

## 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),  $CH(NH_2)_2^+$  ( $FA^+$  — формадиний)) 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 ( $\text{CsPbCl}_3$  [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  $\text{ABX}_3$  для решения проблемы химической стабильности. Было представлено множество перовскитов со смешанным катионом (галогениды металлов совместно с органическим катионом на основе  $\text{Cs}/\text{FA}^+$ ,  $\text{Cs}/\text{MA}/\text{FA}^+$ ) [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  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ . Перовскиты  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) являются наиболее практичными полностью неорганическими перовскитами на основе галогенида свинца, среди которых считается, что  $\text{CsPbI}_3$  с наиболее подходящей шириной запрещенной зоны способен достигать высокой эффективности при хорошей стабильности. Кроме того,  $\text{CsPbI}_3$  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.

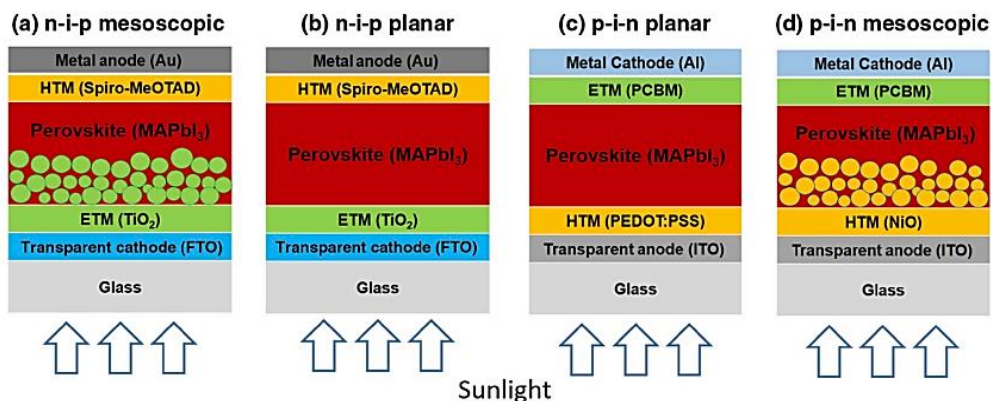


Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация (а) *n-i-p* мезоскопических, (б) *n-i-p* плоскостных, (в) *p-i-n* плоскостных и (г) *p-i-n* мезоскопических структурированных перовскитных солнечных элементов.

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  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  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 кристалличностью с меньшим вредным воздействием границ зерен, что приводит к повышению стабильности и перестраиваемости ширины запрещенной зоны.

При пассивировании кристаллической поверхности нанокристалла  $\text{CsPbCl}_3$  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/SiO<sub>2</sub> и гибких подложках из полиэтилентерефталата была использована для получения фотоприемников с гетеропереходом и нанокристаллы CsPbCl<sub>3</sub>/ГПТ для солнечно-слепого ультрафиолетового детектирования на длине волны ниже 400 нм. Исключительные оптоэлектронные характеристики были получены на устройствах нанокристаллы CsPbCl<sub>3</sub>/графен, в том числе высокую чувствительность к ультрафиолетовому излучению, превышающую 10<sup>6</sup> 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 CsPbBr<sub>3</sub> показали относительно хорошие свойства фотоответчика, что, вероятно, можно объяснить прямым контактом между подложкой ITO и пленкой CsPbBr<sub>3</sub>, 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 CsPbCl<sub>3</sub> 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 CsPbI<sub>3</sub> 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 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (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 CsPbBr<sub>3</sub> 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<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub> 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.