

### بررسی اثر چارچوب آلای-فلزی (MIL53(Al)) به عنوان لایه کمکی بر عملکرد فوتوولتائیک سلول خورشیدی پروسکایتی

حجت امراللهی بیوکی<sup>۱\*</sup>، احمد مشاعی<sup>۱</sup>، محمود برهانی زرنندی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک دانشگاه یزد، یزد، ایران

<sup>۲</sup> گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

**چکیده:** در این تحقیق، از نانوکریستال های چارچوب آلای-فلزی بر پایه آلومینیوم (MIL53) با هدف اصلاح سطح و بهبود انتقال بار در سطح مشترک پروسکایت و لایه انتقال دهنده الکترون در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شده است. نتایج بررسی نشان می دهد ساختار متخلخل نانوکریستال های MIL53 بر روی لایه متخلخل  $\text{TiO}_2$  می تواند به عنوان یک داربست در تشکیل بهتر لایه پروسکایت با ساختار کریستالی منظم تری عمل کند. همچنین این نوع چارچوب آلای-فلزی می تواند به عنوان یک لایه جاذب کمکی در محدوده طول موج های کوتاه عمل کند و منجر به بهبود عملکرد فوتوولتائیک سلول های خورشیدی پروسکایتی شود. با توجه به عدم استفاده از ماده انتقال دهنده حفره، بکارگیری MIL53 در لایه بالایی  $\text{TiO}_2$ ، بازده سلول خورشیدی پروسکایتی با ساختار  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$  را حدود ۱/۵ درصد افزایش می دهد. نتایج این تحقیق نشان می دهد که چارچوب های آلای-فلزی دارای پتانسیل بالایی در ساخت سلول های خورشیدی پروسکایتی با بازده مناسب را داراست.

**کلید واژگان:** بهبود سطح پروسکایت؛ چارچوب های آلای-فلزی؛ سلول خورشیدی پروسکایتی؛ MIL53.

### The effect of MIL53(Al) metal-organic framework as buffer layer on photovoltaic performance of perovskite solar cell

Hojjat Amrollahi Bioki<sup>1</sup>, Ahmad Moshaii<sup>1</sup>, Mahmoud Borhani Zarandi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dept. of Physics, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, Iran

<sup>2</sup> Dept. of Physics, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

**Abstract-** In this study, meta-organic framework based on Al (MIL53) 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 optical and electrical characterization show that the MIL53 on the mesoporous  $\text{TiO}_2$  layer can acts as scaffold for crystallization of perovskite layer with lower defect concentration and 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 of the hole transport material (HTM) free perovskite solar cells with the structure of  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$  is increased 1.5% when MIL53 is present. This study demonstrates the promising potential of using MIL53 to fabricate efficient PVSCs.

**Keywords:** Metal-organic frameworks; Perovskite solar cells (PVSCs); Surface modification; MIL53.

\*hojjat.amrollahi@gmail.com

## ۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هالید فلزی آلی- معدنی (PSCs) به دلیل تهیه ساده به روش محلولی و بازدهی بالای آن‌ها (بیش از ۲۳٪) توجه زیادی را به خود جلب کرده اند و به عنوان نسل جدید سلول‌های خورشیدی در نظر گرفته می شوند [۱]. تلاش‌های زیادی در زمینه افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صورت گرفته است که می‌توان به استفاده از موادی که نقش داربست را ایفا کرده و فرآیند انتقال بار و جدایش بار را مجزا می‌کنند، جایگزین کردن اتم هالوژن در پروسکایت که رسانش الکترون و حفره را افزایش می‌دهد و استفاده از انواع انتقال‌دهنده‌های حفره مختلف اشاره کرد [۲]. اخیراً تلاش‌های بسیاری برای افزایش عملکرد نهایی سلول‌های پروسکایتی با تمرکز بر روی انتقال الکترون‌های تولید شده در جاذب به سمت FTO بوسیله اصلاح سطح تیتانیوم دی اکساید با اکسیدهای فلزی با پهنای گاف نواری بزرگ صورت گرفته است [۲]. با ورود نوع جدیدی از مواد متخلخل همچون چارچوب‌های آلی-فلزی، با ویژگی‌های تخلخل‌پذیری قابل تنظیم و سطح ویژه بالای آن‌ها، در ساختار سلول خورشیدی می‌توان پتانسیلی را برای مولکول‌های رنگی و نانوذرات پروسکایت ایجاد نمود تا سلول‌های خورشیدی با کارایی بهتر و و با پایداری بیشتری تهیه نمود. در این مطالعه از چارچوب آلی-فلزی بر پایه آلومینیوم به عنوان یک لایه کمکی به منظور اصلاح و بهبود سطح تیتانیوم دی اکساید استفاده شد که نتایج نشان از افزایش و بهبود بازدهی و فاکتور پرشدگی سلول خورشیدی پروسکایت دارد.

## ۲- بخش تجربی

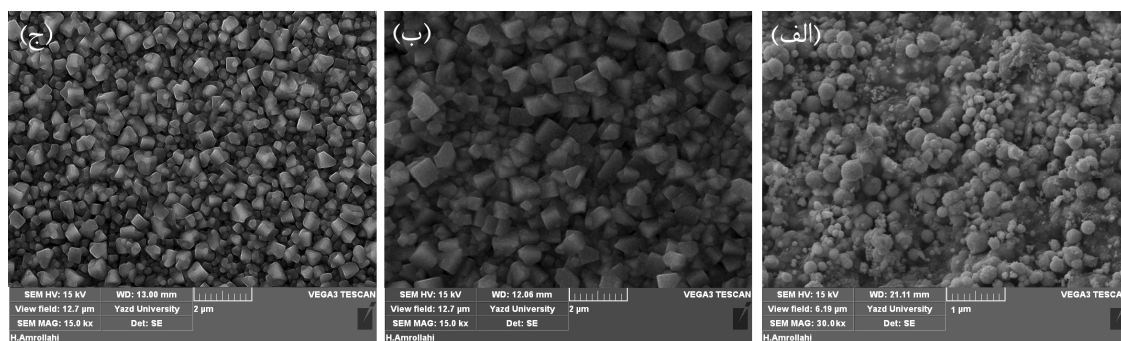
چارچوب فلز-آلی MIL-53(Al) با استفاده از مواد سازنده‌ی مرکز فلز نیترات آلومینیوم (۲/۱۳ گرم، ۱۰ میلی مول)، و لیگاند بنزن دی-کربوکسیلیک اسید (BDC) (۱/۲۶ گرم، ۱۰ میلی مول) به عنوان اتصال‌دهنده آلی ساختار در ۲۵ میلی لیتر حلال مخلوط اتانول:دی متیل فرمامید (DMF:Eth) با درصد وزنی یکسان در دمای ۱۰۰°C (به روش حلال گرمایی) در زمان ۱۲ ساعت سنتز شد. پودر سفید رنگ نهایی ابتدا صاف و سپس سه بار با حلال DMF شستشو داده شد تا مواد اولیه بدون واکنش خارج شوند و در نهایت در دمای ۸۰°C 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 MOF ساخته شده به عنوان لایه بین سطحی بر روی لایه مزومتخلخل  $TiO_2$ ، لایه بسیار نازکی از محلول حاوی ۱ mg/ml ماده MIL53(Al) در استونیتریل لایه نشانی گردید و در دمای ۱۲۰ °C به مدت یک ساعت بازپخت داده شد.

## ۳- بحث و نتیجه‌گیری

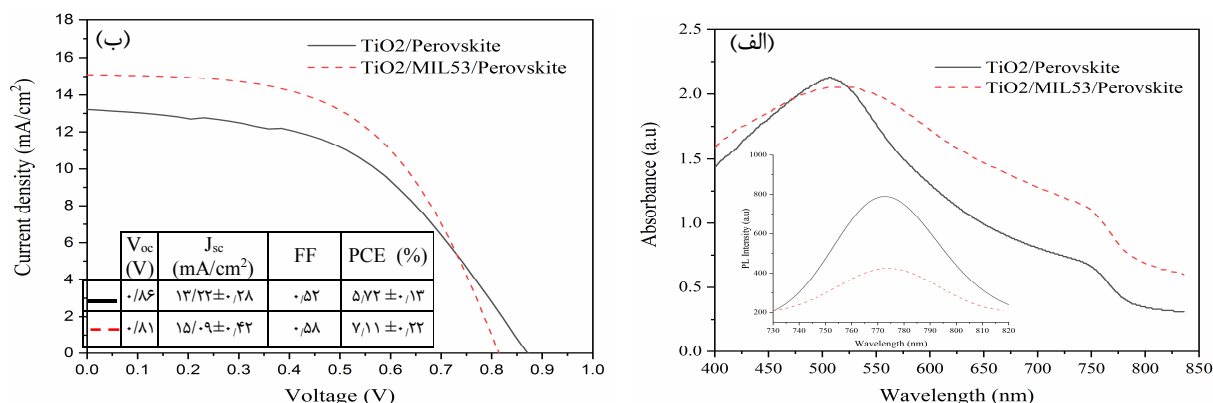
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکریستال‌های MIL53(Al) و همچنین پروسکایت تشکیل شده در شکل ۱ نشان داده شده اند. شکل ۱-الف نشان می‌دهد نانوکریستال‌های MIL53(Al) مورفولوژی کروی متخلخل دارند و از یکنواختی اندازه ذرات تقریباً ۱۳۰ nm برخوردار هستند. همان‌طور که در شکل ۱-ج) مشخص است لایه‌های پروسکایتی با لایه بین سطحی MOF به خوبی تشکیل شده و بلورهای پروسکایتی به صورت مکعبی شکل و با اندازه‌ای مناسب به طور یکنواخت رشد کرده و نسبت به لایه پروسکایت بدون MOF (شکل ۱-ب) دارای سطحی فشرده تر با حفره‌های سطحی کمتر است.

طیف جذبی لایه پروسکایت با زیرلایه  $TiO_2$ /MIL53 همچنین جذب بالاتری را نسبت به زیرلایه  $TiO_2$  در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهد (شکل ۲-الف). علت جذب بهتر لایه پروسکایت در سلول اصلاح شده را می‌توان در کاهش منافذ بین کاتیون‌های پروسکایت و در نتیجه به دام افتادن بیشتر نور در نظر گرفت. نتایج همچنین با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی لایه پروسکایت در شکل ۱ سازگاری دارد.



شکل ۱- تصویر SEM چارچوب آلی-فلزی (الف) MIL53(Al) سنتز شده روش حلال گرمایی، (ب) سطح پروسکایت پایه با زیرلایه  $\text{TiO}_2$  (ج) سطح پروسکایت با زیرلایه  $\text{TiO}_2/\text{MIL53(Al)}$

همچنین قله فوتولومینسانس مربوط به سلول‌هایی که در آن‌ها سطح  $\text{TiO}_2$  با MIL53 لایه‌نشانی شده است نیز نسبت به سلول مرجع کاهش پیدا کرده که می‌توان علت آن را بهبود کیفیت لایه انتقال دهنده الکترون و فصل مشترک آن دانست. این عامل موجب کاهش نرخ بازترکیب شده است (شکل ۲-الف). با توجه به تخلخل و مساحت سطح ویژه بالای MIL53 است، انتظار می‌رود که پیش‌ماده‌های پروسکایت به آسانی وارد خلل و فرج لایه MIL53 شوند و در نتیجه میزان جذب نور و متعاقب آن تولید اکسایتون را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد و تزریق الکترون از پروسکایت به تراز رسانش  $\text{TiO}_2$  راحت‌تر صورت گیرد.



شکل ۲- (الف) طیف جذب اپتیکی در ناحیه طول موج مرئی و طیف فوتولومینسانس، (ب) نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با ساختار لایه  $\text{FTO}/\text{bl-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{MIL53}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  و  $\text{FTO}/\text{bl-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

همچنین نانوکریستال‌های MIL53 همانند یک داربست برای لایه‌نشانی  $\text{PbI}_2$  عمل کرده و برای تشکیل لایه پروسکایت محدودیت ایجاد می‌کند که منجر به تشکیل بلورهای منظم‌تر و یکنواخت پروسکایت می‌شود. نظم بلوری پروسکایت باعث پراکندگی نور نیز می‌شوند که این موضوع نیز باعث بیشتر شدن جذب و افزایش چگالی جریان می‌شود. نتایج مربوط به مشخصه‌های فوتولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد مطالعه در این تحقیق در جدول شکل ۲(ب) بیانگر بهبود فاکتور پرشدگی و افزایش ۱/۵ درصدی در بازدهی سلول در استفاده از MIL53 به عنوان لایه‌ی کمکی بین لایه پروسکایت و لایه انتقال‌دهنده الکترون می‌باشد.

## مراجع

1. L. Su, Y. Xiao, G. Han, L. Lu, H. Li, and M. Zhu, "Performance enhancement of perovskite solar cells using trimesic acid additive in the two-step solution method," *Journal of Power Sources* **426**, 11-15, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.024>
2. D. Bi, S.-J. Moon, L. Häggman, G. Boschloo, L. Yang, E. M. Johansson, et al., "Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) for thin film solar cells based on  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  mesostructures," *Rsc Advances* **3**, 18762-18766, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3RA43228A>