

CZU: 621.315.592: [538.9:535.3]

**CELULE SOLARE DE PEROVSKITE CU ÎNALTĂ PUTERE DE CONVERSIE****Mihail POPA, Ion TIGINYANU\****Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți**\*Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Chițu”*

În lucrare sunt prezentate rezultatele experimentale obținute la aplicarea PEDOT-PSS în calitate de strat de transport de goluri și a PC<sub>61</sub>BM ca strat de transport de electroni în celule solare de perovskite cu arhitectură plană inversată. Aceste dispozitive au atins o eficiență maximă a puterii de conversie (PCE) de aproximativ 19,27%. Celulele solare în care s-a preparat heterojuncțiunea voluminoasă din perovskit (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) dopat cu PC<sub>61</sub>BM au înregistrat un randament maxim de aproximativ 23,59%.

**Cuvinte-cheie:** *celulă solară, PEDOT-PSS, PC<sub>61</sub>BM, densitate de curent, tensiune.*

**PEROVSKI SOLAR CELLS WITH HIGH POWER CONVERSION EFFICIENCY**

The experimental results obtained by applying PEDOT-PSS as a hole transport layer and PC<sub>61</sub>BM as a electron transport layer in perovskite solar cells with inverted planar architecture are presented in the work. These devices have reached a maximum power conversion efficiency (PCE) of about 19.27%. Solar cells in which bulk heterojunction was prepared from perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) doped with PC<sub>61</sub>BM have registered a maximum PCE of approximately 23.59%.

**Keywords:** *perovskite, PEDOT-PSS, PC<sub>61</sub>BM, current density, tension.*

**Introducere**

Deficitul contemporan de energie electrică și criza ecologică globală (efectul de seră, poluarea mediului etc.) sunt cele mai importante probleme ale științei și tehnologiei. Necesitatea de a dezvolta sursele alternative de energie este una dintre cele mai importante sarcini științifice. Aceste convertoare trebuie să aibă o eficiență și stabilitate ridicată, costuri reduse, ecologice etc. [1].

În ultimii ani au fost descoperite perovskitele hibride, care sunt absorbante solide promițătoare pentru aplicații în diferite structuri de celule solare. Perovskitul cu halogenură de plumb cu metilamoniu prezintă multe proprietăți dorite, cum ar fi banda interzisă îngustă, lungimi de difuzie lungi, durate mari de viață excitonică și modul de detectare a luminii vizibile cu fotoni mari [2,3].

Însă, mecanismul major de control al cristalizării și morfologiei materialelor perovskite nu este foarte clar. Cercetătorii se străduiesc să identifice posibilitățile de îmbunătățire a eficienței prin optimizarea duratei de viață a sarcinii transportate, a lungimii de mobilitate și de difuzie [4]. O creștere a dimensiunilor cristalitelor este de așteptat să fie favorabilă pentru îmbunătățirea parametrilor electronici ai materialului [5].

În ultimii ani materialele perovskite hibride organice/ anorganice de tipul ABX<sub>3</sub> (A = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> sau HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, B = Pb sau Sn, X = I, Br sau Cl) au fost de mare interes datorită aplicațiilor lor promițătoare în celulele solare ca element de recoltare ușoară a luminii și ca element de absorbție a luminii cu spectru larg de absorbție și lungime mare a difuziei excitonice. Celulele solare perovskite pot reduce costurile de producție și pot obține o eficiență de conversie a puterii semnificativ mai mare comparativ cu celulele standard de siliciu și cu alte celule cu straturi subțiri [6-15].

Scopul acestei lucrări este de a prezenta rezultatele obținute la prepararea și investigarea proprietăților electrice ale celulelor solare cu perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>).

**Detalii experimentale**

Electrozii inferiori ai celulelor solare au fost preparați din oxid de indiu-staniu (ITO) depus prin gravarea pe sticla Corning 7059, care au fost curățați cu ultrasunete în detergent, apă deionizată, acetonă, metanol și izopropanol. Stratul de ITO a îndeplinit funcția de electrod de colectare a golurilor (catod).

În calitate de strat de transport al golului (hole transport layer) a fost preparat un strat de PEDOT-PSS (poli (3,4-etilendioxitiofen) poli (stiren sulfonat)) direct pe electrozii de ITO și sticlă. Acesta a fost depus din 60 μl de soluție prin metoda de acoperire prin centrifugare (spin coating) la o viteză de rotație de 3000 rpm timp de 60 de secunde, urmată de un tratament termic în aer timp de 10 minute la 150°C. Timpul de tratament a fost măsurat cu ajutorul timerului de la telefon.

Pentru prepararea stratului de heterojuncțiune în vrac (bulk heterojunction) s-a utilizat soluția de iodură de plumb de metilamoniu ( $\text{MAPbI}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ). Stratul de perovskit este depus din 80  $\mu\text{l}$  de soluție prin metoda de acoperire prin centrifugare în două etape: după prima depunere timp de 23 de secunde stratul este rotit la o viteză de 1000 rpm, urmată de o a doua depunere timp de 30 de secunde la o viteză de 4000 rpm. În timpul secundeii a 13-a a celei de-a doua depuneri se picură 150  $\mu\text{l}$  de toluen. Pentru creșterea grosimii stratului de perovskite se repetă mai multe etape de depunere.

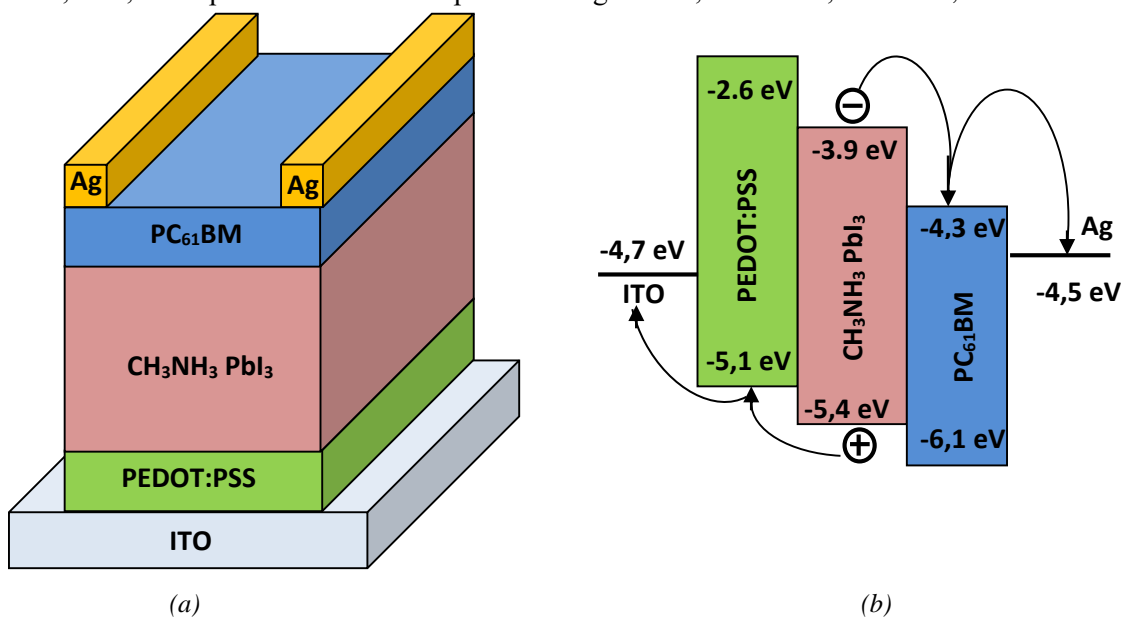
În calitate de strat de transport al electronului (electron transport layer) s-a utilizat un derivat de fullerene de tip  $\text{PC}_{61}\text{BM} = \text{PCBM}$  ([6,6] – phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methylester). Acesta a fost depus din soluție prin metoda de acoperire prin centrifugare (spun coating) în camera cu argon la o viteză de rotație de 1000 rpm timp de 40 s. Avantajul utilizării PCBM ca strat de transport al electronilor este că stratul poate fi depus din soluție, grosimea poate fi reglată și proprietățile de transport ale electronilor sunt intrinseci filmelor depuse și nu necesită tratament termic suplimentar. Din punct de vedere energetic, direcția golurilor și a electronilor este mai favorabilă în această configurație, electronii se îndreaptă spre un metal cu lucru de extracție scăzut, iar golurile se deplasează spre un material cu lucru de extracție ridicat. Electrozii de Ag sunt depuși prin evaporare termică în volum cvasiînchis.

Dependențele experimentale densitate de curent – tensiune ale celulelor solare au fost măsurate într-o cutie umplută cu  $\text{N}_2$ , folosind o lumină simulată a soarelui de tip AM1.5G, care a fost calibrată la 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  folosind o fotodiodă de tip Si trasabil NREL (PV Measurements Inc.) și un dispozitiv de măsurare de tip Keithley 2400, controlată cu un PC. Parametrii fotovoltaici ai celulelor solare multijuncțiune au fost investigați la 300 K. Morfologia de suprafață a celulelor solare a fost studiată prin microscopia electronică de baleaj (SEM), utilizând un dispozitiv de tip HITACHI S-3000N.

### Rezultate și discuții

Procesul de conversie a energiei solare în energie electrică la nivelul celulei solare are loc în mai multe etape. La iluminarea celulei solare, fotonii, a cărori energie este mai mare decât lărgimea benzii interzise, produc excitoni, care apoi sunt separați de stratul de perovskite în electroni și goluri, după care are loc difuzia excitonului spre regiunile în care se produce disocierea sau separarea de sarcină și transportul sarcinilor rezultante pe electrozi.

De obicei, celula solară are o structură de tip sandwich, în care stratul de perovskite este localizat între stratul de transport de electroni și stratul de transport de goluri. În Figura 1a este prezentată structura cascadă a unei celule solare, cu arhitectură plană inversată, în care  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  îndeplinește rolul de strat transportator de electroni, stratul PEDOT:PSS joacă rolul de strat transportator de goluri și perovskitul  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  – rolul heterojuncțiunii în vrac. În Figura 1b este prezentată diagrama energetică a celulei ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / $\text{PC}_{61}\text{BM}$ /Ag. Se remarcă faptul că în această structură golul trece pe ruta energetică  $-5,4 \text{ eV} \rightarrow -5,1 \text{ eV} \rightarrow -4,7 \text{ eV}$ , în timp ce electronul trece pe ruta energetică  $-3,9 \text{ eV} \rightarrow -3,2 \text{ eV} \rightarrow -4,5 \text{ eV}$ .



**Fig.1.** (a) Structura sandwich a celulei solare cu arhitectura planara inversata.  
(b) Diagrama energetică a celulei solare cu arhitectură planară inversată.

În Figura 2 este prezentată o imagine - tăietură SEM în secțiune transversală a celulei solare hibride plane de perovskite cu arhitectură plană inversată. Din imagine se poate observa că stratul de Ag are o grosime de aproximativ 64 nm, stratul de PCBM – de circa 96 nm, cel de perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  – de aproximativ 608 nm, stratul de PEDOT-PSS – de circa 32 nm, iar stratul de ITO – de 128 nm.

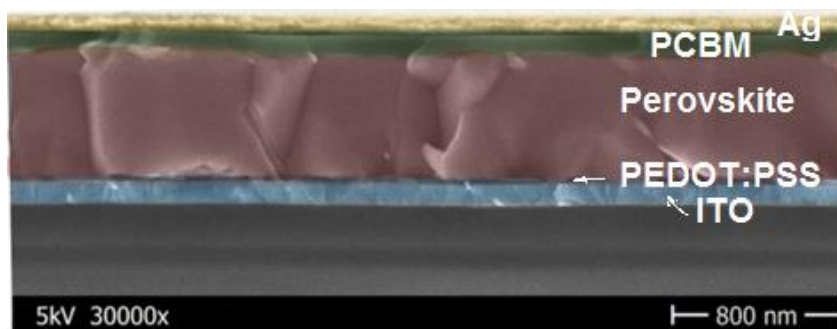


Fig.2. Imagine - tăietură SEM în secțiune transversală a celulei solare.

Caracteristica principală a oricărei celule solare este dependența experimentală curent-tensiune. Curentul de ieșire al celulei fotovoltaice este dat de relația [15],

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{kT}\right) - 1 \right] - I_L, \quad (1)$$

unde  $I_s$  reprezintă curentul de saturație a diodei, iar  $R_s$  este rezistența serie a celulei respective. Factorul de umplere care măsoară calitatea celulelor solare este determinat de relația [15]

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}, \quad (2)$$

unde  $I_m$  și  $V_m$  reprezintă curentul și tensiunea corespunzătoare punctului de putere maximă  $P_m$ , iar  $I_{sc}$  și  $V_{oc}$  – curentul de scurtcircuit și tensiunea de circuit deschis. Un parametru important este eficiența puterii de conversie ( $PCE$ ) a celulei solare, care este definită ca raportul dintre puterea de ieșire (electricitate) și puterea de intrare (lumina) și poate fi calculată prin intermediul ecuației [15]:

$$PCE = \eta = \frac{P_{ieșire}}{P_{intrare}} = FF \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{intrare}}. \quad (3)$$

În mod obișnuit, structura plană „inversată” are un  $V_{oc}$  și un  $FF$  înalt, care indică faptul că această structură are contacte electrice favorabile și că în cadrul acestei structuri sarcinile sunt colectate eficient pe electrozi.

În Figura 3 sunt prezentate cele mai reprezentative curbe ale celulelor solare cu structura de tip ITO/PEDOT-PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC<sub>61</sub>BM/Ag, iar în Tabelul 1 – parametrii fotovoltaici ai celulelor solare respective. Dependențele  $J-U$  au fost analizate în funcție de grosimea stratului de perovskit depus pe PEDOT-PSS. Pentru celula solară cu grosimea stratului de aproximativ  $d = 550$  nm s-a obținut curba funcțională PVa1 cu următoarele caracteristici: tensiunea de circuit deschis ( $U_{oc}$ ) de aproximativ 0,94V, curentul de scurtcircuit ( $J_{sc}$ ) de aproximativ -38,89 mA/cm<sup>2</sup> și factorul de umplere ( $FF$ ) de 49,44%, corespunzând unei eficiențe de conversie a energiei ( $PCE$ ) de 18,01%. Pentru stratul de grosime aproximativă  $d = 608$  nm (dispozitiv PVa2) histerezisul curbei a crescut până la valoarea curentului de scurtcircuit de aproximativ -42,63 mA/cm<sup>2</sup>, iar tensiunea de circuit deschis a scăzut la 0,88 V. Dacă grosimea stratului crește până la  $d = 685$  nm (dispozitiv PVa3), histerezisul caracteristicilor  $J-U$  obține forma aproximativă a curbei inițiale (dispozitivul PVa1).

Tabelul 1

Parametrii fotovoltaici ai celulelor solare de tip ITO/PEDOT-PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC<sub>61</sub>BM/Ag

Celule solare	$d_{\text{perovskite}}$ , nm	$U_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
PVa1	550	0,937	- 38,894	49,441	18,012
PVa2	608	0,876	- 42,633	51,564	19,268
PVa3	685	0,916	- 45,803	45,665	19,171

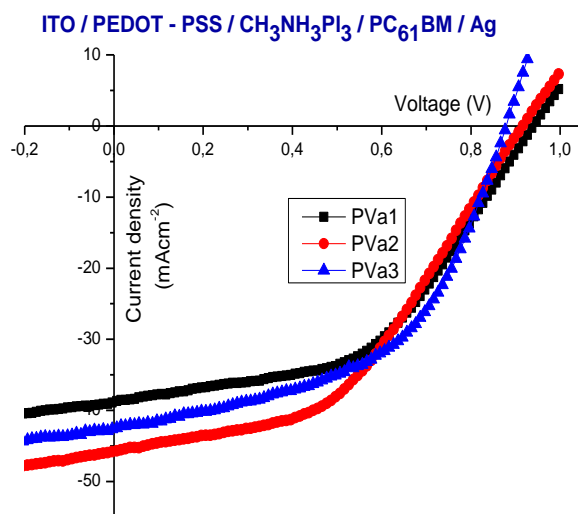


Fig.3. Curbele densitate de curent – tensiune pentru celulele solare.

Modificarea stratului de heterojuncțiune în vrac, în scopul creșterii eficienței puterii de conversie a celulelor solare, a fost obținută prin doparea soluției de perovskit cu soluția de PC<sub>61</sub>BM. Concentrația fullerenui în soluție a fost cuprinsă între 1,5 și 2,0 mg/ml. În Figura 4 sunt prezentate dependențele densitate de curent - tensiune ale celulelor solare cu structura ITO/ PEDOT-PSS/ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: PC<sub>61</sub>BM / PC<sub>61</sub>BM / Ag, iar în Tabelul 2 – parametrii fotovoltaici ai celulelor solare respective. Pentru dispozitivele cu concentrația  $n = 1,5$  mg/ml s-a obținut curba experimentală PVb1 cu următoarele caracteristici: tensiunea circuitului deschis ( $V_{oc}$ ) de aproximativ 0,98 V, un curent de scurtcircuit ( $J_{sc}$ ) de aproximativ 35,76 mA/cm<sup>2</sup> și factorul de umplere ( $FF$ ) de 66,83%, corespunzând unei eficiențe de conversie a energiei ( $PCE$ ) de 23,59%. Prin creșterea concentrației de PC<sub>61</sub>BM la  $n = 2,0$  mg/ml se observă că histererezisul curbelor crește continuu atingând un curent de scurtcircuit de circa 38,48 mA/cm<sup>2</sup> și o tensiune de circuit deschis de circa 0,96 V, corespunzând unei valori a  $PCE$  maxim de 22,44%.

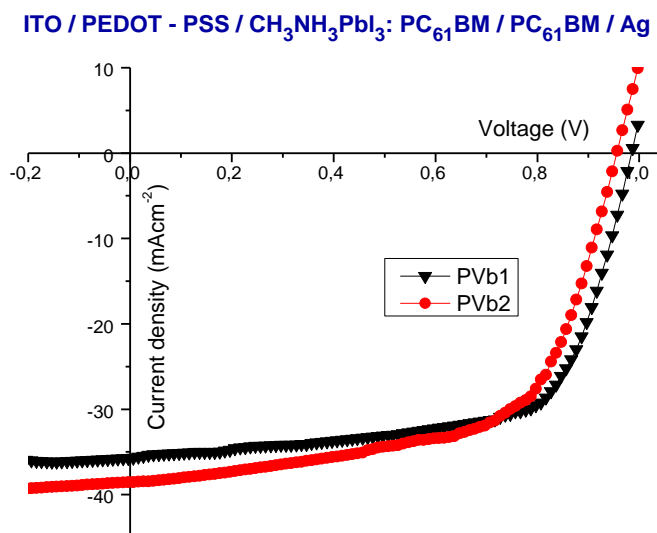
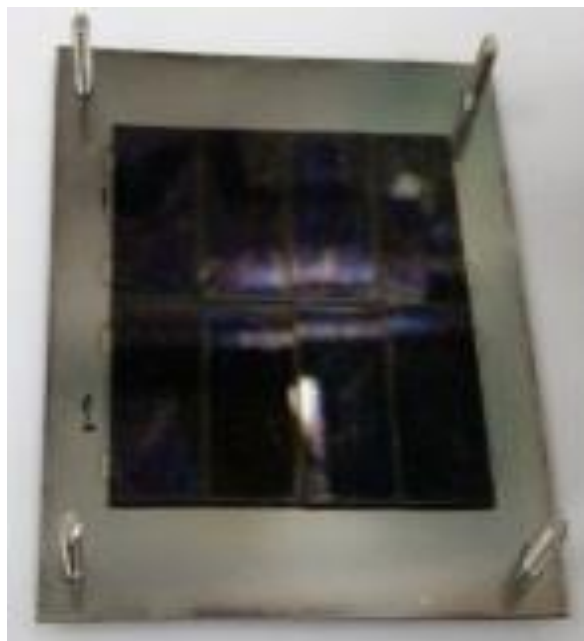


Fig.4. Dependențele densitate de curent – tensiune pentru celulele solare dopate.

Tabelul 2

Parametrii fotovoltaici ai celulelor solare de tip ITO/PEDOT-PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: PC<sub>61</sub>BM/PC<sub>61</sub>BM/Ag

Celule solare	n(PCBM) (mg/ml)	$U_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
PVb1	1,5	0,987	- 35,761	66,835	23,593
PVb2	2,0	0,957	- 38,476	60,952	22,442



**Fig.5.** Fotografie a celulelor solare nedopate.

În Figura 5 se prezintă o fotografie a probelor realizată înainte de depunerea electrozilor de argint. Se observă că straturile sunt uniforme și au aceeași culoare.

### Concluzii

În lucrare au fost prezentate rezultatele experimentale obținute la prepararea și cercetarea proprietăților electrice ale celulelor solare de perovskite, în care PEDOT-PSS joacă rolul de strat transportator de goluri, iar fullerenul PC<sub>61</sub>BM îndeplinește funcția de strat transportator de electroni. Datorită coeficientului de extincție înalt al perovskitului, celulele solare ultrasubțiri reprezintă un nou proiect pentru dispozitivele fotovoltaice excitonice cu o structură mezosopică.

### Referințe:

1. PATEL, P. Perovskites in spotlight. In: *MRS Bulletin*, 2014, no.39, p.768-769.
2. MIYASAKA, T. Perovskite Photovoltaics: Rare Functions of Organo Lead Halide in Solar Cells and Optoelectronic Devices. In: *Chem Lett.*, 2015, no.44(6), p.720-729.
3. PATHAK, S., ABATE, A., RUCKDESCHEL, P., ROOSE, B., et al. Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO<sub>2</sub>. In: *Adv. Funct. Mater.*, 2014, no.22, p.1-10.
4. DONG, Q., FANG, Y., SHAO, Y., MULLIGAN, P., et al. Solar cells. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals. In: *Science*, 2015, no.347(6225), p.967-970.
5. SHI, D., ADINOLFI, V., COMIN, R., et al. Solar cells. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. In: *Science*, 2015, no.347(6221), p.519-522.
6. IM, J.H., LEE, Ch.R., LEE, J.W., PARK, S.W., PARK, N.G. 6.5% efficient perovskite quantum dot-sensitized solar cell. In: *Nanoscale*, 2011, no.3, p.4088.
7. LEE, M.M., TEUSCHER, J., MIYASAKA, T., MURAKAMI, T.N., SNAITH, H.J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. In: *Science Express, Supplementary Materials*, [www.sciencemag.org/cgi/content/full/science.1228604/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/science.1228604/DC1), Published online 4 October 2012.
8. JENG, J.Y., CHIANG, Y.F., LEE, M.H., PENG, S.R., GUO, T.F., CHEN, P., WEN, T.C. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite / fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. In: *Advanced Materials*, 2013.
9. CONINGS, B., BAETEN, L., DE DOBBELAERE, C., D'HAEN, J., MANCA, J., BOYEN, H.G. Perovskite Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich Approach. In: *Advanced Materials*, 2013.
10. STRANKS, S.D., EPERON, G.E., GRANCINI, G., MENELAOU, C., ALCOCKER, M.J.P., LEIJTENS, T., HERZ, L.M., PETROZZA, A., SNAITH, H.J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. In: *Science*, no.341, (2013), p.342.

11. YIN, W.J., SHI, T., YAN, Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. In: *Advanced Materials*, 2014, www.advmat.de.
12. LIN, Q., ARMIN, A., CHANDRA, R., NAGIRI, R., BURN, P.L., MEREDITH, P. Electro-optics of perovskite solar cells. In: *Nature Photonics*, Published online: 1 december 2014.
13. JEON, N.J., Noh, J.H., KIM, Y.Ch., YANG, W.S., RYU, S., SEOK, S.I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. In: *Nature Materials*, published online: 6 july 2014.
14. YIN, W.J., SHI, T., YAN, Y. Superior Photovoltaic Properties of Lead Halide Perovskites: Insights from First-Principles Theory. In: *J. Phys. Chem. C*, Publication Date (Web): 06 Feb. 2015.
15. MILICHKO, V.A., SHALIN, A.S., MUKHIN, I.S., KOVROV, A.E., KRASILIN, A.A., VINOGRADOV, A.V. BELOV, P.A., SIMOVSKII, C.R. Solar photovoltaics: current state and trends. In: *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2016, no.59, p.727-772.

**Date despre autori:**

**Mihail POPA**, doctor, conferențiar universitar, Universitatea de Stat „Alecru Russo” din Bălți.

**E-mail:** miheugpopa@yahoo.com

**Ion TIGINYANU**, academician, Academia de Științe a Moldovei.

**E-mail:** tiginyanu@gmail.com

*Prezentat la 10.10.2018*