



## مقایسه سلول خورشیدی ساخته شده در طرح نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی شکل $TiO_2$ و نانوذرات $TiO_2$ لایه‌نشانی شده به روش دکتر بلید

مرضیه قنواتی نژاد<sup>۱</sup>، سیدمحمدباقرقرشی<sup>۲</sup>، مصطفی زاهدی فر<sup>۳</sup>

پژوهشکده نانو، دانشگاه کاشان، کاشان<sup>۱</sup>

دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان، بلوار قطب راوندی، کاشان<sup>۲،۳</sup>

چکیده - در پژوهش حاضر، نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی شکل  $TiO_2$  رشد یافته از طریق روش آندایزشن بر بستر لایه  $Ti$  نهشت یافته روی  $FTO$  به روش اسپاترینگ و همچنین نانوذرات  $TiO_2$  لایه‌نشانی شده به روش دکتر بلید که روی  $FTO$  لایه‌نشانی شده است، در قالب سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ ( $DSSCS$ ) مقایسه شده‌اند. عملیات لایه‌نشانی  $Ti$  به روش اسپاترینگ در مدت زمان حدود ۶ ساعت، ضخامتی در حدود  $2,200 \mu$  روی  $FTO$  نهشت داده است. پس از آن، نانوتیوب‌های  $TiO_2$  از طریق روش آندایزشن در ولتاژ ۱۲۰ V جهت تولید طرح نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی شکل ایجاد شدند. سپس نمونه‌های آندایز شده در دمای  $450^\circ C$  بازپخت شدند. همچنین نانوذرات  $TiO_2$  لایه‌نشانی شده روی  $FTO$  به روش دکتر بلید، پس از چند بار حرارت‌دهی در دمای نهایی  $550^\circ C$  بازپخت شد. در این پژوهش از آنالیزهای  $AFM$ ،  $SEM$  و جهت بررسی نمونه‌ها استفاده شد.

کلید واژه- آندایزشن، دکتر بلید، اسپاترینگ، نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی شکل  $TiO_2$ ، نانو ذرات  $TiO_2$ .

## Comparison of solar cells made from irregular needle-like $TiO_2$ nanotube pattern with $TiO_2$ nanoparticle coated by Dr.Blade method

Marziyeh Ghanavati nejad<sup>1</sup>, syd Mohamad bagher Ghrrashi<sup>2</sup>, Mustafa Zahedi far<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Researcher of nano, University of kashan, kashan

<sup>3,2</sup>Department of physics, University of kashan, kashan

### Abstract

In the present study, irregular needle-like  $TiO_2$  nanotubes developed through anodization on  $Ti$  layer substrate deposited on the  $FTO$  by sputtering method and also  $TiO_2$  nanoparticles coated by Dr.blade method which was deposited on the  $FTO$  were compared in the form of dye-sensetive solar cells ( $DSSCS$ ).  $Ti$  deposition process was carried out by sputtering method for 6 hours for deposition of  $2,200 \mu$  thickness on  $FTO$ . Next  $TiO_2$  nanotube developed through anodization in 120 V voltage to produce irregular needle-like nanotube pattern. Then anodized samples were annealed in  $450^\circ C$  temperature. Also  $TiO_2$  nanoparticle deposited on  $FTO$  by Dr.Blade method, were annealed in final  $550^\circ C$  temperature after several heating. In this research XRD, AFM and SEM analysis were used to evaluate the samples.

Keywords: Anodizing, Doctor blade, Sputtering,  $TiO_2$  irregular needle-like nanotubes,  $TiO_2$  nanoparticles

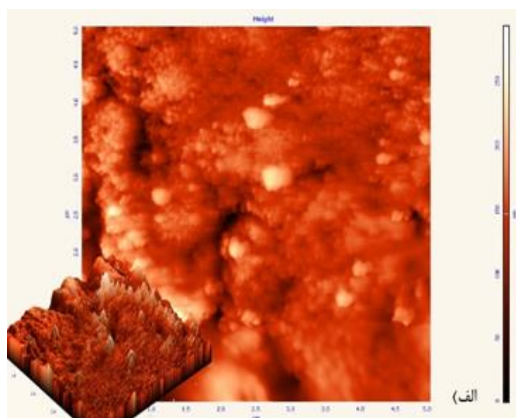
## ۱- مقدمه

الکترودهای نانومتخلخل  $\text{TiO}_2$  عموماً از سوسپانسیون کلونیدی حاوی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  تشکیل شده‌اند. برای تهیه فیلم پهن، با استفاده از تکنیک "دکتربلید"، سوسپانسیون روی یک اکسید هادی شفاف ریخته می‌شود و فیلم ایجاد شده به وسیله‌ی بازپخت بین  $450^\circ\text{C}$  تا  $550^\circ\text{C}$  تفجوشی می‌شود. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه با بازده بالا، عموماً از ذراتی با قطر بین  $10\text{ nm}$  تا  $20\text{ nm}$  تشکیل می‌شوند. شکل پیوند سطحی رنگینه‌ها که باعث تغییر بازده تزریق بار می‌شوند، توسط اندازه ذره  $\text{TiO}_2$  تحت تأثیر قرار می‌گیرند [۱]. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که طول عمر بازترکیب الکترون به طور چشمگیری با ویژگی‌های فیلم نانومتخلخل، به خصوص توزیع مکان‌های تله و دانسیته‌ی آن‌ها، تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۲-۴]. در DSSC حفره در فیلم  $\text{TiO}_2$  ایجاد نمی‌شود و بنابراین فرایند بازترکیب فقط توسط کاتیون‌های رنگ یا  $\text{I}_3^-$  در الکترولیت هنگامی که الکترون‌های موجود در سطح ذرات با آن‌ها در تماس قرار می‌گیرند اتفاق می‌افتد. با افزایش اندازه ذره ضریب نفوذ افزایش می‌یابد که این پدیده مربوط به کاهش مساحت سطح و شرایط مرز دانه‌هاست. مقادیر اندازه گیری شده‌ی طول عمر بازترکیب الکترون در DSSC نشان داد که با افزایش اندازه ذره این پارامتر کاهش می‌یابد. بنابراین برای طراحی سلول خورشیدی یک اندازه ذره‌ی بهینه مورد نیاز است. این اندازه‌ی بهینه حدود  $20\text{ nm}$  گزارش شده است [۵]. بسیاری از دانشمندان تلاش کردند تا با تهیه‌ی نانو ساختارهای یک‌بعدی  $\text{TiO}_2$  بازده سلول‌های خورشیدی را بهبود بخشند. همچنین در اینجا مقایسه‌ای بین دو سلول خورشیدی با دو مورفولوژی مختلف که هر دو مدل روی FTO کار شده‌اند، صورت گرفته است: دلیل ایجاد این ساختارهای سوزنی‌شکل، این است که خورده شدن تیوب‌ها در رأس آن‌ها (در زمان‌های طولانی واکنش آندایز) منجر به ساختارهای نابهنجار می‌شود. سه علت مختلف برای تشکیل مورفولوژی‌های سوزن‌مانند یا علف‌مانند در رأس تیوب‌ها و فروریزی و دسته شدن تیوب‌ها که عموماً در الکترولیت‌های آلی مشاهده می‌شود ذکر شده است: ۱- بر اثر خورده شدن توسط یون‌های فلوئور دیواره‌ی تیوب‌ها آنقدر نازک می‌شوند که نمی‌توانند وزن خود را تحمل کنند و بنابراین در زمان واکنش رأس آن‌ها دچار شکستگی و فروریزی می‌شود [۶].

۲- در حین تمیز کردن تیوب‌ها و خشک شدن آن‌ها به علت نیروی موینگی که بین تیوب‌ها وجود دارد، خمیده می‌شوند [۷]. ۳- مدل شکافتگی بامبو: به علت یک جریان عمودی از یون‌ها در کانال‌های نانوتیوب‌ها، یک میدان الکتریکی ایجاد می‌شود که مسئول شکافتگی عمودی نانوتیوب‌ها در الکترولیت با چگالی بالا است [۸]. هنگامی که ساختارهای نانوعلف ایجاد می‌شود باعث ساختارهای درهم‌تنیده در سطح نانوتیوب‌ها می‌شود که علاوه بر ساختار یک‌بعدی تیوب، یک ساختار سه‌بعدی نیز ایجاد می‌شود. زمانی که الکترون برای حرکت در طول یک جهت صرف می‌کند یک‌سوم کل زمان صرف شده برای حرکت در هر سه بعد است. بنابراین حرکت در یک‌بعد سه برابر سریع‌تر از حرکت در سه‌بعد است.

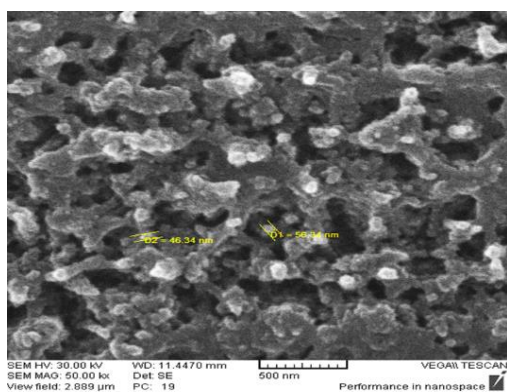
## ۲- روش انجام آزمایش

ابتدا شیشه‌های FTO طبق وضعیت راکتوری که در آن آندایز انجام می‌شود، برش داده می‌شود. مقاومت سطحی شیشه FTO مورد استفاده  $1/\Omega$  بوده است. نمونه‌ها در فرایند شستشو در حمام اولتراسونیک ابتدا با محلول آب و کف، سپس با اتانول، بعد از آن با استن و در نهایت با آب یون‌زادی شده هریک به مدت ۱۰ دقیقه از آلودگی برطرف گردیدند. سپس با کمک آون خشک شدند. پس از خشک شدن نمونه‌ها، آن‌ها را روی دیسک فلزی بسته تا برای لایه‌نشانی از طریق روش اسپاترینگ آماده شوند. نمونه‌ها در یک زاویه فضایی کوچک روی دیسک دیزاین شدند تا بهینه‌ترین حالت جهت لایه‌نشانی را داشته باشند. زیرلایه قبل از شروع لایه‌نشانی تا دمای  $115^\circ\text{C}$  به جهت چسبندگی بهتر لایه Ti به زیرلایه FTO گرم شد. فشار عملیاتی  $1\text{ mbar}$  و توان دستگاه  $600\text{ W}$  بوده است. پس از لایه‌نشانی، نمونه با میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت تا بهترین قسمت سطح نمونه جهت آندایز انتخاب گردد. پس از آن نمونه در راکتور که از محلول الکترولیت حاوی آب یون‌زادی شده و HF و اتیلن‌گلیکول جهت تولید طرح نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل جهت افزایش سطح جذب در دمای  $15^\circ\text{C}$  و در ولتاژ  $120\text{ V}$  بود، آندایز شد.



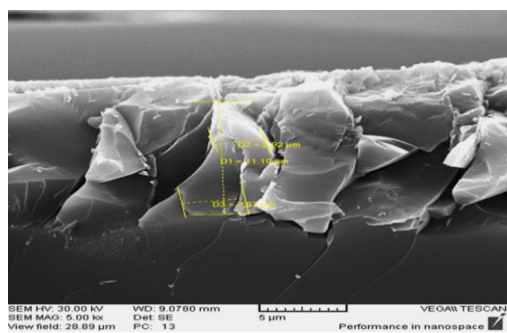
شکل ۳- تصویر AFM از توپوگرافی سطح نانوتیوب های سوزنی شکل

در شکل ۴ سطح نمونه که در این بزرگنمایی حالت علفی کاملاً مشخص است. دهانه حفرات در این نمونه بازتر است.

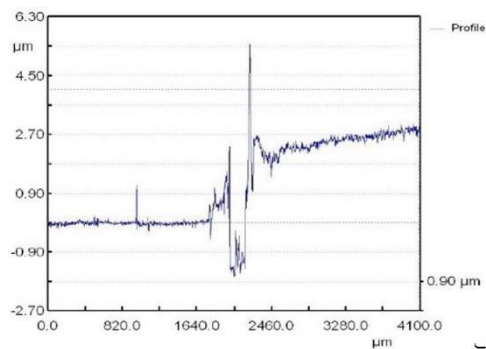
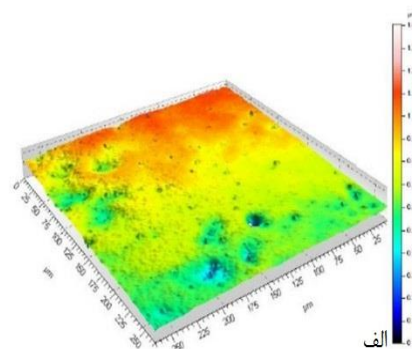


شکل ۴- تصویر SEM از طرح نانوتیوب‌های سوزنی شکل

در شکل ۵ مقطع عرضی از نمونه است که هدفش تولید نانوتیوب‌های طرح علفی بوده است. الکترولیت در حین فرایند آندایز شامل: آب دیوارقطر، اتیلن‌گلیکول و HF بوده است. حالت علفی در شکل ۱ با ارتفاع ۱۱۰/۱۱ m است.



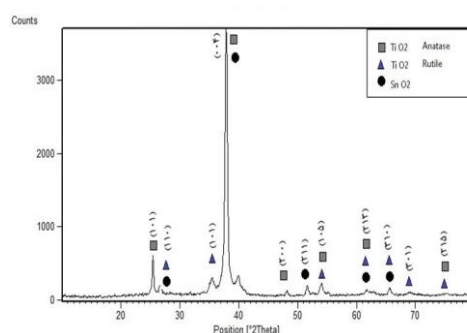
شکل ۵- مقطع عرضی از سطح نانوتیوب‌های سوزنی شکل



شکل ۱- الف) توپوگرافی سطح نمونه بعد از فرایند آندایز ب)

ضخامت سنجی سطح نمونه پس از آندایز و بازپخت که افزایش ضخامت را نشان می‌دهد.

نمونه ها پس از آندایز در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  بازپخت شدند تا نانوتیوبها از آمورف به آاناتاز تغییر فاز دهند و جهت تایید فاز آاناتاز آنالیز XRD استفاده شد.



شکل ۲- تایید نمودار XRD تشکیل فاز آنا تاژ  $\text{TiO}_2$  پس از باز پخت (تشکیل فاز آنا تاژ و روتیل)

سپس نمونه‌ها را با استفاده از محلول  $\text{TiCl}_4$  در دمای  $70^\circ\text{C}$  حرارت داده می‌شود تا ترک‌های روی سطح جداره نانوتیوب‌ها حاصل از بازپخت ترمیم یابد. پس از آن نمونه‌ها دوباره بازپخت شده و در نهایت به مدت ۳۶ ساعت در رنگ N719 در دمای  $30^\circ\text{C}$  قرار گرفته است.

جدول ۱ مشخصه یابی سلول خورشیدی در دو طرح: نانوتیوب‌های سوزنی شکل و نانوذرات لایه‌نشانی شده به روش دکتربلید

| Characterization  | Solar cells with a needle-shaped nanotubes | Solar cells with a doctor blade pattern |
|-------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $V_{oc}(V)$       | 0.57                                       | 0.5                                     |
| $J_{sc}(mA/cm^2)$ | 2.4                                        | 2.1                                     |
| FF(%)             | 39.04                                      | 47.93                                   |
| EFF(%)            | 0.54                                       | 0.07                                    |

### ۳- نتیجه‌گیری

همان‌طور که از نتایج برمی‌آید نتیجه بازدهی سلول خورشیدی از طرح نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل بیشتر از طرح دکتربلید بدست آمد. دلیل این مقایسه این بود که در هر دو ساختار به دلیل مورفولوژی که دارند تله‌های سطح زیاد است و بازترکیب الکترون بیشتر از مدل‌های دیگر (نانوتیوب‌های منظم عمودی) است لذا در این پژوهش هم بازترکیب الکترون در این نمونه‌ها مقایسه شده است و هم قدرت سطح جذب رنگ. که در نهایت مورفولوژی نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل از مورفولوژی نانوذرات پیشی گرفت. هر چند که در طرح نانوتیوب‌های سوزنی‌شکل به دلیل ساختار نامنظم و علفی مانند انتقال الکترون در واقع در سه بعد صورت می‌پذیرد نه در یک بعد و این خود باعث افزایش بازترکیب الکترون می‌گردد ولی به دلیل اینکه این ساختارها سطح ناهمواری دارند افزایش جذب رنگ بیشتری نسبت به سطح صاف الکتروود در طرح دکتربلید دارند.

### مراجع

- [1] Q. L. Zhang, L. C. Du, Y. X. Weng, L. Wang, H. Y. Chen, J. Q. Li, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 15077.
- [2] Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 1198.
- [3] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8141.
- [4] S. Pelet, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 1791.
- [5] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Péchy, M. Grätzel, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **15** (2007) 603.
- [6] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 2904.
- [7] K. Zhu, T. B. Vinzant, N. R. Neale, A. J. Frank, *Nano Lett.* **7** (2007) 3739.
- [8] J. H. Lim, J. Choi, *small* **3** (2007) 1504.

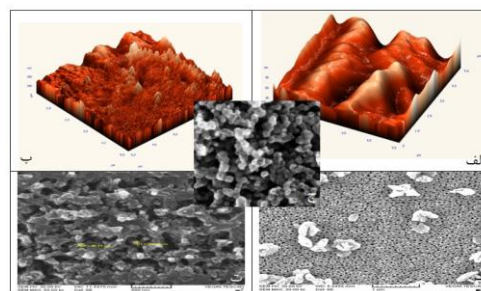
### ۲-۱- سلول‌های خورشیدی به روش دکتربلید

برای تهیه سلول خورشیدی با استفاده از طرح دکتربلید پس از آماده شدن سطح کار روی شیشه FTO نانوذرات  $TiO_2$  روی سطح شیشه FTO لایه‌نشانی کرده و سپس به مدت ۵ دقیقه در درجه حرارت  $120^\circ C$  قرار داده پس از پایان حرارت‌دهی و خنک‌شدن نمونه برای بار دوم لایه نازکی از نانوذرات  $TiO_2$  را روی نمونه لایه‌نشانی کرده و سپس نمونه را به مدت ۵ دقیقه در دمای  $120^\circ C$  حرارت‌دهی شد. پس از خنک‌شدن نسبی نمونه چسب‌ها را از اطراف محدوده الکتروود جدا کرده و دوباره حرارت‌دهی در دمای  $120^\circ C$  و به مدت ۳۰ دقیقه صورت گرفت. پس از آماده شدن الکتروود آند و الکتروود پلاتینی هم ساخته و سپس سلول خورشیدی مورد نظر تهیه گشته و جهت مشخصه‌یابی آماده شده است.



شکل ۶- آغستن الکتروود آندی به رنگ در طرح دکتربلید

جهت درک و دید شهودی بیشتر و مقایسه بهتر تصاویر از نانوتیوب‌های سوزنی شکل و نانوذرات و نانوتیوب‌های آراییده منظم عمودی در زیر به تصویر کشیدیم.



شکل ۷- (الف) توپوگرافی، (ب) تصویر SEM نانوتیوب‌های آراییده منظم عمودی  $TiO_2$ ، (ت) تصویر SEM نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی شکل  $TiO_2$ ، (ج) نانوذرات  $TiO_2$

در جدول ۱ مقایسه ای بین دو نوع سلول خورشیدی نانوساختار با طرح دکتربلید و طرح نانوتیوب‌های سوزنی‌شکل صورت گرفته است.