

ساخت سلول های خورشیدی حساس شده با سولفید نقره با جذب نزدیک مادون قرمز

مسعود کریمی پور^{۱*} | مهدی ملائی^۱ | اریک یوهانسون^۲

۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج)، رفسنجان، ایران

۲ گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، آزمایشگاه آنکستروم، دانشگاه اوپسالا، سوئد

► m.karimipour@vru.ac.ir

چکیده:

سلول های خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی سولفید نقره و سولفید نقره-سولفید روی با لود مستقیم نقاط کوانتومی پس از سنتز آنها ساخته شده اند. نقاط کوانتومی سولفید نقره و هسته-پوسته سولفید نقره-سولفید روی سنتز شده با تکنیک های مختلف مانند پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی UV-Vis و طیف سنجی نورتابی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که اندازه نقاط کوانتومی در حدود ۴ نانومتر میباشد که پس از رشد پوسته سولفید روی نیز کمی کاهش اندازه در هسته ها مشاهده میشود. سلول های خورشیدی ساخته شده با پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شدند و نتایج نشان داد که غوطه وری الکتروود فوتوآند اکسید تیتانیوم متخلخل در محلول نقاط کوانتومی پراکنده شده در آب باعث جذب موثر این نقاط به درون لایه متخلخل میشود. اندازه گیری های مشخصه های فوتوولتاییکی نشان داد که نقاط کوانتومی با پوسته سولفید روی به مراتب عملکرد بهتری را نسبت به مورد بدون پوسته برای سلول های خورشیدی رقم میزنند بطوری که باعث افزایش بازده تا ده برابر میشوند.

واژگان کلیدی: سولفید نقره، سلول خورشیدی، جذب مادون قرمز، سولفید روی

۱ مقدمه

سلول های خورشیدی برپایه نقاط کوانتومی در چندسال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۳-۱] بخاطر ساختار کوانتومی شان و بهره کوانتومی بالای آنها امید به استفاده از آنها بعنوان سلول های پربازده زیاد بوده است. سولفید سرب بعنوان یکی از مهمترین نیمرساناها با جذب گسترده در ناحیه نزدیک مادون قرمز بعنوان یکی از نامزدهای اصلی ساخت سلول های خورشیدی لایه نازک نقاط کوانتومی می باشد [۱]. اما استفاده از این سلول ها بخاطر سمیت بالای سرب و خطرات محیط زیستی بسیار محدود شده است. اخیرا توجه به سمت نقاط کوانتومی زیست سازگار با جذب در ناحیه نزدیک مادون قرمز و

مادون قرمز مانند سولفید نقره بسیار زیاد شده است. در سلول های خورشیدی فوتوولتاییک، توسعه این سیستمها با تابش در ناحیه نزدیک مادون قرمز به منظور جلوگیری از گرم شدن دستگاه و برای گرفتن طیف سنجی از طیف خورشیدی بسیار مطلوب است. که می تواند با دست یافتن به نقاط کوانتومی گسیلنده در منطقه نزدیک مادون قرمز باشد. نیمرسانای سولفید نقره (Ag₂S) که دارای گاف نواری مستقیم (۱/۱-۰/۹eV) است. این نقاط کوانتومی در منطقه نزدیک مادون قرمز در محدوده (۶۹۰-۱۱۵۰ nm) منتشر می شوند اما دارای بازده کوانتومی فوتولومینسانس کم زیر ۲% است. روش های سنتز آبی نانوذرات کلوئیدی Ag₂S مربوط به کاربرد در بیولوژیکی بسیار نادر است. نانوبلورهای Ag₂S غیر سمی هستند بنابراین برخلاف نانو بلورهایی بر پایه Cd, Zn, As پوشش پلیمری

آمده از دستگاه d8 burker و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM 208 با ولتاژ شتاب ۱۰۰ keV تعیین شده اند.

اندازه گیری مشخصه I-V سلول نهایی با سطح موثر ۱ سانتی متر مربع با دستگاه و در شرایط تابش نور خورشید ۱,۵ Am انجام شد.

روش آزمایش

سنتز نقاط کوانتومی سولفید نقره-سولفید روی

سنتز نانوذرات سولفید نقره با استفاده از پودر نیترات نقره (AgNO_3)، تیوسولفات به عنوان منبع سولفور ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)، آمونیاک (NH_4OH) برای شفاف سازی و تنظیم pH و تیوگلیکولیک اسید (TGA) یک مولار به عنوان عامل پوششی استفاده می شود. برای تولید نانو ذرات سولفید نقره ابتدا ۰/۱ گرم نیترات نقره در ۵۰ میلی لیتر آب دوبار یون زدایی شده حل شد سپس از عامل پوششی، ۵ میلی لیتر محلول یک مولار TGA به این محلول در حال هم زدن و آمونیاک برای شفاف سازی و تنظیم pH بین ۹-۷/۵ به آن اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد پس از آن به طور جداگانه ۰/۶۴ گرم تیوسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) به عنوان منبع سولفور در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و به محلول اول اضافه شد. محلول حاصل را به مدت ۲ دقیقه تحت تابش مایکروویو با توان ۴۵۰ وات برای آغاز هسته Ag_2S قرار گرفت. برای تهیه نقاط کوانتومی Ag_2S این محلول با همان فاصله زمانی پالس و توقف تحت امواج مایکروویو قرار گرفت اما برای تهیه هسته -پوسته Ag_2S - ZnS محلول بعد از ۲ دقیقه مایکروویو تحت هم زدن به دمای اتاق خنک شد در مرحله بعد، ۰/۱ گرم نیترات روی در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و پس از آن به محلول سرد شده اضافه شد و سپس محلول نهایی دوباره تحت تابش مایکروویو تا ۱۲ دقیقه با ۲ دقیقه از مدت زمان پالس و ۳۰ ثانیه زمان توقف قرار گرفت. پس از اتمام واکنش نانو ذرات درون ۱۰ میکرولیتر استون رسوب داده سپس توسط سانتریفیوژ محلول از رسوب جدا شد و در ۲ میلی لیتر آب دیونیزه دوباره پراکنده شدند.

برای کاهش سمی بودن نانوبلور های Ag_2S لازم نیست [۴]. ساختار بلوری فاز دمای پایین $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ تک میلی با A° $a = 4/231$ و $b = 6/630$ A° و $c = 9/526$ A° و $\beta = 125/48^\circ$ است. تا کنون گزارشات کمی درباره ساخت سلول های خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی سولفید نقره موجود است [۴] چن و همکاران با استفاده از نانوتیوب های اکسید تیتانیوم و یک لایه نازک سدی اکسید روی موفق شدند که بازده سلول ها از مرتبه ۰,۲۲٪ بدست آورند [۵]. تایتمتایی و همکاران در گزارشی دیگر موفق به ساخت این سلول ها با روش الکتروشیمیایی و بازده ۱,۷٪ شدند. آنها در این گزارش از اکسید روی بعنوان انتقال دهنده الکترون استفاده کرده اند. نتایج نشان داد که سولفید روی در افزایش بازده نقاط کوانتومی و بازده کوانتومی نوری بسیار موثر بوده است [۶]. اما در هیچکدام از گزارشات سولفید نقره های سنتز شده دارای لبه جذب قوی در منطقه مادون قرمز نیستند.

لذا در این پژوهش ضمن سنتز نقاط کوانتومی هسته-پوسته سولفید نقره-سولفید روی با جذب قوی در ناحیه نزدیک مادون قرمز که در گزارش اخیرمان چاپ شده است [۴] اقدام به ساخت سلول های خورشیدی حساس شده به این نقاط کوانتومی و اندازه گیری بازده آنها شده است.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

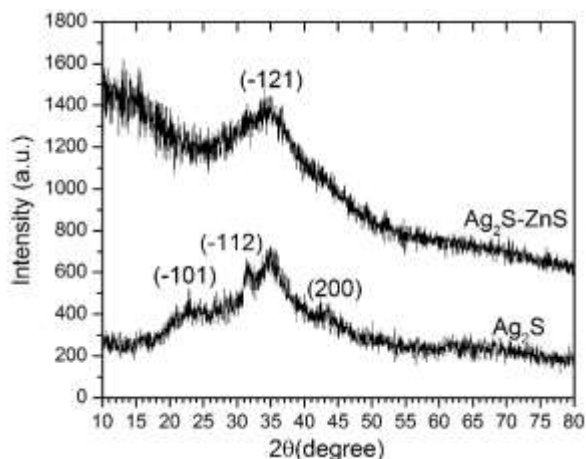
نیترات نقره خالص، تیوسولفات سدیم، هیدروکسید سدیم، هیدروکسید آمونیوم، تیوگلیکولیک اسید، نیترات روی و آب دو بار تقطیر برای ساخت نقاط کوانتومی سولفید نقره-سولفید روی استفاده شده اند. پودر خالص گوگرد، کلرید پتاسیم، هیدروکسید سدیم و سولفید سدیم خالص نیز برای ساخت الکترولیت سلول خورشیدی استفاده شدند. همه مواد از شرکت مرک خریداری شده اند.

خواص نوری نانوذرات با طیف سنجی جذب و نورتابی با استفاده از دستگاه طیف سنج (UV-Vis (avantes با مشخصات (Ava Spec-2048 TEC) تعیین شده است. خواص ساختاری نانوذرات با استفاده الگوی پراش پرتو ایکس به دست

مولار و NaOH ۰/۵ مولار در محلول آب: متانول با نسبت ۳۰:۷۰ حجمی تهیه شد.

۳ نتایج و بحث

شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی سولفید نقره و هسته-پوسته سولفید نقره- سولفید روی را نشان می‌دهد. شکل بوضوح تشکیل ذرات بسیار کوچک نانومتری را بواسطه پهن شدگی شدید طیف پراش نشان می‌دهد. بعلاوه با رشد پوسته سولفید روی این پهن شدگی بیشتر شده و طیف فقط یکی از قله های پراش ساختار مونوکلینیک سولفید نقره (۱۲۱-) را نشان می‌دهد که کاملاً با گزارش کریمی پور و همکاران [۴] همخوانی دارد.



شکل ۱: طیف پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی Ag_2S-ZnS و Ag_2S

با استفاده از رابطه‌ی ذبای-شرر اندازه بلورکها حاصل بدست می‌آید [۷].

رابطه ذبای- شرر:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۴-۸)$$

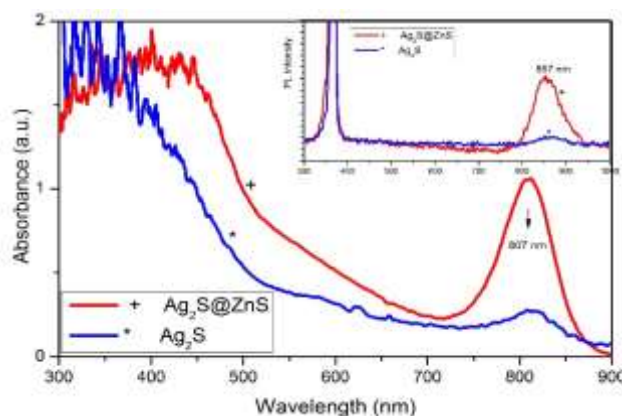
که در این رابطه θ زاویه براگ و λ طول موج اشعه ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر) است. β پهنای قله‌ی پراش در نصف بیشینه (FWHM) است. برای انعکاس براگ از صفحه (۱۲۱-) واقع در ۳۴/۳۵ و ۳۴/۶۵ مربوط به Ag_2S و Ag_2S-ZnS اندازه ذرات بدست آمده ۳/۴ و ۳/۰ نانومتر برای نمونه با Ag_2S

ساخت سلول های خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی سولفید نقره-سولفید روی

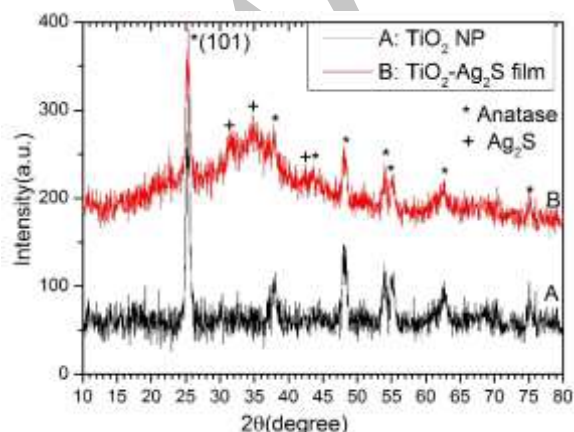
بر روی یک لایه استاندارد FTO یک لایه سدی نازک اکسید تیتانیوم با روش ساده اسپری پیرولیز با استفاده از محلول ۰/۲ مولار تیتانیوم ایزوپروپوکساید در محلول ۲ مولار استیل استون در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد انجام میشود. سپس نانوذرات اکسید تیتانیوم سنتز شده طبق گزارش کریمی پور و همکاران [۷] با استفاده از ۵ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکساید حل شده در ۵۰ میلی لیتر اتانول خالص و با افزودن اولیل آمین به آن و انجام فرایند سل-ژل به مدت ۱۸ ساعت و خشک کردن و کلسینه کردن پودر نهایی در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد بدست آمدند. سپس خمیر اکسید تیتانیوم با استفاده از تریپنول و اتیل سلولز بدست آمد [۷] و با روش دکتریلید یک لایه ۵ میکرومتری مزوپروس از نانوذرات با کلسینه کردن در دمای ۴۹۰ درجه سانتیگراد بدست آمد [۷]. سپس الکتروود مزوپروس در محلول $TiCl_4$ ۴۰ میلی مولار به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه قرار گرفت و سپس با آب و اتانول شسته و خشک شد.

الکتروود فوتوآند در ۲ میلی لیتر محلول نقاط کوانتومی سولفیدنقره-سولفید روی و سولفید نقره تهیه شده از مرحله قبل به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور شد، سپس از محلول خارج شده و با اتانول مازاد محلول شسته شده و در دمای اتاق رها شده تا خشک شود. مزیت کار حاضر این است که نقاط کوانتومی پس از سنتز بر روی فوتوالکتروود اکسید تیتانیوم لود شده اند که خود زمان ساخت و تهیه سلول ها را به این روش بسیار کاهش می‌دهد. این بر خلاف گزارشات رایج است که حساس شدگی با نقاط کوانتومی را با روش سیلار (SILAR) انجام می‌دهند و یک نوآوری این گزارش است. الکتروود شمارنده Cu_2S است. در این فرآیند از روش لایه نشانی سیلار استفاده می‌گردد. در ابتدا شیشه/هادی شفاف در محلول ۰/۵ مولار از $Cu(NO_3)_2$ در اتانول به مدت یک دقیقه قرار می‌گیرد و با اتانول شستشو داده می‌شود. سپس زیرلایه به مدت یک دقیقه دیگر در محلول ۰/۵ مولار از Na_2S در اتانول و آب یون زدایی شده قرار داده میشود و در ادامه دوباره با اتانول شستشو می‌گردد. الکتروولیت سولفور با استفاده از ۰/۵ Na_2S مولار، سولفور ۲ مولار، KCl ۰/۲

شکل ۴ طیف های پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید تیتانیوم سنتز شده برای ساخت فوتوالکترو د سلول نشان دهنده تشکیل ذرات ریز ۲۵-۴۵ نانومتری با تک فاز آاناتاز میباشد. همچنین برای نمونه، طیف پراش لایه مزوپروس اکسید تیتانیوم حساس شده با نقاط کوانتومی سولفید نقره آورده شده که بوضوح جذب موثر این نقاط را در لایه متخلخل اکسید تیتانیوم نشان میدهد. شکل ۵ نیز تصویر سطحی لایه متخلخل اکسید تیتانیوم با ذرات لود شده سولفید نقره را نشان میدهد که فیلم از دانه بندی بسیار منظم، یکنواخت با تخلخل قابل قبول برخوردار است و هیچگونه انباشتگی ناشی از تجمع نقاط کوانتومی سولفید نقره بر روی سطح دیده نمیشود که دلالت بر جذب موثر نقاط کوانتومی در لایه متخلخل اکسید تیتانیوم دارد.

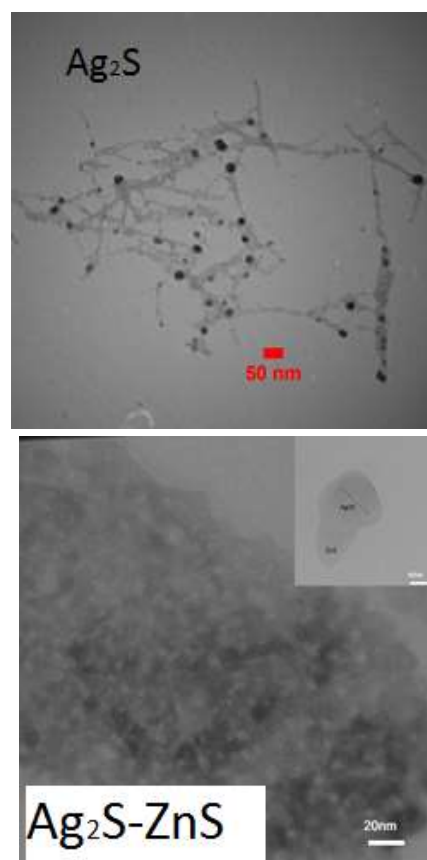


شکل ۳: طیف های جذب و نورتابی (داخل شکل) نقاط کوانتومی Ag_2S و Ag_2S-ZnS



شکل ۴: طیف های پراش پرتو ایکس (A) نانوذرات اکسید تیتانیوم و (B) الکترو د مزوپروس اکسید تیتانیوم پس از جذب نقاط کوانتومی Ag_2S

Ag_2S-ZnS به ترتیب است. تغییر جزئی از بازتاب براگ از صفحه (-۱۲۱) در $34/35$ تا $34/65$ نشانه‌ی فشرده شدن هسته بخاطر شکل گیری ساختار نانوذرات هسته - پوسته می باشد [۴]. عدم حضور الگوی بلوری ZnS به دلیل کوچک بودن سایز ذرات هسته است [۴]. در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی سولفید نقره نشان دهنده اندازه های کوچک این ذرات زیر ده نانومتر می باشد. همچنین تصویر مربوط به هسته-پوسته نشان دهنده وجود سولفید روی و کوچک بودن بیش از حد ذرات است که یک نمونه از تشکیل هسته-پوسته در داخل شکل نمایش داده شده است. شکل ۳ طیف جذب و نورتابی نقاط کوانتومی با و بدون پوسته سولفید روی را نشان میدهد. این طیف ها بوضوح اثر پوسته سولفید روی در از بین بردن تله های سطحی و ظهور قله جذب و گسیل اکسیتونی در منطقه نزدیک مادون قرمز در دمای اتاق که تنها در اثر محدودیت کوانتومی ظاهر میشود را نشان میدهند. قله جذب بسیار قوی اکسیتونی ذرات هسته-پوسته نشان از تشکیل موثر این ذرات نشان میدهد که از ویژگی های گزارش حاضر می باشد [۴].



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی Ag_2S و Ag_2S-ZnS

۱ نشان میدهد که هم جریان مدار کوتاه و هم ولتاژ مدار باز افزایش می یابند. همچنین ضریب پر شدگی نیز افزایش

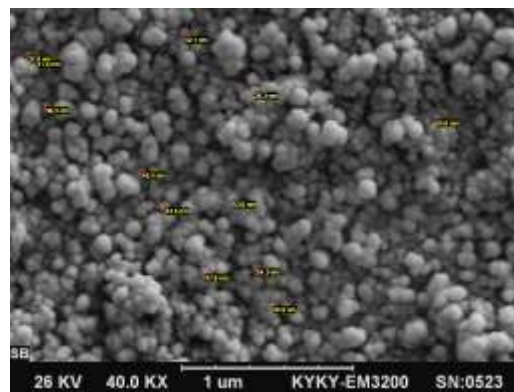
چشمگیری و قابل مقایسه با سولوهای خورشیدی حساس شده با سولفید کادمیوم است. دلیل افزایش ولتاژ مدار باز را میتوان به اندازه گاف نواری سولفید روی و تطابق خوب آن با اکسید تیتانیوم اشاره کرد [۶]. همچنین افزایش بسیار زیاد جریان مدار کوتاه را میتوان به افزایش موثر تراپرد الکترون در سلول، کاهش مقاومت داخلی سلول که در نتیجه پوشش دهی موثر سولفید روی بر روی نقاط کوانتومی سولفید نقره است انتظار داشت. افزایش ده درصدی ثابت پرشدگی را نیز میتوان به جذب موثر نزدیک مادون قرمز هسته-پوسته ها نسبت به نقاط کوانتومی لخت سولفید نقره نسبت داد. در نهایت ملاحظه میشود که ضریب بهره سلول افزایش چشمگیری داشته است که قابل مقایسه با گزارشات مشابه میباشد [۵،۶].

۴ نتیجه گیری

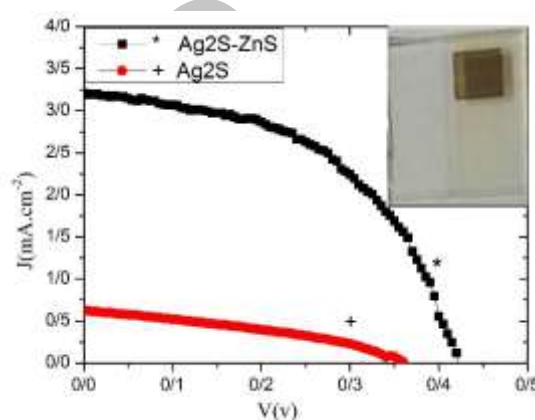
سلول های خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی سولفید نقره و سولفید نقره-سولفید روی با موفقیت با روشی جدید و با لود مستقیم نقاط کوانتومی پس از سنتز آنها ساخته شده اند. این روش بسیار متفاوت با روش مرسوم سیلار و یا روش پیچیده الکتروشیمیایی است و به مراتب از آنها ارزان تر، مقرون به صرفه تر و راحت تر است. نقاط کوانتومی هسته-پوسته دارای جذب قوی در ناحیه مادون قرمز بوده و سلول های خورشیدی تهیه شده از آنها عملکرد بمراتب بهتری را نسبت به نقاط کوانتومی لخت و بدون پوسته سولفید روی نشان دادند.

تشکر و قدردانی

This work has been supported by the Center for International Scientific Studies & Collaboration (CISSC)



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) الکتروود مزوپروس اکسید تیتانیوم پس از جذب نقاط کوانتومی Ag_2S



شکل ۶: مشخصه جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی Ag_2S-ZnS و Ag_2S

جدول ۱: مشخصات فوتولتاییک سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی Ag_2S-ZnS و Ag_2S

Cell	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF (%)
Ag_2S	0.362	0.623	0.087	39
Ag_2S-ZnS	0.424	3.241	0.630	46

شکل ۶ اندازه گیری مشخصه جریان-ولتاژ سلول خورشیدی حساس شده به دو نوع نقاط کوانتومی سولفید نقره و هسته-پوسته سولفید نقره-سولفید روی را نشان می دهد. همانطور که بوضوح دیده میشود در اثر پوشش سطح سولفید روی بر روی نانوذرات سولفید نقره، مشخصه جریان ولتاژ بطور چشمگیری ارتقاء می یابد. مولفه های استخراج شده از این سلول ها در جدول

[1] Xiaoliang Zhang , Carl Hägglund , and Erik M. J. Johansson, “Electro-Optics of Colloidal Quantum Dot Solids for Thin-Film Solar Cells” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26,1253–1260, 2016.

[2] M Samadpour, Z Ghane, N Ghazyani, F Tajabadi and N Taghavinia, “Monolithic quantum dot sensitized solar cells” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vo.46, 1-7,2013.

[3] H. Shena, X. Jiaoa,D.Oronb, J. Lic, H. Lin, “Efficient electron injection in non-toxic silver sulfide (Ag₂S) sensitized solar cells”, *Journal of Power Sources*, Vol. 240, 8-13, 2013.

[4] M. Karimipour, N. Moradi, M. Molaei, “Strong NIR luminescent Ag₂S@ZnS core-shells synthesized by a novel one pot pulsed microwave irradiation” *J. Lumin.*,vol.182, 192-197, 2016.

[5] C.Chen, Y. Xie, G. Ali, S. H. Yoo, S. Oh Cho “Improved conversion efficiency of Ag₂S quantum dot-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes with a ZnO recombination barrier layer.” *Nanoscale Research Letters* vol. 6:462, 1-9, 2011.

[6] A. Tubtimtae , K. Wu , H. Tung, M.Way Lee, G.J. Wang “Ag₂S quantum dot-sensitized solar cells” *Electrochem. Commun.* Vol.12 , 1158–1160, 2010.

[7] M. Karimipour, S. Mashhoun, M. Mollaei, M. Molaei, N. Taghavinia, A simple low pressure method for the synthesis of TiO₂ nanotubes and nanofibers and their application in DSSCs. *Electron.Mater. Lett.* Vol. 11, 625–632 ,2015.

Archive of SID