

TEHNOLOGII MODERNE DE PREPARARE A CELULELOR SOLARE EXCITONICE CU PEROVSKIT

Mihail POPA, dr., conf. univ.,
Facultatea de Științe Reale, Economice și ale Mediului,
Universitatea de Stat „Alecru Russo” din Bălți

Abstract: *The paper presents photovoltaic materials and modern technologies of preparation of excitonic solar cells type ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/Ag.*

Keywords: *perovskite, PEDOT-PSS, PC₆₁BM, spin coating, ITO, Ag.*

Introducere

Conversia energiei solare în electricitate poate fi realizată prin diferite metode, dar obiectul studiului nostru se referă la *conversia fotovoltică*, adică transformarea energiei solare în curent electric. Încă în anul 1839, fizicianul francez Antuan Anri Bekkerel (1852–1908) (tatăl descoperitorului radioactivității) a descoperit apariția curentului electric în electrolitul iluminat, iar, peste 44 de ani, inginerul american Charles Fritts (1850–1903) a creat prima celulă solară fotoelectrică din seleniu acoperită cu un strat submicrometric din aur. Cu toate că dispozitivul a atins circa 1% de conversie energetică, acest record s-a menținut circa jumătate de secol, iar anul 1883 poate fi considerat pe bună dreptate începutul epocii energiei solare.

Însă transformarea celulei fotoelectrice într-o sursă utilă și practică, fără înțelegerea fenomenelor fizice ce au loc în interiorul ei pe baza unei teorii calitative, era practic imposibil. Trebuie menționat aportul zecilor de fizicieni care au studiat efectul fotoelectric la granița secolelor XIX – XX, dar, în primul rând, al fizicianului rus A. Stoletov, care a formulat legea empirică de legătură dintre

atunci ambele semiconductoare vor deveni neutre din punct de vedere electric.

În schimb, atunci când electronii liberi pătrund într-un semiconductor de tip p, regiunea de la joncțiunea ambelor substanțe este încărcată, formând o barieră care nu este atât de ușor de trecut. La limita joncțiunii p-n, apare un câmp electric (Fig. 1).

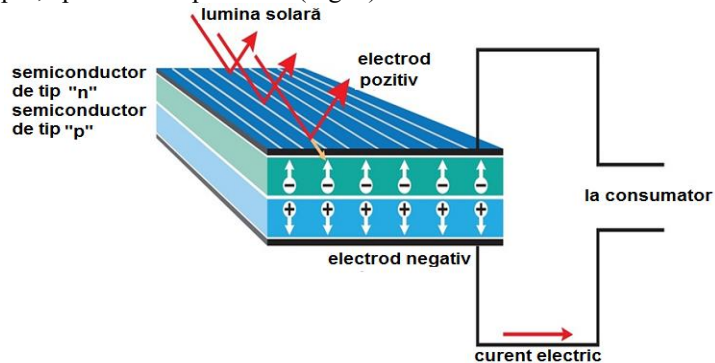
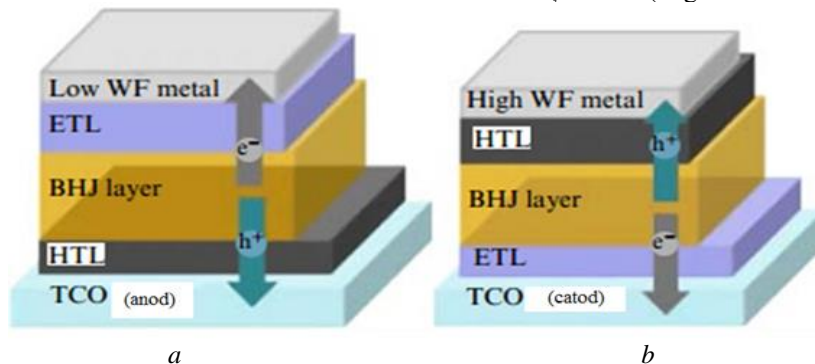


Fig. 1. *Secțiune transversală a unei celule solare* [6, p. 1]

Energia fiecărui foton al luminii solare este, de obicei, suficientă pentru a elibera un electron și, prin urmare, formarea unui gol suplimentar. Dacă se întâmplă acest lucru în apropierea joncțiunii p-n, câmpul electric trimite un electron liber pe partea „n” și golul către partea „p” (Fig. 1). Astfel, echilibrul este perturbat și mai mult și, dacă se aplică un câmp electric extern în sistem, electronii liberi vor „curge” către semiconductorul „p” pentru a umple golurile, creând un curent electric. Din păcate, siliciul cristalin reflectă destul de bine lumina, ceea ce înseamnă că o parte semnificativă a fotonilor dispare în zadar. Pentru a reduce pierderile, celulele fotovoltaice sunt acoperite cu un strat anti-reflexiv. În cele din urmă, pentru a proteja bateria solare de ploaie și vânt, ele se acoperă și cu sticlă.

iar pentru arhitectura inversată – un strat metalic cu lucru de ieșire înalt (High WF metal) (Fig. 2).



a
Fig. 2. Structura celulei solare cu heterojoncțiune voluminoasă:
a) cu arhitectura planară directă; *b)* cu arhitectura planară inversată [7, p. 819]

III. Materiale utile pentru prepararea celulelor solare excitonice

Cel mai bun candidat pentru funcția de heterojoncțiune voluminoasă la ziua de azi este *perovskitul*. Primul perovskit are formula chimică CaTiO_3 (calciu oxid de titan sau titanat de calciu) și a fost descoperit de mineralogul și geologul german Gustav Rose în 1839 și numit în cinstea mineralogului rus Lev Perovski (Fig. 3.a). Lev Alekseevich Perovski (1792–1856) a fost și un nobil rus, îndeplinind funcția de Ministru al Afacerilor Interne sub conducerea împăratului Nicolae I al Rusiei (1796-1855). A creat Societatea Geografică din Rusia.

În calitate de straturi cu conductivitate de tip „p” se folosește frecvent semiconductorul organic, format dintr-un amestec de sare de sodiu a polistirenului sulfonat și poli-3,4-etilendioxitiofen, numit mai frecvent PEDOT-PSS (poli (3,4-etilendioxitiofen) poli (stiren sulfonat)), structura chimică a căruia este prezentată în Fig. 5.a. Anterior pentru această funcție au fost utilizați oxizi ale metalelor (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5). În Fig. 5.b este prezentată o fotografie cu balonul de sticlă în care se păstrează compusul de PEDOT-PSS.

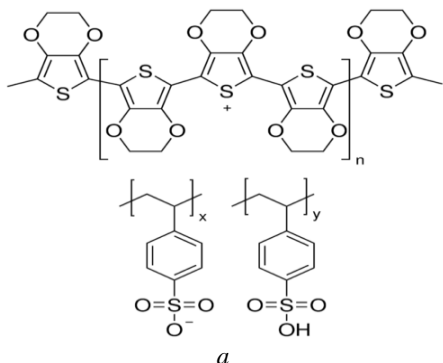


Fig. 5. Structura chimică (a) [12, p. 72] și soluția de PEDOT-PSS (b)

În ultimele decenii, straturile cu conducție electronică din celulele solare sunt preparate din fullereni datorită proprietăților unice manifestate, precum capacitatea înaltă de stabilizare a sarcinii negative, mobilitate înaltă a electronilor și transportul izotrop al sarcinii. În fotovoltaica solară contemporană se folosește intens fullerenul $\text{PC}_{61}\text{BM} = \text{PCBM}$ ([6,6] – phenyl- C_{61} -butyric acid methylester), structura chimică a căruia este reprezentată în Fig. 6.a, iar fotografia vasului în care se păstrează compusul respectiv este prezentat în Fig. 6. b.

În Fig. 7.a. se prezintă structura sandwich a unei celule solare cu arhitectură plană inversată, în care PC₆₁BM îndeplinește rolul de strat transportator de electroni, stratul PEDOT: PSS joacă rolul de strat de transport al golurilor și perovskitul CH₃NH₃PbI₃ - rolul heterojoncțiunii voluminoase. Fig. 7.b prezintă diagrama energetică a celulei ITO/PEDOT: PSS/CH₃NH₃PbI₃ /PC₆₁BM/Ag. Se remarcă faptul că în această structură golul trece pe ruta energetică -5,4 eV → -5,1 eV → -4,7 eV, în timp ce electronul parcurge traseul energetic -3,9 eV → -3,2eV → -4,5 eV.

IV. Tehnologiile moderne de preparare a celulelor solare excitonice

Electrozii inferiori ai celulelor solare au fost preparați din oxid de indiu-staniu (ITO) depus prin gravarea pe sticla Corning 7059, care au fost curățiți 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 golurilor (HTL) a fost preparat un strat de PEDOT-PSS direct pe electrozii de ITO și sticlă. Acesta a fost depus din 60 μl de soluție prin metoda “spen 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 (Fig. 8.a, b).



Fig. 9. (a, b) Instalația de depunere a fullerenui prin metoda “spin coating” în camera cu argon (c). Procesul de depunere a fullerenui

În calitate de strat de transport al electronilor (ETL) s-a utilizat un derivat de fullerene de tip $PC_{61}BM$. Acesta a fost depus din soluție prin metoda de acoperire prin centrifugare (spen coating) în camera cu argon la o viteză de rotație de 1000 rpm timp de 40s (Fig. 9, a,b,c). 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 cvasi-închis. O fotografie a probelor, realizată înainte de depunerea electrozilor de argint, se prezintă în Fig. 10.a. Se observă că straturile sunt uniforme și au aceeași culoare. În Fig. 10.b este reprezentată o imagine SEM – tăietură în secțiune transversală a celulei solare hibride plane de perovskit cu arhitectură plană inversată. Din imagine se poate observa că stratul de Ag are o grosime de aproximativ 64nm, stratul de PCBM - de circa 96nm, cel de perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ - de aproximativ 608nm, stratul de PEDOT-PSS - de circa 32nm, iar stratul de ITO - de 128nm.

4. MIYASAKA, T. *Perovskite Photovoltaics: Rare Functions of Organo Lead Halide in Solar Cells and Optoelectronic Devices*, Chem Lett., 2015, 44 (6), p. 720-729. ISSN 0366-7022.
5. PATNAK, S., ABATE, A., RUCKDESCHEL, P., ROOSE, B. et al. *Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO₂*. Adv. Funct. Mater., 2014, 22, 1-10. ISSN: 1616-301X.
6. *Solar Power and How it Works* [online] [citat 26.10.2018]. Disponibil: <https://www.bigdogsolar.com/solar-power-how-it-works/>
7. МИЛИЧКО, В.А., Шалин, А.С. et.al. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития. В: *Успехи физических наук*. 2016, том 186, Nr. 8, с. 801-852. ISSN: 0042-1294.
8. YU, G., GAO, J., HUMMELEN, J.C., WUDL, F., HEEGER, A.J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. In: *Science*. 1995, vol. 270, p. 1789-1791. ISSN 0272-4634.
9. *Perovskite solar cells - a true alternative to silicon?* [online] [citat 26.10.2018]. Disponibil: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=45249.php>
10. CHEN Yichuan, ZHANG Linrui, et. al. Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues. In: *RSC Advances*. 2018, vol. 8, p. 10489-10508.
11. ALBRECHT, Steve, SALIBA, Michael et. al. Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. In: *Energy & Environmental Science*. 2016, vol. 9, nr. 1, p. 81-88. ISSN 1754-5706.
12. SAGHAEI, Jaber, FALLAHZADEH, Ali, YOUSEFI, Mohammad Hassan. Improvement of electrical conductivity of PEDOT:PSS films by 2-Methylimidazole post treatment. In: *Organic Electronics*, 2015, vol. 19, April, p. 70-75. ISSN: 1566-1199.
13. XING, Fan, SU-LING, Zhao et. al. Nanostructure evolution in P3HT:PC₆₁BM blend films due to the effects of thermal annealing or by adding solvent. In: *Chinese Physics B*. 2015, vol. 24, Nr. 7, p. 078401-1 – 078401-8. ISSN: 1674-1056.