

## PENGARUH PENYISIPAN ION BROMIDA TERHADAP SIFAT OPTIK DAN STRUKTUR KRISTAL LAPISAN TIPIS PEROVSKITE HALIDA CAMPURAN $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

KHAIRUL HABIBIE<sup>1</sup>, NABILA ASY SYIFA<sup>1</sup>, AYI BAHTIAR<sup>2†</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

<sup>2</sup>Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

**Abstrak.** Sel-surya hibrid organik-inorganik berbasis material perovskite metilammonium timbal iodida atau  $\text{MAPbI}_3$  sebagai material aktifnya telah berkembang sangat pesat. Saat ini efisiensi konversi sel-surya perovskite telah mencapai 23% untuk sel-surya perovskite murni dan 26% untuk tandem dengan sel-surya silikon. Namun, sel-surya perovskite belum bisa bersaing dengan sel-surya silikon karena masih rendahnya stabilitas material perovskite, terutama terhadap kelembaban, temperatur dan radiasi sinar UV. Perovskite  $\text{MAPbI}_3$  bersifat higroskopis yang mudah terurai menjadi material penyusunnya yaitu metilammonium iodid (MAI) dan timbal iodida ( $\text{PbI}_2$ ) yang bersifat isolator, sehingga menurunkan kinerja sel-surya. Oleh karena itu, studi peningkatan stabilitas material perovskite terutama terhadap kelembaban sangat penting untuk menghasilkan sel-surya perovskite yang stabil terhadap lingkungan. Dalam studi ini, telah dilakukan pembuatan lapisan tipis perovskite halida campuran, melalui penyisipan ion Bromida (Br) untuk mengganti beberapa ion iodida (I), sehingga menghasilkan perovskite halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ . Ion Bromida digunakan karena perovskite  $\text{MAPbBr}_3$  yang memiliki struktur kristal kubik lebih stabil terhadap kelembaban. Penyisipan ion Bromida divariasikan secara stoikiometri sebesar 0; 0,25; 0,5; 0,75 dan 3. Nilai  $x = 0$  berarti  $\text{MAPbI}_3$ , sedangkan  $x = 3$  adalah  $\text{MAPbBr}_3$ . Konsentrasi atomik ion Bromida secara stoikiometri sama dengan hasil pengukuran EDS. Hasil pengukuran UV-Vis menunjukkan bahwa ion Bromida mengurangi rentang panjang gelombang serapan cahaya atau meningkatkan energi *bandgap*. Sedangkan hasil pengukuran XRD menunjukkan bahwa terdapat pergeseran puncak difraksi dari struktur tetragonal menjadi kubik seiring dengan meningkatnya nilai  $x$ . Oleh karena itu, struktur *pseudo-tetragonal* dapat diperoleh dengan mencampurkan ion Bromida ke dalam  $\text{MAPbI}_3$  untuk membentuk perovskite halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ .

**Kata kunci :** sel-surya, perovskite, tetragonal, kubik, halida campuran, *bandgap*

**Abstract.** Organic-inorganic hybrid solar cells based on methylammonium lead iodide perovskite material or  $\text{MAPbI}_3$  as its active material have developed very rapidly. At present, the efficiency of perovskite solar cell conversion has reached 23% for pure perovskite solar cells and 26% for tandem with silicon solar cells. However, perovskite solar cells cannot still compete with silicon solar cells due to the low stability of perovskite material, especially against humidity, temperature and UV radiation. The perovskite  $\text{MAPbI}_3$  is hygroscopic which is easily broken down into its constituent materials namely methylammonium iodide (MAI) and lead iodide ( $\text{PbI}_2$ ) which are insulating, thus reducing the solar cell performance. Therefore, studies on the improvement of the stability of perovskite material especially on humidity are very important to produce environmentally stable perovskite solar cells. In this study, a mixture of perovskite halide thin films through insertion of the Bromine (Br) ions to replace several iodide (I) ions has been carried out for producing a mixed perovskite halide  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ . Bromide ions are used because  $\text{MAPbBr}_3$  perovskite which has a cubic crystal structure is well known more stable to humidity. Insertion of Bromide ions was stoichiometrically varied by 0; 0.25; 0.5; 0.75 and 3. Value  $x = 0$  means  $\text{MAPbI}_3$ , while  $x = 3$  is for  $\text{MAPbBr}_3$ . The stoichiometrically atomic concentration of Bromide ions is found the same as the results of EDS measurements. UV-Vis measurement results show that Bromide ions reduce the wavelength range of light absorption or increase *bandgap* energy.

† email : ayi.bahtiar@phys.unpad.ac.id

While the XRD measurement results show that there is a shift in the diffraction peak from the tetragonal structure to cubic as the value of  $x$  increases. Therefore, pseudo-tetragonal structure can be obtained by mixing Bromide ion into  $\text{MAPbI}_3$  forming mixed-halide perovskite  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ .

**Keywords:** solar cells, perovskite, bromide, iodide, mixed halide, bandgap

## 1. Pendahuluan

Sel-surya perovskite merupakan sel-surya yang menggunakan material hibrida organik-inorganik yang memiliki struktur kristal perovskite sebagai material aktifnya. Kristal perovskite merupakan suatu kelompok material yang memiliki struktur kristal seperti senyawa utama, yaitu kalsium titanat (*calcium-titanate*  $\text{CaTiO}_3$ ), yang memiliki rumus umum  $\text{ABX}_3$ , dengan A adalah kation organik monovalen kecil seperti metilamonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) atau formamidinium ( $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ ), sedangkan B adalah kelompok divalen 14-logam (Ge, Sn atau Pb) dan X adalah halida (Cl, Br atau I) [1].

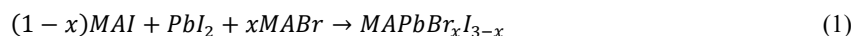
Saat ini, sel-surya perovskite dengan material aktif metilamonium timbal iodida ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  atau  $\text{MAPbI}_3$ ) berkembang sangat pesat dan mampu menghasilkan efisiensi konversi daya di atas 22%, sejak pertama kali dikembangkan tahun 2009 [2,3]. Bahkan, baru-baru ini telah dihasilkan efisiensi 26% untuk sel-surya tandem dengan silikon [4]. Hal ini karena  $\text{MAPbI}_3$  memiliki *bandgap* sekitar 1,50 eV dan memiliki rentang absorpsi cahaya yang mulai dari daerah ultra-violet sampai infra merah-dekat (800 nm), sehingga diharapkan menghasilkan sel-surya dengan efisiensi konversi daya yang tinggi dan mampu bersaing dengan sel-surya silikon yang saat ini mendominasi pasar. Keunggulan perovskite hibrid adalah mudah dalam pemrosesan, berbiaya murah dan sifat optoelektroniknya dapat diatur dengan mengganti ion halida [5-6]. Walaupun, efisiensi sel-surya perovskite sudah sama dengan sel-surya silikon, namun masalah stabilitas terutama terhadap kelembaban, temperatur dan radiasi sinar UV menjadi kendala untuk produksi massal dan komersialisasi sel-surya perovskite [7]. Material perovskite merupakan material yang higroskopis, dan mudah terurai menjadi penyusunnya, sehingga menurunkan kinerja sel-surya. Studi sebelumnya menunjukkan bahwa sel-surya perovskite sangat dipengaruhi oleh kelembaban [8-9]. Oleh karena itu perlu dikembangkan material perovskite yang stabil terhadap kelembaban, terutama kelembaban udara tinggi di atas 70%.

Material perovskite  $\text{MAPbI}_3$  memiliki tiga struktur/fasa kristal yang stabil pada temperatur yang berbeda, yaitu ortorombik, tetragonal, dan kubik [10]. Perovskite akan stabil pada struktur kristal *pseudo-tetragonal*, yaitu antara struktur kristal tetragonal dan kubik. Perovskite  $\text{MAPbI}_3$  memiliki struktur kristal tetragonal pada temperatur ruang, sedangkan  $\text{MAPbBr}_3$  memiliki struktur kubik pada temperatur ruang. Campuran halida ion Bromida dan ion Iodida yang akan membentuk perovskite halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$  diharapkan mampu meningkatkan stabilitas film perovskite dan juga berimplikasi meningkatkan stabilitas sel-surya. Namun  $\text{MAPbBr}_3$  memiliki *bandgap* yang besar, sehingga akan mengurangi efisiensi sel-surya. Oleh karena itu perlu dicari komposisi halida campuran yang optimum agar menghasilkan film perovskite yang stabil terutama terhadap kelembaban.

Dalam makalah ini, dilaporkan studi pengaruh penyisipan ion Bromida (Br) terhadap sifat optik dan struktur kristal perovskite halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ . Pengukuran *Energy-Dispersive Spectroscopy* (EDS) dilakukan untuk menguji komposisi atomik ion Bromium dalam perovskite campuran. Sifat optik yang dikaji adalah absorbansi film tipis perovskite yang diukur dengan spektroskopi UV-Vis, sedangkan struktur kristal diukur dengan X-Ray Diffraction (XRD).

## 2. Metode Penelitian

Bahan bubuk metilammonium iodida (MAI > 99%), metilammonium bromida (MABr > 99%), timbal iodida (PbI<sub>2</sub>, 99,999%) dibeli dari Lumtec Technology Corp. Taiwan. Pelarut dimetilformamid (DMF) dibeli dari Sigma Aldrich. Semua material digunakan langsung dari produsen tanpa melalui proses pemurnian terlebih dahulu. Pembuatan perovskite halida campuran dilakukan secara stoikiometri sesuai dengan reaksi:



dimana x dihitung dalam molar dan nilainya divariasikan dari 0; 0,25; 0,5; 0,75 dan 3. Untuk perhitungan molaritas setiap bahan digunakan besaran berat molekul untuk MAI, MABr dan PbI<sub>2</sub> berturut-turut adalah 159 gr/mol, 112 gr/mol dan 461 gr/mol.

Pembuatan perovskite MAPbI<sub>3</sub> dilakukan dengan pencampuran 159 mg MAI dan 462 mg PbI<sub>2</sub> yang dilarutkan dalam 1 mL DMF. Larutan diaduk diatas *magnetic stirrer* dan dipanaskan pada temperatur 70°C selama 30 menit dengan kecepatan 300 rpm. Larutan kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 300 rpm selama 15 menit. Lapisan tipis perovskite dibuat dengan *spin-coating* pada temperatur ruang dengan kecepatan 5000 rpm untuk pengukuran spektroskopi UV-Vis dan SEM-EDS, sedangkan untuk pengukuran XRD film dibuat dengan kecepatan 1000 rpm. Larutan MAPbBr<sub>3</sub> dilakukan dengan mencampurkan 112 mg MABr dan 461 mg PbI<sub>2</sub> dalam 1 mL DMF. Proses selanjutnya dan pembuatan film tipis sama dengan pembuatan MAPbI<sub>3</sub>. Sedangkan pembuatan perovskite halida campuran MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> dilakukan dengan mengatur nilai x sesuai dengan persamaan reaksi (1). Setelah proses *spin-coating*, film perovskite dipanaskan di atas *hot-plate* pada temperatur 70°C selama 60 menit.

Spektra absorbansi UV-Vis dilakukan pada film tipis yang dibuat dengan *spin-coating* di atas substrat kuarsa, sedangkan untuk pengukuran XRD dilakukan di atas substrat kaca. Pengukuran UV-Vis dilakukan di Laboratorium Fisika Material, Departemen Fisika Universitas Padjadjaran, sedangkan pengukuran SEM-EDS dilakukan di Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi ITB. Pengukuran XRD dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi Kelautan (P3GL) Bandung.

## 3. Hasil dan Pembahasan

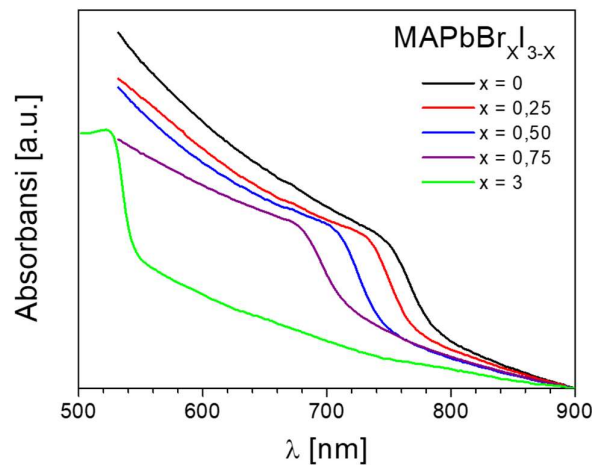
Tabel 1 memperlihatkan hasil perbandingan nilai x (ion Br) secara stoikiometri dengan hasil pengukuran EDS berdasarkan % atomik. Hasil EDS menunjukkan bahwa rasio ion Br dan I mendekati nilai hasil stoikiometri. Hal ini berarti penyisipan ion Br terhadap perovskite campuran halida MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> terjadi sesuai dengan reaksi (1). Untuk x = 3, rasio Br/I tidak bisa dihitung karena material tersebut tidak mengandung ion Iodid (I).

Gambar 1 memperlihatkan kurva absorbansi film tipis perovskite halida campuran MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>. Intensitas absorbansi disesuaikan untuk menghilangkan pengaruh ketebalan film yang berbeda. Film perovskite MAPbI<sub>3</sub> memiliki rentang absorbansi yang lebar hingga panjang gelombang 800 nm, sedangkan film MAPbBr<sub>3</sub> memiliki rentang absorbansi yang pendek, yaitu pada panjang gelombang 540 nm. Rentang panjang gelombang absorbansi untuk film perovskite halida campuran bergeser ke arah panjang gelombang pendek seiring dengan bertambahnya nilai x atau bertambahnya ion Br.

Dengan demikian nilai  $x$  mempengaruhi daerah serapan cahaya dan energi *bandgap* atau celah pita energi.

Tabel 1. Prosentase atomik ion Br terhadap ion I dalam film perovskite halida campuran MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>

Nilai $x$ (Stoikiometri)	Pb (%)	Br (%)	I (%)	Rasio atomik Br/I
0	3,60	0	9,35	0
0,25	3,50	2,01	6,66	0,30
0,50	1,58	1,60	2,98	0,54
0,75	2,85	3,66	4,61	0,79
3	2,50	7,48	0	-



Gambar 1. Spektra absorpsi UV-Vis film tipis perovskite halida campuran MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>

Untuk mengkaji pengaruh penyisipan ion Br terhadap bandgap perovskite, dilakukan perhitungan energi *bandgap* ( $E_g$ ) menggunakan persamaan :

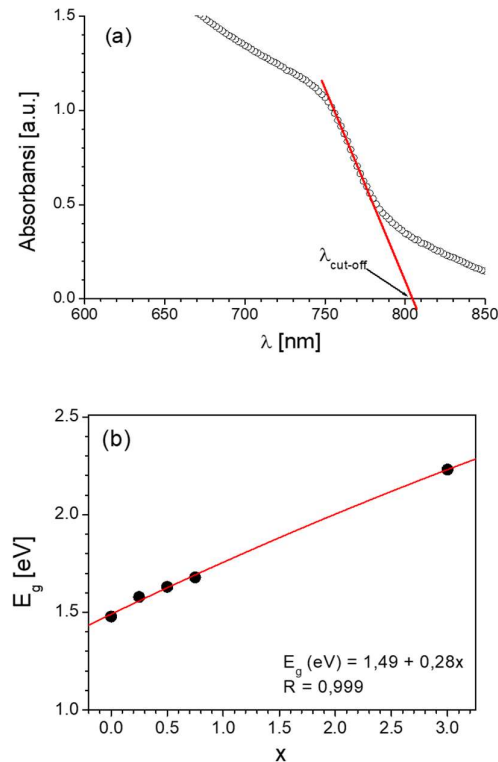
$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{cut-off}} \quad (2)$$

dengan  $h$  adalah konstanta Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$ ),  $c$  adalah kecepatan cahaya di ruang vakum ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ) dan  $\lambda_{cut-off}$  adalah panjang gelombang *cut-off* yang diperoleh dengan menarik garis kemiringan antara sumbu- $x$  (panjang gelombang) dengan sumbu- $y$  (absorbansi), seperti diperlihatkan pada Gambar 2 (a). Nilai energi *bandgap*  $E_g$  perovskite sebagai fungsi dari  $x$  diperlihatkan pada Gambar 2(b). Fitting data *bandgap* sebagai fungsi  $x$  memenuhi persamaan:

$$E_g \text{ (eV)} = 1,47 + 0,28 x \quad (3)$$

dengan  $x$  adalah prosentase ion Br. Parameter  $R$  dalam fitting adalah 0,999. Dengan demikian, nilai energi *bandgap* perovskite bisa diatur dengan mengatur komposisi ion halida I dan Br atau nilai

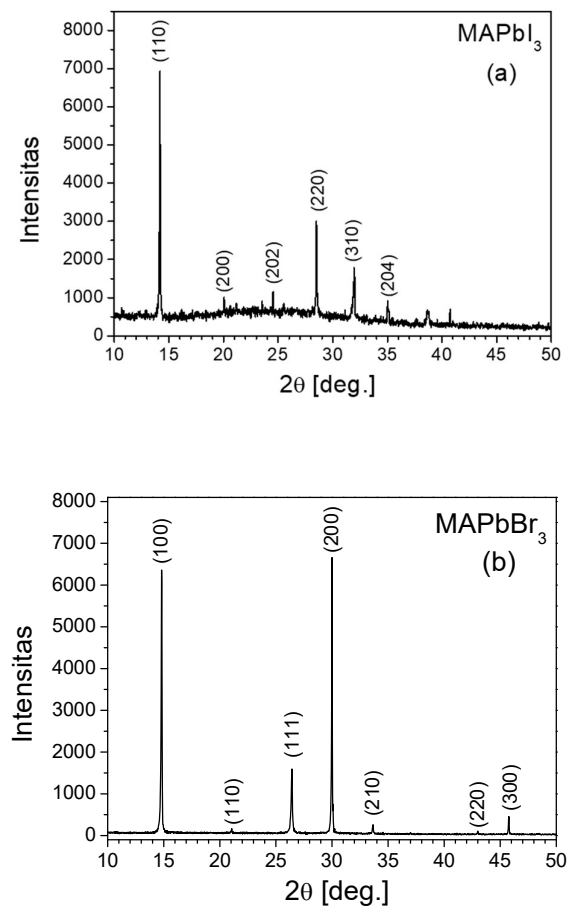
x. Persamaan (3) dapat dijadikan sebagai acuan dalam eksperimen untuk menghasilkan perovskite halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$  dengan energi *bandgap*  $E_g$  yang diinginkan.



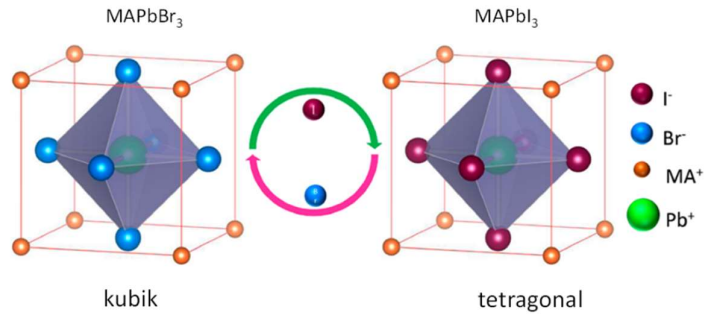
**Gambar 2.** Penentuan (a) panjang gelombang cut-off, dan (b). Energi *bandgap* halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

Pola XRD film perovskite  $\text{MAPbI}_3$  dan  $\text{MAPbBr}_3$  ditunjukkan pada Gambar 3. Pola XRD perovskite  $\text{MAPbI}_3$  memperlihatkan puncak-puncak difraksi pada sudut  $14,15^\circ$ ;  $20,02^\circ$ ;  $24,51^\circ$ ;  $28,50^\circ$ ;  $31,94^\circ$ ;  $35,01^\circ$  dan  $40,73^\circ$  yang bersesuaian dengan puncak-puncak difraksi berturut-turut bidang kristal (110), (220), (202), (220), (310), (204) dan (224). Tidak tampak puncak difraksi pada sudut sekitar  $12,66^\circ$  yang berasal dari  $\text{PbI}_2$ . Hal ini berarti semua  $\text{PbI}_2$  terkonversi menjadi perovskite  $\text{MAPbI}_3$ . Puncak-puncak difraksi dari perovskite  $\text{MAPbI}_3$  menunjukkan struktur kristal tetragonal dengan orientasi kristal mayoritas dalam bidang x-y [1, 11]. Sedangkan  $\text{MAPbBr}_3$  menunjukkan struktur kristal kubik dengan *space group*  $\text{Pm}3\text{m}$  [12], yang dicirikan oleh puncak-puncak difraksi pada sudut  $14,8^\circ$ ;  $21,0^\circ$ ;  $26,4^\circ$ ;  $30,0^\circ$ ;  $33,6^\circ$ ;  $43,0^\circ$  dan  $45,76^\circ$  yang berturut-turut merupakan puncak-puncak difraksi bidang kristal (100), (110), (111), (200), (210), (220) dan (300) [12]. Pola XRD juga menunjukkan bidang kristal didominasi terorientasi ke arah sumbu-x. Dengan demikian, penggantian ion halida I dengan ion Br mengubah struktur kristal dari tetragonal menjadi kubik dan sebaliknya, seperti diilustrasikan secara skematik pada Gambar 4.

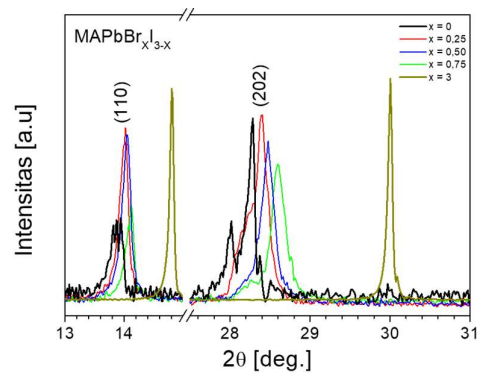
Gambar 5 menunjukkan pola XRD untuk perovskite halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$  dengan variasi nilai  $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  dan  $3$ . Nilai intensitas disesuaikan untuk melihat pergeseran puncak difraksi akibat variasi nilai  $x$ . Tampak bahwa puncak utama perovskite yaitu pada sudut  $14^\circ$  (bidang 110) dan  $28,3^\circ$  (bidang (202) bergeser ke sudut yang besar seiring bertambahnya nilai  $x$  dan mendekati puncak difraksi  $\text{MAPbBr}_3$ . Artinya terjadi perubahan struktur kristal dari tetragonal ( $\text{MAPbI}_3$ ) ke struktur kristal kubik ( $\text{MAPbBr}_3$ ). Dengan demikian struktur pseudo-tetragonal yaitu struktur kristal antara tetragonal dan kubik diperoleh melalui variasi nilai  $x$ .



**Gambar 3.** Pola XRD film perovskite (a)  $\text{MAPbI}_3$ , dan (b)  $\text{MAPbBr}_3$



**Gambar 4.** Ilustrasi perubahan struktur kristal perovskite kubik ( $\text{MAPbBr}_3$ ) menjadi tetragonal ( $\text{MAPbI}_3$ ) melalui pergantian ion halida Br dengan I atau sebaliknya



**Gambar 5.** Pola XRD film perovskite halida campuran  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

#### 4. Kesimpulan

Telah dilakukan studi sifat optik dan struktur kristal perovskite halida campuran Iodida dan Bromida  $\text{MAPbBr}_x\text{I}_{3-x}$  dengan variasi penyisipan ion Bromida  $x$  sebesar 0; 0,25; 0,50; 0,75 dan 3. Rentang panjang gelombang serapan cahaya berkurang seiring dengan meningkatnya nilai  $x$  atau bertambahnya ion Br yang menggantikan ion I, sehingga berakibat meningkatnya nilai energi *bandgap*. Struktur kristal berubah dari tetragonal menjadi kubik dengan mengganti ion Iodida dengan ion Bromida, sehingga struktur *pseudo-tetragonal* diperoleh dengan campuran halida Br dan I.

#### 5. Ucapan Terima Kasih

Riset ini dibiayai oleh Hibah Internal Universitas Padjadjaran (HIU) Skema Riset Kompetensi Dosen Unpad (RKDU) Tahun 2019, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Riset Hibah

Internal Universitas Padjadjaran Batch 1 Tahun Anggaran 2019, Nomor: 3332/UN6.D/LT/2019, tanggal 24 April 2019.

#### Daftar Pustaka

1. J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. H. Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*, Nature, vol. 499, 2013, 316-319.
2. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*, Journal of American Chemical Society vol. 131, 2009, 6050-6051.
3. W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim and J. H. Noh, *Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells*, Science vol. 356, 2017, 1376–1379.
4. E. Köhnen, M. Jošt, A. B. Morales-Vilches, P. Tockhorn, A. Al-Ashouri, B. Maccò, L. Kegelmann, L. Korte, B. Rech, R. Schlattmann, B. Stannowski and S. Albrecht, *Highly efficient monolithic perovskite silicon tandem solar cells: analyzing the influence of current mismatch on device performance*, Sustainable Energy Fuels vol. 3, 2019, 1995-2005.
5. J. Noh, S. Im, J. Heo, T. Mandal, and S. Seok, *Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells*, Nano Letters, vol. 13, 2013, pp. 1764-1769.
6. N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, *Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells*. Nature 517, 2016, 476–480.
7. Y. Rong, L. Liu, A. Mei, X. Li and H. Han, *Beyond efficiency: the challenge of stability in mesoscopic perovskite solar cells*, Advanced Energy Materials vol. 5, 2015, 1501066.
8. J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, *Investigation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques*, ACS Nano vol. 9, 2015, 1955.
9. T.A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A.A. Dubale, B.-J. Hwang, *Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability*, Energy Environmental Science vol. 9, 2016, 323-356.
10. F. Brivio, J. M. Frost, J. M. Skelton, *Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide*, Physical Review B vol. 92, 2015, 144308.
11. A. Bahtiar, N. A. Syifa, E. S. Nurazizah dan L. Safriani, *Sifat optik dan struktur kristal material perovskite yang disintesis dari baterai bekas mobil*, Jurnal Ilmu dan Inovasi Fisika vol. 01, 2017, 8 – 15.
12. K. H. Wang, L. C. Li, M. Shellaiah and Kien Wen Sun, *Structural and photophysical properties of methylammonium lead tribromide ( $\text{MAPbBr}_3$ ) single crystals*, Scientific Reports vol. 7, 2017, 13643.