



بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با استفاده از نانوکریستال‌های چارچوب آلی-فلزی ZIF-8 در مرز مشترک پروسکایت و انتقال دهنده الکترون

حجت امراللهی بیوکی^۱ | احمد مشاعی^{۱*} | محمود برهانی زرنندی^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
^۲ گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

چکیده: با توجه به قابلیت فراوری آسان و ساختار میکرومتخلخل چارچوب‌های آلی-فلزی، بکارگیری این نانوساختارها در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در این تحقیق، با توجه به خصوصیات برتری پایداری رطوبتی و شیمیایی چارچوب‌های آلی-فلزی، از نانوکریستال‌های ایمیدازول زئولیتی-۸ (ZIF-8) با هدف اصلاح سطح و بهبود انتقال بار در سطح مشترک پروسکایت و لایه انتقال‌دهنده الکترون در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شده است. نتایج بررسی آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش پرتو ایکس از سطح پروسکایت نشان می‌دهد ساختار متخلخل نانوکریستال‌های ZIF-8 بر لایه متخلخل TiO_2 می‌تواند به عنوان یک داربست در تشکیل بهتر لایه پروسکایت با ساختار کریستالی منظم‌تری عمل کند. نتایج حاصل از آنالیزهای جذب نوری و منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی نشان می‌دهد. این نوع چارچوب آلی-فلزی می‌تواند به عنوان یک لایه جاذب کمکی در گستره طول‌موج‌های کوتاه عمل کند و منجر به بهبود عملکرد فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی شود. با توجه به عدم استفاده از ماده انتقال‌دهنده حفره، با بکارگیری ZIF-8 در لایه بالایی TiO_2 ، بازده سلول خورشیدی پروسکایتی با ساختار $FTO/TiO_2/CH_3NH_3PbI_3/Au$ بطور متوسط از ۵/۱۹ به ۶/۱۱٪ بدست آمده است. دستیابی به چنین عملکردی، با توجه به انجام تمامی مراحل لایه‌نشانی و ساخت سلول، در شرایط محیطی و خارج از گلاوباکس، قابل توجه است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که چارچوب‌های آلی-فلزی دارای پتانسیل بالایی در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با بازده مناسب را دارا است.

واژگان کلیدی: بهبود سطح، چارچوب‌های آلی-فلزی، سلول خورشیدی پروسکایتی، ZIF-8.

moshahii@modares.ac.ir

پروسکایتی هستند. نکته‌ی حائز اهمیت در ارتباط با این گروه از سلول‌های خورشیدی بهبود سریع بازده آن‌ها در طی پژوهش‌های چند سال گذشته است، به گونه‌ای که از بازده ۳/۸٪ در سال ۲۰۰۹ به بازده ۲۳٪ در سال ۲۰۱۹ رسیده‌اند [۱، ۲] که تا امروز به‌عنوان سریع‌ترین فناوری درحال پیشرفت در زمینه‌ی سلول‌های خورشیدی نانوساختار شناخته می‌شود. مزیت

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر شاهد گسترش سریع سلول‌های خورشیدی نوظهور، که به‌طور عموم نسل سوم نامیده می‌شوند، بوده‌ایم. جدیدترین نسل از سلول‌های خورشیدی که از سال ۲۰۱۴ مورد توجه جوامع علمی قرار گرفته‌است، سلول‌های خورشیدی

به طور معمول، مطالعات بر پایداری پروسکایت با رویکرد مهندسی ترکیب‌های متفاوت و نیز استفاده از لایه‌های متفاوت واسط در مرزهای مشترک مورد بررسی قرار گرفته اند. در این راستا، جایگزینی یون‌های معدنی یا مواد افزودنی مناسب با مواد آلی ناپایدار، منجر به تولید بلورهای پایدار و با کارایی بهتری شده است [۲, ۷].

در سلول‌های پروسکایتی معمولاً از یک لایه فشرده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکساید (TiO_2) به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون استفاده می‌شود که خود دارای معایبی همچون نواقص سطح و وجود حفره‌های خالی است که موجب کاهش بازدهی سلول می‌شود. تلاش‌های بسیاری برای افزایش عملکرد نهایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با تمرکز بر انتقال حامل‌های بار تولید شده در لایه جاذب به سمت الکترودهای جمع‌کننده مربوط بوسیله اصلاح سطح تیتانیوم دی‌اکساید، با افزودنی‌های مناسب با پهنای گاف نواری بزرگ، صورت گرفته است. به طور خاص، با توسعه روش‌های جدید سنتز، استفاده از نانوجندسازهای این نوع مواد با TiO_2 یک پتانسیل قوی را برای جایگزینی TiO_2 خالص برای دستیابی به ویژگی بهینه در کاربردهای فوتولتائیک نشان دادند. به طور مثال، مشتقات گرافن در واقع به دلیل خاصیت رسانایی عالی و سطح ویژه مؤثر بالا و انعطاف‌پذیری بسیار خوب در ابزارهای فوتولتائیک جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. در زمینه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، تلاش‌ها برای بهبود استخراج بار، بویژه در مورد کاهش بازترکیب حامل‌های بار به منظور انتقال بهتر آن‌ها، همچنان ادامه دارد. انگیزه استفاده از نانوجندسازهای گرافن در TiO_2 به عنوان یک لایه متخلخل انتقال‌دهنده الکترونی با هدف بهبود جدایش حامل‌های بار و انتقال بهتر الکترونی بوده که در نتیجه منجر به کاهش تله‌های الکترونی و نرخ بازترکیبی می‌شود که ممکن است در سطح TiO_2 رخ دهد [۵].

در این پژوهش، بر اساس منطقی مشابه، با توجه به نیاز به بهبود مورفولوژی بلور پروسکایت و اصلاح سطح آن برای کاهش بازترکیب الکترون-حفره، از غلظت‌های متفاوت چارچوب آلی-فلزی ZIF-8 که از خانواده زئولیتی ایمیدازولی است، به عنوان لایه بین‌سطحی بر لایه متخلخل انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 در

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی ارزان بودن مواد اولیه و گاف انرژی قابل تنظیم آن‌ها با استفاده از تغییر مقدار و نوع اتم‌های هالوژن مورد استفاده است. قیمت پایین در ساخت و بازده بالا در این گروه از سلول‌های خورشیدی منجر به توجهات زیادی جهت تجاری‌سازی این سلول‌های خورشیدی شده است.

برخلاف سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگ، در سلول‌های پروسکایتی به دلیل ضریب جذب بالای پروسکایت حتی با یک لایه نازک پروسکایت (100nm) نیز می‌توان به یک بازده مناسب رسید. خاصیت دوقطبی نیمه‌هادی پروسکایت باعث می‌شود که بتوان سلول خورشیدی پروسکایتی با بازده مناسب و حتی بدون استفاده از لایه‌های انتقال‌دهنده حفره، ایجاد کرد. چرا که پروسکایت، قابلیت تولید اکسایتون‌ها و همچنین، توانایی انتقال الکترون‌ها و حفره‌ها به الکترودهای جمع‌کننده مربوط به هر یک از آن‌ها را داراست [۳].

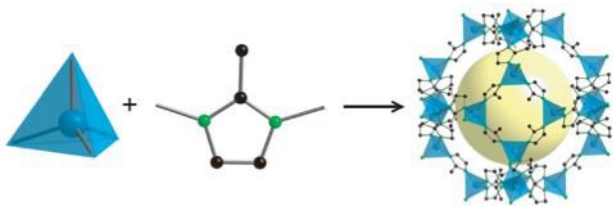
یکی از مسائل اساسی و مهم در مورد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با بازده مناسب، مهندسی سطح مشترک بین پروسکایت و لایه‌های انتقال‌دهنده حفره و الکترون است. پژوهش‌های زیادی در زمینه بهبود پوشش‌دهی و انتقال بار بین لایه پروسکایت با لایه‌های انتقال‌دهنده حفره و الکترون انجام شده است که منجر به افزایش پایداری و کارایی سلول خورشیدی پروسکایتی شده است [۴-۶]. به دلیل حساسیت بالای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به ریخت‌شناسی لایه پروسکایت، کنترل بلوری شدن لایه پروسکایت یک عمل ضروری در ساخت این سلول‌های خورشیدی است. پوشش بالای لایه پروسکایت و بهبود سطح زیرلایه‌ها جهت تشکیل پروسکایت متراکم و یکنواخت، باعث بالا رفتن جذب نور و همچنین، کاهش بازترکیب الکترون و حفره می‌شود. به دلیل ماهیت پلی‌کریستالی پروسکایت‌ها و محدودیت فرآیندهای ساخت مبتنی بر محلول، لایه تهیه شده از پروسکایت معمولاً دارای نقایص مرزدانه‌ای است که باعث بی‌ثباتی عملکرد ابزارهای فوتولتائیک می‌شود. بنابراین، از آنجا که سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در معرض رطوبت، اکسیژن، گرما و نور قرار دارند، این عوامل باعث ناپایداری و تخریب پروسکایت‌ها می‌شود.

Vega3 استفاده شد. عملکرد فوتوولتائیک و مشخصه‌یابی‌های جریان-ولتاژ، اندازه‌گیری جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز برای تعیین بازده سلول با استفاده از دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی (Sharif solar, SIM-1000)، با شدت نور استاندارد (Keithley 2400) و دستگاه پتانسیواستات (Keithley 2400) اندازه‌گیری شد.

۲-۲- تهیه نانوکریستال‌های ZIF-8

شکل ۱ یک سلول واحد از چارچوب آل-فلزی ایمیدازول زئولیتی-۸ (ZIF-8) را نشان می‌دهد که از پیوند نیترات روی و ۲-متیل ایمیدازول تشکیل شده است. از ویژگی‌های منحصر بفرد این چارچوب آل-فلزی، قابلیت الحاق چند نوع گروه عاملی به ساختار، برهم‌کنش مناسب با حلال‌های آلی و آبی و تخلخل بسیار بالا است که باعث کاربرد آن در زمینه جذب گازها، حسگرها، حمل داروها، ابرخازن‌ها و سلول‌های خورشیدی شده است [۹].

برای سنتز ZIF-8، ابتدا محلول حاوی ۳/۷ g نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) در ۲۵ ml حلال آمونیاک تهیه می‌شود. سپس محلول حاوی ۳/۲ g از ۲-متیل ایمیدازول در حلال اتانول به محلول اول به تدریج افزوده می‌شود. به محض افزودن به محلول اول، رسوب سفید رنگی پدیدار می‌شود. محلول حاوی رسوب در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی تا تکمیل شدن مدت زمان واکنش باقی می‌ماند. پس از اتمام مدت زمان انجام واکنش، فرارده‌های سفید رنگ ایجاد شده، پس از فیلتر کردن، سانتریفیوژ شده و چند مرتبه با اتانول شستشو داده می‌شود. پودر سفید رنگ ZIF-8 پس از خشک شدن در آن خلأ به مدت ۸ ساعت در دمای $80^\circ C$ حاصل می‌شود.



شکل ۱: ساختار بلوری ZIF-8 [۱۰]

سلول خورشیدی پروسکایتی با ساختار FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/ZIF-8/CH₃NH₃PbI₃/Au استفاده شده است.

ساختار چارچوب‌های آل-فلزی^۱ (MOF) ناشی از یون‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی که دارای گاف انرژی در محدوده نیم‌رساناها می‌باشند، می‌توانند به عنوان ترکیبات اضافه شونده‌ای برای افزایش هدایت الکتریکی و سطح مؤثر ویژه در نظر گرفته شوند. برخی از نتایج پژوهش‌های اخیر، نشان‌دهنده انتقال بار بهتر از طریق تعامل فلز-اتصال‌دهنده آلی در سلول پروسکایتی است [۸].

پارامترهای فوتوولتائیک سلول خورشیدی شامل ولتاژ مدارباز (V_{oc})، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، فاکتور پرشدگی (FF) و بازده (η) سلول خورشیدی برای غلظت‌های متفاوت ZIF-8 اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان دهنده ۱۸٪ بهبود نسبی در کارایی سلول خورشیدی پروسکایتی است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

واکنشگر مورد نیاز شامل نمک روی نیترات شش آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (با خلوص ۹۸٪) به عنوان هسته فلزی ساختار اتصال دهنده، ۲-متیل ایمیدازول به عنوان اتصال‌دهنده آلی ساختار و حلال‌های آمونیاک ۲۵٪ و اتانول ۹۸٪ هستند که از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند.

خمیر تیتانیم دی‌اکساید (PST-20T)، سرب یدید (PbI_2) و متیل آمونیم یدید (MAI) از شرکت شریف سولار تهیه شد. بعلاوه، تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید، دی متیل فرمامید و کلروبنزن ساخت شرکت مرک آلمان فراهم گردید. طیف جذب لایه‌ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis SPECORD 250 مدل Analytik Jena AG) اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری نانو ساختارها با الگوی پراش پرتو ایکس (مدل AW-DX300ASENWARE) مورد بررسی قرار گرفت. برای مطالعه و بررسی پوشش سطح و ریخت‌شناسی پروسکایت ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل TESCAN)

¹Metal-Organic Frameworks

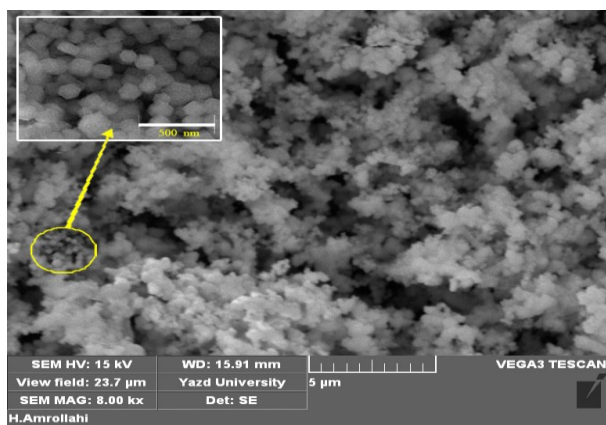
۳-۲- روش ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی

ابتدا زیر لایه FTO به روش شیمیایی (با استفاده از پودر روی و هیدروکلریک اسید ۲M) الگودهی شد. سپس با آب دوبار تقطیر، استون و اتانول در اولتراسونیک شستشو داده و پس از خشک شدن به مدت ۲۰ دقیقه تحت پرتو UV قرار گرفت. به منظور لایه‌نشانی لایه‌ی سد کننده حفره، از محلول ۰/۱۵ M تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید در اتانول با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی شد و در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه حرارت‌دهی انجام شد. پس از سرد شدن و رسیدن به دمای محیط این مرحله لایه‌نشانی با استفاده از محلول ۰/۳ M تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید در اتانول با همان شرایط لایه‌نشانی شد و در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شد. برای لایه‌نشانی لایه مزومتخلخل، خمیر رقیق شده‌ی نانوذرات تیتانیم دی‌اکساید در اتانول (با نسبت وزنی ۱ به ۵) بر زیر لایه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. سپس لایه‌ها، ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ °C و در نهایت تا دمای ۵۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت‌دهی شدند. لایه بسیار نازکی از نانوکریستال‌های ZIF-8 با استفاده از محلول حاوی ZIF-8 در متانول با غلظت‌های متفاوت (۵، ۱۰، ۱۵ mg/ml) بر روی لایه متخلخل TiO_2 به روش چرخشی به مدت ۳۰ ثانیه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ °C حرارت داده شد. لایه نشانی پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ به روش دو مرحله‌ای بر روی لایه مزومتخلخل $TiO_2/ZIF-8$ لایه نشانی شد. لایه پروسکایت تشکیل شده با ایزوپروپانول شستشو داده شد و در دمای ۷۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد. در نهایت، کاتد طلا به ضخامت ۶۰ نانومتر به روش اسپاترینگ بر روی پروسکایت لایه‌نشانی شد. یکی از روش‌های لایه‌نشانی پروسکایت که بسیار مورد توجه است روش لایه‌نشانی دو مرحله‌ای است، در این روش ابتدا لایه‌ای از جنس سرب یدید بر روی زیر لایه تشکیل می‌شود و سپس با واکنش با متیل آمونیم یدید این لایه تبدیل به یک لایه پروسکایت می‌شود. در برخی گزارش‌ها گفته شده است که روش لایه‌نشانی دو مرحله‌ای در مقایسه با روش‌های یک مرحله‌ای که در آن دو پیش‌ماده سرب یدید و متیل آمونیم یدید هم‌زمان در محلول حل می‌شوند و

سپس، لایه‌نشانی انجام می‌شود تا بلورهای بزرگتر و سلول‌های با بازدهی بیشتری تولید کند [۱۱].

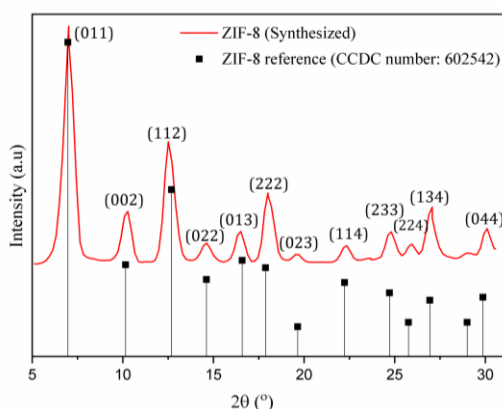
۳- نتایج و بحث

شکل ۲، تصویر SEM نانوکریستال‌های ZIF-8 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوکریستال‌های ZIF-8 به صورت ذرات کروی شکل متخلخل حاصل از روش هم رسوبی محلولی با اندازه میانگین قطر ۱۵۰ nm مشاهده شد.

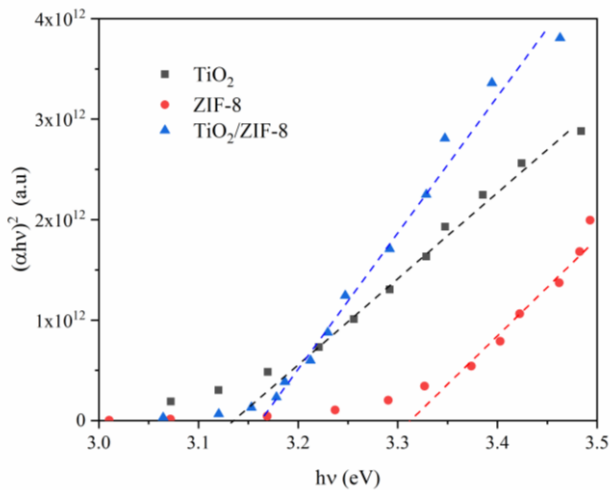


شکل ۲: تصویر SEM چارچوب آلی-فلزی ZIF-8 سنتز شده به روش محلولی در دمای محیط

ساختار بلوری نانوساختارها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای چارچوب فلز-آلی ZIF-8 بررسی شد. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد نمونه دارای فاز مکعبی بوده و قله‌های مشاهده شده با قله‌های مربوط به ساختار کریستالی مرجع ZIF-8 (CCDC number: 602542) مطابقت دارد. همچنین میانگین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر، در حدود ۱۲۵ nm تخمین زده شد.

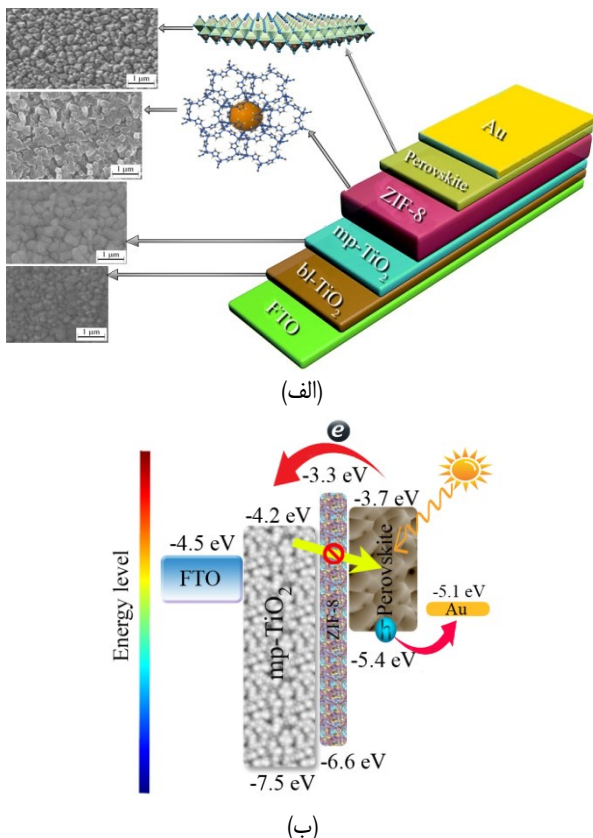


شکل ۳: الگوی پراش پرتو X کریستال ZIF-8 سنتز شده به روش محلولی در دمای محیط و مقایسه آن با ساختار کریستال مرجع ZIF-8 (CCDC number: 602542)



شکل ۵: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای نانوذرات TiO_2 ، $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ و ZIF-8

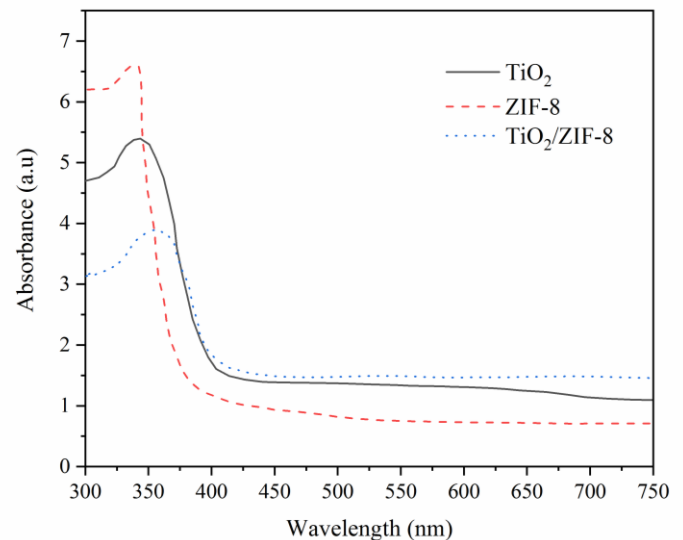
شکل ۶: ساختار طرحواره سلول خورشیدی پروسکایت اصلاح شده با زیرلایه $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ را نشان می‌دهد.



شکل ۶: (الف) طرحواره ساختار، (ب) نمودار تراز انرژی لایه‌های سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه TiO_2 اصلاح شده با ZIF-8

شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پروسکایت تشکیل شده بر روی لایه مزومتخلخل $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$

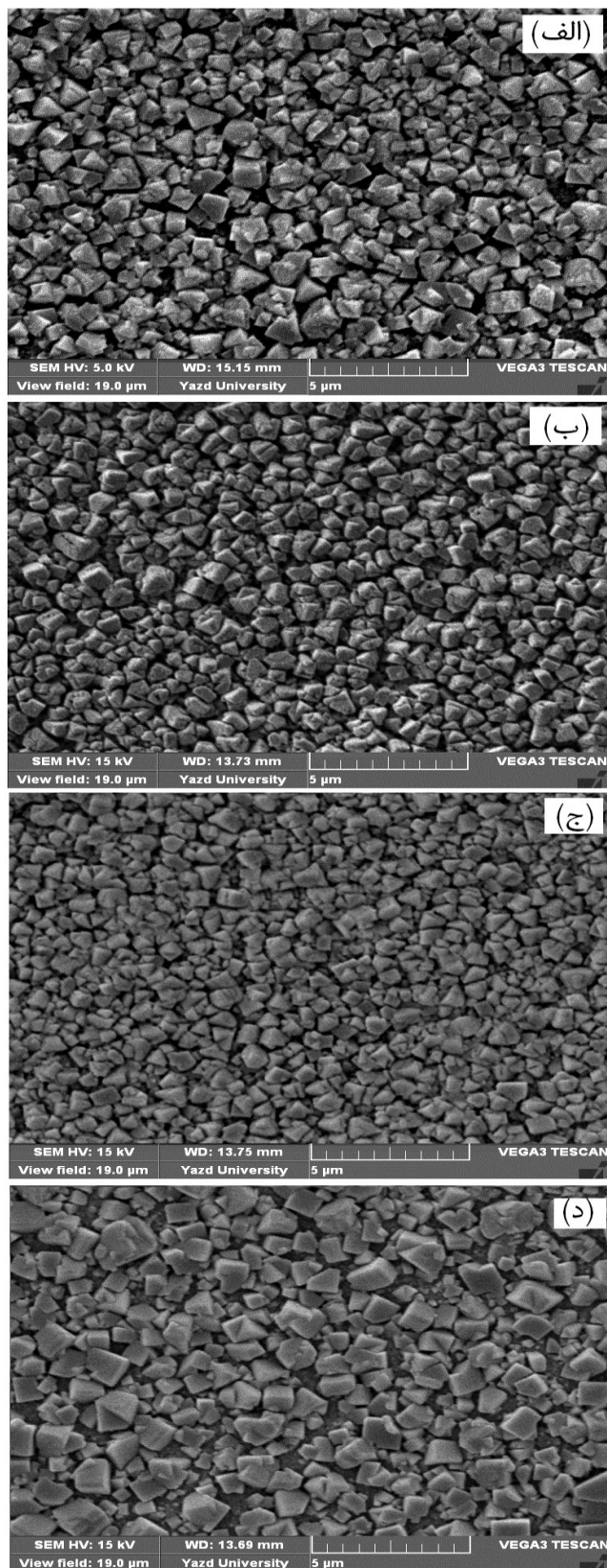
طیف جذب در ناحیه طول موج مرئی برای نانوذرات TiO_2 ، ZIF-8 و $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پیک جذب در طول موج نزدیک به 380 nm برای لایه $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ اتفاق افتاده است، در حالی که برای لایه TiO_2 و ZIF-8 به تنهایی در طول موج‌های پایین‌تر از 350 nm پیک جذب مشاهده می‌شود. بدیهی است که لایه TiO_2 لایه‌نشانی شده با ZIF-8 دارای جذب بهتری نسبت به لایه مزومتخلخل TiO_2 به تنهایی است. برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) با استفاده از طیف جذب لایه‌ها می‌توان بر اساس رابطه $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ و با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برون‌یابی داده‌ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ عمل کرد. در این عبارت α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون‌های فرودی و A یک مقدار ثابتی است [۶]. نتایج این تحلیل در شکل ۵ نشان داده شده است. چنانچه پیداست مقدار گاف نواری مستقیم لایه متخلخل ZIF-8 تقریباً $3/3 \text{ eV}$ به دست می‌آید که با توجه به نزدیکی گاف نواری آن با نانوذرات TiO_2 ، نانوکریستال‌های ZIF-8 دارای پتانسیل مناسبی جهت استفاده از آن به عنوان لایه کمکی انتقال‌دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایتی است.



شکل ۴: طیف جذب نوری در ناحیه طول موج مرئی برای نانوذرات TiO_2 ، ZIF-8 و $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$

اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت ZIF-8 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نواقص شبکه در ساختار اجزاء سلول اصلاح‌شده مشاهده نمی‌شود. بلورهای پروسکایتی به صورت مکعبی شکل و با اندازه‌ای مناسب به طور یکنواخت رشد کرده و ساختار پروسکایت را شکل داده‌اند. همان‌طور که از شکل ۷(ج) مشاهده می‌شود، نمونه‌های با (10 mg/ml) ZIF-8 دارای ساختار فشرده‌تر است که نشان می‌دهد افزایش ZIF-8 منجر به رشد بیشتر بلورها در طول فرایند تشکیل پروسکایت می‌شود. این ساختار تا حدودی از ساختار منظم ZIF-8 پیروی می‌کند و یک داربست مزومتخلخل بر روی لایه سدکننده الکترون TiO_2 با توزیع پراکندگی یکنواخت تشکیل می‌دهد که فضای نسبتاً بیشتری را فراهم می‌کند تا بلورهای پروسکایت بهتری نسبت به TiO_2 مرجع تشکیل شوند. سطح پروسکایت تشکیل شده دارای سطحی صاف و پستی بلندی‌های کمتری است و همین امر سبب بهبود عملکرد و کارایی سلول خورشیدی خواهد شد. با افزایش غلظت ZIF-8 تا 15 mg/ml، رسوب و آگلومره شدن پیش‌ماده‌های پروسکایت بوجود می‌آید که یک ساختار بی‌شکل و دارای منافذ و پستی و بلندی بیشتری در سطح پروسکایت ایجاد می‌شود و باعث کاهش کیفیت لایه‌ها می‌شود (شکل ۷د).

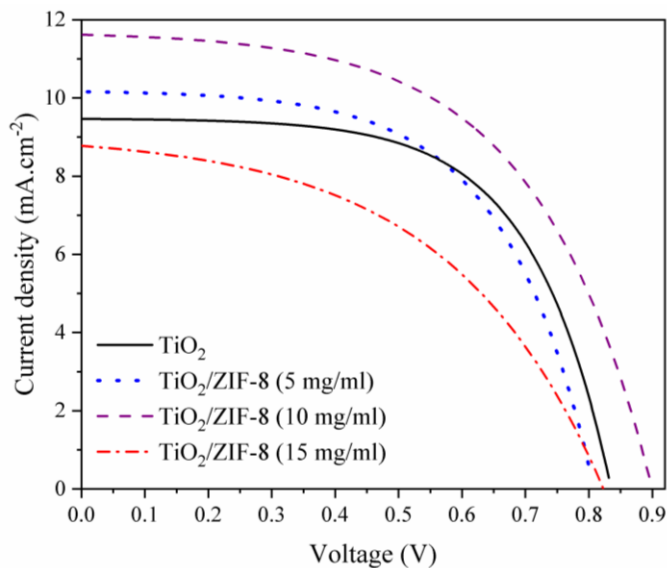
شکل ۸، طیف جذب نوری لایه پروسکایت تشکیل شده بر روی لایه TiO_2 پوشش داده شده با غلظت‌های متفاوت ZIF-8 را نشان می‌دهد. متفاوت بودن جذب پروسکایت در ناحیه طول موج مرئی برای زیرلایه (10 mg/ml) ZIF-8 منجر به گاف نواری متفاوتی می‌شود که ناشی از میزان و نوع کریستال شدن پروسکایت است. ساختار کریستالی آن در الگوی پراش پرتو ایکس نمایش داده شده است (شکل ۹). پیک کوتاهی در $12/6^\circ$ مشاهده می‌شود که مربوط به PbI_2 است که نشان‌دهنده وجود مقدار اندکی PbI_2 واکنش داده نشده در لایه جاذب است که گاهی می‌تواند نقش بهبود دهنده نواقص سطحی را ایفا کند. برای پروسکایت خالص قله‌های پراش در زوایای $14/5^\circ$ ، $24/8^\circ$ ، $26/7^\circ$ ، $28/6^\circ$ ، $31/9^\circ$ و $40/8^\circ$ و $43/4^\circ$ به ترتیب متناظر با پراش از صفحات (110)، (112)، (220)، (310)، (224) و (314) ساختار پروسکایتی دیده می‌شوند. مقایسه نتایج حاصل از آنالیز ساختاری با مقالات نشان می‌دهد که پروسکایت تشکیل شده دارای ساختار چهارگوشه است [۱۲].



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پروسکایت $MAPbI_3$ با اصلاح سطح TiO_2 با غلظت‌های متفاوت ZIF-8، (الف) بدون ZIF-8، (ب) 5 mg/ml، (ج) 10 mg/ml، (د) 15 mg/ml.

پیک‌هایی که در زوایای حدود 14° ، 24° و 28° هستند در ساختار لایه پروسکایت تشکیل شده بر روی لایه TiO_2 اصلاح شده با $ZIF-8$ (10 mg/ml) بسیار تیز و واضح هستند که شدت زیاد آن‌ها نشان از بلورینگی بالا و تشکیل خوب کریستال‌های پروسکایت دارد. با این حال با توجه به غلظت بسیار کم $ZIF-8$ و سرعت لایه‌نشانی چرخشی بالا، ضخامت لایه $ZIF-8$ بر لایه متخلخل TiO_2 خیلی کم است و این باعث می‌شود که در الگوی پراش پرتو ایکس لایه پروسکایت، قله‌های مربوط به $ZIF-8$ نمایان نباشد.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، جریان و ولتاژ سلول‌هایی که در آن‌ها سطح TiO_2 با $ZIF-8$ لایه‌نشانی شده است، افزایش پیدا کرده است. بازدهی این سلول‌ها نیز با افزایش غلظت $ZIF-8$ ، نیز افزایش یافته است. وقتی غلظت $ZIF-8$ به ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر می‌رسد، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) از $9/5 \text{ mA/cm}^2$ به $11/7 \text{ mA/cm}^2$ و همچنین، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) از $0/84 \text{ V}$ به $0/90 \text{ V}$ افزایش می‌یابد و در نهایت بازدهی سلول هم به $6/11\%$ می‌رسد.

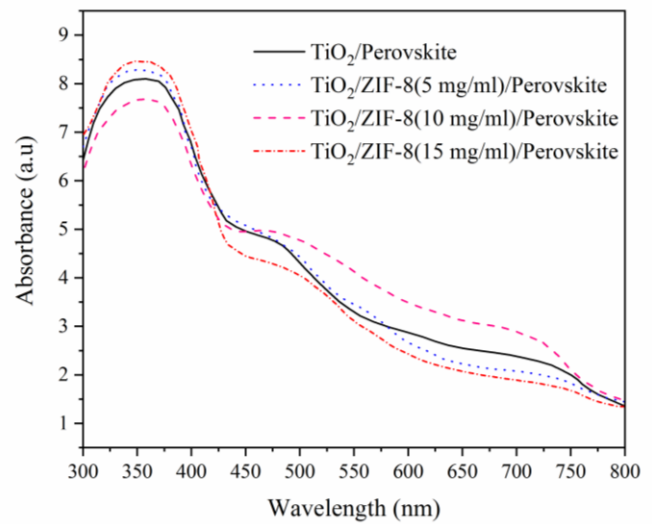


شکل ۱۰: نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت $ZIF-8$

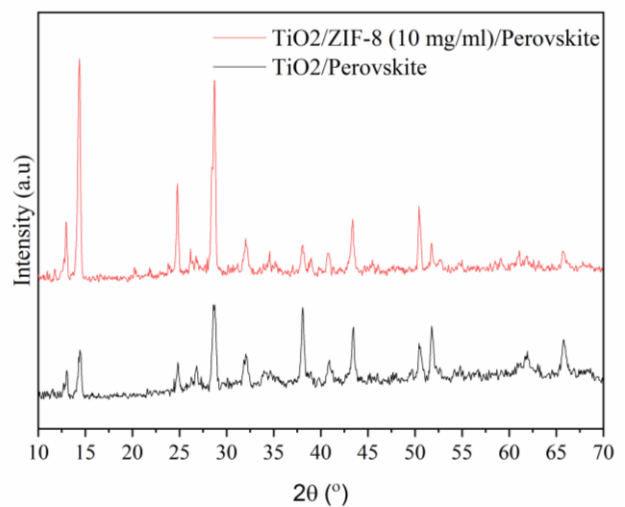
جدول ۱: مشخصه‌های فوتولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با اصلاح سطح TiO_2 با غلظت‌های متفاوت محلول $ZIF-8$

ساختار لایه انتقال دهنده الکترون	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
TiO_2	0/84	9/5	0/65	$5/19 \pm 0/22$
$TiO_2/ZIF-8$ (5 mg/ml)	0/82	10/1	0/63	$5/27 \pm 0/15$
$TiO_2/ZIF-8$ (10 mg/ml)	0/90	11/7	0/58	$6/11 \pm 0/33$
$TiO_2/ZIF-8$ (15 mg/ml)	0/82	8/9	0/51	$3/67 \pm 0/38$

از آنجا که ولتاژ مدار باز، اختلاف بین تراز رسانش TiO_2 با تراز HOMO پروسکایت است، به نظر می‌رسد که لایه‌نشانی نانو کریستال‌های متخلخل $ZIF-8$ بر لایه مزومتخلخل TiO_2 ، لبه

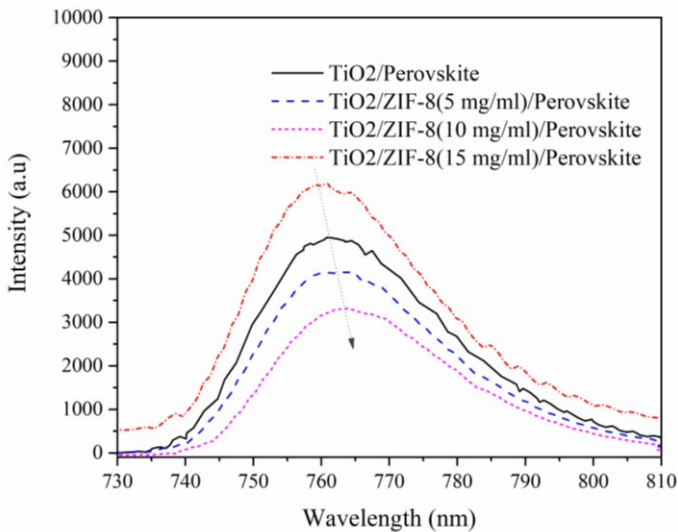


شکل ۸: طیف جذب نوری پروسکایت تشکیل شده بر روی لایه متخلخل TiO_2 لایه نشانی شده با غلظت‌های متفاوت $ZIF-8$



شکل ۹: پراش پرتو ایکس پروسکایت تشکیل شده بر روی لایه متخلخل TiO_2 و $TiO_2/ZIF-8$

شکل ۱۰: منحنی‌های چگالی جریان بر حسب ولتاژ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه متیل آمونیم سرب دید



شکل ۱۱: طیف فوتولومینسانس پروسکایت تشکیل شده بر روی لایه متخلخل TiO_2 ، لایه نشانی شده با غلظت‌های متفاوت ZIF-8

۴- نتیجه گیری

در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی معمولاً از لایه انتقال‌دهنده الکترون متشکل از ذرات مزومتخلخل (معمولاً TiO_2) استفاده می‌شود که کریستال‌های پروسکایت در لابلای این ذرات تشکیل می‌شود و کاربرد آن افزایش ضخامت مؤثر لایه پروسکایت و افزایش سطح فعال گیرنده الکترون است. در این پژوهش از چارچوب آلی-فلزی ZIF-8 بر روی لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 ، در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شد. اثر غلظت لایه ZIF-8 به عنوان لایه زیرین فیلم پروسکایت بر مورفولوژی سطح لایه پروسکایت و پارامترهای فتوولتائیکی مؤثر بر بازده سلول خورشیدی ساخته شده به روش دو مرحله‌ی بررسی شد. با استفاده از اصلاح سطح TiO_2 توسط چارچوب آلی-فلزی ZIF-8، کریستال‌های جاذب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به خوبی و با کمترین نقص بر روی آن رشد کرده‌اند به طوری که نانو کریستال‌های پروسکایت تشکیل شده بر سطح $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ نسبت به TiO_2 دارای ریخت‌شناسی سطح با کیفیت‌تر و فشرده‌تر است. این در حالی است که بازترکیب حامل‌های بار بین لایه پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ و TiO_2 اصلاح شده با ZIF-8 کاهش می‌یابد و عملکرد فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هم بهبود قابل توجهی پیدا کرده است و با توجه به عدم استفاده از ماده انتقال‌دهنده حفره، بازدهی بطور متوسط

نوار رسانش آن را به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر جابجا کرده و مقدار بازترکیب را در مرز بین لایه انتقال‌دهنده الکترون و پروسکایت کاهش داده است که با نتایج طیف فوتولومینسانس از سطح لایه پروسکایت تشکیل شده بر روی لایه متخلخل TiO_2 اصلاح شده با ZIF-8 مطابقت دارد (شکل ۱۱). ماکزیمم شدت فوتولومینسانس برای سلول‌هایی که پروسکایت بر روی لایه TiO_2 با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر ZIF-8 بهینه شده است به کمترین مقدار خود رسیده است که مناسب سلول‌های خورشیدی پروسکایت است.

با توجه به اینکه چارچوب آلی-فلزی ZIF-8، دارای تخلخل و مساحت سطح ویژه بالایی است ($\sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$) [۱۰]، انتظار می‌رود که پیش‌ماده‌های پروسکایت به آسانی وارد خلل و فرج لایه ZIF-8 شوند و در نتیجه مقدار جذب نور و متعاقب آن تولید اکسایتون را به طور قابل توجهی افزایش دهد و تزریق الکترون از پروسکایت به تراز رسانش TiO_2 راحت‌تر انجام شود. همچنین، نانوکریستال‌های ZIF-8 باعث پراکندگی نور نیز می‌شوند که این موضوع نیز باعث بیشتر شدن جذب و افزایش جریان می‌شود.

غلظت یون‌های پیش‌ماده، رابطه مستقیمی با ضخامت لایه‌نشانی دارد. غلظت بیشتر پیش‌ماده، لایه ضخیم‌تری را بدست می‌دهد. بنابراین، یک غلظت بهینه و یک ضخامت بهینه برای بازدهی سلول وجود خواهد داشت. همانطور که از طیف فوتولومینسانس (شکل ۱۱) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ZIF-8 تا ۱۵ میلی-گرم بر میلی‌لیتر، شدت قله لومینسانس آن افزایش یافته و همچنین، جابجایی لبه نشر به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر خواهد بود که منجر به افزایش گاف انرژی و متعاقب آن باعث جابجایی نوار رسانش TiO_2 به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر شده و مقدار تزریق الکترون را در مرز مشترک پروسکایت/ TiO_2 ، به علت وجود لایه بین مرزی ضخیم ZIF-8، کاهش می‌دهد. این امر منجر به کاهش چگالی جریان اتصال کوتاه شده و بازده سلول‌ها کاهش پیدا می‌کند.

- [5] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H. J. Snaith, "Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells." *Advanced Functional Materials*, 24, 151-157, 2014.
- [6] H.-B. Kim, H. Choi, J. Jeong, S. Kim, B. Walker, S. Song, J. Y. Kim, "Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells." *Nanoscale*, 6, 6679-6683, 2014.
- [7] Z. Wang, Z. Shi, T. Li, Y. Chen, W. Huang, "Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the A cation and X anion." *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 1190-1212, 2017.
- [8] J. J. Perry IV, P. L. Feng, S. T. Meek, K. Leong, F. P. Doty, M. D. Allendorf, "Connecting structure with function in metal-organic frameworks to design novel photo-and radioluminescent materials." *Journal of Materials Chemistry*, 22, 10235-10248, 2012.
- [9] S. Goswami, L. Ma, A. B. Martinson, M. R. Wasielewski, O. K. Farha, J. T. Hupp, "Toward metal-organic framework-based solar cells: enhancing directional exciton transport by collapsing three-dimensional film structures." *ACS applied materials & interfaces*, 8, 30863-30870, 2016.
- [10] J. L. Tatarko Jr, "The production, properties and applications of the zinc imidazolate, ZIF-8." 2015.
- [11] J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, "Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$." *Apl Materials* 2, 081510, 2014. .
- [12] D. Shen, A. Pang, Y. Li, J. Dou, M. Wei, "Metal-organic frameworks at interfaces of hybrid perovskite solar cells for enhanced photovoltaic properties." *Chemical communications*, 54, 1253-1256, 2018.

۱۱٪ در سلول‌های پروسکایتی بر پایه TiO_2 مزومتلخل اصلاح شده توسط ZIF-8 (10 mg/ml)، به دست آمده است. در سطح مربوط به پروسکایت اصلاح شده با غلظت‌های بیشتر (از 10 mg/ml) ZIF-8 بلورهای پروسکایت دارای منافذ و پستی بلندی‌های بسیار است که این نواقص مانند تله عمل خواهد کرد و کارایی و عملکرد سلول را کاهش خواهد داد. بنابراین، ریخت‌شناسی نامناسب لایه پروسکایت با زیرلایه TiO_2 اصلاح شده با غلظت‌های بیش از 15 mg/ml از چارچوب آلی-فلزی ZIF-8، سبب افزایش بازترکیب الکترون - حفره و کاهش عملکرد سلول خورشیدی می‌شود. در نتیجه، غلظت لایه ZIF-8 بر کنترل ریخت‌شناسی لایه پروسکایت بسیار موثر بوده است. به طور خلاصه، چارچوب آلی-فلزی ZIF-8 علاوه بر انتقال الکترون، سبب کاهش بازترکیب در سلول خورشیدی پروسکایتی و در نتیجه بهبود عملکرد آن می‌شود که با توجه به انجام تمامی مراحل لایه‌نشانی و ساخت سلول، در شرایط محیطی و خارج از گلاوباکس، قابل توجه است.

مراجع

- [1] J.P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, "Promises and challenges of perovskite solar cells." *Science*, 358, 739-744, 2017.
- [2] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells." *Nature materials*, 13, 897, 2014.
- [3] B. R. Sutherland, E. H. Sargent, "Perovskite photonic sources." *Nature Photonics*, 10, 295, 2016.
- [4] F. Zhang, J. Song, M. Chen, J. Liu, Y. Hao, Y. Wang, J. Qu, P. Zeng, "Enhanced perovskite morphology and crystallinity for high performance perovskite solar cells using a porous hole transport layer from polystyrene nanospheres." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 32903-32909, 2016.



Enhancing photovoltaic performance of the perovskite solar cells by using ZIF-8 MOF nanocrystals as interface layer between perovskite and electron transport material

H. Amrollahi Bioki¹ | A. Moshaii^{1*} | M. Borhani Zarandi²

¹Department of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran

²Department of Physics, Faculty of Science, Yazd University, Yazd

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) has recently attracted significant research attention in the perovskite solar cells (PVSCs) owing to its facile solution processability and exceptional microporous structure. In this study, due to superior properties of MOFs in their chemical and moisture stability, Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) nanocrystals were used as an interlayer in conjunction with the perovskite film and electron transporting layer to surface modification of the perovskite layer and improve charge transfer in the solar cell structure. The scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) patterns show porous structure of ZIF-8 nanocrystals on mesoporous TiO₂ can acts as a scaffold for crystallization of perovskite layer with lower defect concentration. The optical and electrical characterization show that the ZIF-8 on the mesoporous TiO₂ layer can acts as auxiliary light absorbing layer at the short-wavelength range, leading to improved photovoltaic performance of the perovskite solar cells. As a result, the power conversion efficiencies (PCE) of the hole transport material (HTM) free perovskite solar cells with the structure of FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Au is enhanced from 5.19 to 6.11% when ZIF-8 is present. Achieving such a performance, due to deposition steps and solar cells fabrication have been done in environment conditions outside of glove box procedure, is significant. This study demonstrates the promising potential of using MOFs to fabricate efficient PVSCs.

Keywords: Metal-organic frameworks, Perovskite solar cells, Surface modification, ZIF-8.