Исследование фотоэлектрических параметров солнечных элементов на основе перовскита $CsPbI_3$, изготовленного различными способами

Э.А. Захидов, Л.Р. Нурумбетова*

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Received 25.08.2022, revised 07.12.2022

* Corresponding author: e-mail: lobar.nurumbetova@gmail.com, Phone: +998 97 454724

В данной работе изучены фотовольтаические параметры пленки перовскита ($CsPbI_3$), полученной добавлением йодистоводородной кислота (HI кислота) в раствор перовскита, а также изменения свойств интегральных структур солнечных элементов на основе таких перовскитных пленок. Продемонстрирована возможность оценки структурных изменений перовскитных солнечных элементов $CsPbI_3$ при добавлении окисленной и неокисленной HI кислоты в раствор перовскита. Максимальное значение эффективности преобразования энергии (ЭПЭ) в солнечных элементах на основе перовскита $CsPbI_3$, полученных с применением неокисленной HI кислоты, составило 7.5%, а ЭПЭ в солнечных элементах на основе перовскита $CsPbI_3$, полученного с применением окисленной HI кислоты, составило 5.4%. Изучение коэффициента заполнения также свидетельствует, что степень окисления HI кислоты оказывает большое влияние на качество перовскитной пленки $CsPbI_3$, что связано со степенью дефектности перовскитной пленки.

Ключевые слова: $CsPbI_3$ перовскит, окисленная и неокисленная HI кислота, коэффициент заполнения.

In this work, study of photovoltaic parameters of a perovskite ($CsPbI_3$) film prepared by adding hydroiodic acid (HI acid) to perovskite solution, as well as changes in the properties of integrated structures of perovskite solar cells based on $CsPbI_3$ perovskite film. The possibility of evaluating structural changes in $CsPbI_3$ perovskite solar cells by adding oxidized and non-oxidized HI acid to the perovskite solution has been demonstrated. The maximum value of the power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells based on perovskite $CsPbI_3$ obtained by adding non-oxidized HI acid is 7.5%, and the maximum value of PCE in perovskite solar cells at adding oxidized HI acid is 5.4%. The study of the fill factor also indicated that the oxidation state of HI acid has unsatisfying influence on the quality of the $CsPbI_3$ perovskite film, which is related to the amount of defective of the perovskite film.

Keywords: $CsPbI_3$ perovskite, oxidized and non-oxidized HI acid, fill factor..

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i4.386

I. Введение

В последнее время наблюдается большой интерес к солнечным элементам на основе неорганических перовскитов. Несмотря на то, что эффективность преобразования энергии (ЭПЭ) фотоэлектрических устройств на основе перовскитных полупроводников превышает 25.7% [1], существует ряд проблем, препятствующих их коммерциализации и широкому использованию. Главными среди этих вопросов являются стабильность и срок службы, использование токсичных загрязнителей в процессе производства перовскитных солнечных элементов, и т.д. [2]. Среди неорганических перовскитов большое внимание уделяется солнечным элементам на основе

перовскита трииодида цезия-свинца ($CsPbI_3$) [3]. Перовскит $CsPbI_3$ имеет оптимальную ширину запрещенной зоны, его коэффициент оптического поглощения больше, а стабильность и эффективность преобразования энергии выше, чем у других перовскитов. К тому же солнечные элементы на основе $CsPbI_3$ могут быть изготовлены простым и дешевым способом [4, 5]. Вместе с тем, солнечные элементы из перовскита способны поглощать достаточно света, чтобы генерировать большое количество электрического заряда при небольшой (100–300 нм) толщине активного элемента. Еще одним важным преимуществом перовскитов является то, что изменяя их состав или кристаллическую структуру, можно управлять спектром и величиной оптического поглощения.

II. Описание объекта и методов исследования

В данной работе исследовано влияние HI кислоты на процесс изготовления перовскитовой пленки $CsPbI_3$ вследствие ее окисления в атмосферных условиях. Для исследований были синтезированы неорганические перовскитовые материалы трииодида цезия и свинца $CsPbI_3$, а высококачественные перовскитные пленки были нанесены методом центрифугирования и приготовлены в атмосферных условиях [6]. Для приготовления раствора перовскит $CsPbI_3$ синтезировали в диметилформамиде (CsI и PbI_2 в соотношении 1:1 М и 0.5 М) и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем в 1 мл раствора перовскита добавляли 66 мкл HI кислоты за 2 ч до приготовления перовскитных пленок.

Стеклянные подложки с покрытием ITO очищали в ультразвуковой ванне с ацетоном, деионизированной (DI) водой и изопропиловым спиртом (IPA) в течение 13 минут, а затем сушили газообразным азотом высокой чистоты. Затем подложку стекло/ITO очищали обработкой в кислородно-плазменном очистителе в течение 6 минут. На следующем этапе после того, как поверхность подложки стекло/ITO была готова, наносился слой PEDOT:PSS методом центрифугирования при скорости 4000 об/мин в течение 20 сек до образования толщины около 40 нм. Образованный слой PEDOT:PSS отжигали в воздушной среде, в печи при 150°C в течение 10 минут. На изготовленную таким образом пленку PEDOT:PSS наносили слой перовскита $CsPbI_3$ методом нанесения слоя его раствора и центрифугирования при 2000, 3000 или 4000 об/мин в течение 20 секунд. Наконец, приготовленные таким образом, пленку перовскита подвергали термической обработке при 100°C в течение 10 мин на открытом воздухе (рис. 1):

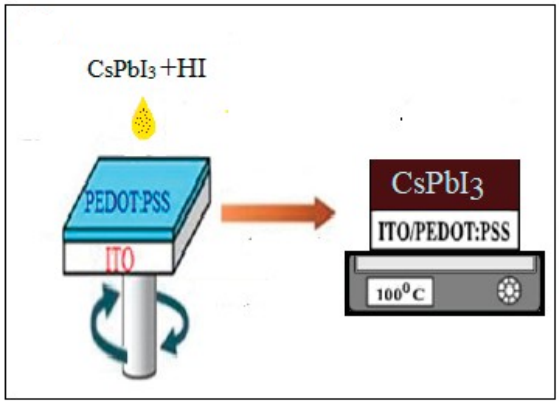


Рисунок 1. Схема процесса получения перовскитных пленок.

После термической обработки такой структуры на нее наносили пленку PCBM толщиной 50 нм путем центрифугирования раствора PCBM в дихлорбензоле с концентрацией 12 мг/мл на поверхности перовскитной пленки при скорости вращения 1200 об/мин в течение 30 секунд. После того, как конструкция была готова, методом напыления Al под давлением 5×10^{-4} Pa был нанесен Al катода толщиной 100 нм. Структура готового перовскитового солнечного элемента показана на рис. 2.

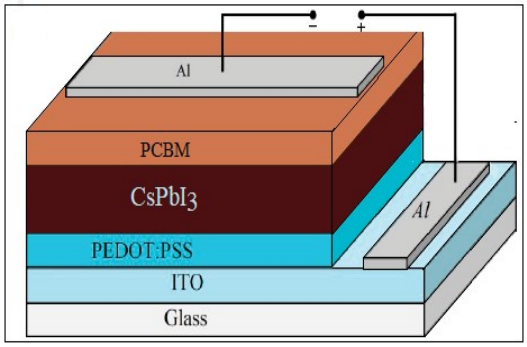


Рисунок 2. Структура перовскитного солнечного элемента.

III. Описание и анализ результатов

В таблицах 1 и 2 приведены фотоэлектрические параметры изготовленных нами перовскитных солнечных элементов. Как можно видеть из этих таблиц, эти параметры различаются в образ-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

цах, полученных при разных скоростях центрифугирования, а также при добавления HI кислоты в атмосферных условиях (далее – окисленная кислота) и свежей HI кислоты (еще не окисленной кислородом воздуха) к раствору перовскита [4].

Таблица 1. Фотоэлектрические параметры солнечного элемента на основе $CsPbI_3$, полученного добавлением неокисленной HI кислоты.

Скорость (об/мин.)	V_{oc} (В)	J_{SC} (мА/см^2)	(FF) (%)	ЭПЭ (%)
2000	0.85	9.79	50.29	4.19
3000	0.89	10.19	66.29	6.01
4000	0.91	10.81	76.82	7.53

Таблица 2. Фотоэлектрические параметры солнечного элемента на основе $CsPbI_3$, полученного добавлением окисленной HI кислоты.

Скорость (об/мин.)	V_{oc} (В)	J_{SC} (мА/см^2)	(FF) (%)	ЭПЭ (%)
2000	0.91	5.87	54.15	2.88
3000	0.91	7.61	52.93	3.68
4000	0.96	10.15	55.52	5.43

V_{oc} – напряжение холостого хода, FF – коэффициент заполнения (fill factor, FF) показывает отношение реальной мощности ($V_{pmax}\times I_{pmax}$) к гипотетической мощности $V_{oc}\times I_{sc}$. Jsc – плотность тока короткого замыкания.

Отметим, что коэффициент заполнения ВАХ солнечного элемента является одним из основных параметров, по которому можно судить о качестве фотоэлектрического преобразователя.

Можно заметить, что напряжение холостого хода (V_{oc}) имеет более высокое значение в перовскитном солнечном элементе, изготовленном с применением окисленной HI кислоты, а остальные фотоэлектрические параметры имеют более высокие значения в образцах, изготовленных с применением неокисленной HI кислоты. Отличие V_{oc} в этих образцах, по-видимому, связано с тем, что напряжение холостого хода напрямую связано с шириной запрещенной зоны. Из этого можно сделать следующий вывод: неокисленная HI кислота образует перовскитную пленку с шириной запрещенной зоны, заметно отличающейся от оптимальной.

Из значений фотоэлектрических параметров, представленных в таблицах, можно понять, что скорость вращения покрытия также важна при изготовлении перовскитных солнечных элементов. С увеличением скорости центрифугирования увеличиваются фотоэлектрические параметры. Оптимальная скорость оказалась близкой к 4000 об/мин. При дальнейшем увеличении скорости (данные не представлены) образующаяся пленка имеет очень маленькую толщину и при этом ЭПЭ пропорционально уменьшается из-за уменьшения поглощения света и снижения плотности тока [7].

На рис. 3 представлены графики вольтамперных характеристик перовскитных солнечных элементов с добавлением HI кислоты. Из графиков видно, что коэффициент заполнения (FF) перовскитных солнечных элементов, полученных при 4000 об/мин, значительно шире, чем у перовскитных солнечных элементов, полученных при других скоростях.

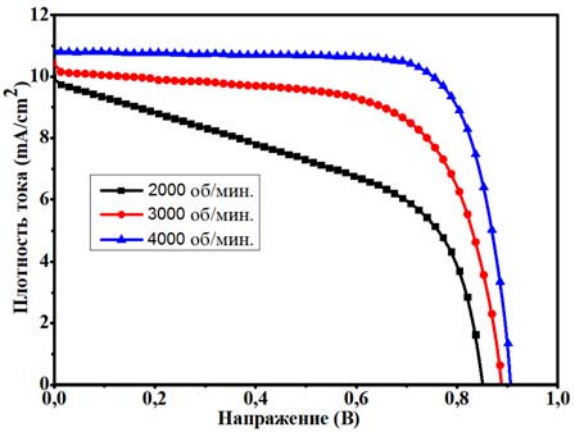


Рисунок 3. Вольтамперные характеристики перовскитных солнечных элементов, полученных добавлением неокисленной HI кислоты.

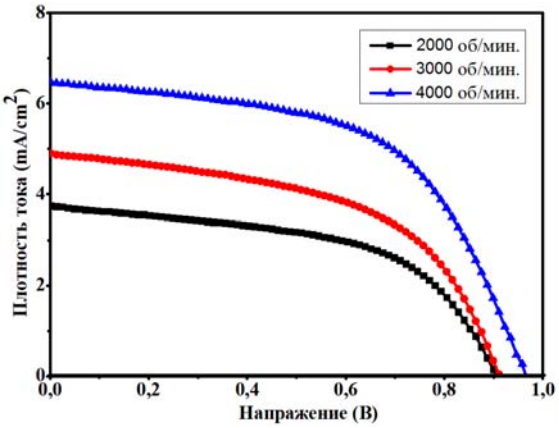


Рисунок 4. Вольтамперные характеристики перовскитных солнечных элементов, полученных с применением окисленной HI кислоты

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

В перовскитных солнечных элементах, полученных с применением как окисленной, так и неокисленной HI кислот, плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) увеличивается вместе с увеличением скорости центрофугирования в обоих случаях. Этот результат можно объяснить тем, что величина J_{sc} зависит, в основном, от толщины и качества пленки перовскита [8]. Если пленка перовскита слишком толстая, то значение J_{sc} будет малым из-за рекомбинации свободных зарядов до достижения катодной и анодной областей, или наоборот, даже если пленка перовскита тоньше требуемой оптимальной толщины, будут наблюдаться потери величины J_{sc}. Поэтому важно определить оптимальную толщину, исходя из выбранных материалов.

Обратимся теперь к причинам различия фотоэлектрических параметров в перовскитных солнечных элементах, полученных добавлением окисленной или неокисленной HI кислоты, которые приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 4 и 5. Можно заметить, что фотоэлектрические параметры перовскитных солнечных элементов, полученных в однородных условиях, выше, чем у перовскитных солнечных элементов с добавлением окисленной HI кислоты.

Здесь следует отметить, что HI кислота очень нестабильна на воздухе, тем более, что при повышении температуры воздуха скорость окисления увеличивается и поэтому необходимо хранить HI кислоту в холодильнике, чтобы как можно дольше удерживать ее от окисления. HI кислота активно вступает в реакцию с кислородом на воздухе:

$$4HI+O_2 = 2H_2O+2I_2. \quad (1)$$

Согласно уравнению (1), чем больше HI кислота окисляется, тем больше образуются ионы йода и молекулы воды. Неокисленная HI кислота имеет светложелтый цвет, а по мере того как начинает окисляться, меняет цвет на темно-красно-коричневый из-за увеличения содержания ионов йода. Как уже отмечали P. Luo и др. [9], установить оптимальное количество катионов и галогенидов очень важно при синтезе растворов перовскита. Поэтому, когда мы добавляем окисленную HI кислоту в раствор перовскита $CsPbI_3$, посторонние ионы йода перемещаются к узлам решетки перовскита $CsPbI_3$, а увеличение количества молекул, образованных при окислении HI кислоты, также приводит к снижению стабильности структуры перовскита [9]. Из литературных данных известно, что если HI кислоту не добавлять в раствор перовскита, то такая пленка перовскита при температуре выше 315°C переходит из орторомбической фазы в кубическую [10-11]. Кубическая фаза, достигнутая таким термическим воздействием, сохраняется в течение 2 часов, затем становится непригодной для изготовления солнечного элемента из-за окисления фазового состояния под действием влаги и кислорода. При добавлении HI кислоты она перемешивается с $CsPbI_3$ и воздействует на энергию связи фаз, и система может переходить в кубическую фазу за счет термического нагрева при низких температурах [12-13].

Кроме того, в результате добавления HI кислоты, H^+ и I^+ способствуют лучшему растворению перовскита $CsPbI_3$ и улучшают его состав, обеспечивая высокие значения фотоэлектрических параметров перовскитных солнечных элементов $CsPbI_3$ [14-18]. Однако дополнительные молекулы воды и йода, образующиеся в кислотном составе в результате окисления HI кислоты, негативно влияют на состав перовскита $CsPbI_3$ как инородное вещество, вызывая нестабильность и структурные дефекты солнечного элемента.

IV. Заключение

Из полученных результатов можно сделать вывод, что химическое состояние добавок, используемых при изготовлении перовскитных солнечных элементов $CsPbI_3$, имеет важное значение для изготовления с их помощью солнечных элементов. В настоящей работе показано, что изменения состава HI кислоты в процессе добавления в раствор перовскита, синтезирован-ного в гомогенных условиях, также весьма значительны. Максимальное значение ЭПЭ в солнечных элементах на основе перовскита $CsPbI_3$, полученных с применением неокисленной HI кислоты, составило 7.5%, а ЭПЭ в солнечных элементах на основе перовскита $CsPbI_3$, полученная с применением окисленной HI кислоты, составила 5.4%. Изучение коэффициента заполнения также свидетельствует, что степень окисления HI кислоты также оказывает большое влияние на качество перовскитной пленки $CsPbI_3$, что связано со степенью дефектности перовскитной пленки. Н-р, содержание FF в перовскитных солнечных элементах $CsPbI_3$, полученных путем добавления окисленной HI кислоты, составило 55.5%, тогда как его значение в солнечных элементах из перов-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

ската, полученного путем добавления неокисленной HI кислоты, составило 76.8%.

Таким образом, эффективность перовскитных солнечных элементов сильно зависит от физико-химических условий их изготовления. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке высокоэффективных перовскит-ных солнечных элементов.

Метаданные

Study of photovoltaic parameters of perovskite solar cells based on $CsPbI_3$ by different fabrication method

E.A. Zakhidov, L.R. Nurumbetova

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

In this work, study of photovoltaic parameters of a perovskite ($CsPbI_3$) film prepared by adding hydroiodic acid (HI acid) to perovskite solution, as well as changes in the properties of integrated structures of perovskite solar cells based on $CsPbI_3$ perovskite film. The possibility of evaluating structural changes in $CsPbI_3$ perovskite solar cells by adding oxidized and non-oxidized HI acid to the perovskite solution has been demonstrated. The maximum value of the power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells based on perovskite $CsPbI_3$ obtained by adding non-oxidized HI acid is 7.5%, and the maximum value of PCE in perovskite solar cells at adding oxidized HI acid is 5.4%. The study of the fill factor also indicated that the oxidation state of HI acid has unsatisfying influence on the quality of the $CsPbI_3$ perovskite film, which is related to the amount of defective of the perovskite film.

Keywords: $CsPbI_3$ perovskite, oxidized and non-oxidized HI acid, fill factor

Литература (References)

[1] https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html
[2] Zhang, Fei, and Kai Zhu. Advanced Energy Materials **10**, No.13, 1902579 (2020).
[3] Ouedraogo, Nabonswende Aida Nadege, Yichuan Chen, Yue Yue Xiao, Qi Meng, Chang Bao Han, Hui Yan, and Yongzhe Zhang. Nano Energy **67**, 104249 (2020).
[4] Aziz Saparbaev, Chenglin Gao, Dangqiang Zhu, Zhilin Liu, Xiaofei Qu, Xichang Bao, and Renqiang Yang. Journal of Power Sources **426**, 61-66 (2019).
[5] Aziz Saparbaev, Meili Zhang, Vakhobjon Kuvondikov, Lobar Nurumbetova, Ibrahim Oladayo Raji, Ilkhom Tajibaev, Erkin Zakhidov, Xichang Bao, and Renqiang Yang. Solar Energy **228**, 405-412 (2021).
[6] E. Zakhidov, Sh. Nematov, L. Nurumbetova, A. Turgunboev, I. Boynazarov, B. Khidirov, A. Saparbaev. Uzbek Journal of Physics, **24**, No.1 39-45 (2022).
[7] Chenglin Gao,, Hongzhou Dong, Xichang Bao, Yongchao Zhang, Aziz Saparbaev, Liyan Yu, Shuguang Wen, Renqiang Yang, and Lifeng Dong. Journal of Materials Chemistry C **6**, No.30, 8234-8241 (2018).
[8] Bo Zhang, MingJia Zhang, ShuPing Pang, ChangShui Huang, ZhongMin Zhou, Dong Wang, Ning Wang, and GuangLei Cui. Advanced Materials Interfaces **3**, No.17, 1600327 (2016).
[9] Paifeng Luo, Wei Xia, Shengwen Zhou, Lin Sun, Jigui Cheng, Chenxi Xu, and Yingwei Lu. The Journal of Physical Chemistry Letters **7**, No.18, 3603-3608 (2016).
[10] Faiazul Haque, Matthew Wright, Md Arafat Mahmud, Haimang Yi, Dian Wang, Leiping Duan, Cheng Xu, Mushfika Baishakhi Upama, and Ashraf Uddin. ACS Omega **3**, No.9, 11937-11944 (2018).
[11] Giles E. Eperon, Giuseppe M. Paternò, Rebecca J. Sutton, Andrea Zampetti, Amir Abbas Haghighirad, Franco Cacialli, and Henry J. Snaith. Journal of Materials Chemistry A **3**, No.39, 19688-19695 (2015).
[12] Lijun Yang, Jingchuan Wang, and Wallace Woon-Fong Leung. ACS Applied Materials & Interfaces **7**, No.27, 14614-14619 (2015).
[13] Fei Han, Junsheng Luo, Haseeb Ashraf Malik, Bowen Zhao, Zhongquan Wan, and Chunyang Jia. Journal of Power Sources **359**, 577-584 (2017).
[14] Lai, Wei-Chih, Kun-Wei Lin, Tzung-Fang Guo, and Jung Lee. IEEE Transactions on Electron Devices **62**, No.5. 1590-1595 (2015).
[15] Murad Ahmad, Gul Rehman, Liaqat Ali, M. Shafiq, R. Iqbal, Rashid Ahmad, Tahirzeb Khan, S. Jalali-Asadabadi, Muhammad Maqbool, and Iftikhar Ahmad Journal of Alloys and Compounds **705**, 828-839 (2017).
[16] Bao Xichang, Yujin Wang, Qianqian Zhu, Ning Wang, Dangqiang Zhu, Junyi Wang, Ailing Yang, and Renqiang Yang. Journal of Power Sources: **297**, 53-58 (2015).
[17] H.Y. Sun, Z.W. Mao, T.W. Zhang, L. Han, T.T. Zhang, X.B. Cai, X. Guo, Y.F. Li, Y.P. Zang, W. Guo, and J.H. Song. Nature Communications **9**, No.1, 1-7 (2018).
[18] L. Zhu, H. Cao, C. Xue, H. Zhang, M. Qin, J. Wang, K. Wen, Z. Fu, T. Jiang, L. Xu, and Y. Zhang. 2021. Nature Communications **12**, No.1, 1-8 (2021).

$CsPbI_3$ асосидаги перовскит қуёш элементларнинг фотоволтаик параметрларини турли ишлаб чиқариш усуллари билан ўрганиш

Э.А. Захидов, Л.Р. Нурумбетова

ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Бу ишда бир ҳил шароитда синтез қилинган перовскит эритмасига гидроиодид кислотаси

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

(HI-кислота) қўшилганда оксидланмаган HI-кислота ёрдамида олинган перовскит $CsPbI_3$ асосидаги қуёш элементларида Энергия ўзгартириш самарадорлиги (ЭЎС) нинг максимал қиймати 7.5%, оксидланган HI-кислота ёрдамида олинган перовскит $CsPbI_3$ асосидаги қуёш элементларидаги ЭЎС эса 5.4% ни ташкил этди. Тўлдириш факторини (FF) ўрганиш шуни кўрсатдики, HI-кислотанинг оксидланиш даражаси ҳам $CsPbI_3$ перовскит фаол қатлам сифатига ёмон таъсир кўрсатади экан, буни натижасида перовскит фаол қатламининг нуқсонлари ва нанотешиклари сони ориши кузатилди. $CsPbI_3$ перовскит эритмасига оксидланган ва оксидланмаган HI-кислота қўшиш орқали тайёрланган перовскит фаол қатламининг фотоволтаик параметрлари ва $CsPbI_3$ фаол қатлам асосидаги қуёш элементларининг интеграл тузилмалари хоссала-рининг ўзгариши тадқиқ қилинди. $CsPbI_3$ перовскит эритмасига оксидланган ва оксидланмаган HI-кислотасини қўшиш орқали $CsPbI_3$ перовскит қуёш элементларидаги структуравий ўзгаришларни баҳолаш имконияти кўрсатилди.

Калит сўзлар: $CsPbI_3$ перовскит, оксидланган, оксидланмаган HI-кислота, тўлдирувчи фактор.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.