



مروری بر تاثیر نانوميله های اکسيد روی به عنوان لايه ي انتقال دهنده ي الکترون بر عملکرد سلولهای خورشیدی پلیمری

مجید شیروانی^۱، لیلا ناجی^{۲*}، زهرا فخران^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۲* - استادیار، شیمی تجزیه (الکتروشیمی)، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۳- دانشجوی دکتری، شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* تهران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵، leilanaji@aut.ac.ir

چکیده

در سال های اخیر، سلول های خورشیدی پلیمری به علت هزینه ی پایین تولید، ساخت آسان، وزن کم و انعطاف پذیری مناسب مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته اند. یکی از معایب این دستگاه ها راندمان پایین تبدیل انرژی در آنهاست (در حدود ۱۰٪) که بایستی قبل از تجاری شدن بهبود یابد. راندمان این دستگاه ها با افزایش جمع آوری حاملان بار توسط الکترودها قابل افزایش می باشد. اکسیدهای رسانای شفاف به عنوان لایه ی انتقال دهنده ی الکترون گزینه ی بسیار مناسبی برای جلوگیری از بازترکیب الکترون ها و حفره ها در سلول های خورشیدی پلیمری به منظور افزایش راندمان آنها هستند. از میان اکسیدهای رسانای شفاف، اکسید روی به علت تحرک الکترونی بالا، قیمت کم، روش های سنتز آسان، عبور بالا در ناحیه مرئی نور خورشید و رسانایی الکتریکی بالا گزینه مناسبی برای استفاده در سلول های خورشیدی پلیمری به شمار می رود. از میان ریخت شناسی های متنوع، نانوميله های اکسید روی به علت ایجاد مسیرهای مستقیم برای عبور الکترون ها اثرات بهتری بر روی عملکرد و راندمان سلول های خورشیدی پلیمری دارند. در این مقاله ی مروری به بررسی تاثیرات نانوميله های اکسید روی به عنوان لایه ی انتقال دهنده ی الکترون بر پارامترهای فتوولتایی سلول های خورشیدی پلیمری پرداخته شده و در پایان به برخی از مهمترین روش های تهیه ی این ترکیب اشاره شده است.

کلیدواژه‌گان: اکسیدهای رسانای شفاف، اکسید روی، سلولهای خورشیدی پلیمری، لایه ی انتقال دهنده الکترون



A review of the effect of ZnO nanorods as the electron transporting layer on the performance of polymer solar cells

Majid shirvani¹, Leila Naji^{2*}, Zahra Fakharan¹

1-Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2* - Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

* P.O.B 15875-4413 Tehran, Iran, leilanaji@aut.ac.ir

Received: August 2018

Accepted: November 2018

Abstract

In recent years, polymer solar cells (PSCs) have attracted a great deal of attention due to their low fabrication cost, simplicity of fabrication, light weight and high flexibility. However, power conversion efficiency (PCE) of PSCs is low (about 10%) and should be enhanced before commercialization. PCE of these devices could be improved by enhancing charge carrier collections at electrodes. Transparent conductive oxides (TCOs) have been considered as the promising electron transporting layer in construction of PSCs in order to enhance the PCE of these devices by overcoming the charge carrier recombination. Zinc oxide (ZnO) is a suitable candidate to be used in PSCs due to its high electron mobility, low cost, ease of synthesis methods, high transparency in the visible range and high electrical conductivity. Among the various morphologies, ZnO nanorods have shown strong impacts on the photovoltaic performance of PSCs due to providing direct paths for electrons transfer. In this review article, the influences of ZnO nanorods on the photovoltaic parameters of PSCs as electron transporting layer have been investigated and some of the most important methods for synthesis of ZnO nanorods have been introduced.

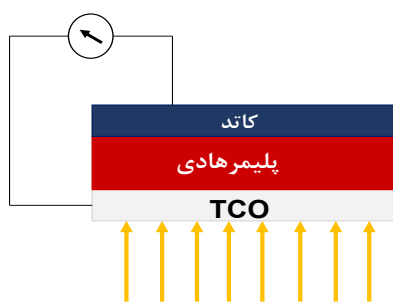
Keywords: Transparent conducting oxides, Zinc oxide, Polymer Solar Cells, Electron transporting layer.

۱- مقدمه

کاهش می دهد. یکی از چالش های اصلی در توسعه TCOها بر مبنای ZnO، بررسی مواد بهبود دهنده هدایت الکتریکی به منظور دستیابی به بالاترین هدایت الکتریکی است. در ادامه کاربرد اکسیدهای شفاف رسانا و به طور ویژه ZnO در سلولهای خورشیدی پلیمری و نقش آن در راندمان و کارایی این دستگاه ها به تفصیل بررسی شده است.

۲- سلول های خورشیدی پلیمری

سیستم های فتوولتائیک جایگزین مناسبی برای سوخت های فسیلی به شمار می روند. به طور آشکار نیاز است که نورخورشید ابتدا وارد سلول خورشیدی شود و این امر به اتصالات شفاف برای جمع آوری حاملان بار تولید شده به وسیله نور نیاز دارد. الکترودهای رسانا شفاف جزء کلیدی در ساختار سلول های خورشیدی به شمار می روند و مستقیماً بازده تبدیل نور به جریان الکتریکی را تحت تأثیر قرار می دهند. مواد انتخاب شده در این اجزا بایستی چندین ویژگی داشته باشند از جمله: هدایت الکتریکی بالا، شفافیت نوری بالا، امتداد باند های انرژی و تابع کار مناسب که بایستی در هنگام استفاده از الکترودهای شفاف به عنوان اتصالات اهمی موثر به دقت در نظر گرفته شوند. منظور از امتداد باندهای انرژی مناسب سازگاری و هماهنگی بین ترازهای انرژی (HOMO و LUMO) ماده مورد نظر با ترازهای انرژی سایر ترکیباتی است که در ساختار سلول خورشیدی قرار می گیرند. هرچه ترازهای انرژی این ترکیبات با یکدیگر هماهنگی و سازگاری بیشتری داشته باشد انتقال الکترون بهتری صورت گرفته و این امر باعث بهبود عملکرد و راندمان سلول خورشیدی می شود. برای چندین دهه TCOهایی مانند اکسید ایندیوم قلع (ITO)، اکسید قلع آلاییده شده با فلئور (FTO) و ZnO در سلول های خورشیدی پلیمری، سلول های خورشیدی حساس شده به رنگدانه و سلول های خورشیدی هیبریدی استفاده شده اند. از آن جایی که بازده تبدیل انرژی بالا در سلول های خورشیدی پلیمری نیازمند حداقل تلفات نوری و الکتریکی است، بنابراین مانند آنچه که در شکل ۱ نشان داده شده است حضور یک لایه TCO به عنوان الکتروود جلویی با مقاومت سطحی کمتر از $10 \frac{\Omega}{sq}$ و شفافیت بالای ۸۰ درصد در ناحیه مرئی در این دستگاهها ضروری است [۴].



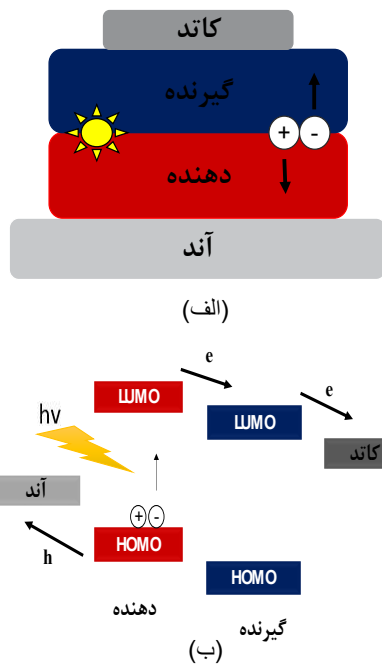
شکل ۱ ساختار کلی یک سلول خورشیدی پلیمری به همراه اکسید رسانای شفاف به عنوان الکتروود جلویی [۵].

اکسیدهای رسانای شفاف (TCOs) به دسته ای از مواد بین فلزات و مواد دی الکتریک اطلاق می شود که به دلیل گاف انرژی بزرگ تر از ۳ الکترون ولت شفافیت بالایی دارند؛ این در حالی است که این مواد مانند فلزات مقاومت الکتریکی پایینی از خود نشان می دهند [۱]. شفافیت TCOها باعث عبور نوری بالایی در محدوده نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) می شود. شفافیت اکسیدهای رسانای شفاف در محدوده نور مرئی به دلیل پهن بودن گاف انرژی آنهاست که این امر نیازمند گاف انرژی بزرگ تر از ۳ الکترون ولت می باشد. بنابراین از آنجایی که گاف انرژی این مواد در ناحیه ی طول موج های فرابنفش قرار دارد (بزرگ تر از ۳ الکترون ولت)؛ آنها به ندرت نور مرئی را جذب کرده و در نتیجه برای چشم انسان شفاف به نظر می رسند. TCOها هدایت الکتریکی بالایی در محدوده ۱۰۰۰-۱۰^۴ زمینس بر سانتی متر از خود نشان می دهند [۲]. اولین لایه نازک TCO در سال ۱۹۰۷ توسط بادیکر^۱ زمانی که بر روی هدایت الکتریکی لایه های نازک و شفاف کادمیوم اکسید (CdO) که توسط اکسیداسیون حرارتی صفحه نازک کادمیوم تهیه شده بود تحقیق می کرد، گزارش شد [۳]. در سال های بعد مشخص شد که بسیاری از اکسیدهای دوتایی که عمدتاً از فلزات سنگین ساخته می شوند شفافیت نوری و هدایت الکتریکی خوبی را نشان می دهند. Ga₂O₃, ZnO, SnO₂, In₂O₃ و هدایت الکتریکی خوبی از این ترکیبات هستند. اخیراً اکسیدهای سه جزئی مانند Cd₂SnO₄, Cd₃SnO₃, CdIn₂O₄, Zn₂SnO₄, Zn₂SnO₃, MgIn₂O₄ و CdSb₂O₆ کاندیداهای مناسبی برای کاربرد بعنوان TCOs هستند [۳]. TCOها امروزه در صفحه های نمایش لمسی، هیتراهای شفاف رسانا، دستگاه های نمایش، سنسورهای زیست پزشکی و سلول های خورشیدی کاربرد گسترده ای دارند. تا کنون مطالعات گسترده ای در سراسر موسسات علمی و تحقیقاتی جهانی و همچنین آزمایشگاههای صنعتی به منظور توسعه ی TCO های نونوساختار انجام شده است [۴]. همچنین چندین اختراع توسط اداره ثبت اختراعات و علامت تجاری ایالت متحده برای فرآیند های سنتز TCO های نانو ساختار ثبت گردیده است. به طور کلی مقاومت الکتریکی سطحی کم و عبور نوری بالا برای دستگاه های انعطاف پذیر الکترونیکی ضروری است. عبور حدود بیش از ۸۵ درصد نور در طول موج های ناحیه مرئی و مقاومت سطحی زیر $50 \frac{\Omega}{sq}$ برای کاربرد در صفحه های نمایش لمسی کافی است. بنابراین اکثر TCO های نام برده شده به طور بالقوه می توانند در صفحات نمایش لمسی به کار گرفته شوند؛ این در حالی است که عواملی همچون هزینه ی بالا و سختی فرآیند تولید باعث شده تعداد محدودی از آنها در ساخت صفحات نمایش لمسی به کار روند. در سال های اخیر هیتراهای رسانا شفاف به علت کاربرد گسترده در شیشه های یخ زدا و منبع حرارت سنسورها مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. همچنین این هیترها به عنوان یخ زدا در هواپیما ها و شیشه جلوی اتومبیل ها استفاده می شوند. برای این کاربرد به پوشش هایی با مقاومت بسیار کم نیاز است. بنابراین هیتراهای شفاف رسانا از طریق پوشش TCOها به وجود می آیند. امروزه ZnO به دلیل هزینه ی کم تولید، دوام بالا و غیر سمی بودن کاربرد گسترده ای در دستگاه های مختلف پیدا کرده است. محققان دریافته اند که تقویت ZnO با عناصر گروه III مقاومت الکتریکی آن را به طور قابل توجهی

^۱Highest Occupied Molecular Orbital
^۲Lowest Unoccupied Molecular Orbital

^۱Badeker





شکل ۲ اجزای سلول خورشیدی پلیمری: (الف) مسیر حرکت الکترون - حفره: (ب)

۳- اکسید روی (ZnO)

اکسید روی یکی از غنی ترین نانو ساختارها از نظر تنوع ریخت شناسی و کاربرد است. تنوع در ریخت شناسی باعث بروز ویژگی ها و کاربردهای منحصر به فردی در آن می گردد. این ماده به دلیل زیست سازگاری، ایمن بودن و هزینه ی کم در صنایع مختلف کاربرد فراوانی دارد. اکسید روی یک نیمه رسانای مهم با گاف انرژی مستقیم ۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق و عبور نوری بالا (۸۰٪) در ناحیه مرئی است. اولین مزیت اکسید روی ساختار پایدار و تزئین آن است که برای تولید مواد با نظم ساختاری بالا استفاده می شود [۷]. تاکنون نانو ساختارهای زیادی از اکسید روی نظیر نانو میله های عمودی؛ نانوسیم؛ نانوحلقه؛ نانولوله؛ و نانوشانه؛ سنتز شده است [۸]. از میان ساختارهای مختلف اکسید روی، نانومیله های عمودی از کارایی بهتری به عنوان لایه ی انتقال دهنده ی الکترون برخوردارند. ساختار فیزیکی نانومیله های عمودی و منظم، مسیر مستقیمی برای عبور الکترون ها از نقطه ی دریافت الکترون (لایه ی فعال) تا الکتروود جمع آوری کننده فراهم می کند. این مسیر مستقیم سرعت انتقال الکترون ها به الکتروود جمع آوری کننده را چندین برابر نسبت به مکانیسم انتقال تصادفی الکترون ها افزایش می دهد. در نتیجه احتمال باز ترکیب الکترون با حفره کاهش می یابد که در نهایت منجر به افزایش بازده و کارایی سلول خورشیدی پلیمری می گردد. در شکل ۳ (الف و ب)

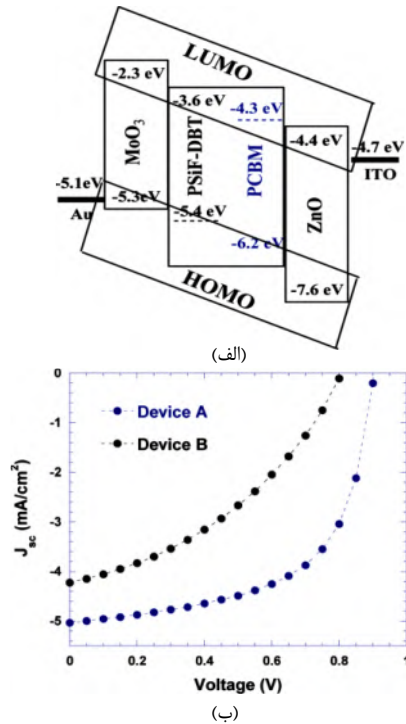
امروزه سلول های خورشیدی پلیمری به علت هزینه ی پایین تولید، ساخت آسان، وزن کم و انعطاف پذیری مناسب مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته اند. بازده تبدیل انرژی در سلول های خورشیدی پلیمری به شفافیت الکترودهایی وابسته است که به نور اجازه ی ورود به داخل دستگاه را می دهند و در عین حال با داشتن مقاومت الکتریکی کم باعث ایجاد جریان الکتریکی در مدار خارجی می شوند. لایه جذب کننده ی نور در سلول های خورشیدی پلیمری که به لایه ی فعال معروف است شامل مواد نوع-p (دهنده الکترون) و مواد نوع-n (پذیرنده الکترون) است. نیمه رساناهای نوع-p عمدتاً پلیمرهایی بر پایه تیوفن مانند پلی(۳-هگزیل تیوفن) و پلی(دای کتوپیرولوپیرول اتر تیوفن) هستند. نیمه رساناهای نوع-n عموماً از مشتقات فولرن مانند ۶-۶-فنیل -C₆₁- بوتیریک متیل استر^۱ پرلین دای ایمید^۲ حاصل می شوند [۴]. همان طور که در شکل ۲ (الف) نشان داده شده است لایه ی فعال در سلول های خورشیدی پلیمری بین یک آند شفاف (عمدتاً ITO) و یک کاتد فلزی ساندویچ می شود. به منظور بهینه سازی عملکرد سلول خورشیدی پلیمری مواد موجود در لایه ی فعال متشکل از دهنده و پذیرنده ی الکترون با یکدیگر مخلوط می شوند؛ این کار باعث افزایش سطح تماس دو ماده می شود. در نتیجه حاملان بار بیشتری به مرز مشترک این دو ماده خواهند رسید که باعث بهبود عملکرد و راندمان سلول خورشیدی پلیمری خواهد شد. به این نوع از سلول خورشیدی، سلول خورشیدی پلیمری با اتصالات ناهمگون توده ای^۵ گفته می شود. همان گونه که در شکل ۲ (ب) نشان داده شده است در سلول های خورشیدی پلیمری برخورد نور به پلیمر دهنده ی الکترون باعث انتقال الکترون از اوربیتالهای مولکولی HOMO^۶ به اوربیتالهای مولکولی LUMO می شود که نتیجه ی آن ایجاد حفره در سطح HOMO است. زوج الکترون-حفره که به اکسایتون معروف است به مرز دو ماده ی دهنده و پذیرنده ی الکترون حرکت کرده و در آنجا به الکترون ها و حفره های آزاد تفکیک می شوند. الکترون ها نیز به سطح LUMO در ترکیب پذیرنده الکترون منتقل می شوند. به دلیل تحرک کم حاملان بار و جمع آوری ناکارآمد الکترون ها و حفره ها و همچنین به دلیل ضخامت لایه ی فعال و دور بودن الکتروود جمع آوری کننده از آن، بازده و کارایی سلول های خورشیدی پلیمری معمولاً کم است. به همین دلیل یک لایه ی اضافی تحت عنوان لایه ی انتقال دهنده ی الکترون به این ساختارها اضافه می شود. نقش این لایه کاهش میزان باز ترکیب الکترون ها و حفره های تولید شده در لایه ی فعال و افزایش راندمان سلول خورشیدی پلیمری می باشد. اکسیدهای رسانای شفاف از رایج ترین مواد استفاده شده به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون در سلول های خورشیدی پلیمری به شمار می روند. ZnO به علت تحرک الکترونی بالا، قیمت مناسب، روش های سنتز آسان، امکان ایجاد ابعاد مختلف در حین سنتز، عبور بالا در ناحیه مرئی و رسانایی الکتریکی بالا گزینه ی مناسبی برای استفاده در سلول های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون است [۶]. در ادامه به معرفی ZnO و تاثیر آن به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون بر پارامترهای فتوولتایی سلول های خورشیدی پلیمری پرداخته شده است.

^۱ Lowest Unoccupied Molecular Orbital
^۲ Wurtzite
^۳ Vertical Nanorod
^۴ Nanowire
^۵ Nanoring
^۶ Nanotube
^۷ Nanocomb

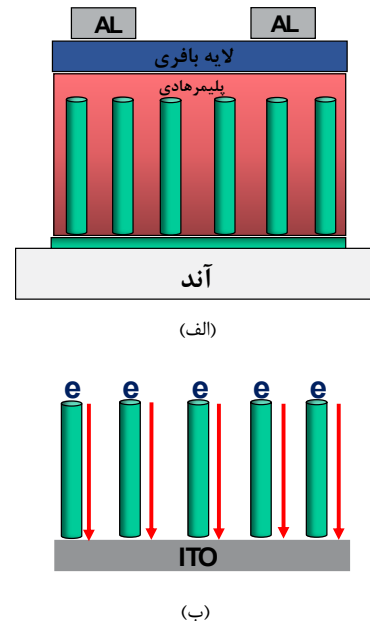
^۱ Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)
^۲ Poly(diketopyrrolopyrroloetherthiophene) (PDPPP3T)
^۳ [6,6]-phenyl- C61-butyrac acid methyl ester (PCBM)
^۴ Perylene di Imide (PDI)
^۵ Bulk Heterojunction (BHJ)
^۶ Highest Occupied Molecular Orbital



بازده برابر با ۳/۸٪ است. دستگاه B بدون لایه ی ZnO جریان اتصال کوتاه ۴/۲۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، پتانسیل مدار باز ۰/۸۱ ولت و فاکتور پرشدگی ۳۹ را نشان داد که معادل با بازده تبدیل انرژی ۱/۶۷٪ است. بازده مشاهده شده برای دستگاه دارای لایه ی ZnO افزایش ۲ برابری را نسبت به دستگاه بدون لایه ی ZnO از خود نشان داد. بنابراین لایه ی ZnO نقش مهمی به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون در افزایش بازده سلول های خورشیدی پلیمری با ساختار معکوس ایفا می کند.



طرحی از یک سلول خورشیدی پلیمری همراه با نانو میله های عمودی اکسید روی و مسیلهای ممکن برای انتقال الکترون ها نشان داده شده است.



شکل ۳ سلول خورشیدی پلیمری همراه با نانومیله های عمودی اکسید روی به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون: (الف) مسیر های ممکن انتقال الکترون: (ب)

۴- تأثیر لایه ZnO به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون بر عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری

شکل ۴ سطوح انرژی لایه های به کار رفته در سلول خورشیدی پلیمری با ساختار معکوس (ZnO به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون به کار رفته است): (الف) منحنی جریان - ولتاژ دو دستگاه A و B: (ب) [۹].

در مطالعه دیگری در سال ۲۰۱۰ لایه ای از ZnO با ضخامت های مختلف از ۰/۱ تا ۱۰۰ نانومتر برای بررسی اثر ضخامت اکسید روی بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری بررسی شد. ساختار سلول خورشیدی پلیمری نهایی به صورت glass/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag بود [۱۰] که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است. منحنی های جریان - ولتاژ سلول های خورشیدی پلیمری ساخته شده با ضخامت های مختلفی از ZnO در شکل ۵ (ب) آمده است.

تاکنون مطالعات گسترده ای در زمینه ی استفاده از اکسید روی در سلول های خورشیدی پلیمری انجام شده است. در سال ۲۰۱۰ یک لایه ی نازک از ZnO توسط یانگ و همکارانش به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی پلیمری با ساختار معکوس استفاده شد [۹]. لایه نازک ZnO توسط محلولی که از روش سل-ژل تهیه شده بود بر روی ITO پوشش داده شد. همچنین لایه ای از PSiF-DBT:PCBM به عنوان لایه ی فعال بر روی ZnO قرار گرفت. لایه ای از MoO₃ به عنوان لایه ی انتقال دهنده حفره و لایه ای از طلا بر روی لایه های قبل قرار گرفتند. در این تحقیق دو نوع دستگاه یکی دارای لایه ZnO (A) و دیگری فاقد آن (B) به ترتیب با ساختارهای ITO/ZnO/PSiF-DBT:PCBM/MoO₃/Al و ITO/PsiF-DBT:PCBM/MoO₃/Au مورد بررسی قرار گرفتند. سطوح انرژی سلول خورشیدی پلیمری با ساختار معکوس و همچنین منحنی جریان - ولتاژ دو دستگاه A و B در شکل ۴ (الف و ب) نشان داده شده است. دستگاه A دارای لایه ی ZnO جریان اتصال کوتاه ۵/۰۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، پتانسیل مدار باز ۰/۹۲ ولت و فاکتور پرشدگی ۶۰۳ را نشان داد که نتیجه آن

۱Open circuit voltage (V_{oc})
۲Fill Factor (FF)

1. Short circuit current density (J_{sc})

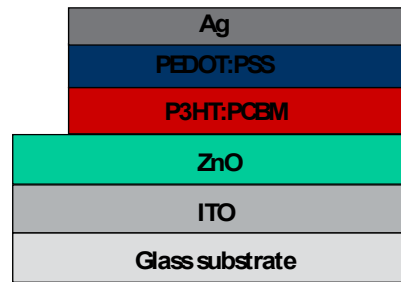


جدول ۱ پارامترهای فتوولتایی مربوط به سلول خورشیدی پلیمری با ساختار معکوس حاوی ZnO و سلول خورشیدی پلیمری شاهد حاوی ITO [۱۰].

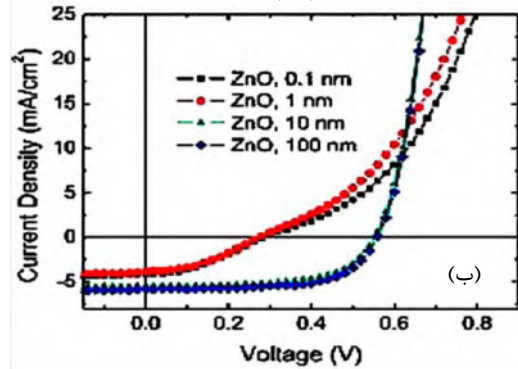
نوع سلول خورشیدی پلیمری	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
سلول خورشیدی با لايه ZnO	۵۸۸	۸/۷	۶۴	۳/۲۳
سلول خورشیدی شاهد با لايه ITO	۵۸۳	۷/۹	۵۴	۲/۷۷

بعد از آن که مشخص شد وجود لايه ي ZnO در ساختار سلول خورشیدی پلیمری باعث بهبود عملکرد آن می شود، مطالعات بسیاری در زمینه ي روش های لايه نشانی آن به منظور پوشش هرچه بهتر این لايه در ساختار سلول خورشیدی پلیمری انجام شد. در سال ۲۰۱۲ سه روش شامل پوشش دهی چرخشی (spin coating)، پوشش از طریق اسپری (spray coating) و پوشش دهی به وسیله اسپاترینگ (sputtering) توسط یانگ-جین و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۱۱]. شکل شماتیک روش اسپری در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است. در این مطالعه از مخلوط پلیمری P3HT:PCBM به عنوان لايه ي فعال و از پلیمر PEDOT:PSS به عنوان لايه ي ای برای انتقال حفره ها استفاده شد. سه روش مختلف پوشش دهی برای لايه نشانی لايه ZnO به عنوان لايه ي انتقال دهنده الکترون مورد استفاده قرار گرفت. سرانجام پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی پلیمری مورد ارزیابی قرار گرفتند. منحنی جریان - ولتاژ سلول های خورشیدی پلیمری زیر تابش نور شبیه ساز خورشید با شدت ۱۰۰ میلی وات بر سانتی متر مربع اندازه گیری شد.

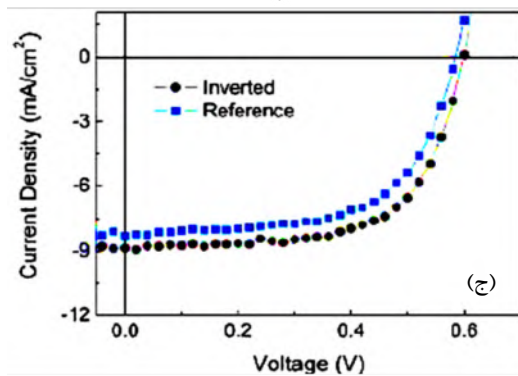
شکل ۶ (ب) منحنی جریان - ولتاژ سلول های خورشیدی پلیمری بر مبنای سه روش پوشش دهی چرخشی، پوشش از طریق اسپری و پوشش اسپاترینگ را نشان می دهد. سلول خورشیدی پلیمری با لايه ای از ZnO که به روش پوشش دهی با اسپری لايه نشانی شده بود، جریان اتصال کوتاه ۹/۶۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، پتانسیل مدار باز ۰/۶ ولت و بازده ۳/۱۷٪ را نشان داد. این نتایج با نتایج حاصل از سلول خورشیدی پلیمری ساخته شده با روش پوشش دهی چرخشی (جریان اتصال کوتاه ۹/۶۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، پتانسیل مدار باز ۰/۵۸ ولت و بازده ۳/۱۲٪) و سلول خورشیدی پلیمری ساخته شده با روش اسپاترینگ (جریان اتصال کوتاه ۱۰/۰۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، پتانسیل مدار باز ۰/۶ ولت و بازده ۳/۱۵٪) قابل مقایسه است. این نتایج نشان داد که لايه نشانی اکسید روی از طریق اسپری می تواند برای ساخت سلول های خورشیدی پلیمری در مقیاس بزرگ و با کارایی بالا مورد استفاده قرار گیرد. شکل ۶ (ج) منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی پلیمری با ضخامت های مختلفی از ZnO به روش پوشش دهی با اسپری را نشان می دهد. از آن جایی که ضخامت لايه ZnO نقشی اساسی در عملکرد سلول خورشیدی دارد، با افزایش ضخامت لايه ZnO از ۴۰ تا ۱۶۰ نانومتر بازده تبدیل انرژی از ۳/۱۷٪ به ۱/۹۷٪ کاهش یافت.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵ ساختار سلول خورشیدی پلیمری با ساختار معکوس متشکل از ZnO به عنوان لايه ي انتقال دهنده الکترون: (الف) منحنی جریان - ولتاژ سلول های ساخته شده با ضخامت های مختلف اکسید روی: (ب) مقایسه منحنی جریان - ولتاژ سلول شاهد دارای لايه ITO و سلول دارای لايه ZnO: (ج) [۱۰].

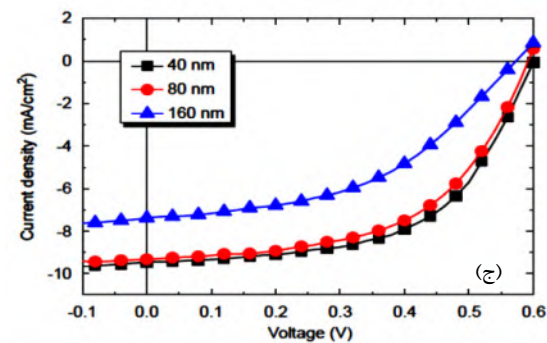
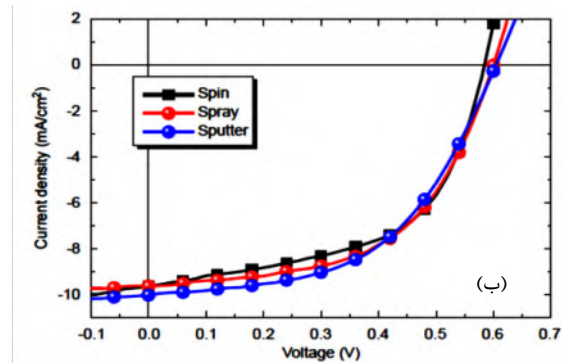
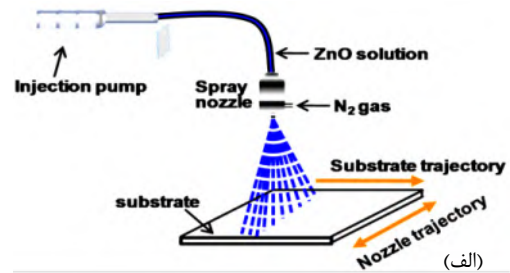
با بررسی پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی پلیمری مشخص شد که بیشترین پتانسیل مدار باز (۰/۵۶ ولت) و جریان اتصال کوتاه (۶ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) مربوط به دستگاه ساخته شده با لايه ي ZnO به ضخامت ۱۰۰ نانومتر است که منجر به بازده ۳/۲۳٪ شد. بعد از مشخص شدن ضخامت بهینه از لايه ي اکسید روی، دستگاه بهینه ي ساخته شده با سلول خورشیدی متشکل از ITO تحت عنوان سلول شاهد با ساختار خورشیدی متشکل از ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al مورد مقایسه قرار گرفت. همانطور که در منحنی جریان - ولتاژ این دو دستگاه در شکل ۵ (ج) نشان داده شده است، اضافه شدن لايه ي ZnO با ضخامت ۱۰۰ نانومتر باعث بهبود پارامترهای فتوولتایی و راندمان سلول خورشیدی پلیمری نسبت به ساختار شاهد شده است. نتایج عددی این پارامترها در جدول ۱ آورده شده است.



انتقال الکترون ها به الکتروود جمع آوری کننده را چندین برابر نسبت به مکانیسم انتقال تصادفی الکترون ها، افزایش می دهد. در نتیجه احتمال باز ترکیب الکترون ها با حفره ها کاهش می یابد و در نهایت منجر به افزایش بازده و کارایی سلول خورشیدی پلیمری می گردد. در سال ۲۰۱۴ یک تیم تحقیقاتی از دانشگاه تایوان نانو میله های اکسید روی را در ساختار سلول خورشیدی پلیمری به کار بردند و با سلول شاهد (سلول خورشیدی بدون نانو میله) مورد مقایسه قرار دادند. همچنین این تیم تحقیقاتی اثرات افزایش طول نانو میله های اکسید روی بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری را مورد ارزیابی قرار دادند [۱۲]. شکل شماتیک سلول خورشیدی پلیمری این گروه تحقیقاتی در شکل ۷ (الف) نشان داده شده است. در این مطالعه نانو میله های اکسید روی به روش هیدروترمال رشد داده شدند و در ساختار سلول پلیمری به کار برده شدند. تصویر SEM نانومیله های ZnO سنتز شده به روش هیدروترمال در شکل ۷ (ب) آورده شده است. همچنین جدول ۲ مقادیر عددی پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی پلیمری بدون نانومیله با سلول خورشیدی دارای نانو میله های ZnO را نشان می دهد.

جدول ۲ مقایسه ی پارامترهای فتوولتایی سلولهای خورشیدی پلیمری با و بدون نانومیله ZnO

نوع سلول خورشیدی پلیمری	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
سلول خورشیدی بدون نانومیله اکسید روی	۷۸۸	۱۳/۵	۵۰/۵	۵/۴۰
سلول خورشیدی با نانومیله اکسید روی	۷۴۶	۱۷	۵۷/۹	۷/۳۴



شکل ۶ شکل شماتیک از لایه نشانی ZnO با روش اسپری: (الف) منحنی جریان - ولتاژ سلولهای خورشیدی پلیمری با پوشش لایه ZnO به سه روش چرخشی، اسپری و اسپراتینگ: (ب) منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی پلیمری با ضخامت های مختلف از ZnO به روش اسپری: (ج) [۱۱].

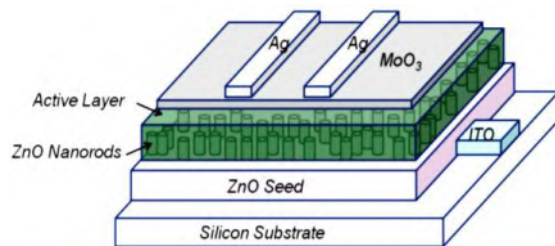
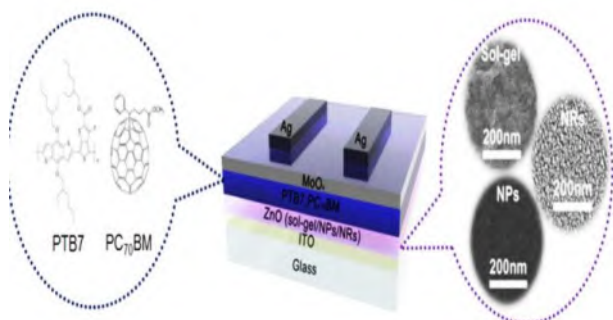
همان گونه که ذکر شد یکی از خواص منحصر به فرد اکسید روی امکان تهیه آن با ریخت شناسی های مختلف و ویژگی های متفاوت است. در ادامه به بررسی تاثیر ریخت شناسی لایه ی ZnO به شکل نانومیله بر عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری پرداخته شده است.

۵- تأثیر نانو میله های ZnO به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون بر عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری

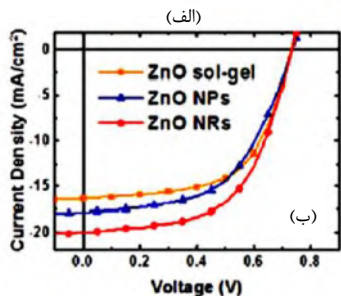
با مشخص شدن اثرات مثبت وجود اکسید روی در ساختار سلول های خورشیدی پلیمری، مطالعات بسیاری در زمینه ی کاربرد ریخت شناسی های مختلف آن در این دستگاه ها صورت پذیرفت. تاکنون بیشترین مطالعات در زمینه کاربرد نانو میله های ZnO انجام شده است. نانو میله های اکسید روی مسیر مستقیمی برای عبور الکترون ها از نقطه ی دریافت الکترون (لایه ی فعال) تا الکتروود جمع آوری کننده فراهم می کنند. این مسیر مستقیم سرعت

با افزایش مدت زمان رشد هیدروترمال، طول نانومیله ها افزایش خواهد یافت که در شکل ۷ (ج) تصاویر SEM آنها آورده شده است. به کارگیری نانومیله های جدید با طول بیشتر در ساختار سلول خورشیدی پلیمری، جریان اتصال کوتاه ۱۸/۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، پتانسیل مدار باز ۰/۷۳۳ ولت و فاکتور پرشدگی ۵۸ را نشان می دهد که منجر به بازده تبدیل انرژی ۷/۸ درصدی می شود. با افزایش طول نانو میله های ZnO بیشترین افزایش در جریان اتصال کوتاه مشاهده شد. این تغییر به علت افزایش سطح تماس بین پلیمر فعال و نانومیله های ZnO به علت افزایش طول نانو میله های آن رخ داده است. سطح تماس بیشتر باعث جمع آوری الکترون های بیشتری توسط نانو میله های ZnO شده و این امر منجر به تولید جریان اتصال کوتاه بیشتری می گردد.



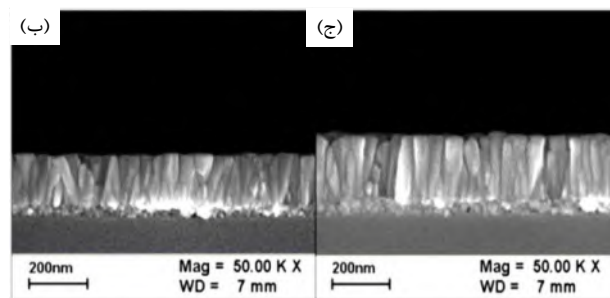


(الف)



(الف)

(ب)



(ب)

(ج)

شکل ۸ ساختار سلول خورشیدی پلیمری همراه با نوع پلیمرهای موجود در لایه ی فعال و لایه ی ZnO در ساختارهای مختلف شامل فیلم نازک، نانو ذره و نانو میله : (الف) منحنی جریان - ولتاژ سلول های خورشیدی پلیمری با سه ریخت شناسی متفاوت از ZnO : (ب) [۱۳].

با توجه به نتایج حاصل شده، مشخص شد که از بین سه ریخت شناسی مختلف استفاده شده، نانو میله های ZnO بیشترین اثر را بر افزایش راندمان سلول خورشیدی پلیمری از خود نشان می دهند. با توجه به تأثیر بسیار قابل توجه نانومیله های اکسید روی بر عملکرد نهایی سلول های خورشیدی پلیمری در ادامه به برخی از مهم ترین روش های سنتز این نانوساختارها اشاره شده است.

۶- روش های سنتز نانومیله های اکسید روی

تاکنون روش های مختلفی برای سنتز نانو میله های اکسید روی استفاده شده است. هرکدام از این روش ها دارای معایب و مزایایی می باشند. در این قسمت چند روش از مهم ترین روش های سنتز نانو میله های اکسید روی به طور خلاصه توضیح داده شد.

۶-۱- روش هیدروترمال

در این روش قبل از رشد نانو میله های ZnO ابتدا یک لایه از ZnO بر روی زیر لایه پوشش داده می شود. این لایه به عنوان لایه ی بذر (هسته ی اولیه) برای رشد نانو میله های ZnO عمل می کند. این لایه نشانی توسط یکی از روش های اسپین کوتینگ، اسپاترینگ یا غوطه ور سازی صورت گیرد. محلول رشد شامل نیترات روی و هگزا متیلن تترا آمین با غلظتی مشخص است. زیر لایه در محلول رشد غوطه ور شده و دمای محلول به ۹۰ درجه سانتی گراد می رسد. فرآیند رشد می تواند از چندین دقیقه تا چندین ساعت به طول بیانجامد. شکل ۹ طرحی شماتیکی از روش هیدروترمال برای سنتز نانو میله های اکسید روی را نشان می دهد [۱۴].

شکل ۷ ساختار سلول خورشیدی پلیمری متشکل از نانو میله های ZnO: (الف) تصویر SEM نانومیله های ZnO با طول کمتر: (ب) تصویر SEM نانومیله های ZnO با طول بیشتر: (ج) [۱۲].

پس از تایید اثرات مثبت کاربرد ZnO به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری، در مطالعه ای در سال ۲۰۱۷ سه شکل مختلف از ZnO شامل فیلم نازک، نانو ذره و نانو میله در ساختار سلول خورشیدی پلیمری معکوس استفاده شد [۱۳]. شکل ۸ (الف) ساختار سلول خورشیدی پلیمری معکوس ساخته شده در این مطالعه را نشان می دهد. در این مطالعه از مخلوط PTB7 و PC70BM به عنوان لایه ی فعال و MoO3 به عنوان لایه ی انتقال دهنده حفره استفاده شد. لایه های مختلف ZnO استفاده شده در ساختار سلول خورشیدی در سمت راست تصویر نشان داده شده است. شکل ۸ (ب) منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی پلیمری با لایه های مختلف ZnO تحت تابش با 1.5 A.M را نشان می دهد. در جدول ۳ مقادیر عددی پارامترهای فتوولتایی سه دستگاه ساخته شده با لایه های اکسید روی با ریخت شناسی متفاوت آورده شده است.

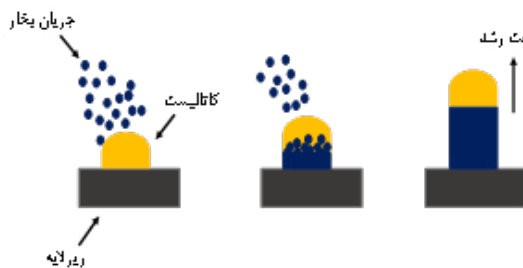
جدول ۳ پارامترهای فتوولتایی مربوط به سلول های خورشیدی پلیمری با سه نوع لایه ZnO به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون [۱۳].

لایه انتقال دهنده الکترون	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
فیلم نازک اکسید روی	۰/۷۳	۱۶/۳۲	۵۶	۷/۱۱
نانو ذرات اکسید روی	۰/۷۳	۱۷/۸۴	۵۷	۷/۴۳
نانو میله های اکسید روی	۰/۷۴	۲۰/۰۶	۵۹	۸/۳۸



۴-۶- روش بخار-مایع-جامد

در این روش ابتدا لایه ی نازکی از طلا به عنوان کاتالیست بر روی زیر لایه پوشش داده می شود. رشد نانو میله ها در داخل کوره ی افقی لوله ای شکلی انجام می شود. به این منظور پودر ZnO و گرافیت با نسبت جرمی یکسان در داخل بوتله و در مجاورت زیر لایه با پوشش طلا قرار می گیرند. دمای کوره تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد بالا می رود. گاز خنثی N₂ از سمتی که پودر قرار دارد وارد کوره می شود. بعد از اتمام فرآیند و سرد شدن زیر لایه، پوشش سفید رنگ مشاهده شده بر روی زیر لایه بیانگر نانومیله های ZnO تشکیل شده می باشد. در شکل ۱۱ به صورت شماتیک مکانیسم رشد بخار-مایع-جامد نشان داده شده است [۱۸].



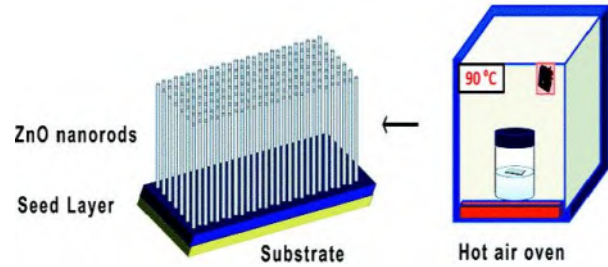
شکل ۱۱ مکانیسم رشد نانومیله های اکسید روی به روش بخار-مایع-جامد [۱۷].

۷- نتیجه گیری

در این مقاله ی مروری به معرفی اکسید روی به عنوان یکی از پرکاربردترین اکسیدهای رسانای شفاف پرداخته شد. این ترکیب به علت تحرک الکترونی بالا، قیمت کم، روش های سنتز آسان، امکان ایجاد ریخت شناسی های متنوع، عبور بالا در ناحیه ی مرئی نور خورشید و رسانایی الکتریکی بالا گزینه ی بسیار مناسبی برای استفاده در سلول های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون می باشد. از میان ریخت شناسی های متنوع، نانو میله های اکسید روی به علت ایجاد مسیرهای مستقیم برای عبور الکترون ها اثرات بهتری بر روی عملکرد و راندمان سلول های خورشیدی پلیمری بر جای خواهند گذاشت. در این مقاله ی مروری برخی از مهمترین پژوهش های اخیر در رابطه با کاربرد نانو میله های اکسید روی به عنوان لایه ی انتقال دهنده الکترون بر افزایش قابل توجه پارامترهای فتوولتایی در سلول های خورشیدی پلیمری نظیر جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، فاکتور پرشدگی (FF) و راندمان تبدیل انرژی (PCE) اشاره شده است.

۹-مراجع

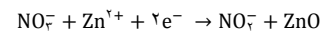
- [1] G. Hass, M. Francombe, and R. Hoffman, In Physics of Thin Films, Ch: JL Vossen, ed: Academic Press, New York, 1997.
- [2] D. Jayathilake and T. Nirmal Peiris, Overview on Transparent Conducting Oxides and State of the Art of Low-cost Doped ZnO Systems, *SF J Material Chem Eng I* (1), vol. 1004, 2018.
- [3] D. Mattox and V. Mattox, Review of transparent conductive oxides (TCO), in *Society of Vacuum Coaters*, 2007.
- [4] L. He and S. C. Tjong, Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 109, pp. ۱-۱۰۱, ۲۰۱۶.



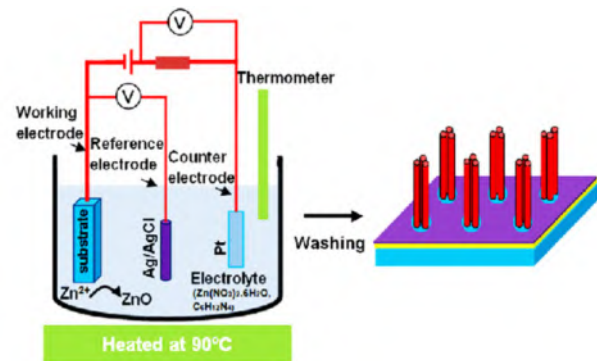
شکل ۹ طرحی شماتیک روش هیدروترمال برای سنتز نانومیله های اکسید روی [۱۴].

۲-۶- روش الکتروشیمیایی

ساز و کار تشکیل الکتروشیمیایی نانومیله های اکسید روی با کاهش یون های نیترات و تولید یون های هیدروکسید آغاز می شود که نتیجه ی آن تشکیل رسوب Zn(OH)₂ است [۱۵، ۱۶]. Zn(OH)₂ تولید شده به دلیل ناپایداری نسبت به دما به ZnO تبدیل می شود. واکنش کلی به صورت زیر است:



شکل ۱۰ به صورت شماتیک فرایند کلی تولید نانومیله های ZnO به روش الکتروشیمیایی را نمایش می دهد.



شکل ۱۰ طرح شماتیک از رشد الکتروشیمیایی نانومیله های اکسید روی [۱۵]

۶-۳- روش سل-ژل

روش سل-ژل از جمله متداولترین و پرطرفدارترین روش های شیمیایی جدید است که دانشمندان علم مواد آن را برای تهیه ی نانو مواد معدنی با مساحت مخصوص بالا مورد استفاده قرار داده اند [۱۷]. به طور کلی فرایند سل-ژل شامل انتقال سیستمی از یک فاز «سل» مایع به یک فاز «ژل» جامد است. یک روش معمول برای سنتز نانو میله های ZnO فرایند سل-ژل در دمای ۸۰-۹۰ درجه سانتی گراد است. در این روش محلول یک دهم مولار استات روی دو آبه تهیه و در شرایط محیطی هم زده می شود. سپس در حالی که محلول هم زده می شود محلول دو مولار پتاسیم هیدروکسید به صورت قطره قطره به آن اضافه می شود. پس از چند دقیقه محلول به ژل تبدیل شده و محلول سفید شیری رنگی مشاهده می شود. سرانجام مخلوط حاصل به مدت سه ساعت در دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی گراد و بدون هم زدن حرارت داده می شود.



- [5] R. Dilimulati, Physical modeling of organic solar cells: a Monte Carlo approach, 2013.
- [6] M. S. White, D. Olson, S. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley, Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer, *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 143517, 2006.
- [7] B. Seipel, A. Nadarajah, B. Wutzke, and R. Konenkamp, Electrodeposition of ZnO nanorods in the presence of metal ions, *Materials Letters*, vol. 63, pp. 736-738, 2009.
- [8] Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, pp. 829, 2004.
- [9] T. Yang, W. Cai, D. Qin, E. Wang, L. Lan, X. Gong, J. Peng, and Y. Cao, Solution-processed zinc oxide thin film as a buffer layer for polymer solar cells with an inverted device structure, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 7849-7853, 2010.
- [10] H. Cheun, C. Fuentes-Hernandez, Y. Zhou, W. J. Potscavage Jr, S. J. Kim, J. Shim, A. Dindar, and B. Kippelen, Electrical and optical properties of ZnO processed by atomic layer deposition in inverted polymer solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 20713-20718, 2010.
- [11] Y. J. Kang, K. Lim, S. Jung, D. G. Kim, J. K. Kim, C. S. Kim, S. H. Kim, and J. W. Kang, Spray-coated ZnO electron transport layer for air stable inverted organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, pp. 137-140, 2012.
- [12] S. K. Chang, P. Y. Ho, H. C. Lee, Y. C. Ho, Y. R. Hong, and C. F. Lin, Enhance carrier transport and efficiency by twice-growth ZnO nanorods in inverted polymer solar cells, in *Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 2014 IEEE 14th International Conference on, pp. 558-55, 2014.
- [13] J. W. Lim, D. K. Hwang, K. Y. Lim, M. Kang, S. C. Shin, H. S. Kim, W. K. Choi, and J. W. Shim, ZnO-morphology-dependent effects on the photovoltaic performance for inverted polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, pp. 28-32, 2017.
- [14] V. Gaddam, R. R. Kumar, M. Parmar, M. Nayak, and K. Rajanna, Synthesis of ZnO nanorods on a flexible Phynox alloy substrate: influence of growth temperature on their properties, *RSC Advances*, vol. pp. 89985-89992, 2015.
- [15] H. T. Pham, T. D. Nguyen, D. Q. Tran, and M. Akabori, Structural, optical and electrical properties of well-ordered ZnO nanowires grown on (1 1 1) oriented Si, GaAs and InP substrates by electrochemical deposition method, *Materials Research Express*, vol. 4, pp. 055002, 2017.
- [16] C. Yilmaz, U. Unal, Effect of Zn(NO₃)₂ concentration in hydrothermal-electrochemical deposition on morphology and photoelectrochemical properties of ZnO nanorods, *Applied Surface Science*, vol. 368, pp. 456-463, 2016.
- [17] K. S. Shankar and A. Raychaudhuri, Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 25, pp. 738-751, 2005.
- [18] S. Hejazi, H. M. Hosseini, and M. S. Ghamsari, The role of reactants and droplet interfaces on nucleation and growth of ZnO nanorods synthesized by vapor-liquid-solid (VLS) mechanism, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 455, pp. 303-307, 2008.

