УДК 539.23

ДОПИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТА МОНОЭТАНОЛАМИНОМ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ЕГО ОСНОВЕ

Тучковский А.К., Кашко И.А., Лабунов В.А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, kashko.ivan81@bsuir.by

Аннотация: перовскитные солнечные элементы перспективны из-за дешевизны и простоты технологических процессов при их изготовлении. Предложена модернизация технологии изготовления фотовольтаических ячеек путем введения моноэтаноламина в металлорганический перовскитный слой. Введение примеси позволило увеличить эффективность перовскитных фотовольтаических ячеек на 40% относительно ячеек, приготовленных по базовой технологии без моноэтаноламина.

Ключевые слова: моноэтаноламин, перовскитная фотовольтаическая ячейка, сканирующая атомно-силовая микроскопия.

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время стоит проблема поиска дешевых альтернативных источников энергии. Одним из перспективных направлений является солнечная энергетика. Активно развиваются солнечные элементы на основе металлоорганических перовскитов, демонстрирующие рекордные темпы роста эффективности – с 3,8% в 2009 году до более 25% сегодня [1]. Перовскиты обладают высокой абсорбционной способностью и совместимы с жидкофазными методами нанесения. Ключевую роль в таких структурах играют добавки, позволяющие стабилизировать перовскит, и тем самым повысить эффективность и долговечность фотовольтаической ячейки.

II МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛООРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОВСКИТА

Технология изготовления фотовольтаической ячейки представляет собой два параллельных технологических процесса: формирование части, содержащей зарядово-транспортные слои n-типа проводимости и формирование части со слоями p-типа проводимости с последующим механическим соединением двух подложек.

Технологическая схема сборки металлоорганической перовскитной фотовольтаической структуры с использованием двух отдельных подложек состоит из ряда этапов. На первом этапе на непрозрачную гладкую подложку №1 последовательно наносился высокочастотным магнетронным распылением слой алюминия (Al) толщиной 600 нм для формирования тыльного контакта, затем слой титана (Ti) в качестве адгезионного и барьерного слоя. Слой титана толщиной 100 нм формировался с использованием системы электронно-лучевого испарения. Далее подложка с нанесенным слоем титана подвергалась частичному электрохимическому анодированию в 10% водном растворе щавелевой кислоты. Толщина получаемого слоя оксида титана (TiOx) регулировалась с помощью напряжения, подаваемого на электроды в процессе анодирования. При постоянном напряжении по мере роста окисной пленки сопротивление системы возрастало и соответственно уменьшался ток, протекающий через структуру. Через некоторое время ток приближался к нолю, и рост окисла также останавливался. Для формирования транспортного слоя n-типа толщиной около 40 нм требовалось подавать на электроды напряжение около 35 В. Для кристаллизации слоя TiOx и улучшения его свойств проводился вакуумный отжиг подложки при 400 ºС.

Параллельно на стеклянной подложке №2 с прозрачным проводящим покрытием на основе индий-олова (ITO) с удельным поверхностным сопротивлением 20 Ом/кв. формировался дырочно-транспортный слой на основе оксида никеля (NiOx) толщиной 40 нм. Формирование слоя NiOx осуществлялось с помощью реактивного высокочастотного магнетронного распыления из трехдюймовой мишени Ni-95%, Va-5%. В процессе распыления мишени в аргоновую плазму подавался кислород. Затем для стабилизации слоя NiOx также проводился вакуумный отжиг подложки при 400 ºС.

Далее наступал самый ответственный момент формирования раствора перовскита. Для получения металлорганического перовскита получали два раствора, которые в последующем смешивали между собой. Первый раствор получали путем смешивания метиламмония йодида CH_3NH_3I с диметилформамидом в соотношении 1:3. Второй раствор получали путем смешивания йодида свинца PbI_2 с диметилформамидом также в соотношении 1:3. Растворы тщательно перемешивали до полного растворения компонент. После чего производили смешивание растворов содержащих 1,4 г PbI_2 и 0,5 г

CH_3NH_3I. Далее полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке при 80 °С в течение двух часов. Заключительным этапом синтеза раствора металлорганического перовскита являлась продувка в потоке аргона при 90 °С до удаления избытка растворителя в течение двух часов. В результате получали концентрированный раствор перовскита в виде вязкой темно-коричневой жидкости.

Формирование пленки металлоорганического перовскита осуществляли как на подложке с предварительно нанесённым слоем NiOx, так и на подложке покрытой слоем TiOx. Подложки подвергали предварительному нагреву на плоском нагревателе до температуры 60 °С с целью удаления адсорбированной влаги с поверхности и улучшения смачиваемости при нанесении раствора. Далее с помощью автоматического дозатора или пипетки на подложку наносили несколько капель раствора прекурсора - металлоорганического перовскита состава $CH_3NH_3PbI_3$, растворённого в диметилформамиде. После нанесения подложку помещали в центрифугу и проводили вращение для равномерного распределения раствора по поверхности. Оптимальные режимы центрифугирования: скорость вращения 600 об/мин, продолжительность 20 секунд. В результате формировалась влажная пленка перовскита толщиной около 1 мкм.

После центрифугирования подложку с влажной пленкой переносили на плоский нагреватель и проводили термическую обработку (отжиг) при температуре 110 °С. Отжиг выполняли до полного испарения растворителя и завершения процесса кристаллизации перовскита. Визуальным критерием формирования фотоактивной фазы служило изменение цвета пленки: изначально желтоватая окраска (характерная для несформированного $CH_3NH_3PbI_3$) постепенно переходила в коричнево-черную, что свидетельствовало о переходе материала в перовскитную структуру.

Для допирования металлоорганического перовскита вида $CH_3NH_3PbI_3$ нами использовался моноэтаноламин ($H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$), перемешанный с 50% водным раствором иодистого водорода (HI). В данный раствор добавлялся диметилформамид в соотношении 1:3 и производилось выпаривание остатков воды при температуре 80 ºС в течение двух часов. Далее полученный обезвоженный раствор перемешивался с раствором перовскита для получения 5%, 10% и 15% допированного раствора перовскита.

Таким образом, на подложке №1 формировалась структура Al/Ti/TiOx/перовскит, а на стеклянной подложке №2 - структура ITO/NiOx/перовскит. Завершающим этапом являлось механическое соединение двух подложек, в результате которого формировалась фотовольтаическая ячейка, представляющая собой структуру стекло/ITO/NiOx/перовскит/TiOx/Ti/Al.

III ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК И ЯЧЕЕК

Допированные моноэтаноламином и беспримесные пленки металлоорганического перовскита исследовались с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии (рис. 1). Как видно из рисунка 1а перовскитная пленка без примеси моноэтаноламина имеет относительно гладкую поверхность. При введении в перовскит моноэтаноламина (рис. 1б-1г) поверхность становится более зернистой, за счет чего возрастает и поверхностная площадь пленки. Развитость поверхности пленки возрастает по мере увеличения концентрации моноэтаноламина в перовските.

Исследование эффективности фотовольтаических ячеек производилось с использование имитатора солнечного спектра AM 1,5 при мощности падающего светового потока 100 мВт/см^2.

По кривым измеренных вольт-амперных характеристик (ВАХ) (рис. 2) можно найти точки максимальной эффективности ячеек и рассчитать их эффективность. Видно, что по мере роста концентрации моноэтаноламина в перовските эффективность ячейки возрастает и достигает своего максимального значения при 10%. Дальнейший рост концентрации допанта приводит к снижению плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода, что обуславливает падение эффективности ячеек. Рост эффективности фотовольтаических ячеек при добавлении моноэтаноламина обусловлен его структурой, у которой электронная плотность смещена в сторону гидрооксильной группы, обладающей большей электроотрицательностью за счет присутствия кислорода в молекуле. Соответственно в перовскитоподобном соединении водородная связь между амином и йодом становится более прочной. В результате данная структура становится более стабильной и в результате повышается долговечность.

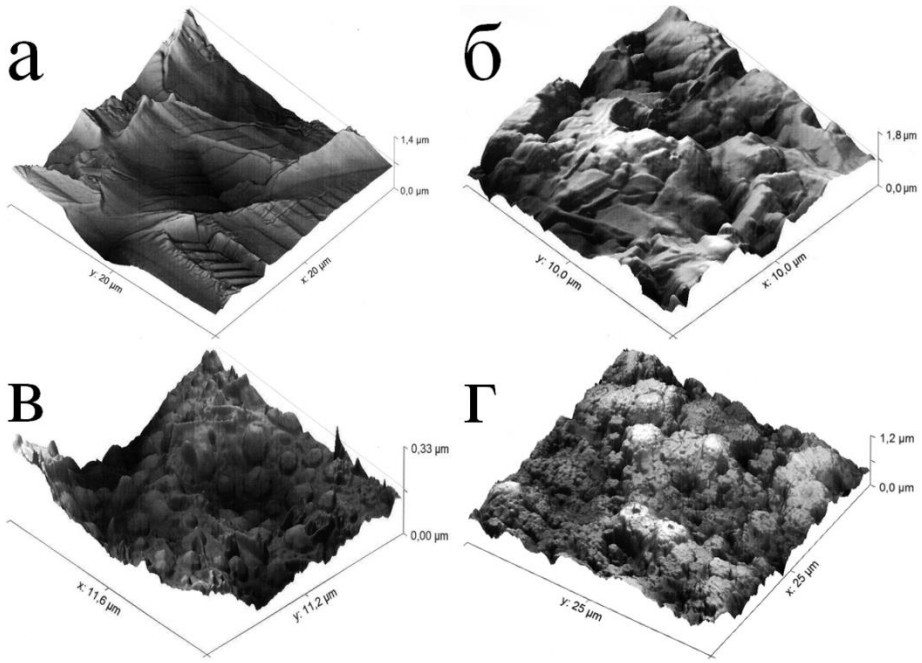
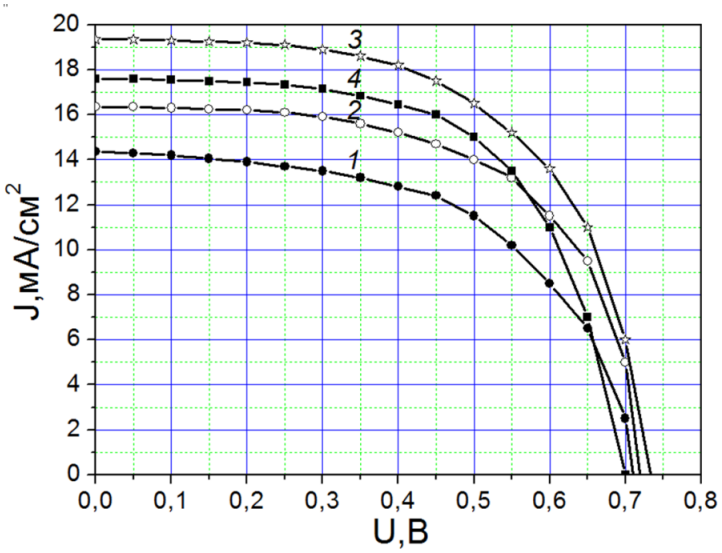


Рисунок 1. Поверхность перовскитной пленки снятая с использованием атомно-силовой микроскопии *а*) без добавки в перовскит моноэтаноламина; *б*) с добавкой в перовскит моноэтаноламина 5%;*в)* с добавкой в перовскит моноэтаноламина 10%;*г*) с добавкой в перовскит моноэтаноламина 15%



1 – без добавки в перовскит моноэтаноламина;*2* – с добавкой в перовскит моноэтаноламина 5%;
3 – с добавкой в перовскит моноэтаноламина 10%;*4* – с добавкой в перовскит моноэтаноламина 15%
Рисунок 2. ВАХ фотовольтаических ячеек

Связывая эффективность фотовольтаических ячеек с поверхностью пленки перовскита можно сделать выводы, что по мере увеличения разветвленности поверхности перовскита, площадь барьерного слоя возрастает. Это в свою очередь приводит к увеличению эффективности разделения заряда и как следствие возрастанию фототока. Дальнейшее увеличение концентрации моноэтаноламина в перовскитной пленке приводит к уменьшение размера зерен структуры пленки и как следствие к возрастанию количества границ. Возрастание количества границ приводит к возрастанию потерь носителей заряда на ловушках и дефектах, что уменьшает фототок ячейки.

Имея кривые измеренных ВАХ фотовольтаических ячеек можно посчитать их эффективность. Эффективность ячейки без добавки в перовскит моноэтаноламина (кривая *1*) составила 5,75 %, эффективность ячейки содержащей 5% моноэтаноламина (кривая *2*) 7,26%, эффективность ячейки содержащей 10% моноэтаноламина (кривая *3*) 8,66%, эффективность ячейки содержащей 15% моноэтаноламина (кривая *4*) 7,5%.

IV ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология изготовления металлорганических перовскитных фотовольтаических ячеек с добавкой моноэтаноламина. Улучшенная технология позволила увеличить эффективность и стабильность функционирования фотовольтаических ячеек. Также следует отметить универсальность разработанной технологии, что позволяет интегрировать перовскитные фотовольтаические ячейки с оптоэлектронными компонентами кремниевой фотоники [2-8]. Это открывает новые возможности для развития кремниевой интегральной фотоники в целом.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках НИР 5 «Формирование и свойства перовскитных соединений для применения в составе фоточувствительных элементов радиофотонных интегральных схем на кремниевой основе» включенной в задание 5.3.09 «Компонентная база радиофотонных интегральных схем» ГПНИ «Фотоника и микроэлектроника», 2026−2030 гг.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Afre, R .Perovskite Solar Cells: A Review of the Latest Advances in Materials, Fabrication Techniques, and Stability Enhancement Strategies/ R. A. Afre, D. Pugliese // Micromachines. - 2024. – Vol. 15, №2., 192.

[2] Fabrication, Deposition, Morphology and Composition of Perovskite CsPb (Br1-xIx)3 / U. Turavets [et al.] // IEEE International Conference on Nanotechnology (NANO) : 24th International conference, Gijon, Spain, July 8-11, 2024. – USA : IEEE, 2024. – P.297–301. DOI: 10.1109/NANO61778.2024.10628559.

[3] Katsuba, P. Stable electroluminescence of nanostructured silicon embedded into anodic alumina / P Katsuba [et al.] //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2009. - Vol. 41, № 6, - P. 931-934.

[4] Lazarouk, S. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode /S Lazarouk [et al.] //Materials Science and Engineering, 2000. - B 69, - P. 114-117.

[5] Jaguiro, P. Si-based optoelectronic couple/ P Jaguiro [et al.] //Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2009. - Vol. 41, № 6, - P. 1094-1096.

[6] Jaguiro, P. Si-based emissive microdisplays/ P Jaguiro[et al.] //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2009. - Vol. 41, № 6, - P. 927-930.

[7] Lazarouk, S. Electroluminescence from aluminum-porous silicon reverse-biased Schottky diodes formed on the base of highly doped n-type polysilicon / S. Lazarouk [et al.] // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 276, № 1. – P. 296-298.

[8] Berashevich, J.A. Electroluminescence in porous silicon at a reverse bias voltage applied to the Schottky barrier / J.A. Berashevich, S.K. Lazarouk, V.E. Borisenko // Semiconductors. – 2006. – Vol. 40, № 2. – P. 234-239.

DOPING PEROVSKITE WITH MONOETHANOLAMINE TO ENHANCE THE EFFICIENCY OF PEROVSKITE-BASED PHOTOVOLTAIC CELLS

A.K. Tuchkovsky, I.A. Kashko, V.A. Labunov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
kashko.ivan81@bsuir.by

Abstract: perovskite solar cells are promising due to their low cost and the simplicity of their manufacturing processes. A modification to the photovoltaic cell fabrication technology has been proposed, involving the introduction of monoethanolamine into the organometallic perovskite layer. This additive increased the efficiency of the perovskite photovoltaic cells by 40% compared to cells produced using the standard process without monoethanolamine.

Keywords: monoethanolamine; perovskite photovoltaic cell; scanning atomic force microscopy.