

۲۰۲۱ آبان ماه ۱۳۹۴ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)

## بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی پروسکایت با استفاده از اثر پلاسمونیک نانوذرات نقره - آلومینا با ساختار هسته - غشاء

مرضیه یعقوبی نیا<sup>۱</sup>، مجید ابن‌علی حیدری<sup>۲</sup>، محمود زنده‌دل<sup>۳</sup> و محمدرضا یعقوبی نیا<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، myaqubinia@yahoo.com

<sup>۲</sup> دانشگاه شهرکرد، ma.ebnali@gmail.com

<sup>۳</sup> شرکت کیمیا سولار اسپادانا و دانشگاه اصفهان، m.zendehdel@sci.ui.ac.ir

<sup>۴</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد خوراسگان، herro1974@gmail.com

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی نسل نوبنی از سلول‌های خورشیدی نانوساختار نسل سوم می‌باشند که امروزه بدلیل دستیابی به بالاترین میزان بازده بسیار مورد توجه می‌باشند. در این پژوهش برای اولین بار، افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی پروسکایت با ساختار صفحه‌ای با استفاده از اثر پلاسمونیک نانوذرات نقره محصور شده در غشا آلومینا، با موفقیت انجام شده است. کارایی سلول‌های ساخته شده در این تحقیق با استفاده از روش‌های SEM، آنالیز ولتاژ- جریان، ولتاژمتری چرخه‌ای، اسپکترومتری UV-Vis و ایمپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان دهنده افزایش بازده سلول در نتیجه افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه در سلول‌های دارای اثر پلاسمونیک می‌باشد. کلید واژه- اثر پلاسمونیک، ساختار هسته- غشا، سلول خورشیدی پروسکایت، نانوذرات نقره

### ۱- مقدمه

با وجود پیشرفت‌های بسیار در زمینه بهبود تزریق الکترون<sup>۵</sup>، بازتولید<sup>۶</sup> رنگ و طراحی حساس‌کننده‌های جدید با گستره جذب شامل محدوده مادون‌قرمز، بازده همچنان پایین باقی می‌ماند. علت این موضوع این است که در حضور ماده حساس‌کننده با ضریب تضعیف نوری<sup>۷</sup> کم، فیلم مزومتخلخل باید ضخیم‌تر باشد که در این حالت مقاومت انتقال حفره و بازترکیب بار<sup>۸</sup> افزایش خواهند یافت [۲]. در ssDSCs بهتر است منافذ فیلم TiO<sub>2</sub> مزومتخلخل به منظور ایجاد پیوندگاه نامتجانس<sup>۹</sup>، با HTM پر شوند. به عنوان مثال در حالتی که از ترکیب اسپيرو-اتاد (spiro-MeOTAD) به عنوان HTM جامد رایج در این نوع سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود، به منظور اطمینان از پرشوندگی

در طی دهه گذشته سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ (DSCs<sup>۱</sup>) به عنوان گزینه‌ای مقرون به صرفه با بازده تبدیل توان (PCE<sup>۲</sup>) مناسب توجه محققان عرصه علم و فناوری را به خود جلب کرده‌اند. این نوع سلول خورشیدی به طور نوعی شامل یک فتوآند متخلخل نانوبلورین TiO<sub>2</sub>، یک الکترولیت مایع پایه یدید و یک الکتروود مقابل پلاتینی در یک معماری ساندویچی شکل، دستیابی به بازده بالاتر از ۱۲٫۳٪ را امکانپذیر نموده است [۱]. با جایگزینی الکترولیت مایع فرار با یک ماده جامد انتقال‌دهنده حفره (HTM<sup>۳</sup>)، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ حالت جامد (ssDSCs<sup>۴</sup>) به جامعه سلول‌های خورشیدی معرفی شدند.

<sup>5</sup> Electron injection

<sup>6</sup> regeneration

<sup>7</sup> Optical extinction coefficient

<sup>8</sup> Charge recombination

<sup>9</sup> heterojunction

<sup>1</sup> Dye-sensitized solar cells

<sup>2</sup> Power conversion efficiency

<sup>3</sup> Hole transporting material

<sup>4</sup> Solid state dye-sensitized solar cells

لایه نازک [۶]، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ [۷] و سلول‌های خورشیدی ارگانیک [۸]، به اثبات رسیده است. در این پژوهش، برای اولین بار، اثر پلاسمونیک نانوذرات نقره با ساختار هسته-غشاء<sup>۱۵</sup> با لایه نارسای آلومینا جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای<sup>۱۶</sup> مبتنی بر رنگدانه سلول‌های خورشیدی پروسکایت مورد بررسی قرار گرفته است. میزان کارایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از روش‌های آنالیز ولتاژ-جریان، ولتامتری چرخه‌ای، اسپکتروسکوپی UV-Vis و ایمپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته و با سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مشابه بدون استفاده از اثر پلاسمونیک مقایسه شده‌اند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان‌دهنده افزایش بازده سلول‌های خورشیدی دارای اثر پلاسمونیک از طریق افزایش قابل ملاحظه چگالی جریان اتصال کوتاه ( $J_{sc}$ ) می‌باشند.

## ۲- مواد و روش‌ها

ساختار هسته-غشاء نانوذرات نقره و غشاء آلومینا با استفاده از روش ترکیبی سل-ژل و هیدروترمال سنتز شدند. برای تهیه محلول نقره از نیترات نقره و احیاکننده  $LiAlH_4$  استفاده شد. همچنین جهت ساخت غشا آلومینا، سل شفاف آلومینیوم با استفاده از ترکیب آلومینیوم بوتیلات و حلال ایزوپروپانول مورد استفاده قرار گرفت. ساختارهای هسته-غشاء سنتز شده در این پژوهش دارای ابعاد تقریبی ۱۰۰ نانومتر می‌باشند که با استفاده از تصویربرداری SEM مورد بررسی قرار گرفته‌اند. جهت ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت، ابتدا یک لایه نازک از آلومینا با استفاده از روش لایه نشانی غوطه‌وری (دستگاه لایه‌نشانی غوطه‌وری چند منظوره مدل: mpDCTT-1200 شرکت کیمیا سولار) یک لایه نازک متراکم با ضخامت ۵۰ نانومتر (آنالیز ضخامت با استفاده از پروفیلومتر Dektak) روی شیشه رسانای FTO قرار داده شد. سپس یک میلی مول از نمک

منافذ<sup>۱۰</sup> فیلم مزومتخلخل توسط آن، لازم است که ضخامت از حدود  $2 \mu m$  فراتر نرود. با در نظر گرفتن محدودیت ضخامت لایه مزومتخلخل، سلول‌های حساس شده حالت جامد با کاربرد رنگ-های متداول (با ضریب جذب حدود  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) به مقادیر مقبول PCE دست نخواهند یافت و نیاز به جذب نور جدید با ضرایب جذب بالاتر (بیشتر از  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) خواهد داشت [۳].

از سال ۲۰۰۹ میلادی حساس‌کننده پروسکایتی<sup>۱۱</sup> (با فرمول کلی  $(X=Cl, Br, I, CH_3NH_3)PbX_3$ ) به موجب خصوصیات برجسته جذب نور (حدود  $10^4 \text{ cm}^{-1} \times 1,5$  در طول موج ۵۵۰ نانومتر برای ترکیب متیل‌آمونیم‌سرب‌یدید  $CH_3NH_3PbI_3$  [۳]) توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. این ماده ارزان‌قیمت در دماهای پایین و با روش‌های چاپی<sup>۱۲</sup> قابل فراوری است. به علاوه پروسکایت پس از جذب نور منجر به تولید بار به طور آزادانه درون توده ماده می‌شود که این امر موجب تولید و جمع‌آوری بار با اتلاف انرژی کم می‌شود، به گونه‌ای که سلول‌های خورشیدی مبتنی بر این ماده جذب نور در مدتی کوتاه از اغلب فناوری‌های سلول‌های خورشیدی لایه نازک<sup>۱۳</sup> نسل سوم که به مدت چند دهه تحت بررسی بوده‌اند پیشی گرفته‌اند [۴].

یکی از گزینه‌های مناسب جهت بهبود خواص جذب نور در سلول‌های خورشیدی پروسکایت، بکارگیری اثر رزونانس پلاسمونیک سطحی ( $LSP^{14}$ ) نانوذرات فلزات نادر می‌باشد. محدوده انرژی الکترومغناطیسی ایجاد شده بر اثر رزونانس پلاسمونیک سطحی می‌تواند منجر به افزایش جذب نور در محیط فعال اطراف نانوذرات شود [۵]. در نتیجه با افزایش میزان جذب رنگدانه، میزان برانگیختگی الکترون و در نتیجه میزان جریان حاصل از سلول افزایش می‌یابد. تاکنون، استفاده از اثر پلاسمونیک جهت بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی سیلیکونی

<sup>10</sup> Pore filling

<sup>11</sup> Perovskite

<sup>12</sup> printing techniques

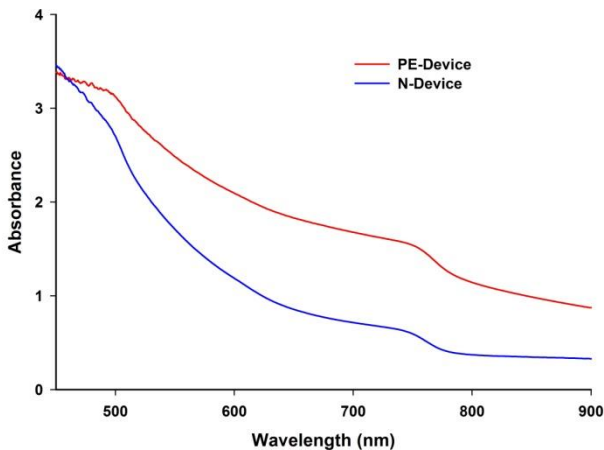
<sup>13</sup> Thin film

<sup>14</sup> Localized Surface Plasmon

<sup>15</sup> Core-shell

<sup>16</sup> Planar Structure

نشان دهنده طیف جذبی لایه پروسکایت می باشد. همانگونه که در شکل دیده می شود، میزان جذب لایه پروسکایت در ناحیه مرئی به میزان قابل ملاحظه ای افزایش یافته است که نشان دهنده اثر پلاسمونیک نانوذرات نقره می باشد.



شکل ۲: طیف جذبی حاصل از لایه پروسکایت سلول های دارای نانوذرات نقره- آلومینا و سلول های بدون اثر پلاسمونیک

پارامترهای فوتوولتاییک حاصل از سلول های پروسکایت ساخته شده در این پژوهش با استفاده از آنالیز ولتاژ- جریان در تابش نور شبیه سازی شده خورشید AM1.5G (با استفاده از دستگاه شبیه ساز نور خورشید مدل: SSTT1100 ساخت شرکت کیمیا سولار) ارزیابی شده و در جدول ۱ نشان داده شده اند. همچنین نمودار ولتاژ- جریان حاصل از این سلول ها در شکل ۳ مشخص شده اند. همانگونه که نتایج فوتوولتاییک سلول های پروسکایت نشان می دهد، با افزودن نانوذرات نقره- آلومینا به ساختار پروسکایت میزان چگالی جریان اتصال کوتاه از  $17.5 \text{ mA/cm}^2$  به  $24.5 \text{ mA/cm}^2$  افزایش یافته است که نشان دهنده اثر مثبت پدیده پلاسمونیک در افزایش میزان جذب و تولید بار سلول های پروسکایت می باشد. از سوی دیگر، اضافه شدن نانوذرات نقره- آلومینا تأثیری بر روی میزان فاکتور انباشتگی و ولتاژ مدار- باز نگذاشته است.

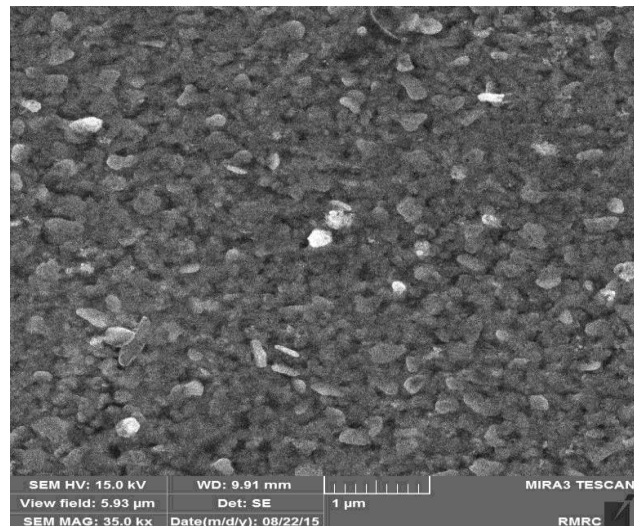
جدول (۱): پارامترهای فوتوولتاییک سلول های خورشیدی پروسکایت

نمونه	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	FF	PCE (%)
-------	--------------	-------------------------------	----	---------

$\text{PbI}_2$  درون یک میلی لیتر DMF حل شده و مقدار ۱۰ PPM از نانوذرات نقره با ساختار هسته- غشا درون این محلول ریخته می شوند. عملیات لایه نشانی لایه سرب با استفاده از روش غوطه وری انجام گرفت و پس از آن لایه  $\text{PbI}_2$  درون محلول متیل آمونیوم یدید با استفاده از دستگاه غوطه وری قرار گرفت تا لایه پروسکایت با رنگ قرمز متمایل به قهوه ای بر روی آن تشکیل شود. پس از تشکیل این لایه دوباره با استفاده از دستگاه غوطه وری، لایه نازکی از ترکیب اسپيرو متیل اوتاد (ساخت شرکت کیمیا سولار با خلوص ۹۹٫۵٪) روی آن لایه نشانی شد. در پایان یک لایه از طلا با ضخامت ۵۰ نانومتر با استفاده از روش اسپاترینگ بر روی سلول لایه نشانی شد.

### ۳- نتایج و بحث

لایه پروسکایت تهیه شده با روش لایه نشانی غوطه وری با استفاده از روش های SEM و اسپکتروسکپی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفته اند. تصویر SEM حاصل از سطح لایه پروسکایت حاوی نانوذرات هسته- غشا نقره- آلومینا در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوذرات بلورین پروسکایت با اندازه ذرات تقریبی ۱۰۰ نانومتر در شکل دیده می شوند.

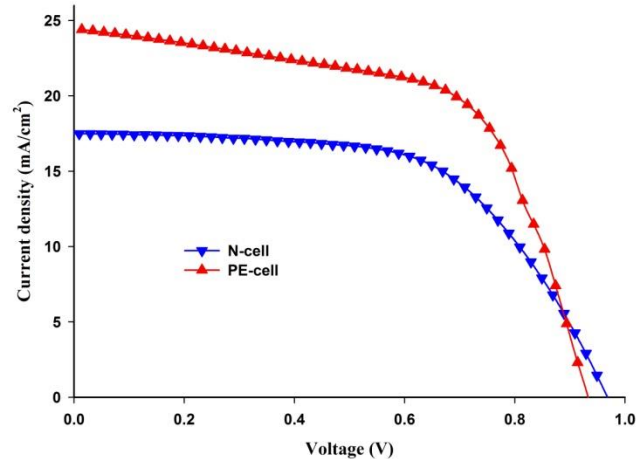


شکل ۱: تصویر SEM از سطح لایه پروسکایت سلول حاوی نانوذرات نقره- آلومینا

برای مقایسه میزان تغییر جذب لایه پروسکایت آنالیز جذب نور فرابنفش- مرئی لایه پروسکایت سلول های دارای اثر پلاسمونیک با سلول های معمول بدون نانوذرات نقره مقایسه شده اند. شکل ۲

- [2] Boix, P. P., Nonomura, K., Mathews, N. and Mhaisalkar, S. G., "Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells", *Materials Today*. Vol. 17, No. 1, pp. 16-23, 2014.
- [3] Park, N.-G., "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology", *Materials Today*. Vol. 18, No. 2, pp. 65-72, 2015.
- [4] Fan, J., Jia, B. and Gu, M., "Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells", *Photon. Res.*, Vol. 2, No. 5, pp. 111-120, 2014.
- [5] H. Chen, L. Shao, Q. Li and J. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2679-2724.
- [6] O. El Daif, L. Tong, B. Figeys, K. Van Nieuwenhuysen, A. Dmitriev, P. Van Dorpe, I. Gordon, F. Dross, *Sol. Energy, Mater. Sol. Cells*, 2012, 104, 58-63.
- [7] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. Kumar, V. D'Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 438-445.
- [8] S. W. Baek, J. Noh, C. Lee, B. S. Kim, M. K. Seo and J. Y. Lee, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 1726-1732.

PE-cell	0.934	24.5	0.61	13.9
N-cell	0.969	17.5	0.59	10.0



شکل ۳: نمودار ولتاژ- جریان حاصل از سلول‌های خورشیدی پروسکایت در شرایط تابش استاندارد AM1.5G

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش انجام‌شده، برای اولین بار، اثر مثبت پدیده پلاسمونیک بر روی خواص فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی پروسکایت صفحه‌ای با کمک نانوساختارهای هسته-غشا نقره-آلومینا، با موفقیت آزمایش شد. پس از قراردادن نانوذرات نقره-آلومینا درون ساختار بلورین پروسکایت میزان چگالی جریان اتصال کوتاه سلول افزایش یافت که در نتیجه آن میزان بازده سلول حدود ۲۸٪ افزایش یافته است.

#### سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله، از دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد و شرکت کیمیا سولار اسپادانا به دلیل حمایت این طرح تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

#### مراجع

- [1] Xiao, Y., Han, G., Chang, Y., Zhou, H., Li, M. and Li, Y., "An all-solid-state perovskite-sensitized solar cell based on the dual function polyaniline as the sensitizer and p-type hole-transporting material", *Journal of Power Sources*. Vol. 267, No. 0, pp. 1-8, 2014.