

4. Ganiger, S.K.; Chalubaraju, B.; Ananda, S.R.; Murugendrappa, M. A Feasibility Study of Polypyrrole/Zinc Tungstate (Ceramics) Nano Composites for D. C. Conductivity and as a Humidity Sensor. Mater. Today Proc. 2018, 5, 2803–2810. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.068>

5. de Macedo, O.B.; de Oliveira, A.L.M.; dos Santos, I.M.G. Zinc tungstate: A review on its application as heterogeneous photocatalyst. Cerâmica 2022, 68, 294–315. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683873265>

6. Alpysova G., Lisitsyn V., Bakiyeva Zh., Chakin I., Kaneva E., Afanasyev D., Tussupbekova A., Vaganov V., Tulegenova A., Tuleuov S. Characterization of ZnWO₄, MgWO₄, and CaWO₄ Ceramics Synthesized in the Field of a Powerful Radiation Flux. // MDPI Journal. Ceramics. -2024. - Vol.7(3). pp. 1085-1099. <https://doi.org/10.3390/ceramics7030071>

7. Alpysova G.K., Bakiyeva Zh.K., Denisov I.P., Kaneva E.V., Domarov E.V., Tussupbekova A.K. Dependence of the Radiation Synthesis Efficiency of Ceramics Based on Tungstates on the Flow Power. Bulletin of the Karaganda University. Physics series. – 2024. – Volume. 29. – No.4(116). – P. 9-19. <https://doi.org/10.31489/2024PH4/9-19>

8. Alpysova G.K., Afanasyev D.A., Bakiyeva Zh.K., Lisitsyna L.A., Golkovski M.G., Tussupbekova A.K., Kissabekova A.A., Tuleuov S.D. Optical properties of ZnWO₄ ceramics obtained by radiation synthesis. Bulletin of the Karaganda University. Physics series. – 2024. – Volume. 29. – No.3(115). – P. 51-60. <https://doi.org/10.31489/2024PH3/51-60>

УДК

УЛУЧШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ ИНВЕРТИРОВАННЫХ PSCs С ПОМОЩЬЮ HTL НА ОСНОВЕ NiO_x/CoPc

Бейсембеков М.К., Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
Тажиббаев С.К., Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
Зият А.З., Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
Мендибаева А.Ж., Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
Зейниденов А.К., Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Аннотация

В данной работе показано, что использование бислойных пленок на основе NiO_x фталоцианина кобальта (CoPc) является перспективным HTL для PSCs. Пленки NiO_x были получены методом spin-coating из золь-гель раствора. Получение пленок (CoPc_{evap}) и наноолент (CoPc_{nws}) на поверхности NiO_x осуществлялось методами термического напыления и физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы. Показано, что PSCs с слоем NiO_x имеют низкую эффективность преобразования мощности (PCE) 18,1%. Использование промежуточного слоя CoPc_{evap} между NiO_x и перовскитов повысило PCE до 19.1%. Максимальная эффективность PSCs до 20.7% достигнуто с бислойным HTL на основе NiO_x/CoPc_{nws}.

Ключевые слова: перовскитные солнечные элементы, оксид никеля, кобальт фталоцианин, слои переноса дырок, оптические свойства, электрические транспортные характеристики.

Введение

Оксид никеля (NiO_x) является одним из наиболее перспективных материалов для переноса дырок в инвертированных перовскитных солнечных элементах. Эффективность преобразования световой энергии в электрическую в инвертированных PSCs на основе NiO_x превысил 20%. Эти показатели были получены благодаря простоте синтеза, широкой полосе пропускания (>3,5 эВ), выгодному расположению максимума валентной зоны (VBM~5,4 эВ), хорошей химической стабильностью по сравнению с другими неорганическими материалами [1,2].

В данной работе нами получены высокоэффективные и стабильные перовскитные солнечные элементы на основе бислойных наноконструктивных дырочно-транспортных слоев оксида никеля и фталоцианина кобальта. Представлены результаты исследования влияния пленок и наноолент CoPc на эффективность генерации и транспорта зарядов в PSCs.

2. Материалы и методы

2.1. Подготовка образцов и процесс осаждения

Состав HTL. Получение пленок оксида никеля на поверхности твердой подложки осуществлялось из растворов [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (m=145 мг) в этиленгликоле (V=1 мл). К полученному раствору добавляли 5 мкл моноэтаноламина. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов, а затем выдерживали в течение 24 часов. Методом золь-гель получены пленки NiO_x при скорости вращения подложки 1500 об/мин на центрифуге SPIN150i (Semiconductor Production System). Полученные пленки предварительно отжигали при температуре 100°C в течение 15 минут. После пленки отжигались на атмосфере воздуха при температурах 300°C в течение 45 минут.

Приготовление бислойных HTL. В качестве дырочно-транспортного слоя HTL использовался фталоцианинкобальта (CoPc, SigmaAldrich). Слой CoPc на поверхности NiO_x были получены методом термического испарения в вакууме с помощью установки CY-1700x-sps-2 (ZhengzhouCYSscientificInstrumentsCo., Ltd). Остаточное давление в рабочем объеме во время работы не превышало 10⁻⁵ Па. [3].

Получение нанолент на поверхности NiO_x осуществлялось методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) в атмосфере аргона. Для циркуляции инертного газа в установке рабочий объем вакуумировался с помощью вакуумного насоса. Скорость потока аргона в реакционной зоне составила 150 см³/мин. Затем рабочая зона нагревалась до температуры 440-470°C. Контроль температуры рабочей зоны осуществлялся при помощи ПИД-регулятора с термопарой К-типа. Схема получения бислойных HTL показаны на рисунке 1.

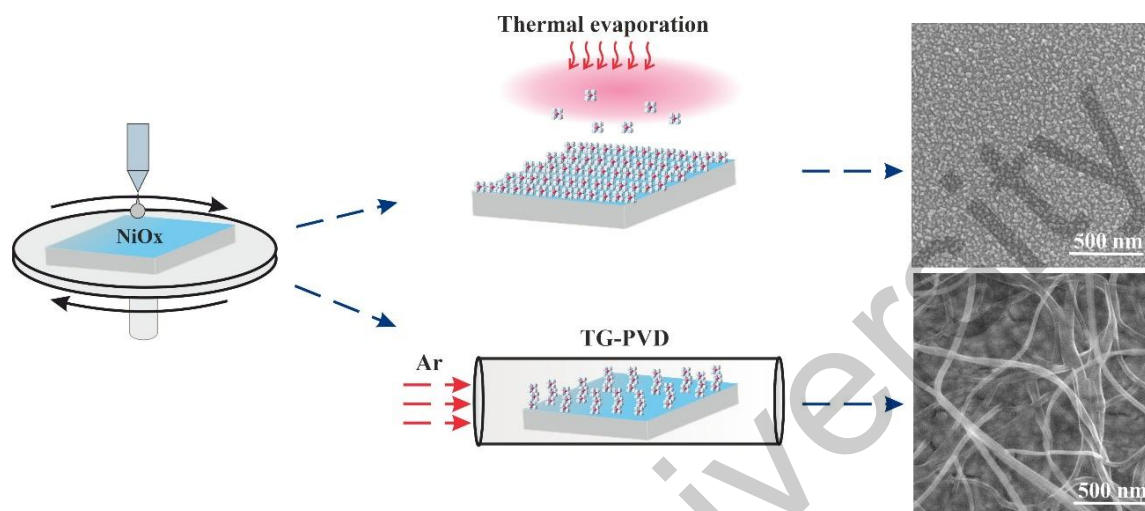


Рисунок 1. Схематическое изображение получения бислойных HTL.

2.2. Методы анализа

Топография поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа JSPM-5400 (АСМ, JEOL). Для обработки изображений, полученных на АСМ, использовалась специальная модульная программа анализа данных сканирующей зондовой микроскопии (WinSPMIIData-ProcessingSoftware).

Спектры комбинационного рассеяния света были измерены с помощью Gurzil Raman Microscope TO-RM-S-532 / TO-RM-S-785 (Thunder Optics, France). Для возбуждения спектров использовалось излучение полупроводникового лазера (ThunderOptics, France) с длиной волны генерации 785 нм и шириной линии 0.03 нм.

ВАХ фоточувствительных ячеек определяли прибором Sol3A Class AAA Solar Simulators (Newport) with PVIV-1A I-V Test Station.

Спектры импеданса измерялись на потенциостате-гальваностате P45X в импедансном режиме с дополнительно установленным модулем частотного анализатора FRA-24M. Погрешность определения параметров переноса носителей заряда не превышала 5% и составляла преимущественно 1-1,5%. Подгонку и анализ спектральных параметров проводили с помощью программного обеспечения EIS-analyzer в соответствии с процедурой, описанной в [4].

3. Результаты

3.1. Морфология поверхности

Из рисунка 2d видно, что пленка CoPc формирует на поверхности NiO_x тонкую однородную структуру с *Ra* равной 3.23нм. Однородная поверхность с меньшей шероховатостью более благоприятна для улучшения омического контакта, что может улучшить производительность солнечного элемента [5]. Кроме того, путем введения дополнительного слоя CoPc_{evap} мы можем улучшить качество NiO_x, уменьшив его отверстия и сгладив морфологию поверхности.

В случае нанолент CoPc синтезированных на поверхности NiO_x наблюдается более широкие наноленты с размером ~ 35нм (Рисунок 2f).

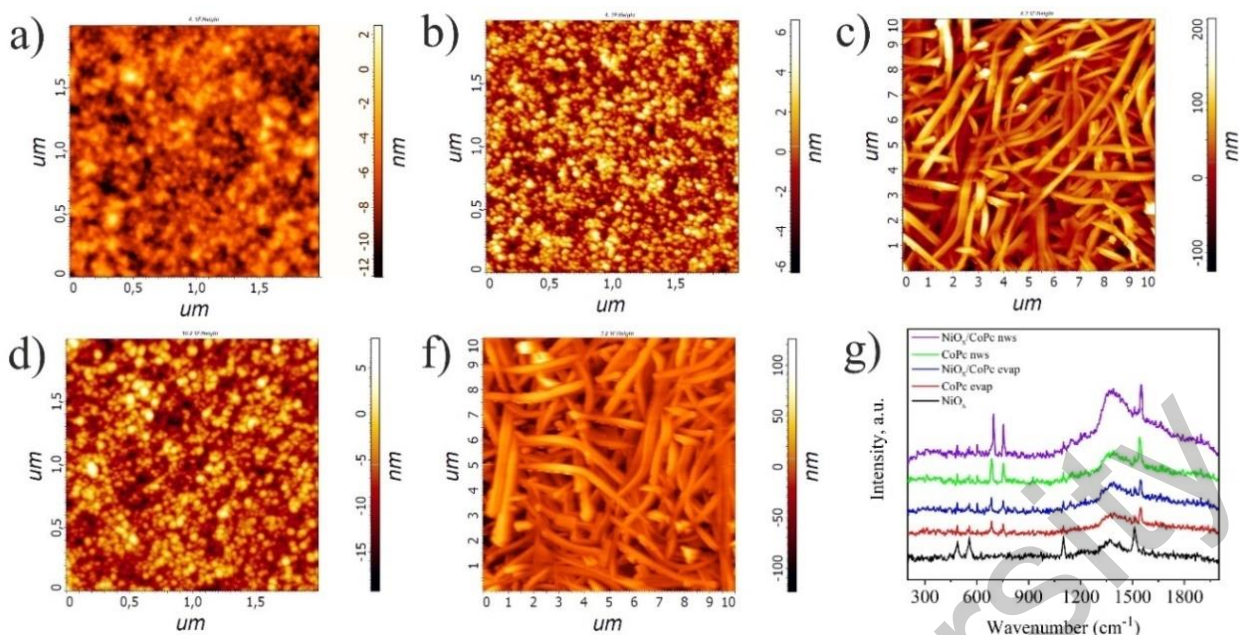


Рисунок 2. АСМ изображение и спектры комбинационного рассеяния света пленок NiO_x , пленок CoPc , нанолент CoPc , бислоиных пленок $\text{NiO}_x/\text{CoPc}_{\text{evap}}$ и $\text{NiO}_x/\text{CoPc}_{\text{nws}}$

На рисунке 2г представлены спектры комбинационного рассеяния образцов, зарегистрированных при возбуждении лазером $\lambda=785$ нм. Спектры комбинационного рассеяния NiO_x имеют четыре полосы на 540 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 700 cm^{-1} и 1100 cm^{-1} , которые относятся к числу пяти полос колебательного спектра NiO_x [6].

3.2. Фотоэлектрические характеристики

Для подтверждения эффективности HTL пленок нами изготовлены инвертированные PSC с конфигурацией FTO/HTL/ MAPbI_3 /PC61BM/BSP/Ag (рисунок 3а). На рисунке 3б показаны вольт-амперные характеристики PSC с инвертированной структурой с различными HTL. Фотовольтаические параметры PSCs показаны в таблице 1. Из таблицы 1 мы видно, что PSCs с композитным HTL $\text{NiO}_x/\text{CoPc}_{\text{nws}}$ обладает самым высоким PCE (20.7%) с плотностью тока короткого замыкания (J_{sc}) 22.2 mA/cm^2 , напряжением холостого хода (V_{oc}) 1.17 V и коэффициентом заполнения (FF) 0.73 . Для сравнения, PSCs со стандартным HTL NiO_x имеют более низкие характеристики с PCE (18.1%) $J_{\text{sc}} 22.2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} 1.12 \text{ V}$ и FF 0.73 . Инвертированная PSCs с HTL $\text{NiO}_x/\text{CoPc}_{\text{evap}}$ занял промежуточное значение с PCE (19.1%) при $J_{\text{sc}} 23.1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} 0.91 \text{ V}$ и FF 0.72 .

Стабильность PSCs с различными HTL проверялась путем измерения эффективности преобразования мощности, как показано на рисунке 3с. Облучение PSCs проводилось с светом AM1.5G в течение 600 ч. Из полученных результатов видно, что PSCs с NiO_x показали низкую стабильность, и их PCE значительно снизился до 48 % от своего первоначального значения.

Таблица 1- Вольт-амперные характеристики пленок PSCs с различными HTL

Образцы	U_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	U_{max} (V)	J_{max} (mA/cm^2)	FF %	PCE%
NiO_x	1.12	22.2	0.88	20.5	73	18.1
$\text{NiO}_x/\text{CoPc}_{\text{nws}}$	1.17	24.6	0.95	22.1	73	20.7
$\text{NiO}_x/\text{CoPc}_{\text{evap}}$	1.15	23.1	0.91	21.2	72	19.1

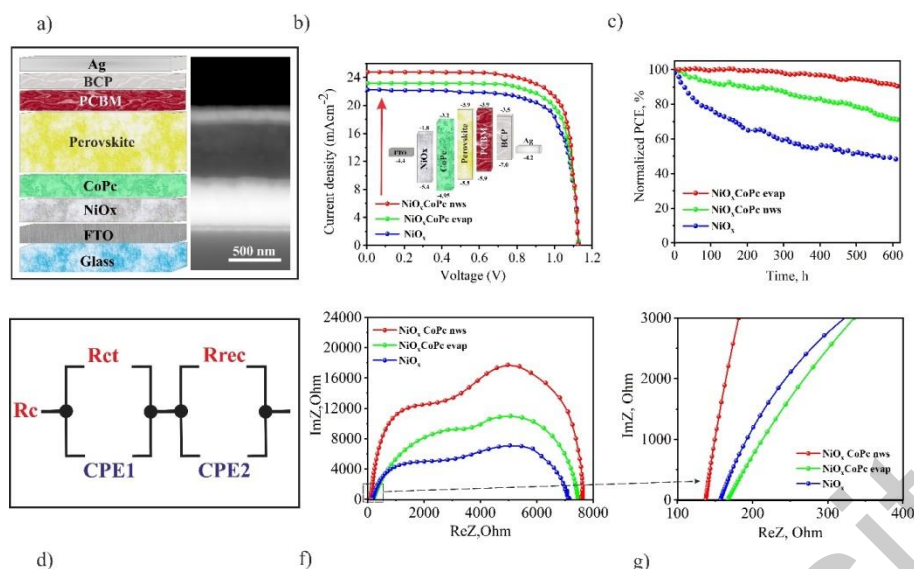


Рисунок 3. Конфигурация PSCs (a), вольт-амперные характеристики (b), стабильность PSCs (c), эквивалентная схема используемая для установки IS (d) и данные импеданса PSC с различными HTL (f,g)

Для лучшего понимания процессы переноса и рекомбинации зарядов в PSCs с различными HTL, были измерены спектры импеданса ячеек. Анализ модели проводился согласно эквивалентной электрической схеме представленной на рисунке 3 d. На рисунке 3 f,g представлены спектры импеданса PSCs с различными HTL. В общем случае спектр импеданса состоит из двух полуокружностей, которые связаны с особенностями переноса заряда объемного слоя (R_{ct}) и процессом рекомбинации интерфейса (R_{rec}) соответственно [7]. Высокочастотная емкость (CPE_1) представляет собой емкость, связанную с границей раздела, которая может быть связана с диэлектрическими свойствами материалов и областью пространственного заряда и часто связана с геометрической емкостью устройства [8]. Низкочастотная емкость (CPE_2) представляет собой химическую емкость, связанную с эффектами накопления ионов и поляризации внутри материала перовскита. Параметры подгонки приведены в таблице 2.

Таблица 2- Значение электрофизических параметров пленок

Образцы	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_{rec} (Ω)	CPE_1	CPE_2
NiO_x	155,31	2669	7133	1,62E-06	3,66E-08
$NiO_x/CoPc_{nws}$	127,85	2597	7649	1,16E-07	9,42E-08
$NiO_x/CoPc_{evap}$	168,03	3637	7470	1,46E-06	6,50E-09

4. Заключение

Как и ожидалось, низкое внутреннее последовательное сопротивление R_s имеет PSC с HTL на основе композита $NiO_x/CoPc_{nws}$. $R_s = 127,85$ Ом, что объясняется с более быстрым извлечением дырок на интерфейсе анода. Аналогично, более низкое сопротивление переносу заряда R_{ct} и более высокое сопротивление рекомбинации R_{rec} были достигнуты для этого устройства, что предполагает более низкую скорость рекомбинации заряда.

Таким образом, использование CoPc улучшает не только проводимость HTL на основе NiO_x но и контакт интерфейса перовскит/ NiO_x , за счет которого повышается качество извлечения дырок. Что еще более важно, выравнивание энергетических уровней и пассивация дефектов на интерфейсе $NiO_x/CoPc$ способствуют улучшению переноса заряда и подавлению рекомбинации.

Список литературы

1. M.González-Hernández, S.Reyes, E.Erazo, P. Ortiz, M.Cortés, Solar Energy. 2024, 276, 112657.
2. Y-H. Seo, I. Cho, S-I. Na, J. Alloys Compd.2019, 797, 1018.
3. J. Wright, Progress in Surface Science. 1989, 31, 1.
4. J. Bisquert, I. Mora-Sero, F. Fabregat-Santiago, ChemElectroChem. 2013, 1, 289.
5. A. Qureshi, E. Schütz, S. Javed, L. Schmidt-Mende, A. Fakharuddin, Energy Adv. 2023, 2, 1905.
6. B. Bhushan, Microsyst. Technol. 2017, 23, 1595.
7. W. Clarke, G.Richardson, P. Cameron, Advan. Ener. Mater. 2024, 14, 2400955.
8. A.Ghoudi, Kh. Ben Brahim, H.Ghalla, J. Lhoste, S.Auguste, K. Khiroun, A. Aydi, A. Oueslati, RSC Adv. 2023, 13, 12844.