

## تأثیر ضخامت لایه اکسید تیتانیوم با اثر پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون روی سلول- های خورشیدی رنگ حساس

علیرضا حسین زاده<sup>۱</sup>، سیروس خرم<sup>۲</sup>، محمد صادق ذاکر حمیدی<sup>۳</sup>

<sup>۱،۲،۳</sup> دانشگاه تبریز، پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی

سلول های خورشیدی رنگ حساس نسبت به سایر سلول های خورشیدی مرسوم دارای بازده نسبتاً کمتری است ولی به خاطر تهیه و ساخت آسان و کم هزینه در میان دیگر سلول های خورشیدی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. بیشتر کارها در این زمینه برای افزایش بازده سلول خورشیدی انجام شده است. یکی از راه های افزایش بازده مربوط به قسمت آند سلول های خورشیدی رنگ حساس می باشد. در تحقیق حاضر اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده روی شیشه های رسانا به عنوان آند استفاده شده است. اصلاح سطح انجام گرفته روی لایه اکسید تیتانیوم با استفاده از غلاف پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون، اثر ضخامت لایه اکسید تیتانیوم و نحوه استفاده از غلاف پلاسما گاز آرگون مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه کارکرد سلول خورشیدی رنگ حساس برای دو نمونه بدون اثر غلاف پلاسما و اعمال اثر غلاف پلاسما گاز آرگون مقایسه شده است. هدف از این کار ایجاد سطحی منظم از اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده در مقیاس نانو می باشد. با این کار اتلاف در سلول خورشیدی کاهش و در نتیجه توان و بازده سلول خورشیدی افزایش داده شود. برای ارزیابی و بررسی داده ها از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و رسم منحنی های ولتاژ - جریان استفاده شده است.

کلید واژه- اکسید تیتانیوم، پلاسما تخلیه الکتریکی، سلول های خورشیدی رنگ حساس، نانو ساختار

## The effect of thickness with a plasma electrical discharge of argon gas on dye-sensitized solar cells

Alireza, Hossein Zadeh<sup>1</sup>; Khorram, Sirous<sup>2</sup>; Mohammad Sadegh, Zaker Hamidi<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Research Institute for Applied Physics and Astronomy, University of Tabriz, Tabriz

Dye-sensitized solar cells compared to other conventional solar cells have relatively less efficiency but for preparing and making easy and low-cost among other solar cells is taken into consideration. Most of the work in this area is done to increase the efficiency of solar cells. One way to increase the efficiency relate to the anode of dye-sensitized solar cells. In this study, titanium oxide deposited on conductive glass is used as anode. Surface modification was carried out on titanium oxide layer using electrical discharge of argon plasma sheath, effect of titanium dioxide layer thickness and the method of using argon plasma sheath have been studied. The function of dye-sensitized solar cells for two sample, one without affecting of plasma sheath and the other with using argon plasma sheath have been compared. The aim of this study is to create a regular surface of deposited titanium oxide on the Nano scale. With doing this, solar cell losses will be reduced and thus solar cell efficiency can be increased. To evaluate the data, the imaging scanning electron microscopy (SEM) and electrical voltage - flow curves have been used.

Keywords: Titanium oxide, Electrical discharge plasma, Dye-sensitized solar cells, Nano-structure

## ۱- مقدمه

## ۲- مواد و روش‌ها

سلول‌های خورشیدی رنگ حساس برای اولین بار توسط گرتزل و همکارانش گزارش شد. ساخت آسان با هزینه کمتر نسبت به سلول‌های خورشیدی سیلیکونی باعث تحقیقات گسترده در این زمینه شد [۱و۲].

تحقیقات انجام شده در راستای افزایش بازده سلول خورشیدی با اثر گذاری روی قسمت‌های مختلف تشکیل دهنده سلول می‌باشد. یکی از مهمترین قسمت‌ها برای اثر گذاری روی سلول، برای افزایش بازده و کارایی، آند تشکیل دهنده سلول خورشیدی می‌باشد. در تحقیق حاضر اکسید تیتانیوم برای قسمت آند انتخاب شده است. اثر گذاری روی اکسید تیتانیوم از لحاظ اصلاح سطح، اثر گذاری روی ابعاد ذرات و ... می‌باشد. اندازه و نظم ذرات اکسید تیتانیوم در بازده سلول خورشیدی تاثیر مهمی دارد. ایجاد نظم خاص در مقیاس نانو منجر به انتقال بهتر الکترون و در نتیجه باعث افزایش بازده سلول خورشیدی می‌شود. یکی از ابزارها برای اثرگذاری روی اکسید تیتانیوم برای رسیدن به هدف خاص استفاده از انواع مختلف پلاسما می‌باشد.

یوجی و همکارانش با پلاسمای تخلیه پالسی DC در فشار اتمسفر اصلاحاتی روی اکسید تیتانیوم انجام دادند که بنابه گزارشات انجام یافته منجر به بهبود بازده در سلول‌های خورشیدی رنگ حساس شده است [۳].

هیونگ جین کیم و همکارانش توانست با پلاسمای رادیو فرکانسی دمای پایین گاز هیدروژن اصلاحاتی در راستای بهبود بازده سلول‌های خورشیدی رنگ حساس انجام دهد [۴].

در مقاله حاضر اکسید تیتانیوم با روش شیمیایی سل - ژل تهیه و روی سطح شیشه رسانا لایه نشانی شده است. هدف نهایی در این تحقیق تهیه اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده روی یک سطح با نظم خاص در ابعاد نانو و بررسی اثر ضخامت لایه نهشته شده در بازده سلول خورشیدی می‌باشد. برای ایجاد سطحی منظم در مقیاس نانو از نیروی میدان الکتریکی ایجاد شده توسط غلاف پلاسمایی، پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون استفاده شده است. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از نمودار جریان - ولتاژ و تصویر برداری میکروسکوپی مقایسه و بررسی شد.

برای ساخت لایه اکسید تیتانیوم از روش سل - ژل استفاده شده است. برای تهیه محلول، ۲/۵ میلی لیتر تیتانیوم تترا بوتیل در ۲۵ میلی لیتر اتانول با درصد خلوص بالا (۹۹/۹۹۹٪) در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی حل شد. در حین همزدن ۲/۵ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال به محلول اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. بعد از ۲۴ ساعت ۲/۵ میلی لیتر استیل استون و ۲/۵ میلی لیتر آب دیونیزه به محلول اضافه شده است. محلول نهایی به دست آمده، محلول سل - ژل اکسید تیتانیوم می‌باشد که در این تحقیق استفاده شده است [۵]. بعد از تهیه محلول اکسید تیتانیوم برای لایه نشانی اکسید تیتانیوم از روش غوطه‌وری (Dip coating) استفاده شد. تا عمل لایه نشانی اکسید تیتانیوم انجام شود، نمونه آماده شده در داخل کوره در دمای ۳۸۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت داده می‌شود تا لایه نهشته شده کاملاً پخته و مواد آلی اضافه از آن خارج شود. بعد از رسیدن دمای نمونه لایه نشانی شده به دمای اتاق، برای بررسی اثر پلاسمای تخلیه الکتریکی، نمونه لایه نشانی شده در داخل پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون قرار داده می‌شود. برای بررسی اثر ضخامت بعد از سرد شدن نمونه، روی نمونه برای بار دوم لایه نشانی انجام داده می‌شود تا ضخامت حاصل دو برابر شود. اثر غلاف پلاسما تخلیه الکتریکی برای لایه زیرین، لایه بالایی و برای هر دو لایه بررسی شده است. همه مراحل برای دو حالت در معرض اثر پلاسما و بدون اثر پلاسما بررسی و مقایسه شده است.

پلاسما گاز شبه خنثی از ذرات باردار است که رفتار جمعی از خود نشان می‌دهد [۶]. منظور از رفتار جمعی، حرکاتی است که نه تنها به شرایط موضعی، بلکه به حالت پلاسما در مناطق دور نیز بستگی دارد. در پلاسمایی که تعداد یون‌های مثبت و الکترون‌ها با هم برابر است، الکترون‌ها به مراتب تحرک بیشتری نسبت به یون‌ها دارند. در اینجا سرعت میانگین الکترون‌ها و یون‌ها نسبت به هم خیلی متفاوت است پس شرایطی که در نزدیکی دیواره در تماس با محیط پلاسمایی است یکسان نخواهد بود. وجود این اختلاف سرعت علت اصلی پیدایش غلاف پلاسمایی می‌باشد [۷و۸]. نتیجه این کار ایجاد یک میدان الکتریکی است که باعث تاخیر الکترون‌ها و شتاب یون‌ها می‌شود و تا زمانی که

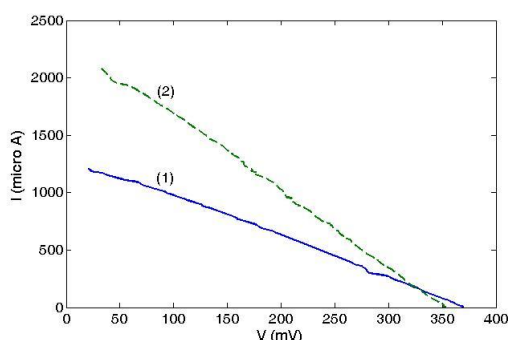
نتایج حاصل از جدول ۱ تغییرات انجام یافته در اثر اعمال پلاسما برای حالت‌های متفاوت و دو ضخامت متفاوت را

جدول ۱: نتایج بدست آمده بعد از اعمال اثر غلاف پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون در شرایط مختلف

| نوع کار                 | $V_{oc}$<br>(mV) | $I_{sc}$<br>( $\mu A$ ) | درصد تغییرات<br>توان |
|-------------------------|------------------|-------------------------|----------------------|
| تک لایه بدون پلاسما     | ۳۷۰              | ۱۲۱۰                    | -                    |
| تک لایه گاز آرگون       | ۳۵۳              | ۲۱۰۰                    | ۶۵/۵۸                |
| دو لایه بدون پلاسما     | ۳۴۳              | ۲۰۸۰                    | ۵۹/۳۵                |
| دو بار پلاسما گاز آرگون | ۳۴۱              | ۱۷۵۰                    | -۱۶/۳۵               |
| لایه بالایی گاز آرگون   | ۳۲۰              | ۲۳۰۰                    | ۳/۱۸                 |
| لایه پایینی گاز آرگون   | ۳۶۷              | ۳۰۰۰                    | ۵۴/۳۲                |

نشان می‌دهد. تمام مراحل ساخت سلول خورشیدی و اندازه گیری داده‌ها در شرایط یکسان بوده و تنها تفاوت میان دو نمونه اعمال اثر غلاف پلاسما گاز آرگون می‌باشد. و بهترین تغییر در حالت تک لایه با اعمال گاز آرگون می‌باشد. در جدول ۱ تغییرات تک لایه بدون پلاسما با تک لایه با اثر پلاسما، دو لایه بدون پلاسما با دو لایه‌های با اثر پلاسما و تک لایه بدون پلاسما و دو لایه بدون پلاسما با هم مقایسه شده است. منظور از دو لایه پلاسما یعنی اثر غلاف پلاسمای مورد نظر برای لایه پایینی و بالایی در یک نمونه اعمال می‌شود. با توجه به نتایج، وقتی ضخامت تقریباً دو برابر می‌شود توان سلول خورشیدی نزدیک ۶۰ درصد افزایش می‌یابد.

### ۳-۱- نمودارهای ولتاژ - جریان



شکل ۱: نمودار ولتاژ - جریان، برای حالت تک لایه اکسید تیتانیوم در شرایط بدون اثر غلاف پلاسما (۱) و حالت تک لایه اکسید تیتانیوم با اعمال اثر غلاف پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون (۲)

جریان ناشی از یون‌ها، جریان ناشی از الکترون‌ها را متعادل کند، این میدان برقرار خواهد بود. سرعت حرکت الکترون‌ها در پلاسما مستقیماً روی ایجاد غلاف پلاسمایی در تماس پلاسما با سطح جامد تاثیر خواهد داشت. یون‌های مثبت، توسط پتانسیل غلاف به سمت دیواره‌ها جذب می‌شوند. اما شارش یون‌ها افزایش پیدا نمی‌کند، چرا که نرخ یون‌های رسیده به لبه غلاف توسط توزیع گرمایی انرژی یون‌ها کنترل می‌شود. رابطه افت پتانسیل غلاف بین پلاسما و دیواره به صورت زیر است:

$$V = T_e \ln \left( \frac{M}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

که در آن  $V$  پتانسیل دیواره نسبت به لبه غلاف - پیش غلاف،  $T_e$  دمای الکترون‌ها،  $m$  جرم الکترون و  $M$  جرم اتم گاز پلاسما است. طول دمای از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\lambda_{De} (cm) \approx 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (2)$$

با تقسیم پتانسیل بدست آمده بر طول دمای  $\lambda_{De}$ ، میدان متناظر با پتانسیل بصورت تقریبی از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$E = \frac{V}{\lambda_{De}} (V/m) \quad (3)$$

با استفاده از پروب لانگمیر دما و چگالی الکترون تخمین زده می‌شود. فشار، چگالی الکترون‌ها و حتی انرژی طوری تنظیم شده است که این میدان الکتریکی در ناحیه مناسب اعمال شود. در تحقیق حاضر از پلاسمای تخلیه الکتریکی گاز آرگون با توان ۲۰ وات استفاده شد. شرایط مختلف از جمله فشار پلاسما و مدت زمان اثر غلاف پلاسما روی نمونه بررسی شد که حالت بهینه، فشار ۰/۶ تور و مدت زمان ۵ دقیقه می‌باشد.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM توسط دستگاه MIRA3 TESCAN صورت گرفته است.

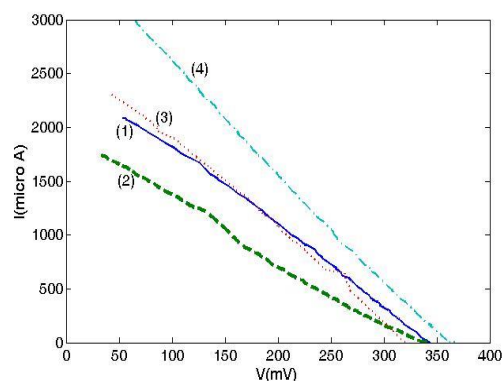
### ۳- نتایج و بحث

اعمال میدان الکتریکی حاصل از غلاف منجر به اصلاح سطح یا به طور دقیق‌تر ایجاد سطحی منظم در ابعاد نانو شده است. با توجه به روابط (۱)، (۲)، (۳) میدان الکتریکی به صورت تقریبی برای گاز آرگون با دمای الکترون، ۲ ولت و چگالی الکترون  $6 \times 10^9$  بر سانتی متر مکعب محاسبه شده است.

$$E \approx 72000 \text{ (V/m)}$$

#### ۴- نتیجه‌گیری

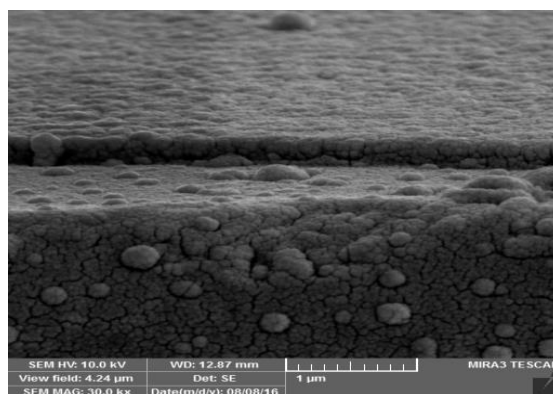
نتیجه کارکرد سلول خورشیدی رنگ حساس برای مقایسه دو نمونه بدون اثر غلاف پلاسما و اعمال اثر پلاسما در اکثر موارد منجر به افزایش توان سلول خورشیدی شده است. هدف نهایی از اعمال اثر پلاسما ایجاد سطحی منظم در مقیاس نانو برای اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده می‌باشد تا با این کار اتلاف در سلول خورشیدی کاهش و در نتیجه توان و بازده سلول خورشیدی افزایش داده شود. با توجه به ارزیابی داده‌ها با تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نظم و مقیاس نانویی ذرات اکسید تیتانیوم نشان داده شده است. با استناد بر رسم منحنی‌های ولتاژ - جریان و نتایج جدول ۱ افزایش و کاهش توان سلول خورشیدی، در دو لایه با اعمال پلاسما بر لایه ی بالایی را تایید می‌کند.



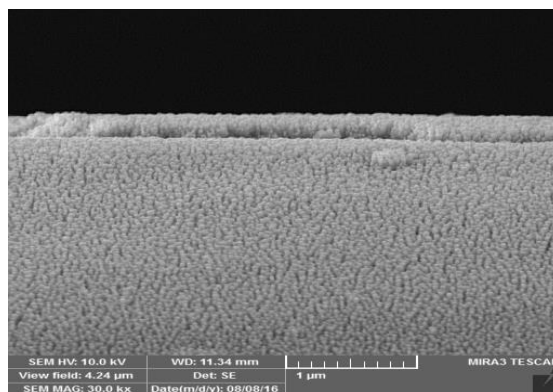
شکل ۲: نمودار ولتاژ - جریان، برای حالت‌های دو لایه اکسید تیتانیوم در شرایط بدون اثر غلاف پلاسما (۱)، حالت دو لایه اکسید تیتانیوم با اعمال اثر غلاف پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون هم برای لایه بالایی و هم لایه پایینی (۲)، اعمال اثر غلاف پلاسما فقط برای لایه بالایی (۳)، اعمال اثر غلاف پلاسما فقط برای لایه پایینی (۴)

#### ۲-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی :

شکل ۴، نظم و ذرات اکسید تیتانیوم، بعد از اعمال پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون را نشان می‌دهد.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه اکسید تیتانیوم بدون اثر غلاف پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه اکسید تیتانیوم بعد از اثر غلاف پلاسما تخلیه الکتریکی گاز آرگون

#### مراجع

- [۱] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, Nature. 353 (1991) 737-740. doi:10.1038/353737a0.
- [۲] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, Nature. 395 (1998) 583-585. doi:10.1038/26936.
- [۳] T. Yuji, H. Akatsuka, N. Mungkung, B.W. Park, Y.M. Sung, Surface treatment of TiO<sub>2</sub> films for dye-sensitized solar cells using atmospheric-pressure non-equilibrium DC pulse discharge plasma jet, 83 (2009) 124-127. doi:10.1016/j.vacuum.2008.03.100.
- [۴] H. Jin, J. Kim, B. Hong, Applied Surface Science Effect of hydrogen plasma treatment on nano-structured TiO<sub>2</sub> films for the enhanced performance of dye-sensitized solar cell, Appl. Surf. Sci. 274 (2013) 171-175. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.006.
- [۵] I. Karabay, S.A. Yüksel, F. Ongül, S. Öztürk, M. Ashi, Structural and Optical Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol - Gel Process, 121 (2012) 265-267.
- [۶] F.F. Chen, Introduction to plasma physics and controlled fusion, 1984. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [۷] K.S. Sree Harsha, Principles of Vapor Deposition of Thin Films, 2006. doi:10.1016/B978-008044699-8/50012-7.
- [۸] S.A. Ermolaeva, E. V. Sysolyatina, N.I. Kolkova, P. Bortsov, A.I. Tuhvatulin, M.M. Vasiliev, A.Y. Mukhachev, O.F. Petrov, S. Tetsuji, B.S. Naroditsky, G.E. Morfill, V.E. Fortov, A.I. Grigoriev, N.A. Zigangirova, A.L. Gintsburg, Non-thermal argon plasma is bactericidal for the intracellular bacterial pathogen Chlamydia trachomatis, J. Med. Microbiol. 61 (2012) 793-799. doi:10.1099/jmm.0.038117-0.