

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک-نانو

سنتز نانوکامپوزیت بر پایه TiO_2 برای کاربرد در سلول خورشیدی پروسکایتی

نگارنده: فرشاد سلیمانی

استاد راهنما:

دکتر محمدباقر رحمانی

شهریور ۱۴۰۰

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم اثر

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم

به روح پاک پدر و برادر مهربانم

و به مهر بی پایان مادرم

به پاس عاطفه سرشار و محبت بی دریغشان.

شکر و قدردانی

الهی و ربی من لی غیرک

سپاس خداوندی را که به انسان نعمت زیستن و فرصت آموختن داد. امروز که فرصتی دست داد تا گامی هر چند کوچک در راه پژوهش علمی بردارم. بر خود لازم می‌دانم از تمامی کسانی که در این مسیر مرا یاری کرده‌اند، تقدیر و تشکر نمایم. بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" از زحمات فراوان و ارشادات ارزشمند استاد فرزانه جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که مرا در تهیه و تدوین این پایان نامه یاری نموده‌اند تقدیر و تشکر می‌نمایم. همچنین از تمام دوستانی که در این پژوهش مرا صمیمانه یاری و راهنمایی نموده‌اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تهدنامه

اینجانب **فرشاد سلیمانی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **فیزیک گرایش نانو** دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **سنتز نانو کامپوزیت بر پایه TiO_2** برای کاربرد در سلول خورشیدی پروسکایتی تحت راهنمایی **دکتر محمد باقر رحمانی** متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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 می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

انرژی خورشیدی به عنوان یکی از منابع انرژی تجدید پذیر است. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به عنوان نسل سوم سلول‌های خورشیدی اخیراً با پیشرفت سریع، بازده تبدیل انرژی آن‌ها به حدود ۲۱٪ رسیده است. برای این سلول‌ها لایه انتقال‌دهنده الکترون نقش مهمی برای انتقال الکترون و جلوگیری از بازترکیب زوج الکترون-حفره ایجاد می‌کند. دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل ویژگی نوری عالی و گاف نواری ۳/۲eV به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون ترجیح داده می‌شود. با این حال TiO_2 دارای نواقصی مانند تحرک کم حامل و بازترکیب حامل‌ها است که می‌توان با اصلاح سطح و ساخت کامپوزیت مناسب با دیگر نیم‌رساناها تا حدی این نقص را برطرف کرد. در این پژوهش دو نوع نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ و $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ به ترتیب با درصد وزنی متفاوت Sn و Zr به روش‌های شیمیایی سنتز شدند. ویژگی‌های ساختاری، نوری و ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده با آنالیزهای پراش پرتو X (XRD)، رامان، طیف نگاری UV-Vis، فوتولومینسانس و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مطالعه شد. برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی از پروسکایت سه کاتیون $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ به عنوان ماده جاذب، خمیر نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ به عنوان لایه مزومتخلخل، از CIS به عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره و از خمیر کربن به عنوان کاتد استفاده شد. سلول‌های خورشیدی ساخته شده توسط شبیه‌ساز نور خورشیدی مشخصه یابی شد که بهترین بازده ۳۵/۸٪ به دست آمد. در ادامه برای سنتز نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ مقدارهای متفاوت نانو ذرات ZrO_2 به خمیر TiO_2 افزوده شد. پس از مشخصه یابی از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، سلول‌های خورشیدی پروسکایت با تکرار روند ساخت قبلی و جایگزینی نانوکامپوزیت‌های $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ با لایه مزومتخلخل TiO_2 - SnO_2 شدند ساخته شدند. بهترین بازده تبدیل انرژی با لایه مزومتخلخل $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ به ۱۳/۱۱٪ رسید.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت؛ سلول خورشیدی پروسکایتی؛ روش شیمیایی؛ مشخصه یابی؛ دی اکسید قلع؛ دی اکسید زیرکونیوم

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- سلیمانی فرشاد، رحمانی محمد باقر، (۱۴۰۰)، «سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت TiO_2-ZrO_2 »، پنجمین همایش ملی و کارگاه های تخصصی علوم و فناوری نانو، ۷ شهریور ۱۴۰۰ دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

فهرست مطالب

| | |
|----|--|
| ی | فهرست جداول |
| ک | فهرست اشکال |
| ۱ | فصل ۱: سلول های خورشیدی پروسکائیتی |
| ۲ | ۱-۱ مقدمه |
| ۲ | ۲-۱ دسته بندی سلول های خورشیدی |
| ۲ | ۱-۲-۱ تاریخچه |
| ۴ | ۳-۱ سلول های خورشیدی پروسکائیتی |
| ۴ | ۱-۳-۱ انواع ساختار سلول های خورشیدی پروسکائیتی |
| ۶ | ۲-۳-۱ اجزاء تشکیل دهنده سلول های خورشیدی پروسکائیتی متخلخل |
| ۹ | ۴-۱ دی اکسید تیتانیوم |
| ۱۱ | ۵-۱ هدف از انجام تحقیق |
| ۱۱ | ۶-۱ جمع بندی |
| ۱۳ | فصل ۲: مرور مقالات |
| ۱۴ | ۱-۲ مقدمه |
| ۱۴ | ۲-۲ سنتز نانو کامپوزیت TiO_2-SnO_2 برای کاربرد کاتالیزوری نوری |
| ۱۸ | ۳-۲ تأثیر لایه مزومتخلخل کامپوزیت $TiO_2-Al_2O_3$ بر سلول های خورشیدی پروسکائیتی |

| | |
|--|----|
| ۴-۲ سنتز کامپوزیت نانو ذرات ZnO-TiO ₂ در دمای پایین به‌عنوان ETL برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی..... | ۲۱ |
| ۵-۲ سلول خورشیدی پروسکایت بر پایه نانو کامپوزیت متخلخل RGO/TiO ₂ | ۲۴ |
| ۶-۲ نانو کامپوزیت TiO ₂ /SnO ₂ برای افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی پروسکایت..... | ۲۶ |
| ۷-۲ کامپوزیت نانو ذرات TiO ₂ /Mg-SnO ₂ به‌عنوان لایه مسدود کننده حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی..... | ۲۸ |
| ۸-۲ افزایش چگالی جریان سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از لایه مزومتخلخل کامپوزیت TiO ₂ -ZrO ₂ | ۳۲ |
| ۹-۲ جمع بندی..... | ۳۵ |

فصل ۳: روش‌های مشخصه یابی

| | |
|---|----|
| ۱-۳ مقدمه..... | ۳۷ |
| ۲-۳ پراش پرتو ایکس..... | ۳۸ |
| ۳-۳ طیف‌نگاری رامان..... | ۴۰ |
| ۴-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی..... | ۴۲ |
| ۵-۳ طیف‌سنجی UV-Vis..... | ۴۲ |
| ۶-۳ طیف نگار فوتولومینسانس..... | ۴۴ |
| ۷-۳ مشخصه های فوتوولتایی سلول خورشیدی..... | ۴۵ |
| ۸-۳ جمع‌بندی..... | ۴۷ |

فصل ۴: نتایج تجربی حاصل از سنتز، مشخصه یابی و ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی

| | |
|---|----|
| ۱-۴ مقدمه..... | ۴۹ |
| ۲-۴ سنتز نانو کامپوزیت TiO ₂ -SnO ₂ | ۵۰ |
| ۱-۲-۴ مواد و روش..... | ۵۰ |
| ۲-۲-۴ نتایج و بحث..... | ۵۱ |

| | | |
|----|--|-------|
| ۶۰ |TiO ₂ -SnO ₂ ساخت سلول پروسکایتی با لایه متخلخل | ۳-۴ |
| ۶۰ | مواد مورد نیاز | ۱-۳-۴ |
| ۶۰ |FTO اچ کردن و شستشوی | ۲-۳-۴ |
| ۶۲ |TiO ₂ فشرده | ۳-۳-۴ |
| ۶۳ |TiO ₂ -SnO ₂ مزومتخلخل | ۴-۳-۴ |
| ۶۳ |پروسکایت | ۵-۳-۴ |
| ۶۴ |کربن و الکترودهنده حفره و الکترودهنده | ۶-۳-۴ |
| ۶۵ |ولتاژ-جریان | ۷-۳-۴ |
| ۶۶ |کوانتیمی خارجی | ۸-۳-۴ |
| ۶۷ |TiO ₂ -ZrO ₂ سنتز نانو کامپوزیت | ۴-۴ |
| ۶۷ | مواد و روش | ۱-۴-۴ |
| ۶۷ |نتایج و بحث | ۲-۴-۴ |
| ۷۴ |TiO ₂ -ZrO ₂ ساخت سلول پروسکایتی با لایه متخلخل | ۵-۴ |
| ۷۴ |ولتاژ-جریان | ۱-۵-۴ |
| ۷۵ |کوانتیمی خارجی | ۲-۵-۴ |
| ۷۶ |جمع بندی | ۶-۴ |
| ۷۷ | فصل ۵ جمع بندی و پیشنهادات | |
| ۷۸ |جمع بندی | ۱-۵ |
| ۷۸ |پیشنهادها | ۲-۵ |
| ۸۰ | مراجع | |
| | | ۸۵ |

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: برخی از ویژگی‌های فاز بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت دی‌اکسید تیتانیوم [۲۸]. ۱۰.....
- جدول ۱-۲: اطلاعات ساختاری نانوکامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [۳۷]. ۱۶.....
- جدول ۲-۲: پارامترهای فوتولتایی سلول پروسکایتی با لایه‌های مزومتخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [۳۸]. ۲۰.....
- جدول ۳-۲: پارامترهای فوتولتایی برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی [۳۹]. ۲۳.....
- جدول ۴-۲: مقادیر مقاومت لایه های نانو کامپوزیت RGO/TiO_2 با مقادیر مختلف RGO [۴۰]. ۲۵.....
- جدول ۵-۲: مشخصه‌های فوتولتایی سلول خورشیدی پروسکایت مبتنی بر کامپوزیت RGO/TiO_2 با مقادیر مختلف RGO [۴۰]. ۲۵.....
- جدول ۶-۲: پارامترهای فوتولتایی به صورت تابعی از غلظت SnO_2 افزوده شده به لایه انتقال الکترون TiO_2 [۴۱]. ۲۸.....
- جدول ۷-۲: پارامترهای مربوط به فوتولتایی [۴۲]. ۳۲.....
- جدول ۸-۲: پارامترهای فوتولتایی سلول پروسکایتی با لایه‌های مختلف متخلخل $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [۴۳]. ۳۴.....
- جدول ۱-۴: لیست مواد و تجهیزات مورد نیاز..... ۵۰.....
- جدول ۲-۴: پارامترهای شبکه مربوط به فاز آناتاز و روتایل دی‌اکسید تیتانیوم بر حسب نانومتر..... ۵۴.....
- جدول ۳-۴: درصد وزنی و حجمی فازهای مختلف TiO_2 ۵۴.....
- جدول ۴-۴: اندازه بلورک کامپوزیت های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ۵۵.....
- جدول ۵-۴: اندازه تقریبی ذرات نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ بر حسب نانومتر..... ۵۵.....
- جدول ۶-۴: لیست مواد مورد استفاده جهت ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی..... ۶۱.....
- جدول ۷-۴: پارامترهای فوتولتایی سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه های متخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ۶۵.....
- جدول ۸-۴: پارامترهای شبکه مربوط به فاز آناتاز TiO_2 و مونوکلینیک ZrO_2 بر حسب نانومتر..... ۶۹.....
- جدول ۹-۴: درصد وزنی و حجمی و اندازه بلورک TiO_2 و ZrO_2 ۶۹.....
- جدول ۱۰-۴: اندازه تقریبی ذرات نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ بر حسب نانومتر..... ۷۱.....
- جدول ۱۱-۴: پارامترهای فوتولتایی سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه‌های متخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ۷۵.....

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: طبقه‌بندی صنعت فوتولتایی [۱، ۵]. ۳.....
- شکل ۱-۲: تصویر الگوی ساختار (الف) سلول خورشیدی متخلخل، (ب) سلول خورشیدی مسطح متداول و (ج) سلول خورشیدی مسطح وارون پروسکایتی [۹]. ۴.....
- شکل ۱-۳: ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون انتقال‌دهنده حفره [۱۲]. ۵.....
- شکل ۱-۴: اجزاء تشکیل‌دهنده سلول‌های خورشیدی متخلخل پروسکایتی [۱۳]. ۶.....
- شکل ۱-۵: ساختار شبکه بلوری پروسکایت [۲۲]. ۸.....
- شکل ۱-۶: ساختار فازهای بلوری TiO_2 (الف) آناز (ب) بروکیت (ج) روتایل [۲۸]. ۱۰.....
- شکل ۱-۷: کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم [۳۵]. ۱۱.....
- شکل ۱-۲: الگوهای XRD کامپوزیت TiO_2-SnO_2 (A: آناز، R: روتایل و S: SnO_2) [۳۷]. ۱۵.....
- شکل ۲-۲: الگوی رامان نانوکامپوزیت‌های TiO_2-SnO_2 [۳۷]. ۱۶.....
- شکل ۳-۲: طیف UV-Vis کامپوزیت TiO_2-SnO_2 و TiO_2 خالص به همراه مقدار گاف نواری [۳۷]. ۱۷.....
- شکل ۴-۲: تجزیه کاتالیزوری نوری MB با نانوکامپوزیت‌های TiO_2-SnO_2 [۳۷]. ۱۷.....
- شکل ۵-۲: الگوهای XRD کامپوزیت $TiO_2-Al_2O_3$ [۳۸]. ۱۹.....
- شکل ۶-۲: تصاویر SEM لایه پروسکایت روی لایه مزومتخلخل TiO_2 و Al_2O_3 با و بدون اضافه شدن تولوئن [۳۸]. ۱۹.....
- شکل ۷-۲: پاسخ‌های جریان نوری (الف) TiO_2 ، (ب) T/A5:5 و (ج) پروسکایت مبتنی بر لایه Al_2O_3 [۳۸]. ۲۰.....
- شکل ۸-۲: فرآیند ساخت سلول خورشیدی پروسکایت بر اساس نانو کامپوزیت $ZnO-TiO_2$ [۳۹]. ۲۱.....
- شکل ۹-۲: تصاویر SEM از (الف) نانو کامپوزیت $ZnO-TiO_2$ (ب) نانو ذرات ZnO خالص [۳۹]. ۲۲.....
- شکل ۱۰-۲: طیف‌های عبور نانو ذرات ZnO خالص و کامپوزیت $ZnO-TiO_2$ [۳۹]. ۲۲.....
- شکل ۱۱-۲: (الف) نمودار سطح انرژی و (ب) الگوی PL سلول خورشیدی پروسکایتی [۳۹]. ۲۳.....
- شکل ۱۲-۲: الگوی رامان نانو کامپوزیت RGO/TiO_2 [۴۰]. ۲۴.....
- شکل ۱۳-۲: طیف عبور نانو کامپوزیت RGO/TiO_2 با مقادیر مختلف RGO [۴۰]. ۲۶.....
- شکل ۱۴-۲: ساختار PSC مبتنی بر کامپوزیت RGO/TiO_2 [۴۰]. ۲۶.....
- شکل ۱۵-۲: ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی مسطح [۴۱]. ۲۷.....
- شکل ۱۶-۲: تصاویر SEM لایه پروسکایت لایه نشانی شده روی بستر (الف) TiO_2 و (ب) TiO_2-SnO_2 [۴۱]. ۲۷.....
- شکل ۱۷-۲: الگوهای PL پروسکایت لایه نشانی شده بر روی TiO_2 خالص و کامپوزیت TiO_2-SnO_2 [۴۱]. ۲۸.....
- شکل ۱۸-۲: (الف) تصویر SEM مقطعی از قطعات PSC (ب) تصویر ساختار قطعات PSC بر اساس لایه فشرده کامپوزیت $TiO_2/Mg-SnO_2$ [۴۲]. ۲۹.....
- شکل ۱۹-۲: الگوهای XRD لایه‌های $Mg-SnO_2$ و $TiO_2/Mg-SnO_2$ [۴۲]. ۳۰.....

- شکل ۲-۲۰: تصاویر SEM از لایه (الف) $Mg-SnO_2$ ، (ب) لایه کامپوزیت $TiO_2/Mg-SnO_2$ [۴۲]..... ۳۰
- شکل ۲-۲۱: طیف‌های جذب اشعه فرابنفش سلول‌های پروسکایتی با ساختار لایه فشرده متفاوت [۴۲]..... ۳۱
- شکل ۲-۲۲: الگوی PL پروسکایت با لایه فشرده $Mg-SnO_2$ و لایه کامپوزیت $TiO_2/Mg-SnO_2$ [۴۲]..... ۳۱
- شکل ۲-۲۳: نمودار جریان-ولتاژ سلول پروسکایتی بر اساس لایه‌های مختلف فشرده [۴۲]..... ۳۲
- شکل ۲-۲۴: الگوی XRD کامپوزیت TiO_2-ZrO_2 [۴۳]..... ۳۳
- شکل ۲-۲۵: تصاویر SEM لایه‌های متخلخل TiO_2-ZrO_2 (الف) ۰، (ب) ۱/۲۵، (ج) ۲/۵ (د) ۵٪ وزنی ZrO_2 [۴۳]..... ۳۳
- شکل ۲-۲۶: الگوهای (الف) بازتاب (ب) جذب لایه‌های کامپوزیت TiO_2-ZrO_2 بر روی زیرلایه شیشه [۴۳]..... ۳۴
- شکل ۲-۲۷: الگوی PL لایه‌های $CH_3NH_3PbI_3$ بر روی لایه متخلخل ZrO_2-TiO_2 [۴۳]..... ۳۵
- شکل ۳-۱: نمایی از دستگاه XRD دانشگاه کاشان مدل X'Pert Pro مورد استفاده در این پایان‌نامه..... ۴۰
- شکل ۳-۲: الگوی انواع پراکندگی طیف نگاری رامان [۴۶]..... ۴۱
- شکل ۳-۳: تصویر دستگاه طیف نگاری رامان مدل uRaman-532-ci مورد استفاده در این پایان‌نامه..... ۴۱
- شکل ۳-۴: نمایی از دستگاه FESEM دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Zeiss Sigma 300 HV..... ۴۳
- شکل ۳-۵: طرح‌واره طیف‌سنجی فوتولومینسانس [۴۹]..... ۴۴
- شکل ۳-۶: نمودار جریان ولتاژ و پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی [۵۱]..... ۴۶
- شکل ۳-۷: الگوی منحنی بازده کوانتومی ایده‌آل و تجربی سلول خورشیدی [۵۱]..... ۴۶
- شکل ۴-۱: الگوهای رامان کامپوزیت TiO_2-SnO_2 با درصدهای وزنی مختلف Sn..... ۵۲
- شکل ۴-۲: الگوهای پراش XRD پودر نانو کامپوزیت TiO_2-SnO_2 با درصدهای وزنی مختلف Sn..... ۵۳
- شکل ۴-۳: تصاویر FESEM از نمونه‌های کامپوزیت TiO_2-SnO_2 ۵۶
- شکل ۴-۴: الگوی EDX نمونه‌های کامپوزیت (الف) TS2، (ب) TS5، (ج) TS7 و (د) TS10..... ۵۷
- شکل ۴-۵: (الف) طیف جذب (ب) طیف عبور کامپوزیت TiO_2-SnO_2 ۵۸
- شکل ۴-۶: نمودار $2(\alpha hv)$ برحسب hv نمونه‌های TS2، TS5، TS7 و TS10..... ۵۹
- شکل ۴-۷: الگوی PL کامپوزیت TiO_2-SnO_2 سنتز شده در این پایان‌نامه..... ۶۰
- شکل ۴-۸: آماده‌سازی FTO با استفاده از چسب کالک و پودر روی برای پاک‌سازی قسمت رسانا از زیر لایه شیشه‌ای..... ۶۲
- شکل ۴-۹: الگوی نحوه پاک کردن لایه فشرده از روی سطح FTO به منظور گرفتن اتصال..... ۶۳
- شکل ۴-۱۰: تصویر سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ساخته شده با الکتروود کربن..... ۶۴
- شکل ۴-۱۱: منحنی‌های چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه‌های متخلخل متفاوت TiO_2-SnO_2 ۶۵
- شکل ۴-۱۲: الگوی EQE سلول خورشیدی پروسکایت با لایه مزومتخلخل (الف) TS2، (ب) TS5 و (ج) TS7..... ۶۶
- شکل ۴-۱۳: الگوی پراش XRD پودر نانو کامپوزیت TiO_2-ZrO_2 ۶۸

- شکل ۴-۱۴: تصاویر SEM از نمونه‌های کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ۷۰
- شکل ۴-۱۵: الگوی EDX نمونه‌های کامپوزیت (الف) TZ1، (ب) TZ2 و (ج) TZ5 ۷۱
- شکل ۴-۱۶: طیف جذب (ب) طیف عبور کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ۷۲
- شکل ۴-۱۷: نمودار $2(a_{hv})$ برحسب $h\nu$ نمونه‌های TZ1، TZ2 و TZ5 ۷۲
- شکل ۴-۱۸: الگوی PI کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ۷۳
- شکل ۴-۱۹: منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایت با لایه‌های متخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ۷۴
- شکل ۴-۲۰: الگوی EQE سلول خورشیدی پروسکایت با لایه مزومتخلخل (الف) TZ1، (ب) TZ2 و (ج) T5 ۷۵

فصل ۱ : سلول های خورشیدی پروسکاپتی

۱-۱ مقدمه

انرژی و زیست‌بوم^۱ دو موضوع موردعلاقه در قرن ۲۱ بوده است. دانشمندان، کاهش منابع انرژی غیرقابل تجدید و به دنبال آن تغییرات آب‌وهوایی را پیش‌بینی کرده‌اند. استفاده بی‌رویه از سوخت‌های فسیلی باعث آلودگی هوا و گرم شدن زمین می‌شود که مانعی برای توسعه پایدار برای نسل‌های آینده است [۱]. برای رویارویی با این چالش‌ها، پژوهش‌ها به سمت استفاده از فناوری‌های انرژی تجدید پذیر با آینده‌ای بهتر و روشن‌تر سوق یافت. از میان انرژی‌های تجدید پذیر (شامل باد، زمین‌گرما^۲ و خورشیدی) تنها انرژی خورشیدی بهترین گزینه در جهان است؛ زیرا منابع زمین‌گرما و باد تنها در مکان‌های معدودی قابل استفاده هستند و به صورت فراگیر قابل دسترس نیستند. همچنین در استفاده از انرژی خورشیدی عوامل مختلفی از جمله (عرض جغرافیایی، فصل‌ها، آب‌وهوا و تغییرات جغرافیایی) تا حد زیادی تعیین‌کننده شدت تابش خورشیدی هستند که از جو زمین عبور می‌کند. مقدار متوسط انرژی خورشیدی دریافت شده در جو زمین در حدود 342 W/m^2 است [۲]. کشور ما ایران از لحاظ موقعیت جغرافیایی در بین مدارهای ۲۵ تا ۴۰ درجه شمالی قرار گرفته است. ایران با دارا بودن بیش از ۳۰۰ روز آفتابی در سال، از جمله کشورهای با میزان بالای دریافت انرژی خورشیدی است. مقدار متوسط تابش در ایران بین $4/5$ تا $5/5 \frac{\text{Kw.h}}{\text{m}^2}$ در هر روز است. این امر به این معنی است که در صورت وجود زیرساخت فنی و اقتصادی بودن، کل برق مصرفی کشور می‌تواند از طریق نیروگاه‌های خورشیدی فراهم شود [۳].

۲-۱ دسته‌بندی سلول‌های خورشیدی

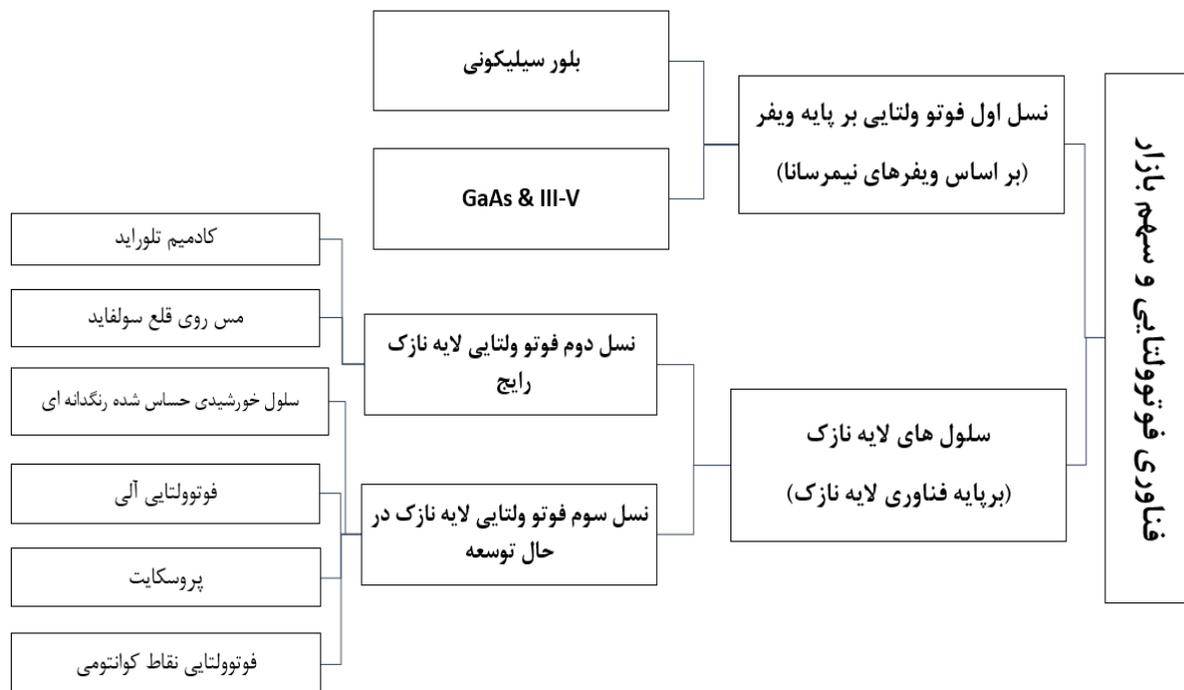
۱-۲-۱ تاریخچه

سلول‌های خورشیدی به سه نسل اول، دوم و سوم تقسیم می‌شوند (شکل ۱-۱). به‌طور کلی سلول‌های خورشیدی، انرژی حاصل از نور خورشید را به‌طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند که این فرایند

^۱ Environmental

^۲ Geothermal

اثر فتوولتایی^۱ نامیده می‌شود. اثر فتوولتایی اولین بار به وسیله فیزیک‌دان آلمانی الکساندر ادmond بکرل^۲ در سال ۱۸۳۹ شناسایی شد [۴].



شکل ۱-۱: طبقه‌بندی صنعت فتوولتایی [۵، ۱].

نسل اول سلول‌های خورشیدی با استفاده از ویفرهای تک‌بلور و چند بلور سیلیکون^۳ ساخته شدند. این نوع سلول‌ها دارای ساختار پیوندگاه p-n هستند [۶]. انعطاف‌پذیری کم، سنگین بودن و همچنین هزینه‌های بالا از جمله عیوب این نسل است. با این حال امروزه این نسل از سلول‌های خورشیدی بیشترین سهم بازار فتوولتایی را به خود اختصاص داده است. نسل دوم سلول‌های خورشیدی با هدف رفع محدودیت‌ها و نواقص سلول‌های سیلیکونی ساخته شدند. سلول‌های نسل دوم شامل لایه‌های نازک CdTe^۴، CIGS^۵ و سیلیکون بی‌شکل است؛ که به دلیل ضخامت کم لایه‌ها، برخی عیوب نسل اول از جمله سنگین بودن و انعطاف‌پذیری

^۱ Photovoltaics

^۲ Alexandre-Edmond Becquerel

^۳ Crystalline silicon

^۴ Cadmium telluride

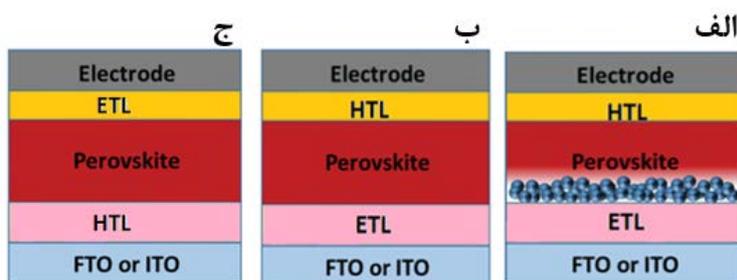
^۵ Copper-indium-gallium-selenide

کم آن‌ها را برطرف می‌کنند. از دیگر مزیت‌های این نسل می‌توان به گاف نواری مستقیم و ضریب جذب بالا اشاره کرد. بازده این نوع سلول‌ها نسبت به سلول‌های سیلیکونی کمتر است [۶, ۷]. از سال ۱۹۹۱ به بعد نسل سوم سلول‌های خورشیدی شامل سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ‌دانه‌های طبیعی، سلول‌های خورشیدی پلیمری و سلول‌های خورشیدی نانوبلوری ساخته شدند. این نسل از سلول‌ها برتری‌هایی مانند هزینه پایین و ساخت آسان نسبت به دو نسل قبلی را دارند. از جدیدترین انواع سلول‌های خورشیدی می‌توان به سلول‌های خورشیدی پروسکایتی^۱ اشاره کرد که در سلول‌های نسل سوم به حساب می‌آید. استفاده از پروسکایت در ساخت سلول‌های خورشیدی اولین بار به وسیله میاساکا^۲ در سال ۲۰۰۹ میلادی معرفی شد. بازدهی این نوع سلول‌ها بسیار خیره‌کننده است به طوری که بازدهی آن در این زمان کم به حدود ۲۱٪ رسیده است [۸].

۱-۳ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

۱-۳-۱ انواع ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با دو ساختار (۱) سلول‌هایی خورشیدی متخلخل^۳ و (۲) سلول‌های خورشیدی مسطح^۴ ساخته می‌شوند. در ادامه به توضیح این دو ساختار پرداخته شده است.



شکل ۱-۲: تصویر الگوی ساختار (الف) سلول خورشیدی متخلخل، (ب) سلول خورشیدی مسطح متداول و (ج) سلول خورشیدی مسطح وارون پروسکایتی [۹].

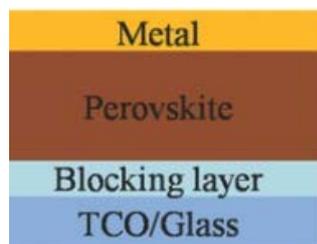
^۱ Perovskite solar cell

^۲ Miyasaka

^۳ Porous solar cells

^۴ Planer solar cells

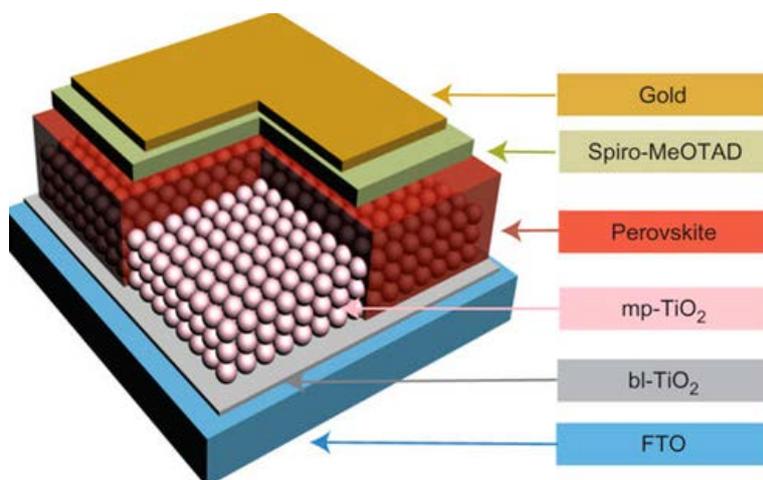
در سلول‌های خورشیدی متخلخل پروسکایتی مواد جاذب پروسکایت، منافذ لایه متخلخل (معمولاً نانو ذرات TiO_2) را پر می‌کنند و گاهی یک لایه از پروسکایت بر روی لایه TiO_2 پوشش داده می‌شود. سپس لایه انتقال‌دهنده حفره (HTL)^۱ روی لایه پروسکایت لایه نشانی می‌شود و در نهایت یک لایه از فلز موردنظر (طلا) به‌عنوان الکترود مقابل لایه نشانی می‌شود که تصویر الگوی آن در شکل ۱-۲ (الف) نشان داده شده است [۱۰]. سلول‌های خورشیدی مسطح دارای دو ساختار مسطح متداول و وارون هستند. در ساختار متداول، FTO بر روی شیشه با رسانندگی بالا به‌عنوان آند قرار می‌گیرد. پس از آن لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL)^۲ و لایه جاذب پروسکایت به ترتیب روی آن، لایه نشانی می‌شوند. سپس یک لایه انتقال‌دهنده حفره روی پروسکایت قرار داده می‌شود؛ و در آخر کاتد موردنظر (مانند طلا، نقره) روی لایه انتقال‌دهنده حفره لایه نشانی می‌شود که تصویر الگوی آن در شکل ۱-۲ (ب) نشان داده شده است [۹]. نوع دیگر ساختارهای مسطح، ساختار وارون است که در شکل ۱-۲ (ج) نشان داده شده است. تنها تفاوت آن با ساختار متداول در این است که آن جای لایه انتقال‌دهنده الکترون و حفره جابه‌جا می‌شود. در ساختار وارون استفاده از مواد انتقال‌دهنده الکترون آلی به‌جای لایه نشانی TiO_2 می‌تواند از فرایند پخت در دمای بالا جلوگیری کند و برای ساخت قطعات قابل انعطاف مناسب است [۱۱]. پروسکایت علاوه بر جذب نور توانایی انتقال الکترون و حفره را دارد. توانایی انتقال حفره توسط پروسکایت، این امکان را برای ما فراهم می‌سازد تا سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون لایه انتقال‌دهنده حفره ساخته شود. در این نوع سلول‌های خورشیدی لایه پروسکایت علاوه بر جذب نور، وظیفه انتقال حفره به الکترود مقابل (طلا) را نیز بر عهده دارد (شکل ۱-۳) [۱۲].



شکل ۱-۳: ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون انتقال‌دهنده حفره [۱۲].

^۱ Hole transport layer

^۲ Electron transport layer



شکل ۴-۱: اجزاء تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی متخلخل پروسکایتی [۱۳].

۱-۳-۲ اجزاء تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی متخلخل

ساختار کلی سلول‌های خورشیدی پروسکایت متخلخل شامل شیشه رسانای شفاف، لایه فشرده انتقال دهنده الکترون، لایه متخلخل، لایه پروسکایت، لایه انتقال دهنده حفره (HTL) و لایه الکتروود پشتی است که تصویر آن در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. در ادامه به شرح مختصری از اجزاء تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی متخلخل پروسکایتی پرداخته می‌شود.

۱-۳-۲-۱ لایه رسانای شفاف (TCO)

در سلول‌های خورشیدی استفاده از الکتروود فلزی در لایه بالایی مانع رسیدن نور به لایه جاذب پروسکایت می‌شود. از این رو از شیشه پوشش داده شده با یک لایه نازک اکسید رسانای شفاف (TCO)^۱ استفاده می‌شود. شیشه پوشش داده شده با TCO به عنوان جمع‌آوری کننده الکترون عمل می‌کند، بنابراین باید دارای رسانندگی خوبی باشد و همچنین در برابر دمای بالای باز پخت حدود 500°C پایدار باشد. اکسید قلع آلیپده شده با ایندیم (ITO)^۲ و اکسید قلع آلیپده شده با فلوئور (FTO)^۳ دو نمونه از مواد TCO پر کاربرد هستند [۱۴، ۱۵].

^۱ Transparent conductive oxides

^۲ Indium-Tin oxide

^۳ Fluorine-doped tin oxide

۱-۳-۲-۲ لایه انتقال دهنده الکترون

الکترون ایجاد شده در لایه پروسکایت توسط لایه انتقال دهنده الکترون که شامل لایه سدی^۱ و لایه متخلخل است به شیشه TCO منتقل می‌شود. لایه متخلخل باعث نفوذ و پوشش دهی بهتر ماده جاذب پروسکایت بر روی لایه انتقال دهنده الکترون می‌شود و به استخراج سریع‌تر الکترون از لایه پروسکایت و انتقال آن به آند کمک می‌کند. لایه سدی اولین لایه‌ای است که روی سطح FTO قرار می‌گیرد تا مانع انتقال حفره به FTO شود و همچنین از بازترکیب زوج الکترون-حفره جلوگیری می‌کند. از این رو لایه نشانی کامل، یکنواخت و بدون نقص این لایه اهمیت دارد، به این صورت که نباید هیچ تماسی بین زیر لایه رسانا و ماده انتقال دهنده حفره وجود داشته باشد و از آنجایی که این لایه اولین درگاه ورود نور به سلول خورشیدی است، میزان نور عبوری از آن در بازده سلول اثر می‌گذارد. به همین دلیل، هم ماده‌ای که برای این لایه انتخاب می‌شود و هم نحوه لایه نشانی آن بر روی FTO بسیار اهمیت دارد [۱۶، ۱۷]. برای ساخت لایه سدی از موادی مانند TiO_2 ، ZnO [۱۸]، SnO_2 [۱۹] و غیره استفاده می‌شود. بهترین انتخاب برای لایه سدی TiO_2 است [۲۰]. در پایان فصل به توصیف مختصری از این ماده پرداخته شده است.

۱-۳-۲-۳ لایه جاذب پروسکایت

اولین نمونه از پروسکایت‌ها، ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی CaTiO_3 بود که در سال ۱۸۳۱ معرفی گردید و به افتخار زمین‌شناس روسی کنت لئو پروسکی^۲، پروسکایت نامیده شد. فرمول شیمیایی عمومی پروسکایت‌ها ABX_3 است. ساختار عمومی شبکه بلوری پروسکایت در شکل ۱-۵ نشان داده شده است که در آن A شامل کاتیون‌های متیل آمونیوم، اتیل آمونیوم و فرمایدینیوم و B شامل کاتیون‌های فلزی دوظرفیتی مانند Sn، Pb و X هالوژن است. پروسکایت‌های شامل کاتیون‌های گروه کربن (مانند Ge^{2+} ، Sn^{2+} و Pb^{2+}) و آنیون‌های هالوژنی (F، Cl، Br و I)، برای کاربرد در فوتوولتایی، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۱]. رایج‌ترین ترکیبات مورد استفاده در سلول پروسکایت، متیل آمونیوم (CH_3NH_3^+)، اتیل آمونیوم ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$) و فرمایدینیوم

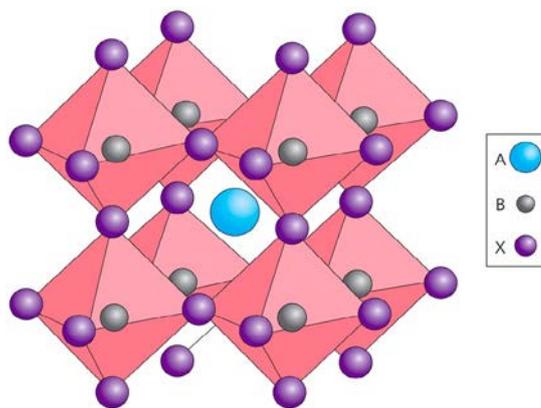
^۱ Blocking layer

^۲ Count Lev Alekseevich Perovskii

(NH₂CH=NH²⁺) است. در واقع ماده پروسکایت با ساختار مذکور، به عنوان جاذب نور در یک سلول خورشیدی عمل می کند و اصلی ترین جزء تشکیل دهنده آن است. در لایه نشانی پروسکایت، برای افزایش جذب نور از نانو بلورهای یدید سرب استفاده می شود [۲۱, ۲۲]. لایه نشانی این ذرات بر روی لایه های نازک و مزومتخلخل TiO₂ باعث می شود تمام طول موج های نور مرئی به وسیله این لایه جذب شوند و باعث افزایش چگالی نور در لایه های نازک شود. در نتیجه تعداد زوج الکترون-حفره های تولید شده در لایه جاذب افزایش می یابد و باعث افزایش چگالی جریان مدار کوتاه^۱ می شود.

۱-۳-۲-۴ لایه انتقال دهنده حفره

لایه های انتقال دهنده حفره (HTL) با داشتن ویژگی هایی مانند تحرک حفره بالا و توانایی جمع آوری حفره بالا در سطح پروسکایت، باعث بهبود عملکرد سلول های خورشیدی پروسکایتی می شوند [۲۳]. مواد HTL به دو دسته معدنی و آلی تقسیم می شوند.



شکل ۱-۵: ساختار شبکه بلوری پروسکایت [۲۲].

مواد HTL آلی عبارتند از Spiro-OMETAD،^۲ PTAA،^۳ P₃HT،^۴ و PEDOT: PSS^۵. اگر چه این مواد باعث افزایش بازده سلول می شوند ولی بسیار گران قیمت و ناپایدار هستند و باعث تجزیه سریع پروسکایت

^۱ Short circuit current density

^۲ 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene

^۳ Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine], Poly(triaryl amine)

^۴ Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

^۵ poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate

می‌شوند. به همین دلیل کمتر در صنعت استفاده می‌شوند. در مقایسه با مواد HTL آلی، مواد HTL معدنی معمولاً از لحاظ شیمیایی پایدارتر و مقرون‌به‌صرفه هستند. برخی از مواد HTL معدنی متداول عبارت‌اند از: CuI ^۱، CuSCN و $[\text{NiO}]_{22}$ ، $[\text{NiO}]_{23}$. اسپایرو-امتاد ($\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$) اولین HTL آلی است که به‌عنوان انتقال‌دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار گرفت و معمولاً با موادی مانند TBP ^۲ و نمک TFSI-Li ^۳ آلیایده می‌شود که این کار باعث افزایش چشمگیر تحرک پذیری حامل‌های بار در لایه رساننده حفره می‌شود [۲۴].

۱-۳-۲-۵ الکتروود فلزی پشتی

یکی از مشخصه‌های مهم الکتروود فلزی، رسانندگی خوب و توانایی برقراری تماس اهمی با لایه بافر زیری مانند لایه HTL است، الکتروود فلزی می‌تواند به‌عنوان لایه بازتابنده نور فرودی نیز عمل کند تا دوباره نور از سلول عبور کرده و در نتیجه جذب نور به‌وسیله جاذب افزایش یابد. طلا (Au) به دلیل مقاومت در برابر خوردگی، رسانایی الکتریکی ($4/5 \times 10^7 \text{ S/m}$)، انعطاف پذیری و سمی نبودن، یکی از فلزات رایج به‌عنوان الکتروود فلزی پشتی در قطعات PSC است. همچنین برای کاهش هزینه از فلزات دیگر مانند نقره، آلومینیوم، مس و غیره نیز می‌توان استفاده کرد [۲۵].

۱-۴ دی‌اکسید تیتانیوم

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، یک نیم‌رسانای نوع n با گاف نواری ۳ تا $3/2 \text{ eV}$ است که به دلیل غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی و نوری بالا، هزینه ساخت کم و مقاومت در برابر خوردگی در زمینه‌های مختلف کاتالیزوری، حسگرهای گازی و سلول خورشیدی استفاده می‌شود [۲۶، ۲۷]. ساختار بلوری TiO_2 در سه فاز روتایل^۴، آناتاز^۵ و بروکیت^۶ شکل می‌گیرد [۲۸]. ساختار بلوری آناتاز و روتایل چهارگوشه است (شکل ۱-۶).

^۱ Copper(I) thiocyanate

^۲ 4-tert-butylpyridine

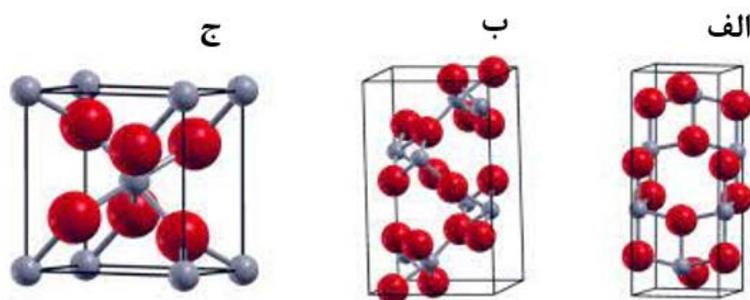
^۳ Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^۴ Rutile

^۵ Anatase

^۶ Brookite

واژه روتایل به معنی قرمز تیره است. فاز روتایل پایدارترین فاز در فشار معمولی است و فعالیت نوری و کاتالیزوری کمتری نسبت به فاز آناتاز دارد [۲۹]. همچنین فاز آناتاز در دمای تقریباً 700°C به فاز روتایل تبدیل می‌شود. برخلاف دو ساختار آناتاز و روتایل، فاز بروکیت راست گوشه بوده و دارای فعالیت نوری نیست. فاز بروکیت در طبیعت نادر است و هیچ فعالیت فتوکاتالیزوری از خود نشان نمی‌دهد. برخی از ویژگی‌های این سه فاز بلوری مانند چگالی، ثابت‌های شبکه و گاف نواری در جدول ۱-۱ آورده شده است.



شکل ۱-۶: ساختار فازهای بلوری TiO_2 (الف) آناتاز (ب) بروکیت (ج) روتایل [۲۸].

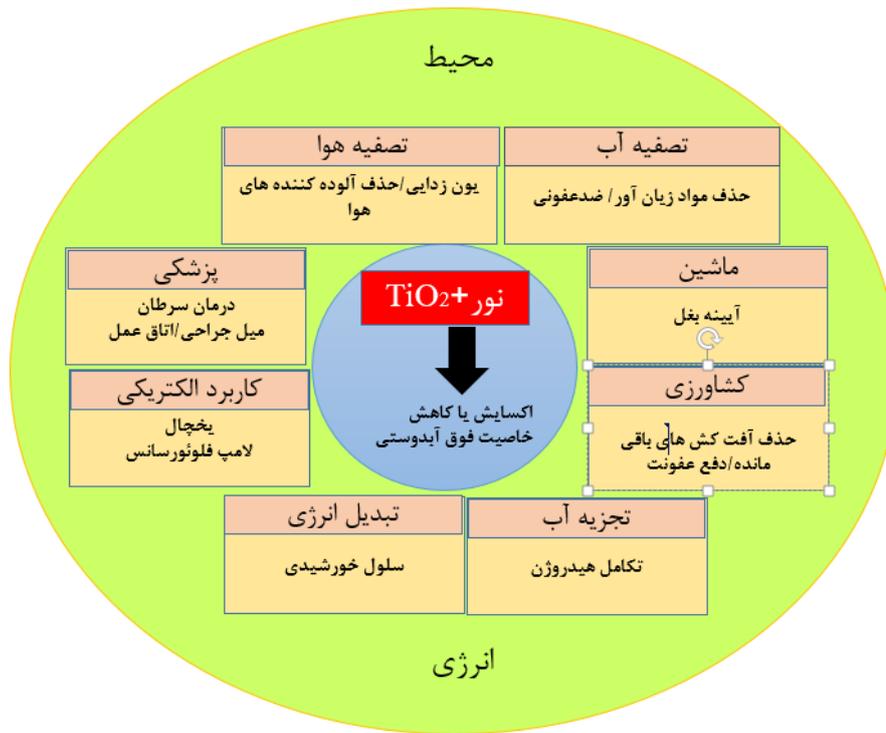
جدول ۱-۱: برخی از ویژگی‌های فاز بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت دی‌اکسید تیتانیوم [۲۸].

| TiO_2 | ثابت شبکه (nm) | | | چگالی (g/cm^3) | گاف نواری (eV) |
|----------------|----------------|-------|-------|------------------------------|-------------------|
| | a | b | c | | |
| آناتاز | ۰/۳۷۸ | ۰/۳۷۸ | ۰/۹۵۰ | ۳/۸۵ | ۳/۲ |
| روتایل | ۰/۴۵۸ | ۰/۴۵۸ | ۰/۲۹۵ | ۴/۲۵ | ۳/۰۲ |
| بروکیت | ۰/۹۱۸ | ۰/۵۴۴ | ۰/۵۴۴ | ۴/۱۲ | ۲/۹۶ |

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یک ماده کاربردی شناخته‌شده است که در مصارف گوناگون از جمله به عنوان یک رنگ‌دانه سفید در رنگ‌ها، رنگ‌های خوراکی، مواد آرایشی و خمیردندان استفاده می‌شود. همچنین به دلیل غیر سمی بودن، جذب نوری قوی، هزینه کم و پایداری شیمیایی بالا در تصفیه آلاینده‌های آلی موجود در هوا و آب، پوشش‌های محافظ خوردگی، حسگرهای گازی، پوشش‌های اپتیکی، خودتمیزشوندگی دیوارها و سرامیک‌ها، فوتوآند سلول خورشیدی و در کاربردهای پزشکی برای از بین بردن سلول‌های سرطانی استفاده می‌شود [۳۰]. برخی از کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم در شکل ۱-۷ نشان داده شده است.

۵-۱ هدف از انجام تحقیق

TiO₂ یک ماده غیر سمی، ارزان و به راحتی در دسترس است که دارای یک گاف انرژی ۳/۲eV در منطقه فرابنفش (UV) است. این گاف پهن آن را به عنوان لایه ترابرد الکترونی سلول‌های خورشیدی پروسکایت تبدیل کرده است. جدای از کنترل مورفولوژی و اصلاح سطح، آرایش آن با بعضی از یون‌های فلزی مانند Ag، Zn و [Mg] [۳۱] و ساخت منطقی کامپوزیت آن با موادی مانند ZnO، RGO و In₂O₃ یک استراتژی مؤثر دیگر برای بهبود عملکرد فوتوولتایی قطعات PSC است. کاشت شبکه‌های رسانا بالا به TiO₂ متخلخل یک روش کارآمد برای جبران کمبود ذاتی تحرک کم حامل در TiO₂ است که می‌تواند ترابرد الکترونی را از طریق لایه متخلخل تسریع کند و در نتیجه باز ترکیب الکترونی با حفره در پروسکایت تا حد زیادی کاهش یابد [۳۲-۳۴].



شکل ۱-۷: کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم [۳۵].

۶-۱ جمع بندی

در این بخش ابتدا درباره انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع انرژی قابل تجدیدپذیر و لزوم استفاده از آن در سلول‌های فوتوولتایی توضیح داده شد. سپس سیر تحولی سلول‌های فوتوولتایی از آغاز تاکنون بررسی شد

و در ادامه ساختارهای کلی سلول خورشیدی پروسکایتی با یکدیگر مقایسه شدند. ساختار سلول استاندارد متخلخل پروسکایتی و اجزای تشکیل دهنده آن به طور کامل معرفی شد و ویژگی‌ها و وظایف انواع لایه‌های قطعات PSC توضیح داده شد. در انتها ویژگی‌های ساختار دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان ماده اصلی لایه انتقال دهنده الکترون و ضرورت آلیس و کامپوزیت آن با دیگر مواد برای کاربرد در سلول خورشیدی پروسکایت توضیح داده شد؛ و به برخی دیگر از کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم اشاره شد.

فصل ۲ : مرور مقالات

۲-۱ مقدمه

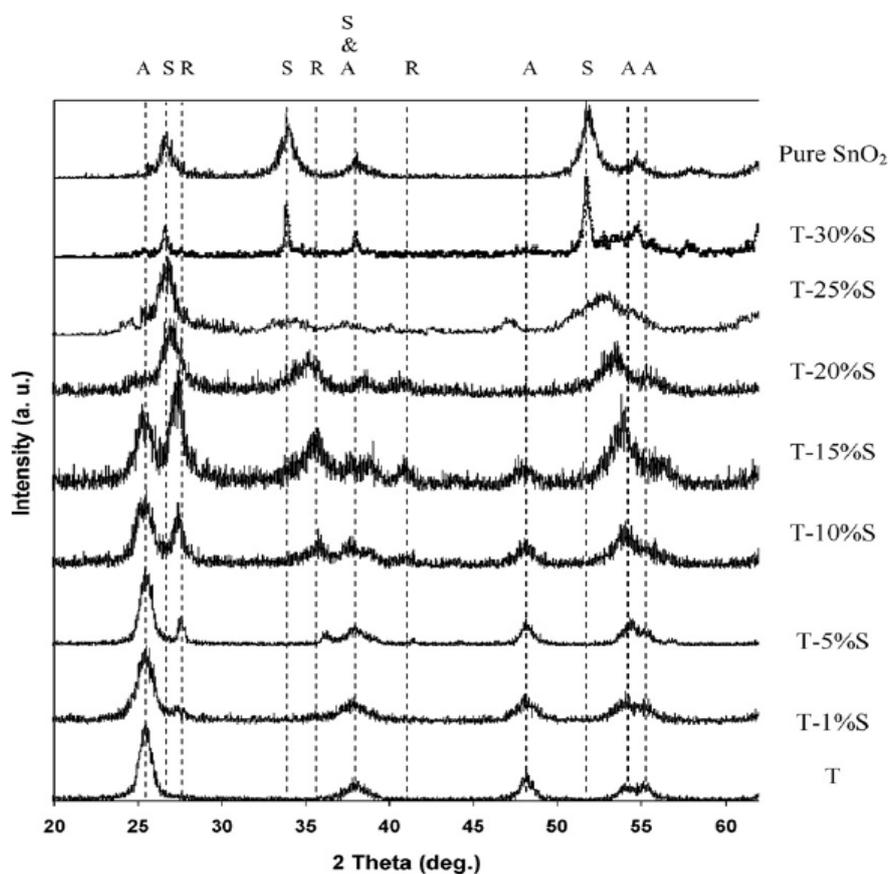
فصل گذشته خصوصیات و کاربردهای نیمرسانای دی‌اکسید تیتانیوم بیان شد. TiO_2 به دلیل ویژگی‌های نوری عالی، پایداری بالا و غیر سمی بودن در زمینه‌های مختلف کاتالیزوری، حسگرهای گازی و سلول خورشیدی مورد توجه قرار گرفته است. باین‌حال، TiO_2 خالص، دارای عیوبی مانند تحرک کم حامل و بازترکیب حامل‌ها است که استفاده از آن به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون سلول خورشیدی را محدود می‌کند [۳۵]. باگذشت زمان و معرفی سلول‌های خورشیدی نسل سوم به جهان، توجه پژوهشگران به بهینه‌سازی ماده TiO_2 با روش‌های مختلف از جمله آلیایش با عناصر دیگر مانند $[36]Al$ ، $[31]Mg$ و کامپوزیت آن با نیمرساناهایی مانند $[34]GO$ و $[33]ZnO$ جلب شد و از این ماده به‌عنوان گزینه‌ای مناسب در لایه انتقال‌دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شد. در این فصل نتایج حاصل از چند مورد از پژوهش‌های انجام‌شده که منجر به ساخت کامپوزیت TiO_2 با دیگر نیمرساناها برای استفاده در لایه ETL سلول‌های خورشیدی پروسکایتی و قطعات فوتوکاتالیزوری آورده شده است.

۲-۲ سنتز نانو کامپوزیت TiO_2-SnO_2 برای کاربرد کاتالیزوری نوری

در سال ۲۰۱۲ پژوهشی توسط آقای کوزگر^۱ و همکاران او با هدف بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری TiO_2 در تخریب رنگ آلی انجام شد. در این پژوهش مقادیر مختلف SnO_2 به TiO_2 افزوده شد و ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه نانو کامپوزیت سنتز شده بررسی شد [۳۷]. برای سنتز نانو کامپوزیت ($TiO_2-SnO_2(0-30 \text{ mol}\%)$) ابتدا ذرات TiO_2 و SnO_2 به‌صورت جداگانه سنتز شدند، سپس مقادیر مختلف SnO_2 به TiO_2 اضافه شد و روی شیشه لایه نشانی و سپس بازپخت شدند. الگوی XRD نانو کامپوزیت های TiO_2-SnO_2 در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. قله پراش در زاویه $2\theta/58^\circ$ مربوط به صفحه بلوری (۱۰۱) آاناتاز و در $2\theta/68^\circ$ مربوط به صفحه بلوری (۱۱۰) روتایل TiO_2 است. با توجه به الگوهای XRD، نمونه TiO_2 خالص (T) از فاز آاناتاز خالص

^۱ Koozegar

تشکیل شده است. هیچ‌گونه فازی از SnO_2 تا مقدار $25\text{mol}\%$ SnO_2 مشاهده نشد. که به معنی حل شدن Sn در شبکه TiO_2 است.

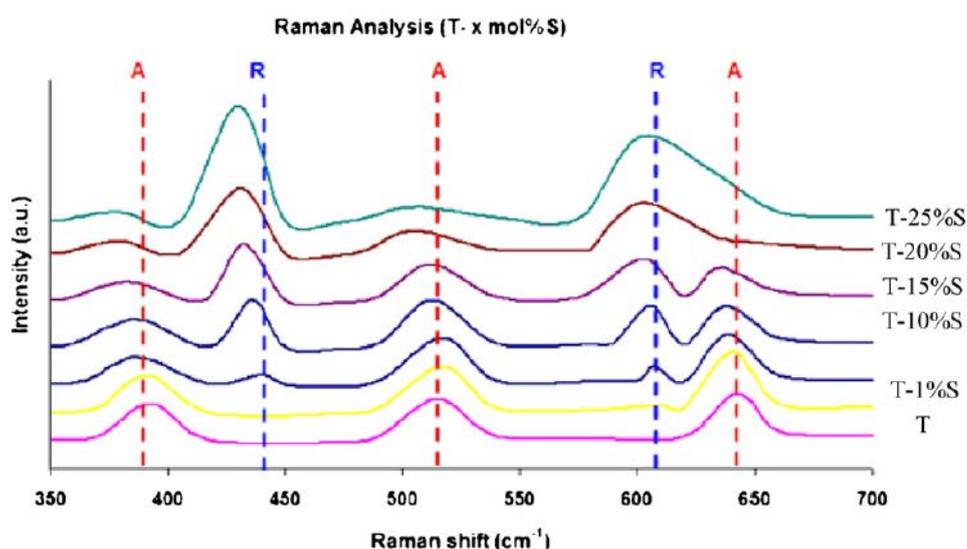


شکل ۱-۲: الگوهای XRD کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ (A:آناز، R:روتایل و S: SnO_2) [۳۷].

$\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ (30 mol%) شامل درصد بالایی از فازهای SnO_2 بود که از مطالعه حذف شد. قله‌های پراش بلورک های روتایل با افزایش مقدار SnO_2 ظاهر شدند. افزودن SnO_2 به دلیل تشابه ساختار روتایل فاز کاستریت SnO_2 به فاز روتایل TiO_2 باعث کاهش فاز آناز شده است. موقعیت قله مربوط به صفحه (۱۱۰) فاز روتایل با افزایش مقدار SnO_2 در TiO_2 به زاویه پراش کوچک‌تری تغییر کرده است که ممکن است به خاطر جابجایی Ti با Sn در شبکه TiO_2 باشد. اطلاعات ساختاری کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ در جدول ۱-۲ آورده شده است.

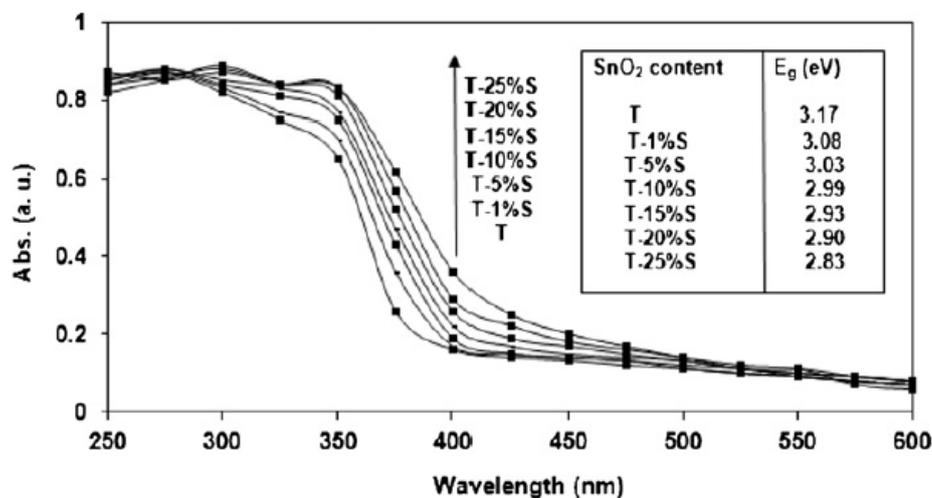
جدول ۱-۲: اطلاعات ساختاری نانوکامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [۳۷].

| Sample code | %A | %R | Crystallite size (nm) | | Crystallinity (%) |
|-------------|------|------|-----------------------|-------|-------------------|
| | | | d_A | d_R | |
| T | 100 | - | 15.1 | - | 85.5 |
| T-1S | 79.8 | 20.2 | 14.2 | 20.3 | 78.6 |
| T-5S | 69.2 | 30.8 | 13.1 | 17.8 | 76.4 |
| T-10S | 48.1 | 51.9 | 12.8 | 16.4 | 73.1 |
| T-15S | 36.2 | 63.8 | 12.1 | 14.8 | 78.2 |
| T-20S | 27.7 | 72.3 | 11.3 | 14.2 | 72.4 |
| T-25S | 22 | 78 | 10.1 | 13.3 | 71.3 |

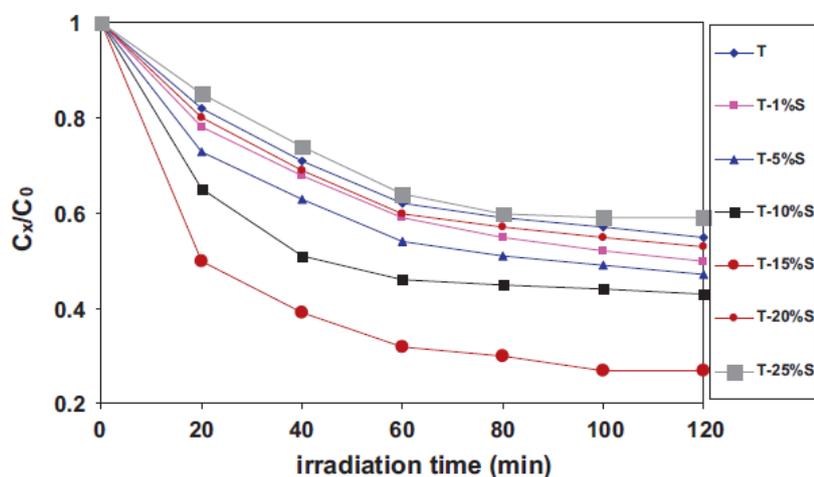


شکل ۲-۲: الگوی رامان نانوکامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [۳۷].

الگوی رامان در نمونه‌های کامپوزیت، مخلوطی از فاز آناتاز و روتایل را نشان می‌دهد. SnO_2 هیچ قله اضافی ایجاد نمی‌کند، اما افزایش مقدار SnO_2 باعث جابه‌جایی قله‌ها به سمت فرکانس‌های پایین‌تر شده است (شکل ۲-۲). طیف‌های جذب و گاف نواری TiO_2 خالص و $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. لبه جذب نانو بلورک‌های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ در طول موج‌های بالاتری نسبت به TiO_2 خالص است. گاف نواری نانوکامپوزیت‌ها با افزایش مقدار SnO_2 کاهش یافته است که منجر به تولید زوج الکترون-حفره بیشتری هنگام تابش پرتو فرابنفش می‌شود.



شکل ۲-۳: طیف UV-Vis کامپوزیت TiO₂-SnO₂ و TiO₂ خالص به همراه مقدار گاف نواری [۳۷].



شکل ۲-۴: تجزیه کاتالیزوری نوری MB با نانوکامپوزیت‌های TiO₂-SnO₂ [۳۷].

برای مقادیر SnO₂ بیش از ۵٪، به دلیل حضور بیشتر فاز روتایل، گاف نواری کامپوزیت کمتر از فاز روتایل TiO₂ است. از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برای تخریب رنگ متیلن بلو^۱ استفاده شد. شکل ۲-۴ تغییرات غلظت MB نسبت به زمان تابش نور با استفاده از کاتالیزور TiO₂ خالص و TiO₂-SnO₂ را نشان می‌دهد. بازده تخریب برای اکثر نمونه‌های نانوکامپوزیت SnO₂-TiO₂ بیشتر از TiO₂ خالص است این رفتار ناشی از عوامل مختلفی مانند افزایش سطح با بیشتر شدن ثابت شبکه TiO₂ کامپوزیت شده با قلع، وجود دو نیم‌رسانا با سطوح مختلف فرمی و گاف نواری کوچک‌تر است.

^۱ Methylene blue

۳-۲ تأثیر لایه مزومتخلخل کامپوزیت $TiO_2-Al_2O_3$ بر سلول‌های

خورشیدی پروسکایتی

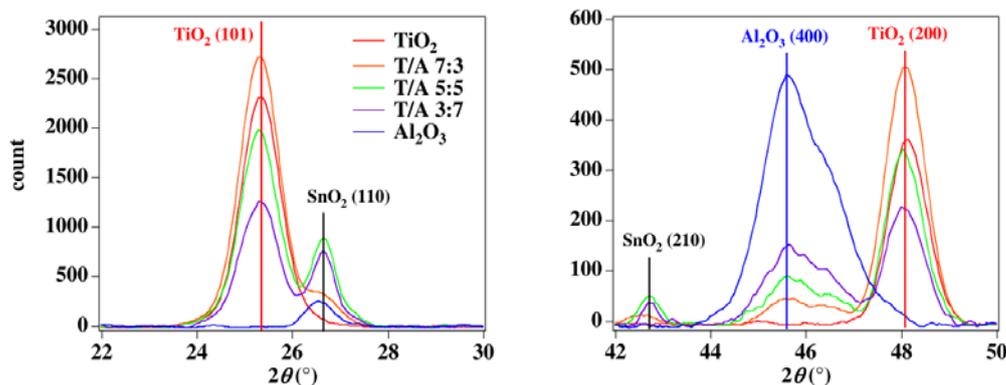
در یک پژوهش در سال ۲۰۱۶ توسط یوهی نوماتا^۱ و همکاران او از کامپوزیت $TiO_2-Al_2O_3$ برای اصلاح خصوصیات سطح لایه مزومتخلخل استفاده کردند [۳۸]. مشخص شد که کیفیت و ریخت‌شناسی لایه پروسکایت به شدت تحت تأثیر مقدار $TiO_2-Al_2O_3$ در لایه مزومتخلخل قرار دارد. بازده تبدیل توان (PCE)^۲ سلول خورشیدی پروسکایتی با استفاده از کامپوزیت $TiO_2-Al_2O_3$ در مقایسه با سلول‌های مبتنی بر TiO_2 بیشتر است. بررسی‌ها نشان داد که تغییر در لایه ETL به نسبت ترکیب Al_2O_3 به TiO_2 وابسته است. کامپوزیت $TiO_2-Al_2O_3$ به روش پوشش چرخشی^۳ تهیه شد. ابتدا خمیر TiO_2 (اندازه ذرات: ۱۵ ~ ۲۰ نانومتر) با سوسپانسیون^۴ Al_2O_3 (اندازه ذرات: > 50 نانومتر) در اتانول پراکنده شدند. سپس محلول‌ها با نسبت‌های مختلف با یکدیگر مخلوط شدند و در ادامه بر روی لایه فشرده TiO_2 لایه نشانی شدند. لایه‌های تهیه شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای $150^\circ C$ خشک شدند و سپس در دمای $500^\circ C$ به مدت ۲۰ دقیقه باز پخت شدند. بررسی الگوی XRD کامپوزیت $TiO_2-Al_2O_3$ شکل ۲-۵ نشان داد که با افزایش Al_2O_3 قله آاناتاز TiO_2 در $25/28^\circ$ کاهش یافته است. در حالی که قله Al_2O_3 در $45/67^\circ$ افزایش یافته است. تصاویر پروسکایت لایه نشانی شده روی لایه‌های مزومتخلخل TiO_2 و Al_2O_3 بدون اضافه شدن تولوئن به ترتیب در شکل ۲-۶ (الف) و شکل ۲-۶ (پ) نشان داده شده است. پوشش سطح پروسکایت لایه نشانی شده روی لایه مزومتخلخل Al_2O_3 بهتر از TiO_2 است. مطابق شکل ۲-۶ (ب) پوشش سطح پروسکایت با اضافه شدن قطره قطره تولوئن در لایه مزومتخلخل TiO_2 ، بهبود یافته است و بلورها به یکدیگر متصل شده‌اند. مطابق شکل ۲-۶ (ت)، با اضافه شدن تولوئن به لایه پروسکایت در لایه مزومتخلخل Al_2O_3 ، اگرچه حفره‌های بین بلورها کامل از بین نرفت ولی توده‌های بلوری بزرگ کاهش یافت و لایه پروسکایت یکنواختی به دست آمد.

^۱ Youhei Numata

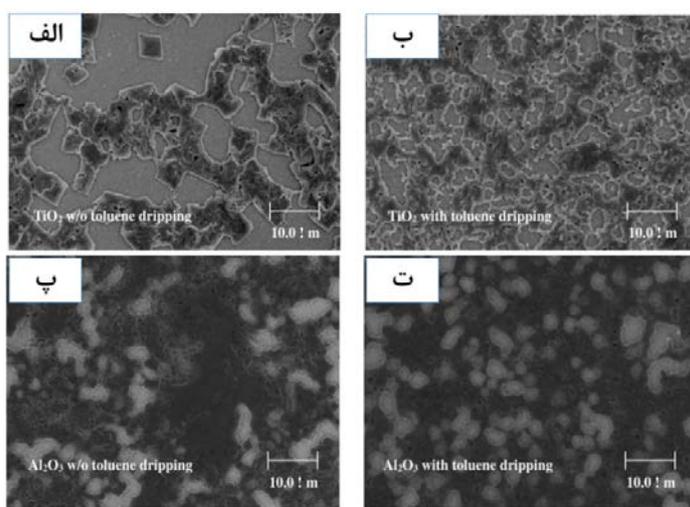
^۲ power conversion efficiency

^۳ Spin coating

^۴ Suspension



شکل ۲-۵: الگوهای XRD کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [۳۸].



شکل ۲-۶: تصاویر SEM لایه پروسکایت روی لایه مزومتخلخل TiO_2 و Al_2O_3 با و بدون اضافه شدن تولوئن [۳۸].

پارامترهای فوتوولتایی سلول پروسکایت مانند جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدارباز (V_{oc})^۱، ضریب پرشدگی (FF)^۲ و بازده سلول در جدول ۲-۲ آورده شده است. بیشترین بازده مربوط به قطعات PSC ساخته شده با لایه مزومتخلخل T/A (۳:۷) است که ۷/۴٪ به دست آمد. برای بررسی تأثیرات نسبت ترکیب TiO_2 به Al_2O_3 در ترابرد حامل‌ها، پاسخ‌های جریان نوری^۳ قطعات PSC مبتنی بر TiO_2 ، Al_2O_3 خالص و T/A (۵:۵) بررسی شد (شکل ۲-۷). در PSC مبتنی بر TiO_2 ، جریان نوری به سرعت پس از تابش نور افزایش یافت و جریان به‌طور پیوسته مشاهده شد.

^۱ Open-Circuit Voltage

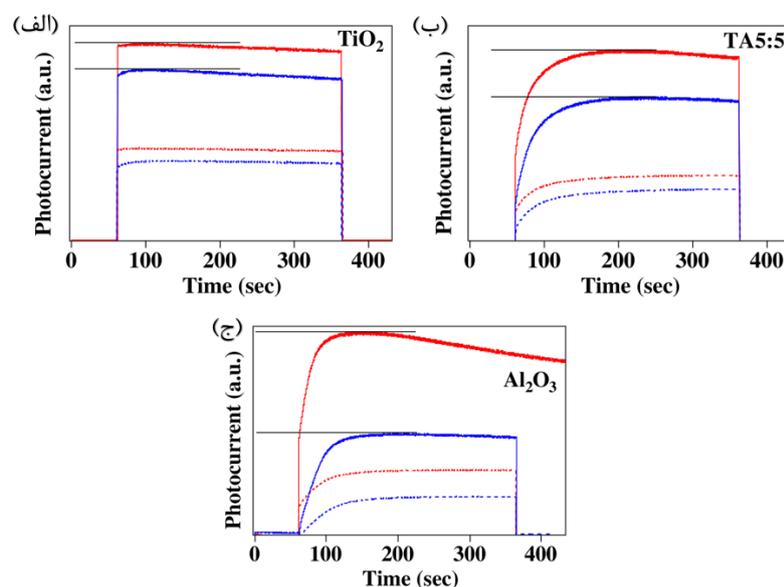
^۲ Fill Factor

^۳ Photocurrent responses

جدول ۲-۲: پارامترهای فوتولتایی سلول پروسکایتی با لایه‌های مزومتخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [۳۸].

| T/A ratio | J_{sc} (mA cm^{-2}) | V_{oc} (V) | FF | η (%) |
|-----------|---------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 10:0 | 11.2 ± 1.9 | 0.75 ± 0.03 | 0.51 ± 0.04 | 4.4 ± 1.2 |
| 7:3 | 16.5 ± 0.6 | 0.82 ± 0.02 | 0.55 ± 0.03 | 7.5 ± 0.8 |
| 5:5 | 16.4 ± 2.7 | 0.79 ± 0.03 | 0.48 ± 0.02 | 6.2 ± 1.1 |
| 3:7 | 17.1 ± 1.1 | 0.87 ± 0.04 | 0.50 ± 0.02 | 7.4 ± 1.0 |
| 0:10 | 16.0 ± 2.8 | 0.83 ± 0.03 | 0.46 ± 0.02 | 6.1 ± 1.3 |

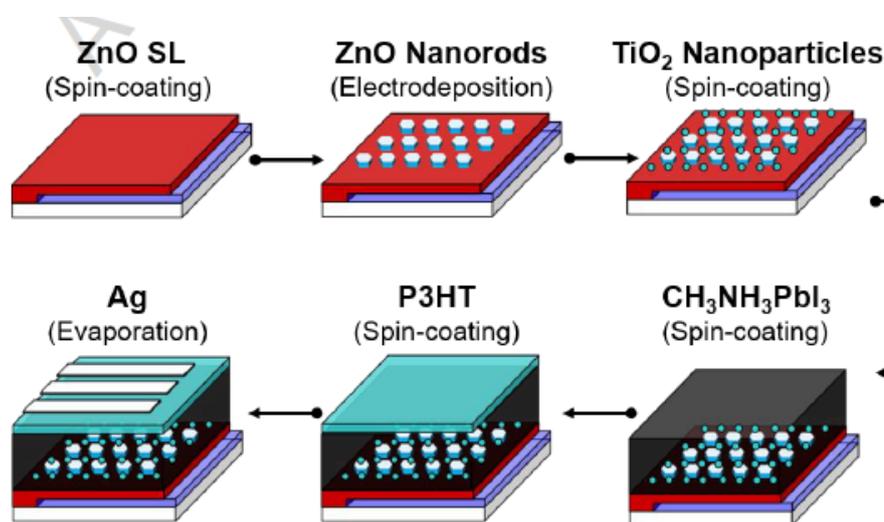
برای قطعات PSC مبتنی بر Al_2O_3 ، جریان نوری به تدریج پس از تابش نور افزایش یافت و پس از خاموش شدن لامپ زمان بیشتری برای کاهش جریان سپری شد. پاسخ جریان نوری قطعات PSC مبتنی بر T/A (۵:۵) حد وسط بین دو PSC قبلی را نشان داد. پس از تابش نور، جریان نوری به تدریج افزایش یافت و سپس جریان نوری به حداکثر رسید. انتظار می‌رود که در شرایط تابش شدید نور، هنگامی که سرعت تولید الکترون از سرعت انتقال الکترون به الکتروود بیشتر است، بخشی از الکترون، در حد فاصل بین پروسکایت و مرز الکتروود جمع شده و باعث کاهش انتقال الکترون به الکتروود می‌شود.



شکل ۲-۷: پاسخ‌های جریان نوری (الف) TiO_2 ، (ب) T/A 5:5 و (ج) پروسکایت مبتنی بر لایه Al_2O_3 [۳۸].

۴-۲ سنتز کامپوزیت نانو ذرات ZnO-TiO₂ در دمای پایین به عنوان ETL برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

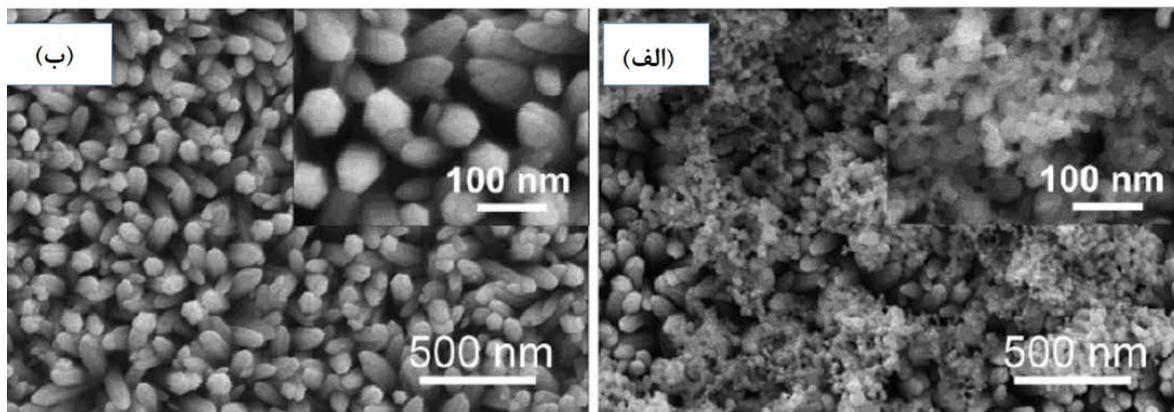
در یک پژوهش در سال ۲۰۱۸ گارسیا^۱ و همکاران او ساخت یک نانو کامپوزیت ZnO-TiO₂ از طریق پوشش چرخشی نانو ذرات TiO₂ بر روی نانو میله‌های ZnO را گزارش کردند [۳۹]. نانو ذرات ZnO با روش الکتروشیمیایی^۲ در دمای پایین رشد داده شد که یک روش ساده و مقرون به صرفه است و پتانسیل بالایی برای تولید در مقیاس وسیع دارد. پوشش چرخشی نانو ذرات TiO₂ بر روی نانو میله‌های ZnO نیز یک روش ساده است که نیاز به مرحله بازپخت در دمای بالا ندارد. در شکل ۸-۲ مراحل ساخت سلول پروسکایتی بر پایه نانو کامپوزیت ZnO-TiO₂ نشان داده شده است. اثرات هم‌افزایی خواص نانو ذرات ZnO و نانو ذرات TiO₂ به عنوان یک ETL در سلول‌های خورشیدی پروسکایت، که ممکن است کارایی سلول خورشیدی را بهبود بخشد در ادامه آورده شده است. در شکل ۹-۲ (الف) و شکل ۹-۲ (ب) به ترتیب تصاویر SEM از فیلم‌های ZnO رسوب داده شده بدون و با نانو ذرات TiO₂ نشان داده شده است. مشاهده شد که نانو میله‌های ZnO شش ضلعی با قطر متوسط حدود ۷۵nm و ضخامت ۵۰۰nm ایجاد شده‌اند.



شکل ۸-۲: فرآیند ساخت سلول خورشیدی پروسکایت بر اساس نانو کامپوزیت ZnO-TiO₂ [۳۹].

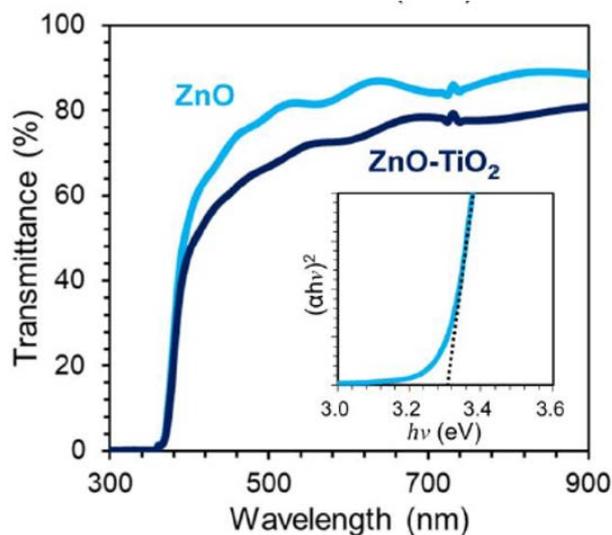
^۱ Vincent Joseph Garcia

^۲ Electrochemically

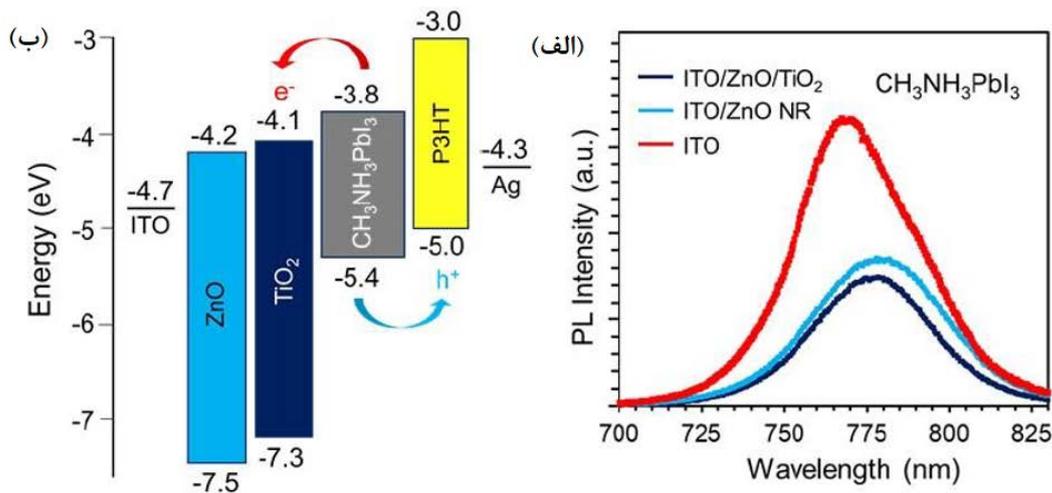


شکل ۲-۹: تصاویر SEM از (الف) نانو کامپوزیت ZnO-TiO₂ (ب) نانو ذرات ZnO خالص [۳۹].

طیف عبور نوری نمونه‌های ZnO و ZnO-TiO₂ در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است. نانو میله‌های ZnO شفاف درصد عبور بیشتر از ۸۰٪ را در طول موج‌های بیشتر از ۵۰۰ nm نشان دادند. این ویژگی، جذب نور کافی برای لایه پروسکایت را تضمین می‌کند که می‌تواند به سلول‌های خورشیدی با بازده بالا منجر شود. گاف نواری ۳/۳ eV برای ZnO به دست آمد. نمودار تراز انرژی سلول خورشیدی پروسکایت بر اساس نانو کامپوزیت ZnO-TiO₂ در شکل ۲-۱۱ (الف) نشان داده شده است. مشخص شد نوار رسانش ZnO نسبت به TiO₂ کمی منفی‌تر است. از این رو می‌توان انتظار داشت که استخراج الکترون سریع‌تر صورت گیرد.



شکل ۲-۱۰: طیف های عبور نانو ذرات ZnO خالص و کامپوزیت ZnO-TiO₂ [۳۹].



شکل ۲-۱۱: (الف) نمودار سطح انرژی و (ب) الگوی PL سلول خورشیدی پروسکایتی [۳۹].

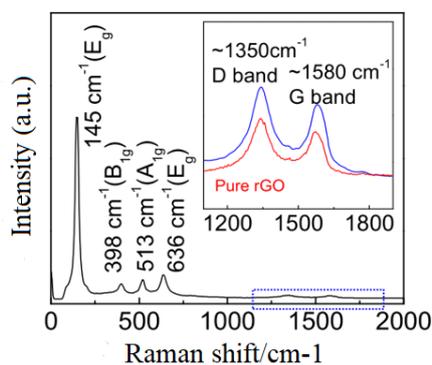
برای نشان دادن تأثیر پوشش TiO_2 در انتقال بار بین پروسکایت و لایه انتقال دهنده الکترون، طیف PL پروسکایت اندازه‌گیری شد که در شکل ۲-۱۱ (ب) نشان داده شده است. مشاهده شد که قله‌های فوتولومنیسانس پروسکایت در 770 nm با قراردادن لایه کامپوزیت ZnO-TiO_2 در قطعات PSC کاهش یافته است. این نشان می‌دهد تزریق بار از پروسکایت به الکتروود سریع‌تر است. مشخصات فوتولتایی قطعات PSC شامل نانو ذرات ZnO و نانو کامپوزیت ZnO-TiO_2 تحت نور AM1.5G شبیه سازی شده و در جدول ۲-۳ نشان داده شده است. در قطعات PSC ساخته شده با کامپوزیت ZnO-TiO_2 تراورد الکترون سریع‌تر و جذب نور بیشتر است ولی در مقایسه با قطعات PSC ساخته شده با نانو ذرات ZnO بازده فوتولتایی کمتری دارد. دلیل کاهش بازده فوتولتایی، تجمع نانو ذرات TiO_2 است که منجر به تماس مستقیم آن با لایه انتقال دهنده حفره (HTL) و افزایش باز ترکیب حامل‌ها می‌شود. علاوه بر آن، کاهش تماس بین نانو ذرات به دلیل شکل کروی نانو ذرات و وجود مقدار قابل توجهی از نقص سطح منجر به تراورد ناکارآمد الکترون‌ها می‌شود.

جدول ۲-۳: پارامترهای فوتولتایی برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی [۳۹].

| ETL | Scan Direction | J_{sc} [mA cm^{-2}] | V_{oc} [eV] | FF | PCE_{ave} [%] |
|----------------------|----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ZnO-TiO ₂ | Reverse | 11.9 ± 1.4 | 0.19 ± 0.04 | 0.32 ± 0.03 | 0.73 ± 0.2 |
| ZnO | Reverse | 14.5 ± 0.8 | 0.27 ± 0.05 | 0.34 ± 0.02 | 1.35 ± 0.4 |

۲-۵ سلول خورشیدی پروسکایت بر پایه نانو کامپوزیت متخلخل RGO/TiO₂

در گزارشی توسط هان^۱ و همکاران او در سال ۲۰۱۵ آورده شده است که افزودن نانو ذرات RGO به لایه TiO₂ مزومتخلخل و تشکیل کامپوزیت RGO/TiO₂، خاصیت ترابرد الکترون از لایه پروسکایت به دلیل کاهش مقاومت سطح بهبود پیدا کرده است [۴۰]. این اثر به طور قابل توجهی باعث افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) و ولتاژ مدارباز (V_{oc}) شد. لایه نانو کامپوزیت RGO/TiO₂ با محتوا ۰/۴٪ حجمی RGO در مقایسه با قطعات PSC مبتنی بر نانو ذرات TiO₂، ۱۸٪ بازده تبدیل توان (PCE) بالاتر را نشان داد. نانو ذرات RGO با استفاده از روش اصلاح شده هامرز^۲ سنتز شد و در ادامه کامپوزیت مزومتخلخل RGO/TiO₂ با مقدار ۰، ۰/۲، ۰/۴ و ۱٪ حجمی RGO به روش پوشش چرخشی لایه نشانی شد. حضور RGO در لایه نانو کامپوزیت با RGO/TiO₂ با تحلیل طیف رامان مشخص شد. قله‌های رامان واقع در ۱۴۳، ۱۹۹، ۳۹۶، ۵۱۴ و ۶۳۶ cm⁻¹ به فاز آناتاز TiO₂ نسبت داده شدند. قله‌های رامان RGO در ۱۳۵۰ و ۱۵۸۰ cm⁻¹ واقع شده است (شکل ۲-۱۲). مقاومت الکتریکی لایه نانو کامپوزیت RGO/TiO₂ با اندازه‌گیری اثر هال مشخص شد. نانو ذرات TiO₂ خالص و نانو کامپوزیت RGO/TiO₂ با ضخامت متوسط ۴۰۰ nm بر روی یک لایه شیشه‌ای پوشش داده شدند. نتایج در جدول ۲-۴ خلاصه شده است. کاهش مقاومت نانو کامپوزیت‌های RGO/TiO₂ به تحرک بالای RGO نسبت داده شد که مقاومت سطحی بین نانو ذرات TiO₂ را کاهش داده است.



شکل ۲-۱۲: الگوی رامان نانو کامپوزیت RGO/TiO₂ [۴۰].

^۱ Gill Sang Han

^۲ modified Hummers' method

جدول ۲-۴: مقادیر مقاومت لایه های نانو کامپوزیت RGO/TiO₂ با مقادیر مختلف RGO [۴۰].

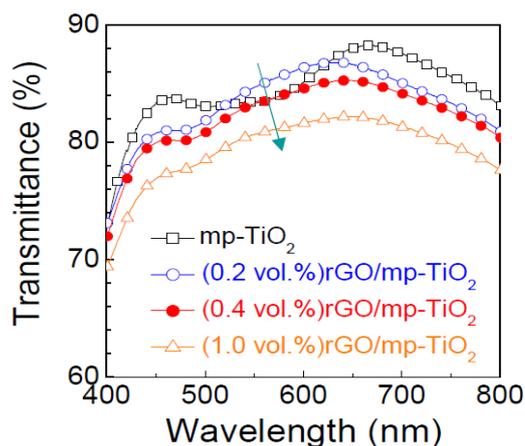
| | Thickness | Resistivity (Ω cm) |
|---|------------------------------|---------------------------------|
| TiO ₂ NP film | | $3.03 \pm 0.005 \times 10^5$ |
| (0.2 vol.%)rGO/mp-TiO ₂ film | 400 nm \pm 10 nm | $2.88 \pm 0.007 \times 10^5$ |
| (0.4 vol.%)rGO/mp-TiO ₂ film | | $2.58 \pm 0.006 \times 10^5$ |
| (1.0 vol.%)rGO/mp-TiO ₂ film | | $4.94 \pm 0.004 \times 10^4$ |
| Only rGO film | 20 μ m \pm 0.7 μ m | $1.39 \pm 0.032 \times 10^{-1}$ |

ویژگی های فوتوولتایی به دست آمده برای سلول خورشیدی پروسکایتی در جدول ۲-۵ خلاصه شده است. با افزودن RGO در TiO₂ مزومتخلخل تا ۴/۰٪ حجمی RGO همه فاکتورهای فوتوولتایی افزایش یافت ولی با افزایش بیشتر مقدار RGO بازده و دیگر فاکتورهای فوتوولتایی کاهش پیدا کرد.

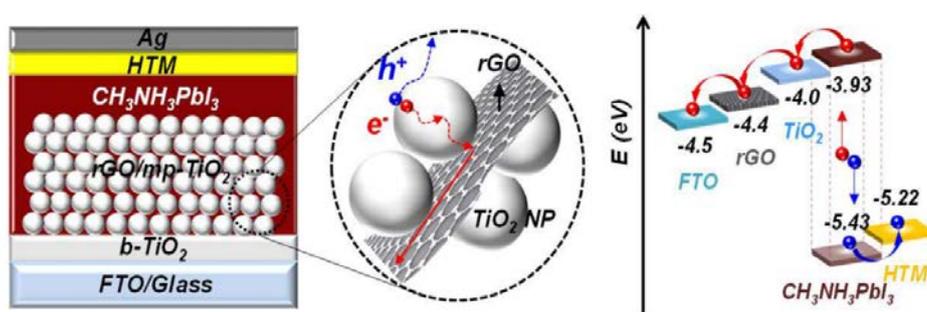
جدول ۲-۵: مشخصه های فوتوولتایی سلول خورشیدی پروسکایت مبتنی بر کامپوزیت RGO/TiO₂ با مقادیر مختلف RGO [۴۰].

| | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (mV) | FF (%) | η (%) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------|---------------|
| TiO ₂ NP | 19.6 | 0.86 | 66.8 | 11.5 |
| (0.2vol.%)rGO/mp-TiO ₂ | 20.9 | 0.91 | 68.5 | 13.0 |
| (0.4vol.%)rGO/mp-TiO ₂ | 21.0 | 0.91 | 70.8 | 13.5 |
| (1.0vol.%)rGO/mp-TiO ₂ | 19.3 | 0.89 | 67.4 | 11.7 |

به منظور درک کاهش عملکرد فوتوولتایی در مقادیر بالاتر RGO، میزان عبور نوری لایه های نانو کامپوزیت RGO/TiO₂ به عنوان تابعی از مقادیر RGO اندازه گیری شد (شکل ۲-۱۳). مشخص شد که RGO می تواند نور را در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰nm جذب کند؛ بنابراین، در مقادیر بیشتر RGO در کامپوزیت RGO/TiO₂، جذب نور توسط جاذب پروسکایت کاهش یافته است که منجر به کاهش بازده و چگالی جریان در قطعات PSC شده است.



شکل ۲-۱۳: طیف عبور نانو کامپوزیت RGO/TiO_2 با مقادیر مختلف RGO [۴۰].



شکل ۲-۱۴: ساختار PSC مبتنی بر کامپوزیت RGO/TiO_2 [۴۰].

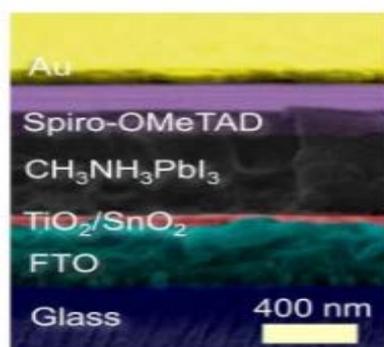
شکل ۲-۱۴ ساختار PSC، مسیر انتقال بار و نوارهای انرژی FTO ، TiO_2 ، RGO ، پروسکایت و HTL را نشان می‌دهد. به دلیل پایین بودن سطح انرژی RGO در مقایسه با نوار هدایت TiO_2 ، الکترون‌های برانگیخته می‌توانند از پروسکایت به RGO منتقل شوند؛ بنابراین، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه نانو کامپوزیت RGO/TiO_2 باید ویژگی‌های ترابرد و جمع‌آوری الکترون را افزایش دهد.

۲-۶ نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ برای افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی پروسکایت

در مطالعات صورت گرفته در سال ۲۰۱۸ توسط یانگ^۱ و همکاران او اثربخشی استفاده از نانو ذرات SnO_2 در پیش ماده TiO_2 ، برای به دست آوردن لایه نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ به‌عنوان یک‌لایه انتقال الکترون در

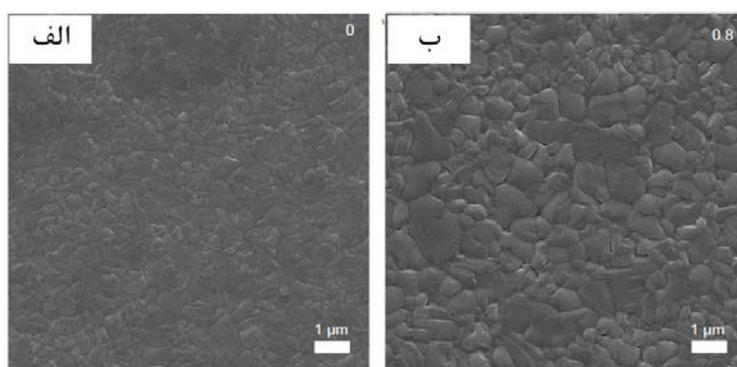
^۱ Jian Yang

ساختار قطعات PSC مسطح مورد بررسی قرار گرفت [۴۱]. در این سنتز مقادارهای مختلف SnO_2 (۰/۴، ۰/۸، ۱/۶، $۳/۲\text{mg/ml}$) را به پیش ماده TiO_2 افزوده شد. ساختار سلول پروسکایتی در شکل ۲-۱۵ آورده شده است.



شکل ۲-۱۵: ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی مسطح [۴۱].

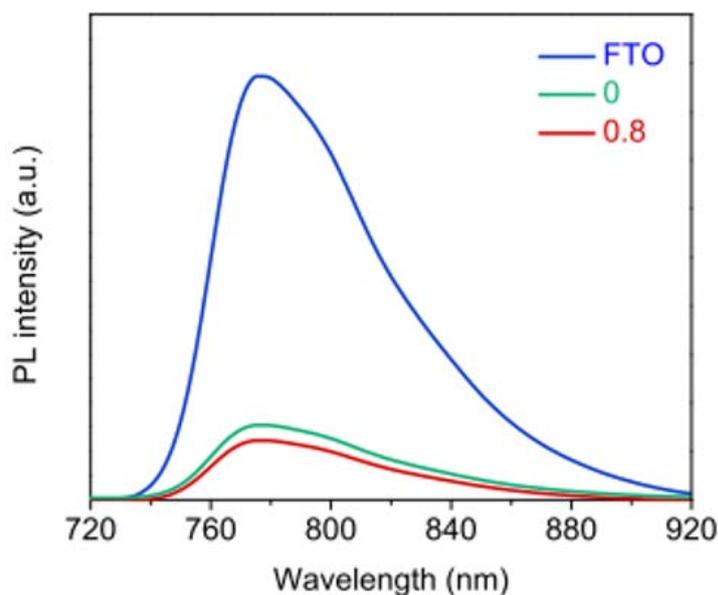
تصاویر SEM از لایه‌های پروسکایت پوشش داده شده روی TiO_2 خالص و کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ در شکل ۲-۱۶ نشان داده شده است. لایه پروسکایتی که روی لایه نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ رشد داده شده است نسبت به TiO_2 خالص، اندازه دانه‌های بزرگ‌تر و مرز دانه کمتری را نشان داد. مرز دانه در لایه‌های پروسکایت به‌عنوان مراکز تله برای الکترون عمل می‌کنند که منجر به کاهش جریان می‌شوند.



شکل ۲-۱۶: تصاویر SEM لایه پروسکایت لایه نشانی شده روی بستر (الف) TiO_2 و (ب) $\text{TiO}_2-0.8\text{SnO}_2$ [۴۱].

نتایج حاصل از طیف PL پروسکایت لایه نشانی شده روی TiO_2 خالص و $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ در شکل ۲-۱۷ نشان داده شده است، یک قله در طول موج ۷۷۲nm برای همه نمونه‌ها مشاهده شد که شدت قله PL با کامپوزیت $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ در مقایسه با TiO_2 خالص کاهش پیدا کرده است. کاهش شدت PL باعث استخراج سریع‌تر الکترون‌ها یا حفره‌ها در سطح پروسکایت و همچنین کاهش میزان باز ترکیب زوج الکترون-حفره‌های

تولیدشده می‌شود. در جدول ۶-۲ معیارهای مهم فتوولتایی به‌عنوان تابعی از غلظت SnO_2 نمایش داده شده است. بهترین بازده برای قطعات PSC با لایه انتقال‌دهنده الکترون $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ با افزودن 0.8 mg/ml SnO_2 به TiO_2 دست آمد.



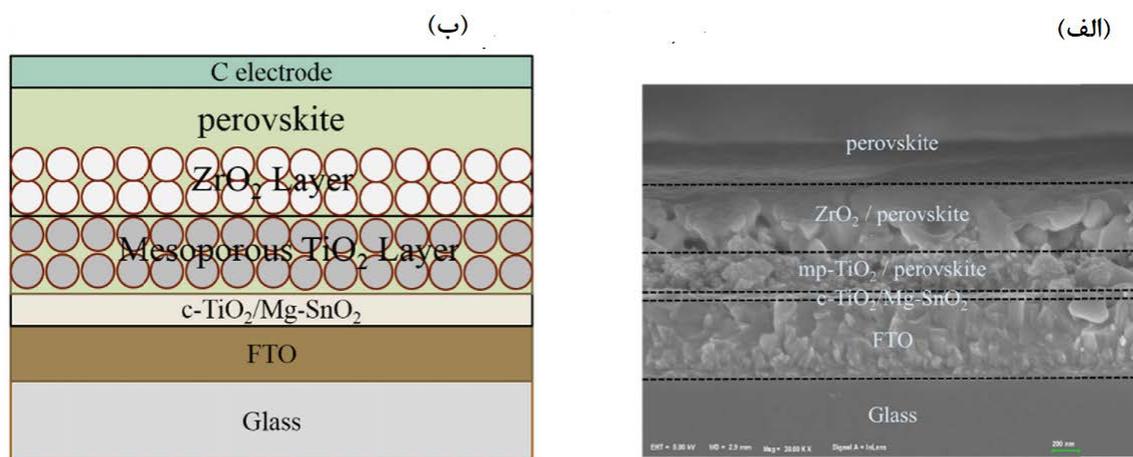
شکل ۲-۱۷: الگوهای PL پروسکایت لایه نشانی شده بر روی TiO_2 خالص و کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [۴۱].

جدول ۶-۲: پارامترهای فتوولتایی به صورت تابعی از غلظت SnO_2 افزوده شده به لایه انتقال الکترون TiO_2 [۴۱].

| ETLs with different $C_{\text{SnO}_2\text{S}}$ | V_{OC} (V) | J_{SC} (mAcm^{-2}) | FF (%) | PCE ^{a)} (%) |
|--|---------------------|--|--------------|------------------------|
| 0 | 1.01 ± 0.03 | 22.5 ± 0.44 | 60 ± 2.8 | 13.7 ± 0.35 (14.3) |
| 0.4 | 1.03 ± 0.03 | 22.8 ± 0.73 | 61 ± 2.6 | 14.4 ± 0.30 (14.7) |
| 0.8 | 1.04 ± 0.02 | 23.2 ± 0.64 | 66 ± 2.2 | 15.9 ± 0.36 (16.8) |
| 1.6 | 1.05 ± 0.06 | 20.1 ± 2.96 | 56 ± 5.5 | 11.6 ± 0.48 (12.6) |
| 3.2 | 0.97 ± 0.06 | 19.8 ± 3.16 | 45 ± 4.6 | 8.5 ± 0.62 (9.8) |

۷-۲ کامپوزیت نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{Mg-SnO}_2$ به‌عنوان لایه مسدود کننده حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

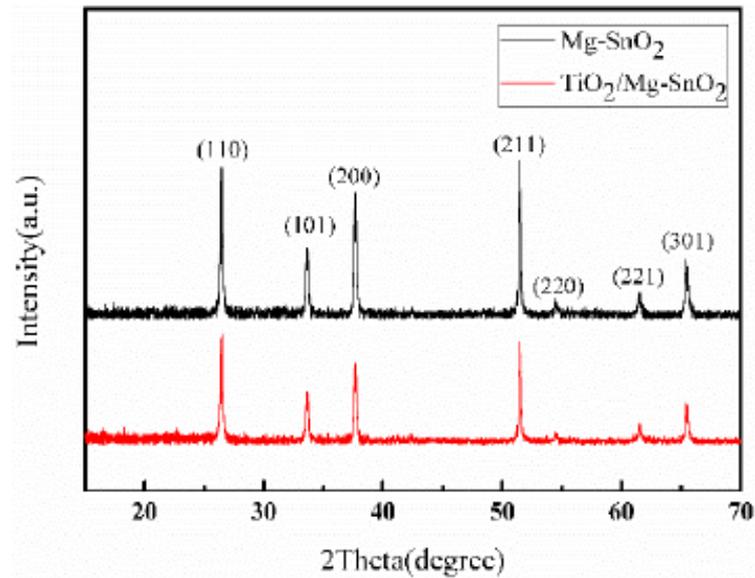
در سال ۲۰۲۰ چن^۱ و همکاران او با آرایش Mg با SnO₂ در دمای بالا و ترکیب آن با TiO₂ یک لایه فشرده کامپوزیت سنتز کرده و در قطعات PSC با ساختار مزومتخلخل استفاده کردند [۴۲]. الگو و تصویر مقطعی از ساختار PSC ساخته شده در شکل ۲-۱۸ نشان داده شده است. TiO₂/Mg-SnO₂ در مقایسه با لایه فشرده SnO₂ خالص، دارای ظرفیت استخراج الکترونی بالاتر است که منجر به افزایش بازده PSC به ۱۳/۰۱٪ شده است. طیف XRD کامپوزیت TiO₂/Mg-SnO₂ در شکل ۲-۱۹ نشان داده شده است. قله‌های پراش در ۲۶/۶، ۳۳/۹، ۳۷/۹، ۵۱/۸، ۵۴/۸، ۶۲/۶ و ۶۵/۶° ظاهر شدند که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۲۲۱) و (۳۰۱) فاز روتایل بلور SnO₂ است (JCPDS: 41-1445). قله پراش Mg به دلیل مقدار کم منیزیم در الگوی به دست آمده مشاهده نشد.



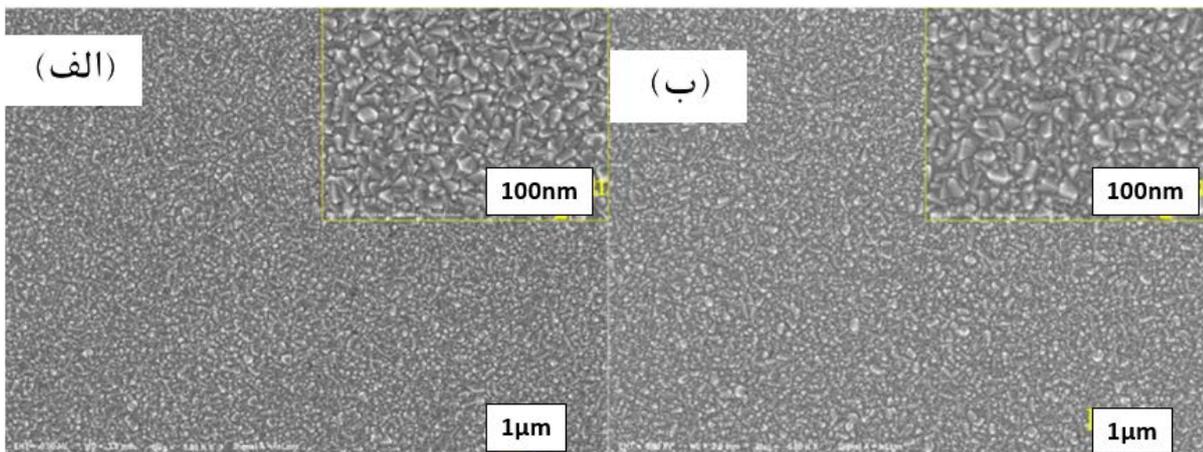
شکل ۲-۱۸: (الف) تصویر SEM مقطعی از قطعات PSC (ب) تصویر ساختار قطعات PSC بر اساس لایه فشرده کامپوزیت TiO₂/Mg-SnO₂ [۴۲].

در شکل ۲-۲۰ تصاویر SEM دو ماده SnO₂ و TiO₂/Mg-SnO₂ روی زیر لایه FTO نشان داده شده است که هر دو لایه فشرده Mg-SnO₂ و TiO₂/Mg-SnO₂ دارای چگالی و تراکم بالای ذرات در سطح هستند و نقص سطحی آشکاری مشاهده نمی‌شود. TiO₂ در لایه فشرده کامپوزیت TiO₂/Mg-SnO₂ کاملاً توسط SnO₂ پوشانده شده است.

^۱ Mengwei Chen

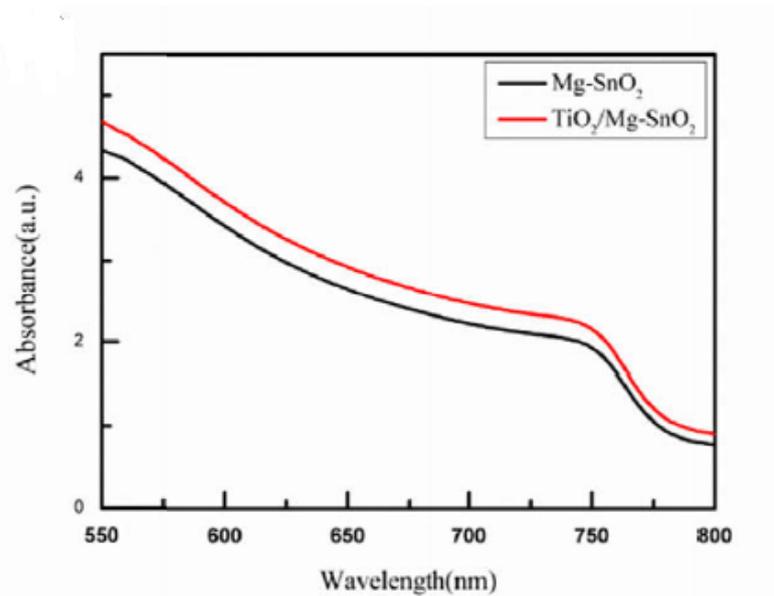


شکل ۲-۱۹: الگوهای XRD لایه های Mg-SnO_2 و $\text{TiO}_2/\text{Mg-SnO}_2$ [۴۲].

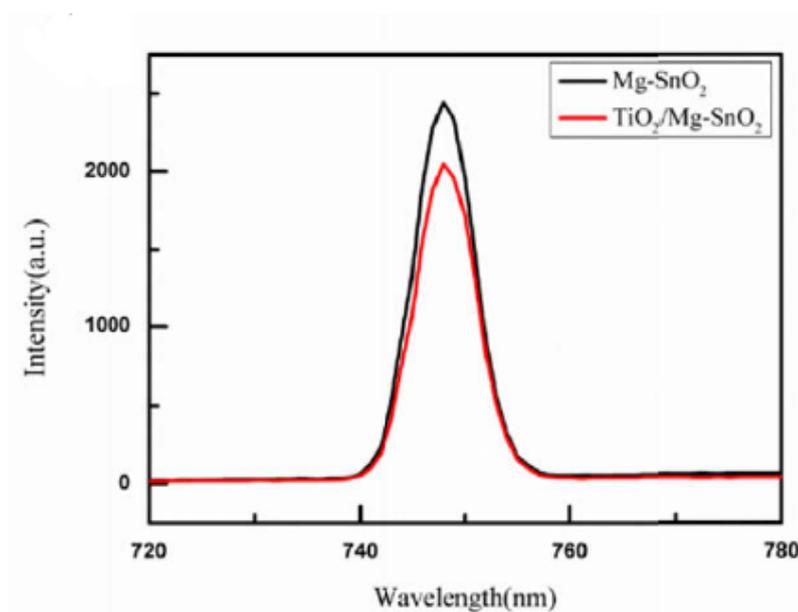


شکل ۲-۲۰: تصاویر SEM از لایه (الف) Mg-SnO_2 ، (ب) لایه کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Mg-SnO}_2$ [۴۲].

در شکل ۲-۲۱ طیف‌های جذب پرتو فرابنفش قطعات PSC با لایه‌های فشرده مختلف نشان داده شده است. قطعات PSC ساخته شده دارای خصوصیات جذب نور یکسانی هستند؛ اما شدت طیف جذب اشعه فرا بنفش قطعات PSC با ساختار لایه فشرده $\text{TiO}_2/\text{Mg-SnO}_2$ بالاتر از قطعات PSC با لایه فشرده Mg-SnO_2 است، جذب نور بالاتر به این معنی است که پروسکایت می‌تواند نور بیشتری را جذب کند و الکترون بیشتری تولید کند در نتیجه بازده سلول‌های پروسکایت افزایش پیدا می‌کند.

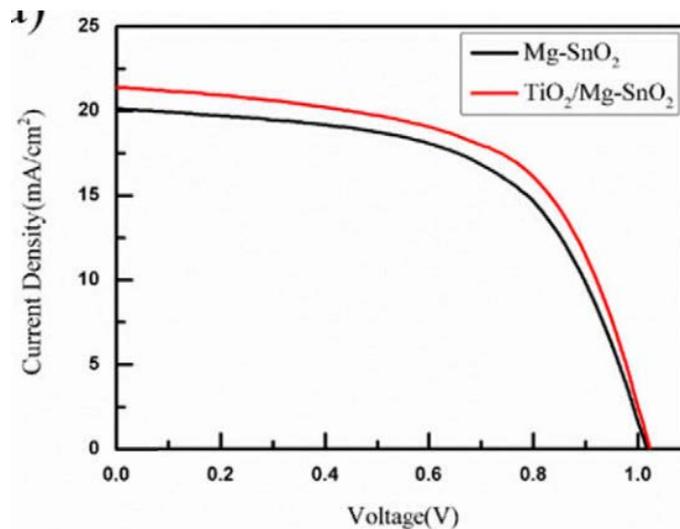


شکل ۲-۲۱: طیف‌های جذب اشعه فرا بنفش سلول‌های پروسکایتی با ساختار لایه فشرده متفاوت [۴۲].



شکل ۲-۲۲: الگوی PL پروسکایت با لایه فشرده Mg-SnO_2 و لایه کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Mg-SnO}_2$ [۴۲].

طیف فوتولومینسانس با حالت ثابت (شیشه / لایه فشرده / پروسکایت) و نور تحریک 500 nm در شکل ۲-۲۲ نشان داده شده است. شدت قله PL قطعات PSC با ساختار لایه کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Mg-SnO}_2$ کمتر از قطعات PSC با ساختار لایه Mg-SnO_2 است. منحنی چگالی جریان-ولتاژ قطعات PSC ساخته شده با لایه‌های فشرده متفاوت در شکل ۲-۲۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲۳: نمودار جریان-ولتاژ سلول پروسکایتی بر اساس لایه‌های مختلف فشرده [۴۲].

جدول ۲-۷: پارامترهای مربوط به فوتوولتایی [۴۲].

| compact layer | J_{SC} (mA/cm ²) | V_{OC} (V) | FF (%) | PCE (%) |
|---------------------|--------------------------------|--------------|--------|---------------------|
| Mg-SnO ₂ | 20.14 | 1.01 | 57.9 | 11.85 (10.96 ± 0.9) |
| Composite layer | 21.49 | 1.02 | 59.4 | 13.01 (12.48 ± 0.6) |

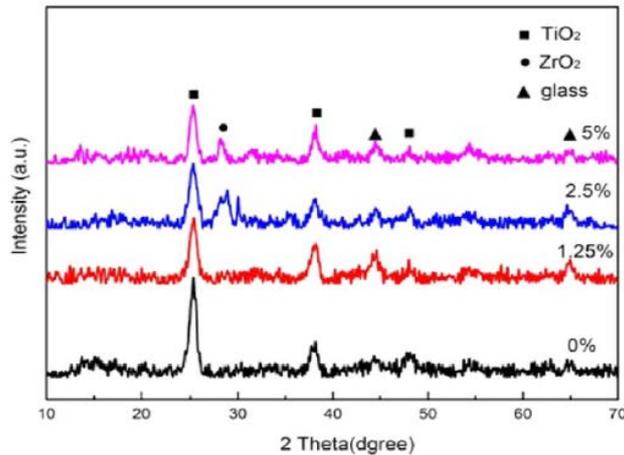
سایر پارامترهای فوتوولتایی PSC از منحنی‌های J-V به دست آمد که در جدول ۲-۷ آورده شده است.

۲-۸ افزایش چگالی جریان سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از لایه مزومتخلخل کامپوزیت TiO₂-ZrO₂

در یک پژوهش در سال ۲۰۱۶ توسط سانگ^۱ و همکاران او از کامپوزیت TiO₂-ZrO₂ به عنوان لایه ETL متخلخل در قطعات PSC استفاده کردند [۴۳]. نانو ذرات متخلخل کامپوزیت TiO₂-ZrO₂ با درصد وزنی متفاوت ZrO₂ سنتز شد که در مقایسه با نانو ذرات خالص TiO₂، نانو ذرات نسبتاً بزرگ‌تر ZrO₂ توانستند زبری فیلم را افزایش داده و اثر پراکندگی نور را در فیلم‌های کامپوزیت TiO₂-ZrO₂ تقویت کنند. قطعات PSC ساخته شده، بازده ۱۱/۴۱٪ را نشان دادند. در ادامه ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی و خاصیت نوری لایه‌های TiO₂-ZrO₂ بررسی شده است. با توجه به شکل ۲-۲۴ و نتایج به دست آمده از الگوی XRD

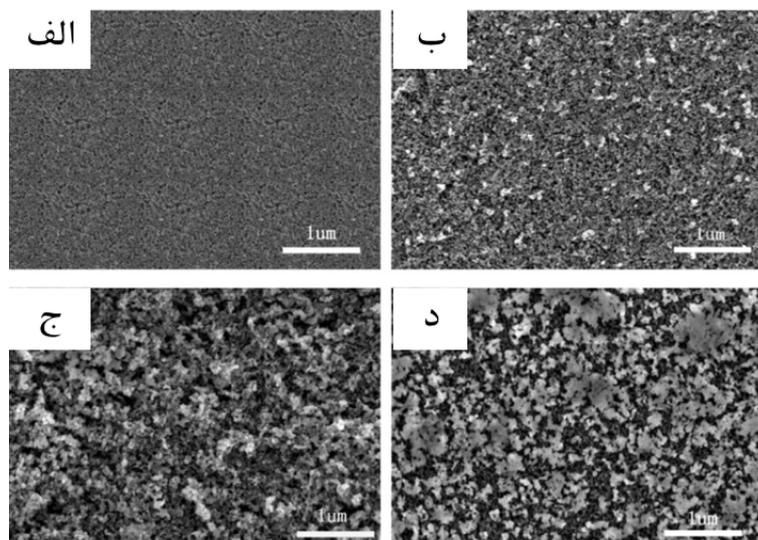
^۱ J. Song

قله‌ها در 2θ در 25.05° ، 28.48° و 37.08° با ساختار آاناتاز TiO_2 مطابقت دارند. برای $1/25\%$ وزنی ZrO_2 هیچ تمایز روشنی به‌عنوان مقدار کمی ZrO_2 مشاهده نشد. با افزایش مقادیر نانو ذرات ZrO_2 به $2/5\%$ وزنی، قله‌ی ZrO_2 در 28.17° ظاهر شد. و 5% وزنی ZrO_2 تجلی موفقیت‌آمیز از حضور ZrO_2 در خمیر TiO_2 است.

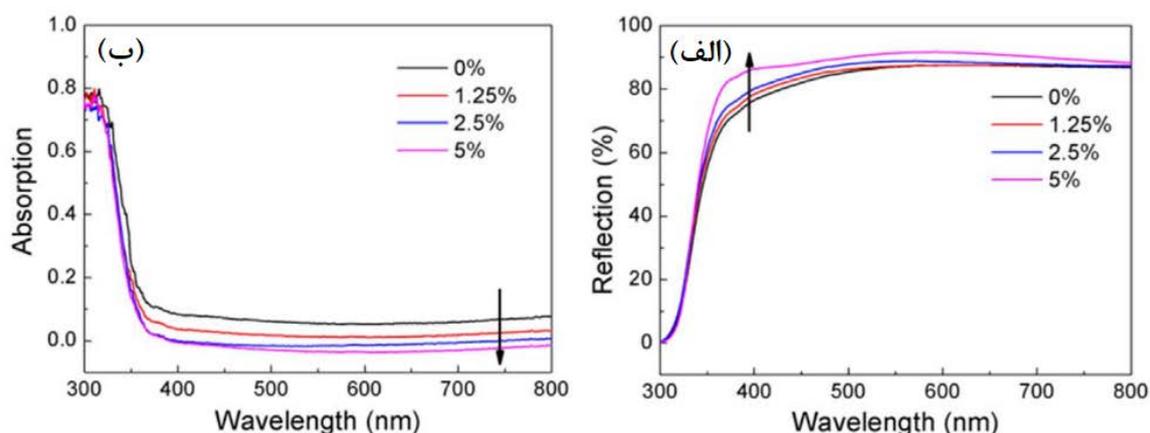


شکل ۲-۲۴: الگوی XRD کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [۴۳].

تصاویر SEM در شکل ۲-۲۵ پراکندگی TiO_2 را روی سطح شیشه نشان داده است، هنگامی که نانو ذرات ZrO_2 به خمیر TiO_2 اضافه شد، ذرات روشن در تصاویر SEM ظاهر شدند. علاوه بر آن، چگالی این ذرات روشن با افزایش ZrO_2 افزایش یافت. نمونه $2/5\%$ ZrO_2 در مقایسه با سایر غلظت‌ها یکنواختی بیشتری را برای نانو ذرات نشان داد.



شکل ۲-۲۵: تصاویر SEM لایه‌های متخلخل $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (الف) ۰، (ب) $1/25\%$ ، (ج) $2/5\%$ ، (د) 5% وزنی ZrO_2 [۴۳].



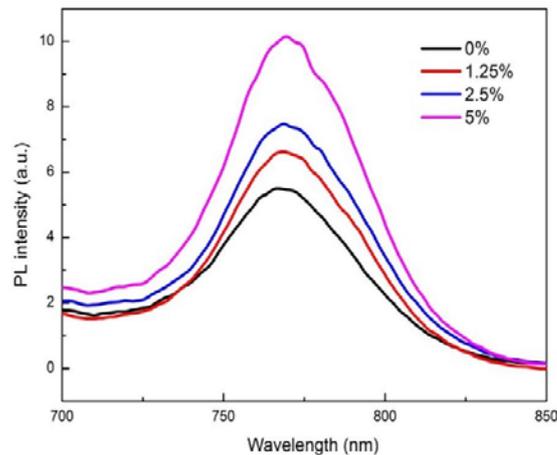
شکل ۲-۲۶: الگوهای (الف) بازتاب (ب) جذب لایه‌های کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ بر روی زیرلایه شیشه [۴۳].

خاصیت نوری لایه‌های متخلخل کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در شکل ۲-۲۶ نشان داده شده است، افزودن نانو ذرات ZrO_2 شدت جذب نور ناحیه مرئی را در لایه‌های کامپوزیت متخلخل کاهش می‌دهد. در همین حال، درصد بازتاب نور از لایه‌های متخلخل با افزودن ZrO_2 افزایش می‌یابد؛ بنابراین، حدس زده شد که ذرات ZrO_2 در لایه متخلخل ممکن است پراکندگی نور را افزایش دهد، هرچند اندازه دانه ZrO_2 از ۱۰۰ نانومتر کوچکتر است. پارامترهای جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ باز (V_{oc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده سلول (PCE) ساخته شده در جدول ۲-۸ آورده شده است. نمونه با مقدار ZrO_2 ۲/۵٪ بهترین عملکرد فوتوولتایی را نشان داد.

جدول ۲-۸: پارامترهای فوتوولتایی سلول پروسکایتی با لایه‌های مختلف متخلخل $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [۴۳].

| Samples (%) | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (v) | FF (%) | PCE (%) |
|-------------|--------------------------------|--------------|--------|---------|
| 0 | 13.99 | 1.04 | 67.57 | 9.86 |
| 1.25 | 13.70 | 1.01 | 73.38 | 10.19 |
| 2.5 | 17.00 | 0.97 | 68.89 | 11.41 |
| 5 | 11.11 | 0.88 | 63.19 | 6.21 |

با افزایش مقدار ZrO_2 تا ۵٪، عملکرد فوتوولتایی سلول‌ها به شدت کاهش یافت. نتایج نشان داد با توجه به اینکه میزان پراکندگی نور در غلظت ۵٪ وزنی ZrO_2 بیشتر از سایر غلظت‌ها است اما مقدار زیاد ZrO_2 در لایه متخلخل برای انتقال الکترون از پروسکایت به لایه فشرده مضر است که می‌تواند باعث کاهش V_{oc} سلول‌های خورشیدی پروسکایتی شود.



شکل ۲-۲۷: الگوی PL لایه‌های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بر روی لایه متخلخل $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [۴۳].

برای بررسی میزان انتقال حامل‌های تولیدشده از پروسکایت به لایه فشرده و بررسی میزان بازترکیب زوج الکترون-حفره با افزایش غلظت ZrO_2 ، الگوی PL از کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ اندازه‌گیری شد که در شکل ۲-۲۷ نشان داده شده است. در الگوی PL یک قله در حدود 770 nm ظاهر شد با افزایش نانو ذرات ZrO_2 شدت قله لومینسانس افزایش یافته است، که نشان می‌دهد حامل‌های بار ایجاد شده در لایه پروسکایت با یکدیگر بازترکیب می‌شوند.

۲-۹ جمع بندی

در این فصل ابتدا مقدمه ای در مورد ویژگی های دی اکسید تیتانیوم و دلیل استفاده از کامپوزیت TiO_2 با دیگر مواد بیان شد. در ادامه چند مقاله بررسی شد که در آن‌ها از کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم با دیگر مواد برای کاربرد کاتالیزوری نوری و لایه انتقال دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایت در ساختار مزومتخلخل و مسطح استفاده شده است. همچنین تاثیر غلظت های مختلف از کامپوزیت های سنتز شده بر ویژگی های نوری، ساختاری و ریخت شناسی قطعات PSC و تاثیر آن بر پارامترهای مهم فوتوولتایی مورد بررسی قرار گرفت.

فصل ۳ : روش های شخصه یابی

۳-۱ مقدمه

مشخصه یابی نانو مواد شامل طیف گسترده‌ای از مشخصات نانو ساختارها است که از این میان می‌توان به اندازه نانو ذرات، شکل نانو ساختارها، تعیین خواص نوری، الکتریکی، مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و سطح این نانو مواد اشاره کرد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و تکنیک‌هایی استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را از ابعاد نانو به ما می‌دهد. از آنجا که خواص منحصر به فرد نانو مواد به شدت وابسته به اندازه ذره، ساختار سطحی و برهمکنش‌های بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آن‌ها است، بنابراین، مشخصه یابی نانو مواد در توسعه و کاربردی کردن نانو مواد بسیار مهم هستند. در این فصل به معرفی روش و دستگاه‌های مشخصه یابی مورد استفاده در این پایان نامه پرداخته شده است.

۳-۲ پراش پرتو ایکس

پراش پرتو X (XRD) یک آنالیز قدرتمند برای تعیین ویژگی‌های ساختاری مواد است. از پراش پرتو ایکس می‌توان در مشخصه یابی ساختار بلوری و کریستالی مواد، تعیین موقعیت تک‌بلور یا دانه و تعیین مشخصاتی مانند پارامتر شبکه، فاصله صفحات بلوری و فازهای بلوری مواد استفاده کرد. در پراش پرتو ایکس علت تداخل سازنده و ماکزیمم شدن قله توسط قانون براگ توضیح داده شده است. طبق این قانون هنگامی که پرتو به اتم در لایه‌های مختلف برخورد کند پرتو بازتابش از لایه‌های زیرین دارای یک اختلاف راه با لایه قبل از خود است. این اختلاف راه، مضرپی از طول موج (λ) پرتو است و به صورت رابطه (۳-۱) تعریف می‌شود که به قانون براگ معروف است [۴۴].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۳-۱)$$

در رابطه (۳-۱) معمولاً $n=1$ است. اختلاف فاز بین پرتوهای بازتابش لایه‌ها بر حسب اختلاف راه به صورت رابطه (۳-۲) تعریف می‌شود.

$$\Delta\varphi = 2\pi\Delta X/\lambda \quad (۲-۳)$$

در صورتی که اختلاف فاز دو پرتو بازتابش مضرب صحیحی از 2π باشد دو پرتو تداخل سازنده ایجاد می‌کنند و قله ماکزیمم ایجاد می‌شود. هنگامی که قانون براگ برقرار باشد با استفاده از اطلاعات موجود در الگوی پراش ایکس می‌توان فاصله متوسط بین صفحه‌های بلوری را به دست آورد. همچنین با در نظر گرفتن شدت قله‌های ماکزیمم و مقایسه آن با الگوهای استاندارد می‌توان ساختار اتم‌ها و فاز بلوری را تعیین کرد. اگرچه دستگاه پراش پرتو ایکس کاربردهای فراوانی دارد، مهم‌ترین کاربرد آن در تخمین اندازه بلورک‌ها و میکرو کرنش بلور در ساختارهای بلوری است که با استفاده از رابطه شرر، روش ویلامسون-هال یا روش ریتولد^۱ محاسبه می‌شود. در این پژوهش برای اندازه‌گیری اندازه بلورک‌ها و میکرو کرنش از روش ریتولد استفاده شد. ریتولد یک روش آنالیز کمی از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ماده سنتز شده است. برای استفاده از روش ریتولد از نرم‌افزار MAUD^۲ استفاده می‌شود. در واقع نرم‌افزار MAUD، برنامه توسعه یافته بر مبنای روش ریتولد است که به وسیله آن می‌توان ثابت‌های شبکه، فاصله صفحات بلوری، کرنش و همچنین اندازه بلورک را به دست آورد و بسیار دقیق‌تر از رابطه شرر است. روش کار با نرم‌افزار به این صورت است که ابتدا باید دو نوع فایل به نرم‌افزار داده شود:

۱- فایل XRD نمونه‌ای که قصد آنالیز کمی آن است: برای آنکه یک آنالیز کمی دقیق و خوبی انجام شود ابتدا باید یک آنالیز کیفی (فازیابی) خوب از نمونه انجام شود.

۲- فایل cif^۳ نمونه‌ای که قصد آنالیز آن است: فایل cif را می‌توان از سایت کریستالوگرافی دانلود کرد [۴۵].

پس از قرارداد فایل cif و XRD در نرم‌افزار و انجام چندین مرتبه عملیات پالایش^۴ دو فایل cif و XRD را تا حد امکان برهم منطبق کرده تا مقدار خطا کاهش یابد. سپس می‌توان با اطلاعات داده شده درصد فازها، اندازه بلورک، احتمال نقص در چیده شدن، کرنش شبکه، پارامتر شبکه و غیره را به دست آورد. در این پایان

^۱ Rietveld Refinement

^۲ Materials Analysis Using Diffraction

^۳ Crystallographic information file

^۴ Refinement

نامه از دستگاه XRD مدل X'Pert Pro برای مشخصه یابی نمونه‌ها استفاده شد که تصویر آن در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: نمایی از دستگاه XRD دانشگاه کاشان مدل X'Pert Pro مورد استفاده در این پایان نامه.

۳-۳ طیف‌نگاری رامان

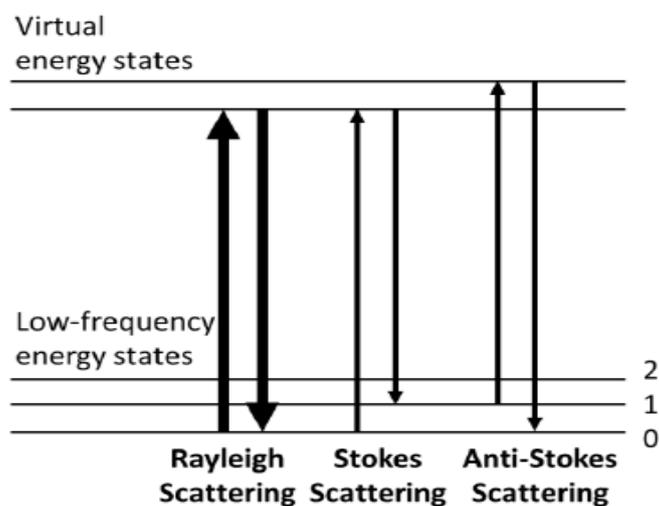
تکنیک طیف‌نگاری رامان شامل تابش نور به یک ماده و جمع‌آوری تمام فوتون‌هایی است که از آن پراکنده شده‌اند و می‌تواند برای شناسایی ساختار بلوری مواد به کار گرفته شود. هر فوتون فرودی به سطح ماده می‌تواند با برخورد الاستیکی و غیرالاستیکی با ماده برهمکنش انجام دهد. طیف‌نگاری رامان براساس پراکندگی غیر الاستیک عمل می‌کند. انرژی ازدست رفته یا به‌دست آمده در اثر برهمکنش‌های غیر الاستیک آشکار سازی شده و اطلاعاتی در مورد حالت‌های مولکولی مانند حالت‌های ارتعاشی و چرخشی را نشان می‌دهد. پراکندگی رامان به دودسته پراکندگی استوکس^۱ یا ضد استوکس^۲ تقسیم می‌شود که در پراکندگی استوکس شاهد افزایش انرژی برای سیستم مولکولی و در پراکندگی ضد استوکس شاهد کاهش انرژی برای سیستم مولکولی هستیم (شکل ۲-۳). روند غالب در طیف‌سنجی رامان پراکندگی ریلی^۳ است که یک برهمکنش الاستیک است

^۱ Scattering Stokes

^۲ Anti-Stokes Scattering

^۳ Rayleigh scattering

و در آن هیچ انرژی منتقل نمی‌شود و هیچ تغییر قابل‌اندازه‌گیری رخ نمی‌دهد. به همین ترتیب، یک فیلتر برای حذف پراکندگی ریلی و بهبود حساسیت به پراکندگی رامان در سیستم استفاده می‌شود [۴۶].



شکل ۳-۲: الگوی انواع پراکندگی طیف نگاری رامان [۴۶].

هنگامی که همه فوتون‌های پراکنده جمع شوند، یک مجموعه مشخص از قله‌ها تشکیل شده که هر قله مربوط به یک حالت ارتعاشی است و هر ماده الگوی رامان متمایز خود را دارد. در این پایان نامه از دستگاه شرکت Avantes مدل uRaman-532-ci دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد که تصویر آن در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: تصویر دستگاه طیف نگاری رامان مدل uRaman-532-ci مورد استفاده در این پایان نامه.

۳-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱ یک نوع روش مشخصه یابی است که در آن از پرتو الکترون برای مشخصه یابی نمونه ها استفاده می شود. الکترون های گسیل شده از چشمه نمونه را به صورت خطی روبش می کنند و تصاویری با بزرگنمایی یک میلیون برابر از نمونه را فراهم می کند. میکروسکوپ های الکترونی روبشی عموماً در خلأ کار می کنند، بدین صورت که پس از ایجاد خلأ الکترون های گسیل شده از تفنگ الکترونی در یک ستون خلأ کانونی شده و سپس توسط عدسی های الکترومغناطیسی منحرف می گردند تا برای تصویر برداری از نمونه به آن برخورد کنند، در نتیجه الکترون های ثانویه از هر نقطه از جسم گسیل می شوند. زاویه و سرعت این الکترون های ثانویه به ساختار سطح جسم بستگی دارد و با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویری بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می گردد. با تغییر نوع آشکار ساز می توان تصاویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مثل تصاویری از پستی و بلندی سطح یا تصاویری از توزیع فازها در سطح به دست آورد [۴۷]. آماده سازی نمونه با استفاده از پوشش نازک طلا (۵ تا ۱۰ nm) انجام می شود. بسیاری از دستگاه های FESEM به آشکار ساز طیف نگار تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX)^۲ مجهز هستند که قادر به تجزیه و تحلیل پرتو X خروجی از نمونه در اثر برخورد الکترون های فرودی با اتم های سطح می باشند. پرتو ایکس گسیل شده، یک الگوی انتشار از قله هایی را تولید می کند که مشخصه هر عنصر موجود در نمونه است. شدت نسبی و قله های الگوی ایجاد شده اجازه می دهد داده های کمی ترکیب به دست آید [۴۶]. در این پایان نامه از دستگاه FESEM دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Zeiss Sigma 300 HV استفاده شد که تصویر آن در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.

۳-۵ طیفسنجی UV-Vis

طیف نگاری مرئی-فرا بنفش دستگاهی برای اندازه گیری خصوصیات نوری یک ماده بر اساس میزان جذب، عبور و بازتاب الکترومغناطیسی آن ماده است.

^۱ Field emission scanning electron microscopy

^۲ Energy Dispersive X ray



شکل ۳-۴: نمایی از دستگاه FESEM دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Zeiss Sigma 300 HV

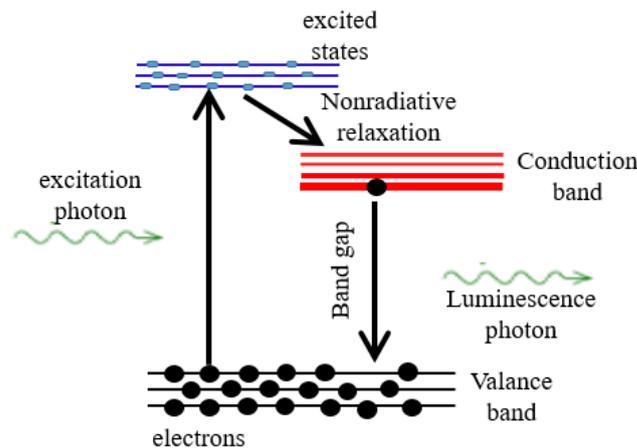
تابش نور در دستگاه طیف نگار در ناحیه مرئی با استفاده از لامپ تنگستن و در ناحیه UV با لامپ دوتریم انجام می‌شود. دستگاه طیف نگار نوری برای اندازه‌گیری کیفی و کمی گستره وسیعی از مواد در زمینه‌های مختلف علمی و تحقیقاتی مانند شیمی، بیوشیمی، داروسازی، مواد و محیط‌زیست استفاده می‌شود. در این دستگاه نور گسیل‌شده از منبع تابش توسط یک تکفام ساز تفکیک می‌شود و پس از عبور از نمونه توسط یک آشکارساز دریافت می‌شود که با استفاده از پردازش کامپیوتری می‌توان میزان نور عبوری، بازتابی یا جذبی را به دست آورد. همچنین با استفاده از اندازه‌گیری‌های به‌دست‌آمده می‌توان برخی از خصوصیات نوری ماده مانند ضریب شکست، گاف نواری و ثابت‌های دی‌الکتریک یک نمونه را محاسبه نمود. گاف نواری نمونه با استفاده از طیف جذب از رابطه تاک محاسبه می‌شود:

$$ahv = A(hv - E_g)^n \quad (۳-۶)$$

که در آن E_g گاف نواری، A یک ضریب ثابت و α ضریب جذب است. همچنین n ضریبی است که نوع گذار را مشخص می‌کند و برای گاف نواری مستقیم 2 و گاف نواری غیرمستقیم $\frac{1}{2}$ است. می‌توان با رسم نمودار $ahv - hv$ یا $(ahv)^{\frac{1}{2}} - hv$ و برون‌یابی خطی مقدار گاف نواری را برای نمونه به دست آورد [۴۸]. در این پایان‌نامه از دستگاه UV-Vis دانشگاه صنعتی شاهرود مدل shimadzu UV-Vis.1800 استفاده شد.

۳-۶ طیف نگار فوتولومینسانس

فرایند لومینسانس یک فرایند انتشار نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است. بر اساس اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس را می‌توان دسته‌بندی کرد. در طیف نگاری فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی حامل‌ها توسط فوتون نور انجام می‌شود و یک روش نوری بدون تماس، غیر مخرب و قدرتمند برای بررسی ساختار الکترونی مواد محسوب می‌شود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس هستند. تحریک فوتونی ماده سبب می‌شود الکترون‌ها به حالت‌های مجاز انرژی بالاتر منتقل شوند. هنگامی که این الکترون‌ها به حالت تعادل خود بازگردند، انرژی اضافی آزاد شده و ممکن است شامل انتشار نور (یک فرایند تابشی) یا یک فرآیند غیر تابشی باشد که در شکل ۳-۵ الگوی آن نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: طرح‌واره طیف‌سنجی فوتولومینسانس [۴۹].

انرژی نور گسیلی (فوتولومینسانس) به تفاوت در سطح انرژی بین دو حالت الکترونی، حالت برانگیخته و حالت تعادل مربوط می‌شود. در طی یک آزمایش طیف نگاری PL، تحریک توسط نور لیزر با انرژی بزرگ‌تر از انرژی گاف نواری فراهم می‌شود. حامل‌های برانگیخته از الکترون و حفره تشکیل شده است که به سمت لبه‌های نوار مربوطه خود حرکت می‌کنند و با گسیل نور دوباره باز ترکیب می‌شوند. انتقال‌های تابشی در نیمرساناها به جهت نقص تهی‌جا یا ناخالصی‌های موجود در سطح نمونه است. بنابراین تجزیه و تحلیل طیف PL منجر به شناسایی نقص یا ناخالصی‌ها می‌شود. شدت طیف PL اجازه تعیین غلظت آن‌ها را می‌دهد؛ بنابراین لومینسانس

نوری یک فرآیند تحریک فوتونی است که به دنبال آن انتشار فوتون انجام می‌شود و برای تعیین گاف نواری، خلوص، کیفیت بلوری و ناخالصی مواد نیمرسانا مهم است. همچنین به درک فیزیک اساسی سازوکار بازترکیب در نیمرساناها کمک می‌کند [۴۹]. در این پایان نامه از دستگاه فوتولومینسانس مدل SHIMADZU RF-6000 دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد.

۷-۳ مشخصه های فوتوولتایی سلول خورشیدی

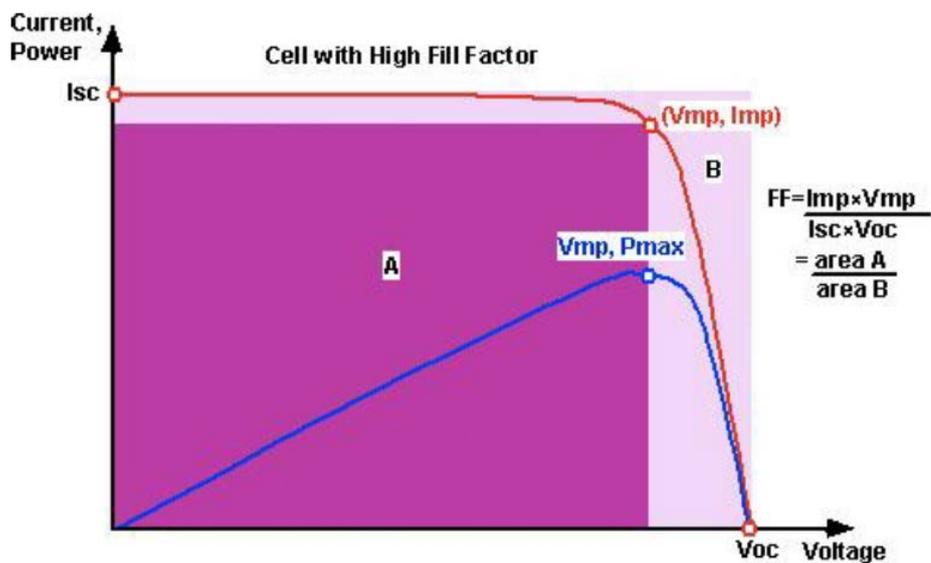
مهم‌ترین پارامترهایی که برای به دست آوردن بازده سلول خورشیدی استفاده می‌شوند شامل چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، ضریب پرشدگی (FF) می‌باشند که در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. ولتاژ مدار باز زمانی رخ می‌دهد که سلول خورشیدی به هیچ مداری متصل نباشد یعنی جریان عبوری از سلول در این حالت صفر است. جریان اتصال کوتاه (I_{sc}) هنگامی که ولتاژ اعمال شده به سلول خورشیدی برابر صفر باشد اندازه‌گیری می‌شود. برای به دست آوردن چگالی جریان اتصال کوتاه، جریان اتصال کوتاه به دست آمده بر مساحت ناحیه فعال سلول خورشیدی تقسیم می‌شود. میزان الکترون‌های تولید شده در سلول خورشیدی و بازترکیب الکترون-حفره، بر جریان اتصال کوتاه تأثیرگذار است. ضریب پرشدگی (FF) نسبت حداکثر توان تولیدی توسط سلول به حاصل ضرب چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز است که در رابطه (۷-۳) نشان داده شده است.

$$ff = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (7-3)$$

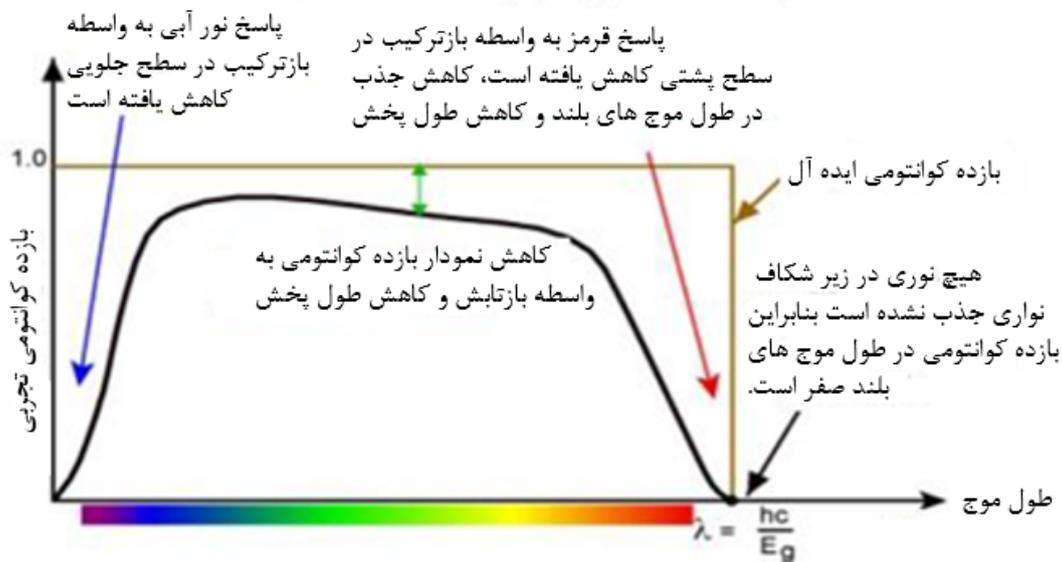
مهم‌ترین مشخصه سلول خورشیدی بازده آن است که بیانگر تبدیل نور خورشید به الکتریسیته است و برابر است با نسبت بیشترین توان تولیدی سلول به توان ورودی آن که با رابطه (۸-۳) نشان داده می‌شود [۵۰].

$$\eta(\%) = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (8-3)$$

پارامتر فوتوولتایی دیگر در مشخصه یابی سلول خورشیدی پروسکایت بازده کوانتومی خارجی (EQE)^۱ است. بازده کوانتومی خارجی را می توان نسبت تعداد حامل های به وجود آمده توسط سلول خورشیدی به تعداد فوتون های ورودی به سلول خورشیدی تعریف کرد.



شکل ۳-۶: نمودار جریان ولتاژ و پارامترهای فوتوولتایی سلول خورشیدی [۵۱].



شکل ۳-۷: الگوی منحنی بازده کوانتومی ایده آل و تجربی سلول خورشیدی [۵۱].

^۱ External quantum efficiency

اگر همه‌ی فوتون‌های یک طول موج جذب شوند و همه آن‌ها توسط سلول تولید جریان کنند می‌توان گفت بازده کوانتومی در آن طول موج یک است. بازده کوانتومی برای طول موج‌های با انرژی کمتر از گاف نواری، صفر است. برای یک سلول با بازده کوانتومی ایده‌آل، طیف به‌دست‌آمده به شکل مربعی است که در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. بازده کوانتومی خارجی بیشتر سلول‌های خورشیدی به دلیل بازترکیب الکترون-حفره کمتر از یک است. در این پژوهش برای مشخصه یابی بازده کوانتومی خارجی قطعات PSC از دستگاه IRASOL,IPCE-020 موجود در دانشگاه صنعتی شریف استفاده شد.

۳-۸ جمع‌بندی

در این فصل به معرفی ابزار و تجهیزات مورد استفاده برای مشخصه یابی ساختاری و نوری نانو ذرات سنتز شده در این پایان نامه مانند پراش پرتوایکس، طیف‌سنجی رامان، FESEM، طیف‌سنجی UV-Vis، طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) پرداخته شد. همچنین روش ریتولد برای تحلیل کمی الگوی پراش پرتوایکس توضیح داده شد. در پایان درباره برخی از پارامترهای فوتوولتایی که در این پژوهش اندازه گیری می‌شوند توضیح داده شد.

فصل ۴ : نتایج تجربی حاصل از سنتز مشخصه‌یابی و ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی

۴-۱ مقدمه

در این فصل فعالیت‌های آزمایشگاهی و نتایج حاصل از مشخصه یابی نمونه‌های سنتز شده به همراه پارامترهای فوتوولتایی قطعات PSC ساخته شده گزارش شده است. نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ با درصدهای وزنی متفاوت Sn با روش سل-ژل سنتز شد. برای سنتز نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ خمیر TiO_2 و نانو ذرات ZrO_2 با نسبت معین با حلال اتانول مخلوط شدند. سپس نتایج مشخصه یابی ساختاری، نوری و ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت های سنتز شده مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. در انتها برای بررسی نقش نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ و $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ به عنوان ETL مزومتخلخل، با استفاده از آن‌ها قطعات سلول خورشیدی پروسکایت ساخته شد. قطعات PSC ساخته شده با دستگاه شبیه ساز نور خورشیدی ارزیابی شدند. پارامترهای فوتوولتایی و بازده آن‌ها محاسبه و مورد مقایسه قرار گرفت.

۴-۲ سنتز نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

۴-۲-۱ مواد و روش

در جدول ۴-۱ لیست مواد مورد استفاده در این پایان نامه آورده شده است. مواد استفاده شده دارای خلوص بالای آزمایشگاهی هستند.

جدول ۴-۱: لیست مواد و تجهیزات مورد نیاز.

| فرمول شیمیایی | مواد مورد نیاز |
|---|---|
| CH_3COOH | اتانول مرک |
| $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ | ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ($^1\text{CTAB}$) |
| $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | تترا قلع کلراید-۵ آبه |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ | تیتانیوم ایزوپروپوکسید ($^2\text{TTIP}$) |
| NH_3 | آمونیاک |
| H_2O | آب دوبار تقطیر |

¹ Cetyl trimethyl ammonium bromide

² Titanium isopropoxide

نانو ذرات کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ به روش سل - ژل از TTIP و کلرید قلع-۵ آبه به عنوان پیش ماده، CTAB به عنوان سورفکتانت^۱ و اتانول به عنوان حلال تهیه شد. در این سنتز ابتدا مقدار 0.4 gr CTAB و 16 ml اتانول به یک بشر حاوی مگنت اضافه شد. سپس بشر روی همزن به مدت 30 min قرار داده شد سپس مقدار $2/5 \text{ ml}$ TTIP با قطره چکان به محلول در حال چرخش اضافه شد (محلول الف). برای سنتز کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ با 2% وزنی Sn در یک شیشه پلی سیلین حاوی مگنت مقدار 50 mg کلرید قلع به 7 ml اتانول اضافه شد و به مدت 30 min روی همزن قرار داده شد (محلول ب). سپس محلول ظرف (ب) به صورت قطره قطره به محلول ظرف (الف) در حال چرخش اضافه شد و به مدت 3 ساعت هم زده شد. pH محلول $4/55$ اندازه گیری شد. در ادامه حدود $1/2 \text{ ml}$ آمونیاک اضافه شد که ذرات رسوب به تدریج مشاهده گردید و یک مخلوط کدر به دست آمد که pH آن $10/20$ اندازه گیری شد. سپس مخلوط جهت پیرسازی به مدت 24 ساعت در دمای محیط قرار داده شد. مخلوط با کاغذ صافی فیلتر شد و رسوب به دست آمده چندین بار با آب دوبار تقطیر سانتریفیوژ شد ($4000 \text{ rpm}/4 \text{ min}$) تا یون کلر و آمونیاک از بین برود. در پایان ذرات رسوب به مدت 24 ساعت در دمای 100°C خشک سازی شد و برای 3 ساعت در دمای 500°C باز پخت شد. نمونه ساخته شده TS2 نام گذاری شد. نمونه های دیگر با مقادیر ۵، ۷، ۱۰ درصد وزنی Sn ساخته شدند و به ترتیب TS5، TS7 و TS10 نام گذاری شدند.

۲-۲-۴ نتایج و بحث

۱-۲-۲-۴ طیف نگاری رامان

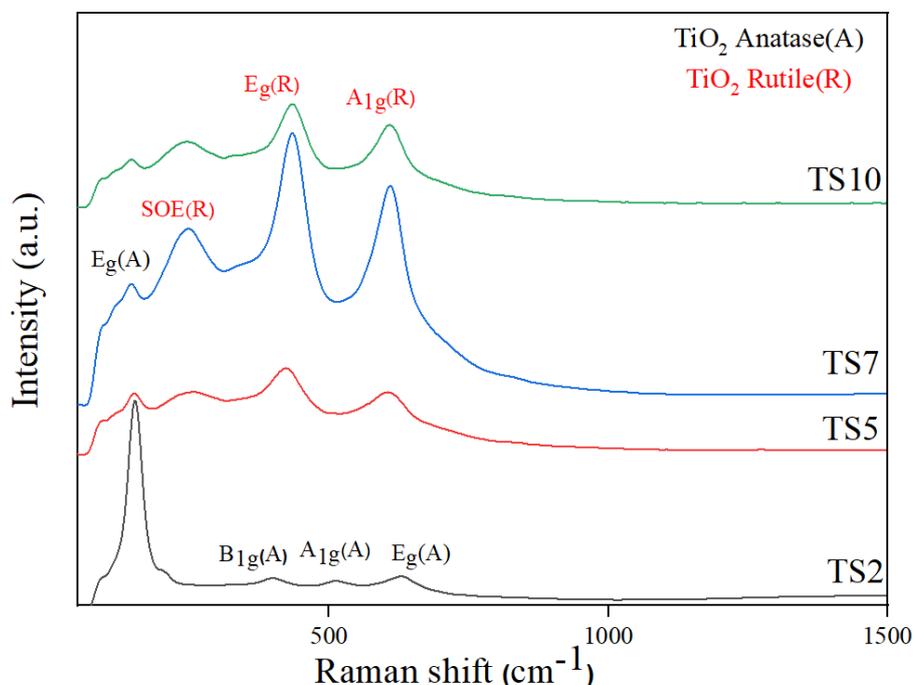
در شکل ۱-۴ الگوی رامان نمونه های کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ نشان داده شده است که وجود مخلوطی از فازهای TiO_2 روتایل و آناتاز را نشان می دهد. قله های مربوط به آناتاز در 148 (E.g) ، $398 \text{ (B}_1\text{g)}$ ، $510 \text{ (A}_1\text{g)}$ و 633 (E.g) ظاهر شده است، در حالی که قله های مربوط به روتایل در 250 (SOE) ، 440 (E.g) و 610 cm^{-1} ظاهر شده است و در تناسب با گزارش های قبلی است [۵۲]. با افزایش مقدار وزنی Sn، شدت قله آناتاز کاهش یافته است و شدت قله های روتایل افزایش یافته است. این نشان می دهد که SnO_2 به دلیل شباهت

^۱ Surfactant

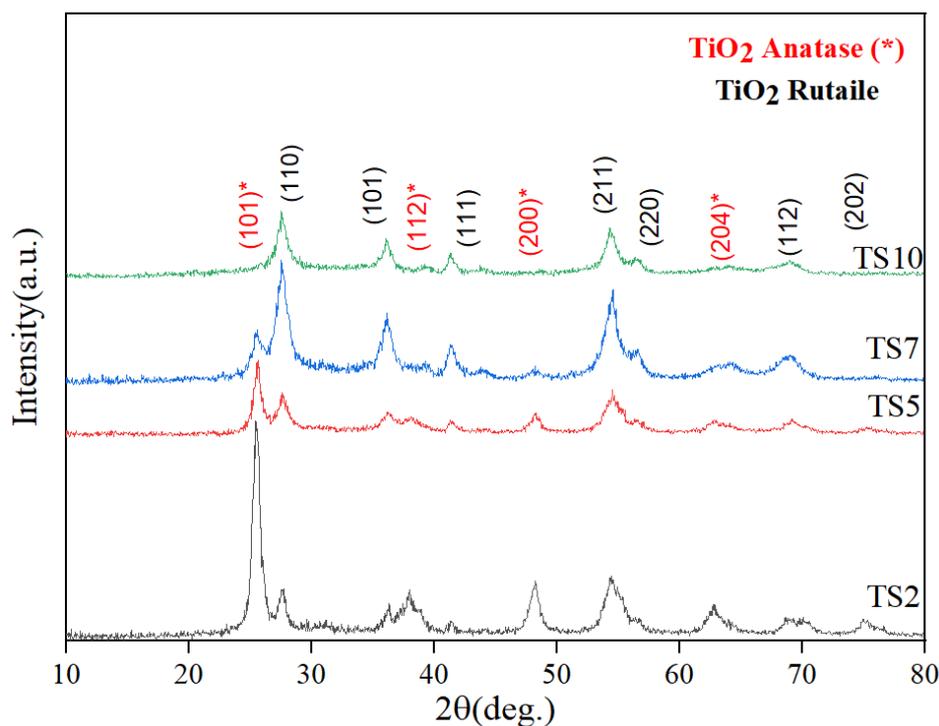
ساختارهای بین فاز روتایل SnO_2 و TiO_2 باعث افزایش و تسهیل رشد روتایل TiO_2 در دماهای پایین شده است. لازم به ذکر است که هیچ قله مشخصه حالت ارتعاشی SnO_2 مشاهده نشد. این احتمالاً به این دلیل است که حالت‌های SnO_2 با انبوه گسترده قله‌های ساختار روتایل TiO_2 که در 440 و 610 cm^{-1} (A_{1g}) قرار دارند همپوشانی دارند. شباهت ساختارهای بین TiO_2 و SnO_2 این فرضیه را تأیید می‌کند [۵۳].

۲-۲-۲-۴ مطالعه ساختاری الگوی XRD

شکل ۲-۴ الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های TS2، TS5، TS7 و TS10 را نشان می‌دهد که ترکیبی از فاز آناتاز و روتایل TiO_2 است. دامنه روبش (2θ) پراش پرتو ایکس از 10° تا 80° درجه اندازه‌گیری شد. قله‌های ظاهر شده در زاویه‌های $25/56$ ، $38/10$ ، $48/19$ و $63/15^\circ$ به ترتیب نمایانگر صفحات بلوری (101) ، (112) ، (200) ، (204) فاز آناتاز TiO_2 با ساختار چهارگوشی است و با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۸۴-۱۲۸۶ در تطابق است. قله‌های ظاهر شده در زاویه‌های $27/63$ ، $35/79$ ، $41/43$ ، $54/54$ ، $56/61$ و $69/2^\circ$ به ترتیب نمایانگر صفحات بلوری (110) ، (101) ، (111) ، (211) ، (220) ، (112) و (202) فاز روتایل TiO_2 است و با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۷۸-۱۵۱۰ در تطابق است.



شکل ۲-۴: الگوهای رامان کامپوزیت TiO_2 - SnO_2 با درصد‌های وزنی مختلف Sn.



شکل ۴-۲: الگوهای پراش XRD پودر نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ با درصد های وزنی مختلف Sn.

شکل ۴-۲ تأثیر مقدار Sn بر شدت قله ها را نشان می دهد. در نمونه TS2 (۲٪ وزنی Sn) صفحه (۱۰۱) دارای قله بلندتری بوده که نشان دهنده رشد ترجیحی نانو ذرات در جهت این صفحه است که مربوط به فاز آناتاز TiO_2 است. با افزایش مقدار Sn، شدت قله های پراش آناتاز ضعیف شده و در نمونه TS10 به طور کامل از بین رفته است در حالیکه شدت قله روتایل TiO_2 به تدریج افزایش یافته است. این ممکن است به دلیل تشابه ساختار بلوری روتایل TiO_2 به روتایل SnO_2 باشد که باعث می شود یون های Sn^{4+} جایگزین یون Ti^{4+} شوند و تغییر فاز آناتاز به روتایل تسریع شود [۵۴]. شعاع بزرگتر یونی Sn^{4+} (۰/۷۱ Å) در مقایسه با Ti^{4+} (۰/۶۸ Å)، باعث گسترش پارامترهای شبکه TiO_2 شده است [۵۵]. قله های پراش فاز روتایل نمونه های TS5، TS7 و TS10 کمی جابجا شده اند که ناشی از تغییرات پارامتر شبکه است [۵۴]. جدول ۴-۲ پارامترهای شبکه ای نمونه ها را نشان می دهد که با گزارش قبلی مطابق است [۵۶]. هیچ قله ناخالصی در تمام نمونه ها یافت نشد، که نشان دهنده خلوص بالای نمونه ها است.

جدول ۴-۲: پارامترهای شبکه مربوط به فاز آناتاز و روتایل دی‌اکسید تیتانیوم برحسب نانومتر.

| TiO ₂ | Anatase | | Rutile | |
|------------------|---------|--------|--------|--------|
| | a=b | c | a=b | c |
| TS2 | ۰/۳۷۹۴ | ۰/۹۵۳۰ | ۰/۴۶۱۰ | ۰/۲۹۶۵ |
| TS5 | ۰/۳۸۱۷ | ۰/۹۵۴۵ | ۰/۴۶۳۴ | ۰/۲۹۷۶ |
| TS7 | ۰/۳۸۱۷ | ۰/۹۴۱۹ | ۰/۴۶۳۳ | ۰/۲۹۸۰ |
| TS10 | ۰/۳۷۸۴ | ۰/۹۵۱۴ | ۰/۴۶۳۲ | ۰/۲۹۸۳ |

در تمام نمونه‌های کامپوزیت قله‌ای مربوط به SnO₂ وجود ندارد. بر این اساس، می‌توان استنباط کرد که یون Sn⁴⁺ با موفقیت در داخل شبکه بلوری TiO₂ گنجانده شده و نانو ذرات یکنواخت SnO₂-TiO₂ تشکیل شده است [۵۷]. در نمونه‌های TS5، TS7 و TS10، قله‌ها مقداری پهن‌تر شده‌اند که می‌تواند نشان‌دهنده کاهش بلورینگی TiO₂ باشد که در یک محیط قلیایی سنتز شده است. همان‌طور که گزارش شده است، سنتز در یک محیط اسیدی به بهبود تبلور کمک می‌کند [۵۷]. درصد وزنی و حجمی فاز آناتاز و روتایل نمونه‌های TS2، TS5، TS7 و TS10 در جدول ۴-۳ آورده شده است. اندازه بلورک TiO₂ با روش ریتولد محاسبه شد که در جدول ۴-۴ گزارش شده است.

جدول ۴-۳: درصد وزنی و حجمی فازهای مختلف TiO₂.

| TiO ₂ | آناتاز % | | روتایل % | |
|------------------|----------|-------|----------|-------|
| | وزنی | حجمی | وزنی | حجمی |
| نمونه | | | | |
| TS2 | ۷۷/۷۱ | ۷۹/۱۵ | ۲۲/۲۸ | ۲۰/۸۴ |
| TS5 | ۷۰/۹۲ | ۷۲/۴۷ | ۲۹/۰۷ | ۲۷/۳۶ |
| TS7 | ۹/۳۲ | ۹/۹۲ | ۹۰/۶۷ | ۹۰/۰۷ |
| TS10 | ۰/۶۳ | ۰/۶۷ | ۹۹/۳۲ | ۹۹/۳۲ |

جدول ۴-۴: اندازه بلورک کامپوزیت های TiO_2-SnO_2 .

| نمونه | | اندازه بلورک (nm) | کرنش |
|-------|------------|-------------------|--------|
| TS2 | $TiO_2(A)$ | ۱۹/۶ | ۰/۰۳۸۴ |
| | $TiO_2(R)$ | ۱۷/۲ | |
| TS5 | $TiO_2(A)$ | ۳۲/۶ | ۰/۰۵۶۴ |
| | $TiO_2(R)$ | ۸/۱ | |
| TS7 | $TiO_2(A)$ | ۸۵/۴ | ۰/۰۳۲۲ |
| | $TiO_2(R)$ | ۸/۹ | |
| TS10 | $TiO_2(A)$ | ۱۰۰ | ۰/۰۱۰۹ |
| | $TiO_2(R)$ | ۹/۵ | |

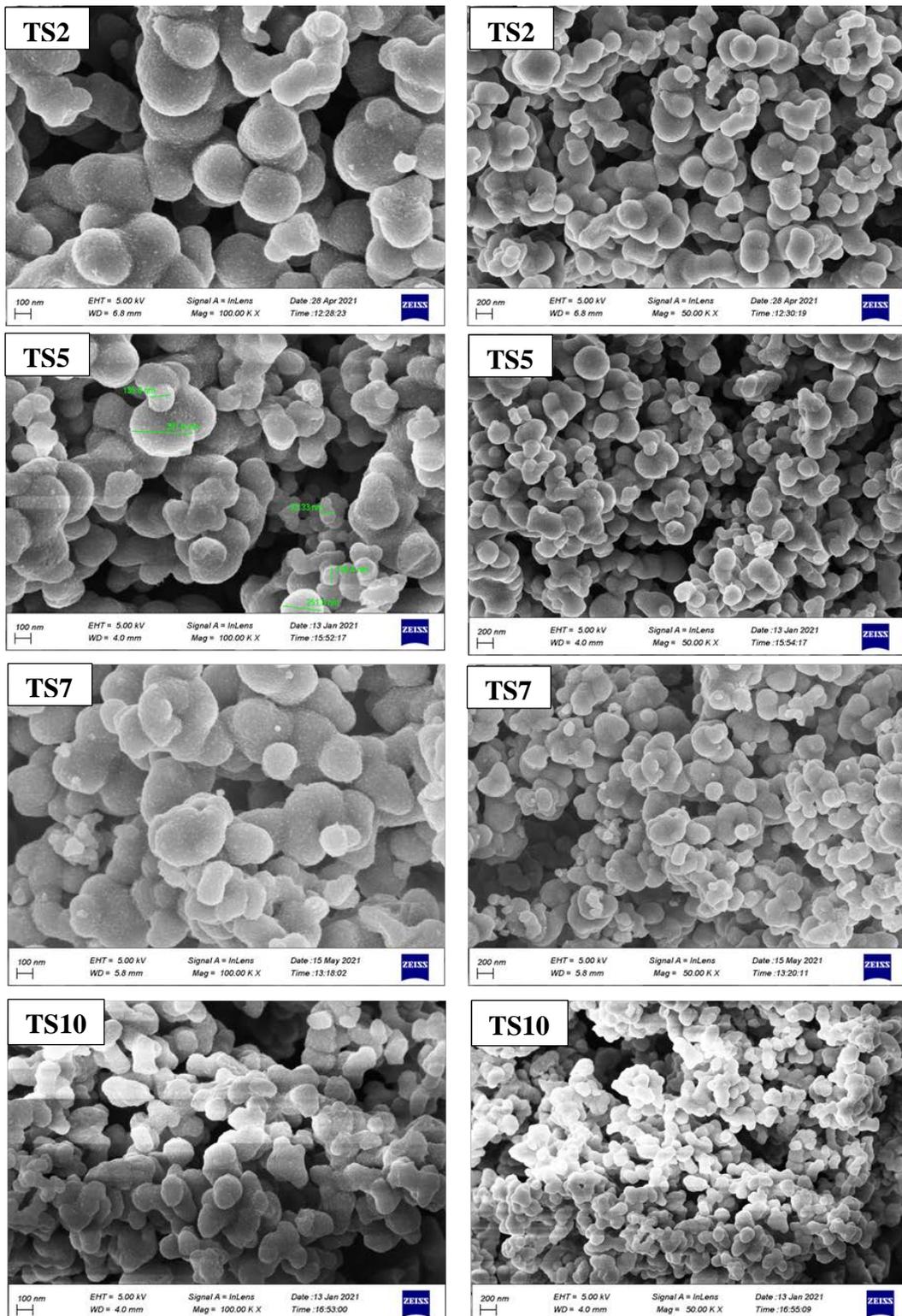
*Anatase(A)
Rutile(R)

۴-۲-۳-۳ آنالیز ریخت‌شناسی سطح

ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه FESEM مورد مطالعه قرار گرفت، همان‌طور که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است، نانو ذرات کامپوزیت $TS2, TS5, TS7$ و $TS10$ در دو مقیاس 200 nm و $1\mu\text{m}$ تصویربرداری شده است. مشاهده شد که نمونه‌ها، پودرهایی در اندازه دانه‌های نانومتری با شکل کروی و ریخت‌شناسی همگن به دست آمده است. اندازه تقریبی نانو ذرات کامپوزیت در جدول ۴-۵ گزارش شده است.

جدول ۴-۵: اندازه تقریبی ذرات نانو کامپوزیت TiO_2-SnO_2 بر حسب نانومتر.

| نمونه | کمینه قطر اندازه دانه | بیشینه قطر اندازه دانه |
|-------|-----------------------|------------------------|
| TS2 | ۲۰ | ۳۷۲ |
| TS5 | ۹۳ | ۳۹۱ |
| TS7 | ۶۰ | ۳۸۸ |
| TS10 | ۱۱۵ | ۱۹۶ |



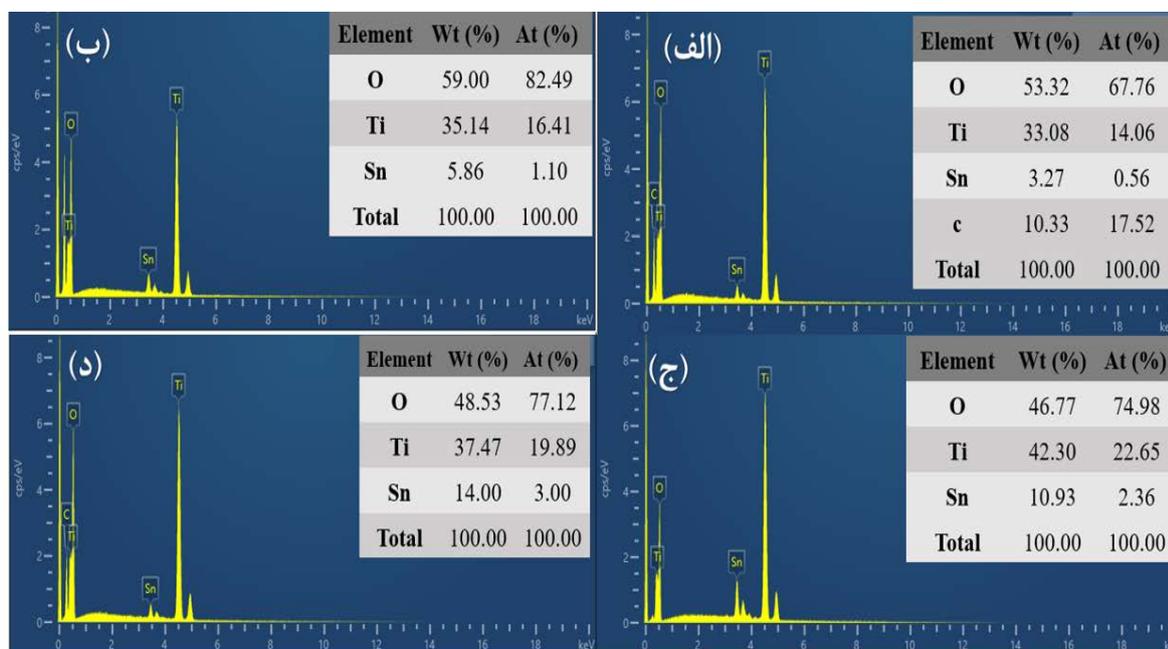
شکل ۴-۳: تصاویر FESEM از نمونه‌های کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

۴-۲-۲-۴ ترکیب عنصری

طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X (EDX) برای بررسی عناصر موجود در سطح و تعیین تناسب عنصری

نمونه‌ها انجام شد. در شکل ۴-۴ الگوی EDX همراه با درصد وزنی و اتمی مربوط به کامپوزیت‌های

TS10 و TS7,TS5,TS2 نشان داده شده است. در نمونه TS2 یک قله مربوط به عنصر کربن نشان داده شده است که به دلیل استفاده از چسب کربن در هنگام آماده سازی نمونه پودری برای مشخصه یابی است. در بقیه نمونه ها جز عناصر Sn، Ti و O قله دیگری مبنی بر حضور عناصر دیگر یافت نشد. با توجه به اینکه از SnCl₄ به عنوان پیش ماده استفاده شده است ولی در طیف EDX قله ای مبنی بر حضور عنصر Cl مشاهده نگردید که نشان می دهد تعداد دفعات شستشوی نمونه ها در هنگام سانتریفیوژ برای حذف ناخالصی ها کافی بوده است. هر چه میزان ناخالصی نمونه کمتر باشد برای استفاده در سلول خورشیدی مناسب تر است و بازده بهتری نشان می دهد. درصد وزنی Sn گزارش شده در طیف EDX تقریباً مشابه درصد وزنی Sn استفاده شده در محاسبات برای تهیه پیش ماده است.

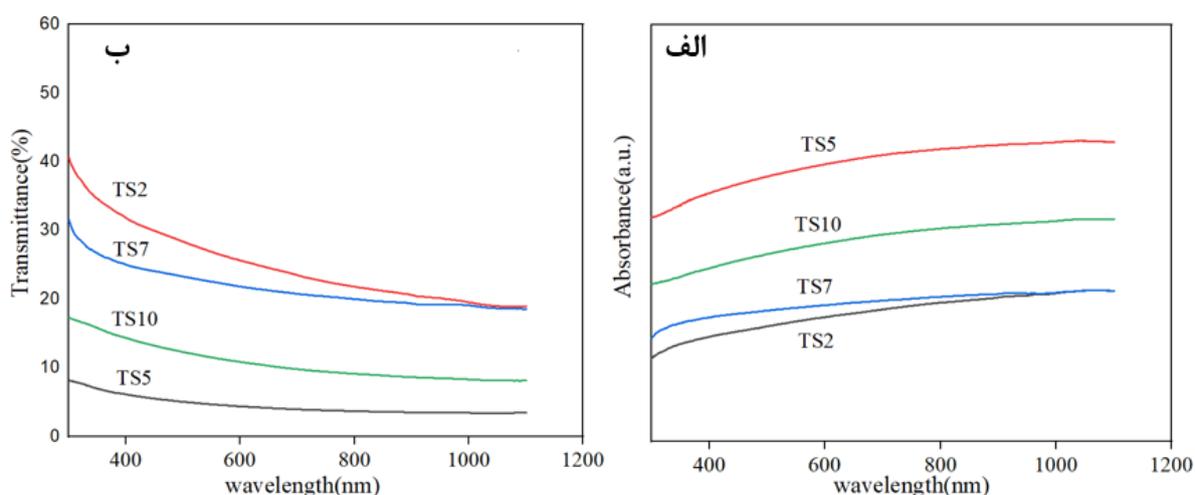


شکل ۴-۴: الگوی EDX نمونه های کامپوزیت (الف) TS2، (ب) TS5، (ج) TS7 و (د) TS10.

۴-۲-۵-۲-۵ مشخصه یابی نوری

برای بررسی خواص نوری نانو کامپوزیت های TiO₂-SnO₂ با استفاده از دستگاه طیف نگاری UV-Vis، نمونه های پودری ابتدا در حلال اتانول حل شد. (برای ایجاد شرایط یکسان غلظت $\frac{mg}{ml}$ ۰/۳ در نظر گرفته شد). سپس از محلول های پراکنده شده طیف جذب و عبور در محدوده ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm گرفته شد که به ترتیب در شکل ۴-۵ (الف) و شکل ۴-۵ (ب) نشان داده شده است. برای همه نمونه های کامپوزیت با کاهش طول موج

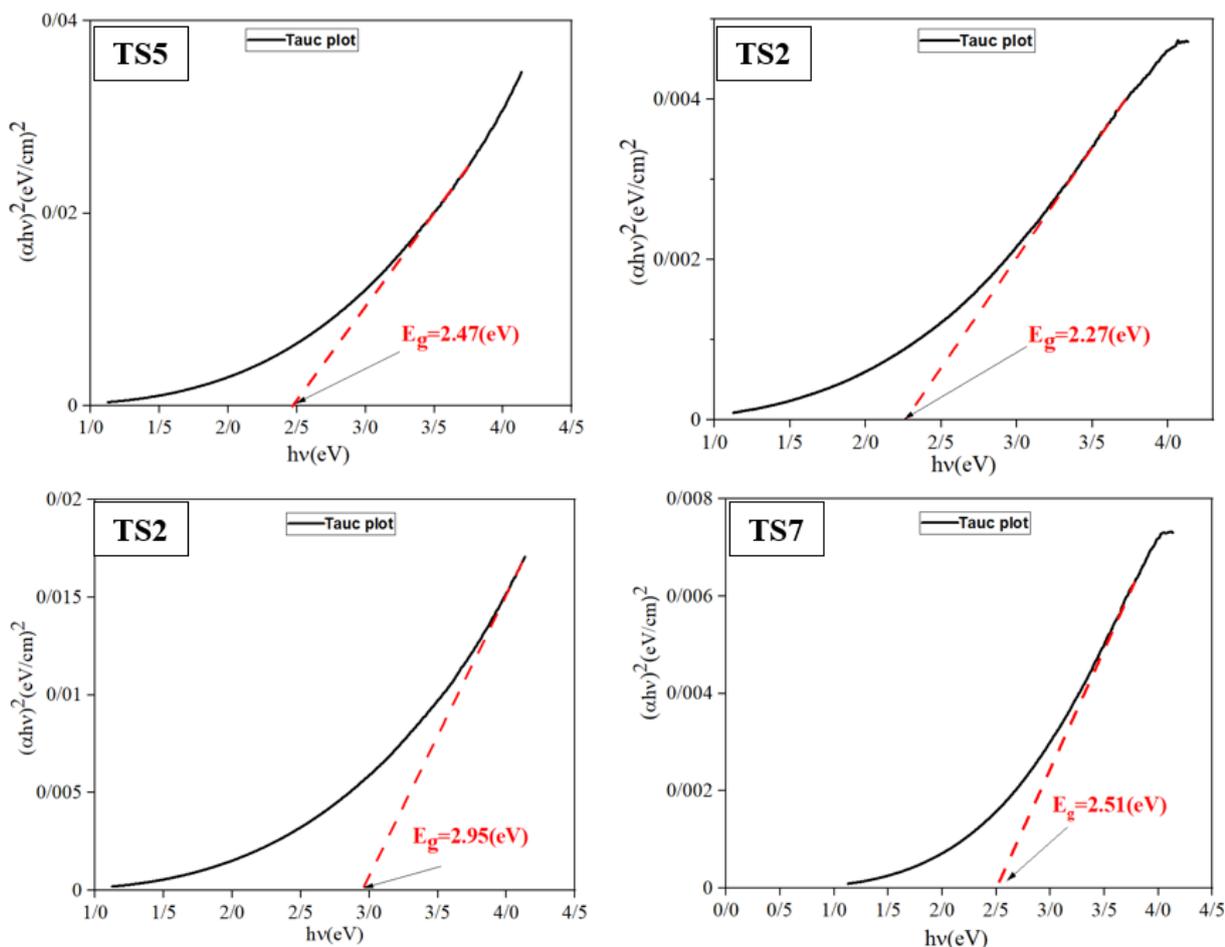
نور فرودی، میزان جذب نمونه‌ها کاهش می‌یابد. نمونه TS2 کمترین میزان جذب و نمونه TS5 بیشترین میزان جذب را در ناحیه طیف مرئی در بین نمونه‌ها دارند. گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از رابطه تاک و برون‌یابی بخش خطی محاسبه شد (رابطه ۳-۶) که در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. از آنجا که TiO_2 فاز اصلی است، کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ به‌عنوان نیم‌رسانای با گاف نواری مستقیم در نظر گرفته شدند. گاف نواری نمونه‌ها با افزایش مقدار Sn افزایش یافته است اما کمتر از TiO_2 خالص (۳-۳/۲ eV) است. این را می‌توان با رقابت بین فاز روتایل TiO_2 و فاز روتایل SnO_2 توضیح داد. به این ترتیب، فاز روتایل TiO_2 تمایل به کاهش گاف نواری و فاز SnO_2 تمایل به افزایش آن دارد زیرا گاف نواری SnO_2 خالص حدود ۴ eV است [۵۳]. کاهش گاف نواری نمونه‌های کامپوزیت نسبت به TiO_2 خالص به دلیل بهبود حداقل انرژی مورد نیاز برای تحریک الکترون جهت ترابرد از نوار ظرفیت به نوار رسانش است. Sn^{4+} می‌تواند یک نوار انرژی در گاف نواری TiO_2 ایجاد کند که مشخص شده است زیر نوار رسانش قرار دارد [۵۸].



شکل ۴-۵: (الف) طیف جذب (ب) طیف عبور کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

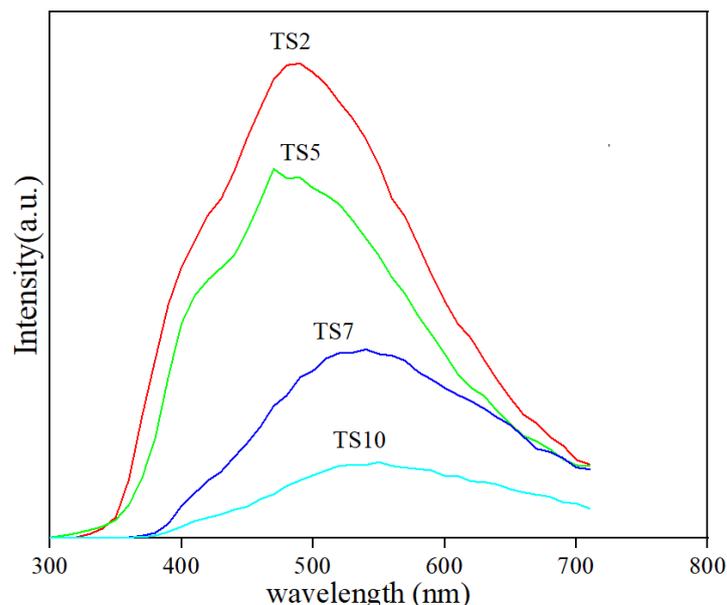
۴-۲-۲-۶ مشخصه یابی فوتولومینسانس

به خوبی شناخته شده است که نتایج حاصل از الگوی PL با ترکیب مجدد حامل‌های بار در ارتباط است. مطالعات طیفی PL بر روی نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ با مقادیر متفاوت Sn در دمای اتاق و با نور تحریک ۲۶۰ nm انجام شد که شکل ۴-۷ نشان داده شده است. با افزایش محتوای SnO_2 شدت قله PL کاهش پیدا کرد که نشان‌دهنده کاهش بازترکیب زوج الکترون-حفره است.



شکل ۴-۶: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv نمونه‌های TS10 و TS7، TS5، TS2.

با کاهش میزان باز ترکیب، زوج الکترون-حفره‌های تولید شده می‌توانند در فعالیت‌های کاتالیزوری نوری و هدایت الکتریکی شرکت کنند و گزینه مناسبی جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی باشند. قله‌های ظاهر شده در الگوی PL ممکن است مربوط به جای خالی اکسیژن و نقص در شبکه بلوری نانو ذرات TiO_2 و SnO_2 باشد. جای خالی اکسیژن رایج‌ترین نقص در نیم رساناهای اکسید فلز است که معمولاً به‌عنوان مراکز تابشی عمل می‌کنند و نقش مهمی در خصوصیات لومینسانس آن‌ها دارند [۵۹]. قله انتشار در محدوده ۴۵۰ تا ۵۵۰ nm مربوط به جای خالی اکسیژن است [۶۰].



شکل ۴-۷: الگوی PL کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ سنتز شده در این پایان نامه.

۳-۴ ساخت سلول پروسکایتی با لایه متخلخل $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

۱-۳-۴ مواد مورد نیاز

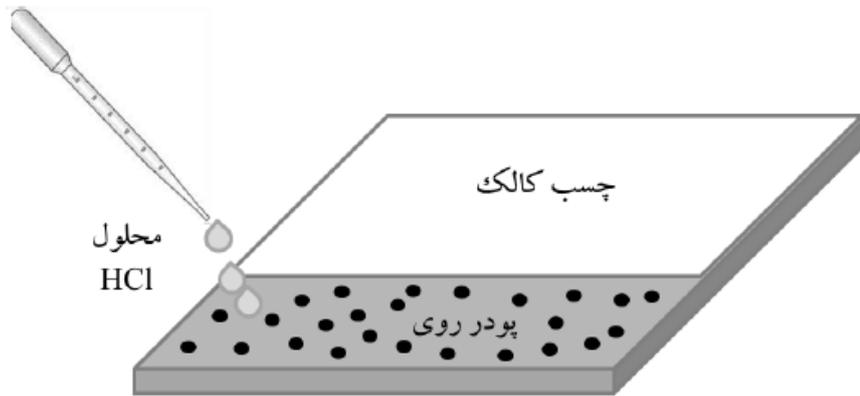
برای لایه نشانی لایه‌های مختلف سلول خورشیدی از مواد اولیه متفاوتی استفاده شده است. لیست مشخصات مواد استفاده شده در جدول ۴-۶ آورده شده است. لایه‌های مختلف قطعات PSC بر روی زیرلایه ای از جنس اکسید قلع آلایش شده با فلئور (FTO) لایه نشانی شد. زیر لایه‌های FTO از شرکت شریف سولار با کد TCO-FTO-10CM-1 تهیه شدند و در ابعاد $1/4 \times 1/4 \text{ cm}^2$ برش داده شدند.

۲-۳-۴ اچ کردن و شستشوی FTO

به جهت ایجاد کاتد، آند و ناحیه‌ی فعال مناسب و جلوگیری از وقوع اتصال کوتاه در ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، بایستی بخشی از اکسید رسانای شیشه FTO از روی سطح شیشه پاک شود. لذا این کار با استفاده از پودر روی و محلول اسید کلریدریک ۲ مولار انجام شد. تصویر نحوه پوشاندن FTO با چسب کالک در شکل ۴-۸ نشان داده شده است.

جدول ۴-۶: لیست مواد مورد استفاده جهت ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی.

| جرم مولکولی (g/mol) | فرمول شیمیایی | شرکت سازنده | نام لاتین | نام پیش ماده | |
|---------------------|--|--------------|--|---|-----------------------------|
| ۲۸۴/۲۳ | $C_{12}H_{28}O_4Ti$ | مرک | Titanium isopropoxide | تترا ایزو پروپوکساید تیتانیوم | TiO ₂ فشرده |
| ۴۶/۰۷ | C_2H_5OH | مرک | Dried ethanol | اتانول بدون آب | |
| ۴۶/۳۶ | HCl | مرک | Hydrochloric acid | اسید هیدروکلریک | |
| - | TiO ₂ SnO ₂ ZrO ₂ | - | Titanium dioxide Tin(iv) oxide Zirconium oxide | نانو کامپوزیت TiO ₂ -SnO ₂ TiO ₂ -ZrO ₂ | TiO ₂ مزو متخلخل |
| ۴۶/۰۷ | C_2H_5OH | مرک | ethanol | اتانول | |
| ۴۶۱/۰۱ | PbI ₂ | سیگما-الدریج | Lead(II) iodide | پودر یدید سرب | پروسکایت |
| ۳۶۷/۰۱ | PbBr ₂ | شریف سولار | Lead(II) bromide | پودر یدید برومید | |
| ۷۳/۰۹ | C_3H_7NO | سیگما-الدریج | N,N-dimethylformamide (DMF) | دی متیل فرمامید | |
| ۷۸/۱۳ | $(CH_3)_2SO$ | سیگما-الدریج | Dimethyl sulfoxide (DMSO) | دی متیل سولفوکسید | |
| ۱۵۸/۹۷ | CH_3NH_3I | سیگما-الدریج | Methylammonium iodide (MAI) | متیل آمونیوم یدید | |
| ۱۱۱/۹۶ | CH_3NH_3Br | سیگما-الدریج | Methyl Ammonium Bromide (MABr) | متیل آمونیوم برومید | |
| ۱۷۱/۹۷ | CH_3IN_2 | شریف سولار | Formamidinium iodide (FAI) | فرمامیدینیم یدید | |
| ۶۰/۱ | C_3H_8O | مرک | Isopropyl alcohol | ایزوپروپانول | |
| ۲۵۹/۸ | CsI | شریف سولار | Caesium iodide | سزیم یدید | |
| ۱۱۲/۵۶ | C_6H_5Cl | مرک | Chlorobenzene | کلروبنزن | |
| - | CuInS ₂ | شریف سولار | copper indium disulfide | مس ایندیوم سولفید | HTL |
| ۱۱۹/۳۷ | CHCl ₃ | سیگما-الدریج | chloroform | کلروفرم | |

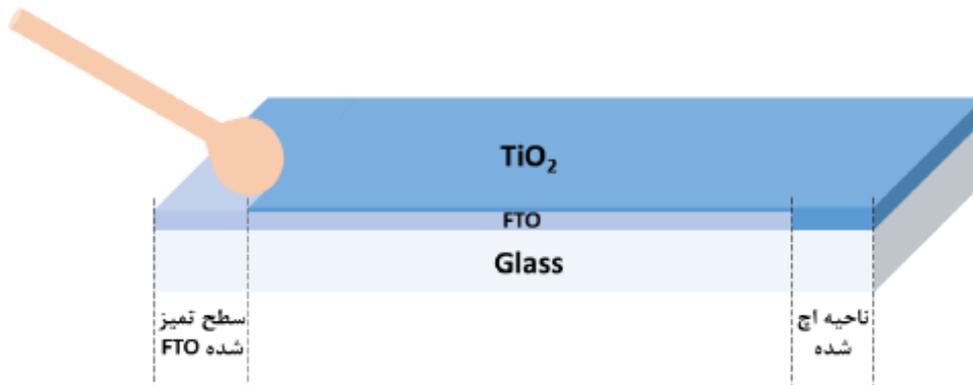


شکل ۴-۸: آماده‌سازی FTO با استفاده از چسب کالک و پودر روی برای پاک‌سازی قسمت رسانا از زیر لایه شیشه‌ای.

سلول‌های خورشیدی پروسکایت نسبت به آلودگی‌های موجود روی سطح زیر لایه، بسیار حساس هستند. برای بالا بردن کیفیت لایه نشانی‌ها و افزایش عملکرد قطعات PSC می‌بایست سطح FTO از هر گونه چربی و آلودگی پاک شود. به همین منظور یکی از مهمترین مراحل ساخت یک سلول خورشیدی، مرحله شستشوی زیر لایه است. زیر لایه‌ها به ترتیب توسط محلول مواد شوینده، اتانول و ایزوپروپانول هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه در اولتراسونیک شسته شدند. در پایان هر مرحله از شستشو زیر لایه‌ها با آب بدون یون شستشو شدند و سپس با سشوار خشک و به مدت ۳۰ min در دمای 50°C درون کوره قرار داده شدند.

۴-۳-۳ لایه نشانی TiO_2 فشرده

لایه فشرده TiO_2 علاوه بر انتقال الکترون از لایه پروسکایت به الکتروده‌عنوان لایه مسدود کننده حفره نیز در سلول پروسکایت عمل می‌کند و با توجه به مقالات ضخامت در حدود ۶۰ nm برای آن در نظر گرفته می‌شود [۶۱]. قبل از لایه نشانی TiO_2 فشرده، تمام زیر لایه‌ها تحت اشعه UV و اوزون قرار داده شدند تا رطوبت و ترکیبات آلی باقی‌مانده روی سطح از بین بروند. محلول تیتانیای تهیه‌شده به کمک روش لایه نشانی دورانی (۲۰۰۰rpm) به مدت ۳۰s بر روی زیر لایه پوشش دهی شد. پس از لایه نشانی، مطابق شکل ۴-۹ قسمتی از TiO_2 (موازی قسمت اچ شده) با گوش پاک‌کن آغشته به اتانول پاک شد. این قسمت از سطح FTO در طول تمام لایه نشانی‌ها به منظور گرفتن اتصال، پاک شد. در نهایت لایه‌ها در دمای 50°C به مدت ۳۰min حرارت داده شدند.



شکل ۴-۹: الگوی نحوه پاک کردن لایه فشرده از روی سطح FTO به منظور گرفتن اتصال.

۴-۳-۴ لایه نشانی TiO_2-SnO_2 مزومتخلخل

به جهت استفاده از نانو کامپوزیت‌های سنتز شده، خمیر نانو ذرات آماده‌سازی شد. برای تهیه خمیر، ابتدا ۰/۴ ml آب دوبار تقطیر شده و ۰/۴ ml اتانول باهم مخلوط شدند و ۰/۱ gr پودر از نمونه TS2 به مخلوط اضافه شد. سپس ۰/۰۱۷ ml اسید استیک به صورت قطره‌ای به محلول اضافه شد. این مخلوط به مدت ۲۰ min در دمای اتاق هم زده شد و سپس به مدت ۶ min در یک اولتراسونیک قرار گرفت. در مرحله بعد ۰/۱۷۵ ml اتیلن گلیکول و ۰/۱۷۵ ml پروپیلن گلیکول به محلول اضافه‌شده و محلول حدود ۶ min هم زده شد. در پایان مخلوط تا دمای $60^{\circ}C$ گرم شد. روش آماده‌سازی خمیر برای نمونه‌های TS5 و TS7 نیز تکرار شد. خمیرهای آماده‌شده با نسبت وزنی ۱ به ۵/۵ در اتانول مرک رقیق شدند و با روش چرخش دورانی (4000 rpm) به مدت ۲۰s بر روی لایه فشرده TiO_2 لایه نشانی شدند. لایه‌ها ابتدا در دمای $100^{\circ}C$ به مدت ۱۰ min خشک شدند و سپس در دمای $450^{\circ}C$ به مدت ۳۰ min جهت بازپخت درون کوره قرار داده شدند.

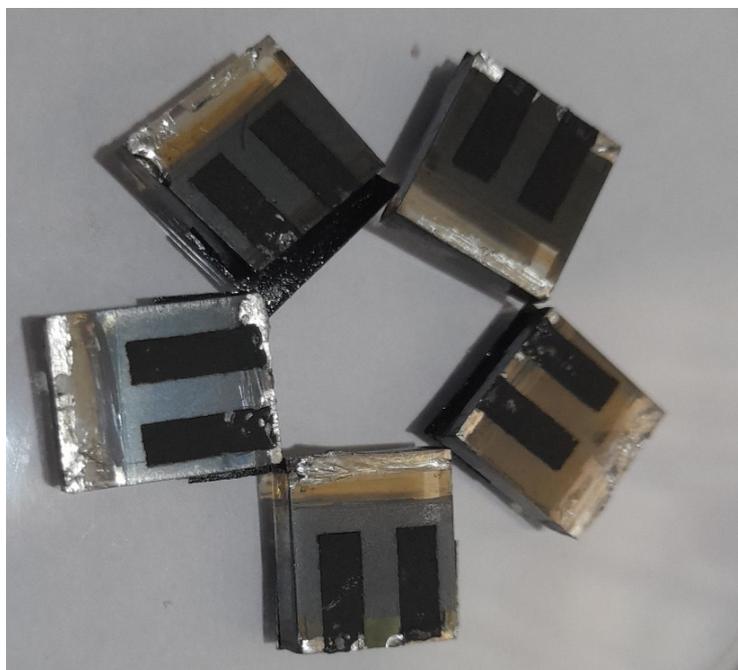
۴-۳-۵ لایه نشانی پروسکایت

برای لایه نشانی پروسکایت سه کاتیونه $CS_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ ابتدا ماده پروسکایت از یک محلول حاوی $(1/5M)FAI$ ، $(0/05M)CsI$ ، $(1/5M)PbI_2$ ، $(0/2M)MABr$ و $(0/22M)PbBr_2$ در حلال $DMSO:DMF$ (نسبت حجمی ۴:۱) تهیه شد. سپس محلول تهیه شده با استفاده از روش پوشش چرخشی دو مرحله‌ای روی لایه مزومتخلخل لایه نشانی شد. در مرحله اول محلول پروسکایت در (1000 rpm) به مدت ۱۰s و (6000 rpm) به مدت ۲۰s لایه نشانی شد. در مرحله دوم، $250\mu l$ کلروبنزن ۵s قبل از پایان

چرخش بر روی پروسکایت ریخته شد. سپس لایه‌ها در دمای 100°C به مدت ۱ ساعت در کوره بازپخت شدند.

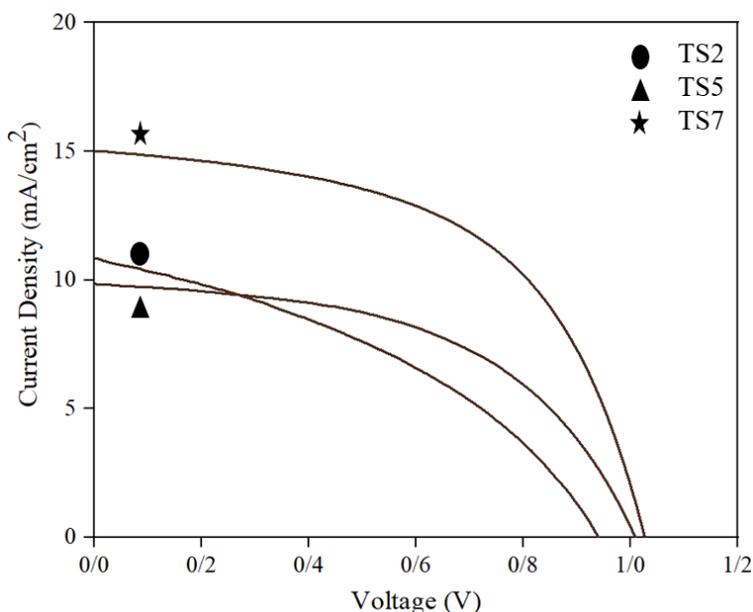
۴-۳-۶ لایه نشانی لایه انتقال‌دهنده حفره و الکتروود کربن

به جهت مقرون‌به‌صرفه بودن ساخت قطعات PSC و پیش‌بینی تجاری‌سازی آن، از ماده CIS برای لایه انتقال‌دهنده حفره و از خمیر کربن (ساخت شرکت شریف سولار) برای لایه نشانی الکتروود مقابل استفاده شد که به ترتیب جایگزین ماده اسپایرو-امتاد و الکتروود طلا در قطعات PSC شدند. برای لایه نشانی لایه انتقال‌دهنده حفره، محلول حاوی $20 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ ماده CIS در حلال کلروفرم آماده‌سازی شد. محلول با روش پوششی چرخشی (3000 rpm) به مدت 30 s بر روی لایه پروسکایت لایه نشانی شد. سپس در دمای 100°C به مدت 10 min گرم شد. بعد از سرد شدن لایه‌ها در دمای اتاق، این مرحله یک بار دیگر تکرار شد. سرانجام، خمیر کربن روی لایه HTL به روش دکتر بلید لایه نشانی شد و به مدت 30 min در دمای 100°C خشک‌سازی شد. تصویر سلول‌های ساخته شده در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۰: تصویر سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ساخته شده با الکتروود کربن.

۷-۳-۴ مشخصه یابی جریان-ولتاژ



شکل ۱۱-۴: منحنی های چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه های متخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

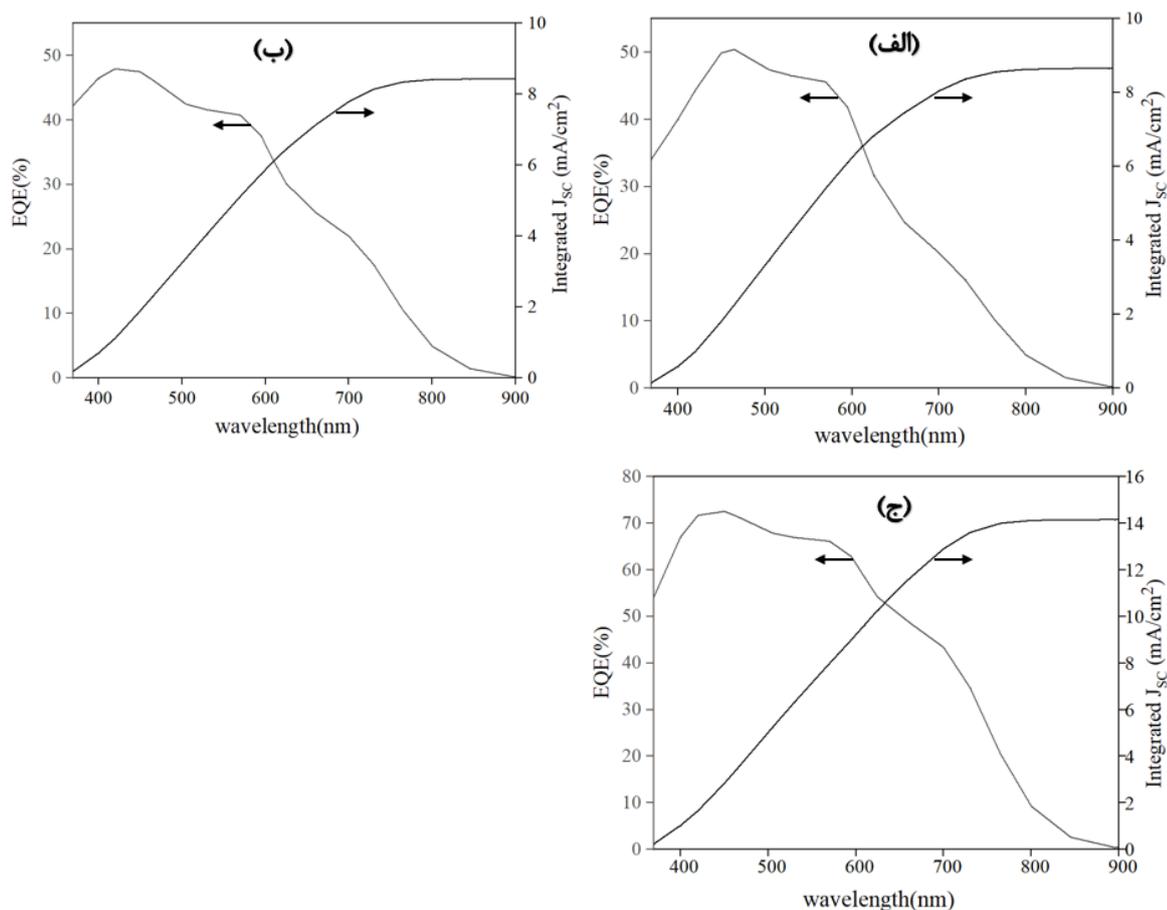
منحنی جریان ولتاژ قطعات PSC ساخته شده در شکل ۱۱-۴ نشان داده شده است. پارامترهای فتوولتایی سلول های خورشیدی تحت تابش نور AM1.5 اندازه گیری شد که در جدول ۷-۴ آورده شده است. با افزایش غلظت Sn از ۲ به ۷٪ وزنی، مقدار V_{oc} از ۰/۹۳ به ۱/۰۲ V، مقدار J_{sc} از ۱۰/۸ به $۱۵/۸ \frac{mA}{cm^2}$ و FF ۴۱٪ افزایش یافته است که در نتیجه آن مقدار بازده سلول خورشیدی از ۳/۴۱ به ۸/۶۹٪ افزایش یافته است. مشخص شد که افزایش بازده سلول خورشیدی متکی برافزایش چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدارباز هنگام افزودن ۷٪ وزنی Sn به TiO_2 است. تغییر در پارامترهای فتوولتایی با افزودن Sn به TiO_2 ممکن است به جهت بهبود کیفیت سطح $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ، کاهش میزان باز ترکیب حامل های تولید شده و افزایش تراکم حامل ها باشد [۶۲].

جدول ۷-۴: پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه های متخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

| | $J_{sc}(\frac{mA}{cm^2})$ | $V_{oc}(V)$ | FF(%) | η (%) |
|-----|---------------------------|-------------|-------|------------|
| TS2 | ۱۰/۸ | ۰/۹۳ | ۳۹ | ۳/۹۵ |
| TS5 | ۹/۸ | ۱/۰۰ | ۵۲ | ۵/۰۸ |
| TS7 | ۱۵/۰ | ۱/۰۲ | ۵۵ | ۸/۳۵ |

۴-۳-۸ مشخصه یابی بازده کوانتومی خارجی

الگوی EQE مربوط به قطعات PSC بر اساس لایه‌های کامپوزیت مختلف $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ در دامنه طول موج ۳۵۰ تا ۹۰۰ nm اندازه‌گیری شد که در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. بیشترین مقدار EQE برای قطعه PSC با لایه مزومتخلخل TS2 در طول موج ۴۵۰ nm برابر ۵۰٪ است. در حالیکه در نمونه TS7 مقدار EQE در همان طول موج برابر ۷۰٪ است که نشان می‌دهد سلول‌های با لایه کامپوزیت TS7 دارای جذب نور و تحرک حامل بالاتری است. چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) حاصل از انتگرال طیف EQE برای سلول‌های پروسکایت با لایه مزومتخلخل TS2، TS5، و TS7 به ترتیب ۸/۶۵، ۸/۴۳ و $۱۴/۱۵ \frac{mA}{cm^2}$ به دست آمد که با چگالی جریان اتصال کوتاه به دست آمده از منحنی J-V تقریباً برابر است.



شکل ۴-۱۲: الگوی EQE سلول خورشیدی پروسکایت با لایه مزومتخلخل (الف) TS2، (ب) TS5 و (ج) TS7.

۴-۴ سنتز نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

۱-۴-۴ مواد و روش

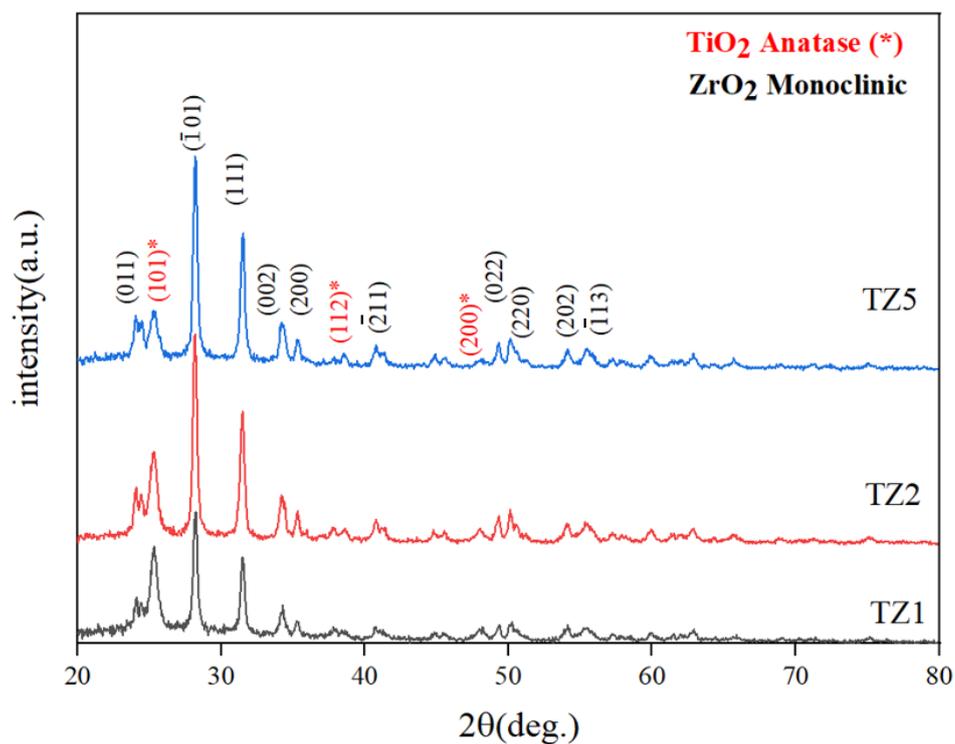
در این سنتز از خمیر TiO_2 با اندازه ذرات ۳۰ nm (ساخت شرکت شریف سولار)، نانو ذرات ZrO_2 با اندازه ذرات ۲۰ nm (ساخت کشور آمریکا)، پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ - سیگما آلدريج)، اتانول مرک ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) استفاده شد. برای سنتز کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ابتدا ۱۰۰ mg خمیر TiO_2 با اتانول (مرک) درون یک بشر با نسبت وزنی (۳/۵:۱) مخلوط شد. این ظرف A نام گذاری شد و به مدت یک ساعت روی همزن قرار داده شد تا رقیق شود. مقدارهای ۱/۶، ۲/۶ و ۵/۳ mg از پودر ZrO_2 با اتانول (مرک) به ترتیب با نسبت وزنی (۶۰:۱)، (۳۰:۱)، (۱۲:۱) مخلوط شد. این ظرف B نام گذاری شد و به مدت ۱ ساعت روی همزن قرار داده شد. سپس ۱۷ μl پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ و محلول پراکنده شده B به صورت قطره‌ای در محلول A و تحت هم زدن اضافه شد. نمونه‌ها به ترتیب TZ1، TZ2 و TZ5 نام گذاری شدند. برای مشخصه یابی نانو کامپوزیت‌ها، محلول‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 40°C قرار داده شدند تا خمیر $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ تشکیل شود. در آخر خمیر به دست آمده به روش دکتر بلید روی شیشه لایه نشانی شد و در دمای 500°C باز پخت شد. برای ساخت سلول خورشیدی از محلول سنتز شده اولیه برای لایه نشانی استفاده شد.

۲-۴-۴ نتایج و بحث

۱-۲-۴-۴ مطالعه ساختاری

در شکل ۴-۱۳ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های TZ1، TZ2 و TS5 نشان داده شده است که ترکیبی از فاز آناتاز TiO_2 و تک میلی ZrO_2 است. دامنه روبش (2θ) پراش پرتو ایکس از ۲۰ تا ۸۰ درجه اندازه‌گیری شد. زاویه‌های $25/45$ ، $38/57$ و $48/02^\circ$ به ترتیب نمایانگر صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۱۲) و (۲۰۰) فاز آناتاز TiO_2 با ساختار چهارگوشی است و با کارت استاندارد JCPDS شماره ۲۲۴۳-۰۸۳-۰۱ در تطابق است. زاویه‌های $24/12$ ، $28/22$ ، $31/52$ ، $34/22$ ، $35/37$ ، $40/82$ ، $49/32$ ، $50/12$ ، $54/07$ و $55/52^\circ$ به

ترتیب نمایانگر صفحات بلوری (011) ، $(\bar{1}01)$ ، (111) ، (002) ، (200) ، (211) ، $(\bar{2}11)$ ، (022) ، (220) ، (202) ، (113) و $(11\bar{3})$ فاز تک میلی ZrO_2 است و با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۱-۰۷۸-۰۰۴۷ در تطابق است. شکل ۴-۱۳ تأثیر مقدار ZrO_2 بر شدت قله‌ها را نشان می‌دهد. در همه نمونه‌ها کامپوزیت صفحه (101) دارای قله بلندتری بوده که نشان‌دهنده رشد ترجیحی نانو ذرات در جهت این صفحه است که مربوط به فاز تک میلی ZrO_2 است. با افزایش مقدار ZrO_2 شدت قله‌های پراش آناتاز کاهش پیدا کرده است، درحالی‌که شدت قله تک میلی ZrO_2 افزایش یافته است. در جدول ۴-۸ پارامترهای شبکه‌ای محاسبه شده به روش ریتولد کامپوزیت TiO_2-ZrO_2 آورده شده است. هیچ قله ناخالصی در تمام نمونه‌ها یافت نشد که نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه‌ها است. درصد وزنی و حجمی و اندازه بلورک TiO_2 و ZrO_2 نمونه‌های کامپوزیت با روش ریتولد و میانگین‌گیری از تمام قله‌ها محاسبه شد که در جدول ۴-۹ آورده شده است.



شکل ۴-۱۳: الگوی پراش XRD پودر نانو کامپوزیت TiO_2-ZrO_2 .

جدول ۴-۸: پارامترهای شبکه مربوط به فاز آناتاز TiO_2 و مونوکلینیک ZrO_2 برحسب نانومتر.

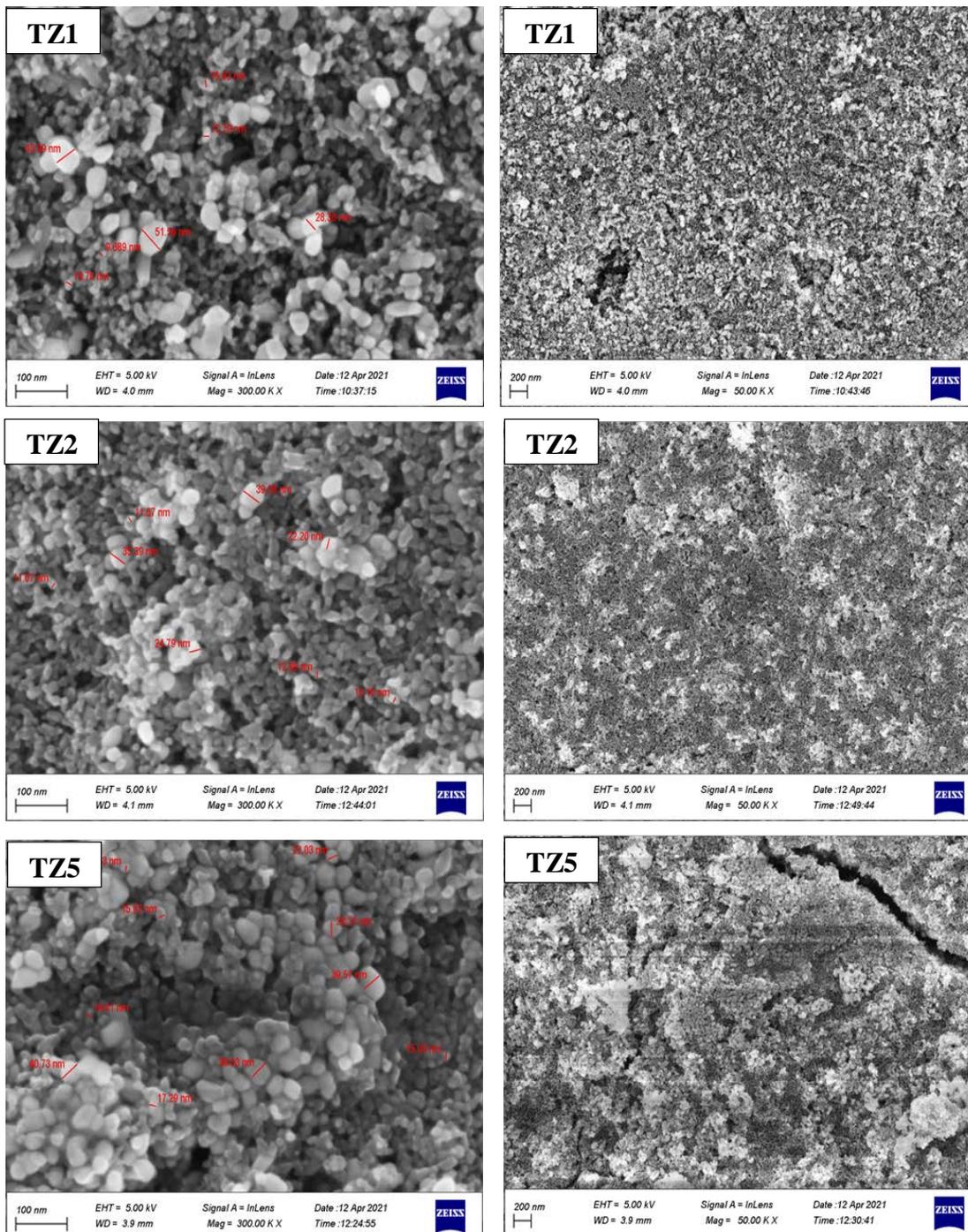
| Cell parameters | TiO_2 (Anatase) | | ZrO_2 (Monoclinic) | | |
|-----------------|----------------------|--------|-------------------------|--------|--------|
| | a=b | c | a | b | c |
| TZ1 | ۰/۳۷۸۶ | ۰/۹۴۹۶ | ۰/۵۱۴۸ | ۰/۵۲۱۰ | ۰/۵۳۱۴ |
| TZ2 | ۰/۳۷۸۶ | ۰/۹۵۰۰ | ۰/۵۱۴۶ | ۰/۵۲۱۰ | ۰/۵۳۱۳ |
| TZ5 | ۰/۳۷۸۷ | ۰/۹۴۹۳ | ۰/۵۱۴۷ | ۰/۵۲۱۳ | ۰/۵۳۱۶ |

جدول ۴-۹: درصد وزنی و حجمی و اندازه بلورک ZrO_2 و TiO_2

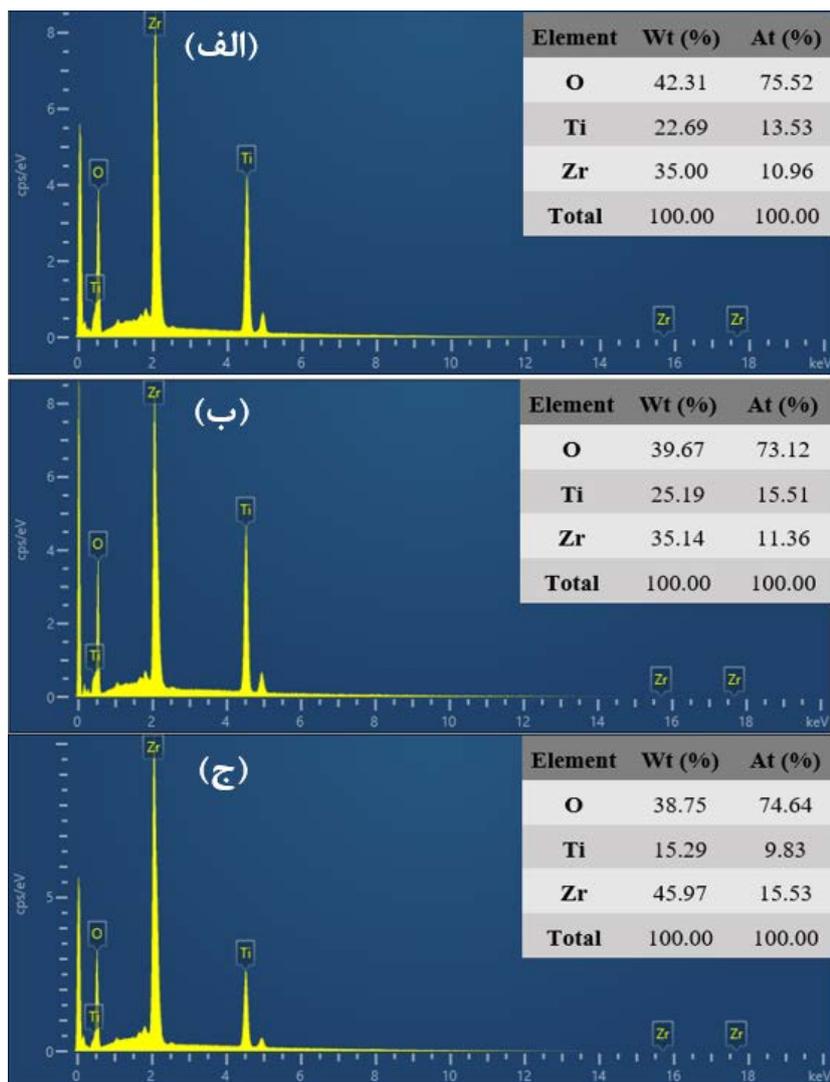
| نمونه | TiO_2 (Anatase) | | | ZrO_2 (Monoclinic) | | |
|-------|----------------------|----------|-------------------|-------------------------|----------|-------------------|
| | وزنی (%) | حجمی (%) | اندازه بلورک (nm) | وزنی (%) | حجمی (%) | اندازه بلورک (nm) |
| TZ1 | ۵۶/۹۵ | ۶۶/۳۸ | ۱۹/۷ | ۴۳/۰۴ | ۳۳/۶۱ | ۵۲/۱ |
| TZ2 | ۴۲/۲۶ | ۵۲/۲۲ | ۲۰/۳ | ۵۷/۷۳ | ۴۷/۷۶ | ۵۰/۸ |
| TZ5 | ۳۲/۳۰ | ۴۱/۵۸ | ۲۰/۰ | ۶۷/۶۹ | ۵۸/۴۱ | ۵۴/۹ |

۴-۲-۲ آنالیز ریخت شناسی سطح و ترکیب عنصری

ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های TiO_2 - ZrO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه در دو مقیاس ۲۰۰ nm و ۱ μm تصویربرداری شده است که در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. پراکندگی نانو ذرات در نمونه TZ2 در مقایسه با سایر نمونه‌ها، فرم یکنواخت‌تری را نشان می‌دهد. همچنین در نمونه TZ5 در بعضی نقاط نانو ذرات به یکدیگر چسبیده اند که باعث تجمع آن‌ها و ایجاد تخلخل‌هایی با حفره‌های عمیق شده است. اندازه تقریبی نانو ذرات کامپوزیت در جدول ۴-۱۰ آورده شده است. طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X (EDX) نمونه‌های کامپوزیت به همراه درصد وزنی و اتمی عناصر O، Ti و Zr در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. با افزایش مقدار ZrO_2 در کامپوزیت TiO_2 - ZrO_2 درصد وزنی عنصر Zr در الگوی EDX افزایش و درصد وزنی عنصر Ti کاهش یافته است. هیچ قله ای مبنی بر حضور ناخالصی در الگوی EDX مشاهده نشد.



شکل ۴-۱۴: تصاویر SEM از نمونه‌های کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.



شکل ۴-۱۵: الگوی EDX نمونه‌های کامپوزیت (الف) TZ1، (ب) TZ2 و (ج) TZ5.

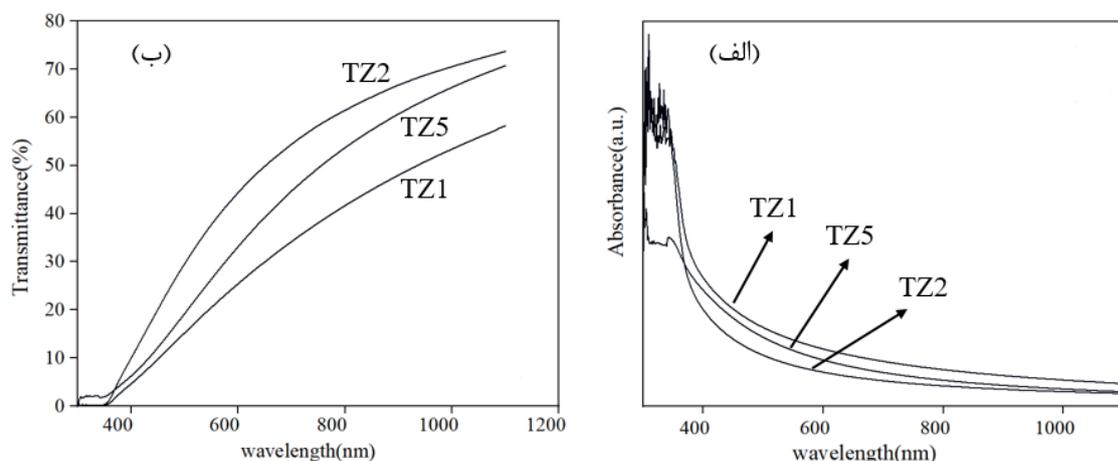
جدول ۴-۱۰: اندازه تقریبی ذرات نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ برحسب نانومتر.

| نمونه | کمینه قطر اندازه ذرات | بیشینه قطر اندازه ذرات |
|-------|-----------------------|------------------------|
| TZ1 | ۹ | ۴۳ |
| TZ2 | ۱۴ | ۳۹ |
| TZ5 | ۱۱ | ۴۱ |

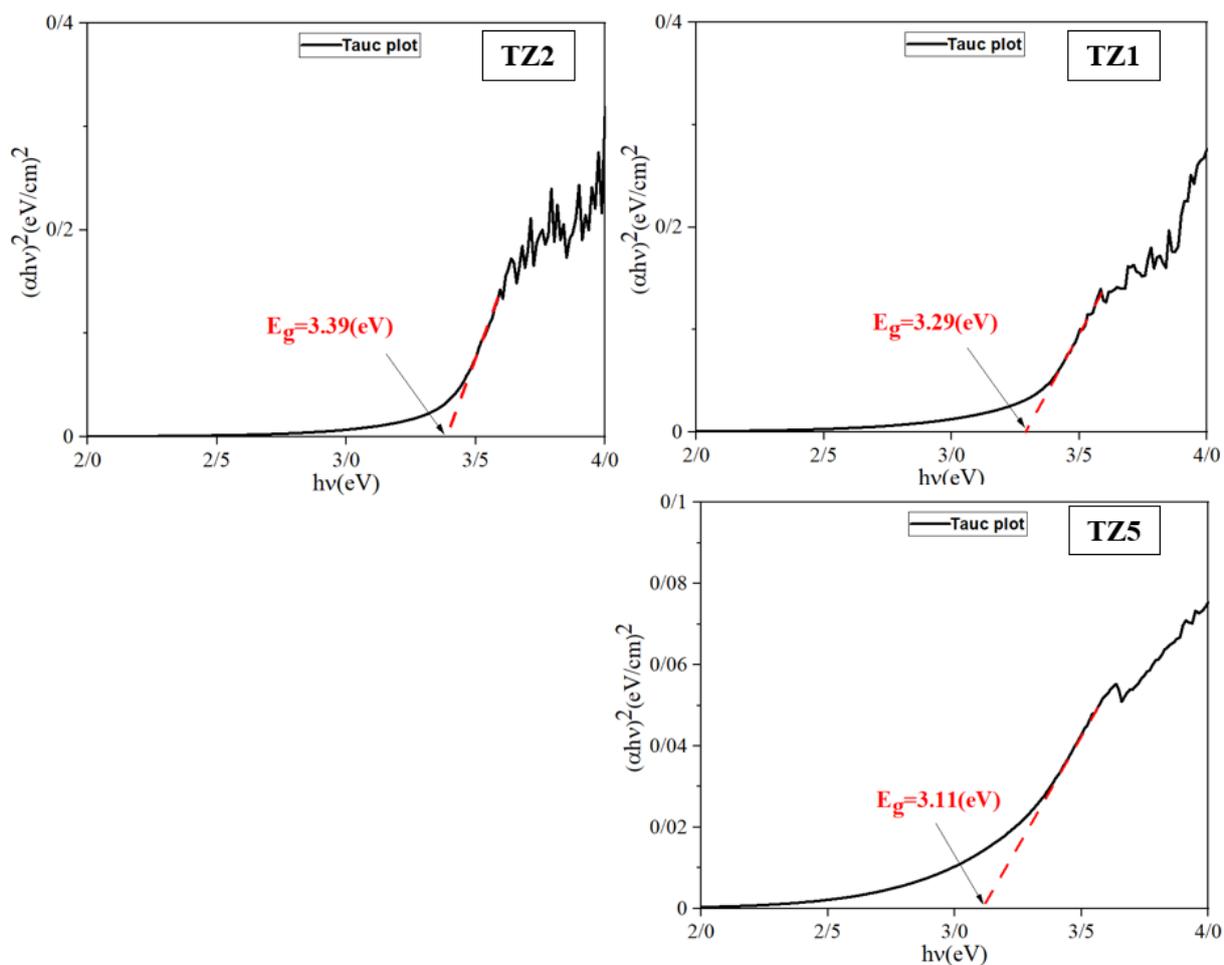
۴-۲-۳-۴ مشخصه یابی نوری

طیف جذب و عبور نمونه‌ها در محدوده ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm با دستگاه UV-Vis ثبت شد که به ترتیب در شکل ۴-۱۶ (الف) و شکل ۴-۱۶ (ب) نشان داده شده است. شدت جذب نمونه‌های TZ در منطقه فرابنفش بیشتر است. نمونه TZ2 بیشترین عبور نور را از خود نشان می‌دهد و کمترین میزان عبور نور مربوط به نمونه

TZ1 است. لبه جذب نمونه‌ها حدود 400 nm است. با توجه به گاف نواری مستقیم $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ و رابطه تاك گاف نواری نمونه‌ها به دست آمد كه در شكل 4-17 آورده شده است.



شكل 4-16: (الف) طيف جذب (ب) طيف عبور كامپوزيت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

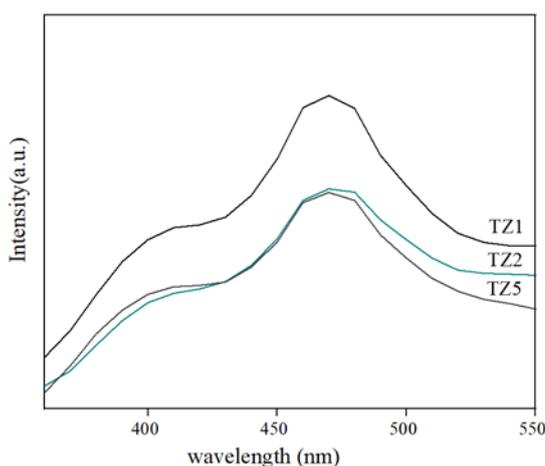


شكل 4-17: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv نمونه‌های TZ1، TZ2 و TZ5.

گاف نواری نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در مقایسه با نانو ذرات ZrO_2 خالص ($4/68\text{eV}$) به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است و بین $3/10$ تا $3/30\text{eV}$ است. کاهش گاف نواری را می‌توان به گاف نواری کمتر TiO_2 و تغییر ساختار نواری نسبت داد [۶۳].

۴-۲-۴-۴ فوتولومینسانس

الگوی PL نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ با مقادیر مختلف ZrO_2 در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. مشخصه یابی در دمای اتاق و با نور تحریک 300nm انجام شد که دو قله در 410 و 470nm ظاهر شد. وقوع قله‌های انتشار در ناحیه نور مرئی به دلیل وجود ترازهای نقایص در زیر نوار رسانش است. قله انتشار در طول موج 470nm مربوط به نقص تهی جای اکسیژن در شبکه TiO_2 است [۶۴]. شدت قله PL در 470nm به صورت $\text{TZ1} > \text{TZ5} > \text{TZ2}$ است. با افزایش بیشتر مقدار ZrO_2 ، شدت PL مقداری افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش سرعت بازترکیب زوج الکترون-حفره است. افزایش شدت PL در نمونه TZ5 می‌تواند به خاطر پخش نامتوازن Zr در شبکه TiO_2 باشد که باعث کاهش گاف نواری و تجمع ذرات ZrO_2 در سطح TiO_2 شده است و این با نتایج طیف نگاری نوری و نتایج FESEM در توافق است؛ بنابراین، مقدار ZrO_2 اضافه شده به TiO_2 (مانند TZ2) می‌تواند منجر به ساخت یک کامپوزیت ایده آل برای فعالیت کاتالیزوری نوری شود [۶۵].



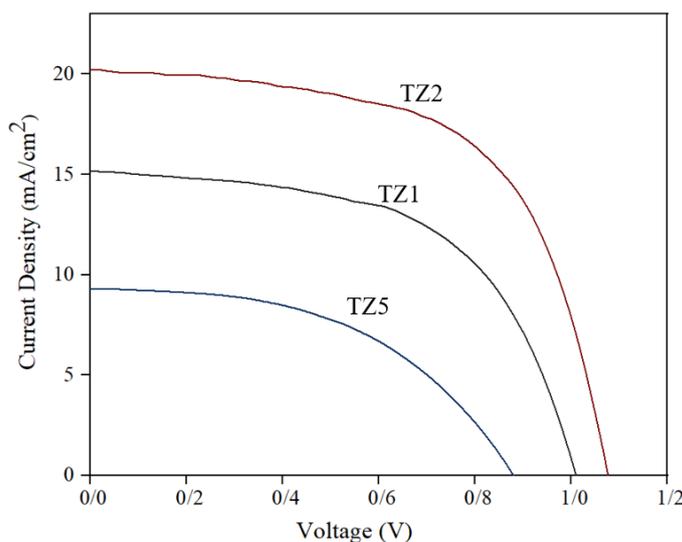
شکل ۴-۱۸: الگوی PI کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

۴-۵ ساخت سلول پروسکایتی با لایه متخلخل $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایت با لایه مزومتخلخل کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ از محلول های آماده سازی شده بخش ۴-۴ برای لایه نشانی لایه متخلخل قطعات PSC استفاده شد. بقیه روند ساخت سلول مشابه بخش ۴-۳ تکرار شد.

۴-۵-۱ مشخصه یابی چگالی جریان - ولتاژ

منحنی های J-V سلول های خورشیدی پروسکایت با لایه متخلخل متفاوت در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. پارامترهای فوتوولتایی چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده در جدول ۴-۱۱ ثبت شده است. قطعات PSC ساخته شده با استفاده از لایه متخلخل TZ1 بازده ۸/۷٪ را نشان داد. با افزایش مقدار ZrO_2 به ۲/۶ mg، سلول خورشیدی پروسکایت با J_{sc} ($20/2 \frac{mA}{cm^2}$)، V_{oc} (۱/۰۷)، FF (۰/۶۰) و η (۰/۱۳/۱۱) بهترین عملکرد فوتوولتایی را نشان داد که می تواند به خاطر افزایش پراکندگی نور در لایه متخلخل با افزودن نانوذرات ZrO_2 به TiO_2 باشد. با این حال هنگامی که مقدار ZrO_2 به ۵/۳ mg افزایش یافت، بازده فوتوولتایی قطعات PSC به شدت کاهش یافت که نشان می دهد مقدار زیادی ZrO_2 در لایه متخلخل و تجمع نانو ذرات برای ترابرد الکترونی از پروسکایت به لایه فشرده مضر است که می تواند باعث کاهش V_{oc} سلول های خورشیدی پروسکایتی شود [۴۳].



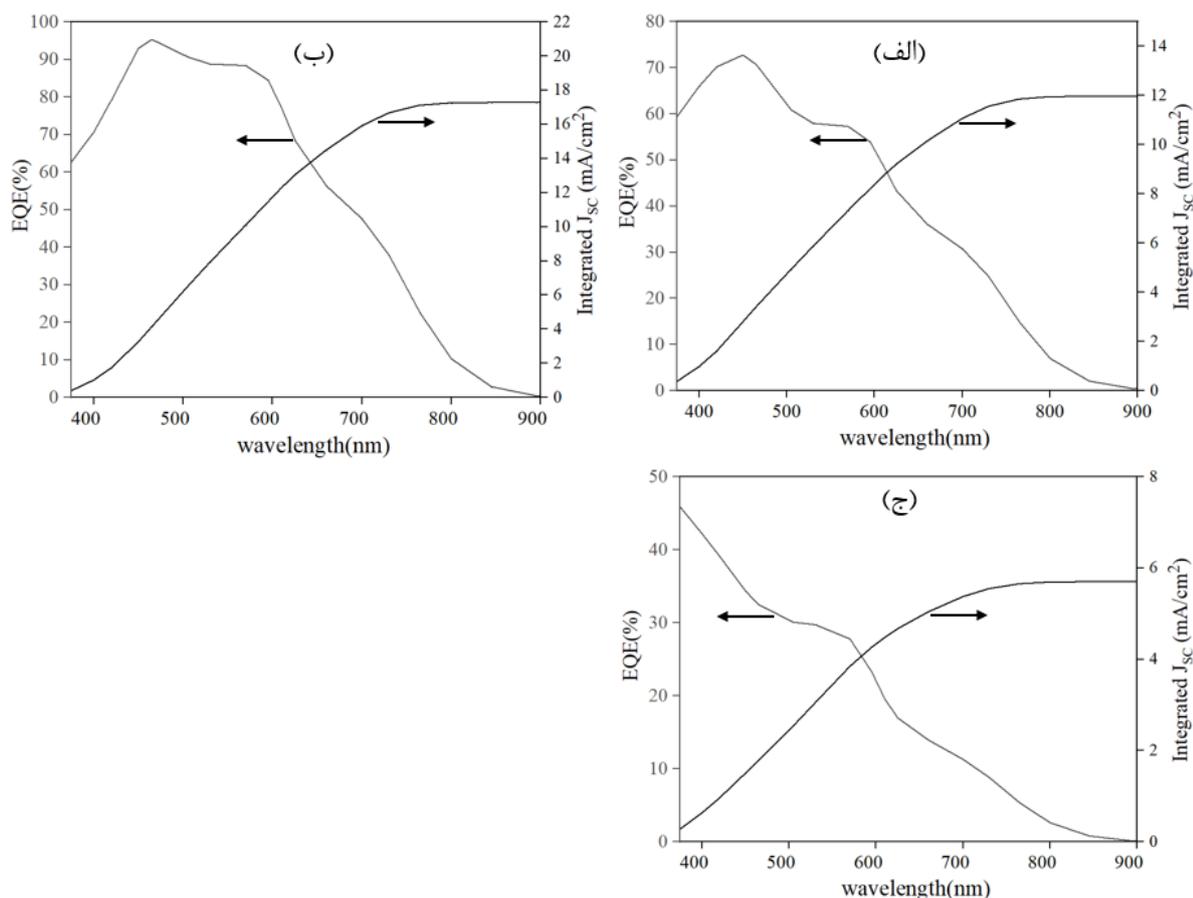
شکل ۴-۱۹: منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایت با لایه های متخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

جدول ۴-۱۱: پارامترهای فوتوولتایی سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه‌های متخلخل متفاوت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

| | $J_{sc}(\frac{mA}{cm^2})$ | $V_{oc}(V)$ | FF(%) | $\eta(\%)$ |
|-----|---------------------------|-------------|-------|------------|
| TZ1 | ۱۵/۱ | ۱/۰۰ | ۵۷ | ۸/۷۲ |
| TZ2 | ۲۰/۲ | ۱/۰۷ | ۶۰ | ۱۳/۱۱ |
| TZ5 | ۹/۳ | ۰/۸۷ | ۴۹ | ۴/۰۲ |

۴-۵-۲ مشخصه یابی بازده کوانتومی خارجی

الگوی EQE مربوط به قطعات PSC بر اساس لایه‌های کامپوزیت متفاوت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ در دامنه طول موج ۳۵۰ تا ۹۰۰ nm اندازه‌گیری شد که در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است. مقدار EQE بهینه در قطعات PSC با استفاده از لایه مزومتخلخل TZ2 در طول موج ۴۶۵ nm برابر ۹۳٪ است. J_{sc} حاصل از انتگرال طیف EQE برای سلول‌های پروسکایت با لایه مزومتخلخل TZ1، TZ2 و TZ5 به ترتیب ۱۲/۰۰، ۱۷/۲۶ و $۵/۰۷ \frac{mA}{cm^2}$ به دست آمد که با J_{sc} به دست آمده از منحنی J-V متفاوت است.



شکل ۴-۲۰: الگوی EQE سلول خورشیدی پروسکایت با لایه مزومتخلخل (الف) TZ1، (ب) TZ2 و (ج) TZ5.

۴-۶ جمع بندی

در این فصل به گزارش کارهای انجام شده در مورد سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ و $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ پرداخته شد. ویژگی های ساختاری، نوری و ریخت شناسی نانو کامپوزیت ها با استفاده از دستگاه XRD، UV-Vis، FESEM و غیره بررسی شد. سپس روند ساخت سلول خورشیدی پروسکایت توضیح داده شد و از نانو کامپوزیت های سنتز شده به عنوان لایه مزومتخلخل در قطعات PSC استفاده شد. پارامترهای فوتوولتایی قطعات PSC در جدول گردآوری شدند. تاثیر استفاده از نانو کامپوزیت به عنوان لایه مزومتخلخل بر بازده سلول خورشیدی پروسکایتی بررسی شد.

فصل ۵ جمع بندی و پیشنهادات

۵-۱ جمع بندی

هدف اصلی این پژوهش ساخت و بررسی نانو کامپوزیت‌های بر پایه TiO_2 برای استفاده در لایه ETL سلول خورشیدی پروسکایت است. TiO_2 یک ماده غیر سمی، ارزان و به راحتی در دسترس است که دارای یک نوار انرژی $3/2\text{eV}$ در منطقه فرابنفش است. این نوار پهن آن را به عنوان ماده رایج در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت تبدیل کرده است. در این پژوهش نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ با درصد‌های وزنی متفاوت Sn به روش سل-ژل سنتز شدند. برای سنتز نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ مقدار خمیر TiO_2 ثابت در نظر گرفته شد و مقدارهای متفاوت نانو ذرات ZrO_2 به آن اضافه شد و با حلال اتانول مخلوط شدند. ویژگی‌های ساختاری، نوری، ترکیب عنصری، ریخت‌شناسی، فوتولومینسانس و رامان نانو کامپوزیت‌ها بررسی شد. سپس ۶ نمونه سلول خورشیدی پروسکایت با روند یکسان ساخته شد که در آن از ۳ نمونه کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ و ۳ نمونه کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ به عنوان لایه مزومتخلخل استفاده شد. پارامترهای فوتولتایی و بازده قطعات PSC ساخته شده اندازه‌گیری شد. روش سنتز و مقدار نانو ذرات اضافه شده به TiO_2 در لایه ETL نقش مهمی را در بازده قطعات PSC ایفا می‌کند.

۵-۲ پیشنهادها

- ✓ در پژوهش‌های آتی برای ساخت لایه ETL سلول‌های خورشیدی پروسکایت می‌توان از کامپوزیت TiO_2 با اکسیدهای فلزی دیگر مانند ZnO ، RGO ، Al_2O_3 و غیره استفاده کرد.
- ✓ تخلخل لایه TiO_2 نقش مهمی در نفوذ پروسکایت و ترابرد الکترون دارد. بنابراین ساخت خمیر مناسب از پودر نانو کامپوزیت‌های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ و $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ برای بهینه سازی لایه متخلخل پیشنهاد می‌شود.
- ✓ تحقیق در مورد اندازه نانو ذرات کامپوزیت TiO_2 و استفاده از روش سنتزهای دیگر مانند هیدروترومال

✓ استفاده از روش اسکرین پرینت^۱ برای لایه نشانی لایه متخلخل کامپوزیت به جای روش پوشش

چرخشی و تحقیق در مورد ضخامت بهینه لایه متخلخل

✓ ساخت یک مرحله ای نانو کامپوزیت های $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ مانع رشد فاز آاناتاز TiO_2 شد. می

توان بررسی کرد سنتز نانو ذرات TiO_2 با فاز آاناتاز و در ادامه ترکیب آن با نانو ذرات SnO_2 چه

تاثیری بر ساختار کامپوزیت و بازده سلول خورشیدی ساخته شده با آن دارد.

✓ بررسی خاصیت فوتو رسانایی نمونه های کامپوزیت و استفاده از مشخصه یابی های اثر هال

و EIS جهت تشخیص نقاط قوت و ضعف کار

✓ تحقیق در مورد ساخت سلول های پروسکایتی تاندومی برای افزایش بازده سلول خورشیدی

^۱ Screen printing



- [1] C.J. Rhodes, Solar energy: principles and possibilities, *Sci Prog*, 93 (2010) 37-112.
- [2] J. Goldemberg, World energy assessment. Energy and the challenge of sustainability, (2001).
- [3] M. Sabetghadam, Energy and sustainable development in Iran, *Sustainable Energy Watch*, (2006).
- [4] D. Lincot, The new paradigm of photovoltaics: From powering satellites to powering humanity, *Comptes Rendus Physique*, 18 (2017) 381-390.
- [5] M.A. Green, Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18 (2007) 15-19.
- [6] L. El Chaar, L.A. lamont, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2165-2175.
- [7] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Solar Energy*, 85 (2011) 1580-1608.
- [8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 6050-6051.
- [9] L.-C. Chen, Z.-L. Tseng, ZnO-based electron transporting layer for perovskite solar cells, in: *Nanostructured Solar Cells*, IntechOpen, 2017, pp. 203-215.
- [10] W. Ke, G. Fang, J. Wang, P. Qin, H. Tao, H. Lei, Q. Liu, X. Dai, X. Zhao, Perovskite solar cell with an efficient TiO₂ compact film, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 15959-15965.
- [11] B. Wang, X. Xiao, T. Chen, Perovskite photovoltaics: a high-efficiency newcomer to the solar cell family, *Nanoscale*, 6 (2014) 12287-12297.
- [12] C. Zuo, H.J. Bolink, H. Han, J. Huang, D. Cahen, L. Ding, *Advances in Perovskite Solar Cells*, in: *Adv Sci (Weinh)*, 2016, pp. 1500324.
- [13] P. Vivo, J.K. Salunke, A. Priimagi, Hole-Transporting Materials for Printable Perovskite Solar Cells, *Materials (Basel)*, 10 (2017).
- [14] M. Habibi, F. Zabihi, M.R. Ahmadian-Yazdi, M. Eslamian, Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part II: Perovskite solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62 (2016) 1012-1031.
- [15] T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tanabe, FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164 (2004) 199-202.
- [16] H.-H. Wang, Q. Chen, H. Zhou, L. Song, Z. St Louis, N. De Marco, Y. Fang, P. Sun, T.-B. Song, H. Chen, Improving the TiO₂ electron transport layer in perovskite solar cells using acetylacetonate-based additives, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 9108-9115.
- [17] S. Hong, A. Han, E.C. Lee, K.-W. Ko, J.-H. Park, H.-J. Song, M.-H. Han, C.-H. Han, A facile and low-cost fabrication of TiO₂ compact layer for efficient perovskite solar cells, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 574-579.

- [18] A. Baktash, O. Amiri, A. Sasani, Improve efficiency of perovskite solar cells by using Magnesium doped ZnO and TiO₂ compact layers, *Superlattices and Microstructures*, 93 (2016) 128-137.
- [19] L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin, G. Fang, Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1802757.
- [20] K. Ahmad, S.M. Mobin, Perovskite materials in photovoltaics, *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, (2020) 1-22.
- [21] S. Emami, L. Andrade, A. Mendes, Recent progress in long-term stability of perovskite solar cells, *U. Porto Journal of Engineering*, 1 (2015) 52-62.
- [22] N.-G. Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Materials today*, 18 (2015) 65-72.
- [23] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 147 (2016) 255-275.
- [24] S. Wang, M. Sina, P. Parikh, T. Uekert, B. Shahbazian, A. Devaraj, Y.S. Meng, Role of 4-tert-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells, *Nano Lett*, 16 (2016) 5594-5600.
- [25] Z. Liu, H. He, Counter Electrode Materials for Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells, in: *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion*, Springer, 2019, pp. 165-225.
- [26] G.S. Han, Y.H. Song, Y.U. Jin, J.-W. Lee, N.-G. Park, B.K. Kang, J.-K. Lee, I.S. Cho, D.H. Yoon, H.S. Jung, Reduced graphene oxide/mesoporous TiO₂ nanocomposite based perovskite solar cells, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (2015) 23521-23526.
- [27] C. Zhen, T. Wu, R. Chen, L. Wang, G. Liu, H.-M. Cheng, Strategies for Modifying TiO₂ Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 4586-4618.
- [28] T.R. Esch, I. Gadaczek, T. Bredow, Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study, *Applied Surface Science*, 288 (2014) 275-287.
- [29] M. Buchalska, M. Kobielski, A. Matuszek, M. Pacia, S. Wojtyła, W. Macyk, On oxygen activation at rutile-and anatase-TiO₂, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 7424-7431.
- [30] Z.F. Yin, L. Wu, H.G. Yang, Y.H. Su, Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide, *Phys Chem Chem Phys*, 15 (2013) 4844-4858.
- [31] S. Sharma, N. Soleimanioun, M. Rani, S.K. Tripathi, Conductivity Optimization of Mg, Zn and Ag doped TiO₂ as Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cell, (2021).
- [32] A. Apostolopoulou, D. Sygkridou, A. Kalarakis, E. Stathatos, High efficiency perovskite solar cells fabricated under ambient conditions with mesoporous TiO₂/In₂O₃ scaffold, *International Journal of Electronics and Communication Engineering*, 11 (2017) 113-116.
- [33] N. Kumari, J.V. Gohel, S.R. Patel, Optimization of TiO₂/ZnO bilayer electron transport layer to enhance efficiency of perovskite solar cell, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 75 (2018) 149-156.
- [34] J.T. Wang, J.M. Ball, E.M. Barea, A. Abate, J.A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells, *Nano Lett*, 14 (2014) 724-730.

- [35] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169-189.
- [36] S.G. Shin, H.W. Choi, Improvement of Characteristics of Metal Doped TiO₂ Thin Film and Application to Perovskite Solar Cell, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20 (2020) 7130-7134.
- [37] B.K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, Nanocrystalline sol-gel TiO₂-SnO₂ coatings: preparation, characterization and photo-catalytic performance, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 362-369.
- [38] Y. Numata, Y. Sanehira, T. Miyasaka, Impacts of Heterogeneous TiO₂ and Al₂O₃ Composite Mesoporous Scaffold on Formamidinium Lead Trihalide Perovskite Solar Cells, *ACS Appl Mater Interfaces*, 8 (2016) 4608-4615.
- [39] V.J. Garcia, C.M. Pelicano, H. Yanagi, Low temperature-processed ZnO nanorods-TiO₂ nanoparticles composite as electron transporting layer for perovskite solar cells, *Thin Solid Films*, 662 (2018) 70-75.
- [40] G.S. Han, Y.H. Song, Y.U. Jin, J.W. Lee, N.G. Park, B.K. Kang, J.K. Lee, I.S. Cho, D.H. Yoon, H.S. Jung, Reduced Graphene Oxide/Mesoporous TiO₂ Nanocomposite Based Perovskite Solar Cells, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (2015) 23521-23526.
- [41] H. Guo, H. Zhang, J. Yang, H. Chen, Y. Li, L. Wang, X. Niu, TiO₂/SnO₂ nanocomposites as electron transporting layer for efficiency enhancement in planar CH₃NH₃PbI₃-based perovskite solar cells, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (2018) 6936-6944.
- [42] N. Liu, M. Chen, H. Yang, M. Ran, C. Zhang, X. Luo, H. Lu, Y. Yang, TiO₂/Mg-SnO₂ nanoparticle composite compact layer for enhancing the performance of perovskite solar cells, *Optical Materials Express*, 10 (2020) 157-169.
- [43] M. Che, L. Zhu, Y.L. Zhao, D.S. Yao, X.Q. Gu, J. Song, Y.H. Qiang, Enhancing current density of perovskite solar cells using TiO₂-ZrO₂ composite scaffold layer, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56 (2016) 29-36.
- [44] E. Ameh, A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications, *The international journal of advanced manufacturing technology*, 105 (2019) 3289-3302.
- [45] Crystallography Open Database, Crystallography Open Database, in: <http://www.crystallography.net/cod/>, 2021, pp. <http://www.crystallography.net/cod/>.
- [46] J. Turner, Inkjet Printing of TiO₂, The University of Liverpool (United Kingdom), 2020.
- [47] C. Oatley, The early history of the scanning electron microscope, *Journal of Applied Physics*, 53 (1982) R1-R13.
- [48] J. Workman Jr, A. Springsteen, *Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners*, Academic Press, 1998.
- [49] V. Mahalingam, SYNTHESIS, GROWTH AND CHARACTERIZATION OF PIPERAZINIUM p-AMINO BENZOATE AND PIPERAZINIUM p-CHLORO BENZOATE NONLINEAR OPTICAL SINGLE CRYSTALS, in, 2018.
- [50] Z. He, Novel titanium dioxide nanocomposites and nanostructures for high performance dye-sensitized solar cells, (2014).
- [51] Tonio Buonassisi, MI Fundamentals of Photovoltaics, in: Massachusetts Institute of Technology, 2011, pp. <https://ocw.mit.edu/>.

- [52] C. Jia, H.-S. Chen, P. Yang, Construction of hollow waxberry-like rutile-/anatase-TiO₂/SnO₂ towards enhanced photocatalysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58 (2018) 278-289.
- [53] F. Medjaldi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, A. Taabouche, K. Bouatia, H. Serrar, Study of TiO₂, SnO₂ and nanocomposites TiO₂: SnO₂ thin films prepared by sol-gel method: Successful elaboration of variable–refractive index systems, *Materials Research Express*, 7 (2020) 016439.
- [54] L. Wu, H. Yan, X. Li, X. Wang, Characterization and photocatalytic properties of SnO₂–TiO₂ nanocomposites prepared through gaseous detonation method, *Ceramics International*, 43 (2017) 1517-1521.
- [55] J. Du, G. Zhao, H. Pang, Y. Qian, H. Liu, D.J. Kang, A template method for synthesis of porous Sn-doped TiO₂ monolith and its enhanced photocatalytic activity, *Materials Letters*, 93 (2013) 419-422.
- [56] K. Sugiyama, Y. Takeuchi, The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600 C, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 194 (1991) 305-314.
- [57] M. Huang, S. Yu, B. Li, D. Lihui, F. Zhang, M. Fan, L. Wang, J. Yu, C. Deng, Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO₂-doped TiO₂ photocatalysts, *Ceramics International*, 40 (2014) 13305-13312.
- [58] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, Effect of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of TiO₂ films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2015) 659-676.
- [59] A. Farhadi, M. Mohammadi, M. Ghorbani, On the assessment of photocatalytic activity and charge carrier mechanism of TiO₂@ SnO₂ core-shell nanoparticles for water decontamination, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 338 (2017) 171-177.
- [60] K. Rajkumar, P. Vairaselvi, P. Saravanan, V. Vinod, M. Černík, R.R. Kumar, Visible-light-driven SnO₂/TiO₂ nanotube nanocomposite for textile effluent degradation, *RSC advances*, 5 (2015) 20424-20431.
- [61] X. Zhang, Y. Wu, Y. Huang, Z. Zhou, S. Shen, Reduction of oxygen vacancy and enhanced efficiency of perovskite solar cell by doping fluorine into TiO₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 681 (2016) 191-196.
- [62] S. Wang, Y. Zhu, B. Liu, C. Wang, R. Ma, Enhanced performance of mesostructured perovskite solar cells with a composite Sn⁴⁺-doped TiO₂ electron transport layer, *Ionics*, 25 (2019) 4509-4516.
- [63] X. Qu, D. Xie, L. Cao, F. Du, Synthesis and characterization of TiO₂/ZrO₂ coaxial core–shell composite nanotubes for photocatalytic applications, *Ceramics International*, 40 (2014) 12647-12653.
- [64] S. Ranjitha, R. LavanyaDhevi, V. Hariharan, P. Anbarasan, R.S. Priya, M. Sridharan, Photovoltaic and Impedance Spectroscopy Analysis of ZrO₂/TiO₂ Composites for Dye Sensitized Solar Cells, (2018).
- [65] B.M. Pirzada, N.A. Mir, N. Qutub, O. Mehraj, S. Sabir, M. Muneer, Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂ nanocomposite heterostructures, *Materials Science and Engineering: B*, 193 (2015) 137-145.

Abstract

Solar energy is one of the renewable energy sources. Perovskite solar cells, as the third generation of solar cells, has recently developed rapidly and their energy conversion efficiency has reached about 21%. For these cells, the electron transfer layer plays an important role in electron transfer and preventing electron-hole recombination. Titanium dioxide (TiO_2) is preferred as the electron transfer layer due to its excellent optical properties and the $3/2\text{eV}$ bandgap. However, TiO_2 has disadvantages such as low quantum efficiency and recombination of carriers, which can be remedied by surface modification and fabrication of a proper composite with other semiconductors. In this study, two nanocomposite including $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ with a different weight percentage of Sn and Zr, respectively, were synthesized using chemical routes. The structural, optical, and morphological characteristics of the synthesized samples were studied by X-ray diffraction (XRD), Raman, UV-VIS spectroscopy, photoluminescence, and field emission electron microscopy (FESEM) techniques. To fabricate a perovskite solar cell, the three cationic perovskite of $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ was used as adsorbent, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanoparticle paste was utilized as mesoporous layer and carbon paste was used as a cathode. The solar cells made were characterized by a solar light simulator with the best efficiency of 8.35%. Then, for the synthesis of the $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ nanocomposite, different amounts of ZrO_2 nanoparticles were added to the TiO_2 paste. After characterization of the synthesized nanocomposites, perovskite solar cells were fabricated by repeating the previous fabrication process and replacing the $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ nanocomposites with the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ mesoporous layer. The best energy conversion efficiency using $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ as a mesoporous layer was reached to 13.13%.

Keywords: nanocomposite; perovskite solar cell; chemical route; characterization; tin dioxide; zirconium dioxide



Shahrood University of
Technology

Physics and Nuclear Engineering Faculty of

M.Sc. Thesis in Physics-Nano

Synthesis of TiO₂-based nanocomposite for perovskite solar cells application

By: Farshad Soleimani

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

September 2021