

اثر پیری نقاط کوانتومی در سلول‌های خورشیدی حساس شده با نانوبلورهای PbS و CdS

وحید برهانی فر^۱، اعظم ایرجی زاد^۱ و محمود صمدپور^۲

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱۰/۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۷/۲۳)

چکیده

در این مقاله سلول‌های خورشیدی حساس شده با نانوبلورهای سولفید فلزی PbS و CdS رشد داده شده به روش شیمیایی SILAR، ساخته و مشخصه یابی شدند. سلول‌های ساخته شده با این روش، در مجاورت نور و تاریکی در دوره‌های زمانی ۲، ۳، ۶ و ۱۰ روز پس از ساخت مورد آزمایش‌های فوتولتائیک مانند: آزمایش تعیین نمودار جریان-ولتاژ سلول در مجاورت نور و در تاریکی، آزمایش افت ولتاژ مدار باز سلول و آزمایش طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، قرار گرفت. از این آزمایش‌ها روند تغییر کمیت‌هایی مانند ضریب عملکرد سلول، بازده، ولتاژ مدار باز، جریان اتصال کوتاه، طول عمر الکترون در نانوساختار الکتروود آند، مقاومت باز ترکیب و ظرفیت خازنی در فصل مشترک الکتروولیت-فوتوآند با گذشت زمان بررسی و همچنین برای برخی مشاهده‌های فوتولتائیک، مانند افزایش و کاهش مقاومت باز ترکیب در فصل مشترک الکتروولیت-فوتوالکتروود به ترتیب برای سلول‌های نگهداری شده در تاریکی و سلول‌های نگهداری شده در مجاورت نور سازوکارهای پیشنهادی ارائه شد.

واژه‌های کلیدی: نانوبلورهای سولفید فلزی، طیف‌نگاری امپدانس، طول عمر الکترون‌ها، مقاومت باز ترکیب

۱. مقدمه

نقاط کوانتومی، محدودیت کوانتومی اکسایتون در ماده جاذب نور می‌باشد، که منجر به طیف جذب وابسته به اندازه می‌گردد. مواد نیمه‌هادی نانوساختار با گاف انرژی بزرگ یک سطح میکروسکوپی ایجاد می‌کنند، که چندین مرتبه از سطح هندسی آنها بزرگتر است و می‌تواند با لایه‌ای نازک از ماده جاذب نور حساس شود. لایه‌های نیمه‌هادی و مزومتخلخل، نانو میله‌ها، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها در این سلول‌ها بکار گرفته شده‌اند و

در طول چند سال اخیر، نقاط کوانتومی به دلیل خواص منحصر به فرد خود مانند روشهای ساخت، اثرات اندازه کوانتومی، تغییر طیف جذب با تغییر اندازه، امکان ایجاد چندین جفت الکترون-حفره به ازای تابش یک فوتون، توجه بسیاری را به منظور کاربردهای فوتولتائیک به خود جلب کرده‌اند [۱]. مشخصه معمول در سلول‌های خورشیدی بر پایه

، InAs, InP, PbSe, PbS, Cu₂S, CuInS₄, CdTe, CdSe, Ag₃S, Bi₂S₃, Sb₂S₃، به عنوان نقاط کوانتومی ساخته شده‌اند و بر روی نانو ساختارهای با گاف انرژی بزرگ به عنوان ماده حساس به نور پوشش داده شده‌اند. این مواد با توجه به اندازه، می‌توانند فوتون‌ها را در محدوده وسیعی از طیف خورشید جذب کنند [۸ و ۹]. می‌توان جدایش بار در نانو بلورهای نیمه‌هادی را به رغم بازترکیب بالا، با کمک جفت کردن نانو بلور نیمه‌هادی با ذرات نیمه‌هادی دیگر، با نوار انرژی مناسب، به میزان قابل توجهی بهبود داد. به وسیله کنترل اندازه نقاط کوانتومی می‌توان نوار انرژی آنها را تغییر داد. تغییرات نوار انرژی می‌تواند در جهت افزایش، کاهش یا یکسوسازی انتقال الکترون بین دو نانو ساختار نیمه‌هادی بکار گرفته شود. این ساختارها با یکسو کردن انتقال بار در فصل مشترک دو نیمه‌هادی، موجب بهبود خواص فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروشیمیایی دستگاه‌های بر پایه نانو ساختارهای نیمه‌هادی می‌گردد [۸-۱۰]. در نیمه‌هادی‌های اکسیدی پتانسیل لبه نوار می‌تواند با توجه به میزان PH سطح، به شدت جابه‌جا شود [۱۱]. این رفتار بخصوص در مورد QDSCs، که در آنها از الکترولیت آبی استفاده می‌شود، بسیار مهم می‌باشد. زیرا بخشی از سطح TiO₂ بدلیل پوشش ناکامل نقاط کوانتومی، در تماس مستقیم با الکترولیت می‌باشد. فصل مشترک اکسید نیمه‌هادی و الکترولیت نقش بسیار مهمی در هم خط شدن سطوح انرژی در DSCs و QDSCs دارد [۱۲]. تنظیم اثرات اندازه کوانتومی در نقاط کوانتومی تک اندازه، راحت‌ترین روش برای تنظیم سطوح انرژی نقاط کوانتومی متناسب با سطوح انرژی نیمه‌هادی TiO₂ می‌باشد [۱۳]. در سلول‌های QDSCs بیشتر از یک تک‌لایه از نیمه‌هادی بر روی اکسید فلزی جذب می‌شود. این مسئله لزوماً منجر به افت جریان نمی‌شود، ولی این احتمال وجود دارد که آهنگ انتقال الکترون از نانوبلورهای دور از سطح اکسید نیمه‌هادی به آن کم شده و در عوض این الکترون‌ها با حفره‌های موجود در همان نانوبلور یا نانوبلورهای مجاور باز ترکیب شوند، یا این که بطور غیر مستقیم با حفره‌های الکترولیت باز ترکیب شوند. بنابراین در

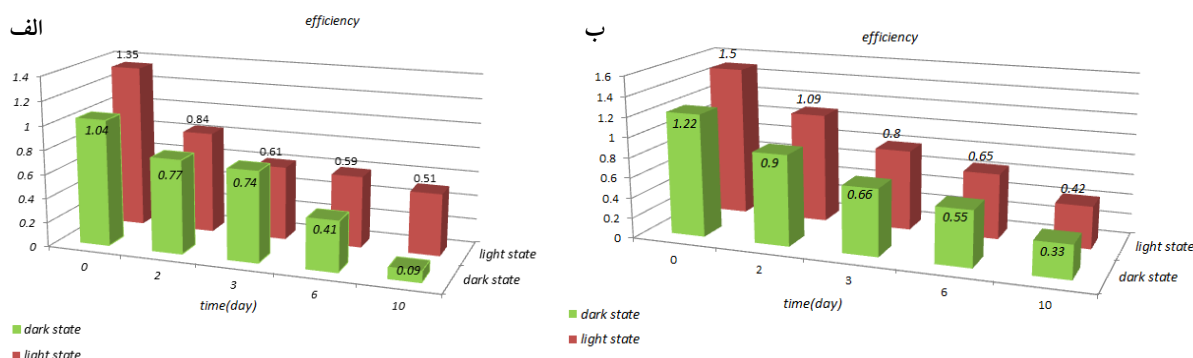
سطح میکروسکوپی بزرگ آنها با نقاط کوانتومی حساس شده‌اند. در حالی که یک الکترولیت اکسند-کاهنده فضای اطراف نانو ساختار را پر کرده است. نقاط کوانتومی نور را جذب می‌کنند و الکترون‌ها از حالت تحریک شده در نقاط کوانتومی به نوار هدایت نیمه‌هادی با گاف بزرگ تزریق می‌شوند و نقاط کوانتومی اکسید شده بوسیله الکترولیت دوباره احیا می‌شوند. در اینجا انتقال بار به الکتروکاتالیست (FTO) و همچنین انتقال گونه‌های اکسید شده در الکترولیت به سمت الکتروکاتد بر اساس نفوذ می‌باشند [۲ و ۳]. در QDSCs، ضخامت نیمه‌هادی جاذب نور کوچک‌تر از آن است که ناحیه بار فضا در فصل مشترک ایجاد شود. بنابراین میدان الکترواستاتیکی جهت جدایش بار مانند آن چه که سلول خورشیدی بر پایه پیوند P-N اتفاق می‌افتد، وجود ندارد [۴]. در نانوبلورهای نیمه‌هادی، الکترون‌ها محدودیت کوانتومی دارند و نانوبلورهای مجزا به صورت تک انرژی باقی می‌مانند. بخاطر این محدودیت اندازه، نوارهای انرژی تخت باقی مانده و بنابراین جدایش بار لزوماً با تعادل نوار فرمی ایجاد می‌شود. با توجه به میزان تجمع الکترون‌ها، نانوبلور می‌تواند سطوح مختلف انرژی را بدست آورد و بنابراین نیروی پیشران جهت شارش الکترون‌ها به سمت الکتروکاتد جمع کننده را ایجاد کند [۵ و ۶]. به منظور درک اصول کارکرد صحیح این سلول‌ها عواملی مانند استفاده از الکترولیت‌های آبی، تفاوت‌های ساختاری مانند جذب نقاط کوانتومی کمتر از یک تک‌لایه و الکترودهای کاتد غیرایده‌آل باید در نظر گرفته شوند. PH الکترولیت آبی موجب جابه‌جایی لبه نوار انرژی نیمه‌هادی می‌شود و بنابراین نحوه تعادل سطوح انرژی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۷]. همچنین PH می‌تواند چگالی تله‌های سطحی را تغییر دهد و تجمع الکترون در چنین تله‌هایی می‌تواند منجر به جابه‌جایی لبه نوار انرژی گردد، در حالی که چنین رفتاری در مورد سلول‌های DSCs با الکترولیت آلی و شامل I⁻/I₃⁻ مشاهده نشده است. همچنین پوشش TiO₂ با نقاط کوانتومی، می‌تواند سینتیک بازترکیب و بنابراین کارکرد سلول را تحت تأثیر قرار دهد. تا به امروز مواد نیمه‌هادی همچون CdS

۲۰ نانومتر (18NRT Dyesol) و ۴۰۰ نانومتر (9۰T Dyesol) بوده، استفاده شده است. خمیرهای مورد استفاده از شرکت دای سل تهیه شده است. این خمیرها به روش دکتر بلید روی شیشه شفاف و رسانای FTO لایه‌نشانی و سپس در دمای ۴۵۰ درجه در مدت زمان ۳۰ دقیقه پخت حرارتی شدند. به منظور تماس الکتریکی و مکانیکی بهتر با FTO، قبل از انجام دکتر بلید، زیر لایه‌های FTO به روش افشانه پاپرولیز با لایه نازک و پکیده‌ای از تیتانیوم دی‌اکسید، با ضخامت حدوداً ۱۰۰ نانومتر پوشش داده شدند. برای حساس‌سازی الکتروکاتود به وسیله نقاط کوانتومی از نانوبلورهای سولفید کادمیم و سولفید سرب استفاده شد. این نانوذرات به روش SILAR بر روی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید رشد داده شدند. برای پوشش دادن سولفید کادمیم، ۲ محلول از پیش ماده‌های کادمیم و سولفید آماده شدند. یون‌های Cd^{2+} از محلول اتانولی ۰/۰۵ مولار نیترات کادمیم و یون‌های S^{2-} از محلول ۰/۰۵ مولار سولفید سدیم در حجم یکسانی از آب فاقد یون و متانول، لایه‌نشانی شدند. به منظور لایه‌نشانی نانوذرات سولفید سرب از محلول ۰/۰۲ مولار نیترات سرب در متانول به عنوان پیش ماده Pb^{2+} و محلول ۰/۰۲ مولار سولفید سدیم حل شده در نسبت حجمی یکسانی از آب فاقد یون و متانول به عنوان پیش ماده S^{2-} ، استفاده شد. بلافاصله بعد از پوشش دادن نانوذرات سولفید سرب، نانو ذرات سولفید کادمیم بر روی آن پوشش داده شدند. یک دوره SILAR برای CdS، PbS/CdS لایه‌نشانی شامل ۱ دقیقه فرو بردن الکتروکاتود دی‌اکسید تیتانیوم در پیش ماده فلزی (Pb^{2+} یا Cd^{2+})، و سپس یک دقیقه (جهت خارج نمودن یون‌های پیوندزده‌نشده از الکتروکاتود) در آب فاقد یون و در ادامه یک دقیقه در پیش ماده سولفید، و در انتها یک دقیقه شستشو در آب بدون یون انتخاب شد. تمامی نمونه‌ها به وسیله یک لایه محافظ از سولفید روی، پوشش داده شدند. به منظور پوشش دادن سولفید روی، الکتروکاتودهای حساس شده با نانو ذرات CdS و PbS به ترتیب در محلول‌های آبی استات روی ۰/۱ مولار و سولفید سدیم ۰/۱ مولار و هر کدام به مدت یک دقیقه قرار گرفتند. این فرایند برای ۲ دوره تکرار شد. در اینجا ما از الکتروکاتود سولفید مس لایه‌نشانی شده به روش SILAR بر روی FTO به عنوان کاتد استفاده کردیم. سلول‌ها را با ساندریج

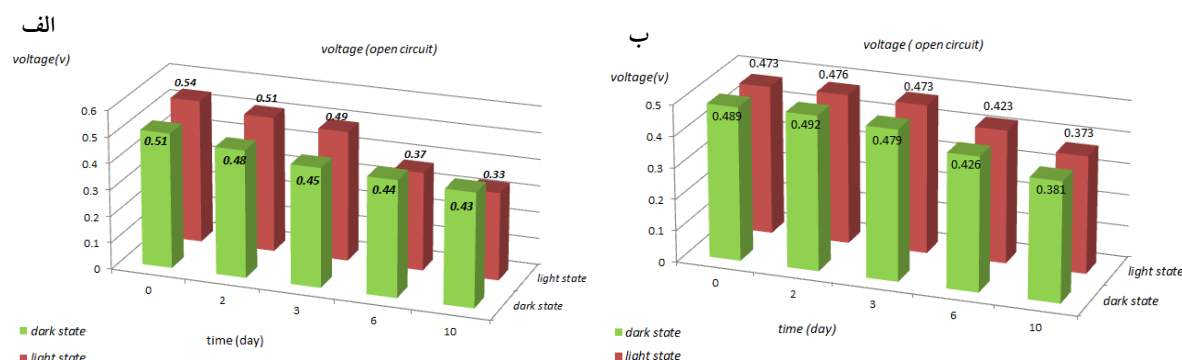
روش‌های تکرارپذیر، رشد نانوبلورها روی اکسید نیمه‌هادی حد مطلوبی باید رعایت شود، رشد در زمان، یا مراحل بیش از حد مجاز موجب کاهش نرخ انتقال الکترون‌ها از نانوبلورها به اکسید نیمه‌هادی خواهد شد. نقاط کوانتومی حالات سطحی الکترونی دارند که می‌توانند بر انتقال الکترون تاثیر بگذارند. به تله افتادن الکترون در اکسید نیمه‌هادی می‌تواند موجب خوردگی نقاط کوانتومی گردد. از طرف دیگر نتایج بررسی‌ها نشان داده است که به تله افتادن حفره ممکن است باعث انتقال راحت تر آن به الکتروولیت گردد [۱۴]. الکترون‌ها و حفره‌ها معمولاً در بازه زمانی پیکوثانیه در تله‌های سطحی گیر می‌افتند. بازه زمانی پیکوثانیه قابل مقایسه با سرعت تزریق الکترون از نیمه‌هادی به اکسید فلزی می‌باشد. در صورتی که انرژی حالات تله‌های سطحی در حد انرژی گیرنده الکترون در اکسید فلزی باشد، الکترون‌های به تله افتاده این امکان را دارند که وارد اکسید فلزی گردند. همچنین الکترون‌ها می‌توانند به یک عامل پذیرنده در الکتروولیت منتقل شوند، که می‌تواند از طریق نوار هدایت یا تله‌های الکترونی صورت بگیرد. یک روش برای کاهش بازترکیب، پوشش نانوبلور با یک پوسته نازک نیمه‌هادی با لبه نوار هدایت بالاتر از نانوبلور جاذب نور می‌باشد، که به عنوان یک سد در مقابل خروج الکترون از نانوبلور عمل می‌کند. در اینجا لبه نوار ظرفیت باید به گونه‌ای باشد که مانع از انتقال حفره به الکتروولیت نشود. پوشش یک پوسته ZnS بر روی CdSe نشان داده است که پارامترهای سلول $TiO_2/CdSe$ را به میزان قابل توجهی بهبود می‌بخشد، که این به دلیل پوشش تله‌های سطحی در CdSe می‌باشد. وجود چنین پوششی می‌تواند باعث افزایش تزریق الکترون به TiO_2 یا کاهش تزریق الکترون به الکتروولیت به دلیل وجود سد ZnS، بشود [۱۵]. همچنین نتایج بررسی‌ها نشان داده است که پوشش PbS با CdS منجر به افزایش بازدهی کوانتومی در این سلول‌ها می‌شود [۱۶].

۲. روش آزمایش

به منظور ساخت الکتروکاتود فوتوآنود به ترتیب از خمیرهایی حاوی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، که اندازه ذرات آن به‌طور متوسط



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار افت بازده برای، (الف) سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای CdS. (ب) سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای PbS/CdS.



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار افت ولتاژ مدار باز برای، (الف) سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای CdS. (ب) سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای PbS/CdS.

روند تغییر کمیت‌هایی مانند ضریب عملکرد سلول، بازده، ولتاژ مدار باز، جریان اتصال کوتاه، طول عمر الکترون در نانو ساختار الکتروند، مقاومت باز ترکیب و ظرفیت خازنی در فصل مشترک الکتروولت-فوتوآند با گذشت زمان بررسی شد. در جدول‌ها و شکل‌های زیر نتایج مشخصه یابی سلول‌هایی که در حالت تاریکی و در مجاورت نور قرار داشتند با هم مقایسه شده، و روند تغییرات با گذشت زمان نشان داده می‌شود.

کردن الکتروند کاتد سولفید مس و الکتروند آند حساس شده با سولفیدهای فلزی آماده شدند. الکتروولت مورد استفاده در این جا محلول آبی، شامل ۱ مولار سولفید سدیم، یک مولار گوگرد و ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم بود. تمامی ترکیبات مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان تهیه شده است [۱۷ و ۱۸].

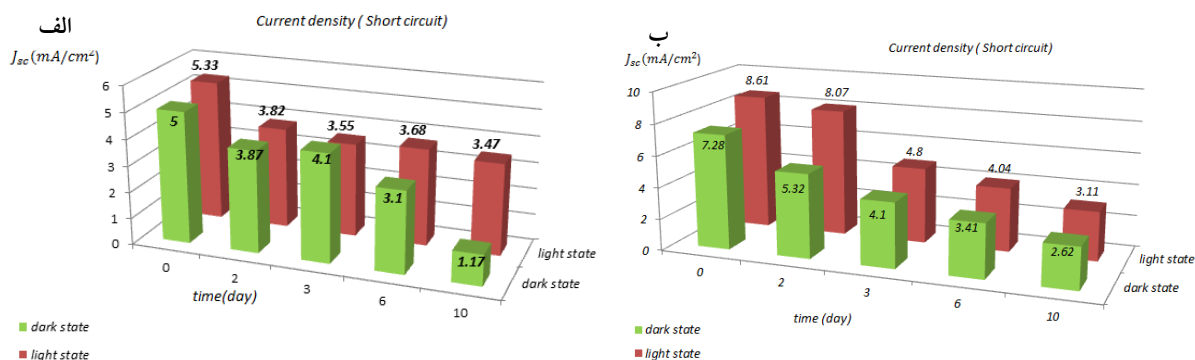
۳. نتایج و بحث

۳.۱. بازده، چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز در

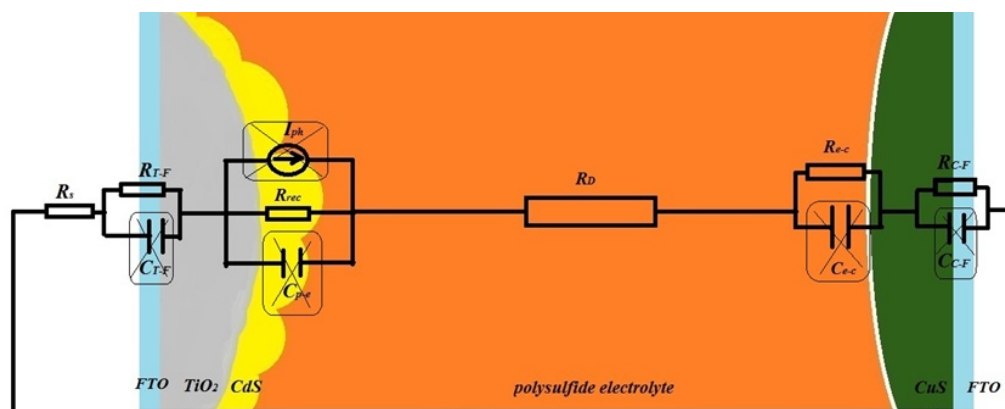
گذر زمان

با انجام آزمایش جریان-ولتاژ در مجاورت تابش نور استاندارد AM1.5 برای سلول‌های نگهداری شده در حالت تاریکی و روشنایی در زمانهای ذکر شده بازده، چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز محاسبه شد. شکل‌های ۱ تا ۳ میانگین بازده، چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز در هر مرحله از اندازه‌گیری برای سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای CdS

در این پژوهش سلول‌های خورشیدی ساخته شده برای مدت زمان معینی در تاریکی، و تعدادی دیگر در مجاورت نور لامپ رشته‌ای ۱۰۰ وات به فاصله ۳۰ سانتی‌متر قرار گرفته و در دوره‌های زمانی ۲، ۳، ۶ و ۱۰ روز پس از ساخت مورد آزمایش‌های فوتوولتائیک قرار گرفتند. این آزمایش‌ها شامل آزمایش تعیین نمودار جریان-ولتاژ سلول در مجاورت نور و در تاریکی، آزمایش افت ولتاژ مدار باز سلول و آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد. از انجام این آزمایشات



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار افت چگالی جریان اتصال کوتاه برای، (الف) سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای CdS. (ب) سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای PbS/CdS.



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مدار معادل سلول خورشیدی در آزمایش تعیین نمودار جریان-ولتاژ در تاریکی.

جریان نشتی سلول است. و تغییرات این جریان در یک اختلاف پتانسیل ثابت در زمان‌های ۲، ۳، ۶ و ۱۰ روز پس از ساخت می‌تواند معیاری از تغییر مقاومت بازترکیب در فصل مشترک فوتوآند با الکترولت باشد. مقاومت بازترکیب میزان عدم تراوایی فصل مشترک در عبور دادن الکترونهاست، که از نظر کمی نسبت اختلاف پتانسیل دو طرف فصل مشترک به جریان نشتی از آن در واحد سطح است.

نمودارهای بدست آمده از این آزمایش در شکل‌های ۵ و ۶، برای سلول‌های خورشیدی حساس شده با نانوبلورهای CdS و PbS/CdS برای دو حالت تاریکی و روشنایی، با هم مقایسه شده‌اند.

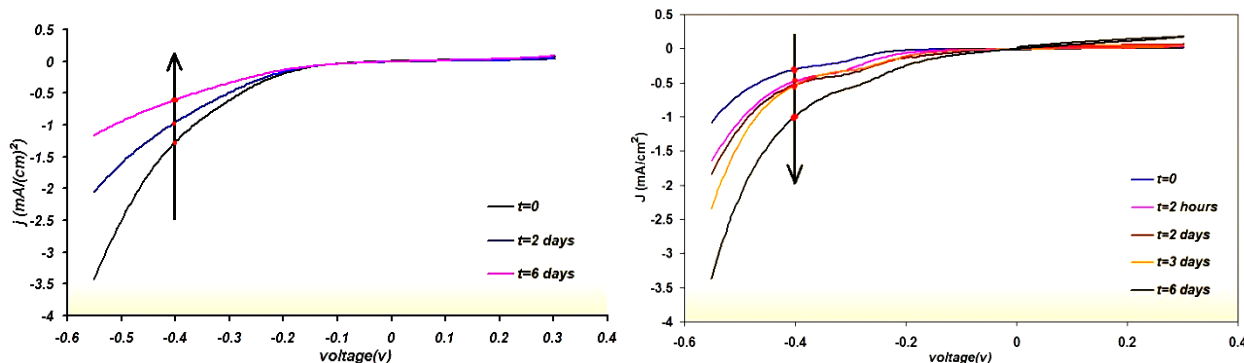
همان طور که در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است، برای هر دو نوع حساس‌سازی، جریان تاریک (نشتی) در یک اختلاف پتانسیل ثابت بین الکتروود کاتد و آند، برای سلول‌هایی که در حالت تاریک نگهداری شده‌اند با گذشت زمان، کاهش

PbS/CdS، نگهداری شده در حالت تاریک و حالت روشنایی نشان داده شده است.

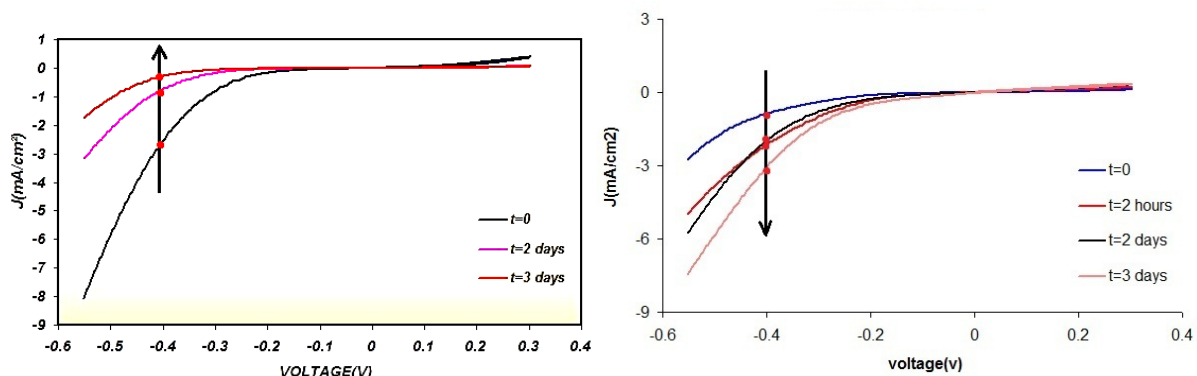
نکته قابل توجه کمینه نرخ افت برای ولتاژ مدارباز نسبت به چگالی جریان اتصال کوتاه و بازده سلول‌ها با گذشت زمان برای هر دو حالت تاریکی و روشنایی می‌باشد.

۲.۳. نتایج آزمایش جریان تاریک

با انجام آزمایش جریان - ولتاژ در تاریکی برای سلول‌های ساخته شده نمودارهای جریان تاریک برای این سلول‌ها بدست می‌آید. مدار معادل سلول‌های خورشیدی در این حالت مطابق شکل ۴ است. همان طور که در شکل نشان داده شده است. با توجه به این نکته که در این آزمایش پاسخ حالت دایم سلول اندازه‌گیری می‌شود، خازن‌ها در این حالت در حکم مدارباز تلقی می‌شوند. با اعمال اختلاف پتانسیل در محدوده منفی تا مثبت مقادیری در نزدیکی V_{oc} ، جریان اندازه‌گیری شده همان



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار جریان تاریک سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای CdS. سمت راست مربوط به سلول نگهداری شده در تاریکی و سمت چپ مربوط به سلول نگهداری شده در حالت روشنایی است.



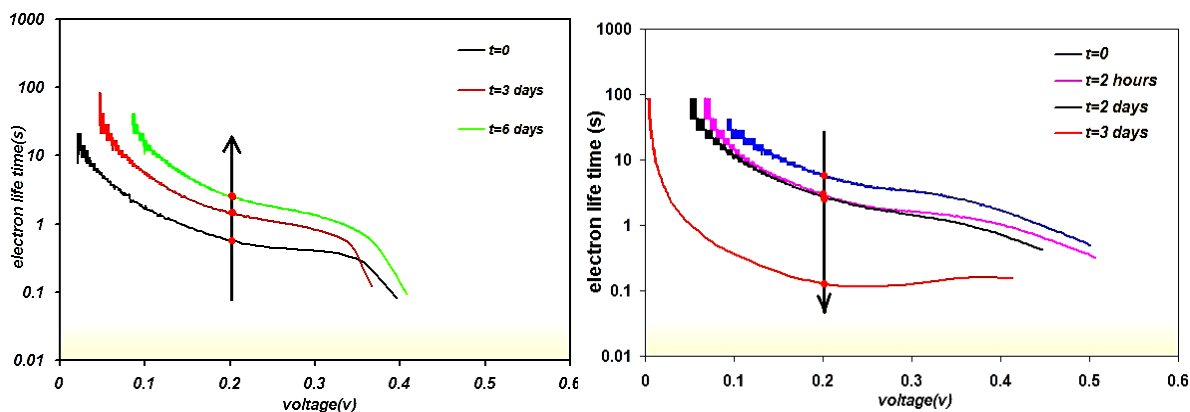
شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار جریان تاریک سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای PbS/CdS. سمت راست مربوط به سلول نگهداری شده در تاریکی و سمت چپ مربوط به سلول نگهداری شده در حالت روشنایی است.

تاریک قرار داده می‌شود و از طریق مدار خارجی بین کاتد و آند اختلاف پتانسیل الکتریکی برقرار شده، با قطع مدار خارجی، افت ولتاژ دو سر سلول با گذشت زمان اندازه‌گیری شده و با استفاده از رابطه $\tau_n = -\frac{K_B T}{e} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$ می‌توان طول عمر الکترون‌ها را محاسبه کرد. در روش دوم نیز به همین صورت با اندازه‌گیری افت ولتاژ مدار باز، طول عمر الکترون‌ها محاسبه می‌شود. اما تزریق الکترون به نانوساختار با تحریک نوری لایه جاذب نور انجام می‌شود. نتایج محاسبه طول عمر الکترون در نانوساختار فوتوالکتروود برای سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای PbS/CdS، CdS، که در دو حالت تاریک و روشنایی نگهداری شده‌اند، در قالب نمودارهای مربوط به شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای هر دو نوع حساس سازی (CdS و PbS/CdS)، با گذشت زمان طول عمر الکترون در نانو ساختار الکتروود آند

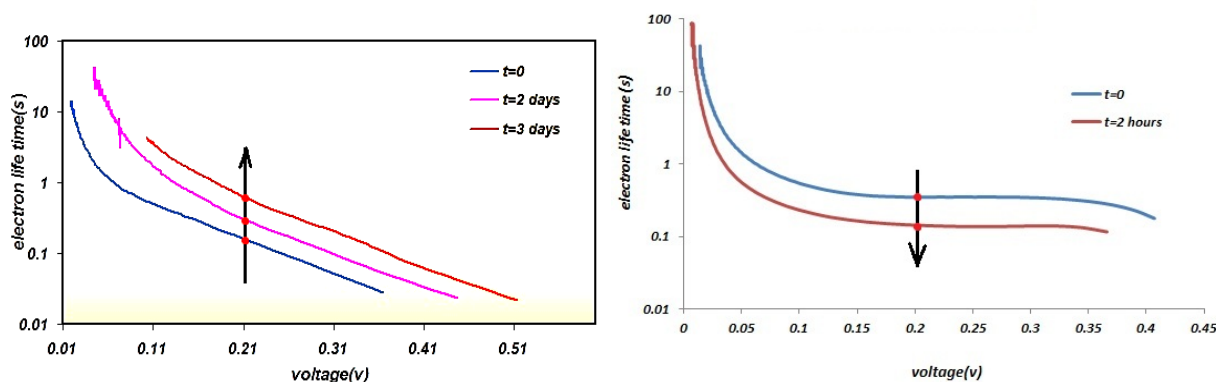
و برای سلول‌های نگهداری شده در حالت روشنایی، افزایش یافته است. با توجه به مدار معادل یک سلول خورشیدی در آزمایش تعیین نمودار جریان - ولتاژ در تاریکی، مقاومت موثر در تعیین میزان جریان تاریک همان مقاومت بازترکیب در فصل مشترک الکتروولیت- فوتوآند است. بنابراین کاهش (افزایش) جریان تاریک در یک اختلاف پتانسیل ثابت برای سلول‌های نگهداری شده در حالت تاریک (روشنایی) می‌تواند معیاری از افزایش (کاهش) مقاومت بازترکیب در فصل مشترک الکتروولیت- فوتوآند باشد.

۳.۳. طول عمر الکترون در نانوساختار فوتوالکتروود

برای اندازه‌گیری طول عمر الکترون در نانو ساختار فوتوالکتروود، به نانوساختار الکترون تزریق می‌شود. این کار به دو روش انجام شده است. در روش اول سلول در حالت



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار طول عمر الکترون در نانو ساختار الکتروود آند سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای CdS. سمت راست مربوط به سلول نگهداری شده در تاریکی و سمت چپ مربوط به سلول نگهداری شده در حالت روشنایی است.



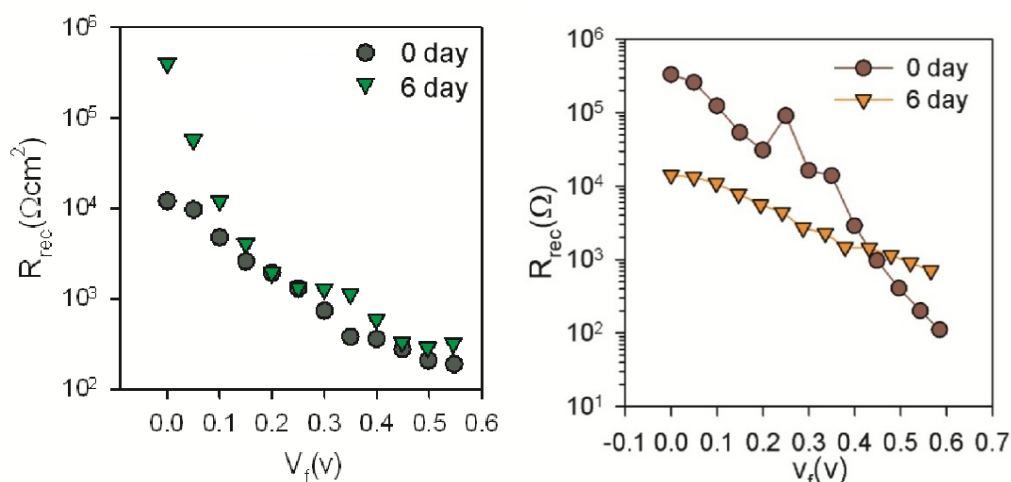
شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار طول عمر الکترون در نانو ساختار الکتروود آند سلول‌های حساس شده با نانوبلورهای PbS/CdS. سمت راست مربوط به سلول نگهداری شده در تاریکی و سمت چپ مربوط به سلول نگهداری شده در حالت روشنایی است.

سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی انجام می‌شود. اساس این آنالیز به این صورت است که ابتدا یک ولتاژ متناوب با فرکانس‌های مختلف به نمونه داده می‌شود، و از آن جریان متناوبی با اختلاف فاز می‌گیریم. این اختلاف فاز در جریان متناوب نمایانگر وجود یک امپدانس در مدار است. از تقسیم ولتاژ متناوب به جریان متناوب امپدانس موهومی و حقیقی حاصل می‌شود. منحنی تغییرات امپدانس موهومی برحسب امپدانس حقیقی را منحنی نایکوئیست می‌گویند. منحنی ایجاد شده با مدار الکتریکی معادل برآزش می‌شود. با بررسی نوع و مقدار مقاومت‌ها و امپدانس‌های موجود در مدار، می‌توان چگونگی عملکرد ساختار، در انتقال بار الکتریکی را تفسیر کرد [۱۹]. نتایج محاسبه مقاومت بازترکیب در فصل مشترک الکتروولیت-فوتوآند

برای سلول‌هایی که در حالت تاریک نگهداری شده بودند، افزایش و برای سلول‌هایی که در حالت روشنایی نگهداری شده بودند، کاهش یافته است. این می‌تواند ناشی از افزایش مقاومت بازترکیب در فصل مشترک الکتروولیت-فوتوآند سلول‌های نگهداری شده در حالت تاریک و کاهش مقاومت بازترکیب برای سلول‌های نگهداری شده در حالت روشنایی با گذشت زمان باشد. این نتیجه نمودارهای مربوط به شکل‌های ۵ و ۶ که روند تغییرات جریان تاریک سلول‌های نگهداری شده در دو حالت را نشان می‌دهند تأیید می‌کند.

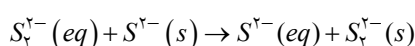
۴.۳. نتایج طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

EIS آنالیزی است که برای چگونگی تزریق و انتقال الکترون در

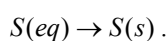


شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقاومت بازترکیب در فصل مشترک فوتوآند - الکترولیت بدست آمده از نتایج آنالیز طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی. نمودار سمت راست مربوط به سلول حساس شده با نانوبلورهای CdS است، که در حالت تاریکی نگهداری شده و نمودار سمت چپ مربوط به سلولی که با همان نانوبلورها حساس سازی شده، اما در حالت روشنایی نگهداری شده است.

معادله واکنش زیر پیروی کند:



در این واکنش یون $S_{\text{P}}^{-}(eq)$ در اثر یک برخورد موفق با انرژی کافی، با یون $S^{-}(s)$ در سطح فوتوآند، تشکیل یک کمپلکس فعال با ساختار $[S \dots S \dots S]^{-}$ می دهد، این حالت ناپایدار به دو یون $S_{\text{P}}^{-}(s)$ و $S^{-}(eq)$ تجزیه شده و یون S^{-} در صورت داشتن انرژی کافی از سطح جدا می شود. در این واکنش عدد اکسایش اتم گوگرد جابه جا شده (-۱)، تغییر نمی کند اما یون $S^{-}(s)$ با جذب یک اتم گوگرد با عدد اکسایش -۱ و تبدیل شدن به $S_{\text{P}}^{-}(s)$ ، اکسید شده، و عدد اکسایش آن از -۲ به -۱ افزایش می یابد. و در مقابل یون $S_{\text{P}}^{-}(eq)$ با از دست دادن یک اتم گوگرد و تبدیل شدن به یون $S^{-}(eq)$ ، احیا شده و عدد اکسایش آن از -۱ به -۲ کاهش می یابد. به طور خلاصه می توان گفت در این واکنش یک اتم گوگرد با عدد اکسایش -۱ از حالت محلول به حالت جامد تغییر فاز داده است:



واکنش های فوق با گذشت زمان در سطح فوتوالکتروود انجام شده و باعث رسوب گوگرد بر سطح فوتوالکتروود می شود یون های ساده $S^{-}(s)$ روی سطح به یون های بزرگ تر $S_{\text{P}}^{-}(s)$ ، $S_{\text{P}}^{-}(s)$ و

بر حسب اختلاف پتانسیل در فصل مشترک برای پتانسیل های صفر تا کمی بیشتر از ولتاژ مدار باز (تا حدود ۰٫۶ ولت) در شکل ۹ نشان داده شده است. در نمودارهای شکل ۹ می توان دید که برای سلول نگهداری شده در حالت تاریکی مقاومت بازترکیب پس از ۶ روز افزایش می یابد، که البته مقدار این افزایش ناچیز است. همچنین برای سلول نگهداری شده در حالت روشنایی مقاومت بازترکیب پس از ۶ روز کاهش چشم گیری داشته است و این کاهش مقاومت بازترکیب در ولتاژ صفر تا ولتاژ مدار باز سلول اتفاق افتاده است. که این می تواند تأییدی بر روندهای حاکم بر تغییرات جریان تاریک و طول عمر الکترون ها در قسمت های قبل باشد.

روند افزایش در مقاومت بازترکیب با گذشت زمان برای سلول هایی که در حالت تاریکی نگهداری شده اند، می تواند ناشی از جذب شیمیایی اتم های گوگرد بر سطح لایه جاذب نور فوتوالکتروود باشد. با توجه به این که جذب شیمیایی بر سطح، از چند لایه اتمی تجاوز نمی کند، در نتیجه افزایش در مقاومت بازترکیب با گذشت زمان نباید شدید باشد. این موضوع با نمودار سمت راست شکل فوق هم خوانی دارد و نشان می دهد که این افزایش نمی تواند ناشی از جذب فیزیکی باشد. سازوکار پیشنهادی برای جذب شیمیایی در سطح فوتوالکتروود می تواند از

و به تدریج لایه حساس به نور مریبی، که از سولفیدهای فلزی ساخته شده در الکترولیت حل می‌شود. این مسئله باعث افزایش مراکز بازترکیب بر سطح فوتوالکتروود، در نتیجه کاهش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکتروود آند با الکترولیت شده، و نیز باعث کاهش طول عمر الکترون در ساختار فوتوآند با گذشت زمان می‌شود. به دلیل گرادیان غلظت ممکن است یون‌های فلزات روی، کادمیوم و سرب از الکترولیت عبور کرده بر سطح الکتروود کاتد رسوب کنند.

در نمودار شکل ۱۰ تغییرات ظرفیت خازنی فصل مشترک الکترولیت- فوتوالکتروود برحسب اختلاف پتانسیل در فصل مشترک، نمایش داده شده است. در این حالت سلول ساخته شده در ابتدا مورد آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفته و بعد سلول در حالت روشنایی قرار داده شده است. پس از ۶ روز مجدداً مورد آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد. همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، در ابتدا روند تغییر ظرفیت خازنی برحسب ولتاژ تابعی نمایشی است. اما با گذشت زمان و پس از ۶ روز ظرفیت خازنی با تغییرات ولتاژ در فصل مشترک تغییر نمی‌کند، و مشابه تابعی با مقدار ثابت است. این روند را می‌توان با استناد به معادله گراهام برای چگالی بار سطحی توضیح داد، که بر مبنای نظریه گوی-چاپمن به دست آمده است، بر اساس محاسبات گراهام چگالی بار سطحی با رابطه زیر به پتانسیل سطحی مربوط می‌شود [۲۱]:

$$\sigma = \sqrt{\lambda C_s \epsilon \epsilon_0 K_B T} \cdot \sinh\left(\frac{e\phi_s}{\sqrt{2} K_B T}\right),$$

که در این رابطه C_s ، غلظت توده ای کاتیون و ϕ_s پتانسیل الکتریکی فصل مشترک است. با استفاده از معادله گراهام می‌توان ظرفیت دولایه الکتریکی نفوذی را محاسبه کرد:

$$C_A = \frac{d\sigma}{d\phi_s} = \sqrt{\frac{2e^2 C_s \epsilon \epsilon_0}{K_B T}} \cosh\left(\frac{e\phi_s}{\sqrt{2} K_B T}\right) = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\lambda_D} \cosh\left(\frac{e\phi_s}{\sqrt{2} K_B T}\right),$$

که این معادله برای ظرفیت خازنی، با نمودار شکل ۱۰ سازگار است. اما برای پتانسیل‌های کوچک ($\phi_s \ll \frac{\sqrt{2} K_B T}{e}$) تابعیت ظرفیت خازنی کمی متفاوت است. با توجه به بسط این

$$\text{تابع } (\cosh(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots) \text{ داریم:}$$

$$C_A \approx \frac{\epsilon \epsilon_0}{\lambda_D},$$

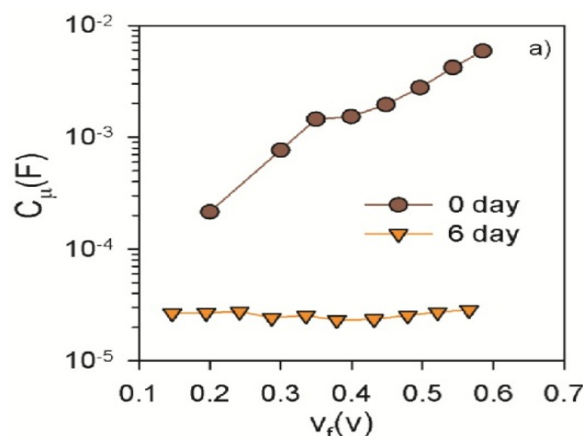
$S_1^-(s)$ تبدیل می‌شوند انتقال حفره و الکترون از این ساختارهای یونی بزرگ‌تر با مقاومت بیشتری همراه بوده و به سختی انجام می‌شود. و در مجموع باعث افزایش مقاومت ترابرد الکترونی در فصل مشترک‌ها می‌شود. و در نتیجه کاهش J_{SC} را به دنبال دارد. همین مسئله برای فصل مشترک الکترولیت با الکتروود کاتد (CuS) نیز صادق است، که آن هم منجر به افزایش مقاومت انتقال الکترون و کاهش J_{SC} می‌شود. اثر نامطلوب دیگر این فرآیند، افزایش تله‌های سطحی برای الکترون‌هاست که تزریق فوتوالکترون‌ها را با مشکل مواجه می‌کند. اما باید توجه داشت که لازمه انجام واکنش‌های حاکم بر این سازوکار این است که سلول فوتولتائی در حالت تاریکی قرار داشته باشد، و بر سطح فوتوآند تجمع حفره نداشته باشیم. روند کاهش در مقاومت بازترکیب با گذشت زمان برای سلول‌هایی که در حالت روشنایی نگهداری شده‌اند، می‌تواند ناشی از نوعی خوردگی فوتوشیمیایی لایه جاذب نور در سطح الکتروود آند و در مجاورت الکترولیت باشد. در این نوع سلول‌ها با تابش نور بر سطح فوتوالکتروود و جدایش الکترون-حفره در نانوبلور، الکترون‌ها به ساختار نیمه‌هادی $S_1^-(eq) \rightarrow S_2^-(eq) + S^-(s)$ با گاف بزرگ تزریق می‌شوند، حفره‌ها در فصل مشترک الکترولیت با فوتوالکتروود توسط یون‌های کاهنده $S_2^-(eq)$ ، طی واکنش $S(s) \rightarrow S^-(s) + 2h^+$ با الکترون پر می‌شود و مطابق واکنش $(S(s) + S_2^-(eq) \rightarrow S_1^-(eq))$ ، اتم گوگرد حاصل شده روی سطح، توسط یون دیگری، $S_2^-(eq)$ ، جذب شده و با تبدیل شدن به یون $S_1^-(eq)$ دوباره وارد الکترولیت می‌شود [۲۰]. اما نرخ تزریق الکترون از نرخ انتقال حفره به الکترولیت بیشتر است. به همین دلیل در مجاورت نور بر سطح فوتوالکتروود با تجمع حفره مواجه‌ایم. از طرفی در سطح فوتوالکتروود همان طور که قبلاً گفته شده یون‌های سطحی $S_1^-(s)$ قرار دارند، که با جاذبه الکترواستاتیک به شبکه یونی مقیدند. اما به دلیل تجمع حفره بر سطح و نیز میل ذاتی یون کاهنده S_2^- به از دست دادن الکترون، در کنار واکنش‌های مجاز ذکر شده، واکنش‌های زیر رخ داده که باعث خوردگی سطح حساس به نور فوتوالکتروود می‌شود

$$S_1^-(s) + 2h^+ \rightarrow S(s)$$

$$S(s) + S_2^-(eq) \rightarrow S_1^-(eq)$$

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش بر اساس نتایج آزمایشات فوتولتائیک مثل آزمایش جریان تاریک و آزمایش افت ولتاژ مدار باز دریافتیم که کمیت‌هایی مثل جریان تاریک (نشتی) برای سلول‌های نگهداری شده در حالت تاریک با گذشت زمان کاهش، و برای سلول‌های نگهداری شده در روشنایی با گذشت زمان افزایش یافته است. همچنین طول عمر الکترون در نانو ساختار دی‌اکسید تیتانیوم برای سلول‌های حالت تاریک با گذشت زمان افزایش، و برای سلول‌های حالت روشنایی کاهش داشته است. این نتایج با نمودارهای بدست آمده از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی برای مقاومت بازترکیب در فصل مشترک الکترولیت- فوتوآنود همخوانی دارد. مقاومت بازترکیب برای سلول‌های حالت تاریک با گذشت زمان افزایش یافته که می‌تواند ناشی از نوعی انباشت شیمیایی اتم‌های گوگرد بر سطح فوتوالکترود باشد و نیز برای سلول‌های حالت روشنایی با کاهش مقاومت بازترکیب مواجه بوده‌ایم، که این نیز می‌تواند ناشی از یک خوردگی فوتوشیمیایی باشد.



شکل ۱۰. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار ظرفیت خازنی فصل مشترک الکترولیت-فوتوالکترود برحسب ولتاژ، در سلولی که با نانوبلورهای CdS حساس شده و در حالت روشنایی نگهداری شده است.

می بینیم که در پتانسیل‌های کوچک ظرفیت خازنی تقریباً مقدار ثابتی داشته و این رفتار با نمودار شکل ۱۰ همخوانی دارد، و پس از ۶ روز رفتار ظرفیت خازنی تابعی تقریباً ثابت است که این رفتار نشان می‌دهد پس از ۶ روز گرادیان پتانسیل اعمال شده در نانو ساختار دی اکسید تیتانیوم به سمت فصل مشترک این نانو ساختار با الکترولیت افزایش یافته است. این نیز می‌تواند ناشی از خوردگی لایه جاذب نور باشد، که باعث افزایش مراکز بازترکیب می‌شود.

مراجع

- O I Zaban, B A Micic, B A Gregg, and A J Nozik, *Langmuir* **14** (1998) 3153.
- S Soedergren, A Hagfeldt, J Olsson, and S E Lindquist, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5552.
- S Dor, T Dittrich, A Ofir, L Grinis, and A Zaban, *J. Mater. Res.* **23** (2008) 975.
- G Hodes, *J Phys. Chem. C* **112** (2008) 17778.
- G Hodes, I D J Howell, and L M Peter, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3136.
- Y Golan, L Margulis, I Rubinstein, and G Hodes, *Langmuir* **8** (1992) 749.
- H Gerischer, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 1005.
- M Samadpour, "Dye and Cadmium based Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on TiO₂ Nanostructures" Ph. D. Thesis, Sharif University of Technology (2011).
- M Shawn, and M S Rosson, "Development and Improvement of Quantum Dot Sensitized Solar Cell" Architectures Nashville, Tennessee (2010).
- K Vinodgopal, I Bedja, and PV Kamat, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2180.
- K Vinodgopal, I Bedja, and P V Kamat, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2180.
- K Vinodgopal and P V Kamat, *Sci. Technol.* **29** (1995) 841.
- H Gerischer, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 1005.
- Z S Wang, and G Zhou, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 15417.
- A Kongkanand, K Tvrđy, K Takechi, M Kuno, and P V Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 4007.
- J E Evans, K W Springer, and J Z Zhang, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 6222.
- L J Diguna, Q. Shen, J Kobayashi and T Toyada, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 023116.
- R Vogel, P Hoyer, and H Weller, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3183.
- Zusing Yang, C Y Chen, C W Liu, C L Li, and H T Chang, *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 59.
- A Braga, S Gimenez, I Consina, Al Vomiero, and Mora-Sero. *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 454.
- A Zaban, M Greenshtein, J Bisquert, *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003) 859.
- Y Tachibana, H Y Akiyama, Y Ohtsuka, T Torimoto, and S Kuwabata, *Chem. Lett.* **36** (2007) 88, D C Grahame, *Chem. Rev.* **41** (1947) 441.

