

## Studi Awal Impedansi Elektrokimia Lapisan Tipis Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Elisabeth M. D. Saraswati<sup>1</sup>, Diva Addini<sup>1</sup>, Fitri A. Permatasari<sup>1</sup>,  
Akfany H. Aimon<sup>1</sup> dan Ferry Iskandar<sup>1,2,a)</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Material Energi dan Lingkungan  
Kelompok Keilmuan Fisika Material dan Elektronik,  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>2</sup>Research Center for Nanoscience and Nanotechnology,  
Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>a)</sup> Email : ferry@fi.itb.ac.id

### Abstrak

*Perovskite merupakan material semikonduktor yang berstruktur kristal kalsium titanat  $\text{ABX}_3$ . Pada divais sel surya, perovskite berfungsi sebagai light harvester karena band gapnya yang bersesuaian dengan panjang gelombang IR. Selain itu, perovskite juga bersifat ambipolar dimana perovskite bisa menghantarkan hole dan elektron secara bersamaan. Oleh karena itu, sifat listrik dan karakteristik impedansi perovskite merupakan faktor yang penting dalam menentukan performa sel surya secara keseluruhan. Namun selama ini karakteristik impedansi dari lapisan tipis perovskite itu sendiri belum pernah dipelajari. Pada penelitian ini, perovskite yang dibuat dari  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  dan  $\text{PbCl}_2$  yang dilarutkan dalam DMF diinvestigasi impedansi elektrokimianya menggunakan Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) dan kaitannya dengan ketebalan lapisan yang diperoleh dari pengukuran UV-Vis Spectroscopy. Hasil investigasi menunjukkan bahwa lapisan tipis perovskite yang disintesis dengan kecepatan spin-coating 3000 r.p.m. mempunyai nilai resistansi yang relatif stabil setelah diamati selama 3 hari.*

*Kata-kata kunci : EIS, perovskite, resistansi, spin-coating.*

### PENDAHULUAN

Sel surya merupakan divais yang dapat mengubah energi dari cahaya matahari menjadi energi listrik. Sampai saat ini, telah ditemukan beberapa jenis sel surya dengan sel surya komersil yang mendominasi adalah sel surya silikon. Sel surya silikon memiliki efisiensi tertinggi sebesar 46% untuk *multijunction silicon solar cells* dan 25% untuk *single crystall silicon solar cell* [1]. Namun sel surya jenis ini membutuhkan biaya produksi yang cukup tinggi dan fabrikasi yang cukup sulit. Oleh karena itu, pengembangan sel surya jenis lain dengan fabrikasi yang lebih mudah dan murah masih menjadi topik hangat dalam penelitian. Salah satu jenis sel surya yang akhir-akhir ini menarik perhatian peneliti karena perkembangannya yang signifikan adalah sel surya *perovskite*, dimana hanya dalam 5 tahun perkembangannya sel surya *perovskite* telah mencapai efisiensi 20,1% [1]. Material *perovskite* merupakan senyawa organik-inorganik halida berstruktur  $\text{ABX}_3$  dimana A merupakan inorganik kation, B merupakan logam kation dan X adalah anion[2]. Struktur senyawa *perovskite* ini menghasilkan energi band gap yang kecil sehingga dapat dijadikan sebagai penyerap cahaya matahari (*absorber*). Material *perovskite* organik-inorganik halida ini juga memiliki koefisien

absorpsi yang lebih besar dibanding sel surya lain sehingga dapat menyerap lebih banyak cahaya matahari. Panjang difusi yang besar dan energi ikat yang rendah juga menjadi kelebihan lain dari sel surya *perovskite* ini [3]. Ada beberapa tipe struktur sel surya perovskite, di antaranya mesoskopik dan planar. Pada sel surya perovskite berstruktur planar, cahaya datang melalui FTO dan diserap oleh lapisan perovskite. Di lapisan ini, cahaya diubah menjadi elektron dan hole untuk kemudian diantarkan ke elektrodanya masing-masing. Ini menunjukkan bahwa perovskite mempunyai karakteristik ambipolar, dimana perovskite bisa menghantarkan elektron maupun hole. Lee dkk. menunjukkan bahwa fotoanoda perovskite di atas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesopori berperan sebagai penyerap cahaya dan konduktor elektron[4]. Berikutnya Etgar dkk. menunjukkan bahwa perovskite bisa berperan sebagai konduktor hole[5]. Dari sini bisa ditarik kesimpulan bahwa perovskite mempunyai sifat yang menarik yakni tidak hanya berperan sebagai penyerap cahaya tetapi juga berpartisipasi dalam konduksi muatan. Oleh karena itu sifat perovskite ini menjadi salah satu faktor penting dalam menentukan efisiensi dari keseluruhan devais sel surya. Dualeh dkk [6] telah menginvestigasi spektroskopi impedansi dari sel surya perovskite, namun belum ada yang pernah menginvestigasi lapisan perovskite itu sendiri. Maka, tujuan dari penelitian ini adalah untuk menginvestigasi karakterisasi impedansi dari lapisan tipis perovskite yang dikaitkan dengan ketebalannya.

## METODE

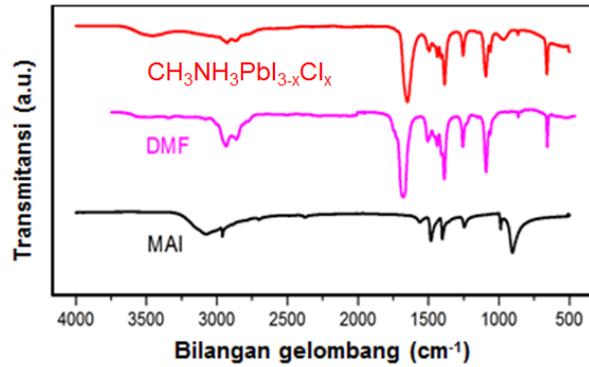
Garam  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  disintesis dengan stirring 24 mL  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (Sigma Aldrich) dan 10 mL HI (Sigma Aldrich) pada  $0^\circ\text{C}$  selama 2 jam di bawah atmosfer nitrogen. Larutan ini kemudian dipanaskan pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama beberapa jam hingga terbentuk kristal garam MAI. Untuk mendapatkan larutan perovskite, 4,195 g garam MAI dicampurkan ke dalam 2,4 g  $\text{PbCl}_2$  (Sigma Aldrich) yang telah dilarutkan dalam 1 mL N-N dimethylformamide (DMF) (Merck). Kemudian larutan yang terbentuk distirring selama 2 jam di atas hotplate bersuhu  $60^\circ\text{C}$ . Larutan perovskite ini kemudian dideposisikan pada FTO (Solaronix) yang sebelumnya sudah dicuci menggunakan NaOH 10% wt (Bratachem), aqua dm, aceton dan 2-propanol (Sigma Aldrich) dengan metode spin-coating. Spin coating dilakukan dengan kecepatan yang berbeda yaitu 1500 r.p.m., 2000 r.p.m., 2500 r.p.m. dan 3000 r.p.m. untuk menghasilkan ketebalan lapisan perovskite yang berbeda. Lapisan tipis perovskite ini kemudian di-*annealing* di atas hotplate selama 45 menit pada suhu  $100^\circ\text{C}$ . Sistem keseluruhan merupakan struktur *sandwich* dengan perovskite di bagian tengah diapit oleh dua FTO dan lapisan konduktif FTO ada pada antarmuka lapisan.

## Karakterisasi

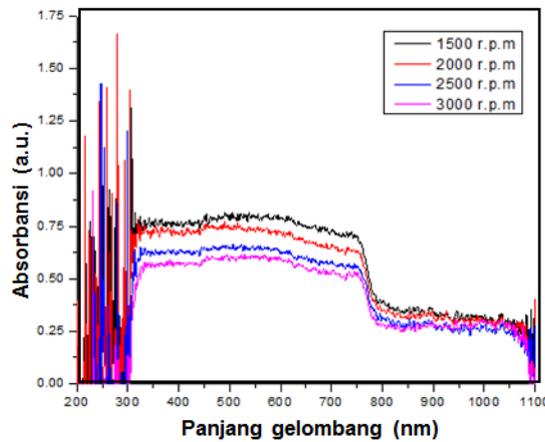
Keterbentukan dari larutan perovskite dilakukan dengan menggunakan FTIR (Spectrometer Bruker Alpha). Karakterisasi FTIR digunakan untuk menentukan ikatan yang terbentuk saat kedua prekursor dilarutkan dalam DMF. Transmittansi dari lapisan tipis perovskite yang telah dibuat dikarakterisasi menggunakan UV-Vis Ocean optic HR2000CG-UV-NIR. Sementara itu, untuk karakteristik impedansi dari lapisan tipis perovskite, dilakukan pengukuran impedansi elektrokimia menggunakan Electrochemical Impedance Spectroscopic (EIS) (Gamry Instrument Reference 3000) dengan step 10 mV dan rentang frekuensi dari 1 MHz hingga 0,1 Hz.

## HASIL DAN ANALISIS

Setelah prekursor garam  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  dan  $\text{PbCl}_2$  disintesis, kemudian dilakukan karakterisasi terhadap larutan yang merupakan campuran dari kedua prekursor tersebut yang kemudian dilarutkan dalam pelarut DMF. Pada gambar 1 ditunjukkan perbandingan transmittansi dari larutan perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , DMF serta prekursor MAI. Dari perbandingan hasil transmittansi, terlihat puncak-puncak larutan perovskite bersesuaian dengan pelarutnya, yaitu DMF. Namun terdapat satu puncak pada bilangan gelombang  $3429\text{ cm}^{-1}$  yang bukan merupakan puncak dari DMF, puncak inilah yang menunjukkan telah terbentuknya perovskite, yaitu ikatan N-H *symmetry stretching*[7].



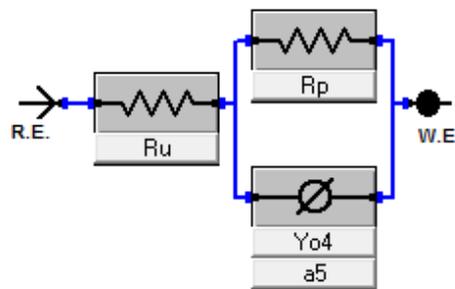
Gambar 1. Hasil karakterisasi FTIR larutan perovskite dan pelarut



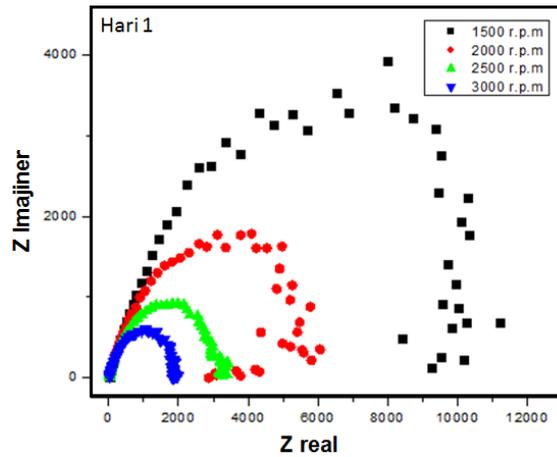
Gambar 2. Hasil karakterisasi UV-Vis lapisan tipis perovskite

Larutan perovskite kemudian dideposisikan pada FTO sehingga terbentuk lapisan tipis perovskite. Lapisan tipis tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan UV-Vis untuk dilihat absorbansinya. Dari gambar 2 bisa disimpulkan bahwa lapisan tipis perovskite telah berhasil disintesis, dan setiap sample mempunyai kurva absorpsi yang identik, yaitu sama-sama dapat mengabsorpsi cahaya mulai dari 300 nm hingga 800 nm. Hasil ini juga telah bersesuaian dengan literatur [8]. Terlihat juga bahwa absorbansi semakin menurun seiring dengan meningkatnya kecepatan spin-coating, atau semakin tipisnya lapisan perovskite.

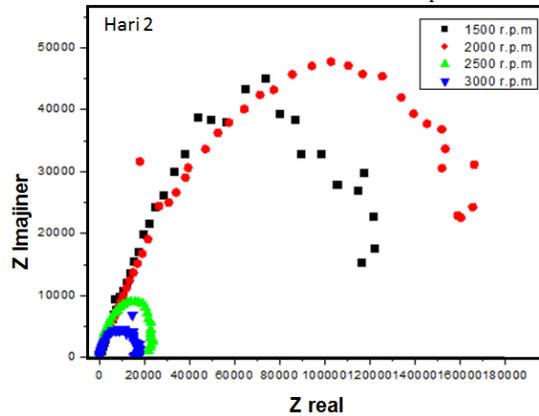
Untuk menginvestigasi sifat impedansi elektrokimianya, dilakukan karakterisasi menggunakan EIS. Karakterisasi dilakukan selama tiga hari untuk mengetahui kestabilan dari lapisan perovskite tersebut. Rangkaian setara yang digunakan digambarkan pada gambar 3. Rangkaian setara yang digunakan adalah rangkaian setara *Constant Phase Element* (CPE) yang terdiri dari elemen  $R_u$ ,  $R_p$ ,  $Y_0$  dan  $\alpha$ .  $R_u$  merepresentasikan resistansi dari FTO,  $R_p$  merepresentasikan resistansi lapisan tipis perovskite,  $Y_0$  merepresentasikan admitansi lapisan tipis perovskite, dan  $\alpha$  menunjukkan kehomogenan dari lapisan [9].



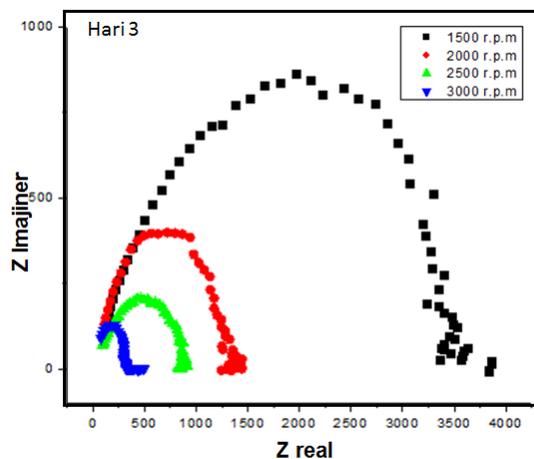
Gambar 3. Rangkaian setara CPE



Gambar 4. Hasil karakterisasi EIS hari pertama



Gambar 5. Hasil karakterisasi EIS hari kedua



Gambar 6. Hasil karakterisasi EIS hari ketiga

Dari hasil plot Nyquist untuk hari pertama, terlihat bahwa semakin besar kecepatan spin-coating (semakin tebal lapisan) maka semakin besar pula diameter semi-lingkaran yang dihasilkan. Diameter semilingkaran memberikan informasi tentang kinetik reaksi pada antarmuka reaksi elektrokimia. Diameter semilingkaran yang besar mengindikasikan kinetik reaksi yang lambat, sedangkan diameter semilingkaran yang kecil mengindikasikan kinetik reaksi yang cepat atau mudah. Untuk hari kedua, terlihat bahwa keseluruhan sample menunjukkan peningkatan nilai resistansi. Ini kemungkinan disebabkan oleh sifat perovskite yang tidak stabil, sehingga kemungkinan pada hari kedua ini ada kristal-kristal baru yang terbentuk sehingga menambah nilai resistansi lapisan tipis. Pada hari ketiga keseluruhan sampel menunjukkan penurunan nilai resistansi. Penurunan nilai resistansi ini bisa mengindikasikan bahwa lapisan tipis perovskite sudah mulai terdegradasi. Nilai resistansi untuk setiap sampel per harinya terlampir pada Tabel 1. Nilai alpha yang kurang dari satu

menunjukkan bahwa lapisan tipis yang terbentuk tidak homogen. Nilai alpha yang kurang dari satu juga mengindikasikan bahwa sistem tidak mempunyai nilai kapasitansi yang ideal.

Tabel 1. Parameter impedansi lapisan tipis perovskite

Hari	r.p.m.	Rp ( $\Omega$ )	Ru ( $\Omega$ )	Y <sub>0</sub> (S)	alpha
1	1500	10620	30	3.39E-06	0,68
	2000	4870	30	1.40E-06	0,71
	2500	3165	30	2.21E-06	0,669
	3000	1910	30	3.27E-06	0,6909
2	1500	1.45E+05	30	2.00E-06	0,62
	2000	1.95E+05	30	1.02E-06	0,559
	2500	2.80E+04	30	2.47E-06	0,743
	3000	1.70E+04	30	5.37E-06	0,645
3	1500	3.70E+03	30	2.50E-06	0,55
	2000	1.33E+03	30	4.98E-06	0,7027
	2500	875	30	3.93E-06	0,57
	3000	343,8	30	2.08E-06	0,779

## KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, diperoleh bahwa lapisan tipis perovskite telah berhasil disintesis menggunakan metode spin-coating pada kecepatan-kecepatan yang berbeda. Lapisan tipis perovskite yang disintesis dengan kecepatan spin-coating 3000 r.p.m. memiliki nilai resistansi yang relatif stabil selama tiga hari dibanding dengan sampel yang lain.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih untuk dukungan biaya yang digunakan dalam penelitian ini didanai oleh insentif riset SINAS dari kementerian riset dikti tahun anggaran 2015.

## REFERENSI

1. M. Gunther, *Meteoritic Rise of Perovskite Solar Cells Under Scrutiny Over Efficiencies*. Chemistry World (2015)
2. M. D. Graef, M. McHenry, *Structure of Materials : An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. Cambridge University Press (2007)
3. P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications*. Energy Environ. Sci., vol. 7, no. 8, pp. 2448–2463 (2014)
4. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. Snaith. *Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Structured Organometal Halide Perovskites*. Science, 338, 643–647 (2012)
5. L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells*. J. Am. Chem. Soc. 134, 17396–17399 (2013)
6. A. Dualeh dkk. *Impedance Spectroscopic Analysis of Lead Iodide Perovskite-Sensitized Solid-State Solar Cells*. Acs. Nano. Vol. 8, no. 1, pp. 362-373 (2014)
7. L. F. Liao, W. C. Wu, C. C. Chuang dan J. L. Lin, *FTIR Study of Adsorption and Reactions of Methylamine on Powdered TiO<sub>2</sub>*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, pp 5928-2934 (2001)
8. P. Noorlaily, M. Ulfa, S. Z. Bisri dan F. Iskandar, *Absorbance Studies of Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> as Light Harvester in Solar Cell*. Advanced Materials Research, Volume 1112, pp 282-285 (2015)
9. T. Pradeep, *A Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Tata McGraw Hill Education (2012)