

سلام افلا



دانشکده: فیزیک

گروه: نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای برپایه فوتوآنود TiO_2 بدون آلیش و آلیش

یافته

نگارنده:

زین العابدین بخشی خور

اساتید راهنما :

دکتر محمد باقر رحمانی

دکتر مهدی انصاری راد

شهریور ۱۳۹۷



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای زین العابدین بخشی خور با شماره دانشجویی ۹۴۳۷۳۳۴ رشته فیزیک گرایش نانو تحت عنوان ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای برپایه فوتوانود TiO_2 بدون آلیش و آلیش یافته که در تاریخ ۹۷/۰۶/۱۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

☐ قبول (با درجه: خوب) ☐ مردود ☒ عملی ☐ نظری			
نوع تحقیق:			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	محمد باقر رحمانی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	مهدی انصاری راد	استادیار	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	مجتبی هاشم زاده	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	علی فتاح	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: سعید حسامی پیله رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم، تکیه گاه های زندگی ام

به پاس تمام زحمات و محبت هایشان که هرچه دارم از آنهاست.

و در نهایت برادر و خواهرانم که لحظه های ناب مهربانی را به من

آموختند و وجودشان بایه دگر می و صفایشان بایه آرامش است.

تشکر و قدردانی

سپاس خداوند حکیم را که به من سعادت کسب دانش و گذر از

این مرحله آموختن را عطا نمود.

از پدر و مادر م که همواره پشتیبان من در زندگی و در راه دانش هستند

سپاسگزارم.

بر خود لازم می دانم از تلاش ها و رهنمودهای جناب آقای دکتر رحانی و

دکتر انصاری راد صمیمانه تشکر نمایم.

بمچنین از زحمات بی منت جناب آقای عسکری، کارشناس محترم

آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، یار و همکار تمامی مراحل مراحم در

این پژوهش جناب آقای حبیبی و تمامی دوستانم به ویژه مادی ابراهیمی، پیام

شاهمولی، محمد احمدی، حسین کورویی، محسن قاجری و حسین حقانی که در این راه

من را یاری کردند کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب زین العابدین بخشی خور دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فناوری-نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه " ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای برپایه فوتوآنود TiO_2 بدون آلایش و آلایش یافته " تحت راهنمایی دکتر محمد باقر رحمانی و دکتر مهدی انصاری-راد متعهد می شوم .

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه یچ نوع مدرک یا امتیازی در ه یچ جا ارائه نشده است

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .

حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه با هدف بهبود اثر فوتوآند در بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای نانوذرات اکسید تیتانیوم بدون آلاینش و آلاینده به روش هیدروترمال سنتز شد. ویژگی‌های ساختاری، ترکیب عنصری، ریخت‌شناسی سطحی و نوری نمونه‌های سنتز شده به ترتیب با روش‌های آنالیز XRD، FT-IR، رامان، SEM، EDAX و UV-Vis مطالعه شد. خمیر نانوذرات تهیه شده سنتز شد و بر مبنای آنها قطعات سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شد. سلول‌های ساخته شده توسط شبیه‌ساز نور خورشیدی مشخصه‌یابی شد. در نمونه TiO_2 بدون آلاینش الگوی پراش پرتو X شکل‌گیری فاز روتایل را نشان داد و آنالیزهای FT-IR و رامان آن را تایید کردند. سلول ساخته شده نیز بازده $1/87\%$ را نشان داد. آلاینش TiO_2 با روی در درصدهای اتمی $0/5$ ، 1 ، 5 و 10 درصد انجام گردید. الگوی پراش پرتو X شکل‌گیری ساختار بلوری در فاز غالب روتایل را تایید کرد. تصاویر FESEM شکل‌گیری نانوکره‌های TiO_2 را نشان داد به نحوی که با افزایش آلاینش روی اندازه نانوکره‌ها کاهش داشت. بهترین بازده سلول از نمونه TiO_2 با آلاینش 5 درصد اتمی مقدار $4/09$ به دست آمد که افزایش $2/2$ برابری را نسبت به قطعه ساخته شده از TiO_2 بدون آلاینش نشان می‌دهد. آلاینش‌های Cu و Cd نیز در مقدار 10 درصد اتمی به TiO_2 اضافه گردید و مشخصه‌یابی شد. نتایج نشان داد که نمونه با 10 درصد اتمی آلاینش Zn در مقایسه با Cu و Cd بازده بالاتری را در سلول ساخته شده نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: روش آبی-گرمایی؛ اکسید تیتانیوم؛ سلول خورشیدی رنگدانه‌ای؛ آلاینش؛ روی؛ کادمیوم؛ مس

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- بخشی خور، زین العابدین، رحمانی، محمد باقر، انصاری راد، مهدی، (۱۳۹۶)، "ساخت و مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر مبنای فوتوآند $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ "، بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه یزد.
- ۲- بخشی خور، زین العابدین، رحمانی، محمد باقر، انصاری راد، مهدی، (۱۳۹۷)، "سنتز و بررسی ویژگی های نوری نانوذرات $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ به روش آبی - گرمایی"، اولین کنفرانس ملی میکرو و نانو فناوری، دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱- مقدمه ۲

۲-۱- اکسید تیتانیوم ۲

۱-۲-۱- تاریخچه اکسید تیتانیوم ۲

۲-۲-۱- ساختار بلوری و روش های تولید اکسید تیتانیوم ۳

۳-۲-۱- کاربردهای اکسید تیتانیوم ۴

۳-۱- سلول های خورشیدی ۵

۴-۱- سلول خورشیدی رنگدانه ای ۵

۱-۴-۱- ساختار سلول خورشیدی رنگدانه ای ۶

۱-۴-۱-۱- شیشه رسانای شفاف ۶

۲-۴-۱-۲- فوتوآند نیم رسانا ۶

۳-۴-۱-۳- رنگدانه ۷

۴-۴-۱-۴- الکترولیت ۸

۵-۴-۱-۵- الکترود شمارشگر (کاتد) ۸

۲-۴-۲- ساز و کار سلول خورشیدی رنگدانه ای ۹

۵-۱- آنالیز جریان-ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای ۱۰

۶-۱- جمع بندی ۱۱

فصل دوم: مروری بر مقالات ۱۳

۱-۲- مقدمه ۱۴

۲-۲- فاز خالص نانو ذرات TiO_2 شامل آناتاز، روتایل و بروکیت ۱۴

۳-۲- فوتوآند نانو ساختار یک بعدی TiO_2 سنتز شده به روش آبی-گرمایی برای سلول خورشیدی رنگدانه ای ۱۷

۲۱	۴-۲- مروری بر آرایش اکسید تیتانیوم.....
۲۱	۴-۲-۱- ساز و کار فعالیت نوری TiO_2 خالص و آرایش یافته با فلزات و غیر فلزات.....
۲۳	۴-۲-۲- آرایش و روش های آماده سازی.....
۲۴	۴-۲-۵- تأثیر آرایش Zn بر بازده سلول های خورشیدی رنگدانه ای.....
۲۷	۴-۲-۶- جمع بندی.....

فصل سوم: معرفی دستگاه های آنالیز و مشخصه یابی..... ۲۹

۳۰	۳-۱- مقدمه.....
۳۰	۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۳۱	۳-۳- طیف نگاری ناحیه مرئی-فرا بنفش.....
۳۳	۳-۴- دستگاه پراش پرتو X.....
۳۷	۳-۵- شبیه ساز نور خورشید.....
۳۸	۳-۶- طیف سنجی رامان.....
۴۱	۳-۷- روش آبی- گرمایی.....
۴۲	۳-۸- کندوپاش.....
۴۳	۳-۹- جمع بندی.....

فصل چهارم: نتایج حاصل از این پایان نامه، بحث و بررسی..... ۴۵

۴۶	۴-۱- مقدمه.....
۴۶	۴-۲- ساخت سلول خورشیدی رنگدانه های بر پایه ی اکسید تیتانیوم.....
۴۶	۴-۲-۱- سنتز اکسید تیتانیوم به روش آبی- گرمایی.....
۴۷	۴-۲-۲- سنتز خمیر TiO_2
۴۸	۴-۲-۳- آماده سازی FTO جهت لایه نشانی اکسید تیتانیوم.....
۴۹	۴-۲-۴- آماده سازی فتوآند.....
۵۰	۴-۲-۵- ساخت کاتد (الکتروود شمارنده).....
۵۰	۴-۲-۶- ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای.....
۵۲	۴-۲-۷- مطالعه ویژگی های ساختاری نانوذرات اکسید تیتانیوم.....

- ۵۵ ۸-۲-۴ مطالعه طیف نگاری رامان نانو ذرات TiO_2
- ۵۶ ۹-۲-۴ ریخت شناسی سطح لایه نازک اکسید تیتانیوم
- ۵۸ ۱۰-۲-۴ آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسید تیتانیوم
- ۵۹ ۱۱-۲-۴ مطالعه ویژگی های نوری لایه نازک نانوذرات TiO_2
- ۶۰ ۱۲-۲-۴ آنالیز طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز
- ۶۰ ۱۳-۲-۴ آنالیز I-V سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه ی اکسید تیتانیوم
- ۶۱ ۳-۳-۴ آرایش اکسید تیتانیوم با Zn و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با آن
- ۶۱ ۱-۳-۴ ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه ی اکسید تیتانیوم آرایش یافته با روی
- ۶۲ ۲-۳-۴ مطالعه ویژگی های ساختاری نانوذرات $\text{TiO}_2:\text{Zn}$
- ۶۵ ۳-۳-۴ طیف نگاری رامان نانو ذرات $\text{TiO}_2:\text{Zn}$
- ۶۹ ۴-۳-۴ مطالعه ی ریخت شناسی سطح نانوذرات $\text{TiO}_2:\text{Zn}$
- ۷۳ ۵-۳-۴ آنالیز تفکیک انرژی پرتو X نانوذرات $\text{TiO}_2:\text{Zn}$
- ۷۵ ۶-۳-۴ مطالعه ویژگی های نوری لایه نازک نانوذرات $\text{TiO}_2:\text{Zn}$
- ۷۹ ۷-۳-۴ مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه ی $\text{TiO}_2:\text{Zn}$
- ۸۰ ۴-۴-۴ آرایش اکسید تیتانیوم با Cd، Zn و Cu و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با آن
- ۸۱ ۱-۴-۴ ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه ی اکسید تیتانیوم آرایش یافته با Cd، Zn و Cu
- ۸۱ ۲-۴-۴ مطالعه ی ویژگی های ساختاری
- ۸۳ ۳-۴-۴ مطالعه طیف نگاری رامان
- ۸۶ ۴-۴-۴ مطالعه ی ریخت شناسی سطح
- ۸۹ ۵-۴-۴ آنالیز تفکیک انرژی پرتو X
- ۹۱ ۶-۴-۴ مطالعه ویژگی های نوری
- ۹۳ ۷-۴-۴ مشخصه یابی سلول های خورشیدی رنگدانه ای
- ۹۵ ۵-۴-۴ جمع بندی
- ۹۷ فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
- ۹۸ ۱-۵-۴ نتیجه گیری

۹۸.....	۵-۱-۱- نتایج بخش اول
۹۸.....	۵-۱-۲- نتایج بخش دوم
۹۹.....	۵-۱-۳- نتایج بخش سوم
۱۰۰.....	۵-۲- پیشنهادات
۱۰۲.....	مراجع

فهرست اشکال

۴.....	شکل ۱-۱: ساختارهای بلوری اکسید تیتانیوم (الف) آاناتاز، (ب) بروکیت و (ج) روتایل [۱۴]
۷.....	شکل ۱-۲: ساختار مولکولی و بازده بالای تبدیل انرژی برای چند رنگدانه متداول در سلولهای خورشیدی رنگدانه‌های
۱۰.....	شکل ۱-۳: طرحواره ای از ساز و کار یک سلول خورشیدی رنگدانه ای [۳۰, ۲۱]
۱۵.....	شکل ۱-۲: نمودار مراحل سنتز نانومواد فاز خالص TiO_2 [۳۷]
۱۵.....	شکل ۲-۲: الگوهای XRD از نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش آبی-گرمایی در فازهای: (الف) آاناتاز (ب) روتایل (ج) بروکیت [۳۷]
۱۶.....	شکل ۲-۳: (الف) طیف بازتاب UV-VIS ثبت شده برای نانو مواد TiO_2 فاز خالص که در آن A، B و R به ترتیب مربوط به آاناتاز، بروکیت و روتایل است. (ب) تحلیل لبه جذب برای گاف نواری غیر مستقیم و (ج) تحلیل لبه جذب برای گاف نواری مستقیم [۳۷]
.....	شکل ۲-۴: تصویر FE-SEM از ساختار آماده شده به روش آبی-گرمایی نانو ساختار TiO_2 . (الف و ب) TiO_2 به صورت

- آماده شده جدا شده از زیرلایه و (ج و د) خمیر TiO_2 بر روی FTO پس از آسیاب سیاره ای [۱۰] ۱۸
- شکل ۲-۵: الف) تصویر مقطع عرضی از فوتوآند تهیه شده (ب) تصویر HR-TEM از نانوساختار TiO_2 پس از آسیاب سیاره ای [۱۰] ۱۹
- شکل ۲-۶: طیف پراش پرتو X نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 [۱۰] ۱۹
- شکل ۲-۷: طیف عبور UV-VIS فوتوآندهای مختلف [۱۰] ۱۹
- شکل ۲-۸: نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با ضخامت های مختلف فوتوآندهای نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 [۱۰] ۲۰
- شکل ۲-۹: عملکرد کاتالیزور نوری اکسید تیتانیوم: Hv_1 : TiO_2 خالص; Hv_2 : TiO_2 آلوده با فلزات و Hv_3 : TiO_2 آلوده با فلزات [۱۲] ۲۲
- شکل ۲-۱۰: الگوی XRD نمونه های با نسبت های مختلف ZN/TI در دمای کلسینه 450°C [۶۰] ۲۵
- شکل ۲-۱۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه های با نسبت های مولی مختلف ZN/TI (الف) ۰٪ (ب) ۲۵٪ (ج) ۵۰٪ (د) ۱٪ [۶۰] ۲۶
- شکل ۲-۱۲: نمودار منحنی چگالی جریان-ولتاژ برای نمونه های آلوده با ZN و بدون آلودگی [۶۰] ۲۷
- شکل ۳-۱: الف) تصویر (ب) طرحواره های از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی [۶۲] ۳۱
- شکل ۳-۲: الف) طیف نگار UV-VIS مدل SHIMADZU UV-VIS. 1800 مورد استفاده در این پایان نامه ۳۲
- شکل ۳-۳: طرحواره های از نمونه پراش صفحات بلوری ۳۴
- شکل ۳-۴: تصویری از دستگاه پراش پرتوی X مدل/BRUKER – AX ۳۶
- شکل ۳-۵: الف) شبیه ساز نور خورشید (ب) مشخصه یاب پارامترهای سلول خورشیدی مدل NANOSAT-IIIS-200 ۳۷
- شکل ۳-۶: پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول های موجود در ماده [۷۰] ۳۸
- شکل ۳-۷: طیفنگاری رامان پاشنده با یک CCD، یک صافی حذف نوار رایلی (BR) و یک صافی تداخل (BP) [۷۱] ۴۰

- شکل ۳-۸: اجزای نوری یک طیف نگار رامان بر مبنای تبدیل فوریه [۷۱]..... ۴۱
- شکل ۳-۹: الف) اتوکلاو و تفلون مورد استفاده در این پایان نامه ب) کوره ۴۲
- شکل ۳-۱۰: تصویری از دستگاه کندوپاش رومیزی مدل DSR1 مورد استفاده در این پایان نامه ۴۳
- شکل ۴-۱: پودر اکسید تیتانیوم (الف) قبل از خشک سازی (ب) بعد از خشک سازی ۴۷
- شکل ۴-۲: خمیر حاصل از پودر اکسید تیتانیوم ۴۸
- شکل ۴-۳: الف) نحوه قراردادن چسب بر روی FTO ب) قرار دادن خمیر TiO_2 بر روی آن ۴۹
- شکل ۴-۴: مراحل بازپخت لایه نازک اکسید تیتانیوم مورد استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای ۴۹
- شکل ۴-۵: مراحل ساخت سلول بعد از بازپخت زیرلایه ۵۰
- شکل ۴-۶: نحوه برش پلیمر سرلین مورد استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای ۵۱
- شکل ۴-۷: نحوه قرارگیری سلول تحت خلا برای جذب الکترولیت ۵۱
- شکل ۴-۸: سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده مبتنی بر نانو ذرات TiO_2 ۵۲
- شکل ۴-۹: الگوی XRD نمونه پودری نانو ذرات TiO_2 ۵۳
- شکل ۴-۱۰: نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ برای اکسید تیتانیوم ۵۴
- شکل ۴-۱۱: طیف رامان TiO_2 لایه نشانی شده بر روی زیرلایه شیشه ای ۵۵
- شکل ۴-۱۲: طرحی از مدهای فعال رامان در فاز روتایل TiO_2 [77] ۵۶
- شکل ۴-۱۳: تصاویر SEM از سطح نمونه اکسید تیتانیوم ۵۷
- شکل ۴-۱۴: تصویر مقطع عرضی لایه نازک اکسید تیتانیوم بر روی شیشه ۵۷
- شکل ۴-۱۵: آنالیز EDX نانوذرات اکسید تیتانیوم ۵۸
- شکل ۴-۱۶: طیف جذب نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه ۵۹
- شکل ۴-۱۷: میزان گاف نواری نمونه ZTO (الف) گاف نواری مستقیم ب) گاف نواری غیر مستقیم ۵۹
- شکل ۴-۱۸: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) نمونه پودری اکسید تیتانیوم ۶۰

- شکل ۴-۱۹: منحنی چگالی جریان- ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر اکسید تیتانیوم ۶۱
- شکل ۴-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های پودری اکسید تیتانیوم آرایش یافته با روی و بدون آرایش ۶۴
- شکل ۴-۲۱: طیف های رامان نمونه (ا) ZTO.5، (ب) ZT1، (ج) ZT5 و (د) ZT10 ۶۸
- شکل ۴-۲۲: انتقال قرمز و آبی در طیف رامان اکسید تیتانیوم آرایش یافته و بدون آرایش ۶۹
- شکل ۴-۲۳: تصاویر سطح لایه های اکسید تیتانیوم آلاینده شده با روی (الف) ZT0، (ب) ZTO.5، (ج) ZT1 و (د) ZT5 ۷۱
- شکل ۴-۲۴: تصاویر مقطع عرضی نمونه های $\text{TiO}_2\text{:Zn}$ (الف) ZTO، (ب) ZTO.5، (ج) ZT1، (د) ZT5 و (و) ZT10 ۷۲
- شکل ۴-۲۵: طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه های (الف) ZTO.5، (ب) ZT1، (ج) ZT5 و (د) ZT10 ۷۴
- شکل ۴-۲۶: میزان گاف انرژی مستقیم نمونه های $\text{TiO}_2\text{:Zn}$ (الف) ZTO، (ب) ZTO.5، (ج) ZT1، (د) ZT5 و (و) ZT10 ۷۷
- شکل ۴-۲۷: میزان گاف انرژی غیرمستقیم نمونه های $\text{TiO}_2\text{:Zn}$ (الف) ZTO، (ب) ZTO.5، (ج) ZT1، (د) ZT5 و (و) ZT10 ۷۸
- شکل ۴-۲۸: نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای (الف) ZTO، (ب) ZTO.5، (ج) ZT1، (د) ZT5 و (ه) ZT10 همه نمونه ها ۷۹
- شکل ۴-۲۹: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه های (الف) T0، (ب) TZN، (ج) TCD و (د) TCU ۸۳
- شکل ۴-۳۰: طیف رامان نمونه های (الف) T0، (ب) TZN، (ج) TCD و (د) TCU ۸۵
- شکل ۴-۳۱: انتقال قرمز و آبی در طیف رامان نمونه های مختلف اکسید تیتانیوم بدون آلاینده و آلاینده شده با روی، کادمیوم و مس ۸۶
- شکل ۴-۳۲: تصاویر سطح لایه های اکسید تیتانیوم (الف) بدون آرایش (ب) آلاینده شده با روی (ج) آلاینده شده با کادمیوم (د) آلاینده شده با مس ۸۷

شکل ۴-۳۳: تصاویر مقطع عرضی نمونه های (الف) T0، (ب) TZN، (ج) TCD و (د) TCU ۸۸

شکل ۴-۳۴: طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TCU ۹۰

شکل ۴-۳۵: میزان گاف انرژی مستقیم نمونه های (ا) T0 (ب) TZN (ج) TCD و (د) TCU ۹۲

شکل ۴-۳۶: میزان گاف انرژی غیر مستقیم نمونه های (ا) T0 (ب) TZN (ج) TCD و (د) TCU ۹۲

شکل ۴-۳۷: نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای (ا) T0 (ب) TZN (ج) TCD (د) TCU (و) همه نمونه ها ۹۴

فهرست جداول

- جدول ۱-۲: پارامترهای فتوولتایی سلول‌های ساخته شده [۱۲]..... ۲۰
- جدول ۲-۲: روش‌های آماده‌سازی آلایش اکسید تیتانیوم با فلزات [۱۴]..... ۲۳
- جدول ۳-۲: روش‌های آماده‌سازی آلایش اکسید تیتانیوم با غیرفلزات [۱۴]..... ۲۴
- جدول ۴-۲: پارامترهای فتوولتاییک مربوط به سلولهای ساخته شده با آلایش و بدون آلایش [۶۱]..... ۲۷
- جدول ۱-۴: پارامترهای مورد نیاز برای استفاده از رابطه ویلیامسون هال..... ۵۴
- جدول ۲-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر TiO_2 ۵۴
- جدول ۳-۴: درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه TiO_2 بدست آمده از آنالیز EDX..... ۵۸
- جدول ۴-۴: پارامترهای فتوولتاییک سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر TiO_2 ۶۱
- جدول ۵-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه‌های با درصد ناخالصی مختلف پودر $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ ۶۵
- جدول ۶-۴: میانگین اندازه دانه‌ها استخراج شده از تصاویر SEM برای آلایش‌های مختلف روی در TiO_2 ۷۱
- جدول ۷-۴: ضخامت لایه نازک نمونه‌های $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ ۷۳
- جدول ۸-۴: درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه‌های ZT0.5 ، ZT1 ، ZT5 و ZT10 بدست آمده از آنالیز EDX..... ۷۵
- جدول ۹-۴: گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌های $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ ۷۸
- جدول ۱۰-۴: پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ ۸۰
- جدول ۱۱-۴: نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه‌های با درصد ناخالصی مختلف پودر $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ ۸۳
- جدول ۱۲-۴: داده‌های استخراج شده از تصاویر SEM آلوده شده با روی، کادمیوم، مس و بدون آلایش..... ۸۸
- جدول ۱۳-۴: ضخامت لایه نازک نمونه‌های $\text{TiO}_2:\text{Zn,CD,CU}$ ۸۹

جدول ۴-۱۴: درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه های ZT0، ZT10، TCD و TCU بدست آمده از آنالیز EDX.. ۹۰

جدول ۴-۱۵: گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم اکسید تیتانیوم خالص و آرایش یافته با روی، کادمیوم و مس.. ۹۳

جدول ۴-۱۶: پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر اکسید تیتانیوم آرایش یافته با ZN، CD

و CU..... ۹۵

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه

امروزه نانوذرات تهیه شده بر پایه مواد نیمرسانا، به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای فراوان در تکنولوژی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. از میان اکسیدهای نیمرسانای مختلف، TiO_2 به دلیل ثبات ساختاری، ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی، اپتیکی و الکتریکی یک ماده جذاب است [۱]. افزایش مصرف انرژی به علت رشد تکنولوژی و ازدیاد جمعیت و به دنبال آن افزایش قیمت انرژی و همچنین نگرانی بابت تمام شدن سوخت‌های فسیلی بشر را واداشته است تا به دنبال انرژی‌های پاک و تجدید پذیر باشند [۱]. انرژی حاصل از نور خورشید یکی از در دسترس‌ترین و پاک‌ترین منابع تأمین انرژی جهان است بدین جهت سال‌هاست که سلول‌های فوتوولتایی برای تبدیل انرژی خورشید به الکتریسیته به کار می‌روند [۲]. در این فصل به‌طور خلاصه اکسید تیتانیوم (TiO_2) و در ادامه سلول خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSC)^۱ را که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفتند معرفی و ویژگی‌های آن را بیان می‌نماییم.

۱-۲- اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم که با نام‌های اکسید تیتانیوم یا تیتانیا شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی TiO_2 است. هنگامی که اندازه ذرات TiO_2 به مقیاس نانو کاهش می‌یابد می‌تواند منجر به افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری آن شود زیرا مساحت سطح موثر افزایش می‌یابد. واژه کاتالیزور نوری از دو بخش "کاتالیزور" و "نور" تشکیل شده است، که نور معرف نوردهی و کاتالیز بیانگر فرآیندی است که سرعت واکنش انتقال شیمیایی را برای مواد شرکت کننده، بدون توقف واکنش افزایش می‌دهد [۴].

۱-۲-۱- تاریخچه اکسید تیتانیوم

عنصر تیتانیوم در سال ۱۷۹۱ توسط ویلیام گرگور^۲ در انگلستان کشف شد. گرگور در طی مطالعات

^۱ Dye Sensitized Solar Cell

^۲ William Gregor

کانی‌شناسی خود متوجه این عنصر شد. این اتفاق زمانی افتاد که او یک نمونه از ماده شنی سیاه و سفید در محله خود کشف کرد. او این ماده را مطالعه کرد و آن را منهانیت^۱ نامید [۳]. چهار سال بعد مردی به نام مارتین کلاپورث^۲ متوجه شد که عنصر شیمیایی جدیدی در این مواد وجود دارد که بعدها آن را تیتانیوم نامید. وی قادر نبود عنصر خالص تیتانیوم را تولید کند، او تنها قادر به تولید TiO_2 یا اکسید تیتانیوم بود [۴].

۲-۲-۱- ساختار بلوری و روش های تولید اکسید تیتانیوم

اکسید تیتانیوم در سه فاز بلوری روتایل^۳، آناز^۴ و بروکیت^۵ متبلور می‌شود که از بین این سه فاز، فاز روتایل پایدارتر است و دو فاز دیگر یعنی آناز و بروکیت در اثر حرارت به روتایل تبدیل می‌شوند. از نظر بلوری، فازهای روتایل و آناز چهارگوش^۶ هستند و بروکیت راست گوش^۷ است [۵-۷]. در شکل ۱-۱ فازهای ساختاری آناز، روتایل و بروکیت نشان داده شده است. فاز آناز برای رنگ دانه سفید و کاتالیزور نوری استفاده می‌شود و فاز روتایل بیشتر در دی الکتریک‌ها و حسگرهای اکسیژن دمای بالا به کار می‌رود. اکسید تیتانیوم در حالت کپه‌ای دارای گاف نواری اپتیکی در حدود 3 eV (روتایل) تا $3/2 \text{ eV}$ (آناز) در دمای اتاق است (متناظر با طول موج های به ترتیب 413 nm و 387 nm) که با ورود به ابعاد کوچکتر از 10 nm ، گاف نواری اپتیکی این ماده به دلیل وجود اثرات اندازه کوانتومی بزرگتر هم می‌شود [۸، ۹].

نانوساختارهای TiO_2 را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله الکتروشیمیایی، رسوب بخار شیمیایی، الکترواسپین و آبی-گرمایی سنتز نمود. رشد آبی-گرمایی نانو ساختار اکسید تیتانیوم

^۱ Menhanit

^۲ Martin Klaporth

^۳ Rutile

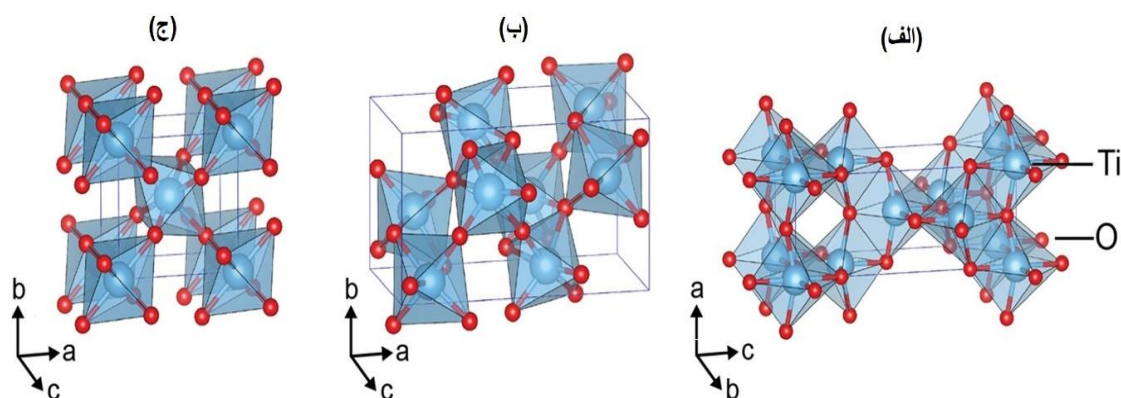
^۴ Anatase

^۵ Brookite

^۶ Tetragonal

^۷ Orthorhombic

یک روش کارآمد، آسان و سازگار با محیط زیست و اقتصادی می‌باشد [۱۰]. در دهه اخیر مطالعه آلایش یونی عناصر مختلف در ساختار اکسید تیتانیوم به منظور بهبود خواص آن به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. از جمله این عناصر می‌توان به Cu، Co، Mn، Zn، Fe اشاره کرد [۱۲]. به عنوان مثال از آنجایی که Zn^{2+} الکترون ظرفیت کمتری نسبت به Ti^{4+} دارد حفره‌های اضافی می‌تواند باعث تشکیل یک نوار پذیرنده نزدیک و بالای نوار ظرفیت TiO_2 شود [۱۳].



شکل ۱-۱: ساختارهای بلوری اکسید تیتانیوم (الف) آناز، (ب) بروکیت و (ج) روتایل [۱۴]

۱-۲-۳- کاربردهای اکسید تیتانیوم

کاربردهای وسیع TiO_2 به علت فعالیت کاتالیزوری نوری منحصر به فرد، اثر فوتوولتایی، پایداری شیمیایی بالا و سمی بودن کم آن است. یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد TiO_2 فعالیت ضد باکتری و ضد عفونی کننده آن است که در اثر تابش نور فعال می‌شود [۱۵، ۱۶]. مهم‌ترین حوزه‌های کاربرد اکسید تیتانیوم عبارتند از صنایع رنگ، کاغذ و پلاستیک که حدود ۸۰ درصد از مصرف اکسید تیتانیوم جهان را شامل می‌شوند. چاپ پارچه، الیاف، لاستیک، محصولات آرایشی و بهداشتی و مواد غذایی از دیگر کاربردهای TiO_2 می‌باشند [۱۷]. اکسید تیتانیوم به علت دارا بودن گاف نواری پهن در بین اکسیدهای فلزی نیم‌رسانا (از جمله ZrO_2 ، SnO_2 و غیره) بیشترین کاربرد را در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، سطوح خودتمیزشونده، کاتالیزورهای نوری، حسگرهای زیستی و غیره دارد [۱۸].

۱-۳- سلول های خورشیدی

مواد گوناگونی تاکنون در ساخت سلول های خورشیدی استفاده شده اند که بازده و هزینه های ساخت متفاوتی دارند. در واقع این سلول ها باید طوری طراحی شوند که بتوانند طول موج های نور خورشید را که به سطح زمین می رسد با بازده بالا به انرژی مفید تبدیل کنند. در منابع مختلف انواع گوناگونی از تقسیم بندی ها در زمینه سلول های خورشیدی انجام می شود. بر حسب موادی که برای ساخت سلول- های خورشیدی استفاده می شوند سلول های خورشیدی در چهار نسل قرار می گیرند که در ذیل به آنها اشاره شده است:

۱- سلول های خورشیدی سیلیکونی، سلول های خورشیدی سیلیکونی تک بلور

۲- سلول های خورشیدی لایه نازک

۳- سلول های خورشیدی پلیمری، سلول های خورشیدی رنگدانه ای

۴- سلول های خورشیدی پروسکایتی

سلول های خورشیدی رنگدانه ای جزو نسل سوم سلول های خورشیدی به شمار می روند. در این پژوهش هدف ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای می باشد، از این رو در ادامه به طور مفصل راجع به این سلول ها صحبت خواهد شد.

۱-۴- سلول خورشیدی رنگدانه ای

تاریخچه حساس سازی با رنگ به قرن نوزدهم یعنی زمان اختراع عکاسی برمی گردد. استفاده از اثر فوتوولتایی در حساس سازی با رنگ، تا اوایل دهه ۱۹۹۰ نسبتاً ناموفق باقی ماند در اوایل دهه ۱۹۹۰ پروفیسور گرتزل^۱ و همکاران او با ترکیب موفق الکترودهای نانو ساختار و رنگهای تزریق کننده بار^۲، یک

^۱ Greatzel

^۲ Charge Injecting Dye

سلول خورشیدی با بازده تبدیل انرژی بیش از ۷٪ را تهیه کردند. این سلول‌ها در گروه سلول‌های خورشیدی نسل سوم قرار گرفت. در حقیقت یکی از مهمترین مزایای سلول‌های خورشیدی نسل سوم دستیابی به روش‌ها و تکنیک‌های ساده‌تر برای ساخت سلول و بهره‌گیری از مواد اولیه و فرایندهای ساخت ارزان قیمت است تا بدین وسیله تبدیل انرژی خورشید به انرژی الکتریکی نسبت به سلول‌های خورشیدی دیگر مقرون به صرفه‌تر باشد [۲].

۱-۴-۱- ساختار سلول خورشیدی رنگدانه ای

۱-۱-۴-۱- شیشه رسانای شفاف

به طور معمول FTO (اکسید قلع با آلایش فلئور) و ITO (اکسید قلع با آلایش ایندیوم) به عنوان زیرلایه رسانای شفاف در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ کاربرد دارند. یک ITO نوعی دارای عبور بالای ۸۰ درصدی است و میزان مقاومت آن کمتر از $18 \Omega \text{cm}^{-2}$ است. در حالی که برای یک FTO نوعی میزان عبور بالای ۷۵ درصد و مقاومت آن نیز در حدود $8 \Omega \text{cm}^{-2}$ است. پلیمرهای رسانا نیز به دلیل انعطاف‌پذیری و کم هزینه بودن می‌توانند به عنوان جایگزین زیرلایه‌های شیشه‌ای استفاده شوند. همچنین فلزاتی مانند فولاد ضد زنگ، تنگستن و تیتانیوم نیز می‌تواند به عنوان زیرلایه رسانا در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرد [۱۹، ۲۰].

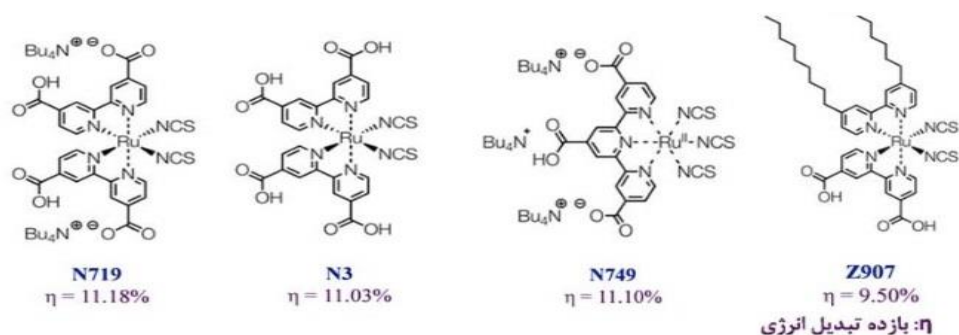
۱-۴-۲- فوتوآند نیم رسانا

فوتوالکترودهایی که از موادی مانند سیلیکون، گالیم آرسنید، ایندیوم فسفید و کادمیم سولفید ساخته می‌شوند، تحت تابش نور در محلول تجزیه می‌شوند. در مقایسه، اکسیدهای نیم‌رسانا به ویژه اکسید تیتانیوم، تحت تابش نور مرئی در محلول پایداری شیمیایی خوبی دارند [۲۱]. نیم‌رساناهایی مانند اکسید تیتانیوم، اکسید روی و غیره به دلیل کاربرد گسترده‌ی خود در ذخیره‌سازی انرژی و اینکه اثرات زیست محیطی مخربی ندارند مورد تحقیقات گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. با تاباندن یک پرتو فوتون پرنرژی برابر یا بیشتر از انرژی گاف، الکترون‌ها از نوار رسانش جدا شده و حفره‌ها را بر جای می‌گذارند.

این الکترون‌ها با رفتن به نوار ظرفیت و در نتیجه انتقال به مدار خارجی می‌توانند جریان الکتریکی ایجاد کنند [۲۲، ۲۳]. تاکنون از اکسیدهای فلزی نظیر اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع به عنوان نیم‌رسانا در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شده است، اما آزمایش‌ها نشان داده است که سلول‌های ساخته شده از نیم‌رساناهای اکسید روی و اکسید قلع بهره‌وری کمتری نسبت به اکسید تیتانیوم داشته‌اند. دو فاز آناتاز و روتایل از اکسید تیتانیوم در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شده است که فاز آناتاز به دلیل انتقال بالای الکترون از رنگدانه به مدار خارجی جهت تولید جریان الکتریکی نسبت به فاز روتایل، ترجیح داده می‌شود. همچنین فرآیند انتقال الکترون در روتایل کندتر از آناتاز است [۲۴].

۱-۴-۱-۳- رنگدانه

وظیفه‌ی رنگدانه در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای جذب نور و انتقال الکترون به نوار رسانش نیم‌رسانا است. ویژگی‌های رنگدانه خوب شامل توانایی جذب بالا در طول موج ناحیه‌ی مرئی، اتصال قوی به سطح نیم‌رسانا و پایداری شیمیایی بالا می‌باشد [۲۵]. معمولاً در سلول‌های خورشیدی رنگدانه-ای، کمپلکس‌های روتنیوم پلی‌پیریدین به عنوان رنگ حساس به نور انتخاب می‌شوند. شکل ۱-۲ ساختار مولکولی و بازده تبدیل انرژی برای چند رنگدانه متداول در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲: ساختار مولکولی و بازده بالای تبدیل انرژی برای چند رنگدانه متداول در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای

به عنوان مثال رنگدانه‌های معروف به N719، N3 و Z907 می‌توانند دامنه گسترده‌ای از منطقه مرئی از ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر را جذب کنند. رنگدانه N749 در ناحیه مادون قرمز نزدیک تا ۹۰۰ نانومتر جذب دارد. جذب در نواحی مادون قرمز نزدیک و مرئی در این رنگدانه‌ها، به انتقال بار از فلز به لیگاند^۱ در کمپلکس^۲ کمک می‌کند [۲۶، ۲۷]. متداولترین رنگدانه در ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای N719 می‌باشد که طبق شکل ۱-۲ این رنگدانه بیشترین بازده تبدیل انرژی را دارا می‌باشد. در این پایان‌نامه برای ساخت سلول از این رنگدانه استفاده شد.

۱-۴-۴- الکترولیت

جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز، به طور قابل توجهی به الکترولیت بستگی دارند. الکترولیت استفاده شده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای شامل یون‌های اکسایش-کاهش یدید/تری یدید می‌باشد که الکترون‌ها را بین فوتوالکترود اکسید تیتانیوم و الکترود شمارشگر جابجا می‌کند. الکترولیت یک جز کلیدی از تمام سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است. با این حال وجود برخی خواص ذاتی نامطلوب در الکترولیت بر دوام و پایداری الکترولیت مایع در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ در طولانی مدت اثر گذار است. به عنوان مثال نه تنها نشت محلول آلی سمی باعث آلودگی محیط زیست می‌شود بلکه با تبخیر یون ید فرار، مقاومت داخلی کلی با کاهش غلظت حامل‌های بار افزایش خواهد یافت [۲۸].

۱-۴-۵- الکترود شمارشگر (کاتد)

پلاتین پوشش داده شده روی سطح اکسید رسانای شفاف یا کربن معمولاً به عنوان الکترود شمارشگر در این سلول‌ها استفاده می‌شود. یون‌های تری یدید در الکترود شمارشگر به یدید کاهش پیدا می‌کنند. برای کاهش یون‌های تری یدید، الکترود شمارشگر باید فعالیت الکتروکاتالیزوری بالایی

^۱ لیگاند: به مولکول یا یونی گفته می‌شود که با فلز مرکزی پیوند برقرار کرده و ترکیب کمپلکس دهد.

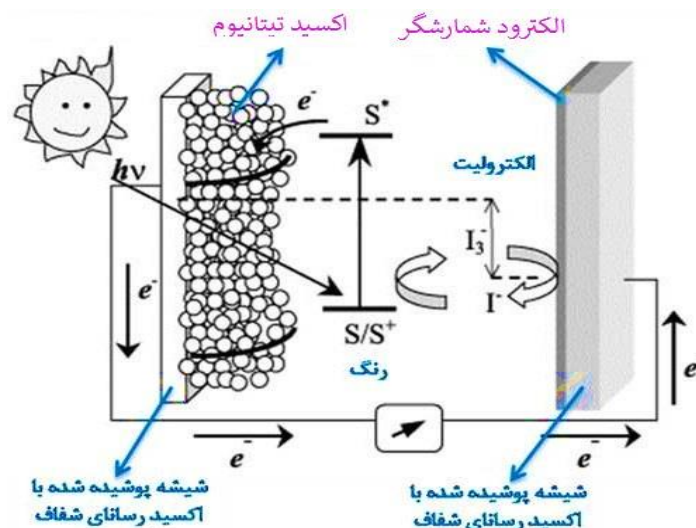
^۲ کمپلکس: به دسته‌ای از ترکیبات گفته می‌شود که دارای فلز و لیگاند باشند.

داشته باشد. شیشه رسانای پلاتینیوم که دارای فعالیت کاتالیزوری قابل توجه و هدایت بالا است موثرترین الکتروود شمارشگر در سلول های خورشیدی رنگدانه‌ای به شمار می‌رود [۲۹].

۱-۴-۲- ساز و کار سلول خورشیدی رنگدانه ای

فوتون‌های نور خورشید در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای طی مراحل ذیل به جریان الکتریکی تبدیل می‌شوند. مولکول رنگ با جذب فوتون برانگیخته می‌شود. الکترونهای برانگیخته‌شده به نوار رسانش الکتروود TiO_2 تزریق شده و منجر به اکسایش رنگ می‌شوند. الکترونهای تزریق شده در نوار رسانش اکسید تیتانیوم، بین ذرات اکسید تیتانیوم منتقل شده و جریان الکتریکی تولید می‌کنند. جریان به اکسید رسانای شفاف انتقال داده می‌شود تا از طریق سیم کشی خارجی به الکتروود شمارشگر و سپس محلول الکترولیت برسد. یون تری یدید موجود در محلول الکترولیت، الکترونها را از الکتروود شمارشگر گرفته و به یون یدید کاهش پیدا می‌کند. رنگ اکسید شده (S^+) در تماس با محلول الکترولیت، الکترونها را از یون یدید پذیرش کرده و به حالت پایه (S) برمی‌گردد. یون یدید نیز پس از انتقال الکترون به حالت اکسید شده خود یعنی یون تری یدید تبدیل می‌شود (روابط ۱-۱ تا ۵-۱) [۲۱]. شکل ۱-۳ الگویی از ساز و کار یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای را نشان می‌دهد.





شکل ۱-۳: طرحواره ای از ساز و کار یک سلول خورشیدی رنگدانه ای [۲۱، ۳۰]

۵-۱- آنالیز جریان-ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای

تست I-V اولین و پایه‌ای‌ترین آنالیز سلول خورشیدی می‌باشد. در این آنالیز بازده سلول و همچنین ولتاژ مدار باز، جریان مدار کوتاه و ضریب پرشدگی سلول تعیین می‌شود. علاوه بر این اطلاعاتی نیز در مورد مقاومت‌های سری و موازی سلول بدست می‌آید. به طور کلی در این تست با تابش نور سفید و بستن یک ولت‌متر و یک آمپرسنج به کمک یک رئوستا مقاومت افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش مقاومت تا بینهایت شدت جریان به صفر می‌رسد. با مقایسه بین رابطه ولتاژ و آمپر توان بیشینه را می‌توان محاسبه کرد و طبق فرمولی با داشتن مساحت سلول و همچنین شدت نور سفید تابانده شده به بازده سلول دست یافت. اصلی‌ترین مشخصه یک سلول خورشیدی بدست آوردن بازده آن است که بیانگر تبدیل نور به الکتریسته است و از طریق رابطه زیر بدست می‌آید [۲۹].

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{in}} \times 100 \quad (۶-۱)$$

در رابطه (۶-۱) J_{sc} معرف چگالی جریان اتصال کوتاه، ff ضریب پرشدگی، V_{oc} نشاندهنده ولتاژ مدار باز و همچنین P_{in} توان تابشی فرودی روی سطح سلول خورشیدی است. در اینجا ولتاژ مدار باز به حداکثر ولتاژی اطلاق می‌شود که از یک سلول خورشیدی زمانی که به دو سر آن مقاومت بی‌نهایت

وصل شود بدست می‌آید. ضریب پرشدگی، یک اندازه‌گیری از حداکثر توان خروجی از یک سلول خورشیدی است. برای سلول‌های خورشیدی، مقدار ضریب پرشدگی عددی بین ۰ و ۱ است و هر اندازه به ۱ نزدیک باشد نشان دهنده‌ی عملکرد بهینه‌ی سلول خورشیدی است و از طریق تقسیم بیشینه توان (P_{max}) بر ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه بدست می‌آید.

$$ff = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (۷-۱)$$

۱-۶- جمع بندی

در این فصل ابتدا راجع به اکسید تیتانیوم صحبت شد که شامل تاریخچه، ساختار بلوری و کاربردهای آن بود در ادامه صحبت کوتاهی در مورد سلول‌های خورشیدی انجام شد و سپس به صورت مفصل راجع به سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای پرداخته شد. عوامل موثر در تحلیل عملکرد سلول خورشیدی از قبیل بازده، ضریب پرشدگی و ولتاژ مدارباز بررسی گردید.

فصل دوم: مروری بر مقالات

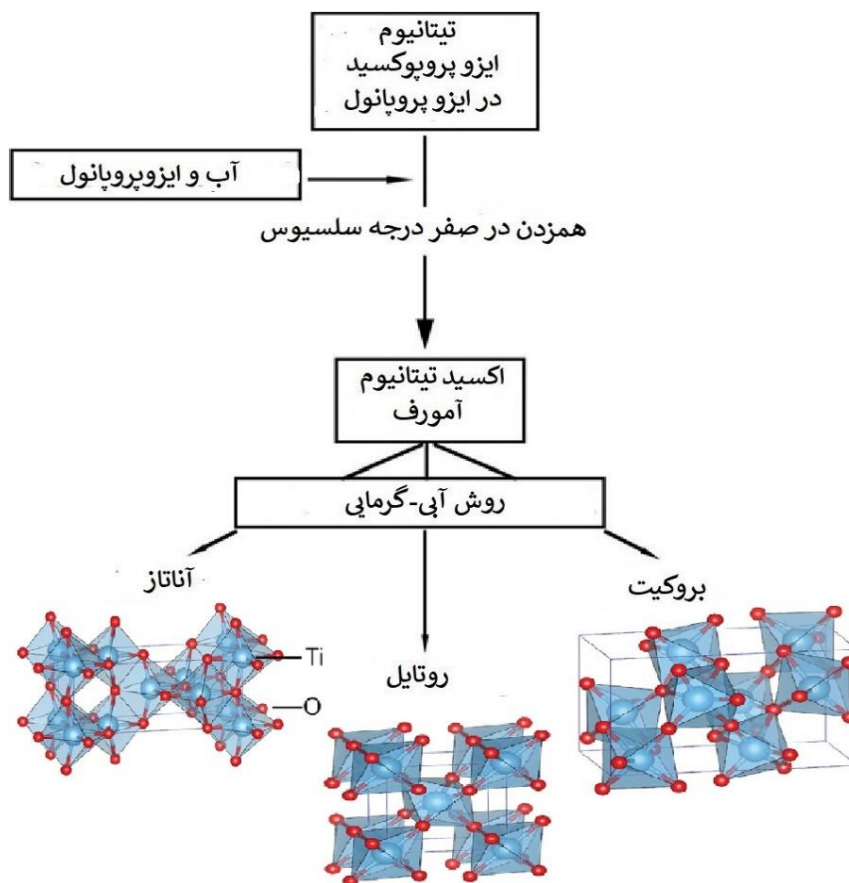
۲-۱- مقدمه

ساختار و خواص نوری TiO_2 به روش‌های لایه‌نشانی بستگی دارد. روش‌های مختلفی برای انباشت این لایه‌ها استفاده می‌شود که از این میان می‌توان به غوطه‌وری، سل-ژل، آبی-گرمایی و غیره اشاره کرد. روش‌های لایه‌نشانی بر ویژگی‌های فیزیکی از قبیل ساختار بلوری و ریخت‌شناسی سطحی ماده تأثیر بسزایی دارد. با تغییر در برخی پارامترهای ترمودینامیکی رشد می‌توان در ویژگی‌های لایه نازک تغییر ایجاد کرد. در این فصل به تعدادی از مقالات گزارش شده پرداخته می‌شود که در آنها خواص ساختاری، نوری و ریخت‌شناسی سطح لایه‌های اکسید تیتانیوم با تغییر پارامترهای رشد و آلایش به منظور استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای گزارش شده است.

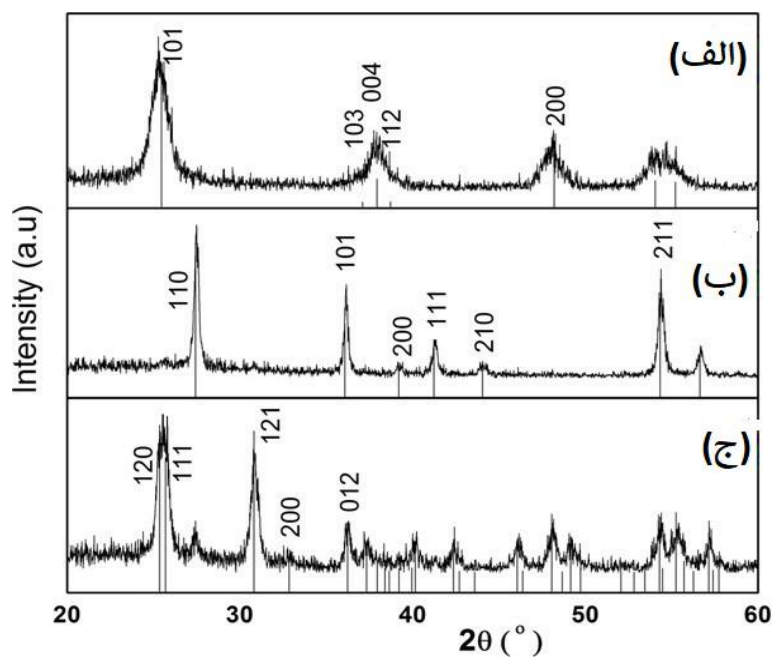
۲-۲- فاز خالص نانو ذرات TiO_2 شامل آناتاز، روتایل و بروکیت

خواص نانو ذرات TiO_2 از نظر ساختار بلوری، اندازه نانو ذرات و ریخت‌شناسی به شدت به روش سنتز وابسته است. TiO_2 در سه فاز اصلی شامل آناتاز، روتایل و بروکیت بلوری می‌شود که از این میان روتایل پایدارترین فاز را دارد [۳۴-۳۱]. در اندازه ذرات بسیار کوچک، انرژی سطح بخش مهمی از انرژی کل می‌باشد. مشخص شده است این انرژی برای نانوذرات اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز کوچکتر از فاز روتایل و بروکیت می‌باشد [۳۵، ۳۶]. کورونادو و همکاران او در سال ۲۰۰۸ در مورد سنتز فاز خالص نانو ذرات اکسید تیتانیوم در ساختارهای آناتاز، روتایل و بروکیت تحقیقی را انجام دادند. در این راه تشکیل فاز با استفاده از روش آبی-گرمایی در دمای بالا با واکنش دهنده‌های مناسب به دست آمد. در این تحقیق فاز خالص آناتاز، روتایل و بروکیت تحت شرایط زیر تهیه شدند:

فاز آناتاز با استفاده از اسید استیک $1/5 \text{ M}$ در دمای 200°C ، روتایل با استفاده از اسید هیدروکلریک 4 M در دمای 200°C و بروکیت با اسید هیدروکلریک 3 M در دمای 175°C به دست آمدند [۳۵]. شکل ۱-۲ شبیه‌سازی مراحل سنتز نانوساختار اکسید تیتانیوم فاز خالص را نشان می‌دهد [۳۷].



شکل ۲-۱: نمودار مراحل سنتز نانومواد فاز خالص TiO_2 [۳۷]

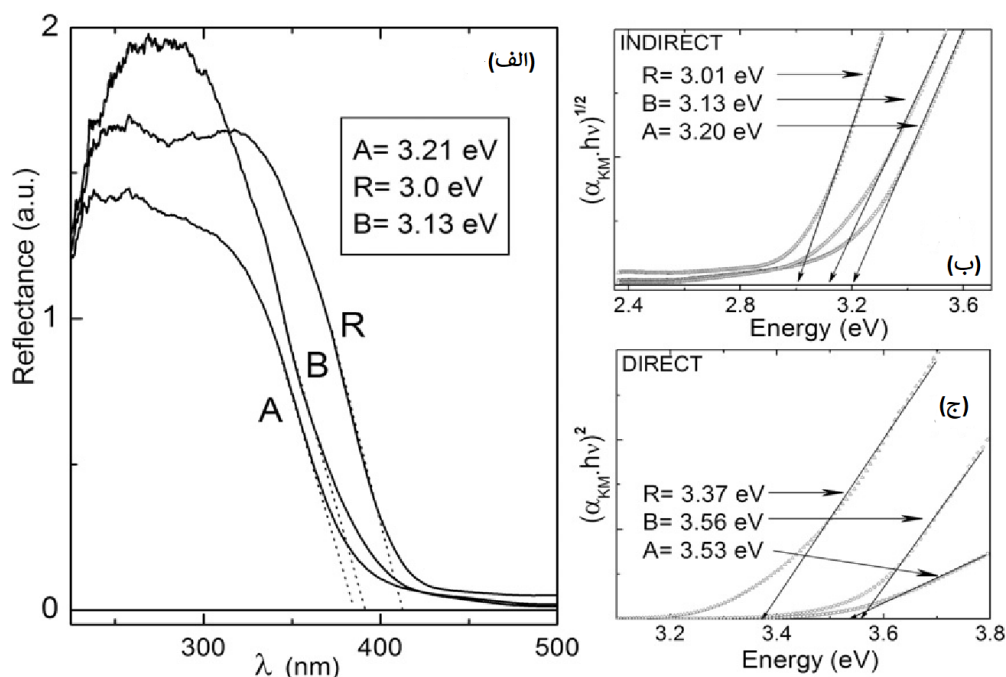


شکل ۲-۲: الگوهای XRD از نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش آبی-گرماپی در فازهای: (الف) آناناز (ب)

روتایل (ج) بروکیت [۳۷]

شکل ۲-۲ نمونه‌ای از الگوهای پراش پرتو ایکس را برای محصولات تولید شده هر نمونه ارائه می‌دهد. برای آناتاز و روتایل، هیچ فاز دیگری مشاهده نشد، در حالی که در مورد بروکیت، یک کسر کوچک از روتایل (۵٪) وجود داشت. در الگوی روتایل، بازتاب (۱۰۱) در مقایسه با الگوی پراش استاندارد شدید است و این نشان‌دهنده راستای رشد ارجح بلوری است.

شکل ۳-۲ نتایج اندازه‌گیری‌های بازتاب برای سه فاز خالص اکسید تیتانیوم به شکل پودر را نشان می‌دهد. در شکل ۳-۲ (الف) منحنی‌های بازتاب نسبت به طول موج نشان داده شده است، نتایج این شکل نشان می‌دهد که گاف نواری برای روتایل ۳ eV، برای بروکیت ۳/۱۳ eV و برای آناتاز ۳/۲۱ eV است. آنالیز گذار غیر مستقیم که از منحنی‌های بازتابی شکل ۳-۲ (ب) حاصل شد، نشان می‌دهد اجزای پراکندگی در انرژی‌هایی که در لبه باند قرار دارند بسیار کم است [۳۸]. آنالیز گذار مستقیم نیز در شکل ۳-۲ (ج) منجر به انتقال انرژی‌های بزرگتر شد (گاف نواری بزرگتر) [۳۹].



شکل ۳-۲: (الف) طیف بازتاب UV-Vis ثبت شده برای نانو مواد TiO_2 فاز خالص که در آن A، B و R به ترتیب مربوط به آناتاز، بروکیت و روتایل است. (ب) تحلیل لبه جذب برای گاف نواری غیر مستقیم و (ج)

تحلیل لبه جذب برای گاف نواری مستقیم [۳۷]

۲-۳- فوتوآند نانوساختار یک بعدی TiO_2 سنتز شده به روش آبی-گرمایی برای سلول

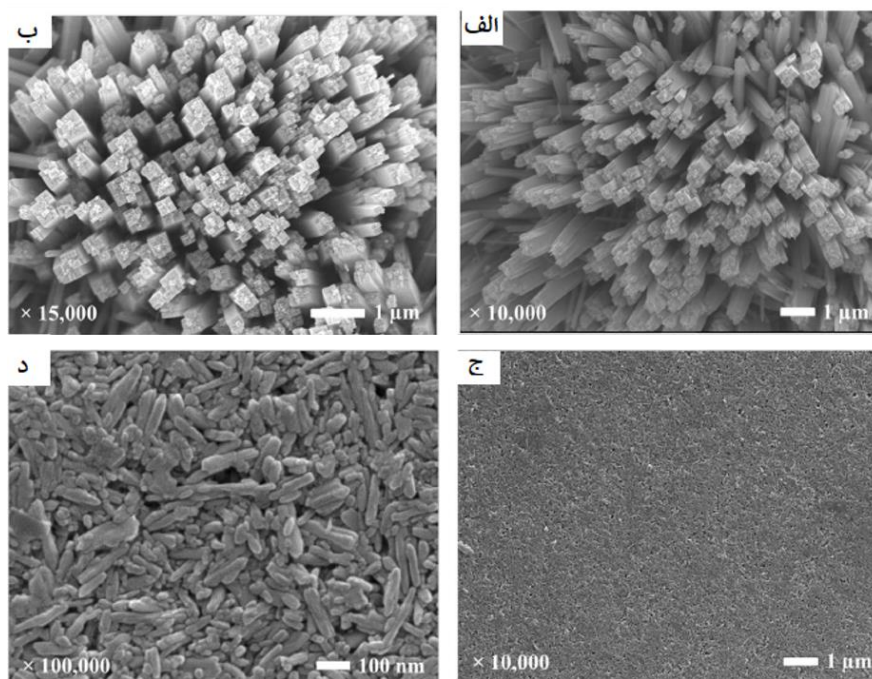
خورشیدی رنگدانه ای

کارتیکی و همکاران او نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 را به عنوان فوتوآند برای کاربرد در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای به روش آبی-گرمایی تهیه کردند، که طی آن انتقال و طول عمر الکترون بهبود یافته است [۱۰]. نانوساختار TiO_2 به طور مستقیم بر روی زیرلایه‌های FTO به روش آبی-گرمایی رشد یافت. تیتانیوم (IV) ایزوپروپوکساید و تیتانیوم (IV) کلرید (TiCl_4)، به عنوان پیش ماده تیتانیوم، آب دو بار تقطیر به عنوان حلال و اسید هیدروکلریک به عنوان محیط اسیدی استفاده شد.

در این روش ۱۵ mL اسید هیدروکلریک به ۱۵ mL آب اضافه شده و ۰/۵ mL از TTIP و ۰/۵ mL TiCl_4 به صورت قطره‌ای اضافه شد و همزدن محلول تا زمان شفاف شدن کامل آن ادامه پیدا کرد. زیرلایه در یک ظرف تفلون 50 mL همراه با محلول گذاشته شد و سپس در یک اتوکلاو فولاد ضد زنگ و به مدت ۱۲ h در دمای 150°C قرار داده شد. پس از خنک کردن اتوکلاو تا دمای اتاق، لایه برداشته شد و با آب دوبار تقطیر شسته شد. لایه سفیدرنگ TiO_2 ، به طور یکنواخت سراسر زیرلایه را پوشش داده بود که به آسانی با پنس قابل برداشت بود. لایه TiO_2 تهیه شده با پلی اتیلن گلیکول و اتانول در نسبت ۱:۱:۳ همراه با ۱ قطره تریتون-ایکس ۱۰۰ و ۵ g از واسطه‌های سایش (توپ‌های سراسر زیرکونیومی ۳ میلیمتری) در بطری ۳۰ میلی لیتری قرار داده شده و به منظور داشتن خمیری همگن، برای خرد شدن به مدت چند ساعت در آن نگهداری شد. خمیر به دست آمده توسط روش دکتر بلید بر روی FTO نشانداده شده و سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شد. و نمونه‌های با ضخامت ۲/۵، ۴ و $5\text{ }\mu\text{m}$ به ترتیب 1L، 2L و 3L نامگذاری شدند (ضخامت لایه نازک اکسید تیتانیوم بر روی FTO).

شکل ۲-۴ تصاویر FESEM، TiO_2 آماده شده و خمیر TiO_2 را بر روی FTO پس از آسیاب سیاره‌ای نشان می‌دهد. TiO_2 آماده شده ساختار متوازی السطوح نشان می‌دهد، در حالی که پس از آسیاب سیاره‌ای، لایه TiO_2 نشانداده شده بر روی FTO پوشش یکنواختی از ساختار شبیه دانه برنج را

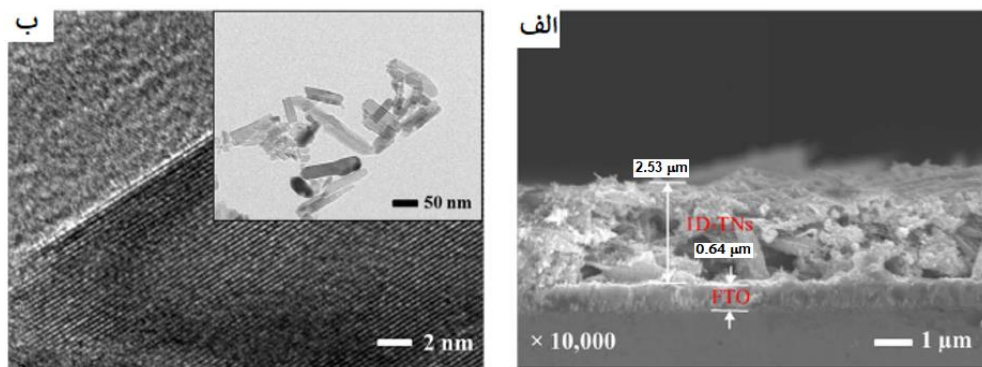
داراست. بزرگنمایی FESEM، TiO_2 پس از آسیاب سیاره‌ای در شکل ۲-۴ (د) نشان داده شده است. آسیاب سیاره‌ای خمیر TiO_2 ، نانوساختارهای آن را ریز کرده و موجب کاهش اندازه ذرات شده است.



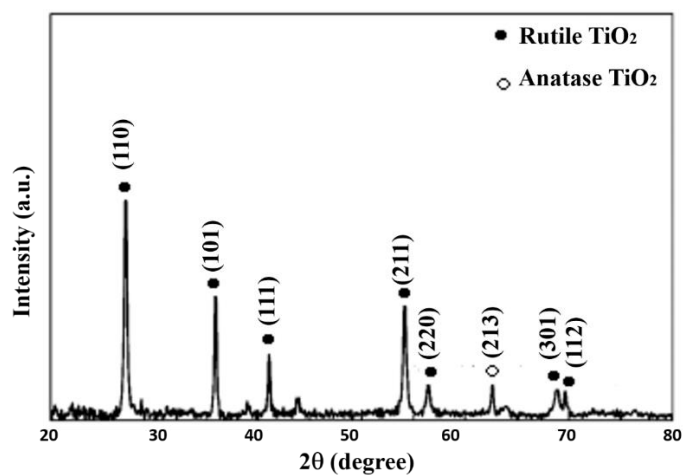
شکل ۲-۴: تصویر FE-SEM از ساختار آماده شده به روش آبی-گرمایی نانو ساختار TiO_2 ، (الف و ب) TiO_2 به

صورت آماده شده جدا شده از زیرلایه و (ج و د) خمیر TiO_2 بر روی FTO پس از آسیاب سیاره ای [۱۰]

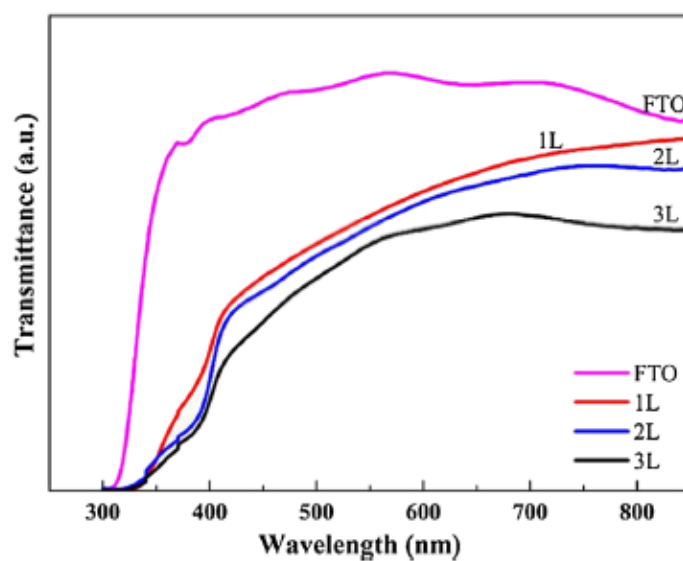
شکل ۲-۵ (الف) تصویر FESEM از فوتوآند آماده شده را نشان می‌دهد. ضخامت لایه برای تک‌لایه پوشش داده شده در حدود $2/53 \mu\text{m}$ است که با اندازه‌گیری ضخامت توسط ضخامت‌سنج تایید شد. همچنین تصویر HR-TEM پس از آسیاب سیاره‌ای در شکل ۲-۵ (ب) نشان داده شده است، که خرد شدن TiO_2 را تایید می‌کند. شکل ۲-۶ الگوی XRD نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 را نشان می‌دهد که قله‌های مربوط به ساختار روتایل و همچنین برخی از قله‌های مربوط به فاز آناتاز در آن مشخص است. برای مشاهده اثر ضخامت بر روی عبور فوتوآند، طیف عبور UV-Vis آنها اندازه‌گیری شده و در شکل ۲-۷ نشان داده شده است.



شکل ۲-۵: الف) تصویر مقطع عرضی از فوتوآند تهیه شده ب) تصویر HR-TEM از نانوساختار TiO_2 پس از آسیاب سیاره ای [۱۰].

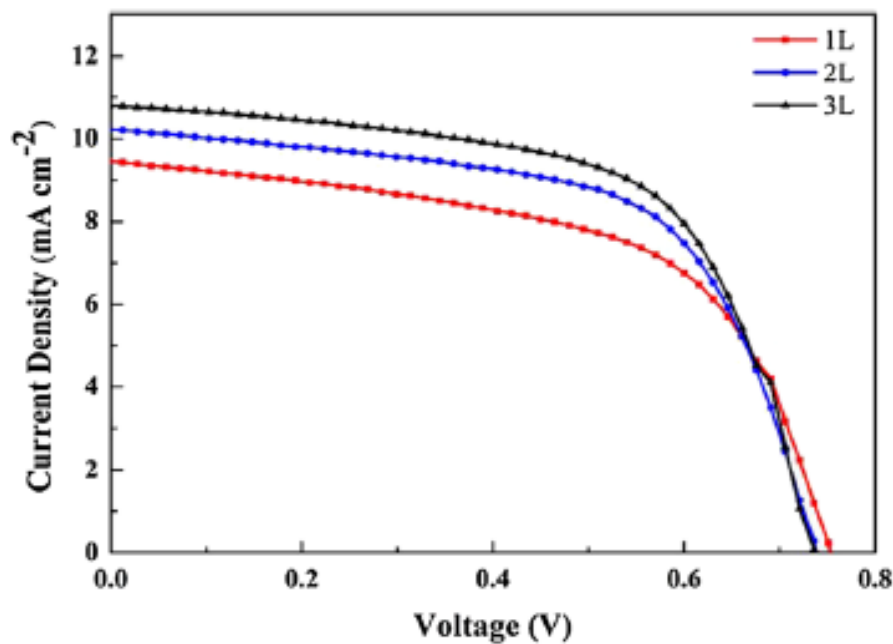


شکل ۲-۶: طیف پراش پرتو X نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 [۱۰].



شکل ۲-۷: طیف عبور UV-Vis فوتوآندهای مختلف [۱۰].

مشخصه یابی چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته‌شده با ضخامت‌های مختلف فوتوآندهای نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 در شرایط آزمایشی استاندارد (100 mW/cm^2)، $1/5 \text{ AM}$ ، با استفاده از شبیه ساز خورشیدی اندازه گیری و در شکل (۲-۸) نشان داده شده است.



شکل ۲-۸: نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده با ضخامت‌های مختلف فوتوآندهای نانوساختارهای یک بعدی TiO_2 [۱۰].

پارامترهای فتوولتایی سلول‌های ساخته‌شده که از منحنی‌های $J-V$ به دست آمده در جدول (۲-۱) ذکر شده است. نانوساختارهای آماده شده توسط آسیاب سیاره‌ای، باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده است که این امر جذب بیشتر رنگدانه و در نتیجه بهبود عملکرد سلول رنگدانه‌ای را فراهم می‌کند.

جدول ۲-۱: پارامترهای فتوولتایی سلول‌های ساخته شده [۱۰].

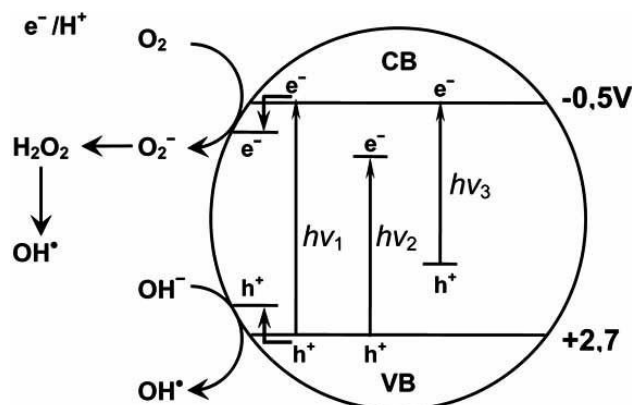
نمونه	ضخامت (μm)	رنگدانه جذب شده ($\times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
1	2.5	1.32	0.754	9.44	0.678	4.83
2	4	1.56	0.740	10.21	0.720	5.44
3	5	1.65	0.736	10.82	0.727	5.77

۴-۲- مروری بر آرایش اکسید تیتانیوم

اکسایش قوی و کاهش توان فوتون برانگیخته برای اکسید تیتانیوم پس از کشف اثر هوندا-فوجوشیما توسط فوجوشیما در سال ۱۹۷۲ درک شد [۴۰]. اکسید تیتانیوم واکنش پذیری نسبتاً بالا و پایداری شیمیایی خوبی را در نور ماوراء بنفش ($< 378 \text{ nm}$) نشان می‌دهد که انرژی آن در فاز بلوری آاناتاز فراتر از گاف نواری $3/3 \text{ eV}$ است. توسعه کاتالیزورهای نوری که دارای واکنش پذیری بالا در نور مرئی هستند ($> 400 \text{ nm}$) باید به بخش اصلی طیف خورشیدی، حتی در روشنایی ضعیف داخلی، اجازه استفاده داده شود. روشهای متعددی برای اصلاح TiO_2 پیشنهاد شده است: آرایش اکسید تیتانیوم با استفاده از یونهای فلزی (شامل فلزات انتقالی: $\text{Au, Ru, Fe, V, Nb, Mo, Mn, Cr, Ni, Co, Zn, Cu}$ ؛ همچنین آرایش اکسید تیتانیوم با استفاده از غیر فلزها $(\text{N, S, C, B, P, I, F})$ [۴۱-۴۴] و همچنین آرایش اکسید تیتانیوم با استفاده از یونهای فلزی و همچنین با استفاده از غیر فلزها انجام داد که به صورت خلاصه به آن پرداخته می‌شود [۱۲].

۴-۲-۱- ساز و کار فعالیت نوری TiO_2 خالص و آرایش یافته با فلزات و غیر فلزات

سازوکار فعالیت نوری توسط جذب فوتون $h\nu_1$ با انرژی معادل یا بیشتر از گاف نواری TiO_2 (eV) $3/3$ برای فاز آاناتاز) با تولید یک جفت الکترون حفره روی سطح نانوذره TiO_2 شروع می‌شود (شکل ۲-۹). یک الکترون به نوار هدایت (CB) منتقل و یک حفره در نوار ظرفیت (VB) ایجاد می‌شود. الکترون‌ها و حفره‌های حالت برانگیخته می‌توانند بازترکیب شوند و انرژی ورودی را به عنوان گرما یا واکنش با اهداکنندگان الکترون و گیرنده‌های الکترونی که بر روی سطح نیمه هادی جذب می‌شوند، از بین ببرند. پس از واکنش با آب، این حفره‌ها می‌توانند رادیکال‌های هیدروکسیل را با پتانسیل اکسیداسیون بازدارنده بالا تولید کنند. بسته به شرایط دقیق، حفره‌ها، رادیکال‌های OH^- ، O_2^- و H_2O_2 خود می‌توانند نقش مهمی در ساز و کار فعالیت نوری ایفا کنند [۲۲، ۴۷].



شکل ۲-۹: عملکرد کاتالیزور نوری اکسید تیتانیوم: $h\nu_1$: TiO_2 خالص؛ $h\nu_2$: TiO_2 آلوده با فلزات و

$h\nu_3$: TiO_2 آلوده با غیر فلزات [۱۲]

فعالیت نوری TiO_2 آلوده با فلزات در نور مرئی را می توان با یک سطح جدید انرژی تولید شده در گاف نواری TiO_2 توسط پراکندگی نانوذرات فلزی در ماتریس TiO_2 توضیح داد. همانطور که در شکل (۹-۲) مشاهده می شود الکترون را می توان توسط فوتون با انرژی معادل $h\nu_2$ از حالت نقص به نوار هدایت TiO_2 تحریک کرد. مزیت استفاده از گذار آلوده فلز، بهبود تله الکترون ها برای مهار بازترکیب الکترون-حفره در طول تابش است. کاهش بازترکیب حامل های بار باعث افزایش فعالیت نوری می شود.

سه دیدگاه اصلی در خصوص ساز و کار آلوده TiO_2 با غیر فلزات وجود دارد:

۱. کم شدن پهنای باند: آسایش و همکاران او حالت های هیبریدی 2p نیتروژن را با حالت های 2p اکسیژن در آنتاز TiO_2 آلوده با نیتروژن پیدا کردند زیرا انرژی آنها خیلی نزدیک است و بنابراین شکاف باند N- TiO_2 باریک می شود و قادر به جذب نور مرئی است [48].
۲. سطح انرژی ناخالصی: آیری و همکاران او بیان کردند که مکان های اکسیژن اکسید تیتانیوم جایگزین شده با اتم نیتروژن، سطوح انرژی اضافی ناخالصی بالاتر از نوار هدایت را تشکیل می دهند. تابش پرتو ماوراء بنفش موجب برانگیختن الکترون ها در هر دو سطح نوار ظرفیت و سطوح انرژی ناخالصی می شود، اما تابش نور مرئی تنها الکترون را در سطح انرژی ناخالص

تحریک می کند [۴۹].

۳. جای خالی اکسیژن: ایهارا و همکاران او به این نتیجه رسیدند که محل های کمبود اکسیژن

تشکیل شده در مرزدانه ها برای بروز فعالیت بسیار مهم هستند و همچنین نیتروژن آلیش -

شده در بخشی از محل های کمبود اکسیژن به عنوان یک مسدود کننده برای

بازاکسیداسیون^۱ بسیار مهم هستند [۵۰].

۲-۴-۲- آلیش و روش های آماده سازی

برای تقویت اثر کاتالیزور نوری در ناحیه نور مرئی، روش های زیادی برای افزودن آلیش در اکسید

تیتانیوم شامل: کندوپاش، پلاسما، کاشت یون، رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD) و سل-ژل استفاده

شده است. در جدول های (۲-۲) و (۳-۲) خلاصه ای از آلیش TiO_2 به ترتیب با برخی فلزات و غیر

فلزات و روش های آماده سازی آن آورده شده است.

جدول ۲-۲: روش های آماده سازی آلیش اکسید تیتانیوم با فلزات [۱۲]

مرجع	روش آماده سازی
[۵۱]	نیترات نقره با عامل کاهش دهنده (دی هیدرات سدیم سیترات) مخلوط شده و دمای واکنش به ۸۰ درجه سانتیگراد با هم زدن مداوم افزایش یافت. سپس TTIP و HNO_3 اضافه شد و واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد. محلول آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک شد. و در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.
[۵۲]	روش کندوپاش مغناطیسی واکنش پذیر: تارگت تیتانیوم و آهن ۹۹,۹۹٪ در اتاق واکنش قرار داده شد و مخلوطی از آرگون و اکسیژن در داخل محفظه قرار گرفت.
[۵۳]	روش سل ژل: محلول ۱ (وانادیل استیل استونات حل شده در ان-بوتانول) با محلول ۲ (اسید استیک در بوتاکسید تیتانیوم) مخلوط شده و با آب تولید شده از طریق استافیک استات و بوتانول (۲۴ ساعت) هیدرولیز شد. سوسپانسیون حاصل شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد خشک شده و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه می-شود.
[۵۴]	محلول تیتانیوم (IV) بوتاکسید در اتانول مطلق به محلول حاوی اسید تتراکلرواوریک ($4H_2O-HAuCl_4$)، اسید استیک و اتانول اضافه شد. سوسپانسیون حاصل شده به مدت دو

^۱ Reoxidation

	روز نگهداری شده و سپس در خلاء خشک شده و در نهایت در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس کلسینه گردید.	
Pt	اکسید تیتانیوم در مخلوطی از هگزا کلرپلاتینیک اسید معلق شد. سوسپانسیون حاصل توسط یک لامپ جیوه ۱۲۵ واتی تحت تابش قرار گرفت. سپس Pt-TiO ₂ توسط فیلتراسیون جدا شده سپس با آب دوبار یونیزه شسته شده و در نهایت به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد.	[۵۵]

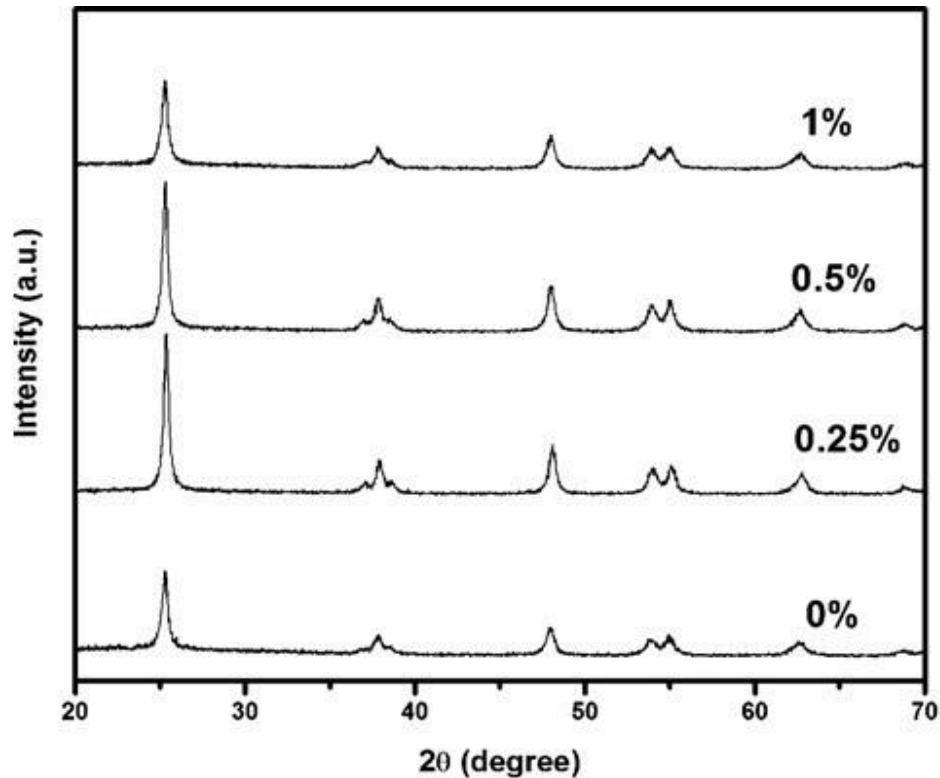
جدول ۲-۳: روش های آماده سازی آلایش اکسید تیتانیوم با غیرفلزات [۱۲]

مرجع	روش آماده سازی
[۴۸]	N مخلوط پودر اکسید تیتانیوم فاز آناکاز در NH ₃ (67%) در محیط آرگون در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت
[۵۶]	S بازپخت اکسیداسیون دی سولفید تیتانیوم (TiS ₂) در دمای ۳۰۰-۶۰۰ درجه سانتیگراد
[۵۷]	N,S هیدرولیز Ti(SO) ₄ در محلول آبی NH ₃ . رسوب آن سانتریفیوژ شد و با آب مقطر و الکل شستشو داده شد. ژل های به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت در خلا خشک شدند و به منظور استخراج آبروژل روی زمین قرار گرفتند. آبروژل در دمای ۴۰۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد در هوا به مدت ۳ ساعت کلسینه شد.
[۵۸]	C روش سل ژل: TBOT در حضور اتانول، آب و اسید نیتریک هیدرولیز شد. هیدروکسید تیتانیوم رسوب شده در ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شد و در هوا در دمای ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.
[۵۹]	P روش سل ژل: TTIP در حضور ایزوپروپانول و آب هیدرولیز شد، پس از هیدرولیز اسید فسفریک اضافه شد. محلول حاصل برای ۲ ساعت همزده شد، سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه و خشک سازی در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد، انجام شد. پودر تهیه شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

۲-۵- تأثیر آلایش Zn بر بازده سلول های خورشیدی رنگدانه ای

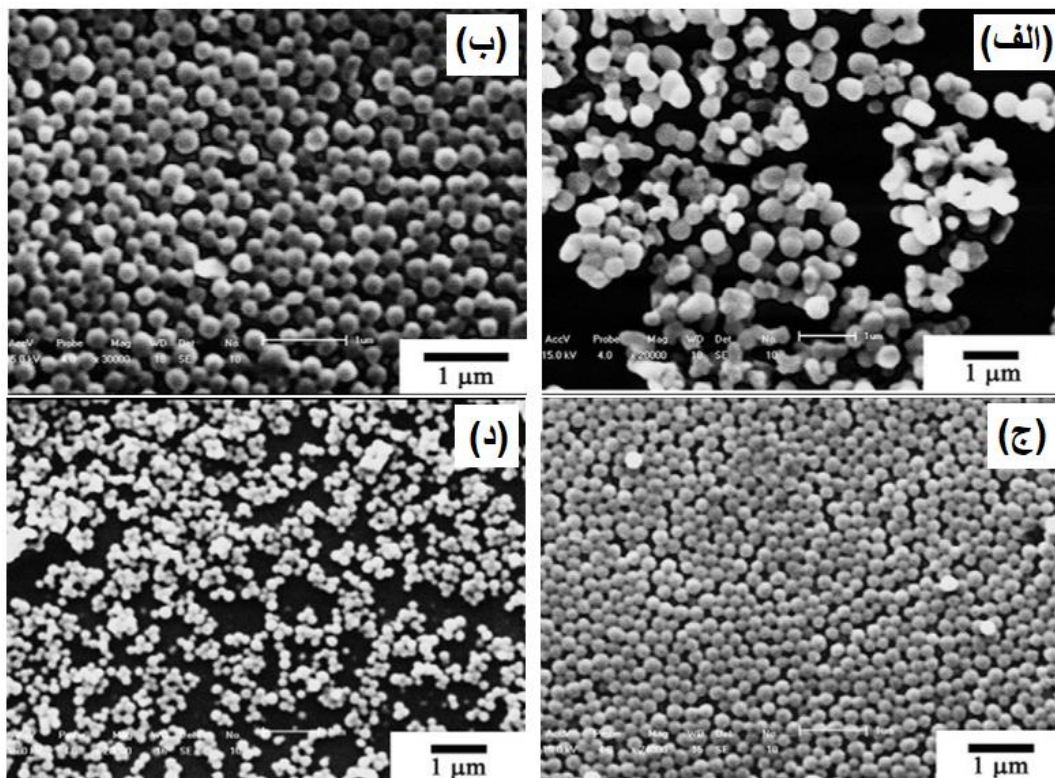
ژانگ و همکاران او در مقاله ای نانوذرات اکسید تیتانیوم با آلایش روی را تهیه کرده و برای ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای مورد استفاده قرار دادند [۶۰]. در این مقاله، لایه ی نازک اکسید تیتانیوم با آلایش Zn و بدون آلایش بر روی نیم رسانای FTO نشانده شد و از این لایه بعنوان فوتوآند در سلول های خورشیدی رنگدانه ای استفاده گردید. قطعه های ساخته شده با یکدیگر مقایسه گردید. مشاهده شد که سلول های ساخته شده با آلایش نسبت به نمونه ی بدون آلایش بازده بهتری داشت. شکل ۲-۱۰ الگوی

پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهد مشاهده می‌شود که دارای فاز آناتاز می‌باشد و قله مربوط به Zn نیز در الگوی مذکور دیده نمی‌شود. پس از محاسبه اندازه بلورک‌ها توسط معادله شرر میانگین اندازه بلورک-ها بین ۱۵-۲۵ nm گزارش شد.



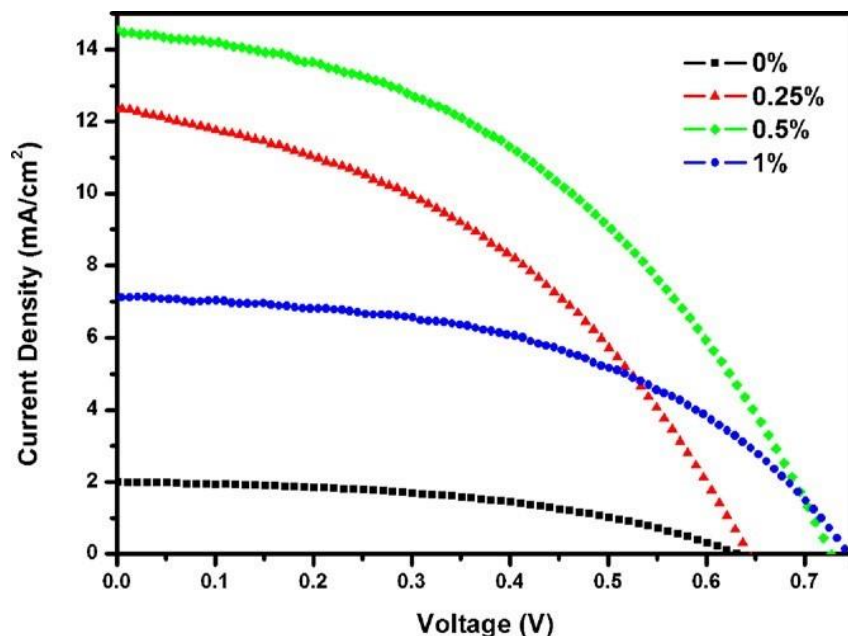
شکل ۲-۱۰: الگوی XRD نمونه‌های با نسبت‌های مختلف Zn/Ti در دمای کلسینه ۴۵۰ °C [۶۰]

شکل ۲-۱۱ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های آلاینش‌یافته با Zn و بدون آلاینش را نشان می‌دهد. در تصویر مربوط به نمونه بدون آلاینش تنها ذرات نامنظم مشاهده می‌شود (شکل ۲-۱۱ الف)) جالب است که با افزودن ناخالصی روی به میزان خیلی کم (۰/۲۵ درصد) متوجه می‌شویم که میکروکره‌های نسبتاً کوچک با اندازه نابرابر به دست می‌آیند (شکل ۲-۱۱ ب)). زمانی که نسبت مولی Zn/Ti به ۰/۵ درصد می‌رسد کره‌ها تقریباً پراکنده هستند (شکل ۲-۱۱ ج)) با افزایش ناخالصی به میزان یک درصد، میکروکره‌ها دوباره کوچکتر و نامرتب می‌شوند (شکل ۲-۱۱ د)). این نتایج نشان از کوچکتر شدن اندازه دانه‌ها با افزایش ناخالصی روی دارد.



شکل ۲-۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های با نسبت‌های مولی مختلف Zn/Ti (الف) ۰٪، (ب) ۲۵٪، (ج) ۵۰٪، (د) ۱۰۰٪ [۶۰]

در شکل ۲-۱۲ نمودار منحنی چگالی جریان-ولتاژ برای نمونه‌های با آلیش و بدون آلیش نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود توان بیشینه در منحنی مربوط به نمونه ۰/۵ درصد است. در جدول ۲-۴ ویژگی‌های مربوط به سلول‌های ساخته شده با آلیش و بدون آلیش آمده است همانطور که مشاهده می‌شود بازده سلول با افزایش آلیش روی تا ۰/۵ درصد روندی افزایشی داشته و سپس کاهش یافته است. نمونه‌ی با آلیش ۰/۵ درصد دارای بیشترین بازده می‌باشد. بر طبق این جدول می‌توان نتیجه گرفت افزودن آلیش باعث بهبود بازده سلول می‌شود.



شکل ۲-۱۲: نمودار منحنی چگالی جریان-ولتاژ برای نمونه‌های آلایش‌یافته با Zn و بدون آلایش [۶۰]

جدول ۲-۴: پارامترهای فوتوولتاییک مربوط به سلول‌های ساخته شده با آلایش و بدون آلایش [۶۰]

Sample	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	(%)	SBET (m ² /g)
TiO ₂	۰/۶۳	۲/۰۰	۰/۴۶	۰/۵۸	۱۹/۳۲
0.25% Zn-TiO ₂	۰/۶۴	۱۲/۴۱	۰/۴۲	۳/۳۲	۳۰/۸۲
0.5% Zn-TiO ₂	۰/۷۳	۱۴/۵۸	۰/۴۴	۴/۶۳	۴۸/۶۹
1.0% Zn-TiO ₂	۰/۷۵	۷/۱۴	۰/۴۹	۲/۶۰	۵۲/۹۶

۲-۶- جمع بندی

در این فصل ابتدا راجع به فاز خالص اکسید تیتانیوم شامل روتایل، آناتاز و بروکیت صحبت شد. در ادامه به مرور مقاله‌ای راجع به فوتوآند نانوساختار یک بعدی اکسید تیتانیوم پرداخته شد. سپس تاثیر آلایش‌های مختلف بر ساختار اکسید تیتانیوم بررسی شد. در نهایت تاثیر آلایش Zn بر بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

فصل سوم: معرفی دستگاه های آنالیز و مشخصه یابی

۳-۱- مقدمه

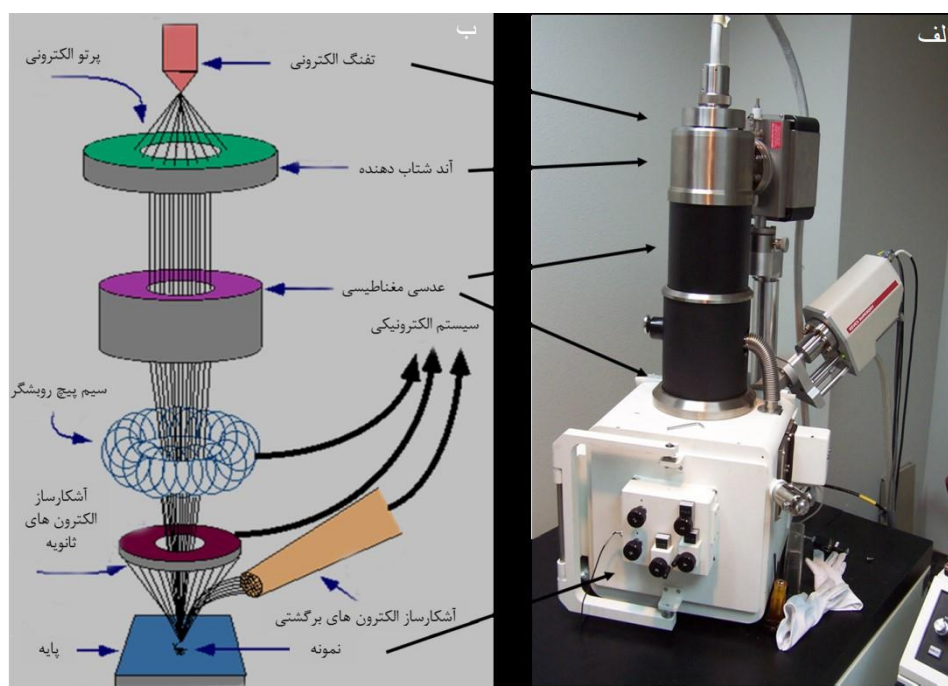
در این فصل به معرفی وسایل و ابزارهای مورد استفاده در سنتز اکسید تیتانیوم و مشخصه‌یابی فیزیکی نمونه‌ها پرداخته شده است. این ابزارها شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگار (UV-Vis)، شبیه ساز نور خورشید، طیف نگار رامان، راکتور هیدروترمال و دستگاه لایه‌نشانی کندوپاش D.C. می‌باشند.

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از بهترین روش‌های آنالیزی است که امروزه در حوزه‌های مختلف کاربردهای فراوانی دارد. این میکروسکوپ امکان بررسی و آنالیز شیمیایی، ترکیب، سطح و ریزساختار داخلی را در ابعاد میکرونی و نانومتری فراهم آورده است. بررسی‌ها با این میکروسکوپ در کل به دو گروه میکروسکوپی و طیف‌نگاری تقسیم می‌شود که مورد اول برای بررسی فازها، ذرات، مورفولوژی و غیره است و حالت دوم برای بررسی‌های شیمیایی لایه‌های بیرونی همچون سطح به کار برده می‌شود [۶۱].

در این میکروسکوپ ابتدا باید یک ستون الکترون ایجاد شود که برای این کار از تفنگ‌های الکترونی استفاده می‌شود. هرچه تعداد این الکترون‌ها بیشتر و در عین حال قطر این ستون کمتر باشد، مطلوب‌تر خواهد بود ضمن اینکه هم‌سرعت بودن این الکترون‌ها نیز از دیگر خصوصیات مثبت آن‌ها تلقی می‌شود. پس از تولید این ستون از الکترون‌ها، برحسب شرایط مورد نظر کاربر با ایجاد یک میدان الکتریکی به آن‌ها شتاب داده می‌شود و به کمک چندین لنز الکترومغناطیسی شعاع آن را تا حد مطلوب کوچک می‌کنند. در این راه از روزه‌های تعبیه شده در مسیر عبور الکترون‌ها نیز استفاده می‌شود. پس از اینکه الکترون‌ها به سرعت مورد نظر دست یافتند و شعاع ستون نیز تنظیم شد، این ستون از الکترون‌ها تحت کنترل کامل با نقطه خاصی از جسم برخورد می‌کنند و نتیجه اندرکنش آن‌ها با نمونه توسط حسگرهای خاص ثبت می‌شود. البته واضح است که برای ثبت هر اندرکنش حسگر خاصی نیز لازم است. پس از

ثبت این آثار، ستون الکترون به نقطه مجاور نقطه فعلی هدایت شده و آثار اندرکنش این نقطه نیز ثبت می‌گردد و این کار برای یک شبکه ۲ بعدی بر روی سطح جسم و به ازای تک تک نقاط (والبته با سرعت بسیار بالا) صورت می‌پذیرد. از نمایش نتایج حاصل بر روی یک نمایشگر، تصویری شکل می‌گیرد که همانند تصویر تلویزیون همواره در حال جاروب کردن صفحه نمایشگر است. به این ترتیب و بسته به اندرکنشی که خواص آن ثبت گردیده، تصویری حاصل می‌شود که می‌تواند خصوصیت ریخت‌شناسی یا ترکیب نمونه در لایه‌های سطحی آن را نمایان کند. در این پایان نامه از دستگاه SEM پژوهشکده رنگ ساخته شده توسط شرکت VEGA-TESCAN و همچنین دستگاه FESEM مدل Tescan mira3 استفاده شد.



شکل ۳-۱: (الف) تصویر (ب) طرح‌واره‌ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی [۶۲]

۳-۳- طیف نگاری ناحیه مرئی-فرابنفش

در طیف‌نگاری نوری باریکه‌ای از نور به ماده مورد نظر تابانده می‌شود و با بررسی نور بازتابشی یا جذبی یا عبوری به دریافت اطلاعات می‌پردازیم. رایج‌ترین نوع مشخصه‌یابی نوری، طیف‌نگاری جذبی

ناحیه مرئی - فرابنفش (UV-vis) است. جذب^۱، فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس‌های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می‌کند. طیف سنجی فرابنفش و مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی توسط ماده در ناحیه فرابنفش - مرئی است. ابتدا جذب محلول شاهد^۲ (هرچیزی در محلول مورد آزمایش غیر از نمونه) صفر می‌گردد و سپس طیف جذبی نمونه گرفته می‌شود. در این صورت طیف حاصل مربوط به طیف جذب خالص نمونه می‌باشد. بر این اساس دستگاه طیف‌سنج جذبی (UV-Vis) به دو نوع تک پرتوی و دو پرتوی انجام می‌شود. در نوع تک پرتوی، ابتدا محلول شاهد در جای نمونه گذاشته می‌شود و جذب آن در محدوده طول موج مورد استفاده صفر می‌گردد. بعد در همان محل، محلول نمونه اصلی گذاشته می‌شود و طیف جذبی رسم می‌شود. در نوع دو پرتوی، نور به دو قسمت تقسیم می‌گردد. یک قسمت از مسیر شاهد عبور می‌کند و قسمت دیگر از مسیر نمونه عبور می‌کند. همزمان جذب مربوط به شاهد در هر طول موج صفر می‌گردد. با استفاده از طیف جذب اپتیکی نمونه‌ها و روابط فیزیکی مربوط به آنها می‌توان برخی از پارامترهای وابسته به ویژگی‌های نوری ماده از جمله گاف نواری نمونه را به دست آورد. نمونه دستگاه طیف‌نگار نوری (UV-Vis) مدل که در این پایان نامه استفاده شده است در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: الف) طیف نگار UV-Vis مدل Shimadzu UV-vis. 1800 مورد استفاده در این پایان نامه

^۱. Absorbance

^۲. Baseline

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) با گاف نواری برابر یا بیشتر از آن باشد، این انرژی جذب می‌شود و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته می‌شوند. فرایند جذب در نیم‌رساناها به نوع گاف نواری ماده (مستقیم یا غیر مستقیم) بستگی دارد. رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده (E_g) طبق رابطه ۱-۳ داده می‌شود.

$$(ah\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (1-3)$$

در این رابطه A مقداری ثابت و m برای نمونه با گاف نواری مستقیم برابر ۲ و برای نمونه با گاف نواری غیر مستقیم برابر ۰/۵ می‌باشد. به کمک این معادله می‌توان با رسم منحنی $(ah\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی قسمت خطی منحنی با محور افقی، مقدار گاف نواری را برای هر نمونه به دست آورد [۶۳]. برای به‌دست آوردن ضریب جذب از قانون بیر-لمبرت (رابطه ۲-۳) استفاده شد:

$$a = 2.33 \frac{A}{t} \quad (2-3)$$

در این رابطه A جذب اپتیکی، t ضخامت نمونه و a نیز ضریب جذب نوری است [۶۴].

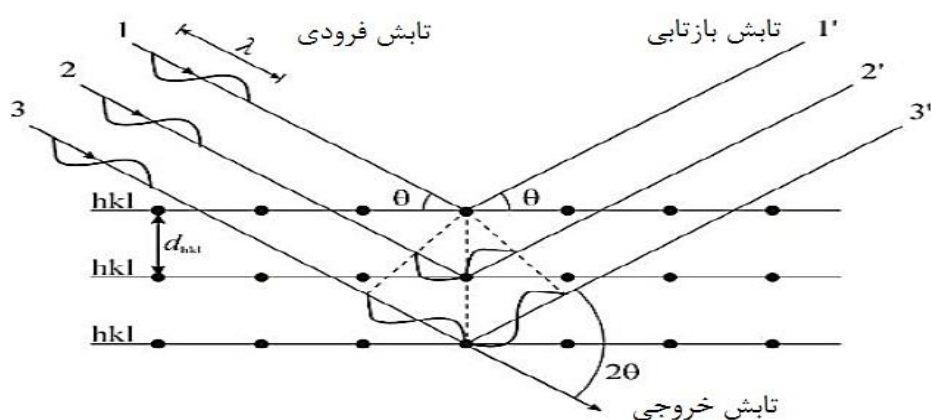
۴-۳- دستگاه پراش پرتو X

روش پراش پرتو X (XRD) متداول‌ترین روش برای تعیین ساختار یک بلور و در نتیجه مشخص کردن موضع اتم‌های آن در شبکه است. با توجه به اطلاعات طبقه‌بندی شده موجود در این روش به آسانی می‌توان نوع فازها و حتی میزان نسبی آن‌ها را از روی قله‌های پراش تعیین کرد.

چنانچه یک دسته الکترون سریع و پرانرژی به یک هدف فلزی در یک لوله تخلیه برخورد کند، سرعت آن‌ها کاهش می‌یابد و قسمتی از انرژی جنبشی الکترون‌ها به پرتو x تبدیل می‌شود. پرتو حاصل که به صورت یک طیف پیوسته ظاهر می‌شود، دارای کمترین طول موج است که مربوط به بیشترین انرژی الکترون‌ها است. طول موج λ پرتوی X بر حسب نانومتر با رابطه ۳-۳ با انرژی E آن بر حسب کیلو الکترون‌ولت (keV) مرتبط است [۶۵].

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1240}{E(\text{keV})} \quad (\text{nm}) \quad (3-3)$$

در این روش یک باریکه موازی از پرتوهای X به بلور تابانده می‌شود و باریکه خروجی تحت زوایای مختلف آشکارسازی می‌شود. قانون براگ تعیین کننده شرایطی است که در آن خروج باریکه‌های پراشیده‌ی پرتو X از بلور امکان دارد. این روش براساس ویژگی طول موجی پرتو استوار است. شبکه‌ی بلوری یک مجموعه‌ای از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که موج فرودی به دسته‌ای از صفحات می‌تابد برای هر یک از این صفحه‌ها بازتابش آینه‌وار در زوایای مشخصی اتفاق می‌افتد. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می‌شود. در حالت تداخل سازنده شکل ۳-۳ با استفاده از فرمول براگ (رابطه ۳-۴) می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۶۶].



شکل ۳-۳: طرح‌واره‌ای از نمونه پراش صفحات بلوری

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (4-3)$$

در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات بلوری مشخص شده با اندیس‌های میلر (hkl) ، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است. شکل (۴-۳) تصویر دستگاه XRD مدل Bruker-AX مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می‌دهد. لایه‌های مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ برابر با طول موج $1.5406 \text{ \AA}$ به سطح نمونه

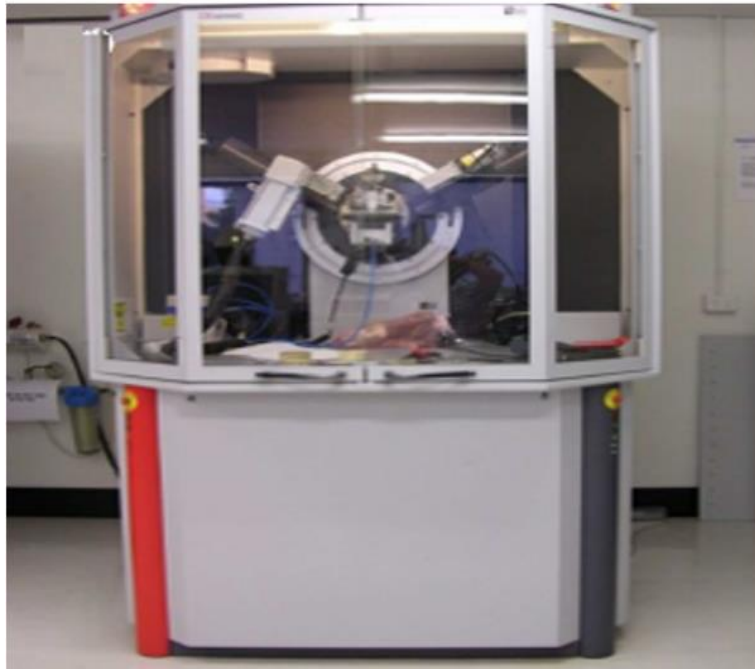
فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای $(2\theta = 10-70^\circ)$ سطح لایه نازک را جاروب کند. میانگین اندازه بلورک‌ها (D) را می‌توان با استفاده از فرمول شرر^۱ (رابطه ۵-۳) و فرمول ویلیام سون هال (رابطه ۶-۳) محاسبه کرد [۶۷].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5-3)$$

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\epsilon \sin(\theta) \quad (6-3)$$

که در آن λ طول موج پرتوی ایکس، β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه، θ زاویه براگ و A هم عدد ثابت معمولاً برابر با ۱ است. از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش (ϵ) در شبکه بلوری و چگالی دررفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش (ϵ) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های XRD بدست می‌آید با رابطه (۷-۳) بیان می‌شود که بر گرفته از رابطه (۶-۳) است.

¹ debye scherrer



شکل ۳-۴: تصویری از دستگاه پراش پرتوی X مدل Bruker – AX

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4} \quad (۷-۳)$$

همچنین چگالی در رفتگی‌ها که به عنوان طول خطوط در رفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (۷-۳) بدست می‌آید که در آن D ، ابعاد بلورک نمونه است [۶۸].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۸-۳)$$

XRD تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد می‌باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه می‌باشد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می‌باشد که باعث کاهش هزینه ساخت می‌شود و آن را در مکانی برتر نسبت به میکروسکوپ‌های الکترونی قرار می‌دهد. همچنین XRD تکنیکی غیرتماسی و غیرمخرب می‌باشد و نیاز به آماده‌سازی سخت و مشکل ندارد. از معایب XRD می‌توان به قدرت تفکیک پایین و شدت کم پرتو پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی اشاره کرد. شدت پرتو الکترونی پراشیده شده در حدود ۱۰۸ بار بزرگتر از پرتو XRD می‌باشد. شدت پرتو پراشیده شده در XRD وابسته به عدد

اتمی می‌باشد. برای عناصر سبک‌تر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می‌کند. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل می‌باشد [۶۹]. در این پایان نامه از دستگاه XRD مدل Bruker – AX استفاده شد.

۵-۳- شبیه ساز نور خورشید

برای تعیین نحوه‌ی عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده در این پایان نامه و همچنین تعیین پارامترهای فتوولتایی مربوط به آن، از شبیه‌ساز نور خورشید و دستگاه مشخصه‌یاب پارامترهای سلول‌های خورشیدی مدل NanoSAT-IIIS-200 استفاده شد (شکل ۵-۳). سیستم شبیه-ساز خورشیدی بر اساس استفاده از منابع نوری LED ها در کنار لامپ زنون و با هدف ایجاد طیف‌های تابشی مشابه طیف‌های متنوع خورشید طراحی و ساخته شده است تا بر این پایه امکان مطالعات فتوولتایی در محیط آزمایشگاهی را به آسانی و با دقت بالا فراهم آورد.

(ب)



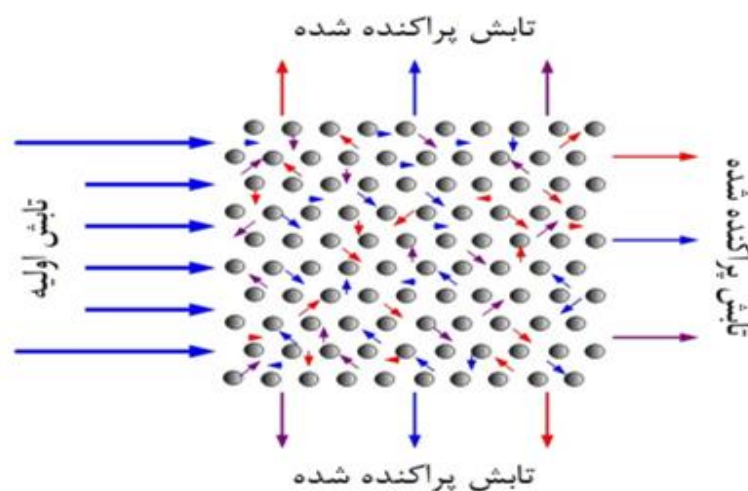
(الف)



شکل ۵-۳: الف) شبیه ساز نور خورشید ب) مشخصه یاب پارامترهای سلول خورشیدی مدل NanoSAT-IIIS-200

۳-۶- طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان^۱ یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است که با شناسایی مولکول‌ها سر و کار دارد. این روش کاربردهای گسترده‌ای در شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی و تعیین ساختار شیمیایی برخی ترکیبات دارد. هنگامی که یک تابش الکترومغناطیسی از یک محیط شفاف عبور می‌کند، گونه‌های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده می‌کنند (شکل ۳-۶) [۷۰].



شکل ۳-۶: پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول‌های موجود در ماده [۷۰]

در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان^۲ کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول‌های خاص به دلیل پراکندگی غیر کشسان^۳ متفاوت از طول موج تابش اولیه است. میزان اختلاف در طول موج‌ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می‌کند. طیف‌سنجی رامان بر اساس تجزیه و تحلیل این تفاوت‌ها جهت تعیین ساختار مولکولی ترکیبات مختلف شکل گرفته است [۷۱].

در اثر برخورد نور با ماده، با توجه به طول موج تابش پراکنده شده دو نوع پراکندگی ریلی^۴ و رامان

1 Raman spectroscopy

2 C.v.raman

3 Inelastic scattering

4 Rayleigh scattering

^۱خواهیم داشت. پراکندگی رابلی به وسیله ذراتی ایجاد می‌شود که اندازه آنها به مراتب کوچکتر از طول موج تابش باشد. در اثر این نوع پراکندگی طول موج تابش تغییر نمی‌کند و تحت عنوان پراکندگی کشسان ^۲ هم دسته بندی می‌شود. مشهودترین مثال برای این نوع پراکندگی، آبی بودن رنگ آسمان است که در اثر پراکندگی طول موج های کوتاهتر طیف مرئی رخ می‌دهد. در پراکندگی رامان در اثر انتقال انرژی میان فوتون تابیده شده و مولکول های ماده، طول موج اولیه تغییر کرده و در اثر از دست دادن انرژی، طول موج افزایش و یا در اثر جذب انرژی، طول موج کاهش می‌یابد. میزان این تغییرات انرژی (چه کاهش و چه افزایش) متناسب با بسامد ارتعاشات مولکولی گونه پراکنده کننده نور می‌باشد. به این ترتیب پراکندگی رامان به دو دسته کلی تقسیم بندی خواهد شد. دسته اول که دارای طول موج بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است تحت عنوان استوکس و دسته دوم که طول موج کوتاهتر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه دارند، با نام آنتی استوکس شناخته می‌شوند [۷۲].

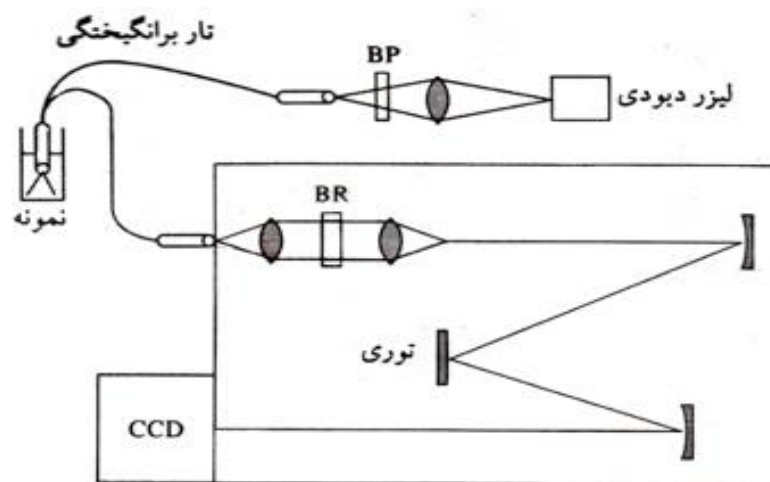
مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف‌سنج آن تشکیل می‌دهند. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثراً لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موج‌های ۴۸۸ nm و ۵۱۴/۵ nm، یون کریپتون با طول موج‌های نزدیک به ۵۳۱ nm و ۶۴۷ nm، هلیوم/نئون با طول موج ۶۳۲/۸ nm، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ nm و ۸۳۰ nm و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm که در این پایان نامه از منبع لیزری با طول موج ۵۳۲ nm استفاده شده است. از آنجا که فرکانس منبع تاثیر بسزایی روی شدت پیک‌های رامان یک گونه دارد، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می‌شود. در دستگاه‌های رامان جدید عمدتاً از دو نوع کلی طیف‌سنج‌های پاشنده^۳ و یا تبدیل فوریه استفاده می‌شود. استفاده از طیف‌سنج در دستگاه

1 Raman scattering

2 Elastic

3 Dispersive

رامان به دو دلیل عمده صورت می‌پذیرد: الف) جدا کردن تابش ناشی از پراکندگی راییلی از تابش‌های رامان که با پس زدن تابش راییلی^۱ که توسط سیستم تکفام ساز، فیلتر یا تداخل‌سنج مورد استفاده در بخش طیف‌سنج انجام می‌شود. ب) تجزیه و تحلیل سیگنال‌های نوری جمع آوری شده [۷۱]. دستگاه-های پاشنده عموماً از یک لیزر در ناحیه مرئی و یک دوربین^۲ CCD به عنوان آشکارساز استفاده می‌نمایند (شکل ۳-۷) در حالیکه دستگاه‌های تبدیل فوریه از یک منبع مادون قرمز نزدیک و یک سیستم تداخل‌سنج (مانند آنچه که در روش مادون قرمز استفاده می‌شود)، که به برنامه تبدیل فوریه برای ایجاد طیف نیاز دار، بهره می‌برند (شکل ۳-۸) [۷۳]. در این پایان نامه از دستگاه میکرو رامان مدل Raman-532-ci استفاده شد.



شکل ۳-۷: طیفنگاریرامان پاشنده با یک CCD، یک صافی حذف نوار راییلی (BR) و یک صافی تداخل (BP)

[۷۱].

1 Rayleigh light rejection
2 Charged coupled device

رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت‌های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در محدوده ابعادی بسیار وسیعی می‌شود. از این رو امروزه از روش‌های دیگری نیز برای حرارت‌دهی یکنواخت‌تر استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به حرارت‌دهی به کمک امواج ماکروویو و حرارت‌دهی به کمک میدان مغناطیسی و آون اشاره کرد [۷۴]. در شکل (۳-۹) (ب) کوره‌ای که در آن اتوکلاو حاوی محلول قرار داده می‌شود نشان داده شده است.



شکل ۳-۹: الف) اتوکلاو و تفلون مورد استفاده در این پایان نامه ب) کوره

۳-۸- کندوپاش

کندوپاش (Sputtering) یکی از روش‌های لایه نشانی از فاز بخار است که بطور عمده برای تولید فیلم فلزات از نانو تا میکرو می‌باشد و تحت شرایط کنترل شده می‌توان نانوذراتی ۳ نانومتری هم به این شیوه بدست آورد. اما فرایند اسپاترینگ عبارتست از کندوپاش اتم‌ها یا مولکولهای ماده هدف و ایجاد یک لایه با یونهای یک گاز خنثی که در پلاسما ایجاد شده و درمیدان ایجادکننده پلاسما شتاب می‌گیرند. مانند سایر روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا، روش کندوپاش نیز شامل سه مرحله تبخیر ماده منبع، انتقال بخار از منبع به جسم و تشکیل لایه نازک روی جسم با انباشت بخار منبع مورد نظر است. در روش کندوپاش، برای این‌که ماده منبع به فاز بخار درآید، از برهم کنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده منبع برخورد می‌کنند استفاده می‌شود. ماده منبع که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پر انرژی به سطح منبع، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند و درمیدان ایجادکننده پلاسما شتاب می‌گیرند. جسم مورد

نظر به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع نقش آند را دارد، بنابراین لایه‌ای از جنس منبع روی آن انباشته می‌شود. این روش برای ایجاد پوشش و ساخت لایه‌های نازکی که کاربردهایی مانند اپتیک، ذخیره‌سازی مغناطیسی و... دارند، استفاده می‌شود [۱۱، ۷۵]. در این پایان نامه از دستگاه کندوپاش رومیزی مدل DSR1 برای ایجاد لایه نازک پلاتین بر روی FTO استفاده شد.



شکل ۳-۱۰: تصویری از دستگاه کندوپاش رومیزی مدل DSR1 مورد استفاده در این پایان نامه

۳-۹- جمع بندی

در این فصل ابتدا با میکروسکوپ الکترونی روبشی آشنا شدیم و سپس راجع به طیف نگار UV ، رامان و دستگاه پراش پرتو X صحبت کردیم. در ادامه نیز به صورت مختصر راجع به دستگاه شبیه‌ساز نور خورشید، روش آبی-گرمایی و همچنین دستگاه کندوپاش رومیزی صحبت شد.

فصل چهارم: نتایج حاصل از این پایان نامه،

بحث و بررسی

۴-۱- مقدمه

در این پایان نامه از روش آبی-گرمایی برای تهیه نانو ذرات اکسید تیتانیوم آرایش یافته با Zn (با درصدهای اتمی ۵/۰، ۱، ۵ و ۱۰) و همچنین کادمیوم (۱۰ درصد اتمی) و مس (۱۰ درصد اتمی) و بدون آرایش استفاده شد. این روش برای تهیه نانو ساختارهای TiO_2 به دلیل سادگی، سرعت انجام، دمای پایین و هزینه‌های نسبتاً کم آن بسیار مناسب است. پس از تهیه نانو پودرهای اکسید تیتانیوم آرایش یافته و تهیه‌ی خمیر از آنها فوتوآند و سپس سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شد. پس از آماده سازی نمونه ها به مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی آن ها با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM، طیف‌نگاری UV-Visible، طیف‌نگار رامان و مشخصه‌یابی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته‌شده پرداخته شد.

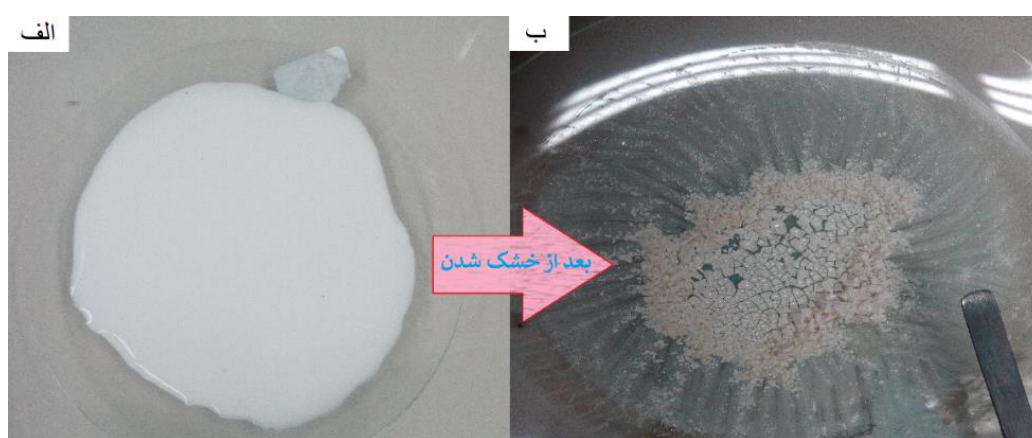
۴-۲- ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه ی اکسید تیتانیوم

در این بخش راجع به نحوه ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه‌ی فوتوآند اکسید تیتانیوم و همچنین بررسی خواص فیزیکی و نوری نانوذرات اکسید تیتانیوم پرداخته می‌شود. بدین صورت که ابتدا نانو ذرات اکسید تیتانیوم را سنتز کرده و سپس با تهیه‌ی خمیر از این نانوذرات فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه‌ای آماده شد. الکتروود شمارشگر سلول نیز با لایه نشانی پلاتین بر روی شیشه رسانای شفاف آماده گردید و در نهایت با وصل کردن این قطعات به یکدیگر سلول خورشیدی رنگدانه‌ای آماده گردید و توسط آنالیز I-V مشخصه‌های فوتوولتایی سلول به دست آمد. در ادامه این بخش خواص ساختاری اکسید تیتانیوم، ریخت‌شناسی سطح لایه نازک اکسید تیتانیوم، آنالیز رامان و FTIR نمونه پودری نانو ذرات اکسید تیتانیوم و همچنین ویژگی‌های نوری این نانو ذرات مطالعه شد.

۴-۲-۱- سنتز اکسید تیتانیوم به روش آبی-گرمایی

ابتدا ۳۰ ml آب دوبار یونیزه درون یک بشرریخته شد سپس ۳ ml تیتانیوم ایزوپروپوکساید (Titanium isopropoxide, sigma, 99%) به محلول اضافه شد و تحت هم‌زدن قرار گرفت در این حین قطره قطره به آن اسید هیدروکلریک (HCl) اضافه شد (تقریباً حدود ۵ ml) تا زمانی که محلول کاملاً

شفاف و همگن به دست آمد. ترکیب حاصل در یک ظرف تفلون به حجم ۶۰ ml ریخته شد و در درون کوره تحت دمای 180°C به مدت ۳ ساعت قرار گرفت [۱۶]. پس از رسیدن کوره به دمای اتاق، محتویات ظرف به سانتریفیوژ انتقال داده شد و به مدت پنج دقیقه در دور ۴۰۰۰ RPM ابتدا با اتانول و سپس با آب دوباریونیزه سانتریفیوژ شد. برای خشک‌سازی کامل، پودر نانو ذرات TiO_2 به مدت یک شب در دمای 60°C نگه داشته و از این پودر برای تهیه خمیر استفاده شد. شکل ۴-۱ پودر اکسید تیتانیوم قبل و بعد از خشک‌سازی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱: پودر اکسید تیتانیوم (الف) قبل از خشک‌سازی (ب) بعد از خشک‌سازی

۴-۲-۲- سنتر خمیر TiO_2

ابتدا ۸/۳۲ ml آب و اتانول با نسبت (۱:۱) درون یک بشر ۸۰ میلی‌لیتری ریخته شد. در حین هم‌خوردن محلول، ۰/۵ g پودر اکسید تیتانیوم آماده شده در مرحله قبل و همچنین ۸۳ μl استیک اسید ۱۷ M به آن افزوده شد و محلول حاصل به مدت ۲۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار گرفت. بعد از این مدت دوباره ۸/۳۲ ml آب و اتانول با نسبت (۱:۱) به محلول آماده شده اضافه شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه درون حمام اولتراسونیک قرار گرفت. پس از آن به اندازه ۱۰ درصد وزنی محلول، پروپیلن گلیکول و پلی اتیلن گلیکول با نسبت (۱:۱) به ترکیب حاصل اضافه شد و مانند مرحله قبل تحت حمام اولتراسونیک قرار گرفت. محلول ویسکوز آماده شده تحت همزن مغناطیسی در دمای 60°C (تقریباً به مدت ۴۰ دقیقه) قرار گرفت و در نهایت خمیر اکسید تیتانیوم حاصل شد [۷۶]. شکل

۴-۲ خمیر حاصل از پودر اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲: خمیر حاصل از پودر اکسید تیتانیوم

۴-۲-۳- آماده سازی FTO جهت لایه نشانی اکسید تیتانیوم

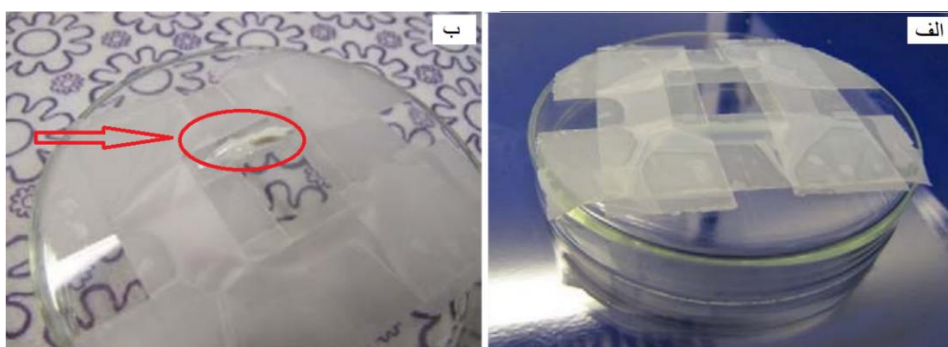
شست و شوی زیرلایه شیشه‌ای FTO (اکسید قلع آلائیده شده با فلوئور) قبل از فرآیند لایه‌نشانی بسیار مهم می‌باشد. وجود آلودگی، ذرات گرد و غبار، چربی و غیره بر عملکرد کلی سلول تاثیر داشته و بازده آن را کاهش می‌دهد (چون زیر لایه قبل از استفاده برش خورده و سوراخ کاری می‌شود؛ مدام در تماس با محیط بوده که باید تمیز گردد). ابتدا سمتی از شیشه FTO که پوشش رسانا دارد مشخص گردید و طبق مراحل زیر شستشو انجام شد:

زیر لایه به صورت کامل با آب و صابون شسته شد و به مدت ۵ دقیقه درون آب دو بار یونیزه تحت حمام التراسونیک قرار گرفت (سمت رسانای FTO به سمت بالا قرار گرفت). بعد از آن به مدت ۵ دقیقه درون محلول حاوی اتانول و ۵ دقیقه درون محلول اتانول و استون در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. پس از اتمام زمان زیرلایه‌ها را با آب دوبار تقطیر شستشو داده و به مدت ۵ دقیقه در استون درون حمام التراسونیک قرار گرفت. در نهایت با اتانول شستشو و سپس خشک گردید. در این پایان نامه از FTO با مشخصات مقاومتی حدود ۱۵ اهم بر مربع و ضخامت ۳,۳ mm در ابعاد $1/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ استفاده شد.

۴-۲-۴- آماده‌سازی فتوآند

فتوآند سلول خورشیدی رنگدانه‌ای شامل یک زیرلایه FTO که روی آن لایه‌ی نازک TiO_2 به روش دکتر بلید نشانده شد طی مراحل زیر تهیه شد:

ابتدا FTO بریده شده در مقیاس $1/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ طبق بخش (۴-۲-۴) شستشو و آماده گردید و سپس زیرلایه FTO به صورتی که سمت رسانای آن رو به بالا باشد روی یک قطعه سرامیک پوشیده با فویل آلومینیومی قرار داده شد و در ادامه اطراف آن چسب اسکاچ/کالک طبق شکل ۳-۴ زده شد. خمیر TiO_2 از یک طرف FTO روی آن قرار داده شد و سپس با استفاده از شیشه لام روی آن پخش گردید (شکل ۳-۴).



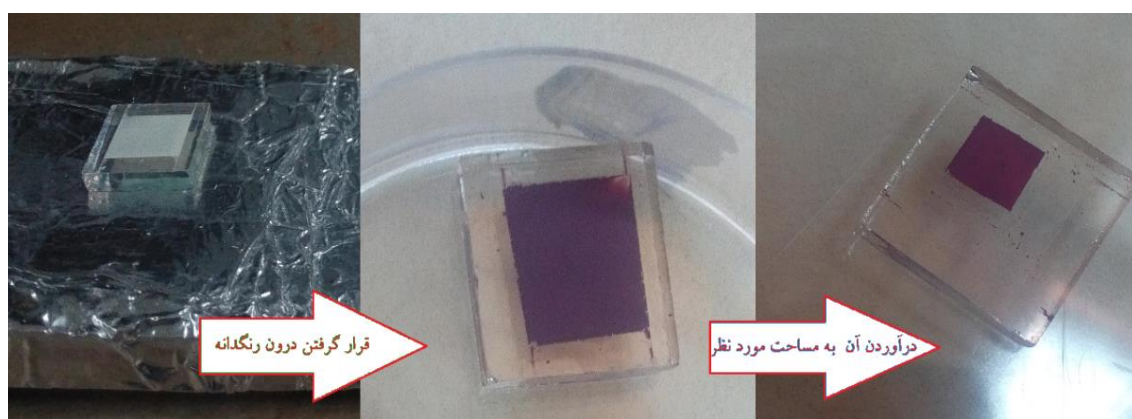
شکل ۳-۴: الف) نحوه قراردادن چسب بر روی FTO ب) قرار دادن خمیر TiO_2 بر روی آن

لایه به همراه چسب اطراف آن در دمای 120°C به مدت ۶ دقیقه، درون کوره خشک گردید. سپس چسب آن را جدا کرده و طی مراحل ذکر شده در شکل ۴-۴ درون کوره بازپخت گردید.



شکل ۴-۴: مراحل بازپخت لایه نازک اکسید تیتانیوم مورد استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

پس از بازپخت لایه به آرامی سرد شد زیرا تغییر دمای سریع میتواند باعث ترک خوردن و جدا شدن لایه شود. در نهایت نمونه بازپخت داده شده به مدت ۲۴ ساعت درون رنگدانه N719 قرار داده شد تا مولکول های رنگ کاملا بر روی فیلم لایه نشانی شده تثبیت شده و قرار گیرند. FTO آماده شده از درون رنگدانه خارج شده و به مدت چند ثانیه درون اتانول قرار داده شد تا رنگ اضافی شسته شود. در ادامه لایه اکسید تیتانیوم به مساحت مورد نظر (0.25 cm^2) توسط لام شیشه تراشیده شد. شکل ۴-۵ مراحل ساخت سلول بعد از بازپخت را نشان می دهد.



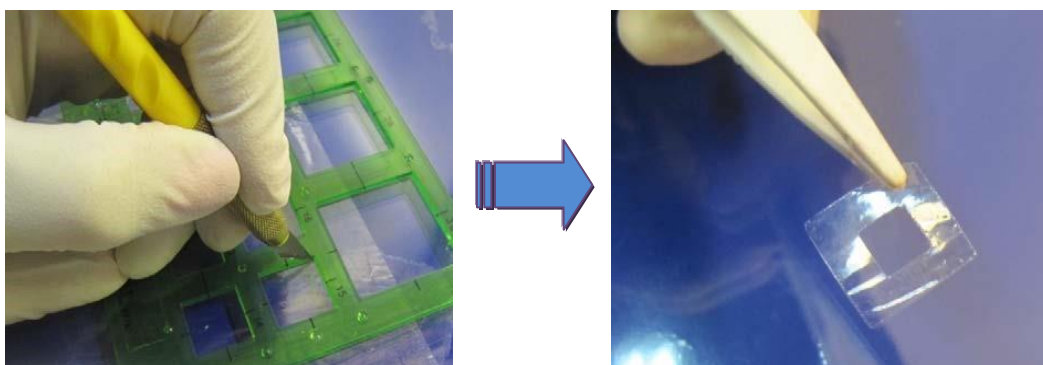
شکل ۴-۵: مراحل ساخت سلول بعد از بازپخت زیرلایه

۴-۲-۵- ساخت کاتد (الکتروود شمارنده)

ابتدا زیرلایه FTO سوراخ شده (حفره ایجاد شده تقریباً قطری حدود یک میلیمتر دارد) در مقیاس $1/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ مانند بخش (۴-۲-۳) شستشو و آماده گردید سپس یک لایه پلاتینیومی به ضخامت ۱۰ نانومتر توسط دستگاه کندوپاش بر روی زیرلایه، قسمت رسانای آن قرار داده شد. علت ایجاد سوراخ روی FTO به منظور تزریق الکتروولیت به داخل سلول می باشد.

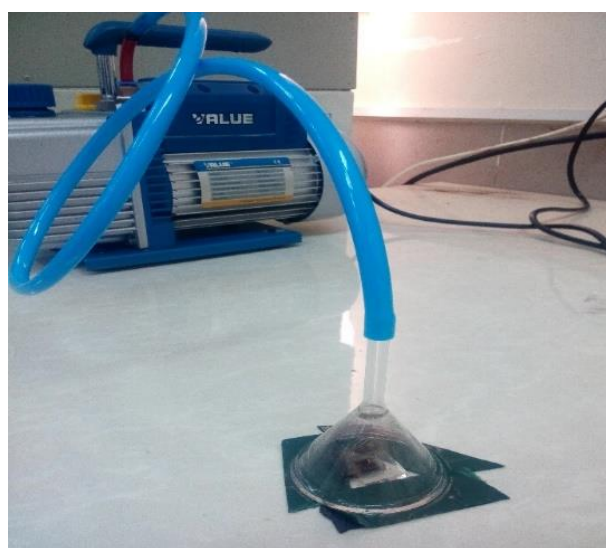
۴-۲-۶- ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای

به منظور اتصال دو الکتروود و جلوگیری از نشت الکتروولیت از پلیمر سرلین استفاده شد برای این منظور ابتدا مطابق شکل ۴-۶، پلیمر در ابعاد کمتر از FTO بریده شد و سپس یک لایه مربعی از وسط آن برداشته شد تا لایه TiO_2 درون آن قرار بگیرد.



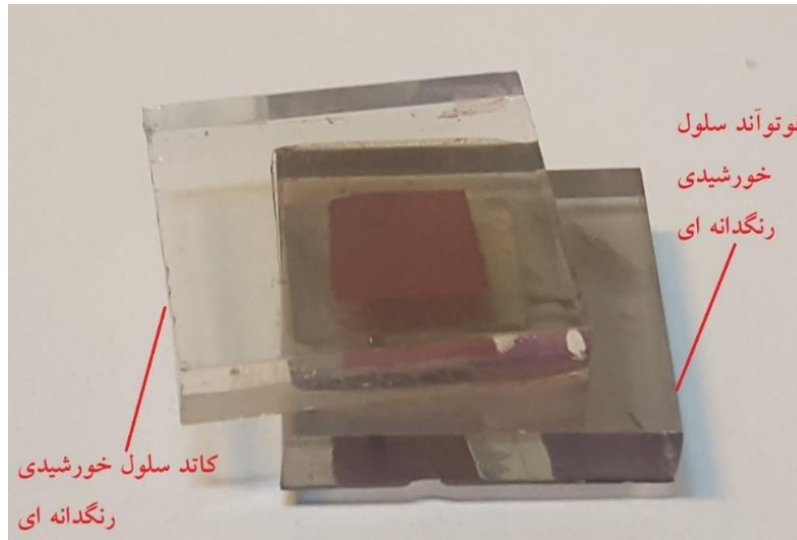
شکل ۴-۶: نحوه برش پلیمر سرلین مورد استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای

در ادامه سرلین را روی فوتوآند قرار داده و سپس الکتروود شمارشگر، طوری که سوراخ آن روی زیرلایه TiO_2 قرار بگیرد گذاشته شد و بدون آن که آند و کاتد روی هم بلغزند، سلول به مدت ۱۰ ثانیه از سمت کاتد روی هیتر در دمای 150°C - 120°C قرار گرفت و با یک پنس فلزی قسمت‌هایی را که سرلین قرار داشت، تحت فشار قرار داده تا در اثر حرارت ذوب شده و آند و کاتد بهم متصل شوند. پس از اتصال آند و کاتد و خنک شدن آنها، به وسیله یک سرنگ یک یا دو قطره الکترولیت یدید/تری یدید (I^-/I_3^-) را روی سوراخ ریخته و برای وارد شدن آن به درون سلول، از خلا استفاده شد (شکل ۴-۷).



شکل ۴-۷: نحوه قرارگیری سلول تحت خلا برای جذب الکترولیت

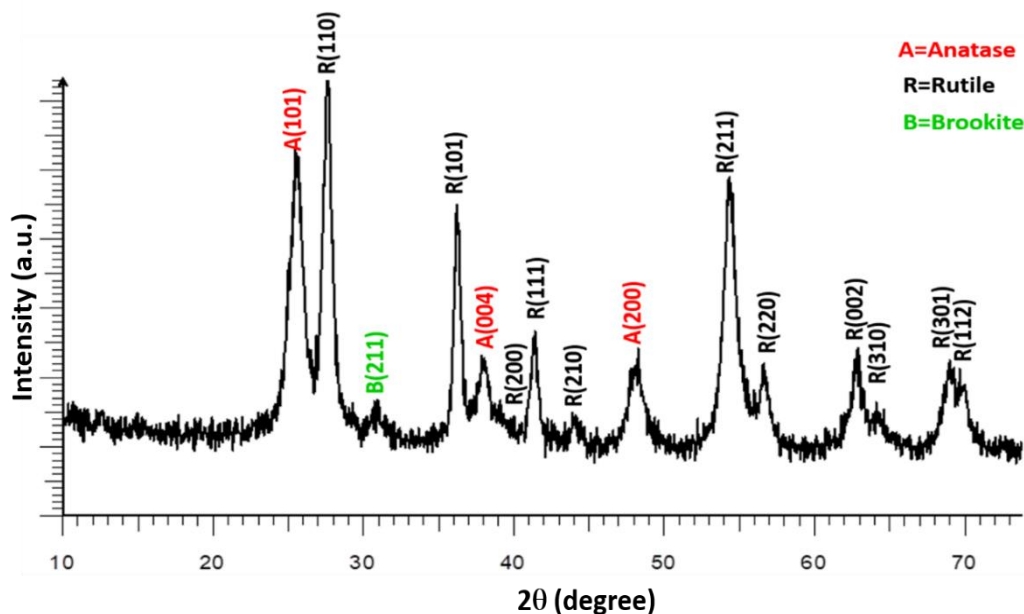
در نهایت بوسیله یک قطعه سرلین، سوراخ کاتد با یک لام داغ شده، بسته شد. سلول ساخته شده شکل ۴-۸ با دستگاه شبیه ساز خورشیدی مشخصه یابی شد.



شکل ۴-۸: سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده مبتنی بر نانو ذرات TiO_2

۴-۲-۷- مطالعه ویژگی های ساختاری نانوذرات اکسید تیتانیوم

شکل ۴-۹ الگوی پراش پرتو ایکس از پودر نانو ذرات TiO_2 را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود هر سه فاز روتایل با شماره مرجع (۰۵۵۱-۰۰۴-۰۰)، آاناتاز با شماره مرجع (۰۷۳-۰۰۱-۱۷۶۴) و بروکیت با شماره مرجع (۰۷۵-۰۰۱-۱۵۸۳) در این شکل قابل مشاهده است قله های الگوی پراش برای فاز روتایل در زوایای 2θ ۳۶، ۳۹/۲، ۴۱/۲، ۴۴/۱، ۵۴/۳، ۵۶/۶، ۶۲/۷، ۶۴، ۶۹ و ۶۹/۸ درجه به ترتیب نمایانگر صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۳۰۱) و (۱۱۲) است، برای فاز آاناتاز در زوایای 2θ ۲۵/۳۷، ۳۷/۹۱ و ۴۸/۱۶ به ترتیب نمایانگر صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۰) و برای فاز روتایل زاویه 2θ ۳۰/۸ که نمایانگر صفحه (۲۱۱) می باشد مشاهده شد فاز غالب روتایل می باشد. برای فاز روتایل و آاناتاز ساختار بلوری چهارگوشی و برای فاز بروکیت ساختار راست گوشه را برای نانوذرات TiO_2 تایید می کند. با توجه به شکل ۴-۹، صفحه (۱۱۰) دارای بلندترین قله می باشد که نشان می دهد رشد نانو ذرات بیشتر در جهت این صفحه بوده است [۳۷].

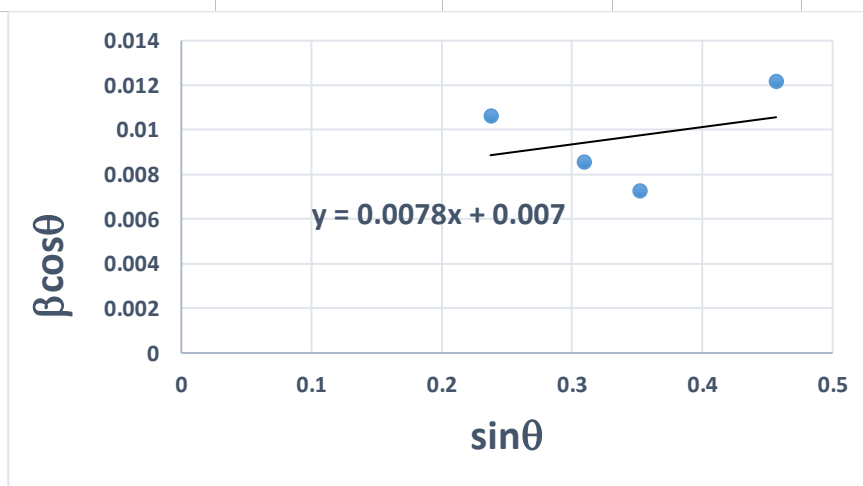


شکل ۴-۹: الگوی XRD نمونه پودری نانو ذرات TiO_2

شکل ۴-۱۰ نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ را نشان می‌دهد (جدول ۴-۱). خط رسم شده به صورت نقطه‌چین در شکل، برازش خطی نقاط را نشان می‌دهد. معادله خط برازش داده شده به صورت $y = 0.0078x + 0.007$ به دست آمد که از روی شیب و عرض از مبدا این خط اندازه بلورک و کرنش در شبکه بلوری محاسبه شد. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۳-۶) اندازه متوسط بلورک ها، کرنش در شبکه بلوری و چگالی در رفتگی محاسبه شدند همچنین از رابطه شرر (۳-۵) اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از راستای پیک ترجیحی (۱۱۰) در الگوی XRD اکسید تیتانیوم، و همچنین چگالی در رفتگی محاسبه شد. تفاوت قابل توجه اندازه متوسط بلورک بدست آمده با رابطه شرر و رابطه ویلیامسون هال نشانگر نقش میکرو کرنش‌های شبکه بلوری در اندازه بلورک‌هاست. نتایج آن در جدول ۴-۲ ذکر شده است که برای بدست آوردن آن‌ها از شکل ۴-۱۰ استفاده شده است.

جدول ۴-۱: پارامترهای مورد نیاز برای استفاده از رابطه ویلیامسون هال

sinθ	$\beta \cos \theta$	2θ	β	شماره صفحات
۰/۲۳۷	۰/۰۱۰۶	۲۷/۴۶	۰/۰۱۰۹	(۱۱۰)
۰/۳۰۹	۰/۰۰۸۶	۳۶/۰۶	۰/۰۰۹۰	(۱۰۱)
۰/۳۵۲	۰/۰۰۷۳	۴۱/۲۳	۰/۰۰۷۸	(۱۱۱)
۰/۴۵۶	۰/۰۱۲۲	۵۴/۳۴	۰/۰۱۳۷	(۲۱۱)



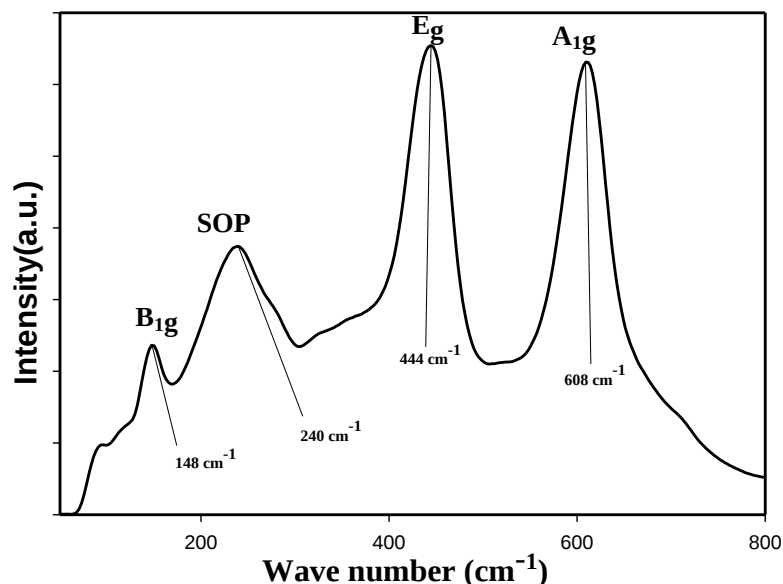
شکل ۴-۱۰: نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ برای اکسید تیتانیوم

جدول ۴-۲: نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر TiO_2

نمونه	اندازه بلورک (ویلیامسون هال) (nm)	کرنش (ویلیامسون هال) 10^{-3}	چگالی دررفتگی (ویلیامسون هال) $10^{-3} \text{ (nm}^{-2})$	اندازه بلورک در راستای ترجیحی (۱۱۰) (شرر) (nm)	چگالی دررفتگی (شرر) $10^{-3} \text{ (nm}^{-2})$
TiO_2	۱۹/۸۱	۳/۹	۲/۶	۱۳/۱	۵/۸

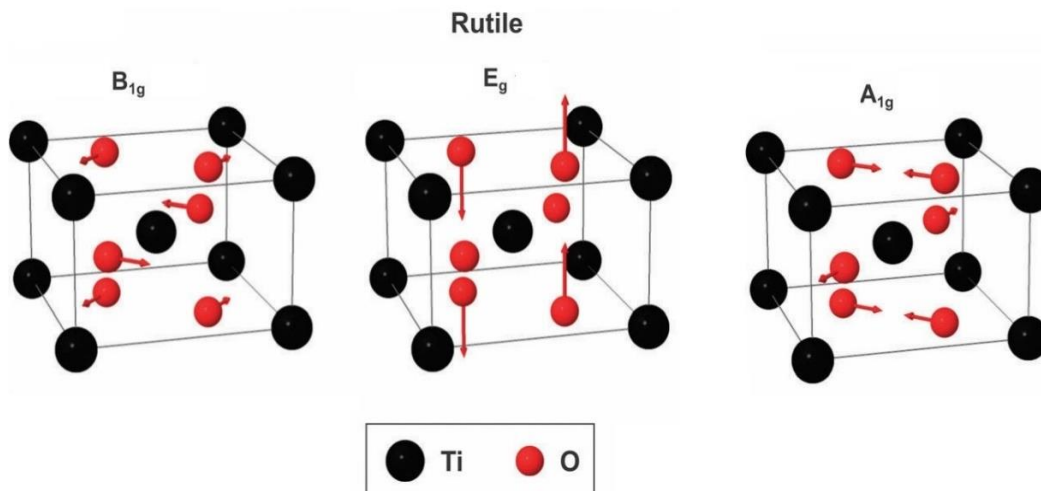
۸-۲-۴- مطالعه طیف نگاری رامان نانو ذرات TiO_2

طیف رامان بدست آمده از نمونه TiO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه با دمای پخت 120°C در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. طبق این طیف چهار قله رامان در عدد موجهای ۴۴۴، ۲۴۰، ۱۴۸ و 608cm^{-1} وجود دارد که مربوط به فاز روتایل اکسید تیتانیوم می باشد. لذا این نمونه چهار مد فعال رامان دارد که شامل: $\Gamma = A_{1g}(608\text{cm}^{-1}) + B_{1g}(145\text{cm}^{-1}) + E_g(440\text{cm}^{-1}) + E_g(\text{SOP})$ است. علامت ستاره در شکل نشاندهنده $E_g(\text{SOP})$ می باشد که در اینجا SOP مخفف کلمه فونون مرتبه دوم^۱ است [۷۷]. این قله ها در تطابق کامل با فاز روتایل TiO_2 هستند و در نتیجه نمونه مورد آنالیز با آنالیز XRD کاملاً همخوانی دارد و همچنین در تطابق با کارهای دیگران است [۷۷، ۷۸]. در این شکل پیک E_g ناشی از ارتعاش کششی متقارن در O-Ti-O، پیک B_{1g} ارتعاش خمشی متقارن در O-Ti-O و پیک A_{1g} ارتعاش خمشی نامتقارن در O-Ti-O است. شکل ۴-۱۲ طرحواره ای از ارتعاشات اتمی فعال رامان در فاز روتایل را نشان می دهد [۷۹].



شکل ۴-۱۱: طیف رامان TiO_2 لایه نشانی شده بر روی زیرلایه شیشه ای

^۱ secondery-order phonon

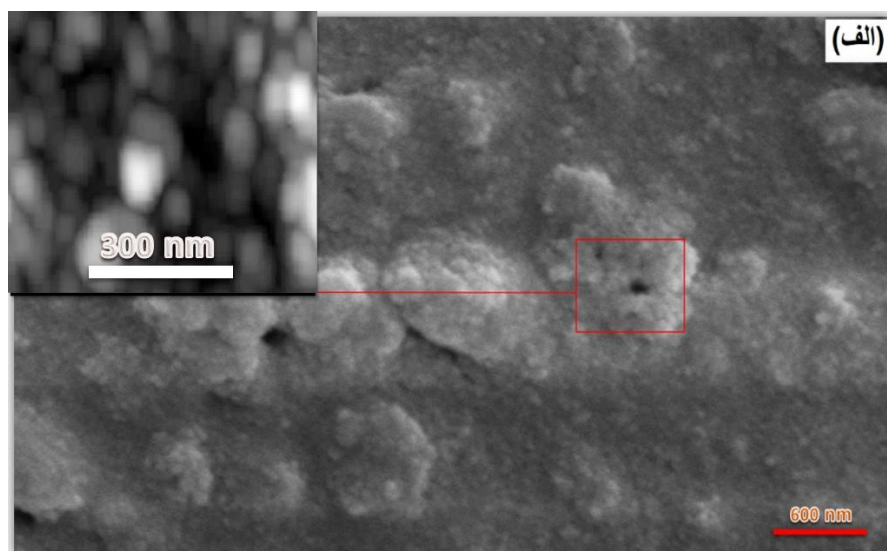


شکل ۴-۱۲: طرحی از مدهای فعال رامان در فاز روتایل TiO_2 [77]

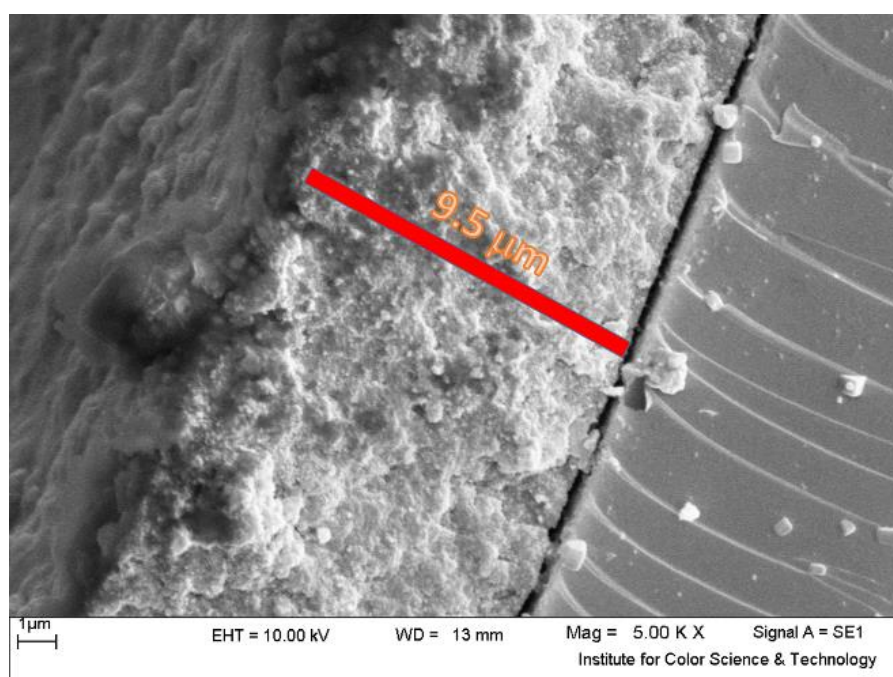
۴-۲-۹- ریخت شناسی سطح لایه نازک اکسید تیتانیوم

تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه لایه نازک اکسید تیتانیوم در دو مقیاس مختلف در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. این تصاویر بیانگر تشکیل نانوذرات اکسید تیتانیوم به شکل کره‌های یکنواخت اما در اندازه‌های متفاوت می‌باشند. با تجزیه و بخار شدن اتیلن گلیکول و آب موجود در خمیر TiO_2 پس از بازپخت لایه نازک منافذ زیادی در سطح نمونه ایجاد شده که این منافذ می‌تواند جایگاه‌ها یا تله‌های مناسبی برای مولکول رنگ باشد. متوسط اندازه دانه نانوذرات اکسید تیتانیوم برای ۴۰ ذره متفاوت با استفاده از نرم افزار digimizer محاسبه شد که بر طبق آن میانگین اندازه دانه‌ها ۷۶ nm اندازه‌گیری شد.

شکل ۴-۱۴ تصویر مقطع عرضی اکسید تیتانیوم لایه‌نشانی شده بر روی شیشه را نشان می‌دهد با استفاده از این شکل ضخامت لایه TiO_2 حدود $9/5 \mu\text{m}$ به دست آمد. ما در اصل ضخامت لایه را بر روی FTO لازم داریم به همین دلیل در هر دو مورد از یک نوع چسب و شرایط یکسان برای لایه‌نشانی استفاده شد لذا تقریباً ضخامت به دست آمده در اینجا با ضخامت لایه در سلول خورشیدی یکی است.

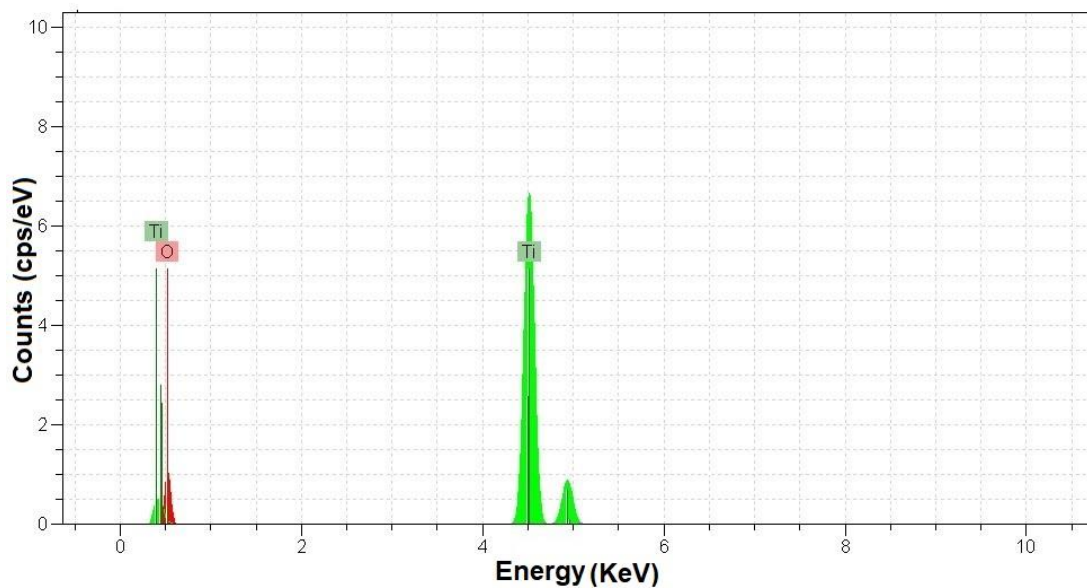


شکل ۴-۱۳: تصاویر SEM از سطح نمونه اکسید تیتانیوم



شکل ۴-۱۴: تصویر مقطع عرضی لایه نازک اکسید تیتانیوم بر روی شیشه

۴-۲-۱۰- آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسید تیتانیوم



شکل ۴-۱۵: آنالیز EDX نانوذرات اکسید تیتانیوم

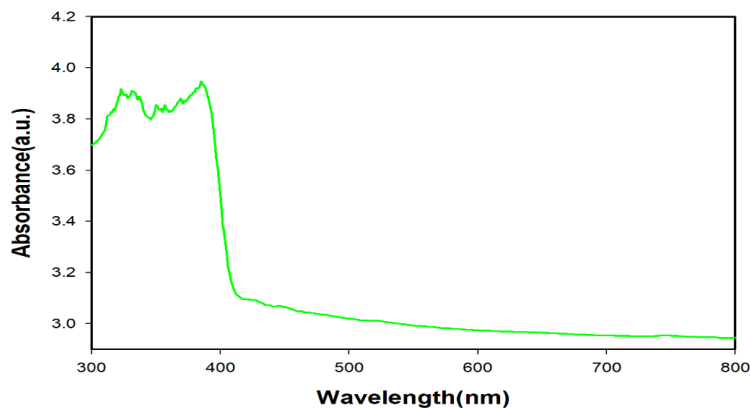
شکل ۴-۱۵ طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل پیدا است غیر از تیتانیوم و اکسیژن قله دیگری که نشان‌دهنده وجود آلایش در این نمونه باشد وجود ندارد. قله‌های بدست آمده برای Ti در ناحیه ۴/۵، ۴/۹۸ و ۴/۴۵ KeV و برای O در ناحیه ۰/۵۳ KeV تشکیل گردید. درصد جرمی و درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده نمونه مورد بررسی در جدول ۴-۳ نشان داده شده است.

جدول ۴-۳: درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه TiO_2 بدست آمده از آنالیز EDX

عناصر	درصد وزنی (wt%)	درصد اتمی (at%)
O	۳۳/۱۷	۵۹/۷۶
Ti	۶۶/۸۳	۴۰/۲۴

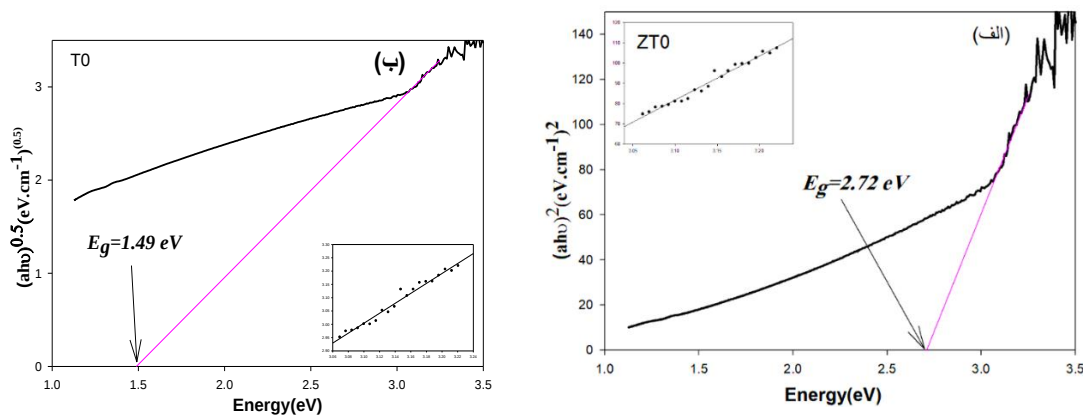
۴-۲-۱۱- مطالعه ویژگی های نوری لایه نازک نانوذرات TiO_2

شکل ۴-۱۶ منحنی جذب لایه TiO_2 با استفاده از دستگاه طیف نگار نوری را نشان می دهد . بر اساس این شکل طیف جذب با افزایش طول موج با نزدیک شدن به سمت طول موج نور مرئی روندی کاهشی داشته است و در ناحیه نور مرئی در پایین ترین مقدار خود ثابت مانده است.



شکل ۴-۱۶: طیف جذب نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه

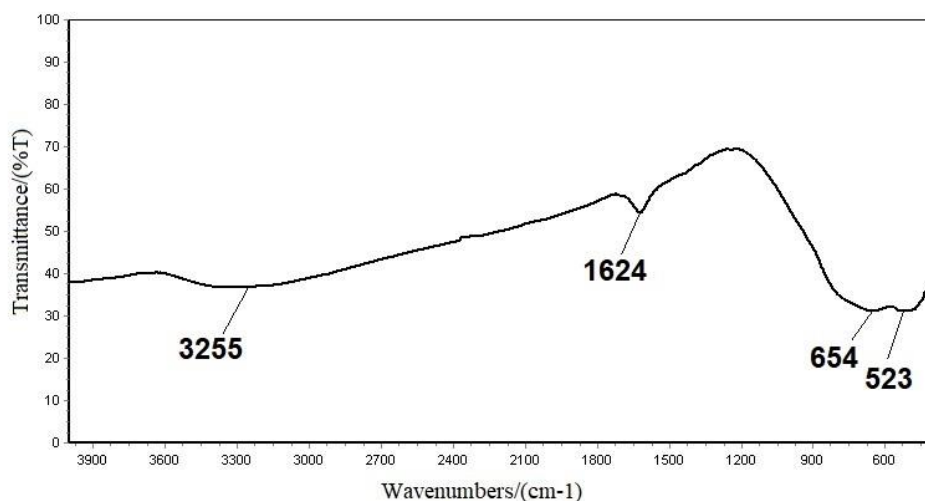
شکل ۴-۱۷ منحنی گاف نواری لایه نازک اکسید تیتانیوم را نشان می دهد. این منحنی با استفاده از داده های دستگاه طیف نگاری UV-Vis از نانو ذرات اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده بر روی شیشه رسم گردید. انرژی گاف نواری با استفاده از رابطه ۳-۱ مقدار 2.72 eV محاسبه شد. این انرژی برای اکسید تیتانیوم در فاز روتایل 3.0 eV گزارش شده است [۳۷].



شکل ۴-۱۷: میزان گاف نواری نمونه ZT0 (الف) گاف نواری مستقیم (ب) گاف نواری غیر مستقیم

۱۲-۲-۴- آنالیز طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز

شکل ۱۸-۴ منحنی FT-IR نمونه پودری اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. بر اساس شکل کمینه-هایی که در 523 cm^{-1} و 654 cm^{-1} مشاهده می‌شود به حالت‌های کششی Ti-O و Ti-O-Ti مربوط می‌شوند و یا ممکن است به علت ارتعاش حالت متقارن Ti-O-Ti اکسید تیتانیوم باشد. این گروه‌ها نقش مهمی در افزایش فعالیت کاتالیز نوری دارند. پیک 1624 cm^{-1} ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن اسید استیک جذب شده و گروه‌های عاملی کربوکسیلیک مربوط به Ti می‌باشد. باندهای جذب بالا در محدوده 3600 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی گروه OH مرتبط با اتم‌های تیتانیوم (Ti-OH) است [۸۱، ۸۰].

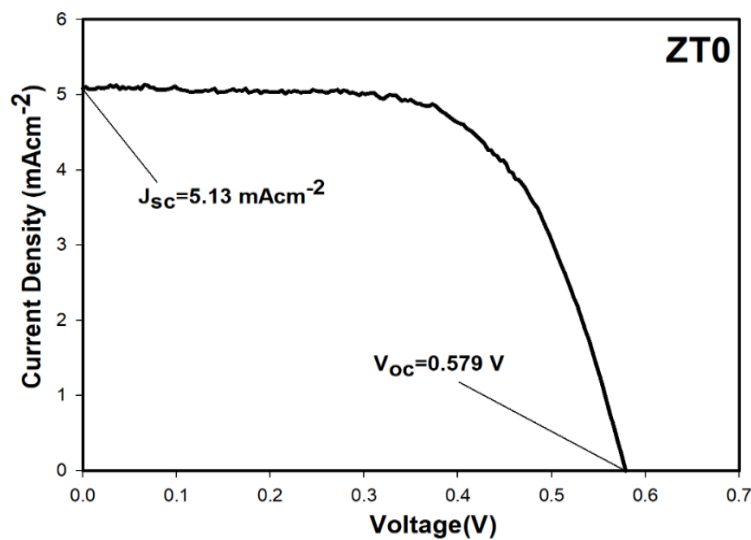


شکل ۱۸-۴: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) نمونه پودری اکسید تیتانیوم

۱۳-۲-۴- آنالیز I-V سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه ی اکسید تیتانیوم

در اوایل این بخش نحوه ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای مبتنی بر اکسید تیتانیوم توضیح داده شد سلول ساخته شده بلافاصله همان روز توسط دستگاه شیشه‌ساز خورشیدی مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. شکل ۱۹-۴ نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول ساخته شده را نشان می‌دهد. در جدول ۴-۴ محاسبات مربوط به بازده سلول (%، ضریب پرشدگی (ff)، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) و جریان اتصال

کوتاه (j_{sc}) آمده است.



شکل ۴-۱۹: منحنی چگالی جریان- ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر اکسید تیتانیوم

جدول ۴-۴: پارامترهای فتوولتاییک سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر TiO_2

V_{oc}	$J_{sc}(mAcm^{-2})$	ff	Eff(%)
۰/۵۷۹	۵/۱۳	۰/۶۳	۱/۸۷

۴-۳- آرایش اکسید تیتانیوم با Zn و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با آن

در این بخش ابتدا نحوه سنتز TiO_2 آرایش یافته با روی و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه بر پایه ای این نانوذرات توضیح داده می شود و سپس اثر آرایش روی بر ویژگی های فیزیکی و اپتیکی اکسید تیتانیوم و نیز مشخصه های فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار می گیرد.

۴-۳-۱- ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه ی اکسید تیتانیوم آرایش یافته با روی

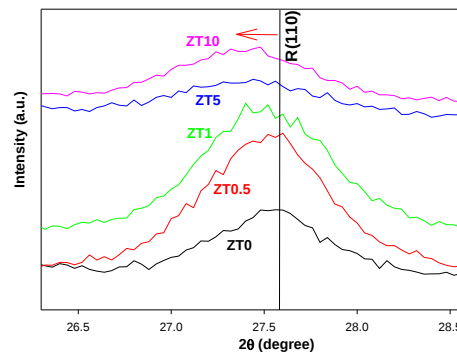
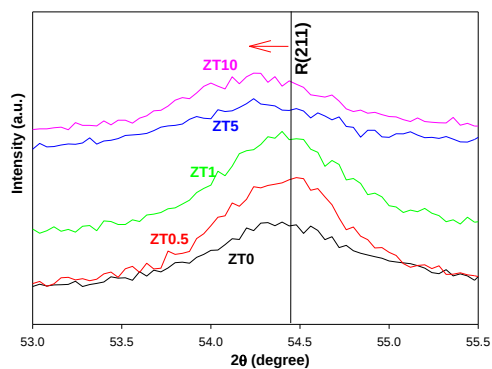
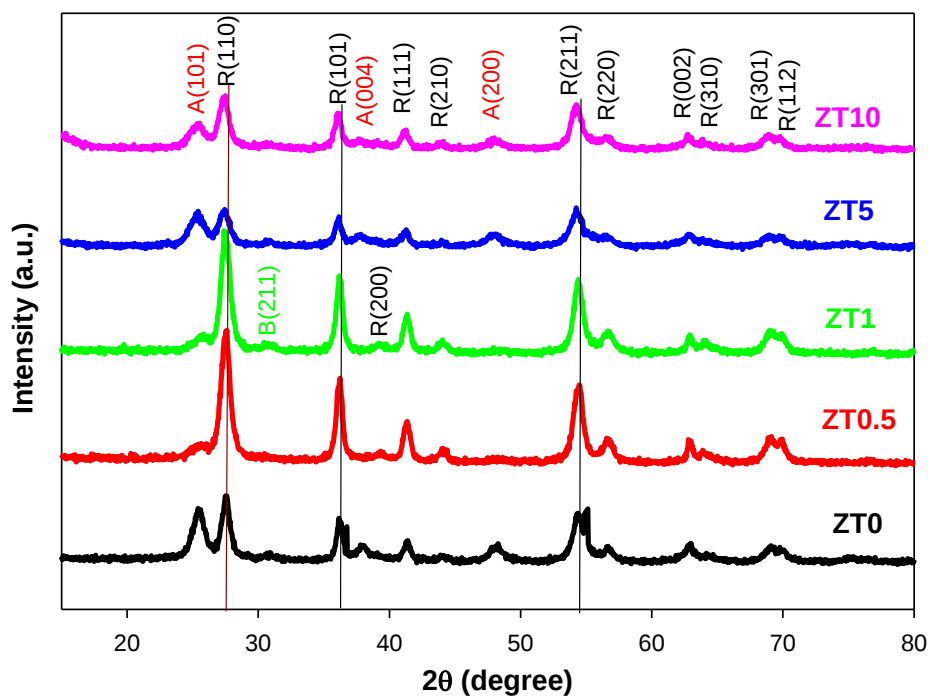
سنتز پودرهای $TiO_2:Zn$ دقیقاً مانند بخش ۴-۲-۱ و تحت شرایط آن انجام شد با این تفاوت که در اینجا (قبل از آنکه محلول شفاف به دست آمده را درون دستگاه اتوکلاو قرار دهیم) کلرید روی

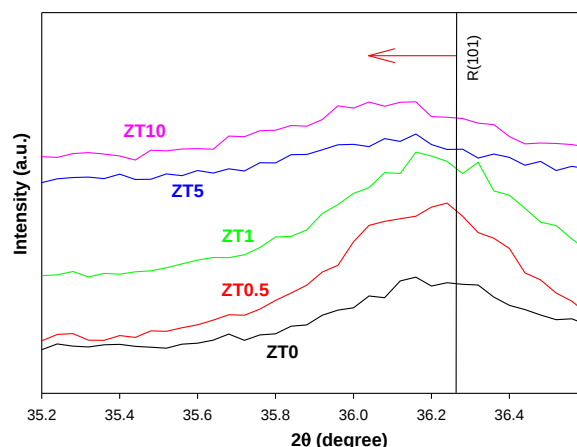
(ZnCl₂) با نسبت‌های اتمی (Zn/Ti) ۰/۵، ۱، ۵ و ۱۰ به محلول اضافه شد. شست‌وشو و خشک‌سازی نیز مانند بخش قبل انجام شد. نمونه‌های پودری حاصل شامل ۰/۵، ۱، ۵ و ۱۰ درصد اتمی TiO₂:Zn به ترتیب ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 نامگذاری شدند. در اینجا نمونه بدون آرایش که در بخش قبل مطالعه شد ZT0 نامگذاری می‌شود. سنتز خمیر و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای نیز همانند بخش ۲-۴ صورت گرفت.

۴-۳-۲- مطالعه ویژگی‌های ساختاری نانوذرات TiO₂:Zn

در بخش ۴-۲-۷ راجع به ویژگی‌های ساختاری TiO₂ (نمونه ZT0) بحث شد در این بخش می‌خواهیم راجع به ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 بررسی کوتاهی را انجام داده و در نهایت اطلاعات به دست آمده از آنها را با یکدیگر مقایسه نماییم. شکل ۴-۲۰ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ZT0، ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 را نسبت به هم نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود قله‌های الگوی پراش نمونه ZT0، برای فاز روتایل در زوایای ۲۷/۵، ۳۶، ۳۹/۲، ۴۱/۲، ۴۴/۱، ۵۴/۳، ۵۶/۶، ۶۲/۷، ۶۴، ۶۹ و ۶۹/۸ درجه به ترتیب نمایانگر صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۳۰۱) و (۱۱۲)، برای فاز آاناتاز در زوایای ۲۵/۳۷، ۳۷/۹۱ و ۴۸/۱۶ به ترتیب نمایانگر صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۰) و برای فاز بروکیت زاویه ۳۰/۸ که نمایانگر صفحه (۲۱۱) می‌باشد مشاهده شد. در نمونه ZT0.5 قله مربوط به فاز بروکیت مشاهده نشد. در نمونه ZT1 مانند ZT0 هر سه فاز اکسید تیتانیوم مشاهده شد. در نمونه ZT5 همان‌طور که ملاحظه می‌شود شدت قله‌های آاناتاز نسبت به نمونه‌های ZT0، ZT0.5 و ZT1 افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است ولی هنوز فاز غالب در این نمونه فاز روتایل می‌باشد. نمونه ZT10 نیز دارای قله‌های نمونه ZT0 می‌باشد با این تفاوت که شدت قله‌های فاز آاناتاز این نمونه نسبت به نمونه‌های ZT0.5 و ZT1 بیشتر ولی نسبت به نمونه ZT5 کمتر می‌باشد. به علت میزان کم آرایش در اکسید تیتانیوم هیچ قله‌ای که مربوط به Zn و یا ناخالصی‌های احتمالی مانند اکسید روی باشد یافت نشد [۶۰]. با توجه به شکل رشد بلور برای این نمونه‌ها در راستای صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) نسبت به بقیه صفحات بیشتر است

زیرا شدت این قله ها بیشتر است [۳۷]. همانطور که از شکل پیداست افزودن ناخالصی روی باعث ایجاد انتقال نسبت به نمونه بدون آلاینش شده است و با افزایش آلاینش زیاد شده است. لذا نمونه ZT10 بیشترین انتقال را نسبت به نمونه بدون آلاینش دارد.





شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های پودری اکسید تیتانیوم آلایش یافته با روی و بدون آلایش

مانند بخش ۴-۲-۷ اطلاعات مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس شامل θ ، b ، β ، $\sin\theta$ ، $\cos\theta$ و $\beta\cos\theta$ برای همه نمونه ها محاسبه شد و سپس با استفاده از این داده ها با رسم نمودار $\beta\cos\theta$ برحسب $\sin\theta$ و نیز با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۳-۶) [۸۲] اندازه متوسط بلورک ها، کرنش در شبکه بلوری و چگالی در رفتگی محاسبه شدند همچنین از رابطه شرر (رابطه ۳-۵) اندازه بلورک در راستای ترجیحی (۱۱۰) و چگالی در رفتگی محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۴-۵ ذکر شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش ناخالصی روی تا میزان ۵ درصد اتمی اندازه بلورک کاهش یافته است. علت کاهش اندازه بلورک ها با افزایش ناخالصی روی می تواند به دلیل جایگزینی یون های Zn ساختار بلوری TiO_2 باشد و این ممکن است به دلیل این واقعیت باشد که یون های Zn^{2+} دارای شعاع یونی کوچکتری نسبت به یون های Ti^{4+} باشند [۸۳]. همچنین مقادیر اندازه متوسط بلورک بدست آمده با روابط ویلیامسون هال و شرر برای نمونه های آلایش یافته تقریباً یکسان می باشند که می تواند نشانگر کوچک بودن کرنش شبکه بلوری باشد.

جدول ۴-۵: نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه‌های با درصد ناخالصی مختلف پودر $\text{TiO}_2\text{:Zn}$

نمونه	اندازه بلورک (ویلیامسون هال) (nm)	کرنش (ویلیامسون هال) $\times 10^{-3}$	چگالی دررفتگی (ویلیامسون هال) $(\text{nm}^{-2}) \times 10^{-3}$	اندازه بلورک در راستای ترجیحی (۱۱۰) (شرر) (nm)	چگالی دررفتگی (شرر) $(\text{nm}^{-2}) \times 10^{-3}$
ZT0	۱۹/۸۱	۳/۹	۲/۶	۱۳/۱	۵/۸
ZT0.5	۱۳/۲	۱/۰۵	۵/۷۴	۱۱/۰۳	۸/۲
ZT1	۱۱/۴۶	۱/۶۵	۷/۶۱	۱۰/۵۴	۹
ZT5	۹/۹	۱/۸۵	۱۰/۲	۹/۱	۱۲
ZT10	۱۱/۲	۰/۴	۸	۹/۴۲	۱۱

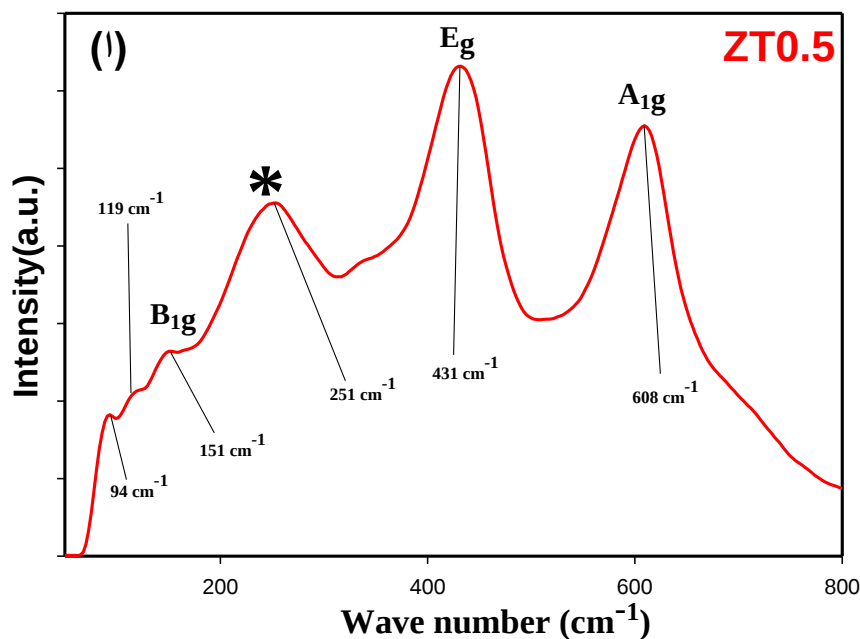
۳-۳-۴- طیف نگاری رامان نانو ذرات $\text{TiO}_2\text{:Zn}$

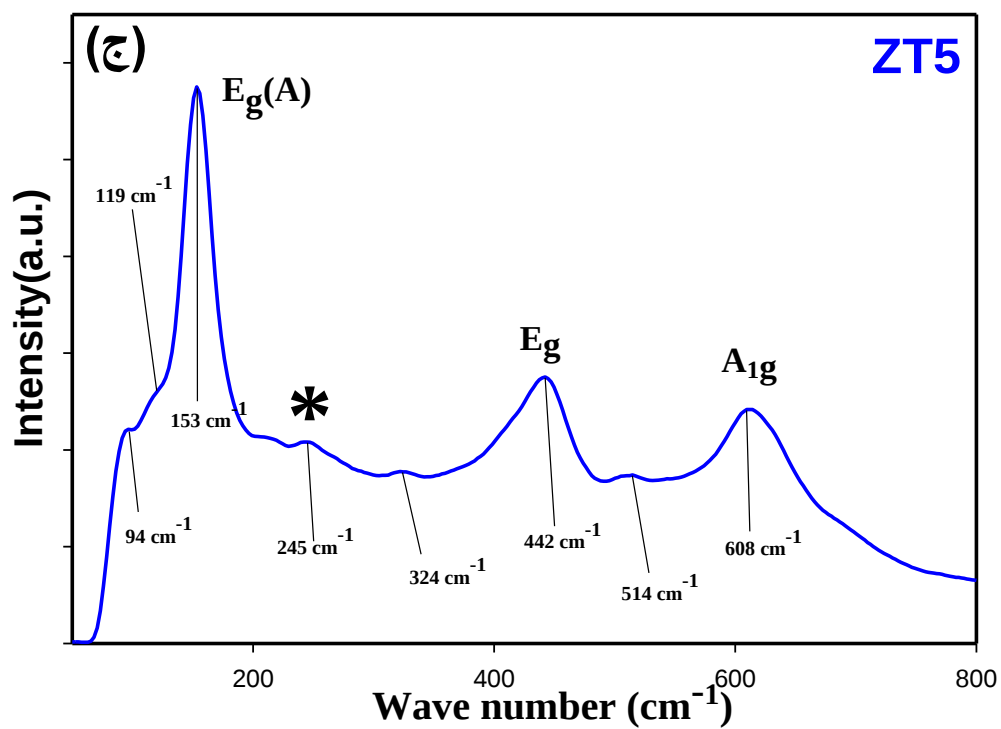
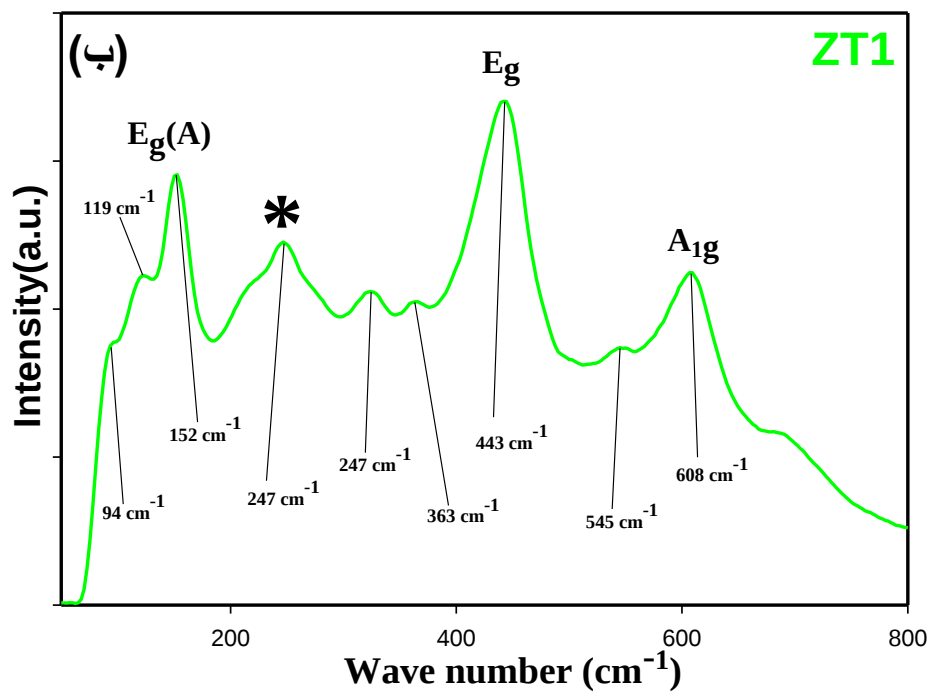
در بخش ۴-۲-۸ راجع به طیف رامان اکسید تیتانیوم (نمونه ZT0) صحبت شد در این بخش راجع به طیف رامان نمونه‌های ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 بحث کرده (همه نمونه‌ها به صورت لایه‌نازک روی شیشه با دمای پخت ۱۲۰ درجه می‌باشند) و در نهایت مقایسه کوتاهی بین آن‌ها انجام خواهد شد.

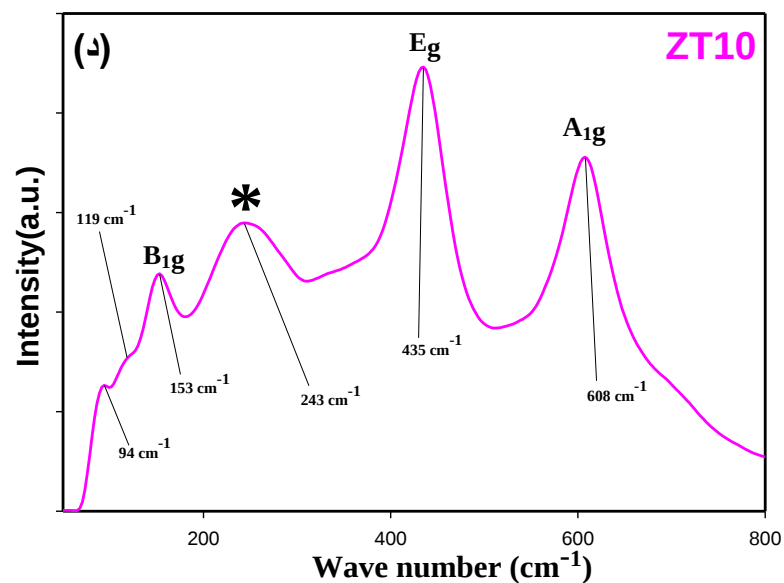
شکل ۴-۲۱ (الف) طیف رامان نمونه ZT0.5 را نشان می‌دهد. مانند نمونه ZT0 در این نمونه نیز چهار مد فعال رامان برای فاز روتایل مشاهده شد که به ترتیب این مدها A_{1g} ، E_g ، SOP و B_{1g} در محل‌های ۶۰۸، ۴۳۱، ۲۵۱ و 151 cm^{-1} قرار گرفته‌اند. این قله‌ها در تطابق با فاز روتایل TiO_2 هستند و در نتیجه با آنالیز XRD همخوانی دارد. شکل‌های ۴-۲۱ (ب)، (ج) و (د) به ترتیب طیف‌های رامان نمونه‌های ZT1، ZT5 و ZT10 را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌کنید مدهای فعال رامان

برای فاز روتایل در این نمونه‌ها نیز به وضوح دیده می‌شود برای نمونه ZT1 این مدها در محل $(A_{1g})608$ ، $(E_g)443$ ، $(SOP)247$ و $(B_{1g})152$ برای نمونه ZT5 در $(A_{1g})608$ ، $(E_g)442$ ، $(SOP)245$ و 153 و (B_{1g}) و همچنین برای نمونه ZT10 در $(A_{1g})608$ ، $(E_g)435$ ، $(SOP)243$ و $(B_{1g})153$ مشاهده شد.

افزایش شدت قله مد فعال B_{1g} در نمونه‌ها نسبت به مدهای فعال دیگر نشان‌دهنده اینست که ساختار آن ماده به سمت فاز آاناتاز اکسید تیتانیوم رفته است زیرا یکی از مدهای فعال فاز آاناتاز اکسید تیتانیوم (E_g) در محدوده مد فعال B_{1g} فاز روتایل اکسید تیتانیوم می‌باشد. مطابق شکل‌های ۴-۲۱ (ب) و (ج) در نمونه ZT1 و همچنین نمونه ZT5 افزایش قله مد فعال B_{1g} به وضوح مشاهده می‌شود و لذا این قله همان مد فعال E_g فاز آاناتاز اکسید تیتانیوم می‌باشد [۸۴] که این گفته با آنالیز XRD نمونه‌ها مطابق بخش ۴-۳-۲ کاملاً همخوانی دارد و آنالیز پراش پرتو ایکس این گفته را تایید می‌کند. علاوه بر این، هیچ گونه قله رامان ناشی از Zn در طیف رامان نمونه‌های آرایش‌یافته وجود ندارد. عدم وجود مد ارتعاشی Zn در طیف رامان نشان می‌دهد که آرایش Zn ممکن است سایت‌های جایگزین در شبکه میزبان TiO_2 را اشغال کرده باشد [۸۳].

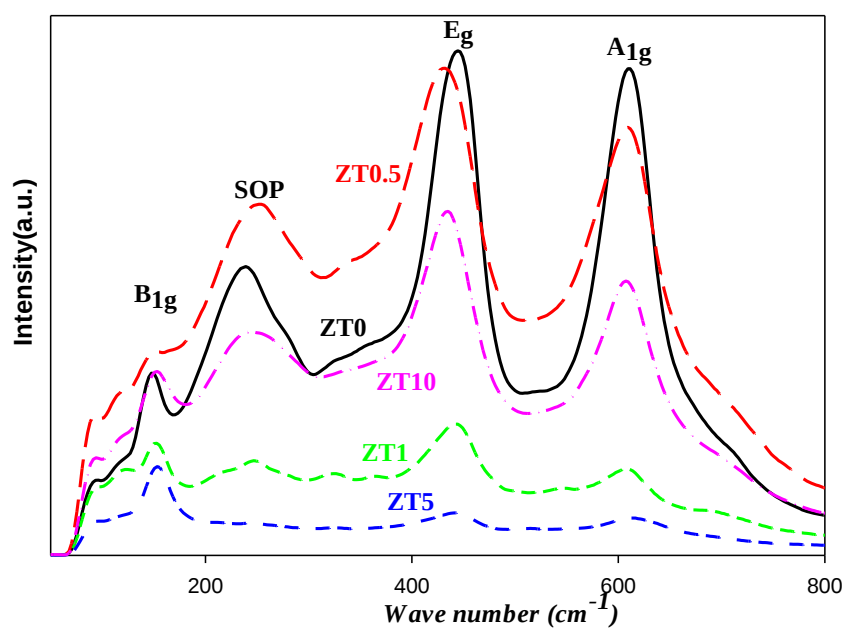


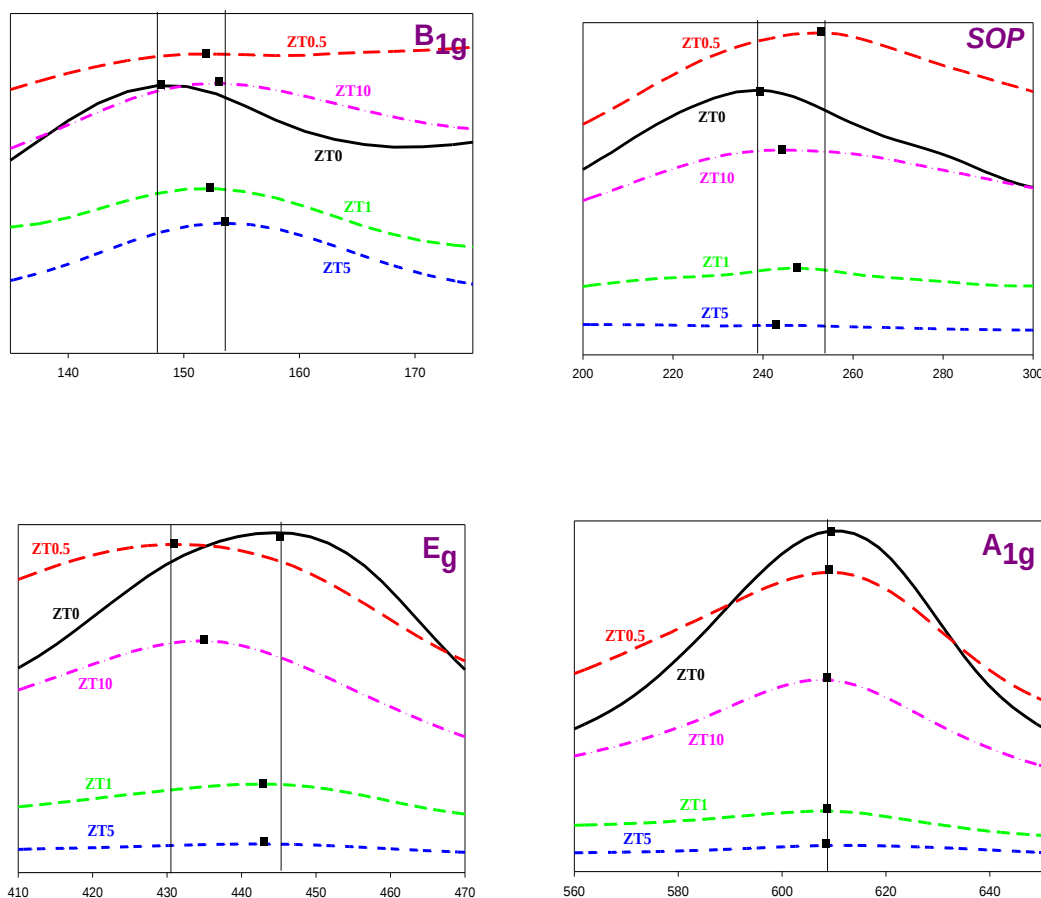




شکل ۴-۲: طیف های رامان نمونه (ا) ZT0.5، (ب) ZT1، (ج) ZT5 و (د) ZT10

شکل ۴-۲ طیف رامان تمامی نمونه ها را نسبت به هم نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود آرایش روی در مدهای B_{1g} و SOP باعث ایجاد انتقال آبی و در مد E_g باعث ایجاد انتقال قرمز شده است ولی در مد A_{1g} هیچ انتقالی مشاهده نشد. شدت قله ها نیز با افزودن ناخالصی کاهش یافته است.



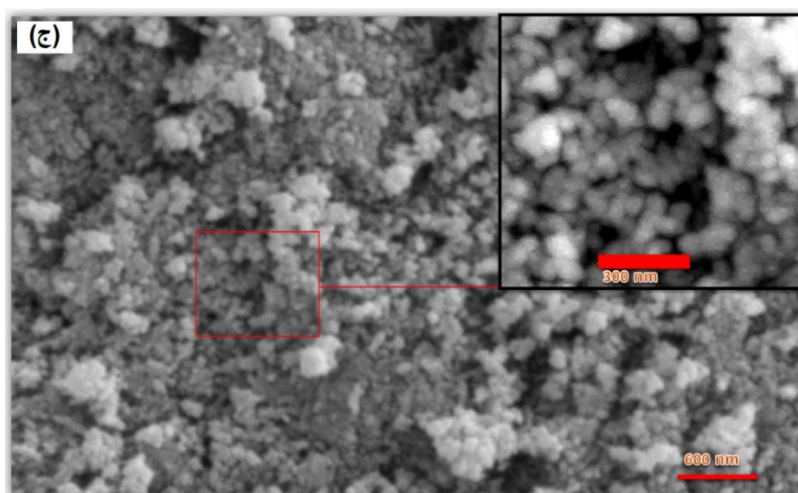
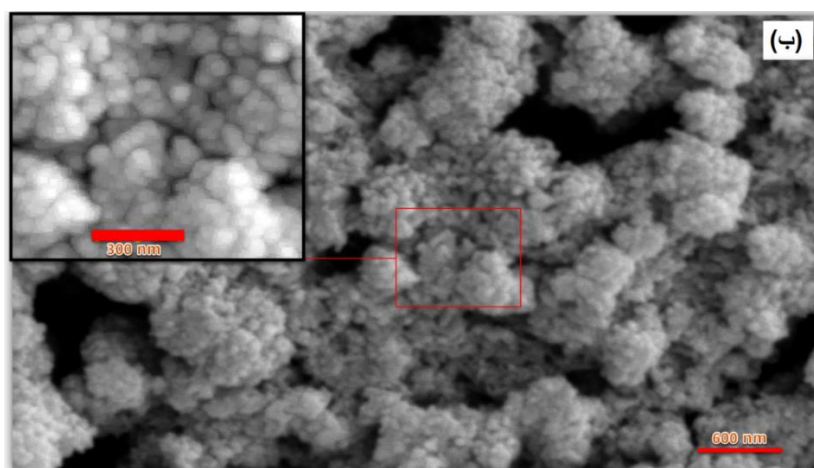
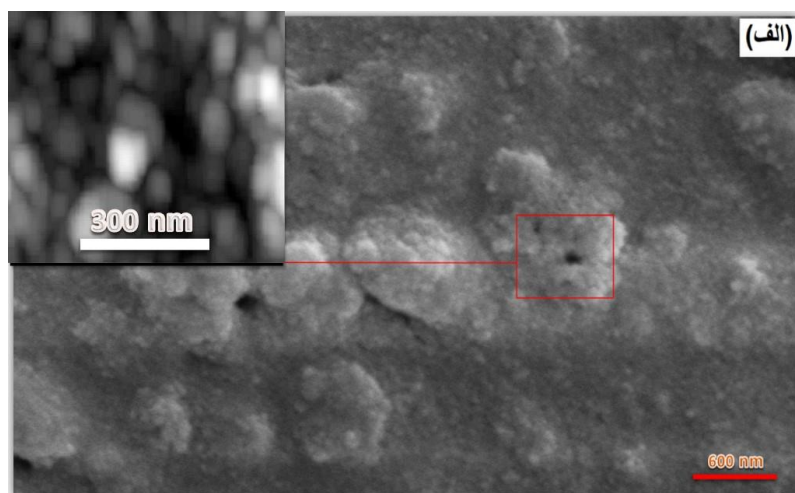


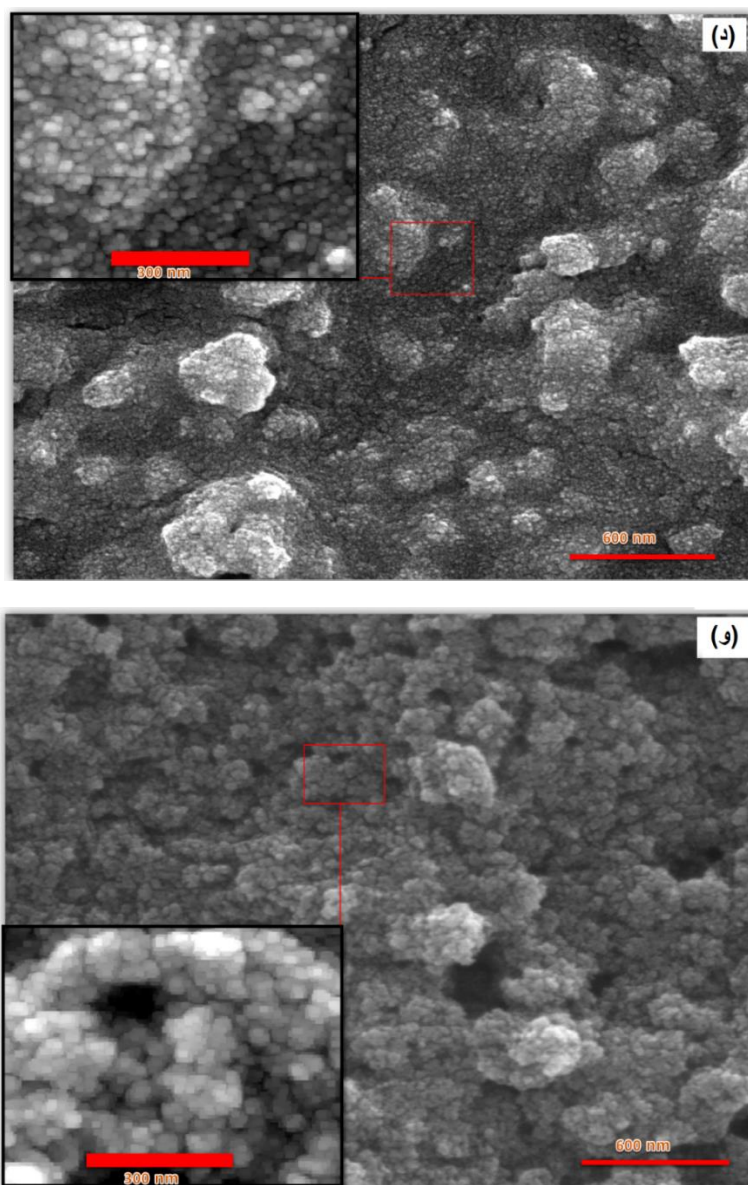
شکل ۴-۲۲: انتقال قرمز و آبی در طیف رامان اکسید تیتانیوم آرایش یافته و بدون آرایش

۴-۳-۴- مطالعه ی ریخت شناسی سطح نانوذرات $\text{TiO}_2\text{:Zn}$

تصاویر SEM ثبت شده برای پنج نمونه ZT0 ، ZT0.5 ، ZT1 ، ZT5 و ZT10 در دو مقیاس مختلف در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است. در این شکل قسمت (الف) برای نمونه ZT0 ، (ب) برای نمونه ZT0.5 ، (ج) برای نمونه ZT1 ، (د) برای نمونه ZT5 و قسمت (و) برای نمونه ZT10 می باشد. این تصاویر بیانگر تشکیل نانوذرات اکسید تیتانیوم به شکل کره های تقریباً یکنواخت اما در اندازه های متفاوت می باشند. باتجزیه و بخار شدن اتیلن گلیکول و آب موجود در خمیر TiO_2 پس از بازپخت لایه نازک خلل و فرج زیادی در سطح نمونه ایجاد شده که این خلل و فرج می تواند جایگاه ها یا تله های مناسبی برای مولکول رنگ باشد. کوچکتر شدن اندازه دانه ها با افزایش ناخالصی به وضوح در شکل دیده می شود زیرا با افزایش آرایش روی هسته های پایدار بیشتری در مرحله اولیه جوانه زنی پایدار باقی می ماند و

بنابراین نانوکره‌های کوچکتری شکل می‌گیرند که مطابق با کارهای گزارش شده دیگران می‌باشد [۶۰]. متوسط اندازه دانه نانو ذرات برای همه نمونه‌ها در جدول ۴-۶ با استفاده از نرم‌افزار digimizer محاسبه شد. همانطور که ملاحظه می‌کنید با افزایش آرایش روی اندازه دانه کوچکتر شده است.



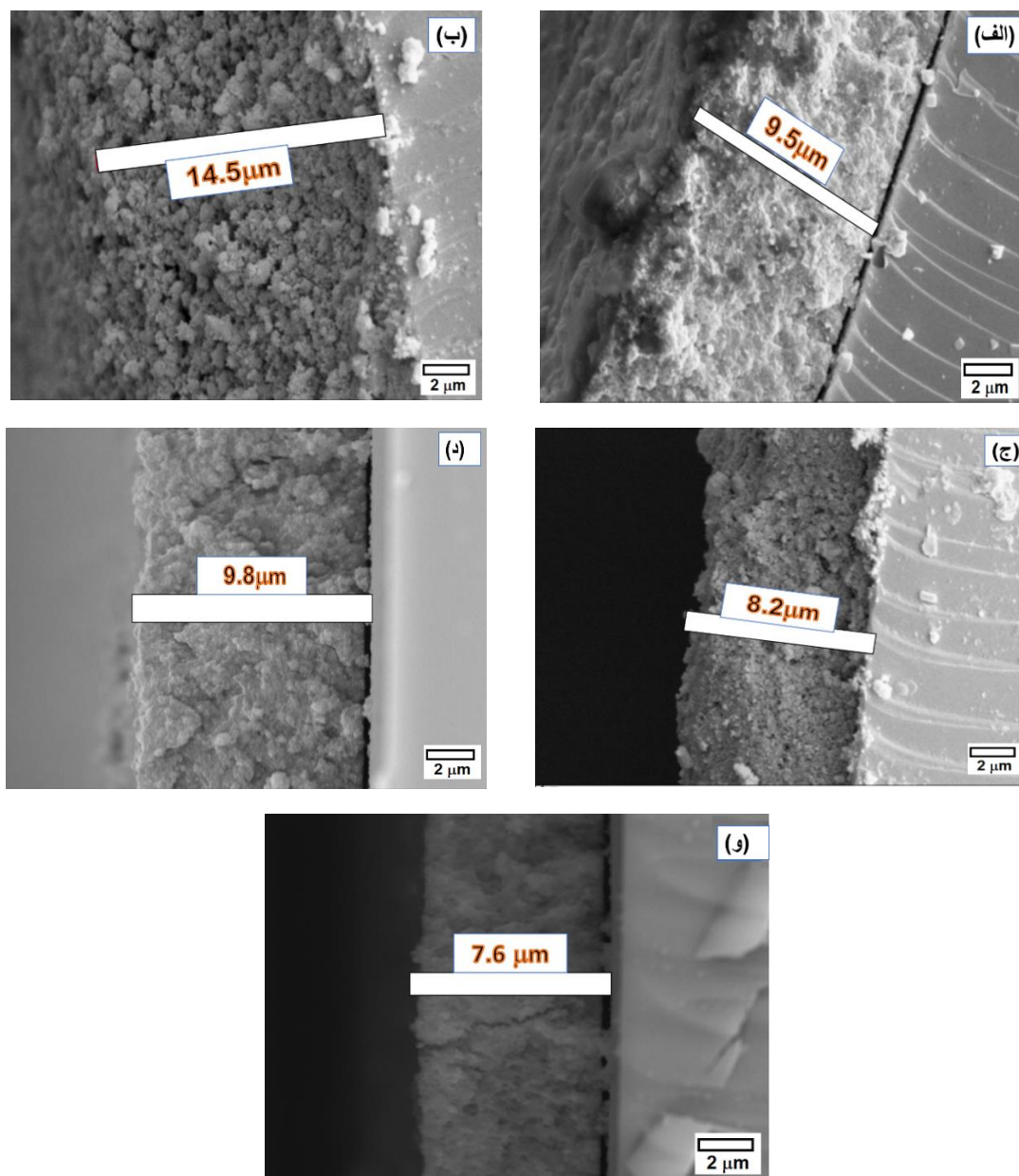


شکل ۴-۲۳: تصاویر سطح لایه های اکسید تیتانیوم آلوده شده با روی (الف) ZT0 (ب) ZT0.5 (ج) ZT1 (د) ZT5 (و) ZT10

جدول ۴-۶: میانگین اندازه دانه ها استخراج شده از تصاویر SEM برای آلیش های مختلف روی در TiO_2

نمونه	ZT0	ZT0.5	ZT1	ZT5	ZT10
میانگین اندازه دانه (nm)	۷۸	۶۷/۵	۶۳	۲۳/۵	۲۰/۲

شکل ۴-۲۴ تصویر مقطع عرضی نمونه‌های مختلف اکسید تیتانیوم آلاینده شده با Zn و بدون آلاینده، لایه‌نشانی شده بر روی شیشه را نشان می‌دهد. جدول ۴-۷ ضخامت لایه‌های نازک نمونه‌های ZT0، ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 را نشان می‌دهد. در اینجا نیز از یک نوع چسب و شرایط یکسان برای لایه‌نشانی اکسید تیتانیوم بر روی FTO انجام شد.



شکل ۴-۲۴: تصاویر مقطع عرضی نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{:Zn}$: (الف) ZT0، (ب) ZT0.5، (ج) ZT1، (د) ZT5 و (و) ZT10

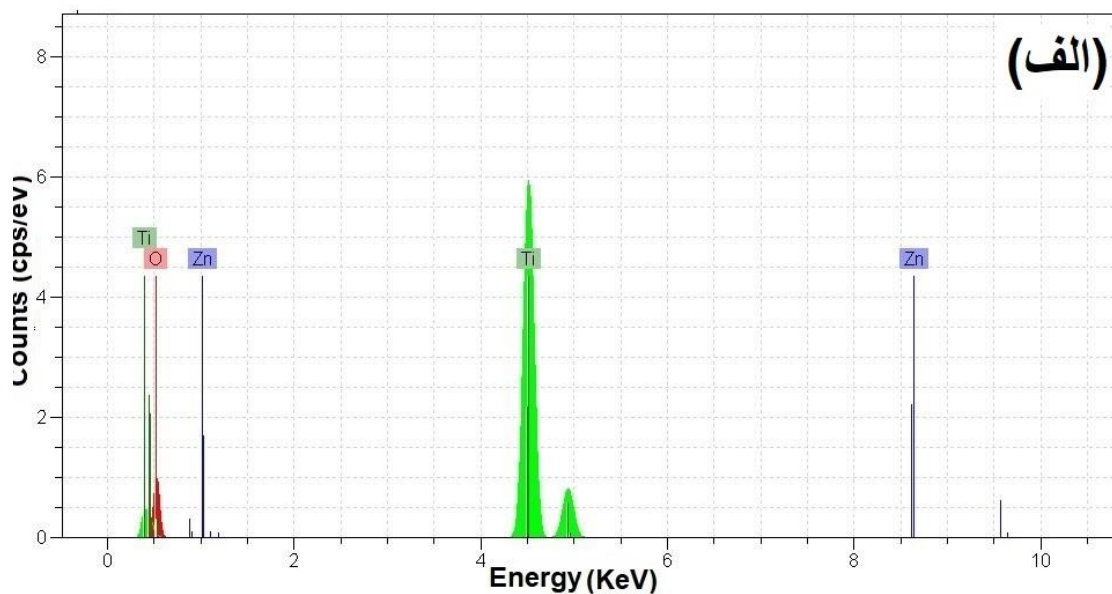
ZT10

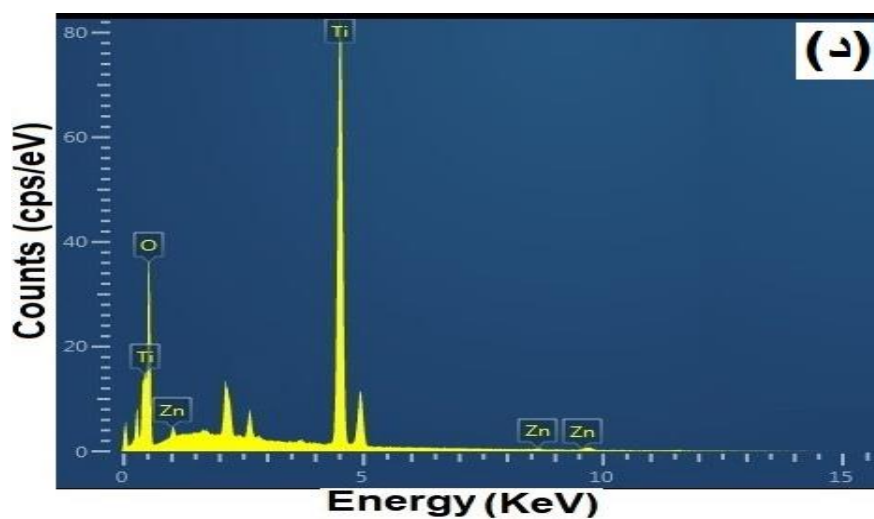
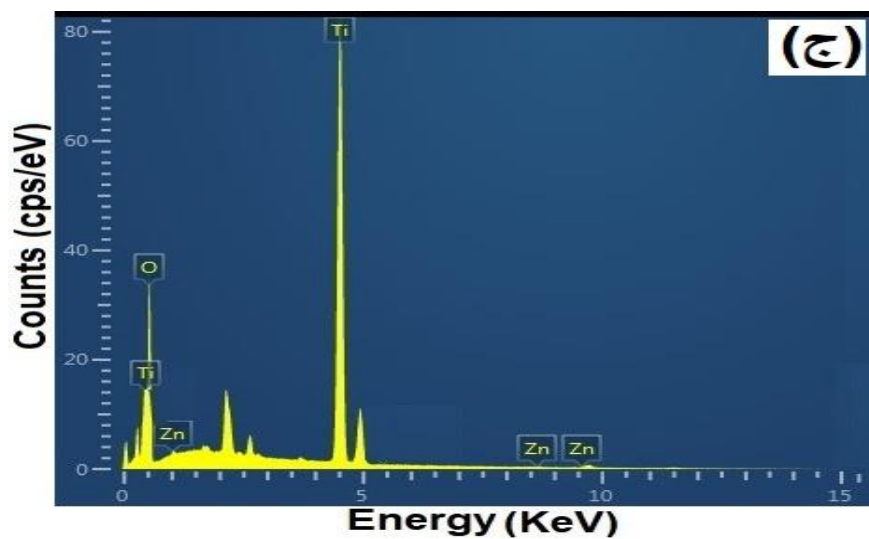
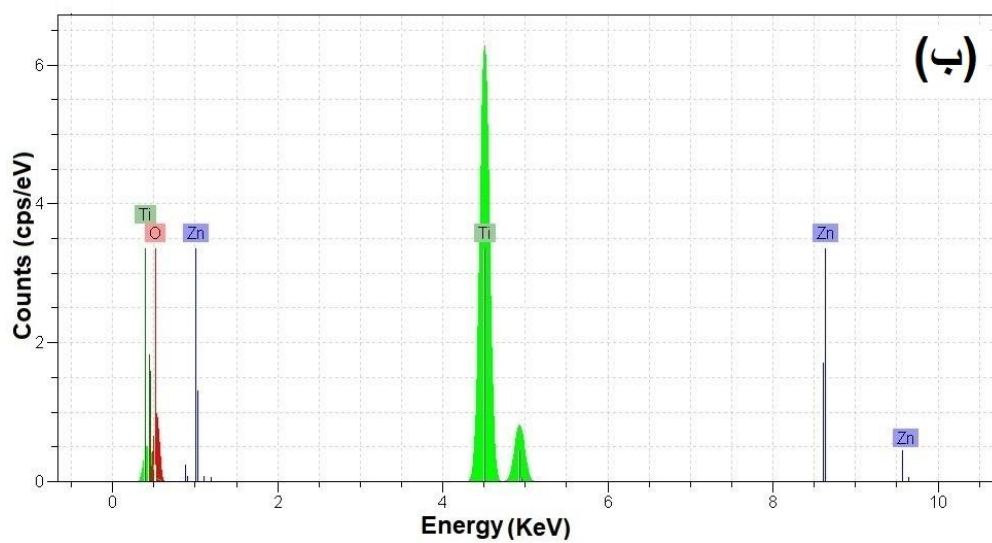
جدول ۴-۷: ضخامت لایه نازک نمونه های $\text{TiO}_2\text{:Zn}$

نمونه	ZT0	ZT0.5	ZT1	ZT5	ZT10
ضخامت لایه (μm)	۹/۵	۱۴/۵	۸/۲	۹/۸	۷/۶

۴-۳-۵- آنالیز تفکیک انرژی پرتو X نانوذرات $\text{TiO}_2\text{:Zn}$

شکل ۴-۲۵ (الف) طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس برای نمونه ZT0.5 را نشان می‌دهد. قله‌های عناصر Ti ، O و Zn در این نمودار مشاهده می‌شود. وجود قله Zn حضور این ناخالصی را در نمونه ZT0.5 تایید می‌کند. طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس برای نمونه ZT1، ZT5 و ZT10 نیز به ترتیب در شکل‌های ۴-۲۵ (ب)، (ج) و (د) نشان داده شده است. درصد جرمی و درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده نمونه های $\text{TiO}_2\text{:Zn}$ در جدول ۴-۸ نشان داده شده است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که آرایش روی در نمونه‌های ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 به ترتیب ۰/۱، ۰/۲۳، ۰/۴۶ و ۱/۳۷ درصد اتمی وارد شده است.





شکل ۴-۲۵: طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه های (الف) ZT0.5 (ب) ZT1 (ج) ZT5 و (د)

ZT10

جدول ۴-۸: درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه های ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 بدست آمده از آنالیز EDX

نمونه	عنصر	درصد وزنی (wt%)	درصد اتمی (at%)
ZT0.5	O	۳۵/۴۷	۶۲/۱۹
	Ti	۶۴/۴۴	۳۷/۷۷
	Zn	۰/۰۹	۰/۰۴
ZT1	O	۳۴/۶۴	۶۱/۳۴
	Ti	۶۵/۱۷	۳۸/۵۷
	Zn	۰/۱۹	۰/۰۹
ZT5	O	۳۳/۹۴	۶۰/۶۴
	Ti	۶۵/۶۱	۳۹/۱۵
	Zn	۰/۴۲	۰/۱۸
ZT10	O	۳۳/۷۴	۶۰/۳۱
	Ti	۶۳/۵۱	۳۷/۹۱
	Zn	۱/۲۰	۰/۵۲

۴-۳-۶- مطالعه ویژگی های نوری لایه نازک نانوذرات $\text{TiO}_2\text{:Zn}$

منحنی گاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم نانو ذرات $\text{TiO}_2\text{:Zn}$ به ترتیب در شکل های ۴-۲۶ و

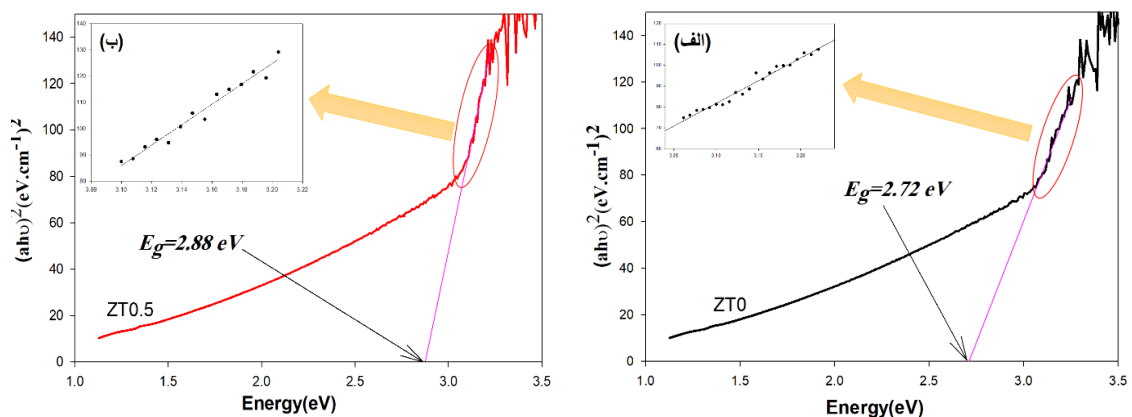
۴-۲۷ نشان داده شده است. این منحنی ها با استفاده از داده های دستگاه طیف نگاری UV-Vis از لایه

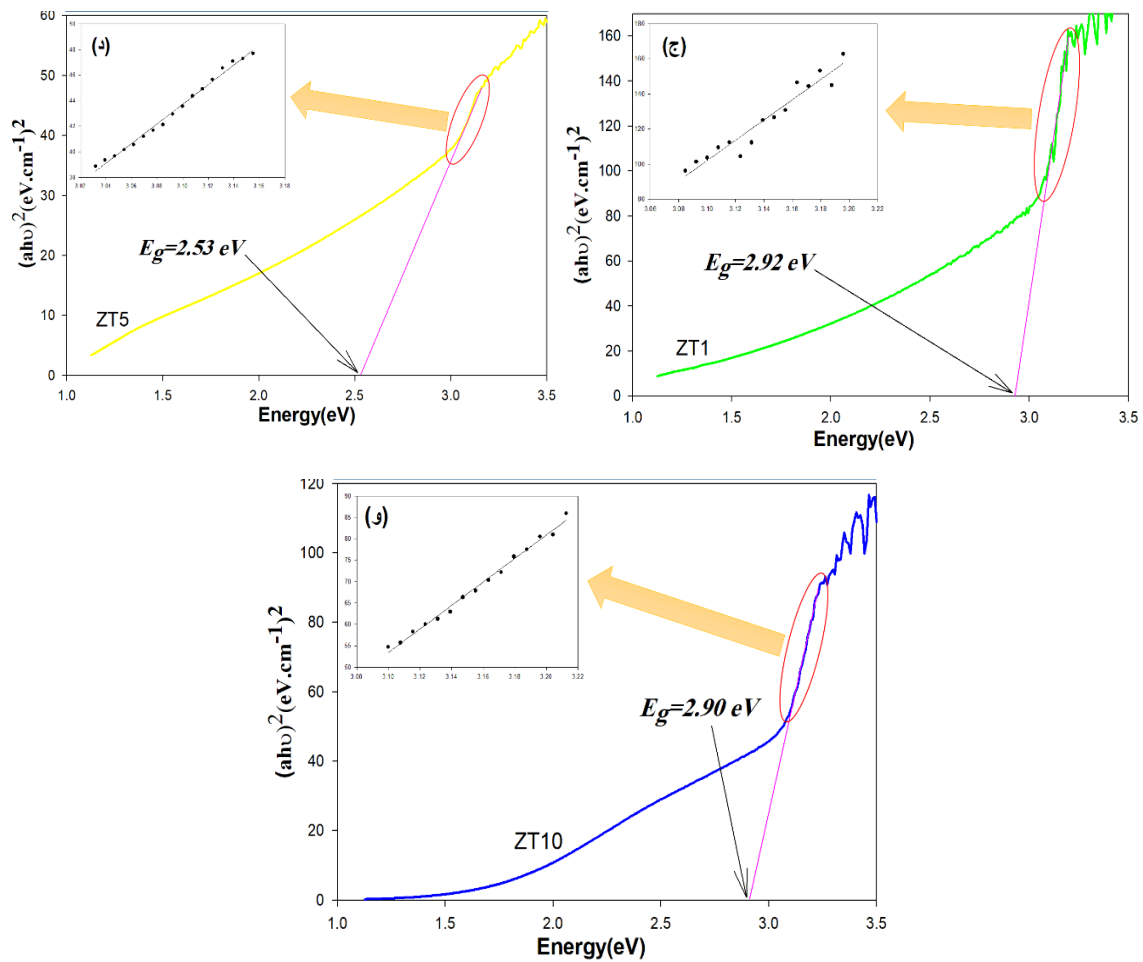
نازک نانوذرات $\text{TiO}_2\text{:Zn}$ که به روش دکتر بلید (با دمای پخت 120°C) بر روی شیشه لایه نشانی شده

بدست آمده است.

یکارچگی ناخالصی‌های Zn موجب افزایش سطح انرژی الکترون در ناحیه گاف نواری نیمه‌هادی می‌شود، به طوری که الکترون‌ها به راحتی به نوار هدایت منتقل می‌شوند و موجب می‌شود سطح فرمی نسبت به نوار هدایت تغییر کند. حرکت الکترون‌ها در مسیر گاف نواری به نوار هدایت، در نوار ظرفیت یک حفره (h^+) ایجاد می‌کند. حفره آزاد می‌تواند رادیکال‌های هیدروکسیل تولید کند در حالی که الکترون‌های آزاد می‌توانند منجر به تشکیل رادیکال‌های سوپراکسید شوند. همچنین مطالعات دیگر گزارش داده‌اند که با افزایش انرژی گاف نواری اندازه نانوذرات کوچک شده‌اند [۸۳].

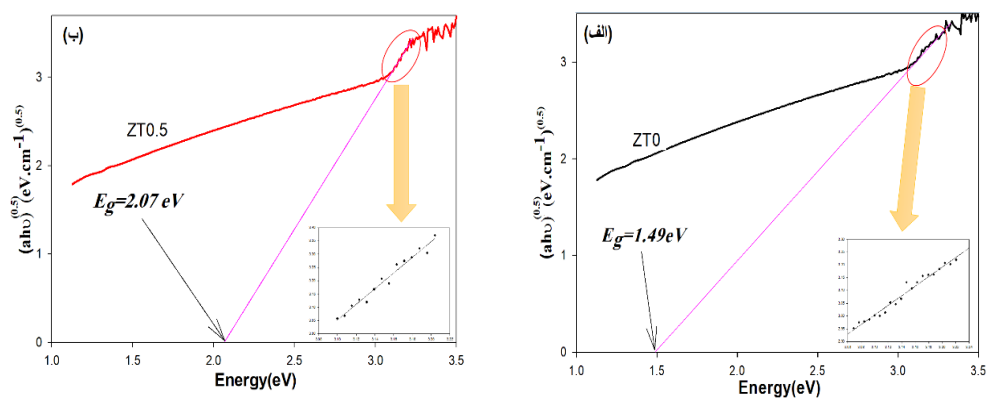
جدول ۴-۹ گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم اکسید تیتانیوم آلاینش یافته و بدون آلاینش را نشان می‌دهد. با این حال ما گاف نواری اکسید تیتانیوم را مستقیم در نظر می‌گیریم زیرا این مقادیر به گاف نواری اکسید تیتانیوم حجمی بسیار نزدیک می‌باشد [85]. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش آلاینش روی تا میزان ۰/۲۳ درصد اتمی (Zn/Ti) (منظور همان نمونه ZT1 می‌باشد) گاف نواری چه مستقیم و چه غیر مستقیم افزایش یافته است و با رسیدن میزان آلاینش به نیم درصد اتمی (نمونه ZT5) گاف نواری به میزان چشمگیری کاهش یافته است که این امر نشان‌دهنده کاهش قابل توجه بازترکیب الکترون-حفره می‌باشد که نشان از افزایش بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای دارد [۸۶].

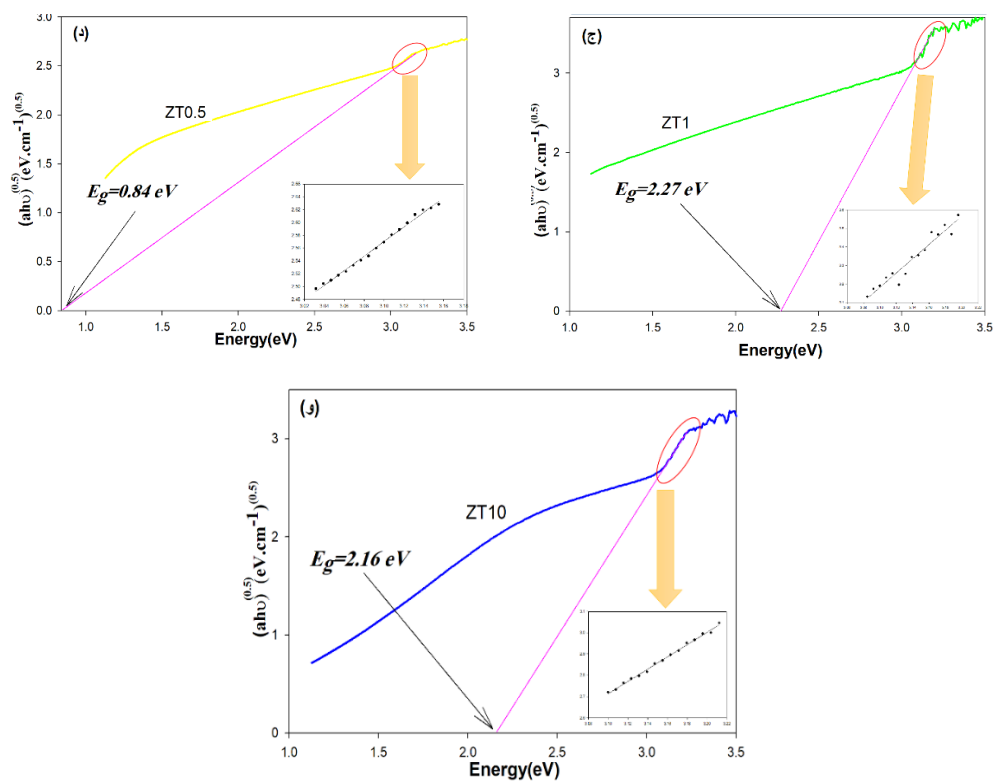




شکل ۴-۲۶: میزان گاف انرژی مستقیم نمونه های $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ (الف) ZT0 (ب) ZT0.5 (ج) ZT1 (د) ZT5

(و) ZT10





شکل ۴-۲۷: میزان گاف انرژی غیرمستقیم نمونه های $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ (الف) ZT0 (ب) ZT0.5 (ج) ZT1 (د) ZT5 (و) ZT10

جدول ۴-۹: گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه های $\text{TiO}_2:\text{Zn}$

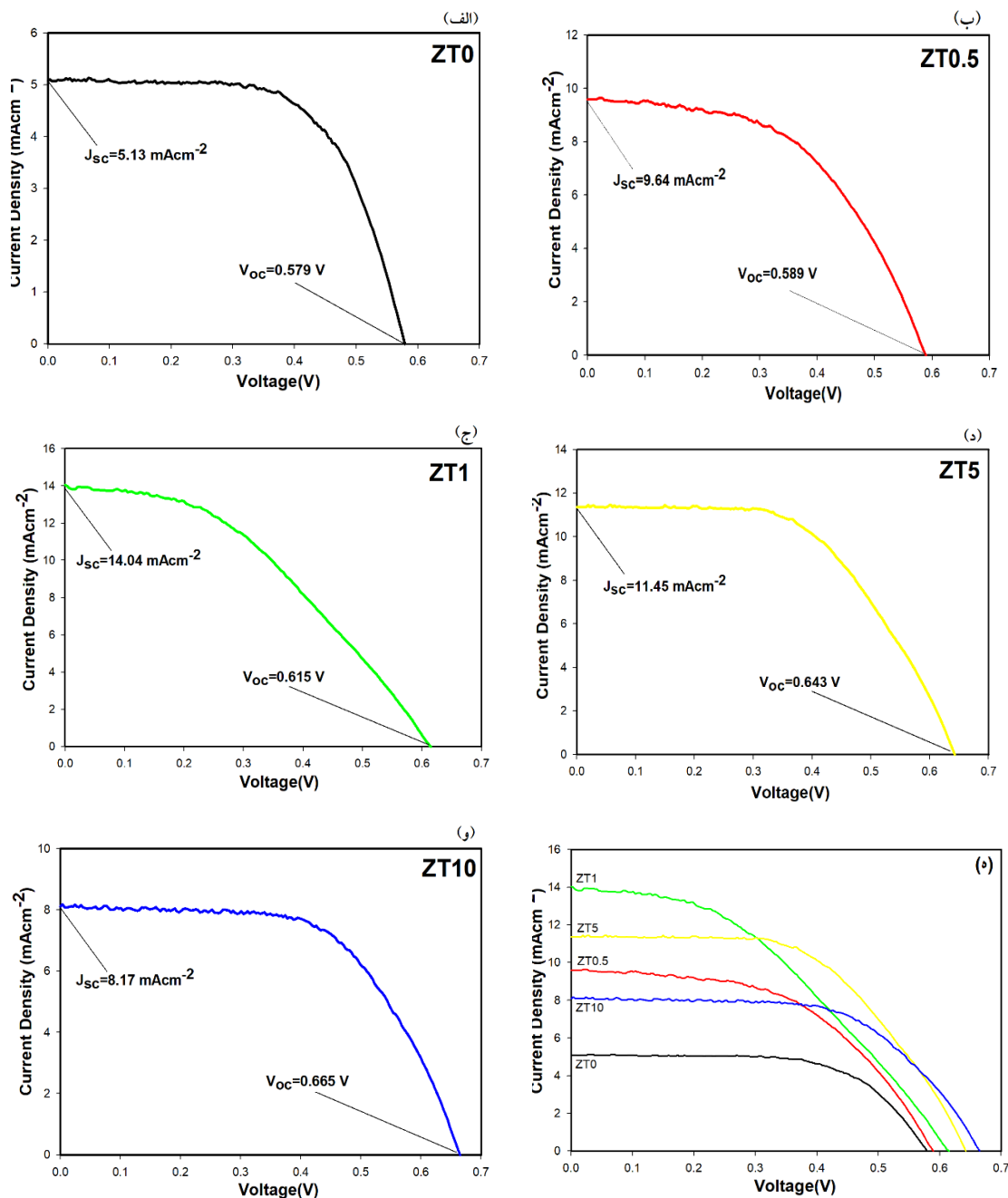
نمونه	گاف انرژی (eV)	
	مستقیم	غیر مستقیم
ZT0	۲/۷۲	۱/۴۹
ZT0.5	۲/۸۸	۲/۰۷
ZT1	۲/۹۲	۲/۲۷
ZT5	۲/۵۳	۰/۸۴
ZT10	۲/۹۰	۲/۱۶

۷-۳-۴- مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه ی $\text{TiO}_2:\text{Zn}$

سلول ها پس از ساخت بلافاصله همان روز با دستگاه شبیه ساز نور خورشید تحت مشخصه یابی قرار

گرفتند. شکل ۴-۲۸ نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای نمونه های ZT0 ، ZT0.5 ، ZT1 ، ZT5 و ZT10 را

نشان می دهد.



شکل ۴-۲۸: نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای (الف) ZT0 (ب) ZT0.5 (ج) ZT1 (د) ZT5 (و) ZT10

همه نمونه ها

جدول ۴-۱۰ نیز مشخصه‌های فتوولتایی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده با فوتوآند مبتنی بر $\text{TiO}_2:\text{Zn}$ را نشان می‌دهد. داده‌های مربوط به بازده سلول نشان از این دارد که نه تنها افزودن ناخالصی Zn بازده سلول را افزایش داده است بلکه با افزایش آلایش تا تا نیم درصد اتمی بازده روندی افزایشی داشته است و با بیشتر شدن میزان ناخالص روی از این مقدار بازده کاهش یافته است. بیشترین بازده سلول مربوط به نمونه ZT5 می‌باشد. ضریب پرشدگی نیز برای نمونه‌ها با افزایش ناخالصی Zn ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است و لذا بیشترین ضریب پرشدگی مربوط به نمونه ZT10 و کمترین آن برای نمونه ZT1 می‌باشد. افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدارباز برای نمونه ZT1 می‌تواند به علت بیشتر بودن ضخامت لایه اکسید تیتانیوم این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر باشد کاهش بازده نیز ممکن است به خاطر افزایش میزان بازترکیب الکترون-حفره در این نمونه باشد. نتایج این آنالیز مطابق کارهای انجام شده توسط دیگران می‌باشد [۶۰].

جدول ۴-۱۰: پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر $\text{TiO}_2:\text{Zn}$

نمونه	V_{oc}	$J_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$	ff	Eff(%)
ZT0	۰/۵۷۹	۵/۱۳	۰/۶۳	۱/۸۷
ZT0.5	۰/۵۸۹	۹/۶۴	۰/۵۱۳	۲/۹۱
ZT1	۰/۶۱۵	۱۴/۰۴	۰/۴۰۳	۳/۴۹
ZT5	۰/۶۴۳	۱۱/۴۷	۰/۵۵۵	۴/۰۹
ZT10	۰/۶۶۵	۸/۱۷	۰/۵۹۷	۳/۲۵

۴-۴- آلایش اکسید تیتانیوم با Zn ، Cd و Cu و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با آن

در این بخش نیز همانند بخش ۳-۴ ابتدا نحوه ی سنتز اکسید تیتانیوم آلایش یافته با روی، کادمیوم و مس و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه بر پایه‌ی این نانوذرات توضیح داده شد و سپس اثر

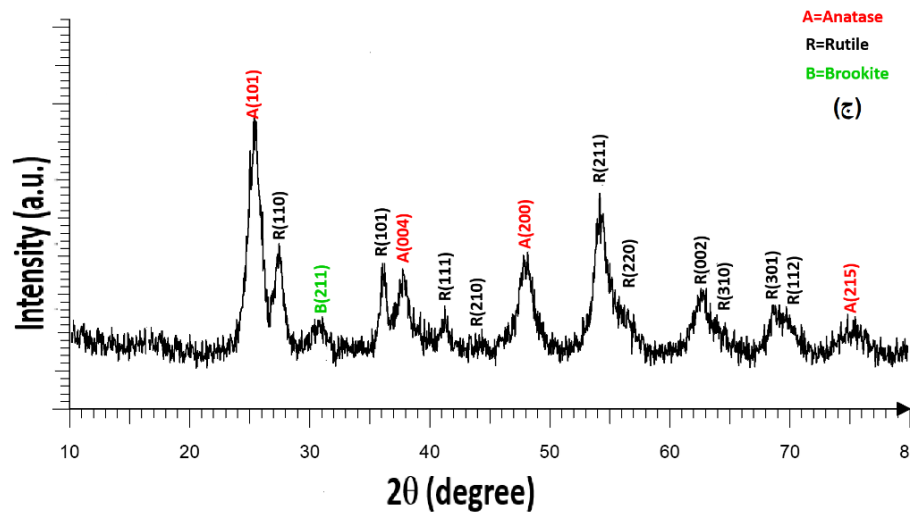
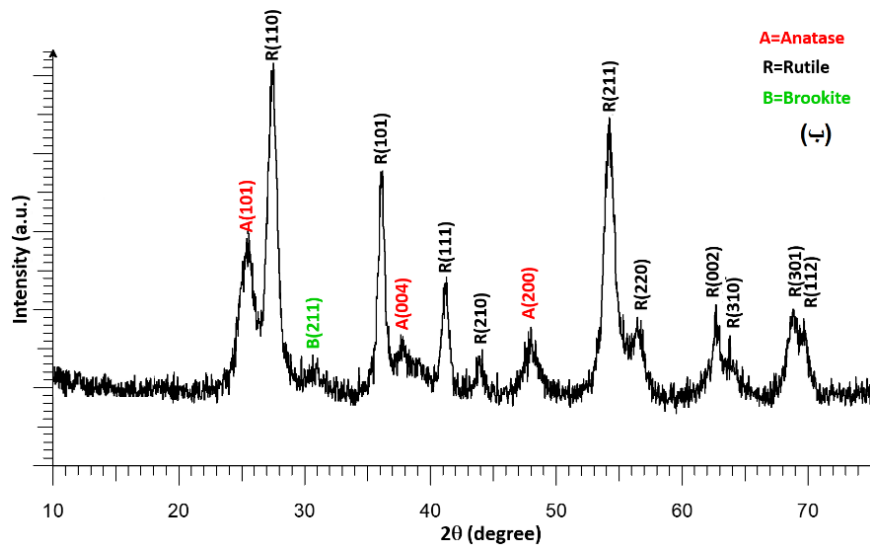
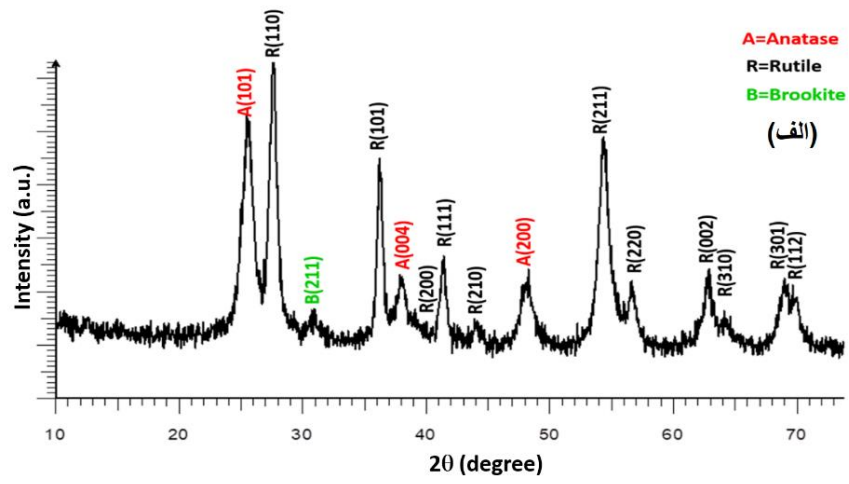
آلایش را بر ویژگی‌های فیزیکی و اپتیکی اکسید تیتانیوم و نیز مشخصه‌های فوتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت.

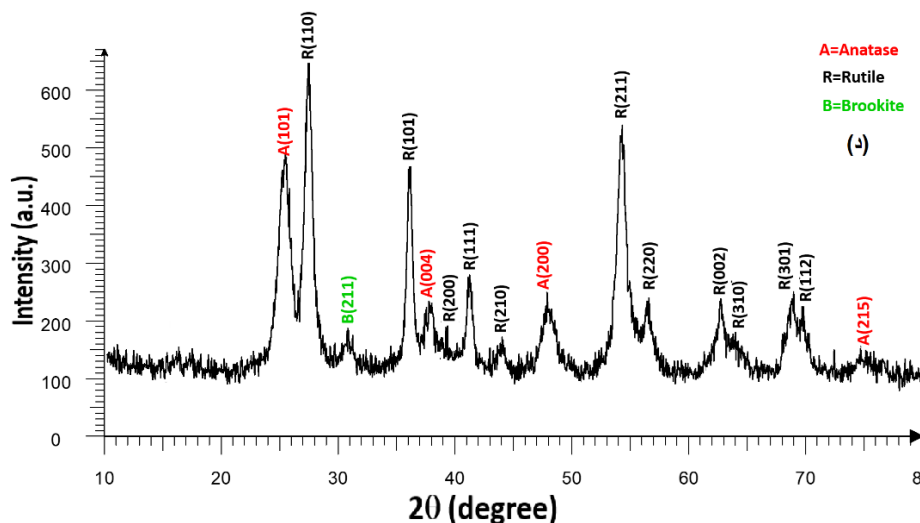
۴-۴-۱- ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه ی اکسید تیتانیوم آلایش یافته با Zn، Cd و Cu

در بخش ۴-۳-۱ راجع به نحوه سنتز اکسید تیتانیوم آلایش‌یافته با روی به روش آبی-گرمایی صحبت شد. سنتز اکسید تیتانیوم آلایش‌یافته با کادمیوم و مس نیز مانند بخش ۴-۳-۱ انجام شد با این تفاوت که برای افزودن ناخالصی کادمیوم به جای $ZnCl_2$ از $CdCl_2$ و برای ناخالصی مس از $CuCl_2$ استفاده شد. به هر سه نمونه به اندازه ۱۰ درصد اتمی (x/Ti) ناخالصی روی، کادمیوم و مس اضافه شد (منظور از x عنصر روی یا کادمیوم و یا مس می‌باشد). نمونه‌های سنتز شده اکسید تیتانیوم آلایش یافته با روی، کادمیوم و مس به ترتیب TZn (که همان ZT10 مربوط به بخش قبل می‌باشد)، TCd و TCu نامگذاری شدند (نمونه بدون آلایش در اینجا T0 نامگذاری شد). ساخت فوتوآند و در نتیجه ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه‌ی این نمونه‌ها مانند بخش ۴-۲ صورت گرفت.

۴-۴-۲- مطالعه ی ویژگی های ساختاری

شکل‌های ۴-۲۹ (الف)، (ب)، (ج) و (د) به ترتیب الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های T0، TZn، TCd و TCu را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود همه نمونه‌ها هر سه فاز روتایل، آناز و بروکیت را نمایش می‌دهند. فاز غالب نمونه‌های T0، TZn و TCu روتایل می‌باشد ولی برای نمونه TCd فاز غالب آناز است و راستای رشد ارجح بلوری صفحه (۱۰۱) می‌باشد. جدول ۴-۱۱ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی الگوی پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن ناخالصی روی، کادمیوم و مس اندازه بلورک کاهش یافته است. همچنین مقادیر اندازه متوسط بلورک بدست آمده با استفاده از روابط ویلیام سون هال و شرر برای نمونه‌های آلایش یافته با روی و مس تقریباً یکسان می‌باشند که می‌تواند نشانگر کوچک بودن کرنش شبکه بلوری باشد.





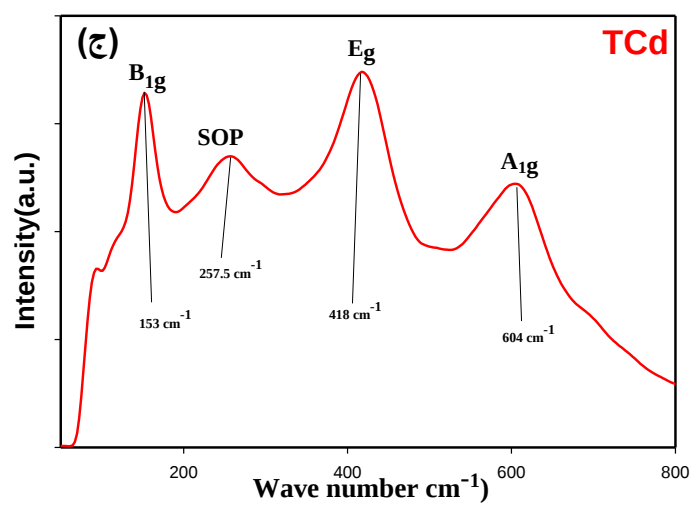
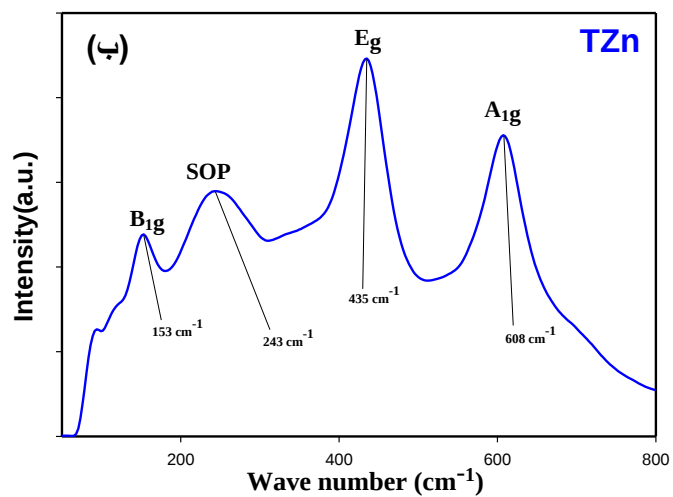
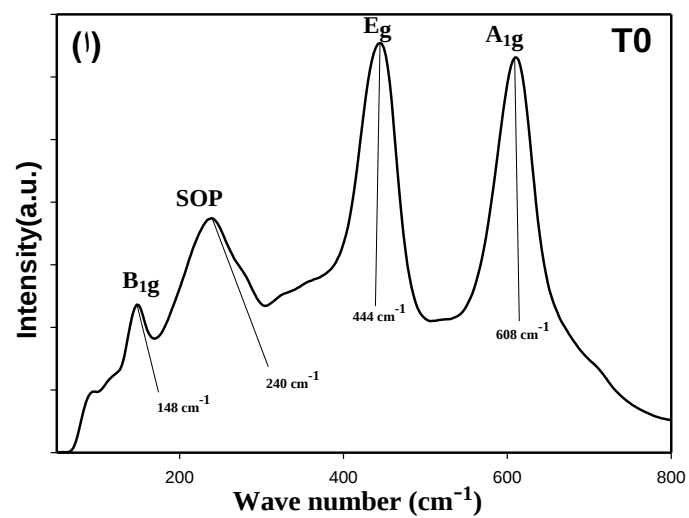
شکل ۴-۲۹: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه های (الف) T0 (ب) TZn (ج) TCd (د) TCu

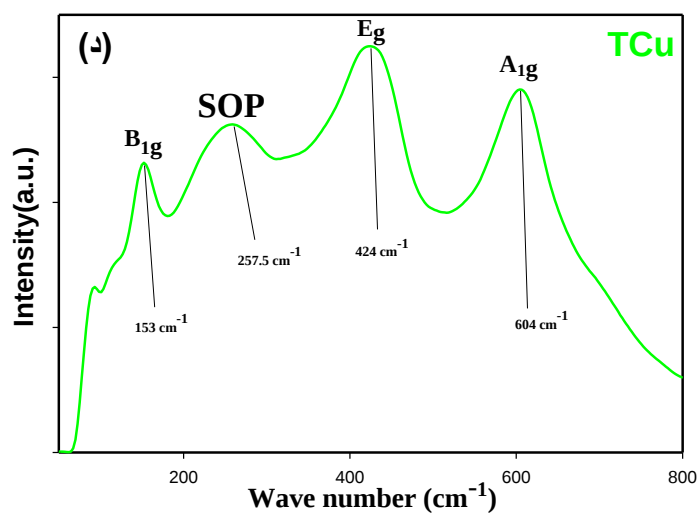
جدول ۴-۱۱: نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه های با درصد ناخالصی مختلف پودر $\text{TiO}_2:\text{Zn}$

نمونه	اندازه بلورک (ویلیامسون حال) (nm)	کرنش (ویلیامسون حال) $\times 10^{-3}$	چگالی دررفتگی (ویلیامسون حال) $(\text{nm}^{-2}) \times 10^{-3}$	اندازه بلورک در راستای ترجیحی (۱۱۰) (شرر) (nm)	چگالی دررفتگی (شرر) $(\text{nm}^{-2}) \times 10^{-3}$
T0	۱۹/۸۱	۳/۹	۲/۶	۱۳/۰۸	۵/۸
TZn	۱۱/۲	۰/۴	۸	۹/۰۴	۱۱
TCd	۹	۴/۲	۱۲/۳	۷	۲۰/۴
TCu	۱۵/۴	۳	۴/۲۲	۱۱/۱۹	۸

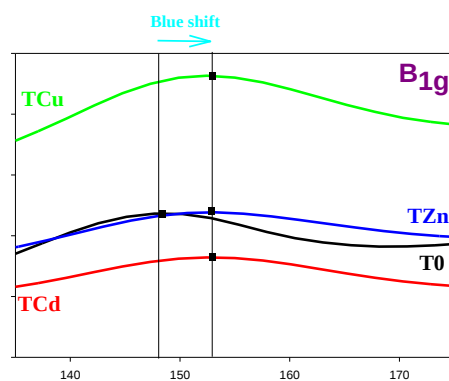
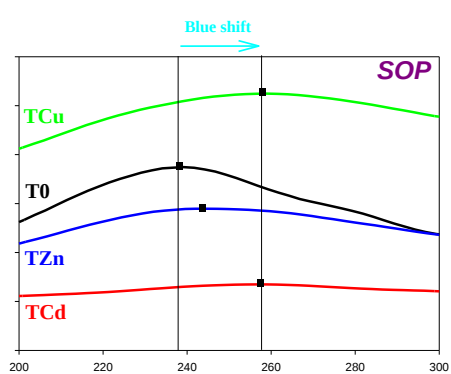
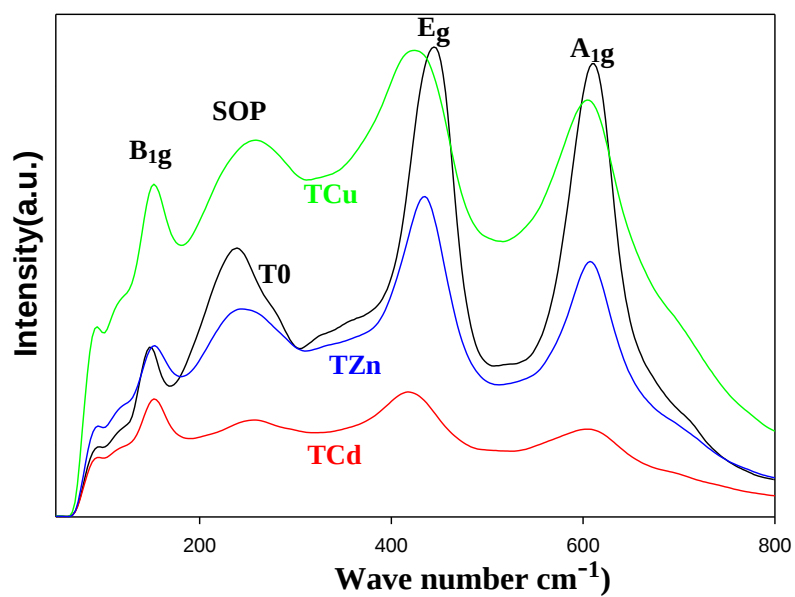
۴-۳-۴- مطالعه طیف نگاری رامان

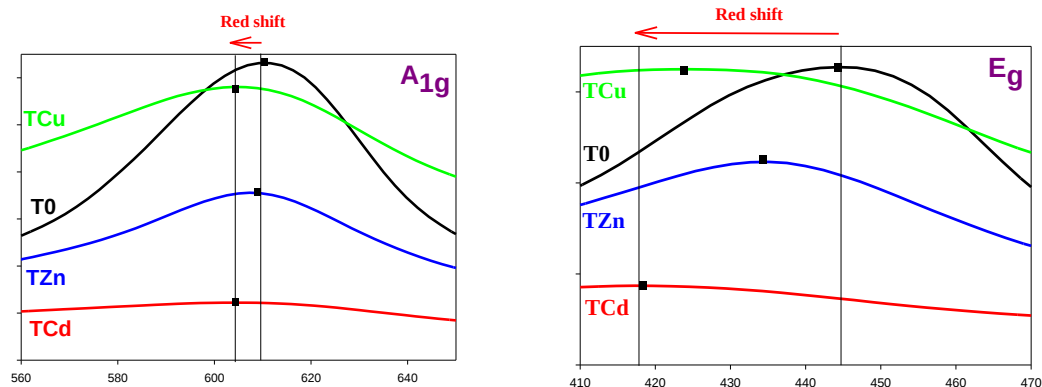
شکل های ۴-۳۰ (الف)، (ب)، (ج) و (د) به ترتیب طیف نگاری رامان نمونه های ZT0، ZT10، TCd و TCu را نشان می دهد. که همان طور که مشاهده می شود مانند بخش ۴-۳-۳ با آنالیز XRD نمونه ها مطابقت دارند. شکل ۴-۳۱ طیف رامان نمونه ها را نسبت به هم نشان می دهد. همانطور که می بینید افزودن ناخالصی در مدهای B_{1g} و SOP باعث ایجاد انتقال آبی و در مدهای E_g و A_{1g} باعث ایجاد انتقال قرمز شده است.





شکل ۴-۳: طیف رامان نمونه های (الف) T0 (ب) TZn (ج) TCd (د) TCu

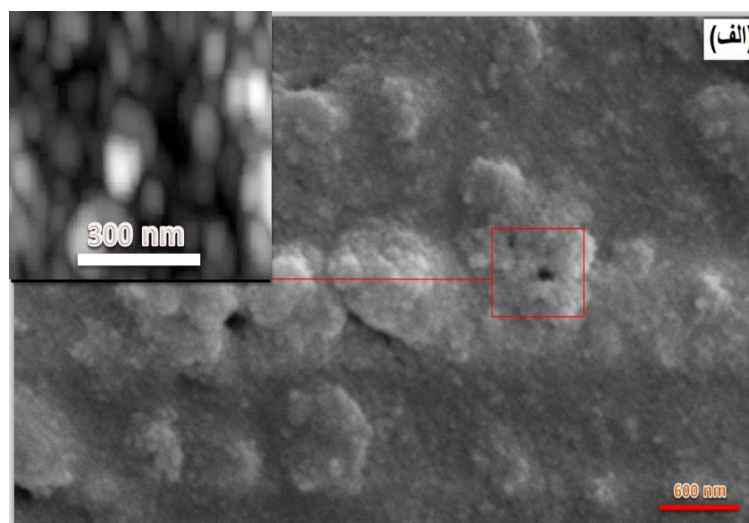


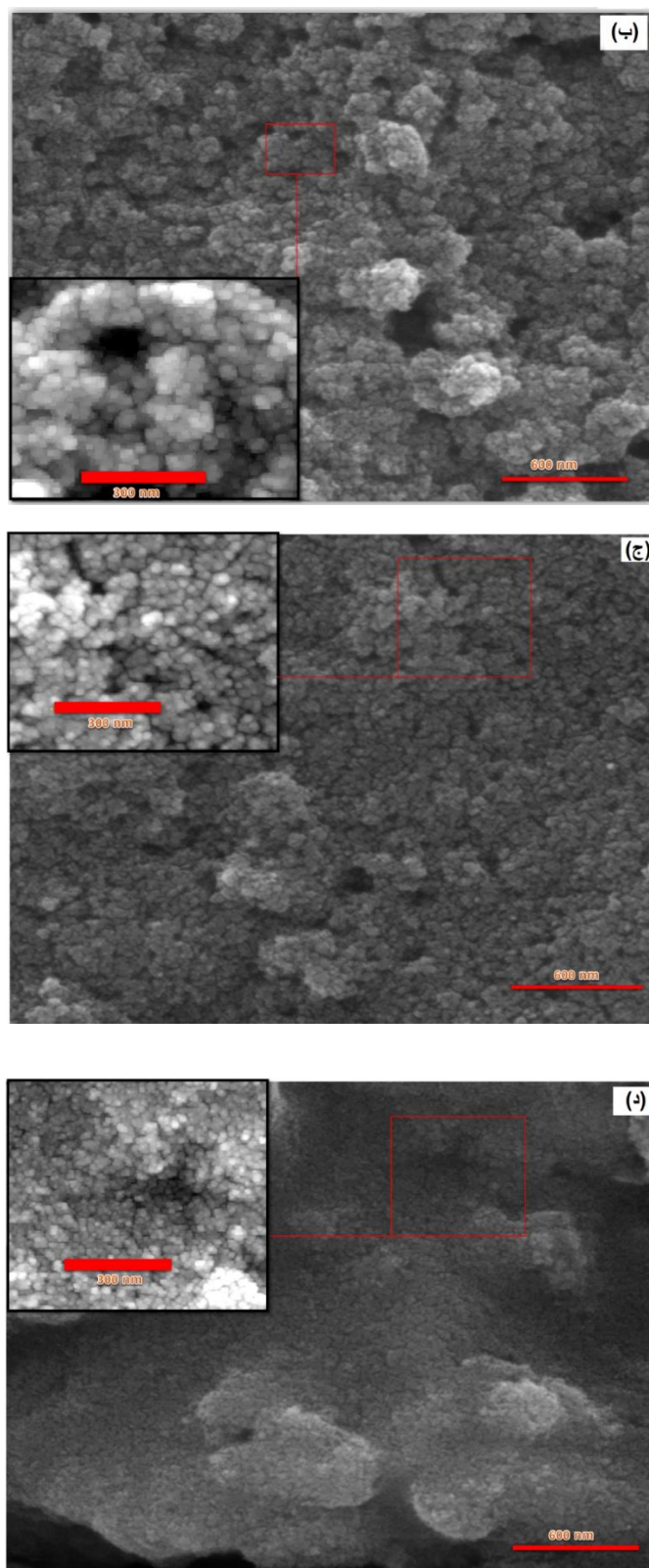


شکل ۴-۳۱: انتقال قرمز و آبی در طیف رامان نمونه های مختلف اکسید تیتانیوم بدون آلاینده و آلاینده شده با روی، کادمیوم و مس

۴-۴-۴- مطالعه ی ریخت شناسی سطح

شکل ۴-۳۲ (الف)-(د) به ترتیب تصاویر سطح لایه های اکسید تیتانیوم بدون آلاینش و آلاینده شده با روی، کادمیوم و مس را نشان می دهد. این تصاویر بیانگر تشکیل نانوذرات اکسید تیتانیوم به شکل کره های یکنواخت اما در اندازه های متفاوت می باشند. متوسط اندازه دانه نانو ذرات همه نمونه ها برای ۴۰ ذره متفاوت با استفاده از نرم افزار digimizer محاسبه شد (جدول ۴-۱۲) که بر طبق آن میانگین اندازه دانه ها برای نمونه های آلاینش یافته نسبت به نمونه بدون آلاینش به صورت چشمگیری کاهش یافته است.





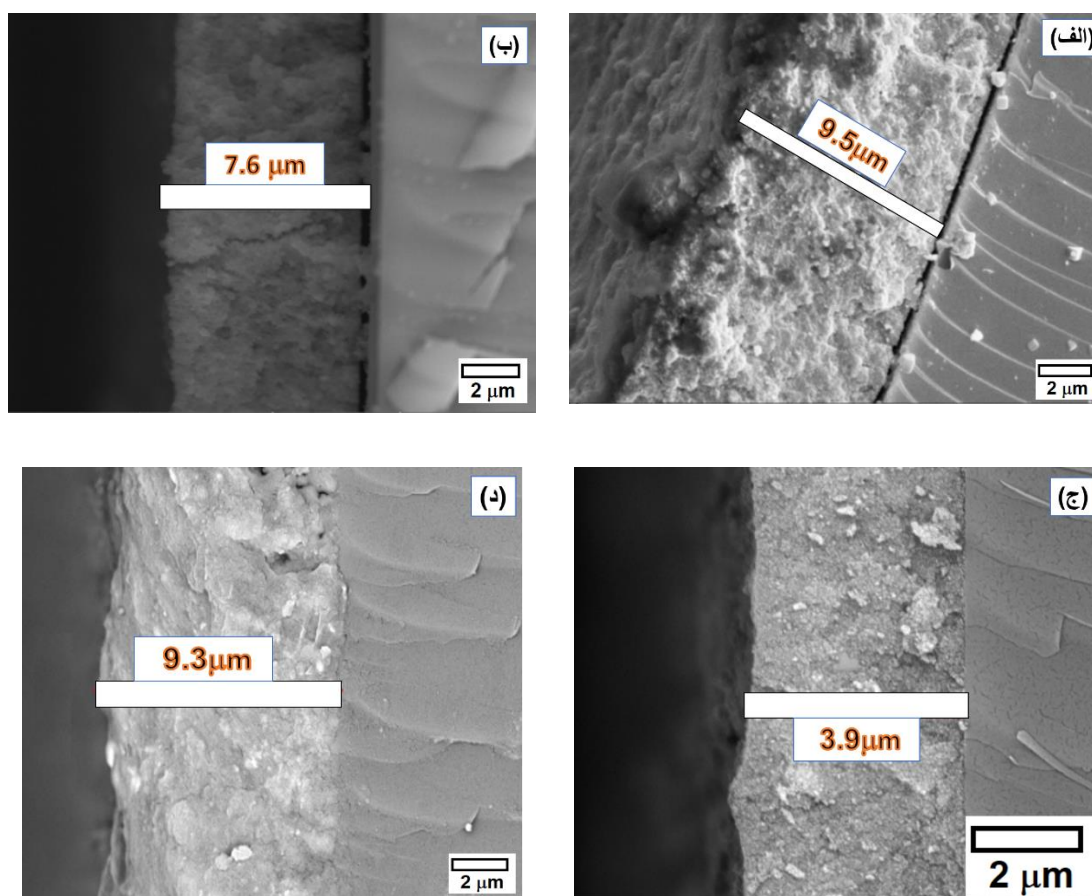
شکل ۴-۳۲: تصاویر سطح لایه های اکسید تیتانیوم (الف) بدون آرایش (ب) آلاییده شده با روی (ج) آلاییده

شده با کادمیوم (د) آلاییده شده با مس

جدول ۴-۱۲: داده های استخراج شده از تصاویر SEM آلائیده شده با روی، کادمیوم، مس و بدون آلايش

نمونه	T0	TZn	TCd	TCu
میانگین اندازه دانه (nm)	۷۸	۲۰/۲	۱۷/۵	۱۷

شکل ۴-۳۳: تصویر مقطع عرضی نمونه های مختلف اکسید تیتانیوم آلائیده شده با روی، کادمیوم، مس و بدون آلائیده، لایه نشانی شده بر روی شیشه را نشان می دهد. جدول ۴-۱۴ ضخامت لایه های نازک نمونه های T0، TZn، TCd و TCu را نشان می دهد.



شکل ۴-۳۳: تصاویر مقطع عرضی نمونه های (الف) T0، (ب) TZn، (ج) TCd و (د) TCu

جدول ۴-۱۳: ضخامت لایه نازک نمونه های $\text{TiO}_2:\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$

نمونه	T0	TZn	TCd	TCu
ضخامت لایه (μm)	۹/۵	۷/۶	۳/۹	۹/۳

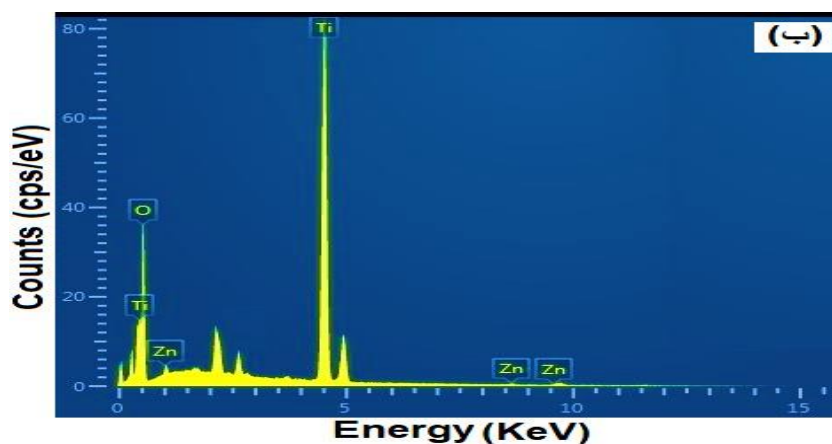
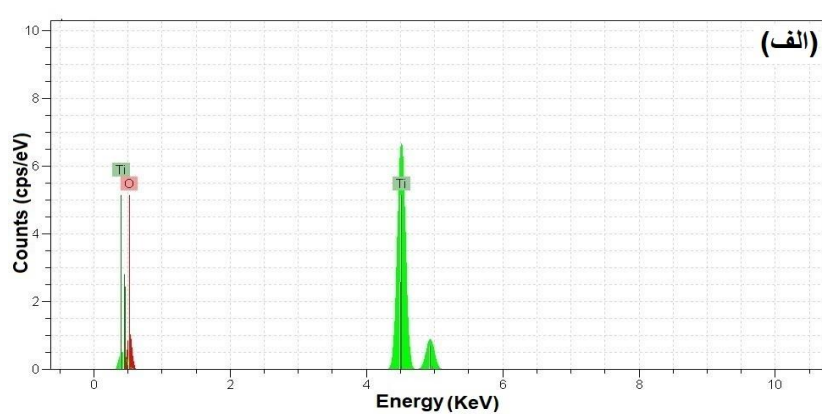
۴-۴-۵- آنالیز تفکیک انرژی پرتو X

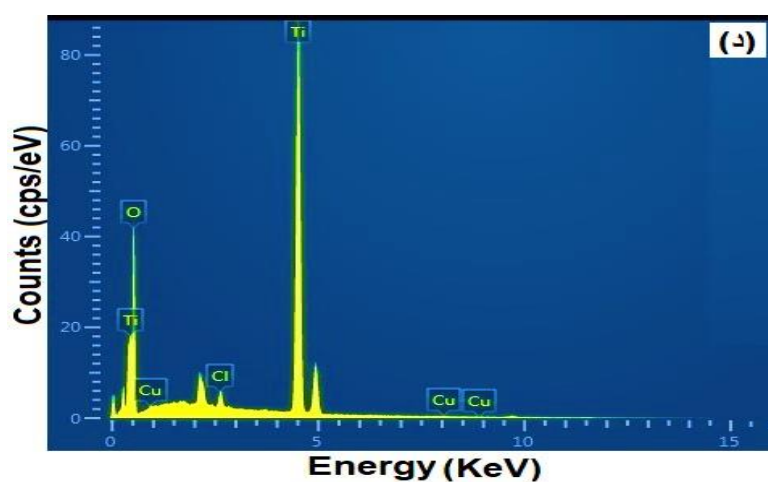
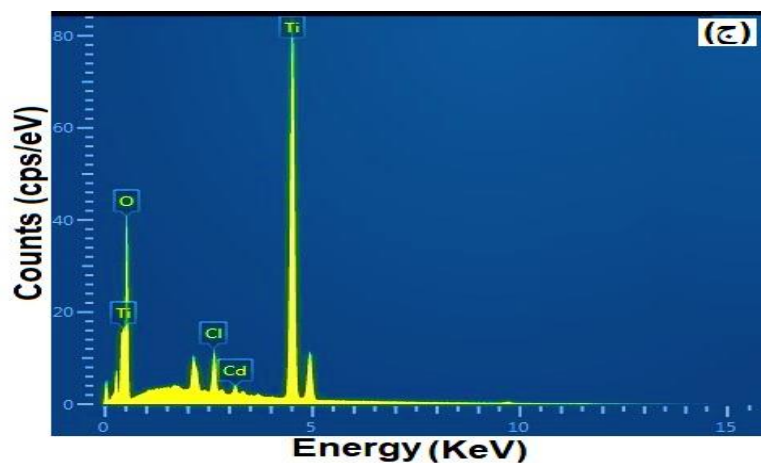
طیف‌نگاری پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه‌های T0، TZn، TCd و TCu به ترتیب در شکل‌های

۴-۳۴ (الف) تا (د) نشان داده شده است. درصد جرمی و درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده نمونه های

$\text{TiO}_2:\text{Zn}$ در جدول ۴-۱۴ نشان داده شده است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که میزان آلاینش وارد

شده در اکسید تیتانیوم برای روی ۱/۳۷ درصد، برای کادمیوم ۱/۳۲ درصد و برای مس ۰/۵ می‌باشد.





شکل ۴-۳۴: طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای نمونه TCu

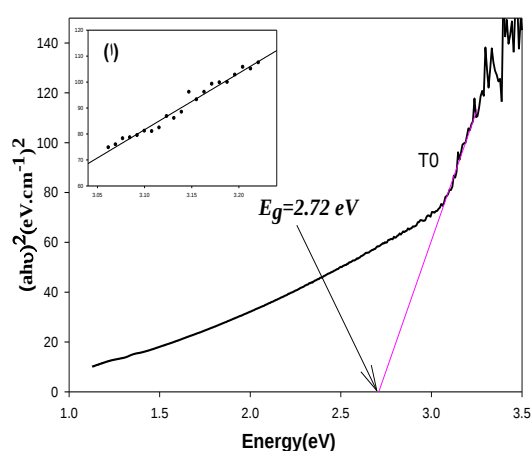
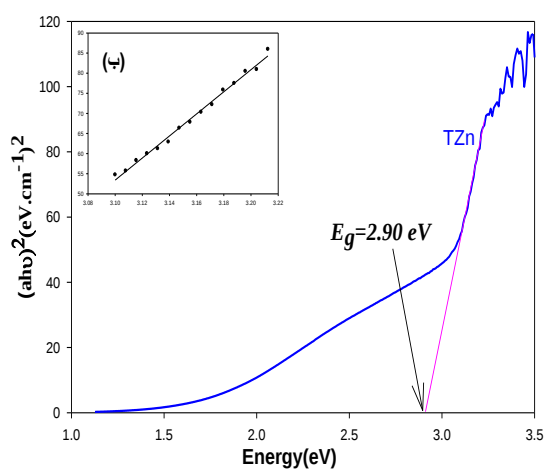
جدول ۴-۱۴: درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه های ZT0، ZT10، TCd و TCu بدست آمده از آنالیز EDX

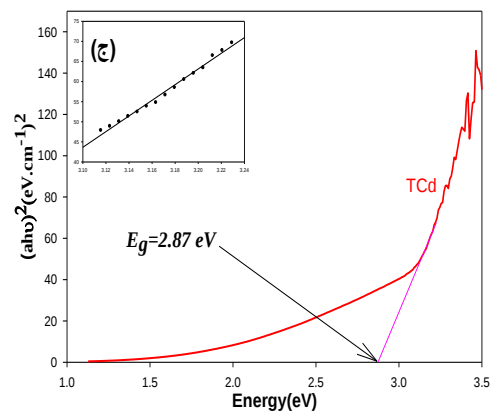
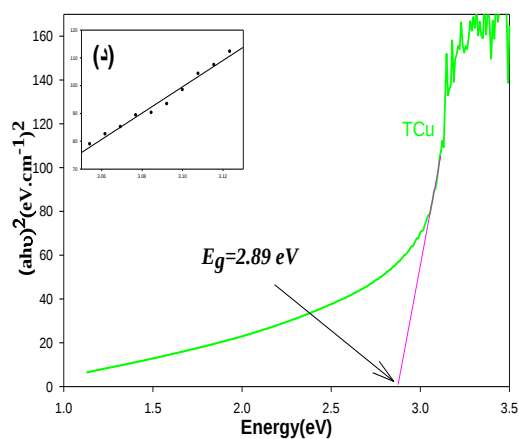
نمونه	عناصر	درصد وزنی (wt%)	درصد اتمی (at%)
T0	O	۳۳/۱۷	۵۹/۷۶
	Ti	۶۶/۸۳	۴۰/۲۴
TZn	O	۳۳/۷۴	۶۰/۳۱
	Ti	۶۳/۵۱	۳۷/۹۱
	Zn	۱/۲۰	۰/۵۲

TCd	O	۳۴/۲۹	۶۳/۱۳
	Ti	۶۱/۲۱	۳۶/۳۹
	Cd	۱/۸۸	۰/۴۸
TCu	O	۳۶/۱۴	۶۲/۷۹
	Ti	۶۲/۴۳	۳۶/۲۳
	Cu	۰/۴۱	۰/۱۸

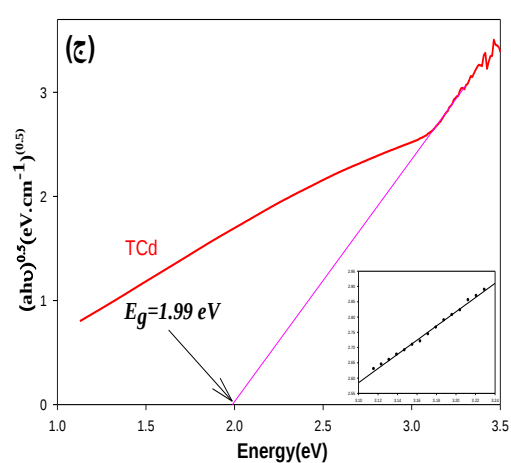
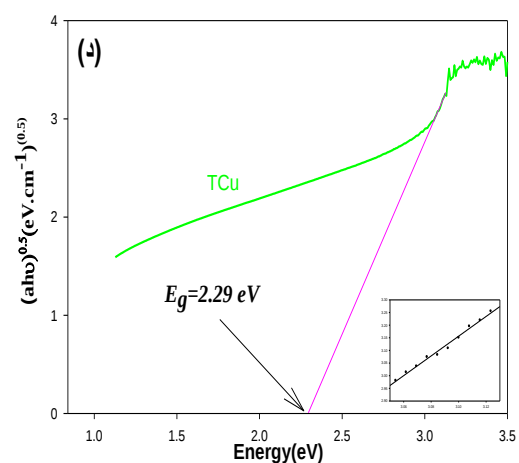
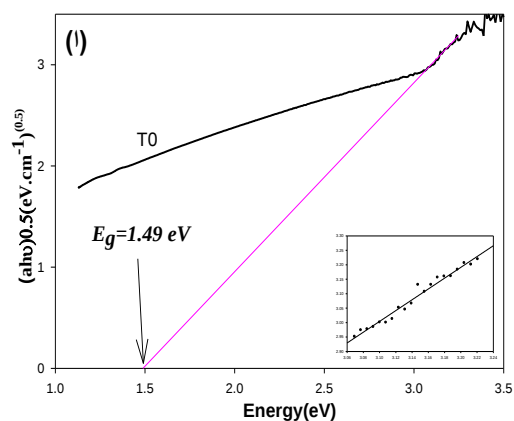
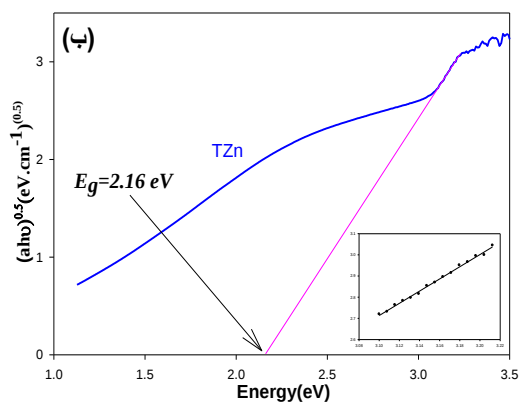
۴-۴-۶- مطالعه ویژگی های نوری

منحنی گاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم نانو ذرات TiO_2 خالص و آرایش یافته با روی، کادمیوم و مس به ترتیب در شکل های ۴-۳۵ و ۴-۳۶ نشان داده شده است. جدول ۴-۱۵ نیز گاف نوری مستقیم و غیرمستقیم این نمونه ها را نشان می دهد. گاف نوری هرسه نمونه آرایش یافته نسبت به نمونه بدون آرایش افزایش داشته است. گاف نوری برای این نمونه ها نیز مستقیم در نظر گرفته میشود زیرا به گاف نوری اکسید تیتانیوم حجمی نزدیک است.





شکل ۳۵-۴: میزان گاف انرژی مستقیم نمونه های (ا) T0 (ب) TZn (ج) TCd و (د) TCu



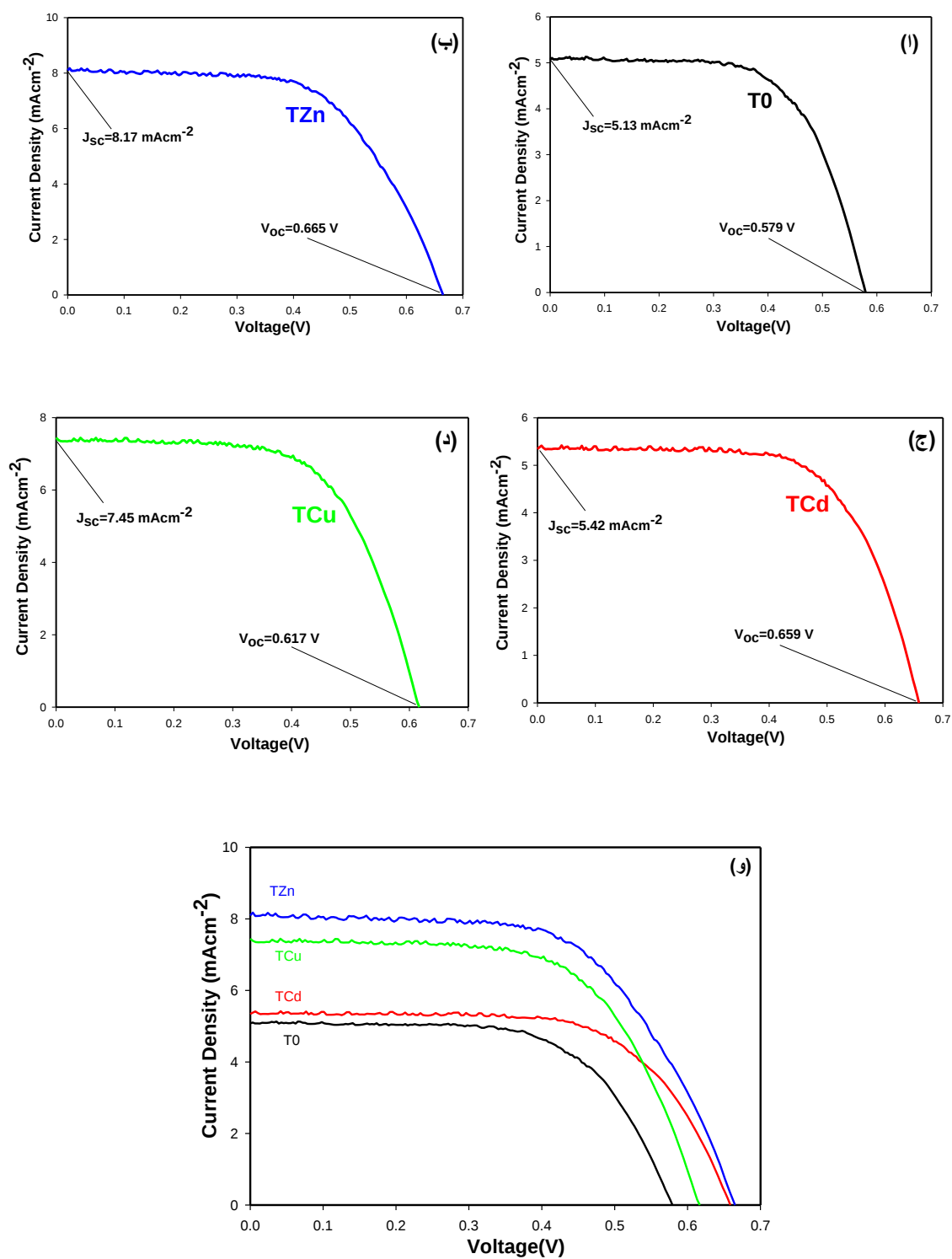
شکل ۳۶-۴: میزان گاف انرژی غیر مستقیم نمونه های (ا) T0 (ب) TZn (ج) TCd و (د) TCu

جدول ۴-۱۵: گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم اکسید تیتانیوم خالص و آرایش یافته با روی، کادمیوم و مس

نمونه	گاف انرژی (eV)	
	مستقیم	غیر مستقیم
T0	۲/۷۲	۱/۴۹
TZn	۲/۹۰	۲/۱۶
TCd	۲/۸۷	۱/۹۹
TCu	۲/۸۹	۲/۲۹

۴-۴-۷- مشخصه یابی سلول های خورشیدی رنگدانه ای

شکل ۴-۳۸ نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای نمونه های T0، TZn، TCd و TCu را نشان می دهد. بر طبق شکل مشاهده می شود که نمونه های آرایش یافته نسبت به نمونه بدون آرایش چگالی جریان و همچنین ولتاژ مدار باز بیشتری دارند که در بین نمونه ها TZn بیشترین چگالی جریان، ولتاژ مدار باز و همچنین راندمان را دارا می باشد. در بین نمونه های آرایش یافته نمونه TCd کمترین بازده را نشان داد که این می تواند به علت کمبود ضخامت لایه اکسید تیتانیوم در فوتوآند سلول باشد. جدول ۴-۱۶ مشخصه های فتوولتایی سلول های خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با فوتوآند مبتنی بر نمونه های T0، TZn، TCd و TCu را نشان می دهد. بازده سلول نمونه های آرایش شده نسبت به نمونه بدون آرایش بهبود یافته است که مطابق با کارهای دیگران می باشد [۶۰، ۸۷، ۸۸].



شکل ۴-۳: نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای (ا) T0 (ب) TZn (ج) TCd (د) TCu (و) همه نمونه ها

جدول ۴-۱۶: پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر اکسید تیتانیوم آلاینش یافته با Zn, Cd و Cu

نمونه	V _{oc}	J _{sc} (mAcm ⁻²)	ff	Eff(%)
T0	۰/۵۷۹	۵/۱۳	۰/۶۳	۱/۸۷
TZn	۰/۶۶۵	۸/۱۷	۰/۵۹۷	۳/۲۵
TCd	۰/۶۵۹	۵/۴۲	۰/۶۵	۲/۳۲
TCu	۰/۶۱۷	۷/۴۵	۰/۶۲۵	۲/۸۷

۴-۵- جمع بندی

در این فصل به پژوهش‌های صورت گرفته در این پایان نامه، تحلیل، مشخصه یابی نمونه‌های سنتز شده و همچنین ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای پرداخته شد. خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت که در این راه از آنالیزهای Raman, FT-IR, UV-Vis, EDAX, XRD, SEM و همچنین شبیه ساز نور خورشید بهره گرفته شد. نتایج مشخصه‌یابی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای نشان داد که آلاینش اکسید تیتانیوم با روی، کادمیوم و مس می‌تواند سبب بهبود بازده سلول گردد. با افزودن ناخالصی روی بازده سلول از میزان ۱/۸۷ به ۴/۱ افزایش یافت. آنالیز EDAX وجود Zn, Cd و Cu را در اکسید تیتانیوم تایید کرد. پس از مطالعه‌ی خواص ساختاری، نتایج حاصل از بررسی الگوهای XRD و رامان تشکیل ساختار چهارگوشی اکسید تیتانیوم در فاز روتایل را نشان دادند. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها، تشکیل نانو کره‌های TiO₂ را نشان دادند. اندازه این نانو کره‌ها با افزایش ناخالصی روی کاهش یافتند. خواص اپتیکی نمونه‌ها توسط طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفتند مطالعه این طیف سنجی نشان داد که گاف نواری نمونه با افزایش آلاینش روندی افزایشی داشته است.

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری

در این پایان نامه فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه‌ی نانوذرات اکسید تیتانیوم آلایش یافته با روی (با درصدهای اتمی ۵/۰، ۱، ۵ و ۱۰)، کادمیوم (با درصد اتمی ۱۰) و مس (با درصد اتمی ۱۰) و بدون آلایش به منظور ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای با روش آبی-گرمایی تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و ریخت شناسی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت که در این راه از آنالیزهای SEM، XRD، EDAX، UV-Vis، FT-IR، Raman و همچنین شبیه ساز نور خورشید بهره گرفته شد.

۵-۱-۱- نتایج بخش اول

✓ نتایج حاصل از بررسی الگوی XRD برای اکسید تیتانیوم هر سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت را نشان داد ولی فاز غالب روتایل بود. همچنین با بررسی طیف رامان این نمونه ساختار چهارگوشی اکسید تیتانیوم در فاز روتایل تایید شد.

✓ تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه، تشکیل نانوکره های اکسید تیتانیوم را نشان دادند که میانگین اندازه دانه ها ۷۶ nm به دست آمد.

✓ گاف نواری مستقیم نمونه توسط آنالیز UV-vis و با استفاده از رابطه تاوک $2/22 \text{ eV}$ بدست آمد که در توافق با مقادیر گزارش شده است.

✓ پارامترهای فوتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده بر پایه فوتوآند اکسید تیتانیوم توسط دستگاه مشخصه یاب اندازه گیری شد. نتایج حاصل از این مشخصه یابی بازده $87/1$ درصدی را برای این نمونه نشان داد.

۵-۱-۲- نتایج بخش دوم

✓ نتایج حاصل از بررسی الگوهای XRD و رامان تشکیل ساختار چهارگوشی اکسید تیتانیوم در

فاز روتایل را نشان دادند. در بعضی از نمونه ها فاز آناتاز و بروکیت نیز مشاهده شد ولی فاز غالب روتایل بود. اندازه بلورک ها با افزایش ناخالصی Zn کاهش یافت.

✓ تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها، تشکیل نانو کره های TiO_2 را نشان دادند که با افزایش ناخالصی روی در اکسید تیتانیوم اندازه این نانو کره ها (دانه ها) روندی کاهشی را نشان داد.

✓ آنالیز EDAX وجود آلایش Zn در نمونه های آلایش یافته را تایید کرد. نتایج حاصل از این طیف نگاری نشان داد که میزان آلایش Zn وارد شده در اکسید تیتانیوم برای نمونه های ZT0.5، ZT1، ZT5 و ZT10 به ترتیب ۰/۱، ۰/۲۳، ۰/۴۶ و ۱/۳۷ درصد اتمی است.

✓ خواص اپتیکی نمونه ها توسط طیف سنجی UV-Vis نشان داد که گاف نواری نمونه ها با افزایش آلایش Zn تا میزان ۰/۲۳ درصد اتمی افزایش یافته و با رسیدن میزان آلایش به نیم درصد کاهش یافته است.

✓ نتایج مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای نشان داد که آلایش اکسید تیتانیوم با Zn می تواند سبب بهبود بازده سلول گردد که در این پژوهش با افزودن ناخالصی روی بازده سلول از میزان ۱/۸۷ به ۴/۱ افزایش یافت.

۵-۱-۳- نتایج بخش سوم

✓ نتایج XRD و رامان برای نمونه های T0، TZn و TCu تشکیل ساختار چهارگوشی در فاز روتایل را نشان دادند. در نمونه TCd شاهد تغییر فاز از روتایل به آناتاز بودیم لذا فاز غالب برای نمونه TCd آناتاز بود. طیف نگاری رامان نیز این نتایج را تایید کرد.

✓ تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها، تشکیل نانوکره های TiO_2 را نشان دادند. وارد شدن ناخالصی های Zn، Cd و Cu در اکسید تیتانیوم اندازه نانوکره ها را نسبت به نمونه بدون

آلایش کاهش داده بود.

✓ آنالیز EDAX وجود آلایش Zn، Cd و Cu در اکسید تیتانیوم را تایید کرد. نتایج حاصل از این طیف نگاری نشان داد که میزان آلایش وارد شده در اکسید تیتانیوم برای نمونه‌های Zn، TCu و TCd به ترتیب ۱/۳۷، ۱/۳۲ و ۰/۵ درصد اتمی است.

✓ خواص اپتیکی نمونه‌ها توسط طیف‌نگاری UV-Vis نشان داد که گاف نواری نمونه‌های آلایش یافته نسبت به نمونه بدون آلایش افزایش یافته است.

✓ نتایج مشخصه‌یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای نشان داد که آلایش اکسید تیتانیوم با روی، کادمیوم و مس می‌تواند سبب بهبود بازده سلول گردد. نمونه آلایش شده با روی بازده بیشتری را نشان داد.

۵-۲- پیشنهادات

- پیشنهاد می‌شود در مطالعات بعدی به منظور کنترل بهتر نانوساختار و نتایج بهتر موارد زیر انجام شود.

۱. تغییر pH محلول $\text{TiO}_2:\text{Zn}$

۲. پخت ماده بدست آمده در دماهای متفاوت غیر از دمای گزارش شده و زمان های

مختلف

- در این پژوهش فوتو آند با روش آبی-گرمایی و توسط روش دکتر بلید تهیه شد. می‌توان فوتو آند را با روش‌های دیگر از قبیل اسپری پایرولیز، سل-ژل، CVD، PVD و غیره تهیه نمود.

- تخلخل لایه در ساخت سلول خورشیدی حاساس شده به رنگ برای نفوذ الکترولیت و همچنین جذب رنگدانه بسیار مهم است بنابراین بهینه کردن تخلخل لایه‌ی اکسید تیتانیوم برای پژوهش‌های بعدی پیشنهاد می‌شود.
- در اینجا ناخالصی روی، کادمیوم و مس برای بهبود کارایی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شد. استفاده از عناصر دیگر برای بهبود کارایی سلول را می‌توان به پژوهشگران پیشنهاد نمود.

- [1] N. S. Lewis and G. Crabtree, "Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, April 18-21, 2005," ed: US Department of Energy, Office of Basic Energy Science, 2005.
- [2] B. O'regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *nature*, vol. 353, no. 6346, p. 737, 1991.
- [3] S. A. RUSSEI and C. Trewarthenic, "The Rev. William Gregor (1761-1817), discoverer of titanium," 195.
- [4] M. H. Klaproth and M. H. Klapproth, "Klaproth, Martin Heinrich".
- [5] J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpiński, and A. A. Romero, "Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: an overview," *Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 2228-2258, 2009.
- [6] C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, and V. Anandi, "Preparation and characterization of ZnO–TiO₂ nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible light," *Materials Research Bulletin*, vol. 46, no. 10, pp. 1586-1592, 2011.
- [7] A. V. Murugan, V. Samuel, and V. Ravi, "Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method," *Materials Letters*, vol. 60, no. 4, pp. 479-480, 2006.
- [8] M. M. Viana, V. F. Soares, and N. D. S. Mohallem, "Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 36, no. 7, pp. 2047-2053, 2010/09/01/ 2010.
- [9] S .Pokrant and S. Irsen, "Crystal structure of TiO₂ Nano-particles," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, no. S2, pp. 354-355, 2008.
- [10] P. Kartikay, S. S. Nemala, and S. Mallick, "One-dimensional TiO₂ nanostructured photoanode for dye-sensitized solar cells by hydrothermal synthesis," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 15, pp. 11528-11533, 2017.
- [11] Y. L. Z. D.S. Yao, L. Zhu, J. Song, X.Q. Gu, J.J. Zhu, Y.H. Qiang, "Preparation of Zinc-doped Titanium Dioxide Nanorod Arrays and Their Application in Dye Sensitized Solar Cells," *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, vol. 10, pp. 5914 - 5923, 2015.
- [12] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: A Review," *Recent Patents on Engineering*, vol. 2, no. 3, pp. 157-164, 2008.
- [13] A .H. Ghanbari Niaki, A. M. Bakhshayesh, and M. R. Mohammadi, "Double-layer dye-sensitized solar cells based on Zn-doped TiO₂ transparent and light scattering layers: Improving electron injection and light scattering effect," *Solar Energy*, vol. 103, pp. 210.2014-222
- [14] J. E. Haggerty *et al.*, "High-fraction brookite films from amorphous precursors," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 15232, 2017.

- [15] H. M. Yadav, "Antibacterial studies with metal doped TiO₂ nanoparticles," 2014.
- [16] V. Burungale *et al.*, "Studies on effect of temperature on synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures by surfactant free single step hydrothermal route and its photoelectrochemical characterizations," *Journal of colloid and interface science*, vol. 470, pp. 108-116, 2016.
- [17] S. M. Juan Yang, J.M.F. Ferreira), "Hydrothermal-synthesis-of-TiO₂-nanopowders-from-tetraalkylammonium-hydroxide-peptized-sols.pdf>," *Department of Ceramics and Glass Engineering, UIMC, UniÕersity of AÕeiro, 3810-193 AÕeiro, Portugal*, pp. 183-185.2001
- [18] C. Brundha, R. Govindaraj, N. Santhosh, M. S. Pandian, P. Ramasamy, and S. Karuppuchamy, "Preparation of one dimensional titanium dioxide nanowires using electrospinning process for dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 15, pp. 11509-11514, 2017.
- [19] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2129-2140, 2006.
- [20] F. Yang, *Thin film solar cells grown by organic vapor phase deposition*. Princeton University, 2008.
- [21] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011
- [22] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chemical reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 69-96, 1995.
- [23] M. Grätzel, "Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells," *Accounts of chemical research*, vol. 42, no. 11, pp. 1788-1798, 2009.
- [24] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, "A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 73, no. 1, pp. 51-58, 2002.
- [25] L. Giribabu *et al.*, "Sterically demanded unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells," *Dyes and pigments*, vol. 98, no. 3, pp. 518-529, 2013.
- [26] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, "Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity," *Material Matters*, vol. 4, no. 4, pp. 88-90, 2009.
- [27] B. Lee, J. He, R. P. Chang, and M. G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency," *Nature*, vol. 485, no. 7399, p. 486, 2012.
- [28] S. Huang, G. Schlichthörl, A. Nozik, M. Grätzel, and A. Frank, "Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 14, pp. 2.1997
- [29] M. Z. H. Khan, M. R. Al-Mamun, P. K. Halder, and M. A. Aziz, "Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 71, pp. 602-617, 2017.
- [30] C. Longo and M.-A. De Paoli, "Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 14, no. 6, pp. 898-901, 2003.
- [31] M. A. Anderson, M. J. Giesemann, and Q. Xu, "Titania and alumina ceramic membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 39, no. 3, pp. 243-258, 1988.
- [32] C. J. Barbe *et al.*, "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic

- applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 12, pp. 3157-3171, 1997.
- [33] E. Matijevic, "Monodispersed colloids: art and science," *Langmuir*, vol. 2, no. 1, pp. 12-20, 1986.
- [34] T. Sugimoto, "Preparation of monodispersed colloidal particles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 28, pp. 65-108, 1987.
- [35] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481-3487, 2000.
- [36] P. K. Naicker, P. T. Cummings, H. Zhang, and J. F. Banfield, "Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 32, pp. 15243-15249, 2005.
- [37] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. d. de Coss, and G. Oskam, "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 14, p. 145605, 2008.
- [38] L. Yang and B. Kruse, "Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application," *JOSA A*, vol. 21, no. 10, pp. 1933-1.2004-941.
- [39] J.-G. Li, T. Ishigaki, and X. Sun, "Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 13, pp. 4969-4976, 2007.
- [40] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup," *International journal of hydrogen energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2664-2672, 2007.
- [41] M. Anpo, "Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method," *Pure and applied chemistry*, vol. 72, no. 9, pp. 1787-1792, 2000.
- [42] A. Fuerte *et al.*, "Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts," *Chemical Communications*, no. 24, pp. 2718-2719, 2001.
- [43] H. Yamashita *et al.*, "Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method," *Journal of synchrotron radiation*, vol. 8, no. 2, pp. 569-571, 2001.
- [44] T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura, "Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light," *Chemistry letters*, vol. 32, no. 4, pp. 364-365, 2003.
- [45] Y. Liu, X. Chen, J. Li, and C. Burda, "Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts," *Chemosphere*, vol. 61, no. 1, pp. 11-18, 2005.
- [46] J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, and J. Zhao, "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 11, pp. 2280-2286, 2003.
- [47] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 1-21, 2000.
- [48] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-light

- photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides ", *science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269-271, 2001.
- [49] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-x N}_x$ powders," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 23, pp. 5483-5486, 2003.
- [50] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, and S. Sugihara, "Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 42, no. 4, pp. 403-409, 2003.
- [51] M. S. Lee, S.-S. Hong, and M. Mohseni, "Synthesis of photocatalytic nanosized $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ particles with sol-gel method using reduction agent," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 242, no. 1-2, pp. 135-140, 2005.
- [52] J. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, L. Dupak, A. Magalhaes, and P. Coutinho, "Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO_2 films prepared by dc reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 78, no. 1, pp. 37-46, 2005.
- [53] J. C.-S. Wu and C.-H. Chen, "A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 163, no. 3, pp. 509-515, 2004.
- [54] X. Li and F. Li, "Study of $\text{Au/Au}^{3+}\text{-TiO}_2$ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment," *Environmental science & technology*, vol. 35, no. 11, pp. 2381-2387, 2001.
- [55] F. Li and X. Li, "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO_2 catalyst," *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1103-1111, 2002.
- [56] K. Takeshita, A. Yamakata, T.-a. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima, and T. Ohno, "Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO_2 ," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 177, no. 2-3, pp. 269-275, 2006.
- [57] J. Yu, M. Zhou, B. Cheng, and X. Zhao, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N, S-codoped TiO_2 powders," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 246, no. 1-2, pp. 176-184, 2006.
- [58] S. Y. Treschev, P.-W. Chou, Y.-H. Tseng, J.-B. Wang, E. V. Perevedentseva, and C.-L. Cheng, "Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation ", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 79, no. 1, pp. 8-16, 2008.
- [59] L. Körösi and I. Dékány, "Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 280, no. 1-3, pp. 146-154, 2006.
- [60] Y. Zhang *et al.*, "Synthesis of Zn-doped TiO_2 microspheres with enhanced photovoltaic performance and application for dye-sensitized solar cells," (in English), *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 18, pp. 6517-6523, Jul 15 2011.
- [61] C. E. Lyman *et al.*, *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [62] www.purdue.edu/ehps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equip

- ment/sem.html .
- [63] C. Ayieko, R. Musembi, S. Waita, B. O. Aduda, and P. Jain, "Structural and optical characterization of nitrogen-doped TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis on fluorine doped tin oxide (FTO) coated glass slides," *International Journal of Energy Engineering*, vol. 2, no. 3, pp. 67-72, 2012.
 - [64] K. Harish, H. B. Naik, P. P. Kumar, R. Vishwanath, and G. Y. Kumar, "Optical and photocatalytic properties of CdFe₂O₄ nanocatalysts: potential application in water treatment under solar light irradiation," *Arch. Appl. Sci. Res*, vol. 5, no. 2, pp. 42-51, 2013.
 - [65] G. D. Christian and J. E. O'Reilly, "Instrumental analysis," 1988.
 - [66] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
 - [67] C. H. Ashok and K. Venkateswara Rao, "ZnO/TiO₂ nanocomposite rods synthesized by microwave-assisted method for humidity sensor application," *Superlattices and Microstructures*, vol. 76, pp. 46-54, 2014.
 - [68] C. Ashok and K. V. Rao, "ZnO/TiO₂ nanocomposite rods synthesized by microwave-assisted method for humidity sensor application," *Superlattices and Microstructures*, vol. 76, pp. 46-54, 2014.
 - [69] R. Conti, C. Toussaint, and G. Vos, "The application of x-ray diffraction analysis to uranium ceramics: Part II. Quantitative analysis of the uranium carbides," *Analytica Chimica Acta*, vol. 41, pp. 83-91, 1968.
 - [70] P. Vandenberg, Practical Raman spectroscopy: an introduction. 2013 :John Wiley & Sons.
 - [71] <http://edu.nano.ir/paper/392>.
 - [72] F. J. Holler, D.A. Skoog, and S.R. Crouch, Principles of instrumental analysis. Belmont: Thomson, 2007.
 - [73] M. S. Amer, Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology. 2010: Royal Society of Chemistry.
 - [74] Q. Yang *et al.*, "Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, no. 4, pp. 351-366, 2013.
 - [75] P. Sigmund, "Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 27, no. 1, pp. 1-20, 1987.
 - [76] F. G. Amrita Yasin, and George P. Demopoulos, "Aqueous, screen-printable paste for fabrication of mesoporous composite anatase-rutile TiO₂ nanoparticle thin films for (photo)electrochemical devices," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016.
 - [77] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kurti, J. Koltai, and L. Kavan, "Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 14, no. 42, pp. 14567-72, Nov 14 2012.
 - [78] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, and G. H. Ma, "Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 18, pp. 7497-7500, 2007.

- [79] T. T. Loan, V. H. Huong, V. T. Tham, and N. N. Long, "Effect of zinc doping on the bandgap and photoluminescence of Zn $^{2+}$ -doped TiO $_2$ nanowires," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 532, pp. 210-215, 2018.
- [80] T. Ali *et al.*, "Photocatalytic performance of Fe-doped TiO $_2$ nanoparticles under visible-light irradiation," *Materials Research Express*, vol. 4, no. 1, p. 015022, 2017.
- [81] M. Chellappa, U. Anjaneyulu, G. Manivasagam, and U. Vijayalakshmi, "Preparation and evaluation of the cytotoxic nature of TiO $_2$ nanoparticles by direct contact method," *International journal of nanomedicine*, vol. 10, no. Suppl 1, p. 31, 2015.
- [82] S. Akın and S. Sönmezoğlu, "Nanostructured TiO $_2$ thin films: synthesis and characterisations," *Materials Technology*, vol. 27, no. 5, pp. 342-349, 2012.
- [83] M. Ahamed, M. A. M. Khan, M. J. Akhtar, H. A. Alhadlaq, and A. Alshamsan, "Role of Zn doping in oxidative stress mediated cytotoxicity of TiO $_2$ nanoparticles in human breast cancer MCF-7 cells," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [84] A. Wypych *et al.*, "Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide obtained by different chemistry methods," *Journal of nanomaterials*, vol. 2014, 2014.
- [85] P. Ilaiyaraja, T. K. Das, P. S. Mocherla, and C. Sudakar, "Well-connected microsphere-nanoparticulate TiO $_2$ composites as high performance photoanode for dye sensitized solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, pp. 86-97, 2017.
- [86] S. A. Kazmi, S. Hameed, and A. Azam, "Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells using silver nanoparticles and TiCl $_4$," *Energy Sources, Part A :Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 39, no. 1, pp. 67-74, 2016.
- [87] A. I. Rafieh, P. Ekanayake, I. H. Abdullah, H. Nakajima, C. M. Lim, and M. K. Nazeeruddin, "Doping and energy band modulation of nanoporous electrodes for enhancing power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells," *Materials Research Bulletin*, vol. 95, pp. 436-443, 2017.
- [88] L. Zhou *et al.*, "Improved performance of dye sensitized solar cells using Cu-doped TiO $_2$ as photoanode materials: Band edge movement study by spectroelectrochemistry," (in English), *Chemical Physics*, vol. 475, pp. 1-8, Aug 22 2016.

Abstract

In this thesis, with the aim of improving the effect of photo-anode on the dye sensitized solar cell efficiency, un-doped and doped titanium oxide were synthesized using Hydrothermal technique. Structural, elemental composition, surface morphological and optical properties of synthesized samples were studied using XRD, FT-IR, Raman, EDAX, FESEM and UV-Vis analysis techniques. The paste of prepared nano-particles were synthesized and based on them solar cell devices were fabricated. The fabricated cells were then characterized using solar-simulator. X-ray diffraction confirmed the formation of crystal structure in the main phase of rutile. FESEM images showed the formation of TiO₂ nano-spheres, so that the size of nano-spheres showed a decrease with the increase of dopant amount. The best cell efficiency was achieved from TiO₂ with 5 atomic percent to be about 4.09%, which showed 2.2 times increase with respect to the device fabricated using un-doped TiO₂. Cu and Cd in the amount of 10 atomic percent were also added to TiO₂ and were characterized. Results showed that doping with 10 atomic percent of Zn gives more efficiency for the fabricated cell, rather than Cu and Cd.

Key words: Hydro-thermal method, Titanium oxide, Dye sensitized solar cell, Doping, Zn, Cd, Cu



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc thesis in Nano Physics

**Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Based on Undoped
and Doped TiO₂ Photoanode**

Author:

Zeynolabedin Bakhshi Khour

Supervisors:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

Dr. Mehdi Ansari-Rad

September 2018