

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

# سنتز و مشخصه‌یابی اکسیدهای فلزی قابل کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای

حدیث تربتیان

استاد راهنما:

دکتر محمدباقر رحمانی

بهمن ۱۳۹۴

تهدیه به

مادرم، آنکه آفتاب مهرش در آستان قلمم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد. با وجودی که در کنارم نیست اما دعای خیر او همیشه

همراهم بوده و هست. پدرم، که از رفارش محبت و از نگاهش صلابت را آموختم.

## سپاس

اکنون که بیاری خداوند متعال، این دوره پر خاطره از دوران تحصیل را به پایان رسانده ام، هر چند یاری آن نیست که لطف، محبت و بزرگواری کسانی را که در تمام دوران زندگی ام، همواره پشتوانه ام بودند، به تصویر بکشم، اما بر خود واجب میدانم از پدر مهربانم که با توجه به سختی های زیاد، همواره تکیه گاه من بودند همچنین برادر عزیزم که وجودش مایه دلگرمی من است صمیمانه سپاسگزارم.

فی الحال که افتخار آن را داشته ام در محضر ارزشمند و توانمند استاد ارجمندم دکتر محمدباقر رحمانی حاضر باشم تا به عنوان دانشجوی خوش اقبال از راهبانی ها، آموزه های ایشان به بهترین نحو بهره مند شوم، وقت آن است که تشکر و قدردانی خود را ثبت نمایم در ابتدای حاصل پژوهش که زیر نظر ایشان منتشر به کدگان آن بوده ام.

در پایان از کمک ها و راهبانی های آقای امیر لاج کمال تشکر و قدردانی را دارم. از خانم ها معصومه گل آرا، محبوبه اسکو و آقای سید حمید موسوی زاده، تامی دوستان و بھکارانم در آزمایشگاه که خطای سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشته اند و اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار دادند، همچنین از مسئول محترم آزمایشگاه آقای مهندس عسکری که در امور آزمایشگاه صمیمانه یاری و راهبانی کردید، سپاسگزار می باشم.

حدیث تربتیان

بهمین ۹۴

Email: torbatian\_h@yahoo.com

## تعهد نامه

اینجانب حدیث تربتیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تحت عنوان **سنتز و مشخصه‌یابی اکسیدهای فلزی قابل کاربرد در سلول‌های خور شیدی رنگدانه‌ای تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی** 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 صنعتی شاهرود» و یا «**Shahrood University of Technology**» 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.

امضای دانشجو

تاریخ: ۱۳۹۴/۱۱/۲۷

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. 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 نمی‌باشد.

## چکیده

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه (DSSC) در گروه سلول‌های خورشیدی نسل سوم قرار دارند. در این طبقه بندی لایه‌ی رنگدانه‌ای که جذب سطح نیم رسانای اکسید فلزی (فوتوآند) شده است نور خورشید را جذب می‌کند و یک الکترون را به نوار رسانش آن منتقل می‌کند. در این پایان‌نامه از دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) به عنوان اکسید نیم رسانای قابل کاربرد در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای به عنوان فوتوآند استفاده شده است. به این منظور لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  با دو روش اسپری پایرولیز و آبی-گرمایی رشد داده شده و ویژگی‌های مختلف آن‌ها بررسی شدند. این لایه‌ها در روش افشانه پایرولیز در دمای  $150^\circ\text{C}$  بر روی دو زیرلایه شیشه و شیشه پوشش داده شده با FTO (به عنوان لایه رسانا) لایه نشانی شدند. محلول اولیه برای افشانه پایرولیز از ماده اصلی تیتانیوم ایزوپروپوکساید و حلال ایزوپروپانول ساخته شد. نمونه‌ها با دو روش افشاندن پالسی و غیرپالسی و در دو حجم محلول ۲۰۰ و ۳۵۰ mL تهیه شدند. نتایج نشان داد که حالت پالسی از ر سانددگی بیشتر برخوردار است و با افزایش حجم ر سانددگی افزایش می‌یابد. آنالیز الگوی XRD نشان‌دهنده تشکیل فاز آناتاز با قله ترجیحی (۱۰۱) در هر زیرلایه در حجم ۳۵۰ mL است. در روش آبی-گرمایی لایه‌های نازک بر روی زیرلایه شیشه پوشش داده شده با FTO رشد داده شدند و از دو نوع ماده متفاوت تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) و تتراکلریدتیتانیوم ( $\text{TiCl}_4$ ) به عنوان پیش ماده اصلی محلول استفاده شد. رشد در سه دمای ۱۰۰، ۱۱۵ و  $130^\circ\text{C}$  انجام شد. با آنالیز XRD، در هر سه دمای آبی-گرمایی تشکیل فاز روتیل با راستای ترجیحی (۱۰۱) مشاهده گردید. همچنین اثر غلظت عامل پایدارکننده CTAB به عنوان سورفکتانت در دمای بهینه  $115^\circ\text{C}$  در غلظت‌های ۰.۳، ۰.۶ و  $13/5\text{ M}$  مطالعه شد. تصاویر FESEM نشان داد که با افزایش غلظت CTAB، ریخت‌شناسی سطح لایه نازک تغییر می‌کند به نحوی که تعداد نانو گل‌ها در سطح کم می‌شود. با این حال آنالیز الگوی XRD افزایش شدت پیک‌ها را تأیید می‌کند. لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  سنتز شده به وسیله‌ی طیف‌سنجی UV-Vis، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مشخصه‌یابی شدند. در این پایان‌نامه به ساخت و مشخصه‌یابی ویژگی‌های  $\text{TiO}_2$  برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای پرداخته شد.

**کلمات کلیدی:** سلول خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSC)، فوتوآند، دی‌اکسید تیتانیوم، اسپری پایرولیز، آبی-گرمایی

(هیدروترمال)، نانساختار، لایه نازک

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

[۱] تربتیان، حدیث؛ رحمانی، محمدباقر، (۱۳۹۴)، « بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسیدتیتانیوم برای بهبود عملکرد آن در سلول های خورشیدی رنگدانه ای»، نخستین کنفرانس ملی فیزیک نانو و فرامواد از شبیه سازی تا صنعت، ۲۳-۲۲ مهر ماه، دانشگاه فسا (شیراز).

[۲] « بررسی اثر افشاندن پالسی بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار  $\text{TiO}_2$ »، بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۸-۷ بهمن ماه ۱۳۹۴، دانشگاه دامغان (سمنان).



## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول: نسل های سلول های خورشیدی و اجزای آن

۲-۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱-۲	خورشید، انرژی و سلول های خورشیدی	۲
۳-۱-۵	سیستم های فوتوولتائیک	۵
۳-۱-۵	تاریخچه سلول های فوتوولتائیک	۵
۴-۱-۸	نسل اول سلول های فوتوولتائیک	۸
۵-۱-۹	نسل دوم سلول های فوتوولتائیک	۹
۶-۱-۱۰	نسل سوم سلول های فوتوولتائیک	۱۰
۷-۱-۱۶	بررسی اجزای یک سلول خورشیدی رنگدانه ای	۱۶
۷-۱-۱۶	نیم رسانای متخلخل	۱۶
۷-۱-۱۸	زیر لایه شفاف	۱۸
۷-۱-۱۹	رنگدانه	۱۹
۷-۱-۲۰	الکترولیت	۲۰
۷-۱-۲۰	الکترو گذاری	۲۰
۸-۱-۲۱	جمع بندی	۲۱

### فصل دوم: مطالعه نانوساختار های دی اکسید تیتانیوم و مروری بر مقالات

۱-۲-۲۴	مقدمه	۲۴
۲-۲-۲۵	ساختار بلوری $TiO_2$	۲۵

- ۳-۲ ویژگی‌های لایه‌های نازک رشد یافته به روش اسپری پیرولیزیز..... ۲۹
- ۱-۳-۲ بررسی دمای بازپخت در این فرآیند..... ۲۹
- ۴-۲ ویژگی‌های لایه‌های نازک رشد یافته به روش آبی-گرمایی ..... ۳۲
- ۱-۴-۲ بررسی پارامترها در روش آبی-گرمایی..... ۳۲
- ۲-۴-۲ بررسی تأثیری سورفکتانت بر روی مورفولوژی فوتوآند..... ۳۸
- ۵-۲ جمع‌بندی..... ۴۱

## فصل سوم: معرفی روش‌های مشخصه‌یابی

- ۱-۳ مقدمه..... ۴۴
- ۲-۳ تعیین مورفولوژی سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی..... ۴۴
- ۳-۳ مشخصه‌یابی ساختاری با پراش پرتو X..... ۴۵
- ۴-۳ مطالعه ویژگی‌های اپتیکی با روش طیف سنجی UV-vis..... ۴۷
- ۵-۳ کوره‌ی الکتریکی..... ۵۰
- ۶-۳ مقایسه چند روش لایه‌نشانی برای رشد نانو ساختارها ..... ۵۱
- ۷-۳ تهیه نانو ساختار به روش اسپری پیرولیزیز..... ۵۲
- ۱-۷-۳ جزئیات دستگاه اسپری پیرولیزیز..... ۵۳
- ۸-۳ لایه‌نشانی با استفاده از روش آبی-گرمایی (روش آبی-گرمایی)..... ۵۴
- ۹-۳ جمع‌بندی..... ۵۵

## فصل چهارم: نتایج تجربی سنتز نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم و بحث

- ۱-۴ مقدمه..... ۵۸
- ۲-۴ آماده‌سازی زیرلایه..... ۵۸
- ۳-۴ لایه‌نشانی با استفاده از روش افشانه پیرولیزیز ..... ۵۸

- ۵۸.....تهیه‌ی لایه‌ی رسانای شفاف (FTO) به روش افشانه پایرولیزیز.....۱-۳-۴
- ۵۹.....مطالعه خواص ساختاری نمونه توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD).....۲-۳-۴
- ۶۰.....مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ی رسانای شفاف (FTO).....۳-۳-۴
- ۶۱.....مطالعه خواص اپتیکی FTO.....۴-۳-۴
- ۶۳.....روش شستشوی لایه‌ی رسانای شفاف (FTO).....۵-۳-۴
- ۶۴.....۴-۴ لایه‌نشانی دی‌اکسیدتیتانیوم به روش افشانه پایرولیزیز.....
- ۶۴.....تهیه محلول جهت لایه‌نشانی دی‌اکسیدتیتانیوم.....۱-۴-۴
- ۶۶.....پارامترهای لایه‌نشانی در روش افشانه پایرولیزیز.....۲-۴-۴
- ۶۷.....۵-۵ بررسی اثر پالسی و غیر پالسی بر خواص فیزیکی لایه‌های  $TiO_2$ .....
- ۶۷.....مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD).....۱-۵-۴
- ۶۹.....مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها.....۲-۵-۴
- ۷۱.....مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....۳-۵-۴
- ۷۴.....۶-۶ بررسی تأثیر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک  $TiO_2$ .....
- ۷۵.....مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD).....۱-۶-۴
- ۷۶.....مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها.....۲-۶-۴
- ۷۹.....مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....۳-۶-۴
- ۸۱.....تهیه‌ی نمونه‌ها به روش آبی-گرمایی.....۷-۴
- ۸۲.....پارامترهای لایه‌نشانی در روش آبی-گرمایی.....۱-۷-۴
- ۸۳.....تأثیر افزودن سورفکتانت بر روند رشد لایه نازک  $TiO_2$  برای ساخت فوتوآند.....۸-۴
- ۸۴.....مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها.....۱-۸-۴
- ۸۶.....مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها.....۲-۸-۴
- ۸۸.....مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....۱-۸-۴
- ۸۹.....تأثیر دما بر روند رشد لایه نازک  $TiO_2$  برای ساخت فوتوآند با پیش ماده TTIP.....۹-۴

- ۹۰-۴-۹-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها.....
- ۹۲-۴-۹-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها.....
- ۹۶-۴-۹-۳ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....
- ۹۷-۴-۱۰-۱ تأثیر دما بر روند رشد لایه نازک  $TiO_2$  برای ساخت فوتوآند با پیش ماده  $TiCl_4$ .....
- ۹۸-۴-۱۰-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها.....
- ۹۹-۴-۱۰-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها.....
- ۱۰۱-۴-۱۰-۳ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....
- ۱۰۳-۴-۱۱-۱ تأثیر دما بر روند رشد لایه نازک  $TiO_2$  برای ساخت فوتوآند با پیش ماده  $TiCl_4$ .....
- ۱۰۴-۴-۱۱-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها.....
- ۱۰۵-۴-۱۱-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها.....
- ۱۰۷-۴-۱۱-۳ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها.....
- ۱۰۸-۴-۱۲ جمع‌بندی.....

## فصل پنجم: جمع‌بندی و پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی

- ۱۱۰-۵-۱ نتیجه‌گیری.....
- ۱۱۱-۵-۲ پیشنهادات.....
- ۱۱۳-۵-۳ منابع.....

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): طیف شار فوتون ورودی تحت AM1.5 در شدت تابش $1000 \text{ Wm}^{-2}$ .....	۴
شکل (۲-۱): نمونه‌ای از سلول خورشیدی سیلیکونی شکل.....	۹
شکل (۳-۱): سلول خورشیدی پلیمری .....	۱۱
شکل (۴-۱): سلول خورشیدی رنگدانه‌ای.....	۱۲
شکل (۵-۱): نمایش طرح کلی از ساختار و عملکرد اصل DSSC.....	۱۳
شکل (۶-۱): سلول خورشیدی هیبریدی رنگدانه‌ای.....	۱۴
شکل (۷-۱): سلول‌های خورشیدی پروسکایت از نظر بازده سرعت.....	۱۵
شکل (۸-۱): نمونه‌ای از ساختار سلول خورشیدی پرواسکایت.....	۱۵
شکل (۹-۱): رنگدانه‌هایی برپایه‌ی روتینیوم کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای .....	۲۰
شکل (۱-۲): ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم در فاز آناتاز.....	۲۷
شکل (۲-۲): ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم را در فاز روتیل.....	۲۸
شکل (۳-۲): نحوه‌ی آرایش هشت‌وجهی‌های $\text{TiO}_6$ در سه فاز روتیل، آناتاز و بروکیت.....	۲۸
شکل (۴-۲): الگوی XRD لایه نازک $\text{TiO}_2$ به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه.....	۳۰
شکل (۵-۲): الگوی XRD لایه نازک $\text{TiO}_2$ به روش اسپری پایرولیز.....	۳۱
شکل (۶-۲): الگوی XRD از زیرلایه FTO.....	۳۴
شکل (۷-۲): تصاویر FESEM لایه نازک نانوذرات تی‌تان‌یوم در فاز روتیل بر روی زیرلایه	
۳۵.. FTO	
شکل (۸-۲): تصاویر FESEM از لایه نازک $\text{TiO}_2$ در دمای $150^\circ\text{C}$ .....	۳۷
شکل (۹-۲): تصاویر FESEM نانومیل و نانوجل‌ها در لایه نازک $\text{TiO}_2$ .....	۴۰
شکل (۱۰-۲): الگوی پراش پرتو X در نانومیل و نانوجل لایه نازک‌های تهیه شده.....	۴۱
شکل (۱-۳): نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی.....	۴۵

- شکل (۳-۲): دورنمایی از دستگاه پراش پرتو ایکس ..... ۴۶
- شکل (۳-۳): دستگاه اسپکتروفوتومتر ..... ۴۸
- شکل (۳-۴): کوره الکتریکی ..... ۵۱
- شکل (۳-۵): (الف) دستگاه اسپری (Spray Coating) ..... ۵۳
- شکل (۴-۱): الگوی پرتو پراش ایکس نمونه لایه‌ی رسانای شفاف (FTO) در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۰
- شکل (۴-۲): ریخت‌شناسی سطح نمونه رسانای شفاف (FTO) ..... ۶۱
- شکل (۴-۳): درصد عبور نور از لایه FTO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ..... ۶۲
- شکل (۴-۴): طیف جذب نور از لایه FTO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ..... ۶۲
- شکل (۴-۵): محلول شفاف تهیه شده برای لایه‌نشانی  $\text{TiO}_2$  به روش افشانه پایرولیز ..... ۶۵
- شکل (۴-۶): نمایش شماتیک از فرآیند افشانه ..... ۶۶
- شکل (۴-۷): الگوی پرتو پراش ایکس نمونه‌های با دمای زیر لایه  $150^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۸
- شکل (۴-۸): تصاویر FESEM نمونه‌ها در حالت پالسی و غیرپالسی ..... ۶۹
- شکل (۴-۹): طیف عبور نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته در دو حالت پالسی و غیرپالسی ..... ۷۲
- شکل (۴-۱۰): طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته در دو حالت پالسی و غیرپالسی ..... ۷۳
- شکل (۴-۱۱): نمودارهای تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی ..... ۷۳
- شکل (۴-۱۲): الگوی پرتو پراش ایکس نمونه‌ها با دمای زیر لایه  $150^{\circ}\text{C}$  و بررسی حجم محلول ..... ۷۶
- شکل (۴-۱۳): تصاویر FESEM نمونه‌ها در بررسی پارامتر حجم محلول ..... ۷۷
- شکل (۴-۱۴): طیف عبور نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم ..... ۷۹
- شکل (۴-۱۵): طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته ..... ۸۰
- شکل (۴-۱۶): نمودارهای تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی ..... ۸۱
- شکل (۴-۱۷): الگوی پرتو پراش ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده پایدارکننده (CTAB) ..... ۸۵
- شکل (۴-۱۸): تصاویر FESEM برای نمونه‌های  $\text{C}_1$ ،  $\text{C}_2$ ،  $\text{C}_3$  بررسی غلظت‌های مختلف پایدارکننده ..... ۸۶
- شکل (۴-۱۹): خواص اپتیکی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  با پایدارکننده CTAB ..... ۸۸

- شکل (۴-۲۰): نمودار تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ )..... ۸۹
- شکل (۴-۲۱): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده اصلی TTIP در سه دما ..... ۹۱
- شکل (۴-۲۲): تصاویر FESEM برای نمونه‌های  $TTIP_{100}$ ،  $TTIP_{115}$  و  $TTIP_{130}$  ..... ۹۲
- شکل (۴-۲۳): روند "پوسته شدن" روی سطح لایه نازک  $TiO_2$  در دمای  $130^\circ C$ ..... ۹۴
- شکل (۴-۲۴): تصاویر FESEM برای نمونه‌ی در حال رشد در حین انجام واکنش..... ۹۵
- شکل (۴-۲۵): خواص اپتیکی لایه نازک  $TiO_2$  برای نمونه‌های  $TTIP_{100}$ ،  $TTIP_{115}$  و  $TTIP_{130}$ ..... ۹۶
- شکل (۴-۲۶): نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ )..... ۹۷
- شکل (۴-۲۷): ساختار شیمیایی دو ماده؛ (الف) TTIP، (ب)  $TiCl_4$ ..... ۹۷
- شکل (۴-۲۸): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده اصلی  $TiCl_4$  دمای فرآیند آبی-گرمایی..... ۹۸
- شکل (۴-۲۹): تصاویر FESEM برای نمونه‌های  $TiCl_{100}$ ،  $TiCl_{115}$  و  $TiCl_{130}$ ..... ۱۰۰
- شکل (۴-۳۰): طیف عبوری برای لایه نازک  $TiO_2$  با استفاده از ماده‌ی اصلی  $TiCl_4$ ..... ۱۰۲
- شکل (۴-۳۱): نمودار تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ )..... ۱۰۲
- شکل (۴-۳۲): محلول حاصل به روش آبی-گرمایی شفاف..... ۱۰۳
- شکل (۴-۳۳): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده  $TiCl_4$  دمای آبی-گرمایی..... ۱۰۵
- شکل (۴-۳۴): تصاویر FESEM برای نمونه‌های  $T_{100}$  و  $T_{115}$ ..... ۱۰۶
- شکل (۴-۳۵): خواص اپتیکی لایه نازک  $TiO_2$  برای نمونه‌های  $T_{100}$  و  $T_{115}$ ..... ۱۰۷
- شکل (۴-۳۶): نمودار تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ )..... ۱۰۸

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۳-۱): مقایسه چند روش لایه‌نشانی.....	۵۲
جدول (۴-۱): بررسی اثر پالسی و غیر پالسی به روش اسپری پیرولیزیز.....	۶۴
جدول (۴-۲): بررسی اثر حجم به روش اسپری پیرولیزیز.....	۶۴
جدول (۴-۳): مقادیر زاویه‌ای در فاز آاناتاز، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های PF و NPF از $TiO_2$ .....	۶۸
جدول (۴-۴): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.....	۷۴
جدول (۴-۵): مقادیر زاویه‌ای در فاز آاناتاز، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های $FV_{200}$ ، $FV_{350}$ و $GV_{350}$ از $TiO_2$ .....	۷۵
جدول (۴-۶): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.....	۸۰
جدول (۴-۷): بررسی اثر پایدارکننده (CTAB) به روش آبی-گرمایی.....	۸۲
جدول (۴-۸): بررسی اثر دما بر روی لایه نازک $TiO_2$ به روش آبی-گرمایی.....	۸۲
جدول (۴-۹): بررسی اثر دما بر روی لایه نازک $TiO_2$ به روش آبی-گرمایی.....	۸۳
جدول (۴-۱۰): بررسی اثر دما بر روی لایه نازک $TiO_2$ به روش آبی-گرمایی.....	۸۳
جدول (۴-۱۱): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۱۱) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه بیشینه و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های $C_1$ ، $C_2$ و $C_3$ از $TiO_2$ .....	۸۵
جدول (۴-۱۲): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.....	۸۹
جدول (۴-۱۳): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۱۱) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های $TTIP_{100}$ ، $TTIP_{115}$ و $TTIP_{130}$ از $TiO_2$ .....	۹۲
جدول (۴-۱۴): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.....	۹۷



- جدول (۴-۱۵): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۱۱) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های  $\text{TiCl}_{100}$ ،  $\text{TiCl}_{115}$  و  $\text{TiCl}_{130}$  از  $\text{TiO}_2$  ..... ۹۹
- جدول (۴-۱۶): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف ..... ۱۰۳
- جدول (۴-۱۷): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۱۱) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های  $\text{T}_{100}$  و  $\text{T}_{115}$  از  $\text{TiO}_2$  ..... ۱۰۴
- جدول (۴-۱۸): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف ..... ۱۰۸

## فصل اول

### نسل های سلول های خورشیدی و اجزای آن

## ۱-۱ مقدمه

از جمله بزرگترین چالش‌های پیش روی انسان در قرن اخیر جایگزینی منابع تجدیدپذیر به جای سوخت‌های فسیلی می‌باشد. روشن است که دسترسی به منابع انرژی تجدیدپذیر ماندگار که از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشند، برای توسعه‌ی یک جامعه جهانی پایدار ضروری خواهد بود. کارشناسان انرژی مورد نیاز جهان را از منابع تأمین کننده انرژی مصرفی به منظور حفظ رشد اقتصادی تا سال ۲۰۵۰، ۳۰ تراوات پیش‌بینی می‌کنند راه حلی را که می‌توان پاسخگوی این چالش دانست، استفاده از انرژی‌های پاک و رایگانی است که در دسترس تمام جهان قرار دارد [۱، ۲].

## ۱-۲ خورشید، انرژی و سلول‌های خورشیدی

خورشید به عنوان منبعی آشکار از انرژی پاک و ارزان در اختیار همگان قرار داده شده است. اکنون طبیعت از این انرژی همیشگی برای حفظ بقاء و نسل‌ها در تمام زندگی بر روی زمین استفاده می‌کند. انرژی خورشیدی علاوه بر انرژی توده‌ی هوا<sup>۱</sup> بزرگترین انرژی پتانسیل برای برآوردن نیاز جهانی در آینده به عنوان یکی از منابع انرژی تجدیدشونده می‌باشد.

از  $1/7 \times 10^5$  تراوات انرژی خورشیدی که به سطح زمین برخورد می‌کند، ارزش علمی انرژی خورشیدی به طور کلی در حدود ۶۰۰ تراوات تخمین زده می‌شود. بنابراین به بنظر می‌رسد استفاده از قدرت خورشید با فناوری‌های فتوولتائیک تنها پاسخ معقول و منطقی در مقیاس بزرگ به چالش انرژی باشد [۲، ۳]. خورشید نوری با طیف گسترده‌ای از طول موج‌های مختلف از اشعه‌ی ماوراءبنفش، نور مرئی و مادون قرمز را از خود ساطع می‌نماید. بیشینه مقدار نور مرئی (۶۰۰ nm)، طیفی مشابه یک جسم سیاه در دمای  $5760\text{ K}$  از خود نشان می‌دهد با این وجود تحت تأثیر شرایط جذب جوی و موقعیت خورشید

---

<sup>۱</sup> Air mass

می باشد. نور ماوراءبنفش تو سط ازن موجود در جو فیلتر می شود. آب و دی اکسید کربن به طور عمده نور مادون قرمز را در نقاطی که شیب آن در طیف های ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۹۰۰ نانومتر (توسط آب) و در طیف های ۱۸۰۰ و ۲۶۰۰ نانومتر (توسط دی اکسید کربن) جذب می نمایند. هنگامی که آسمان صاف و روشن باشد، حداکثر تابش به سطح زمین برخورد می کند، که در این حالت نور کوتاه ترین مسیر را از طریق هوا می پیماید. طول مسیر گذریافته، توده ی هوا یا حجم هوا<sup>۱</sup> نامیده می شود که با استفاده از رابطه ی (۱-۱) می تواند تقریبی محاسبه شود:

$$AM = \frac{1}{\cos \varphi} \quad (1-1)$$

که در آن  $\varphi$  زاویه ارتفاع خورشید می باشد.

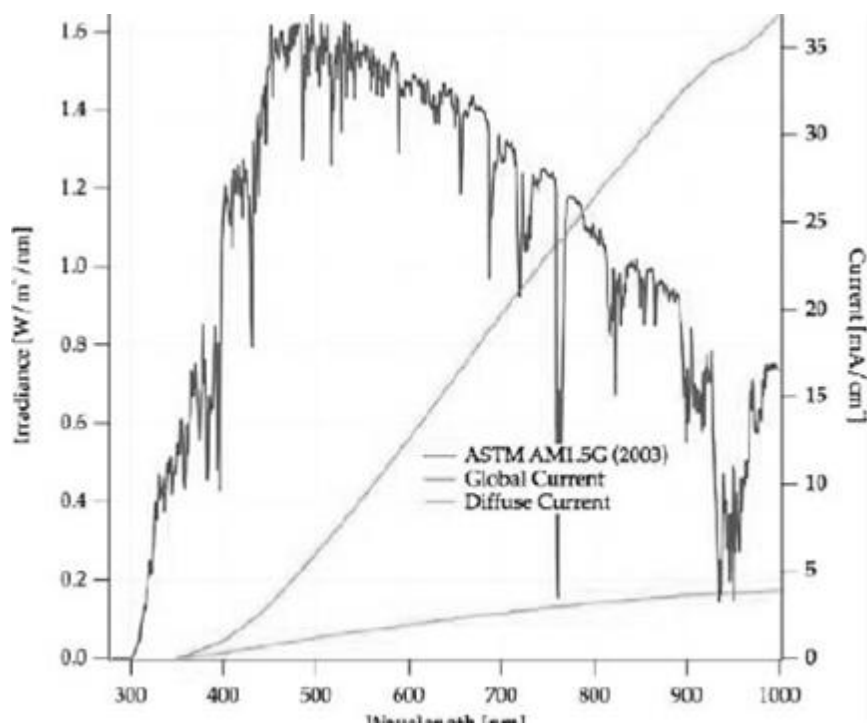
طیف استاندارد خورشیدی مورد استفاده برای اندازه گیری راندمان سلول های خورشید AM ۱/۵ می باشد که تحت زاویه ی  $\varphi = 42^\circ$  بدست می آید. این طیف به گونه ای نرمال می شود که شدت تابش یکپارچه شده ی آن به ازای واحد سطح برابر با هزار وات خواهد بود. این شدت تابش بسته به موقعیت خورشید، جهت گیری زمین و شرایط آسمان متفاوت است. تفاوت متمایز دیگر نور خورشید در نوع انتشار آن به صورت مستقیم و یا پراکنده می باشد. امواج انتشار یافته ی مستقیم نور می تواند متمرکز شود که باعث افزایش راندمان سلول های خورشیدی از طریق افزایش ولتاژ خروجی سلول خواهد شد. امواج انعکاس یافته ی نور ناشی از پراکندگی نور در جو می باشد. این بخش از امواج به طور متوسط بزرگتر از سایر امواج بوده و در عرض های جغرافیایی بالاتر و در مناطق قابل توجه پوشش آبردار بیشتر یافت می شوند [۴].

مواد با سطوح ناهموار مانند سلول های خورشیدی رنگدانه ای نسبت به مواد با سطوح کاملاً صاف برای امواج پراکنده ی نور مناسب تر هستند و حساسیت کمتری نسبت به وضعیت تابشی خورشید دارند. طیف تابش خورشیدی تحت شرایط AM ۱/۵ را می توان از منابع طیف های متفاوت بدست آورد [۵]. طیف نشان

---

<sup>۱</sup> Air mass

داده شده در شکل (۱-۱) شدت تابش خورشیدی را به عنوان تابعی از طول موج‌های مختلف نشان می‌دهد. در این نمودار برای یک سلول خورشیدی که تمام فوتون‌های ورودی زیر طول موج جذب خود را به جریان الکتریسیته تبدیل می‌کند، نشان داده شده است [۶].



شکل (۱-۱): طیف شار فوتون ورودی تحت AM 1.5 در شدت تابش  $1000 \text{ Wm}^{-2}$

به طور کلی بازدهی تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریکی ( $\eta$ )، برای یک سلول خورشیدی از طریق اندازه‌گیری  $J_{sc}$  چگالی جریان اتصال کوتاه،  $V_{oc}$  ولتاژ مدار باز، FF فاکتور پراکندگی، و  $P_{in}$  شدت نور تابش یافته بر سلول محاسبه می‌شود (معادله (۲-۱)).

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (1-2)$$

پارامتر پراکندگی می‌تواند مقادیر بین صفر و کمتر از یک را اختیار نماید و از طریق نسبت حداکثر توان سلول خورشیدی در هر واحد سطح تقسیم بر ولتاژ مدار باز و چگالی جریان اتصال کوتاه با توجه به معادله‌ی (۲-۱) قابل تعریف می‌باشد:

$$FF = \frac{P_{max}}{(J_{sc}V_{oc})} \quad (1-3)$$

در این رابطه  $P_{max}$  حداکثر توان سلول،  $V_{oc}$  ولتاژ خروجی و  $J_{sc}$  ولتاژ خروجی است که بهینه‌ی عملکرد سلول را نشان می‌دهد.

### ۳-۱ سیستم‌های فوتوولتائیک

منابع ولتاژ نوری (فوتوولتائیک) توانایی تولید برق با استفاده از یک راه پاک، آرام و قابل اعتماد را به مصرف‌کنندگان خود ارائه می‌دهند. در سیستم‌های فوتوولتائیک متشکل از سلول‌های فوتوولتائیک، انرژی نور مستقیماً و بدون بهره‌گیری از مکانیزم‌های متحرک به انرژی الکتریکی تبدیل می‌گردد. تغییر آرایش اوربیتالی الکترون‌ها و حفره‌های پیوندی، تحت تأثیر جذب نور خورشید ایجاد می‌شود. مقدار انرژی منتقل شده توسط فوتون‌های منفرد وابسته به فرکانس نور می‌باشد. الکترونی که تحت تأثیر فوتون قرار می‌گیرد می‌تواند تمام انرژی فوتون را کسب کند که این پدیده اثر فوتوولتائیک و اختلاف انرژی بین الکترون‌ها و حفره‌ها فوتوولتاژ نام دارد. به طور کلی در یک سیستم فوتوولتائیک، تبدیل نور به انرژی الکتریسیته در سه مرحله‌ی جذب نور، جدایش بار و تجمع بار انجام می‌گیرد. البته بایستی به این نکته اشاره کرد که مکانیسم انجام مراحل ذکر شده در سلول‌های خورشیدی مختلف با هم متفاوت است. راندمان کلی یک سلول خورشیدی به عملکرد سلول در هر کدام از این مراحل وابسته است [۷].

#### ۱-۳-۱ تاریخچه سلول‌های فوتوولتائیک

سیستم فوتوولتائیک برای اولین بار توسط یک فیزیکدان فرانسوی به نام الکساندر ادمونند بکرل در سال ۱۸۳۹ مطرح شد. وی توانست با مشاهده‌ی الکتروکلیرد پلاتین در مجاورت با الکترولیت که منجر به ایجاد ولتاژ تحت نور می‌شد، این پدیده را شناسایی کند. می‌توان گفت که در حدود ۵۰ سال بعد اولین

سلول خورشیدی واقعی توسط چارلز فزیتس با استفاده از اتصالات با پوشش نیمرسانا سلینیوم با لایه‌ای تقریباً شفاف و بسیار نازک از طلا ساخته شد. سلول ساخته شده بدست فزیتس بسیار ناکارآمد بود چرا که میزان بهره‌وری آن به کمتر از ۱٪ می‌رسید [۸]. در دهه‌های ۱۹۴۰ و ۱۹۵۰ شیوه‌ای برای رشد بلور سیلیکون، مرسوم به چوک رالاسکی طراحی شد و این امکان فراهم آمد تا سیلیکون مورد نیاز برای ساخت سلول خورشیدی در ابعاد مناسبی تهیه شود. سپس در سال ۱۹۵۴ این سلول خورشیدی سیلیکونی با تزریق ناخالصی توسط سه محقق آمریکایی دارپل چاپین، کالوین فولر و جی‌ال پیرسون توسعه یافت. در این سال سلول خورشیدی سیلیکونی، راندمان این سلول‌ها تا ۱۵٪ افزایش پیدا کرد [۸]. در اوایل دهه ۱۹۷۰ قیمت نفت به سرعت افزایش پیدا کرد و اهمیت نفت به عنوان منبع تأمین کننده انرژی بیش از پیش مشخص شد. بدین ترتیب تلاش برای یافتن یک منبع جایگزین آغاز گردید. این تلاش‌ها منجر به ارائه‌ی راهکارهای نحوه‌ی استفاده از سلول‌های خورشیدی بر روی زمین جهت تولید انرژی شد. به این ترتیب نسل‌های مختلفی از سلول‌های خورشیدی پدیدار گشت. نسل اول شامل سلول‌هایی با مقطع وسیع متشکل از موادی با کیفیت بسیار بالا هستند که از اتصالات نیمرساناهای نوع مثبت و منفی و عمدتاً از جنس سیلیکون تشکیل می‌شوند. اگرچه این سلول‌ها منجر به تولید انرژی زیاد می‌شوند، اما هزینه‌ی ساخت و تولید این سلول‌ها بالا می‌باشد. اساس کار سلول‌های نسل دوم همانند سلول‌های نوع اول است؛ اما نوع مواد مورد استفاده و روش لایه‌نشانی آن‌ها به گونه‌ای است که باعث کاهش جرم و در نتیجه هزینه نسبت به نسل می‌شوند.

نسل سوم سلول‌های خورشیدی، سلول‌های نانو ساختار رنگدانه‌ای می‌باشد که در اواخر قرن نوزدهم در ارتباط با اصول علم عکاسی به مرحله‌ی ظهور رسیدند. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای از انرژی و مکانیزم انتقال الکترون در فوتوسنتز طبیعی و امولسیون‌های هالید نقره‌ای حساس به رنگ که در امر عکاسی مورد استفاده واقع شده بود، الهام گرفته است [۹].

اولین سلول رنگدانه‌ای در سال ۱۹۷۶ توسط پروفیسور تسوبومورا و همکارانش از دانشگاه او ساکا

معرفی گردید. در این سلول با جایگزینی و استفاده از سطح صاف تک بلور دی‌اکسید تیتانیوم با لایه‌ی میکروبلور متخلخل به عنوان پوشش‌دهنده جهت لایه‌نشانی رنگدانه مساحت سطحی نیمرسانا و در نتیجه جذب نور افزایش یافت و در نتیجه فوتوجریان‌های بزرگتری حاصل شد. راندمان تبدیل انرژی در این نمونه از سلول‌ها در حدود ۲/۵٪ بود [۱۰]. پانزده سال بعد در سال ۱۹۹۱ پروفسور ارگان، گرتزل و همکارانش در آزمایشگاه فوتونیک اکول پلی تکنیک اوزان سوئیس به توسعه‌ی سلول خورشیدی با استفاده از ترکیب موفقیت‌آمیز الکترودهای نانوساختار و تزریق رنگدانه‌های مؤثر پرداختند. از این رو این سلول، سلول خورشیدی نانو ساختار رنگدانه‌ای نامیده شد [۹]. استفاده از نانوذرات متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم کارایی این سلول‌ها را از ۱٪ به ۷-۷/۱۲٪ افزایش داد [۱۰].

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای فرآیند جذب نور و روند جدایش بار را با به کارگیری حساس‌کننده و مورفولوژی نانوبلوری نیمرسانا با گاف انرژی پهن تسهیل می‌نمایند. مزایای استفاده از ساختارهای نیمه‌های و ذرات نانومتری شامل افزایش طول عمر حامل ناشی از افزایش سطح جذب مولکول‌های رنگدانه‌ای، افزایش پتانسیل اکسایش تولید الکترون و حفره ناشی از افزایش مؤثر گاف انرژی می‌باشد. با توجه به گزارشات راندمان تبدیل ۸/۱۲٪، ۱۰/۱۰٪، ۱۰/۴۰٪ و ۹/۹۰٪ توسط مرکز تحقیقات انرژی هلند، اکول پلی تکنیک فدرال اوزان، شرکت شارپ و گروه آراکوا اعلام شده است [۱۱] [۱۲]. تلاش‌های بسیاری به طور مداوم به منظور بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای از سال ۱۹۹۰ آغاز گردید، تعداد بسیاری از اجزاء و پیکربندی‌های سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای توسعه یافته‌اند.

### تکنولوژی سیستم‌های فوتولتائیک

مواد به کار رفته در ساخت سلول‌های خورشیدی بر قابلیت‌های آن‌ها، از قبیل راندمان تبدیل، پایداری سلول و سایر پارامترهای مهم آن اثرگذار می‌باشد. به همین خاطر و به منظور بررسی ارتقاء سطح



تکنولوژی و مشاهده‌ی اینکه تا چه حد نسل‌های مختلف فوتولتائیک مورد استفاده قرار می‌گیرد، تقسیم‌بندی‌های گوناگونی در زمینه‌ی سلول‌های خورشیدی انجام می‌شود. در اینجا نوعی از این تقسیم‌بندی را که تا حدی بر اساس ترتیب زمان پیداش آن‌ها نیز می‌باشد ارائه می‌نماییم.

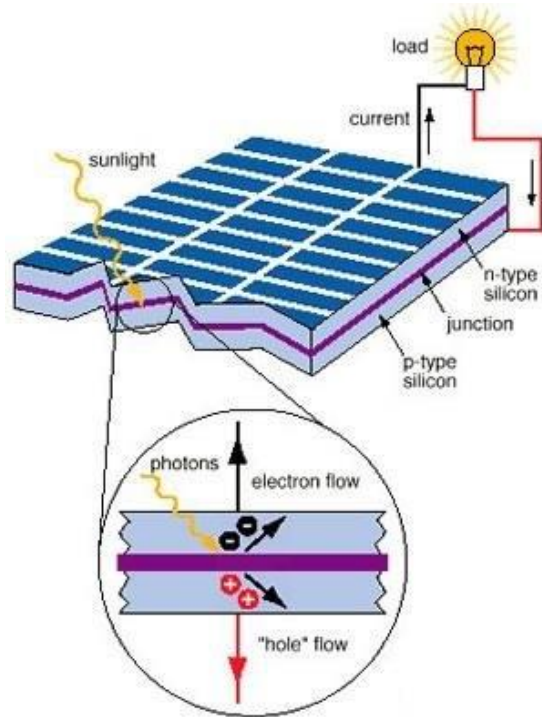
#### ۴-۱ نسل اول سلول‌های فوتولتائیک

نسل اول سلول‌های فوتولتائیک، سلول‌های خورشیدی سیلیکونی هستند. فناوری غالب در تولید تجاری سلول‌های خورشیدی به این نسل از سلول‌های فوتولتائیک باز می‌گردد، به گونه‌ای که بیش از ۸۶٪ از سهم بازار تولید سلول‌های خورشیدی را به خود اختصاص می‌دهند. این نوع سلول‌ها به طور معمول با استفاده از یک ویفر سیلیسکون بلوری ساخته می‌شوند که از یک منطقه‌ی بزرگ تک لایه‌ی دیودی با اتصال مثبت - منفی تشکیل شده است [۸]. سلول‌های خورشیدی سیلیکونی براساس اتصال بخش نیم‌رسانای مثبت - منفی جریان الکتروسیته تولید می‌کنند. (شکل (۱-۲-الف)) نمونه‌ای از سلول‌های خورشیدی سیلیکونی و (شکل (۱-۲-ب)) ساختمان طرح‌وار یک سلول خورشیدی سیلیکونی استاندارد را نشان می‌دهد. مشکل بزرگی که بر سر راه تولید سلول‌های سیلیکونی قرار دارد، هزینه‌ی زیاد تولید می‌باشد به طوری که ساخت ویفرهای سیلیکونی ۵۰٪ از هزینه‌های تولید یک پنل خورشیدی را به خود اختصاص می‌دهد. این خانواده از سلول‌های خورشیدی به دو دسته‌ی سیلیکون تک بلوری<sup>۱</sup> و سیلیکون بس بلوری<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند.

---

<sup>۱</sup> Single-crystal

<sup>۲</sup> Poly-crystal



شکل (۲-۱) ساختمان طرح‌وار یک سلول خورشیدی سیلیکونی استاندارد [۸]

## ۵-۱ نسل دوم سلول‌های فوتوولتائیک

نسل دوم سیستم‌های فوتوولتائیک به منظور کمتر نمودن هزینه مطرح شدند که شامل سلول‌های خورشیدی لایه نازک، ساخته شده از موادی از قبیل سیلیکون آمورف<sup>۱</sup>، تلوئورید کادمیم<sup>۲</sup> (CdTe) و دی‌سلنید گالیوم‌ایندیم‌مس<sup>۳</sup> (CIGS) می‌باشد. نیم‌رساناهای به کار برده شده در سلول‌های خورشیدی لایه نازک به دلیل ضریب جذب نوری بالاتر از سیلیکون به طور معمول در ضخامتی کمتر از یک میکرون پوشش داده می‌شوند، به طوری که ۱۰-۱۰۰۰ بار کمتر از پوشش سیلیکون در نسل اول سلول‌های خورشیدی است و بنابراین مقدار مواد به کار رفته بسیار کمتر می‌شود و در نتیجه هزینه‌ی ساخت کاهش

<sup>۱</sup> Silicon Amorphouse

<sup>۲</sup> Cadmium Telluride

<sup>۳</sup> Copper-Indium-Gallium-Selenide-Crystal

می‌یابد. در این نسل از سلول‌های فوتوولتائیک از روش لایه‌نشانی لایه نازک نازک بر روی نیمرسانا استفاده می‌شود. لایه‌نشانی لایه‌های نازک سیلیکون آمورف به عنوان زیرلایه‌های ارزان قیمت با استفاده از روش لایه‌نشانی پیشرفته‌ی شیمیایی در فاز بخار پلاسما انجام می‌پذیرد [۸].

## ۱-۶ نسل سوم سلول‌های فوتوولتائیک

تکنولوژی موجود در این نسل از سلول‌های خورشیدی متفاوت از سیستم‌های فوتوولتائیک نیمرسانا قبلی است. این نسل از سلول‌های خورشیدی متکی به اتصال مرسوم مثبت - منفی برای جداسازی حامل‌های بار برای تولید الکتریسیته نیستند. این نوع از سلول‌های خورشیدی شامل ساختارهای متنوعی است که به طور مختصر به معرفی آن‌ها خواهیم پرداخت.

سلول‌های خورشیدی نانو ساختار: مبتنی بر یک زیرلایه سیلیکونی با یک پوشش نانو ساختار می‌باشد. زیرلایه سیلیکون دارای ذرات کوچک نانوبلوری و با نقطه‌های کوانتومی<sup>۱</sup> می‌باشد که عبارتند از: نیمرسانا سلنید سرب<sup>۲</sup> (PbSe) و نیمرسانا تلورید کادمیم. سلول خورشیدی نقطه کوانتومی، نیمرسانا نانو ساختاری است که محدوده‌ی حرکت الکترون‌های نوار رسانش، نوار ظرفیت یا اکسیتون‌ها در سه جهت فضایی می‌باشد. در حال حاضر پتانسیل بسیار خوبی برای این سلول‌های خورشیدی وجود دارد [۸].

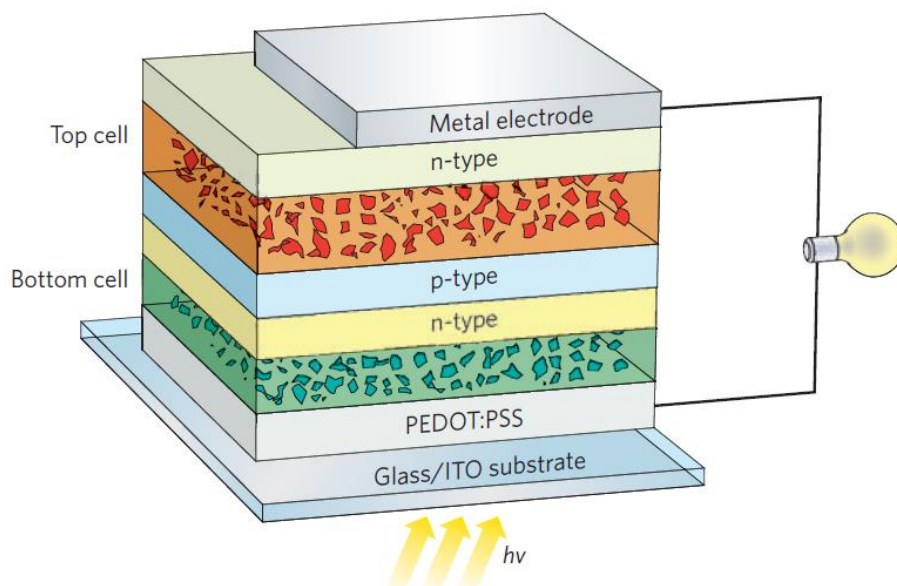
در سلول‌های خورشیدی پلیمری: توده‌ی اتصالات بین یک پلیمر و مولکول آلی به عنوان پذیرنده‌ی الکترون ایجاد می‌گردد. وزن سبک، قابلیت عرضه در بازار، ارزان قیمت بودن، انعطاف پذیر بودن و قابلیت طراحی در سطح مولکولی از جمله مزایای آن می‌باشد. در حال حاضر بهترین کارایی سلول‌های خورشیدی پلیمری

---

<sup>۱</sup> Quantum Dots

<sup>۲</sup> Lead Selenide

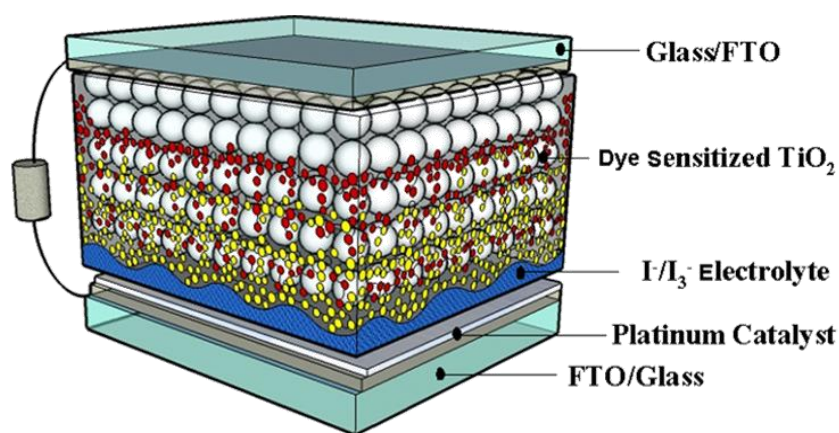
نزدیک به ۵٪ رسیده است. هزینه‌ی تولید تقریباً یک سوم فناوری سلول‌های خورشیدی سیلیکونی می‌باشد. (شکل (۳-۱)) [۸].



شکل (۳-۱): سلول خورشیدی پلیمری [۱۳]

سلول‌های خورشیدی فوتوالکتروشیمیایی: سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه بر پایه نانوساختار اکسید نیم‌رسانا یکی از مهم‌ترین سلول‌های خورشیدی نسل سوم می‌باشد که در سال‌های اخیر به علت سهولت در ساخت و کارایی مناسب مورد توجه قرار گرفته‌اند. این سلول‌ها بر اساس فرآیند فوتوالکتروشیمیایی کار می‌کنند که مدل شبیه‌سازی شده‌ای از فرآیند فوتوسنتز گیاهان می‌باشد. در این سلول‌ها عملکرد رنگدانه‌ای شیمیایی و طبیعی شباهت بسیاری به عملکرد کلروفیل گیاهان دارد، که توانایی جذب نور و انتقال انرژی از حالت پایه‌ی الکترونی به حالت تحریک شده‌ی آن را دارا هستند. یکی از مزیت‌های این نوع سلول خورشیدی این است که فرآیند جذب نور و جمع‌آوری بار، هر کدام به طور جداگانه انجام می‌پذیرد که این خود باعث افزایش کارایی آن‌ها می‌گردد. جدایی حامل‌های بار در سطح تماس بین رسانای یونی و رسانای الکترونی رخ می‌دهد. نکته‌ی مثبت دیگر درباره‌ی این سلول‌ها ساخت

آن‌ها با استفاده از مواد اولیه ارزان و با درصد خلوص پایین می‌باشد. اما ضعفی که در این سلول‌ها وجود دارد این است که در آن تنها بخش کوچکی از نور مرئی تأیید شده توسط نور خورشیدی جذب می‌شود (شکل (۴-۱)) [۸].

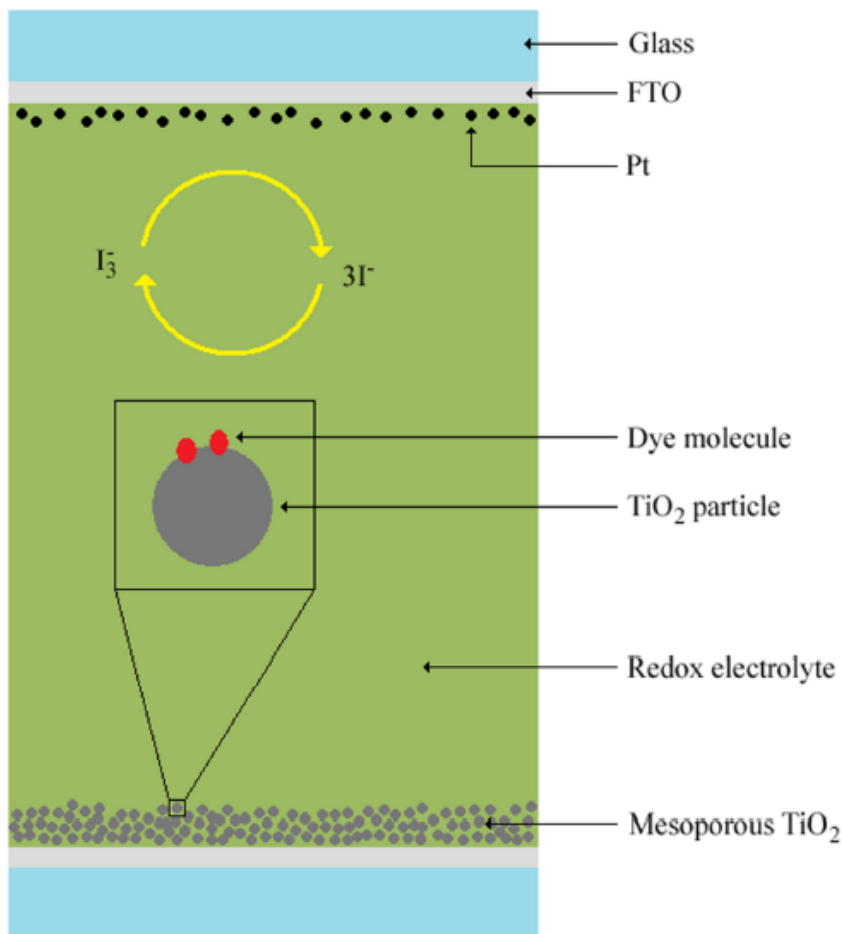


شکل (۴-۱): سلول خورشیدی رنگدانه‌ای [۱۳]

به صورت معمول سلول‌های خورشیدی از نیم‌رساناهایی مانند دی‌اکسیدتیتانیوم در فاز آناتاز و روتیل تهیه می‌شوند. عنصر کلیدی در عمل سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، تزریق بار است که از حالت‌های برانگیخته مولکول رنگدانه در سطح نانو ذره تا نوار رسانش اتفاق می‌افتد. برای اینکه که بازدهی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای افزایش پیدا کند گاف نواری و پتانسیل شیمیایی نانو ذره باید با دقت با رنگدانه هماهنگ شده باشد. اصل عملکرد نمادین سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. ساختار متداول شامل لایه نازک متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم است که ترکیبی از نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم است که با یکدیگر یک دست شده‌اند. نانوذرات مستقل دارای قطر ۱۰-۱۳nm و ضخامت لایه نازک حدود  $10\ \mu\text{m}$  است. معمول‌ترین رسانای شفاف<sup>۱</sup> FTO است که به عنوان الکترود استفاده می‌شود. رنگدانه به عنوان یک تک لایه روی لایه نازک متخلخل دی‌اکسیدتیتانیوم قرار می‌گیرد سپس مولکول‌های رنگدانه جذب

<sup>۱</sup> Fluorine Doped tin Oxide

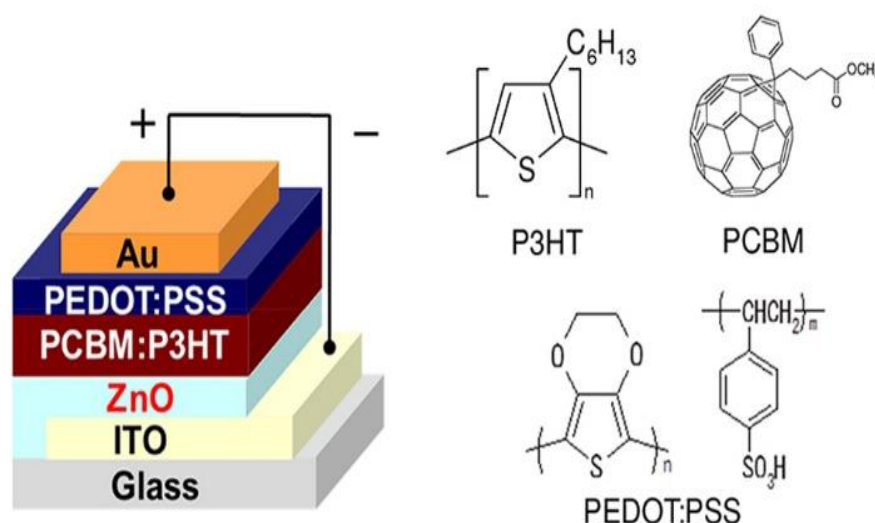
سطح نانو ذرات لایه نازک متخلخل دی‌اکسیدتیتانیوم می‌شوند. معمولاً این الکترولیت یک حلال طبیعی از یون  $I^-/I_3^-$  است. کاتد نیز از یک ساختار شیشه‌ای رسانا (FTO) و یک لایه نازک از خمیر پلاتین تشکیل شده است. اصول عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به شرح زیر است: تابش نور باعث تولید الکترون‌های برانگیخته در مولکول‌های رنگدانه می‌شود و این الکترون‌ها روی نوار رسانش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم قرار گرفته‌اند سپس رنگدانه اکسید شده توسط الکترون‌های جذبی از یدید در الکترولیت به حالت اول برمی‌گردد این فرآیند از اینکه الکترون‌های تزریقی به حالت اول بازگردند، جلوگیری می‌کند. در قسمت‌های بعد توضیحات بیشتری ارائه می‌گردد [۱۴].



شکل (۱-۵): نمایش طرح کلی از ساختار و عملکرد اصل DSSC. [۱۳]

## سلول‌های خورشیدی هیبریدی رنگدانه‌ای

در این نوع از سلول خورشیدی نیز فرآیند جذب نور و جمع‌آوری بار هر کدام به طور جداگانه انجام می‌شود. طراحی این سلول نیز مشابه سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است. تفاوت آن با سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای در نوع الکترولیت مورد استفاده می‌باشد که در این نمونه الکترولیت با یک پلیمر رسانا جایگزین شده است (شکل (۱-۶)) [۱۵].

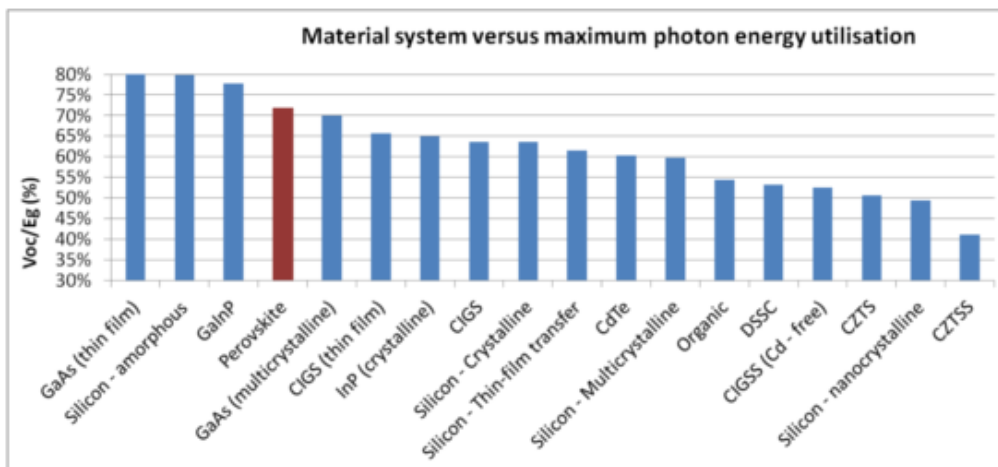


شکل (۱-۶): سلول خورشیدی هیبریدی رنگدانه‌ای [۱۴]

## سلول‌های خورشیدی پروسکایت

سلول‌های خورشیدی پروسکایت نوعی از سلول‌های خورشیدی است که شامل یک ترکیب پرواسکایتی در ساختارش است. پرواسکایت معدنی تشکیل شده از کلسیم، تیتانیوم و اکسیژن، به همین ترتیب یک ساختار پرواسکایتی می‌تواند از هر عنصری تشکیل شود. سلول‌هایی که انتظار می‌رود بازده تبدیل توان آنها تا ۲۰٪ افزایش یابد. نمودار کلیدی که نشان می‌دهد، چرا سلول‌های خورشیدی پروسکایت در مدت زمان کم (از سال ۲۰۱۲ تا کنون) انقدر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

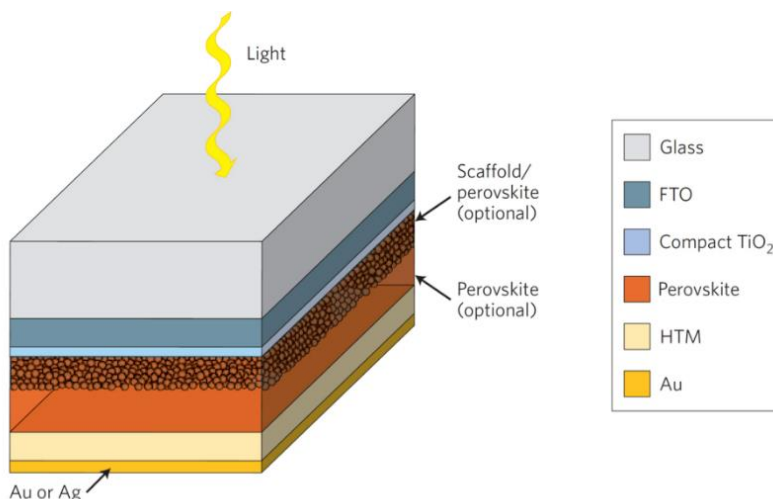
نمودار دوم ( شکل (۷-۱)) که در زیر نمایش داده شده است، مقایسه ولتاژ مدار باز نسبت به گاف نواری برای یک دسته از تکنولوژی‌هایی که در تقابل با پروسکایت‌ها هستند را نشان می‌دهد. برای سلول‌های خورشیدی آلی انرژی جذب شده تا ۵۰٪ هدر می‌رود. در حالی که برای سلول‌های خورشیدی پرواسکایتی میزان انرژی هدر رفته خیلی کمتر است.



شکل (۷-۱): نمودار نشان می‌دهد سلول‌های پرواسکایت سرعت تبدیل توان فوق‌العاده‌ای نسبت به انواع دیگر سلول‌های فتوولتائیک دارد.

استفاده از سرب در ترکیبات پرواسکایتی ایده‌آل نیست اما در مقایسه با آنچه که امروزه در

باتری‌های بر پایه‌ی سرب و کادمیم استفاده می‌شود بسیار ناچیز است [۱۶، ۱۷]. (شکل (۸-۱))



شکل (۸-۱): نمونه‌ای از ساختار سلول خورشیدی پرواسکایت [۱۵]



## ۷-۱ بررسی اجزای یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

بعد از آن که یک دید کلی در مورد نحوه‌ی عملکرد کلی این نوع سلول‌ها بدست آمد. وقت آن رسیده اجزای این سلول خورشیدی را دقیق‌تر مورد بررسی قرار دهیم.

### ۱-۷-۱ نیم‌رسانای متخلخل

در رنگدانه‌ها اصولاً یک یا چند سر آزاد OH قرار می‌دهند تا بتواند با  $TiO_2$  پیوند شیمیایی برقرار کند. بنابراین رنگدانه تنها سطح  $TiO_2$  را تشخیص می‌دهد. از طرفی در ساخت یک سلول بسیار مهم است که تنها یک لایه‌ی تک مولکولی از رنگدانه بر روی  $TiO_2$  قرار بگیرد. چرا که اگر چند مولکول رنگدانه روی همدیگر قرار گیرند بیرونی‌ترین رنگدانه نور را جذب کرده و تولید الکترون می‌کند اما نمی‌تواند این الکترون را به رنگدانه‌ای که بین خود و  $TiO_2$  قرار گرفته منتقل کند چون ترازهای این دو رنگدانه در یک سطح هستند. آن رنگدانه‌ی زیرین نیز که با  $TiO_2$  در تماس است در معرض تابش نور نیست. بنابراین اگر ضخامت لایه‌ی رنگدانه بیشتر از یک مولکول گردد. بازده سلول خورشیدی حاصل شده کاهش می‌یابد. حال تنها راهی که می‌توان با آن، این تک لایه بودن حفظ شود و هم زمان مولکول‌های بیش‌تری از رنگدانه را نیز جذب  $TiO_2$  کرد، افزایش سطح مؤثر  $TiO_2$  است. اگر این اکسید را به طور نانومتری متخلخل کنیم، سطح مؤثر آن تقریباً ۱۰۰۰ برابر می‌شود. این کلید ساخت سلولی با بازده بالا در سال ۱۹۹۱ توسط گرتزل و همکارانش بود [۱۸]. نیم‌رساناهای فراوانی تا به حال در ساخت سلول خورشیدی بررسی شده‌اند. مانند  $ZnO$ ،  $SnO_2$  اما تا به امروز بیش‌ترین بازده از  $TiO_2$  حاصل شده است [۱۹، ۲۰]. همان‌طور که گفته شد،  $TiO_2$  یک اکسید پایدار و غیر سمی با ضریب شکست بالا و بسیار پرکاربرد است: از رنگ‌های صنعتی گرفته تا خمیردندان و کرم ضد آفتاب از جمله کاربردهای آن است. این اکسید چندین شکل بلوری پایدار با نام‌های روتیل، آناتاز، بروکیت دارد که در فصل دوم به آن می‌پردازیم. گرچه فاز روتیل از نظر ترمودینامیکی پایدارترین فاز  $TiO_2$  است اما غالباً در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای از فاز آناتاز این

اکسید استفاده می‌شود چرا که این فاز، دارای گاف انرژی بیش‌تری است به نحوی که انرژی تراز رسانش و سطح فرمی آن بالاتر است. این باعث می‌شود که در یک سلول خورشیدی، ولتاژ مدار باز (Voc) سیستم که به تراز فرمی این اکسید بستگی دارد، افزایش پیدا کند. گاف انرژی  $\text{TiO}_2$  برای فاز آناز  $3/2\text{eV}$  و برای فاز روتیل  $3/0\text{eV}$  است. البته در فصل دوم بیش‌تر به خصوصیات  $\text{TiO}_2$  می‌پردازیم.  $\text{TiO}_2$  شکل‌های متفاوتی نیز دارد، برای مثال می‌توان به نانوذرات، نانو لوله‌ها و نانو سیم‌ها اشاره کرد. تا بدین جا به اهمیت این اکسید در جذب نور اشاره شد [۲۱]. اکسید روی نیز به علت ساختار مشابه تراز انرژی و تحرک الکترونی نسبتاً بالا به عنوان یکی از جایگزین‌های امیدوارکننده برای دی‌اکسیدتیتانیوم مطرح می‌شود. اکسید قلع نیز یکی دیگر از گزینه‌های جذاب و جالب برای جایگزینی دی‌اکسیدتیتانیوم می‌باشد که به علت تحرک بالا<sup>۱</sup> و شکاف انرژی<sup>۲</sup> حائز اهمیت است. شکاف باند اکسید قلع  $3/8\text{eV}$  است که حفره‌های اکسایشی<sup>۳</sup> کمتری در باند ظرفیت تحت تابش اشعه‌ی ماوراء بنفش دارد، در نتیجه میزان تخریب رنگدانه به صورت قابل توجه کاهش می‌یابد و پایداری سلول در دراز مدت بهبود پیدا می‌کند. تحرک الکترون اکسید قلع دردمای اتاق حدود  $100-200\text{ cm}^3/\text{Vs}$  اندازه گیری شده است. با این حال همواره عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر اساس اکسید قلع ضعیف‌تر از سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی دی‌اکسیدتیتانیوم است. از جمله تفاوت‌های دیگر اکسید قلع و دی‌اکسیدتیتانیوم می‌توان به پایین‌تر بودن نقطه‌ی ایزوالکتریک<sup>۴</sup> (بار خالص مولکول که تحت تأثیر PH محیط تغییر می‌کند) اکسید قلع اشاره داشت، اکسید قلع (PH ۴-۵) و دی‌اکسید تیتانیوم (PH ۶-۷) که مانع از جذب مولکول‌های رنگدانه‌ای با گروه‌های اسیدی کربوکسیل می‌شود.

---

<sup>۱</sup> High Mobility

<sup>۲</sup> Energy gap

<sup>۳</sup> Oxidative holes

<sup>۴</sup> Isoelectric

## ۱-۷-۲ زیر لایه شفاف

علاوه بر لایه نازک نیمرسانای اکسیدی، زیرلایه‌های رسانای شفاف نیز نقش مهمی را در عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ایفا می‌کند. این لایه‌های نازک به عنوان یک جمع‌کننده‌ی جریان و پشتیبان لایه‌های نیمرسانا در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای عمل می‌نمایند. دارای دو ویژگی مهم هستند که عبارتند از: شفافیت نوری بالا و مقاومت الکتریکی پایین که فرآیند انتقال الکترون را تسهیل می‌کند و اتلاف انرژی را نیز کاهش می‌دهد. لایه‌های نازک مواد نیمرسانای شفاف (TCO) مثل FTO (اکسید قلع آلاییده با فلورین)، ITO (اکسید ایندیم آلاییده با قلع) و ATO (اکسید قلع آلاییده با آنتیموان) به خاطر ترکیبی از خواص الکتریکی، نوری و شیمیایی مناسب، کاربرد وسیعی در زمینه‌های سلول‌های خورشیدی پیدا کرده است. لایه نازک‌های اکسید قلع آلاییده شده با فلورین<sup>۱</sup> در دمای اتاق، شفافیت خوب و مقاومت مناسبی از خود نشان می‌دهند، به طوری که آن‌ها را به صورت گسترده‌ای به عنوان اکسیدهای رسانای شفاف در زمینه‌ی دستگاه‌های اپتوالکترونیکی مورد استفاده قرار می‌دهند. می‌توان با موادی از جمله  $\text{SnCl}_2$ ،  $\text{SnSO}_4$ ،  $\text{SnCl}_4$  و غیره با استفاده از روش‌های مختلف مانند غوطه‌ور شدن یا اسپری پیرولیز سنتز را انجام داد. که هرچه مقاومت کمتر نشانه‌ی تراکم بزرگ حامل‌های آزاد است.

ساخت نمونه‌ی فوتوآند در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای شامل لایه‌نشانی و پخت لایه‌های دی اکسید تیتانیوم بر روی زیرلایه‌های رسانا در درجه حرارت بالا در حدود  $450^\circ\text{C}$  برای بهبود اتصالات الکتریکی می‌باشد [۱۸]. لایه نازک FTO یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن است و دارای میزان گذرده‌ی ۸۰-۷۰ درصد در محدوده‌ی طول موج مرئی در ضخامت ۷۵۰ nm می‌باشد که حدود ۱۰٪ کمتر از زیرلایه‌های ITO می‌باشد. مقاومت شیشه‌ای آلاییده شده با FTO کمتر از  $12 \Omega/\text{cm}^2$  است که در حدود ۲۰٪ پایین‌تر از زیرلایه شیشه‌ای پوشش داده شده با ITO می‌باشد. از دیگر تفاوت‌های این دو علاوه بر شفافیت و رسانایی،

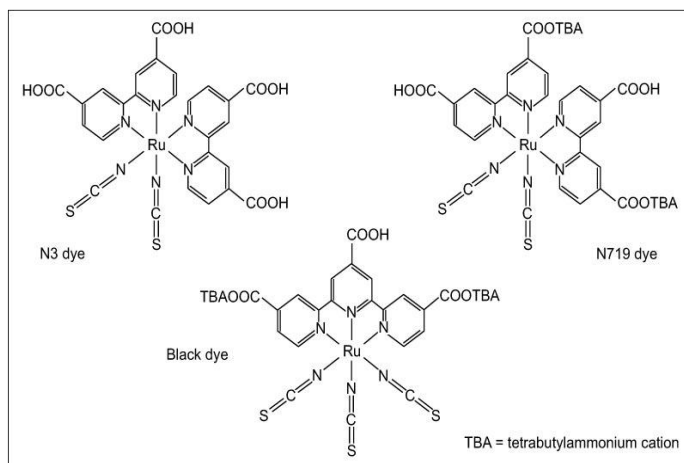
---

<sup>۱</sup> Fluorine

هزینه‌های صفحات شیشه‌ای FTO کمتر از یک سوم از هزینه‌های زیرلایه‌ی شیشه‌ای ITO میباشد [۲۲]. به تازگی لایه نازک‌های فوق‌العاده نازک گرافن به عنوان یک جایگزین برای ITO و FTO در ساختار سلول خورشیدی حالت جامد استفاده می‌شود. همان‌طور که توسط وانگ و همکارانش گزارش شده است که این لایه نازک گرافن بدست آمده از طریق کاهش اکسید گرافیت در سطح زیرلایه‌ها، رسانایی بالا و عبور بیش از ۷۰٪ را نشان می‌دهد [۲۳].

### ۱-۷-۳ رنگدانه

رنگدانه یکی از بخش‌های کلیدی سلول به کار می‌رود و شناخت جامع آن می‌تواند مفید باشد. هر رنگدانه باید دارای چندین خصوصیت باشد از جمله: طیف جذبی آن باید تمام ناحیه‌ی مرئی و ترجیحاً بخشی از نزدیک به فرو سرخ را پوشش دهد؛ باید بتواند با  $\text{TiO}_2$  پیوندهای شیمیایی قوی برقرار کند که این امر از طریق داشتن سرهای آزادی همچون  $\text{COOH}$  و  $\text{SO}_2\text{H}$  و غیره در رنگدانه‌های مختلف محقق می‌شود؛ اگر قرار است رنگدانه در مجاورت یک نیمرسانای نوع n مانند  $\text{TiO}_2$  قرار بگیرد، تراز برانگیخته‌ی رنگدانه باید بالاتر از تراز رسانش این نیمرسانا باشد. این اختلاف تراز دارای بهینه‌ای در حدود  $0.3 \text{ eV}$  است. رنگدانه برای بازسازی خود نیاز دارد تراز HOMO آن پایین‌تر از سطح انرژی الکتروولت باشد که بهتر است این اختلاف در حدود  $0.7 \text{ eV}$  باشد. نهایتاً رنگدانه باید در برابر نور، فرآیندهای الکتروشیمیایی و حرارتی پایدار باشد. یکی از معروف‌ترین گروه‌های رنگدانه‌ای، کمپلکس‌های فلزی می‌باشند. مخصوصاً کمپلکس روتینیوم که بهتر بازدهی را تا کنون برای سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به ارمغان آورده است [۲۴] (شکل (۱-۹)).



شکل (۹-۱): رنگدانه‌هایی بر پایه‌ی روتینیوم کاربردی در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای [۲۴]

#### ۴-۷-۱ الکترولیت

بعد از این که زیرلایه‌ی اکسیدی و رنگدانه معلوم شدند، وقت آن می‌رسد که الکترولیتی طراحی شود که بتواند با این اجزا و دیگر بخش‌های سلول در تعامل باشد. زمانی که گرتزل و اورگان در سال ۱۹۹۱ مقاله معروف خود را منتشر کردند [۱۸]، از الکترولیتی استفاده کردند که اکسایش-کاهش آن مواد حاوی ید یکبار منفی و سه بار منفی بود و آن را در ترکیبی از اتیل کربونات و استتینریل حل کردند. امروزه که بیش از سال از این مقاله می‌گذرد، هنوز هم این چنین ترکیبی یکی از مفیدترین الکترولیت‌ها به حساب می‌آید. انتخاب حلال‌ها باید به نحوی باشد که پایدار بوده و عمر مفید الکترولیت و سلول را بالا برند [۲۵]. با وجود این ملاحظات، بخش عمده‌ای از دلیل عمر مفید کوتاه سلول‌های رنگدانه‌ای متوجه الکترولیت است. الکترولیت‌ها بر سه دسته مایع، حالت جامد و نیمه جامد تقسیم می‌شوند [۲۶].

#### ۵-۷-۱ الکتروگذاری

به زیرلایه‌ی رسانایی که بر روی آن  $\text{TiO}_2$  و رنگدانه لایه‌نشانی شده است الکتروود آند می‌گویند. الکتروود دیگری که در هر سلول باید وجود داشته باشد و در ارتباط مستقیم با الکترولیت است به الکتروود کاتدی

معروف است. اما این الکتروود نمی تواند تنها خود شیشه رسانا باشد چرا که برای الکتروولیت ها، مقاومت انتقال بار بین شیشه و الکتروولیت  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  است [۲۷]. برای رفع این مشکل، بهترین راه لایه نشانی یک لایه ی بسیار نازک از پلاتین بر روی شیشه رساناست. روش های بسیاری برای چنین لایه نشانی ای وجود دارد. اما بهترین آن ها که منجر به بالاترین بازده سلول می شود، استفاده از خوشه های نانومقیاسی پلاتین است که توسط حرارت دهی پلاتین کلراید بر روی شیشه حاصل می شود. در این مورد میزان پلاتین پوشش داده شده بر روی شیشه FTO باید به حدی کم باشد که شفافیت شیشه حفظ شود [۲۸].

## ۸-۱ جمع بندی

سلول های خورشیدی نیمه شفاف رنگدانه ای از لحاظ فنی و اقتصادی به عنوان مؤلفه ای از دستگاه های الکترونیک قابل حمل، شیشه های هوشمند با قابلیت تولید الکتریسیته در محدوده شفافیت های مختلف و وسایل فتوولتائیک داخلی ساختمان، شرایط جایگزینی مناسبی را با قابلیت اطمینان بالاتری نسبت به سلول های خورشیدی با اتصالات مثبت - منفی ( سیلیکونی) فراهم می کند. استفاده از رنگدانه های حساس به نور با یک باند جذب گسترده منجر به برداشت بخش زیادی از نور خورشید تابش یافته بر سطح می شود. تقریباً بخش کمی از فوتون ها از دست رفته و مقادیر وسیعی از آن ها به جریان الکتریکی تبدیل می گردد به گونه ای که بیش از یک محدوده ی طیفی بزرگ از فرابنفش تا منطقه ی نزدیک به مادون قرمز را می توان مورد استفاده قرار داد. به طور کلی هم اکنون راندمان تبدیل انرژی خورشیدی به برق طبق استاندارد AM 1/5 به بیش از ۱۰٪ رسیده است [۲۹]. بازگشت سریع تر سرمایه از دیگر مزایای مهم سلول های خورشیدی رنگدانه ای است. بازگشت سرمایه برای سلول سیلیکونی چهار سال، برای سلول خورشیدی سیلیکونی آمورف دو سال ولی برای سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه کمتر از یک سال می باشد [۳۰]. لذا چشم انداز خوبی برای تولید این نسل از سلول های خورشیدی

با توجه به کاهش هزینه‌های مربوط به ساخت آن نسبت به سلول‌های کنونی وجود دارد. همچنین با توجه به آفتاب‌گیر بودن ایران می‌توان از ظرفیت‌های انرژی خورشیدی استفاده کرد. بنابراین هدف از انجام این پایان‌نامه بهینه‌سازی در فوتوآند به عنوان بخش مهمی از اجزای یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای است.

## فصل دوم

مطالعه نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم و مروری بر مقالات



## ۱-۲ مقدمه

در طول چند دهه اخیر فناوری نانو به پیشرفت های چشمگیری دست یافته است. فناوری نانو در جای جای خانه های ما از جمله پوشش، حفاظت از اشعه ماوراء بنفش، انرژی تجدیدپذیر، ساخت سلول های خورشیدی، لوازم آرایشی، رنگ ها در سرامیک و پلاستیک و حتی مواد غذایی و غیره کاربرد دارد. امروزه این فناوری در زمینه های زیست محیطی و شیمی سبز مورد تأیید قرار گرفته شده است. ساختار بلوری گاف نواری دی اکسید تیتانیوم حدود  $3\text{ eV}$  گزارش شده است که تقریباً مربوط به طول موج  $413\text{ nm}$  می باشد، از این رو طیف جذبی دی اکسید تیتانیوم بیش تر در ناحیه فرابنفش قرار دارد. هنگامی که گاف نواری نانو ذرات با توجه به اثرات کوانتومی پهن می شود. تغییر ساختار نواری در دی اکسید تیتانیوم موجب افزایش عملکرد نور در سیستم می شود. در طول دو دهه گذشته پیشرفت و مطالعه در زمینه تکنولوژی سلول های خورشیدی افزایش قابل توجهی پیدا کرده است و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم کاربردهای جالبی در زمینه سلول های خورشیدی آلی و معدنی پیدا کرده است که به عنوان جایگزین خوبی برای سیستم های فوتوولتائیک حالت جامد در نظر گرفته شده است [۱۴].

دی اکسید تیتانیوم یک نیم رسانا با گاف نواری پهن است که بازتاب نوری بسیار بالا در طول موج های مرئی دارد، در عین حال یک جاذب قوی اشعه ماوراء بنفش نیز می باشد. این ماده نسبت به نور حساس بوده و برای واکنش با بسیاری از عناصر شیمیایی تمایل زیادی از خود نشان می دهد. از دیگر خواص دی اکسید تیتانیوم می توان به خنثی و غیرسمی بودن اشاره کرد که به این دلیل زمینه کاربرد آن در صنایع سرامیک و پلاستیک مورد توجه قرار گرفته است و تمایل خوب آن به واکنش با بسیاری از عناصر باعث کاربرد بیش تر آن شده است. دی اکسید تیتانیوم ماده ای سفید رنگ است که بیشتر در رنگ ها، سرامیک و پلاستیک مورد توجه قرار گرفت و دارای کاربردهای امیدوار کننده برای سلول های خورشیدی، باتری، محافظ در برابر اشعه ماوراء بنفش، پوشش های سطحی و خود تمیز شونده دارد.

برای بررسی کاربردهای امروزی دی‌اکسیدتیتانیوم نیازمند آن هستیم که درک بهتری از خواص نوری و الکترونیکی این نیمرسانا داشته باشیم، مخصوصاً خواص این ماده را در زمینه فناوری نانو مورد بررسی قرار دهیم. وقتی اندازه ذره کاهش پیدا می‌کند، خواص مورد توجه زیادی خودنمایی می‌کند؛ در واقع وارد فضای کوانتومی می‌شویم که دیگر نظریه‌های کلاسیکی مرتبط با کمیت‌های توده‌ای کاربرد ندارد. در مطالعات گذشته نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم نشان داده است که خواص نوری و الکترونیکی این ماده به شدت به ساختار و اندازه ذرات وابسته است. در این پایان‌نامه به بررسی درک رفتار نوری و الکترونیکی و ساختاری لایه‌های نازک نانو ساختار  $\text{TiO}_2$  پرداخته می‌شود.

## ۲-۲ ساختار بلوری $\text{TiO}_2$

دی‌اکسیدتیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) اکسید فلزی نیمرسانایی با سه شکل بلوری متفاوت است، که شامل آناتاز، روتیل و بروکیت می‌باشد. ساختارهای آناتاز و روتیل آن به  $\text{TiO}_6$  چندوجهی نامنظم وابسته هستند و به دلیل تفاوت جزئی بین طول‌های پیوند و زوایای بین‌اتم‌های تیتانیوم و اکسیژن دارای فضای گروه و پارامترهای سلول متفاوت هستند. به لحاظ ترمودینامیکی روتیل پایدارترین فاز  $\text{TiO}_2$  در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر، فازهای نیمه‌پایدار این سیستم به شمار می‌روند. واحدهای این پایه‌ی بلوری در این سه فاز، هشت‌وجهی‌های  $\text{TiO}_6$  می‌باشند همچنین بین‌اتم‌های تیتانیوم و اکسیژن طول‌های پیوند و زاویه بین دو اتم متفاوت است. تفاوت این سه فاز در نحوه‌ی آرایش این هشت‌وجهی‌ها است. این ساختارها مربوط به  $\text{TiO}_2$  توده‌ای می‌باشد. به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، ممکن است نحوه‌ی آرایش سطح، کاملاً با توده تفاوت داشته باشد [۱۴].

آناتاز دارای گروه فضایی  $I4_1/amd$  با پارامتر شبکه  $a=3/784$ ،  $c=9/515$  در حالیکه روتیل دارای گروه فضایی  $P4_2/mnm$  و پارامتر شبکه  $a=4/5936$ ،  $c=2/9587$  است [۲، ۱۸]. هر دو ساختار، چهاروجهی

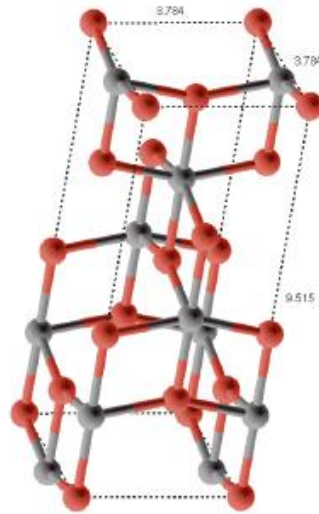
(تتراگونال) هستند. از طرفی بروکیت دارای ساختار ارتورومبیک<sup>۱</sup> پیچیده با گروه فضایی Pbca و پارامترهای شبکه  $a=9/184$ ,  $b=5/447$  و  $c=5/145$  است [۳۱, ۱۸]. ساختار بلوری در اکسید تیتانیوم برای آناتاز خوشه‌ای و روتیل در شکل (۲-۱) و (۲-۲) نشان داده شده است. در ساختار آناتاز چگالی اندازه‌گیری شده  $3 \text{ gr/cm}^3$  و ثابت دی‌الکتریک  $\epsilon=48$  و ضریب شکست آن  $n_w=2/5612$ ,  $n_e=2/4880$  می‌باشد [۲۴]. گاف نواری تجربی دی‌اکسیدتیتانیوم غیرمستقیم و در فاز آناتاز  $3/2 \text{ eV}$  است.

چگالی اندازه گرفته شده برای ساختار بروکیت  $5 \text{ gr/cm}^3$  و ثابت دی‌الکتریک  $\epsilon=78$  و ضریب شکست  $n_\alpha=2/5831$ ,  $n_\beta=2/5843$  و  $n_\gamma=2/7004$  می‌باشد [۲۴]. بروکیت به عنوان فازی شکننده مطرح شده است و معمولاً کمتر از دو ساختار بلوری دیگر حتی بطور تجربی مورد مطالعه قرار می‌گیرد، گرچه بروکیت در زمینه کار و صنعت مورد توجه قرار نگرفته است اما اخیراً مطالعه بر روی ساختار نانو میله‌های بروکیت نتایجی در زمینه فعالیت بالای فوتوکاتالیستی این ساختار را نشان می‌دهد [۲].

روتیل به طور ترمودینامیکی پایدارترین حالت دی‌اکسیدتیتانیوم است و می‌تواند در دماهای بالا مقاومت کند در صورتی که آناتاز و بروکیت در اثر گرم شدن به روتیل تبدیل می‌شوند. روتیل نقطه ذوب واقعاً بالا ( $1840 \pm 10^\circ \text{C}$ ) و چگالی  $4/27 \text{ gr/cm}^3$  دارد. ثابت دی‌الکتریک آن  $110-117$  و ضریب شکست  $n_w=2/6124$ ,  $n_e=2/8993$  است [۳۱]. گاف نواری تجربی روتیل  $3 \text{ eV}$  اندازه‌گیری شده است.

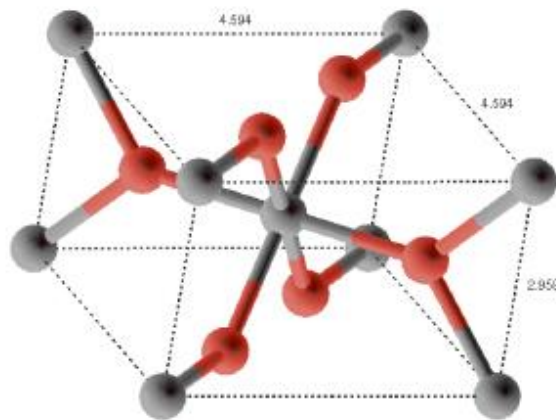
تشکیل پیوند در ترکیب دی‌اکسیدتیتانیوم به علت نیمه یونی بودن به طور طبیعی مورد توجه است. بدلیل الکترون‌گاتیوی بودن شدید اکسیژن، الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده نزدیک اتم اکسیژن هستند، بنابراین سبب می‌شوند بار اتم تیتانیوم مثبت باشد. در ترکیبات معمولاً تیتانیوم با عدد اکسیدی IV+ و اکسیژن با عدد اکسیدی II- حاضر است. بنابراین مولکول‌های دی‌اکسیدتیتانیوم خنثی دارد. آرایش الکترون برای تیتانیوم  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4s^2 3d^2$  و برای اکسیژن  $1s^2 2s^2 2p^4$  است [32].

<sup>۱</sup> orthorhombic



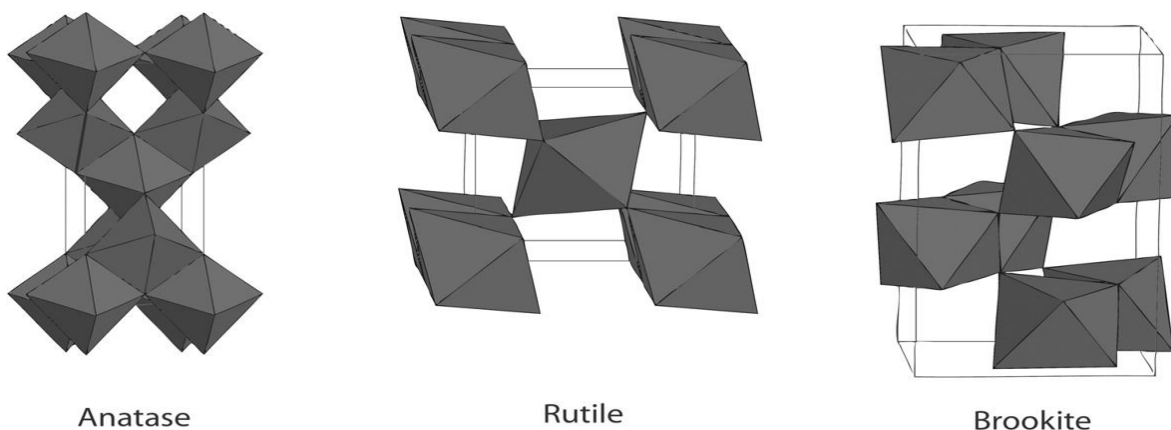
شکل (۱-۲): ساختار دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز را نشان می‌دهد. اتم‌های تیتانیوم با رنگ طوسی و اتم‌های اکسیژن با رنگ قرمز نشان داده شده است [۱۴].

همان طور که قبلاً نیز مطرح شد در شرایط کمیت‌های توده‌ای روتیل پایدارترین ساختار بلوری  $\text{TiO}_2$  است. هرچند در حالت نانوذرات، ساختار آناتاز مطلوب‌تر است [۳۲]. نیروی محرکه‌ای که در پشت این انتقال فاز وجود دارد انرژی‌های سطحی سطوح مختلف  $\text{TiO}_2$  است.



شکل (۲-۲): ساختار دی‌اکسید تیتانیوم را در فاز روتیل نشان می‌دهد. اتم‌های تیتانیوم با رنگ طوسی و اتم‌های اکسیژن با رنگ قرمز نشان داده شده است [۱۴].

معمولاً در دماهای پایین،  $\text{TiO}_2$  به شکل فاز آناتاز متبلور می‌شود. با بالا رفتن دما، فاز نیمه پایدار آناتاز در یک دگرگونی به فاز پایدار روتیل تغییر حالت می‌دهد. برای  $\text{TiO}_2$  توده‌ای، این تغییر فاز معمولاً در دمای بالاتر از  $800^\circ\text{C}$  رخ می‌دهد. وقتی اندازه‌ی ذرات تا محدوده‌ی نانومتری کاهش می‌یابد، دمای شروع دگرگونی نسبت به حالت توده‌ای کاهش و محدوده‌ی دمایی انجام دگرگونی گسترش می‌یابد. در شکل (۳-۲) الگوی ساختارهای دی‌اکسیدتیتانیوم در سه ساختار نمایش داده شد.



شکل (۳-۲): نحوه‌ی آرایش هشت‌وجهی‌های  $\text{TiO}_6$  در سه فاز روتیل، آناتاز و بروکیت

در سال ۱۹۹۸ ژانگ و همکاران، بررسی ترمودینامیکی را روی پایداری فاز آناتاز و روتیل بلورین نانو انجام دادند [۶]. مطالعات تجربی اخیر پن و بنفیلد نشان می‌دهد که خوشه‌های آناتاز توسط صفحات [۱۰۱] محدود شدند، در حالی که رامامورتی و همکاران با توجه به نتایج محاسبات خوشه‌های روتیل معمولاً توسط سطوح [۱۱۰] محدود می‌شوند [۲۹].

ژانگ و بنفیلد گزارش کرده‌اند که وقتی اندازه ذره به زیر  $14\text{ nm}$  کاهش پیدا می‌کند، ساختار آناتاز از روتیل پایدارتر می‌شود [۶]. دلیل این تغییر در پایداری فاز، انرژی آزاد بالاتر در روتیل است که برگرفته از انرژی‌های شکل نوع سطح حاکم کننده در چنین ذرات کوچکی است [۶]. با توجه به تغییر در پایداری فازی که در بالا توضیح داده شد مطالعات نانو ذره‌ای، معمولاً روی ذرات با ساختار آناتاز انجام می‌شود. در

این پایان نامه نیز به بررسی ذرات با ساختار آاناتاز و روتیل پرداختیم، ذرات با ساختار روتیل نیز در رنگدانه‌ها کاربرد فراوانی دارند. همچنین زمانی که با نانو ذرات بسیار کوچک سروکار داریم، می‌توانیم ساختار روتیل را با استفاده از ذرات آاناتاز شبیه سازی کنیم، زیرا در مطالعات محاسباتی مشخص شده است که تمایز بین ساختار آاناتاز و روتیل در ابعاد ذرات کوچک بسیار کم است.

## ۳-۲ ویژگی‌های لایه‌های نازک رشد یافته به روش اسپری پایرولیز

### ۱-۳-۲ بررسی دمای بازپخت در این فرآیند

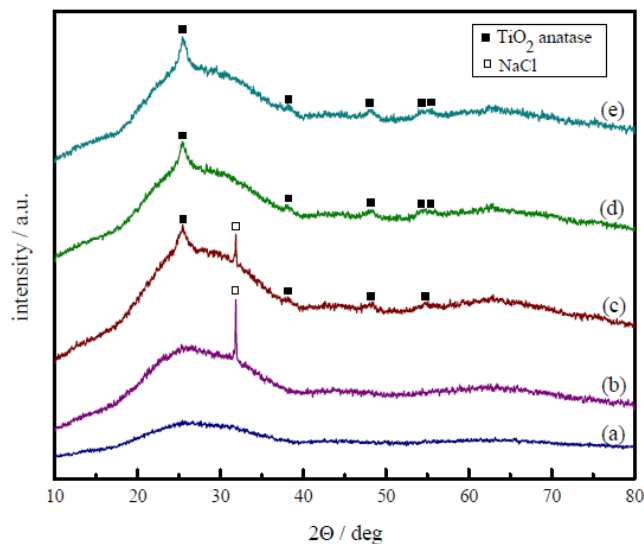
در سال ۲۰۰۶ میلادی ایگناس وایکلیس سعی در سنتز و مشخصه‌یابی  $\text{TiO}_2$  با استفاده از روش اسپری پایرولیز کرد [۳۳]. برای این کار از زیرلایه‌ی رسانای ITO و شیشه در دمای زیرلایه‌ها  $150-350^\circ\text{C}$  استفاده شد. برخی جنبه‌های فنی و ساختاری لایه نازک  $\text{TiO}_2$  به روش اسپری پایرولیز بررسی شد. روش فوق برای ایجاد لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  به منظور افزایش حساسیت این لایه‌ها نسبت به جذب رنگ برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای کاربردی می‌باشد.

محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید به عنوان ماده‌ی اصلی، اتانول و اسید هیدروکلریک به ترتیب به نسبت‌های (۱:۱۲:۱) استفاده شد. لایه‌ی نازک  $\text{TiO}_2$  بدست آمده، به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $350^\circ\text{C}$  سپس به ترتیب در دماهای  $400^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  هر مرحله به مدت ۲۰ دقیقه بازپخت شد.

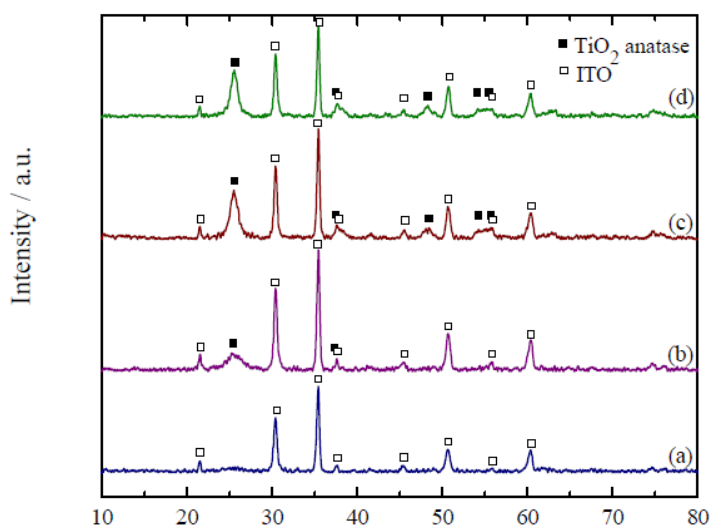
اندازه‌گیری ضخامت تابعی از مدت زمان انجام فرآیند اسپری است که افزایش خطی را داشته است. در دماهای بین  $150-270^\circ\text{C}$  لایه‌ای یکنواخت و خوب بدست آمد. در  $300^\circ\text{C}$  ضخامت لایه نازک بسیار ناهمگن است و اگر درجه حرارت زیرلایه‌ها در طول فرآیند بالاتر از  $350^\circ\text{C}$  باشد، ضخامت لایه نازک بسیار کم (در حد ۶ برابر نازک‌تر از لایه‌های اسپری شده با دمای زیرلایه) می‌گردد. که علت این کاهش ضخامت چشم‌گیر تبخیر قطرات محلول (اسپری شده) قبل از برخورد به سطح زیرلایه همچنین پراکنده شدن قطرات

توسط حرارت ناشی از دمای بالای زیرلایه‌ها که منجر به تشکیل نانوذرات  $\text{TiO}_2$  جامد شد و به سطح زیرلایه نمی‌چسبید. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای لایه نازک  $\text{TiO}_2$  بعد از بازپخت‌های پی‌درپی هر کدام به مدت ۲۰ دقیقه در بازه‌ی دمایی  $350-500^\circ\text{C}$  در شکل (۲-۴) ارائه گردیده است. که نشان داده شده است زیرلایه شیشه آمورف بوده و فازی تشکیل نشده است.

تشکیل فاز بلوری آناتاز پس از ۲۰ دقیقه شروع شد. بازپخت در دمای  $450^\circ\text{C}$  باعث شد بلورینگی لایه نازک کم شود (شکل (۲-۴)، (d,e)). اوج  $\text{NaCl}$  در الگوی XRD در دمای  $350^\circ\text{C}$  که به مدت ۲۰ دقیقه بازپخت، قرار داشت. اما در بعضی نمونه‌ها بعد از بازپخت در دمای  $450^\circ\text{C}$ ،  $\text{NaCl}$  کاهش یافت و به طور کامل ناپدید شد. شکل (۲-۵)، در قسمت (a) هیچ فازی از  $\text{TiO}_2$  تشکیل نشد. اما در نمونه‌ی بازپختی در دمای  $350^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه قله‌ای وجود داشت که آغاز تشکیل ذرات  $\text{TiO}_2$  را نشان داد (b). بازپخت در دمای  $450^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  هر مرحله به مدت ۲۰ دقیقه روند کاهش خاصیت بلوری شدن  $\text{TiO}_2$  را با افزایش دمای بازپخت نشان داد (c).



شکل (۲-۴): الگوی XRD لایه نازک  $\text{TiO}_2$  به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه، (a) بدون بازپخت، (b) بازپخت در دمای  $350^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه، (c) بازپخت در دمای  $450^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه، (d) بازپخت در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه، (e) بازپخت در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه [۳۳]



شکل (۲-۵): الگوی XRD لایه نازک  $\text{TiO}_2$  به روش اسپری پیرولیز بر روی زیرلایه رسانای ITO، (a) بدون بازپخت، (b) بازپخت در دمای  $350^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه، (c) بازپخت در دمای  $450^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه، (d) بازپخت در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه [۳۳]

با مقایسه الگوی XRD لایه نازک  $\text{TiO}_2$  در شکل (۲-۴) و شکل (۲-۵) نشان داد، تشکیل فاز بلوری آناتاز بر روی زیرلایه ITO آسان تر از زیرلایه شیشه است. برای مثال بعد از بازپخت نمونه‌ها در دمای  $350^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه، لایه نازک  $\text{TiO}_2$  روی زیرلایه شیشه هیچ قله‌ای را نشان نداد (d). در حالی که روی زیرلایه ITO تشکیل فاز آناتاز داد و قله مشاهده گردید. این تفاوت ساختار بلوری زیرلایه‌های شیشه و ITO بود. مطالعات نشان داد، هرچه تخلخل لایه نازک  $\text{TiO}_2$  بیش تر باشد. منافذ جهت جذب رنگ افزایش می‌یابد و پوشش به حداکثر می‌رسد. بنابراین این لایه نازک  $\text{TiO}_2$  با تخلخل بالا جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به عنوان فوتوآند کاربرد پیدا می‌کند [۳۳، ۳۴].



## ۲-۴ ویژگی‌های لایه‌های نازک رشد یافته به روش آبی-گرمایی (هیدروترمال)<sup>۱</sup>

### ۲-۴-۱ بررسی پارامترها در روش آبی-گرمایی

بین لیو و اری آیدیل در سال ۲۰۰۸ میلادی تلاش کردند عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای<sup>۲</sup> (DSSC) را بهبود دهند و سعی در ساخت فوتوآند به روش آبی-گرمایی داشتند [۳۵]. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ به وسیله‌ی نانوساختارهای نیم‌رسانا ساخته شده‌اند. این سلول‌ها از نظر مورفولوژی به ساختارهایی نظیر نانومیله‌ها، نانو سیم‌ها، نانوگل‌ها و نانو لوله‌ها تقسیم می‌شوند و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. به دلیل ارتباط مستقیم نور با الکترو، عملکرد این سلول‌ها ممکن است با استفاده از چنین ساختارهایی بهبود یابد. در پژوهش آنها، روش آبی-گرمایی برای اولین بار ارائه شد که در آن لایه‌های نانولوله ای  $TiO_2$  در فاز روتیل بر روی زیرلایه شفاف رسانای (FTO) رشد داده شد.

قطر، طول و چگالی لایه نازک می‌تواند با تغییر پارامترهای رشد از جمله زمان رشد، دمای رشد، غلظت واکنش دهنده اولیه، اسیدیته، مواد افزودنی متفاوت شود. رابطه‌ی بلوری بین زیرلایه FTO و فاز روتیل  $TiO_2$  نقش کلیدی در تجمع رشد نانو میله روتیل  $TiO_2$  دارد. در این پروژه ماده‌ی اصلی به کار رفته برای رشد لایه نازک  $TiO_2$ ، تیتانیوم تترا کلرید ( $TiCl_4$ ) بوده است و آنها به منظور بررسی انواع مختلف مورفولوژی سطحی تأثیر سورفکتانت‌ها را مورد مطالعه قرار دادند [۳۶, ۳۵].

راندمان تبدیل نور به الکتریسیته را می‌توان با استفاده از لایه‌های نازک نانو میله‌ای دی‌اکسیدتیتانیوم با ضخامت  $4 \mu m$ ، به عنوان فوتوآند به ۳٪ رساند. نانوذرات تک بلوری دی‌اکسیدتیتانیوم و یا لایه‌های نازک نانو سیم نسبت به نانو ذرات چند بلوری در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ، برتری بیشتری دارند. رشد لایه نازک‌های دی‌اکسیدتیتانیوم تک بلوری بسیار دشوار است، تا به امروز همه‌ی فوتوآندها بر روی

<sup>۱</sup> Hydrithermal

<sup>۲</sup> Dye sensitized solar cell

زیرلایه رسانای شفاف FTO لایه‌نشانی می‌شوند، که یک پیش‌نیاز برای ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای محسوب می‌شود. بسیاری از روش‌های سنتز رشد ناهمگون، به فاز بخار متکی بود که امروزه روش‌های کم‌هزینه‌تری مانند روش آبی-گرمایی برای رشد نانو میله تک بلوری روتیل دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی زیرلایه FTO استفاده می‌شود. دی‌اکسیدتیتانیوم در فاز روتیل در مقایسه با فاز آناتاز در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای کاربرد بیشتری دارد و دارای مزایایی از جمله ثبات بهتر شیمیایی و ضریب شکست بالاتر است. محلول اسید هیدروکلریک (HCl) و آب دوبار یونیزه شده و تیتانیوم بوتواکسید  $(\text{Ti}(\text{OBU})_4)$ <sup>۱</sup> به عنوان ماده‌های اولیه با هم مخلوط شده و پس از شستشوی زیرلایه رسانای شفاف (FTO) محلول جهت لایه‌نشانی آماده شد. محلول ساخته شده در داخل اتوکلاو<sup>۲</sup> و زیرلایه FTO را در دمای ۲۲۰-۸۰ و زمان ۱-۲۴ ساعت قرار داد. در این مطالعه به جز تیتانیوم بوتواکسید از تیتانیوم تتراکلرید  $(\text{TiCl}_4)$  نیز به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. همچنین آنها تأثیر افزودن مواد با خاصیت پایدارکنندگی از جمله اتیلن دی‌آمید<sup>۳</sup> (EDA) اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید<sup>۴</sup> (EDTA)، سدیم دودسیل سولفات<sup>۵</sup> (SDS)، سدیم کلرید<sup>۶</sup> (NaCl) و ستیل تری متیل آمونیوم برومید<sup>۷</sup> (CTAB) را نیز بررسی کرده‌اند. ساختار بلوری این لایه نازک توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نشان داده است که لایه نازک روتیل  $\text{TiO}_2$  بر روی زیرلایه FTO رشد یافت. شکل (۲-۶) نمایش الگوی طیف الگوی پراش پرتو ایکس از زیرلایه FTO را قبل و بعد از واکنش آبی-گرمایی را نشان می‌دهد. با یک مقایسه مشخص می‌شود، الگوی پراش پرتو ایکس رشد موفقیت‌آمیز دی‌اکسیدتیتانیوم در فاز چهارگوشی روتیل را نشان داد

---

<sup>۱</sup> Titanium butoxide

<sup>۲</sup> Autoclave

<sup>۳</sup> Ethylene De Amine

<sup>۴</sup> Ethylene Di Amine Tetra Acetic Acid

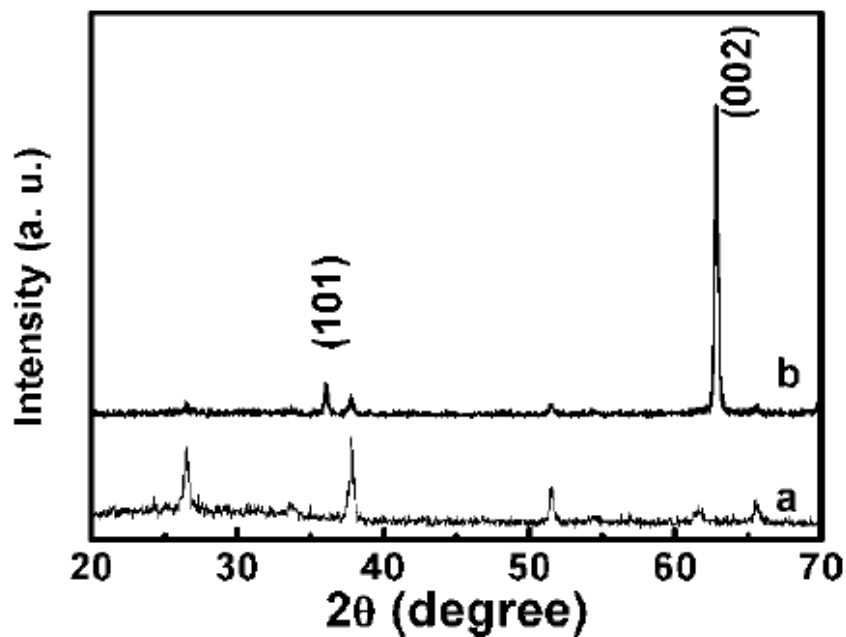
<sup>۵</sup> Sodium Dodecyl Sulfate

<sup>۶</sup> Sodium Chloride

<sup>۷</sup> Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

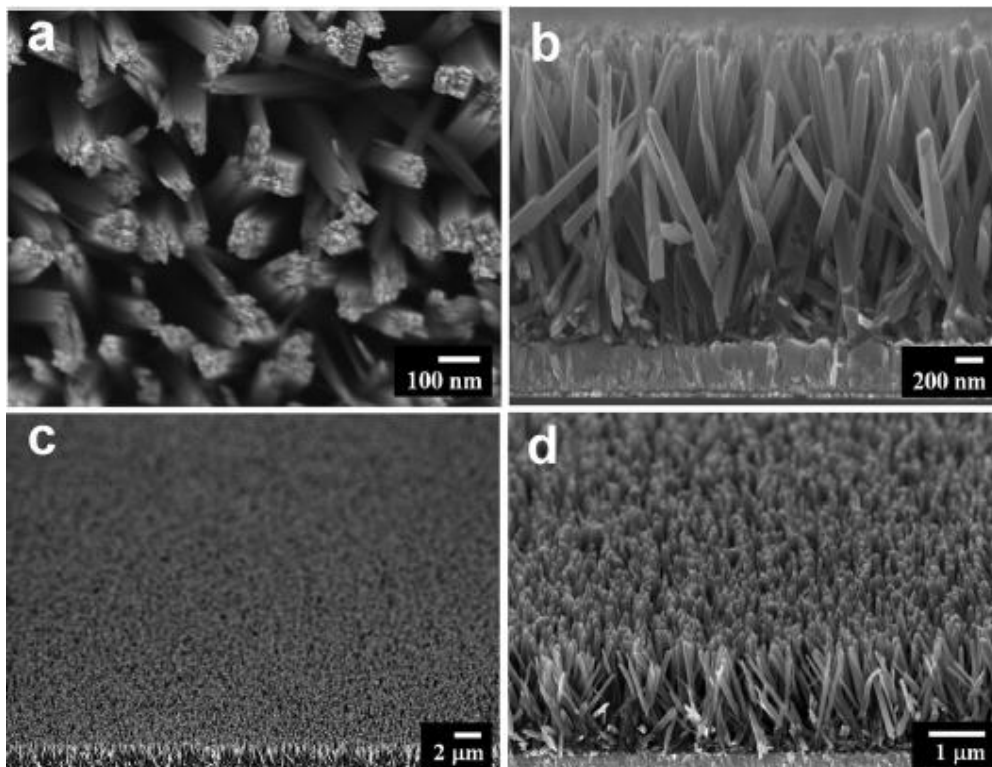
( $a=b=0.4517\text{nm}$  و  $c=0.2940\text{nm}$ )؛ در مقایسه‌ی الگوی پراش پرتو ایکس لایه نازک با پودر قله‌ی (۰۰۲) پراش به صورت قابل توجهی افزایش یافته بود و برخی از قله‌ها از جمله (۱۱۰)، (۱۱۱) و (۲۱۱) غایب هستند. این امر نشان می‌دهد که لایه نازک در فاز چهار وجهی (تتراگونال)<sup>۱</sup> روتیل و نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم در صفحه‌ی [۰۰۱] به موازات محور رشد یافته بود. عدم وجود قله که به طور معمول در نمونه‌ی بس ذره‌ای یا پودری وجود دارند، دلالت بر این داشت که نانومیله نه تنها در تراز وسط قرار گرفته بود بلکه تک بلوری در راستای طول خود نیز می‌باشد.

در شکل (۷-۲) تصاویر  $^{14}\text{FESEM}$  نمونه‌ای از لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم که در دمای  $150^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ ساعت قرار داشته است را ملاحظه می‌کنید. این تصاویر در مکان‌ها و بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد که کل سطح زیرلایه FTO بسیار یکنواخت با نانومیله به نظر می‌رسد که قطر و طول متوسط لایه نازک بدست آمده پس از ۲۰ ساعت به ترتیب  $5\text{nm}$  و  $1\mu\text{m} \pm 0.1/9$  است.



<sup>۱</sup> Tetragonal

شکل (۲-۶): الگوی XRD از زیرلایه FTO، (a) قبل از انجام فرایند آبی-گرمایی، (b) پس از رشد آبی-گرمایی [۳۵]



شکل (۲-۷): تصاویر FESEM لایه نازک نانودی‌اکسیدتیتانیوم در فاز روتیل بر روی زیرلایه FTO که در ۳۰ mL اسید هیدروکلریک و ۳۰ mL آب دو بار یونیزه و ۱ mL تیتانیوم بوتوآکسید در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰ ساعت رشد کرده است را در مقیاس‌های مختلف نشان می‌دهد [۳۵].

### تأثیر زمان بر رشد لایه نازک $\text{TiO}_2$ برای ساخت فوتوآند

در آزمایش‌های آنها هنگامی که زمان رشد کمتر از ۳ ساعت در  $150^{\circ}\text{C}$  تنظیم شده بود، هیچ نانومیله‌ای از دی‌اکسیدتیتانیوم یافت نشد. بعد از ۳ ساعت نانومیله دی‌اکسیدتیتانیوم شروع به رشد در زیرلایه FTO که نانومیله‌های عمود بر محور و حدوداً در تراز وسط قرار گرفتند. این نانومیله‌ها که در جهت محور خود به طور قابل ملاحظه‌ای رشد می‌کنند با جهت‌گیری اشتباه به سمت سطح زیرلایه رفته و در انتها به نانومیله‌ای که در همسایگی است برخورد می‌کنند و در نتیجه فرآیند رشد متوقف می‌شود. اگر زمان رشد به بیش از

۲۴ ساعت افزایش یابد یک لایه نازک سفید متشکل از نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم که زیرلایه FTO شروع به پوست شدن لایه‌ها میکند. این لایه‌ی سفید کاغذ مانند را می‌توان به راحتی جمع‌آوری، خشک دوباره و به کار گرفت کافی است توسط یک پنس لایه را کنده و به یک زیرلایه دوم انتقال داد، در حالی که ساختار میکروسکوپی آن حفظ منتقل می‌شود.

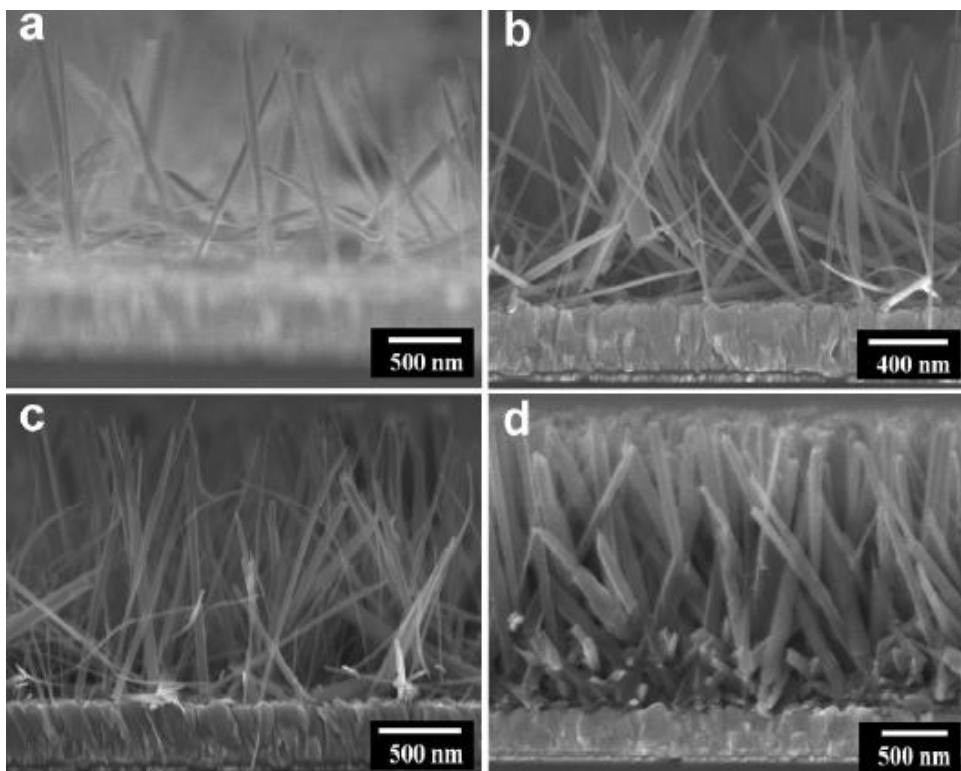
### تأثیر مواد معدنی و آلی بر روند رشد لایه نازک $TiO_2$ برای ساخت فوتوآند

زیرلایه FTO دارای ساختار روتیل چهاروجهی نیز هست و عدم تطابق شبکه بین چهاروجهی FTO (a)(b 0.4687 nm) و روتیل دی‌اکسید تیتانیوم (a)(b 0.4594 nm) ۲٪ است. این عدم تطابق شبکه‌های کوچک ممکن است تجمع یافت و رشد نانومیله‌ی روتیل دی‌اکسید تیتانیوم را ارتقاء دهد اولین نتیجه‌ی آن‌ها این بود که نانومیله  $TiO_2$  تنها روی FTO می‌تواند رشد کند و دوم اینکه نانومیله‌های  $TiO_2$  بصورت محکم و پایداری روی زیرلایه FTO قرار گرفته است رشد بلوری از یک لایه نازک با اکثریت نانولوله‌های  $TiO_2$  داریم که در جهت (۲۰۰) رشد یافته بود. به هر حال تعداد قابل توجه نانومیله‌های  $TiO_2$  با زاویه‌های عمود بر زیرلایه رشد کرده‌اند [۳۵].

### تأثیر غلظت ماده‌ی اصلی بر روند رشد لایه نازک $TiO_2$ برای ساخت فوتوآند

چگالی نانومیله را می‌توان با تغییر غلظت اولیه‌ی ماده اصلی تیتانیوم در محلول رشد تغییر داد. شکل (۲-۸) نشان می‌دهد که چگالی نانومیله می‌تواند بین  $40-50 \mu m$  با افزایش تیتانیوم بوتواکسید اولیه در محلول رشد از  $1 mL-0.5 \mu m$  تغییر کند. افزایش بیشتر در مقدار تیتانیوم بوتواکسید باعث هیدرولیز سریع و تسریع در همگنی به محض اضافه کردن آن به محلول رشد، شود. هنگامی که چگالی بالا باشد،

نانومیله ها در یک زاویه نسبت به عمود بر زیرلایه رشد می‌کند و به نانومیله‌ی همسایه برخورد می‌کند؛ نتیجه فرآیند رشد متوقف می‌شود [۳۵].



شکل (۲-۸): تصاویر FESEM از لایه نازک  $\text{TiO}_2$  در دمای  $150^\circ\text{C}$  به مدت ۱۸ ساعت با مقادیر مختلف از ماده‌ی اصلی (تیتانیوم بوتواکسید) در محلولی حاوی  $30\text{ mL}$  آب دو بار یونیزه شده و  $30\text{ mL}$  اسید هیدروکلریک،  $0.5\text{ mL}$  بوتواکسید،  $0.75\text{ mL}$  (b)،  $0.85\text{ mL}$  (c)،  $1\text{ mL}$  (d) [۳۵]

### تأثیر اسیدیته بر روند رشد لایه نازک $\text{TiO}_2$ برای ساخت فوتوآند

در آزمایشات بین لیو و اری آیدیل رشد نانومیله‌ی  $\text{TiO}_2$  بر روی زیرلایه FTO در شرایطی انجام شد که از محلول حاوی  $30\text{ mL}$  آب دو بار یونیزه شده و  $30\text{ mL}$  اسید هیدروکلریک استفاده شده بود. در واقع، وقتی تیتانیوم بوتواکسید به  $60\text{ mL}$  آب دو بار یونیزه شده اضافه شد،  $\text{TiO}_2$  بلافاصله بدون رشد نانو میله بر روی FTO در فرآیند آبی-گرمایی رسوب کرد. بنابراین در فقدان اسید هیدروکلریک و یا غلظت اسید هیدروکلریک پایین، همه‌ی پیش ماده‌ی اصلی به ته ظرف رسوب می‌کند و زمانی برای رشد نانومیله‌ها باقی نمی‌ماند.

بنابراین PH پایین و یا اسیدی بودن محلول باعث سرکوب هیدرولیز تیتانیوم بوتواکسید می‌شود و یا از رسوب کردن  $TiO_2$  جلوگیری می‌کند. نتیجه گرفتند که برای رشد نانومیله  $TiO_2$  به هیدرولیز آرام تیتانیوم بوتواکسید در یک محیط آبی- اسیدی قوی نیاز دارد. اگر به جای پیش ماده‌ی اصلی تیتانیوم بوتواکسید از تیتانیوم تتراکلرید استفاده کنیم قطر نانومیله افزایش می‌یابد و رشد سریع‌تر صورت گیرد زیرا در مقایسه با پیش ماده‌های دیگر تیتانیوم واکنش بیش‌تری دارد [۳۵]. همچنین عدم تطابق شبکه کوچک بین زیرلایه FTO و  $TiO_2$  در فاز روتیل نقش کلیدی در رشد و تجمع نانومیله‌های روتیل  $TiO_2$  روی FTO را ایفا می‌کند.

## ۲-۴-۲ بررسی تأثیری پایدارکننده بر روی مورفولوژی فوتوآند

در سال ۲۰۱۲ میلادی موه‌د خیر‌البن احمد و کنجی موراکامی از حمله‌ی افرادی هستند که در زمینه‌ی بهبود عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای و تهیه‌ی فوتوآند به روش آبی-گرمايي فعالیت داشته‌اند [۳۷]. آن‌ها دی‌اکسید تیتانیوم را با استفاده از روش آبی-گرمايي روی زیرلایه شیشه‌ی رسانای شفاف (FTO) در دمای  $150^{\circ}C$  لایه‌نشانی کردند. آن‌ها محلول اسید هیدروکلریک (HCl) و آب دوبار یونیزه شده و تیتانیوم تتراکلرید ( $TiCl_4$ ) به عنوان مواد اولیه با هم مخلوط کرده و به این صورت محلول جهت لایه‌نشانی را آماده کردند. البته در این مقاله اثر سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) و پلی اتیلن گلیکول<sup>۱</sup> (PEG) با مولاریته ۰/۳ هم بررسی شده است. در این مقاله محلول‌های ساخته شده در داخل اتوکلاو در دمای  $150^{\circ}C$  به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. پس از طی شدن فرآیند لایه‌نشانی و سرد شدن، لایه نازک را جهت خشکسازي در آون<sup>۶</sup> در دمای  $450^{\circ}C$  برای مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شده است.

---

<sup>۱</sup> Poly Ethylene Glycol

نقش دقیق CTAB در کنترل قطر و تراکم رشد نانوميله به طور کامل درک نشده است، اما چند توضیح می‌توان ارائه داد. اولاً، اضافه کردن CTAB به شدت قدرت یونی محلول رشد را افزایش می‌دهد و قدرت یونی بیش‌تر سبب می‌شود بلورهای کوچکی از طریق غربال‌گری الکترواستاتیک تشکیل شوند. دوماً، یک لایه از یون‌ها در کنار نانوميله‌ها می‌تواند در نقش یک مانع برای رشد نانوميله‌ها را ایفا کند و مانع نفوذ لایه‌های اصلی به سطح شود. در نهایت،  $Cl^-$  ترجیحاً می‌تواند جذب شود و مانع فرآیند رشد در بازه سطوح (۱۱۰) شود [۳۵].

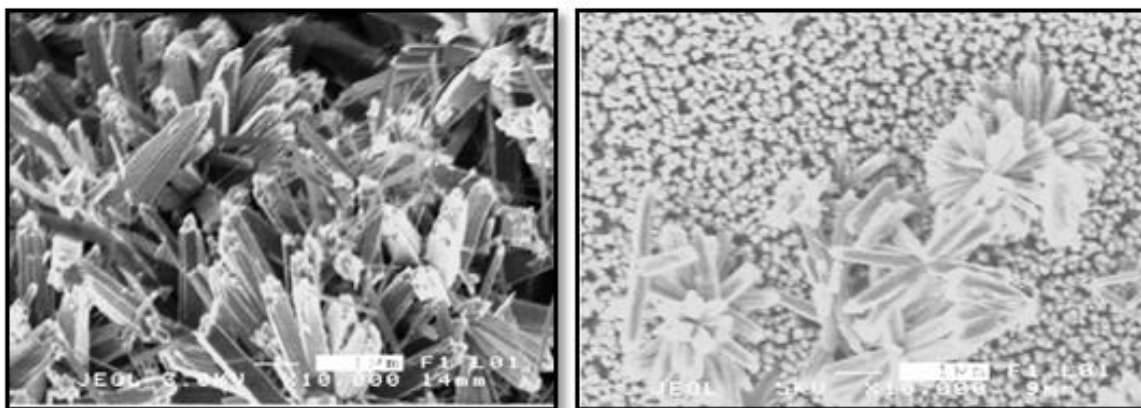
شکل (۲-۱۰) تصاویر الف و ب و ج و د FESEM رشد مرحله به مرحله نانوميله‌ها، نانو گل‌های<sup>۱</sup> دی‌اکسیدتیتانیوم را که بر روی زیرلایه FTO با استفاده از روش آبی-گرمایی در دمای  $150^{\circ}C$  به مدت ۱۰ ساعت آماده شده است را نشان می‌دهد. شکل (۱-الف) نشان می‌دهد که لایه نازک نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در فاز روتیل با استفاده از ۳M CTAB آماده شده است که شامل نانوميله‌هایی در جهت عمودی و برخی در جهت غیرعمودی هستند. همانطور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده است، هنگامی که سورفکتانت CTAB به غلظت ۶M افزایش داده شود مقدار نانوگل‌های  $TiO_2$  کاهش می‌یابد. [۳۷].

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) از لایه‌های نازک با مورفولوژی‌های مختلف در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است. نتیجه نشان می‌دهد که چهار قله در  $27/40^{\circ}$ ،  $36/04^{\circ}$  و  $43/20^{\circ}$  که مربوط به راستاهای (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۱۱۱) از فاز روتیل هستند و قله اصلی در راستای (۱۱۰) مشخص شده است. از نتایج طیف الگوی پراش پرتو X مشخص است که تمام قله‌ها فاز روتیل را نشان می‌دهند. قله‌های دیگری نیز وجود دارند که مربوط به شیشه سانا (FTO) هستند.

---

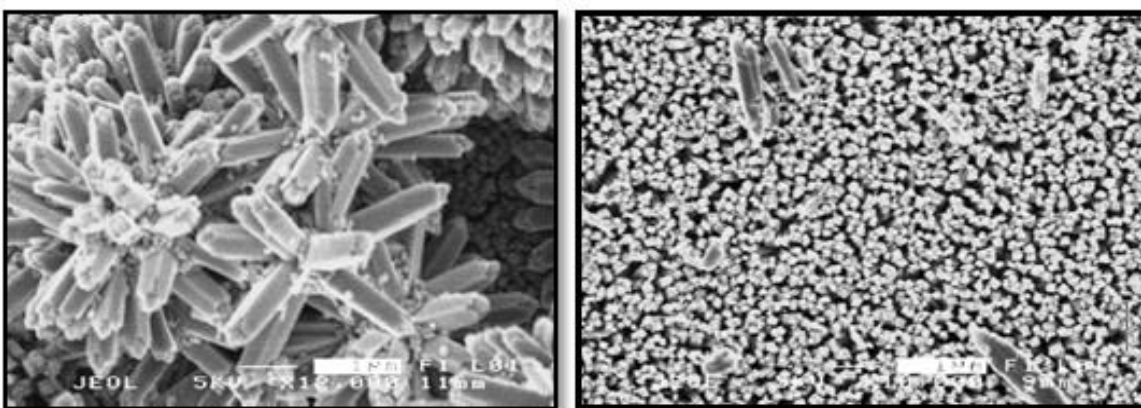
<sup>۱</sup> Nano Flowers





الف

ب



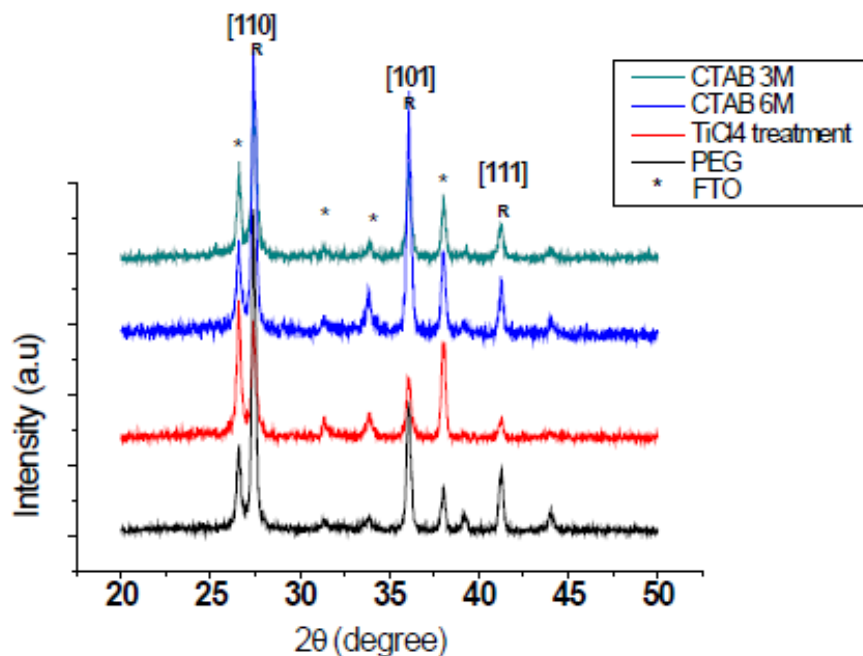
ج

د

شکل (۲-۹): تصاویر FESEM، (الف) نانو میله و نانو گل‌ها در لایه نازک  $\text{TiO}_2$  بدست آمده با اضافه شدن  $3\text{M}$  سورفکتانت CTAB، (ب) نانو میله و نانو گل‌ها در لایه نازک  $\text{TiO}_2$  بدست آمده با اضافه شدن  $6\text{M}$  سورفکتانت CTAB، (ج) نانو میله و نانو گل‌ها در لایه نازک  $\text{TiO}_2$  بدست آمده با توجه به رفتار  $\text{TiCl}_4$ ، (د) نانو میله و نانو گل‌ها در لایه نازک  $\text{TiO}_2$  بدست آمده با سورفکتانت PEG [۳۲، ۳۷]

در نهایت جذب رنگی با استفاده از سورفکتانت PEG بهبود یافته است. بهره وری بیشتر از سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ و به طور عمده افزایش میزان جذب رنگ لایه نازک روتیل دی‌اکسیدتیتانیوم به مورفولوژی سطحی بستگی دارد. همچنین آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در دماهای پایین نانو ساختارهای دی‌اکسیدتیتانیوم را می‌توان بدست آورد و مورفولوژی سطحی آن را می‌شود به روش آبی-گرمایی ساده کنترل کرد. جذب رنگی در نانوگل‌های فاز روتیل دی‌اکسیدتیتانیوم به علت بزرگ‌تر بودن سطح مولکول‌های

رنگ افزایش می‌یابد. در فرآیند آبی-گرمایی رشد غلظت‌های بالاتر از CTAB نانوگل‌ها را کاهش می‌دهد. همچنین رفتار ماده‌ی اصلی تیتانیوم تتراکلرید نیز جذب رنگی را نتوانست بهبود بخشد [۳۷-۳۹].



شکل (۲-۱۰): الگوی پراش پرتو X در نانومیله و نانو گل لایه نازک‌های تهیه شده با روش‌های آماده سازی مختلف [۳۷]

## ۵-۲ جمع‌بندی

در این بخش ابتدا مقدمه و تاریخچه‌ای از دی‌اکسیدتیتانیوم بیان شد. در ادامه به بیان کاربردهای این اکسید فلزی پرداختیم و تعدادی از ویژگی‌ها و کاربردهای دی‌اکسیدتیتانیوم را برشمردیم. مرور مقالات در دو بخش کلی انجام شد، این دو بخش عبارت بودند از مقاله‌ای که در آن‌ها از دستگاه اسپری پایرولیزیز برای لایه‌نشانی استفاده شد و مقالاتی که در آن‌ها از روش رشد آبی-گرمایی استفاده شده است. در بخش اول مواردی همچون اثر دمای بازپخت، پارامترهای بهینه برای لایه‌نشانی مورد بررسی قرار گرفت. در بخش دوم مواردی همچون تأثیر افزودن مواد پایدارکننده، تغییر غلظت ماده اصلی، بررسی اسیدیت‌هی محلول و

بررسی دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی این مقالات می‌توان به این نتیجه رسید که با استفاده از روش آبی-گرمایی می‌توان به ساختارهای بلوری متفاوتی که از جمله مهمترین آن‌ها نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها، نانوگل‌ها اشاره دست پیدا کرد

فصل سوم

معرفی روش های مشخصه یابی

### ۱-۳ مقدمه

در نانو فناوری مهمترین مرحله پس از رشد نمونه‌ها، مشخصه‌یابی آن‌ها می‌باشد. نمونه‌های بدست آمده باید از نظر مورفولوژی سطح، مشخصه‌یابی ساختاری، اپتیکی و غیره مورد بررسی قرار گیرند تا تشکیل نانوساختارها مورد تأیید قرار گرفته و خواص فیزیکی آن‌ها مشخص شود. در ادامه به معرفی برخی از این روش‌ها می‌پردازیم.

### ۲-۳ تعیین مورفولوژی سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FESEM) برخلاف میکروسکوپ‌های نوری که در آن‌ها از باریکه‌ی نور جهت ثبت تصویر استفاده می‌کنند، از باریکه‌ی الکترونی استفاده می‌شود (شکل ۲-۳). منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) در نوع معمولی ای میکروسکوپ‌های الکترون روبشی از نوع گسیل گرمایی فیلامان یا رشته تنگستنی است اما در نوع گسیل میدانی این میکروسکوپ‌ها از اعمال یک میدان الکتريکی برای تولید پرتو الکترونی استفاده می‌شود که مبتنی بر پدیده‌ی تونل زنی از سطح فلز است و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. معمولاً الکترون‌ها با انرژی  $1-30 \text{ eV}$  شتاب داده می‌شوند. محفظه‌ای که در آن پرتوهای الکترونی تولید شده و گسیل می‌شوند باید دارای خلأ بسیار بالایی باشد تا فلز نوک تیزی که به عنوان تفنگ الکترونی در آن وجود دارد اکسید نشود. الکترون‌های خارج شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه‌ی الکترونی مناسبی تولید کرد. وقتی که باریکه‌ی الکترونی با نمونه برخورد می‌کند، با توجه به شکل (۳-۱-ب)، الکترون‌ها توسط فرآیندهای پراکندگی و جذب انرژی خود را از دست می‌دهند. در حالی که الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی

---

<sup>۱</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند و پرتوهای X ترکیب عنصری از نمونه را می‌دهند<sup>۱</sup> (EDX). لازم به توجه است که نمونه‌های نارسا نیاز به پوشش دادن سطح آن‌ها با لایه‌ی نازکی از کربن، طلا یا آلیاژی از طلا می‌باشند تا بین سطح نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و از تجمع الکترون در سطح جلوگیری می‌شود. در این پایان‌نامه از دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی مدل واقع در دانشگاه تهران Hitachi s.4160 برای ریخت‌شناسی سطح استفاده گردید.



شکل (۱-۳) (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S.4160) واقع در دانشگاه تهران به کار گرفته شده این پایان‌نامه

### ۳-۳ مشخصه‌یابی ساختاری با پراش پرتو X

طیف پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> (XRD) روشی مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانو ساختارها استفاده می‌شود. شکل (۲-۳) نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهد. دستگاه مورد استفاده در این پایان‌نامه مدل nuisance S300 می‌باشد. نمونه‌ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش  $\text{Cu K}\alpha$  با طول موج  $1.54 \text{ \AA}$  به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش

<sup>۱</sup> Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

<sup>۲</sup> X-ray Diffraction

است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب کند. پارامترهای مهمی از نانو ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارت‌های استاندارد<sup>۱</sup> (JCPDS)) و راستای رشد ترجیحی را یافت. همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورک‌ها و ثابت‌های شبکه‌ای ماده مورد نظر را به شرح ذیل محاسبه کرد.



شکل (۳-۲): (الف) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه

به منظور تعیین ثابت‌های شبکه‌ای یک بلور (بس بلور) لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می‌توان از قانون براگ به صورت:

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

<sup>۱</sup> Joint Committee of Powder Diffraction Society

استفاده کرد. در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl (شکل ۳-۳)،  $\theta$  زاویه پراش،  $n$  مرتبه پراش و  $\lambda$  طول موج پرتو X است. اکنون با معلوم شدن  $d$  و با استفاده از رابطه زیر که برای ساختارهای چهار گوشه (که مورد نظر ما در بلورهای اکسیدتیتانیوم است) [۴۰]:

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

می توان  $a$  و  $c$  ثابتهای شبکه ماده مورد نظر را یافت.

علاوه بر ثابتهای شبکه ای می توان به کمک فرمول شرر [۴۱]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۳-۳)$$

اندازه میانگین ابعاد بلورکها را یافت. در این فرمول  $\lambda$  طول موج پرتو X و  $\beta$  تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM)<sup>۱</sup> قله پراش در زاویه  $2\theta$  است.

### ۴-۳ مطالعه ویژگی های اپتیکی با روش طیف سنجی UV-vis

طیف نگاری UV-vis دستگاه نسبتاً ساده ای است که اندازه گیری طیف عبور و بازتاب یک نمونه مورد استفاده قرار می گیرد. دستگاه اسپکتروفوتومتر که ما در اندازه گیری نمونه های خود مورد استفاده قرار داده ایم در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و دیگری برای شاهد (زیر لایه به تنهایی)، در گستره طول موجی  $1100-300$  nm با گام های  $1$  nm می باشد. پس از پردازش داده ها دستگاه ضرایب عبوری و بازتابی نمونه مرجع را نسبت به نمونه شاهد بدست می دهد. با استفاده از داده های طیف عبور و بازتاب نمونه ها می توان برخی خصوصیات ماده از قبیل ضریب جذب و

<sup>۱</sup> Full Width of Half Maximum (FWHM)



گاف نواری را محاسبه کرد. همچنین طیف بازتابی نمونه‌ها می‌تواند اطلاعاتی راجع به ویژگی بازتابی لایه در ناحیه طول موجی مرئی و فروسرخ ارائه نماید. دستگاه مورد استفاده در این پایان‌نامه مدل UV-1800 SHIMADZO واقع در دانشگاه شاهرود است.



شکل (۳-۳): (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis-1800) دانشگاه شاهرود. (ب) جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبور و ضریب بازتاب

ضریب شکست در محیط‌های رسانا به صورت  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  نوشته می‌شود به طوری که شامل دو بخش حقیقی و موهومی است. بخش حقیقی ضریب شکست،  $n(\omega)$  و قسمت موهومی ضریب خاموشی<sup>۱</sup>،  $\kappa(\omega)$  نامیده می‌شود. این کمیت با ضریب جذب  $\alpha$  به صورت زیر مرتبط است:

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (۳-۴)$$

در این رابطه  $\lambda$  طول موج نور فرودی است. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب جذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد، در نتیجه ماده بر اثر افزایش تراکم الکترونی خاصیت فلزی پیدا می‌کند. از

<sup>۱</sup> Extinction coefficient

آنجا که ضریب شکست توسط رابطه  $n = \sqrt{k_e}$  با ثابت دی الکتریک نسبی ( $k_e$ ) متناسب است، می توان گفت در نزدیکی گاف نواری ضریب شکست و ضریب خاموشی از بیشترین مقدار برخوردارند. این دو کمیت با افزایش طول موج کاهش و در طول موج های بلند به یک مقدار تقریباً ثابت میل می کنند.

هرگاه انرژی فوتون ورودی ( $h\nu$ ) از انرژی گاف نواری بیشتر یا با آن برابر باشد، الکترون ها از نوار ظرفیت به حالت های خالی در نوار رسانش برانگیخته می شوند و این انرژی جذب می شود، اما اگر کمتر باشد انرژی فرودی نور از ماده عبور می کند. فرآیند جذب در نیم رساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم) ماده بستگی دارد. برای ساختار نواری سهمی، رابطه ضریب جذب ( $\alpha$ ) با گاف نواری ماده طبق فرمول  $\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$  بیان می شود که در آن A مقداری ثابت و در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد،  $m=0.5$  و در غیر صورت مستقیم بودن،  $m=2$  خواهد بود. از این معادله می توان با رسم منحنی  $(\alpha h\nu)^m$  بر حسب ( $h\nu$ ) و محاسبه شیب نمودار در انرژی های بالا با محور افقی ( $h\nu = 0$ )، مقدار گاف نواری را برای هر نمونه بدست آورد.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (3-5)$$

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده ( $\alpha$ ) جذب جسم می شود. برای تعیین ضریب جذب در لایه های نازک می توان از رابطه:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (3-6)$$

استفاده کرد که در آن d، ضخامت لایه، T و R به ترتیب میزان عبور و بازتاب نمونه را نشان می دهد.

## الف - محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتربیکی آن‌ها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه‌ای دارند. با کاهش ابعاد، در مقیاس حدوداً کوچکتر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته‌ی انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می‌باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه‌ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (یا گسیلی) به سوی طول موج‌های کوتاه‌تر می‌گردد. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای انرژی  $E_a$  (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت ( $E_v$ ) و تراز  $E_d$ ، انرژی یونش دهنده، از لبه نوار  $E_c$  اندازه‌گیری می‌شود. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم‌های بالا می‌تواند منجر به شکل‌گیری می‌شود. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم‌های بالا می‌تواند منجر به شکل‌گیری دنباله نوری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود.

## ب- ترازهای دهنده و گیرنده‌ی باعث تشکیل لبه‌های نواری

در یک بلور ناکاملی‌هایی وجود دارد که ممکن است به صورت ناکاملی‌های ذاتی (تهی جاها، ناکاملی‌های خارج جایگاهی و غیره) بوده و یا ناکاملی‌های غیر ذاتی (آلایش) در ساختار بلوری وارد شوند. وجود آلایش‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می‌گردد.

## ۳-۵ کوره‌ی الکتریکی

کوره‌های الکتریکی عموماً جهت ایجاد اتمسفرهای کنترل شده یا خلاء با استفاده از لوله‌های سرامیکی فلزی یا کوارتز ارائه می‌گردد و اغلب به دو صورت عمودی و افقی عرضه می‌شوند. در این پایان‌نامه از کوره

آترا مدل AF 18/1200 برای انجام استفاده گردید (شکل (۳-۴)).



شکل (۳-۴): کوره الکتریکی ۱۲۰۰ درجه در ۴ حجم (۳-۸-۱۸-۶۰) لیتر جهت امور آزمایشگاهی، دانشگاه شاهرود

### ۳-۶ مقایسه چند روش لایه‌نشانی برای رشد نانو ساختارها

برای تهیه نانو ساختارها روش‌های مختلفی وجود دارد که هر کدام دارای مزایا و کاستی‌هایی هستند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های مختلف لایه‌نشانی بخار شیمیایی<sup>۱</sup> (CVD)، روآراستی پرتو مولکولی<sup>۲</sup> (MBE) اشاره داشت. روش آبی-گرمایی، اسپاترینگ، لایه‌نشانی بخار فیزیکی<sup>۳</sup> (PVD)، اسپری پایرولیز، سل-ژل، الکتروانباشت، تبخیر حرارتی و غیره اشاره داشت. برخی از این روش‌ها از قبیل MBE منجر به رشد لایه‌هایی با کیفیت می‌شوند اما نیازمند تجهیزاتی پیچیده و هزینه بالا می‌باشند. روش‌های ساده‌تر نیز در عین ارزان بودن معایبی از قبیل عدم توانایی در کنترل پارامترهای رشد دارند. در جدول (۱-۳) چند روش

<sup>۱</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>۲</sup> Molecular Beam Epitaxy

<sup>۳</sup> Pulsed Laser Deposition

لایه‌نشانی را از نظر شرایط لایه‌نشانی و مورفولوژی و دیگر خواص لایه‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

جدول (۳-۱): مقایسه چند روش لایه‌نشانی

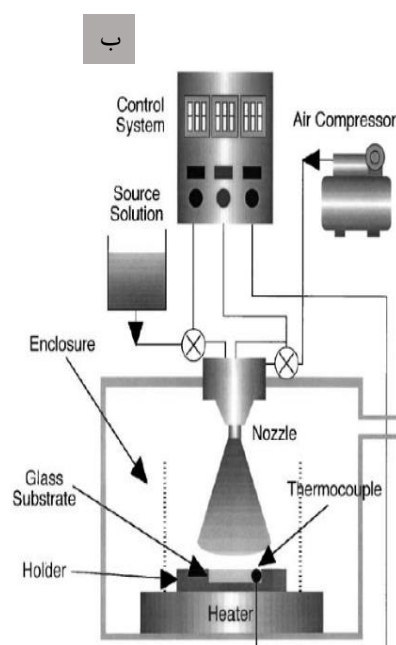
هزینه اقتصادی	تکرار پذیری	یکنواختی	شکل نانوساختار	آهنگ رشد	دما	روش لایه‌نشانی
پایین	متوسط	متوسط	نانوذره، نانومیله	متوسط	پایین	سل-ژل [۴۲]
متوسط	خوب	خوب	نانوسیم، نانومیله	بالا	بالا	تبخیر حرارتی [۴۳]
پایین	خوب	متوسط	نانوسیم، نانومیله، نانوذره	پایین	پایین	آبی-گرمایی [۳۵]
پایین	متوسط	ضعیف	نانوسیم، نانومیله	پایین	پایین	الکتروانباشت
متوسط	خوب	خوب	نانولوله	بالا	پایین	آندی‌سازی شیمیایی

### ۳-۷ تهیه نانوساختار به روش اسپری پیرولیز

در این روش برای تهیه نانوساختارهای اکسید فلزی از محلول نمکی فلز مورد نظر حل شده حل شده در یک حلال واسط (معمولاً آب و الکل) استفاده می‌شود. در این روش ابتدا ماده‌ای که قرار است لایه‌نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت فشار یک گاز کامل بر روی سطح زیر لایه اسپری می‌شود. محلول اسپری به گونه‌ای انتخاب می‌شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر بتواند ماده مورد نظر را روی سطح زیر لایه بنشانند.

### ۳-۷-۱ جزئیات دستگاه اسپری پایرولیزیز

شکل (۳-۵) دستگاه اسپری پایرولیزیز و قسمت‌های مختلف آن را نشان می‌دهد. با این دستگاه امکان کنترل دمای زیر لایه، فشار گاز حامل، فاصله زیر لایه از نازل، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیر لایه، سرعت چرخش زیر لایه و سرعت چرخش نازل وجود دارد. این دستگاه شامل سیستم‌های کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیر لایه می‌باشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیر لایه اسپری می‌شود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت‌های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می‌توان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیر لایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیر لایه رسوب می‌کند. از معایب این روش مصرف بالای مواد شیمیایی، یکنواختی کم و عدم کنترل در ضخامت لایه نازک اشاره کرد.



شکل (۳-۵): (الف) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق Spray Coating System.S.C.S.86 در دانشگاه شاهرود  
(ب) طرح الگودار از دستگاه اسپری

### ۳-۸ لایه‌نشانی با استفاده از روش آبی-گرمایی (روش هیدروترمال)<sup>۱</sup>

روش آبی-گرمایی یک فناوری پیشرفته و کاربردی برای گستره‌ی وسیعی از صنایع شیمیایی است. این فرآیند دارای ریشه زمین‌شناختی است و شرایط حاکم بر سطوح درونی پوسته زمین را جهت اهداف صنعتی شبیه‌سازی و کنترل می‌نماید. فناوری آبی-گرمایی می‌تواند در زمینه سنتز، رشد، دگرگونی و تبدیل مواد شیمیایی کاربرد داشته باشد. تقریباً سنتز تمامی ترکیبات معدنی با ساختارهای عنصری، اکسید، سیلیکات، ژرمانات، فسفات، کلکوژناید، نیتريد، کربنات و غیره می‌توانند تحت روش های آبی-گرمایی صورت پذیرند. در زمینه سنتز مواد پیشرفته، بزرگترین ترکیبات تک بلوری کوارتز<sup>۲</sup> و زئولیت<sup>۳</sup> تاکنون بصورت مصنوعی با تکنولوژی آبی-گرمایی ساخته شده‌اند. روش آبی-گرمایی می‌تواند برای سنتز مواد کاربردی نظیر مواد مغناطیسی، اپتیکی پیزوالکتریک، سرامیک و غیره در مقیاس بالا (تجاری) به صورت تک بلوری و چند بلوری<sup>۴</sup> به کار گرفته شود. تک بلورهای ایجاد شده با این روش بسیار خالص، بزرگ و فاقد نقص های بلوری (خصوصاً نقص های جابجایی) هستند.

در کل واژه آبی-گرمایی به واکنش های همگن یا غیرهمگن اطلاق می‌شود که در یک رآکتور بسته تحت فشار و دمای بالا و درحضور حلال مناسب (معمولاً آب) صورت می‌پذیرد. محصولی که از فرآیند آبی-گرمایی تولید می‌شود دارای خلوص بالا، یکنواختی و تقارن در بلور است. در این فرآیند توزیع اندازه ذرات باریک، درجه پخت پایین، چگالی ذرات بالا (کم بودن تخلخل‌های داخلی) و همچنین خاصیت بلوری بالا است. روش آبی-گرمایی واقعاً یک فرآیند همراه با صرفه‌جویی انرژی است. عملیات آبی-گرمایی نسبت به روش‌های دیگر مثل سل-ژل و حالت جامد، در دمای پایین‌تر صورت می‌گیرد به علاوه در این روش سیستم

---

<sup>۱</sup> Hydrothermal

<sup>۲</sup> Single-Crystalline Quartz

<sup>۳</sup> Zeolite

<sup>۴</sup> Poly-Crystalline

بسته است و محتویات اتوکلاو را می‌توان بعد از خنک کردن تا دمای اتاق، بازیافت کرد. شیمی‌دان‌ها از اصطلاح شیمی سبز برای تولید نانوساختارها با استفاده از روش آبی-گرمایی استفاده می‌کنند. آبی-گرمایی روشی محبوب برای تبلور مواد، رشد بلور، تهیه‌ی لایه‌نازک و غیره است [۴۴]. مزایای این تکنیک نسبت به سایر روش‌ها به شرح زیر است:

پودرها به طور مستقیم از محلول تشکیل می‌شود.

بدون آب بودن، بلوری بودن و یا آمورف بودن پودر به دمای تولید در این روش بستگی دارد.

اندازه ذرات به وسیله‌ی مواد شروع کننده کنترل می‌شود.

ترکیب شیمیایی و تناسب عنصری تحت کنترل است.

در بسیاری از موارد محصول پودری احتیاج به فرآیند آسیاب ندارد.

در این پایان‌نامه از روش آبی-گرمایی برای سنتز لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  استفاده شد. در حالی که اکثر

گزارشات مربوط به سنتز نانو ذرات و نانوپودرها با این روش می‌باشد.

### ۳-۹ جمع‌بندی

در این فصل نگاه اجمالی بر روش‌های رشد و مشخصه‌یابی و دستگاه‌های استفاده شده در این پایان‌نامه

داشتیم. مشخصه‌یابی‌های الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)، FESEM، مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها، گاف

نواری و جذب را توضیح مختصری دادیم. از روش‌های رشد به روش آبی-گرمایی و اسپری اشاره شد.





## فصل چهارم

نتایج تجربی سنتز نانوساختارهای اکسید تیتانیوم و بحث

#### ۱-۴ مقدمه

در این فصل به گزارش کارهای انجام شده و بررسی مشخصات ساختاری، اپتیکی و ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک دی‌اکسیدتیتانیوم با تأکید بر نقش آن به عنوان فوتوآند در سلول‌های خورشیدی، می‌پردازیم. در این پایان‌نامه لایه‌های نازک دی‌اکسیدتیتانیوم به دو روش اسپری پیرولیز و آبی-گرما می‌تهیه شد.

#### ۲-۴ آماده‌سازی زیرلایه

زیرلایه به عنوان نگهدارنده مکانیکی لایه نازک ایفای نقش می‌کند. در تهیه‌ی لایه نازک عدم وجود آلودگی امری ضروری است. در این پایان‌نامه ابتدا زیر لایه‌هایی از جنس شیشه با آب و صابون تمیز نموده شد، سپس زیرلایه‌ها در آب دوبار یونیزه شده، با مقدار ۶۰٪ اتانول و ۴۰٪ استون غوطه‌ور گردید. پس از آن تمیزکاری نهایی با قرار دادن نمونه‌ها در دستگاه به مدت چند دقیقه تکمیل گردید.

#### ۳-۴ لایه‌نشانی با استفاده از روش افشانه پیرولیز

##### ۱-۳-۴ تهیه‌ی لایه‌ی رسانای شفاف FTO به روش افشانه پیرولیز

از لایه‌های نازک FTO، به عنوان الکترود در تماس با نور، این لایه باید علاوه بر رسانایی الکتریکی از شفافیت بالایی نیز برخوردار باشد. برای ساخت FTO از روش اسپری پیرولیز استفاده شد. برای آماده سازی محلول، ۱/۰۱۳۴ mL محلول  $\text{SnCl}_4$  (خلوص ۹۹/۷٪ شرکت مرک) را در ۲۰ mL اتانول، روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا به طور همگن مخلوط شوند، سپس ۰/۱۱۳ gr از پودر  $\text{NH}_4\text{F}$  (با خلوص ۹۸٪ شرکت مرک) را به آن اضافه گردید. پس از حل شدن کامل  $\text{NH}_4\text{F}$  در محلول، مقدار ۱ mL آب مقطر دو بار یونیزه شده به آن اضافه می‌کنیم. در پایان برای شفاف شدن محلول حدود ۱ mL اسید هیدروکلریک

(HCl با خلوص ۳۷٪) به آن اضافه گردید تا محلولی شفاف و مناسب برای استفاده در دستگاه اسپری بدست آید [۴۵]. خواص لایه‌های حاصل توسط تحلیل شامل الگوی پراش پرتو ایکس، ریخت شناسی سطح نمونه‌ها توسط تصاویر FESEM و مشخصات نوری از جمله تغییرات طیف عبوری و جذبی نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

پارامترهایی که در لایه‌نشانی FTO به روش افشانه پایرولیز در نظر گرفته شد، عبارتند از؛

دمای لایه‌نشانی:  $500^{\circ}\text{C}$

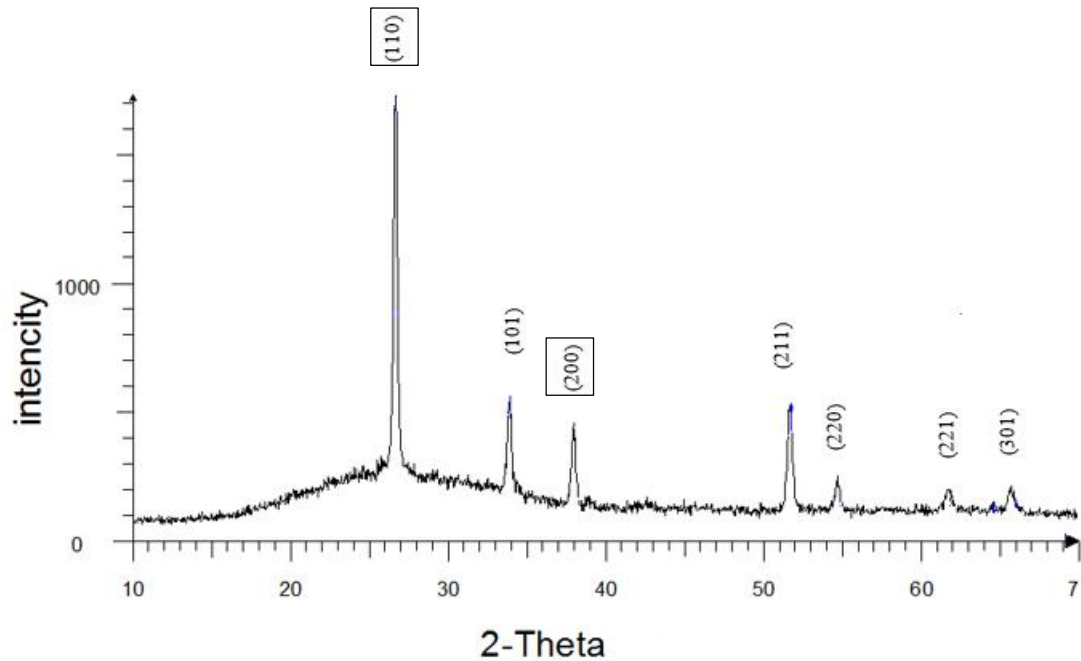
آهنگ اسپری: ۵ mL/min

فشار: ۲/۵ bar

فاصله‌ی بین لایه نازل و زیرلایه: ۳۵ cm

#### ۴-۳-۲ مطالعه خواص ساختاری نمونه توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

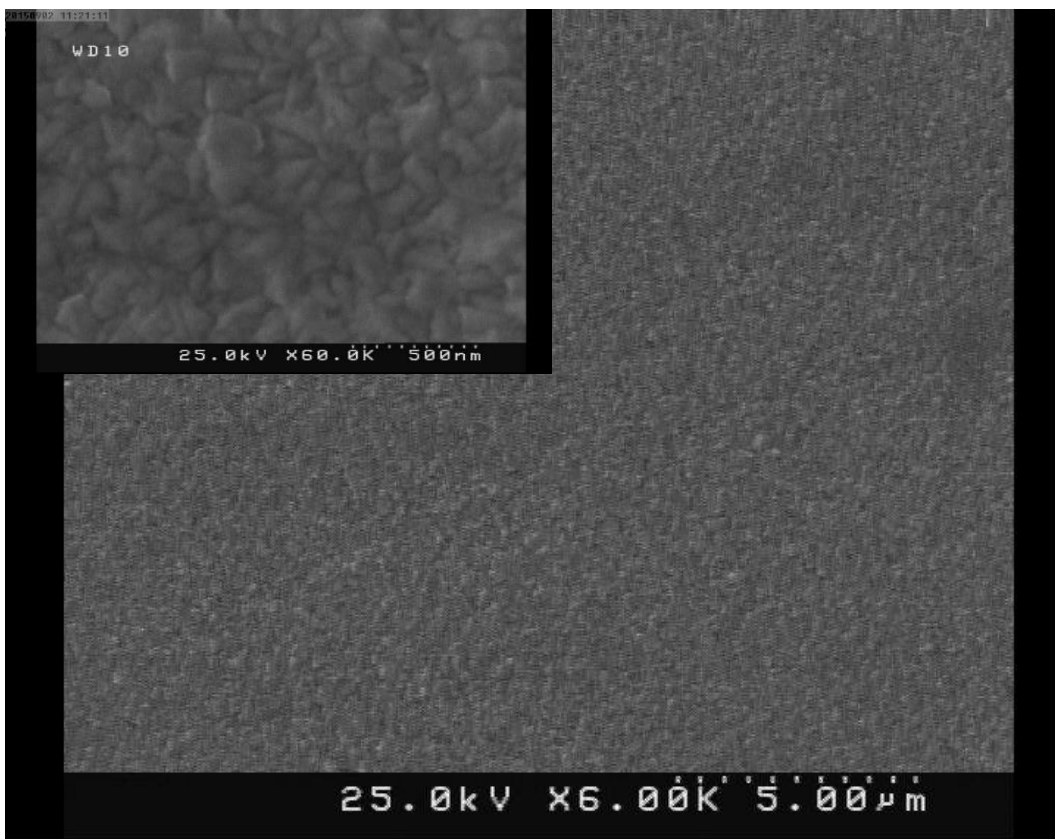
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. طیف‌ها بیانگر این است که لایه رشد داده شده دارای ساختار تتراگونال ( $a=4.73820$ ,  $b=4.73820$ ,  $c=3.18710$ ) بوده است [۴۵]. قله‌های مربوط به  $\text{SnO}_2$  در ساختار FTO، در تطابق با کارت (۱۴۴۵-۴۱) است در شکل (۴-۱) مشخص گردید [۴۸]. هم راستا بودن فاز زیرلایه FTO و  $\text{TiO}_2$  باعث می‌شود رشد بهتر صورت گیرد که این امر در ساختار روتیل واضح‌تر شد [۳۵]. قله‌های اصلی ماده  $\text{SnO}_2$  با توجه به مقاله در طیف پراش پرتو ایکس این نمونه قله‌هایی در  $26/62^{\circ}$  و  $2\theta=33/86^{\circ}$  که در شکل مشخص شده است [۴۶].



شکل (۴-۱): الگوی پرتو پراش ایکس نمونه لایه‌ی رسانای شفاف (FTO) در دمای  $150^{\circ}\text{C}$

#### ۴-۳-۳ مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ی رسانای شفاف (FTO)

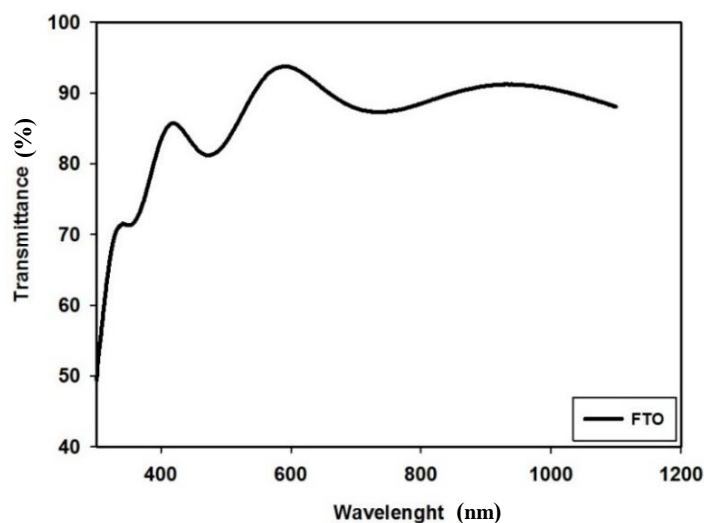
برای مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ی رسانا از روش میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. شکل (۴-۲) تصاویر بدست آمده از نمونه را نشان می‌دهد. تصاویر در مقیاس‌های  $5\ \mu\text{m}$  و  $500\ \text{nm}$  نشان داده شده‌اند. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح تمام نمونه‌ها به صورت یکنواخت رشد یافت که شبیه به دانه‌های مشبک متراکم دیده می‌شود. این ریخت‌شناسی بیانگر نانساختار بودن پوشش تهیه شده است و در تمام سطح نمونه به طور یکنواخت مشاهده می‌گردد. متوسط اندازه دانه‌ها حدود  $100\ \text{nm}$  است، همچنین مشاهده می‌شود که پوشش عاری از هرگونه حفره و تخلخل می‌باشد.



شکل (۴-۲): ریخت‌شناسی سطح نمونه رسانای شفاف در نقش فوتوآند در مقیاس‌های  $5\mu\text{m}$  و  $500\text{nm}$

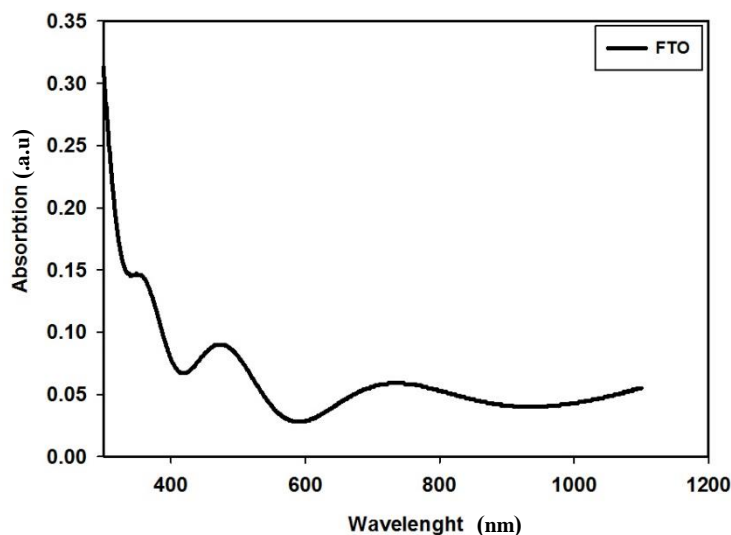
#### ۴-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی FTO

همچنین شکل (۴-۳) طیف عبور نور از لایه FTO تهیه شده به روش افشانه پایدولیز را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که FTO در طول موج‌های بالاتر از  $300\text{nm}$ ، UV را از خود عبور می‌دهند و هر چه طول موج به مرز ناحیه مرئی نزدیک‌تر می‌شود، میزان عبور بیشتر می‌شود و در ناحیه مرئی بیش از  $80\%$  طول موج‌های مرئی را از خود عبور می‌دهند.



شکل (۳-۴): درصد عبور نور از لایه FTO تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز

شکل (۴-۴) میزان جذب که با استفاده از طیف سنجی نوری اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است با افزایش طول موج میزان جذب اپتیکی کاهش می‌یابد. روند رو به کاهش جذب اپتیکی نکته‌ای حائز اهمیت در بخش سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است. مقاومت اندازه‌گیری شده بوسیله‌ی دستگاه مقاومت‌سنج واقع در دانشگاه شاهرود، برای این زیرلایه رسانای شفاف حدود ۲۵-۳۰ اهم اندازه‌گیری شد.



شکل (۴-۴): طیف جذب نور از لایه FTO تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز

#### ۴-۳-۵ روش شستشوی لایه‌ی رسانای شفاف (FTO)

لایه‌ی فوتوآند متشکل از یک لایه دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک جزء کلیدی در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به شمار می‌رود. بنابراین قبل از انجام فرآیند لایه‌نشانی، فرآیند تمیز کردن FTO به دلیل بر طرف نمودن گرد و غبار سطحی و به منظور کاهش کشش سطحی<sup>۱</sup> ضروری می‌باشد. روش تمیز کردن به شرح زیر می‌باشد به ترتیب:

شستشوی شیشه‌ی فوتوآند

ابتدا سمتی از شیشه را که پوشش رسانا دارد را مشخص می‌نماییم، سپس به اندازه‌ی ابعاد سلول شیشه را برش می‌زنیم. شستشوی شیشه‌ی رسانا به دو روش انجام پذیر است:

روش اول:

۱. شستشو با آب و صابون در حمام آلتراسونیک

۲. شستشو با آب مقطر دوبار یونیزه شده جهت برطرف شدن کامل مواد شوینده از شیشه در حمام

آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه

۳. شستشو با اتانول در حمام آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه

روش دوم:

۱. شستشو با آب و صابون در حمام آلتراسونیک به مدت ۶ دقیقه

۲. شستشو با آب مقطر دوبار یونیزه شده جهت برطرف شدن کامل مواد شوینده از روی شیشه

۳. شستشو با اتانول و اسید هیدروکلریک در حمام آلتراسونیک به مدت ۶ دقیقه

۴. شستشو با استون در حمام آلتراسونیک به مدت ۶ دقیقه

۵. شستشو با اتانول در حمام آلتراسونیک به مدت ۶ دقیقه

---

<sup>۱</sup> Surface tension



#### ۴-۴ لایه‌نشانی دی‌اکسید تیتانیوم به روش افشانه پایرولیز

تا کنون روش‌های متعددی برای سنتز نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مورد استفاده قرار گرفته است. مشاهده شده است که روش‌های مختلف، نتایج متفاوت در پی دارند و در یک روش خاص، استفاده از مقادیر مختلف مواد اولیه و تغییر پارامترهای دیگر، منجر به تولید لایه‌های نازک با ریخت‌شناسی و ساختارهای متفاوت می‌شود. در جدول‌های (۱-۴) و (۲-۴) نامگذاری نمونه‌های تهیه شده و پارامتر مورد بررسی به روش افشانه پایرولیز گردآوری شد.

جدول (۱-۴): بررسی اثر پالسی و غیر پالسی به روش اسپری پایرولیز

نام نمونه	PF	NPF	PG	NPG
بررسی اثر پالسی - غیر پالسی	پالسی زیرلایه FTO	غیرپالسی زیرلایه FTO	پالسی زیرلایه شیشه	غیرپالسی زیرلایه شیشه

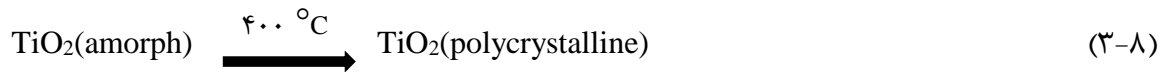
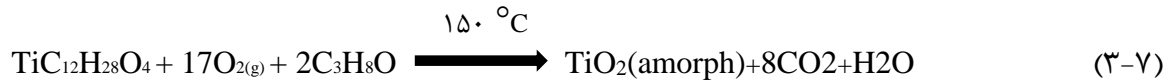
جدول (۲-۴): بررسی اثر حجم به روش اسپری پایرولیز

نام نمونه	FV200	FV350	GV200	GV350
بررسی اثر حجم ۲۰۰ - ۳۵۰ mL	۲۰۰ mL	۳۵۰ mL	۲۰۰ mL	۳۵۰ mL

#### ۴-۴-۱ تهیه محلول جهت لایه‌نشانی دی‌اکسید تیتانیوم

برای تهیه لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای در نقش فوتوآند، از محلول ایزوپروپانول (خلوص: ۹۹/۹٪) و تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) از شرکت مرک استفاده شد. ابتدا ۲۰۰ mL از محلول ایزوپروپانول را روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم و در دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت ۵ دقیقه همزمان حرارت دهی گردید. سپس ۰/۲ mL از محلول تیتانیوم ایزوپروپوکساید را به آن اضافه می‌نماییم تا به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $50^\circ\text{C}$  حل شود. (شکل (۴-۵)) محلول نهایی محلولی شفاف ماند

محلول FTO است [۳۳, ۳۴]. واکنش شیمیایی که منجر به تشکیل لایه نازک  $TiO_2$  می شود، به شرح زیر است:



نمونه‌ها در دمای  $400^\circ C$  بازیخت شدند. محلول حاصل بر روی لایه‌های FTO که از قبل روی زیرلایه شیشه تهیه شده بود به روش افشانه پیرولیز لایه نشانی شد. پارامترهایی که در لایه‌نشانی  $TiO_2$  به روش افشانه پیرولیز در نظر گرفته شده است، عبارت است از؛

✓ دمای لایه‌نشانی:  $150^\circ C$

✓ حجم محلول؛ ۲۰۰ mL

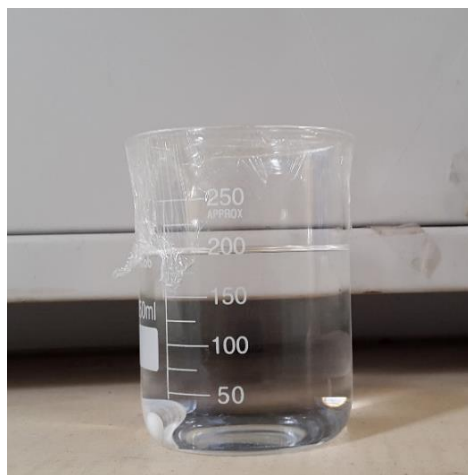
✓ نوع زیرلایه؛ شیشه، FTO

✓ غلظت محلول: ۴ M

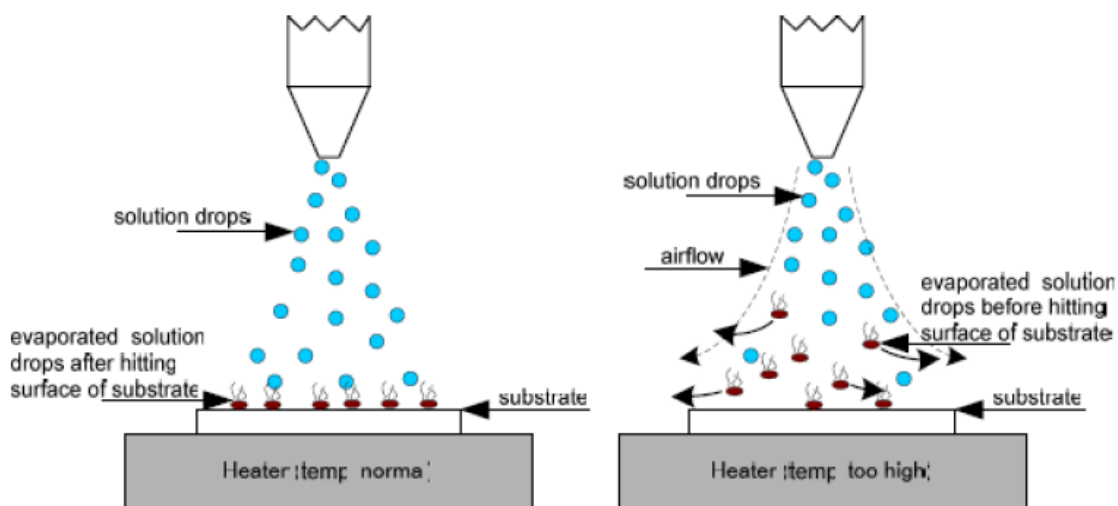
✓ آهنگ اسپری: ۳ mL/min

✓ فاصله‌ی بین لایه نازل و زیرلایه: ۱۵ cm

شکل (۴-۶) نمایش الگو وار عمل اسپری را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۵): محلول شفاف تهیه شده برای لایه‌نشانی  $TiO_2$  به روش افشانه پیرولیز



شکل (۴-۶): نمایش شماتیک از فرآیند افشانه

#### ۴-۴-۲ پارامترهای لایه‌نشانی در روش افشانه پایرولیز

در این پروژه ما به بررسی چند عامل مختلف که بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی مؤثر است، پرداختیم که از جمله این متغیرها می‌توان به موارد زیر اشاره داشت:

بررسی اثر حجم محلول؛ ۲۰۰ mL، ۳۵۰ mL

بررسی اثر پالسی کردن عملیات افشانه؛ پالسی (۵ ثانیه افشانه - ۳۰ ثانیه وقفه)، غیرپالسی (آهنگ لایه

انباشت ۳ mL/min)

بررسی زیرلایه‌های مختلف؛ شیشه و FTO

طی انجام این فرآیند بعضی پارامترها نیز ثابت نگه داشته شدند که عبارتند از آهنگ اسپری

( ۳ mL/min )، فشار هوا، سرعت دوران صفحه و دمای زیرلایه‌ها (۱۵۰°C).

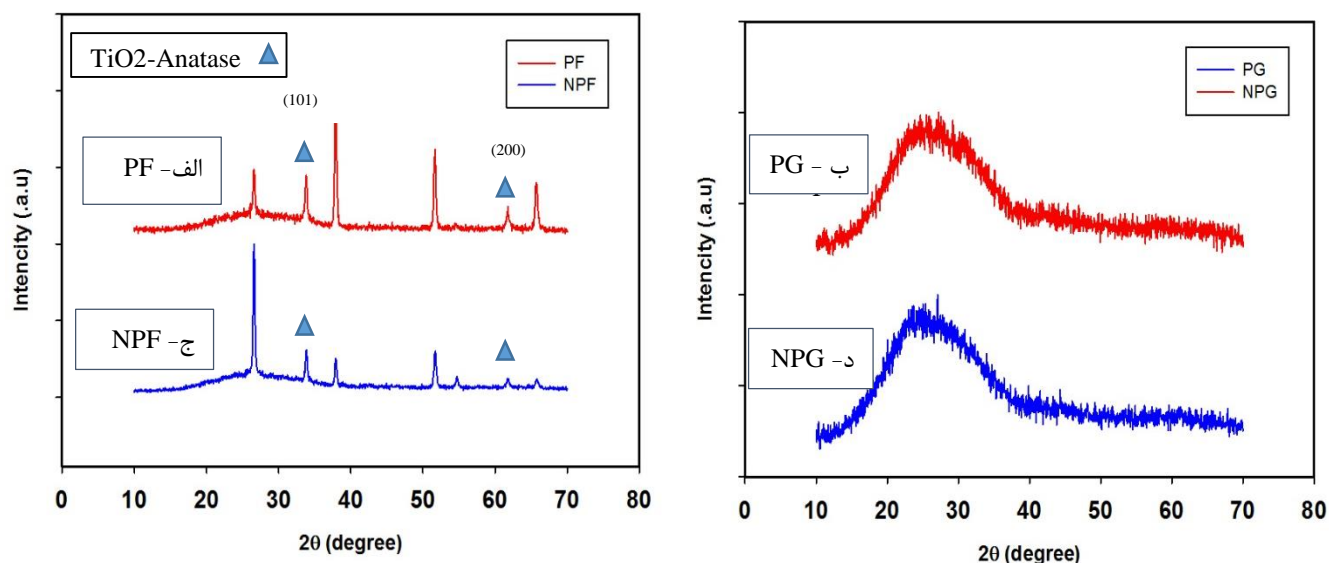
#### ۵-۴ بررسی اثر پالسی و غیر پالسی بر خواص فیزیکی لایه‌های $\text{TiO}_2$

برای تهیه لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم  $0.2 \text{ mL}$  محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید را در  $200 \text{ mL}$  ایزوپروپانول روی همزن مغناطیسی به مدت  $15$  دقیقه در دمای  $50^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا کاملاً حل شود. لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2$  با روش افشانه پیرولیز روی زیرلایه‌های شیشه و FTO لایه نشانی شدند. فاصله‌ی نازل تا زیرلایه ها  $15 \text{ cm}$  بود نمونه‌ها به دو صورت افشاندن پیوسته محلول (غیرپالسی) و پالسی لایه نشانی گردید. در تهیه‌ی نمونه های پالسی عمل افشاندن بصورت  $5$  ثانیه افشانه و  $30$  ثانیه مکث انجام شد. دمای زیرلایه برای نمونه‌ها  $150^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد. پس از تهیه و تکمیل فرآیند افشانه، نمونه‌ها در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت  $30$  دقیقه بازپخت گردید. دو حالت پالسی و غیرپالسی در ادامه خواص فیزیکی و ساختاری این لایه ها شامل الگوی پراش پرتو ایکس، ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها توسط تصاویر FESEM و مشخصات اپتیکی مورد مطالعه قرار گرفت.

#### ۴-۵-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل (۴-۷) نشان داده شده است. قله‌های اکسید تیتانیوم و اکسید قلع (FTO) در آن مشخص گردیده و حاکی از رشد اکسید تیتانیوم در فاز آاناتاز می باشد. در ادامه طیف‌ها بیانگر این است که تمامی لایه‌های رشد داده شده در دو حالت پالسی و غیرپالسی بر روی زیرلایه شیشه دارای ساختار آمورف بوده و در طیف پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها قله‌ی مشخصی ظاهر نشده است (منحنی ب و د شکل ۴-۷). در حالی که برای هر دو نمونه‌ی پالسی و غیرپالسی روی زیرلایه FTO، قله‌های  $\text{TiO}_2$  با ساختار چهار وجهی و فاز آاناتاز در  $65/8^\circ$ ،  $61/7^\circ$  و  $2\theta=37/9^\circ$  تشکیل گردید (منحنی الف و ج شکل ۴-۷) [۴۷]. قله‌های مربوط به  $\text{TiO}_2$  فاز آاناتاز را تشکیل دادند و دارای ساختار چهاروجهی با ثابت‌های  $A^\circ$   $a=3/78$ ،  $b=3/78$   $A^\circ$ ،  $c=9/51$   $A^\circ$  می‌باشند [۴۴]. نمونه‌های PF و NPF بر روی زیرلایه رسانای FTO

با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف‌ها و رابطه براگ (۳-۱) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه‌ایی این ساختارها را به کمک فرمول شرر (۳-۳) محاسبه کرد، نتایج مربوط به این محاسبات برای دو نمونه‌ی PF و NPF در جدول (۳-۴) نشان داده شد. مشاهده می‌شود در نمونه‌ی پالسی بر روی زیرلایه FTO اندازه بلورک نسبت به نمونه‌ی غیر پالسی افزایش داشته است. با استفاده از داده‌های طیف پراش پرتو X اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها ( $\delta$ )، کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) و فاصله صفحات (d) برای نمونه‌های PF و NPF محاسبه شدند. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۳-۴) گزارش شده است.



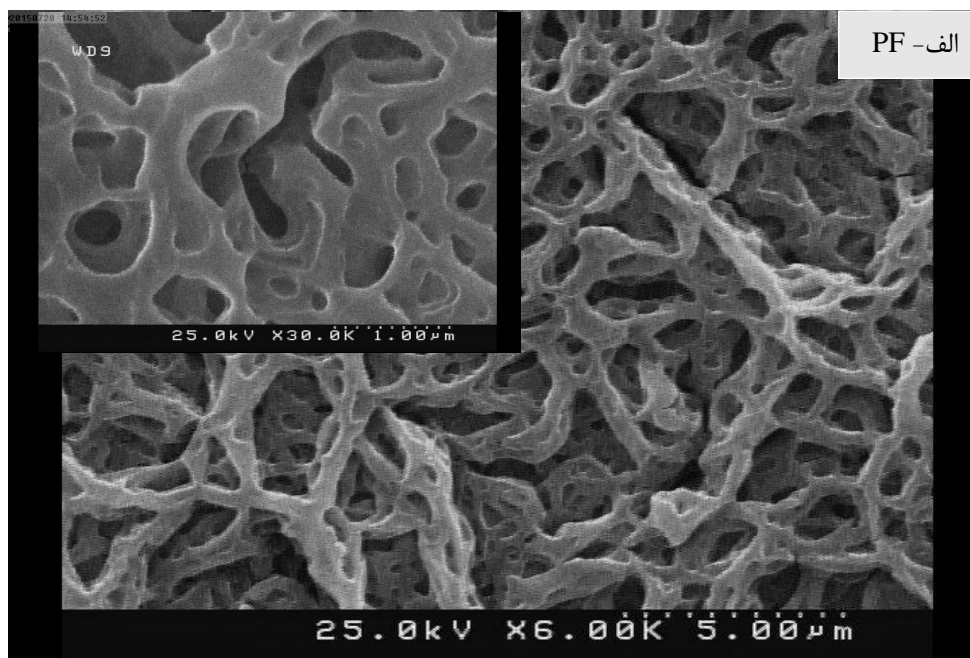
شکل (۴-۷): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های با دمای زیرلایه  $150^{\circ}\text{C}$  بعد از بازپخت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  (الف) زیرلایه FTO-پالسی، (ب) زیرلایه شیشه-پالسی، (ج) زیرلایه FTO-غیرپالسی، (د) زیرلایه شیشه-غیرپالسی

جدول (۳-۴): مقادیر زاویه‌ای در فاز آناتاز، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های PF و NPF از  $\text{TiO}_2$

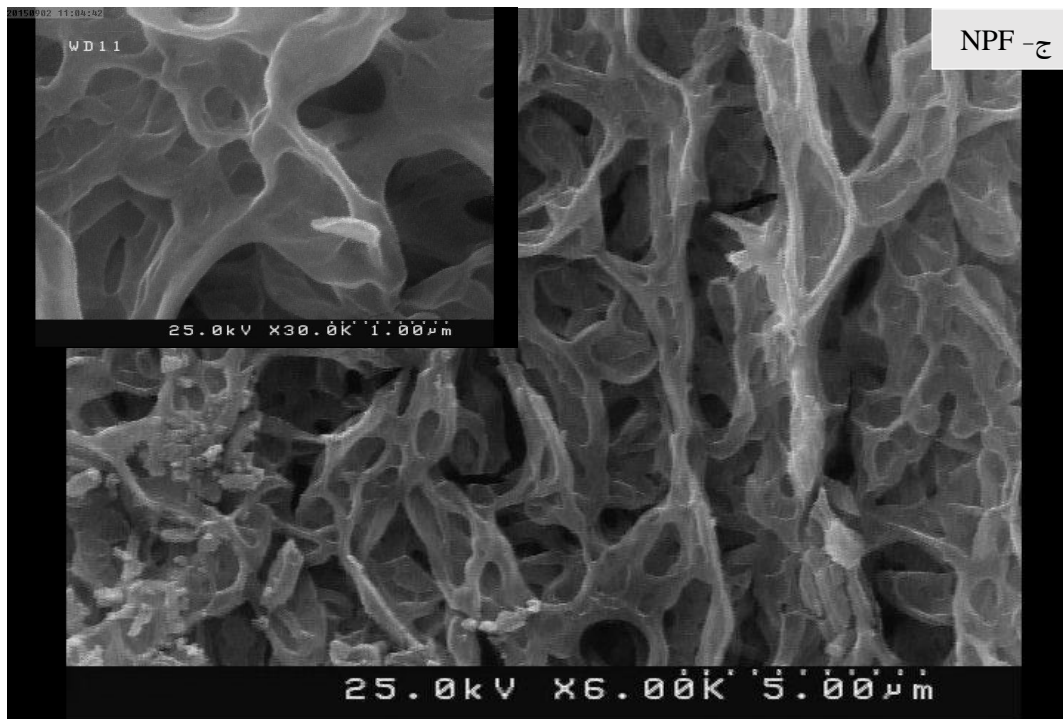
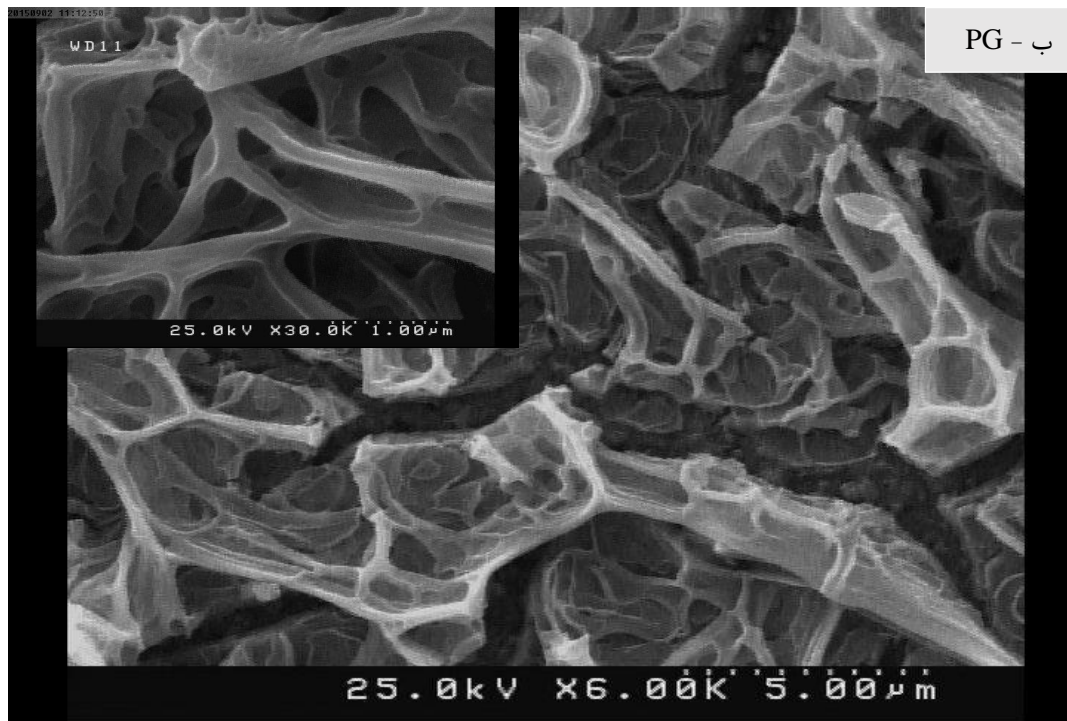
نمونه	$2\theta$ (degree)	FWHM	D (nm)	$\epsilon$	$d_{(hkl)}$ (Å)	$\delta$ (nm) <sup>-۲</sup>
NPF	۴۷/۲۷	۰/۰۰۵۶	۲۲/۵۸	۰/۰۰۱۲	۰/۰۳۰	۰/۰۰۱۹
PF	۵۴/۲۸	۰/۰۰۵۱	۳۰/۳۹	۰/۰۰۱۱	۰/۰۳۵	۰/۰۰۱۰

#### ۲-۵-۴ مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها

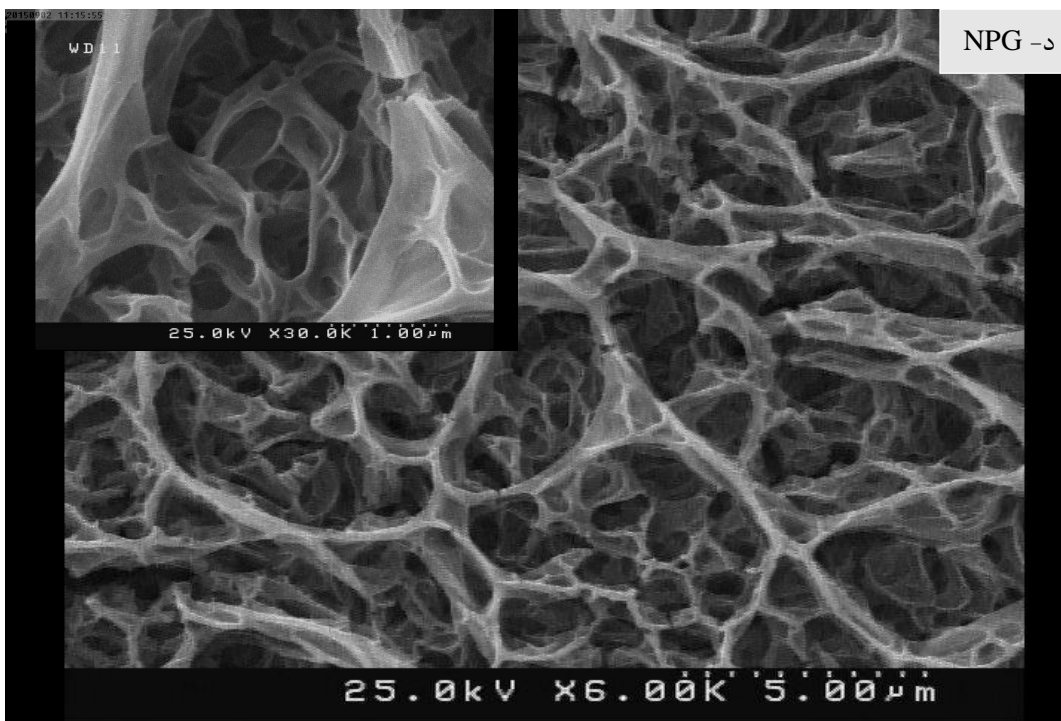
به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. شکل (۸-۴) لایه‌های تهیه شده به روش پالسی صورت یک ساختار متخلخل با حفره‌هایی با ابعاد میانگین حدود ۱۰۰nm شکل گرفته‌اند. تمام نمونه‌ها از سطح مقطع اکسید تیتانیوم انباشته شده بر روی زیرلایه شیشه و FTO به روش افشانه پایرولیز را نشان می‌دهد. تصاویر در مقیاس‌های ۱μm و ۵μm نشان داده شده‌اند. ساختار نهایی فوتوآند تهیه شده به صورت یک ساختار اسفنجی با حفره‌هایی و دیواره‌هایی نانو مقیاس می‌باشد. این ساختار بر روی زیرلایه FTO باعث افزایش میزان سطح به حجم و به صورت همزمان افزایش مسیر اپتیکی طی شده توسط نور درون فوتوآند و بهبود عملکرد سلول خورشیدی می‌شود (شکل ۸-۴ الف و ج)). با مقایسه شکل‌های (۴-۸ ج و د) مشاهده می‌گردد که ضخامت دیواره‌ها و تراکم حفره‌ها در نمونه‌های غیرپالسی بیش‌تر است. در حالی که نمونه‌های پالسی به نظر چگال‌تر می‌رسند.



شکل (۸-۴): تصاویر FESEM نمونه‌ها در حالت پالسی و غیرپالسی در دو مقیاس ۱μm و ۵μm بعد از بازپخت در دمای ۴۰۰°C (الف) زیرلایه FTO-پالسی، (ب) زیرلایه شیشه-پالسی، (ج) زیرلایه FTO-غیرپالسی، (د) زیرلایه شیشه-غیرپالسی



شکل (۴-۸): تصاویر FESEM نمونه‌ها در حالت پالسی و غیرپالسی در دو مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $5\mu\text{m}$  بعد از بازپخت در دمای  $400^\circ\text{C}$  (الف) زیرلایه FTO-پالسی، (ب) زیرلایه شیشه-پالسی، (ج) زیرلایه FTO-غیرپالسی، (د) زیرلایه شیشه-غیرپالسی



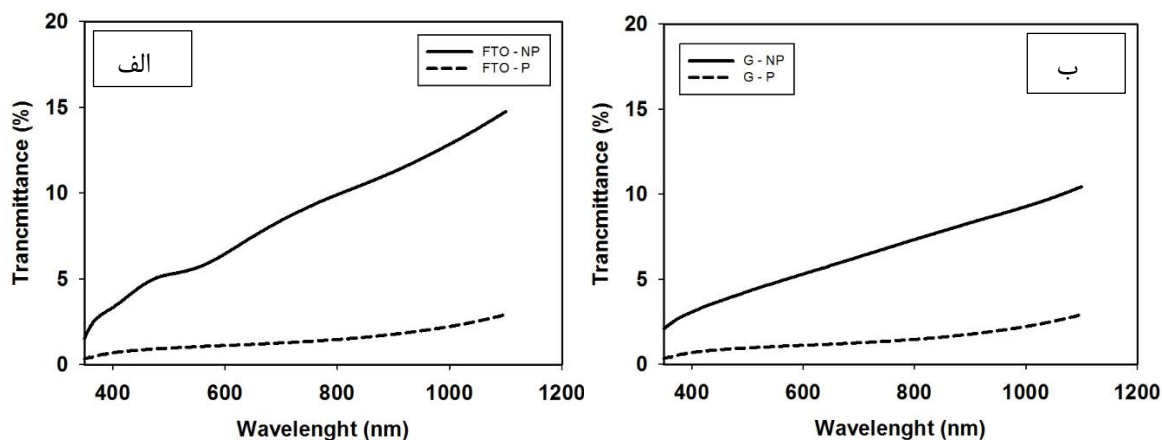
شکل (۴-۸): تصاویر FESEM نمونه‌ها در حالت پالسی و غیرپالسی در دو مقیاس  $1\ \mu\text{m}$  و  $5\ \mu\text{m}$  بعد از بازپخت در دمای  $400^\circ\text{C}$  (الف) زیرلایه FTO-پالسی، (ب) زیرلایه شیشه-پالسی، (ج) زیرلایه FTO-غیرپالسی، (د) زیرلایه شیشه-غیرپالسی

#### ۴-۵-۳ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل (۴-۹) عبور اپتیکی حاصل از طیف سنج نوری (UV-vis) در بازه‌ی طول موج  $1100\text{--}300\ \text{nm}$  را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان دریافت در نمونه‌های تهیه شده به روش پالسی عبور اپتیکی کاهش داشته است، به طوری که میانگین عبور نور در طول موج میانگین  $550\ \text{nm}$  عبارت است از  $5\%$  برای نمونه پالسی (PF) و برای نمونه (PG)،  $8\%$  است. همچنین طول موج میانگین  $550\ \text{nm}$  در نمونه‌های غیرپالسی عبارت است از  $7\%$  برای نمونه پالسی (NPF) و برای نمونه (NPG)،  $3\%$  است. بر روی زیرلایه FTO نمونه‌ی غیرپالسی با افزایش طول موج درصد عبور همواره بیش‌تر از نمونه‌ی پالسی بود. بر روی زیرلایه شیشه نسبت نمونه‌های رشد یافته در حالت پالسی از طیف عبور بالاتری برخوردار بود نسبت به نمونه‌ی

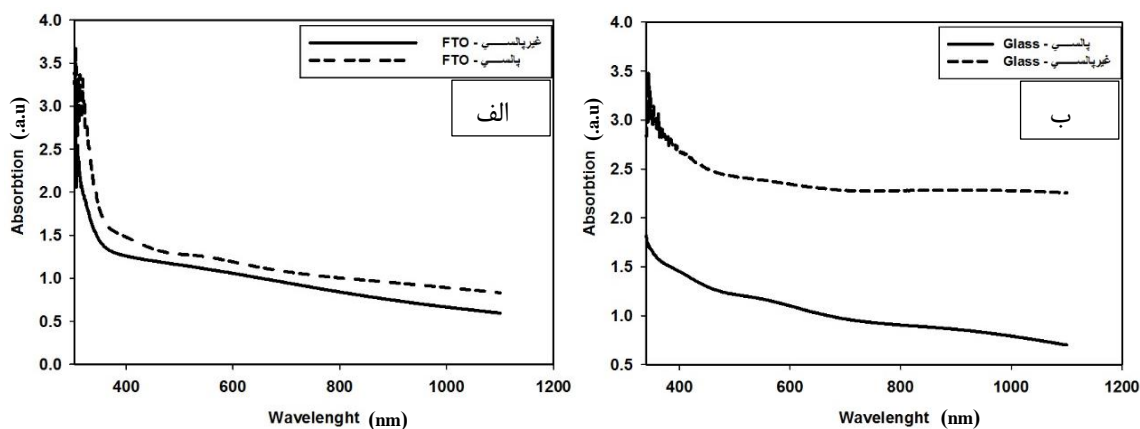


غیرپالسی و کاهش داشته است. دلیل کاهش عبور در نمونه پالسی چگال تر بودن و بیش تر بودن ضخامت است.



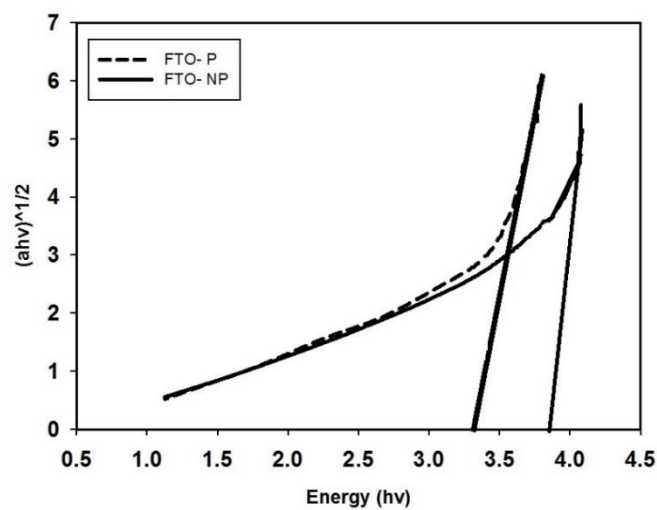
شکل (۴-۹): طیف عبور نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته در دو حالت پالسی و غیرپالسی بر روی زیرلایه‌های؛ (الف) FTO و (ب) شیشه

شکل (۴-۱۰) میزان جذب که با استفاده از طیف سنجی نوری اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. بر روی زیرلایه شیشه در حالت پالسی میزان جذب کاهش یافته است و لبه جذب در دو نمونه در  $370 \text{ nm}$  قرار دارد. اما بر روی زیرلایه FTO میزان جذب در حالت پالسی افزایش یافت لبه‌ی جذب بر روی زیرلایه FTO در  $390 \text{ nm}$  قرار گرفته است. بنابراین با توجه به مقالات مورد مطالعه نتیجه می‌گیریم بر روی زیرلایه FTO و در حالت پالسی لایه نشانی بهتر صورت گرفت. در حالت غیرپالسی ضخامت لایه‌ها کاهش می‌یابد علت این کاهش ضخامت چشم‌گیر تبخیر قطرات محلول (اسپری شده) قبل از برخورد به سطح زیرلایه همچنین پراکنده شدن قطرات که منجر به تشکیل نانوذرات  $\text{TiO}_2$  جامد شد و به سطح زیرلایه نمی‌چسبید [۳۳].



شکل (۴-۱۰): طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته در دو حالت پالسی و غیرپالسی بر روی زیرلایه‌های؛ (الف) FTO و (ب) شیشه

در جدول (۴-۴) مقادیر گاف نواری اپتیکی ( $E_g$ ) به دست آمده برای لایه‌ها ارائه شده است. چنانچه در شکل (۴-۱۱) مشاهده می‌شود در حالت پالسی گاف نواری کمتر از حالت غیرپالسی است. افزایش پهنای گاف نواری می‌تواند ناشی از اثر حبس کوانتومی بدلیل کاهش ابعاد بلورک‌ها باشد [۴۶].



شکل (۴-۱۱): نمودارهای تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) برای نمونه‌های پالسی و غیر پالسی

در شکل (۴-۱۱) تغییرات گاف نواری نمونه‌ها بر حسب طول موج نشان داده شده است. با استفاده از داده‌های مربوط به جذب نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  گاف نواری غیر مستقیم نمونه‌ها محاسبه شدند. شکل (۴-۱۱). نتایج به دست آمده نشان داد که گاف نواری از مقدار ۳/۷ eV برای نمونه NPF به مقدار ۳/۳ eV در نمونه PF کاهش یافته است. این احتمال وجود دارد کاهش گاف نواری و افزایش در اندازه بلورک و رسانندگی متأثر از پهنای دنباله نواری باشد که این نتایج در توافق با کارهای دیگران می‌باشد [۴۰].

جدول (۴-۴): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	PF	NPF
$E_g$ (eV)	۳/۴	۳/۸

#### ۴-۶ بررسی تأثیر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک TiO<sub>2</sub>

در این مرحله محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید در ۳۰۰ mL ایزوپروپانول نیز تهیه شد. سپس بر روی زیرلایه شیشه و FTO لایه‌نشانی گردید. در این بخش به بررسی تأثیر حجم محلول اسپری بر روی دو زیرلایه شیشه و FTO می‌پردازیم. نمونه‌ها به نام‌های FV200، FV350، GV200 و GV350 نامگذاری شدند. سایر پارامترهای لایه‌نشانی:

✓ دمای لایه‌نشانی: ۱۵۰°C

✓ حجم محلول؛ ۳۵۰ mL

✓ نوع زیرلایه؛ شیشه، FTO

✓ غلظت محلول: ۴ M

✓ آهنگ اسپری: ۳ mL/min

✓ فاصله‌ی بین لایه نازل و زیرلایه: ۱۵ cm

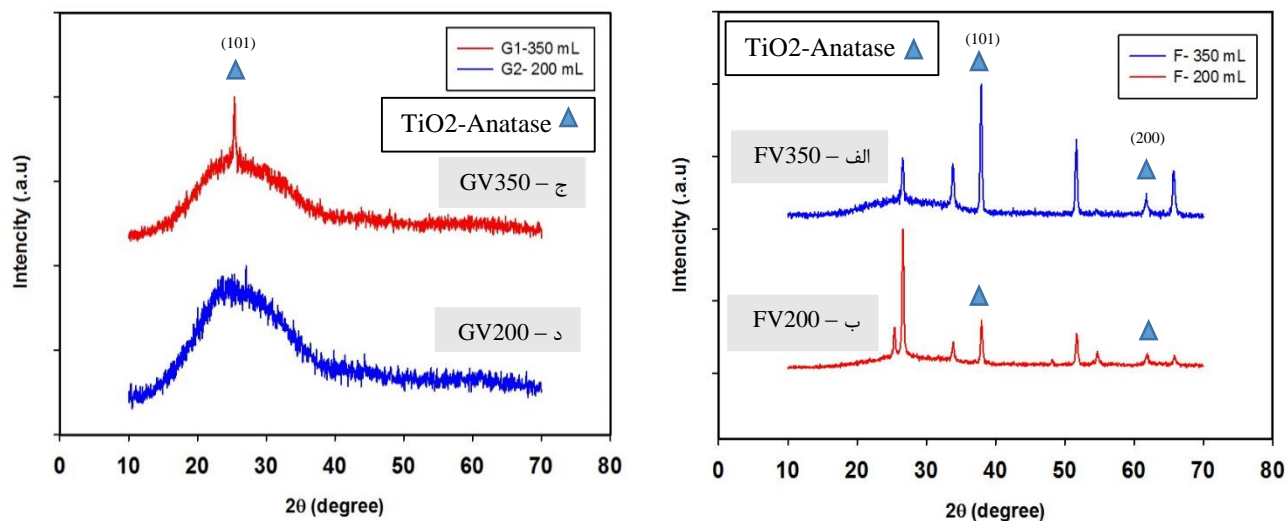
#### ۴-۶-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل (۴-۱۲) اثر تغییر حجم محلول بر روی خواص ساختاری لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. تصاویر بیانگر این هستند که نمونه بر روی زیرلایه شیشه با تغییر حجم قله‌ای را نشان داده است و در نمونه‌های بدست آمده بر روی زیرلایه FTO نیز قله‌های تشکیل شده افزایش یافت. قله‌های مربوط به  $\text{TiO}_2$  فاز آناتاز را تشکیل دادند و دارای ساختار چهاروجهی با ثابت‌های  $a=3/78 \text{ \AA}$ ،  $b=3/78 \text{ \AA}$ ،  $c=9/51 \text{ \AA}$  می‌باشند. قله‌های مربوط به  $\text{TiO}_2$  در تطابق با کارت شماره (۰۴-۰۴۷۷) دیگر قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  در ساختار FTO، در تطابق با کارت (۴۱-۱۴۴۵) است [۴۸]. نمونه‌های FV200، FV350 و GV350 بر روی زیرلایه رسانای FTO با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف‌ها و رابطه براگ (۳-۱) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه‌ای این ساختارها را به کمک فرمول شرر (۳-۳) محاسبه کرد.

مشاهده می‌شود در نمونه‌ی با حجم ۲۰۰ mL بر روی زیرلایه FTO اندازه بلورک نسبت به نمونه‌ی mL ۳۵۰ افزایش داشته است همچنین بر روی زیرلایه شیشه نیز در حجم ۳۵۰ mL قله ترجیحی در امتداد صفحات بلوری (۱۰۱) تحت زاویه براگ  $2\theta=26/62^\circ$   $\text{TiO}_2$  تشکیل شده است. با استفاده از داده‌های طیف پراش پرتو X اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها ( $\delta$ )، کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) و فاصله صفحات (d) نتایج حاصل از این محاسبات برای نمونه‌های FV200، FV350 و GV350 در جدول (۴-۵) نشان داده شد.

جدول (۴-۵): مقادیر زاویه‌ای در فاز آناتاز، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های FV200، FV350 و GV350 از  $\text{TiO}_2$

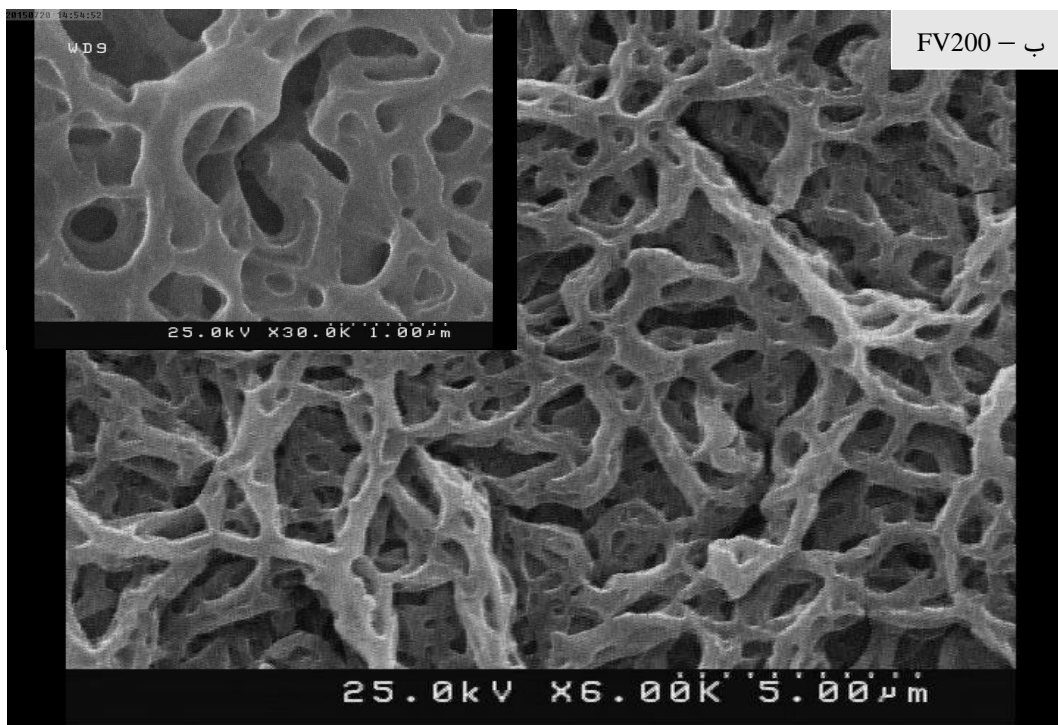
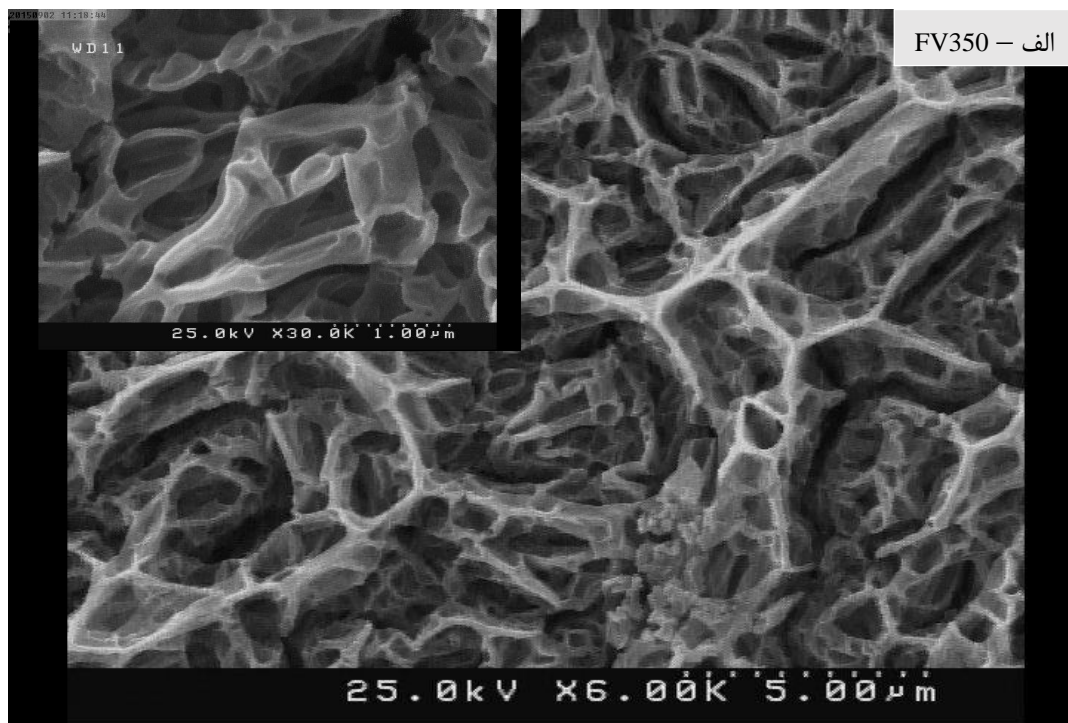
نمونه	$2\theta$ (degree)	FWHM	D (nm)	E	$d_{(hkl)}$ ( $\text{\AA}$ )	$\delta$ ( $\text{nm}$ ) <sup>-۲</sup>
FV200	۵۴/۲۸۴	۰/۰۰۵۱	۳۰/۳۹۸	۰/۰۰۱۱	۰/۰۳۵۴	۰/۰۰۱۱
FV350	۵۴/۲۸۴	۰/۰۰۵۱	۳۰/۳۹۵	۰/۰۰۱۱	۰/۰۳۵۱	۰/۰۰۱۱
GV350	۲۴/۶	۰/۰۰۵۱۸	۲۶/۱۴۷	۰/۰۰۱۲	۰/۰۱۶۴	۰/۰۰۱۴



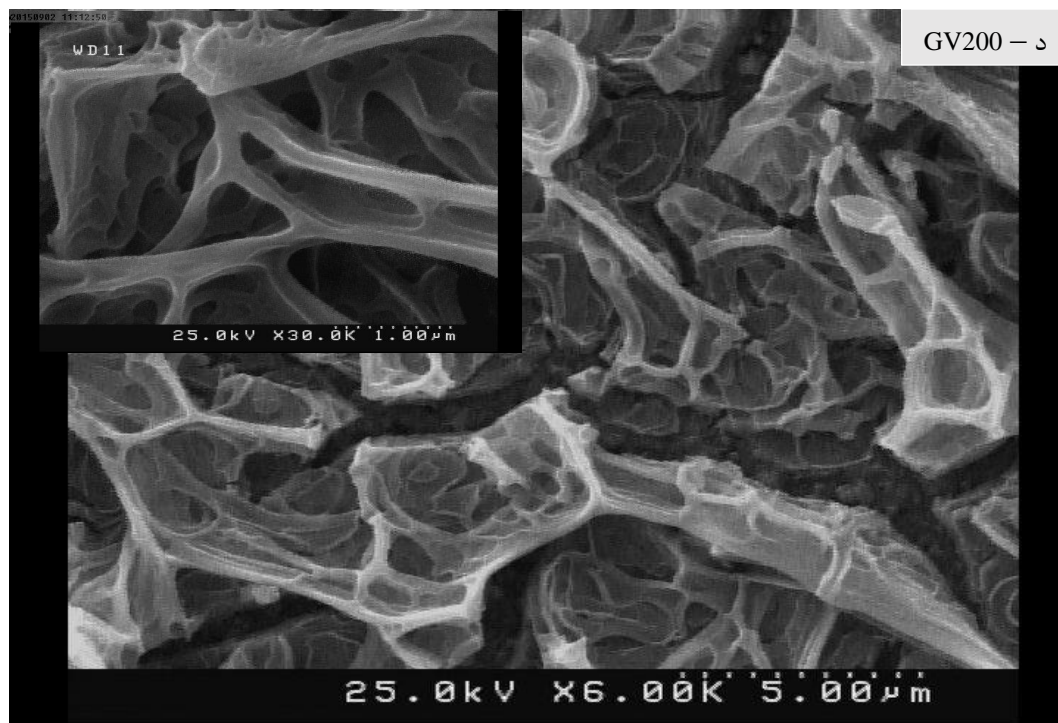
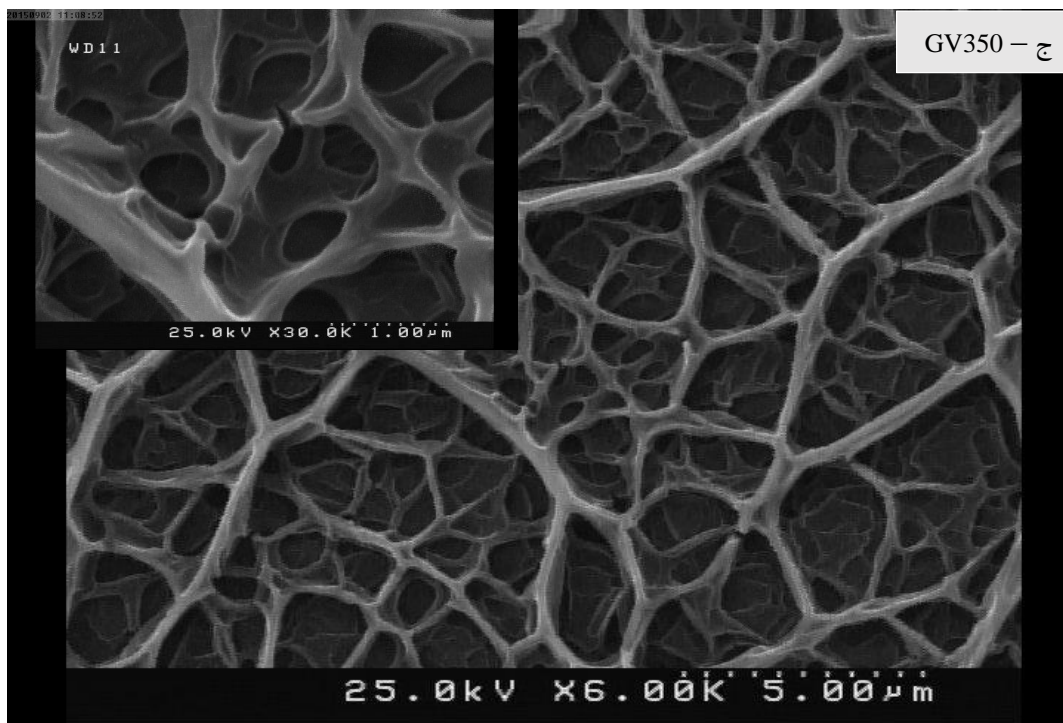
شکل (۴-۱۲): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دمای زیرلایه  $150^{\circ}\text{C}$  و حجم محلول؛ (الف) زیرلایه FTO-حجم ۳۵۰ mL، (ب) زیرلایه FTO-۲۰۰ mL، (ج) زیرلایه شیشه - حجم ۳۵۰ mL، (د) زیرلایه شیشه-۲۰۰ mL

#### ۴-۶-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل (۴-۱۲) سطح نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم را در مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $5\mu\text{m}$  نشان می‌دهد. در حجم ۳۵۰ mL این ساختار باعث افزایش میزان سطح به حجم و به صورت همزمان افزایش مسیر اپتیکی طی شده توسط نور درون لایه‌ها می‌شود که این امر باعث می‌شود در سلول‌های خورشیدی کاربردی‌تر شود. در نمونه (FV200)، فشردگی بیشتری مشاهده می‌شود (همان ساختار متخلخل مشاهده می‌شود با فشردگی بیشتر نسبت به نمونه نسبت به نمونه ۲۰۰ mL). همانگونه که از تصاویر FESEM شکل (۴-۱۳) مشخص می‌شود، دیواره‌های سطح برجسته‌تر و حجیم‌تر می‌شوند که این خود منجر به نسبت سطح به حجم بیش‌تر می‌شود. همچنین گفتنی است که این ساختار حفره‌ای و اسفنج مانند در تمام سطح نمونه به صورت یکنواختی توزیع شده است. در نمونه GV350 قطر بافت‌ها نسبت به GV200 کاهش یافته است.



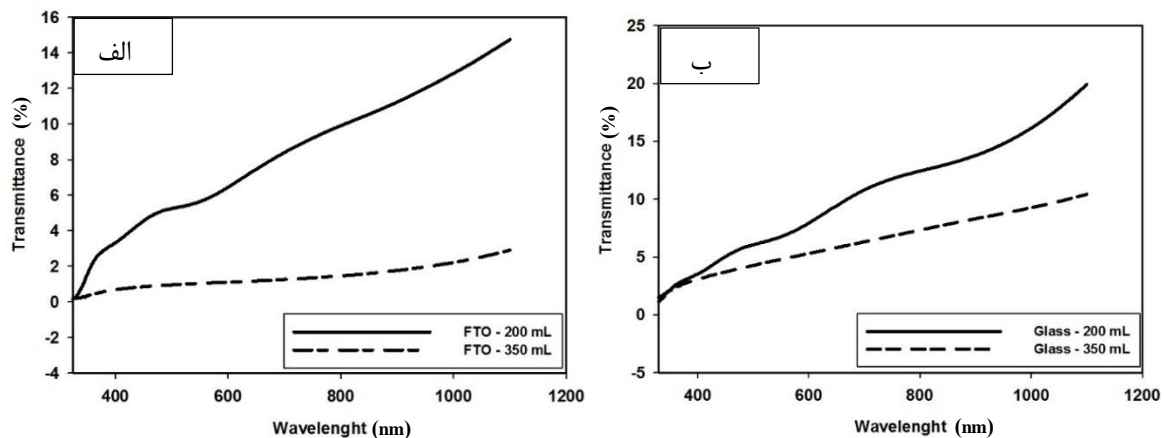
شکل (۴-۱۳): تصاویر FESEM نمونه‌ها به صورت پالسی در دو مقیاس  $1\ \mu\text{m}$  و  $5\ \mu\text{m}$  بعد از بازپخت در دمای  $400^\circ\text{C}$  (الف) زیرلایه FTO - حجم  $350\ \text{mL}$ ، (ب) زیرلایه FTO -  $200\ \text{mL}$ ، (ج) زیرلایه شیشه - حجم  $350\ \text{mL}$ ، (د) زیرلایه شیشه -  $200\ \text{mL}$



شکل (۴-۱۳): تصاویر FESEM نمونه‌ها به صورت پالسی در دو مقیاس  $1\ \mu\text{m}$  و  $5\ \mu\text{m}$  بعد از بازپخت در دمای  $400^\circ\text{C}$  (الف) زیرلایه FTO - حجم  $350\ \text{mL}$ ، (ب) زیرلایه FTO -  $200\ \text{mL}$ ، (ج) زیرلایه شیشه - حجم  $350\ \text{mL}$ ، (د) زیرلایه شیشه -  $200\ \text{mL}$

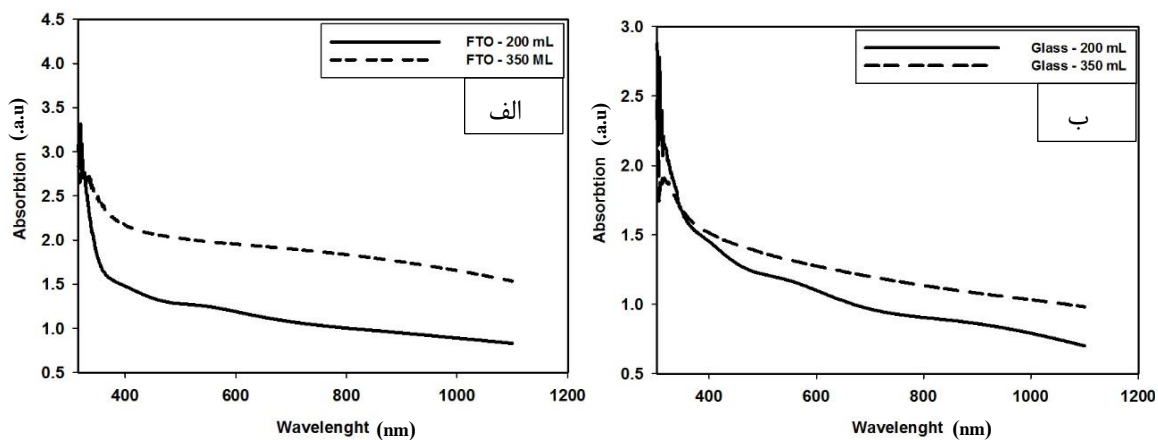
#### ۳-۶-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل‌های (۴-۱۴) و (۴-۱۵) به ترتیب طیف عبور و جذب را در این نمونه‌ها در بازه‌ی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است رفتار کلی نمودار نشان دهنده‌ی آن است که با افزایش حجم محلول ضخامت لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم که نقش فوتوآند را داراست، افزایش ناچیزی یافت، به طوری که میانگین عبور نور در طول موج میانگین ۵۵۰ nm در زیرلایه شیشه از ۵٪ در نمونه با حجم محلول ۳۵۰ mL به ۸٪ در نمونه با حجم محلول ۲۰۰ mL، به میزان چشمگیری کاهش پیدا کرد. نتایج طیف عبوری بر روی زیرلایه FTO در طول موج میانگین ۵۵۰ nm در نمونه با حجم ۳۵۰ mL به ۱٪ و در نمونه ۲۰۰ mL به ۶٪ افزایش یافت. طیف جذب نیز نشان دهنده‌ی این است که لبه جذب دو نوع زیرلایه با افزایش حجم به سمت طول موج‌های بیش‌تر در نتیجه انرژی کمتر متمایل شد.



شکل (۴-۱۴): طیف عبور نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته بر روی زیرلایه‌های FTO و شیشه در حجم‌های ۲۰۰ mL و ۳۵۰ mL



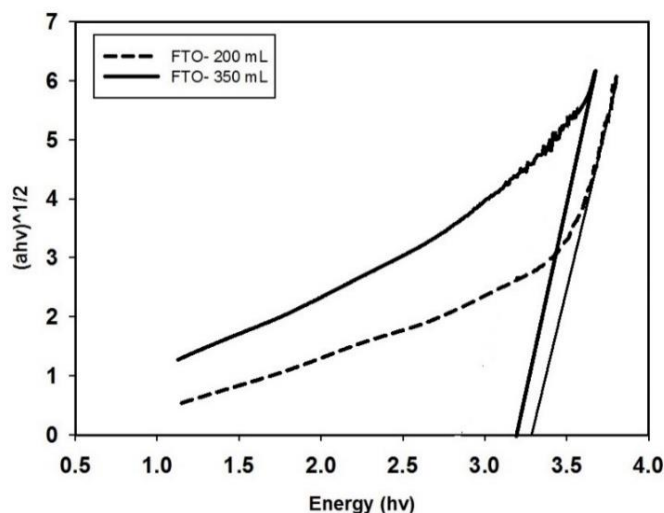


شکل (۴-۱۵): طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته بر روی زیرلایه‌های FTO و شیشه در حجم‌های ۲۰۰ mL و ۳۵۰ mL

با مشخص شدن طیف جذب لایه‌های نازک با زیرلایه FTO، می‌توان بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه‌ها را با کمک منحنی  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب انرژی  $(h\nu)$  بدست آورد، گاف نواری اکسید فلزی  $\text{TiO}_2$  غیرمستقیم است (شکل (۴-۱۶)). با توجه به نتایج بدست آمده مقدار گاف نواری برای دو نمونه که در جدول (۴-۶) ارائه شده است، به طوری که در نمونه FV200 گاف نواری بیش‌تر از نمونه FV350 است. کاهش در گاف نواری می‌تواند ناشی از کاهش اندازه بلورک و افزایش رسانندگی در نمونه FV350 باشد که این نتایج در توافق با کارهای دیگران بوده است [۴۱].

جدول (۴-۶): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	FV200	FV350
$E_g$ (eV)	۳/۴	۳/۲



شکل (۴-۱۶): نمودارهای تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی (hv) برای نمونه‌های ۲۰۰ mL و ۳۵۰ mL

#### ۷-۴ تهیه‌ی نمونه‌ها به روش آبی-گرمایی

برای تهیه‌ی محلول مورد نیاز به روش آبی-گرمایی با استفاده از مقالات مطالعه شده، از تیتانیوم ایزوپروپوکسید و تیتانیوم تتراکلرید، به عنوان ماده‌ی اصلی و اسید هیدروکلریک، آب مقطر دوبار یونیزه شده، CTAB (به عنوان ماده‌ای با خاصیت پایدارکنندگی است که باعث می‌شود تا محلول فرصت نشست روی زیرلایه را قبل از ته‌نشین شدن داشته باشد) استفاده شد [۴۹]. تأثیر ماده‌ی پایدارکننده با مولاریته‌های ۳M، ۶M و ۱۳/۴M بررسی شد. اسید هیدروکلریک و آب دوبار تقطیر شده به نسبت‌های مساوی به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد تا مخلوط همگنی حاصل گردد. یکی از ترکیبات تیتانیوم را اضافه می‌کنیم. زیرلایه FTO را داخل شیشه به صورت عمودی قرار داده می‌شود. محلول شفاف را درون ظرف شیشه‌ای ریخته شد و درب آن محکم بسته شد. درون کوره به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد [۱۴، ۳۵]

#### ۴-۷-۱ پارامترهای لایه‌نشانی در روش آبی-گرمایی

در روش آبی-گرمایی پارامترهای گوناگونی وجود دارد که با تغییر هر یک می‌توان به یک نمونه‌ی جدید با خواص و مورفولوژی تازه‌ای دست یافت. به طور فراگیر روش آبی-گرمایی برای سنتز پودرهای اکسیدی ساده و مخلوط با مورفولوژی کنترل شده، در دمای نسبتاً پایین ( $350^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ ) کاربرد دارد. عموماً در فرآیندهای آبی-گرمایی، پس از تهیه‌ی محلول، با حرارت دادن آن در اتوکلاو، لایه نازک اکسیدتیتانیوم سنتز می‌شوند. پارامترهای مورد مطالعه در این پژوهش به شرح زیر است:

✓ لایه‌نشانی با استفاده از ماده‌ای با خاصیت پایدار کننده (سورفکتانت‌ها) با درصدهای مختلف بر روی زیرلایه رسانای شفاف (FTO) به مدت ۲۴ ساعت.

جدول (۴-۷): بررسی اثر پایدارکننده (CTAB) به روش آبی-گرمایی

نام نمونه	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
CTAB	۳ M	۶ M	۱۳/۵ M

✓ مطالعه‌ی دمایی با استفاده از پیش ماده تیتانیوم ایزوپروپوکساید؛ دماهای  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $115^{\circ}\text{C}$ ،  $130^{\circ}\text{C}$

جدول (۴-۸): بررسی اثر دما بر روی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  به روش آبی-گرمایی

نام نمونه	TTIP <sub>100</sub>	TTIP <sub>115</sub>	TTIP <sub>130</sub>
دما	$100^{\circ}\text{C}$	$115^{\circ}\text{C}$	$130^{\circ}\text{C}$

✓ مطالعه‌ی دمایی با استفاده از پیش ماده تیتانیوم تتراکلرید؛ دماهای  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $115^{\circ}\text{C}$ ،  $130^{\circ}\text{C}$

جدول (۴-۹): بررسی اثر دما بر روی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  به روش آبی-گرمایی

نام نمونه	$\text{TiCl}_{100}$	$\text{TiCl}_{115}$	$\text{TiCl}_{130}$
دما	$100^\circ\text{C}$	$115^\circ\text{C}$	$130^\circ\text{C}$

✓ مطالعه دمایی روش دوم محلول‌سازی؛ دماهای  $100^\circ\text{C}$  و  $115^\circ\text{C}$

جدول (۴-۱۰): بررسی اثر دما بر روی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  به روش آبی-گرمایی

نام نمونه	$T_{100}$	$T_{115}$
دما	$100^\circ\text{C}$	$115^\circ\text{C}$

#### ۴-۸ تأثیر افزودن پایدارکننده بر روند رشد لایه نازک $\text{TiO}_2$ برای ساخت فوتوآند

اضافه کردن پایدارکننده‌ها اثر کمی بر مورفولوژی نانومیله  $\text{TiO}_2$  دارد. هرچند وقتی فرآیند رشد را با اضافه

کردن پایدارکننده CTAB، چگالی، هم‌ترازی و قطر نانومیله‌ها می‌تواند تغییر کند.

روش اول: به منظور بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدارکنندگی در روش آبی-گرمایی از ماده‌ی اولیه

تیتانیوم ایزوپروپوکسید و اسید هیدروکلریک و آب مقطر دوبار یونیزه شده برای محلول‌سازی استفاده شد و

به منظور بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدارکنندگی چهار نوع محلول به ترتیب با میزان ۳ M، ۶ M و

۱۳/۵ M دارای ماده‌ی پایدارکننده بود تهیه شد. در این قسمت محلول در دمای  $115^\circ\text{C}$  گرمادهی

می‌شود. نمونه‌های با ماده پایدارکننده به ترتیب  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  نام‌گذاری شده است. در ادامه به بررسی

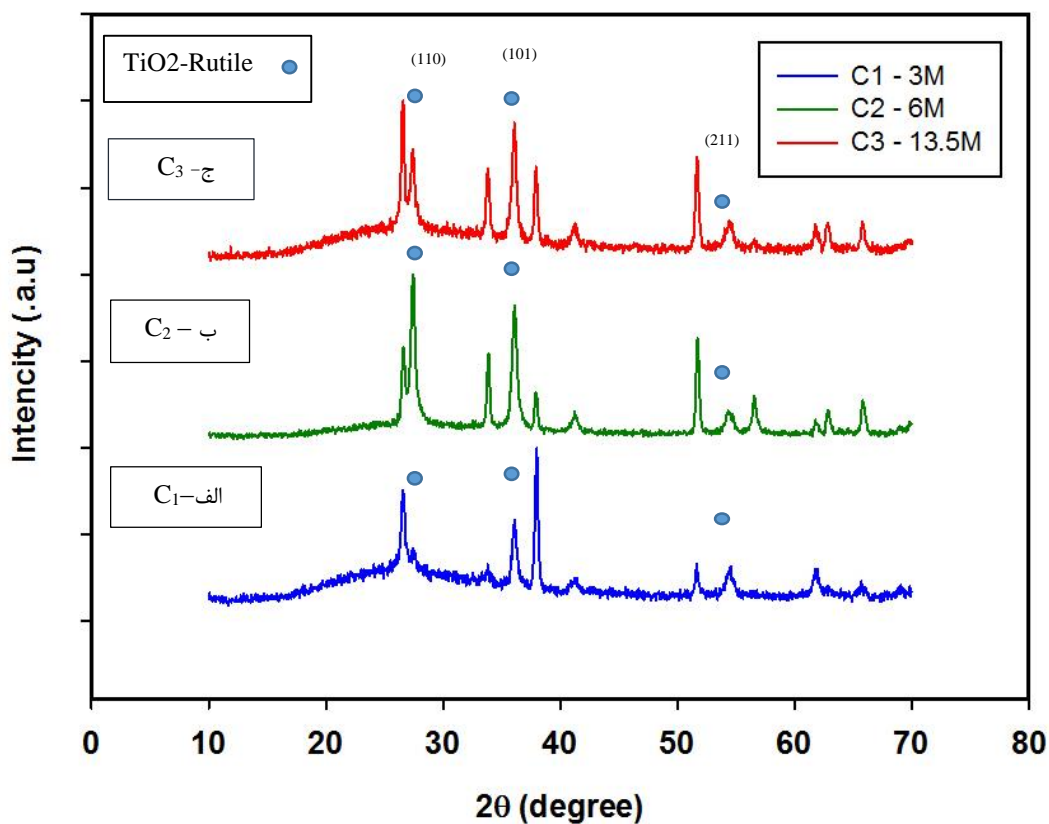
مشخصات ساختاری نمونه‌ها (XRD) و ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌ها خواهیم پرداخت.

#### ۴-۸-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل (۴-۱۷) اثر افزودن ماده با خاصیت پایدارکنندگی با مولاریته‌های مختلف CTAB در دمای  $115^{\circ}\text{C}$  را بر روی خواص ساختاری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این شکل‌ها نشان می‌دهد که در هر چهار نمونه قله‌های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  مشاهده شده است. قله‌های مربوط به  $\text{TiO}_2$  فاز روتیل را تشکیل دادند و دارای ساختار چهاروجهی با ثابت‌های  $a=4/59 \text{ \AA}$ ،  $b=4/59 \text{ \AA}$ ،  $c=2/95 \text{ \AA}$  می‌باشند. در تطابق با کارت شماره (۱۲۷۶-۲۱) دیگر قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  در ساختار FTO، در تطابق با کارت (۱۴۴۵-۴۱) است. با راستای ترجیحی (۱۰۱) تحت زاویه براگ ( $2\theta$ ) برابر  $36/34$  درجه می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ماده پایدارکننده شدت قله‌ها بیش‌تر شده است بنابراین خواص ماده بلوری نمونه به مراتب افزوده می‌شود. چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها (جدول (۴-۱۱)) نشان می‌دهد اندازه بلورک‌ها در نمونه  $C_3$  در مقایسه با نمونه‌های دیگر کوچک‌تر شده است. مقادیر  $2\theta$  در نمونه‌ها اختلاف اندکی را با یکدیگر نشان می‌دهد، دلیل این امر را می‌توان به ناکاملی‌های ذاتی بلوری و کرنش‌های وارد شده به شبکه بلوری در اثر تغییرات مورفولوژی نسبت داد [۴۰]. با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف‌ها و رابطه براگ (۳-۱) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه این ساختارها را به کمک فرمول شرر (۳-۳) محاسبه کرد. اندازه بلورک‌های بدست آمده برای نمونه‌های  $C_1$  و  $C_2$  و  $C_3$  به ترتیب عبارتند از  $19/54 \text{ nm}$ ،  $19/53 \text{ nm}$  و  $18/25 \text{ nm}$  که مشاهده می‌شود با افزودن ماده با خاصیت پایدارکنندگی اندازه بلوک نمونه کاهش یافته است. همچنین راستای صفحه (۱۱۰) در فاز روتیل با افزایش مقدار پایدارکنندگی کاهش یافته است. با استفاده از داده‌های طیف پراش پرتو X همچنین می‌توان چگالی دررفتگی‌ها ( $\delta$ )، کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) و فاصله صفحات (d) نتایج حاصل از این محاسبات برای نمونه‌های  $C_1$  و  $C_2$  و  $C_3$  در جدول (۴-۱۱) نشان داده شد.

جدول (۴-۱۱): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۱۰) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه بیشینه و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های C1، C2 و C3 از TiO2

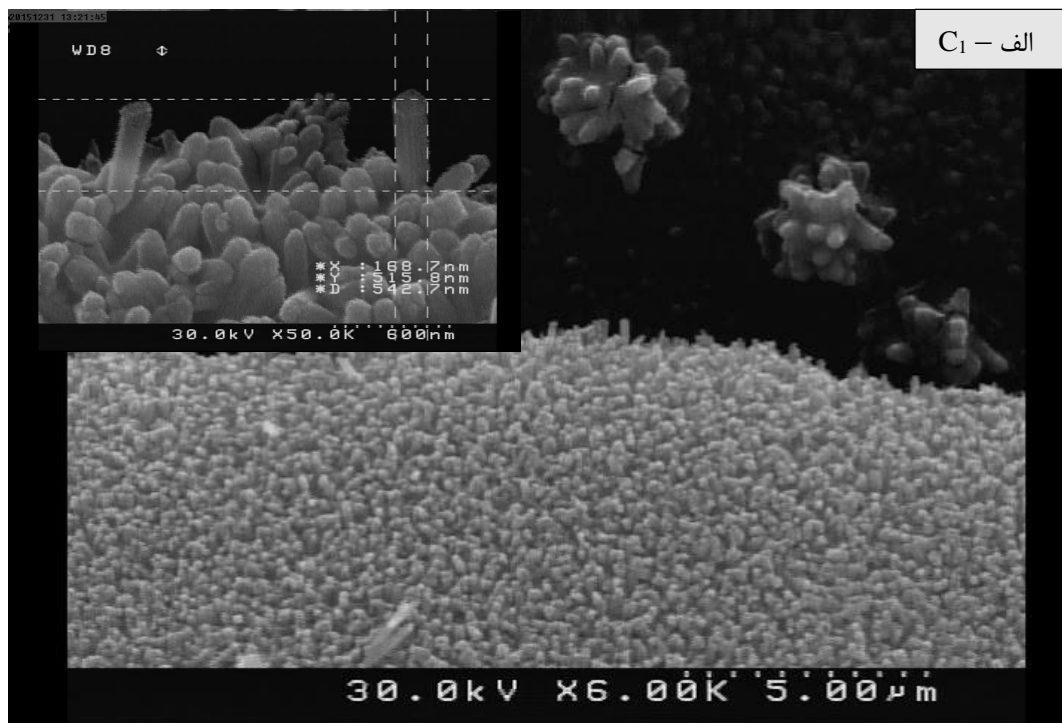
نمونه	2θ (degree)	FWHM	D (nm)	E	$d_{(hkl)}$ (Å)	$\delta$ (nm) <sup>-۲</sup>
C <sub>1</sub>	۴۷/۹	۰/۰۰۹۹	۱۹/۵۴	۰/۰۰۲۰	۰/۱۸	۰/۰۰۲۷
C <sub>2</sub>	۵۳/۰	۰/۰۰۹۷	۱۹/۵۳	۰/۰۰۲۱	۰/۱۷	۰/۰۰۲۶
C <sub>3</sub>	۳۸/۸	۰/۰۱	۱۸/۲۵	۰/۰۰۲۳	۰/۲۳	۰/۰۰۳

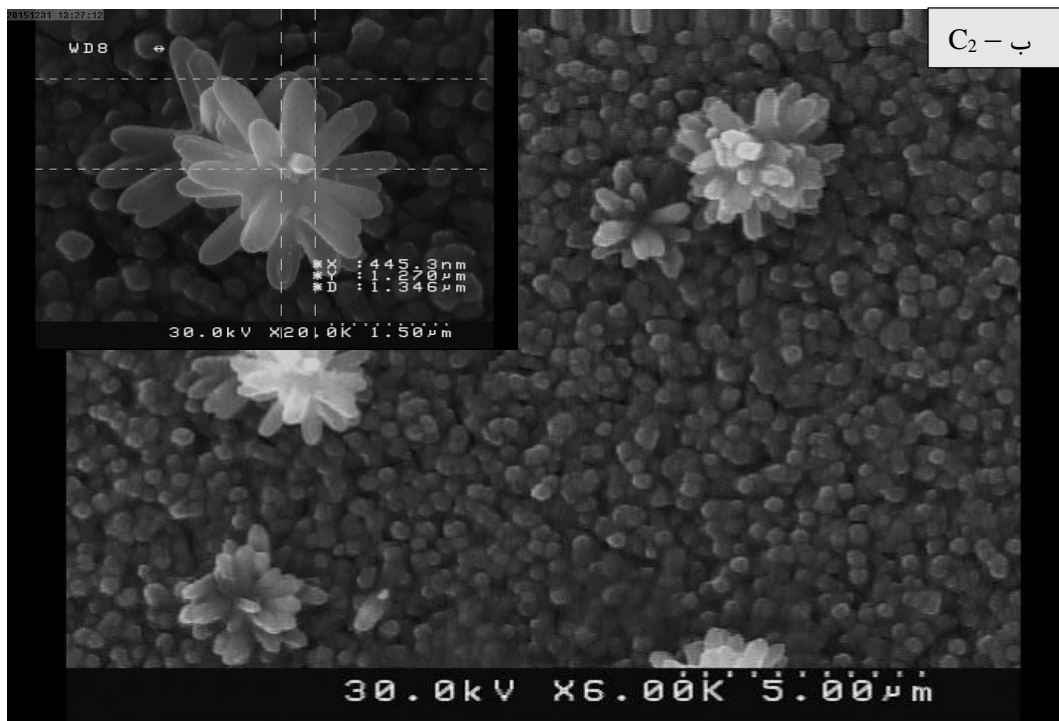


شکل (۴-۱۷): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده پایدارکننده (CTAB) دمای روش آبی-گرمایی ۱۱۵°C و حجم محلول ۵۰ mL (الف) میزان پایدارکننده ۳ M، (ب) ۶M، (ج) ۱۳/۵ M

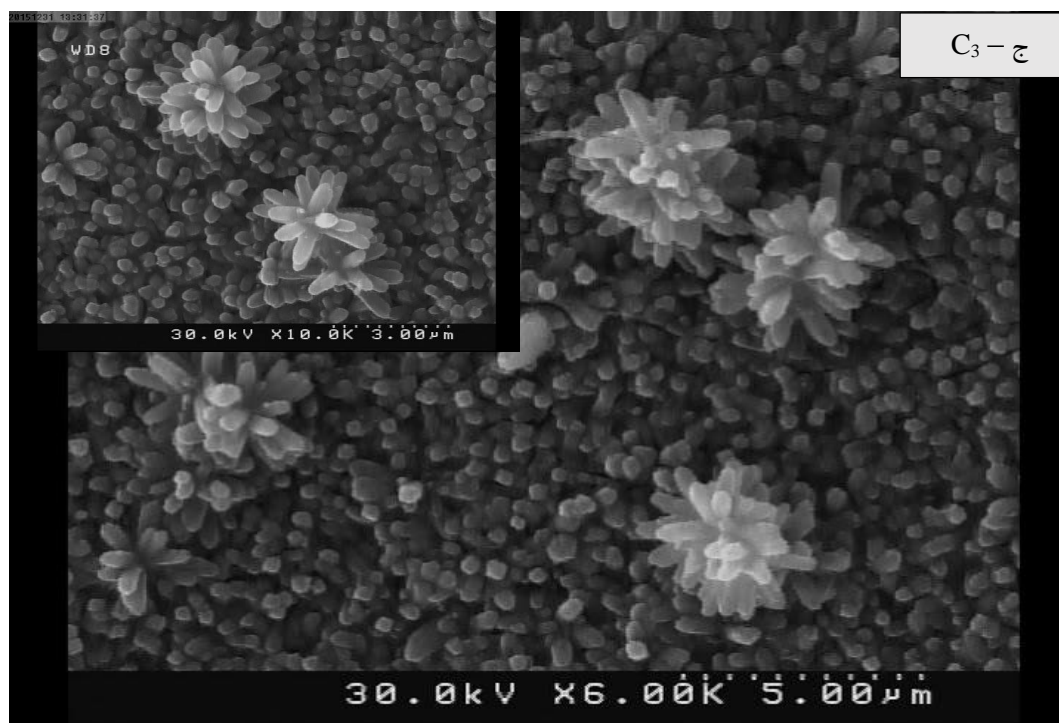
#### ۲-۸-۴ مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها

شکل (۴-۱۸) ریخت‌شناسی سطح نمونه‌هایی که به روش آبی-گرمایی و از طریق محلول‌هایی حاوی ماده ای با خاصیت پایدارکنندگی بودند را نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که تحت تأثیر پایدارکننده رشد نانو میله‌ها و نانو گل‌های دی‌اکسیدتیتانیوم اتفاق افتاده است و با افزایش غلظت ماده پایدارکننده (CTAB) به ترتیب  $C_1$  و  $C_2$  و  $C_3$  با غلظت‌های  $3\text{ M}$ ،  $6\text{ M}$ ،  $13/5\text{ M}$  نانوگل‌های شکل گرفته، کاهش یافت. این خود دلیلی برای استفاده از ماده پایدارکننده بود. تصاویر FESEM همچنین نشان می‌دهد که ابتدا نانو میله‌ها و نانو گل‌ها تشکیل شدند که در فرآیند آبی-گرمایی، غلظت‌های بالاتر از CTAB نانوگل‌ها را کاهش می‌دهد. همچنین رفتار ماده‌ی اصلی تیتانیوم تتراکلرید نیز جذب رنگی را نتوانست بهبود بخشد [۳۲]. عدم تطابق شبکه کوچک بین زیرلایه FTO و  $\text{TiO}_2$  در فاز روتیل نقش کلیدی در رشد و تجمع نانومیله‌های روتیل  $\text{TiO}_2$  روی FTO را ایفا می‌کند. بنابراین هر چه تخلخل فوتوآند بدست آمده بیش‌تر باشد، جذب رنگدانه و الکترولیت نیز افزایش می‌یابد.





C<sub>2</sub> - ب



C<sub>3</sub> - ج

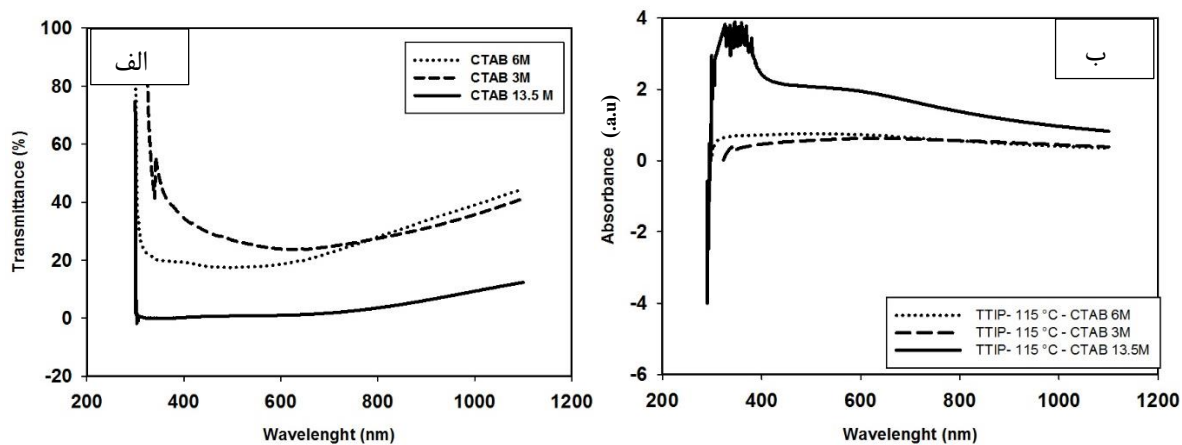
شکل (۴-۱۸): تصاویر FESEM برای نمونه‌های C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> بررسی غلظت‌های مختلف پایدارکننده را نشان می‌دهد.

(الف) ۳ M، (ب) ۶ M، (ج) ۱۳/۵ M [۳۷]

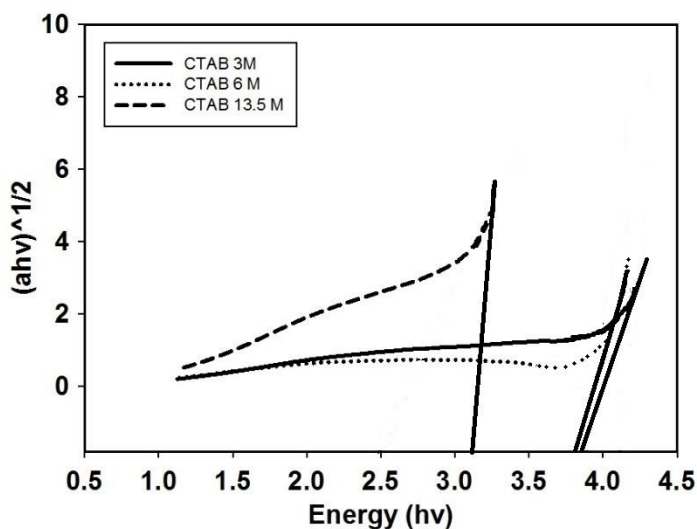


#### ۳-۸-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

به منظور بررسی خصوصیات طیفی لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم در ناحیه ماوراء بنفش- مرئی، طیف جذبی و طیف عبوری لایه‌های نازک سنتز شده دی‌اکسید تیتانیوم با مولاریته‌های ۳M، ۶M و ۱۳.۵M آنالیز شد (شکل (۴-۱۹)). در طیف عبوری مشاهده می‌کنیم که افزایش ماده‌ی پایدارکننده CTAB تأثیر محسوسی بر روی طیف عبوری نداشته است. اما با توجه نمودار طیف عبور مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت CTAB شفافیت نمونه کاهش یافته است. این روند افزایشی عبور اپتیکی نمونه‌ها با توجه به کاهش غلظت CTAB می‌تواند ناشی از کاهش ضخامت نمونه‌ها باشد. در طیف جذبی، نمونه‌های ۳M و ۶M تغییر چشمگیری مشاهده نشده است اما در نمونه‌ی ۱۳/۵ M میزان جذب افزایش یافته است. طیف جذبی ماوراء بنفش نشان می‌دهد که طول موج جذبی قله ۳۵۰ nm نانومتر می‌باشد. این نتایج نشانگر آن است که میزان جذب لایه‌های مورد بررسی در گستره نور مرئی در نمونه‌ی C<sub>3</sub> با ۱۳/۵ M، مقدار بالایی برخوردار بوده است که نشان دهنده‌ی جذب فوتون‌ها در این گستره‌ی طول موجی و مناسب بودن این لایه‌ها برای استفاده در لایه‌های جاذب نور مرئی، که این امر مناسب جهت کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای می‌باشد. مقادیر گاف نواری در جدول (۴-۱۲) اشاره شد.



شکل (۴-۱۹): خواص اپتیکی لایه نازک TiO<sub>2</sub> با پایدارکننده CTAB، ۳ M، ۶ و ۱۳.۵؛ (الف) طیف عبور، (ب) طیف جذب



شکل (۴-۲۰): گاف نواری نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته با سه غلظت ۳ M، ۶ M و ۱۳/۵ M

برای محاسبه گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها، نمودار  $(ahv)^{1/2}-hv$  در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده رسم شدند و نشان می‌دهد با افزایش CTAB گاف نواری و در نتیجه رسانندگی نیز کاهش یافت لذا انتظار می‌رود کاهش در گاف نواری به دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها می‌تواند متأثر از پهنای دنباله نواری باشد.

جدول (۴-۱۲): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	۳/۷	۳/۶	۳/۲

#### ۹-۴ تأثیر دما بر روند رشد لایه نازک TiO<sub>2</sub> برای ساخت فوتوآند با پیش ماده TTIP

به منظور بررسی اثر دما در روش آبی-گرمایی از ماده‌ی اصلی تیتانیوم ایزوپروپوکسید (TTIP) به عنوان منبع تیتانیوم، اسیدهیدروکلریک و آب مقطر دو بار یونیزه شده برای محلول‌سازی استفاده شد. محلول‌های

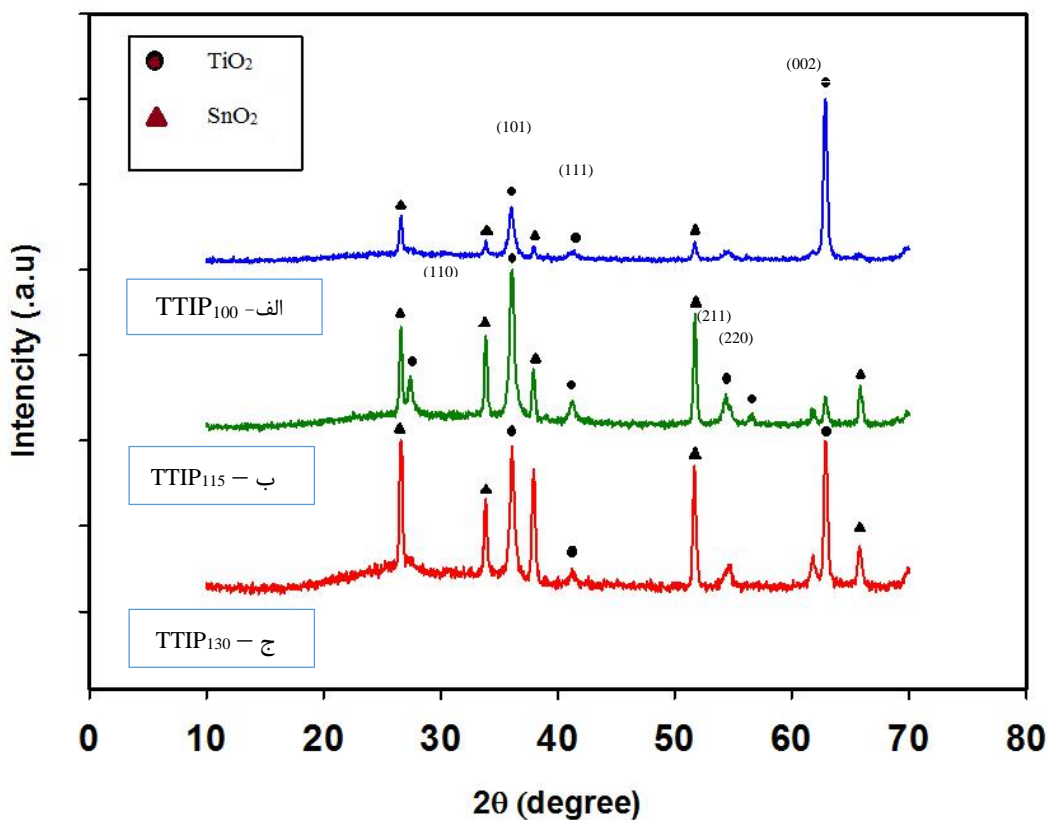
مورد نظر در دماهای گوناگون  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $115^{\circ}\text{C}$ ،  $130^{\circ}\text{C}$  در مدت زمان ۲۴ ساعت تحت فرآیند آبی-گرمایی قرار گرفتند و به ترتیب  $\text{TTIP}_{100}$ ،  $\text{TTIP}_{115}$  و  $\text{TTIP}_{130}$  نام گذاری شدند.

نانو گل‌های دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی لایه‌ی FTO هنگامی که درجه حرارت کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  باشد، رشد نمی‌کنند. از سوی دیگر، در این تحقیق نرخ افزایش دما در واکنش آبی-گرمایی  $100^{\circ}\text{C}$ - $130^{\circ}\text{C}$  برای رشد لایه نازک بهتر است. در  $130^{\circ}\text{C}$  پس از گذشت ۲۴-۱۸ ساعت از واکنش لایه نازک شروع به کندن و پوسته شدن زیرلایه می‌کند، ضخامت لایه نازک باقی‌مانده با آنچه در دمای  $115^{\circ}\text{C}$  یا  $100^{\circ}\text{C}$  بدست آمده بود، قابل مقایسه است. در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  محلول سریع‌تر به تعادل می‌رسید و در نتیجه تجزیه که دلیل پوسته شدن لایه نازک نیز می‌باشد، زودتر شروع می‌شود.

#### ۴-۹-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل (۴-۲۱) اثر دمای روش آبی-گرمایی را بر روی خواص ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این شکل‌ها نشان می‌دهد که هر سه نمونه دارای دو قله از جنس  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  هستند. دارای ساختار چهار وجهی در فاز روتیل با ثابت‌های شبکه‌ی  $a=4/59 \text{ \AA}$ ،  $b=4/59 \text{ \AA}$ ،  $c=2/95 \text{ \AA}$  می‌باشند. در تطابق با کارت شماره (۱۲۷۶-۲۱) دیگر قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  در ساختار FTO، در تطابق با کارت (۱۴۴۵-۴۱) است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما لایه‌نازک دی‌اکسیدتیتانیوم به صورت "پوسته" از زیرلایه جدا می‌شود. باعث شده است که شدت قله‌ها کاهش یابد که نشان دهنده این است که با افزایش دما خواص بلوری نمونه به مراتب بهبود یافته است [۵۰]. چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها (جدول (۴-۱۳)) نشان می‌دهد اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ی  $\text{TTIP}_{100}$  در مقایسه با نمونه‌های دیگر کوچک‌تر شده است. اندازه بلورک نمونه‌ها به ترتیب  $19/2357\text{nm}$ ،  $20/3394\text{nm}$  و  $21/6105\text{nm}$  که نشان می‌دهد همواره با افزایش دمای فرآیند آبی-گرمایی اندازه بلورک نیز افزایش می‌یابد. مقادیر  $2\theta$  در نمونه‌ها نیز

اختلاف اندکی را با یکدیگر نشان می‌دهد، دلیل این امر را می‌توان به نواقص ذاتی بلوری و همچنین استرس و کرنش‌های وارد شده به شبکه بلوری در اثر تغییرات مورفولوژی نسبت داد [۵۰]. مشاهده می‌شود در نمونه TTIP<sub>130</sub> اندازه بلورک نسبت به نمونه‌های TTIP<sub>100</sub> و TTIP<sub>115</sub> افزایش داشته است. با راستای ترجیحی (۱۱۱) تحت زاویه براگ (۲θ) برابر ۳۶/۳۴ درجه می‌باشد. با استفاده از داده‌های طیف پراش پرتو X چگالی دررفتگی‌ها (δ)، کرنش‌های بلوری (ε) و فاصله صفحات (d) برای نمونه‌ها محاسبه شدند. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۴-۱۳) گزارش شده است. تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری باعث ایجاد انحراف ناچیز مقادیر a و c از مقادیر ایده‌آل تک بلوری شده است.



شکل (۴-۲۱): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده اصلی TTIP دمای آبی-گرمایی در سه دما و حجم محلول ۵۰ mL (الف) ۱۰۰°C، (ب) ۱۱۵°C

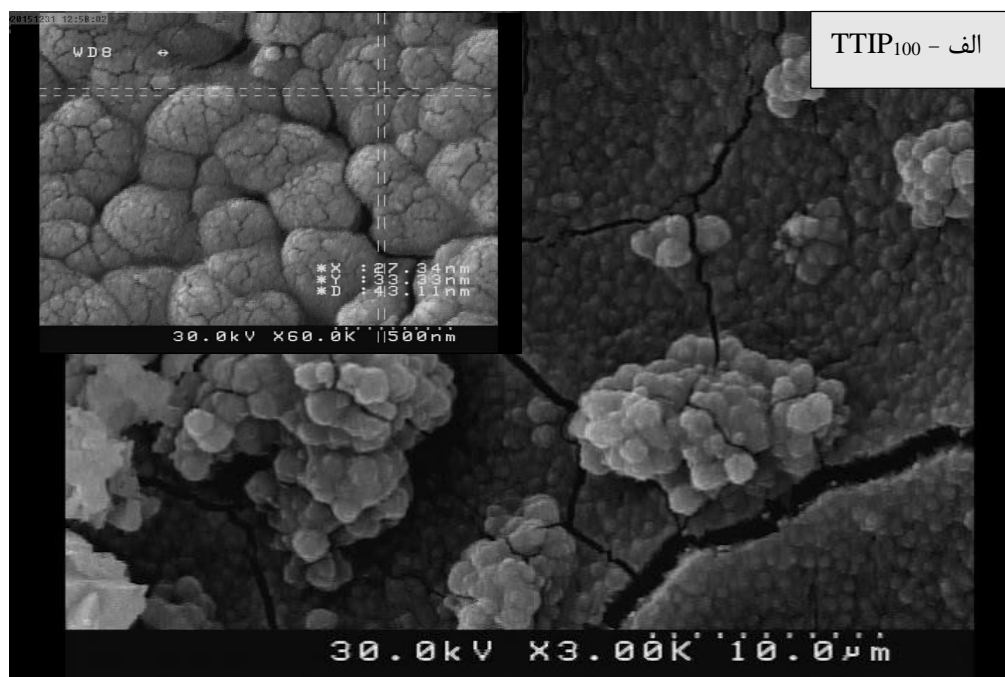
جدول (۴-۱۳): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۱۰) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های

TTIP<sub>100</sub>، TTIP<sub>115</sub> و TTIP<sub>130</sub> از TiO<sub>2</sub>

نمونه	2θ (degree)	FWHM	D (nm)	ε	d <sub>(hkl)</sub> (Å)	δ (nm) <sup>-۲</sup>
TTIP <sub>100</sub>	۴۵/۶۷	۰/۰۰۸۱	۱۹/۲۴	۰/۰۰۱۸	۰/۲۰۷	۰/۰۰۲۷
TTIP <sub>115</sub>	۴۷/۸۰	۰/۰۰۹۳	۲۰/۳۳	۰/۰۰۲۱	۰/۱۹۰	۰/۰۰۲۴
TTIP <sub>130</sub>	۴۵/۸۶	۰/۰۰۹۱	۲۱/۶۱	۰/۰۰۲۰	۰/۱۹۷	۰/۰۰۲۱

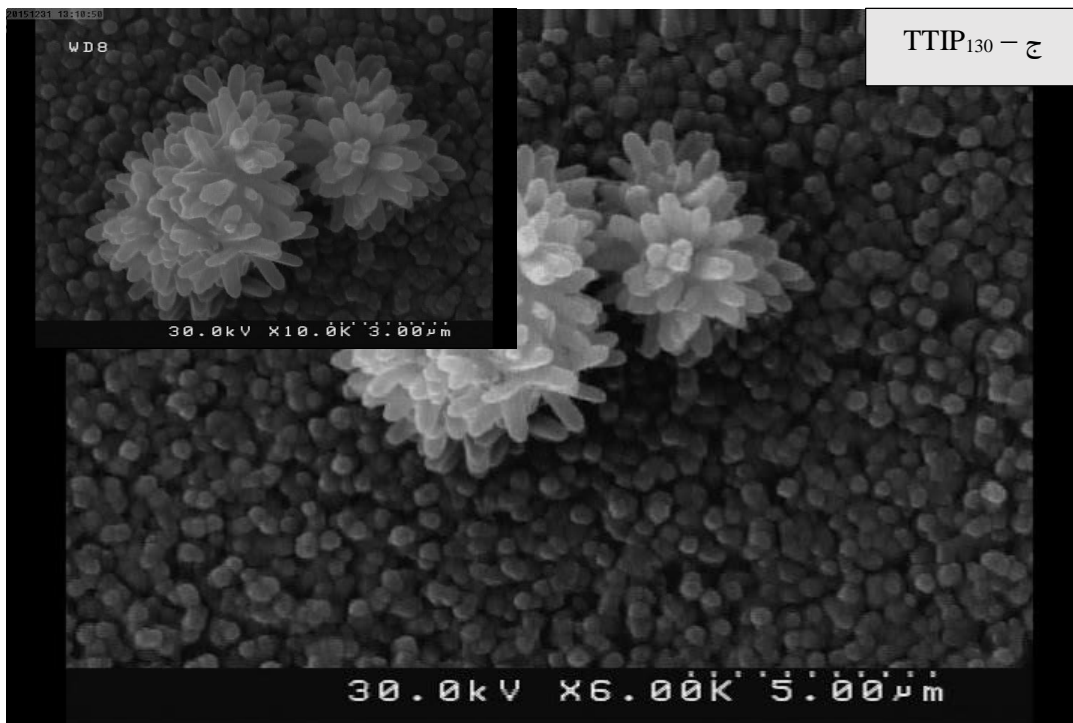
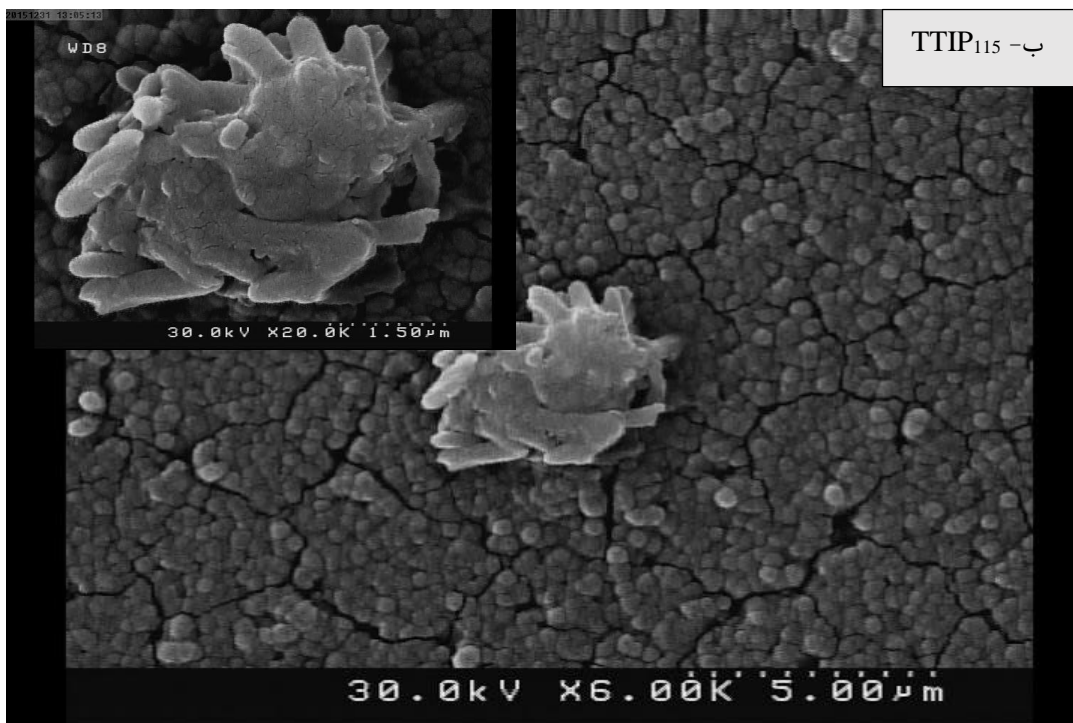
#### ۴-۹-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل (۴-۲۲) ریخت‌شناسی سطح نمونه‌هایی که در سه دمای متفاوت تحت فرآیند آبی-گرمایی قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما ساختار نانو کره‌هایی به ساختار نانو گل و نانو میله‌ای تبدیل شده است و متراکم‌تر شد. بنابراین در دماهای پایین‌تر تخلخل بیش‌تر است و باید در نظر داشت که نمونه‌هایی که دارای تخلخل بیشتری باشند در نتیجه انتظار می‌رود جذب بهتری در رنگدانه و الکترولیت دارند که همین امر باعث بهینه‌سازی فوتوآند می‌شود.



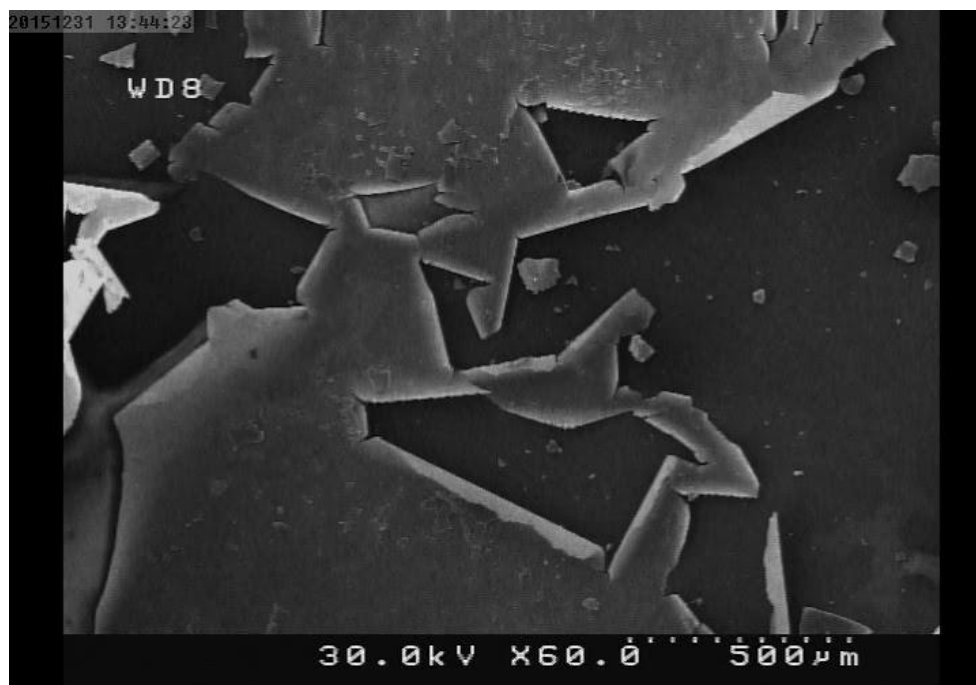
شکل (۴-۲۲): تصاویر FESEM برای نمونه‌های TTIP<sub>100</sub>، TTIP<sub>115</sub> و TTIP<sub>130</sub> بررسی دماهای مختلف را نشان می‌دهد.

(الف) ۱۰۰°C، (ب) ۱۱۵°C، (ج) ۱۳۰°C



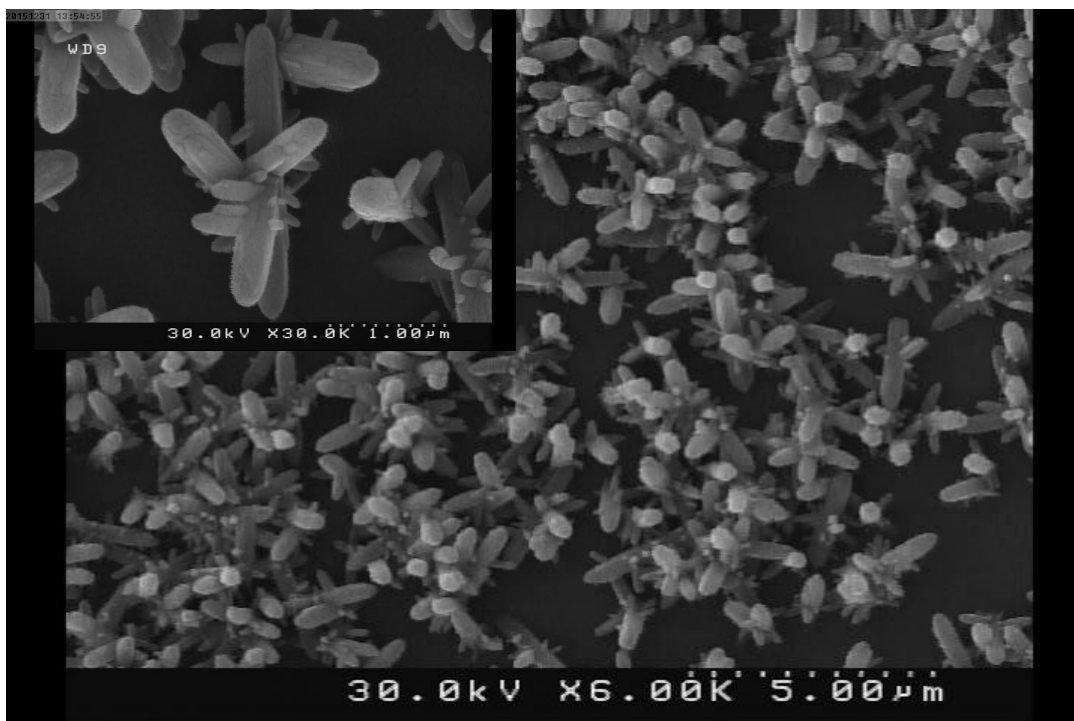
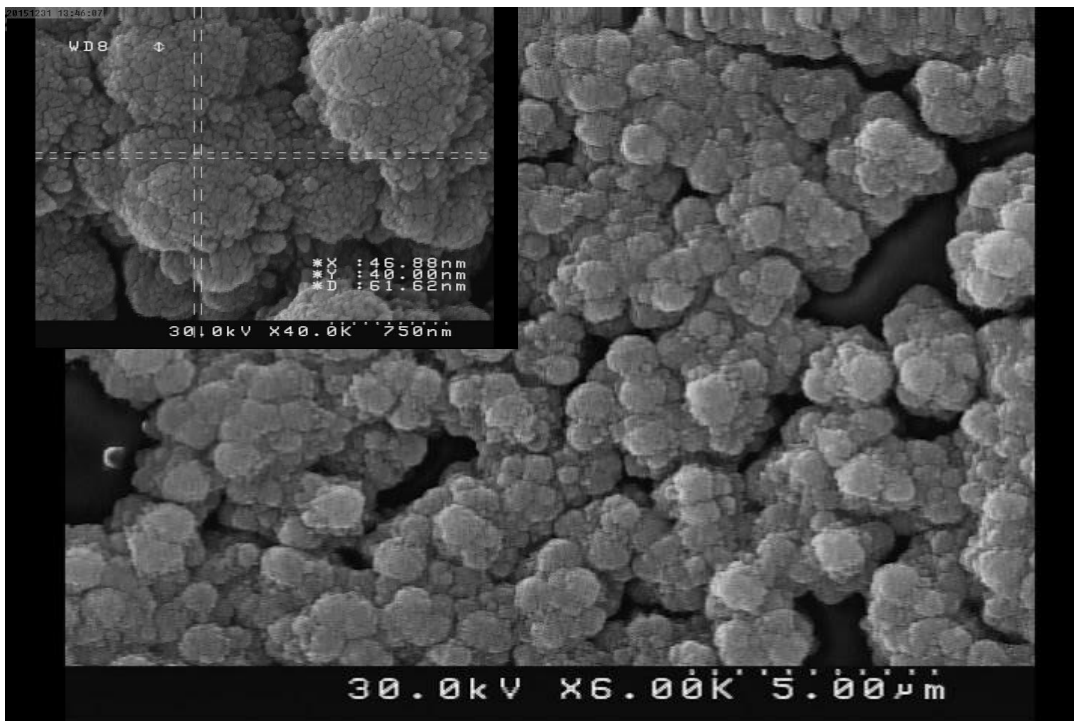
شکل (۴-۲۲): تصاویر FESEM برای نمونه‌های TTIP<sub>100</sub>، TTIP<sub>115</sub> و TTIP<sub>130</sub> بررسی دماهای مختلف را نشان می‌دهد.  
 (الف) ۱۰۰°C، (ب) ۱۱۵°C، (ج) ۱۳۰°C

البته با توجه به شکل (۴-۲۳) با افزایش دما مشاهده شد که با افزایش دما تراکم کمتری مشاهده شد، باعث افزایش تخلخل می‌شود جذب نیز افزایش می‌یابد. اگر زمان رشد به بیش از ۲۴ ساعت افزایش یابد یا دما افزایش یابد یک فیلم سفید متشکل از نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم که بستر FTO شروع به پوست شدن لایه‌ها میکند. این لایه‌ی سفید کاغذ مانند را می‌توان به راحتی جمع‌آوری، خشک دوباره و به کار گرفت کافی است توسط یک پنس لایه را کنده و به یک بستر دوم انتقال داد، در حالی که ساختار میکروسکوپی آن حفظ منتقل می‌شود. اگر واکنش برای یک مدت طولانی برای مثال ۲۴ ساعت انجام شود برای رسیدن به تعادل فیلم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم شروع به پوسته شدن بستر FTO می‌کند. اگر واکنش قبل از رسیدن به تعادل منوقف شد "پوست اندازی" مشاهده نمی‌شود [۳۵].



شکل (۴-۲۳): روند "پوسته شدن" روی سطح لایه نازک  $\text{TiO}_2$  در دمای  $130^\circ\text{C}$

همچنین در شکل (۴-۲۴) روند رشد دی‌اکسید تیتانیوم را از نانو کره‌ها به نانو گل بر روی زیرلایه FTO در دمای  $100^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود.

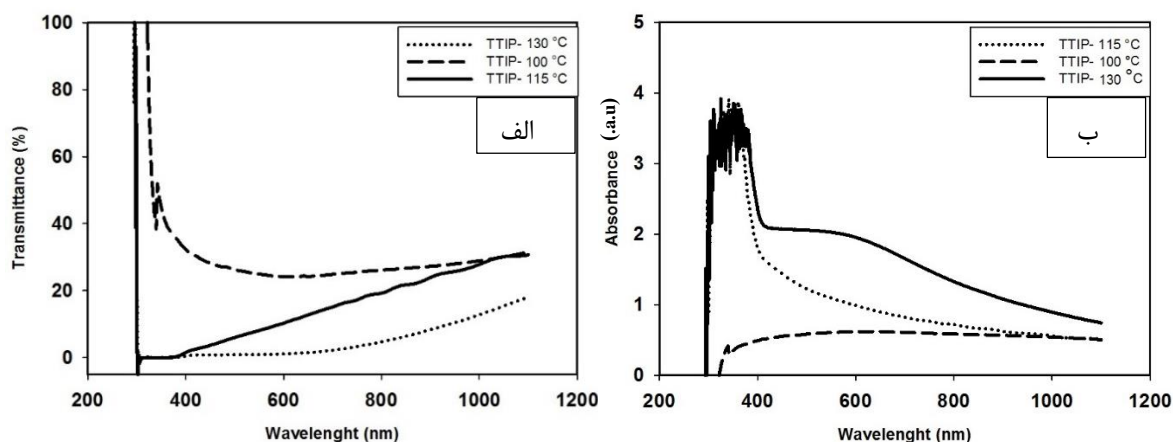


شکل (۴-۲۴): تصاویر FESEM برای نمونه‌ی در حال رشد در حین انجام واکنش و روند تشکیل نانوگل‌ها



#### ۳-۹-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

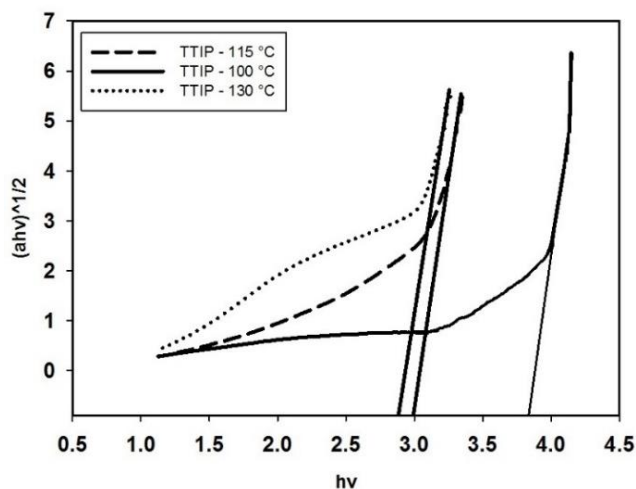
طیف‌های عبور اپتیکی و طیف جذبی نمونه‌های مورد مطالعه در بازه طول موجی ۳۵۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است. در طیف عبور فرآیند آبی-گرمایی با استفاده از پیش ماده‌ی اصلی TTIP در سه دمای ۱۰۰ °C، ۱۱۵ °C و ۱۳۰ °C نشان می‌دهد با افزایش دما عبور کاهش یافته است. بنابراین با توجه به مقالات مورد مطالعه می‌توان نتیجه گرفت می‌توان دلیل کاهش عبور در نمونه پالسی چگال‌تر بودن و بیش‌تر بودن ضخامت است (شکل (۴-۲۵)). طیف جذبی ماوراء بنفش نشان می‌دهد که طول موج جذبی قله ۳۵۰ nm نانومتر می‌باشد. لبه‌ی جذب نیز برای اکسید تیتانیوم در ۳۸۰ nm است.



شکل (۴-۲۵): خواص اپتیکی لایه نازک  $TiO_2$  برای نمونه‌های  $TTIP_{100}$ ،  $TTIP_{115}$  و  $TTIP_{130}$ ؛

(الف) طیف عبور، (ب) طیف جذب

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها، نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده رسم شدند. در شکل (۴-۲۶) این نمودارها نشان داده شده است. گاف‌های نواری بدست آمده از شیب نمودار قسمت خطی نمودارها با محور انرژی برای نمونه‌های  $TTIP_{100}$ ،  $TTIP_{115}$  و  $TTIP_{130}$  به ترتیب برابر ۳/۷ eV، ۳ eV و ۲/۹ eV می‌باشند. نتایج حاصل در جدول (۴-۱۴) گزارش شده است.



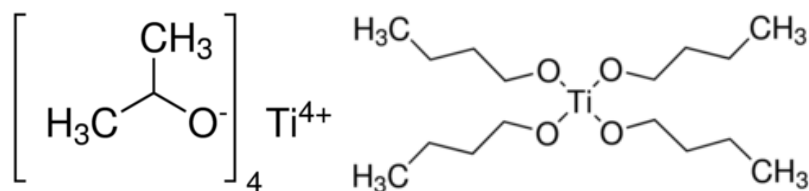
جدول (۴-۱۴): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	TTIP <sub>100</sub>	TTIP <sub>115</sub>	TTIP <sub>130</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	۳/۷	۳	۲/۹

شکل (۴-۲۶): طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم رشد یافته در سه دمای ۱۰۰، ۱۱۵ و ۱۳۰ °C

#### ۴-۱۰ تأثیر دما بر روند رشد لایه نازک TiO<sub>2</sub> برای ساخت فوتوآند با پیش ماده TiCl<sub>4</sub>

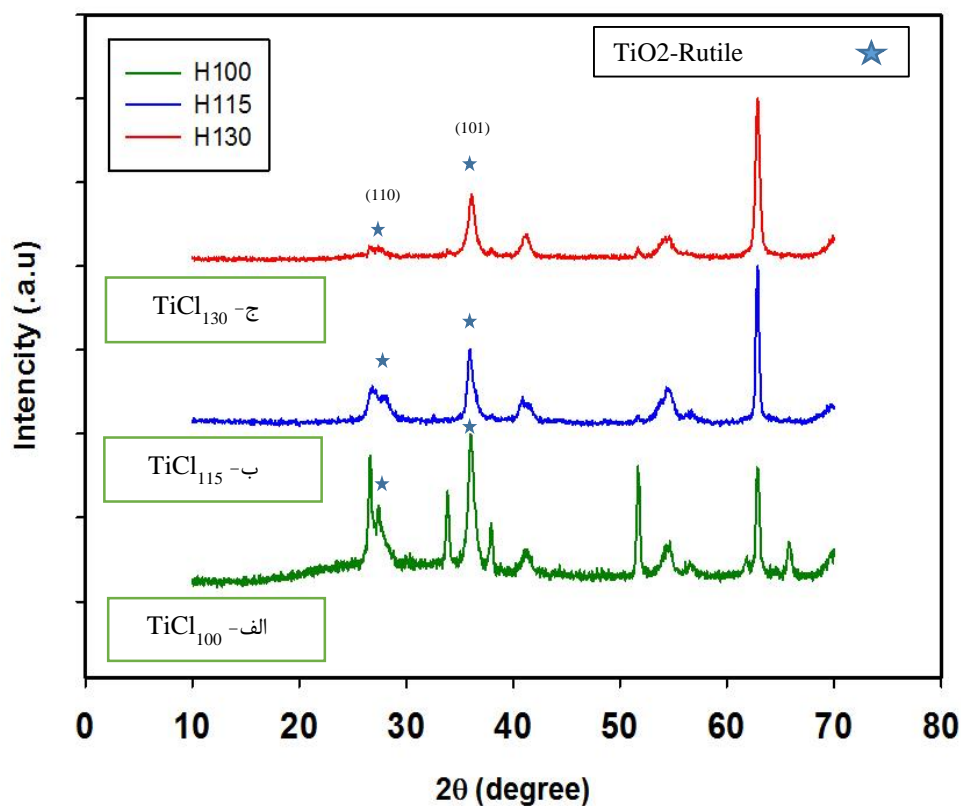
حال می‌خواهیم به بررسی اثر نوع ماده اولیه پردازیم. بالاتر روش آبی-گرمایی را که از ماده اصلی تیتانیوم ایزوپروپوکسید (TTIP) به عنوان منبع تیتانیوم، اسیدهیدروکلریک و آب مقطر دو بار یونیزه شده برای محلول‌سازی استفاده شد پرداخته شد، اکنون به بررسی همان روند قبل با این تفاوت که منبع تیتانیوم را به تیتانیوم تتراکلرید (TiCl<sub>4</sub>) تغییر دادیم. محلول‌های مورد نظر در دماهای گوناگون ۱۰۰ °C، ۱۱۵ °C، ۱۳۰ °C و باز هم در مدت زمان ۲۴ ساعت تحت فرآیند آبی-گرمایی قرار گرفتند و به ترتیب TiCl<sub>100</sub>، TiCl<sub>115</sub> و TiCl<sub>130</sub> نام‌گذاری شدند. شکل (۴-۲۷) از ساختار شیمیایی دو ماده‌ی استفاده شده تیتانیوم ایزوپروپوکساید و تیتانیوم تتراکلرید در این پروژه را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۲۷): ساختار شیمیایی دو ماده؛ (الف) TTIP، (ب) TiCl<sub>4</sub>

#### ۴-۱۰-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل (۴-۲۸) اثر نوع ماده بر روی خواص ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهیم. نتایج بدست آمده از این شکل‌ها نشان می‌دهد که هر سه نمونه دارای دو پیک از جنس  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  هستند. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که نمونه‌ها دارای ساختار تتراگونال در فاز روتیل با راستای ترجیحی (۱۰۱) تحت زاویه براگ ( $2\theta$ ) برابر  $62/85$  درجه با ثابت‌های شبکه‌ی  $a=4/59 \text{ \AA}$ ،  $b=4/59 \text{ \AA}$ ،  $c=2/95 \text{ \AA}$  می‌باشند. در تطابق با کارت شماره (۲۱-۱۲۷۶) دیگر قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  در ساختار FTO، در تطابق با کارت (۴۱-۱۴۴۵) است [۵۱].



شکل (۴-۲۸): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده اصلی  $\text{TiCl}_4$  دمای آبی-گرمایی در سه دما و حجم محلول ۵۰ mL (الف)  $100^\circ\text{C}$ ، (ب)  $115^\circ\text{C}$ ، (ج)  $130^\circ\text{C}$

مشاهده می‌شود که لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش دما حالت "پوسته" پیدا می‌کند. صفحه (۱۱۰) در فاز روتیل با افزایش دما کاهش یافته است. اندازه بلورک‌های نمونه‌های  $TiCl_{100}$ ،  $TiCl_{115}$  و  $TiCl_{130}$  به ترتیب  $11/2.04\text{ nm}$ ،  $14/3.94\text{ nm}$  و  $21/7.05\text{ nm}$  می‌باشد. شدت قله‌ها کاهش یابد نسبت به ماده‌ی اولیه تیتانیوم‌ایزوپروپوکسید، نشان دهنده این است که با افزایش دما خواص بلوری نمونه به مراتب افت پیدا کرده است. چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها جدول (جدول (۴-۱۵)) نشان می‌دهد اندازه بلورک‌ها در نمونه  $TiCl_{130}$  در مقایسه با نمونه‌های دیگر کوچک‌تر شده است. با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف‌ها و رابطه براگ (۳-۱) می‌توان مقادیر مربوط به ثابت‌های شبکه‌ای این ساختارها را به کمک فرمول شرر (۳-۳) محاسبه کرد. با استفاده از داده‌های طیف پراش پرتو X همچنین می‌توان چگالی دررفتگی‌ها ( $\delta$ )، کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) و فاصله صفحات ( $d$ ) نتایج حاصل از این محاسبات برای نمونه‌های  $TiCl_{115}$ ،  $TiCl_{100}$  و  $TiCl_{130}$  در جدول (۴-۱۵) نشان داده شد.

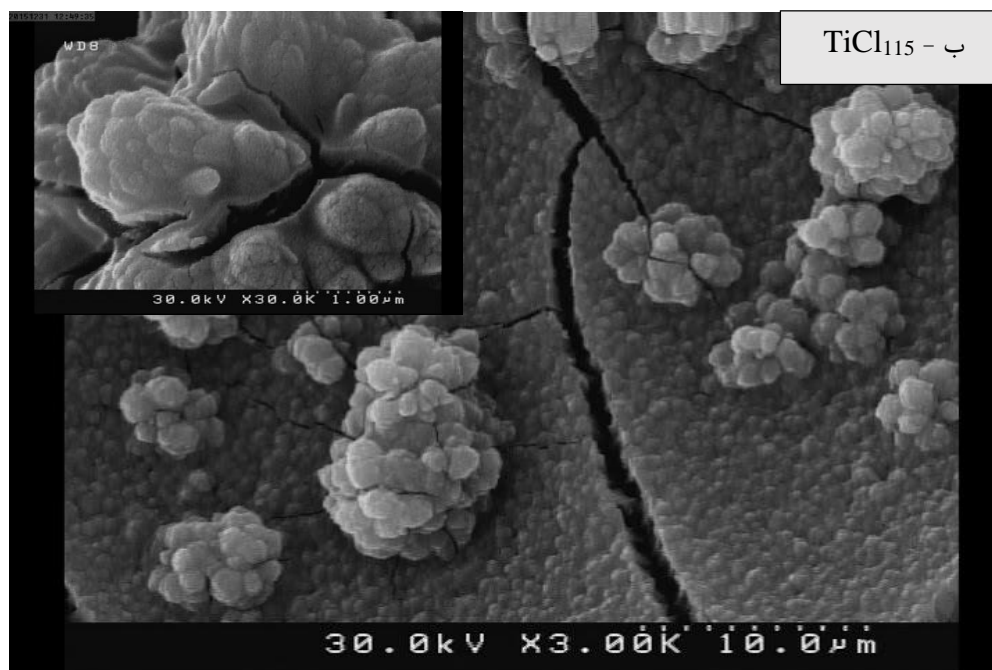
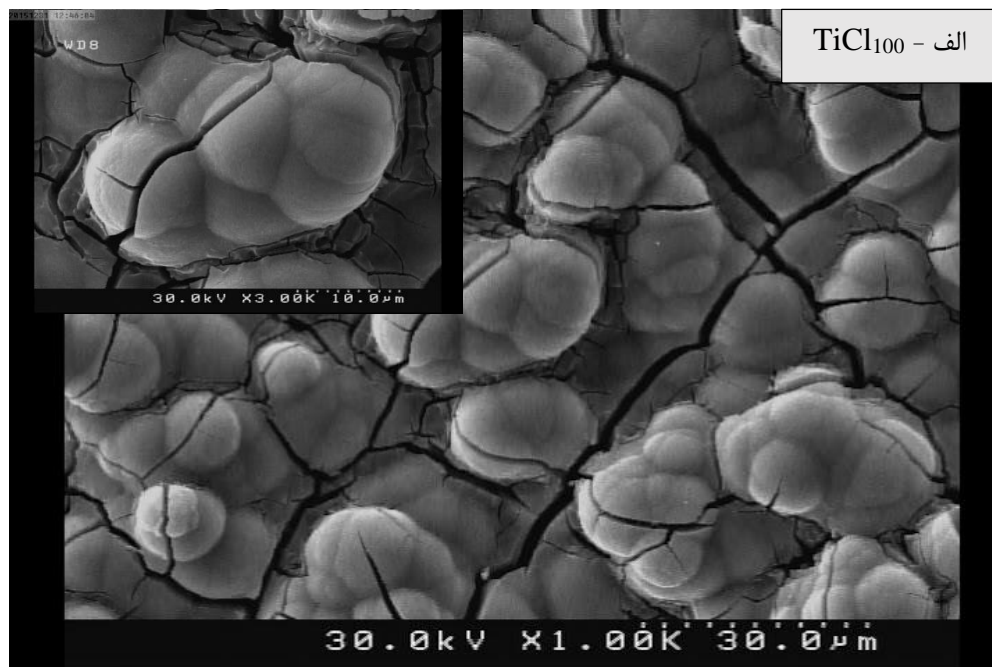
جدول (۴-۱۵): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۱۰) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های  $TiCl_{100}$ ،  $TiCl_{115}$  و  $TiCl_{130}$  از  $TiO_2$

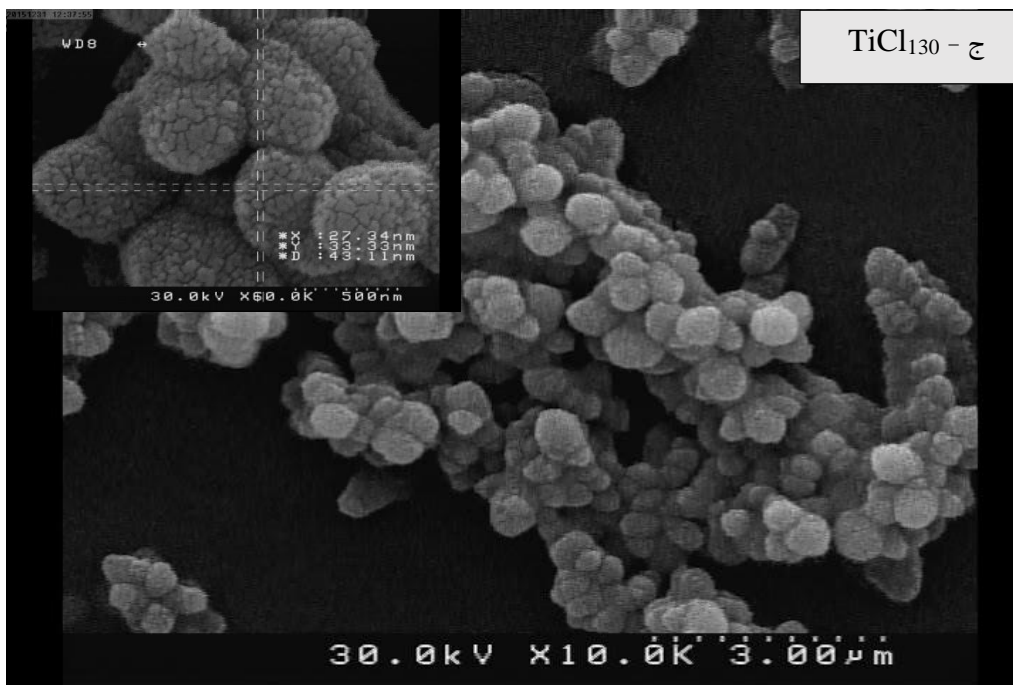
نمونه	$2\theta$ (degree)	FWHM	D (nm)	$\epsilon$	$d_{(hkl)}$ (Å)	$\delta$ (nm) <sup>-۲</sup>
$TiCl_{100}$	۵۷/۷	۰/۰۱۴	۲۱/۷	۰/۰۰۳۱	۰/۱۵۹	۰/۰۰۲۱
$TiCl_{115}$	۴۷/۶	۰/۰۱۲	۱۴/۴	۰/۰۰۲۹	۰/۱۹۰	۰/۰۰۴۸
$TiCl_{130}$	۴۰/۵	۰/۰۱۳	۱۱/۲	۰/۰۰۳۲	۰/۲۲۲	۰/۰۰۷۹

#### ۲-۱۰-۴ مطالعه ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها

شکل (۴-۲۹) ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های  $TiCl_{100}$ ،  $TiCl_{115}$  و  $TiCl_{130}$  که در دماهای متفاوت تحت فرآیند آبی-گرمایی قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. با استفاده از تصاویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌توان جزئیات بیشتری از ساختار نمونه‌ها را مشاهده نمود. در تصویر FESEM مربوط به نمونه‌ی

۱۳۰°C حضور دانه‌های کروی کما بیش محسوس است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما ساختار نانو کره‌ها ساختار نانو کره‌ای خوشه‌ای تشکیل داده است. بنابراین در دماهای بالاتر تخلخل بیش‌تر شده است و اندازه کوچک نانو کره‌ها حکایت بر چگال بودن این لایه‌ها که شرط لازم برای ایفای نقش فوتوآند در سلول خورشیدی دارد.

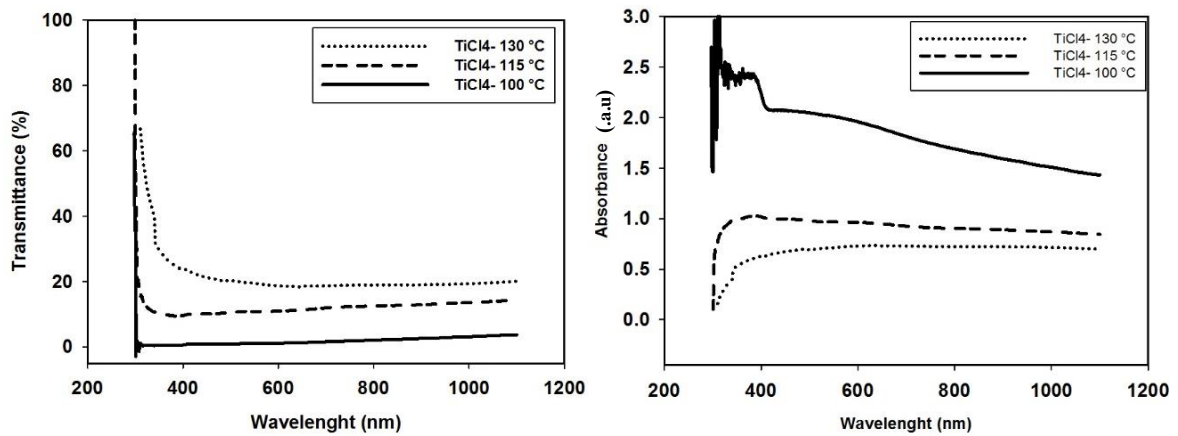




شکل (۴-۲۹): تصاویر FESEM برای نمونه‌های  $TiCl_{100}$ ،  $TiCl_{115}$  و  $TiCl_{130}$  بررسی دماهای مختلف با ماده اصلی  $TiCl_4$  را نشان می‌دهد. (الف)  $100^\circ C$ ، (ب)  $115^\circ C$ ، (ج)  $130^\circ C$  [۵۲].

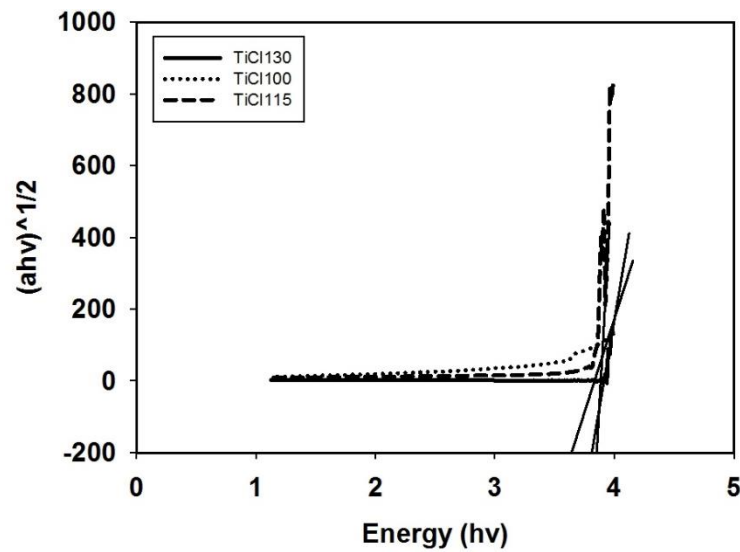
#### ۳-۱۰-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

در شکل (۴-۳۰) طیف عبوری و طیف جذبی، مشاهده می‌شود. در بررسی دمایی، طیف جذبی در دمای  $^\circ C$  ۱۰۰ میزان جذب بیشتری نشان می‌دهد. همچنین به وضوح شاهد افزایش سیستماتیکی جابجایی قرمز لبه جذب با کاهش ضخامت لایه‌ها هستیم. تفاوت لبه جذب لایه‌ها به دلیل اختلاف در مقادیر گاف نواری آن‌ها می‌باشد. در حالی که در طیف عبوری تفاوت چشمگیری در میزان عبور سه نمونه لایه نازک دی‌اکسیدتیتانیوم دیده نمی‌شود.



شکل (۴-۳۰): طیف عبوری برای لایه نازک  $TiO_2$  با استفاده از ماده‌ی اصلی  $TiCl_4$  برای نمونه‌های  $TiCl_{100}$ ،  $TiCl_{115}$  و

$TiCl_{130}$



شکل (۴-۳۱): طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته برای نمونه‌های  $TiCl_{100}$ ،  $TiCl_{115}$  و  $TiCl_{130}$

در این مطالعه بر خلاف مطالعه با ماده‌ی TTIP با افزایش دما اندازه بلورک کاهش یافت. البته در اینجا میزان کاهش عبور نمونه  $TiCl_{100}$  نسبت به نمونه‌های  $TiCl_{115}$  و  $TiCl_{130}$  بیشتر است. این افزایش اندک عبور و کاهش رسانندگی برای نمونه  $TiCl_{100}$  می‌تواند به دلیل افزایش اندک اندازه بلورک‌ها و کاهش در گاف نواری متأثر از پهنای دنباله نواری باشد [۴۶].

جدول (۴-۱۶): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	TiCl <sub>100</sub>	TiCl <sub>115</sub>	TiCl <sub>130</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	۳/۷	۳	۲/۹

#### ۴-۱۱ تأثیر دما بر روند رشد لایه نازک TiO<sub>2</sub> برای ساخت فوتوآند با پیش ماده TiCl<sub>4</sub>

محلول مورد نظر با استفاده از TiCl<sub>4</sub> در دماهای ۱۰۰°C و ۱۱۵°C و در مدت زمان ۲۴ ساعت تحت فرآیند آبی-گرمایی قرار گرفتند و به ترتیب T<sub>100</sub> و T<sub>115</sub> نام‌گذاری شدند.

روش دوم: برای تهیه‌ی این محلول با توجه به مقالات مورد مطالعه؛ اتانول، تیتانیوم‌تتراکلرید، اسید هیدروکلریک ۰/۰۰۱M و اسیدنیتریک مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش محلول‌سازی به این ترتیب است، ابتدا ۲mL از محلول تیتانیوم‌تتراکلرید را در یک بالن ۵۰mL به حجم رسانده البته در حمام یخ ظرف را قرار می‌دهیم به علت گرمازا بودن واکنش، سپس روی همزن مغناطیسی قرار داده تا کاملاً مخلوط و حل شوند. پس از حل شدن مقداری جزئی از اسید هیدروکلریک ۰/۰۰۱M و اسید نیتریک در محلول ریخته تا مخلوط شوند. محلول شفاف حاصل را داخل ظرف آبی-گرمایی میریزیم و زیرلایه‌ی FTO را در تفلون جایگذاری شد و در محلول قرار دادیم. محلول درون ظرف آبی-گرمایی درون کوره در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت [۳۶، ۵۳] (شکل (۴-۳۲)).



شکل (۴-۳۲): محلول حاصل به روش آبی-گرمایی شفاف

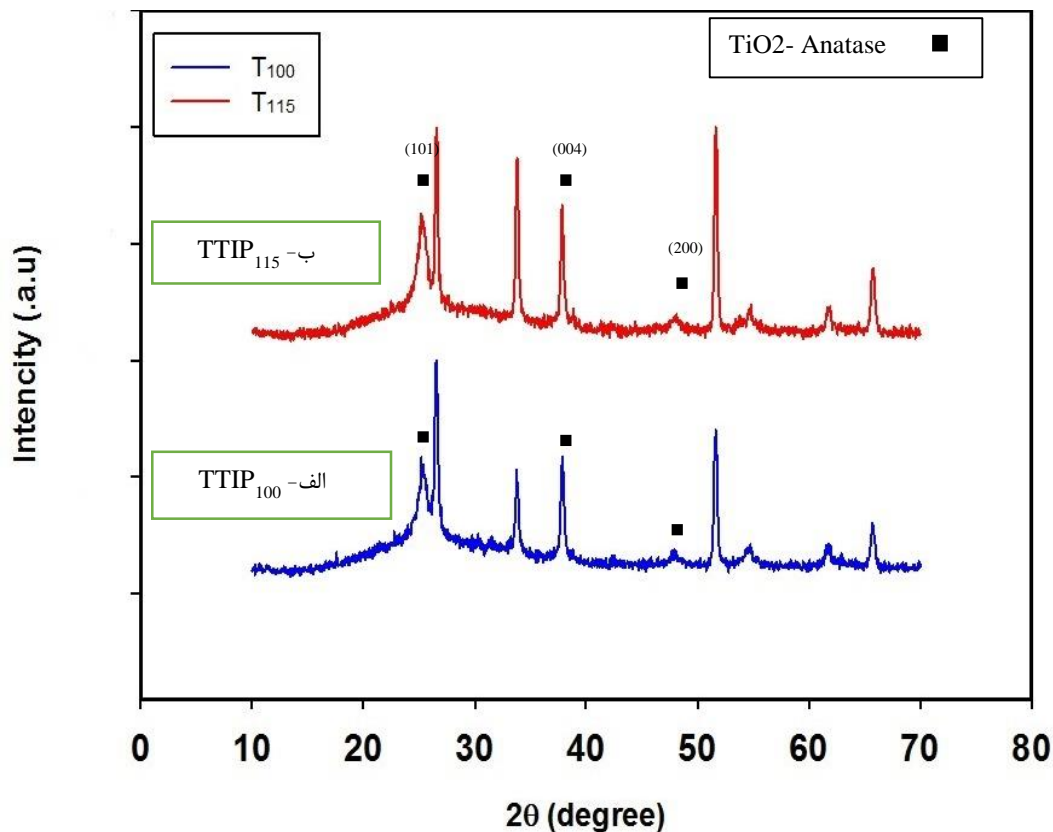


#### ۱-۱۱-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل (۴-۳۳) با بهره‌گیری از محلول‌سازی به روشی دیگر تغییرات روی خواص ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهیم. در نمونه‌های بدست آمده بر روی زیرلایه FTO نیز قله‌های تشکیل شده افزایش یافت. قله‌های مربوط به  $\text{TiO}_2$  فاز آناتاز را تشکیل دادند و دارای ساختار چهاروجهی با ثابت‌های  $a=3/78 \text{ \AA}$ ،  $b=3/78 \text{ \AA}$ ،  $c=9/51 \text{ \AA}$  می‌باشند. قله‌های مربوط به  $\text{TiO}_2$  در تطابق با کارت شماره (۰۴-۰۴۷۷) دیگر قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  در ساختار FTO، در تطابق با کارت (۴۱-۱۴۴۵) است. مقایسه نسبی شدت قله‌ها نشان می‌دهد که در دو نمونه‌ها پراش از صفحه (۱۰۱) نسبت به سایر جهات قوی‌تر است که می‌تواند نشانگر این واقعیت باشد که این راستا می‌تواند به عنوان راستای ترجیحی تشکیل بلور نامگذاری شود. چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها و دیگر پارامترها نظیر اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها ( $\delta$ )، کرنش‌های بلوری ( $\epsilon$ ) و فاصله صفحات (d) نتایج حاصل از این محاسبات برای نمونه‌های  $T_{100}$  و  $T_{115}$  در جدول (۴-۱۷) نشان داده شد. نشان می‌دهد اندازه بلورک‌ها در صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز با افزایش دما افزایش یافته است. همچنین فاز بلوری آناتاز بهتر هست تا حدودی به دلیل گاف انرژی بیشتر که نسبت به فاز روتیل، ولتاژمدار باز بیش‌تری را ایجاد می‌کند. تفاوت در زاویه  $2\theta$  را می‌توان به نواقص ذاتی بلوری (تهی جاهای اکسیژن در شبکه) نسبت داد [۵۴]. اندازه بلورک‌های نمونه‌های  $T_{100}$  و  $T_{115}$  به ترتیب  $16/297\text{nm}$  و  $17/184\text{nm}$  می‌باشد.

جدول (۴-۱۷): مقادیر زاویه‌ای قله پراش (۱۰۱) در فاز روتیل، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های  $T_{100}$  و  $T_{115}$  از  $\text{TiO}_2$

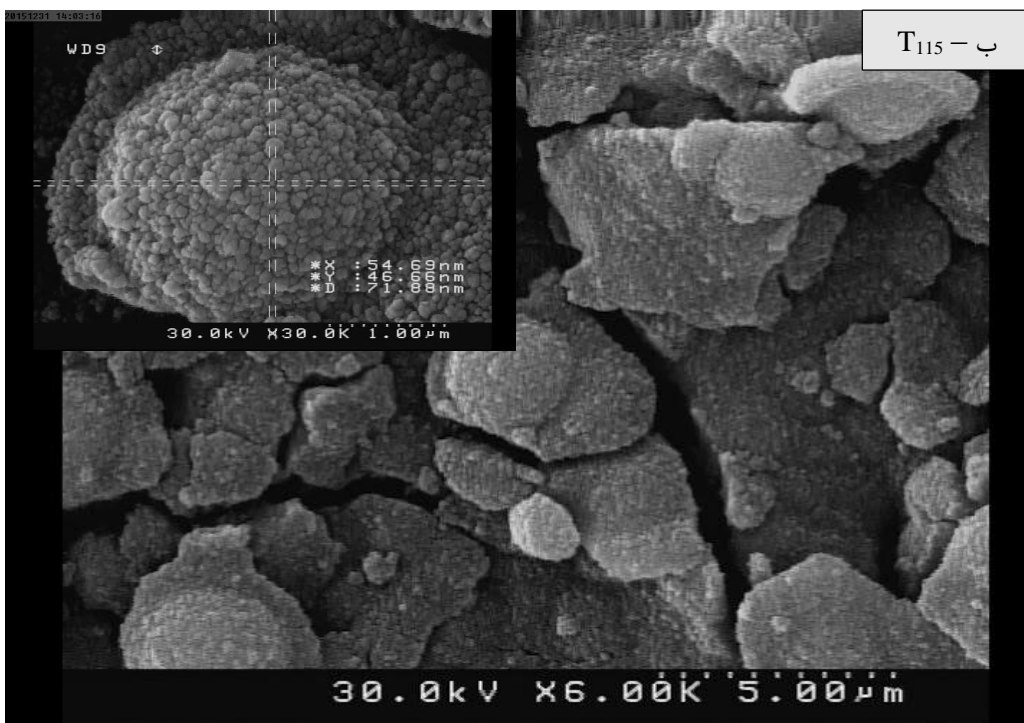
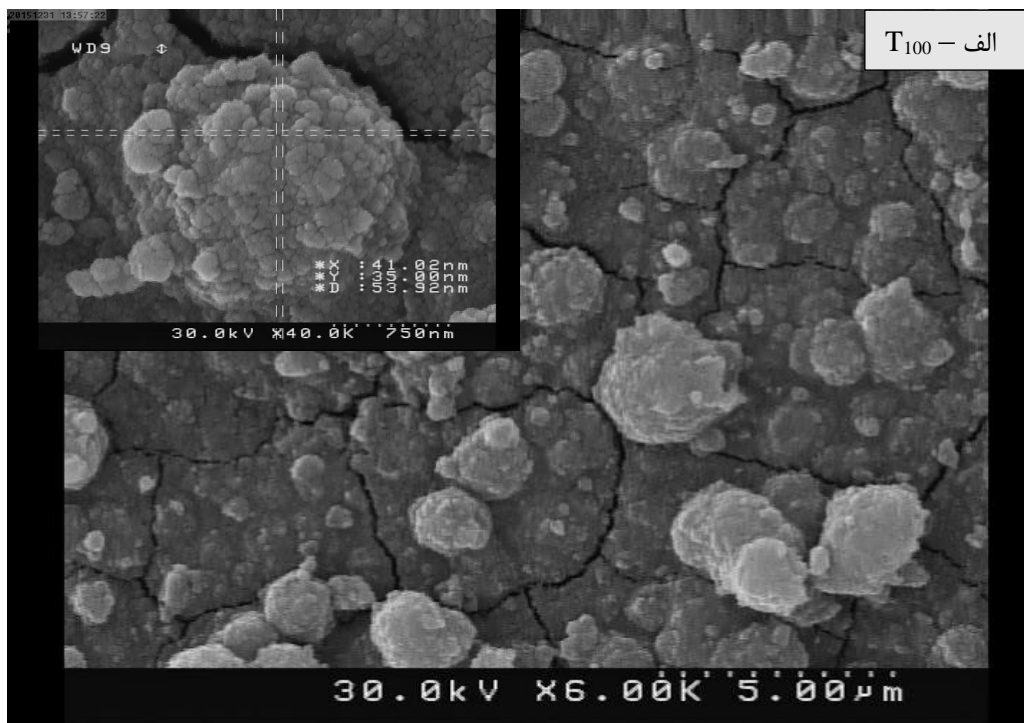
نمونه	$2\theta$ (degree)	FWHM	D (nm)	E	$d_{(hkl)}$ ( $\text{\AA}$ )	$\delta$ ( $\text{nm}$ ) <sup>-۲</sup>
$T_{100}$	۳۰/۶	۰/۰۱۱۲	۱۶/۳	۰/۰۰۲۷۰	۰/۲۹۲	۰/۰۰۳۷
$T_{115}$	۳۰/۳	۰/۰۱۱۳	۱۷/۲	۰/۰۰۲۷۲	۰/۲۹۴	۰/۰۰۳۳



شکل (۴-۳۳): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از ماده  $\text{TiCl}_4$  دمای آبی-گرمایی در دو دما و حجم محلول ۵۰ mL (الف)  $100^\circ\text{C}$ ، (ب)  $115^\circ\text{C}$

#### ۲-۱۱-۴ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

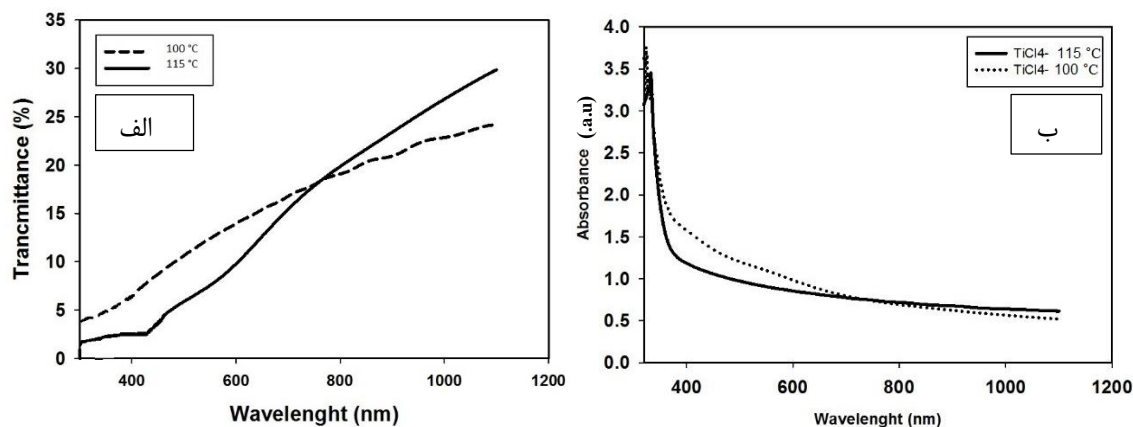
شکل (۴-۳۴) ریخت‌شناسی سطح نمونه‌هایی که در دو دمای متفاوت  $100^\circ\text{C}$  و  $115^\circ\text{C}$  تحت فرآیند آبی-گرمایی قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما ساختار نانو کره‌های پراکنده به ساختار کلوخه‌ای متراکم‌تر تبدیل شده است که با  $T_{100}$  و  $T_{115}$  نامگذاری شدند.



شکل (۴-۳۴): تصاویر FESEM برای نمونه‌های T<sub>100</sub> و T<sub>115</sub> بررسی دما و محلول‌سازی مختلف را نشان می‌دهد.  
 (الف) ۱۰۰°C، (ب) ۱۱۵°C [۳۶]

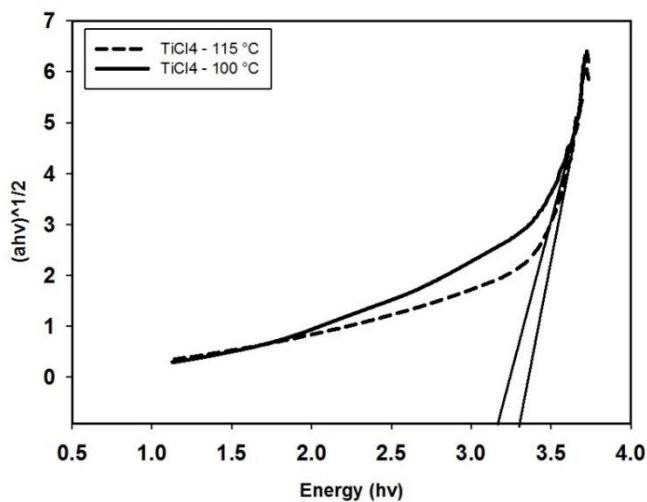
### ۳-۱۱-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

در شکل (۳۵-۴) طیف عبور اپتیکی و طیف جذبی نمونه‌ها در دو دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و  $115^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شده برحسب طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. نتایج بدست آمده بیانگر این است که با افزایش دما میزان شفافیت نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است، به طوری که درصد عبور نور در طول موج  $550\text{ nm}$  برای نمونه‌ی  $100^{\circ}\text{C}$  و  $115^{\circ}\text{C}$  به ترتیب  $11\%$  و  $8\%$  می‌باشد. طیف جذبی ماوراء بنفش نشان می‌دهد که لبه‌ی جذب و تغییر در شیب برای اکسید تیتانیوم در  $380\text{ nm}$  است. نمونه‌ی  $115^{\circ}\text{C}$  دارای طول موج بیش‌تر و انرژی کم‌تر نسبت به نمونه‌ی  $100^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. لبه جذب با افزایش دما به سمت طول موج‌های کمتر و در نتیجه انرژی‌های بیش‌تر رفته است.



شکل (۳۵-۴): خواص اپتیکی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  برای دو نمونه  $T_{100}$  و  $T_{115}$ ; (الف) طیف عبور، (ب) طیف جذب

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها، نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده رسم شدند (جدول (۴-۱۸)). در شکل (۳۶-۴) این نمودارها نشان داده شده است. گاف‌های نواری بدست آمده از شیب نمودارها با محور انرژی برای نمونه‌های  $100^{\circ}\text{C}$  و  $115^{\circ}\text{C}$  به ترتیب برابر  $3/3\text{ eV}$  و  $3/2\text{ eV}$  می‌باشند. لذا کاهش در گاف نواری که منجر به افزایش در رسانندگی می‌شود، به دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها می‌تواند متأثر از پهنای دنباله نواری باشد [۴۶].



جدول (۴-۱۸): مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	T <sub>100</sub>	T <sub>115</sub>
E <sub>g</sub> (eV)	۳/۳	۳/۲

شکل (۴-۳۶): طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم رشد یافته برای دو نمونه T<sub>100</sub> و T<sub>115</sub>

#### ۴-۱۲ جمع‌بندی

در این فصل به کارهای انجام شده در این پایان‌نامه و تحلیل و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک بدست آمده به روش افشانه‌پایرولیزیز و آبی-گرمایی پرداخته شد. ملاحظه شد نمونه‌های رشد داده به روش افشانه‌پایرولیزیز بر روی زیرلایه شیشه آمورف هستند و بر روی زیرلایه رسانای شفاف (FTO) فاز آاناتاز را تشکیل یافت همچنین نمونه‌های رشد یافته به روش آبی-گرمایی بر روی زیرلایه رسانای شفاف (FTO) که فاز روتیل را تشکیل دادند. تصاویر FESEM نیز وجود ساختار اسفنجی، نانوگل‌ها و نانوکره‌ها را در نمونه‌ها نشان می‌دهد که در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به عنوان فوتوآند کاربردی خواهد بود. طیف عبوری و بازتابی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

## فصل پنجم

جمع‌بندی و پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی

## ۵-۱ نتیجه‌گیری

در این پژوهش سعی شد تا به تمرکز بر روی فرآیند آماده‌سازی فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه‌ای پرداخته شود. از آنجاییکه ساختار فوتوآند و میزان تخلخل آن در کارکرد سلول نقش به‌سزایی دارد، به بررسی خصوصیات لایه نازک نانو ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم و نحوه‌ی لایه‌نشانی آن به روش‌های افشانه پیرولیز و آبی-گرمایی مورد مطالعه قرار گرفت. از جمله ویژگی‌های لایه نازک دی‌اکسیدتیتانیوم که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت، ریخت‌شناسی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم بود، که نتایج زیر را به همراه داشت:

- اندازه‌ی ذرات و ضخامت لایه نازک دی‌اکسیدتیتانیوم، نقش مهمی را به‌عنوان فوتوآند در تبدیل فوتون‌ها به انرژی الکتریکی ایفا می‌کند به‌همین دلیل در ساخت این سلول‌ها کوچک‌ترین اندازه‌ی متداول ذرات در فاز آناز و روتیل استفاده شد که در این پروژه هر دو فاز را بدست آوردیم.

- مشاهده شد که با کاهش ضخامت لایه‌ی دی‌اکسیدتیتانیوم تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان شفافیت این لایه ایجاد می‌شود که بر میزان چگالی جریان تولیدی سلول نیز تأثیرگذار می‌باشد. لذا دیدیم در روش افشانه پیرولیز لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم ضخامت کمتری نسبت به روش آبی-گرمایی دارا بود.

- از جمله فعالیت‌هایی که در این مطالعه شد، عبارت است از:

الف) نمونه‌های رشد یافته به روش افشانه پیرولیز

۱- بررسی تأثیر پالسی و غیرپالسی افشاندن لایه‌نشانی افشانه پیرولیز در غلظت‌های متفاوت

۲- بررسی تأثیر حجم محلول

ب) نمونه‌های رشد داده شده به روش آبی-گرمایی

۱- بررسی تأثیر افزودن سورفکتانت بر روند رشد لایه نازک  $TiO_2$  برای ساخت فوتوآند

۲- تأثیر دما بر روند رشد لایه نازک  $TiO_2$  برای ساخت فوتوآند

۳- بررسی تأثیر تغییر ماده اصلی ( $TiCl_4$ -TTIP)

۴- بررسی نتایج حاصل از محلول‌سازی به روشی دیگر

## ۲-۵ پیشنهادات

- مهم‌ترین دستاورد این پروژه، تمرکز بر ساخت و بهبود رشد لایه‌ها و بالا بردن بازده سلول‌ها خواهد بود.
- تحقیق کاربرد مواد جدید درون سلول‌های خورشیدی همیشه حائز اهمیت است. موادی مانند گرافن یا نانولوله‌های کربنی و اکسیدهای فلزی دیگر اگر درست در یک سلول استفاده شوند می‌توانند بسیار مفید واقع شوند.
- از جمله پارامترهای قابل تغییر جهت بهبود عملکرد الکتریکی و اپتیکی سلول، اندازه‌ی نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم می‌باشد که به عنوان فوتوآند مهم‌ترین قسمت سلول خورشیدی را به خود اختصاص می‌دهد و در این پروژه نیز به بررسی آن پرداختیم. از آنجاییکه برخورداری از شفافیت مناسب در سلول خورشیدی نیمه شفاف نیازمند به لایه‌ای با بلورینگی بالا و قدرت جذب رنگدانه‌ی زیاد می‌باشد، کیفیت لایه دی‌اکسیدتیتانیوم به کار رفته در سلول بسیار حائز اهمیت است.
- تخلخل لایه نیز پارامتری مهمی است، تا جایی که هم نفوذ الکتروولیت به راحتی انجام می‌گیرد و هم اتصال خوبی بین نانوذرات فراهم شود که ترابرد الکترون در ساختار به سادگی انجام شود. بنابراین بهینه‌سازی تخلخل لایه دی‌اکسیدتیتانیوم نیز از دیگر موارد پیشنهادی می‌باشد که امکان پژوهش در این زمینه را فراهم می‌آورد.





- [1] N. Asim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M. Alghoul, O. Saadatian, S.H. Zaidi, A review on the role of materials science in solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5834-5847.
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chemical reviews*, 110 (2010) 6595-6663.
- [3] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells: a brief overview, *Solar Energy*, 85 (2011) 1172-1178.
- [4] J. Nelson, *The physics of solar cells*, World Scientific, 2003.
- [5] G.P. Smestad, F.C. Krebs, C.M. Lampert, C.G. Granqvist, K. Chopra, X. Mathew, H. Takakura, Reporting solar cell efficiencies in solar energy materials and solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 371-373.
- [6] M. Grätzel, Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells, *Accounts of chemical research*, 42 (2009) 1788-1798.
- [7] P. Denholm, R.M. Margolis, Evaluating the limits of solar photovoltaics (PV) in electric power systems utilizing energy storage and other enabling technologies, *Energy Policy*, 35 (2007) 4424-4433.
- [8] G. Gourdin, *Solar Cell Technology, Introduction to Green Chemistry Fall*, (2007).
- [9] M.R. Narayan, Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 208-215.
- [10] J. Kawakita, Trends of research and development of dye-sensitized solar cells, *Sci Technol Trends*, 35 (2010) 70.
- [11] F.-T. Kong, S.-Y. Dai, K.-J. Wang, Review of recent progress in dye-sensitized solar cells, *Advances in OptoElectronics*, 2007 (2007).
- [12] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (2006) L638.
- [13] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, Polymer solar cells, *Nature Photonics*, 6 (2012) 153-161.
- [14] S. Auvinen, Computational modeling of the properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Acta Universitatis Lappeenrantaensis*, (2013).
- [15] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, P. Lund, Device physics of dye solar cells, *Advanced Materials*, 22 (2010) E210-E234.
- [16] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, 338 (2012) 643-647.
- [17] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H.J. Snaith, Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 151-157.
- [18] 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.

- [19] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, V. Loddo, Nanochemistry aspects of titania in dye-sensitized solar cells, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 838-844.
- [20] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 289-301.
- [21] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs) : fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5848-5860.
- [22] F. Yang, Thin film solar cells grown by organic vapor phase deposition, 2008.
- [23] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano letters*, 8 (2008) 323-327.
- [24] S. Ardo, G.J. Meyer, Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO<sub>2</sub> semiconductor surfaces, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 115-164.
- [25] A. Stanley, D. Matthews, The dark current at the TiO<sub>2</sub> electrode of a dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photovoltaic cell, *Australian journal of chemistry*, 48 (1995) 1293-1300.
- [26] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, Fabrication of Quasi-solid-state Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells Using Low Molecular Weight Gelators, *Chemistry Letters*, (1998) 1241-1242.
- [27] N.N. Bwana, Effects of the morphology of the electrode nanostructures on the performance of dye-sensitized solar cells, *Nano Research*, 1 (2008) 483-489.
- [28] N. Papageorgiou, W. Maier, M. Grätzel, An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media, *Journal of the electrochemical Society*, 144 (1997) 876-884.
- [29] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2003) 145-153.
- [30] S. Yoon, S. Tak, J. Kim, Y. Jun, K. Kang, J. Park, Application of transparent dye-sensitized solar cells to building integrated photovoltaic systems, *Building and Environment*, 46 (2011) 1899-1904.
- [31] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [32] M.K. Ahmad, M. Kenji, Effect of surface morphology of nanostructured rutile TiO<sub>2</sub> nanorods/nanoflowers as photoelectrode on the performance of dye-sensitized solar cell, (2013).
- [33] I. Vaiciulis, M. Girtan, A. Stanculescu, L. Leontie, F. Habelhames, S. Antohe, On titanium oxide spray deposited thin films for solar cells applications, *Proceedings of the Romanian Academy Series A-Mathematics, Physics Technical Sciences, Information Science*, 13 (2012) 335-342.
- [34] M. Okuya, K. Nakade, S. Kaneko, Porous TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells, *Solar energy materials and solar cells*, 70 (2002) 425-435.
- [35] B. Liu, E.S. Aydil, Growth of oriented single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 3990-3985.

- [36] S.S. Mali, C.A. Betty, P.N. Bhosale, P.S. Patil, C.K. Hong, From nanocorals to nanorods to nanoflowers nanoarchitecture for efficient dye-sensitized solar cells at relatively low film thickness: All Hydrothermal Process, Scientific reports, 4 (2014).
- [37] M.K.B. AHMAD, Low temperature and normal pressure growth of rutile-phased TiO<sub>2</sub> nanorods/nanoflowers for DSC application prepared by hydrothermal method, Journal of Advanced Research in Physics, 3 (2012).
- [38] M. Lv, D. Zheng, M. Ye, J. Xiao, W. Guo, Y. Lai, L. Sun, C. Lin, J. Zuo, Optimized porous rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells, Energy & Environmental Science, 6 (2013) 1615-1622.
- [39] S. Venkatachalam, H. Hayashi, H. Nanjo, T. Ebina, Preparation and Characterization of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods, INTECH Open Access Publisher, 2013.
- [40] J. Smith, Crystallography and phase equilibria a review: Part II—Space groups and structure, Journal of phase equilibria and diffusion, 25 (2004) 497-506.
- [43] A. Ashour, M. Kaid, N. El-Sayed, A. Ibrahim, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, Applied Surface Science, 252 (2006) 7844-7848.
- [42] S. Limmer, T. Chou, G. Cao, A study on the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods using sol electrophoresis, Journal of materials science, 39 (2004) 895-901.
- [43] C. Lee, C. Jin, H. Kim, H.W. Kim, The photoluminescence properties of TiO<sub>2</sub>-sheathed ZnSe nanowires, Current Applied Physics, 10 (2010) 1017-1021.
- [44] M. Rahman, A. Umar, L. Roza, M. Salleh, Effect of TiO<sub>2</sub> nanostructure morphology on the performance of a photoelectrochemical cell of ITO/TiO<sub>2</sub>/electrolyte/platinum, Journal of Solid State Electrochemistry, 16 (2012) 3947-3952.
- [45] R. Riveros, E. Romero, G. Gordillo, Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO<sub>2</sub>: F and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn thin films deposited by spray pyrolysis, Brazilian Journal of Physics, 36 (2006) 1042-1045.
- [46] H. Wang, Y. Bai, Q. Wu, W. Zhou, H. Zhang, J. Li, L. Guo, Rutile TiO<sub>2</sub> nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) 7008-7013.
- [47] C. Ayieko, R. Musembi, S. Waita, B.O. Aduda, P. Jain, Structural and optical characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis on fluorine doped tin oxide (FTO) coated glass slides, International Journal of Energy Engineering, 2 (2012) 67-72.
- [48] E. Khosravifard, M. Salavati-Niasari, M. Dadkhah, G. Sodeifian, Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>-CNTs Nanocomposite and Investigation of Viscosity and Thermal Conductivity of a New Nanofluid, Journal of NanoStructures, 2 (2012) 191-197.
- [49] M. Rahman, A. Umar, L. Roza, M. Salleh, Effect of organic dye on the performance of dye-sensitized solar cell utilizing TiO<sub>2</sub> nanostructure films synthesized via CTAB-assisted liquid phase deposition technique, Russian Journal of Electrochemistry, 50 (2014) 1072-1076.
- [50] N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, Electronic band structure of titanium dioxide, Physical Review B, 15 (1977) 3229.

- [51] R. Abazari, A.R. Mahjoub, S. Sanati, A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination, *RSC Advances*, 4 (2014) 56406-56414.
- [52] H. Tong, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell composites for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 130 (2014) 334-3290.
- [53] B.M. Petersen, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of titania nanorod thin films, (2010).
- [54] S. Sreekantan, L.C. Wei, Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, 490 (2010) 436-442.

## Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSC) are categorized in the 3<sup>rd</sup> generation of solar cells. In this classification, the organic dye which has been absorbed on the surface of the metal oxide semiconductor thin film, absorbs sunlight and injects electrons into the conduction band of the metal oxide semiconductor (photoanode). In this thesis, the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) was used as a semiconductor which can be applied in dye-sensitized solar-cells as a photoanode. For this reason, thin films of TiO<sub>2</sub> were grown using two methods of spray pyrolysis and hydrothermal and their different properties were studied. These films were coated using spray pyrolysis at the temperature of 150°C on top of both bare glass and FTO coated glass (as a conducting layer) substrate. The precursor solution for spray was made of (TTIP) as main material and Isopropanol as solvent. Samples were sprayed in two manners of pulsed and non-pulsed, and the solution was prepared at two volumes of 200 and 350 mL. Results showed that non-pulsed spraying gives better conductivity for prepared thin film, and this gets better with increasing the volume of solution. XRD pattern analysis revealed the formation of anatase crystal phase for both substrates at the volume solution of 350 mL. In hydrothermal method all thin films were grown on top of FTO coated glass using both titanium isopropoxide (TTIP) and titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) as precursor solutions. Growth was performed at 3 temperatures of 100, 115 and 130 °C. Formation of rutile phase was observed using XRD pattern analysis with preferred direction of (101) for all hydrothermal temperatures. Also, the effect of concentration of stabilizer agent, CTAB, as a surfactant was studied at the optimum temperature of 115 °C at 3, 6 and 13.5 M concentrations. FESEM images showed that by increasing the concentration of CTAB the surface morphology of thin film changes so that the number of nanoflowers decreases at the surface. However XRD pattern analysis confirms that the peaks intensified. UV-Vis spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) were utilized for the characterization of synthesized TiO<sub>2</sub> thin films. In this thesis, synthesis and characterization of different properties of TiO<sub>2</sub> for application in DSSCs was conducted.

**Keywords:** Dye Sensitized Solar Cell (DSSC), Photoanode, Titanium dioxide, Spray pyrolysis, Hydrothermal, Nanostructure, Thin Film



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Physics**

**Master of Science Thesis**

**Synthesis and Characterization of Metal Oxides Applicable in  
Dye Sensitized Solar Cells**

**Hadis Torbatian**

Supervisors:

**Dr. Mohammad Bagher Rahmani**

Feb 2016