



ПРЕИМУЩЕСТВА ТРАДИЦИОННА АЦЕТАТ СВИНЦА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЕРОВСКИТНОГО АБСОРБЕРА

Азимов Ж.Т.

Академия вооруженных сил РУз, Ташкент 100023, Узбекистан, ул. Паркент

Аннотация.

В этом работе изучено преимущества ацетат свинца по сравнению с традиционными процедурами при формировании перовскитного абсорбера и их взаимосвязь с конверсионными показателями солнечных ячеек.

Ключевые слова: перовскит, солнечные ячейки, абсорбер, ацетат свинца, конверсионных показатели.

Самые популярные представителей органико-неорганических перовскитов это $CH_3NH_3PbI_3$ либо смесевые варианты $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ и $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ исходными прекурсорами для которых являются PbI_2 , $PbCl_2$, CH_3NH_3I , CH_3NH_3Cl , $PbBr_2$, CH_3NH_3Br . Обычно, исходя из необходимости достижения высокой степени субстрата перовскитным абсорбером, соотношение прекурсоров в растворе будут избытком органического прекурсора, поскольку их задержка может существенно влияет на основные этапы кристаллизации перовскита, т.е. на стадию нуклеации и роста кристаллитов. В работе проведены [1.] исследования с использованием 3^x типов прекурсоров йодида свинца (PbI_2), хлорида свинца ($PbCl_2$) и ацетата свинца ($PbAc_2$) в соотношении с органическим прекурсором 1:3. По данным рентгеноструктурного анализа выявилось, что наиболее оптимальные условия для отжига наноразмерных пленок перовскита являющаяся 2,5 минуты и 100 °C для $PbAc_2$, 100 °C и 43,8 минуты для $PbCl_2$, 150 °C и 17,8 минуты для PbI_2 и в целом по режиму кристаллизации они занимают следующий ряд $PbAc_2 \gg PbCl_2 \gg PbI_2$. Термогравиметрический анализ показал что начало испарения органического прекурсора, как CH_3NH_3Ac , CH_3NH_3Cl , CH_3NH_3PbI начинается с 97,4 °C, 226,7 °C, 245 °C соответственно, что и определило выбор режима и времени кристаллизация перовскитов. Это условия естественно определяют шероховатость сформированных пленок и они соответствуют прекурсорам $PbCl_2$, PbI_2 , и $PbAc_2$ как 62,4 нм, 52,2 нм, 12,3 нм соответственно. Из вольт-амперных характеристик ячеек с использованием различных прекурсоров выяснилось что напряжение открытой цепи находится в ряду PbI_2 (0, 85В) ~ $PbCl_2$ (0,88В) и $PbAc_2$ (0,99В), также фактор в случае PbI_2 существенно уступает двум другим прекурсорам из-за причин неполного покрытия подложки в виде оксида титана. Так короткого замыкания ($J_{s,c}$) в том же ряду соответствует 18,1 мА/см², 20,5 мА/см² и 26,5 мА/см², и конверсионных показатели 9,3%, 12%, 14% соответственно. Основные выводы сделанные авторами при сравнение прекурсоров это температура и время испарения органического продукта,



высокая скорость испарения ацетат метиламмония обеспечивает быструю кристаллизацию, пленка перовскита получается гладкой и с высокой степенью покрытая субстрата.

Одним из ключевых проблем при создании перовскитных солнечных ячеек является стадия деионизации перовскитного слоя, его морфология, степень кристалличность и полнота покрытая субстрата (вершина). При этом особую роль играет природа прекурсоров, с точки зрения управления процесса кристаллизации развития морфологии. С этой целью в работе [2] исследовали возможности использования различных неорганических прекурсоров (PbI_2 , $PbCl_2$, ацетат свинца, и нитрат свинца) и ими было выявлено, что с кинетической точки зрения преимуществ принадлежит ацетату свинца. Данная работа упомянутая выше были апробированы для стандарт регулярной ячейки (n-i-p), а в работе [3] исходя из соображений уменьшение эффекта гистерезиса авторы использовали в качестве прекурсора ацетат свинца для инвертированной структуры ячейки (p-i-n). Замечено что при использовании одностадийной технологии на дифрактограммах появляются пики соответствующие перовскиту только после 5 минут отжига при $90\text{ }^\circ\text{C}$, увлечения времени отжига до 20 минут слегка повышает абсорбционные показатели. Шероховатость поверхностной пленки составляет порядка 20 нм. Посуточены на ячейках следующие данные, $J_{SC} \sim 19\text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} \sim 960\text{ mV}$, $FF \sim 68\%$ и конверсия в интервале 11-12%, притом эти показатели при сканировании от J_{SC} к V_{OC} и наоборот, практически инденте, а также при вариации скорости сканирования ($250\text{ mV/c} - 100$) что указывает на отсутствие гистерезиса.

Ускорение процесса кристаллизации перовскита при использовании в качестве прекурсора ацетат свинца также исследовано в работе [4], используя технологию многоэтапного спиннингования.

Двух кратное спиннингования раствора прекурсоров в ячейках с n-i-p структурой дало следующие результаты: $J_{SC} \sim 21,4\text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} \sim 1,09\text{ V}$, $FF \sim 77$ и конверсия 17,8 причем эти результаты получен при отжиги меньше 1 минуты при T ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$. С точки зрения сравнение результатов описанных работ носит противоречивый характер стадии кристаллизации перовскита, одни утверждают что продолжительность отжига должна быть не менее 2,5 минут, а рассматриваемое работа менее 1 минуты. Необходимо отметить, что во всех исследованиях концентрации раствора прекурсоров составляла 45 %.

В работе [5] предложена новая стратегия спиннингования раствора прекурсоров, содержащих ацетат свинца с гидротированными молекулами воды посредством вариации температуры раствора и субстрата. Среди самых перспективных подходов принято считать метод использования антирастворителя (antisolvent treatment). Однако авторы считают этот подход не лишен недостатков (наличие градиента



сверхнасыщенного состояния, неомогенная нуклеация и др.) что ограничивают возможности его применения при формировании ячеек большой площади. Более того моющие растворители, используемые для этой технологии токсичны. В потановки своей работы авторы цитирует исследования проведенные Zhang [6] с ацетат тригидратом свинца ($PbAc_2 \cdot 3H_2O$), которые получили конверсию 9,5 %, уменьшая количество молекул воды довели конверсию до 12,3 %, в случае отсутствия 9,3%. Ясно одно, что молекулы воды содействуют формированию качественного абсорбера, однако ее роль остается невыясненной. Предполагается, что образуется промежуточный комплекс $CH_3NH_3PbI_3 \cdot XH_2O$, где $0 < X < 1,5$, т.е. половина молекул воды входят в состав этого комплекса, которые способствуют оптимальным условиям кристаллизации.

Выявлены наиболее оптимальные условия, Т раствора 80-85 °С, тригидрат ацетата свинца с 2,8 % H_2O , Субстрата – 90 °С и конверсия более 18 %, на гибком субстрате 14,8 %.

Данная работа представляет значительный интерес с точки зрения коммерциализации преобразователей, учитывая и ресурсы с оптимизацией типа HTL и ETL и соответствующие условия их спиннингования.

В работе Wing [7] использовал в своей работе в одно стадийном синтезы также ацетат свинца и качество перовскитного абсорбера управляли методом обработке парами растворителя (solvent annealing) на различных подложках ITO? FTO, PEDOD:PSS. Осушку тригидрата ацетата свинца проводили при 80 °С обдувам N_2 отжиг парами DMF дал следующие результаты на p-i-n структуре $J_{SC} \sim 20,3$ mA/cm^2 , $V_{OC} \sim 0,93$ V, FF $\sim 0,67$ и конверсия 12,7 %, оптимальное время обработке парами растворителя 5 минут.

Интересно отметить что степень покрытия субстрата наиболее хорошая на PEDOD:PSS, а на других поверхностях степень покрытия невысокая, авторы данное явление связывает с параметром смачиваемости. В работе авторы отмечают, что быстрая летучесть ацетата метиламмония приводит к ускорению процесс кристаллизации перовскит, что пенсит в основе формирования малых размеров кристаллитов, что в свою очередь приводит к поверхности увеличения рекомбинационных ловушек на границы раздела кристаллитов. С этой точки зрения наилучше образом себе проявило $PbCl_2$, перовскит на основе которого одного одноко требует много времени для завершения процесса кристаллизации. Учитывая эти аспекты авторы работы [8] опробован вариант смешения двух прекурсоров $PbCl_2$ и ацетата свинца в различных соотношениях. Наилучшие показатели на пленарной ячеек с n-i-p структурой соотношение 1:1, следующие показали $J_{SC} \sim 20,2$ mA/cm^2 , $V_{OC} \sim 0,98V$, FF $\sim 0,74$ и конверсия 13-14 %.



В целом в основе достижений, связанных с созданием солнечных ячеек на основе перовскитов связан с решением следующих параметров, как отсутствие пор в перовскитном слое (степень покрытая), хорошее распределение кристаллитов, размеры кристаллитов (большие $> 1\text{ мк}$) и малая шероховатость поверхности. Особая роль отводится присутствию молекул воды, ранее считалось это негативным явлением, в настоящее время наоборот, они могут способствовать созданию благоприятных условий для кристаллизации. С этой точки зрения особый интерес представляет тригидрат ацетата свинца.

В работе [9] показано заметная роль молекул воды в прекурсор на формирование качественного перовскита. Авторами рассмотрены 6 типов прекурсоров, с тригидратом ацетата свинца ($3\text{H}_2\text{O}$), с $1,5\text{H}_2\text{O}$, $0\text{H}_2\text{O}$, и смешанные варианты с PbCl_2 в смеси МАІ при соотношении 0,5:0,5 с ацетатом свинца без молекул воды и три молекулами воды. Наиболее оптимальные характеристики на р-і-n структуре получено при содержании $1,5\text{H}_2\text{O}$ в ацетаты свинца (без PbCl_2) - $J_{\text{SC}} \sim 23,3 \text{ мА/см}^2$, $V_{\text{OC}} \sim 0,87 \text{ В}$, $\text{FF} \sim 0,75$ и конверсия 15,2 %, в случае с PbCl_2 в смеси с ацетатом свинца наилучшие результаты получены без ацетата свинца (это при отжиге 100°C 5 минут).

Если отжиг проводить при 100°C 35 минут наилучшим образом проявили себе рецептура состоящая из PbCl_2 и тригидрата ацетата свинца при соотношении 0,5:0,5, конверсия такой ячеек превышает 16%. Полученные данные авторы объясняют за счет образования моногидрата перовскита, который затем легко высвобождается в процессе отжига, т.е. процесс кристаллизации может быть проконтролирован.

Рассмотренные работы однозначно демонстрирует преимущество тригидрата ацетата свинца как прекурсора при получении перовскита и с точки зрения технологии масштабирования ряд перспективных технологий, связанных с полной дегидратации перовскитов.

Литературы:

1. W.Zhang, M.Saliba, M. Snitchandetc., NatureCommon, 2015, 1-10
2. D.T.Moore, H. Sai, L.A. Estroff and etc. Journ. Am. Chem. Sec., 2015, 137, 2350
3. D. Forgacs, M.Sessolo and H. Bolink, Journ. Mater Chem. A. 2015, 3, 14121
4. T. Singh, T. Miyasaka, Chem Commun, 2016, 52, 4784
5. Zhou X., Y. Zhang, W.Kong, Ch. Pak and B. Xu, Journ. of Mater. Chem., A. 2017, 00, 1-101
6. L.Ling, P.Wang, L.R. Zheng, Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 5028
7. J.Qing, H.T. Xue and etc. Organic Electronics, 2015, 12-18
8. F.Wu, L.Zhu, Solar energy materials and Solar Cells 167, 2017, 1-6
9. L.Ling, P. Wang, L.Tu and L.Zheng, Adv.Funct. Mater. 2016, 5028-5034.