Известия НАН Армении, Физика, т.58, №1, с.118–127 (2023) УДК 535.015 DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.1-118

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНО-НАПЫЛЕННЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ ПЛЕНОК СН₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x НА ЧЕРНОМ КРЕМНИИ

Г.Е. АЙВАЗЯН^{1*}, Л.А. АХОЯН¹, А.Р. ДАШТОЯН¹, Л.А. МАТЕВОСЯН²

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения ²Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 6 сентября 2022 г.)

Оптимизирована технология совместного и последовательного вакуумного напыления перовскитных пленок со смешанными галогенами (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x). Продемонстрирована возможность улучшения термической стабильности пленок добавлением атомов цезия в неорганический прекурсор. Синтезированы и исследованы структурные и оптические свойства перовскитных пленок на черном кремнии. Показано, что формируются качественные по структуре и фазовому составу пленки, которые характеризуются низким коэффициентом отражения в широком диапазоне длин волн излучения. Вакуумно-напыленные перовскитные пленки на черном кремнии имеют большой потенциал для разработки высокоэффективных тандемных солнечных элементов.

1. Введение

Перовскиты имеют структуру ABX3, где А – катионы метиламмония (CH₃NH₃⁺) или формамидиния (CN₂H₄⁺), В – двухвалентный металлический катион ряда металлов, чаще всего свинца (Pb²) и олова (Sn²⁺), X -различные анионы галогенов: хлора (СГ), брома (Вг[¬]) и йода (Г) или их смеси. Благодаря подходящей ширине запрещенной зоны, большой диффузионной длине носителей, толерантности к дефектам и высокому значению коэффициента оптического поглощения, перовскит стал основой нового поколения солнечных элементов. Эффективность перовскитных солнечных элементов демонстрирует впечатляющий рост с 3.8 % в 2009 г. до более 25 % в настоящее время [1–3]. Однако серьезной проблемой на пути широкомасштабного использования перовскитных солнечных элементов является нестабильность, когда их параметры постепенно меняются при воздействии окружающей среды, в том числе, температуры. В литературе представлены различные подходы к увеличению термической стабильности перовскитов через оптимизацию их химического состава [4-7]. В частности, добавление малого количества органического модификатора в объем или на поверхность перовскитного материала может снижать концентрацию дефектов и повышать, тем самым, температурную стабильность пленки [4].

Для солнечных элементов наиболее перспективными считаются

металлорганические перовскиты на основе свинца (Pb) и со смешанным составом галогенов, например, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ [8–10]. Наличие Pb обеспечивает большую защиту соединения от окисления, а перовскиты со смешанными галогенами обладают намного большей диффузионной длиной электронов и дырок, чем одногалогенные перовскиты, например, $CH_3NH_3PbI_3$ [11].

Для получения пленок металлорганических перовскитов используют два исходных компонента: неорганический (йодид, бромид, хлорид свинца или олова) и органический (хлорид, йодид или бромид метиламмония или формамидиния). Перовскитная пленка образуется при их смешивании в различных соотношениях с помощью различных технологических методов: центрифугирования, термического вакуумного напыления, атомно-слоевого осаждения, химического осаждения из паровой фазы, погружения в раствор и др. [3,12– 16]. Термическое вакуумное напыление наиболее качественный метод, дающий отличные результаты в аспекте кристалличности, морфологии и гомогенности получаемой перовскитной пленки. При этом напыление исходных компонентов осуществляют как последовательно (послойно) [3,17–19], так и совместно (смешанно) [14,20–22]. В первом случае сначала напыляют неорганический исходный компонент, а затем органический.

В недавних исследованиях мы экспериментально и с помощью оптического моделирования продемонстрировали перспективность создания структур типа монокристаллический кремний–черный кремний–перовскит для их возможного применения в тандемных солнечных элементах [23,24]. Было показано, что нанотекстурированная поверхность черного кремния способствует значительному снижению оптических потерь на отражение. Это стимулирует углубленные исследования свойств перовскитных пленок на кремниевой пластине с приповерхностным слоем черного кремния.

Настоящая работа посвящена разработке технологии синтеза перовскитных пленок со смешанными галогенами ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$) методами совместного и последовательного вакуумного напыления, а также изучению их структурных и оптических свойств на черном кремнии. Определенное внимание уделено возможности улучшения термической стабильности пленок.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных подложек использовались кремниевые пластины с поверхностным слоем черного кремния, покрытого тонкой пленкой диоксида титана (TiO₂). Отметим, что TiO₂ характеризуется необходимым расположением энергетических зон, отличными оптоэлектронными свойствами и широко используются в кремниево-перовскитных тандемных солнечных элементах в качестве электронного транспортного слоя [25,26]. Средняя высота конусообразных нановыступов черного кремния составляла 640 нм, зазор между ними – 50 нм, диаметр основания – 100 нм, а толщина пленки TiO₂ – 30 нм. Детали параметров процесса и описание оборудования подготовки исходных подложек приведены в [24]. С целью оптимизации технологии синтеза перовскитных пленок, а также для изучения их оптического поглощения и пропускания, использовались также оптически полированные стеклянные подложки.

Напыление перовскитных пленок проводилось в вакуумной установке ВУП-

4 при давлении остаточных газов ~ 10^{-5} Торр из резистивно-нагреваемых кварцевых тиглей с питанием от независимых источников. Для обеспечения равномерности осаждения и получения образцов необходимой площади подложки помещались на вращающемся держателе на расстоянии 8–10 см от испарителей. В качестве прекурсоров были использованы неорганический йодид свинца (PbI₂) и органический хлорид метиламмония (CH₃NH₃Cl, MACl). Так как MACl и PbI₂ хорошо сублимируют, то температуры испарителей были выбраны ниже точек плавления обоих компонент таким образом, чтобы возможно было проводить как последовательное, так и совместное напыление без каких-либо изменений технологических режимов. При последовательном напылении сначала осаждали PbI₂, а затем – MACl.

В ходе экспериментов были определены оптимальные температуры испарителей для MACl и PbI₂ – 180° C и 340° C соответственно, что обеспечивало скорость роста перовскитной пленки порядка 12 Å/с. После осаждения полученные пленки толщиной 330 нм подвергались отжигу вне вакуумной камеры в атмосфере воздуха при температуре 100° C в течение 10-35 мин. Такой низкотемпературный отжиг практически не влияет на структурные и оптические свойства черного кремния [27].

На рис.1 представлены схематические картины процесса вакуумного напыления и поперечного сечения экспериментальных образцов со стеклянными и кремниевыми подложками.

Морфология поверхности синтезированных пленок была изучена методом атомно-силовой микроскопии (ACM) при использовании установки Solver Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме. Область сканирования составляла 2×2 мкм². Анализ полученных данных был выполнен при помощи специализированного программного комплекса Gwyddion, позволяющего рассчитать среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки (субшероховатость), а также количество, среднюю высоту,



Рис.1. Схематические картины (а) процесса вакуумного напыления, поперечного сечения экспериментальных образцов со (b) стеклянными и (c) кремниевыми подложками.

диаметр и распределение по размеру отдельных структурных образований (зерен). Структурные свойства полученных образцов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6700F при напряжении 5 кВ. Структурно-фазовая диагностика перовскитных пленок проводилась на рентгеновском дифрактометре Empyrean фирмы Panalytical с возбуждающим СоКа-излучением (1.54178 Å). Изучение оптических свойств образцов осуществляли на спектрометре Filmetrics F20 в диапазоне длин волн $\lambda = 300-1100$ нм.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены спектры пропускания последовательно и совместно напыленных перовскитных пленок на стеклянных подложках до и после отжига.

Из рис.2 видно, что отжиг последовательно напыленных пленок приводит к значительному снижению пропускания (увеличению поглощения) в коротковолновой области спектра (рис.2а), тогда как у совместно напыленных пленок первоначальное высокое поглощение практически не меняется (рис.2b). Для первых пленок увеличение поглощения связано с улучшением качества кристаллической структуры пленки в процессе отжига, так как слоистая структура PbI₂ обеспечивает большую площадь соприкасания с молекулами МАСІ и способствует их быстрому проникновению в межслойные пространства. Самое большое смещение от первоначального спектра наблюдается при отжиге в течение 35 мин, после чего последовательно напыленные перовскитные пленки практически имели такой же спектр и темно-коричневый цвет, как совместно напыленные пленки. При этом край зоны пропускания приходится на 740–760 нм, а в длинноволновой области спектров наблюдаются осцилляции, связанные с оптическими потерями на границе пленка-подложка. Отметим также, что при более низких температурах отжига (50-80°C) кристаллическая структура последовательно напыленных пленок не успевает полностью сформироваться, из-за чего улучшение поглощения незначительно.

С целью улучшения термической стабильности перовскитных пленок был опробован способ внедрения в их состав атомов цезия (Cs) путем добавлением до 2% иодида цезия (CsI) в состав прекурсора PbI₂. Ранее этот подход был удачно продемонстрирован для пленок одногалогенного перовскита CH₃NH₃PbI₃,



Рис.2. Спектры пропускания (а) последовательно и (b) совместно напыленных перовскитных пленок до и после отжига: $I - PbI_2$, 2 - до отжига, 3 - отжиг 10 мин, 4 - отжиг 20 мин и 5 - отжиг 35 мин.



Рис.3. Спектры поглощения (1) исходных перовскитных пленок и (2) с добавкой Cs.

осажденных методом центрифугирования [7]. На рис.3 представлены спектры поглощения исходных перовскитных пленок и с добавкой атомов Cs. На них приведены касательные линии для оценки оптической ширины запрещенной зоны перовскита.

Оценочное значение ширины запрещенной зоны для пленки без добавок Cs составляет ≈ 1.6 эB, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [8–10]. Добавка Cs незначительно увеличивает поглощение и всего на 50 мэВ смещает край поглощения полупроводника в сторону больших энергий фотонов. Это означает, что кристаллическая структура перовскита слабо искажается при введении до 2% CsI в состав прекурсора PbI₂. По резкой крутизне кривых спектров поглощения при 1.6–1.7 эВ можно сделать вывод, что синтезированный перовскит является полупроводником с собственным поглощением.

Более сильное влияние внедренные атомы Cs оказывают на термическую стабильность перовскитных пленок. Так, выдержка обоих пленок при температуре 120°C показала, что уже через час пленки без атомов Cs деградируют (органическая составляющая испаряется) до образования Pbl₂ с характерным желтым цветом (спектр пропускания Pbl₂ показан на рис.2а, кривая *I*), а



Рис.4. АСМ изображения поверхности последовательно напыленных перовскитных пленок на черном кремнии: (a) – топография, (b) – фазовый контраст.

пленка с содержанием Cs практически не меняется и сохраняет как первоначальный темно-коричневый цвет, так и исходный спектр поглощения. При обычных условиях хранения, свойства пленок не меняются в течение долгого времени.

Полученные результаты свидетельствуют о полном превращении компонент MACl и PbI₂ в перовскит во время совместного напыления, а в случае последовательного напыления формирование кристаллической решетки перовскита завершается в результате последующего длительного отжига. Именно поэтому далее эксперименты с черным кремнием проводились на свежеприготовленных совместно напыленных пленках и на последовательно напыленных пленках после отжига в течение 35 мин.

На рис.4 приведены типичные ACM изображения (топография и фазовый контраст) поверхности последовательно напыленных перовскитных пленок на черном кремнии. Видно, что пленка имеет нанокристаллическую структуру, образована плотно-упакованными зернами сферической формы с четкими границами между ними. Характерный размер зерен составляет 164 нм при субшероховатости 42 нм. Совместно напыленные пленки имели схожую морфологию (рис.5). Однако, в этом случае размер зерен и субшероховатость несколько больше – 176 нм и 45 нм, соответственно. Для сравнения отметим, что субшероховатость перовскитных пленок на полированную поверхность подложки не превышает 7 нм [28].



Рис.5. ACM изображения поверхности совместно напыленных перовскитных пленок на черном кремнии: (a) – топография, (b) – фазовый контраст.

Результаты АСМ исследований полностью подтверждаются СЭМ изображениями поверхности и поперечного сечения образцов под 45° (рис.6). Видно, что пленки перовскита с высокой степенью конформности, без пор и пустот заполняют пространство между конусообразными нановыступами черного кремния (СЭМ изображения исходных слоев черного кремния без пленок приведены в работе [24]). Отметим, что перовскитные пленки, осажденные методом центрифугирования на текстурированную поверхность кремния, получаются неравномерными по толщине, содержат пустоты в зазорах и имеют разрывы на вершинах пирамидообразных выступов микронного масштаба [29,30].

На рис.7 представлена типичная рентгеновская дифрактограмма совместно напыленных перовскитных пленок на черном кремнии. Наблюдаются сильные дифракционные пики при 14.12, 28.50 и 31.94°, которые отвечают плоскостям



Рис.6. СЭМ изображения (a,b) поверхности и (c,d) поперечного сечения под углом 45° образцов с (a,c) послойно и (b,d) совместно напыленными перовскитными пленками на черном кремнии.

кристалла перовскита (110), (220) и (310) соответственно и указывают на тетрагональную кристаллическую структуру синтезированных пленок. Также отсутствуют дополнительные пики, принадлежащие прекурсорам перовскита, что свидетельствует о высоком уровне фазовой чистоты. Последовательно напыленные пленки имели такую же дифракционную картину, но со слабым пиком прекурсора PbI₂ при 12.65° (вставка на рис.7). По сравнению с аналогичными пиками одногалогенного перовскита CH₃NH₃PbI₃ [11], наблюдается некоторое смещение пиков, что связано с частичным замещением атомов I атомами Cl.



Рис.7. Типичная рентгеновская дифрактограмма совместно напыленных перовскитных пленок на черном кремнии. На вставке сегмент дифрактограммы последовательно напыленных пленок.

Спектры полного оптического отражения поверхности пленок перовскита на черном кремнии представлены на рис.8. Для сравнения там же приведен типичный спектр отражения пленок перовскита на полированной стеклянной подложке.

Из рис.8 следует, что спектры отражения совместно и последовательно напыленных перовскитных пленок на черном кремнии практически одинаковы. Некоторое отличие в ближней УФ и длинноволновой областях, по всей вероятности, обусловлено различием их шероховатостей. Важен тот факт, что черный



Рис.8. Спектры отражения (1) совместно и (2) последовательно напыленных перовскитных пленок на черном кремнии и (3) типичный спектр отражения пленок перовскита на стеклянной подложке.

кремний способствует существенному (почти в 3 раза) уменьшению отражения образцов по сравнению с пленками на полированной подложке. Крайне низкое отражение связано с наличием нанотекстуры как на поверхности перовскитной пленки, так и кремниевой пластины. Наноструктура может также способствовать переносу зарядов и их более эффективному разделению на границе раздела в кремниево-перовскитных солнечных элементах [31]. С другой стороны, высокая шероховатость поверхности перовскитной пленки увеличивает вероятность короткого замыкания устройства между контактным электродом и перовскитом в случае, когда дырочный или электронный транспортный слои не будут полностью покрывать перовскитную пленку. Таким образом, существует компромисс в отношении параметров черного кремния с точки зрения эффективности тандемного солнечного элемента.

Следует заметить, что несмотря на то, что совместно и последовательно напыленные перовскитные пленки на черном кремнии имеют почти одинаковые структурные и оптические свойства, однако с точки зрения технологичности предпочтительно напыление прекурсоров осуществлять одновременно (совместно) [32]. Этот аспект особенно важен при масштабировании технологии и для практического применения в производстве тандемных солнечных элементов. Однако в этом случае необходимо четко настроить и контролировать состав и скорость осаждения каждого прекурсора перовскита.

4. Заключение

Разработана технология синтеза перовскитных пленок со смешанными галогенами (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) методом совместного и последовательного вакуумного напыления. Показано, что полное превращение органических и неорганических прекурсоров (CH₃NH₃Cl и PbI₂) в перовскит происходит во время совместного напыления, а в случае последовательного напыления – в результате последующего длительного отжига. Продемонстрировано, что добавление атомов цезия в объем пленок существенно увеличивает их термическую стабильность. Изучены структурные и оптические свойства вакуумно-напыленных перовскитных пленок на черном кремнии. Показано, что нанотекстурированная поверхность не препятствует формированию качественного по структуре и фазовому составу обоих перовскитных пленок. Более того, черный кремний способствует существенному уменьшению отражения образцов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения вакуумно-напыленных перовскитных пленок в тандемных солнечных элементах со слоем черного кремния. Предпочтительным является синтез перовскитных пленок методом совместного вакуумного напыления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №21AG-2B011.

ЛИТЕРАТУРА

- T. Wu, Z. Qin, Y. Wang, Y. Wu, W. Chen, S. Zhang, M. Cai, S. Dai, J. Zhang, J. Liu, Z. Zhou, X. Liu, H. Segawa, H. Tan, Q. Tang, J. Fang, T. Li, L. Ding, Z. Ning, Y.Qi, Y. Zhang, L.Han. Nano-Micro Lett., 13, 152 (2021).
- M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, D. Hinken, M. Rauer, X. Hao. Prog. Photovolt., 30(7), 687 (2022).
- 3. J. Yan, T.J. Savenije, L. Mazzarella, O. Isabella. Sustainable Energy Fuels, 6, 243 (2022).
- Y. Li, H. Wu, W. Qi, J. Li, J. Cheng, Y. Zhao, Y. Li, X. Zhang. Nano Energy, 77, 105237 (2020).
- 5. J. Song, Q. Qiu, X. Sun, L. Wang. Organic Electronics, 108, 106598 (2022).
- M.A. Afroz, N. Ghimire, K.M. Reza, B. Bahrami, R. Bobba, A. Gurung, A. Chowdhury, P. Iyer, Q. Qiao. ACS Appl. Energy Mater., 3(3), 2432 (2020).
- H. Choi, J. Jeong, H.B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.H. Kim, J.Y. Kim. Nano Energy, 7, 80 (2014).
- 8. P. Sarkara, S.K. Tripathy, K.L. Baishnab. Solar Energy, 230, 390 (2021).
- 9. F. Xu, T. Zhang, G. Li, Y. Zhao. Chem. Sus. Chem., 10, 2365 (2017).
- 10. H-P. Hsu, L-C. Li, M. Shellaiah, K.W. Sun. Sci. Rep., 9, 13311 (2019).
- D.S. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith. Science, 342, 341 (2013).
- 12. J. Zhong, W. Wu, L. Ding, D. Kuang. Energy Environ. Mater., 4, 277 (2021).
- N.A.N. Ouedraogo, Y. Chen, Y.Y. Xiao, Q. Meng, C.B. Han, H. Yan, Y. Zhang. Nano Energy, 67, 104249 (2020).
- 14. M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith. Nature, 501, 395 (2013).
- N. Calisi, E. Galvanetto, F. Borgioli, S.M. Martinuzzi, T. Bacci, S. Caporali. Mat. Sci. Semicond. Processing, 147, 106721 (2022).
- 16. Q. Guesnay, F. Sahli, C. Ballif, Q. Jeangros. APL Materials, 9, 100703 (2021).
- 17. C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao. Adv. Mater., 26, 6647 (2014).
- D. Yang, Z. Yang, W. Qin, Y. Zhang, S. Liu, C. Li. J. Mater. Chem. A, 3(18), 9401 (2015).
- 19. J.B. Patel, R.L. Milot, A.D. Wright, L.M. Herz, M.B. Johnston. J. Phys. Chem. Lett.,

7(1), 96 (2016).

- 20. C. Gao, J. Liu, C. Liao, Q. Ye, Y. Zhang, X. He, X. Guo, J. Mei, W. Lau. RSC Adv., 5, 26175 (2015).
- J. Borchert, R.L. Milot, J.B. Patel, C.L. Davies, A.D. Wright, L.M. Maestro, H.J. Snaith, L.M. Herz, M.B. Johnston. ACS Energy Lett., 2, 2799 (2017).
- R. Kottokkaran, H.A. Gaonkar, H.A. Abbas, M. Noack, V. Dala. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 30, 5487 (2019).
- 23. F.V. Gasparyan, G.Y. Ayvazyan. J. Contemp. Phys., 57, 234 (2022).
- G.Y. Ayvazyan, D.S. Kovalenko, M.S. Lebedev, L.A. Matevosyan, A.V. Semchenko. J. Contemp. Phys., 57, 402 (2022).
- 25. T. Leijtens, K.A. Bush, R. Prasanna, M.D. McGehee. Nat. Energy, 3, 828 (2018).
- 26. S. Sahare, H.D. Pham, D. Angmo, P. Ghoderao, J. MacLeod, S.B. Khan, S-L. Lee, S.P. Singh, P. Sonar. Adv. Energy Mater., 11(42), 2101085 (2021).
- G.Y. Ayvazyan, A. Vaseashta, F.V. Gasparyan, S.Kh. Khudaverdyan. J. Mater Sci: Mater. Electron., 33, 17001 (2022).
- 28. Zh. Gevorkian., L. Matevosyan, K. Avjyan, V. Harutyunyan, E. Aleksanyan, K. Manukyan. Mat. Res. Express, 7(1), 016408 (2020).
- 29. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel. Nature, 499, 316 (2013).
- 30. F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, M. Bräuninger. Nat. Mater., 17(9), 820 (2018).
- G. Li, K.L. Ching, J.Y.L. Ho, M. Wong, H.-S. Kwok. Adv. Energy Mat., 5(9), 1401775 (2015).
- A. Vaseashta, G. Ayvazyan, S. Khudaverdyan, L. Matevosyan. Phys. Status Solidi RRL, 17, 202200482 (2023).

PREPARATION AND INVESTIGATION OF VACUUM-DEPOSITED CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x PEROVSKITE FILMS ON BLACK SILICON

G.Y. AYVAZYAN, L.A. HAKHOYAN, H.R. DASHTOYAN, L.A. MATEVOSYAN

The technology of vacuum co-deposition and sequential deposition of the mixed-halide perovskite films $(CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x)$ has been optimized. The possibility of improving the thermal stability of films by adding cesium atoms to an inorganic precursor is demonstrated. The structural and optical properties of perovskite films on black silicon are synthesized and studied. It is shown that films of high quality in structure and phase composition are formed, which are characterized by a low reflection coefficient in a wide range of radiation wavelengths. Vacuum-deposited perovskite films on black silicon have great potential for the development of high-efficiency tandem solar cells.