

Влияние температуры и времени отжига на характеристики перовскитных фоточувствительных структур

А. С. Тарасов

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

astarasov@etu.ru

А. Э. Дегтерев

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

aedegterev@etu.ru

И. А. Ламкин

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

ialamkin@etu.ru

Аннотация. Органометаллические галогенидные перовскиты рассматриваются как перспективный материал фотовольтаики благодаря своим фотоэлектрическим характеристикам, высокой эффективности и простоте изготовления. В ходе работы были исследованы пленки перовскита MAPbI_3 , а также гибридные составы с комбинированным катионом и галогенид-ионом. Проведен сравнительный анализ рентгеновских дифрактограмм и СЭМ-изображений микроструктуры образцов. Рассмотрено влияние температуры и времени отжига на свойства перовскитных фоточувствительных структур.

Ключевые слова: галогенидный перовскит, отжиг, фоточувствительная структура

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перовскиты рассматриваются как перспективный материал оптоэлектроники и фотовольтаики благодаря своим особым оптическим и электрическим свойствам, таким как высокий коэффициент поглощения в видимой области, высокая подвижность носителей заряда и высокий квантовый выход фотолуминесценции. На основе перовскитного активного слоя были созданы солнечные элементы, светодиоды, фотоприемники, а также лазеры [1].

Общая химическая формула органометаллических галогенидных перовскитов – ABX_3 , где А – однозарядный катион (например, органические CH_3NH_3^+ (метиламмоний, МА), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (формамидин, FA), либо неорганический Cs^+), В – двухвалентный неорганический катион (Pb^{2+} , Sn^{2+}), а X – галогенид-ион (I^- , Cl^- , Br^-) [2]. Химический состав определяет кристаллическую структуру перовскита (рис. 1), а также его физико-химические свойства. Так, при синтезе перовскитов со смешанным галогенидом (например, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{I}_x$) возможно получение требуемой ширины запрещенной зоны путем изменения соотношения галогенидов, что может быть использовано при создании структур с заданным спектром фоточувствительности [3].

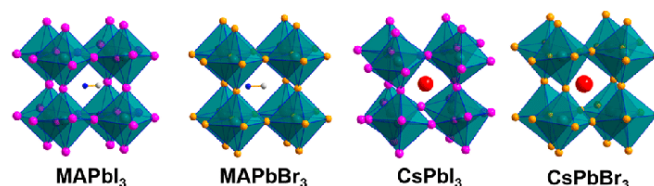


Рис. 1. Кристаллические структуры MAPbI_3 (тетрагональная), MAPbBr_3 (кубическая), CsPbI_3 и CsPbBr_3 (орторомбическая) [4]

Тонкие пленки перовскитов могут быть получены различными методами, такими как центрифугирование, экструзионное покрытие, струйная печать, вакуумное напыление, химическое осаждение из газовой фазы, атомное слоевое осаждение и другие [5]. Одной из важных технологических операций при осаждении из раствора является отжиг перовскитной пленки. Отжиг влияет на микроструктуру получаемого перовскитного слоя, от которой, в свою очередь, зависят характеристики оптоэлектронного прибора [6].

II. ИССЛЕДОВАНИЕ

Метод осаждения перовскитов из раствора предполагает смешивание прекурсоров перовскита в полярном органическом растворителе и нанесение полученного раствора на подложку. Далее подложка с нанесенным слоем подвергается отжигу. Во время этого процесса происходит испарение растворителя и образование кристаллов за счет пересыщения раствора. Кроме того, отжиг позволяет минимизировать остаточные механические напряжения и уменьшить количество дефектов [7].

Параметры отжига влияют на размер кристаллических зерен и качество поверхности. Температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить процесс формирования перовскитной фазы [8].

Однако, воздействие высоких температур в течение долгого времени может привести к термической деградации перовскита и ухудшению характеристик фоточувствительной структуры. Так, результаты, полученные в [9] показывают, что $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ разлагается при температурах выше 120°C с выделением PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (рис. 2).

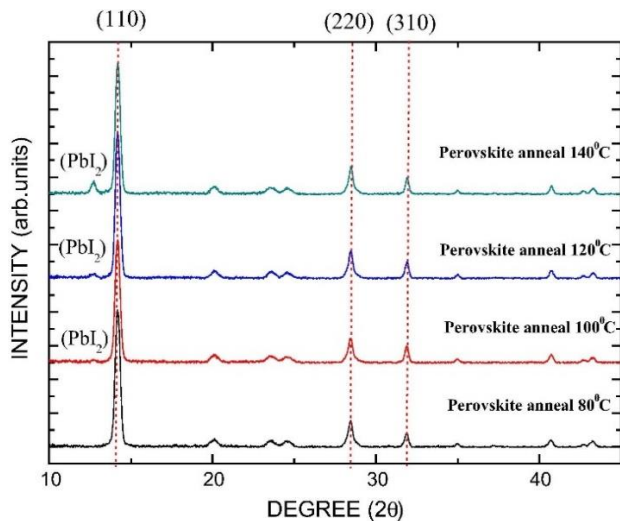


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, изготовленных при разных температурах отжига [9]

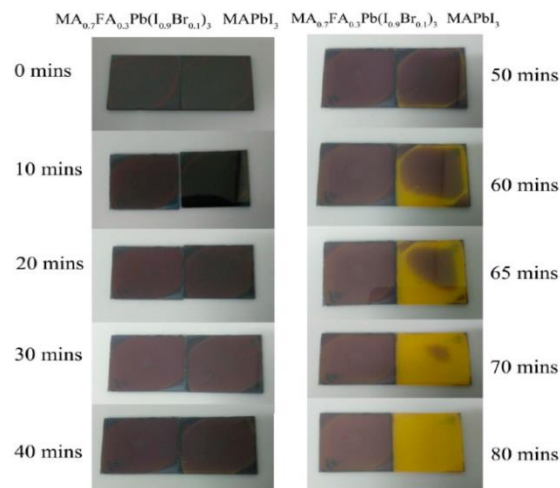


Рис. 4. Фотографии образцов перовскитов $\text{MA}_{0.7}\text{FA}_{0.3}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ и MAPbI_3 при разном времени отжига [11]

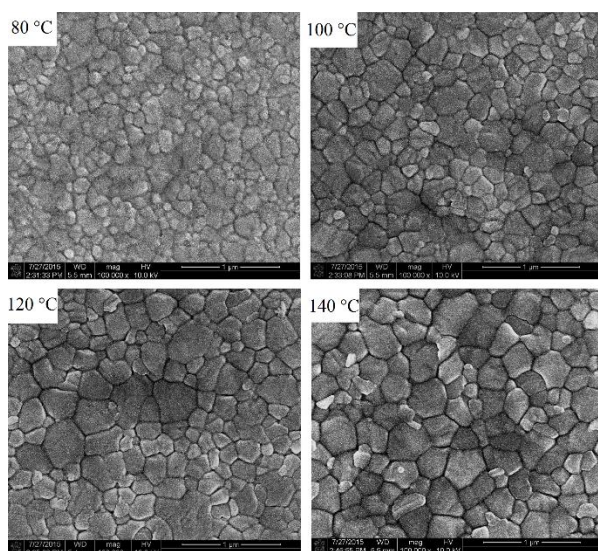


Рис. 3. СЭМ-изображения микроструктуры образцов перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, изготовленных при разных температурах отжига [9]

Пики дифракции на $14,2$, $28,5$ и $31,8^\circ$ соответствуют перовскиту с орторомбической структурой [10]. При температурах 120°C и больше наблюдается рост пика на $12,7^\circ$, соответствующего PbI_2 , что указывает на разложение перовскита.

На рис. 3 изображены изображения микроструктуры перовскита, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Из рисунка видно, что размер кристаллических зерен растет с увеличением температуры. Также при температурах 120°C и выше на СЭМ-изображениях наблюдаются контрастные светлые и темные области, свидетельствующие о наличии разных фаз, что подтверждается появлением пиков PbI_2 на дифрактограммах [9, 10].

Температурная стабильность перовскитов может быть улучшена путем синтеза гибридных перовскитов со смешанным катионом и/или галогенидом. Так, перовскит $\text{MA}_{0.7}\text{FA}_{0.3}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$, описанный в [11], сохранял свою структуру при температуре 150°C в течение 80 минут, в то время как MAPbI_3 начал разлагаться спустя 50 минут (рис. 4).

В работе [12] приведен пример гибридного перовскита $\text{Cs}_{0,05}[(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3]$. Рассмотренный перовскит сохранил свои свойства спустя 60 минут при температуре 100°C . При дальнейшем отжиге до 100 минут эффективность сохраняется, однако происходит увеличение гистерезиса, вызванное миграцией ионов. Добавление небольшого количества катионов цезия позволяет увеличить стабильность и воспроизводимость перовскитных структур [13]. Более того, ионы цезия препятствуют фазовой сегрегации, приводящей к снижению эффективности. Также содержание ионов цезия в прекурсор способствует образованию стабильной перовскитной фотоактивной α -фазы, при этом подавляя формирование гексагональной δ -фазы [14].

В работе [15] исследовался метод высоко-температурного отжига, при котором пленка $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$ подвергалась отжигу при температурах до 400°C в течение короткого времени. Поскольку перовскит быстро разлагается при высоких температурах, отжиг при 200°C проводился 2 минуты, при 300°C – 8 с, при 400°C – 4 с. В результате пленки, полученные при 400°C , имели значительно больший размер кристаллических зерен – до 1 мкм, что в 3 раза больше, чем у пленок, полученных при 100°C (рис. 5).

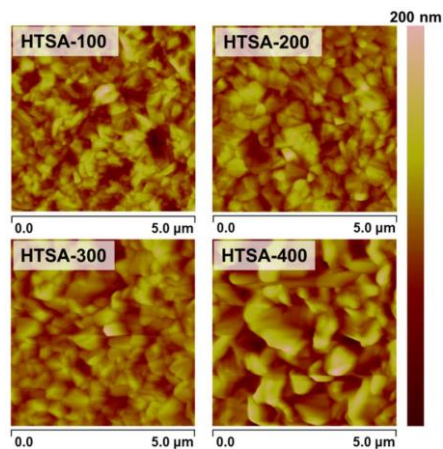


Рис. 5. АСМ-изображения топографии поверхности образцов пленок $(\text{FAPbI}_3)_{0,85}(\text{MAPbBr}_3)_{0,15}$, полученных при разных температурах отжига [15]

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был рассмотрен процесс отжига при формировании перовскитных фоточувствительных структур. Оценено влияние параметров отжига на характеристики перовскитных фоточувствительных структур.

Отжиг напрямую влияет на кристаллическую структуру перовскитной пленки. При увеличении температуры отжига происходит увеличение скорости кристаллизации, что приводит к образованию кристаллических зерен большего размера. Однако стоит учитывать, что высокие температуры могут привести к термическому разложению перовскита и образованию дополнительных фаз, снижающих эффективность фоточувствительной структуры. Более того, слишком длительный отжиг перовскита даже при невысокой температуре также может привести к деградации.

Таким образом, для достижения оптимальной эффективности перовскитных фоточувствительных структур необходимо тщательно подбирать температуру и время отжига с учетом химического состава перовскита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Zhang L. et al. Advances in the application of perovskite materials // *Nano-Micro Letters*. 2023. Т. 15. №. 1. С. 177.
- [2] Kumar N.S., Naidu K.C.B. A review on perovskite solar cells (PSCs), materials and applications // *Journal of Materiomics*. 2021. Т. 7. №. 5. С. 940-956.
- [3] Martynow M. et al. Effects of bromine doping on the structural properties and band gap of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskite // *ACS omega*. 2020. Т. 5. №. 41. С. 26946-26953.
- [4] Zhou M. et al. Effect of composition on the spin relaxation of lead halide perovskites // *The journal of physical chemistry letters*. 2020. Т. 11. №. 4. С. 1502-1507.
- [5] Swartwout R., Hoerantner M. T., Bulović V. Scalable deposition methods for large-area production of perovskite thin films // *Energy & Environmental Materials*. 2019. Т. 2. №. 2. С. 119-145.
- [6] Oku T., Ohishi Y. Effects of annealing on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (CI) perovskite photovoltaic devices // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2018. Т. 126. №. 1. С. 56-60.
- [7] Wang L. et al. Annealing engineering in the growth of perovskite grains // *Crystals*. 2022. Т. 12. №. 7. С. 894.
- [8] Song T.B. et al. Perovskite solar cells: film formation and properties // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Т. 3. №. 17. С. 9032-9050.
- [9] Chen L.C. et al. Annealing effects on high-performance $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells prepared by solution-process // *Solar Energy*. 2015. Т. 122. С. 1047-1051.
- [10] Chen Q. et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells // *Nano letters*. 2014. Т. 14. №. 7. С. 4158-4163.
- [11] Yang H. et al. Effects of annealing conditions on mixed lead halide perovskite solar cells and their thermal stability investigation // *Materials*. 2017. Т. 10. №. 7. С. 837.
- [12] Tian L. et al. Effects of annealing time on triple cation perovskite films and their solar cells // *ACS applied materials & interfaces*. 2020. Т. 12. №. 26. С. 29344-29356.
- [13] Saliba M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy & environmental science*. 2016. Т. 9. №. 6. С. 1989-1997.
- [14] Dang H.X. et al. Multi-cation synergy suppresses phase segregation in mixed-halide perovskites // *Joule*. 2019. Т. 3. №. 7. С. 1746-1764.
- [15] Kim M. et al. High-temperature-short-time annealing process for high-performance large-area perovskite solar cells // *ACS nano*. 2017. Т. 11. №. 6. С. 6057-6064.