

سنتز نانوهرم‌های اکسید روی با قابلیت استفاده در سلول خورشیدی

غلامحسین حیدری^۱ | نادر قبادی^۱ | محسن قاسمی ورنامخواستی^۲

۱. گروه فیزیک، دانشگاه ملایر
 ۲. گروه فیزیک، دانشگاه شهرکرد

چکیده

در این پژوهش، نانوهرم‌های ZnO با سنتز کلوئیدی ساخته شدند. اسید اولئیک به عنوان لیگاند به منظور پایدارسازی و عاملی بر شکل هرمی نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان دادند که افزایش زمان واکنش باعث پراکندگی بیشتر در تابع توزیع اندازه و دورتر شدن از شکل هرمی نانوذرات میشود. نتایج XRD و TEM تشکیل نانوهرم بلوری هگزاگونال و رتزیایت با اندازه متوسط ۱۰ nm و یکنواختی مناسب در توزیع اندازه را نشان دادند. به منظور جلوگیری از اثر نامطلوب لیگاند بر تغییر خواص لایه متشکل از نانوذرات ZnO (تشکیل شده بروش لایه نشانی چرخشی بر روی زیرلایه سلول خورشیدی) از عمل بازپخت برای خارج سازی لیگاند استفاده شد. نتایج TGA نشان داد که دمای حدود ۴۰۰°C مناسب بوده و تغییر محیط بازپخت از N₂ به O₂ تفاوت خاصی ایجاد نمی‌کند. نتایج SEM و طیف عبوری نشان دادند که برای ضخامت لایه حدود ۱۰۰ nm، شفافیت مناسب است.

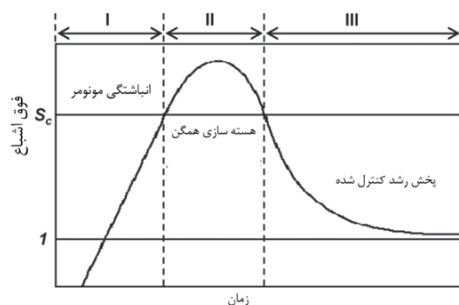
واژگان کلیدی: اکسید روی، نانوهرم، روش شیمیایی تر، سنتز کلوئیدی، لیگاند، سلول خورشیدی.

۱ مقدمه

نانوساختارهای اکسید روی^۱ به تنوع کاربرد و انعطاف پذیری در صنایع الکترونیک و الکترواپتیک شناخته شده‌اند [۱، ۲]. اخیراً استفاده از نانوساختارهای اکسیدهای فلزی در قطعات فوتوولتاییک از قبیل سلول خورشیدی حساس به رنگ، سلول خورشیدی آلی^۲ و سلول خورشیدی هیبریدی^۳ توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳، ۴]. اکسید روی یک نیمه رسانا با پهنای باند عریض است که در جذب نور خورشید در سلول نقش ندارد

اما توانایی ترکیب با لایه‌های نازک جذاب دیگر و تشکیل ناحیه پیوند ناهمگون فعال سلول خورشیدی را دارد. علاوه بر این اکسید روی غیر سمی و پایدار در هوا بوده و مشمول روش های تولید ارزان و مناسب نیز می‌باشد. در یک OSC با ساختار معکوس، لایه های سد کننده الکترون و حفره مورد نیاز است تا سلول از بازده مناسب برخوردار باشد. لایه نانوساختار اکسید روی می‌تواند به عنوان یک سدکننده حفره (عبوردهنده الکترون) عمل کند اما از آنجاییکه خود یک نیمرسانا است، مخلوط پلیمر- اکسید روی می‌تواند به عنوان یک سلول خورشیدی هیبریدی نیز عمل کند [۵، ۶]. نانوساختارهای اکسید روی با افزایش سطح مشترک به شیوه‌های مختلف می‌توانند در ساختار سلول خورشیدی هیبریدی وارد شوند که دو مورد از این ساختارها (شکل ۱) شامل مخلوط مستقیم نانوساختارهای اکسید روی و پلیمر و سلول دو لایه ای می‌باشند [۷، ۸]. در واقع شکل نانوساختارها در اندازه‌ی سطح مشترک و در نتیجه افزایش بازده سلول خورشیدی می‌تواند نقش بازی کند [۷، ۸]. نانوساختارهای اکسید روی به شکل‌های مختلفی از قبیل نانومیله، نانومیله عمودی، نانوفیبر و نانوسیم ساخته شده است [۹]. برای ساخت این موارد روش های متنوعی وجود دارند که در این میان روش های شیمیایی مبتنی بر سنتز کلوئیدی (شیمیایی تر) بواسطه سادگی، ارزانی و توانایی در سازگاری با محیط زیست به‌مراه قابلیت تغییر شکل و اندازه نانوذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹]. بواسطه کاهش انرژی سطحی، ذرات در این روش تمایل دارند که تجمع پیدا کنند زیرا نیروهای جذبی نسبت به نیروهای دفعی قوی تر هستند. در این روش، این مورد به عنوان یک اثر منفی در تشکیل نانوذرات در نظر گرفته می‌شود. از این تجمع نانوذرات بواسطه

1. Zinc Oxide (ZnO)
 2. Organic solar cell (OSC)
 3. Hybrid solar cell (HSC)



شکل ۲ سه مرحله سنتز نانوساختار بر اساس نظر لامر [۱۱].

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

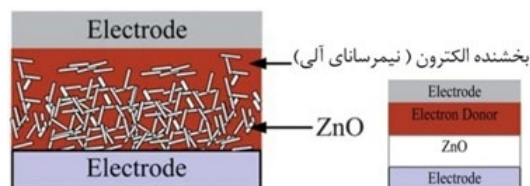
مواد مورد استفاده عبارتند از: استات روی دی هیدرات (Sigma-Aldrich >=99,9%), ۲-فنیل اتانول (Merk, P. a)، اسید اولئیک (Sigma-Aldrich, 90%)، متانول (Sigma-Aldrich >=99,9%) و کلروفرم (Sigma-Aldrich >=99,9%).

جهت شناسایی ساختار ماده و بلوری بودن آن از طیف پراش اشعه ایکس^۵ استفاده گردید. جهت گرفتن طیف XRD از سیستم D5000 Cu-k α ساخت شرکت زیمنس استفاده گردید. برای این منظور پس از تمیزکاری زیرلایه‌ی سیلیکونی، نانوذرات حل شده ZnO به صورت قطره‌ای پوشش داده شد و سپس با قرار دادن در دمای محیط، حلال تبخیر گردید. به منظور بررسی شکل، اندازه و توزیع اندازه نانوذرات ZnO از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ استفاده شد. سیستم TEM مورد استفاده، دستگاه LEO 912 از شرکت زیمنس بود. برای این منظور نانوذرات ZnO در کلروفرم حل و به میزان زیادی رقیق گردیدند. سپس مقدار کمی از محلول روی لایه‌ی کربنی بر روی شبکه مسی ته‌نشین گردید. نرم افزار ImageJ برای تعیین اطلاعات کمی در تصاویر TEM مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین دمایی که بازپخت در آن دما، باعث خروج اسید اولیک از لایه نازک می‌شود از آنالیز توزین حرارتی^۷ استفاده گردید. برای این منظور محلول ZnO وارد بوتله گردید و حلال در طول شب تبخیر گردید. پس از آن پودر ZnO در محیط گازی نیتروژن و اکسیژن به منظور بررسی دمای خارج شدن اسید اولیک و تاثیر محیط پیرامونی، تحت آنالیز TGA قرار گرفت.

روش آزمایش

در ابتدا ۲۷ gr/0 استات روی دی هیدرات به همراه ۱۰ ml ۲-فنیل اتانول وارد محفظه سه سر مربوطه (شکل ۳) شدند. این محفظه سه سر به یک چگالنده برگشت دهنده، جهت جلوگیری

پایدارسازی آنها در حلال می‌توان جلوگیری کرد. این پایدارسازی بواسطه بار الکتریکی یا لیگاند آلی می‌تواند انجام گیرد. لیگاندها، اتم‌ها و مولکول‌هایی هستند که به ذرات فلزی می‌چسبند و باعث پایداری ذرات در حلال و جلوگیری از تجمع آنها خواهند شد. همچنان، لیگاندها بر روی پارامترهای ساخت نظیر دما، غلظت و شکل نانوذرات تاثیر دارند [۱۰]. در این پژوهش، اسید اولئیک که به عنوان لیگاند و مسئول شکل نانوهرمی ذرات اکسید روی پیشنهاد شده است. اولین مرحله در تولید نانوذرات، ته نشینی مواد حل شده می‌باشد. ته نشینی وقتی رخ می‌دهد که محلول فوق اشباع وجود داشته باشد. به صورت کلی سنتز نانوذرات بر اساس مقاله‌ی آقای لامر [۱۱] به سه مرحله تقسیم می‌گردد (شکل ۲). اولین مرحله افزایش غلظت مونومر می‌باشد که به محض اینکه از غلظت بحرانی بیشتر شود (مرحله دوم) به هسته سازی منجر می‌گردد. بنابراین زمانی که غلظت کمتر از مقدار بحرانی شود، هسته سازی متوقف می‌شود. در مرحله سوم، ذرات شروع به رشد می‌کنند. در این روش سنتز نانوساختار، تغییر شرایط واکنش از قبیل: آغازگر، غلظت، لیگاند و زمان باعث تغییر شکل نانوساختار و تغییر زمان واکنش باعث تغییر اندازه آنها می‌شوند [۱۲].

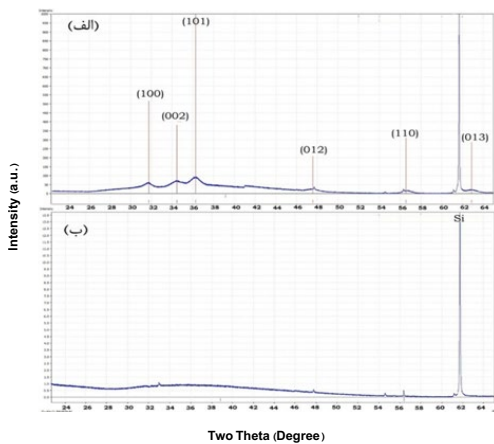


شکل ۱ تصویر نوعی دو نمونه از سلول خورشیدی متشکل از نانوساختار اکسید روی و نیم رسانای آلی.

در این تحقیق، نانوهرم‌های شش گوش مثلثی اکسید روی با استفاده از روش سنتز کلئیدی تهیه شدند. این ساختار به علت امکان اضافه شدن فلز به نوک نانوذرات بواسطه‌ی واکنش القای-فوتون^۴ و در نتیجه بهبود میدان الکتریکی، اثرات پلاسمونیک و ترکیب ساختار فلز-نیمرسانا می‌تواند بسیار مفید واقع شود [۸، ۱۳، ۱۴]. در این تحقیق، اسید اولئیک بعنوان لیگاند و تضمین کننده شکل هرمی نانوساختارها می‌باشد. به منظور تهیه‌ی لایه نازک یکنواختی از ذرات با قابلیت تکرار فرآیند، ذرات با توزیع یکنواخت و با اندازه متوسط ۱۰ nm سنتز گردیدند. بواسطه لایه نشانی چرخشی لایه نازک اکسید بر روی زیر لایه سلول خورشیدی تشکیل گردید و اثر بازپخت برای خارج ساختن لیگاند، مورد بررسی قرار گرفت.

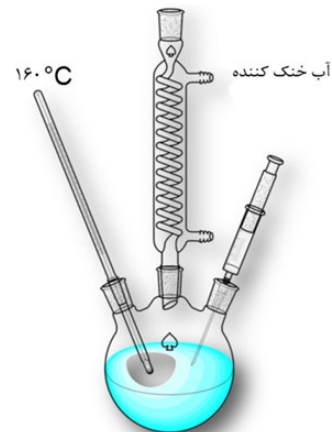
تصویر TEM (شکل ۵ الف)) اطلاعاتی در رابطه با شکل نانوذرات اکسید روی ارایه می‌کند. نانوذرات با سطح قاعده شش گوشه و سطح جانبی سه گوشه نشان دهنده نانوهرم شش گوشه مثلثی می‌باشند. نمونه‌هایی از این ذرات با پیکان‌های بارنگ‌های متفاوت در تصویر TEM نشان داده شده است. توزیع اندازه‌ی نانوذرات برای بیش از ۱۰۰۰ ذره در شکل ۵ (ب) آورده شده است. همانطور که شکل ۵ (ب) نشان می‌دهد، توزیع اندازه سطح جانبی نانوذرات دارای قله‌ای در حدود ۸-۱۰ nm می‌باشد و پراکندگی این توزیع بسیار ناچیز می‌باشد، که مطلوب بودن روش و انتخاب صحیح پارامترهای آن را در ساخت نانوذرات یکسان می‌رساند.

در ادامه تغییرات زمانی واکنش مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مطابق روش ساخت شرح داده شده، مدت زمانی که محلول در دمای ۱۶۰ می‌ماند به ترتیب برابر ۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه انتخاب گردید. تصویر TEM متناظر با این بررسی در شکل ۶ آورده شده است. تغییر در توزیع اندازه نانوذرات به خوبی در قسمت‌های مختلف شکل ۶ مشاهده می‌گردد به خصوص برای زمان‌های ۳۰ و ۶۰ دقیقه، بعضی نانوذرات به وضوح از ذره‌های مجاور خود بزرگتر هستند. بزرگترین ذره در این حالات قطری نزدیک به ۲۰ nm دارا می‌باشد. این در واقع بواسطه عمل آمدن استوالد^۸ می‌باشد. در حالتی که زمان واکنش به ۱۲۰ دقیقه گسترش پیدا کرده است، ذرات بزرگتری با قطری در بازه ۴۰-۶۰ nm مشاهده می‌گردد. برای ذرات بزرگتر، شکل هندسی نانو ذره بیشتر از نانوهرم فاصله می‌گیرد. از آنجایی که نانوذرات با اندازه متوسط حدود ۱۰ nm و توزیع یکنواخت در اندازه مطلوب می‌باشد، زمان ۵ دقیقه مناسب است.



شکل ۴ الف): الگوی پراش نانوذرات ZnO بر روی سیلیکون، **شکل ۴ ب):** الگوی پراش زیرلایه‌ی سیلیکون به تنهایی.

از اتلاف تبخیری و یک دماسنج که جهت رسانندگی بهتر گرمایی با روغن معدنی می‌تواند محاط شده باشد، متصل است. بواسطه گرمکن با همزن مغناطیسی مخلوط فوق تا دمای ۶۰°C شد. در این مرحله، معمولاً استات روی دی هیدرات به صورت کامل در ۲- فنیل اتانول حل نگردید بنابراین دما تا ۸۰ نیز افزایش پیدا کرد و ۰/۴۳ ml اسید اولئیک به مخلوط اضافه شد. در این حالت، مدت یک تا دو ساعت طول کشید تا استات روی دی هیدرات به صورت کامل حل گردد. هنگامی که ذره‌ای در محلول مشاهده نگردید، دما تا ۱۱۵ افزایش پیدا کرد و سپس ۰/۱۴ g هیدروکسید پتاسیوم (KOH) حل شده در ۶/۵ ml فنیل اتانول به مخلوط اضافه گردید. بلافاصله پس از اضافه کردن، دما تا ۱۶۰ افزایش پیدا کرد و پس از ۵ دقیقه از طریق فروبری در آب خنک گردید. بعد از جدا کردن با سانتریفوژ، با حل کردن نانوذرات در کلروفرم، و اضافه کردن متانول تا زمانی که کدری از بین برود، نانوذرات شسته شدند (دو مرتبه). در نهایت نانوذرات در کلروفرم ذخیره گردیدند.



شکل ۳ نوعی سیستم مورد استفاده برای سنتز نانوذرات کلوئیدی.

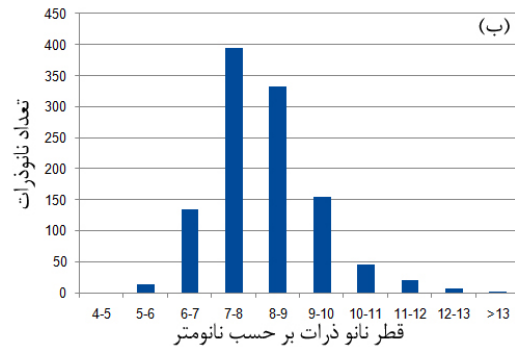
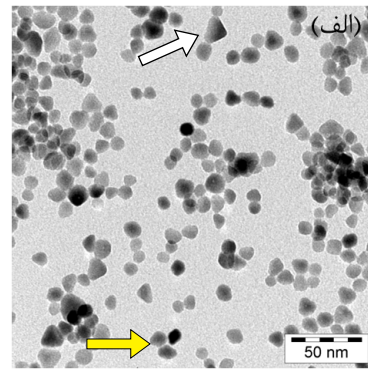
۳ نتایج و بحث

طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۴ الف) نشان داده شده است. جهت مقایسه طیف XRD زیرلایه‌ی سیلیکونی به تنهایی در شکل ۴ ب) آورده شده است. اکسید روی دارای ساختار بلوری هگزاگونال ورتزایت می‌باشد. قله با شدت زیاد (۲θ=۶۱,۶۹°) مربوط به زیرلایه سیلیکونی تک بلور می‌باشد. این طیف نشان می‌دهد که نانوذرات از ZnO بلوری تشکیل گردیده است. قله‌های تقریباً پهن بر وجود نانوذرات با اندازه‌ی کوچک دلالت دارند زیرا پهنای کل نصف بیشینه^۹ قله‌ها به صورت معکوس با اندازه نانوذرات متناسب است. قطر متوسط نانوذرات محاسبه شده به این طریق در بازه ۸-۱۴ nm می‌باشند.

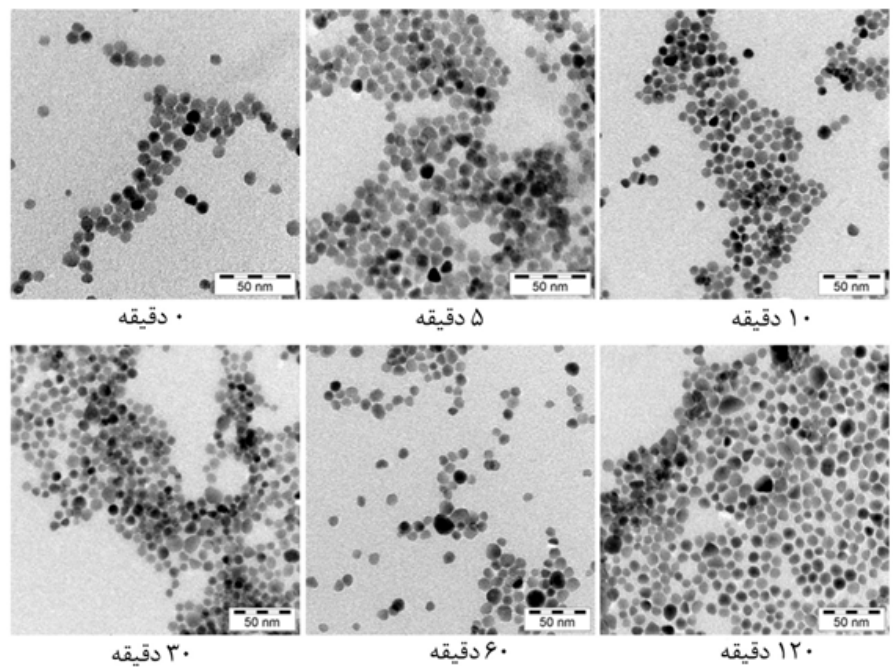
هر بار به مدت ۱۰ دقیقه در آب مقطر، استون و الکل ایزوپروپانول در حمام فراصوت قرار گرفتند. در نهایت زیرلایه‌ها توسط تفنگ نیتروژنی خشک شدند. از آنجاییکه اسید اولئیک به عنوان لیگاند در سنتز و پس از آن به عنوان تثبیت کننده شکل نانو همی، در ساختار لایه نازک موجود است، در تغییر خواص لایه نقش بازی خواهد کرد. از اینرو این سوال مطرح می‌شود که چگونه باید آن را از لایه تشکیل شده از نانوذرات خارج ساخت. ساده ترین راه شاید بازپخت لایه تا دمایی باشد که بتواند اسید اولئیک را خارج سازد.

برای مشخص کردن دمای مناسب در بازپخت از آنالیز توزین حرارتی استفاده گردید. تصاویر ۷ (الف) و (ب) نشان می‌دهند که محیط گازی بازپخت برای خارج کردن اسید اولئیک (بازپخت در محیط گاز نیتروژن (الف) و بازپخت در محیط گاز اکسیژن (ب)) تفاوت خاصی ایجاد نمی‌کند و دمای سوزاندن در حدود ۴۰۰°C درجه کافی است. شکل ۸ (الف و ب) تصویر SEM لایه‌ی متشکل از نانوذرات ZnO بر روی زیرلایه

Glass/ITO قبل و بعد از بازپخت که به صورت لایه نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان ۳۰ ثانیه تشکیل شده است، نشان می‌دهد. بازپخت باعث جمع شدگی نانوذرات و در نتیجه، متخلخل و اسفنجی شدن لایه می‌شود. شکل ۹ طیف عبوری لایه متشکل از نانوذرات ZnO بر روی زیرلایه Glass/ITO که به روش پنج بار لایه نشانی چرخشی تشکیل شده، را نشان می‌دهد. در داخل شکل ۹ تصویر SEM عرضی لایه فوق می‌باشد. همانگونه که مشخص است، لایه از شفافیت مناسبی برخوردار است.

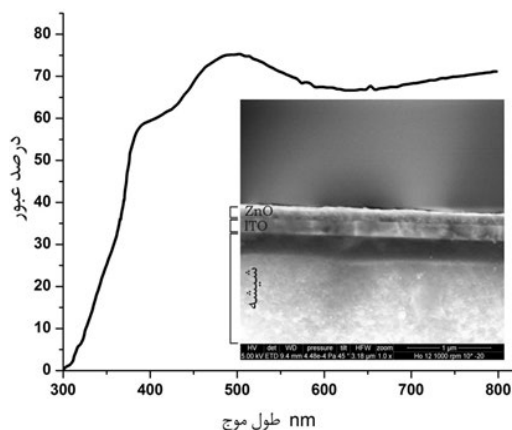


شکل ۵ الف) تصویر TEM نانوذرات ZnO، شکل ۵ ب) توزیع اندازه محاسبه شده با استفاده از نرم افزار ImageJ.



شکل ۶ تصویر TEM مربوط به تغییر زمان واکنش از صفر تا ۱۲۰ دقیقه.

به منظور ایجاد لایه ZnO بر روی زیرلایه‌ی سلول خورشیدی از روش لایه نشانی چرخشی استفاده گردید. زیرلایه‌ها از جنس Glass/ITO (مقاومت سطحی: ۶ ohms square) بودند. برای تمیز کردن زیرلایه، پس از شستشو با محلول آب و صابون، زیرلایه‌ها در ظرف نگهدارنده شیشه‌ای سه بار به صورت متوالی و



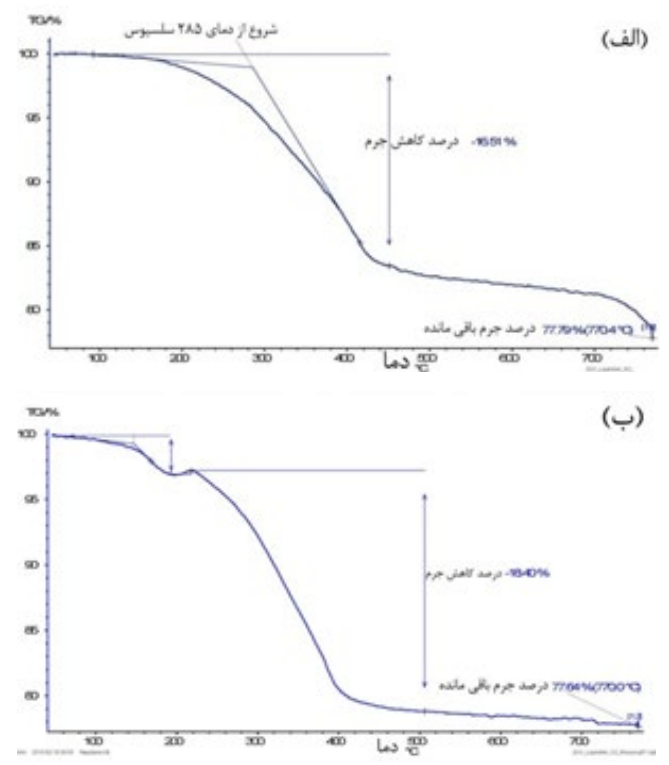
شکل ۹ طیف عبوری لایه ZnO بر روی زیرلایه ی Glass /ITO که به صورت ۵ بار لایه نشانی چرخشی تهیه شده است. در داخل آن تصویر SEM عرضی لایه فوق نشان داده شده است. ضخامت لایه ZnO در حدود ۱۰۰ nm است.

۴ نتیجه گیری

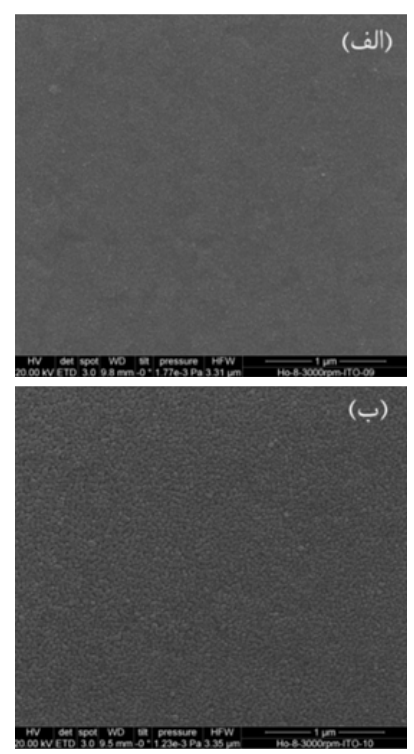
نانو ذرات اکسید روی به صورت سنتز کلوئیدی تهیه شدند. پایداری نانوذرات و شکل خاص نانوهرم به واسطه وجود اسید اولئیک به عنوان لیگاند، نتیجه گردید. در کنار سایر عوامل تاثیرگذار، زمان واکنش بعنوان یکی از پارامترهای اساسی در سنتز مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس زمان مطلوب ۵ دقیقه انتخاب شد به نحوی که نانوهرم های ZnO با اندازه متوسط در حدود ۸-۱۰ nm به همراه دامنه ی کم پراکندگی در توزیع اندازه ذرات، سنتز گردیدند. در ادامه لایه متشکل از نانوذرات به منظور استفاده در ساختار سلول خورشیدی هیبریدی بر روی زیرلایه Glass /ITO به روش لایه نشانی چندگانه تشکیل گردید. به منظور خارج سازی اسید اولئیک از لایه ی فوق از عمل بازیخت استفاده شد. نتایج TGA نشان دادند که دمای حدود ۴۰۰°C دمای مناسبی برای خارج کردن لیگاند از ساختار لایه می باشد و تغییر محیط بازیخت اکسیژنی به نیتروژنی، تاثیر زیادی ندارد. لایه ZnO متشکل از ۵ بار لایه نشانی چرخشی از ضخامت و شفافیت مناسب برای استفاده در ساختار سلول خورشیدی هیبریدی برخوردار بود.

۵ تشکر و قدردانی

از گروه الکترونیک آلی در دانشکده فیزیک- دانشگاه فرایبورگ آلمان به خاطر تامین امکانات مورد نیاز این پژوهش، تشکر و قدردانی می شود.



شکل ۷ نمایش نتایج TGA برای خارج ساختن اسید اولئیک از لایه، (الف) بازیخت در محیط N₂ و (ب) محیط O₂.



شکل ۸ تصویر SEM لایه متشکل از نانوذرات ZnO قبل و بعد از بازیخت در دمای ۴۰۰°C در محیط گاز نیتروژن.

مراجع

- [1] C. W. Litton, T. C. Collins, D. C. Reynolds, P. Capper, S. Kasap, and A. Willoughby, Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications. Wiley. 2011.
- [2] S. B. Rana, Doped and Modified ZnO Nanoparticles for Optoelectronics Application: ZnO for Optoelectronics Application. Lap Lambert Academic Publishing GmbH KG. 2013.
- [3] E. J. Thimsen, E. Washington University in St. Louis. Energy, and C. Engineering, Metal Oxide Semiconductors for Solar Energy Harvesting. Washington University in St. Louis. 2009.
- [4] A. R. b. Mohd Yusoff, H. P. Kim, and J. Jang, "High performance organic photovoltaics with zinc oxide and graphene oxide buffer layers," *Nanoscale* 6, pp.2014.
- [5] S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, and A. K.-Y. Jen, "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer," *Applied Physics Letters* 92, pp.2008.
- [6] W. C. H. Choy, *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*. Springer London. 2012.
- [7] J. Huang, Z. Yin, and Q. Zheng, "Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells," *Energy & Environmental Science* 4, pp.2011.
- [8] Y.-J. Pu, N. Morishita, T. Chiba, S. Ohisa, M. Igarashi, A. Masuhara, and J. Kido, "Efficient Electron Injection by Size- and Shape-Controlled Zinc Oxide Nanoparticles in Organic Light-Emitting Devices," *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, pp. 2015.
- [9] M. Willander, *Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications*. Pan Stanford, 2014.
- [10] C. B. M. and, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies," *Annual Review of Materials Science* 30, pp. 2000.
- [11] V. K. LaMer, and R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *Journal of the American Chemical Society* 72, pp. 1950.
- [12] E. R. Leite, and C. Ribeiro, *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. Springer, 2011.
- [13] U. Banin, Y. Ben-Shahar, and K. Vinokurov, "Hybrid Semiconductor-Metal Nanoparticles: From Architecture to Function," *Chemistry of Materials* 26, pp.2014.
- [14] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, and Y. Li, "Au-ZnO Hybrid Nanopyramids and Their Photocatalytic Properties," *Journal of the American Chemical Society* 133, pp.2011.

Synthesis of Zinc Oxide Nanopyramids with Usability in Photovoltaics

Gh.Haidari | N.Ghobadi | M.Ghasemi Varnamkhasti

Physics Department, Malayer University
Physics Department, Shahrekord University

Abstract

In the present work, ZnO nanopyramids are produced by a colloidal synthesis. The Oleic acid was used as the ligand for stabilizing and agent for pyramid-shape of nanoparticles. The results showed that increase in reaction time caused diversity in size distribution and lead to far away from pyramid shape. The XRD and TEM results showed that the wurtzite crystalline structure nanopyramids were produced with an average size 10 nm and uniformity in size distribution. In order to avoid the adverse effects of ligand on changing the properties of ZnO layer of nanoparticles (formed by spin coating method on the solar cell substrate) annealing operation for removing of the ligand, was used. TGA results showed that annealing temperature of about 400°C is suitable and changing environment from N₂ to O₂ does not make much difference. The SEM result and transmission spectrum showed that for thickness of around 100 nm, the transparency is appropriate.

Keywords

ZnO, Nanopyramids, Wet chemical method, Colloidal synthesis, Ligand, Solar cell.