

03,13

Электрические и оптические характеристики пленок нанокристаллов перовскитов галогенида свинца CsPbI₃ и CsPbBr₃, нанесенных на *c*-Si солнечные элементы для фотовольтаических приложений

© Л. Буджемила¹, А.Н. Алешин^{2,¶}, В.Г. Малышкин², П.А. Алешин², И.П. Щербаков²,
В.Н. Петров², Е.И. Теруков²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ),
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 4 июля 2022 г.

В окончательной редакции 4 июля 2022 г.

Принята к публикации 6 июля 2022 г.

Нанесение дополнительного слоя наночастиц является широко распространённым методом улучшения оптических и электрических характеристик полупроводниковых солнечных элементов (СЭ). В настоящей работе исследовались пленки нанокристаллов (NC) неорганических перовскитов галогенида свинца CsPbI₃ и CsPbBr₃, нанесенные на поверхность СЭ на основе кристаллического кремния (*c*-Si). Показано, что оптические свойства таких пленок NC хорошо согласуются с оптическими свойствами *c*-Si. Установлено, что коэффициент поглощения СЭ со слоями NC неорганических перовскитов значительно выше в видимой области спектра, что увеличивает генерацию фототока в СЭ в диапазоне 370–900 nm. Отмечено значительное влияние шероховатости поверхности на фотовольтаические свойства СЭ. Пленки CsPbI₃ NC имеют текстурированную поверхность и демонстрируют больший фототок, по сравнению с пленками CsPbBr₃ NC, являющимися более шероховатыми. Наблюдаемые повышенные фотовольтаические свойства структур СЭ со слоем NC CsPbI₃ по сравнению с пленками NC CsPbBr₃ обусловлены меньшей степенью их шероховатости.

Ключевые слова: нанокристаллы перовскитов, кремниевые солнечные элементы, спектры отражения, фотолюминесценция, электропроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53322.418

1. Введение

Развитие солнечной энергетики требует постоянного совершенствования характеристик фотопреобразующих устройств — солнечных элементов (СЭ). Важным направлением развития технологий повышения эффективности (КПД) СЭ является использование гетеропереходов между аморфным гидрогенизированным и кристаллическим кремнием (*a*-Si:H/*c*-Si), которые обладают всеми преимуществами СЭ на основе кристаллического кремния, но могут быть изготовлены при более низких температурах, что позволяет снизить их себестоимость. В последние годы в мире ведутся интенсивные исследования путей повышения эффективности таких гетероструктурных тандемных СЭ при помощи нанесения пленок металлоорганических перовскитов для дальнейшего роста КПД и снижения оптических потерь. Одним из наиболее перспективных направлений считается модификация поверхности *c*-Si СЭ пленками металлоорганических перовскитов [1]. Это обусловлено высоким коэффициентом поглощения в таких материалах в видимой области [2], способностью к формированию на их основе многослойных гетероструктур [3], довольно

высокой подвижностью носителей заряда [4], а также относительно низкой стоимостью их изготовления. В то же время было предположено, что оптические резонансные наноструктуры (нанокристаллы, NC, перовскитов) позволят осуществлять переход от оптического масштаба к нанометрическому, уменьшая поглощение света за счет возбуждения сильно локализованных оптических режимов. Это позволит снизить необходимое количество оптических устройств, таких как волноводы, лазеры, фотодатчики, и так далее, а также открывает путь к эффективному управлению светом в субволновом диапазоне [5].

В настоящей работе приведены результаты исследований по модификации оптических и электрических свойств *c*-Si СЭ путем нанесения на них пленок NC неорганических перовскитов CsPbI₃ и CsPbBr₃. Установлено, что оптические свойства NC обеспечивают хорошее согласование с кристаллическим *c*-Si СЭ, а также то, что они обладают сильным поглощением и интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ). Для NC перовскитов характерны большие энергии связи экситонов и времена жизни, а также большие значения диффузионных длин носителей заряда по сравнению с поликри-

сталлическими пленками перовскитов [1]. NC CsPbI₃ и CsPbBr₃, наносили на подложку из кристаллического кремния, *c*-Si, покрытую проводящим слоем ИТО. NC характеризуются шириной запрещенной зоны от 1.75 до 2.13 eV [1] и 2.34 eV [6] для CsPbI₃ и CsPbBr₃, соответственно, в то время как у *c*-Si ширина запрещенной зоны составляет 1.2 eV, что в совокупности приводит к созданию гетероструктуры с широкой запрещенной зоной.

2. Объекты и методы исследования

В работе использовались СЭ из монокристаллического кремния *c*-Si, предоставленный Научно-техническим центром тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Базовый СЭ, показанный на рис. 1, включает в себя кристаллическую подложку кремния *n*-типа *c*-Si ориентации (100), на обеих сторонах которой последовательно нанесен слой аморфного гидрогенизированного карбида кремния в виде твердого раствора Si_xC_{x-1}:H, с 0.8 < *x* < 0.90 толщиной 0.5–2 nm, нелегированный слой аморфного гидрогенизированного кремния толщиной 2–5 nm, на фронтальной стороне (со стороны излучения) нанесен *p*-легированный слой аморфного гидрогенизированного кремния толщиной 5–20 nm, слой оксида-олова ИТО толщиной 90–110 nm. На тыльной стороне кристаллической подложки последовательно нанесен *n*-легированный слой аморфного гидрогенизированного кремния толщиной 10–20 nm, слой оксида-олова ИТО толщиной 40–80 nm. Кристаллическая подложка толщиной 80–250 μm является материалом, в котором происходит основное поглощение света в СЭ.

Целью данной работы, являлось нанесение пленок перовскитных NC CsPbI₃ и CsPbBr₃ на фронтальную часть описанных выше СЭ и исследование электрических и оптических характеристик таких структур. Два типа NC CsPbI₃ и CsPbBr₃ в виде суспензий в гексане были синтезированы в СПбГЭТУ „ЛЭТИ“ аналогично нашим предыдущим работам [7]. Растворы NC наносились на подложку *c*-Si методом центрифугирования с использованием Chemat Technology spin-coater KW-4A при 2000 rpm в течение 30 s. В процессе осаждения происходил молекулярно-кристаллический синтез перовскитных NC, во время которого при испарении растворителя происходит самоорганизация структуры. Затем на пленку перовскитных NC методом термического напыления наносился верхний ИТО электрод толщиной 80 nm. Структура исследуемых образцов представлена на рис. 1. Морфология поверхности нанесенных слоев NC исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи SOLVER P47 PRO NT-MDT. Известно, что перовскитные NC являются высокоэффективными светоизлучающими материалами, при этом исследование характера их ФЛ позволяет изучать качество полученных образцов. ФЛ пленок

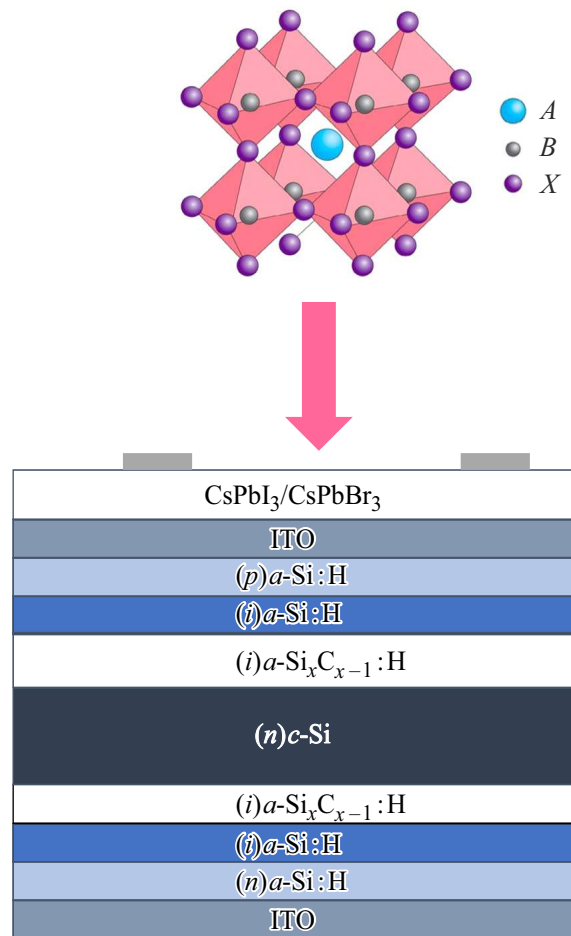


Рис. 1. Структура СЭ и NC перовскитов A^+BX^- , где $A^+ = \text{Cs}$, $B = \text{Pb}$, $X^- = \text{I}_3, \text{Br}_3$.

NC CsPbI₃ и CsPbBr₃ возбуждалась ультрафиолетовым светодиодом LED UVTOP280TO39HS с длиной волны 285 nm, излучение которого фокусировалось на поверхность образцов с помощью кварцевой линзы под углом 10° от нормального положения к поверхности образца в точку диаметром 2 mm. Измерение спектров отражения было выполнено в Научно-техническом центре тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе с помощью спектрофотометра сканирующего типа CARY5000 в спектральном диапазоне от 200 до 2500 nm. Вольт-амперные характеристики (ВАХ, I-Vs) образцов измеряли в сэндвич-геометрии по двухзондовой схеме. ВАХ фототока (I_{ph} -V) исследуемых СЭ были измерены с помощью пикоамперметра Keithley 6487 при освещении ксеноновой лампой на откалиброванном солнечном имитаторе мощностью 50 mW/cm² при комнатной температуре в интервале напряжений от +0.5 V до -0.5 V с переменным шагом. Контакты к образцам были выполнены из серебряной и медной проволоки.

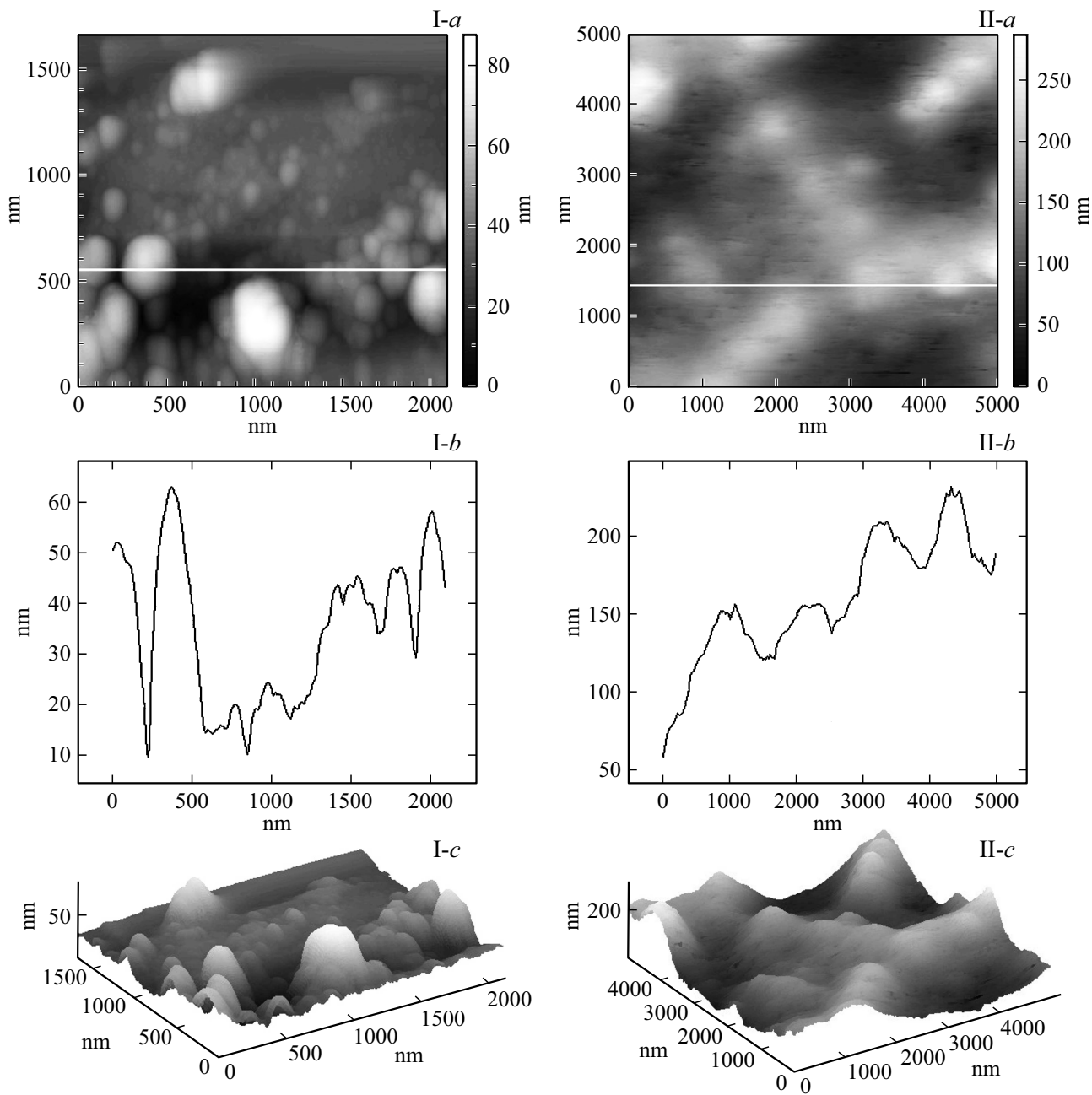


Рис. 2. Морфология поверхности пленок CsPbI_3 (I — a, b, c) и CsPbBr_3 (II — a, b, c) соответственно, исследованная методом АСМ.

3. Результаты и обсуждение

Морфология пленок NC CsPbI_3 и CsPbBr_3 , нанесенных из растворов методом центрифугирования при 290 К, исследовалась с помощью АСМ. На рис. 2 (I — a, b, c) и (II — a, b, c) показаны АСМ-изображения, показывающие разницу в текстуре поверхности для пленки NC CsPbI_3 , которая является менее шероховатой и содержит формы сферической структуры различных размеров со случайным распределением со среднеквадратичным значением шероховатости, $\text{RMS: } S_q = 12.1 \text{ nm}$, природа которых, возможно, связана с образования агло-

мератов NC. В отличие от пленки NC CsPbI_3 для пленок NC CsPbBr_3 характерно отсутствие явных сферических форм, при этом $\text{RMS: } S_q = 47.7 \text{ nm}$, что значительно выше чем у пленок NC CsPbI_3 . Такую значительную разницу в RMS и средней величины шероховатости можно объяснить образованием агломератов из-за увеличения размера и плотности NC CsPbI_3 . Последнее может приводить к росту поглощения света и модификации оптических потерь.

На рис. 3 представлены спектры отражения пленок $c\text{-Si}$, а также NCs CsPbI_3 и CsPbBr_3 . Как видно из рис. 3, коэффициент поглощения (α) СЭ с нанесенными слоями

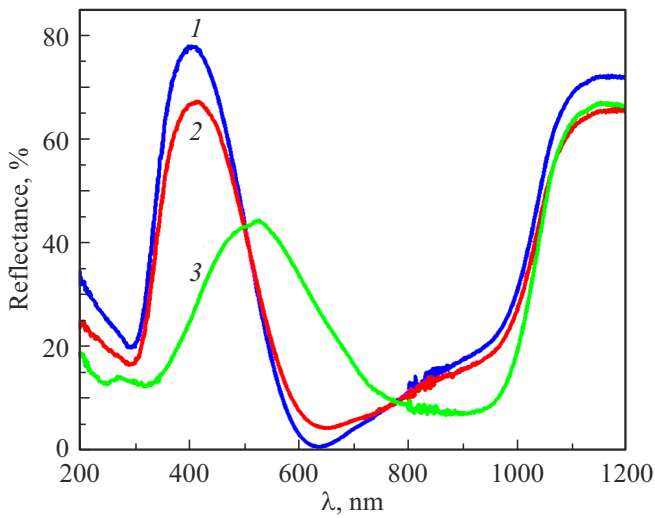


Рис. 3. Спектры отражения пленок NC перовскитов и *c*-Si: 1 — *c*-Si СЭ; 2 — NC CsPbI₃; 3 — NC CsPbBr₃.

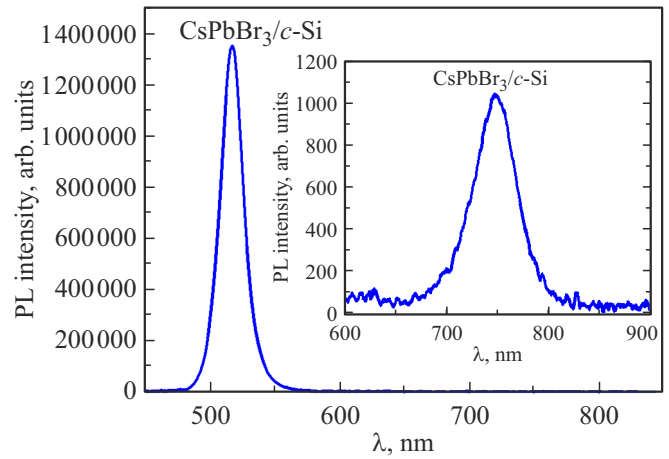


Рис. 4. Спектры ФЛ пленок NC CsPbBr₃ и NC CsPbI₃ (вставка) измеренные при 290 К.

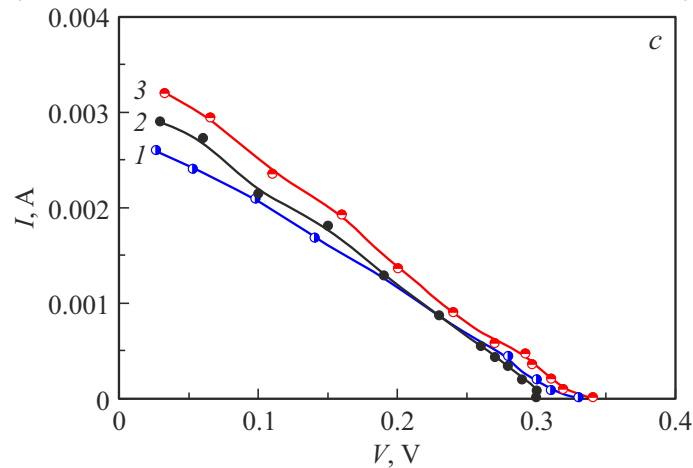
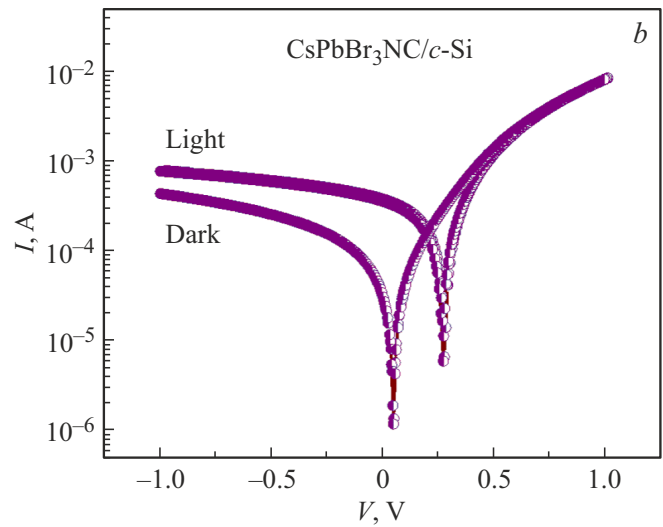
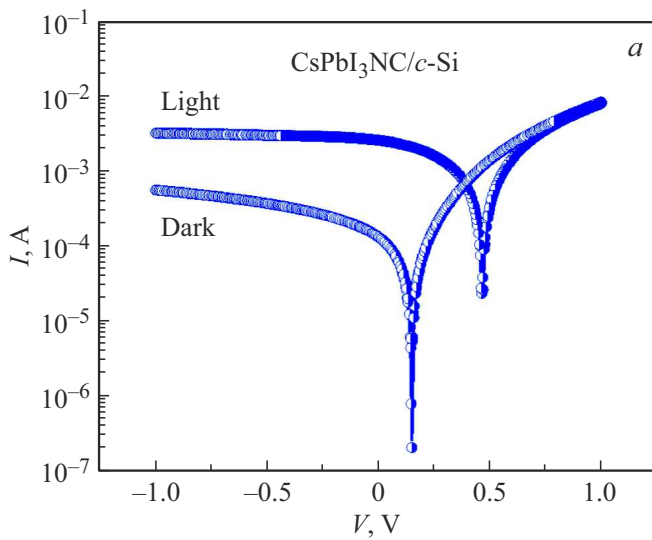


Рис. 5. ВАХ фототока пленок NC CsPbI₃ (а) и NC CsPbBr₃ (b) в темноте и при освещении, фотовольтаические характеристики структур NC CsPbI₃, NC CsPbBr₃ и *c*-Si СЭ (с).

NC перовскитов значительно выше в некоторых диапазонах видимого спектра, по сравнению с исходным *c*-Si СЭ, что приводит к увеличению генерации фототока в диапазоне 370–900 nm. Уменьшение коэффициента поглощения приводит к сдвигу спектра отражения в ближнюю инфракрасную область, что связано с увеличением эффективных показателей преломления, которые изменяются в зависимости от концентрации NCs внутри слоя. Отметим также, что для образцов *c*-Si и NC CsPbI₃ характерно присутствие аналогичных полос отражения в том же диапазоне длин волн. В то время как для CsPbBr₃ коэффициент отражения отличается от двух последних. Интенсивность отражения остается довольно высокой во всех трех образцах, что оказалось довольно неожиданным и обусловлено, по-видимому, отсутствием антибликового слоя, который значительно уменьшает показатель отражения. Пленки *c*-Si и NC CsPbBr₃ показывают похожие результаты, тогда как для NC CsPbBr₃ коэффициент отражения вполне умеренный, не превышающий 40%. Как следует из приведенных результатов, взаимодействие NC CsPbI₃ с *c*-Si очень слабое, в то время как пленка NC CsPbBr₃ ведет себя совершенно иначе, чем *c*-Si. Для CsPbI₃ NCs интенсивность поглощения велика в диапазоне 710–980 nm, в то время как для CsPbBr₃ NCs она ниже, но в другом спектральном диапазоне — 580–970 nm. Это, по-видимому, связано с различной ролью исследуемых перовскитных NCs в качестве не прямых преобразователей энергии в тандеме с *c*-Si. Кроме того, как следует из рис. 3, исследованные структуры демонстрируют необычное поглощение в УФ-диапазоне.

На рис. 4 и вставке к рис. 4 представлены спектры ФЛ тонких пленок NC CsPbBr₃ и CsPbI₃, соответственно, нанесенных на подложки из кристаллического кремния, измеренные при 290 K (ФЛ возбуждалась с помощью LED с максимумом ЭЛ при 285 nm). Как следует из рис. 4, пик ФЛ для пленки NC CsPbBr₃ наблюдался при 2.47 eV, а для пленки NC CsPbI₃ — при 1.67 eV. Следует отметить, что интенсивность ФЛ при 290 K пленки NC CsPbBr₃ с максимумом при 550 nm была в 100 раз выше чем интенсивность ФЛ пленки NC CsPbI₃ с максимумом при 740 nm, что подтверждает результаты статьи [8]. Можно полагать, что наблюдаемые пики ФЛ имеют экситонную природу, при этом пиков, связанных с возможными дефектами, на полученных спектрах не наблюдалось, т.о. на спектрах представлена собственная ФЛ тонких пленок NC CsPbI₃ и CsPbBr₃.

Типичные ВАХ фототока пленок NC CsPbI₃ (а) и NC CsPbBr₃ (b) измеренные в сэндвич — геометрии в темноте и при освещении с помощью имитатора солнечного излучения, спектр излучения которого очень близок к спектру AM1.5, приведены на рис. 5, а, b. Как видно из рис. 5, амплитуда фототока в пленках NC CsPbI₃ выше чем в пленках NC CsPbBr₃, что делает NC CsPbI₃ предпочтительными для применения в СЭ. Фотовольтаические характеристики структур NC CsPbI₃,

NC CsPbBr₃ и *c*-Si СЭ показаны на рис. 5, с. Особо важным параметром является ток короткого замыкания, J_{sc}. Измеренный ток J_{sc} для пленок NC CsPbI₃ выше по сравнению с NC CsPbBr₃, а в целом пленки NC CsPbI₃ и NC CsPbBr₃ имеют больший ток, чем базовые образцы *c*-Si СЭ. Анализ полученных зависимостей показывает, что токи совпадают в области повышенного напряжения. В настоящее время причина различия между ВАХ до конца не ясна, однако ведутся дальнейшие исследования с целью оптимизации параметров таких структур.

4. Заключение

В работе исследованы электрические и оптические характеристики пленок NC перовскитов галогенидов свинца CsPbI₃ и CsPbBr₃, нанесенных на *c*-Si СЭ. Результаты исследования морфологии показали, что сферическая форма NC образует текстурированную поверхность, которая может обеспечить управление оптическими характеристиками перовскитных и композитных СЭ. Установлено, что NC CsPbI₃ и CsPbBr₃ по-разному взаимодействуют с *c*-Si, что приводит к различным пикам поглощения в различных областях видимого диапазона, что в целом улучшает поглощение всей гетероструктуры: для CsPbI₃ — в диапазоне 350–450 nm, а для CsPbBr₃ в диапазоне 530–850 nm. Исследование спектров отражения показывает, что спектры NC CsPbBr₃ имеют более сложную и перспективную для СЭ структуру по сравнению с NC CsPbI₃. ВАХ структуры со слоем NC CsPbI₃ демонстрирует больший фототок, что указывает на то, что NC CsPbI₃ имеют лучшие электрические свойства, по сравнению с NC CsPbBr₃. Наблюдаемые лучшие фотоэлектрические характеристики СЭ структур со слоем NC CsPbI₃ по сравнению с СЭ со слоем NC CsPbBr₃ обусловлены, по-видимому, меньшей степенью их шероховатости.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В. Левитскому, за помощь в измерении спектров отражения композиционных слоев NC перовскитов и *c*-Si, а также А. Белорусу за помощь в синтезе NC перовскитов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Jung, J.H. Kim, J.W. Choi, J.-W. Kang, S.H. Jin, Y. Kang, W. Song, *Nanomaterials* **10**, 710 (2020).
- [2] Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang, T.-B. Song, C.-C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang. *Nano Today* **10**, 355 (2015).

- [3] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S.I. Seo. Nano Lett. **13**, 1764 (2013).
- [4] H. Oga, A. Sacki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki. J. Am. Chem. Soc. **136**, 13818 (2014).
- [5] N.I. Zheludev, Y.S. Kivshar. Nature Materials **11**, 917 (2012).
- [6] M. Giovanni. J. Phys. Chem. Lett. **11**, 2490 (2020).
- [7] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, O.P. Chikalova-Luzina, L.B. Matyushkin, M.K. Ovezov, A.M. Ershova, I.N. Trapeznikova, V.N. Petrov. Synthetic Metals **260**, 116291(2020).
- [8] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatsidis. Inorganic Chem. A **52**, 9019 (2015).

Редактор К.В. Емцев