

Исследование влияния технологических параметров формирования тонких пленок кристаллической структуры перовскит на оптические свойства

У. А. Кузьмина, И. А. Ламкин, М. Д. Павлова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

uakuzmina@stud.eltech.ru

Аннотация. Получены образцы тонких пленок кристаллической структуры перовскит. Рассмотрено влияние скорости вращения подложки на спектры поглощения тонких пленок кристаллической структуры перовскит. Получены спектры фотолюминесценции по всей площади каждого из образцов. Оценена равномерность наносимых слоев. Определены оптимальные технологические параметры формирования тонких пленок кристаллической структуры перовскит.

Ключевые слова: тонкая пленка кристаллической структуры перовскит, центрифугирование, спектр поглощения, фотолюминесценция

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной проблемой солнечных элементов на основе тонких пленок кристаллической структуры перовскит остается их нестабильность на протяжении всего срока эксплуатации. Одним из факторов, влияющих на продолжительность срока службы таких элементов, является качество синтезированной пленки. Существует несколько технологий получения тонких пленок кристаллической структуры перовскит, самой распространенной из которых является центрифугирование.

Центрифугирование – это метод, используемый для нанесения однородных тонких пленок на плоские подложки, основанный на использовании центробежной силы. Процесс центрифугирования состоит из следующих этапов:

- нанесение прекурсора на подложку;
- увеличение скорости вращения подложки;
- замедление вращения подложки;
- испарение растворителя.

Процесс заключается в нанесении прекурсора на поверхность подложки, где под действием центробежной силы раствор растекается тонкой пленкой. После чего растворитель быстро испаряется, образуя равномерный

слой покрытия на подложке. Толщину пленки можно определить с помощью трех экспериментальных параметров, а именно скорости испарения растворителя, скорости вращения подложки и вязкости раствора [1]. Интересно отметить, что в работе [2] было показано отсутствие влияния времени процесса центрифугирования на толщину пленок. Поэтому такие параметры, как объем прекурсора, скорость вращения, концентрация раствора или твердого вещества важны для контроля образования пленки.

Скорость вращения подложки является одним из важных параметров, поскольку она определяет диапазон толщин, которые могут быть получены при использовании данного раствора. Скорость регулирует степень влияния центробежной силы, приложенной к раствору, а также скорость и характерную турбулентность воздуха непосредственно над ним. Когда подложка начинает вращаться, распределяемый раствор течет радиально под действием центробежной силы, и избыток жидкости отскакивает от неё. Жидкость продолжает распределяться по поверхности подложки до тех пор, пока центробежная сила не сравняется с вязкостью. Как правило, частота вращения при центрифугировании может варьироваться в десять раз (например, от 600 до 6000 об/мин), что, в свою очередь, приводит к изменению толщины пленки. Например, раствор, который дает толщину пленки 10 нм при 6000 об/мин, может давать толщину около 32 нм при 600 об/мин [3]. Центрифугирование позволяет точно регулировать толщину пленки, но это можно реализовать лишь в относительно узком диапазоне для определенного раствора.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ

A. Исследование влияния скорости вращения подложки на оптические свойства пленок CsPbIBr₂

Первыми исследуемыми объектами стали образцы пленок CsPbIBr₂, для которых были получены спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ).

Как видно из приведенных спектров поглощения (рис. 1) имеется характерный спад на длине волны 585 нм. Данный результат согласуется с результатами работы [4]. При увеличении скорости вращения

Исследование проводилось в рамках проекта № FSEE-2022-0016, который выполнялся в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01438-22-07

подложки интенсивность поглощения уменьшается. Это может быть объяснено тем, что при большей скорости вращения происходит уточнение пленки наносимого материала вследствие действия центробежной силы и ускорения процесса испарения.

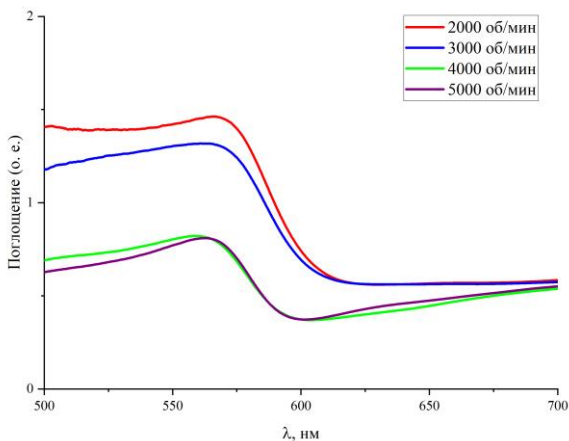


Рис. 1. Спектры поглощения CsPbI₂Br₂ для объема прекурсора 100 мкл при различных скоростях вращения подложки

При визуальной оценке качества пленки было установлено, что при скоростях вращения подложки 4000 и 5000 об/мин большая часть прекурсора удалилась с поверхности предметного стекла вследствие действия центробежной силы (таким образом, спектр поглощения был измерен лишь в центральной части подложки).

Таким образом, для того чтобы на подложке осталось достаточное для создания солнечного элемента количество прекурсора CsPbI₂Br₂, нужно использовать скорости меньше 4000 об/мин. Из полученных спектров оптимальной скоростью можно считать 2000 об/мин.

Для составления карт ФЛ были выбраны образцы, полученные методом центрифугирования на скоростях 2000 и 3000 об/мин.

Пример спектра фотолюминесценции (ФЛ) приведен на рис. 2 Пик ФЛ для всех полученных образцов находится на длине волны 600 нм, что соответствует источнику [5].

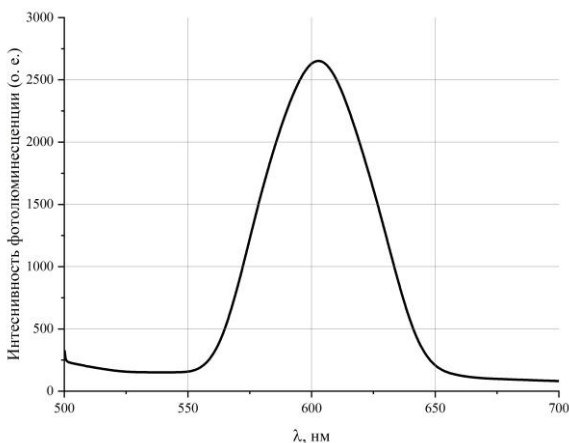


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции CsPbI₂Br₂ для прекурсора объемом 100 мкл при скорости вращения подложки 2000 об/мин

Также в рамках измерения спектров ФЛ была оценена равномерность наносимых слоев образцов. Для проведения такой оценки были получены спектры ФЛ по всей площади образца. Затем рассчитаны оптическая мощность ФЛ и отклонение этих значений от среднего арифметического (Макс. откл. от P_{ср}, %). Пример карты ФЛ и результаты исследования приведены на рис. 3 и табл. 1.

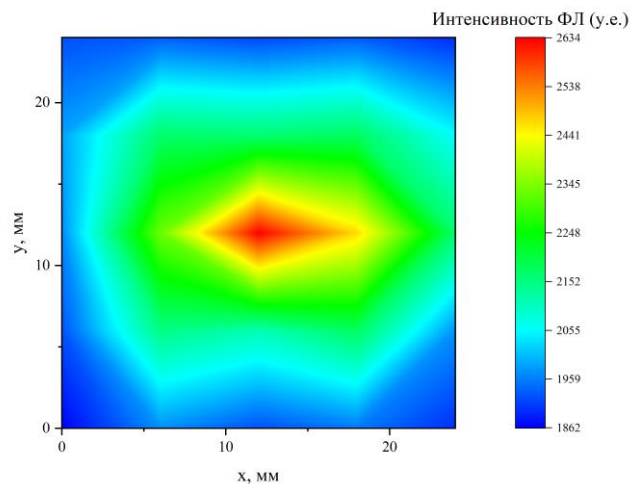


Рис. 3. Распределение мощности ФЛ плёнки CsPbI₂Br₂ (объем прекурсора 100 мкл, скорость вращения центрифуги 2000 об/мин)

ТАБЛИЦА I. ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПЛЕНОК CsPbI₂Br₂

№	Скорость вращения подложки, об/мин	P _{ср} , у.е.	Макс. откл. от P _{ср} , %
1	3000	1747,61	20,82
2	2000	2223,05	18,46

Таким образом, наиболее равномерное покрытие материалом достигается при скорости вращения подложки 2000 об/мин.

В. Исследование влияния скорости вращения подложки на оптические свойства пленок MAPbI₂Br

Также в ходе исследования было рассмотрено влияние скорости вращения подложки на оптические свойства гибридных органо-неорганических пленок MAPbI₂Br. В ходе исследования для них были получены спектры поглощения и ФЛ.

Для образцов соединения MAPbI₂Br наблюдается спад поглощения на длине волны 670 нм, что соответствует результатам работы [6] (рис. 4). Также прослеживается следующая зависимость: с увеличением скорости вращения подложки, интенсивность спектра поглощения уменьшается вследствие утончения пленки. Стоит отметить, что при более высоких скоростях вращения подложки оптический отклик образцов либо очень слаб, либо не наблюдается вовсе.

Пик ФЛ для всех полученных образцов находится на длине волны 670 нм, что согласуется с литературными данными, приведенным в работе [7]. На рис. 5 в качестве примера приведен спектр ФЛ одного из образцов.

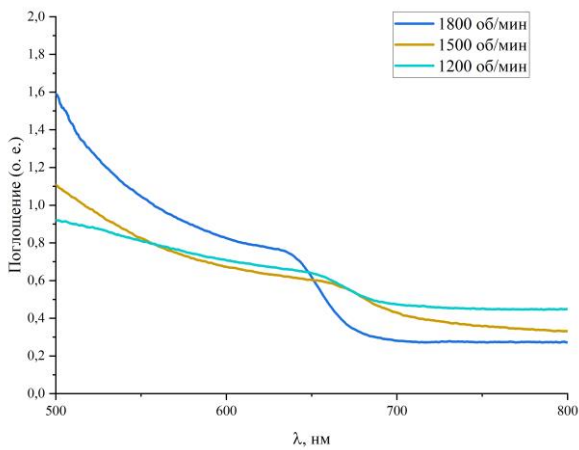


Рис. 4. Спектры поглощения MAPbI_2Br для объема прекурсора 100 мкл при различных скоростях вращения подложки

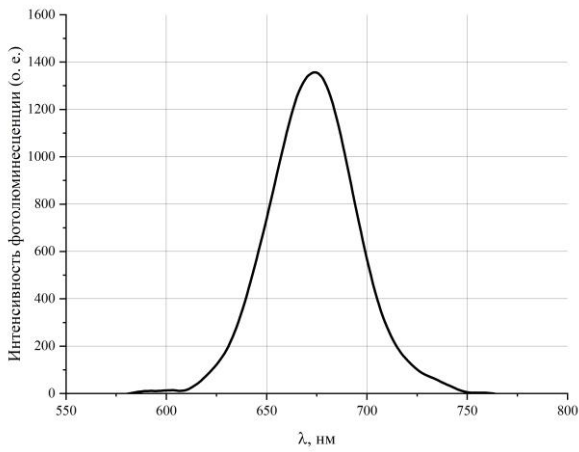


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции MAPbI_2Br для прекурсора объемом 100 мкл при скорости вращения подложки 2000 об/мин

Далее приведена оценка равномерности нанесенных пленок, полученная таким же образом, как и для CsPbIBr_2 . Результаты приведены на рис. 6 и в табл. 2.

ТАБЛИЦА II. ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПЛЕНОК MAPbI_2Br

№	Скорость вращения подложки, об/мин	$P_{\text{ср}}$, у.е.	Макс. откл. от $P_{\text{ср}}$, %
1	1200	54361	16,4
2	1500	56619	15,2
3	1800	58646	12,6

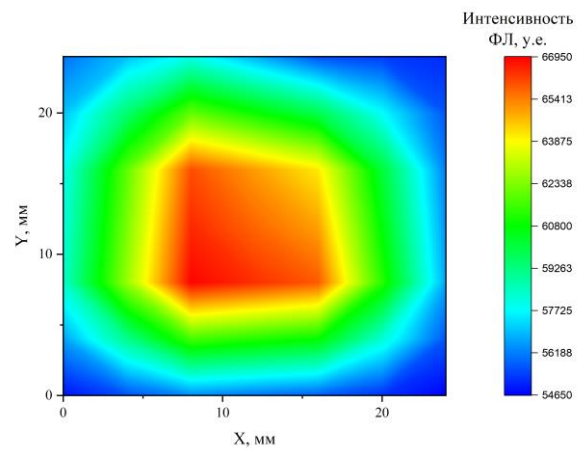


Рис. 6. Распределение мощности ФЛ плёнки MAPbI_2Br (объём прекурсора 100 мкл, скорость вращения подложки 1800 об/мин)

Таким образом, можно сделать вывод о том, что целесообразно формировать пленки MAPbI_2Br при скорости вращения подложки 1800 об/мин, т.к. при данных параметрах пленка наиболее равномерна.

С. Исследование влияния скорости вращения подложки на оптические свойства пленок MAPbBr_3

Еще одним соединением, исследуемым в рамках данной работы, является гибридный органо-неорганический перовскит MAPbBr_3 .

Так же, как и для CsPbIBr_2 и MAPbI_2Br , для MAPbBr_3 были получены спектры поглощения при различных скоростях вращения подложки. Результаты показаны на рис. 7.

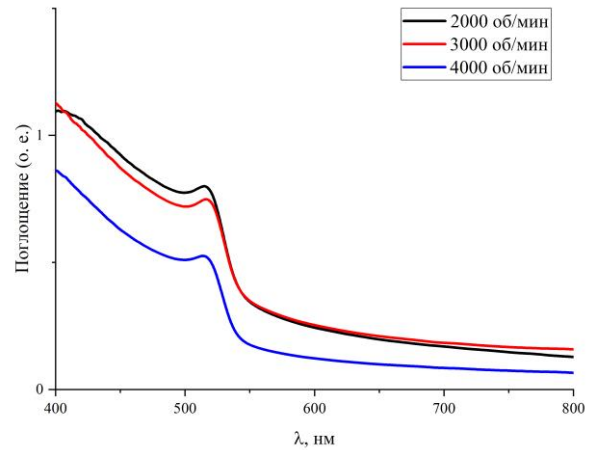


Рис. 7. Спектры поглощения MAPbBr_3 для объема прекурсора 100 мкл при различных скоростях вращения подложки

Как видно из приведенных графиков характерный спад поглощения происходит на длине волны 530 нм. Данный результат согласуется с результатами работы [8]. Также прослеживается аналогичная двум предыдущим соединениям закономерность: с ростом скорости вращения подложки, интенсивность спектра поглощения уменьшается.

Пик ФЛ для всех полученных образцов находится на длине волны 540 нм, что соответствует результатам, приведенным в работе [8]. На рис. 8 в качестве примера приведен спектр ФЛ одного из образцов.

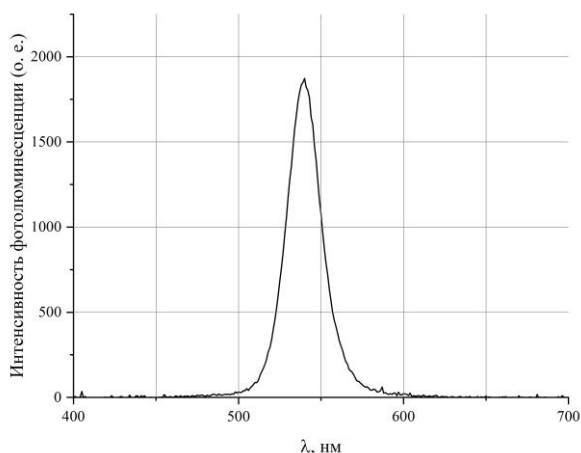


Рис. 8. Спектр фотолуминесценции MAPbBr₃ для прекурсора объемом 100 мкл при скорости вращения подложки 2000 об/мин

Аналогично двум предыдущим экспериментам была оценена равномерность наносимых слоев образцов. Результаты исследования приведены на рис. 9 и в табл. 3.

Из полученных данных следует, что оптимальной скоростью вращения подложки для формирования пленки MAPbBr₃ можно считать скорость 2000 об/мин.

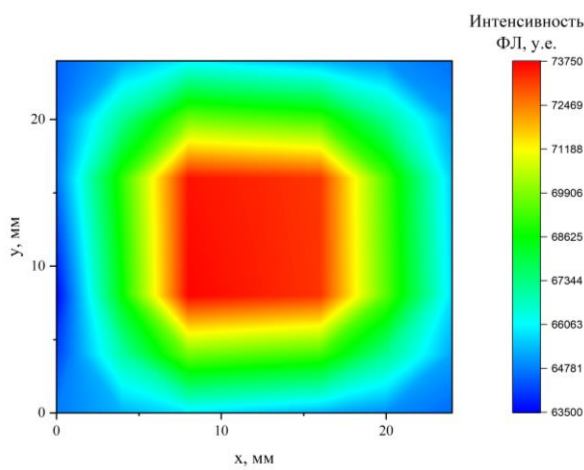


Рис. 9. Спектр фотолуминесценции MAPbBr₃ для прекурсора объемом 100 мкл при скорости вращения подложки 2000 об/мин

ТАБЛИЦА III. ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПЛЕНОК MAPbBr₃

№	Скорость вращения подложки, об/мин	P _{ср} , у.е.	Макс. откл. от P _{ср} , %
1	2000	67127	8,8
2	3000	64985	9,7
3	4000	62665	12,2

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в ходе исследования было изучено влияние такого технологического параметра формирования тонких пленок кристаллической структуры перовскит, как скорость вращения подложки на оптические свойства образцов.

Эксперимент показал, что при одном и том же объеме наносимого прекурсора равномерность достигается при различных скоростях вращения подложки, что может быть объяснено физико-химическими особенностями каждого из соединений.

Таким образом, можно утверждать, что при объеме прекурсора 100 мкл для соединения CsPbI₂Br₂ наиболее равномерными пленки получаются при скорости вращения подложки 2000 об/мин, для соединения MAPbI₂Br – 1800 об/мин, и для MAPbBr₃ – 2000 об/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Materials and Design of Photocatalytic Membranes / Chen, X., Hu, Y., Xie, Z., Wang, H. // Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. 2018, P. 71–96.
- [2] Mixed matrix membranes comprising MOFs and porous silicate fillers prepared via spin coating for gas separation / Burmann, P., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J. // Chemical Engineering Science. 2014, № 107. P. 66–75.
- [3] Thin Film Deposition: Solution Based Approach // IntechOpen. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/75014> (дата обращения 12.02.2023)
- [4] Highly efficient CsPbI₂Br₂ perovskite solar cells with efficiency over 9.8% fabricated using a preheating-assisted spin-coating method / Guo, Y., Yin, X., Liu, J., Que, W. // Journal of Materials Chemistry A. 2019, №7(32). P. 19008–19016.
- [5] Interfacial Modification of Mesoporous TiO₂ Films with PbI₂-Ethanolamine-Dimethyl Sulfoxide Solution for CsPbI₂Br₂ Perovskite Solar Cells / Meng X., Chi K., Li Q., Cao Y., Song G., Liu B., H. Yang, Fu W. // Nanomaterials. 2020, №10(5). P. 1-10
- [6] Electroabsorption Studies of Multicolored Lead Halide Perovskite Nanocrystalline Solid Films / K. Awasthi, K.-B. Du, C.-Y. Wang, Ch.-L. Tsai, M. Hamada, S. Narra, E. Wei-Guang Diau, N. Ohta // ACS Photonics, 2018. №5(6). P. 2408–2417.
- [7] Tailoring Triple-Anion Perovskite Material for Indoor Light Harvesting with Restrained Halide Segregation and Record High Efficiency Beyond 36% / Rui Cheng, Chih-Chun Chung, Hong Zhang, Fangzhou Liu, Wei-Ting Wang, Zhiwen Zhou, Sijia Wang, Aleksandra B. Djurisi, Shien-Ping Feng // Advanced Energy Materials. 2019, №9. PP. 1-8.
- [8] MAPbBr₃ perovskite solar cells via a two-step deposition process / Hanadi Mehdi, Asya Mhamdi, Riadh Hannachib, Abdelaziz Bouazizia // Royal Society Of Chemistry. 2019, №9. PP. 12906-1291