بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۴-۱۲ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

مقایسه سلول خورشیدی ساخته شده در طرح نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکلTiO_2 و نانوذرات TiO_2 لایه‌نشانی شده به روش دکتر بلید

مرضیه قنواتی نژاد [۱] ، سیدمحمدباقرقرشی [۲]،مصطفی زاهدی فر [۳]

پژوهشکده نانو، دانشگاه کاشان،کاشان [۱]

دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان، بلوار قطب راوندی، کاشان [۲،۳]

چکیده – در پژوهش حاضر، نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل TiO_2 رشدیافته از طریق روش آندایزشن بر بستر لایه Ti نهشت‌یافته روی FTO به روش اسپاترینگ و همچنین نانوذرات TiO_2 لایه‌نشانی شده به روش دکتر بلید که روی FTO لایه نشانی 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 ۲،۲۰۰ μ روی FTO نهشت داده است. پس از آن، نانوتیوب‌های TiO_2 از طریق روش آندایزشن در ولتاژ ۱۲۰ v جهت تولید طرح نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل ایجاد شدند. سپس نمونه‌های آندایز شده در دمای ۴۵۰ $℃$ بازپخت شدند. همچنین نانوذرات TiO_2 لایه‌نشانی‌شده روی FTO به روش دکتربلید، پس از چند بار حرارت‌دهی در دمای نهایی ۵۵۰ $℃$ بازپخت شد. در این پژوهش از آنالیزهای XRD ، AFM و SEM جهت بررسی نمونه‌ها استفاده شد.

کلید واژه- آندایزشن، دکتر بلید، اسپاترینگ، نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل TiO_2، نانو ذرات TiO_2.

Comparison of solar cells made from irregular needle-like Tio2 nanotube pattern with Tio2 nanoparticle coated by Dr.Blade method

Marziyeh Ghanavati nejad [1], syd Mohamad bagher Ghrrashi [2], Mustafa Zahedi far[3]

[1]Researcher of nano, University of kashan,kashan

[3,2]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 μ thickness on FTO. Next Tio2 nanotube developed through anodiztion in 120 V voltage to produce irregular needle-like nanotube pattern. Then anodized samples were annealed in 450 $℃$ temperature. Also Tio2 nanoparticle deposited on FTO by Dr.Blade method, were annealed in final 550 $℃$ 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

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

۱- مقدمه

الکترودهای نانومتخلخل TiO_2 عموماً از سوسپانسیون کلوئیدی حاوی نانوذرات 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 ۴۵۰°C تا ۵۵۰°C تف‌جوشی می‌شود. سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگینه با بازده بالا، عموماً از ذراتی با قطر بین۱۰ nm تا ۲۰ nm تشکیل می‌شوند. شکل پیوند سطحی رنگینه‌ها که باعث تغییر بازده تزریق بار می‌شوند، توسط اندازه ذره 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 TiO_2 ایجاد نمی‌شود و بنابراین فرایند بازترکیب فقط توسط کاتیون‌های رنگ یا 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 ۲۰ nm گزارش شده است [۵]. بسیاری از دانشمندان تلاش کردند تا با تهیه‌ی نانوساختارهای یک‌بعدی 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 خورده‌شدن 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 دسته‌شدن تیوب‌ها که عموماً در الکترولیت‌های آلی مشاهده می‌شود ذکر شده است: ۱- بر اثر خورده‌شدن 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].

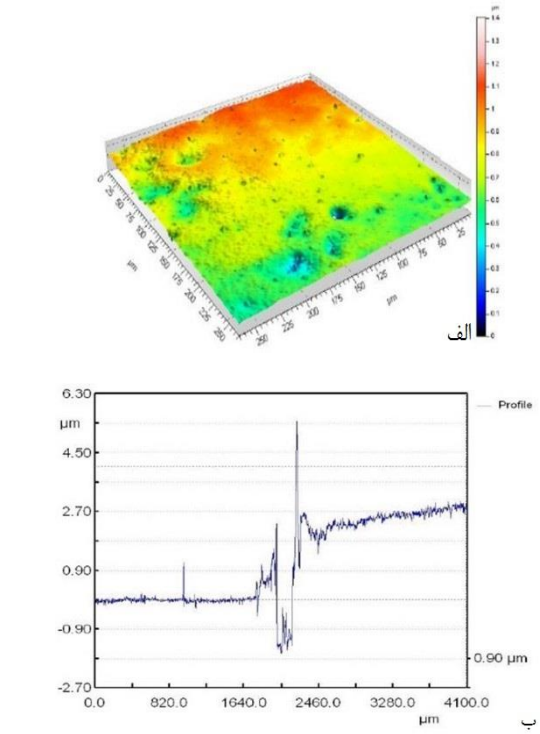
۲- در حین تمیزکردن تیوب‌ها و خشک‌شدن آن‌ها به علت نیروی مویینگی که بین تیوب‌ها وجود دارد، خمیده میشوند [۷]. ۳- مدل شکافتگی بامبو: به علت یک جریان عمودی از یون‌ها در کانال‌های نانوتیوب‌ها، یک میدان الکتریکی ایجاد می‌شود که مسئول شکافتگی عمودی نانوتیوب‌ها در الکترولیت با چگالی بالا است [۸]. هنگامی که ساختارهای 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 صرف‌شده برای حرکت در هر سه‌بعد است. بنابراین حرکت در یک‌بعد سه برابر سریع‌تر از حرکت در سه‌بعد است.

۲- روش انجام آزمایش

ابتدا شیشه های FTO طبق وضعیت راکتوری که در آن آندایز انجام می‌شود، برش داده می‌شود. مقاومت سطحی شیشه FTO مورد استفاده□/۸ Ω 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 یون‌زادیی شده هریک به مدت ۱۰دقیقه از آلودگی برطرف گردیدند. سپس با کمک آون خشک شدند. پس از خنک‌شدن 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 دمای۱۱۵°C به جهت چسبندگی بهتر لایه Ti به زیرلایه FTO گرم شد. فشار عملیاتیmbar 1.6×10^{-2} و توان دستگاه W ۶۰۰ 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 یون‌زدایی شده و HF و اتیلن‌گلیکول جهت تولید طرح نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل جهت افزایش سطح جذب در دمای۱۵°Cو در ولتاژ V ۱۲۰ بود، آندایز شد.

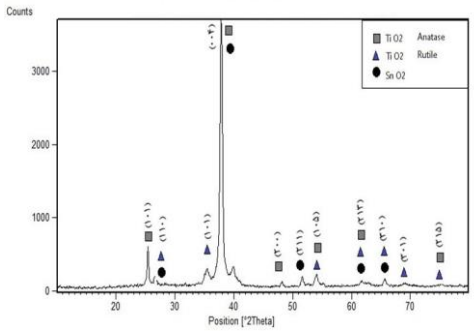
این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]



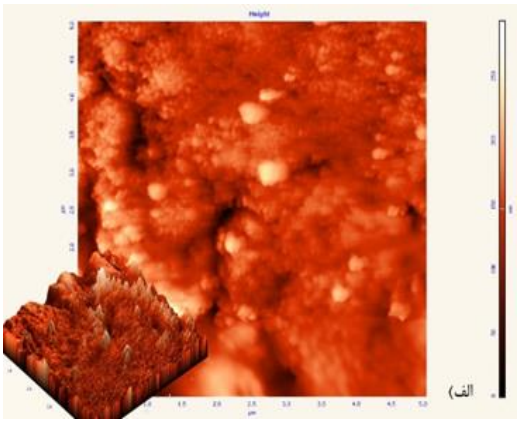
شکل ۱- الف)توپوگرافی سطح نمونه بعد از فرایند آندایز ب) ضخامت‌سنجی سطح نمونه پس از آندایز و بازپخت که افزایش ضخامت را نشان می‌دهد.

نمونه ها پس از آندایز در دمای ۴۵۰°C بازپخت شدند تا نانوتیوب‌ها از آمورف به آناتاز تغییر فاز دهند و جهت تایید فاز آناتاز از آنالیز XRD استفاده شد.



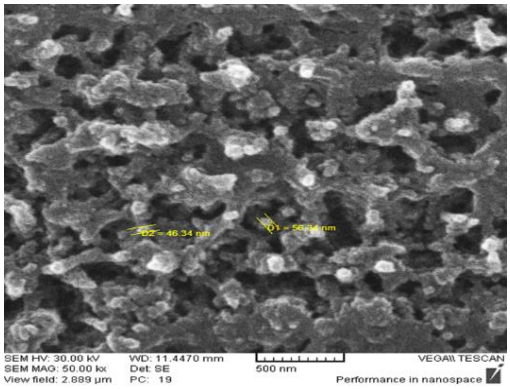
شکل۲- تایید نمودار XRDتشکیل فاز آناتاز TiO_2 پس از بازپخت (تشکیل فاز آناتاز و روتیل)

سپس نمونه‌ها را با استفاده از محلول $TiCl_4$ در دمای ۷۰°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 ۳۰°C قرار گرفته است.



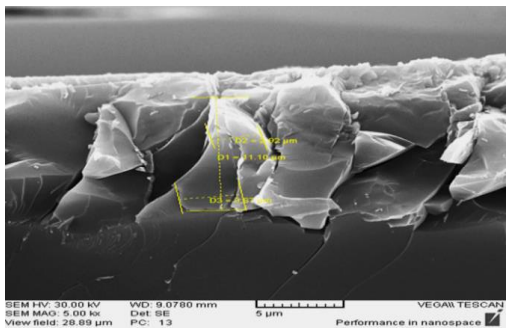
شکل۳- تصویر AFM از توپوگرافی سطح نانوتیوب های سوزنی‌شکل

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



شکل۴- تصویر SEM از طرح نانوتیوب‌های سوزنی‌شکل

در شکل ۵ مقطع عرضی از نمونه است که هدفش تولید نانوتیوب‌های طرح علفی بوده است. الکترولیت در حین فرایند آندایز شامل: آب دوبارتقطیر، اتیلن‌گلیکول وHF بوده است. حالت علفی در شکل با ارتفاع µ۱۰/ ۱۱m است.



شکل۵- مقطع عرضی از سطح نانوتیوب‌های سوزنی‌شکل

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]

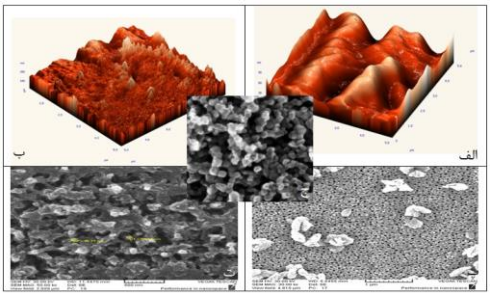
۱-۲- سلول‌های خورشیدی به روش دکتر بلید

برای تهیه سلول خورشیدی با استفاده از طرح دکتر بلید 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 ۱۲۰ °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 دمای۱۲۰°C حرارت‌دهی شد. پس از خنک‌شدن نسبی نمونه چسب‌ها را از اطراف محدوه الکترود جدا کرده و دوباره حرارت‌دهی در دمای ۵۰۰ °C و به مدت ۳۰ دقیقه صورت گرفت. پس از آماده شدن الکترود آند و الکترود پلاتینی هم ساخته و سپس سلول خورشیدی مورد نظر تهیه گشته و جهت مشخصه‌یابی آماده شده است.



شکل ۶- آغشتن الکترود آندی به رنگ در طرح دکتر بلید

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



شکل۷- الف) توپوگرافی، پ)تصویرSEM نانوتیوب‌های آراییده منظم عمودی TiO_2.ب)توپوگرافی، ت)تصویر SEM نانوتیوب‌های نامنظم سوزنی‌شکل TiO_2. ج) نانوذرات TiO_2

در جدول۱ مقایسه ای بین دو نوع سلول خورشیدی نانوساختار با طرح دکتر بلید و طرح نانوتیوب های سوزنی‌شکل صورت گرفته است.

جدول ۱مشخصه یابی سلول خورشیدی در دو طرح: نانوتیوب‌های سوزنی‌شکل 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 دکتر بلید 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 الکترود در طرح دکتر بلید 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.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-29]