

Estudo para aumento de eficiência das células solares de silício por meio de nanocristais de perovskita luminescentes

Thiago de Carvalho Cipriano (CTI) tcipriano@cti.gov.br

Resumo

Devido ao seu alto rendimento quântico de emissão e modulação da emissão via composição química, nanocristais (NC) de perovskitas inorgânicas são candidatas como material ativo neste tipo de concentradores solares luminescentes. O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o aumento da eficiência das células solares de silício comerciais por meio de engenharia fotônica, através da inserção de uma camada fotoluminescente composta de perovskita de chumbo-halogênio na face anterior da célula. Esta solução baseada em concentrador solar utilizando nanocristais luminescentes de perovskitas representa uma abordagem de baixo custo para o aumento da eficiência quântica de células fotovoltaicas. Diferentes nanocristais de perovskitas inorgânicas foram sintetizadas com composição $CsPbX_3M$, onde $X = Br$ ou Cl e $M = Ni^{2+}$ ou Yb^{3+} foram preparados por decomposição de precursores moleculares assistida por ultrassom. NC sintetizados, com emissão da região do azul, foram selecionados e processados na forma de filmes sobre células comerciais de silício cristalino. A adição de camada luminescente resultou em aumento de 1,74% na eficiência relativa na célula solar, indicando potencial aplicação desses NC perovskita em concentradores solares luminescentes.

Células Solares, Nanotecnologia, Perovskita.

1. Introdução

Células solares à base de silício representam uma tecnologia madura e consolidada em todo o mundo. A eficiência dessas células em condições ideais pode chegar a 31%, mas as células comerciais têm eficiência entre 10 e 25%. Uma das limitações de tais valores de eficiência pode ser atribuída, entre outros fatores, à baixa conversão fotoelétrica em comprimentos de onda próximos aos ultravioletas (UV) e azuis (300 - 450 nm). Fótons incidentes de maior energia dentro dos comprimentos de onda azul e UV são absorvidos a uma curta distância da superfície, o que resulta em alta perda de recombinação. Com o objetivo de aumentar a eficiência das células solares, propomos o uso de compostos de perovskita para operar como concentradores luminescentes absorvendo a radiação solar em faixas não alcançadas pelas células comerciais de silício.

2. Métodos

Para síntese base das perovskitas de halogenetos de cério e chumbo foram utilizados 1 mmol de carbonato de cério (Cs_2CO_3 - 325,82 mg), 3 mmol de brometo de chumbo ($PbBr_2$ - 1,101 g), 10 mL de Isoparafina – L13, 1,5 mL de Ácido Oleico e 1,5 mL de Oleamina. Os componentes líquidos são misturados e sonificados por cinco minutos. Posteriormente o Cs_2CO_3 é adicionado na mistura então o frasco com a solução é sonificado por mais 5 minutos. O $PbBr_2$ é adicionado posteriormente e o sistema é submetido ao ultrassom de ponta. Nesta etapa que os outros elementos são combinados; os sais contendo íons metálicos ou terras raras

ou outros halogênios. No ultrassom de ponta a potência é configurada é de 120 W pelo tempo de 45 minutos. Na figura 1 é mostrado o aspecto final da solução obtida após o processo descrito.

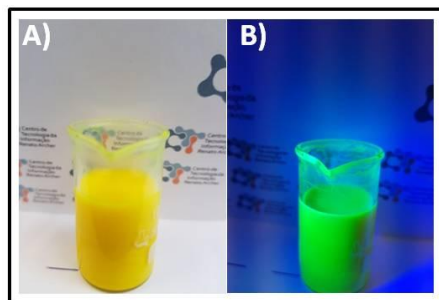


Figura 1: Perovskita CsPbBr₃. A) Síntese realizada com a assistência do ultrassom de ponta, sob a luz ambiente B) material exposta à luz UV.

Após este período o material resultante foi centrifugado a 7000 rpm por 10 min. O sobrenadante é separado e o decantado foi lavado com isoparafina (3X). Após as lavagens o material decantado foi seco sob o fluxo de nitrogênio (Figura 2). A fração líquida também foi separada, pois possui uma quantidade significativa dos halogenetos de chumbo e césio e metais.

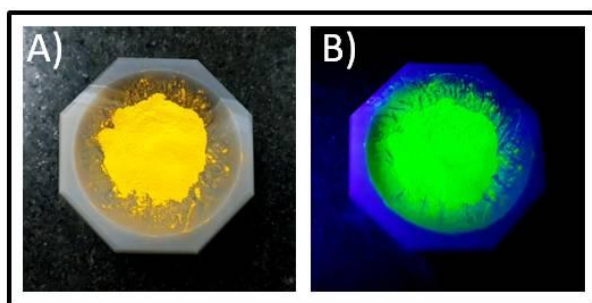


Figura 2: Perovskita CsPbBr₃. A) Material seco e moído no almofariz de ágata, luz ambiente B) material exposta à luz UV.

3. Resultados

Um dos desafios na síntese destes materiais é definir os parâmetros e procedimentos correto para obtenção das perovskitas. Inicialmente estudaríamos a dopagem da perovskita a partir do metilamônio (MAPbBr₃) com íons metálicos^{1 2}. A dopagem seria realizada pela adição de níveis variáveis de sais de Bi, Li, Cs, Sn, à solução dos precursores moleculares da perovskita. No entanto foi demonstrado por diversos estudos que para emissão de luz, os nanocristais formados pelos halogenetos de chumbo e césio (CsPbX₃, X = Cl, Br, e I) proporcionam um maior desempenho e são superiores que o material no estado *bulk*. Estes materiais exibem maior estabilidade, bem como altos valores de rendimentos quânticos de fotoluminescência (PLQYs) (≈ 80 100%) em comparação com as perovskitas híbridas orgânicas/inorgânicas como a MAPbBr₃. As propriedades ópticas dos nanocristais de perovskita são geralmente ajustáveis em toda a faixa visível, controlando a composição dos halogenetos.^{3 4 5}

Com a adição destes elementos favorecemos certos tipos de interações de absorção com a luz solar e é possível se obter uma foto conversão mais efetiva em comprimentos de ondas de nosso interesse. Um resultado claro destas modificações foi o aspecto visual final do material. Quando submetidos a comprimento de onda do UV se observa diferentes colorações de acordo com o halogênio utilizado na síntese.

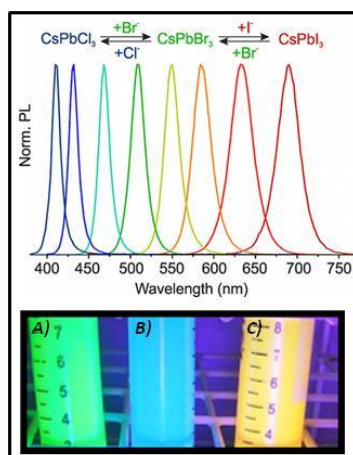


Figura 3: Material produzido neste projeto. A) Dispersão de CsPbBr_3 em tolueno, B) Dispersão de $\text{CsPbBr}_3 + \text{Cl}$ em tolueno, C) Dispersão de $\text{CsPbBr}_3 + \text{I}$ em tolueno. O espectro representa a mudança provocada pela adição dos halogênios e a variação dos comprimentos de onda observados⁵.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia do material sintetizado. O material analisado foi depositado sobre uma célula solar de silício cristalino comercial completa. Desta forma foi possível analisar a morfologia tanto do material em si quanto das células fotovoltaicas.

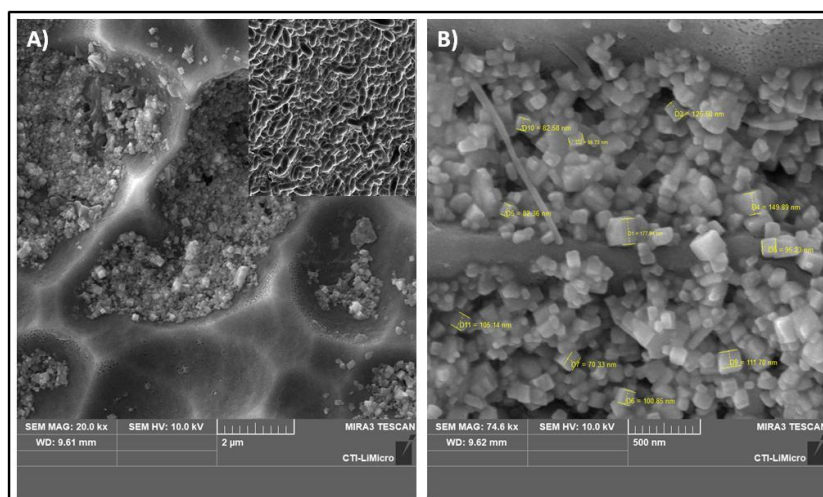


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura da perovskita $\text{CsPbBr}_3 \text{Cl}$ depositada sobre a placa de silício utilizada em células solares. A) Magnificação de 20.000X, é possível observar as irregularidades da superfície da célula solar de silício. A inserção na imagem mostra uma magnificação menor e os profundos sulcos na superfície do silício. B) Em uma magnificação ainda mais elevada 75.000X é possível constatar as dimensões nanométricas e o formato cúbico dos cristais de $\text{CsPbBr}_3 \text{Cl}$.

A forma cúbica típica deste tipo de perovskita foi obtida e corrobora com resultados relatados na literatura sobre o material^{6,7}. Pudemos constatar também mudanças morfológicas em função dos parâmetros de síntese; a variação da exposição ao ultrassom de ponta pode provocar o crescimento de cristais sem a forma típica da perovskita, caso não se tenha um controle fino da quantidade de energia fornecida ao sistema se obtém um material amorfo e sem as propriedades esperadas. Para confirmar o sucesso da síntese utilizando o ultrassom de pontas, estão sendo realizadas medidas de difração de raios x para detalhamento das dimensões das células unitárias.

Utilizando a espectroscopia no ultravioleta visível (UV) e espectrofluorimetria podemos obter importantes informações sobre os materiais sintetizados. A limitação das células solares

comerciais a base de silício pode ser atribuída à baixa resposta espectral nos comprimentos de onda UV e azul (300-450 nm). Até agora, várias estratégias foram demonstradas para solucionar esse problema, por exemplo, fabricando diferentes células solares *tandem* (como célula solar de perovskita/silício⁸, célula solar de polímero/perovskita⁹ etc.) ou inserindo várias camadas fotoluminescentes em frente às células de silício comerciais¹⁰ (que é a estratégia aqui proposta). Entre vários conversores fotoluminescentes, a conversão inversa ou o corte quântico de íons de terras raras (dos termos em inglês *downconversion* e *quantum cutting of rare earth*) é uma abordagem bastante promissora^{11 12}. Em virtude dos processos de transferência de energia entre diferentes centros das terras raras, como cério (Ce^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}), o corte quântico pode realizar a emissão de dois ou múltiplos fótons de infravermelho próximo para cada fóton ultravioleta/visível absorvido e tem potencial para melhorar amplamente a eficiência das células solares de silício. Por estes motivos, foram introduzidas mais algumas modificações nas perovskitas estudadas neste projeto. Além das mudanças nos halogênios estamos estudando a introdução de íons metálicos (para aumento da estabilidade) e terras raras (para aumento da fotoconversão).

Uma das propriedades mais notáveis das perovskitas é a sua fluorescência, pois apresentam características únicas que os diferenciam dos demais nano materiais, como, por exemplo, propriedades de absorção e emissão dependente do tamanho dos nano cristais, bandas de emissão e absorção estreitas (12-42 nm), elevada intensidade de luminescência, elevados rendimentos quânticos de fotoluminescência (50-90%), boa estabilidade química e boa resistência à fotodegradação. Algumas destas características foram observadas nos materiais sintetizados. A figura 3 apresenta os resultados do espectro de emissão da perovskita utilizada no concentrador luminescente desenvolvido no projeto. Os comprimentos de onda observados estão dentro da faixa do azul e violeta acreditando com isso que os fótons gerados por essa emissão sejam absorvidos na junção entre o material e o semicondutor.

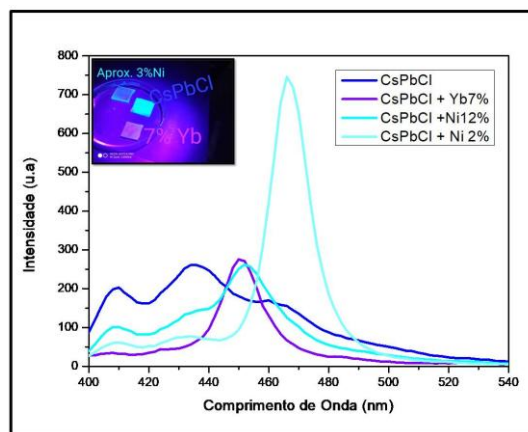


Figura 5: Espectro de emissão de fluorescência das amostras de $CsPbCl_3 + Ni 2\%$, $CsPbCl_3 + Ni 12\%$, $CsPbCl_3$, $CsPbCl_3 + Yb$. Inserção; Perovskitas $CsPbCl_3 + Ni 3\%$, $CsPbCl_3$, $CsPbCl_3 + Yb$. As amostras continham em sua composição uma pequena quantidade de Bromo. A inserção mostra os filmes depositados sobre um substrato de vidro e expostos a radiação UV.

A utilização deste tipo de material para a fabricação de células solares é recente. Quando se comparam o número de publicações de células solares que utilizam o material no estado *bulk* e os que se utilizam os filmes (2D) estas superam em grande número as publicações que utilizam um método semelhante ao aqui reportado, usualmente os materiais obtidos por métodos de síntese análogos ao nosso são conhecidos como pontos quânticos coloidais (QDs, do inglês *Quantum Dots*). Uma vez que possuímos as condições necessárias para iniciar os testes de aplicação deste material, iniciamos, ainda de maneira exploratória, a avaliação das perovskitas na fabricação de concentradores solares luminescentes. A célula solar que foi

utilizada possui uma área de 8 cm^2 . O valor de irradiância da fonte utilizada foi de 1000 w e a distância foi mantida constante entre a fonte e a célula. A figura 4 a seguir apresenta a representação esquemática da preparação da célula solar testada.

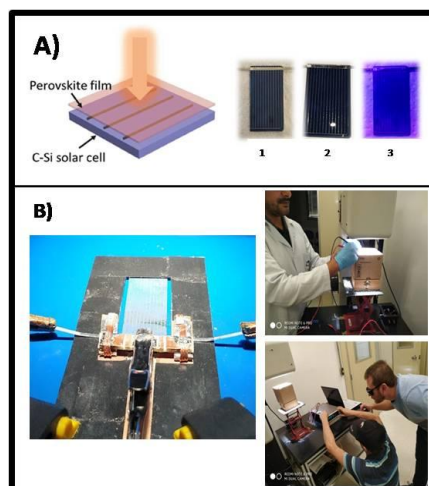


Figura 6: A) Diagrama esquemático da deposição da Perovskita sobre as células solares de silício cristalino. 1) Fotografia da célula solar utilizada. 2) Célula com solução de perovskita. 3) Célula seca sob radiação UV pronta para medições. B) Estas fotografias mostram três momentos do processo de avaliação das células solares modificadas com a perovskita. Observam-se a célula solar com o material depositado e sobre ela e o simulador solar em ação. Nas imagens da direita temos o posicionamento dos pequenos terminais e a calibração da parte eletrônica.

As células solares utilizadas foram caracterizadas quanto a sua eficiência antes e após a adição dos halogenetos de césio e chumbo, neste teste em especial foi utilizado a composição de $\text{CsPbBr}_3 \text{ Cl}$. A tabela abaixo resume os resultados obtidos. Ao se adicionar a perovskita sobre a célula solar se obteve um aumento da eficiência relativa de 1,71%.

Nome	Curva	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF %	Eficiência Relativa %
CS_antes	I-V	29,227	0,5794	67,56	11,44
CS_depois	I-V	29,8478	0,5776	67,64	11,64

(Onde; FF: fator de forma determina a potência máxima de uma célula solar, J_{sc} :densidade de corrente em miliampere por centímetro quadrado, V: tensão em circuito aberto)

Tabela 1: comparação das eficiências das células solares antes e após a deposição da perovskita CsPbCl_3 .

4. Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados perovskitas baseadas nos haletos de chumbo e césio. Mais especificamente as composições CsPbBr_3 , que serviu como base para definir os parâmetros da síntese, $\text{CsPbBr}_3 - \text{Cl}$ adicionando o cloro em diferentes proporções para obtenção da fluorescência na região do azul e também diferentes quantidades de níquel para aumento da estabilidade, $\text{CsPbBr}_3 - \text{Cl/Yb}$ adicionando uma terra rara para modificação do comprimento de onda de emissão e contribuindo também para estabilização do material. As perovskitas sintetizadas apresentaram fluorescência na região esperada para o azul e violeta (390-490nm) e através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, constatamos a forma cúbica característica desse material. Ensaios mais detalhados de difração de raios x serão realizados

para confirmar a fase cristalina obtida. Quando utilizadas sobre as células solares de silício como concentradores solares luminescentes, proporcionaram um ganho de 1,74% na eficiência relativa da célula. Conclui-se desta forma que este material pode ser utilizado para aumentar a eficiência de células solares comerciais depois de um simples processo de deposição. Aperfeiçoando os métodos de deposição e a escalabilidade do processo, um significativo aumento de eficiência pode ser obtido representando um amadurecimento da estabelecida tecnologia fotovoltaica.

5. Bibliografia

- ¹ SCHMIDT, L. C.; PESTEGÁS, A.; GONZÁLEZ-CARRERO, S.; ET ALL. *Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, p.850, 2014.
- ² GONZALEZ-CARRER, S.; GALIAN, R. E.; PÉREZ-PIETRO, J.; *Maximizing the emissive properties of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles* J. Mater. Chem. A, Vol.3, p.9187, 2015.
- ³ AKKERMAN, Q.; GANDINI, M.; DI STASIO, F.; RASTOGI, P.; PALAZON, F.; BERTONI, G.; BALL, J. M.; PRATO, A.; PETROZZA, L.; MANNA, A.; *Strongly emissive perovskite nanocrystal inks for high-voltage solar cells*. Nat. Energy., Vol. 2, p.16194, 2016.
- ⁴ BEKENSTEIN, Y.; KOSCHER, B. A.; EATON, S. W.; YANG, P. D.; ALIVISATOS, A. P.; *Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies*. J. Am. Chem. Soc., Vol.137, p.16008, 2015.
- ⁵ NEDELCU, G.; PROTESESCU, L.; YAKUNIN, S.; BODNARCHUK, M. I.; GROTEVENT, M. J.; KOVALENKO, M. V.; *Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I)*. Nano Lett., Vol.15, p. 5635, 2015.
- ⁶ KING, G.; WOODWARD, P. M.; *Cation ordering in perovskites*. J. Mater. Chem., Vol. 20, p. 578, 2010.
- ⁷ SCHLOM, D. G.; CHEN, L.-Q.; PAN, X.; SCHMEHL, A.; ZURBUCHEN, M. A.; *A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides*. J. Am. Ceram. Soc. Vol.91, p.2429, 2008.
- ⁸ MCMEEKIN, D. P.; SADOUGHI, G.; REHMAN, W.; EPERON, G. E.; SALIBA, M.; HORANTNER, M. T.; ET ALL.; *A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells* Science. Vol.351, p.151. 2016.
- ⁹ YE, L.; FAN, B. H.; ZHANG, S. Q.; LI, S. S.; YANG, B.; QIN, Y. P.; ZHANG, H.; HOU, J. H.; *Perovskite-polymer hybrid solar cells with near-infrared external quantum efficiency over 40%* Sci. China Mater. Vol. 58, p.953, 2015.
- ¹⁰ LEE, S. M.; DHAR, P.; CHEN, H.; MONTENEGRO, A.; LIAW, L.; KANG, D.; GA, B.; BENDERSKII, A. V.; YOON, J.; *Synergistically Enhanced Performance of Ultrathin Nanostructured Silicon Solar Cells Embedded in Plasmonically Assisted, Multispectral Luminescent Waveguides*. ACS Nano. Vol. 11, p.4077, 2017.
- ¹¹ HUANG, X. Y.; HAN, S. Y.; HUANG, W.; LIU, X. G.; *Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*. Chem. Soc. Rev. Vol. 42, p.173, 2013.
- ¹² BRISCOE, J.; DUNN, S.; *The Future of Using Earth-Abundant Elements in Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells*. Adv. Mater. Vol. 28, p.3802, 2016.