

Қамбар Д.С., Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, гр. МНН-51, магистрант;

Казиева Э.Н., Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, гр. МТФК-62, магистрант

(Научный руководитель – ассоциированный профессор, PhD доктор, Зейниденов А.К.)

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Одним из ключевых компонентов в инвертированной структуре органической солнечной ячейки является широкозонный металлооксидный полупроводник с электронной проводимостью, который выполняет несколько функций. Во-первых, является селективным электродом, который извлекает электроны с фотоактивного слоя, во-вторых, служит материалом для транспорта электронов и в-третьих может быть каркасом ячейки с высокой удельной поверхностью, что способствует большому поглощению света и соответственно увеличивает фототок ячейки [1,2]. Материал ZnO обладает богатым многообразием наноструктур, таких как наностержни, нанопластины, нанотрубки и других высокоориентированных массивов наноструктур, легко синтезируемых из растворов при низких температурах, что делает его технологически выгодным и интересным для исследований материалом [3-5].

В настоящей работе исследовано влияние предварительного отжига при температуре 200°C на оптические и структурные свойства пленок ZnO, полученных золь-гель методом. Результаты измерений морфологии поверхности позволили определить особенности топографии поверхности и морфологии пленок ZnO при предварительном отжиге.

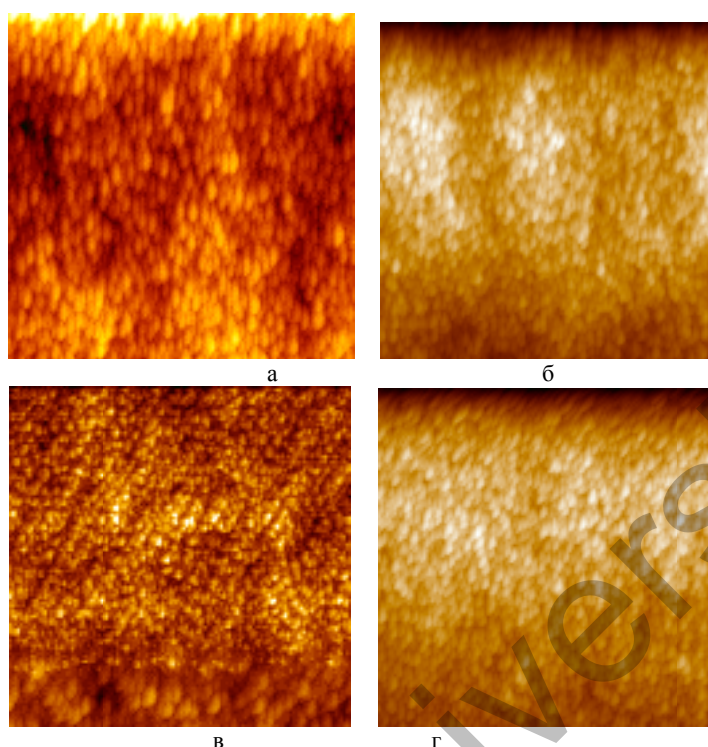
Раствор ZnO был получен золь-гель методом в водном растворе с использованием дигидрата ацетата цинка $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$, изопропилового спирта (C_3H_8O) и моноэтаноламина (C_2H_7NO) (MEA). Концентрация ацетата цинка и моноэтаноламина в растворе составляла 0,5 М. В процессе получения коллоидного раствора ZnO использовали деионизированную воду, полученную методом многоступенчатой фильтрации. Полученный коллоидный раствор в течение 1 часа перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 60°C до появления однородного и прозрачного раствора. Полученный коллоидный раствор наносился на предварительно очищенные стеклянные подложки методом spin-coating. Нанесение пленок ZnO проводилось при скоростях вращения центрифуги 3000 и 4000 об/мин, время вращения центрифуги составляло 30 секунд. Часть пленок ZnO подвергали двум этапам отжига: предварительно отжигали при $T_1=200^\circ C$ в течение 10 минут. Далее для получения поликристаллической пленки ZnO проводился окончательный отжиг при $T_2=450^\circ C$ в течение 30 минут. Другие образцы подвергались только одному этапу термического отжига при температуре $T=450^\circ C$ в течение 30 минут.

Для получения органических солнечных ячеек на поверхность проводящего слоя ZnO методом spin-coating наносился фотоактивный слой P3HT:PC70BM в концентрации 1:0,6. После этого образцы отжигались в атмосфере воздуха при температуре 110°C в течение 10 мин, затем на поверхность последовательно напыляли MoO_3 и серебряный электрод.

Топография поверхности образцов исследовалась с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (АСМ) JSPM-5400 (JEOL, Япония). Для обработки изображений, полученных на АСМ, использовалась специальная модульная программа анализа данных сканирующей зондовой микроскопии (WinSPMII Data-Processing Software). Морфология поверхности, шероховатость, размеры зерен тонких пленок ZnO анализировались из снимков АСМ. Снимки поверхности пленок ZnO были получены в режиме полуконтактного метода сканирования.

На рисунке 1 приведены АСМ снимки топографии поверхности полученных тонких пленок ZnO, подверженных двум видам отжига, в масштабе 2x2 мкм. Сравнение шероховатости поверхности пленок представлено в таблице 1. Как видно из АСМ-изображений, морфология пленки ZnO имеет разветвлённые выступы (морщины). На рисунке 1а пленка нанесена со скоростью вращения 3000 об/мин и подвержена одному этапу отжига. Шероховатость поверхности составляет 5,5. Однако исследования показали, что пленка, подверженная предварительному этапу отжига при температуре 200°C имеет более гладкую структуру, шероховатость поверхности составляет 3,36 (рисунок 1б). Аналогичная ситуация наблюдается и у пленок со скоростью нанесения 4000 об/мин. Пленка ZnO, подверженная однократному отжигу при температуре 450°C, имеет шероховатость 4,71 (рисунок 1в),

а два этапа отжига делают зернистую структуру пленки более гладкой с шероховатостью 2,15 (рисунок 1г).



а-3000 об/мин; Т=450°C; б-3000 об/мин; Т₁=200°C, Т₂=450°C
в-4000 об/мин; Т=450°C; г-4000 об/мин; Т₁=200°C, Т₂=450°C.

Рисунок 1. АСМ изображения поверхности пленок ZnO.

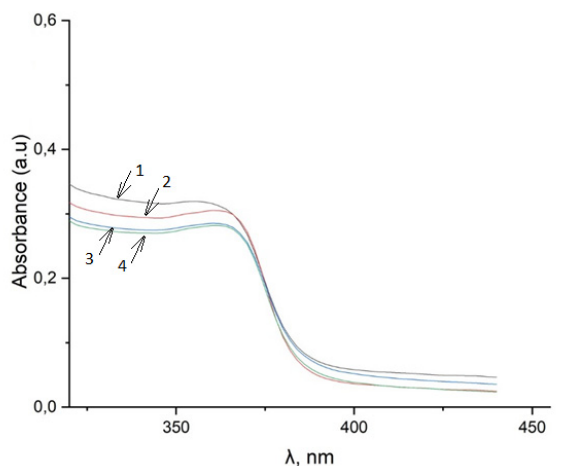
Таблица 1. Шероховатость поверхности пленок ZnO в зависимости от скорости вращения и этапов отжига.

Скорость вращения	3000 об/мин		4000 об/мин	
	Температура отжига	450	200-450	450
Шероховатость, R _а	5,50	3,36	4,71	2,15

Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялась на спектрометре AvaSpec-ULS2048CL-EVO производства компании Avantes с оптическим разрешением от 0,4 нм, который регистрирует спектры поглощения в диапазоне 200-1100 нм.

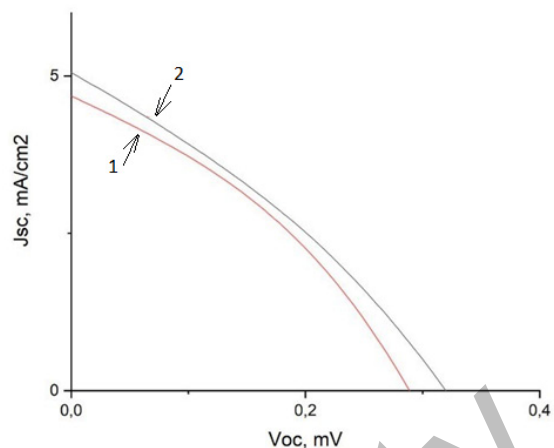
На рисунке 2 приведены спектры поглощения пленок ZnO, нанесенных методом spin-coating со скоростью 3000 и 4000 об/мин с одним и двумя этапами отжига. Спектры поглощения пленок ZnO измерялись в диапазоне длин волн $\lambda=300-450$ нм. Из полученных данных видно, что спектр пленки ZnO, нанесенной при скорости 3000 об/мин и подверженной единичному этапу отжига (кривая 1) соответствует спектру поглощения широкозонных полупроводников. Аналогичная ситуация наблюдается у пленки, подверженной подобному этапу отжига, нанесенной при скорости 4000 об/мин (кривая 3). Однако, при предварительном отжиге пленок при температуре 200°C и последующем отжиге при температуре 450°C, нанесенных при скорости 3000 об/мин (кривая 2) и 4000 об/мин (кривая 4) обнаружено, что край поглощения пленки ZnO существенно сдвигается в сторону длинных волн, что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны ZnO.

Далее пленки ZnO с различной скоростью нанесения с предварительным и последующим отжигом использовались как электронно-транспортный слой для органических солнечных ячеек на основе фотоактивного слоя P3HT:PC70BM. Вольтамперная кривая полученных фотовольтаических ячеек показана на рисунке 3.



1-3000 об/мин; $T=450^{\circ}\text{C}$; 2-3000 об/мин; $T_1=200^{\circ}\text{C}$, $T_2=450^{\circ}\text{C}$;
3-4000 об/мин; $T=450^{\circ}\text{C}$; 4-4000 об/мин; $T_1=200^{\circ}\text{C}$, $T_2=450^{\circ}\text{C}$.

Рисунок 2. Спектры поглощения пленок ZnO



1 - 4000 об/мин; $T_1=200^{\circ}\text{C}$, $T_2=450^{\circ}\text{C}$;
2 - 3000 об/мин; $T_1=200^{\circ}\text{C}$, $T_2=450^{\circ}\text{C}$.

Рисунок 3. Вольтамперная характеристика органических солнечных ячеек

В таблице 2 приведены фотовольтаические параметры органических солнечных ячеек. Значения фактора заполнения FF и КПД определяли согласно методике [5].

Как видно из таблицы 2, напряжение холостого хода и фотонапряжение ячейки пленок, нанесенных на скоростях 3000 и 4000 об/мин, изменяются незначительно. Напряжение холостого хода в большей степени определяется энергетикой P3HT и PC70BM. Плотность тока короткого замыкания, генерируемая ячейкой с пленкой ZnO, нанесенной на скорости 3000 об/мин, в 1,1 раз выше по сравнению с ячейкой, нанесенной на 4000 об/мин. Оба типа ячеек были получены при одинаковых условиях и, следовательно, значительная разница в токе объясняется структурными особенностями и свойствами ZnO. Процесс нанесения пленки ZnO на меньшем количестве оборотов приводит к увеличению фототока ячейки, и в результате эффективность ячейки с пленкой ZnO, полученной при скорости вращения 3000 об/мин, выше ячейки, полученной при скорости вращения 4000 об/мин, более чем в 1,14 раза.

Таблица 2 – Фотовольтаические характеристики органических солнечных ячеек

Образец	$U_{oc}(V)$	J_{sc} (mA/cm^2)	$U_{max}(V)$	J_{max} (mA/cm^2)	FF	$Eff(\%)$
3000 об/мин 200-450	2.84	0.179	0.32	5.07	0.31	0.55
4000 об/мин 200-450	2.76	0.171	0.29	4.69	0.35	0.48

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что предварительный отжиг пленки приводит к изменению морфологии поверхности ZnO и изменению оптических спектров поглощения. Показано, что меньшее количество оборотов при нанесении пленки ZnO приводит к увеличению коэффициента полезного действия фотовольтаической ячейки.

Список использованной литературы:

1. Jose R. et al. Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. –V. 92. – P. 289–301.
2. Liu J. et al. Enhancement of inverted polymer solar cells with solution-processed ZnO-TiO_x composite as cathode buffer layer // Appl. Phys. Lett. – 2012. –V. 100. – P. 213906.
3. Kim SA Control of morphology and defect density in zinc oxide for improved dye-sensitized solar cells // PhysChem Phys. – 2016. – Vol. 18(44). – P. 30475-30483.
4. V. Rogé, J. Didierjean, J. Crépellière, D. Arl, M. Michel, I. Fehete, A. Dinia and D. Lenoble Tuneable Functionalization of Glass Fibre Membranes with ZnO/SnO₂ Heterostructures for Photocatalytic Water Treatment: Effect of SnO₂ Coverage Rate on the Photocatalytic Degradation of Organics. – Catalysts 2020, 10, 733; doi:10.3390/catal10070733.
5. Khanam J.J. and Foo S.Y. // Polymers. – 2019. – V.11. – No.2. – P.383.