

سنتز گرمایی لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم با دو روش محلول‌سازی و بررسی اثر دما بر ویژگی‌های ساختاری برای استفاده به‌عنوان فوتوآند

حدیث تربتیان، محمدباقر رحمانی*، سکینه محمدشفیع

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۲۶، نسخه نهایی: ۱۴۰۵/۱۱/۲۶)

چکیده: در این پژوهش، لایه‌های نازک نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به روش گرمایی با استفاده از پیش‌ماده تتراکلرید تیتانیوم (TiCl_4) در شرایط محلولی مختلف و دماهای ۱۰۰، ۱۱۵ و 130°C سنتز شدند. هدف بررسی اثر دما بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری لایه‌ها بود. نتایج نشان داد که نمونه‌های به دست آمده بیشتر در فاز روتیل تشکیل شدند و افزایش دما تا 130°C موجب کاهش شدت پراش از صفحه (۱۱۰)، کاهش اندازه بلورک‌ها و تشکیل نانوکره‌های خوشه‌ای با تخلخل بیشتر شد که با افزایش عبور نوری و کاهش جذب همراه بود. در روش محلول‌سازی دوم، افزایش دما تا 115°C باعث رشد بلورک‌ها در راستای (۱۰۱) فاز آناتاز و تشکیل ساختارهای متراکم‌تر شد. این نتایج نقش مهم دما در کنترل ریزساختار و عملکرد فوتوآند را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فوتوآند؛ دی‌اکسید تیتانیوم؛ گرمایی؛ نانوساختار؛ لایه‌نازک؛ تتراکلرید تیتانیوم.

مقدمه

برابر خوردگی شیمیایی یا نوری، از مهم‌ترین نیم‌رساناهای مورد استفاده در DSSC ها محسوب می‌شود [۴، ۵]. تاکنون نیز بالاترین بازده گزارش‌شده در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ‌دانه بیشتر با استفاده از فوتوآندهای برپایه TiO_2 به دست آمده است.

این ماده دارای سه فاز بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت است که هر یک ویژگی‌های ساختاری و عملکردی ویژه خود را دارند [۶]. مهندسی بافت در نانومواد TiO_2 ضروری است، زیرا در حالی که فاز روتیل از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است، کاهش اندازه دانه به کمتر از حدود 14 nm می‌تواند پایداری فاز آناتاز را افزایش دهد [۷]. افزون بر این، مهندسی انتخابی وجوه بلوری TiO_2 می‌تواند نقش مهمی در بهبود انتقال الکترون، افزایش جذب رنگ‌دانه و در پایان ارتقای عملکرد فوتوآند داشته باشد [۸]. همچنین بررسی‌ها نشان داده‌اند که اصلاح ساختار

سلول‌های فتوولتایی نسل سوم بر پایه‌ی سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای (DSSCs) نخستین بار در سال ۱۹۹۱ توسط ارگان و گرتزل معرفی شدند [۱] و نقطه عطفی در مسیر دستیابی به فناوری تبدیل انرژی خورشیدی کم‌هزینه به شمار می‌آیند. بااین‌حال، این سلول‌ها همچنان در کاربردهای عملی با چالش بازده نسبت پایین تبدیل انرژی مواجه هستند [۲]. در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای، بار الکتریکی در فصل مشترک نیم‌رسانا/رنگ/الکترولیت ایجاد می‌شود و بهبود انتقال حامل‌های بار نیازمند بهینه‌سازی الکتروود نیم‌رسانای اکسید فلزی (فوتوآند) است [۳]. فوتوآند اغلب از اکسیدهای فلزی مختلف ساخته می‌شود که در میان آن‌ها دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل گاف نواری حدود 3.2 eV ، هزینه‌ی پایین، غیرسمی بودن، قدرت اکسیدکنندگی بالا و مقاومت مناسب در

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mbrahmani@shahroodut.ac.ir



فوتوآند به دست آمده برای استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای و تحلیل رابطه‌ی میان شرایط سنتز، ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی و عملکرد نوری این لایه‌هاست.

روش پژوهش

همه مواد مورد استفاده در این پژوهش با درجه خلوص بالا و بیشتر از شرکت مرک تهیه شده و بدون هیچ‌گونه پالایش اضافی مستقیم مصرف گردیده اند. جرم مواد با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ± 0.0001 g حجم محلول‌ها با میکروپیپت با دقت ± 1 μ L و دما با دقت ± 1 °C اندازه‌گیری شد. برای برداشتن محلول‌های با حجم بیشتر از پیپت و استوانه مدرج با دقت ± 1 mL استفاده گردید. زیرلایه نقش نگه‌دارنده مکانیکی لایه را داشته و نبود آلودگی در فرآیند تهیه لایه‌نازک اهمیت اساسی دارد. در این پژوهش، از زیرلایه رسانای شفاف اکسید قلع آلاییده با فلوئور (FTO) استفاده شد که افزون بر رسانندگی الکتریکی مناسب، عبوردهی نوری بالایی در ناحیه مرئی دارد و به‌عنوان الکترود در تماس با نور در ساختار سلول خورشیدی عمل می‌کند. هم‌راستایی ساختاری فاز SnO_2 موجود در FTO با TiO_2 نیز می‌تواند موجب بهبود رشد لایه و افزایش کیفیت بلوری پوشش پایانی شود.

روش اول محلول سازی

برای تهیه‌ی محلول موردنیاز به روش گرمایی از تتراکلرید تیتانیوم (TiCl_4) به‌عنوان ماده‌ی اصلی و اسیدهیدروکلریک (HCl) و آب مقطر دوبار یونیده شده استفاده شد [۱۰، ۱۴]. اسیدهیدروکلریک و آب مقطر به نسبت‌های مساوی به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دمای 50°C قرار داده شد تا مخلوط همگنی به دست آمد و سپس TiCl_4 اضافه شد. زیرلایه FTO در ظرف به‌صورت عمودی قرار داده می‌شود. محلول شفاف درون ظرف شیشه‌ای ریخته و درب آن محکم بسته شد و درون کوره با دماهای 115°C و 130°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. محلول‌های موردنظر در دماهای 115°C ، 130°C به ترتیب TiCl_{100} ، TiCl_{115} و TiCl_{130} نام‌گذاری شده‌اند.

روش دوم محلول سازی

برای تهیه‌ی محلول در این روش از اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، تتراکلرید تیتانیوم، اسید هیدروکلریک 0.001 M و

بلوری با آلایش عناصر مختلف چون آلومینیوم می‌تواند موجب افزایش تحرک حامل‌ها، کاهش بازترکیب الکترون و در نتیجه بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ شود [۹].

دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک نیم‌رسانای با گاف نواری دارای بازتاب نوری بالا در ناحیه مرئی و جذب قوی در گستره فرابنفش است. این ویژگی‌ها موجب کاربرد گسترده‌ی آن در صنایع رنگ، سرامیک و پلاستیک و همچنین در حوزه‌هایی چون سلول‌های خورشیدی، باتری‌ها، پوشش‌های محافظ در برابر پرتوی فرابنفش، لایه‌های خودتمیزشونده و پوشش‌های سطحی شده است. بررسی دقیق ویژگی‌های نوری و الکترونیکی TiO_2 به‌ویژه در مقیاس نانو اهمیت زیادی دارد، زیرا با کاهش اندازه‌ی ذرات، ویژگی‌های کوانتومی جدیدی ظاهر می‌شود که با نظریه‌های کلاسیک توده‌ای قابل توجیه نیست. پژوهش‌های پیشین نشان داده‌اند که ویژگی‌های نوری و الکترونیکی نانوذرات TiO_2 به اندازه، ریختار و آرایش ساختاری آن‌ها وابسته است. در دو دهه‌ی گذشته، پیشرفت‌های قابل‌توجهی در فناوری سلول‌های خورشیدی به دست آمده است و نانوساختارهای TiO_2 کاربردهای گسترده‌ای در سلول‌های خورشیدی آلی و معدنی یافته و به عنوان جایگزین مناسبی برای سامانه‌های فتوولتایی حالت جامد مطرح شده‌اند [۱۰].

سنتز گرمایی لایه‌های نازک TiO_2 به عنوان یک روش مؤثر برای کنترل فاز بلوری، ریخت‌شناسی سطح و ضخامت لایه‌ها در فوتوآندها مورد توجه قرار گرفته است. این روش امکان تولید لایه‌های یکنواخت و متراکم با مسیرهای انتقال مستقیم و مؤثر الکترون را فراهم می‌کند که برای بهبود بازده سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ حیاتی است [۱۱]. افزون بر این، گزارش شده است که طراحی و استفاده از نانوساختارهای سلسله‌مراتبی و فوتوآندهای کامپوزیتی TiO_2 ، شامل ساختارهای یک‌بعدی و کره‌های سلسله‌مراتبی، باعث افزایش سطح فعال، بهبود نفوذ رنگدانه، طول عمر بالاتر حامل‌ها و ارتقای سازگاری زیست‌محیطی فوتوآندها شده است [۱۲، ۱۳].

در این پژوهش، اثر دمای فرآیند در سطوح مختلف و دو روش محلول‌سازی متفاوت در سنتز گرمایی لایه‌های نازک TiO_2 با استفاده از پیش‌ماده‌ی تتراکلرید تیتانیوم (TiCl_4) بررسی شده است. تمرکز اصلی این پژوهش بر بهینه‌سازی ویژگی‌های

شماره ۲۱-۱۲۷۶ همخوانی دارند. سایر قله‌ها مربوط به SnO_2 در ساختار FTO در همخوانی با کارت استاندارد JCPDS شماره ۴۱-۱۴۴۵ هستند [۱۷]. پوسته‌شدن لایه‌نازک دی‌اکسید تیتانیم با افزایش دما نیز دیده شد. شدت پراش از صفحه (۱۱۰) در فاز روتیل با افزایش دما کاهش یافته است. اندازه بلورک‌های نمونه‌های TiCl_{100} ، TiCl_{115} و TiCl_{130} به ترتیب ۲۱٫۷۰۵، ۱۴٫۳۹۴ و ۱۱٫۲۰۴ nm است و این نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها در نمونه TiCl_{130} در مقایسه با نمونه‌های دیگر کوچک‌تر شده است. بر پایه داده‌های XRD، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، ریزکرنش‌های بلوری (ε)، فاصله صفحه-ها (d) و اندازه بلورک‌ها محاسبه شده و نتایج این محاسبات در جدول ۱ گزارش شده است.

قانون براگ برای تعیین فاصله بین صفحه‌های بلوری (d) به صورت زیر است [۱۸]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (۱)$$

در این رابطه، d_{hkl} فاصله بین صفحه‌های بلوری کنارهم در راستای hkl زاویه بین محور پرتو و صفحه بلوری (زاویه براگ)، n مرتبه پراش و λ طول‌موج پرتو X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) است. بر اساس زاویه براگ، می‌توان اندازه میانگین بلورک‌ها (D) را با رابطه شرر محاسبه کرد [۱۹]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲)$$

در این رابطه، β پهنای کامل در نیم شدت بیشینه (FWHM) قله پراش در زاویه θ برحسب رادیان است.

ریزکرنش (ε) ناشی از اعوجاج‌ها و ناکاملی‌های بلوری، با درنظر گرفتن قله‌ی ترجیحی در الگوهای پراش نمونه‌ها از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۰]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (۳)$$

همچنین چگالی دررفتگی‌ها (δ) که به‌عنوان طول خطوط دررفتگی در واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۴)$$

اسیدنیتریک (HNO_3) استفاده گردید [۱۵، ۱۶]. نخست، ۲ mL از محلول تتراکلریدتیتانیم را در یک بالن به حجم ۵۰ mL رسانیده شد. البته ظرف به علت گرمازا بودن واکنش در حمام یخ قرار گرفت، سپس روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا کاملاً مخلوط و حل شود. سپس مقداری جزئی از اسید هیدروکلریک ۰٫۰۰۱ M و اسید نیتریک در محلول ریخته و مخلوط شدند. محلول شفاف به دست آمده در ظرف گرمایی ریخته و زیرلایه‌ی FTO در تفلون جایگذاری و در محلول قرار داده شد. محلول ظرف گرمایی درون کوره با دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. محلول‌های موردنظر با استفاده از TiCl_4 به روش بالا آماده شدند و در دماهای ۱۰۰ و 130°C برای ۲۴ ساعت در معرض فرآیند گرمایی قرار گرفتند و به ترتیب T_{100} و T_{115} نام‌گذاری شده‌اند.

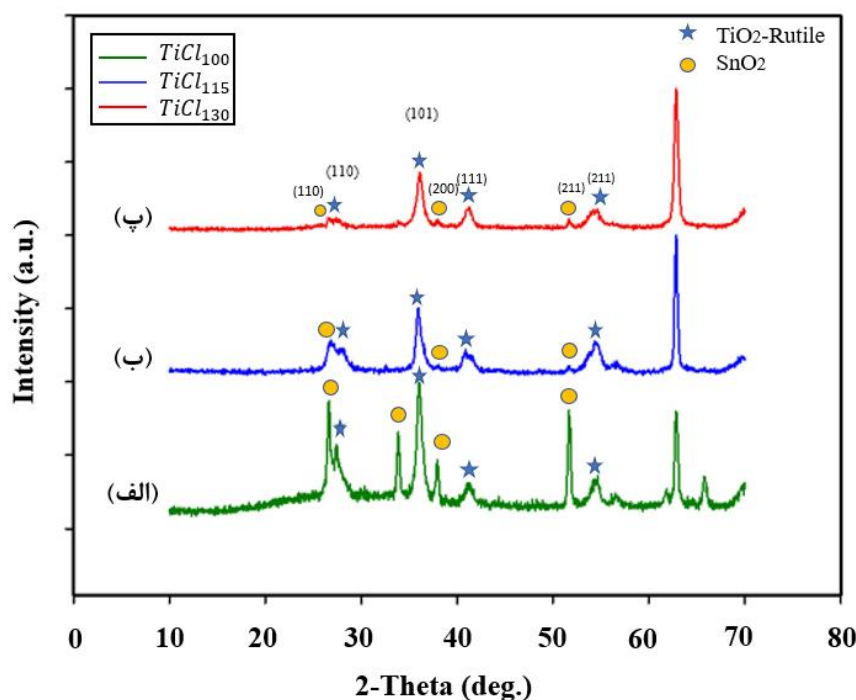
مشخصه‌یابی

ویژگی‌های لایه‌های تهیه شده شامل ریخت‌شناسی سطح و مشخصه‌های نوری نمونه‌ها از جمله تغییرهای طیف عبور و جذب نوری آن‌ها بررسی گردید. ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها توسط تحلیل الگوهای پراش تهیه شده با دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل Unisance S300 با طول‌موج $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ در گستره زاویه‌ای $2\theta = 10 - 80^\circ$ و ریخت‌شناسی سطح آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی هیتاچی مدل s.4160 مورد بررسی شد. برای اندازه‌گیری نوری نمونه‌ها در گستره طول‌موجی ۱۱۰۰ - ۳۰۰ nm از طیف‌نگار مدل Shimadzu UV-Vis-NIR 1800 استفاده شد.

بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

الگوهای پراش پرتوایکس (XRD) نمونه‌های TiCl_{100} ، TiCl_{115} و TiCl_{130} در شکل ۱ نشان داده شده است. براساس آن‌ها، نمونه‌ها دارای ساختار چارگوشی در فاز روتیل با راستای ترجیحی (۱۰۱) با قله پراشی در زاویه براگ (2θ) برابر با 36.04° با ثابت‌های شبکه‌ی $a = 4.59 \text{ \AA}$ ، $b = 4.59 \text{ \AA}$ ، $c = 2.95 \text{ \AA}$ هستند و قله‌های TiO_2 با کارت استاندارد JCPDS



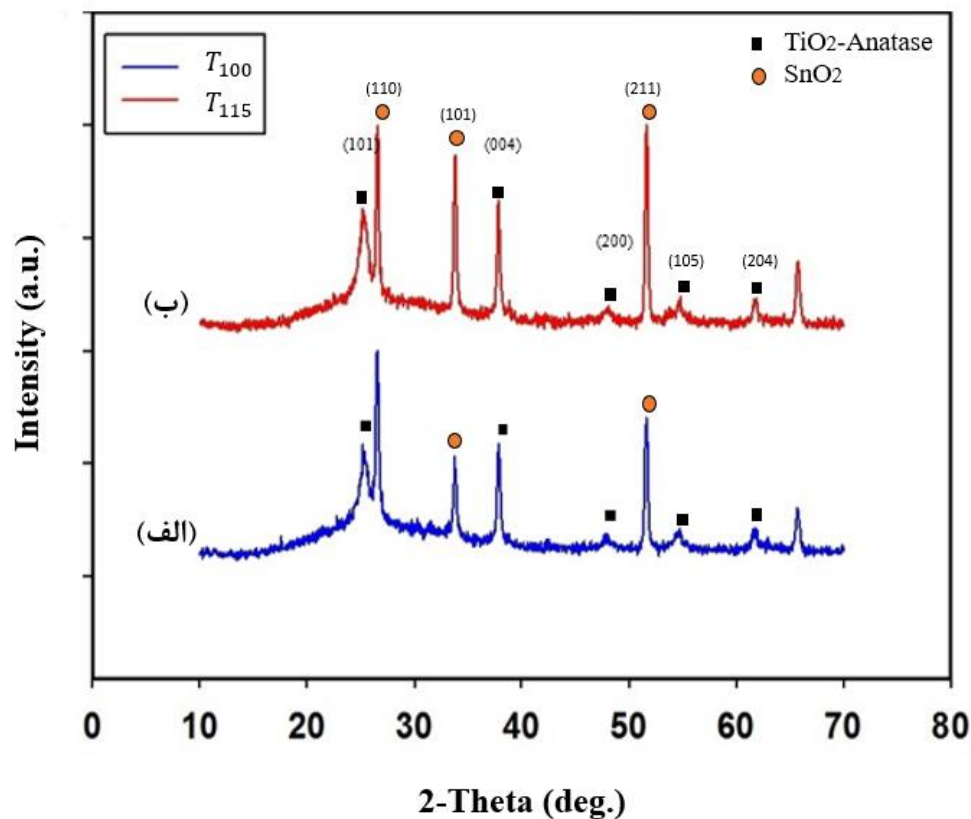
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ با حجم محلول ۵۰ mL در سه دمای الف) $100^\circ C$ ، ب) $115^\circ C$ و پ) $130^\circ C$

جدول ۱ مقادیر اندازه بلورکها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، ریزکرنش‌های بلوری (ϵ) و فاصله صفحه‌ها (d_{hkl}) محاسبه شده در فاز روتیل برای نمونه‌های سنتز شده $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$.

نمونه	2θ (deg.)	FWHM	D (nm)	ϵ	d_{hkl} (Å)	δ (nm) ^{-۳}
$TiCl_{100}$	۵۷٫۷	۰٫۰۱۴	۲۱٫۷	۰٫۰۰۳۱	۰٫۱۵۹	۰٫۰۰۲۱
$TiCl_{115}$	۴۷٫۶	۰٫۰۱۲	۱۴٫۴	۰٫۰۰۲۹	۰٫۱۹۰	۰٫۰۰۴۸
$TiCl_{130}$	۴۰٫۵	۰٫۰۱۳	۱۱٫۲	۰٫۰۰۳۲	۰٫۲۲۲	۰٫۰۰۷۹

نام‌گذاری شود. نتایج محاسبه اندازه بلورکها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، ریزکرنش‌های بلوری (ϵ) و فاصله صفحه‌ها (d) برای نمونه‌های Ti_{100} و Ti_{115} در جدول ۲ آورده شده است. دیده می‌شود که اندازه بلورکها بر پایه صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز با دما افزایش یافته است. اندازه بلورک‌های نمونه‌های Ti_{100} و Ti_{115} به ترتیب ۱۶٫۲۹۷ nm و ۱۷٫۱۸۴ nm است. همچنین کیفیت فاز بلوری آناتاز تا حدی به دلیل گاف انرژی بیشتر بهتر بوده و نسبت به فاز روتیل، ولتاژ مدارباز بیشتری را ایجاد کرده است [۷]. تفاوت در زاویه $\theta_{2\theta}$ را می‌توان به نواقص ذاتی بلوری (تهی‌جاهای اکسیژن در شبکه) نسبت داد [۲۲].

شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های Ti_{100} و Ti_{115} تهیه شده از محلول‌سازی به روشی دیگر را نشان می‌دهد. این نمونه‌ها دارای قله‌های تشکیل‌شده مربوط به TiO_2 فاز آناتاز و ساختار چارگوشی با ثابت‌های $a=3.78 \text{ Å}$ ، $b=3.78 \text{ Å}$ ، $c=9.51 \text{ Å}$ هستند. قله‌های مربوط به TiO_2 با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۴-۰۴۷۷ همخوانی دارند و سایر قله‌ها مربوط به SnO_2 در ساختار FTO، در همخوانی با کارت استاندارد JCPDS شماره ۱۴۴۵-۰۴۱ هستند. مقایسه نسبی شدت قله‌ها نشان می‌دهد که در دو نمونه، پراش از صفحه (۱۰۱) نسبت به سایر راستاها قوی‌تر است که می‌تواند نشانگر این امر باشد که این راستا می‌تواند به‌عنوان راستای ترجیحی تشکیل بلور



شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های T_{100} و T_{115} با حجم محلول ۵۰ mL در دو دمای (الف) 100°C و (ب) 115°C .

جدول ۲ مقادیر اندازه بلورکها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، میکرو کرنش‌های بلوری (ε) و فاصله صفحات (d_{hkl}) محاسبه شده در فاز روتیل برای نمونه‌های سنتز شده T_{100} ، T_{115}

نمونه	2θ (deg.)	FWHM	D (nm)	ε	d_{hkl} (Å)	δ (nm) ^{-۲}
T_{100}	۳۰٫۶	۰٫۰۱۱۲	۱۶٫۳	۰٫۰۰۲۷۰	۰٫۲۹۲	۰٫۰۰۳۷
T_{115}	۳۰٫۳	۰٫۰۱۱۳	۱۷٫۲	۰٫۰۰۲۷۲	۰٫۲۹۴	۰٫۰۰۳۳

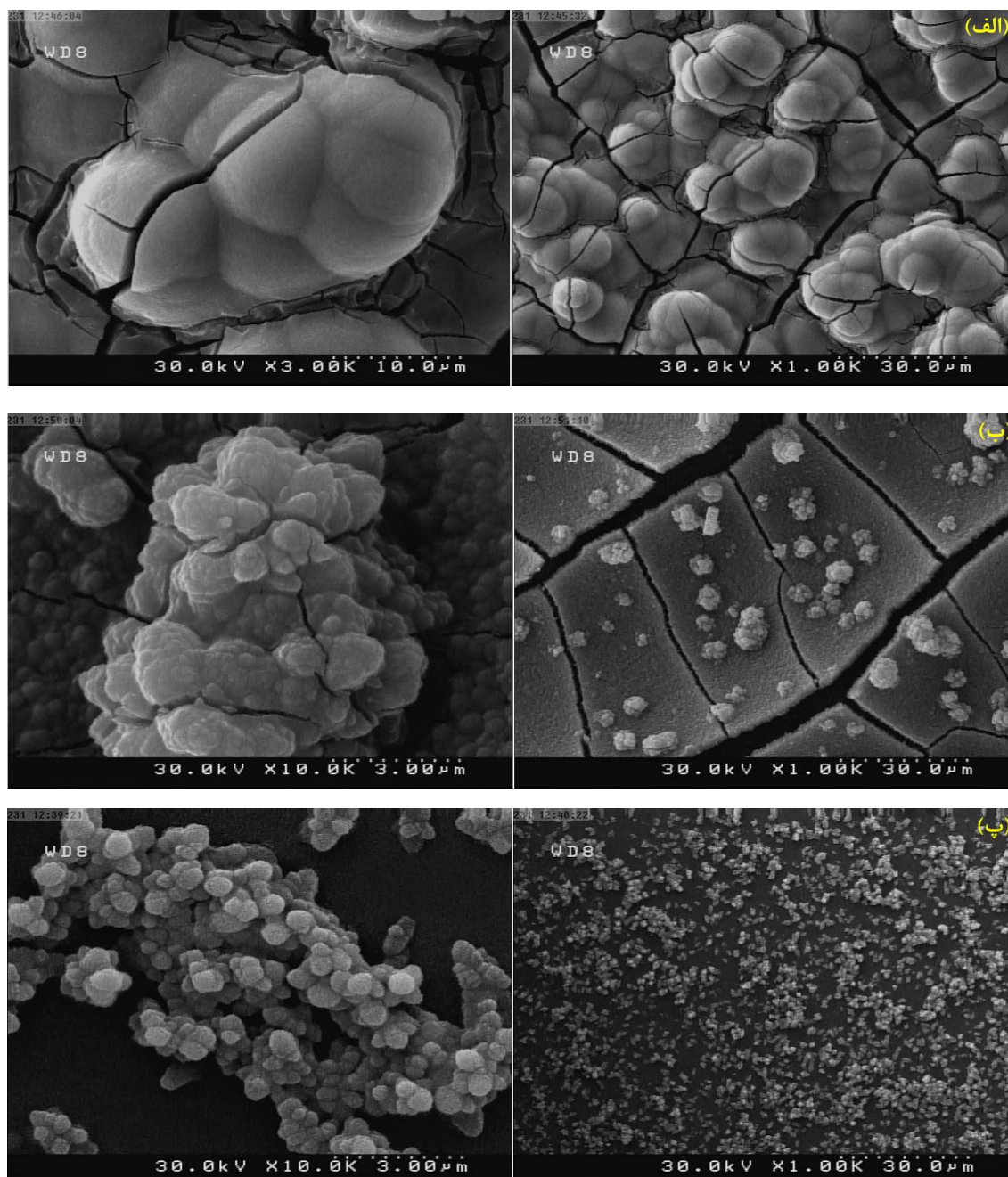
ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

کاهش اندازه نانوکره‌ها نشان‌دهنده چگال‌تر شدن لایه‌هاست که می‌تواند از شرایط مؤثر برای عملکرد مناسب فوتوآند در سلول‌های خورشیدی محسوب شود؛ با این حال، ارزیابی سایر ویژگی‌های عملکردی نیز برای تأیید کارایی این لایه‌ها ضروری است. شکل ۴ ریختار سطح نمونه‌های T_{100} و T_{115} را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با افزایش دما، ساختار نانو کره‌های پراکنده به ساختار کلوخه‌ای متراکم‌تر تبدیل شده است. متوسط اندازه دانه‌ها بر پایه اندازه‌گیری ۵۰ دانه با نرم‌افزار دیجیتال از تصاویر FESEM برآورد شد. بر این اساس،

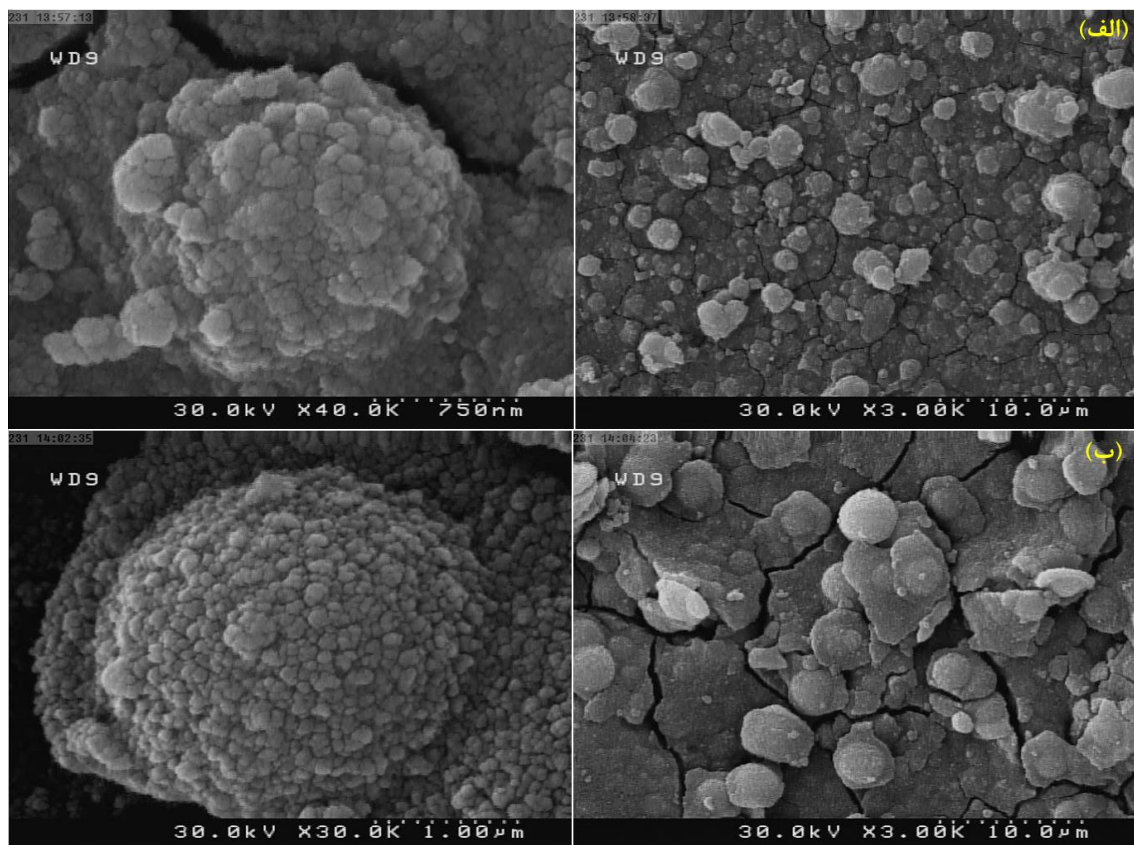
برای بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. شکل ۳ ریختار سطح نمونه‌های $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ که در دماهای متفاوت در معرض فرآیند گرمایی قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. برای نمونه‌ی $TiCl_{130}$ ، حضور دانه‌های کروی کمابیش محسوس است. دیده می‌شود که با افزایش دما ساختار نانو کره‌ای خوشه‌ای تشکیل داده است؛ از این رو با افزایش دما، میزان تخلخل افزایش یافته و

این امر بیانگر رشد و انباشت بیشتر نانوذره‌ها در نمونه‌های تهیه‌شده در شرایط متفاوت است. این تغییرات می‌تواند بر ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه‌ها اثرگذار باشد.

متوسط اندازه دانه‌ها برای نمونه‌های $TiCl_{130}$ و $TiCl_{115}$ به ترتیب حدود ۳۰ و ۴۵ nm و برای نمونه‌های T_{115} و T_{100} به ترتیب حدود ۵۴ و ۸۵ nm به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که با تغییر شرایط سنتز، اندازه دانه‌ها روند افزایشی داشته و



شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ با حجم محلول اولیه ۵۰ mL در سه دمای الف) $100^{\circ}C$ ، ب) $115^{\circ}C$ ، و پ) $130^{\circ}C$.



شکل ۴ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده T_{100} و T_{115} با حجم محلول اولیه ۵۰ mL در دو دمای (الف) 100°C و (ب) 115°C .

ویژگی‌های نوری

برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها از طیف نگار UV-Vis.- NIR در گستره طول‌موجی ۱۱۰۰ – ۳۰۰ nm استفاده شد. در شکل ۵ طیف عبور نور و طیف جذب نمونه‌های TiCl_{100} ، TiCl_{115} و TiCl_{130} نشان داده شده است. در بررسی نوری، طیف جذبی در دمای 100°C میزان جذب بیشتری نشان می‌دهد. همچنین آشکارا افزایش اصولی جابجایی قرمز لبه جذب با کاهش ضخامت لایه‌ها دیده می‌شود. تفاوت لبه جذب لایه‌ها به دلیل اختلاف در مقادیر گاف نواری آن‌ها است. این در حالی است که در طیف عبوری تفاوت چشمگیری در میزان عبور سه نمونه لایه‌نازک TiO_2 دیده نمی‌شود. چنان که از جدول ۱ دیده شد، در مراحل رشد با افزایش دما، اندازه بلورک کاهش یافته است. میزان کاهش عبور نمونه TiCl_{100} نسبت به نمونه‌های TiCl_{115} و TiCl_{130} بیشتر است. این افزایش کم عبور و کاهش رسانندگی برای نمونه TiCl_{100} می‌تواند به دلیل افزایش کم اندازه بلورک‌ها و کاهش در گاف نواری ناشی از

پهنای دنباله نواری باشد [۲۳].

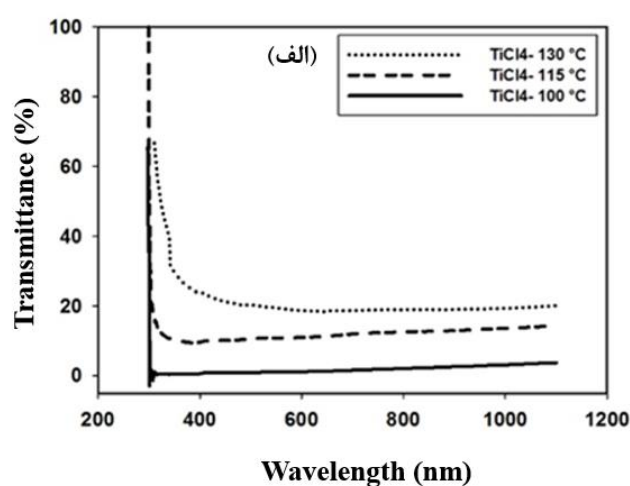
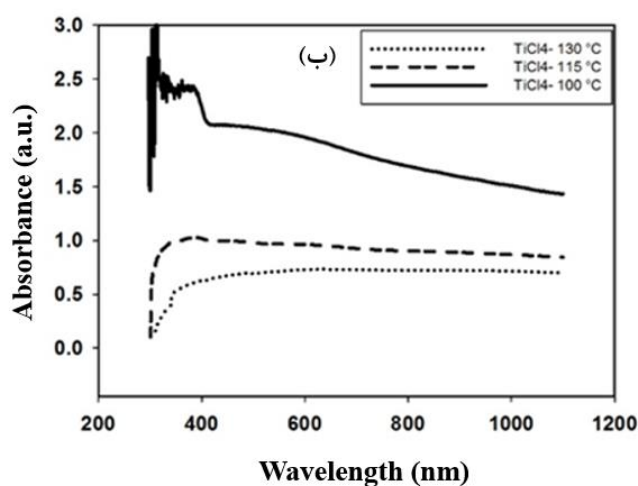
در شکل ۶ طیف عبور نور و طیف جذبی نمونه‌های T_{100} و T_{115} برحسب طول‌موج فوتون فرودی نشان داده شده است. نتایج به‌دست‌آمده بیانگر این است که با افزایش دما میزان شفافیت نمونه‌ها کاهش یافته است، به‌طوری‌که عبور نور در طول‌موج ۵۵۰ nm برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای 100°C و 115°C به ترتیب ۱۱٪ و ۸٪ است. طیف جذبی فرابنفش نشان می‌دهد که لبه‌ی جذب و تغییر در شیب برای اکسید تیتانیوم در ۳۸۰ nm است. نمونه‌ی تهیه شده در دمای 100°C دارای طول‌موج بیشتری و انرژی کم‌تر نسبت به نمونه‌ی تهیه شده در دمای 115°C است. لبه جذب با افزایش دما به سمت طول‌موج‌های کمتر و در نتیجه انرژی‌های بیشتری رفته است.

گاف نوری (E_g) نمونه‌ها را می‌توان بر پایه طیف جذب و با رابطه تاوک محاسبه کرد [۲۴]:

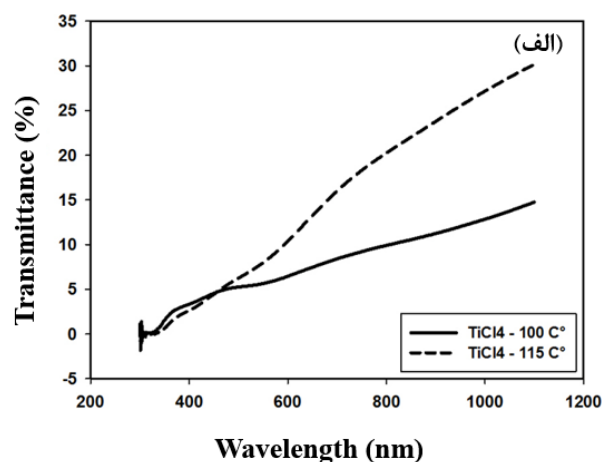
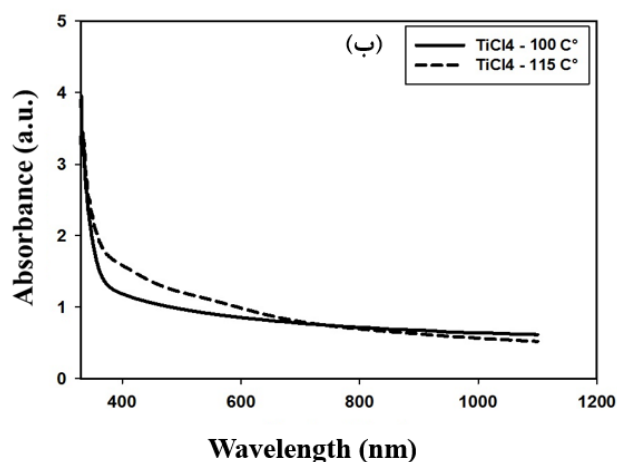
$$(ahv)^n = A(hv - E_g) \quad (5)$$

همراه با افزایش تخلخل و احتمال افزایش نقص‌های ساختاری دیده شد که می‌تواند منجر به تشکیل حالت‌های موضعی و گسترش دنباله نواری شده و در نتیجه کاهش گاف اپتیکی را در پی داشته باشد. در مقابل، برای نمونه‌های T_{100} و T_{115} ، افزایش دما موجب رشد بلورک‌ها و تشکیل ساختارهای متراکم‌تر در فاز آنازاد شد که تغییرهای محدودتری در گاف اپتیکی ایجاد نمود. از این رو تغییر گاف اپتیکی در این پژوهش ناشی از اثر همزمان فاز بلوری، ریزساختار، ریختار سطح و نقص‌های شبکه است و اندازه بلورک تنها یکی از عوامل مؤثر محسوب می‌شود.

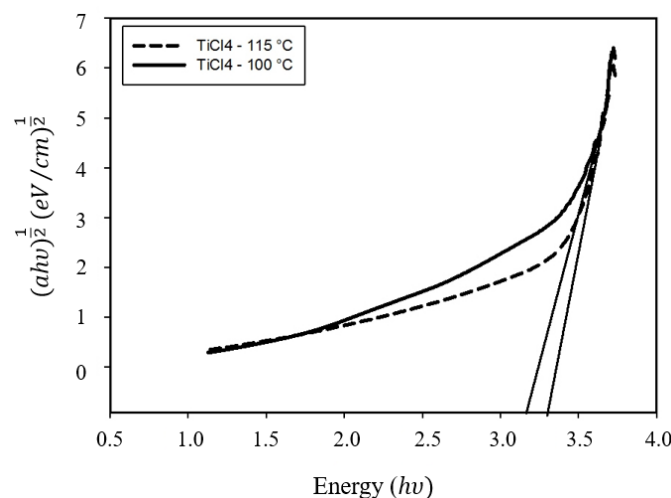
در این رابطه، مقدار $n = 2$ مربوط به گذارهای مجاز مستقیم و مقدار $n = 0.5$ مربوط به گذارهای مجاز غیرمستقیم است. با استفاده از نمودار جذب و رابطه تاوک، کمترین مقدار گاف در نوار انرژی که به‌عنوان گاف اپتیکی نمونه در نظر گرفته می‌شود. برای نمونه‌های $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ به ترتیب 3.7 ، 3 و 2.9 eV و برای نمونه‌های T_{100} و T_{115} به ترتیب 3.7 و 3.2 eV به دست آمد (شکل ۷). نتایج نشان داد که تغییر گاف اپتیکی لزوماً تابع مستقیم اندازه بلورک نبوده و وابسته به مجموعه‌ای از عوامل ساختاری است. برای نمونه‌های $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ ، با افزایش دما کاهش اندازه بلورک‌ها



شکل ۵ الف) طیف عبور نور و ب) طیف جذب نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم برای نمونه‌های $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$.



شکل ۶ الف) طیف عبور نور و ب) طیف جذب لایه‌نازک دی‌اکسید تیتانیوم برای نمونه‌های T_{100} و T_{115} .



شکل ۷ نمودار های تغییرهای $(ahv)^{\frac{1}{2}}$ نسبت به انرژی فوتون فرودی (hv) برای نمونه‌های T_{115} و T_{100} .

برداشت

در نظر گرفتن مجموع ویژگی‌های ساختاری و نوری، می‌توان نتیجه گرفت که کنترل شرایط سنتز به‌ویژه دما امکان تنظیم ریزساختار لایه‌های TiO_2 را فراهم کرده است و انتخاب گستره دمایی مناسب می‌تواند به دستیابی به لایه‌هایی با ویژگی‌های مطلوب برای کاربرد در فوتوآند سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ‌دانه منجر شود.

قدردانی

به این وسیله از هیئت تحریریه محترم و داوران ارجمند مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران برای بررسی دقیق مقاله و ارائه دیدگاه‌های تخصصی قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] O'Regan B., Grätzel M., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [2] Tong H., Enomoto N., Inada M., Tanaka Y., Hojo J., "Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2 - SiO_2 core-shell composites for dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta* 130 (2014) 329–334.
- [3] Habibi Jetani G., Rahmani M.B., " TiO_2/GO nanocomposites: synthesis, characterization, and DSSC application", *The European Physical Journal Plus* 135(9) (2020) 21.
- [4] Nguyen Phan T.D., Pham H.D., Viet Cuong T., Jung Kim E., Kim S., Woo Shin E., "A simple hydrothermal preparation of TiO_2 nanomaterials using concentrated hydrochloric acid", *Journal of Crystal Growth* 312(1) (2009) 79–85.
- [5] Khakpour A.A., Ahmadi K., Kavei G., "The effect of copper nano-cluster as sublayer on optical and crystalline properties of titanium

در این پژوهش، سنتز لایه‌های نازک نانوساختار TiO_2 به روش گرمایی و ویژگی‌های آنها برای کاربرد به‌عنوان فوتوآند در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای بررسی شد. نمونه‌ها با استفاده از پیش‌ماده تتراکلریدتیتانیوم و باهدف بررسی اثر دما و چگونگی محلول‌سازی رشد داده شدند. ویژگی‌هایی از جمله ریخت‌شناسی سطح، مشخصه‌های ساختاری و نوری لایه‌های دی‌اکسید تیتانیوم بررسی گردید و مشخص شد که نمونه‌های $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ دارای ساختار چارگوشی در فاز روتیل بودند و اندازه‌ی بلورک‌ها در نمونه‌ی $TiCl_{130}$ نسبت به سایر نمونه‌ها کوچک‌تر بود. نمونه‌های T_{100} و T_{115} ساختار چارگوشی در فاز آناتاز را تشکیل دادند. فاز بلوری آناتاز به دلیل داشتن گاف انرژی بزرگ‌تر، نسبت به فاز روتیل ولتاژ مدارباز بالاتری ایجاد کرد و از این نظر مطلوب‌تر ارزیابی شد. تصاویر FESEM نمونه‌های $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ نشان داد که در دماهای بالاتر، تخلخل افزایش یافته است. همچنین کوچک شدن اندازه‌ی نانوکره‌ها بیانگر چگال‌تر شدن این لایه‌هاست که می‌تواند شرط لازم برای ایفای نقش فوتوآند در سلول خورشیدی را داشته باشد. در نمونه‌های T_{100} و T_{115} نیز با افزایش دما، ساختار نانوکره‌های پراکنده به ساختار کلوخه‌ای متراکم‌تر تبدیل شد. از نظر نوری، طیف جذبی نشان داد که نمونه‌ی $TiCl_{100}$ بیشترین میزان جذب را دارد. در طیف عبوری، تفاوت چشمگیری میان سه نمونه‌ی $TiCl_{100}$ ، $TiCl_{115}$ و $TiCl_{130}$ دیده نشد. همچنین با افزایش دما، میزان شفافیت نمونه‌های T_{100} و T_{115} کاهش یافت و لبه‌ی جذب به سمت طول‌موج‌های کمتر و در نتیجه انرژی‌های بالاتر منتقل گردید. با

- [15] Mali S.S., Betty C.A., Bhosale P.N., Patil P.S., Hong C.K., "From nanocorals to nanorods to nanoflowers nanoarchitecture for efficient dye-sensitized solar cells at relatively low film thickness: All Hydrothermal Process", Scientific Reports 4 (2014) 1–8.
- [16] Petersen B.M., "Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of titania nanorod thin films", Chemical and Materials Engineering, San Jose State University, 2010, p. 82.
- [17] Abazari R., Mahjoub A.R., Sanati S., "A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination", Rsc Advances 00 (2014) 1–8.
- [18] Alidaei M., Izadifard M., Ghazi M.E., "Increasing of solar cell stability using Br-doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite absorber layers (in persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27(1) (2019) 231–244.
- [19] Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Shafiei M., Latham K., Wlodarski W., Du Plessis J., Kalantar-Zadeh K., "Transition from n-to p-type of spray pyrolysis deposited Cu doped ZnO thin films for NO_2 sensing", Sensor Letters 7(4) (2009) 1–8.
- [20] Ahmadi-pour M., Abu M.J., Ab Rahman M.F., Ain M.F., Ahmad Z.A., "Assessment of crystallite size and strain of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prepared via conventional solid-state reaction", Micro & Nano Letters 11(3) (2016) 147–150.
- [21] Amir-Al Zumahi S., Arobi N., Rahman M.M., Hossain M.K., Rozy M.A.J., Bashar M., Amri A., Kabir H., Hossain M.A., Ahmed F., "Understanding the optical behaviours and the power conversion efficiency of novel organic dye and nanostructured TiO_2 based integrated DSSCs", Solar Energy 225 (2021) 129–147.
- [22] Sreekantan S., Wei L.C., "Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method", Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 436–442.
- [23] Wang H., Bai Y., Wu Q., Zhou W., Zhang H., Li J., Guo L., "Rutile TiO_2 nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells", Physical Chemistry Chemical Physics 13(15) (2011) 7008–7013.
- [24] Ghaleghafi E., Rahmani M.B., "Fabrication, characterization and investigation of gas sensing properties of MoO_3 thin films (in persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27(2) (2019) 475–486.
- dioxide layers", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26(2) (2018) 505–516.
- [6] Soleimani F., Rahmani M.B., "Investigating the structural, optical, and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposites synthesized by the facile sol-gel technique for dye degradation", Physica Scripta 97(12) (2022) 125822.
- [7] Torbatian H., Rahmani M.B., "Synthesis and study of the effects of precursor solution volume, substrate type, and pulsed deposition on the physical properties of titanium dioxide thin films for using as a photoanode (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 30(3) (2022) 553–566.
- [8] Srinivasan L., Padmanabhan N.T., John H., Manoj N., Gopinath P., "Facet selective engineered TiO_2 as photoanode for dye sensitized solar cells", Materials Today Communications 51 (2026) 114702.
- [9] Joselin F.M., Abiram A., Raja S.M., Ashok A., Bennett H.C., Paul P.M.S., J.B. R., "Optimizing anatase TiO_2 through aluminium doping: A comprehensive study for enhanced dye-sensitized solar cell performance", Next Materials 9 (2025) 101006.
- [10] Auvinen S., "Computational modeling of the Properties of TiO_2 nanoparticles", Lappeeranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2013, p. 104.
- [11] Lana G.M., Bello I.T., Adedokun O.M., Adenigba V.O., Jubu P.R., Adedokun O., Sanusi Y.K., Dhlamini M.S., Awodugba A.O., "One-Dimensional TiO_2 Nanocomposite-based Photoanode for Dye-Sensitized solar Cells", A review, Solar Energy 279 (2024) 112850.
- [12] Hirbodi S., Jamekhorshid A., Jalali T., Mohammadian J., Osfouri S., "Enhanced efficiency, electron lifetime, and eco-friendliness of dye-sensitized solar cells using nanofibrous TiO_2/ZnO composite photoanodes and natural anthocyanin sensitizer", Surfaces and Interfaces 17 (2024) 100339.
- [13] Mahmood K., Usama, Khalid A., "Facile synthesis of hierarchical structured TiO_2 spheres for high-efficiency mesostructured perovskite solar cells", Royal Society of Chemistry 15 (2025) 20446–20452.
- [14] Liu B., Aydil E.S., "Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells", Journal of the American Chemical Society 131(11) (2009) 3985–3990.