

## ساخت و مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگینه‌ای توسط پوشش‌های مزومتخلخل منظم

دی اکسید تیتانیم

بنیامین یارمند\*

استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته

تاریخ ثبت اولیه: ۹۷/۵/۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۲/۷/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۲/۸/۲۵

**چکیده** سلول‌های خورشیدی رنگینه‌ای توسط پوشش‌های مزومتخلخل منظم دی اکسید تیتانیم ساخته و عملکرد آنها ارزیابی شد. بررسی خصوصیات ساختاری پوشش‌ها توسط پراش پرتو ایکس مشخص ساخت که فاز آناتاز در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  جوانه زده و با افزایش دما تا  $700^{\circ}\text{C}$  تبلور می‌یابد. مساحت سطح ویژه پوشش‌ها با افزایش دمای آنلیز از  $400^{\circ}\text{C}$  به  $600^{\circ}\text{C}$  از  $163.43\text{ m}^2/\text{g}$  به  $87.15\text{ m}^2/\text{g}$  کاهش و میانگین اندازه تخلخل‌ها از  $5.05\text{ nm}$  به  $8.75\text{ nm}$  افزایش یافته است. میزان جذب پوشش‌ها در محدوده مرئی با افزایش دمای آنلیز افزایش یافته و لبه جذب آنها به سمت طول موج‌های بزرگتر جابجا شده است. ارزیابی عملکرد سلول‌های ساخته شده از پوشش‌های مزومتخلخل منظم دی اکسید تیتانیم در ضخامت‌های مختلف مشخص ساخت که با افزایش ضخامت از  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  تا  $1.7\text{ }\mu\text{m}$  جریان اتصال کوتاه از  $2/59\text{ mA/cm}^2$  به  $8/05\text{ mA/cm}^2$  افزایش می‌یابد اما افزایش بیشتر ضخامت موجب کاهش جریان اتصال کوتاه می‌شود. بیشترین بازده سلول در ضخامت  $1.7\text{ }\mu\text{m}$  برابر  $1/361\%$  به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** سلول خورشیدی رنگینه‌ای، پوشش مزومتخلخل منظم، دی اکسید تیتانیم.

## Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cell based on ordered mesoporous $\text{TiO}_2$ films

B. Yarmand<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Nanotechnology and Advance Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

**Abstract** Dye-sensitized solar cells based on ordered mesoporous  $\text{TiO}_2$  films were fabricated by sol-gel technique. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that anatase phase was crystallized at  $300^{\circ}\text{C}$  with initially crystallite size  $3.2\text{ nm}$  and the crystallization was improved to  $700^{\circ}\text{C}$ . Surface area analysis showed that the specific surface area of the films decreased from  $163.43$  to  $87.15\text{ m}^2/\text{g}$  and the pore size increased from  $5.05$  to  $8.75\text{ nm}$  as the annealing temperature increased from  $400$  to  $600^{\circ}\text{C}$ . The transmittance spectra that measured by UV/Vis spectrophotometer revealed that the transmittance maxima of the films decreased in the visible region and the absorption edges shifted to longer wavelengths. Photovoltaic measurements showed that the power conversion efficiency of the films initially enhanced to the maximum value of  $3.61\%$  with the increasing film thickness to  $1.7\text{ }\mu\text{m}$  and then declined when the film thickness increased further.

**Keywords:** Dye-sensitized solar cell;  $\text{TiO}_2$ ; Ordered mesoporous films.

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ---، پیام‌نگار: byarmand@merc.ac.ir

## ۱- مقدمه

ساخته شد. پوشش‌دهی توسط فرایند سل-ژل صورت گرفت. برای تهیه سل ابتدا  $g$  ۳/۲ اسید کلریدریک به  $g$  ۵ ایزو پروپوکسید تیتانیم اضافه گردید و در دمای اتاق همزده شد. سپس  $g$  ۱ پلورونیک<sup>۱</sup> P123 در  $g$  ۲۱ اتانول حل شد و به محلول هیدرولیز شده فوق اضافه گردید. لایه‌ها به روش چرخشی با سرعت  $2000\text{ rpm}$  به مدت  $30\text{ s}$  ایجاد شدند و سپس به مدت  $h$  ۲۴ در دمای  $10^\circ\text{C}$  و رطوبت  $65\text{-}75\%$ . نگهداری و در کوره تونلی به مدت  $h$  ۱ در محدوده دمایی  $300\text{-}900^\circ\text{C}$  با سرعت گرمایش  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام شد. برای آنل شدن. برای افزایش ضخامت چرخه پوشش‌دهی تکرار گردید. حساس سازی الکترودهای نوری توسط مولکول‌های رنگی N719 با غلظت  $\text{mM}^0.8$  به مدت  $h$  ۴۸ انجام شد. برای ساخت الکترود مقابله مقدار معینی از محلول اسید کلروپلاتنیک هگزا هیدرات بربوی زیرلایه رسانای شفاف قرار داده شد و سپس درون کوره با دمای  $450^\circ\text{C}$  به مدت  $30\text{ min}$  حرارت داده شد. در ادامه برای سرهم کردن اجزای سلول ابتدا لایه‌ای از چسب حرارتی که در آن حفره‌ای به شکل مربع و به ابعاد  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  بريده شده بود بربوی الکترود نوری قرار داده شد. سپس چند قطره از الکتروولیت AN-50 به درون آن ریخته و الکترود مقابله به آرامی به طوری که هیچ گونه حبابی از هوا بين دو الکترود باقی نماند بربوی چسب حرارتی قرار داده شد. در نهايیت اجزای سرهم شده سلول درون آون با دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت  $min 30$  تحت فشار قرار گرفتند تا چسب حرارتی گيرايي لازم را ایجاد نماید.

خصوصيات ساختاري پوشش‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش  $\text{Cu}-\text{ka}$  و فیلتر Ni در ولتاژ  $40\text{ kV}$  و شدت  $mA 30$  توسط دستگاه Philips PW3710 مدل 16400 در  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  تعیین شد. رفتار حرارتی پوشش‌ها توسط آنالیز حرارتی همزمان (STA) با سرعت گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  در محدوده دمایی  $25\text{-}1000^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر محیط توسط دستگاه BELSORP II بررسی شد. مساحت سطح تخلخل‌ها به روش جذب سطحی هدمای برونر- امت- تلر (BET) با استفاده از گاز نیتروژن اندازه‌گيري گردید و توزیع اندازه تخلخل‌ها توسط مدل بارت- جوینز- هالندا (BJH) محاسبه شد. خصوصيات

بحران انرژی يكی از چالش‌های پیشروی بشر طی سال‌های آينده می‌باشد. برای پيشگيري از اين بحران با توجه به كاهش ذخایر فسيلي و آلودگی محیط زیست ناشی از مصرف آنها باید سهم منابع انرژی تجدیدپذير در تامين انرژي مورد نياز افزایش يابد. سلول‌های خورشيدی از جمله تجهیزات راهبردی برای استفاده مستقیم از انرژی خورشيدی به عنوان يك منبع فراوان، سازگار با محیط زیست و در دسترس می‌باشند. تاکنون تلاش‌های بسياري در راستای ساخت و بهبود راندمان سلول‌های خورشيدی صورت گرفته اما بزرگترین مانع بکارگيري اين تجهيزات هزينه ساخت زياد می‌باشد [۱]. جديديترین نسل سلول‌های خورشيدی که در سال‌های اخير توجه بسياري از محققان را به خود جلب نموده سلول‌های خورشيدی رنگينه‌ای<sup>۱</sup> است. مزيت عده اين سلول‌ها فرایند ساخت ساده و هزينه بسيار کم تولید در مقایسه با سلول‌های متداول می‌باشد [۲]. تحقیقات بسياري برای بهبود راندمان اين سلول‌ها صورت گرفته که از جمله آنها می‌توان به استفاده از ساختارهای نانوذره و نانولوله در ساخت سلول اشاره نمود. يكی از ساختارهای جديدي که انتظار می‌رود تاثير بسزایي در راندمان سلول‌ها داشته باشد ساختار مزومتخلخل منظم است. اين ساختار از يك سو ميزان جذب نور برخوردي را افزایش می‌دهد و از سوی ديگر موجب سهولت جابجايی حامل‌های بار می‌شود [۳ و ۴]. از اين رو در پژوهش حاضر ساخت سلول‌های خورشيدی رنگينه‌ای با استفاده از پوشش‌های مزومتخلخل منظم دی اکسید تیتانیم مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا شرایط ایجاد پوشش بهينه سازی شده و سپس عملکرد سلول در ضخامت‌های مختلف مشخصه يابي شده است.

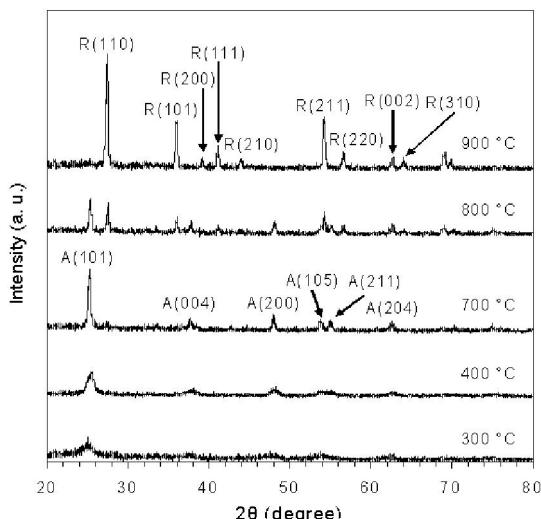
## ۲- نحوه آزمایش

سلول خورشيدی رنگينه‌ای از دو بخش اصلی الکترود نوری و الکترود مقابله تشکيل شده است. الکترود نوری با ایجاد پوشش‌های مزومتخلخل منظم دی اکسید تیتانیم روی زيرلایه‌های رسانای شفاف FTO با مقاومت الکтриکي  $8\text{ }\Omega/\square$

$k = \frac{\lambda}{\sin \theta}$  عدد ثابت،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۱/۵۴۰۶ Å)،  $\theta$  زاویه تفرق بر حسب درجه و  $B$  عرض کامل در نصف بیشینه (FWHM) پیک مورد نظر بر حسب رادیان است. کسر جرمی فاز روتیل موجود در پوشش‌های دی اکسید تیتانیم در غیاب فاز بروکایت توسط رابطه زیر محاسبه گردید [۵]:

$$X_{Rutile} = \frac{1}{1 + K(I_A / I_R)} \quad (معادله ۲)$$

در رابطه فوق  $I_A$  و  $I_R$  به ترتیب شدت پیک‌های (۱۰۱) فاز آناتاز و (۱۱۰) فاز روتیل و  $K$  عدد ثابت ۰/۷۹ است که توسط یک نمونه با مقادیر مشخص فازهای آناتاز و روتیل تعیین شده است. نمودار تغییرات میانگین اندازه کریستالیت‌ها و مقدار فاز روتیل بر حسب دمای آنیل در شکل (۲) نشان داده شده است. با افزایش دمای آنیل اندازه کریستالیت‌های هر دو فاز افزایش یافته است. میانگین اندازه کریستالیت‌های فاز آناتاز با افزایش دمای آنیل از ۳۰۰°C به ۸۰۰°C بیش از هفت برابر شده و از ۳/۲ nm به ۲۲/۷ nm افزایش یافته و کریستالیت‌های فاز روتیل با افزایش دمای آنیل از ۹۰۰°C به ۷۰۰°C از ۱۵/۳ nm به ۲۷/۸ nm رشد کرده‌اند. مقدار فاز روتیل در دمای ۷۰۰°C برابر ۱۱/۱٪ بوده و در دمای ۹۰۰°C به ۱۰۰٪ افزایش پیدا کرده است. اندازه کریستالیت فازهای موجود در پوشش‌های دی اکسید تیتانیم ایجاد شده در این تحقیق در مقایسه با نتایج تحقیقات دیگر کوچکتر است که به دلیل استفاده از پلورونیک به عنوان تمپلت می‌باشد [۶].



شکل ۱. طیف‌های پرتو ایکس پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف.

نوری پوشش‌ها توسط طیف سنجی UV-vis در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm با سرعت رویش ۶۰ nm/min توسط دستگاه Perkin Elmer مدل lambda 25 اندازه‌گیری شد. ضخامت پوشش‌ها توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) از سطح مقطع نمونه‌ها محاسبه شد. عملکرد سلول‌ها تحت نور شبیه سازی شده خورشید با توان  $W/m^2$  ۱۰۰۰، دمای  $25^\circ C$  و جرم هوا  $1/5$  (AM) توسط پتانسیوماستات Autolab ارزیابی شد.

### ۳- نتایج و بحث

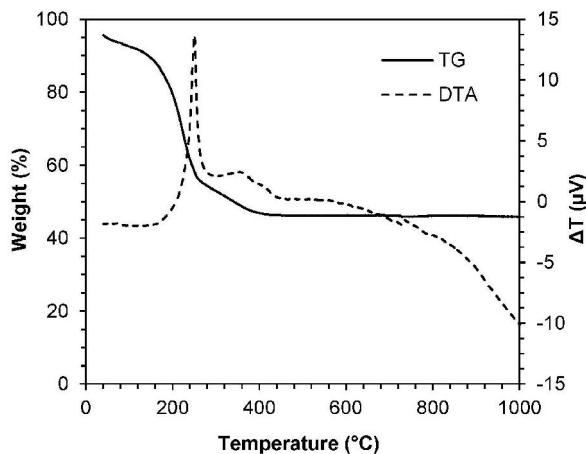
شکل (۱) طیف‌های پرتو ایکس پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در محدوده دمایی  $300-900^\circ C$  را نشان می‌دهد. پوشش ایجاد شده در دمای محیط ساختار آمورف دارد و پس از آنیل تبلور می‌یابد. در دمای  $300^\circ C$  پیک‌های فاز آناتاز ظاهر می‌شوند که بیانگر جوانهزنی کریستال‌های آناتاز و شروع استحاله فازی آمورف به آناتاز است. با افزایش دمای آنیل از  $300^\circ C$  به  $700^\circ C$  شدت پیک‌های فاز آناتاز افزایش یافته که به معنای تبلور بیشتر این فاز در پوشش است. در دمای  $700^\circ C$  با ظاهر شدن پیک‌های فاز روتیل استحاله فازی آناتاز به روتیل شروع می‌شود. با افزایش دمای آنیل به  $800^\circ C$  شدت پیک‌های فاز آناتاز کاهش یافته در حالی که شدت پیک‌های فاز روتیل افزایش می‌یابد. در دمای  $900^\circ C$  پیک‌های فاز آناتاز به طور کلی ناپدید شده و شدت پیک‌های فاز روتیل افزایش پیدا کرده که بیانگر تبلور کامل فاز روتیل در ساختار پوشش است. پیک‌های شاخص فاز آناتاز و روتیل به ترتیب در  $2\theta = 25/3^\circ$  و  $27/4^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به صفحات (۱۰۱) و (۱۱۰) است. بنابراین هیچ شواهدی مبنی بر تشکیل فاز بروکایت و یا ترکیبات دیگر نظیر ناخالصی‌های کرین در پوشش‌های دی اکسید تیتانیم وجود ندارد.

میانگین اندازه کریستالیت فازهای موجود در پوشش‌های دی اکسید تیتانیم با استفاده از نتایج حاصل از پرتو ایکس و رابطه شر محسوبه شد [۵]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (معادله ۱)$$

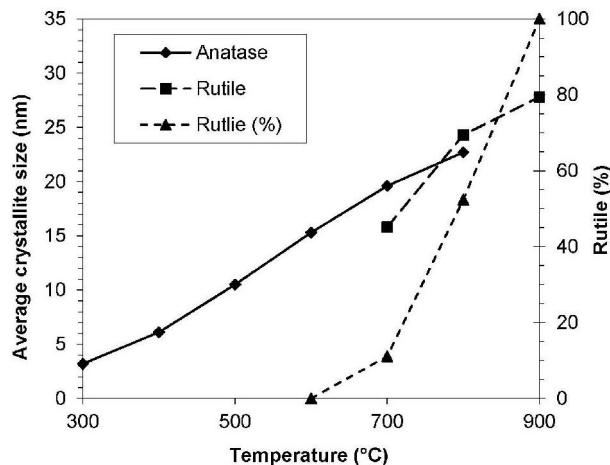
در این رابطه  $D$  میانگین اندازه کریستالیت‌ها بر حسب

رخ می‌دهد بنابراین اضافه نمودن پلورونیک به عنوان تمپلت تاثیری بر دمای استحاله نگذاشته است [۷].



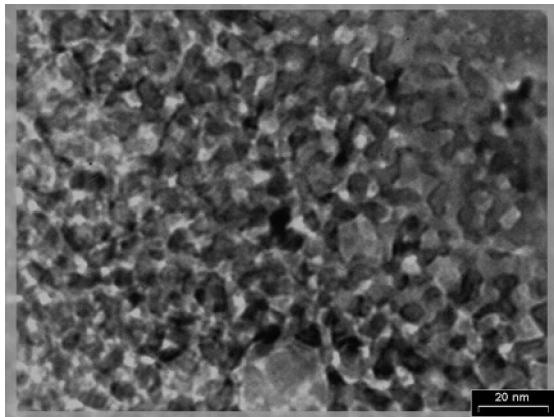
شکل ۳. منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی و تغییرات وزن پوشش دی اکسید تیتانیم.

منحنی‌های همدماجی جذب و دفع سطحی گاز نیتروژن و توزیع اندازه تخلخل‌های شاخه جذب پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف در شکل (۴) نشان داده شده است. هر سه منحنی دارای جذب و دفع تدریجی مولکول‌های گاز بوده و از نظر شکل ظاهری شبیه منحنی نوع چهار می‌باشند. بنابراین پوشش‌های دی اکسید تیتانیم ساختار مزو-متخلخل دارند [۸]. دامنه توزیع اندازه تخلخل‌ها همان طور که در منحنی‌های شکل (۴-ب) نشان داده شده بسیار محدود می‌باشد که بیانگر یکنواختی اندازه آنها است. جدول (۱) خصوصیات سطحی پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش دمای آنیل از  $400^{\circ}\text{C}$  به  $600^{\circ}\text{C}$  مساحت سطح ویژه پوشش‌ها از  $162/43\text{ m}^2/\text{g}$  به  $87/15\text{ m}^2/\text{g}$  کاهش یافته در حالی که میانگین اندازه تخلخل‌ها از  $5/05\text{ nm}$  به  $8/75\text{ nm}$  افزایش پیدا کرده است. افزایش دمای آنیل همان طور که نتایج پراش پرتو ایکس مشخص ساخت موجب رشد کریستالیت‌های موجود در ساختار پوشش می‌شود که در اثر آن تخلخل‌های ریز به یکدیگر پیوسته و درشت می‌شوند. نیروی محرکه این فرایند کاهش انرژی آزاد سیستم با کاهش انرژی سطح است.



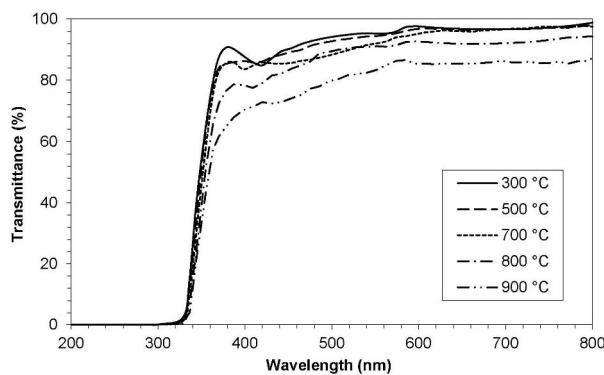
شکل ۲. تغییرات میانگین اندازه کریستالیت فازها و مقدار فاز روتیل با دمای آنیل.

رفتار حرارتی پوشش‌های دی اکسید تیتانیم در محدوده دمایی  $25-100^{\circ}\text{C}$  در نمودار شکل (۳) نشان داده است. در منحنی آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) پیک گرمایزا با شدت نسبتاً زیادی در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که مربوط به احتراق و حذف مواد آلی از پوشش است. پیک گرمایزا پهنی با شدت کم در محدوده دمایی  $300-350^{\circ}\text{C}$  وجود دارد که بیانگر تبلور فاز آناتاز است. دمای شروع تبلور فاز آناتاز به دلیل همپوشانی با دمای تجزیه مواد آلی به صورت دقیق قابل تعیین نیست. پیک گرمایزا دیگری با شدت کم در محدوده دمایی  $720-730^{\circ}\text{C}$  وجود دارد که تبلور فاز روتیل را مشخص می‌سازد. مطابق منحنی تغییرات وزن (TG)، کاهش وزن در سه مرحله رخ می‌دهد. مرحله اول در دماهای کمتر از  $130^{\circ}\text{C}$  است. با توجه به اینکه هیچ پیکی در نمودار تغییرات دمایی مشاهده نمی‌شود می‌توان نتیجه گرفت که کاهش وزن  $4/1\%$  نمونه ناشی از تبخیر آبی است که به صورت فیزیکی جذب شده است. مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی  $260-180^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد که در حدود  $28/5\%$  است. این کاهش وزن مربوط به حذف مواد آلی و آب باقی مانده است. در مرحله سوم، کاهش وزن  $9/4\%$  در محدوده دمایی  $260-400^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد که ناشی از حذف آب ساختاری و تبدیل هیدروکسید تیتانیم به دی اکسید تیتانیم است. منحنی تغییرات وزن در دماهای بالاتر از  $450^{\circ}\text{C}$  تقریباً ثابت است که بیانگر حذف کامل آب، مواد آلی و ترکیبات دیگر است. مطابق نتایج تحقیقات استحاله فازی آناتاز به روتیل در دمای حدود  $700^{\circ}\text{C}$



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پوشش دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ .

شکل (۶) طیف‌های عبور نور مرئی- فرابنفش پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف را در محدوده طول موج  $200\text{-}800\text{ nm}$  نشان می‌دهد. تماماً پوشش‌ها در محدوده نور مرئی عبور بیش از ۷۰٪ دارند و در محدوده فرابنفش دارای جذب می‌باشند که ناشی از انرژی گاف آنها است. با افزایش دمای آنیل میزان عبور نور از پوشش‌ها در محدوده مرئی کاهش یافته و لبه جذب آنها به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابجا شده است. این تغییرات در دماهای آنیل  $800^{\circ}\text{C}$  و بالاتر از آن به علت تغییر فاز کریستالی از آناتاز به روتیل مشخص‌تر است.

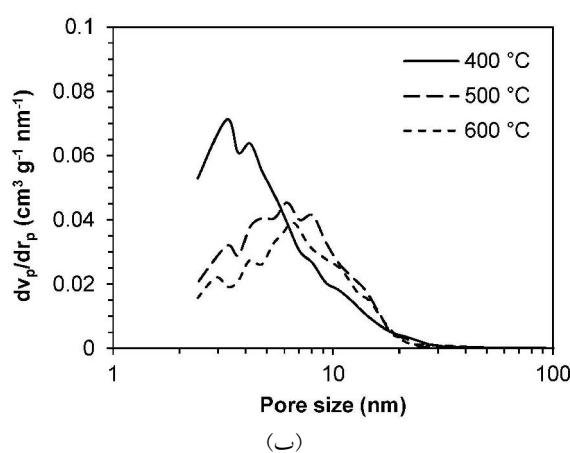
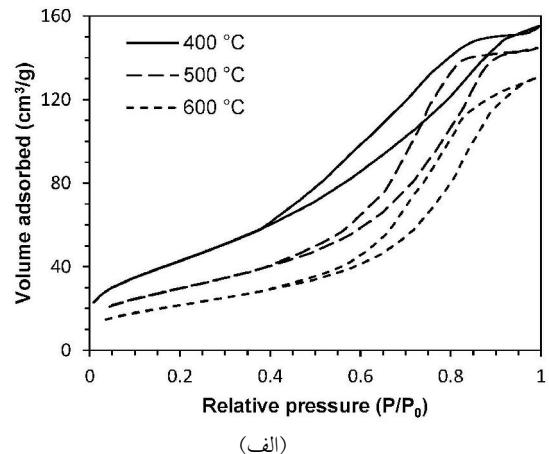


شکل ۶. طیف‌های عبور نور مرئی- فرابنفش پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف.

انرژی گاف پوشش‌ها با استفاده از طیف‌های عبور نور و رابطه تاک محاسبه شد [۹]:

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (\text{معادله } ۳)$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب نور،  $k$  عدد ثابت،  $h\nu$



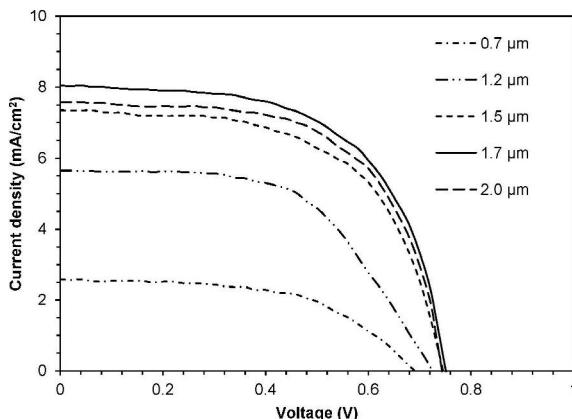
شکل ۴. منحنی‌های الف- همدماجی جذب و دفع سطحی گاز نیتروژن و ب- توزیع اندازه تخلخل‌های شاخه جذب پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف.

جدول ۱. خصوصیات سطحی پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف.

دماهی آنیل ( $^{\circ}\text{C}$ )	مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	میانگین تخلخل‌های شاخه جذب [BJH] (nm)	میانگین اندازه تخلخل‌های شاخه جذب [BJH] (nm)	میانگین اندازه تخلخل‌های شاخه جذب [BET] (nm)
۴۰۰	۱۶۳/۴۳	۳/۲۸	۳/۲۸	۵/۰۵
۵۰۰	۱۰۸/۹۱	۶/۱۸	۶/۱۸	۸/۲۱
۷۰۰	۸۷/۱۵	۷/۰۳	۶/۶۵	۸/۷۵

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از پوشش دی اکسید تیتانیم آنیل شده دمای  $400^{\circ}\text{C}$  در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانو کریستال‌های فاز آناتاز به یکدیگر متصل شده و شبکه متخلخل را ایجاد کرده‌اند.

$7/57 \text{ mA/cm}^2$  ۲ موجب کاهش جریان اتصال کوتاه به  $7/57 \mu\text{m}$  شده است. اختلاف پتانسیل مدار باز سلول از  $7/701 \text{ V}$  به  $7/761 \text{ V}$  افزایش پیدا کرده است. سلول با ضخامت پوشش  $1/7 \mu\text{m}$  بیشترین بازده  $3/61 \%$  را دارد. افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه در ضخامت‌های کمتر از  $1/7 \mu\text{m}$  ناشی از افزایش مساحت سطح مولکول‌های رنگی بیشتری جذب شده که موجب تزریق بیشتر الکترون به نوار هدایت دی اکسید تیتانیم می‌شوند. در ضخامت‌های بیشتر از  $1/7 \mu\text{m}$  میزان بازترکیب الکترون‌های تزریق شده با حامل‌های الکتروولیت افزایش می‌یابد که موجب کاهش جریان اتصال کوتاه می‌شود. همچنین این احتمال وجود دارد که با افزایش چرخه پوشش‌دهی مساحت جدیدی که ایجاد می‌شود کمتر از مساحتی باشد که به دلیل آنیل از لایه‌های زیرین حذف می‌گردد [۱۰].

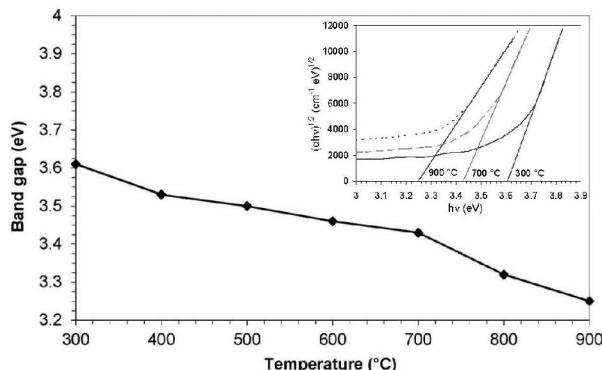


شکل ۸. منحنی‌های چگالی جریان بر حسب اختلاف پتانسیل سلول‌های ساخته شده در ضخامت‌های مختلف.

جدول ۲. نتایج حاصل از منحنی‌های چگالی جریان بر حسب اختلاف پتانسیل سلول‌های ساخته شده در ضخامت‌های مختلف.

$\eta$ (%)	FF	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	ضخامت پوشش ( $\mu\text{m}$ )	تعداد چرخه‌های پوشش‌دهی
۰/۹۸	۰/۵۴	۰/۷۰۱	۲/۰۹	۰/۷	۴
۲/۳۱	۰/۵۶	۰/۷۳۳	۵/۶۵	۱/۲	۶
۲/۲۵	۰/۵۹	۰/۷۴۹	۷/۳۵	۱/۵	۸
۳/۶۱	۰/۵۹	۰/۷۶۱	۸/۰۵	۱/۷	۱۰
۳/۴۵	۰/۶۰	۰/۷۶۰	۷/۵۷	۲	۱۲

انرژی فوتون و  $n$  دارای مقادیر  $0/0$  و  $2$  به ترتیب برای انتقال مستقیم مجاز و غیر مستقیم مجاز است. انرژی گاف پوشش‌ها توسط برون یابی خط مماس بر ناحیه خطی نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  تخمین زده می‌شود. شکل (۷) نمودار تغییرات انرژی گاف پوشش‌های دی اکسید تیتانیم را بر حسب دمای  $300^\circ\text{C}$  برابر  $3/61 \text{ eV}$  است و با افزایش دمای آنیل به تدریج کاهش یافته و به  $3/43 \text{ eV}$  در دمای  $700^\circ\text{C}$  می‌رسد. با افزایش دما به  $900^\circ\text{C}$  انرژی گاف پوشش‌ها به طور ناگهانی به  $3/25 \text{ eV}$  کاهش می‌یابد که ناشی از تبدیل فاز آناتاز به روتیل است. کاهش انرژی گاف پوشش‌های دی اکسید تیتانیم ناشی از افزایش اندازه کریستالیت و چگالی پوشش‌ها با افزایش دما و استحالة آناتاز به روتیل است. مقادیر انرژی گاف به دست آمده برای پوشش‌های نانوساختار مزومتخلخل دی اکسید تیتانیم در این تحقیق بیشتر از پوشش‌های ضخیم است که ناشی از اثرات کوانتموی نانوکریستال‌های پوشش به دلیل اندازه بسیار کوچک می‌باشد.



شکل ۷. تغییرات انرژی گاف پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دمای‌های مختلف و منحنی‌های  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$ .

بهترین دمای آنیل برای دستیابی به پوشش با خصوصیات مناسب برابر  $400^\circ\text{C}$  انتخاب گردید. منحنی‌های چگالی جریان بر حسب اختلاف پتانسیل سلول‌های ساخته شده در ضخامت‌های مختلف و نتایج حاصل از آنها به ترتیب در شکل (۸) و جدول (۲) آورده شده است. با افزایش چرخه‌های پوشش‌دهی از ۴ به ۱۲ ضخامت پوشش دی اکسید تیتانیم از  $0/7 \mu\text{m}$  به  $2 \mu\text{m}$  افزایش یافته است. چگالی جریان اتصال کوتاه سلول با افزایش ضخامت از  $0/7 \mu\text{m}$  تا  $1/7 \mu\text{m}$  از  $2/59 \text{ mA/cm}^2$  به  $8/05 \text{ mA/cm}^2$  افزایش پیدا کرده اما افزایش بیشتر ضخامت تا

7. Negishi, N., Takeuchi, K., Structural changes of transparent TiO<sub>2</sub> thin films with heat treatment, *Mater. Lett.*, 1999, 38, 150.
8. Wark, N., Tschirch, J., Bartels, O., Bahnemann, D., Rathousky, J., Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of TiO<sub>2</sub>, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 84, 247.
9. Sreemany, M., Sen, S., A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO<sub>2</sub> thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 83, 169.
10. Wang, H., Liu, Y., Xu, H., Dong, X., Shen, H., Wang, Y., Yang H., An investigation on the novel structure of dye-sensitized solar cell with integrated photoanode, *Renewable Energy*, 2009, 34, 1635.

#### ۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های مزومتخلخل منظم دی اکسید تیتانیم به منظور ساخت سلول‌های خورشیدی رنگینه‌ای ایجاد و ارزیابی شدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که کریستال‌های فاز آناتاز در دمای ۳۰۰°C با اندازه کریستالیت  $3/2$  nm شروع به جوانهزنی کرده و در دمای ۷۰۰°C به فاز روتیل با اندازه کریستالیت  $15/3$  nm تبدیل می‌شوند. مساحت سطح ویژه پوشش‌ها با افزایش دمای آنیل از ۴۰۰°C از  $600^{\circ}\text{C}$  به  $87/15\text{ m}^2/\text{g}$  کاهش می‌یابد در حالی که میانگین قطر حفرات از  $5/05$  به  $8/75\text{ nm}$  افزایش پیدا می‌کند. میزان جذب پوشش‌ها در محدوده مرئی با افزایش دمای آنیل افزایش یافته و لبه جذب آنها به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جایجا شده است. با افزایش دما آنیل کاف اثری پوشش‌ها از  $3/61\text{ eV}$  در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به  $3/25\text{ eV}$  در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است. ارزیابی عملکرد سلول‌ها مشخص ساخت که با افزایش ضخامت از  $0/7$  تا  $1/7\text{ }\mu\text{m}$  جریان اتصال کوتاه از  $2/59$  به  $8/05\text{ mA/cm}^2$  افزایش می‌یابد اما افزایش بیشتر ضخامت موجب کاهش جریان اتصال کوتاه می‌شود. بیشترین بازده سلول در ضخامت  $1/7\text{ }\mu\text{m}$  برابر  $3/61\%$  به دست آمد.

#### مراجع

1. Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, 4, 145.
2. Wang, H., Liu, Y., Xu, H., Dong, X., Shen, H., Wang, Y., Yang, H., An investigation on the novel structure of dye-sensitized solar cell with integrated photoanode, *Renewable Energy*, 2009, 34, 1635.
3. Gan, W.Y., Zhao, H., Amal, R., Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin film electrodes, *Applied Catalysis A: General*, 2009, 354, 8.
4. Zhang, Q., Cao, G., Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano today*, 2011, 6, 91.
5. Cullity, B.D., Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc, London, 1978.
6. Yun, H., Miyazawa, K., Honma, I., Zhou, H., Kuwabara, M., Synthesis of semicrystallized mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films using triblock copolymer templates, *Mat. Sci. and Eng. C*, 2003, 23, 487.