

ПЕРОВСКИТЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СТАБИЛЬНОСТИ

Медведева Н.В.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь*

*Научный руководитель: Позняк А.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент,
Плиговка А.Н. – канд. техн. наук*

Аннотация. В данной работе представлен краткий обзор способов повышения стабильности свойств перовскитов для их дальнейшего применения в качестве солнечных элементов. Было выявлено 3 способа повышения стабильности. Освещены основные причины и проблемы использования в области оптоэлектронных устройств.

Ключевые слова: перовскит, солнечные элементы, оптоэлектронные устройства.

Введение. Перовскиты являются многообещающими во многих областях применения, включая солнечные элементы [1, 2], лазеры [3], светоизлучающие диоды [4], фотоэлектрические элементы и фотоприемники [5], из-за их благоприятных свойств, таких как перестраиваемая ширина запрещенной зоны, сильное оптическое поглощение, амбиполярный перенос заряда и большая длина электронно-дырочной диффузии [6–8]. Несмотря на продемонстрированную впечатляющую производительность, остается критическая проблема, связанная с нестабильностью перовскитов в окружающей среде [9] из-за их быстрой деградации под воздействием химического и термического давления [10].

Основная часть. Среди солнечных элементов третьего поколения перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) за последние несколько лет привлекли большое внимание как научного, так и промышленного сообщества. ПСЭ представляют собой новый класс фотоэлектрических технологий и стали многообещающей недорогой системой сбора солнечной энергии [11–13]. В качестве наиболее подходящего потенциального компонента галогенидные перовскиты представляют собой большое семейство соединений общей формулы: ABX_3 , где А — однозарядный органический катион ($CH_3NH_3^+$ (MA^+ — метиламмоний), $CH(NH_2)_2^+$ (FA^+ — формамидиний)) или неорганический ион (Cs^+ , Rb^+ , K^+), В — двухвалентный катион (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} или Pb^{2+}), а X — галогенид-ион (I^- , Br^- или Cl^-). Существуют

как полностью неорганические (CsPbCl_3 [9]) перовскиты, так и гибридные органико-неорганические ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [14]. Эта новая фотоэлектрическая технология, по сравнению с традиционными кремниевыми солнечными элементами, обещает быть дешевле, тоньше, легче, более гибкой, портативной и адаптируемой к широкому диапазону условий освещения. Тот факт, что с 2009 года количество ПСЭ увеличилось с 3,8% до более чем 25%, демонстрирует самую высокую динамику развития этого направления фотоэлектрической технологии и его перспективность. Основными структурами ПСЭ являются как мезоскопические (с объемным гетеропереходом), так и плоские (тонкопленочные) структуры с конфигурацией *n-i-p* и *p-i-n* (рис. 1), где перовскитный поглотитель света расположен между слоями материалов, транспортирующих электроны (*ETM* — *electron transporting materials*) и дырки (*HTM* — *hole transporting materials*) [15].

Для решения проблемы увеличения стабильности ПСЭ предлагают замену атомов элементов в составе общей формулы ABX_3 для решения проблемы химической стабильности. Было представлено множество перовскитов со смешанным катионом (галогениды металлов совместно с органическим катионом на основе Cs/FA^+ , Cs/MA/FA^+) [16]. Также, легирование элемента А существенно улучшает фотоэлектрические характеристики наряду со стабильностью и все неорганические ПСЭ даже демонстрируют лучшую долговременную стабильность и более высокую стойкость к нагреванию и воздействию влаги [14].

В обширных исследованиях влияния компонента В в составе перовскита, фазы, богатые Pb, демонстрируют лучшую оптическую поглощающую способность по сравнению с фазами, характеризующимися более высокой оптической шириной запрещенной зоны и более низким коэффициентом поглощения, на основе Sn^{2+} , Ge^{2+} или Ca^{2+} . Перовскиты CsPbX_3 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) являются наиболее практичными полностью неорганическими перовскитами на основе галогенида свинца, среди которых считается, что CsPbI_3 с наиболее подходящей шириной запрещенной зоны способен достигать высокой эффективности при хорошей стабильности. Кроме того, CsPbI_3 без неустойчивых органических компонентов обладает высоким потенциалом для стабильных и высокопроизводительных оптоэлектронных приложений [10]. Но поиск возможной замены токсичного элемента Pb весьма актуален, поскольку рассматривается как практический способ устранения угрозы для окружающей среды.

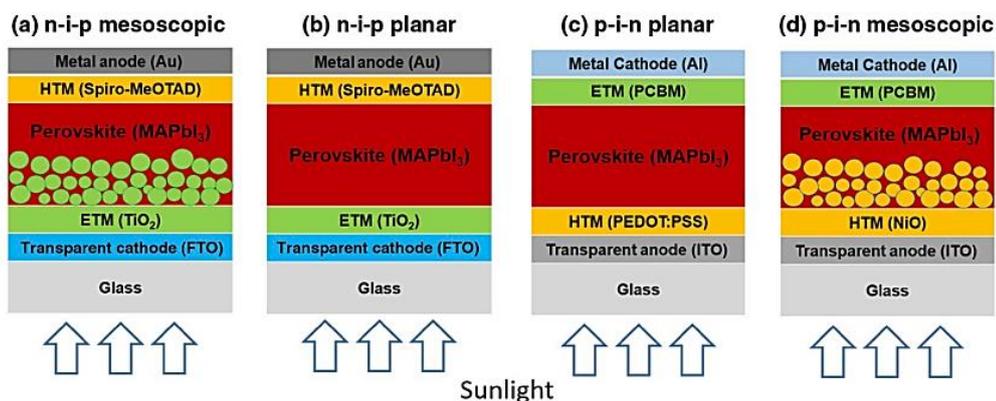


Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация (а) *n-i-p* мезоскопических, (б) *n-i-p* плоскостных, (в) *p-i-n* плоскостных и (г) *p-i-n* мезоскопических структурированных перовскитных солнечных элементов.

Представлены наиболее часто используемые репрезентативные материалы.

Но все замены компонента X, такие как: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{3-x}\text{Br}_x)$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$, приводят к увеличению ширины запрещенной зоны и уменьшению диэлектрической проницаемости, что означает уменьшение интенсивности поглощения и, в конечном итоге, снижению эффективности фотопреобразования.

Легирование перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ионами Cl^-/Br^- приводит к увеличению значения ширины запрещенной зоны и энергии образования электронно-дырочных пар, а также к снижению диэлектрической проницаемости. Снижение диэлектрической проницаемости предполагает низкий коэффициент поглощения, однако улучшенная стабильность соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-y}\text{X}_y)_3$ демонстрирует большой потенциал в приложениях для оптоэлектронных устройств и, несмотря на ухудшение некоторых параметров, делает его более подходящим для промышленного использования [14]. По сравнению с галогенид-органическими перовскитами, полностью неорганические аналоги обладают превосходной кристаллическостью с меньшим вредным воздействием границ зерен, что приводит к повышению стабильности и перестраиваемости ширины запрещенной зоны.

При пассивировании кристаллической поверхности нанокристалла CsPbCl_3 путем его обработки 3-меркаптопропионовой кислотой (МРА) достигается превосходная стабильность в окружающей среде. Печать этих коллоидных нанокристаллов на канале графеновых полевых транзисторов (ГПТ) на твердых

подложках Si/SiO₂ и гибких подложках из полиэтилентерефталата была использована для получения фотоприемников с гетеропереходом и нанокристаллы CsPbCl₃/ГПТ для солнечно-слепого ультрафиолетового детектирования на длине волны ниже 400 нм. Исключительные оптоэлектронные характеристики были получены на устройствах нанокристаллы CsPbCl₃/графен, в том числе высокую чувствительность к ультрафиолетовому излучению, превышающую 10⁶ А/В, быстрое время фотоотклика, равное 0,3 с и стабильность к воздействию окружающей среды с ухудшением фотоотклика менее чем на 10% через 2400 ч эксплуатации, что делает их надежными и перспективными для практического применения [9].

Что касается производительности, устройства на основе пленки CsPbBr₃ показали относительно хорошие свойства фотодетектора, что, вероятно, можно объяснить прямым контактом между подложкой ITO и пленкой CsPbBr₃, что приводит к эффективному разделению электронов и дырок и быстрой транспортировке электроэнергии. Кроме того, стабильное многократное включение-выключение означает его превосходную воспроизводимость. Эти результаты открывают новые возможности для понимания и проектирования перовскитных материалов для будущих оптоэлектронных устройств [17].

Заключение. Определены несколько способов улучшения стабильности свойств перовскитов, а также сроков службы элементов на их основе такие как: замена элементов в соединении, легирование перовскитов, а также пассивация поверхности перовскитов. Полученные такими способами перовскиты, имея больший срок службы и лучшую стабильность, будут более востребованы в области создания солнечных элементов третьего поколения. Но несмотря на то, что многие исследователи посвятили себя изучению высокоэффективных перовскитных структур [18–20], все еще остается много вопросов, требующих изучения, например, какие ионные замены могут обеспечить наилучшее сочетание эффективности и стабильности.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант для студентов, магистрантов и аспирантов № 22-3166М).

Список литературы

- Sutton, R.J. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells / R.J. Sutton, G.E. Eperon, L. Miranda, E.S. Parrott, B.A. Kamino, J.B. Patel // *Adv. Energy Mater.* — 2016. — Vol. 6.
- Saliba, M. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency / M. Saliba, T. Matsui, J.Y. Seo, K. Domanski, J.P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin // *Energ. Environ. Sci.* — 2016. — Vol. 9, № 6. — P. 1989–1997.
- Xing, G. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing / G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba // *Nat. Mater.* — 2014. — Vol. 13, № 5. — P. 476–480.
- Xin, Y.C. Lead iodide perovskite lightemitting field-effect transistor / D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci // *Nat. Commun.* — 2015. — Vol. 6.
- Lee, Y. Highperformance perovskite-graphene hybrid photodetector / Y. Lee, J. Kwon, E. Hwang, C.H. Ra, W.J. Yoo, J.H. Ahn, J.H. Cho // *Adv. Mater.* — 2015. — Vol. 27. — P. 41–46.
- Leijtens, T. Stability of metal halide perovskite solar cells / G.E. Eperon, N.K. Noel, S.N. Habisreutinger, A. Petrozza, H.J. Snaith // *Adv. Energy Mater.* — 2015. — Vol. 5.
- Burschka, J. Sequential deposition as a route to high-performance perovskitesensitized solar cells / J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel // *Nature.* — 2013. — Vol. 499. — P. 316–319.
- Chin, X.Y. Lead iodide perovskite lightemitting field-effect transistor / X.Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci // *Nat. Commun.* — 2015. — Vol. 6.
- Gong, M. High-Performance All-Inorganic CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystal Photodetectors with Superior Stability / M. Gong, R. Sakidja, R. Goul, D. Ewing, M. Casper, A. Stramel, A. Elliot, J.Z. Wu // *ACS Nano.* — 2019. — Vol. 13. — P. 1772–1783. DOI: 10.1021/acsnano.8b07850.
- Shi, J. Inorganic CsPbI₃ Perovskites toward High-Efficiency Photovoltaics / J. Shi, Y. Wang, Y. Zhao // *Energy Environ. Mater.* — 2019. — Vol. 2. — P. 73–78. Mode of Access: <https://doi.org/10.1002/eem2.12039>.
- Green, M.A. The emergence of perovskite solar cells / M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith // *Nat. Photonics.* — 2014. — Vol. 8. — P. 506–514. Mode of Access: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- Kojima, A. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells / A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131. — P. 6050–6051. Mode of Access: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- Lee, M.M. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites / M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith // *Science.* — 2012. — Vol. 338. — P. 643–647. Mode of Access: <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- Zhu, S. Optical properties of photovoltaic materials: Organic-inorganic mixed halide perovskites CH₃NH₃Pb(I_{1-x}X_x)₃ (X = Cl, Br) // S. Zhu, M. Jiang, J. Ye, H. Xie, Y. Qiu // *Computational & Theoretical Chemistry.* — 2018. Mode of Access: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.09.014>.
- Wu, C. Multifunctional nanostructured materials for next generation photovoltaics / C. Wu, K. Wang, M. Batmunkh, Abdulaziz S.R. Bati, D. Yang, Y. Jiang, Y. Hou, Joseph G. Shapter, S. Priya // *Nano Energy.* — 2020. — Vol. 70. Mode of Access: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104480>.
- McMeekin, D.P. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells / D.P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G.E. Eperon, M. Saliba, M.T. Hörlantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech // *Science.* — 2016. — Vol. 351. — P. 151–155.
- Liu, D. Two-step method for preparing all-inorganic CsPbBr₃ perovskite film and its photoelectric detection application / D. Liu, Z. Hu, W. Hu, P. Wangyang, K. Yu, M. Wen, Z. Zu, J. Liu, M. Wang, W. Chen, M. Zhou, X. Tang, Z. Zang // *Materials Letters.* — 2017. — Vol. 186. — P. 243–246. Mode of Access: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.015>.
- Kumawat, N.K. Near infrared to visible electroluminescent diodes based on organometallic halide perovskites: structural and optical investigation / N.K. Kumawat, A. Dey, K.L. Narasimhan, D. Kabra // *ACS Photonics.* — 2015. — Vol. 2. — P. 349–354.
- Kovalenko, M.V. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals / M.V. Kovalenko, L. Protesescu, M.I. Bodnarchuk // *Science.* — 2017. — Vol. 358. — P. 745–750.
- Jong, U.G. Revealing the stability and efficiency enhancement in mixed halide perovskites MAPb(I_{1-x}Cl_x)₃ with ab initio calculations / U.G. Jong, C.J. Yu, Y.M. Jang, G.C. Ri, S.N. Hong, Y.H. Pae // *J. Power Sources.* — 2017. — Vol. 350. — P. 65–72.

57-я Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР, 2021 г.

PEROVSKITES FOR SOLAR CELLS AND WAYS TO IMPROVE THEIR STABILITY

Medvedeva N. V.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Poznyak A.A. – Ph.D. in Physics and Mathematics, Associate Professor

Pligovka A.N. – Ph.D. in Technical Science

Annotation. This paper provides a brief overview of ways to increase the stability of the properties of perovskites for their further use as solar cells. 3 ways of increasing stability have been identified. The reasons for the use of optoelectronic devices in the field and the main problems of implementation are highlighted.

Keywords. perovskite, solar cells, optoelectronic devices.