

بررسی اثر افزودنی چارچوب‌های آلی-فلزی بر ویژگی‌های نوری و ساختاری لایه TiO_2 به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون در سلول‌های خورشیدی متخلخل پروسکایتی

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

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۲، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱/۳۱)

چکیده: در این پژوهش نانوبلورهای چارچوب آلی-فلزی بر پایه یون‌های فلزی آلومینیوم، بیسموت، کبالت، کروم، مس، قلع، تیتانیوم و روی با ریختار یکنواخت در شرایط حلال گرمایی سنتز شده و به عنوان افزودنی در لایه نشانی TiO_2 به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شدند. در اثر بازپخت لایه TiO_2 آلاینده با چارچوب آلی-فلزی در محیط هوا، بخش آلی آن حذف شده و ساختار متخلخل TiO_2 آلاینش یافته به دست آمد. نتایج بررسی ویژگی‌های نوری و ساختار بلوری لایه متخلخل TiO_2 نشان داد که آلاینش با چارچوب آلی-فلزی، جذب نوری لایه متخلخل TiO_2 در ناحیه مرئی-فرابنفش (Uv-Vis) را افزایش و گاف نواری را به کمتر از ۲٫۷ eV کاهش داده است. بررسی‌های طیف نورتایی نشان دهنده افزایش انتقال الکترونی و کاهش بازترکیب و در نتیجه افزایش بازدهی تبدیل توان سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، در مقایسه با سلول‌های تنها برپایه لایه فرو متخلخل (TiO_2) است.

واژه‌های کلیدی: اصلاح سطح؛ بهبود عملکرد فتوولتایی؛ پروسکایت؛ چارچوب‌های نانوساختار آلی-فلزی؛ سلول خورشیدی.

مقدمه

مثال، مشتق‌های گرافن در واقع به دلیل رسانندگی عالی، سطح ویژه مؤثر بالا و انعطاف‌پذیری بسیار خوب در ابزارهای فتوولتایی جایگاه ویژه‌ای دارند [۳]. 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 [۴]. انگیزه استفاده از نانوکامپوزیت‌های گرافن و مشتق‌های آن در TiO_2 به عنوان یک لایه متخلخل انتقال‌دهنده الکترونی با هدف بهبود جدایش حامل‌های بار و انتقال بهتر الکترونی است که در نتیجه منجر به کاهش تله‌های الکترونی و نرخ بازترکیبی که ممکن است در سطح TiO_2 رخ دهد می‌شود [۵].

رایج‌ترین لایه‌ی انتقال‌دهنده‌ی الکترون در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی TiO_2 بوده، که گاف انرژی آن حدود

در سلول‌های پروسکایتی اغلب از لایه فشرده نانوذرات 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 می‌گردد. تلاش‌های بسیاری برای افزایش عملکرد نهایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با تمرکز بر انتقال حامل‌های بار تولید شده در لایه جاذب به سمت الکترودهای جمع‌کننده بوسیله اصلاح سطح TiO_2 با افزودنی‌های مناسب با پهنای گاف نواری بزرگ، شده است [۲، ۱]. به ویژه، با گسترش روش‌های جدید سنتز، استفاده از نانوکامپوزیت‌های این نوع مواد با TiO_2 یک انتخاب بسیار خوب برای جایگزینی TiO_2 خالص به منظور دستیابی به ویژگی‌های بهینه در کاربردهای فتوولتایی هستند. به طور

۵۰۰ °C برای ۳۰ دقیقه پخت شد. در این مرحله، لیگاندهای اتصال‌دهنده مراکز فلزی MOF تخریب شده و مراکز فلزی و در نتیجه هسته‌های فلزی و نانوذرات اکسیدی ایجاد می‌شوند.

برای بررسی اثر MOF بر مشخصه‌های سلول خورشیدی پروسکایتی از نانوبلورهای Cr-MOF، Cu-MOF و Ti-MOF با درصد‌های وزنی مختلف (۱، ۲ و ۴ درصد) در ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه mp-TiO₂ استفاده شد. سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه جاذب متیل آمونیوم سرب یدید (CH₃NH₃PbI₃) به روش دومرحله‌ای اسپین-غوطه‌وری به روش مرجع [۱۱] ولی بدون استفاده از لایه انتقال‌دهنده حفره ساخته شد.

برای بررسی پوشش سطح و ریختار پروسکایت ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM؛ مدل Vega3 TESCAN)، استفاده شد. طیف جذب لایه‌ها با طیف‌سنج UV-Vis (مدل Analytik Jena, SPECORD 250) ثبت گردید. ساختار بلوری نانوساختارها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (ثبت شده با پراش‌سنج مدل Bruker, Advanced D8) بررسی شد. به منظور بررسی میزان بازترکیب در سلول‌های اصلاح شده با MOF و مقایسه با سلول مرجع از طیف‌سنج نورتایی (مدل FluoTime 200, PicoQuant) استفاده شد. مشخصه‌یابی‌های جریان-ولتاژ، شامل ولتاژ مدار باز (V_{oc})، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده تبدیل توان (PCE) سلول با طیف AM 1.5G دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی (مدل Sharif solar, SIM-1000، با شدت تابش ۱۰۰ mW/cm²، و دستگاه پتانسیواستات (Keithley 2400) انجام شد.

بحث و بررسی

بررسی اثر افزودنی چارچوب‌های آلی-فلزی بر ویژگی‌های نوری و الکترونی لایه mp-TiO₂

از آنجا که ماهیت فیزیکی لایه انتقال‌دهنده الکترون نقش مهمی در عملکرد فتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایت دارد، برای بررسی کیفیت لایه‌ها، اندازه و شکل نانوساختارهای لایه نشانی شده و نیز بررسی اثر افزودنی MOF بر کیفیت لایه‌های تهیه شده، تصاویر SEM از سطح لایه‌ها گرفته شد. چنان که در شکل ۱ دیده می‌شود، لایه‌ها به خوبی و بهم فشرده تشکیل شده‌اند. نانوذرات اکسیدفلزی تشکیل شده از MOF در اثر عملیات پخت بسیار ریز بوده و به سختی قابل

eV ۳/۳ است که در گستره پرتو فرابنفش قرار دارد. این گاف انرژی به نسبت زیاد باعث کاهش برانگیختگی و تزریق الکترون به نوار رسانش آن شده و در نتیجه تحرک‌پذیری و رسانندگی آن کاهش می‌یابد [۶]. از راه‌های کاهش گاف انرژی نیم‌رساناهایی همچون TiO₂ استفاده از یون‌های فلزی است که باعث افزایش جذب نور و همچنین افزایش انتقال الکترون از پروسکایت به لایه TiO₂ می‌شوند [۸،۷]. افزون بر این، آرایش TiO₂ با یون‌های آلی-فلزی منجر به کاهش نرخ بازترکیب زوج الکترون-حفره در اثر ایجاد تله‌های سطحی در تراز الکترونی TiO₂ می‌شود [۱۰،۹].

بر اساس منطقی مشابه، با توجه به نیاز به بهبود ریختار و اصلاح سطح لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO₂ برای کاهش بازترکیب الکترون-حفره در لایه جاذب پروسکایت، پیشنهاد ما استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) به عنوان یک افزودنی در ساختار لایه TiO₂ است. در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکترونی لایه نازک فرو متخلخل TiO₂ (mp-TiO₂) آلائیده با MOF‌های بر پایه آلومینیوم، بیسموت، کبالت، کروم، مس، قلع، تیتانیوم و روی بررسی و مقایسه شده و سرانجام اثر ترکیب نانوبلورهای MOF در ساختار لایه mp-TiO₂ بر عملکرد سلول‌های خورشیدی مزومتخلخل بررسی می‌شود.

بخش تجربی

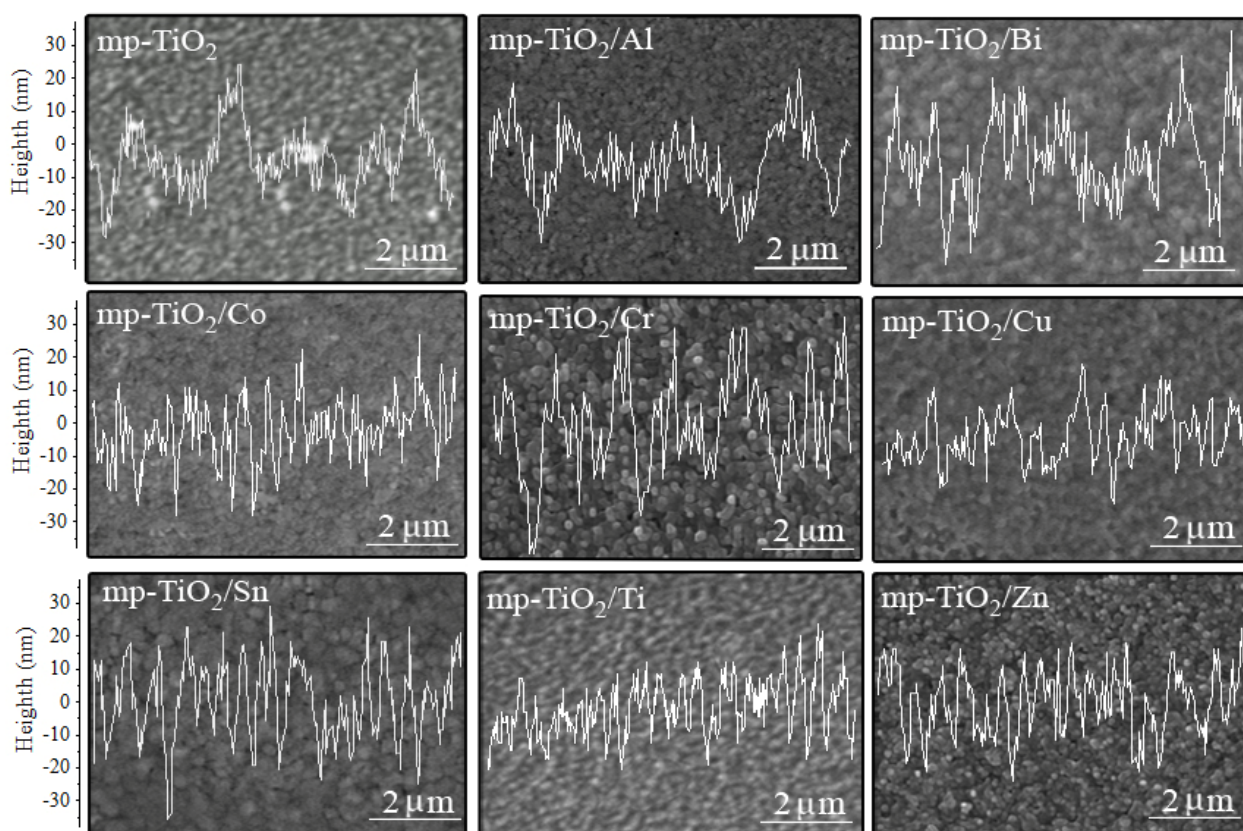
چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه فلزات آلومینیوم (Al)، بیسموت (Bi)، کبالت (Co)، کروم (Cr)، مس (Cu)، قلع (Sn)، تیتانیوم (Ti) و روی (Zn)، با استفاده از ۵ میلی مول مواد سازنده‌ی مرکز فلز نیترات فلز، و ۵ میلی مول لیگاند بنزن دی-کربوکسیلیک اسید (BDC) ۵ میلی مول به عنوان اتصال‌دهنده آلی ساختار در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۱۶۰ °C به روش حلال گرمایی در مدت ۱۵ ساعت سنتز شدند. پودر نهایی پس از سرد شدن نخست با فیلتر ۰/۲ میکرون صاف شده و سپس سه بار با آب و اتانول شستشو داده شد تا مواد اولیه بدون واکنش خارج شوند و سرانجام در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

مقدار ۱ درصد وزنی از MOF‌های تهیه شده به محلول خمیر TiO₂ رقیق شده با اتانول (با نسبت ۱:۶) اضافه شد. لایه mp-TiO₂ به روش چرخشی بر بستر رسانای شفاف اکسید قلع آلائیده با فلورین (FTO) لایه‌نشانی گردید و سپس در دمای

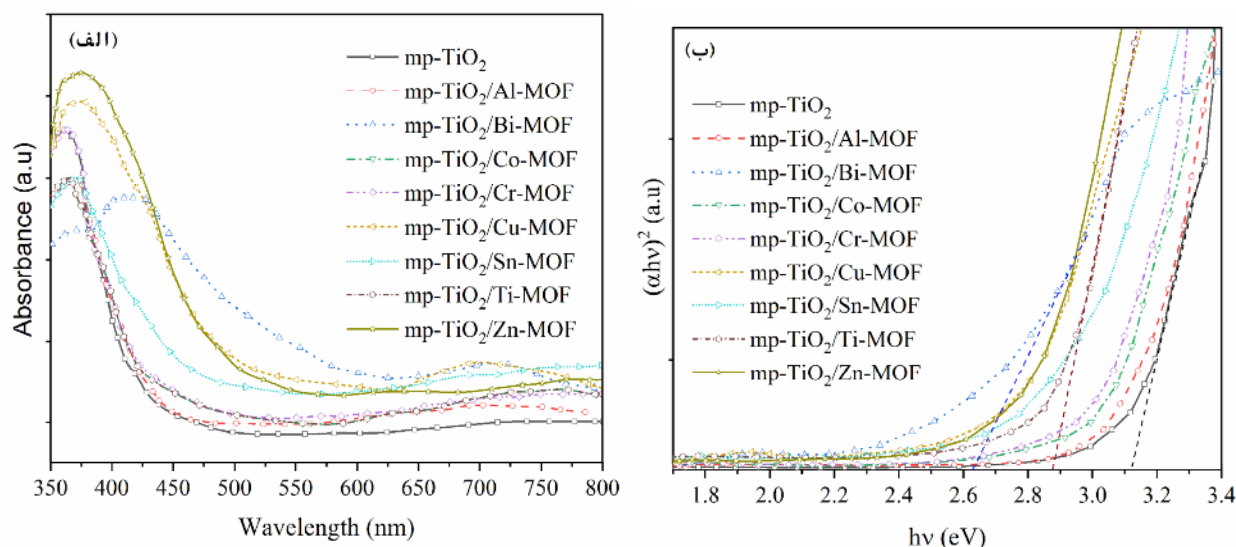
عمق میدان‌های مختلف، با الکترون‌های ثانویه، تصویربرداری شده و با تغییر رنگ در سطح گسترده‌ای از نمونه و مقایسه پله‌های فریزهای ایجاد شده که در اصل معیاری از پستی و بلندی سطح هستند می‌توان به طور غیرمستقیم معیار نسیبی از صافی سطح به دست آورد. همچنین براساس فاصله بین فریزها، می‌توان اندازه ذره را نیز می‌توان تعیین کرد. نتایج این بررسی در شکل ۱ به صورت مقایسه‌ای با لایه mp-TiO_2 نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، افزودن MOF به ساختار لایه mp-TiO_2 تقریباً باعث یکنواختی بیشتر شده است.

طیف جذب (α) در ناحیه مرئی برای لایه‌های نازک mp-TiO_2 آلاییده با MOF‌های مختلف (شکل ۲ الف) نشان می‌دهد که لبه جذب در گستره طول موج ۳۵۰-۴۰۰ nm رخ داده است. با افزودن MOF بر پایه یون‌های فلزی، گستره جذب طول موج‌های بلندتر را نیز در بر می‌گیرد که بیشترین تحریک در جذب نور مرئی توسط Cu-MOF و Zn-MOF انجام می‌شود.

تشخیص هستند. لایه‌های تهیه شده دربردارنده نانوذرات تقریباً کروی شکل هستند و اندازه‌ی میانگین ذرات بین ۳۵ تا ۵۰ نانومتر برآورد می‌شود. همچنین، در لایه‌های تهیه شده Cr-MOF و Bi-MOF ، خوشه‌های بزرگتری دیده می‌شوند. گفتنی است که هر یک از این نانوذرات خود از بهم پیوستن نانوبلورهای کوچکتر تشکیل شده‌اند. افزون بر این صرفنظر از نوع MOF بکار رفته، سطح لایه‌ها به نسبت یکنواخت و همگن بوده و لایه‌های آلاییده با MOF نسبت به لایه mp-TiO_2 به تنهایی، که به نظر توده‌های نانوذرات TiO_2 به طور نامنظم بر سطح پراکنده شده‌اند، یکنواخت‌تر هستند. یک روش بسیار کاربردی برای اندازه‌گیری زبری و یکنواختی سطح بر پایه SEM، برجسته نگاری از نیمرخ است. در این روش، با تصویربرداری همزمان زوایای مختلف، یک تصویر سه بعدی از سطح نمونه به دست می‌آید که می‌توان با نرم افزار جانبی میکروسکوب الکترونی زبری سطحی را بررسی کرد. در اینجا از روش فریز اتالونی که از قابلیت‌های نرم‌افزار جانبی دستگاه SEM می‌باشد استفاده شد. در این روش، از سطح نمونه با



شکل ۱ تصاویر SEM از سطح لایه‌های mp-TiO_2 آلاییده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای آلومینیوم، بیسموت، کبالت، کروم، مس، قلع، تیتانیوم و روی.



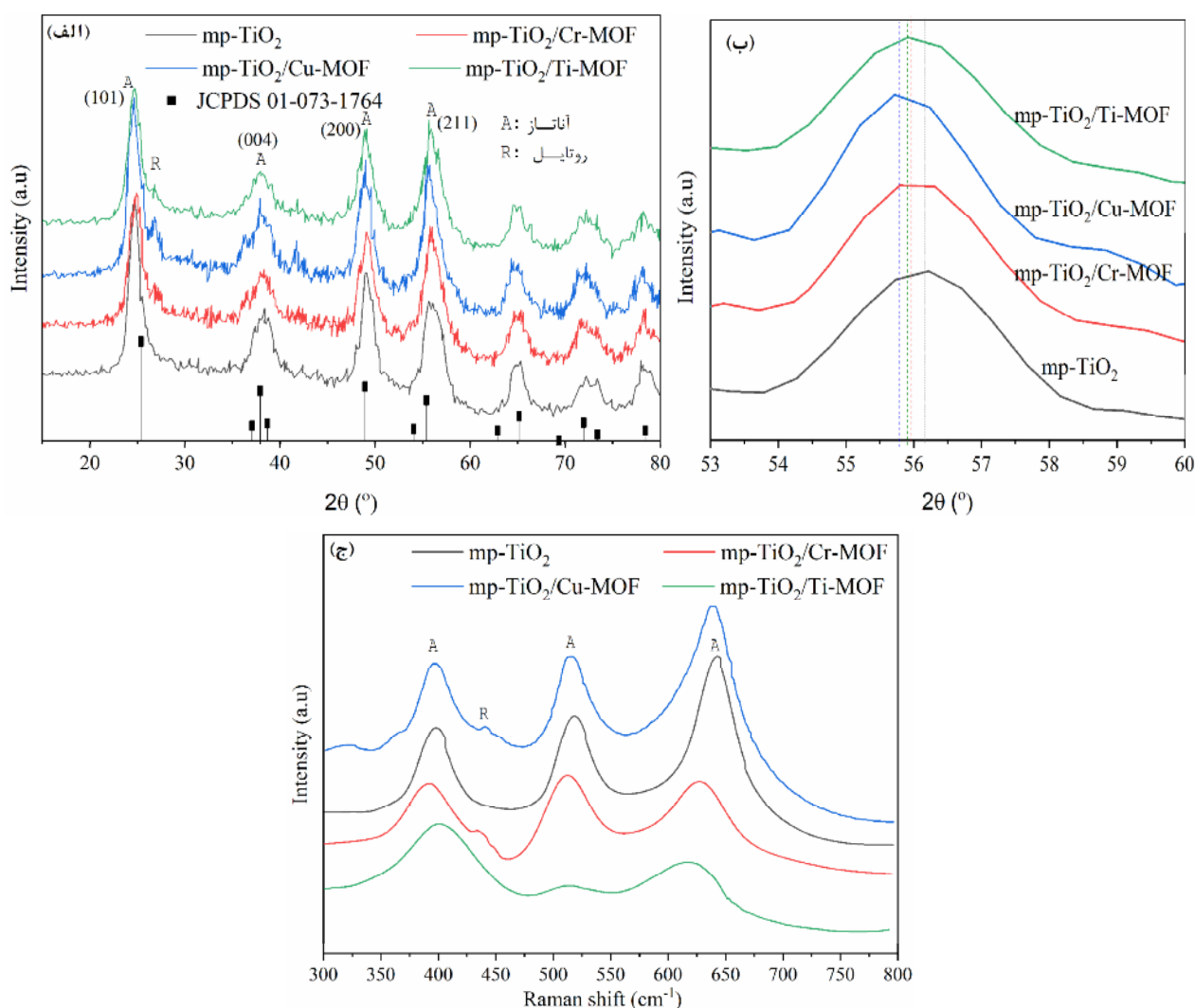
شکل ۲ (الف) طیف جذب در گستره طول موج نور مرئی-فرابنفش، (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای لایه‌های mp-TiO₂ آلائیده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای مختلف

اکسید کروم وجود ندارند. این نشان می‌دهد که جاگرفتن کروم یا مس در ساختار شبکه دی‌اکسید تیتانیوم موجب تشکیل فازهای جدید نمی‌شود که به احتمال بسیار به دلیل درصد بسیار کم ذرات MOF طی فرایند سنتز و مخلوط‌سازی است. این امر با نتایج دیگران همخوانی دارد [۱۳-۱۵]. تنها یک قله کوچک از فاز روتایل در الگوهای XRD نمونه‌های آلائیده شناسایی شد [۴] (در شکل ۳، با R نشان داده شده است).

با بررسی دقیق‌تر الگوهای XRD مشخص شد که آرایش ناخالصی باعث جابجایی قله‌ها شده که این امر با توجه به قانون براگ $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ که n مرتبه پراش، λ طول موج پرتو ایکس، d_{hkl} فاصله بین دسته صفحات و θ زاویه پراش است. به راحتی قابل توجیه است. چنان که گفته شد، آرایش TiO₂ با MOF باعث جانشین شدن یون‌های فلزی کوچکتر در ساختار MOF با یون Ti^{2+} با شعاع یونی بزرگتر در ساختار TiO₂ می‌شود. بنابراین، جانشین شدن یون‌های کوچکتر با یون‌های بزرگتر منجر به کاهش فاصله بین صفحات بلوری شده و براساس رابطه براگ، کاهش فاصله بین صفحه‌ای باعث افزایش زاویه پراش می‌گردد. در شکل ۳ ب این امر نمایان است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جابجایی قله در شکل ۳ ب نشان دهنده آرایش موفق TiO₂ با کروم یا مس است.

گاف نواری این لایه‌ها برای بیشتر ترکیب‌ها در گستره ۳/۱-۲/۶ به دست می‌آید که نشان دهنده امکان استفاده از آن‌ها به عنوان انتقال‌دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایتی است. با استفاده از نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به انرژی فوتون ($h\nu$) و برون‌یابی بخش خطی آن برای $h\nu=0$ (شکل ۳ الف) گاف انرژی لایه‌ها به دقت به دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، گاف انرژی لایه mp-TiO₂ در ترکیب با MOF کاهش یافته است که می‌تواند به علت نقایص و تله‌های اکسیژنی در ساختار MOF باشد. همچنین این امر را می‌توان به افزایش اندازه نانوبلورها و مرزدهانه‌های تشکیل‌دهنده لایه‌ها و در نتیجه کاهش اندازه گاف انرژی آن‌ها نسبت داد [۱۲].

ساختار بلوری نانوذرات لایه‌نشانی شده از نمونه mp-TiO₂، براساس الگوهای XRD نمونه‌های آلائیده با Cr-MOF، Ti-MOF و Cu-MOF بررسی شد. شکل ۳ الف طیف‌های پراش پرتو ایکس لایه‌های mp-TiO₂ آلائیده با MOF پس از مرحله‌ی بازپخت را نشان می‌دهد. همه قله‌ها مربوط به فاز چارگوشی TiO₂ هستند که با تقریب بسیار خوبی با کارت JCPDS 01-073-1764 با فاز آاناتاز همخوانی دارند. دیده می‌شود که نمونه‌ها از فاز بلوری آاناتاز TiO₂ تشکیل شده‌اند، درحالی که قله‌های پراش مربوط به نانوذرات اکسید مس یا



شکل ۳ (الف) الگوی پراش پرتو ایکس، (ب) جابجایی قله (۱۱۱) و (پ) طیف رامان نانوذرات مزومتخلخل TiO_2 آلوده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم.

جدول ۱ گاف انرژی لایه mp-TiO_2 آلوده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای مختلف.

لایه مزومتخلخل mp-TiO_2 آلوده یافته با ۱٪ وزنی	بدون آلایش	Al- MOF	Bi- MOF	Co- MOF	Cr- MOF	Cu- MOF	Sn- MOF	Ti- MOF	Zn- MOF
گاف انرژی (eV)	۳٫۱۱	۳٫۰۵	۲٫۶۳	۳٫۰۲	۳٫۰۱	۲٫۷۸	۲٫۹۰	۲٫۸۸	۲٫۸۲

برای هر یک از قله‌ها با استفاده از رابطه شرر $D = k\lambda / \beta \cos\theta$ که $k = 0.94$ ، و β پهنای قله در نصف شدت بیشینه، FWHM (است) برآورد شد. سرانجام برای دقت بیشتر میانگین ۴ اندازه بلورک به دست آمده گزارش شد. به این ترتیب، اندازه بلورک در نمونه mp-TiO_2 خالص، آلوده با Cr، آلوده شده با Cu و آلوده با Ti به ترتیب ۴٫۰۳، ۵٫۰۷، ۵٫۳۹ و ۴٫۸۸ nm به دست می‌آمد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که آلایش Cu در شبکه

براساس داده‌های XRD، می‌توان اندازه نانوبلورک‌ها برای راستاهای بلوری مختلف، متوسط اندازه نانوبلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها، و ریز کرنش در شبکه بلوری هر نمونه را به دست آورد که نتایج در جدول ۲ آورده شده است. در این جا، برای به دست آوردن اندازه بلورک‌ها از ۴ قله شدید در راستاهای بلوری (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰) و (۲۱۱) در الگوی XRD شبکه TiO_2 استفاده شد (شکل ۳ الف). سپس اندازه بلورک (D)

TiO₂ باعث افزایش اندازه بلورک و بهبود کیفیت بلوری شبکه شده، در حالی که آرایش Cr و Ti به علت شعاع یونی بزرگتر نسبت به Cu نیز باعث افزایش جزئی در اندازه بلورک و بهبود کیفیت بلوری شبکه TiO₂ گردیده است. نتایج محاسبه FWHM نشان می‌دهد که آرایش Cr و Cu نیز باعث کاهش پهنای قله TiO₂ شده است. همچنین با توجه به شعاع یونی کوچکتر Cr و Cu نسبت به Ti، آرایش این ناخالصی‌ها در شبکه TiO₂ منجر به کاهش چگالی دررفتگی‌ها ($\gamma = \frac{1}{D^2}$) می‌شود. مقدار کرنش ایجاد شده (ε) در شبکه بلوری را می‌توان با استفاده از رابطه $\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$ محاسبه نمود [۱۶]. چنان که انتظار می‌رود، از آنجا که آرایش Cu در TiO₂ باعث ایجاد تطابق شبکه‌ای و افزایش کیفیت بلوری و کاهش نقایص در شبکه می‌گردد، منجر به کاهش ریز کرنش در شبکه TiO₂ نیز می‌شود. این در حالی است که Cu با شعاع یونی نزدیک به O می‌تواند در فضای بین لایه‌های TiO₂ قرار گیرد و به‌صورت مراکز جوانه‌زایی عمل نموده و باعث ایجاد ریز کرنش کمتر در شبکه گردد. بنابراین، به‌طور کلی می‌توان گفت که آرایش کروم و مس در شبکه TiO₂ باعث بهبود کیفیت بلوری، افزایش اندازه بلورک، کاهش FWHM، کاهش چگالی دررفتگی‌ها و کاهش ریز کرنش در شبکه شده است.

طیف رامان نانوذرات مزومتخلخل TiO₂ آلاینده با نانوبلورهای MOF در شکل ۳ پ نشان داده شده است. سه قله اصلی آشکار در طیف رامان آناز (۳۹۵، ۵۱۶ و ۶۳۸ cm⁻¹) در همه نمونه‌ها دیده می‌شود [۱۷]. در نمونه mp-TiO₂ آلاینده با Cu-MOF، فاز روتایل با نوار رامان در ۴۴۲ cm⁻¹ مشخص می‌شود [۱۸] که نتایج برآمده از الگوهای XRD را تأیید می‌کند. فاز جدیدی آشکار نشده و تنها ممکن است که مقداری فاز روتایل به علت حضور یون‌های مس یا کروم در مخلوط سل-ژل مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها تشکیل شده باشد.

نسبت بالای سطح به حجم نانوذرات TiO₂ اثر به‌سزایی بر ایجاد نقایص سطح تماس و عملکرد آن‌ها بر ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری و کارایی سلول خورشیدی دارد. این نقص‌ها منجر به ایجاد ترازهای انرژی به نام تله حالت‌های عمیق می‌شوند که در بازترکیب تابشی حامل‌های بار سهم دارند. این در حالی است که تله‌های کم عمق ناشی از فرایند ضعیف

انتشار می‌توانند به انتقال حامل‌های بار کمک کنند و به عنوان تله‌های خوب می‌توانند در افزایش بازدهی سلول خورشیدی مؤثر باشند [۱۹]. برای بررسی بیشتر پیرامون ماهیت این حالت‌های نقص، طیف PL لایه‌های نازک تولید شده mp-TiO₂ آلاینده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم در دمای اتاق و با طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm (شکل ۴)، تحلیل شد. طیف گسیلی این نمونه‌ها یک قله پهن و گسترده در ناحیه طول موج ۵۵۰-۷۰۰ nm دارد و شدت آن با افزودن MOF به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در نمونه‌های آلاینده با MOF، تنها یک قله گسیل دیده می‌شود که نشان می‌دهد که قله نشر ناشی از حالت‌های وابسته به ناخالصی نبوده بلکه برآمده از تهی‌جایی‌های اکسیژن و تیتانیوم در شبکه TiO₂ است [۲۰]. چنان که در شکل ۴ الف دیده می‌شود، قله نشر طیف PL برای نانوساختارهای mp-TiO₂ که در طول موج حدود ۵۱۱ nm به اوج می‌رسد و برای mp-TiO₂ آلاینده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم به ترتیب در ۵۲۰، ۵۳۶ و ۵۲۷ nm بوده که مناسب ساخت سلول خورشیدی است.

افزایش شدت قله نشر در اثر افزودن نانوبلورهای MOF به ساختار mp-TiO₂ به افزایش بلورینگی شبکه TiO₂ آلاینده نسبت داده می‌شود. می‌توان گفت که انباشت لایه‌های نازک بلوری در دمای بالای پخت موجب توزیع همگن‌تر یون‌های کروم، مس و تیتانیوم (به دلیل سرعت بالاتر رشد و تحرک بیشتر یون‌های آلاینده) در شبکه بلوری TiO₂ شده و نواقص بلوری نیز تا حد زیادی حذف شده‌اند که نتیجه آن افزایش نشر فلئورسانس است.

به طور دقیق‌تر، قله‌های مربوط به حالت‌های اکسایتونی و ناخالصی‌های ساختاری و سطحی شبکه شدت بالایی دارند، اما با افزودن بلورهای MOF، احتمال نفوذ یون‌های فلزی به درون ساختار میزبان و جایگزینی آنها در جایی دورتر از سطح نانوبلورها افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش بسیار زیاد شدت نسبی قله آلاینده به قله‌های اکسایتونی و ناخالصی می‌شود [۲۱]. همچنین، استفاده از MOF با بهبود بلورینگی و کاهش نقص‌های ساختاری نانوبلورها همراه است. این نقص‌ها خود می‌توانند نقش مراکز بازترکیب غیرتابشی را ایفا کرده و

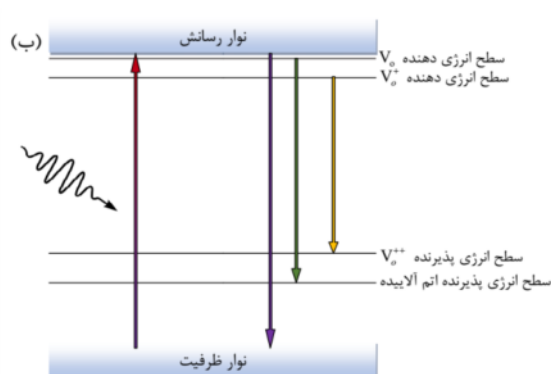
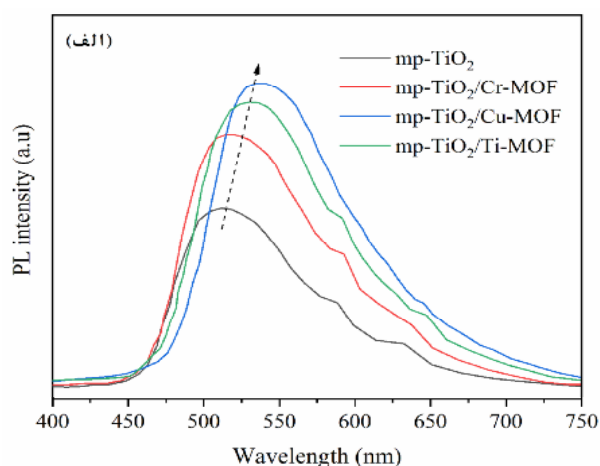
ی لایه‌ها و در نتیجه کاهش اندازه‌ی گاف انرژی آن‌ها و همچنین آثار ناشی از تهی‌جای‌های اکسیژن نسبت داد [۱۹]. تهی‌جای‌های اکسیژن اغلب سه سطح انرژی میان نوار V_o ، V_o^{++} و V_o^{+} بین گاف نواری TiO_2 ایجاد می‌کند. شکل ۴ ب طرحواره‌ای از سطوح انرژی نیم‌رسانای TiO_2 را نشان می‌دهد.

شدت نشر فلئورسانس را کاهش دهند [۲۲]. در نتیجه کاهش آن‌ها با افزایش شدت طیف نشر همراه است.

از سوی دیگر، افزودن نانوبلورهای MOF باعث جابجایی قرمز بسیار ناچیزی در مکان قله نشر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به افزایش اندازه نانوبلورها و مرزدانه‌های تشکیل‌دهنده-

جدول ۲ چکیده‌ای از پارامترهای ساختاری لایه $mp-TiO_2$ آلاینده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای کروم، مس و تیتانیوم به دست آمده از تجزیه XRD

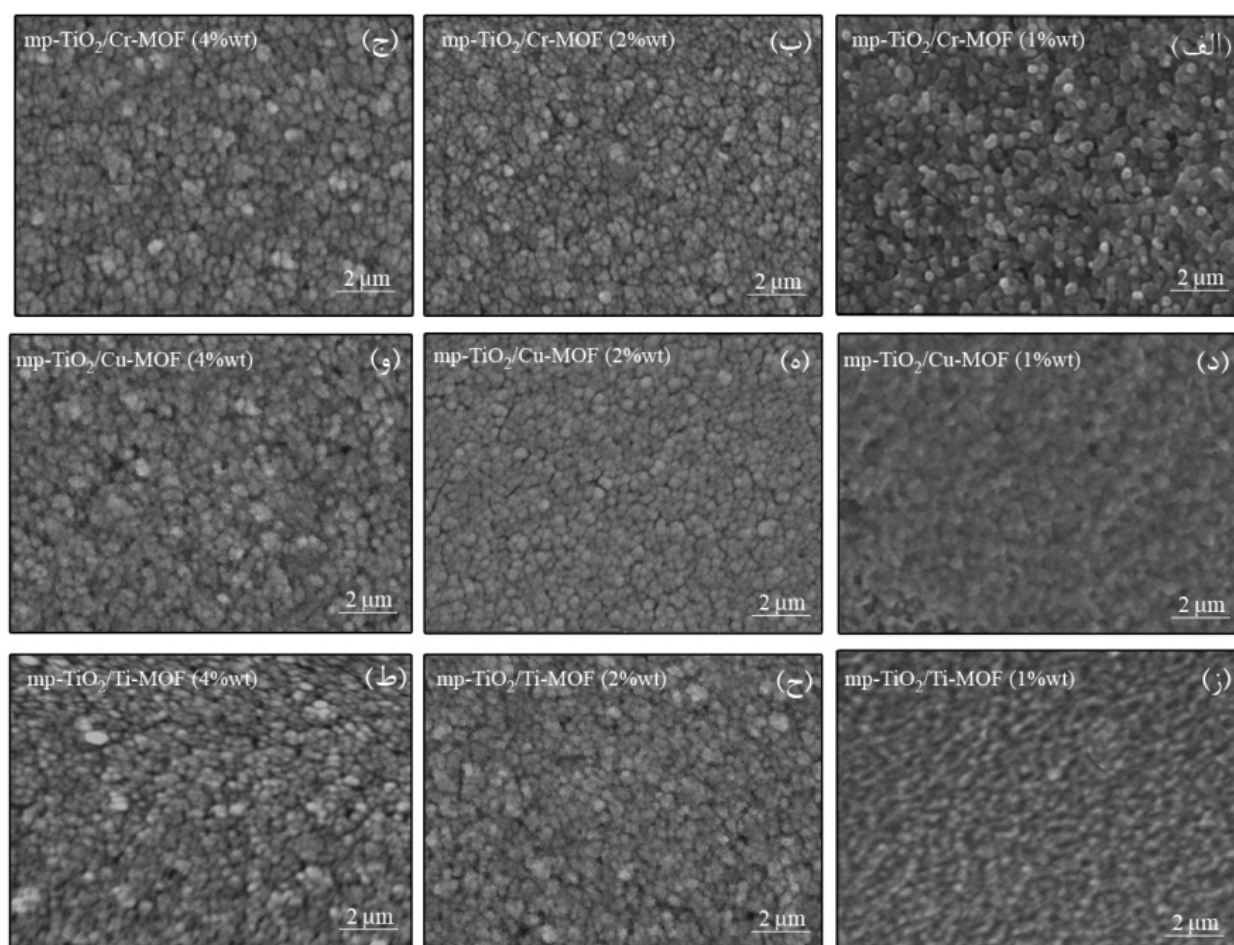
نمونه	2θ	اندازه بلورک D (nm)	میانگین اندازه بلورک D (nm)	FWHM ($\times 10^{-3} \text{ad}r$)	میانگین FWHM ($\times 10^{-3} \text{rad}$)	چگالی دررفتگی ($\times 10^{-2} \text{ lines.nm}^{-2}$)	ریز کرنش ($\times 10^{-3}$)	کرنش میانگین ($\times 10^{-3}$)
$mp-TiO_2$	۲۴٫۷۳	۴٫۷۸	۴٫۰۳	۳۰٫۹	۴۳٫۱	۶٫۱۵	۷٫۶۰	۱۰٫۰۱
	۳۸٫۳۷	۲٫۲۶		۶۷٫۹			۱۶٫۰۳	
	۴۸٫۹۵	۵٫۳۵		۲۹٫۷			۶٫۷۶	
	۵۵٫۶۸	۳٫۷۳		۴۳٫۸			۹٫۶۸	
$mp-TiO_2$ آلاینده Cr با	۲۴٫۸۹	۵٫۸۸	۵٫۰۷	۲۵٫۲	۳۱٫۸	۳٫۸۸	۶٫۱۵	۷٫۴۰
	۳۸٫۳۳	۳٫۶۲		۴۲٫۳			۹٫۹۸	
	۴۹٫۰۸	۵٫۱۴		۳۰٫۹			۷٫۰۴	
	۵۵٫۸۰	۵٫۶۵		۲۸٫۹			۶٫۴۰	
$mp-TiO_2$ آلاینده Cu با	۲۴٫۶۸	۴٫۹۸	۵٫۳۹	۲۹٫۷	۲۹٫۴	۳٫۴۴	۷٫۲۶	۶٫۸۶
	۳۷٫۹۱	۴٫۳۳		۳۵٫۳			۸٫۳۵	
	۴۹٫۰۲	۵٫۹۹		۲۶٫۵			۶٫۰۳	
	۵۵٫۵۴	۶٫۲۵		۲۶٫۲			۵٫۸۰	
$mp-TiO_2$ آلاینده Ti با	۲۴٫۷۳	۵٫۳۵	۴٫۸۸	۲۷٫۷	۳۴٫۹	۴٫۲۰	۶٫۷۶	۸٫۱۴
	۳۷٫۹۸	۲٫۷۸		۵۵٫۱			۱۳٫۰۴	
	۴۹٫۱۴	۵٫۳۳		۲۹٫۹			۶٫۷۹	
	۵۵٫۶۸	۶٫۰۵		۲۷٫۱			۵٫۹۸	



شکل ۴ (الف) طیف نشر نورتایی نانوساختارهای مزومتخلخل TiO_2 آلاینده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم؛ (ب) طرحواره سازوکار انتقال تابش الکترونی طیف PL

بررسی پارامترهای فتوولتایی سلول‌های خورشیدی مزومتخلخل پروسکایتی بر پایه mp-TiO₂ آلاینده با MOF شکل ۵ تصاویر SEM سطح لایه‌های mp-TiO₂ آلاینده با درصد‌های وزنی مختلف MOF‌های بر پایه کروم، مس و تیتانیوم را نشان می‌دهد. چنان که در شکل ۵ ب مشخص است، لایه‌های mp-TiO₂ با Cr-MOF ۲٪ با میانگین اندازه ذرات ۵۵ nm به طور یکنواخت تشکیل شده‌اند و نسبت به لایه mp-TiO₂ بدون MOF (شکل ۱) و همچنین لایه mp-TiO₂ با ۴٪ وزنی Cr-MOF (شکل ۵ ت) دارای سطحی فشرده‌تر با حفره‌های سطحی کمتر هستند. نتایج مشابهی نیز برای لایه‌های mp-TiO₂ آلاینده با Cu-MOF و Ti-MOF در شکل‌های ۵ ث و ج دیده می‌شود که افزودن ۲٪ وزنی MOF به پیش‌ماده mp-TiO₂ پیش از لایه‌نشانی بر FTO، سطحی فشرده‌تر و یکنواخت با ریختار ذرات کروی متخلخل و اندازه دانه تقریبی ۴۵-۶۵ nm ایجاد می‌کند.

V_0 به عنوان سطح انرژی اتم دهنده کمی پایین‌تر حدود (eV ۰/۰۸) از کمینه نوار رسانش TiO₂ تشکیل می‌شود. V_0^+ سطح انرژی دهنده عمیق‌تری با اختلاف انرژی کمتر (حدود eV ۰/۳) از V_0 است. از سوی دیگر، V_0^{++} یک سطح پذیرنده است که سطح انرژی آن نزدیک به سطح فرمی و کمی بالاتر از حدود (eV ۰/۹) از نوار ظرفیت TiO₂ قرار می‌گیرد. تهی‌جایی ناشی از آلاینش نیز نقایص دیگری هستند که می‌توانند سطح پذیرنده را در بالای نوار ظرفیت نیمرسانای TiO₂ نیز تغییر دهند. قله‌های بسیار ضعیف پیرامون طول‌موج ۵۹۰ nm مربوط به فرایند انتقال الکترون از سطح انرژی دهنده V_0 به سطح انرژی پذیرنده V_0^{++} بوده و قله‌های پیرامون ۶۲۰ nm ناشی از فرایند انتقال الکترونی از سطح انرژی دهنده V_0^+ به سطح انرژی پذیرنده V_0^{++} هستند [۲۳].



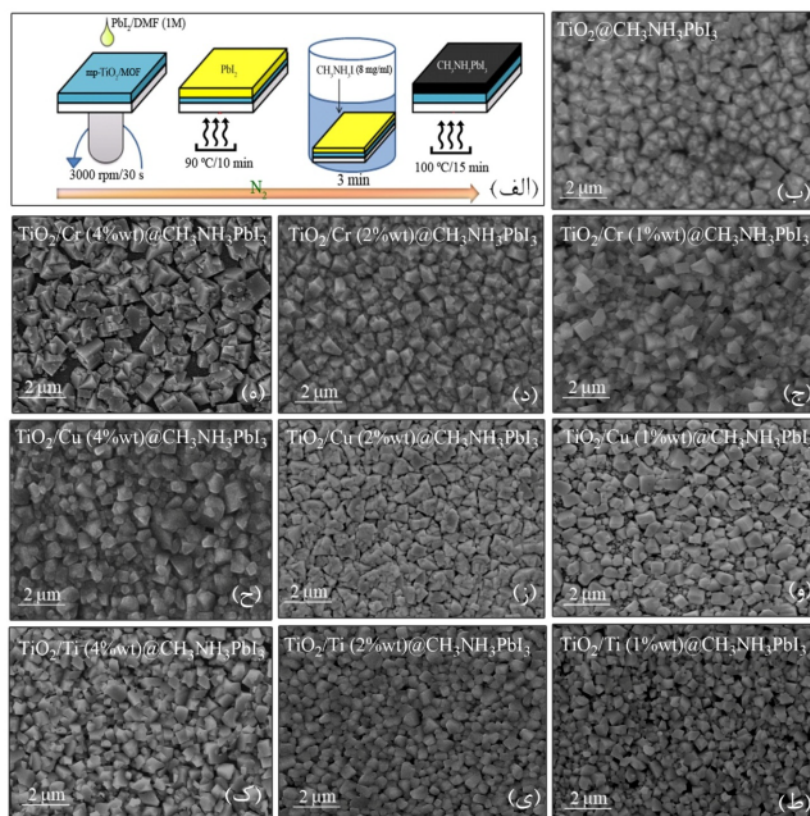
شکل ۵. تصویر SEM لایه‌های mp-TiO₂ با درصد‌های وزنی مختلف MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم در پیش‌ماده لایه‌نشانی شده بر FTO.

افزایش یافته است که این منجر به افزایش تزریق بار و بازده تبدیل توان در این سلول‌ها می‌گردد. این افزایش به ریخت‌شناسی مطلوب‌تر و بهبود پویایی انتقال بار در لایه‌های پروسکایت نسبت داده می‌شود.

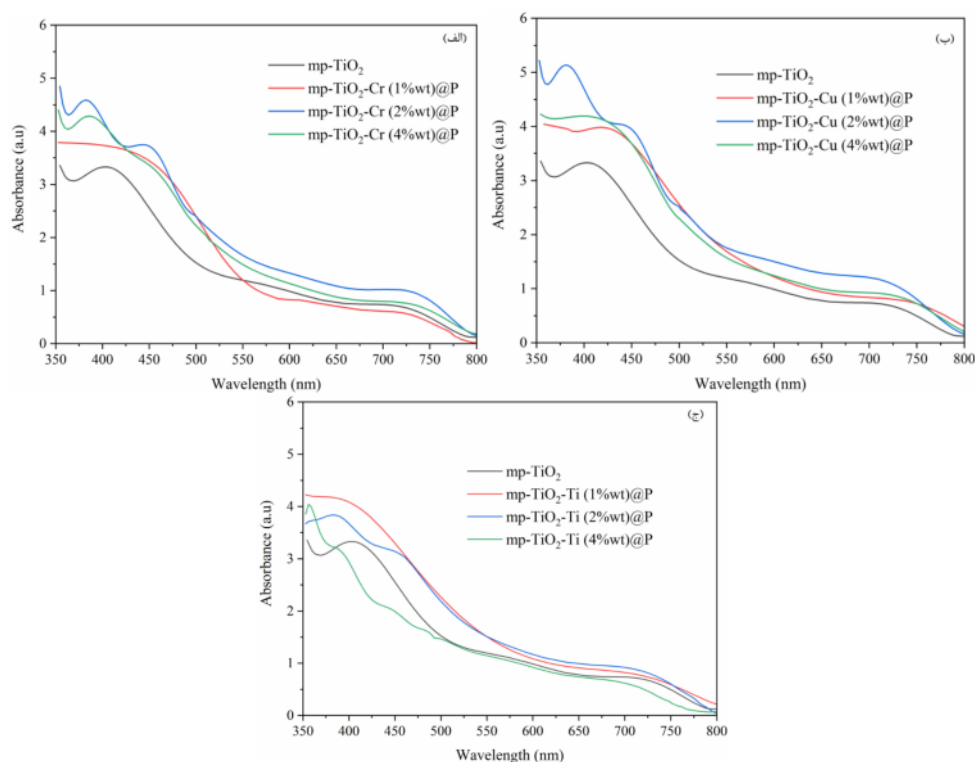
با وجود اینکه با افزودن MOF بیشتر از ۲٪ وزنی به ساختار mp-TiO_2 سطح لایه‌های پروسکایت تغییر یافته (شکل ۶) ولی طیف جذب لایه‌ها تغییر چندانی نکرده است (شکل ۷). البته این دور از انتظار نیز نیست، زیرا MOF با توجه به اندازه‌اش تمایلی به وارد شدن به درون شبکه بلوری پروسکایت ندارد. نکته مهم دیگر اینکه با افزایش مقدار آلایش MOF از ۱٪ به ۲٪، جذب همزمان بهبود می‌یابد، اما تا ۴٪ وزنی MOF، جذب شروع به کاهش می‌کند. علت جذب بهتر لایه پروسکایت در سلول اصلاح‌شده را می‌توان کاهش منافذ بین کاتیون‌های پروسکایت و در نتیجه به دام افتادن بیشتر نور در نظر گرفت [۲۴] که نتایج میکروسکوپ الکترونی (شکل ۶) به‌خوبی آن را نشان می‌دهد. این تغییر در اندازه بلورهای پروسکایت می‌تواند بر اساس نظریه محدودیت کوانتومی، باعث تغییر گاف نواری پروسکایت نیز شود.

لایه پروسکایت به روش دومرحله‌ای اسپین-غوطه‌وری بر بستر mp-TiO_2 آلاییده با MOF‌های مورد بررسی با درصد‌های مختلف و همچنین سلول مرجع مطابق طرحواره شکل ۶ الف تشکیل شد. تصاویر SEM از سطح لایه‌ها نشان می‌دهد که لایه پروسکایت تشکیل شده با بستر mp-TiO_2 آلاییده با نانوبلورهای MOF نسبت به لایه پروسکایت با بستر mp-TiO_2 به‌تنهایی، یکنواخت‌تر، متراکم‌تر، با مرزدانه‌های کمتر و اندازه به نسبت درشت‌تر است. علت آن را می‌توان به بهبود سطح mp-TiO_2 با MOF نسبت داد. چنان که دیده می‌شود، بلورهای پروسکایت تشکیل شده بر سطح mp-TiO_2 آلاییده با ۴٪ وزنی MOF، به نسبت درشت‌تر بوده ولی دارای منافذ بیشتر و با نظم کمتر هستند که این می‌تواند بر عملکرد سلول خورشیدی اثر منفی داشته باشد. از این رو، پارامترهای نوری و فتوولتایی سلول‌های ساخته شده با این لایه‌های پروسکایت بدون لایه انتقال‌دهنده حفره بررسی شد.

طیف جذب لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر بستر $\text{mp-TiO}_2/\text{MOF}$ در گستره طول موج‌های مرئی در شکل ۷ نشان می‌دهد که جذب برای نمونه‌هایی که پروسکایت آن روی بستر $\text{mp-TiO}_2/\text{MOF}$ آلاییده با ۲٪ وزنی MOF تشکیل شده



شکل ۶ الف) طرحواره تشکیل لایه پروسکایت به روش دو مرحله‌ای اسپین-غوطه‌وری، (ب-د) تصاویر SEM سطح پروسکایت تشکیل شده بر لایه‌های mp-TiO_2 آلاییده با درصد‌های وزنی مختلف MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم.



شکل ۷ طیف جذب در گستره طول موج نور مرئی-فرابنفش لایه‌های پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ تشکیل شده بر لایه mp-TiO₂ آلائیده با درصدهای وزنی مختلف MOF بر پایه (الف) کروم، (ب) مس و (پ) تیتانیوم

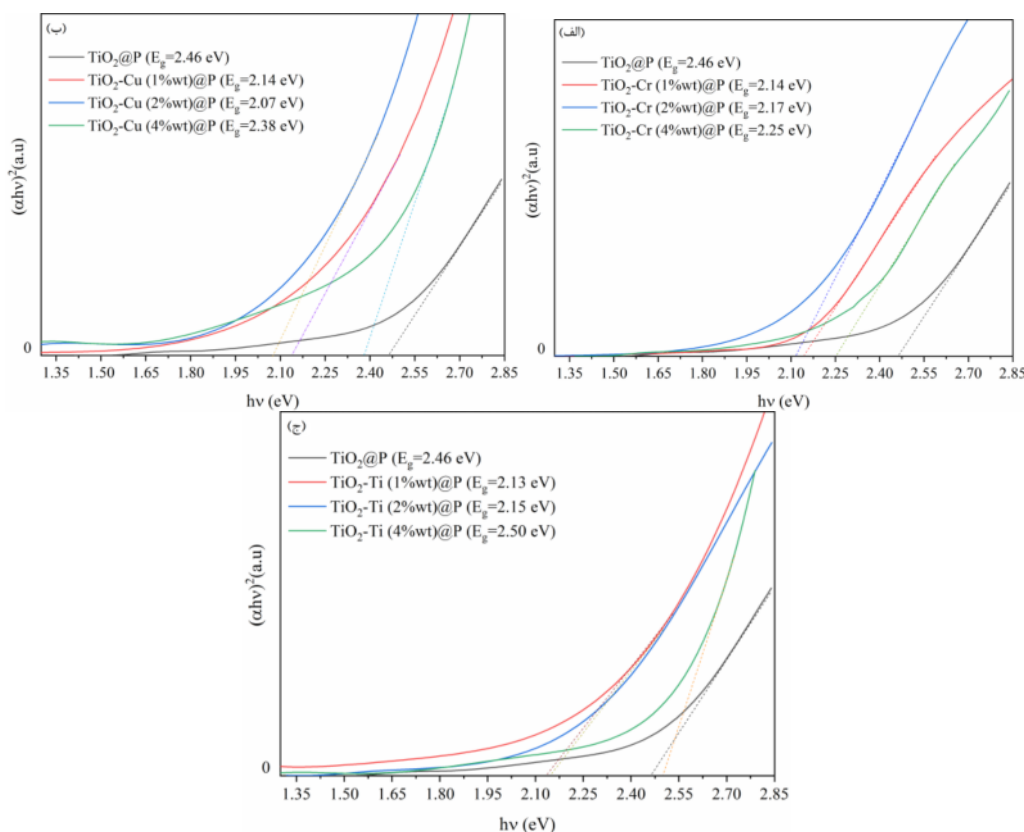
انتقال‌دهنده الکترون TiO₂ و جلوگیری از بازترکیب بار است [۲۵]. چنان که دیده می‌شود، سلول با آرایش ۴٪ MOF در ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون mp-TiO₂ دارای کمترین تزریق بار و به احتمال بسیار بیشترین بازترکیب بوده که ناشی از حضور حفره‌ها و مرزدهانه‌هاست. این نتایج نشان می‌دهد که آرایش بستر تشکیل پروسکایت می‌تواند باعث کاهش واکنش‌های بازترکیبی و تسهیل انتقال الکترون به‌طور مؤثر شود. بر این اساس، سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه mp-TiO₂ آلائیده با MOF می‌تواند عملکرد بهتری از خود نشان دهد. برای مقایسه عملکرد، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با درصدهای مختلف آرایش MOF در لایه mp-TiO₂ آنها مشخصه چگالی جریان-ولتاژ (J-V) آنها اندازه‌گیری شد (شکل ۹ ب). پارامترهای فتوولتایی به دست آمده از شکل ۹-ب شامل چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده توان (PCE) در جدول ۳ آورده شده‌اند. از آنجا که همواره بازدهی در حالت روبش معکوس بیش از روبش مستقیم است، مقادیر بازده به دست آمده مربوط به روبش معکوس است. به نظر می‌رسد که ساختار چارچوب‌های آلی-فلزی با مقادیر کمتر از ۲٪ وزنی به عنوان

مقادیر گاف نواری مستقیم لایه‌های پروسکایت تشکیل‌شده بر بستر mp-TiO₂/MOF با استفاده از نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ و برونیایی بخش خطی آن تا محور افقی ($\alpha h\nu=0$)، به دست آمد (شکل ۸). چنان که دیده می‌شود، گاف نواری مستقیم پروسکایت تشکیل شده بر بستر mp-TiO₂ از مقدار ۲/۴۶ eV به مقادیر کمتر برای بسترهای mp-TiO₂ آلائیده با MOF تغییر کرده است. کمترین مقدار گاف نواری (۲/۰۷ eV) برای ۲٪ وزنی Cu-MOF در ساختار mp-TiO₂ به دست آمد (شکل ۸ ب). این تغییر نشان می‌دهد که گاف نواری نمونه پروسکایتی را می‌توان با تغییر غلظت MOF در ساختار زیرلایه مهندسی نمود که از نظر کاربرد در سلول‌های خورشیدی بسیار مهم است.

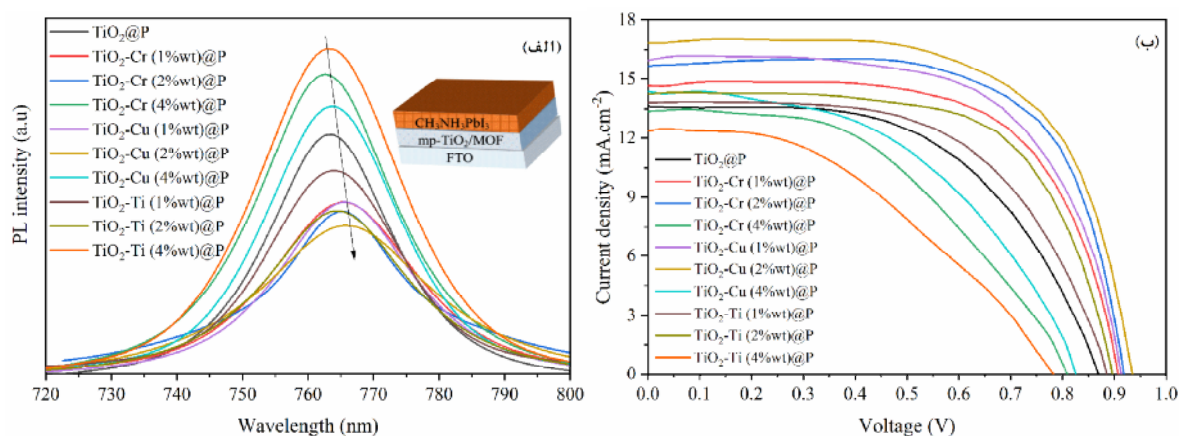
سازوکار پویایی انتقال بار در سلول خورشیدی براساس طیف PL لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر بستر آلائیده با درصدهای وزنی مختلف MOF بررسی شد. چنان که در شکل ۹ الف مشخص است، فرونشانی قله PL برای لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر بستر mp-TiO₂ آلائیده با ۱ و ۲ درصد وزنی MOF نسبت به بقیه و حتی پروسکایت پایه بیشتر بوده که نشان‌دهنده تزریق مؤثرتر الکترون به لایه‌ی

است. هرچند این افزایش به نسبت کمتری برای MOF‌های بر پایه کروم و تیتانیوم نیز دیده می‌شود، ولی افزودن ۴٪ وزنی از MOF‌ها در ساختار mp-TiO₂ منجر به کاهش عملکرد سلول خورشیدی می‌شود که با نتایج طیف‌سنجی PL و تصاویر SEM همخوانی دارد.

آلاینده در ترکیب mp-TiO₂ موجب افزایش مطلوب بازدهی می‌شود، به طوری که بیشترین درصد جهش در جریان اتصال کوتاه (۲۱ درصد) و همچنین افزایش بیش از ۲۷٪ در بازده تبدیل انرژی در این سلول‌ها نسبت به سلول مرجع (mp-TiO₂) بدون آلاینده برای افزودن ۲٪ وزنی Cu-MOF دیده شده



شکل ۸ نمودار $(\alpha hv)^2$ نسبت به $h\nu$ برای لایه‌های پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ تشکیل شده بر لایه mp-TiO₂ آلاییده با درصدهای وزنی مختلف MOF بر پایه (الف) کروم، (ب) مس، (پ) تیتانیوم.



شکل ۹ (الف) طیف PL، (ب) مشخصه چگالی جریان-ولتاژ (J-V) سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه mp-TiO₂ آلاییده با درصدهای مختلف MOF بر پایه یون‌های فلزی مختلف.

جدول ۳ ویژگی‌های فتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با لایه mp-TiO₂ آلائیده با درصد‌های مختلف MOF بر پایه یون‌های فلزی مختلف.

ساختار لایه انتقال دهنده الکترون	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
mp-TiO ₂	۱۳٫۶	۰٫۸۷	۰٫۵۵	۶٫۵۱
mp-TiO ₂ -Cr (1%wt)	۱۴٫۶	۰٫۹۱	۰٫۶۲	۸٫۲۳
mp-TiO ₂ -Cr (2%wt)	۱۵٫۵	۰٫۹۱	۰٫۶۵	۹٫۱۶
mp-TiO ₂ -Cr (4%wt)	۱۳٫۴	۰٫۸۱	۰٫۴۷	۵٫۱۰
mp-TiO ₂ -Cu (1%wt)	۱۵٫۷	۰٫۹۱	۰٫۶۱	۸٫۷۲
mp-TiO ₂ -Cu (2%wt)	۱۶٫۴	۰٫۹۳	۰٫۶۲	۹٫۲۵
mp-TiO ₂ -Cu (4%wt)	۱۴٫۳	۰٫۸۳	۰٫۴۸	۵٫۷۰
mp-TiO ₂ -Ti (1%wt)	۱۳٫۷	۰٫۸۹	۰٫۵۸	۷٫۰۷
mp-TiO ₂ -Ti (2%wt)	۱۴٫۱	۰٫۹۰	۰٫۶۰	۷٫۶۱
mp-TiO ₂ -Ti (4%wt)	۱۲٫۴	۰٫۷۸	۰٫۴۳	۴٫۱۵

برداشت

در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، تخلیه مؤثر الکترون‌ها و کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره در فصل مشترک لایه انتقال دهنده الکترون/پروسکایت برای دستیابی به عملکرد بالاتر ضروری است. در بیشتر سلول‌های خورشیدی پروسکایت، استفاده از TiO₂ در لایه‌های انتقال الکترون به دلیل ویژگی‌های الکترونی عالی آن، مطلوب است. در این بررسی، اثر حضور بلورهای MOF (بر پایه فلزهای مختلفی چون کروم، مس و تیتانیوم) به عنوان آلاینده در ساختار متخلخل TiO₂ بررسی شد. در اثر بازپخت ترکیب نانوساختار TiO₂ با چارچوب آلی-فلزی در محیط هوا، بخش آلی MOF حذف شده و ساختار متخلخل MOF/mp-TiO₂ به دست آمد. نتایج بررسی ویژگی‌های نوری و ساختاری لایه متخلخل تهیه شده نشان داد که آرایش MOF، جذب نوری لایه متخلخل mp-TiO₂ در ناحیه طول موج Uv-Vis را افزایش داده و گاف نواری آن را حدود ۲٫۷۸ eV تغییر داده است. نتایج همچنین نشان داد که استفاده از MOF در ساختار لایه انتقال دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایت بر پایه TiO₂ می‌تواند باعث افزایش تولید زوج الکترون-حفره، جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره، بهبود کیفیت لایه‌ها و در نتیجه منجر به افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که چارچوب‌های آلی-فلزی با پتانسیل بالایی یک رهیافت ساده و امیدبخش را برای طراحی مؤثرتر وسیله‌های فتوولتایی با عملکرد بهبود یافته پیشنهاد می‌دهند. به منظور بررسی دقیق‌تر، از این MOF‌ها در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شد.

با تغییر مقدار MOF به عنوان آلاینده در ساختار mp-TiO₂، گاف نواری نوری و ساختار بلوری لایه‌های پروسکایت به تدریج تغییر کرد. بالاترین بازده مربوط به آرایش mp-TiO₂ با ۲٪ وزنی Cu-MOF بود که بازدهی سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل برپایه TiO₂ را ۲٫۷٪ افزایش داد. همچنین دیده شد که افزودن MOF‌های بر پایه فلزهای کروم و تیتانیوم در بهبود عملکرد این نوع سلول‌ها مؤثر بوده است. بنابراین، مهندسی افزودنی MOF‌ها در لایه‌های انتقال دهنده بار می‌تواند به عنوان روشی مؤثر در بهبود عملکرد، میزان بلورینگی، ویژگی‌های نوری و انتقال بار در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بیشتر بررسی شود تا به وسیله‌های فتوولتایی بهینه با قابلیت بسیار بالاتری دست یافت.

مراجع

- [1]Hu W., Yang S., Yang S., "Surface Modification of TiO₂ for Perovskite Solar Cells", Trends in Chemistry 2.2 (2020) 148-162.
- [2]Kim M., Choi I-w., Choi S J., Song J W., Mo S-I., An J-H., Jo Y., Ahn S., Ahn S K., Kim G-H., "Enhanced Electrical Properties of Li-Salts Doped Mesoporous TiO₂ in Perovskite Solar Cells", Joule 5.3 (2021) 659-672.
- [3]Mahmoudi T., Wang Y., Hahn Y-B., "Graphene and Its Derivatives for Solar Cells Application", Nano Energy 47 (2018) 51-65.
- [4]Borhani Zarandi M., Nateghi M., "The Effect of Phase of Alumina on Crystallinity of Perovskite Layer in Perovskite Solar Cells", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26.3 (2018) 789-796.

- [13] Lin C-J., Yang W-T., "Ordered Mesoporous Cu-Doped TiO_2 Spheres as Active Visible-Light-Driven Photocatalysts for Degradation of Paracetamol", Chemical Engineering Journal 237 (2014) 131-137.
- [14] Asemi M., Maleki S., Ghanaatshoar M., "Cr-Doped TiO_2 -Based Dye-Sensitized Solar Cells with Cr-Doped TiO_2 Blocking Layer", Journal of Sol-Gel Science and Technology 81.3 (2017) 645-651.
- [15] Mahmoodi N M., Abdi J., "Nanoporous Metal-Organic Framework (MOF-199): Synthesis, Characterization and Photocatalytic Degradation of Basic Blue 4I", Microchemical Journal 144 (2019) 436-442.
- [16] Bhandarkar S A., Kompa A., Murari M., Kekuda D., Mohan R K., "Investigation of Structural and Optical Properties of Spin Coated TiO_2 : Mn Thin Films", Optical Materials 118 (2021) 111254.
- [17] Gou H-P., Zhang G-H., Chou K-C., "Phase Evolution and Reaction Mechanism During Reduction-Nitridation Process of Titanium Dioxide with Ammonia", Journal of materials science 52.3 (2017) 1255-1264.
- [18] Turkten N., Cinar Z., Tomruk A., Bekbolet M., "Copper-Doped TiO_2 Photocatalysts: Application to Drinking Water by Humic Matter Degradation", Environmental Science and Pollution Research 26.36 (2019) 36096-36106.
- [19] Mandal S., Mukherjee S., De C K., Roy D., Ghosh S., Mandal P K., "Extent of Shallow/Deep Trap States Beyond the Conduction Band Minimum in Defect-Tolerant CsPbBr_3 Perovskite Quantum Dot: Control over the Degree of Charge Carrier Recombination", The journal of physical chemistry letters 11.5 (2020) 1702-1707.
- [20] Choudhury B., Choudhury A., "Structural, Optical and Ferromagnetic Properties of Cr Doped TiO_2 Nanoparticles", Materials Science and Engineering: B 178.11 (2013) 794-800.
- [21] Gholizadeh A., Tajabor N., "Influence of N_2 - and Ar-Ambient Annealing on the Physical Properties of SnO_2 : Co Transparent Conducting Films", Materials science in semiconductor processing 13.3 (2010) 162-166.
- [5] Dehghan N., Behjat A., Zare H., Mohseni H., Dehghanipour M., "Modification of Electron-Transport Layers with Mixed RGO/C_{60} Additive to Boost the Performance and Stability of Perovskite Solar Cells: A Comparative Study", Optical Materials 119 (2021) 111313.
- [6] Nguyen T M H., Bark C W., "Synthesis of Cobalt-Doped TiO_2 Based on Metal-Organic Frameworks as an Effective Electron Transport Material in Perovskite Solar Cells", ACS Omega 5.5 (2020) 2280-2286.
- [7] Wang J., Qin M., Tao H., Ke W., Chen Z., Wan J., Qin P., Xiong L., Lei H., Yu H., "Performance Enhancement of Perovskite Solar Cells with Mg-Doped TiO_2 Compact Film as the Hole-Blocking Layer", Applied Physics Letters 106.12 (2015) 121104.
- [8] Liu D., Li S., Zhang P., Wang Y., Zhang R., Sarvari H., Wang F., Wu J., Wang Z., Chen Z D., "Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Li-Doped Compact TiO_2 Layer", Nano energy 31 (2017) 462-468.
- [9] Wang J., Zhang J., Yang Y., Gai S., Dong Y., Qiu L., Xia D., Fan X., Wang W., Hu B. "New Insight into the Lewis Basic Sites in Metal-Organic Framework-Doped Hole Transport Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells", ACS applied materials & interfaces 13.4 (2021) 5235-5244.
- [10] Rong B., Wei Y., Chen X., Ding Y., Chen Y., Liu H., Huang Y., Fan L., Wu J., "Electron Transport Improvement of Perovskite Solar Cells Via Intercalation of Na Doped TiO_2 from Metal-Organic Framework MIL-125 (Ti)", Applied Surface Science 574 (2022) 151735.
- [11] Bioki H A., Moshaii A., Zarandi M B., "Performance Improvement of Ambient-Condition Fabricated Perovskite Solar Cells Using an Interfacial HKUST-1 MOF on Electron Transfer Layer", Surfaces and Interfaces (2021) 101579.
- [12] Chen X., Peng X., Jiang L., Yuan X., Fei J., Zhang W., "Photocatalytic Removal of Antibiotics by Mof-Derived Ti^{3+} -and Oxygen Vacancy-Doped Anatase/Rutile TiO_2 Distributed in a Carbon Matrix", Chemical Engineering Journal 427 (2022) 130945.

- [24] Alidaei M. "Increasing of Solar Cell Stability Using Br-Doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Absorber Layers", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27.1 (2019) 231-244.
- [25] Arzefooni A., "Investigation of Structural and Optical Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Layers Synthesized by One-Step Thermal Evaporation Technique", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 28.4 (2020) 1037-1050.
- [22] Anitha B., Khadar M A., "Anatase-Rutile Phase Transformation and Photocatalysis in Peroxide Gel Route Prepared TiO_2 Nanocrystals: Role of Defect States", Solid State Sciences 108 (2020) 106392.
- [23] Bharti B., Kumar S., Lee H-N., Kumar R., "Formation of Oxygen Vacancies and Ti^{3+} State in TiO_2 Thin Film and Enhanced Optical Properties by Air Plasma Treatment", Scientific reports 6.1 (2016) 1-12.