

ساخت ساختار های نانو صفحه- میکرو کره ای اکسید روی به روش شیمیابی مطروب و استفاده از آن ها در سلول های خورشیدی رنگدانه ای

فاطمه محمدپور^۱، محمود مرادی^۲

پذیرش: ۹۸/۱۰/۱۱

دریافت: ۹۸/۱۰/۸

چکیده

نانو ساختار های اکسید روی یکی از مواد پر کاربرد در ساخت و سنتز سلول های خورشیدی می باشند. ویژگی این نانو ساختارها به شدت وابسته به شرایط ساخت و سنتز می باشد. در این مقاله دو ساختار میکرو کره و نانو صفحه- میکرو کره اکسید روی با تغییر pH محلول رشد در روش شیمیابی مطروب تولید شده و مشاهده شد که حضور نانو صفحات در ساختار دوم، میزان جذب رنگ را به مقدار قابل توجهی افزایش می دهد که منجر به جذب نور بیشتر و در نتیجه آن، افزایش بازده سلول های خورشیدی رنگدانه ای می شود.

^۱. استادیار گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، ایران، نویسنده مسئول، f.mohammadpour60@gmail.com

^۲. استاد بخش فیزیک، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

۱. مقدمه

از آنجا که مواد نانوساختار اکسید روی کارایی قابل توجهی در الکترونیک، اپتیک و فوتونیک دارند، توجه دانشمندان زیادی را به خود معطوف کرده اند [۳-۱۹]. از سال ۱۹۶۰ فیلم های نازک اکسید روی بمنظور کاربرد در سنسورها، ترانسفورماتورها و همچنین فتوکاتالیست ها ساخته شدند و در چند دهه گذشته ساختار های اکسید روی در باعث نانو بسیار مورد توجه و مطالعه قرار گرفتند. به دلیل اثرات محدودیت کوانتمی و نسبت سطح به حجم بالا که نتیجه ای از کاهش اندازه در این ساختارها است، نانوساختار های اکسید روی خواص جالب توجه الکتریکی، مکانیکی، شیمیایی و اپتیکی از خود نشان دادند. اکسید روی یک ماده قابل اهمیت تکنولوژیکی است. غیاب یک مرکز تقارن در ساختار ورتزایت این ماده، در کنار جفت شدگی الکترومکانیکی بزرگ، منجر به خواص قوی پیزوالکتریکی و پیروالکتریکی در این ساختار شده است. بنابراین اکسید روی بطور وسیعی در محرك های مکانیکی و سنسور های پیزوالکتریک به کار برده می شود. علاوه بر این، اکسید روی نیمه رسانایی با گاف انرژی پهن (eV ۳,۷) است که آن را برای کاربردهای اپتولکترونیکی با طول موج کوتاه مناسب می کند. انرژی بستگی بزرگ اکسیتونی (meV ۶۰) در بلور های اکسید روی منجر به تابش اکسیتونی بهینه ای در دمای اتاق می شود. اکسید روی نسبت به نور مرئی شفاف بوده و رسانایی اش می تواند با آلاییدن این ساختار افزایش یابد. نانوساختار های اکسید روی دامنه وسیعی از کاربرد در تکنولوژی های پیشرفته مانند فیلتر های موجی اکوستیکی سطحی [۴]، بلور های فوتونیکی [۵]، آشکار ساز های نوری [۶]، دیود های نشری نور [۷]، فوتودیود ها [۸]، سنسور های گازی [۹]، موجبر های تعديل کننده اپتیکی [۱۰]، سلول های خورشیدی [۱۱] و متغیر ساز ها [۱۲] دارند. همچنین اکسید روی خواص ضد باکتری قابل توجهی داشته و گزارش شده است که درجه تأثیر ضد باکتری اش با کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد [۱۳]. علاوه بر کاربردهای فراوانی که این ساختارها دارند، از مزایای قابل توجه آن ها این است که با استفاده از روش های ارزان قیمت و دما پائین در طیف وسیعی از شکل های متفاوت نانوساختاری قابلیت تولید دارند [۱۴].

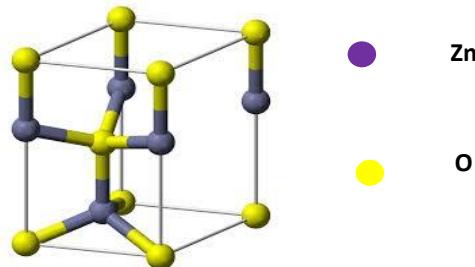
در کار حاضر، با استفاده از روش شیمیایی مرتبط که روشی آسان و ارزان قیمت است، دو ساختار متفاوت اکسید روی ساخته می شوند. همچنین پس از بررسی خواص ساختاری و اپتیکی این ساختارها، سلول های خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از آن ها ساخته شده و خواص فتوولتائی آن ها بررسی می شود.

۲. ساختار بلوری اکسید روی

بلور های اکسید روی شش گوشی ورتزایت بوده و مشخصه های جزئی قطبی دارند [۱۵]. همانطور که در شکل (۱-۸) دیده می شود، ساختار اکسید روی می تواند بصورت تعدادی صفحات متناوب که از یون های Zn^{2+} و O^{2-} تشکیل شده و بصورت چهار وجهی در راستای محور C قرار گرفته اند، توصیف شود. مختصات چهار ضلعی در اکسید روی و در نتیجه غیاب تقارن وارونی منجر به خواص پیزو الکتریکی و پیرو الکتریکی در این ساختار می شود. مشخصه مهم دیگر در ساختار اکسید روی صفحات قطبی است. مشهورترین صفحه قطبی، صفحه بازال (Al-O₄) است. یک طرف صفحه قطبی بازال با مکان های شبکه ای Zn جزئی مثبت ختم می شود و طرف دیگر آن با مکان های شبکه ای اکسیزن جزئی منفی ختم می شود. یون های با بار مخالف صفحات مثبت باردار شده (Zn_{0.001}-O_{0.001}) را تولید می کنند که منجر به گشتاور دوقطبی عمودی و قطبیدگی همزمان در طول محور C به همراه یک واریانس در انرژی سطحی می شود. برای داشتن یک ساختار پایدار، بطور معمول صفحات قطبی رخه^۱ هایی دارند یا بازسازی سطحی از نظر جرمی نشان می دهند اما صفحات (ZnO ± ۰,۰۰۱) استثناء هستند: آن ها بطور اتوماتیک تخت و پایدار بوده و هیچ بازسازی از خود نشان نمی دهند [۱۴-۱۵]. تلاش های زیادی برای فهمیدن پایداری بالای صفحات قطبی (ZnO ± ۰,۰۰۱) در فیزیک سطح انجام شده است [۱۶-۱۹]. دو رخه دیگر ZnO که

^۱ Facet

معمولاً مشاهده شده است $\{21\bar{1}0\}$ و $\{1\bar{0}01\}$ هستند، که غیر قطبی بوده و انرژی کم تری نسبت به رخه های $\{0001\}$ دارند.



شکل (۱): مدل ساختار ورتزایت اکسید روی.

۳. روش های ساخت نانوساختار های اکسید روی

روش های تولید نانوساختار های اکسید روی به دو دسته کلی تقسیم می شود: روش های فاز گاز [۱۶] و روش های فاز محلول [۱۷]. ساخت در فاز گاز در یک محیط گازی سربسته و معمولاً در دما های بالا ز 500°C تا 1500°C انجام می شود. ساخت نانوساختار ها در این فاز معمولاً بسیار گران و پیچیده است.

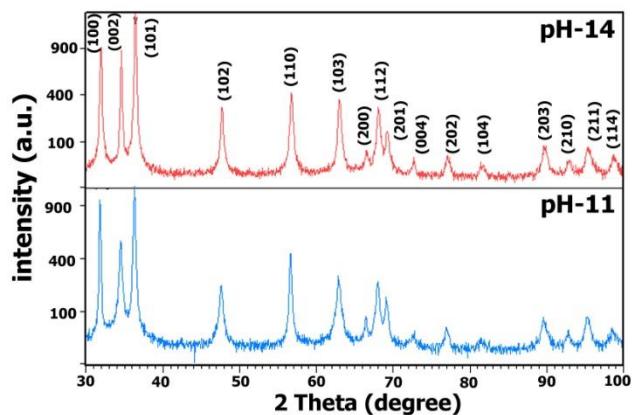
روش شیمیایی مرتبط که یکی از روش های فاز محلول است بعلت سادگی، دمای پایین فرایند، ارزان قیمت بودن و همچنین قابلیت ساخت طیف وسیعی از نانوساختار های اکسید روی، بسیار مورد توجه است. با استفاده از این روش می توان نانوساختار هایی با مورفولوژی متفاوت مانند نانو سیم ها [۱۸-۱۹]، نانو صفحاتی که بصورت کره دور هم جمع شده اند [۲۰-۲۱] و دیگر مورفولوژی ها را تولید کرد. در این روش محلولی را که برای تولید نانوساختار موردنظر نیاز است در دمای ثابت و در یک زمان مشخص در محیطی سربسته قرار می دهد. نانوساختار موردنظر با گذشت زمان بر روی زیر لایه قرارداده شده درون محلول و یا به صورت پودری در ته ظرف ته نشین می شود. در این روش، دما و pH محلول نقشی اساسی در تعیین مورفولوژی نهایی ساختار حاصل دارند [۲۲-۲۳].

۱.۳. ساخت میکرو کره ها و نانو صفحه- میکرو کره های اکسید روی به روش شیمیایی مرتبط: بررسی

مورفولوژی و خواص ساختاری

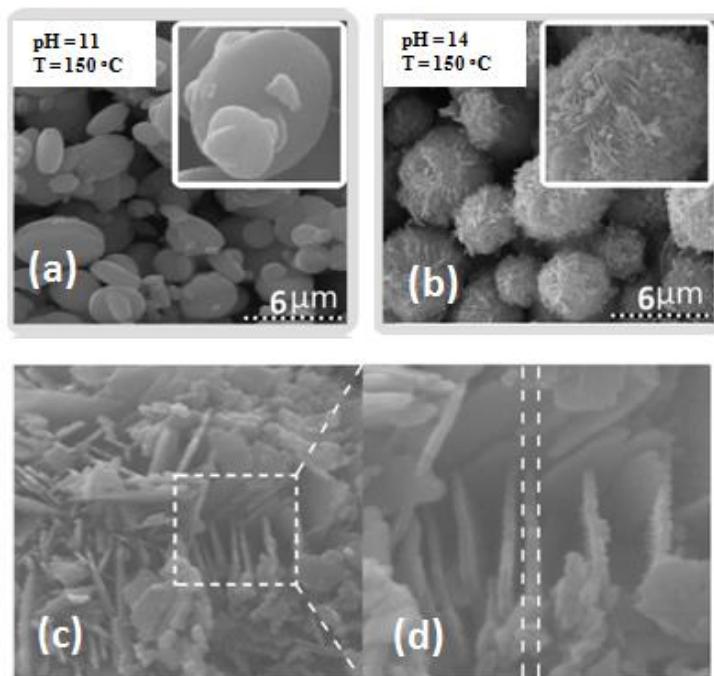
به منظور تولید ساختار های کروی شکل ZnO میزان ۴ گرم استات روی در ۲۰۰ میلی لیتر آب ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد و سپس با اضافه کردن ۲ گرم اسید سیتریک با خلوص ۹۹/۹٪ دوباره محلول به مدت ۱۵ دقیقه به هم زده شد [۲۴]. محلول حاصل با استفاده از حدود ۱۵ میلی لیتر محلول ۵ مولار هیدروکسید سدیم روی ۱۴ تنظیم گردید. به طور مشابه محلول دیگری را تهیه و با استفاده از ۸ میلی لیتر هیدروکسید سدیم pH آن محلول نیز بر روی ۱۱ تنظیم گردید. سپس محلول های حاصل در ظروف سریسته پیر کس به مدت ۱۰ ساعت در دمای 50°C درون آون قرار گرفت. بعد از اتمام ۱۰ ساعت و خنک شدن محلول، مایع تشکیل شده بر روی ساختار های ته نشین شده خارج گردیده و بعد از خشک شدن ساختارها در دمای اتاق، مواد حاصل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس مشخصه یابی شدند.

با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس خواص ساختاری و بلوری ساختار های ZnO تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۲) الگوهای XRD حاصل را نشان می دهد که تحت زاویه 30° تا 100° درجه انجام شده است. قله های حاصل انبساط بسیار خوبی را بر روی صفحات مختلف ساختار ZnO نشان می دهد. طیف XRD، ساختاری شش گوشی و با خلوص و خاصیت بلوری بال阿拉 نشان می دهد. بررسی دقیق قله ها عدم وجود هر گونه ناخالصی را در ساختارها نشان می دهد [۲۵].



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس ساختار ZnO در pH های ۱۱ و ۱۴.

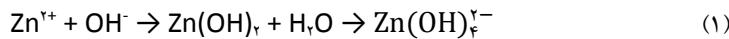
مورفولوژی ساختار ZnO تولید شده با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل (a و b)، بهوضوح تولید ساختار کروی شکل ZnO دیده می شود. ساختار های تولید شده در $\text{pH} = 14$ ، کره هایی تقریبا هم اندازه با قطر به طور میانگین ۴,۸ میکرومتر هستند. در حالی که ساختار های تولید شده در $\text{pH} = 11$ ، از ترکیب کره هایی بزرگ با قطر میانگین ۳ میکرومتر و کره هایی کوچک تر با قطر میانگین ۱,۲ میکرومتر تشکیل شده اند. با بررسی تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا، شکل (c و d)، بهوضوح مشاهده شد که ساختار تولید شده در $\text{pH} = 14$ از کنار هم قرار گرفتن نانوصفحات نازکی تشکیل شده است. با استفاده از نرم افزار scion ضخامت تعداد زیادی از این نانوصفحات اندازه گیری شده و پس از میانگین گیری، ضخامت میانگین نانو صفحات در حدود ۳۷ نانومتر گزارش شد. اما ساختار های تولید شده در $\text{pH} = 11$ ، سطحی صاف و یکنواخت دارند [۲۶].



شکل (۳): تصاویر SEM ساختار های ZnO تولید شده در (a) $\text{pH} = 11$ و (b) $\text{pH} = 14$ و تصاویر SEM از ساختار های تولید شده در $\text{pH} = 14$ با بزرگنمایی های بالا و پائین.

۲.۳. روند رشد ساختار های اکسید روی

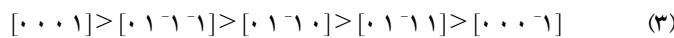
روند رشد ساختار نانو صفحه- میکرو کره ای اکسید روی در محلول ذکر شده و در $pH = 14$, به خوبی می تواند با توجه به واکنش های شیمیایی واقع شده در این شرایط و عادت های رشد بلوری اکسید روی توصیف شود. اضافه کردن $NaOH$ به ترکیب استات روی و سیتریک اسید نه تنها pH محلول را تنظیم می کند بلکه منبعی برای تولید OH^- است. به طور مرسوم در چنین ترکیبی واکنش های زیر رخ می دهد:



در اثر گرم کردن محلول، یون های Zn^{2+} و OH^- بیشتری شکسته شده و به تشکیل $Zn(OH)_4^{2-}$ کمک می کنند. سرانجام، یون های $Zn(OH)_4^{2-}$ برای تشکیل هسته های ZnO به صورت زیر جدا می شوند:



هسته های تشکیل شده اولیه ZnO بعنوان بلوک های سازنده، برای شکل گیری محصول نهایی عمل می کنند. پس از گذشت زمان و تحت شرایط گرمایی مناسب، غلظت هسته های ZnO افزایش یافته که منجر به شکل گیری محصول نهایی می شود. از آنجا که در ساختار نانو صفحه- میکرو کره ای ZnO , میکرو کره ها از جمع شدن نانو صفحات نازک به دور هم تشکیل شده اند، بنظر می رسد که این نانو صفحه ها واحد های اصلی تشکیل دهنده میکرو کره ها هستند. در فاز شش گوشی ورتایت، اکسید روی صفحاتی قطبی دارد، به گونه ای که اتم های روی و اکسیژن به صورت چهارضلعی و در طول محور شش گوشی با هم ترکیب می شوند. در بلور های اکسید روی قطبی، اتم های روی و اکسیژن بصورت متناوب در طول محور C نظم یافته اند، به صورتی که صفحات بالایی به Zn منتهی شده اند ($100\cdot100\cdot100$)، که از نظر فعل و انفعال، فعال است و صفحات پائینی به اکسیژن منتهی می شوند، ($100\cdot100\cdot100$)، که از نظر شیمیایی خنثی است [۲۷-۲۸]. مورفولوژی ساختار نهایی تحت تأثیر سرعت بلور های ZnO در جهت های مختلف است. برطبق نظر لاوریس^۱ و همکارانش سرعت رشد بلور های ZnO در جهت های مختلف و تحت شرایط گرمایی به صورت زیر است [۲۹]:



برطبق رفتار های نوعی رشد اکسید روی، سریع ترین جهت رشد در بلور های ZnO ، روی محور C و در جهت $[0\cdot0\cdot0\cdot1]$ است که به طور معمول منجر به شکل گیری نانو ساختار های یک بعدی می شود. با در نظر گرفتن رشد نانو صفحه ها در این کار، می توان در نظر گرفت که تحت شرایط خاصی از آزمایش، اگرچه رشد بلوری در جهت گیری محور C، اما در دو جهت که شامل صفحه $\{100\cdot100\cdot100\}$ می باشد صورت گرفته که منجر به شکل گیری نانو صفحه ها می شود. از نقطه نظر ترمودینامیک، رخ های قطبی با گشتاور های سطحی از نظر ترمودینامیکی ناپایدار تر از رخ های غیر قطبی بوده و اغلب به منظور کاهش انرژی سطحی شان خود را بازآرایی می کنند. در مورد نانو صفحات ZnO ، انرژی سطحی هر نانو صفحه مجزا از آنجا که در معرض دو صفحه اصلی قرار می گیرد، بسیار بالا است. بنابراین، با جمع شدن این نانو صفحات به دور هم و کاهش مساحت بی حفاظت، انرژی سطحی ساختار کاهش می یابد. در نتیجه، این نانو صفحات بمنظور کاهش انرژی سطحی دور هم جمع شده و میکرو کره ها را شکل می دهند.

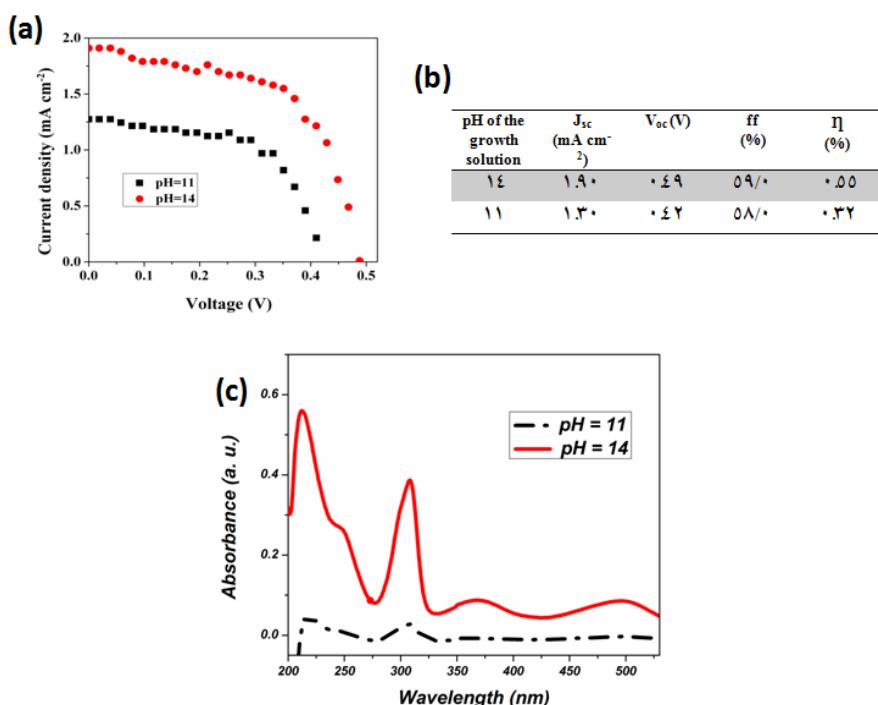
غلظت یون هیدروکسیل (OH^-) موجود در محلول نیز نقش مهمی در تعیین ساختار نهایی دارد [۳۰]. در غلظت های پائین یون هیدروکسیل ($pH=11$) در این کار، واکنش بین Zn^{2+} و OH^- کاهش یافته و در نتیجه آن نرخ هسته سازی کم می شود.

^۱ Laudise

بنظر می رسد که کاهش نرخ هسته سازی، به بلوک های اولیه تشکیل دهنده ساختار نهایی اجازه می دهد که بصورت میکرو صفحه ای رشد کنند. گزارش شده است که در غلظت های کم OH^- ، ساختار های یک بعدی اکسید روی تولید می شود. بنظر می رسد که در این کار، پس از شکل گیری میکروصفحات اولیه، این بلوک ها در جهت یک بعد روی هم قرار گرفته و ساختاری مانند شکل (۳-۸) را تشکیل می دهند.

۴. ساخت سلول های خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از ساختار های تولید شده اکسید روی

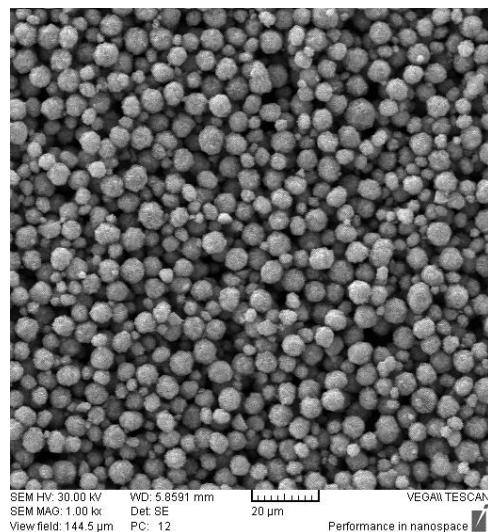
به منظور به کار گیری پودرهای ZnO حاصل در ساخت سلول خورشیدی، ۲ گرم پودر ZnO با $0/2\text{ g}$ گرم پلی اتیلن گلیکول و 4 ml لیتر آب مخلوط گردید و سپس با استفاده از حدود 5 ml لیتر اتانول $99/9\%$ ، غلظت خمیر مورد نظر تنظیم شد. سپس با استفاده از روش دکتر بلید لایه ای نازک از خمیر حاصل بر روی شیشه FTO از قبل شسته شده (سه مرحله 15 دقیقه ای اولتراسونیک با استون، اتانول و آب) کشیده شد [۳۱]. فتوآند حاصل به مدت 30 دقیقه در دمای 450°C درون کوره قرار داده شد. به منظور حساس سازی ساختار با رنگ، فتوآند درون محلول رنگ صنعتی N719 با غلظت $300\text{ }\mu\text{Molar}$ به مدت 24 ساعت و در دمای 40°C غوطه ور گردید. پس از آن، فتوآند حساس شده با رنگ در استونیتریل شسته شده تا مولکول هایی که جذب شیمیایی ساختار نشده اند، از ساختار جدا شوند. فتوآند آماده شده به کمک یک پلیمر $25\text{ }\mu\text{molar}$ میکرومتری، به کاتد که شیشه FTO آغشته با پلاتین است متصل شده و الکترولیت یدید/ تری یدید در فضای خالی بین دو الکtrode تزریق شد. سلول های آماده شده تحت تابش استاندارد AM1.5 قرار گرفته و خواص فوتوللتایی آن ها بررسی شد. شکل (۴-۶) نمودار های چگالی جریان-ولتاژ سلول ها را نشان می دهد و مشخصه های فوتوللتایی آن ها در شکل (۴-۶) در جدول خلاصه شده است. همچنین شکل (۴-۶) طیف جذب اپتیکی مولکول های رنگ پس از واجدبی از ساختار اکسید روی را نشان می دهد.



شکل (۴): (a) نمودار های جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده از ساختار های ZnO تولید شده در pH های 11 و 14 و (b) مشخصه های فوتوللتایی آن ها. (c) جذب اپتیکی مولکول های رنگ پس از واجدبی از ساختار.

همانطور که در این شکل دیده می شود، چگالی جریان حاصل از سلول شامل ساختار تولید شده در $\text{pH}=14$ از سلول ساخته شده از ساختار تولید شده در $\text{pH}=11$ بیشتر است. پارامتر های فوتوللتایی، بهبود مقادیر جریان مدار کوتاه، J_{sc} ولتاژ مدار باز، V_{oc} ، فاکتور پرشدگی، ff، و همچنین بازده، η ، را در سلول ساخته شده از ساختار تولید شده در $\text{pH}=14$ نسبت به

سلول دیگر نشان می دهد. همانطور که در شکل (C-۴-۸) دیده می شود میزان بارگیری رنگ در ساختار تولید شده در $pH=14$ به میزان قابل توجهی از ساختار دیگر بیشتر است. افزایش میزان جذب رنگ بوضوح به تخلخل بسیار بالا به علت حضور نانو صفحات در ساختار تولید شده در $pH=14$ نسبت داده می شود، در حالی که ساختار تولید شده در $pH=11$ سطحی صاف و بدون تخلخل داشته (تصاویر SEM در شکل (۳))، و نمی تواند مولکول های رنگ را به میزان کافی جذب کند. در نتیجه افزایش میزان بارگیری رنگ در ساختار نانو صفحه- میکرو کره ای تولید شده در $pH=14$ ، میزان جذب نور در این ساختار افزایش یافته که می تواند منجر به بهبود مشخصه های فتوولتایی در این سلول شود. شکل (۵) مورفولوژی سطح فتوآند پس از لایه نشانی خمیر اکسید روی بر روی شیشه FTO را نشان می دهد.



شکل (۵): تصویر SEM فیلم اکسید روی لایه نشانی شده بر شیشه FTO به روش دکتر-بلید پس از بازپخت در دمای $450^{\circ}C$ به مدت نیم ساعت.

۱. نتایج

ساختار های اکسید نیمه رسانای روی در دمای $150^{\circ}C$ و در pH های ۱۱ و ۱۴ به روش شیمیابی مرتبط تولید شده اند. افزایش pH، منجر به تشکیل نانو صفحاتی نازک می شود که به صورت کروی شکل دور هم جمع شده اند. روند شکل گیری این ساختار ها به اختصار توضیح داده شده است. حضور این نانو صفحات، سطح مؤثر ساختار را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد که منجر به افزایش بارگیری رنگ و به دنبال آن افزایش جذب نور و در نتیجه آن، افزایش بازده تبدیل در سلول های خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده از این نانو ساختار ها می شود.

منابع

- [۱] S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal, D. Jana, *Prog. Mater. Sci.* ۵۴, ۸۹ (۲۰۰۹).
- [۲] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. B.* ۲۴۴, ۳۰۲۷ (۲۰۰۷).
- [۳] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today*. ۱۰, ۴۰ (۲۰۰۷).
- [۴] I. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, *Energy Environ. Sci.* ۲, ۱۹ (۲۰۰۹).
- [۵] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, Y. Lu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* ۲, ۲۴۷ (۱۹۹۹).
- [۶] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, *Mater. Sci. Eng. B.* ۷۰, ۱۹۰ (۲۰۰۰).
- [۷] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu, H. Chen, *J. Cryst. Growth.* ۲۲۵, ۱۱ (۲۰۰۲).
- [۸] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, *Adv. Mater.* ۱۴, ۴۱۸ (۲۰۰۲).
- [۹] J. Y. Lee, Y. S. Choi, J. H. Kim, M. O. Park, *Thin Solid Films.* ۴۰۳, ۵۳۳ (۲۰۰۲).
- [۱۰] A. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, *Mater. Lett.* ۳۰, ۳۳ (۱۹۹۸).
- [۱۱] M. H. Koch, P. Y. Timbrell, R. N. Lamb, *Semicond. Sci. Technol.* ۱۰, ۱۰۲۳ (۱۹۹۵).
- [۱۲] M. Gratzel, *MRS Bull.* ۳۰, ۳۹۳۷۴ (۲۰۰۵).
- [۱۳] Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, F. Yuan, J. Li, *Adv. Mater. Opt. Electron.* ۹, ۲۰۰ (۱۹۹۹).
- [۱۴] N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan, *Sci. Technol. Adv. Mater.* ۹, ۰۳۰۰۴ (۲۰۰۸).
- [۱۵] A.B. Djurić si' c, Y.H. Leung, *Small.* ۲, ۹۴۴ (۲۰۰۶).
- [۱۶] Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter.* ۱۶, R۸۲۹ (۲۰۰۴).
- [۱۷] P. G. Li, X. Wang, W. H. Tang, *J Alloys Compd.* ۴۷۶, ۷۴۴ (۲۰۰۹).
- [۱۸] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew Chem Int Ed.* ۴۱, ۱۱۸۸ (۲۰۰۲).
- [۱۹] G. Chen, K. Zheng, X. Mo, DD. Sun, Q. Meng, G. Chen, *Mater. Lett.* ۶۴, ۱۳۳۶ (۲۰۱۰).
- [۲۰] C. K. Xu, P. Shin, L. L. Cao, D. J. Gao, *J. Phys. Chem. C.* ۱۱۴, ۱۲۵ (۲۰۱۰).
- [۲۱] M. S. Akhtar, M. A. Khan, M. S. Jeon, O. B. Yang, *J Electrochimica Acta* ۵۲, ۷۸۶۹ (۲۰۰۸).
- [۲۲] A. Umar, M. S. Chauhan, S. Chauhan, R. Kumar, G. Kumar, S. A. Al-Sayari, S. W. Hwang, A. Al-Hajry, *J. Colloid and interface science.* ۳۶۳, ۵۲۱ (۲۰۱۱).
- [۲۳] Q. R. Hu, S. L. Wang, W. H. Tang, *Materials letters.* ۶۴, ۱۸۲۲-۱۸۲۴ (۲۰۱۰).
- [۲۴] D. Lukovic Golic, Z. Brankovic, N. Daneu, S. Bernik, G. Brankovic, J. Sol-Gel. Sci. Technol. ۶۳, ۱۱۶-۱۲۵ (۲۰۱۲).
- [۲۵] محمود مرادی، فاطمه محمدپور، فاطمه اعتبار، ۱۱ امین کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران-شهرود، زمستان ۹۱.
- [۲۶] امید جوهري شيرازى، ۱۱ فاطمه محمدپور، محمود مرادی، ۱۲ امین کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران-اصفهان، زمستان ۹۳.
- [۲۷] M. S. Chauhan, R. Kumar, S. Ahmad umar, G. Chauhan, M. Faisal, S. W. Hwang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* ۱۱, ۴۰۶۱ (۲۰۱۱).
- [۲۸] A. Umar, B. Karunagaran, E. K. Suh, Y. B. Hahn, *Nanotechnology*, ۱۷, ۴۰۷۲ (۲۰۰۷).
- [۲۹] A. Umar, Y. B. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* ۸۸, ۱۷۳۱۲۰ (۲۰۰۶).
- [۳۰] R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Phys. Chem.* ۶۴, ۶۸۸ (۱۹۶۰).
- [۳۱] Z. Chen, L. Gao, *J. Cryst. Growth.* ۲۹۳, ۵۲۲ (۲۰۰۶).
- [۳۲] Z. Longyue, D. Songyuan, X. Weiwei, W. Kongjia, "Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Films", *Plasma Science & Technology* ۱, ۱۷۲ (۲۰۰۷).