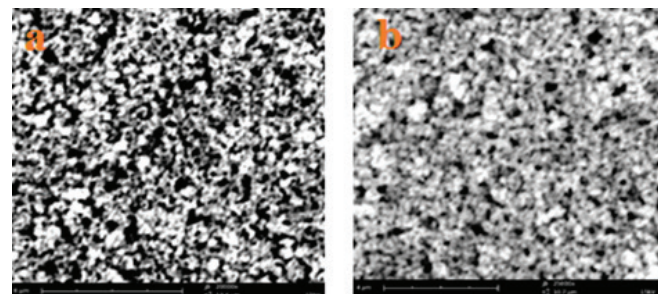


شکل ۷ منحنی‌های جذب اپتیکی $TiO_2/(Y) PbS/(X) CdS$ (X و Y به ترتیب تعداد سیکل‌های سیلار در رسوب گذاری نقاط کوانتومی PbS و CdS روی فوتوآند است).

همان‌طور که دیده می‌شود لبه منحنی جذب نمونه‌ها با افزایش تعداد سیکل‌های سیلار، یک شیفت قرمز پیدا کرده‌اند که نشان‌دهنده افزایش اندازه نقاط کوانتومی است [۱۲]. محدوده جذب این نقاط کوانتومی انطباق خوبی با طیف خورشید دارند [۳].

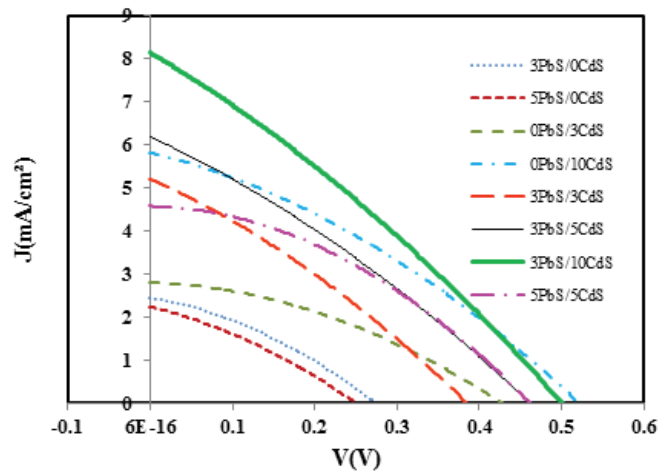
۳-۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر SEM مربوط به فوتوآند قبل و بعد از رسوب گذاری نقاط کوانتومی در شکل ۸ نشان داده شده است. در تصویر (a)، که تصویر فوتوآند قبل از رسوب گذاری نقاط کوانتومی است نواحی تیره دیده می‌شود نشان‌دهنده تخلخل بین نانوذرات TiO_2 می‌باشد. با رسوب گذاری نقاط کوانتومی چنان‌که در تصویر (b) دیده می‌شود، این نقاط بخشی از تخلخل را پر می‌کنند، کاهش نواحی تیره در تصویر (b) گواه این مطلب است.



شکل ۸ تصاویر SEM فوتوآند (a) قبل و (b) بعد از رسوب گذاری نقاط کوانتومی CdS

پلی‌سولفید سازگار است بنظر می‌رسد ایجاد یک لایه نقاط کوانتومی CdS روی نقاط کوانتومی PbS توانسته از فرآیند خوردگی فوتوشیمیایی PbS جلوگیری کند و موجب افزایش پایداری سلول شود. به عبارتی PbS فوتوجریان‌های قابل دستیابی را افزایش می‌دهد و لایه‌نشانی CdS رفتار سلول را پایدار می‌کند. این نکته قابل توجه است که پایداری و تثبیت PbS با لایه‌نشانی CdS زمانی حاصل می‌شود که پس از تکمیل رسوب‌گذاری PbS، فوراً CdS رسوب‌گذاری شود. اگر بین رسوب‌گذاری این دو نوع نقطه کوانتومی از لحاظ زمانی فاصله بیفتد، منجر به ناپایداری سلول می‌شود که بنظر می‌رسد به حالت‌های سطحی مربوط می‌شود. از بین نمونه‌ها، نمونه حساس‌شده با $PbS(3)/CdS(10)$ با $J_{sc} = 8/24$ (mA/cm^2) و $V_{oc} = 0/53$ و بازده بیشینه را نتیجه می‌دهد که به عنوان سلول بهینه در نظر گرفته می‌شود.



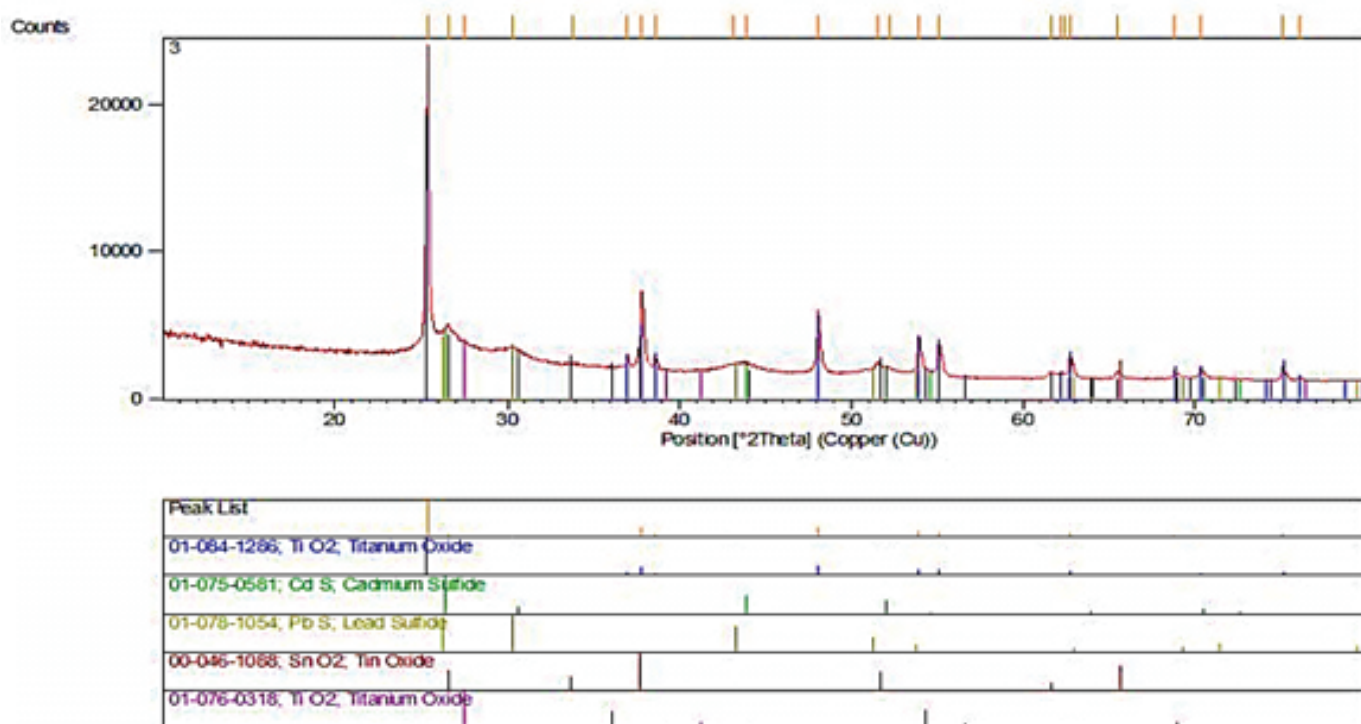
شکل ۱۰ مقایسه مشخصه جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با دو نوع نقطه کوانتومی PbS و CdS

جدول ۴ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با نقاط کوانتومی PbS و CdS با تعداد سیکل‌های متفاوت

PbS(Y)	CdS(X)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	η (%)	FF
۱	۰	۰/۲۳	۰/۸۸	۰/۰۶	۰/۳۰
۲	۰	۰/۲۵	۱/۷۵	۰/۱۴	۰/۳۱
۳	۰	۰/۲۸	۲/۶۴	۰/۲۰	۰/۲۸
۵	۰	۰/۲۸	۲/۲۲	۰/۱۶	۰/۲۷
۷	۰	۰/۲۸	۱/۷۵	۰/۱۴	۰/۳۱
۰	۳	۰/۴۴	۲/۸۸	۰/۴۲	۰/۳۴
۰	۵	۰/۴۸	۴/۹۴	۰/۷۲	۰/۳۱
۰	۱۰	۰/۵۳	۵/۹۱	۱/۰۵	۰/۳۴
۳	۳	۰/۴۰	۵/۵۸	۰/۵۴	۰/۲۶
۳	۵	۰/۴۷	۶/۱۴	۰/۹۶	۰/۳۴
۳	۱۰	۰/۵۳	۸/۲۴	۱/۲۵	۰/۳۰
۵	۵	۰/۴۸	۴/۹۴	۰/۷۲	۰/۳۱
۵	۱۰	۰/۵۳	۵/۷۵	۰/۸۲	۰/۲۸

همانطور که در جدول ۴ دیده می‌شود نمونه‌های شامل دو نوع نقطه کوانتومی، چگالی جریان‌های (J_{sc}) نسبتاً بالایی را در مقایسه با سلول‌های دارای یک نوع نقطه کوانتومی نشان می‌دهند، اما مقادیر ولتاژ مدار باز (V_{oc}) این نمونه‌های هیبریدی بین مقادیر مربوط به سلول‌های حساس به یک نوع نقطه کوانتومی PbS و یا CdS است. از آنجایی که CdS با الکترولیت

۳-۸ مشخصه یابی پراش اشعه X مربوط به فوتوآند سلول هیبریدی بهینه (۱۰)/CdS(۳)/PbS(۳)/TiO₂/FTO



شکل ۱۱ | XRD لایه دی اکسید تیتانیوم حساس شده با نقاط کوانتومی PbS و CdS و نمایش محل پیک ها.

سولفید سرب و سولفید کادمیوم در فوتوآند سلول به صورت FTO/TiO₂/PbS/CdS و FTO/TiO₂/CdS/PbS بررسی شد. در مورد نخست که یک لایه CdS به روش واکنش و جذب لایه یونی متوالی (SILAR) روی نقاط کوانتومی PbS رسوب گذاری شد، بنظر می رسد به عنوان لایه محافظ عمل می کند و تا حدی مشکلات ناپایداری و باز ترکیب بالا را مرتفع می کند. چگالی جریان اتصال کوتاه قابل توجهی برای سلول های خورشیدی هیبریدی حساس شده با دو نوع نقطه کوانتومی PbS/CdS حدود ۸/۲۴ mA/cm² مشاهده می شود که در مقایسه با سلول های حساس شده با تنها یک نوع نقطه کوانتومی PbS با جریان اتصال کوتاه حدود ۲/۶۴ mA/cm²، بسیار بالاتر است. در هر دو سلول از الکترولیت پلی سولفید استفاده شده است. بازده سلول خورشیدی حساس شده هیبریدی تحت شرایط (AM ۱.۵ G, ۱۰۰ mA/cm²) به مقدار ۱/۲۵٪ رسیده است که بیش از مجموع بازده سلول های خورشیدی حساس شده با یک نوع نقطه کوانتومی است.

اندازه نقاط کوانتومی CdS (برای ۱۰ سیکل) برای سلول هیبریدی بهینه حدود ۹/۸۵ نانومتر و اندازه نقاط کوانتومی PbS (برای ۳ سیکل) حدود ۱۰/۶۱ نانومتر به دست آمد که با تخمین اندازه از تصاویر AFM سازگار است. این اندازه گیری ها با استفاده از رابطه دبای شرر [۱۴]،

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

به دست آمد که در آن λ طول موج اشعه X، β برابر FWHM (تمام پهنا در نصف بیشینه مربوطه) و θ زاویه براگ پیک پراشیده است.

۴ نتیجه گیری

با ساخت و مشخصه یابی سلول های حساس شده با نقاط کوانتومی PbS با تعداد سیکل های متفاوت مشاهده شد که دارای چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) و ولتاژ مدار باز (V_{oc}) بسیار پایینی هستند. اثر ترتیب کاربرد دو نوع نقطه کوانتومی

مراجع

- [1] Y. Shengyuan, A. S. Nair, Z. Peining, and S. Ramakrishna, "Electrospun TiO₂ nanostructures sensitized by CdS in conjunction with CoS counter electrodes: Quantum dot-sensitized solar cells all prepared by successive ionic layer adsorption and reaction," *Materials Letters*, vol. 76, pp. 43-46, 2012.
- [2] S. K. Dhungel and J. G. Park, "Optimization of paste formulation for TiO₂ nanoparticles with wide range of size distribution for its application in dye sensitized solar cells," *Renewable Energy*, vol. 35, pp. 2776-2780, 2010.
- [3] J. Li, L. Zhao, S. Wang, J. Hu, B. Dong, H. Lu, et al., "Great improvement of photoelectric property from co-sensitization of TiO₂ electrodes with CdS quantum dots and dye N719 in dye-sensitized solar cells," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 2566-2570, 2013.
- [4] Y. Li, L. Wei, X. Chen, R. Zhang, X. Sui, "Efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on TiO₂ nanorod arrays," *nanoscale research letter*, vol. 8, pp. 67-73, 2013.
- [5] P. V. Kamat, "Quantum Dot Solar cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvest," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 18737-18753, 2008.
- [6] S. Ruhle, M. Shalom, and A. Zaban, "Quantum-dot-sensitized solar cells," *Chemphyschem*, vol. 11, pp. 2290-304, 2010.
- [7] P. V. Kamat, K. Tvrdy, D. R. Baker, J. G. Radich, "Beyond photovoltaics: Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6664-6688, 2010.
- [8] A. Braga, S. Gimenz, I. Concina, A. Vomiero, I. Mora-Sero, "Panchromatic sensitized solar cells based on metal sulfide quantum dots grown directly on nanostructured TiO₂ electrodes," *Chemical Reviews*, vol. 2, pp. 454-460, 2011.
- [9] N. Zhou, G. Chen, X. Zhang, L. Cheng, Y. Luo, D. Li, et al., "Highly efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on photoanodes with hierarchical pore distribution," *Electrochemistry Communications*, vol. 20, pp. 97-100, 2012.
- [10] Y.-C. Park, E.-H. Kong, Y.-J. Chang, B.-G. Kum, and H. M. Jang, "Tertiary hierarchically structured TiO₂ for CdS quantum-dot-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 7371-7376, 2011.
- [11] J. Deng, M. Wang, X. Song, Y. Shi, and X. Zhang, "CdS and CdSe quantum dots sub-sectionally sensitized solar cells using a novel double-layer ZnO nanorod arrays," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 388, pp. 118-122, 2012.
- [12] S. W. Jung, J.-H. Kim, H. Kim, C.-J. Choi, and K.-S. Ahn, "ZnS overlayer on in situ chemical bath deposited CdS quantum dot-assembled TiO₂ films for quantum dot-sensitized solar cells," *Current Applied Physics*, vol. 12, pp. 1459-1464, 2012.
- [13] H. K. Jun, M. A. Careem, and A. K. Arof, "Quantum dot-sensitized solar cells perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 22, pp. 148-167, 2013.
- [14] Y. J. Yang and B. J. Xiang, "Wet synthesis of nearly monodisperse CdSe nanoparticles at room temperature," *Journal of Crystal Growth*, vol. 284, pp. 453-458, 2005.

Improved Performance of QDSSCs by Co-sensitization of TiO₂ Electrodes with PbS and CdS Quantum Dots

F. Doosthosseini^{1,2} | A. Behjat^{1,2*}

1. Atomic and Molecular Groups, Faculty of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

2. Photonics Research Group, Engineering Research Centre, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract

In this work, quantum dots of different materials were used to fabricate the sensitized solar cells. The successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method was used to synthesise CdS and PbS QD's. By changing the percentages of the material or changes in the number of layers the performance of individual cells was compared. Moreover, solar cells by combination of these cells so-called co-sensitized solar cells were fabricated and characterized. The use of narrow band gap semiconductors such as PbS may expand the light absorption range to the near-infrared region in quantum-dot-sensitized solar cells (QDSCs), increasing the generated photocurrent. However, the use of PbS as a sensitizer in QDSCs causes some problems of stability and high recombination. Here, it is shown that the direct growth of a CdS layer on previously deposited PbS minimizes these problems. An increase in short-circuit current density up to 8.24 mA/cm² and the higher efficiency of 1.25% for the hybrid PbS/CdS QDSCs were obtained, compared to that of PbS QDSCs, using polysulfide electrolyte in both cells.

Keywords

Quantum dots sensitized solar cell, Titanium dioxide nano-particles, Quantum dots.