

CERCETĂRI PRIVIND APLICAREA UNOR STRATURI SUBȚIRI DE COMPUȘI SEMICONDUCTORI A^{II}B^{VI} ÎN CELULELE SOLARE PE BAZĂ DE PEROVSKITE

Mihail POPA, dr., conf. univ.,

Facultatea de Științe Reale, Economice și ale Mediului,
Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Abstract: *In the work were presented preparation and research techniques of the electrical properties of the perovskite solar cells, in which ZnS, ZnSe and ZnTe thin films were applied. Using these layers as the electron transport layer (ETL), a power conversion efficiency (PCE) of about 2.57% was obtained, and cells with hole transport layer (HTL) the PCE achieved a maximum 2.14%. By doping ETL and HTL with chalcogenides a maximum yield of 3.98% was obtained. Preparation of solar cells with two layers of ETL or HTL increased of PCE to 7.40% maximum. By doping bulk heterojunction of perovskite with the calcogenide thin layers has increased PCE of cells up to 13.84%.*

Keywords: *perovskite, ETL, HTL, ITO, PEDOT:PSS, PCBM, PCE.*

Introducere

Cele mai importante preocupări ale științei și tehnologiei contemporane sunt determinate de deficitul contemporan de energie electrică și criza ecologică globală (efectul de seră, poluarea mediului etc.). De aceea, una dintre cele mai importante sarcini științifice ale omenirii este dezvoltarea surselor alternative de energie. Aceste convertoare trebuie să aibă o eficiență și o stabilitate ridicată, costuri reduse, ecologice etc. [1].

În ultimele decenii s-au descoperit 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, p. 3].

În prezent, materialele perovskite hibride organice/ anorganice de tipul ABX_3 (unde $A = CH_3NH_3$ sau $HC(NH_2)_2$, $B = Pb$ 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 element de absorbție a luminii cu spectru larg de absorbție și lungime mare a difuziei excitonice. Celulele solare perovskit pot reduce costurile de producție și pot obține o eficiență de conversie a puterii semnificativ mai mare comparativ cu celulele standard de siliciu și alte celule cu straturi subțiri [4, p.13].

Pe de altă parte, compușii semiconductori de tip $A^{II}B^{VI}$ posedă o gamă largă de proprietăți optice și electrice, ceea ce determină să reprezinte o clasă importantă de materiale concurente pentru siliciu în conversia fotovoltaică și aplicațiile optoelectronice. Este bine cunoscut faptul că structura și proprietățile fizice ale straturilor subțiri depind puternic de metoda de depunere și temperatura substratului, de metoda de evaporare și rata de depunere.

Lucrarea respectivă are următoarele obiective:

1. prezentarea rezultatelor obținute la utilizarea straturilor subțiri de ZnSe, ZnS și ZnTe în celulele solare pe bază de perovskit;
2. prezentarea rezultatelor obținute la utilizarea pulberilor de ZnSe, ZnS și ZnTe în calitate de dopanți în celulele solare pe bază de perovskit.

I. Aplicarea straturilor subțiri de compuși calcogeni în celule solare excitonice

Pornind de la celulele solare excitonice cu înalt randament de conversie (de tip ITO/ PEDOT: PSS/ $CH_3NH_3PbI_3$ / PCBM/ Ag), confirmată prin mai multe articole deja publicate [5, p. 13], au fost preparate celule solare noi, înlocuind stratul transportator de electroni (ETL = electrons transport layer) de PCBM (fullerene derivate [6, p.6] -phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester), cu un strat subțire de ZnS, apoi cu un strat de ZnSe (Fig. 1).

Într-o altă variantă de celulele solare, stratul transportator de goluri (HTL = holes transporting layer) de PEDOT: PSS (poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate)) a fost înlocuit cu stratul subțire de ZnTe (Fig. 1).

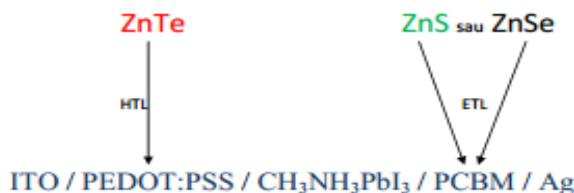


Fig. 1. Schemă de aplicare a calcogenurilor în celulele solare cu perovskite

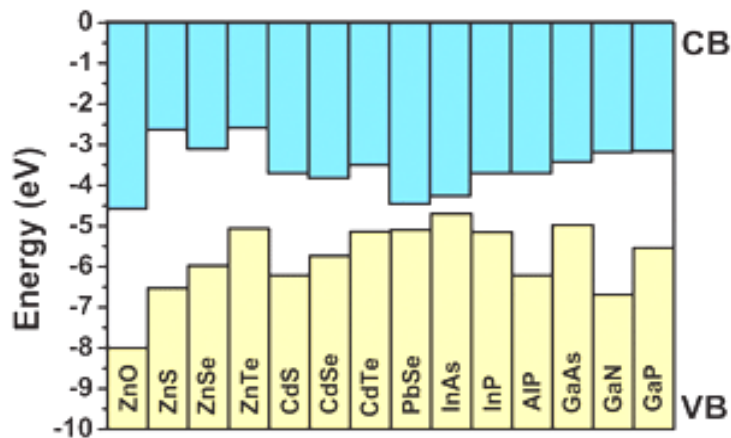


Fig. 2. Diagrama energetică a diferitor semiconductori de tip $A^{II}B^{VI}$ și $A^{III}B^V$

Aceste modificări pot fi realizate ținându-se cont de diagrama energetică [14] (Fig. 2). Aici, notația CB reprezintă nivelul maxim al benzii de conducție, iar VB – nivelul minim al benzii de valență.

Varianta a IV-a și a V-a de celule solare excitonice au fost preparate prin doparea cu pulberi de ZnS, apoi cu ZnSe, a stratului subțire de fullerene PCBM, iar în a VI-a variantă s-au preparat celule solare cu stratul de PEDOT-PSS dopat cu ZnTe. Celelalte componente ale celulelor solare excitonice rămâneau de fiecare dată nemodificate.

Celulele excitonice de tip VII și VIII au fost preparate cu două straturi de tip ETL, iar cele de tip IX – cu două straturi subțiri de tip HTL. În variantele X - XII ale celulelor solare preparate, stratul de heterojuncțiune a fost obținut prin doparea soluției de perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ cu pulberea

de ZnS, apoi cu ZnSe și în final, cu ZnTe. Toate variantele de celule solare obținute sunt ilustrate în tabelul de mai jos.

Tabelul 1. Tipurile de celule solare preparate

Tip	Structura celei solare
I	ITO/ PEDOT: PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / ZnS / Ag
II	ITO/ PEDOT: PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / ZnSe / Ag
III	ITO/ ZnTe / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / PCBM/ Ag
IV	ITO/ PEDOT: PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / PCBM: ZnS / Ag
V	ITO/ PEDOT: PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / PCBM: ZnSe / Ag
VI	ITO/ PEDOT: PSS: ZnTe / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / PCBM/ Ag
VII	ITO/ PEDOT: PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / ZnS/ PCBM / Ag
VIII	ITO/ PEDOT: PSS/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / ZnSe/ PCBM / Ag
IX	ITO/ ZnTe/ PEDOT: PSS / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / PCBM/ Ag
X	ITO/ PEDOT: PSS/ CH₃NH₃PbI₃: ZnS / PCBM/ Ag
XI	ITO/ PEDOT: PSS/ CH₃NH₃PbI₃: ZnSe / PCBM/ Ag
XII	ITO/ PEDOT: PSS/ CH₃NH₃PbI₃: ZnTe / PCBM/ Ag

II. Detalii experimentale

Electrozii de ITO (oxidul de indiu-staniu) au îndeplinit funcția de electrod de colectare a gurilor (catod) și au fost depuși prin gravare pe sticla de tip Corning 7059. Această structură sticlă – ITO a fost curățată cu ultrasunete în detergent, apă deionizată, acetonă, metanol și apoi în izopropanol.

Straturile pure de PEDOT-PSS, cât și cele dopate (PEDOT: PSS: ZnTe), au fost preparate direct pe electrozii de ITO și sticlă. Acestea a fost depuse din 60 μl de soluție prin metoda „speek coating” (acoperire prin centrifugare) 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 timer-ului de la telefon.

Pentru prepararea stratului de heterojuncțiune voluminoasă (bulk heterojunction) s-a utilizat soluția de iodură de plumb de metilamoniu (CH₃NH₃PbI₃). Straturile pure de perovskit, cât și cele dopate, au fost depuse din 80 μl 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 μl de toluen. Pentru creșterea grosimii stratului de perovskite se repetă mai multe etape de depunere.

Fullerenul de tip PC₆₁BM a fost utilizat în calitate de strat de transport a electronilor (ETL). Fullerenul pur sau dopat a fost depus din soluție prin metoda de acoperire prin centrifugare (speek coating) în camera cu argon, la o viteză de rotație de 1000 rpm timp de 40s. Electrozii de Ag au fost depuși prin evaporare termică în volum cvasi-închis.

Straturile de calcogenuri (ZnS, ZnSe și ZnTe)



Fig. 3. Instalație de evaporare termică în vid

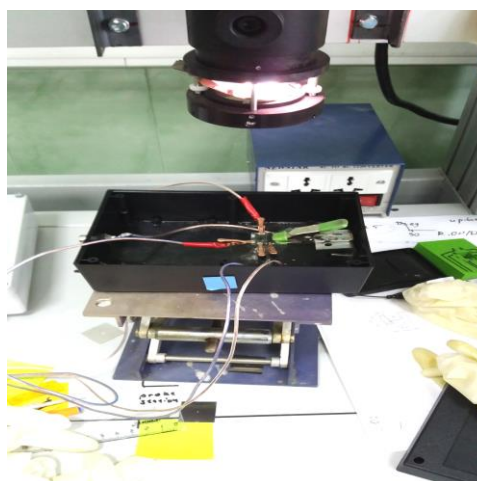


Fig. 4. Instalație calibrată pentru măsurarea curbelor current- tensiune

au fost depuse prin evaporare termică în vid în volum cvasi-închis (Fig. 3). Masa de evaporare poate varia între 10-50 mg de pulberi. Temperatura substratului de sticlă pentru fiecare depunere a fost $T_{sub} = 300K$. Presiunea vidului în evaporator la fiecare depunere a fost de circa 72×10^{-4} torr, iar intensitatea curentului electric prin evaporator a fost de aproximativ 50 A. Electrozii de Ag se depun în mod analog prin evaporare termică în volum cvasi-închis.

Dependențele experimentale densitate de curent – tensiune a celulelor solare au fost măsurate într-o cutie, folosind o lumină simulată a soarelui de tip AM1.5G, care a fost calibrată la 100 mW/cm², folosind o fotodiodă de tip Si trasabil NREL (PV Measurements Inc.) și un dispozitiv de măsurare de tip Keithley 2400, controlată cu un PC (Fig. 4). Parametrii fotovoltaici ai celulelor solare multijoncțiune au fost investigați la 300K.

III. Curbele curent – tensiune și parametri fotovoltaici ale celulelor solare

Caracteristica principală a oricărei celule solare este dependența experimentală curent – tensiune.

Curentul de ieșire al celei 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 celei 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 sunt curentul și tensiunea corespunzătoare punctului de putere maximă P_m , iar I_{sc} și V_{oc} reprezintă *curentul de scurtcircuit* și *tensiunea de circuit deschis*. Un parametru important este *eficiența puterii de conversie (PCE)* a celei 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 sunt indicatori că această structură are contacte electrice favorabile și că, în cadrul acestei structuri, sarcinile sunt colectate eficient pe electrozii.

În Fig. 6 (a, b, c, și d) sunt prezentate curbele densitate de curent – tensiune pentru patru tipuri de celule solare prezentate în Tabelul 1 (celulele II, V, VIII și XI). Acestea au fost obținute atât la *scanarea forward* (la micșorarea tensiunii), cât și la *scanarea reverse* (la mărirea tensiunii), iar în Tabelul 2 sunt prezentate valorile maxime ale parametrilor fotovoltaici ale tuturor celor doisprezece celule solare preparate. Observăm că histerezisul curbelor crește similar odată cu creșterea eficienței puterii de conversie.

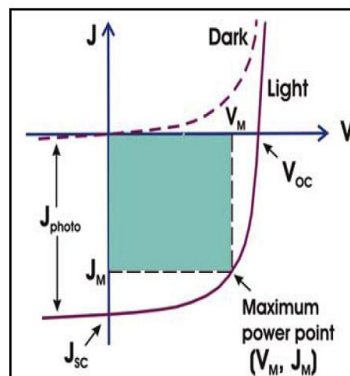
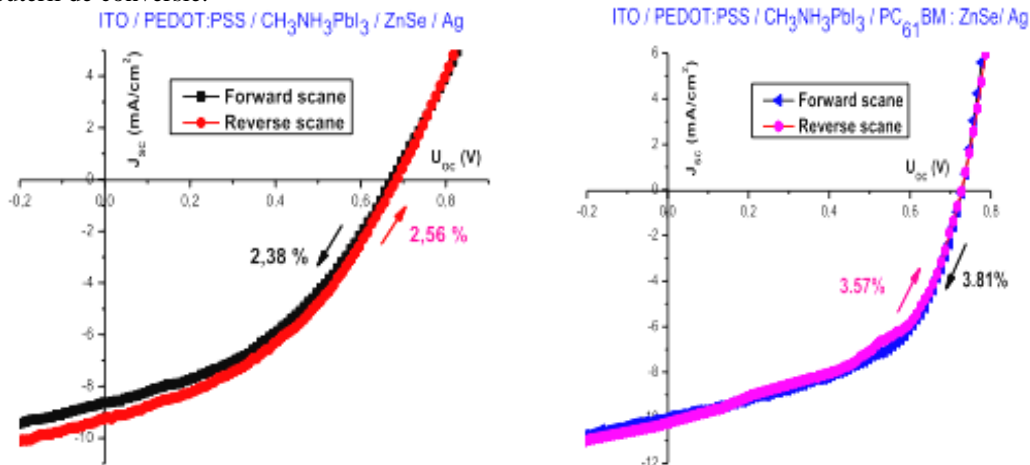


Fig. 5. Moștră unei celule solare la iluminare și la întuneric [16]

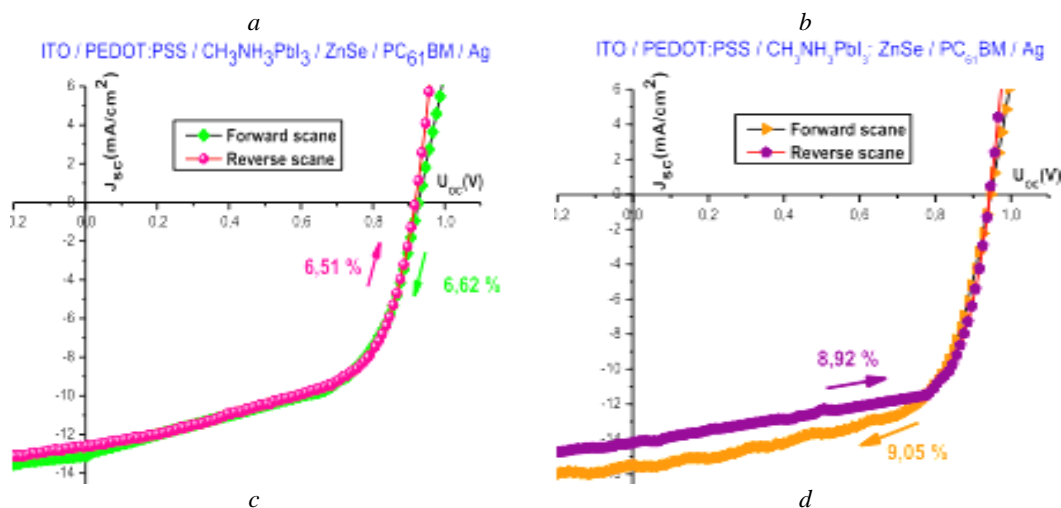


Fig. 6. Curbele densitate de curent – tensiune ale diferitor tipuri de celule solare: (a) II, (b) V, (c) VIII, (d) XI

În literatura de specialitate există publicații de aplicare doar a sulfurii de zinc în structurile de perovskite. În lucrarea [17] s-a descris o structură în cascadă analoagă în care electronul transport layer al celulei solare este format din două straturi subțiri: unul de ZnS și altul de TiO₂, obținându-se un power conversion efficiency de 4.90% la scanarea forward și de 5.27% la scanarea reverse. Jiang Liu et al. [18] au preparat solar cells de tipul ITO/ZnS/perovskite/spiro-OMeTAD/Au, obținând un power conversion efficiency de 0.98%.

Tabelul 2. Parametri fotovoltaici ai celulelor solare preparate

Tip	U _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
I	0.57	- 6.35	44.79	1.64
II	0.68	- 9.27	40.76	2.57
III	0.39	- 9.98	54.19	2.14
IV	0.94	- 7.39	57.46	3.98
V	0.73	- 10.05	52.21	3.81
VI	0.69	- 9.27	40.31	2.56
VII	0.82	- 13.51	52.17	5.76
VIII	0.93	- 13.21	54.16	6.62
IX	0.78	- 19.16	49.71	7.40
X	0.94	-14.29	65.88	8.92
XI	0.95	- 15.52	61.56	9.05
XII	0.95	- 24.97	58.53	13.84

Având în vedere coeficientul mare de extincție a perovskitelor, dispozitivele cu arhitectură plană inversată, propuse aici, reprezintă un nou proiect pentru dispozitivele fotovoltaice excitonice fără o - structură mezosopică. Celulele solare bazate pe semiconductorii II-VI se numără printre cei mai importanți candidați pentru conversia fotovoltaică cu costuri reduse a energiei solare datorită coeficienților lor de absorbție ridicată și, prin urmare, consumului redus de material pentru producția lor.

Concluzii

1. În lucrare a fost demonstrată utilizarea în diferite structuri a straturilor subțiri de ZnS, ZnSe și ZnTe în calitate de ETL sau HTL sau ca dopant în celulele solare de perovskite cu arhitectură planar inversată. Avantajele celulelor respective ar fi prepararea acestora la temperaturi mici prin două metode relativ ieftine: prin spin-coating și evaporarea termică.
2. Deplasarea benzii de conducție la interfața dintre perovskite și straturile de ETL s-au dovedit a fi reușite pentru reducerea pierderilor de energie pentru transportul și colectarea sarcinilor și pentru reducerea recombinării purtătorilor de sarcină.

3. Din punct de vedere al toxicității, ZnS, ZnSe și ZnTe, sunt, fără îndoială, candidați mult mai buni decât CdS sau CdSe, ceea ce îl face mai potrivit pentru încorporarea în astfel de celule solare.

Bibliografie:

1. PATEL, P. Perovskites in spotlight. In: *MRS Bulletin*, 2014, vol. 39, pp. 768-769, ISSN: 0883-7694.
2. MIYASAKA, T. Perovskite Photovoltaics: Rare Functions of Organo Lead Halide in Solar Cells and Optoelectronic Devices. In: *Chem. Lett.*, 2015, vol. 44 (6), pp. 720-729. ISSN: 6749-1838.
3. PATHAK, S., ABATE, A. et al. Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO₂. In: *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 22, pp. 1-10, ISSN: 1388-4967.
4. IM J.H., LEE Ch.R., et al. *6.5% efficient perovskite quantum dot-sensitized solar cell*, *Nanoscale*, 2011, vol. 3, p. 4088, ISSN 2040-3372.
5. 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*. 2012, vol. 338, pp. 643-64 [online] [citat 16.10. 2018]. Disponibil: http://physics.bme.hu/sites/physics.bme.hu/files/users/BMETE15MF41_kov/643.full.pdf
6. JENG, J.Y., CHIANG, Y.F., LEE, M.H., PENG, S.R., GUO, T.F., CHEN, P., Wen, T.C. *CH₃NH₃PbI₃ perovskite / fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells*, *Advanced Materials*, 2013. [online] [citat 16.10. 2018]. Disponibil: <https://sci-hub.tw/10.1002/adma.201301327>
7. 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*, *Advanced Materials*, 2013 [online] [citat 16.10. 2018]. Disponibil: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201304803>
8. 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*, *Science*, 2013, vol. 341, p. 342. ISSN 0272-4634.
9. YIN, W.J., SHI, T., YAN, Y., *Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance*, *Advanced Materials*, 2014 [online] [citat 16.10. 2018]. Disponibil: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201306281>
10. LIN, Q., ARMIN, A., CHANDRA, R., NAGIRI, R., BURN, P.L., MEREDITH, P., *Electro-optics of perovskite solar cells*, *Nature Photonics*, 2014 [online] [citat 16.10. 2018]. Disponibil: https://www.academia.edu/10577273/Electro-optics_of_perovskite_solar_cells
11. 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*, *Nature Materials*, 2014 [online] [citat 10.10.2018]. Disponibil: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24997740>
12. YIN, W.J., SHI, T., Yan, Y. *Superior Photovoltaic Properties of Lead Halide Perovskites: Insights from First-Principles Theory*, *J. Phys. Chem. C*, 2015 [online] [citat 23.10.2018]. Disponibil: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp512077m>
13. 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*, 59 (2016) 727–772. ISSN: 0042-1294.
14. FRENCKEN, Adriaan. *Towards lanthanide doped quantum dots: attachment and incorporation of trivalent lanthanide ions into InP and CdSe semiconductor nanocrystals*, Master Thesis at Utrecht University [online] [citat 26.10.2018]. Disponibil: <file:///C:/Users/Mihail/Downloads/AdriaanFrenckenMasterThesis.pdf>
15. SZE, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*, (Second Edition). John Wiley & Sons, Inc., Publication, New York, 1999, p.793, ISBN-I 3: 978-0-47 1-1 4323-9.
16. XU, Tao, YU, Luping. *How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells*, *Materials Today*, vol.17, nr.1, p.11-15. ISSN 1369-7021.
17. KE, W., STOUMPOS, C.C., LOGSDON, J.L., WASIELEWSKI, M.R., YAN, Y., FANG, G., KANATZIDIS, M.G. *TiO₂-ZnS Cascade Electron Transport Layer for Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells*, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, pp. 14998–15003, ISSN: 0002-7863.
18. LIU, J., GAO, C., LUO, L., YE, Q., HE, X., OUYANG, L., GUO, X., ZHUANG, D., LIAO, C., MEI, J., LAU, W. *Low-temperature, solution processed metal sulfide as an electron transport layer*

for efficient planar perovskite solar cells, Journal of Materials Chemistry A, 2015, vol. 3, pp. 11750-11755. ISSN 2050-7488.