

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

УДК 621.383.81

Шахнович  
Александр Владимирович

Фотовольтаические ячейки с инвертированной структурой на основе  
металлоорганических галоидных перовскитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание степени магистра технических наук  
по специальности 1-41 80 01 « Твердотельная электроника,  
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на  
квантовых эффектах»

---

Научный руководитель  
Филиппов Валерий Викторович  
докт.физ-матем.наук, доцент

---

Минск 2019

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: **Филиппов Валерий Викторович,**  
Доктор физико-математических наук, доцент  
кафедры микро- и наноэлектроники  
учреждения образования «Белорусский  
государственный университет информатики  
и радиоэлектроники»

Рецензент: **Прищеп Сергей Леонидович,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры защиты информации  
учреждения образования «Белорусский  
государственный экономический  
университет»

Защита диссертации состоится «24» июня 2019 г. года в 9<sup>00</sup> часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-89-26, e-mail: [kafme@bsuir.by](mailto:kafme@bsuir.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

## ВВЕДЕНИЕ

Для современной цивилизации возобновляемые источники энергии жизненно необходимы. Углеродные источники энергии (газ, нефть, уголь, составляющие пока 87% от всей мировой энергетики) имеют огромные, но всё же ограниченные запасы, которые к тому же распределены на Земле весьма неравномерно. Атомные электростанции (4% рынка мировой энергии) и водные генераторы (7%) имеют жёсткую привязку к месту и плотности населения. Кроме того, они подразумевают протяжённые, громоздкие и недостаточно безопасные линии электропередач. В то же время электроэнергия, получаемая от Солнца, может производиться непосредственно в домах потребителей, причем в силу технологического развития это становится, с каждым годом, всё доступнее. Неудивительно, что солнечной фотовольтаике посвящён огромный пласт исследований.

Развитие солнечной энергетики идет по пути увеличения КПД СЭ, параллельно решая такие задачи, как снижение их стоимости, увеличение срока службы и стабильности работы при изменяющихся внешних условиях (влажность, облачность, перепады температур).

Бурно развивающееся направление – солнечные элементы на основе гибридных органо-неорганических полупроводниковых материалов с перовскитной структурой, таких как  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и их аналогов. Экстраординарная совокупность электрических свойств и абсорбционных характеристик гибридных перовскитов позволила в течение 2012-2013 годов повысить эффективность преобразования энергии солнечных элементов на их основе с 7,2% до 20%. Журнал "Science" назвал это направление прорывом 2013 года в физике. Исследователи считают, что перовскит может сыграть решающую роль в будущем солнечной энергии. Он может использоваться в солнечных батареях вместо кремния или как слой поверх кремниевых солнечных элементов, чтобы повысить производство энергии путем поглощения части спектрального диапазона, в которой кремний работать не может.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

В связи с сокращением на Земле запасов традиционного топлива (нефти, газа, угля и т.п.) перед человечеством остро стоит проблема поиска альтернативных источников энергии. Важнейшая роль сейчас отводится солнечной энергетике. «Энергетические потребности» или «потребляемая мощность энергии» всего человечества оценивается примерно в 20 ТВт. Мощность солнечной энергии, поставляемой на Землю, составляет  $\sim 10^5$  ТВт.

Энергия Солнца преобразуется в электрическую с использованием солнечных батарей. В настоящее время основой солнечных батарей являются неорганические полупроводниковые материалы, причем наибольшее значение имеет кристаллический и аморфный кремний. Кремниевые солнечные батареи известны уже более чем полвека. Эффективности преобразования света в лабораторных образцах кремниевых батарей достигают 26 % (монокристаллический кремний), а срок службы – более 25 лет. Стоимость самого кремния невысока. Но широкого распространения кремниевые солнечные батареи пока не получили. Причина в том, что технология производства кремниевых солнечных батарей чрезвычайно сложна, что и обуславливает их высокую цену. Поэтому, использование кремниевых солнечных батарей окупается лишь в тех немногих случаях, когда потребитель удален от других источников энергии. Например, так решается проблема энергоснабжения маяков, горнолыжных баз, отдаленных ферм и др.

Сейчас во всем мире активно изучаются органические солнечные батареи, которые могут позволить снизить цену преобразования энергии Солнца в электрическую. Низкая стоимость органических батарей связана с простой технологией их изготовления и малыми затратами при их производстве. Органические полупроводники обычно растворимы в органических растворителях, что позволяет делать из них жидкие «чернила» и наносить их методом печати на гибкие полимерные подложки. Эта технология уже досконально разработана и используется многими западными компаниями.

### **Степень разработанности проблемы**

Преобразование солнечной энергии в электричество возможно различными путями. Еще в 1839 г. Французский физик А.-Э. Беккерель обнаружил возникновение электрического тока в освещённом электролите. Через 44 года американский инженер Ч. Фриттс создал первый фотоэлектрический солнечный элемент (СЭ) на основе селена (Se) с субмикрометровым покрытием из золота (Au). Им был достигнут КПД =1% преобразования энергии поглощенного света в электроэнергию, который держался более полувека. Поэтому 1883 год принято считать началом эры солнечной энергетике.

В 2009 году Miyasaka и его команда впервые использовали  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  для замены органических красителей в солнечных элементах; они использовали мезопористый оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и жидкий электрод. Таким способом была достигнута энергетическая эффективность в 3.8%. Следующий прорыв произошел в 2012 году, когда жидкий электрод был заменен на твердотельный слой с дырочной проводимостью. Park увеличил эффективность до 9.7% используя мезопористый  $\text{TiO}_2$  в качестве слоя, проводящего электроны, а также твердые органические молекулы 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD) как материал, проводящий дырки. Начиная с 2013 года быстрый рост эффективности элементов на таких структурах привлек внимание всего научного сообщества. Gratzel и его команда сообщили, что двухступенчатый процесс последовательного осаждения иодида свинца ( $\text{PbI}_3$ ) и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , может формировать перовскитные пленки высокого качества на твердых подложках DSSC (Dye-sensitized solar cell) что повышает эффективность до 15%. Snaitth с коллегами также продемонстрировали высокую эффективность близкую к 15%, но на планарной гетероструктуре солнечного элемента, где мезопористый  $\text{TiO}_2$  был заменен на компактный  $\text{TiO}_2$  слой. В течение нескольких месяцев эффективность увеличивали до 15% путем образования целостных и бездырочных перовскитных пленок используя двухстадийный метод и фуллерены в качестве ETL (electron transport layer). Наибольшая зафиксированная эффективность в 20 % (была нестабильной) достигнута в конце 2014 года.

### **Цель и задачи исследования**

Целью диссертации является получение и исследование морфологических и фотовольтаических параметров пленок метиламмония иодида свинца, использовании этих пленок в зависимости от конструкции и технологии формирования функциональных слоев фотовольтаических ячеек.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы **следующие задачи**:

– проведение аналитических исследований конструкций и технологий формирования фотовольтаических ячеек на основе металлоорганических галоидных перовскитов, а также базовых физических процессов поглощения и рекомбинации носителей заряда в солнечных элементах.

- выполнить эксперименты по изучению технологии формирования функциональных компонент тонкопленочных фотовольтаических ячеек;

- получить и исследовать пленки метиламмония иодида свинца;

- изготовить фотовольтаические ячейки с прямой и инвертированной структурой слоев.

- исследовать их структурные, оптические и электрофизические параметры.

**Объектом** исследования являются функциональные компоненты

тонкопленочных фотовольтаических ячеек.

**Предметом** работы являются свойства перовскитных пленок метиламмония иодида свинца, оптические и электрофизические параметры фотовольтаических ячеек.

**Область исследования.** Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах».

#### **Теоретическая и методологическая основа исследования**

В основу диссертации легли результаты известных исследований российских и зарубежных авторов в области солнечной фотовольтаики.

Для получения теоретических результатов исследования проводился анализ научной литературы отечественных и зарубежных авторов. На основании полученных данных проводилось построение плана экспериментов. Изготовление поглощающего слоя фотовольтаической ячейки проводилось с помощью blade-coating метода. Транспортные слои изготавливались путем вакуумного осаждения по моделям Ленгмюра и Фаулера-Гугенгейма. Проводящие электроды изготавливались методом распыления мишени электронным лучом. Изучение полученных образцов проводилось на спектрофотометре МС122.

**Информационная база** исследования для изготовления фотовольтаических ячеек сформирована на основе научных публикаций известных зарубежных ученых (*N.G. Park, M.M. Lee, H.J. Shaith, Xu. Zheng*), ученых России (Кинев В.А., Фурер В.Л., Алешин А., Миличко В.А.) и ученых Республики Беларусь (Шулицкий Б.Г., Филиппов В.В.).

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в отработке технологии изготовления перовскитных пленок метиламмония иодида свинца, состоящих из крупных (до 0.8мм) кристаллов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Пленки металлоорганических галоидных перовскитов с крупными упорядоченно ориентированными кристаллитами.

**Теоретическая значимость** диссертации заключается в том, что в ней установлены режимы формирования крупнокристаллитных пленок перовскитов blade-методом.

**Практическая значимость** диссертации состоит в том, что на основе предложенной технологии сформированы крупнокристаллитные пленки метиламмония иодида свинца. Такие пленки имеют значительно уменьшенную площадь межкристаллитных границ, являющихся источником ловушек фотовозбужденных носителей заряда, что гарантирует достижение высоких значений эффективности преобразования световой энергии в электрическую.

#### **Апробация и внедрение результатов исследования**

Результаты исследования были представлены на конференциях: 17th International workshop on new approaches to high-tech: Nano-design, technology, computer simulations (NDTCS-2017), VIII Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики - 2018».

### **Публикации**

Основные результаты работы и результаты диссертации изложены в трех опубликованных работах общим объемом 7,0 п.л. (авторский объем 7,0 п.л.). [1-3]

**Структура и объем работы.** Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 73 страниц. Работа содержит 1 таблицу, 24 рисунков. Библиографический список включает 130 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы эффективности и времени использования фотовольтаических ячеек на основе металлоорганических галоидных перовскитов, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассматривается анализ современного состояния исследований в области металлоорганической фотовольтаики.

Во **второй главе** приведен анализ методик проведения экспериментов по изготовлению и исследованию составных компонентов фотовольтаических ячеек на основе металлоорганических галоидных перовскитов.

В **третьей главе** представлены результаты исследований характеристических параметров полученных составных компонентов фотовольтаических ячеек на основе металлоорганических галоидных перовскитов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе были получены и исследованы морфологические и фотовольтаические параметры пленок метиламмония иодида свинца, использование этих пленок в зависимости от конструкции и технологии формирования функциональных слоев фотовольтаических ячеек. Изготовлены и исследованы полученные перовскитные пленки метиламмония иодида свинца, характеристические параметры фотовольтаических ячеек с инвертированной структурой на базе металлоорганических галоидных перовскитов и изготовлены четыре типа конструкции фотовольтаических ячеек на основе металлоорганических галоидных перовскитов с прямой и инвертированной структурой слоев. Получены результаты исследования структурных, оптических и электрофизических параметров изготовленных ячеек. Структура компонентов фотовольтаических ячеек исследована методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии и спектроскопии видимого диапазона.

Установлено, что blade-coating метод позволяет формировать кристаллические пленки метиламмония иодида свинца с субмиллиметровыми размерами кристаллических зерен. Варьируя такие параметры, как температура подложки, скорость и угол наклона лезвийной кромки, а также температуру отжига можно улучшить кристалличность перовскитной пленки, повысить ее стабильность и долговечность при хранении в атмосферных условиях. Отсутствие проколов исключает возможность короткого замыкания функциональных слоев фотовольтаической ячейки, сформированной на базе такого рода перовскитных пленок. Большой размер кристаллов позволяет снизить рекомбинацию заряда на их границах, а последующий термический отжиг позволяет завершить образование перовскита и увеличить стабильность пленок в условиях окружающей среды.

В результате проведенных работ показано, что металлоорганические галоидные перовскиты могут быть эффективным поглощающим слоем фотовольтаических ячеек как с прямой, так и с инвертированной структурой слоев. Установлено, что низкие энергетические эффективности изготовленных перовскитных фотовольтаических ячеек связаны с несовершенством технологии формирования функциональных компонентных слоев. Однако органо-неорганические галогенидные гибридные перовскитные солнечные ячейки обладают впечатляющей конкурентоспособностью, связанной с их уникальными преимуществами.



## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Shakhnovich A., Rudnitskaya D., Shulitski B. Nano-design, technology, computer simulations: proceedings of 17th International workshop on new approaches to high-tech // A. Shakhnovich // Minsk: BSUIR. – 2017. – С. 51 – 53.

2. Rudnitskaya D., Shakhnovich A., Shulitski B. Nano-design, technology, computer simulations: proceedings of 17th International workshop on new approaches to high-tech // D. Rudnitskaya // Minsk: BSUIR. – 2017. – С. 53 – 55.

3. Шахнович А., Шулицкий Б., Кашко И., Филиппов В. Формирование наноструктурированных пленок металлоорганических галоидных перовскитов blade-coating методом / Д.Рудницкая // Современные проблемы физики. – 2018.