

Исследование возможности повышения эффективности преобразования энергии солнечных элементов на основе допированных перовскитных ячеек

Е. Н. Муратова

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

А. И. Максимов

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

В. А. Мошников

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

И. А. Врублевский

Белорусский государственный
университет информатики
и радиоэлектроники
vrublevsky@bsuir.edu.by

Аннотация. Рассмотрены вопросы развития наноархитектоники солнечных элементов на основе допированных перовскитных ячеек. Приводятся примеры результатов конкретных исследований. Подчеркивается важность развития определения фрактальности поверхности допированных слоев для оценки эффективности преобразования энергии как параметра деградационной устойчивости.

Ключевые слова: наноархитектоника, межслойный дизайн, перовскит, солнечная энергетика

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое значение имеет развитие альтернативной энергетики [1, 2]. Особое внимание уделяется разработке новых материалов и создание устройств с элементами наноархитектоники [3, 4]. Для решения этих задач в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» большой вклад вносит объединенный центр СЗМ [5], в котором активно используются разработки по атомно-силовой микроскопии и модернизируются лабораторные работы, внедренные в учебный процесс [6, 7].

Перовскитные солнечные элементы на основе органо-неорганических и неорганических галогенидов обладают высокой перспективой и достоинствами. Такие материалы демонстрируют относительно высокую подвижность носителей заряда, что связано с их дефектоtolерантностью, проявляют оптическую анизотропию, высокоэффективное оптическое поглощение [8].

В то же время перовскитные материалы обладают рядом существенных недостатков. Нестабильность и деградация свойств наблюдается вследствие воздействия

влаги и кислорода, высоких температур, ультрафиолетового излучения.

Важнейшими характеристиками материалов для солнечных элементов являются электрическая проводимость и подвижность носителей заряда, от которых зависят фотоэлектрические характеристики готового устройства. Поэтому при разработке новых материалов на основе гибридных галогенидных перовскитов важны исследования особенностей миграции заряженных дефектов или ионных частиц. Хорошо известно, что перовскитные материалы отличаются более высокой устойчивостью к дефектам по сравнению с органическими веществами, однако недавние исследования показали, что миграция ионных частиц существенно влияет на долгосрочную стабильность характеристик этих материалов и встроенных в них устройств.

В связи с этим актуальными задачами являются вопросы сочетания материалов в солнечной ячейке, основными составляющими которой являются активный и транспортные слои.

II. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» совместно с ФТИ им. Иоффе и БГУИР ведутся активные исследования для повышения КПД ячейки в целом. Научным коллективом анализируются активные перовскитные слои (как с неорганическими и органическими катионами (Cs и MA, FA), а также с гибридными и двойными активными слоями), транспортные слои n- (TiO₂) и p-типов (PEDOT:PSS и Spiro-OMeTAD) и элементы прозрачных проводящих электродов.

Работа выполнена при поддержке гранта российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/>

Существуют различные методы синтеза перовскитных материалов как в виде пленок, так и в виде квантовых точек [9–13].

Большое внимание было уделено управлению процессами кристаллизации [14–18], приемам разращивания кристаллитов в активной области и особенностям допирования [19, 20] путем изменения состава добавлением совместимых компонентов, обеспечивающих повышения устойчивости структуры. Контролируемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких плёнок перовскита с уменьшенным количеством структурных дефектов.

Также рассматриваются вопросы межслоевого дизайна для уменьшения потерь при транспорте носителей заряда из активного слоя к электродам.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты исследования ВАХ и оптических свойств МА перовскитных образцов (в чистом виде и легированные Ва) показали, что при освещении имитатором солнечного света они демонстрируют хорошую линейность в различных диапазонах напряжения и увеличение проводимости [21, 22]. Однако эта линейность исчезает при отсутствии света. Снижение температуры приводит к снижению проводимости для обоих образцов. Это говорит о том, что образцы действительно демонстрируют выраженную фотопроводимость в видимом спектральном диапазоне.

Введение добавок – это один из технологических приемов, обеспечивающих гибкое управление принципом толерантности Гольдшмидта и создание особой наноархитектоники поверхностных слоев. Такой прием приводит к формированию квази Ван-дер-Ваальсовых слоев, которые образуют систему 2D/3D. При допировании перовскитов различными аминами перовскитные кристаллиты оказываются разделены тонкой прослойкой из углеводородных хвостов, которые связаны между собой Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием [23]. Это сильно влияет на латеральный рост кристаллитов. Плёнки перовскита, модифицированные аминами, показывают более компактную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Более того, обнаружено, что остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и, таким образом, приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда.

Задачи уменьшения деградации приводят к новым приемам дизайна активного и транспортных слоев. При определенных условиях синтеза формируются структуры с иерархическим строением, которые, предположительно, должны обладать более высокими значениями энергии активации диффузионных процессов, а значит меньше подвергаться деградации. Образование фрактальной поверхности сопровождается изменением электрофизических свойств. Результаты, представленные в [24], показали, что элементы фрактальной структуры на границе затрудняют диффузию ионов и тем самым потенциально повышает стабильность материала

Известно, что существует заметный гистерезис ВАХ, наблюдаемый в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ из-за миграции катионов CH_3NH_3 . Кроме того предполагается, что под

воздействием света происходит изменение энергетических уровней и продолжительности жизни электронов и дырок в перовските из-за увеличения скорости рекомбинации электронно-дырочных пар.

Улучшение проводимости PEDOT: PSS за счет включения в материал зарядово-транспортного слоя различных добавок (аминов, углеродных точек [19, 25]) снижает потери в последовательном сопротивлении, что, в свою очередь, приводит к увеличению эффективности ячеек.

Получение пленок TiO_2 с полупроводниковыми свойствами методом низкотемпературного электрохимического окисления дает возможность использовать такой материал в качестве электронного транспортного слоя в перовскитных фотовольтаических ячейках [26].

Образование фрактальной поверхности сопровождается изменением электрофизических свойств. в низкотемпературной области (до 353 К) локальные электронные уровни дают наибольший вклад в проводимость оксидной пленки. Увеличение проводимости связано с тем, что локальные электронные уровни обеспечивают возможность дополнительных электронных переходов. Область температур выше 353 К указывает на возможный переход к другому механизму проводимости в транспортном слое на основе TiO_2 . В пленках n-типа проводимости определяться не заряженными вакансиями кислорода в подрешетке неметалла, а избыточными междоузельными дефектами Ti^{+3} .

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований определены направления развития технологических приемов по повышению эффективности преобразования энергии солнечных элементов на основе перовскитных ячеек.

Показана возможность применения оценок фрактальности поверхности допированных слоев как параметра деградиационной устойчивости.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/> с использованием оборудования ОАО «Активная фотоника» (Зеленоград) в Центре сканирующей микроскопии (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Наночастицы, наносистемы и их применение. Альтернативная энергетика: учеб. пособие / под. ред. В.А. Мошникова, Е.Н. Муратовой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. 112 с.
- [2] Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика: монография / под. ред. В.А. Мошникова, А.И. Максимова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 273 с.
- [3] Муратова Е.Н., Мошников В.А. Наноархитектоника и новые материалы: от электроники до медицины // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC, 2024, с. 20–21.
- [4] Козодаев Д.А., Муратова Е.Н., Мошников В.А. От нанотехнологии к наноархитектонике // 79-я научно – техническая конференция, посвящённая Дню радио. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2024. С. 350–352.

- [5] Козодаев Д.А., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Соломонов А.В., Трусов М.А. Объединенный центр сканирующей зондовой микроскопии ООО «НТ-МДТ» – СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в области радиоэлектроники – центр нового типа для решения приоритетных задач // *Инновации*, 2024, № 1 (297). С. 10–18.
- [6] Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: учебное пособие // под. ред. В.А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009.
- [7] Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 144 с.
- [8] Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Фотолуминесценция нанокристаллов перовскитов CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и твердых растворов на их основе // *Физика и техника полупроводников*, 2017. Т. 51. № 10. С. 1387–1392.
- [9] Muratova E.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N., Vrublevskii I.A., Lushpa N.V., Tuchkovskii A.K. Research and optimization of crystallization processes of solutions of hybrid halide perovskites of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ composition // *Glass Physics and Chemistry*, 2023. Т. 49. № 6. С. 672–679.
- [10] Овезов М.К., Рябко А.А., Тучковский А.К., Врублевский И.А., Максимов А.И., Мошников В.А. Синтез и исследование органо-неорганических перовскитов $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ // *Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC*, 2024. С. 200–201.
- [11] Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Gushchina E.V., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. Solution-processed field-effect transistors based on polyfluorene – cesium lead halide nanocrystals composite films with small hysteresis of output and transfer characteristics // *Organic Electronics*, 2017. Т. 50. С. 213–219.
- [12] Буй К.Д., Налимова С.С., Мошников В.А., Нгуен Д.Т., Нгуен В.Т.А. Подходы к синтезу $\text{G-C}_3\text{N}_4$ для межфазного молекулярного дизайна в перовскитных солнечных элементах // *Нано- и микросистемная техника*, 2024. Т. 26. № 3. С. 136–144.
- [13] Андронов А.О., Матюшкин Л.Б., Хондюков Д.В., Александрова А.О., Мошников В.А. Автоматизированная установка для получения тонких пленок методом ионного наплавления // *Приборы и техника эксперимента*. 2017. № 6. С. 115–118.
- [14] Рябко А.А., Овезов М.К., Максимов А.И., Алешин А.Н., Мошников В.А. Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки MAPbI_3 // *Вестник НовГУ*, 2023. 3(130). С. 365–373.
- [15] Муратова Е.Н., Мошников В.А., Врублевский И.А., Алешин А.Н., Максимов А.И. Исследование и выбор режимов кристаллизации растворов гибридных галогенидных перовскитов состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *IV Всесоюзный Конгресс по сенсорике и экономике «Сенсорное слияние-2023»*, сборник докладов. 30-31 мая 2023 г., Санкт-Петербург, Кронштадт, С. 144–152.
- [16] Муратова Е.Н., Мошников В.А., Алешин А.Н., Врублевский И.А., Лушпа Н.В., Тучковский А.К. Исследование и оптимизация процессов кристаллизации растворов гибридных галогенидных перовскитов состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Физика и химия стекла* 2023. том 49, № 6. С. 662–671.
- [17] Рябко А.А., Овезов М.К., Максимов А.И., Алешин А.Н., Мошников В.А. Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки MAPbI_3 // *XIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»*. Великий Новгород, 2023. С. 274–276.
- [18] Moshnikov V., Muratova E., Aleshin A., Maksimov A., Nenashev G., Vrublevsky I., Lushpa N., Tuchkovsky A., Zhilenkov A., Kichigina O. Controlled Crystallization of Hybrid Perovskite Films from Solution Using Prepared Crystal Centers. *Crystals*, 2024. 14(4). P. 376.
- [19] Spivak Y., Muratova E., Moshnikov V., Tuchkovsky A., Vrublevsky I., Lushpa N. Improving the Conductivity of the PEDOT:PSS Layers in Photovoltaic Cells Based on Organometallic Halide Perovskites // *Materials*, 2022, 15 (3), P. 990.
- [20] Безверхний В.П., Гагарина А.Ю., Муратова Е.Н., Максимов А.И., Мошников В.А. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2024. Вып. 16. С. 41–47.
- [21] Овезов М.К., Рябко А.А., Алешин А.Н., Мошников В.А., Кондратьев В.М., Максимов А.И. Вольтамперные характеристики перовскитных пленок MAPbI_3 , сформированных одностадийным методом центрифугирования // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки*, 2023. Т. 16. № 4. С. 9–19.
- [22] Nenashev G.V., Aleshin A.N., Ryabko A.A., Shcherbakov I.P., Moshnikov V.A., Muratova E.N., Kondratyev V.M., Vrublevsky I.A. Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films // *Solid State Communications*, 2024. Vol. 388. P. 115554.
- [23] Ненасhev Г.В., Рябко А.А., Алешин А.Н., Муратова Е.Н., Максимов А.И., Мошников В.А., Врублевский И.А. Морфологические и электрические параметры модифицированных пленок структуры перовскита // *Международный семинар, посвященный 250-летию со дня основания Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и 20-летию работы международного симпозиума «Нанотехника и наноматериалы»*. Санкт-Петербург, 2023. С. 146–152.
- [24] Muratova E., Kozodaev D., Moshnikov V., Spivak Yu. AFM for monitoring interphase interfaces of solar cells // *European Materials Research Society. B. Advancing sustainable organic photovoltaics: from experiments and materials to applications and device models*, 2024. P. 00370.
- [25] Nenashev G.V., Kryukov R.S., Istomina M.S., Aleshin P.A., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N. Carbon quantum dots: organic-inorganic perovskite composites for optoelectronic applications // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023. Т. 34. № 31. С. 2114.
- [26] Гагарина А.Ю., Безверхний В.П., Муратова Е.Н., Мошников В.А., Врублевский И.А., Тучковский А.К., Лушпа Н.В. Получение и свойства наноразмерной пленки диоксида титана для транспортного слоя n-типа фотовольтаической ячейки // *Физика и техника полупроводников*, 2024. Т. 58. № 11. С. 591–593.