

Перовскітні поглинаючі шари для сенсibiliзованих сонячних елементів

Бересток Т.О.¹, Опанасюк А.С.²

¹*Сумський державний університету, kanc@sumdu.edu.ua*

На сьогоднішньому етапі розвитку геліоенергетики почалася розробка так званого третього покоління сонячних елементів (СЕ), в яких використовуються нові фізичні принципи та нові дешеві і екологічно безпечні матеріали. Серед фотоперетворювачів третього покоління, за рахунок можливості зниження витрат на виробництво та високу ефективність, сенсibiliзовані перовскітні СЕ викликають підвищену увагу дослідників. Змішані органо-неорганічні перовскітні сполуки (ABX_3 , де $A = CH_3NH_3$, $B = Pb$, $X = I, Br$ або Cl) характеризуються прямими міжзонними переходами, оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони ($E_g = 1,5$ eV), високим коефіцієнтом поглинання, високою рухливістю носіїв струму, завдяки чому розглядаються як перспективний матеріал для створення нового класу сенсibiliзованих сонячних перетворювачів. Отримання перовскітів можна проводити за допомогою безвакуумних методів, що не потребують підтримання високих температур, завдяки чому зменшується собівартість плівок та виникає можливість створення приладів на різноманітних підкладках, включаючи гнучкі.

При осадженні шару перовскіту особлива увага приділяється отриманню однорідної плівки з максимальним покриттям підкладки, що є технологічно складним завданням. Саме тому в наш час відбувається апробація різних методів їх осадження: спін-коатинг та осадження з розчину [2], спрей-метод, послідовне осадження компонентів [3], нанесення з парової фази [4] та ін. Але найкращі за властивостями зразки були отримані за допомогою методу спін-коатингу. Метод заключається в нанесенні невеликої кількості розчину прекурсорів на плоску підкладку, з її подальшим обертанням навколо своєї осі. При цьому відбувається заповнення підкладки розчином та утворення необхідного конденсату. Основним недоліком методу є нерівномірність плівки по поверхні підкладки в результаті дії на розчин відцентрованих сил.

Метою досліджень був аналіз існуючих методів отримання шарів перовскітів ($CH_3NH_3PbI_3$ та $CH_3NH_3PbI_2Cl$), оптимізація фізико-хімічних умов їх нанесення та вивчення деяких структурних характеристик одразу після отримання та наступного відпалу.

Осадження плівок проводилось за допомогою спін-коатингу концентрованого розчину, що містив прекурсор $CH_3NH_3PbI_3$ та $CH_3NH_3PbI_2Cl$. Як підкладки використовувалося скло з підшарами FTO ($SnO_2:F$) та пористого і малопористого діоксиду титану TiO_2 . Швидкість обертання підкладки навколо осі при розпиленні перовскітів варіювалася в залежності від необхідної товщини шару. Тривалість осадження на підкладку, що знаходилася при кімнатній температурі, становила 60 с.

Морфологія поверхні зразків вивчалася за допомогою скануючого електронного мікроскопу Zeiss Auriga CrossBeam. Дослідження структурних властивостей проводилось за допомогою рентгенодифрактометра Bruker D8 Advance.

На рисунку 1 представлена морфологія поверхні зразків гібридних перовскітів, отриманих шляхом спін-коатингу при швидкості обертання підкладки 2000 об/хв.

Вважається, що при нагріванні перовскітів до температури 50-60 °C відбувається зміна їх фазового складу, при цьому тетрагональна фаза переходить у кубічну, яка має оптимальну для перетворення сонячної енергії ширину забороненої зони. Нами подібні зміни спостерігалися при більш високих температурах відпалу близьких до 100 °C про що свідчила зміна кольору зразків від жовтого до темно-коричневого.

На рисунку представлена типова дифрактограма від зразка гібридних перовскітів $CH_3NH_3PbI_2Cl$ відпаленого при температурі 100 °C знята при кімнатній температурі

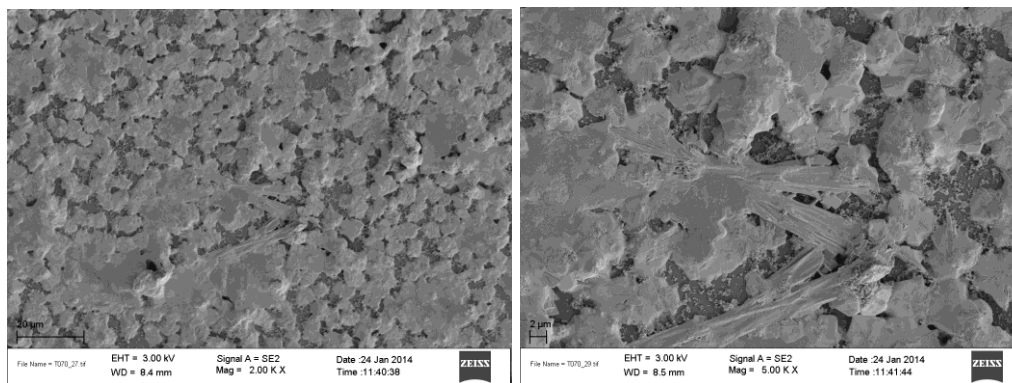


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ на TiO_2 при різних збільшеннях

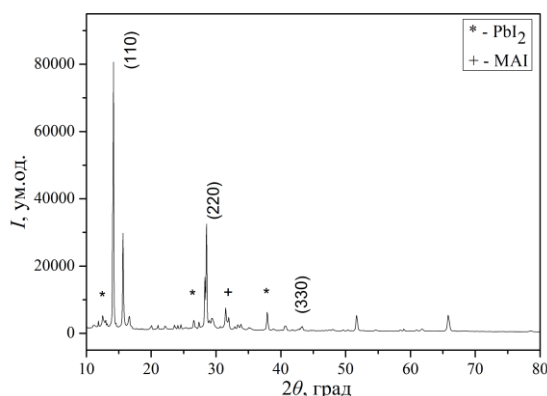


Рис. 2. Дифрактограми від зразка гібридних перовскітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$

На дифрактограмах від зразків гібридних перовскітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ при кімнатній температурі домінували лінії на кутах $14,10^\circ$, $28,45^\circ$, $43,45^\circ$ що були індексовані нами як відбивання від кристалографічних площин (110), (220), (330) кубічної фази перовскіту. Також, на дифрактограмах були присутні лінії на кутах $13,01^\circ$, $26,50^\circ$, $36,45^\circ$, що відповідали сполуці PbI_2 , а також лінія $32,56^\circ$ від сполуки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Це свідчить про неповну трансформацію прекурсорів в необхідну фазу, що можливо було наслідком недостатку високої температури відпалювання зразків після осадження. Показано що фазовий перехід тетрагональної фази у кубічно є частково оборотний.

Було встановлено, що структура та морфологія поверхні плівок перовскітів, їх однорідність, коефіцієнт покриття поверхні залежать від таких параметрів нанесення як швидкість обертання підкладки та товщина плівки, температура нагрівання зразка після осадження.

В результаті досліджень були вибрані фізико-технологічні умови осадження плівок перовскітів з високим покриттям поверхні підкладки та досліджена залежність властивостей отриманих конденсатів від параметрів їх осадження.

1. Snaith H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells / H. J. Snaith // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – V.4. - P. 3623 - 3630.
2. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% / H.-S. Kim, Ch.-R. Lee, J.-H. Im [et.al.] // Scientific reports, DOI: 10.1038/srep00591
3. Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) for thin film solar cells based on ZrO_2 and TiO_2 mesostructures / D. Bi, S.-J. Moon, L. Haegeman [et.al.] // RSC Adv. DOI: 10.1039/c3ra43228a
4. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process / Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong [et.al.] // J. Am. Chem. Soc. dx.doi.org/10.1021/ja411509g

Перовскітні поглинаючі шари для сенсйбілізованих сонячних елементів/ Бересток Т.О., Опанасюк А.С. // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2014", Київ, 2-4 квітня 2014 р. С. 128.