

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

مطالعه عملکرد سلول‌های خورشیدی نانوساختار

تحت تابش خورشید و در حضور شبیه‌ساز خورشید

نرگس جلیلی ایزدی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

شهریور ۱۳۹۴

این دست نوشته خاکی تقدیم به

فرشتگان بی همتای زندگی ام؛

مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

و پدرم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم

دوستان دارم

تقدیر و تشکر

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بی کران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دیبچه اندیشه‌های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سیاه‌سار بنده نوازی ملیش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یارگیرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی‌رسید.

در ابتدا از زحمات بی‌منت و سخاوتمندانه، راهنمایی‌های بی‌دین و ارزشمند استاد گرامی جناب آقای دکتر حمید حراتی زاده، که مسئولیت راهنمایی پایان نامه اینجانب را بر دوش کشیدند بسیار سپاسگزارم و برای ایشان از ایندیکتاشادی و موفقیت روزافزون را آرزو مندم.

هم‌چنین از استیاد محترم جناب آقای دکتر اردیانیان از دانشگاه دامغان و دکتر رحمانی هم که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده داشتند سپاسگزارم.

از کلیه اساتید گروہ فیزیک دانشگاه شاهرود که افتخار شاکردی در محضرشان را دارم؛ از آقایان پروفسور عشتی، دکتر قاضی، دکتر حامی پیلرود، دکتر ایزدی فرو دکتر مولاروی سپاسگزارم.

از جناب آقای مهندس عسکری که در امور آزمایشگاه صمیمانه یاری و راهنمایی کردند بسیار سپاسگزارم و برای ایشان آرزوی موفقیت

دارم.

و در انتها لازم می دانم از دوستان عزیزم فرشید و علی (آبانی) به خاطر همدلی و همراهی و راهنمایی های مفیدشان در طول انجام این پایان نامه

سپاسگزارم و از دوستان خوبم؛ مصطفی، مجید، بهاره، یاشار، میثاق، زهرا، ندا، صادق و آقای مهرداد نجفی به خاطر تمامی محلات خوب با

هم بودن تشکر و قدردانی می کنم.

ممنونم و دوستان دارم

نرگس جلیلی ایزدی (شهریور ۱۳۹۴)

تعهد نامه

اینجانب **نرگس جلیلی ایزدی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانو فیزیک** دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه **مطالعه عملکرد سلول‌های خورشیدی نانوساختار تحت تابش خورشید و در حضور شبیه‌ساز خورشید تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده** متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ: ۱۳۹۴/۰۶/۳۱

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSCs)، متشکل از فوتوالکترود با پوششی از مولکول‌های رنگدانه، الکترود مقابل از جنس پلاتین و الکترولیت اکسایشی-کاهشی I^- / I_3^- می‌باشد که به روش دکتر بلید بر روی شیشه‌ی رسانا لایه‌نشانی می‌شوند. اساس کار این سلول‌ها، که هزینه‌ی تهیه‌ی مواد اولیه و ساخت آن‌ها پایین است بر مبنای جدایش الکترون از سطح رنگدانه در اثر تابش فوتون می‌باشد.

در این پایان‌نامه در ابتدا نمونه‌هایی از سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای تک‌لایه و دولایه، برپایه‌ی فوتوالکترودهایی متشکل از نانوساختارهای ZnO ، TiO_2 و SnO_2 ساخته شدند. سپس نمونه‌های ساخته شده در روزهای مختلفی از سال و با شرایط آب و هوایی متفاوت در شهر شاهرود تحت تابش خورشید، و به کمک آنالیزور نور خورشید (Solar Module Analyzer) مشخصه‌یابی شده و پارامترهای فوتوولتاییک آن‌ها تعیین شد. با توجه به این که مشخصه‌یابی سلول‌ها تحت تابش خورشید به عوامل متعددی از جمله موقعیت جغرافیایی، میزان رطوبت، شرایط آب و هوایی و ساعات اندازه‌گیری وابسته بوده و تکرارپذیر نمی‌باشد، بنابراین برای مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی نیاز به ایجاد یک حالت استاندارد و قابل تکرار است که بتوان تمامی شرایط را در آن شبیه‌سازی کرد. به همین دلیل از شبیه‌ساز خورشید برای انجام مشخصه‌یابی سلول‌ها استفاده شد.

در مرحله‌ی بعد نمونه‌های ساخته شده تحت تابش طیف AM 1.5 G شبیه‌ساز خورشیدی قرار گرفته و پارامترهای جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازدهی نمونه‌ها تعیین و منحنی جریان-ولتاژ (I-V) سلول‌ها رسم شد. در بین نمونه‌های ساخته شده سلول مبتنی بر فوتوالکترود متشکل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با ضخامت زیاد دارای بیشترین بازدهی در حدود ۴/۵۹٪ می‌باشد.

کلمات کلیدی: سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، نانوساختارها، شبیه‌ساز خورشیدی، منحنی جریان-ولتاژ

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1- N. Jalili Izadi, H. Haratizadeh, M. Najafi, (2015), "Dye sensitized solar cells based on nanoparticle TiO_2 / ZnO nanosheets double layers photoanode" 2nd International Conference and Exhibition on Solar Energy (ICESE), 30-31 August 2015, University of Tehran, Tehran, Oral presentation.

2- N. Jalili Izadi, H. Haratizadeh, (2015), "Absorption time effect of the dye solution in dye sensitized solar cells based on SnO_2 nanoparticle photoanode" 2nd International Conference and Exhibition on Solar Energy (ICESE), 30-31 August 2015, University of Tehran, Tehran, Oral presentation.

۳- جلیلی ایزدی، نرگس؛ هراتی زاده، حمید؛ نجفی، مهرداد، (۱۳۹۴)، "استفاده از اکسید روی آلایش یافته

به عنوان الکتروود نوری سلول های خورشیدی نانوساختاری رنگدانه ای"، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، ۵-۲

شهریور ماه ۱۳۹۴، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

فهرست مطالب

فصل اول: انرژی خورشیدی

عنوان	صفحه
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ انرژی های نو و تجدیدپذیر.....	۳
۳-۱ انرژی خورشیدی.....	۴
۱-۳-۱ نحوه ی توزیع تابش خورشید بر سطح زمین.....	۶
۲-۳-۱ تابش انرژی خورشید در ایران.....	۶
۴-۱ اهمیت توجه به انرژی خورشیدی.....	۸
۵-۱ مزایا و معایب انرژی خورشیدی.....	۹
۶-۱ کاربردهای انرژی خورشیدی.....	۱۰
۱-۶-۱ استفاده از انرژی حرارتی خورشید.....	۱۱
۲-۶-۱ پدیده ی فوتوولتاییک و اساس تبدیل انرژی در آن.....	۱۲
۸-۱ جمع بندی.....	۱۴

فصل دوم: سلول های خورشیدی نانوساختاری

۱-۲	مقدمه.....	۱۶
۲-۲	تاریخچه ی سلول های خورشیدی.....	۱۶
۳-۲	سلول های خورشیدی و انواع آن.....	۱۸
۱-۳-۲	سلول های خورشیدی نسل اول.....	۱۸
۲-۳-۲	سلول های خورشیدی نسل دوم.....	۲۰
۳-۳-۲	سلول های خورشیدی نسل سوم.....	۲۱
۴-۲	سلول های خورشیدی رنگدانه ای.....	۲۲
۱-۴-۲	تاریخچه ی سلول های فوتوالکتروشیمیایی.....	۲۲
۲-۴-۲	اجزای مختلف سلول خورشیدی رنگدانه ای.....	۲۴
۱-۲-۴-۲	زیرلایه.....	۲۴
۲-۲-۴-۲	فوتوالکترود.....	۲۴
۳-۲-۴-۲	رنگدانه.....	۲۵
۴-۲-۴-۲	الکترولیت.....	۲۶
۵-۲-۴-۲	الکتروود مقابل.....	۲۷
۶-۲-۴-۲	بستن سلول.....	۲۷

- ۳-۴-۲ ساختار و اصول عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای..... ۲۸
- ۴-۴-۲ سازوکار سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای..... ۲۹
- ۱-۴-۴-۲ واکنش ۱ و ۲: تزریق الکترون و بازگشت رنگدانه به حالت پایه..... ۲۹
- ۲-۴-۴-۲ واکنش ۳: کاهش رنگدانه‌ی اکسید شده..... ۳۰
- ۳-۴-۴-۲ واکنش ۴: انتقال بار در فیلم اکسید مزومتخلخل..... ۳۰
- ۴-۴-۴-۲ واکنش ۵ و ۶: باز ترکیب الکترون‌ها با رنگدانه‌ی اکسید شده یا جفت اکسایشی - کاهش الکترولیت..... ۳۱
- ۵-۴-۴-۲ واکنش ۷: کاهش الکترولیت در الکتروود جمع‌کننده..... ۳۱
- ۵-۲ مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به کمک آنالیز جریان - ولتاژ..... ۳۲
- ۱-۵-۲ اندازه‌گیری بازده..... ۳۳
- ۲-۵-۲ ضریب پرشدگی (ضریب عملکرد بهینه)..... ۳۴
- ۳-۵-۲ چگالی جریان مدار کوتاه..... ۳۴
- ۴-۵-۲ ولتاژ مدار باز..... ۳۴
- ۶-۲ جمع‌بندی..... ۳۵

فصل سوم: آشنایی با نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع (برخی از روش های رشد و مشخصه یابی)

- ۱-۳ مقدمه..... ۳۸
- ۲-۳ دی اکسید تیتانیوم..... ۳۸
- ۱-۲-۳ نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم..... ۴۰
- ۳-۳ اکسید روی..... ۴۱
- ۱-۳-۳ نانوساختارهای اکسید روی..... ۴۳
- ۴-۳ اکسید قلع..... ۴۳
- ۱-۴-۳ نانوساختارهای اکسید قلع..... ۴۴
- ۵-۳ برخی از روش های رشد نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع..... ۴۵
- ۱-۵-۳ رشد نانوساختارها از فاز بخار..... ۴۵
- ۱-۱-۵-۳ رشد از فاز بخار فیزیکی..... ۴۶
- ۲-۱-۵-۳ رشد از فاز بخار شیمیایی..... ۴۷
- ۱-۲-۱-۵-۳ رسوب دهی از فاز بخار شیمیایی حرارتی (Thermal CVD)..... ۴۸
- ۲-۲-۱-۵-۳ رسوب دهی شیمیایی بخار آلی فلزی (MOCVD)..... ۴۸
- ۲-۵-۳ رشد نانوساختارها به روش رسوب محلول..... ۴۹

۴۹.....	۱-۲-۵-۳ فرایند رشد هیدروترمال.....
۵۰.....	۲-۲-۵-۳ روش سل - ژل.....
۵۱.....	۶-۳ روش‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها.....
۵۱.....	۱-۶-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۵۳.....	۲-۶-۳ طیف پراش پرتو ایکس (XRD).....
۵۶.....	۷-۳ مروری بر مقالات.....
۵۶.....	۱-۷-۳ بررسی خواص اپتیکی ساختارهای نانومتخلخل دی‌اکسید تیتانیوم و میزان بازدهی در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای.....
۵۶.....	۲-۷-۳ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر مبنای آرایه‌های نانوسوزنی هسته- پوسته SnO_2 / ZnO.....
۶۰.....	۶۰.....
۶۶.....	۸-۳ جمع‌بندی.....

فصل چهارم: معرفی شیشه‌ساز خورشیدی

۶۸.....	۱-۴ مقدمه.....
۶۸.....	۲-۴ طیف‌های تابشی خورشید.....
۷۰.....	۱-۲-۴ طیف AM 1.5.....
۷۱.....	۳-۴ شیشه‌ساز خورشید.....

۷۲.....	۴-۳-۱ انواع شبیه سازهای خورشیدی
۷۳.....	۴-۳-۲ اجزای یک شبیه ساز
۷۴.....	۴-۴ کلاس بندی شبیه سازها
۷۵.....	۴-۵ نمونه هایی از شبیه سازهای تولید شده در کشور
۷۵.....	۴-۵-۱ شبیه ساز مدل III-S 210 Plus
۷۶.....	۴-۵-۲ شبیه ساز مدل SIM-1000

فصل پنجم: ساخت و مشخصه یابی سلول های خورشیدی رنگدانه ای تحت شرایط تابش خورشید و شبیه ساز خورشیدی

۷۸.....	۵-۱ مقدمه
۷۸.....	۵-۲ مراحل ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای بر مبنای فوتوالکترود استاندارد دی اکسید تیتانیوم
۸۲.....	۵-۳ ساخت سلول های حساس شده با رنگ بر مبنای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم
۸۵.....	۵-۴ ساخت سلول های حساس شده با رنگ بر مبنای نانوکره های اکسید روی
۸۷.....	۵-۵ ساخت سلول های حساس شده با رنگ بر مبنای نانوذرات اکسید قلع
۸۹.....	۵-۶ مشخصه یابی سلول های خورشیدی ساخته شده تحت تابش خورشید
۹۱.....	۵-۶-۱ نتایج حاصل از مشخصه یابی سلول های خورشیدی ساخته شده تحت تابش خورشید

۷-۵ مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده در حضور شبیه‌ساز خورشیدی..... ۹۵

۷-۵-۱ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده در حضور شبیه‌ساز

خورشیدی..... ۹۶

نتیجه‌گیری..... ۱۰۳

پیشنهادات جهت مطالعات و تحقیقات تکمیلی..... ۱۰۵

منابع..... ۱۰۶

فهرست شکل‌ها

فصل اول

- شکل ۱-۱: شکل ۱-۱: خورشید و فرایندهای همجوشی..... ۵
- شکل ۱-۲: نمودار تابش متوسط سالیانه‌ی خورشید بر نقاط مختلف کره‌ی زمین (کیلوات ساعت بر مترمربع)..... ۶
- شکل ۱-۳: توزیع تابش سالیانه‌ی انرژی خورشید بر هر مترمربع از سطح زمین در ایران..... ۷
- شکل ۱-۴: پیش‌بینی نیاز انرژی کره‌ی زمین و مقایسه‌ی کشورهای عضو و غیر عضو سازمان همکاری و توسعه‌ی اقتصادی..... ۸
- شکل ۱-۵: میزان رشد سیستم‌های فوتوولتایک بر حسب مگاوات در سال‌های اخیر..... ۹
- شکل ۱-۶: (الف) باز ترکیب الکترون - حفره و تولید نور ب) واکنش فوتوکاتالیستی الکترون - حفره‌ی جدا شده، بر روی سطح ماده ج) جدایش الکترون - حفره و تولید جریان..... ۱۴

فصل دوم

- شکل ۲-۱: عملکرد یک سلول خورشیدی سیلیکونی..... ۱۹
- شکل ۲-۲: پیش‌بینی جایگاه انواع سلول‌های خورشیدی تا سال ۲۰۳۰..... ۲۲

- شکل ۲-۳: سازوکار عملکرد سلول فوتوالکتروشیمیایی با الکتروود کار الف) نیم رسانای نوع n ب) نیم رسانای نوع p (O/R) جفت اکسایش و کاهش e^- الکترون و h^+ حفره [۲۴]..... ۲۳
- شکل ۲-۴: طرحواره‌ای از یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای [۳۹]..... ۲۶
- شکل ۲-۵: نمودار انرژی در یک DSSC. مسیرهای ممکن برای انتقال الکترون [۳۹]..... ۲۸
- شکل ۲-۶: طرحواره‌ای از انتقالات الکترون در DSSC تحت تابش. زمان‌ها برای یک سلول با رنگدانه‌ی بر پایه روتنیم و الکتروولیت (دید/ تری دید) می‌باشد [۳۹]..... ۲۹
- شکل ۲-۷: ساختار شیمیایی رنگدانه‌های بر پایه‌ی کمپلکس‌های روتنیم [۶۰]..... ۳۱
- شکل ۲-۸: شار فوتونی طیف AM 1.5 G در 1000 W/m^2 ۳۲
- شکل ۲-۹: طرحواره‌ای از منحنی جریان - ولتاژ..... ۳۳

فصل سوم

- شکل ۳-۱: ساختارهای بلوری TiO_2 در فاز، الف) آناتاز، ب) روتایل و ج) بروکیت..... ۳۹
- شکل ۳-۲: برخی از نانوساختارهای TiO_2 گزارش شده توسط محققین [۸۴-۸۰]..... ۴۱
- شکل ۳-۳: طرحواره‌ای از ساختار ورتزایت اکسید روی [۸۶]..... ۴۲
- شکل ۳-۴: تصویر SEM نانومیله‌های کروی شکل اکسید روی رشد داده شده به روش هیدروترمال [۸۵]..... ۴۳
- شکل ۳-۵: ساختار بلوری تتراگونال اکسید قلع (اتم‌های کوچک‌تر اتم قلع و اتم‌های بزرگ‌تر اتم اکسیژن هستند)..... ۴۴
- شکل ۳-۶: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (a) نانوسیم‌های مربعی، (b) نانوجل‌ها و نانوتوپ‌ها، (c)

- نانوسیم‌ها بر روی زیرلایه TCO و (d) تویی از نانوسیم‌ها [۸۸]..... ۴۵
- شکل ۷-۳: طرحواره‌ای از سازوکار فرایند کندوپاش..... ۴۷
- شکل ۸-۳: نانوساختارهای اکسید قلع رشد یافته در دماهای مختلف زیرلایه، (الف) ۶۰۰، (ب) ۷۰۰ و (ج) ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد [۹۲]..... ۴۹
- شکل ۹-۳: مراحل رشد مواد به روش سل-ژل [۹۳]..... ۵۱
- شکل ۱۰-۳: سازوکارهای مختلف در اثر برخورد باریکه‌ی الکترونی به سطح نمونه در مشخصه‌یابی SEM..... ۵۲
- شکل ۱۱-۳: طرحواره‌ای از شبکه‌ی بلوری و پرتوهای بازتاب شده از صفحات متوالی..... ۵۴
- شکل ۱۲-۳: تاثیر اندازه‌ی دانه بر شکل تابع شدت پیک..... ۵۵
- شکل ۱۳-۳: منحنی‌های جریان- ولتاژ سلول‌های ساخته شده با نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم..... ۵۷
- شکل ۱۴-۳: طیف XRD به دست آمده از نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم..... ۵۴
- شکل ۱۵-۳: تصاویر TEM ثبت شده از نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم..... ۵۹
- شکل ۱۶-۳: طیف FT-IR به دست آمده از نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم بعد از جذب رنگدانه..... ۵۹
- شکل ۱۷-۳: تصاویر ثبت شده AFM و EFM از نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم قبل و بعد از جذب رنگدانه..... ۶۰
- شکل ۱۸-۳: تصاویر SEM ثبت شده از نانوسوزن‌های ZnO/SnO₂، (الف) از سطح نمونه و (ب) از سطح مقطع..... ۶۲

شکل ۳-۱۹: تصاویر SEM ثبت شده از نمونه‌های بدون NH_4F (الف) از سطح نمونه و (ب) از سطح مقطع..... ۶۲

شکل ۳-۲۰: تصاویر SEM تهیه شده از سطح نمونه‌ها با اضافه کردن محلول NH_4F (الف) ۰/۱ مولار و (ب) ۰/۲ مولار..... ۶۳

شکل ۳-۲۱: تصاویر، (الف) TEM و (ب) HRTEM ثبت شده از نانوسوزن‌های ZnO/SnO_2 ۶۴

شکل ۳-۲۲: طیف جذب اپتیکی نانوسوزن‌های ZnO/SnO_2 ۶۴

شکل ۳-۲۳: منحنی‌های جریان-ولتاژ نانومیله‌های ZnO ، نانوسوزن‌های ZnO و ZnO/SnO_2 ۶۵

فصل چهارم

شکل ۴-۱: تابش خورشیدی مسطح خارج از جو زمین ($\text{AM } 0$) طیف جسم سیاه و طیف مرجع خورشیدی استاندارد ($\text{AM } 1.5 \text{ G}$)..... ۶۹

شکل ۴-۲: طرحواره‌ای از شرایط تولید طیف‌های استاندارد خورشید..... ۶۹

شکل ۴-۳: طرحواره‌ای از شرایطی که طیف استاندارد $\text{AM } 1.5$ تولید می‌کند..... ۷۱

شکل ۴-۴: شبیه‌ساز مدل III-S 210 Plus شرکت نانوشات..... ۷۵

شکل ۴-۵: شبیه‌ساز مدل SIM-1000 شرکت شریف سولار..... ۷۶

فصل پنجم

- شکل ۵-۱: مراحل حرارت‌دهی زیرلایه‌ها درون کوره..... ۸۰
- شکل ۵-۲: تصویری از کوره جعبه‌ای شرکت آذر مدل F11L 1500..... ۸۱
- شکل ۵-۳: نمونه‌ای از سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده..... ۸۲
- شکل ۵-۴: تصویر SEM گرفته شده از سطح مقطع فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۱ در مقیاس ۵ میکرومتر..... ۸۳
- شکل ۵-۵: تصویر SEM تهیه شده از سطح مقطع فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۳ در مقیاس ۵ میکرومتر..... ۸۴
- شکل ۵-۶: تصاویر SEM گرفته شده از الف) میکروکره‌ها در مقیاس ۵ میکرومتر و ب) نانورقه‌ها در مقیاس ۲ میکرومتر..... ۸۵
- شکل ۵-۷: تصاویر SEM تهیه شده برای فوتوالکترود دولایه‌ای متشکل از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و نانورقه‌های اکسید روی: الف) در مقیاس ۱۰ میکرومتر . ب) در مقیاس ۲ میکرومتر..... ۸۶
- شکل ۵-۸: تصاویر SEM ثبت شده از فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۱۰ الف) در مقیاس ۵ میکرومتر و ب) در مقیاس ۲ میکرومتر..... ۸۸
- شکل ۵-۹: تصاویر SEM ثبت شده از فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۱۱ الف) در مقیاس ۵ میکرومتر و ب) در مقیاس ۲ میکرومتر..... ۸۹
- شکل ۵-۱۰: دستگاه Solar Module Analyzer مدل Prova 200..... ۹۰
- شکل ۵-۱۱: Light Meter مدل LX-1108..... ۹۰

شکل ۵-۱۲: شبیه‌ساز طیف خورشیدی شرکت شریف سولار مدل SIM-1000..... ۹۶

شکل ۵-۱۳: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳..... ۹۷

شکل ۵-۱۴: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف) ۴ و ب) ۵..... ۹۹

شکل ۵-۱۵: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف) ۶، ب) ۷ و ج) ۸..... ۱۰۰

شکل ۵-۱۶: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف) ۹، ب) ۱۰ و ج) ۱۱..... ۱۰۲

فهرست جداول

فصل سوم

جدول ۱-۳: پارامترهای به دست آمده از منحنی جریان- ولتاژ سلول‌های ساخته شده با نانوذرات و نانو ساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم..... ۵۷

جدول ۲-۳: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر نانومیله‌های ZnO، نانو سوزن‌های ZnO و ZnO/ SnO₂ با طول مشابه..... ۶۶

فصل چهارم

جدول ۱-۴: میزان تابش طیفی انجمن ASTM برای سه طیف استاندارد [۹۴]..... ۷۰

جدول ۲-۴: مشخصات مورد نیاز برای کلاس‌بندی شبیه‌سازها با توجه به استانداردهای ASTM [۹۴]..... ۷۴

فصل پنجم

جدول ۱-۵: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۱، ۲ و ۳ تحت تابش خورشید در شهر شاهرود..... ۹۱

جدول ۵-۲: پارامترهای فوتولتایک سلول‌های شماره‌ی ۴ و ۵ تحت تابش خورشید در شهر

شاهرود.....۹۲

جدول ۵-۳: پارامترهای فوتولتایک سلول‌های شماره‌ی ۶، ۷ و ۸ تحت تابش خورشید در شهر

شاهرود.....۹۳

جدول ۵-۴: پارامترهای فوتولتایک سلول‌های شماره‌ی ۹، ۱۰ و ۱۱ تحت تابش خورشید در شهر

شاهرود.....۹۴

جدول ۵-۵: پارامترهای فوتولتایک سلول‌های ۱، ۲ و ۳ تحت تابش طیف

AM1.5G.....۹۷

جدول ۵-۶: پارامترهای فوتولتایک سلول‌های شماره‌ی ۴ و ۵ تحت تابش طیف AM 1.5 G.....۹۸

جدول ۵-۷: پارامترهای فوتولتایک سلول‌های شماره‌ی ۶، ۷ و ۸ تحت تابش طیف AM 1.5 G.....۱۰۰

جدول ۵-۸: پارامترهای فوتولتایک سلول‌های شماره‌ی ۹، ۱۰ و ۱۱ تحت تابش طیف

AM1.5G.....۱۰۱

فصل اول

انرژی خورشیدی

با افزایش جمعیت جهان در ۱۵۰ سال اخیر و تقاضای بیشتر انرژی برای زندگی راحت‌تر، مصرف انرژی نیز روز به روز در حال افزایش است. به گونه‌ای که بر اساس پیش‌بینی‌های انجام شده تقاضای جهانی انرژی تا سال ۲۰۵۰ به بیش از دو برابر مصرف فعلی خواهد رسید (یعنی از $10^{12} \times 13$ وات به $10^{12} \times 30$ وات افزایش خواهد یافت) [۱]. بنابراین با توجه به رشد نرخ مصرف انرژی و محدود بودن منابع متداول انرژی، در آینده‌ای نه چندان دور با بحران کمبود انرژی مواجه خواهیم شد. در حال حاضر مهم‌ترین منابع تولید انرژی شامل سوخت‌های فسیلی (نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی) و هم‌چنین انرژی‌های هسته‌ای است. بیش از ۸۰ درصد از کل مصرف جهانی انرژی، از سوخت‌های فسیلی و تنها حدود ۱۰ درصد از انرژی‌های هسته‌ای تامین می‌شود [۲ و ۳].

به دنبال افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی به ویژه در جوامع صنعتی و شهرهای بزرگ، گازهای سمی و پسماندهای حاصل از احتراق این سوخت‌ها به طور محسوسی افزایش یافته و اثرات مخرب زیادی را بر محیط زیست گذاشته است. از مهم‌ترین این آثار می‌توان به مواردی چون انتشار گاز دی‌اکسید کربن و آلودگی هوا (سالانه حدود $10^{12} \times 20$ kg دی‌اکسید کربن در اثر احتراق سوخت‌های فسیلی وارد اتمسفر می‌شود و گیاهان از جذب این مقدار دی‌اکسید کربن عاجزند)، باران‌های اسیدی، افزایش نسبتاً زیاد اثرات گلخانه‌ای (که باعث افزایش دمای سطح زمین بین ۰/۶ تا ۰/۷ درجه‌ی سانتی‌گراد تا سال ۲۱۰۰ می‌شود) و گرم شدن زمین اشاره نمود [۴]. این تغییر دما در حال افزایش بوده و در دهه‌های آینده احتمالاً شاهد بلایای طبیعی و اثرات ویران‌کننده‌ی جبران‌ناپذیری در زمین برای انسان‌ها و دیگر علائم حیات خواهیم بود. از طرفی سوخت‌های فسیلی نتیجه‌ی فرایند فوتوسنتز بوده و در طول سالیان دراز تولید می‌شوند، بنابراین شکل‌گیری این گونه سوخت‌ها از نظر زمین‌شناسی رویدادی است که تنها یک بار رخ می‌دهد. به طور مثال بیشتر از ۱۰۰ میلیون سال لازم است تا سوخت‌های فسیلی موجود، دوباره تولید شوند. پس باید به آن‌ها به عنوان

ذخایر محدود نگرست که دیر یا زود به اتمام می‌رسند [۵].

اما استفاده از انرژی‌های هسته‌ای نیز به عنوان جانشینی برای سوخت‌های فسیلی چندان موفقیت‌آمیز نبوده است. پسماندهای هسته‌ای با رادیواکتیویته بالا نیمه‌عمری در حدود چندین هزار سال دارند (برای مثال نیمه‌عمر پلوتونیوم ۱۲۵۰۰ سال است)، و حداقل باید در طول این مدت به طور کامل محافظت شوند. بنابراین راکتورهای هسته‌ای به سیستم‌های ایمنی بسیار قوی برای جلوگیری از شرایط فوق بحرانی نیازمندند [۶]. در نتیجه، با توجه به هزینه‌های سنگین برای ساخت نیروگاه‌های هسته‌ای به دلیل موارد امنیتی و تشعشعات خطرناک، این جایگزین هم زیاد مقرون به صرفه نیست. از طرفی سوخت‌های هسته‌ای نیز مانند سوخت‌های فسیلی جز منابع تجدیدپذیر محسوب نمی‌شوند.

بنابراین به دلیل حساسیت‌هایی که در زمینه‌ی مسائل زیست محیطی و کاهش وابستگی به انرژی هسته‌ای و سوخت‌های فسیلی وجود دارد و همچنین نیاز جدی آینده به انرژی‌های پایان‌ناپذیر، جهت‌گیری مصرف انرژی جهان به سمت انرژی‌های تجدیدپذیر خواهد بود.

۱-۲ انرژی‌های نو و تجدیدپذیر^۱

با افزایش جمعیت و گسترش و پراکندگی آن و نیز همگام با نیاز روز افزون به انرژی، وابستگی انسان به سوخت‌های فسیلی روز به روز بیشتر می‌شد و با پیشرفت علم و فناوری و ساخت ماشین‌ها و ابزارهای گوناگون و به ویژه با رخ دادن انقلاب صنعتی، بکارگیری سوخت‌های فسیلی به اوج خود رسید. اما در کنار این پیشرفت‌ها، رفته رفته بشر دریافت که گذشته از محدود بودن انرژی‌های فسیلی، بهره‌گیری از این انرژی‌ها نیز چندان بدون هزینه نخواهد بود و دیری نپایید که پیامدهای ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی، خود به چالشی تازه برای جوامع انجامید.

امروزه عوامل بسیاری از جمله گسترش فزاینده‌ی نیاز به انرژی، محدودیت منابع فسیلی،

¹ Renewable

آلودگی‌های زیست محیطی و بسیاری دیگر از عوامل، سبب رویکرد دوباره‌ی علم به انرژی‌های تجدیدپذیر طبیعی شد. منابع انرژی تجدیدپذیر، منابع طبیعی هستند که نه تمام می‌شوند و نه اثرات زیان‌آور زیست محیطی دارند. انرژی‌های تجدیدپذیر به طور کلی شامل انرژی باد، انرژی آب (انرژی جزر و مد و انرژی پتانسیل رودخانه‌ها)، انرژی زمین گرمایی^۱، انرژی زیست توده^۲ (سوخت‌های گیاهی) و از همه مهم‌تر انرژی خورشیدی می‌باشد. اغلب انرژی‌های تجدیدپذیر در عین تمیز بودن دارای کاستی‌های مخصوص به خود نیز می‌باشند. به عنوان مثال توربین‌های بادی مساحت زیادی را اشغال می‌نمایند (تقریباً مساحتی برابر با ۷ هکتار) و همچنین توربین‌های آبی به مکان‌های خاصی که دارای جریان‌های آب سطحی مانند رودخانه‌های مرتفع و آبشارها می‌باشند، نیاز دارند.

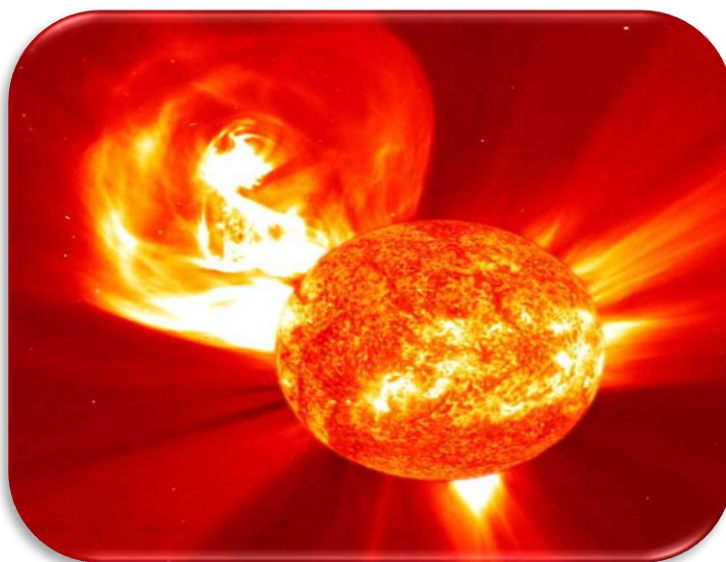
۱-۳ انرژی خورشیدی

خورشید یک راکتور هسته‌ای طبیعی بسیار عظیم است، که تامین‌کننده‌ی انرژی لازم برای زندگی موجودات زنده روی زمین است. در هر روز حدود ۳۵۰ میلیارد تن از جرم خورشید به تابش تبدیل می‌شود. میزان دما در مرکز خورشید حدود ۱۵ میلیون درجه‌ی کلون می‌باشد که از سطح آن با حرارتی نزدیک به ۵۸۰۰ درجه‌ی کلون و به صورت امواج الکترومغناطیسی در فضا منتشر می‌شود [۷]. در طول مسیر طولانی بین خورشید و زمین، مقدار زیادی از نور و گرمای خورشید از دست می‌رود، اما همان مقداری که به زمین می‌رسد، کافی است تا شرایط مناسبی را برای موجودات زنده فراهم آورد. انتقال انرژی خورشید به فضای اطراف به دلیل تابش جسم سیاه انجام می‌گیرد. توان انرژی تابشی کل و شار انرژی تابشی از سمت خورشید به فضای خارج به ترتیب 10^{26} W و $3/84 \times 10^{12} \text{ W/Km}^2$ می‌باشد [۸]. از این میزان انرژی، شار انرژی دریافتی زمین از خورشید در نزدیکی جو زمین ۱/۳ کیلووات بر مترمربع می‌باشد که با احتساب میزان تابش جسم سیاه زمین در حال تعادل با انرژی دریافتی از خورشید، دمای میانگین زمین ۲۷۵ درجه‌ی کلون محاسبه می‌شود

¹ Geothermal

² Biomass

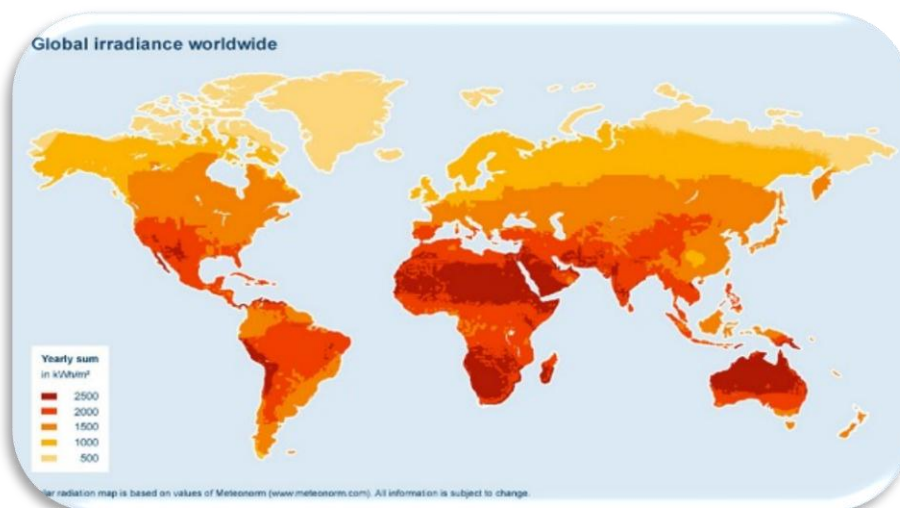
[۹]. انرژی خورشید از همجوشی (گداخت) هسته‌ای هیدروژن و هلیوم در اعماق هسته‌ی آن تامین می‌شود (شکل (۱-۱)). ابتدا یک اتم هیدروژن و دو پروتون با هم برخورد کرده و اتم دوتریوم را به همراه یک ذره‌ی الکتریکی خنثی به نام نوترینو و تابش پرتوی گاما به وجود می‌آورند. سپس دوتریوم با پروتون سومی برخورد کرده و اتم هلیوم را همراه تابش گاما ایجاد می‌کند. در واکنش سوم نیز دو ایزوتوپ هلیوم با هم برخورد کرده و پس از بازآرایی به ایزوتوپی دیگر، پرتوی گاما تابش می‌کنند. خورشید نه تنها تامین‌کننده‌ی دما و شرایط آب و هوایی کره‌ی زمین می‌باشد، بلکه به واسطه‌ی ساز و کار فوتوسنتز در گیاهان تامین‌کننده‌ی انرژی مورد نیاز تمامی موجودات زنده در زمین به شمار می‌رود [۱۰]. در نتیجه از انرژی خورشید می‌توان به عنوان یک انرژی پاک، بدون آلودگی (در مقایسه با سوخت‌های فسیلی)، رایگان و قابل دسترس در همه جا استفاده کرد. طبق برآوردهای علمی خورشید به عنوان یک منبع بی‌پایان انرژی تا پنج میلیارد سال آینده می‌تواند حلال مشکلات موجود در زمینه‌ی تولید انرژی و حفظ محیط زیست باشد. این انرژی که به زمین می‌تابد هزاران بار بیشتر از آن‌چه که ما نیاز داریم و مصرف می‌کنیم، می‌باشد.



شکل ۱-۱: خورشید و فرایندهای همجوشی [۱۱]

۱-۳-۱ نحوه‌ی توزیع تابش خورشید بر سطح زمین

انرژی خورشید که به صورت تابش الکترومغناطیسی به زمین می‌رسد، شامل محدوده‌ی وسیع طیفی 2100 nm – 300 nm است. از این انرژی، حدود ۵٪ نور فرابنفش، ۴۶٪ نور مرئی و ۴۹٪ نور مادون قرمز می‌باشد. انرژی سالانه‌ی تابیده شده به زمین به میزان 3×10^{12} ژول بوده که بیش از ۱۴۰۰۰ برابر مصرف رایج می‌باشد [۱۲]. چگالی انرژی تابشی در سطح زمین بسیار متغیر است و به عواملی نظیر عرض جغرافیایی محل، ارتفاع محل از سطح دریا، فصل و اوقات مختلف، ابری یا غیر ابری بودن آسمان بستگی دارد. ترکیبات موجود در جو (گرد و غبار، ازن، بخار آب، دی‌اکسید کربن، اکسیژن و نیتروژن) هر یک طیف جذب مخصوص خود را دارا می‌باشند و آنچه به زمین می‌رسد، توزیع اصلاح شده‌ی طیف تابشی می‌باشد. مقدار تابش سالیانه‌ی انرژی خورشید بر هر مترمربع از سطح زمین در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



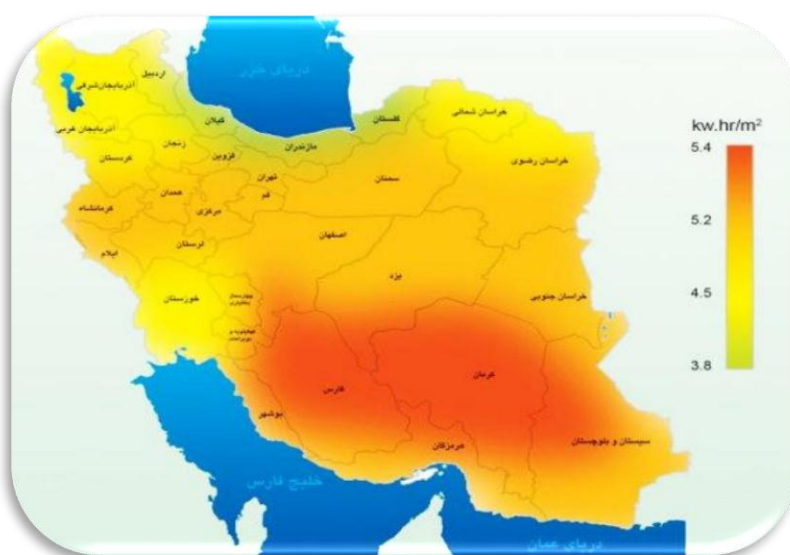
شکل ۱-۲: نمودار تابش متوسط سالیانه‌ی خورشید بر نقاط مختلف کره‌ی زمین (کیلووات ساعت بر مترمربع) [۱۳]

۱-۳-۲ تابش انرژی خورشید در ایران

کشور ایران با داشتن حدود ۳۰۰ روز آفتابی در سال جز بهترین کشورهای دنیا در زمینه‌ی

پتانسیل انرژی خورشیدی در جهان می باشد. با توجه به موقعیت جغرافیایی ایران و پراکندگی روستایی در کشور، استفاده از انرژی خورشیدی یکی از مهم ترین عواملی است که باید مورد توجه قرار گیرد. استفاده از انرژی خورشیدی یکی از بهترین راه های برق رسانی و تولید انرژی در مقایسه با دیگر مدل های انتقال انرژی به روستاها و نقاط دور افتاده در کشور از نظر هزینه حمل و نقل، نگهداری و عوامل مشابه می باشد.

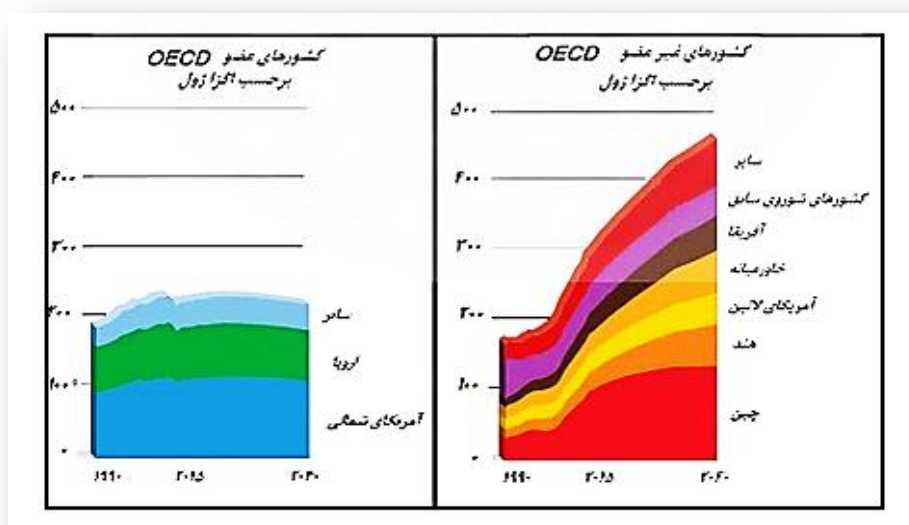
با توجه به استانداردهای بین المللی اگر میانگین انرژی تابشی خورشید در روز بالاتر از $3/5$ کیلووات ساعت بر مترمربع باشد (که میانگین انرژی تابشی خورشید بر سطح سرزمین ایران، حدود $4/5$ کیلووات ساعت بر مترمربع است)، استفاده از مدل های انرژی خورشیدی نظیر کلکتورهای خورشیدی یا سیستم های فوتوولتائیک بسیار اقتصادی و مقرون به صرفه است. اما این میزان انرژی تابشی خورشید در بسیاری از قسمت های ایران بسیار بالاتر از میانگین بین المللی می باشد. به طور مثال هر مترمربع از سطح کشور ایران واقع بین مدارهای 25 تا 40 درجه ی عرض شمالی، به طور متوسط 2000 کیلووات ساعت در سال انرژی از خورشید دریافت می کند. در شکل (۱-۳) توزیع تابش سالیانه ی انرژی خورشیدی بر هر مترمربع از سطح زمین در ایران مشاهده می شود.



شکل ۱-۳: توزیع تابش سالیانه ی انرژی خورشید بر هر مترمربع از سطح زمین در ایران [۱۳]

۴-۱ اهمیت توجه به انرژی خورشیدی

گرم شدن زمین و روند نزولی منابع در دسترس سوخت‌های فسیلی، نیاز به منابع جدید انرژی و سازگار با محیط زیست را در سال‌های جاری دو چندان کرده است به صورتی که در دهه‌های آینده و با اتمام سوخت‌های فسیلی نیاز به منابع جدید انرژی ضروری می‌باشد [۱۴]. از طرفی مصرف انرژی سالانه‌ی مردم کره زمین طی سی سال گذشته دو برابر شده است و نیاز انرژی تا سال ۲۰۴۰ برای کشورهای سازمان توسعه و همکاری اقتصادی ۹۰ درصد و برای سایر کشورها ۲۵۰ درصد نسبت به سال ۲۰۱۴ افزایش خواهد داشت [۱۵]. شکل (۴-۱) پیش‌بینی نیاز انرژی کره‌ی زمین را تا سال ۲۰۴۰ نشان می‌دهد.

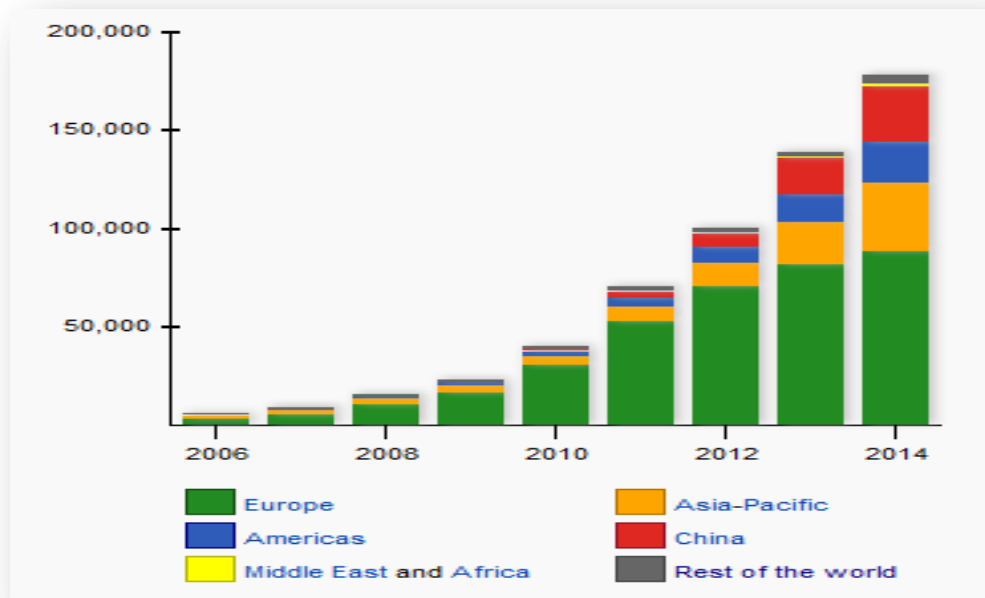


شکل ۴-۱: پیش‌بینی نیاز انرژی کره‌ی زمین و مقایسه‌ی کشورهای عضو و غیر عضو سازمان همکاری و توسعه‌ی

اقتصادی [۱۵]

در نتیجه، استفاده از انرژی‌های نو و تجدیدپذیر همانند انرژی خورشیدی، راه حلی مناسب برای تامین انرژی بشر از طریق منابعی تمام نشدنی و سازگار با محیط زیست می‌باشد که میزان استفاده‌ی روز افزون از سلول‌های خورشیدی و افزایش حجم بازار نشان دهنده‌ی افزایش رو به رشد

سرمایه‌گذاری و استفاده از این انرژی می‌باشد. شکل (۵-۱) میزان رشد ماژول‌های خورشیدی را تا سال ۲۰۱۴ در کشورهای جهان نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱: میزان رشد سیستم‌های فوتوولتاییک بر حسب مگاوات در سال‌های اخیر [۱۶]

۵-۱ مزایا و معایب انرژی خورشیدی

خورشید یک منبع تمام نشدنی و رایگان انرژی است که در تمام کره‌ی زمین پراکنده شده و هیچ پسماندی از خود به جا نمی‌گذارد. این میزان انرژی دریافتی زمین از خورشید در یک ساعت برای تامین انرژی یک سال کره‌ی زمین کافی است [۱۴] به طوری که اگر مساحت ۳۵۰ کیلومتر در ۳۵۰ کیلومتر از سطح زمین را با سلول‌های خورشیدی با بازدهی ۱۰٪ بپوشانیم ۲۰۰۰۰ تراوات انرژی در سال نیاز سالانه‌ی کره‌ی زمین در سال ۲۰۱۵ تامین می‌شود. سلول‌های خورشیدی، قابل نصب و استفاده‌ی خانوادها به صورت خانه به خانه می‌باشد و مناطقی که متصل به شبکه‌ی توزیع برق نیستند به راحتی می‌توانند از برق خورشیدی استفاده کنند. اما این انرژی نیز هم‌چون سایر انرژی‌ها معایبی دارد که در زیر به مواردی از آن اشاره می‌شود:

انرژی خورشیدی در شب قابل دسترس نبوده و استفاده از باتری‌ها برای ذخیره‌ی انرژی الزامی است. از طرفی نیروگاه‌های خورشیدی بیشتر در صحراها و محیط‌های گرم و دور از سکنه نصب می‌شوند و هزینه‌ی انتقال بالاتری نسبت به دیگر اشکال انرژی دارند [۱۴].

۱-۶ کاربردهای انرژی خورشیدی

از بدو پیدایش اولین حیات در روی زمین انرژی خورشیدی در پدیده‌ی فوتوسنتز کاربرد داشته است. اولین و شاید تنها استفاده نظامی از انرژی خورشیدی توسط ارشمیدس انجام شد. او موفق شد با متمرکز کردن نور خورشید به وسیله‌ی چند آئینه روی بادبان کشتی‌ها، آن‌ها را به آتش بکشد. استفاده‌های صنعتی و مدرن انرژی خورشیدی از سال‌های ۱۷۷۰ میلادی شروع شد. شاید جالب‌ترین استفاده از انرژی خورشید در کشف گاز اکسیژن صورت گرفته باشد. پریستلی^۱ در سال ۱۷۷۴ توانست نور خورشید را روی ظرف حاوی اکسید جیوه متمرکز نماید و گازی تولید کند که بعدها اکسیژن نامیده شد. آزمایش‌های متعددی با استفاده از عدسی‌ها و تمرکز نور خورشید توسط لوازیه انجام شد. در سال ۱۸۷۲ اولین واحد خورشیدی برای نمک‌زدایی آب دریا در شمال شیلی ساخته شد. از اواخر سال‌های ۱۸۰۰ و اوایل سال‌های ۱۹۰۰ تعدادی متمرکزکننده خورشیدی جهت دستیابی به دماهای بالا و تولید بخار در فرانسه و آمریکا و مصر ساخته شد که از بخار حاصله برای راه‌اندازی ماشین‌های بخار و آبیاری استفاده می‌شد. از سال‌های ۱۹۴۰ به بعد استفاده از انرژی خورشیدی در تولید آب گرم مصرفی و گرمایش ساختمان‌ها در آمریکا، روسیه، استرالیا و سایر کشورها رو به توسعه نهاد. در سال ۱۹۴۶ در هندوستان کوره‌هایی که با انرژی خورشیدی کار می‌کردند ساخته شد. سلول خورشیدی (فوتوولتاییک) برای اولین بار در نیمه اول دهه‌ی ۱۹۵۰ بدون سر و صدای زیاد وارد بازار شد و با استقبال قابل ملاحظه‌ای مواجه گشت. در سال ۱۹۶۱ برای نخستین بار در ایتالیا از انرژی حرارتی خورشیدی برای تولید الکتریسیته توسط توربین‌های بخار

¹ Joseph Priestley

کوچک استفاده شد [۱۷].

با بحران انرژی سال ۱۹۷۳، توجه به کاربرد انرژی خورشیدی بالا گرفت و سرمایه‌گذاری زیادی در غالب کشورهای جهان (به خصوص کشورهای صنعتی) برای پژوهش و دستیابی به طرح‌های بهینه کاربردهای مختلف انرژی خورشیدی انجام پذیرفت. در دهه ۱۹۸۰ با از بین رفتن بحران انرژی، توجه به انرژی خورشیدی تقلیل یافت و در حال حاضر مهم‌ترین موضوعی که در کشورهای صنعتی به آن توجه قابل ملاحظه‌ای می‌شود سلول‌های خورشیدی می‌باشد. علاوه بر این، روش‌های گرمایش طبیعی خورشیدی در بسیاری از کشورهای جهان (به خصوص آمریکا) در دهه‌ی گذشته مورد توجه قرار گرفته است.

اما نکته قابل توجه این است که از نور خورشید نمی‌توان به طور مستقیم به جای سوخت‌های فسیلی بهره برد بلکه باید دستگاه‌هایی ساخته شوند که بتوانند انرژی تابشی خورشید را به انرژی قابل استفاده نظیر انرژی مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و غیره تبدیل کنند. در عصر حاضر از انرژی خورشیدی توسط سیستم‌های مختلف و برای مقاصد متفاوت استفاده و بهره‌گیری می‌شود که عبارتند از: (۱) استفاده از انرژی حرارتی خورشید برای مصارف خانگی، صنعتی و نیروگاهی، (۲) تبدیل مستقیم پرتوهای خورشید به الکتریسیته توسط تجهیزات به نام فوتوولتائیک.

۱-۶-۱ استفاده از انرژی حرارتی خورشید

این بخش از کاربردهای انرژی خورشیدی شامل دو گروه نیروگاهی و غیر نیروگاهی می‌شود. در نیروگاه‌های خورشیدی، توربین‌ها توسط بخار حاصل از انرژی حرارتی خورشید، انرژی جنبشی لازم جهت چرخاندن ژنراتورها را فراهم می‌کنند. با چرخیدن این ژنراتورها برق تولید می‌شود. این تاسیسات بر اساس انواع متمرکزکننده‌های موجود و بر حسب اشکال هندسی متمرکزکننده‌ها به

دسته‌های زیر تقسیم می‌شوند، نیروگاه‌های خورشیدی با متمرکزکننده‌های : ۱- خطی سهموی^۱، ۲- بشقابک سهموی^۲، ۳- دریافت کننده‌ی مرکزی^۳، ۴- دودکش خورشیدی^۴ و ۵- کلکتور فرنل. کاربردهای غیر نیروگاهی نیز شامل مواردی مانند آب گرمکن‌های خورشیدی^۵ و حمام خورشیدی، گرمایش و سرمایش ساختمان^۶ و تهویه مطبوع خورشیدی، آب شیرین کن خورشیدی^۷، خشک کن خورشیدی^۸، اجاق خورشیدی^۹، کوره خورشیدی^{۱۰} (جهت ذوب فلزات حتی فلزات با دمای ذوب بالا، مانند آهن)، استخر خورشیدی^{۱۱} و پمپ حرارتی خورشیدی^{۱۲} می‌شود.

۱-۶-۲ پدیده‌ی فوتوولتاییک و اساس تبدیل انرژی در آن

از زمان کشف اثر فوتوالکتریک توسط بکرل^{۱۳} در سال ۱۸۳۹، محققین پژوهش‌های خود را با هدف تبدیل انرژی قابل دسترس خورشیدی به انرژی الکتریکی پیش بردند.

فوتوولتاییک روشی ساده برای مهارکردن توان خورشیدی است. دستگاه‌های فوتوولتاییک یا همان سلول‌های خورشیدی وسایلی هستند که انرژی تابشی نور خورشید را بدون صدا، آلودگی و بدون بهره‌گیری از سازوکارهای متحرک، به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. در سلول‌های خورشیدی وقتی نور به سطح این وسایل که از قطعات نیمرسانا تشکیل شده‌اند، می‌تابد باعث آزاد شدن بارهای الکتریکی در آن‌ها شده و در نتیجه این بارها می‌توانند آزادانه در داخل این نیمرساناها حرکت کرده و توسط الکترودهایی که در دو طرف سلول تعبیه شده است، جمع‌آوری و وارد مدار شوند.

¹ Parabolic Trough

² Parabolic Dish

³ Central Receiver

⁴ Solar Chimney

⁵ Solar Water Heater

⁶ Solar Heating & Cooling

⁷ Solar Desalinization

⁸ Solar Dryer

⁹ Solar Cooker

¹⁰ Solar Furnace

¹¹ Solar Pond

¹² Solar Heat Pump

¹³ A.E.Becquerel

اساس تبدیل انرژی:

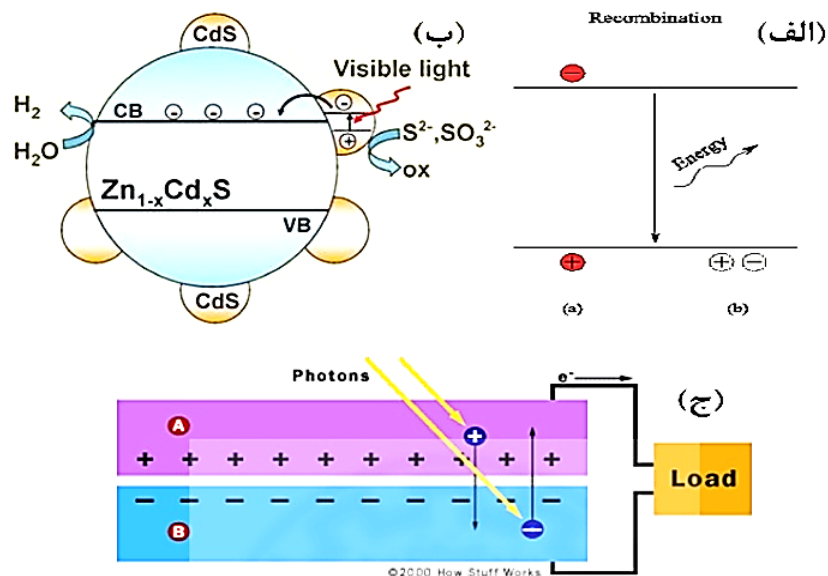
در ابتدا با تابش نور به یک نیمرسانا جفت الکترون - حفره تشکیل می شود. الکترون - حفره ای ایجاد شده در ماده، ممکن است تحت شرایط زیر سه کاربرد مختلف داشته باشند:

۱. بازترکیب^۱ الکترون - حفره و تولید نور (دیودهای نورتاب^۲) (شکل ۶-۱ الف))
 ۲. جدایش الکترون - حفره و واکنش نور کافی^۳ روی سطح (تولید هیدروژن، تجزیه آلاینده های آب و هوا) (شکل ۶-۱ ب))
 ۳. جدایش الکترون - حفره و انتقال آن ها به مدار خارجی (حسگرهای نوری، سلول های خورشیدی فوتوولتایی) (شکل ۶-۱ ج))
- بنابراین برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی، الکترون - حفره تشکیل شده در سلول، باید قبل از بازترکیب در مرز اتصال دو ماده ای مختلف از هم جدا شده و در مدار خارجی تولید جریان کنند. اولین سلول های خورشیدی فوتوولتاییک، با تشکیل پیوند p-n، از سیلیسیوم آلایش یافته با بور و سیلیسیوم آلایش یافته با فسفر ساخته شدند. اساس کار این سلول ها جدایی حامل ها، قبل از بازترکیب آن ها در اتصال دو نیمرسانا است. در مرز مشترک این پیوند بعضی از الکترون ها از نیمرسانای نوع n به نیمرسانای نوع p جریان می یابند و جریان تا برابر شدن انرژی فرمی در دو نیمرسانا ادامه دارد. هنگامی که سلول در معرض نور خورشید قرار می گیرد، فوتون های نور، الکترون را از نوار ظرفیت جدا کرده و الکترون ها تحت تاثیر میدان موجود در ناحیه ای اتصال حرکتی یک طرفه از سمت مثبت به منفی داشته و به سمت جمع کننده های جریان می روند.

¹ Recombination

² Light Emitting Diode (LED)

³ Photo Catalysis



شکل ۱-۶: (الف) باز ترکیب الکترون- حفره و تولید نور، (ب) واکنش فوتوکاتالیستی الکترون- حفره‌ای جدا شده بر روی سطح ماده و (ج) جدایش الکترون- حفره و تولید جریان

۸-۱ جمع‌بندی

نیاز به منابع انرژی در زندگی روزمره جوامع انسانی روز به روز در حال افزایش است. از طرفی منابع انرژی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند (سوخت‌های فسیلی و انرژی‌های هسته‌ای) محدود می‌باشند. بنابراین نیاز به جایگزینی منابع قبلی و یافتن راه‌هایی برای تبدیل انرژی منابع جدید به انرژی قابل مصرف در حال حاضر بیش از هر زمان دیگری احساس می‌شود. به دلیل این احساس نیاز، نگاه‌ها به سمت انرژی‌های نو به ویژه منابع انرژی‌های تجدیدپذیر معطوف شده است. در میان این منابع، خورشید به دلیل در دسترس بودن و نامحدود بودن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از آن‌جا که انرژی الکتریکی مهم‌ترین شکل انرژی مصرفی روزمره است، یافتن راهی برای تبدیل مستقیم انرژی تابشی خورشید به انرژی الکتریکی از دیر باز مورد توجه بوده است. در این بین سلول‌های خورشیدی به عنوان قطعاتی که می‌توانند این تبدیل مستقیم انرژی تابشی به الکتریکی را انجام دهند کاندیدای مناسبی برای این امر به شمار می‌روند

فصل دوم

سلول های خورشیدی نانوساختاری

۱-۲ مقدمه

به دلیل افزایش نیاز بشر به منابع انرژی پاک، فناوری سلول‌های خورشیدی با سرعت زیادی در حال گسترش است. در این مسیر، تلاش‌های زیادی برای تولید سلول‌های خورشیدی ارزان قیمت با بازدهی بالا آغاز شده است، که سلول‌های خورشیدی فوتوالکتروشیمیایی رنگدانه‌ای^۱ به دلیل کم هزینه بودن، شفاف بودن و قابلیت ساخت بر روی سطوح قابل انعطاف مورد توجه قرار گرفته‌اند. خوشبختانه منبع انرژی خورشیدی در روی زمین هم بسیار بزرگ است: 3×10^{24} ژول در سال یا ۱۰۰۰۰ برابر بیشتر از مصرف کنونی انرژی. به عبارت دیگر اگر ۱/۰٪ از سطح زمین با سلول‌های خورشیدی با بازده ۱۰٪ پوشانده شوند، نیاز کنونی بشر به انرژی برآورده خواهد شد. در حال حاضر دستیابی به فناوری ساخت سلول‌های خورشیدی با بازدهی بالا و هزینه‌ی ساخت پایین از بزرگترین چالش‌های پیش‌رو است.

۲-۲ تاریخچه‌ی سلول‌های خورشیدی

تاریخچه‌ای مختصر بر رویدادهای مرتبط با سلول‌های خورشیدی [۱۸]:

۱. در سال ۱۸۳۹ الکساندر ادmond بکرل اثر فوتوولتایی را در الکترودهای واقع در الکترولیت و تحت تابش نور مشاهده کرد.
۲. در سال ۱۸۷۳ اسمیت اثر فوتورسانایی^۲ را در سلیوم مشاهده کرد.
۳. در سال ۱۸۷۷ اولین مقاله با نام "واکنش نور در سلیوم" توسط آدامز و دی^۳ منتشر شد.
۴. چارلز فریتز^۴ در سال ۱۸۸۲ اولین سلول خورشیدی با بازدهی تقریبی ۱٪ را ساخت. این سلول از لایه‌ی سلیومی با پوشش طلا ساخته شده بود.

^۱ Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs)

^۲ Photoconductivity

^۳ R.Day and W.Adams

^۴ Charles Fritts

۵. جیمز موزر^۱ در سال ۱۸۸۷ ساخت اولین سلول فوتوالکتروشیمیایی را به جامعه‌ی علمی گزارش کرد.
۶. در سال ۱۸۸۸ ادوارد وستون^۲ اولین اختراع مرتبط با سلول خورشیدی را در آمریکا ثبت کرد.
۷. در سال ۱۹۰۴ ویلهلم هاواچز^۳ اولین سلول خورشیدی پیوندگاهی را از مس و اکسید مس تولید کرد.
۸. آلبرت انیشتین در سال ۱۹۰۵ مقاله‌ای منتشر کرد و اثر فوتورسانایی را بر اساس مبانی مکانیک کوانتومی توضیح داد.
۹. آدوبرت و استورا^۴ در سال ۱۹۳۲ اولین سلول خورشیدی متشکل از کادمیوم سلنید را ابداع کردند.
۱۰. مجموعه‌ی آزمایشگاهی بل در دهه‌ی ۱۹۵۰ میلادی فناوری استفاده از سلول‌های خورشیدی در کاربردهای فضایی را ابداع کردند.
۱۱. در سال ۱۹۵۹ مجموعه‌ی آزمایشگاه‌های الکترونیک هافمن^۵ اولین سلول خورشیدی تجاری با بازده ۱۰٪ را تولید کردند.
۱۲. شرکت شارپ در سال ۱۹۶۳ اولین ماژول خورشیدی قابل استفاده متشکل از سلول‌های خورشیدی سیلیکونی را تولید کردند.
۱۳. سویوز- یک^۶ اولین فضاپیما که از طریق سلول‌های خورشیدی تغذیه می‌شد را به فضا فرستاد.
۱۴. حجم تولید سلول‌های خورشیدی دنیا در سال ۱۹۹۷ از مرز ۵۰۰ کیلووات گذشت.

^۵ James Moser

^۱ Edward Weston

^۲ Willhelm Halwachz

^۳ Audobert and Sora

^۴ Haffman Electronics

^۵ Soyuz 1

۱۵. در سال ۱۹۸۵ سلول خورشیدی با بازده ۲۰٪ توسط مرکز مهندسی فوتوولتایی^۱ تولید شد.

۱۶. در سال ۱۹۹۱ مایکل گرتزل اولین سلول خورشیدی رنگدانه‌ای را ابداع کرد.

۲-۳ سلول‌های خورشیدی و انواع آن

۲-۳-۱ سلول‌های خورشیدی نسل اول

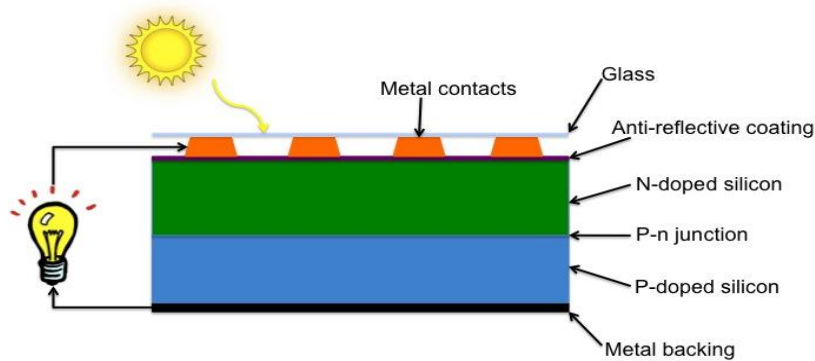
عصر سلول‌های خورشیدی از سال ۱۹۵۴ آغاز شد، زمانی که در آزمایشگاه بل^۲ در هنگام تحقیق بر روی نیمرساناهای سیلیکون^۳ (دارای گاف انرژی غیر مستقیم)، کشف شد که نیمرساناهای آلاییده به ناخالصی، بسیار به نور حساس هستند و نتایج این تحقیقات منجر به ساخت اولین سلول‌های خورشیدی با بازدهی حدود ۶٪ شد.

این سلول‌ها از دو بلور سیلیکونی آلایش یافته ساخته می‌شوند. یک بلور حاوی الکترون‌های آزاد اضافی (n-doped، منفی) و دیگری حاوی حفره‌های آزاد اضافی (p-doped، مثبت) است. هنگامی که این دو سیلیکون در تماس با هم قرار می‌گیرند، بعضی از الکترون‌ها از سمت نوع منفی به سمت نوع مثبت جریان می‌یابند و جریان تا آن جا پیش می‌رود که انرژی فرمی در دو نیمرسانا برابر شود. در دو طرف این مرز حامل‌های بار جمع می‌شوند (الکترون در سمت نوع مثبت و حفره در سمت نوع منفی) و یک اختلاف پتانسیل حدود ۰/۶ تا ۰/۷ ولت را ایجاد می‌کنند. هنگامی که سلول در معرض نور خورشید قرار می‌گیرد، همان‌طور که در شکل (۱-۲) دیده می‌شود، فوتون‌های نور سبب آزاد شدن الکترون از نوار ظرفیت می‌شود. این الکترون‌های آزاد شده تحت تاثیر میدان موجود در ناحیه‌ی اتصال، یک حرکت یک طرفه از سمت مثبت به سمت منفی را ایجاد می‌کنند و سپس وارد جمع‌کننده‌های جریان می‌شوند.

^۶ Center of Photovoltaic Engineering

^۱ Bell Labs

^۲ Si



شکل ۱-۲: عملکرد یک سلول خورشیدی سیلیکونی

سلول‌های خورشیدی سیلیکونی با حداکثر بازدهی تئوری ۳۳٪ می‌توانند نور را به جریان الکتریکی تبدیل کنند. اگر چه در عمل بازدهی این سلول‌ها در شرایط آزمایشگاهی به ۲۵٪ و در نمونه‌های تجاری به ۱۵-۱۲٪ کاهش می‌یابد. این نوع از سلول‌های خورشیدی، از تک بلور سیلیکون با خلوص بالا ساخته می‌شوند. ساخت این تک بلورها نیاز به فرایند دمایی بسیار بالا دارد و با صرف انرژی زیادی همراه است. در حال حاضر برای تولید سیلیکون در مرحله‌ی اول از واکنش بین کربن و سیلیکا در دمای ۱۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد استفاده می‌شود. در این فرایند به ازای هر تن سیلیکون با خلوص ۹۸ درصد، ۱۵ تن دی‌اکسید کربن به جو منتشر می‌شود. در مرحله‌ی دوم برای رشد شمش‌های تک بلور سیلیکون از فرایند بیرون کشیدن آرام یک هسته منظم سیلیکون از سیلیکون مذاب استفاده می‌شود. در نهایت، شمش‌های تک بلور سیلیکون به ویفرهای سیلیکونی با ضخامت ۳۰۰ الی ۴۰۰ میکرومتر که ساختاری تک بلوری یا چند بلوری دارند تبدیل می‌شوند که به فناوری نسبتاً پیشرفته نیاز دارد. در سلول‌های چند بلوری اندازه‌ی دانه‌ها گاهی به چند میلی‌متر هم می‌رسد. در این سلول‌ها به دلیل ترکیب مجدد الکترون و حفره در مرز دانه‌ها مقداری افت بازده داریم. در سلول‌های تک بلوری مرزی وجود ندارد که با ممانعت از حرکت الکترون ترکیب مجدد الکترون و حفره را تسهیل کند. وجود این مراحل ساخت، سبب افزایش قیمت مازول‌های فوتوولتاییک سیلیکونی می‌شود، به طوری که ساخت ویفر سیلیکونی ۵۰٪ قیمت نهایی ساخت مازول را تشکیل می‌دهد. هم‌چنین بازگشت هزینه‌ی ساخت، در یک دوره طولانی مدت ۵ الی ۶ ساله به طول می‌انجامد. گران بودن و

وقت گیر بودن فرایند ساخت سلول‌های خورشیدی سیلیکونی باعث شده که بر خلاف بازده نسبتاً بالا، این سلول‌ها کاربرد محدود داشته باشند. سلول‌های دیگر از این نسل نیز با مواد نیمرسانای متفاوتی مانند گالیم آرسناید و یا سیلیکون آمورف به جای سیلیکون بلوری ساخته شده‌اند [۱۹].

۲-۳-۲ سلول‌های خورشیدی نسل دوم

این سلول‌ها که به سلول‌های لایه‌ی نازک نیز شهرت دارند به منظور کاهش قیمت نهایی سلول و تولید انرژی ارزان‌تر گسترش یافتند. اساس کار این سلول‌ها، لایه‌نشانی نیمرسانا بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای فلزی و یا پلیمری به ضخامت ۳-۵ میکرومتر است که منجر به کاهش در میزان مصرف ماده‌ی اولیه می‌شود. اولین جز که مستقیماً در مقابل فوتون قرار می‌گیرد یک زیرلایه‌ی شفاف است که اجزای دیگر بر روی آن قرار می‌گیرند. شیشه‌های سودالایم ماده‌ی معمول مصرفی برای این جز می‌باشد که قابلیت عبور دهی نور را داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. برای ساخت این سلول‌ها یک لایه‌ی اکسیدی شفاف با قابلیت گذردهی مناسب نور به عنوان الکتروود بالایی بر روی زیرلایه قرار می‌گیرد. بر روی این الکتروود یک لایه‌ی پیوندی، موسوم به لایه‌ی پنجره‌ای سوار می‌شود که از مواد نیمرسانای نوع n تهیه می‌شود و همانند دو لایه‌ی قبلی نور را عبور می‌دهد. رایج‌ترین ماده برای این لایه سولفید کادمیوم است. لایه‌ی چهارم لایه‌ی جذب‌کننده نور است که فوتون‌های عبور کرده از سه لایه‌ی قبلی را جذب کرده و الکترون و حفره را تولید می‌کند. این لایه از یک نیمرسانای جاذب نور ساخته می‌شود. کادمیوم تلوراید از جمله موادی است که برای تولید این لایه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. جز پنجم الکتروود پشتی است که از یک فلز رسانا تهیه شده و نقش حمل‌کننده بار را دارد. الکتروود پشتی آخرین جز است که مدار را کامل می‌کند. پس از تولید الکترون و حفره در لایه‌ی کادمیوم تلوراید، الکترون‌ها به سمت لایه‌ی کادمیوم سولفید که نیمرسانای نوع n است می‌روند و حفره‌ها در لایه‌ی کادمیوم تلوراید که نوع p است باقی می‌مانند و سپس به وسیله الکتروود پشتی

خارج می‌شوند [۲۰]. استفاده از روش‌های ساخت ساده‌تر مانند لایه‌نشانی فاز بخار^۱ و یا لایه‌نشانی الکتریکی^۲، فرایند ساخت را در دماهای پایین‌تر امکان‌پذیر می‌سازد. در مقایسه با سلول‌های نسل اول، در سلول‌های نسل دوم هزینه و میزان مصرف مواد اولیه کمتر بوده و مراحل ساخت سلول کوتاه‌تر است. این سلول‌ها انعطاف‌پذیرتر و وزن کم‌تری نسبت به سلول‌های نسل اول داشته و قابلیت تولید بر روی زیرلایه‌های گوناگون و نصب بر روی سطوح مختلف مانند دیوار، سقف، پنجره و دیگر سطوح را دارند. اما در مقابل در سلول‌های نسل اول به دلیل کیفیت بالاتر مواد مصرفی، بازده بالاتری داریم. از مشکلات نسل دوم می‌توان به ناپایدار بودن و از دست دادن ۵۰٪ بازدهی در ساعات اولیه‌ی کارکرد، استفاده از موادی که زیست‌سازگار نیستند مانند کادمیوم و هزینه بر بودن روش‌های مرسوم بر پایه‌ی تبخیر اشاره کرد.

۲-۳-۳ سلول‌های خورشیدی نسل سوم

در اواخر دهه‌ی ۱۹۶۰، کشف شد که در سلول‌های الکتروشیمیایی، تابش نور بر روی رنگدانه‌های آلی پوشش داده شده بر روی الکترودهای اکسیدی، می‌تواند باعث تولید الکتریسیته شود. پس از آن تلاش‌ها و آزمایشات زیادی انجام گرفت تا اتفاق مشاهده شده را با فرایندهای پایه در فوتوسنتز شبیه‌سازی و توجیه نماید و بر این اساس، عملکرد نسل جدیدی از ابزارهای فوتوولتاییک با نام سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای در سال ۱۹۷۲ توسط محققان دانشگاه برکلی آمریکا شناخته شد. سلول خورشیدی رنگدانه‌ای از نسل سوم سلول‌های خورشیدی، یک سیستم فوتوالکتروشیمیایی^۳ است که اساس عملکرد آن با دو نسل قبل کاملاً متفاوت است و برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط گرتزل^۴ و همکارانش در موسسه ملی پلی‌تکنیک لوزان سوییس^۵ معرفی و ساخته شد. سلول‌های

^۱ Chemical Vapor Deposition

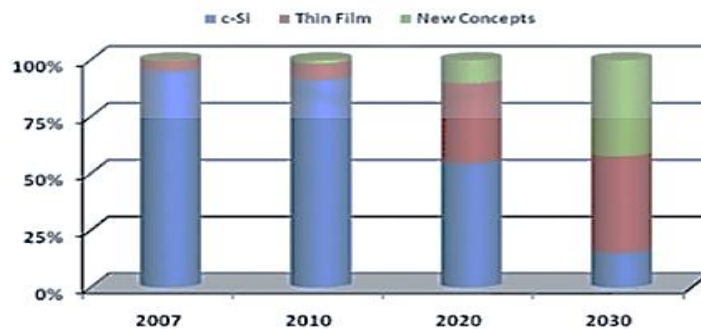
^۲ Electro Deposition

^۳ Photoelectrochemical

^۴ Michael Gratzel

^۵ École Polytechnique Fédérale de Lausanne

خورشیدی رنگدانه‌ای پتانسیل‌های بالایی دارند که باعث توجه زیاد محققین به این نوع سلول خورشیدی شده است. هزینه‌ی ساخت بسیار کم، قابلیت ساخت به صورت سلول‌های شفاف و یا در رنگ‌های متفاوت (که در طراحی آن‌ها تنوع بالایی ایجاد می‌کند)، انعطاف‌پذیری، وزن کم، زمان کم بازگشت سرمایه (کمتر از یک سال) و عملکرد بهتر در شرایط خارجی واقعی (تحت نور غیر مستقیم و در دماهای بالاتر) از مزایای این نوع سلول‌ها محسوب می‌شود. تمامی این ویژگی‌ها باعث شده است تا سلول‌های خورشیدی نسل سوم، اگر چه هم‌چنان بازدهی کمتری نسبت به سلول‌های خورشیدی نسل اول و دوم دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته و این اقبال چه در بخش تحقیق و چه در بخش صنعت هر روزه در حال افزایش است. شکل (۲-۲)، نمودار پیش‌بینی جایگاه هر یک از سلول‌های خورشیدی تا سال ۲۰۳۰ را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: پیش‌بینی جایگاه انواع سلول‌های خورشیدی تا سال ۲۰۳۰ [۲۱]

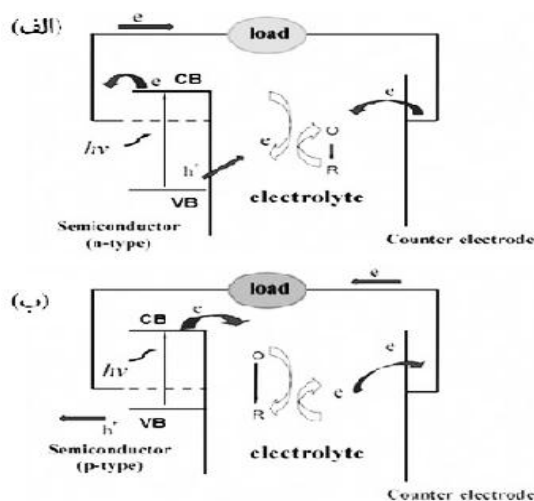
۲-۴ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای

۲-۴-۱ تاریخچه‌ی سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی

اولین سلول فوتوالکتروشیمیایی، با استفاده از دو الکترود پلاتین، درون الکترولیتی حاوی نمک هالید فلزی ساخته شد [۲۲]. تحقیقات بیشتر در این زمینه منجر به کشف سلول‌های خورشیدی فوتوالکتروشیمیایی حالت مایع^۱ شد [۲۳ و ۲۴]. در این سلول‌ها، نور فرودی یک اکسیتون^۱

^۱ Wet-Type

در الکتروکاتالیز نیم‌رسانا ایجاد می‌کند. الکترون و حفره در منطقه‌ی بارفضا^۲ از هم جدا شده سپس در نیم‌رسانا و الکتروکاتالیز جمع‌کننده، جهت حفظ تعادل بار، دستخوش واکنش‌های اکسایش و کاهش می‌شوند (شکل ۲-۳). به علت ناپایداری نیم‌رسانا در محیط مایع، سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی حساس نشده به نور در صورتی می‌توانند جایگزین سلول‌های فوتوولتایی سیلیکونی باشند، که نیم‌رسانای پایداری با گاف انرژی حدود $1/4 \text{ eV}$ در سلول استفاده شود [۲۵-۲۸]. با گذشت زمان مشاهده شد که اضافه کردن رنگدانه^۳ به امولسیون نقره، سلول را به فوتون‌های با طول موج بزرگتر نیز حساس می‌کند [۲۹]. سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی، با عملکردی کاملاً متفاوت نسبت به سلول‌های سیلیکونی، نسل جدید سلول‌های خورشیدی می‌باشند. سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی در مقایسه با سلول‌های سیلیکونی، به وجود نقایص^۴ در نیم‌رسانا حساس نبوده، هم‌چنین با وجود پایین بودن بازده، به سبب تشکیل آسان‌تر اتصال مایع/جامد^۵ در قیاس با اتصال جامد/جامد، ساخت این سلول‌ها از نظر اقتصادی کم‌هزینه‌تر است [۳۰].



شکل ۲-۳: سازوکار عملکرد سلول فوتوالکتروشیمیایی با الکتروکاتالیز (الف) نیم‌رسانای نوع n و (ب) نیم‌رسانای نوع p

(O/R) جفت اکسایش و کاهش e^- الکترون و h^+ حفره [۲۲]

¹ Excitons

² Space Charge Region

³ Dye

⁴ Defects

⁵ Solid/Liquid Junction

اما این میزان جریان و بازدهی کم، به دلیل حضور تنها تک لایه‌ای از رنگدانه روی سطح یک نیم‌رسانای تک بلوری (مانند اکسید روی)، و در نتیجه جذب بسیار ضعیف نور در این سلول‌ها بود [۳۱]. تحقیقات بیشتر توسط مایکل گرتزل، نشان داد که استفاده از نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان الکترود کار در سیستم فوتوالکتروشیمیایی حساس شده با رنگدانه، بازدهی نسل جدید سلول‌های خورشیدی را به مقدار قابل ملاحظه‌ای (حدود ۷٪) افزایش می‌دهد [۳۲]. اکنون بازدهی این سلول‌ها در مقیاس آزمایشگاهی به ۱۱٪ رسیده است [۳۳].

۲-۴-۲ اجزای مختلف سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

۲-۴-۲-۱ زیرلایه

شیشه یا پلاستیک پوشش داده شده با اکسید رسانای شفاف^۱، به عنوان زیرلایه در DSSC استفاده می‌شود. پوشش اکسید قلع آلایش یافته با فلوئور (FTO) بر روی شیشه، بین هم‌نوعان خود کاربرد بیشتری دارد [۳۴].

۲-۴-۲-۲ فوتوالکترود

اکسیدهای نیم‌رسانا مانند TiO_2 ، ZnO ، SnO_2 و Nb_2O_5 ، در ضخامت و ساختارهای مختلف وظیفه‌ی جذب تک لایه‌ای از رنگدانه و دریافت بهینه‌تر نور فرودی را دارند. با وجود اینکه DSSC‌های بر پایه‌ی فوتوالکترود نانوذرات TiO_2 بیشترین بازده را داشته‌اند، اما تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از ساختارهایی مانند نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها و غیره‌ی اکسیدهای دیگر هم‌چون اکسید روی (به علت تحرک‌پذیری^۲ زیاد الکترون در آن و رشد آسان‌تر نسبت به TiO_2)، صورت گرفته است

¹ Transparent Conducting Oxide (TCO)

² Mobility

[۳۵ و ۳۶]. روش‌های لایه‌نشانی مختلفی برای ساخت فوتوالکترود وجود دارد که لایه‌نشانی دکتر بلید^۱ متداول‌ترین آن‌ها برای لایه‌نشانی TiO_2 می‌باشد. سل - ژل، هیدروترمال، لایه‌نشانی تبخیر شیمیایی، لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی و ... از دیگر روش‌های رشد و لایه‌نشانی برای ساخت فوتوالکترود می‌باشند [۳۷ و ۳۸].

۲-۴-۳ رنگدانه

رنگدانه‌ی ایده‌آل در یک سلول فوتوولتایی، نقش نیم‌رسانا با گاف انرژی $1/4 \text{ eV}$ را ایفا می‌کند. به عبارتی تمام فوتون‌های دارای طول موج کمتر از 900 nm را جذب کرده، الکترون - حفره‌ی تشکیل شده را جدا و به داخل نیم‌رسانا تزریق می‌کند [۳۹].

به عنوان یکی از قسمت‌های مهم در DSSC، حساس کننده باید دارای شرایط زیر باشد [۴۰]:

❖ جذب زیاد نور در ناحیه مرئی

❖ پیوند سطحی قوی با نیم‌رسانا (داشتن گروه‌های =O و -OH)

❖ توانایی تزریق الکترون به تراز رسانش نیم‌رسانا

به علاوه قابلیت سریع کاهش یافتن، توسط جفت اکسایش - کاهش در الکترولیت و پایداری در حالت پایه و اکسید شده از ویژگی‌های مورد نیاز برای یک رنگدانه‌ی مناسب است. تلاش‌ها در زمینه یافتن رنگدانه‌ای با زمان پایداری زیاد و جذب نور مناسب، منجر به ارائه رنگدانه‌هایی بر پایه‌ی پلی پیریدیل^۲ کمپلکس روتنیم (N3 ، N719 و رنگدانه‌ی سیاه (شکل (۲-۷))، توسط گروه گرتزل شد. پایداری و بازدهی جذب نور^۳ زیاد این رنگدانه‌ها را می‌توان به وجود لیگاندهای فلزی^۴ به منظور انتقال سریع‌تر حامل‌ها، نسبت داد. در کمپلکس روتنیم تزریق الکترون بسیار سریع صورت می‌گیرد که این

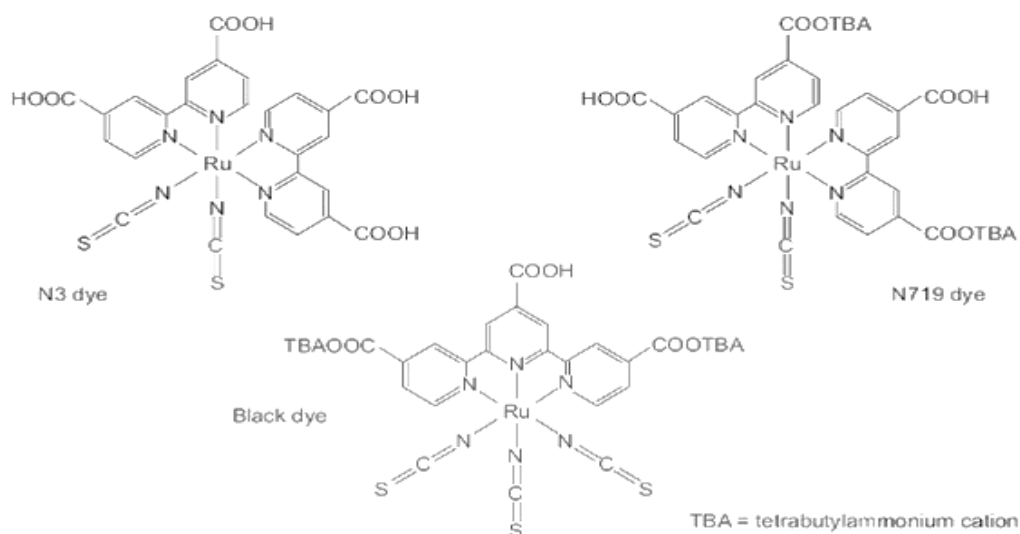
¹ Doctor Blade

² Polypyridyl

³ Light Harvesting Efficiency (LHE)

⁴ Metal-Ligand

امر سبب کاهش باز ترکیب الکترون‌ها با رنگدانه‌ی اکسید شده می‌شود [۴۱].



شکل ۲-۴: ساختار شیمیایی رنگدانه‌های بر پایه‌ی کمپلکس‌های روتنیم [۴۲]

۲-۴-۲-۴ الکترولیت

الکترولیت یکی از اجزای مهم و کلیدی در DSSC‌ها است، که انتقال میانجی^۱ الکترون‌ها، بین TiO_2 و الکتروود مقابل (جمع‌کننده) را انجام می‌دهد. جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز سلول، ارتباط مستقیم با الکترولیت دارد. هم‌چنین پارامترهای فیزیکی از جمله تعداد دهنده‌ها^۲، چسبندگی^۳ و ثابت دی‌الکتریک^۴ بر روی بازدهی سلول اثر گذارند [۴۳]. در ابتدا DSSC‌ها با الکترولیت‌های آلی مایع بر پایه لیتیم یدید / ید^۵ چرخه‌ی خود را کامل می‌کردند [۴۴]. با وجود این که الکترولیت با جفت ردوکس I_3^-/I^- ، بیشترین بازده را برای DSSC‌ها به ارمغان آورده است، اما گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از الکترولیت‌هایی با جفت ردوکس برم^۶ (Br^-/Br_2) و هیدروکینون^۷ نیز وجود دارد [۴۵]. حلال‌های آلی به عنوان محیطی برای حل شدن و دیفیوژن جفت ردوکس I_3^-/I^- (متداول‌ترین نوع

¹ Mediate

² Donor Number

³ Viscosity

⁴ Dielectric Constant

⁵ Lithium Iodide/Iodine

⁶ Bromine

⁷ Hydroquinone

الکترولیت)، نقش پر اهمیتی دارند. حلال آلی در الکترولیت مایع آلی شامل نیتریل‌ها: مانند استونیتریل، والرونیتیریل^۱، ۳- متوکسی پروپینیتیریل^۲، و استرها: مانند اتیلن کربنات^۳، پروپیلن کربنات^۴، ۷-بوتیرویل-استون^۵ می‌شود.

۲-۴-۵ الکتروود مقابل

الکتروود مقابل در DSSC، الکترون‌ها را از مدار خارجی به الکترولیت انتقال داده و سبب کاهش الکترولیت می‌شود. داشتن مقاومت کم برای انتقال حامل‌ها و چگالی جریان زیاد هنگام تبادل بار به منظور کاهش الکترولیت [۴۶]، از جمله ویژگی‌های لازم برای موادی است که در ساخت الکتروود مقابل استفاده می‌شوند. با دانش به این که تا به امروز پلاتین مناسب‌ترین کاتالیست برای کاهش I_3 بوده است، مواد دیگری مانند کربن، پلیمرهای رسانا^۶ (PEDOT) و سولفید کبالت^۷ (CoS) نیز به عنوان الکتروود مقابل در DSSC به کار رفته‌اند [۴۷-۵۱].

۲-۴-۶ بستن سلول

برای سرهم کردن^۸ و آب‌بندی^۹ سلول به یک پلیمر با ضخامتی بیشتر از فوتوالکتروود نیاز است. است. به دلیل خاصیت خوردگی الکترولیت، این پلیمر (فاصله انداز^{۱۰}) باید در مقابل الکترولیت مقاوم باشد تا بتواند از تبخیر آن جلوگیری کند.

¹ Valeronitrile

² 3-Methoxypropionitrile

³ Ethylene Carbonate

⁴ Propylene Carbonate

⁵ γ -Butyrolactone

⁶ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with Toluenesul Fonate (PEDOT)

⁷ Cobalt Sulfide

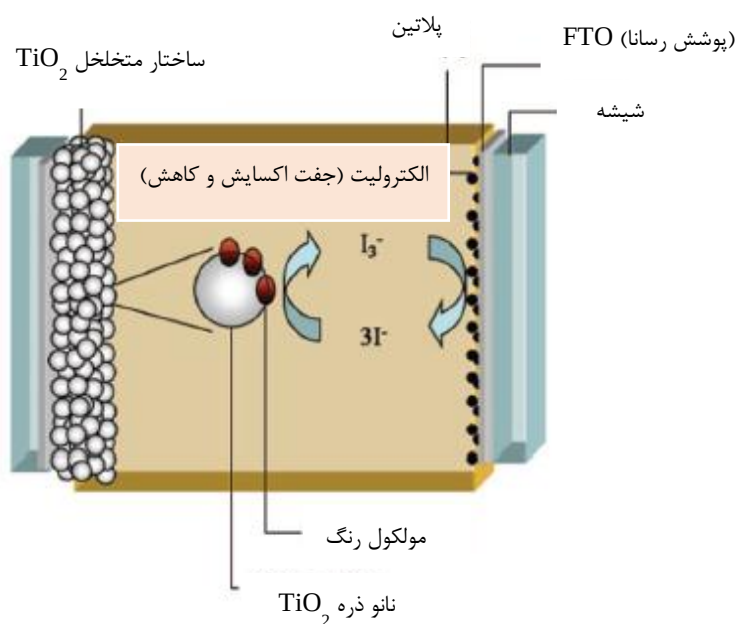
⁸ Assembly

⁹ Sealing

¹⁰ Spacer

۳-۴-۲ ساختار و اصول عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

شکل (۴-۲) طرحواره‌ای از اجزای یک DSSC را نشان می‌دهد. در قلب سیستم، لایه‌ی ۱۰ میکرومتری از نانوذرات ۱۰-۳۰ nm دی‌اکسید تیتانیوم (اکسیدهایی با گاف انرژی مشابه، مانند ZnO، SnO_2 و Nb_2O_5 نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵۴-۵۲]). بر روی شیشه‌ی رسانای FTO^۱ قرار دارد. تک لایه‌ای از رنگدانه سطح اکسید نیم‌رسانا را پوشانده است.



شکل ۲-۵: طرحواره‌ای از یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای [۳۴]

با تابش نور به سلول، رنگدانه برانگیخته شده و الکترون را به تراز رسانش TiO_2 تزریق می‌کند (فرایند تزریق^۲). با انتقال الکترون به نانوساختار و تشکیل کاتیون رنگدانه، الکترولیت با کاهش رنگدانه، آن را به حالت پایه باز می‌گرداند (فرایند کاهش رنگدانه^۳). الکترولیت معمولاً شامل یک جفت اکسایش-کاهش یدید/تری یدید حل شده در یک حلال آلی مایع است. کاهش رنگدانه توسط الکترولیت مانع از بازگشت الکترون از تراز رسانش نیم‌رسانا به داخل الکترولیت می‌شود. با رسیدن الکترون به الکتروود جمع‌کننده، الکترولیت کاهیده شده و جریان الکتریکی با انتقال الکترون در مدار

^۱ Fluorine-doped Tin Oxide

^۲ Injection

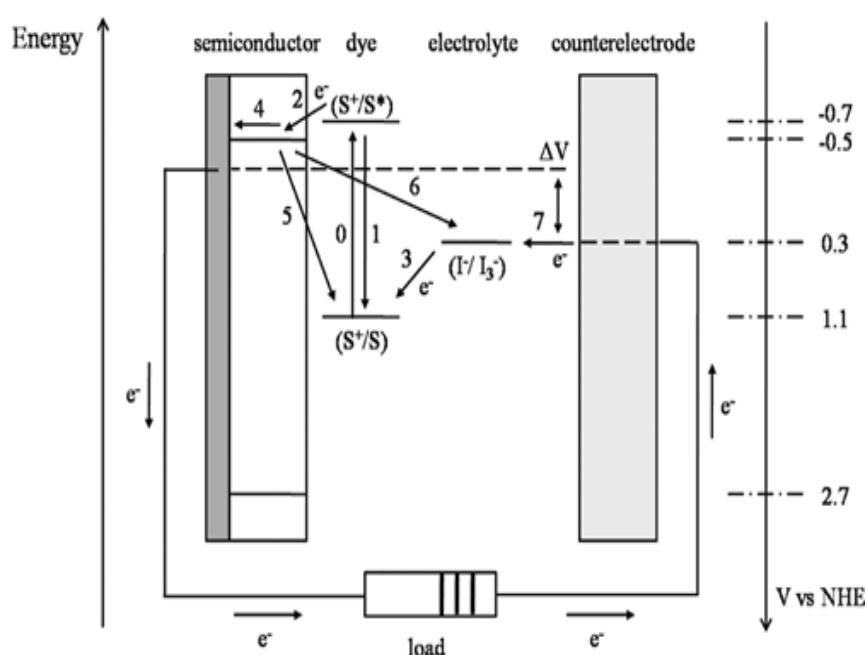
^۳ Regeneration

خارجی برقرار می‌شود [۳۴].

۴-۴-۲ سازوکار سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای

شکل (۵-۲) سطوح انرژی اجزای مختلف و مسیرهای ممکن برای تزریق و انتقال الکترون و

فرایندهای اتلاف در یک DSSC را نشان می‌دهد.



شکل ۶-۲: نمودار انرژی در یک DSSC و مسیرهای ممکن برای انتقال الکترون [۳۴]

۴-۴-۲-۱ واکنش ۱ و ۲: تزریق الکترون و بازگشت رنگدانه به حالت پایه

تزریق سریع الکترون از کمپلکس روتنیم^۱ برانگیخته شده در رنگدانه، به تراز رسانش TiO_2 ،

یکی از عوامل مهم در عملکرد DSSC می‌باشد (واکنش ۲ در شکل ۵-۲، رابطه‌ی (۲-۲)). سرعت این

انتقال در DSSC از مرتبه 10^{-13} s می‌باشد، که در مقایسه با زمان 10^{-12} s - 10^{-8} s برای بازگشت

رنگدانه به حالت پایه (واکنش ۱)، سریع‌تر انجام می‌شود (شکل (۶-۲)). انتقال‌هایی از مرتبه‌ی

^۱ Ru-Complex

فمتوئانیه نیز برای سلول‌هایی با جفت‌شدگی قوی رنگدانه به سطح اکسیدی گزارش شده است [۵۵-۵۸].

(در روابط زیر: S = حالت پایه‌ی رنگدانه، S^* = حالت برانگیخته‌ی رنگدانه، S^+ = حالت اکسید شده‌ی رنگدانه است.)



۲-۴-۴-۲ واکنش ۳: کاهش رنگدانه‌ی اکسید شده

رنگدانه‌ی اکسید شده توسط یدید (I^-) موجود در الکترولیت، در زمان میکروثانیه مطابق رابطه‌ی (۲-۳)، کاهش می‌شود. برای پایداری DSSC به مدت ۲۰ سال، باید بیش از 10^8 چرخه اکسایش و کاهش درون سلول انجام شود، که در این صورت با وجود زمان میکروثانیه برای کاهش، لازم است رنگدانه‌ی اکسید شده حداقل طول عمر ۱۰۰s داشته باشد [۳۴]. تلاش‌هایی برای رسیدن به این هدف با استفاده از رنگدانه‌هایی بر پایه کمپلکس‌های روتنیم انجام شده است [۵۹].



۲-۴-۴-۳ واکنش ۴: انتقال بار در فیلم اکسید مزومتخلخل

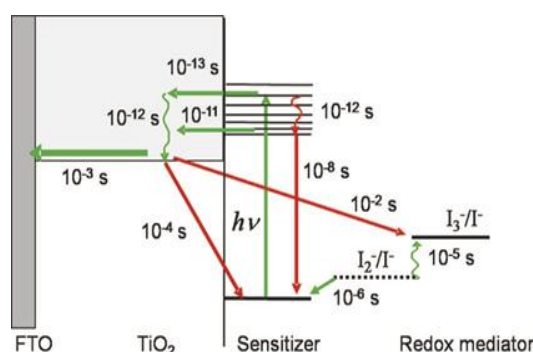
به منظور جلوگیری از بازترکیب الکترون‌ها با رنگدانه‌ی اکسید شده و الکترولیت، الکترون‌ها باید با سرعت زیادی از نانوساختار متخلخل عبور کرده و به مدار خارجی برسند. مسیر حامل‌ها درون نانوذرات TiO_2 با گیر افتادن الکترون‌ها در تله‌های پی‌درپی، در زمانی از مرتبه‌ی میلی‌ثانیه سپری می‌شود [۶۰ و ۶۱]. با استفاده از ساختارهایی مانند نانوسیم‌ها و نانوصفحه‌ها، می‌توانیم انتقال سریع‌تری

برای الکترون‌ها از داخل نیم‌رسانا داشته باشیم [۶۲-۶۴].

۲-۴-۴-۴ واکنش ۵ و ۶: بازترکیب الکترون‌ها با رنگدانه‌ی اکسید شده یا جفت

اکسایش - کاهش الکترولیت

بازترکیب الکترون‌ها با رنگدانه‌ی اکسید شده و الکترولیت در بازه‌ی زمانی میکروثانیه - میلی‌ثانیه رخ می‌دهد. این زمان به چگالی الکترون‌ها در نیم‌رسانا و بنابراین به شدت نور بستگی دارد. طول عمر الکترون در برابر بازترکیب با الکترولیت، برای الکترولیت I^-/I_3^- تحت تابش خورشید معمولاً از مرتبه ۱-۲۰ ms است، که در مقایسه با سیستم‌های اکسایش - کاهش دیگر مورد استفاده در DSSC‌ها بسیار طولانی‌تر است [۶۷-۶۵].



شکل ۲-۷: طرحواره‌ای از انتقال الکترون در DSSC تحت تابش. زمان‌ها برای یک سلول با رنگدانه‌ی بر پایه روتنیم و

الکترولیت (یدید/تری یدید) می‌باشد [۳۴]

۲-۴-۴-۵ واکنش ۷: کاهش الکترولیت در الکتروود جمع‌کننده

با نشان دادن لایه‌ی نازکی از یک کاتالیست (پلاتین) بر روی FTO، الکتروود جمع‌کننده توانایی

تبدیل تری یدید به یدید در الکترولیت را دارد (رابطه‌ی ۲-۴).

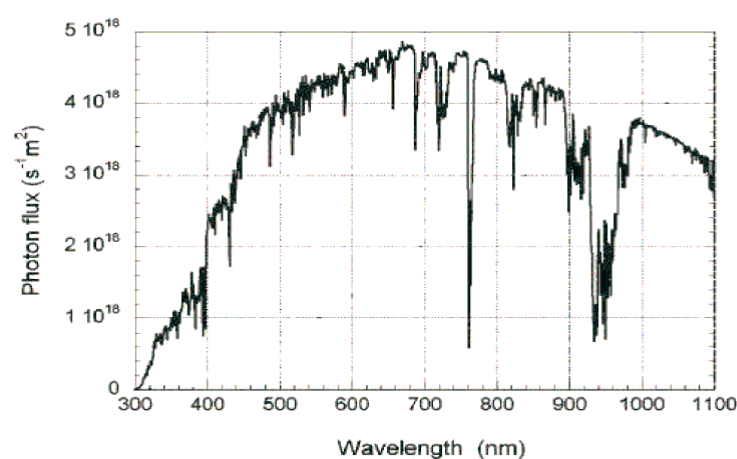


با توجه به روابط (۳-۲) و (۴-۲)، می‌توان این‌گونه بیان کرد که I_3 در الکتروکود TiO_2 تولید شده و در الکتروکود جمع‌کننده مصرف می‌شود.

۵-۲ مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به کمک آنالیز

جریان - ولتاژ

مهم‌ترین و ساده‌ترین آنالیزی که در مورد سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد بررسی منحنی جریان - ولتاژ ($I-V$) می‌باشد. از تحلیل منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی، مشخصه‌های فوتوولتاییک سلول نظیر جریان مدار کوتاه^۱ I_{sc} (یا چگالی جریان مدار کوتاه J_{sc})، ولتاژ مدار باز^۲ (V_{oc})، بیشینه بازدهی (η) و ضریب پرشدگی^۳ (FF) به دست می‌آید [۳۴]. برای آن که سلول‌های ساخته شده در آزمایشگاه‌های مختلف در سراسر جهان قابل مقایسه با یکدیگر باشند، نمودار $I-V$ تحت مجموعه‌ای از شرایط استاندارد اندازه‌گیری می‌شود. طیف تابش استاندارد برای اندازه‌گیری بازده، $AM=1/5$ است (شکل (۵-۱۰)). این طیف به گونه‌ای به‌نجار شده است که مقدار انرژی تابشی رسیده از خورشید در واحد سطح در واحد زمان برابر با 1000 W/m^2 باشد.



شکل ۵-۲: شار فوتونی طیف AM 1.5 G در 1000 W/m^2 [۳۴]

¹ Short Circuit Current

² Open Circuit Potential

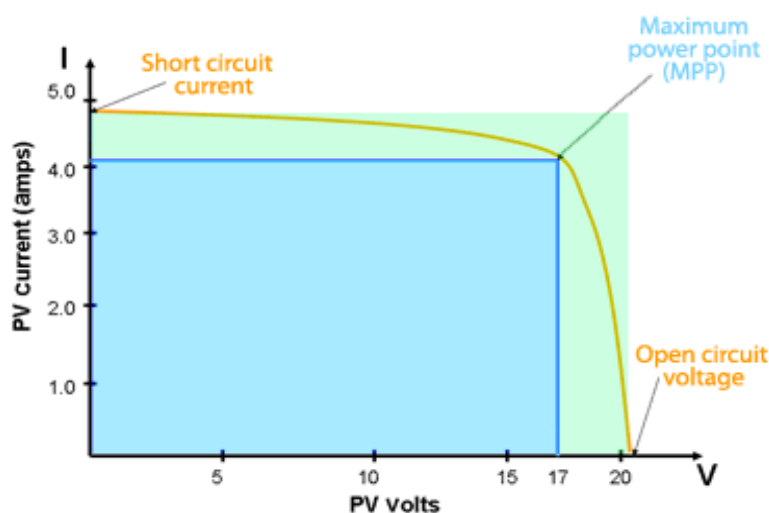
³ Fill Factor

۲-۵-۱ اندازه‌گیری بازده

بازده‌ی تبدیل توان سلول خورشیدی (η)، با اندازه‌گیری جریان و ولتاژ (نمودار I-V) تحت تابش، به دست می‌آید. در این اندازه‌گیری سلول خورشیدی را تحت تابش قرار داده، ولتاژ الکتروود را از ولتاژ مدار باز تا صفر جاروب کرده و مقدار جریان عبوری سلول در مقادیر مختلف ولتاژ اعمالی اندازه‌گیری می‌شود. در انتها اسکن ولتاژ و فوتوجریان تولید شده ضبط می‌شود. یک سلول خورشیدی ممکن است تحت محدوده‌ی وسیعی از ولتاژها و جریان‌ها کار کند. نقطه‌ی بیشترین توان در واقع نقطه‌ای است که در آن توان الکتریکی خروجی سلول از بیشینه‌ی قدر مطلق حاصل ضرب $|I \times V|$ به دست می‌آید. نسبت بیشینه‌ی توان الکتریکی خروجی از سلول به توان تابشی نور فرودی به عنوان بازده‌ی سلول معرفی می‌شود. در نتیجه بازده‌ی توان تبدیل از رابطه (۱-۵) محاسبه می‌شود:

$$\eta = \frac{|IV|_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{I_{\text{sc}} V_{\text{oc}} FF}{P_{\text{in}}} \quad (1-5)$$

در این رابطه P_{in} چگالی توان نور فرودی می‌باشد.



شکل ۲-۹: طرحواره‌ای از منحنی جریان-ولتاژ

۲-۵-۲ ضریب پرشدگی (ضریب عملکرد بهینه)

ضریب پرشدگی، عاملی تعیین کننده برای رفتار کلی یک سلول خورشیدی می باشد که برابر است با نسبت بیشترین توان خروجی سلول به حاصل ضرب ولتاژ مدار باز و جریان مدار کوتاه سلول خورشیدی و توصیف کننده ی شکل منحنی جریان- ولتاژ است و مشخص می کند که تا چه اندازه نمودار جریان- ولتاژ به شکل مربعی است. مقدار ضریب پرشدگی عددی بین ۰ و ۱ است و هر اندازه که مقدار بیشتری داشته باشد و به ۱ نزدیک تر باشد (حالت ایده آل)، نشان دهنده ی عملکرد بهینه ی سلول خورشیدی است. مهم ترین عاملی که بر میزان این ضریب تاثیر می گذارد مقاومت سلول می باشد که با کاهش آن، این ضریب افزایش می یابد.

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2-5)$$

۲-۵-۳ چگالی جریان مدار کوتاه

با توجه به این موضوع که سلول های خورشیدی مساحت های متفاوتی دارند، جریان مدار کوتاه I_{sc} که در واقع جریان حاصل از یک سلول خورشیدی در ولتاژ صفر می باشد، نمی تواند مقیاس مناسبی برای مقایسه ی عملکرد سلول های خورشیدی باشد. در نتیجه می توان به جای جریان مدار کوتاه از چگالی جریان مدار کوتاه J_{sc} که از نسبت I_{sc} به مساحت قسمت فعال سلول (0.25 سانتی متر مربع برای سلول های خورشیدی رنگدانه ای) به دست می آید، استفاده نمود. J_{sc} توسط عوامل مختلفی چون توزیع شدت نور جذب شده در داخل سلول، بازدهی انتقال حامل های بار و بازدهی جمع آوری حامل های بار تعیین می شود.

۲-۵-۴ ولتاژ مدار باز

ولتاژ مدار باز V_{oc} در یک سلول خورشیدی، متناسب با سطح فرمی الکتروود و پتانسیل

الکتروشیمیایی زوج اکسایشی-کاهشی است. هنگامی که ولتاژ بایاس به اندازه‌ی ولتاژ مدار باز باشد، آهنگ تولید و بازترکیب الکترون با هم برابر شده و جریان خالص صفر می‌شود. در این حالت ولتاژ سلول برابر با V_{oc} است.

۶-۲ جمع‌بندی

سلول‌های خورشیدی فوتوالکتروشیمیایی رنگدانه‌ای، بر پایه‌ی جذب نور توسط رنگدانه عمل می‌کنند و جدایش الکترون-حفره بر روی سطح یک نیم‌رسانا با گاف بزرگ، که با رنگدانه حساس شده است، رخ می‌دهد. این سلول‌ها از دو الکتروود کاتد و آند که فضای بین آن‌ها با الکتروولیت پر شده است، تشکیل شده‌اند. الکتروود آند معمولاً از جنس نانوذرات TiO_2 و الکتروود کاتد از جنس پلاتین است، که بر روی شیشه‌های رسانای شفاف (FTO) نشاندۀ می‌شوند. نور توسط تک لایه‌ای از رنگدانه که به طور شیمیایی روی سطح فوتوالکتروود جذب سطحی می‌شود، جذب می‌شود. فوتوالکترون تولید شده در رنگدانه، به تراز رسانش TiO_2 منتقل شده و سپس وارد مدار خارجی می‌شود. رنگدانه‌ی اکسید شده با گرفتن الکترون از الکتروولیت به حالت پایه باز می‌گردد. سرانجام با انتقال الکترون از مدار خارجی به الکتروولیت، الکتروولیت کاهش یافته و این چرخه با برخورد نور، دوباره تکرار می‌شود.

از زمانی که نمونه‌ی اولیه‌ی این سلول‌ها در سال ۱۹۹۱ توسط گرتزل معرفی شد، به دلیل قیمت پایین، ساخت ساده و سازگاری با محیط زیست مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند. بازده‌ی این سلول‌ها برای مساحت‌های کمتر از 0.2 cm^2 به ۱۱٪ رسیده است. با توجه به افزایش روز افزون مصرف انرژی و محدود بودن و تجدیدنپذیر بودن منابع انرژی فسیلی و از طرف دیگر وجود انرژی نامحدود خورشیدی، استفاده از این سلول‌ها می‌تواند امید بخش باشد.

فصل سوم

آشنایی با نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم،

اکسید روی و اکسید قلع (برخی از روش های رشد و مشخصه یابی)

۱-۳ مقدمه

اکسیدهای فلزی، به ویژه اکسید روی^۱ (ZnO)، اکسید قلع^۲ (SnO₂) و دی اکسید تیتانیوم^۳ (TiO₂) نقش بسیار مهمی در زمینه‌های مختلفی از علم، مانند شیمی، فیزیک و مواد دارند. عناصر فلزی با بکارگیری روش‌های گوناگون رشد، می‌توانند ترکیبات متنوعی از اکسیدها را تشکیل دهند. نانوساختارهای اکسید روی، قلع و تیتانیوم به علت خواص فیزیکی و شیمیایی جالب و پتانسیل کاربردی بالا در اپتوالکترونیک، الکترونیک و پیزوالکتریسیته مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. نانوساختارهای این مواد را می‌توان در مورفولوژی‌های مختلف مانند نانوذرات، نانومکعب^۴، نانومیلها^۵، نانوسیمها^۶، نانونوارها^۷، نانوکمربندها^۸، نانوگلها^۹ با استفاده از روش‌های مقرون به صرفه‌ی شیمیایی و فیزیکی به صورت پودر، کلویید و همچنین لایه‌های نانوساختاری تولید کرد. این مواد را بر خلاف موادی مانند سیلیکون که نیاز به بسترهای خاص و پرهزینه دارند، می‌توان بر روی هر بستری از جمله فلزات، نیمرساناها، کریستال و همچنین مواد آمورف، پلیمری و پلاستیک‌های انعطاف‌پذیر رشد داد. در حال حاضر، نانوساختارهای اکسید فلزی به طور گسترده در ساخت ارزان سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری، لیزرهای نانو^{۱۰}، ژنراتورهای نانو^{۱۱}، حسگرها^{۱۲} و دستگاه‌های الکترونیکی مانند ترانزیستورها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶۸-۷۰].

۲-۳ دی اکسید تیتانیوم

نیمرسانای دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)، در طبیعت در سه فاز بلوری مشهور به نام‌های

¹ Zins Oxide

² Tin Oxide

³ Titanium di Oxide

⁴ Nano Cubics

⁵ Nano Rods

⁶ Nano Wires

⁷ Nano Tapes

⁸ Nano Belts

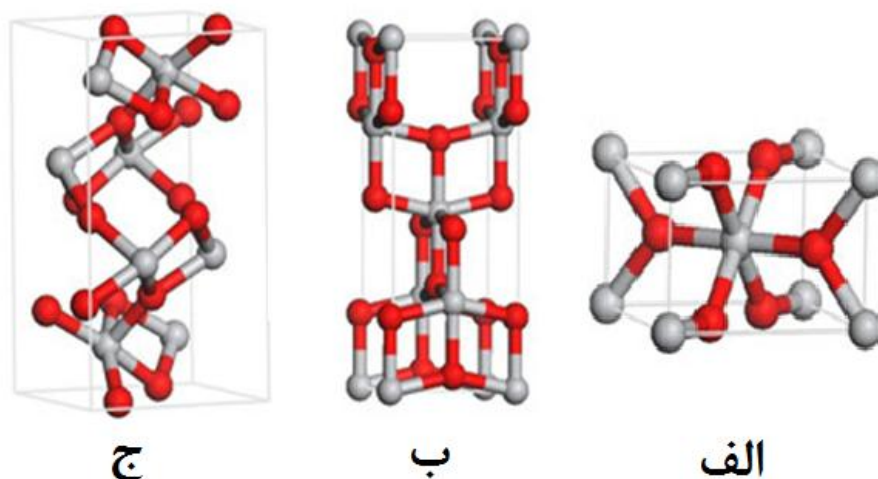
⁹ Nano Flower

¹⁰ Nano Lasers

¹¹ Nano Generators

¹² Sensors

روتایل^۱، آناتاز^۲ و بروکیت^۳ یافت می‌شود. شکل (۱-۳) طرحواره‌ای از سلول واحد سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳: ساختارهای بلوری TiO_2 در فاز، (الف) روتایل، (ب) آناتاز و (ج) بروکیت

روتایل که از نظر ترمودینامیکی پایدارترین شکل دی‌اکسید تیتانیوم در تمامی دماها بوده، دارای گاف نواری 3.06 eV است. روتایل طبیعی حاوی تقریباً ۱۰٪ آهن و مقدار ناچیزی نئوبیوم^۴ (Nb) و تانتالوم^۵ (Ta) است. از طرفی روتایل کمترین انرژی آزاد کل را نسبت به دو فاز ناپایدار آناتاز و بروکیت دارد و در نتیجه گذار از فازهای چند ریختی ناپایدار به روتایل یک فرایند برگشت‌ناپذیر است. روتایل دارای سلول واحد ساده‌ی تتراگونال است و پارامترهای شبکه‌ی آن $a=b \ 4.584 \text{ \AA}$ و $c = 2.953 \text{ \AA}$ هستند [۷۱]. در این ساختار هر اتم تیتانیوم توسط شش اتم اکسیژن احاطه شده است و هر اتم اکسیژن توسط سه اتم تیتانیوم [۷۲]. آناتاز با گاف نواری 3.3 eV ، همانند روتایل دارای سیستم بلوری تتراگونال است و پارامترهای شبکه آن $a=b \ 3.782 \text{ \AA}$ و $c = 9.502 \text{ \AA}$ هستند. آناتاز ساختار نرم‌تری نسبت به روتایل دارد و چگالی ویژه‌ی آن نیز کمتر از روتایل است

^۱ Rutile
^۲ Anatase
^۳ Brookite
^۴ Niobium
^۵ Tantalum

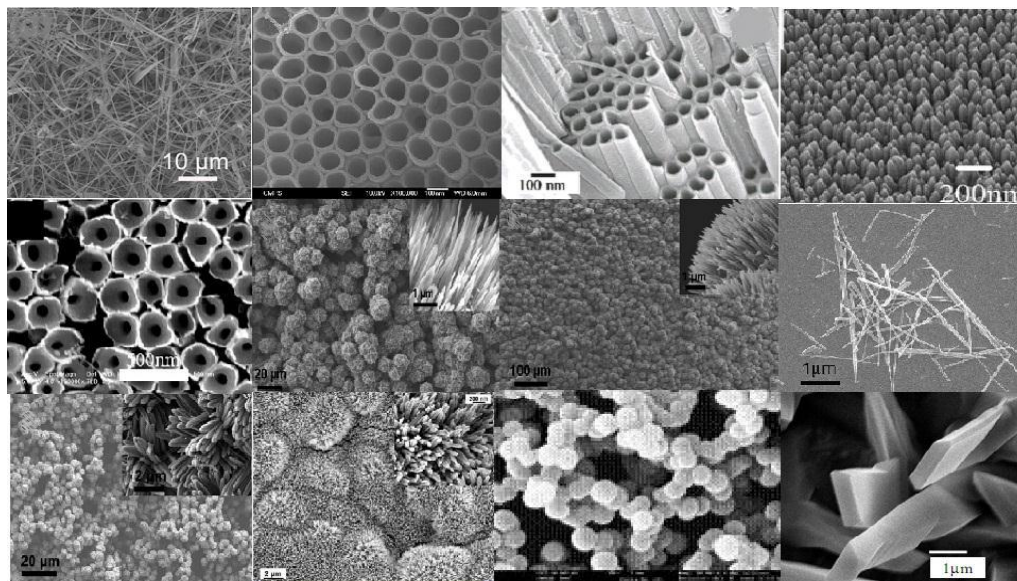
(تقریباً $3/9 \text{ gr/mol}$). اگر چه آناتاز یک فاز متعادل از دی اکسید تیتانیوم نیست، اما از نظر جنبشی پایدار است و در دمای بین ۵۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتی گراد به فاز متعادل روتایل تبدیل می‌شود و چگالی ویژه‌اش به $4/17 \text{ gr/mol}$ می‌رسد. دمای این گذار به شدت به میزان ناخالصی و همچنین مورفولوژی نمونه وابسته است. بروکیت نیز که دارای گاف نواری پهن $3/5 \text{ eV}$ بوده دارای ساختار بلوری ارتورومبیک با پارامترهای شبکه‌ای $a=5/436 \text{ \AA}$ ، $b=9/166 \text{ \AA}$ و $c=2/953 \text{ \AA}$ است. بروکیت با هشت گروه دی اکسید تیتانیوم در سلول واحدش نسبت به آناتاز و روتایل، دارای سلول واحد بزرگتری است [۷۳]. چگالی ویژه‌ی آن نیز $4/08 \text{ gr/mol}$ تا $4/18$ است [۷۴].

اما هر یک از فازهای روتایل، آناتاز و بروکیت بسته به ویژگی‌هایشان در کارهای خاصی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور مثال فیلم‌های با ساختار چگال‌تر، برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی مناسب‌ترند و لایه‌های متخلخل، گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای حسگری هستند. فاز روتایل پایداری خوبی دارد و ضریب شکست آن نیز بالاست که این ویژگی‌ها آن را تبدیل به گزینه‌ی مناسبی برای پوشش‌های اپتیکی کرده است [۷۵]. فاز آناتاز نیز نسبت به نور حساس‌تر بوده و فعالیت نوری بیشتری دارد و بنابراین می‌تواند کاندیدای مناسبی جهت کاربردهای فوتوکاتالیستی باشد [۷۶].

۳-۲-۱ نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم

تاکنون دی اکسید تیتانیوم به شکل نانوساختارهای صفربعدی، تک‌بعدی و دوبعدی مانند نانوذره‌ها، نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها تولید شده است. هر یک از این ساختارها ویژگی‌ها و خواص متفاوتی به دی اکسید تیتانیوم می‌بخشند. نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم به علت کاربردهای فراوان در بین نانومواد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم از جنبه‌های ذیل مورد توجه می‌باشند: الف) این ترکیب ماده‌ای نیم‌رسانا با گاف نواری غیرمستقیم در حدود $3-3/5 \text{ eV}$ می‌باشد [۷۷]. بنابراین دارای گسیلی در ناحیه‌ی فرابنفش بوده و

در ناحیه مرئی شفاف است. ب) از پایداری نوری (در اثر تابش نور دچار تجزیه شیمیایی نمی‌شود) و شیمیایی (مقاوم در برابر مواد خورنده) بالایی برخوردار می‌باشد که باعث افزایش طول عمر سیستم‌های مبتنی بر این ماده می‌شود. ج) از آن‌جا که تیتانیوم جز فلزات سنگین محسوب نمی‌شود، این ماده غیر سمی بوده و زیست سازگار می‌باشد.

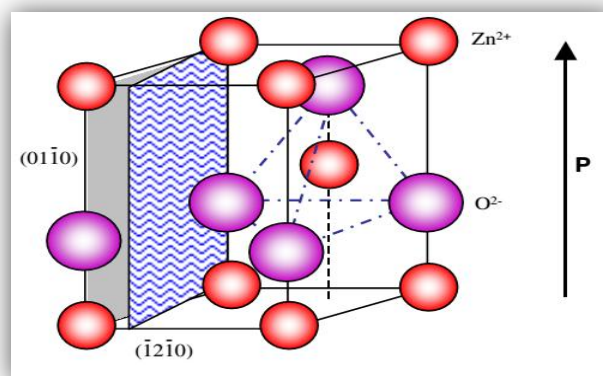


شکل ۳-۲: برخی از نانوساختارهای TiO_2 گزارش شده توسط محققین [۷۸-۸۲]

۳-۳ اکسید روی

اکسید روی (ZnO) یکی از نیم‌رساناهای گروه II-VI با گاف انرژی مستقیم است. اکسید روی در دمای اتاق دارای گاف انرژی مستقیم 3.37 eV است و جز نیم‌رساناهای با گاف نواری پهن محسوب می‌شود. عموماً گاف نواری بیشتر از یک یا دو الکترون‌ولت، معیاری برای یک نیم‌رسانا با گاف نواری پهن است. مهم‌ترین خاصیت اکسید روی، انرژی اکسیتونی بالا به اندازه 60 meV است. با توجه به اینکه انرژی گرمایی موثر در دمای اتاق 25 meV ($E = k_B T = 25 \text{ meV}$) است و انرژی قید اکسیتونی اکسید روی $2/4$ برابر این مقدار بوده، در دمای اتاق زوج الکترون-حفره در اکسید روی به حالت پایدار باقی مانده و به موجب آن در دماهای بالاتر و یا پایین‌تر از دمای اتاق نیز فرایندهای

گسیل اکسیتونی داریم. ساختارهای بلوری اکسید روی رشد داده شده اکثراً نیمرسانای نوع n می‌باشند. اکسید روی یک ماده‌ی ارزان با فراوانی زیاد در طبیعت است که روند آسان ساخت و خواص اپتیکی فریبده و جالب آن باعث شده این ماده از جاذبه‌های بزرگ تجاری محسوب شود. نانوساختارها و فیلم‌های اکسید روی به آسانی تهیه شده و کاربردهای زیادی در ساخت صفحه‌ی نمایش‌های مسطح، حسگرهای شیمیایی گازی، گسیلنده‌های نور^۱ UV، الکترودهای سلول خورشیدی و غیره دارند [۸۳]. اکسید روی در ساختارهای ورتزایت^۲، زینک بلند^۳ و سنگ نمک^۴ بلوری می‌شود، در این میان پایدارترین ساختار مشاهده شده برای اکسید روی ساختار ورتزایت است. در ساختار شش‌گوشی ورتزایت اکسید روی، هر یون Zn^{2+} توسط یک چهارضلعی از یون‌های O^{2-} احاطه شده و برعکس، (شکل ۳-۳). ساختار متقارن غیر مرکزی اکسید روی سبب بروز خواص پیزو الکتریکی می‌شود که علت اصلی آن قرارگیری سطوح بار (۰۰۰۱) و منفی (۰۰۰۱) است و باعث ایجاد یک تکانه‌ی دو قطبی و قطبیدگی در راستای محور c می‌شود [۸۴]. اکسید روی در ساختار ورتزایت دارای پارامترهای شبکه‌ی a و c به ترتیب برابر ۳/۲۹۶ و ۵/۲۰۶۵ آنگستروم است.



شکل ۳-۳: طرحواره‌ای از ساختار ورتزایت اکسید روی [۸۴]

^۱ Ultra Violet

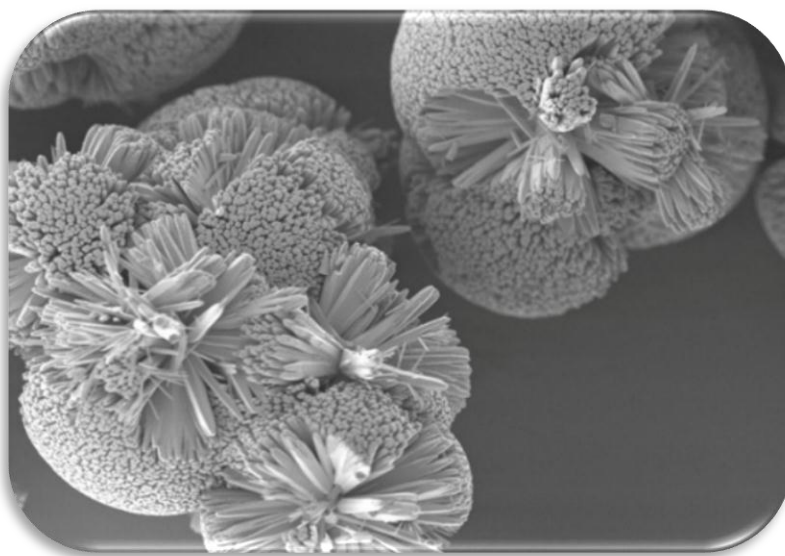
^۲ Wurtzite

^۳ Zinc Bland

^۴ Rock Salt

۳-۳-۱ نانوساختارهای اکسید روی

اکسید روی دارای طیف گسترده‌ای از نانوساختارها مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانوشانه‌ها، نانولوله‌ها است که به علت پتانسیل بالقوه خود برای استفاده در فناوری اپتوالکترونیک به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. ساخت دیودهای نورگسیل (LEDs)، ترانزیستورهای اثر میدان (FET)، حسگرهای گوناگون، سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای و بسیاری از قطعات دیگر بر پایه‌ی نانوساختارهای اکسید روی بیانگر این موضوع است. به دلیل وجود نقص‌های ذاتی در شبکه‌ی بلوری، اکسید روی دارای قابلیت انتشار نور سفید است و دیودهای نورگسیل نانوساختارهای اکسید روی به علت گسیل نور سفید توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند [۸۵].

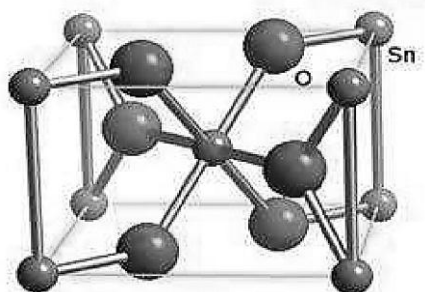


شکل ۳-۴: تصویر SEM نانومیله‌های کروی شکل اکسید روی رشد داده شده به روش هیدروترمال [۸۳]

۳-۴ اکسید قلع

اکسید قلع (SnO_2)، یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن و مستقیم به اندازه‌ی 3.62 eV (در دمای اتاق) است و انرژی بستگی اکسیتونی بالا به اندازه‌ی 130 meV دارد. این مقدار انرژی

بستگی اکسیتونی حتی بزرگ‌تر از مقدار انرژی بستگی اکسیتونی اکسید روی است. ساختار پایدار اکسید قلع از نوع تتراگونال با ثابت‌های شبکه $a = 4.74 \text{ \AA}$ و $c = 3.19 \text{ \AA}$ است، (شکل (۳-۵)).

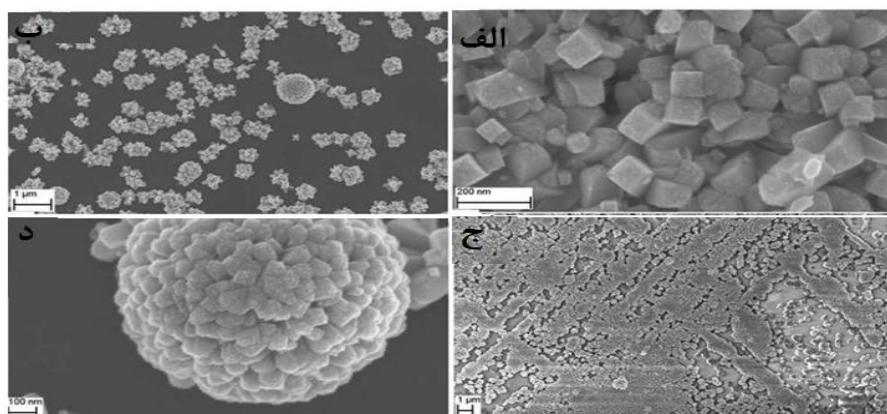


شکل ۳-۵: ساختار بلوری تتراگونال اکسید قلع (اتم‌های کوچک‌تر اتم قلع و اتم‌های بزرگ‌تر اتم اکسیژن هستند)

۳-۴-۱ نانوساختارهای اکسید قلع

در مقایسه با اکسید روی، اکسید قلع از مزایایی هم‌چون پایداری شیمیایی بالا، گاف انرژی بزرگ‌تر و هم‌چنین انرژی قید اکسیتونی بیشتر برخوردار است که آن را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی با طول موج کوتاه مناسب کرده است. اکسید قلع به دلیل شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی، رسانندگی شبه‌فلزی و ثابت شیمیایی بزرگ دارای کاربردهای متنوع و فراوانی است. نانوساختارهای اکسید قلع با توجه به پتانسیل بالقوه خود در زمینه‌های سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، ترانزیستورهای اثرمیدان و حسگرهای گازی و نوری کاربرد فراوان دارند [۸۶]. تا به حال اکثر تحقیقات در مورد اکسید قلع بر روی خاصیت حسگری گازی و رسانندگی شفاف آن صورت گرفته است و عمدتاً به عنوان ماده‌ای فعال در حسگرهای گازی و اکسید رسانای شفاف در قطعات اپتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در گذشته اعتقاد بر این بوده که اکسید قلع به علت ماهیت گذار دوقطبی ممنوعه گاف انرژی خود، ماده‌ی مناسبی برای استفاده در گسیلنده‌های نور UV نیست [۸۷-۸۹]. گذار مستقیم در گاف نواری اکسید قلع در حالت حجیم، مربوط به یک گذار دوقطبی بوده که این گذار دوقطبی طبق قوانین گزینش مکانیک کوانتومی ممنوعه می‌باشد و محدودیت کوانتومی

اجازه‌ی بازترکیب مستقیم در گاف نواری و در نتیجه گسیل نور را نمی‌دهد [۸۸].



شکل ۳-۶: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (الف) نانوسیم‌های مربعی، (ب) نانوجل‌ها و نانوتوپ‌ها، (ج) نانوسیم‌ها بر روی زیرلایه‌ی TCO و (د) توپی از نانوسیم‌ها [۸۶]

۳-۵ برخی از روش‌های رشد نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی و

اکسید قلع

جهت رشد نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع روش‌های لایه‌نشانی متفاوتی مانند رشد از فاز بخار فیزیکی (PVD)، رشد از فاز بخار شیمیایی (CVD)، سل-ژل، هیدروترمال و کندوپاش استفاده می‌شود. در ادامه به توضیح مختصری راجع به برخی از روش‌های رشد نانوساختارها می‌پردازیم.

۳-۵-۱ رشد نانوساختارها از فاز بخار

یکی از روش‌های شیمیایی رشد نانوساختارها، رشد از فاز بخار است. به طور کلی می‌توان این فرایند را به دو گروه رشد از فاز بخار فیزیکی^۱ و رشد از فاز بخار شیمیایی^۲ دسته‌بندی نمود. در فرایندهای شیمیایی رشد از فاز بخار، ترکیبات اکسیژن‌دار، نیتروژن‌دار یا هالیدهای نیمرسانا تبخیر

^۱ Physical Vapor Synthesis

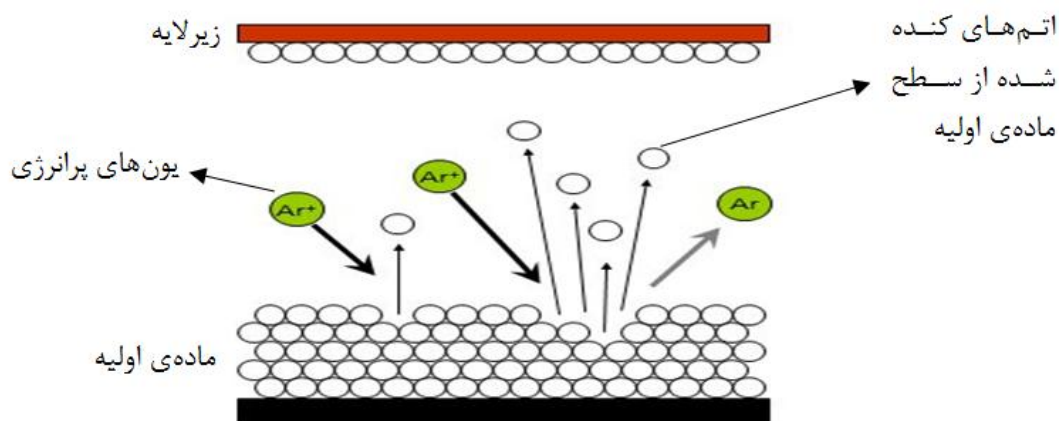
^۲ Chemical Vapor Synthesis

شده و در اثر واکنش شیمیایی در محیط گازی منجر به تولید نانوساختارها با مورفولوژی گوناگون می‌شوند، اما در رشد از فاز بخار فیزیکی، اساس فرایند رشد نانوساختارها از روش‌های فیزیکی می‌باشد و واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد.

۳-۵-۱-۱ رشد از فاز بخار فیزیکی

فرایند رشد از فاز بخار فیزیکی (چگالش بخار فیزیکی)، یکی از متداول‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌های تولید نانوذرات است. در این فرایند ابتدا با تحریک ماده توسط یک منبع انرژی، فلز یا ترکیبات آن به فاز بخار تبدیل شده، سپس از طریق چگالش و جوانه‌زنی همگن، خوشه‌های اتمی تشکیل می‌شود. در نهایت با رشد این خوشه‌ها نانوذرات فراوری می‌گردند. در واقع این روش چیزی جز جابه‌جایی مکانیکی اتم‌ها از ماده هدف به زیرلایه نیست. غالباً فرایندهای چگالش از فاز بخار فیزیکی در یک محفظه خلا و در فشار پایین انجام می‌شوند و به این ترتیب میزان ناخالصی‌های ذرات تولیدی به حداقل رسیده و محصولی با کیفیت بالا تولید می‌شود. در فرایند رشد از فاز بخار فیزیکی، ایجاد فاز بخار به دو صورت فرایندهای تبخیری یا جداسازی اتم‌ها از سطح ماده اولیه انجام می‌پذیرد. در روش تبخیری توسط انرژی حرارتی، ماده‌ی اولیه تبخیر شده و اتم‌ها از منبع به صورت بخار وارد راکتور فرایند می‌شوند، در روش تبخیری عامل تحریک برای تبخیر ماده‌ی اولیه می‌تواند متفاوت باشد، مثلاً می‌توان از حرارت‌دهی مستقیم، انرژی الکتریکی، باریکه‌ی الکترونی و یا لیزر برای تحریک استفاده نمود. اما در روش جداسازی، اتم‌های ماده‌ی اولیه به وسیله‌ی بمباران توسط ذرات یا یون‌های پرانرژی، از سطح کنده شده و به فاز بخار منتقل می‌شوند، در این فرایند تبخیر مستقیم ماده‌ی منبع انجام نمی‌شود و این فرایند کندوپاش^۱ نامیده می‌شود.

¹ Sputtering



شکل ۳-۷: طرحواره‌ای از سازوکار فرایند کندوپاش

پس از تشکیل فاز بخار، اتم‌های ماده که تحریک شده و انرژی بالایی دارند، در اثر برخورد با یکدیگر یا اتم‌های گاز موجود در راکتور انرژی خود را از دست داده و به این ترتیب بر روی زیرلایه جوانه‌زنی می‌کنند. اکثر گزارشات مربوط به رشد ساختارهای اکسید روی و اکسید قلع به روش کندوپاش مربوط به تهیه‌ی فیلم‌های نازک این دو ماده بوده است.

۳-۵-۱-۲ رشد از فاز بخار شیمیایی

رشد از فاز بخار شیمیایی یکی از روش‌های پرکاربرد برای رشد نانوساختارها مخصوصاً نانوساختارهای یک بعدی محسوب می‌شود. در طی این فرایند مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی در محیط گاز، به حالت جامد بازگشته و روی یک زیرلایه، لایه‌نشانی می‌شوند. به طور کلی فرایند رشد از فاز بخار شیمیایی در غالب‌های گوناگون انجام می‌شود که این فرایندها عموماً در تهیه‌ی بخار ماده‌ی اولیه و روش‌هایی که باعث می‌شود واکنش شیمیایی آغاز شوند متفاوت می‌باشند. در این قسمت به توضیح مختصری در مورد برخی روش‌های رسوب‌دهی از فاز بخار شیمیایی می‌پردازیم.

۳-۵-۱-۲ رسوب‌دهی از فاز بخار شیمیایی حرارتی (Thermal CVD)

در این روش رشد، انتقال ماده‌ی اولیه به فاز گازی از طریق حرارت‌دهی مستقیم آن صورت می‌پذیرد، سپس این گاز با گاز فعال مورد نیاز واکنش داده تا محصول مورد نظر به‌دست آید. انتقال بخار ترکیبات به وجود آمده، توسط گازهای خنثی مانند آرگون و یا هلیوم انجام می‌شود. بخار ترکیبات اولیه در دمای کوره تجزیه شده و توسط واکنش با گاز فعال جوانه‌زنی شروع می‌شود، هدایت جوانه‌ها توسط گاز حامل به سمت زیرلایه در قسمت سرد کوره باعث به وجود آمدن رسوب نانوساختار مورد نظر بر روی زیرلایه می‌شود. در این روش عوامل مختلفی نظیر نوع ماده‌ی اولیه، نوع و شار گاز فعال، دمای کوره، نسبت حجمی گاز واکنش‌گر به گاز خنثی، فشار درون کوره، نوع و دمای زیرلایه و غیره بر مشخصات و نوع ساختارهای ایجاد شده موثر می‌باشند.

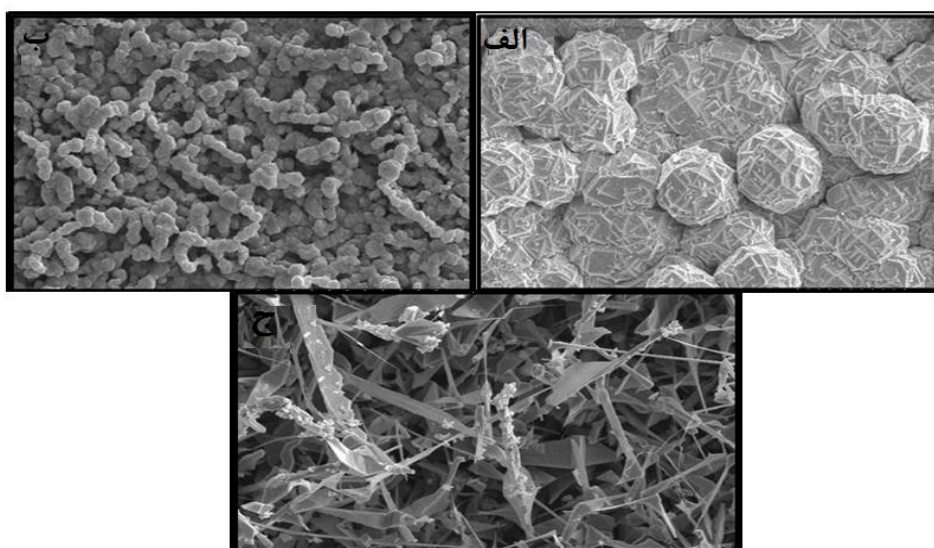
۳-۵-۱-۲ رسوب‌دهی شیمیایی بخار آلی فلزی^۱ (MOCVD)

در فرایند رسوب‌دهی فاز بخار در صورتی که علاقه‌مند به کنترل دقیق فرایند رشد باشیم می‌توان از مواد آلی به عنوان ماده‌ی اولیه استفاده نمود و از واکنش میان گازهای آلی دارای یون فلزی بهره برد. به طور مثال برای رشد نانوساختارهای اکسید روی با استفاده از روش MOCVD از ماده‌ی اولیه‌ی دی اتیل روی (DEZn) یا دی متیل روی (DMZn) و اکسیژن استفاده می‌شود. در روش MOCVD کنترل فشار بخار ماده‌ی آلی فلزی منبع، یک پارامتر مهم در لایه‌نشانی به حساب می‌آید، چرا که غلظت ماده‌ی اولیه شرکت کننده در واکنش و نرخ رسوب را تعیین می‌کند.

کانگ^۲ و همکارانش [۹۰] نانوساختارهای اکسید قلع را به روش MOCVD بر روی زیرلایه‌ی سیلیکون رشد داده و ساختار و خواص اپتیکی این نانوساختارها را بررسی کردند. شکل (۳-۸) تصاویر SEM این نانوساختارها را نمایش می‌دهد که در دماهای متفاوتی از زیرلایه شکل گرفته‌اند.

¹ Metal Organic CVD

² Kong



شکل ۳-۸: نانوساختارهای اکسید قلع رشد یافته در دماهای مختلف زیرلایه، (الف) ۶۰۰، (ب) ۷۰۰ و (ج) ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد [۹۰]

۳-۵-۲ رشد نانوساختارها به روش رسوب محلول

اولین و متداول‌ترین روش برای تولید نانوذرات از محلول‌های کلوییدی (بر پایه‌ی واکنش‌های شیمیایی بین اجزای محلول و قطع واکنش در زمان معین)، روش رسوب از محلول‌های کلوییدی می‌باشد. در این روش سیستم متفرق شده از حالت مایع کلوییدی با رسوب خوشه‌ها از ترکیبات غیرآلی از محلول‌های شیمیایی، به حالت جامد نانوبلوری تبدیل می‌شود. برتری اصلی فرایندهای محلول، توانایی فشرده کردن نانوذرات (به خصوص با مولکول‌های آلی برای تهیه‌ی عاملیت نانوذرات) می‌باشد که با کنترل شکل و اندازه، پایداری این نانوذرات را بهبود می‌بخشد. از مهم‌ترین فرایندهای محلول می‌توان به فرایندهای هیدروترمال و سل-ژل اشاره کرد.

۳-۵-۲-۱ فرایند رشد هیدروترمال

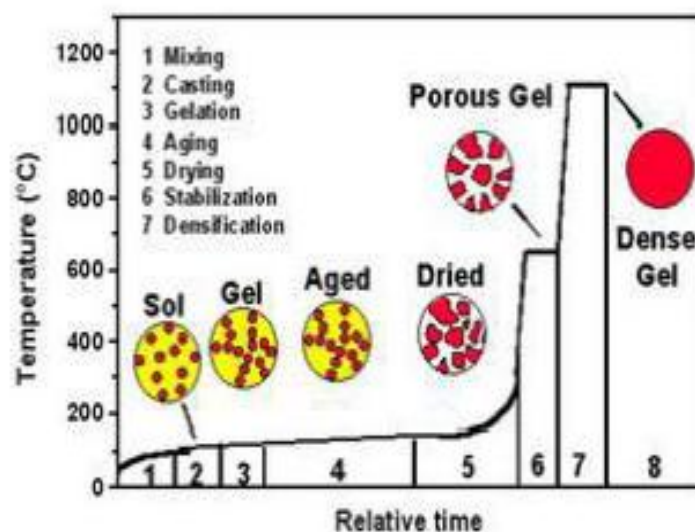
روش هیدروترمال زیرمجموعه‌ای از روش رشد سولوترمال^۱ می‌باشد که در جهت تولید

^۱ Solvothermal

ساختارهای بلوری از دهه‌ی ۱۹۷۰ میلادی انجام شده است. این فرایند معمولاً با مخلوط آب‌داری از محلول نمک فلز به عنوان مواد پیش‌برنده شروع می‌گردد. معمولاً محلول آماده شده در یک اتوکلاو تحت شرایط دمای بالا (محدوده‌ی دمایی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) و فشار نسبتاً زیاد (بیشتر از یک اتمسفر) قرار داده می‌شود. فشار محفظه، برای بهتر کردن چگالی تولید نهایی ایجاد می‌شود. در این روش، در دما و فشار بالا بلورهای کوچکی، از محلول شروع به رشد می‌کنند. سپس این بلورهای کوچک به شکل همگن تشکیل هسته می‌دهند. به کمک روش هیدروترمال می‌توان نانوساختارهای یک بعدی با شکل و اندازه متفاوت (مانند نانولوله‌های کربن و نانوسیم‌های اکسیدی) و با کیفیت بالا را رشد داد.

۳-۵-۲-۲ روش سل-ژل

روش سل-ژل برای ساخت مواد با یک محلول شامل آلکوکسیدها و یا نمک فلزات (از قبیل کلریدها، نیترات‌ها و استات‌ها که می‌توانند به آسانی با آب واکنش دهند) به عنوان پیش‌ماده برای تولید ذرات کلوییدی و از آب و یا الکل‌ها به عنوان حلال شروع می‌شود. در این فرایند واکنش‌هایی از قبیل هیدرولیز باعث به هم پیوستن ذرات می‌شود. هیدرولیز فرایندی است که در آن هیدروکسید به وسیله حرارت دادن تبدیل به اکسید می‌شود. در این مرحله با کنترل pH، دما و غلظت سل و یا با افزودن مواد شیمیایی، از ته‌نشین شدن ذرات جلوگیری می‌گردد و محیط محلول، آماده‌ی تشکیل یک زمینه‌ی پلیمری می‌شود. با حرارت‌دهی ملایم و از دست رفتن حلال پیوندها قوی‌تر شده و سل به آرامی به ژل تر که هنوز حاوی حلال است، تبدیل می‌شود. در نهایت با قرار دادن ژل تر در یک کوره در دمای بالا، می‌توان نمونه‌های مورد نظر را تهیه کرد. برتری اصلی این روش نسبتاً مقرون به صرفه بودن و استفاده از آن برای رشد بازه‌ی وسیعی از نانوپودرهای اکسیدی به صورت مجزا و یا ترکیب شده با یکدیگر می‌باشد. شکل (۳-۹) مراحل تهیه‌ی مواد از روش سل-ژل را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۹: مراحل رشد مواد به روش سل-ژل [۹۱]

۳-۶ روش‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها

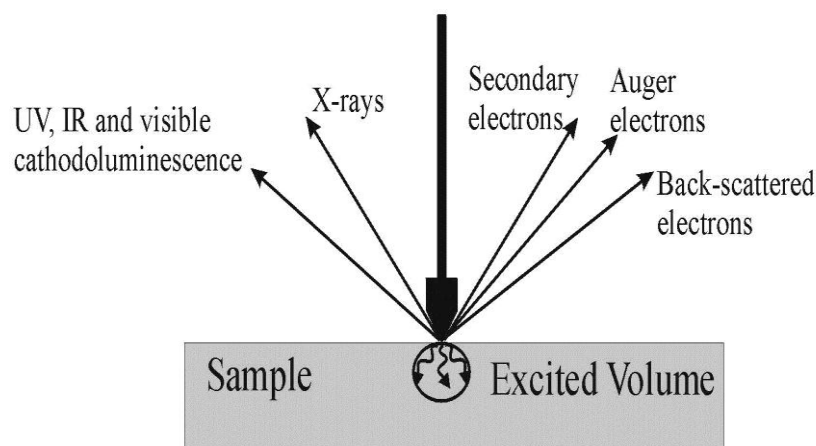
پس از مرحله رشد نانوساختارها مهم‌ترین مرحله، مشخصه‌یابی ساختارهای رشد داده شده و بررسی خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی ساختارها به منظور تعیین خواص بهینه برای بکارگیری در قطعات کاربردی است. در این بخش به بررسی چند نمونه از روش‌های مشخصه‌یابی می‌پردازیم.

۳-۶-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار شبیه به میکروسکوپ‌های نوری است، با این تفاوت که در میکروسکوپ‌های الکترونی از پرتوی الکترون به جای نور استفاده می‌شود و علاوه بر شکل نمونه، می‌توان ساختار و ترکیب آن را نیز به دست آورد. مراحل کلی که در تمام انواع میکروسکوپ‌های الکترونی انجام می‌شود به شرح زیر است:

با کمک یک منبع الکترون، شاری از الکترون تولید شده و سپس با شتاب دادن در میدان الکتریکی، به سمت نمونه گسیل می‌شود. با باریک و متمرکز کردن پرتو به کمک روزنه‌ی فلزی و عدسی‌های الکترومغناطیسی، آن را به باریکه‌ای همگون تبدیل می‌کنند. با کمک عدسی

الکترومغناطیسی، باریکه تولید شده بر روی نمونه تابیده می‌شود. با برهم‌کنش الکترون‌های تابیده شده و اتم‌های سطح نمونه، باریکه‌ی الکترونی دچار تغییر می‌شود. این برهم‌کنش و تغییرات شناسایی می‌شوند و به صورت تصویر نمایش داده می‌شوند. بر اساس نحوه‌ی شناسایی برهم‌کنش‌ها و تغییرات، انواع میکروسکوپ‌های الکترونی از یکدیگر متمایز می‌شوند. به منظور جلوگیری از پراکندگی الکترون‌ها و همچنین بروز واکنش‌های شیمیایی، بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی باید در محیط خلا انجام شود. الکترون‌های اولیه‌ی با انرژی، وارد سطح می‌شوند و موجب پدید آمدن الکترون‌های ثانویه (باز تابیده از پایین‌ترین سطح انرژی در اتم تحت تابش) می‌گردند، (شکل (۳-۱۰)).



شکل ۳-۱۰: سازوکارهای مختلف در اثر برخورد باریکه‌ی الکترونی به سطح نمونه در مشخصه‌یابی SEM

شدت تابش این الکترون‌های ثانویه بسیار تحت تاثیر شکل سطح تحت تابش است. به این ترتیب می‌توان با اندازه‌گیری شدت بازتابش الکترون‌های ثانویه به وسیله‌ی آشکارسازی که در بالای نمونه نصب شده است بر پایه‌ی تابعی از موقعیت تابش الکترون‌های اولیه، تصویری از سطح مورد تابش را به دست آورد از آن‌جا که می‌توان الکترون‌های اولیه را بسیار متمرکز کرد می‌توان قدرت تفکیک بالایی به دست آورد. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس‌خورده، پرتوی ایکس نیز بر

اثر برخورد الکترون‌های اولیه با اتم‌های سطح نمونه تولید می‌شوند. شدت بازتابش الکترون‌های پس‌خورده می‌تواند اطلاعاتی را درباره‌ی جرم اتمی عنصر مورد تابش مشخص کند. همچنین با تحلیل پرتوی ایکس حاصل می‌توان به اطلاعات نسبتاً کاملی درباره‌ی نوع عنصر تحت تابش دست یافت.

اگر ماده تحت تابش نارسانا و یا نیم‌رسانا باشد، بار الکترون‌های تابنده شده بر روی سطح باقی می‌ماند و رفته رفته تصویر به دست آمده همراه با نویز می‌شود. بنابراین برای برخی لایه‌ها لازم است که لایه‌ی نازکی از ماده‌ای رسانا (اغلب طلا) روی سطح بنشانند که این مساله سبب تخریب نمونه برای انجام مشخصه‌یابی‌های بعدی می‌شود. علاوه بر شکل نمونه، امکان بررسی ساختار و ترکیبات نمونه نیز توسط SEM ممکن می‌باشد. تصاویر SEM نمونه‌ها در این پروژه توسط دستگاه SEM مدل (TESCAN) در دانشگاه علم و صنعت گرفته شده است.

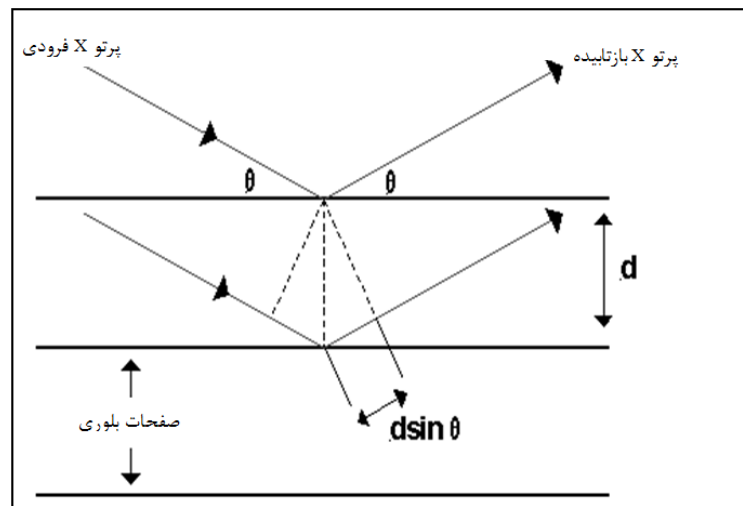
۳-۶-۲ طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

طیف پراش پرتو ایکس روش مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانوساختارها استفاده می‌شود. پراش پرتو ایکس از امواج الکترومغناطیسی با طول موجی از مرتبه آنگستروم بهره می‌برد. از آن‌جا که طول موج پرتوهای ایکس از مرتبه‌ی بزرگی فواصل اتمی در بلورها است، وسیله‌ی مناسبی برای کاوش ساختار شبکه‌ای مواد به حساب می‌آید. اساس کار این روش قانون تفرق براگ است، به این ترتیب که پرتوهای پراثرژی پرتوی ایکس پس از برخورد با نمونه دچار تفرق می‌شوند. با تغییر زاویه‌ی تابش، میزان پرتوی تفرق یافته تغییر می‌کند، به این ترتیب می‌توان با انحراف دادن نمونه، به طیفی از پرتوهای تفرق یافته بر حسب زاویه‌ی تابش دست یافت. بر اساس میزان پرتوی تفرق یافته، جابه‌جایی‌هایی در طیف حاصل مشاهده می‌شود. به این ترتیب که هر جهت بلوری در یک ماده‌ی مشخص، دارای قله‌ای در زاویه‌ای مشخص در طیف حاصل است. با روش XRD می‌توان علاوه بر جهت‌های بلوری موجود در نمونه، به نوع ماده بلوری نیز پی برد. در طیف حاصل، ارتفاع قله‌ها

نشان‌دهنده‌ی فراوانی ماده با جهت بلوری خاص آن می‌باشد، در حالی که تیزی این قله‌ها، نشان‌دهنده‌ی بزرگی دانه‌های بلوری است. با توجه به شکل (۱۱-۳)، برای مجموعه‌ای معین از صفحات شبکه همراه با فاصله بین صفحه‌ای d شرایطی که پراش رخ خواهد داد با استفاده از قوانین براگ تعیین می‌شود:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (۱-۳)$$

در فرمول (۱-۳)، d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات موازی متوالی در راستای hkl ، λ طول موج پرتو ایکس، n مرتبه‌ی پراش و θ زاویه‌ی براگ است.



شکل ۱۱-۳: طرحواره‌ای از شبکه‌ی بلوری و پرتوهای بازتاب شده از صفحات متوالی

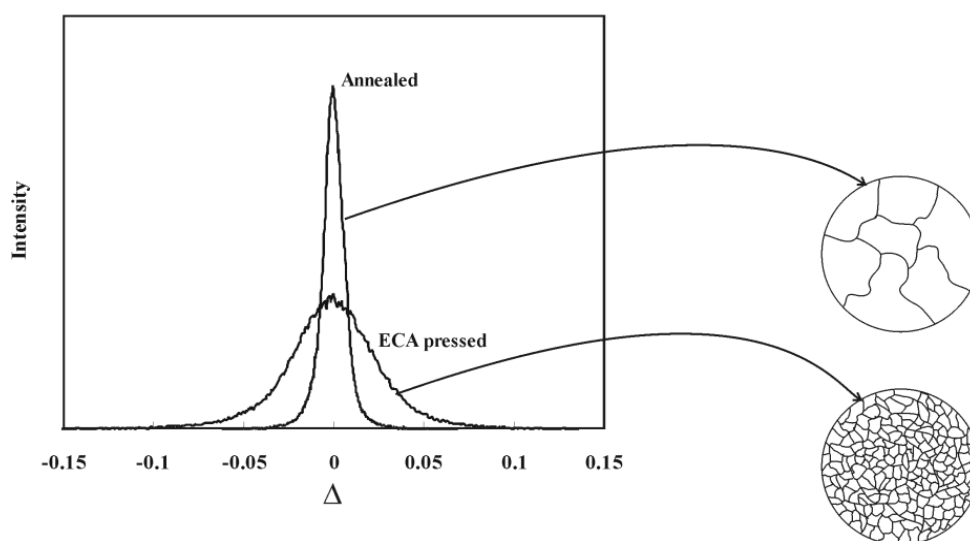
اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه‌ی (۲-۳) که برای ساختارهای شش‌گوشی است، می‌توان a و c ثابت‌های شبکه مورد نظر را یافت.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۳)$$

علاوه بر این اگر اندازه‌ی نانوذرات در محدوده‌ی دانه‌های بلوری باشد می‌توان از رابطه‌ی شرر، اندازه‌ی متوسط ذرات را نیز تخمین زد.

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

که در رابطه‌ی فوق λ طول موج پرتو ایکس و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه^۱ (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است. بر اساس معادله‌ی شرر با کاهش اندازه‌ی دانه‌ها پهنای پیک افزایش می‌یابد. هم‌چنین با کاهش اندازه‌ی دانه تعداد صفحاتی که در بازتاب مشارکت می‌کنند کاهش یافته و لذا شدت پیک مشاهده شده کاهش خواهد یافت. شکل (۳-۱۲) تاثیر اندازه‌ی دانه بر شکل تابع شدت پیک مشاهده شده در الگوی پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۲: تاثیر اندازه‌ی دانه بر شکل تابع شدت پیک

¹ Full Width at Half Maximum

۷-۳ مروری بر مقالات

۱-۷-۳ بررسی خواص اپتیکی ساختارهای نانومتخلخل دی اکسید تیتانیوم و

میزان بازدهی در سلول های خورشیدی رنگدانه ای

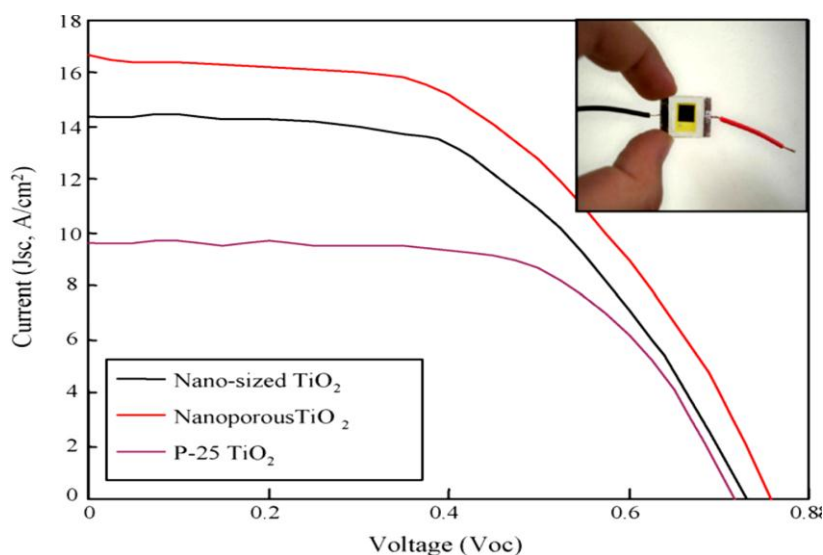
در این مقاله، نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیوم توسط میسوک کانگ^۱ و همکارش [۹۲] به روش هیدروترمال رشد داده شد. در ابتدا ۰/۱ مول از TTIP^۲ به عنوان منبع تیتانیوم به ۱۰۰ ml آب مقطر اضافه شده (محلول A) و روی همزن مغناطیسی قرار داده تا محلول همگنی به دست آید. سپس محلول به دست آمده از ۰/۱g سیلیکای نانومتخلخل در ۱۰۰ ml آب مقطر، که به روش هیدروترمال تهیه شده (محلول B) را به آرامی به محلول A اضافه کرده و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار دادند. در مرحله ی بعدی پودر اولیه به دست آمده را پس از شستن و خشک کردن، در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار داده و در نهایت با ۰/۲M هیدروکسید سدیم (به منظور حذف سیلیکای موجود در پودر) شسته و به کمک آب مقطر تحت pH=۷ آب کشی کردند. در مرحله ی آخر نیز پودر نهایی را تحت دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک کردند.

کانگ و همکارش پس از تهیه ی خمیر از پودر نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیوم، از آن به عنوان فوتوالکترود سلول خورشیدی رنگدانه ای استفاده کردند. مقداری از خمیر تهیه شده از نانوساختار متخلخل را بر روی شیشه ی رسانای FTO کشیده و تا دمای ۴۵۰°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت دادند. سپس با کاهش دما لایه ی مورد نظر را به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگ N719 با غلظت 10^{-4} M قرار دادند. پس از تهیه ی الکترود مقابل از پلاتین به کمک پلیمر آب بندی، اقدام به بستن و تزریق الکترولیت کردند. در نهایت هم منحنی جریان-ولتاژ (شکل (۷-۱)) سلول مورد نظر

¹ Misook Kang

² Titanium Tetra Isopropoxide

را تحت تابش نور سفید لامپ زنون (150 W) به دست آوردند. به کمک این منحنی پارامترهای جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازدهی سلول را به دست آورده (جدول (۱-۱)) و با داده‌های به دست آمده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم مقایسه کردند.



شکل ۳-۱۳: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های ساخته شده با نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم

جدول ۳-۱: پارامترهای به دست آمده از منحنی جریان-ولتاژ سلول‌های ساخته شده با نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم

Working electrode	Dye	Efficiency(%)	Fill factor	V_{oc}	J_{sc}
Nano- sized TiO_2	N719	7.03	0.68	0.72	14.36
Nanoporous TiO_2	N719	8.71	0.67	0.78	16.66
P-25 TiO_2	N719	4.23	0.62	0.71	9.60

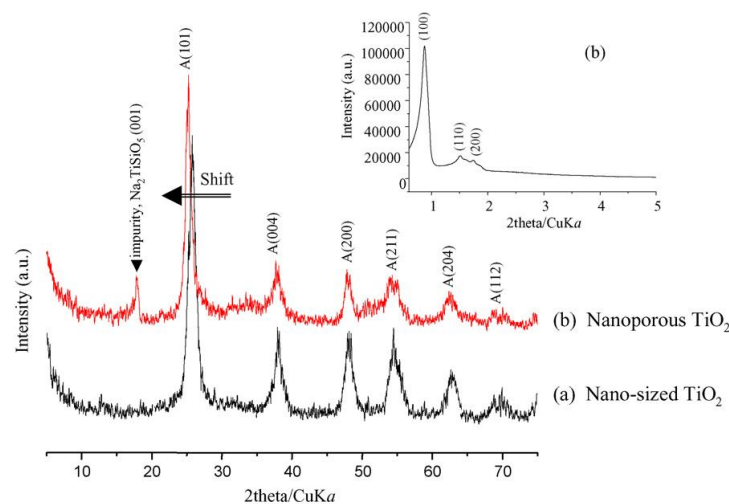
اما مشخصه‌یابی نمونه‌های رشد داده شده به کمک پراش پرتو X ^۱ (XRD)، میکروسکوپ

الکترونی عبوری ^۲ (TEM)، میکروسکوپ نیروی الکتروستاتیک ^۱ (EFM) و طیف سنج FT-IR ^۲ انجام

^۱ X-Ray Powder Diffraction

^۲ Transmission Electron Microscopy

شد. طیف پراش پرتو X (شکل (۸-۱)) نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیوم، پیک‌هایی را در زوایای 2θ برابر با 0.85° ، 1.51° و 1.76° درجه نشان می‌دهد که مطابق با راستاهای ترجیحی (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) می‌باشند. با توجه به نتایج به دست آمده از طیف XRD و بر طبق گزارشات رسیده [۹۳] پیک‌های مشخصه‌ی نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیوم به زوایای کوچکتر انتقال پیدا کردند. از طرفی فاز تشکیل شده برای نانوذرات و ساختار متخلخل دی اکسید تیتانیوم فاز خالص آناتاز می‌باشد. فاز آناتاز دارای پیک‌هایی در زوایای 2θ برابر با $24-25/3^\circ$ ، 38° ، $48/2^\circ$ ، 54° و 63° و 68° بوده که این زوایا هر کدام مطابق با راستاهای ترجیحی (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱) و (۲۰۴) می‌باشند [۹۴]. در طیف به دست آمده، پیک اصلی که برابر با زاویه $25/3^\circ$ درجه و در راستای ترجیحی (۱۰۰) بوده، به مقادیر کمتر انتقال پیدا کرده است. اما به کمک طیف پراش پرتو X می‌توان اندازه‌ی بلورک‌های ماده را نیز به کمک رابطه‌ی شرر محاسبه کرد [۹۵] که این مقدار برای نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیوم، به ترتیب برابر با ۱۱ و ۲۵ نانومتر به دست آمد.

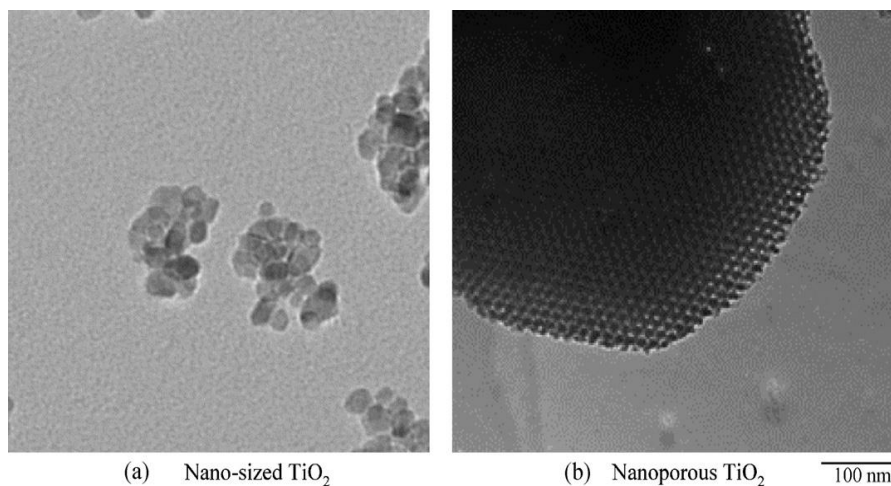


شکل ۳-۱۴: طیف XRD به دست آمده از نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیوم

¹ Electrostatic Force Microscopy

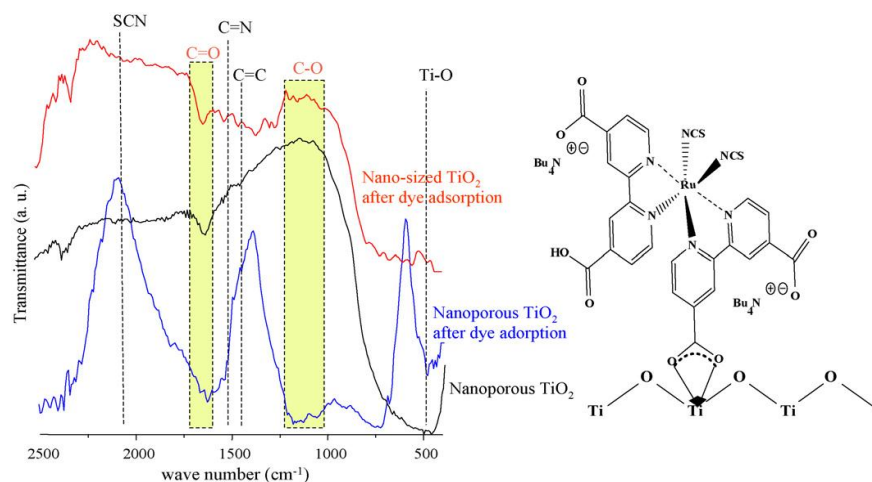
² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

تصاویر TEM ثبت شده، (شکل (۱-۹)) نشان می‌دهد که نانوساختار متخلخل رشد داده شده به روش هیدروترمال، دارای ساختار هگزاگونال بوده و اندازه خلل و فرج موجود در آن برابر با ۱۰ nm می‌باشد.



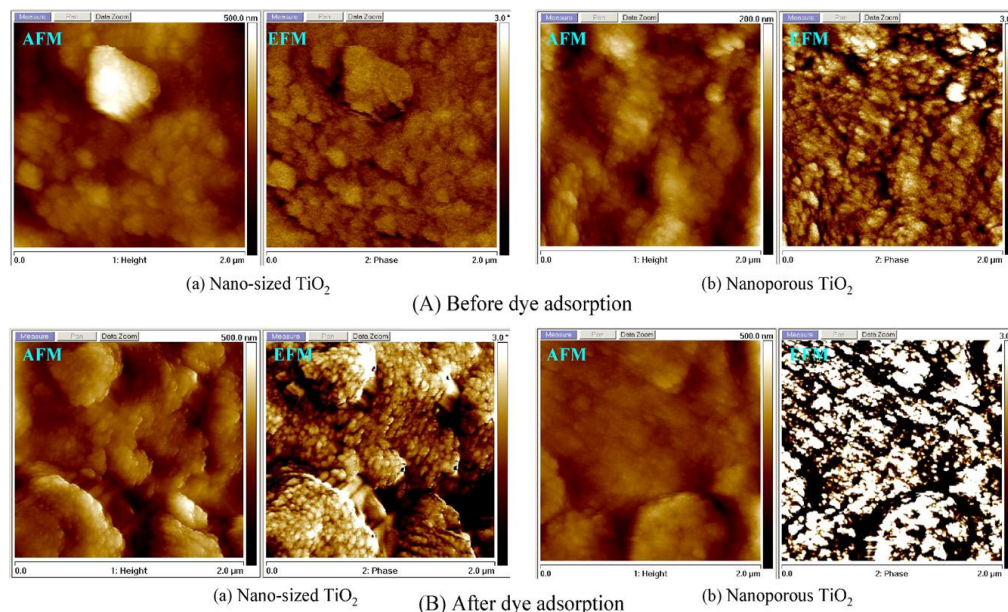
شکل ۳-۱۵: تصاویر TEM ثبت شده از نانوذرات و نانو ساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم

تصاویر به دست آمده از طیف سنج FT-IR (شکل (۱-۱۰)) نیز نشان می‌دهد که تعداد بیشتری از مولکول‌های رنگ در مقایسه با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، جذب سطح نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم شده‌اند. همین امر موجب افزایش بازدهی سلول مورد نظر می‌شود.



شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR به دست آمده از نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم بعد از جذب رنگدانه

از طرفی تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نیروی الکتروستاتیک (EFM) نشان می‌دهد که الکترون‌ها با سرعت بیشتری (نسبت به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم) به سطح نانو متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم انتقال پیدا می‌کنند. (شکل (۱-۱۱))



شکل ۳-۱۷: تصاویر ثبت شده AFM و EFM از نانوذرات و نانوساختار متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم قبل و بعد از جذب رنگدانه

۳-۷-۲ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر مبنای آرایه‌های نانوسوزنی هسته-

پوسته $\text{ZnO} / \text{SnO}_2$

در این مقاله آرایه‌های نانوسوزنی هسته- پوسته $\text{ZnO} / \text{SnO}_2$ توسط ییون تانگ^۱ و همکارانش [۹۶] در دو مرحله به روش هیدروترمال رشد یافتند. مرحله‌ی اول رشد نانوسوزن‌های ZnO به روش هیدروترمال و مرحله‌ی دوم لایه‌نشانی یک لایه از نانوذرات SnO_2 بر روی سطح نانوسوزن‌های ZnO به روش غوطه‌وری.

¹ Yiwen Tang

مرحله ی اول:

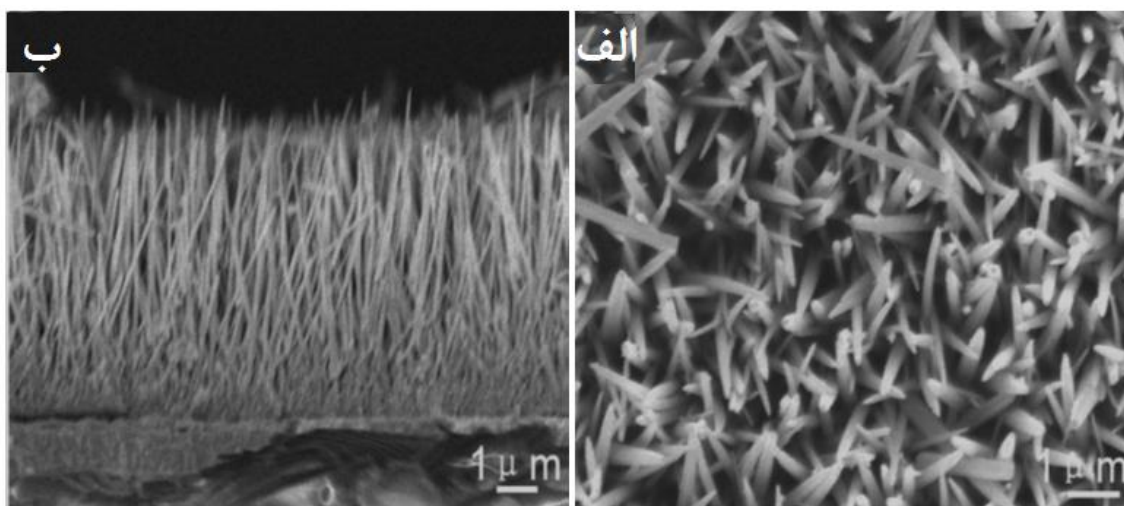
در ابتدا زیرلایه های رسانای FTO (با مقاومت $15-10 \Omega$) را قبل از لایه نشانی و قرار دادن در حمام شیمیایی، به کمک آب مقطر و اتانول به خوبی شسته و در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت دادند. سپس ۸۰ ml محلول آبی رشد، شامل 0.3% مولار $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ، 0.3% مولار NH_4F و 0.25% مولار $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ را درون اتوکلاو تفلون- استیل قرار دادند. البته برای لایه نشانی نانوسوزن های ZnO بر روی زیرلایه ی رسانا، قسمتی از زیرلایه ی FTO را درون محلول گذاشته و به مدت ۳ ساعت در دمای 120°C حرارت دادند و پس از آن لایه ی مورد نظر را در دمای اتاق خنک کردند. در انتها لایه را در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار دادند.

مرحله ی دوم:

در این مرحله، دو محلول 0.5% مولار دی کلرید و دی هیدرات قلع را در ۱۰۰ ml اتانول مخلوط کرده و در 90°C به مدت ۱۰ ساعت حرارت دادند. سپس SnO_2 بر روی نانوسوزن های ZnO به روش غوطه وری لایه نشانی می شود. لایه ی ZnO/ SnO_2 رشد داده شده، در دمای 500°C به مدت ۱ ساعت قرار گرفته و سپس در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت خشک می شود. در نهایت مورفولوژی لایه ی مورد نظر، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)، خواص ساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با حساسیت بالا^۲ (HRTEM) تشخیص ترکیبات موجود در نمونه ها و تحلیل فاز شیمیایی آن ها به کمک طیف سنجی پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM نمونه های رشد یافته، در شکل (۱-۱۲) نشان داده شده است. در این تصاویر نانوسوزن های ZnO به طور عمود بر روی سطح FTO رشد یافتند. با توجه به تصاویر ثبت شده، قطر نانوسوزن ها در محدوده ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر و طول آن ها در حدود ۹ میکرومتر می باشد.

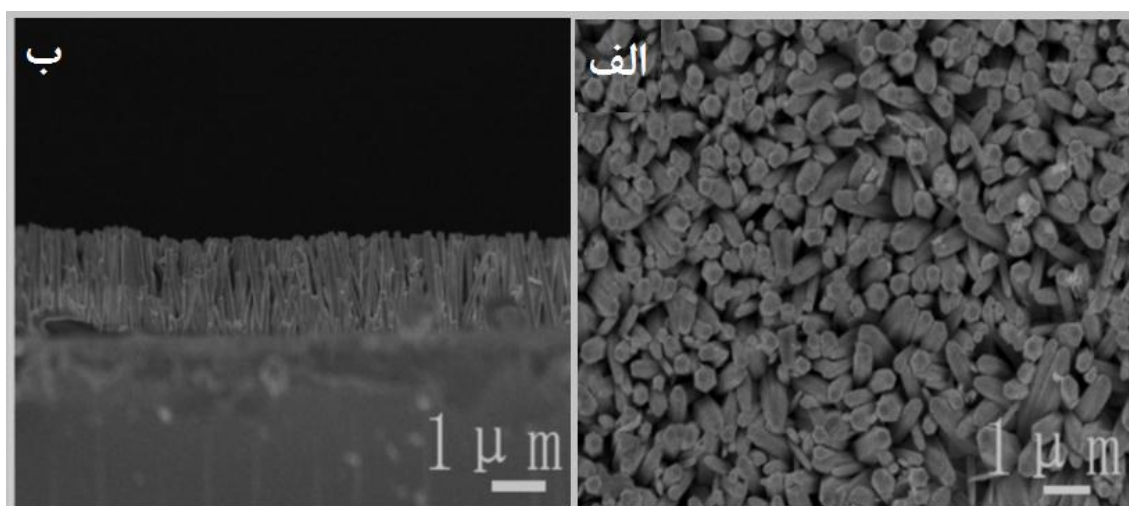
¹ Scanning Electron Microscopy

² High Resolution Transmission Electron Microscopy



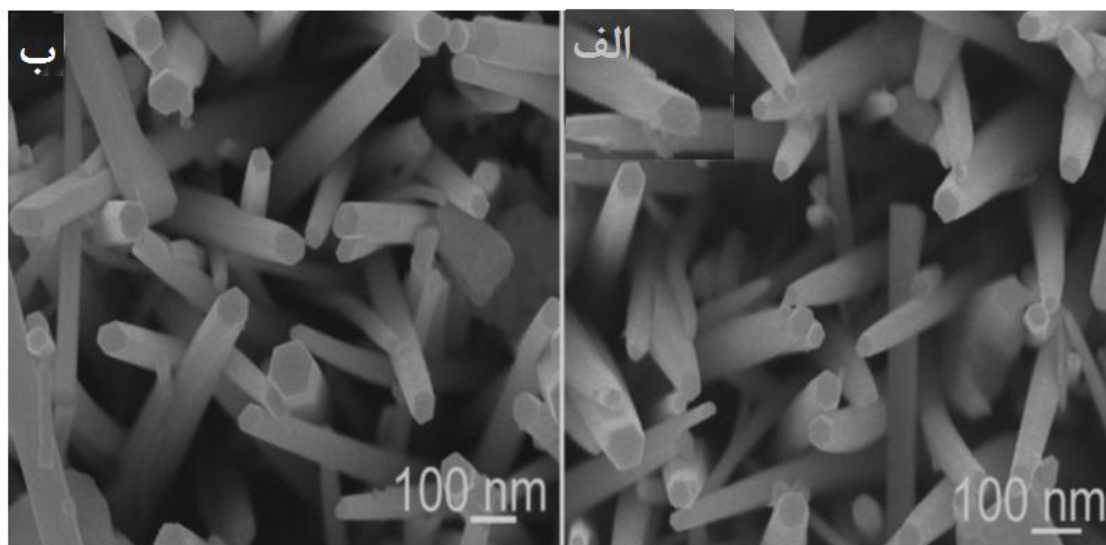
شکل ۳-۱۸: تصاویر SEM ثبت شده از نانوسوزن‌های ZnO/SnO_2 (الف) از سطح نمونه و (ب) از سطح مقطع

اما در مرحله‌ی رشد نانوساختارها به روش هیدروترمال، یون‌های F^- (موجود در NH_4F) نقش بسیار مهمی را در تشکیل آرایه‌های نانوسوزنی اکسید روی ایفا می‌کنند. برای بررسی نقش این یون‌ها در ساختار نانوسوزن‌ها، با ثابت نگه داشتن تمامی شرایط، محلول اولیه بدون NH_4F تهیه می‌شود. در این صورت نانوسیم‌های ZnO با ساختار هگزاگونال و با طول متوسط $5 \mu\text{m}$ رشد یافتند (شکل (۱-۱۳)).



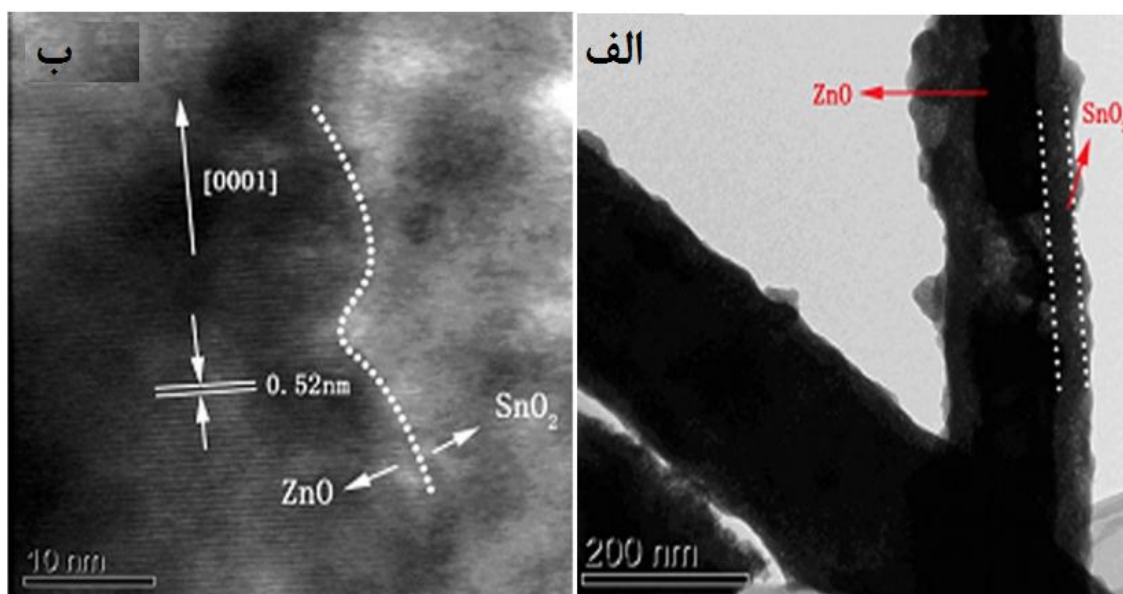
شکل ۳-۱۹: تصاویر SEM ثبت شده از نمونه‌های بدون NH_4F (الف) از سطح نمونه و (ب) از سطح مقطع

در مرحله‌ی بعدی از محلول ۰/۱ مولار NH_4F استفاده کرده و مشاهده می‌شود که نانوسیم‌هایی با ضخامت کمتر رشد یافتند (شکل ۱-۱۴ الف)). سپس با افزایش غلظت محلول تا ۰/۲ مولار NH_4F ضخامت نانوسیم‌ها باز هم کمتر شده و ساختار هگزاگونالی نانوسیم‌ها تبدیل به نانوسوزن‌هایی با قطر متوسط ۱۲۰-۱۰۰ nm می‌شود. (شکل ۱-۱۴ ب)).



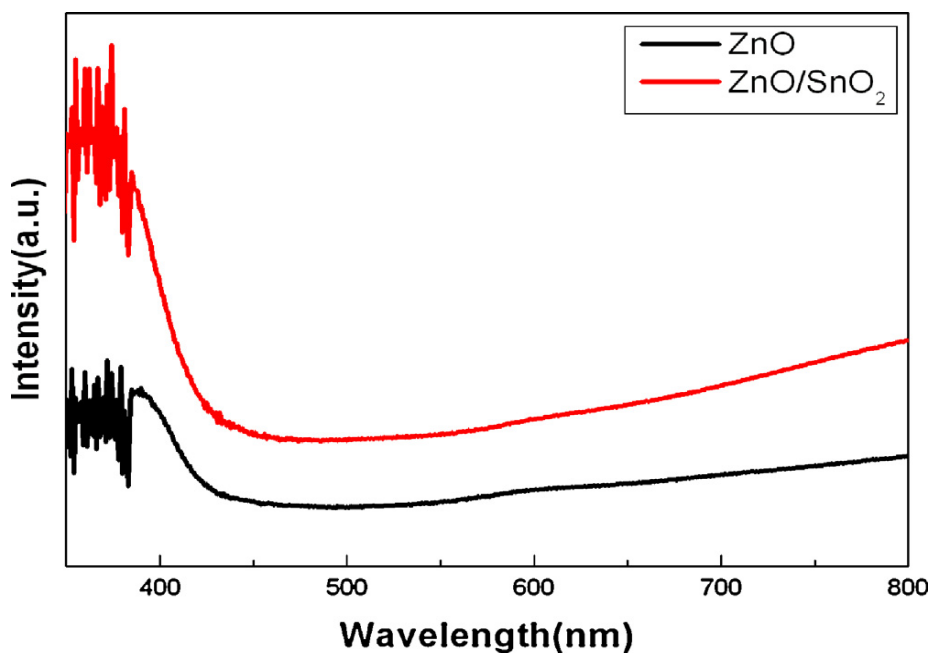
شکل ۳-۲: تصاویر SEM تهیه شده از سطح نمونه‌ها با اضافه کردن محلول NH_4F (الف) ۰/۱ مولار و (ب) ۰/۲ مولار

تصاویر TEM ثبت شده از نمونه‌ها (شکل ۱-۱۵ الف)) نشان می‌دهد که قطر هسته ۸۰ nm و ضخامت پوسته در حدود ۴۰ nm می‌باشد. به کمک تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ HRTEM، نیز مشخص می‌شود که ساختار ورتزایت هسته در امتداد [۰۰۰۱] رشد پیدا کرده و پوسته‌ی SnO_2 آمورف دارای ضخامت ۴۰ nm می‌باشد (شکل ۱-۱۵ ب)).



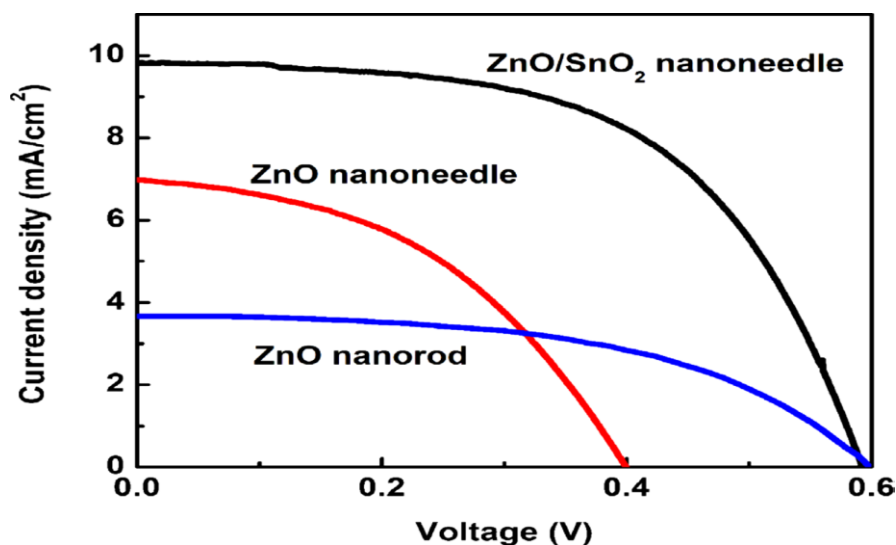
شکل ۳-۲۱: تصاویر، الف) TEM و ب) HRTEM ثبت شده از نانوسوزن‌های ZnO/SnO₂

در شکل (۱-۱۶) نیز طیف جذب اپتیکی نانوسوزن‌های ZnO و ZnO/SnO₂ با هم مقایسه می‌شود. بر طبق طیف جذب اپتیکی با لایه‌نشانی SnO₂ بر روی نانوسوزن‌های ZnO، طیف جذبی نمونه به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر رفته و شدت جذب نور افزایش می‌یابد.



شکل ۳-۲۲: طیف جذب اپتیکی نانوسوزن‌های ZnO/SnO₂

آرایه‌های نانوسوزنی هسته-پوسته ZnO/ SnO₂ که بر روی FTO رشد یافته بودند، به عنوان الکترودهای سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. بدین ترتیب که الکترودها داخل محلول ۰/۳ مولار اتانول متشکل از مولکول‌های رنگ N719 به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق قرار داده شدند. در مرحله‌ی بعدی برای بستن فاصله‌ی بین فوتوالکتروود و الکتروود مقابل (از جنس پلاتین) از پلیمری به نام سرلین به ضخامت ۲۵ μm استفاده شد. در نهایت، سلول مورد نظر تحت شبیه‌ساز خورشید (Oriel, 69911, AM 1.5 G) با خروجی نور ۹۰ mW/cm² قرار گرفت. در شکل (۱۷-۱) منحنی‌های جریان-ولتاژ به دست آمده از نانومیله‌های ZnO، نانوسوزن‌های ZnO و نانوسوزن‌های ZnO/ SnO₂ با هم مقایسه شده است. به کمک این منحنی‌ها، پارامترهای جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازدهی سلول‌های ساخته شده به دست آورده می‌شود (جدول (۱-۲)).



شکل ۳-۲۳: منحنی‌های جریان-ولتاژ نانومیله‌های ZnO، نانوسوزن‌های ZnO و ZnO/ SnO₂

ساختارهای هسته-پوسته با داشتن مساحت بزرگتر نسبت به سایر ساختارها، باعث جذب بیشتر مولکول‌های رنگ شده که این امر خود باعث افزایش فوتوجریان در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای می‌شود. از طرفی دیگر، این ساختارها با از بین بردن نقایص موجود بر روی سطح نانوسوزن‌ها و

جلوگیری از بازترکیب، باعث افزایش ولتاژ مدار باز می‌شوند. در نتیجه‌ی افزایش فوتوجریان و ولتاژ مدار باز سلول، بازدهی آن نسبت به سلول‌های متشکل از نانوسوزن‌های ZnO به میزان ۳۹٪ افزایش پیدا کرده و برابر با ۴/۷۱٪ می‌شود.

جدول ۳-۲: پارامترهای فوتوولتایک سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر مبنای نانومیله‌های ZnO، نانوسوزن‌های ZnO و ZnO/ SnO₂ با طول مشابه

Sample	$\eta(\%)$	FF	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)
ZnO Nanorod	1.04	0.48	0.52	3.66
ZnO Nanoneedle	2.87	0.49	0.40	7.8
ZnO/ SnO ₂ Nanoneedle	4.71	0.57	0.59	9.8

۳-۸ جمع‌بندی

امروزه قطعات نیم‌رسانا به بخشی ضروری و جدایی‌ناپذیر از زندگی ما تبدیل شده‌اند. پیشرفت‌های فعلی فناوری قطعات نیم‌رسانا بر پایه‌ی مواد مختلف، مهره‌ی اصلی صنعت الکترونیک مدرن است. در واقع روند صنعت مدرن به گونه‌ای است که هدف آن کوچک‌تر کردن قطعات الکترونیکی به منظور بهره‌وری بیشتر از آن‌ها بوده و به همین منظور فناوری نانو به کار گرفته می‌شود. نانوساختارها به علت ابعاد کوچک دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی هستند و به همین دلیل پایه‌ی فناوری مدرن در دنیای امروز قرار گرفته‌اند. در این بین نانوساختارهای اکسید فلزی از جمله دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع به علت خواص فیزیکی و شیمیایی جالب و پتانسیل کاربردی بالا در زمینه‌های اپتوالکترونیک، الکترونیک و پیزوالکتریسته مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. رشد این نانوساختارها توسط روش‌های گوناگون و متنوعی صورت می‌گیرد و می‌توان با کنترل روش و فرایند رشد، نانوساختارهایی با مورفولوژی و خواص گوناگون به دست آورد.

فصل چهارم

معرفی شیه ساز خورشیدی

۴-۱ مقدمه

امروزه با پیشرفت روز افزون فناوری سلول‌های خورشیدی در جهان، نیاز به دستگاه‌هایی که بتوانند طیف‌های استاندارد تابش خورشید را شبیه‌سازی کنند بیش از پیش احساس می‌شود. این امر به دلیل متغیر بودن طیف تابشی خورشید و وابسته بودن آن به عواملی از جمله شرایط مختلف جوی، زاویه و شدت تابش نور خورشید، اتفاق می‌افتد. در نتیجه برای تعیین پارامترهای دقیق قطعات فوتوولتایی، نیاز به دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی است که بتواند محیطی برای شبیه‌سازی سلول‌های خورشیدی در شرایط مختلف با قابلیت ذخیره‌ی اطلاعات، فراهم کند.

۴-۲ طیف‌های تابشی خورشید

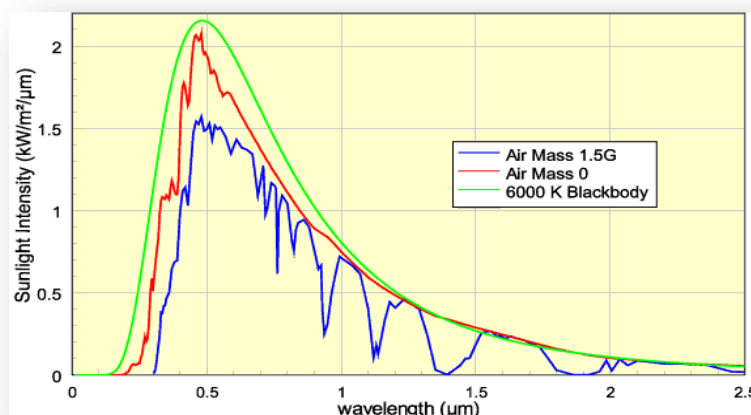
تابش خورشیدی می‌تواند توسط یک جسم سیاه با تابش در دمای ۶۰۰۰ درجه‌ی کلوین بر طبق توزیع پلانک^۱ تقریب زده شود [۹۷]. در شکل (۴-۱) تابش خورشیدی مسطح خارج از جو زمین (AM 0) طیف جسم سیاه و طیف مرجع خورشیدی استاندارد (AM 1.5 G) مقایسه شده‌اند. تابش برخوردی کلی توسط انتگرال منحنی‌ها به دست می‌آیند و به صورت زیر می‌باشد [۹۸ و ۹۹]:

$$L_{AM0}=1366.1 \text{ W/m}^2 \quad \text{و} \quad L_{AM1.5G}=1000.4 \text{ W/m}^2 \quad (۴-۱)$$

به ترتیب برای طیف خارج از زمین و برای طیف مرجع AM 1.5 G. طیف نور در سطح زمین توسط جذب، انعکاس و پراکندگی تقلیل می‌یابد. نور در منطقه مرئی و فرابنفش توسط اکسیژن (O_2)، ازن (O_3) و متان (CH_4)، در میانه‌ی منطقه مادون قرمز توسط بخار آب (H_2O) و در منطقه‌ی پایین مادون قرمز توسط دی‌اکسید کربن (CO_2) جذب می‌شود. جذب با افزایش طول مسیر نور در جو، افزایش می‌یابد. برای ضخامت L_0 جو، طول مسیر L در جو برای تابش نور خورشید برخوردی با زاویه z

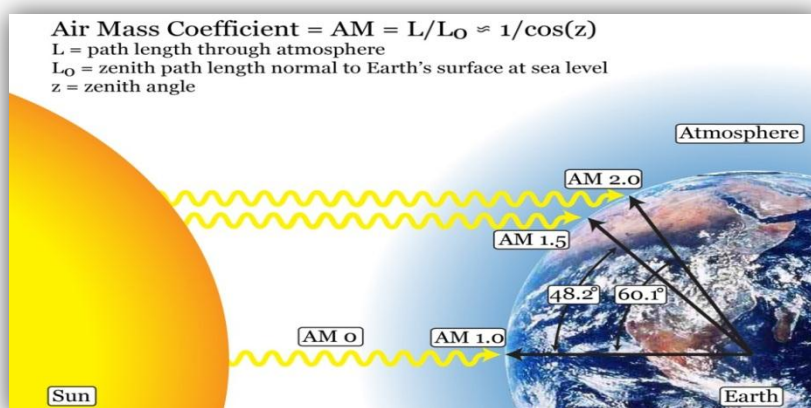
¹ Planck

نسبت به حالت عمود بر سطح زمین برابر $L = L_0 / \cos(z)$. نسبت L / L_0 ضریب AM^۱ نامیده می‌شود.



شکل ۴-۱: تابش خورشیدی مسطح خارج از جو زمین (AM 0) طیف جسم سیاه و طیف مرجع خورشیدی استاندارد (AM 1.5 G)

طیف خارج از جو توسط AM 0 و طیف روی سطح زمین برای تابش عمودی توسط AM 1 طراحی می‌شود. طیف مرجع استاندارد در فوتولتاییک‌ها توسط AM 1.5 طراحی می‌شود که مطابق با تابش (نیم کره‌ای) جهانی کلی تحت شرایط جوی ویژه با زاویه‌ی برخوردی (سمت الراسی) 48.2° است. شکل (۴-۲) طرحواره‌ای از شرایط تولید طیف‌های مختلف خورشید را نشان می‌دهد [۹۹].



شکل ۴-۲: طرحواره‌ای از شرایط تولید طیف‌های استاندارد خورشید

^۱ Air-Mass

۴-۲-۱ طیف AM 1.5

طیف استاندارد AM 1.5 اولین بار توسط انجمن آزمایش و مواد آمریکا^۱ (ASTM) تعیین شد. میزان تابش طیفی انجمن ASTM برای سه طیف استاندارد در جدول (۴-۱) نشان داده شده است.

جدول ۴-۱: میزان تابش طیفی انجمن ASTM برای سه طیف استاندارد [۱۰۰]

بازه‌ی طول موجی (nm)	AM 1.5D	AM 1.5G	AM 0
۳۰۰-۴۰۰	بدون طیف	بدون طیف	بدون طیف
۴۰۰-۵۰۰	%۱۶/۹	%۱۸/۴	%۱۶/۴
۵۰۰-۶۰۰	%۱۹/۷	%۱۹/۹	%۱۶/۳
۶۰۰-۷۰۰	%۱۸/۵	%۱۸/۴	%۱۳/۹
۷۰۰-۸۰۰	%۱۵/۲	%۱۴/۹	%۱۱/۲
۸۰۰-۹۰۰	%۱۲/۹	%۱۲/۵	%۹/۰
۹۰۰-۱۱۰۰	%۱۶/۸	%۱۵/۹	%۱۳/۱
۱۱۰۰-۱۴۰۰	بدون طیف	بدون طیف	%۱۲/۲

در کل دو نوع طیف استاندارد تعریف می‌شود: طیف استاندارد نرمال مستقیم^۲ (مستقیم یعنی این که تابش خورشیدی از صفحه‌ی خورشید و تابش محیطی خورشید را شامل می‌شود و نرمال یعنی پرتوهای خورشید عمود بر ابزار فوتوولتایی مورد نظر هستند) و جهانی یا کلی^۳ (علاوه بر تابش خورشیدی مستقیم، نور پراکنده شده از آسمان و زمین اطراف ابزار فوتوولتایی را شامل می‌شود).

^۱ American Society for Testing and Materials

^۲ Direct-Normal AM 1.5

^۳ Global (Total) AM 1.5

توزیع طول موج فوتون‌هایی که به ابزار فوتوولتایی می‌رسد تنها به زاویه‌ی خورشید وابسته نیست بلکه به شرایط آب و هوایی و چگالی مواد موجود در آن وابسته است. به طور مثال وجود بخار آب و گاز دی‌اکسید کربن که IR را جذب می‌کنند بر بازدهی سلول‌های سیلیکونی که به این ناحیه حساس هستند، تاثیرگذار است. در شکل (۳-۴) طرحواره‌ای از شرایطی که این طیف استاندارد تولید می‌کند نشان داده شده است.

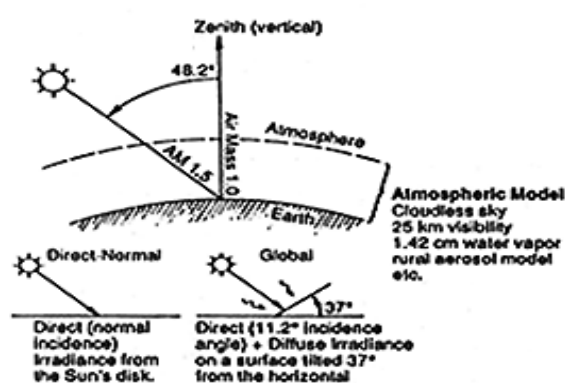


Figure 1. Schematic of AM 1.5 reference spectral conditions

شکل ۳-۴: طرحواره‌ای از شرایطی که طیف استاندارد AM 1.5 تولید می‌کند.

۳-۴ شبیه‌ساز خورشید

با توجه به این موضوع که قسمتی از مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی باید تحت تابش نور انجام شود و امکان استفاده از تابش نور خورشید در همه‌ی مکان‌ها و زمان‌ها وجود نداشته و یا این که ممکن است شرایط تست هر سلول بسته به موقعیت جغرافیایی و نحوه‌ی تابش نور خورشید تغییر کند. در نتیجه برای این که بتوان ابزار فوتوولتایی که در سراسر جهان ساخته می‌شود را با هم مقایسه کرد باید طیف استاندارد وجود داشته باشد تا بتوان تمامی مشخصه‌یابی‌ها را در شرایط مشابه انجام داد. در نتیجه باید از دستگاهی که به عنوان منبع نور بتواند طیف تابشی استاندارد خورشید را در

تمامی شرایط شبیه‌سازی کند، استفاده کرد. این منبع نوری که برای شبیه‌سازی نور خورشید استفاده می‌شود همان شبیه‌ساز خورشیدی (نور خورشید مصنوعی^۱) است. در واقع شبیه‌ساز خورشیدی، دستگاهی است با طیف‌های خروجی متفاوت که قادر است تابشی نزدیک به تابش طبیعی خورشید را فراهم کند. هدف شبیه‌ساز این است که بتواند شرایط و امکانات آزمایشگاهی را به صورت قابل کنترل و تکرارپذیر برای تست قطعات فوتوولتاییکی از جمله سلول‌های خورشیدی و صفحات نمایش خورشیدی و غیره ایجاد کند. به طور مثال بازدهی سلول‌های خورشیدی تحت تابش استاندارد AM 1.5 G که در سطح زمین دارای شدتی برابر با 1000 W/cm^2 است گزارش می‌شود [۱۰۱].

۴-۳-۱ انواع شبیه‌سازهای خورشیدی

به طور کلی شبیه‌سازهای خورشیدی را می‌توان در ۳ گروه: (۱) شبیه‌سازهایی با شدت نور پیوسته، (۲) شبیه‌سازهای فلشی و (۳) شبیه‌سازهای پالسی طبقه‌بندی کرد. نوع اول، شبیه‌سازهایی متشکل از منابع نوری پیوسته در طول زمان هستند. از این نوع شبیه‌سازها برای انجام تست‌ها در شدت پایین، در محدوده‌ای کمتر از یک خورشید تا چند خورشید (یک خورشید به زمانی گفته می‌شود که در یک روز، میزان شدت تابش نور خورشید بر سطح زمین برابر با 1000 W/m^2 باشد) استفاده می‌شود. در شبیه‌سازهای خورشیدی با نور پیوسته، از لامپ‌های متفاوتی از جمله لامپ‌های هالوژن (برای تامین طیف تابشی خورشید در محدوده‌ی مادون قرمز) و قوس الکتریکی استفاده می‌شود. دومین نمونه از شبیه‌سازهای خورشیدی، شبیه‌ساز فلشی است که از نظر کیفی رفتاری شبیه به فلش عکاسی را دارد. این نوع از شبیه‌سازها، با وجود این که شدت‌های بسیار بالا از نور خورشید (در حد چندین هزار خورشید) را تامین می‌کنند، به دلیل افت و خیز دمایی سریع موجود در لامپ‌ها، شدت و طیف نور خروجی (نور شبیه‌سازی شده خورشیدی) بسیار ناپایدار است.

¹ Artificial Sunlight

نوع سوم از شبیه‌سازهای خورشیدی، شبیه‌سازهای پالسی هستند که از یک شاتر برای کنترل سریع خروجی منبع نور و قطع آن که یک منبع مستمر و پیوسته است، استفاده می‌کنند. این نوع از شبیه‌سازها فقط در شدت‌های پایین می‌توانند طیف خورشیدی را شبیه‌سازی کنند و در شدت‌های بالا کارایی ندارند. از طرفی شدت طیف خروجی شبیه‌ساز پایدار می‌باشد [۱۰۱].

۴-۳-۲ اجزای یک شبیه‌ساز

هر شبیه‌ساز خورشیدی با توجه به کارایی، اجزای متفاوتی دارد. از مهم‌ترین اجزا که در تمامی شبیه‌سازها موجود است می‌توان به منبع نوری، دستگاه اندازه‌گیری جریان - ولتاژ، کنترل‌کننده میزان تابش و سلول مرجع اشاره کرد. (۱) منبع نوری: که بسته به نوع شبیه‌ساز و طیف خروجی می‌تواند شامل لامپ‌های هالوژنی تنگستن کوارتز^۱ (QTH)، که دارای طیفی بسیار نزدیک به طیف تابشی جسم سیاه هستند، زنون و LED هایی در رنگ‌های متفاوت از جمله سبز، آبی، قرمز و سفید (با طول موج‌های متفاوت که هر کدام تامین‌کننده بخشی از طیف تابشی استاندارد هستند)، باشد. در این بین لامپ قوس الکتریکی زنونی^۲ معمول‌ترین لامپ برای یک شبیه‌ساز خورشیدی است. این نوع از لامپ‌ها قادر به فراهم کردن توان‌های پایین (تا چند کیلووات) با شدت‌های کم و زیاد هستند. (۲) دستگاه کنترل‌کننده میزان تابش خورشید: این دستگاه می‌تواند با توجه به نوع منبع نوری استفاده شده در شبیه‌ساز، شدت تابش نور خروجی را به کمک نرم‌افزار نصب شده بر روی کامپیوتر کنترل کند.

(۳) دستگاه اندازه‌گیری جریان - ولتاژ: به کمک این دستگاه جریان سلول خورشیدی که در معرض نور شبیه‌ساز طیف خورشید قرار دارد در ولتاژهای مختلف اعمالی اندازه‌گیری می‌شود. (۴) سلول مرجع: از این سلول (که معمولاً از جنس سیلیکون است) برای انجام عمل کالیبراسیون

^۱ Quartz Tungsten Halogen Lamps

^۲ Arc Xenon Lamps

دستگاه و انتخاب بهترین حالت برای تست سلول خورشیدی ساخته شده استفاده می‌شود. البته در شبیه‌سازهای کلاس A که از لامپ زنون به عنوان منبع نوری استفاده می‌شود، علاوه بر موارد فوق، فیلترهایی برای تعیین Air Mass دستگاه تعبیه شدند که قادرند طیف‌های متفاوت تابش نور خورشید را برای مطابقت بیشتر با شرایط طبیعی تابش خورشید تولید کنند.

۴-۴ کلاس‌بندی شبیه‌سازها

طبق استانداردهای موجود در کمیته‌ی الکتروشیمی بین‌المللی^۱ (IEC) و انجمن آزمایش و مواد آمریکا، طیف خروجی یک شبیه‌ساز خورشیدی در ۳ بعد کنترل می‌شود: (۱) محتوای طیفی (۲) یکنواختی فضایی و (۳) ثبات زمانی. بر طبق ابعاد ذکر شده شبیه‌سازهای موجود در یکی از ۳ کلاس زیر دسته‌بندی می‌شوند: (۱) کلاس A، (۲) کلاس B و (۳) کلاس C. مشخصات مورد نیاز برای هر کلاس در جدول (۴-۱) آورده شده است. با توجه به داده‌های موجود، شبیه‌سازی که بتواند هر سه بعد استاندارد سازی را برآورد کند در طبقه A دسته‌بندی می‌شود.

جدول ۴-۲: مشخصات مورد نیاز برای کلاس‌بندی شبیه‌سازها با توجه به استانداردهای ASTM [۱۰۰].

کلاس‌بندی	مطابقت طیفی (هر بازه)	مکانی تابش (غیر یکنواختی)	بی‌ثباتی زمانی
Class A	۰/۷۵-۱/۲۵	٪۲	٪۲
Class B	۰/۶-۱/۴	٪۵	٪۵
Class C	۰/۴-۲/۰	٪۱۰	٪۱۰

¹ International Electrochemical Commission

۴-۵ نمونه‌هایی از شبیه‌سازهای تولید شده در کشور

۴-۵-۱ شبیه‌ساز مدل III-S 210 Plus

شبیه‌ساز مدل III-S 210 Plus (شکل ۴-۴) ساخت شرکت دانش بنیان نانو شرق ابزار توس (نانوشات) است. این شبیه‌ساز خورشیدی بر پایه‌ی LEDهای رنگی و لامپ زنون به منظور افزایش شدت نور شبیه سازی شده و انطباق بیشتر با طیف AM 1.5 G می‌باشد. از ویژگی‌های این شبیه‌ساز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. انطباق طیف نور تولید شده با طیف AM 1.5 G در محدوده‌ی ۴۰۰-۱۱۰۰ نانومتر
 ۲. قابلیت تغییر شدت تابش و طول موج LEDها و لامپ زنون
 ۳. استفاده از دستگاه Solar Module Analyzer مدل Prova 200, 200A به منظور اندازه‌گیری منحنی جریان-ولتاژ
 ۴. استفاده از برنامه‌ی نرم‌افزاری متصل به WiFi به منظور کنترل شدت و میزان تابش
 ۵. عمر بالای LEDها در حدود ۱۰۰۰۰ ساعت
- با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، شبیه‌ساز مورد نظر در رده‌ی AAA طبقه‌بندی می‌شود [۱۰۲].



شکل ۴-۴: شبیه‌ساز مدل III-S 210 Plus شرکت نانوشات [۱۰۲]

۴-۵-۲ شبیه‌ساز مدل SIM-1000

شبیه‌ساز مدل SIM-1000 (شکل ۴-۵) ساخت شرکت شریف سولار وابسته به دانشگاه صنعتی شریف است. این شبیه‌ساز خورشیدی بر پایه‌ی LEDهای رنگی و لامپ هالوژن می‌باشد، به گونه‌ای که طیف AM 1.5 G در محدوده‌ی طول موج نور مرئی با ترکیبی از این لامپ‌ها ساخته شده است و پرتوی فروسرخ فیلتر می‌شود. از ویژگی‌های این شبیه‌ساز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. انطباق طیف نور تولید شده با طیف AM 1.5 G در محدوده‌ی ۳۸۰-۱۰۰۰ نانومتر

۲. امکان استفاده از یک طول موج خاص در بازه‌ی ۳۸۰-۱۰۰۰ نانومتر

۳. امکان تغییر شدت LEDها

۴. طول عمر بالای دستگاه

۵. حفظ دمای محفظه در زمان‌های طولانی هنگام روشن بودن دستگاه

با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، شبیه‌ساز مورد نظر در رده A طبقه‌بندی می‌شود [۱۰۳].



شکل ۴-۵: شبیه‌ساز مدل SIM-1000 شرکت شریف سولار [۱۰۳]

فصل پنجم

ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی

رنگدانه‌ای تحت شرایط تابش خورشید و

شیشه‌ساز خورشیدی

۵-۱ مقدمه

در این فصل، پس از ذکر مراحل ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه‌ی فوتوالکترود استاندارد دی‌اکسید تیتانیوم و ساخت نمونه‌هایی از سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ، به مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده، تحت تابش خورشید و شبیه‌ساز خورشیدی و سپس تعیین پارامترهای فوتوولتاییک آن‌ها می‌پردازیم.

۵-۲ مراحل ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر مبنای فوتوالکترود استاندارد دی‌اکسید تیتانیوم

برای ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، معمولاً از زیرلایه‌های رسانای FTO (اکسید قلع آلاییده شده با فلوئور) استفاده می‌شود. در ابتدا زیرلایه‌ها با توجه به مساحت سطح فعال در یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، (که معمولاً 0.25 cm^2 می‌باشد) در ابعاد مرسوم ساخت نمونه‌های آزمایشگاهی، $1/5 \text{ cm}^2$ در $1/5$ برش زده شدند. پس از برش زیرلایه‌ها، شست و شوی زیرلایه‌ها در چهار مرحله انجام شد. وجود آلودگی بر روی سطح زیرلایه‌های مورد استفاده در هر سلول، می‌تواند تاثیر بسیار زیادی در کیفیت لایه‌ها و در نهایت عملکرد سلول داشته باشد. بنابراین سطح زیرلایه‌ها را قبل از لایه‌نشانی باید کاملاً تمیز نمود. تمیز کردن زیرلایه‌ها پیش از لایه‌نشانی به ترتیب زیر و با استفاده از حمام فراصوت از سمت رسانا انجام شد:

- ۲ دقیقه شست و شو با آب و صابون
 - ۲ دقیقه شست و شو با اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار در اتانول
 - ۲ دقیقه شست و شو در استون
 - ۲ دقیقه شست و شو در اتانول مطلق
- و بین هر دو مرحله، لایه با آب بدون یون، آب‌کشی شد. استفاده از دستگاه لرزشی فراصوت

باعث می‌شود که مواد تمیزکننده (مانند حلال‌های آلی و اسیدها) با شدت زیاد (به دلیل امواج فراصوت درون آن‌ها) به سطح زیرلایه برخورد کنند و آلودگی‌های سطح آن را بزدایند.

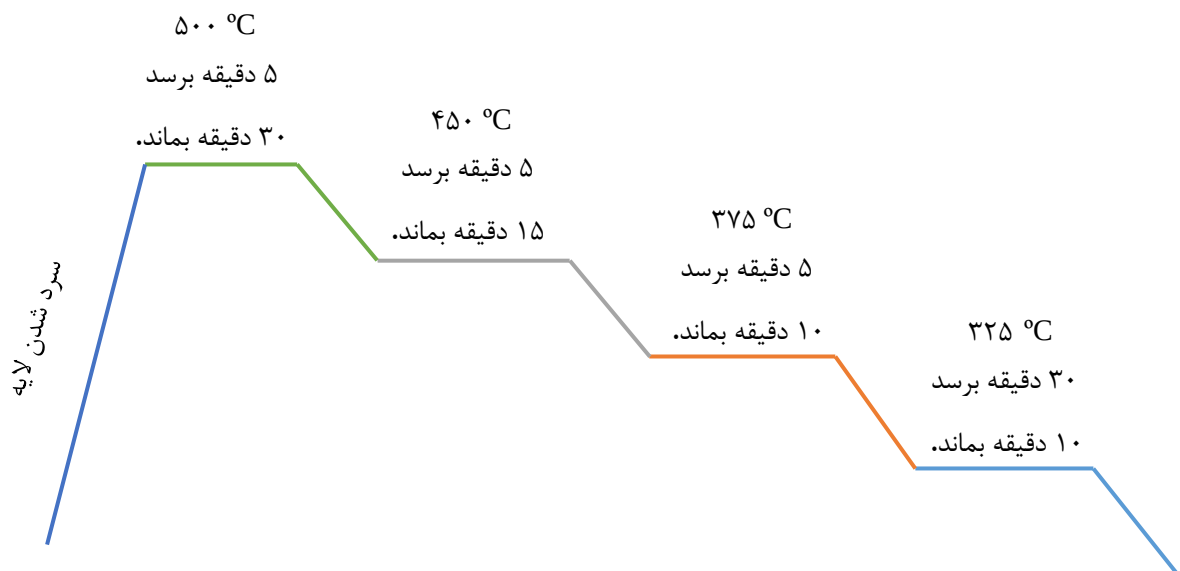
در مرحله‌ی بعد، به منظور کم کردن جریان تاریک در سلول (تبدیل یون تری یدید به یون یدید در سطح زیرلایه‌ی فوتوالکترود) و بهبود چسبندگی لایه‌ی دی‌اکسید تیتانیوم مزومتخلخل به زیرلایه، یک لایه‌ی نانومتری از دی‌اکسید تیتانیوم روی زیرلایه، لایه‌نشانی می‌شود که یکی از متداول‌ترین روش‌های ایجاد این لایه‌ی نانومتری عملیات تتراکلرید تیتانیوم (TiCl_4) است. در این روش، زیرلایه‌ها پس از شست و شوی کامل در محلول ۴۰ mM از تتراکلرید تیتانیوم در آب قرار داد شدند. سپس در حمام آب به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 70°C حرارت داده شدند. در این مدت واکنش هیدرولیز در محلول رخ می‌دهد و ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در محلول تشکیل می‌شوند که به تدریج بر روی سطح می‌نشینند. بعد از پایان عملیات و خنک شدن محلول، لایه‌ها به آرامی (طوری که آب و یا اتانول به طور مستقیم روی لایه‌ها پاشیده نشود تا لایه نانومتری دی‌اکسید تیتانیوم آسیب نبیند) ابتدا با آب بدون یون و بعد با اتانول شسته شدند.

محلول پیش عملیات تتراکلرید تیتانیوم با جرم مولی ۱۸۹/۷۱ gr/mol و جرم حجمی Kg/L ۱/۷۲۸، به روش زیر تهیه شد:

در ابتدا تهیه محلول ۲M از تتراکلرید تیتانیوم:

بشر خشک و تمیز داخل حمام یخ قرار داده شد (دمای پایین سرعت انجام واکنش را کم کرده و فرصت هم‌زدن و یکنواخت کردن ماده را به ما می‌دهد). برای تهیه‌ی ۵۰ ml محلول ۲M از تتراکلرید تیتانیوم، به ۱۰/۹۸ ml از تتراکلرید تیتانیوم خالص و ۳۰/۰۲ ml آب بدون یون نیاز است که آب باز هم به دلیل کند کردن واکنش، قبل از استفاده داخل یخچال قرار داده شد. حجم مورد نیاز از تتراکلرید تیتانیوم را داخل بشر خشکی که در حمام یخ قرار داده شده بود ریخته و سپس این مقدار آب بدون یون کم و کم و به صورت قطره قطره به تتراکلرید تیتانیوم داخل بشر اضافه شد. سپس به

کمک یک لوله‌ی شیشه‌ای به آرامی هم زده شد تا پس از گذشتن زمان معینی محلول تتراکلرید تیتانیوم ۲M تهیه شود. سپس از محلول ۲M تتراکلرید تیتانیوم محلول ۴۰ mM تتراکلرید تیتانیوم تهیه شد. با توجه به وجود روش‌های مختلف برای لایه‌نشانی نیم‌رساناها و مواد مختلف به عنوان فوتوالکتروود، از لایه‌نشانی به روش دکتر بلید که مرسوم‌تر بوده و بازده بیشتری نسبت به سایر روش‌ها دارد، استفاده شد. لایه را بر روی پلیتی قرار داده، سپس به کمک چسب کالک (به ضخامت ۵۰ میکرون) لایه بر روی پلیت ثابت شد. سپس خمیر از یک سمت، روی سطح زیرلایه‌ی رسانا قرار داده شد و با استفاده از یک میله شیشه‌ای بر روی سطح پخش شد. به منظور یکنواخت شدن سطح خمیر، چند قطره بخار اتانول (بخار اتانول سبب یکنواخت شدن لایه می‌شود) اطراف لایه ریخته شد و روی آن با یک پلیت پوشانده شد. پس از این مرحله لایه در دمای ۱۲۰ درجه به مدت ۶ دقیقه، درون آون خشک شد. پس از جداکردن چسب از لایه (چسب کالک در دماهای بالاتر آب شده و موجب آلودگی سطح لایه‌ها می‌شود)، به منظور حذف پلیمر اضافه شده به خمیر اکسیدهای فلزی، لایه طبق شکل (۵-۱) تا دمای ۵۰۰ °C حرارت داده شد.



شکل ۵-۱: مراحل حرارت‌دهی زیرلایه‌ها درون کوره

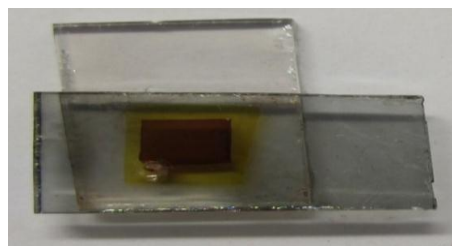
برای این منظور از کوره‌ای جعبه‌ای شرکت آذر مدل F11L 1500 استفاده شد (شکل (۵-۲)).



شکل ۵-۲: تصویری از کوره‌ی جعبه‌ای شرکت آذر مدل F11L 1500

پس از اتمام حرارت‌دهی، زمانی که دمای لایه‌ها به 80°C رسید در ابعاد استاندارد تراشیده شده و در محلول رنگ N719 (دارای غلظت 0.3 mM از N719 در اتانول) قرار داده شد تا قبل از این که سطح دی‌اکسید تیتانیوم با آلودگی‌های موجود در فضای آزمایشگاه پوشیده شود، یک لایه از مولکول‌های رنگ روی آن جذب شود. زمان قرار دادن لایه در محلول رنگ بسته به نوع رنگ و ضخامت لایه از ۱۵ دقیقه تا ۴۸ ساعت متفاوت است که در این مورد زمان قرار دادن لایه در محلول رنگ برای فوتوالکترودهای تک لایه‌ای ۱۸ ساعت و برای دو لایه‌ای ۲۴ تا ۳۰ ساعت بود. بعد از پایان زمان مورد نظر، لایه‌ها از محلول رنگ بیرون آورده شده و با اتانول به خوبی شسته شدند تا رنگ‌هایی که به خوبی جذب نشده‌اند، به کمک اتانول از روی سطح جدا شوند. برای تهیه‌ی الکترود مقابل (کاتد) سلول خورشیدی حساس شده با رنگ معمولاً از خمیر پلاتینی استفاده می‌شود، که به روش دکتر بلید و همانند فوتوالکترود بر روی زیرلایه‌ی رسانا کشیده شده و تحت عملیات حرارت‌دهی قرار داده

می‌شود. به منظور آب‌بندی سلول از پلیمری به نام سرلین (با ضخامت ۳۰ میکرون) استفاده شد. پس از برش سرلین در ابعاد مناسب و قراردادن آن بین فوتوالکترود و الکترود مقابل، سلول مورد نظر تحت دمای 120°C به مدت ۹۰ ثانیه حرارت دیده شد. پس از این مرحله الکترولیت از روزنه‌های تعبیه شده (به قطر $0/4$ و $0/6$ میلی‌متر) به داخل سلول بسته شده تزریق شد و در انتها سلول بسته شد. برای تزریق الکترولیت بهتر است از کاتد تک روزنه استفاده شود. این امر سبب پایداری بیشتر سلول می‌شود. چنان چه از یک روزنه استفاده شود باید از خلا جهت پر کردن الکترولیت استفاده کرد. در شکل (۳-۵) نمونه‌ای از سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده بر مبنای فوتوالکترود استاندارد نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: نمونه‌ای از سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده

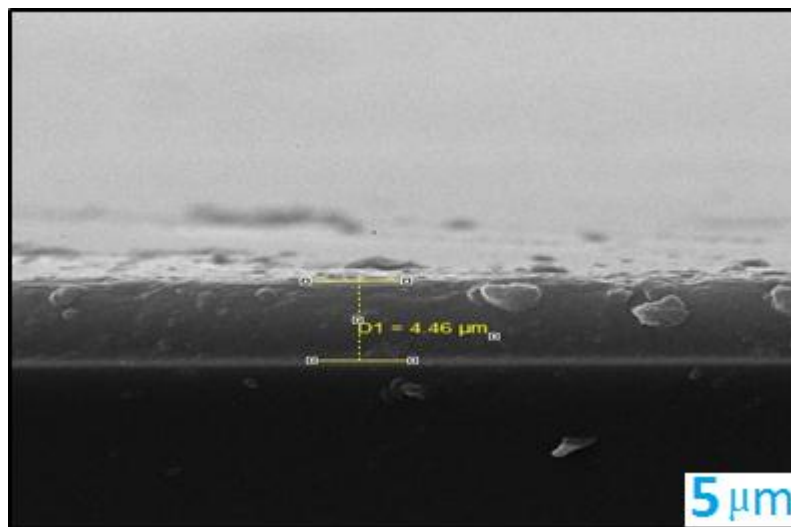
۳-۵ ساخت سلول‌های حساس شده با رنگ برمبنای نانوذرات دی‌اکسید

تیتانیوم

برای تهیه این نوع از سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم که به روش هیدروترمال رشد داده شده، استفاده شد.

نمونه‌ی اول: ساخت اولین نمونه یا سلول شماره‌ی ۱ از سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بر مبنای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، طبق مراحل ذکر شده در بخش قبلی انجام شد. پس از شست و شوی کامل زیرلایه‌ی رسانا و خشک کردن، در محلول تتراکلرید تیتانیوم در دمای 70°C و به مدت

۳۰ دقیقه قرار داده شد. پس از خارج کردن زیرلایه از محلول تتراکلرید تیتانیوم، برای تهیه فوتوالکترود، مقداری از خمیر تهیه شده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم برداشته شده و بر روی سطح زیرلایه قرار داده شد. سپس به کمک یک تیغه‌ی شیشه‌ای، به روش دکتر بلید خمیر نانوذرات به آرامی روی زیرلایه کشیده شده و لایه به مدت ۶ دقیقه در دمای 120°C حرارت داده شد. سپس لایه تحت عملیات سینتر (حرارت‌دهی تا دمای 500°C) قرار گرفت. با کاهش دمای لایه به 80°C ، لایه در ابعاد استاندارد تراشیده شده و به مدت ۹ ساعت در محلول رنگ N719 قرار داده شد. پس از گذشت مدت زمان لازم، لایه از محلول رنگ خارج شده و با اتانول شست و شو داده شد. برای تهیه الکترود مقابل از جنس نانوذرات پلاتین نیز دقیقاً مانند مراحل تهیه فوتوالکترود عمل کرده با این تفاوت که عملیات تتراکلرید تیتانیوم بر روی کاتد انجام نمی‌شود. در مرحله‌ی آخر پس از تزریق الکترولیت یدی سلول بسته شد. تصویر SEM ثبت شده از فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۱ به ضخامت ۴/۴۶ میکرومتر در شکل (۴-۵) نشان داده شده است.

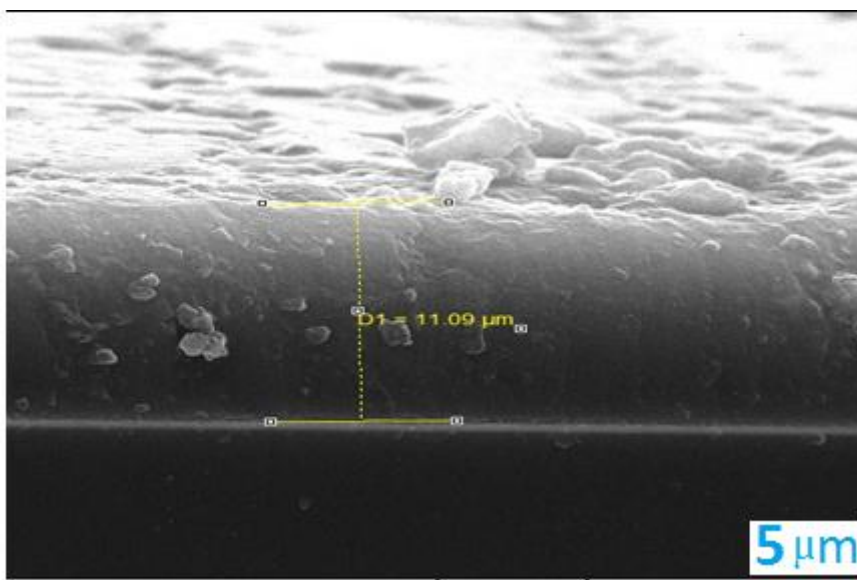


شکل ۴-۵: تصویر SEM گرفته شده از سطح مقطع فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۱ در مقیاس ۵ میکرومتر

نمونه‌ی دوم: برای ساخت نمونه‌ی دوم یا سلول شماره‌ی ۲ تمامی مراحل ساخت نمونه‌ی اول تکرار شده و تنها تفاوت موجود بین این دو نمونه، زمان قرارگیری فوتوالکترود نمونه‌ی دوم در محلول رنگ،

به مدت ۱۸ ساعت بود.

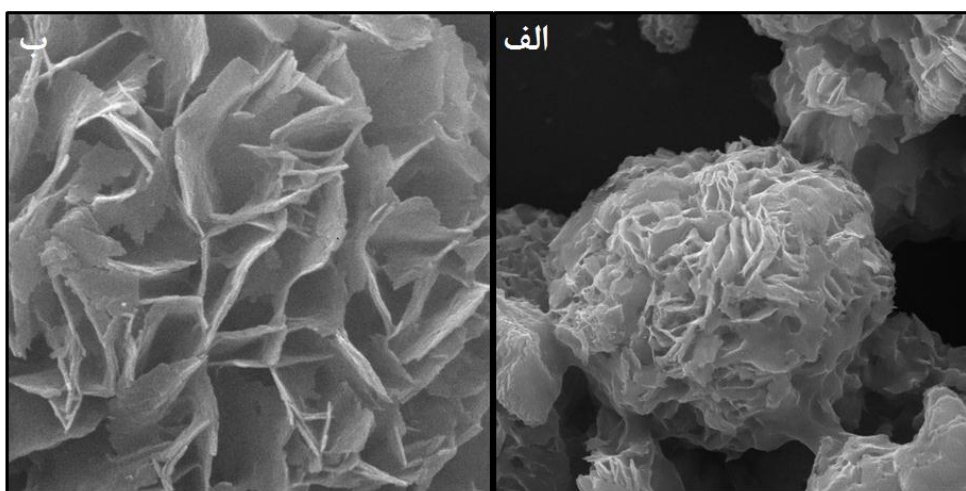
نمونه‌ی سوم: نمونه‌ی سوم یا سلول شماره‌ی ۳، شامل فوتوالکترود دولایه‌ای از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. در مراحل ساخت این نمونه برای ایجاد لایه‌ی دوم، پس از کشیدن خمیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان لایه‌ی اول و انجام مرحله حرارت‌دهی تا دمای 120°C به مدت ۶ دقیقه، دوباره مقداری از خمیر دی‌اکسید تیتانیوم بر روی لایه‌ی اول کشیده شد. سپس فوتوالکترود مورد نظر دوباره در دمای 120°C ، به مدت ۶ دقیقه حرارت داده شد. پس از خنک شدن فوتوالکترود مرحله‌ی حرارت‌دهی تا دمای 500°C انجام شد. با خنک شدن لایه، با تراشیدن لایه، در محلول رنگ N719 به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در نهایت پس از تهیه الکترود مقابل به روش مشابه، محلول الکترولیت تزریق و سلول بسته شد. تصاویر SEM ثبت شده از فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۳ در شکل (۵-۵) نشان داده شده است. با توجه به تصاویر تهیه شده ضخامت فوتوالکترود سلول دولایه‌ای مورد نظر برابر با $11/09$ میکرومتر می‌باشد.



شکل ۵-۵: تصویر SEM تهیه شده از سطح مقطع فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۳ در مقیاس ۵ میکرومتر

۴-۵ ساخت سلول‌های حساس شده با رنگ بر مبنای نانورقه‌های اکسید روی

برای تهیه این نوع از سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای از میکروکره‌های اکسید روی استفاده شد که به روش هیدروترمال رشد داده شده بودند. البته میکروکره‌های رشد داده شده خود شامل نانورقه‌های اکسید روی می‌باشند. شکل (۵-۶) تصاویر SEM گرفته شده از میکروکره‌ها و نانورقه‌های اکسید روی رشد داده شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد.



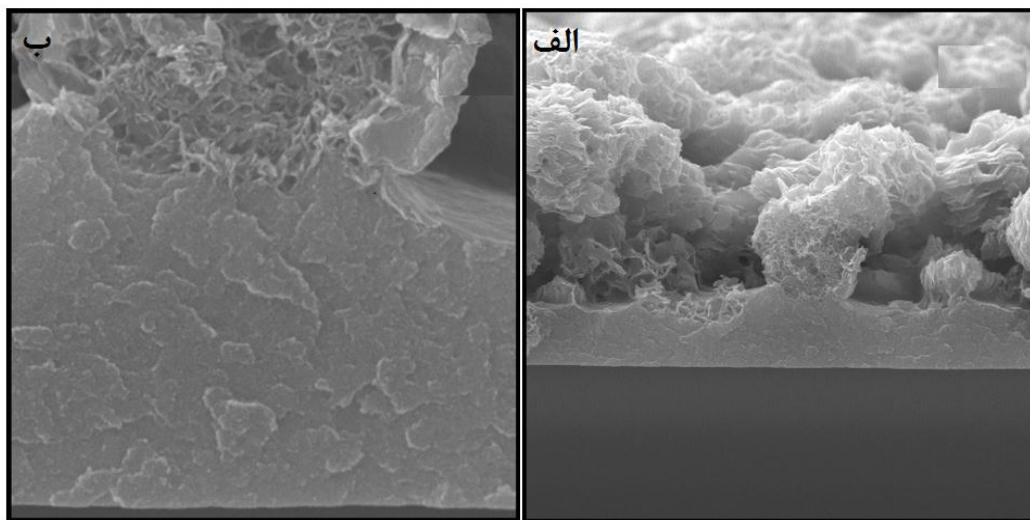
شکل ۵-۶: تصاویر SEM گرفته شده از (الف) میکروکره‌ها در مقیاس ۵ میکرومتر و (ب) نانورقه‌ها در مقیاس

۲ میکرومتر

نمونه‌ی چهارم: در ساخت نمونه‌ی چهارم یا سلول شماره‌ی ۴ برای تهیه‌ی فوتوالکترود مانند نمونه‌ی اول مقداری از خمیر تهیه شده از نانورقه‌های اکسید روی برداشته شده و بر روی سطح زیرلایه به روش دکتر بلید کشیده شد. سپس زیرلایه به مدت ۶ دقیقه تحت حرارت 120°C قرار داده شد. پس از این، مرحله حرارت‌دهی تا دمای 500°C انجام شد. با خنک شدن لایه و تراشیدن آن در ابعاد استاندارد، لایه بلافاصله در محلول رنگ N719 به مدت ۱۸ ساعت قرار داده شد. در انتها پس از تهیه‌ی الکترود مقابل، الکترولیت تزریق و سلول بسته شد. لازم به ذکر است که در ساخت سلول‌های رنگدانه‌ای بر مبنای نانورقه‌های اکسید روی، بر خلاف سلول‌های مبتنی بر نانوذرات دی‌اکسید

تیتانیوم نیازی به انجام مرحله‌ی تریتمنت (قرار دادن فوتوالکترود در محلول ۴۰ mM تتراکلرید تیتانیوم) نمی‌باشد.

نمونه‌ی پنجم: در ساخت نمونه‌ی پنجم یا سلول شماره‌ی ۵ برای تهیه‌ی فوتوالکترود دولایه‌ای، شامل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانورقه‌های اکسید روی ابتدا مقداری از خمیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را برداشته شد و به روش دکتر بلید بر روی سطح زیرلایه کشیده شد. سپس لایه به مدت ۶ دقیقه تحت حرارت 120°C قرار داده شد. پس از خنک شدن لایه‌ی اول، این بار مقداری از خمیر نانورقه‌های اکسید روی بر روی لایه‌ی اول (لایه‌ی فعال دی‌اکسید تیتانیوم) کشیده شد و دوباره لایه در دمای 120°C ، به مدت ۶ دقیقه حرارت داده شد. در این مرحله لایه، به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگ N719 قرار داده شد. در انتها پس از تهیه الکترود مقابل، الکترولیت تزریق و سلول بسته شد. شکل (۵-۷) تصاویر SEM ثبت شده از فوتوالکترود دولایه‌ای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانورقه‌های اکسید روی را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۷: تصاویر SEM تهیه شده برای فوتوالکترود دولایه‌ای متشکل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانورقه‌های اکسید روی، (الف) در مقیاس ۱۰ میکرومتر و (ب) در مقیاس ۲ میکرومتر

۵-۵ ساخت سلول‌های حساس شده با رنگ برمبنای نانوذرات اکسید قلع

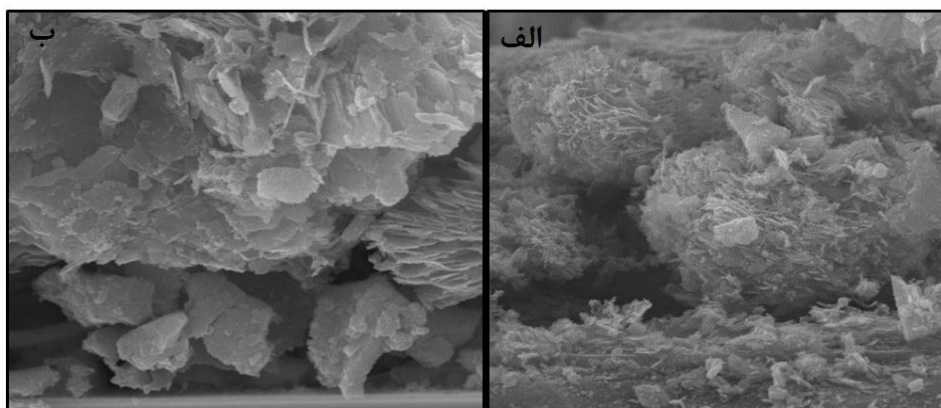
برای تهیه‌ی این نوع از سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای از نانوذرات اکسید قلع استفاده شد که به روش سل-ژل (در دمای بازپخت 600°C) رشد داده شدند.

نمونه‌ی ششم: برای ساخت نمونه‌ی ششم یا سلول شماره‌ی ۶ پس از شست و شوی کامل زیرلایه‌ی رسانا، مقداری از خمیر تهیه شده از نانوذرات اکسید قلع برداشته شده و بر روی سطح زیرلایه به روش دکتر بلید کشیده شد. مانند نمونه‌های قبلی زیرلایه به مدت ۶ دقیقه تحت حرارت 120°C قرار داده شد. پس از خنک شدن لایه، آن را در کوره قرار داده تا در دمای 500°C حرارت ببیند. با رسیدن دمای زیرلایه به 80°C ، زیرلایه در ابعاد استاندارد تراشیده شد و در محلول رنگ N719 به مدت ۱۶ ساعت قرار گرفت. پس از تهیه‌ی الکتروود مقابل الکترولیت تزریق و سلول بسته شد. لازم به ذکر است که در تهیه‌ی فوتوالکترودهای متشکل از نانوذرات اکسید قلع هم نیازی به انجام مرحله تریتمنت نمی‌باشد.

نمونه‌ی هفتم و نمونه‌ی هشتم: مراحل ساخت نمونه‌ی هفتم و هشتم یا سلول‌های شماره‌ی ۷ و ۸ دقیقاً مانند نمونه‌ی ششم بوده با این تفاوت که مدت زمان قرارگیری فوتوالکترود نمونه‌ی هفتم و نمونه‌ی هشتم در محلول رنگ N719 به ترتیب برابر با ۱۹ و ۲۴ ساعت بود.

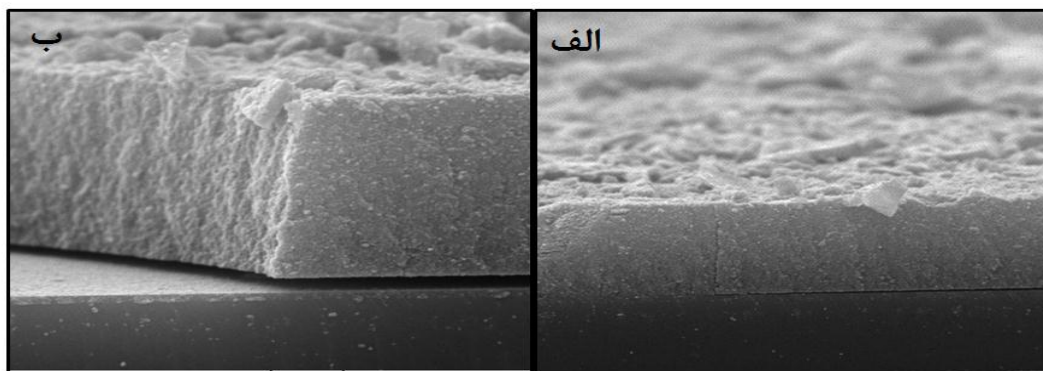
نمونه‌ی نهم: برای ساخت نمونه‌ی نهم یا سلول شماره‌ی ۹، در ابتدا مقداری از خمیر نانوذرات اکسید قلع بر روی سطح زیرلایه کشیده شد و لایه به مدت ۶ دقیقه تحت حرارت 120°C قرار داده شد. پس از خنک شدن لایه، دوباره مقداری دیگر از خمیر نانوذرات اکسید قلع برداشته شد و بر روی لایه‌ی اول کشیده شد. پس از این مرحله لایه‌ی مورد نظر دوباره به مدت ۶ دقیقه در دمای 120°C حرارت داده شد. پس از انجام مرحله‌ی سینتر و تراشیدن، لایه به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگ N719 قرار داده شد. در انتها پس از تهیه‌ی الکتروود و تزریق الکترولیت سلول بسته شد.

نمونه‌ی دهم: برای تهیه‌ی نمونه‌ی دهم یا سلول شماره‌ی ۱۰، ابتدا مقداری از خمیر نانورقه‌های اکسید روی برداشته شد و بر روی زیرلایه رسانا کشیده شد. سپس لایه به مدت ۶ دقیقه در دمای 120°C حرارت داده شد. بعد از خنک شدن لایه‌ی اول (لایه‌ی فعال) مقداری از خمیر نانوذرات اکسید قلع بر روی لایه‌ی اول کشیده شد. پس از انجام مرحله‌ی حرارت‌دهی اولیه، لایه‌ی مورد نظر تا دمای 500°C حرارت داده شد. پس از پایین آمدن دمای لایه تا 80°C ، لایه به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگ قرار داده شد. در نهایت پس از تهیه‌ی الکتروود مقابل و تزریق الکتروولیت، سلول آب‌بندی شد. شکل (۵-۸) تصاویر SEM ثبت شده از فوتوالکتروود دولایه‌ای متشکل از نانورقه‌های اکسید روی و نانوذرات اکسید قلع را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۸: تصاویر SEM ثبت شده از فوتوالکتروود سلول شماره‌ی ۱۰، الف) در مقیاس ۵ میکرومتر و ب) در مقیاس ۲ میکرومتر

نمونه‌ی یازدهم: تمامی مراحل ساخت نمونه‌ی یازدهم یا سلول شماره‌ی ۱۱ مانند نمونه‌های نهم و دهم بوده با این تفاوت که برای تهیه‌ی فوتوالکتروود این سلول از خمیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان لایه‌ی اول و از خمیر نانوذرات اکسید قلع به عنوان لایه‌ی دوم استفاده شد. شکل (۵-۹) تصاویر SEM گرفته شده از فوتوالکتروود دولایه‌ای سلول شماره‌ی ۱۱ را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۹: تصاویر SEM ثبت شده از فوتوالکترود سلول شماره‌ی ۱۱، الف) در مقیاس ۵ میکرومتر و ب) در مقیاس ۲ میکرومتر

۵-۶ مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده تحت تابش خورشید

پس از اتمام مرحله‌ی ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، به منظور بررسی نحوه‌ی عملکرد سلول‌های ساخته شده و تعیین پارامترهای فوتوولتایک نظیر جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازدهی، ابتدا نمونه‌ها تحت تابش مستقیم خورشید و سپس تحت تابش دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی با طیف تابشی AM 1.5 G قرار داده شدند. برای بررسی عملکرد نمونه‌های ساخته شده تحت تابش نور خورشید، از دستگاه آنالیزور نور خورشید^۱ (SMA) مدل Prova 200 (شکل ۵-۱۲) استفاده شد. دستگاه مورد نظر قابلیت اندازه‌گیری جریان از ۰/۱ mA تا ۶ A و اندازه‌گیری ولتاژ تا ۶۰ V را دارد. علاوه بر موارد ذکر شده بیشینه‌ی توان، بیشینه‌ی جریان (مقدار جریان اندازه‌گیری شده در بیشینه‌ی توان) و بیشینه‌ی ولتاژ (مقدار ولتاژ اندازه‌گیری شده در بیشینه‌ی توان) را نیز می‌توان به کمک دستگاه مورد نظر به دست آورد.

^۱ Solar Module Analyzer



شکل ۵-۱۰: دستگاه Solar Module Analyzer مدل Prova 200

ابتدا به کمک دستگاه Light Meter مدل LX-1108 (شکل (۵-۱۳)) میزان شدت تابش نور خورشید در ساعاتی از روز اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس با وارد نمودن مقادیر به دست آمده از شدت تابش نور خورشید در دستگاه آنالیزور نور خورشید و تنظیم مواردی چون محدوده‌ی جریان آغازی و پایانی دستگاه و مساحت سطح فعال سلول مورد نظر و با اتصال سیم‌های دستگاه به سلول، دستگاه شروع به اسکن می‌کند. پس از پایان اسکن می‌توان با اتصال دستگاه به کامپیوتر داده‌های به دست آمده از سلول را ثبت کرد.



شکل ۵-۱۱: Light Meter مدل LX-1108

۵-۶-۱ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده تحت

تابش خورشید

جدول (۵-۱) پارامترهای فوتوولتاییک به دست آمده از سلول‌های شماره‌ی ۱، ۲ و ۳ را تحت تابش خورشید در شهر شاهرود با طول و عرض جغرافیایی $54/94^{\circ}$ شرقی و $36/39^{\circ}$ شمالی، میانگین دمای سالانه‌ی 14°C و وضعیت آب و هوایی آفتابی کمی تا قسمتی ابری در ۳۰ خرداد ماه سال ۱۳۹۴ نشان می‌دهد.

جدول ۵-۱: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۱، ۲ و ۳ تحت تابش خورشید در شهر شاهرود

شماره سلول	ساعات اندازه‌گیری	شدت تابش نور خورشید (W/m^2)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
۱	۱۲	۱۱۵۰	۲/۵۸	۰/۶۸	۰/۰۸	۰/۸۸
	۱۴	۱۰۶۰	۲/۴۱	۰/۶۲	۰/۰۶	۰/۸۲
	۱۶	۷۲۰	۱/۶۷	۰/۴۸	۰/۰۳	۰/۵۹
	۱۸	۲۵۵	۰/۹۸	۰/۲۳	۰/۰۱	۰/۳۴
۲	۱۲	۱۱۵۰	۳/۵۸	۰/۷۲	۰/۳۹	۳/۹۳
	۱۴	۱۰۶۰	۳/۴۲	۰/۵۹	۰/۳۲	۳/۶۵
	۱۶	۷۲۰	۲/۵۳	۰/۳۰	۰/۲۱	۲/۴۹
	۱۸	۲۵۵	۱/۷۹	۰/۱۳	۰/۱۵	۱/۳۶
۳	۱۲	۱۱۵۰	۴/۹۸	۰/۶۹	۰/۲۷	۴/۵۳
	۱۴	۱۰۶۰	۴/۶۳	۰/۵۴	۰/۲۰	۴/۲۴
	۱۶	۷۲۰	۳/۷۹	۰/۳۵	۰/۱۳	۳/۵۷
	۱۸	۲۵۵	۲/۳۴	۰/۲۷	۰/۰۶	۲/۳۶

با توجه به داده‌های به دست آمده از جدول (۵-۱) میزان شدت تابش خورشید در ساعت ۱۲ ظهر به بیشترین مقدار خود یعنی 150 W/m^2 رسیده است. اما با گذشت زمان بر اثر تغییر در وضعیت آب و هوایی این میزان کاهش یافته و به مقدار 255 W/m^2 در ساعت ۱۸ رسیده است. بر طبق این داده‌ها، در بین سلول‌های شماره‌ی ۱، ۲ و ۳، سلول شماره‌ی ۳ بیشترین بازدهی را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. این امر به دلیل استفاده از فوتوالکترود دی‌اکسید تیتانیوم با ضخامت بیشتر و افزایش میزان جذب رنگدانه (۲۴ ساعت) اتفاق افتاده است.

جدول (۵-۲) داده‌های به دست آمده از سلول‌های شماره‌ی ۴ و ۵ را در شهر شاهرود و وضعیت آب و هوایی کاملاً آفتابی در ۱۵ تیر ماه سال ۱۳۹۴ نشان می‌دهد.

جدول ۵-۲: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۴ و ۵ تحت تابش خورشید در شهر شاهرود

شماره سلول	ساعات اندازه‌گیری	شدت تابش نور خورشید (W/m^2)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
۴	۱۲	۱۲۵۰	۰/۱۳	۰/۶۵	۰/۴۱	۰/۱۸
	۱۴	۱۱۰۰	۰/۱۱	۰/۵۸	۰/۳۳	۰/۱۵
	۱۶	۹۰۰	۰/۰۸	۰/۴۳	۰/۲۵	۰/۱۱
	۱۸	۵۰۰	۰/۰۳	۰/۳۱	۰/۱۷	۰/۰۶
۵	۱۲	۱۲۵۰	۰/۲۲	۰/۷۵	۰/۴۸	۰/۳۹
	۱۴	۱۱۰۰	۰/۱۹	۰/۶۷	۰/۴۴	۰/۳۲
	۱۶	۹۰۰	۰/۱۲	۰/۵۱	۰/۳۶	۰/۲۵
	۱۸	۵۰۰	۰/۰۶	۰/۴۰	۰/۲۳	۰/۱۹

با مقایسه‌ی داده‌های موجود در جدول (۵-۲) بیشترین شدت تابش خورشید (1250 W/m^2)

در ساعت ۱۲ ظهر می‌باشد. این میزان تابش با گذشت زمان و با توجه به وضعیت آب و هوایی کاملاً آفتابی به میزان 500 W/m^2 در ساعت ۱۸ رسیده است. از طرفی نتایج حاصل از داده‌ها نشان می‌دهد که سلول شماره‌ی ۵ بازدهی بیشتری نسبت به سلول شماره‌ی ۴ داشته و دلیل این امر استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم متخلخل به عنوان لایه‌ی فعال فوتوالکترود می‌باشد.

جدول (۵-۳) نیز داده‌های به دست آمده از سلول‌های شماره‌ی ۶، ۷ و ۸ را در شهر شاهرود و وضعیت آب و هوایی کاملاً آفتابی در ۲۴ تیر ماه سال ۱۳۹۴ نشان می‌دهد.

جدول ۵-۳: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۶، ۷ و ۸ تحت تابش خورشید در شهر شاهرود

شماره سلول	ساعات اندازه‌گیری	شدت تابش نور خورشید (W/m^2)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
۶	۱۱	۱۳۰۰	۰/۲۸	۰/۵۰	۰/۴۷	۰/۰۸
	۱۳	۱۱۵۰	۰/۲۵	۰/۴۷	۰/۴۳	۰/۰۵
	۱۵	۱۰۰۰	۰/۲۲	۰/۳۹	۰/۴۱	۰/۰۳
۷	۱۱	۱۳۰۰	۲/۱۵	۰/۴۹	۰/۴۵	۰/۴۴
	۱۳	۱۱۵۰	۲/۰۰	۰/۴۶	۰/۴۲	۰/۴۰
	۱۵	۱۰۰۰	۱/۹۵	۰/۴۳	۰/۳۶	۰/۳۵
۸	۱۱	۱۳۰۰	۳/۴۰	۰/۶۵	۰/۳۸	۰/۸۸
	۱۳	۱۱۵۰	۳/۳۵	۰/۶۱	۰/۳۳	۰/۸۴
	۱۵	۱۰۰۰	۳/۲۷	۰/۵۵	۰/۳۱	۰/۷۹

با توجه به داده‌های موجود در جدول (۳-۵) و با تغییر ساعات اندازه‌گیری، میزان شدت تابش خورشید در ساعت ۱۱ ظهر به مقدار بیشینه‌ی 1300 W/m^2 می‌رسد. از طرفی با مقایسه‌ی پارامترهای تعیین‌کننده سلول‌های مورد نظر در می‌یابیم که سلول شماره‌ی ۸ بیشترین بازدهی را دارد. این امر به دلیل افزایش زمان جذب محلول رنگدانه از ۱۶ ساعت به ۲۴ ساعت اتفاق می‌افتد.

جدول (۴-۵) نیز داده‌های به دست آمده از سلول‌های شماره‌ی ۹، ۱۰ و ۱۱ را در شهر شاهرود و وضعیت آب و هوایی کمی ابری در ۱۷ مرداد ماه سال ۱۳۹۴ نشان می‌دهد.

جدول ۴-۵: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۹، ۱۰ و ۱۱ تحت تابش خورشید در شهر شاهرود

شماره سلول	ساعات اندازه‌گیری	شدت تابش نور خورشید (W/m^2)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
۹	۱۱	۱۰۵۲	۱/۹	۰/۵۳	۰/۴۷	۰/۲۹
	۱۴	۹۶۰	۱/۰۰	۰/۴۹	۰/۴۲	۰/۲۴
	۱۶	۶۶۵	۰/۸۷	۰/۳۷	۰/۳۴	۰/۱۸
۱۰	۱۱	۱۰۵۲	۳/۸۰	۰/۶۱	۰/۴۶	۱/۲۰
	۱۴	۹۶۰	۳/۶۹	۰/۵۸	۰/۳۵	۱/۱۳
	۱۶	۶۶۵	۳/۱۴	۰/۳۳	۰/۲۴	۰/۹۸
۱۱	۱۱	۱۰۵۲	۱/۴۰	۰/۶۵	۰/۵۱	۰/۴۵
	۱۴	۹۶۰	۱/۲۸	۰/۵۷	۰/۴۲	۰/۳۹
	۱۶	۶۶۵	۱/۰۲	۰/۴۳	۰/۳۲	۰/۲۵

با توجه به داده‌های ثبت شده در جدول نهایی و مقایسه‌ی پارامترهای اصلی، بیشترین بازدهی متعلق به سلول شماره‌ی ۱۰ در ساعت ۱۱ ظهر می‌باشد. در نهایت با توجه به مقایسه‌ی جدول‌های (۱-۵) تا (۴-۵) درمی‌یابیم که در شرایط آب و هوایی کاملاً آفتابی و در ساعات میانی روز میزان شدت تابشی مستقیم خورشید به بیشترین مقدار خود (روز ۲۴ تیر ماه سال ۱۳۹۴ با شدت تابشی 1300 W/m^2) رسیده است. در نتیجه عواملی چون شرایط آب و هوایی، ساعات اندازه‌گیری و روزهای سال بر میزان شدت تابشی خورشید تاثیر گذارند.

از طرفی با مقایسه‌ی پارامترهای اصلی درمی‌یابیم که از بین نمونه‌های ساخته شده، سلول شماره‌ی ۳ بیشترین بازدهی را داشته است. این امر به دلیل استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوالکترود و افزایش زمان جذب رنگدانه تا ۲۴ ساعت می‌باشد. البته این میزان بازدهی با گذشت زمان در طی روز و تغییر وضعیت آب و هوایی، به دلیل تغییر در میزان شدت و زاویه‌ی تابشی خورشید کاهش یافته است.

۷-۵ مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده در حضور شبیه‌ساز

خورشیدی

در مرحله‌ی بعد، پس از تعیین پارامترهای فوتوولتاییک نمونه‌های ساخته شده در شرایط تابش طبیعی خورشید با استفاده از دستگاه آنالیزور نور خورشید، از دستگاه شبیه‌ساز طیف خورشیدی با طیف تابشی شبیه سازی شده AM 1.5 G ساخت شرکت شریف سولار مدل SIM-1000 (شکل (۱۴-۵)) برای به دست آوردن جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازدهی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شد.



شکل ۵-۱۲: شبیه‌ساز طیف خورشیدی شرکت شریف سولار مدل SIM-1000

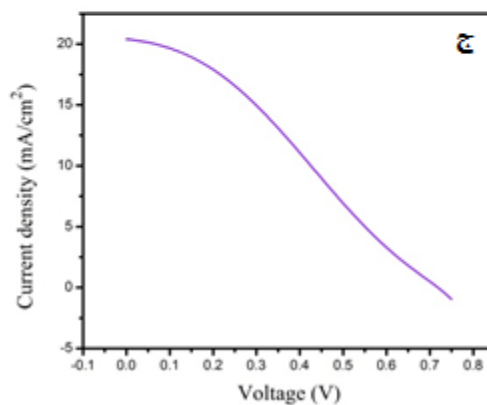
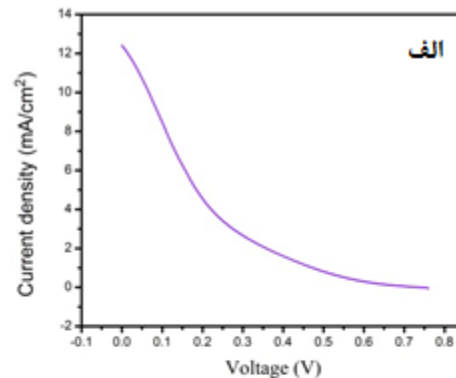
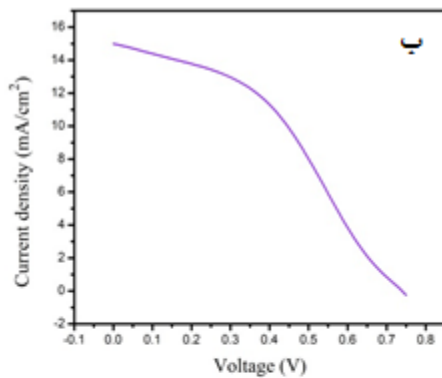
۵-۷-۱ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده در

حضور شبیه‌ساز خورشیدی

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده، تحت تابش طیف AM 1.5 G شبیه‌ساز خورشیدی قرار گرفته و داده‌های به دست آمده بر روی کامپیوتر ذخیره شد. به کمک این داده‌ها پارامترهای اصلی سلول‌های خورشیدی محاسبه شد. در انتها نیز منحنی‌های جریان-ولتاژ نمونه‌ها رسم شد. پارامترهای فوتوولتاییک نمونه‌های ساخته شده به ترتیب در جدول (۵-۵) تا جدول (۵-۸) آورد شده است.

جدول ۵-۵: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۱، ۲ و ۳ تحت تابش طیف AM 1.5 G

شماره سلول	بازده کل $\eta(\%)$	ضریب پرشدگی FF(%)	ولتاژ مدار باز $V_{OC}(V)$	جریان اتصال کوتاه $J_{SC}(mA/cm^2)$
۱	۰/۹۴	۰/۱۰	۰/۷۳	۱۲/۴۱
۲	۴/۵۳	۰/۴۱	۰/۷۴	۱۴/۹۹
۳	۴/۵۹	۰/۳۱	۰/۷۲	۲۰/۳۹

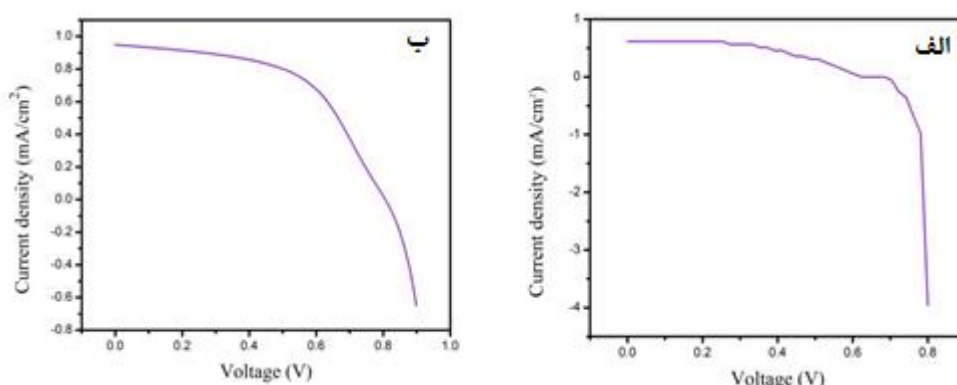


شکل ۵-۱۳: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳

با مقایسه‌ی پارامترهای موجود در جدول (۵-۵) و منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی ۱، ۲ و ۳، بیشترین میزان بازدهی مربوط به سلول شماره‌ی ۳ می‌باشد. این میزان افزایش بازدهی به دلیل استفاده از فوتوالکترود دولایه‌ای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (که باعث افزایش تعداد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در سطح نمونه می‌شود) و پایداری زیادی آن در محلول رنگدانه اتفاق می‌افتد. در نتیجه‌ی این پایداری زیاد و با افزایش زمان جذب رنگدانه، مولکول‌های رنگ بیشتری جذب سطح نانوذرات می‌شوند. از طرفی با افزایش میزان شدت تابش فرودی و تعداد فوتون‌ها، الکترون‌های بیشتری از لایه‌ی ظرفیت رنگدانه برانگیخته شده و به دنبال آن تعداد الکترون‌های ورودی به ساختار دی‌اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابد. در نهایت با افزایش الکترون‌های برانگیخته و میزان فوتوجریان تولید شده در سلول، میزان بازدهی سلول مورد نظر نیز افزایش می‌یابد.

جدول ۵-۶: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۴ و ۵ تحت تابش طیف AM 1.5 G

شماره سلول	بازده کل $\eta(\%)$	ضریب پرشدگی $FF(\%)$	ولتاژ مدار باز $V_{OC}(V)$	جریان اتصال کوتاه $J_{SC}(mA/cm^2)$
۴	۰/۲۰	۰/۴۴	۰/۷۰	۰/۶۲
۵	۰/۴۲	۰/۵۴	۰/۸۱	۰/۹۵



شکل ۵-۱۴: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف (۴ و ب) ۵

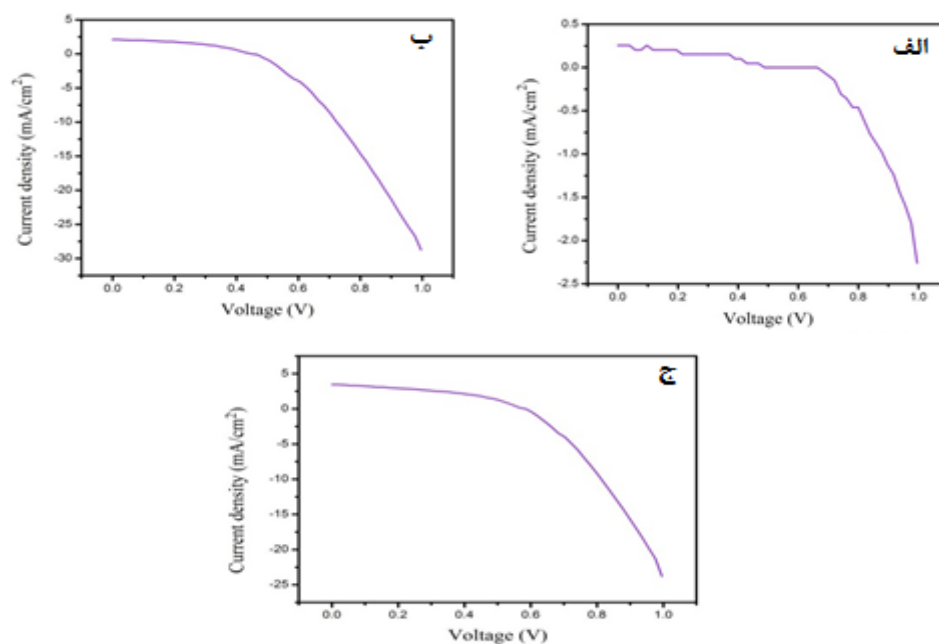
با توجه به پارامترهای جدول (۵-۶) و منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی ۴ و ۵، بیشترین بازدهی متعلق به سلول شماره‌ی ۵ که متشکل از فوتوالکترود دولایه‌ای از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانورقه‌های اکسید روی است، می‌باشد.

استفاده از اکسید روی به دلیل داشتن ویژگی‌هایی از جمله تحرک‌پذیری زیاد الکترون، رشد آسان آن در ساختارهای مختلف هم‌چون نانوذره، نانولوله و نانوصفحه و وجود روش‌های متنوع برای رشد نانوساختارهای آن، در ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تحرک‌پذیری زیاد الکترون در ZnO سبب انتقال سریع‌تر فوتوالکترودهای برانگیخته شده از رنگدانه به تراز رسانش نیم‌رسانا شده [۱۰۴] و بازدهی جمع‌آوری الکترون‌ها را در سلول افزایش می‌دهد. از طرفی خواص فیزیکی و گاف انرژی اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم (آاناتاز) مشابه یکدیگرند، پس می‌توان از ZnO نیز به عنوان فوتوالکترود در DSSC‌ها استفاده کرد. اما ZnO در مقایسه با TiO_2 پایداری شیمیایی کمی دارد و در محیط اسیدی و بازی (محلول رنگدانه) از بین می‌رود، همین امر بزرگترین سد در مسیر افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی با فوتوالکترود ZnO می‌باشد. در نتیجه برای افزایش میزان پایداری شیمیایی ZnO و بهبود بازدهی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه‌ی ZnO، از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان لایه‌ی فعال استفاده می‌کنیم که با توجه به داده‌های موجود در جدول (۵-۶) پس از استفاده از لایه‌ی فعال در سلول شماره‌ی ۵ بازدهی سلول به میزان

۲/۱٪ افزایش یافته است.

جدول ۵-۷: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۶، ۷ و ۸ تحت تابش طیف AM 1.5 G

شماره سلول	بازده کل $\eta(\%)$	ضریب پرشدگی FF(%)	ولتاژ مدار باز $V_{OC}(V)$	جریان اتصال کوتاه $J_{SC}(mA/cm^2)$
۶	۰/۰۶	۰/۴۵	۰/۴۸	۰/۲۶
۷	۰/۴۲	۰/۴۳	۰/۴۷	۲/۱۰
۸	۰/۸۶	۰/۴۱	۰/۶۱	۳/۴۴



شکل ۵-۱۵: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف (۶، ب (۷ و ج (۸

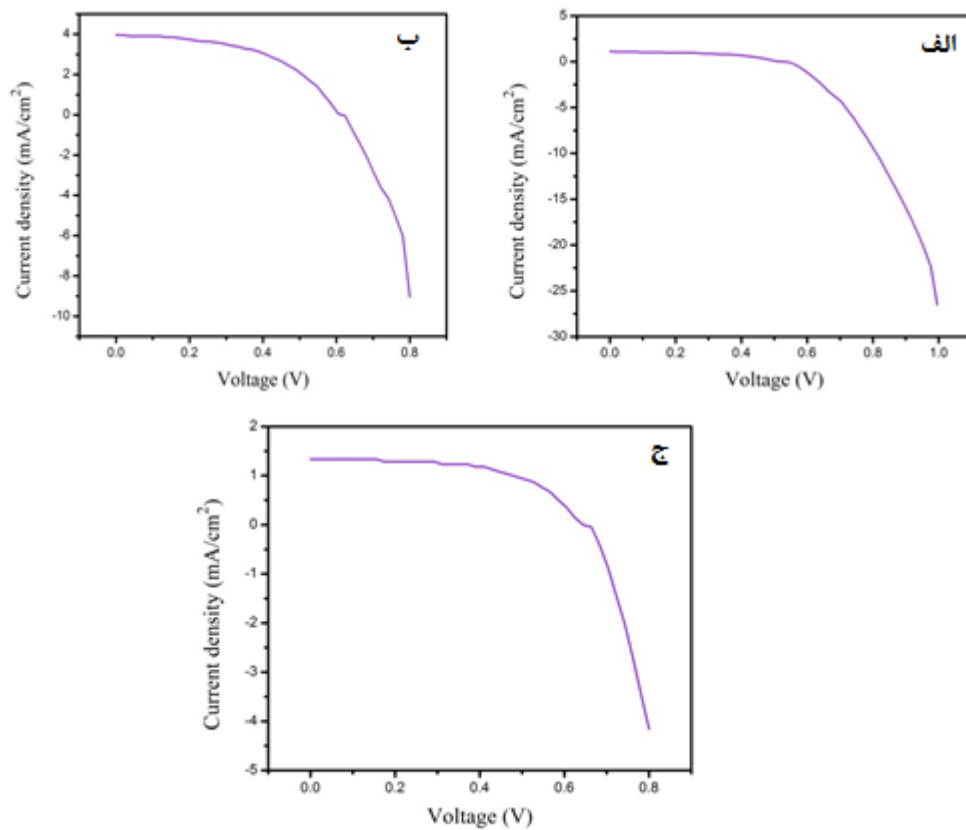
در میان اکسیدهای فلزی مورد استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، اکسید قلع به دلیل داشتن تحرک‌پذیری زیاد الکترون‌ها در فاز تک بلوری حجیم آن (۲۴۰ سانتی‌مترمربع بر

ولت بر ثانیه، که در حدود ۱۰۰ برابر دی اکسید تیتانیوم است) گزینه‌ی امید بخشی در این زمینه است و انتظار می‌رود تحرک‌پذیری الکترون‌ها در نانوساختارهای آن نیز بیشتر از تحرک‌پذیری الکترون‌ها در نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم باشد [۱۰۵]. تحرک‌پذیری زیاد الکترون‌ها در فوتوالکتروسلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای منجر به کم شدن بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها می‌شود. هم‌چنین لبه‌ی نوار رسانش اکسید قلع ۵۰۰ میلی‌ولت مثبت‌تر از دی اکسید تیتانیوم است که این موضوع تزریق الکترون‌ها از رنگدانه‌ی برانگیخته به فوتوالکتروسلول را آسان‌تر می‌کند. علاوه بر این گاف انرژی اکسید قلع به میزان ۰/۶ الکترون‌ولت بیشتر از گاف انرژی دی اکسید تیتانیوم است. در نتیجه، احتمال تولید حفره در نوار ظرفیت اکسید قلع در اثر جذب فوتون کمتر خواهد بود [۱۰۶].

با توجه به ویژگی‌های ذکر شده می‌توان از اکسید قلع به عنوان فوتوالکتروسلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای با الکترولیت مایع استفاده کرد. که با توجه به پارامترهای اصلی جدول (۵-۷) و منحنی‌های جریان- ولتاژ سلول‌های شماره‌ی ۶، ۷ و ۸، با افزایش زمان جذب رنگدانه در نمونه‌های ساخته شده، میزان بازدهی در سلول شماره‌ی ۸ به بیشترین مقدار خود می‌رسد.

جدول ۵-۸: پارامترهای فوتوولتاییک سلول‌های شماره‌ی ۹، ۱۰ و ۱۱ تحت تابش طیف AM 1.5 G

شماره سلول	بازده کل $\eta(\%)$	ضریب پرشدگی $FF(\%)$	ولتاژ مدار باز $V_{OC}(V)$	جریان اتصال کوتاه $J_{SC}(mA/cm^2)$
۹	۰/۳۰	۰/۴۶	۰/۵۵	۱/۱۳
۱۰	۱/۲۲	۰/۴۹	۰/۶۲	۳/۹۵
۱۱	۰/۴۸	۰/۵۴	۰/۶۶	۱/۳۳



شکل ۵-۱۶: منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی الف (۹، ب (۱۰ و ج (۱۱)

با توجه به داده‌های به دست آمده در جدول (۵-۸) و منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های شماره‌ی ۹، ۱۰ و ۱۱، بیشترین بازدهی متعلق به سلول شماره‌ی ۱۰ (متشکل از فوتوالکترود دولایه‌ای اکسید قلع و اکسید روی) می‌باشد. که با توجه به تحرک‌پذیری و رسانش بالای اکسید روی و اکسید قلع نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم این میزان بازدهی دور از انتظار نیست.

نتیجه گیری

سلول های خورشیدی رنگدانه ای (DSSCs) بر پایه ی فوتوالکترودهای تک لایه ای و دولایه ای نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع که به روش های هیدروترمال و سل-ژل رشد داده شده اند، ساخته شدند. به کمک دستگاه Solar Module Analyzer پارامترهای فوتوولتاییک نظیر جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازدهی نمونه های ساخته شده تحت تابش مستقیم خورشید در ساعات متفاوتی از روز و در شرایط آب و هوایی در شهر شاهرود تعیین شدند. در مرحله ی بعدی پارامترهای مشخصه ی سلول های خورشیدی تحت تابش طیف AM 1.5 G شبیه ساز خورشیدی قرار گرفته و منحنی های جریان-ولتاژ نمونه ها رسم شدند. در نهایت نتایج حاصل از تست نمونه ها در شرایط تابش مستقیم نور خورشید با نتایج حاصل از تست توسط دستگاه شبیه ساز خورشیدی، با هم مقایسه شدند.

۱. نتایج حاصل از شرایط تابش مستقیم خورشید نشان می دهد که پارامترهای فوتوولتاییک به شدت وابسته به عواملی هم چون زمان انجام آزمایش، طول و عرض جغرافیایی شهر مورد نظر، شرایط جوی و غیره بوده (به دلیل تفاوت در طیف تابشی، شدت و زاویه ی تابش خورشید) و با توجه به شرایط موجود امکان تکرار آزمایش وجود ندارد.
۲. با توجه به پارامترهای به دست آمده از شرایط تابش مستقیم خورشید و در حضور شبیه ساز خورشیدی، در شدت هایی نزدیک به شدت 1000 W/m^2 (مربوط به طیف استاندارد) اختلاف ناچیزی بین داده ها وجود دارد که حاکی از کارکرد خوب شبیه ساز خورشیدی می باشد.
۳. با شبیه سازی شرایط تاثیرگذار بر پارامترهای فوتوولتاییک در یک شبیه ساز خورشیدی و ایجاد شرایط مناسب آزمایشگاهی، تکرارپذیری بدیهی بوده و می توان در هر زمان و مکان با هر شرایط آب و هوایی، نتایج یکسانی به دست آورد.

۴. در نتیجه، استاندارد سازی یکی از اهداف اصلی در زمینه‌ی ساخت شبیه‌سازهای خورشیدی خواهد بود که بتوان به کمک آن یک حالت استاندارد قابل تکرار را به عنوان مرجع انتخاب کرد.

۵. با مقایسه‌ی پارامترهای فوتوولتاییک نمونه‌های ساخته شده مشخص می‌شود که میزان بازدهی، در سلول‌های حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از سایر سلول‌ها بیشتر می‌باشد. این امر به دلیل پایداری بیشتر دی‌اکسید تیتانیوم در محلول رنگدانه اتفاق می‌افتد که باعث جذب بیشتر مولکول‌های رنگدانه بر روی نانوذرات، برانگیخته شدن بیشتر الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت و تولید جریان بیشتر در مدار می‌باشد.

۶. با وجود بازدهی بیشتر سلول‌های مبتنی بر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، طی سال‌های گذشته تحقیقات فراوانی بر روی نیم‌رساناهای جایگزین دی‌اکسید تیتانیوم مانند اکسید روی و اکسید قلع با امید یافتن مزایایی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، نظیر ترازهای انرژی مناسب‌تر و یا تحرک‌پذیری بیشتر حامل‌های بار، انجام شده است.

پیشنهادهای جهت مطالعات و تحقیقات تکمیلی

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان نامه، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی در این زمینه که در این پایان نامه میسر نشد در این بخش به عنوان پیشنهادات ارائه می شود.

۱- استفاده از سایر اکسیدهای فلزی و روش های لایه نشانی آن ها از جمله سولوترمال، Silar،

اسپری پیرولیز و غیره جهت رشد لایه هایی با ساختار و خواص متفاوت.

۲- استفاده از ناخالصی های مختلف در ساختار فوتوالکترودهای سلول های خورشیدی به منظور

بهبود خواص اپتیکی لایه ها از جمله افزایش میزان بازدهی

۳- استفاده از نانوساختارهای متفاوت در ساخت سلول های خورشیدی چند لایه جهت بررسی

خواص اپتیکی آن.

تحقیق در جهت بهبود کارایی شبیه سازهای ساخته شده و بررسی استانداردهای جهانی

- [1] " Basic Research Needs for Solar Energy Utilization ", Introduction, Report of Basic Energy, (2005).
- [2] Energy Statistics Yearbook, The Statistics Division of the United Nations Secretaria, (2004).
- [3] E. Johansson, (2006), " Interfaces in Dye-Sensitized Oxide / Hole-Conductor Heterojunctions for Solar Cell Applications ", In Faculty of Science and Technology, Uppsala University.
- [4] J. L. Williams, (2007), " WTRG Economics ", In Energy Economist Newsletter, London.
- [5] K. Petritsch, (2000), " Organic Solar Cell Architectures ", PHD Thesis for University of Graz, Austria.
- [6] " Emergency event database ", The International Emergency Disasters Database, (2002).
- [7] M. Emilio, J. Kuhn, R. Bush, I. Scholl, (2012), " Measuring the Solar Radius from during the 2003 and 2006 Mercury Transist ".
- [8] R. Ignasi, (2010), " Solar and Sterllar Variability:Impact on Earth and Planets ", Proceedings of the International Astronomical Union. IAU Symposium, Proceeding of the International Astronomical Union, 264, 3.
- [9] P. Wurfel, (2005), " Physics of Solar Cells ", Willey, weinheim, chapter 1, page 6.
- [10] L. O. Bjorn, (2008), " Photobiology-The Science of light and Life ", Second edition, Springer, New york.
- [11] <http://sohowww.nascom.nasa.gov>
- [12] P. G. De Paulus Albertus Van Hal, (2003), " Photophysics of Molecules and Materials for Polymer Solar Cells ", Technique University of Eindhoven.
- [13] <http:// wikipedia.org>
- [14] Q. Schiermeier, Y. Tollefson, T. Scully, A. Witze and O. Morton, Nature 454, 816,(2008).
- [15] The outlook for Energy: A view to 2040, exxonmobil.com/energyoutlook, (2012)
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Growth_of_photovoltaics#cite_note_epia-2015-1
- [17] <http://suna.org.ir/fa/sun/history>
- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_solar_cells
- [19] <http://www.wikipedia.org>

- [20] T. Markvart, L. Castaner, (2005)," Solar Cells: materials, manufacture and operation ", Oxford: Elsevier Advanced Technology.
- [21] L. M. Goncalves, V. D. Z. Bermudez, H. A. Ribeiro, A. M. Mendes, (2008), Energy Environ, Sci.
- [22] A. E. Becquerel, (1839), " Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire, au moyen des courants ´ electriques ", C R Acad Sci, vol. 9, p. 145-149.
- [23] V. Myamlin and Y. Pleskov, (1967), " Electrochemistry of semiconductors ", Plenum Press (New York).
- [24] H. Gerischer and H. Tributsch, (1968)," Electrochemische Untersuchungen zur spectraleu sensibilisierung von ZnO-Einkristallen ", Ber Bunsenges Phys Chem, vol. 72, p. 437-445.
- [25] A. Ellis, s. Kaiser, and M. Wrighton, (1976)," Visible light to electrical Cadmium, energy conversion. Stable cadmium sulfide and selenide photoelectrodes in aqueous electrolytes ", J am Chem Soc, vol. 98, p. 1635-1637.
- [26] G. Hodes, J. Manassen, and D. Cahen, (1967), " Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes. ", Nature, vol. 261, p. 403-404.
- [27] B. Miller and A. Heller, (1976)," Semiconductor liquid junction solar cells based on anodic sulfide films ", Nature, vol. 262, pp. 680-681.
- [28] A. Ellis, J. Bolts, and M. Wrighton, (1977)," Characterization of n-type semiconducting indium phosphide photoelectrodes. ", J Electrochem Soc, vol. 124, p. 1603-1607.
- [29] W. West, (1974)," First hundred years of spectral sensitization ", Proc Vogel Cent Symp Photogr sci Eng, vol. 18, pp. 35-48.
- [30] D. Wei, P. Andrew, and T. Ryh, (2010)," Electrochemical photovoltaic cells – review of recent development ", Society, vol. 85, pp. 1547-1552.
- [31] K. Hauffe, H. danzmanm, H. Pusch, L. Range, and H. Volz, (1970)," New experiments on the sensitization of zinc oxide by means of the electrochemical cell technique ", J Electrochem Soc, vol. 117, p. 993-999.
- [32] B. O'Regan and M. Grätzel, (1991)," A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films ", Nature, vol. 353, p. 737-740.
- [33] M. Grätzel, (2006)," Photovoltaic performance and long-tarm stability of dye-sensitized meosocopic solar cells ", Comptes Rendus Chimie, vol. 9, pp. 578-583.
- [34] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, (2010)," Dye-sensitized solar cells. ", Chemical review, vol. 110, pp. 6595-6663.
- [35] J. X. Wang, W. S. Cheung, and C. M. L. Wu, (2008)," Porous ZnO hierarchical disk nanostructures dye sensitive silar cell ", 2008 IEEE International Conference on

Electron Devices and Solid-State Circuits, IEEE, pp. 1-4.

[36] C. K. N Peh, L. KE, and G. W. Ho, (2010)," Modification of ZnO nanorods through Au nanoparticles surface coating for dye-sensitized solar cells applications ", Materials Letters, vol. 46, pp. 1372-1375.

[37] J. Yang, Y. Qiu, and s. Yang, (2007)," Studies of Electrochemical synthesis of Ultrathin ZnO Nanorod / Nanobelt arrays on Zn Substrates in Alkaline Solutions of & DESIGN ", Crystal Growth & Design, vol. 2.

[38] Z. Li, X. Huang, J. Liu, and H. Ai, (2008)," Single-crystalline ZnO nanowires on zinc substrate by simple hydrothermal synthesis method ", Materials Letters, vol. 62, pp. 2507-2511.

[39] H. Wan, (2004), Dye sensitized solar cells, literature seminar, The University of Alabama, AL, United States of America.

[40] G. P. Smestad, (1998)," Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer ", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 55, pp. 157-178.

[41] M. Ryan, (2009)," Progress in Ruthenium Complex for Dye Sensitized Solar Cells", Platinum Metals Rev, vol. 53, pp. 216-218.

[42] K.Hara and H. Arakawa, (2003), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & sons.

[43] W. Jihuai, L. Zhang, H. Sanchun, L. Pingjiang, L. Jianming, H. Miaoliang, F. Leqing. And H. Yunfang, (2008)," Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells".

[44] M. R. Narayan, (2012)," Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers ", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, pp. 208-215.

[45] A.Luque and S. Hegedus, eds., (2003), Handbook of photovoltaic Science and Engineering, Chichester, UK:John Wiley & sons, Ltd.

[46] S. Anandan, (2007)," Recent improvements and arising challenges in dye-sensitized solar cells ", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, pp. 843-846.

[47] K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. -ichi Nakamura, and K. Murata, (2003), " High-performance carbon counter electrode for dye- sensitized solar cells ", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 79, pp.459-469.

[48] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, and S. Yanagida, (2003), " Application of Carbon Nanotubes to Counter electrodes of Dye-sensitized Solar Cells ", Chemistry Letters, vol. 32, pp. 28-29.

[49]] L. Bay, K. west, B. Wintherjensen, and T. Jacobsen, (2006)," Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cells-the iodide / tri-iodide redox system ", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, pp. 341-351.

[50] M. wang, A. M. Anghel, B. Marsan, N. L. Cevey Ha, N. Pootrakulchote, S. M.

zakeeruddin, and M. Grätzel, (2009)," CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells ", Journal of the American Chemical Society, vol. 131, pp. 15976-15977.

[51] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, (2002), " Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells ", Chemistry Letters, vol. 31, pp. 1060-1061.

[52] S. Gubbala, V. Chakrapani, V. Kumar, and M. K. Sunkara, (2008)," Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires", Advanced Functional Materials, vol. 18, pp. 2411-2418.

[53] E. Barea, X. Xu, V. González-Pedro, T. Ripollés-Sanchis, F. Fabregat-Santiago, and J. Bisquert, (2011)," Origin of efficiency enhancement in Nb₂O₅ coated titanium dioxide nanorod based dye sensitized solar cells ", Energy & Environmental Science, vol. 4, pp. 3414-3419.

[54] S. Ueno and S. Fujihara, (2011)," Electrochemical Acta Effect of an Nb₂O₅ nanolayer coating on ZnO electrodes in dye-sensitized solar cells ", Electrochimica Acta, vol. 56, pp. 2906-2913.

[55] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, s. ferrere, A. J. nozik, and T. lian, (1999), " Femtosecond IR study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of Ru(dcbpy)₂ (NSC)₂ in Solution and on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films", The Journal of Physical Chemistry b, vol. 103, pp. 3110-3119.

[56] G. Ramakrishna, D. A. Jose, D. K. Kumar, A. Das, D. K. Palit, and H. n. Ghosh, (2005), " Strongly coupled ruthenium-polypyridyl complexes for efficient electron injection in dye-sensitized semiconductor nanoparticles. ", The journal of physical chemistry.B, vol. 109, pp. 15445-15453.

[57]] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, (2006)," High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells. ", Journal of the American Chemical Society, vol. 128, pp. 4146-4154.

[58] G. Benkő, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, and V. Sundström, (2002)," photoinduced Ultrafast Dye-to-Semiconductor Electron Injection from Nonthermalized and Thermalized Donor States ", Journal of the American Chemical Society, vol. 124, pp. 489-493.

[59] P. Wang, B. wenger, R. Humphry-baker, J. E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, (2005)," Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic solar cells based on binary ionic liquids. ", Journal of the American Chemical Society, vol. 127, pp. 6850-6856.

[60] L. Peter, (2000)," Electron transport and back reaction in dye sensitized nanocrystalline photovoltaic cells ", Electrochimica Acta, vol. 45, pp. 4543-4551.

[61] A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. V. D. Lagemaat, (2004), " Electrons in nanostructured TiO₂ solar cell: transport, recombination and photovoltaic properties ", Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, pp. 1165-1179.

[62] A. Kumar, a. R. Madaria, and C. Zhou, (2010), " Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells ", J. Phys. Chem. C, vol. 114, pp. 7787-7792.

[63] F. Xu, M. Dai, Y. Lu, and L. Sun, (2010), " Hierarchical ZnO Nanowire-Nanosheet Architectures for High Power Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells ", J. Phys. Chem. C, vol. 114, pp. 2776-2782.

[64] X. Wang, Z. Tian, T. Yu, and H. Tian, (2010), " Effective electron collection in highly (110) –oriented ZnO porous nanosheet framework photoanode ", Nanotechnology, vol. 21, pp. 065703-065708.

[65] B. C. O'Regan, K. Bakker, J. Kroeze, H. Smit, P. sommeling, and J. R. Durrant, (2006), " Measuring charge transport from transient photovoltage rise times. A new tool to investigate electron transport in nanoparticle films ", Physical chemistry.B, vol. 110, pp. 17155-17160.

[66] A. Zaban, M. Greenshtein, and J. Bisquert, (2003), " Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements ", Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry, vol. 4, pp. 859-864.

[67] J. van de Lagematt, N. G. Park, and A. J. Frank, (2000), " Influence of electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Te ", Physical Chemistry B, vol. 104, pp. 2044-2052.

[۶۸] عبدالرضا سیمچی، (۱۳۸۷) " آشنایی با نانوذرات: خواص، روش‌های تولید و کاربرد " چاپ اول،

انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ص ۱۰

[۶۹] علی بهاری، (۱۳۸۷) " مقدمه‌ای بر نانوفیزیک " چاپ اول، انتشارات دانشگاه مازندران، بابلسر،

ص ۱۵

[۷۰] چارلز پی. پول، فرانک جی. اونسز (۲۰۰۳) "مقدمه ای بر نانوفناوری " نیما تقوی نیا، چاپ دوم،

موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ص ۶

[71] D. Ulrike, (2003), " The surface science of titanium dioxide ", Surface Science,

48, pp. 5-8.

[72] S. Dutch, " Rutile Structure ", Natural and Applied Sciences, University of Wisconsin, Green Bay.

[73] http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Anatase_and_Brookite

[74] <http://www.mindat.org/min-787.Html>

[75] H. Takikawa, T. Matsui, T. Sakakibara, A. M. Bendavid, (1999), " Properties of titanium oxide film prepared by reactive vacuum arc deposition ", Thin Solid Film, vol. 348, pp. 145-151.

[76] Y. Jiaguo, Z. Xiujuan, Z. Qingnan, (2001), " Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by sol-gel method ", Materials Chemistry and Physics, vol. 69, pp. 25-29.

[77] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, (1977), Physical L Review B. 15, pp. 3229-3225.

[78] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, (2007), J. Phys. Chem. C. 111, pp. 7235-7241.

[79] J.M. Wu, (2004), J. Cryst. Growth. Vol. 269, pp. 347-357.

[80] A. Kumar, A. R. Madaria, C. Zhou, (2010), J. Phys. Chem. C. 114, pp. 7787-7792.

[81] U. Diebold, (2003), Surface Science Reports . 48, pp. 53-249.

[82] C. J. Lin, Y. H. Yu, S. Y. Chen, and Y. H. Liou, (2010), Engineering and Technology. 65, pp. 1094-1099.

[83] B. Y. Oh, M. C. Jeong, T. H. Moon, W. Lee, J. M. Myoung, J. Y. Hwang, D. S. Seo, (2006), " Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays ", J.Appl. Phys, 99, 12450.

[84] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, (2002), " STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (1 000)-O, (01 10), and (02 11) surfaces ", J. Surf. Sci, 519, 201.

- [85] Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Willander, B. E. Sernelius and P. O. Holtz, (2008), " Surface recombination in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition ", J. Appl. Phys, 104, 073526.
- [86] P. Chetri, A. Choudhury, (2012), " Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles ", j. physe, 47, 257
- [87] S. Wagner, W. C. Ellis, (1964), " vapor-liquid-solid mechanism of single crystal Growth ", J. Appl. Phys, 4, 89.
- [88] Y. Y. Wu, P. D. Yang, (2001), " Direct observation of vapor–liquid–solid nanowire growth ", J. Am. Chem. Soc, 123, 3165.
- [89] S. Park, C. Hong, J. Kang, N. Cho, C. Lee, (2009), " Growth of SnO₂ nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates ", J. current. App. Phys ,9, 230.
- [90] M. Konga, Y. Kwon, D. Kwak, T. Khai, J. Ahn, K. B. Shim, (2012), " The synthesis of crystalline SnO₂ whiskers via a metalorganic chemical vapor deposition process ", J. Cer. Pro, 13, 6, 667.
- [91] http://edu.nano.ir/index.php?actn=papers_view&id=82.
- [92] Y. Lee, M. Kang, (2010), " The optical properties of nanoporous structured titanium dioxide and the photovoltaic efficiency on DSSC ", Journal of Materials Chemistry and Physics, Elsevier, pp. 284-289.
- [93] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, (2005), " Solar Energy Mater ", Solar Cells 86,269.
- [94] J. Lu, L. P. Bauermann, P. Gerstel, U. Heinrichs, P. Kopold, J. Bill, F. Aldinger, (2009), Mater.Chem. Phys, 115, 142.
- [95] S. Mozia, A. W. Morawski, M. Toyod, M. Inagaki, (2009), Desalination 241, 97.
- [96] Y. Tang, Y. Zhou, C. Xia, X. Hu, W. Huang, A. A. Aref, . Wang, Z. Liu, Y. Sun, W. Zhou, (2014), " Dye-sensitized solar cells based on nanoparticle-decorated ZnO/SnO₂ core/shell nanoneedlearrays ", Journal of Applied Surface Science, Elsevier, pp.111-116.
- [97] H. M. van Sark, (2012), " Comprehensive Renewable Energy ", Elsevier, vol. 1: Photovoltaic Solar Energy, Netherland.
- [98] V. Badescu, (2008), " Modeling Solar Radiation at the Earth' Surface ", Springer, verlog Berlin Heidelberg.

- [99] <http://rredc.nrel.gov/Solar/Spectra>
- [100] <http://astm.org>
- [101] http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_simulator
- [102] <http://nanosatco.com>
- [103] <http://sharifsolar.ir>
- [104] B. Pradhan, S. K. Batabyal, and A. J. Pal, (2007), " Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based Dye-sensitized solar cells ", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, pp. 769-773.
- [105] H. J. Snaith, C. Ducati, (2010), Nano Lett, 10, 1259.
- [106] P. Tiwana, P. Docompo, M. B. Johnston, H. J. Snaith, L. M. Herz, (2011), ACS Nano, 5, 5158.

.

Abstract

Dye sensitized solar cells (DSSCs) cells are comprised of a photoelectrode that is coated by dye molecules and on the other hand an electrode made of Pt and I^-/I_3^- redox electrolyte coated to a conducting substrate via Dr. Blade method. Working principle of these cells that cause very low material and manufacturing costs, are based on electron separation from dye surface due to photon irradiation.

In this thesis, first single and double layer DSSCs samples based on TiO_2 , ZnO and SnO_2 photoelectrodes were made. Then, they are characterized and some parameters like short circuit current and open circuit voltage was obtained by using of a solar module analyzer system under the condition of sun irradiation in different days of a year with different climates at in Shahrood city, Iran. it is derived that characterization of the solar cells depends on various parameters namely geographical location, humidity percentage, climate and the time of characterization and it would not be repeatable. Thus, for characterization of solar cells a standard and repeatable state is needed to simulate. In the next step, manufactured samples was exposed to standard AM 1.5 G irradiation by using of a solar simulator and short circuit current, open circuit voltage, fill factor, samples efficiencies and current-voltage (I-V) curve was obtained. In these samples, cell based on TiO_2 photoelectrode with high thickness has maximum efficiency approximately 4.59 percent.

Key Word: Dye sensitized solar cell, Nanostructures, Solar simulator, Current-Voltage curve



دانشگاه شاهرود

University of Shahrood

Faculty of Physics

**Study of nanostructure solar cells performance under sun radiation
and solar simulator**

Narges Jalili Izadi

Supervisors

Dr. Hamid Haratizadeh

September 2015