



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹



کد مقاله : ۱-۱-۲۶۰-۱۰-A

بررسی خواص اپتیکی لایه مزومتخلخل دی اکسید تیتانیوم آلاینده با Cr-MOF به منظور استفاده در سلول خورشیدی پروسکایتی

حجت امراللهی بیوکی^۱، احمد مشاعی^۱ و محمود برهانی زرنندی^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، a.hojjat@modares.ac.ir

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، moshaii@modares.ac.ir

^۳ گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، mborhani@yazd.ac.ir

چکیده - در این تحقیق نانوذرات کروی چارچوب آلی-فلزی بر پایه کروم (Cr-MOF) با مرفولوژی یکنواخت تحت شرایط حلال گرمایی سنتز شده و به عنوان افزودنی در لایه نشانی TiO₂ در لایه انتقال‌دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شد. در اثر بازبخت ترکیب لایه TiO₂ با چارچوب آلی-فلزی در محیط هوا، قسمت آلی Cr-MOF حذف شده و ساختار متخلخل Cr-TiO₂ به دست آمد. نتایج بررسی خواص اپتیکی و ساختار بلوری لایه متخلخل Cr-TiO₂ نشان داد اثر آلاینش Cr-MOF، جذب اپتیکی لایه Cr-TiO₂ در ناحیه طول موج Uv-Vis را افزایش داده و گاف نواری آن به محدوده ۲/۷۵ eV تغییر داده است. بررسی‌های طیف فوتولومینسانس نشان از افزایش انتقال الکترونی و کاهش بازترکیب و در نتیجه افزایش بازدهی تبدیل توان سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، در مقایسه با سلول‌هایی که تنها از mp-TiO₂ تجاری استفاده شده بود، دارد.

کلید واژه- اصلاح سطح، بهبود عملکرد فوتولتائیک، پروسکایت، چارچوب‌های نانوساختار آلی-فلزی، سلول خورشیدی

Optical Properties of porous Cr-doped TiO₂ Based on Metal-Organic Frameworks as an Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells

Hojjat Amrollahi Bioki¹, Ahmad Moshaii², and Mahmood Borhani Zarandi³

¹Department of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran, Email: a.hojjat@modares.ac.ir

²Department of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran, Email: moshaii@modares.ac.ir

³ Department of Physics, Yazd University, Yazd, Email: mborhani@yazd.ac.ir

Abstract- In this study, Chromium metal organic framework (Cr-MOF) nanosphere crystals with homogenous morphology was synthesized using a solvo-thermal method as an organic framework to form the porous Cr-doped TiO₂ for electron transport layer in perovskite solar cells. By thermally decomposing the Cr-doped TiO₂ paste in air, the framework template was removed, and porous Cr-doped TiO₂ was obtained. The results of optical properties of crystal structure of porous Cr-doped TiO₂ layer showed that doping with Cr remarkably improved the absorption ability of Cr-TiO₂ layer toward the Uv-Vis region with band gap energy of 2.75 eV. The photoluminescence spectroscopy was conducted to illustrate the improvement of electron transfer in the doped material further. The power conversion efficiency of solar cells using Cr-doped TiO₂ was found to improve in comparing that of solar cells using commercial mp-TiO₂.

Keywords: Enhancing photovoltaic performance, Nanostructure metal-organic frameworks, Perovskite, Solar cells, Surface modification.

مقدمه

در ساختار سلول‌های خورشیدی مزومتخلخل، پروسکایت که به عنوان جاذب نور و تولید کننده الکترون و حفره عمل می‌کند بر روی لایه نانوساختار متخلخل مانند TiO_2 ، ZnO ، Al_2O_3 ، ZrO_2 و یا SnO_2 قرار گرفته و مجموعه آن‌ها بر روی لایه اکسید رسانای شفاف به عنوان آند قرار می‌گیرد. مرسوم‌ترین لایه انتقال دهنده الکترون در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی TiO_2 می‌باشد، که گاف انرژی آن تقریباً 3.3 eV است که در محدوده اشعه ماوراء بنفش قرار دارد. این گاف انرژی نسبتاً زیاد باعث کاهش برانگیختگی و تزریق الکترون به نوار رسانش آن شده و در نتیجه تحرک پذیری و رسانندگی آن کاهش می‌یابد [۱]. یکی از راه‌های کاهش گاف انرژی نیمه‌رساناهایی همچون TiO_2 استفاده از یون‌های فلزی می‌باشد که باعث افزایش جذب نور و همچنین افزایش انتقال الکترون از پروسکایت به لایه TiO_2 می‌شود. علاوه بر این آرایش TiO_2 با یون‌های آلی-فلزی منجر به کاهش نرخ بازترکیب زوج الکترون-حفره در اثر ایجاد تله‌های سطحی در تراز الکترونی TiO_2 می‌شود. بر این اساس در این تحقیق اثر ترکیب بلورهای چارچوب آلی-فلزی Cr-MOF بر خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات متخلخل TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از ۲٪ وزنی Cr-MOF در ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه TiO_2 می‌تواند باعث افزایش تولید زوج الکترون-حفره، مانع از بازترکیب الکترون-حفره، بهبود کیفیت لایه‌ها (لایه انتقال دهنده الکترون و لایه پروسکایت) و افزایش بازدهی آن شود که جزئیات آن در ادامه به آن اشاره خواهد شد.

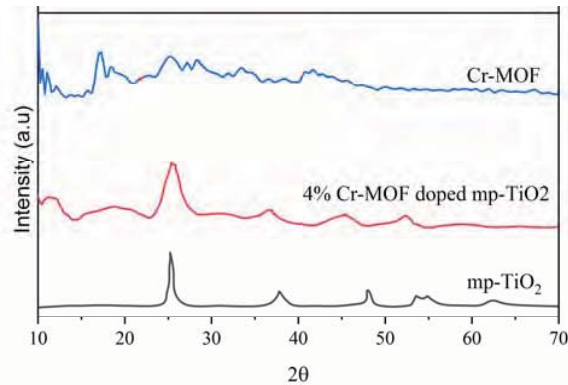
بخش تجربی

چارچوب فلز-آلی Cr-MOF با استفاده از مواد سازنده‌ی مرکز فلز نیترات کروم (۲/۰ گرم، ۵ میلی مول)، و لیگاند بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید (BDC) (۰/۸۳ گرم، ۵ میلی مول) به عنوان اتصال‌دهنده آلی ساختار در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر در دمای 160°C (به روش حلال گرمایی) در زمان ۱۵ ساعت سنتز شد. پس از سرد شدن پودر کریستالی سبز رنگ نهایی ابتدا صاف کرده و سپس سه بار با آب و اتانول شستشو داده شد تا مواد اولیه بدون واکنش خارج شوند و در نهایت در دمای 60°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

برای ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی از روش دو مرحله‌ای اسپین-غوطه‌وری ذکر شده در مرجع [۲] با تغییر جزئی استفاده شد. به منظور بررسی اثر Cr-MOF ساخته شده به عنوان افزودنی لایه مزومتخلخل TiO_2 ، درصد‌های وزنی مختلف (۱، ۲ و ۴ میلی‌گرم بر میلی-لیتر) از Cr-MOF در استونیتریل به محلول رقیق شده TiO_2 در اتانول اضافه کرده و لایه نشانی گردید و در دمای 50°C به مدت یک ساعت در محیط هوا بازپخت شد در این مرحله لیگاندهای اتصال دهنده مراکز فلزی MOF تخریب شده و مراکز فلزی و در نتیجه هسته‌های فلزی و نانوذرات اکسیدی ایجاد می‌شود.

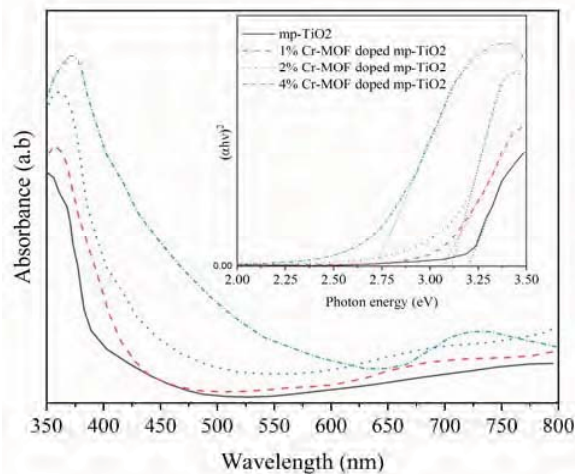
بحث و نتایج

شکل ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکریستال‌های Cr-MOF و سطح لایه‌های مزومتخلخل Cr-TiO_2 را نشان می‌دهد. شکل ۱-الف نشان می‌دهد نانوکریستال‌های Cr-MOF مورفولوژی کروی متخلخل دارند و از یکنواختی اندازه ذرات تقریباً 150 nm برخوردار هستند.



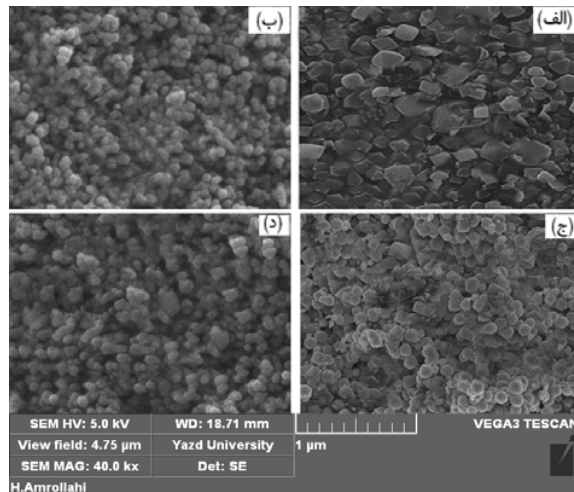
شکل ۲: طیف XRD چارچوب آلی-فلزی Cr-MOF سنتز شده، لایه متخلخل Cr-TiO₂، و لایه‌های متخلخل Cr-MOF

طیف جذب در ناحیه طول موج مرئی برای نانوذرات TiO₂ و آلاییده با نانوذرات Cr-MOF در شکل ۳ نشان می‌دهد با افزایش مقدار Cr-MOF لبه جذب افزایش یافته است به طوری که گاف نواری گذار مستقیم این نانوذرات از ۳/۲ eV برای نانوذرات mp-TiO₂ به ۲/۷ eV برای Cr-TiO₂ با استفاده از درونیایی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (انرژی فوتون فرودی) دست می‌آید که α ضریب جذب می‌باشد.



شکل ۳: طیف جذب اپتیکی در ناحیه طول موج مرئی برای نانوذرات TiO₂ آلاییده با درصد‌های مختلف نانوکریستال‌های Cr-MOF

گاف انرژی نسبتاً باریک ترکیب Cr-TiO₂ عمدتاً به تعامل قوی بین ساختار پیچیده TiO₂ و Cr-MOF و ایجاد نقص در شبکه (تهی‌جای یون اکسیژن) در اثر



شکل ۱: تصویر SEM (الف) چارچوب آلی-فلزی Cr-MOF سنتز شده، (ب) لایه متخلخل TiO₂، و لایه‌های متخلخل Cr-TiO₂ با درصد‌های وزنی (ج) ۲٪ و (د) ۴٪ Cr-MOF

همان‌طور که در شکل ۱-ج مشخص است لایه‌های متخلخل Cr-TiO₂ با ۲٪ وزنی Cr-MOF دارای میانگین اندازه ذرات یکنواخت تشکیل شده و نسبت به لایه mp-TiO₂ (شکل ۱-ب) و همچنین نسبت به لایه Cr-TiO₂ با ۴٪ وزنی Cr-MOF (شکل ۱-د) دارای سطحی فشرده‌تر با حفره‌های سطحی کمتر است.

ساختار بلوری لایه‌های متخلخل TiO₂ آلاییده با Cr-MOF توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل ۲ نشان داده شده است. برای لایه mp-TiO₂ قله‌های مشخص در ۲۵°، ۳۸° و ۴۸° مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۲۰۰) فاز آناتاز TiO₂ می‌باشد (JCPDS.01-0562). قله‌های مشخصه مربوط به Cr-MOF در ساختار Cr-TiO₂ نشان می‌دهد آلایش Cr-MOF در ترکیب با فاز آناتاز TiO₂ به درستی انجام گرفته است. با توجه به اینکه در الگوی پراش mp-TiO₂ آلاییده با Cr-MOF فاز روتایل TiO₂ در ۵۴° و ۵۶° قابل مشاهده نیست می‌توان کاهش بازترکیب الکترون و حفره را پیش‌بینی نمود که کاملاً با نتایج بدست آمده از مشخصات فوتولتائیک سلول‌های خورشیدی ساخته شده مطابقت دارد.

همچنین قله فوتولومینسانس مربوط به سطح پروسکایت سلول‌هایی که در آن‌ها از لایه انتقال‌دهنده الکترون Cr-TiO₂ استفاده شده است در طول موج ۷۹۰ nm نیز نسبت به سلول مرجع کاهش پیدا کرده که می‌توان علت آن را بهبود کیفیت لایه پروسکایت و فصل مشترک آن دانست که این عامل موجب کاهش نرخ بازترکیب شده است (شکل ۴). مقادیر بیشتر Cr-MOF در ساختار مزومتخلخل TiO₂ باعث ایجاد تخلخل زیاد با حفرات عمیق در لایه مزومتخلخل خواهد شد که علاوه بر افزایش بازترکیب الکترون-حفره، باعث ایجاد شکاف‌هایی در مرز دانه‌های پروسکایت و در نتیجه کاهش کارایی سلول خواهد شد.

نتیجه‌گیری

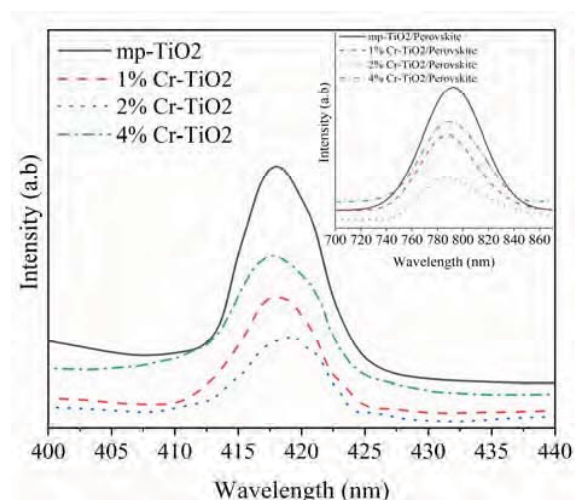
نتایج این تحقیق نشان می‌دهد بهترین عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی ساخته شده بر روی لایه انتقال‌دهنده الکترون mp-TiO₂ آلاینده با Cr-MOF در حدود ۸/۸۵٪ مربوط به سلول‌هایی می‌باشد که از Cr-MOF (۲ mg/ml) در ترکیب با mp-TiO₂ استفاده شده است و در مقایسه با سلول پایه (۶/۱۲٪) باعث افزایش بازدهی سلول خورشیدی مورد بررسی شده است.

مرجع‌ها

- [1] Q. Liu, M. C. Qin, W. J. Ke, X. L. Zheng, Z. Chen, P. L. Qin, *et al.*, "Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Hydrothermally Grown SnO₂ Electron Transport Layers," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, pp. 6069-6075, 2016.
- [2] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, *et al.*, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature*, vol. 499, pp. 316-319, 2013.
- [3] N. M. Padial, J. Castells-Gil, N. Almora-Barrios, M. a. Romero-Angel, I. Da Silva, M. Barawi, *et al.*, "Hydroxamate Titanium-Organic Frameworks and the Effect of Siderophore-Type Linkers over Their Photocatalytic Activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, pp. 13124-13133, 2019.

جایگزینی یون Cr²⁺ با یون‌های Ti²⁺ در شبکه TiO₂ نسبت داده می‌شود که ترازهای انرژی اضافی در نزدیک تراز ظرفیت TiO₂ به وجود می‌آورد [۳] که پتانسیل استفاده از آن به عنوان انتقال‌دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایتی را دارد.

نرخ بازترکیب الکترون-حفره برای لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون TiO₂ آلاینده با درصد‌های مختلف Cr-MOF و همچنین سطح پروسکایت تشکیل شده بر روی آن‌ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس (PL) مورد بررسی قرار گرفت. ماکزیمم شدت طیف PL برای لایه mp-TiO₂ در طول موج ۴۱۸ nm می‌باشد که پس از ترکیب با Cr-MOF، علاوه بر جابجایی قله طیف به سمت طول موج قرمز، شدت آن نیز به طور چشمگیری کاهش می‌یابد (شکل ۴). این در نتیجه اثر افزایش عدد اتمی یون فلزی مرکزی معروف به اثر اتم سنگین می‌باشد، بدین صورت که هر چه عدد اتمی یون فلزی مرکزی افزایش یابد شدت فلورسانس ماده کاهش یافته و همچنین جابجایی به سمت طول موج‌های قرمز را مشاهده خواهیم نمود.



شکل ۴: طیف فوتولومینسانس لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون بر پایه درصد‌های مختلف Cr-MOF؛ و همچنین لایه پروسکایت تشکیل شده بر روی آن‌ها