

R146 Studiul materialelor din celula solară pentru contacte de pasivizare selectivă (studiu prospectiv / tehnologic)

Agencia Internațională pentru Energie (IEA), în raportul său World Energy Outlook 2020, a declarat energia solară drept cea mai ieftină energie din istorie. Raportul IEA din 2021 a prezis o creștere a producției de energie solară până în 2050, care va deveni „principala sursă de electricitate a lumii”. Domeniul fotovoltaic, aflat în continuă evoluție, se concentrează în prezent pe a 3-a și a 4-a generație de celule solare. Prima generație de celule solare fotovoltaice se bazează pe tehnologia monocristalină și policristalină. Costurile de producție inițial ridicate au fost reduse pe baza unei dezvoltări tehnologice continue. Stabilitatea și performanța bună în timp permit celulei solare tradiționale să reprezinte până la 90% din cota de piață actuală, în ciuda unei eficiențe de conversie de aproximativ 20-25%, sub o eficiență teoretică de 29,4%¹. A doua generație se bazează pe straturi subțiri (filme) de materiale fotovoltaice, cum ar fi siliciul amorf, telurura de cadmiu (CdTe) sau seleniura de cupru, indiu și galiu (CIGS). Comparativ cu prima generație, aceste celule sunt flexibile, ușoare și mai subțiri, cu costuri de fabricație reduse, iar în prezent pe piață există și tehnologii fotovoltaice bazate pe CdTe și CIGS.

În domeniul fotovoltaic se dezvoltă în prezent celule solare de a treia generație, cu scopul de a depăși limitele primei și celei de-a doua generații, depășind limita Shockley-Queisser, fabricând la costuri mai mici și înlocuind materialele toxice. Principalii reprezentanți ai celulelor solare de a treia generație sunt: **celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSC)**, **celulele solare cu perovskit (PSC)**, **celulele solare cu puncte cuantice**.

• Celule solare sensibilizate cu colorant (DSSC) (Dye-sensitized solar cells)

Tipul comun de DSSC poate fi descris ca o celulă electrochimică. Componentele active ale acestui tip de celulă constau dintr-o peliculă mezoporoasă de TiO_2 acoperită cu colorant, plasată într-o baie de electrolit între doi electrozi. Lumina absorbită de colorant excită electronii care trec în banda de conducție a TiO_2 . Avantajele ale DSSC-urilor sunt: costurile reduse de fabricație, disponibilitatea materialelor, funcționarea în condiții de lumină slabă, flexibilitatea și greutatea redusă, care au făcut ca aceste celule să fie atractive pentru utilizări comerciale.

• Celule solare perovskite (PSC)

Eficiența celulelor solare perovskite a crescut în aproximativ un deceniu de la 3%², în 2009, la 25,5% în 2020³. O clasă de materiale cu o structură particulară ABX_3 , în care cationii de diferite raze atomice (A și B) sunt legați de un anion X, sunt cunoscuți sub numele de *perovskiți*. În celulele solare perovskite, cristalele de perovskit cu rolul de a absorbi fotonii sunt intercalate între două straturi de transport, stratul de transport al electronilor (ETL) și respectiv stratul de transport al golurilor (HTL), ultimul având rolul de a transporta electronii și golurile generate de perovskit. Avantajele care au făcut din celulele solare pe bază de perovskit viitorul celulelor solare sunt: (i) Tehnologia de fabricație este bazată pe soluții, prin urmare, un consum mai mic de energie sub formă de căldură. Structurile subțiri lucrate necesită un consum redus de materiale și, în consecință, costurile de fabricație sunt reduse; (ii) Perovskiții pot fi sintetizați

¹ Pastuszak, J.; Węgierek, P. Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development. *Materials* **2022**, 15, 5542, <https://doi.org/10.3390/ma15165542>

² Kojima, A.; et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050-6051

³ NREL Best Research-Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

pentru a avea intervale de bandă și spectre de absorbție reglabile. Acestea pot fi reglate pentru a îndeplini cel mai bun aranjament al nivelurilor de energie în straturile de transport ETL și HTL ale purtătorilor de sarcină; (iii) Celulele solare pe perovskit sunt flexibile și ușoare.

• Celule solare cu puncte cuantice

Celulele pot fi proiectate să absoarbă o gamă mai largă de lumină solară din spectru. Ca și în cazul perovskitului, punctele cuantice sunt intercalate între straturile ETL și HTL. Eficiența celulelor solare cu puncte cuantice este favorizată de spectrul de absorbție mai larg al punctelor cuantice și de benzile interzise reglabile, precum și de potențialul lor de generare a mai multor excitoni (MEG) care pot depăși limita Shockley-Queisser. Celulele solare cu puncte cuantice sunt fabricate prin procesare în soluții, cu costuri acceptabile mai mici în comparație cu celulele pe bază de siliciu.

Dezavantajele celulelor solare cu puncte cuantice sunt: durata de viață redusă prin expunerea la lumină și umiditate, toxicitatea materialelor (de exemplu, CdSe) și mărirea costurilor de producție prin implicarea proceselor de tratare a mediului.

A patra generație de celule solare explorează noi materiale nanostructurate (cum ar fi grafenul), o nouă arhitectură (cum ar fi celulele solare tandem), împreună cu studii care vizează atingerea mai bună a obiectivelor celei de-a treia generații.

• Celule solare tandem

Pentru a depăși limita de eficiență pentru o celulă solară cu o singură joncțiune au fost fabricate stive de celule solare tandem. Aceste celule constau din două sau mai multe celule individuale compuse din materiale cu absorbție diferite care, datorită benzilor lor interzise diverse și pot converti o gamă mai largă din spectrul solar în electricitate. O configurație promițătoare este cea a celulelor tandem perovskit/siliciu. În celulele solare tandem perovskit, stratul de transport al electronilor (ETL) este o componentă critică care facilitează extracția și transportul electronilor fotogenerați din stratul absorbant perovskit către electrod, sporind astfel eficiența și stabilitatea dispozitivului.

► Arhitectura celulelor perovskite

Eficiența conversiei de putere (PCE) a PSC-urilor cu joncțiune unică a crescut într-un deceniu de cercetare, de la > 26% pentru PSC-urile cu joncțiune unică la aproximativ 34% pentru celulele solare tandem perovskit-siliciu și 29,1% pentru celulele solare tandem perovskit-perovskit ⁴. Figura 1 prezintă o reprezentare schematică a principiului de funcționare al PSC-urilor. Activitatea fotovoltaică a celulelor solare perovskite constă în absorbția luminii de către perovskit.

Cele trei etape principale de funcționare a sistemului fotovoltaic sunt următoarele: (1) generarea de sarcini libere prin absorbția fotonilor, (2) transportul de sarcină al electronilor și golurilor și (3) extracția sarcinii. Purtătorii de sarcină (electronii și golurile) sunt produși prin disocierea excitonilor realizați la rândul lor de absorbția luminii de către perovskit.

Disocierea excitonilor are loc la interfața dintre stratul de perovskit și stratul de transport de sarcină. Dacă electronul este separat de gol și injectat în *stratul de transport al*

⁴ Jiang, Q.; Zhu, K. Rapid advances enabling high-performance inverted perovskite solar cells. *Nat Rev Mater* **2024**, 9, 399–419. <https://doi.org/10.1038/s41578-024-00678-x>

electronilor (ETL), acesta se deplasează către anod, care în multe cazuri este *sticlă de oxid de staniu dopată cu fluor* (FTO). Electrocul de lucru și contraelectrocul acumulează electronii și golurile în circuitul extern și produc curent ^{5, 6}.

Un factor important în evaluarea performanței generale a celulelor solare perovskite este configurația dispozitivului. Clasificarea celulelor solare perovskite în funcție de materialul de transport (electroni/goluri) din porțiunea exterioară a celulei este ca structură regulată (n-i-p) și inversată (p-i-n), în funcție de materialul de transport (electroni/goluri) din porțiunea exterioară a celulei (întâlnită prima dată de lumina incidentă). Aceste structuri pot fi împărțite în două subcategorii: structură mezoscopică și planară. Structura mezoscopică include un strat mezoporos, comparativ cu structura planară care are doar straturi planare. Există sase tipuri de arhitecturi de celule solare perovskite studiate de unii cercetători: configurație mezoscopică n-i-p, configurație planară n-i-p, configurație planară p-i-n, configurație mezoscopică p-i-n, configurație fără ETL și configurații fără HTL ⁷.

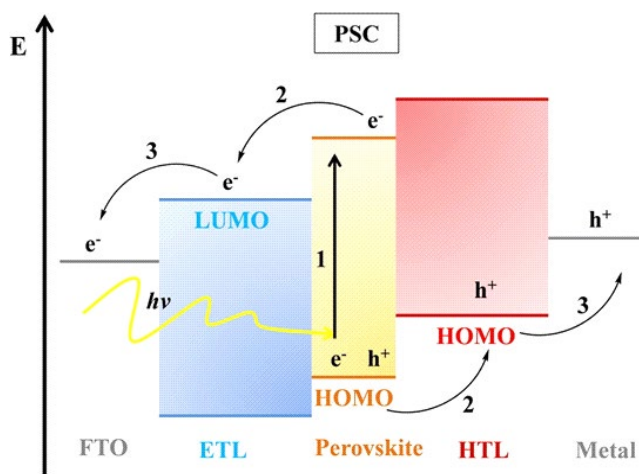


Figura 1. Diagrama benzilor și principiul de funcționare al celulei solare perovskite ^[7].

Figura 2 a, b prezintă cele două tipuri de arhitecturi PSC, cu materiale perovskite ambipolare: structura normală negativ-intrinsecă-pozitivă (n-i-p) și arhitectura inversă pozitiv-intrinsecă-negativă (p-i-n). Cele două tipuri diferă prin secvența straturilor depuse pe substratul dispozitivului ^[6]. ► **Stratul de transport al electronilor (ETL)**

Pentru a îmbunătăți performanța PSC, este important să se optimizeze materialul de transport al electronilor (ETL), cum ar fi materialele organice și anorganice. În mod uzual, materialele anorganice sunt utilizate în arhitectura dispozitivelor obișnuite, în timp ce materialele organice sunt utilizate în arhitectura dispozitivelor inversate.

⁵ Hussain, I.; et al. Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. emergent mater. 2018, 1, 133–154, <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0013-1>

⁶ Krishna, B.G.; et al. S. 18 - Perovskite solar cells: A review of architecture, processing methods, and future prospects, Editor(s): Imran Khan, Anish Khan, Woodhead Publishing, 2021, pp. 375-412, ISBN 9780128199770, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819977-0.00018-4>

⁷ Hussain, I.; et al. Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. emergent mater. 2018, 1, 133–154, <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0013-1>

Stratul de transport al electronilor (ETL) este o componentă critică în celulele solare perovskite (PSC), responsabil pentru colectarea electronilor fotogenerați din stratul absorbant de perovskit și transferul acestora către electrodul inferior, suprimând în același timp recombinarea electron-gol și acționând ca un strat de blocare a golurilor. Materialele ETL comune includ oxizi metalici precum dioxidul de titan (TiO_2), oxidul de zinc (ZnO) și oxidul de staniu (SnO_2), deși progresele explorează și alte materiale, cum ar fi disulfura de molibden (MoS_2).

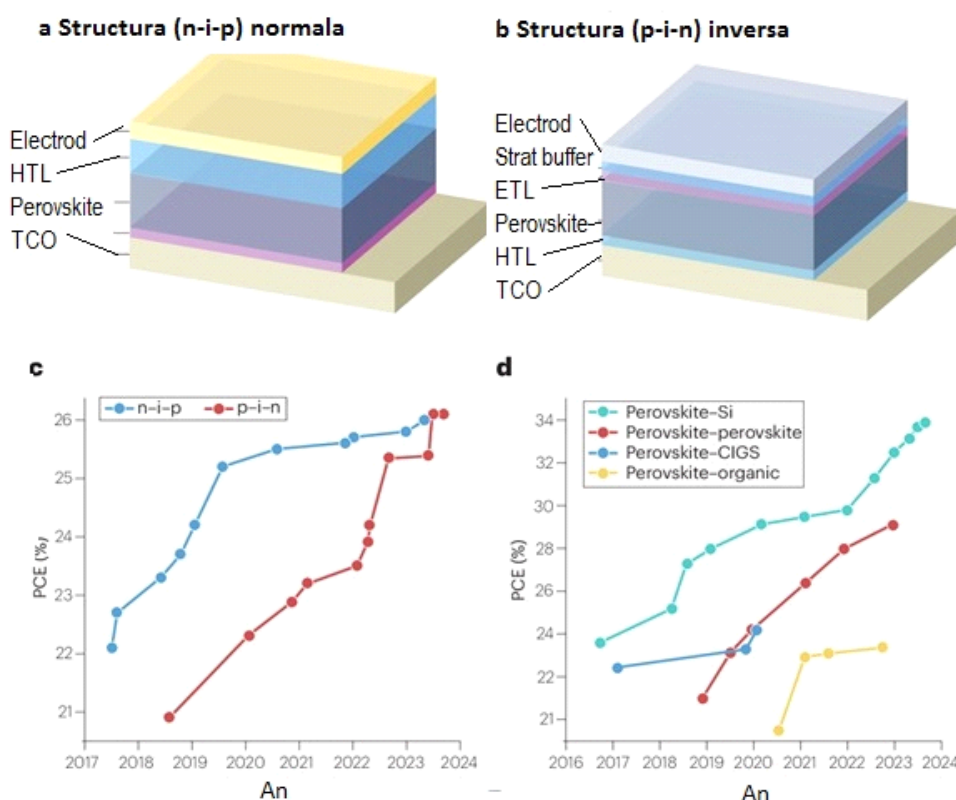


Figura 2. Structura comună a unei celule solare perovskite și progresul eficienței dispozitivului **a**, Structură regulată (n-i-p). **b**, Structură inversă (p-i-n). **c**, Evoluție semnificativă a eficienței celulelor solare perovskite cu joncțiune simplă p-i-n și n-i-p din 2017. **d**, Evoluția eficienței dispozitivelor tandem perovskite cu două terminale din 2016. CIGS, selenură de cupru, indiu, galiu; ETL, strat de transport al electronilor; HTL, strat de transport al golurilor; PCE, eficiență a conversiei de putere; Si, siliciu; TCO, oxid conductiv transparent [6].

Funcțiile ETL în celulele solare perovskite sunt: (i) Colectarea și transportul electronilor: ETL facilitează extracția eficientă a electronilor generați în stratul de perovskit; (ii) Blocarea golurilor; (iii) Cristalizarea perovskitului: Un strat ETL mezoporos poate promova cristalizarea și formarea peliculei stratului de perovskit, îmbunătățind contactul și transferul de sarcină; (iv) Un strat ETL bine ales îmbunătățește durabilitatea, stabilitatea și eficiența generală a celulei solare.

► **Dioxid de titan (TiO_2)** Avantajele TiO_2 ca material ETL în celulele solare perovskite sunt studiate pe larg, iar recenta analiză ⁸ prezintă progresele din urmă.

⁸ Fatima, Q.; et al. A critical review on advancement and challenges in using TiO_2 as electron transport layer for perovskite solar cell. *Materials Today Sustainability* **2024**, 27, 100857, <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100857>

În timpul funcționării, TiO_2 are o stabilitate chimică și termică mai mare, rezistă degradării cauzate de căldură, radiații UV și umiditate și implică o durată de viață mai lungă a dispozitivului în comparație cu cele cu SnO_2 .

TiO_2 poate fi fabricat cu o structură poroasă, având o suprafață de contact interfacială mai mare cu stratul de perovskit, ceea ce implică o extracție îmbunătățită a sarcinii și o rată de recombinare redusă. TiO_2 are o toxicitate scăzută și este ușor disponibil din resurse naturale. Tehnicile de depunere a TiO_2 compatibile cu semiconductorii permit proceduri de fabricație la scară largă, producția rentabilă de PSC-uri și performanțe constante ale dispozitivelor. TiO_2 acționează ca un pasivizator al imperfecțiunilor de suprafață din perovskit, permițând reducerea centrelor de recombinare și îmbunătățind stabilitatea dispozitivului, V_{oc} și FF. Banda interzisă a stratului de TiO_2 poate fi adaptată, utilizând faze rutil vs. anataza pentru a se potrivi cu o varietate de absorbanți de perovskit, maximizând absorbția luminii și minimizând pierderile prin reflexie.

Oamenii de știință explorează în continuare potențialul TiO_2 ca strat ETL în celulele solare cu perovskit prin diverse metode, și anume: pasivizarea suprafeței, doparea și ingineria interfeței, cercetarea de noi structuri de dispozitive (celule solare tandem). PSC-urile pe bază de TiO_2 implică o soluție viabilă pe termen lung pentru energia curată și regenerabilă [8].

► Interfețele TiO_2 pe bază de ETL în celulele solare perovskite

Limitele unde se întâlnesc două materiale distincte, numite și *interfețe*, au caracteristici diferite în comparație cu volumul fiecărui material. Aceste interfețe pot prezenta discontinuități datorate diferențelor de proprietăți fizice și chimice ale diferitelor materiale, ce conduc la variații ale comportamentului materialului de-a lungul interfeței. În celulele solare, interfețele dintre ETL și perovskit prezintă anumite atribute pentru a promova eficiențe ridicate: o aliniere adecvată a nivelului de energie, un contact fizic bun, defecte reduse, acoperiri protectoare împotriva degradării precum umiditate, căldură și UV ⁹. Speciile de sarcină mobilă, în mișcarea lor în apropierea joncțiunilor, se confruntă cu posibilitatea recombinației ¹⁰. Cele două mecanisme principale pentru recombinarea perechilor electron-gol sunt recombinarea Shockley-Read-Hall (SRH) și recombinarea Auger care are loc la concentrații mai mari de purtători de sarcină ^{11, 12, 13}.

Unele defecte la interfață (locurile vacante și deplasările) contribuie la distorsiunile structurii electronice la interfață, unde apar „stările de captare profundă” (DTS) care acționează ca centre de recombinare și determină diminuarea mobilității și a duratei de viață a purtătorilor

⁹ Pascual, J.; et al. The rise and potential of top interface modification in tin halide perovskite solar cells. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2024**, Article 101863

¹⁰ Li, H.; Yu, B.; Yu, H. An efficient and stable inverted structure organic solar cell using ZnO modified by 2D ZrSe_2 as a composite electron transport layer, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, Article 2402128

¹¹ Jery A.E.; et al. Thermodynamics Investigation and artificial neural network prediction of energy, exergy, and hydrogen production from a solar thermochemical plant using a polymer membrane electrolyzer. *Molecules* **2023**, 28(6), 2649

¹² Gao, Y.; et al. Aminomethyl phosphonic acid as highly effective multifunctional additive for modification of electron transport layer and perovskite in photovoltaic solar cells. *Angew. Chem.* **2025**, e202424479. <https://doi.org/10.1002/anie.202424479>

¹³ Hou, S.; Ma, Z.; Li, Y.; Du, Z.; Chen, Y.; Yang, J.; You, W.; Yang, Q.; Yu, T.; Huang, Z. Bulk in situ reconstruction of heterojunction perovskite enabling stable solar cells over 24 % efficiency. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, Article 2310133

de sarcină ¹⁴. Reglarea stratului de suprafață de TiO₂ în celulele solare perovskite este o strategie crucială pentru îmbunătățirea performanței și stabilității dispozitivelor ¹⁵.

► Modificarea suprafeței

Modificarea suprafeței TiO₂ cu *monostraturi auto-asamblate* (SAM) de molecule organice sau alte materiale poate altera funcția sa de lucru și alinierea nivelului de energie cu stratul de perovskit. Grupul principal în contact cu exteriorul modulează proprietățile fizice și chimice ale interfeței, și anume: energia de suprafață, umectabilitatea, reactivitatea și funcția de lucru. S-a demonstrat că SAM-urile modulează interfața dintre ETL/perovskit și perovskit/HTL pentru PSC-uri ¹⁶. SAM-urile au capacitatea de a regla morfologia peliculei crescute deasupra lor și de a interacționa cu materialul care formează pelicula, având un rol important pentru proprietățile optoelectronice ale PCS-urilor ¹⁷.

Prin utilizarea structurilor mezoporoase de TiO₂ suprafața de contact dintre TiO₂ și stratul de perovskit poate fi crescută, ceea ce duce la îmbunătățirea transportului de electroni și a performanței generale a dispozitivului ¹⁸. Doparea TiO₂ cu elemente precum lantanul poate crește nivelul Fermi al TiO₂, ducând la îmbunătățirea V_{OC} și FF ¹⁹.

► Reducerea pierderilor prin recombinare

Pasivizarea interfeței Tehnicile de pasivizare a suprafeței cu momente dipolare variabile sunt importante pentru controlul alinierii relative a nivelului de energie dintre orbitalii perovskiti și marginile benzii de TiO₂. Inserarea unui strat dipolar molecular între perovskit și ETL poate reduce pierderile de recombinare interfacială prin minimizarea defectelor la interfața TiO₂/perovskit ²⁰.

Reducerea defectelor Modificarea suprafeței TiO₂ cu molecule specifice poate pasiviza defectele din stratul de TiO₂ în sine, minimizând în continuare recombinarea și sporind stabilitatea dispozitivului ²¹.

► **Îmbunătățirea stabilității** Optimizarea interfeței TiO₂/perovskit implică îmbunătățirea stabilității generale a celulei solare perovskite în aer, deoarece interfața joacă rol important în

¹⁴ Alharbi, N.; A bifunctional floral TiO₂-TiB₂ heterostructure buried interface on SnO₂ for 23.5 % efficient n-i-p perovskite solar cells. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2025**, 10(3), 100899, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2025.100899>

¹⁵ Halin, D.S.C.; et al. Metal-Doped TiO₂ Thin Film as an Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells: A Review. *Coatings* **2023**, 13, 4, <https://doi.org/10.3390/coatings13010004>

¹⁶ Abate, S.Y.; et al. Surface modification of TiO₂ layer with phosphonic acid monolayer in perovskite solar cells: Effect of chain length and terminal functional group, *Organic Electronics* **2020**, 78, 105583, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105583>

¹⁷ Zuo, L.; et al. Tailoring the interfacial chemical interaction for high-efficiency perovskite solar cells. *Nano Lett.* **2017**, 17, 269-275

¹⁸ Brundha, C.; et al. Tuning the Pore Structures in TiO₂ Thin Films by Polymer Templates for High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials* **2023**, 6(21), 11081-11089, DOI: 10.1021/acsam.3c019215.1.3

¹⁹ Gao, X.X.; et al. Tuning the Fermi-level of TiO₂ mesoporous layer by lanthanum doping towards efficient perovskite solar cells. *Nanoscale* **2016**, 8(38), 16881-16885, <http://dx.doi.org/10.1039/C6NR05917A>

²⁰ Rangan, S.; et al. Energy alignment manipulation at the C60/TiO₂(110) interface using a blanket molecular dipole approach, *Surface Science*, **2022**, 723, 122117, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122117>, [Zhu, T.; Olthof, S.; Pauporte, Th. Titanium dioxide surface energy levels tuning by self-assembled monolayers. *Appl. Phys. Lett.* **2022**, 121, 141602, doi: 10.1063/5.0107202

²¹ Pauporté, T.; et al. Tuning of Titanium Dioxide Surface Energy Levels by SelfAssembled Monolayers for Optoelectronic Applications. *Proc. SPIE*, **2023**, 12422, 1242208, <https://doi.org/10.1117/12.2647864>

degradarea dispozitivului ²². Modificarea suprafeței poate contribui la o performanță mai bună pe termen lung a dispozitivului prin minimizarea mecanismelor de degradare asociate cu interfața TiO₂/perovskit.

► Strategii pentru îmbunătățirea performanței TiO₂-ETL

În ultimul deceniu, s-au efectuat numeroase cercetări pentru a depăși limitele utilizării TiO₂ ca ETL, articolele de sinteză publicate în 2025 prezintă sistematizarea progreselor pentru îmbunătățirea performanțelor celulelor solare perovskite, inclusiv strategiile de utilizare a TiO₂ ca ETL ^{23,24, 25, 26}. Metode pentru îmbunătățirea performanței ETL-TiO₂ în celulele solare perovskite sunt: (i) controlul morfologiei peliculei de TiO₂ (porozitate, rugozitate a suprafeței, dimensiunile cristalitelor), (ii) modificarea suprafeței (optimizarea interfeței de contact ETL-perovskit prin tratamente fizice sau chimice), (iii) modificarea proprietăților electronice ale TiO₂ (prin dopare), (iv) ETL hibrid (TiO₂ și alte materiale). Modificarea suprafeței ETL este una dintre cele mai importante strategii pentru îmbunătățirea performanțelor PSC-urilor și depășirea dezavantajelor datorate în principal instabilității la UV, umiditate, căldură.

Straturile suplimentare intermediare dintre ETL și PAL leagă de obicei chimic ETL de stratul fotoactiv PAL (Photoactive Layer), având ca efect îmbunătățirea morfologiei interfeței și a formării peliculei de perovskit. O metodă de optimizare a recombinării radiative la interfață și de promovare a creșterii stratului de perovskit utilizând un compus organic clorhidrat de 1-fenilguanidină (PGCI) introdus între stratul dublu de transport de electroni TiO₂/SnO₂ și perovskit a fost propusă de ²⁷.

Modificarea interfeței prin compuși reactivi O abordare raportată recent a fost tratarea cu compuși reactivi care reacționează atât cu ETL, cât și cu PAL, formând compozite ETL și PAL la interfața lor. Heterostructura TiO₂-TiB₂, formată prin oxidarea parțială a nanofulgilor de TiB₂ produși hidrotermal, prezintă o aliniere avantajoasă a benzilor de energie și oferă un câmp electric intern robust la interfața adâncită, așa cum este confirmat de studiile UPS, Mott-Schottky și KPFM²⁸. S-au utilizat molecule de acetat de rubidiu (RbAc) drept compus reactiv de modificare a interfeței în celulele solare de perovskit pe bază de carbon CsPbI₂Br. RbAc nu a

²² Tsvetkov, N.; et al. TiO₂/halide perovskite interface: The impact of surface state passivation on energy alignment and photovoltaic performance of perovskite solar cells. *Applied Surface Science* **2020**, *512*, 145666, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145666>

²³ Shah, W.; et al. Surface modification strategies for enhanced performance and stability of perovskite solar cells, *Micro and Nanostructures*, Vol. 205, **2025**, 208189, <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2025.208189>

²⁴ Sery, A.A.; et al. Toward high-performance carbon-based perovskite solar cells. *Solar Energy* **2025**, *287*, 113261, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2025.113261>

²⁵ Sharma, A.; et al. Recent advances and strategies for enhancing perovskite-organic tandem solar cells. *Next Research* **2025**, *2(3)*, 100494, <https://doi.org/10.1016/j.nexres.2025.100494>

²⁶ Moyofola, O.O.; Emetere, M.E. Improving the performance conversion efficiency of perovskite solar cells through optimization of charge transport layers: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2025**, *222*, 115943, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.115943>

²⁷ Zhou, W.; et al. Improvement of the performance of carbon-based perovskite solar cells via interface modification of the double electro transport layer of TiO₂/SnO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *116*, 288-298, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.475>

²⁸ Alharbi, N. A bifunctional floral TiO₂-TiB₂ heterostructure buried interface on SnO₂ for 23.5 % efficient n-i-p perovskite solar cells. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2025**, *10(3)*, 100899, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2025.100899>

format straturi suplimentare între ETL și stratul fotoactiv PAL (Photoactive Layer), iar ionii de Rb^+ cu rază mai mică au intrat în rețeaua perovskită și umplut unele locuri vacante de Cs^+ ²⁹.

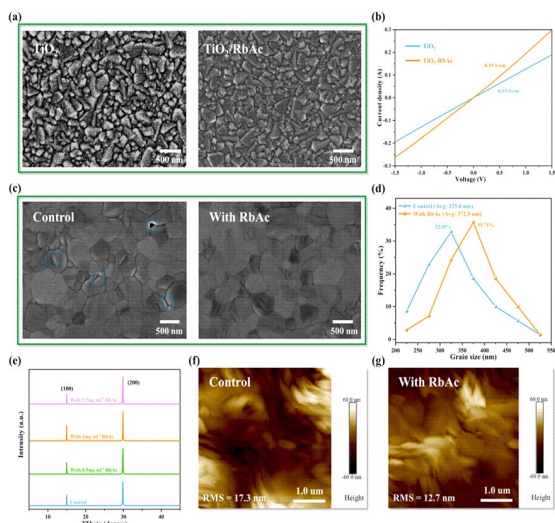


Figura 3. (a) Imagini SEM (secțiune transversală) ale stratului ETL de TiO_2 preparat prin metoda depunerii în baie chimică și ale stratului ETL de TiO_2 modificat cu RbAc. (b) Conductivitate electrică. (c) Imagini SEM de suprafață ale stratului de control ($\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$) și cu RbAc ($\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{RbAc}/\text{CsPbI}_2\text{Br}$). (d) Diagrame de frecvență ale particulelor stratului ETL de TiO_2 și ale stratului TiO_2 -ETL modificat cu RbAc. (e) Modele XRD ale PSC-urilor modificate cu diferite concentrații de RbAc. (f) Imagine AFM a probelor de control ($\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$) și (g) cu RbAc ^[29]

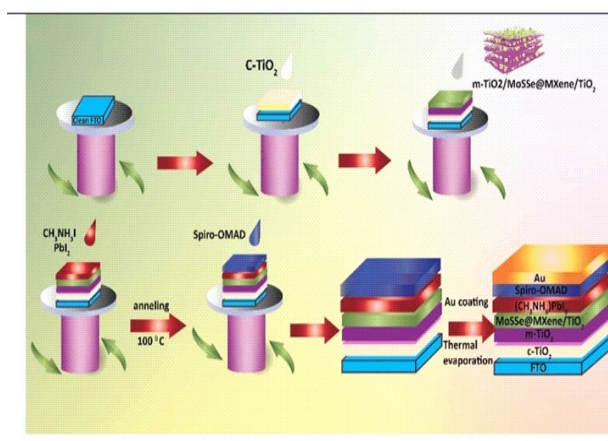


Figura 4. Ilustrarea procesului de fabricație a PSC-urilor ^[30]

ETL dublu-strat pe bază de TiO_2 În lucrarea raportată în 2025, Nouf Alharbi și colab. au evidențiat avantajele dublu-start ETL $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ prin modificarea interfeței TiO_2 în ETL-ul dual. Astfel, autorii integrează TiO_2 ca o heterostructură florală de $\text{TiB}_2\text{-TiO}_2$ într-un dublu-strat de transport de electroni format din $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2\text{-TiB}_2/\text{perovskit}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ ³⁰. Dublulul-strat ETL-ul $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ prezintă o nepotrivire în minimul benzii de conducție (ECBM) care generează o barieră energetică la interfață. Autorii demonstrează o îmbunătățire a compatibilității rețelei cu perovskitul $\alpha\text{-FAPbI}_3$, reducând astfel tensiunea interfacială și facilitând creșterea uniformă a peliculei. Configurația PSC-urilor n-i-p fabricate de aceștia a atins un PCE de 23,5%, cu V_{oc} de 1,201 V și factor de umplere (FF) de 78,81% ³¹.

TiO_2 dopat ca ETL Introducerea dopanților poate îmbunătăți mobilitatea electronilor, conductivitatea și extracția sarcinii, așa cum s-a raportat anterior ³².

²⁹ Yao, Q.; et al. Synergistical interface engineering of TiO_2 /perovskite layers with RbAc to enable efficient CsPbI_2Br carbon-based perovskite solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* **2025**, 1018, 179256, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179256>

³⁰ Alharbi, N. A bifunctional floral $\text{TiO}_2\text{-TiB}_2$ heterostructure buried interface on SnO_2 for 23.5 % efficient n-i-p perovskite solar cells. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2025**, 10(3), 100899, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2025.100899>

³¹ Cai, H.; et al. Regulation of the low-temperature processed TiO_2 buried interface to enhance the efficiency of CsPbI_2Br -based all-inorganic perovskite solar cells. *Applied Surface Science* **2025**, 705, 163473, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163473>

³² Brundha, C.; et al. Tuning the Pore Structures in TiO_2 Thin Films by Polymer Templates for High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials* **2023**, 6(21), 11081-11089, DOI: 10.1021/acsaem.3c019215.1.3

Ultimele rapoarte continuă această abordare și testează diferiți dopanți. Ionii Er^{3+} pot introduce niveluri intermediare de energie în interiorul benzii interzise a TiO_2 , facilitând o absorbție îmbunătățită a luminii și o dinamică fotogenerată a purtătorilor de sarcină. Impactul TiO_2 dopat cu Er, sintetizat printr-o metodă de măcinare cu bile, a fost raportat recent.

Pasivizarea îmbunătățită a defectelor de interfață dintre stratul activ de perovskit și straturile de TiO_2 dopate reduce eficient captarea purtătorilor de sarcină și recombinarea, ducând la o performanță mărită a dispozitivului prin includerea TiO_2 dopat cu Sn și Ag. Dispozitivul (fabricat cu parametrii optimi identificați ca fiind: TiO_2 dopat cu Sn pentru ETL, un strat absorbant perovskit care încorporează ambii aditivi, Spiro-OMeTAD pentru HTL și o temperatură de recoacere de 80 °C) a dat rezultate promițătoare, cu o tensiune în circuit deschis (V_{oc}) de 0,74 V, o densitate de curent de scurtcircuit (J_{sc}) de 21,8 mA/cm^2 , un factor de umplere (FF) de 0,76 și o eficiență de conversie a puterii (PCE) de 12,26% ³³.

► **Materiale nanostructurate pe bază de TiO_2 ca ETL** Utilizarea TiO_2 nanostructurat, cum ar fi nanobarele sau nanocristalele, poate îmbunătăți transportul de electroni și calitatea peliculei de perovskit. Forma nanobarei a redus recombinarea electronilor și a crescut eficacitatea generală a extracției sarcinii din perovskit. Deoarece sferele de TiO_2 aveau o suprafață mare, existau multe locații disponibile pentru depunerea stratului absorbant de perovskit, ceea ce a crescut absorbția luminii și producerea de fotocurent ³⁴.

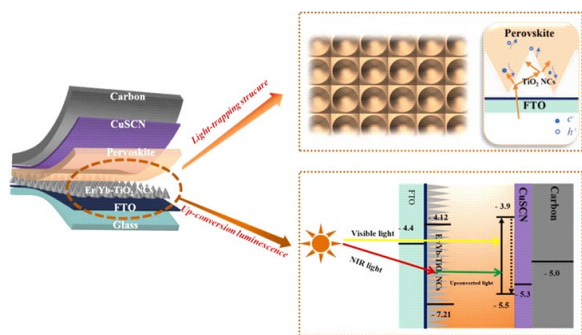


Figura 5. Diagrama schematică a structurii dispozitivului și a procesului de transfer de energie în PSC bazat pe NC de Er/Yb- TiO_2 ³⁵

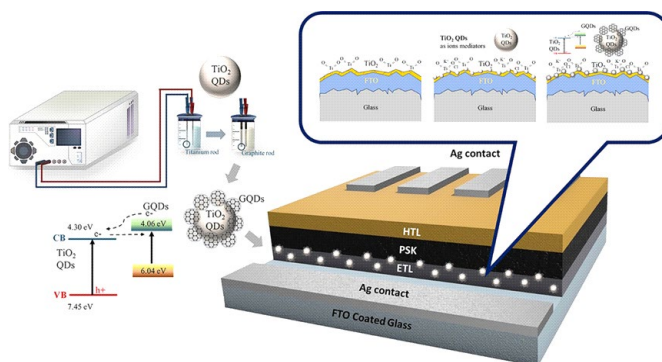


Figura 6. Reprezentare schematică a creșterii electrochimice a nanocompozitului TiO_2 și GQD-uri (Graphene quantum dots) cu aliniere a benzilor ca parte a ETL-ului PSC ³⁶.

► **Investigații asupra unor structuri pe bază de TiO_2 filme subțiri pentru aplicații în celule solare.** Pentru experimentări s-a ales metoda de depunere sol-gel a filmelor subțiri de TiO_2 -10% P_2O_5 tratate termic la 400°C și 450°C, funcție de numărul de straturi și concentrația de rGO.

³³ Brundha, C.; et al. Tuning the Pore Structures in TiO_2 Thin Films by Polymer Templates for High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials* **2023**, 6(21), 11081-11089, DOI: 10.1021/acsaem.3c019215.1.3

³⁴ Mahmood, Khalid; Usama, Khalid, A. Facile synthesis of hierarchical structured TiO_2 spheres for high-efficiency mesostructured perovskite solar cells††Electronic supplementary information (ESI) available. *RSC Advances* **2025**, 15(26), 20446-20452, <https://doi.org/10.1039/d5ra00966a>

³⁵ Lv, Y.; et al. Enhanced efficiency in commercial carbon-based perovskite solar cells: Utilizing light-trapping Er/Yb-doped TiO_2 nanocones as electron transport layer. *Journal of Alloys and Compounds* **2025**, 1032, 181185, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181185>

³⁶ Sucharitakul, S.; et al. Enhanced perovskite solar cells with TiO_2 -Graphene nanocomposite quantum dots in electron transport layer. *Electrochimica Acta* **2025**, 521, 145901, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145901>

Pentru 3 straturi, banda largă de la 550 la 800 nm atribuită tranzițiilor ionilor de Ti^{3+} din sistemul octaedric distorsionat a fost observată. Distorsiunea cristalitelor de TiO_2 este atribuită efectului cumulat al dopajului de P_2O_5 și rGO. Transmisia descrește cu creșterea numărului de straturi de la 85% pentru 1 strat la aproximativ 59% pentru 3 straturi și 40-50% pentru 5 straturi.

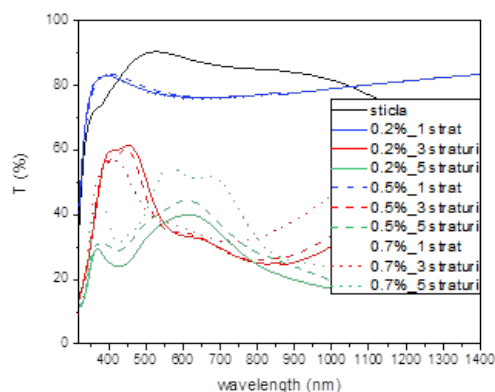


Figura 7. Spectrele UVVIS ale filmelor de TiO_2 -10% P_2O_5 tratate termic la 400°C funcție de numărul de straturi și concentrația de rGO

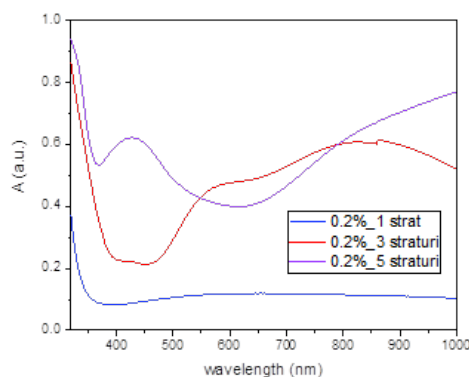


Figura 8. Spectrele de absorbție ale filmelor de TiO_2 -10% P_2O_5 -0.2%rGO tratate termic la 400°C, funcție de numărul de straturi depuse

Concluzii

Pasivizarea, conductivitatea și selectivitatea sunt cele trei cerințe importante pentru contacte optime la celulele solare fotovoltaice.

O concentrație mai mare în rGO și număr mai mare de straturi favorizează absorbția datorată tranzițiilor din TiO_2 , iar distorsiunea cristalitelor de TiO_2 este atribuită efectului cumulat al dopajului cu P_2O_5 și rGO.

► Direcții viitoare

- Adaptarea morfologiilor de TiO_2 cu o suprafață mai mare care poate îmbunătăți transportul de sarcină;
- Explorarea integrării TiO_2 cu diferite materiale sau structuri hibride, pentru transportul de sarcină mai bun, o recombinare mai mică și o stabilitate sporită;
- Dezvoltarea de soluții de pasivizare pentru îndepărtarea defectelor de suprafață, reducerea stărilor de captare și îmbunătățirea extracției și stabilității sarcinii pe suprafețele de TiO_2 ;
- Investigarea materialelor cu aliniere îmbunătățită a benzii interzise și utilizarea nano-arhitecturilor pentru o suprafață și un contact mărite;
- Concentrarea cercetării asupra unor modalități acceptabile din punct de vedere ecologic și sustenabile de sinteză a TiO_2 , reducând efectele sale negative asupra mediului;
- Modelarea parametrilor de fabricație pentru tipul stratului de transport de electroni (ETL), compoziția stratului de absorbție perovskit, tipul stratului de transport de goluri (HTL).