08,16

Электрические свойства тандемных солнечных элементов на основе пленок металлоорганических перовскитов, нанесенных на тонкопленочные кремниевые солнечные элементы

© Г.В. Ненашев¹, Н.А. Фокина^{1,2}, М.С. Дунаевский¹, А.Н. Алешин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия ² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия E-mail: virison95@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 декабря 2023 г. В окончательной редакции 14 декабря 2023 г. Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

> Представлены результаты исследования морфологических и электрических свойств многослойных структур, созданных на основе тонких пленок металлоорганических галогенидных перовскитов (organometallic halide perovskites, OHP), CH₃NH₃PbI₃, нанесенных на поверхность солнечных элементов (CЭ) на основе кристаллического кремния (c-Si). Исследования морфологии и электрических свойств полученных структур проводились методами атомно-силовой микроскопии (ACM), вольт-амперной (BAX) характеризации и импедансной спектроскопии. Результаты ACM исследований показали заметные морфологические различия между синтезированными образцами. Анализ BAX при 300 K показал, что все образцы обладают улучшенной фотопроводимостью по сравнению с чистым c-Si, что указывает на положительный эффект перовскитного слоя. Из анализа результатов импедансной спектроскопии следует, что образец со слоем перовскита на c-Si в темноте имеет два полукруга в комплексной плоскости импеданса, что свидетельствует о наличии двух различных механизмов, таких как диффузия ионов или перезарядка, которые при освещении сливаются в один механизм из-за изменения концентрации носителей заряда. Полученные результаты открывают новые возможности для оптимизации и улучшения рабочих характеристик тандемных c-Si CЭ следующего поколения с верхними слоями на основе металлоорганических галогенидных перовскитов.

> Ключевые слова: импедансная спектроскопия, электропроводность, солнечные элементы, металлоорганические перовскиты, кристаллический кремний.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57250.271

1. Введение

Модификация поверхности *с*-Si солнечных элементов (СЭ) пленками металлоорганических перовскитов считается одним из наиболее перспективных направлений [1], благодаря высокому коэффициенту поглощения в этих материалах в видимой области спектра [2], возможности формирования многослойных гетероструктур [3], достаточно высокой подвижности носителей заряда [4], а также относительно низкой стоимости производства. В настоящее время максимальная эффективность (КПД) СЭ на основе кремниевых гетероструктур (НІТ) достигает 26.8% [5]. Наиболее перспективным сочетанием технологичности изготовления и эффективности преобразования энергии являются тандемные СЭ. Обычный перовскитный СЭ — это структура, в которой тонкий слой металлоорганического перовскита используется в качестве активного слоя для поглощения света и преобразования его в фототок. Тандемный СЭ состоит из двух или более слоев фотоэлектрического материала, нанесенных последовательно (сэндвич структура), одним из которых является перовскит. Основное различие между обычным перовскитным СЭ (ПСЭ)

и тандемным СЭ заключается в их эффективности. Эффективность тандемного СЭ значительно выше, чем КПД обычного ПСЭ, что связано с тем, что тандемная структура поглощает в более широком диапазоне солнечного спектра, в результате чего большая часть солнечной энергии преобразуется в электричество.

КПД тандемных СЭ на основе *c*-Si и металлоорганических перовскитов растет быстрыми темпами. В 2018 г. рекордная эффективность таких структур составляла 25.2%, а в 2020 г. она была повышена до — 27.7%, а затем 29.15%. В 2021 году этот показатель приблизился к 30% и составил 29.8%. В 2022 г. исследователи из Федеральной политехнической школы Лозанны (EPFL) и Швейцарского центра электроники и микротехнологий (CSEM) разработали тандемные СЭ с КПД 30.93% и 31.2%, соответственно [6] (33.2% в 2023 г.). Эти результаты подтверждают тот факт, что разработка и исследование перовскитных СЭ нанесенных на поверхность *c*-Si СЭ является актуальным и перспективным направлением.

Одним из эффективных методов исследования тандемных СЭ является метод импедансной спектроскопии (ИС). ИС — это универсальный метод определения характеристик для мониторинга действующих электрических и электрохимических процессов, а также профилирования электронной структуры в твердотельных устройствах [7]. ИС считается быстрым, неинвазивным и недорогим методом, который позволяет исследовать параметры фотоэлемента для изучения и улучшения его характеристик. Несмотря на то, что импеданс параметры перовскитных тандемных СЭ демонстрируют богатое разнообразие характеристик [8], интерпретация таких спектров является непростой задачей. Одной из причин проблемы интерпретации данных ИС является сложность учета влияния движения ионов в слое перовскита. Подвижные ионы могут вызывать поляризацию поверхности раздела [9], влияя на скорости переноса заряда или вызывая емкостное накопление носителей заряда.

Другой важной характеристикой перовскитных пленок является морфология их поверхности. Улучшение морфологии и кристалличности слоев металлоорганических перовскитов является ключевым фактором для снижения плотности дефектов, токов утечки и контактного сопротивления, что приводит к созданию более стабильных и эффективных СЭ [10]. Основной целью контроля морфологии является получение пленок с меньшей шероховатостью, лучшей однородностью, компактностью и отсутствием точечных дефектов.

В настоящей работе представлены результаты исследования морфологических и электрических свойств многослойных структур, созданных на основе тонких пленок металлоорганических галогенидных перовскитов (organometallic halide perovskites, (OHP)), CH₃NH₃PbI₃, нанесенных на поверхность СЭ на основе кристаллического кремния (c-Si). Морфология и электрические свойства данных структур были исследованы методами АСМ, вольт-амперной характеризации и импеданс-спектроскопии. Показано, что исследованные образцы демонстрируют заметную фотопроводимость, причем фотопроводимость образцов с верхним слоем перовскита OHP1/c-Si и OHP2/c-Si значительно превышает аналогичные характеристики для СЭ на основе c-Si.

2. Объекты и методы исследования

В процессе синтеза металлоорганических галогенидных перовскитов были приготовлены два раствора. Первый раствор получали путем смешивания йодида метиламмония (CH₃NH₃I) и диметилформамида (DMF, ДМФА) в соотношении 1 : 3. Аналогичное соотношение 1 : 3 использовалось для получения второго раствора, в котором были смешаны йодид свинца (PbI₂) и ДМФА. Далее, 4.62 g PbI₂ смешивали с 1.58 g CH₃NH₃I. Полученную смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки на протяжении 12 h при температуре 80°C. На следующем этапе синтеза металлоорганических галогенидных перовскитов проводилась продувка раствора аргоном при температуре 100° С в течение более восьми часов с целью удаления растворителя. В итоге был получен концентрированный, вязкий, темно-коричневый раствор металлоорганического перовскита. Этот раствор, обозначенный как CH₃NH₃Pb_{0.98x}Ba_{0.02x}I₃, был нанесен на кремниевую подложку и обозначен как OHP1/*c*-Si.

Раствор йодида бария в ДМФА подготавливали с использованием коммерческого порошка дигидрата йодида бария. Начальный этап включал сушку данного порошка при температуре 100° С в течение 24 h для получения безводного йодида бария. Затем обезвоженное кристаллическое вещество полностью растворяли в ДМФА до того момента, когда концентрация раствора достигала 5%. Этот раствор йодида бария затем смешивали с уже существующим раствором металлоорганического перовскита, состоящим из CH₃NH₃PbI₃. Концентрация ионов бария в растворе перовскита могла варьироваться от 1 до 3%, в зависимости от исходных компонентов. Полученный раствор был обозначен как образец OHP2 и нанесен на кремниевую подложку (OHP2/c-Si).

Для проведения измерений электрических характеристик применялись солнечные элементы (СЭ), изготовленные из монокристаллического кремния *c*-Si, предоставленные Центром тонкопленочных технологий в энергетике. Основной СЭ включает в себя кристал-



Рис. 1. Базовый СЭ с верхним слоем металлоорганического перовскита CH₃NH₃PbI₃.



Рис. 2. Изображения АСМ топографии (левый ряд), профилей сечения (центральный ряд) и 3D-рельефа поверхности (правый ряд) образцов ОНР1/*c*-Si (*a*) и OHP2/*c*-Si (*b*).

лическую подложку из кремния n-типа, c-Si, ориентированную (100). На обе стороны подложки последовательно наносились слои аморфного гидрированного карбида кремния в форме твердого раствора Si_xC_{x-1} :Н с 0.8 < x < 0.9 толщиной 0.5-2 nm, а также нелегированный слой аморфного гидрированного кремния толщиной 2-5 nm. На лицевую сторону (сторону излучения) наносился легированный р-слой аморфного гидрированного кремния толщиной 5-20 nm и слой оксида индия-олова (ITO) толщиной 90-110 nm [11-13], на обратную сторону кристаллической подложки последовательно наносился легированный п-слой аморфного гидрированного кремния толщиной 10-20 nm и слой ITO толщиной 40-80 nm. Кристаллическая подложка толщиной 80-250 mkm является компонентом, в котором происходит основное поглощение света в СЭ. Растворы перовскита наносились на подложки из c-Si методом центрифугирования с использованием центрифуги KW-4A Chemat при скорости 2000 грт в течение 30 s. Базовый СЭ с верхним слоем металлоорганического перовскита CH₃NH₃PbI₃ представлен на рис. 1.

Структуру и толщину пленок CH₃NH₃PbI₃ исследовали методом атомно-силовой микроскопии (ACM), с помощью микроскопа NTegra-Aura (NTMDT-SI, Россия) и зондов NSG10 (ТірѕNапо, Россия). Для проведения исследования растворы CH₃NH₃PbI₃ были нанесены на полированные кремниевые подложки с удельным сопротивлением $20-40 \Omega \cdot cm$.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов измеряли в планарной геометрии, с использованием двухзондовой схемы. Эксперименты проводились в темноте и при освещении имитатором солнечного излучения с использованием автоматизированной измерительной системы на основе пикоамперметра Keithley 6487 и регулируемого источника напряжения AKIP-1124, напряжение изменялось в диапазоне от -2 до +2 V [14].

Комплекс измерений методом импедансной спектроскопии проводился в темноте и при освещении имитатором солнечного света с помощью измерителя импеданса Elins Z-500PX, в соответствии с методикой, описанной в нашей предыдущей работе [15]. Верхний электрод был изготовлен из меди. Эксперименты проводились при прямом смещении от 0 до 1 V и в диапазоне частот от 10 Hz до 0.5 MHz. Для минимизации внешних помех, образцы были помещены в медный изолированный бокс.

3. Результаты и обсуждение

Для изучения морфологии поверхности образцов ОНР1/c-Si использовался метод ACM, результаты которого представлены на рис. 2. Было обнаружено, что поверхность образцов обладает сложной и шероховатой структурой с присутствием глобул с четко определенными границами, что свидетельствует о гетерогенности слоя перовскита. В дополнение, были выявлены



Рис. 3. ВАХ образцов ОНР1/*c*-Si (*a*), OHP2/*c*-Si (*b*) и *c*-Si (*c*) полученные в темноте и при освещении имитатором солнечного света.

неровности, имеющие ширину около 100 nm и высоту в диапазоне 20-30 nm (RMS шероховатость составляет 30 nm). Анализ поверхности образца OHP2/*c*-Si с помощью ACM показал наличие частично гладких участков с неровностями размерами от 200 до 300 nm в ширину и от 40 до 80 nm в высоту (RMS шероховатость составляет 15 nm).

По сравнению с образцом OHP2/c-Si, образец OHP1/c-Si характеризуется более сложной и неравномерной морфологией. Такие неровности и гетерогенность могут влиять на электронный транспорт, создавая препятствия, которые потенциально снижают электрическую проводимость. Образец OHP2/c-Si, наоборот, обладает относительно гладкой поверхностью с меньшей шероховатостью, что может благоприятно влиять на проводимость. Более ровная поверхность может способствовать уменьшению рассеяния электронов и, как следствие, обеспечивать более эффективный транспорт носителей заряда. Это, в свою очередь, может приводить к повышению электрической проводимости образца ОНР2/*c*-Si по сравнению с образцом OHP1/*c*-Si.

ВАХ образцов OHP1/c-Si, OHP2/c-Si и c-Si, полученные при прямом и обратном смещении, в темноте и при освещении имитатором солнечного света, представлены на рис. 3, a-c. Как следует из рис. 3, a-c, линейность ВАХ наблюдается только для образца OHP1/c-Si в условиях отсутствия освещения, в остальных случаях ВАХ демонстрируют нелинейность при обоих знаках смещения. Все три образца демонстрируют заметную фотопроводимость, причем для образцов ОНР1/с-Si и OHP2/c-Si она значительно превышает аналогичные характеристики для образца *с*-Si. Это может указывать на то, что слой перовскита значительно улучшает фотопроводимость исходной подложки. Также были обнаружены различия в электрической проводимости: проводимость образцов OHP1/c-Si и OHP2/c-Si при прямом смещении значительно увеличивается, в то время как при обратном смещении она снижается по сравнению с образцом c-Si. При этом, проводимость образца OHP2/c-Si при обоих



Рис. 4. Импеданс характеристики образца OHP1/*c*-Si при приложении различного напряжения в темноте (*a*) и при освещении (*b*, *c*) в условиях окружающей среды.

типах смещения значительно превосходит показатели образца OHP1/c-Si, что согласуется с выводами, полученными в ходе ACM-исследований.

Графики Коула-Коула для образца OHP1/c-Si, измеренные в темноте и при освещении, представлены на рис. 4, а, b и с. Аналогичные графики для образца OHP2/c-Si в разных условиях можно показаны на рис. 5, а и b. График Коула-Коула для чистого образца c-Si в темноте представлен на рис. 6. Эти графики отражают данные импедансной характеристики, где Im (Ω) обозначает мнимую часть реактивного сопротивления, а Re (Ω) — действительную часть сопротивления. Полукруг на графиках при высокой частоте связан с переносом заряда и рекомбинацией через структуру/контакты, в то время как полукруг на графиках на низких частотах связан с рекомбинацией носителей заряда, релаксацией диэлектрика и миграцией ионов в слоях структуры. Импедансная характеристика образца OHP1/c-Si в темноте характеризуется наличием двух полудуг, что может указывать на два различных механизма, определяющих процессы переноса в образце. Каждая полудуга может представлять отдельный механизм, например, перезарядку или диффузию ионов, происходящую в разных временных масштабах или на разных уровнях энергии. При освещении количество полудуг сокращается до одной, что говорит об изменении доминирующих механизмов транспорта в материале. Это может быть связано с изменением концентрации носителей заряда и скорости рекомбинации при освещении образца.

Можно было ожидать, что проводимость образца OHP1/c-Si увеличится при освещении из-за фотогенерации дополнительных носителей заряда (электронов и дырок). Однако, в данном случае наблюдалась обратная ситуация: проводимость образца OHP1/c-Si при освещении оказалась ниже, чем в темноте. Это может быть обусловлено фотоиндуцированными дефектами (дефекты в структуре перовскита, образованные под действием света, которые действуют как центры захвата для носителей заряда, увеличивая рекомбинацию и уменьшая проводимость) и ионной миграцией (этот процесс может



Рис. 5. Импеданс характеристики образца OHP2/*c*-Si при приложении различного напряжения в темноте (*a*) и при освещении (*b*) в условиях окружающей среды.



Рис. 6. Импеданс характеристики образца *c*-Si под приложением различного напряжения в темноте в условиях окружающей среды.

изменять локальное электрическое поле и влиять на проводимость).

По сравнению с образцом c-Si, образец OHP1/c-Si демонстрирует лучшую проводимость в темноте, что согласуется с результатами BAX. В отличие от образца c-Si, полудуга на импедансном графике для образца OHP2/c-Si начинается не с 0 Ω . Это может указывать на присутствие дополнительного сопротивления или барьера на границе между металлоорганическим перовскитом и кремнием. Причиной этого дополнительного сопротивления могут быть поверхностные состояния на границе раздела между перовскитом и кремнием, окислительные процессы или образование изолирующего слоя на этой границе. Возможно также наличие неоднородностей и дефектов в структуре перовскита. Гетерогенные интерфейсы между перовскитом и кремнием могут вызывать различные механизмы переноса заряда, что, в свою очередь, может привести к ломаной форме полудуги на диаграмме импеданса образца OHP2/c-Si. В то же время, плавная полудуга на импедансном графике образца *c*-Si может свидетельствовать о стабильном и однородном процессе переноса заряда в таком материале. Стоит отметить, что проводимость образца OHP2/c-Si значительно превосходит проводимость образца *c*-Si, что согласуется с результатами BAX. Как и ожидалось, проводимость образца OHP2/*c*-Si повышается при его освещении.

Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (b) части импеданс характеристики структуры OHP1/c-Si, OHP2/c-Si и c-Si при приложении напряжения в темноте и при освещении, измеренные в условиях окружающей среды, представлены на рис. 7, 8 и 9. Как видно из рис. 7–9, образец OHP1/c-Si демонстрирует лучший фотооклик в сравнении с другими образцами, но его проводимость при освещении ниже, чем в темноте; также его частотные зависимости демонстрируют нестандартный вид. Лучшую проводимость демонстрирует образец OHP2/c-Si в сравнении с другими образцами. Для всех трех образцов заметно влияния освещения и напряжения смещения на проводимость.

Результаты АСМ-исследований образцов OHP1/c-Si и OHP2/c-Si выявили различия в морфологии их поверхностей. Образец OHP1/c-Si имеет более сложную и шероховатую морфологию, что может создавать дополнительные барьеры для движения электронов и снижать общую проводимость. В то время как образец OHP2/c-Si имеет более гладкую поверхность, что способствует более высокой проводимости.

ВАХ образцов показали, что образцы OHP1/c-Si и OHP2/c-Si имеют более высокую фотопроводимость по



Рис. 7. Частотные зависимости действительной (*a*, *b*) и мнимой (*c*, *d*) части импеданс характеристики образца OHP1/*c*-Si при приложении напряжения в темноте и при освещении в условиях окружающей среды.



Рис. 8. Частотные зависимости действительной (*a*) и мнимой (*b*) части импеданс характеристик образца OHP2/*c*-Si при приложении различного напряжения в темноте и при освещении в условиях окружающей среды.



Рис. 9. Частотные зависимости действительной (*a*) и мнимой (*b*) части импеданс характеристик образца *c*-Si при приложении различного напряжения в темноте и при освещении в условиях окружающей среды.

сравнению с образцом *c*-Si, что указывает на улучшение фотопроводимости благодаря дополнительному слою перовскита. Импедансные характеристики образцов также различаются. Образец OHP1/*c*-Si в темноте имеет две полудуги на импедансном графике, что может указывать на наличие двух различных механизмов транспорта в образце, таких как перезарядка или диффузия ионов. При освещении число полудуг сокращается до одной, что указывает на изменение доминирующих механизмов в структуре, возможно, связанное с изменением концентрации носителей заряда.

4. Заключение

В работе исследованы многослойные структуры на основе тонких пленок металлоорганических галогенидных перовскитов CH₃NH₃PbI₃, нанесенных на поверхность СЭ на основе кристаллического кремния. Морфология и электрические свойства данных структур были исследованы методами АСМ, ВАХ и импеданс-спектроскопии. Исследованные образцы демонстрировали фотопроводимость, причем для образцов со слоями перовскитов ОНР1/с-Si и ОНР2/с-Si она значительно превышала показатели для чистого образца c-Si. Это указывает на то, что слой металлоорганического перовскита значительно улучшает фотопроводимость структуры СЭ на основе c-Si. Показано, что различия в условиях синтеза перовскитов могут привести к значительным различиям в морфологии поверхности и электрических свойствах образцов. Полученные результаты позволяют улучшить эксплуатационные характеристики следующего поколения тандемных с-Si СЭ с верхними слоями металоорганических галогенидных перовскитов.

Благодарности

Авторы благодарны Е.И. Терукову и исследовательскому центру тонкопленочных технологий в энергетике за предоставленные *c*-Si солнечные элементы. Авторы также благодарят И.А. Врублевского и А.К. Тучковского за помощь в синтезе металлоорганических перовскитных материалов. В части синтеза металлоорганических перовскитов работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 (https://rscf.ru/project/23-42-10029/) от 20.12.2022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- S. Jung, J.H. Kim, J.W. Choi, J.-W. Kang, S.H. Jin, Y. Kang, W. Song. Nanomaterials **10**, 710 (2020).
- [2] Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang, T.-B. Song, C.-C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang. Nano Today 10, 355 (2015).
- [3] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S.I. Seo. Nano Lett. 13, 1764 (2013).
- [4] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki. J. Am. Chem. Soc. 136, 13818 (2014).
- [5] Z. Fang, Q. Zeng, C. Zuo, L. Zhang, H. Xiao, M. Cheng, L. Ding. Sci. Bull. 6, 621 (2021).
- [6] X.Y. Chin, D. Turkay, J. A. Steele, S. Tabean, S. Eswara, M. Mensi, P. Fiala, C. M. Wolff, A. Paracchino, K. Artuk, D. Jacobs, Q. Guesnay, F. Sahli, G. Andreatta, M. Boccard, Q. Jeangros, C. Ballif. Science **381**, 59 (2023).
- [7] A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmont. Chem. Rev. 121, 14430 (2021).
- [8] E. Hauff, D. Klotz. J. Mater. Chem. C 10, 742 (2022).

- [9] S. Ravishankar, O. Almora, C. Echeverría-Arrondo. J. Phys. Chem. Lett. 8, 915 (2017).
- [10] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Grätzel, T.C. Sum. Science 342, 344 (2013).
- [11] E. Terukov, A. Kosarev, A. Abramov, E. Malchukova. Solar Panels Photovoltaic Materials 5 (2018).
- [12] M. Masuko, M. Shigematsu, T. Hasiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimira, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, S. Okamoto. IEEE J. Photovoltaics 4, 1433 (2014).
- [13] L. Boudjemila, A.N. Aleshin, V.M. Malyshkin, P.A. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, E.I. Terukov. Phys. Solid State 11, 1670 (2022).
- [14] A.V. Arkhipov, G.V. Nenashev, A.N. Aleshin. Phys. Solid State 63, 525 (2021).
- [15] A.M. Ivanov, G.V. Nenashev, A.N. Aleshin. J. Mater Sci: Mater. Electron. 33, 21666 (2022).

Редактор К.В. Емцев