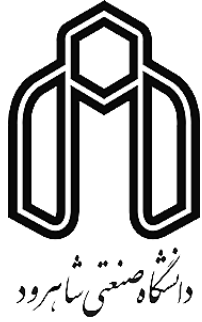


اللَّهُمَّ احْمِنا بِرَبِّنا



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

رشته نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم آلایش یافته برای
کاربرد در سلول های خورشیدی پروسکایتی

نگارنده:

سید مهدی موسوی

استاد راهنما:

دکتر محمدباقر رحمانی

تیرماه ۱۳۹۸

تقدیم به همسر

که سایه مهربانیش سایه ساز زندگیم می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.
به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده
است.

و تقدیم به فرزندان امیدهای زندگیم

محمد حسین و محمد یاسین.

شکر و قدردانی

پاس خدای را که سخنوران، دستوران او باند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و امدار وجودشان است؛ و نفرین پوسته بردشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، بازبان قاصود دست ناتوان، چیزی بجاگیریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تا این می کند و سلامت امانت یابی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب:

”من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل“

از پدر و مادر عزیزم... این دو معلم بزرگوارم... که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و گریانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند؛

از استاد با کالات و شیاست؛ جناب آقای دکتر رحمانی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ لگی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ از داوران گرامی که زحمت داوری و تصحیح این پایان نامه را بر عهده داشتند کمال پاس را دارم.

خالصانه از تمامی اساتید و معلمان و مدرسانی که در مطلع مختلف تحصیلی به من علم آموخته و مرا از سرچشمه دانایی سیراب کرده اند شکر کنم.

از کلیه هم دانشگامیان و همراهان عزیز و دوستان خوبم، نهایت پاس را دارم.

تعهد نامه

اینجانب سیدمهدی موسوی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم آلاینش یافته برای کاربرد در سلول های خورشیدی پروسکایتی تحت راهنمایی آقای دکتر محمدباقر رحمانی متعهد می شوم:

- 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 می باشد 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 می گردد.
- 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 .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. 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 نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

در سالهای اخیر شاهد پیشرفت سریع شاخه جدیدی از سلول های خورشیدی بر پایه مواد پروسکایت هالید آلی-غیرآلی بوده ایم. اولین باری که در سال ۲۰۰۹ گزارش شد تاکنون بازده تبدیل انرژی سلول های خورشیدی پروسکایت (PSC) به سرعت از ۳/۸٪ تا ۲۲/۱٪ افزایش یافته است. برای این PSC ها لایه انتقال الکترون (ETL) نقش مهمی را در انتقال الکترون ها و مسدود کردن حفره ها انجام می دهند. در اکثر سلول های پروسکایت، استفاده از TiO_2 در لایه های انتقال الکترون به خاطر خواص الکترونی عالی، ارجح است. در این پژوهش، TiO_2 بدون آلیش و آلییده (با یک درصد مولی Al, Na و Fe) برای ساخت قطعات سلول خورشیدی پروسکایت، به روش هیدروترمال بهبود یافته سنتز شد. ویژگی های ساختاری، ترکیب عنصری، ریخت شناسی سطحی و نوری پودرهای سنتز شده به ترتیب با روش های آنالیز XRD ، $Raman$ ، $FESEM$ ، $EDAX$ و $UV-VIS$ مطالعه شد. بر اساس نتایج XRD ، استفاده از روش هیدروترمال بهبود یافته در سنتز نانوپودرها، باعث رشد فاز ترجیحی آناتاز با رد کمی از فاز بروکیت شد. این نانو ذرات سنتز شده به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون در ساخت سلول های خورشیدی پروسکایتی استفاده شدند. سلول های خورشیدی ساخته شده از نوع $n-i-p$ بودند که با TiO_2 متخلخل ساخته شدند، مراحل ساخت شامل آماده سازی FTO ، پوشش لایه فشرده TiO_2 به عنوان سد کننده حفره و لایه متخلخل TiO_2 خالص و آلیش یافته با آلومینیوم و آهن به عنوان لایه انتقال الکترون و سپس پوشش لایه پروسکایت ($CH_3NH_3PbI_3$) بود. برای پوشش این لایه از دو روش یک مرحله ای و دو مرحله ای (شامل دو روش مختلف) استفاده شد. در روش دو مرحله ای، PbI_2 به روش لایه نشانی چرخشی پوشش داده شد و سپس MAI (CH_3NH_3I) به دو روش چرخشی و غوطه وری به طور مجزا لایه نشانی شد. نتیجه های سه روش استفاده شده با هم مقایسه شدند. از میان آنها روش لایه نشانی دو مرحله ای چرخشی-چرخشی با توجه به کیفیت بهتر لایه، مناسب تشخیص داده شد و از این روش در ساخت سلول ها استفاده شد. از اسپایرو امتاد بدون افزودنی در لایه انتقال حفره استفاده شد. سرانجام، طلا به عنوان الکتروود پستی با استفاده از روش کند و پاش DC لایه نشانی شد. آنالیزهای $Raman$ و $UV-Vis$ برای کنترل کیفیت لایه نشانی هر یک از لایه ها در جریان ساخت سلول استفاده شدند. اندازه گیری های $I-V$ قطعه های ساخته شده نشان می دهند که سلول دارای آلیش آهن، بهترین عملکرد را داشت.

کلمات کلیدی: سلول خورشیدی پروسکایتی؛ دی اکسید تیتانیوم؛ هیدروترمال؛ آلیش؛ اندازه گیری $I-V$ ؛ بازده

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- موسوی، سیدمهدی؛ رحمانی، محمدباقر؛ ۱۳۹۷ سنتز و مشخصه یابی ساختاری ونوری TiO_2 آرایش یافته با Al و Fe ؛ بیست و ششمین همایش ملی کانی شناسی و بلورشناسی ایران، ۳ و ۴ بهمن ۱۳۹۷، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)..

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: معرفی سلول خورشیدی پروسکایت

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	انواع سلول های خورشیدی	۳
۳-۱	پروسکایت	۴
۴-۱	تاریخچه سلول های خورشیدی پروسکایتی	۷
۵-۱	ساختار سلول	۹
۱-۵-۱	زیرلایه	۱۰
۲-۵-۱	لایه انتقال دهنده الکترون در سلول های خورشیدی پروسکایتی (ETL)	۱۱
۱-۲-۵-۱	لایه سدکننده حفره	۱۲
۲-۲-۵-۱	لایه نیم رسانای متخلخل TiO_2	۱۳
۳-۲-۵-۱	آلایش TiO_2	۱۴
۳-۵-۱	لایه جاذب نور	۱۵
۴-۵-۱	لایه انتقال دهنده حفره (HTL)	۱۵
۵-۵-۱	الکتروود مقابل	۱۶
۶-۱	صنعتی سازی	۱۷
۷-۱	جمع بندی	۱۷

فصل دوم: مروری بر مقالات

۲۰	۱-۲ مقدمه
۲۱	۲-۲ آرایش TiO_2 فشرده با Fe
۲۷	۳-۲ آرایش TiO_2 فشرده با Al
۲۸	۴-۲ آرایش TiO_2 فشرده با Al و Mg
۳۱	۵-۲ آرایش TiO_2 متخلخل با W
۳۶	۶-۲ آرایش TiO_2 متخلخل با Zn
۴۳	۷-۲ جمع بندی

فصل سوم: معرفی روش های سنتز و مشخصه یابی

۴۶	۱-۳ مقدمه
۴۶	۱-۲-۳ مطالعه ویژگی های نوری با روش طیف سنجی UV-VIS
۴۶	۲-۲-۳ روش های تجربی برای بدست آوردن مقدار انرژی گاف نیم رسانا
۴۷	۳-۲-۳ وابستگی گاف انرژی به اندازه نانوذرات
۴۸	۳-۳ آنالیز SEM-EDS
۵۰	۴-۳ آنالیز XRD
۵۲	۵-۳ آنالیز رامان
۵۴	۶-۳ کوره الکتریکی
۵۵	۷-۳ گلاوباکس
۵۶	۸-۳ اندازه گیری خواص فوتوولتائی سلول خورشیدی
۵۷	۹-۳ لایه نشانی کندوپاش

۵۸.....	۱۰-۳ دستگاه لایه نشانی چرخشی.....
۵۹.....	۱۱-۳ روش های لایه نشانی پروسکایت.....
۵۹.....	۱-۱۱-۳ روش لایه نشانی دومرحله ای.....
۶۰.....	۲-۱۱-۳ روش لایه نشانی تک مرحله ای.....
۶۰.....	۳-۱۱-۳ روش تبخیری.....
۶۱.....	۱۲-۳ روش ساخت سلول پروسکایت.....
۶۴.....	۱۳-۳ مشخصه های سلول خورشیدی.....
۶۶.....	۱۴-۳ مقاومت های مزاحم.....
۶۷.....	۱۵-۳ جمع بندی.....

فصل چهارم: سنتز و آلایش TiO_2 و ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی

۷۰.....	۱-۴ مقدمه.....
۷۰.....	۲-۴ سنتز TiO_2
۷۰.....	۱-۲-۴ مواد مورد نیاز و روش های انجام آزمایش.....
۷۰.....	۲-۲-۴ بدست آوردن دی اکسیدتیتانیوم با فاز روتایل.....
۷۱.....	۳-۲-۴ آلایش TiO_2 با سدیم.....
۷۲.....	۴-۲-۴ آنالیز UV-VIS.....
۷۴.....	۵-۲-۴ آنالیز XRD.....
۷۶.....	۶-۲-۴ آنالیز رامان.....
۷۷.....	۳-۴ بدست آوردن دی اکسیدتیتانیوم با فاز آاناتاز.....

۷۷.....	۱-۳-۴ مطالعه خواص نوری نانوذرات.....
۸۰.....	۲-۳-۴ طیف نگاری رامان.....
۸۱.....	۳-۳-۴ آنالیز ساختاری.....
۹۰.....	۴-۳-۴ آنالیز ریخت شناسی.....
۹۴.....	۵-۳-۴ آنالیز عنصری.....
۹۸.....	۴-۴ ساخت سلول.....
۱۰۹.....	۵-۴ مشخصه یابی سلول خورشیدی.....
۱۱۲.....	۶-۴ جمع بندی.....

فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادات برای پژوهش های آتی

۱۱۴.....	۱-۵ نتیجه گیری.....
۱۱۴.....	۲-۵ پیشنهادات.....
۱۱۶.....	مراجع.....

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳.....	شکل ۱-۱ طبقه بندی صنعت فوتو ولتایی به همراه درصد فروش.....
۵.....	شکل ۲-۱ ساختار بلوری هالید پروسکایت آلی فلزی.....
۹.....	شکل ۳-۱ ساختار سلول پروسکایت.....
۱۰.....	شکل ۴-۱ طراحی های غالب سلول های خورشیدی پروسکایت.....
۲۲.....	شکل ۱-۲ ساختار سلول خورشیدی پروسکایت متخلخل.....
۲۴.....	شکل ۲-۲ الگوی پراش XRD از نمونه های خالص و آرایش یافته با آهن TiO_2 و منحنی های جذب UV-VIS.....

- شکل ۲-۳ (a) منحنی های J-V سلول های خورشیدی پروسکایت بر پایه TiO_2 خالص و آرایش یافته (b) نقص های TiO_2 خالص (c) جانشانی Fe^{3+} در مکان نقص..... ۲۵
- شکل ۲-۴ (الف) نمودار لگاریتمی منحنی های I-V قطعه های TiO_2 خالص و آرایش یافته با آهن با ساختار FTO/TiO_2 or $Fe^{3+}-TiO_2/Au$ (ب) منحنی های J-V $Fe^{3+}-TiO_2$ (or TiO_2)/meso- (ج) چگالی جریان حالت پایدار سلول های خالص و آرایش یافته..... ۲۶
- شکل ۲-۵ خواص الکترونیکی سلول های خورشیدی آرایش یافته با آهن..... ۲۸
- شکل ۲-۶ محاسبه گاف نواری بر مبنای طیف جذبی..... ۲۹
- شکل ۲-۷ الگوی XRD نمونه های خالص و آرایش یافته با Al و Mg و عکس های SEM..... ۳۰
- شکل ۲-۸ الگوهای XRD پودر TiO_2 خالص و آرایش یافته با W..... ۳۲
- شکل ۲-۹ عکس های SEM سطحی از لایه TiO_2 خالص و آرایش w با TiO_2 و عکس های نمایش EDS عنصری شامل عناصر Ti، O، و W..... ۳۳
- شکل ۲-۱۰ منحنی های I-V و ولتاژمتری دوره ای برای لایه های خالص و آرایش یافته با W با زیرلایه FTO و نمودار سطوح انرژی سلول های خورشیدی پروسکایتی..... ۳۴
- شکل ۲-۱۱ نمودارهای ناپکوئست و منحنی های فیت شده آنها بر پایه TiO_2 خالص و آرایش یافته..... ۳۶
- شکل ۲-۱۲ عکس های SEM نشان دهنده ساختار میکرونی سطح (الف) TiO_2 متخلخل بدون آرایش و مقادیر متفاوت آرایش Zn: TiO_2 ۳۸
- شکل ۲-۱۳ الگوهای XRD و طیف جذبی UV-VIS و نمودار تاوک آرایش های مختلف TiO_2 متخلخل و نمودارهای J-V سلول های پروسکایت با آرایش های مختلف TiO_2 ۴۰
- شکل ۲-۱۴ طیف PL قطعه های با ساختار $CH_3NH_3PbI_3/meso-Zn:TiO_2/dense TiO_2/FTO$ ۴۱
- شکل ۲-۱۵ نمودار سطوح انرژی مقادیر مختلف آرایش TiO_2 متخلخل با Zn از طریق اندازه گیری UPS..... ۴۲
- شکل ۳-۱ دستگاه طیف سنج UV-VIS مستقر در دانشگاه شاهرود..... ۴۸
- شکل ۳-۲ نمایی از دستگاه ESEM..... ۴۹

- شکل ۳-۳ دستگاه XRD موجود در دانشگاه دامغان..... ۵۲
- شکل ۳-۴ دستگاه رامان موجود در دانشگاه شاهرود ۵۴
- شکل ۳-۵ کوره الکتریکی موجود در دانشگاه شاهرود..... ۵۵
- شکل ۳-۶ دستگاه گلاوباکس موجود در دانشگاه شاهرود..... ۵۶
- شکل ۳-۷ الف-دستگاه شبیه ساز نور خورشید و دستگاه اندازه گیری I-V سلول خورشیدی..... ۵۷
- شکل ۳-۸ دستگاه اسپاترینگ رومیزی موجود در دانشگاه شاهرود..... ۵۸
- شکل ۳-۹ دستگاه لایه نشانی چرخشی..... ۵۹
- شکل ۳-۱۰ روش های لایه نشانی تک مرحله ای و دومرحله ای ۶۲
- شکل ۳-۱۱ لایه نشانی دومرحله ای لایه پروسکایت..... ۶۳
- شکل ۳-۱۲ نمودار جریان-ولتاژ و مشخصه های سلول خورشیدی پروسکایت..... ۶۵
- شکل ۳-۱۳ مدار معادل..... ۶۶
- شکل ۳-۱۴ اثر مقاومت های سری و موازی در نمودار جریان-ولتاژ..... ۶۷
- شکل ۴-۱ نمودارهای جذب، عبور، تاوک و تاوک دی اکسید تیتانیوم روتایل..... ۷۱
- شکل ۴-۲ نمودارهای جذب و تاوک دی اکسید تیتانیوم آرایش یافته با سدیم..... ۷۲
- شکل ۴-۳ طیف XRD دی اکسید تیتانیوم روتایل..... ۷۳
- شکل ۴-۴ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم روتایل با استفاده از چهار قله اول..... ۷۵
- شکل ۴-۵ طیف رامان دی اکسید تیتانیوم روتایل..... ۷۶
- شکل ۴-۶ طیف جذب و عبور نور نمونه های خالص TiO_2 و آرایش یافته با آهن و آلومینیوم..... ۷۸
- شکل ۴-۷ نمودار تاوک برای نمونه های خالص TiO_2 و آرایش یافته با آهن و آلومینیوم..... ۸۰
- شکل ۴-۸ طیف رامان نمونه های خالص TiO_2 و آرایش یافته با آهن و آلومینیوم..... ۸۱
- شکل ۴-۹ طیف XRD نمونه های TiO_2 آمورف و خالص و آرایش یافته با آهن و آلومینیوم..... ۸۴

- شکل ۴-۱۰ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آنتاز اولیه..... ۸۵
- شکل ۴-۱۱ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آنتاز..... ۸۶
- شکل ۴-۱۲ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آنتاز برای آلیش آلومینیوم..... ۸۷
- شکل ۴-۱۳ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آنتاز برای آلیش آهن..... ۸۸
- شکل ۴-۱۴ تصاویر FESEM برای دی اکسید تیتانیوم خالص..... ۹۱
- شکل ۴-۱۵ تصاویر FESEM مربوط به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آلومینیوم..... ۹۲
- شکل ۴-۱۶ تصاویر FESEM مربوط به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آهن..... ۹۳
- شکل ۴-۱۷ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم خالص..... ۹۴
- شکل ۴-۱۸ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آلومینیوم..... ۹۵
- شکل ۴-۱۹ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آهن..... ۹۶
- شکل ۴-۲۰ نمودارهای جذب و عبور لایه TiO_2 فشرده..... ۹۹
- شکل ۴-۲۱ نمودار طیف جذبی و تاوک لایه PbI_2 ۱۰۱
- شکل ۴-۲۲ نمایی از محلول PbI_2 و پروسکایت..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۳ طیف جذبی و رامان لایه پروسکایت دو مرحله ای چرخشی-چرخشی..... ۱۰۳
- شکل ۴-۲۴ نمایه لایه پروسکایت دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری..... ۱۰۴
- شکل ۴-۲۵ نمودارهای رامان، جذب و تاوک لایه پروسکایت دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری..... ۱۰۵
- شکل ۴-۲۶ نمودارهای رامان و جذب پروسکایت یک مرحله ای..... ۱۰۷
- شکل ۴-۲۷ نمایی از سلول های ساخته شده..... ۱۰۹
- شکل ۴-۲۸ نمودار جریان-ولتاژ سلول خورشیدی..... ۱۱۱

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ خواص فیزیکی بیشترین مواد فوتولتایی رایج.....	۶
جدول ۱-۲ نتایج آنالیز EDAX برای آلیش ۵٪ لایه فشرده TiO ₂	۲۲
جدول ۲-۲ اندازه بلورک های نانو ذرات محاسبه شده با روش معادله شرر.....	۲۹
جدول ۳-۲ مقادیر فوتولتایی لایه متخلخل TiO ₂ خالص و آلیش یافته سلول های پروسکایت.....	۳۱
جدول ۴-۲ مقادیر امپدانس سلول های خورشیدی پروسکایت.....	۳۶
جدول ۵-۲ پارامترهای فوتولتایی سلول ها بر پایه لایه های متفاوت انتقال الکترون.....	۴۱
جدول ۱-۴ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز روتایل.....	۷۴
جدول ۲-۴ پارامتر های شبکه ای نانوپودر های سنتز شده.....	۸۲
جدول ۳-۴ درصد فاز های مختلف بلور.....	۸۳
جدول ۴-۴ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آاناتاز پودر اولیه.....	۸۵
جدول ۵-۴ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آاناتاز.....	۸۶
جدول ۶-۴ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آاناتاز برای آلیش آلومینیوم.....	۸۷
جدول ۷-۴ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آاناتاز برای آلیش با آهن.....	۸۸
جدول ۸-۴ مقایسه ویژگی های ذرات سنتز شده.....	۸۹
جدول ۹-۴ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم خالص.....	۹۴
جدول ۱۰-۴ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آلومینیوم.....	۹۵
جدول ۱۱-۴ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آهن.....	۹۶
جدول ۱۲-۴ مقایسه درصد اتمی عناصر O و Ti در ترکیبات.....	۹۷

جدول ۱۳-۴ مراحل ساخت سلول پروسکایت..... ۱۰۸

جدول ۱۴-۴ مشخصات سلول خورشیدی..... ۱۱۱

فصل اول

معرفی سلول خورشیدی پروسکاییت

۱-۱ مقدمه

انرژی خورشیدی، اصلی ترین منبع انرژی تجدیدپذیر است که به صورت تمام نشدنی و فراوان در سطح زمین دریافت می شود. فضای جو زمین از 1 TW 174000 شار انرژی برخوردار است. توان بالقوه تابش خورشیدی که توسط برنامه سازمان ملل متحد در برآورد انرژی جهان، در سال ۲۰۰۰ نشان داده شده $1575-49837 \text{ EJ}^2$ است که بسیار بالاتر از مصرف کل انرژی است که در سال ۲۰۱۲ برابر با $559/8 \text{ EJ}$ بود. مقدار انرژی خورشیدی که توسط بخش های مختلف زمین دریافت می شود، بستگی به عرض جغرافیایی منطقه مورد نظر دارد. در کشورهایی که در زیر عرض 45 درجه شمالی و بالاتر 45 درجه عرض جنوبی جغرافیایی قرار دارند، به طور متوسط سالانه تابش خورشیدی بیش از 1600 kWh/m^2 است. انرژی خورشیدی را می توان براحتی برداشت کرد و به طور مستقیم توسط سلول فوتوولتائی به انرژی الکتریکی تبدیل کرد. سلول فوتو ولتایی نوعی از دستگاه فوتوالکتریک است که خواص الکتریکی آن مانند جریان، ولتاژ و مقاومت، تحت تابش خورشید، تغییر می کند. سلولهای خورشیدی (SCs^3) از مواد نیمرسانا ساخته می شوند. هزینه تولید سلول های خورشیدی در کمتر از یک دهه به 75% کاهش یافته است و در نتیجه سلول خورشیدی، خود را به عنوان یک سرمایه گذاری مناسب و جزو منابع متغیر انرژی معرفی کرده است و از انرژی ارزان قیمت خورشیدی بهره برده است [۴].

در سالهای اخیر استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل ویژگی های انوری و الکترونیکی منحصر به فرد آن مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. کاربردهای TiO_2 در سلول های خورشیدی، حسگرها، کاتالیزورهای نوری و رنگدانه ها در رنگ ها، کرم های ضدآفتاب، مواد غذایی و غیره گزارش شده است. استفاده از نانو ساختارهای دی اکسیدتیتانیوم در سلول خورشیدی به عنوان لایه سدکننده حفره ولایه انتقال دهنده الکترون مرسوم است.

¹ Terawatt

² Exajoul

³ Solar cells

۲-۱ انواع سلول های خورشیدی

همانطور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است، سلول های خورشیدی با توجه به ترتیب توسعه در سه دسته سلول های نسل اول، دوم و سوم طبقه بندی می شوند. نسل اول سلول های خورشیدی (SCS) بر اساس بلور سیلیکون، نیمرسانای غالب برای فن آوری فتوولتائی ساخته شده است. بلور سیلیکونی (c-Si)



شکل (۱-۱) طبقه بندی صنعت فوتو ولتایی به همراه درصد فروش [۲]

در دو شکل تک بلور یا بس بلور متشکل از بلورهای کوچک موجود است. سلول های نسل دوم شامل لایه های نازک از $CdTe$ ، $CIGS$ و سیلیکون آمورف است که ضخامت لایه در آنها از چند نانومتر تا ده میکرون است و بسیار نازک تر از نسل اول متداول، از بلورهای فلزی ساخته شده است. تکنولوژی

¹ Crystal silicon

¹ Cadmium Telluride

³ Copper-Indium-Gallium-Selenide

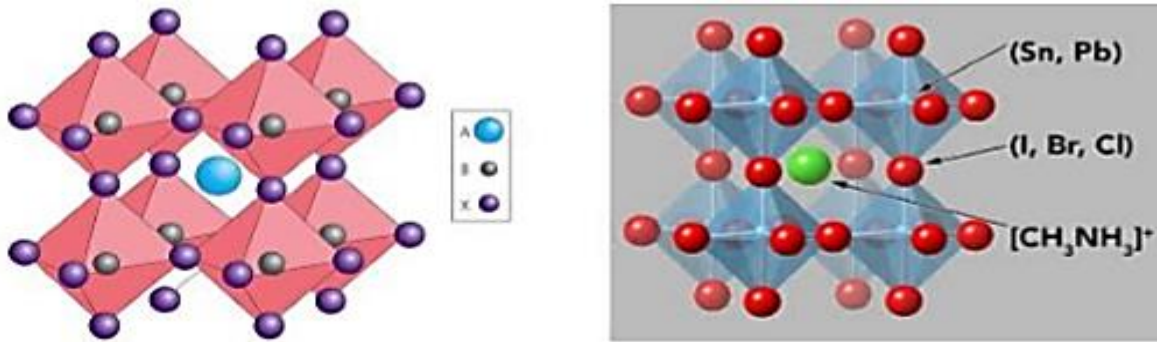
لایه نازک ارزانتر است، اما بازده تبدیل توان آنها (PCE)^۱ نسبت به تکنولوژی c-Si رایج کمتر است. نسل سوم سلول های خورشیدی لایه نازک که در حال انجام تحقیق و توسعه است، شامل سلول خورشیدی با ترکیبات آلی، حساس رنگدانه ای، پلیمری، سولفید روی قلع مس (CZTS)، نانوبلور، میکروآمورف ها، نقاط کوانتومی^۲ و قطعات پروسکایتی است.

۳-۱ پروسکایت

دو اصطلاح پروسکایت و ساختار پروسکایت، به جای یکدیگر به کار می روند. پروسکایت یک ماده معدنی می باشد که برای اولین بار در کوههای اورال روسیه کشف شد و به افتخار کاشف معدن شناس، پروسکی، پروسکایت نامیده شد. ماده پروسکایت ترکیبی از کلسیم، تیتانیوم و اکسیژن با فرمول شیمیایی $CaTiO_3$ می باشد. هر ساختاری شبیه ساختار ماده پروسکایت را "ساختار پروسکایت" می نامند. اصطلاح پروسکایت به ماده جاذب در سلول بر می گردد. پروسکایت ها یک گروه از مواد شیمیایی با فرمول شیمیایی ABX_3 هستند. A و B کاتیون هستند و X یک آنیون است، بنابراین از لحاظ بار و ابعاد با هم قابل مقایسه نیستند A یک کاتیون و B دو کاتیون دارد و کاتیون A از B بزرگتر است. سلول خورشیدی پروسکایت شامل جزء پروسکایت، به طور کلی یک ترکیب آلی (معمولا متیل آمونیوم هالید) - غیر آلی (سرب یا با جایگزین قلع هالید) است که انرژی خورشیدی را جذب می کند و همچنین به عنوان یک حامل بار عمل می کند. شکل (۱-۲) ساختار بلوری هالید پروسکایت ها متشکل از متیل آمونیوم سرب هالیدها، $CH_3NH_3PbX_3$ (X = I, Br, Cl) را نشان می دهد که کاتیون $CH_3NH_3^+$ توسط PbX_6 شش گوشه محصور شده است.

¹Power conversion efficiency

²Quantum Dot



شکل (۱-۲) ساختار بلوری هالید پروسکایت آلی فلزی [۵]

این نوع مواد ویژگی های برتری را برای استفاده در سلول خورشیدی به عنوان جاذب فوتو ولتائی نشان می دهند که خلاصه آن در جدول (۱-۱) آورده شده است. از جمله این ویژگی ها می توان به جذب نوری بالا اشاره کرد. لبه جذب پروسکایت، از 800 nm می باشد. انرژی بستگی اکسیتون ها در پروسکایت، حدود 0.3 eV می باشد و در دمای اتاق اکثر اکسیتون ها جدا شده و به حامل های آزاد بار تبدیل می شوند. ضریب جذب بالای نانو بلورهای پروسکایت باعث می شود که لایه پروسکایت در سلول های پروسکایتی نازک و در حدود 400 nm باشد. ویژگی بعدی تحرک و طول پخش بالای الکترون و حفره می باشد. جرم موثر الکترون و حفره ایجاد شده در پروسکایت کم می باشد و در نتیجه تحرک حامل های بار بالاست. با توجه به زمان بالای بازترکیب الکترون-حفره در پروسکایت، طول پخش حامل ها بالا بوده و از 100 nm تا 1000 nm نانومتر است. همچنین دارای مرزهای شبکه ای مناسب که بازترکیب الکترون-حفره را افزایش نمی دهند، تحمل نقص ساختاری و نقص های نقطه ای کم عمق عالی و میزان پایین بازترکیب سطحی می باشد. یکی دیگر از ویژگیهای بسیار جذاب مواد پروسکایت، گاف انرژی قابل تنظیم آن می باشد که می توان با تعویض هالوژن و استفاده از هالوژن های مناسب تر و همچنین ترکیبی از هالوژن های مختلف، پروسکایت هایی با رنگ ها و گاف های انرژی مختلف ایجاد کرد. انتقال الکترون/حفره متوازن و عمر حامل بار بیش از 100 ns و گاف انرژی مستقیم از دیگر ویژگی های مواد جاذب پروسکایت است. به کار گرفتن مواد با گاف انرژی مستقیم منجر به جذب بیشتر نور و همچنین اتلاف کم انرژی می شود. در حقیقت در مقایسه با سایر سیستم

های فوتو ولتائی رایج، بسیاری از ویژگی های مناسب به عنوان ماده فعال در مقابل نور برای سلول های خورشیدی را دارد [۲]. یون های x آزاد هستند و می توانند در سراسر بلور آزادانه حرکت کنند و انرژی فعال سازی آنها 0.3 eV است. مهاجرت یون، ناشی از تهی جا است. انرژی فعال سازی، به موقعیت هالیدها بستگی دارد. سلول های خورشیدی پروسکایت بخاطر فرایند تولید ساده و کم هزینه خود از سلول های خورشیدی سیلیکونی معمولی مزیت بیشتری دارند. ساخت سلول های سیلیکونی رایج، شامل هزینه های فرایند چند مرحله ای است که در دما ($1000^\circ\text{C} <$) و خلا بالا انجام می شوند، در حالی که مواد پروسکایتی آلی- معدنی با استفاده از روش های ساده شیمیایی در یک محیط غیر خلا ساخته می شوند.

جدول (۱-۱) ویژگی های فیزیکی مواد فوتوولتایی رایج [۶]

	perovskite	Si	CIGS	GsAs	CdTe
گاف نواری/eV (قابل تنظیم)	۱/۵	۱/۱	۱/۱۲	۱/۴۳	۱/۵
ضریب جذب $\text{cm}^{-1}/$	10^{4-5}	10^3	10^{4-5}	10^{4-5}	10^3
تحرك حامل ها/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	تا ۲۰۰۰	۱۵۰۰	<۱۰	۸۵۰۰	۱۰
تراکم حامل ها/ cm^{-3}	10^{16-17}	10^{16}	10^{15-16}	10^{17}	10^{14-15}
عمر حامل	> ۱۰۰ ns	ms	۵۰-۲۰۰ ns	< ۱۰۰ ns	۲۰ ns

تحقیقات گسترده ای به طور عمده بر روی سلول های خورشیدی یدید سرب متیل آمونیوم^۱ انجام شده و بالاترین میزان PCE را با موفقیت به دست آورده اند ($< 20\%$)، که بالاتر از سلول های خورشیدی

¹ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ SCs

رنگدانه ای و آلی است. پیشرفت کشف مواد پروسکایت هیبرید آلی-غیر آلی برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی، نسل سوم دستگاه های فوتو ولتائی رامتحول کرده است [۲]. در مدت کمتر از نیم دهه تحقیق و توسعه در مورد سلول های خورشیدی پروسکایت ، بازده آنها تا بالای ۲۲٪ افزایش یافته است.

۴-۱ تاریخچه سلول های خورشیدی پروسکایتی

مواد پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ به عنوان یک ماده فعال در برابر نور برای سلول های خورشیدی اولین بار توسط کوچیما و همکاران با PCE ثبت شده ۳/۸۱٪ استفاده شدند [۴]. بعداً این بازده با معرفی نقاط کوانتومی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (QDs) که با روش لایه نشانی چرخشی^۱ بر روی سطح نانو بلورهای TiO_2 از طریق محلول پیش ساخته پروسکایت قرار داده شد، به ۶/۵۴٪ افزایش یافت. توسعه سلول های خورشیدی چند لایه متخلخل که از ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به عنوان جمع کننده نور استفاده می کردند، بازده را به ۹/۷٪ افزایش داد. این لایه های پروسکایت، توسط واکنش بین متیل آمونیوم یدید و یدید سرب ایجاد شده و پس از آن روی یک زیرلایه متخلخل TiO_2 با ضخامت کمتر از میکرون انباشته می شوند و سپس توسط اسپایروامتاد^۲ به عنوان رسانای حفره اشباع می شود. لی و همکاران او یک سلول خورشیدی با محلول پروسکایت نسبتاً ارزان تر ارائه کردند و بازده را به ۱۰/۹٪ در یک دستگاه تک لایه ای رساندند [۴]. این سلول خورشیدی متخلخل با ساختار عالی، از آلومینای متخلخل^۳ به عنوان یک سطح شیمیایی غیر فعال که باعث جذب بالای نور می شود و الکترون را مجبور به حرکت در لایه پروسکایت می کند، ساخته شده است. لی و همکاران او نشان دادند که به دست آوردن عملکرد بالاتر فقط وابسته به مواد پروسکایت نیست و به طراحی سلول نیز بستگی دارد.

¹ Spin Coat

² Spiro MeOTAD

³ Al_2O_3

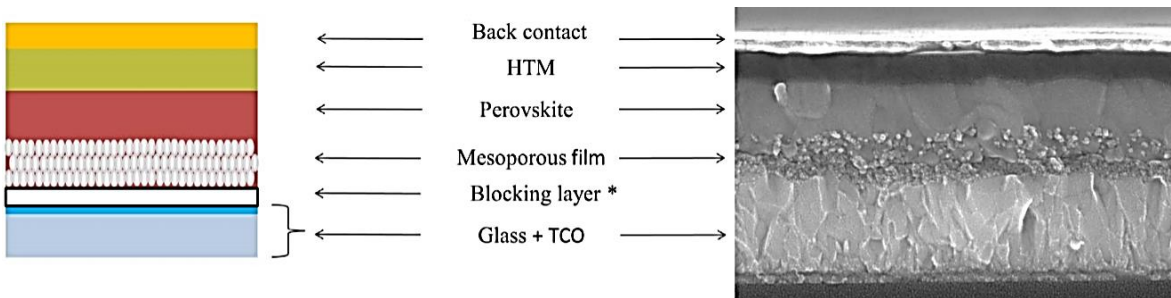
سلول های خورشیدی نامتجانس مسطح (با تاکید بر خواص دوگانه لایه های نازک پروسکایت) که توسط روش های لایه نشانی بخار تولید شدند می تواند بازده را به بیش از ۱۵٪ در شرایط شبیه سازی کامل نور خورشید برسانند. این کشف نشان داد که سلول های خورشیدی با معماری ساده تر، با اجتناب از پیچیدگی های غیر ضروری مرتبط با نانو ساختارها می توانند کارایی بالاتری داشته باشند. گروه تحقیقاتی ژو و همکاران با ساخت لایه نازک پروسکایت با فرآیند بهبود یافته بازسازی تحت رطوبت معمولی، بازده را افزایش دادند. این روش به نوبه خود باعث کاهش باز ترکیب حامل ها در لایه پروسکایت شده است. آنها همچنین ساز و کار انتقال الکترونی سلول خورشیدی را با استفاده از آرایش لایه انتقال الکترون TiO_2 با ایتیریم برای بالا بردن غلظت حامل بار و اصلاح الکتروود اکسید قلع ایندیوم (ITO) با کاهش تابع کار آن، بهره وری را تا ۱۹/۳٪ بهبود بخشیدند [۴].

جنگ و همکاران روش نوآورانه ای برای ساخت سلول خورشیدی^۱ (PHJ) پیوند ناهمگون مسطح معکوس تحت شرایط خلاء گزارش اند. لایه های سلول پروسکایت بر خلاف سلول های تک پیوندگاه p-n از تعداد لایه های بیشتری ساخته شده اند و فقط شامل یک پیوندگاه p-n نیستند و لایه پروسکایت هم الکترون و هم حفره تولید می کند. طراحی دستگاه سلول های خورشیدی PHJ می تواند از دو نوع، بسته به روش بکارگیری n-i-p استفاده شود: (الف) قطعه های رایج (ب) ساختار معکوس و به این ترتیب سلول خورشیدی مسطح با کارایی نزدیک به ۱۸٪ ایجاد می شود. روش آماده سازی لایه های سلول خورشیدی پروسکایت در خانواده سلول های خورشیدی لایه نازک و طراحی وسیله، عوامل کلیدی برای بازده بالای فرایند تبدیل نور به الکتریسیته هستند [۴].

¹ Planer hetero junction

۵-۱ ساختار سلول

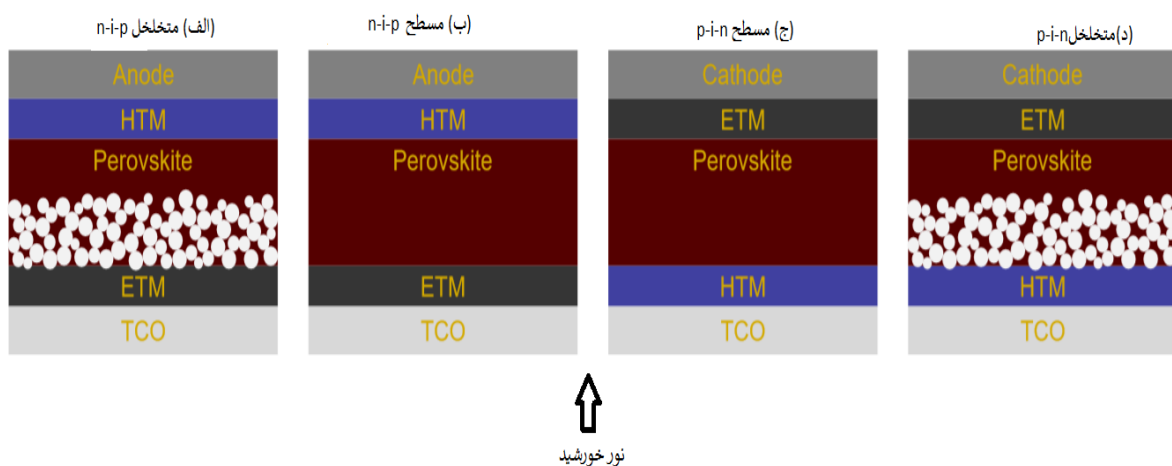
طراحی سلول های خورشیدی پروسکایت، براساس ساختار استاندارد شکل (۱-۳)، نسبتا ساده است. یک شیشه رسانا یک لایه استخراج الکترون را پشتیبانی می کند (شبهه TiO_2 یا SnO_2). در بالای آن ماده فعال پروسکایت قرار داده می شود. یک ماده انتقال دهنده حفره ، روی لایه پروسکایت پوشانده می شود و تماس پشتی طلا معمولا به روش تبخیر حرارتی روی آن لایه نشانی می شود، هر چند قطعه در ساختار معکوس نیز کار می کند.



شکل (۱-۳) ساختار سلول پروسکایت الف) تصویر SEM برش مقطعی ب) نامگذاری لایه های سلول مربوطه [۶]

دو طراحی غالب سلول های خورشیدی پروسکایت وجود دارند: $n-i-p$ و $p-i-n$ که با عنوان لایه های چسبیده متخلخل و مسطح معروف هستند. سلولهای خورشیدی متخلخل پروسکایتی مشابه سلول های خورشیدی حساس شونده رنگدانه ای با رنگ حالت جامد هستند که در این ساختار مواد جاذب پروسکایت، منافذ داخل اسکلت را پر می کنند و در بعضی موارد یک لایه ای از پروسکایت در بالای این اسکلت نانو ذرات TiO_2 تشکیل می شود. سپس ماده انتقال دهنده حفره روی لایه ی پروسکایت لایه نشانی می شود و در نهایت یک لایه ای از فلز مورد نظر به عنوان الکتروود مقابل لایه نشانی می شود شکل (۱-۳). لایه پروسکایت می تواند هم به عنوان حامل الکترون و هم به عنوان حامل حفره به کار رود. این ویژگی پروسکایت ها این توانایی را به پژوهشگران می دهد تا سلول های خورشیدی با ساختار

مسطح بسازند که پروسکایت همزمان وظایف جذب نور، جدایش حامل های بار و انتقال حامل های بار بر عهده دارد. بنابر این سلولهای خورشیدی پروسکایتی مسطح به روش معکوس نیز ساخته می شوند. در این ساختار معکوس، استفاده از مواد آلی انتقال دهنده الکترون بجای لایه فشرده TiO_2 می تواند از فرایند پخت دردمای بالا جلوگیری کند. حرارت برای ساخت این قطعه کمتر از $100^\circ C$ می باشد. به طور کلی سلولهای خورشیدی مسطح برای ساخت قطعه های قابل انعطاف بسیار مناسب هستند. مطابق شکل (۴-۱) در ساختار مسطح جمع کننده نور پروسکایت، به صورت لایه ای بین لایه های انتقال دهنده الکترون و حفره و الکترودها قرار داده می شود. لایه های انتقال الکترون و حفره، ضریب جمع آوری بار را افزایش می دهند و بازترکیب بین لایه ها را کاهش می دهند [۴].



شکل (۴-۱) طراحی های غالب سلول های خورشیدی پروسکایت (۷)

۱-۵-۱ زیرلایه

زیرلایه فوتوالکتروود به عنوان جمع آوری کننده الکترون برای جریان عمل می کند. بنابراین باید دارای رسانندگی خوبی باشد و با لایه نیمرسانای حساس شده اتصال اهمی برقرار کند. زیرلایه باید در ناحیه مرئی شفافیت بالایی داشته باشد تا بتواند بیشترین مقدار نور را از خود عبور دهد. همچنین باید در برابر دمای بالا در زمان پخت فوتوالکتروود پایدار باشد. از اکسیدهای رسانای شفاف مانند اکسید قلع آلیایده

شده به فلئور FTO^۱ و اکسید قلع آلیپده شده به ایندیوم ITO^۲ که بر روی شیشه لایه نشانی شدند به عنوان زیرلایه استفاده می شود. ITO دارای رسانندگی ویژه بالاتری نسبت FTO است. اما مقاومت ویژه ITO در دماهای بالاتر از ۳۵۰ °C درجه به سرعت افزایش می یابد در حالیکه FTO پایدار باقی می ماند. تنها عامل محدودکننده، مقاومت اکسید رسانای شفاف است که نمی تواند به کمتر از مقدار ۱۰ اهم بر سانتیمتر مربع بدون از دست دادن قابل توجه عبور اپتیکی کاهش یابد [۸].

۱-۵-۲ لایه انتقال دهنده الکترون در سلول های خورشیدی پروسکایتی (ETL)

بازده تبدیل انرژی سلول های خورشیدی پروسکایت به سرعت از ۳/۸٪ تا ۲۲/۱٪ افزایش یافته است که اولین بار در سال ۲۰۰۹ گزارش شده است. برای این سلول ها لایه های انتقال الکترون نقش مشخصی را در انتقال الکترون ها و جلوگیری از حفره ها انجام می دهند. در اکثر سلول های پروسکایت TiO_2 ^۳ به خاطر خواص الکترونی عالی به عنوان ماده انتقال الکترون، ترجیح داده می شود و از آن هم به عنوان لایه فشرده سدکننده حفره و هم لایه متخلخل که پروسکایت در آن نفوذ می کند و انتقال الکترون بهتر می شود، استفاده می شود. به عنوان مثال نوار رسانش TiO_2 به خوبی با نوارهای لایه های فعال پروسکایت مطابقت می کند. بهر حال TiO_2 ، ارزان قیمت، همساز با روش های مختلف لایه نشانی، دارای پایداری شیمیایی و رسانایی بالا است. اگرچه تهی جاهای اکسیژن، مکان های خالی بین اتم های Ti و مکان های گیراندازی در لایه های انتقال الکترون TiO_2 وجود دارند که می توانند الکترون های تزریقی را جذب کنند و همانند مراکز بازترکیب عمل کنند. این مکان های نقص و گیراندازی به طور حیرت آوری بازده و پایداری قطعه را پایین می آورند. بنابراین، ساخت یک لایه انتقال الکترون، با کاهش نقص ها و تهی جاهای اکسیژن برای بهبود استخراج و جمع آوری بار در سلول های پروسکایت،

¹ Flourine doped Tin Oxide

² Indium tin oxide

³ Titanium Dioxide

مهم است. پژوهش های قبلی نشان داده اند که انتقال الکترون در TiO_2 به طور موثری می تواند بوسیله آلایش یونهای فلزات مناسب افزایش یابد [۹].

۱-۵-۲-۱ لایه سدکننده حفره

هرچند ماده پروسکایت با توجه به خاصیت قطبی بودن خود تا اندازه ای حامل های بار ناشی از تابش فوتونی تولید شده را جدا می کند، اما وجود لایه انتقال دهنده الکترون و لایه انتقال دهنده حفره لازم می باشد. لایه های انتقال دهنده الکترون، در استخراج و انتقال الکترون های تولید شده فوتونی در سلول های خورشیدی پروسکایتی، مهم هستند. هدف اصلی^۱ ETLS انتقال الکترون های تولید شده فوتونی از لایه جاذب به لایه اکسید رسانای شفاف است و این کار به طور خودبه خودی مانع انتقال حفره ها می شود. بازترکیب ناخواسته الکترون ها و حفره ها معمولا در طی فرایند انتقال بار اتفاق می افتد و بارها ناپود می شوند. مثلا بازترکیب الکترون های لایه ETL^۲ و حفره های لایه پروسکایت یا بازترکیب الکترون های لایه پروسکایت با حفره های HTL^۳ و حتی بازترکیب الکترون و حفره در HTL باعث نابودی بارها می شود. افزایش انتقال بار برای جلوگیری از بازترکیب بارها، روشی موثر برای بهینه کردن بازده سلول است. ETL یک نقش مشخصی دارد که حتی به آن لایه سدکننده حفره در سلول های خورشیدی پروسکایت گفته می شود. بنابراین یک لایه ETL مناسب در کاهش جریان تاریکی و مقاومت سری و بالا بردن بلورینگی لایه پروسکایت تاثیرگذار است. بنابراین انتخاب مناسب ETL با تحرک الکترون بالا برای ایجاد قابلیت بالای فوتوولتایی لازم است [۱۰]. یکی از مهمترین خصوصیات این لایه، ساختار متراکم آن می باشد. زیرا در صورت وجود تخلخل، پروسکایت با نفوذ در منافذ به زیرلایه رسیده و

¹ Electron transport layers

² Electron transport layer

³ Hole transport layer

باز ترکیب اتفاق می افتد. از TiO_2 فشرده به عنوان لایه سد کننده حفره و انتقال دهنده الکترون استفاده می شود.

۱-۲-۲-۵ لایه نیم رسانای متخلخل TiO_2

اخیرا بیشترین مطالعات بر روی سلول های خورشیدی متخلخل بوده است. ابتدا نانو بلورهای پروسکایت برای پر کردن منافذ درونی لایه متخلخل TiO_2 استفاده شدند تا جذب نور را در سلول های خورشیدی رنگدانه ای افزایش دهند. اساس به کارگیری این لایه، افزایش سطح مقطع جذب می باشد. دلیل اصلی استفاده از TiO_2 آناتاز، لبه نوار رسانش مناسب آن (۴- تا 4.3 eV) می باشد. طراحی متخلخل شامل استفاده از لایه متخلخل است و امکان استخراج سریع الکترون های تولید شده فوتونی پروسکایت، کوتاه کردن مسیر انتقال الکترون و عدم نیاز به بلورینگی با کیفیت بالا برای جمع آوری نور کافی را فراهم می کند. اگرچه در مقایسه با سایر ساختارها، سلول های خورشیدی پروسکایت متخلخل عموما ولتاژ مدار باز کمتری را از خود نشان می دهند و جذب نور کمتری در طول موج های کمتر از 700 nm دارند. عیب دیگر این طراحی، نیاز به پوشش بالای لایه پروسکایت است تا مانع از تماس بین لایه متخلخل و HTL شود که غالبا باعث ایجاد اتصال کوتاه می شود. هر چند نقش لایه متخلخل هنوز بخاطر بازده بالای PSCs مسطح یک موضوع مورد بحث می باشد که در رقابت به $20/7\%$ رسیده است. TiO_2 معمولا به عنوان لایه متخلخل استفاده می شود زیرا ویژگی هایی مانند گاف انرژی نواری پهن 3.2 eV ، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، پایداری نوری بالا، غیر سمی بودن و قیمت پایین دارد. پروسکایت بس بلوری می تواند به منافذ TiO_2 نفوذ کند. اما پر کردن منافذ به شدت وابسته به ضخامت لایه متخلخل می باشد. لایه متخلخل TiO_2 با ضخامت بین $440 - 260 \text{ nm}$ برای پر کردن کامل منافذ TiO_2 متخلخل کافی است. یعنی مقدار فاصله بهینه برای تعادل بین جذب نور بیشینه و باز ترکیب کمینه در مسیر بین این دو حد می باشد. بازده بالای قطعه شامل TiO_2 نازک متخلخل به چگالی بالای الکترون در TiO_2 ،

بهبود میزان انتقال بار و بازده جمع آوری بار مربوط می شود. نیمرسانای ZnO نیز به عنوان جایگزین TiO_2 به طور وسیعی مطالعه شد. جدا از تحرک بالای الکترونی در مقایسه با TiO_2 و دمای پایین رسوب بستن، سلول های ساخته شده با ZnO بازده پایینی ناشی از مشکل باز ترکیب بیشتر دارند [۳].

۱-۵-۲-۳ آرایش TiO_2

یکی از راه های بهبود ویژگی های نوری و الکتریکی TiO_2 آرایش است، یعنی عمدا ناخالصی را وارد ساختار TiO_2 کنیم. در سلول های خورشیدی سیلیکونی، آرایش اغلب برای افزایش حامل های بار و در نتیجه بهبود رسانایی استفاده می شود. آرایش با دادن افزودنی با ظرفیت الکترونی بیشتر از ماده اصلی (آرایش نوع n) یا افزودنی با ظرفیت الکترونی کمتر از ماده اصلی (آرایش نوع p) ایجاد می شود. در مورد آرایش TiO_2 ، فرایند بخاطر وجود نقص های ذاتی TiO_2 پیچیده تر است و آرایش تحت تاثیر تله های گیر اندازی و ساختار الکترونیکی TiO_2 می باشد. بهبود ویژگی های TiO_2 ، با آرایش با عناصر با ظرفیت معادل با گروه یونهای TiO_2 ظاهر می شود. آرایش با تعویض کاتیون های Ti^{4+} یا آنیون های O^{2-} حاصل می شود. آرایش های کاتیونی معمولا فلزات هستند و آرایش های آنیونی معمولا غیر فلزات هستند. لبه پایینی نوار هدایت از ترازهای $Ti^{4+}3d$ تشکیل شده و با جابجایی Ti^{4+} با یک کاتیون متفاوت انتظار می رود که ساختار نوار هدایت به شدت تحت تاثیر قرار بگیرد. لبه بالایی نوار ظرفیت شامل نوارهای $O^{2-}2p$ می باشد و با جابجایی O^{2-} با آنیون های متفاوت، انرژی نوار ظرفیت تحت تاثیر قرار می گیرد. شعاع اتمی ناخالصی ها نباید خیلی با شعاع یونی که جایگزین می شود، تفاوت داشته باشد، تا از اعوجاج شبکه و وارد شدن نقص های جدید که ممکن است قابلیت قطعه را مختل کنند، جلوگیری بعمل آید [۱۱].

۱-۵-۳ لایه جاذب نور

لایه جاذب نور در سلول های خورشیدی پروسکایت، ماده پروسکایت می باشد. نیمرساناهای دیگر به کار برده شده (مانند TiO_2) نیز نور خورشیدی را متناسب با گاف انرژی خود جذب خواهند کرد اما سهم آنها در مقایسه با پروسکایت ناچیز است. جذب نور خورشید سبب تولید بار می شود و جفت حامل های بار مثبت و منفی از میان پروسکایت به الکترودهای مربوطه منتقل می شوند. هسته این قطعه (پروسکایت) دارای یک ترکیب عمومی ABX_3 است که در آن A یک کاتیون تک ظرفیتی است (شبهه متیل آمونیوم CH_3NH_3^+ ، فرمامیدیوم $\text{CH}_2(\text{NH}_2)^{2+}$ ، CS^+ و Rb^+) و به جای B، Pb^{2+} و Sn^{2+} قرار می گیرد و X شامل I یا Br یا Cl می باشد. موثر بودن این مواد، بوسیله خواص نوری الکترونیکی برجسته آنها، ادغام کردن ضریب جذب و تحرک، انرژی بستگی پایین و طول پخش بلند متوازن حامل ها نمایان می شود [۶].

۱-۵-۴ لایه انتقال دهنده حفره (HTL)

لایه انتقال دهنده حفره، یک مولفه واجب برای رسیدن به بازده بالا در سلول های خورشیدی پروسکایتی است و نقش های حیاتی مانند سد انتقال الکترون به سمت آند، جمع آوری حفره های فوتونی ایجاد شده از پروسکایت و انتقال این بارها به سمت الکتروده فلزی تماس پشتی و مانع شدن از تماس مستقیم بین لایه پروسکایت و الکتروده فلزی دارد و باعث بهبود پایداری قطعه می شود. HTMS بازده انتقال حفره را بهبود می بخشد و همچنین V_{oc} را با مشخص کردن شکاف سطوح انرژی شبه فرمی پروسکایت، تحت تاثیر قرار می دهد. برای HTM هم از مواد آلی و هم از مواد غیرآلی استفاده می کنند. تا امروز متداول ترین ماده آلی انتقال دهنده حفره، اسپیرومئوتاد^۱ است که قیمت بالایی دارد و در حالت

¹ SPIRO MEOTAD

خالص به علت باز ترکیب سریع حامل ها از رسانندگی پایین برخوردار است. بنابراین افزودنی ها و آرایش دهنده ها از قبیل ترکیبات کبالت^۱، TBP^۱ و LiTFSi^۲ برای بهبود رسانایی مورد نیاز هستند. معمولاً LiTFSi^۲ را در استونیتریل حل می کنند و به محلول اسپرومئوتاد اضافه می کنند و مشکل باز ترکیب حامل ها تا حدود زیادی حل می شود [۳].

۱-۵-۵ الکتروود مقابل

کاتد وظیفه انتقال حفره ها به مدار را دارد. از الکتروود های گوناگونی همچون نقره، طلا و پلاتین در این جهت استفاده شده است و مقاومت کم، مهمترین دلیل اسفاده از این مواد است. در حال حاضر رایج ترین الکتروود برای سلول های خورشیدی پروسکایت طلا می باشد. الکتروود مقابل باید دارای ویژگیهای زیر باشد:

الف) کمترین خوردگی را در تماس با پروسکایت داشته باشد. ب) تابع کار آن بالا باشد. ج) باید بین الکتروود و لایه نیمرسانا یک اتصال اهمی برقرار شود. اتصال اهمی به صورت اتصال فلز - نیمرسانا تعریف می شود که نسبت به مقاومت داخلی یا متوالی نیمرسانا دارای مقاومت اتصالی قابل چشم پوشی باشد. اگر اتصال اهمی رضایتبخش نباشد عمل قطعه را به طور قابل توجهی کاهش می دهد و می تواند جریان مورد لزوم را با افت ولتاژی عبور دهد که در مقایسه با افت در ناحیه فعال قطعه کوچک است [۸].

¹ 4-tert-butylpyridine

² lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

۱-۶ صنعتی سازی

با وجود اینکه سلول های خورشیدی پروسکایتی یک پتانسیل قوی دارند و بدلیل بهبود پیوسته بازده و ویژگی های قابل تنظیم، ساخت در دماهای پایین و قابلیت پرینت روی سطوح منعطف، می توانند نسل بعدی در تولید صنعتی قطعات فوتو ولتایی باشند، هنوز بعضی موانع جدی قبل از صنعتی شدن وجود دارد. برای مثال انتخاب مواد با هزینه کم و تهیه آسان برای لایه انتقال حفره و الکتروود پستی ضروری است. همچنین انتخاب زیرلایه رسانا، شناسایی روش های ساخت در اندازه های بزرگ و توسعه پیش نویس های افزایش عمر مناسب، موضوعات کلیدی هستند که در حال حاضر به وسیله جامعه علمی بین المللی در حال بررسی هستند.

۱-۷ جمع بندی

در این بخش ابتدا لزوم استفاده از سلول خورشیدی توضیح داده شد. سپس نسل های مختلف سلول های خورشیدی با هم مقایسه شدند. ویژگی های پروسکایت به عنوان ماده اصلی در سلول خورشیدی پروسکایتی و برتری های آن نسبت به سایر مواد بررسی شد. سیر تحول ساخت سلول پروسکایتی از ابتدا تا کنون بررسی شد و ساختارهای کلی سلول خورشیدی با هم مقایسه شدند. ساختار سلول استاندارد متخلخل n-i-p که در این پژوهش ساخته ساخته شد به طور کامل معرفی شد و ویژگی ها و وظایف انواع لایه های سلول توضیح داده شد. در مورد لایه های انتقال الکترون، شامل دو لایه فشرده و متخلخل و TiO_2 ماده اصلی ساخت این لایه ها و دلیل آرایش این ماده توضیح بیشتری داده شد و در انتها صنعتی سازی سلول بررسی شد.

فصل دوم

مروری بر مقالات

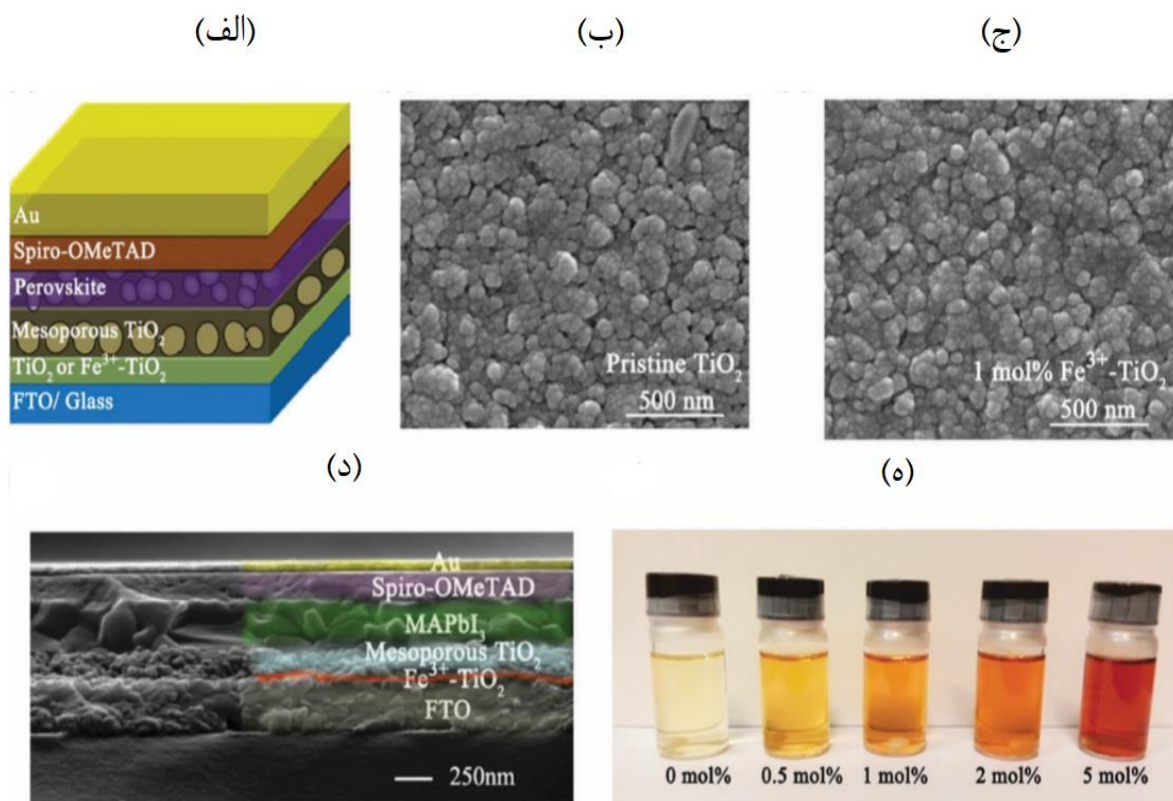
درسالهای اخیر استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به خاطر خواص نوری و الکترونی آن و استفاده های زیاد آن در سلول های خورشیدی، حسگرها، فوتوکاتالیست ها و رنگدانه ها در رنگها و کرم های ضد آفتاب، مواد غذایی و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده است. استفاده از نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم در سلول خورشیدی به عنوان لایه سدکننده حفره و لایه انتقال دهنده الکترون مرسوم است. گاف نواری زیاد و سطوح لبه باند مناسب برای تزریق و استخراج بار و مقاومت بی نظیر در مقابل خوردگی نوری و غیرسمی بودن و هزینه پایین ساخت، آن را به یک ماده مناسب برای ساخت سلول خورشیدی تبدیل کرده است. دی اکسید تیتانیوم دارای سه فاز روتایل (تتراگونال) با گاف نواری ۳/۰۵ و آناتاز (تتراگونال) با گاف نواری ۳/۲ و بروکیت (اورتورومبیک) با گاف نواری ۲/۹۵ eV می باشد که از میان آنها روتایل دارای بیشترین پایداری است و آناتاز بخاطر فعالیت الکترونی بیشتر، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۲]. دی اکسید تیتانیوم با فاز روتایل دارای گاف مستقیم و با فاز آناتاز هم دارای گاف نواری مستقیم و هم غیر مستقیم است [۱۳]. نوع روش های سنتز به کار برده شده، فازهای مختلف ماده را به دست می دهد. دی اکسید تیتانیوم متخلخل پر از نقص های شبکه ای می باشد که در طول سنتز ایجاد می شوند. نقص های شبکه ای با وارد کردن ناخالصی تحت تاثیر قرار داده می شوند. در مورد آلایش هم نوع ماده ناخالصی و هم محلی که ماده در شبکه دی اکسید تیتانیوم وارد می شود مهم هستند. در سال ۲۰۱۴ گروه اسنایس، آلایش آلومینیوم را به لایه فشرده TiO_2 اضافه کردند و در نتیجه رسانایی این لایه بدلیل کاهش تهی جاهای اکسیژن تا چندین مرتبه بزرگی افزایش پیدا کرد [۱۴]. ژو و همکاران او گزارش دادند که آلایش ایتیریم با لایه فشرده TiO_2 ، قابلیت رسانایی و استخراج بار های لایه را افزایش داد و بازده سلول را تا ۱۹/۳٪ افزایش داد [۱۴]. علاوه بر این آلایش TiO_2 با $Au(19), Li(18), Nb(17), Mg(16), Sn(16), Zn(15), Cd(15), Sm(20)$ نیز گزارش شده اند. اگرچه مطالعات محدودی روی آلایش TiO_2 با آهن در سلول های پروسکایت گزارش شده اند. مطالعات قبلی آلایش آهن در TiO_2 به بهبود خواص کاتالیزوری نوری، فعالیت نور مرئی یا تنظیم ساختارگاف نواری

معطوف بودند تا بهبود خواص الکتربکی برای کاربرد در سلول های خورشیدی پروسکایت. برای مثال یالسن و همکاران دریافتند که خواص فعالیت نور مرئی و فوتوکاتالیستی ذرات TiO_2 با آلیش آهن بهبود پیدا می کند و نتیجه مشابهی نیز توسط ژو و همکاران گزارش شده است [۱۴].

۲-۲ آلیش TiO_2 فشرده با Fe

شی بین لی و همکاران از آلیش یونهای Fe^{3+} در TiO_2 و استفاده از آن به عنوان ETL در PSCs گزارش داده اند [۱۴]. پیش ماده های محلول آلیش Fe^{3+} در TiO_2 به آسانی از ترکیب محلول $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ با نسبت های مناسب شامل ۰.۵٪، ۱٪، ۲٪ و ۵٪ مولی در محلول TiO_2 به دست می آیند. در نتیجه به طور واضح مشاهده شد که رسانایی با یک مرتبه بزرگی افزایش می یابد و ولتاژ حد پر شدن تله ها (V_{TFL}^1) در لایه آلیش یافته درمقایسه با نمونه خالص کاهش می یابد. و بازده از ۱۴/۵۹٪ برای TiO_2 خالص به ۱۷/۰۱٪ برای ۱٪ آلیش، افزایش یافته است. همانطور که در شکل ۱-۲ آمده است سلول های خورشیدی پروسکایتی متخلخل شامل $\text{FTO}/\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2(\text{or TiO}_2)/\text{Meso}$ $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro OMeTAD}/\text{Au}$ می باشند. شکل ۱-۲ (ب و ج) عکس های SEM مربوط به TiO_2 خالص و ۱٪ آلیش یافته را نشان می دهد. هر دو لایه یکنواخت و هم جنس هستند. عکس برش مقطعی ۱-۲ (د) نشان می دهد که لایه های نازک بلوری با دانه های بلوری بزرگ تهیه شده اند. شکل ۱-۲ (ه) نشان می دهد که با افزایش تراکم آلیش، رنگ محلول ها به طور منظم به قرمز تبدیل می شود.

¹ Trap filled limit voltage



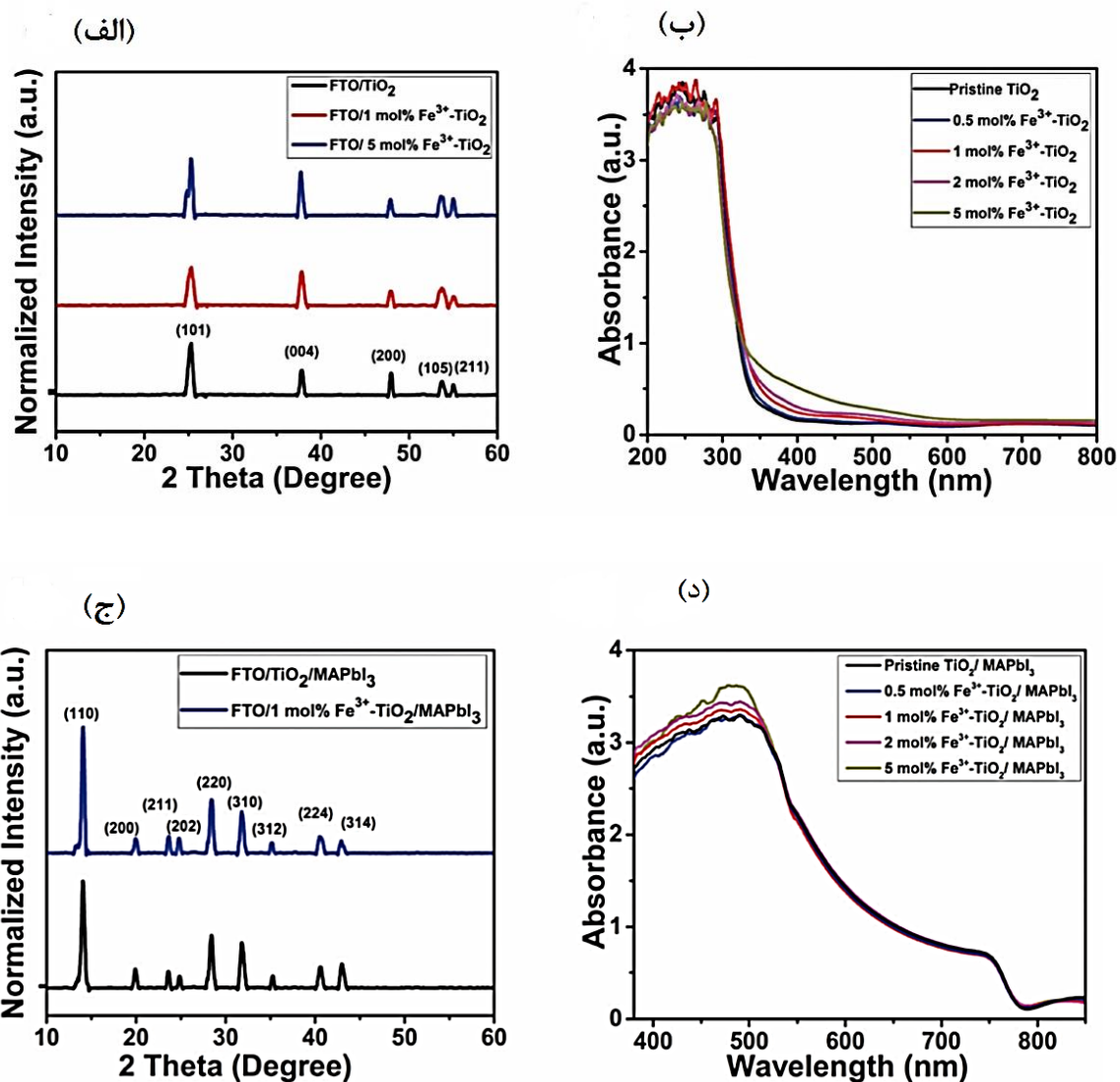
شکل ۱-۲ (الف) ساختار سلول خورشیدی پروسکایت متخلخل (ب) عکس های SEM از FTO/TiO_2 و (ج) شکل ۱-۲ (الف) ساختار سلول خورشیدی پروسکایت متخلخل (ب) عکس های SEM از FTO/TiO_2 و (ج) (د) عکس SEM برش مقطعی از سلول آلیش یافته (ه) محلول های خالص و آلیش یافته با آهن TiO_2 (۱۴)

برای بررسی توزیع عناصر آهن، طیف توزیع انرژی EDS در پنج نقطه برای آلیش ۰.۵ مولی در جدول (۱-۲) یادداشت شده است. مقدار میانگین درصد اتمی ۶/۴٪ می باشد. نتایج نشان می دهد که آهن بطور یکنواخت در TiO_2 توزیع شده است.

جدول ۱-۲ نتایج آنالیز EDAX برای آلیش ۰.۵ لایه فشرده TiO_2 (۱۴)

موقعیت	Fe/Ti(%)
۱	۵/۹
۲	۵/۷
۳	۶/۵
۴	۷/۱
۵	۶/۸
میانگین	۶/۴

برای توضیح ساختار شبکه، تحلیل پراش پرتو X انجام شد. مطابق شکل ۲-۲ (الف) همه لایه های فشرده TiO_2 آرایش یافته با درصدهای مختلف، دارای فاز آناز هستند. زیرا شعاع یونی Fe^{3+} بسیار شبیه Ti^{4+} می باشد و آرایش Fe^{3+} نمی تواند پارامتر شبکه TiO_2 را تغییر دهد. در شکل ۲-۲ (ب) آنالیز جذب لایه های فشرده $Fe^{3+}-TiO_2$ افزایش فعالیت نور مرئی با جابجایی قرمز را نشان می دهد. جذب با افزایش تراکم آرایش زیاد می شود. این می تواند به تشکیل سطوح انرژی آرایش آهن در بین گاف نواری TiO_2 نسبت داده شود. الگوی XRD لایه نازک پروسکایت $MAPbI_3$ مربوط به لایه های فشرده آرایش یافته و بدون آرایش نشان داده شده در شکل ۲-۲ (ج)، یک ساختار بلوری یکسان را تایید می کند. طیف جذبی نشان داده شده در شکل ۲-۲ (د) تغییر ناچیزی از اثرات آرایش در جذب ناحیه مرئی را نشان می دهد. منحنی های چگالی جریان-ولتاژ شکل ۲-۳ (الف) تایید می کنند که سلول های آرایش یافته با ۱٪ مولی آهن بهترین بازده را دارند. شکل ۲-۳ (ب) نشان می دهد که تهی جاهای اکسیژن یا شکاف های تیتانیوم، حاصل نقص های تناسب عنصری غالب بر شبکه TiO_2 بخاطر تبدیل Ti^{4+} به Ti^{3+} هستند. بنابراین نقص های Ti^{3+} می تواند یک سطح انرژی کم عمق زیر نوار رسانش ایجاد کند و مانند یک مکان گیراندازی الکترون عمل کند و الکترونها را به دام بیاندازد و رسانش و بازده انتقال الکترون را کاهش دهد. مطابق شکل ۲-۳ (ج) دو یون Fe^{3+} می توانند جایگزین دو Ti^{3+} مجاور نقص اکسیژن شوند. متعاقباً این جانشینی نقص تهی جاهای اکسیژن یا تله ها را در لایه فشرده منفعل می کند یا از بین می برد.



شکل ۲-۲ (الف) الگوی پراش XRD از نمونه های خالص و آرایش یافته با آهن TiO_2 (ب) منحنی های جذب UV-

VIS از نمونه های خالص و آرایش یافته لایه های فشرده (ج) الگوی XRD از لایه نازک پروسکایت با لایه خالص و

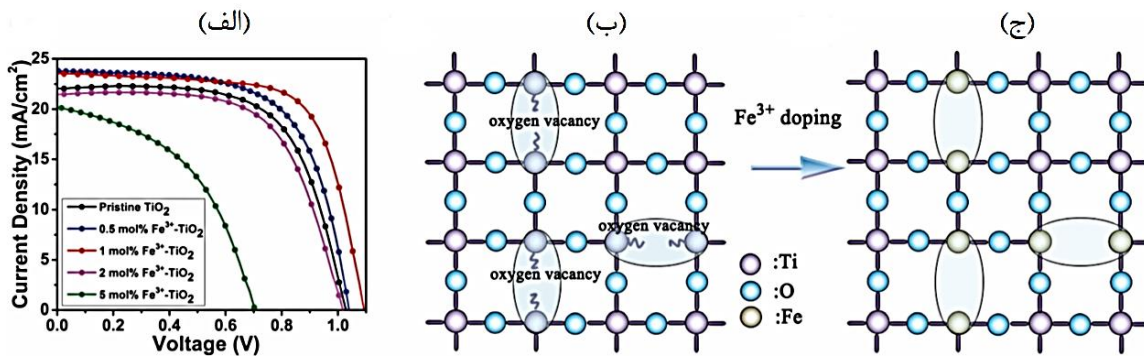
آرایش یافته (د) خطوط جذبی سلول های با ساختار $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{Perovskite}$ یا FTO/TiO_2 (۱۴)

انتقال الکترون های تولید شده در اثر تابش فوتونی در لایه ها بوسیله نقص های بار-فضا محدود می شود. زمانی که مراکز تله، حامل های آزاد تولیدشده فوتونی را می گیرد، چگالی حامل های آزاد کاهش می یابد و منجر به جریان کمتر با شیب کمتر در ولتاژ یکطرفه می شود. اگرچه همانطور که ولتاژ، پیوسته افزایش می یابد، همه تله ها پر می شوند و اگر ولتاژ از نقطه کینک بگذرد جریان سریعاً بطور غیر خطی با یک شیب تندتر افزایش می یابد. نقطه کینک ولتاژ آستانه پرشدن تله ها (V_{TFL}) است. می

توان مقدار V_{TFL} را با محاسبه نقطه تقاطع دو شیب تخمین بزنیم. بنابراین V_{TFL} بوسیله چگالی حالت های تله (N_t) می تواند مشخص شود.

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (1-2)$$

که در آن e بار الکترونی عنصر، d و ϵ به ترتیب ضخامت و ثابت دی الکتریک نسبی لایه فعال و ϵ_0 نفوذپذیری خلا هستند. بر طبق معادله بالا می توان دید که با افزایش چگالی تله ها، V_{TFL} افزایش می یابد. برای تایید اینکه آلیش Fe^{3+} ، بطور موثر چگالی تله ها را در لایه فشرده TiO_2 کاهش می دهد، منحنی جریان-ولتاژ برای قطعه های آلیش یافته با آهن و بدون آلیش با ساختار نشان داده شده در زیر مجموعه شکل ۲-۴(الف) اندازه گیری شد. منحنی غیر خطی شکل ۲-۴(الف) وجود بارهای فضایی را (درشکاف های بین اتم های تیتانیوم و یا تهی جاهای اکسیژن) مشخص می کند. برای بهترین شرایط آلیش آهن، منحنی جریان-ولتاژ بیشتر خطی است.



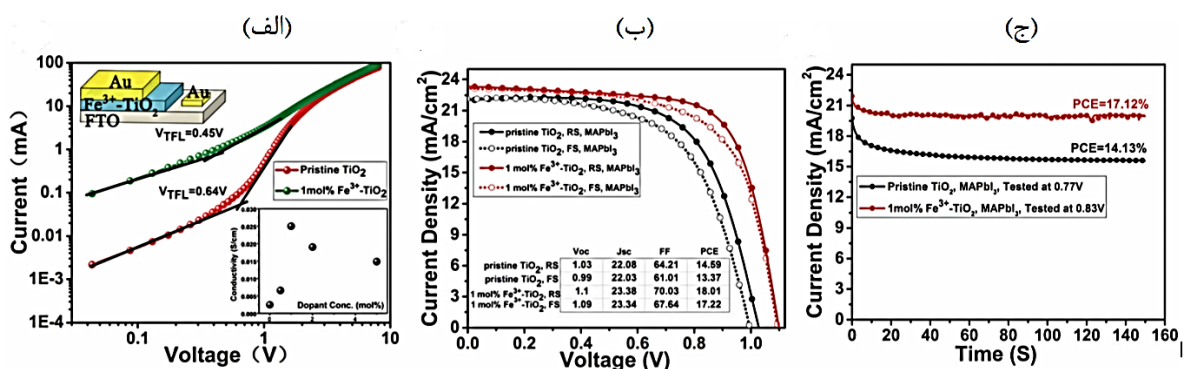
شکل ۲-۳ (الف) منحنی های J-V سلول های خورشیدی پروسکایت بر پایه TiO_2 خالص و آلیش یافته (ب)

نقص های TiO_2 خالص (ج) جانشانی Fe^{3+} در مکان نقص تهی جاهای اکسیژن منفعل شده Ti^{4+} (۱۴)

برای V_{TFL} ۰.۱ مولی آلیش تقریباً ۰/۴۵ ولت است که کاملاً از نمونه خالص کمتر است. (۰/۶۴ ولت) و شکل ۲-۴(الف) یک اختلاف مشخص در جریان بین نمونه خالص و آلیش یافته نشان می دهد. نتیجه نشان می دهد که چگالی مکان های تله در نمونه آلیش یافته بسیار کمتر از نمونه اولیه است. احتمالاً به دلیل اینکه آلیش آهن بارهای فضایی را فروکش می کند، چگالی حامل ها و رسانایی TiO_2 افزایش

می یابد. این نتایج با آزمایش اثر حال قابل تایید است. منحنی های رسانایی بر طبق تراکم آلیش ها و نتایج اثر حال در مجموعه شکل ۲-۴(الف) و شکل ضمیمه درون آن نشان داده شده است. جدول نشان می دهد که رسانایی $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ در مقایسه با نمونه اولیه یک مرتبه بزرگی افزایش می یابد، که احتمالاً در نتیجه افزایش چگالی حامل ها و کاهش مکان های تله در ETL می باشد.

شکل ۲-۴(ب) منحنی پسماند سلول ها است. تحت بهترین تراکم آلیش دهنده آهن، یک بازده بالای ۱۸/۰۱٪ با روبش معکوس و بازده ۱۷/۲۲٪ با روبش مستقیم برای سلول های پروسکایت پایه به دست آمد و یک کاهش نرم پسماند در مقایسه با نمونه های بدون آلیش مشاهده شد. این ممکن است بخاطر مشارکت یونهای آهن در غیرفعال کردن نقص های الکترونی یا مکان های گیراندازی ایجاد شده بوسیله نقص های تناسب عنصری اکسیژن وارد شده در شبکه TiO_2 باشد. منفعل کردن، استخراج الکترون های آزاد را افزایش داد و پسماند سلول را فرونشاند. شکل ۲-۴(ج) یک چگالی جریان حالت پایدار $20/15 \text{ mA/cm}^2$ و یک بازده ۱۷/۱۲٪ بعد از ۱۵۰ s کار تحت ولتاژ $0/83 \text{ V}$ در جهت روبش معکوس برای سلول پایه آلیش یافته را نشان می دهد، در حالیکه سلول پایه بدون آلیش دارای چگالی جریان پایدار $16/24 \text{ mA/cm}^2$ و یک بازده ۱۴/۱۳٪ در یک ولتاژ $0/77 \text{ V}$ می باشد [۱۴].

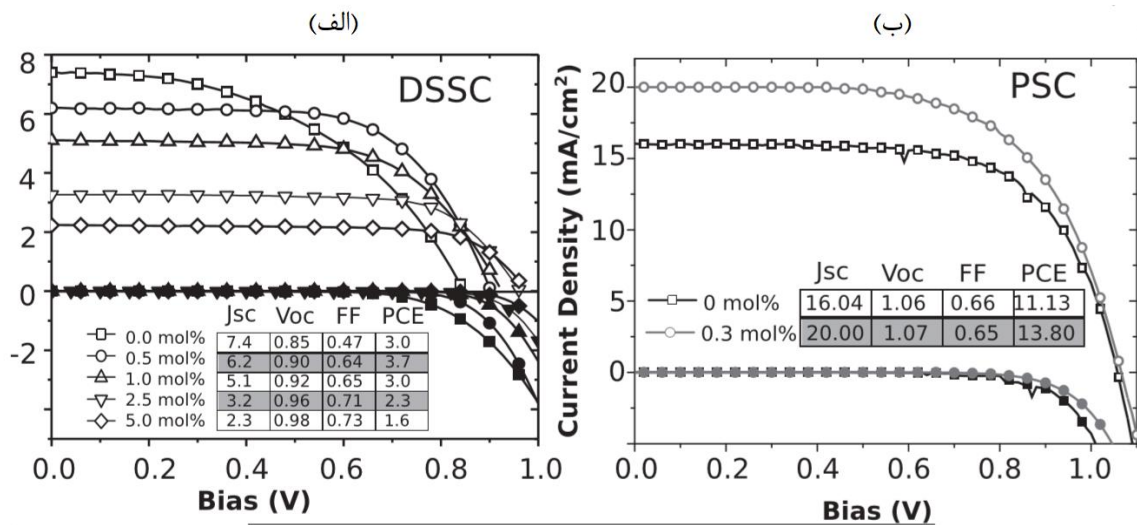


شکل ۲-۴ (الف) نمودار لگاریتمی منحنی های I-V قطعه های TiO_2 خالص و آلیش یافته با آهن با ساختار FTO/TiO_2 or $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{Au}$ (ب) منحنی های J-V $\text{or Fe}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{Au}$ /meso- $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ (ج) چگالی جریان حالت پایدار سلول های خالص و آلیش یافته $\text{FTO}/1\% \text{ mol}$

۳-۲ آرایش TiO_2 فشرده با Al

اسنایس و همکاران او آرایش TiO_2 با آلومینیوم جهت کاربرد در سلول خورشیدی رنگدانه ای و پروسکایت را بررسی نمودند [۹]. در این پژوهش جزئیات ماهیت شیمیایی سطوح اکسید تیتانیوم در حضور اکسیژن و نور و نقش آن در بازدهی و پایداری سلول بررسی شد. نتایج نشان داد که کاهش بازده سلول های رنگدانه ای هنگامی که سلول در معرض نور خورشید در یک اتمسفر خنثی قرار بگیرد، قابل جبران است. این کاهش بازده به وسیله کمبود اکسیژن در TiO_2 ایجاد می شود و ادعا می شود که این امر بوسیله آزاد شدن فوتون های القا شده سطحی از اکسیژن های جذب سطحی ایجاد می شود. این امر به طور موثر با آرایش لایه TiO_2 متخلخل یا لایه فشرده TiO_2 استفاده شده در سلول پروسکایت با کاتیون های آلومینیوم کاهش می یابد و باعث افزایش هدایت TiO_2 با چند مرتبه بزرگی می شود. سلول های خورشیدی پروسکایت بر پایه ساختار عالی متخلخل، نیاز به لایه متخلخل TiO_2 را دارند. سپس این لایه با پایه عایق متخلخل که عمدتاً Al_2O_3 بود جایگزین شد، هرچند هنوز یک لایه فشرده TiO_2 استفاده می شود. یک لایه فشرده با ضخامت 50 nm از TiO_2 به دست آمده به روش شیمیایی سل-ژل با مقادیر مختلف آرایش آلومینیوم $0/5$ ، 1 ، $2/5$ و $5/5$ آماده شد و سلول پروسکایت با استفاده از آنها با دارابودن لایه متخلخل آلومینا به ضخامت 400 nm ساخته شد. V_{oc} برای آرایش های مذکور، افزایش قابل ملاحظه ای را نشان داد اما مقدار بازده کلی هیچ گونه بهبودی را در مقایسه با سلول بدون آرایش نشان نداد که احتمالاً در نتیجه کاهش J_{sc} می باشد (با افزایش V_{oc} مقدار J_{sc} کم می شود). بهینه سازی به کاهش مقدار آرایش به $0/3$ ٪ منجر می شود که سلول ساخته شده با این آرایش افزایش مقدار J_{sc} و افزایش بازده $13/8$ ٪ را در مقایسه با لایه فشرده خالص که بازده $11/1$ ٪ را دارد، نشان می دهد

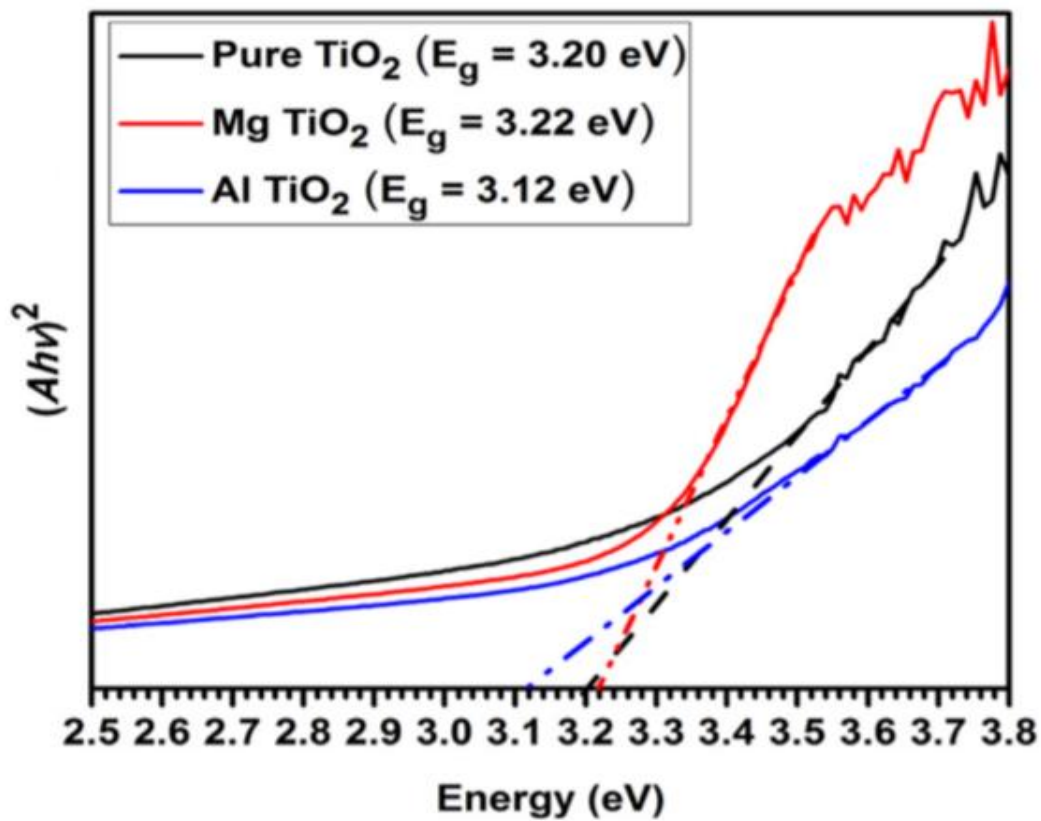
شکل (۲-۵) [۹].



شکل ۲-۵ خواص الکترونیکی سلول های خورشیدی آلایش یافته با آهن: منحنی های J-V ثبت شده زیر نور شبیه سازی شده (AM1.5(100mw/cm²)) ، همراه با جریان تاریکی (الف) سلول های خورشیدی رنگدانه ای با آلایش و بدون آلایش (ب) سلول های خورشیدی پروسکایتی با آلایش و بدون آلایش [۹]

۴-۲ آلایش TiO₂ متخلخل با Mg و Al

پیاگیری و همکاران تاثیر آلایش لایه متخلخل TiO₂ با آلومینیوم و منیزیم را بررسی کردند [5]. آلایش روی ساختار شبکه ، ریخت شناسی و اندازه نانو ذرات TiO₂ تاثیر می گذارد جدول (۲-۲). این تغییرات مکان های گیراندازی و تله ها را کاهش می دهد و در حقیقت آستانه گاف نواری TiO₂ خالص را تنظیم می کند.



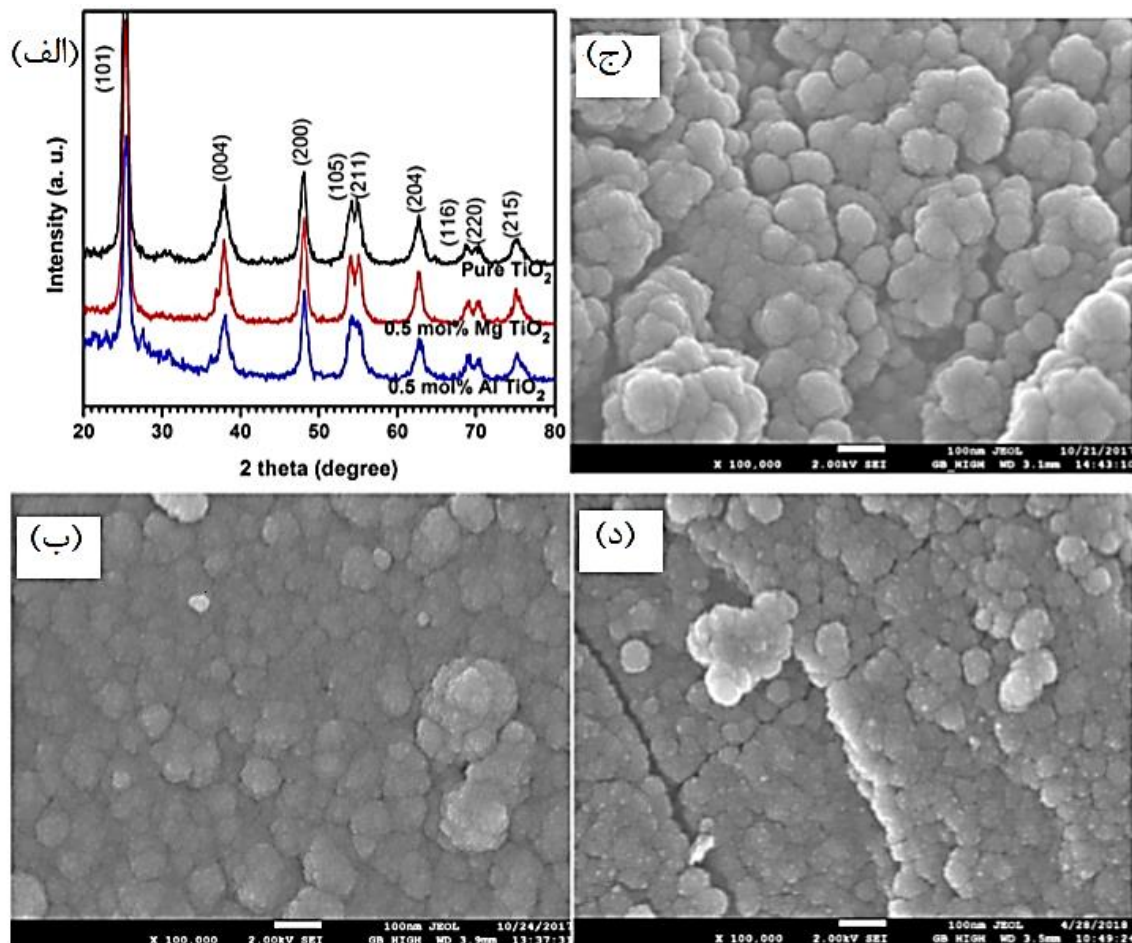
شکل ۲-۶ محاسبه گاف نواری بر مبنای طیف جذبی (۵)

جدول ۲-۲ اندازه بلورک های نانو ذرات محاسبه شده با روش معادله شرر (۵)

Pure TiO ₂	20.7 ± 0.2
0.1 mol% Al TiO ₂	24.2 ± 0.2
0.5 mol% Al TiO ₂	17.1 ± 0.2
1.0 mol% Al TiO ₂	22.0 ± 0.2
0.1 mol% Mg TiO ₂	22.7 ± 0.2
0.5 mol% Mg TiO ₂	19.0 ± 0.2
1.0 mol% Mg TiO ₂	22.7 ± 0.2

در این گزارش آرایش لایه متخلخل TiO₂ با بهینه سازی درصد مولی Al و Mg بازده سلول پروسکایت

را برای اولین بار افزایش داده است. حضور آلیش دهنده های Al و Mg در TiO_2 بوسیله آنالیز EDS اثبات شده است. عکس های SEM شکل ۲-۷ (ب تا د) کلوخه نانوذرات آلیش یافته TiO_2 را نشان می دهد که ذرات بزرگتر تشکیل داده تا تخلخل کافی داشته باشند. اندازه و تخلخل لایه متخلخل TiO_2 عوامل مهمی برای تشکیل بلور پروسکایت هستند که بازده جمع آوری نور و استخراج حامل بار به طور مشخصی به آن وابسته است.



شکل ۲-۷ (الف) الگوی XRD نمونه های خالص و آلیش یافته با Al و Mg عکس های SEM برای

(ب) 0.5mol\% Al TiO_2 (ج) 0.5mol\% Mg TiO_2 (د) TiO_2 خالص

آلیش منیزیم گاف نواری TiO_2 را افزایش می دهد در حالیکه آلیش آلومینیوم آن را کاهش می دهد شکل (۲-۶). همان طور که از جدول (۲-۳) مشخص است آلیش منیزیم نرخ بازترکیب الکترون و

حفره را کاهش می دهد، بنابراین J_{sc} و V_{oc} را افزایش می دهد. کاهش گاف نواری در اثر آلیش آلومینیوم باعث افزایش انتقال الکترون شده و در نتیجه J_{sc} و V_{oc} را افزایش می دهد. افزایش FF در آلیش آلومینیوم، در نتیجه افزایش تحرک الکترون است که نتیجه خاصیت رسانایی آلومینیوم می باشد. آلیش لایه متخلخل TiO_2 با درصد مولی بهینه Al و Mg می تواند آستانه CBM دی اکسید تیتانیوم و LUMO لایه جاذب پروسکایت را به خوبی تنظیم کند تا بازده سلول را بهبود ببخشد. در حالت نسبی آلیش 0.5%mol AL در این پژوهش، بازده ۲۲٪ در مقایسه با حالت خالص افزایش یافت [5].

جدول ۲-۳ مقادیر فوتو ولتائیک لایه متخلخل TiO_2 خالص و آلیش یافته سلول های پروسکایت

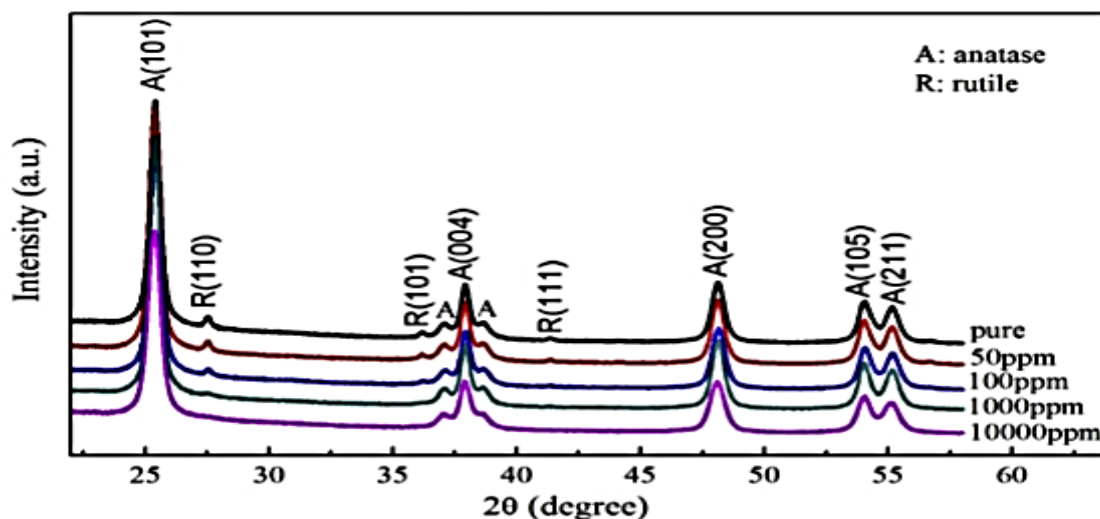
Anode	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	PCE (%)	R_f ($\Omega\ cm^2$)	R_{th} ($\Omega\ cm^2$)
Pure TiO_2	0.618	1.00	18.62	11.49	10	254
0.1 mol% Mg TiO_2	0.601	1.06	19.22	12.27	6.1	201
0.5 mol% Mg TiO_2	0.607	1.06	19.00	12.24	6.6	227
1.0 mol% Mg TiO_2	0.604	1.02	17.34	10.64	5.3	267
0.1 mol% Al TiO_2	0.610	1.06	19.79	12.77	7.4	326
0.5 mol% Al TiO_2	0.630	1.07	20.86	14.05	6.4	330
1.0 mol% Al TiO_2	0.628	1.07	20.57	13.88	6.8	353

۲-۵ آلیش TiO_2 متخلخل با W

شی شانگ گو و همکاران خمیر خالص TiO_2 و آلیش یافته با تنگستن را به روش هیدروترمال با نسبت های مولی ۵۰، ۱۰۰، ۱۰۰۰، ۱۰۰۰۰ ppm تهیه کردند و آنها را به روش دو مرحله ای به عنوان لایه متخلخل سلول خورشیدی پروسکایت در شرایط یکسان آماده کردند [۲].

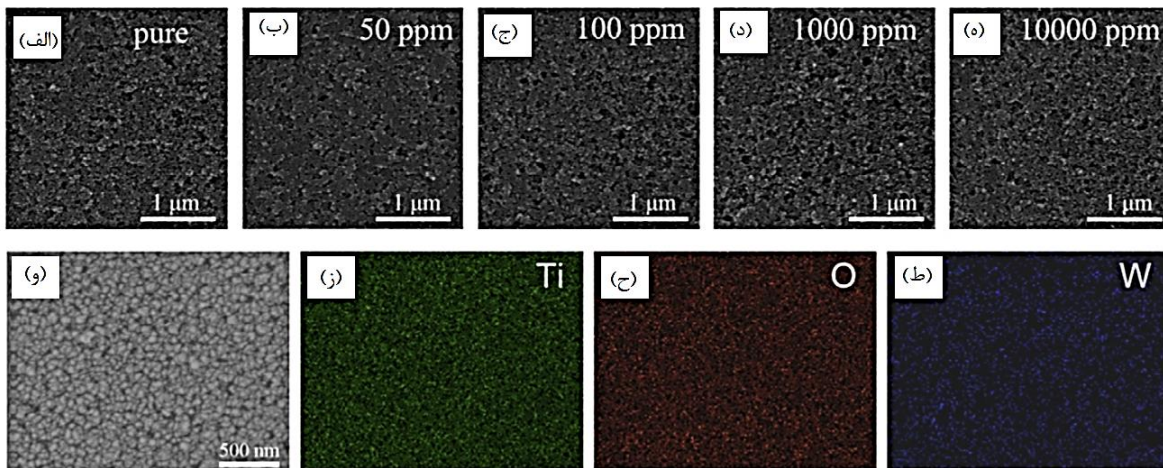
الگوی XRD شکل (۲-۸) پودر TiO_2 خالص و آلیش یافته با تنگستن، قله های فاز آناز را نشان می دهد. حضور فاز روتایل نیز مشاهده می شود. شدت قله فاز روتایل با افزایش میزان W کاهش می یابد و در ۱۰۰۰۰ ppm ناپدید می شود. از الگوی XRD هیچ قله WO_3 آشکار نشده است در حالیکه نتایج XPS حضور W را اثبات کرده اند. بر مبنای این واقعیت که شعاع یونی W^{+6} (60p.m.) و شعاع

یونی Ti^{+4} (60.5p.m) خیلی شبیه هستند می توان نتیجه گرفت که W با جابجایی با یون های Ti^{+4} در ساختار TiO_2 شرکت کرده است.



شکل ۲-۸ الگوهای XRD پودر TiO_2 خالص و آلیش یافته با W (۲)

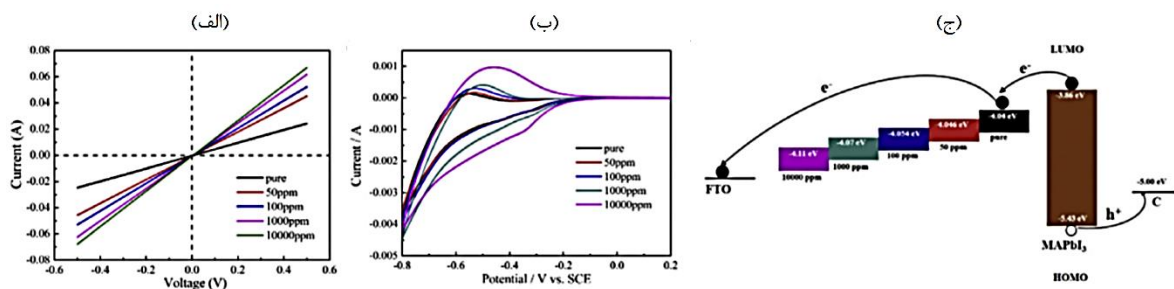
ریخت شناسی و ترکیب لایه TiO_2 با آنالیز SEM/EDS بررسی شد. از این آنالیز نتیجه می شود که لایه ها یک ساختار نوعی متخلخل و با اندازه ذرات یکسان دارند و ریخت شناسی لایه ها یکسان است. از عکس های SEM شکل (۲-۹) فهمیده می شود که TiO_2 به شکل نانو ذره است و علیرغم آلیش، دارای اندازه میانگین ۱۰-۲۰ nm می باشد. فضای صفحه شبکه TiO_2 برای TiO_2 بدون آلیش مطابق با صفحه (۱۰۱) از فاز آناتاز TiO_2 در حدود ۰/۳۵nm است. می توان نتیجه گرفت که سطح آلیش استفاده شده اثر ناچیزی روی ریخت شناسی TiO_2 داشته است. طیف EDS برای آلیش ppm ۱۰۰۰۰ پودر TiO_2 ، حضور عنصر W را در نمونه های آلیش یافته TiO_2 تایید می کند. نسبت وزنی و اتمی هر عنصر نیز در داخل شکل (۲-۹) آمده است.



شکل ۲-۹ عکس SEM سطحی از لایه TiO_2 خالص (ب) ۵۰ ppm (ج) ۱۰۰ ppm (د) ۱۰۰۰ ppm (ه) ۱۰۰۰۰ ppm آلاینش w با TiO_2 (و تا ط) عکس نمایش EDS عنصری شامل عناصر O، Ti و W در لایه آلاینش یافته TiO_2 با W (۲)

اندازه گیری های نقشه عنصری EDS طوری چیده شده اند که توزیع W را در لایه های TiO_2 آلاینش یافته نشان دهند. از شکل ها واضح است که اتم های W بطور همگن در لایه های TiO_2 توزیع شده اند، که حدس زده می شود که اتم های W در نمونه های آلاینش یافته با موفقیت آلاینش یافته اند. برای نمونه های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ ppm نشان دادن حضور W در TiO_2 بخاطر غلظت پایین آنها کاملا سخت است. اگرچه در نمونه های آلاینش یافته با TiO_2 که با همین روش و تحت شرایط یکسان تهیه شده اند، الگوی XRD نمونه ها یک جلوگیری تدریجی از تبدیل فاز آاناتاز به روتایل را نشان داد. این دلیلی است که می توان نتیجه گرفت که عنصر W با موفقیت در نمونه وارد شده است. برای بررسی انتقال الکترونی و خواص مجموعه، هدایت الکتریکی لایه های TiO_2 که روی FTO به روش روشنائی چرخشی تهیه شده اند با اندازه گیری I-V ساختار $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Au}$ بررسی شد. رسانایی الکتریکی بطور مستقیم از شیب منحنی های I-V هر نمونه با S و L مشابه بدست آمد. رسانایی الکتریکی بطور معکوس با مقاومت $\sigma = \frac{1}{\rho} \frac{L}{RS}$ متناسب است بطوریکه $R = \frac{\rho L}{S}$ و ρ مقاومت و S مساحت سطح و L ضخامت می باشد. رسانایی الکتریکی لایه های TiO_2 بطور منظم با میزان آلاینش W زیاد می شود که نشان می دهد که لایه های آلاینش یافته با W قابلیت انتقال الکترون طولانی تری دارند و برای جمع

آوری و انتقال الکترون بهتر است. تحرک بالاتر الکترون لایه ETL به حذف جابجایی نامتوازن بار در PSCs منجر می شود بطوریکه قبلا حفره های تولید شده بوسیله فوتون، سریعتر از الکترون ها توزیع می شدند. تحرک الکترون بطور واضح افزایش می یابد، در نتیجه به استخراج الکترون کافی منجر می شود. شکل (۲-۱۰) یک جابجایی مثبت پتانسیل آستانه جریان های ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ ppm را نشان می دهد که مشخص می کند که نوار رسانش TiO_2 به سمت پایین حرکت می کند. موقعیت کمینه نوار رسانش (CBM) مربوط به TiO_2 خالص و الایش یافته که از اندازه گیری های CV محاسبه شده است در شکل ۲-۱۰ (ج) نشان داده شده است. جابجایی به سمت پایین CB می تواند به تزریق و انتقال الکترون ها نسبت داده شود. اما ممکن است به کاهش V_{oc} منجر شود.



شکل ۲-۱۰ (الف) منحنی های I-V و (ب) ولتاژمتری دوره ای برای لایه های خالص و آلیش یافته با W با

زیرلایه FTO (ج) نمودار سطوح انرژی سلول های خورشیدی پروسکایتی پایه کربنی بدون انتقال دهنده

حفره (۲)

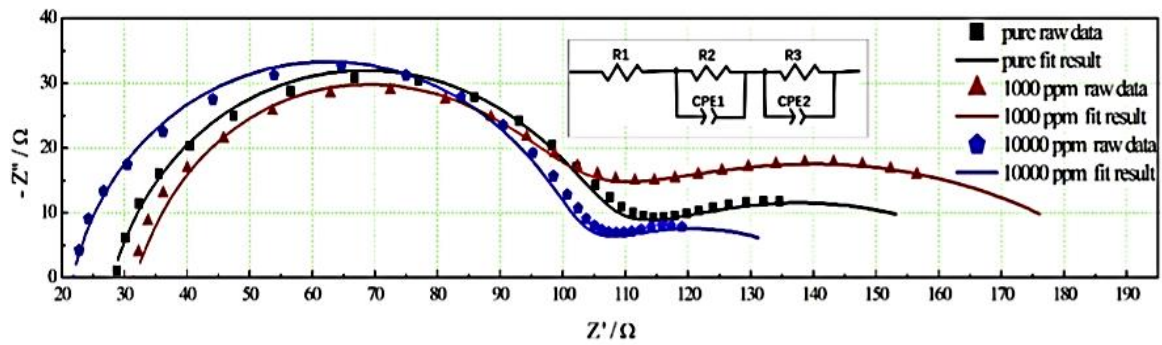
در طیف جذبی لایه های TiO_2 خالص و ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ ppm با افزایش تراکم آلیش دهنده ها یک جابجایی قرمز لبه جذب مشاهده، بنابراین گاف نواری کاهش می یابد که به جابجایی مثبت نوار رسانش بعد از آلیش W نسبت داده می شود. خواص فوتوولتایی تحت تابش استاندارد AM1.5G ($100\text{mw}/\text{cm}^2$) اندازه گیری شدند. مقادیر میانگین PCE , V_{oc} , J_{sc} , FF برای بیش از ۴۰ سلول برای هر مقدار آلیش اندازه گیری شدند. نتایج بوضوح نشان می دهند که سلول های آلیش یافته ppm ۱۰۰۰ مقادیر J_{sc} , PCE و FF بیشتری از نمونه های بدون آلیش دارند که ممکن است در نتیجه بهبود انتقال الکترونی بعد از آلیش W باشد. بازده سلول های خورشیدی بدون انتقال دهنده حفره بر مبنای

الکترون شمارنده کربن تا بیش از ۱۲٪ با آلاینش ۱۰۰۰ ppm بهبود یافت. بهبود Jsc از بهبود تزریق الکترون و بازدهی بهتر انتقال الکترون استخراج شده بوسیله نیروی اعمال شده کافی در نتیجه جابجایی مثبت نوار رسانش برحسب ترتیب آلاینش ناشی می شود. بنابراین افزایش قابلیت انتقال الکترون می تواند بر مبنای قانون رسانش ۲-۲ توضیح داده شود.

$$\sigma = ne\mu \quad (2-2)$$

که در آن e بار عنصر، n غلظت الکترون، و μ تحرک الکترونی می باشند. آلاینش W^{6+} بجای Ti^{4+} دو الکترون آزاد ایجاد می کند که غلظت الکترون ها را بالا می برد و بنابراین رسانایی بیشتری بوسیله چگالی جریان فوتونی ایجاد شود. قابلیت پراکندگی نور بالاتر با آلاینش نمونه ممکن است باعث افزایش Jsc شده باشد. بهبود FF^1 در نتیجه افزایش غلظت بارهای سطحی TiO_2 است. سلول های با ppm ۱۰۰۰۰ آلاینش دارای کاهش Voc, FF و PCE ، شامل افزایش بازترکیب بارها در نتیجه جابجایی غیر دلخواه به سمت پایین لبه نوار رسانش هستند. بنابراین با افزایش تراکم آلاینش، تعداد نقص های زیاد، باعث افزایش بازترکیب بارها و عامل بدتر کردن انتقال الکترون هستند. در نتیجه Jsc در تراکم بیشتر از ppm ۱۰۰۰ کاهش می یابد. EIS یک روش مفید برای مطالعه انتقال و بازترکیب الکترون در سلول های خورشیدی است. اولین نیم دایره، فرایند انتقال حفره را نشان می دهد (R_{hole}) در حالیکه نیمدایره دوم مقاومت بازترکیب را (R_{rec}) در سطح بین $TiO_2/Perovskite$ نشان می دهد. نمودارهای نایکوئیست نوعی در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است و منحنی های بدست آمده با استفاده از مدار معادل برازش شده اند و مقادیر در جدول (۲-۴) آورده شده اند.

¹ Fill factor



شکل ۱۱-۲ نمودارهای نایکویست سلول های خورشیدی پروسکایت و منحنی های برازش شده آنها بر پایه TiO_2 خالص و آلاینش یافته ، مجموعه داخلی مدل مدار معادل برای برازش کردن نمودار نایکوئست می باشد.(۲)

جدول ۴-۲ مقادیر امپدانس سلول های خورشیدی پروسکایت(۲)

Samples	R_s (Ω)	R_{hole} (Ω)	R_{rec} (Ω)
Pure	27.7	73.3	74.6
1000 ppm	31.0	59.5	101.9
10000 ppm	21.5	77.2	45.4

با در نظر گرفتن انتقال بار سریعتر و بازترکیب کمتر، سلول با 1000 ppm در مقایسه با TiO_2 خالص مقدار R_{hole} کمتر و R_{rec} بیشتری دارد. جابجایی به پایین مناسب نوار هدایت، پاسخگوی کاهش بازترکیب است و در نتیجه جبران مناسب و ثابت ماندن V_{oc} را برای 1000 ppm آلاینش W در فوتوآند TiO_2 همانند TiO_2 خالص شرح می دهد. به هر حال، برای سلول 10000 ppm مقدار R_{rec} کاملاً کوچک است، که مشخص کننده بازترکیب شدید حامل ها است و باعث کاهش بازده قطعه می شود.

۶-۲ آلاینش TiO_2 متخلخل با Zn

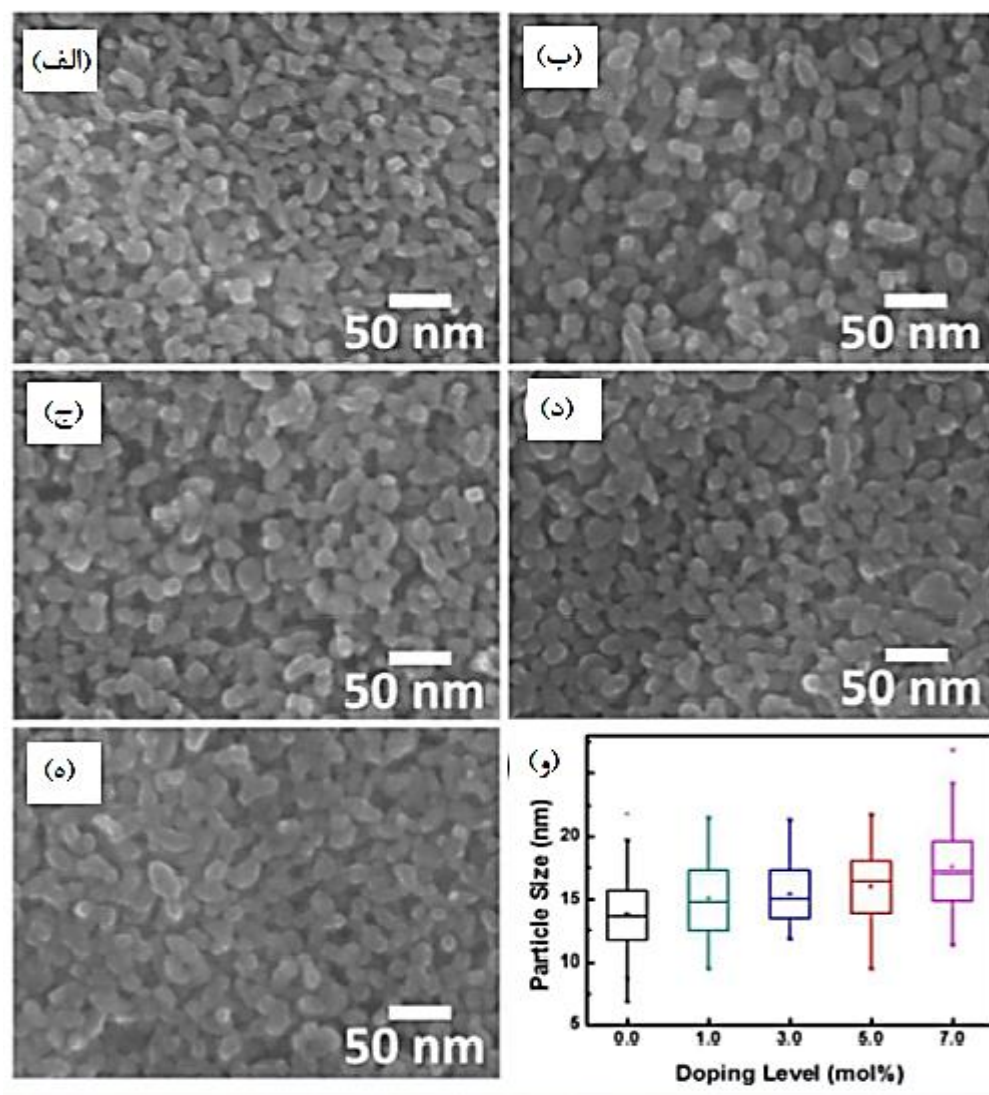
مینگ چونگ وو و سایر همکاران با آلاینش مقادیر متفاوت Zn با TiO_2 در لایه استخراج الکترون باعث افزایش قابلیت فوتوولتایی سلول PSCs شدند [۳]. آنها برای سنتز و آلاینش از ترکیب دو روش سل-ژل

و آبی-گرمایی استفاده کردند. نانوذرات سنتز شده با روش چاپ صفحه ای در *ETL* استفاده شدند. سپس ریخت شناسی سطح، ساختار بلوری، زاویه تماس، دینامیک انتقال بار، تحرک الکترون و رسانایی الکتریکی لایه های نازک با آرایش متفاوت بررسی شدند. در ادامه¹ *KPFM* برای آنالیز پتانسیل سطحی لایه های پروسکایت با آرایش های متفاوت استفاده شد تا رفتار استخراج الکترون را تحت تابش نور با طول موج های مختلف بررسی کند. سطح انرژی آرایش های مختلف با طیف شناسی نوری الکترونی فرابنفش (*UPS*) و طیف شناسی جذب *UV-VIS* تخمین زده شد.

نتایج نشان داد که آرایش ۵٪ مولی بهترین توافق مشخصه نواری را با پروسکایت دارد. در نهایت میانگین *PCE* مربوط به *PSCs* با لایه آرایش یافته از ۱۳/۱ به ۱۶/۸٪ افزایش یافت. برای سنتز *Zn:TiO₂* ابتدا ۱۲/۵ g از *TTIP* به ۵ml ایزوپروپانول اضافه شد. مقدار ۹۰ ml محلول اسید استیک *M ۳/۵* در ظرف دیگری تهیه شد. محتوای ظرف دوم به ظرف اول ریخته شد و با چرخش مداوم در حمام یخ برای ۱۲ h ادامه یافت. محلول شفاف در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۸ h حرارت داده شد و رنگ محلول سفید نیمه شفاف شد. سپس محلول داخل اتوکلاو در دمای $170^{\circ}C$ به مدت ۶ h گذاشته شد و سانتریفیوژ شد تا نانوذرات *TiO₂* به دست آید. یک مخلوط ۲۳٪ وزنی از نانوذرات *TiO₂* با آلفا-ترپینوئیل^۲ و اتیل سلولز تهیه شد. حلال باقیمانده در محفظه خلا و تحت خلا پمپ چرخشی حذف گردید. برای سنتز مقادیر مختلف *Zn:TiO₂*، ماده *Zn(NO₃)₃.6H₂O* بطور کامل در ۹۰ ml محلول اسید *M ۳/۵* با نسبت های مختلف تناسب عنصری حل شد. سپس مراحل بالا برای بدست آوردن خمیرهای مختلف متخلخل *Zn:TiO₂* تکرار شد. سپس سلول خورشیدی پروسکایت با استفاده از آنها ساخته شد.

¹ Kelvin probe force microscopy

² α -terpineol (C₁₀H₁₈O)

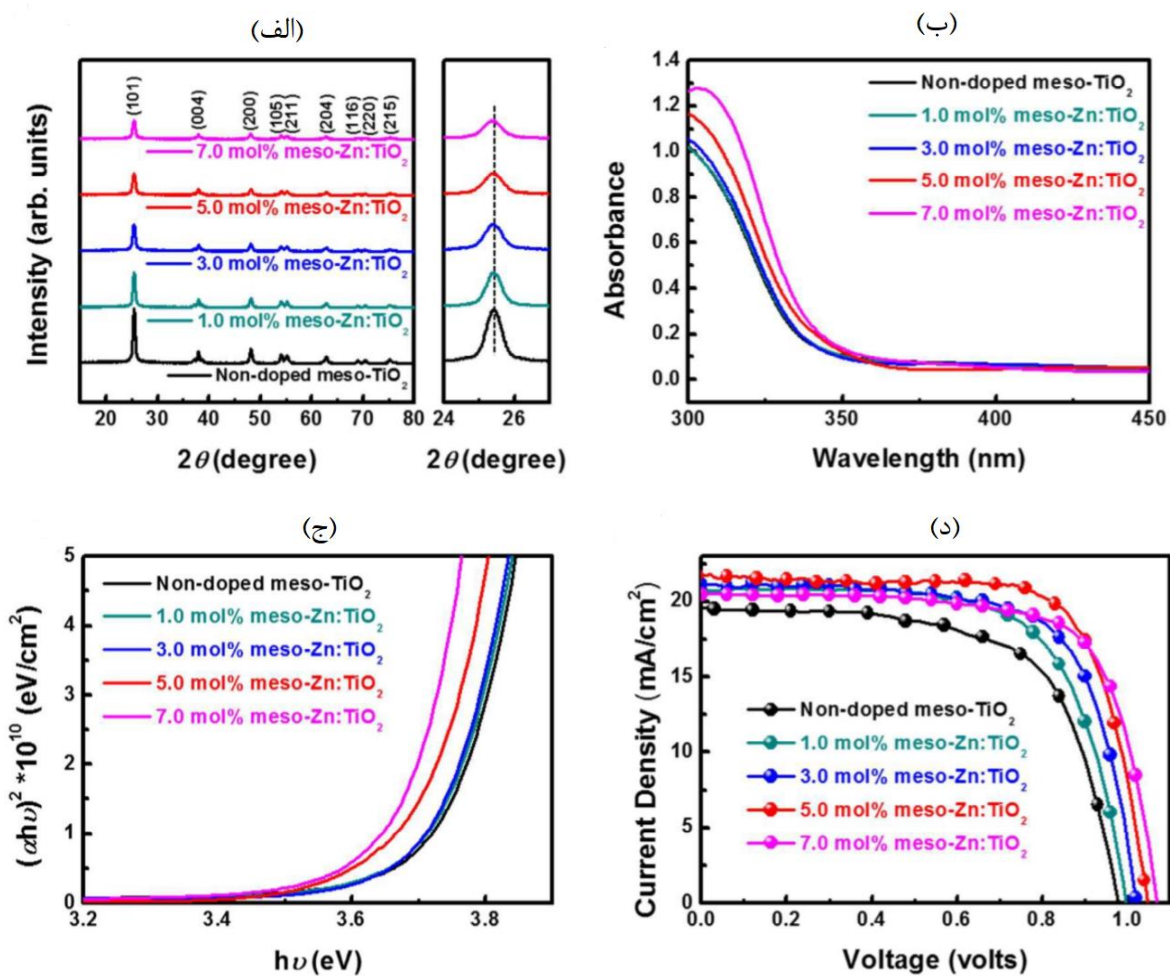


شکل ۲-۱۲ عکس های SEM نشان دهنده ساختار میکرونی سطح (الف) TiO_2 متخلخل بدون آلیش و مقادیر متفاوت $Zn:TiO_2$ متخلخل شامل (ب) ۰.۱ مولی (ج) ۰.۳ مولی (د) ۰.۵ مولی (ه) ۰.۷ مولی (و) توزیع اندازه ذرات TiO_2 متخلخل با سطوح متفاوت آلیش (۳)

منحنی های $J-V$ مربوط به $PSCs$ با $Keithly2400$ تحت نور شبیه سازی شده استاندارد خورشید $100mw/cm^2, AM1.5G$ با کمک سلول مرجع سیلیکونی با فیلتر $KG-5$ اندازه گیری شدند. اندازه گیری های قطعه با روبش معکوس (۱/۲ تا -۰/۲V) و مستقیم (۰/۲ تا ۱/۲ V) انجام شد. گام ولتاژ در $10mV$ و زمان تاخیر $50ms$ تنظیم شد. ساختار میکرونی سطح و توزیع اندازه ذرات با آلیش های مختلف که بر روی شیشه FTO پوشش داده شده اند در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است. اتیلن

سلولز با حرارت 500°C می تواند کاملا جدا شود. همه لایه های آرایش یافته ساختار متخلخل یکنواختی دارند. علاوه بر این اندازه ذرات با افزایش سطح آرایش، افزایش می یابد. هنگامی که آرایش روی تا 7% مولی افزایش می یابد، اندازه ذرات از $13/8 \pm 2/7\text{nm}$ (بدون آرایش) به $17/5 \pm 3/2\text{nm}$ افزایش می یابد. هنگامی که Zn در TiO_2 آرایش می یابد، افزایش اندازه ذرات ممکن است در نتیجه نرخ مختلف هیدرولیز و چگالش باشد. اجازه جایگزینی Zn به شبکه TiO_2 به وسیله قانون پائولینگ مشخص می شود. فاصله d_{101} مربوط به TiO_2 آنتاز نیز افزایش می یابد زیرا شعاع اتمی Zn^{2+} (74pm) از شعاع اتمی Ti^{4+} (60.5pm) بزرگتر است. ساختار متخلخل $\text{Zn}:\text{TiO}_2$ یک زمینه متخلخل برای جانمایی و نفوذ لایه پروسکایت می باشد. تعداد زیادی از PSCs با بازده بالا بر پایه طراحی متخلخل بنا شده اند. اثر آلاینده Zn روی ساختار بلوری و بلورینگی $\text{Zn}:\text{TiO}_2$ متخلخل اندازه گیری شد. مشخص شد که همه قله های پراش $\text{Zn}:\text{TiO}_2$ متخلخل به ساختار بلوری TiO_2 آنتاز چهار گوشه مربوط می شود. این نتایج مشارکت یون Zn در شبکه آنتاز را نشان می دهد. وقتی آرایش Zn افزایش می یابد مشخصه TiO_2 آنتاز (101) کاهش می یابد، با در نظر گرفتن اینکه کاهش بلورینگی در نتیجه رسوب Zn آرایش یافته در بلور TiO_2 است. علاوه بر این، در نتیجه شعاع یونی بزرگتر Zn^{2+} (74pm) در مقایسه با Ti^{4+} (60.5pm) قله TiO_2 آنتاز (101) به آرامی به زاویه های پراکندگی کوچکتر جابجا می شود.

طیف جذبی UV-VIS مقادیر مختلف $\text{Zn}:\text{TiO}_2$ متخلخل در شکل ۲-۱۳ (ج) نشان داده شده است. یک جابجایی اندک قرمز لبه جذب بعد از آرایش Zn وجود دارد. ورود Zn می تواند یک نوار جدید در گاف نواری TiO_2 ایجاد کند و ساختار الکترونی را تغییر دهد. اینجا گاف نواری از $3/74\text{ eV}$ (بدون آرایش) به $3/67\text{ eV}$ (آرایش 7% مولی) کاهش یافته است که از نمودار تاوک محاسبه شده است. نمودارهای $J-V$ سلول ها با آرایش های مختلف در شکل ۲-۱۳ (د) نشان داده شده است. خلاصه خصوصیات فوتوولتائی در جدول (۲-۵) ذکر شده است.



شکل ۲-۱۳ الف) الگوهای XRD (ب) طیف جذبی UV-VIS (ج) نمودار تاوک آرایش های مختلف TiO₂

متخلخل (د) نمودارهای J-V سلول های پروسکایت با آرایش های مختلف TiO₂ (۳)

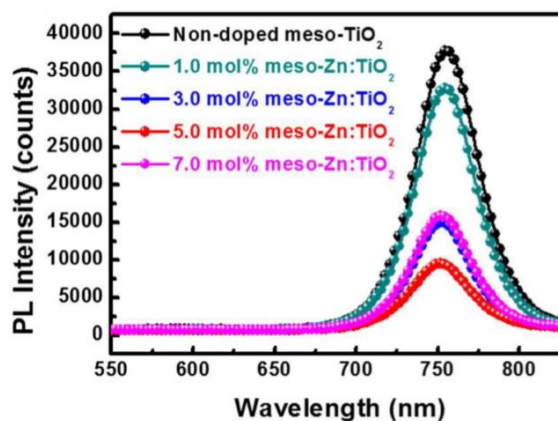
جدول ۲-۵. پارامترهای فوتوولتائی سلول های خورشیدی پروسکایت مختلف بر پایه لایه های متفاوت انتقال الکترون

(۳)

Sample Name	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Non-doped meso-TiO ₂	19.8±0.6	0.98±0.01	67.2±2.4	13.0±0.5
1.0 mol% meso-Zn:TiO ₂	20.2±0.4	1.00±0.01	69.5±1.5	14.0±0.1
3.0 mol% meso-Zn:TiO ₂	21.1±0.2	1.03±0.01	70.2±1.2	15.2±0.3
5.0 mol% meso-Zn:TiO ₂	21.6±0.6	1.05±0.02	74.5±1.6	16.8±0.6
7.0 mol% meso-Zn:TiO ₂	19.8±0.5	1.06±0.01	73.6±2.0	15.4±0.4

آنها همچنین دینامیک حمل بار را با استفاده از طیف PL^1 بررسی کردند شکل (۲-۱۴). نمونه با ۵٪ مولی $meso-Zn:TiO_2$ بیشترین کاهش PL را داشت. کاهش شدت PL به استخراج الکترون های

(۵)



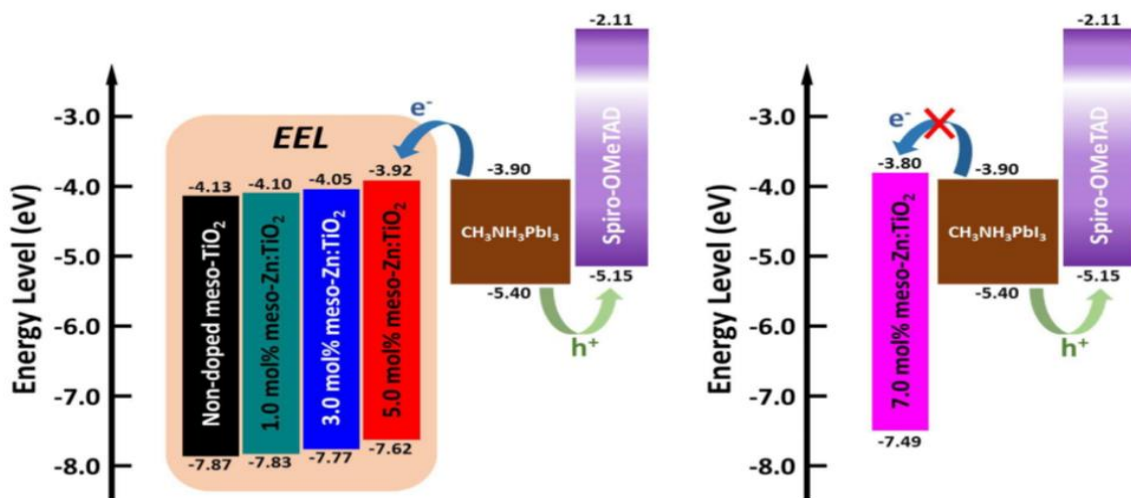
شکل ۲-۱۴ طیف PL نمودارهای قطعه های با ساختار $CH_3NH_3PbI_3/meso-Zn:TiO_2/dense TiO_2/FTO$ (۳)

کافی از $CH_3NH_3PbI_3$ به TiO_2 نسبت داده می شود. همچنین رفتار نابودی ناپایدار PL برای هر نمونه اندازه گیری شد. موقعیت نوار رسانش و ظرفیت مقادیر مختلف آرایش با UPS آنالیز شدند. نمودار

¹ photoluminescence

سطوح انرژی با آرایش های مختلف در شکل (۲-۱۵) نشان داده شده است. هنگامی که سطح آرایش از ۰ تا ۷٪ مولی افزایش یابد، پیش بینی شد که بیشینه نوار ظرفیت از $-7/87$ تا $-7/49$ eV افزایش داشته باشد و کمینه نوار رسانش از $-4/13$ تا $-3/80$ eV جابجا شود. اگر چه فهمیده شد که کمینه نوار رسانش $CH_3NH_3PbI_3$ باید در $-3/90$ eV جایگزیده شود. تزریق الکترون از $CH_3NH_3PbI_3$ به $7\text{ mol\% meso-Zn:TiO}_2$ عقب می افتد، بنابراین باز ترکیب الکترون در $CH_3NH_3PbI_3$ باعث افزایش شدت PL و زمان واپاشی میانگین می شود.

نتایج توضیح دادند که قطعه پروسکایت با $7\text{ mol\% meso-Zn:TiO}_2$ دارای J_{sc} کمتر و V_{oc} بیشتر است. اگر چه کمینه نوار رسانش $5\text{ mol\% meso-Zn:TiO}_2$ به مینیمم نوار رسانش $CH_3NH_3PbI_3$ نزدیک است. تنظیم مناسب نوار بین $CH_3NH_3PbI_3$ و $5\text{ mol\% meso-Zn:TiO}_2$ می تواند بازده انتقال الکترون را بهبود دهد.



شکل ۲-۱۵ نمودار سطوح انرژی مقادیر مختلف آرایش TiO_2 متخلخل با Zn از طریق اندازه گیری UPS (۳)

۷-۲ جمع بندی

در این فصل ابتدا مقدمه ای در مورد کاربرد و ویژگی های فازهای مختلف TiO_2 و دلیل آرایش های مختلف لایه TiO_2 در سلول های خورشیدی پروسکایت بیان شد. سپس سه مقاله در مورد آرایش آهن و آلومینیوم و منیزیم در لایه فشرده TiO_2 مرور شد. دو مقاله نیز درباره آرایش تنگستن و روی در لایه متخلخل TiO_2 بررسی شدند. در ساخت محلول ها از روش های آبی-گرمایی و سل-ژل و یا ترکیبی از این دو روش استفاده شده است. در همه این مقاله ها تاثیر تراکم های متفاوت آرایش با آنالیزهای متفاوت، روی بازده سلول خورشیدی اندازه گیری شده است.

فصل سوم

معرفی روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی

۱-۳ مقدمه

در علم و فناوری نانو، پس از رشد مواد و ساخت قطعات، موضوع آنالیز و مشخصه یابی نمونه ها، از اهمیت اساسی برخوردار است. به عنوان مثال نوع و مقدار ناخالصی ها، شکل و توزیع اندازه ذرات و ساختار بلورین در ماهیت و کیفیت محصول نهایی موثر است. بنابراین نمونه های بدست آمده باید از نظر ریخت شناسی سطح، مشخصه یابی نوری، الکتریکی، ساختاری و غیره مورد بررسی قرار گیرند تا تشکیل نانوساختار مورد تایید قرار گرفته و ویژگی های فیزیکی آنها مشخص شود. در ادامه به برخی از این روش ها می پردازیم.

۱-۲-۳ مطالعه ویژگی های نوری با روش طیف نگاری UV-VIS

طیف نگار نوری مرئی-فرا بنفش دستگاهی است که می تواند درصد نور عبور یافته، جذب شده و یا بازتاب شده از نمونه را به صورت تابعی از طول موج اندازه گیری نماید. در این دستگاه نور توسط یک منبع نور، تولید شده و پس از گذشتن از میان نمونه مورد نظر نور، به صورت طیفی منتشر می شود، سپس توسط حسگرها آشکارسازی می شود. خروجی طیف نگار همیشه نموداری از شدت نور نسبت به طول موج است.

۲-۲-۳ روش های تجربی برای بدست آوردن مقدار انرژی گاف نیمرسانا

نیمرساناها براساس نوع گاف انرژی خود به دو دسته نیمرسانا با گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم تقسیم بندی می شوند. ضریب جذب اپتیکی α از رابطه بیرلامبرت بدست می آید، که می توان آن را به شکل زیر باز نویسی نمود:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{T_0}{T} \quad (1-3)$$

که t ضخامت ماده، T_0 توان پرتو فرودی و T توان پرتو عبوری می باشد. از سویی دیگر ضریب جذب اپتیکی توسط رابطه تاوک، با انرژی فوتون و گاف انرژی بستگی دارد.

$$\alpha hu = A(E - E_g)^n \quad (2-3)$$

که در آن α ضریب جذب اپتیکی ماده و hu انرژی فوتون و E_g انرژی گاف نواری و A یک مقدار ثابت است. عدد توان n بستگی به طبیعت انتقال در طول فرایند جذب دارد. که به ترتیب بازای گذار های مستقیم مجاز و غیر مجاز $n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ و برای گذار های غیرمستقیم مجاز و غیرمجاز $n = 2, 3$ می باشد. برای بدست آوردن گاف انرژی کافی است نمودار تغییرات $(\alpha hu)^{1/n}$ را بر حسب hu رسم نموده ، با برون یابی قسمت خطی نمودار از روی محل تقاطع خط مماس بر منحنی با محور انرژی مقدار E_g بدست می آید.

۳-۲-۳ وابستگی گاف انرژی به اندازه نانوذرات

یکی از پارامترهای مهمی که گاف انرژی نانوذرات را تحت تاثیر قرار می دهد، اندازه یا قطر نانوذرات می باشد. در واقع وقتی اندازه نانوذرات خیلی کوچک می شود (کمتر از 15 nm) ابعاد نانوذرات از مرتبه طول موج فوتون می گردد و پدیده ی حبس کوانتومی رخ می دهد. براساس پدیده حبس کوانتومی، فوتون ها در فضای بین نانوذرات، گیر می افتند و مقدار گاف انرژی بیشتر می شود در این صورت گاف انرژی به اندازه $\frac{h^2 \pi^2}{2\mu r^2}$ از گاف انرژی ماده بزرگتر است. که r شعاع اندازه نانوذره و μ جرم کاهش یافته الکترون و حفره است.

$$E = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu r^2} \quad (3-3)$$

دستگاه مورد استفاده در اندازه گیری ها ساخت کارخانه *shimadzu* ژاپن می باشد که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. اندازه گیری طیف عبوری، جذب و بازتاب لایه های نازک و طیف عبوری، جذب برای محلول ها در بازه ۱۹۰ الی ۱۱۰۰ نانومتر می باشد.



شکل (۱-۳) دستگاه طیف سنج UV-Vis مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳ آنالیز SEM-EDS

در پژوهش های مربوط به بررسی خواص مواد نانوساختار، میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) یکی از مهمترین و پرکاربردترین دستگاه هایی است که بر اساس برهم کنش الکترون با ماده کار می کند و در اغلب مطالعات، برای تعیین اندازه و شکل مواد نانوساختار از این میکروسکوپ استفاده می شود. سیگنال های مورد استفاده توسط *SEM* برای تولید تصویر نتیجه برهم کنش پرتو الکترون با اتم های نمونه مورد آزمون در عمق های متفاوت می باشد. از نمایش نتایج حاصل بر روی یک نمایشگر، تصویری شکل می گیرد که همانند تصویر تلویزیون همواره در حال جاروب کردن صفحه نمایشگر است به این

ترتیب و بسته به اندرکنشی که خواص آن ثبت گردیده، تصویری حاصل می‌شود که می‌تواند خصوصیت ریخت شناسی یا ترکیب عنصری نمونه در لایه‌های سطحی آن را بیان کند. شکل (۲-۳)



شکل (۲-۳) نمایی از دستگاه FESEM

در سیستم EDS نمونه به وسیله پرتو الکترونی بمباران می‌شود. در اثر برخورد الکترون ها به نمونه، برخی از الکترون های اتم از ، جای خودشان خارج می شوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از ترازهای بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده، جای خالی را پر می کند. برای انجام این عمل، الکترون های تراز بالاتر که دارای انرژی بیشتری هستند، باید بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده، پایدار شوند که در این حالت، انرژی به صورت پرتو X منتشر

می شود. مقدار انرژی آزاد شده به ترازهایی که الکترون از آن جدا شده یا به آن مهاجرت کرده، بستگی دارد. از طرفی، اتم های هر عنصر در حین انتقال از تراز به تراز دیگر پرتو X (با مقدار انرژی منحصر به فرد) از خودشان ساطع می کنند. بنابراین با اندازه گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الکترونی یک نمونه، می توان نوع اتم موجود در آن را مشخص کرد که نتایج آن به صورت طیف EDS نشان داده می شود. این نمودار بر اساس میزان دریافت انرژی X از هر تراز انرژی رسم شده است. هر یک از قله های نشان داده شده در این نمودار، به یک اتم خاص اختصاص دارد. قله های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. نکته دارای اهمیت در خصوص تفاوت در نوع پرتو آزاد شده است. به طور مثال، اگر الکترون از تراز L به تراز K مهاجرت کند، به پیک آزاد شده، پیک $K\text{-Alpha}$ و به قله ناشی از رفتن الکترون از تراز M به تراز K پیک $K\text{-Beta}$ می گویند [۲۱]. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل دستگاه $TESCAN\ BRNO\ Mira3$ LMU مورد استفاده در این پایان نامه می باشد.

۳-۴ آنالیز XRD

از دستگاه پراش پرتو X در شناسایی انواع ویژگی های بلوری مواد استفاده می شود. دستگاه XRD از بخش های مختلفی شامل منبع پرتوی ایکس، نمونه، آشکارساز و فیلترهای اپتیکی (نوری) پرتوی ایکس تشکیل می شود. اساس عملکرد آن مطابق قانون براگ، به این صورت است که پرتوی ایکس در زوایای مختلف به نمونه تابیده و پس از پراکندگی، توسط آشکارساز دریافت می شود و شدت آن براساس زاویه های مختلف برخورد، به صورت نموداری نمایش داده می شود که اگر تداخل سازنده صورت گرفته باشد، شدت پرتوی پراشیده زیاد شده و در زاویه ی خاصی قله می دهد و به بیش ترین مقدار خود می رسد و اگر تداخل ویرانگر صورت گرفته باشد، شدت پرتوی پراشیده کم است. مواد مختلف به دلیل چیدمان و نظم های متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. نمودار برای شدت پرتو بر حسب 2θ رسم

میشود که در برخی زوایای خاص قله مشاهده می شود. مواد آمورف هیچ گونه قله ای ایجاد نمی کنند. مواد با ترکیب شیمیایی یکسان می توانند فازهای بلوری متفاوتی داشته باشند که با الگوی پراش اشعه ایکس شناخته خواهند شد. با توجه به شدت نسبی قله فازها، می توان مقدار نسبی فازها را در یک مخلوط فازی مشخص کرد. هر ماده ای در زوایای خاصی قله می دهد. برای آنکه متوجه شویم درون نمونه یک ماده ی خاص وجود دارد، باید در طیف به دست آمده، همه ی زوایای مربوط به قله های اصلی آن ماده مشاهده شود. گاهی تفاوت کوچکی در زوایای قله ها در مطابقت با الگو مشاهده می شود که به دلیل خطای دستگاهی آزمایشگاهی است و قابل صرف نظر کردن است. همچنین برخی قله ها که شدت کمی دارند و در طیف الگو وجود دارند، در الگوی *XRD* مشاهده نمی شوند و حذف شده اند، نیز قابل صرف نظر کردن هستند. به منظور آنالیز کمی، روشهای مختلفی وجود دارد که ساده ترین و ابتدایی ترین روش، روش شرر است. در روش شرر، ابتدا قله های ماده را مشخص کرده، شدت و زاویه ی هر قله از طیف به دست آمده استخراج می شود و با استفاده از قانون براگ، فاصله ی بین صفحات بلوری (*d*) را محاسبه کرد. (با توجه به قانون براگ می توان دریافت که هرچه قله در زاویه ی کمتر باشد، فاصله ی صفحات بیش تر است). در مرحله ی بعد می توان با محاسبه ی عرض قله در نصف شدت، بیشینه ها را به طور تقریبی محاسبه کرد. برای این منظور، ابتدا شدیدترین قله را در زاویه ی θ در نظر گرفته و پهنای قله را در نصف شدت پیک به دست می آوریم. توجه داشته باشید که این مقدار باید بر حسب رادیان باشد. اکنون با استفاده از رابطه ی شرر می توانیم اندازه ی تقریبی بلورک (*D*) را محاسبه کنیم.

$$D = 0.9 \times \lambda / \beta \cos \theta \quad (4-3)$$

با توجه به رابطه ی شرر می توان دریافت که هرچه اندازه ی ذرات ماده کوچک تر باشد، پهنای تمام در نیم بیشینه ($FWHM$ ^۱) بزرگ تر است، یعنی قله پهن تر و شدت آن کمتر است، یعنی قله نانوذرات در مقایسه با مواد معمولی شدت کمتر و پهنای بیش تری دارند [۲۲].

در این پایان نامه از دستگاه *XRD D8-Advance, Bruker, Cu K α 1 ($\lambda= 0.15406\text{ nm}$)* با هدف شناسایی ویژگی های بلور استفاده شده است که نمایی از آن در شکل (۳-۳) آمده است.



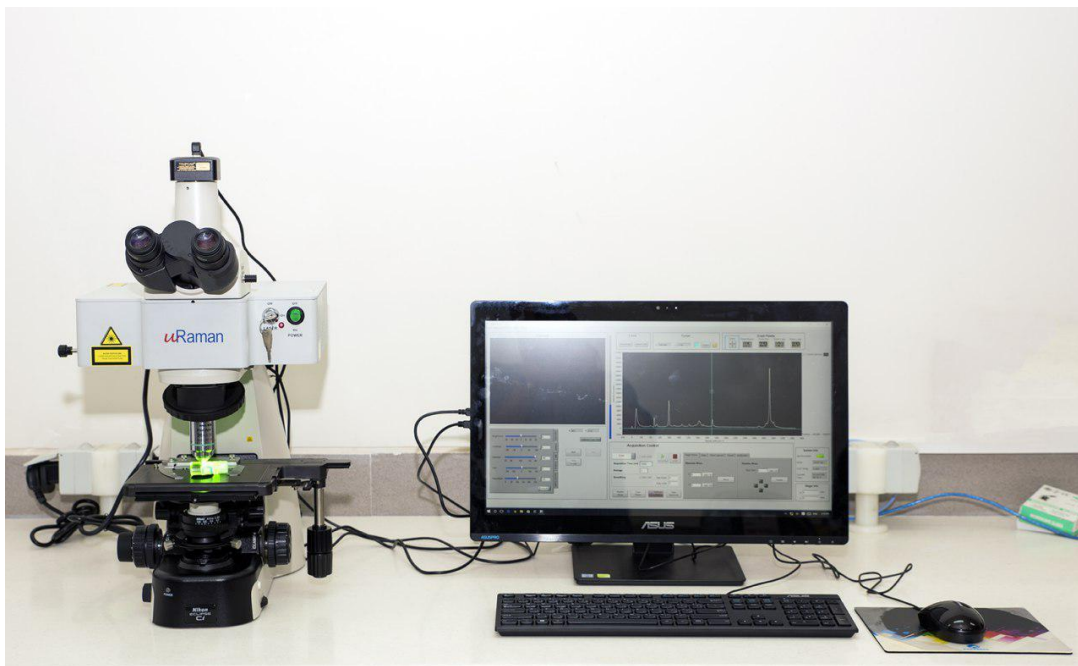
شکل (۳-۳) دستگاه *XRD* موجود در دانشگاه دامغان

۳-۵ آنالیز رامان

برهم کنش نور با ماده در ناحیه مادون قرمز می تواند به صورت جذب یا پراکندگی صورت گیرد. اگر پرتوهایی که به ماده برخورد می کنند، به صورت ناکشسان پراکنده شوند، پراکندگی رامان رخ داده است. این نوع پراکندگی همراه با جابجایی انرژی بین مولکول و فوتون فرودی است، به طوری که طول موج فوتون تغییر کرده و بخشی از انرژی آن به ماده منتقل شده است. میزان تفاوت در طول موج ها

¹ Full Width of Half Maximum

وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات بوده و با تجزیه و تحلیل این تغییرات انرژی امکان مطالعه ساختار مولکولی ترکیبات متعددی فراهم شده است. دستگاه طیف سنجی رامان برای طیف وسیعی از کاربردها از جمله شناسایی، تأیید و بررسی خواص متفاوت مواد مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. دستگاه مورد استفاده در این پایان نامه، محصول شرکت *Avantes* مدل *uRaman-532-Ci* است که نمایی از آن در عکس (۳-۴) آمده است. این دستگاه دارای یک میکروسکوپ کانفوکال جهت آنالیز نقطه به نقطه میکروسکوپی و بررسی سطح نمونه می باشد. مشخصات فنی: لیزر با طول موج 532 nm (قابل استفاده برای مواد اشتعال زا) و گستره طیف سنجی $4000-100\text{ cm}^{-1}$ و قدرت تفکیک طیف سنجی cm^{-1} 6^1 و تمام پهنای نیم بیشینه لیزر 0.02 nm (FWHM) می باشد. این دستگاه قابلیت طیف سنجی برای نمونه های جامد و مایع را در ابعاد و حجم مختلف داراست. طیف رامان شناخت بیشتری از ترکیب فازی نمونه های TiO_2 می دهد. رامان به آرایش های فازی کم، بسیار حساس است که ممکن است توسط *XRD* آشکار نشود و برای پیدا کردن حالت چرخشی، ارتعاشی و دیگر حالت های فرکانس پایین در یک سیستم استفاده می شود. هر ماده یک طیف مشخصی دارد و بدین وسیله می توان آرایش ها را تشخیص داد. آرایش ها حالت ها را تغییر می دهند و به این ترتیب می توان اثر نفوذ ناخالصی رادر شبکه بلوری TiO_2 اندازه گیری کرد. طیف نگاری رامان به ویژه برای تشخیص تهی جاهای اکسیژن مفید است.



شکل (۳-۴) دستگاه رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۶ کوره الکتریکی

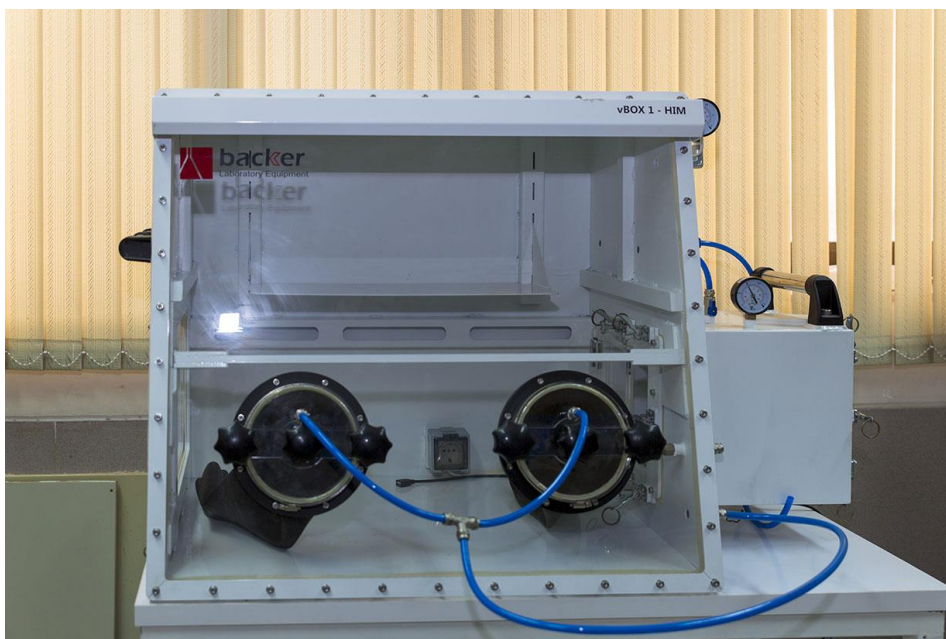
کوره های الکتریکی عموماً جهت ایجاد اتمسفرهای کنترل شده یا خلا با استفاده از لوله های سرامیکی فلزی یا کوارتز ارائه می گردد و اغلب به دو صورت افقی و عمودی عرضه می شوند. در این پایان نامه از کوره آترا مدل *AF 18/1200* برای اعمال حرارت استفاده شد. شکل (۳-۵)



شکل (۳-۵) کوره الکتریکی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۷ گلاوباکس

در آزمایشگاه هایی که از مواد سمی، یا مواد حساس به اکسیژن یا آب استفاده می شود، گلاوباکس یک ضرورت است. گلاوباکس فضایی بسته با شرایط کنترل شده را ایجاد کرده و امکان انجام آزمایش های حساس یا ساخت ترکیباتی که به محیط بی اثر و قابل کنترل نیاز دارند را فراهم می آورد. در انجام این پایان نامه از گلاوباکس *VBOX1-HIM* ساخت شرکت *backer* استفاده شده است شکل (۳-۶).



شکل (۳-۶) دستگاه گلاوباکس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۸ اندازه گیری خواص فوتوولتائی سلول خورشیدی

شبهه‌ساز نور خورشیدی تحت تابش نور قرار می‌گیرد و به ولتاژ معکوس وصل می‌شود و بعد از تولید انرژی الکتریکی، نمودار ولتاژ بر حسب جریان از آن روبش می‌شود. دستگاه جریان سلول خورشیدی را در ولتاژهای مختلف اعمالی اندازه گیری می‌کند. قابلیت تنظیم نرخ روبش ولتاژ اعمالی وجود دارد. داده های تولید شده قابل ذخیره و انتقال به رایانه هستند. شبهه ساز طیف خورشیدی جهت اندازه گیری های استاندارد سلول های خورشیدی ($AM1.5$) بکار می‌رود که بر اساس نور LED عمل می‌کند و نور خورشید را از $380 - 1000 \text{ nm}$ شبهه سازی می‌کند. میزان اختلاف طیفی دستگاه با خورشید کمتر از ۵٪ می‌باشد و دارای جک مکانیکی جهت تنظیم فاصله نمونه و نیز دیود نوری استاندارد شده جهت اندازه گیری شدت نور تک تک LED ها و نیز شدت کل می‌باشد. برای آزمایش هایی که بخش IR طیف باعث تخریب نمونه می‌شود می‌توان این بخش را به صورت انتخابی حذف کرد. نمونه ها بر روی یک پایه که روی یک جک متحرک قرار دارد نصب می‌شوند و این باعث می‌شود که موقعیت

نمونه و لامپ بدون تغییر باشد. فاصله نمونه تا لامپ به وسیله دیود نوری کنترل می شود به صورتی که شدت 100 mW/cm^2 تأمین گردد [۲۳] از شبیه ساز شریف سولار مدل SIM-1000 و دستگاه جریان-ولتاژ 26 I-V شکل ۳-۷ (الف) و (ب) در این پایان نامه استفاده شده است.

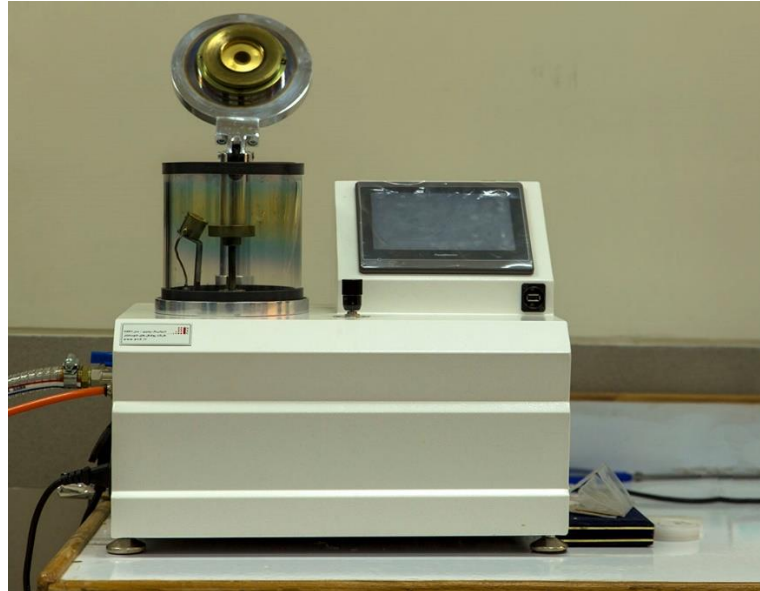


شکل ۳-۷ (الف) دستگاه شبیه ساز نور خورشید و (ب) دستگاه اندازه گیری I-V سلول خورشیدی در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۹ لایه نشانی کند و پاش

دستگاه کند و پاش رومیزی مدل DSR1 با ابعاد کوچک به روش کند و پاش اقدام به لایه نشانی با استفاده از هدف هایی از جنس فلزات نجیب مانند طلا، پلاتین و پالادیوم نموده و عمدتاً به عنوان پوشش دهنده جهت ایجاد اتصالات اهمی روی نمونه مورد استفاده قرار گرفت. با کنترل اتوماتیک یا دستی فرایند خلأ سازی و لایه نشانی می توان لایه هایی با دقت ضخامت ۱ نانومتر تولید کرد.

سیستم لایه نشانی در خلاء مدل *DSR1* برای ایجاد لایه های نانومتری ، ایجاد اتصالات الکتریکی بسیار ظریف در حوزه نانو تکنولوژی و میکرو الکترونیک بسیار قابل استفاده می باشد. [۲۴]



شکل (۳-۸) دستگاه کند و پاش رومیزی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۱۰ دستگاه لایه نشانی چرخشی

اساس کار این دستگاه مبتنی بر نیروی گریز از مرکز است. در این روش زیرلایه بر روی صفحه دواری که قابل چرخیدن است قرار می گیرد که قبل از آن زیرلایه به وسیله اعمال یک خلأ ناچیز بر روی نگه دارنده محکم شده است. سپس مقدار معینی از محلول حاوی ماده مورد نظر در مرکز زیرلایه چکانده می شود. سپس با وارد کردن پارامترهای مورد نیاز لایه نشانی از قبیل زمان، سرعت و شتاب، صفحه شروع به چرخش می کند. در اثر چرخش زیرلایه، یک لایه بسیار نازک از ماده مورد نظر در روی سطح آن پهن می شود و پس از خشک شدن زیرلایه، ماده بر روی زیرلایه، لایه نشانی می شود. براساس غلظت محلول، تعداد دورهای چرخش و سرعت و زمان چرخش، ضخامت لایه قابل تنظیم است.



شکل (۳-۹) دستگاه لایه نشانی چرخشی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۱۱ روش های لایه نشانی پروسکایت

روش لایه نشانی پروسکایت یک عامل کلیدی برای به دست آوردن قابلیت بالا است زیرا پوشش سطحی، بلورینگی، ضخامت و کیفیت لایه مخصوصا ریخت شناسی و خواص جابجایی پروسکایت را تعیین می کند. روش های مختلفی برای لایه نشانی پروسکایت استفاده می شود که رایج ترین آنها شامل لایه نشانی یک مرحله ای و دو مرحله ای چرخشی - چرخشی، چرخشی - غوطه وری، چرخشی - تبخیری، تبخیری - تبخیری می باشند.

۳-۱۱-۱ روش لایه نشانی دو مرحله ای:

الف- روش لایه نشانی دو مرحله ای چرخشی برپایه محلول : در این روش که طرحواره آن در شکل (۳-۱۰) بطور جداگانه قابل مشاهده است، هر دو پیش ماده به صورت محلول بر روی زیرلایه، به

روش چرخشی لایه نشانی می شود. در این روش، محلول PbI_2 در DMF بر روی زیرلایه با روش چرخشی، لایه نشانی می شود و سپس محلول ایزوپانولی MAI با همان روش بر روی آن لایه نشانی می شود. در نهایت با حرارت دهی پروسکایت تشکیل خواهد شد.

ب-روش دومرحله ای غوطه وری: در این روش، $PbX_2 (X=I, Cl)$ در حلال $DMSO$ یا DMF حل می شود سپس با روش لایه نشانی چرخشی، بر روی زیرلایه، لایه نشانی می شود. سپس زیر لایه در محلول ایزوپروپانولی MAI غوطه ور می شود تا لایه جاذب پروسکایتی تشکیل شود. در نهایت با حرارت دهی پروسکایت، لایه نشانی تکمیل می شود. بر خلاف روش قبل از نقاط قوت این روش این است که با توجه زمان غوطه وری، غلظت محلول MAX و دمای فرایند رشد، می توان اندازه بلورها و کیفیت سطح لایه جاذب را کنترل کرد

۳-۱۱-۲ روش لایه نشانی تک مرحله ای

لایه نشانی لایه ی جاذب پروسکایتی به روش تک مرحله ای به این صورت انجام می گیرد که محلول پیش ماده های (شامل PbX_2 و MAX) با نسبت مولاریته یکسان به روش لایه نشانی چرخشی بر روی زیرلایه، لایه نشانی می شود. و در نهایت پس از حرارت دهی لایه ی جاذب $MAPbX_3$ تشکیل می شود. در این روش غلظت محلول، سرعت چرخش و دمای بازپخت پس از لایه نشانی بر عملکرد نهایی سلول خورشیدی تاثیر می گذارد.

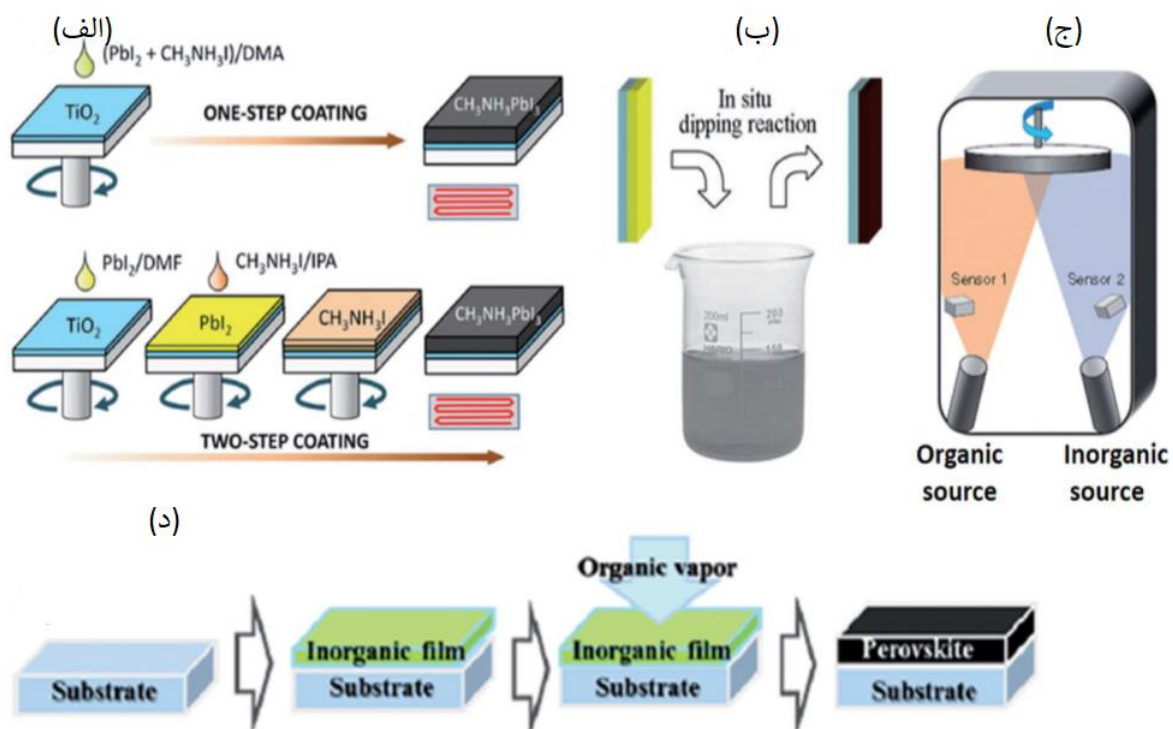
۳-۱۱-۳ روش تبخیری

الف-روش دومرحله ای چرخشی-تبخیری: در این روش ، ابتدا محلول PbX_2 در DMF به شکل چرخشی، بر روی زیرلایه، لایه نشانی می شود، سپس در دمای $100^\circ C$ به مدت ۱۰ دقیقه خشک می شود. سپس این لایه آماده شده در محیط N_2 در معرض بخار MAX قرار می گیرد.

ب-روش دومرحله ای تبخیری ترتیبی: برخلاف روش تبخیری تک مرحله ای که هر دو منبع بطور همزمان تبخیر میشود. در این روش، ابتدا PbX_2 به روش تبخیری لایه نشانی و سپس در مرحله بعد MAX نیز به روش تبخیری بر روی آن لایه نشانی می شود، پس از حرارت دهی و برهم کنش دو پیش ماده لایه ی پروسکایت ، تشکیل می شود. اندازه بلورها در روش دومرحله ای تبخیری در مقایسه با روش تک مرحله ای، بزرگتر است که در انتقال حامل های بار موثرتر عمل می کند. همچنین این روش کنترل بهتری بر مورفولوژی سطح به همراه دارد .

۱۲-۳ روش ساخت سلول پروسکایت

برای آماده سازی زیرلایه ابتدا لازم است، برای جلوگیری از اتصال کوتاه، سطحی برابر با یک سوم زیرلایه پاک شود تا در این قسمت لایه ی FTO از روی شیشه پاک شود. برای این کار، از پودر زینک و محلول HCl دو مولار استفاده می شود. بدین صورت که ابتدا پودر زینک به میزان کم روی قسمت مورد نظر ریخته می شود و سپس یک قطره (بسته به میزان سطح مورد نظر) از اسید چکانده می شود. بعد از انجام واکنش و از بین رفتن FTO ، سلول با آب دیونیزه شستشو داده می شود. به منظور جلوگیری از پخش اسید و پودر زینک و خوردگی سایر قسمت های FTO ، می توان از چسب استفاده کرد. بعد از عملیات اچ کردن، نوبت به شستشوی زیرلایه یا FTO ها می رسد. از آن جا که این سلول ها به شدت به آلودگی حساس هستند، این مرحله بسیار مهم است. FTO ها را در آب و صابون شستشو داده و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده می شوند. سپس همین کار به ترتیب در محلول های استون، اتانول و ایزوپروپانول انجام می شود. البته در بین هر مرحله می توان زیرلایه ها را در آب داغ دیونیزه شستشو داد. برای شستشوی نهایی نیز بهترین گزینه استفاده از دستگاه $UV-Ozone$ است.



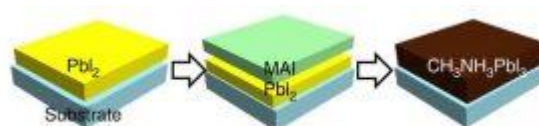
شکل (۳-۱۰) روش های لایه نشانی (الف) تک مرحله ای و دومرحله ای (ب) غوطه وری (ج) و (د) تبخیری همزمان و دومرحله ای (۴)

لایه فشرده اکسید تیتانیوم، لایه ای پیوسته و با حداکثر ضخامت ۹۰ نانومتر است که بر روی تمام شیشه به جز قسمتی که از لایه ی FTO که به عنوان الکترود استفاده می شود، پوشش داده می شود. دو محلول حاوی اتانول، $TTIP$ و HCl با هم ترکیب شده، از فیلتر سلولوزی عبور داده می شوند و بر روی شیشه با استفاده از دستگاه لایه نشانی دورانی، لایه نشانی می شوند. بعد از این اعمال، این لایه معمولاً در ۱۲۵ درجه سانتی گراد خشک شده و در ۵۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه آنیل می شود. اتانول در همه مواردی که در سلول استفاده می شود باید بدون آب با خلوص بالا باشد.

برای تهیه سوسپانسیون لایه متخلخل TiO_2 از خمیر دی اکسید تیتانیوم و اتانول با نسبت های مختلف استفاده می شود. در مقاله ها، این دو ماده با نسبت های مختلف ۱ به ۶، ۱ به ۸، ۱ به ۱۳ و نسبت های دیگر مخلوط می شوند. ماده بدست آمده پس از مخلوط شدن (با استفاده از همزن مغناطیسی) برای

مدت ۲ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده می‌شود. سپس می‌توان با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی دورانی آن را اعمال کرد. بعد از لایه‌نشانی، مانند لایه فشرده TiO_2 ، در ۱۲۵ درجه خشک و در ۵۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه آنیل می‌شود.

در این قسمت از روش دو مرحله‌ای لایه‌نشانی *Perovskite* (شکل ۳-۱۱) که استفاده از آن بسیار رایج است، استفاده می‌شود. برای تهیه محلول PbI_2 ابتدا مقدار مشخصی از PbI_2 و DMF (به عنوان حلال) برای تهیه محلول با مولاریته مشخص با هم ترکیب شده و برای مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شود تا محلولی کاملاً شفاف حاصل شود. بهتر است از مرحله تولید PbI_2 تمامی مواد و فرآیندها (به منظور جلوگیری از ورود رطوبت و اکسیژن و در نتیجه کاهش پایداری سلول‌ها) در گلاوباکس انجام شود. محلول مورد نظر با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی بر روی زیرلایه، لایه‌نشانی شده و در دمای ۸۰ تا ۱۲۰ درجه آنیل می‌شود. سپس برای تهیه محلول متیل آمونیوم یدید (MAI)، بسته به تعداد نمونه‌ها، مقدار مورد نیاز از پودر MAI (سفید رنگ) برداشته و در حالی که بر روی همزن مغناطیسی است، حلال ایزوپروپانول بدون آب، قطره قطره تا رسیدن به غلظت مورد نظر، به آن اضافه می‌شود. در ادامه برای لایه‌نشانی این محلول، از روش غوطه‌وری استفاده می‌شود. در این روش، ابتدا زیرلایه در محلول MAI تهیه شده غوطه‌ور شده (تا زمانی که لایه‌ی قهوه‌ای رنگ روی آن تشکیل شود) و سپس در محلول ایزوپروپانول برای چند ثانیه غوطه‌ور می‌شود. بعد از آن نمونه سریع بر روی اسپین کوت قرار داده شده و برای حدود ۲۰ ثانیه با دور و سرعت مشخص خشک می‌شود. سپس، برای آنیل نهایی، در دمای ۸۰ تا ۱۲۰ درجه قرار داده می‌شود.



شکل (۳-۱۱) لایه‌نشانی دومرحله‌ای لایه پروسکایت.

در ساخت لایه انتقال‌دهنده حفره، سلول‌های ساخته شده با ماده *spiro-OMeTAD* برای لایه انتقال‌دهنده حفره، معمولاً بالاترین بازده را داشته‌اند. البته این ماده بسیار گران است و پایداری سلول را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این لایه با استفاده از اسپایرو محلول در کلرو بنزن، تهیه می‌شود. برای تهیه محلول مورد نظر دو محلول لازم است. برای ساخت محلول ۱، پودر *spiro-OMeTAD* و حلال‌های کلروبنزن و *Tert.butylpyridine* - ۴ با هم ترکیب می‌شوند. برای ساخت محلول ۲، استونیتریل قطره قطره به پودر *Bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium salt* اضافه می‌شود. بعد از ساخت هر دو محلول، مقدار مشخصی از محلول دوم به محلول اول اضافه می‌شود و سپس محلول نهایی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 60°C در حال هم زدن بر روی استیر قرار داده می‌شود. بعد از این مرحله، محلول توسط فیلتر با اندازه‌ی $0.45\ \mu\text{m}$ فیلتر می‌شود. برای اعمال لایه، مقدار مشخصی از محلول بر روی نمونه (*FTO/Block TiO₂/Mesoporous TiO₂/ Perovskite*) ریخته و لایه نشانی توسط دستگاه لایه نشانی چرخشی انجام می‌شود. لایه طلا به دلیل تابع کار و سطح انرژی مناسب در کنار لایه اسپایرو با سطح انرژی گزینه بسیار مناسبی برای لایه‌نشانی الکتروود در این نوع از سلول‌های خورشیدی می‌باشد. این لایه با روش لایه نشانی تبخیر حرارتی یا کند و پاش لایه نشانی می‌شود [25].

۳-۱۳ مشخصه های سلول خورشیدی

مهمترین پارامترهایی که در توصیف عملکردی سلول خورشیدی استفاده می‌شوند شامل ولتاژ مدار باز، جریان اتصال کوتاه، بیشترین توان تولیدی سلول و فاکتور پرشدگی می‌باشند. بهینه سازی قابلیت فوتو ولتائی نیازمند پیشینه کردن این سه عامل است.

حداکثر جریان حامل های نوری تولید شده در سلول خورشیدی زمانی که دو پایانه سلول به هم متصل باشند چگالی جریان اتصال کوتاه می‌باشد. معادله جریان J_{sc} از چگالی جریان $J(V)$ تولید شده، در ولتاژ ، توسط سلول به دست می آید :

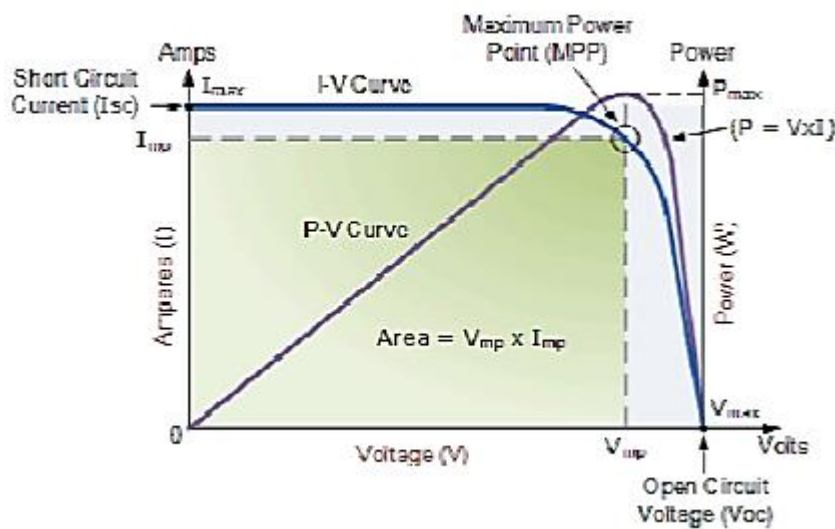
$$J_v = J_{sc} - J_{dark}(v) \quad (5-3)$$

که J_{dark} چگالی جریان تاریک می باشد. مقدار ولتاژ اندازه گیری شده زمانی که دو سر سلول به هم وصل نیست و جریانی از آن عبور نمی کند ولتاژ V_{oc} می باشد. این مقدار ماکزیم ولتاژی است که سلول تولید می کند. فاکتور پر شدگی نسبت حداکثر توان تولیدی توسط سلول به حاصلضرب V_{oc} در J_{sc} است

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (6-3)$$

بازده تولیدی سلول نسبت بیشترین توان تولیدی سلول نسبت به توان ورودی به آن است. بازده نشان دهنده عملکرد سلول خورشیدی است که به صورت زیر بیان می شود:

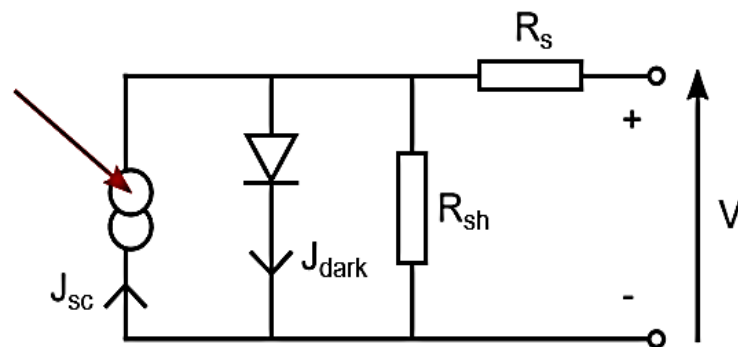
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (7-3)$$



شکل (۳-۱۲) نمودار جریان-ولتاژ و مشخصه های سلول خورشیدی پروسکایت

۳-۱۴ مقاومت های مزاحم

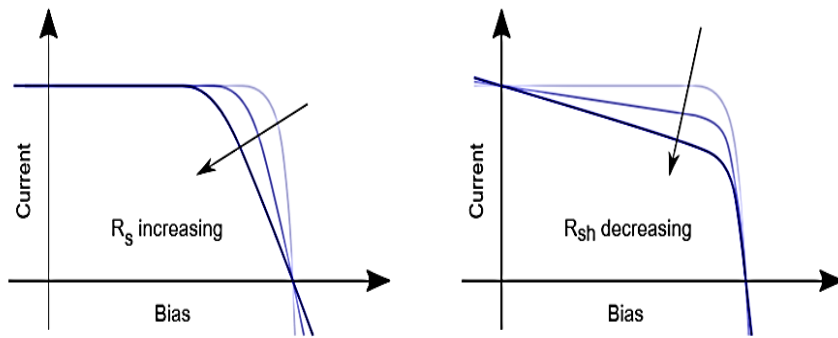
مقاومت تماس ها و اتلاف جریان در اطراف لبه های قطعه، توان تولیدی را با کاهش چگالی جریان خالص کم می کند. یک مدار معادل برای شبیه سازی این قبیل سلول های خورشیدی در شکل نشان داده شده است. بطوریکه دو مقاومت مزاحم با مقاومت سری (R_s) و مقاومت موازی (R_{sh}) نامگذاری شده اند.



شکل ۳-۱۳ مدار معادل سلول پروسکایت شامل مقاومت های سری و موازی (V)

مقاومت های سری از مقاومت مواد سلول در مقابل شارش جریان و از مقاومت تماس ها ناشی می شود و در چگالی جریان های بالا قابل توجه اند. مقاومت های موازی از جریان های نشتی در اطراف لبه ها، در میان سلول و بین تماس های با قطبیت مختلف، ناشی می شوند. اثر مقاومت قطعه در نمودار جریان-ولتاژ همانند کاهنده چگالی توان ماکزیمم دیده می شود. همانطور که در شکل زیر دیده می شود. هر

چه R_s کمتر و R_{sh} بیشتر باشد، ($R_s=0, R_{sh}=\infty$) مطلوب تر است [۷].



شکل ۳-۱۴ اثر مقاومت های سری و موازی در نمودار جریان-ولتاژ (۷)

۱۵-۳ جمع بندی

در این قسمت از پایان نامه انواع دستگاه های مورد استفاده در سنتز و مشخصه یابی TiO_2 و ساخت سلول خورشیدی پروسکایت و روش های سنتز آنها مورد بحث و بررسی قرار گرفت. روش های لایه نشانی پروسکایت به عنوان مهم ترین لایه سلول توضیح داده شد. مشخصه یابی نوری نمونه ها، گاف نواری، الگوی پراش پرتو X ، $FESEM$ و مشخصه های مهم سلول خورشیدی پروسکایت و عوامل تاثیرگذار بر بازده سلول نیز بررسی شدند.

فصل چهارم

سنشرو آلائش TiO_2 و ساخت سلول

خورشیدی پروسکایتی

۱-۴ مقدمه

در این فصل ابتدا روش های سنتز TiO_2 خالص و آلیش یافته به دو روش هیدروترمال و هیدروترمال بهبود یافته و به دست آوردن فازهای روتایل و آناتاز توضیح داده می شود. سپس استفاده از روش سل ژل برای بدست آوردن نانو ورقه های مسطح فشرده و استفاده از نانوذرات برای لایه متخلخل سلول خورشیدی توضیح داده می شود و نتایج مشخصه یابی ها بررسی می شود. در ادامه روش و نتیجه ساخت سلول خورشیدی پروسکایت با استفاده از نانوذرات سنتز شده توضیح داده می شود.

۲-۴ سنتز TiO_2

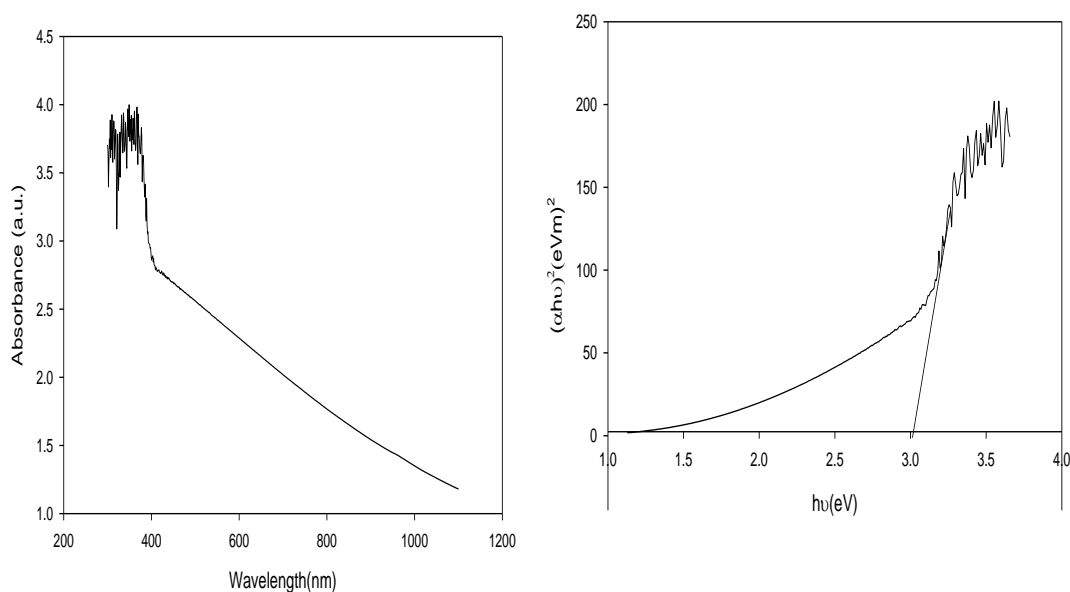
۱-۲-۴ مواد مورد نیاز و روش های انجام آزمایش

در این پایان نامه از تیتانیوم ایزوپروپوکساید ($(TiC_{12}H_{28}O_4) 98\%$)، معروف به $TTIP$ ، آب دو بار تقطیر، هیدروکلریک اسید ($HCl, 37\%$)، اتانول مطلق (C_2H_5OH)، نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)، نیترات آلومینیوم ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) همگی از شرکت مرک برای سنتز نمونه ها استفاده شد.

۲-۲-۴ بدست آوردن دی اکسید تیتانیوم با فاز روتایل

اولین کار انجام شده سنتز نانو ذرات روتایل TiO_2 بوده که با روش آبی - گرمایی انجام شد و روش انجام در ادامه آورده شده است (۲۶). برای این منظور مقدار 20 ml اسید کلریدریک و 20 ml آب دو بار تقطیر را با هم مخلوط کرده و با استفاده از همزن مغناطیسی آنها خوب حل شدند. بعد از گذشت حدود نیم ساعت، 1 ml تیتانیوم ایزوپروپوکساید به آن اضافه شد. دوباره حدود نیم ساعت صبر شد تا واکنش انجام شود، سپس محلول را درون ظرف تفلونی ریخته شد و درون راکتور گذاشته شد و راکتور را درون آن گذاشته و کوره در دمای 180°C به مدت ۵ ساعت تنظیم شد و یک ساعت هم برای رسیدن به این دما قرار داده شد [۲]. پس از اینکه دمای راکتور به دمای اتاق رسید در ظرف به آرامی باز شد. پودر

سفید رنگ دی اکسید تیتانیوم به ته ظرف چسبیده است. مایع اضافی دور ریخته شد و پودر باقیمانده با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. سپس پودر را از ته ظرف جدا کرده و آنرا در دمای 110°C قرار داده تا خشک شود. در این قسمت مشاهده شد که حلالیت پودر در آب خوب است. ویژگی های پودرهای بدست آمده توسط آنالیزهای نوری و رامان و الگوی پراش پرتو X مورد مطالعه قرار گرفت.



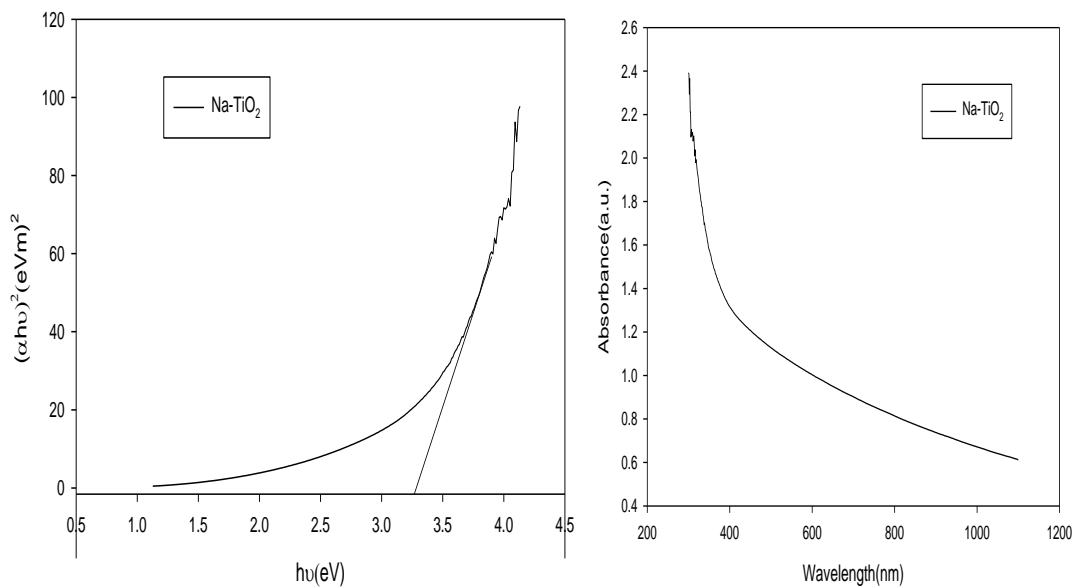
شکل ۴-۱ نمودارهای جذب و تاوک دی اکسید تیتانیوم روتایل

۴-۲-۱-۲ آلیس TiO_2 با سدیم

برای آلیس با سدیم مقدار ۱٪ مولی کلرید سدیم را در محلول داخل تفلون ریخته و مرحله بالا تکرار شد. برای آلیس آهن و آلومینیوم به روش هیدروترمال مشابه بالا مراحل کار تکرار شد ولی پس از خشک کردن پودر ها مشاهده شد که یک لکه رنگی در وسط ظرف حاوی پودر ایجاد شده که می شود نتیجه گرفت که آلیس به خوبی صورت نگرفته و از ماده اصلی جدا شده است. بنابراین از روش های دیگر با عنوان هیدروترمال بهبود یافته برای آلیس این دو عنصر استفاده شد. [27,28]

۳-۲-۴ آنالیز UV-VIS

از نمودار جذب شکل ۴-۱ (الف) مشاهده می شود که میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در ناحیه مرئی کم می باشد و بیشتر در ناحیه فرابنفش قرار دارد. لبه جذب در ابتدای طیف نور مرئی قرار دارد. مقدار گاف نواری با استفاده از نمودار تاوک با احتساب گاف نواری مستقیم مقدار 3.27 eV محاسبه شد که نشان می دهد با این میزان آلاینش، گاف نواری افزایش یافته است [29].



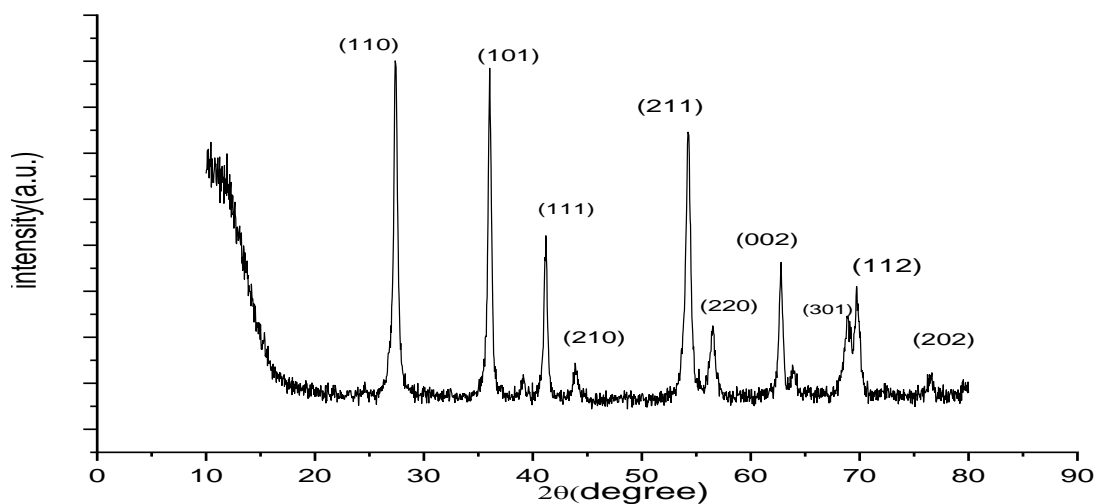
شکل ۴-۲ نمودارهای جذب و تاوک دی اکسید تیتانیوم آلاینش یافته با سدیم

از مقایسه دو نمودار ۴-۱ (الف) و ۴-۲ (الف) جذب مشاهده شد که نویزهای نمودار جذب کاهش پیدا کرده اند و لبه جذب به سمت ناحیه فرابنفش جابجا شده است و از مقایسه نمودارهای تاوک دو نمونه آلاینش یافته و بدون آلاینش، مشخص شد که گاف نواری نیز کمی افزایش پیدا کرده است که دلیلی بر وجود آلاینش در نمونه است. چسبندگی ذرات سنتز شده زیاد می باشد و گلوله مانند هستند و زود در محلول ته نشین می شدند و حتی با چرخش توسط همزن مغناطیسی و آلتراسونیک براحتی از هم جدا نمی شدند. با توجه به اینکه از نانو پودر به دست آمده برای ساخت یکی از لایه های سلول پروسکایت استفاده می شود و در این سلول ضخامت لایه انتقال الکترون زیاد نیست و صاف و هموار بودن لایه مهم است،

این ذرات برای استفاده در لایه های نانومتری مناسب نیستند و باید از روشی استفاده شود که چسبندگی ذرات در آن کم باشد و ذرات یک دست باشند.

۴-۲-۴ آنالیز XRD

الگوی پراش پرتو X دی اکسید تیتانیوم با فاز روتایل در شکل (۳-۴) نشان داده شده است.



شکل ۳-۴ طیف XRD دی اکسید تیتانیوم روتایل

با استفاده از کارت ۱۲۷۶-۲۱ قله های (110) $2\theta = 27/42$ و (101) $36/04$ و (111) $41/2$ و (210) $44/08$ و (211) $54/2$ و (220) $56/6$ و (002) $62/76$ و (301) 69 و (112) $69/76$ و (202) $76/6$ وجود فاز روتایل با ساختار چهار گوشه را مشخص می کنند و فاز دیگری از دی اکسید تیتانیوم در نمونه آشکار نشده است (۳۰). اندازه بلورک ها با استفاده از معادله شرر محاسبه شد [11].

$$D=0.9\lambda/\beta \cos\theta \quad (1-4)$$

که در آن D اندازه میانگین بلورک ها و $\lambda=0.154nm$ طول موج XRD و β تمام پهنا در نصف بیشینه بر حسب رادیان و حاصل دستگاه است و θ مربوط به زاویه قله براگ است. با استفاده از اطلاعات آنالیز، اندازه نانوبلورک ها $19/93 nm$ بدست آمده است.

استفاده از رابطه ویلیامسون هال مقدار دقیق تری از اندازه دانه و سایر کمیت ها می دهد:

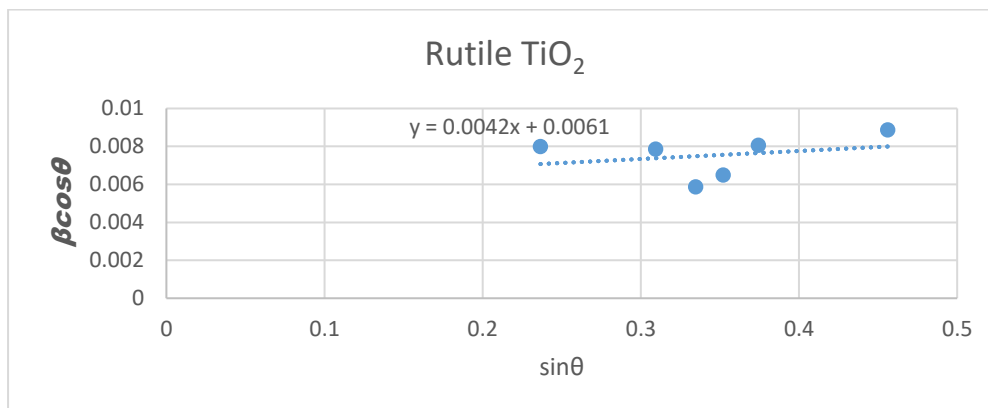
$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 4A\epsilon \sin \theta \quad (2-4)$$

در این رابطه λ طول موج اشعه X (معمولا لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda=1.5406\text{\AA}$) و d اندازه دانه، A ثابت (معمولا $A=1$) و β پهنا ی پیک در نیمه ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و θ زاویه براگ و ϵ کرنش شبکه می باشد. برای نانوذرات روتایل محاسبات زیر انجام شده است.

طبق جدول (۴-۱) و شکل (۴-۴) و با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال برای ۶ قله اول، اندازه تقریبی ذرات مقدار مقدار $22/7 nm$ محاسبه شد که مقدار آن اختلاف ناچیزی با رابطه شرر دارد و کرنش شبکه برابر $0/0021$ بدست آمد.

جدول ۴-۱ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز روتایل، تمام پهنا در نیمه بیشینه برای شش قله اول

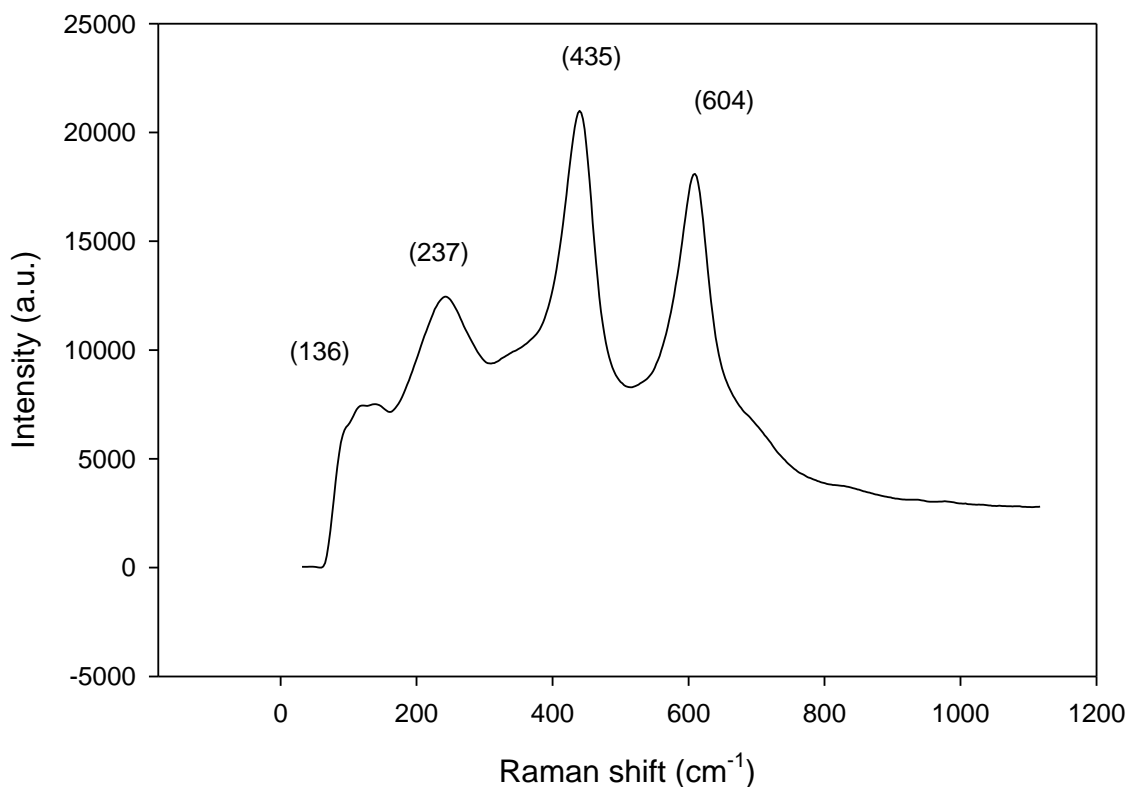
اندیس میلر	2θ	b	β	$\sin\theta$	$B\cos\theta$
۱۱۰	۲۷/۳۶	۰/۲۰۰	۰/۰۰۸۲۲	۰/۲۳	۰/۰۰۷۹
۱۰۱	۳۶/۰۲	۰/۲۰۱	۰/۰۰۸۲۶	۰/۳۰	۰/۰۰۷۸
۲۰۰	۳۹/۱۰	۰/۱۵۱	۰/۰۰۶۲۳	۰/۳۳	۰/۰۰۵۸
۱۱۱	۴۱/۲۲	۰/۱۶۸	۰/۰۰۶۹۳	۰/۳۵	۰/۰۰۶۴
۲۱۰	۴۳/۹۵	۰/۲۱۱	۰/۰۰۸۶۸	۰/۳۷	۰/۰۰۸۰
۲۱۱	۵۴/۲۷	۰/۲۴۲	۰/۰۰۹۹۵	۰/۴۵	۰/۰۰۸۸



شکل ۴-۴ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم روتایل با استفاده از شش قله اول

۴-۲-۵ آنالیز رامان

قله های مشخصه فاز روتایل ۱۴۳، ۲۳۶، ۴۴۷، ۶۱۲، ۸۲۶ (cm^{-1}) هستند که تقریباً با قله های بدست آمده از نمونه های سنتز شده ۱۳۶، ۲۳۷، ۴۳۵، ۶۰۴ (cm^{-1}) مطابقت می کنند و بیانگر تشکیل فاز روتایل هستند و فقط اندکی جابجایی دارند که این جابجایی احتمالاً مربوط به تغییر در شبکه بلوری به خاطر وجود مقادیر کم فازهای ناخالصی می باشد.



شکل ۴-۵ طیف رامان دی اکسید تیتانیوم روتایل

با توجه به اینکه سنتز به روش آبی - گرمایی بالا باعث بوجود آمدن فاز روتایل دی اکسید تیتانیوم شده است و فاز آاناتاز به دلیل طول عمر بیشتر اکسیتون ها دارای فعالیت بیشتری نسبت به روتایل می باشد و هدف از این سنتز نیز استفاده از ماده بدست آمده در سلول خورشیدی می باشد، بنابراین روش سنتز عوض شده و از روش آبی - گرمایی بهبود یافته استفاده می شود. هر چند استفاده از نانومیله های فاز روتایل در کارهای قبلی بازده مناسبی از خود نشان داده است (۳۱). قله های ۱۴۳، ۴۴۷، ۶۱۲، $826 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ که به ترتیب $B1g$ ، Eg ، $A1g$ ، $B2g$ نسبت داده می شوند.

۳-۴ بدست آوردن دی اکسید تیتانیوم با فاز آاناتاز

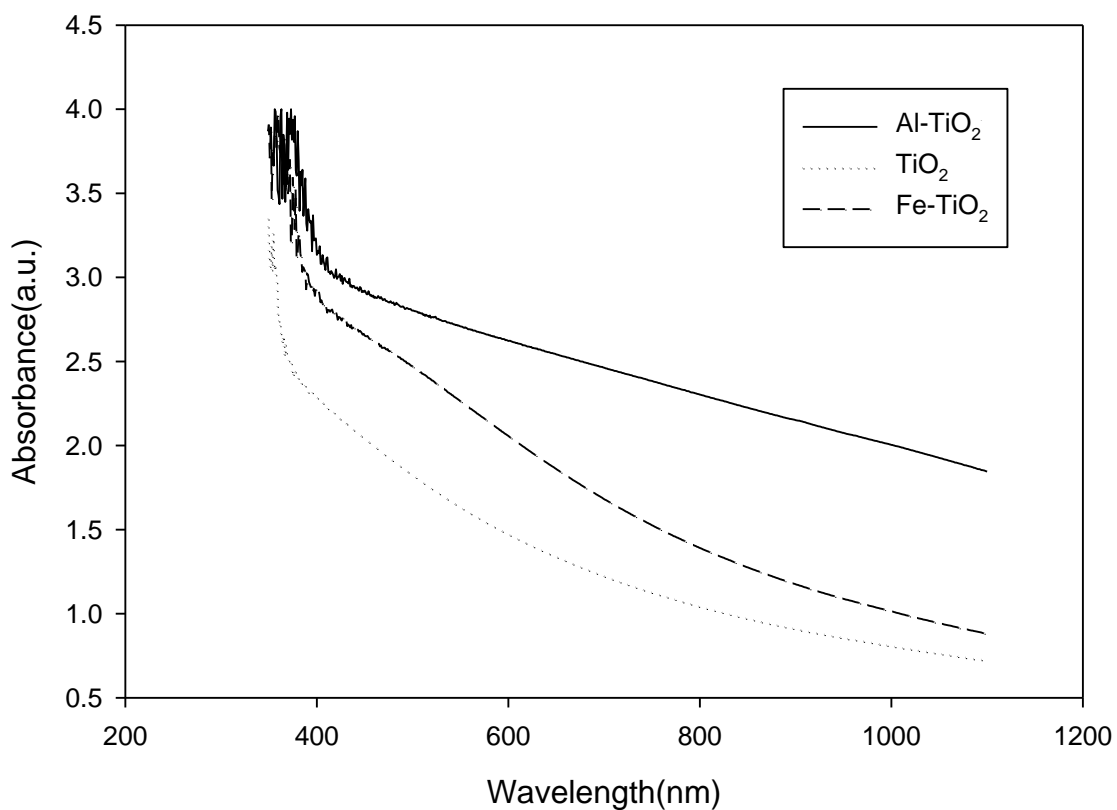
در دمای (۲۵°C) اتاق مقدار ۵ ml مایع TTIP داخل بشر حاوی ۵۰ ml اتانول ریخته شد و توسط همزن مغناطیسی حل شدند. در ظرفی دیگر مقدار ۲۵ ml اتانول با همان حجم آب دو بار تقطیر ، مخلوط شده و به آرامی درون ظرف اول اضافه شد. پس از گذشت مدت ۳۰ دقیقه سوسپانسیون سفیدرنگی تشکیل می شود. سپس محلول را از فیلتر عبور داده و پودر به دست آمده با اتانول شستشو داده شد. ماده بدست آمده رادردمای ۱۱۰ درجه خشک کرده و آسیاب می شود [۱۰]. پودر حاصل دی اکسید تیتانیوم آمورف نامگذاری می شود. آنالیز XRD فاز آاناتاز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بدست آمده را تایید کرد، البته درصد کمی فاز بروکیت همراه داشتند. در ادامه مقدار ۰/۵ g از دی اکسید تیتانیوم بدست آمده را در ۱۲/۵ ml آب دو بار تقطیر حل و در داخل تفلون ریخته شد. تفلون را داخل راکتور گذاشته به کوره انتقال داده شد و دمای کوره را روی ۲۰۰°C به مدت ۲۲ ساعت تنظیم شد. پس از سرد شدن کوره و رسیدن به دمای اتاق، محصول به دست آمده را از فیلتر عبور داده و در ۱۱۰°C خشک شد. آنالیز XRD فاز آاناتاز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بدست آمده را تایید کرد ، البته درصد کمی فاز بروکیت همراه داشتند [32].

برای آرایش با آهن و آلومینیوم مراحل قبلی انجام شد. تنها تفاوت این است که مقدار ۱٪ مولی نترات آهن [۶] و ۱٪ مولی نترات آلومینیوم [۸] را جداگانه قبل از انجام مرحله گرمایی-آبی در تفلون ریخته و مراحل بالا عینا تکرار شد. در نهایت از سه نوع پودرهای بدست آمده آنالیز خواص نوری و طیف رامان و پراش پرتو X و ریخت شناسی و آنالیز عنصری گرفته و با هم مقایسه شدند [11].

۳-۳-۱ مطالعه خواص نوری نانوذرات

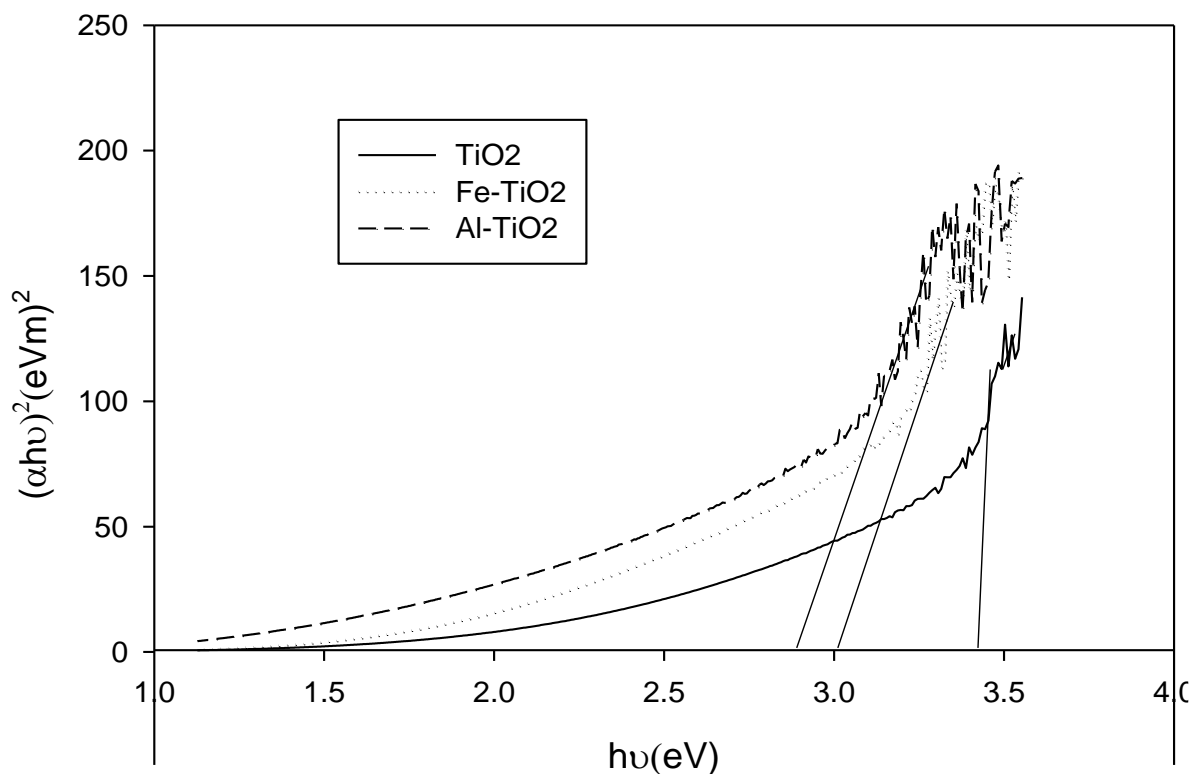
با استفاده از UV-Vis ، و نمودار طیف جذبی مشاهده شد که قله جذب تمام نمونه ها در ناحیه فرابنفش است که خود دلیل گاف نواری پهن نمونه های سنتز شده است و جذب ناحیه مرئی ناچیز است و ناخالصی های آهن و آلومینیوم لبه جذب را به ناحیه قرمز جابجا کرده اند و این موضوع تایید می دهد

که ناخالصی در ساختار دی اکسید تیتانیوم نفوذ کرده و تهی جاها کاهش پیدا می کند از طرفی میزان جذب نور مرئی نیز افزایش پیدا کرده است و باعث افزایش بازده سلول های خورشیدی می شود. طبق رابطه تاوک، انرژی گاف نواری نمونه ها تعیین شد (شکل ۴-۱) و گاف نواری مستقیم با استفاده از نمودار تاوک حدود 3.4 eV برای دی اکسید تیتانیوم خالص و 3 eV برای آلایش با آهن و 2.85 eV برای آلایش با آلومینیوم بدست آمد که با وارد کردن ناخالصی گاف نواری کاهش پیدا کرده است که با کارهای قبلی در توافق است [5]. این موضوع نیز باعث افزایش انتقال الکترون شده و در نتیجه J_{sc} و V_{oc} را افزایش می دهد و مطابق رابطه بازده سلول خورشیدی باعث افزایش FF و در نتیجه افزایش بهره وری نور خورشید می شود.



شکل (۴-۶) طیف جذب و عبور نور نمونه های خالص TiO_2 و آلایش یافته با آهن و آلومینیوم

نتایج بیانگر کاهش گاف انرژی با وارد شدن آلایش است و آلایش آلومینیوم کاهش گاف بیشتری دارد. بنابراین طول موج لبه جذب افزایش یافته و وارد محدوده جذب نور مرئی (جابجایی قرمز) می شود. در ضمن میزان جذب نیز در ناحیه های مختلف افزایش یافته است. این می تواند به تشکیل سطوح جدید انرژی آلایش آهن و آلومینیوم در بین گاف نواری TiO_2 نسبت داده شود. شعاع یون های Fe^{+3}, Ti^{+4} و Al^{+3} به ترتیب 0.68 \AA ، 0.64 \AA و 0.68 \AA می باشد. شعاع یونی ناخالصی آهن به شعاع یونی تیتانیوم نزدیک است و شعاع یونی آلومینیوم مشابه تیتانیوم می باشد و هنگام قرار گرفتن آنها بجای تیتانیوم نظم شبکه بلوری به هم نمی خورد. تیتانیوم چهار ظرفیتی و آلومینیوم و آهن سه ظرفیتی هستند و آلایش از نوع P می شود که چون مقدار آلایش کم است ممکن است تاثیری بر نوع n و p بودن ذرات سنتز شده نداشته باشند. نوع n و p بودن TiO_2 و مقدار حامل ها با آزمایش اثر هال مشخص می شود. آلایش دهنده ها، درتهی جاهای اکسیژن وارد می شوند [۲] و جای خالی آنها را اشغال می کنند. در اثر آلایش، الکترون های اضافی در ساختار وارد نمی شوند بلکه تله های گیراندازی الکترون، کاهش می یابد و در نتیجه ترابری الکترون بهتر صورت می گیرد و جریان الکتریکی افزایش می یابد. بنابراین استفاده از دی اکسید تیتانیوم آلایش یافته باعث بالا رفتن بازدهی در سلول های خورشیدی می شود. اینکه کدامیک از مواد برای استفاده در آلایش TiO_2 سلول خورشیدی مناسب تر است، با تجربه بدست می آید و با توجه به کارهای قبلی [14] و [5] که بیشترین بازده سلول خورشیدی پروسکایت آلایش یافته با آهن و آلومینیوم را با حدود یک درصد مولی آلایش بدست آورده اند، در این پژوهش آنها با هم مقایسه می شوند. با توجه به اینکه برای آنالیزهای مختلف سلول های زیادی نیاز می باشد، آلایش با درصدهای مختلف و برای عناصر مختلف کار را پیچیده می کند و بنابراین از این امر اجتناب شد.

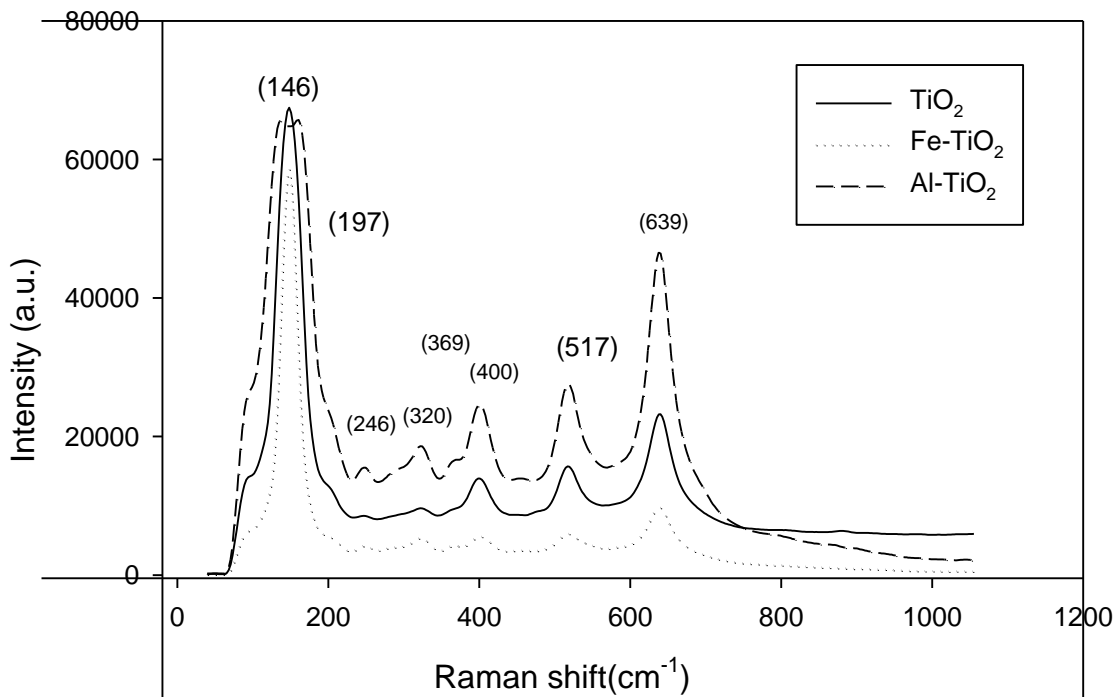


شکل (۴-۷) نمودار تاوک برای نمونه های خالص TiO_2 و آلیش یافته با آهن و آلومینیوم

۴-۳-۲ طیف نگاری رامان

قله های موجود در ۱۴۴ و ۱۹۷ و ۳۹۹ و ۵۱۶ و $639\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به فاز آناتاز هستند. قله های موجود در $(369, 320, 246\text{ cm}^{-1})$ مربوط به فازهای $A1g, B1g, B2g$ بروکیت هستند که شدت آنها ضعیف است و نشانگر وجود مقدار کم فاز بروکیت در ترکیب است. در نمونه های آلیش یافته قله ها کمی جابجا شده اند که دلیلی بر حضور ناخالصی در ساختار می باشد. قله های اصلی رامان در ۱۴۴, ۳۹۴,

۵۱۶ و 637 cm^{-1} دیده می شوند که به Eg و $B1g$ و $A1g$ و Eg نامگذاری می شوند مربوط به TiO_2 آناتاز هستند. قله Eg به ارتعاشات کششی متقارن $O-Ti-O$ و قله $B1g$ بوسیله ارتعاشات خمشی متقارن $O-Ti-O$ ایجاد می شود و قله $A1g$ مربوط به ارتعاش خمشی نامتقارن $O-Ti-O$ می باشد.



شکل ۴-۸ طیف رامان نمونه های خالص TiO_2 و آرایش یافته با آهن و آلومینیوم

۳-۳-۴ آنالیز ساختاری

آنالیز XRD اندازه و فاز ذرات بلوری را مشخص می کند. شکل (۴-۹) الگوی XRD نانوذرات TiO_2 ذاتی و آرایش یافته با آهن و آلومینیوم را نشان می دهد. قله های مشاهده شده در راستای صفحات (۱۰۱) ، (۲۰۰) و (۰۰۴) به ترتیب در زوایای 2θ $25.38/5^\circ$ و 48° مشخصه تشکیل فاز آناتاز با ساختار بلوری می باشند و قله در راستای صفحه (۱۲۱) در 30.18° مشخصه فاز بروکیت می باشد. شدت قله های صفحه های بلوری فاز آناتاز (۱۰۱) و (۲۰۰) و (۰۰۴) از بقیه قله ها بیشتر است که نشان دهنده تشکیل مقدار

بیشتر فاز آناتاز می باشد. چون مقدار آلایش کم است بلورینگی و اندازه نانو ذرات تغییرات کمی داشته اند، همچنین هیچ فاز بلوری شامل اتم های آهن و آلومینیوم در طیف دیده نمی شود. شدت قله (۱۰۱) با افزودن ناخالصی کاهش پیدا کرده که بیانگر این است که احتمالاً ناخالصی مانع رشد بلوری شده است و قله (۱۲۱) کمی افزایش داشته که نشان می دهد فاز بروکیت مقدار کمی افزایش یافته است. الگوی پراش پرتو X پودر بدست آمده از مرحله اول سنتز که هنوز مرحله آبی - گرمایی روی آن اعمال نشده است نیز دارای ساختار بلوری می باشد و با اعمال این مرحله فقط درصد آناتاز کمی افزایش داشته و درصد بروکیت کمی کاهش داشته است که می توان نتیجه گرفت مرحله اول سنتز برای بدست آوردن نانو پودر دی اکسید تیتانیوم با فاز آناتاز کافی است و این موضوع باعث صرفه جویی در وقت و هزینه سنتز می شود، ولی برای آلایش عناصر ناگزیر از انجام مرحله دوم سنتز می باشیم. با استفاده از رابطه شرر، میانگین اندازه گرد شده بلورک های پودر دی اکسیدتیتانیوم آمورف $8nm$ و دی اکسیدتیتانیوم آناتاز $9/5 nm$ و آلایش یافته با آهن $10 nm$ و آلایش یافته با آلومینیوم $11 nm$ بدست آمده است که نشان می دهد با آلایش، اندازه بلورک ها افزایش کمی داشته است. اندازه گیری نسبت به قله مربوط به صفحه (۱۰۱) انجام شده است که بیشترین شدت را دارد و مشخصه فاز آناتاز است شکل (۴-۹). پارامتر های شبکه نیز موفقیت آمیز بودن رشد دی اکسید تیتانیوم در فازهای مربوطه را تایید می کند جدول (۴-۲).

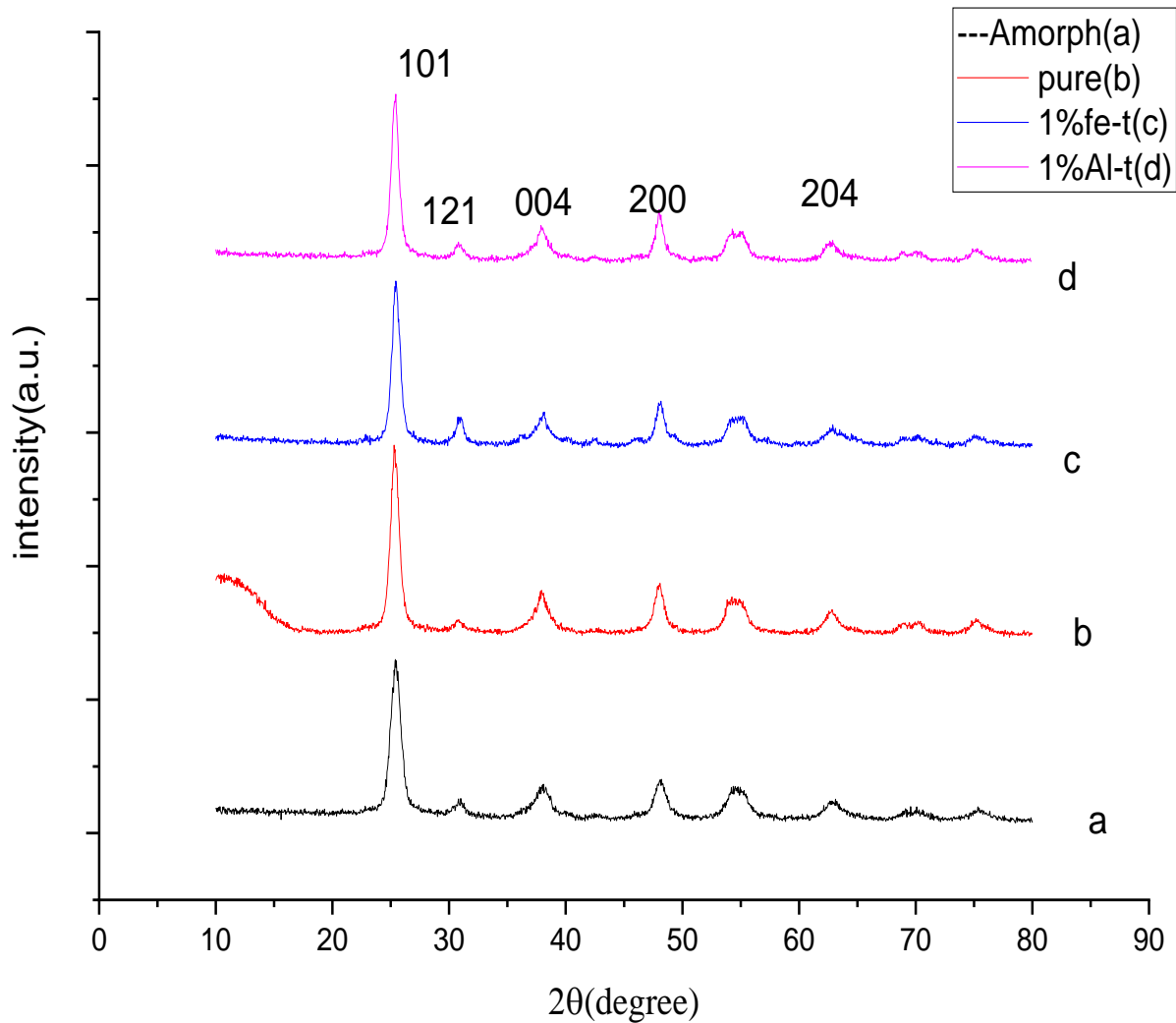
جدول ۴-۲ پارامتر های شبکه ای نانوپودر های سنتز شده TiO_2

فاز	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
آناتاز	۳/۷۸۵۲	۳/۷۸۵۲	۹/۵۱۳۹
بروکیت	۵/۴۵۵۸	۹/۱۸۱۹	۵/۱۴۲۹
روتایل	۴/۵۹۳۳	۴/۵۹۳۳	۲/۹۵۹۲

در جدول (۳-۴) مقادیر فازهای مختلف آناتاز و بروکیت در سنتزهای متفاوت نشان داده شده است که نشان می‌دهد در مرحله اول سنتز درصد بالایی از پودر، دارای فاز آناتاز می‌باشد و با انجام مرحله دوم سنتز درصد فاز آناتاز کمی افزایش یافته و با وارد کردن ناخالصی کاهش پیدا کرده است. انجام کار سرد و تغییر شکل پلاستیکی بر روی فلزات، منجر به تغییر محسوس در پهنای خطوط پراش پرتو ایکس می‌شود. بخشی از تغییر شکل قله، مربوط به ریز شدن دانه‌ها و بخشی دیگر مربوط به افزایش کرنش شبکه می‌باشد.

جدول ۳-۴ درصد فازهای مختلف بلورهای سنتز شده

ماده	آناتاز %	بروکیت %
TiO_2 آمورف	۸۴/۸۴	۷/۹۹
TiO_2	۸۹/۱۶	۴/۴۵
$Fe-TiO_2$	۸۷/۷۰	۱۵/۲۰
$Al-TiO_2$	۸۸/۴۵	۸/۷۰

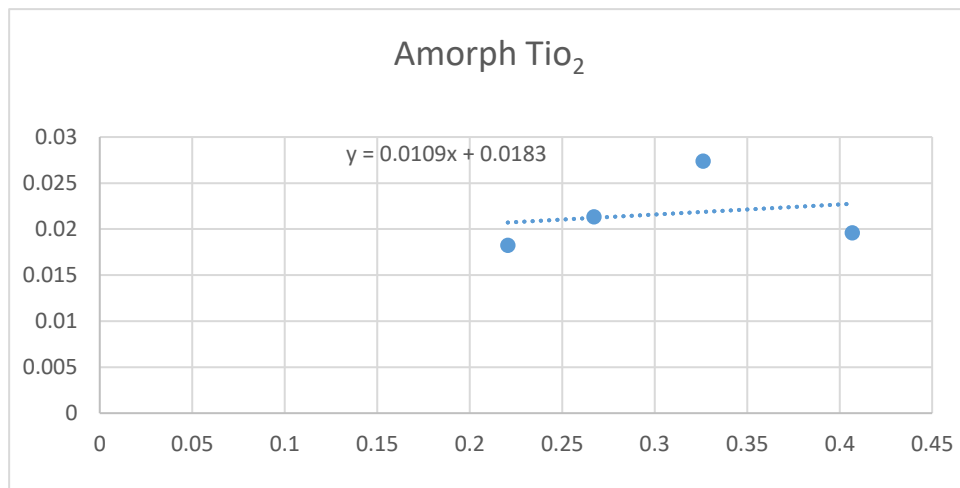


شکل ۴-۹ طیف XRD نمونه های TiO_2 (a) آمورف و (b) خالص و (c) آلیایش یافته با آهن و (d) آلومینیوم

با استفاده از رابطه ی ویلیامسون- هال و الگوی پراش پرتوی X ، اگر داده های مربوط به $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ برای چندین پیک در الگوی پراش پرتو ایکس در زوایای مختلف، رسم شود بایستی بر روی یک خط راست واقع شوند که از روی شیب آن می توان کرنش و از روی عرض از مبدا می توان اندازه دانه (d) را تعیین کرد. محاسبات مربوط به دانه های با فاز آناتاز پودر اولیه با استفاده از داده های جدول (۴-۴) و رسم نمودار شکل (۴-۱۰) با روش ویلیامسون انجام شده است که در آن اندازه تقریبی ذرات $7/58$ نانومتر و کرنش شبکه $0/00915$ به دست آمد.

جدول ۴-۴ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آاناتاز پودر اولیه، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم برای چهار قله اول

اندیس میلر	2θ	b	β	$\text{Sin}\theta$	$\beta\text{cos}\theta$
۱۰۱	۲۵/۴۸	۰/۴۵۵	۰/۰۱۸۷	۰/۲۲	۰/۰۱۸
۱۲۱	۳۰/۹۹	۰/۵۳۸	۰/۰۲۲۱	۰/۲۶	۰/۰۲۱
۰۰۴	۳۸/۰۷	۰/۷۰۵	۰/۰۲۸۹	۰/۳۲	۰/۰۲۷
۲۰۰	۴۸/۰۱	۰/۵۲۱	۰/۰۲۱۴	۰/۴۰	۰/۰۱۹

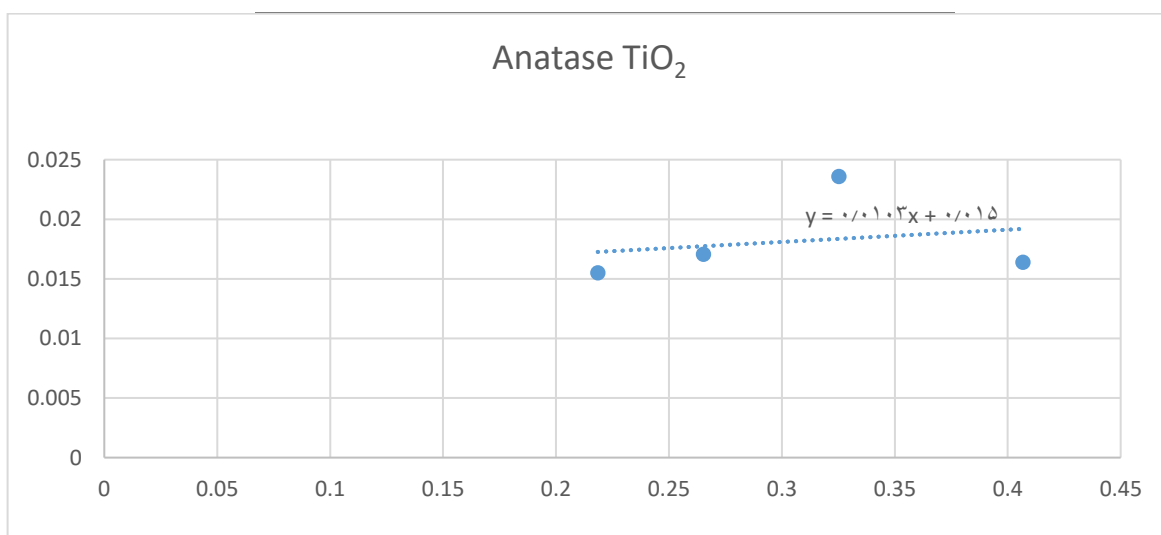


شکل ۴-۱۰ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آاناتاز اولیه با استفاده از چهار قله اول

برای پودر آاناتاز سنتز شده به روش آبی-گرمایی با استفاده از داده های جدول (۴-۵) و رسم نمودار شکل (۴-۱۱) محاسبات به روش بالا انجام شده است که اندازه تقریبی ذرات ۹/۲۴ نانومتر و کرنش مساوی ۰/۰۰۵۱ بدست آمد که نشان می دهد پس از عملیات آبی - گرمایی اندازه بلورک ها اندکی افزایش و کرنش کاهش داشته است.

جدول ۴-۵ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آناتاز، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم برای چهار قله اول

اندیس میلر	2θ	b	β	$\sin\theta$	$\beta\cos\theta$
۱۰۱	۲۵/۲۳	۰/۳۸۶۳	۰/۰۱۵۸	۰/۲۱	۰/۰۱۵۴
۱۲۱	۳۰/۷۷	۰/۴۳۰۷	۰/۰۱۷۷	۰/۲۶	۰/۰۱۷۰
۰۰۴	۳۷/۹۶	۰/۶۰۷۳	۰/۰۲۴۹	۰/۳۲	۰/۰۲۳۶
۲۰۰	۴۷/۹۹	۰/۴۳۶۳	۰/۰۱۷۹	۰/۴۰	۰/۰۱۶۳



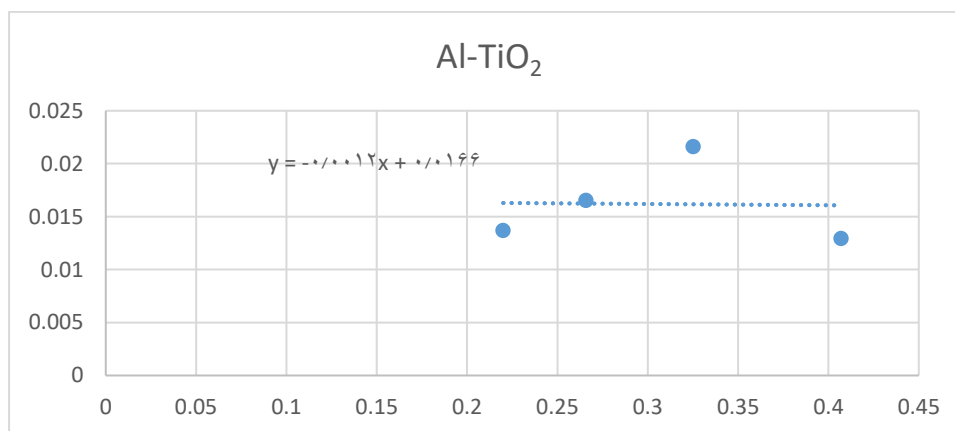
شکل ۴-۱۱ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آناتاز با استفاده از چهار قله اول

برای پودر آناتاز سنتز شده به روش آبی-گرمایی و آلیش یافته با آلومینیوم با استفاده از داده های جدول (۴-۵) و رسم نمودار شکل (۴-۱۱) محاسبات به روش بالا انجام شده است که اندازه ذرات ۸/۳۵ نانومتر و کرنش ۰/۰۰۰۶ بدست آمد. که نشان می دهد پس از عملیات آبی - گرمایی و آلیش با آلومینیوم اندازه بلورک ها اندکی افزایش و کرنش کاهش داشته است.

جدول ۴-۶ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آاناتاز، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم برای چهار قله اول برای آرایش

آلومینیوم

اندیس میلر	2θ	b	β	$\text{Sin}\theta$	$\beta\text{cos}\theta$
۱۰۱	۲۵/۴۱	۰/۳۴۱۳	۰/۰۱۴	۰/۲۱	۰/۰۱۳۶
۱۲۱	۳۰/۸۲	۰/۴۱۷۵	۰/۰۱۷	۰/۲۶	۰/۰۱۶۵
۰۰۴	۳۷/۹۵	۰/۵۵۶۰	۰/۰۲۲	۰/۳۲	۰/۰۲۱۶
۲۰۰	۴۸/۰۳	۰/۳۴۴۵	۰/۰۱۴	۰/۴۰	۰/۰۱۲۹



شکل ۴-۱۲ نمودار محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آاناتاز برای آرایش آلومینیوم

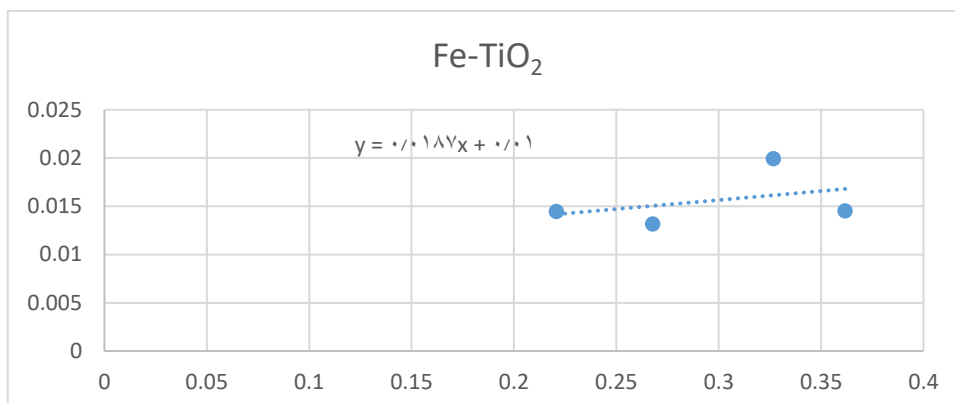
با استفاده از چهار قله اول

برای پودر آاناتاز سنتز شده به روش آبی-گرمایی و آرایش داده شده با آهن با استفاده از داده های جدول (۴-۷) و رسم نمودار شکل (۴-۱۳) محاسبات به روش بالا انجام شده است که برای چهار قله اول اندازه

ذرات ۷/۲۸ نانومتر و کرنش ۰/۰۰۸۵ به دست آمده نشان می دهد پس از عملیات آبی - گرمایی و آرایش با آهن اندازه بلورک ها و کرنش اندکی کاهش داشته است.

جدول ۴-۷ مقادیر زاویه ی قله پراش در فاز آناتاز، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم برای پنج قله اول برای آرایش برای آرایش با آهن

اندیس میلر	2θ	B	β	$\sin\theta$	$\beta\cos\theta$
۱۰۱	۲۵/۵۱	۰/۳۶۰	۰/۰۱۴۸	۰/۲۲	۰/۰۱۴۴
۱۲۱	۳۱/۰۷	۰/۳۳۲	۰/۰۱۳۶	۰/۲۶	۰/۰۱۳۱
۰۰۴	۳۸/۱۳	۰/۵۱۳	۰/۰۲۱۱	۰/۳۲	۰/۰۱۹۹
۲۲۱	۴۲/۴۱	۰/۲۱۸	۰/۰۰۸۹	۰/۳۶	۰/۰۰۸۲
۲۳۱	۴۸/۰۸	۰/۳۷۹	۰/۰۱۵۶	۰/۴۰	۰/۰۱۴۲



شکل ۴-۱۳ محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه دی اکسید تیتانیوم آناتاز برای آرایش آهن

با استفاده از چهار قله اول

اندازه ذرات سنتز شده از این روش کمتر از 10 nm می باشد و بنابراین رفتار محدودیت کوانتومی از خود نشان می دهند و این امر بزرگ تر شدن گاف نواری ذرات سنتز شده در این مرحله را توجیه می کند.

محاسبات نشان می دهد که اندازه بلورک های دی اکسید تیتانیوم آمورف بعد از اعمال سنتز آبی - گرمایی افزایش داشته که بیانگر افزایش فاز آناتاز می باشد.

جدول ۴-۸ مقایسه ویژگی های ذرات سنتز شده

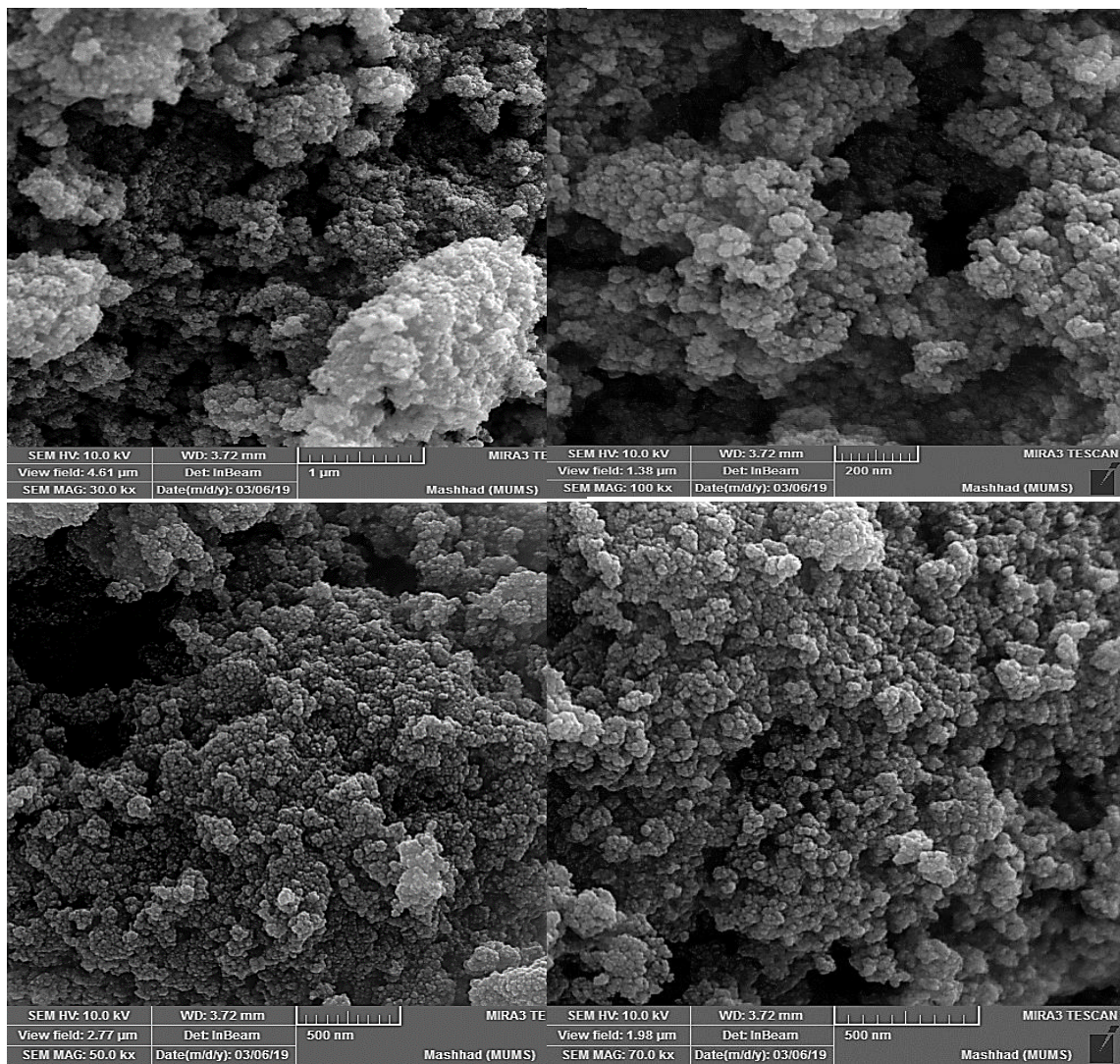
نام ذره	روش سنتز	درصد ناخالصی	<i>FWHM</i>	اندازه ذره (nm)	اندازه ذره (nm)	فاز بلوری	گاف نواری (ev)	درصد اتمی ناخالصی
<i>TiO₂</i>	هیدروترمال	۰	۰/۰۰۷	۲۰	۲۲/۷	روتایل	۳/۰۶	۰
<i>TiO₂</i>	هیدروترمال بهبود یافته	۰	۰/۸۶۸	۹/۵	۹/۲۴	آناتاز	۳/۲	۰
<i>TiO₂</i>	هیدروترمال بهبود یافته	۰	۰/۹۹۵	۸	۷/۵۸	آمورف		۰
<i>Fe-TiO₂</i>	هیدروترمال بهبود یافته	۱٪ مولی	۱/۸۰۸	۱۰	۷/۲۸	آناتاز	۳	۰/۲۲
<i>Al-TiO₂</i>	هیدروترمال بهبود یافته	۱٪ مولی	۰/۷۲۹	۱۱	۸/۳۵	آناتاز	۲/۸۵	۰/۳۶

پس از آرایش با آهن اندازه بلورک ها اندکی کوچکتر شده است و تقریباً یکسان است که احتمالاً بخاطر یکی بودن شعاع های یونی Ti^{4+} و Fe^{3+} می باشد و پس از آرایش با آلومینیوم اندازه بلورک افزایش

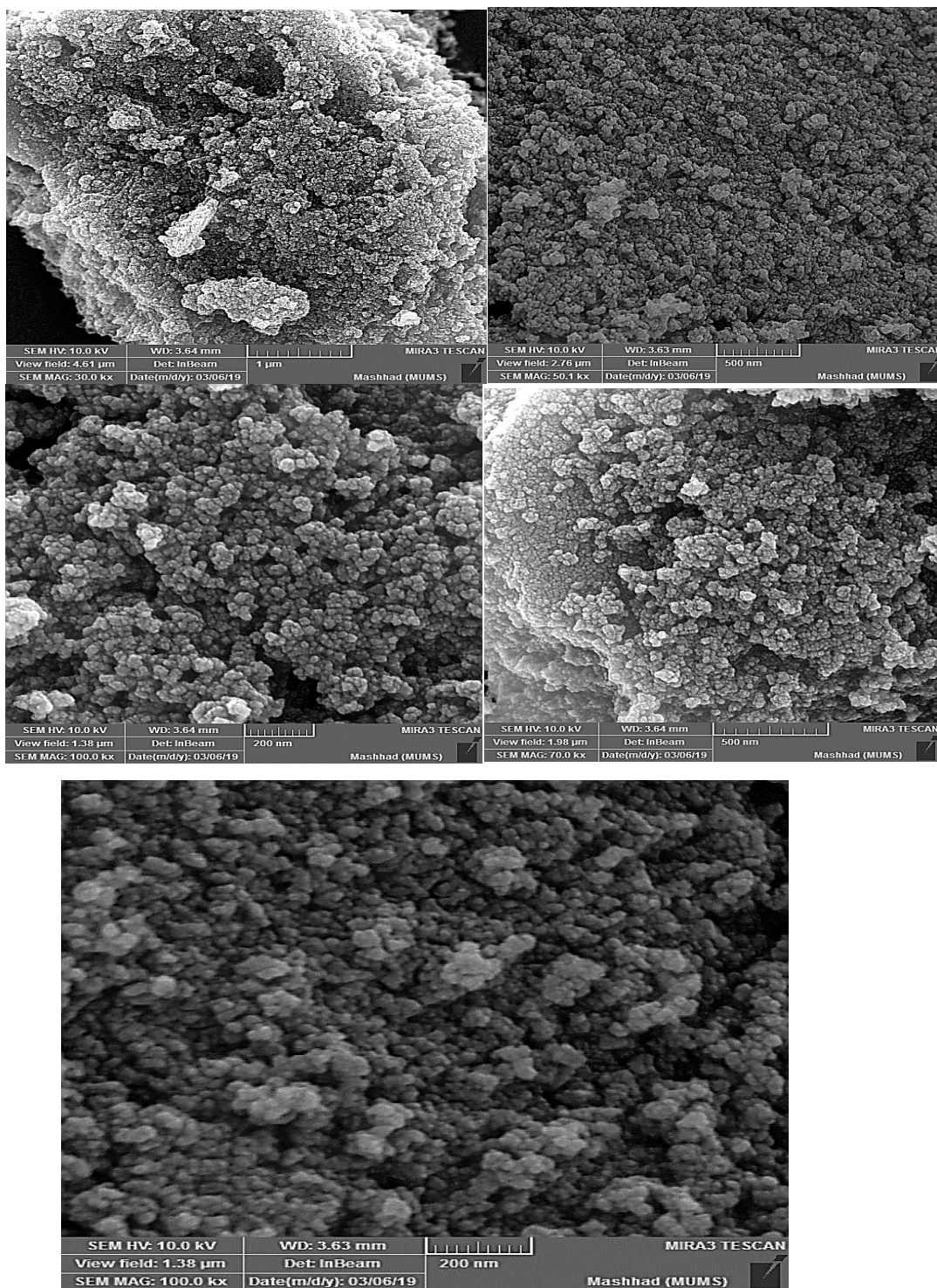
پیدا کرده است که می توان آن را به بزرگتر بودن شعاع یونی Al^{3+} از Ti^{4+} نسبت داد. جابجایی در قله دارای شدت بیشینه (۱۰۱) پراش پرتو X نمونه ها از ۲۵/۴۳۷ آمورف به ۲۵/۳۳۳ برای دی اکسید تیتانیوم آنا تا ز و ۲۵/۴۳۸ برای آرایش با آهن به ۲۵/۳۴۸ برای آرایش با آلومینیوم با تمام پهنا در نصف بیشینه به ترتیب برابر با ۰/۹۹۵ ، ۰/۸۶۸ ، ۰/۸۰۸ ، ۰/۷۲۹ وجود دارد که طبق فرمول شرر با کاهش پهنای نیمه بیشینه اندازه ذرات افزایش یافته است و با محاسبات روش ویلیامسون - هال مطابقت دارد.

۴-۳-۴ آنالیز ریخت شناسی

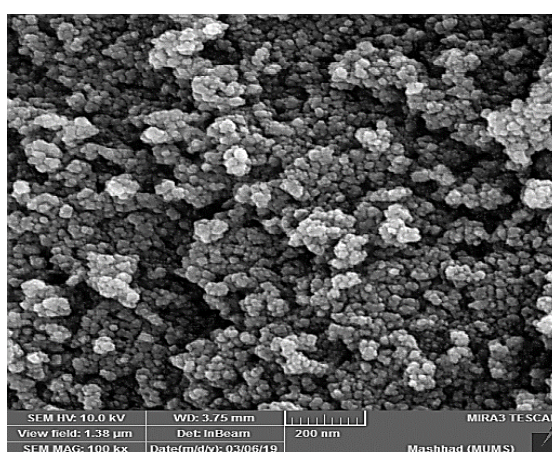
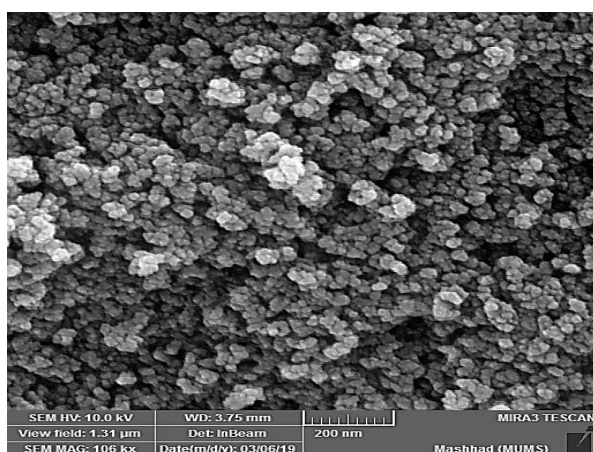
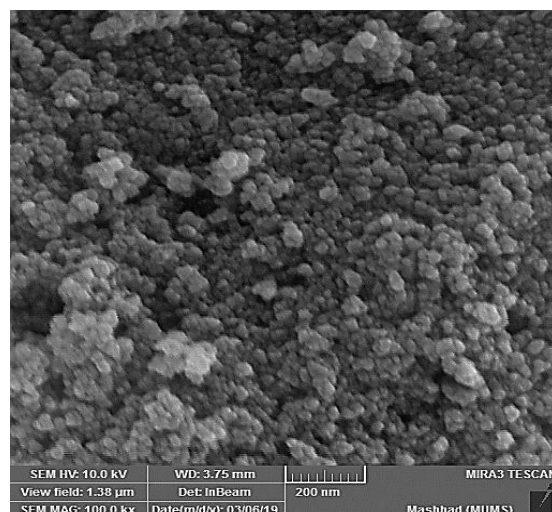
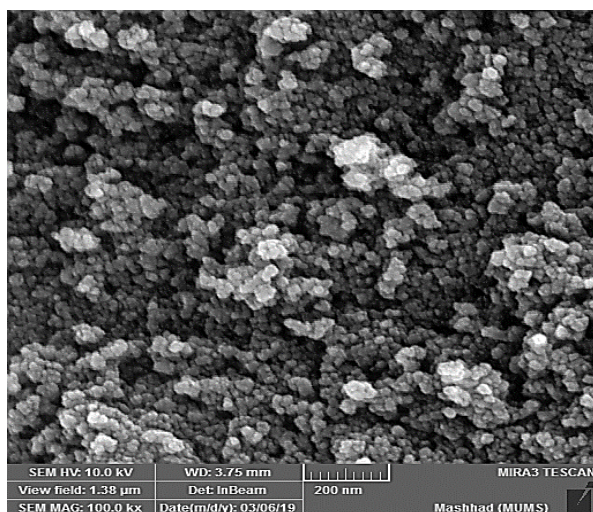
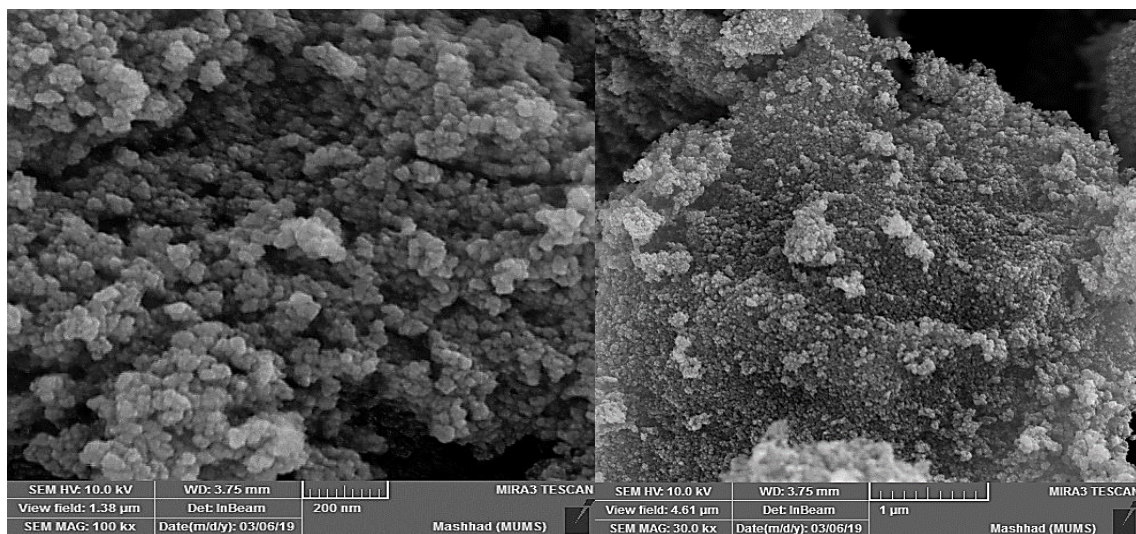
برای مشاهده شکل و اندازه ظاهری و درصد عناصر پودر نانوذرات از آنالیز $FESEM-EDAX$ توسط دستگاه موجود در پژوهشکده بوعلی مشهد استفاده شد. آنالیز با ولتاژ شتابدهنده 20 kV و جریان باریکه 1 nA صورت گرفته است. همانطور که در شکل دیده می شوند عکس ها نمایانگر اندازه های بسیار ریز و شکل تقریباً کلوخه ای ذرات هستند و ذرات به شکل کروی خیلی شبیه هستند. با ایجاد آرایش کلوخه ها منظم تر و بزرگتر شده اند و این باعث می شود تا تخلخل کافی داشته باشند و نفوذ پروسکایت در منافذ TiO_2 افزایش یابد و در نتیجه انتقال و استخراج الکترون ها بهتر صورت بگیرد.



شکل ۴-۱۴ تصاویر FESEM برای دی اکسید تیتانیوم خالص



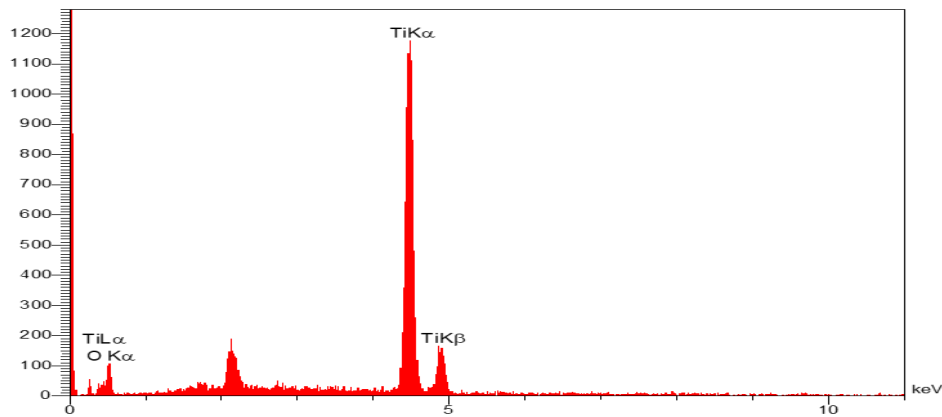
شکل ۴-۱۵ تصاویر FESEM مربوط به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آرایش یافته با آلومینیوم



شکل ۴-۱۶ تصاویر FESEM مربوط به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آهن

۴-۳-۵ آنالیز عنصری

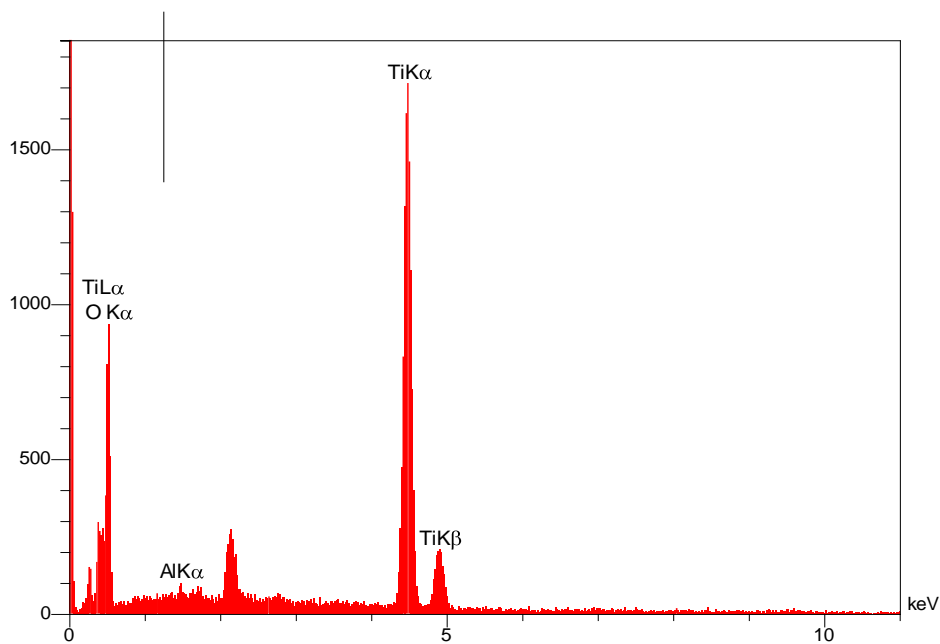
مشخصه یابی عنصری برای ترکیبات سنتز شده انجام شد و نمودارهای آنالیز عنصری و جداول درصد عناصر دی اکسید تیتانیوم خالص مطابق شکل (۴-۱۷) که در آنها حضور عنصر تیتانیوم و اکسیژن تایید شده است و جدول (۴-۹)، آرایش یافته با آهن مطابق شکل (۴-۱۸) و جدول (۴-۱۰) که در آنها حضور عنصر تیتانیوم و اکسیژن و آهن تایید شده است و آرایش یافته با آلومینیوم مطابق شکل (۴-۱۹) و جدول (۴-۱۱) که در آنها حضور عنصر تیتانیوم و اکسیژن و آلومینیوم تایید شده است، در زیر آمده است.



شکل ۴-۱۷ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم خالص

جدول ۴-۹ درصد وزنی و اتمی در آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم خالص

<i>Elt</i>	<i>Line</i>	<i>Int</i>	<i>Error</i>	<i>W%</i>	<i>A%</i>
O	<i>Ka</i>	9.1	4.5593	37.63	64.37
Ti	<i>Ka</i>	246.7	0.9706	62.37	35.63
				100.00	100.00

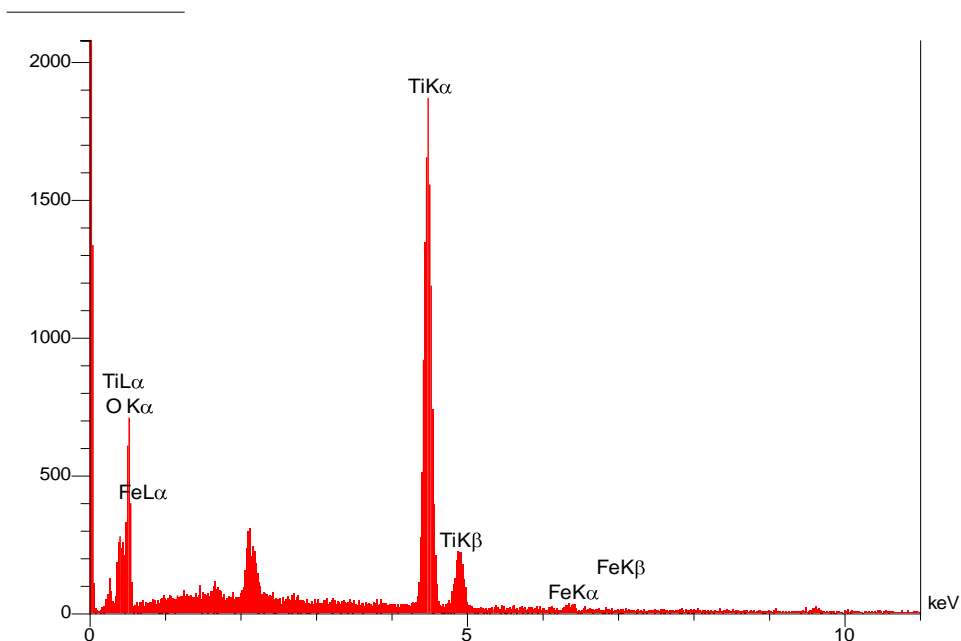


شکل ۴-۱۸ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آلومینیوم

جدول ۴-۱۰ درصد وزنی و اتمی آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آلیش یافته با آلومینیوم

<i>Elt</i>	<i>Line</i>	<i>Int</i>	<i>Error</i>	<i>W%</i>	<i>A%</i>
O	<i>Ka</i>	79.8	32.7054	66.73	85.59
Al	<i>Ka</i>	5.7	3.5095	0.48	0.36
Ti	<i>Ka</i>	342.2	0.6181	32.79	14.05
				100.00	100.00

شکل ۴-۱۹ آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آرایش یافته با آهن



جدول ۴-۱۱ درصد اتمی و وزنی آنالیز EDAX دی اکسید تیتانیوم آرایش یافته با آهن

<i>Elt</i>	<i>Line</i>	<i>Int</i>	<i>Error</i>	<i>W%</i>	<i>A%</i>
O	<i>Ka</i>	63.9	18.9048	62.88	83.56
Ti	<i>Ka</i>	359.2	0.8319	36.54	16.22
Fe	<i>Ka</i>	3.3	0.3565	0.58	0.22
				100.00	100.00

بررسی و مقایسه نتایج EDAX با پودر استاندارد P ۲۵ که در آن مقدار *Ti* مقدار ۰.۲۳/۰.۲٪ و *O* مقدار ۷۶/۹۸٪ دارد نشان می دهد که پس از آرایش میزان انحراف نسبت درصد اتمی *O* و *Ti* کمتر شده است جدول

(۴-۹). نسبت اتمی O و Ti در نمونه بدون آلاینش تقریباً ۱ به ۲ می باشد ولی در نمونه آلاینش یافته این نسبت تغییر پیدا کرده است. مقدار اکسیژن در نمونه های آلاینش یافته افزایش یافته است که ممکن است مطابق رابطه های (۳-۴) و (۴-۴) به دلیل تابش فوتون به سطح بلور و تشکیل الکترون و حفره و در نتیجه آویزان شدن مولکول های O_2^- سرگردان به سطح بلورک باشد. یا اینکه مطابق کارهای قبلی اکسید فلزات روی سطوح تشکیل شده باشد و درصد اکسیژن را افزایش دهد [۳۳]. یا ممکن است میزان خلا دستگاه کافی نبوده و چون اکسیژن به صورت گاز در محیط وجود دارد دقت اندازه گیری پایین می آید. از پودرهای استفاده شده در این قسمت قبلاً آنالیز XRD گرفته شده بود و این عامل نیز می تواند باعث اکسید شدن مواد و افزایش مقدار اکسیژن شده باشد [34].



جدول ۴-۱۲ مقایسه درصد اتمی عناصر O و Ti در ترکیبات TiO_2

عنصر	O%	Ti%	درصد انحراف O
پودر استاندارد	۷۶,۹۸	۲۳,۰۲	۰
TiO_2	۶۴,۳۷	۳۵,۶۳	-۱۷
$Al-TiO_2$	۸۵,۵۹	۱۴,۰۵	+۱۱
$Fe-TiO_2$	۸۳,۵۶	۱۶,۲۲	+۸

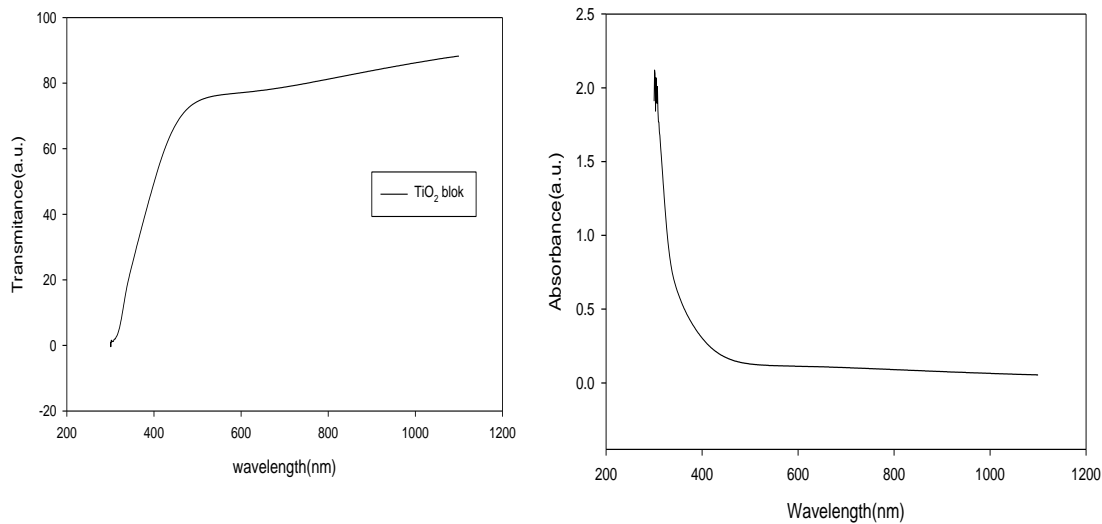
۴-۴ ساخت سلول

روش لایه نشانی مورد استفاده در ساخت سلول خورشیدی، لایه نشانی چرخشی است. در این نوع لایه نشانی، غلظت محلول، سرعت لایه نشانی، و مدت چرخش از عوامل مهم تاثیرگذار بر ضخامت لایه هستند و باید برای هر لایه با تجربه به دست آیند. ضخامت های مناسب رایج برای TiO_2 فشرده حدود 50 nm و برای TiO_2 متخلخل حدود 200 nm و برای لایه پروسکایت حدود 400 nm می باشند.

برای ساخت سلول ابتدا FTO با مقاومت تقریبی $40\ \Omega / \square$ با ابعاد $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ و ضخامت $3\ \mu\text{m}$ را انتخاب کرده و در اندازه های $1/4\text{ cm} \times 1/3\text{ cm}$ برش داده شد. سپس روی FTO ها را با چسب اسکاچ پوشانده شد بطوریکه حدود 3 mm از FTO آزاد بماند. سپس مقداری پودر زینک روی FTO پاشیده شد و محلول رقیق شده هیدروکلریک اسید با آب با نسبت ۱:۳ روی آن ریخته شد. به کمک یک مسواک نرم یا گوش پاک کن FTO پاک شد و این قسمت تا انتهای کار برای لایه های بعدی پاک می شود و در انتها لایه طلا روی آن پوشش داده شد و از این قسمت به عنوان کاتد استفاده می شود. در انتهای لایه نشانی ها، حدود چند میلی متر از طرف مقابل اچ شده پاک شد تا به FTO برسیم و این قسمت به عنوان اتصال آند استفاده می شود. سپس مراحل شستشو ادامه داده شد. زیرلایه ها را ابتدا در $0.1\% \text{ HCl}$ مولار سپس اتانول و سپس استون و ایزوپروپانول مرک هرکدام به مدت ده دقیقه تحت التراسونیک قرار داده می شود و سپس با آب دو بار یونیزه شستشو داده شدند. زیرلایه ها را بوسیله سشوار یا آون خشک شدند. سپس زیرلایه ها را به مدت 15 min تحت تابش UV قرار داده شدند. لازم به یادآوری است که بهتر است لایه ها را قبل از هر لایه نشانی تحت تابش UV -- $Ozone$ قرار داده شوند تا آلودگی ها بخصوص احتمالا چربی ها از روی لایه پاک شوند [۳۵]. قبل از لایه نشانی FTO ها را در دمای 500°C به مدت یک ساعت قرار داده می شد.

برای لایه نشانی لایه فشرده TiO_2 ، ابتدا مقدار $369\ \mu\text{l}$ محلول $TTIP$ در $2/53\text{ ml}$ اتانول حل می شود و روی همزن مغناطیسی گذاشته می شود تا هم بخورد. سپس در یک بشر دیگر $35\ \mu\text{l}$ از $37\% \text{ HCl}$

در $2/53 \text{ ml}$ اتانول حل می شود. محلول اولی قطره به قطره به دومی اضافه می شود و مدت 30 min صبر می شود تا حل شوند، سپس محلول را از فیلتر 220 nm عبور داده می شود. $250 \mu\text{l}$ از محلول (سل بلاک) به روش چرخشی - پوششی لایه نشانی می شود. لایه سدکننده برای جلوگیری از بازگشت الکترون ها استفاده می شود. حدود $3-4 \text{ mm}$ از سمت مخالف اچ با اتانول پاک می شود. سپس زیر لایه ها را در آون در دمای 500°C به مدت یک ساعت قرار داده می شود [36]. از لایه مورد نظر طیف جذب و عبور گرفته شد و این نمودار ها با طیف های جذبی و عبوری دی اکسید تیتانیوم مطابقت می کنند و بیانگر تشکیل این ماده آمورف می باشند. شکل (4-20)



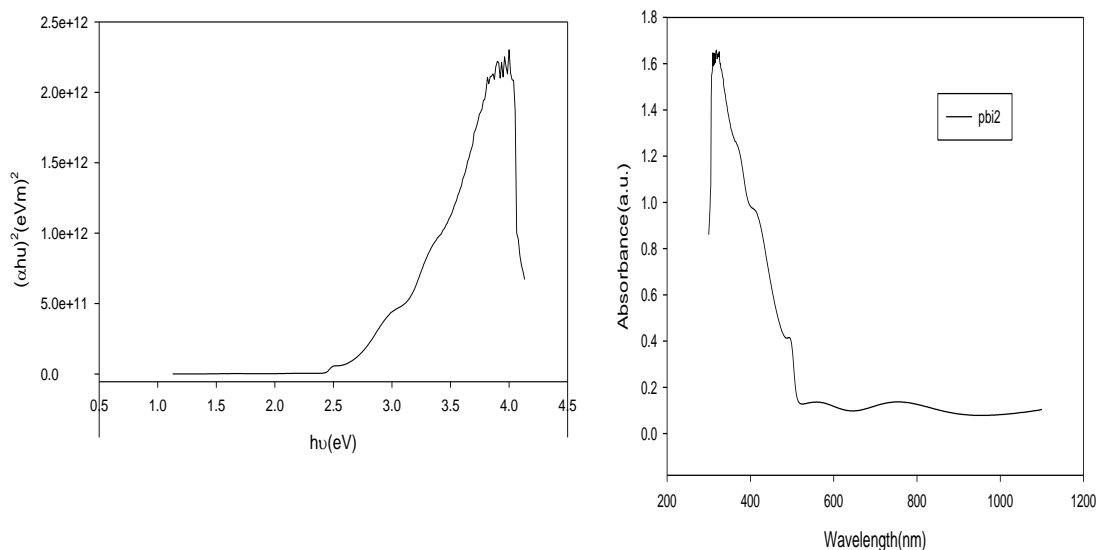
شکل 4-20 نمودار های جذب و عبور لایه TiO_2 فشرده

در ادامه لایه متخلخل TiO_2 لایه نشانی می شود. برای انجام این مرحله ابتدا محلول TiO_2 را به نسبت 15 mg/ml اتانول یا نسبت وزنی $5/5$: 1 آماده کرده و توسط همزن آن را به مدت یک شبانه روز حل کرده و حدود یک ساعت توسط التراسونیک ذرات به هم چسبیده را از هم جدا می شوند. باید دقت شود که در صورت داغ شدن ظرف آنرا از آب خارج نموده تا سرد شود. در ادامه لایه متخلخل شبیه قسمت بلاک لایه نشانی چرخشی - پوششی شده و همان قسمت قبلی پاک می شود. لازم به ذکر است که در این مرحله خمیر TiO_2 درست نشد و چون اندازه ذرات نیز کوچک بود لایه نشانی به خوبی انجام

شد ولی این امر ممکن است باعث نازک شدن لایه متخلخل TiO_2 شود و لایه نازک اثر مثبتی روی انتقال الکترون ها نداشته باشد و باعث افت عملکرد قطعه شود. از TiO_2 آرایش یافته نیز برای مقایسه با سلول های مرجع نیز استفاده شد که مواد مورد استفاده جهت آرایش آهن و آلومینیوم می باشد. محلول آنها را نیز به همان نسبت قبلی آماده کرده و از آنها برای لایه نشانی متخلخل استفاده شد.

برای لایه نشانی پروسکایت سه روش مقایسه شده اند. روش لایه نشانی پروسکایت یک عامل کلیدی برای به دست آوردن قابلیت بالا است زیرا پوشش سطحی، بلورینگی، ضخامت و کیفیت لایه مخصوصا مورفولوژی و خواص جابجایی پروسکایت را تعیین می کند. ابتدا از روش لایه نشانی دو مرحله ای چرخشی-چرخشی و سپس لایه نشانی دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری استفاده شده است و روش سوم که به لایه نشانی تک مرحله ای چرخشی معروف است [۳۷].

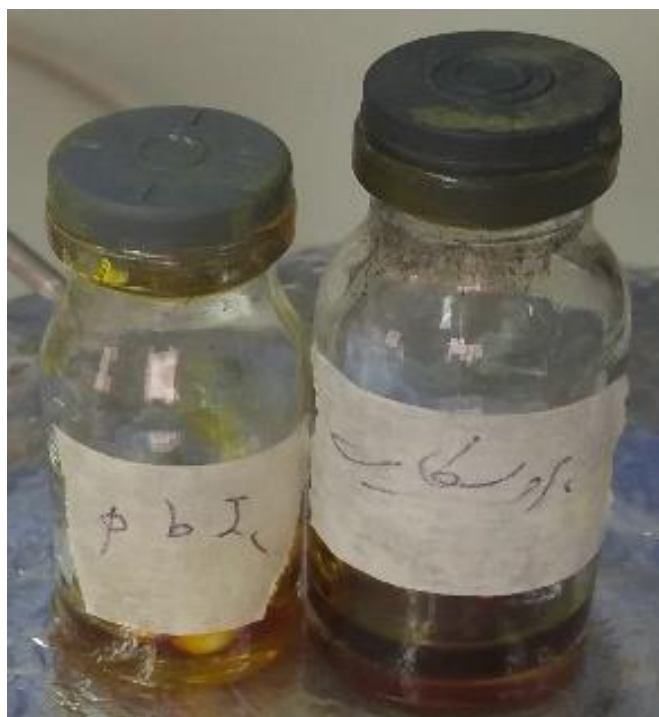
روش اول: برای انجام لایه نشانی مرحله اول ابتدا محلول PbI_2 ۱ مولار را در حلال $DMF/DMSO$ (با نسبت ۴/۱) تهیه شده و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای $180^\circ C$ حرارت داده شد. بعد از این زمان محلول زرد رنگ شفاف درست شد که برای لایه نشانی آماده می باشد و می توان از این محلول در روزهای بعدی نیز استفاده کرد، البته قبل از استفاده، مرحله حرارت دهی باید تکرار شود. نکته مهم در این روش عدم توانایی کنترل دقیق دما است که باعث می شد تا محلول به جوش آید و حتی با وجود اینکه از ورق پارافیلیم استفاده شده بود، افزایش فشار بخار محلول باعث می شد که محلول از ظرف بیرون بریزد و در این صورت مولاریته محلول به هم می ریزد و کیفیت لایه نشانی مناسب نخواهد بود. از طرف دیگر گاز هم متصاعد می شود و مضر است. از روش متداول تر استفاده شد و محلول به مدت یک شبانه روز در دمای حدود $60^\circ C$ روی همزن قرار داده شد تا خوب حل شده و مایع زرد رنگ شفاف به دست آمد شکل (۴-۲۲). سپس مقدار $50 \mu l$ از محلول را با سرعت 2000 rpm/s به مدت ۲۰ ثانیه روی زیرلایه پوشش داده شد. در این مرحله از لایه مورد نظر طیف جذبی و رامان گرفته شد [۳۸]. شکل (۴-۲۱)



شکل ۴-۲۱ نمودار طیف جذبی و تاوک لایه Pbl_2

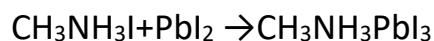
گاف نواری لایه Pbl_2 مقدار $2/3 eV$ بدست آمد که با کارهای قبلی سازگار است [۳۹]. یکی از مشکلات مشاهده شده این بود که Pbl_2 کامل در حلال حل نمی شد که این مشکل احتمالاً مربوط به ساختار ماده و یا تاثیر رطوبت می باشد. برای حل این مشکل چند راهکار مطالعه و آزمایش شد:

اولین راه حل این است که محلول در دستگاه التراسونیک گذاشته شود که باز هم مقداری از ماده حل نمی شد. خشک کردن Pbl_2 و حرارت دادن آن در دمای $200^\circ C$ درجه در خلا نیز مفید بود و باعث حل شدن بهتر می شود. حلال DMF مورد استفاده جهت تهیه محلول نیز باید بدون آب باشد. راه حل بعدی فیلتر کردن مواد است. راه حل مناسب تر که در این پایان نامه استفاده شد، این است که ابتدا Pbl_2 را در DMF حل کرده سپس محلول، از صافی عبور داده شود، ناخالصی ها را دور ریخته و مایع باقیمانده در محل بدون رطوبت خشک شود. پودر باقیمانده یدید سرب خالص است. راه حل نهایی استفاده از HCL به نسبت $0/8$ مولار به سایر مواد حل شونده است مقدار کم هیدروکلریک اسید باعث حل شدن کامل یدید سرب در حلال می شود که در بعضی مقالات از این روش استفاده شده است (۴۰).

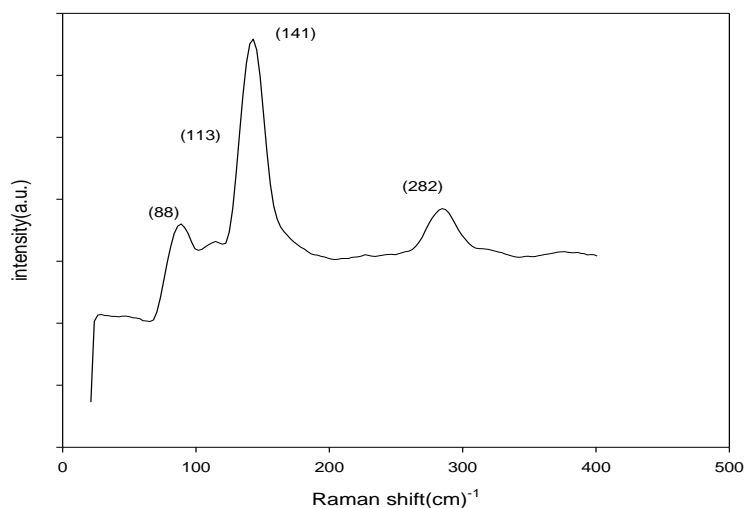
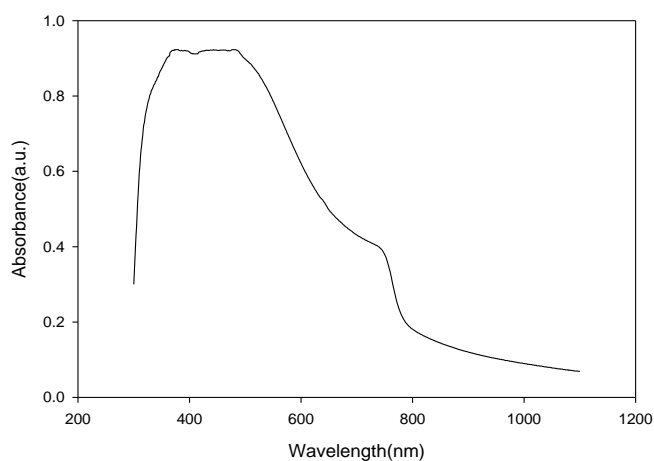


شکل (۴-۲۲) نمایی از محلول PbI_2 و پروسکایت

برای مرحله دوم محلول 30 mg/ml از MAI را در ایزوپروپانول حل کرده و برای مرحله لایه نشانی محلول و زیرلایه در دمای 60°C درجه نگه داشته شد. همدمنا نبودن باعث عدم یکنواختی لایه و گاهی تبخیر قسمتی از آن می شد. مقدار $200 \mu\text{l}$ از محلول با قطره چکان روی زیرلایه ریخته شد و چند ثانیه صبر می شد تا محلول در زیرلایه نفوذ کند. سپس دستگاه با سرعت 5000 rpm/s به مدت 30 s روشن شده و پس از اتمام چرخش روی هیتر به مدت ده دقیقه در دمای 90°C گذاشته شد تا ترکیبات آلی تبخیر شده و بلور پروسکایت به خوبی تشکیل شود (معادله ۴-۱). لایه ای به رنگ قهوه ای تیره تشکیل می شد که البته رنگ لایه پروسکایت تا حدودی به دمای هیتر بستگی داشت. گرمای طولانی مدت باعث از هم پاشیدگی پروسکایت می شود. از لایه مورد نظر طیف جذبی و رامان گرفته شد که با تجربه های قبلی در توافق است [۴۱]. همانطور که از نمودار شکل (۴-۲۳) دیده می شود لبه جذب پروسکایت در حدود 800 nm می باشد. قله های طیف رامان در 113 ، 88 ، 141 cm^{-1} مشاهده می شوند و بیانگر تشکیل پروسکایت هستند و با کارهای قبلی در توافق است [۴۲].



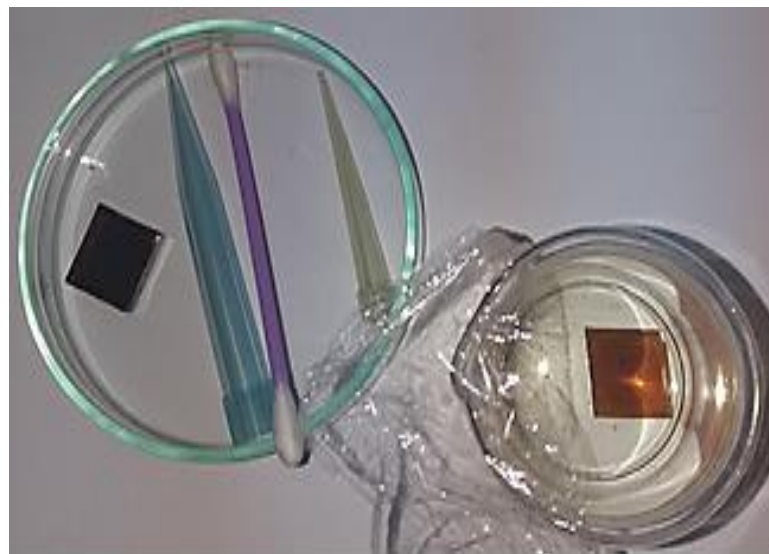
(۱-۴)



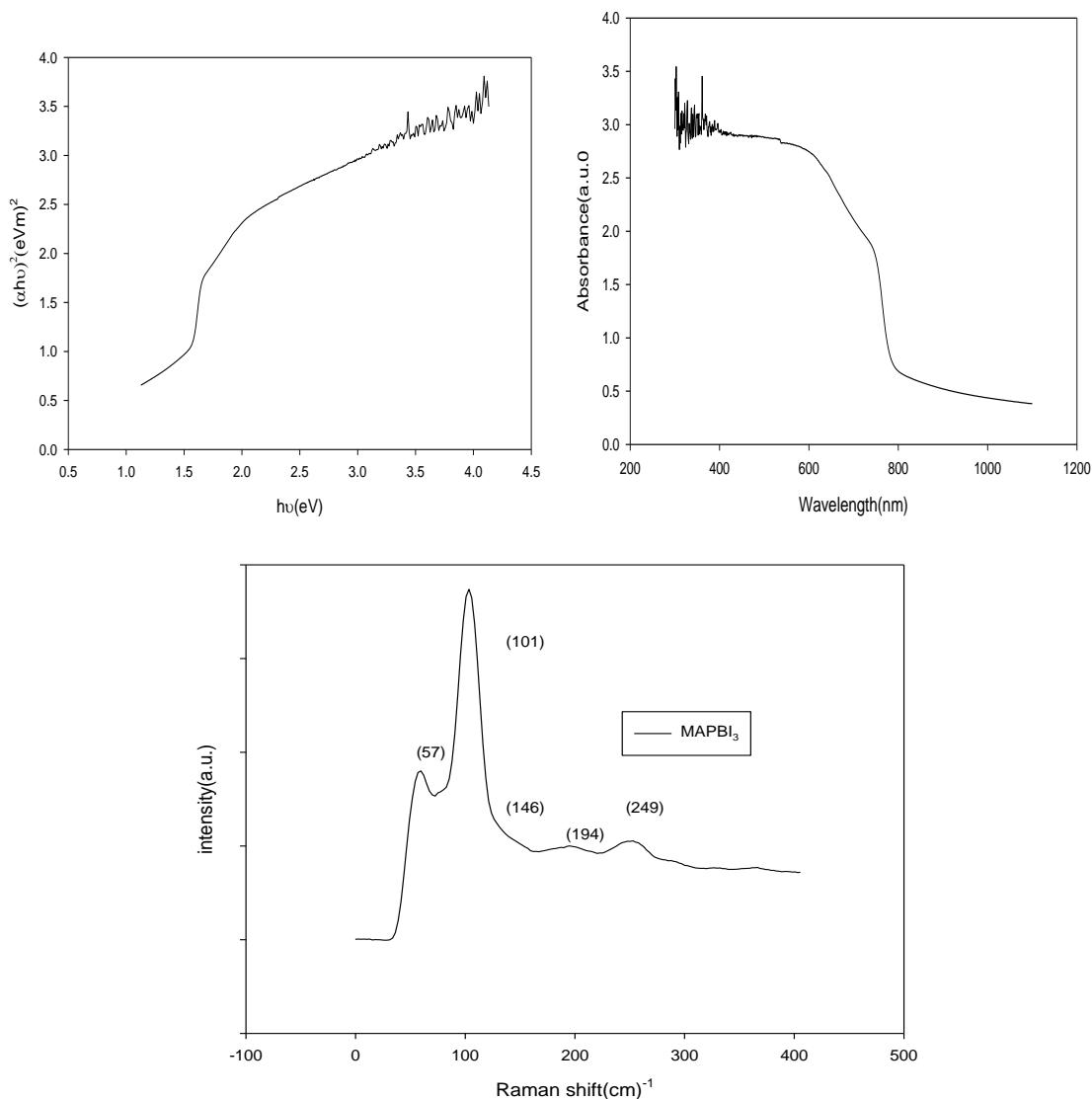
شکل ۴-۲۳ طیف جذبی و رامان لایه پروسکایت دو مرحله ای چرخشی-چرخشی

روش دوم: در این روش ابتدا 460 mg محلول یک مولار PbI_2 تهیه شد. مولاریته استفاده شده برای PbI_2 معمولاً بین $0.8/1.5$ تا $1/5$ مولار است که با توجه به شرایط تعیین می شود. حلال DMF/DMSO با نسبت $9/1$ می باشد. ابتدا لایه PbI_2 به روش لایه نشانی چرخشی در دور 5000 به مدت 20 یا 3000 دور برای 30 س لایه نشانی شد. سپس زیر لایه در دمای 100°C به مدت 15 min گذاشته شد یا بهتر است به ترتیب در دماهای 60 و 80 و 100°C هر کدام به مدت 5 min گذاشته شود. لایه زرد رنگ، براق

و صیقلی تشکیل شد که نشانگر این است که دید سرب، بلوری شده است [۴۳]. سپس زیر لایه به مدت حدود ۵ min در محلول MAI در ۲- پروپانول (حدود 10mg/ml) فرو برده شد که در اینجا مشاهده شد لایه پروسکایت تغییر رنگ می دهد و تقریباً قهوه ای شد شکل (۴-۲۴). در ادامه زیر لایه به مدت حدود ۱۰ min روی گرمکن گذاشته شد که در این قسمت لایه پروسکایت تقریباً به رنگ سیاه درمی آید. پس از تشکیل پروسکایت، لایه معمولاً یکنواخت نیست که در این صورت پیشنهاد می شود قبل از گذاشتن لایه روی هیتر توسط فشار گاز نیتروژن خشک شود. از لایه بدست آمده طیف جذبی و رامان گرفته شد که همانطور که در شکل (۴-۲۵) دیده می شود لبه جذب پروسکایت در 800 nm قرار دارد و گاف نواری $1/5\text{ eV}$ برای نمونه بدست آمد که با کارهای قبلی در توافق است.



شکل (۴-۲۴) نمایه لایه پروسکایت دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری

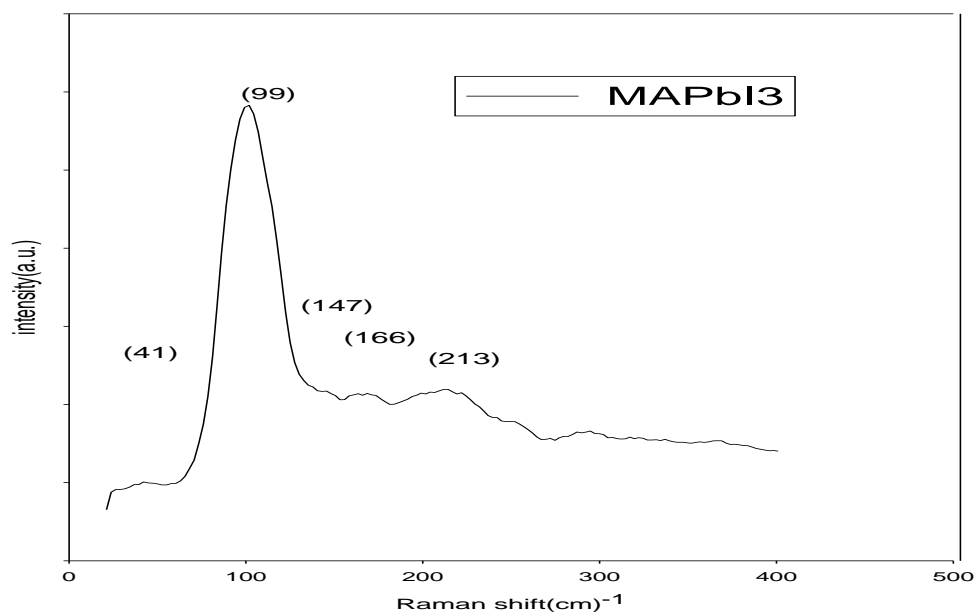
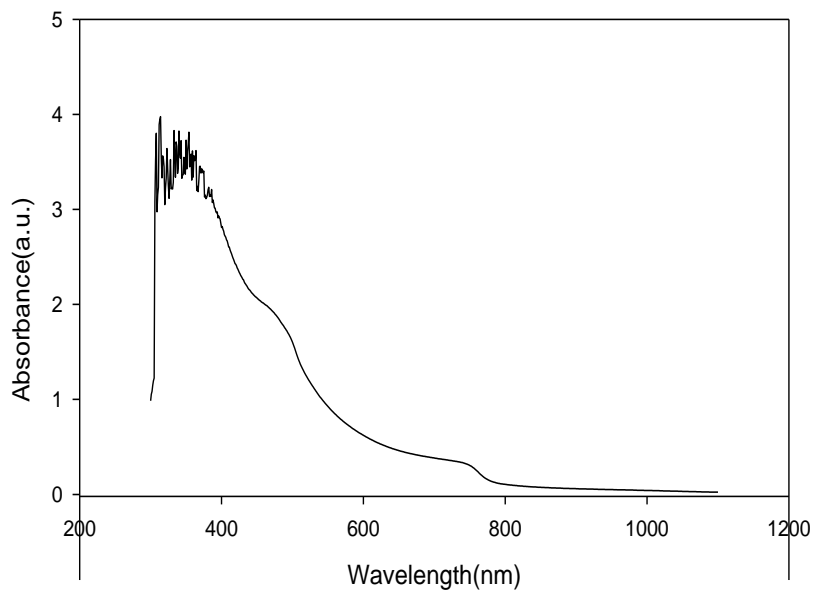


شکل ۴-۲۵ نمودارهای رامان، جذب و تاوک لایه پروسکایت دو مرحله ای چرخشی-غوطه وری

روش سوم: روش ساده برای ساخت پروسکایت عبارت است از روش تک مرحله ای که برای انجام آن ابتدا ۴۶۱ میلی گرم از PbI_2 را در یک میلی لیتر DMF ریخته شد (محلول یک مولار از آن تهیه شد). سپس ۱۵۹ mg از پودر MAI به آن اضافه شد و محلول بدست آمده روی گرمکن در دمای $60^\circ C$ قرار داده شد و صبر شد تا با کمک همزن حل شوند. محلول حاصل پروسکایت است که به رنگ زرد می باشد. برای جداسازی ذرات درشت تر محلول را از فیلتر 220 nm عبور داده می شود تا لایه ای صاف حاصل شود. هنگام لایه نشانی ماده پروسکایت و زیرلایه در دمای یکنواخت $60^\circ C$ نگهداری شدند تا

نفوذ پروسکایت در تخلخل ها بهت صورت بگیرد و تشکیل بلور بهتر انجام شود. ماده پروسکایت بدست آمده را به روش لایه نشانی چرخشی، ابتدا در دور ۲۰۰۰ به مدت ۱۰ S لایه نشانی می شود. لایه نشانی پروسکایت بالا به روش یک مرحله ای انجام، سپس بطور متوالی در دور ۴۰۰۰ به مدت ۲۰ S قرار داده می شود و در حدود ۶ ثانیه آخر آنتی سالونت^۱ (پاد حلال) کلروبنزن لایه نشانی می شود تا به تشکیل بهتر بلور کمک کند (۴۴) و (۴۵) و (۴۶). در نهایت از لایه های سنتز شده آنالیز جذب و رامان گرفته شد. شکل (۴-۲۶) قله های طیف رامان پروسکایت در ۴۱ و ۹۹ و ۱۶۶، ۱۴۷ و ۲۱۳ (cm^{-1}) مشاهده می شوند که قله های ۴۱ و ۹۹ در توافق با قله های ۴۰، (۵۴)، (۶۳)، ۷۱، ۹۴، ۱۰۸، ۱۳۵، (cm^{-1}) ۱۴۵ حاصل از کارهای تجربی قبلی است و قله های ۱۶۶، ۱۴۷ و ۲۱۳ (cm^{-1}) مربوط به کاتیون MA هستند [41,42]. از بین روش های لایه نشانی پروسکایت انجام شده روش دوم بدلیل بلوری شدن بهتر لایه و جذب مناسب برای لایه نشانی مناسب تر تشخیص داده شد و در ساخت سلول در این پایان نامه از این روش استفاده شد. در ادامه لایه انتقال دهنده حفره لایه نشانی شد که بهترین ماده جهت این قسمت اسپایرو می باشد. برای این کار ۷۲/۳ mg از اسپایرو را در یک میلی لیتر کلروبنزن حل کرده و ۵۰ μl از محلول را در دور ۵۰۰۰ و زمان ۳۰ S روی پروسکایت لایه نشانی شد و در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۰ min حرارت داده شد و مدت ۱۲ h در یک مکان تاریک گذاشته شد. البته برای افزایش عملکرد لایه بهتر است که مقدار ۲۸/۸ μl از ماده TBP از ۱۷/۵ μl از محلول LiTFSI (520mg/ml) در استونیتریل اضافه شود. برای الکتروپشتی با استفاده از ماسک یک ناحیه فعال ۱۰ mm^2 روی لایه اسپایرو ایجاد کرده و روی آن یک لایه طلا در حدود ۱۰۰ nm به روش کند و پاش نشانده می شود. شکل (۴-۲۷)

¹ Anti Solvent



شکل ۴-۲۶ نمودارهای الف) جذب و ب) رامان پروسکایت یک مرحله ای

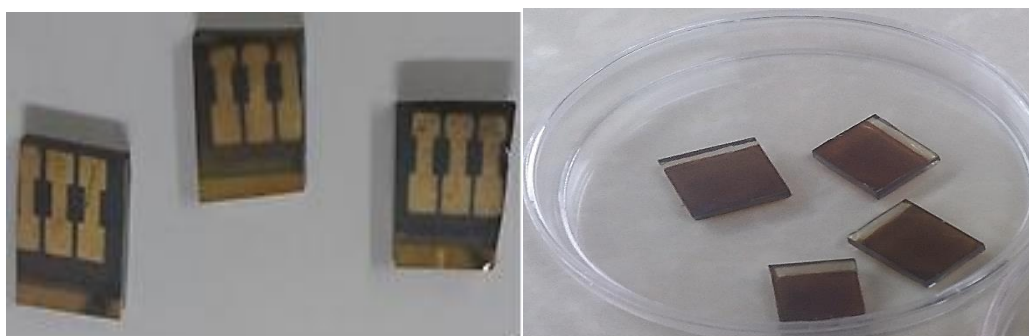
در جدول (۴-۱۳) کلیه مراحل ساخت سلول خورشیدی پروسکایت به همراه مواد شیمیایی و فرمول ماده و تجهیزات لازم برای ساخت آورده شده است.

جدول ۴-۱۳ مراحل ساخت سلول پروسکایت

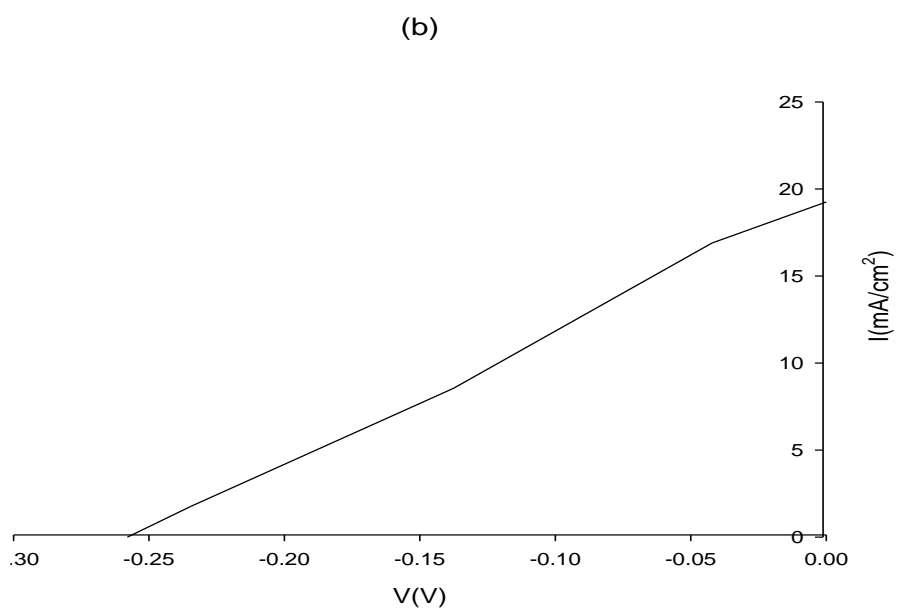
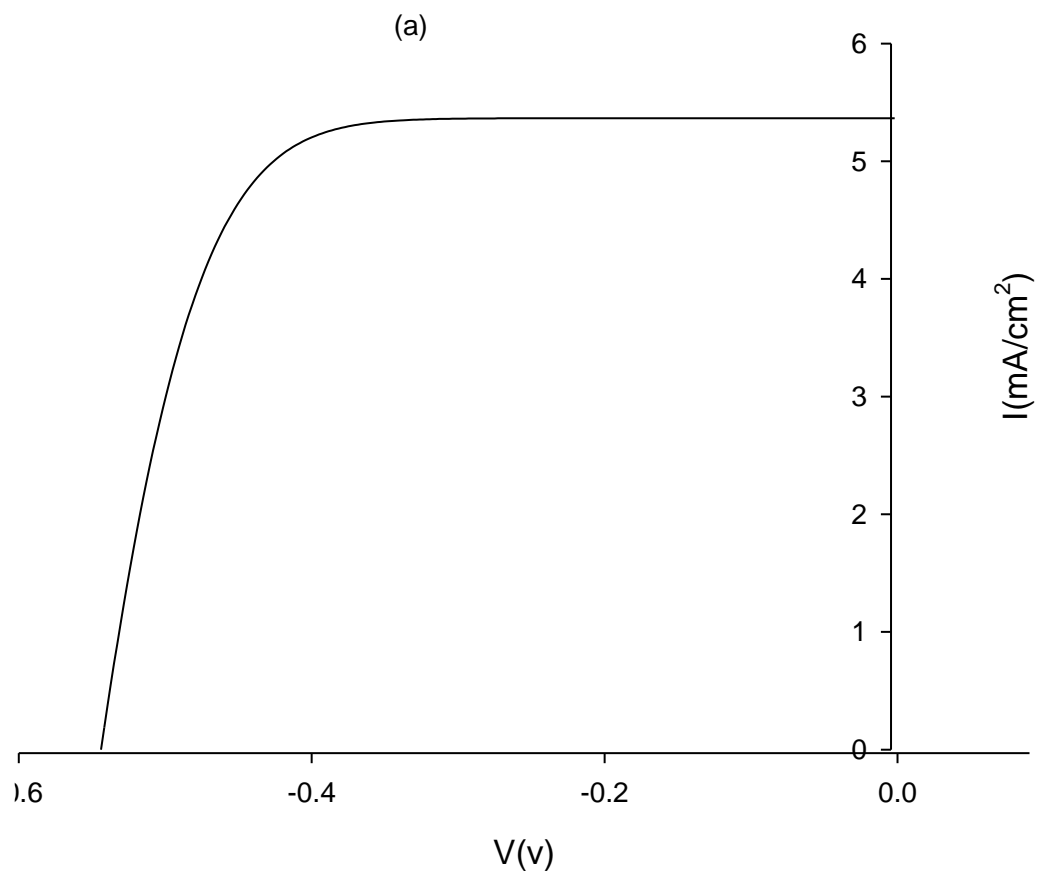
مراحل ساخت سلول پروسکایت	فرآیند	مواد شیمیایی	فرمول شیمیایی	تجهیزات
	اچ کردن	پودر زینک	Zn	گوش پاک کن
		هیدروکلریک اسید	HCl (37%)	چسب اسکاچ
		زیر لایه FTO	F:SnO ₂	
تهیه لایه فشرده ETL	تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)	هیدروکلریک اسید	HCl (37%)	همزن مغناطیسی، دستگاه چرخش پوشش، آن، کوره
		اتانول	C ₂ H ₅ OH	
		آلفا ترپینئول	C ₁₀ H ₁₈ O	همزن مغناطیسی، گرمکن
خمیر TiO ₂ و کربن	اتیل سلولز	اتیل سلولز	C ₂₃ H ₂₄ N ₆ O ₄	
		اتانول	C ₂ H ₅ OH	
		خمیر TiO ₂		همزن مغناطیسی، آن، گرمکن
تهیه لایه متخلخل ETL	اتانول	سرب یدید	PbI ₂	دستگاه چرخش پوشش، آن، همزن مغناطیسی
		متیل آمونیوم یدید	CH ₃ NH ₃ I	
		دی متیل فرمامید	DMF	
		دی متیل سولفوکساید	DMSO	
		۲-پروپانول	C ₃ H ₈ O	
		ترت بوتیل پیریدین	TBP	
لایه HTL	اسپایرو امتاد	اسپایرو امتاد	C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	دستگاه چرخش پوشش
		کلروبنزن	C ₆ H ₅ Cl	
		استونیتریل	C ₂ H ₃ N	
		LiTFSI		
کاتد	طلا	Au	دستگاه کندوپاش	

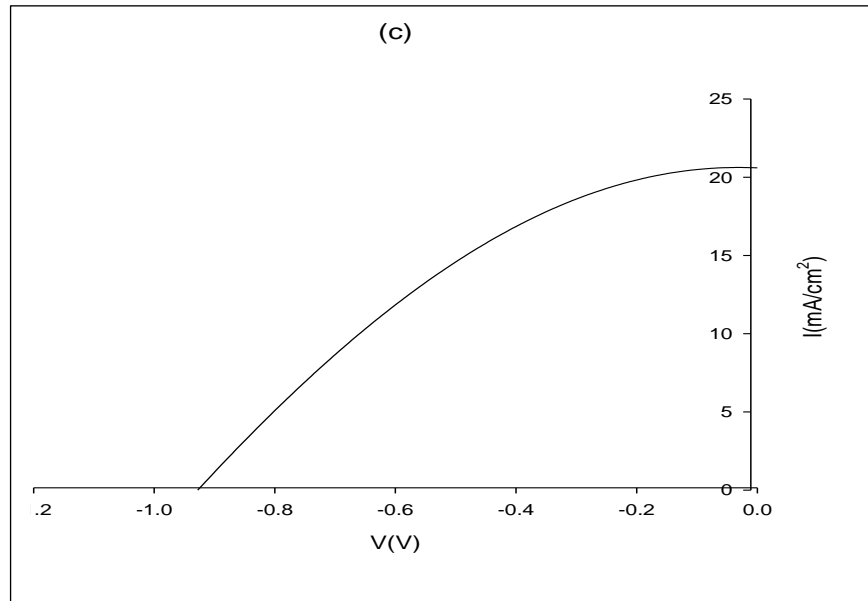
۵-۴ مشخصه یابی سلول خورشیدی

گام بعدی بدست آوردن بازده و مشخصات سلول خورشیدی می باشد. سلول ها با روش های یکسان و لایه پروسکایت با روش دو مرحله ای چرخشی-چرخشی لایه نشانی شده است. نمودار شدت جریان - ولتاژ برای سلول خورشیدی پروسکایت با لایه دی اکسید تیتانیوم ذاتی، آرایش یافته با آلومینیوم و آهن پس از یک هفته از ساخت آنها مطابق شکل (۴-۲۸) هستند. بازده سلول پروسکایت به شدت به عوامل محیطی وابسته است. همه لایه نشانی ها در شرایط محیطی و رطوبت زیر ۴۰٪ انجام شدند. به دلیل گران بودن اسپایرو امتاد بقیه سلول ها بدون لایه انتقال حفره ساخته شدند و از چسب کربن به عنوان لایه کاتد استفاده شد. بازده این سلول ها پایین بود و قابل مقایسه با سلول های دارای اسپایرو امتاد نبودند لذا از ذکر آنها در متن پایان نامه خودداری شد.



شکل ۴-۲۷ نمایی از سلول های ساخته شده با لایه و بدون لایه طلا





شکل ۴-۲۸ نمودارهای جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی (a) خالص و آرایش یافته با (b) آلومینیوم و (c) آهن

جدول ۴-۱۴ مشخصات سلول های خورشیدی

نوع الایش	$I_{sc}(A)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$P_m=V_m I_m$	FF	$J_{sc} V_{oc}$	$\%Eff$
خالص	۰/۰۰۰۵۴	۵/۴	۰/۵۵	۰/۰۰۰۲۰۰	۰/۰۶۸	۰/۰۰۲۹	۰/۱۹
آلومینیوم	۰/۰۰۱۹	۱۹	۰/۲۵	۰/۰۰۰۴۳۰	۰/۰۹۱	۰/۰۰۴۷	۰/۴۳
آهن	۰/۰۰۲۰	۲۰	۰/۹۲	۰/۰۰۰۷۲۶	۰/۳۹۴	۰/۰۱۸۴	۷/۲۴

در نمونه خالص مقدار V_{oc} نسبت به نمونه با آرایش آلومینیوم بیشتر است ولی مقدار J_{sc} کمتر می باشد. بهترین بازده مربوط به سلول با آرایش آهن بدست آمد شکل ۴-۲۸ (c) که در آن مقادیر V_{oc} و J_{sc} مناسب هستند ولی ضریب انباشتگی سلول کم می باشد و از روی مقایسه شیب نمودار، علت به وجود

مقاومت های مزاحم نظیر آلودگی های محیطی در حین لایه نشانی نسبت داده می شود که این مقاومت ها مقدار $J_m V_m$ را در مقایسه با مقدار $J_{sc} V_{oc}$ کاهش می دهند و باعث کاهش بازده سلول شده است [7]. افزایش FF در اثر آلاینش، نتیجه افزایش تحرک الکترون است که می تواند نتیجه خاصیت رسانایی آلومینیوم و آهن باشد [5].

۴-۶ جمع بندی

در این فصل به گزارش کارهای انجام شده در مورد سنتز و آلاینش نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم و بررسی ویژگی های نانو ذرات سنتز شده جهت استفاده در لایه متخلخل سلول خورشیدی پروسکایت پرداخته شد. برای سنتز از دو روش آبی - گرمایی و آبی - گرمایی بهبود یافته استفاده شد. برای آلاینش TiO_2 از عناصر سدیم، آهن و آلومینیوم به میزان ۱٪ مولی استفاده و نتایج با هم مقایسه گردیدند. در روش آبی - گرمایی فاز روتایل و در روش آبی - گرمایی بهبود یافته ابتدا ماده آمورف و در ادامه فاز آناتاز دی اکسید تیتانیوم بدست می آید. برای مشخصه یابی از دستگاه های طیف سنج نوری و طیف سنج رامان و پراش پرتو X و میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی و آنالیز عنصری استفاده شده است.

فصل پنجم

جمع بندی و پیشنهادات برای پژوهش های آتی

۵-۱ نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی لایه متخلخل انتقال الکترون در سلول خورشیدی پروسکایت پرداخته شد. از آنجا که دی اکسید تیتانیوم ماده رایج برای این لایه می باشد به سنتز و آلایش این ماده به دو روش آبی - گرمایی و آبی - گرمایی بهبود یافته پرداخته شد. ویژگی های این مواد از قبیل خواص ساختاری، نوری، آنالیز عنصری، ریخت شناسی سطح و طیف رامان نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. ۳ روش لایه نشانی پروسکایت انجام و مقایسه شدند. با استفاده از نانو ذرات سنتز شده ۳ نوع سلول خورشیدی پروسکایتی با دی اکسید تیتانیوم ذاتی و آلایش یافته با آهن و آلومینیوم ساخته شدند که نتایج زیر را به همراه داشت:

آنالیزها ورود و تاثیر آلایش را در پودر نانو ذرات دی اکسید بررسی کردند.

روش سنتز و نوع آلایش دی اکسید تیتانیوم نقش مهمی را در ویژگی های مورد نیاز این ماده جهت استفاده در لایه *ETL* سلول خورشیدی ایفا می کند .

آلایش دی اکسید تیتانیوم با آهن و آلومینیوم باعث بالا رفتن بازده سلول خورشیدی شد و بهترین عملکرد قطعه با آلایش آهن به دست آمد.

۵-۲ پیشنهادات

تخلخل لایه دی اکسید تیتانیوم عامل مهمی در نفوذ پروسکایت و انتقال الکترون ها دارد. بنابراین ساخت خمیر مناسب دی اکسید تیتانیوم جهت بهینه سازی تخلخل لایه انتقال الکترون پیشنهاد می شود.

ساخت مواد مناسب *HTL* به عنوان جایگزین اسپایرو امتاد و مواد رایج که گران قیمت می باشند آلایش دی اکسید تیتانیوم با سایر مواد نظیر قلع، طلا، نقره، گرافن می تواند در بالا بردن بازده سلول مفید باشد.

بررسی الکتریکی لایه های خالص و آرایش یافته دی اکسید تیتانیوم به عنوان *ETL*

استفاده از سایر روش های سنتز مانند سل-ژل جهت انجام آرایش عناصر با دی اکسید تیتانیوم

تحقیق در مورد تاثیر اندازه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر انتقال الکترون در *ETL*

پیدا کردن جایگزین مناسب برای ترکیبات حاوی سرب مورد استفاده در سلول

استفاده از سایر آنالیز های لایه مانند پیدا کردن نقطه کینگ، اثر هال، *EIS*، *UPS*، *PL* و *SEM* مقطعی

غیره جهت تشخیص بهتر نقاط ضعف و قوت کار

استفاده از دستگاه مناسب مشخصه یابی جریان-ولتاژ و انجام کار ساخت سلول به صورت گروهی

مراجع

1. Ansari MIH, Qurashi A, Nazeeruddin MK. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. ٢٠١٨;٢٤-٣٥:١
2. Rafieh AI, Ekanayake P, Wakamiya A, Nakajima H, Lim CM. Enhanced performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells by tuning the electrical and structural properties of mesoporous TiO_2 layer via Al and Mg doping. *Solar Energy*. ٢٠١٩;١٧٧:٣٧٤-٣٨١
3. Xiao Y, Cheng N, Kondamareddy KK, Wang C, Liu P, Guo S, et al. W-doped TiO_2 mesoporous electron transport layer for efficient hole transport material free perovskite solar cells employing carbon counter electrodes. *Journal of Power Sources*. ٢٠١٧;٣٤٢(Supplement C):٩٤-٩٨
4. Mesquita I, Andrade L, Mendes A. Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. ٢٠١٨;٨٢(Part ٣):٨٩-٢٤٧١
5. Ulkuniemi M. Influence of Processing Conditions on the Performance of Perovskite Solar Cells: Master's Thesis, University of Oulu, Oulu, Finland; ٢٠١٧
6. Mozaffari M. Photovoltaic Properties of two Kinds of Mesoporous Perovskite Solar Cells. ١٠٠. ٢٠١٧
7. Pathak SK, Abate A, Ruckdeschel P, Roose B, Gödel KC, Vaynzof Y, et al. Performance and stability enhancement of dye-sensitized and perovskite solar cells by Al doping of TiO_2 . *Advanced Functional Materials*. ٢٠١٤;٢٤(٣٨):٥٥-٦٠٤٦
8. Ameen S, Akhtar MS, Shin H-S, Nazeeruddin MK. Chapter Five - Charge-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. In: van Eldik R, Macyk W, editors. *Advances in Inorganic Chemistry*. ٧٢: Academic Press; ٢٠١٨. p. ٢٤٦-١٨٥
9. Wu M-C, Chan S-H, Lee K-M, Chen S-H, Jao M-H, Chen Y-F, et al. Enhancing the efficiency of perovskite solar cells using mesoscopic zinc-doped TiO_2 as the electron extraction layer through band alignment. *Journal of Materials Chemistry A*. ٢٠١٨;٦(٣٥):٣١-١٦٩٢
10. Roose B, Pathak S, Steiner U. Doping of TiO_2 for sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*. ٢٠١٥;٤٤(٢٢):٤٩-٨٣٦٦
11. Zhao H, Liu L, Andino JM, Li Y. Bicrystalline TiO_2 with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO_2 photoreduction to fuels. *Journal of Materials Chemistry A*. ٢٠١٣;١(٢٨):١٦-٨٢٠٩
12. Reddy KM, Manorama SV, Reddy AR. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. ٢٠٠٣;٧٨(١):٤٥-٢٣٩
13. Gu X, Wang Y, Zhang T, Liu D, Zhang R, Zhang P, et al. Enhanced electronic transport in Fe²⁺-doped TiO_2 for high efficiency perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*. ٦٠-١٠٧٥٤:(٤١)٥;٢٠١٧
14. Li Y, Guo Y, Li Y, Zhou X. Fabrication of Cd-Doped TiO_2 Nanorod Arrays and Photovoltaic Property in Perovskite Solar Cell. *Electrochimica Acta*. ٢٠١٦;٢٠٠(Supplement C):٣٦-٢٩
15. Cai Q, Zhang Y, Liang C, Li P, Gu H, Liu X, et al. Enhancing efficiency of planar structure perovskite solar cells using Sn-doped TiO_2 as electron transport layer at low temperature. *Electrochimica Acta*. ٢٠١٨;٣٥-٢٦١:٢٢٧
16. Koo B-R, Oh D-H, Ahn H-J. Influence of Nb-doped TiO_2 blocking layers as a cascading band structure for enhanced photovoltaic properties. *Applied Surface Science*. ٢٠١٨;٣٤٤-٤٣٣:٢٧
17. Liu D, Li S, Zhang P, Wang Y, Zhang R, Sarvari H, et al. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with Li-doped compact TiO_2 layer. *Nano Energy*. ٢٠١٧;٨-٣١:٤٦٢
18. Abdoul-Latif MM, Xu J, Yao JX, Dai SY, editors. Au Nanoparticles Doped TiO_2 Mesoporous Perovskite Solar Cells. *Materials Science Forum*; ٢٠١٧: Trans Tech Publ.

19. Xiang Y, Ma Z, Zhuang J, Lu H, Jia C, Luo J, et al. Enhanced Performance for Planar Perovskite Solar Cells with Samarium-Doped TiO₂ Compact Electron Transport Layers. *Journal of Physical Chemistry C*. ۲۰۱۷;۱۲۱(۳۷):۷۲۰۱۵۰.
20. The <http://edu.nano.ir/paper/.۵۰۹>
21. <https://nanoclub.ir/wp-content/uploads/V-۲-۵/.۳/۲۰۱۹-XRD.pdf>.
22. <https://sharifsolar.ir/product/>
23. <https://pvd.ir/fa/products>.
24. <http://sun-lab.ir>.
25. Burungale V, Satale V, More A, Sharma K, Kamble A, Kim J, et al. Studies on effect of temperature on synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures by surfactant free single step hydrothermal route and its photoelectrochemical characterizations. *Journal of colloid and interface science*. ۲۰۱۶;۱۶۷-۱۶۸:۱۰۸
26. Shalini S, Prabavathy N, Balasundaraprabhu R, Kumar TS, Walke P, Prasanna S, et al. Effect of Na doping on structure, morphology and properties of hydrothermally grown one dimensional TiO₂ nanorod structures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. ۲۰۱۷;۲۸(۴):۸-۳۵۰۰
27. Shalini S, Prabavathy N, Balasundaraprabhu R, Kumar TS, Velauthapillai D, Balraju P, et al. Studies on DSSC encompassing flower shaped assembly of Na-doped TiO₂ nanorods sensitized with extract from petals of *Kigelia Africana*. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. ۲۰۱۸;۱۵۵(Supplement C):۴۳-۳۳۴
28. Reyes-Coronado D, Rodríguez-Gattorno G, Espinosa-Pesqueira M, Cab C, de Coss Rd, Oskam G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*. ۲۰۰۸;۱۹(۱۴):۱۴۵۶۰۵
29. You Y, Xu C, Xu S, Cao S, Wang J, Huang Y, et al. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method. *Ceramics International*. ۲۰۱۴;۴۰(۶):۶۶۸۶۵۹
30. Lee J-W, Lee T-Y, Yoo PJ, Grätzel M, Mhaisalkar S, Park N-G. Rutile TiO₂-based perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. ۲۰۱۴;۲(۲۴):۹-۹۲۵۱
31. Yin H, Wada Y, Kitamura T, Kambe S, Murasawa S, Mori H, et al. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *Journal of Materials Chemistry*. ۲۰۰۱;۱۱(۶):۷۰۳-۱۶۹۴
32. Das TK, Ilaiyaraja P, Mocherla PS, Bhalerao G, Sudakar C. Influence of surface disorder, oxygen defects and bandgap in TiO₂ nanostructures on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. ۲۰۱۶;۲۰۹-۱۴۴:۱۹۴
33. Santara B, Giri P, Dhara S, Imakita K, Fujii M. Oxygen vacancy-mediated enhanced ferromagnetism in undoped and Fe-doped TiO₂ nanoribbons. *Journal of Physics D: Applied Physics*. ۲۰۱۴;۴۷(۲۳):۲۳۵۳۰۴
34. Wang Z, Fang J, Mi Y, Zhu X, Ren H, Liu X, et al. Enhanced performance of perovskite solar cells by ultraviolet-ozone treatment of mesoporous TiO₂. *Applied Surface Science*. ۲۰۱۸;۶۰۲-۴۳۶:۵۹۶
35. Senain I, Nayan N, Saim H. Structural and electrical properties of TiO₂ thin film derived from sol-gel method using titanium (IV) butoxide. *International Journal of Integrated Engineering*. ۲۰۱۰;(۳)۲
36. Wang M, Feng Y, Bian J, Liu H, Shi Y. A comparative study of one-step and two-step approaches for MAPbI₃ perovskite layer and its influence on the performance of mesoscopic perovskite solar cell. *Chemical Physics Letters*. ۲۰۱۸;۹-۶۹۲:۴۴
37. Burschka J, Pellet N, Moon S-J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin MK, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*. ۲۰۱۳;۹-۳۱۶:(۷۴۵۸)۴۹۹

38. Zhu G, Liu P, Hojamberdiev M, Zhou J-p, Huang X, Feng B, et al. Controllable synthesis of PbI₂ nanocrystals via a surfactant-assisted hydrothermal route. *Applied Physics A*. 2010;98(2):299
39. Guo N, Zhang T, Li G, Xu F, Qian X, Zhao Y. A simple fabrication of CH₃NH₃PbI₃ perovskite for solar cells using low-purity PbI₂. *Journal of Semiconductors*. 2017;38(1):014004
40. Wangyang P, Sun H, Zhu X, Yang D, Gao X. Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal. *Materials Letters*. 2016;171-178:78
41. Park B-w, Jain SM, Zhang X, Hagfeldt A, Boschloo G, Edvinsson T. Resonance raman and excitation energy dependent charge transfer mechanism in halide-substituted hybrid perovskite solar cells. *ACS nano*. 2010;4(2):1020-2028
42. Ko H-S, Lee J-W, Park N-G. 10.7% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of PbI₂ morphology in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *Journal of Materials Chemistry A*. 2010;3(17):10888-89
43. Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, Seok SI. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature materials*. 2014;13(9):903-907
44. Zhao Y, Zhu K. CH₃NH₃Cl-assisted one-step solution growth of CH₃NH₃PbI₃: structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(18):8941-49
45. Ledinský M, Löper P, Niesen B, Holovský J, Moon S-J, Yum J-H, et al. Raman spectroscopy of organic-inorganic halide perovskites. *The journal of physical chemistry letters*. 2010;1(3):6-11

Abstract

In the recent years, we have witnessed the rapid development of a brand-new, type of solar cell based on organic–inorganic halide perovskite materials. The power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells (PSCs) has rapidly increased from 3.8% to 22.1% since it was first reported in 2009. For PSCs, electron transport layers (ETLs) play a significant role in transporting electrons and blocking holes. In the vast majority of PSCs, TiO₂ is the preferred material for ETLs because of its superior electronic properties. In this research, undoped and doped (with 1 molar percent of Na, Al and Fe) TiO₂ were synthesized using modified hydrothermal method for the fabrication of perovskite solar cell devices. Structural, elemental composition, surface morphological and optical properties of synthesized powder were studied using XRD, EDAX, Raman, FESEM and UV-VIS analysis techniques. According to XRD results, using modified hydrothermal method caused the growth of preferential anatase phase with little traces of brookite phase in the synthesis of nanopowders. The synthesized nanoparticles were used as electron transport layer in the fabrication of perovskite solar cells. The fabricated solar cells were of n-i-p-type made with mesoporous TiO₂. The fabrication processes include the preparation of FTO, coating of a compact TiO₂ layer as a hole blocking layer and a mesoporous layer of undoped and Al and Fe doped TiO₂ as electron transport layer, and then coating of the perovskite layer (CH₃NH₃PbI₃). For the deposition of the last layer, two methods of single-step, two-step (by two different techniques) were utilized. In the two-step method PbI₂ was coated using spin coating technique and then CH₃NH₃I (MAI) was coated using both spin-coating and dip-coating methods, separately. The results of three applied methods were compared. Among them, the spin-spin two-step method provided the best layer quality and was chosen for the fabrication of the device. Spiro-MeOTAD without any additive was used for the coating of HTL. Finally, Au was deposited using DC sputtering to be acting as the back contact electrode. Raman and UV-Vis techniques were used for the quality control of every deposited layer during the cell fabrication. I-V measurements revealed that the device fabricated using TiO₂:Fe had the best efficiency

Key words: Perovskite Solar Cell; Dioxide Titanium; Hydrothermal; Doping; I-V measurement; Efficiency.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Nanostructures for
application in Perovskite Solar Cells

Seyed Mahdi Moosavi

Supervisor:

Dr.Mohammad Bagher Rahmani

July 2019